

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta strojní

Ústav materiálového inženýrství



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Charakterizace adheze vrstev laků pro náročné aplikace

Autor: Vít Steiner

Studijní obor: Technologie, materiály a ekonomika strojírenství

Vedoucí práce: Ing. Taťana Vacková Ph.D.

Praha 2018

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Steiner** Jméno: **Vít** Osobní číslo: **438301**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**  
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**  
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Charakterizace adheze vrstev laků pro náročné aplikace**

Název bakalářské práce anglicky:

**Characterization of coatings adhesion for demanding applications**

Pokyny pro vypracování:

Cíl: Experimentálně charakterizovat změnu velikosti adheze v závislosti na čase od nanesení vrstvy laků

Postup:

1. Literární rešerše
2. Příprava vzorků
3. Provedení zkoušek
4. Vyhodnocení experimentů
5. Závěr

Seznam doporučené literatury:

- [1] Bohumil Meissner, Václav Zilvar. Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů. Praha: SNTL, 1988.
- [2] Bodo Müller, Ulrich Poth. Coatings Formulation. Germany: Vincentz Network, 2011.
- [3] Wolfgang Grellmann, Sabine Seidler. Polymer Testing. Germany: Hanser Publishers, 2013.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

**Ing. Taťana Vacková, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS**

Jméno a pracoviště druhého(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

**Ing. Miroslava Dušková, Ph.D., Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.**

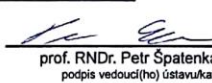
Datum zadání bakalářské práce: **03.04.2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30.07.2018**

Platnost zadání bakalářské práce:



Ing. Taťana Vacková, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce



prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry



prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

25.4.2018

Datum převzetí zadání



Podpis studenta

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a použil jsem literárních pramenů a informací, které uvádím v seznamu použité literatury a zdrojů informací.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu

§ 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne 4. 7. 2018



podpis

## Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Taťaně Vackové, Ph.D. za čas a pomoc a rady, které mi věnovala. Dále bych rád poděkoval Ing. Miroslavě Duškové, Dr z Ústavu markomolekulární chemie AV ČR, v.v.i za poskytnutí vzorků potřebných k vypracování bakalářské práce a konzultace.

# Abstract

This bachelor thesis deals with problems of coatings, which are used in demanding applications. The paper focuses on polymer non-pigmented varnishes (clear coats), their cure and properties after curing. In the experimental part cured samples of polyurethane varnishes and polyureas were investigated. In addition, coatings are examined over time after curing, when the properties of the varnishes are varied on the basis of exposure to air and reaction with air humidity. The results of the measured data and the comparison of the properties of the studied coats are evaluated in conclusion.

## Key words

Coats, polymers, polyurethane, polyurea, aspartates, scratch test, adhesion, hardness, polymer network, curing, adhesion testing, crosslinking,

# Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá problematikou laků, které se používají při náročných aplikacích. Práce se zaměřuje se na polymerní nepigmentované laky, jejich vytvrzování a vlastnosti po vytvrzování. V experimentální části byly zkoumány vzorky laků polyuretanu a polymočoviny, které byly vytvrzeny. Dále jsou zkoumány laky v průběhu času po vytvrzování, kdy se vlastnosti laku mění na základě expozice na vzduchu a reakcí se vzdušnou vlhkostí. V závěru jsou zhodnoceny výsledky naměřených dat a porovnání vlastností zkoumaných laků.

## Klíčová slova

Laky, polymery, polyuretan, polymočovina, aspartáty, scratch test, adheze, tvrdost, polymerní síť, vytvrzování, zkoušky adheze, zesíťování,

# Obsah

1	Úvod.....	8
2	Teoretická část.....	9
2.1	Lak.....	9
2.2	Složení laků.....	10
2.2.1	Pryskyřice.....	10
2.2.2	Rozpouštědla .....	11
2.2.3	Pigmenty.....	11
2.2.4	Aditiva.....	11
2.2.4.1	Plniva.....	12
2.3	Polymerní laky .....	12
2.3.1	Polymery .....	12
2.3.2	Polyuretany (PUR) .....	12
2.3.3	Polymočoviny (aspartáty) .....	14
2.4	Podmínky nanášení laku pro náročné aplikace .....	15
2.4.1	Konstrukční řešení výrobku .....	15
2.4.2	Předúpravy povrchu .....	15
2.4.2.1	Mechanická předúprava .....	16
2.4.2.2	Chemická předúprava.....	16
2.4.3	Nanášení laku .....	17
2.4.4	Viskozita.....	18
2.5	Základní typy schnutí.....	18
2.5.1	Fyzikální vytvrzování.....	19
2.5.2	Chemické vytvrzování.....	19
2.6	Síly a mechanismy adheze .....	20
2.6.1	Přilnavost (adheze).....	20
2.6.2	Soudržnost (koheze).....	20
2.6.3	Poruchy adheze .....	20
2.7	Zkoušky adheze.....	21
2.7.1	Mercedes test.....	21
2.7.2	Scratch test .....	22
2.7.2.1	Proces porušování během scratch testu.....	24
2.8	Poškození laku .....	24
2.8.1	Poškození velkou silou.....	25
2.8.1.1	Druhy porušení.....	25
2.8.2	Poškození malou silou bez praskání laku.....	26

3	Experimentální část .....	27
3.1	Vzorky .....	27
3.1.1	Příprava vzorků, substrát .....	28
3.2	Použité přístroje a podmínky měření .....	29
3.2.1	Scratch test .....	29
3.2.2	Stereomikroskop Nikon SMZ1500 .....	30
3.2.3	Průběh měření .....	31
4	Výsledky .....	32
4.1	Měření na malých sklech .....	32
4.2	Měření na velkých sklech .....	32
4.3	Měření vytvrzených vzorků .....	32
4.3.1	Polyuretan F7-2: 1. vytvrzení (20 minut při 60°C) .....	33
4.3.2	Polymočovina F14-2: 1. vytvrzení (10 minut při 40°C) .....	34
4.3.3	Porovnání vzorků F7-2 a F14-2 .....	35
4.4	Měření ihned po 2. vytvrzení (100°C po dobu 150 minut) .....	36
4.4.1	Polyuretan F7-2: ihned po 2. vytvrzení .....	36
4.4.2	Polymočovina F14-2: ihned po 2. vytvrzení .....	37
4.4.3	Porovnání vzorků F7-2 a F14-2 .....	38
4.5	Měření 24 h po 2. vytvrzení .....	39
4.5.1	Polyuretan F7-2: 24 h po 2. vytvrzení .....	39
4.5.2	Polymočovina F14-2: 24 h po 2. vytvrzení .....	40
4.5.3	Porovnání vzorků F7-2 a F14-2 .....	41
4.6	Měření týden po vytvrzení .....	42
4.6.1	Polyuretan F7-2: týden po 2. vytvrzení .....	42
4.6.2	Polymočovina F14-2: týden po 2. vytvrzení .....	43
4.6.3	Porovnání vzorků F7-2 a F14-2 .....	44
4.7	Měření 50 dní po vytvrzení .....	45
4.7.1	Polyuretan F7-2: 50 dní po 2. vytvrzení .....	45
4.7.2	Polymočovina F14-2: 50 dní po 2. vytvrzení .....	46
4.7.3	Porovnání F7-2 a F14-2: 50 dní po 2. vytvrzení .....	47
4.8	Závěr .....	48
4.8.1	Porovnání vlastností po 1. vytvrzení a po 2. vytvrzení .....	49
4.8.2	Návrh řešení .....	51
5	Použitá literatura .....	52

## Seznam obrázků

Obr. 1 Automobilový lak [28].....	9
Obr. 2 Rozdělení pryskyřic [27].....	10
Obr. 3 Vznik uretanové vazby.....	13
Obr. 4 Vznik močovinové vazby.....	14
Obr. 5 Vibrační omílání [29].....	16
Obr. 6 Schéma vrstev automobilového laku [11].....	17
Obr. 7 Kategorie vtisků s adhezním číslem [25].....	21
Obr. 8 Scratch test [23] .....	22
Obr. 9 Znárodnění a popis zkoušky scratch test [26] .....	23
Obr. 10 Nepoškozený lak (vlevo) a lak s vlasovými škrábanci (vpravo) [31].....	26
Obr. 11 Malé laboratorní sklo (75x25 mm) a velké (150x100 mm) .....	28
Obr. 12 Revetest® Xpress Plus v laboratoři ČVUT.....	29
Obr. 13 Stereomikroskop Nikon SMZ1500 .....	31
Obr. 14 Průběh scratch testu: F7-2 vytvrzeno 20 minut při 60°C.....	33
Obr. 15 Průběh scratch testu: F14-2 vytvrzeno 10 minut při 40°C.....	34
Obr. 16 Průběh scratch testu: F7-2 ihned po vytvrzení (100°C/150 min).....	36
Obr. 17 Průběh scratch testu: F14-2 ihned po vytvrzení (100°C/150 min).....	37
Obr. 18 Průběh scratch testu: F7-2 24 h po vytvrzení (100°C/150 min).....	39
Obr. 19 Průběh scratch testu: F14-2 24 h po vytvrzení (100°C/150 min).....	40
Obr. 20 Průběh scratch testu: F7-2 týden po vytvrzení (100°C/150 min).....	42
Obr. 21 Snímek vrypů laku F14-2 týden po 2. vytvrzení.....	43
Obr. 22 Detail iniciace trhliny laku F14-2 týden po 2. vytvrzení.....	43
Obr. 23 Snímek vrypů laku F7-2: 50 dní po 2. vytvrzení .....	45
Obr. 24 Průběh scratch testu: F4-2 50 dní po vytvrzení (100°C/150 min).....	46
Obr. 25 Průběh scratch testu: F7-2 ihned po vytvrzení (100°C/150 min).....	48

## Seznam tabulek

Tabulka 1 přehled vzorků a vytvrzování.....	27
Tabulka 2 Parametry protokolu metody scratch test .....	29
Tabulka 3 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 po 1. vytvrzení.....	35
Tabulka 4 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 ihned po 2. vytvrzení.....	38
Tabulka 5 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 24h po 2. vytvrzení.....	41
Tabulka 6 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 týden po 2. vytvrzení.....	44
Tabulka 7 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 50 dní po 2. vytvrzení.....	47
Tabulka 8 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 po 1. a po 2. vytvrzení.....	49



# 1 Úvod

Laky jsou neodmyslitelnou součástí našeho každodenního života a mají své pevné místo v mnoha průmyslových odvětvích. Lze je používat na nejrůznější materiály. Laky tak mohou chránit materiál výrobku (substrát) před mechanickým poškozením, sloužit jako protikorozi ochrana, u některých aplikací mají zároveň k ochranné funkci i funkci estetickou, kde se hodnotí lesk a stálost laku při použití v různých podmínkách.

V dnešní době je kladen důraz na zvyšování kvality, životnosti a odolnosti laků při snaze snižování nákladů a zkracování doby nanášení a tvrdnutí laku. V neposlední řadě je kladen důraz také na ekologii, hlavně ve spojitosti s organickými těkavými látkami v lacích, tzv. rozpouštědly. Tento trend započal v 80. letech minulého století a pokračuje až do současnosti, kdy je problematika ochrany životního prostředí celospolečenským tématem. Laky se škodlivými rozpouštědly jsou stále více legislativně omezovány a na trh se tak dostávají bezrozpuštědlové nátěrové systémy, vodou ředitelné nebo práškové laky.

V této práci jsou měřeny vzorky laku polyuretanu, tradičně a dlouhodobě používaného laku obsahující rozpouštědla a katalyzátory a laku na bázi polymočoviny, který je kvůli svému složení a obsahu méně škodlivých látek přívětivější k životnímu prostředí.

Cílem práce je zhodnocení adhezních vlastností dvou typů laků a zda ekologičtější varianta laku na bázi polymočoviny vykáže vlastnosti uplatnitelné pro náročné aplikace jako má tradiční polyuretan.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Lak

Lak je nátěrová hmota, která po zaschnutí vytvoří tvrdý ochranný film. Jednou z hlavních funkcí průmyslových polymerních povlaků je ochrana podkladového materiálu (substrátu). Laky mají za úkol chránit substrát před vlivem okolního prostředí, především před vlivem vlhkosti, kyselého prostředí, nečistot, mechanických a abrazivních činidel a mohou vytvářet estetický vzhled povrchu. [1] [2] [3]



Obr. 1 Automobilový lak [28]

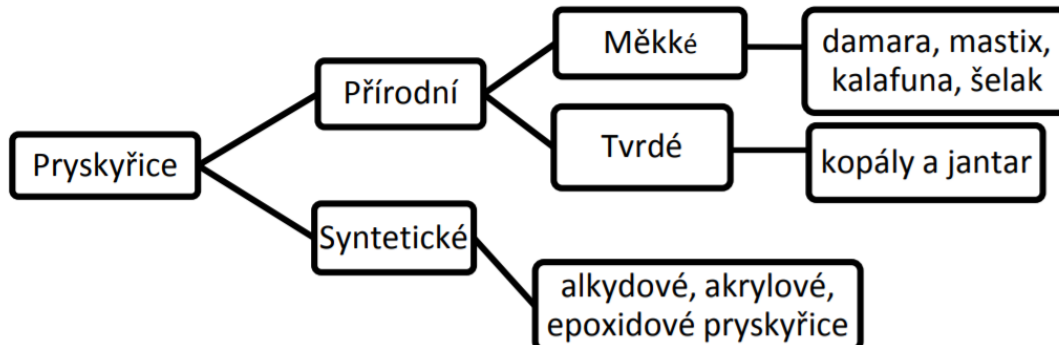
## 2.2 Složení laků

Laky se liší svým složením na základě jejich určení pro použití. Skládají ze mnoha složek, které dohromady tvoří výsledné vlastnosti.

