

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

Hydrofobní organické povlaky určené pro ochranu karoserií automobilů

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. Šimon Lenoč

VEDOUcí PRÁCE: doc. Ing. David Veselý, Ph.D.

2023

UNIVERSITY OF PARDUBICE

FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Department of Paints and Organic Coatings

Hydrophobic organic coatings for the protection of car bodies

MASTER THESIS

AUTHOR: Bc. Šimon Lenočh

SUPERVISOR: doc. Ing. David Veselý, Ph.D.

2023

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Šimon Lenočh**
Osobní číslo: **C21261**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Téma práce: **Hydrofobní organické povlaky určené pro ochranu karoserií automobilů**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma.
2. Syntetizujte hydrofobní aditiva na bázi substituovaných stannaboroxinů.
3. Připravené sloučeniny aplikujte do vrchních laků používaných v automobilovém průmyslu.
4. U připravených povlaků stanovte jejich hydrofobitu a povrchovou energii.
5. Dále stanovte mechanické i optické vlastnosti povlaků s obsahem boroxinů pomocí metod, které se v průmyslu nátěrových hmot používají.
6. Diskutujte vliv jednotlivých syntetizovaných sloučenin na výsledné vlastnosti povlaků.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. David Veselý, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **23. prosince 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Hydrofobní organické povlaky určené pro ochranu karoserií automobilů jsem vypracoval samostatně. Veškeré informace a literární prameny, které jsem využil během zpracování diplomové práce jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mou osobou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4.5. 2023

Šimon Lenoch

Rád bych poděkoval vedoucímu své diplomové práce panu doc. Ing. Davidu Veselému, Ph.D. za cenné rady a vstřícnost, kterou mi během vypracování diplomové práce věnoval. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Miroslavu Novákovi, Ph.D. a Ing. Michalu Amanovi za cenné rady, které mi poskytli během příprav hydrofobních aditiv. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat i společnosti Škoda Auto a.s., konkrétně Ing. Pavlovi Saskovi a jeho spolupracovníkům za možnost spolupráce a času, který mi byl věnován během zpracování mé diplomové práce. Obrovské díky patří i mé rodině, přítelkyni a přátelům za podporu při studiu na Univerzitě v Pardubicích.

Anotace

Diplomová práce se zabývá hydrofobními organickými povlaky, které jsou určeny pro ochranu karoserií automobilů. Na počátku jsou stručně popsány a charakterizovány jednotlivé komponenty nátěrových hmot s využitím v automobilovém průmyslu. Další část je zaměřena na hydrofobitu a na látky, které tuto vlastnost vykazují. Hlavní část diplomové práce je experimentální a je zaměřena na aplikaci heteroboroxinů jakožto hydrofobního aditiva do vrchních transparentních laků, které se nanášejí na karoserie automobilů.

Klíčová slova

hydrofobní aditivum, kontaktní úhel, povrchové napětí, karoserie automobilu, materiál, nátěrová hmota, organický povlak

Annotation

The diploma thesis deals with hydrophobic organic coatings, which are intended for the protection of car bodies. At the beginning, the individual components of the coatings with automotive applications are briefly described and characterized. The next section focuses on hydrophobicity and the substances that exhibit this property. The main part of the thesis is experimental and focuses on the application of heteroboroxins as a hydrophobic additive to topcoat transparent paints applied to car bodies.

Keywords

hydrophobic additive, contact angle, surface tension, car body, material, coating, organic coating

Obsah

Obsah	8
Seznam obrázků	11
Seznam rovnic	12
Seznam tabulek	13
Seznam zkratk	14
Úvod	15
1 TEORETICKÁ ČÁST	16
1.1 Charakteristika nátěrových hmot	16
1.1.1 Rozdělení nátěrových hmot	18
1.2 Ochranné povlaky v automobilovém průmyslu	19
1.3 Hydrofobita	22
1.4 Kontaktní úhel	22
1.5 Povrchové napětí	23
1.6 Měření povrchového napětí a kontaktního úhlu	25
1.6.1 Youngova rovnice	25
1.6.2 Fowkesova metoda	27
1.6.3 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda	28
1.6.4 Zismanova metoda	28
1.6.5 Teorie Wu	29
1.6.6 Testovací inkousty	29
1.7 Hydrofobní aditiva	30
1.7.1 Sloučeniny s obsahem titanu	31
1.7.2 Modifikovaná silika	31
1.7.3 Teflon	33
1.7.4 Heteroboroxiny	34

2	CÍL PRÁCE	39
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
3.1	Seznam použitých přístrojů a zařízení	40
3.2	Seznam použitých látek a sloučenin	40
3.3	Syntéza Sn heteroboroxinů	40
3.3.1	Syntéza $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{SnCO}_3$	41
3.3.2	Syntéza $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(4\text{-t-Bu-C}_6\text{H}_4\text{B-O})_2\text{O}]\}$	42
3.3.3	Syntéza $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{B-O})_2\text{O}]\}$	42
3.3.4	Syntéza $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{B-O})_2\text{O}]\}$	43
3.4	Příprava a aplikace nátěrové hmoty	43
3.4.1	Příprava nátěrových hmot	43
3.4.2	Aplikace nátěrových hmot	44
3.5	Metody hodnocení optických a fyzikálně-mechanických zkoušek	45
3.5.1	Stanovení lesku nátěru	45
3.5.2	Stanovení tvrdosti nátěru tlumením kyvadla	45
3.5.3	Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou metodou	46
3.5.4	Stanovení odolnosti nátěru proti vodnímu paprsku	47
3.5.5	Stanovení odolnosti nátěru proti kamenné tříске	49
3.6	Cyklické korozní zkoušky	51
3.6.1	Stanovení odolnosti nátěru proti vlhkosti	51
3.6.2	Stanovení odolnosti nátěru proti změnám teploty	51
3.6.3	Stanovení odolnosti nátěru proti korozi	52
3.7	Metody hodnocení fyzikálně-chemických zkoušek	52
3.7.1	Stanovení povrchové volné energie povrchů pevných látek měřením kontaktního úhlu	52
3.7.2	Stanovení viskozity nátěrové hmoty	53
3.8	Odolnost nátěrových filmů vůči chemikáliím	54

3.8.1	Stanovení odolnosti nátěru proti alkáliím.....	54
4	Výsledky a diskuse	55
4.1	Výsledky optických a fyzikálně-mechanických zkoušek	55
4.1.1	Stanovení lesku nátěru	55
4.1.2	Stanovení tvrdosti nátěru	57
4.1.3	Stanovení přilnavosti nátěru	59
4.1.4	Stanovení odolnosti nátěru proti vodnímu paprsku	59
4.1.5	Stanovení odolnosti nátěru proti kamenné tříске	60
4.2	Výsledky cyklických korozních zkoušek.....	60
4.2.1	Výsledky odolnosti nátěru proti vlhkosti.....	60
4.2.2	Výsledky odolnosti nátěru proti změnám teploty	62
4.2.3	Výsledky odolnosti nátěru proti korozi	64
4.3	Výsledky fyzikálně-chemických zkoušek.....	65
4.3.1	Stanovení povrchové volné energie povrchů pevných látek měřením kontaktního úhlu	65
4.3.2	Stanovení viskozity nátěrové hmoty.....	71
4.4	Výsledky odolnosti nátěrových filmů vůči chemikáliím	73
4.4.1	Stanovení odolnosti nátěru proti alkáliím.....	73
	Závěr	76
	Seznam použité literatury	77

Seznam obrázků

Obrázek 1 - Nátěrový ochranný systém určený k ochranně karosérií automobilů.....	21
Obrázek 2 - Smáčivost povrchu [43]	23
Obrázek 3 - Působení sil mezi molekulami v kapalině a na fázovém rozhraní [29]	24
Obrázek 4 - Kontaktní úhel.....	26
Obrázek 5 - Schéma metody přisedlé kapky	26
Obrázek 6 - Test povrchového napětí pomocí sady testovacích inkoustů [29]	30
Obrázek 7 – Příprava hydrofobní siliky obsahující siloxanovou jednotku s navázanými uhlíkatými řetězci	32
Obrázek 8 - Vliv délky alkylového řetězce vázaného na Si atom v závislosti na povrchovém napětí [5].....	33
Obrázek 9 - Syntéza organocínitého uhličitanu s organoboronovou kyselinou	34
Obrázek 10 - Příklady (N), C, N – chelátových komplexů [41].....	35
Obrázek 11 - Reaktivita $Ar^{NCN} GaCl_2$ vůči redukčním činidlům [41].....	36
Obrázek 12 - Hydrolyza N – koordinovaných hydridosilanů [41]	37
Obrázek 13 - Syntéza koordinovaných stannaoxidoborátů [41].....	37
Obrázek 14 - Příprava Sn uhličitanu.....	41
Obrázek 15 - Příprava Sn heteroboroxinů s navázanou t-Bu skupinou.....	42
Obrázek 16 - Příprava Sn heteroboroxinů s navázanou CF_3 skupinou.....	42
Obrázek 17 - Příprava Sn heteroboroxinů s navázanou $(CF_3)_2$ skupinou.....	43
Obrázek 18 – Obrazové standardy – odolnost proti vodnímu paprsku.....	49
Obrázek 19 - Obrazové standardy – odolnost proti kamenné třísce	50
Obrázek 20 - Volná povrchová energie vzorků obsahující t-Bu skupinou pro systém 1K	68
Obrázek 21 - Volná povrchová energie vzorků obsahující t-Bu skupinou pro systém 2K	68
Obrázek 22 Volná povrchová energie vzorků obsahující CF_3 skupinou pro systém 1K.....	69
Obrázek 23 - Volná povrchová energie vzorků obsahující CF_3 skupinou pro systém 2K	69
Obrázek 24 - Volná povrchová energie vzorků obsahující $(CF_3)_2$ skupinou pro systém 1K ...	70
Obrázek 25 - Volná povrchová energie vzorků obsahující $(CF_3)_2$ skupinou pro systém 2K ...	70

Seznam rovnic

Rovnice 1 - Youngova rovnice [20]	23
Rovnice 2 - Povrchové napětí [28]	27
Rovnice 3 - Povrchové napětí – Fowkesova metoda [28]	27
Rovnice 4 - Povrchové napětí [28]	27
Rovnice 5 - Povrchové napětí [28]	27
Rovnice 6 – Polární a disperzní složka povrchového napětí podle OWRK [28].....	28
Rovnice 7 - Vztah povrchového napětí a kontaktního úhlu – disperzní [28]	28
Rovnice 8 - Zismanova rovnice	28
Rovnice 9 - Výpočet kritického povrchového napětí u Zismanovy metody pomocí teorie Wu [31].....	29
Rovnice 10 - Výpočet mezifázové energie teorií Wu [31]	29
Rovnice 11 - Spojení Wuovi teorie a Youngovy rovnice [31]	29

Seznam tabulek

Tabulka 1 - Povrchové napětí vybraných uhlovodíků vyjádřené v mN/m [22]	25
Tabulka 2 - Povrchové napětí u vybraných kapalin [26; 27].....	26
Tabulka 3 - Stupně přilnavosti nátěrových filmů dle normy DIN EN ISO 2409	47
Tabulka 4 - Průměry naměřených hodnot stupně lesku standardů a hydrofobních aditiv.....	56
Tabulka 5 - Stanovené hodnoty tvrdosti nátěrových filmů standardů a vzorků s hydrofobními aditivami	58
Tabulka 6 - Výsledky volné povrchové energie standardů a hydrofobních aditiv	66
Tabulka 7 - Výsledky měření viskozity nátěrových hmot standardů a s přidanými hydrofobními aditivami	72
Tabulka 8 - Výsledky stanovení odolnosti nátěrových filmů vůči alkáliím standardů a hydrofobních aditiv	74

Seznam zkratek

S 1K, S 2K	Standard jednosložkové a dvousložkové nátěrové hmoty
1A	Heteroboroxiny s navázanou t-Bu skupinou
1B	Heteroboroxiny s navázanou CF ₃ skupinou
1C	Heteroboroxiny s navázanou (CF ₃) ₂ skupinou
γ	Povrchové napětí
θ	Kontaktní úhel
W_{SL}	Adhezní práce
OWRK	Metoda Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
γ_{sg}	Mezifázové napětí pevná látka-plyn
γ_{sl}	Mezifázové napětí pevná látka-kapalina
γ_{lg}	Mezifázové napětí kapalina-plyn
γ_c	Kritické povrchové napětí
σ_c	Volná povrchová energie – Zismanova metoda
γ^d	Disperzní složka povrchového napětí
γ^p	Polární složka povrchového napětí
t-Bu	4-(t-butyl)fenylboritá kyselina
CF ₃	4-(trifluoromethyl)fenylboritá kyselina
(CF ₃) ₂	3,5-bis(trifluoromethyl)fenylboritá kyselina

Úvod

V dnešní době si defacto nedokážeme představit život bez světa automobilů, které se stávají čím dál tím více běžnou součástí života lidí. I z tohoto důvodu je důležité udržovat jejich stav a vzhled v co nejlepším stavu. Jedním z klíčových faktorů, který ovlivňuje vzhled a kvalitu automobilu je jeho povrchová úprava. K ochraně karoserie automobilu slouží organické nátěrové hmoty, které fungují jako bariéra mezi povrchem vozu a okolním prostředím. Tyto povlaky po aplikaci vytvoří souvislou vrstvu chránící povrch karoserie před negativními vlivy jako jsou poškození způsobená kameny, posypovou solí nebo povětrnostními vlivy jako jsou prach, déšť a sníh.

Ochrana karoserie automobilu organickými povlaky před vnějšími vlivy je prioritou pro majitele vozu. Kromě toho se často dbá i na estetiku vozidla. Z tohoto důvodu se stále více využívají povlaky, které zapříčiňují zlepšení vodoodpudivosti povrchu, minimalizují vznik koroze a usnadňují údržbu vozu. Hydrofobní povrch zlepšuje estetické vlastnosti karoserie automobilu, protože voda a nečistoty se na něm méně hromadí a povrch vozu vypadá čistší a lesklejší. Velice známým a komerčně dostupným hydrofobním povlakem je vosk, který je často aplikován na povrch vozu na mycích linkách.

Stále více populární jsou hydrofobními povlaky, které jsou složeny z nanočástic. Výhodou nano povlaků je dlouhá životnost a odolnost vůči povětrnostním podmínkám. I přes velkou účinnost hydrofobních nano povlaků je třeba brát na vědomí jejich vysokou cenu v porovnání s jinými ochrannými povlaky.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Charakteristika nátěrových hmot

Nátěrovou hmotou se označují výrobky, které obsahují jako pojivo organické filmotvorné látky, a které se nanášejí v tekutém, těstovitém nebo práškovém stavu. Mohou být na bázi rozpouštědel, vodou ředitelné nebo ve formě prášku. Po nanesení nátěrové hmoty na předmět se vytvoří souvislý ochranný film požadovaných vlastností. Takto vytvořený povlak funguje jako bariéra mezi substrátem a prostředím a zpomaluje difuzi látek jako je voda, kyslík nebo iontů. Aby nátěr sloužil jako kvalitní ochranný povlak, je předpokladem vhodná předúprava povrchu a dobrá adheze filmu k substrátu. Organické povlaky jsou v dnešní době nejběžněji využívanou a cenově nejvýhodnější ochranou materiálu.

