

**ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE**

**FAKULTA  
STROJNÍ**



**TEZE  
DISERTAČNÍ  
PRÁCE**

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE

Nátěrové systémy s vysokými užitnými vlastnostmi

*Ing. Michal Zoubek*

Doktorský studijní program: Strojní inženýrství

Studijní obor: Strojírenská technologie

Školitel: doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.

Teze disertace k získání akademického titulu "doktor", ve zkratce "Ph.D."

Praha

březen 2023

# Coating Systems with High Value in Use

Disertační práce byla vypracována v kombinované formě doktorského studia na Ústavu strojírenské technologie Fakulty strojní ČVUT v Praze.

Disertant: Ing. Michal Zoubek  
Ústav strojírenské technologie, Fakulta strojní ČVUT v Praze  
Technická 4, Praha 6, 167 00

Školitel: doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.  
Ústav strojírenské technologie, Fakulta strojní ČVUT v Praze  
Technická 4, Praha 6, 167 00

Školitel-specialista: Ing. Jan Kudláček, Ph.D.  
Ústav strojírenské technologie, Fakulta strojní ČVUT v Praze  
Technická 4, Praha 6, 167 00

Oponenti:

Teze byly rozeslány dne: .....

Obhajoba disertace se koná dne ..... v ..... hod.

v zasedací místnosti č. .... Fakulty strojní ČVUT v Praze, Technická 4, Praha 6 před komisí pro obhajobu disertační práce ve studijním oboru Strojírenská technologie.

S disertací je možno se seznámit na oddělení vědy a výzkumu Fakulty strojní ČVUT v Praze, Technická 4, Praha 6.

*prof. Ing. Jan Suchánek, CSc.  
předseda oborové rady oboru Strojírenská technologie  
Fakulta strojní ČVUT v Praze*

## **Obsah**

|   |    |
|---|----|
| Anotace.....  | 4  |
| Summary .....   | 4  |
| 1. Úvod.....  | 5  |
| 2. Současný stav poznání a trendy ve formulaci a přípravě antistatických nátěrových hmot.....           | 6  |
| 2.1. Formulace antistatických nátěrových hmot.....  | 10 |
| 2.2. Proces míchání nátěrových hmot .....   | 14 |
| 3. Cíle práce.....  | 19 |
| 4. Metody zpracování .....  | 21 |
| 4.1. Volba vhodných matric nátěrových hmot.....   | 21 |
| 4.2. Formulace a vlastnosti jednotlivých hmot.....  | 21 |
| 4.2.1 Nátěrové hmoty na bázi epoxidových pryskyřic.....   | 25 |
| 4.2.1.1 Antistatické nátěrové hmoty.....  | 25 |
| 4.2.3 Vodou ředitelné nátěrové hmoty.....   | 31 |
| 4.2.3.1 Vodou ředitelné antistatické nátěrové hmoty .....   | 31 |
| 4.3 Popis parametrů dispergace a jejich vlivu na finální vlastnosti povlaků .....                       | 44 |
| 4.4. Výsledky.....  | 46 |
| 4.4.1 Antistatické nátěrové hmoty.....  | 46 |
| 4.4.1.1 Antistatická nátěrová hmota na bázi epoxidové pryskyřice ...                                    | 46 |
| 4.4.1.2 Antistatická nátěrová hmota na bázi epoxidové pryskyřice s<br>příměsí grafitu .....             | 46 |
| 4.4.1.3 Vodou ředitelná nátěrová hmota pro tvorbu elektricky<br>vodivých a antistatických povlaků ..... | 47 |
| 4.4.1.4 Vodou ředitelná nátěrová hmota pro tvorbu antistatických<br>povlaků .....                       | 47 |
| 4.4.2 Antikoroziní nátěrové hmoty .....   | 48 |
| 4.4.3 Otěrzdorné nátěrové hmoty .....   | 48 |
| 5. Závěr.....   | 50 |
| 6. Splnění cílů disertační práce.....   | 51 |
| 7. Přínosy pro vědu a praxi.....  | 54 |
| 8. Publikace autora související s disertační prací .....  | 55 |
| 9. Seznam použité literatury v tezích .....   | 59 |
| Ohlasy.....   | 67 |

## ***Anotace***

Disertační práce *Nátěrové systémy s vysokými užitnými vlastnostmi* se věnuje možnostem využití moderních typů nanomateriálů jako pigmentu (plniva) tekutých nátěrových hmot a vlivu použitých metod a způsobů dispergace těchto materiálů na finální funkční a ochranné vlastnosti povlaků.

Cílem práce bylo ověření vhodnosti jednotlivých typů nanomateriálů v různých typech nátěrových hmot (z hlediska pojivové báze) a sledování vlivu použitých metod a způsobů dispergace použitých nano a mikro částic na specifické funkční a ochranné vlastnosti výsledných povlaků.

V rámci výzkumných aktivit souvisejících s disertační prací byly vyvíjeny nové typy nátěrových hmot pro tvorbu povlaků antistatických, otěruvzdorných a antikoročních. Při výzkumu přípravy jednotlivých typů nových nátěrových hmot byl kladen důraz na volbu vhodné metody a parametrů dispergace a jejich následnou optimalizaci za účelem redukce potřebného množství použitého pigmentu (plniva) pro dosažení požadovaných vlastností finálního povlaku a snížení surovinových a výrobních nákladů. Současně bylo provedeno komplexní hodnocení jednotlivých parametrů vytvořených nátěrů a nátěrových systémů dle technických norem a zkušebních postupů z oboru povrchových úprav za účelem objektivního zhodnocení vlivu použitého plniva, jeho množství a způsobu dispergace na výsledné funkční a ochranné parametry povlaků.

## ***Summary***

The doctoral thesis *Coating Systems with High Value in Use* is focused on to the potential use of modern nanomaterials as pigments (fillers) in liquid coatings and the effect of the methods and ways of dispersing these materials on the final functional and protective properties of coating materials.

The aim of the research was to verify the suitability of individual types of nanomaterials in different types of coatings (from the point of view of the binder base) and to monitor the influence of the used methods and ways of dispersing nano and micro particles on the specific functional and protective properties of final coatings. The research activities related to the thesis led to new types of coating materials with antistatic, anti-abrasion and anti-corrosive properties.

As a part of the research into the preparation of individual coatings, great emphasis was put on the choice of a suitable dispersion method and parameters and their later optimization to reduce the amount of used pigment (filler), achieve the required properties of the final coating, and reduce material and production costs. At the same time, a comprehensive evaluation of the individual parameters of the produced coatings and coating systems was carried out in compliance with technical standards and test procedures in the field of surface treatment to evaluate the effect of the used filler, its quantity, and the method of dispersion on the resulting functional and protective parameters of the coatings objectively.

## 1. Úvod

Povlaky specifických funkčních vlastností se rozumí takové, jenž neplní pouze bariérovou ochranu povlakovaného materiálu (tedy primární funkci nátěrů), ale umožňují například zajistit elektrickou vodivost povrchu povlakovaného předmětu, zvýšit jeho otěruvzdornost, zajistit samočisticí schopnost a antibakteriální účinek povrchu či snížit jeho světelnou odrazivost atd. Řady specifických funkčních vlastností povlaků nátěrových hmot lze docílit použitím nanotechnologií a nanomateriálů.

Pro dosažení specifických vlastností se upravuje složení nátěrové hmoty. Finální funkční vlastnosti povlaku ovlivňuje nejen výběr vhodného pojiva a aditiv, ale především typ a množství pigmentů a plniv a jejich způsob a parametry dispergace [2 p. 19, p. 91, p. 185, 4 p. 29, p. 47, 5].

Hlavním cílem při tvorbě nových typů nátěrových hmot a ochranných nátěrových systémů je především nalezení způsobu dosažení konečných požadovaných vlastností povlaku správnou formulací (složením) nátěrové hmoty s ohledem na výrobní náklady, aplikovatelnost a výsledné ochranné a funkční vlastnosti. Správnou technologií přípravy nátěrové hmoty, tj. dispergací v systémech kapalina – kapalina a kapalina – pevná fáze, lze pak docílit nejen snížení podílů složek potřebných pro dosažení funkčních parametrů povlaku, a tím i zhospodárnit celý proces výroby, ale i dosáhnout lepších konečných vlastností povlaku [2 p. 286, 3 p. 13, 14].

Tekuté nátěrové hmoty jsou vzhledem ke své povaze ideální k tvorbě antistatických nátěrových hmot. Vhodně zvolené pojivo nátěrové hmoty může být využito jako matrice, do které jsou dispergovány vodivé částice (pigmenty, plniva) za účelem dosažení vodivých vlastností finálního povlaku [1 p. 205, 4 p. 29]. Použití tekutých nátěrových hmot pro tvorbu antistatických povlaků je výhodné i z pohledu jejich uplatnění na trhu a povahy praktických aplikací (nátěry podlah, nábytku, technické aplikace apod.). Výhodou je rovněž možnost použití těchto hmot na různých typech materiálů v různých prostředích [12]. Přidaná hodnota antistatických nátěrových hmot nespočívá pouze v dosažení ochranných a funkčních vlastností povrchu povlakovaného předmětu, ale především v předcházení zbytečných materiálních či lidských ztrát způsobených nežádoucími a neviditelnými elektrostatickými výboji v oborech výroby elektroniky, zpracování hořlavých a výbušných materiálů.

## **2. Současný stav poznání a trendy ve formulaci a přípravě antistatických nátěrových hmot**

Rozvoj v oblasti polymerních materiálů a jejich rapidní nárůst použití v celé řadě aplikací za posledních 100 let má výrazný vliv na nárůst četnosti negativních projevů statické elektřiny.

V současné době je kladen vysoký důraz na ekologické aspekty výroby a nakládání s nátěrovými hmotami [7, 9]. Těmto trendům se pak i přizpůsobuje formulace nátěrových hmot a volba jednotlivých složek [8 p. 12]. Zásadní pro formulaci nátěrové hmoty jsou také technologické vlastnosti výsledného produktu, mezi které patří např. doba zasychání, kryvost, rozdíratelnost, slévavost, stříkatelnost, skladovatelnost atd. [3 p. 10].

Většina povlaků zhotovených pomocí nátěrových hmot představuje elektrické izolanty. Obecně jsou možné tři způsoby, kterými lze formulovat nátěrové hmoty pro elektricky vodivé povlaky: využití vodivých polymerů, začlenění vodivých pigmentů do pojiva, případně kombinace obou způsobů [12, 18, 20, 24]. Nátěrové hmoty pro tvorbu antistatických povlaků se připravují zejména začleněním kovových částic do pojiva (matrice). Ve velké části se používají vodivé přísady spolu s epoxidovým polymerem. Optimalizace obsahu pevných látek a objemové nebo hmotnostní koncentrace částic v nátěru se docílí tak, že se mění složení pojiva a množství částic. Pro dosažení minimální hodnoty měrného odporu v povlaku je přidáno dostatečné množství vodivých částic [12 p. 24, 19 p. 1]. Jako perspektivní se jeví využití moderních nano-materiálů pro dosažení vodivých vlastností povlaku. Užití vodivých polymerů je značně omezeno především z důvodů ztráty vodivých vlastností vlivem oxidace, a dále horší zpracovatelnosti. K dosažení elektrické vodivosti povlaku je tedy vhodnější využít vodivých částic či hygroskopických materiálů ve formě pigmentu/plniva. V dostupné literatuře jsou jako nejčastěji používané typy vodivých pigmentů uváděny částice kovů (měď, stříbro, železo apod.), a dále alotropy uhlíku (saze, grafit či uhlíkové nano-materiály) [4 p. 389, p. 394, 12 p. 24, 21 p. 1]. Nejpoužívanější jsou pak ve formě nátěrů epoxidových, polyuretanových a vodou ředitelných [8 p. 8, 14 p. 139, 21 p. 1, 19].

Problematicke elektrostatiky a elektrostatických jevů se věnuje norma ČSN IEC/TR 61340-1 [10], ochraně před účinky statické elektřiny ve výbušných prostředích pak norma ČSN CLC/TR 60079-32-1[11]. Norma ČSN IEC/TR 61340-1 [11 p. 9] definuje pojmem antistatický jako „*vlastnost materiálu, která brání nebo omezuje triboelektrické nabíjení*“. Metody měření rezistance a rezistivity tuhých materiálů k zabránění akumulace elektrostatického náboje jsou popsány v normě ČSN EN 61340-2-3 ed.2 [42] a normě ČSN EN 60079-32-2 *Výbušné atmosféry – Část 32-2: Nebezpečí od statické elektřiny – Zkoušky* [66].

Z hlediska terminologie rozlišují výše uvedené normy materiál na vodivý, disipativní a izolační. Vodivým materiálem se dle definice uvedené v normě [10] rozumí materiál, jehož rezistance je menší než přibližně  $10^5 \Omega$  [10 p. 10]. Norma [15] pak za povrchově vodivé materiály považuje takové, jejichž povrchová rezistance je  $< 1 \times 10^4 \Omega$  [15 p. 10].

Rezistance představuje poměr stejnosměrného napětí (přiloženého mezi dva body) a ustáleným proudem mezi těmito dvěma body vyjádřený v ohmech [15 p. 4], povrchovou rezistancí (vyjádřenou v ohmech) se pak rozumí rezistance měřená mezi střední kruhovou elektrodou a elektrodou ve tvaru soustředného prstence umístěné na povrchu vzorku [15 p. 4]. Povrchovou rezistancí (povrchový odpor) norma [11] definuje jako odpor mezi dvěma elektrodami, které jsou v kontaktu s měřeným povrchem, vyjádřený v ohmech [11 p. 22].

Disipativním materiálem (elektrostaticky vodivým) se rozumí takový, jenž dovoluje migraci náboje po povrchu (anebo objemem) v čase, který je dostatečně krátký ve srovnání s dobou trvání dějů, které vytvářejí náboje, nebo které by mohly způsobit elektrostatický problém. Disipativní materiál má rezistanci přibližně v rozsahu  $10^5$  až  $10^{11} \Omega$  [10 p. 10, 11 p. 20].

Izolační materiál je pak normou [10] popsán jako materiál s velmi malou hybností náboje, takovou, že libovolný náboj zůstane na povrchu po dlouhou dobu [10 p. 11]. Jde o materiál, jehož rezistivita nebo odpor je vyšší, než je rozsah pro materiály disipativní [11 p. 21].

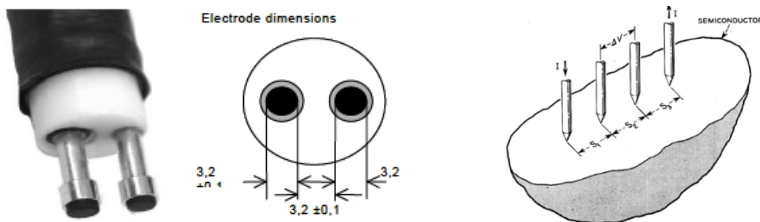
V oboru povrchových úprav se lze setkat s termíny jako antistatická nátěrová hmota (nátěr) [43] či ESD nátěrová hmota (nátěr) [44]. Pojem antistatický je normou [10] definován jako: „*Vlastnost materiálu, která brání nebo omezuje triboelektrické nabíjení.*“ [10 p. 11]. Formulaci těchto hmot, byla věnována kapitola 2.1.1, která popisuje možné způsoby dosažení těchto vlastností. Norma [10] definuje termín antistatická přísada: „*Taková látka nebo proces použití, která sníží schopnost získávat náboj kontaktem nebo třením, nebo urychlí migraci náboje, čímž se sníží jeho schopnost uchovávat náboj při kontaktu se zemí.*“ [17 p. 9]. Zkratka ESD (elektrostatic discharge – elektrostatický výboj) byla vysvětlena v kapitole 2.1. Norma [10] pak elektrostatický výboj definuje jako: „*Přenos náboje přímým kontaktem nebo průrazem z materiálu nebo z předmětu s odlišným elektrickým potenciálem vzhledem k nejbližšímu okolí.*“ [10 p. 10]

Pro popsání vodivých vlastností povlaků zhotovených pomocí nátěrových hmot se lze setkat se stanovením konduktivity, rezistivity, povrchové rezistivity, objemové (vnitřní) rezistivity či objemové (vnitřní) rezistance. Níže jsou vysvětleny tyto jednotlivé pojmy.



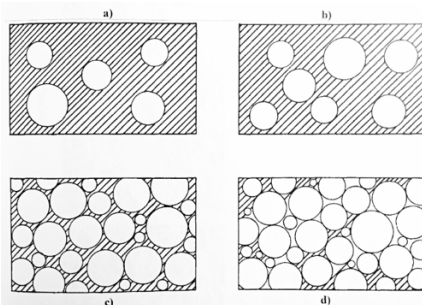
*Konduktivita* představuje schopnost látky vést elektrický proud, lze ji vyjádřit jako převrácenou hodnotu rezistivity a její jednotkou je siemens na metr ( $S \cdot m^{-1}$ ) [10 p. 10, 11 p. 20]. *Rezistivita* neboli *měrný elektrický (specifický) odpor* umožňuje vzájemné srovnávání různých látek bez závislosti na tvaru vodiče. Jedná se tedy o materiálovou konstantu a její jednotkou je ohmtr ( $\Omega \cdot m$ ) [45 p. 183]. *Povrchová rezistivita* představuje ekvivalent k povrchové rezistanci čtvercové oblasti, která má elektrody na dvou opačných koncích. Norma [57] upozorňuje, že v soustavě jednotek SI je jednotkou povrchové rezistivity ohm ( $\Omega$ ), ale někdy se používá jednotka ohm na čtverec ( $\Omega/\square$ ) [25], z důvodu rozlišení hodnoty rezistivity od hodnot rezistance. Norma [42] však použití  $\Omega/\square$  nedoporučuje, jelikož se může plést s rezistancí na jednotku plochy [42 p. 4]. *Objemovou rezistancí* se pak rozumí rezistance mezi dvěma elektrodami umístěnými na opačných površích vzorku a stanovuje se v ohmech ( $\Omega$ ). *Objemová rezistivita* je prakticky ekvivalentní k objemové rezistanci jednotkové krychle, která má elektrody na opačných površích. Objemová rezistivita se vyjadřuje jednotkou ohmmetr ( $\Omega \cdot m$ ) [42 p. 5]. Pro antistatické povrchové úpravy by objemová rezistivita neměla být větší než  $10^5 \Omega \cdot m$  [13 p. 34].

K samotnému měření vodivých vlastností povlaků jsou nejčastěji používána zařízení využívající tzv. dvoubodovou metodu. Princip měření spočívá v přiložení sondy na hodnocený povrch, připojení vnějšího zdroje proudu do měřicího obvodu a odečítání napětí na vzorku, u kterého chceme zjistit odporovou charakteristiku. Sonda pro stanovení povrchové nebo objemové rezistance může být konstrukčně řešena soustřednými elektrodami válcového a prstencového tvaru – tzv. koncentrické uspořádání elektrod [42 p. 12]. V případě mikro a nano struktur je vhodnější měření pomocí tzv. čtyřbodové metody [18 p. 3, 19 p. 3, 21 p. 4, 24 p. 50] používané například pro stanovení měrného odporu polovodičů popsané Uhlirem [46] a Smitssem [47]. Čtyřbodová metoda odbourává chyby měření oddělením proudových a napěťových kontaktů.



Obrázek 1 – Dvoubodová sonda pro měření tvarově složitých a malých předmětů [57 p. 20] (vlevo), zapojení elektrod v případě čtyřbodové metody [61 p. 112] (vpravo)

Při vývoji nových nátěrových hmot je důležité brát v potaz několik faktorů. Nejprve je nutné definovat výsledné požadavky na nátěrovou hmotu, resp. povlak (např. pro jaké korozní prostředí je určen, jakou technologií se bude aplikovat, jakým způsobem bude probíhat zasychání a jaké má mít funkční a ochranné parametry). Počátkem procesu formulace nátěrové hmoty je volba vhodné kombinace – těkavých a netěkavých složek (pojiva, pigmentu a rozpouštědla). Pigment se vybírá s ohledem na požadovaný barevný odstín či funkční/ochranné vlastnosti, kryvost a index lomu. [2 p. 335, 3 p. 34]. Dalším krokem je pak výpočet objemové koncentrace pigmentu *OKP* (angl. zkratka PVC – Pigment Volume Concentration) [2 p. 336, 3 p. 14], jež je definován normou ČSN EN ISO 4618 [1] jako: „*Poměr celkového objemu pigmentů a/nebo plniv a/nebo dalších nefiltrovaných pevných částic v daném produktu k celkovému objemu netěkavých látek, vyjádřených v procentech*“ [1 p. 29], potažmo kritické hodnoty objemové koncentrace pigmentu *KOKP* (angl. zkratka CPVC – Critical Pigment Volume Concentration) [3 p. 14], kterou norma ČSN EN ISO 4618 [1] definuje jako „*Hodnotu objemové koncentrace pigmentu, při které je prostor mezi dotýkajícími se pevnými částicemi pigmentu právě zaplněn pojivem a nad kterou se stanovené vlastnosti nátěrové hmoty výrazně mění*“ [1 p. 57, 3 p. 16, 4 p. 39]. Při překročení *KOKP* již není zajištěno dostatečné pokrytí částic pojivem a může docházet k vytvoření vzduchových mezer v nátěru. Je-li koncentrace pigmentu nižší než *KOKP*, jsou v nátěru dominantní pojiva, která poskytují své významné vlastnosti. Naopak pokud je koncentrace pigmentu nad úroveň *KOKP*, pojivo již není schopno zaplnit volný prostor mezi pigmentem a nátěr se tak stává porézním a náchylným k řadě defektů a ztrátě funkčních a ochranných vlastností [2 p. 341, 3 p.15, 4 p. 39].



Obrázek 2 – Poměr objemů pigmentů a pojiva při zvyšování *OKP* [3 p. 19]  
*a* – nízká hodnota *OKP*, *b* – vyšší hodnota *OKP*, *c* – hodnota *OKP* = *KOKP*, *d* –  
hodnota *OKP* > *KOKP*

## 2.1. Formulace antistatických nátěrových hmot

Azim a kol. v článku [19] poměrně detailně popisují volbu pojiva a plniva, vztah OKP (objemová koncentrace pigmentu) a elektrického odporu povlaku. Jako plnivo byl v první fázi použit grafit o obsahu uhlíku 98 – 99 %, velikosti částic až 50  $\mu\text{m}$  a o hustotě 2,26  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . V článku je zmíněn problém s disperzací pigmentu při OKP > 55 %. Zařízení, případně podmínky čtyřbodové metody. OKP se pohybovala od 30 do 60 %. Nejnižšího měrného odporu (rezistivity)  $6\cdot 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$  bylo dosaženo při 55 % OKP. Nad 55 % OKP byla dispergace pigmentu obtížná. Pro další snížení měrného odporu byly přidány saze. Saze byly ke grafitu přidávány v různých poměrech. Minimální hodnota měrného odporu, a to  $2\cdot 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$ , byla naměřena při použití grafitu a sazí v poměru 85:15 [19 p. 3].

