

č 28 / 2016



Toto číslo elektronického sborníku obsahuje příspěvky přednesené na konferenci Centra výzkumu povrchových úprav, uskutečněného 26.5 - 27.5.2016 v Colorlak, Uherské Hradiště

ISSN 1801 - 9315

VZLÚ, Beranových 130, 199 05 Praha - Letňany Tel.: +420 225 115 332, Fax: +420 286 920 930, e-mail: info@vzlu.cz, www.vzlu.cz



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



Sborník přednášek z konference CENTRA VÝZKUMU POVRCHOVÝCH ÚPRAV

26.5 - 27.5. 2016

TRANSFER

Výzkum a vývoj pro letecký průmysl Elektronický sborník VZLÚ číslo 28, květen 2016, 11. 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. © 2016 VZLÚ

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

Obsah sborníku

6 Vliv plazmové předúpravy plastů na adhezi nátěrových hmot

Mgr. Miloš Klíma, Ph.D., Mgr. Eva Kedroňová, Mgr. Maja Gašić - Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky/Ing. Miroslava Banýrová, František Vojíř-Galatek a.s./ Ing. Vladimír Špaček, CSc.-Synpo a.s.

13 Antifoulingové účinky fotokatalytických vrstev na řasy r. Klebsormidium

Mgr. Bc. Eva Trávníčková/prof. RNDr. Luděk Bláha, Ph.D.-Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, RECETOX/Mgr. Miloš Klíma, Ph.D. -Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky

18 Self-crosslinking latexes with improved flame stability Machotová J., Zárybnická L., Rückerová A., Večeřa M.-Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice

- 22 Nátěrový systém pro integrální nádrže letadel lakování 2.sady vzorků WP3 / Robotické aplikace UV vytvrzovaných laků WP2 / Aplikace UV vytvrzovaných laků na plastové materiály s předúpravou plasmatem WP6 Ing. Miroslava Banýrová, GALATEK a.s.
- 26 Polymer pro vytváření inteligentních povrchů, zejména povrchů se sníženou povrchovou energií Vladimír Špaček, Martin Kaška - SYNPO, akciová společnost, S. K. Pardubice / Miroslav Večeřa, Jana Machotová - Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Pardubice

27 Využití mikro a nanočástic pro funkční nátěrové hmoty Ing. Jan Kudláček, Ph.D.; Ing. Michal Zoubek; Ing. Viktor Kreibich, CSc; Ing Petr Drašnar, Ph.D. - FS ČVUT v Praze / Mgr. František Matas - Viton, s.r.o. / Ing. František Herrmann, CSc. - Synpo, a.s.

32 Development trends and performance testing of TBC Ing. Kateřina Dočekalová, Ph.D., Ing. Karel Zábranský, Ph.D., Ing. Jiří Darida - Advanced Technology Department, Honeywell International

35 Zkouška korozní odolnosti vnějších nátěrových systémů Ing. Martina Pazderová, Ph.D., Marian Lipowski, Ing. Karel Cihelník, Ing. Miroslav Valeš, Ph.D. - VZLÚ



Vliv plazmové předúpravy plastů na adhezi nátěrových hmot

Mgr. Miloš Klíma, Ph.D., Mgr. Eva Kedroňová, Mgr. Maja Gašić - Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky / Ing. Miroslava Banýrová, František Vojíř - Galatek a.s. / Ing. Vladimír Špaček, CSc. - Synpo a.s.

V příspěvku jsou shrnuty výsledky výzkumu plazmochemické předúpravy šesti druhů plastů (PP, ABS, PTB/ASA, PA, PC, PC/ABS) pro dvě vodou ředitelné nátěrové hmoty (BaseCoat RAL 9010 a Acrylcol lesk V2046-A-C1000--L2,5 RAL 9010). K testovací předúpravě povrchu plastů byla použita RF štěrbinová plazmová tryska o šířce aktivní části plazmatu 120 mm v kombinacích pracovních plynů - Ar, Ar+N2, Ar+O2. Jako referenční technologie byla vybrána povrchová úprava ionizací. Na vzorcích plastů (o velikosti 100 x 100 mm a tloušťce cca 1-1,5 mm) bez povrchové úpravy, na referenčních vzorcích předupravených ionizací a na plazmatem modifikovaných vzorcích proběhlo měření volné povrchové energie. Adheze nátěrové hmoty k podkladovému materiálu byla vyhodnocována dle normy ČSN EN ISO 4624 (673077). Experiment prokázal předpoklad, že pro většinu plastů je výrazně účinnější plazmová úprava povrchu než ionizace (v některých případech i o více než jeden řád). Hlavním výsledkem komplexně postaveného experimentu je prokázání skutečnosti, že neexistuje přímá souvislost mezi celkovou volnou povrchovou energií plastů povrchově upravených různými technologiemi a výslednou adhezí nátěrové hmoty k povrchu materiálu.

ÚVOD

Jedním z výsledků projektu CVPU (TE02000011) je plazmochemická předúprava povrchu materiálů před nanášením nátěrových hmot (NH). V současnosti se v průmyslu, zvláště z hlediska ekologie, dává velký důraz na aplikace vodou ředitelných nátěrových hmot (VŘNH). Při jejich použití na plasty je však nezbytná předúprava povrchu z důvodu nutnosti zvýšení špatné smáčivosti povrchu. V automobilovém průmyslu se na předúpravu plastů standardně používá buď ionizace nebo ionizace s následným ožehem. Plazmové předúpravy povrchu jsou již méně známé a méně prozkoumané z hlediska funkčnosti a účinnosti na materiál, přestože se již řadu let používají převážně pro lokální aplikace. Tento příspěvek shrnuje komplexní výsledky výzkumu dosažené v této oblasti a porovnává je se standardní předúpravou povrchu plastů ionizací.

EXPERIMENT

Pro porovnání účinků plazmatu nového typu plazmového zdroje, kterým je RF štěrbinová plazmová tryska pracující za atmosférického tlaku s lineární stopou plazmatu o šířce cca 120 mm (vyvinut na Masarykově univerzitě (MU) pro účely projektu CVPU) byly použity různé pracovní plyny - Ar, Ar+N2, Ar+O2, přičemž koncentrace příměsí plynů byla zvolena 0,6% objemu argonu. Argon se zde používá jako základní pracovní plyn, jehož jedním z důležitých účinků je omezení přístupu vzduchu k povrchu upravovaného materiálu tak, aby bylo možné na povrchu cíleně modifikovat chemické vazebné skupiny dle použité příměsi plynu do argonu. Jako referenční povrchová předúprava byla použita ionizace. Pro experiment byly vybrány dva typy VŘNH - BaseCoat RAL 9010 a Acrylcol lesk V2046--A-C1000-L2,5 RAL 9010 (Colorlak a.s.) a šest druhů plastů - PP, ABS, PTB/ASA, PA, PC, PC/ABS (o velikosti 100x100 mm a tloušťce 1-1,5 mm).



Obr. 1 Nově vybudované plazmochemické zařízení v Galateku: A- celek (vlevo), B- detail experimentální plazmové trysky (vpravo)

	OZNAČENÍ VZORKŮ
х	OZNAČENÍ MATERIÁLU PLASTU
PP	polypropylen
ABS	akrylonitrilbutadienstyren
PTB/ASA	kombinace polybutylen-tereftalátu a ASA (Acrylonitrile Styrene Acrylate)
PA	polyamid
PC	polykarbonát
PC/ABS	kombinace polykarbonátu a akrylonitrilbutadienstyrenu
Y	OZNAČENÍ NÁTĚROVÉ HMOTY
Y A	OZNAČENÍ NÁTĚROVÉ HMOTY BaseCoat RAL 9010
Y A B	OZNAČENÍ NÁTĚROVÉ HMOTY BaseCoat RAL 9010 Acrylcol lesk V2046-A-C1000-L2,5 RAL 9010 (Colorlak a.s.)
Ү А В Z	OZNAČENÍ NÁTĚROVÉ HMOTY BaseCoat RAL 9010 Acrylcol lesk V2046-A-C1000-L2,5 RAL 9010 (Colorlak a.s.) OZNAČENÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY
Y A B Z Ar	OZNAČENÍ NÁTĚROVÉ HMOTY BaseCoat RAL 9010 Acrylcol lesk V2046-A-C1000-L2,5 RAL 9010 (Colorlak a.s.) OZNAČENÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY argonové plazma
Y A B Z Ar O	OZNAČENÍ NÁTĚROVÉ HMOTY BaseCoat RAL 9010 Acrylcol lesk V2046-A-C1000-L2,5 RAL 9010 (Colorlak a.s.) OZNAČENÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY argonové plazma argonové plazma s příměsí kyslíku (0,6 % objemu Ar)
Y A B Z Ar O N	OZNAČENÍ NÁTĚROVÉ HMOTY BaseCoat RAL 9010 Acrylcol lesk V2046-A-C1000-L2,5 RAL 9010 (Colorlak a.s.) OZNAČENÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY argonové plazma argonové plazma s příměsí kyslíku (0,6 % objemu Ar) argonové plazma s příměsí dusíku (0,6 % objemu Ar)
Y A B Z Ar O N RV	OZNAČENÍ NÁTĚROVÉ HMOTY BaseCoat RAL 9010 Acrylcol lesk V2046-A-C1000-L2,5 RAL 9010 (Colorlak a.s.) OZNAČENÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY argonové plazma argonové plazma s příměsí kyslíku (0,6 % objemu Ar) argonové plazma s příměsí dusíku (0,6 % objemu Ar) ionizace

Vzorky a nástřik VŘNH byly připraveny společností Galatek a.s. Plazmochemická předúprava plastů probíhala na pracovišti Galateku, kde je pro testování v rámci projektu CVPU umístěna plazmochemická aparatura s RF štěrbinovou plazmovou tryskou. Podmínky povrchové úpravy byly nastaveny dle standardní testovací metodiky MU pro danou plazmovou trysku (13,56 MHz, 350 W, průtok Ar – 50 l/min, průtok příměsí 0,3 l/min). Pro zvýšení efektu na povrch materiálu byly použity dva přejezdy plazmovou tryskou po povrchu vzorků rychlostí 1,2 m/min. Vzorky byly před povrchovou úpravou umyty ve vodě s jarem, opláchnuty čistou vodou a odmaštěny isopropanolem. Povrchová energie byla měřena na přenosných přístrojích SeeSystem E 7.0 (MU) bezrostředně po plazmové úpravě v Galateku, aby byla zajištěna minimální doba mezi účinkem plazmatu a vlastním měřením povrchové energie. Odtrhové zkoušky probíhaly ve společnosti Synpo a.s.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Měření volné povrchové energie plastů

K měření volné povrchové energie byl použit přenosný přístroj SeeSystem E 7.0 (Advex Instruments, s.r.o.) pro měření kontaktních úhlů a jejich následného počítačového zpracování. Pro vyhodnocení povrchové energie byl použit Owens-Wendt regresní model pro šest testovacích kapalin (voda, glycerol, ethylen glykol, dijodmethan, formamid, α-brom naftalen). Pro každou testovací kapalinu bylo použito pět kapek o objemu 3 µl. Výsledky pro celkovou volnou povrchovou energii jednotlivých druhů plastů a typů předúprav povrchu jsou uvedeny v Tab.1.

Detailní teorií k jednotlivým modelům výpočtu celkové volné povrchové energie se zabývají např. autoři v monografii [1], kde rovněž blíže popisují tzv. acidobazický model výpočtu, dle kterého byly vypočteny jednotlivé složky celkové volné povrchové energie (viz Tab.2). Celkovou volnou povrchovou energii v tomto modelu tvoří součet disperzní (*LW*) a acidobazické (*AB*) složky,

$$\gamma = \gamma^{\scriptscriptstyle LW} + \gamma^{\scriptscriptstyle AB}$$

kde *LW* značí celkovou disperzní Lifshitz-Van der Wallsovu interakci (tj. charakterizující fyzikální interakci) a *AB* poukazuje na acidobazickou neboli elektron-akceptor / elektron-donorovou interakci podle Lewise (tj. charakterizující chemickou interakci). Povrchová energie může být spočítána podle Young-Duprého rovnice vyjádřené termíny jako kyselá složka γ^{+} (akceptorový efekt) a zásaditá složka γ^{-} (donorový efekt)

$$(1+\cos\theta_i)\gamma_i=2\left(\sqrt{\gamma_i^{IV}\gamma_j^{IV}}+\sqrt{\gamma_i^+\gamma_j^-}+\sqrt{\gamma_i^-\gamma_j^+}\right)$$

kde i značí kapalný a j značí pevný materiál. Hodnoty mohou být zjištěny z naměřených kontaktních úhlů kapek nejméně tří různých kapalin, z nichž dvě musí mít polární složku (viz Tab. 3). Polární složka je určena:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$$

Tab. 1 Přehledová tabulka celkové volné povrchové energie vzorků plastů před a po různých typech předúprav povrchu plastů s barevným zvýrazněním dosažených změn (oranžová barva označuje referenční hodnoty u vzorků bez povrchové úpravy; zelená barva označuje technologické úpravy, kdy došlo ke snížení celkové volné povrchové energie; modrá barva označuje nejvyšší dosažené hodnoty celkové volné povrchové energie).

Celková volná povrchová energie pro plasty [mJ/m²]							
PLAST	Reference	Ionizace (RV)	Plazma Ar	Plazma N	Plazma O		
ABS	43,09	44,21	44,42	43,00	52,68		
PA	39,49	47,06	51,58	51,28	59,01		
PBT/ASA	44,77	47,51	46,88	48,56	48,55		
PC	43,46	44,91	42,53	50,38	51,72		
PC/ABS	41,41	43,09	51,18	47,73	51,96		
PP	35,52	32,61	41,54	41,69	43,22		

Volná povrchová energie pro plasty [mJ/m²]											
PLAST	Refe	rence	Ioniz	ace (RV)	Plaz	Plazma Ar		Plazma N		Plazma O	
	γ	43,09	γ	44,21	γ	44,42	γ	43,00	γ	52 <i>,</i> 68	
ABS	γ ^{LW}	42,69	γ ^{ιw}	43,79	γ ^{ιw}	34,79	γ ^{ιw}	32,29	γ ^{ιw}	36,81	
	γ^{AB}	0,40	γ^{AB}	0,42	γ^{AB}	9,63	γ^{AB}	10,71	γ^{AB}	15,87	
	γ	39,49	γ	47,06	γ	51,58	γ	51,28	γ	59,01	
PA	γ ^{ιw}	37,37	γ ^{ιw}	43,62	γ ^{ιw}	36,45	γ ^{ιw}	37,09	γ ^{ιw}	36,49	
	γ^{AB}	2,52	γ^{AB}	3,43	γ^{AB}	15,13	γ^{AB}	14,19	γ^{AB}	22,52	
	γ	44,77	γ	47,51	γ	46,88	γ	48,56	γ	48,55	
PBT/ASA	γ ^{LW}	44,69	γ ^{ιw}	47,42	γ ^{ιw}	36,59	γ ^{ιw}	35,79	γ ^{ιw}	36,33	
	γ^{AB}	0,08	γ^{AB}	0,09	γ^{AB}	10,29	γ^{AB}	12,77	γ^{AB}	12,22	
	γ	43,46	γ	44,91	γ	42,53	γ	50 <i>,</i> 38	γ	51,72	
PC	γ ^{ιw}	42,54	γ ^{ιw}	43,46	γ ^{ιw}	35,70	γ ^{ιw}	34,75	γ ^{ιw}	37,15	
	γ^{AB}	0,92	γ^{AB}	0,71	γ^{AB}	6,83	γ^{AB}	15,62	γ^{AB}	14,57	
	γ	41,41	γ	43,09	γ	51,18	γ	47,73	γ	51,96	
PC/ABS	γ ^{ιw}	40,56	γ ^{ιw}	41,35	γ ^{ιw}	36,87	γ ^{ιw}	36,02	γ ^{ιw}	35,30	
	γ^{AB}	0,85	γ^{AB}	1,74	γ^{AB}	14,31	γ^{AB}	11,71	γ^{AB}	16,66	
	γ	35,52	γ	32,61	γ	41,54	γ	41,69	γ	43,22	
PP	γ ^{ιw}	35,32	γ^{LW}	31,97	γ^{LW}	35,00	γ ^{ιw}	36,85	γ ^{ιw}	35 <i>,</i> 53	
	γ^{AB}	0,20	γ^{AB}	0,64	γ^{AB}	6,54	γ^{AB}	4,84	γ^{AB}	7,69	

Tab. 2 Souhrnná tabulka celkové volné povrchové energie vzorků plastů před a po různých typech předúprav povrchu plastů a její disperzní (LW) a acidobazické (AB) složky

Z výsledků uvedených v Tab. 1 vyplývá, že největšího zvýšení celkové volné povrchové energie dochází pro plazmovou předúpravu povrchu, kdy je použit argon s příměsí kyslíku, a to pro všechny typy plastů. V jednom případě (pro vzorek PTB/ASA) je na stejné úrovni jako u příměsi kyslíku i úprava plazmatem argonu s příměsí dusíku. Oproti tomu došlo ke snížení celkové volné povrchové energie v případech použití ionizace u PP a plazmatu Ar u PC. Povrchová úprava Ar+N2 u ABS prakticky nezměnila hodnotu celkové volné povrchové energie plastu.