Hlavním využitím je ochranný účinek proti korozi, povětrnosti, mořské vodě, UV záření, chemikáliím, teplotě. Organické povlaky mohou být používány i pro specifické účely jako např. dekorativní, napouštěcí, vyrovnávací, podkladové, vrchní, maskovací, baktericidní, svítící, matovací a jiné účely. [1; 2; 3; 4; 5]

Nátěrová hmota je složena z řady složek. Těmi hlavními jsou pojiva, pigmenty, plniva a aditiva.

Pojivo je základní stavební kámen nátěrových hmot. Jedná se o filmotvornou látku nebo směs filmotvorných látek, rozpouštědel a změkčovadel, které po dispergaci spojují jednotlivé částice v jednotnou fázi. Pojivo navíc určuje charakteristické fyzikální vlastnosti. [4; 5]

Filmotvorné látky dokáží po zaschnutí vytvořit souvislý film. Z chemického hlediska jsou filmotvorné látky organického nebo anorganického původu a jsou převážně netěkavé. Příkladem organických filmotvorných látek jsou přírodní a syntetické pryskyřice, deriváty celulózy, asfalty, dehty. Příkladem filmotvorných látek anorganického původu je vodní sklo a vápno. [5; 6]

Další složkou pojiv jsou změkčovadla. Ta mohou být v kapalném až tuhém stavu a slouží k úpravě vlastností jako je například křehkost a tvrdost. Zároveň slouží k dosažení požadovaných vlastností jako je vláčnost a pružnost. Změkčovadla jsou téměř netěkavé látky, které nemají možnost samostatně zasychat a vytvářet souvislý film. [4; 7; 5]

Rozpouštědla jsou těkavé látky, které se využívají zejména k rozpouštění filmotvorných látek nebo k ředění nátěrových hmot pro dosažení požadované konzistence umožňující jejich aplikaci. Pro danou nátěrovou hmotu je důležitý výběr vhodného rozpouštědla z hlediska jeho technologických vlastností. Závisí na rozpouštěcí síle, těkavosti, stabilitě, toxicitě, hořlavosti a barvě. Pro aplikovaný nátěr na daný povrch je důležité, aby veškerá rozpouštědla co nejdříve vytékala ze zhotoveného filmu, neboť i nepatrné množství rozpouštědel výrazně zhoršuje jejich odolnost. [4; 5]

Další složkou nátěrových hmot jsou pigmenty. Pigmenty je možné rozdělit na bílé a na barevné. Bílé pigmenty neboli pigmenty nepestré je možné rozdělit ještě na kryvé a nekryvé. Barevné neboli pestré se dělí na přírodní a syntetické. Pro jejich aplikaci je důležitá dispergace do nátěrových hmot, aby se vytvořila jednotná fáze. Dle chemického složení se nejčastěji jedná o oxidy, sulfidy, sírany, chromany, uhličitany a fosforečnany. Během výroby pigmentů jsou kladeny vysoké nároky zejména na čistotu, ale i na strukturu, velikost, tvar částic nebo další vlastnosti. Pro aplikaci závisí na kvalitě pigmentů, o které rozhodují jejich fyzikálně optické vlastnosti, technologické a popřípadě speciální vlastnosti. Jednou ze základních fyzikálně optických vlastností je kryvost a barevnost, které jsou určovány absorpcí nebo rozptylem světla. Nižší schopnost absorpce oproti rozptylu mají bílé pigmenty. Naopak vyšší absorpci oproti rozptylu mají černé pigmenty. Pokud dochází k selektivní absorpci a absorbuje se jen světlo určitých vlnových délek z viditelného záření, zbylé se rozptyluje, jedná se o pigmenty barevné. O použití pigmentů může rozhodovat barevný odstín, odolnost vůči chemikáliím a teplu, reologické vlastnosti a snášenlivost s pojivem. [8]

Plniva jsou další složkou, které se využívají pro přípravu nátěrových hmot. Od pigmentů se liší hlavně kryvostí, protože plniva mají index lomu nižší než 1,7. Plniva je možné rozlišit na přírodní a syntetická. Přírodní plniva lze získat mechanickou nebo chemickou úpravou nerostů. Syntetická lze připravit chemickými reakcemi z anorganických, ale i organických surovin. Slouží jako složka pro získání požadované objemové koncentrace, popřípadě mohou zlepšovat vlastnosti reologické, optické, mechanické nebo zlepšovat odolnosti vůči povětrnosti nebo chemikáliím. I přesto, že spotřeba plniv oproti pigmentům je celosvětově vyšší, tak jejich aplikační možnosti jsou často limitovány velikostí a tvarem částic, měrným povrchem, barvou, chemickým složením, indexem lomu a dalšími vlastnostmi plniv. [8]

Poslední složkou nátěrových hmot jsou aditiva. Jedná se o pomocné látky, jejichž obsah v nátěrových hmotách se pohybuje okolo 1 hm. %. I přesto, že obsah těchto pomocných látek

je malý, tak mají vysokou účinnost a velký význam pro úpravu technologických a fyzikálních vlastností nátěrových hmot. Jedná se převážně o sušidla, emulgátory, stabilizátory, dispergační aditiva, odpěňovače a antigravity. [7; 4; 5]

1.1.1 Rozdělení nátěrových hmot

Nátěrové hmoty se dělí dle normy ČSN 67 3003 na transparentní a pigmentované nátěrové hmoty. [7]

Jak už vyplývá z názvu, tak transparentní nátěrové hmoty vytvářejí transparentní film a mohou být složeny pouze z filmtvorné složky nebo ještě navíc ze složky těkavé. Do této skupiny můžeme zařadit fermeže, rozpouštědla, ale i laky, politory a vodné koloidní roztoky a vodné emulze. [7; 5]

Druhým typem jsou pigmentované nátěrové hmoty. Tento typ na rozdíl od transparentních nátěrových hmot není čirý, ale je neprůhledný. Do této složky se řadí emaily s malým obsahem pigmentů a plniv, nátěry se středním obsahem pigmentů a plniv a tmely s velkým obsahem pigmentů a plniv. [7; 5]

Nátěrové hmoty lze rozdělit i podle počtu složek. Zpravidla se dělí na jednosložkové a vícesložkové. Jednosložkové se vytvrzují převážně vlivem tepla a vzduchu. Zatímco vícesložkové se vytvrzují pomocí přidaného tvrdidla. Tyto složky se smísí až těsně před samotnou aplikací nátěrové hmoty na zvolený substrát. [7; 8]

Nátěrové hmoty lze rozdělit i podle typu zasychání. Způsob, jakým budou nátěry zasychat je dán druhem pojiva. Obecně lze způsoby zasychání nátěrů rozdělit na zasychání fyzikální, chemické a fyzikálně-chemické. U nátěrových hmot zasychajících fyzikálním způsobem dochází k odpaření těkavé složky, tedy rozpouštědla a následnému vytvoření souvislé vrstvy. Do nátěrových hmot fyzikálně zasychajících patří polymeráty a deriváty celulózy. Druhým možným typem je chemické zasychání. Tímto způsobem zasychají nátěry, u kterých dochází k chemické reakci, při níž se nízkomolekulární látky přeměňují na vysokomolekulární. Dochází tedy k procesům zvaným polymerace, polyadice a polykondenzace. Nátěrové hmoty navíc neobsahují žádná rozpouštědla. Příkladem chemicky zasychajících nátěrových hmot jsou bezrozpouštědlové nátěrové hmoty a nenasycené polyestery. Třetím a posledním možným

typem zasychání jsou fyzikálně i chemicky zasychající nátěrové hmoty. U tohoto typu nátěrových hmot dochází k vytvoření filmu odpařením rozpouštědla i chemickou reakcí a příkladem jsou polyuretanové, epoxidové, vypalovací a další nátěrové hmoty. [7; 9; 10; 5]

Kromě způsobu tvorby filmu neboli podle typu zasychání filmu lze nátěrové hmoty rozdělit ještě podle podmínek zasychání. Prvním možným typem jsou nátěrové hmoty na vzduchu schnoucí. Jedná se o nátěry, které zasychají za normálních podmínek okolního prostředí. Dále jsou nátěrové hmoty vhodné k přisoušení. Od nátěrů na vzduchu schnoucích se liší tím, že zasychají za normálních podmínek i při zvýšené teplotě. Vypalovací nátěrové hmoty vytvářejí nátěr za zvýšené teploty chemickou reakcí. Nátěry vytvrzované zářením vytvářejí nátěr působením záření jako je například UV nebo IR záření. Posledním možným typem jsou nátěrové hmoty tavné. Tento typ vytváří povlak roztavením a zchladnutím taveniny. [5]

1.2 Ochranné povlaky v automobilovém průmyslu

V průmyslu se obecně ochranné organické povlaky neboli nátěry používají, protože mění vlastnosti povrchu při zachování objemových vlastností substrátu. Nabízejí jednak ochranou funkci, ale také funkci dekorační. Aby byly zaručeny tyto funkce, musí nátěr dobře přilnout k podkladu po předpokládanou životnost. V případě automobilového průmyslu by si nátěr měl zachovat atraktivní a lesklý vzhled po dobu nejméně deseti let. Kromě toho by nátěr měl ochránit kovový substrát před četnými mechanickými a fyzikálně-chemickými agresiemi jako mohou být škrábance, poškození od kamínků, malé nárazy, UV záření, ptačí trus, kyselá dešť atp. Typický automobilový nátěr je sestava pěti různých vrstev nanesených a vytvrzených na pozinkované ocelové plechy, jak je znázorněno na obrázku č. 1. Povlak je obecně složen z fosforečné vrstvy tloušťky $3 \pm 2 \mu\text{m}$, která vytváří díky své pórovité struktuře dobré podmínky pro ukotvení organického povlaku k substrátu a zároveň poskytuje antikorozi ochranu. Další vrstvou je kataforezní nátěr, který má tloušťku $18 \pm 5 \mu\text{m}$, který poskytuje ochranu proti korozi. Kataforetické lakování se provádí v kataforetické lázni s vodouředitelnou nátěrovou hmotou, kde se vlivem stejnoměrného proudu vytváří vrstva nátěru na karoserii. Během procesu kataforetického nanášení neboli kataforezy je karoserie vždy zapojena jako katoda. Důležité je neustálé promíchávání lázně, aby nedošlo k sedimentaci nátěrové hmoty. Po aplikaci kataforetického nátěru vždy probíhá zesítnění ve vypalovací peci při teplotě $180 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 56 minut. Vypálením dosáhne nátěr svých unikátních antikorozi vlastností. Následuje vrstva

plniče tloušťky $35 \pm 5 \mu\text{m}$, který vyrovnává povrch, má roli menšího tlumiče nárazů a poskytuje základní barvu celé sestavy. Barva plniče je vždy volena podle barvy tzv. base coat. Plnič může být bílý, černý, šedý nebo červený. Stejně jako u kataforetického lakování, tak i po aplikaci vrstvy plniče následuje vypálení nátěru v peci při teplotě $160 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 40 minut. Barevné a flitrové efekty poskytuje vrchní základní nátěr neboli base coat, který má tloušťku $15 \pm 5 \mu\text{m}$. Tento nátěr je následně vytvrzen v peci při teplotě $85 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 15 minut. Poslední vrstvou celé sestavy je bezbarvý lak neboli clear coat, který dodává lesk a odolnost vůči chemické agresi a dosahuje tloušťky $40 \pm 5 \mu\text{m}$. Po nanesení vrstvy tzv. clear coatu následuje poslední proces vytvrzování, který se provádí v peci při teplotě $140 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 50 minut. Tento komplexní systém pěti vrstev by měl mít velmi dobrou přilnavost, aby se zabránilo jakékoliv separaci jednotlivých vrstev mezi sebou bez ohledu na druh agrese. Různé vrstvy se skládají převážně z termosetu pryskyřice. V průběhu procesu lakování dochází k síťování během tří různých kroků. K vytvrzení dochází po nanesení fosforečné vrstvy, plniče a bezbarvého laku. Částečné síťování nátěru by měly přinést první dva kroky vytvrzení, aby se nespotřebovaly všechny reaktivní molekuly, které jsou potřeba k vytvoření silné chemické vazby s další vrstvou. Poslední vytvrzení se provádí po postupném nanesení vrchního základního laku neboli base coatu a bezbarvého laku neboli clear coatu, aby došlo k společnému vytvrzení vrstev. Výsledkem je silné rozhraní mezi vrchním a transparentním lakem, u kterého nikdy nedojde k separaci vrstev kvůli četným silným chemickým vazbám vytvořených na tomto rozhraní. Je více než zřejmé, že výrobci automobilů musí zabránit jakékoliv separaci vrstev laků, které by vedly k degradaci nátěrového systému. S tvorbou nových nátěrů o novém, jiném chemickém složení je důležitý i vývin procesu lakování a to tak, aby odpovídal technickému pokroku, ekologické legislativě, a aby se snížila složitost a finanční náklady spojené s procesem lakování. Změna jedné vrstvy vede i ke změně alespoň jednoho rozhraní. Změna chemického složení vrstvy by měla být taková, aby došlo k zachování nebo zvýšení kvality adheze mezi jednotlivými rozhraními. Proto jakákoliv změna chemického složení musí být nejprve zvážena, analyzována a musí být odhadnuto riziko možné separace vrstev. [11; 12; 13]



Obrázek 1 - Nátěrový ochranný systém určený k ochranně karosérií automobilů

Vytvrzování čirého laku na karosériích automobilů se provádí obvykle v rozmezí 140–150 C° po dobu 30–50 minut. Každopádně enviromentální předpisy týkající se těkavých organických sloučenin, emisí skleníkových plynů, nákladů na spotřebu energie vedou automobilový průmysl k nízkoteplotnímu vytvrzování. Důsledkem toho má několik výrobců automobilů jako prioritu enviromentální management. Proto při nové formulaci, novém chemickém složení nátěrů, s tím spojeno přenastavení linky je kladen důraz na snížení tvorby odpadů a spotřeby energie. [14]

V konvenčních automobilových bezbarvých vrstvách se během procesu tepelného vytvrzování primárně tvoří uretanové vazebné sítě na bázi melaminu nebo uretanové vazby na bázi isokyanátů. Transparentní vrchní laky vytvrzené síťovacími činidly obsahujícími melamin nebo isokyanátové funkční skupiny, které mohou reagovat s hydroxylovými skupinami v pojivu. Mohou poskytnout značnou odolnost proti poškrábání a nabízejí vysokou odolnost proti povětrnostním vlivům. Síťovací reakce těchto materiálů však obvykle začíná za podmínek vysoké teploty, které nejsou v souladu s enviromentálními předpisy. [14]