Využitím grafitu jako plniva epoxidové pryskyřice za účelem formulace povlaku s dobrou elektrickou vodivostí a vysokou odolností vůči opotřebení se věnuje Pan a kol. [20]. Dvousložkovou epoxidovou pryskyřici plnili grafitem o velikosti zrna < 10  $\mu\text{m}$ . Jednotlivé kapalné složky byly dispergovány pomocí zubového míchadla při otáčkách 500  $\text{min}^{-1}$  po dobu 30 minut. Následně byly do připraveného roztoku vmíchány částice grafitu v různých hmotnostních podílech až do 60 % a pro jejich dispergaci byl použit kulový mlýn. Autoři mimo doby trvání procesu 30 min neuvádějí žádné další parametry procesu [20 p. 1319]. Při podílu 40 hm. % začal být povlak elektricky vodivý s hodnotou povrchové rezistance  $2,0 \times 10^5 \Omega$ .

Shen a kol. [14], studoval elektrickou vodivost, korozní odolnost, přilnavost a mikrostrukturu povlaků, obsahující vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky – MWCNT (Multi Wall Carbon Nanotubes). Jako matrice byla použita epoxidová pryskyřice a jako vodivé plnivo byly použity právě MWCNT. Ty měly průměrnou délku 10  $\mu\text{m}$ , střední průměr 11 nm a jejich hustota se pohybovala v rozmezí od 0,015 do 0,03  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Nátěr byl aplikován stříkáním v elektrostatickém poli na uhlíkovou ocel. Postup tvorby nátěrové hmoty spočíval ve smísení MWCNT s epoxidovou pryskyřicí za intenzivního míchání při teplotě 70  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 1 hodiny. Vytvořeny byly nátěrové hmoty o podílech 2 hm. %, 4 hm. %, 6 hm. % a 8 hm. % MWCNT, které byly následně nanášeny na uhlíkovou ocel S235JR, jež byla přehřívána na 220  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 30 minut [14 p. 140]. Tloušťka vytvořených povlaků se pohybovala v rozmezí 50 – 60  $\mu\text{m}$ . Měrný elektrický odpor byl měřen pomocí čtyřbodové metody. Elektrický měrný odpor čistého epoxidového povlaku byl  $1,2 \cdot 10^8 \Omega\cdot\text{m}$ . Bylo prokázáno, že s narůstajícím podílem MWCNT byla zlepšena elektrická vodivost. Z hlediska protikorozní ochrany upřednostňují povlak o koncentraci 2 hm. % MWCNT. Tento povlak vykazoval uspokojivé hodnoty měrného

elektrického odporu ( $7,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ ) a dostatečnou odolnost vůči agresivnímu prostředí. [14 p. 145]

Úpravě povrchových vlastností panelů z polyvinylchloridu se věnuje Ying a kol. [16]. UV vytvrditelnou nátěrovou hmotu o rezistanci  $1,0 \times 10^{12} \Omega$ , kterou jsou běžně panely povlakovány, modifikovali rovněž pomocí MWCNT. Autoři popisují poměrně náročný proces úpravy MWCNT, jejich oxidaci a následnou silanizaci pro účely zvýšení adheze na rozhraní MWCNT a UV laku [16 p. 4]. Upravené nanotrubky byly následně použity ve formě disperze MWCNT/etanol. Pro přípravu disperze byl použit ultrazvukový homogenizátor. Smísení MWCNT a UV vytvrditelného laku pak probíhalo v kulovém mlýnu při rychlosti otáčení achátové nádoby  $400 \text{ ot. min}^{-1}$ . Autoři rovněž uvádí efekt doby procesu míchání na výsledný povrchový odpor povlaku. Po promísení je provedeno odstranění etanolu pomocí destilace za sníženého tlaku po dobu 30 minut a teplotě  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Takto byly připraveny nátěrové hmoty s podílem 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 a 3,0 % hm. Výsledná rezistance pro povlak s obsahem 2,0 hm.% MWCNT byla  $4,1 \times 10^7 \Omega$ . Povlak tak splňuje požadavky na antistatické vlastnosti [16 p. 14]. Měření povrchového odporu bylo provedeno 2 bodovou metodou pomocí ESD přístroje TECMAN TM385 [16 p.6].

V další práci zaměřené na tvorbu elektricky vodivých povlaků [24] byl zkoumán vliv vodivých částic na vlastnosti nátěrových hmot na bázi vodních disperzí vodivých částic a polymerních částic latexu. Francis a kol. [24] testovali několik typů vodivých částic: saze, antimon-oxid cínu (ATO), indium-oxid cínu (ITO) a jednodenné nanotrubky (SWCNT) [24 p. 49]. Vyjma nanotubic měla použitá plniva velikost do 20 nm. V případě nanotubic byl použit průměr do 2 nm a délka 100+ nm. Saze a ATO byly použity sférické, částice ITO byly použity lupínkové. Je patrné, že k dosažení dostatečných vodivých vlastností lze použít velmi nízkých podílů částic ATO a ITO (cca do 0,08 hm. %) [24 p. 53]. V případě uhlíkových nanotubic byla sledována závislost do 2,5 hm. %. Pro dosažení stejných hodnot vodivosti povlaků v případě polydisperzního latexu bylo použito 2 hm. % SWCNT oproti 4 hm. % nano sazí. Autoři upozorňují na nutnost dostatečné dispergace a celistvosti povlaku. Při necelistvosti povlaku docházelo k neuspokojivým funkčním vlastnostem. Pro stanovení parametrů elektrické vodivosti použili autoři 3 přístroje a sondu pro 4 bodové měření. [24 p. 50].

Využití bioodpadu pro tvorbu antistatických nátěrových hmot se zabývali ve své studii [21] Bhakare a kol., kteří vyvinuli postup na získání pigmentu na bázi uhlíku z kravského trusu, jenž byl následně použit jako vodivý pigment v alkydové pryskyřici (poměr složek 2:1 obj. ve prospěch alkydové pryskyřice) [21 p. 3]. Výsledný povlak vykazoval konduktivitu  $6,84 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  a měrný

elektrický odpor  $1,46 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$  [21 p. 7]. Pro stanovení antistatických vlastností povlaku byla použita čtyřbodová metoda [21 p. 4].

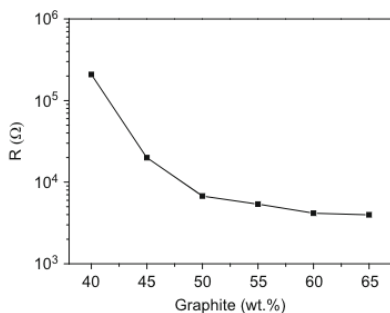
Alternativou k použití epoxidových pojiv pro tvorbu antistatických nátěrů se zabýval Kosiňsky a kol. [23]. Jejich snahou byla modifikace podlahové nátěrové hmoty na bázi polymočoviny a polyuretanu. Pro dosažení antistatických vlastností byla v experimentu porovnávána tři aditiva – tetraalkylamoniová sůl, roztok hexafluorfosforečnanu draselného a iontová kapalina na bázi imidazolia. Aditiva byla do připravené hmoty přidána v procentuálním podílu 2, 4, 6 a 8 obj. % [23 p. 4]. Z publikovaných výsledků je zřejmé, že pomocí použitých aditiv lze vytvořit povlaky antistatických, a dokonce povlaky elektricky vodivých vlastností, které jsou však náchylné na vlhkost vzduchu, kdy při velmi nízké vlhkosti ztrácejí antistatické vlastnosti [23 p. 11]. Jako nejvhodnější se z hlediska funkčních a ochranných parametrů jeví použití 2 obj. % iontové kapaliny na bázi imidazolia, kdy je při zachování přijatelných ochranných vlastností dosaženo hodnot rezistance (elektrického odporu) v řádech  $10^5 - 10^6 \Omega$ .

Přípravě vodou ředitelného antistatického nátěru za použití vodivých polymerů, konkrétně nejstaršího známého vodivého polymeru polyanilínu (PANI), se věnuje Mirmohseni a kol. [18]. Autoři v textu popisují výrobu polyanilinových nanovláken s vysokým poměrem stran (průměr v rozmezí  $0,078 - 1,000 \mu\text{m}$  a délka kolem  $12 - 67 \mu\text{m}$ ) [18 p. 995]. Připravený nanokompozit vykazoval konduktivitu  $0,025 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , jenž byla o několik řádů vyšší než konduktivita akrylového latexového filmu ( $9,2 \times 10^{13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Stanovení elektrické konduktivity bylo provedeno na principu čtyřbodové metody na autory sestaveném zařízení [18 p. 993].

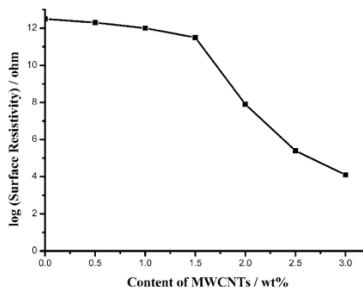
Přípravě nanokompozitní vodou ředitelné nátěrové hmoty na bázi polyuretanu je rovněž věnována studie [25], kde se Yousefi a kol. věnují možnosti použití nanočástic oxidu zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$ . Při přípravě hmot byl použit prášek  $\text{ZnO}_2$  o velikosti částic  $20 - 50 \text{ nm}$ . Je popsána modifikace  $\text{ZnO}_2$  metodou sol-gel, a způsob dispergace částic mechanickým mícháním (typ míchadla není uveden) po dobu 12 hodin při otáčkách  $3\,000 \text{ rpm}$ , s následným použitím ultrazvukového homogenizátoru po dobu 30 minut. Další parametry dispergace za použití ultrazvukového homogenizátoru autoři neuvádí [25 p.2]. Hmotnostní podíl  $\text{ZnO}_2$  se ve vytvořených povlacích pohyboval od 0 do 6 hm. %. [25 p. 2]. Z provedených experimentů byl prokázán pozitivní vliv modifikovaného  $\text{ZnO}_2$  na změnu povrchového odporu povlaku i přilnavost povlaku. [25 p. 7].

Použití nanočástic stříbra o velikosti pod  $100 \text{ nm}$  a nanočástic křemíku o velikosti okolo  $10 \text{ nm}$  se věnují Gornicka a kol. [27], kdy tyto pigmenty byly použity pro dosažení antistatických vlastností polyesterové a polyesterimidové

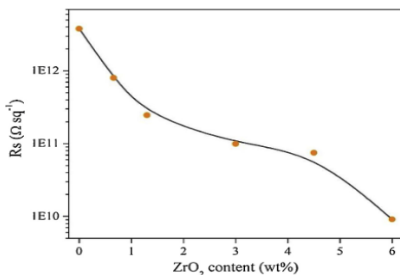
matrice. Podíl částic v maticích byl 1,3 hm. % stříbra a 1,5 hm. % křemíku [27 p. 1]. Pro účely dispergace byla použita speciálně vyvinutá metoda, jenž nebyla autory uvedena. Testováním antistatických vlastností vyhotovených povlaků se ukázalo, že začlenění velmi malého množství nanočástic stříbra do polymerního povlaku může zlepšit schopnost povrchu odvádět náboj, zatímco přidání nanočástic křemíku výrazně zhoršuje antistatické vlastnosti povlaku [27 p. 3].



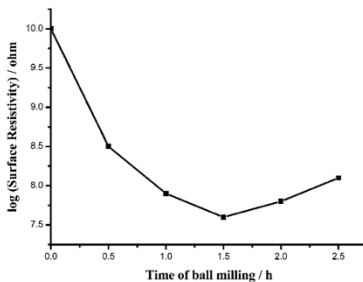
Obrázek 3 – Průběh povrchové rezistance v závislosti na podílu grafitu v povlaku [20 p. 1320]



Obrázek 4 – Průběh povrchové rezistivity v závislosti na podílu MWCNT v UV vytvrditelném povlaku [16]



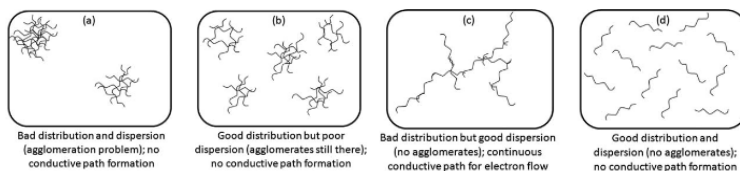
Obrázek 5 – Vliv podílu částic ZrO<sub>2</sub> na povrchovou rezistivitu povlaku (vlevo), vliv podílu částic ZrO<sub>2</sub> na jejich průměrnou distribuci (vpravo) [25]



Obrázek 6 – Vliv doby mletí v kulovém mlýnu na výslednou povrchovou rezistivitu povlaku obsahujícího 2,0 hm. % MWCNT [16]

## 2.2. Proces míchání nátěrových hmot

Hlavním účelem míchání při přípravě nátěrových hmot je snížení nehomogenity (koncentrační, fázové, teplotní, aj.) roztoku nebo směsi na požadovanou úroveň. Důvodem pro míchání v jednotlivých fázích přípravy nátěrové hmoty může být homogenizace, tj. dosažení rozptýlení určité složky v celém objemu vsádky [5 p. 345, 35 p. 244, 36 p. 66]. V systémech kapalina – pevná fáze (pojivo – pigment/plnivo) je pak míchání zaměřeno na suspendaci, tj. udržení částic ve vznosu v kapalině. Pojem dispergace pak představuje proces, při kterém se mícháním vytvářejí dvofázové soustavy s velkým mezifázovým povrchem v systémech nemísitelných kapalin a systémech kapalina – plyn. V případě nemísitelných kapalin je dispergována jedna fáze do druhé ve formě kapek. Dle velikosti kapek jsou pak systémy dále děleny na emulze (velikost kapek od 0,1  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$ ) a kapalinové disperze (nad 10  $\mu\text{m}$ ). [28 p. 106]. V případě přípravy tekutých nátěrových hmot dochází v dispergačním procesu ke smáčení pevných částic, deaglomeraci shluků a vytvoření homogenní disperze [32 p. 3]. Pro dosažení požadovaných funkčních vlastností pigmentované nátěrové hmoty je pak zásadní rovnoměrná distribuce pevných a kapalných složek v celém objemu [29 p. 22] a odstranění agregátů a aglomerátů pigmentových částic [29 p. 4]. Procesem dispergace a distribuce vznikne směs látek, kde je jedna látka jemně rozptýlena v druhé. V mnoha aplikacích je třeba, aby byly použité pevné částice v dobře dispergovaném a distribuovaném stavu. Nanočástice mají tendenci tvořit aglomeráty, které je složité oddělit. Snahou je dokonalé rozptýlení a rozdělení shluků nanočástic, aby bylo možné získat jejich plný potenciál. [30, 31] Na obrázku 7 jsou znázorněny možné kombinace dispergace a distribuce částic a dopad jejich uspořádání na elektrickou vodivost matrice [48 p. 8]. Zcela homogenního rozptýlení tuhé fáze v objemu vsádky však není prakticky možné [32 p. 107].

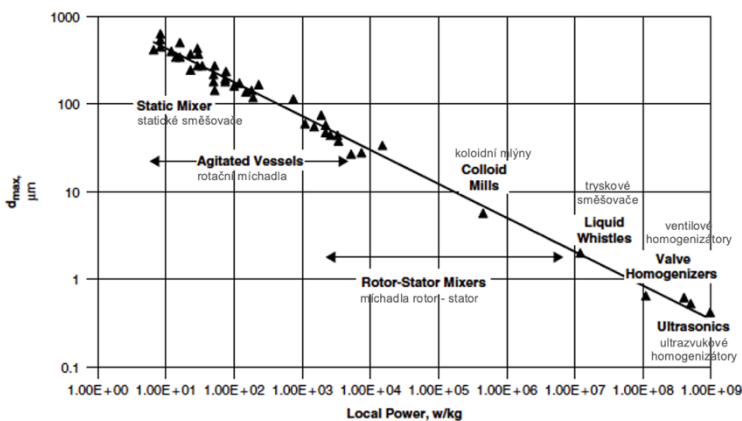


Překlad textu obrázku:

- Špatná distribuce a dispergace (problém aglomerace); žádná vodivá cesta.
- Dobrá distribuce, avšak špatná dispergace (stále přítomné aglomeráty); žádná vodivá cesta.
- Špatná distribuce, ale dobrá dispergace (žádné aglomeráty); nepřerušovaná vodivá cesta pro tok elektronů.
- Dobrá distribuce a dispergace (žádné aglomeráty); žádná vodivá cesta.

Obrázek 7 – Znázornění dispergace a distribuce plniva v matrici a jejich vliv na elektrickou vodivost povlaku [48 p. 8]

Pro účely míchání nátěrových hmot a jejich složek existuje řada různých zařízení [5 p. 500, 35 p. 246, 247]. Dosažitelná velikost kapek v systému dispergace kapalina – kapalina v závislosti na disipovaném měrném příkonu (nevratná přeměna energie na jinou, zejména na teplo) vloženého do vsádky pomocí míchadla [32 p. 21, 33 p. 2099] je pro jednotlivá míchadla vyobrazena v grafu na obrázku 8. Z grafu je zřejmé, že pokud je vložená energie, potažmo disipovaný měrný příkon (Local power) vyšší, jsou získány menší velikosti kapek [5 p. 500]. Disipovaný měrný příkon je distribuován do vsádky nerovnoměrně přes dispergační zónu míchadla [34 p. 148].



Obrázek 8 – Dosažitelná velikost kapek v systému dispergace kapalina – kapalina v závislosti na disipovaném měrném příkonu jednotlivých míchadel [5 p. 500]

Nerozpustné tuhá fáze (pigmenty a plniva), mající hustotu větší, než je hustota kapaliny, tvoří vlivem gravitačních sil na dně nádoby sediment. Pro vytvoření vznosu tuhé fáze (pigmentů/plniv) musí být použito vhodné míchadlo, jenž pomocí axiálních složek rychlosti kapaliny rozrušuje vrstvu sedimentu a při optimálních podmínkách (dostatečné intenzitě míchání) dojde k rozptýlení částic do celého objemu kapaliny. Rozptýlení částic lze označit jako vznos tuhé fáze, kdy cílem je dosažení homogenního vznosu v kapalině (tj. kdy objemová koncentrace částic je stejná ve všech místech míchaného objemu. [32 p. 107, 35 p. 262].



Míchání v kapalném prostředí je prováděno čtyřmi základními způsoby, mezi které patří: mechanické míchání, hydraulické míchání, pneumatické míchání a míchání v potrubí [35 p. 245, 36 p. 66]. Nejpoužívanější mechanická rotační míchadla jsou dle frekvence otáčení dělena na pomaloběžná a rychloběžná. Dle charakteru proudění kapaliny v nádobě vyvolané míchadlem je pak možné jejich dělení na axiální, radiální a tangenciální [32 p. 135, 36 p. 67]. Existují rovněž typy míchadel, jež kombinují axiálně-radiální proudění [28 p. 107]. Nejstarším typem konstrukce axiálního míchadla je typ lodního šroubu (angl. marine propeller), jež je často používáno jako míchadlo ve velkých nádržích s bočním vstupem. Nejčastěji je vyráběné jako odlitek, a tak je při velkých rozměrech značným omezením jeho hmotnost. Naproti tomu axiální lopatkové míchadlo se šikmo skloněnými lopatkami sudého počtu pootočenými od roviny kolmé k hřídeli o 10 až 90° (nejčastěji však 45°) pak umožňuje dosažení výrazně menších hmotností při stejném průměru. [5 p. 354, 28 p. 107, 32 p. 123]. Radiální míchadla mohou mít ploché či zakřivené lopatky orientované rovnoběžně s osou hřídele [28 p. 107]. Stejně jako axiální lopatková míchadla jsou vhodné pro použití pro mísení kapalin nízké střední viskozity. Lze je použít pro jakékoliv jedno či vícefázové míchání, avšak nejúčinnější jsou pro disperzní soustavy plyn – kapalina a kapalina – kapalina. [5 p. 356, 28 p. 107, 32 p. 122].

Níže jsou blíže popsány charakteristiky mechanických míchadel použitých ve výzkumné části disertační práce.

### **Lopatkové a vrtulové míchadlo**

Lopatková míchadla, která jsou řazena mezi pomaloběžná s tangenciálním charakterem proudění, jsou nejčastěji dvoulístá, přičemž poměr průměru míchadla ( $d$ ) bývá v poměru k průměru nádoby ( $D$ ) 0,5 až 0,8 [32 p. 144]. V případě konstrukce s kolmými lopatkami na hřídel je nedostatkem jejich malá intenzita míchání, kterou lze zvýšit jejich sklonem pod úhlem 30 až 40° k ose hřídele [32 p. 145, 28 p. 107]. Hlavní výhodou lopatkových míchadel je nízká cena daná jednoduchostí konstrukce. Vzhledem k tangenciálnímu charakteru proudění, kdy kapalina rotuje ve stejném směru jako je směr otáčení míchadla, může docházet při nevhodných parametrech procesu ke vzniku středového víru, který snižuje intenzitu míchání a způsobuje nasávání vzduchu do vsádky. Zabránění tvorbě středového víru lze docílit např. vestavěním zářezek u stěny nádoby nebo u určité vzdálenosti od ní [32 p. 135].

Vrtulová míchadla jsou vhodná díky svému velkému čerpacímu účinku pro případy, kdy je nutné zajistit intenzivní cirkulaci vsádky při minimální spotřebě mechanické energie. Řadí se mezi rychloběžná míchadla. Hodnota poměru  $d/D$  bývá nejčastěji 0,25 až 0,3. Nejdokonalejším vrtulovým

míchadlem je míchadlo tvaru lodního šroubu, kdy jedním z nejdůležitějších parametrů je stoupání listu vrtule. [32 p. 143].