Z výsledků uvedených v Tab. 2 vyplývá, že povrchová úprava ionizací zvyšuje acidobazickou (AB) složku volné povrchové energie pouze minimálně. Acidobazická (AB) složka volné povrchové energie u povrchově neupravených plastů je velmi nízká vůči disperzí (LW) složce a je obvykle v rozmezí 0,5-2% hodnoty acidobazické (AB) složky (výjimku tvoří PA, kde se pohybuje kolem 7%). Plazmové předúpravy výrazným způsobem zvyšují acidobazickou (AB) složku volné povrchové energie, v některých případech až 160x (PTB/ASA pro Ar+N2). Nejvyššího zvýšení acidobazické (AB) složky volné povrchové energie dochází pro plazmovou předúpravu povrchu, kdy je použit argon s příměsí kyslíku. Pouze v případech PC a PTB/ASA je dosaženo vyšší hodnoty u argonu s příměsí dusíku.

Hodnocení adheze NH odtrhem

Všechny vzorky plastů s oběma VŘNH byly podrobeny hodnocení adheze NH k povrchu plastu odtrhem dle normy ČSN EN ISO 4624 (673077) Nátěrové hmoty - Odtrhová zkouška přilnavosti. V případě nátěrové hmoty "BaseCoat" (A) došlo prakticky u všech vzorků ke koheznímu porušení NH, takže nebylo možné provést vzájemné porovnání mezi jednotlivými povrchovými úpravami a vyhodnocení testů. Výjimku tvoří PP, kde ke koheznímu porušení NH došlo pouze u povrchové úpravy plazmatu Ar+O2, která dávala nejvyšší adhezi NH v podkladu.

V případě nátěrové hmoty "Acrylcol lesk" (B) došlo prakticky u všech vzorků k 100 % porušení mezi NH a substrátem, takže je možné provést vzájemné porovnání mezi jednotlivými povrchovými úpravami jednoho typu plasty i mezi plasty navzájem (viz Obr. 2). Výjimku tvoří PC/ ABS, kde k 100 % porušení mezi NH a substrátem došlo pouze u povrchové úpravy ionizací (RV), u ostatních povrchových úprav docházelo zčásti k porušení podkladu a současně k porušení mezi NH a substrátem a to v různých poměrech. Vzhledem k tomu, že předúprava ionizací dává nejnižší hodnotu adheze NH k substrátu, lze vyvodit, že plazmové úpravy v daném případě poskytují výrazně kvalitnější/účinnější předúprava povrchu vzhledem k vyšší adhezi NH k podkladu.

Vyhodnocení experimentu pro VŘNH B zcela jednoznačně ukazuje na podstatně výraznější vliv plazmové předúpravy povrchu na adhezi NH k povrchu plastů, než vykazuje ionizace. Jedinou výjimku tvoří materiál ABS, kde se ukazuje jako nejvhodnější pro daný typ VŘNH naopak ionizace.

	Kontaktní úhly pro plasty [°]								
	voda	glycerol	ethylen glykol	dijodmethan	formamid	α -brom naftalen			
ABS	90,57 ± 2,54	81,82 ± 1,73	57,61 ± 2,42	38,23 ± 4,98	45,60 ±0,69	15,01 ± 3,69			
ABS + RV	88,99 ± 1,82	82,02 ± 4,31	56,04 ± 2,60	32,53 ± 4,26	45,57 ± 2,60	9,81 ± 1,87			
ABS + Ar	62,87 ± 1,16	63,72 ± 2,18	30,06 ± 3,15	40,48 ± 4,45	46,55 ± 1,87	37,45 ± 1,72			
ABS + N	59,39 ± 3,23	67,57 ± 1,00	43,36 ± 2,35	45,52 ± 2,50	45,10 ±2,58	36,23 ± 2,09			
ABS + O	48,00 ± 1,24	47,69 ± 2,51	13,92 ± 2,53	32,48 ± 1,75	35,64 ±0,40	29,99 ± 0,91			
PA	79,06 ± 5,05	93,01 ± 5,55	56,77 ± 3,11	47,32 ± 1,51	27,41 ± 3,32	20,05 ± 1,97			
PA + RV	74,33 ± 2,90	73,58 ± 2,07	45,14 ± 1,46	34,90 ± 3,83	5,32 ± 1,31	6,26 ± 1,31			
PA+ Ar	46,80 ± 1,75	66,54 ± 3,30	4,19 ± 1,04	38,06 ± 1,93	1,03 ± 0,00	29,61 ± 3,39			
PA + N	54,19 ± 1,74	54,40 ± 1,90	15,39 ± 2,98	40,46 ± 1,27	1,95 ± 0,00	34,27 ± 3,63			
PA + O	31,10 ± 1,80	43,70 ± 3,72	3,35 ± 0,15	33,22 ± 1,70	$1,00 \pm 0,00$	26,76 ± 3,36			
PBT/ASA	101,61 ± 2,95	93,11 ± 1,60	72,93 ± 0,98	39,82 ± 3,16	20,04 ± 3,56	21,35 ± 1,41			
PBT/ASA + RV	98,91 ± 1,04	94,01 ± 2,92	71,67 ± 1,28	29,03 ± 2,84	9,74 ± 2,04	15,90 ± 2,69			
PBT/ASA + Ar	62,63 ± 0,72	62,40 ± 2,13	27,31 ± 2,06	43,70 ± 1,55	1,23 ± 0,00	37,48 ± 1,90			
PBT/ASA + N	56,43 ± 1,54	63,42 ± 2,66	29,35 ± 3,81	43,00 ± 2,81	0,99 ± 0,00	36,85 ± 0,87			
PBT/ASA + O	55,54 ± 2,69	62,35 ± 1,63	29,43 ± 1,15	41,88 ± 1,11	1,04 ± 0,00	34,52 ± 1,49			
PC	86,75 ± 2,06	76,35 ± 1,43	62,93 ± 2,26	35,17 ± 1,35	36,31 ±3,22	20,41 ± 1,59			
PC + RV	83,08 ± 3,12	71,90 ± 2,77	60,59 ± 1,52	29,40 ± 0,48	32,88 ±0,70	19,02 ± 2,12			
PC + Ar	69,28 ± 1,86	70,63 ± 1,51	39,14 ± 3,98	46,59 ± 1,15	38,97 ± 1,11	32,27 ± 3,04			
PC + N	48,85 ± 1,75	56,10 ± 1,25	26,48 ± 1,41	46,56 ± 2,56	20,61 ±2,68	27,59 ± 0,89			
PC + O	51,23 ± 1,95	48,78 ± 1,57	29,89 ± 1,36	39,24 ± 1,23	23,58 ±2,73	24,96 ± 0,90			
PC/ABS	88,03 ± 3,58	79,58 ± 2,98	68,05 ± 1,67	41,75 ± 2,43	36,98 ±6,62	17,09 ± 0,97			
PC/ABS + RV	79,28 ± 2,91	79,09 ± 2,37	66,45 ± 1,42	29,76 ± 1,23	33,90 ±1,79	14,43 ± 0,91			
PC/ABS + Ar	51,17 ± 2,52	49,33 ± 1,03	24,40 ± 1,58	38,51 ± 1,72	36,48 ±1,85	22,11 ± 0,81			
PC/ABS + N	57,20 ± 2,03	61,44 ± 1,52	30,04 ± 2,60	46,07 ± 0,88	29,47 ± 2,43	23,83 ± 3,01			
PC/ABS + O	47,25 ± 2,24	47,68 ± 2,46	23,28 ± 2,60	41,66 ± 1,94	35,79 ±4,85	24,89 ± 1,70			
PP	97,50 ± 1,36	89,21 ± 1,34	75,04 ± 3,93	54,82 ± 1,28	46,96 ±2,15	36,83 ± 3,92			
PP + RV	94 77 ± 1,61	90,19 ± 0,93	75,49 ± 1,86	55,59 ± 1,85	48,27 ± 1,62	48,17 ± 1,31			
PP + Ar	70,33 ± 4,52	72,36 ± 1,40	55,61 ± 3,78	49,38 ± 1,13	19,42 ±0,95	35,50 ± 1,96			
PP + N	74,33 ± 1,96	75,55 ± 1,21	49,83 ± 0,98	50,08 ± 0,77	23,19 ±2,06	28,66 ± 1,15			
PP + O	68,09 ± 1,58	72,04 ± 1,83	41,70 ± 1,00	52,42 ± 2,48	13,87 ± 0,90	31,52 ± 3,44			

Tab. 3 Souhrn změřených kontaktních úhlů vzorků plastů před a po různých typech předúprav povrchu plastů – uvedeny jsou průměrné hodnoty z pěti měření vč. směrodatné odchylky (oranžová barva označuje referenční hodnoty u vzorků bez povrchové úpravy)



Obr. 2 Grafické znázornění hodnocení adheze NH k povrchu plastu metodou odtrhu pro jednotlivé druhy plastů a metody předúpravy povrchu

Z porovnání pro VŘNH B jednotlivých plastů mezi s sebou, vyplývá skutečnost, že pro každý jednotlivý druh plastu je optimální jiná příměs argonového plazmatu. Pouze v případě materiálu PTB/ASA jsou účinky všech tří plazmových předúprav prakticky shodné, tj. nezáleží na tom, zda do argonového plazmatu je přidávána další plynná příměs.

Z vyhodnocení experimentu dále vyplynulo, že jediným materiálem, kde je možné porovnat účinky různých typů předúprav povrchu pro obě VŘNH (tj. A a B) na shodném materiálu, je polypropylen. Obr. 3 ilustruje danou situaci. Překvapivě pro shodný typ plastu (PP) je pro odlišné VŘNH rovněž odlišná optimální příměs do argonového plazmatu. V případě nátěrové hmoty "BaseCoat" (A) je nejvhodnější povrchová předúprava argonovým plazmatem s příměsí O₂, kdežto u nátěrové hmoty "Acrylcol lesk" (B) je to příměs N₂. Obě dvě příměsi se velmi výrazně vydělují oproti ostatním předúpravám povrchu pro jednotlivé VŘNH (ve velikosti odtrhové síly prakticky o jeden řád).





Obr. 3 Porovnání adheze obou VŘNH (A a B) na stejném podkladu (PP) pro různé typy předúprav povrchu

Z výše uvedené skutečnosti vyplývá důležitý závěr. V případě, že by k předúpravě povrchu polypropylenu byly použity některé typy standardních komerčních plazmových trysek využívajících jako pracovní médium vzduch (který obsahuje jak N₂, tak i O₂), kde hlavním produktem plazmochemických reakcí jsou aktivované NOx molekuly, které následně atakují povrch materiálu, se lze odůvodněně domnívat, že adheze NH k podkladu by byla pro obě zkoumané VŘNH podstatně nižší, než by tomu bylo v případě použití argonového plazmatu s adekvátními příměsemi dle té které VŘNH.

KRITICKÉ ZHODNOCENÍ ZMĚN VOLNÉ PO-VRCHOVÉ ENERGIE A ADHEZE

Porovnáme-li získané výsledky měření celkové volné povrchové energie pro jednotlivé druhy plastů a typy předúprav povrchů (viz Tab.1) a také hodnoty disperzní (LW) a acidobazické (AB) složky volné povrchové energie (viz Tab. 2) s údaji vyplývajícími z grafického znázornění hodnocení adheze NH k povrchu plastu metodou odtrhu (viz Obr. 2), dojdeme k závěru, že volná povrchová energie nijak přímo nesouvisí se získanými hodnotami odtrhu charakterizujícími adhezi NH k podkladu.

Tento výsledek je v přímém rozporu s běžně dostupnými informacemi rozšířenými např. v plastikářském nebo automobilovém průmyslu nebo se kterými vystupují např. výrobci a distributoři komerčních plazmových zdrojů nebo výrobci a distributoři "inkoustů" pro měření volné povrchové energie apod. Podle volně dostupných informací jako jediní, kdo rovněž hovoří o podobném typu výsledků, je společnost AcXys Technologies (Francie), kteří jsou výrobci plazmových trysek využívajících jako pracovní plyn dusík [2, 3].

Podle našeho názoru, který je ve shodě s výsledky společnosti AcXys Technologies, je tento výsledek dán tím, že adheze NH k podkladu je určena dvěma faktory nebo jevy, které mezi s sebou přímo korelují pouze výjimečně:

- Drsností a současně smáčivostí povrchu (volnou povrchovou energií)
- 2. Chemickými vazbami mezi NH a povrchem

Jednotlivé složky volné povrchové energie v sobě sice určitým způsobem obsahují i započtení vlivu přítomnosti reaktivních částic (částic s reaktivními centry, volných elektronů apod.) na povrchu materiálu, ale není zde uvažována jejich reaktibilita vůči konkrétní NH. V případě, kdy mezi s sebou interagují vhodné částice plazmatem modifikovaného materiálu, mající reaktivní centra, spolu s chemickými látkami, z nichž sestává daná NH, vytváří se následně chemická vazba mezi aplikovanou NH a povrchem materiálu, což vede k výrazně silnější adhezi NH k podkladu.

Na základě těchto zjištění lze jednoduše vysvětlit i situaci na Obr. 3, kdy pro shodný typ plastu (PP) jsou pro odlišné VŘNH rovněž odlišné optimální příměsi do argonového plazmatu, byť z hlediska celkové volné povrchové energie by optimální výsledek měl být pouze při využití příměsi O2. Z toho také vyplývá, že použití směsí N2+O2 (tj. vzduch) bude dávat horší výsledek adheze NH k podkladu, než vhodně zvolená příměs do plazmatu s inertním atomárním plynem jako je např. argon. V případě volby komerčních plazmových trysek využívajících jako pracovní plyn pouze dusík zase naopak vznikne situace, kdy nátěrové hmoty jako např. "BaseCoat" (A), pro které je vhodnější příměs kyslíku, budou mít jen nízkou adhezi k povrchu PP. Z výše uvedeného lze vyvodit, že používání plazmových trysek s pracovním inertním atomárním plynem jako je např. argon a přídavkem vhodných příměsí dle konkrétní NH a podkladového materiálu, má v technologiích povrchových úprav své opodstatnění.

