

TRANSFER

Výzkum a vývoj pro letecký průmysl

č 22 / 2014



Toto číslo elektronického sborníku obsahuje příspěvky přednesené na konferenci Centra výzkumu povrchových úprav, uskutečněného 16.6 - 17.6.2014 v Aircraft Industries, Kunovice

ISSN 1801 - 9315



Příspěvky uvedené v tomto sborníku vznikly za finanční spoluúčasti TA ČR“



Sborník přednášek z konference CENTRA VÝZKUMU POVRCHOVÝCH ÚPRAV

16.6 - 17. 6. 2014

TRANSFER

Výzkum a vývoj pro letecký průmysl

Elektronický sborník VZLÚ

číslo 22, červen 2014, 10. 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.

© 2014 VZLÚ

Vychází nepravidelně na webových stránkách www.vzlu.cz.

Veškerá práva vyhrazena.

ÚVODNÍ SLOVO

Spolupráce a sdílení informací je v současném světě moderních technologií zcela nepostradatelná. Z tohoto důvodu bylo v roce 2014 vytvořeno Centrum pro výzkum povrchových úprav (CVPÚ), které bylo vybráno Technologickou agenturou České republiky pro podporu z veřejných zdrojů. Naše centrum plánuje rozvíjet své vývojové aktivity v oblasti povrchových úprav, které budou založeny na nových organických, polymerních, či hybridních materiálech, zároveň bude rozvíjet nové úpravy a předúpravy povrchů spolu s depozičními technikami, mezi něž nepochybně patří plasmové technologie.

Hlavní snahou centra bude hlubší využití synergických aktivit výzkumných organizací, průmyslových podniků s konečnými uživateli vyvíjených produktů a technologií. Komplementaritu všech členů lze vidět v jejich pracovním začlenění v jednotlivých pracovních balíčcích. Společné řešení dílčích problémů nepochybně povede k přímému propojení mezi obchodními partnery a výzkumnými organizacemi spolu s efektivnějším předáváním získaných výsledků a jejich implementací do průmyslové praxe. Dalším cílem je vytvoření dlouhodobého rámce pro uplatňování výsledků aplikovaného výzkumu v tomto oboru a touto cestou dosáhnout lepší konkurenceschopnosti České republiky.

Výše zmiňované aktivity budou realizovány v několika oborech, které reprezentuje všeobecné strojírenství, letectví, stavebnictví a energetika.

Předpokladem úspěšné existence našeho Centra je dlouholetá činnost jednotlivých účastníků ve svých specifických oborech, profesionální přístup k problematice povrchových úprav, která byla již v minulosti ověřena spoluprací na mezinárodní úrovni.

CVPÚ by mělo být podporováno ze strany Technologické agentury po dobu prvních šesti let s tím, že po ukončení podpory bude nadále existovat ve formě společné platformy jednotlivých členů, kteří budou poskytovat expertní služby na komerční bázi. V tomto dynamicky se rozvíjejícím odvětví lze očekávat, že mezi současné členy v budoucnu přibudou i další partneři, kteří obohatí spektrum znalostí a obchodních příležitostí.

Všechny typy institucí se budou podílet na šíření nových informací mezi odborníky a na činnosti spojené s výcvikem mladých výzkumných pracovníků a studentů s cílem dosáhnout co nejvyšší kvality svých lidských zdrojů.

Tímto úvodním slovem přeji našemu Centru kompetence vše nejlepší nejen v současné době, kdy jsou vytvářeny jeho organizační struktury, ale i do dalších let, ve kterých bude přinášet očekávané výsledky.

Martin Kaška

Obsah sborníku

- 6 Stav a trendy vývoje průmyslových NH**
Ing. Zdeněk Tůma a kol., Colorlak, a.s.
- 13 Interaktivní nátěrové systémy**
Ing. Zuzana Ficková, Ing. Jaroslava Benešová, Ing. Jan Kudláček, Ph.D., ČVÚT v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie
- 18 Aplikace laků vytvrzovaných UV zářením a možnosti jejich průmyslového využití**
Ing. Martin Mokoš, MBA, Ing. Miroslava Banýrová GALATEK a.s.
- 24 Polymerní pojiva pro nátěrové hmoty ve stavebnictví**
Ing. František Herrmann, CSc., SYNPO akciová společnost
- 27 Funkcionalizované strukturované mikrogely připravené emulzní polymerací**
Ing. Jana Machotová, Ph.D.; Ing. Miroslav Večeřa, CSc.; Ing. Luboš Prokůpek, Dr., Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice
- 29 Vybraná aditiva chemicky vázaná na polymery**
Ing. Miroslav Večeřa, CSc. & kol., Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice
- 30 Zkouška korozní odolnosti nátěrových systémů aplikovaných Aircraft Industries**
Ing. Alena Koukalová, Ing. Kateřina Titěrová, Ing. Miroslav Valeš, Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Praha
- 34 Plazmo-chemické, chemické a diagnostické metody pro povrchové úpravy**
Mgr. Miloš Klíma, Ph.D. a kol., Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky



Stav a trendy vývoje průmyslových NH

Ing. Zdeněk Tůma a kol., Colorlak, a.s., Staré Město

Byla provedena analýza trhu nátěrových ČR se zaměřením na letecký průmysl, energetiku, všeobecné strojírenství a pozemní stavitelství. Polovina spotřeby NH v ČR je saturována dovozem (s mírně klesajícím trendem). V malospotřebitelském sektoru převládají NH vodouředitelné (2/3), v průmyslových aplikacích stejným poměrem rozpouštědlové. Chemická legislativa a ekologická hlediska vyžadují dále snižovat limity VOC. Řešením jsou NH na bázi nových vodou ředitelných pojiv a NH vysokosušinnové. Nezbytnou podmínkou úspěchu je zde úzká spolupráce výrobců NH s externími subjekty v celém cyklu výzkum-vývoj-výroba-užití.

ÚVOD

Nátěrové hmoty aplikované na výrobcích plní různé funkce: estetickou, ochranou a speciální. Moderní typy nátěrových hmot umožňují tyto funkce kombinovat. Vlastnosti nátěrových filmů lze ovlivnit formulací nátěrových hmot a způsobem jejich aplikace. NH lze rozdělit obecně na 2 základní skupiny:

Dekorativní barvy

Jsou určeny zejména k ochraně stavebních prvků, budov, jejich částí a doplňků. Většinou se jedná o vodouředitelné barvy (60-70%). Typickým znakem je, že jsou aplikovány až na místě spotřeby.

Průmyslové nátěrové hmoty

Slouží především k ochraně průmyslových výrobků, zařízení a investičních celků. Většinou se jedná o syntetické nátěrové hmoty (rozpouštědlové). Zpravidla jsou aplikovány přímo v průmyslové výrobě s výjimkou zařízení, která vyžadují aplikaci na místě (mosty, stožáry).

V posledních letech se začínají uplatňovat tzv. chytré barvy (Smart Coatings). Jejich filmy definovaně reagují na podněty z okolí nebo ho žádoucím způsobem ovlivňují. Tyto specifické, jinými nátěrovými hmotami nedosažitelné vlastnosti jsou umožněny díky novým formulacím včetně využití nanomateriálů. Jejich spotřeba má výrazně rostoucí trend (ze současných ca 1 mld. USD se během pěti let očekává zvýšení 3x).

ANALÝZA TRHU ČR

Spotřeba nátěrových hmot

Roční spotřeba nátěrových hmot v ČR se blíží 200kt, spotřeba per capita je srovnatelná s průměrnou spotřebou v EU. Zhruba polovina spotřeby je tuzemské produkce, polovina je saturována dovozem, export představuje 15-20% tuzemské produkce.

Nárůst spotřeby NH v ČR je v posledních letech kryt převážně dovozem, dodávky českých výrobců na tuzemský trh zaznamenávají jen mírný nárůst, hlavně v oblasti vodouředitelných NH (zejména malířských a fasádních barev).

Kromě měnících se požadavků trhu je významným faktorem ovlivňujícím spotřebu a sortiment

NH v ČR stále se zpřísňující evropská a národní chemická legislativa (VOC, REACH). Ta do značné míry ovlivňuje základní výzkum, aplikační vývoj, výrobu i způsoby aplikace NH.

TUZEMŠTÍ SPOTŘEBITELÉ NÁTĚROVÝCH HMOT

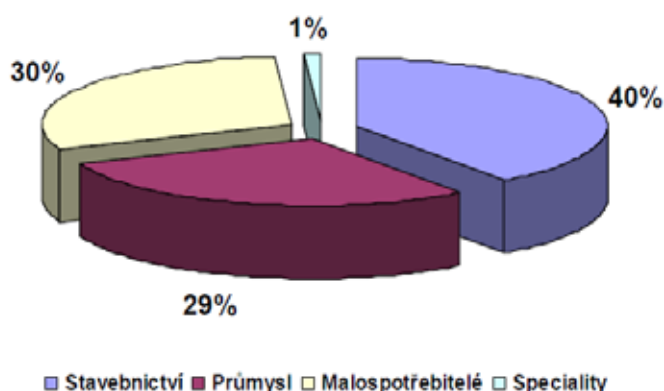
Nejvýznamnějším spotřebitelským sektorem NH v ČR je stavebnictví (40%), malospotřebitelský trh představuje 30%, dodávky pro průmysl 29% (zejména zde je patrné silné konkurenční prostředí).

Je evidentní odlišný přístup tuzemských a zahraničních dodavatelů. Většina tuzemských výrobců preferuje malospotřebitelský sektor, zahraniční dodavatelé se zaměřují více na dodávky pro průmysl (především automotive, těžká korozní ochrana).

Distribuční kanály na českém trhu NH

- přímý prodej průmyslovým subjektům (ca 30%)
- prodej prostřednictvím velkoobchodů (ca 50%)
- prodej do obchodních řetězců (cca 10%, v segmentu VRNH ca 20%)
- přímý prodej z vlastních skladů

Podíly spotřebitelských sektorů na celkové spotřebě nátěrových hmot



Tuzemská výroba

Významným indikátorem tuzemského vyráběného sortimentu nátěrových hmot je produkce členů Asociace výrobců nátěrových hmot ČR (ca 70% celkové tuzemské výroby). Během uplynulých let se jejich výrobní sortiment posunul obecně směrem k vodouředitelným nátěrovým hmotám.

VÝROBCI

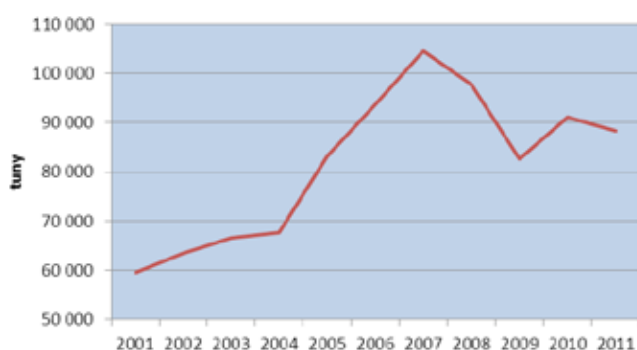
V ČR vyrábí NH přibližně 80 firem různé velikosti, sortimentního zaměření a vlastnické struktury. Většina významnějších výrobců dodává NH jak pro malospotřebitelský sektor, tak i pro průmysl. Například:

- COLORLAK, a.s., Staré Město
- BARVY A LAKY TELURIA, s.r.o., Skrchov
- BARVY A LAKY HOSTIVARŤ, a.s., Praha
- AUSTIS, a.s., Praha
- DCH-SINCOLOR, a.s., Plzeň

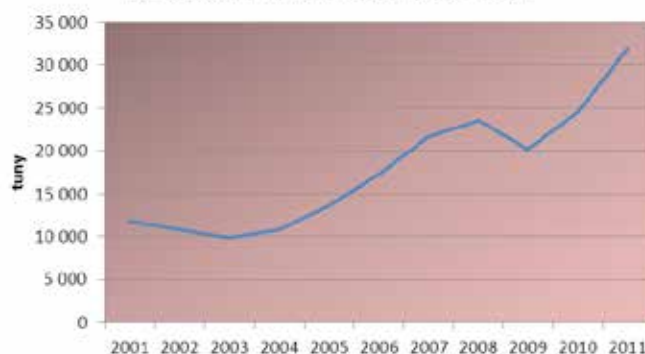
Jiné významné firmy jsou orientovány převážně na NH pro stavebnictví, například:

- PPG DECO CZECH (Primalox), a.s., Břasy (Plzeň)
- HET, s.r.o., Ohníč (Teplice)

Vývoj dovozu NH do ČR (t) v letech 2001 - 2011



Vývoj vývozu NH z ČR v letech 2001 - 2011



Některé firmy jsou naopak výrazně orientovány na NH pro průmysl, například:

- VITON, s.r.o., Veselí nad Lužnicí
- COLOR SPECTRUM, a.s., Hodonín

Dovoz a vývoz

Dovoz NH do ČR do roku 2007 rostl, od roku 2008 mírně klesá; vývoz má stále mírně rostoucí trend, je však 3x nižší než dovoz. Mezi dováženými typy mírně převládají vodouředitelné NH (55%), mezi vyváženými výrazně (72%). Cena dovážených rozpouštědlových NH je výrazně vyšší než vodou ředitelných, u vývozu jsou ceny srovnatelné. Z toho vyplývá, že jsou dováženy převážně sofistikované NH a ucelené nátěrové systémy pro průmyslové aplikace.

Trendy v užití nátěrových systémů

Pokud jde o technické trendy produkce NH, nejedná se o zásadnější změny v technologii výroby, ale spíše o zkvalitňování výrobních procesů umožňujícího zlepšování technických parametrů NH.

Trendy v užití nátěrových systémů

(↑ = významný nárůst, ↗ = mírný nárůst, ↓ = významný pokles, ↘ = mírný pokles, ⇔ = stagnace)

Druh NH	Trend	Komentář
<i>olejové</i>	↓	Dlouhodobě klesající trend produkce, v posledních letech stagnace
<i>syntetické s olejem</i>	↓	Dlouhodobě pozvolna klesající trend produkce
<i>syntetické bezolejové</i>	↗	Nárůsty v posledních letech, především u polyuretanových NH
<i>nitrocelulóžové</i>	↓	Dlouhodobě klesající trend produkce
<i>vodou ředitelné</i>	↗	Dlouhodobě nárůsty prakticky ve všech podskupinách, disperzních i emulzních NH
<i>líhové</i>	↓	Klesající produkce u jediného tuzemského producenta
<i>asfaltové</i>	↓	Klesající produkce v malém okruhu výrobců
<i>práškové na bázi synt.polymerů</i>	⇔	Meziroční kolísání výroby patrně v důsledku nárazové realizace dovozů
<i>barevné koncentráty</i>	⇔	Stagnace, meziroční kolísání výroby
<i>ostatní</i>	↓	

ČESKÝ TRH PRŮMYSLOVÝCH NH

Průmyslové NH

Jen třetina NH vyráběných v ČR pro průmyslové aplikace je formulována na bázi vodouředitelných systémů, převládají rozpouštědlové typy. Menší část průmyslových NH slouží k úpravě dřevěných povrchů (15%), většina je určena na povrchy kovové.

Největším aplikačním segmentem v průmyslu je všeobecné strojírenství (44%) kde převládají rozpouštědlové typy NH a tento trend je vzrůstající. Druhým největším segmentem je výroba kovových stavebních výrobků (23%), převládají zde VŘNH, trend mírně roste.

ROZPOUŠTĚDLOVÉ (68%)

- 40% - všeobecné strojírenství
- 8% - dopravní strojírenství, automotive
- 9% - kovové stavební výrobky
- 5% - antikorozní a namáhané prostředí
- 2% - dřevozpracující průmysl
- 4% - ostatní

VODOUŘEDITELNÉ (32%)

- 4% - všeobecné strojírenství
- 1% - dopravní strojírenství, automotive
- 14% - kovové stavební výrobky
- 12% - dřevozpracující průmysl
- 1% - ostatní

Kategorizace

Obecně lze průmyslové NH a systémy rozdělit podle různých hledisek, například podle:

- pojivové báze (syntetické, epoxidové, PUR; rozpouštědlové/vodou ředitelné/bezrozpouštědlové)
- povrchů, na které jsou aplikovány (kov - ocel/lehké kovy, dřevo, plasty, minerální podklady)
- způsobu nanášení (ruční - štětec/váleček, stříkání - vzduchové/vysokotlaké/elektrostatické, máčení)
- určení nátěrového systému (antikorozní nátěry, dopravní technika vč. automotive, energetika)
- typu zákazníků

Příklady rozdělení podle povrchu

DŘEVO

V nátěrových systémech na dřevo pro interiéry obecně převládají systémy vodouředitelné, pro náročnější aplikace jsou používány systémy polyuretanové a UV laky. Trendem v náročných průmyslových aplikacích jsou NH s vysokou sušinou (high solids). Pro exteriéry jsou používány nátěrové systémy s vysokou povětrnostní odolností a biocidní ochranou (vzhledem k legislativě je používání vhodných biocidních přípravků velkým tématem).

PLASTY

Jedná se o nátěrové systémy navázené zejména na automotive. Výzvou je rovněž široké používání plastových oken, která byla zaváděna jako bezúdržbová (budou potřebovat oživovací nátěry). Mimo tyto dva segmenty je zastoupení lakovaných plastů nízké (problémy s širokou škálou podkladů a aplikací).

MINERÁLNÍ PODKLADY

Dominantní skupinou jsou zde nátěry vnitřních a venkovních stěn (malířské a fasádní barvy, dekorativní omítkoviny, stěrky a lepidla pro fasádní systémy). Další významné aplikace jsou např. na betonové podlahy, jímký a čističky vody, hidroizolace včetně plochých střech

KOVY

Jsou kombinovány různé požadavky (korozní, chemická a teplotní odolnost; popřípadě speciální, např. odolnost ohni, ionizujícímu záření). Jsou používány zinksilikátové nátěry, epoxidové (vysokosušinné, silnovrstvé) nátěrové hmoty, popřípadě epoxidehty, chemicky odolné NH, protipožární hmoty. Trendem je používání „high solid“ epoxidů (sušina 75 - 85%).

Příklady rozdělení podle zákazníků

Průmyslové zákazníky lze rozdělit podle jejich velikosti a významu:

- specializované (zpravidla menší průmyslové firmy)
- velké, zpravidla nadnárodní společnosti se specifickými požadavky (automobilky)
- firmy vyrábějící investiční celky
- státní sektor (organizace, které si na používané nátěrové systémy kladou požadavky podle svých předpisů a norem - Armáda ČR, České dráhy, Ředitelství silnic a dálnic, České energetické závody)

ARMÁDA

Požadavky na testování nátěrových hmot a nátěrových systémů vychází z Českého obranného standardu kompatibilního s požadavky NATO; jsou rozlišeny normy pro pozemní a vzdušnou vojenskou techniku. V současné době jsou vyvinuty systémy určené pro nejvyšší tzv. integrální ochranu pozemní vojenské techniky (testování na fyzikální a mechanické odolnosti, spektrální reflektanci, klimatickou odolnost, kontinuální kondenzaci, dekontaminaci BOL atd.). Těmto požadavkům nejlépe vyhovují systémy se syntetickými základy a vrchními PUR. Vzhledem ke specifice vývoje, výroby a aplikace NH (utajení) nejsou podrobnější informace předmětem této studie.

ŽELEZNIČNÍ DOPRAVA

Dopravní politika ČR navazuje na Bílou knihu a z pohledu dlouhodobé strategie řeší nerovnoměrné podmínky pro jednotlivé druhy dopravy, jejich údržbu, rozvoj, modernizaci a podmínky na přepravním trhu, oživení železniční dopravy, nevyhnutelnost přesunu zboží na železnici atd. Z toho vyplývá, že bude postupně docházet ke zvyšování podílu železniční dopravy na přepravním trhu. S modernizací železničních tratí pak přichází možnost pro uplatnění nátěrových systémů pro mosty a ocelové konstrukce a pro železniční kolejová vozidla nákladní a osobní přepravy, a to jak pro při jejich výrobě, tak při opravách a modernizaci stávajících. NH pro železniční dopravu lze rozdělit na 2 hlavní skupiny.

Železniční a kolejová vozidla

Obvyklý nátěrový systém u osobních vozů je:

- u vrchní části 2K-epoxid na bázi zinkfosfátu, dvousložkový polyuretanový plnič a vrchní barva
- podvozek má stejný základ a buď akrylátovou VŘ vrchní barvu nebo 2K-silnovrstvý epoxid

Obvyklý nátěrový systém na nákladní vozy se skládá z 2K-epoxidu na bázi zinkfosfátu (rozpouštědlový nebo vodouředitelný) a 2K-epoxidové vrchní barvy (VŘ nebo rozpouštědlové)

Trendy budou směřovat do rozšíření nabídky o vodouředitelné epoxidové a polyuretanové barvy a vysokosušinné epoxidy a také na rozšíření základní odstínové škály podle DB (v odstínech RAL).

Mostní a ocelové konstrukce

(železniční mosty a propustky, mostní provizoria, lanové dráhy, lávky pro chodce, pro inženýrské sítě a technologická zařízení, návěštní lávky, krakorce a stožáry, budovy, haly, střechy, nástupištní přístřešky, podpěry

trakčního vedení, osvětlovací stožáry a věže, zábradlí, kabelové žlaby, protihlukové stěny).

Nejčastěji jsou používány nátěrové systémy polyuretanové nebo kombinované (epoxidové základy, vrchní polyuretanové NH). Životnost systémů se předpokládá 15 let a výše.

Trendy v nátěrových systémech budou směřovat do rozšíření nabídky o vodouředitelné epoxidové a polyuretanové barvy a vysokosušivé epoxidy a také na vrchní barvy s obsahem železité slídy, případně další inovace systémů pro metalicky ošetřené povrchy (Zn, Al stříkané nebo nanášené ponorem).

Současně bude směřovat vývoj i do NH na protihlukové stěny (ocel, minerální podklady); výstupy z vývoje pro železnici by měly řešit použití také pro protihlukové stěny na silnicích a dálnicích.

SILNIČNÍ DOPRAVA

Hlavními projekty rozvoje silniční a dálniční sítě je pokračování ve výstavbě úseku transevropské sítě v ČR, v napojení všech krajů na síť dálnic a rychlostních silnic, budování rychlostních silnic, obchvatů, v zabezpečení dostatečné kapacity silniční infrastruktury v příhraničních a citlivých oblastech, ve vytváření podmínek pro napojování strategických průmyslových zón, v řešení závadných mostů apod. To s sebou nese příležitost pro uplatnění výrobků, které jsou určeny pro vodorovné dopravní značení, ocelové mosty a konstrukce, svodidla a nátěry protihlukových stěn.

Vodorovné dopravní značení

Používají se bezaromatové rozpouštědlové a vodouředitelné NH, za studena tvrditelné 2K-barvy. Trendem (Skandinávie, Velká Británie) jsou termoplastické NH (je nutné speciální pokládkové zařízení s vysokou pořizovací cenou) a z pohledu tlaků na ochranu životního prostředí i další rozšiřování vodouředitelných NH (používání v chráněných krajinných oblastech, ochranných vodních pásmech).

Mosty a ocelové konstrukce

Na tyto NH jsou kladeny obdobné požadavky, jako na ocelové konstrukce pro železniční dopravu, musí být ale splněny i jiné požadavky dané Technickými podmínkami staveb pozemních komunikací (důležitá je zkouška odolnosti proti chemickým rozmrazovacím látkám). Vzhledem k celkovému počtu mostů v ČR a potřebě jejich oprav a modernizací jde o zajímavý trh, na kterém by mohly být uplatněny nové resp. modernizované nátěrové systémy.

Nátěrové hmoty pro protihlukové stěny

Jedná se převážně o vodouředitelné systémy určené na minerální povrchy (beton, zdivo), které musí být vysoce kryvé, odolné proti oděru a znečištění (předpokladem použití jsou plochy vystavené silnému prašnému prostředí) a jednoduše aplikovatelné a omyvatelné. Kromě odolnosti proti chemickým rozmrazovacím látkám musí být testovány na odolnost proti vlivu vody, soudržnost ve spoji s betonovým podkladem, propustnost pro vodní páru a nepropustnost pro CO₂. Možným pojivem pro vývoj těchto barev jsou modifikované akryláty ve vodní emulzi.

Rozdělení průmyslových NH v CVPÚ

Dělení nátěrových hmot a systémů podle jednotlivých hledisek se prolíná, jednoznačná kategorizace není možná. Pro potřeby CVPÚ byla proto problematika rozdělena do 4 základních oblastí:

LETECKÝ PRŮMYSL

Česká republika patří k významným výrobcům zejména malých dopravních, sportovních a cvičných vojenských letadel, české firmy již tradičně patří k celosvětově nejúspěšnějším výrobcům. Mezi současné významné společnosti patří např. Aircraft Industries, Aero, Evektor. Vedle těchto výrobců existuje několik dalších firem navázaných na letecký průmysl.

K dobrým výsledkům tuzemského leteckého průmyslu přispívá i dobře vybudovaná výzkumná základna soustředěná zejména do VZLÚ, a.s.