### 2.2.1 Pryskyřice

Pryskyřice, někdy označované jako pojivo je hlavní složkou nátěrových hmot. Má zásadní roli při určování konečných vlastností nátěrového filmu. Díky pryskyřici může nastat vytvrzení laku tzn. polymerní zesíťování. Může obsahovat změkčovadla (plastifikátory), látky zajišťující schnutí a jiné filmotvorné přísady.

Molekuly pryskyřice v roztoku, které by jinak tvořily pevnou hmotu jsou schopné navzájem reagovat za předpokladu, že jsou rozptýleny rozpouštědlem. Dále musí být vazebné molekuly pohyblivé během tuhnutí za účelem, aby mezi těmito skupinami probíhala chemická reakce. [6] [7] [11]



Obr. 2 Rozdělení pryskyřic [27]

## 2.2.2 Rozpouštědla

Rozpouštědly se obecně nazývají organické těkavé sloučeniny, které rozpouštějí nebo dispergují polymery. Rozpouštědla musí být těkavá, z důvodu procesu tuhnutí laku. Volba rozpouštědla a jeho množství jsou velmi důležitá vzhledem k celkovým schnoucím a aplikačním vlastnostem nátěru.

Použití rozpouštědel má negativní vliv na životní prostředí. V dnešní době je snaha řešit problematiku těkavých organických látek obsažených v nátěrových hmotách, vývojem bezrozpouštědlových, vodou ředitelných nebo práškových nátěrových systémů.

[6] [11] [12]

## 2.2.3 Pigmenty

Pigmenty neboli pigmentová barviva, mohou být organická i anorganická, jsou nerozpustná ve vodě, v organických rozpouštědlech, olejích, změkčovadlech apod. Vyznačují se stálostí na světle a při vyšších teplotách. Používají se jednak pro estetické účely (jako barviva) anebo mohou mít např. i antikoroziční funkci. Pigmenty nezprůhledňují nátěrový film a dodávají hotovému nátěru krycí barevný odstín. V některých případech mohou mít funkci i plnidla. [3] [8] [9] [10]

## 2.2.4 Aditiva

Jsou přísady laků, které upravují a zlepšují vlastnosti laku. Může se jednat o plniva, stabilizátory, emulgátory, vytvrzovadla, katalyzátory, urychlovače aj. [10] [13]

#### 2.2.4.1 Plniva

Používají se pro zvětšení objemu laku nejen z hlediska ceny, ale i na zlepšení vlastností (otěruvzdornost, tlumení nárazů – čím je plnivo elastičtější, tím poskytuje lepší ochranu před nárazy – např. odlétajícího kamení) nebo kvůli vzhledu. Další jejich funkcí je schopnost zlepšení soudržnosti vrstev laků a lepší krytí vrchního laku, zvýšení tvrdosti apod. [6] [10]

### 2.3 Polymerní laky

Reakce jednotlivých složek laku jsou složitým a náročným procesem. Složení a správný poměr látek má velký vliv na výsledné vlastnosti laku pro dané použití.

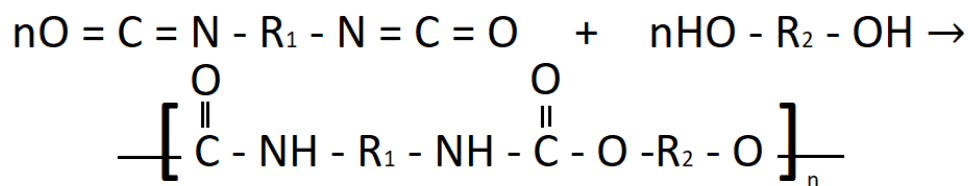
#### 2.3.1 Polymery

Polymer je makromolekula, ve které jsou pospojovány chemickými vazbami jednoduché chemické jednotky, tzv. mery. Při polymeraci, jako například polyadících nebo polykondenzačních reakcích se spojují monomery a vznikají polymery s různými vlastnostmi. Vlastnosti výsledných polymerů lze řídit složením, strukturou a molekulovou hmotností, nebo i aditivami. [7] [11] [14]

#### 2.3.2 Polyuretany (PUR)

Pod pojmem polyuretany se rozumí skupina polymerů vzniklých reakcí vícefunkčních isokyanátů s polyoly. Vzniká tak řada polymerů s uretanovou vazbou.

Polymerační reakce polyurethanu je adiční polymerace s mechanismem postupného růstu (Obr. 3). Polymery jsou tvořeny postupnou reakcí mezi funkčními skupinami monomerů (polyoly a polyisokyanáty) na delší oligomery, které opět vzájemně reagují. Dochází tak ke zvýšení molekulové hmotnosti polymerů.



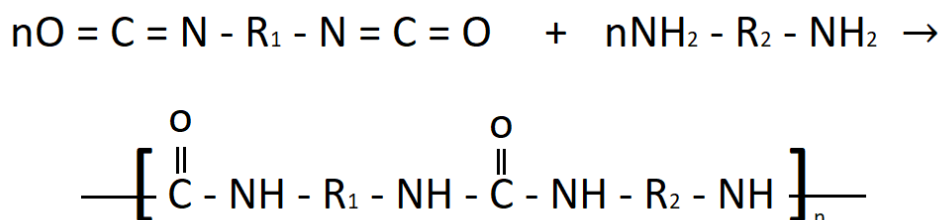
Obr. 3 Vznik uretanové vazby [11]

Použitím polyizokyanátu s funkčností alespoň 3 se vytvoří rozvětvená síť, která může vést k husté síti při mírně nízké konverzi. To má vliv na viskozitu. Zpočátku je viskozita nízká v důsledku malých oligomerů. Viskozita se rychle zvýší v případě síťování, protože polyfunkční polyoly reagují s trifunkčním polyisokyanátem, který vede k rychlému zvýšení molekulové hmotnosti.

Polyuretany patří k nejhojněji vyráběným nátěrovým systémům. Hlavní předností je velká šíře vlastností, které poskytují. Nevýhodou polyuretanových nátěrových systémů je nutnost používat těkavá rozpouštědla nebo katalyzátory na bázi cínu. Nátěrový průmysl je v dnešní době vázán ekologickými omezeními vyžadující ekologičtější laky s menším dopadem na životní prostředí. Tato omezení jsou předmětem neustálého výzkumu a vývoje inovativních technologií pro poskytování laků. Hlavními tendencemi je snížení úrovně těkavých organických sloučenin bez ovlivnění kvality nátěru, dosažení rychlejších procesů sušení při co možná nejnížší možné teplotě a bez použití toxických nebo životnímu prostředí nepříznivých sloučenin. [11] [14]

### 2.3.3 Polymočoviny (aspartáty)

Polymočoviny jsou pryskyřice s aminovými funkčními skupinami (-NH nebo -NH<sub>2</sub>). Sítě s močovinovými vazbami se připravují polyadiční reakcí polyizokyanátů a aminů, přičemž oba obsahují alespoň dvě funkční skupiny. Reakce je velmi podobná polyadické polymeraci polyuretanu s mechanismem postupného růstu. (Obr. 4).



Obr. 4 Vznik močovinové vazby [11]

Velkou výhodou polymočovinových nátěrových systémů je schopnost rychlé reakce bez použití katalyzátorů jako např. u polyuretanu. Při srovnání s polyuretany je jejich reaktivita přibližně stejná, jen bez použití životnímu prostředí škodlivých katalyzátorů. Je to jeden z perspektivních a ekologičtějších nátěrů. [11] [14]

## 2.4 Podmínky nanášení laku pro náročné aplikace

Vhodné podmínky a řešení pro nanášení laku a procesy tomu předcházející jsou důležité pro dobrou adhezi ke substrátu a životnost laku.

### 2.4.1 Konstrukční řešení výrobku

Ochranný účinek nátěrových systémů je tvořen téměř výhradně bariérovým mechanismem ochrany, je tedy zřejmá nutnost a snaha zhotovovat povlaky celistvé,

s dokonalým pokrytím hran, koutů a všech ploch. Z těchto důvodů je správné konstrukční řešení výrobků pro nanášení nátěrových hmot velmi důležité.

Návrh výrobků musí být v takové podobě, která dává předpoklad pro dobré pokrytí celého povrchu povlakem. Výrobek musí mít dobře a kvalitně provedené svary bez zápalů, pórů, rozstříku svarového kovu a dalších defektů, bez štěrbin a malých mezer. Výrobek musí mít zaoblené hrany bez otřepů. Na výrobcích není vhodné kombinovat příliš rozdílné tloušťky materiálů a složení v důsledku rozdílné roztažnosti při vyšších a nízkých teplotách.

[10] [11] [15]

### 2.4.2 Předúpravy povrchu

Správné předúpravy povrchu pro náročné aplikace mají zásadní vliv na funkci a životnost nátěru. Nedostatečně provedená předúprava vede ve většině případů ke snížení přilnavosti, vzniku puchýřů a podkorodování povlaku již po krátké době expozice výrobku v náročných podmínkách.

Předúpravy lze rozdělit do dvou hlavních skupin: Mechanická předúprava a chemická předúprava.



### 2.4.2.1 Mechanická předúprava

Zajistí, aby na povrchu pro nanesení laku nebyly mechanické nečistoty (rez, struska, okuje...), případně další stopy po předešlých operacích z výroby.

Do této kategorie patří omílání, tryskání, kartáčování, broušení, leštění a ultrazvukové čištění aj. [10] [15]



Obr. 5 Vibrační omílání [29]

### 2.4.2.2 Chemická předúprava

Proces chemické předúpravy je složitější a náročnější, než proces mechanické předúpravy. Cílem je odstranit nečistoty narušením jejich vazby k substrátu chemicko-fyzikální cestou, odstranit defekty a strukturní nedostatky na povrchu, zvětšit skutečnou plochu povrchu a aktivovat povrh.

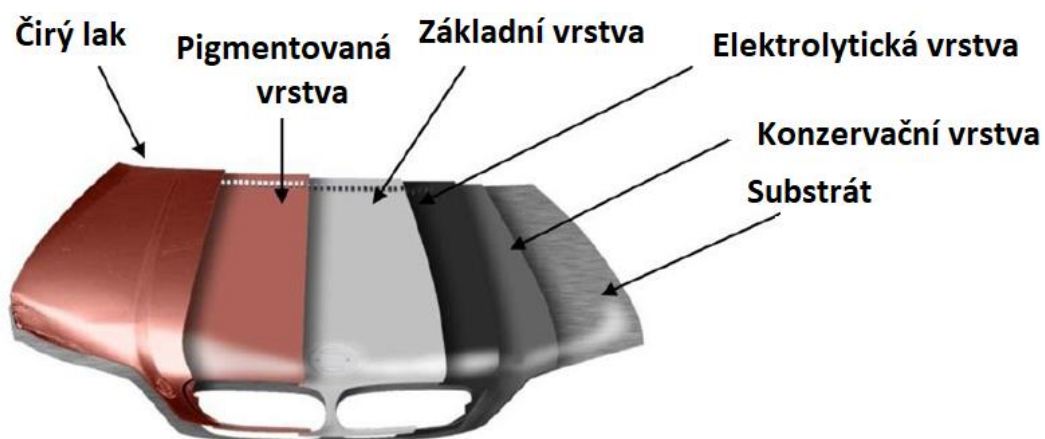
Používá se především odmašťování, moření, fosfátování, pasivování, chromátování, eloxování aj. [10] [15]

### 2.4.3 Nanášení laku

System nanášení laku se skládá z několika etap (Obr. 6). Pro různé aplikace se používá různých postupů a počtu vrstev laku.

Obvykle je nejprve aplikována základní vrstva, kterou se elektrolyzuje povrch. Dále jsou aplikovány vrstvy, které se skládají z barevného základního nátěru, na který se poté nanáší vrchní čirý nátěr.