ZÁVĚR

V rámci projektu CVPU (TE02000011) probíhá systematický výzkum účinků plazmatu na povrchy různých druhů materiálů a NH. V článku prezentované výsledky získané při komplexním výzkumu různých typů předúprav povrchu plastů (argonového plazmatu s různými příměsemi v porovnání s ionizací) před nanesením VŘNH poukazují na důležité předběžné závěry:

- Z porovnání jednotlivých plastů mezi sebou vyplývá, že pro každý jednotlivý druh plastu a danou NH je pro získání nejvyšší adheze NH k podkladu optimální jiná předúprava povrchu (tj. příměs do argonového plazmatu nebo ionizace), přičemž obvykle je výrazně účinnější plazmová předúprava, než ionizace. To znamená, že pro konkrétní materiál a konkrétní NH je vždy nutné provést srovnávací výzkum pro optimalizaci technologie předúprav povrchu a nanášení NH.
- 2. Rovněž porovnání aplikace různých NH na jednom typu plastu (PP) potvrzuje závěr z bodu č.1. V případě použití některých typů standardních komerčních plazmových trysek (s pracovním plynem vzduchem - tedy N2 + O2) pro předúpravu povrchu polypropylenu, kde hlavním produktem plazmochemických reakcí jsou aktivované NOx molekuly atakující povrch materiálu, se lze na základě získaných výsledků domnívat, že adheze NH k podkladu by byla pro obě zkoumané VŘNH podstatně nižší, než by tomu bylo v případě použití argonového plazmatu s adekvátními příměsemi dle konkrétní NH.
- Celková volná povrchová energie ani její disperzní (LW) a acidobazické (AB) složky přímo nesouvisí se získanými hodnotami odtrhu charakterizujícími adhezi NH k podkladu.
- Detailní vyhodnocení a interpretace získaných výsledků dále vyžadují návaznou mnohem rozsáhlejší studii, překračující rámec záměru předloženého příspěvku.

Poděkování:

Příspěvek vznikl za finanční podpory TAČR při řešení projektu TE02000011.

Literatura:

- V. Buršíková, P. Sťahel, Z. Navrátil, J. Buršík, J. Janča, Surface energy evaluation of plasma treated materials by contact angle measurement; 1 st. Brno: Masaryk University Brno, 2004.
- [2] AcXys Technologies, France: Adhesion vs wettability, 2012, http://www.acxys.com/news/124-adhesion-vs-wettability.html
- [3] AcXys Technologies, France: Amine functions to improve adhesion, 2013, http://www.acxys.com/news/130-amine-functions--to-improve-adhesion.html

Antifoulingové účinky fotokatalytických vrstev na řasy r. Klebsormidium

Mgr. Bc. Eva Trávníčková / prof. RNDr. Luděk Bláha, Ph.D. - Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, RECETOX / Mgr. Miloš Klíma, Ph.D. - Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky

Biofouling neboli zanášení povrchů představuje jeden z hlavních problémů provozu jakéhokoliv zařízení operující s tekutinami nebo dlouhodobě vystaveno působení vody, jako např. chladicí soustavy, potrubí, trupy lodí, podvodní konstrukce apod. Pro regulaci biofoulingu se hledají nové možnosti. Jednou z možností je využití fotokatalytických materiálů, které působí proti nežádoucím organismům díky tvorbě radikálů. Nejčastěji využívanou fotokatalytic-kou látkou je TiO2. Ten byl použit v různé velikosti částic a v kombinaci s dalšími úpravami pro vytvoření vzorků. Na vzorcích byla změřena fotoaktivita dle ISO 22197-1:2009 (odbourávání NOx) a povrchová energie. Dále byly vzor-ky otestovány na účinnost proti zelené řase r. Klebsormidium. Účinnost byla hodnocena srovnáním fotografických záznamů a extrakcí chlorofylu z řas usazených na vzorcích. Bylo zjištěno, že hodnoty povrchové energie nejsou jediné určující, ale že se uplatňují i jiné povrchové parametry. Vysoká fotoaktivita některých vzorků při odbourávání NOx se v biologickém testu neuplatnila, pravděpodobně kvůli spektrálnímu složení použitých světel. Výsledky extrakce chlorofylu nekorespondovaly s fotografickým záznamem. Pro hodnocení dalších vzorků bude konzultována možnost (polo)automatické analýzy obrazu.

ÚVOD

Výraz fouling značí akumulaci nechtěného materiálu na různých površích, kdy akumulovaný materiál negativním způsobem ovlivňuje funkci daného povrchu (a tím celého systému). Materiál může být organický i anorganický, mohou to být živé organismy. Dochází-li k zanášení živými organismy, označuje se takový jev termínem biofouling. Do češtiny se většinou překládá jako (biologické) zanášení.

Každé prostředí, ve kterém se alespoň periodicky vyskytuje tekutina a nějaký materiál, je náchylné k zanášení. Typickým případem jsou trupy lodí, tepelné výměníky, potrubí všeho druhu.

Výsledná podoba biofoulingu je určena typem prostředí a vody (mořský, sladkovodní).

Pro regulaci mikrofoulingu (biofouling, kde dominují mikroskopické druhy - bakterie, řasy, rozsivky) se uvažuje o širším použití fotokatalyticky působících látek. Jedním z nejvyužívanějších je TiO2, který byl mnohokrát testován na různých typech organismů [1]. Fotokatalýza je proces chemického rozkladu látek za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření. Pokud je fotokatalytická látka vystavena (světelnému) záření vhodné vlnové délky, aktivuje se její povrch a spustí se charakteristická kaskáda reakcí (Obr. 1). V první fázi dojde k excitaci elektronu (překročení tzv. zakázaného pásu) za vzniku páru elektrondíra. V druhé fázi elektrony reagují s molekulami (přítomnými ve vzduchu – kyslík, voda ve formě páry) za vzniku (kyslíkových) radikálů. Tyto radikály rozkládají přítomné organické látky a napadají buněčné struktury živých organismů, čímž způsobí jejich poškození až smrt.

$$TiO_{2} + h\nu \rightarrow e_{cb}^{-} + h_{vb}^{+}$$

$$O_{2} + e_{cb}^{-} \rightarrow O_{2}^{-} \cdot$$

$$h_{vb}^{+} + H_{2}O \rightarrow \cdot OH + H^{+}_{aq}$$

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_{2}O_{2}$$

$$O_{2}^{-} \cdot + H_{2}O_{2} \rightarrow \cdot OH + OH^{-} + O_{2}$$

$$O_{2}^{-} \cdot + H^{+} \rightarrow \cdot OOH$$

$$\cdot OH + Organic + O_{2} \rightarrow CO_{2} H_{2}O_{2}$$

Obr. 1: Kaskáda rovnic fotokatalytického jevu pro TiO2. Převzato z [1]

TVORBA A POPIS VZORKŮ

Pro biologický test byly vytvořeny vzorky o označení A, B, C, D, F, G, H; a vzorek kontrolní, který nenesl žádnou fotokatalytickou vrstvu.

Jako podklad byla použita podložní skla o rozměrech 26×76 mm, na která byl nanesen základní nátěr vodou ředitelné nátěrové hmoty (akrylátová vodná disperze, označení Akrylcol mat V2045, Colorlak) pomocí pravítka (tloušťka čerstvé vrstvy 120 µm). Na zaschlý základní nátěr byly naneseny další vrstvy fotokatalytické látky (Tab. 1).

Ozn.	Typ vzorku
А	nástřik TiZonic, částice 3 nm (naneseno mimo MU)
В	nástřik TiZonic, částice 3 nm (naneseno mimo MU)
С	nástřik TiO2 NADICO, TitanProtect TP 2225 (primer), TA 2207 (nátěr pro porézní materiály), částice <8 nm, nastříknuto mechanickým roz- prašovačem do skanutí, horní vrstva nanesena po zaschnutí primeru
D	nástřik suspenze z TiO ₂ (Precheza), 15g na 200 ml vody, použito cca 100 ml suspenze, nastříknuto pistolí do skanutí, ponecháno 24 hod schnout ve vodorovné poloze
F	nástřik FAN100 (nano TiO ₂ – Colorlak)
G	nástřik NKx (nanopojivo)
Н	nástřik Protectam FN1, částice 2-3 nm (nano ${\rm TiO}_{\rm 2}, {\rm Advanced}$ Materials)

Tab.1

MĚŘENÉ ÚDAJE

- fotoaktivita dle ISO 22197-1:2009 (převzato z protokolu z Prechezy a.s.)
- 2. povrchová energie
- 3. test se zelenou řasou
- » běžný fotografický záznam
- » extrakce chlorofylu (dle ISO 10260:1992)

Fotoaktivita

Metoda vychází z normy ISO 22197-1:2009. Vzorek je umístěn do fotoreaktoru, a do komory fotoreaktoru je přiváděn testovací plyn (vzduch obohacený NO na požadovanou úroveň) o určitém průtoku. Po ustálení koncentrace plynu je zahájen osvit vzorku. Jestliže je vzorek fotokatalyticky aktivní, dojde k poklesu koncentrace NO v testovacím plynu. Po stanovené době (1 hod) je průtok plynu i osvit ukončen. Zaznamenává se průběh koncentrace NOx během experimentu, a celkové odstraněné/ vzniklé množství NOx (µmol/hod). Z těchto údajů je následně vypočítán stupeň konverze NOx (v %).

Měření povrchové energie

Povrchová energie byla měřena vždy na triplikátech vzorků. Pro získání potřebných údajů byly na přístroji SeeSystem změřeny kontaktní úhly 10× pro každou kapalinu u šesti druhů kapalin (destilovaná voda, etylenglykol, glycerol, 2-bromonaftalen, dijodmethan, formamid). Na vzorek byla kápnuta kapka o objemu 3 µl, ta byla vyfocena a bylo na ní určeno rozhraní, softwarově spočítány kontaktní úhly, a hodnoty kontaktních úhlu byly použity pro výpočet povrchové energie. K výpočtu byl použit model Owens-Wendt regression.

Test s řasou

Testovacím organismem je vláknitá zelená řasa rodu Klebsormidium. Kultivována byla v médiu BBM při fotoperiodě 16 + 8 hod (světlo/ tma). Za stejných světelných podmínek probíhal také samotný test. Zdrojem světla byly zářivkové trubice vč. UV výbojky. Intenzita světla je popsána v Tab. 2.

místo měření	intenzita (lux)
rošt testovací nádoby, střed + okraj	2450-3850
pod dnem nádoby, zvířené řasy ve sloupci	1200-1350
pod dnem nádoby, usazené řasy	1560

Tab. 2: Světelné podmínky experimentu

Test byl založen dne 13. 5. 2016 a skončen dne 16. 5. 2016. Dle přepočtu z lux na W/m2 by hodnota v lux měla dosahovat stejné intenzity jako u testování odbourávání NOx (10 W/m2), ale jelikož chybí přesné spektrální složení a intenzita jednotlivých spekter u světel v biologickém experimentu, je tento údaj spíše orientační.

Aparatura pro experiment byla sestavena podle Obr. 2 [2], s některými modifikacemi - viz Obr. 3 a 4. Médium s rozsuspendovanou řasou je nasáváno ponorným akvarijním čerpadlem a pomocí silikonových hadiček a plastových rozvodek je rozváděno k jednotlivým vzorkům. Celkem bylo použito 151 kultury. Aby se řasa udržovala co nejdéle ve vodním sloupci, jsou do nádoby přidána dvě magnetická míchadla. Vzorky v triplikátech jsou umístěny vedle sebe do krabičky, postaveny šikmo (sklon přibližně 45°) a nad horním vyvýšeným koncem je vyvedena hadička, ze které proudí médium s kulturou a stéká po vzorcích dolů. Před vývodem jsou na hadičky upnuta škrtítka pro regulaci průtoku. Průtok u vzorků byl nastaven na přibližně 15 ml/min pomocí škrtítek, ale průtok v čase klesá, jak se postupně zanáší a ucpávají hadičky. Zařízení bylo v chodu každý den 6 hodin (čas, než se ucpou hadičky úplně), 3 hodiny za světla a 3 hodiny za tmy. Část vzorků byla umístěna pod hladinu vody. Obsah řas ve vodě byl na začátku 60,1 mg/l a na konci: 63,3 mg/l (počítána suchá hmotnost řas).



Obr. 3: Schéma rozvodné soustavy kapaliny s řasou v realizované aparatuře



Obr. 4: Fotografie testovací aparatury: 1) magnetické míchadlo, 2) čerpadlo, 3) krabička se vzorky, 4) hadičky se škrtítky pro regulaci průtoku, 5) spínací hodiny

FOTOGRAFICKÝ ZÁZNAM

Vzorky umístěné nahoře na roštu byly foceny po 24, 48 a 72 hod fotoaparátem Canon EOS 1200 D, s objektivem Canon EOS 18-55 mm, 1:3,5-6,5. Potopené vzorky byly foceny po 72 hod stejným fotoaparátem.

Do budoucna bude řešena možnost automatické analýzy obrazu.

EXTRAKCE CHLOROFYLU (FEOFYTINŮ)

Z jednotlivých vzorků byly pomocí plastové škrabky na buňky seškrábány a destilovanou vodou odplaveny řasy. Získaná tekutina byla filtrována přes filtr Whatman GF/C (Ø 47 mm) a filtry nechány 24 hod schnout. Poté byl filtr homogenizován v třecí misce spolu s 20 ml 90% ethanolu.

Celá směs včetně filtru byla poté převedena do extrakčních nádob (zde použity skleněné vialky), které byly ponořeny do vodní lázně o teplotě cca 75 °C po dobu 5 minut. Poté byly vialky z lázně vyjmuty a ponechány 15 minut vychladnout. Během extrakce i chladnutí byly vialky zakryty před světlem. Ochlazené vzorky byly znovu zfiltrovány přes filtr Filtrak 389 a odebrán alikvot o objemu 5 ml, který byl okyselen 10 µl 3 mol/l HCl. U původního i acidifikovaného vzorku byla změřena absorbance při 665 a 750 nm. Acidifikovaný vzorek se měří po 5 – 30 min po přídavku HCl, zatímco neacidifikovaný vzorek se měří ihned. Jako srovnávací pozadí slouží 90% ethanol. Vlnová délka 665 nm zachycuje chlorofyl, zatímco 750 nm indikuje zákal. Acidifikovaná varianta slouží ke korekci na feofytiny (rozkladné produkty chlorofylů). Poměr chlorofylu k feopigmentům indikuje fyziologický stav řas. Stanovení proběhlo v mikrodestičkové variantě.

Koncentraci chlorofylu a určuje následující vztah: c (µg/l) = 29,6 × A × Vex /VI × d

kde

A	A665 – A750 – AH+665 + AH+750
Vex	objem extraktu (ml)
VI	objem přefiltrované vody (l)
d	délka kyvety (cm)

Místo členu V₁ (objem přefiltrované vody v litrech) se v tomto případě dosazuje plocha vzorku a tím je obsah pigmentů vztažen na cm².

VÝSLEDKY

Podle pozorování se řasy usazují na povrchy – stěny v nádobě, čerpadlo (Obr. 5).

Míchadlo zcela nezabrání usazování a tvorbě řasového biofilmu.

Rychlost průtoku je dána průměrem hadic, dělením toku (rozvodné body) a nastavením průtoku u vzorků. Na rozvodných bodech klesá tlak a tím i rychlost průtoku, další zpomalení je vneseno regulací průtoku nad vzorky. Za těchto podmínek se řasy mohou usazovat i uvnitř hadic jen díky gravitaci.

V prvních 24 hod (resp. 6 hod) došlo k rozhodujícímu usazování či neusazování řas, tzn.. již po této době bylo zřejmé, jak výrazně se řasy zachytávají na povrchu. V dalších dnech se tento stav už příliš nezměnil. Podle pozorování záleží nějakým způsobem i na morfologii povrchu vzorků – např. vzorek G byl s výraznými nerovnostmi, a přesto se řasa nechytala, vzorek H byl relativně hladký a jeho nárůst je vyšší.





Obr. 5: Usazené řasy na stěně nádoby a na čerpadle

Fotoaktivita a povrchová energie je v Tab. 3.