Z prognózy vývoje trhu je zřejmé, že letecký průmysl pro obchodní přepravu bude mít v následujících 20 letech rostoucí tendenci; je také očekáván nárůst poptávky po letecké dopravě. Potenciál pro uplatnění nátěrových hmot na letounech v rámci tuzemské výroby je velmi vysoký.

VŠEOBECNÉ STROJÍRENSTVÍ

Standardně jsou používány systémy s různou korozní odolností (od C2), rozpouštědlovými nebo vodou ředitelnými pojivovými systémy (alkydové běžné i rychleschnoucí, polyuretanové, epoxidové - zejména základy, chlórkaučukové, akrylátové včetně modifikací) jak v jednosložkovém tak dvousložkovém provedení. V některých případech jsou požadovány speciální osvědčení (klimatické testy, atesty pro pitnou vodu, nepřímý styk s potravinami apod.).

POZEMNÍ STAVITELSTVÍ

Nátěrové hmoty i systémy sloužící k povrchové úpravě silnic, betonových mostů, podlah, jímek apod.

Na betonové podlahy jsou používány jednosložkové i dvousložkové systémy (polyuretany, epoxidy). Jsou koncipovány pro různé varianty (pro zátěžové prostory, v chemických provozech, elektrovodivě).

Na jímkách popřípadě čistíčky vody jsou používány chlorkaučukové a polymerátové NH a systémy. U chlorkaučuků je problém s plánovanou restrikcí SCCPs, u polymerátů je to pak navíc vysoký obsah VOC. Trendem je použití akrylátových samosíťujících disperzí s promotorem adheze a vynikající odolností oděru (náhrady chlorkaučuku); tento systém je využitelný i k nátěrům havarijních jímek. Pro povrchové úpravy čistíček vody jsou řešením NH na bázi epoxidů.

Tekuté hydroizolační fólie na ploché střechy (bezcementové) jsou formulovány na bázi VRNH, je stále častěji vyžadována forma „ready to use“, která eliminuje vícepráce na členitých střechách. Požadovány jsou rovněž vodouředitelné systémy pro nátěry/nástřiky plochých střech upravených PUR pěny na bázi degradovatelných isokyanátů (musí být chráněny na povětrnosti stálými nátěry).

Pro nátěry minerálních podkladů jsou hlavními požadavky vodotěsnost, ochrana proti karbonatům a proti korodujícím látkám (posypové soli), přemostitelnost trhlin na povrchu staveb, paropropustnost, vynikající adheze na betonu, jednoduchá aplikovatelnost stříkáním, štětkou nebo válečkem.

ENERGETIKA

Výstavba nových liniových vedení, údržba a opravy stožárů, výstavba nebo rozšíření elektrických stanic jsou vzhledem ke svému charakteru finančně a časově velmi náročné. To je důvodem k požadavkům provozovatelů na vysoké odolnosti nátěrových systémů.

Přenosové sítě

Předpokládaná průměrná technická životnost ocelových konstrukcí přenosových vedení je 40 let. Prodloužení životnosti je zajišťováno pravidelnou opravou protikorozní ochrany natíraných ocelových konstrukcí a opravami míst se zvýšenou korozi u konstrukcí z oceli třídy S355 (Atmofix) nebo na konstrukční ocel třídy S235.

Pro venkovní prostředí je nutné počítat s korozní agresivitou min. ve stupni C3 a je nutné zhodnotit rovněž vliv slunečního záření na degradaci používaných nátěrových systémů. Tyto musí zhotoveny z jednosložkových NH. Technologie nanášení je výhradně válečkem. Nátěrové systémy musí vyhovět technickým požadavkům a ověření vlastností doložením výsledků laboratorních a polních zkoušek (min. 4 roky).

Nátěry stožárů jsou prováděny ve 3 vrstvách s minimální tloušťkou filmu celého nátěrového systému 170 µm. Na ocel ošetřenou žárově

naneseným zinkem jsou požadovány 2 vrstvy v tloušťce minimálně 140 µm suchého filmu. Vzhledem k velkému potenciálu je žádoucí pokračovat v přípravě dalších nátěrových systémů, které budou schopné splnit požadavky pro korozní prostředí nejlépe (C4).

Elektrické stanice a zařízení

Pro vnitřní prostředí je nutno počítat s korozní agresivitou min. ve stupni C2. Těchto odolností lze dosáhnout velmi silnou bariérovou vrstvou nátěrového systému, nebo kombinací žárově zinkovaných povrchů a následné ochrany nátěrovou hmotou (duplex systém). Nátěry, jejichž životnost je požadována min. 15 let jsou aplikovány štětcem v max. 2 vrstvách.

TRENDY NH DLE POUŽITÝCH POJIV

Vzhledem k tomu, že použití jednotlivých typů NH se prolíná prakticky všemi oblastmi aplikací řešených v rámci CVPÚ je účelné posuzovat trendy dalšího vývoje podle pojivových systémů.

Rozpouštědlové epoxidové nátěrové hmoty

Nátěrové hmoty na bázi epoxidových pryskyřic propůjčují nátěrovým filmům vynikající adhezi, korozní a chemickou odolnost, tvrdost, ale i pružnost a houževnatost. Nejširší oblast použití mají epoxidové pryskyřice v oblasti základních antikoročních hmot a v oblasti odolných průmyslových nátěrových hmot na kov nebo beton. Konvenční nízko-sušinné nátěrové hmoty obsahují kolem 50-70 % hmotnostní sušiny. Těmto sušinám odpovídá obsah VOC v aplikačním stavu přes 500 g/l.

Aby měly nové epoxidové nátěrové hmoty nižší obsah VOC, musí se hmotnostní sušina těchto systémů pohybovat v hodnotách od 70 % až po zcela bezrozpouštědlové typy. Pro snížení obsahu VOC v epoxidových nátěrových hmotách existuje několik možných cest:

POUŽITÍ NOVÉHO POJIVA S VYŠŠÍ SUŠINOU

Snížení VOC v epoxidových nátěrových hmotách vede k přechodu z výšemolekulárních epoxidů na středněmolekulární a kapalné nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, které ovšem poskytují nátěrový film o nižší pružnosti, navíc směs s tužidlem má kratší dobu zpracovatelnosti při delším zasychání a některé pryskyřice jsou nemísitelné s některými rozpouštědly a tvrdidla. Také může být snížena celková chemická odolnost nátěrového systému na bázi kapalné nízkomolekulární epoxidové pryskyřice. Nejrozšířenější použití mají nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A a bisfenolu F. Pryskyřice na bázi bisfenolu F nabízí roztoky o nižší viskozitě, poskytují filmy s vyšší teplotou skelného přechodu, jsou tepelně odolnější a mají vyšší chemickou odolnost než pryskyřice na bázi bisfenolu A.

Snížení VOC lze tedy optimálně dosáhnout použitím směsi epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu F a bisfenolu A. V současné době jsou k dispozici pryskyřice schopné poskytnout nátěrové systémy s VOC rovným nulové hodnotě. Pro dosažení co nejvyšší rozpustnosti epoxidových pryskyřic je nutné použití účinnějších rozpouštědel, aby se dosáhlo požadovaných vlastností nátěrových hmot. Při výběru vlastního rozpouštědla musí být vzaty v úvahu dvě základní vlastnosti - rozpouštěcí schopnost a rychlost odpařování. Stále častěji se používají kyslíkatá rozpouštědla. V oblasti vysokosušinných epoxidů nalézají široké uplatnění tyto typy kyslíkatých rozpouštědel: ketony, estery, alkoholy, glykoethery a jejich acetáty. Dále byly vyvinuty nová rozpouštědla na bázi esterů kyseliny propionové, jež jsou vhodnou náhražkou za butylacetát a rozpouštědla na bázi ketonů.

Konečné aplikační a užité vlastnosti epoxidového nátěru jsou rovněž velmi závislé na volbě vhodného tvrdidla. Nejčastěji se používají

tvrdidla na bázi alifatických a cykloalifatických aminů, aromatické aminy, polyamidy, amidoaminy, Mannichovy báze, vícefunkční thiole či fenalkaminy. Tvrdidla jsou v současnosti k dispozici v široké škále produktů se sušinou, která umožní i formulaci bezrozpouštědlových systémů. Tyto produkty poskytují s epoxidovými pryskyřicemi nátěrové filmy s natolik rozdílnými vlastnostmi, že je vždy nutný pečlivý výběr vhodného tužidla s ohledem na aplikaci a na celkové požadavky na nátěrový systém. Vhodné jsou i různé kombinace tvrdidel s rozdílným chemickým složením, které umožní vhodně zkombinovat pozitivní vlastnosti jednotlivých typů tužidel.

POUŽITÍ REAKTIVNÍCH ROZPOUŠTĚDEL

Reaktivní rozpouštědla s epoxidovou funkční skupinou lze rozdělit na monofunkční (butylglycidylether, allylglycidylether, fenyglycidylether, glycidylmetakrylát, oxid styrenu, oxidované olefiny, alicyklické epoxidy) a polyfunkční typy rozpouštědel (butandioldiglycidylether, dioxid dicyklopentadienu, dioxid divinylcyklohexanu, epoxidovaný glycerol, difunkční epoxysilikony, hexandioldiglycidylether apod.).

Monofunkční rozpouštědla reagují tak, že zakončují růst řetězce při vytvzovací reakci. Polyfunkční rozpouštědla se váží více do sítě pryskyřice, protože mají více než jedno reakční místo. Celkové množství obou typů reaktivních rozpouštědel, které může být přidáno k pryskyřici, je omezeno, protože při přidavku nadměrného množství reaktivních ředidel může dojít ke zhoršení optimálních vlastností epoxidové nátěrové hmoty. K negativním vlastnostem, které sebou použití reaktivních ředidel přináší, patří zejména zpomalení zasychání a časté zhoršení chemické a korozní odolnosti. Naopak pozitivně může působit plastifikující efekt.

Přechod na vyšší sušiny u epoxidových nátěrových hmot je tedy možný v podstatě několika způsoby. Pro formulaci NH vhodných pro průmyslové aplikace je zapotřebí zvolit kombinace tak, aby výsledné parametry NH splnily požadavky zákazníků. Také doposud používaná aditiva musí být nahrazena novými, které jsou pro vyšší sušiny vhodnější.

Vodou ředitelné antikoroční NH

Z ekologického hlediska nejperspektivnějším typem NH jsou vodouředitelné nátěrové hmoty. Aktuální stav vývoje vodouředitelných NH dosud neumožňuje zcela nahradit rozpouštědlové systémy ve všech oblastech použití. Rychlý vývoj vodouředitelných pojiv ale zcela určitě přispěje k rychlejšímu proniknutí vodouředitelných systémů do aplikací, jež byly dříve doménou rozpouštědlových systémů.

Vodouředitelná pojiva jsou složité systémy, jejichž vlastnosti jsou ovlivněny mnoha faktory. Odlišnosti vodouředitelných pojiv jsou odvozeny od fyzikálně-chemických parametrů (skladba monomerů, tvrdost polymeru, velikost a morfologie částic a jejich distribuce, pH, povrchové napětí atd.). Rovněž odlišná tvorba nátěrového filmu oproti rozpouštědlovým pojivům a dále odlišné vlastnosti vody a organických rozpouštědel mají dopad na jisté odlišnosti vodouředitelných systémů od rozpouštědlových.

Hlavní výhody VŘNH

- nízký obsah VOC (do 5%)
- rychlé zasychání
- dobrá pružnost
- rychlá přetíratelnost
- relativně bez zápachu (uživatelsky příjemná aplikace)
- jako ředidlo zde působí voda

Nevýhody VŘNH

- možná citlivost filmu na vodu
- nutnost ochrany pojiv během skladování („in can“) i po aplikaci („in coat“) proti biologickému ataku
- obtížnější aplikace (horší smáčení povrchu a hran, pění, zasychání závislé na vlhkosti)

- horší přilnavost na starých nátěrech
- problém bleskové koroze
- obecně nižší antikorozi účinnost
- nižší dosažitelný lesk
- horší stabilita při skladování
- likvidace odpadů

Požadavky

Z hlediska pojiva lze VŘNH formulovat na bázi stejných typů jako NH rozpouštědlové (nejčastěji alkydové, akrylátové, epoxidové, polyuretanové), jejich kombinací a modifikací. Moderní pojiva pro antikorozi VŘNH s minimálním obsahem VOC musí splňovat řadu požadavků, mnohdy protichůdných:

- schopnost tvorby filmu za nepříznivých podmínek při minimálním obsahu koalescentů
- rychlý vývoj blokové odolnosti a tvrdosti
- odolnost vůči působení vody a chemikálií
- velmi dobrá odolnost povětrnosti
- adheze k různým podkladům za sucha i za mokra
- velmi dobré aplikační vlastnosti (rozliv, brousitelnost apod.)
- minimální obsah organických nečistot a pomocných rozpouštědel
- eliminace emulgátorů na bázi ethoxylovaných alkyfenolů (APEO free)

Výroba VŘ pojiv

Nové generace vodouředitelných pojiv vyžadují i nové postupy výroby. Oproti tradiční emulzní polymeraci je využívána např. Core-shell polymerace (je možno připravit i polymery jiných), Power-feed, mikro-disperze a další technologie. Pro aplikace, kde není využití tradičních termoplastických polymerních disperzí dostatečné lze použít síťující VŘ systémy (post crosslinking):

- 2K-systémy, kde síťující reakce začíná po smísení obou reaktivních složek (2K epoxidy a PUR)
- 1K-systémy, kdy síťující reakce jsou v kapalně fázi blokovány, nastávají až po vytvoření nebo během tvorby nátěrového filmu (akryláty s blokovanými karbonylovými skupinami, které mohou reagovat s diaminy, nebo dihydrazidy rozpuštěnými ve vodě, polyuretanové disperze s blokovanými isokyanáty)
- 1K PUR, VŘ systémy zasychající oxypolymerací - VŘ alkydy, radiačně vytvrzované VŘ disperze).

VŘ pojiva jsou velmi perspektivní oblastí v průmyslu NH. I když v současné době nejsou VŘNH užívány tak, jak se očekávalo, můžeme konstatovat, že se některé typy VŘ barev vyrovnají konvenčním rozpouštědlovým a v mnohých vlastnostech a aplikacích je předčí. Bohužel v oblasti antikorozi ochrany, zejména v oblasti těžké koroze, nedosahují vlastnosti VŘ barev dosud takové úrovně, aby mohly zcela nahradit tradiční dvousložkové epoxidové a polyuretanové nátěry.

Rozpouštědlové syntetické nátěrové hmoty

Syntetické NH patří k nejstarším, široce rozšířeným průmyslově vyráběným NH. Celkový roční trh pojiv pro syntetické NH v západní Evropě činí ca 300kt (100% sušina), v celosvětovém měřítku ca 1.150 kt. Oproti starším prognózám vývoje a trhu s NH se nezdá, že by se výroba a spotřeba syntetických, tj. alkydových na vzduchu schnoucích NH výrazně snižovala.

Výhody syntetických, na vzduchu schnoucích NH:

- zavedený sortiment
- výborná aplikační přívětivost

- dobrý poměr cena/užitné vlastnosti
- využití obnovitelných surovin

Nedostatky:

- pomalé oxypolymerační schnutí
- konkurence modernějších typů NH (polyakryláty, polyuretany, epoxidy, aj.)
- obsah organických rozpouštědel

Pro další zlepšení vlastností (rychlost schnutí, odolnost proti povětrnosti) nebo pro získání speciálních vlastností, se mohou alkydová pojiva dále modifikovat (akrylovaná, styrenizovaná, uretanizovaná, silikonizovaná; tixotropní alkydy). Při formulaci NH se alkydová pojiva běžně kombinují s deriváty celulózy, chlorkaučukem nebo močovino-melaminoformaldehydovými pryskyřicemi. Speciální typy alkydů lze tužit polyisokyanáty, které pak mohou být využívány pro výrobu PUR NH.

Trendy vývoje směřují k pojivům s vyšší sušinou (nad 70% hmot.), v oblasti formulace se syntézou řízenou molekulární architekturou (úzká distribuce makromolekul).

Rozpouštědlové polyuretanové NH

Polyuretanová chemie má své počátky ve 30. letech, praktické využití bylo nejprve v oblasti PUR pěn a vláken; brzy se zjistily výhody, které přináší polyuretany i v oblasti lepidel a NH.

Výhody PUR NH:

- vytvrzují se i při nízkých teplotách
- výběrem pojiv a tužidel je možno nastavit vzájemně tvrdost a elasticitu nátěru
- vyznačují se vysokou chemickou odolností nátěrů
- mají výborné mechanické vlastnosti
- vyznačují se výbornou odolností ÚV záření (včetně dlouhodobě stálého lesku na povětrnosti)
- při vytvrzování vzdušnou vlhkostí je lze aplikovat i v podmínkách, kdy jiné typy NH nelze vůbec použít

Oblast použití PUR NH:

- OEM automotive (kataforetické základy, plniče, pigmentované/transparentní vrchní NH; 1K/2K; rozpouštědlové/vodouředitelné)
- dopravní technika, letecký průmysl, autoopravárenství, železniční kolejová vozidla
- povrchová úprava plastů (plniče, emaily, laky se speciálními vlastnostmi)
- povrchová úprava dřeva (plniče, základní i vrchní pigmentované i transparentní NH)
- antikorozi ochrana (penetrační, základní i vrchní NH pro těžkou korozi ochranu a specificky zatěžované prostředí, např. chemické provozy; 1K/2K)
- obecné průmyslové aplikace (všeobecné strojírenství)
- stavebnictví

Při použití pojiv s nízkou molekulovou hmotností k formulaci high-solids 2K-PUR NH (ve srovnání s pojivy v klasických 2K-PUR) je nutno vzít v úvahu některé omezující faktory - nižší reaktivitu, kratší dobou zpracovatelnosti, velmi malý příspěvek fyzikálnímu zasychání, delší schnutí, nepříznivé povrchové napětí (horší smáčení podkladu) a rheologické vlastnosti.

V dalším vývoji je proto nutné tyto vlastnosti formulačně doladit tak, aby při aplikaci nedocházelo u uživatele k problematickým situacím.

ZÁVĚR

Celková spotřeba

Na základě prognózy vývoje ekonomiky a hlavních spotřebitelských odvětví lze pro vývoj celkové spotřeby nátěrových hmot v ČR v nadcházejícím období očekávat:

- stagnaci nebo mírný růst spotřeby NH v malospotřebitelském sektoru (při růstu podílu VŘNH)
- pokračující mírný růst dovozu sofistikovaných NH pro průmyslové aplikace

Průmyslové NH

Trendy

Zpřísňující se chemická legislativa a požadavky na životní a pracovní potřeby povedou k dalšímu snižování povolených limitů VOC a vyvolají požadavky na:

- další rozšíření vodouředitelných NH a nátěrových systémů
- sofistikované formulace vodouředitelných NH pro oblast antikorozní ochrany
- vysokosušinnové (High-solids) typy NH

Doporučení

Doporučení nutná k posílení pozice tuzemských výrobců NH pro průmyslové aplikace:

- Inovace sortimentu směrem k ekologicky příznivějším NH
- Racionalizace sortimentu účinnějším nasazením vlastních výzkumných, vývojových a servisních kapacit výrobců NH při respektování potřeb koncových uživatelů
- Prohloubení spolupráce výrobců NH s externími subjekty v celém cyklu výzkum - vývoj - výroba - užití (výzkumná pracoviště/vysoké školy, akreditované zkušebny, průmysloví uživatelé)

Literatura:

- [1] Matoušek, Duroň, Škrabana: Standard NH - současný stav (interní zpráva Colorlak, 04/2014)
- [2] Tůma: Marketingová studie trhu průmyslových NH (interní zpráva Colorlak, 12/2013)
- [3] Matoušek, Marešová: Trendy vývoje NH (interní zpráva Colorlak, 2012)
- [4] Bíla: Analýza trhu jnátěrových hmot (interní zpráva Colorlak, 10/2010)
- [5] Bandžuch: Situace v oboru NH na konci prvního desetiletí 21. století (KNH Pardubice, 2011)
- [6] AVNH ČR: Oborové marketingové studie „Nátěrové hmoty v ČR
- [7] Statistické údaje MPO ČR, ČSÚ
- [8] Prezentační údaje výrobců nátěrových hmot, marketingové informace z různých médií

Interaktivní nátěrové systémy

Ing. Zuzana Ficková, Ing. Jaroslava Benešová, Ing. Jan Kudláček, Ph.D., ČVÚT v Praze Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie

V současné době jsou kladeny na nátěrové hmoty požadavky nejen z hlediska protikorozi ochrany, ale také vzhledu a dalších přidaných vlastností. Dle dnešních trendů mezi interaktivní nátěrové systémy řadíme nátěrové hmoty, které mají vlastnosti zabráňující jejich znehodnocení (samohojivé NH), zlepšující jejich aplikovatelnost (NH, které změnou barvy detekují zasychání), zvýšenou odolnost proti otěru, antibakteriální vlastnosti a v neposlední řadě nátěrové hmoty zvyšující bezpečnost (detekce změny teploty změnou barevného odstínu).

TERMOCHROMICKÉ NÁTĚROVÉ HMOTY

Termochromická nátěrová hmota nebo také termokolor je speciální nátěr, měnící barevný odstín po ohřevu na určitou teplotu. Tyto nátěry je možné používat přímo pro měření teploty nebo jako bezpečnostní prvek detekující nebezpečí plynoucí ze zvýšené teploty na exponovaných místech. [1] Termokolory je možné rozdělit do několika skupin dle principu jejich fungování a podle "vratnosti" barevných změn. Rozeznáváme vratné, nevratné a kvazivratné NH.

Nevratné termokolory - při zahřátí na určitou teplotu dochází ke změně odstínu, ale nedochází k návratu k odstínu výchozímu.

Vratné termokolory - při zahřátí na určitou teplotu a po ochlazení se vrací výchozí odstín.

Kvazivratné (částečně vratné) termokolory - při zahřátí do teploty přechodu odstínu, nebo i do dalšího přechodu, se mohou postupně působením vlhkosti vzduchu regenerovat a při dalším zahřátí změnit odstín a mohou být použity několikrát. Termokolory se dělí do skupin dle počtu teplotních přechodů. [1]

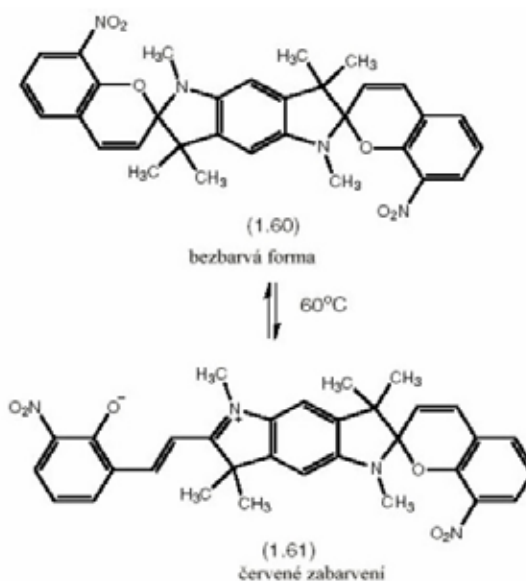
Změna barevného odstínu souvisí se změnami jako je dehydratace nebo změna pH. Tyto veličiny, na nichž závisí teplota barevného přechodu, jsou závislé na vnějších podmínkách. Největší vliv na přesnost měření má okolní prostředí, tlak a radiace.

TNH na bázi změny barvy chemických prvků

Základním principem fungování termochemických pigmentů je změna barvy určité chemické sloučeniny způsobené fázovou přeměnou mezi jednotlivými krystaly nebo pomocí molekulární přestavby. [2] Těchto substancí je celá řada a mají rozdílné teploty přechodu.

Nedostatkem termokolorů je závislost teploty na změně tlaku okolního prostředí. Chemická podstata termokolorů určuje jejich vlastnosti - soli obsažené v termokolorech, které obsahují v molekule těkavé látky (vodu, čpavek, oxid uhličitý, aminy a jiné) vytvářejí při určité teplotě rovnoměrný tlak odpovídající disociaci, což vede ke štěpení některých složek. Změna tlaku se zvyšuje se zvýšením teploty a při dosažení hodnoty tlaku okolního prostředí dochází k rychlé disociaci, což je doprovázeno značnou změnou zbarvení. Tyto sloučeniny vykazují při snížení tlaku okolního prostředí snížení teploty přechodu a při zvýšení tlaku vykazují vzrůst teploty přechodu. U látek kde je změna zbarvení určována jinými reakcemi, lze změnu teploty přechodu vyvolanou změnou tlaku hledat v náhlé změně parciálního tlaku vzdušného kyslíku nebo to mohou být i jiné příčiny. Změna tlaku okolního prostředí a jeho zvýšení, nebo snížení, má podstatný vliv na nevratné a kvazi-vratné termokolory. [1]

Snížení tlaku okolního prostředí nemá vliv na teplotu přechodu vratných termokolorů. Zvýšení tlaku má však vliv na jejich teploty přechodu.



Obr. 1 Termochromní systémy založené na změně chemické struktury [2]

Pro výrobu termokolorů chemického charakteru bylo navrženo mnoho termopigmentů a to na bázi anorganických a organických sloučenin a jejich kombinací. Některé termopigmenty mění při zahřívání zbarvení 2x až vícekrát - to souvisí s průběhem chemických reakcí. Pro vratné termokolory byly navrženy jako termopigmenty sloučeniny na bázi rtuti a stříbra (Ag_2HgI_4) a rtuti a mědi (Cu_2HgI_4). Charakter těchto termopigmentů obsahujících rtuť nemá v současné době naději na aplikaci, kvůli toxicitě.