Čirý vrchní nátěr neobsahuje pigmenty, poskytuje však konečný vzhled – lesk. Zároveň chrání základovou vrstvu před degradací poškozením a zvyšuje trvanlivost celého nátěrového systému. [16] [17]



Obr. 6 Schéma vrstev automobilového laku [11]

## 2.4.4 Viskozita

Viskozita je vlastnost tekutiny, charakterizující vnitřní přitažlivé síly mezi částicemi, které způsobují vnitřní tření a tím odpor vůči tečení.

Je to důležitá vlastnost kapalného laku při nanášení. Je-li viskozita příliš nízká, mohou se vyskytnout problémy při nanášení v podobě stékání. Pokud má naopak nanášený lak příliš vysokou viskozitou projeví se to horšími estetickými vlastnostmi, např. nižším leskem.

Viskozitu polymeru může ovlivňovat:

- Molekulová hmotnost polymeru: vyšší molekulová hmotnost způsobí vyšší viskozitu.
- Množství pevných látek v roztoku: nižší obsah pevných látek způsobuje nižší viskozitu.
- Množství rozpouštědla: čím více, tím menší viskozita [11]

## 2.5 Základní typy schnutí

Solidifikace je přechod aplikovaného nátěru z kapalného na pevný stav. Převádí tak vícevrstvý nátěr do konečného stavu, který je pevně spojen se substrátem.

Rozlišuje se mezi dvěma základními typy schnutím. Tzv. fyzikální schnutí (spíše nazývané fyzikální vytvrzování) a chemické vytvrzování. Fyzikální vytvrzování může probíhat samostatně, chemické vytvrzování je však vždy provázeno současně s vytvrzováním fyzikálním. [6] [11] [16]

## 2.5.1 Fyzikální vytvrzování

Fyzikální vytvrzování naneseného nátěru je přechod z kapalného stavu na pevný stav odpařením rozpouštědel nebo vodných roztoků za běžné teploty. Během tohoto procesu nedochází ke změně struktury pojiva. Postupným odpařováním rozpouštědel stoupá koncentrace zesíťovaných polymeru a roste viskozita až vznikne výsledný pevný nátěr.  
[6] [11] [16]

## 2.5.2 Chemické vytvrzování

Chemické vytvrzování nanesené barvy je přeměna skupenství z kapalného do pevného, doprovázená růstem molekul a tvorbou vazeb za vyšších teplot.

Chemické vytvrzování probíhá současně s fyzikálním, avšak na rozdíl od pouhého fyzikálního vytvrzování, dochází během procesu chemického vytvrzování k chemickým změnám. Mezi pojivem a aktivátorem se tvoří síť, v důsledku tohoto procesu vzrůstá molární hmotnost. Ve vytvrzovacích nátěrových systémech musí být dva různé druhy poživ (nebo pojiva a zesíťovací činidla), které vzájemně reagují.

Pojiva a zesíťovací činidla jsou kompatibilní, pokud obsahují podobné strukturní části nebo alespoň strukturní části podobné polaritě nebo rozpustnosti. V praxi je však téměř nemožné, aby vytvrzení proběhlo na 100%, neboť ne všechny molekuly se dokáží vždy úplně zesíťovat.

Chemické vytvrzování se používá zejména u průmyslových nátěrů pro náročné aplikace, díky možnosti urychlit celý proces schnutí a získání výhodnějších výsledných vlastností.  
[6] [11] [16]

## 2.6 Síly a mechanismy adheze

### 2.6.1 Přílnavost (adheze)

Přílnavost neboli adheze je účinek přitažlivých sil na rozhraní dvou různých povrchů. Hodnota adheze povlaku je definována jako nejnižší kritická zátěž, při které začne v nátěru docházet k poruchám a nesoudržnosti. Dobrá adheze vrstvy k substrátu je jedním z důležitých parametrů vrstvy charakterizující vlastnosti celého funkčního nátěrového systému.

### 2.6.2 Soudržnost (koheze)

Soudržnost je účinkem přitažlivých sil ve stejné fázi (například v pevném povlaku). Soudržnost je stav, ve kterém jsou částice (molekuly) jedné látky drženy pohromadě; je to zvláštní příklad adheze, ve které se vzájemně drží pouze molekuly stejného druhu.

Špatnou soudržnost laku může způsobit nadměrná tloušťka nanesené vrstvy, nevhodně zvolený typ schnutí, špatný poměr složek laku (ředidlo, vytvrzovací činidla atp.).

### 2.6.3 Poruchy adheze

Ztráta adheze povlaku může vést k poruchám a vadám laku, které se liší podle úrovně adheze a soudržnosti.

Adheze < soudržnost:	ztráta přílnavosti laku k substrátu
Adheze > soudružnost:	Ztráta soudržnosti
Adheze $\approx$ soudržnost:	ideální případ
Adheze/soudržnost > pevnost substrátu:	může dojít k poškození (prasknutí substrátu)

[6] [19] [20]

## 2.7 Zkoušky adheze

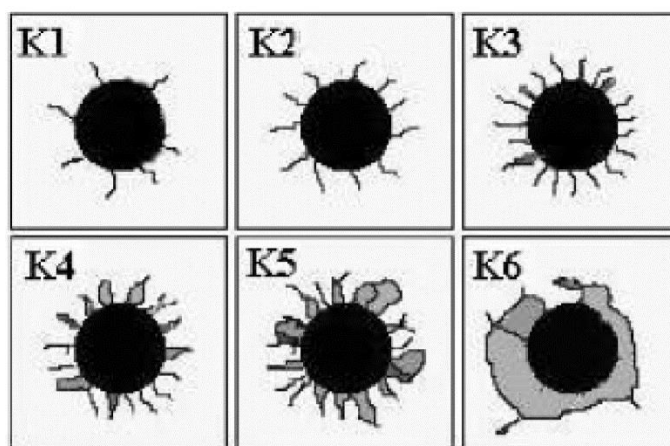
### 2.7.1 Mercedes test

Vnikací (indentační) metody patří obecně mezi velmi rozšířené metody ke zjišťování kvality spojení mezi tenkou vrstvou a substrátem. Mercedes test je nenáročná metoda, při které je pnutí na rozhraní systému tenká vrstva - substrát způsobeno statickým vlačováním indentoru způsobující vtisk.

Iniciované napětí vyvolá na rozhraní vrstva - substrát vznik trhlinek, které se šíří. Pomocí této metody lze sledovat jednak rozměry a charakter vzniklých trhlin a dále zjišťovat rozvoj trhlin v závislosti na zatížení.

Vyhodnocení vtisků se provádí přiřazením vtisků do jednotlivých kategorií (tříd) s adhezním číslem, které charakterizuje stupeň popraskání či odloupenutí vrstvy.

Předností metody mercedes testu je rychlost provedení spolu s minimálními nároky na měřicí zařízení a možnost sledování chování systému přímo na zkoumaných vzorcích. Vyhodnocení je však méně přesné oproti vrypové zkoušce (scratch testu). [20]



Obr. 7 Kategorie vtisků s adhezním číslem [25]

## 2.7.2 Scratch test

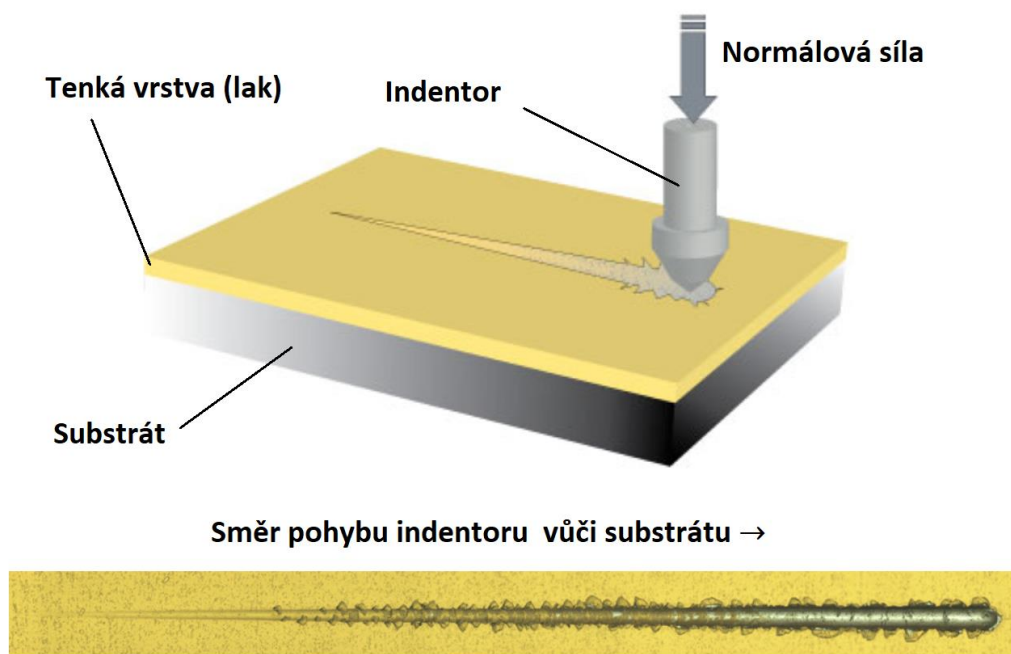
Scratch test (vrypová zkouška) je jednou ze základních a nejrozšířenějších zkoušek sledování adheze systému tenká vrstva - substrát. Tato zkouška našla své uplatnění jako efektivní metoda kvalitativní kontroly v oblastech průmyslových i vědeckých, dále pak v oblastech výzkumu - letectví, tribologie, optiky a elektroniky. Původně byla vrypová zkouška (scratch test) využívána jako prostředek ke zjišťování tvrdosti na principu Mohsovy stupnice tvrdosti minerálů. Další alternativní využití scratch testu bylo např. pro měření tvrdosti a hodnocení abrazivního opotřebení provedením mnohonásobného scratch testu [5] [20] [21] [22]



Obr. 8 Scratch test [23]

Scratch test je založený na metodě plynulého vnikání indentoru do vzorku. Na rozhraní vrstva - substrát se generuje pnutí, které může při dosažení kritické hodnoty způsobit tzv. praskání laku vedoucí až k odtržení vrstvy od substrátu. Hodnota zatížení, při níž dojde k poškození vrstvy se nazývá kritické zatížení  $Lc1$ . Po překročení této hodnoty začne normálová, tangenciální síla a hloubka vniku volně kolísat.

Aplikované zatížení je monitorováno pomocí snímače zatížení. Tato zátěžová buňka je připojena ke zpětnovazebnímu systému (počítači) pro výstup a následné vyhodnocení dat.



Obr. 9 Znárodnění a popis zkoušky scratch test [26]

U některých polymerních nátěrových materiálů je obtížné určit přesný bod porušení v důsledku konkrétní formulace a způsobu, jímž se trhání laku iniciuje. Jedním ze způsobů, jak tento přechod z plastické deformace na deformaci, kdy se lak tzv. „trhá“, je sledovat průběh normálového zatížení během fáze testování. Je třeba rozlišovat a správně vyhodnotit, zda se první trhliny vyskytnou v důsledku přílišného zatížení a následného selhání laku, či vlivem výskytu možných vad ve vrstvě (vzduchové bubliny, nestejná tloušťka laku, nečistoty), kvůli kterým se v laku začnou tvořit trhliny předčasně. Opakováním měření na různých místech vzorku lze tento faktor vyloučit. [4] [20] [21]



### 2.7.2.1 Proces porušování během scratch testu

Průběh zkoušky můžeme rozdělit do 4 etap:

- plastická deformace
- vznik trhlin uvnitř vrypu nebo mimo něj
- odstranění části vrstvy ve formě třísek (ojedinělých nebo souvislých)
- odlupování vrstvy křehkým lomem

Na velikost kritického zatížení  $LC_1$  působí řada faktorů: velikost zatěžování, rychlost posunu, poloměr zaoblení a opotřebení indentoru, faktory přístroje, vliv prostředí. Dále pak vlastnosti substrátu a vrstvy: tvrdost, modul pružnosti, součinitel teplotní roztažnosti, drsnost, vnitřní pnutí, mikrostruktura, tloušťka vrstvy, koeficient tření, vliv prostředí atd. Všechny tyto vlivy způsobují, že hodnotu  $LC_1$  nelze jednoznačně použít pro kvantitativní hodnocení adheze, ale spíše pro komparaci jednotlivých vzorků. [4] [20] [21]

## 2.8 Poškození laku

Laky jsou při náročných podmínkách vystaveny nepříznivým vlivům a může snadno docházet k jejich poškození.

Odolnost laku pro náročné aplikace může být hodnocena z několika hledisek a záleží tak na požadavcích a použití daného laku. Obecně lze říci, že zvýšení odolnosti laku proti plastické deformaci lze docílit větší hustotou zesíťování.