### **Zubové míchadlo**

Zubové míchadlo patří mezi rychloběžná dispergační míchadla s radiálním směrem proudění. Konstrukčně se jedná o disk, na jehož konci jsou zuby různého tvaru a velikosti, zahnuté střídavě nahoru a dolů. Vlivem vysokých otáček a vysoké obvodové rychlosti míchadla dochází ke vzniku velkých gradientů rychlosti, a tím i vzniku velkých smykových napětí v dispergační zóně [32 p. 148, 5 p. 358, 35 p. 248, 37 p. 4]. Ostré hrany zubů míchadla navíc přispívají k roztrhávání shluků částic. Výška zubů výrazně ovlivňuje cirkulaci a potřebný příkon. U výšky zubů 0,1 D (průměr disku) je příkon trojnásobný v porovnání s poloviční výškou zubu. [32 p. 35].

### **Míchadlo rotor – stator**

Míchadla rotor – stator jsou konstruována tak, že rotor se otáčí v těsné blízkosti pevného statoru. Míchadla rotor – stator mají relativně malý čerpací účinek, proto se případně doplňují dalšími míchadly, jenž zabezpečují cirkulaci vsádky. Podle geometrického uspořádání je lze dělit do tří skupin, a to na koloidní mlýny, radiální míchadla a axiální míchadla. [37 p. 5]. Koloidní mlýny jsou konstruovány tak, že rotor ve tvaru komolého kužele se otáčí v dutině statorového bloku, která je válcového nebo kuželového tvaru. Shluky částic jsou v koloidních mlýnech rozkládány působením velkého smykového napětí a turbulence [32 p. 50]. Radiální míchadla rotor – stator jsou konstrukčně řešena radiálním míchadlem umístěným uvnitř statického pouzdra se šterbinami. Otáčením rotoru je suspenze nasávána dovnitř rotoru a dále odstředivou silou vedena na kraje lopatek, kde je podrobena mletí ve šterbině mezi rotorem a státorem. V další fázi je suspenze vystavena hydraulickým smykovým silám, když je vedena při vysoké rychlosti přes perforace ve stěně statoru. Jednotlivé modely radiálních míchadel rotor – stator se liší především velikostí rotoru a statoru, počtem a tvarem zubů a velikostí šterbiny [49 p. 247]. Axiální míchadla rotor – stator mají jako rotor použité axiální míchadlo, jenž míchanou kapalinu vhání do otvorů statoru. Konstrukční uspořádání těchto míchadel může být i dvoustupňové, kdy se jednotlivé stupně liší velikostí otvorů ve statoru. [5 p. 483, 37 p. 8]. V disertační práci bylo použito radiální míchadlo rotor – stator.

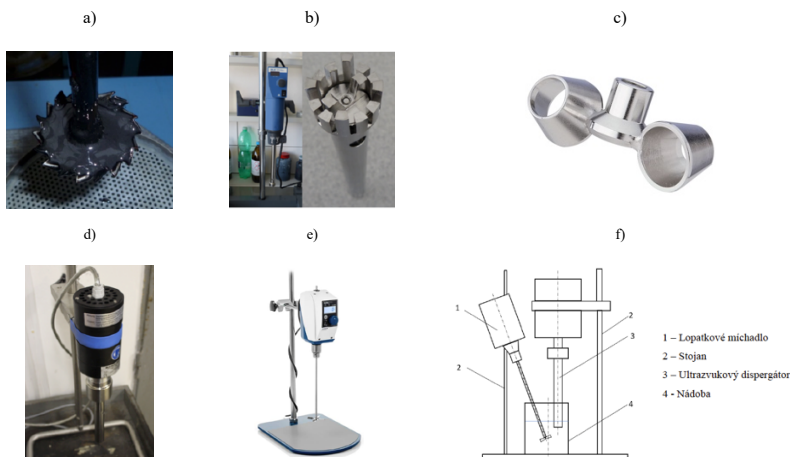
### **Míchadlo Visco-jet**

Jedná se o míchadlo se speciální geometrií míchacích elementů umístěných po obvodu hřídele určené pro míchání, homogenizaci, dispergaci a suspendaci, vyznačující se vysokou účinností a nízkou spotřebou energie. Základním tvarem je komolý kuželový element s otevřenými podstavami, jenž svým tvarem způsobuje vytvoření dynamického tlaku na vstupu do kuželu

a urychlené laminární proudění a zpětnou turbulenci na výstupu z kuželu. Nejčastěji bývají k náboji připevněny dva nebo tři tyto elementy [38, 39]. Ze studie Rahimih a kol. [39 p. 1378] vyplývá, že ideální poměr vstupního a výstupního otvoru kužele je 0,5. Uzavřené kuželové elementy se používají do střední viskozity. Pro vysoce viskózní kapaliny a pasty se používají elementy ve tvaru kuželové pružiny. Pro dosažení vysokých smykových sil a zamezení nasávání vzduchu do vsádky lze použít elementy Visco Jet Crack [38], jenž mají tvar komolého jehlanu složeného ze čtvercových prstencových podstav spojených jednou stěnou.

### Ultrazvukový homogenizátor

Ultrazvukové homogenizátory generují ultrazvuk s vysokou intenzitou a amplitudou, který je přenášen do kapaliny pomocí sond pro dosažení akustické kavitace (způsobené tvorbou a kolapsem vzduchových bublin v kapalině), jenž umožňuje deaglomerizaci částic a tvorbu stabilních emulzí a disperzí [31 p. 518, 40 p. 365, 366]. Kolapsem vzduchových bublin dochází k uvolnění velkého množství energie a vytvoření rázové vlny, která má dopad na rozrušení aglomerátů, ale i na fragmentaci částic [41 p. 26357]. Tato disipovaná energie je funkcí hydrostatického tlaku disperze a akustické amplitudy [31 p. 522]. Ultrazvukové homogenizátory jsou vhodná zařízení k získání disperzí jemných nanočástic, jež jsou vzájemně vázány ve velkých a velmi pevných aglomerátech různými vazebnými silami (zejména van der Waalsovými).[31 p. 518]



Obrázek 9 – Míchadla použitá v praktické části disertační práce:

a) zubové míchadlo, b) míchadlo rotor – stator, c) míchadlo Visco – jet [38], d) ultrazvukový homogenizátor, e) lopatkové a vrtulové míchadlo, f) ultrazvukový homogenizátor v kombinaci s nuceným mícháním vsádky pomocí vrtulového míchadla.

### 3. Cíle práce

Formulace nátěrových hmot pro nátěrové systémy s vysokými užitnými vlastnostmi vyžaduje nejen správnou volbu a podíl jednotlivých surovin, ale také správný technologický postup její přípravy pro dosažení co nejlepších vlastností finálního povlaku. Pokud se navíc jedná o tvorbu nátěrových hmot specifických funkčních vlastností (např. antistatických, oteruvzdorných, protiskluzových), kterých se chce dosáhnout pomocí přídavku funkčních mikro a nano pigmentů (plniv), je zcela žádoucí zaměřit se na proces dispergace a jeho parametry. Proces dispergace navržených nátěrových hmot má totiž v konečném důsledku dopad nejen na finální ochranné a funkční vlastnosti povlaku, ale poměrně významně se podílí na výsledné ceně možnou redukcí potřebného podílu drahých nano částic či snížením doby a energetické náročnosti procesu dispergace.

Při tvorbě antistatických, případně elektricky vodivých povlaků nátěrových hmot je možným způsobem pro dosažení vodivých vlastností povlaku zabudování vodivých částic do pojiva nátěrové hmoty. K tomuto účelu je nutné využít znalostí z oboru dispergace v systémech kapalina-pevná fáze a docílit dostatečné homogenity suspenze a správné distribuce částic v povlaku. Důkladným experimentálním rozbořem vlivu parametrů dispergačního procesu pak může být prokázáno, že některá dispergační zařízení nemusí být pro dané funkční složky nátěrové hmoty vhodná (např. vysoké smykové síly deformující použité pigmenty, degradace složek nátěrové hmoty přehříváním vsádky, aj.). V konečném důsledku tak nemusí dojít k dosažení požadovaných specifických funkčních vlastností povlaku, případně je potenciál použitých složek nátěrové hmoty využit jen částečně.

Na základě těchto předpokladů byly stanoveny cíle disertační práce.

#### **Hlavní cíl:**

Vývoj nové antistatické nátěrové hmoty splňující parametry povrchového odporu pro disipativní materiály dané normou ČSN EN 61340-2-3 ed.2 (346440):2017 [42] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [11]. Dále byly stanoveny dílčí cíle, jejich řešení povede k naplnění hlavního cíle disertační práce.

#### **Dílčí cíle:**

- Návrh vhodných matic, pigmentů a dispergačních zařízení.
- Návrh podílů jednotlivých pigmentů pro dosažení požadovaných vysokých užitných vlastností funkčních povlaků a nátěrových systémů (antistatické nátěrové hmoty, oteruvzdorné nátěrové hmoty, antikoroziní nátěrové hmoty).

- Výběr vhodného dispergačního zařízení a optimalizace procesu dispergace pro účely snížení potřebného podílu použitých částic či zkrácení dispergačního času při tvorbě nátěrových hmot vyšších užitných vlastností.
- Ověření funkčních a ochranných vlastností vytvořených povlaků nátěrových hmot metodami běžně používanými v oboru povrchových úprav.

## **4. Metody zpracování**

### **4.1. Volba vhodných matric nátěrových hmot**

Pro experiment byly ve spolupráci s projektovými partnery Centra kompetence – Centrum výzkumu povrchových úprav (č.p. TE0200011), výrobci nátěrových hmot, společnostmi Synpo a.s. a VITON, s.r.o., vytypovány vhodné typy matric (nátěrových hmot) pro tvorbu kompozitních funkčních povlaků nátěrových hmot. Největší část experimentů směřovala k formulaci antistatických nátěrových hmot, přičemž vysoký důraz byl kladen na následnou optimalizaci procesu dispergace (volba míchadla a parametrů procesu) pro účely snížení potřebného množství použitého pigmentu/plniva pro dosažení funkčních vlastností. U řady povlaků bylo pozorováno vlivem použitých typů pigmentů (plniv) i dosažení jiných funkčních vlastností (otěruvzdornost, vyšší korozní odolnost) oproti původní matrici. Tyto vlastnosti byly rovněž zkoumány a testovány pomocí laboratorních a zkušebních metod běžně užívaných v oboru povrchových úprav. Rovněž u otěruvzdorných a antikorozních nátěrových systémů byl sledován vliv technologie a parametrů dispergace na finální funkční a ochranné vlastnosti povlaků zhotovených pomocí těchto hmot.

### **4.2. Formulace a vlastnosti jednotlivých hmot**

Pro experiment byly zvoleny nátěrové hmoty na bázi epoxidových pryskyřic, polyuretanové nátěrové hmoty a vodou ředitelné nátěrové hmoty. Zvolené pojivové báze nátěrových hmot respektují aktuální trendy v oboru tekutých nátěrových hmot detailně popsanych v disertační práci v kapitole 2. Konkrétně se jednalo o níže uvedené nátěrové hmoty a epoxidové pryskyřice:

- LV EPS 620 (Synpo a.s.),
- CHS – EPOXY 531 (Spolchemie a.s.),
- CHS – EPOXY 210 X 75 (Spolchemie a.s.),
- CHS – EPOXY 222 IX 60 (Spolchemie a.s.),
- CHS – EPOXY 200 V 55 (Spolchemie a.s.),
- CP 55 (VITON s.r.o.),
- CP 05 (VITON s.r.o.).

Dvousložková epoxidová nátěrová hmota LV EPS 620 byla použita pro vývoj nátěrových hmot pro tvorbu antistatických nátěrů [9A, 13A, 14A, 16A, 18A, 27A], otěruvzdorných nátěrů [15A, 16A, 17A, 19A, 20A, 27A] a antikorozních nátěrů [15A, 23A, 24A, 25A, 26A]. Epoxidové pryskyřice CHS – EPOXY 531, CHS – EPOXY 210 X 75 a CHS – EPOXY 222 IX 60 pro tvorbu otěruvzdorných nátěrů [19A, 20A]. Vodou ředitelná epoxidová pryskyřice CHS EPOXY 200 V 55 byla použita pro vývoj antistatických nátěrových hmot

[4A, 5A, 8A]. Vodou ředitelná samozákladovací nátěrová hmota CP55 rovněž pro tvorbu antistatických nátěrových hmot [1A, 2A, 3A, 5A, 10A, 11A, 12A, 13A, 14A, 27A] a dvousložková polyuretanová nátěrová hmota CP05 k tvorbě ořezvzdorných nátěrů [21A] a antikorozičního nátěrového systému [22A].

Pro posouzení funkčních a ochranných vlastností vytvořených nátěrových hmot a jejich povlaků bylo použito následujících postupů a zkušebních metod:

- Posouzení aplikačních vlastností vytvořených nátěrových hmot (vícekriteriálním hodnocením parametrů souvisejících s aplikací nátěrové hmoty pneumatickým stříkáním a výsledného vzhledu mokrého a suchého filmu),
- stanovení tloušťky suchého filmu (DFT – dry film thickness metodou 7B.2 dle ČSN EN ISO 2808 [50 p. 33]),
- vizuální hodnocení dle ČSN EN ISO 12944-7 [51 p. 12],
- stanovení lesku povlaku (pod úhlem 60° dle ČSN EN ISO 2813 [52 p. 8]),
- stanovení přilnavosti povlaku odtrhovou zkouškou přilnavosti dle ČSN EN ISO 4624 [26],
- stanovení přilnavosti povlaku mřížkovou zkouškou dle ČSN EN ISO 2409 [22] a zkoušku křížovým řezem dle ČSN EN ISO 16276-2
- posouzení odolnosti proti praskání a odlupování, elasticity (ohybem na kónickém trnu dle ČSN EN ISO 6860 [53 p. 7] a zkouškou hloubením dle ČSN EN ISO 1520 [67],
- stanovení povrchového odporu dle ČSN EN 61340-2-3 ed.2 [42],
- korozní zkouška v neutrální solné mlze dle ČSN EN ISO 9227 [55],
- korozní zkouška oxidem siričitým ve vlhké atmosféře dle ČSN EN ISO 22479 [56],
- korozní odolnost expozicí v prostředí kondenzace vody dle ČSN EN ISO 6270-2 [58],
- korozní zkouška Machu test dle specifikace Qualicoat
- u povlaků vystavených urychleným korozním zkouškám byl dále hodnocen stupeň velikosti a množství puchýřků dle ČSN EN ISO 4628-2 [59], stupeň prorezavění dle ČSN EN ISO 4628-3 [64] a v souladu s ČSN EN ISO 4628-8 [60] stupeň delaminace a koroze v okolí řezu.[23A].
- stanovení odolnosti vůči abrazi na zařízení Taber Abraser v souladu s ČSN EN ISO 7784-2 [54 p. 2]
- rozložení funkčního pigmentů v povrchové vrstvě (vizuální hodnocení pomocí optické mikroskopie, konfokální mikroskopie, elektronové mikroskopie) a v příčném řezu povlakem (pomocí optické mikroskopie).

Výše uvedené zkoušky povlaků nátěrových hmot byly voleny s ohledem na sledované funkční parametry formulovaných tekutých nátěrových hmot.

Stanovení povrchového odporu u vytvořených antistatických povlaků bylo provedeno pomocí přístrojů pro měření povrchového odporu TESPO 1 a SRM 200. Zařízení TESPO 1 využívá principu 2 bodového měření v rozsahu  $10^4$  až  $10^{11} \Omega$ , kdy stanovuje odpor povrchu mezi 10 mm dlouhými elektrodami umístěnými rovnoběžně ve vzdálenosti 10 mm na povrchu měřeném povrchu. Přístroje SRM 200 umožňují stanovení hodnoty povrchového odporu pomocí paralelních elektrod z vodivé pryže. Zařízení měří povrchový odpor v rozsahu  $10^3 - 10^{12} \Omega$  v souladu s ČSN EN 61340-2-3 ed.2. [42] a rovněž umožňuje měření povrchového odporu mezi dvěma body [42 p. 17], které bylo rovněž u některých typů povlaků provedeno.

Metody dispergace jednotlivých pigmentů (plniv) byly voleny tak, aby umožňovaly posouzení vhodnosti zvolených zařízení a technologických parametrů procesu pro stanovení jejich vlivu na výsledné funkční vlastnosti povlaku a stupeň dispergace a distribuce použitých částic. Pro účely popsání procesu dispergace byly sledovány hodnoty disipované energie a měrného disipovaného příkonu jenž dle Daviese (viz obrázek 8) [5 p. 500] umožňuje se zvyšující se hodnotou dosažení menších průměrů kapek disperze. Na základě tohoto předpokladu bylo v experimentech použito šest typů dispergačních zařízení či jejich kombinací. Jmenovitě se jednalo o:

- vrtulové míchadlo Dürr PM 504m (3 listy, průměr 70 mm),
- čtyřlpatkové míchadlo o průměru 50 mm se šikmým sklonem lopatek WisseStirr HS-D,
- zubové míchadlo (CVS 69 1038.1) o průměru 50 mm,
- míchadlo rotor-stator IKA S 25 N – 25 G o průměru rotoru 17 mm s dvěma zuby a statoru o průměru 25 mm s 12 zuby,
- míchadlo Visco Jet o průměru 60 mm se dvěma kuželovými elementy,
- ultrazvukový homogenizátor Bandelin Sonopuls HD 3400 osazený sondou VST 200T.

Uvedená míchadla a dispergátory použité v rámci disertační práce jsou vyobrazeny na obrázku 9 (strana 18).

Pro tvorbu antistatických nátěrových hmot bylo použito deset typů pigmentů (plniv) – MWCNT, grafen, dva typy grafitu, měď, tři typy vodivých sazí, zinek a vodivý polymer PEDOT. V případě otěruvzdorných hmot bylo použito rovněž MWCNT, dále hořčíku a růžového korundu  $Al_2O_3$ . Antikorozní vlastnosti byly pozorovány u povlaků obsahujících MWCNT, částice hořčíku a zinku. Jednotlivé formulace konkrétních nátěrových hmot, způsoby dispergace použitých pigmentů (plniv) a dosažené funkční vlastnosti zhotovených povlaků jsou popsány v jednotlivých kapitolách disertační práce.



Souhrnně a přehledně lze metodu zpracování popsat v následujících bodech:

1. Formulace klíčových vlastností finálního povlaku vytvořeného pomocí tekuté nátěrové hmoty.
2. Volba vhodných matric nátěrových hmot splňujících požadavky průmyslových aplikací a současných trendů v oboru povrchových úprav.
3. Volba vhodných plniv pro dosažení funkčních vlastností povlaků.
4. Nalezení optimální koncentrace těchto plniv pro dosažení požadovaných funkčních a ochranných vlastností povlaku.
5. Testování jednotlivých metod dispergace a jejich parametrů při přípravě nátěrové hmoty.
6. Posouzení aplikačních vlastností jednotlivých nátěrových hmot.
7. Komplexní posouzení jednotlivých funkčních a ochranných vlastností povlaků pomocí normovaných metod a postupů.
8. Snížení potřebného podílu perspektivních plniv pomocí vhodné zvolené metody a parametrům dispergace.
9. Posouzení efektivity a přidané hodnoty jednotlivých technologických postupů a metod při formulaci a přípravě nátěrové hmoty.
10. Ověření získaných poznatků u jednotlivých dispergačních metod s teorií míchání ohledně dispergace a distribuce částic a jejich vlivu na finální vlastnosti povlaků.
11. Posouzení ekonomických aspektů použitých plniv, metod dispergace a vytvořených nátěrových hmot.

Z důvodu redukce rozsahu stran tezí k disertační práci jsou zde předloženy a komentovány především metody zpracování a výsledky vedoucí k naplnění hlavního cíle disertační práce, tj. vývoji nové antistatické nátěrové hmoty splňující parametry povrchového odporu pro disipativní materiály dané normou ČSN EN 61340-2-3 ed.2 (346440):2017 [42] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [11]. Zmíněné ošetrupzdorné a antikoroziní nátěrové hmoty vytvořené v rámci disertační práce, jímž jsou v textu práce věnovány kapitoly 4.2.1.2, 4.2.1.3, 4.2.2 a 4.2.2.1 jsou tedy v rámci tezí disertační práce popsány pouze v kapitole 4.4. Výsledky. Poznátky z teorie míchání získané při přípravě těchto hmot jsou pak uvedeny v kapitole 4.3 Popis parametrů dispergace a jejich vlivu na finální vlastnosti povlaků.

## **4.2.1 Nátěrové hmoty na bázi epoxidových pryskyřic**

### **4.2.1.1 Antistatické nátěrové hmoty**

V případě tvorby antistatických nátěrových hmot na bázi LV EPS 620 bylo za účelem dosažení vodivých vlastností použito vodivých částic grafitu [4A, 10A, 13A, 14A, 17A], sazí [9A, 12A, 17A, 18A] a zinku [17A, 18A, 25A, 26A]. V případě grafitu byly formulovány hmoty obsahující grafit jemný (Fichema), od střední velikosti částic 25  $\mu\text{m}$  a grafit pufrový (Fichema) o střední velikosti částic 7  $\mu\text{m}$ . Práškový zinek byl použit Zn2N (PK chemie) o velikosti částic 3,4 – 3,9  $\mu\text{m}$  [17A]. V případě vodivých sazí se jednalo o saze CHEZACARB B (AC70) ve tvaru nepravidelných granulí o velikosti 0,5 až 2,5 mm [9A].

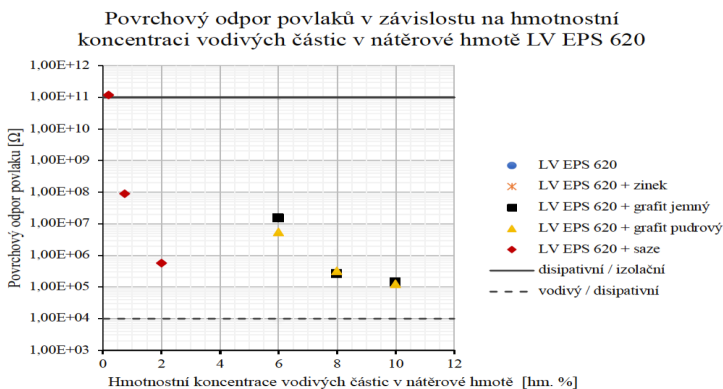
Grafit a zinek byly dispergovány do epoxidové nátěrové hmoty LV EPS 620 v hmotnostním podílu 6 hm.%, 8 hm. % a 10 hm. %. Vodivé saze byly dispergovány do nátěrové hmoty LV EPS 620 v hmotnostních podílech 0,2 hm. %, 0,75 hm. % a 2 hm. %. Cílem bylo nalezení optimální koncentrace vodivých pigmentů v nátěrové hmotě pro dosažení antistatických vlastností při současném zachování ochranných vlastností základního materiálu [17A, 18A].