Další možností je použít sloučeniny těžkých kovů na bázi jodu, které ale vyvolávají při vysoké teplotě korozi téměř všech kovů. Je proto vhodné pokrývat kovový povrch tenkou vrstvou odolného povlaku například laku. Pro lepší hodnocení vznikajícího odstínu je vhodné používat povlaky bezbarvé, bílé nebo šedé. Při formulaci vratných termopigmentů se někdy využívá schopnosti mastných kyselin měnit při dosažení určité teploty hodnotu pH zároveň se změnou barvy.

Název základní termokolorové sloučeniny	Teplota přechodu při atmosférickém tlaku	Změna teploty přechodu Δ °C při:				
		Zvýšení tlaku [Pa]		Snižování tlaku [Pa]		
		20.104	10.105	53,32.103	5,332.102	1,333.102
Chlorid diurotropinu kobaltu	45	-	-	- 10	-10	-10
Bromid diurotropinu kobaltu	55	-	-	- 20	- 25	- 25
Iodid diurotropinu kobaltu	70	-	-	- 15	- 20	- 20
Bromid diurotropinu niklu	75	-	-	+ 10	+ 10	+ 10
Rodanid diurotropinu kobaltu	90	+ 10	+ 25	- 20	- 25	- 30
Dusičnan diurotropinu kobaltu	110	-	-	- 35	- 35	- 35
Chlorid diurotropinu niklu	130	-	-	- 30	- 35	- 35

Tab. 1 Hodnoty přechodu kvazi-vratných termokolorů při zvýšených a snížených tlacích [3]

Název základní termokolorové sloučeniny	Vzorec	Teplota přechodu [°C]	Původní barva	Barva po zahřátí
Síran nikelnatý	NiSO ₄	155	Zelená	žlutá
Tetraiodortuňhan stříbrný	Ag ₂ HgI ₄	47-51	žlutá	oranžová
Tetraiodortuňhan měďnatý	Cu ₂ HgI ₄	67	červená	tmavě hnědá

Tab.2 Změna barvy některých chemických prvků po zahřátí

Termopigment	Odstín výchozí	Teplota přechodu [°C]	Odstín po působení teploty
Octan kobaltnatý Co(C ₂ H ₃ O) ₂ .4H ₂ O	Růžový	80	purpurový
Fluorid kobaltnatý CoF ₂	Oranžový	85	světlerůžový
KS thiokyanatanu Co a pyridinu Co(CNS) ₂ x (C ₅ H ₅ N) ₂ .10H ₂ O	Světle liliový	90	modrý
Fluorokřemičitan kobaltnatý CoSiF ₆	Světlerůžový	100	jasně růžový
Fosforečnan kobaltnatý Co(PO ₄) ₂	Růžový	110	modrý
Citral kobaltnatý Co(C ₁₀ H ₁₆ O) ₂	Růžový	110	purpurový
Chlorid amonno měďnatý CuCl ₂ .2NH ₄ Cl.2H ₂ O	světle modrý	120	žlutý
KS Na ₃ (Co(C ₂ O ₄) ₃).3H ₂ O	Zelený	120	červený
Fosforečnan nikelato-amonný Ni.NH ₄ .PO ₄ .6H ₂ O	jasně zelený	120	šedý
Směs uhličitanu kobaltnatého s thiomocovinou CoCO ₃ + NH ₂ CSNH ₂	světle šeríkový	125	černý
Fosforečnan kobaltnatý Co ₃ (PO ₄) ₂ .8H ₂ O	světle růžový	140	Světle modrý
Fosforečnan kobaltnatodraselný CoKPO ₄ H ₂ O	Růžový	140	Světle modrý
Metavanadičnan amonný NH ₄ .VO ₃	Bílý	150	hnědý
Octan měďnatý Cu(C ₂ H ₃ O) ₂ .H ₂ O	Světle modrý	150	tmavozelený
Dusičnan kobaltnato draselný CoK ₂ Na(NO ₃) ₆ .H ₂ O	Žlutý	180	Tmavě šedý
Hydroxid měďnatý Cu(OH) ₂	Modrý	180	černý
Monochloropentaamoniumchlorid kobaltnatý Co(NH ₃) ₅ ClCl ₂	Purpurový	190	modrý
Wolfram amonný (NH ₄) ₂ W ₄ O ₁₃ .8H ₂ O	Bezbarvý	200	Tmavě hnědý
Dusičnan olovnatý Pb(NO ₃) ₂	Bezbarvý	215	červený
Uhličitan stříbrný Ag ₂ (CO ₃)	Nažloutlý	220	černý
Oxid olovičitý PbO ₂	Černý	225	červený
Jodid kobaltnatoamonný Co(NH ₃) ₆ I ₃	Oranžový	230	černý
Dimetylglyoxim niklu (C ₄ H ₇ O ₂ N) ₂	jasně červený	240	Světle žlutý
Štavelan kobaltnatý CoC ₂ O ₄	světle červený	280	černý
Uhličitan manganatý MnCO ₃	Bílý	300	černý

Tab.3 Přehled sloučenin vhodných pro nevratné termokolory [1]

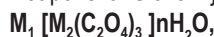
Jako vratné termopigmenty mohou být použity vhodně upravené hliníkové prášky. Pro úpravu lze použít tanin a poté kyselinu šŕavelovou s barvivu. Úprava hliníkového prášku taninem v kyselém prostředí a vysržením na něm barviva se získá odstín zelené bronzi, který poskytuje náhlý přechod na žlutý odstín při teplotě 60°C. Kromě uvedených sloučenin lze aplikovat jako termopigmenty sloučeniny na bázi feru kyanidů, různé kombinace sloučenin na bázi arsenu, antimonu a olova, které mění odstín při různých teplotách.

Jako termopigmenty pro kvazi-vratné termokolory se nejčastěji používají sloučeniny na bázi kobaltu a niklu s hexametyléntetraminem (komplexní sloučenina chloridu kobaltnatého s hexametyléntetraminem a jiné sloučeniny). Molekuly těchto sloučenin obsahují 10 molekul krystalové vody. Při zahřátí na určitou teplotu tyto sloučeniny ztrácejí krystalovou vodu a mění zbarvení a při ochlazení pohlcují vodu ze vzduchu a regenerují původní odstín, ale méně rychle než vratné termokolory. [1]

Nevratné termoindikátory se mohou využívat jednak jako jednosložkové chemické sloučeniny a také jako směsi několika látek, které při zvyšování teploty vstupují do chemických reakcí za vzniku nových sloučenin, jako jsou zbarvené oxidy, jejichž odstín se liší od výchozích barev. Většina nevratných termokolorů poskytuje jeden teplotní přechod, ale některé druhy jsou schopné uskutečňovat dva i tři teplotní přechody. Při zahřívání těchto termokolorů se často vyvíjí čpavek (NH₃), oxid uhličitý (CO₂) atd. Anorganické sloučeniny kobaltu a olova vykazují při zahřívání změnu složení, což se u mnohých projevuje změnou barvy. Uhlíčitany přecházejí při zahřátí na určitou teplotu na oxidy, jejichž zbarvení se liší od zbarvení výchozích látek. Při tom dochází ke vzniku CO₂ nebo

CO. Uhlíčitany jako složky termokolorů lze používat v čisté formě a také ve směsích. Kromě toho lze k uhlíčanům přidávat šŕavelany nebo dusičnany (například olova, stříbra, mědi atd) soli kovů jejichž oxidy mají odlišná zbarvení (například boritany kobaltu, manganu, niklu, mědi, olova, hořčíku atd) a také jiné látky. Při použití směsi uhlíčanů lze připravit termokolory s dvěma, třemi a deseti a s více teplotními přechody. Přidávky dusičnanů, šŕavelanů a boritanů nezvyšuje pouze počet přechodových stupňů, ale zároveň zvyšuje teploty přechodu. [1].

Termopigmenty na bázi komplexních sloučenin jsou patentovány v Japonsku. Složení je na bázi komplexních solí následující řady:



kde :

M₁ jsou alkalické kovy a kovy alkalických zemin Na, K, Ba;

M₂ trojmocné těžké kovy Fe, Co, Cr;

n – čísla 2,3,4,...

Například sloučenina 3(NH₄)₂O.Fe₂O₃.12MoO₃.19H₂O je při normální teplotě bílý prášek. Při teplotě 110 °C mění odstín na bledě žlutý, při teplotě 300°C na černý a při teplotě 380°C na tmavožlutý.

Velmi často pro získání požadovaného teplotního přechodu se různé sloučeniny kovů nebo kovy smíchávají se sloučeninami síry například s thiomocovinou nebo thiokyanatanem čpavku, které vytvářejí barevné nebo černé sulfidy.

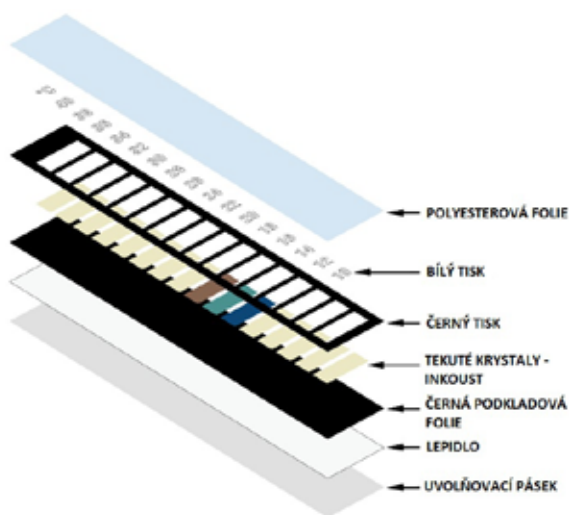
Příkladem takových termopigmentů může být směs sulfidu olovnatého PbS a peroxidu barnatého BaO₂, která při použití určitého pojiva při laboratorní teplotě má černý odstín. Při zahřívání probíhá reakce PbS + 4 BaO₂ → 4BaO + PbSO₄ a odstín se mění na šedý.

Termopigment	Odstín výchozí	Teplota přechodu [°C] t=150 s	Odstín po působení teploty		Doba vrácení na původní odstín při RV 70 %
			Změněný	Vrácený	
Komplexní sloučenina CoCl ₂ s hexametyléntetraminem CoCl ₂ .2C ₆ H ₁₂ N ₄ .10H ₂ O	růžový	35	Světle modrý	růžový	několik h
Komplexní sloučenina CoBr ₂ s hexametyléntetraminem CoBr ₂ .2C ₆ H ₁₂ N ₄ .10H ₂ O	dtto	40	Světle modrý	růžový	několik h
Komplexní sloučenina CoI ₂ s hexametyléntetraminem CoI ₂ .C ₆ H ₁₂ N ₄ .10H ₂ O	hnědo-růžový	45	Zelený	Světle růžový	Několik h
Komplexní sloučenina Co(AsO ₄) ₂ s pyridinem Co(AsO ₄) ₂ .C ₆ H ₁₂ N ₄ .10H ₂ O	hnědý	45	modrozelený	Světle hnědý	Několik hodin
Komplexní sloučenina NiCl ₂ s hexametyléntetraminem NiCl ₂ .2C ₆ H ₁₂ N ₄ .10H ₂ O	Světle zelený	100	žlutý	-	-
Komplexní sloučenina NiBr ₂ s hexametyléntetraminem NiBr ₂ .2C ₆ H ₁₂ N ₄ .10H ₂ O	zelený	60	modrý	zelený	několik h
Komplexní sloučenina CoSO ₄ s hexametyléntetraminem CoSO ₄ .2C ₆ H ₁₂ N ₄ .9H ₂ O	růžový	60	jasně fialový	růžový	10 – 15 h
Komplexní sloučenina Co(CNS) ₂ s hexametyléntetraminem Co(CNS) ₂ .2C ₆ H ₁₂ N ₄ .10H ₂ O	oranžovo-růžový	70	modrý	Světle růžový	7-10 dnů
Komplexní sloučenina Co(NO ₃) s hexametyléntetraminem Co(NO ₃) ₂ .2C ₆ H ₁₂ N ₄ .10H ₂ O	růžový	75	purpurový	růžový	20 – 30 h
Octan kobaltnatý Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₄ .4H ₂ O	růžový	80	purpurový	růžový	14 – 20 dnů
Chlorid kobaltnatý CoC ₁₂ .6H ₂ O	červený	100	Světle modrý	červený	několik h
Mravenčan kobaltnatý Co(CHO ₂) ₂ .2H ₂ O	růžový	110	purpurový	růžový	0,5 – 3 měsíce

Tab. 4 Přehled sloučenin vhodných pro kvazi vratné termokolory [1]

TNS na bázi tekutých krystalů

Termochromické tekuté krystaly jsou látky na bázi cholesterolů, které jsou vysoce teplotně citlivé a mají široké spektrum zobrazovaných barevných přechodů. Při použití tekutých krystalů je pro jejich dokonalé zobrazení důležitý tmavý podklad. Nejčastěji se proto tekuté krystaly nanášejí na černý podkladový pás, který následně slouží k orientačnímu měření teploty. [1,2,4] viz. Obr.2



Obr.2 Schéma tepoměru na bázi tekutých krystalů [4]

pásmo barevných přechodů. Mezi hlavní nevýhody se řadí především omezená doba použitelnosti – vyčerpání barevných přechodů, a také nestabilita v určitých teplotních intervalech. Při dlouhodobém skladování při nevhodné teplotě dochází k znehodnocování – blednutí barev či změnám hustoty. [1,4].

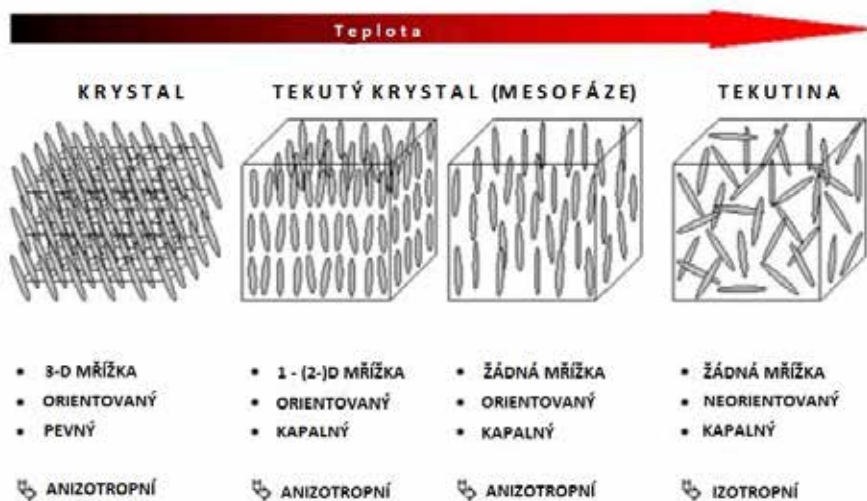
Přesnost měření teploty termoindikátory na bázi kapalných krystalů je ovlivněna různými vnějšími faktory: tlakem, ultrafialovým zářením, γ -zářením, elektromagnetickým polem a jinými vlivy. Většina kapalných krystalů a jejich směsí jsou ještě méně stabilními systémy, než termochromické termoindikátory. Při použití a také při skladování stárnou a tím mění svoje fyzikální a optické vlastnosti jako například se snižují teploty fázových přechodů, zužuje se teplotní interval kapalně-krystalického stavu a zmenšuje se intenzita odstínu a to až k jeho zničení. [1]

Termokolory na bázi kapalných krystalů se rozdělují do dvou skupin. Jedna skupina zahrnuje termoindikátory na bázi kapalných krystalů, které mají viskozitu přibližně jako voda, a druhá skupina zahrnuje termokolory, jejichž viskozita je 10 až 20 krát větší. [1]

PŘÍPRAVA TERMOCHROMICKÝCH NÁTĚROVÝCH HMOT A JEJICH APLIKACE

Problémem při výrobě termochromických nátěrových hmot je omezená možnost rozpustnosti pigmentů ve vodných roztocích. Proto jsou TNS téměř výhradně na syntetické bázi nebo na bázi modifikovaných silikonů.

Práškové termochromické pigmenty slouží většinou jako výchozí produkt pro zhotovování jiných typů produktů. Je téměř nemožné používat pigmenty samostatně. Termochromická nátěrová hmota je tvořena suspenzí sloučenin, které reagují na změnu teploty



Obr. 3 Schéma mechanismu fungování tekutých krystalů [5]

Principem barevných přechodů je změna tzv. meso fází (materiál je ve stavu mezi tekutou a pevnou fází). „Ve fázi smektické molekuly leží paralelně jedna vedle druhé, přičemž jejich konce leží v jedné linii tvořící tak tenkou vrstvu. Nyní je známo více než deset polymorfních smektických fází.“ [2,4,5]

V případě tekutých krystalů se meso fáze objevuje v důsledku teplotních vlivů – dochází k zahřátí krystalické pevné fáze nebo ochlazení z izotropní kapalně fáze. [5].

Výhodou tekutých krystalů je kontinuální barevná změna a široké

(termochromické pigmenty), plnidly, pojivky a rozpouštědly. Po zaschnutí nátěr plní svou funkci indikátoru citlivého na změny teploty. Podobného charakteru jsou laky, pasty, tužkové typy, tabletové typy a tiskové inkousty. [1] Termochromické nátěrové hmoty mohou být nanášeny všemi konvenčními technologiemi – natíráním, máčením, stříkáním.

Termochromické nátěrové systémy na bázi tekutých krystalů se v současné době nepoužívají z důvodu rychlého vyčerpání barevných přechodů. Aplikace by byla problematická, proto se tyto systémy aplikují pouze ve formách pásek s krystaly, které po přiložení měří teplotu. [4]



Obr. 4 Kryt na mobilní telefon - technologie tekutých krystalů [6]



MÉNĚ NEŽ 45 °C

VÍCE NEŽ 45 °C

Obr. 5 Termochromický pigment před a po zahřátí [7]

VNĚJŠÍ VLIVY NA VLASTNOSTI TERMOKOLORŮ

Životnost a korozní odolnost nátěrových hmot s termochromickými vlastnostmi je obdobná životnosti klasických nátěrových hmot. Aplikace těchto NH je možná na všechny druhy kovových podkladů, plastů, keramiku, sklo,.... Testováním bylo zjištěno, že teplota přechodu ani odstín není závislý na typu materiálu pouze v případě, že materiál nereaguje s rozpouštědlem nebo jinou složkou TNH.

Při určování vlivu vnějších podmínek na termokolory musíme rozlišit, zda se jedná o vratné, nevratné nebo kvazivratné TNH. Z hlediska provozu vratných a nevratných termokolorů v prostředí s vysokou vlhkostí a teplotou (relativní vlhkost 98 %, teplota 30 °C) po dobu jednoho měsíce nemělo žádný vliv na teplotu přechodu. Při použití vratných a kvazivratných termokolorů je při vyšší relativní vlhkosti vhodné aplikovat vrstvu transparent-

ního laku – doporučovány jsou silikonové laky a epoxidové laky na bázi pryskyřice E-41. Nevratné termokolory je nutné po uskutečnění barevného přechodu zcela obnovit.

Některé termokolory rychleji degradují za přítomnosti oxidačního prostředí nebo aktivních plynů (čpavek, sirovodík). Tyto plyny mohou způsobovat barevné změny nebo změnit deklarovanou teplotu přechodu. Před zavedením do provozu je tedy nutné provést certifikaci v konkrétním prostředí. V prostředí silně exponovaném je vhodné chránit termochromické nátěrové hmoty vrstvou transparentního laku. [1]

ZÁVĚR

V současné době zažívají všechny interaktivní nátěrové hmoty velký rozmach. Je možné zkombinovat více požadovaných vlastností a vytvořit tak nátěrovou hmotu „ušitou na míru“ konkrétnímu požadavku. V oblasti termochromických nátěrových hmot probíhá poměrně velké množství výzkumů zaměřených na zajištění stability a nevyčerpatelnosti procesu barevných přechodů. Na Ústavu strojírenské technologie, FS ČVUT v Praze v současné době byl zahájen vývoj nových termochromických nátěrových hmot. Tento vývoj je řešen za podpory Centra Kompetence CVPÚ.

Literatura:

- [1] BENEŠOVÁ, Jaroslava. Rešerše - termochromické nátěrové systémy. Praha, 2014.
- [2] VIKOVÁ, M. Chromismus a jeho aplikace II. In: Textilní fyzika [online]. [cit. 2014-06-06]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/sylaby/Textilni_Fyzika/10.Chromismus%20II.pdf
- [3] ABRAMOVIČ, B.G a V.F. KARTAVCEV. Cvětovjje indikatory temperatury. Moskva: Vydavatelství Energie.
- [4] Liquid Crystals. Hallcrest Color Change Technology [online]. 2014 [cit. 2014-06-06]. Dostupné z: <http://www.colorchange.com/liquid-crystals>
- [5] Introduction to liquid crystals. Centre of molecular materials for photonics and electronics[online]. 2013 [cit. 2014-06-06]. Dostupné z: <http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/lcintro.html>
- [6] Obrázek - <http://www.helpinghands.za.com/image/Heat-Sensitive-iPhone-Backing1.jpg>
- [7] Obrázek - http://www.hali-pigment.com/html_products/Thermochromic-pigment-21.html

Aplikace laků vytvrzovaných UV zářením a možnosti jejich průmyslového využití

Ing. Martin Mokroš, MBA, Ing. Miroslava Banýrová, GALATEK a.s., Ledec nad Sázavou

Nanášení laků vytvrzovaných UV zářením patří k technologiím, které se v posledních letech rychle rozvíjejí. Výhodou je kombinace ekologických a ekonomických přínosů, kterými jsou např. výrazné zkrácení doby vytvrzení vrstvy laku, snížení energetické náročnosti, nižší prostorové nároky na instalaci technologie, možnost použití UV laků na různé podklady, nízký nebo nulový obsah těkavých organických látek a tedy výrazné snížení emisí do ovzduší a úspora nákladů na jejich likvidaci. UV laky našly uplatnění v různých průmyslových odvětvích (automobilový průmysl, ocelové trubky, spotřební průmysl, ochranné přilby kosmetické a dekorační výrobky atd.) a jejich používání se neustále rozšiřuje.

ÚVOD

Při současném tlaku na efektivnost a hospodárnost výroby se stále více uplatňují technologie, které umožňují snížení výrobních nákladů, spotřeby energií a mají co nejmenší negativní vliv na životní prostředí. Mezi tyto technologie patří i aplikace laků vytvrzovaných UV zářením. Vývoj UV laků zpočátku provázely problémy se špatnou přilnavostí, smršťováním při polymerizaci, z počátku byly vyráběny pouze UV laky transparentní a černé. Intenzivní výzkumnou prací v laboratořích výrobců byly tyto problémy vyřešeny a vlastnosti současných UV laků splňují náročné požadavky na přilnavost, tvrdost, ošetrzodnost apod. Rozšířila se i nabídka barevných odstínů.

V průmyslovém měřítku se UV laky rozšířily nejdříve v dřevařském a grafickém průmyslu a postupem času nabývají stále většího uplatnění v dalších průmyslových odvětvích především na kovové a plastové díly (ABS, polykarbonát, případně PP). Při aplikaci vhodného UV laku (např. Dual-Cure - s dvojitým vytvrzením), vhodného systému zářičů, s použitím UV vytvrzování v atmosféře se sníženým obsahem kyslíku je možné lakovat konstrukčně složitě díly (nápravy, hliníková kola, tlumiče apod.).

HLAVNÍ OBLASTI SOUČASNÉHO POUŽITÍ UV LAKŮ

V současné době jsou hlavními oblastmi využití UV laků

- automobilový průmysl - díly do interiéru i exteriéru
- ochrana ocelových trubek
- obaly kosmetických výrobků
- televizory, hudební přehrávače, spotřební elektronika
- domácí spotřebiče
- dekorativní předměty, květináče
- ochranné přilby (cyklistické, motoristické)

DRUHY UV LAKŮ

Z hlediska obsahu těkavých organických látek jsou vyráběny UV laky níže uvedených druhů

- UV laky na bázi organických rozpouštědel
- UV laky na vodní bázi
- tzv. 100% UV laky bez obsahu rozpouštědel

Hlavním těžištěm vývoje jsou 100%-ní UV laky. Tyto laky obsahují reaktivní ředidla, která upravují viskozitu laku pro nanášení, ale při vytvrzování zpolymerují do filmu. Jsou používány především pro lakování kovů tam, kde je požadována vysoká ochrana proti korozi a odolnost vůči různým médiím (např. v automobilovém průmyslu, na ocelové trubky). 100%-ní UV laky a UV laky na vodní bázi se také stále více používají pro lakování plastů. Laky na vodní bázi vykazují výrazně nižší korozní odolnost a nacházejí použití především u dekorativních předmětů. Korozní odolnost i další vlastnosti samozřejmě závisí na celém systému povrchové úpravy včetně použité předúpravy. U ocelových podkladů se dosahuje špičkové korozní odolnosti při předúpravě zinečnatým fosfátem. U plastových dílů se používá jako předúprava odmašťování, čištění suchým ledem, ofuk deionizovaným vzduchem nebo ožehnutí plamenem (především u PP).