Větší míra zesíťování struktury laku může vést ke snížení dlouhodobé odolnosti proti praskání při výkyvech teploty. Tento jev snížení houževnatosti a zvýšená citlivost laku na praskání při poškrábání je nežádoucím jevem u většiny náročných aplikací, zejména pak u automobilových laků, kde je kladen velký důraz na stálost a estetiku laku. [16] [30]

## 2.8.1 Poškození velkou silou

Hlavní funkcí laků je chránit substrát pod nimi. Poškození laku velkou silou, jako je např. otěr pevných předmětů (klíčů nebo jiných tvrdých předmětů), odlétající kamení od kol auta apod., může způsobovat velkou plastickou deformaci, která se projeví v podobě praskání laku vedoucí až k odhalení substrátu, což může vést k nežádoucí korozi.

### 2.8.1.1 Druhy porušení

Různé druhy porušení závisí na vlastnostech jak samotného substrátu, tak i vrstvy.

Pokud je vrstva velmi měkká v porovnání se substrátem, dojde v rámci vrstvy ke značné plastické deformaci, vrstva může být odtržena a dojde k odhalení substrátu.

Pro tvrdé vrstvy na měkčím substrátu může vznikat porušení odlupováním a vrásněním, může být také pozorována oblast dalších trhlin a deformovaných oblastí.

U tvrdých vrstev na tvrdých substrátech může být pozorováno vylamování (štěpení).

[4] [16] [20] [21]

## 2.8.2 Poškození malou silou bez praskání laku

Je to druh poškození, který se vyskytuje jen v několika málo mikrometrech povrchu vrchního nátěru a nedochází při něm k praskání laku. Má tak vliv pouze na vzhled povlaku, zejména lesku.

Typické příčiny tohoto poškození označovaného také jako „vlasové škrábance“, mohou být sezónní výkyvy teplot a vlhkosti, vystavení kyselým dešťům, soli, ale hlavně mytí v automatické myčce, popř. vystavení prachu. Pro měření odolnosti vrstev proti těmto mikro-poškozením laku se používá nano scratch test.

Tato malá poškození, při kterých nedošlo k trhlinám nebo prasklinám v laku, mohou být opravena krátkým zvýšením teploty, a to hlavně u polyuretanových laků. Opravy laku mohou být provedeny i rozleštěním, pokud je tloušťka laku dostatečná. [3] [4] [16] [18]



Obr. 10 Nepoškozený lak (vlevo) a lak s vlasovými škrábanci (vpravo) [31]

## 3 Experimentální část

### 3.1 Vzorky

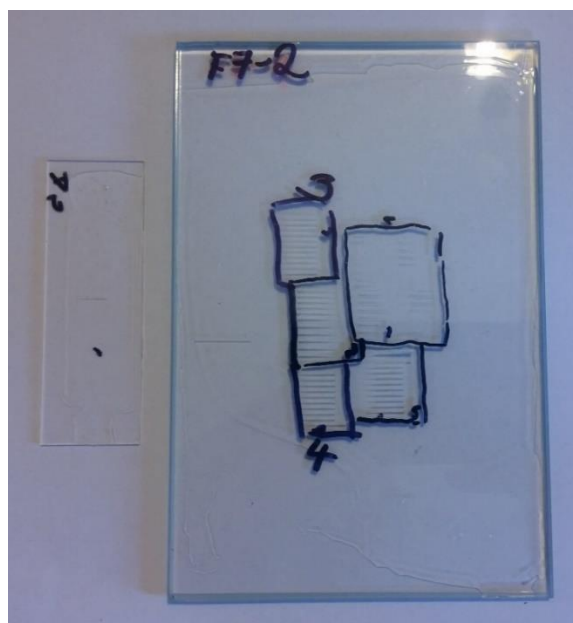
Vzorky laků byly poskytnuty ÚMCH AV ČR v.v.i. Jedná se o čiré, nepigmentované vzorky laků polyuretanu a polymočoviny. Oba vzorky byly v předvytvrzeném stavu (tabulka 1), které byly následně podrobeny scratch testu. Poté, co byly vzorky vytvrzeny při vyšší teplotě a delší časové výdrži, byly znovu podrobeny dalším vrypovým zkouškám.

<b>Vzorek</b>	<b>Polyuretan F7-2</b>	<b>Polymočovina F14-2</b>
<b>1. vytvrzení</b>	20 minut při 60°C	10 minut při 40°C
<b>2. vytvrzení</b>	150 minut při 100°C	150 minut při 100°C

Tabulka 1 přehled vzorků a vytvrzování

### 3.1.1 Příprava vzorků, substrát

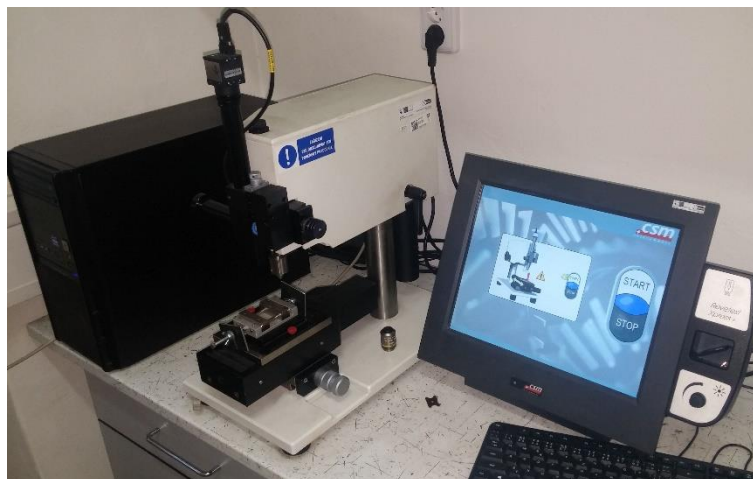
Příprava laků a nanášení probíhalo na ÚMCH vč. spočítání navážek, stanovení množství funkčních prekurzorů a přesného definování směsi. Nejprve byly smíchány 2 složky funkčních látek laku, dále bylo přidáno rozpouštědlo a katalyzátor. Vzorky byly naneseny nejprve na malá laboratorní skla velikosti 75 x 25 mm a poté i na velká skla velikosti 150 x 100 mm.



Obr. 11 Malé laboratorní sklo (75x25 mm) a velké (150x100 mm)

## 3.2 Použité přístroje a podmínky měření

### 3.2.1 Scratch test



Obr. 12 Revetest® Xpress Plus v laboratoři ČVUT

K měření vrypové odolnosti obou laků F7-2 i F14-2 byla použita metoda vrypové zkoušky (scratch test) na přístroji Revetest® Xpress Plus. Přístroj je propojený s počítačem, kde se přes software společnosti CSM definuje protokol pro měření.

Typ zkoušky:	Progresivní
Počáteční normálová síla [N]	0
Koncová normálová síla [N]	10
Délka vrypu [mm]	10
Rychlost [mm/min]	10
Typ indentoru	Rockwell
Radius hrotu [ $\mu\text{m}$ ]	200

Tabulka 2 Parametry protokolu metody scratch test

Na základě parametrů protokolu (tabulka 2), kde pro všechna měření byla délka vrypu 10 mm a zátěžná síla byla rostoucí od 0 do 10 N, bylo možné ve výsledcích při grafickém znázornění průběhu vrypové zkoušky umístit na osu x jak posuv, tak i sílu, neboť jejich růst je ve stejné škále (1 mm posuvu odpovídá nárůstu síly 1 N).

U všech měřených vzorků laků bylo provedeno alespoň 10 měření (vrypů). Přes zpětnovazebný systém byly hodnoty normálové síly a hloubky vrypu zaznamenány do počítače odkud mohly být následně vyhodnoceny.

Po každém provedeném vrypu byl očištěn hrot indentoru z důvodu, aby další měření nemohlo být ovlivněno částicemi vzorku, které by na indentoru mohly ulpět.

V průběhu měření se vyskytly problémy s přístrojem scratch test. Jednalo se však pouze o 2 měření. Z tohoto důvodu nebylo možné exportovat a shodně vyhodnocovat naměřená data.

### 3.2.2 Stereomikroskop Nikon SMZ1500

Stereomikroskop byl v tomto měření využit z důvodu výše zmíněných problému s přístrojem scratch test. Přes stereomikroskop byla místa vzniku, kde docházelo k první iniciaci trhlin v laku vizuálně odečítána. Propojení stereomikroskopu s počítačem umožnilo přesné odečtení vzdálenosti tohoto místa od konce vrypu, tato místa graficky označovat a vyfotografovat. Tímto způsobem vizuálního odečtu byly však získány pouze hodnoty síly iniciace trhlin, nikoliv hloubka penetrace.



Obr. 13 Stereomikroskop Nikon SMZ1500

### 3.2.3 Průběh měření

První měření vzorků na velkých sklech probíhalo na vzorcích, v předvytvrzeném stavu, jak již bylo zmíněno výše. Vzorky byly měřeny více než dva měsíce po jejich vytvrzení, jejich vlastnosti již byly tedy stálé, další reakce se vzdušnou vlhkostí již neprobíhala.

Poté byly oba vzorky znovu vytvrzeny v peci při teplotě 100°C po dobu 150 minut a ihned po vychladnutí byly podrobeny scratch testu. Následovala vrypová zkouška po 24 hodinách od vytvrzení, po týdnů a po 50-ti dnech. Cílem bylo sledovat průběh změn vlastností laku v závislosti na čase, kdy po vytvrzení absorbují vzorky vzdušnou vlhkost.

Dále bylo provedeno srovnání finálních vlastností laku po prvním vytvrzení a po druhém vytvrzení při vyšší teplotě s odstupem času, konkrétně 50 dní, kdy lak přestane absorbovat vzdušnou vlhkost a bude vykazovat již stálé vlastnosti.



## 4 Výsledky

### 4.1 Měření na malých sklech

Nejprve byly vzorky laků nanesených na malých laboratorních sklech velikosti 75 x 25 mm, které nám byly zprvu dodány, testovány metodou scratch test. Závěry měření však nebyly průkazné a použitelné. Na vině byl vliv nestejně tloušťky laku po celé ploše nanesené vrstvy. Nerovnosti tloušťky vznikají v důsledku nanášení, kdy nátěr na okrajích vzorku má tendenci vytvářet silnější vrstvu, která výrazně ovlivňuje celé měření.

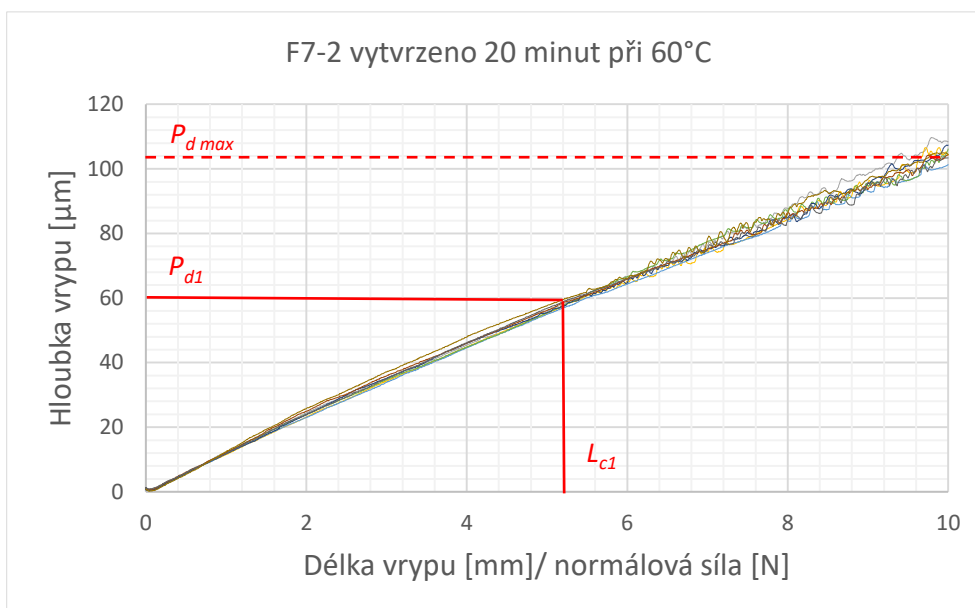
### 4.2 Měření na velkých sklech

Měření laku na velkých sklech (150 x 100 mm) lze provádět dál od okrajů naneseného laku a tím měřit na rovné ploše. Díky dostatečně velké ploše velkých skel, je možné provést více měření na jednom vzorku a srovnávat tak vlastnosti i po vytvrzení právě na jednom vzorku.

### 4.3 Měření vytvrzených vzorků

První měření probíhalo na již vytvrzených vzorcích. Polyuretan (20 minut při 60°C), polymočovina (10 minut při 40°C). Vzorky byly měřeny více než 2 měsíce po jejich vytvrzení, jejich vlastnosti již byly tedy stále další absorpce vzdušné vlhkosti více neprobíhala.