Pro účely dispergace částic grafitu a zinku v nátěrové hmotě LV EPS 620 o objemu 300 ml bylo použito vrtulového míchadla a ultrazvukového homogenizátoru. Míchání probíhalo v nádobě o průměru 100 mm. Nejprve bylo provedeno mechanické míchání pomocí vrtulového míchadla Dürr PM 504m pro účely přidání pigmentů do pojiva a jejich uvedení do vznosu. Proces míchání probíhal při frekvenci otáček 560  $\text{min}^{-1}$  po dobu 5 minut. Následný proces dispergace na ultrazvukovém homogenizátoru SONOPULS HD 3400 trval 7 minut pro každou konkrétní nátěrovou hmotu při výkonu 200 W, parametrech pulsu 0,8 s ON / 1,0 s OFF a amplitudě 82  $\mu\text{m}$  [17A]. Z důvodu vysoké nasákavosti, velikosti částic a obtížného smáčení vodivých sazí v nátěrové hmotě byl navržen odlišný postup dispergace, a to za použití zubového míchadla (CVS 69 1038.1) o průměru 50 mm a míchadla rotor-stator IKA S 25 N – 25 G o průměru rotoru 17 mm s dvěma zuby a statoru o průměru 25 mm s 12 zuby poháněné jednotkou IKA T25 digital ULTRA TURAX s rozsahem frekvence otáček od 3 000 do 25 000  $\text{min}^{-1}$ . Mezera mezi rotorem a státorem činila 0,5 mm. Příprava disperze o objemu 300 ml probíhala rovněž v nádobě o průměru 100 mm. Proces dispergace varianty obsahující 0,2 hm. % sazí míchadlem rotor-stator probíhal při frekvenci otáček 10 400  $\text{min}^{-1}$  a po dobu trvání 3 minut. Při přípravě varianty obsahující 2 hm. % sazí bylo dosaženo velmi rychle míchadlem rotor-stator vytvoření pigmentové pasty, jež byla z důvodu zhoršených tokových vlastností zředěna na 30 % ředidlem LV PA 600 a následně dále dispergována při frekvenci otáček 20 000  $\text{ot}.\text{min}^{-1}$  po dobu 2 minut. Část zmíněné pigmentové pasty posloužila pro vytvoření nátěrové hmoty LV EPS 620 s příměsí sazí o koncentraci 0,75 hm. %. U této

varianty bylo provedeno pouze ruční míchání před aplikací nátěrové hmoty, které probíhalo skleněným tyčovým míchadlem o průměru 10 mm po dobu 2 min [9A, 18A].

Nanášení vytvořených nátěrových hmot probíhalo pomocí pneumatického stříkání při tlaku 400 kPa (4 bar) na ocelové kruhové desky  $\varnothing 105 \times 1,2$  mm z konstrukční oceli S235JRG1. Před samotnou aplikací nátěrových hmot bylo provedeno jejich tužení pomocí tužidla LV BU 45 N v poměru 6:1 objemových dílů ve prospěch nátěrové hmoty. Pro aplikaci byla použita stříkáčková pistole EST 116 o velikosti tryskové sady 1,8 mm, přičemž nátěrové systémy se zinkovými částicemi bylo nutné ředit (10 obj. %) ředidlem LV PA 600 [9A, 17A, 18A]. Vytvrzení povlaků bylo provedeno volně na vzduchu za pokojové teploty ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ) po dobu 48 hodin. Vytvořené povlaky v rozsahu tloušťky suchého filmu (DFT – dry film thickness) 58 až 94  $\mu\text{m}$  (stanoveno metodou 7B.2 dle ČSN EN ISO 2808 [67 p. 33]) byly podrobeny vizuálnímu hodnocení dle ČSN EN ISO 12944-7 [68 p. 12], odtrhové zkoušce přilnavosti dle ČSN EN ISO 4624 [41] a stanovení povrchového odporu dle ČSN EN 61340-2-3 ed.2 [57]. Cílem odtrhové zkoušky bylo ověření vlivu množství použitých vodivých částic na adhezi povlaku k základnímu materiálu případně posouzení jeho vlivu na jeho kohezní pevnost povlaku [17A]. Významný vliv na adhezi povlaků či na narušení jeho kohezní pevnosti nebyl pozorován [17A]. Hodnoty povrchového odporu povlaků na množství použitých vodivých částic v epoxidové nátěrové hmotě LV EPS 620 jsou vyobrazeny v grafu 1. V grafu je rovněž pomocí rovnoběžných přímek vyznačena disipativní oblast. Z grafu 1 je dobře patrný významný rozdíl v potřebné koncentraci vodivých sazí a grafitu pro dosažení shodných parametrů povrchového odporu povlaku [9A, 17A, 18A].

Graf 1 – Hodnoty povrchového odporu vytvořených povlaků na bázi epoxidové nátěrové hmoty LV EPS 620



Hodnoty povrchového odporu samotné nátěrové hmoty LV EPS 620 a LV EPS 620 s příměsí zinku nebylo možné stanovit (jedná se o izolanty), a tedy hodnoty jejich povrchového odporu nejsou vyobrazeny v grafu 1. Mimo již zmiňovaných povlaků obsahující zinek byly hodnoty povrchového odporu vytvořených povlaků  $> 10^4 \Omega$  a současně  $< 10^{11} \Omega$ , tedy spadající do kategorie disipativních dle ČSN EN 61340-2-3 ed.2 (346440):2017 [42] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [11]. Vyjma povlaku obsahujícího 0,2 hm. % sazí byly povrchové odpory povlaků s částicemi grafitu a sazí  $> 10^5 \Omega$  a současně  $< 10^8 \Omega$ , tj. v rozsahu udávaného svodového odporu pro disipativní podlahoviny. Nejnižšího povrchového odporu hodnoty  $1,25 \times 10^5 \Omega$ , bylo dosaženo u povlaku nátěrové hmoty LV EPS 620 s 10 hm. % grafitu pudrového [9A, 17A, 18A]. Na základě získaných poznatků byla jako nejvhodnější epoxidová nátěrová hmota z hlediska antistatických vlastností vybrána varianta LV EPS 620 obsahující 2 hm. % sazí CHEZACARB B (AC70).

Korozními zkouškami v neutrální solné mlze dle ČSN EN ISO 9227 [55] a oxidem siričitým ve vlhké atmosféře dle ČSN EN ISO 22479 Koroze kovů a slitin – Zkouška oxidem siričitým ve vlhké atmosféře (s určeným objemem plynu) [56] byla zjištěna velmi dobrá protikorozní odolnost povlaku. Vzorky nevykazovaly náchylnost k puchýřkování, prokorodování či jiným typům vad. Přídavkem vodivých sazí tak nedošlo ke zhoršení korozní odolnosti (ochranných vlastností) nátěrového systému LV EPS 620, nýbrž k vylepšení jeho funkčních vlastností (antistatický disipativní nátěr) [9A].

Na základě získaných poznatků z předchozích experimentů byl dále zkoumán vliv procesu dispergace nátěrových hmot LV EPS 620 příměsí 8 hm. % grafitu pudrového (Fichema) na finální ochranné a funkční vlastnosti. Tento nátěrový systém byl vybrán z důvodu možného potenciálu nejen pro tvorbu antistatických povlaků, ale i potencionálnímu využití jako kluzného povlaku díky vynikajícím tribologickým a lubrikačním vlastnostem grafitu [13A, 16A, 19A, 20A]. Cílem experimentů bylo mimo jiné nalezení vhodného dispergačního zařízení a optimálních parametrů procesu dispergace s ohledem na distribuci částic v povlaku a výsledný povrchový odpor. Použita byla tato dispergační zařízení: zubové míchadlo, míchadlo rotor-stator a ultrazvukový homogenzátor.

Parametry dispergace nátěrových hmot LV EPS 620 příměsí 8 hm. % grafitu jsou uvedeny v tabulce 1 na straně 55 disertační práce. V tabulce jsou dále uvedeny velikosti disipované energie  $E_d$  do míchané vsádky, měrný disipovaný příkon v dispergační zóně  $\epsilon_D$  a velikost obvodové rychlosti daného míchadla. Tyto parametry posloužily pro vzájemné porovnání jednotlivých metod dispergace, jejich efektivity a vlivu na finální vlastnosti povlaků. Dále získané

poznatky z procesu míchání posloužily pro posouzení zvolených parametrů procesu s teorií dispergace popsanou v kapitole 4.3.

U vytvořených variant nátěrových hmot byly sledovány parametry charakterizující vlastnosti nátěrové hmoty a ochranné / funkční vlastnosti výsledných povlaků v závislosti na metodě a parametrech dispergace částic grafitu v nátěrové hmotě LV EPS 620. Jmenovitě se jednalo o:

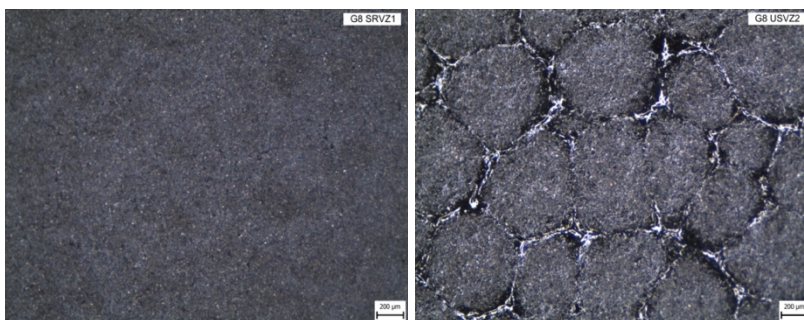
- aplikační vlastnosti (vícekriteriálním hodnocením parametrů souvisejících s aplikací nátěrové hmoty pneumatickým stříkáním a výsledného vzhledu mokrého a suchého filmu),
- lesk povlaku (stanovený pod úhlem 60° dle ČSN EN ISO 2813 [52 p. 8]),
- odolnost proti praskání a odlupování, elasticita (ohybem na kónickém trnu dle ČSN EN ISO 6860 [53 p. 7]),
- přilnavost (pomocí odtrhové zkoušky zkušebním tělískem o průměru 20 mm dle ČSN EN ISO 4624 [26]),
- povrchový odpor (měřením dle ČSN EN 61340-2-3 ed.2 [42]),
- rozložení grafitu v povrchové vrstvě (vizuální hodnocení pomocí optické mikroskopie).

Z výsledků provedených zkoušek je zřejmý zcela zásadní vliv metody a způsobu dispergace na aplikační vlastnosti nátěrové hmoty LV EPS 620 s podílem 8 hm. % grafitu a současně významný vliv na ochranné a funkční vlastnosti výsledných povlaků. Z provedených experimentů je patrné, že nejlepších výsledků z hlediska hodnot povrchového odporu dosahovaly vzorky připravené metodou rotor – stator, kdy dosažený povrchový odpor byl nižší až o 3 řády. Jednotlivé disperze se z pohledu aplikačních vlastností (viskozity, potřeby ředění, stříkatelnosti atd.) rovněž významně lišily a nejlepších vlastností srovnatelných s nemodifikovanou nátěrovou hmotou LV EPS 620 bylo rovněž dosaženo při použití míchadla rotor – stator. Povlaky připravené touto metodou také vykazovaly nejvyšší stupeň homogenity stanovený pomocí hodnot lesku a pomocí vizuálního hodnocení optickým mikroskopem Olympus SZ61 (Infinity 1, Lumenera).

U hodnoty lesku se předpokládalo její snižování s vyšším stupněm distribuce a dispergace částic v povlaku. Nejvýznamnější rozdíl mezi hodnotami lesku a morfologií povrchu u povlaků obsahujících grafit byl pozorován u varianty G8SRVZ1 a G8USVZ2 (viz obrázek 10). Z obrázku je patrné, že povlak G8USVZ2 není zcela homogenní a jeho stav povrchu způsobuje zmíněné vyšší hodnoty lesku. Rovněž lze předpokládat, že takovýto povlak bude vykazovat sníženou korozní odolnost. Parametry

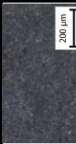
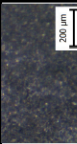
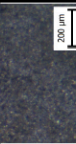
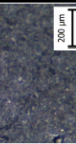
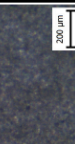
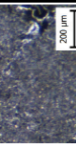
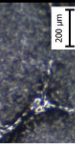
dispergace nátěrových hmot vzorků jsou uvedeny v tabulce 1 [13A, 14A, 27A].

Hodnota povrchového odporu povlaku s 8 hm. % grafitu ( $1,5 \times 10^5 \Omega$ ) dosažená přípravou hmoty LV EPS 620 [13A] dle parametrů uvedených v tabulce 1 pro G8SRVZ1 je přibližně o 17 % vyšší než hodnota povrchového odporu povlaku nátěrové hmoty LV EPS 620 s 10 hm. % grafitu pudrového [17A]. Současně je hodnota takto připraveného povlaku  $1,7 \times$  resp.  $2,2 \times$  nižší než hodnoty povlaků připravených vrtulovým míchadlem v kombinaci s ultrazvukovým homogenizátorem [9A, 13A, 14A]. Ohybovou zkouškou povlaků dle ČSN EN ISO 6860 pomocí kónického trnu bez opatření povlaku podélnými řezy ve vzdálenosti 20 mm [53 p. 8] LV EPS 620 s 8 hm. % grafitu na ocelových deskách Q-Panel (o rozměrech 76 mm  $\times$  125 mm  $\times$  0,8 mm, S235JRG1) nebyly zjištěny znatelné rozdíly při zatížení povlaku ohybem. Z výsledků lze konstatovat, že u všech povlaků nedocházelo k viditelnému uvolňování od základního materiálu či praskání povlaku. Rovněž výsledky odtrhové zkoušky přilnavosti dle ČSN EN ISO 4624 [26] neprokázaly negativní vliv použití grafitu na přilnavost vytvořených povlaků či na jejich kohezní pevnost při srovnání s použitou matricí – nátěrovou hmotou LV EPS 620 [13A].



*Obrázek 10 – Vzhled povrchu povlaků různě dispergované nátěrové hmoty LV EPS 620 obsahující grafit: dispergace stator-rotor vzorek G8SRVZ1 (vlevo), dispergace pomocí ultrazvukového homogenizátoru (vlevo) [13A]*

Tabulka 1 – Souhrn parametrů dispergace a výsledků jednotlivých zkoušek povlaků nátěrových hmot LV EPS 620 s 8 hm. % grafitu [13A]

| Vzorek  | Nátěrová hmota |                |                        |                           | Parametry dispergace                  |                       |  |   |  |                     | Parametry povlaku      |           |                     |   |
|---------|----------------|----------------|------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--|---|--|---------------------|------------------------|-----------|---------------------|---|
|         | manice         | vodivý pigment | podíl pigmentu [hm. %] | metoda dispergace         | frekvence otáček [min <sup>-1</sup> ] | doba dispergace [min] | disponovaná energie E <sub>d</sub> [J.kg <sup>-1</sup> ] | měrný disipovaný příkon $\dot{E}_D$ [W.kg <sup>-1</sup> ] | obvodová rychlost [m.s <sup>-1</sup> ] | aplikaci vstřískání | odtíhová pevnost [MPa] | lesk [GU] | povrchový odpor [Ω] | rozložení grafitu v povrchové vrstvě  |
| 620     | LV EPS 620     | —              | —                      | ručně                     | —                                     | —                     | —  | —   | —                                      | 5                   | 3.624                  | 24.9      | —                   | —   |
| G8Z1    | LV EPS 620     | grafit         | 8                      | zabové míchadlo           | 3 600                                 | 1                     | 2 536  | 629   | 9,4                                    | 9                   | 3.313                  | 5,2       | $9,3 \times 10^8$   |  |
| G8Z5    | LV EPS 620     | grafit         | 8                      | zabové míchadlo           | 3 600                                 | 5                     | 14 086   | 629   | 9,4                                    | 10                  | 3.697                  | 4,9       | $1,8 \times 10^8$   |  |
| G8SRVZ1 | LV EPS 620     | grafit         | 8                      | rotor stator              | 12 000                                | 10                    | 30 738   | 7 148   | 15,7                                   | 7                   | 3.318                  | 4,2       | $1,5 \times 10^5$   |  |
| G8SRVZ2 | LV EPS 620     | grafit         | 8                      | rotor stator              | 11 000                                | 5                     | 12 571   | 5 622   | 14,4                                   | 10                  | 3.994                  | 4,4       | $7,6 \times 10^6$   |  |
| G8SRVZ3 | LV EPS 620     | grafit         | 8                      | rotor stator              | 13 000                                | 1,5                   | 5 696  | 8 915   | 17,0                                   | 5                   | 3.116                  | 4,8       | $3,8 \times 10^6$   |  |
| G8USVZ1 | LV EPS 620     | grafit         | 8                      | ultrazvukový homogenzátor | —                                     | 5                     | 33 208   | 31 773  | —                                      | 13                  | 3.576                  | 5,7       | $4,8 \times 10^6$   |  |
| G8USVZ2 | LV EPS 620     | grafit         | 8                      | ultrazvukový homogenzátor | —                                     | 1,5                   | 11 053   | 31 773  | —                                      | 12                  | 3.937                  | 9,8       | $2,0 \times 10^8$   |  |

### **4.2.3 Vodou ředitelné nátěrové hmoty**

V současné době je kladen vysoký důraz na ekologické aspekty v oboru povrchových úprav a oboru nátěrových hmot. Z tohoto pohledu jsou vodou ředitelné hmoty vhodným nástrojem pro snižování emisí VOC v procesu lakování a perspektivním produktem pro výrobce a dodavatele nátěrových hmot [7 p. 86, 8 p. 10, 9 p. 32]. Z tohoto důvodu byly i v rámci praktické části disertační práce formulovány a testovány vodou ředitelné nátěrové hmoty vysokých užitečných vlastností pro tvorbu antistatických povlaků.

#### **4.2.3.1 Vodou ředitelné antistatické nátěrové hmoty**

V případě formulace vodou ředitelných nátěrových hmot byly jako matrice pro tvorbu antistatických nátěrových hmot použity CP55 (VITON), tedy samozákladující, vodou ředitelná nátěrová hmota [1A, 2A, 3A, 10A, 11A, 13A, 14A, 27A] a CHS EPOXY 220 V 55 – vodná disperze nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A a epichlorhydrinu mléčně bílé barvy, ředitelná vodou [4A, 5A, 8A]. V případě CHS EPOXY 220 V 55 byly pro dosažení vodivých vlastností povlaku použity vícevrstevné uhlíkové nanotrubičky MWCNT, vnitřně elektricky vodivý polymer PEDOT – Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), grafen ve vodní suspenzi (Nano Carbon Sp.) a měď o velikosti částic 8 až 12  $\mu\text{m}$  (Thermo Fisher GmbH). MWCNT byly použity ve formě suspenze AQUACYL 0301 (Nanocyl S.A.) obsahující 5 hm. % těchto nanočástic. Vodivý polymer PEDOT byl použit ve formě vodné suspenze KV 2 (Synpo a.s.) obsahující 2 hm. % vodivého polymeru PEDOT.[4A, 8A].

Bylo vytvořeno celkem 8 nátěrových hmot CHS EPOXY 220 V 55 obsahující vodivý polymer o koncentracích 0,3 hm. %, 0,6 hm. %, 0,8 hm. % a 1,0 hm. % PEDOT. Dispergace těchto hmot probíhala na základě zkušeností a poznatků s přípravou antistatických hmot na bázi epoxidové pryskyřice LV EPS 620 [13A, 27A] (viz kap. 4.2.1.1, Tabulka 1) primárně pomocí míchadla rotor – stator S 25 N – 25 G při frekvenci otáček  $10\,000\text{ min}^{-1}$  po dobu 2 min. Dále bylo pro porovnání jednotlivých způsobů dispergace použito čtyřlopatkového míchadla průměru 50 mm se šikmým sklonem lopatek v kombinaci s dispergací pomocí ultrazvukového homogenizátoru Sonopuls HD 3400 a pro koncentraci 0,3 hm. % PEDOT i míchadla Visco Jet o průměru 60 mm se dvěma kuželovými elementy. Dispergace vodivého polymeru pomocí lopatkového míchadla probíhala po dobu 5 minut při frekvenci otáčení míchadla  $500\text{ min}^{-1}$ , po které následovala dispergace pomocí ultrazvukového homogenizátoru po dobu 5 minut, výkonu 250 W a parametrech pulsu 1,0 s ON / 1,0 s OFF a amplitudě 82  $\mu\text{m}$ . Tímto způsobem byla připravena i nátěrová hmota CHS EPOXY 220 V 55 obsahující 2,5 hm. % MWCNT. Příprava CHS EPOXY 220 V 55 obsahující 0,5 a 1,0 hm. % MWCNT byla provedena pomocí míchadla rotor – stator za stejných parametrů jako příprava

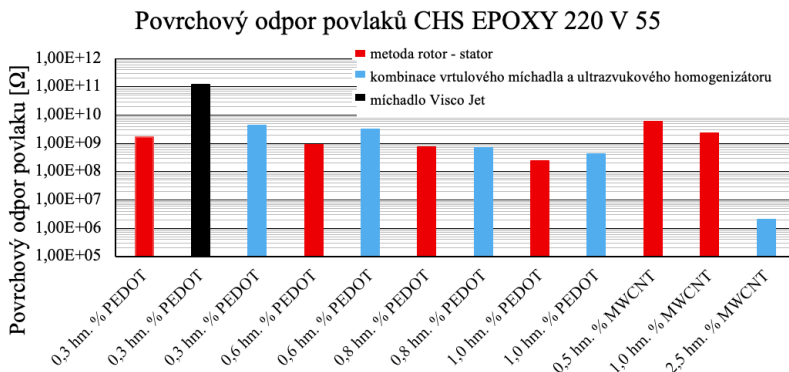


této hmoty obsahující vodivý polymer PEDOT. CHS EPOXY 220 V 55 obsahující 5 a 10 hm. % částic mědi a CHS EPOXY 220 V 55 obsahující 0,5 hm. % grafenu byly připraveny pomocí kombinace lopatkového míchadla WiseStirr HS-D a ultrazvukového homogenizátoru Sonopuls HD 3400 za shodných parametrů jako nátěrové hmoty obsahující vodivý polymer PEDOT. [5A]

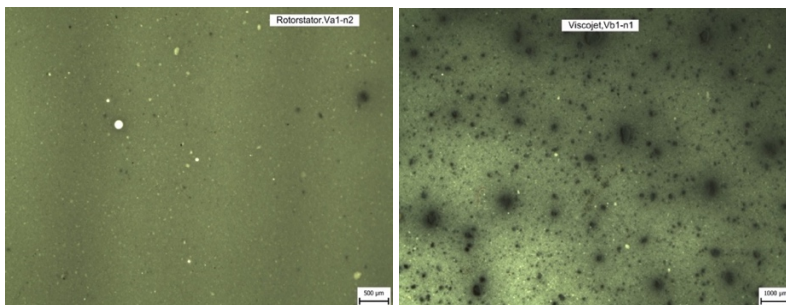
Z grafu 2, průběhu povrchového odporu povlaků CHS EPOXY 220 V 55, lze konstatovat, že vodivý polymer PEDOT ve formě disperze KV2 umožňuje snížení hodnoty povrchového odporu původně elektricky nevodivého povlaku (izolantu) na hodnotu disipativního materiálu dle definice ČSN EN 61340-2-3 ed.2 [42] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [11] i při velmi nízké koncentraci 0,3 hm. %, ale musí být zajištěn vhodný způsob jeho dispergace v nátěrové hmotě. V případě použití míchadla Visco Jet u této koncentrace pigmentu byl stanoven povrchový odpor  $1,2 \times 10^{11} \Omega$ , a nedošlo tak k dosažení hodnot povrchového odporu pro disipativní materiály, zatímco v případě použití metody rotor – stator při stejné koncentraci byla hodnota povrchového odporu  $1,7 \times 10^9 \Omega$ , tedy o dva řády nižší a nacházející se bezpečně v disipativní oblasti ( $> 10^4 \Omega$  a současně  $< 10^{11} \Omega$ ). Postupným zvyšováním podílu vodivého polymeru v nátěrové hmotě docházelo ke snižování povrchového odporu povlaku, jenž vykazoval při koncentraci 1,0 hm. % PEDOT hodnotu  $2,35 \times 10^8 \Omega$  (metoda rotor – stator). Z hodnot povrchových odporů v grafu 2 je dále patrná nižší účinnost použitého kombinovaného způsobu dispergace vrtulovým míchadlem a ultrazvukovým homogenizátorem oproti dispergaci míchadlem rotor – stator. Vícetěnnými uhlíkovými nanotrubicemi ve formě suspenze AQUACYL 0301 lze rovněž dosáhnout snížení hodnoty povrchového odporu povlaků CHS EPOXY 220 V 55 na hodnoty disipativních materiálů dle definice norem [42] a [11]. U nejvyšší použité koncentrace MWCNT 2,5 hm. % bylo dosaženo hodnoty povrchového odporu povlaku  $2,0 \times 10^6 \Omega$ . Povlaky obsahující měď a grafen nevykazovaly snížení povrchového odporu.