Ozn.	FOTOAKTIV	povrchová energie (mJ/m²)	
	Osvětlení UVA	Osvětlení VIS	
A	-0,14	-0,24	35,97
В	-0,04	0,33	36,66
С	0,04	0,19	45,10
D	25,96	2,41	64,45
F	43,81	4,03	66,24
G	0,34	neměřit	36,79
Н	12,72	neměřit	65,00
kontr	-	-	39,76

Tab. 3: Fotoaktivita a povrchová energie vzorků

Nejvyšší fotoaktivitu měl vzorek F, o něco menší vzorky D a H. Malou fotoaktivitu měly vzorky A, B, C, G. Ve viditelné oblasti je fotoaktivita vzorků přibližně desetinová oproti UV.

Nejvyšší povrchovou energii mají vzorky D, F, G. Zbytek vzorků se pohybuje ve střední oblasti, spíše hydrofilnější (vyšší povrchová energie).

Jsou zobrazeny pouze fotografie pořízené po 72 hod experimentu (Obr. 6 - nepotopené a Obr. 7 - potopené).



Obr. 6: Fotografie nepotopených vzorků po 72 hod

Vzorky D, F a H dosáhly nejvyššího stupně konverze NOx, což by mělo indikovat nejvyšší fotokatalytickou aktivitu a tím nejvyšší účinnost. Podle fotografií však byly tyto vzorky hodně porostlé řasami. Příčin může být více: v biologickém testu bylo jiné spektrální složení světel a nižší intenzita UV záření než v testu odbourávání NOx a tím se mohly projevit fotokatalytické účinky pouze slaběji a na významu získaly jiné fenomény (morfologie povrchu, částečně povrchová energie). Naopak vzorky, které v testu odbourávání NOx měly nízký stupeň konverze, dopadly v biologickém testu lépe, pravděpodobně z výše uvedených důvodů. Povrchová energie také není zcela určující pro uchycení řas. U vzorků D, F, G, které mají srovnatelnou povrchovou energii, by se očekával srovnatelný nárůst. Vzorek G je však téměř čistý, vzorek F masivně porostlý, a vzorek D středně porostlý. Vzorky s hodnotami povrchových energií (A, B, kontrola) kolem 40 mJ/m2 vypadají mezi sebou podobně, a s touto skupinou je srovnatelný vzorek D. Vzorky, které byly potopené, byly porostlé víceméně rovnoměrně (Obr. 7).



Obr. 7: Fotografie potopených vzorků po 72 hod



Obr. 8: Obsah a srovnání barviv a zákalu ve vzorcích a srovnání mezi vzorky (nepotopená varianta)



Obr. 9: Obsah a srovnání barviv a zákalu ve vzorcích a srovnání mezi vzorky (potopená varianta)

Výsledky obsahu chlorofylu (feofytinů) nedávají v kontextu s fotografiemi uspokojivé výsledky. Během extrakce nedošlo k důkladnému vyextrahování barviv (byla stále viditelná zelená vlákna řas na filtru). Navíc byl velmi vysoký podíl feofytinů a zákalu. Z tohoto důvodu nebyl počítán obsah chlorofylu a ani degradačních produktů, ale do grafu byly vyneseny hodnoty absorbance jednotlivých položek k porovnání – A665 (surový extrakt), A750 (zákal), okyselení A665 nm (feofytiny). Na Obr. 8 je nepotopená varianta, na Obr. 9 potopené vzorky.

Výsledky extrakce neodpovídají pořízeným fotografiím. Vzorky A, B, C a D byly srovnatelně porostlé, extrakce ukazuje vyšší hodnoty u vzorku D. Vzorek H byl porostlý mnohem více než G, dle extrakce jsou porovnatelné. Vzorky H a F byly dle fotografií srovnatelné, ale hodnoty extrakce se hodně liší.

U potopených vzorků je dle extrakce množství řas rovnoměrnější mezi vzorky, ale i tak je podíl zákalu a feofytinů vysoký. Je také zajímavé, že podle fotografií vypadaly více porostlé potopené vzorky než nepotopené, ale data z extrakce to nepotvrzují (srovnatelné hodnoty absorbancí potopených a nepotopených vzorků).

ZÁVĚR

U vzorků byly naměřeny hodnoty povrchových energií ve střední a hydrofilní oblasti. Neplatí, že čím vyšší povrchová energie, tím menší nárůst. Mohou se uplatňovat i jiné parametry (morfologie povrchu).

Fotokatalytická aktivita se v experimentu příliš neuplatnila, vzorky vyhodnocené jako nejvíce aktivní na odbourávání NOx byly porostlé více, než vzorky NOx neaktivní. Mohlo to být spektrálním složením světel (nízká intenzita UV složky). Vzorky NOx aktivní v UV oblasti byly aktivní i ve viditelné oblasti (modré světlo), ale tato aktivita byla na odbourání řas pravděpodobně příliš nízká.

Výsledky extrakce zcela neodpovídají fotografiím. Extrakce chlorofylu nebyla u všech vzorků stejně úspěšná, neboť na filtru zčásti zůstávala neextrahovaná zelená vlákna. Ve většině případů byl chlorofyl degradován na feopigmenty, u některých vzorků se objevil vyšší zákal. V literatuře je uváděna i extrakce jinými rozpouštědly (metanol, aceton), přičemž extrakce acetonem by mohla být účinnější (na základě zkušeností s extrakcí barviv z listů kukuřice).

Kvůli nízkým hodnotám extrahovaných barviv bude konzultována a vyvíjena možnost analýzy obrazu, nejlépe automatizovaná, oproti extrakci i méně manuálně náročná metoda.

Poděkování:

Příspěvek vznikl za finanční podpory TAČR při řešení projektu TE02000011.

Literatura:

- [1] FOSTER, Howard A., Iram B. DITTA, Sajnu VARGHESE a Alex STEELE. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. Applied Microbiology and Biotechnology [online]. 2011, 90(6), 1847-1868 [cit. 2016-06-10]. DOI: 10.1007/s00253-011-3213-7. ISSN 0175-7598. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/ s00253-011-3213-7
- [2] GRAZIANI, Lorenzo a Marco D'ORAZIO. Biofouling Prevention of Ancient Brick Surfaces by TiO2-Based Nano-Coatings. Coatings. 2015, 5(3). DOI: 10.3390/coatings5030357. ISSN 2079-6412.

Self-crosslinking latexes with improved flame stability

Machotová J., Zárybnická L., Rückerová A., Večeřa M. - Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice

In this contribution the application of a novel flame retardant based on halogenophosphazene derivative in waterborne coatings based on self-crosslinking latexes was investigated. Hexaallylamino-cyclo-triphosphazene was synthesized by nucleophilic substitution of hexachloro-cyclo-triphosphazene with allyl amine. Latexes of functionalized core-shell particles bearing in the structure a covalently linked hexachloro-cyclo-triphosphazene were prepared by the semi-continuous non-seeded emulsion polymerization of methyl methacrylate, butyl acrylate and methacrylic acid as main monomers. For interfacial crosslinking, diacetone acrylamide was copolymerized into the shell layer of latex particles to provide sites for subsequent reaction with adipic acid dihydrazide. The incorporation hexaallylamino-cyclo-triphosphazene did not affect transparency, flexibility, toughness and adhesive properties of resulting coatings. Moreover, the presence of the novel flame retardant increased the flame stability of coatings in terms of total heat release, amount of released smoke and maximum average rate of heat emission which indicates a slower flame spread during the material combustion.

INTRODUCTION

Nowadays, the coating industries as well as consumers appreciate the technologies which reduce or eliminate the application of organic solvents in paint and varnish materials. Recently, crosslinking via the reaction between carbonyl groups in diacetone acrylamide (DAAM) repeat units and hydrazide groups from adipic acid dihydrazide (ADH) has attracted a tremendous amount of research activity and has been shown to be particularly effective. This reaction is favored by the loss of water and the simultaneous decrease in pH arising from the evaporation of ammonia or amines during the film forming process. Since ADH is water soluble and added to the latex after its preparation, the crosslinking reaction occurs predominantly near the particle surfaces, giving rise to interfacial crosslinking between particles during film formation. As the ambient self-crosslinking latexes can get crosslinked rapidly at room temperature and do not need additional crosslinker to be added before use, this kind of latex can be used in a wide range of applications, starting from paints for the building industry, through wood paints and varnishes to paints for metal protection and decorative systems1-3.

For special applications, increased flame stability of utilized coating materials may be appreciated. This requirement can be solved easily by using convenient inorganic pigments and additives in the case of paint formulations, whereas a serious problem may occur in the case of transparent varnishes and top coats. The incorporation of organic phosphorus for clear-coating applications has been referred in the literature4. Huang et al. utilized an aziridine and phosphorus-containing compound to serve both as a curing agent and as a flame retardant for aqueous-based polyurethane resin5. Several authors investigated derivatives of halogeno-cyclophosphazenes linked into the structure of the film-forming polymers. Hexahalogeno-cyclo-triphosphazenes contain alternating phosphorus and nitrogen atoms in the cycle with two substituents attached to the phosphorus atoms. These compounds exhibit unusual thermal properties, such as flame retarding and self-extinguish ability6,7. During the endothermic thermal decomposition of phosphazene-based polymers, phosphate, metaphosphate and polyphosphate compounds are generated and a nonvolatile protective barrier layer on the polymer surface is formed, cutting off the supply of oxygen8,9.

In the present work, we focused on the synthesis of a novel flame retardant based on hexachloro-cyclo-triphosphazene (HCCTP) derivative and its incorporation into self-crosslinking latexes based on DAAM and ADH crosslinking system. The flame retardant was synthesized using nucleophilic substitution of HCCTP with allylamine resulting in hexaallylaminocyclo-triphosphazene (HACTP). The latexes bearing in the polymeric structure covalently linked molecules of HACTP were further were investigated with respect to their potential application as transparent binders with improved flame stability.

EXPERIMENT

Materials

Allyl amine and hexachloro-cyclo-triphosphazene (HCCTP) were purchased from Sigma-Aldrich, Czech Republic and were used for the synthesis of the hexaallylamino-cyclo-triphosphazene (HACTP) flame retardant. Self-crosslinking latexes investigated in this research work were synthesized of methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), methacrylic acid (MAA), and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). All the monomers were purchased from Roehm (Germany). Disponil FES 993 IS (BASF, Czech Republic) was used as a surfactant and ammonium persulfate (Lach-Ner Company, Czech Republic) was utilized as an initiator of the polymerization reaction. Adipic acid dihydrazide (ADH) was utilized as the crosslinker and was purchased from Sigma-Aldrich, Czech Republic. Tetrahydrofuran (THF, Penta, Czech Republic) was stored under anhydrous conditions using activated molecular sieves. All the chemicals were utilized as received without any further purification.

Synthesis of HACTP

The synthesis of HACTP was performed under anhydrous conditions in an inert argon atmosphere using Schlenk containers. The synthesis reaction of the phosphazene derivative is shown in Fig. 1. A Schlenk flask was filled in with 0.0014 mol of HCCTP and 20 mL of THF under an inert atmosphere. 0.0073 mol of allylamine was slowly added dropwise into the stirred reaction mixture at the boiling point of THF. The reaction was terminated after 72 h followed by filtration of resulting salts. Three times washing with THF was followed by vacuum distillation to remove THF from the product. The preparation of HACTP was monitored during the synthesis by means of thin layer chromatography and the identity of the prepared derivative was confirmed also by measuring the melting point.

Preparation and characterization of self-crosslinking latexes with copolymerized HACTP

Self-crosslinking latexes of core-shell particles containing various levels of HACTP were synthesized by the semi-continuous non-seeded emulsion polymerization comprising a variable content of acrylic monomers (Table I). The latexes were produced in a 700 ml glass reactor under nitrogen atmosphere at 85 °C. The reactor charge was put into the reactor and heated to the polymerization temperature. Then the monomer emulsion was fed into the stirred reactor at the feeding rate about 2 ml/min in two steps (1. core preparation, 2. shell preparation). After that, during 2 hours of hold period the polymerization was completed. The recipe of emulsion polymerization is described in the reference10. The pH was adjusted to 8.5 with ammonia solution. To produce the self-crosslinking latexes, a 10 wt.% aqueous solution of ADH, in the amount corresponding to the molar ratio ADH:DAAM = 1:2, was added to the latex under agitation. The minimum film-forming temperature (MFFT) was measured using the MFFT-60 instrument (Rhopoint Instruments, UK) according to ISO 2115. For the glass transition temperature (Tg) and gel content measurements, specimen were prepared by pouring the self-crosslinking latexes into a silicone mould. Films were formed by water evaporation at room temperature for a month. Tg values were determined by means of differential scanning calorimetry using a Pyris 1 DSC instrument (Perkin-Elmer, USA). The gel content was determined according to CSN EN ISO 6427 using a 24-hr extraction with THF in a Soxhlet extractor. The presence of the copolymerized HACTP in the emulsion copolymers was investigated by means of 31P(H) NMR using a Bruker Advance DRX 300 instrument (Bruker Corp., Germany) at the frequency of 31P: 202.46 MHz and 85% H3PO4 (as the external standard).

Coating preparation and evaluation

The non-pigmented coating films with a wet thickness of 120 μ m were cast on glass and metallic panels by drawing the self-crosslinking latexes using a blade applicator. No coalescing solvents were used. The resulting coating films based on latex particles containing variable amount of HACTP in their core and shell structures, respectively, were evaluated for their gloss, hardness, adhesion, impact resistance, water sensitivity and flame stability. The gloss of coatings was measured by a micro TRI-gloss μ instrument (BYK-Gardner, Germany) using a gloss-measuring geometry 60°. The hardness of test films was measured by the pendulum

hardness tester "Perzos" pendulum (BYK-Gardner, Germany) following the CSN EN ISO 1522. The adhesion was determined using the cross-cut tester (Elcometer Instruments, UK) following the CSN ISO 2409 and the impact resistance was evaluated according to CSN EN ISO 6272 using the Elcometer 1615 Variable Impact Tester (Elcometer Instruments, UK). All experiments were carried out at room temperature (23 ± 1 °C).

For evaluating the water sensitivity, specimens were prepared by pouring the self-crosslinking latexes into a silicone mould. Films were air-dried at room temperature (23 °C) for a month. The water sensitivity expressed in terms of water absorption by latex films was measured by immersing samples in distilled water at 23 °C. The water absorption, A is given by A = 100(wt - w0)/w0, where w0 is the sample weight before immersion and wt is the sample weight after immersion in water during given time. For testing the flame stability using the dual cone calorimeter (Fire Testing Technology, UK), specimens of the approximate dimensions 80 x 50 x 4 mm3 were prepared by pouring the self-crosslinking latexes into a silicone mould. Films were air-dried at room temperature (23 °C) for 30 days. The measurements were performed in a sample holder suitable for testing of thermally thin materials.

Sample	Composition of mor MMA/BA/MAA/	MFFT (°C)	
	Core		
C0S0	49/49/2/0/0	42/51/2/5/0	5.1
C0.1S0	48.95/48.95/2/0/0.1	42/51/2/5/0	5.6
C0.2S0	48.9/48.9/2/0/0.2	42/51/2/5/0	5.6
C0.4S0	48.8/48.8/2/0/0.4	42/51/2/5/0	5.8
C0S0.1	49/49/2/0/0	41.95/50.95/2/5/0.1	5.5
C0S0.2	49/49/2/0/0	41.9/50.9/2/5/0.2	5.6
C0S0.4	49/49/2/0/0	41.8/50.8/2/5/0.4	5.8

Table 1: Composition and MFFT values of self-crosslinking latexes based on core-shell particles containing HACTP

DISCUSSION AND RESULT ANALYSIS

Characterization of latex copolymers

Latexes with negligible amount of coagulum (0.1 - 0.5%) were synthesized by the semi-continuous non-seeded emulsion polymerization process with varying amount and location of HACTP molecules in core--shell compositions. All the prepared self-crosslinking latexes (after ADH addition) were stable for over 12 months. MFFT values were shown not to be influenced by presence of HACTP in latex particles (see Table I). All the synthesized self-crosslinking latexes exhibited low values of MFFT suggesting good application and film-forming properties. The prepared latex copolymers were studied from the point of view of glass transition temperature and gel content with respect to HACTP concentration and location inside the latex particles. These characteristic properties are listed in Table II. T_a and gel content values were shown to be influenced markedly by the content of HACTP in latex particles. Although the pendant allyl double bonds of HACTP were supposed to remain partly unreacted (because of steric hindrance effects and lower reactivity in comparison to vinyl groups of acrylic monomers) and therefore the crosslinking ability of the phosphazene derivative was believed to be suppressed, the glass transition temperature and gel content of emulsion copolymers were found to be increased with the growing content of HACTP.