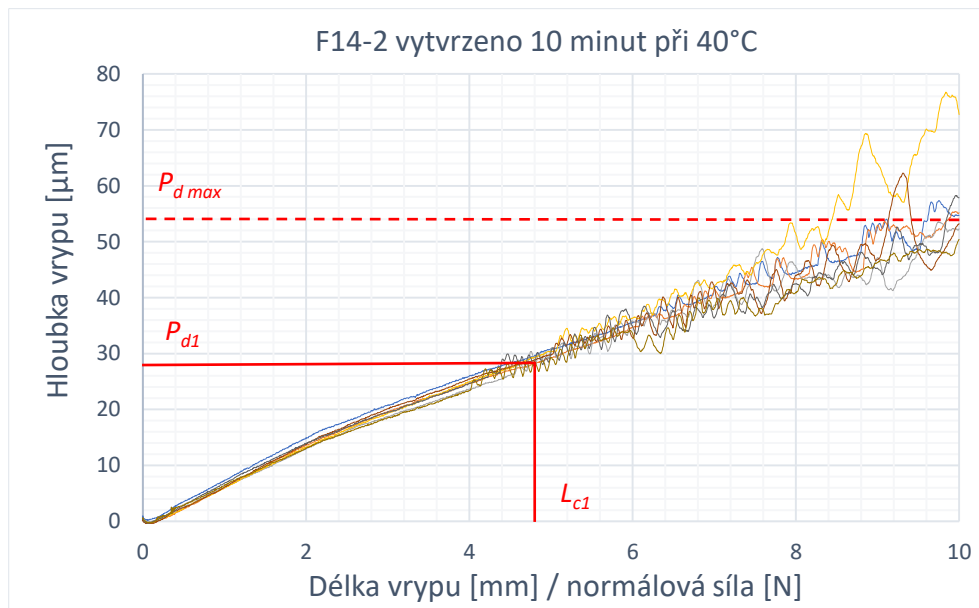
### 4.3.1 Polyuretan F7-2: 1. vytvrzení (20 minut při 60°C)



Obr. 14 Průběh scratch testu: F7-2 vytvrzeno 20 minut při 60°C

Z grafu závislosti normálové síly indentoru působícího na povrch vrstvy laku a hloubky vrypu vzniklé deformací (obr. 14) lze odečíst, že první trhliny vznikaly průměrně při zátěži 5,2 N. Hloubka penetrace v tomto bodě byla 60 μm. Maximální hloubka penetrace  $P_{dmax}$  při zatížení 10 N byla průměrně 104 μm. Z grafického průběhu křivek je patrné, že lak má obecně houževnatý charakter, kdy i po iniciaci prvních trhlin nedochází k nikterak výraznému kolísání hloubky vrypu v důsledku tvorby trhlin. Lak je tedy odolný vůči vylamování částic a díky houževnatosti bude lépe odolávat případné deformaci substrátu (ať už vlivem teplotní roztažnosti nebo plastickou deformací).

### 4.3.2 Polymočovina 14-2: 1. vytvrzení (10 minut při 40°C)



Obr. 15 Průběh scratch testu: F14-2 vytvrzeno 10 minut při 40°C

Z odečtených hodnot z grafu (obr. 15) po měření zjišťujeme, že průměrná normálová síla pro iniciaci trhlin  $L_{c1}$  je 4,8 N v hloubce 28 μm. Maximální penetrace při zátěži 10 N byla 54 μm.

Po překročení kritické síly  $L_{c1}$ , je vidět méně houževnatý charakter laku, velká amplituda kolísání hloubky penetrace v grafu ukazuje, že dochází k výraznému praskání, které není žádoucí.

### 4.3.3 Porovnání vzorků F7-2 a F14-2

F7-2 polyuretan			F14-2 polymočovina		
$L_{c1}$ [N]	$Pd_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Pd_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$L_{c1}$ [N]	$Pd_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Pd_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
5,2	60	104	4,8	28	54

Tabulka 3 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 po 1. vytvrzení

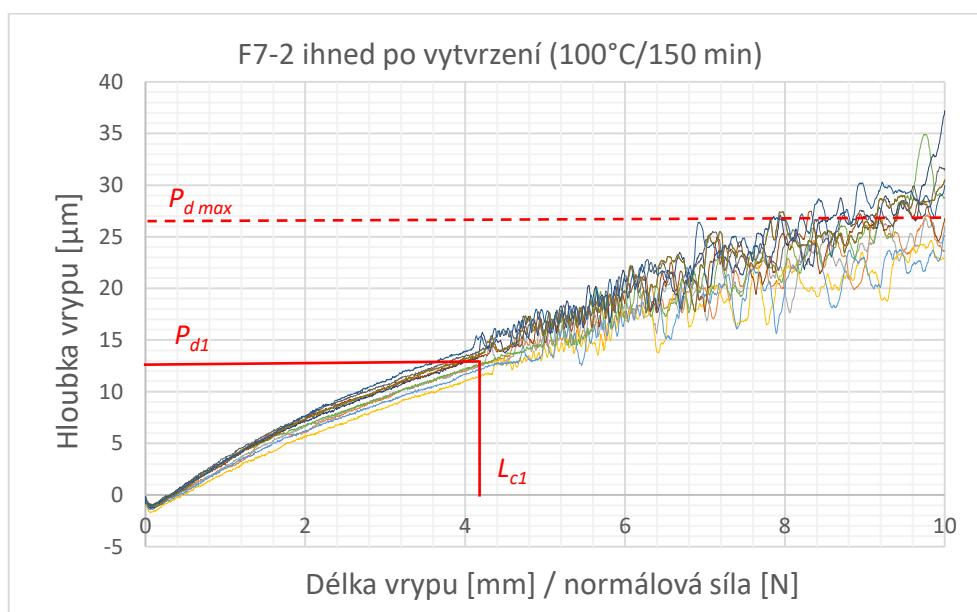
Při porovnání polyuretanu s polymočovinou (tabulka 3) vidíme, že u polymočoviny je mnohem větší kolísání hloubky vrypu po překročení kritického zatížení, lak je tedy při srovnání méně houževnatý a tzv. „trhání laku“ je zde víc patrné. Za povšimnutí stojí, rozdílná hloubka penetrace vzorků. Zatímco polyuretan vykazoval při zátěži 5 N hloubku vrypu 58  $\mu\text{m}$ , polymočovina při stejné zátěži pouze 30  $\mu\text{m}$ , tedy téměř poloviční hodnotu. Lak z polymočoviny je tedy mnohem odolnější vůči vnikání indentoru, přesto hodnota síly bodu iniciace trhlin je velmi podobná u obou vzorků. Po výše zmíněných vytvrzeních bude polymočovina mnohem odolnější vůči malým (vlasovým) škrábancům než polyuretan při srovnatelné odolnosti vůči praskání.

## 4.4 Měření ihned po 2. vytvrzení (100°C po dobu 150 minut)

Oba vzorky byly vloženy do pece, kde byly vytvrzeny při teplotě 100°C po dobu 150 minut. Ihned po vychladnutí a srovnání teploty vzorků s teplotou okolí byly podrobeny vrypové zkoušce.

Výsledky následujících měření popisují průběh změn vlastností v laku v závislosti na čase po vytvrzení, kdy laky přijímají vzdušnou vlhkost, případně v nich probíhají doznívající reakce po vytvrzování. Z tohoto důvodu bylo prováděno měření ihned po vytvrzení, týden a 50 dní po vytvrzení.

### 4.4.1 Polyuretan F7-2: ihned po 2. vytvrzení

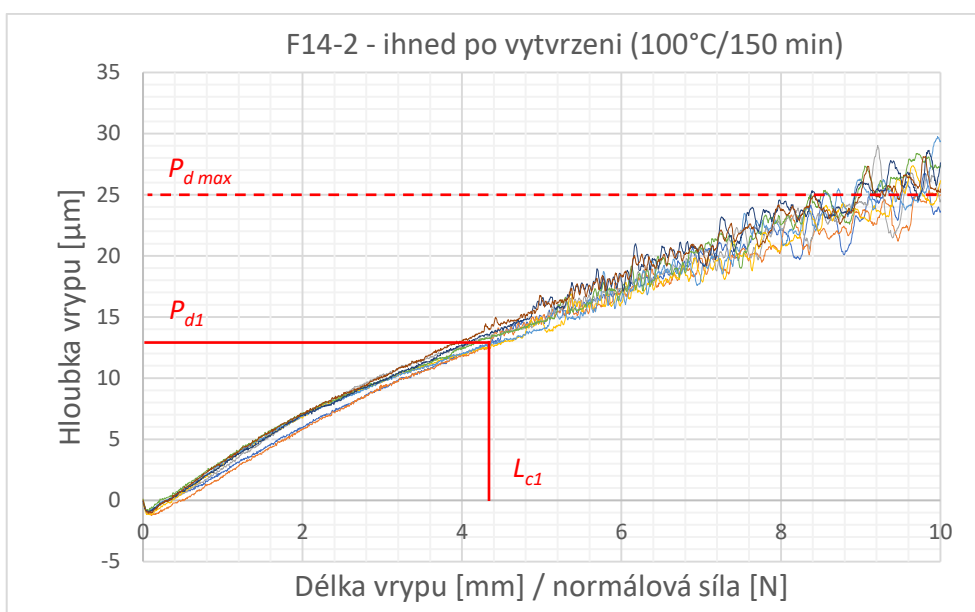


Obr. 16 Průběh scratch testu: F7-2 ihned po vytvrzení (100°C/150 min)

Průměrná hodnota normálové síly při iniciaci trhlin po vytvrzení je 4,2 N, hloubka vrypu 13 μm a maximální hloubka penetrace průměrně 27 μm. Rozptyl maximální hloubky penetrace byl však značný (obr. 16).

Podle očekávání se po vytvrzení projevilo zvýšení tvrdosti a křehkosti laku. Srovnáme-li hodnoty hloubky vrypu při 5 N po druhém vytvrzení s naměřenými výsledky po prvním vytvrzení, vidíme zde téměř 4x menší hloubku penetrace indentoru. Porovnáme-li maximální hloubku vrypu, dostáváme téměř 3x menší hloubku vrypu. Takto značný nárůst tvrdosti laku je způsoben vytvrzováním při zvýšené teplotě a výdrži. Hodnota síly způsobující iniciaci trhlin je nižší pouze o 1 N, zde tedy pozorujeme mírnou změnu vlastnosti materiálu. Po překročení kritického zatížení  $L_{c1}$ , je amplituda kolísání hloubky penetrace několikanásobně větší, pozorujeme tedy křehčí projevy materiálu.

#### 4.4.2 Polymočovina F14-2: ihned po 2. vytvrzení



Obr. 17 Průběh scratch testu: F14-2 ihned po vytvrzení (100°C/150 min)

Počátek iniciace trhlin se objevoval průměrně při 4,3 N při hloubce vrypu 13 µm. Maximální hloubka penetrace je průměrně 25 µm.

Po porovnání výsledků měření po prvním vytvrzení s výsledky ihned po druhém vytvrzení (tabulka 4), tak zde nezaznamenáváme výraznou změnu síly potřebnou pro iniciaci trhliny. I zde se dle očekávání zvýšila tvrdost laku, hloubka vrypu je však téměř poloviční v porovnání se stavem po prvním vytvrzení. Materiál tak výrazně nezkřehl, amplituda křivky po iniciaci trhlin má velmi podobný průběh jako po prvním vytvrzení.