Další zvyšování podílu MWCNT, grafenu ani vodivého polymeru PEDOT nebylo realizováno z důvodu nízkých koncentrací těchto částic v použitých disperzích. Stanovení povrchového odporu u výše uvedených povlaků bylo provedeno pomocí přístroje pro měření povrchového odporu TESPO 1. [4A, 5A]

Graf 2 – Povrchový odpor povlaků CHS EPOXY 220 V 55 v závislosti na typu použitého vodivého plniva, jeho koncentraci a metodě dispergace



Na obrázku 11 je viditelný rozdíl v dispergaci a distribuci částic povlaku CHS EPOXY 220 V 55 + 0,3 hm. % PEDOT míchadly rotor – stator a Visco Jet. V případě použití míchadla Visco Jet nedošlo k dostatečnému rozptýlení částic do vznosu nátěrové hmoty a rozbití jejich shluků, což se v konečném důsledku projevilo nehomogenitou povlaku a vysokým povrchovým odporem ve srovnání s povlaky připravenými metodou rotor – stator. [5A]



Obrázek 11 – Rozdílný stupeň dispergace a distribuce částic v povlaku CHS EPOXY 220 V 55 + 0,3 hm. % PEDOT v závislosti na použité metodě a parametrech dispergace: míchadlo rotor – stator (vlevo), míchadlo Visco Jet (vpravo) [4A]

Adheze vytvořených povlaků nátěrových hmot CHS EPOXY 220 V 55 s podílem vodivého polymeru PEDOT na skle byla klasifikována stupni 1 pomocí mřížkové zkoušky dle ČSN EN ISO 2409 [22] a zkoušky křížovým řezem dle ČSN EN ISO 16276-2 [46]. U těchto povlaků docházelo v případě aplikace na ocel k projevům bleskové koroze a snížení adheze na stupeň 2 – 4

dle ČSN EN ISO 2409 [22] a ČSN EN ISO 16276-2 [61]. Velikost zasažené plochy bleskovou korozi se zvětšovala s rostoucím podílem vodivého polymeru PEDOT. Zkouškou hloubením byla zjištěna velmi nízká odolnosti vůči praskání a oddělení od základního materiálu zkouškou hloubením dle ČSN EN ISO 1520 [67]. Povlaky CHS EPOXY 220 V 55 obsahující MWCNT vykazovaly rovněž dobrou adhezi na skle (stupně 1 dle [22 a 63]), avšak se zvyšujícím se podílem docházelo na oceli ke ztrátě adhezních vlastností indikovaných odlupováním povlaku a klasifikací výsledků mřížkových zkoušek [22] a zkoušek křížovým řezem [63] stupni 2 a 3. U těchto povlaků nedocházelo k projevům bleskové koroze ocelového základního materiálu. [4A, 5A]

Výše uvedené poznatky posloužily při vývoji dvou komponentních nátěrových hmot na bázi epoxidové disperze obsahující vnitřně vodivý polymer PEDOT, inhibitor bleskové koroze a další aditiva ovlivňující fyzikálně mechanické a reologické vlastnosti nátěrové hmoty. [7A]

V případě vodou ředitelné nátěrové hmoty CP55 (Viton) byly za účelem snížení povrchového odporu dispergovány do této matrice MWCNT ve formě kapalné suspenze AQUACYL 0301, grafit jemný (použitý rovněž pro tvorbu antistatických nátěrových hmot na bázi epoxidové pryskyřice [13A, 14A, 27A]) a tři typy vodivých sazí CHEZACARB AC 70, AC 60 a AC 20 (Unipetrol RPA). V první fázi bylo přistoupeno ke stanovení vhodné koncentrace navržených funkčních pigmentů pro další experimenty formou optimalizace procesu míchání (volby vhodného zařízení a parametrů dispergace). V této první fázi bylo připraveno šest nátěrových hmot s rostoucím hmotnostním podílem 0,5 hm. % MWCNT v rozsahu 0,5 až 3,0 hm.% MWCNT, šest nátěrových hmot s rostoucím hmotnostním podílem 2 hm. % grafitu v rozsahu 8,0 až 18,0 hm. % a dvanáct nátěrových hmot s rostoucím podílem 0,5 hm. % vodivých sazí v rozsahu 0,5 až 2,0 hm.%. Příprava těchto hmot probíhala pomocí čtyřlopatkového míchadla WiseStirr HS – D se šikmým sklonem lopatek po dobu 15 min v rozsahu frekvence otáček míchadla  $430 \text{ min}^{-1}$  až  $2\,400 \text{ min}^{-1}$  v závislosti na typu a koncentraci pigmentu. Účelem bylo ověření schopnosti nátěrové hmoty CP55 smáčet jednotlivé pigmenty a vytvoření nátěrových hmot pro účely posouzení změn povrchového odporu a hodnoty lesku jednotlivých povlaků. Aplikace nátěrových hmot probíhala pomocí natahovacího pravítka Baker (WFT 120  $\mu\text{m}$ ) na skleněné desky o rozměrech 500 x 500 x 3 mm. Stanovení povrchového odporu pro výše uvedené povlaky bylo provedeno pomocí přístroje pro měření povrchového odporu TESPO 1 a lesk povlaků měřený pod úhlem  $60^\circ$  pomocí přístroje GL0010 od firmy TQC dle ČSN EN ISO 2813 [69 p. 8]. [10A]

Nejlepších aplikačních i vzhledových vlastností dosahovaly povlaky s použitím plniva MWCNT ve formě suspenze AQUACYL 0301. U všech použitých pigmentů docházelo k postupnému snižování lesku povlaku s narůstající koncentrací funkčního pigmentu. Použitý způsob dispergace neumožňoval dokonalé odstranění agregátů a aglomerátů použitých částic především v případě sazí a grafitu. Povlaky CP55 obsahující tyto pigmenty vykazovaly značnou nehomogenitu, a tedy i výrazně rozdílné hodnoty povrchového odporu na jednotlivých místech povlaku. Nejnížší hodnoty povrchového odporu bylo dosaženo u povlaků grafitu při podílu 12 hm. %. Nad touto hodnotou již nebyla patrná výrazná změna hodnoty povrchového odporu, jež činila  $2,28 \times 10^5 \Omega$ . Této hodnotě se blížily povlaky CP55 s podílem 1,5 hm. % MWCNT jejichž průměrná hodnota povrchového odporu byla  $2,68 \times 10^5 \Omega$ . V případě vodivých sazí se hodnoty povrchového odporu nepodařilo snížit pod  $10^7 \Omega$ . Hodnoty lesku povlaků se podařilo snížit z původní hodnoty 14,6 GU nepigmentované nátěrové hmoty CP55 na 1,5 GU v případě použití 18 hm. % grafitu.

Na základě provedených měření byly připraveny pomocí míchadla rotor stator IKA S 25 N – 25 G (průměr rotoru 17 mm s dvěma zuby a statoru o průměru 25 mm s 12 zuby) nátěrové hmoty obsahující MWCNT, saze AC20 a grafit. Podíl jednotlivých funkčních pigmentů v nátěrové CP55, parametry dispergace a výsledné hodnoty povrchového odporu jednotlivých povlaků zhotovených na skle pomocí aplikátoru Baker (tloušťka WFT 120  $\mu\text{m}$ ) jsou uvedeny v tabulce 2. [10A, 12A]

Z hodnot povrchového odporu jednotlivých povlaků CP55 je patrné, že v případě vícevrstevných uhlíkových nanotrubic postačuje 1,0 hm. % MWCNT k významnému snížení povrchového odporu povlaku nátěrové hmoty CP55 na hodnotu  $< 10^6 \Omega$ . Rovněž grafit o podílu 8 hm. % umožňuje dosažení povrchového odporu pro disipativní materiály dle ČSN EN 61340-2-3 ed.2 (346440):2017 [42] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [11]. Dle parametrů uvedených v tabulce 3 byla rovněž připravována nátěrová hmota CP55 s podílem grafitu 16 hm. %, u které v průběhu dispergace vlivem odstranění agregátů a aglomerátů pigmentu došlo k výrazné změně viskozity neumožňující aplikaci na zkušební vzorky bez nutnosti ředění. Z výše uvedených důvodů byly pro posouzení vlivu dispergačního zařízení na výsledné funkční vlastnosti povlaku – povrchový odpor vytvořeny nátěrové hmoty CP55 s 8 hm. % grafitu a 0,5 a 2,5 hm. % MWCNT. Pro účely dispergace byly nátěrové hmoty připraveny pomocí zubového míchadla (CVS 69 1038.1) o průměru 50 mm, míchadla rotor-stator IKA S 25 N – 25 G a míchadla Visco Jet o průměru 60 mm se dvěma kuželovými elementy. Parametry dispergace a výsledky hodnocení povrchových odporů povlaků nátěrových hmot jsou uvedeny v tabulce 3. [10A, 11A, 12A]

Tabulka 2 – Přehled formulací nátěrové hmoty na bázi CP55 obsahující vodivé částice dispergované pomocí míchadla rotor – stator, parametrů procesu a výsledný povrchový odpor povlaků [12A]

| Nátěrová hmota | Typ částic | Koncentrace částic [hm. %] | Parametry dispergace                |                      |                                     |                      | Povrchový odpor povlaku [Ω] |
|----------------|------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------------------|
|                |            |                            | n <sub>1</sub> [min <sup>-1</sup> ] | t <sub>1</sub> [min] | n <sub>2</sub> [min <sup>-1</sup> ] | t <sub>2</sub> [min] |                             |
| CP55           | ---        | ---                        | ---                                 | ---                  | ---                                 | ---                  | > 10 <sup>13</sup>          |
| CP55           | saze AC 20 | 0,25                       | 15 000                              | 5,0                  | ---                                 | ---                  | 1,42.10 <sup>12</sup>       |
|                |            | 1                          | 15 000                              | 5,0                  | ---                                 | ---                  | 9,47.10 <sup>11</sup>       |
| CP55           | grafit     | 4                          | 15 000                              | 5,0                  | ---                                 | ---                  | 4,73.10 <sup>11</sup>       |
|                |            | 8                          | 10 000                              | 3,0                  | 15 000                              | 2,0                  | 7,30.10 <sup>8</sup>        |
| CP55           | MWCNT      | 0,5                        | 15 000                              | 0,5                  | 10 000                              | 4,5                  | 2,84.10 <sup>12</sup>       |
|                |            | 1,0                        | 15 000                              | 0,5                  | 10 000                              | 4,5                  | 9,90.10 <sup>5</sup>        |
|                |            | 1,5                        | 15 000                              | 0,5                  | 10 000                              | 4,5                  | 6,31.10 <sup>5</sup>        |
|                |            | 2,0                        | 15 000                              | 0,5                  | 10 000                              | 4,5                  | 4,86.10 <sup>5</sup>        |
|                |            | 2,5                        | 15 000                              | 0,5                  | 10 000                              | 4,5                  | 3,76.10 <sup>5</sup>        |

Tabulka 3 – Metody a parametry dispergace jednotlivých hmot na bázi CP55 s obsahem grafitu a MWCNT a výsledný povrchový odpor vytvořených povlaků [12A]

| Nátěrová hmota | Metoda dispergace | Podíl funkčních částic [hm. %] | Parametry dispergace                |                      |                                     |                      |                                     |                      | Povrchový odpor povlaku [Ω] |
|----------------|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------------------|
|                |                   |                                | n <sub>1</sub> [min <sup>-1</sup> ] | t <sub>1</sub> [min] | n <sub>2</sub> [min <sup>-1</sup> ] | t <sub>2</sub> [min] | n <sub>3</sub> [min <sup>-1</sup> ] | t <sub>3</sub> [min] |                             |
| CP55           | ---               | 0,0                            | ---                                 | ---                  | ---                                 | ---                  | ---                                 | ---                  | > 10 <sup>13</sup>          |
| CP55 MWCNT     | VJ                | 0,5                            | 1 400                               | 6,0                  | ---                                 | ---                  | ---                                 | ---                  | 3,38.10 <sup>10</sup>       |
|                |                   | 2,5                            | 1 500                               | 6,0                  | ---                                 | ---                  | ---                                 | ---                  | 2,38.10 <sup>5</sup>        |
|                | RS                | 0,5                            | 15 000                              | 0,5                  | 10 000                              | 5,0                  | ---                                 | ---                  | 1,56.10 <sup>8</sup>        |
|                |                   | 2,5                            | 15 000                              | 0,5                  | 10 000                              | 5,0                  | ---                                 | ---                  | 1,58.10 <sup>5</sup>        |
|                | ZM                | 0,5                            | 3 600                               | 6,0                  | ---                                 | ---                  | ---                                 | ---                  | 7,58.10 <sup>9</sup>        |
|                |                   | 2,5                            | 3 600                               | 6,0                  | ---                                 | ---                  | ---                                 | ---                  | ---                         |
| CP55 grafit    | VJ                | 8                              | 1 500                               | 6,0                  | ---                                 | ---                  | ---                                 | ---                  | 3,28.10 <sup>6</sup>        |
|                | RS                | 8                              | 15 000                              | 0,5                  | 10 000                              | 3,0                  | 15 000                              | 2,0                  | 4,11.10 <sup>7</sup>        |
|                | ZM                | 8                              | 3 600                               | 6,0                  | ---                                 | ---                  | ---                                 | ---                  | 1,30.10 <sup>7</sup>        |

Z hodnot povrchového odporu uvedených v tabulce 3 pro jednotlivé povlaky je patrné, že v případě nátěrových hmot CP55 s podílem MWCNT se jako nejvhodnější způsob dispergace jeví použití míchadla rotor – stator, jenž umožňuje dosažení nejnižších hodnot povrchového odporu výsledných povlaků i při nízké koncentraci MWCNT. V případě dispergace nátěrové

hmoty CP55 s podílem 2,5 hm. % MWCNT ve formě suspenze AQUACYL 0301 došlo v průběhu dispergace zubovým míchadlem ke změně viskozity do té míry, že nebylo možné tuto hmotu aplikovat na zkušební vzorky. Proto nebyla dále zkoumána. V případě grafitu bylo dosaženo největší změny hodnot povrchového odporu u povlaků nátěrové hmoty připravené pomocí míchadla Visco Jet. Hodnotu povrchového odporu se podařilo snížit na  $3,28 \times 10^6 \Omega$ . [12A]

U všech vytvořených povlaků bylo opět provedeno posouzení ochranných vlastností jejichž výsledky shrnuje tabulka 5 na straně 93 disertační práce. V tabulce jsou uvedeny výsledky zkoušek přilnavosti k základnímu materiálu – mřížkové zkoušky dle ČSN EN ISO 2409 [22], zkoušky křížovým řezem dle ČSN EN ISO 16276-2 [61] a odtrhové zkoušky dle ČSN EN ISO 4624 [26].

Přilnavost vytvořených povlaků byla hodnocena jako velmi dobrá (stupně 0 dle [22 a 61]) přičemž v případě povlaků obsahujících MWCNT byl dokonce pozorován téměř dvojnásobný nárůst přilnavosti. Jednotlivé povlaky byly také testovány z hlediska odolnosti proti praskání a odlupování a ověřena jejich elasticita zkouškou ohybem na kónickém trnu dle ČSN EN ISO 6860 [53 p. 7]. U žádného z povlaků u zkoušky ohybem nedošlo k odloupení od podkladu ani k tvorbě trhlin v povlaku. Z hlediska aplikačních vlastností jednotlivých nátěrových hmot a vizuálního hodnocení vytvořených povlaků dle ČSN EN ISO 12944-7 [51] byly nejlépe hodnoceny v případě použití MWCNT povlaky nátěrové hmoty připravené pomocí míchadla rotor – stator a v případě grafitu povlaky nátěrové hmoty připravené pomocí míchadla Visco Jet. [11A, 12A]

S ohledem na již popsany pozitivní nárůst přilnavosti povlaků CP55 s obsahem MWCNT a zjištění, že metoda rotor – stator dává předpoklad k dosažení nízkých hodnot povrchových odporů i při nízkých koncentracích MWCNT, bylo přistoupeno k další optimalizaci dispergačního procesu hmot. Pomocí míchadla rotor – stator IKA S 25 N – 25 G bylo vytvořeno 6 nátěrových hmot CP55 s podílem 1,0 hm. % MWCNT (AQUACYL 0301) přičemž dispergace probíhala při frekvenci otáčení 1) 10 200  $\text{min}^{-1}$  a 2) 15 000  $\text{min}^{-1}$  a časech dispergace 1) 2 min, 2) 4 min a 3) 6 min. Dále bylo připraveno šest nátěrových CP55 – 1,0 hm. % MWCNT pomocí ultrazvukového homogenizátoru Bandelin Sonopuls HD 3400 a sondy VS 200 T o průměru 20 mm s nuceným promícháváním vsádky pomocí šikmo pod úhlem  $30^\circ$  vloženého lopatkového míchadla WiseStirr HS – D o průměru 50 mm dle schématu na obrázku 50. Tento způsob dispergace probíhal při různých parametrech výkonu ultrazvukového generátoru (parametry pulsu ON 1 s, OFF 0,5 s), frekvenci otáčení lopatkového míchadla a časech procesu. Parametry obou způsobů dispergace jsou uvedeny v tabulce 4. [1A]. Tato tabulka předkládá nejen parametry dispergačního procesu, ale také dopočítané hodnoty obvodové

rychlosti míchadla, disipované energie a měrného disipovaného příkonu. Tyto parametry byly zohledněny při hodnocení dispergačních schopností jednotlivých míchadel a pro posouzení vhodnosti pro přípravu nátěrové hmoty CP55 s podílem 1,0 hm. % MWCNT. [3A]

Tabulka 4 – Metody a parametry dispergace vodou ředitelné nátěrové hmoty CP55 s podílem 1,0 hm. % MWCNT [1A]

| Zařízení       | Varianta č. | čas [min] | Hmotnost vsádky [kg] | Příkon [W] | Ponoření sondy ultrazvuku [mm] | Frekvence otáček míchadla [min <sup>-1</sup> ] | Obvodová rychlost míchadla [m.s <sup>-1</sup> ] | Teplota po dispergaci [°C] | Teplota vsádky před dispergací [°C] | Teplota vsádky po dispergaci [°C] | Disipovaná energie [J.kg <sup>-1</sup> ] | Měrný disipovaný příkon [W.kg <sup>-1</sup> ] |
|----------------|-------------|-----------|----------------------|------------|--------------------------------|--|---|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| ultrazvuk      | 1           | 5         | 0,6152               | 150        | 2,5                            | 1 500  | 3,9   | 27,7                       | 16,8                                | 27,7                              | 30 057,0                                 | 69 597,0                                      |
| ultrazvuk      | 2           | 5         | 0,4595               | 250        | 2,5                            | 1 500  | 3,9   | 38,8                       | 18,4                                | 38,8                              | 49 839,0                                 | 115 995,0                                     |
| ultrazvuk      | 3           | 5         | 0,4531               | 250        | 2,5                            | 2 700  | 7,1   | 38,8                       | 17,7                                | 38,8                              | 49 890,0                                 | 115 995,0                                     |
| ultrazvuk      | 4           | 5         | 0,4600               | 150        | 2,5                            | 2 700  | 7,1   | 31,9                       | 18,6                                | 31,9                              | 29 987,0                                 | 69 597,0                                      |
| ultrazvuk      | 5           | 5         | 0,4716               | 250        | 0,8                            | 2 700  | 7,1   | 36,9                       | 16,2                                | 36,9                              | 49 829,0                                 | 75 583,8                                      |
| rotor - stator | 6           | 2         | 0,4454               | 24         | ---                            | 10 200   | 9,6   | ---                        | ---                                 | ---                               | 2 883,6                                  | 9 221,2                                       |
| rotor - stator | 7           | 4         | 0,4583               | 24         | ---                            | 10 200   | 9,6   | 26,3                       | 18,0                                | 26,3                              | 5 767,2                                  | 9 221,2                                       |
| rotor - stator | 8           | 6         | 0,4546               | 24         | ---                            | 10 200   | 9,6   | 28,7                       | 18,0                                | 28,7                              | 8 650,8                                  | 9 221,2                                       |
| rotor - stator | 9           | 2         | 0,4559               | 70         | ---                            | 15 000   | 14,1  | 29,9                       | 18,0                                | 29,9                              | 8 358,5                                  | 26 728,9                                      |
| rotor - stator | 10          | 4         | 0,4615               | 70         | ---                            | 15 000   | 14,1  | 34,7                       | 18,0                                | 34,7                              | 16 717,0                                 | 26 728,9                                      |
| rotor - stator | 11          | 6         | 0,4498               | 70         | ---                            | 15 000   | 14,1  | 40,6                       | 18,0                                | 40,6                              | 25 075,5                                 | 26 728,9                                      |