This phenomenon clearly reveals the formation of crosslinks and leads us to suppose that in the process of emulsion polymerization of common acrylic monomers, HACTP may act as an efficient crosslinker leading to the formation of latex particles of microgel structure. When comparing the results of the gel content for the emulsion copolymers before and after post-crosslinking using ADH, the ADH-crosslinked copolymers exhibited increased T_g and gel content values as a result of increasing the network density owing to keto-hydrazide crosslinking.

Sample	Copolymers	without ADH	Copolym crosslinkin	ners after g with ADH
	T _g (°C)	Gel content (%)	T _g (°C)	Gel content (%)
C ₀ S ₀	12.2	8.3	18.9	75.1
C _{0.1} S ₀	14.5	32.9	18.9	84.3
C _{0.2} S ₀	15.6	70.0	19.3	89.2
C _{0.4} S ₀	18.1	83.9	20.9	97.0
C ₀ S _{0.1}	12.8	22.5	16.1	80.9
C ₀ S _{0.2}	14.2	36.7	20.5	83.7
C ₀ S _{0.4}	16.0	72.0	19.1	87.4

Table 2: Effect of HACTP and post-crosslinking using ADH on T_g and gel content values of emulsion copolymers

The presence of the copolymerized HACTP in the synthesized emulsion copolymers was tested using ³¹P(H) NMR. It was found that almost the identical ³¹P NMR spectra were obtained in the case of gel fractions of the investigated emulsion copolymers (Figure 5); a singlet at a chemical shift δ (S) = 21.63 ppm occurred in the spectrum of the high-molar mass polymer fraction, which indicated the presence of HACTP molecules. Hence, it can be stated that HACTP was successfully incorporated into the macromolecular structure of acrylic polymers via the emulsion polymerization technique proceeding at standard conditions.



Figure 1. ³¹P(H) NMR spectrum for the gel fraction of the C_{0.4}S₀ copolymer containing theoretically 0.4 wt.% of HACTP in the core structure of latex particles.

Characterizatition of latex coatings

Non-pigmented coating films cast from thermosetting one-package latexes based on the HACTP-modified emulsion microgels were prepared and their properties were tested. All the coating systems were able to form transparent films. Dry film thickness of the coatings was approximately 60 μ m. The effect of HACTP on final coating properties is presented in Table

III. It was shown that the tested coating films can be characterized by high gloss (gloss value at 60° geometry above 70%) or semi-gloss (below 70%). A decrease in gloss appeared especially with higher amounts (0.2 and 0.4 wt.%) of HACTP being copolymerized in the core structure of latex particles, whereas in the case of coatings based on latex particles with HACTP copolymerized in the shell structure, the deterioration of gloss was observed for all samples with the exception of coatings made of $C_0S_{0.2}$ (comprising 0.2 wt.% of HACTP in monomer feeds forming shell layer). These coatings exhibited even higher gloss than the HACTP-free coatings. The gloss deterioration might be related to coalescence worsening due to increased network density and polarity changes of latex particles caused by presence of HACTP molecules. Nevertheless, the HACTP influence on surface character of coating films is still the subject of additional studies.

It was observed further that hardness of coating films was enhanced with the increasing content of HACTP in microgel particles, which was more pronounced in the case of latex particles with HACTP copolymerized in the core structure. This fact can be attributed to increased network density of resulting polymer materials, which is consistent with T_a elevation of the corresponding emulsion copolymers (see Table II). It was shown as well that all the tested coatings containing copolymerized HACTP exhibited superior impact resistance and high adhesion suggesting the formation of crosslinked and elastic polymer materials in which sufficient coalescence of latex particles had been achieved before the ADH-crosslinking took place. Moreover, in comparison with the HACTP-free coatings, water sensitivity of the coating films comprising the novel phosphazene derivative (expressed in terms of water absorption) was decreased with the growing concentration of HACTP, being more pronounced in the case of copolymerizing HACTP in the core of emulsion particles. This fact suggests inferior coalescence of latex particles comprising HACTP. The open film structure facilitates the extraction of emulsifier and other water soluble components by water, which results in a lower water uptake due to decreased osmotic pressure.

Sample	Gloss 60° (%)	Hardness (%)	Adhesiona	Impact resistanceb (cm)	Water absorptionc (%)
C ₀ S ₀	84.7 ± 2.7	22.0 ± 0.7	1	95	53.4 ± 2.1
C _{0.1} S ₀	82.7 ± 0.3	23.7 ± 0.5	1	above 100	43.3 ± 1.7
C _{0.2} S ₀	58.4 ± 0.4	26.4 ± 0.3	0	above 100	40.7 ± 0.9
C _{0.4} S ₀	69.9 ± 1.8	34.3 ± 1.1	0	above 100	35.9 ± 1.1
C ₀ S _{0.1}	58.5 ± 3.6	19.9 ± 0.8	1	above 100	52.7 ± 1.6
C ₀ S _{0.2}	87.2 ± 0.5	24.3 ± 1.3	0	above 100	50.2 ± 1.8
C ₀ S _{0.4}	59.2 ± 1.3	27.0 ± 1.6	1	99	49.3 ± 0.7

Table 3: Comparison of final properties of coating films based on self-crosslinking latexes differing in the amount and location of HACTP in emulsion particles

- a Adhesion is expressed as the degree of flaking in the scale: 0 4, where 0 corresponds to the best property.
- b Maximum evaluative value (representing the best property) is 100 cm.
- c Value determined after 30-days-long immersion in distilled water.

As our system of interest was focused primarily on the evaluation of flame retardancy of the prepared phosphazene derivative in the resulting coatings, the effect of HACTP amount and location inside latex particles on combustion of coating films was studied in particular. The results obtained from measurements using dual cone calorimeter are

presented in Table IV and Figure 2. Figure 2 indicates that the coating material containing HACTP (C_0 - $S_{0.4}$) ignited later than the coating based on microgels without phosphazene derivative (C_0S_0). The other coatings containing the phosphazene derivative exhibited a similar behavior. Table 7 reveals that the coatings comprising HACTP exhibited lower values of mean heat release rate, mean effective heat of combustion and total heat release. This phenomenon is more pronounced with increasing HACTP content, which indicates a slower flame spread due to incorporated HACTP. Decreased values of total smoke release during combustion of samples containing HACTP may reflect a more efficient oxidation of hydrocarbon chains in the presence of the phosphorus compound. It is assumed that the phosphorus atom reacts in the gas phase where the PO• radical is playing the main role.

Evaluated parametera	C ₀ S ₀	C _{0.1} S ₀	C _{0.2} S ₀	C _{0.4} S ₀	C ₀ S _{0.1}	C ₀ S _{0.2}	C ₀ S _{0.4}
Mean heat release rate (kW/m².g)	52.8	46.2	34.1	29.3	32.8	32.4	25.4
Mean effective heat of combustion (MJ/kg.g)	2.48	2.16	2.74	2.63	2.62	3.11	2.68
Total heat release (MJ/ m ² .g)	15.01	7.52	7.38	6.90	7.29	8.11	7.19
Total oxygen consumed (g/g)	1.44	1.62	1.61	1.55	1.57	1.63	1.49
Total smoke release (m²/ m².g)	141.1	78.6	64.5	58.5	75.0	71.8	68.8
Maximum average rate of heat emission (kW/m ² .g)	45.9	33.6	32.2	31.9	37.7	33.8	31.4

Table 4: Results of combustion in a cone calorimeter for coatings based on self-crosslinking latexes containing structured particles differing in the amount and location of HACTP molecules

a All evaluated parameters are related to the initial mass of a tested sample





In the case of values of total oxygen consumed, no significant effect of HACTP presence was proved. Nevertheless, one of the most important criterions of the flammability evaluation is the maximum average rate of heat emission (MARHE) that decreased markedly by the growing content of HACTP in the tested coating materials. These results lead us to conclude that HACTP did act as a flame retardant in the investigated coating materials. The flame stability was influenced mainly by the HACTP content while the HACTP location inside emulsion microgels was not proved to be of great importance.

CONCLUSION

HACTP was successfully prepared by nucleophilic substitution of HCCTP with allyl amine using the one-step synthesis. The prepared phosphazene derivative was incorporated into the macromolecular structure of acrylic polymers via the emulsion polymerization technique proceeding at standard conditions, which was evidenced by ³¹P(H) NMR. During the emulsion polymerization of acrylic comonomers, HACTP performed the function of an efficient crosslinker leading to the formation of latex particles of microgel structure. In addition to that, the basic objective of this work was to evaluate the flame retardancy of the prepared phosphazene derivative in the keto-hydrazide self-crosslinking aqueous coatings based on the HACTP-modified emulsion microgels. The presence of HACTP was found to cause decreased amount of produced smoke and a slower flame spread during the material combustion without affecting transparency, flexibility and adhesive properties of resulting coatings. Moreover, water sensitivity of the coating films comprising the novel phosphazene derivative was decreased. Thus, it can be concluded that HACTP acted as a flame retardant and one--package thermosetting transparent coating systems with increased flame stability and enhanced water resistance were developed, having a potential application as primer as well as topcoats.

Acknowledgement

The Technological Agency of the Czech Republic (TA02000011) is gratefully acknowledged for supporting this work.

Literatura:

- Wang R.M., Wang J.F., Wang X.W., He Y.F., Zhu Y.F, Jiang M.L.: Prog. Org. Coat., 71, 369 (2011).
- Zhang S.F, He Y.F., Wang R.M., Wu Z.M., Song P.F.: Iran Polym. J., 22, 447 (2013).
- Zhang S.F., Liu F.R., He Y.F., Wang R.M., Song P.F.: Arab. J. Sci. Eng., 39, 23 (2014).
- Huang W.-K., Chen K.-J., Yeh J.-T., Chen K.-N.: J. Appl. Polym. Sci., 85, (2002) 1980.
- Huang W.-K., Chen K.-J., Yeh J.-T., Chen K.-N.: J. Appl. Polym. Sci., 79, 662 (2001).
- Zarybnicka L., Bacovska R., Vecera M., Snuparek J., Alberti M., Rychly J., Kalenda P.: J. Appl. Polym. Sci., 133, 42917 (2016).
- 7. Allen C.W.: Chem. Rev., 91, 119 (1991).
- Levchik G.F., Grigoriev Y.V., Balabanovich A.I., Levchik S.V., Klatt M.: Polym. Int., 49, 1095 (2000).
- Gu J.W., Zhang G.Ch., Dong S.L., Zhang Q.Y., Kong J.: Surf. Coat. Technol., 201, 7835 (2007).
- Machotová J., Šňupárek J., Prokůpek L., Rychlý T., Vlasák P.: Prog. Org. Coat., 63, 175 (2008).

Nátěrový systém pro integrální nádrže letadel lakování 2.sady vzorků WP3

Ing. Miroslava Banýrová, GALATEK a.s.

ÚVOD

- » Lakování 1.sady vzorků na integrální nádrže říjen 2014
- » Vzorky byly zhotoveny v Al Kunovice
- » Nástřik vzorků byl proveden ve V a V Galatek v Ledči n.S.
- » Použité NH hmoty (dvousložkové): základní NH Colorlak S2318 EPAX + 3 druhy vrchních laků SYNPO - VEROPAL NB 531-160, VE-ROPAL 531-0903 a VEROPAL 531-1203
- » Bylo upraveno 7 sad vzorků pouze základ, základ + 3 druhy vrchní NH a 3 druhy vrchní NH bez základu
- » Tloušťky vrstev: základ 79-92 µm, vrchní 106 -127 µm
- » Předání vzorků po vyzrání NH do VZLÚ testování a vyhodnocení zkoušek v průběhu roku 2015

LAKOVÁNÍ 2. SADY VZORKŮ

- » Na základě výsledků bylo rozhodnuto provést úpravu další sady vzorků pouze s vrchními NH SYNPO - jako jednovrstvé NH
- » Vzorky byly zhotoveny v Al Kunovice 4 druhy základních materiálů s předúpravou chromátováním nebo eloxováním v kyselině chromové
- » Použité NH: VEROPAL NB 531-160, VEROPAL 531-0903

POPIS VZORKŮ A DRUHY ZÁKLADNÍCH MATERIÁLŮ

Vzorky A 1 až 219	Al 7075 s chromátem
Vzorky B 1 až 219	Al 7475 s chromátem
Vzorky C 1 až 219	Al 2124 s chromátem
Vzorky D 1 až 218	Al D14ATV eloxovaný

KOMENTÁŘ K PŘEDÚPRAVĚ A ODSTÍNŮM CHROMÁTU

- » Vzorky A, B, C...alkal.odmaštění, deoxidace v lázni CrO₃+H₂SO₄, chromátování v lázni Alumigold B
- » Vzorky D...alkal.odmaštění, deoxidace v lázni CrO₃+H₂SO₄, anodická oxidace v lázni kyseliny chromové
- » Vzorky chromátované v lázni Alumigold B vzorky sady A a C byly stejného vzhledu, vzorky řady B se lišily dle dále uvedených fotek



obr. 1 - Zlaté B101-109 stříbrné B110-140

obr. 2 - Zlaté B141-160 stříbrné B161-180

obr. 3 - Zlaté B192-200 stříbrné B181-191 obr. 4 - Zlaté B201-211 stříbrné B212-219

POPIS VZORKŮ A APLIKACE NH

A 2 až 80 B 2 až 80	79ks, chybí č. A1 79ks, chybí č. B1	Veropal NB 531-160 A	Veropal NB 531- 160 B	C 6000 cca 5%	100 : 60
C 1 až 80	80 ks				
D 1 až 80	80 ks				
A 81 až 160	79 ks,chybí č.A146				
B 81 až 109 B 141 až 160 B 192 až 211 B 181 až 191	Celk.80 ks, z toho 29 ks 20 ks 19 ks 11 ks - B181 až 191 světlý chromát	Veropal NB 531-0903A	Veropal NB 531- 0903B	C 6000 cca 5%	100 :15,4
C 81 až 160	80 ks				
D 81 až 160	80 ks				

PODMÍNKY APLIKACE NH

- » Vzduchová pistole bez přetlakové nádobky
- » Tryska 2,2 mm
- » Tlakový vzduch 4 bary
- » Ředění cca 5% ředidla C 6000
- » Tloušťka mokré vrstvy cca 290 µm

TECHNOLOGICKÝ POSTUP

- » Stříkání NH
- » Vytěkání 15 minut
- » Přisušení po dobu 1 h při 32°C
- » Volné zchladnutí min 30 minut (nebo do druhého dne)
- » Zavěšení vzorků
- » Přemístění do zásobníků
- » Po cca 1 týdnu odvoz v zásobnících do VZLÚ







obr. 6 - navěšování vzorků



obr. 7 - vysychání vzorků





obr. 8 - zhotovených vzorků

PŘIPOMÍNKY A POZNATKY KE VZORKŮM A ZKOUŠKÁM

- » Pro aplikaci NH je vždy třeba zhotovit cca 10 vzorků navíc nastavení parametrů lakování, pro UV laky parametrů vytvrzování a pod.
- » Ke značení vzorků vyraženými znaky použít větší písmo zde bylo cca 5 mm a při použitých tloušťkách vrstev bylo značení po aplikaci NH velmi špatně čitelné nebl úplně nečitelné
- » Všechny zprávy, zápisy ze zkoušek a workshopů zprávy z testování apod. vztahující se ke konkrétním úkolům označovat číslem balíčku, aktivity a výsledku z důvodu kompletace dokumentů k danému výsledku