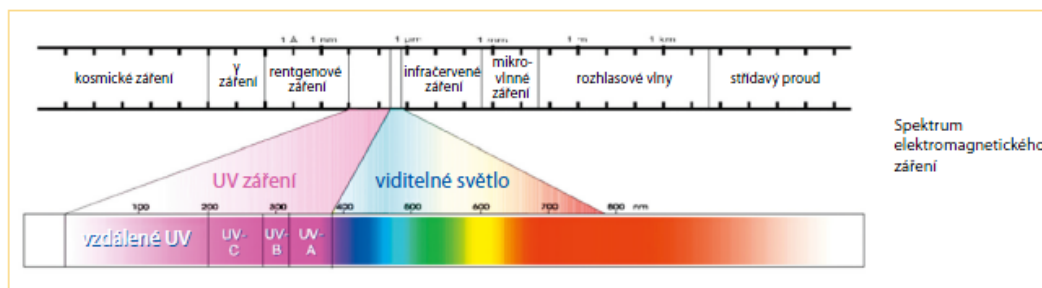
UV laky se zpravidla skládají z pojiv, reaktivních ředidel, fotoiniciátorů a aditiv, pigmentované UV laky obsahují navíc pigmenty a plniva.

Nově se prosazují dvousložkové Dual Cure systémy, které vykazují vyšší chemickou odolnost.

UV laky se v řadě případů používají ve dvouvrstvých systémech, především tam, kde je potřeba získat metalizovaný odstín, vysoký lesk nebo širší škálu barevných odstínů. Pak se jako první vrstva obvykle používá vodouředitelný základ a jako druhá vrstva čirý UV lak.

VYTVRZOVÁNÍ UV ZÁŘENÍM

Doba vytvrzování laků pomocí UV záření se pohybuje řádově v sekundách. Po vytvrzení je možné s nalakovanými díly okamžitě manipulovat, balit je a stohovat. Rychlost schnutí závisí na výkonu, délce a počtu zářičů a na vzdálenosti zářiče od nalakovaného povrchu. U trojrozměrných dílů se optimálně používají 3 zářiče, aby během daného času došlo k vytvrzení všech rovin, zářiče se mohou doplnit reflektory a zrcadly, aby se energie záření maximálně využila.

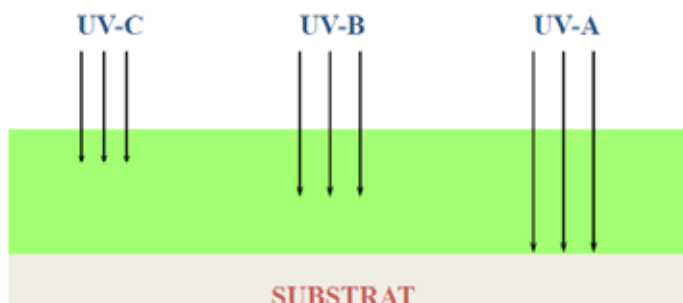


Obr. 1 Pásma UV spektra

UV záření zahrnuje oblast vlnových délek mezi 200 nm až 380 nm, rozlišují se tři pásma UV spektra (obr.1):

- Dlouhovlnné UV záření UV-A: 315 - 380 nm
- Středněvlnné UV záření UV-B: 280 - 315 nm
- Krátkovlnné UV záření UV-C: 200 - 280 nm

Delší vlnové délky pronikají hlouběji do laku ve srovnání s kratšími vlnovými délkami. K hloubkovému vytvrzování se tedy používá UV-A záření. Krátkovlnné UV-C záření se uplatňuje hlavně na povrchu filmu a napomáhá k jeho rychlému vytvrzení. K tomu, aby bylo možné UV lak účinně vytvrdit, je nutné spojit oba efekty. UV-B záření slouží k přivodu energie na podporu a udržení reakce. Pro vytvrzování čirých UV laků je nutné volit rozdílné podmínky než pro černé (případně jinak pigmentované) laky. Čiré laky lze při stejné tloušťce vrstvy vytvrdit až při 5x vyšších rychlostech pohybu dílů než u černých laků. Příčinou je právě nezbytnost proniknutí UV-A záření až na substrát (obr. 2).



Obr. 2 Pronikání UV záření do vrstvy laku

Existují dva mechanismy vytvrzování - radikální a kationtové. V technických aplikacích dominují radikální UV laky.

V závislosti na druhu laku se pro vytvrzení používají různé druhy zářičů s různými úrovněmi emisí záření UV-A, UV-B, UV-C. Výkon zářičů se pohybuje většinou od 120 do 240 W/cm délky lampy. Rušivým vlivem při UV vytvrzování je tvorba ozónu, který vzniká působením UV záření na vzdušný kyslík. Těmto rušivým reakcím lze zabránit použitím

atmosféry se sníženým obsahem kyslíku (použití inertního plynu - např. dusíku) a částečně zvýšením obsahu fotoiniciátorů v laku.

Rtuťové zářiče mají zvlášť vysokou emisi záření UV-C a používají se převážně pro vytvrzení slabších vrstev transparentních (čirých) UV laků.

Zářiče dotované železem mají vyšší emisi delších vlnových délek UV-A a UV-B záření a používají se pro vytvrzování pigmentovaných UV laků.

Zářiče dotované galiem a indiem mají zvlášť vysokou emisi dlouhých vlnových délek a jsou vhodné pro vytvrzení silných vrstev a pro pigmentované laky.

Zářiče dotované olovem mají vysokou emisi UV-A záření a jsou vhodné pro bílé pigmentované laky a silné vrstvy transparentních laků.

Další možností UV vytvrzování je použití UV LED zdrojů. Rozdíly ve vlastnostech těchto zdrojů (viz tab. 1) a jejich použití ve srovnání s nízkotlakými rtuťovými lampami vyplývají z rozdílné technologie generování světla.

	UV LED	UV zářiče klasické
Spektrum	"úzký pás" 365 / 375 / 385 / 395 nm	širokopásmové spektrum 200 - 440 nm
Teplota	nízká	vyšší
Obnovení výkonu	okamžitě	2 minuty
Velikost	malá	větší
Závislost na vzdálenosti	vysoká	nižší

Tab.1 Porovnání vybraných vlastností UV LED a klasických UV zářičů

PŘÍKLADY PRŮMYŠLOVÉHO VYUŽITÍ UV LAKŮ

Příklady použití UV laků v průmyslu jsou uvedeny na obr. 3 až 12.

AUTOMOBILOVÝ PRŮMYSL



Obr. 3 Kovové materiály - brzdové díly, kryt polohování sedadel, 100%-ní UV laky

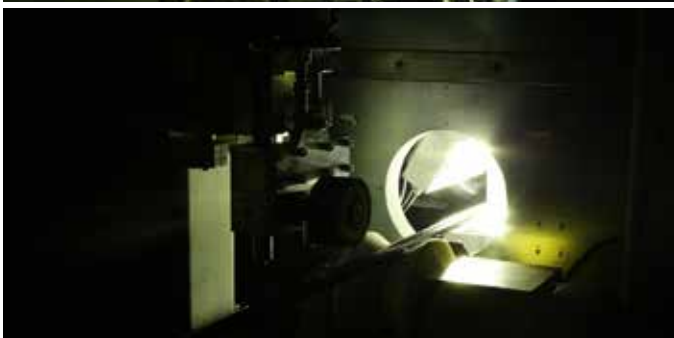
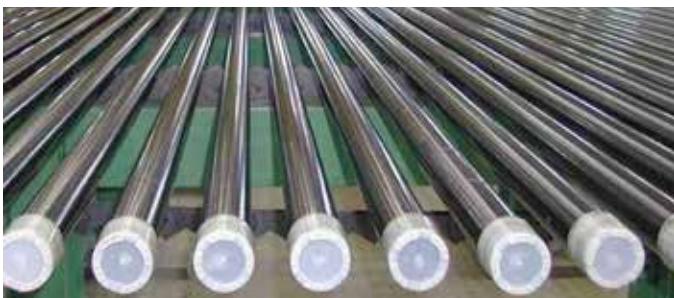


Obr. 4 Plastové materiály, 100%-ní UV laky



Obr. 5 Plastový materiál, 2-fázový proces:
Hydro-Base Coat + 100% UV-Lak

OCHRANA OCELOVÝCH TRUBEK



Obr. 6 Ocel, 100%-ní UV lak (nalakované trubky, stříkání UV laku, UV vytvrzení)

OSTATNÍ PRŮMYSL



Obr. 7 Kovový materiál - ventil pro hydrauliku, 100% ní UV lak

DOMÁCÍ SPOTŘEBIČE, SPOTŘEBNÍ ELEKTRONIKA



Obr. 8 Plastový materiál, 2-fázový proces: 2K-PUR-jednovrstvý lak
na vodní bázi + 1K-UV-jednovrstvý lak



Obr. 9 Plastový materiál, 100%-ní UV lak



Obr.10 Plastový materiál, 2-fázový proces:
Hydro-Base Coat + 100% UV-lak

KOSMETICKÝ PRŮMYSL, DEKORATIVNÍ PŘEDMĚTY



Obr. 11 Plastové materiály, 100%-ní UV laky



Obr. 12 Plastové materiály PP a ABS, 2-fázový proces:
2K-PUR-jednovrstvý lak na vodní bázi +2K-UV-jednovrstvý lak,
2-složkový Hydro Base Coat + 100% UV-Clear-Coat

LETECKÝ PRŮMYSL

V současné době se UV laky v leteckém průmyslu využívají na díly do interiéru:

- sedačky
- područky
- sluneční clony
- vyklápěcí stolky na občerstvení
- různé krytky v interiéru

K výše uvedeným účelům jsou používány výhradně 100%-ní UV laky.

Další potencionální využití UV laků dle informací výrobců je na další díly z plastových a kovových materiálů umístěných v interiéru a útrokách letadla.

Požadavky ze strany AI na zkoušky využití UV laků je na vnější části povrchu vystavené abrasivnímu působení při startech a přistáních. Jedná se především o:

- náběhové hrany křídel a směrovky - části nechráněné fólií
- špičky nádrží na křídlech
- přední část ("špička") letadla
- díly podvozků

ZKOUŠKY APLIKACE UV LAKŮ VE VÝZKUMNÉM A VÝVOJOVÉM CENTRU GALATEK A.S.

Na obr. 13 a 14 jsou snímky ze zkoušek aplikace UV laků prováděných pro konkrétní zákazníky ve výzkumném a vývojovém centru GALATEK a.s.



Obr. 13 Kovový materiál - olejové filtry (pozinkovaný plech), 1K 100%ní UV laky



Obr. 14 Kovový materiál - rotor motoru (Al odlitek + ocel), 1K 100%ní UV lak

	Systémy na bázi rozpouštědel		Systémy s nízkým obsahem rozpouštědel nebo bez rozpouštědel	
	Běžný lak	Vodouředitelný lak	Práškový plast	UV lak
Emise do ovzduší	vysoké	nízké	velmi nízké	velmi nízké nebo žádné
Množství nebezpečného odpadu	velké	nízké	Velmi nízké nebo žádné	Nízké
Doba schnutí/vytvrzení	Cca 40 min	Cca 60 min	Cca 15-20 min	Několik sekund
Spotřeba energie	Nízká až vysoká	Nízká až vysoká	Vysoká	Nízká až střední
Prostorové nároky	Relativně velké	Relativně velké	Relativně velké	Velmi malé
Podkladový materiál	Universální	Universální	Tepelně odolný	Universální
Barevná škála	Universální	Universální	Universální	Omezená
Tloušťky vrstev	Různé	Různé	Střední až velké	Malé až střední
Opravitelnost	Bezproblémová	Bezproblémová	Nákladná	omezená

Tab.2 Porovnání vlastností různých nátěrových systémů

VÝHODY POUŽITÍ UV LAKŮ A PROVOZNÍ NÁKLADY V POROVNÁNÍ S KLASICKÝMI NÁTĚROVÝMI SYSTÉMY

Použití UV laků vykazuje několik výhod, které hovoří v jejich prospěch:

- nízký nebo žádný obsah těkavých organických ředidel a tedy emise VOC/TOC
- vysoký obsah sušiny a tedy vyšší vydatnost laku, vysoká hospodárnost
- snadná recyklovatelnost přestříku laku (přestřík laku musí být chráněn před zářením do 440 nm - fóliemi, použitím speciálních zářivek), ztráty činí cca 5-10%
- vytvrzení během několika sekund
- není nutná vytěkávací zóna a sušení za zvýšené teploty
- menší prostorové nároky na instalaci technologie
- nižší energetická náročnost
- vysoká úroveň požadovaných vlastností

Vybrané vlastnosti a provozní náklady různých systémů jsou uvedeny v tab. 2 a 3.

ZÁVĚR

Aplikace UV laků ať už samotných nebo v dvoufázových systémech, ve kterých je využívána kombinace vrstvy klasické nátěrové hmoty a krycí vrstvy UV laku, se neustále rozšiřuje. Výhody UV laků jsou zřejmé, ale jejich použití není univerzální a není možné vždy splnit všechny požadavky zákazníků.

		TRADIČNÍ LAKOVÁNÍ	UV LAKOVÁNÍ
1. Materiálové náklady			
Cena laku	€/kg	6,50	16,20
Obsah pevných částic (ve směsi)	%	40	100
Hustota (lak ve směsi)	kg/l	0,95	1,10
Hustota (při naředění)	kg/l	0,89	
Tloušťka suché vrstvy	µm	35	35
Vydatnost*	m ² /kg	10,81	22,08
Povrch (díl)	m ²	0,50	0,50
Počet kusů	ks/rok	500 000	500 000
Přestřík**	%	50	3
Roční spotřeba laku	kg/rok	46 238,28	11 673,74
Přídavek na naředění	%	10	0
Roční spotřeba ředidla	l/rok	4 623,83	0,00
Roční náklady na lak	€/rok	311 183,63	189 114,61
Náklady na lak na 1 díl	€/ks	0,62	0,38
2. Náklady na likvidaci laku			
Náklady na likvidaci/kg	€/kg	0,95	0,95
Odpadní lak**	kg/rok	23 119,14	350,21
Roční náklady na likvidaci	€/rok	21 963,18	332,71
Náklady na likvidaci na 1 díl	€/ks	0,04	0,00
3. Emise			
VOC	kg/rok	32 367	0
4. Doba schnutí			
Vytěkání	min	10	
Sušení	min	20	0,07
Chlazení	min	10	
Doba schnutí na 1 díl	min	40	0,07
5. Náklady na technologii a energii			
Roční provozní doba	h	2 000	2 000
Cena elektrické energie	€/kWh	0,11	0,11
Cena plynu	€/kWh	0,03	0,03
Příkon stříkací kabina (elektr.)	kW	1,50	1,50
vytěkání	kW	6	
sušení (elektr.)	kW	6	20
sušení (plyn)	kW	200	
chlazení (elektr.)	kW	8	
Náklady na energii	€/rok	16 730	4 730
Náklady na spotřební díly sušárny	€/rok	1 000	
Náklady na 1 sadu UV lamp	€		2 000
Životnost UV lamp	h		2 000
Spotřební díly	€/rok	1 000	2 000
Roční náklady na technologické zařízení	€/rok	17 730	6 730
Náklady na technologické zařízení na 1 díl	€/ks	0,04	0,01
Celkové roční náklady na lakování	€/rok	350 876,82	196 177,32
Celkové náklady na lakování 1 dílu	€/ks	0,70	0,39

* Při výpočtu vydatnosti bylo zohledněno 15% smrštění při sušení v případě UV laku

** UV lak je recyklovatelný. Přestřík není zohledněn, až na ztrátu recyklací ve výši 3%.

Tab.3 Porovnání provozních nákladů pro vybrané nátěrové systémy

Polymerní pojiva pro nátěrové hmoty ve stavebnictví

Ing. František Herrmann, CSc. - SYNPO akciová společnost, Pardubice - Zelené Předměstí

Nátěrové hmoty a související materiály, určené pro stavebnictví, zaznamenaly v druhé polovině dvacátého století obrovský rozmach. Tento rozvoj stále pokračuje. Hnacím motorem tohoto rozvoje je vývoj moderních stavebních technologií i spektrum materiálů, které je nutné chránit před vlivy prostředí a dodávat jim také patřičný dekorativní vzhled. Na druhé straně tohoto procesu stojí vývoj nových pojmů s vyššími uživatelskými vlastnostmi, popřípadě pojmů, které zajišťují obdobou ochranu staveb za příznivějších nákladů. Pro ochranu materiálů jsou vždy užívány vybrané typy barev, založené na polymerních pojivech požadovaných vlastností. O základních typech pojmů používaných v ochranných i dekorativních povlacích ve stavebnictví pojednává tento příspěvek.

ÚVOD

V praxi je výrobcí nátěrových hmot pro stavebnictví zavedené a používané tradiční rozdělení těchto materiálů podle místa jejich aplikace. Oblasti použití těchto hmot ve stavebnictví jsou dnes však natolik různorodé a zároveň i specifické, že škatulkování dle zavedených schémat se často míjí účinkem. Pokud se ponoříme do tohoto oboru hlouběji, může se nám dokonce zdát, že množství používaných hmot a jejich aplikací je téměř nekonečné.

Jedná se zejména o nátěry pro střešní a obvodové pláště a nátěry do exteriéru obecně, dále nátěry pro interiéry budov a nátěry pro speciální aplikace (např. anti-graffiti nátěry, protipožární nátěry atp.). U průmyslových staveb se jedná o nátěr ocelových konstrukcí, stožárů, produktovodů, jímek, zásobníků, atd. Zcela zvláštní skupinu pak tvoří materiály pro restaurování památek. Z hlediska povlakovaných materiálů se rozlišují zejména nátěry kovových substrátů, výrobků a konstrukcí ze dřeva a výrobků z malty a betonu. Následující příspěvek nepoužívá tradiční dělení použití nátěrových hmot dle místa jejich užití, ale všímá si, která základní pojiva jsou používána pro výrobu nátěrových hmot pro stavebnictví a kde jsou oblasti jejich typického použití.

TYPY POLYMERNÍCH POJIV

Obecně je spektrum samotných nátěrových hmot, použitelných k povrchové úpravě materiálů ve stavebnictví nepřeberné. Pro svá specifika se však ve stavebnictví uplatňují především profesionální kvalitní nátěrové hmoty, formulované na pojivech, schopných odolávat zejména hydrolyze při působení agresivního prostředí, zajistití podkladu požadovanou protikorozní ochranu, případně zajistit barevnou stálost nátěrů při expozici venkovní povětrnosti. Je to právě chemická struktura pojiv, která pak jednoznačně určuje slabé i silné stránky z nich připravené nátěrové hmoty a potažmo dále i vlastnosti finálního organického povlaku.

Z kvalitních pojmů pro nátěrové hmoty na prvním místě jmenuje polyuretany a epoxidy, dále povětrnostně odolné akrylové pryskyřice a polysiloxany a ze speciálních typů dále fluoro-polymery. Ze speciálních

typů je nutné zmínit ještě barvy s vysokým podílem kovového zinku. Použité názvosloví jednotlivých typů pojmů je ryze praktické a vychází z tradic oboru výroby nátěrových hmot.

Alkydy

Jedná se o velmi širokou skupinu pojmů, určených k výrobě cenově přijatelných nátěrových hmot pro velmi širokou škálu použití. Z hlediska chemie polymeru se jedná vlastně o polyestery, vzniklé kondenzací hydroxylové a karboxylové skupiny, kdy jsou do polymerního řetězce zabudovány nenasycené alifatické mastné kyseliny. Ty pak umožňují reakci se vzdušným kyslíkem zesílení polymerního filmu. Vzhledem k mnoha možným modifikacím alkydů jinými skupinami je škála těchto produktů velmi široká.

Oblasti aplikace jsou hlavně v hmotách pro nátěry dřevěných podlah, obložen, dveří a vybavení interiérů. Uretanizované alkydy jsou vhodné pro úpravu podlah, ve směsi se silikony pak pro ochranu kovů v exteriéru. Výhodou alkydů je snadnost aplikace v exteriéru, dokonce při velmi nízkých teplotách. U dřeva dochází k účinné penetraci olejové složky do substrátu a jeho dlouhodobé ochraně.

Tyto hmoty mají některé společné rysy, které limitují jejich obecné použití ve stavebnictví. Esterová vazba v řetězci snadno podléhá hydrolyze v alkalickém prostředí. Proto jsou tyto hmoty nevhodné např. pro nátěry betonu a pozinkovaných konstrukcí. Pro svou schopnost absorbovat vodu nejsou také alkydy vhodné pro použití jako ochrana ponořených konstrukcí, případně tam, kde dochází k cyklování suché a vlhké expozice.

Přes skutečnost, že jsou dnes alkydy nahrazeny ve velkém rozsahu vodou ředitelnými latexy, zachovaly si svůj význam jako základní nátěry a vysoce lesklé nátěry dřeva a kovů.

Polyestery

Představují zcela specifickou skupinu pojmů, určenou zejména pro povlaky pro vrchní aplikace se zvýšenou odolností vůči působení atmosférické povětrnosti. Jako nátěrové hmoty jsou aplikovány tradičně v kapalné formě, dílensky pak v technologiích coil-coating and také jako práškové nátěrové hmoty.

Tato pojiva obsahují esterovou vazbu, tedy vazbu náchylnou k hyd-

rolýze. Ve stavebnictví jsou proto využívány jako vrchní vrstvy pro dílensky (průmyslově) vyráběné kovové obklady střech, pláštíků budov, oken a dveří. Stavební panely, chráněné polyestery, často ve spojení se silikony, se vyznačují vysokou až velmi vysokou odolností na povětrnostní a splňují požadavky na barevnou stálost až 10 let při Florida testu.

Akryláty

Jedná se o velmi rozsáhlou skupinu pojiv pro nátěrové hmoty, které se prosadily významně ve venkovních aplikacích, zde zejména jako vodou ředitelné nátěrové hmoty. Tyto hmoty totiž nabídnou spojení snadné aplikace, velmi dobrých vlastností i ekologických přínosů. Ve vodou-ředitelných hmotách pro stavitelství zaujímají akryláty dominantní místo.

Chemie: akrylátové pryskyřice se vyznačují velmi vysokou odolností vůči hydrolyze. Vhodnou volbou stavebních jednotek (skladby monomerů) je možné ovlivnit mechanické vlastnosti elastomerních nátěrů určených na střechy a omítky do té míry, že tyto nátěry jsou schopny překrýt malé prasklinky v substrátu.

Aplikace těchto hmot jsou velice rozsáhlé a vždy využívají jejich vhodných specifických vlastností. U nátěrů stěn a stropů místností v interiéru budov jsou oceňovány jejich dekorativní vlastnosti a také odolnost oděru za mokra a čistitelnost. U hmot pro venkovní aplikace jsou oceňovány zejména trvanlivost nátěrů a jejich odolnost vůči povětrnosti. Barvy na bázi elastomerních pojiv jsou pak využívány k nátěrům střech a nově i pro nátěry s vysokou odrazivostí slunečního záření, čímž přispívají tyto povlaky k poklesu nákladů na ochlazování budov.

Epoxidy

Epoxidy tvoří velmi významnou skupinu pojiv pro barvy s rozsáhlou aplikací ve stavebnictví. Velkou předností hmot na bázi epoxidů je velmi dobrá adheze nátěrů k většině podkladů a také jejich vysoká odolnost vůči působení kapalin a chemikálií obecně. Hmoty na vodní bázi si vydobily výlučné místo při ochraně betonových konstrukcí a výrobků.

Po chemické stránce se jedná o dvousložkové systémy, kdy je epoxidová pryskyřice vytvrzovaná speciálními tvrdidly různé povahy a vlastností. Kombinace pojiva a tvrdidla vede pak ke vzniku filmů požadovaných vlastností.

Z uvedených kladných vlastností epoxidových pojiv rezultují oblasti jejich použití. Zcela dominantní je jejich použití v základních nátěrech kovů a betonu. Jejich další použití je v nátěrech podlah a v protipožárních nátěrových systémech. Epoxidy se vyznačují výbornými bariérovými vlastnostmi, schopností být plněny lísťovými pigmenty. Nacházíme je proto ve funkčních povlacích pro bránění průniku plynů, jako jsou CO₂ (antikarbonatační nátěry), radonu (plynotěsné povlaky), vodní páry a vody (vodotěsné povlaky). Lze připravit také vysoko-sušinnové u bezrozpouštědlové nátěrové hmoty. Tyto moderní high-solid systémy pak splňují nejen technologické požadavky na nátěry, ale i přísné ekologické limity. Významné je jejich použití jako nátěrů nátěry pro vodovodní systémy, čističky odpadních vod, chemická zařízení apod.

Omezení: Podstatnou nečností nátěrů na bázi epoxidových pojiv je jejich citlivost na působení UV světla, které vede ke křídování pojiva a degradaci nátěru. Nátěry z hmot na bázi epoxidů musí být proto opatřeny v dostatečné tloušťce krycími nátěry, obvykle na bázi akrylátů nebo polyuretanů. Nátěrové hmoty na bázi epoxidové pryskyřice, na rozdíl od alkydů, polyesterů a akrylátů patří mezi tzv. dvousložkové nátěrové hmoty. To znamená, že je u nich omezen čas, kdy mohou

být po natužení aplikovány tak, aby vznikl kvalitní nátěrový film bez nežádoucích defektů.