Zhotovení povlaků nátěrových hmot CP55 a CP55 obsahující MWCNT označených jako varianta 1 – 11 (viz tabulka 4), bylo provedeno pomocí aplikátoru (natahovacího pravítka) TQC BAKER v tloušťce WFT 120 μm a tloušťce WFT 270 μm na skleněné desky (izolanty) o rozměrech 500 mm × 500 mm × 3 mm pro následné stanovení povrchového odporu a na ocelové plechy Q-Panel (S235JR) o rozměrech 152 mm × 102 mm × 1 mm pro účely zkoušek ochranných vlastností povlaku. Výsledné tloušťky povlaků stanovené magneticko-indukční metodou (7B.2 dle ČSN EN ISO 2808 [50 p. 34]) vykazovaly redukci tloušťky o 2/3 oproti tloušťce naneseného nátěrového filmu. Dalšími hodnocenými parametry jednotlivých povlaku byly lesk měřený pod úhlem 60° dle ČSN EN ISO 2813 [52], přilnavost k základnímu materiálu mřížkovou zkouškou dle ČSN EN ISO 2409 [22] a křížovým řezem dle ČSN EN ISO 16276-2 [62], elasticita a odolnost vůči praskání a odlupování pomocí zkoušky hloubením dle ČSN EN ISO 1520 [67] a odolnost vůči vlhkosti v prostředí kondenzace vody dle ČSN EN ISO 6270-2 [58]. [3A]

Hodnoty lesku povlaků byly stanoveny ve dvou časových úsecích (po 4 dnech vytvrzování a 23 dnech vytvrzování) kvůli posouzení doby vytvrzování povlaků vodou ředitelných hmot na průběh hodnoty lesku. Měření bylo pozorován pokles hodnoty lesku povlaku o 10 až 15 %. Nejnižších hodnot lesku dosahovaly povlaky varianty nátěrové hmoty 1 (7,6 GU) a 2 (7,8 GU). V případě zkoušek adheze povlaků k základnímu materiálu mřížkovou zkouškou [22] a křížovým řezem [62] byla ověřena vysoká přilnavost povlaků CP55 obsahující MWCNT ve formě suspenze AQUACYL 0301, kdy výsledky

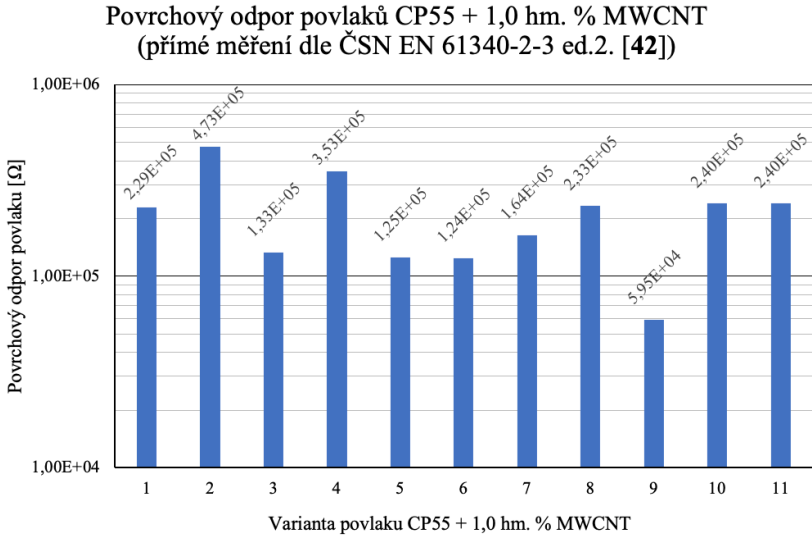
zkoušek byly klasifikovány převážně stupněm 0 (žádný odlup), případně 1 (velmi malé odlupování podél řezů nebo v jejich průsečíku). Mřížková zkouška a zkouška křížovým řezem neprokázala významné rozdíly mezi jednotlivými variantami povlaků. Rovněž zkouška hloubením dle [67] vtlačení indentu proti povlaku do hloubky 8 mm neprokázala rozdíl mezi jednotlivými variantami. Všechny testované povlaky nevykazovaly známky ztráty adheze či praskání povlaku, docházelo pouze k nepatrné změně barevného odstínu v deformační zóně.

Odolnost povlaků vůči vlhkosti v prostředí kondenzace vody dle ČSN EN ISO 6270-2 [58] probíhala v délce trvání 400 h, přičemž kontrola vzorků a fotodokumentace vad byla prováděna po 24, 48, 72, 96 a 400 h. U všech povlaků obsahujících nanočástice MWCNT došlo v průběhu zkoušky k tvorbě puchýřků v rozsahu 3(S1) až 5(S2) dle ČSN EN ISO 4628-2 [59] v závislosti na variantě přípravy nátěrové hmoty. Rovněž bylo u těchto povlaků po jejich odstranění klasifikováno prorezavění stupněm Ri5 dle ČSN EN ISO 4628-3 [64]. Důvodem těchto projevů byla patrně významná porozita povlaků patrná ze snímků zhotovených pomocí stereomikroskopu při prosvícení povlaku naneseného na skle ostrým světlem. Uvedené projevy snížené odolnosti vůči působení vlhkosti v prostředí kondenzace vody nebyly u nepigmentované nátěrové hmoty CP55 pozorovány. Nejlepších výsledků u nátěrových hmot s podílem MWCNT z hlediska tvorby puchýřků a prorezavění dosáhly vzorky variant č. 4 a 9 (značení viz tabulka 4).[1A, 2A]

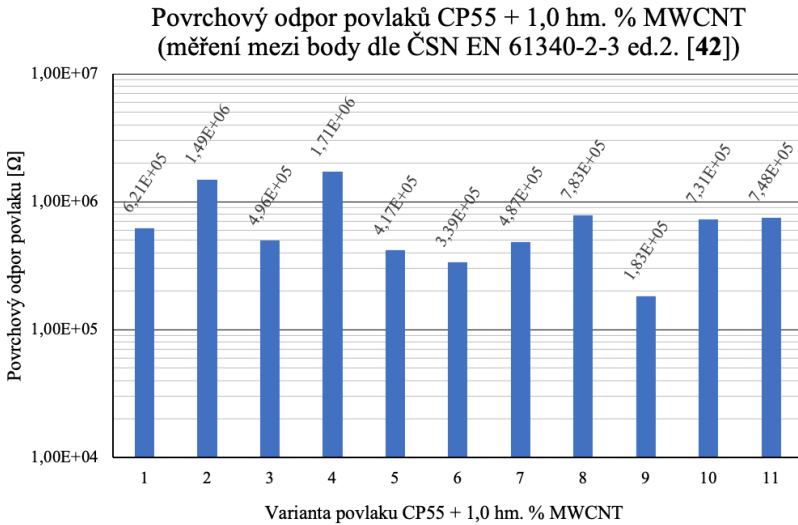
Výsledky stanovení povrchového odporu uvedenými postupy předkládají grafy 3 a 4.[1A, 3A]. Z těchto grafů je patrný významný vliv metody a parametrů dispergace suspenze MWCNT AQUACYL 0301 na finální vlastnosti povlaků nátěrové hmoty jmenovitě elektrický odpor. Vhodně zvolená metoda a její parametry umožňují významné snížení povrchového odporu. V případě varianty č. 9 povlaku CP55 s podílem 1,0 hm. % MWCNT, tj. nátěrové hmoty, která byla dispergována na zařízení rotor – stator po dobu 2 min při frekvenci otáček  $15\ 000\ \text{min}^{-1}$  bylo dosaženo nejnižší hodnoty povrchového odporu  $5,95 \times 10^4\ \Omega$ . Tento povlak je možné označit za elektricky vodivý dle definice ČSN IEC/TR 61340-1 Elektrostatika – Část 1: Elektrostatické jevy – Principy a měření [11 p. 10].



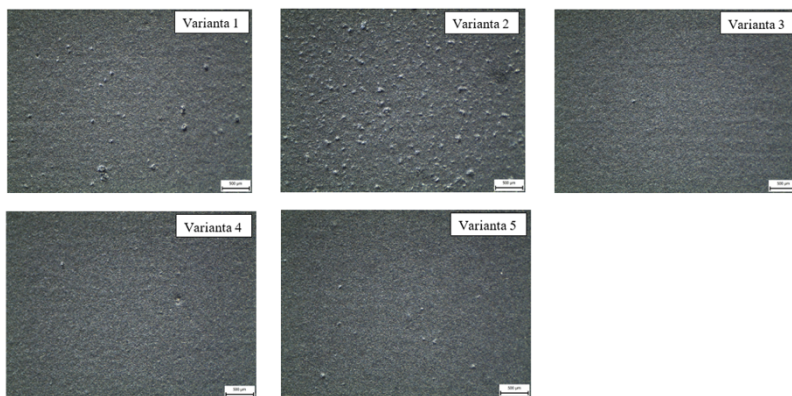
Graf 3 – Hodnoty povrchového odporu povlaků na bázi vodou ředitelné hmoty CP55 s podílem 1,0 hm. % MWCNT (přímé měření) [1A]



Graf 4 – Hodnoty povrchového odporu povlaků na bázi vodou ředitelné hmoty CP55 s podílem 1,0 hm. % MWCNT (měření mezi body)[A1]

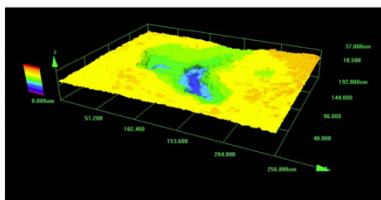


Vliv metody a parametrů dispergace byl pozorován i na vzhledu povrchu, kdy při použití ultrazvukového míchadla s nuceným promícháváním vsádky byly při nízkých hodnotách otáček (varianta 1 a 2) pozorovány defekty v povlaku ve formě shluků či důlků o průměru 50 až 150  $\mu\text{m}$ . Jednotlivé povrchy povlaků připravených pomocí ultrazvukového míchadla s nuceným promícháváním vsádky nasnímané byly nasnímány pomocí optického mikroskopu Olympus SZ61 (kamera Infinity 1, Lumenera) a jsou vyobrazeny na obrázku 12. Snímky morfologie povrchu povlaku včetně detailů výše popsaných defektů byly vyhotoveny pomocí konfokálního mikroskopu Olympus LEXT OLS 3000. Vzhled a popis jednotlivých defektů je uveden na obrázku 13. Pomocí snímků z konfokálního mikroskopu bylo zjištěno, že hloubka (výška) defektů nepřevyšuje 20  $\mu\text{m}$ . Povrch vybraných povlaků byl dále nasnímán pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) ve společnosti SVÚM. Snímky povlaků varianty 3 a 11 jsou na obrázku 14. Cílem snímků bylo opět posouzení stupně distribuce a dispergace použitého vodivého pigmentu. [1A, 2A].

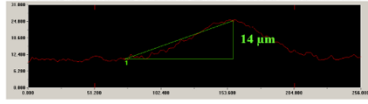
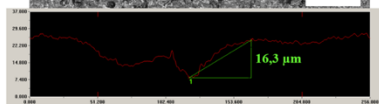
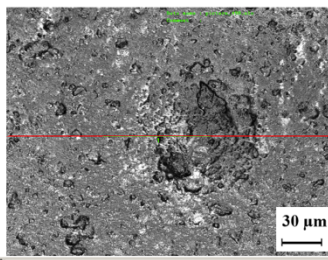
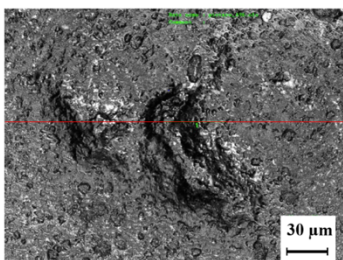
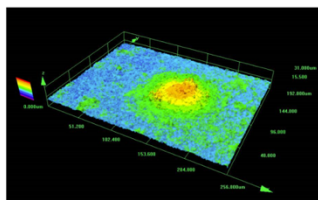


*Obrázek 12 – Povrch povlaků antistatických nátěrových hmot CP55 + 1,0 hm. % MWCNT připravených pomocí ultrazvukového míchadla s nuceným promícháváním vsádky*

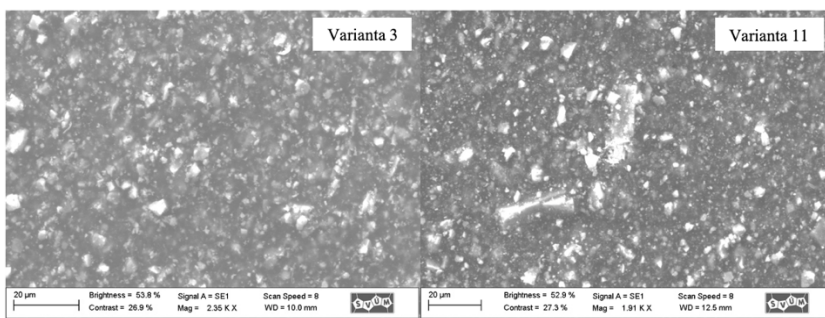
Morfologie povrchu – důlek



Morfologie povrchu – výstupek (shluk)



Obrázek 13 – Detaily vad povrchu povlaku varianty č.1 – CP55 s podílem 1,0 hm. % MWCNT, snímky vyhotovené pomocí konfokálního mikroskopu Olympus LEXT OLS 300



Obrázek 14 – SEM snímky povlaků CP55 s podílem 1,0 hm. % MWCNT: varianta č. 3 (vlevo), varianta č. 11 (vpravo)

V případě vodou ředitelné antistatické nátěrové hmoty na bázi CP55 s příměsí MWCNT bylo díky experimentům souvisejícím s výběrem vhodné metody a parametrů dispergace docíleno výrazného snížení potřebného množství částic pro dosažení elektricky vodivých vlastností povlaku. Optimalizací procesu dispergace pomocí míchadla rotor – stator IKA S 25 N – 25 G bylo docíleno hodnoty povrchového odporu  $5,95 \times 10^4 \Omega$  při použití 1,0 hm. % MWCNT při současném významném zkrácení času dispergace na 2 min. Hodnoty povrchového odporu povlaku v řádu  $10^4 \Omega$  se nepodařilo dosáhnout jinými typy použitých pigmentů ani vyšší koncentrací MWCNT. Provedené zkoušky ochranných vlastností povlaků CP55 potvrdily vhodnost nátěrové hmoty pro ochranu před účinky statické elektřiny v atmosférických prostředích nízké korozní agresivity dle ČSN EN ISO 9223 [65 p.17]. Povlaky antistatických nátěrových hmot na bázi vodou ředitelné nátěrové hmoty CP55 vykazovaly oproti povlakům na bázi CHS EPOXY 220 V 55 modifikované MWCNT či vodivým polymer PEDOT lepší funkční a ochranné vlastnosti [1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 10A, 11A].

### **4.3 Popis parametrů dispergace a jejich vlivu na finální vlastnosti povlaků**

V rámci experimentální části disertační práce bylo realizováno několik experimentů za účelem výběru vhodné metody dispergace pigmentů (plniv) pro dosažení specifických funkčních vlastností. V rámci formulace antistatických a oteruvzdorných hmot na bázi epoxidové pryskyřice (kapitoly 4.2.2.1 a 4.2.2.2 Disertační práce) a vodou ředitelných antistatických nátěrových hmot (kapitola 4.2.3.1 Disertační práce) byly pro účely popsání procesu dispergace sledovány hodnoty disipované energie a měrného disipovaného příkonu jenž dle Daviese [5 p. 500] (viz strana 15 tezí disertační práce) umožňuje se zvyšující se hodnotou dosažení menších průměrů kapek disperze. Na základě tohoto předpokladu byly v experimentech použity mimo jiné i míchadlo rotor – stator a ultrazvukový homogenizátor. Tato míchadla umožňují dosažení vysokých hodnot měrného disipovaného příkonu (viz obrázek 8), a tedy by měly být účinným nástrojem pro rozbití shluků pevných částic či jejich případnou žádoucí modifikaci rozměru.

Bylo prokázáno, že hodnota měrné disipované energie měla významný vliv na výsledné vlastnosti povlaků, avšak nelze konstatovat, že by sama o sobě byla dostačující k zabezpečení dostatečné dispergace a distribuce částic v míchané vsádce. Z provedených experimentů je patrné, že zásadní vliv má cirkulace vsádky přes dispergační zónu míchadla, tj. oblast, kde se disipuje většina energie. Tento jev lze velice dobře pozorovat na výsledcích přípravy nátěrových hmot, kdy byl použit pro účely dispergace pouze ultrazvukový homogenizátor a nebylo zabezpečeno nucené míchání vsádky. I přes vysoké hodnoty disipované energie nedosahovaly takto připravené nátěrové hmoty a jejich povlaky vlastností povlaků nátěrových hmot připravených pomocí rotačních míchadel. Disipovaná energie v dispergační zóně ultrazvukového míchadla a efekt akustické kavitace umožňující deaglomeraci částic byl využit pouze lokálně a připravená nátěrová hmota tak nebyla homogenní, což se v konečném důsledku projevilo zhoršením ochranných a funkčních vlastností povlaků. Pozitivní přínos nucené cirkulace vsádky mechanickým míchadlem (viz obrázek 9) byl pozorován v případě tvorby vodou ředitelné antistatické nátěrové hmoty CP55 obsahující 1,0 hm. % MWCNT. Hodnoty povrchového odporu připravených povlaků byly blízké hodnotám povlaků nátěrových hmot připravovaných pomocí míchadla rotor – stator [1A, 3A, 4A, 6A, 13A, 14A, 27A].

V případě míchadla rotor – stator, které se vyznačuje vysokými smykovými silami a velmi dobrou schopností čerpání vsádky, lze ze získaných dat konstatovat, že pro přípravu nátěrových hmot s podílem MWCNT, tedy antistatických nátěrových hmot na bázi CP55 (kap. 4.2.3.1) a oteruvzdorných hmot na bázi epoxidové pryskyřice LV EPS 620 (kap. 4.2.1.2 disertační práce) je rozhodující měrný disipovaný příkon míchadla, resp. frekvence otáčení

míchadla a obvodová rychlost. U nátěrových hmot s podílem MWCNT (epoxidových i vodou ředitelných) se jako nejvýhodnější prokázala kombinace vysokých frekvencí otáček míchadla a velmi krátké doby procesu. V případě prodlužování doby procesu dispergace docházelo ke zhoršení funkčních vlastností povlaku. Tento jev může být způsoben právě dobrou schopností čerpání vsádky, a tedy i vícenásobným průchodem vícevrstevných uhlíkových nanotrubic dispergační zónou, kde může opakovaně docházet k nežádoucí změně jejich délkových rozměrů, a tím v konečném důsledku ke změně parametrů povrchového odporu povlaků vlivem uspořádání částic v povlaku s ohledem na elektrickou vodivost (viz obrázek 7 [48 p. 8]) [1A, 2A, 3A, 9A, 13A, 14A, 15A, 16A, 17A, 19A, 18A, 27A].

Nežádoucí degradace funkčních pigmentů při dispergaci míchadlem rotor – stator vedoucích ke změně jejich barevných charakteristik byla popsána v případě formulace termochromických nátěrových hmot v [6A, 7A].

V případě antistatických nátěrových hmot na bázi epoxidové pryskyřice byla jako optimální metoda dispergace grafitu rovněž vyhodnocena metoda rotor – stator. Avšak vzhledem k charakteru použitého pigmentu (shluky velkých částic) a nutnosti zajištění homogenní suspenze vycházely nejlépe funkční parametry povlaků připravených procesy s delším časem dispergace. Delší čas dispergace umožňuje několikanásobný průchod míchané vsádky dispergační zónou pro deaglomeraci částic a modifikaci jejich rozměru [9A, 13A, 14A, 16A, 18A, 27A].

Správná volba dispergačního zařízení je stěžejní pro efektivní a hospodárný způsob dispergace nátěrové hmoty, ale i finální ceny produktu. Při tvorbě antistatické vodou ředitelné nátěrové hmoty na bázi CP55 byl optimalizací procesu dispergace zkrácen čas dispergace o 3 minuty a snížena potřebná koncentrace MWCNT o 1,5 hm. % pro vytvoření nátěrové hmoty pro tvorbu povlaků s hodnotou povrchového odporu v řádu  $10^4 \Omega$ . Snížení koncentrace MWCNT z původní hodnoty 2,5 hm. % na 1,0 hm. % pak představuje úsporu 315 000 Kč při přípravě 1 000 kg této nátěrové hmoty [1A, 12A].

#### **4.4. Výsledky**

##### ***Vytvořené funkční nátěrové systémy***

Níže jsou popsány jednotlivé funkční nátěrové hmoty vytvořené v rámci experimentální části disertační práce.

##### **4.4.1 Antistatické nátěrové hmoty**

###### **4.4.1.1 Antistatická nátěrová hmota na bázi epoxidové pryskyřice**

Epoxidová dvousložková antistatická nátěrová hmota LV EPS 620 + 2 hm. % CHEZACERB B (AC70) [**9A, 17A, 18A**].