1.3 Hydrofobita

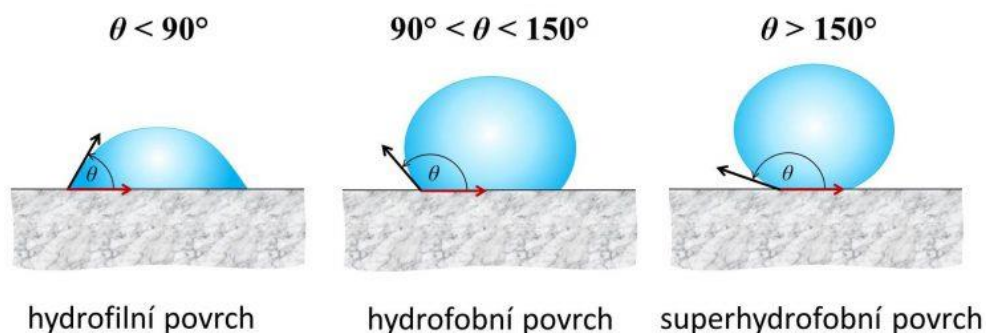
Hydrofobita je vlastnost molekul a jejich částí, které neochotně interagují s vodou a nesnadno se ve vodě rozpouští. Opakem hydrofobity je hydrofilita. Hydrofobitu lze charakterizovat také jako změnu fyzikálně-chemických vlastností, které zvyšují úhel smáčení. Následkem se začínou vytvářet na povrchu materiálu pravidelné kapky vody. S tímto efektem se můžeme setkat v přírodě pod názvem lotosový efekt. [15; 16]

Hydrofobní povrchy hrají důležitou roli mnoha aplikací, těmi mohou být trvanlivost, prevence kontaminace, zvýšená mazavost a biokompatibilita materiálů. Hydrofobita se měří pomocí kontaktního úhlu kapaliny na čistém pevném povrchu. [16; 17]

1.4 Kontaktní úhel

Pro měření kontaktního úhlu kapalin je k dispozici mnoho technik. Mezi nejobecnější experimentální techniky, které byly vyvinuty patří metoda zavěšené kapky a metoda přisedlé kapky. Jedná se o jednoduché techniky, které pro stanovení povrchového napětí a kontaktního úhlu vyžadují pouze malé množství kapaliny a malý povrch pevné látky. Navíc je pro tyto techniky vyžadovaná vysoká přesnost a důslednost. K dosažení rychlého a přesného zpracování dat se využívá technika automatické digitalizace. K realizaci metody byly vyvinuty počítačové programy, které poskytnou hodnoty povrchového napětí, kontaktního úhlu, objemu kapky, plochy povrchu a poloměru třířázové kontaktní čáry. Aby byla pro měření kontaktního úhlu použita Youngova rovnice, musí být použit pro měření pevný podklad s hladkým a homogenním povrchem. Kromě podmínek pro podklad je důležité splňovat požadavky i pro kapaliny. Kapaliny by měly mít nízký tlak par nebo vysokou teplotu varu, aby se minimalizovala adsorpce. Dále by měly být chemicky stabilní, konkrétně nehygroskopické, nefotosenzitivní, a ne příliš toxické. Důležité je také to, aby měly větší povrchové napětí, než je povrchové napětí povrchu substrátu. [18]

Pokud je kontaktní úhel kapky vody menší než 90 stupňů, povrch je hydrofilní. Je-li kontaktní úhel větší než 90 stupňů, povrch se stává hydrofobním. A pokud je kontaktní úhel větší než 150 stupňů, je povrch považován za superhydrofobní, jak je znázorněno na obrázku č. 2. [16; 17]



Obrázek 2 - Smáčivost povrchu [43]

Kontaktní úhel mezi kapkou a povrchem materiálu se mění s povrchovou energií a drsností daného povrchu. Povrchová energie materiálu závisí na chemickém složení a atomovém uspořádání na povrchu nebo v jeho blízkosti. K snížení povrchové energie a zvýšení kontaktního úhlu vede uvolnění struktury, restrukturalizace povrchu a segregace kompozice. Kontaktní úhel se bude zvětšovat se zvýšenou drsností hydrofobního povrchu, zatímco kontaktní úhel se bude snižovat se zvýšenou drsností hydrofilního povrchu. [17; 19]

Statická kontaktní čára spojená s kontaktním úhlem tvoří třífázovou hranici, do níž patří pevná látka, kapalina, plyn. Podle silové rovnováhy podél kontaktní linie se kontaktní úhel na hladkém povrchu vztahuje k mezipovrchovým napětím podle - Youngova rovnice.

$$\cos(\theta_Y) = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl})/\gamma_{lg},$$

Rovnice 1 - Youngova rovnice [20]

kde γ_{sg} , γ_{sl} , γ_{lg} označují mezifázové napětí pevná látka – plyn, pevná látka – kapalina, kapalina – plyn. [20]

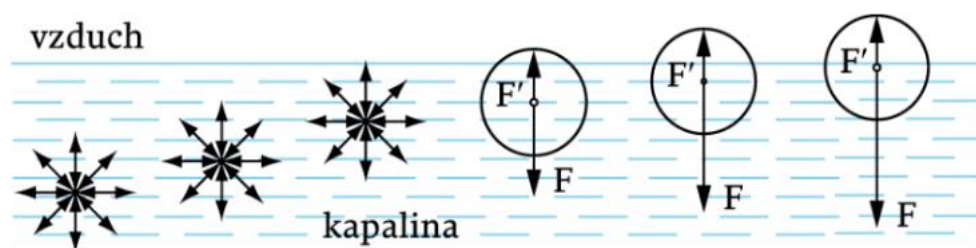
1.5 Povrchové napětí

Povrchové napětí na rozhraní pevné látky a plynu a na rozhraní pevné látky a kapaliny jsou důležité parametry v mnoha oblastech aplikované vědy a techniky. Tato mezifázová napětí jsou zodpovědná za chování a vlastnosti běžně používaných materiálů jako jsou nátěrové hmoty, lepidla, detergenty a maziva. Rovněž mnoho mezifázových jevů, jako je přilnavost biologických buněk k biomateriálům a syntetickým materiálům, se neřídí pouze chemickými

interakcemi, ale často převládají změny celkové volné energie procesu adheze, která je funkcí povrchového napětí zahrnujícího pevnou fázi. [18; 21]

Povrchové napětí je mírou volné povrchové energie kapalin, tedy rozsahu energie uložené na povrchu kapalin. Dalo by se říci, že povrchová energie je mírou síly působící na rozhraní mezi dvěma fázemi. Pokud je hranice mezi kapalinou a pevnou látkou nebo mezi kapalinou a plynem, přitažlivé síly se označují jako povrchové napětí. Přitažlivé síly mezi dvěma nemísitelnými kapalinami se označují jako mezifázové napětí. Povrchové napětí se týká elastické tendence povrchu tekutiny, díky které získá co nejmenší povrchovou plochu. Na rozhraní kapalina-vzduch je povrchové napětí výsledkem větší vzájemné přitažlivosti molekul kapaliny způsobené kohezí než molekul ve vzduchu způsobené adhezí. Celkovým účinkem je vnitřní síla na povrchu kapaliny, která způsobuje, že se kapalina chová, jako by byl povrch pokryt elastickou membránou. Například voda má ve srovnání s mnoha jinými kapalinami vyšší povrchové napětí, které je způsobeno vysokou vzájemnou přitažlivostí molekul vody. Povrchové napětí vody se pohybuje okolo 77,8 mN/m při 20 °C. [22; 23]

Volná povrchová energie, která je vztažena na jednotku plochy povrchu kapaliny, znázorňuje hustotu energie a vyjadřuje se jako $\sigma = J \cdot m^{-2}$. Kapaliny mají tendenci dosáhnout tvaru s co nejmenší povrchovou energií, tedy převážně tvaru koule. Povrchové napětí označováno jako γ se měří jako síla na jednotku délky. Jednotkou je tedy newton na metr: $\gamma = N \cdot m^{-1}$. Povrchové napětí většiny kapalin lineárně klesá s rostoucí teplotou. [24; 25]



Obrázek 3 - Působení sil mezi molekulami v kapalině a na fázovém rozhraní [29]

Teplota a molekulová hmotnost mají značný vliv na povrchové napětí. To vyplývá i z tabulky č. 1. U uhlovodíků, akrylové řady nebo alkylbenzenové řady dochází se zvyšující molekulovou hmotností k zvýšení povrchového napětí. [22; 23]

Tabulka 1 - Povrchové napětí vybraných uhlovodíků vyjádřené v mN/m [22]

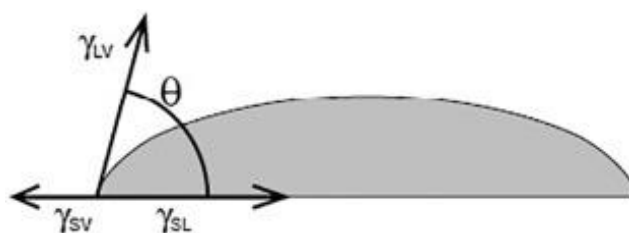
<i>uhlovodík</i>	20 °C	38 °C	93 °C
<i>n – pentan</i>	16,0	14,0	8,0
<i>n – hexan</i>	18,4	16,5	10,9
<i>n – heptan</i>	20,3	18,6	13,1
<i>cyklohexan</i>	25,0		
<i>benzen</i>	28,8		
<i>toluen</i>	28,5		
<i>ethylbenzen</i>	29,0		
<i>n – butylbenzen</i>	29,2		

1.6 Měření povrchového napětí a kontaktního úhlu

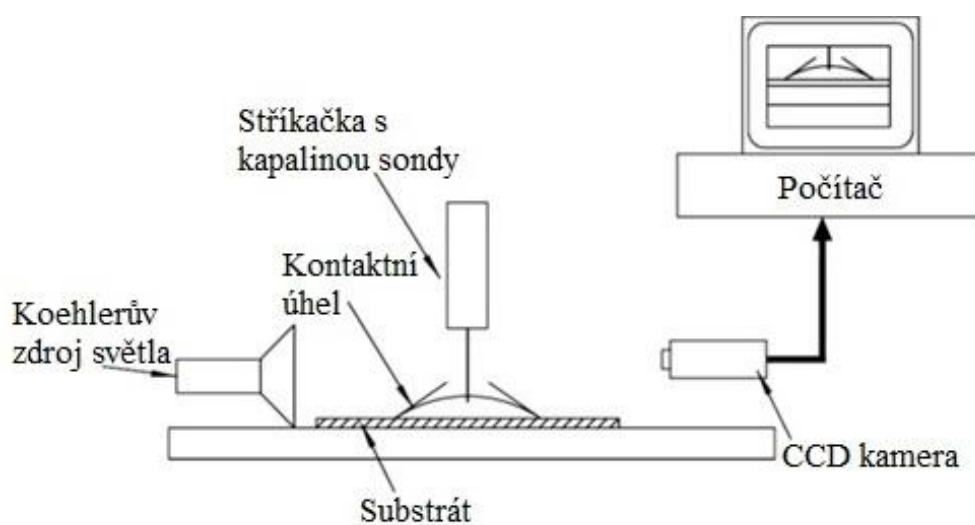
1.6.1 Youngova rovnice

Nejjednodušší možný způsob měření povrchového napětí je měřením kontaktního úhlu metodou přisedlé kapky s využitím Youngovy rovnice. Jedná se o optickou metodu měření, která využívá kontaktního úhlu pro charakterizaci povrchových energií pevných látek a smáčivosti. Vnitřní kontaktní úhel θ kapky na hladkém povrchu materiálu a mezifázové napětí na rozhraní pevná látka – plyn γ^{sg} , pevná látka – kapalina γ^{sl} a kapalina – plyn γ^{lg} jsou znázorněny na obrázku č. 4. Metoda přisedlé kapky, která je znázorněna na obrázku č. 5 je nejvhodnější metodou pro nízkoenergetické povrchy. Kontaktní úhly se měří nakapáním kapky kapaliny na pevný povrch a zachycením fotografie obrazu kapky. Měření zahrnuje použití kapalin se známou povrchovou energií, kterých je v dnešní době přibližně 60. Některé z nich jsou uvedeny v tabulce č. 2. Pro výběr vhodné kapaliny je důležité, aby nerozpouštěla a chemicky nereagovala se substrátem při zkušební teplotě, musí být čistá a homogenní, hodnota povrchové energie kapaliny by měla být větší než hodnota povrchové energie pevné

látky. Kromě toho by měla být známa povrchová energie použité kapaliny a substrát by měl být testován alespoň jednou nepolární a dvěma polárními kapalinami. [26]



Obrázek 4 - Kontaktní úhel



Obrázek 5 - Schéma metody přisedlé kapky

Tabulka 2 - Povrchové napětí u vybraných kapalin [26; 27]

Kapalina	γ^d [mN/m]	γ^p [mN/m]	γ_t [mN/m]
destilovaná voda	21,8	51,0	72,8
ethylenglykol	26,4	21,3	47,7
formamid	39,0	19,0	58,0
dijodmethan	50,8	0,0	50,8

Dalším možným způsobem stanovení povrchového napětí jsou metody geometrického středování. Mezi tyto metody patří Fowkesova a Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda, které

se používají nejčastěji pro studium povrchu pevných látek s nízkým povrchovým napětím, jako jsou polymery.