Polyuretany

Polyuretany zaujímají jako pojivo pro nátěrové hmoty výjimečné postavení. Je to dáno tím, že samotné polymerní pojivo může být vytvořeno z odlišných strukturálních kamenů (polymerů) a následně pak poskytovat nátěry velmi rozmanitých a přitom žádaných vlastností, např. vytvářet jak velmi tvrdé tak měkké filmy.

Chemicky se jedná nejčastěji opět o dvousložkové systémy, kdy reaguje izokyanátová skupiny tvrdila s aktivním vodíkem polymeru, obsahujícímu hydroxylovou nebo aminoskupinu. Obě složky je možné skladovat odděleně po velmi dlouho dobu. Sítující reakce je sama dostatečně rychlá a lze ji pro urychlení zasychání ovlivnit zvýšením teploty. Výsledný polymer obsahuje uretanovou vazbu, která vyniká extrémní odolností vůči hydrolyze.

Je to právě rozmanitost pojiv a kvalitativní parametry nátěrů, které způsobily, že s termínem polyuretan je spojována zejména trvanlivost a představa materiálů s velmi dobrými vlastnostmi, vhodnými pro povlakování kovů, dřeva, betonu i plastů. Hmoty s obsahem aromatického polyisokyanátu s používají zejména pro spodní (základní) vrstvy, hmoty s alifatickým tvrdidlem pak jako vrchní emaily.

Omezení: u jednosložkových polyuretanových hmot je limitující jednak styk se vzdušnou vlhkostí. Dále je nutné při aplikaci hmot zajistit dostatečně čistý a suchý povrch povlakovaného materiálu.

Hmoty s vysokým obsahem zinku

Tyto materiály nejsou explicitně jednou ze skupin pojiv, ale používají se výhradně jako primery s vysokým obsahem zinku, které jsou vždy zesíťované a poskytují vysokou ochranu ocelovým substrátům. V literatuře se často hovoří v této souvislosti o katodické ochraně oceli. Domníváme se však, že mechanismus ochrany je kombinovaný a patrně se zde uplatňují velmi významně bariérové efekty. Nicméně, důležité je to, že tyto základní nátěry ve více vrstevných nátěrových systémech poskytují ocelovým konstrukcím vysokou až velmi vysokou protikorozní ochranu.

Rozeznáváme dva základní typy těchto hmot. Prvním typem jsou nátěrové hmoty na bázi organických pojiv, jako jsou epoxidy, uretany, alkydy apod. Druhý typ v sobě zahrnuje vedle organické složky i anorganické pojivo (silikát), u kterého je kritickým bodem jeho vytvrzení vzdušnou vlhkostí. Předností nátěru je vysoká odolnost abrazi, nevýhodou zvýšená citlivost na nedokonale očištěný ocelový podklad. Samotná pojiva s vysokým obsahem zinku jsou snadno napadnutelná kyselinami či louhy a proto se prakticky nikdy nepoužívají samotná, ale vždy s vhodnými vrchními nátěry.

Polysiloxany

Polysiloxany představují skupinu pojiv, které propůjčují výsledným nátěrům mimořádné vlastnosti. V polymerním řetězci jsou atomy uhlíku nahrazeny atomy křemíku. Vazba křemík - kyslík je velmi silná a propůjčuje polymeru vysokou stabilitu a vysokou odolnost vůči zvýšeným teplotám, povětrnosti a UV záření. K vytvoření kvalitních filmů s odolností vůči korozi i povětrnosti jsou využívány hybridy s epoxidy nebo akryláty. S polysiloxany se proto setkáme nejčastěji na ocelových konstrukcích, mostech a také u průmyslových zařízení, jako jsou zásobníky ropy, produktovody apod.

Fluoropolymery

Tato skupina polymerů se vyznačuje vazbou uhlík - fluor, která odvádá pojivu mimořádnou pevnost a trvanlivost a nepřímo tak i odol-

nost UV záření i chemikáliím. Splňují i požadavky nejpřísnějších norem na desetiletou expozici ve Florida testu beze změny barevného odstínu. Jsou proto využívány jako nátěry hliníkových panelů, určených k obkladům fasád průmyslových hal, budov úřadů a firem. Nejznámějším zástupcem této skupiny je polyvinyliden fluorid (PVDF). Hmoty se většinou aplikují průmyslově, nejčastěji technologií coil-coating.

Ostatní pojiva

Pro doplnění uvedeného výčtu pojiv, používaných pro nátěrové hmoty pro stavebnictví je nutné zmínit také polymočovinu, chlorkaučuk, pojiva založená na asfaltové nebo dehtové bázi a pojiva vzniklá polymerací vinyl esterů a sloučenin s vinyl skupinou, např. polyvinylacetát, polystyrén apod. Typické příklady uplatnění pojiv v příslušných nátěrových hmotách ve stavebnictví přináší tabulka 1.

Existuje další způsob, jak dosáhnout vhodnějších vlastností nátěrového filmu, případně kompromisu v ceně produktů tak, aby byly tyto použitelné pro běžnou stavební praxi. Touto cestou je příprava hybridních polymerních pojiv. Jedna skupina hybridních pojiv je tvořena fyzi-

kální směsí stávajících, tzv. „jedno odrůdových“ pojiv. Druhá skupina pojiv je připravována chemickou modifikací pojiva jiným polymerním pojivem.

Hyridy tak tvoří zcela specifickou avšak nikoliv vzácnou skupinu pojiv. Naopak, tento typ pojiv lze nalézt u mnoha typů nátěrových hmot. Výše v textu byla již zmíněna např. kombinace polysiloxanových pojiv s polyestery za účelem dosažení lepších trvanlivosti nátěru na venkovní povětrnosti.

Literatura:

- [1] BENEŠOVÁ, Jaroslava. Rešerše - termochromické nátěrové syst. Handbook of Architectural Coating, Technology Publishing Company, 2009, str. 14

Pojiva	Akryláty	Alkydy	Asfalty	Epoxidy	Fluoropolymery	Polyestery	Polysiloxany	Polyuretany	Vinyl Estery	Hybridy
Aplikační sféra										
Anti-graffiti	X			X		X	X	X		
Bariérové pro vzduch	X		X					X		
Beton – podlahy	X	X		X				X		X
Beton nátěry	X			X				X		
Beton opravy	X			X				X	X	
Beton tmely	X			X	X		X	X		X
Interiér - zdi a stropy	X	X		X				X	X	X
Dřevo interiér	X	X						X		
Dřevo exteriér	X	X							X	X
Hydroizolační nátěry	X		X	X				X		X
Ocel - PKO	X	X		X				X		X
Ocel – PP nátěry	X			X				X	X	
Obklady fasád	X	X			X	X				
Střechy	X	X	X	X	X	X		X		
Střechy - odrazivé	X			X	X			X		X

Tabulka 1 - Příklady typických aplikací nátěrových hmot ve stavebnictví 1)

Funkcionalizované strukturované mikrogely připravené emulzní polymerací

Ing. Jana Machotová, Ph.D.; Ing. Miroslav Večeřa, CSc.; Ing. Luboš Prokůpek, Dr., Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Hlavním předmětem této práce je studium vlivu funkcionalizovaných mikrogelů zabudovaných do akrylátového pojiva na vlastnosti nátěrových filmů. Semikontinuální emulzní polymerací byly připraveny vodné disperze kopolymerních mikrogelových částic typu „core – shell“ na bázi methylmethakrylátu, butylmethakrylátu a 2-hydroxyethylmethakrylátu. Připravené mikrogely nesoucí hydroxylové skupiny byly vysušeny a rozemlety, poté redispersgovány do vhodného organického rozpouštědla a následně studovány jako reaktivní polymerní plnivo v kombinaci s akrylátovým pojivem. Bylo zjištěno, že přidavek mikrogelů neovlivnil negativně kvalitu povrchu ani transparentnost nátěrových filmů. Zároveň se ukázalo, že nátěry obsahující mikrogely vykazují zvýšenou odolnost vůči korozi.

ÚVOD

Termínu mikrogel se v literatuře používá pro popis zesíťovaných částicových systémů o velikosti v řádu nanometrů až mikrometrů. Povahy a vlastnosti mikrogelů závisí na řadě faktorů, jakými jsou například složení, struktura, stupeň zesíťování, velikost částic a charakter média, v němž se mikrogelové částice nachází. Relativní molekulová hmotnost mikrogelů je srovnatelná s vysokomolekulárními lineárními polymery, avšak jejich vnitřní struktura je podobná běžným zesíťovaným polymerům. Zesíťování mikrogelů je nejčastěji docíleno použitím vícefunkčních síťujících monomerů, jako je např. ethylenglykoldimethakrylát [1]. Také je možné zavést do násady monomerů, které budou polymerovány, komonomery nesoucí včetně násobných vazeb navzájem reaktivní skupiny, které zreagují za vzniku kovalentního spoje mezi polymerními řetězci [2]. Významnou skupinu tvoří reaktivní neboli funkcionalizované mikrogely, které mají uvnitř své struktury nebo na svém povrchu reaktivní funkční skupiny. Lze je připravit polymerací vícefunkčních monomerů, např. na bázi divinylbenzenu [3]. Druhou možností získání reaktivních mikrogelů je vnesení funkcionalizovaných monomerů, jejichž funkční skupina se neúčastní polymerace, ale až při kontaktu s vhodným reakčním partnerem dojde ke vzniku vazby [4]. Příkladem může být reakce mikrogelů obsahujících povrchové hydroxylové skupiny s melaminoformaldehydovou pryskyřicí [5] nebo polyizokyanátovým tvrdidlem [6].

Syntézou a využitím mikrogelů v oblasti nátěrových hmot se zabývá řada prací [7–10]. Wright a kol. [11] emulzně připravili akrylátové mikrogely, které vysušili za použití azeotropické destilace a v suchém stavu přidali do akrylátového pojiva. Takto vznikl systém vhodný jako lak s nízkým obsahem rozpouštědla. Taktéž další práce uvádějí postup, kdy jsou mikrogelové částice připraveny ve vodné emulzi, z níž jsou některým z běžných postupů (např. odstředění, vymražení) posléze redispersgovány do vhodného organického rozpouštědla [12–14]. Pokud mají mikrogely na svém povrchu polární skupiny, ukázalo se výhodné je nejprve smísit s minimálním množstvím polárního rozpouštědla a až poté redispersgovat do zvoleného organického média [15].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava mikrogelů

Byly připraveny dvě disperze core-shell kopolymerních částic M1 a M2

s rozdílným obsahem akrylátových komonomerů, methylmethakrylátu (MMA) a butylmethakrylátu (BMA), jak je uvedeno v Tab. 1. Mírné zesíťování částic bylo dosaženo použitím malého množství allylmethakrylátu (AMA). Pro umožnění následné síťující reakce s izokyanátovým tvrdidlem byly do struktury mikrogelových částic zabudovány hydroxylové funkční skupiny kopolymerací s 2-hydroxyethylmethakrylátem (HEMA).

Disperze mikrogelových částic byly připraveny v 2500 ml skleněném reaktoru opatřeném přívodem dusíku, zpětným chladičem a míchadlem za použití semikontinuální emulzní polymerace při 85°C. Jako iniciátor byl použit peroxodisíran amonný v množství 0,3 hm. % a jako emulgátor sloužil Disponil FES 993 v koncentraci 3 hm. %. Rychlost dávkování monomerů byla 10 ml/min. Dopolymerace probíhala po dobu 120 min.

Vzorek	Složení násady monomerů (hm.%)		Velikost částic ve vodě (nm)	T _g (°C)
	MMA/BMA/HEMA/AMA	Core/Shell		
M1	88/0/10/2	89,5/0/10/0,5	136	114,8
M2	0/88/10/2	44,75/44,75/10/0,5	142	51,2

Tab. 1 Složení a vlastnosti core-shell mikrogelů

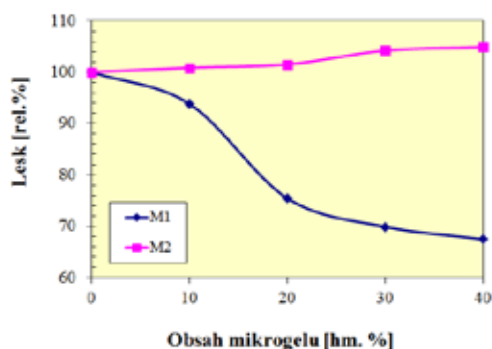
Příprava a hodnocení nátěrových filmů

Mikrogely byly vysušeny na vzduchu a rozemlety pomocí vibračního mlýnu. Poté byly mikrogely M1 přidány do methylethylketonu (MEK) a mikrogely M2 do methylamylketonu (MAK) v koncentraci 10 hm. %. Po 4 týdnech samovolné redispersgace byla získána mléčně bílá disperze.

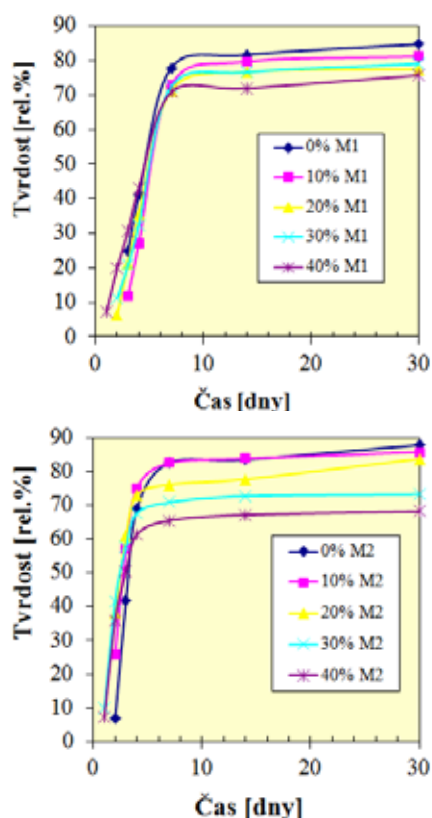
Mikrogely ve formě nabitálních částic v daném organickém rozpouštědle byly vneseny do akrylátového pojiva (polyester typu hvězdy se 4 primárními funkčními OH skupinami, 80% v MAK, Synpo) v koncentraci 0, 10, 20, 30, 40 hm. %. Tyto nátěrové systémy byly zahuštěny na obsah netěkavých složek 60 hm. % odpařením přítomných rozpouštědel za neustálého míchání při laboratorní teplotě. Po smíchání s izokyanátovým tvrdidlem (Desmodur N 3300, Bayer) byly zhotoveny nátěrové filmy.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Byl sledován lesk nátěrových filmů v závislosti na přídavku strukturovaných mikrogelů (Obr. 1). V případě mikrogelů M1 byl zaznamenán pokles lesku s rostoucím obsahem mikrogelů, zatímco v případě přídavku mikrogelů M2 došlo k mírnému zvýšení lesku. Tento jev může souviset s nižší teplotou skelného přechodu mikrogelových částic M2, obsahujících BMA v kopolymerním řetězci. Mikrogely M2 tedy pravděpodobně vykazují lepší filmotvorné vlastnosti a umožňují lepší rozliv během vypařování rozpouště-



Obr. 1 Lesk nátěrových filmů (úhel měření 60°) v závislosti na typu a koncentraci mikrogelových částic



Obr. 2 Vliv typu a obsahu mikrogelů na relativní tvrdost nátěrových filmů

del. Obr. 2 demonstruje časový vývoj reaktivní tvrdosti nátěrů, vytvrzovaných při laboratorní teplotě, v závislosti na obsahu mikrogelových částic M1 nebo M2. Je patrné, že s časem docházelo ke zvyšování tvrdosti všech nátěrových filmů vlivem odpařování rozpouštědel a postupující síťující reakce, spojené s růstem teploty skelného přechodu a s tím souvisejícím zlepšením mechanických vlastností nátěrových systémů. Dále si lze všimnout, že s rostoucím obsahem mikrogelů v nátěrových filmech byly stanoveny vyšší hodnoty tvrdosti v počátečních dnech vytvrzování (po 1 a 2 dnech). Lze konstatovat, že přídavek mikrogelů do akrylátového pojiva tedy urychloval vytvrzování nátěrových filmů. Důvod vyšších hodnot počáteční tvrdosti může spočívat v přítomnosti zesíťovaných mikrogelových částic v utvářejícím se filmu.

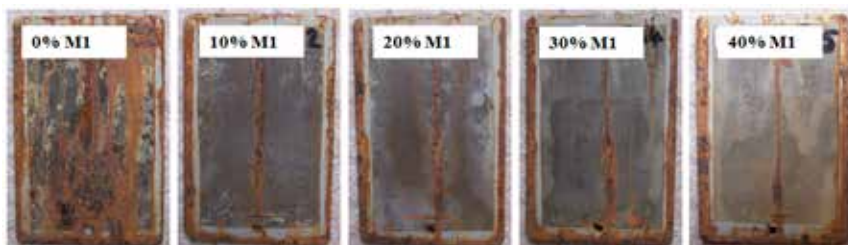
Dále byly sledovány nátěrové systémy obsahující 0–40 hm. % mikrogelů M1 z hlediska antikorozi odolnosti. Výsledek zkoušky solnou mlhou (doba expozice vzorků 1000 h) je znázorněn na Obr. 3. Je evidentní, že s rostoucím přídavkem mikrogelů se zvyšovala odolnost vůči korozi, což může být způsobeno přítomností hustěji zesíťovaných domén tvořených mikrogelovými částicemi. Rovněž nižší podíl koroze v blízkosti řezu značí lepší adhezi nátěru ke kovovému podkladu v případě použití vyšších obsahů mikrogelů.

ZÁVĚR

Tato práce se zabývá studiem vlivu přídavku strukturovaných funkcionalizovaných mikrogelových částic na výsledné vlastnosti nátěrových kompozic. Bylo zjištěno, že přídavek mikrogelů nezpůsobil zhoršení kvality povrchu, transparentnosti ani významnou ztrátu lesku nátěrových filmů. S rostoucím obsahem mikrogelů došlo k urychlení zasychání nátěrů, což se projevilo nárůstem počátečních hodnot tvrdosti. Výsledná tvrdost nátěrových povlaků však se zvyšující se koncentrací mikrogelů obou typů mírně klesala. Zároveň se ukázalo, že nátěry obsahující mikrogely vykazují zvýšenou odolnost vůči korozi.

Literatura:

- [1] Gadekar, P.T., Magdum, S.V.: *Paintindia*, 47, 1996, 36
- [2] Lamers P. H., Verardi. Ch.A., Meli M.L.: *U.S. Pat. Appl. Publ.* (2013), US 2013/0095316 A1 20130418
- [3] Obrecht W., Seitz U., Funke W.: *Makromol. Chem.*, 177, 1976, 1877, 2235
- [4] Valette L., Pascault J. P., Magny B.: *Macromol. Mater. Eng.*, 288, 2003, 751
- [5] Sa S., Zhang B., Yang Q., Wang X., Mao, Z.: *J. Shanghai Univ.*, 13, 2009, 67
- [6] Noh S.M., Min J., Lee J.W., Jung H. W., Park J.M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 126, 2012, 493
- [7] Moore K.L., Pawlik M.J., Sandala M.G., Wilson A.P.: *U.S. Pat. Appl. Publ.* (2009), US 2009/0236231 A1 20090924
- [8] Kania Ch.M., Schwendeman I.G., Kalsani V., Winters R.J., Ziegler M., Wunsch M., Conley C.A.: *U.S. Pat. Appl. Publ.* (2011), US 2011/0054113 A1 20110303
- [9] Verardi. Ch.A., Meli M.L., Lamers P.: *U.S. Pat. Appl. Publ.* (2012), US 2012/0082795 A1 20120405
- [10] Wang R., Wang J., Wang X., He Y., Zhu Y., Jiang M.: *Prog. Org. Coat.*, 71, 2011, 369
- [11] Wright H. J., Leonard D. P., Ezzell R. A.: *EP Patent* 0 029 637, 1980
- [12] Nair, M.: *Prog. Org. Coat.*, 20, 1992, 5
- [13] Wolfe M. S., Scopazzi C.: *J. Colloid Interf. Sci.*, 133, 1989, 265
- [14] Raquois C., Tassin J. F., Rezaiguia S., Gindre A. V.: *Prog. Org. Coat.*, 26, 1995, 239
- [15] Clarke J., Vincent B.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77, 1981, 1831



Obr. 3 Nátěrové filmy obsahující mikrogely M1 podrobené zkoušce solnou mlhou

Vybraná aditiva chemicky vázaná na polymery

Ing. Miroslav Večeřa, CSc. & kol., Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice

Hlavním předmětem této práce je studium vybraných aditiv pro polymerní systémy. Oproti aditivně přidávaným aditivům je naše studium zaměřeno na aditivní systémy, které jsou kovalentně vázány do řetězce nebo sítě polymerů. Stabilizace plastů proti vnějším vlivům (sluneční záření, oxidace) je pro jejich dlouhodobé využití velice důležitým faktorem. Běžně jsou plasty stabilizovány pomocí aditivního přídatku nízkomolekulárního stabilizátoru. Při dlouhodobém působení nežádoucích vlivů na materiál však dochází u takto stabilizovaných polymerních systémů k „vymývání“ nízkomolekulárních stabilizátorů na povrch, tudíž dochází k rychlému snížení účinnosti stabilizace.

V první části práce je popsána příprava polymerně vázaných stabilizátorů (antioxidantů a UV stabilizátorů) např. na houževnatý polystyren. Podobným způsobem lze v několikastupňové syntéze vázat stabilizátory i na ostatní polymery. Jako UV stabilizátor byl zvolen stéricky stíněný amin 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinol, derivát benzotriazolu 2-(2-hydroxy-5-methylfenyl)benzotriazol a fenolický antioxidant na bázi Irganoxu. Posledně jmenovaný stabilizátor byl použit k navázání do polymerního polyurethanového řetězce. V současné době probíhají zkoušky nátěrových filmů z hlediska vlastností a účinnosti stabilizace. UV stabilizátory byly k houževnatému polystyrenu kovalentně navázány vícestupňovou syntézou. Do PU řetězce byly zabudovány jako "upravené" dioly. Připravené polymerní systémy byly charakterizovány pomocí vybraných analytických a termických metod.

V další práci se zaměříme na další typ stabilizace - retardaci hoření

polymerů-, pomocí derivátů fosfazenu. Trichlorfosfazen poskytuje šest možností substituce nahrazením Cl atomu různými funkčními skupinami (dvojná vazba, amin, hydroxyl- apod.). Na funkční skupiny je možno dalšími kroky vázat i jiné typy stabilizátorů, za vzniku "kombinovaných" stabilizátorů. Např. retardér hoření + UV stabilizátor, retardér hoření + antistatikum apod. Nebo lze využít funkční skupiny substituovaného fosfazenu, např. aminovou, jako tvrdilo pro epoxidové systémy se sníženou hořlavostí.

Další možností použití fosfazenů, hlavně pro přípravu emulzních kopolymerů, je možnost zapolymerovat stabilizátor přímo při přípravě emulzního polymeru, kde je použit jako komonomer.

Konkrétní systémy, jejich příprava, charakterizace a některé dosud získané výsledky jsou naznačeny v prezentaci a budou předneseny na "Setkání CVPÚ v Kunovicích".

Zkouška korozní odolnosti nátěrových systémů aplikovaných Aircraft Industries

Ing. Alena Koukalová, Ing. Kateřina Titěrová, Ing. Miroslav Valeš, Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Praha

Z důvodu zmapování protikorozní odolnosti nátěrových systémů aplikovaných Aircraft Industries bylo provedeno systematické zkoušení těchto využívaných systémů s různými typy podkladů a předúprav povrchu. Nátěrové systémy byly vystaveny sérii klimatických a korozních zkoušek zvolených podle jejich použití ve vnějším, nebo vnitřním prostředí. Po expozici byly vzorky hodnoceny vizuálně, zkouškami přilnavosti a měřením lesku a barevnosti. Výsledky ukázaly, že nejlepší protikorozní odolnost měly nátěrové systémy připravené na hliníkových slitinách.