#### 4.4.3 Porovnání vzorků F7-2 a F14-2

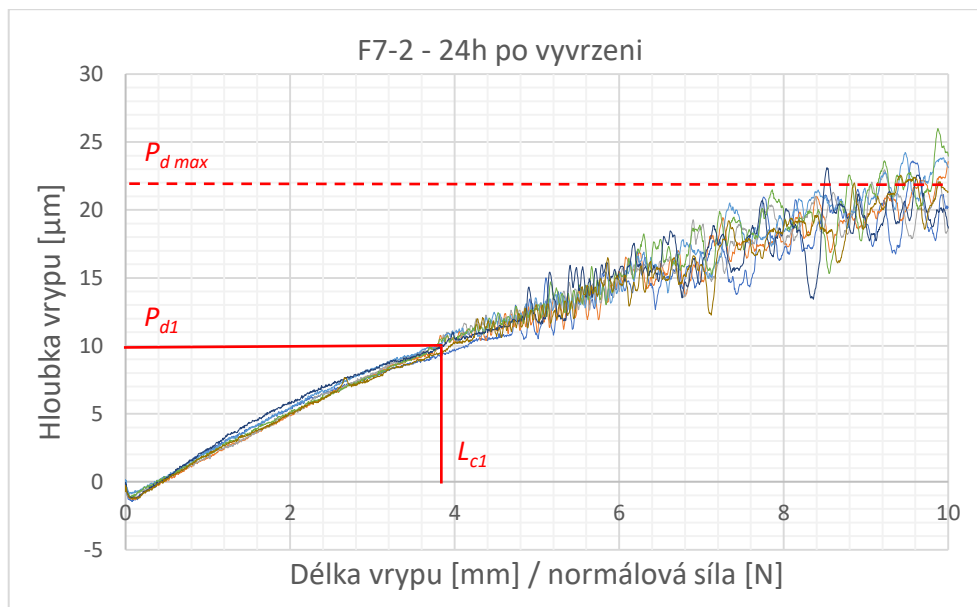
	F7-2 polyuretan			F14-2 polymočovina		
	$L_{c1}$ [N]	$Pd_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Pd_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$L_{c1}$ [N]	$Pd_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Pd_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Po 1. vytvrzení	5,2	60	104	4,8	28	54
Ihned po 2. vytvrzení	4,2	13	27	4,3	13	25

Tabulka 4 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 ihned po 2. vytvrzení

Porovnáme-li vzorek polyuretanu a polymočoviny po druhém vytvrzení, dostáváme takřka identické hodnoty kritické síly  $L_{c1}$  a hloubky penetrace indentoru. Pouze polymočovina vykazuje po iniciaci trhlin křehčí charakter, kdy hloubka vrypu kolísá s větší amplitudou na rozdíl od polyuretanu.

## 4.5 Měření 24 h po 2. vytvrzení

### 4.5.1 Polyuretan F7-2: 24 h po 2. vytvrzení



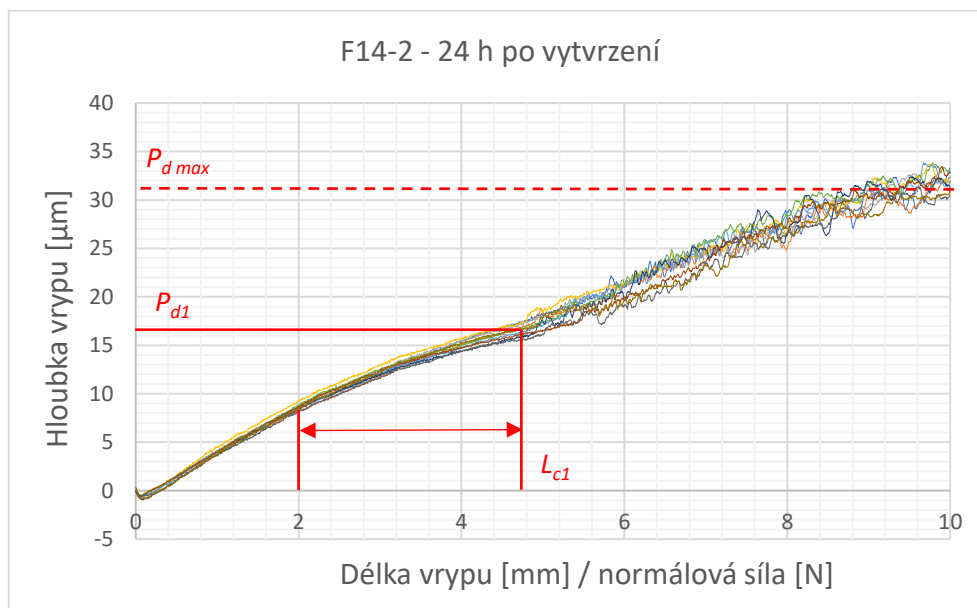
Obr. 18 Průběh scratch testu: F7-2 24 h po vytvrzení (100°C/150 min)

Již 24 hodin po vytvrzení jsou očividné změny, které v laku proběhly. Lak se po vrypové zkoušce projevil sníženou odolností vůči praskání, kdy se snížila hodnota síly  $L_{c1}$  z 4,2 N na 3,8 N.

Zároveň se snížila hloubka penetrace indentoru. Hloubka maximální penetrace klesla z 27 µm u předchozího měření na 22 µm. Oba výše zmíněné projevy laku mohou být způsobeny dozívajícím zesíťováním, který stále ve struktuře laku může probíhat.



## 4.5.2 Polymočovina F14-2: 24 h po 2. vytvrzení



Obr. 19 Průběh scratch testu: F14-2 24 h po vytvrzení (100°C/150 min)

Vzorek polymočoviny vykázal po 24 hodinách od vytvrzení nárůst houževnatosti. Zvýšila se síla potřeba k iniciaci trhlin z 4,3 N (ihned po vytvrzení) na 4,7 N. Zároveň je v grafickém znázornění (obr. 19) vidět, že se amplituda kolísající křivky po překročení hodnoty  $L_{c1}$  zmenšila oproti předchozímu měření.

Zvýšila se i hloubka penetrace indentoru. Hloubka maximální penetrace se zvýšila z 25 μm u předchozího měření na 31 μm.

Z křivek je vidět náznak „meze kluzu“ (obr. 19), kdy před započítím trhání laku docházelo k pomalejšímu vnikání indentoru hlouběji do vzorku. Tento jev je viditelný od zátěže 2 N do 4,8 N.

### 4.5.3 Porovnání vzorků F7-2 a F14-2

	F7-2 polyuretan			F14-2 polymočovina		
	$L_{c1}$ [N]	$Pd$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Pd_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$L_{c1}$ [N]	$Pd$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Pd_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Po prvním vytvrzení	5,2	60	104	4,8	28	54
Ihned po 2. vytvrzení	4,2	13	27	4,3	13	25
24 h po 2. vytvrzení	3,8	10	22	4,7	17	31

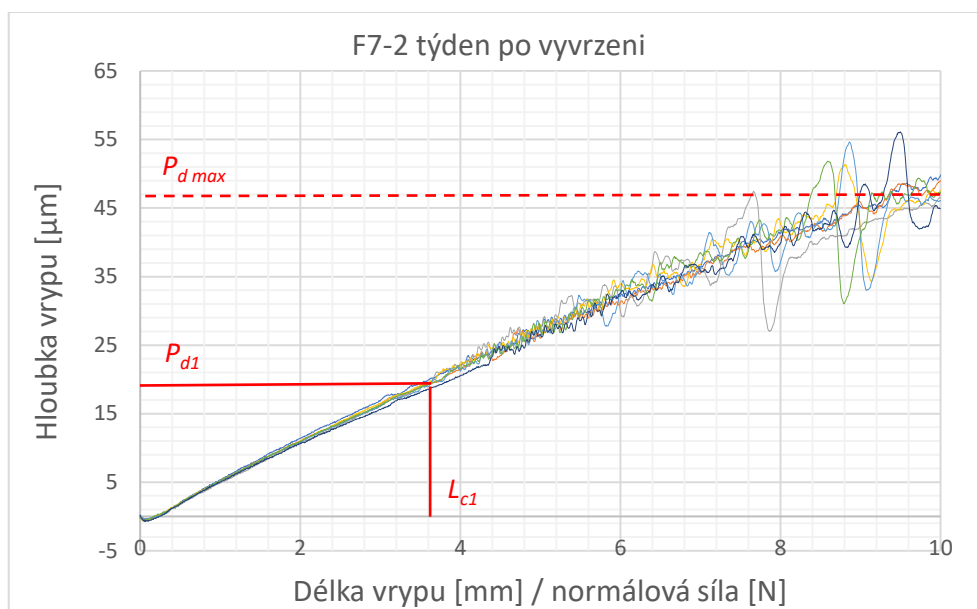
Tabulka 5 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 24h po 2. vytvrzení

Již po 24 hodinách vidíme odlišné chování obou laků, kterou může způsobovat dobíhající zesíťování polymerů i po vytvrzování a částečná absorpce vzdušené vlhkosti. U polyuretanu došlo ke snížení odolnosti vůči praskání. Došlo ale zároveň ke zvýšení tvrdosti, kdy se maximální hloubka penetrace snížila z 27  $\mu\text{m}$  na 22  $\mu\text{m}$ . Tento jev je vysvětlitelný vlivem právě ještě doznívajícího zesíťování volných funkčních skupin polymerů.

U polymočoviny byl trend opačný než u polyuretanu. Na rozdíl od něho došlo u polymočoviny jednak ke zvýšení síly  $L_{c1}$ , tak zároveň k poklesu tvrdosti, které se projeví zvýšením hloubky penetrace. Je zde tedy vidět naprosto opačné chování obou vzorků po 24 hodinách od vytvrzení. Domnívám se, že v polymočovině po vytvrzení již dále neprobíhá doznívající zesíťování, jako u polyuretanu, naopak snadněji a rychleji dokáže absorbovat vzdušnou vlhkost.

## 4.6 Měření týden po vytvrzení

### 4.6.1 Polyuretan F7-2: týden po 2. vytvrzení



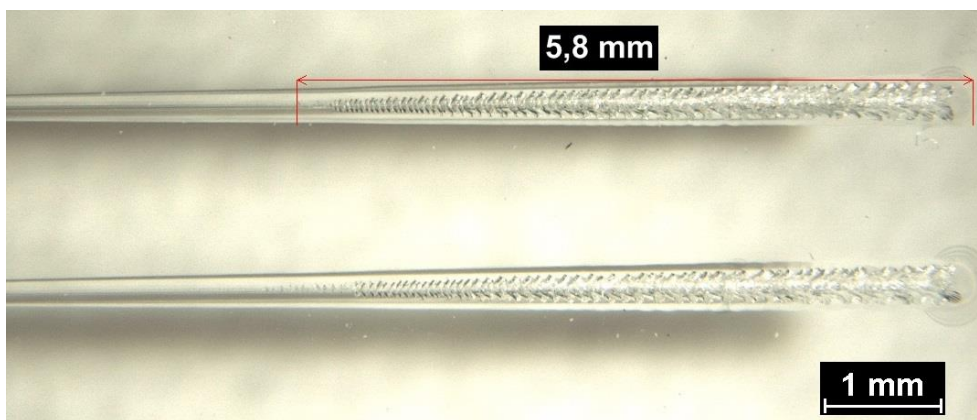
Obr. 20 Průběh scratch testu: F7-2 týden po vytvrzení (100°C/150 min)

Po týdnu po vytvrzení pozorujeme v laku již větší změny. Počátek iniciace trhlin se sice zmenšil pouze mírně oproti předchozímu měření z hodnoty 3,8 N na hodnotu 3,6 N, zato mnohem větší změny se odehrály při měření hloubky penetrace indentoru. Zvětšení hloubky penetrace při iniciaci trhlin a maximální hloubka penetrace (tabulka 6) ukázala na značný pokles tvrdosti. Lak se tak stává méně odolný vůči poškrábání a zároveň klesá i odolnost proti praskání laku způsobená větší silou. Vzdušná vlhkost tedy může mít negativní vliv jak na houževnatost laku, tak i na tvrdost.

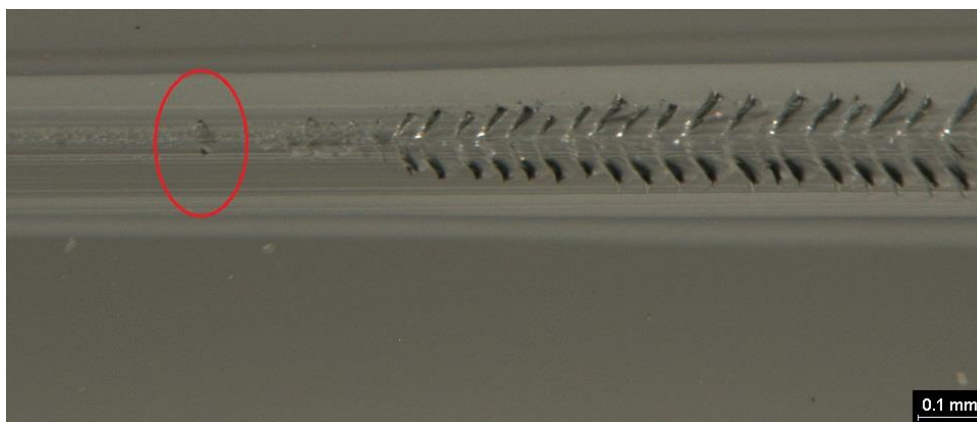
#### 4.6.2 Poylmočovina F14-2: týden po 2. vytvrzení

Z důvodů problémů zpětnovazebného systému přístroje scratch test se nepodařilo přenést tato data z měření do počítače a následně je zpracovat. Na vině byl patrně vadný flashdisk, který ne vždy data zaznamenával do své paměti.