1.6.2 Fowkesova metoda

Pomocí Fowkesova přístupu lze získat povrchové napětí ze dvou různých příspěvků nazvaných disperzní a polární, jak je znázorněno v rovnici č. 2. [28]

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

Rovnice 2 - Povrchové napětí [28]

Jelikož disperzní interakce jsou jediné, které se vyskytují přes rozhraní, tyto zmíněné interakce by mohly souviset s kontaktním úhlem značeného θ , rozhraním pevná látka – kapalina. Napětí značené jako γ_{SL} a adhezní práce značená jako W_{SL} , za použití Youngovy rovnice ukazuje vztah mezi povrchovým napětím a kontaktním úhlem, kde povrchová volná energie je označována jako γ_{SV} a mezifázové napětí kapalina – plyn je označována jako γ_{LV} . [28]

$$W_{SL} = 2\sqrt{(\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)} = 2\sqrt{(\gamma_{sg}^d \cdot \gamma_{lg}^d) + (\gamma_{sg}^p \cdot \gamma_{lg}^p)}$$

Rovnice 3 - Povrchové napětí – Fowkesova metoda [28]

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - W_{SL}$$

Rovnice 4 - Povrchové napětí [28]

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cdot \cos \theta$$

Rovnice 5 - Povrchové napětí [28]

Pokud je povrch homogenní a plochý, mezipovrchové napětí se nemění a kontaktní úhel lze považovat za konstantní pro daný třífázový systém. S použitím rovnice č. 3, Youngovy rovnice a také kontaktních úhlů nejméně dvou kapalin se známými hodnotami polární a nepolární složky povrchového napětí na testovaném vzorku lze spočítat polární a disperzní složku povrchového napětí pevné látky γ_{sg} podle vzorce Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK). Vztah mezi kontaktním úhlem a povrchovým napětím lze vypočítat pomocí rovnice č. 6. [28; 26; 29]

1.6.3 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda

$$2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_{sg}^d \cdot \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\gamma_{sg}^p \cdot \gamma_{lg}^p} \right) = \gamma_{lg} \cdot (1 + \cos \theta)$$

Rovnice 6 – Polární a disperzní složka povrchového napětí podle OWRK [28]

Kvůli dvěma neznámým parametrům γ_s nedisperzní a disperzní, které se objevují v rovnici č. 6 je tento vzorec nedostatečný pro určení volné povrchové energie γ_s pevné látky. Kontaktní úhel je potřeba měřit pomocí alespoň dvou zkušebních kapalin se známými hodnotami složek povrchového napětí, což by dalo dvě rovnice ve tvaru výše uvedené rovnice č. 6. Pokud je jedna fáze buď kapalná nebo pevná považována za nepolární neboli disperzní, dostaneme rovnici č. 7. [28]

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}$$

Rovnice 7 - Vztah povrchového napětí a kontaktního úhlu – disperzní [28]

1.6.4 Zismanova metoda

Dalším možným způsobem vyhodnocení volné povrchové energie pevných materiálů je Zismanova metoda. Výsledkem této metody je tzv. kritické povrchové napětí γ_c , které se liší tím, že neobsahuje polární a disperzní složky. Kritické povrchové napětí se stanovuje graficky do Zismanova grafu a jeho hodnota odpovídá nulovému kontaktnímu úhlu neboli ideálnímu smáčení povrchu pevné látky. Hodnota γ_c se stanovuje ze závislosti kosinu kontaktního úhlu θ na povrchovém napětí kapaliny γ_{lg} . Výsledkem bude přímka, jejíž aproximací na $\cos \theta = 1$ se získá hodnota kritického povrchového napětí.

$$\cos \theta = 1 - b \cdot (\gamma_{lg} - \sigma_c)$$

Rovnice 8 - Zismanova rovnice

Základem Zismanovy metody je vyhodnocování kontaktních úhlů kapalin o známém povrchovém napětí γ_{lg} na vzorku o neznámé volné povrchové energii σ_c . [30]

Podle teorie Wu je možné stanovit kritické povrchové napětí γ_c u Zismanovi metody měřením kontaktního úhlu pouze jedné kapaliny, která dobře smáčí povrch testovaného materiálu. [31]

$$\gamma_{cWu} = \frac{(1 + \cos \theta)^2 \cdot \gamma_{lg}}{4}$$

Rovnice 9 - Výpočet kritického povrchového napětí u Zismanovy metody pomocí teorie Wu [31]

1.6.5 Teorie Wu

Teorie Wu popisuje povrchovou energii jako součet disperzní a polární složky. Mezifázová energie mezi pevnou látkou a kapalinou neboli mezi testovaným materiálem a testovací kapalinou se vyhodnocuje pomocí harmonického průměru, který je znázorněn rovnicí č. 10. Spojením rovnice č. 10 a Youngovy rovnice lze dostat vztah znázorněn rovnicí č. 11. [31]

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - 4 \cdot \left(\frac{\gamma_{sg}^d \cdot \gamma_{lg}^d}{\gamma_{sg}^d + \gamma_{lg}^d} + \frac{\gamma_{sg}^p \cdot \gamma_{lg}^p}{\gamma_{sg}^p + \gamma_{lg}^p} \right)$$

Rovnice 10 - Výpočet mezifázové energie teorií Wu [31]

$$(1 + \cos \theta_i) \cdot \gamma_{li} = 4 \cdot \left(\frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_{li}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{li}^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_{li}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{li}^p} \right)$$

Rovnice 11 - Spojení Wuovi teorie a Youngovy rovnice [31]

1.6.6 Testovací inkousty

Další možností, jak stanovit povrchové napětí je použití testovacích inkoustů o známém povrchovém napětí. U této metody se hodnoty stanovují s přesností měření ± 1 mN/m. Proces měření spočívá v nanesení inkoustu na povrch testovacího materiálu a následného pozorování, jak je znázorněno na obrázku č. 6. Pokud se nanesený inkoust rozloží do řady několika malých kapek, povrchové napětí testovacího materiálu je menší než povrchové napětí testovací kapaliny. Pokud po nanesení inkoustu zůstane čára alespoň 2 sekundy nezměněna, je povrchové napětí materiálu stejné nebo vyšší než hodnota povrchového napětí testovacího inkoustu. Testovací inkousty jsou často využívány pouze pro porovnání povrchových napětí odlišných povrchů materiálů. Pro přesné stanovení povrchového napětí se využívá např. Youngova rovnice. [29]



Obrázek 6 - Test povrchového napětí pomocí sady testovacích inkoustů [29]

1.7 Hydrofobní aditiva

Hydrofobní aditiva jsou sloučeniny, které se přidávají do nátěrových hmot za účelem zlepšení vodoodpudivosti materiálů. Hydrofobitu lze u polymerů upravit příměsí vhodných aditiv. Aditiva, které se přidávají do nátěrových hmot, se používají často ve formě prášku kvůli snadnému zakotvení částic do povlaku.

K zvýšení hydrofobity a snížení povrchové volné energie lze použít různé druhy přísad. Pozornost se zaměřuje na schopnost aditiva učinit povrch čirého laku dostatečně hydrofobním, aby se zabránilo ulpívání znečišťujících látek na povrchu substrátu. Jako hydrofobní aditiva lze použít různé nanočásticové systémy, kterými jsou například sloučeniny s obsahem titanu, polysiloxany, teflon nebo heteroboroxiny. Ovšem každý druh aditiva má své vlastnosti a způsob použití.

Použitím hydrofobních aditiv v automobilovém průmyslu se dosahuje zlepšení vodoodpudivosti karoserií automobilů, což vede k snížení rizika koroze a celkové degradace od povětrnostních vlivů. [14; 32]

1.7.1 Sloučeniny s obsahem titanu

Titan je devátý nejrozšířenější prvek v zemské kůře, kde se vyskytuje pouze jako oxid, který se dále upravuje za zisku různých sloučenin. Některé z nich je následně možné použít jako hydrofobní aditivum. Jedním z nich je oxid titaničitý TiO_2 . K oxidu titaničitému a jeho použití se váže několik výzkumů a patentů, které dávají za pravdu tomu, že TiO_2 vykazuje značnou hydrofobitu společně s fotokatalytickými vlastnostmi. Nedávným výzkumem je tvorba hydrofobního fotokatalytického kompozitního povlaku na bázi nano- TiO_2 , u kterého byla naměřena hodnota kontaktního úhlu přesahující 130° . [8; 33]

Inovací povrchové ochrany je tvorba superhydrofobního povlaku F-TNTs/TiN, který je připraven optimalizací povrchové struktury tvrdého povlaku nitridu titanu TiN. Povlak se tvoří nanosením TiN víceobloukovým iontovým pokovováním, který se oxiduje, aby se vytvořili kompozitní struktury zalité nanotrubičkami TiO_2 . Poté následuje aplikace 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilanu, neboli PFDS, aby se vytvořil povlak F-TNTs/TiN. Vzniklý povlak je vysoce transparentní a superhydrofobní, protože hodnoty kontaktního úhlu přesahují 150° a také vykazuje vysokou tvrdost. [34]

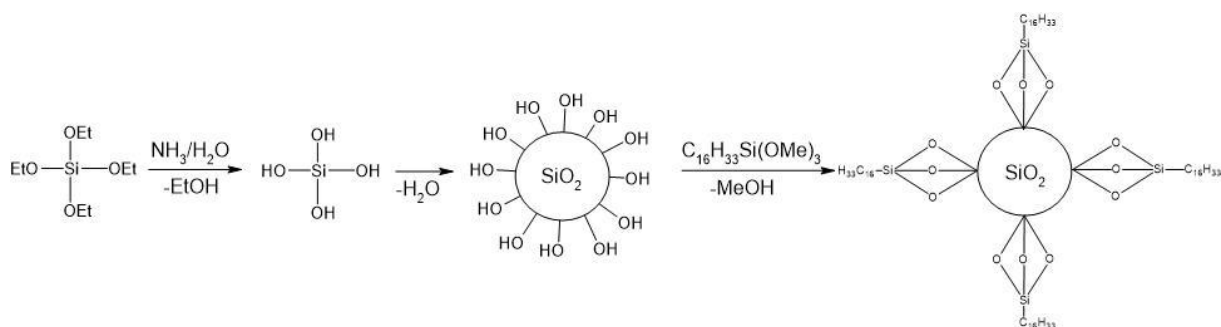
1.7.2 Modifikovaná silika

Nanočástice oxidu křemičitého vykazují značnou všestrannost jako nosiče při různých aplikacích, jako je bioobrazování nebo senzory. Modifikovaná silika, konkrétně hydrofobní forma má velké uplatnění v průmyslu nátěrových hmot, kde se využívá jako aditivum. Syntéza nanočástic oxidu křemičitého se nejčastěji provádí Stöberovou metodou. Příprava je složena z několika reakcí, přičemž výsledný produkt obsahuje siloxanovou jednotku s navázanými uhlíkatými řetězci, které by měly vliv na danou hydrofobitu. Je obecně známo, že velká délka organického řetězce prekurzoru zvyšuje hydrofobitu společně se snížením povrchového napětí. Nejsilnější redukce povrchového napětí nastává u dimethylové skupiny, zatímco delší řetězce snižují povrchové napětí podstatně méně, jak je znázorněno na obrázku č. 8. [5; 35; 36]

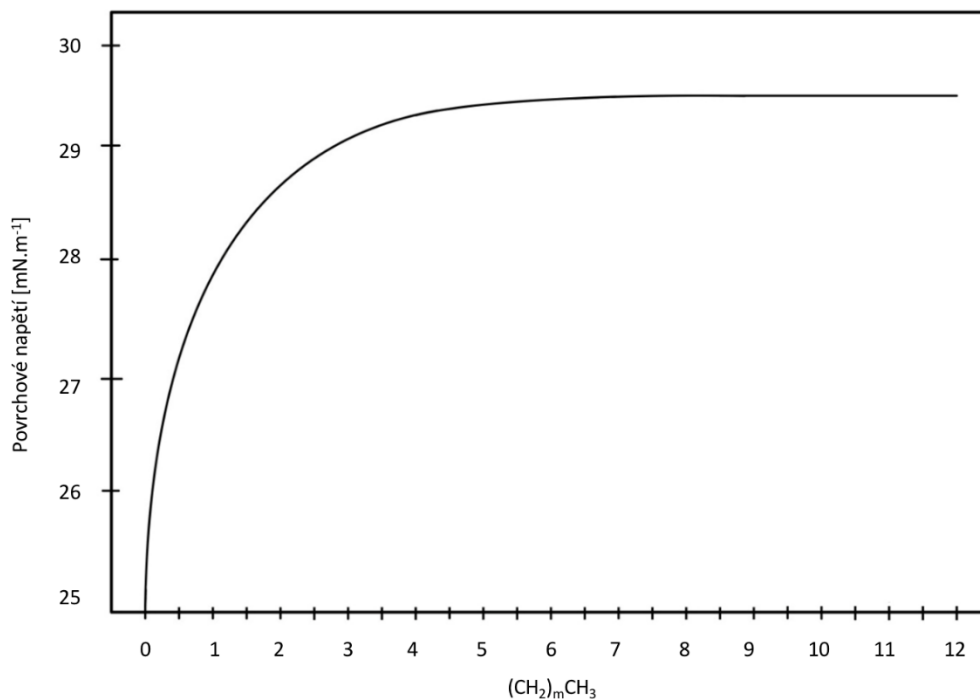
V posledních letech je organokřemičitanům věnována obrovská pozornost díky vynikajícím fyzikálním vlastnostem jako je flexibilita, odolnost vůči povětrnostním vlivům, nízké povrchové napětí, voděodolnost atd. Během posledních několika let byla kondenzace

organoalkoxysilanu vyvinuta za účelem získání polysiloxanového povlaku. S poptávkou na aplikaci takovýchto povlaků se můžeme setkat například v automobilovém průmyslu. Lak vozu může různými vlivy korodovat, měnit barevný odstín, praskat nebo se snadno pokrývat prachem vlivem okolních podmínek. Nejběžnějším řešením, jak předejít těmto problémům je časté mytí vozu, což má negativní dopad na plýtvání vodou. Jinou možností je aplikace nátěru, který zabrání korodování, praskání či jiné degradaci, a dokonce prach dopadající na automobil bude snadno klouzat pomocí deště nebo větru. Nátěr musí pro takovouto aplikaci splňovat řadu kritérií jako jsou přilnavost, hydrofobita, odolnost proti korozi, transparentnost. [37]

Příprava siliky Stöberovou metodou je znázorněna na obrázku č. 7. V prvotní fázi dochází k alkalické hydrolyze tetraethoxysilanu a odštěpení ethanolu. Následnou kondenzací vzniklého silanolu by došlo k tvorbě siliky, která je důsledkem mnoha reaktivních hydroxylových skupin na povrchu hydrofilní. Nahrazením hydroxylových skupin siloxanovými jednotkami s navázanými uhlíkatými řetězci vzniká hydrofobní silika.