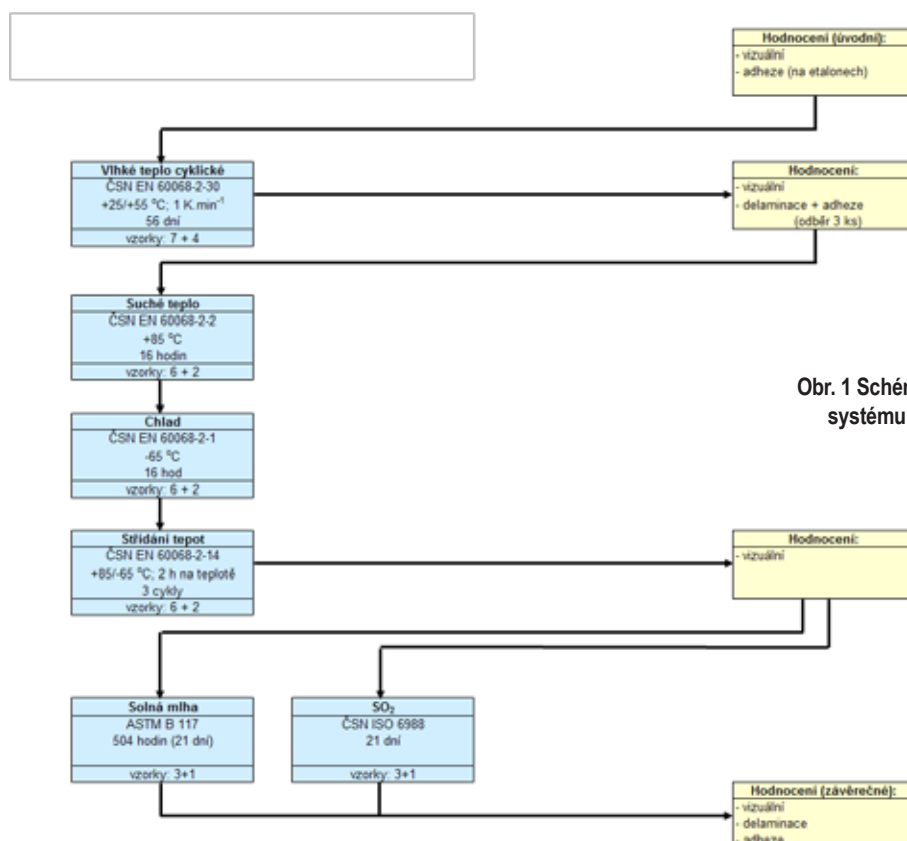
EXPERIMENT

Příprava vzorků

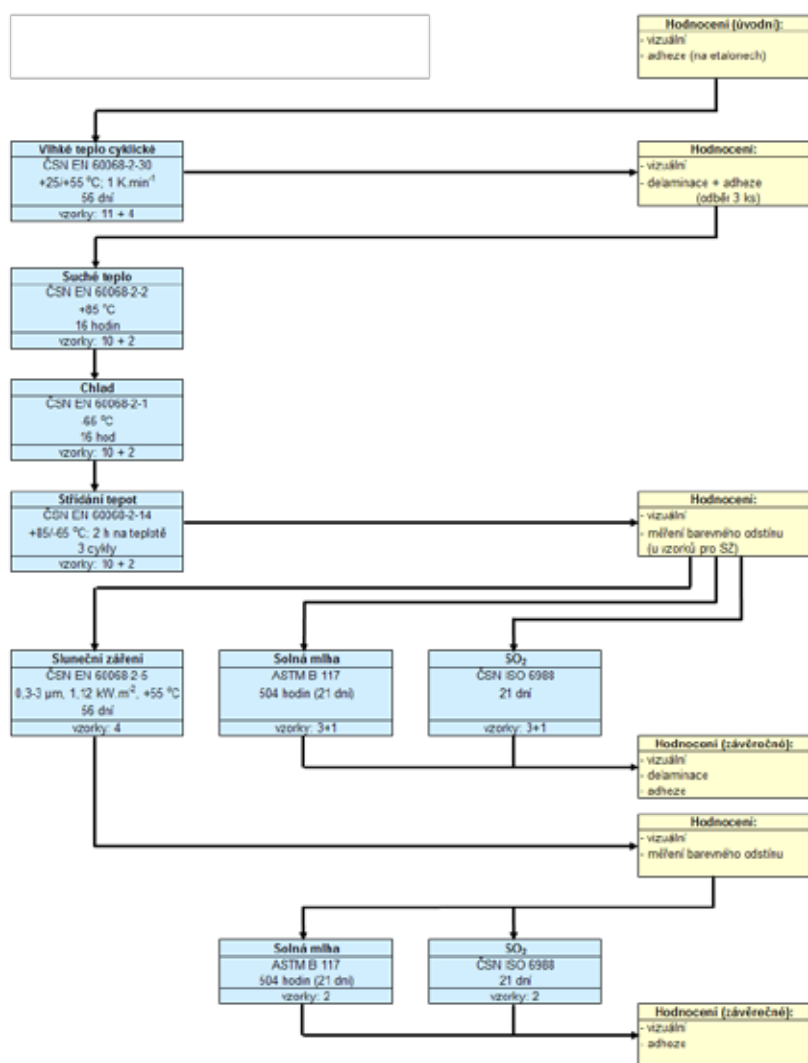
Materiálem sloužícím jako podklad pro nátěrové systémy byly slitiny hliníku, ocel a slitina mědi. Vzorky těchto materiálů byly zhotoveny o rozměrech 10 x 15 x 1 mm a 10 x 15 x 2 mm. Očištěný a odmaštěný povrch byl předupraven dle daných příslušných norem. Nátěrový systém byl aplikován ve formě dvouvrstvého systému, určeného pro vnější prostředí, a ve formě jednovrstvého systému, určeného pro vnitřní prostředí.

Pro vnější a vnitřní prostředí byly testované vzorky připraveny kombinací následujících podkladových materiálů, povrchových předúprav a nátěrových systémů:

- podkladový materiál - Al slitina (2124 T851, 7475 T7351), Al slitina plátovaná (D16ATV), ocel (AISI 4340), Cu slitina
- předúprava povrchu - Elox 3 dle LeN 54 322 I-2 - EN 2101, chromátování dle LeN 54 251 I-1 - EN 12487, fosfátování dle EN 12 476 Fe/Znph, kadmiování dle EN ISO 2082 Fe/Cd/ C-15 μm , kadmiování dle EN ISO 2082 Fe/Cd/ C- 4-6 μm
- základní nátěr – S 2318, U 2008, 37035A a S 2003
- vrchní nátěr – U 2081/Ral9003, U 2054/Ral9003 a C 2001/9110



Obr. 1 Schéma metodiky zkoušení nátěrového systému určeného pro vnitřní prostředí



Obr. 2 Schéma metodiky zkoušení nátěrového systému určeného pro vnější prostředí

Metoda zkoušení

Vzorky opatřené nátěrovým systémem pro vnější prostředí byly podrobeny sérii klimatických a korozních zkoušek. 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. Po ukončení této zkoušky byl proveden odběr částí vzorků na vyhodnocení. Zbýlé vzorky byly postupně 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. Po ukončení této zkoušky byly vzorky rozděleny na tři skupiny a následně samostatně podrobeny korozním zkouškám jmenovitě korozní zkoušce neutrální solnou mlhou (ASTM B 117) po dobu 504 hodin a kontinuální korozní zkoušce oxidem siřičitým (ČSN ISO 6988) s dávkováním 0,2l po dobu 21 dní. Dále byla provedena klimatická zkouška simulace slunečního záření (ČSN EN 60068-2-5) po dobu 56 dní při teplotě 55 °C metodou C, po níž byly vzorky opět rozděleny a exponovány rovněž 21 dní ve výše uvedených korozních zkouškách. Po ukončení expozic vzorků bylo provedeno vyhodnocení stavu povrchu, ověřena přilnavost mřížkovou (ČSN ISO 2409) a odtrhovou zkouškou (ČSN EN ISO 4624),

popřípadě hodnocení delaminace a koroze podél řezu (ČSN EN ISO 4628-8) a měření lesku (ČSN ISO 2813) a barevnosti.

Vzorky opatřené nátěrovým systémem pro vnitřní prostředí byly testovány obdobně jako vzorky pro vnější prostředí s tím rozdílem, že u nich byla vynechána klimatická zkouška simulace slunečního záření.

Pro přehlednost je postup zkoušení znázorněn pomocí vývojových diagramů na Obr. 1 a 2.

VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ

Vlastnosti neexponovaných nátěrových systémů

Vizuální zhodnocení ukázalo, že vzorky všech testovaných systémů měly rovnoměrný, hladký povlak téměř bez defektů. Jen ojediněle se vyskytovaly malé vměstky zanesené do povlaku v průběhu jejich přípravy.

Přilnavost určená mřížkovou zkouškou byla velmi dobrá v rozmezí 0 až 1, s výjimkou systémů I6, I7 a I8. V případě systému I6 byla přilnavost klasifikována stupněm 1 až 2. U systémů I7 a I8 došlo při této zkoušce ke značným rozdílům přilnavosti na jednotlivých vzorcích, kdy se stupeň přilnavosti mřížkovou zkouškou pohyboval od 0 do 5. Měření přilnavosti odtrhovou zkouškou ukázalo, že byla vyjma systému I10 velmi nízká. Tyto výsledky však byly výrazně ovlivněny použitím mechanického typu

odtrhoměru, proto bylo dále prováděno pouze porovnání síly odtrhového napětí po jednotlivých částech zkoušky a charakter lomu. K adheznímu typu lomu neboli lomu mezi jednotlivými vrstvami docházelo z více jak 40% plochy pouze u systému I6. U ostatních systémů převažovalo kohezní porušení povlaku.

Cyklická zkouška vlhkým teplem

Po ukončení expozice vzorků cyklické zkoušky vlhkým teplem nebylo na žádném ze systémů zjištěno puchýřování či přítomnost jiného typu defektu povlaku. Na řezech zhotovených do povlaků před expozicí nedošlo u žádného ze systémů k delaminaci. Ke vzniku koroze podél řezu se stupněm $c = 0,15$ došlo pouze v případě systému I6.

Dále bylo zjištěno, že přilnavost mřížkovou zkouškou nebyla touto zkouškou ovlivněna a shodovala se tedy s výsledky neexponovaných vzorků. V případě systému I7 byla přilnavost povlaku rovněž značně rozdílná jako před expozicí a pohybovala se na stupni přilnavosti 1 až 4. U systému I8 byla přilnavost mřížkovou zkouškou 3. Výsledky zkoušky přilnavosti odtrhovou zkouškou potvrdily, že cyklickou zkouškou vlhkým teplem nedošlo k negativním změnám přilnavosti povlaků.



Obr. 3 Nátěrové systémy v klimatické komoře před zkouškou vlhkým teplem cyklickým



Obr. 4 Koroze podél řezu na vzorku opatřeném systémem I6 po cyklické zkoušce vlhkým teplem

Korozní zkouška neutrální solnou mlhou

Expozici v neutrální solné mlze došlo ke vzniku puchýřů o stupni 1(S2), neboli o množství velmi malém, téměř zanedbatelném, u jednoho vzorku ze systému O4 a jednoho ze systému O2. K prokorodování povlaku v ploše v rozsahu jednoho či dvou velmi malých bodů došlo u dvou vzorků od systému I7 a jednoho vzorku od systému I6. Na žádném ze

vzorků nebyla zjištěna přítomnost delaminace ani koroze podél řezu.

Mřížková zkouška přilnavosti neprokázala zhoršení přilnavosti systémů a u všech se bez výjimky pohybovala od 0 do 1. Tyto výsledky přilnavosti mřížkovou zkouškou potvrdily předpoklad ze zkoušky neexponovaných vzorků systémů I7 a I8, že zhoršení přilnavosti pouze u některých vzorků těchto dvou systémů, bylo způsobeno chybou zanesenou při přípravě vzorků, a ne celkově horšími vlastnostmi těchto systémů. Odtrhovou zkouškou bylo zjištěno zhoršení přilnavosti oproti vzorkům před expozicí pouze u systému I6. K adheznímu lomu z více jak 40% plochy došlo vedle systému I6 i u systémů O2, O3, O4 a I1.

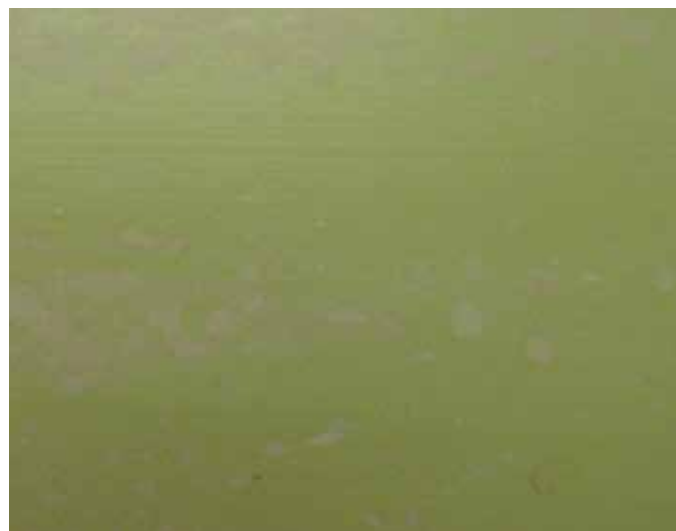
Korozní zkouška oxidem siřičitým

Expozici v prostředí oxidu siřičitého došlo u vzorků systému I11 ke vzniku puchýřů o stupni puchýřování 2(S3) až 2(S5), neboli malého zanedbatelného množství puchýřů o velikosti větší jak 0,5 mm. Ke vzniku malého až zanedbatelného množství puchýřů s četností 1(S2) došlo po jednom vzorku od systému I4, O2 a O1. Prokorodování povlaku v ploše v rozsahu jednoho či dvou velmi malých bodů nastalo u jednoho vzorku se systémem I6 a u tří vzorků se systémem I9. Na žádném ze vzorků nebyla zjištěna přítomnost delaminace v místech řezu. Ke korozi podél řezu došlo pouze u jediného systému a to I7 s hodnotou $c = 0,25$. U vzorků opatřených systémem I10 reagoval povlak s prostředím, jemuž byl vystaven a v rozsahu plochy vzorků zhruba okolo 20% došlo k změně zbarvení ze zelené do světle hnědé (Obr. 2). Další provedená hodnocení vlastností povlaku po expozici ukázala, že se jedná pouze o vizuální změnu povrchu nezasahující hlouběji do povlaku a nesnižující jeho funkční vlastnosti.

Mřížková zkouška přilnavosti neprokázala zhoršení přilnavosti systémů a u všech se bez výjimky pohybovala od 0 do 1. Ani odtrhovou zkouškou přilnavosti nebyl zjištěn negativní vliv zkoušky na přilnavost testovaných systémů. Nežádoucí adhezní lom z více jak 40% plochy byl zaznamenán vedle systému I6 také u systémů O2 a O3.

Klimatická zkouška simulací slunečního záření

Po ukončení zkoušky simulovaným slunečním zářením nebyl zjištěn vznik puchýřů či jiných defektů na žádném z testovaných systémů



Obr. 5 Detail změny vzhledu vzorku opatřeného systémem I10 po ukončení expozice oxidem siřičitým

pro vnější použití. Výsledky poukázaly na dobrou barevnou stálost a odolnost proti vlivu slunečního záření u systémů O1 až O5 opatřených vrchním vrstvou nátěru U2081. Parametr ΔE ukazující změnu barevnosti se v případě těchto systémů pohyboval v rozmezí 0,4 až 1,0. Systém O6, který byl do zkoušek dodán jako referenční systém s odlišným nátěrovým systémem, měl o něco horší barevnou stálost s $\Delta E = 1,72$. Lesk testovaných systémů před expozicí při úhlu 60° přesáhl hodnotu 75, tudíž následné porovnání, bylo provedeno s výsledky z měření při 20° pro lesklé materiály. Výsledky systémů O1 až O5 dosáhly dobré stálosti lesku. Lesk pohybující se před expozicí pro tyto systémy průměrně na 86 při 20° , poklesl průměrně pouze o 8 jednotek při měřeném úhlu 20° . K výraznější ztrátě lesku došlo u systému O6 a to z průměrné hodnoty 80 na 60.

Korozní zkouška neutrální solnou mlhou

U vzorků podrobených korozní zkoušce v neutrální solné mlze, která následovala po klimatické zkoušce simulovaným slunečním zářením, nedošlo ke vzniku puchýřů či jiných defektů povlaku. Vizuelní kontrolou byla však zajištěna výrazná změna barvy. Spektrofotometrické měření ukázalo, že u vzorků všech šesti systémů nastal převážně u parametru b* posun do kladnějších hodnot, neboli směrem k žlutějším odstínům (Obr. 2). Naměřený parametr ΔE udávající změnu barevnosti byl v případě systémů O1 až O5 průměrně 4,48 a u systému O6 průměrně 6,53. Tyto výsledky vypovídají o dodatečném projevu vlivu zkoušky simulace slunečního záření, při níž došlo vlivem záření k nenávratným změnám v povlacích. Též došlo ke značným ztrátám lesku a to především u systémů O1, O3 a O6.

Na druhou stranu mřížková zkouška přilnavosti ukázala, že ke zhoršení přilnavosti, a tudíž samotné funkčnosti systémů, nedošlo. Přilnavost zůstala zachována v rozmezí 0 až 1. Odtrhová zkouška přilnavosti poukázala však na vliv neutrální solné mlhy v kombinaci s vlivem záření. V případě systémů O2, O3 a O4 došlo k mírnému poklesu odtrhového napětí. U každého z provedených odtrhů došlo v rámci povlaku pouze ke koheznímu lomu.

Korozní zkouška oxidem siřičitým

U druhé části vzorků, které byly po zkoušce simulace slunečního záření podrobeny korozní zkoušce oxidem siřičitým, byly nalezeny puchýře u systému O6 s rozsahem 2(S2). Vizuelní kontrola potvrzená spektrofotometrickým měřením ukázala na změnu barvy testovaných systémů. U vzorků došlo k posunu převážně na ose b* do kladnějších hodnot, neboli směrem k žlutějším odstínům. Hodnota parametru ΔE byla pro všech šest systémů průměrně 2,01, což v porovnání s výsledky po korozní zkoušce neutrální solnou mlhou je zhruba třetinová či poloviční hodnota parametru ΔE . Ztráta lesku byla v případě této zkoušky však výraznější než tomu bylo po zkoušce v neutrální solné mlze. U všech systémů došlo k poklesu pod stupeň 45 při 20° .

Ač mřížková zkouška přilnavosti ukazovala, že ke zhoršení přilnavosti systémů nedošlo, a pohybovala se v rozmezí 0 až 1, odtrhová zkouška přilnavosti prokázala mírný vliv oxidu siřičitého v kombinaci s vlivem simulovaného slunečního záření. U systémů došlo k mírnému poklesu odtrhového napětí a to především v případě O1 a O2. Pozitivním zjištěním však bylo, že u žádného ze šesti testovaných systémů nedošlo k adheznímu lomu.

ZÁVĚR

Systematické metody zkoušení korozní odolnosti nátěrových systémů s různými typy podkladů a předúprav povrchu ukázaly dobrou protikorozní odolnost testovaných systémů. V rámci všech hodnocených

parametrů dosáhly nejlepších výsledků systémy s různými slitinami hliníku jako podkladovým materiálem a nátěrovým systémem S2318 a U2081 pro vnější prostředí a S2318 pro vnitřní prostředí. Změny mezi jednotlivými systémy byly minimální s výjimkou případů, kdy byla podkladovým materiálem ocel, a to především v kombinaci s předúpravou povrchu fosfátováním a nátěrovým systémem S2318.

Data získaná z této zkoušky budou sloužit jako referenční hodnoty k nově vyvíjeným nátěrovým systémům v rámci projektu Centrum výzkumu povrchových úprav, WP3 - Letecký průmysl.

Literatura:

- [1] K. Krajča, Povrchová úprava a ochrana letounů v Aircraft Industries, a.s., zpráva CVPU.0001.A.T.TR, 2014
- [2] A. Koukalová, K. Titěrová, Zkouška odolnosti nátěrových systémů s různými typy podkladů a předúprav povrchů, zpráva R-6005, Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., 2014
- [3] Katalogový list nátěrové hmoty S 2318 EPAX epoxidová základní anti-korozní dvousložková barva, Colorlak a.s.
- [4] Katalogový list nátěrové hmoty S 2003 SYNOREX EXTRA syntetická antikorozi základní barva na železo a lehké kovy, Colorlak a.s.
- [5] Katalogový list nátěrové hmoty C 2001CELOX nitrocelulózní vrchní barva na dřevěný a kovový nábytek, Colorlak a.s.
- [6] Technický list nátěrové hmoty CHEMOPUR E U 2081 email polyuretanový dvojsložkový, Chemolak
- [7] Technický list Epoxy Primer 37035A, AkzoNobel
- [8] Technický list U 2054 AXAPUR Polyuretanový dvousložkový vrchní email (lesklý, matný), Colorlak a.s.
- [9] Katalogový list nátěrové hmoty U 2008 EPAX PRIMER polyuretanová dvousložková antikorozi základová barva na železo a lehké kovy, Colorlak a.s.

Plazmo-chemické, chemické a diagnostické metody pro povrchové úpravy

Mgr. Miloš Klíma, Ph.D. a kol., Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky

V příspěvku je stručně shrnut za pracoviště na Masarykově univerzitě (MU) současný (výchozí) stav znalostí a techniky, které budou využity k řešení projektu z pohledu řešení jednotlivých v projektu formulovaných výsledků. U vybraných výsledků, za jejichž dosažení je zodpovědné pracoviště MU, je stručně uveden i navržený způsob jejich dosažení, příp. konkretizace úkolu v rámci spolupráce s dalšími subjekty v projektu.

ÚVOD

Úloha MU v projektu CVPÚ

Na základě zkušeností z řešení našich dřívějších projektů, ať již v rámci programu TIP (MPO) nebo ALFA (TAČR), se ukazuje jako velmi vhodné na počátku řešení projektu nadefinovat, alespoň rámcově, počáteční (výchozí) stav znalostí a techniky, které budou využity k řešení projektu a které budou v projektu dále zkoumány, vyvíjeny nebo zdokonalovány. Z tohoto důvodu v rámci příspěvku shrneme současný (výchozí) stav znalostí a techniky na našem pracovišti, které budou využity k řešení projektu z pohledu řešení jednotlivých v projektu formulovaných výsledků.

Masarykova univerzita v rámci projektu zabezpečuje několik činností:

- Výzkum a vývoj plazmových zdrojů a s nimi spojených plazmo-chemických technologií pro povrchové úpravy nebo modifikace nátěrových hmot (NH) a jejich komponent. Vývoj konstrukce plazmových zdrojů by měl být doveden do fáze nejprve experimentálního zařízení a po ověření jeho funkčnosti ve spojení s danou technologií rovněž do fáze funkčních vzorků. Ověření takto vyvinutých funkčních vzorků bude probíhat u jednotlivých partnerů projektu nebo, pokud to bude účelnější, u dalších externích subjektů zvláště z průmyslu. Některé vytvořené funkční vzorky mohou být formou protokolovaných testů ověřeny přímo na našem pracovišti (může se to týkat zvláště těch funkčních vzorků plazmových zdrojů, které nebudou součástí ověřených technologií).
- Součinnost při ověřování navržených technologií. Ověřování funkčnosti vyvíjených technologií bude provedeno u jednotlivých průmyslových subjektů z projektu nebo, pokud to bude účelnější, u dalších externích subjektů. Některé testy nebo části testů, např. z pohledu diagnostických metod, mohou být formou protokolovaných testů ověřeny přímo na našem pracovišti.
- Materiálový výzkum. Na pracovištích MU je k dispozici široké spektrum vysoce sofistikovaných diagnostických metod, z nichž mnohé máme přímo na našem pracovišti (optická a konfokální mikroskopie, SEM, XPS, AFM, nanoindentační techniky, FTIR, optická diagnostika tenkých vrstev, měření povrchové energie, aj.).
- Výzkum působení vybraných NH a povrchových úprav z hlediska ekotoxikologie a účinnosti dosažených antifoulingových vlastností (pracoviště na MU - RECETOX).
- Průběžné řešerše v daných oblastech výzkumu nebo aktuálně potřebných oblastech pro řešení úkolů v projektu.

Povrchové procesy za účasti plazmatu

Při diskusích s kolegy z průmyslových subjektů podílejících se na projektu jsme často narazili na téma, jakým způsobem působí plazma na povrch předmětů a co nového do povrchových úprav přináší. Z tohoto důvodu jsme do příspěvku zařadili i následující stručnou kapitolku o plazmatu a jeho působení na povrch materiálu.

Za definici plazmatu se laicky může považovat vyjádření: „Plazma je kvazineutrální soubor částic (v laboratorních podmínkách obvykle atomů a molekul) s dostatečným počtem volných nosičů nábojů, který vykazuje kolektivní chování“.

Plazma tedy obsahuje:

- volné elektrony (charakterizované teplotou T_e a koncentrací n_e) a ionty (charakterizované teplotou T_i a koncentrací n_i), přičemž $n_e \approx n_i$ (tzv. kvazineutralita plazmatu)
- excitované atomy a molekuly do vyšších energiových stavů (charakterizované teplotou T_{exc} nebo po excitaci do vyšších energiových stavů vibračních - T_{vibr} a rotačních - T_{rot})
- vyzářené fotony (od hluboké UV oblasti spektra, přes viditelnou oblast spektra až do infračervené oblasti dle probíhajících procesů v plazmatu a druhu atomů/molekul obsažených ve výboji)
- neutrální atomy a molekuly plynu včetně disociovaných molekul a radikálů (charakterizované teplotou T_n)

Na základě rozložení teplot (energií) jednotlivých komponent plazmatu rozeznáváme dva základní druhy plazmatu:

- izotermické plazma, kde neutrální atomy a molekuly plynu mají přibližně stejnou teplotu jako volné elektrony (tj. platí $T_e \cong T_{exc} \cong T_i \cong T_n$) - teplota tohoto plazmatu se obvykle pohybuje řádově v jednotkách až desítkách tisíc °C
- neizotermické (nerovnovážné) plazma, kde neutrální atomy a molekuly plynu jsou chladné (od pokojové teploty do obvykle několika set °C), ale teplota elektronů je podstatně vyšší a pohybuje se řádově v jednotkách až desítkách tisíc °C (tj. platí $T_e > T_{exc} \gg T_i \geq T_n$).