Z tohoto důvodu bylo toto měření zpětně vyhodnocováno přes stereomikroskop, kde byl bod iniciace trhlin hledán vizuálně. Software počítače propojeného s mikroskopem umožňoval lokalizaci konce vrypu a následné přesné určení bodu iniciace trhliny. Naměřenou vzdálenost (obr. 21) je nutné odečíst od hodnoty 10 (maximální zátěžná síla), tím získáme hodnoty síly  $L_{c1}$ . Hodnota bodu iniciace trhlin byla opět zprůměrována z opakovaného měření všech vrypů. Nevýhodou tohoto měření je absence možnosti změřit hloubku penetrace vrypů a tím zjistit komparativně tvrdost vrstvy laku.



Obr. 21 Snímek vrypů laku F14-2 týden po 2. vytvrzení



Obr. 22 Detail iniciace trhliny laku F14-2 týden po 2. vytvrzení

Z odečtených hodnot získáváme hodnotu iniciace trhlin. Při porovnání s měřením po 24 hodinách se její hodnota mírně snížila – z 4,7 N na 4,4 N (tabulka 6).

#### 4.6.3 Porovnání vzorků F7-2 a F14-2

	F7-2 polyuretan			F14-2 polymočovina		
	L <sub>c1</sub> [N]	Pd <sub>1</sub> [μm]	Pd <sub>max</sub> [μm]	L <sub>c1</sub> [N]	Pd <sub>1</sub> [μm]	Pd <sub>max</sub> [μm]
Po prvním vytvrzení	5,2	60	104	4,8	28	54
Ihned po 2. vytvrzení	4,2	13	27	4,3	13	25
24 h po 2. vytvrzení	3,8	10	22	4,7	17	31
Týden po 2. vytvrzení	3,6	19	47	4,4	-	-

Tabulka 6 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 týden po 2. vytvrzení

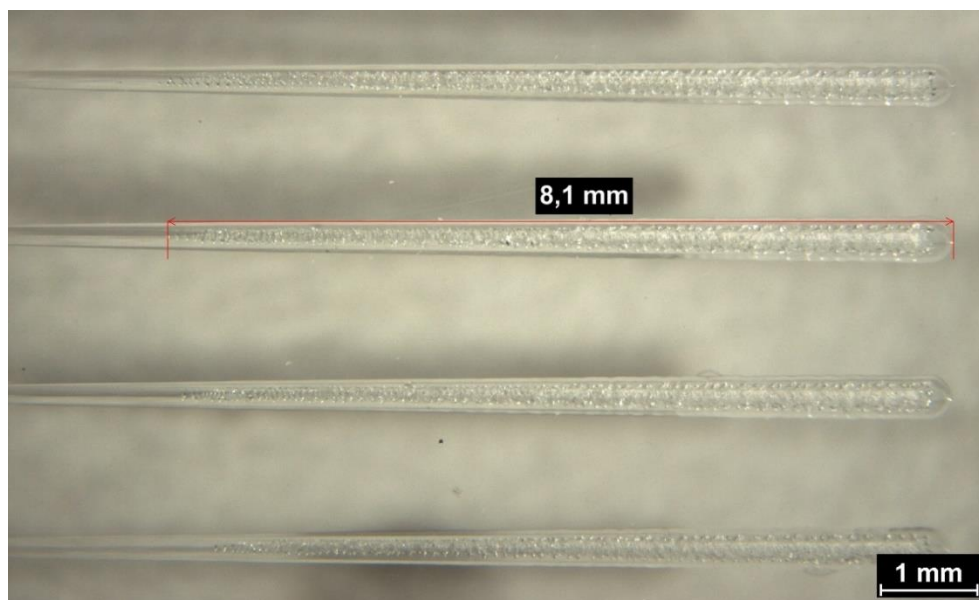
U obou vzorků pozorujeme mírné snížení síly při iniciaci prvních trhlin, tedy mírné zkřehnutí materiálu. Oba vzorky laků týden po vystavení na vzdušné vlhkosti podléhají postupné degradaci.

## 4.7 Měření 50 dní po vytvrzení

Po 50-ti dnech od vytvrzení by měl mít lak již stále vlastnosti a další procesy vlivem přijímání vzdušné vlhkosti či jiné reakce by už neměly dále probíhat.

### 4.7.1 Polyuretan F7-2: 50 dní po 2. vytvrzení

Stejný problém s flashdiskem u scratch testu Revetest byl i u tohoto měření, kdy se nepovedlo získat výstupní hodnoty pro vzorek F7-2. I zde byly vrypů zkoumány zpětně pomocí stereomikroskopu.

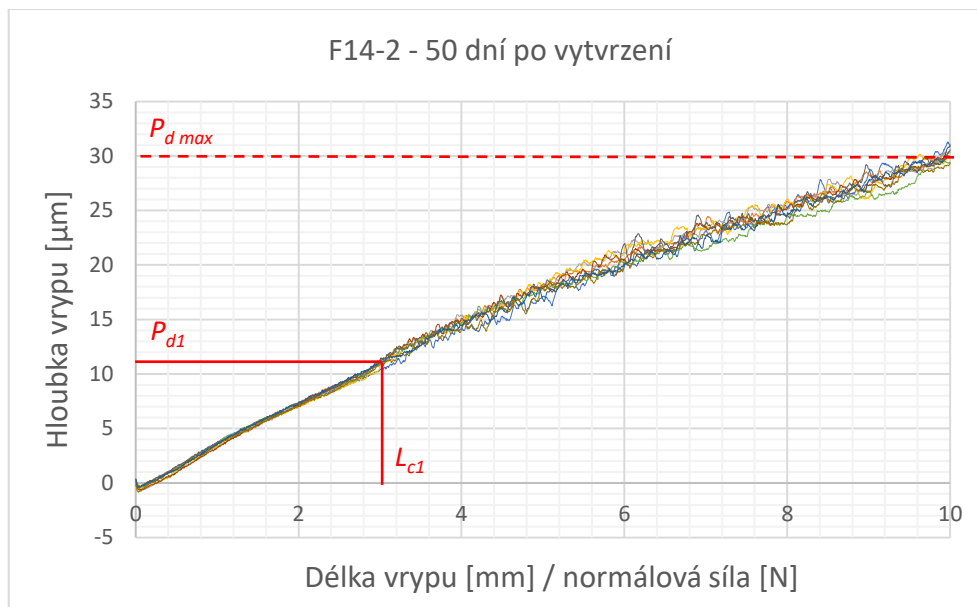


Obr. 23 Snímek vrypů laku F7-2: 50 dní po 2. vytvrzení

Po 50-ti dnech od vytvrzení pozorujeme značný pokles odolnosti vůči praskání laku. Průměrná hodnota síly iniciace se projevila průměrně při hodnotě 1,9 N. Porovnáme-li hodnoty před vytvrzením (100°C po dobu 150 minut), vidíme téměř 2,7x menší hodnotu síly, která způsobuje trhliny. Ačkoli nemáme známy hodnoty hloubky penetrace, lze předpokládat, že hloubka penetrace by ještě vzrostla, jelikož již po týdnu od vytvrzení došlo k tomuto jevu.

Veliká náchylnost k praskání při malé tvrdosti laku jsou vlastnosti, které nejsou vhodné pro použití při náročných aplikacích.

#### 4.7.2 Polymočovina F14-2: 50 dní po 2. vytvrzení



Obr. 24 Průběh scratch testu: F4-2 50 dní po vytvrzení (100°C/150 min)

50 dní po 2. vytvrzení shledáváme, že odolnost vůči praskání polymočoviny klesla. Průměrná hodnota síly  $L_{c1}$  je 3 N. Za povšimnutí stojí, že tvrdost vrstvy se od začátku vystavení vzdušné vlhkosti po vytvrzení téměř nezměnila. Hodnota hloubky penetrace  $P_{dmax}$  ihned po 2. vytvrzení byla 25  $\mu\text{m}$ , 50 dní po 2. vytvrzení 29  $\mu\text{m}$ , rozdíl tedy není nijak velký a na výslednou tvrdost zde nemá vliv vzdušná vlhkost, nýbrž zesíťování laku. (tabulka 7)

### 4.7.3 Porovnání F7-2 a F14-2: 50 dní po 2. vytvrzení

Porovnáme-li oba vzorky, vidíme zde velmi rozdílné projevy a reakce laků na vytvrzení a následné vystavení vzdušné vlhkosti. Společným znakem obou laků je postupný nárůst křehkosti po vytvrzení způsobený absorpcí vzdušnou vlhkostí. Při porovnání hodnot  $L_{c1}$  (tabulka 7) vidíme, že nárůst křehkosti je mnohem větší u vzorku polyuretanu, který vykázal pokles hodnoty  $L_{c1}$  z 4,2 N naměřených ihned po vytvrzení na 1,9 N 50 dní od vytvrzení. Zároveň zde můžeme, na rozdíl od polymočoviny, pozorovat nežádoucí pokles tvrdosti.

Polymočovina vykázala také nárůst křehkosti vrstvy. Tento pokles ovšem není tak značný, jako u polyuretanu. Podstatným rozdílem oproti polyuretanu je však dlouhodobá tvrdost, kterou si ponechala. Tvrdost polymočoviny se v průběhu vystavení na vzdušné vlhkosti po vytvrzení takřka nezměnila, naopak došlo k mírnému růstu (tabulka 7).

Vidíme zde tedy, že oba laky mají úplně rozdílné reakce se vzdušnou vlhkostí na základě svého složení.

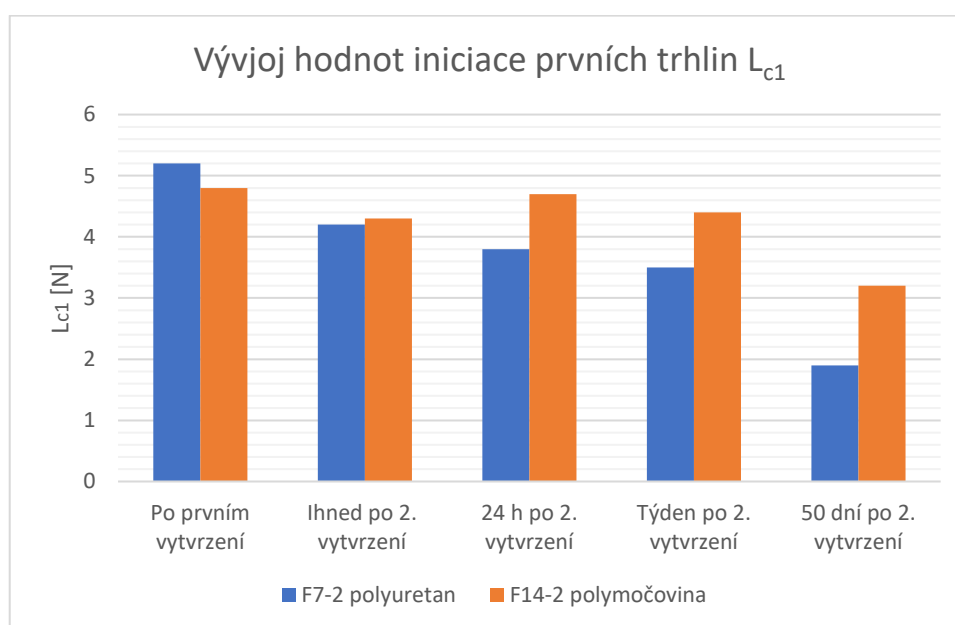
	F7-2 polyuretan			F14-2 polymočovina		
	$L_{c1}$ [N]	$Pd_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Pd_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$L_{c1}$ [N]	$Pd_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Pd_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Po prvním vytvrzení	5,2	60	104	4,8	28	54
Ihned po 2. vytvrzení	4,2	13	27	4,3	13	25
24 h po 2. vytvrzení	3,8	10	22	4,7	17	31
Týden po 2. vytvrzení	3,6	19	47	4,4	-	-
50 dní po 2. vytvrzení	1,9	-	-	3	11	30

Tabulka 7 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 50 dní po 2. vytvrzení



## 4.8 Závěr

Cíle práce byly splněny. Bylo porovnáno chování obou laků a jaký vliv na ně má vytvrzování. Hlavní změnu vlastností po vytvrzování způsobuje reakce se vzdušnou vlhkostí. Měřením bylo dokázáno, že oba vzorky vzdušnou vlhkost absorbovali, avšak u každého se tato reakce projevila jinak. Zatímco polyuretan po druhém vytvrzení a absorbování vzdušné vlhkosti vykázal značně negativní vlastnosti laku v podobě nízké odolnosti vůči praskání, polymočovina v porovnání s ním dosáhla mnohem lepší odolnosti. Větší houževnatost a odolnost vůči praskání je obecně výhodná vlastnost pro použití při náročných aplikacích v případě, že na lak působí vnější síly.