Obrázek 7 – Příprava hydrofobní siliky obsahující siloxanovou jednotku s navázanými uhlíkatými řetězci



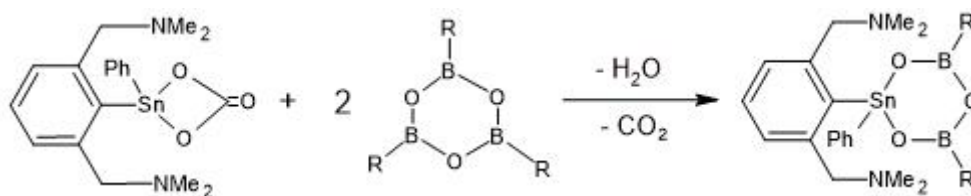
Obrázek 8 - Vliv délky alkylového řetězce vázaného na Si atom v závislosti na povrchovém napětí [5]

1.7.3 Teflon

Teflon neboli polytetrafluorethylen PTFE je fluorovaný polymer, který má několik možností použití, ať už se jedná o praktické aplikace nebo průmyslové procesy. Teflon je hojně používán zejména kvůli chemické inertnosti, přiměřené houževnatosti a vysoké hydrofobitě. Hydrofobita je způsobena velkou elektronegativitou a nízkou polarizací atomu fluoru, malým van der Waalsovým poloměrem a robustní CF vazbou. Z těchto důvodů je teflon používán jako hydrofobní povlak na oblečení, stínících plachtách a dalších materiálech. V automobilovém průmyslu se teflon používá do maziv a olejů, aby zvýšil vodoodpudivost a snížil tření. Teflon se využívá zejména jako povlak vnitřního povrchu pánví a hrnců, kde snižuje přilnavost potravin. [38]

1.7.4 Heteroboroxiny

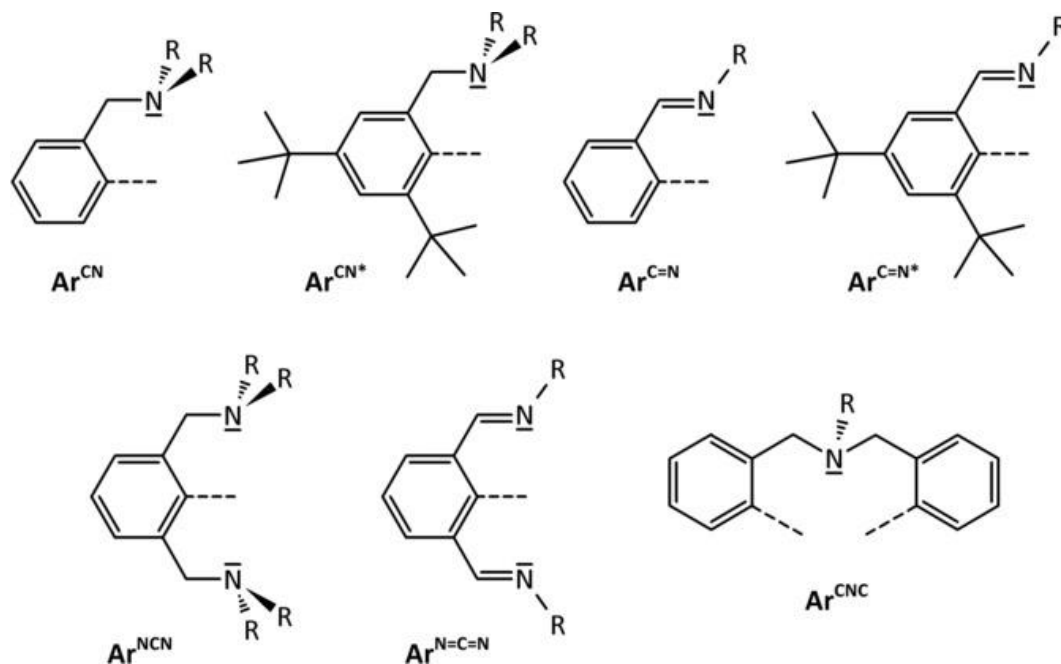
Chemie anorganických kruhových systémů je poměrně bohatá a různorodá. Tyto sloučeniny jsou studovány pro své strukturní vlastnosti, reaktivitu a také jako stavební kámen v materiálové vědě. Hlavní důraz je kladen na jejich potenciálové aplikace v různých oblastech chemického výzkumu včetně organické syntézy, katalýzy, materiálových, polymerních a biologických věd nebo jejich využití jako nekonvenčních ligandů pro přechodné kovy. Heteroboroxiny jsou využívána i jako hydrofobní aditiva. Pro aplikaci jakožto hydrofobního aditiva existuje řada omezení. Použití může mít za následek zvýšení tvrdosti materiálu, na který jsou heteroboroxiny aplikovány, změnu barevného odstínu atd. Organoboroxiny jako anhydridy odpovídají organoboronovým kyselinám, které obsahují centrální šestičlenný B_3O_3 kruh, jak je znázorněno na obrázku č. 9. Chemie heteroboroxinů, sloučenin, kde jsou jeden nebo dva atomy boru v centrálních šestičlenných kruzích nahrazeny jiným prvkem v poslední době přitahuje rostoucí zájem. Do této skupiny heteroboroxinů patří i stiba-, bisma- a stannaheteroboroxiny obsahující centrální jádro MB_2O_3 , kde M je Sb, Bi nebo Sn. Dostupnost těchto heteroboroxinů je možná díky jednokrokovému postupu založeného na reakci mezi oxidy $(LMO)_2$, kde M je Sb, Bi nebo Sn a L je $(2,6 - Me_2NCH_2)_2C_6H_3$ nebo organocínicitý (IV) uhličitan $LSn(Ph)(CO_3)$ a organoboritá kyselina. Heteroboroxiny, zejména stiba- a bisma-deriváty a jejich úspěšná tvorba silně závisí na poloze substituentu na fenylovém kruhu použité organoboronové kyseliny. [39; 40; 41]



Obrázek 9 - Syntéza organocínicitého uhličitanu s organoboronovou kyselinou

Pro vytvoření produktů organoboronových sloučenin, které mohou být různého typu je důležitá preciznost během jejich přípravy. Pro přípravu se využívá různých typů (N), C, N chelátových ligandů, které mají širokou škálu možností využití mezi organokovovými sloučeninami, a které obsahují různé centrální prvky napříč periodickým systémem. Dříve byla aplikace spojena s komplexy přechodných kovů, ale v současné době je velký zájem o aplikaci podobných ligandů v oblasti prvků hlavních skupin. Zejména nastaly nové trendy a pokroky v aplikacích dobře zavedených (N), C, N – chelátových komplexů skupiny 13–15. Na obrázku č. 10 jsou

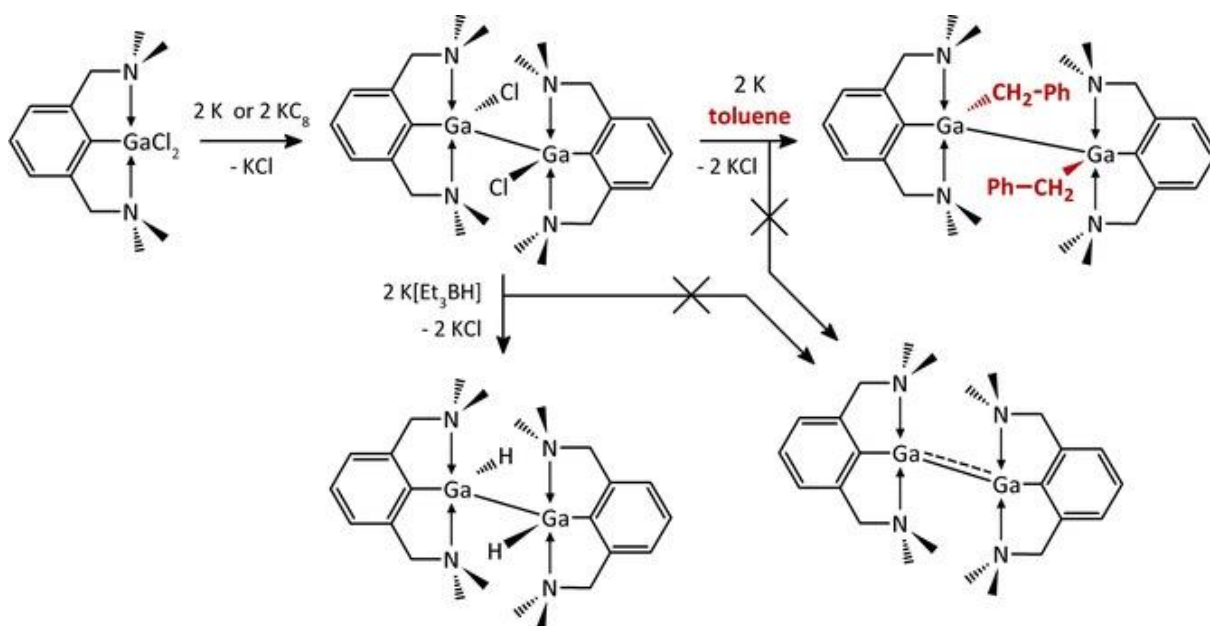
znázorněny klasické C – aniontové N, C, N – klešťové ligandy a mono-, orto- substituované C, N – chelatačné ligandy. [41]



Obrázek 10 - Příklady (N), C, N – chelátových komplexů [41]

1.7.4.1 Komplexy 13. skupiny

V 13. skupině je nejvíce studovanou oblastí chemie N – koordinovaných organogalliových sloučenin, zatímco chemie ostatních prvků je méně rozvinutá. Tyto sloučeniny lze použít jako prekurzory pro C-C vazebné reakce, jako prekurzory s jedním zdrojem SSP pro depozici tenkých vrstev spinovým potahováním nebo jako fotoluminiscenční zariadení. Příklad možného použití je znázorněn na obrázku č. 11. [41]

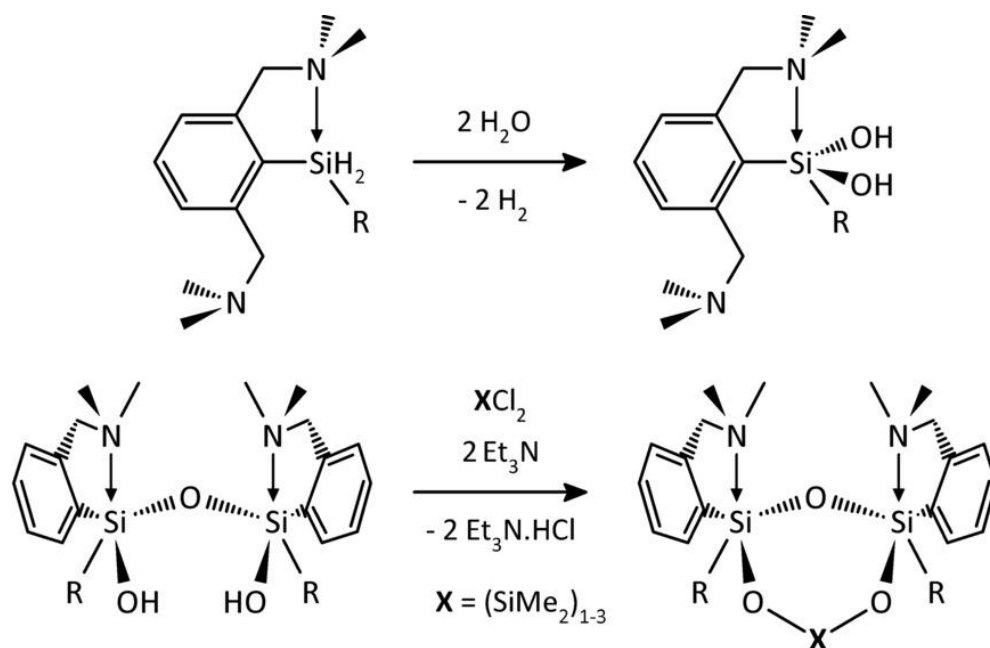


Obrázek 11 - Reaktivita $Ar^{NCN} GaCl_2$ vůči redukčním činidlům [41]

1.7.4.2 Komplexy 14. skupiny

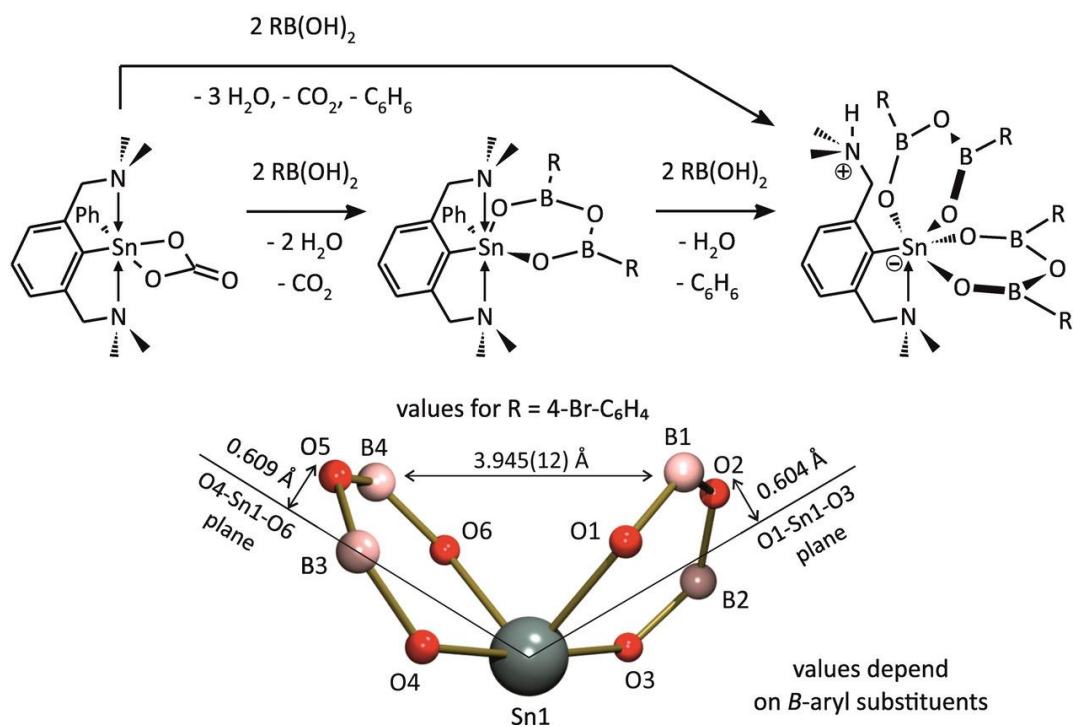
Tato skupina se zabývá sloučeninami Si, Ge, Sn a to v obou obvyklých oxidačních stavech, kterými jsou +IV a +II. Kvůli toxicitě nejsou studovány a aplikovány sloučeniny Pb.