Plazma, jako intenzivní proud výše uvedených energicky bohatých částic, způsobuje při interakci s povrchem materiálu, v případě izotermického plazmatu, tavení povrchu, řezání materiálu (tavením) nebo naopak jeho svařování, při dávkování sypkých částic do proudu plazmatu dochází k jejich tavení a následné depozici na povrchy materiálů (žárové nástřiky) apod.

V případě neizotermického plazmatu na povrchu materiálu dochází např. k následujícím procesům důležitým pro povrchové úpravy:

- rekombinace elektronů a iontů (tzv. tříčásticový proces, kde přebytečnou uvolněnou energii z rekombinace přebírají částice na povrchu materiálu nebo v povrchové vrstvě) - současně se elektrony a ionty mohou podílet na řadě chemických reakcí (např. mohou být iniciátory polykondenzačních nebo polymerizačních reakcí)
- čištění povrchu materiálu formou fyzikálního „odprašování“ ionty, vysokoenergetickými elektrony nebo molekulami a atomy excitovanými do vyšších energetických stavů (předání energie potřebné k desorpci adsorbovaných látek na povrchu materiálu; u některých typů výbojů může docházet i k odprašování vlastního materiálu substrátu)
- chemické reakce typu „spalování“ adsorbovaných látek na povrchu materiálu, popř. leptací procesy vlastního upravovaného materiálu
- na povrchu materiálu dochází rovněž k absorpci fotonů generovaných v plazmatu, které se mohou podílet na různých dalších chemických reakcích
- chemické a fyzikální procesy typu disociace molekul, vytváření radikálů a funkčních skupin (OH, NH, COOH....),
- chemické reakce typu vytváření polymerizačních center, 3D síťování polymerů....

Všechny plazmové zdroje používané na našem pracovišti generují neizotermické plazma. V rámci projektu jsme se rozhodli využívat a dále rozvíjet různé druhy plazmových zdrojů, generujících plazma za atmosférického tlaku volně na vzduchu nebo v inertní atmosféře. Plazma vytvářené těmito plazmovými zdroji může mít velmi odlišné vlastnosti (odlišné ener-

gie jednotlivých komponent plazmatu, odlišné koncentrace nabitých částic, apod.) a tedy může mít výrazně odlišné účinky na povrch upravovaných materiálů nebo NH podle toho, jakým způsobem je vytvářeno nebo v jakých plynech a příměsích dalších chemických látek hoří.

PŘEDPOKLÁDANÉ VÝSLEDKY PROJEKTU

TE02000011V001- Plazmové zdroje pro předúpravu povrchů (WP6)

- Funkční vzorky plazmových zdrojů na základě plazmových trysek nebo plošných bariérových výbojů za atmosférického tlaku pro předúpravu povrchů před aplikací nátěrových hmot.
- Ověřená technologie nanášení nátěrových hmot na výrobky s plazmovou předúpravou povrchu.

1 * Z - ověřená technologie;

2 * G – funkční vzorek;

2 * X – článek v časopise, prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2015

Realizace výsledku - 12/2017

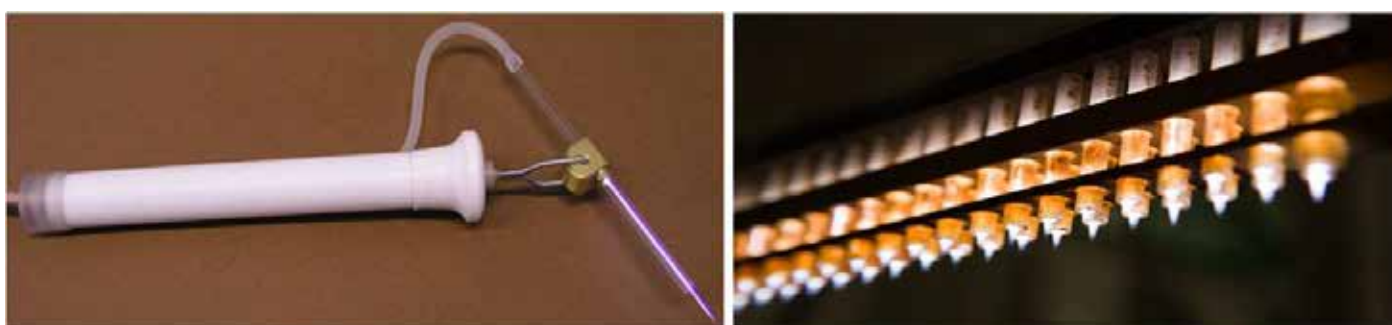
Současný stav znalostí a řešení

V současnosti k povrchovým úpravám za atmosférického tlaku používáme plazmové zdroje lokální (plazmové trysky komerční nebo vyvinuté na našem pracovišti určené pro lokální povrchové úpravy), lineární (plazmové trysky vyvinuté na našem pracovišti umožňující upravovat rovinné nebo 3D plochy), plošné (plošné bariérové výboje vyvinuté na našem pracovišti umožňující upravovat převážně rovinné plochy).

Příklady jednotlivých plazmových zdrojů jsou na obr.1-4. Přínos plazmových povrchových předúprav lze demonstrovat na příkladu z obr. 5 a tab.1.



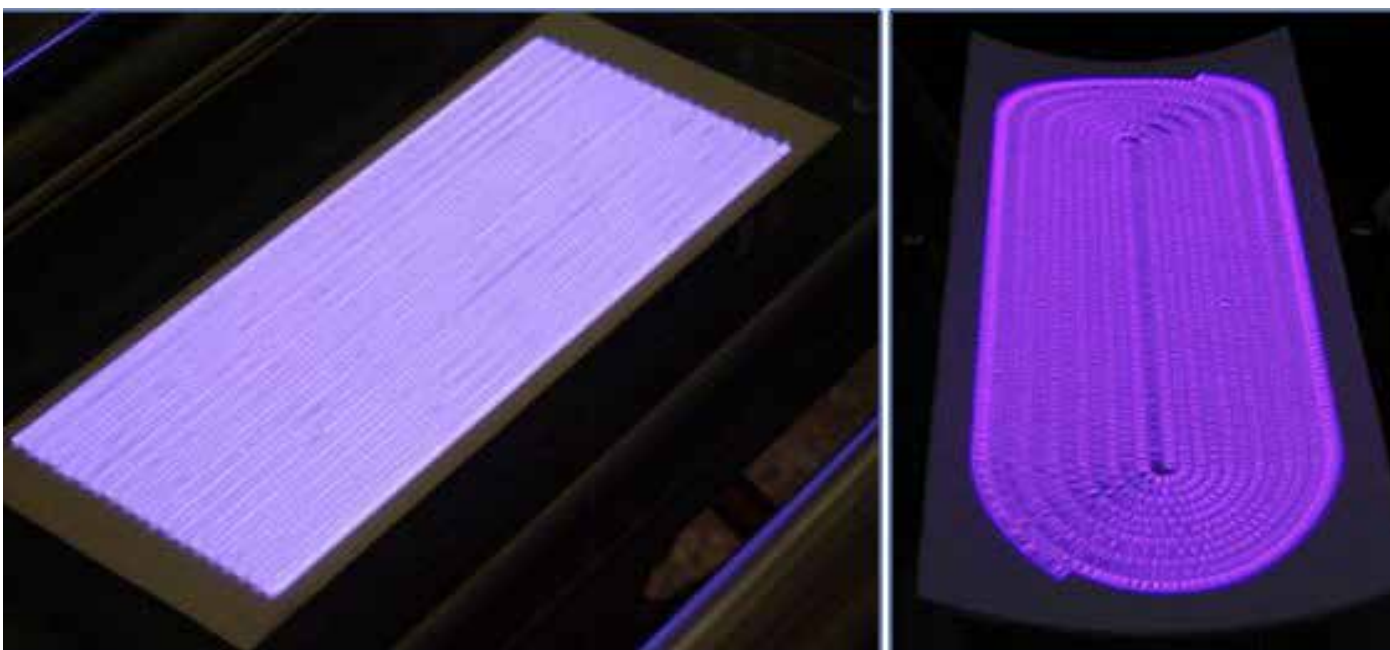
Obr. 1 Komerční plazmové trysky využívané v naší laboratoři (vzduch, N₂) - vyfoukávaný oblouk (vlevo), vyfoukávaný klouzavý výboj (vpravo).



Obr. 2 Radiofrekvenční plazmová tužka (vlevo) a radiofrekvenční kapilární multitryska (vpravo) - vyvinuty u nás na pracovišti a používají argon s různými příměsami nebo prekurzory.



Obr. 3 Lineární zdroje plazmatu - radiofrekvenční štěrbinová plazmová tryska v rovinné geometrii (vlevo) a v geometrii pro povrchovou úpravu trubek (vpravo) – vyvinuty u nás na pracovišti a používají argon s různými příměsemi nebo prekurzory.



Obr. 4 Plošné zdroje plazmatu – difúzní koplánární bariérový výboj v rovinné geometrii (vlevo) a se zakřivenou geometrií (vpravo) - vyvinuty u nás na pracovišti, výboj obvykle hoří na vzduchu.



Obr. 5 Porovnání zvýšení adheze polyuretanového laku (PUR) k povrchu bukového dřeva, které bylo před lakováním předupraveno plazmatem (vpravo), oproti vzorku bez plazmové úpravy (vlevo) (zkouška mřížkovým řezem).

TYP LAKU	NÁRŮST PŘÍDRŽNOSTI
dvousložkový vodou ředitelný lak - ředěný	31,4 %
dvousložkový vodou ředitelný lak - neředěný	62,8 %
jednosložkový vodou ředitelný lak - neředěný	17,0 %
dvousložkový polyuretanový lak	53,6 %

Tab. 1 Nárůst přídržnosti vybraných laků k povrchu bukového dřeva, které bylo před lakováním předupraveno plazmatem, oproti vzorku bez plazmové úpravy (měření přídržnosti k povrchu odtahem dle ČSN EN 311). [1]

TE02000011V005 - Dočasná ochrana proti korozi (WP2)

- Výsledkem budou nové transparentní nátěrové systémy pro dočasnou ochranu proti korozi s nízkým nebo nulovým obsahem VOC. Cílem je nižší zatížení životního prostředí (vzduch) a menší zatížení prostředí znečišťujícími látkami (vosky, oleje).

1 * F - užitný vzor, průmyslový vzor;

1 * G - prototyp, funkční vzorek;

3 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 08/2016

Realizace výsledku - 06/2018

Současný stav znalostí a řešení

Orientační výzkum v oblasti plazmové povrchové předúpravy ocelových trubek před aplikací UV laku k dočasné jejich ochraně začal probíhat na našem pracovišti ve spolupráci se společností Galatek a.s. ještě před započítím projektu. Výzkum byl zaměřen do dvou oblastí:

- testování možnosti plazmového předčištění povrchu tak, aby nebylo nutné provádět čištění povrchu tlakovou párou (odstranění nebo přeměna zbytků olejů a jiných nečistot na povrchu)
- testování sušení mokrého povrchu plazmatem (a soubežně jeho předúprava) po použití čištění tlakovou párou.

K řešení úkolu byla vyvinuta speciální radiofrekvenční (rf) štěrbinová plazmová tryska v geometrii půlkruhu vhodná pro použití na ocelové trubky (viz obr.3).

Orientační experimenty při řešení úkolu a) ukázaly na jeho případnou

schůdnost (oleje při styku s plazmatem polymerují nebo zčásti se mohou i spalovat), ale proces plazmové polymerace byl prozatím příliš pomalý oproti požadované rychlosti procesu 1 m/s a vyžadoval by pravděpodobně příliš vysoký počet trysek.

Rovněž orientační experimenty při řešení úkolu b) ukázaly na jeho případnou schůdnost (rf plazma vyfoukávané ze štěrbinové multistrysky umožní koncentraci energie do malé plošky styku plazmatu s povrchem) a proces při aplikaci několika plazmových trysek za sebou by již mohl splňovat požadavky na rychlost procesu 1 m/s. Pokud by se podařilo vyvinout mikrovlnnou štěrbinovou plazmovou trysku, rychlost procesu sušení by se násobila synergií koncentrované energie plazmatu a velmi silné absorpce energie mikrovln vodou.

V případě vyřešení úkolu a) nebo b) existuje další možné řešení vytvoření dočasné povrchové ochrany, kdy za předčištěním povrchu plazmatem bude následovat nástřik vhodného tzv. nanopolymeru, který umožní vytvoření tenké vysoce hydrofobní vrstvy, která může povrch dočasně chránit před korozi. Vývoj podobných nanopolymerů je součástí dalších výsledků projektu. Při vhodné formulaci nanopolymeru by bylo možné jej rychle vytvrdit opět plazmatem.

TE02000011V027 - Vodou ředitelné nátěry se zvýšenou odolností proti korozi (WP4, WP2, WP5)

- Vývoj nových vylepšených korozivzdorných nátěrů na vodní bázi s nízkým VOC a šetrných k životnímu prostředí. Nátěry na vodní bázi budou jedno nebo dvou komponentní s očekávanou odolností proti korozi C2 – C3 (ISO 12944). Vývoj v této oblasti bude koordinován s WP5 a WP2, kde se výsledky mohou lišit, např. v konečném složení barvy. Rozdíl je v důsledku používání konečného výrobku.

2 * G - prototyp, funkční vzorek;

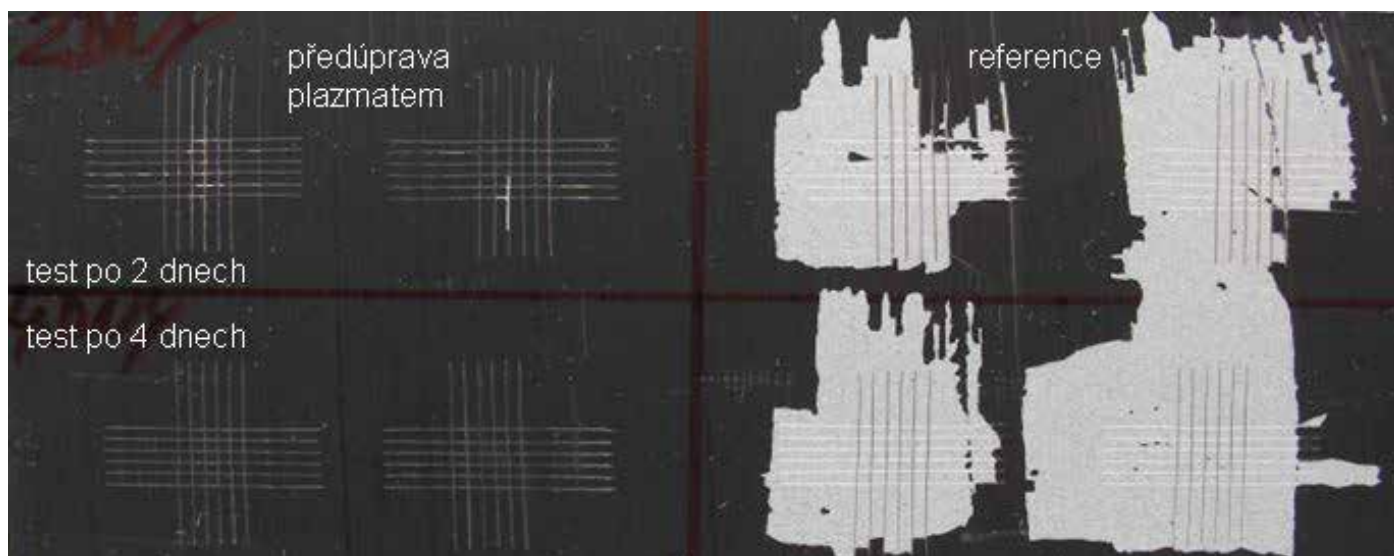
2 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 08/2019

Realizace výsledku - 12/2021

Současný stav znalostí a řešení

Analogie úkolu z výsledku TE02000011V001. I zde bude použito různých druhů plazmatu k předúpravě povrchů před nanášením v tomto případě vodou ředitelných NH. Podobný úkol jsme již v minulosti řešili s velmi dobrými výsledky (viz obr. 6).



Obr. 6 Porovnání účinků plazmové předúpravy pasivované vrstvy aluzinku na přilnavost vodou ředitelných nátěrových hmot (vlevo) oproti neupravenému povrchu (vpravo) - Easyfilm E (zkouška přilnavosti křížovým řezem).

TE02000011V008 - Plazmové zdroje pro úpravu nebo vytvrzování vícevrstvých nátěrových systémů na výrobcích (WP6)

- Funkční vzorky plazmové zdroje pro modifikaci nebo asistované vytvrzení vícevrstvých nátěrových systémů na povrchu materiálů na bázi jedné nebo multiřadé plazmové trysky a plošných bariérových výbojů v různých stupních použití u vícevrstvých nátěrových systémů. Plazmatické trysky mohou být použity i s prekurzory aktivních plynů nebo aerosolů.
- Ověření vybrané technologie nanášení nátěrových hmot na výrobky za použití plazmatu k úpravám nebo asistovanému vytvrzování vícevrstvých systémů.

1 * Z - ověřená technologie;

2 * G - funkční vzorek;

2 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2016

Realizace výsledku - 12/2018

příměsí dusíku nebo s vhodnými prekurzory, které způsobují rychlé síťování kapalného PVC a které současně mění jeho mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti. Výsledný povlak po plazmové úpravě je suchý, mechanicky dostatečně odolný pro libovolnou manipulaci s materiálem. Následuje krátké dovytvrzení za zvýšené teploty (do 160°C po dobu několika desítek sekund). Výsledky ukazují, že účinkem plazmatu se za určitých podmínek dají úspěšně modifikovat vrstvy PVC, které tímto získávají výrazně vylepšené vlastnosti (tvrdost, popř. naopak vysokou houževnatost, odolnost vůči poškrábání, výraznou hydrofobicitu, popř. naopak hydrofilitu apod.). Jedním z příkladů použití této technologie mohou být technické textilie impregnované PVC (nafukovací matrace a haly apod.).

Možnost použití plazmatu k vytvrzování /modifikaci vícevrstvých nátěrových systémů lze přiblížit na příkladu ocelových pásků (viz obr.7).



Obr. 7 Porovnání zvýšení adheze nanesené barvy BLACK BIG TRUCK k povrchu ocelových pásků (3-vrstvý systém - 1x základní nátěr + 2x finální nátěr), které byly modifikovány plazmatem ve fázi před druhým finálním nátěrem (vpravo), oproti vzorku bez plazmové úpravy (vlevo) (ohybový test) [2].

Současný stav znalostí a řešení

Vytvrzovací účinky plazmatu lze přiblížit na dvou příkladech z našeho dřívějšího výzkumu.

Prvním příkladem je ekologické vytvrzování (plazmová polymerace) pryskyřic na bázi formaldehydu na nosiči impregnované textilie. K vytvrzování byl použit rf multitryskový kapilární systém. Experiment prokázal minimalizaci průvodního vypařování formaldehydu, oproti technologii s výhradně tepelně inicializovaným procesem, což je vysoce pozitivní pro ekologičnost procesu. Vysoká rychlost průběhu procesu je určena komplexními iniciačními účinky plazmatu, neboť v plazmatu probíhají multikanálové fyzikální a chemické reakce, při kterých působí současně prakticky všechny typy iniciátorů polykondenzačních a/nebo polymeračních reakcí, jako jsou tepelná energie, volné radikály, volné elektrony a ionty, UV záření apod. V procesu vytvrzování plazmatem dochází k výraznému posunutí rovnováhy plazmo-chemických polyreakcí (připodobitelných polykondenzačním reakcím) směrem k cílovým produktům - makromolekulám a jejich zesíťovaným strukturám, neboť dochází k rozkladům vedlejších reakčních produktů obvykle vznikajících při polykondenzacích, jež ovlivňují výslednou rychlost reakce a rovnovážnou koncentraci produktů (jako např. eliminace H₂O apod.). Jedním z příkladů použití této technologie může být výroba brusných pásů, kde by se mohlo dosáhnout snížení spotřeby energie potřebné na vytvrzovací procesy až o jeden/dva řády.

Druhým příkladem je částečné vytvrzování (síťování) a modifikace PVC povlaků rf multitryskovým kapilárním systémem. Při vytvrzování byly použity technologické kroky: předúprava povrchu Ar plazmatem, nanášení kapalného filmu PVC a následná aplikace Ar plazmatu s

TE02000011V021- Antikorozní nátěry s vylepšenými vlastnostmi pro ocelové konstrukce ve zvláště agresivním prostředí (WP5)

- Rozpouštědlové a vodou ředitelné nátěry pro použití v sofistikovaných technologických systémech, eko-šetrné systémy s vysokými antikorozními účinky v malých i velkých tloušťkách, barvy na mosty v energetice, zauhlovací linky; nátěry odolné proti záření; použití zdvojených systémů; nátěry a systémy pro plazmo-chemické aplikace.

2 * G – prototyp, funkční vzorek;

1 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2018

Realizace výsledku - 12/2020

Současný stav znalostí a řešení

Analogie úkolu TE02000011V001, TE02000011V008 a TE02000011V027.

TE02000011V009 - Robotické aplikace plazmových technologií (WP2, WP6)

- Výsledkem bude vytvoření nových technologií pro robotické aplikace plazmových technologií a nové speciální plazmové zdroje pro robotické aplikace.

1 * Z - ověřená technologie;

2 * G - funkční vzorek;

1 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2016

Realizace výsledku - 12/2018



Obr. 8 a obr. 9 Příklad upevnění koplanárního plazmového zdroje k robotickému ramenu pro předúpravy povrchů (vlevo) a testování robotické aplikace štěrbinových plazmových trysek s aerosolovými prekurzory (vpravo).

Současný stav znalostí a řešení

V rámci našich dřívějších výzkumů proběhla řada testů dosavadních plazmových zdrojů při robotických aplikacích. Na pracovišti máme k dispozici 4-osého robota a několik programovatelných 2-osých posuvů. Pro robotické aplikace byl vyvinut speciální plazmový zdroj difúzního koplanárního bariérového výboje (obr. 8). Technologie štěrbinových plazmových trysek byly testovány na 6-osém robotu pro automobilový průmysl (obr. 9) a v r. 2013 byla jimi realizována technologie vytváření vysoce hydrofobních povrchů hran dřevěných parket (ve společnosti Magnum-Parket a.s.). Zde byl použit robotický systém složený z lineárního posuvu a točny o 270o (obr. 10). V rámci projektu předpokládáme zdokonalení plazmových zdrojů a s nimi spojených technologií včetně případných nástřikových zařízení optimalizovaných pro robotické aplikace.



Obr. 10 Příklad realizované technologie štěrbinových plazmových trysek při výrobě dřevěných parket (lineární posuv trysek + točna 270o).

TE02000011V013 - Kombinované plazmové zdroje pro vytváření multifunkčních ochranných vrstev (WP6)

- Funkční vzorky kombinovaných zdrojů plazmatu pro vytvoření multifunkční ochranné vrstvy na povrchu materiálu nebo na povrchu povlaků a to na bázi jedné nebo multiřadé plazmové trysky s aktivními prekurzory (plyn a/nebo aerosol) v kombinaci do plazmové trysky vestavěného nástřikového zařízení pro nanopolymeru nebo jiné speciální polymerní prekurzory.

- Ověřená technologie aplikace multifunkčních ochranných nástřiků na povrchy materiálů nebo nátěrů.

- 1 * Z – ověřená technologie;
 - 2 * G – funkční vzorek;
 - 2 * X – článek v časopise nebo prezentace na konferenci
- Dosažení výsledku - 12/2017
Realizace výsledku - 12/2018

Současný stav znalostí a řešení

Pro vytváření multifunkčních ochranných povrchů/tenkých vrstev s vyššími užitečnými vlastnostmi za účasti plazmatu jsou v současnosti k dispozici dva principiálně odlišné technologické přístupy:

První přístup spočívá ve vytváření těchto vrstev technologickými kroky – předúprava povrchu plazmatem, nástřik speciálních prekurzorů (resp. NH) a vytvrzení plazmatem, přičemž tyto technologické kroky jsou od sebe odděleny, byť následují bezprostředně za sebou.

Druhý přístup spočívá ve vytváření těchto vrstev v jediném technologickém kroku, kdy co nejméně aerosol zvoleného prekurzoru (-ů) je vstřikován přímo do plazmatu, kde je výbojem aktivován, přičemž následně na povrchu materiálu vytváří tenkou vrstvu o žádaných vlastnostech.

Tyto dva technologické přístupy se mohou kombinovat a vytvářet tím řadu zajímavých modifikací úprav povrchu s širokou škálou různých vlastností. Úkolem projektu je vyvinout k tomuto účelu vhodná plazmová zařízení a na nich založené technologie.