Funkce jednotlivých složek epoxidové dvousložkové antistatické nátěrové hmoty:

- I. Epoxidová nátěrová hmota LV EPS 620 slouží jako matrice pro vodivé částice sazí CHEZACARB B (AC70).
- II. Tvrdivlo LV BU 45 N slouží k vytvrzení systému.
- III. Vodivé saze CHEZACARB B (AC70) o hmotnostním podílu 2 hm. % slouží k dosažení antistatických vlastností povlaků nátěrové hmoty.
- IV. Ředidlo LV PA 600 slouží ke změně viskozity systému, k usnadnění jejich aplikace, očištění zařízení a pomůcek.

Výsledek = dvousložková epoxidová nátěrová hmota s hodnotou povrchového odporu pro disipativní materiály dle ČSN EN 61340-2-3 ed.2 (346440):2017 [**42**] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [**11**].

###### **4.4.1.2 Antistatická nátěrová hmota na bázi epoxidové pryskyřice s příměsí grafitu**

Epoxidová dvousložková antistatická nátěrová hmota LV EPS 620 + 8 hm. % grafit pudrový (Fichema) [**13A, 14A, 27A**].

Funkce jednotlivých složek epoxidové dvousložkové antistatické nátěrové hmoty:

- I. Epoxidová nátěrová hmota LV EPS 620 slouží jako matrice pro vodivé částice grafitu pudrového (Fichema).
- II. Tvrdivlo LV BU 45 N slouží k vytvrzení systému.

- III. Grafít pudrový (Fichema) o hmotnostním podílu 8 hm. % slouží k dosažení antistatických vlastností povlaku nátěrové hmoty a současně svými vlastnostmi zvyšuje kluzné parametry a korozní odolnost.
- IV. Ředidlo LV PA 600 slouží ke změně viskozity systému, k usnadnění jejich aplikace, očištění zařízení a pomůcek.

Výsledek = dvousložková epoxidová nátěrová hmota s hodnotou povrchového odporu pro disipativní materiály dle ČSN EN 61340-2-3 ed.2 (346440):2017 [42] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [11] modifikovaná částicemi zlepšující kluzné vlastnosti.

#### ***4.4.1.3 Vodou ředitelná nátěrová hmota pro tvorbu elektricky vodivých a antistatických povlaků***

Vodou ředitelná samozákladující nátěrová hmota CP55 + 1,0 hm. % MWCNT (AQUACYL 0301) [1A, 2A, 3A, 5A, 10A, 11A, 12A, 13A, 14A, 27A].

Funkce jednotlivých složek nátěrové hmoty:

- I. Vodou ředitelná nátěrová hmota CP55 slouží jako matrice pro MWCNT ve formě suspenze AQUACYL 0301.
- II. Nanočástice MWCNT o hmotnostním podílu 1,0 hm. % slouží k dosažení elektricky vodivých či antistatických vlastností povlaku nátěrové hmoty.

Výsledek = vodou ředitelná samozákladující nátěrová hmota s hodnotou povrchového odporu povlaků pro elektricky vodivé nebo disipativní materiály dle ČSN EN 61340-2-3 ed.2 (346440):2017 [42] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [11].

#### ***4.4.1.4 Vodou ředitelná nátěrová hmota pro tvorbu antistatických povlaků***

Vodou ředitelná samozákladující nátěrová hmota CP55 + 8,0 hm. % grafitu [10A, 11A, 12A].

Funkce jednotlivých složek nátěrové hmoty:

- I. Vodou ředitelná nátěrová hmota CP55 slouží jako matrice pro vodivé plnivo grafit Fichema – pudrový.



- II. Grafit pudrový (Fichema) o hmotnostním podílu 8 hm. % slouží k dosažení antistatických vlastností povlaku nátěrové hmoty a současně svými vlastnostmi zvyšuje kluzné parametry a korozní odolnost.

Výsledek = vodou ředitelná nátěrová hmota s hodnotou povrchového odporu pro disipativní materiály dle ČSN EN 61340-2-3 ed.2 (346440):2017 [42] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [11] modifikovaná částicemi zlepšující kluzné vlastnosti.

#### **4.4.2 Antikorozní nátěrové hmoty**

Epoxidová dvousložková antikorozní nátěrová hmota LV EPS 620 + 49 hm. % Mg [23A, 24A, 25A, 26A]

Funkce jednotlivých složek epoxidové dvousložkové antikorozní nátěrové hmoty:

- I. Epoxidová nátěrová hmota LV EPS 620 slouží jako matrice pro částice hořčíku.
- II. Tvrdivlo LV BU 45 N slouží k vytvrzení systému.
- III. Hořčíkové částice o velikosti zrna 40 až 45  $\mu\text{m}$  (Alfa Alesar) slouží k dosažení antikorozních vlastností povlaků nátěrové hmoty.
- IV. Ředidlo LV PA 600 slouží ke změně viskozity systému, k usnadnění jejich aplikace, očištění zařízení a pomůcek.

Výsledek = antikorozní dvousložková epoxidová nátěrová hmota pro ochranu ocelových a hliníkových materiálů.

#### **4.4.3 Otěruvzdorné nátěrové hmoty**

Epoxidová dvousložková otěruvzdorná nátěrová hmoty LV EPS 620 + 1,0 hm. % MWCNT (EPOCYL XCR 128-06) [14A, 15A, 17A, 19A, 20A].

Funkce jednotlivých složek epoxidové dvousložkové otěruvzdorné nátěrové hmoty:

- I. Epoxidová nátěrová hmota LV EPS 620 slouží jako matrice pro nanočástice MWCNT ve formě suspenze EPOCYL XCR 128-06.
- II. Tvrdivlo LV BU 45 N slouží k vytvrzení systému.

- III. Nanočástice MWCNT v koncentraci 1,0 hm.% slouží k dosažení otěruvzdorných vlastností nátěrové hmoty.
- IV. Ředidlo LV PA 600 slouží ke změně viskozity systému, k usnadnění jejich aplikace, očištění zařízení a pomůcek.

Výsledek = otěruvzdorná dvousložková epoxidová nátěrová hmota.

Polyuretanová dvousložková otěruvzdorná nátěrová hmota CP05 + 5 hm. % Mg (10 hm. % Mg) [21A, 22A].

Funkce jednotlivých složek epoxidové dvousložkové otěruvzdorné nátěrové hmoty:

- I. Polyuretanová nátěrová hmota CP05 slouží jako matrice pro částice hořčíku.
- II. Tvrdidlo PH93 slouží k vytvrzení systému.
- III. Hořčíkové částice o velikosti zrna 40 až 45  $\mu\text{m}$  (Alfa Alesar) slouží k dosažení otěruvzdorných a protiskluzových vlastností povlaků nátěrové hmoty.
- IV. Ředidlo PT03 slouží ke změně viskozity systému, k usnadnění jejich aplikace, očištění zařízení a pomůcek.

Výsledek = **Funkční vzorek** – Nová otěruvzdorná nátěrová hmota s hořčíkovými částicemi.

Všechny výše uvedené nátěrové hmoty lze aplikovat pneumatickým stříkáním, štětcem, válečkem či aplikátory. Před aplikací nátěrových hmot je doporučeno předupravit povrch tryskáním ostrohranným abrazivem na stupeň čistoty min. Sa 2 ½ dle ČSN EN ISO 8501-1 [68 p. 8] a drsnost odpovídající dle komparátoru drsnosti Rugotest No. 3 [57] profilu B N9a [29A]. Na povlakovaném povrchu se nesmí vyskytovat nečistoty ve formě prachu a mastnoty. Před aplikací nátěru je vhodné provést stanovení výskytu mastných nečistot na povrchu vhodnou metodou [28A].

*Fotografie jednotlivých povlaků vytvořených nátěrových hmot jsou součástí disertační práce a z důvodu zkrácení rozsahu Tezí disertační práce zde nejsou uvedeny.*

## **5. Závěr**

V rámci experimentální části byly formulovány různé typy nátěrových hmot obsahující funkční částice volené s ohledem na požadované funkční a ochranné vlastnosti vyvíjených povlaků. Pojivové báze použité při tvorbě jednotlivých nátěrových hmot zohledňovaly současné trendy v oboru povrchových úprav. Pomocí použitých postupů při volbě vhodných typů a koncentrací částic pro daný typ nátěrové hmoty v kombinaci s ověřováním vhodnosti jednotlivých metod dispergace pro daný typ částic se podařilo docílit optimální koncentrace těchto částic pro dosažení požadovaných funkčních vlastností.

Z provedených experimentů při formulaci antistatických, antikoročních a ořeruvzdorných nátěrových hmot byl prokázán přímý vliv použitých metod a parametrů dispergace na aplikační, ochranné a funkční vlastnosti finálních povlaků. Úpravou a sledováním procesních parametrů se podařilo snížení potřebného podílu použitých částic v nátěrových hmotách při současném zabezpečení požadovaných funkcí povlaků. Komplexním posouzením funkčních a ochranných vlastností vytvořených povlaků bylo možné definovat jejich vysoké užité vlastnosti a oblasti jejich použití.

Byly vytvořeny, testovány a popsány antistatické, antikoroční a ořeruvzdorné nátěrové hmoty na bázi epoxidové pryskyřice, polyuretanová ořeruvzdorná (protiskluzová) nátěrová hmota a vodou ředitelné nátěrové hmoty pro tvorbu antistatických povlaků a elektricky vodivých povlaků.

## 6. Splnění cílů disertační práce

### Hlavní cíl:

**Vývoj nové antistatické nátěrové hmoty splňující parametry povrchového odporu pro disipativní materiály dané normou ČSN EN 61340-2-3 ed.2 (346440):2017 [42] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [11].**

Byla vyvinuta vodou ředitelná nátěrová hmota CP55 s podílem MWCNT 1,0 hm. % ve formě suspenze AQUACYL 0301 (Kapitola 4.2.3.1 disertační práce) vykazující hodnoty povrchového odporu pro disipativní materiály dané normou ČSN EN 61340-2-3 ed.2 (346440):2017 [42] a ČSN CLC/TR 60079-32-1 [11] případně vykazující hodnoty povrchového odporu pro elektricky vodivé materiály dle definice ČSN IEC/TR 61340-1 [10]. Povrchový odpor povlaků nátěrové hmoty dosahoval hodnoty  $5,95 \times 10^4 \Omega$  při použití metody dispergace pomocí zařízení rotor – stator IKA S 25 N – 25 G, frekvenci otáčení rotoru  $15\,000 \text{ min}^{-1}$  v délce trvání 2 min. Dispergační zařízení bylo vyhodnoceno na základě rozsáhlého porovnání finálních funkčních a ochranných parametrů povlaků jako nejvhodnější v porovnání s metodami přípravy vrtulovým míchadlem, zubovým míchadlem, míchadlem Visco Jet, ultrazvukovým homogenizátorem a ultrazvukovým homogenizátorem při nucené cirkulaci vsádky pomocí lopatkového míchadla. Při formulaci antistatické vodou ředitelné nátěrové hmoty na bázi CP55 byl kladen vysoký důraz na snížení potřebného podílu MWCNT pro dosažení nízkého povrchového odporu povlaku. V případě použití MWCNT ve formě suspenze AQUACYL 0301 bylo díky provedeným experimentům při různém nastavení dispergačního procesu dosaženo úspory 1,5 hm. % MWCNT. Výsledky provedených zkoušek ochranných vlastností povlaků dle ČSN EN ISO 6270-2 [58], ČSN EN ISO 2409 [22], ČSN EN ISO 16276-2 [61], ČSN EN ISO 4624 [26], ČSN EN ISO 1520 [67] a ČSN EN ISO 6860 [53] prokázaly vhodnost této nátěrové hmoty pro ochranu před účinky statické elektřiny v atmosférických prostředích nízké korozní agresivity dle ČSN EN ISO 9223 [65].

### Cíl byl splněn

## **Dílčí cíle:**

- **Návrh vhodných matric, pigmentů a dispergačních zařízení.**

Pro tvorbu antistatických nátěrových hmot (Kapitoly 4.2.1.1 a 4.2.3.1 disertační práce) byly navrženy a testovány tři typy matric (LV EPS 620, CP 55 a CHS EPOXY 220 V 50), deset typů pigmentů (MWCNT, grafen, dva typy grafitu, měď, tři typy vodivých sazí, zinek a vodivý polymer PEDOT) a šest typů dispergačních zařízení či jejich kombinace (vrtulové míchadlo, lopatkové míchadlo, rotor – stator, zubové míchadlo, míchadlo Visco Jet a ultrazvukový homogenizátor). Vybrané typy pojiv a pigmentů byly zvoleny na základě provedené rešerše současného stavu problematiky. Jednotlivé povlaky vytvořených nátěrových hmot byly posuzovány z hlediska povrchového odporu povlaků a ochranných vlastností. Dispergační zařízení byla volena s ohledem na hodnoty dosahovaného měrného disipovaného příkonu pro posouzení vlivu tohoto parametru na vlastnosti nátěrových hmot.

## **Cíl byl splněn**

- **Návrh podílů jednotlivých pigmentů pro dosažení požadovaných vysokých užitných vlastností funkčních povlaků a nátěrových systémů (antistatické nátěrové hmoty, ošetrudorné nátěrové hmoty, antikoroziční nátěrové hmoty).**

V rámci provedených experimentů byl vhodný podíl jednotlivých funkčních pigmentů v použitých maticích (pojivech, nátěrových hmotách) volen formou škálování s cílem posouzení parametrů ochranných a funkčních vlastností a jejich změny v závislosti na množství použitého pigmentu. Současně byly hodnoceny aplikační vlastnosti vytvořených nátěrových hmot a vzhledové vlastnosti povlaků. Jednotlivé varianty byly porovnávány vzájemně mezi sebou a s původní, nepigmentovanou nátěrovou hmotou (pojivem). V případě ošetrudorných nátěrových hmot na bázi polyuretanu (Kapitola 4.2.1.1. disertační práce) bylo porovnání provedeno s komerčními nátěrovými hmotami. Tímto způsobem byly vytvořeny funkční nátěrové hmoty a systémy pro užití v různých aplikacích dle požadované specifické funkce povlaku. V rámci experimentů byly vytvořeny a otestovány pro praktická použití: antistatické nátěrové hmoty: LV EPS 620 + 2,0 hm. % CHAZACERB AC70 a LV EPS 620 + 8,0 hm. % grafit pudrový, CP55 + 1,0 hm, % MWCNT (AQUACYL 0301), CP55 + 8,0 hm. % grafit pudrový, antikoroziční nátěrová hmota LV EPS 620 + 49 hm % Mg a ošetrudorné nátěrové hmoty: LV EPS 620 + 1,0 MWCNT (EPOCYL XCR 128-06) a LV EPS 620 + 10 hm. % Mg.

Otěruvzdorná nátěrová hmota CP05 s podílem hořčkových částic byla zapsána jako **Funkční vzorek** – *Nová otěruvzdorná nátěrová hmota s hořčkovými částicemi* [1FVZ]

### **Cíl byl splněn**

- **Výběr vhodného dispergačního zařízení a optimalizace procesu dispergace pro účely snížení potřebného podílu použitých částic či zkrácení dispergačního času při tvorbě nátěrových hmot vyšších užitných vlastností.**

Proces výběru vhodného dispergačního zařízení a optimalizace parametrů procesu dispergace byla popsána v kapitolách (4.2.1.1, 4.2.1.2 a 4.2.3.1 disertační práce) při formulaci antistatických a otěruvzdorných nátěrových hmot na bázi epoxidových pryskyřic a při formulaci antistatické vodou ředitelné nátěrové hmoty. Optimalizací procesu se podařilo nejen dosáhnout zlepšení funkčních vlastností, ale zkrátit i potřebný čas dispergace a snížit potřebný podíl funkčních částic v matrici. Například v případě epoxidové nátěrové hmoty LV EPS 620 s příměsí grafitu bylo metodou rotor – stator a vhodných parametrů procesu (frekvence otáček  $12\,000\text{ min}^{-1}$ , 10 min) dosaženo povrchového odporu povlaku s 8 hm. % grafitu  $1,5 \times 10^5\ \Omega$ , přičemž při dispergaci zubovým míchadlem či ultrazvukovým homogenizátorem při různých parametrech bylo dosahováno hodnot v řádech  $10^6$  a  $10^8\ \Omega$ .

### **Cíl byl splněn**

- **Ověření funkčních a ochranných vlastností vytvořených povlaků nátěrových hmot metodami běžně používanými v oboru povrchových úprav.**

Vytvořené povlaky byly testovány nejen z hlediska své specifické funkce, hodnoty povrchového odporu v případě antistatických povlaků, odolnosti vůči abrazivnímu opotřebení v případě otěruvzdorných povlaků či odolnosti vůči agresivním atmosférám v případě antikoročních nátěrových hmot, ale byly vždy podrobeny sérii normalizovaných zkoušek z oboru povrchových úprav pro detailní popis charakteru vytvořeného povlaku a možnostem jeho použití v reálných aplikacích. Použité hodnotící metody a jejich výsledky byly vždy popsány s odkazem na příslušnou technickou normu.

### **Cíl byl splněn**

## ***7. Přínosy pro vědu a praxi***

Hlavním přínosem disertační práce je praktické ověření a popis vlivu různých metod a parametrů dispergace na finální vlastnosti především antistatických povlaků, jež lze uplatnit i při formulaci jiných typů nátěrových hmot.

Docílení významné redukce nutného podílu nanočástic obsažených v nátěrové hmotě pro dosažení funkčních parametrů povlaku pouhou změnou parametrů procesu dispergace pak může posloužit jako podklad pro optimalizaci stávajících výrobních procesů.

Vytvořená antistatická vodou ředitelná nátěrová hmota CP55 obsahující MWCNT pak může být použita jako forma ochrany před negativními účinky statické elektřiny. Rovněž další nátěrové hmoty uvedené v kapitole 5, vytvořené v rámci experimentální části, lze použít pro jejich zamýšlené účely v reálných aplikacích.

## **8. Publikace autora související s disertační prací**

- [1A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., KREIBICH, V., JIROUT, T. a ABRAMOV, A. The Influence of Mixing Method and Mixing Parameters in Process of Preparation of Anti-static Coating Materials Containing Nanoparticles. In: Lecture Notes in Mechanical Engineering. Basel: Springer Nature Switzerland AG, 2019, s. 582-590. ISSN 2195-4356. ISBN 978-3-030-16943-5.
- [2A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., KREIBICH, V., JIROUT, T. a CAR, Z. Testing of Antistatics Coatings Based on Waterborne Paints. In: International Conference on Innovative Technologies IN-TECH 2019 Belgrade – Proceedings. Rijeka: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2019, s. 17-20. ISSN 0184-9069.
- [3A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., KREIBICH, V. a JIROUT, T. The influence of mixing on the functional properties of antistatic coatings containing nanoparticles. In: Sborník XI. Konference pigmenty a pojiva. Pardubice: CHEMAGAZÍN s. r. o, 2018, s. 96-100. ISBN 978-80-906269-3-5.
- [4A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., KREIBICH, V., VLASÁKOVÁ, J., ZASIMENKO, A. a CAR, Z. The influence of mixing on functional properties of conductive anti-static coatings. In: IN-TECH 2018 International Conference on Innovative Technologies, Zagreb, Proceedings. Rijeka: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2018, s. 237-241. ISSN 0184-9069.
- [5A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J. a ZASIMENKO, A. Use of Nanomaterials and Conductive Polymers in Antistatic Coatings. In: Technological forum 2018 Book of Proceeding. Jaroměř: Ing. Jan Kudláček, 2018, s. 229-232. ISBN 978-80-87583-26-5.
- [6A] TATÍČKOVÁ, Zuzana; KUDLÁČEK, Jan; ZOUBEK, Michal; KUCHAR, Jirí. Behaviour of Thermochromic Coatings under Thermal Exposure. Coatings [online]. 2023, roč. 13, č. 3 [cit. 2023-03-21]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings13030642.
- [7A] TATÍČKOVÁ, Z., ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., KUCHAR, J. a KREIBICH, V. Smart Interactive Paints – The Effect of Dispergation on Color Characteristics. In: Lecture Notes in Mechanical Engineering – Advances in Manufacturing III. Berlin:



Springer Science+Business Media, 2022, s. 175-188. ISSN 2195-4356. ISBN 978-3-031-00804-7.

- [8A] VLASÁKOVÁ, J., a ZOUBEK, M. Usage of Conductive Polymers in Paint. In: Sborník X. Konference Pigmenty a Pojiva. Pardubice: CHEMAGAZÍN s.r.o, 2017, s.100-104. ISBN 978-80-906269-2-8.
- [9A] KUDLÁČEK, J., ZOUBEK, M., KREIBICH, V., VALEŠ, M. a HERRMANN, F. Aplikace nátěrových systémů se zvýšenou elektrickou vodivostí. Občasník Povrcháři. 2014, roč. 7/2014, č. 7, ISSN 1802-9833.
- [10A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., KREIBICH, V., DRAŠNAR, P., MATAS, F. a HERRMANN, F. Využití mikro a nanočástic pro funkci nátěrové hmoty. Transfer – Výzkum a vývoj pro letecký průmysl. 2016, roč. 28, č. 28, s. 6-37. ISSN 1801-9315.
- [11A] OTTA, J., ZOUBEK, M. a KREIBICH, V. Coating materials for electrical conductive coatings. In: Technological forum 2016. Jaroměř: Ing. Jan Kudláček, 2016, s. 9-329. ISBN 978-80-87583-17-3.
- [12A] ZOUBEK, M., OTTA, J., KREIBICH, V., MATAS, F. a PEPELNJAK, T. New Antistatic Water-Soluble Coating Materials. In: IN-TECH 2016 – International Conference on Innovative Technologies. Rijeka: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2016, s. 1-360. ISSN 1849-0662.
- [13A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., KREIBICH, V., JIROUT, T., MATAS, F. a CAR, Z. The Influence Of A Mixing Method In Preparation Of Antistatic Coating Materials On A Resulting Electrical Conductivity Of Coatings. In: IN-TECH 2015 – International Conference on Innovative Technologies. Rijeka: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2015, s. 442-446. ISSN 1849-0662.
- [14A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., KREIBICH, V. a PEPELNJAK, T. Effect of the fillers dispersion on properties of coatings with specific functional properties. In: Technological forum 2015, 6th International Technical Conference, Book of Proceedings. Jaroměř: Ing. Jan Kudláček, 2015, s. 152-156. ISBN 978-80-87583-13-5.
- [15A] DIBLÍKOVÁ, L., KOUKALOVÁ, A., KUDLÁČEK, J., ZOUBEK, M. a HERRMANN, F. Properties of Functional Epoxy

Coatings Modified by Carbon Nanoparticles. Solid State Phenomena. 2015, roč. 227, s. 127-130. ISSN 1662-9779.