Nejintenzivněji studovanou oblastí v případě C, N – koordinovaných organokřemičitých sloučenin jsou hydrosilany. V minulosti bylo prokázáno, že koordinace $N \rightarrow Si$ zvyšuje reaktivitu Si-H fragmentu. V posledních letech byla připravena a použita řada C, N – koordinovaných hydridosilanů, které jsou znázorněny na obrázku č. 12. Monomerní silandioly jsou dobrými výchozími synthony pro syntézu N – koordinovaných cyklických siloxanů, které mají velký význam jako prekurzory siloxanových polymerů, které jsou používány v průmyslu. [41]



Obrázek 12 - Hydrolyza N – koordinovaných hydridosilanů [41]

V posledních letech jsou široce studovány C, N – koordinované organické sloučeniny cínu. Jejich aplikace zahrnuje především katalýzu a nanášení tenkých vrstev. Stejně jako u křemíku je u cínu možné provádět různé druhy syntéz. Jednou z nich je syntéza stannaoxidoborátů, které vychází z organocínického uhlíčitanu, jako je znázorněno na obrázku č. 13. [41]



Obrázek 13 - Syntéza koordinovaných stannaoxidoborátů [41]

1.7.4.3 Komplexy 15. skupiny

V této skupině jsou zahrnuty sloučeniny As, Sb, Bi, ale kvůli značné toxicitě není chemie arsenu příliš rozvinutá. V posledních deseti letech byla syntetizovaná a strukturně charakterizovaná řada N – koordinovaných sloučenin pětímocného antimonu a bismutu, které lze použít k snížení katalytické aktivity. Rozvinutější je chemie trojmocných sloučenin, které našly mnohé praktické využití. Například sloučeniny diorganoantimonu lze použít jako transmetalací činnidla v různých TM-katalyzovaných kopulačních reakcích. [41]

2 CÍL PRÁCE

Cílem práce této diplomové práce je zvýšení hydrofobity vrchních transparentních povlaků určených pro ochranu karoserií automobilů. Tato vrchní vrstva tzv. clear coat, dodává nátěru lesk a zároveň mechanickou a chemickou odolnost. Za tímto účelem byly formulovány nátěrové hmoty s obsahem aditiv na bázi heteroboroxinů, které byly syntetizovány v laboratoři. Úpravou hydrofobity by se mělo docílit rozdílnosti, konkrétně snížení volné povrchové energie organických povlaků, což by mělo vést k zvýšení hydrofobity. Zvýšení hydrofobity by zároveň mohlo vést k snížení náchylnosti na znečištění povrchu karoserie a celkové degradaci zapříčiněné povětrnostními vlivy. Kromě dosažení hydrofobity je potřeba, aby nedocházelo ke změně mechanických a optických vlastností nátěrových filmů nebo ke změně jejich odolnosti vůči korozi a chemikáliím. Z toho důvodu byly po aplikaci ocelové plechy s naneseným nátěrovým filmem obsahující hydrofobní aditiva testovány v laboratořích společnosti Škoda Auto a.s., přičemž musí vyhovět nejpřísnějším standardům pro automobilový průmysl.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Seznam použitých přístrojů a zařízení

Analytické váhy – OHAUS, Švýcarsko; laboratorní váhy – Kern & Sohn GmbH, Německo; zařízení pro přípravu nátěrových hmot RW 20 D – IKA Labortechnik, Německo; leskoměr – micro-TRI-gloss, Německo; kyvadlo typu König – Elcometer Instruments GmbH, Německo; Steinschlagpüfgerät 508 – OKS Otto Klein GmbH, Německo; řezací nástroj – BYK; vysokotlaký testovací stroj pro jeden vzorek LTA1 – WALTER Gerätebau GmbH, Německo; zařízení Dataphysics OCA 50 EC pro měření kontaktního úhlu – DataPhysics Instruments GmbH; rheomat Physica MCR 301 – Anton Paar, korozní komora – Gebr. Liebisch GmbH & Co. KG, Německo; klimatická komora – CTS Clima temperatur systeme GmbH, Německo

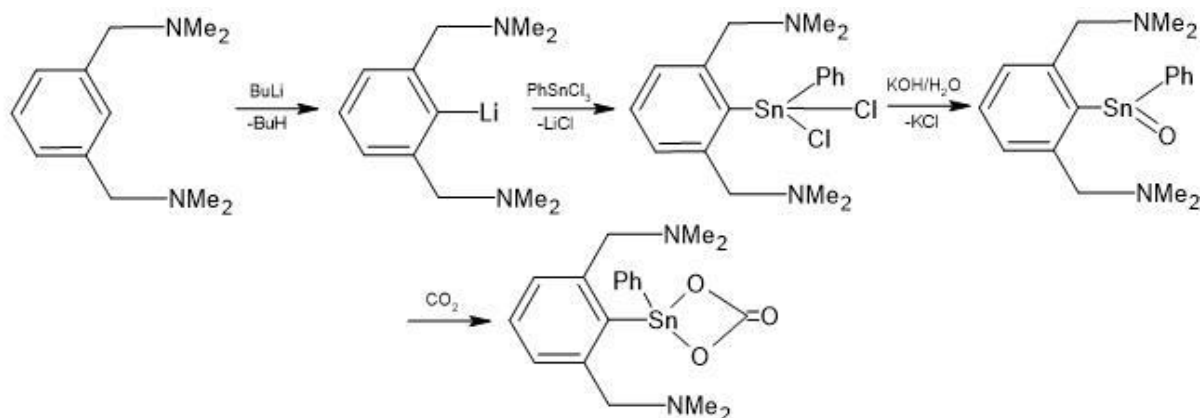
3.2 Seznam použitých látek a sloučenin

Bis(dimethylaminomethyl)benzen, butyllithium, hexan, zkapalněný dusík, toluen, PhSnCl_3 , vodný roztok KOH, bezvodý síran sodný, oxid uhličitý, 4-(t-butyl)fenylboritá kyselina, CH_2Cl_2 , 4-(trifluoromethyl)fenylboritá kyselina, 3,5-bis(trifluoromethyl)fenylboritá kyselina

3.3 Syntéza Sn heteroboroxinů

Syntéza Sn heteroboroxinů je chemický proces, který spočívá v přípravě sloučenin obsahující atom cínu, ale také atomy boru a kyslíku. Úpravou reakčních podmínek může docházet k reakcím, které následně vedou k tvorbě požadované sloučeniny. Ve své diplomové práci využívám organocíničité sloučeniny, které reagují s deriváty boronových kyselin. Výsledkem je heterocyklická sloučenina, která se modifikuje za zisku požadovaného produktu. Čistota syntetizovaných hydrofobních aditiv byla stanovena pomocí metody ^1H NMR spektroskopie.

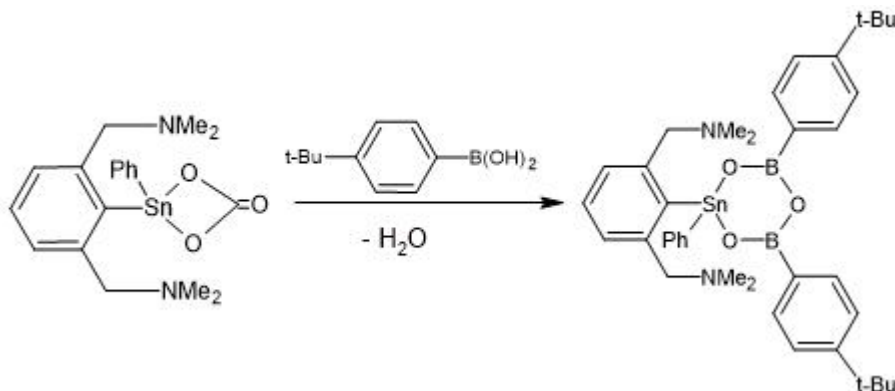
3.3.1 Syntéza [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)SnCO₃



Obrázek 14 - Příprava Sn uhličitanu

Příprava [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)SnCO₃ je popsána schematicky na obrázku č. 14. Prvním krokem syntézy byla lithiace, kdy se k bis(dimethylaminomethyl) benzenu o navážce 11,54 g přidalo butyllithium o navážce 39,72 g. Tato směs byla rozpuštěna v hexanu a následně byla po dobu 24 hodin míchána za laboratorní teploty. Po uplynutí potřebné doby byl hexan odpařen za sníženého tlaku a snížené teploty dosažené pomocí zkvapalněného dusíku. Vzniklý substituent s navázaným lithiem byl rozpuštěn v toluenu a následně po kapkách a za stálého míchání pomocí kanyly převeden do roztoku PhSnCl₃ o objemu 9,94 ml. Po 24hodinovém míchání reakční směsi byl odfiltrován nerozpustný materiál a následně k roztoku sloučeniny v toluenu byl přidán vodný roztok KOH. Tento vodný roztok se skládal z 34 g KOH a 250 ml destilované vody. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 2 hodin. Následně byla oddělena organická a vodná fáze. Oddělaná organická fáze byla následně vysušena bezvodým síranem sodným. Toluenový roztok byl následně probubláván CO₂ po dobu 30 minut. V průběhu probublávání byl v roztoku vysrážen pevný podíl a toluenový roztok byl odfiltrován pomocí frity. Pevný podíl byl promyt hexanem a vysušen za vzniku bílé krystalické látky.

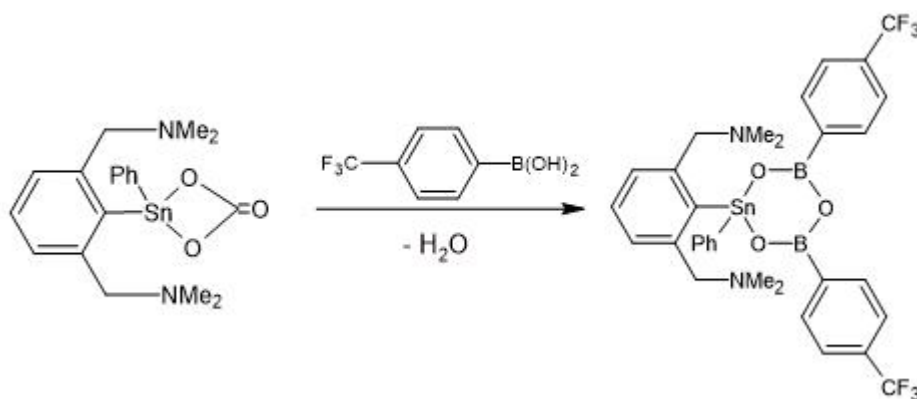
3.3.2 Syntéza [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)Sn{[(4-t-Bu-C₆H₄B-O)₂O]}



Obrázek 15 - Příprava Sn heteroboroxinů s navázanou t-Bu skupinou

Pro přípravu heteroboroxinů s navázanou t-Bu skupinou byl použit roztok [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)SnCO₃, jak je znázorněno na obrázku č. 15. Dva ekvivalenty 4-(t-butyl)fenylborité kyseliny o navážce 4 g byly přidány k 5,02 g roztoku uhličitanu v sušeném CH₂Cl₂ při laboratorní teplotě. Vzniklá reakční směs byla míchána 24 hodin. Po uplynutí této doby bylo odpařeno rozpouštědlo a zbylý pevný podíl byl promyt hexanem a vysušen. Vznikla sloučenina jako bílý prášek s hmotností 7,21 g, což představuje výtěžek 89,12 %.

3.3.3 Syntéza [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)Sn{[(4-CF₃-C₆H₄B-O)₂O]}

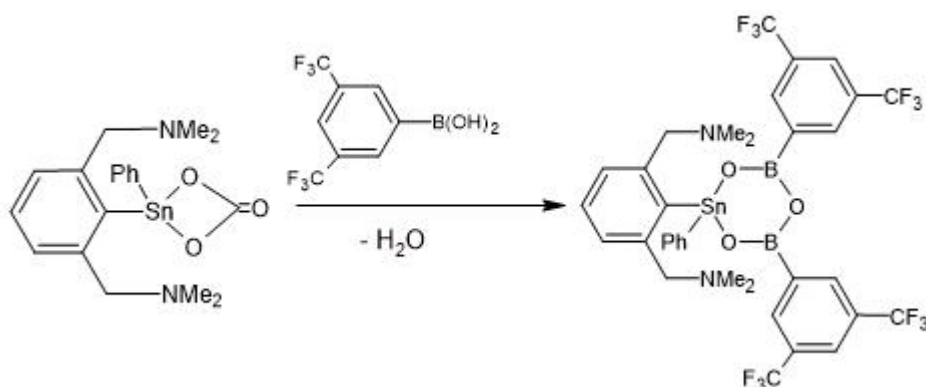


Obrázek 16 - Příprava Sn heteroboroxinů s navázanou CF₃ skupinou

Dalším typem aditiv jsou heteroboroxiny s navázanou CF₃ skupinou. I v tomto případě byl použit roztok [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)SnCO₃ s hmotností 5,09 g v sušeném CH₂Cl₂, jak je znázorněno na obrázku č. 16. K tomuto roztoku byly přidány dva ekvivalenty 4-(trifluoromethyl)fenylborité kyseliny s navážkou 4,33 g. Následně byla opět reakční směs míchána po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Nakonec bylo odpařeno rozpouštědlo a pevný

podíl, který zbyl byl promyt hexanem a vysušen. I u tohoto případu vznikla bílá krystalická látka s navázkou 6,47 g, což činí 76,12 %.

3.3.4 Syntéza [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)Sn{[(3,5-(CF₃)₂-C₆H₄B-O)]₂O}



Obrázek 17 - Příprava Sn heteroboroxinů s navázanou (CF₃)₂ skupinou

Posledními připravenými aditivy jsou heteroboroxiny s navázanou (CF₃)₂ skupinou. V tomto případě byl stejně jako u přechodících dvou typů použit roztok [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)SnCO₃ s hmotností 4,13 g v sušeném CH₂Cl₂, jak je znázorněno na obrázku č. 17. K roztoku byly přidány dva ekvivalenty 3,5-bis(trifluoromethyl)fenylborité kyseliny o hmotnosti 4,76 g. Opět jako u předchozích aditiv byla vzniklá reakční směs míchána po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Následně bylo odpařeno rozpouštědlo a pevný podíl byl promyt hexanem a následně byl vysušen. Byla získána znovu bílá krystalická látka o hmotnosti 7 g, čímž byl dosažen výtěžek 49,19 %.

3.4 Příprava a aplikace nátěrové hmoty

3.4.1 Příprava nátěrových hmot

Příprava modelových nátěrových hmot spočívala v mísení hydrofobních aditiv ve formě prášku s pojivem. K mísení a vytvoření kompaktní fáze bylo použito rotační zařízení, které bylo nastaveno na 300 otáček za minutu a celý proces trval 30 minut. Vyšší nárůst počtu otáček za minutu by mohl vést k tvorbě bublinek, které by mohly mít negativní vliv na tvorbu nátěru.

Po uplynutí půl hodiny byla nátěrová hmota s rozptýlenými aditivy připravena k použití pro aplikaci na testovací plechy.

Pro dispergaci a následnou aplikaci byly využity dva systémy nátěrových hmot. Jednosložkový a dvousložkový. Jako jednosložková rozpouštědlová transparentní vrchní nátěrová hmota byla využita směs syntetických pryskyřic a rozpouštědel s označením 1K CC ALD 066 300 od firmy Axalta. Pro dvoukomponentní rozpouštědlovou transparentní nátěrovou hmotu byla využita také směs syntetických pryskyřic a rozpouštědel s označením 2K CC ALD 096 100 od firmy Axalta, ke které bylo přidáno tvrdidlo v poměru 1:3. Pro oba typy nátěrových hmot je hlavní složkou melaminová pryskyřice.

3.4.2 Aplikace nátěrových hmot

Celý nátěrový systém byl aplikován na ocelové plechy s vrstvou žárového pozinku o rozměrech 0,65x1682x1883 mm. Systém je složen z fosforečné vrstvy, kataforetického nátěru, vrstvy plniče, základního pigmentovaného nátěru a bezbarvého nátěru. První tři zmiňované vrstvy byly nanášeny v lakovací lince za standardních podmínek používaných společností Škoda Auto a.s. Zbylé dva nátěry byly nanášeny ručně ve stříkacím boxu pomocí pneumatické stříkací spádové pistole využívající tlak 0,2 MPa. Nejprve byla aplikována základní pigmentová vrstva modré metalízy, která má obchodní název blue race. Nanášený nátěr byl následně umístěn do vypalovací pece po dobu 20 minut, kde docházelo k zesítnění nátěru při teplotě 140 °C. Po uplynutí potřebné doby byla aplikována poslední transparentní vrstva s obsahem hydrofobních aditiv. Následně po nanášení nátěru stříkací pistolí byl nátěr umístěn do vypalovací pece po dobu 20 minut, kde byl vystaven působení teploty 140 °C. Takto připravené vzorky nátěrového filmu byly použity pro jejich další testování.