MŘÍŽKOVÁ ZKOUŠKA

- » Fotky jsem popsala a nedopatřením uložila neznámo kam
- » Prosím o doplnění VZLÚ, kam jsme vzorky předali k testování včetně vzorků s provedeným mřížkovým řezem

Robotické aplikace UV vytvrzovaných laků WP2

POUŽITÉ PLASTOVÉ MATERIÁLY A PŘEDPRAVA

- » Plastové materiály používané na výrobu květináčů- PP a PS/PP
- » Předúprava mytí v saponátu, odmaštění IPA, plasma ArN₂ (Ar 50 l/min, N₂0,3 l/min)
- » Stříkání UV laku dusíkem s ohřevem na 70°C
- » Vytvrzení Hg lampy, max. výkon 200 W, vzdálenost od dílce7 cm, rychlost pohybu lampy 2 až 4 m/min

VLIV RŮZNÉ INTENZITY LAMPY A OBVODOVÉ RYCH-LOSTI NA TVRDOST POVLAKU UV LAKU (MALÉ VZORKY)

	Intenzita lampy 160 W		Intenzita la	ampy 200 W
Obvodová	Lak UD 70	PP a PS/PP	Lak UD 70	PP a PS/PP
2 m/min Lak UD 10 PP a PS/PP		Tloušťka	PP a PS/PP	
Obvodová rychlost 3 m/min	Lak UD 70	PP a PS/PP	Lak UD 70	PP a PS/PP
	Lak UD 10	PP a PS/PP	Tloušťka	PP a PS/PP
Obvodová	Lak UD 70	PP a PS/PP	Lak UD 70	PP a PS/PP
rycnlost 4 m/min	Lak UD 10	PP a PS/PP	Tloušťka	PP a PS/PP

ROZDÍL VE STŘÍKÁNÍ OHŘÁTÝM DUSÍKEM A STU-DENÝM VZDUCHEM, VYTVRZENÍ HG, 200 W, 2 M/MIN

	UD 10, PP a	PS/PP	UD70, PP a PS/PP	
	Mřížka		Mřížka	
mytí v saponátu + odmaštění IPA + plasma + lakování studeným vzduchem	Tloušťka		Tloušťka	
	Vzhled		Vzhled	
	UD 10, PP a PS/PP		UD70, PP a PS/PP	
mvtí v saponátu +	Mřížka		Mřížka	
odmaštění IPA + plasma + lakování ohřátým dusíkem	Tloušťka		Tloušťka	
	Vzhled		Vzhled	

LAKOVÁNÍ CELÝCH KVĚTINÁČŮ

- » Materiál PS/PP
- » Předúprava mytí v saponátu, odmaštění IPA, ionizace, ožeh
- » Stříkání UV laku dusíkem s ohřevem na 70°C
- » Vytvrzení Hg lampy, max. výkon 200 W, vzdálenost od dílce7 cm, rychlost pohybu lampy 2 m/min

Aplikace UV vytvrzovaných laků na plastové materiály s předúpravou plasmatem WP6

POUŽITÉ PLASTOVÉ MATERIÁLY, PŘEDÚPRAVY, UV LAKY

- » Plastové materiály lisované a používané firmou FREMACH (ABS, PC, PP, PA, PC/ABS a PBT/ASA) a materiály používané na výrobu květináčů (PP, PS/PP)
- » Ofuk vzduchem +3 druhy plasmatu Ar, $ArN_2\ ArO_2\,(Ar\ 50\ I/min,\ N_2\ 0,3\ I/min,\ O_2\ 0,3\ I/min)$ a klas. předúprava ionizací a ožehem
- » UV laky UD 70 (komerčně používaný) a L1 (vývojový SYNPO)
- » Stříkání UV laku dusíkem s ohřevem na 70°C
- » Vytvrzení Hg lampa, max. výkon 200 W, vzdálenost od dílce 7 cm, rychlost pohybu lampy 2 m/min

POPIS VZORKŮ, DRUHY ZÁKLADNÍCH MATERIÁLŮ A UV LAKŮ

Mřížková zkouška, odtrh, tloušťka vrstvy		
	vzorek č.	
plast	ABS (černý)	
	PC (transp.	
	PP (bílý)	
	PP (terakota)	
	PA (šedý)	
	PC/ABS (béžový)	
	PBT/ASA (šedo-černý)	
	PS/PP (květináč)	
Lak: komerční UD70 a vývojový L1		











ZÁVĚR

- » Zkoušky v rámci WP3 byly provedeny dle konkrétní formulace úkolu.
- » Zkoušky v rámci WP2 úkol je zadán velmi obecně, soustředili jsme se na řešení konkrétních problémů našich zákazníků (lakování plastových květináčů pro PLASTIA, dále řešíme nanášení barevných pruhů UV laků na pivní sudy SUDEX a vývoj nového nátěrového systému s použitím UV laků na dveře SAPELI)
- » Zkoušky v rámci WP6 navazují na zkoušky provedené v loňském roce, tentokrát s použitím UV laků

obr. 9 - zkoušky

Polymer pro vytváření inteligentních povrchů, zejména povrchů se sníženou povrchovou energií

Vladimír Špaček, Martin Kaška - SYNPO, akciová společnost, S. K. Pardubice / Miroslav Večeřa, Jana Machotová -Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Pardubice

V oblasti ochranných nátěrových povlaků jsou využívány různé typy polymerních materiálů, mezi nimiž nacházejí fluoropolymery zvláštní postavení díky svým výjimečným vlastnostem. Ve srovnání s ostatními heteroatomy dochází v případě atomu fluoru snáze k substituci vodíku a nahrazení vazby C-H vazbou C-F je provázeno pouze malými změnami v konformační pohyblivosti a sterickém bránění výsledné molekuly. Fluoropolymery tedy vykazují řadu unikátních vlastností, mezi něž patří výrazně nízké povrchové napětí a s tím spojená hydrofobicita, vysoká chemická odolnost, tepelná stabilita, nízká hořlavost, nízká dielektrická konstanta a výborné mechanické vlastnosti. Jejich vážným nedostatkem však je často vysoká cena, což omezuje potenciál jejich využití. Přesto jsou tyto materiály používány v oblastech, kde jsou kladeny speciální požadavky. Příkladem jsou chemicky odolné nátěrové povlaky, antikorozní materiály či anti-fouling nátěrové systémy.

S rozvojem řízené radikálové polymerace se však objevila možnost syntézy strukturovaných fluorovaných kopolymerů, jako jsou například blokové kopolymery. Fluorované kopolymery na bázi poly(meth)akrylátů vykazují dobrou reaktivitu s dalšími monomery nebo polymerními segmenty, což umožňuje snížení ceny výsledného produktu.

Cílem technického řešení bylo vytvořit nový polymer pro vytváření inteligentních povrchů, zejména povrchů se sníženou povrchovou energií, který využívá unikátních vlastností fluoropolymerů - v tomto případě využitím 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu (TFEMA),

2,2,2-trifluorethylmethakrylát (TFEMA)

který je kopolymerizován s dalšími akrylovými monomery nebo v přípravě homopolymeru TFEMA, který je pak využit ve směsi s akrylovými nebo některými vinylovými polymery nebo kopolymery.

Takto vytvořený polymer nebo směs po nanesení v tenké vrstvě, např. cca 150 µm na substrát, vytvoří povrchovou úpravu, která má malou povrchovou energii (napětí), a která pak přináší některé další z toho vyplývající zajímavé vlastnosti, jako je snadná čistitelnost povrchu vrstvy, hydrofobicita apod.

Kopolymerací fluorovaných monomerů s běžnými monomery nebo dalšími kopolymery (např. styren/akryláty) vznikají kopolymery s vlastnostmi, které se pohybují z hlediska povrchové energie mezi vlastnostmi výchozích homopolymerů.

Na základě experimentů s náhodným kopolymerem isobutylmethakrylátu (IBMA) s 2,2,2-trifluorethylmethakrylátem (TFEMA), dvojblokovým kopolymerem IBMA

isobutylmethakrylát (IBMA)

a TFEMA a polymerní směsí IBMA a TFEMA o stejném obsahu TFEMA bylo zjištěno, že povrchová energie klesá v pořadí náhodný kopolymer, blokový kopolymer a polymerní směs. Ve všech případech byl přitom obsah TFEMA stejný, přičemž v případě směsi stačí 10 % hm. obsah TFEMA, aby povrchová energie vrstvy vytvořeného nánosem finální směsi v podstatě odpovídala čistému TFEMA. Povrchová energie takto připravených vrstev (nátěrových filmů) z polymerní směsi je přibližně 22 - 24 mJ/m². Povrchová energie polytetrafluoretylenu je pro srovnání přitom 19 mJ/m² a polytrifluormethakrylátu 22 mJ/m².

Povrchové energie o náhodného kopolymeru TFEMA/IBMA se stejným obsahem TFEMA (10%)



kopolymer IBMA a TFEMA

a blokového kopolymeru TFEMA//IBMA postupně klesají z přibližně 26 - 27 mJ/m² u náhodného kopolymeru na 24 - 26 mJ/m² v případě blokového kopolymeru až na už výše zmíněných 22 - 24 mJ/m² v případě polymerní směsi. Tyto výsledky dovolují vytvářet hydrofobní povrchy efektivně pomoci různých polymerních směsí bez využití speciálních a mnohdy nákladných polymerizačních technik a za poměrně přijatelné náklady.

Využití mikro a nanočástic pro funkční nátěrové hmoty

Ing. Jan Kudláček, Ph.D.; Ing. Michal Zoubek; Ing. Viktor Kreibich, CSc; Ing Petr Drašnar, Ph.D. - FS ČVUT v Praze / Mgr. František Matas - Viton, s.r.o. / Ing. František Herrmann, CSc. - Synpo, a.s.

Článek se zabývá problematikou ověřování funkčních a ochranných vlastností vyvíjených nátěrových hmot v rámci Centra výzkumu povrchových úprav (CVPÚ) na Ústavu strojírenské technologie, ČVUT v Praze, Fakultě strojní. Jedná se o nátěrové hmoty, jejichž povlaky vykazují antistatické vlastnosti, a dále o nátěrové hmoty s hořčíkovými částicemi pro prostředí se zvýšenou korozní agresivitou.

ÚVOD

Současné požadavky strojního průmyslu kladou vysoké nároky na nátěrové hmoty, které představují nejjednodušší a nejrozšířenější způsob ochrany materiálů. Mezi základní požadavky kladené na organické povlaky patří především korozní odolnost, odolnost vůči povětrnostním vlivům, UV záření, chemikáliím apod. Jednou z požadovaných specifických funkčních vlastností může být například zamezení negativním projevům tvorby elektrostatického náboje (statické vybíjení, kumulace prachových částic a další negativní jevy). S rostoucím podílem plastových výrobků je navíc v některých aplikacích zcela nezbytné pro spolehlivou a bezpečnou funkci zařízení opatřit povrch takovýchto dílů elektricky vodivým povlakem. V případě protikorozní ochrany ocelových konstrukcí je v současné době významně rozšířeno použití nátěrových hmot s vysokým podílem zinkových částic. Určitou alternativu mohou představovat nové typy nátěrových hmot obsahující částice hořčíku. Cílem je získat vysoce účinné antikorozní nátěrové hmoty s ohledem na nízkou cenu a toxicitu.

Antistatické nátěrové hmoty

V rámci výzkumu byla jako matrice pro antistatické nátěrové hmoty použita samozákladující vodou ředitelná nátěrová hmota CP 55 od společnosti Viton s.r.o. Jako funkční plnivo byla zvolena suspenze obsahující MWCNT (multi wall carbon nanotubes, vícestěnné uhlíkové nanotuby) -AQUACYL 0301 a grafit Fichema - jemně mletý 25 µm. Cílem výzkumu bylo nalezení optimální koncentrace použitého plniva pro dosažení vodivých vlastností povlaku. Dále byl v rámci výzkumu sledován vliv rozdílných metod dispergace na výsledné vlastnosti povlaku. Pomocí vhodně zvolené technologie a parametrů procesu dispergace kapalných suspenzí lze docílit vyšších užitných vlastností nátěrové hmoty a výsledného povlaku, případně snížit podíl použitého plniva.

Metody dispergace a aplikace nátěrových hmot

V rámci experimentu byla porovnávána následující míchadla: rotor stator, míchadlo visco-jet a zubové míchadlo. V případě použití MWCNT byl použit nejprve ultrazvukový homogenizátor pro přípravu suspenze AQUACYL 0301 (tj. odstranění případných shluků nanočástic a homogenizace směsi). Vytvořené nátěrové hmoty byly nanášeny na ocelové laboratorní zkušební plechy Q - panel a ocelové plechy (S235JR) tryskané ocelovou drtí (Sa 2½). Na Q - panely byly naneseny nátěrové hmoty pomocí technologie pneumatického stříkání (HVLP) a pomocí natahovacího pravítka (aplikátoru).

Na vzorky upravené tryskáním byly nátěrové hmoty nanášeny pouze pomocí technologie pneumatického stříkání. Po vytvrzení povlaků (7 dnů, 21oC) byla na vzorcích stanovena velikost vnitřního elektrického odporu povlaku, provedeny zkoušky přilnavosti, stanovena hodnota zrcadlového lesku pod úhlem 60°, provedena zkouška ohybem na kónickém trnu.



Obr. 1: CP55 + 0,5 hm. % MWCNT (vlevo), CP55 + 8 hm. % grafit (vpravo)

Stanovení vnitřního elektrického odporu povlaku

Antistatické nátěrové systémy se vyznačují schopností odvádět elektrostatický náboj z povrchu součásti. Tohoto jevu je docíleno změnou měrného elektrického odporu povlaku na hodnotu ≤ 1.106 Ω. Pro stanovení vnitřního elektrického odporu povlaků bylo použito zařízení Tespo 1. Jedná se o měření přímou dvoubodovou metodou, kdy zařízení při měření zobrazuje číselný údaj 0 - 1999, který lze následně převést pomocí převodního vztahu na hodnotu elektrického odporu povlaku. Nejlepší vodivosti dosahuje povlak s obsahem 2,5 hm. % MWCNT, který byl připravený metodou rotor – stator. V případě grafitu se z hlediska použité metody dispergace nejlépe jeví dispergace pomocí míchadla visco - jet. Naměřené hodnoty vnitřní elektrického odporu udává tabulka 1.

Plnivo	Dispergace	Vnitřní odpor [Ω]
MWCNT 0,5	Zubové míchadlo	7,58.10 ⁹
MWCNT 0,5	Visco - jet	3,38.10 ¹⁰
MWCNT 0,5	Rotor - stator	1,56.10 ⁸
MWCNT 1	Rotor - stator	2,53.10 ⁵
MWCNT 2,5	Visco - jet	2,38.105
MWCNT 2,5	Zubové míchadlo	2,08.10 ⁵
MWCNT 2,5	Rotor - stator	1,58.10 ⁵
Grafit 8	Zubové míchadlo	8,80.10 ⁵
Grafit 8	Rotor - stator	7,30.10 ⁸
Grafit 8	Visco - jet	4,09.10 ⁵
Grafit 8	Zubové míchadlo	8,80.10 ⁵

Tabulka 1: Vnitřní elektrický odpor povlaků

Zkoušky přilnavosti povlaku

Zkouška přilnavosti povlaku k substrátu byla realizována odtrhovou zkouškou dle normy ČSN ISO 4624. Odtrhy byly realizovány na povlacích nanesených na otryskaný povrch. K nalepení odtrhových tělísek bylo použito dvousložkové epoxidové lepidlo DP 460 Scotch Weld. Pro stanovení hodnoty odtrhového napětí bylo použito hydraulické odtrhové zařízení Elcometer 510. Tabulka č. 2 udává průměrnou hodnotu odtrhových napětí pro jednotlivé povlaky při charakterech lomu 100% A/B. Dále byly pro stanovení přilnavosti povlaků provedeny zkoušky křížovým řezem dle ASTM D 3359-83 a mřížková zkouška dle ČSN ISO 2409. V přídě těchto zkoušek nedocházelo k žádným defektů a povlaky vykazovaly vysokou přilnavost k základnímu materiálu. Rovněž v případě zkoušky ohybem na kónickém trnu dle ČSN EN ISO 1519 nedošlo k porušení povlaků ani ke ztrátě adheze k základnímu materiálu.