- [16A] KUDLÁČEK, J., ZOUBEK, M., DIBLÍKOVÁ, L., KOUKALOVÁ, A. a HERRMANN, F. Nátěrové systémy s funkčními vlastnostmi. Tribotechnika. 2014, č. 2, s. 50-52. ISSN 1338-0524.
- [17A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., KREIBICH, V. a SVOBODA, J. Functional Coating Systems Based on Epoxy Resins. In: Technological Forum 2014. Jaroměř: Ing. Jan Kudláček, 2014, s. 71-76. ISBN 978-80-87583-10-4.
- [18A] DRAŠNAR, P., KUDLÁČEK, J., ZOUBEK, M., FICKOVÁ, Z. a PERO, R. Coating Systems Based on Epoxy Resins with Antistatic Function. In: Proceedings of International Conference on Innovative Technologies IN-TECH 2014. Rijeka: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2014, s. 317-320. ISSN 1849-0662.
- [19A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., DRAŠNAR, P., HERRMANN, F., VALEŠ, M. a CAR, Z. The New Wear-Resistant Coatings System Containing Carbon Nanotubes. In: IN-TECH 2013. Budapest: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2013, s. 373-376. ISBN 978-953-6326-88-4.
- [20A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., DRAŠNAR, P., VALEŠ, M. a HERRMANN, F. Nové otěruvzdorné nátěrové systémy s CNT nanočásticemi. Povrcháři. 2013, roč. 2013, č. 6, s. 5-8. ISSN 1802-9833.
- [21A] SLOVINEC, M., ZOUBEK, M. a KUDLÁČEK, J. The Influence of Mg Particles in The Matrix of Organic Paints on the Abrasion Resistance of Coatings. In: TECHNOLOGICAL FORUM 2019. Jaroměř: Ing. Jan Kudláček, 2019. ISBN 978-80-87583-30-2.
- [22A] SLOVINEC, M., ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J. a NEIŠL, V. Abrasion Resistance of Organic Coatings Containing Mg Particles. In: International Conference on Innovative Technologies IN-TECH 2019 Belgrade – Proceedings. Rijeka: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2019, s. 96-101. ISSN 0184-9069.
- [23A] MOULIS, T., ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J. a KREIBICH, V. Anticorrosive properties of coating systems containing Mg and Zn

- particles on steel substrates. In: Technological forum 2016. Jaroměř: Ing. Jan Kudláček, 2016, s. 9-239. ISBN 978-80-87583-17-3.
- [24A] FIALOVÁ, L., MOULIS, T., ZOUBEK, M. a KUDLÁČEK, J. Anticorrosive properties of coating systems containing magnesium and zinc particles on an aluminium alloy 2024. In: Technological forum 2016. Jaroměř: Ing. Jan Kudláček, 2016, s. 9-239. ISBN 978-80-87583-17-3.
- [25A] DRAŠNAR, P., FIALOVÁ, L., ZOUBEK, M. a KUDLÁČEK, J. Anticorrosive properties of coating systems containing magnesium particles on an aluminum alloy 2024. In: IN-TECH 2016 – International Conference on Innovative Technologies. Rijeka: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2016, s. 1-360. ISSN 1849-0662.
- [26A] ZOUBEK, M., MOULIS, T., KUDLÁČEK, J., HERRMANN, F a CAR, Z. Potential of anticorrosive protection of coating systems containing magnesium pigments. In: IN-TECH 2016 – International Conference on Innovative Technologies. Rijeka: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2016, s. 1-360. ISSN 1849-0662.
- [27A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., KREIBICH, V., JIROUT, T. a MATAS, F. Vliv míchání na elektrickou vodivost povlaků. In: MM Průmyslové spektrum, 2015. ISSN 1212-2572.
- [28A] ZOUBEK, M., KUDLÁČEK, J., CHÁBERA, P. a ABRAMOV, A. Complex Control Method of Degreasing Process. In: Advances in Manufacturing – Lecture Notes in Mechanical Engineering. Berlin: Springer Science+Business Media, 2018, s. 575-585. ISSN 2195-4356. ISBN 978-3-319-68618-9.
- [29A] KUDLÁČEK, J., ZOUBEK, M. a KOUDELKOVÁ, L. The influence of surface pre-treatment and cleanness on adhesion of coating materials. In: IN-TECH 2018 Proceedings. Rijeka: Faculty of Engineering University of Rijeka, 2018, s. 231-235. ISSN 0184-9069.
- [1FVZ] KUDLÁČEK, J.; ZOUBEK, M.; KREIBICH, V.; DRAŠNAR, P. Nová oteruvzdorná nátěrová hmota s hořčikovými částicemi [Funkční vzorek] 2019.

## 9. Seznam použité literatury v tezích

- [1] ČSN EN ISO 4618 (670010):2018. *Nátěrové hmoty – Termíny a definice*. Praha: ÚNMZ, 2018.
- [2] LAMBOURNE, R. a STRIVENS T. A.: *Paint and surface coatings, theory and practice*. Woodhead Publishing Limited, second edition 1999, ISBN 1-884207-73-1, 767 s.
- [3] KALEDOVÁ, Andrea a Petr KALENDA. *Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-7194-691-5.
- [4] KALEDOVÁ, Andrea. *Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-7194-576-5.
- [5] PAUL, E. L., ATIEMO-OBENG, V. A. a KRESTA, S. M. *Handbook of industrial mixing: science and practice*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. (2004), ISBN 0-471-26919-0, 1377 s.
- [6] World's Top ten Paints Companies 2020 Annual Report. *World Paint and Coatings Industry Association* [online]. Washington, 2021 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z: <http://www.wpcia.org/news/World's%20Top%20ten%20Paints%20Companies%202020%20Annual%20Report.html>
- [7] O'CONNOR, David, Deyi HOU, Jing YE, et al. Lead-based paint remains a major public health concern: A critical review of global production, trade, use, exposure, health risk, and implications. *Environment International* [online]. 2018, 121, 85-101 [cit. 2023-03-15]. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2018.08.052
- [8] TŮMA, Zdeněk a kol. Stav a trendy vývoje průmyslových NH. *Transfer: Výzkum a vývoj pro letecký průmysl*. 2014, 10.(22), 6-12. Dostupné také z: <https://www.vzlu.cz/wp-content/uploads/2021/03/file902.pdf>
- [9] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách u stacionárních zdrojů nespádajících pod BREF: Těkavé organické látky (VOC) – procesy a odstraňování*. In: . Praha: Ministerstvo životního prostředí Státní fond životního prostředí České republiky, 2015. [cit. 2018-08-30]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/techniky\\_u\\_stacionarnic](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/techniky_u_stacionarnic)

h\_zdroju\_vystup\_projektu/\$FILE/000-Tekave\_organicke\_latky-20160222.pdf

- [10] ČSN IEC/TR 61340-1 (346440). *Elektrostatika – Část 1: Elektrostatické jevy – Principy a měření*. Praha: ÚNMZ, 2013.
- [11] ČSN CLC/TR 60079-32-1 (332320). *Výbušné atmosféry – Část 32-1: Návod na ochranu před účinky statické elektřiny*. Praha: ÚNMZ, 2019.
- [12] MARKARIAN, Jennifer. New developments in antistatic and conductive additives. *Plastics, Additives and Compounding* [online]. 2008, 10(5), 22-25 [cit. 2023-03-15]. ISSN 1464391X. Dostupné z: doi:10.1016/S1464-391X(08)70172-7
- [13] JAKUBAS, Adam a Paweł JABŁOŃSKI. The influence of electrode size on resistance measurement in the modified four-electrodes method. *Measurement* [online]. 2017, 108, 34-40 [cit. 2023-03-15]. ISSN 02632241. Dostupné z: doi:10.1016/j.measurement.2017.05.006
- [14] SHEN, Wenning, Lajun FENG, Xiao LIU, Hong LUO, Zheng LIU, Peiru TONG a Weihua ZHANG. Multiwall carbon nanotubes-reinforced epoxy hybrid coatings with high electrical conductivity and corrosion resistance prepared via electrostatic spraying. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2016, 90, 139-146 [cit. 2023-03-15]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2015.10.006
- [15] ČSN EN 61340-5-3 ed. 2:2017 (346440) *Elektrostatika – Část 5-3: Ochrana elektronických součástek před elektrostatickými jevy – Klasifikace vlastností a požadavky na obaly určené pro součástky citlivé na elektrostatické výboje*, Praha: ÚNMZ, 2017.
- [16] YING, Fei, Yihua CUI, Genxiang XUE, Haiqing QIAN, Ahua LI, Xiang WANG, Xujie ZHANG a Dandan JIANG. Preparation and properties of an antistatic UV-curable coating modified by multi-walled carbon nanotubes. *Polymer Bulletin* [online]. 2016, 73(10), 2815-2830 [cit. 2023-03-13]. ISSN 0170-0839. Dostupné z: doi:10.1007/s00289-016-1623-5
- [17] FEI, Wenxiang, Jincan CUI, Yahui SUN, Junhe YANG, Shanglin GAO a Jing LI. Anti-corrosion and electrically conductive inorganic conversion coatings based on aligned graphene derivatives by electrodeposition. *Nano Materials Science* [online]. 2022, 4(3), 244-250 [cit. 2023-03-16]. ISSN 25899651. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoms.2021.07.011

- [18] MIRMOHSENI, Abdolreza, Ali GHARIEH a Manouchehr KHORASANI. Waterborne acrylic–polyaniline nanocomposite as antistatic coating: preparation and characterization. *Iranian Polymer Journal* [online]. 2016, 25(12), 991-998 [cit. 2023-03-13]. ISSN 1026-1265. Dostupné z: doi:10.1007/s13726-016-0486-9
- [19] AZIM, S. Syed, A. SATHEESH, K.K. RAMU, S. RAMU a G. VENKATACHARI. Studies on graphite based conductive paint coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2006, 55(1), 1-4 [cit. 2023-03-16]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2005.09.001
- [20] PAN, Guoliang, Qiang GUO, Jian DING, Weidong ZHANG a Xiaoming WANG. Tribological behaviors of graphite/epoxy two-phase composite coatings. *Tribology International* [online]. 2010, 43(8), 1318-1325 [cit. 2023-03-13]. ISSN 0301679X. Dostupné z: doi:10.1016/j.triboint.2009.12.068
- [21] BHAKARE, Madhuri A., Pravin H. WADEKAR, Rahul V. KHOSE, Mahesh P. BONDARDE a Surajit SOME. Eco-friendly biowaste-derived graphitic carbon as black pigment for conductive paint. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2020, 147 [cit. 2023-03-16]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105872
- [22] ČSN EN ISO 2409 (673085). *Nátěrové hmoty – Mřížková zkouška*. Praha: ÚNMZ, 2021.
- [23] KOSIŃSKI, Szymon, Marcin GONSIOR, Piotr KRZYŻANOWSKI a Iwona RYKOWSKA. New Hybrid Polyurea-Polyurethane Elastomers with Antistatic Properties and an Influence of Various Additives on Their Physicochemical Properties. *Molecules* [online]. 2021, 26(19) [cit. 2023-03-13]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules26195778
- [24] FRANCIS, Lorraine F., Jaime C. GRUNLAN, Jiakuan SUN a W.W. GERBERICH. Conductive coatings and composites from latex-based dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2007, 311(1-3), 48-54 [cit. 2023-03-16]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2007.08.026
- [25] YOUSEFI, Elahe, Abolghasem DOLATI a Hossein NAJAFKHANI. Preparation of robust antistatic waterborne polyurethane coating. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2020, 139 [cit. 2023-

- 03-14]. ISSN 03009440. Dostupné z:  
doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105450
- [26] ČSN EN ISO 4624 (673077). *Nátěrové hmoty – Odrhová zkouška přilnavosti*. Praha: ÚNMZ, 2016.
- [27] GORNICKA, B., M. MAZUR, K. SIERADZKA, E. PROCIOW a M. LAPINSKI. Antistatic Properties of Nanofilled Coatings. *Acta Physica Polonica A* [online]. 2010, 117(5), 869-872 [cit. 2023-03-13]. ISSN 0587-4246. Dostupné z:  
doi:10.12693/APhysPolA.117.869
- [28] KOČÍ, Petr. *Chemické inženýrství I*. 4. rozšířené vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-049-2.
- [29] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie* [online]. Zlín. UTB ve Zlíně [cit. 2018-12-23]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/11298787-Jiri-malac-gumarenska-technologie-4-smesi-1-obsah.html>
- [30] DVOŘÁK, Z. *Zpracovatelské procesy gumárenské: pro konstrukční směry*. Zlín: UNIVERZITA Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická, 2013
- [31] SAUTER, C., M.A. EMIN, H.P. SCHUCHMANN a S. TAVMAN. Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and deagglomeration of nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry* [online]. 2008, 15(4): 517-523 [cit. 2018-10-31]. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2007.08.010.
- [32] KALEDOVÁ, Andrea a Petr KALENDA. *Technologie nátěrových hmot I.: stroje a procesy ve výrobě nátěrových hmot*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-7194-625-7.
- [33] ZHOU, Genwen a Suzanne M. KRESTA. Evolution of drop size distribution in liquid–liquid dispersions for various impellers\*\*This paper was the winner of the first North American Mixing Forum Student Award, June, 1997. *Chemical Engineering Science* [online]. 1998, 53(11), 2099-2113 [cit. 2023-03-16]. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/S0009-2509(97)00437-5
- [34] DAUB, A., M. BÖHM, S. DELUEG a J. BÜCHS. Measurement of maximum stable drop size in aerated dilute liquid–liquid dispersions in stirred tanks. *Chemical Engineering Science* [online]. 2013, 104, 147-155 [cit. 2023-03-16]. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/j.ces.2013.08.023

- [35] MEDEK, Jaroslav. *Hydraulické pochody*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. Učební texty vysokých škol (Vysoké učení technické v Brně). ISBN 9788021426405.
- [36] RIEGER, František, Václav NOVÁK a Tomáš JIROUT. *Hydromechanické procesy II*. Vyd. 1. Praha: Česká technika – nakladatelství ČVUT, 2005, 167 s. ISBN 80-01-03302-3.
- [37] JIROUT, Tomáš. Míchání v kapalném prostředí [online]. [cit. 2015-05-30]. Dostupné z: <http://users.fs.cvut.cz/tomas.jirout/vyuka/hmz/hmz9.pdf>
- [38] Visco Jet Agitator Technology. *Visco Jet Agitators* [online]. Küssaberg: Visco Jet Agitation Systems [cit. 2023-03-18]. Dostupné z: <https://viscojet.de/en/innovations/>
- [39] RAHIMI, Masoud, Saeideh AMRAEI a Ammar Abdulaziz ALSAIRAFI. Experimental and computational fluid dynamics modeling of mixing by Visco-jet impellers. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2011, 28(6), 1372-1379 [cit. 2018-11-19]. DOI: 10.1007/s11814-010-0522-y. ISSN 0256-1115. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11814-010-0522-y>
- [40] TAHA, Ahmed, Eman AHMED, Amr ISMAIEL, Muthupandian ASHOKKUMAR, Xiaoyun XU, Siyi PAN a Hao HU. Ultrasonic emulsification: An overview on the preparation of different emulsifiers-stabilized emulsions. *Trends in Food Science and Technology* [online]. 2020, 105, 363-377 [cit. 2023-03-18]. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2020.09.024
- [41] FUENTES-GARCÍA, Jesús Antonio, Alex CARVALHO ALAVARSE, Ana Carolina MORENO MALDONADO, Alfonso TORO-CÓRDOVA, Manuel Ricardo IBARRA a Gerardo Fabián GOYA. Simple Sonochemical Method to Optimize the Heating Efficiency of Magnetic Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia. *ACS Omega* [online]. 2020, 5(41), 26357-26364 [cit. 2023-03-18]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.0c02212
- [42] ČSN EN 61340-2-3 ed. 2 (346440):2017 *Elektrostatika – Část 2-3: Metody zkoušek pro stanovení rezistance a rezistivity tuhých materiálů, používaných k zabránění akumulace elektrostatického náboje*, Praha: ÚNMZ, 2017.
- [43] Antistatický vodivý epoxidový dvousložkový nátěr: StoPox WL 113 Elektrický vodivý epoxidový nátěr. [online]. 2017 [cit. 2018-08-30].



- Dostupné z:  
[https://www.epaprostory.cz/fotky26888/fotov/\\_ps\\_1867TL\\_StoPox\\_WL\\_113.pdf](https://www.epaprostory.cz/fotky26888/fotov/_ps_1867TL_StoPox_WL_113.pdf).
- [44] ESD PU Systém: Systémy ochranných nátěrů pro ESD podlahy. Dr. Schutz. [online]. 2018 [cit. 2018-08-30]. Dostupné z: [https://www.floorcolor.cz/data/cf0/000130\\_000737.pdf](https://www.floorcolor.cz/data/cf0/000130_000737.pdf)
- [45] SEDLÁK, Bedřich. *Elektřina a magnetismus*. Praha: Academia, 1993. ISBN 80-200-0172-7.
- [46] UHLIR, Arthur. The Potentials of Infinite Systems of Sources and Numerical Solutions of Problems in Semiconductor Engineering. *Bell System Technical Journal* [online]. 1955, 34(1), 105-128 [cit. 2023-03-18]. ISSN 00058580. Dostupné z: doi:10.1002/j.1538-7305.1955.tb03765.x
- [47] SMITS, F. M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell System Technical Journal* [online]. 1958, 37(3), 711-718 [cit. 2023-03-18]. ISSN 00058580. Dostupné z: doi:10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x
- [48] GULREZ, Syed K.H., M.E. ALI MOHSIN, Hamid SHAIKH, Arfat ANIS, Anesh Manjaly PULOSE, Mukesh K. YADAV, Eng Hau P. QUA a S.M. AL-ZAHRANI. A review on electrically conductive polypropylene and polyethylene. *Polymer Composites* [online]. 2014, 35(5), 900-914 [cit. 2023-03-19]. ISSN 02728397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.22734
- [49] MORTENSEN, Hans Henrik, Fredrik INNINGS a Andreas HÅKANSSON. The effect of stator design on flowrate and velocity fields in a rotor – stator mixer—An experimental investigation. *Chemical Engineering Research and Design* [online]. 2017, 121, 245-254 [cit. 2023-03-19]. ISSN 02638762. Dostupné z: doi:10.1016/j.cherd.2017.03.016]
- [50] ČSN EN ISO 2808 (673061):2020. Nátěrové hmoty - Stanovení tloušťky nátěru. Praha: ÚNMZ, 2020.
- [51] ČSN EN ISO 12944-7 (038241):2018. Nátěrové hmoty - Protikorozní ochrana ocelových konstrukcí ochrannými nátěrovými systémy - Část 7: Provádění a dozor při zhotovování nátěrů. Praha: ÚNMZ, 2018.
- [52] ČSN EN ISO 2813 (673066):2016. Nátěrové hmoty - Stanovení čísla lesku při úhlu 20°, 60° a 85°. Praha: ÚNMZ, 2016.

- [53] ČSN EN ISO 6860 (673080): Nátěrové hmoty - Zkouška ohybem (na kónickém trnu). Praha: ÚNMZ, 2006
- [54] ČSN EN ISO 7784-2 (673082):2016. Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti proti abrazi - Část 2: Metoda s pryžovými brusnými kotouči a s rotujícím zkušebním vzorkem. Praha: ÚNMZ, 2016
- [55] ČSN EN ISO 9227 (038132):2017. Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou. Praha: ÚNMZ, 2017
- [56] ČSN EN ISO 22479 (038130):2023. Korozní zkoušky kovů a slitin - Zkouška oxidem siřičitým ve vlhké atmosféře (s určeným objemem plynu). Praha: ÚNMZ, 2023
- [57] ASTM D4417, 2021 Edition, January 1, 2021 - Standard Test Methods for Field Measurement of Surface Profile of Blast Cleaned Steel
- [58] ČSN EN ISO 6270-2 (673108):2018. Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti proti vlhkosti - Část 2: Kondenzace (expozice v komoře se zásobníkem ohřáté vody). Praha: ÚNMZ, 2018
- [59] ČSN EN ISO 4628-2 (673071):2016. Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotných změn vzhledu - Část 2: Hodnocení stupně puchýřkování. Praha: ÚNMZ, 2016
- [60] ČSN EN ISO 4628-8 (673071):2013. Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotných změn vzhledu - Část 8: Hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu nebo jiného umělého defektu. Praha: ÚNMZ, 2013
- [61] SIMÕES, Alda, Dante BATTOCCHI, Dennis TALLMAN a Gordon BIERWAGEN. Assessment of the corrosion protection of aluminium substrates by a Mg-rich primer: EIS, SVET and SECM study. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2008, 63(3), 260-266 [cit. 2023-03-25]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2008.02.007
- [62] ČSN EN ISO 16276-2 (673202):2018. Ochrana ocelových konstrukcí proti korozi ochrannými nátěrovými systémy - Hodnocení a kritéria přijetí, adheze/koheze (odtrhová pevnost) povlaku - Část 2: Mřížková zkouška a křížový řez. Praha: ÚNMZ, 2018.
- [63] ČSN EN ISO 17872 (673101):2020. Nátěrové hmoty – Směrnice k provedení řezů povlakem na kovových vzorcích pro korozní zkoušky. Praha: ÚNMZ, 2020.

- [64] ČSN EN ISO 4628-3 (673071):2016. Nátěrové hmoty - Hodnocení degradace nátěrů - Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu - Část 3: Hodnocení stupně prorezavění. Praha: ÚNMZ, 2016.
- [65] ČSN EN ISO 9223 (038203):2012. Koroze kovů a slitin - Korozní agresivita atmosfér - Klasifikace, stanovení a odhad. Praha: ÚNMZ, 2012.
- [66] ČSN EN 60079-32-2 (332320):2015. Výbušné atmosféry – Část 32-2: Nebezpečí od statické elektřiny – Zkoušky. Praha: ÚNMZ, 2012.
- [67] ČSN EN ISO 1520 (673081):2007. Nátěrové hmoty – Zkouška hloubením. Praha: ÚNMZ, 2007.
- [68] ČSN EN ISO 8501-1 (038221):2007. Příprava ocelových povrchů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků - Vizuální vyhodnocení čistoty povrchu - Část 1: Stupně zarezavění a stupně přípravy ocelového podkladu bez povlaku a ocelového podkladu po úplném odstranění předchozích povlaků. Praha: ÚNMZ, 2007.

## ***Ohlasy***

Bez ohlasů a recenzí.