3.5 Metody hodnocení optických a fyzikálně-mechanických zkoušek

3.5.1 Stanovení lesku nátěru

Lesk je optická vlastnost, která vypovídá o kvalitě povrchové vrstvy a výrazně ovlivňuje subjektivní vnímání kvality a vybarvení povrchu. Lesk se projevuje při dopadu a odrazu viditelného světla na povrchu. Stupeň lesku lze definovat jako poměr mezi intenzitou dopadajícího a odraženého světelného záření určitého spektra. Jako standard se pro měření lesku používá vysoce leštěné rovinné černé sklo s indexem lomu 1,567 při vlnové délce 589 nm. Lesk standardu má hodnotu 100 GU neboli jednotek lesku.

Lesk organického povlaku se měří pomocí leskoměru, který je schopen měřit lesk povrchu pod úhly 20°, 60° a 85°. Vysoce lesklé povrchy je vhodné měřit pod úhlem 20°. To se může týkat povrchů jako jsou leštěné kovy, plastové folie nebo povrchů v automobilovém průmyslu. [42]

Samotné měření bylo provedeno přiložením leskoměru na kovový podklad s nátěrem. Lesk byl následně měřen vždy na třech různých místech. Následné vyhodnocení průměrných hodnot stupně lesku organického povlaku bylo provedeno dle normy ČSN ISO 2813.

3.5.2 Stanovení tvrdosti nátěru tlumením kyvadla

Stanovení tvrdosti nátěrového filmu je možno provádět pomocí dvou typů kyvadel Persoze a Königa podle normy ČSN EN ISO 1522. Obě kyvadla pracují na stejném principu, kdy amplituda kyvadla spočívajícího na povrchu vzorku je tlumena, a to tím více, čím je testovaný vzorek měkčí. Metody se liší periodou a amplitudou kývání, ale také rozměry kyvadla.

Stanovení tvrdosti nátěru bylo provedeno metodou podle Königa. Königovo kyvadlo spočívá na dvou kuličkách z karbidu wolframu o průměru $5 \pm 0,005$ mm, tvrdosti 1600 ± 32 HV, ve vzdálenosti $30 \pm 0,2$ mm od sebe. Kyvadlo obsahuje i tyč s posuvným závažím, které slouží jako protiváha a nachází se na druhé straně nosníku. Kyvadlo má celkovou hmotnost $200 \pm 0,2$ g. Dle normy je doba kyvu na leštěné skleněné desce $1,40 \pm 0,02$ sekundy.

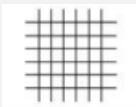
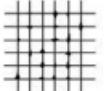
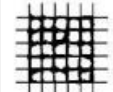

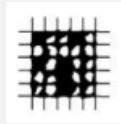
Měření doby útlumu kyvadla bylo provedeno na třech různých místech každého vzorku s nátěrovým filmem a každý vzorek nátěrového filmu byl pro stanovení tvrdosti nanesen na speciální coil coatingový plech. Kyvadlo bylo vychýleno do polohy 6° a zajištěno aretací. Následně bylo kyvadlo uvolněno za současného měření a následného stanovení počtu kyvů, ke kterým došlo z poklesu amplitudy z 6° na 3° . Použitím Königova kyvadla se výsledek musel vynásobit hodnotou 1,8, aby došlo k převodu počtu kyvů na čas útlumu kyvadla.

3.5.3 Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou metodou

Mřížková metoda určuje odolnost organického povlaku vůči oddělení nátěrového filmu od substrátu. Metoda je vhodná pro tvrdé, ale i měkké podklady. Ovšem různé podklady vyžadují odlišný postup, proto budeme uvažovat pouze tvrdé, konkrétně kovové podklady. Důležité je zmínit, že metoda není vhodná pro povlaky přesahující tloušťku $250\ \mu\text{m}$. Principem metody je provedení šesti paralelních řezů a šesti kolmých řezů k řezům prvotním. K řezům se používá speciální řezné zařízení, které obsahuje šest příčných nožů rovnoměrně rozmístěných po 1 mm, 2 mm nebo 3 mm. Rozestupy mezi jednotlivými řezy mřížky musí být stejné. Závisí na tloušťce a druhu řezu. Pro tvrdé podklady s tloušťkou $0\text{--}60\ \mu\text{m}$ se používá řezné zařízení s noži rozmístěnými 1 mm od sebe. Pro měkké podklady se stejnou tloušťkou se používá zařízení s rozestupem nožů 2 mm. Se stejným rozestupem se používá řezné zařízení pro tvrdé, ale i měkké podklady, které mají tloušťku $61\text{--}120\ \mu\text{m}$. A pro tvrdé i měkké podklady s tloušťkou $121\text{--}250\ \mu\text{m}$ se používá řezné zařízení s rozestupem nožů 3 mm.

Stanovení přilnavosti bylo provedeno pomocí řezného nástroje s noži rozmístěnými 2 mm od sebe. Během testování bylo zhotoveno šest paralelních a šest kolmých řezů a části, které se z nátěru uvolnily, byly odstraněny. Plocha řezů byla následně vizuálně zkoumána a porovnávána se stupnicí dle normy DIN EN ISO 2409 a podle tabulky č. 3, kde je přilnavost rozdělena do šesti stupňů.

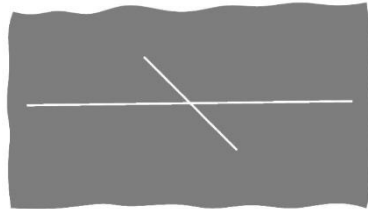
Tabulka 3 - Stupně přilnavosti nátěrových filmů dle normy DIN EN ISO 2409

Stupeň	Popis	Vzhled povrchu, kde došlo ke změně
0	Řezy jsou dokonale hladké, žádný čtverec není poškozen	
1	Nepatrné poškození v místech, kde se řezy kříží, poškozená plocha nesmí přesahovat 5 %	
2	Nátěr je nepatrně poškozen podél řezu a při jejich křížení, povrch mřížky smí být poškozen o více než 5 % a méně než 15 %	
3	Nátěr je poškozen v rozích řezu, podél řezných hran částečně, nebo celý, na různých místech mřížky, poškození je větší než 35 %	
4	Na nátěru jsou velké změny v rozích řezů a některé čtverečky jsou částečně nebo zcela poškozeny, plocha mřížky	
5	Změny, které jsou větší než u stupně 4	-

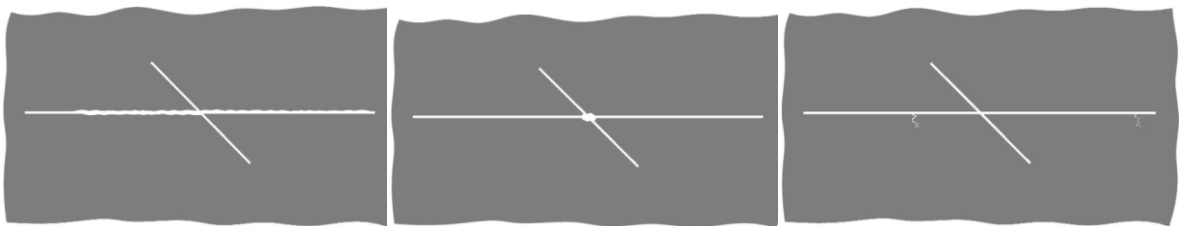
3.5.4 Stanovení odolnosti nátěru proti vodnímu paprsku

Odolnost organického povlaku proti působení vodního paprsku se stanovuje vůči ztrátě přilnavosti dle normy DIN EN ISO 16925. Rozsah možného poškození vzorku ovlivňuje vzdálenost mezi tryskou a vzorkem, hmotnostní průtok, doba zkoušky, geometrie trysky, oblast a úhel dopadu, teplota vody, řezný nástroj. Stanovení probíhalo provedením dvou řezů skrze nátěrový film až k podkladu pomocí řezného nástroje. Délka prvního řezu by měla dosahovat alespoň 100 mm a délka druhého řezu by měla být alespoň 20 mm a ten by měl protínat první řez pod úhlem 30 °. Zařízení se skládá z vysokotlakého potrubí a trysky. Deionizovaná voda byla přiváděna pomocí vysokotlakého čerpadla z nádrže a aplikována na materiál pod úhlem 90 ± 2 stupňů po dobu 60 ± 1 sekundy. Voda dosahovala teploty 60 ± 2 °C a hmotnostního

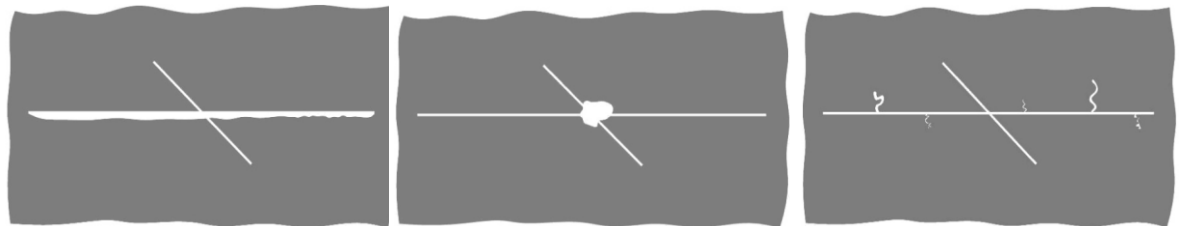
průtoku $11,3 \pm 0,2$ kg/min. Vyhodnocení je založeno na vizuálním porovnání s obrazovými standardy. Odděleným oblastem jsou přiřazeny charakteristické koeficienty hodnot jako je znázorněno na obrázku č. 18. V závislosti na stupni poškození je výsledkem hodnota v rozmezí 1–5. Žádnému poškození odpovídá charakteristická hodnota 0.



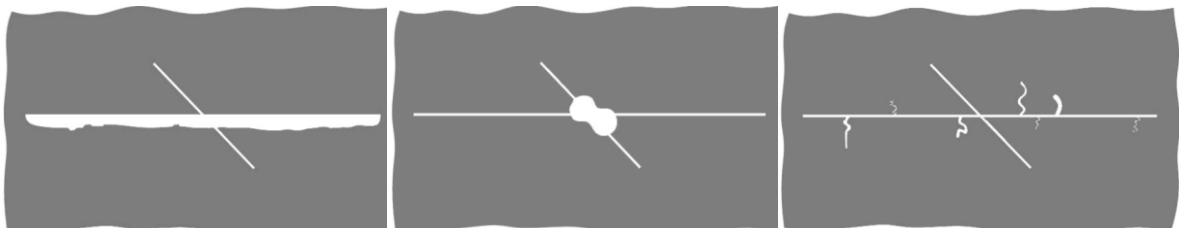
Charakteristická hodnota 0



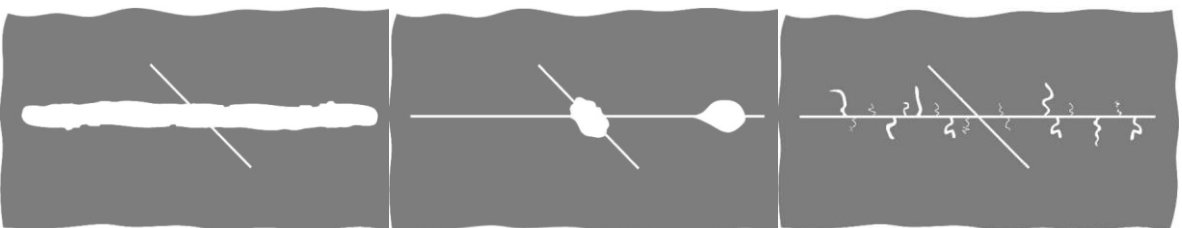
Charakteristická hodnota 1



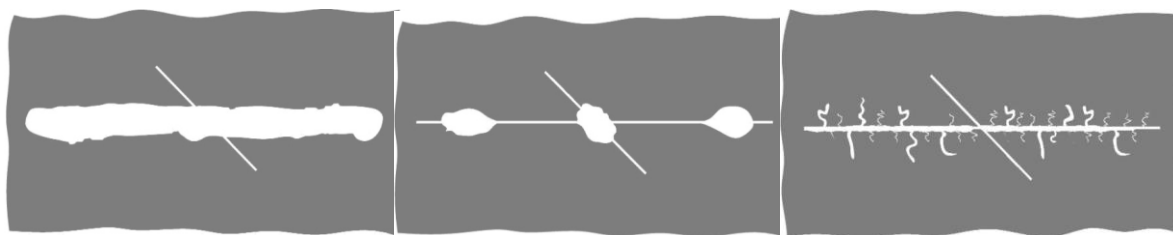
Charakteristická hodnota 2



Charakteristická hodnota 3



Charakteristická hodnota 4



Charakteristická hodnota 5

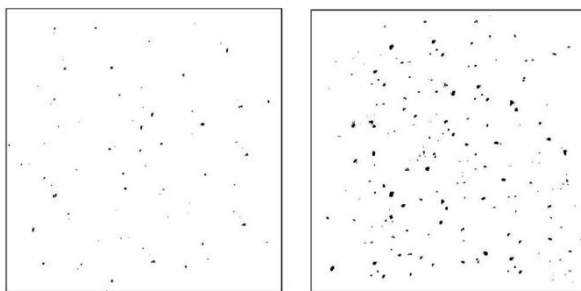
Obrázek 18 – Obrazové standardy – odolnost proti vodnímu paprsku

3.5.5 Stanovení odolnosti nátěru proti kamenné tříске

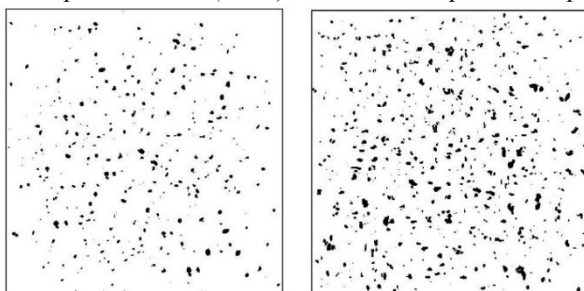
V automobilovém průmyslu se na karoserii nanáší několik vrstev nátěru. Nečistoty na vozovce mohou poškodit tento ochranný film, u kterého může dojít k odlupování vrstev. Metoda stanovení odolnosti nátěru proti kamenné tříске simuluje náraz kamene, ke kterému může dojít při běžném provozu podle normy DIN EN ISO 2 0567–1.

Stanovení odolnosti ochranného filmu proti nárazu kamene bylo testováno nárazovými tělesy s ostrými hranami, které dopadaly v rychlém sledu za sebou na nátěr. Jako materiál, který dopadal na substrát s ochranným povlakem byl použit chlazený litinový granulát podle ISO 11124–2 o celkové hmotnosti 500 g, který byl urychlen tlakem dosahující 200 kPa. Celý proces trval zhruba 10 sekund a byl proveden pro každý vzorek dvakrát.