Obr. 25 Průběh scratch testu: F7-2 ihned po vytvrzení (100°C/150 min)

Vytvrzení vzorků při 100°C po dobu 150 min mělo významný vliv na tvrdost obou vzorků, která se projevila nižší hloubkou penetrace indentoru (tabulka 7). Tento jev je důsledkem zesíťování polymerů. Překvapivým zjištěním tohoto měření je dlouhodobá tvrdost polymočoviny, která se v průběhu času po vytvrzování v důsledku absorpce vzdušné vlhkosti takřka neměnila na rozdíl od polyuretanu. Ačkoli nemáme známé hodnoty hloubky penetrace polyuretanu 50 dní od 2. vytvrzení, z předchozího měření (provedeného

po týdnu od vytvrzení) se dá předpokládat, že k poklesu tvrdosti u polyuretanu ještě došlo. I v tomto případě je vyšší tvrdost a stálost tvrdosti polymočoviny výhodnou vlastností, a i z tohoto hlediska je její použití výhodnější než použití polyuretanu.

Předpoklady, že absorpce vzdušné vlhkosti bude mít pouze negativní dopady na hodnocení laků se tak potvrdily jen částečně. Absorpce vzdušné vlhkosti měla opravdu negativní účinky u obou laků na snížení odolnosti vůči praskání, avšak pouze u polyuretanu došlo k poklesu tvrdosti. Každý lak tedy kvůli svému složení reaguje jinak na projevy vytvrzování a reakce po něm.

#### 4.8.1 Porovnání vlastností po 1. vytvrzení a po 2. vytvrzení

	F7-2 polyuretan			F14-2 polymočovina		
	L <sub>c1</sub> [N]	Pd <sub>1</sub> [μm]	Pd <sub>max</sub> [μm]	L <sub>c1</sub> [N]	Pd <sub>1</sub> [μm]	Pd <sub>max</sub> [μm]
Po prvním vytvrzení	5,2	60	104	4,8	28	54
Týden po 2. vytvrzení	3,6	19	47	4,4	-	-
50 dní po 2. vytvrzení	1,9	-	-	3	11	30

Tabulka 8 porovnání vzorků F7-2 a F14-2 po 1. a po 2. vytvrzení

Porovnáme-li vzorky po prvním vytvrzení: polyuretan (20 minut při 60°C), polymočovina (10 minut při 40°C) a po druhém vytvrzení (150 minut při 100°C), pozorujeme značný nárůst tvrdosti na úkor odolnosti vůči praskání laku. Záleží, pro jakou aplikaci by byl daný lak použit. Lze říci, že vlastnosti obou vzorků po prvním vytvrzení jsou výhodnější, neboť odolnost vůči praskání je z hlediska ochrany substrátu rozhodujícím parametrem.

Pokud by byly na laky kladeny hlavně estetické nároky, především co se lesku a vzhledu týče, důležitějším hlediskem hodnocení laku by byla tvrdost, tedy odolnosti vůči škrábancům způsobených výlučně menší silou, než je síla  $L_{c1}$ . V tomto případě by bylo výhodnější použití laků, které by byly co nejvíce zesíťované (vytvrzené). Ačkoli nemáme hodnoty penetrace polyuretanu po 50-ti dnech od vytvrzení, lze očekávat hodnotu  $Pd_{max}$  větší, než byla naměřena po týdnu od 2. vytvrzení. Z tohoto hlediska usuzuji, že se opět jeví výhodněji použití polymočoviny.

Pro použití polymočoviny mluví jednak její výše zmíněné pozitivní vlastnosti, které byly zjištěny při měření, tak ale i menší zátěž pro životní prostředí, díky menšímu obsahu rozpouštědel a katalyzátorů.

Na objektivní hodnocení vlastností laků pro náročné aplikace by bylo potřeba mnohem rozsáhlejší studie s více vzorky za použití různých indentorů, zátěžných sil a měření při různých teplotách. Tato práce se zabývala pouze jedním typem zkoušky.

Chování laků může při náročných aplikacích, zejména při použití ve venkovních podmínkách, velmi ovlivňovat teplota okolí, sluneční záření, kyselé prostředí aj. Pro laky výrobků jsou kladeny nároky na zachování stálosti vlastností při použití jak při  $-30^{\circ}\text{C}$  v zimních obdobích, tak teploty blízko  $100^{\circ}\text{C}$ , kterých může dosahovat např. tmavý automobilový lak na přímém slunečním záření. Všechny tyto parametry je potřeba vzít v úvahu a zahrnout do zkoušek pro komplexní hodnocení vlastností laků a jejich použití.

## 4.8.2 Návrh řešení

Měřením bylo dokázáno, že vytvrzováním neboli větším zesíťováním polymerů, lze dosáhnout vyšší tvrdosti na úkor odolnosti vůči praskání laku. První měření probíhalo na vzorcích, které byly vytvrzeny při relativně nízké teplotě po krátký čas (tabulka 1). Na druhou stranu další měření probíhalo na vzorcích, které byly vytvrzeny po několikanásobně delší dobu při takřka dvojnásobné teplotě. Proto byly vlastnosti laků po 1. a 2. vytvrzení tak rozdílné. Po prvním vytvrzení vykazovaly laky, především polyuretan, nízkou tvrdost. Po druhém vytvrzování zase příliš malou odolnost vůči praskání.

Na základě takto získaných dat bych doporučil další zkoušení laků buď při nižších vytvrzovacích teplotách (mezi 50 – 100°C) nebo po kratší dobu (např. 60 minut). Domnívám se, že po vyzkoušení kombinací různých časů a teplot vytvrzování, by bylo možné docílit výhodnějších vlastností laku (srovnatelné tvrdosti společně s větší odolností vůči praskání). Vhodnou kombinací vytvrzování by bylo možné docílit vlastností laku pro širší a univerzálnější použití pro náročné aplikace.

## 5 Použitá literatura

- [1] Stavební slovník. <http://stavebnikomunita.cz/> [online].  
Dostupné z: <http://stavebnikomunita.cz/page/stavebni-slovník-l>
- [2] Nátěrové hmoty. *Wikipedia* [online]. Dostupné z:  
[https://cs.wikipedia.org/wiki/N%C3%A1t%C4%9Brov%C3%A9\\_hmoty](https://cs.wikipedia.org/wiki/N%C3%A1t%C4%9Brov%C3%A9_hmoty)
- [3] RANDALL, Nicholas. Applications bulletin: Characterisation of Polymers. *CSM Instruments: Advanced Mechanical Surface Testing*. Switzerland, 2000, (15).
- [4] RANDALL, Nicholas. Applications bulletin: Influence of indenter tip radius on the scratch resistance of an automotive clearcoat. *CSM Instruments: Advanced Mechanical Surface Testing*. Switzerland, 2008, (25).
- [5] MARCUS, Fuchs a Gregory FAVARO. Applications bulletin: Physical characterization of coated surfaces Part II: Scratch Test. *CSM Instruments: Advanced Mechanical Surface Testing*. Switzerland, 2012, (38).
- [6] MULLER, Bodo a Ulrich POTH. *Coatings Formulation*. Germany, 2011.
- [7] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních sítí materiálů*. SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987.
- [8] ZAHRAVNÍK, Miloš. *Barviva používaná v technické praxi*. SNTL - nakladatelství technické literatury, 1986.
- [9] ŠIMŮNKOVÁ, Eva a Jiří KARHAN. *Pigmenty, barviva a metody jejich identifikace*. Praha, 1993.
- [10] ZEMAN, Václav. *Rychleschnoucí nátěrové hmoty*. Praha, 2015. Diplomová práce. ČVUT. Vedoucí práce Ing. Petr Drašnar.
- [11] LUYTEN, Jan-Pieter. *Synthesis and properties of bis-aspartates versus polyester diols in a 2K clear coat*. Hoboken, 2013. Dissertation to obtain the degree of Master of Science in Applied Engineering Chemistry. DuPont Performance Coatings. Vedoucí práce Jos Huybrechts.
- [12] *Tribotechnika* [online]. TechPark. Dostupné z:  
<http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-62012/vliv-pripravy-povrchu-na-zivotnost-organickych-povlaku.html>
- [13] *Technologie Grafiky I* [online]. Opava, 2011. Dostupné také z: [http://www.sspu-opava.cz/UserFiles/File/\\_sablon/Technologie\\_grafiky\\_I/VY\\_32\\_INOVACE\\_A-02-16.pdf](http://www.sspu-opava.cz/UserFiles/File/_sablon/Technologie_grafiky_I/VY_32_INOVACE_A-02-16.pdf)
- [14] LEDERER, Jaromír. POLYURETANY: (PUR). *Chemistry.ujep.cz*: (PUR) [online]. Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/Polyuretany.pdf>

- [15] PŘEDÚPRAVA POVRCHU. <https://fcht.upce.cz/> [online]. Univerzita Pardubice  
Dostupné z: <https://fcht.upce.cz/sites/default/files/public/luva3059/mater-vstrojar-vyrobe.pdf>
- [16] *Coatings: An overview of the Scratch Resistance of Automotive Coatings*. Ford paper, 2012. DOI: 10.3390/coatings2040221. ISSN 2079-6412.
- [17] LIESZEWSKI, Elisa A., Simon W. LEWIS, Jay A. SIEGEL a John V. GOODPASTER. *Characterization of Automotive Paint Clear Coats by Ultraviolet Absorption Microspectrophotometry with subsequent Chemometric Analysis*. 2010. Indiana University.
- [18] DUBUISSON, Mihaela. Mar Resistance of Paint Coatings by Nanoscratch Testing: Mar Resistance of Paint Coatings. [www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com) [online]. Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/applications/mar-resistance-of-paint-coatings-by-nanoscratch-testing/>
- [19] Tenké vrstvy. [www.opi.zcu.cz](http://www.opi.zcu.cz) [online]. Západočeská univerzita v Plzni. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)
- [20] SOSNOVÁ, Martina a Antonín KRÍŽ. *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování*. FRVŠ 1230/2006. Západočeská univerzita v Plzni.
- [21] ZAGULAYYAVORSKA, Maryana, Krzysztof KRUPA a Jan SIENIAWSKI. ADHESION INVESTIGATION OF RHODIUM ELECTROPLATED LAYERS ON NICKEL SUBSTRATE. *ADVANCES IN MANUFACTURING SCIENCE AND TECHNOLOGY*. **2016**(2). DOI: 10.2478/amst-2016-0011.
- [22] KUIRY, Suresh. *Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings: Bruker Nano Surfaces*. 1717 Dell Ave, Campbell, CA 95008, USA, 2012.
- [23] CSM Instruments. [www.csm-instruments.com](http://www.csm-instruments.com)[online]. Switzerland, 2014. Dostupné z: [http://lab-nnz.ru/wp-content/uploads/CSM\\_RSX\\_\\_Technical\\_Features-ENG.pdf](http://lab-nnz.ru/wp-content/uploads/CSM_RSX__Technical_Features-ENG.pdf)
- [24] SMZ1500 Zoom Stereomicroscope. [www.nikoninstruments.com](http://www.nikoninstruments.com)[online]. Dostupné z: [https://www.nikoninstruments.com/cz\\_CZ/Vyrobky/Stereomikroskopy-a-makroskopy/Stereomikroskopy/SMZ1500](https://www.nikoninstruments.com/cz_CZ/Vyrobky/Stereomikroskopy-a-makroskopy/Stereomikroskopy/SMZ1500)
- [25] Mercedes Test. In: *Chemické listy* [online]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011\\_s2\\_s214-s217.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_s2_s214-s217.pdf)
- [26] Scratch tester. In: *Leadin way* [online]. [cit. 2018-07-03]. Dostupné z: [http://www.leadinway.com.tw/en/products\\_view.asp?PKID=278](http://www.leadinway.com.tw/en/products_view.asp?PKID=278)
- [27] *SŠPU Opava* [online]. Copyright © [cit. 17.07.2018]. Dostupné z: [http://www.sspuopava.cz/UserFiles/File/\\_sablon/Technologie\\_grafiky\\_I/VY\\_32\\_INOVACE\\_A-02-18.pdf](http://www.sspuopava.cz/UserFiles/File/_sablon/Technologie_grafiky_I/VY_32_INOVACE_A-02-18.pdf)
- [28] Robotic painting. In: <http://ming3d.com> [online]. 2018. Dostupné z: <http://ming3d.com/wordpress/wp-content/uploads/2015/09/car-paint.jpg>

- [29] Omílání (vibrační odhrotování) | Galvamet spol. s r.o.. Kalírna, svět tepelného zpracování | *Galvamet spol. s r.o.* [online]. Dostupné z: <http://www.galvamet.cz/sluzby/omilani-vibracni-odhrotovani>
- [30] Ecoat Resources Sdn Bhd | *The Greener Car Spa Company*. [online]. Copyright © 2014 [cit. 17.07.2018]. Dostupné z: <http://www.ecoat.com.my/news/car-paints-material-make-of/>
- [31] St. George Auto Detail Car Wash by Renu Auto [online]. Dostupné z: <https://www.renuauto.com/single-post/2017/05/19/Why-you-should-NEVER-drive-through-a-car-wash-again>