Stanovení zrcadlového lesku pod úhlem 60°

Ke stanovení lesku povlaku dle normy ČSN ISO 2813 bylo použito zařízení TQC SOLOGloss. Zařízení měří lesk povrchu v jednotkách lesku [GU]. Za vysoký lesk je pod úhlem dopadu osvětlovacího paprsku 60° považována hodnota > 70 GU. Zrcadlový lesk černého skla s refrakčním indexem 1,567 má hodnotu 100 GU. Cílem bylo porovnat jednotlivé povlaky z hlediska lesku a dále stanovení vazby na stupeň dispergace použitých částic. Předpoklad je takový, že se zvyšujícím se stupněm dispergace budou povlaky vykazovat vzhledem k použitým plnivům nižší hodnotu lesku a vyšší elektrickou vodivost. Naměřené hodnoty lesku udává tabulka 2.

Antistatické nátěrové hmoty - závěr

Z výše uvedených výsledků části experimentů realizovaných v rámci vývoje vodou ředitelných antistatických nátěrových hmot je patrný značný vliv metody a parametrů dispergace na výsledné vlastnosti nátěrové hmoty a povlaku. Z tohoto důvodu jsou nadále optimalizovány podmínky dispergace s cílem snížení podílu plniva pro dosažení stejných hodnot vnitřního elektrického odporu. Dále je patrné, že použití MWCNT v případě matrice CP 55 umožňuje dosažení požadovaných funkčních vlastností při zachování vysokých hodnot přilnavosti nátěru k základnímu materiálu a tím i zvýšení jeho odolnosti a životnosti. Z experimentu také vyplývá, že různá plniva

Plnivo	Dispergace	Odtrhové napětí [MPa]	Lesk [GU]
MWCNT 2,5	Rotor - Stator	8,89	3,0
MWCNT 2,5	Visco - jet	8,47	2,8
MWCCNT 1	Rotor - Stator	8,72	7,9
MWCNT 0,5	Rotor - Stator	10,35	8,4
MWCNT 0,5	Visco - jet	8,69	11,3
MWCNT 0,5	Zubové míchadlo	9,86	8,5
Grafit 8	Visco - jet	5,11	4,3
Grafit 8	Rotor - stator	5,49	4,6
Grafit 8	Zubové míchadlo	5,66	4,5

vyžadují specifická zařízení pro dosažení uspokojivých vlastností nátěrové hmoty a povlaku. V případě MWCNT ve formě kapalné suspenze, je vhodné použít míchadla rotor – stator, zatímco v případě pevných částic grafitu se jako vhodnější jeví zařízení visco-jet. Zároveň je třeba v procesu dispergace zamezit přehřívání vsádky, a tím i možné degradaci jednotlivých složek nátěrové hmoty.

Nátěrové hmoty s Mg částicemi

V současné době jsou vzhledem ke zlepšování korozních vlastností nátěrových hmot prováděny výzkumy s použitím různých typů kovových částic jako pigmentů / plniv nátěrových hmot. Cílem výzkumu na Fakultě strojní ČVUT v Praze je stanovení potenciálu korozní ochrany za použití různých koncentrací hořčíkového a zinkového pigmentu dispergovaných v nátěrové hmotě. Korozní vlastnosti byly testovány na ocelových podkladech (nízkolegované oceli AISI 4130) a dále na slitině hliníku (Al 2024 - T3). Dále byly zkoumány vícevrstvé povlaky s použitím krycí vrstvy na bázi polyurethanu (CP05, Viton s.r.o.), případně s mezivrstvou LV EPS 620. Cílem výzkumu je stanovení optimální velikosti použitých typů částic, jejich koncentrace, tloušťky a skladba vrstev pro dosažení požadovaných ochranných vlastností. Vzorky byly připraveny v souladu s normou ČSN EN ISO 9227. Ocelové a hliníkové desky byly předupraveny pomocí tryskání na stupeň čistoty Sa 21/2 (AISI 4130 – ocelová drť, AI 2024 – T3 – hnědý korund). Jako matrice byla použita epoxy – urethanová nátěrová hmota LV EPS 620 společnosti Synpo a.s.. Pro dispergaci částic bylo použito míchadla rotor-stator o průměru 25 mm.

Aplikace nátěrových hmot a realizované experimenty

Nátěrové hmoty byly nanášeny metodou pneumatického stříkání (HVLP). Pracovní tlak se pohyboval v závislosti na dané nátěrové hmotě v rozmezí 3,5 - 5 bar. Vytvrzování nátěrů probíhalo v elektrické peci při teplotě 60 °C po dobu 24 hodin. Vytvrzené povlaky byly opatřeny řezy dle normy ČSN EN ISO 17872 pro následné urychlené korozní zkoušky v umělé atmosféře - Zkoušky solnou mlhou (NSS) dle normy ČSN EN ISO 9227. Vzorky byly v komoře vystaveny zvýšené teplotě 35° za současného působení roztoku 5% NaCl. Dále byly na vybraných vzorcích provedeny odtrhové zkoušky přilnavosti v souladu s normou ČSN EN ISO 4624. Testovány byly tři typy hořčíkových částic různé zrnitosti (< 40 µm, 40 - 100 µm, > 100 μm) a jeden typ Zn částic (~ 4 μm). Vytvořeny byly nátěrové hmoty o hmotnostních koncentracích použitého plniva: 1,5; 3,0; 8,0; 50,0 % Mg (Zn), dále směsi o koncentraci 16,0 % Mg(Zn)/ 8,0 % Zn(Mg) a 70,0 % Zn. Z důvodů rozpracovanosti projektu budou uvedeny jen dílčí výsledky. Tabulka 3 udává popis skladby povlaků obsahující Mg částice o zrnitosti > 100 µm.

Vzhledem k použité velikosti hořčíkových částic došlo k vystupování těchto částic ze základního nátěru již po jeho vytvrzení. Některé částice jsou rozměrově větší, než je samotná tloušťka vrstvy nátěru. Chování povlaku s hořčíkovými částicemi se odvíjí od způsobu provedení testu v solné mlze. Vzhledem k použití nátěru ve formě epoxy-urethanové pryskyřice s přidanými hořčíkovými částicemi dochází k poskytnutí bariérového mechanismu ochrany základnímu substrátu. Nízký elektrodový potenciál hořčíku poskytuje katodovou ochranu (rozpouštění částic Mg v nátěrové matrici) základnímu substrátu, díky níž lze dosáhnout lepších korozních vlastností nátěru.

Hodnocení korozního chování povlaků s hořčíkovými částicemi

Již během 48 hodin se na povlacích A1 a A2 objevily puchýře, které postupem zkoušky narůstaly na množství. Jejich množství je úměrné hmotnostnímu objemu hořčíkového pigmentu v nátěru. Degradace nátěru puchýřky je způsobená vytvořením tenké a porézní vrstvy hydroxidu hořečnatého v nátěru. Tato vrstva se vytváří v reakci s atmosférou solné mlhy. Je zde předpoklad, že ve venkovní atmosféře tento hydroxid vznikat nebude, naopak dojde ke vzniku uhličitanu hořečnatého, který poskytuje silnější korozní ochranu nátěru a zamezí vzniku puchýřků na povlaku. Pro ověření této skutečnosti byly vyhotoveny vzorky pro dlouhodobé atmosferické zkoušky. Hodnocení puchýřů bylo stanoveno podle normy ČSN EN ISO 4628-2. Pro vzorek A1 byl stanoven stupeň puchýřkování 2-2(S4). Pro vzorek A2 dosahuje stupně puchýřkování 4-4(S4). U vzorků B1 a B2 došlo nanesení druhé krycí vrstvy nátěrem z LV EPS 620 a poté nanesení třetí vrstvy z polyurethanu. Tyto vrstvy vytvořily další bariéru, která omezila reakci hořčíkových částic s atmosférou v komoře. To mělo za následek omezení tvorby puchýřků. Puchýřky se začaly objevovat až po 225 hodinách v solné mlze. U povlaku B1 zcela v minimální míře; tyto puchýřky nelze vyhodnotit podle etalonu v příslušné normě. U vzorku B2 s obsahem 8 hm. % hořčíkových částic lze pozorovat nárůst počtu puchýřků umístěných v první vrstvě nátěru. Hodnocení vzorku B2 – 3-3(S4).

Hodnocení korozního chování povlaků se zinkovými částicemi

Zinkové částice poskytují adhezní, bariérový a elektrochemický mechanismus ochrany nátěru. Vzhledem k použití nízkého hmotnostního objemu zinkových částic v testovaných vzorcích lze v našem případě mluvit pouze o ochraně bariérové. Uvedené vzorky obsahují 8 hm. % zinkových částic.

V průběhu testu se ani po 729 hodinách expozice v solné komoře neprojevily známky degradace nátěru. Vzorek D1 tvořil nátěr z epoxydové pryskyřice s dispergovanými částicemi zinku, vzorek D2 obsahoval druhou vrstvu nátěru z epoxydové pryskyřice a třetí vrstvu z polyurethanu. Korozní produkty se tvoří pouze v provedeném řezu.

Vzorek	První vrstva *	Tloušťka [µm]	Druhá vrstva	Tloušťka [µm]	Třetí vrstva	Tloušťka [µm]
A1	1,5 hm.% Mg	160	-	-	-	-
A2	8 hm.% Mg	110	-	-	-	-
B1	1,5 hm.% Mg	140	LV EPS 620	150	Polyurethan	60
B2	8 hm.% Mg	140	LV EPS 620	160	Polyurethan	60
C1	LV EPS 620	190	-	-	-	-
C2	LV EPS 620	140	LV EPS 620	140	Polyurethan	60
D1	8 hm.% Zn	170	-	-	-	-
D2	8 hm.% Zn	140	LV EPS 620	150	Polyurethan	60

Hodnocení korozního chování povlaků LV EPS 620

Pro porovnání korozních výsledků dosažených během testování byly připraveny vzorky z epoxydové pryskyřice neobsahující žádný kovový pigment. Vzorek C1 obsahoval nátěr z jedné vrstvy LV EPS 620. Vzorek C2 se skládal z dvou vrstev nátěru LV EPS 620 a třetí vrstvy polyurethanu. Po 729 hodinách expozice nedošlo k degradaci nátěru. Korozní produkty se tvoří pouze v provedeném řezu.



Obr. 2: Povlak C1 po 729 hodinách expozice v neutrální solné mlze



Obr. 3: Povlak D1 po 729 hodinách expozice v neutrální solné mlze



Obr. 4: Povlak A2 po 729 hodinách expozice v neutrální solné mlze



Obr. 5: Povlak B2 po 729 hodinách expozice v neutrální solné mlze

ZÁVĚR

V provedených korozních zkouškách se prokázala nevhodnost testování nátěrů obsahující hořčíkový prášek pomocí zkoušky v neutrální solné mlze. Tento závěr je nezávislý na hmotnostní koncentraci hořčíkového prášku v nátěru. U vzorků opatřených druhou vrstvou nátěru z LV EPS 620 a polyuretanem CP05 se prokázala vyšší korozní odolnost. Povlak polyurethanu tvoří další bariéru, která omezuje propustnost a i díky nízké nasákavosti této vrstvy je vhodný pro použití jako krycí vrstvy na nátěry vystavené koroznímu prostředí. Varianta vícevrstvých nátěrů dosahuje lepších korozních vlastností a následný výzkum bude soustředěn na tyto nátěry. U zinkového prášku byla prokázána dobrá korozní odolnost. V současné době probíhají další experimenty včetně dlouhodobých atmosférických zkoušek, které poslouží k ověření ochranných vlastností hořčíkových částic a porovnání vlivu velikosti těchto částic na chování vytvořených povlaků v korozním prostředí. Současně je vyhodnocován ochranný účinek povlaků obsahující Mg částice na hliníkové slitině Al 2024 – T3.

Článek byl vytvořen s finanční podporou TA ČR v rámci řešení projektu CVPÚ – TE02000011, pracovní balíček Centra výzkumu povrchových úprav WP2.

Development trends and performance testing of TBC

Ing. Kateřina Dočekalová, Ph.D., Ing. Karel Zábranský, Ph.D., Ing. Jiří Darida - Advanced Technology Department, Honeywell International

The most common thermal-barrier coating (TBCs) consist of zirconia-based refractory oxide and Ni based intermetallic bonding layer, applied by thermal spraying (TS) or electron beam vapor deposition (EBPVD). This multilayer system is widely used as a protection of metallic components operating at a high-temperatures, which include for example combustion chambers and other static components of engines which are manufactured in Honeywell Aerospace Olomouc. Research and development of TBC's is driven by need to increase the service temperature and or life of jet engines and APUs'. This article offers an insight into current trends and approaches towards the research and development of TBC's and their performance testing.

INTRODUCTION

Honeywell Aerospace Olomouc (HAO) is production plant with focus on manufacturing of static parts of jet engines and auxiliary power units (APUs'). During last ten years Honeywell production expanded and majority of the global production of engine static parts has been transferred from USA to Czech Republic. The increasing requirements on material properties which are caused by more aggresive service conditions (increased temperature and mechanical loading) consequently lead to development of new advanced materials and protective coatings - TBC's. HAO is in production with air plasma spray (APS) TBC's on static components. Therefore newly developed TBC's have to be tailored precisely for APS technology where particles of powder either ceramic (top coat) or intermetallic (bond coat) are injected into plasma flame, melted, and sprayed on substrate surface - usually combustor liner made of nickel based superalloy. As was mentioned above the current development within thermal spraying domain is mainly focused on the advanced TBC's with improved performance properties. Development is divided to three domains which are concentrated on: i) reduction of oxides and porosity level in bond coat (BC); ii) development of top coat (TC) with low-thermal conductivity and high strain tolerance and iii) CMAS resistant TBC's. The key of the development is testing of advanced TBC's which will be sprayed in HAO, CEITEC and IPP by APS and tested on durability at CEITEC which is equipped with modern testing equipment.

Some of the testing methods will be described below. In the case when newly proposed TBC systems will revealed expected performance than the process will be tailored for production and will be implemented in HAO. Expected benefits of this research is expansion of the product portfolio and significant increases of production capacity in HAO. With the increased components life the necessary service outages (which consist mainly from diagnosis, disassembly, repair of defective parts and the subsequent re-assembly and inspection, etc.) are lower. The increased TBC's life is closely connected with cost saving thanks to reduction of damaged parts. As was indicated the TBC's mostly consist of two separate layers BC and TC, demonstrated on Figure 1. BC is a metallic/intermetallic layer (MCrAIY, M = Ni, Co or both) and its main task is to ensure strong bond between substrate and TC and protect against oxidation and hot-corrosion at high-temperature. BC also eliminates thermal expansion coefficient mismatch between ceramic and metal substrate. Ceramic TC (ZrO₂ + Y₂O₃) is designed to provide thermal insulation and therefore it has low thermal conductivity. In service, component as combustor is exposed to high temperatures of flue gas (~800-1300 °C) combined with thermal cycling (takeoff/landing). High service temperature causes chemical and phase changes occur in all materials, including ceramic TC, which consequently leads to degradation and failure of the coating (called spallation).



Figure 1: Schematic illustration of TBCs [1]

FAILURE MECHANISMS

During engine service there are three major mechanisms which can cause TBC's failure and limits their lifetime. The first one is the formation of a thin layer of thermally grown oxide (TGO) that forms between the TC and the BC as a result of BC oxidation during service. Layer of TGO is usually composed from two sub-layers: Al_2O_3 layer and layer of complex oxides - spinel's such as (Cr, $Al)_2O_3$. In service, the component is exposed to cyclic thermal loading.