Jedním z příkladů multifunkčního povrchu může být povrchová úprava geopolymerů. Geopolymery jsou velmi perspektivní nové materiály vhodné pro stavební průmysl (lacinější náhrada betonu, zčásti podobné keramice), pro užité předměty denní potřeby nebo umělecké směry. Jedná se však o velmi nasákové materiály. Z tohoto důvodu je vhodné povrch hydrofobizovat. Současně je možné hydrofobní vrstvy barvit pigmenty, takže lze získávat příjemný dekorační vjem. Aplikací plazmového nástřiku lze získat ultrahydrofobní povrch, který může být dle požadavku zbarven v libovolném odstínu (aerosol suspenze prekurzoru a pigmentů) – obr. 10. [3] Pokud by prekurzor obsahoval aktivní biocidní látky, výsledná multifunkční vrstva by mohla získat vlastnosti antifoulingu. Ochranné nebo dekorační vrstvy podobného charakteru se předpokládají ve výsledku TE02000011V014 (1x ověřená technologie, 2x funkční vzorek, 2x článek v časopise nebo prezentace na konferenci).



Obr. 11 Ultrahydrofobní ochranná povrchová úprava s možností barvitelnosti (pigmenty).

TE02000011V015 - Plazmové zdroje pro předúpravu a modifikaci práškových komponent pro výrobu nátěrových hmot (WP6)

- Funkční vzorky plazmových zdrojů pro předúpravu a modifikace práškových komponent pro výrobu barev na bázi plošných bariérových výbojů za atmosférického tlaku nebo multiřádky plazmovými tryskami s aktivními prekurzory (plyn a / nebo aerosol).
- Ověřená plazmová technologie předúpravy a úpravy komponent pro výrobu práškových barev.

1 * G – funkční vzorek

2 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2017

Realizace výsledku - 12/2019

Současný stav znalostí a řešení

Analogie úkolu je v současnosti řešena na našem pracovišti v projektech zaměřených na předúpravu práškového Al₂O₃ pro zlepšení dispergace u sintrování keramiky [4] (Z 2241, EU + MMR ČR) a v projektu TAČR Alfa (TA02010412) zaměřeného na modifikace semen rostlin. V obou případech se k tomuto účelu používá difúzního kopolárního bariérového výboje. V případě potřeby lze uvažovat i o vývoji vhodných plazmových šterbinových trysek, kdy práškové komponenty by se vháněly do plazmatu v trysce a tryskaly přímo do kapaliny např. při míchání barev.

TE02000011V025 - Plazmové zdroje pro předúpravu a úpravu kapalné složky při výrobě nátěrových hmot (WP6)

- Funkční vzorky plazmových zdrojů pro předúpravu a úpravu tekutých složek při výrobě nátěrových hmot na bázi multiřádky plazmové trysky, resp. multiřádky plazmové trysky s aktivními prekurzory (plyn a/nebo aerosol).
- Ověřená plazmová technologie předúpravy a úpravy kapalné složky při výrobě nátěrových hmot.

1 * G – funkční vzorek;

2 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2018

Realizace výsledku - 12/2020

Současný stav znalostí a řešení

Analogie úkolu byla v minulosti řešena v rámci projektu MPO TIP (FR-TI 1/413), kde se studovaly mj. procesy modifikace a vytvrzování epoxidových pryskyřic v objemu kapaliny plazmatem s různými plynnými přísadami (modifikace pryskyřice / modifikace tvrdidla). Bylo zjištěno, že předúprava jednotlivých komponent plazmatem před jejich smícháním pozitivně mění zvláště termické a mechanické vlastnosti následně vytvrzených vrstev.

TE02000011V028 - Nátěry s nízkou povrchovou energií (WP4, WP5)

- Vývoj nových nátěrů s řízenými povrchovými vlastnostmi (např. nízká povrchová energie). Způsob, jak dosáhnout nízkou povrchovou energií nátěru požadovaných vlastností, může být založen na vývoji nových typů pojiv do nátěrů (např. fluorované polymery, silikony, ...), nebo přes povrchovou úpravu již nanesených komerčních nátěrů speciálními plazmovými úpravami (WP 6). Dalším způsobem je použití různých typů nanočástic (např. oxidu křemičitého). Vývoj v této části bude koordinován s WP5 a zde se výsledky mohou lišit, např. v konečném složení nátěru. Rozdíl je v důsledku používání konečného výrobku.

1 * G – prototyp, funkční vzorek;

2 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 09/2019

Realizace výsledku - 10/2021

Současný stav znalostí a řešení

V kombinaci vhodných chemických prekurzorů (nanopolymerů) a plazmatu jsme v současnosti již schopni dosahovat povrchových úprav, kde kontaktní úhel pro vodu bývá mezi 140o-165o a pro olivový olej 130o-150o (viz obr. 12). K vytváření těchto vrstev se používá různých kombinací technologických kroků:

- vytvoření vhodné mikro-/nano- struktury povrchu (leptání materiálu, opískování, nanosení vhodné porézní mezivrstvy aj.)
- předúprava povrchu plazmatem
- nanosení hydrofobizačního přípravku (pokud z více vrstev, tak kombinace předúprava/vytvrzení plazmatem každé z vrstev)
- modifikace/vytvrzení vrstvy hydrofobizačního přípravku plazmatem (obvykle spojeno s další fluorizací vhodnými přísadami v plazmatu)
- vytvrzení vzorku za tepla v peci.

Některé kombinace technologických kroků dávají již relativně rozumnou mechanickou odolnost vytvářených vrstev, nicméně pro širší průmyslové využití bude nutné tuto mechanickou odolnost zdokonalit. Rovněž by bylo vhodné vyvinout vhodné prekurzory pro technologii tak, aby bylo možné docílit i vysokých kontaktních úhlů pro běžně se vyskytující ředidla (toluen, xylen, hexan apod.), tj. vytvářet tzv. omnifobní povrchy.



Obr. 12 Příklad ultrahydrofobního a současně superoleofobního povrchu vytvořeného na dřevě

TE02000011V022 - Ekologická balení práškového materiálu (WP6)

- Funkční vzorek nepromokavého obalu pro práškový materiál, který je vyroben z biologicky rozložitelných materiálů (např. papír) s vysoce hydrofobním nátěrem, který snižuje vstřebávání.

1 * G – funkční vzorek;

1 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2018

Realizace výsledku - 12/2020

Současný stav znalostí a řešení

Z důvodu potřeby nepromokavosti balení práškových materiálů ve stavebnictví nebo práškových nátěrových hmot se vyrábějí sendvičové obaly, kde mezi dvěma vrstvami pevného papíru je zalaminována PE folie. Takový obal není jednoduše biodegradabilní a představuje výraznou ekologickou zátěž. V případě, že by se nahradila vnitřní PE folie nátěrem nebo plazmovým nástřikem vysoce hydro-/oleo- fobní tenké vrstvy na vnější povrch papírového obalu, vznikl by výrobek odolávající vlhkosti a povětrnostním podmínkám a přitom by se jednalo o biodegradabilní materiál, který by nezatěžoval životní prostředí.

TE02000011V023 - Ekologické "bez odpadové" obaly na barvy (WP6)

- Funkční vzorek "bez odpadového" obalu s vysoce hydrofobní nebo oleofobní vnitřní stěnou pro skladování kapalných barev, která umožňuje vylítí barvy z obalu (plechovky, sudy, apod.) s minimálním zbytkem.

1 * G – funkční vzorek;

1 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2018

Realizace výsledku - 12/2020

Současný stav znalostí a řešení

Analogie úkolu TE02000011V028 – využitelnost jak pro výrobce NH, tak i pro spotřebitele. V současnosti umíme docílit kontaktní úhly nad 130° pouze pro kapaliny s povrchovým napětím výše 33 mN.m⁻¹ (olivový olej). Z tohoto důvodu úkol bude rozdělen do dvou směrů. V prvním směru se budou řešit vodou ředitelné systémy, kde důraz se bude klást zvláště na mechanickou odolnost vrstev a na udržení vysokého kontaktního úhlu pro různé typy používaných tenzidů ve vodou ředitelných NH (VRNH). Druhý směr výzkumu bude zaměřen na získání omifobních povrchů pro ředitelové systémy. I zde bude následně vyvíjena a testována mechanická odolnost a stálost vytvářených omifobních povrchů.

TE02000011V002 - Inteligentní polymerní povlaky (WP2)**TE02000011V004 - Interaktivní nátěrové systémy (WP2)**

- Výsledkem bude formulace nových nátěrových systémů "Inteligentní polymerní povlaky" pro průmyslové aplikace ve strojírenství.

1 * F - užitný vzor, průmyslový vzor;

1 * G - prototyp, funkční vzorek;

2 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 04/2016

Realizace výsledku - 12/2017

- Výsledkem budou nové nátěrové systémy se specifickými vlastnostmi v reakci na podněty z prostředí (změna barvy na základě teplotních změn, změna barvy na základě tloušťky aplikovaného nátěrového systému).

1 * F - užitný vzor, průmyslový vzor;

2 * G - prototyp, funkční vzorek;

4 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 07/2016

Realizace výsledku - 12/2020

TE02000011V030 - Antifoulingové nátěry a nátěrové systémy (WP4, WP5, WP6)

- Funkční vzorky antifoulingových nátěrových systémů nebo ochranných tenkých filmů s povrchově vázanými biocidními aktivními prvky (např. sloučeniny na bázi B, vybraných biocidních polymerů a látek na bázi sulfonamidů, fosfoniové a amonné soli,

atd.), včetně vytváření vysoce hydrofobních povrchů, které by mohly bránit přichycení biologických činitelů na povrchu materiálu nebo proniknutí do hmoty materiálu (beton, apod.).

2 * G – funkční vzorek;

2 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2019

Realizace výsledku - 12/2021

Současný stav znalostí a řešení

Analogii části úkolu řešíme v projektu TAČR Alfa TA033010950, kde, jako jeden z dílčích úkolů, testujeme vysoce hydro-/oleo- fobní povrchy z hlediska jejich případných antifoulingových účinků (pro odpadní nádrže a odpadní „šedou vodu“). Náš úkol v tomto projektu je pojat širěji a pro jeho řešení předpokládáme využití jak plazmových úprav pro modifikace povrchů nebo vytváření vhodných vrstev s antifoulingovými účinky, tak zabudování do NH vhodné biologicky aktivní látky. Za MU bude do řešení tohoto úkolu zapojeno rovněž pracoviště RECETOX, kde v současnosti již vyvíjejí vhodnou metodiku testování účinnosti antifoulingové povrchové úpravy.

TE02000011V031 - Barvy na ochranu betonových povrchů proti korozi, anti-graffiti nátěry (WP5, WP4)

Hydrofobní (Oleofobní) nátěrové hmoty a přísady modifikující vlastnosti barev a polymerů.

1 * G – prototyp, funkční vzorek;

2 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2019

Realizace výsledku - 12/2021

Současný stav znalostí a řešení

Analogie úkolu TE02000011V028 s tím, že bude vhodný systém kombinovat i proti biologické korozi, tj. s úkolem TE02000011V030.

TE02000011V029 - Nátěrový systém pro extrémní klimatické podmínky pro letadla (WP3)

- Nový nátěrový systém odolný ke stále se zhoršujícím povětrnostním podmínkám a na korozi agresivnějšímu typu atmosféry (globální klima); použití zejména pro vnější povrchy výrobků letecké techniky. Nový povlakový systém bude obsahovat základní a vrchní nátěr a bude určen pro různé typy podkladových materiálů, respektive v kombinaci s různými předúpravami povrchu.

1 * G –prototyp, funkční vzorek;

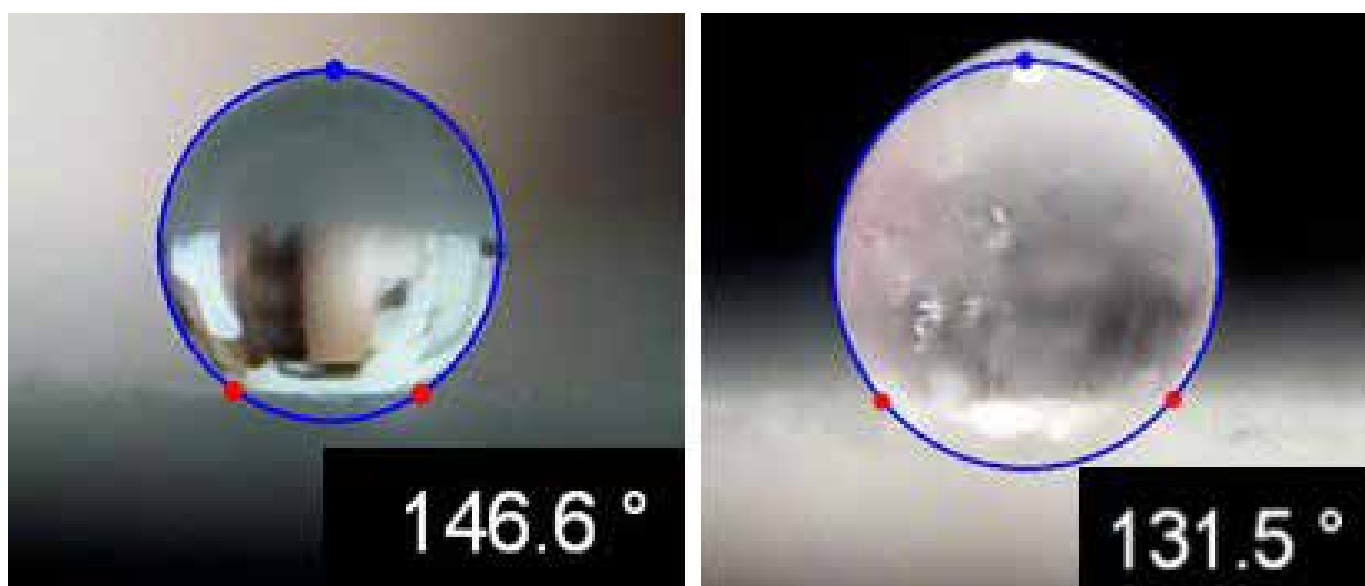
3 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 12/2019

Realizace výsledku - 12/2020

Současný stav znalostí a řešení

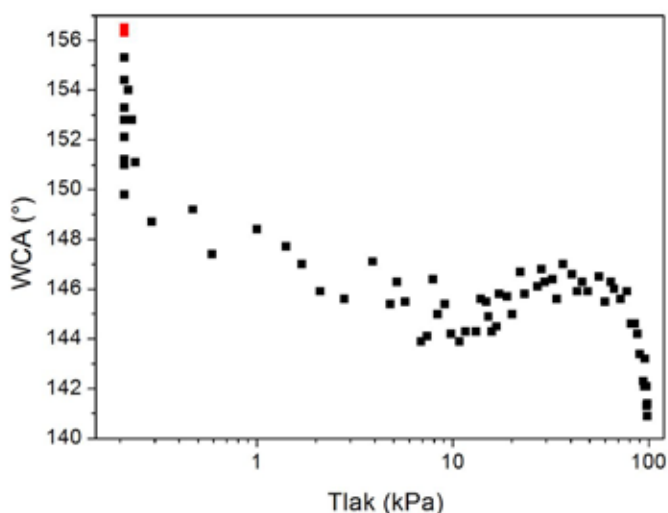
MU v případě tohoto úkolu může přispět ve dvou směrech. První výzkumný směr souvisí s plazmovými předúpravami povrchu nebo vytvrzováním vícevrstevných systémů a tím výrazně zlepšit mechanické a protikorozi ochranné účinky vyvíjeného nátěru. Podle případného zájmu subjektů v konsorciu může být druhý výzkumný směr zaměřen na získání „nenámrazového“ povrchu pro trup a křídla letadel. Naše nejnovější výzkumy v rámci projektu GAČR GA13-20031S ukazují na zajímavé efekty vysoce hydrofobních povrchů, kdy mrznoucí kapka si zachovává tvar „kuličky“ a nedrží na povrchu (viz obr. 13). Pokud by kapka vody dopadla na takto ultrahydrofobní povrch, okamžitě odskočí a povrch nesmočí. Rovněž testy za sníženého tlaku prokazují pro některé typy ultrahydrofobních povrchů, že se snižujícím se tlakem roste pro kapku vody její kontaktní úhel, tedy povrch se stává ještě více hydrofobnější (viz obr. 14).



Obr. 13 Superhydrofobní ochranná povrchová úprava s uvedenou hodnotou kontaktního úhlu pro vodu (vlevo) a pro vzniklý led při teplotě -20°C (vpravo).

Jedinou překážkou pro případné využití vlastností těchto vrstev je jejich relativně malá mechanická odolnost (vzhledem k požadavkům pro využití na letadla), což by mohlo být úkolem vylepšit v rámci výzkumu tohoto projektu.

2 * G – funkční vzorek;
2 * X – článek v časopise nebo prezentace na konferenci
Dosažení výsledku - 12/2018
Realizace výsledku - 12/2020



Obr. 14 Graf závislosti kontaktního úhlu vody na vybraném typu superhydrofobního povrchu se snižujícím se tlakem okolní atmosféry (červené body na křivce značí přechod z kapalné fáze do ledu).

Současný stav znalostí a řešení

Výzkum v rámci tohoto úkolu je možné vést v několika směrech:

- vytvoření vhodné vrstvy přímou depozicí z plazmatu aerosolem prekurzorů (nízká teplota – libovolný materiál, tloušťka vrstvy do max. cca 10 μm)
- žárový nástřik ZrO_2 + přímá depozice z plazmatu aerosolem prekurzorů, která zakryje póry v keramické vrstvě (pouze materiály vhodné pro žárový nástřik, tloušťka vrstvy řádově až ve stovkách μm)
- vytváření/modifikace vhodné NH plazmatem s prekurzory.

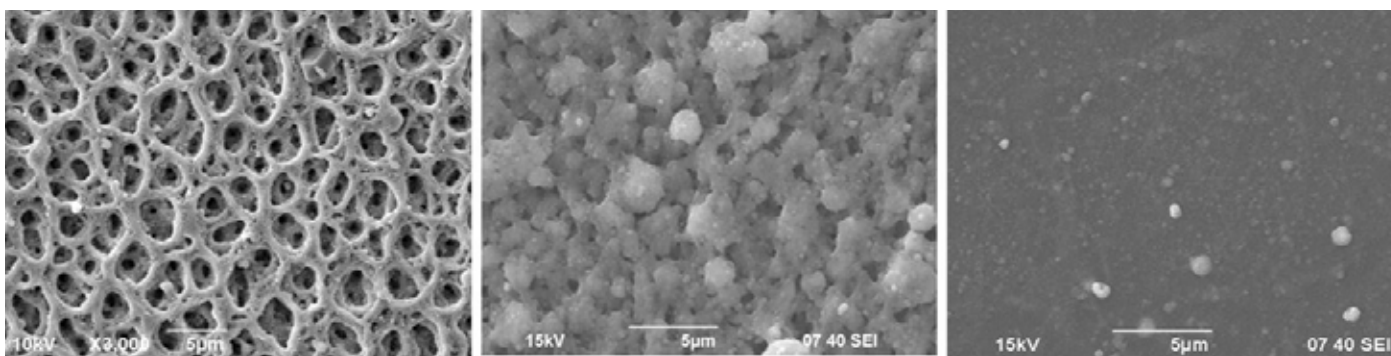
Naše současné znalosti vycházejí z výzkumu prvního bodu, kde plazmovým nástřikem z aerosolu prekurzorů lze získat různého stupně strukturované nebo až homogenní tenké ochranné vrstvy na povrchu materiálů (typu kov, sklo, keramika, plast,...). Jedná se o amorfni oxidické sloučeniny, popř. sloučeniny s příměsí dusíku na bázi Zr, Si (analogie minerálu „zirkon“). Vrstvy mohou cíleně obsahovat pigmenty, tj. dosáhnout libovolné barvy povrchu. Současně mohou být také hydrofobní (potom obsahují další nanopolymer). Příměsí sloučenin na bázi např. B lze získat biocidnost povrchu. Vrstvy mají velmi dobrou adhezi k povrchu – povrch lze opakovaně tvarovat bez poškození vrstev. Vrstvy mohou sloužit také jako adhezivní a pasivační mezivrstvy před nanášením nátěrových hmot. Příkladem různých takovýchto strukturovaných amorfni vrstev jsou fotografie ze SEM na obr. 15.

TE02000011V024 - Chemicky a radiačně odolná ochranná vrstva nátěrové systémy (WP5, WP6)

- Funkční vzorky a chemicky tvrzené nátěrové systémy, resp. ochranné vrstvy (např. na bázi Zr- sloučenin) pro ochranu povrchů, např. kontejnerů / meziskladu pro ukládání jaderného odpadu, respektive strojů, zařízení a materiálů přicházejících do styku s ionizujícím zářením.

TE02000011V007 - Nové kopolymerní povlaky (WP2) TE02000011V026 - Nehořlavé interiérové nátěry (WP3, WP2)

- Výsledkem budou nové blokové nebo kopolymerní filmy používané ve velké míře jako pasivní vrstvy pro maskování aktivních materiálů. Tyto kopolymerní filmy by mohly sloužit jako pojiva nátěrových hmot se zlepšenými vlastnostmi pro koncové uživatele



Obr. 15 Různě strukturované amorfnní tenké vrstvy vytvářené plazmovým nástřikem z aerosolu dusičnanu zirkonylu s různou zvyšující se příměsí SiO₂ (snímky směrem zleva doprava).[3,6]

- lepší odolnost proti vlivu rozpouštědel, olejů, proti vlivům životního prostředí, odolnost proti korozi a delší životnost.

2 * G - prototyp, funkční vzorek;

2 * X - článek v časopise nebo prezentace na konferenci

Dosažení výsledku - 09/2016

Realizace výsledku - 12/2019

- Nehořlavé nátěry pro díly interiéru letadel (WP3), ale také na ochranu interiéru dalších podobných průmyslových výrobků (WP2).

1 * G – prototyp, funkční vzorek;

Dosažení výsledku - 07/2019

Realizace výsledku - 06/2020

Současný stav znalostí a řešení

Výzkum a vývoj v rámci těchto dvou úkolů bude zaměřen na přípravu filmů a vrstev na bázi blokových polymerů, či kopolymerů PUR především vodou ředitelných, resp. nanášených ve vodné suspenzi anebo s nízkým obsahem VOC. Dále se bude týkat epoxidů, akrylátů, eventuelně polyesterů, jež budou odolné vůči povětrnostním vlivům, hydrofobní, termicky stálé, se zvýšenou odolností vůči hoření. Zde vycházíme z našich studií a zkušeností s přípravou polymerů s aditivu na bázi fosfazenových sloučenin a s plazmovými aktivacemi povrchů materiálů a depozicemi organokřemičitých sloučenin na povrchy. Záměrem je využít např. různé organofosforečné sloučeniny jako aditiva do zmíněných polymerů, v kombinaci se siloxany pro zesílení hydrofobicity a retardace hoření a připravit nátěrové hmoty se zvýšenými užitnými vlastnostmi.

ZÁVĚR

Podle našeho názoru můžeme za pracoviště MU říci, že byt' se jedná o celkem náročný projekt z hlediska počtu výsledků, na kterých bychom se měli nebo mohli podílet, máme připraveny, zásluhou dlouholetého výzkumu probíhajícího na našem pracovišti (od základního výzkumu až po kontrahovaný výzkum pro firmy), různé varianty řešení v příspěvku uvedených úkolů. Testování a ověřování dosažených výsledků předpokládáme nejen u firem, které v projektu představují jednotlivé zástupce průmyslových odvětví, ale doporučujeme, zvláště pro výrobce NH v projektu, začlenit do procesu ověřování (a následně případné realizace) své průmyslové partnery, pro které bychom v koordinaci s výrobcí NH optimalizovali vybrané nátěrové systémy ve spojení s plazmovými technologiemi a přímo vše testovali na konkrétních případech těchto průmyslových partnerů.

Poděkování:

Příspěvek vznikl za finanční podpory TAČR při řešení projektu TE02000011.

Literatura:

- [1] Klíma Miloš, Muzikář Zdeněk, Dvořák Milan a Alberti Milan: Povrchové úpravy nízkoteplotním neizotermickým plazmatem za atmosférického tlaku. In 41st International Conference on Coatings Technology, Pardubice, 2010, 251-262.
- [2] Dvořák Milan, Schwarzer Emil, Klíma Miloš: Studium tvařitelnosti povlakovaných plechů s plazmochemickou předúpravou povrchu. Strojírenská technologie, XVIII., č. 4, 2013, 236-243.
- [3] Gašić Maja: Nanášení multifunkčních tenkých vrstev plazmovými tryskami na povrchy různých materiálů. Diplomová práce, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2012.
- [4] Zsolt Szalay, Katarína Bodišová, Helena Pálková, Peter Švančárek, Pavol Durina, Jozef Ráhel', Anna Zahoranová, Dušan Galusek: Atmospheric pressure air plasma treated alumina powder for ceramic sintering, Ceramics International, 2014, in press.
- [5] Kesong Liu, Ye Tian, Lei Jiang: Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application. Progress in Materials Science 58, 2013, 503–564.
- [6] Ivanová Simona: Vytváření strukturovaných tenkých vrstev plazmovými tryskami. Bakalářská práce, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2010.
- [7] BAČOVSKÁ, Radka, Jiří PŘÍHODA, Milan ALBERTI a Zbyněk VORÁČ. Preparation and characterization of phosphazene derivatives. Pokroky v anorganické chemii, IX. seminár. Bratislava: Univerzita Komenského, 2012, 39-41, ISBN 978-80-223-3258-3.