During heating and oxidation environment exposure a cohesive layer of Al₂O₃ is created. As a result of different thermal expansion coefficient of BC and Al₂O₃, the layer tensions are created by cooling which lead to the cracking. Due to cracks oxygen can penetrate to the BC. After re-heating a diffusion of aluminum is possible and cracks are filled with new Al₂O₃. When cyclic thermal loading appear, the layer cracking and its resurface are repeated until a stock of aluminum in coating is depleted. After that, other complex oxides as a (AI, Cr)₂O₃ start to form. They don't have a protective function as an Al₂O₃ which leads to BC oxidation and loss of its function with subsequent damage of TBC (Figure 2). Another degradation mechanism is caused by the presence of particles in the gas turbine environment. This phenomenon leads to removal of TBC by erosion. Last degradation mechanism is caused by airborne particles (sand, volcanic ash). With increasing turbine inlet temperatures, the CMAS (calcium--magnesium-alumina-silicate) attack of TBC is becoming a critical issue in the development of next generation of aerospace engines. The very fine CMAS particles can pass through the particle separator and enter the combustion system. They are not able to cause impact damage of the TBC's (because of its insufficient kinetic energy), but they are aerodynamically captured within the combustor gases and deposited onto the hot TBC's surface, where the deposit is turn into a molten CMAS glass. Depending on chemical composition, the CMAS has a relatively low melting eutectic (~1190 - 1260 °C) and thus can infiltrate into the TBC through porous ceramic TC which lead to the TC spallation during cooling cycle.

BOND COAT WITH LOW TGO GROWTH AND HIGH ADHERENCE TO SUBSTRATE AND TC

To achieve the most homogenous BC with no presence of oxides and porosity is the main goal of one from three development approaches. The effort of this development is focus on spraying of BC with sufficient roughness to anchor the ceramic TC and with low amount of inner oxide to create dense and well adhered BC with slowly growing, TGO layer during thermal loading. The most common methods for applying metallic BC's are APS, Vacuum Plasma Spraying (VPS) or Low Pressure Plasma Spraying (LPPS) and High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) which is not counted among plasma technologies.



Figure 2: Top coat spallation of a combustor part after service

While the APS technology is less expensive but produces coatings with quite high amount of in-process originating oxides by applying of VPS/LPPS is possible to obtain high quality coatings, however these technologies are cost demanding. One from the approach how to reduce oxide amounts is to shield and/or shroud the plasma flame by inert gas and thus prevent the oxidation of particles. Argon shield nozzle for atmospheric plasma spray gun was designed in such a way that flow rate at the centre is constant. Another approach how to reach dense and oxide less BC are technologies exploiting the energy of high power lasers. Some from other approach which is consider is to use 3D printing to design and manufacture the part in a way to ensure higher adhesion of TBC.

CMAS RESISTANT COATINGS

The aim of CMAS resistant coatings development is to decrease or eliminate TBC degradation by CMAS attack. There are 3 basic types of protective coatings classified as impermeable, sacrificial and non-wetting to CMAS. The impermeable coatings protect TBC's by inhibiting the liquid CMAS from infiltrating into or reacting with the TBC's at the operating temperature of component. Such a protective coating has to be dense, non-cracked, nonporous and without oxide. The principal of sacrificial oxide layer is based on increasing the melting point or the viscosity of the CMAS deposit. This phenomenon is caused by chemical or physical changes of sacrificial oxide layer in contact with CMAS at operating temperatures when the CMAS is dissolved or react with the sacrificial layer. Consequently the non-liquid by product material or at least more viscous compound is formed. The result is that the CMAS does not flow or form reactive liquid. The non-wetting coatings are outer layers that minimize contact between underlying layers and the CMAS. A dense, defect - free Pt film electroplated on YSZ coating surface can effectively protect against CMAS attack, mainly due to its non-wetting ability and impermeability. Study proved that after 4 hours at 1250 °C with CMAS deposit no Ca, Mg, Al or Si weren't detected which indicates that CMAS wasn't infiltrated into the TBC through Pt film [1]. The integrity of TBC's is enhanced due to reduction of CMAS ability to penetrate through TBC's micro porosity. Yttrium coating prepared by sol-gel routes showed as effective against the infiltration of CMAS at 1250 °C for 15 min till one hour [2]. TBC's made from ceramics that are inert or stable in contact with molten CMAS may not be effective to resist CMAS wetting and attack, when capillary action pulls CMAS into voids. Thus, tailoring of TBC compositions and microstructures for resistance against molten silicate deposits is becoming an important area of TBC's research.

LOW THERMAL CONDUCTIVITY TBC

Reducing the temperature of BC and substrate is most dependent on the thermal conductivity of the TC. Increasing the TC thickness doesn't always have only positive effect, because it increases the weight of components and generate residual stresses in the coating. At very high thickness, the coating surface is not sufficiently cooled due to the lower thermal conductivity and significantly increased temperature can cause sintering of coating surface which leads to a decrease in porosity and higher thermal conductivity. Another option how to reach a lower thermal conductivity of TC is to prepare new ceramic materials either by doping YSZ by rare-earth elements (La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er) or using new group of material such as with the perovskite structure (ABO3), so generally change the chemical composition of TC. To develop novel TBC with superior properties is also the goal of the low thermal conductivity TC activity.

PERFORMANCE TESTING

The conditions under which TBC's operate are often extremely demanding, combining high temperatures, rapid temperature gradients, fast temperature transients, high pressures, and additional mechanical loading, as well as oxidative and corrosive environment. These conditions is difficult to achieve in the laboratory. Jet-test shown on the Figure 3 was developed for determination of durability of newly developed TBC's for high

temperature applications which are predominantly used in aerospace and energetic industry. This specific test is able to partially simulate real service conditions of parts like combustion chambers and others. Performance of novel coatings is compared with commonly sprayed TBC system (baseline). Performance of TBC's is measured on two sizes of circular samples 60 and 25 mm diameter.



Figure 3: Jet test



Figure 4: The appearance of the samples during a cooling stage



Samples are placed into universal holder disposed of cooling holes for cooling air to be able to withstand test conditions. Tested samples are cooled from backside so the appropriate thermal gradient through the whole sample thickness is created. The temperature is measured by thermocouples and pyrometers. Another performance testing of TBC's is realized by furnace cyclic oxidation (FCT) (Figure 4). Oxidation cycle is composed from three phases which is i) heating in furnace to chosen temperature, ii) dwell time - oxidation stage, when sample is held at a certain temperature for specific time and iii) cooling stage (Figure 5). Samples are cycled until a crack of certain size appears or delamination occurs on certain area of sample surface.

SUMMARY

Use of commonly sprayed TBC's has already resulted in dramatic improvements in the lifetime of engines. Challenges described in this article present new opportunities how to move this technology even further. It is essential to understand to complexity of the interactions between each layer of the TBC system and their evolution within life (time, high temperatures, and thermal shocks). With the growing demand for air transport and still increasing number of aircrafts, even minor improvements in engine lifetime (connected to components with TBC) will have an immediate and significant impact on the overall cost saving and lifetime cycle prolongation which is associated with reduction of maintenance and repair needs. The successful solution of mentioned approach will bring widening of production capacities in HAO and ensuring strong position on the market.

Literatura:

- CLARKE, David R. Thermal-barrier coatings for more Efficient gas-turbine engines. ISBN 10.1557/mrs.2012.232.
- [2] DELON, E. Synthesis of yttria by aqueous sol-gel route to develop anti-CMAS coatings for the protection of EBPVD thermal barriers. ISBN 10.1016/j.ceramint.2016.05.169.

Figure 5: Time-temperature curves of samples

Zkouška korozní odolnosti vnějších nátěrových systémů

Ing. Martina Pazderová, Ph.D., Marian Lipowski, Ing. Karel Cihelník, Ing. Miroslav Valeš, Ph.D. - VZLÚ

V návaznosti na zkoušky mapující protikorozní odolnost nátěrových systémů aplikovaných na různé typy podkladů a předúprav bylo provedeno finální ověření vlastností vybraných systémů. Na základě předchozích testů byly vybrány optimální varianty předúpravy a nátěrových systémů, které byly vystaveny sérii klimatických a korozních zkoušek. Po expozici byly vzorky hodnoceny vizuálně, zkouškami přilnavosti a měřením lesku a barevnosti. Výsledky zkoušek ukázaly, že zvolené nátěrové systémy jsou velmi odolné a působení vnějších prostředí má na jejich vlastnosti pouze minimální vliv.

ÚVOD

V roce 2014 bylo zahájeno pilotní ověření stávajících systémů. Cílem výzkumu a vývoje bylo nalezení vhodného nátěrového systému jednak pro vnější, ale i pro vnitřní povrchy, který by měl snížený obsah VOC (těkavé organické sloučeniny) a neobsahoval Cr6+. Byly ověřeny různé typy předúpravy povrchu a na základě získaných výsledků byly navrženy nové typy základního nátěru a vrchního emailu. Ty byly následně podrobeny sérii klimatických a korozních zkoušek, aby se zjistil vliv na vlastnosti systému. Zkoušky probíhaly současně na původních verzích nátěrů a nových technologiích.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Jako substrát byly použity tři typy hliníkových materiálů – Al plát D16ATV, Al 2124 a Al 7475. Jedná se o materiály běžně používané v letectví, proto byly zvoleny. Předúprava povrchu probíhala buď eloxováním nebo chromátováním, což jsou opět běžné postupy předúpravy povrchu. Na takto připravený povrch byl aplikován základní nátěr S2318 ve verzi C2 nebo NG. Aplikace probíhala při 22 °C a relativní vlhkosti 39%, následovalo sušení při 40 °C po dobu 60 min a tloušťka této vrstvy byla 23-40 µm. Poté byla základová vrstvy přebroušena a na ní byla aplikována vrchní vrstva emailu U 2081 ve verzi původní nebo NG. Verze NG představuje nové složení nátěrových hmot. Nástřik probíhal při 21 °C a relativní vlhkosti 35%, vzorky byly sušeny přes víkend bez přisoušení a celková tloušťka vrstvy se pohybovala v rozmezí 75-100 µm. Přesné roztřídění substrátů, předúprav povrchu a použitých nátěrů je specifikováno v Tab. 1.

Vzorky byly umístěny do stojanů a 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 části vzorků na vyhodnocení. Zbylé 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 byl u vzorků vyhodnocen vzhled a barevnost a vzorky byly rozděleny do tří skupin. Každá skupina byla následně samostatně podrobena jinému typu prostředí. Jedna skupina byla vystavena korozní zkoušce neutrální solnou mlhou (ASTM B 117) po dobu 504 hodin, druhá skupina byla podrobena zkoušce oxidem siřičitým (ČSN ISO 6988) s dávkováním 0.21 po dobru 21 dní a s poslední skupinou byla provedena klimatická zkouška simulací slunečního záření (ČSN EN 60068-2-5) po dobu 56 dní při teplotě 55 °C metodou C. 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. Pro lepší přehlednost je na Obr. 1 uvedeno schéma prováděných zkoušek a definovány způsoby vyhodnocení vzorků. Na Obr. 2 je vidět umístění vzorků ve zkušebním zařízení při jednotlivých zkouškách.

Sada	podklad	nátěr
01	Al plát D16ATV eloxovaný	U2081 current
01NG	Al plát D16ATV eloxovaný	U2081 NG
02	Al plát D16ATV chromátovaný	U2081 current
02NG	Al plát D16ATV chromátovaný	U2081 NG
03	Al 2124 eloxovaný	U2081 current
03NG	Al 2124 eloxovaný	U2081 NG
04	Al 2124 chromátovaný	U2081 current
04NG	Al 2124 chromátovaný	U2081 NG
05	Al 7475 chromátovaný	U2081 current
05NG	Al 7475 chromátovaný	U2081 NG

Tabulka 1: označení vzorků podle použitých materiálů, předúpravy povrchu a nátěrových systémů.







Obr. 2: umístění vzorků ve zkušebním zařízení, (a) vlhké teplo cyklické, (b) SO₂, (c) solná mlha a (d) sluneční záření

VÝSLEDKY A DISKUZE Před expozicí

Před zahájením zkoušky byla u všech vzorků proměřena tloušťka povlaku. Při vizuálním hodnocení vlastností povrchu se ukázalo, že na všech vzorcích je bílý nátěr bez výraznějších poškození a většina vzorků obsahovala ojediněle malé vměstky, které byly do povlaku zaneseny v průběhu jejich přípravy. Dále byla proměřena barevnost a lesk (ČSN ISO 2813). Aby bylo možné ověřit změny způsobené vlivem prostředí, byla změřena přilnavost mřížkou (ČSN ISO 2409) a odtrhovou zkouškou (ČSN EN ISO 4624). Všechny vzorky měly velice dobrou přilnavost. Většina vzorků měla mřížku 0 a ojediněle 1, což značí žádné nebo minimální poškození. Měření odtrhového napětí ukázalo, že všechny substráty se bez ohledu na předúpravu povrchu chovají obdobně. U většiny vzorků docházelo převážně ke koheznímu poškození povlaku.

Vlhké teplo cyklické

Po ukončení cyklické zkoušky vlhkým teplem nebylo na žádném ze systému zjištěno puchýřování ani přítomnost jiného typu defektu povlaku. Na řezech zhotovených do povlaků před expozicí nedošlo u žádného ze systémů k delaminaci. Dále bylo zjištěno, že došlo pouze k minimálnímu snížení přilnavosti a většina systémů měla v mřížkové zkoušce stupeň 1. Stejně tak i měření odtrhového napětí ukázalo, že došlo jen k mírnému snížení hodnot napětí.

Korozní zkoušky

Stejně jako v případě klimatických zkoušek, ani po expozici v korozním prostředí nedošlo k výrazným změnám na povrchu vzorků. U žádného ze systémů nebylo zjištěno puchýřkování ani jiné typy defektů povlaku. Na žádném ze vzorků nebyla zjištěna ani delaminace ani koroze podel řezu. Expozice v korozním prostředí nesnížila ani přilnavost nátěrů a hodnoty mřížkové zkoušky zůstaly zachovány na hodnotě 1. Při měření odtrhového napětí došlo u většiny systémů překvapivě k nárůstu hodnot ve srovnání s hodnotami před expozicí v klimatických a korozních zkouškách. Shrnutí výsledů měření přilnavosti je uvedeno v grafu na Obr. 3.

Klimatická zkouška simulací slunečního záření

Po ukončení zkoušky simulovaným slunečním zářením nebyl zjištěn vznik puchýřů či jiných defektů na žádném z testovaných systémů. Výsledky poukázaly na velmi dobrou barevnou stálost a odolnost proti vlivu slunečného záření u všech systémů. Parametr ΔE ukazující změnu barevnosti se pohyboval v rozmezí 0,4 až 1,0. Přičemž původní systémy vykazovaly v průběhu zkoušek větší barevnou stabilitu než NG systémy. K opačnému průběhu došlo po vyhodnocení vzorků po působení slunečního záření. V tomto případě byly NG systémy stabilnější a barevná změna byla minimální. V případě původních nátěrových systémů nepřesáhla hodnota ΔE 0,6. Jak je vidět z grafu na Obr. 4 největší barevná změna nastala po sérii klimatických zkoušek a pak po působení solné mlhy. Vystavení vlivu prostředí SO2 ani simulované sluneční záření nemělo významný vliv na barevnou změnu. Hodnoty změny se po těchto dvou zkouškách pohybovaly v rozmezí od 0,3do 0,7.

Na Obr. 5 jsou vidět změny lesku v průběhu celé série zkoušek.

ZÁVĚR

Zkoušení korozní odolnosti nátěrových systémů s různými typy podkladů a předúprav povrchu potvrdilo dobrou protikorozní odolnost navržených systémů. Korozní odolnost byla výborná jak v případě původních systémů, tak i u vylepšených technologií. Nově navržené nátěrové systémy měly navíc lepší odolnost proti působení slunečního záření než nátěry původní.



Obr. 3: změna odtrhového napětí





Obr. 4: změna barevnosti působením klimatu a korozního prostředí

Obr. 5: změna lesku