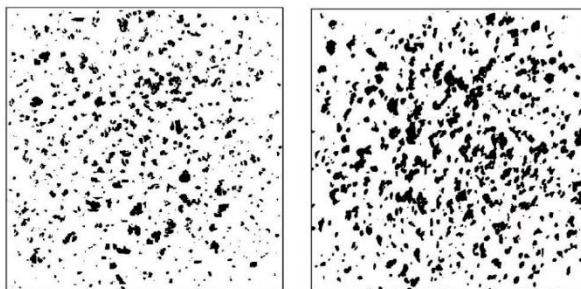
Pro vyhodnocení rozsahu poškození byly použity porovnávací snímky, které jsou uvedeny níže. Samotné porovnání lze provést vizuálně nebo pomocí digitálního zpracování obrazu podle ISO 21227–2. V závislosti na stupni poškození je charakteristická hodnota mezi 0,5–5,0, odstupňovaná hodnotou 0,5, jak je znázorněno na obrázku č. 19.



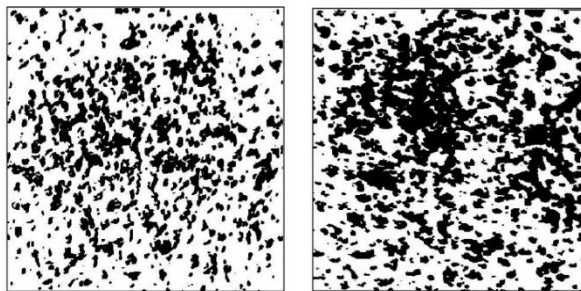
Hodnota 0,5 - poškozená plocha 0,2 % (vlevo), hodnota 1,0 - poškozená plocha 1,0 % (vpravo)



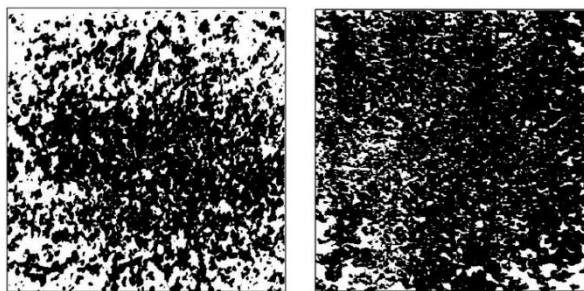
Hodnota 1,5 - poškozená plocha 2,5 % (vlevo), hodnota 2,0 - poškozená plocha 5,5 % (vpravo)



Hodnota 2,5 - poškozená plocha 10,7 % (vlevo), hodnota 3,0 - poškozená plocha 19,2 % (vpravo)



Hodnota 3,5 - poškozená plocha 29,0 % (vlevo), hodnota 4,0 - poškozená plocha 43,8 % (vpravo)



Hodnota 4,5 - poškozená plocha 58,3 % (vlevo), hodnota 5,0 - poškozená plocha 81,3 % (vpravo)

Obrázek 19 - Obrazové standardy – odolnost proti kamenné tříске

3.6 Cyklické korozní zkoušky

3.6.1 Stanovení odolnosti nátěru proti vlhkosti

Metoda stanovení odolnosti proti vlhkosti poskytuje podmínky a postupy pro úpravu připravených vzorků, které mají být zkoumány z hlediska poškození, ke kterému může dojít ve vlhkém prostředí, jako je konstantní kondenzační klima nebo střídavé kondenzační klima podle normy DIN EN ISO 6270–2. Metoda slouží k objasnění chování vzorků ve vlhkém prostředí a k identifikaci chyb v ochraně proti korozi.

K testování se používá parotěsná klimatická komora, která musí odolávat korozi a nesmí ovlivňovat testovaný vzorek. Ve spodní části komory se nachází vana s množstvím vody, která je ohřívána, čímž vytápí celou komoru.

Stanovení odolnosti proti vlhkosti bylo provedeno v klimatické komoře s konstantním kondenzačním klimatem s teplotou 40 ± 3 °C a s relativní vlhkostí vzduchu 100 %. Vzorky byly umístěny do komory tak, aby se vzájemně nedotýkaly a byly pod úhlem větším nebo rovným 60°. Zároveň vzorky byly umístěny tak, aby na ně nemohla kapat kondenzovaná voda ze stěn nebo stropu klimatické komory nebo z jiných zkušebních vzorků. Zkouška trvala po dobu 240 hodin a následně byly provedeny zkoušky odolnosti proti kamenné třísece, vodnímu paprsku a zkouška přilnavosti mřížkovou metodou.

3.6.2 Stanovení odolnosti nátěru proti změnám teploty

Zkouška PV 1200 popisuje cyklus změny prostředí, kde dochází k zvýšení a následnému snížení teploty. Účelem zkoušky je odhalit slabiny na vzorku při krátkodobé zkoušce se zrychleným časovým účinkem.

Stanovení odolnosti na změny prostředí bylo nastaveno na 10 cyklů, přičemž jeden cyklus trvá 720 minut. Před vložením vzorku byla klimatická komora nastavena na teplotu 23 °C a na relativní vlhkost 30 %. Následovala fáze ohřevu po dobu 60 minut, kdy bylo dosaženo teploty 80 °C a relativní vlhkosti 80 %. Po uplynutí 60 minut následovala fáze zadržení, která trvala 240 minut. Při této fázi byla udržovaná konstantní teplota i vlhkost jako ve fázi ohřevu. Třetí

fází byla fáze chlazení. Tato fáze trvala 120 minut a teplota klesla až na - 40 °C. Při dosažení bodu mrazu, tedy $T = 0\text{ °C}$ se vlhkost již nekontroluje. Po této fázi opět následovala fáze zadržení, která udržovala konstantní teplotu po dobu 240 minut. Poslední fází byla fáze ohřevu na teplotu 23 °C po dobu 60 minut. Od $T = 0\text{ °C}$ byla relativní vlhkost regulována na 30 %. Následně byly provedeny zkoušky odolnosti proti kamenné tříse, vodnímu paprsku a zkouška přilnavosti mřížkovou metodou.

3.6.3 Stanovení odolnosti nátěru proti korozi

Zkušební specifikace PV 1210 slouží k stanovení korozní odolnosti vzorků, ale také ke stanovení odolnosti kompletně lakovaných karoserií, sestav a součástí s různými antikorozními nátěry. Zkouška slouží ke zkoumání a hodnocení korozních vlastností nebo opatření na ochranu proti korozi dílů při statickém zatížení.

Před uložením vzorků do komory byla na každém vzorku nátěrového filmu provedena zkouška odolnosti proti kamenné tříse. Po této zkoušce následovalo samotné stanovení odolnosti nátěru vůči korozi. Stanovení odolnosti nátěru proti korozi představuje cyklicky se střídající kombinaci různých klimatických a korozních zatížení. Jeden zkušební cyklus standardně zahrnuje působení neutrální solné mlhy po dobu 4 hodin, následuje 4hodinové stárnutí ve standardní atmosféře a na závěr dochází k 16hodinovému stárnutí v konstantním kondenzačním klimatu při teplotě $40 \pm 3\text{ °C}$ a s relativní vlhkostí vzduchu 100 %. Testování vzorků bylo nastaveno na 60 cyklů, přičemž jeden cyklus v součtu trval 24 hodin. Po uplynutí 60 cyklů následovala zkouška odolnosti proti kamenné tříse.

3.7 Metody hodnocení fyzikálně-chemických zkoušek

3.7.1 Stanovení povrchové volné energie povrchů pevných látek měřením kontaktního úhlu

Metoda stanovení povrchové volné energie je popsána normou ISO 19403–2, která spočívá v nanesení kapky kapaliny na povrch zkušební vzorku. Každé měření spočívá v nanesení tří

kapek na jednotlivá místa každého vzorku s použitím nejméně dvou zkušebních kapalin. Následně se z kontaktního úhlu každé kapaliny, jejich povrchového napětí a jejich polárních a disperzních podílů vypočítá pomocí vhodného modelu povrchová volná energie pevné látky, rozdělena na polární a disperzní podíly. Schéma metody je znázorněno na obrázku č. 5.

Měření kontaktního úhlu bylo provedeno za konstantních podmínek, při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti 50 ± 5 %. Zároveň prostředí bylo zajištěno před vibracemi, prouděním vzduchu a slunečnímu záření. Zkušební vzorek se umístil na držák vzorku, který byl nastaven tak, aby se povrch zkušebního vzorku nacházel ve spodní polovině obrazu a aby byl zarovnan vodorovně. Následně byla naplněna Hamiltonova mikrostříkačka jakožto dávkovací systém zkušební kapalinou a upraven obraz s ohledem na jas a kontrast jehly. Jako zkušební kapaliny byly použity: destilovaná voda, ethylenglykol, formamid a dijodmethan. Hodnoty jejich povrchového napětí jsou znázorněny v tabulce č. 2. Dávkovací jehla byla umístěna 3–6 mm nad povrch zkušebního vzorku. Z jehly byla následně dávkována kapka zkušební kapaliny o objemu 2–6 μ l na povrch zkušebního vzorku. Měření bylo provedeno na třech různých měřících bodech zkušebního vzorku, za zisku informací o homogenitě vzorku. Hodnota kontaktního úhlu pro každou kapalinu se vypočítala jako aritmetický průměr naměřených hodnot. Následně se pro výpočet volné povrchové energie použila Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda, která je popsána v kapitole 1.6.3.

3.7.2 Stanovení viskozity nátěrové hmoty

Viskozita kapaliny je mírou toho, jak se kapalina brání tečení a je obdobná smykovému tření mezi pevnými tělesy. Míra vnitřního tření je důsledkem smykového napětí mezi jednotlivými vrstvami uvnitř kapaliny při jejím tečení. Míru tohoto tření vyjadřuje dynamická viskozita, která se stanovuje i u nátěrových hmot, které jsou složeny z kapalné a pevné fáze, které po dispergaci vytvoří kompaktní homogenní směs. Znalost chování toku nátěrové hmoty při různých smykových rychlostech je zásadní pro její aplikaci, zejména při nastavení čerpadla důsledkem, kterého se nátěrová hmota čerpá potrubím.

Stanovení viskozity bylo provedeno pomocí reometru s měřícím systémem deska/deska. Před každým stanovením byla provedena kalibrace reometru podle podmínek stanovených výrobcem. Po provedení kalibrace byl vzorek nátěrové hmoty bez přidaných aditiv umístěn do

měřící mezery mezi dvě plochy, z nichž jedna rotuje a druhá je v klidu. Měření probíhalo po dobu 60 sekund se smykovou rychlostí 1000 1/s. Stejným způsobem bylo provedeno měření i pro vzorky obsahující hydrofobní aditiva, která byla následně srovnávána se standardy, tedy s nátěrovými hmotami bez obsažených aditiv.

3.8 Odolnost nátěrových filmů vůči chemikáliím

3.8.1 Stanovení odolnosti nátěru proti alkáliím

Stanovení odolnosti bylo provedeno na nátěru, který byl vystaven působení 10 ml jedno normálního roztoku hydroxidu sodného, který byl aplikován do PVC kroužku s vnitřním průměrem 5 cm. Na PVC kroužek byla připevněna trvale těsnící pryž, která zabraňovala rozlivu roztoku hydroxidu. Vzorek s nátěrem byl následně umístěn na vyhřívanou desku a PVC kroužky byly zakryty 500 g krytkou. Stanovení bylo provedeno po dobu 1 hodiny při 70 °C. Podstatný význam má i teplota, které se dosahuje při slunečném záření nebo vlivem ohřevu motoru. Po uběhnutí 1 hodiny byl vzorek vyjmut z vyhřívané desky a byly odstraněny PVC kroužky. Následně byl vzorek s nátěrem opláchnut vodou, očištěn lakovým benzínem a vizuálně byl posouzen lesk a stálost barvy.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Výsledky optických a fyzikálně-mechanických zkoušek

4.1.1 Stanovení lesku nátěru

Stanovení lesku nátěrového filmu bylo provedeno podle postupu, který je popsán v kapitole 3.5.1. Výsledky naměřených hodnot jsou zpracovány v tabulce č. 4. Hodnoty stupně lesku, které byly naměřené u vzorků obsahující hydrofobní aditiva byly následně porovnávána se standardními vzorky. Za standardní vzorek je považován testovací ocelový plech, na který byla nanesena nátěrová hmota bez přidaných aditiv. Pro stanovení byl použit jednosložkový systém nátěrových hmot, označován jako 1K a dvousložkový systém nátěrových hmot, který je značen jako 2K. Pro každou nátěrovou hmotu byly následně zhotoveny tři vzorky a na každém z nich bylo provedeno trojí měření. Výsledkem je tedy průměr ze tří měření.

Tabulka 4 - Průměry naměřených hodnot stupně lesku standardů a hydrofobních aditiv

<i>typ</i>	<i>složka NH</i>	20°	60°	85°
<i>S</i>	1K	88,4	94,3	99,9
<i>S</i>	2K	87,6	92,6	99,9
<i>1A-0,5</i>	1K	88,9	93,9	99,
<i>1A-0,5</i>	2K	87,0	92,1	99,3
<i>1A-1</i>	1K	88,4	94,0	99,0
<i>1A-1</i>	2K	86,3	92,2	98,8
<i>1A-1,5</i>	1K	87,7	93,7	99,0
<i>1A-1,5</i>	2K	86,6	92,8	99,2
<i>1B-0,5</i>	1K	87,8	94,5	99,4
<i>1B-0,5</i>	2K	85,6	92,0	99,0
<i>1B-1</i>	1K	88,4	94,3	99,6
<i>1B-1</i>	2K	85,7	92,2	99,4
<i>1B-1,5</i>	1K	88,2	94,2	98,3
<i>1B-1,5</i>	2K	85,8	92,3	99,5
<i>1C-0,5</i>	1K	87,9	93,6	99,8
<i>1C-0,5</i>	2K	85,6	91,9	99,8
<i>1C-1</i>	1K	88,1	93,6	99,1
<i>1C-1</i>	2K	85,1	91,5	99,7
<i>1C-1,5</i>	1K	88,2	94,3	99,9
<i>1C-1,5</i>	2K	85,4	90,8	99,8

Stanovení lesku bylo provedeno měřením pod úhly 20°, 60° a 85°. V kapitole 3.5.1 je popsáno, že vysoce lesklé povrchy jako jsou ochranné organické povlaky na karosériích automobilů je vhodné měřit zejména pod úhlem 20°. Během stanovení hodnoty lesku testovaných organických povlaků lze pozorovat pouze malé změny oproti hodnotám standardů. Pro standardní vzorky, na které byly nanесeny jednosložkové systémy nátěrových hmot byla hodnota stupně lesku měřeného pod úhlem 20° v průměru 88,4. Hodnoty stupně lesku z měření ostatních vzorků, které obsahují dispergovaná aditiva v jednosložkovém nátěrovém systému se příliš nemění. Nejnižší průměrnou hodnotu 87,7 dosahovaly vzorky 1A-1,5, neboli heteroboroxiny s navázanou t-Bu skupinou o koncentraci 1,5 hm. %. Nejvyšší naměřené hodnoty 88,9 měly vzorky značené jako 1A-0,5, což odpovídá opět heteroboroxinům s navázanou t-Bu skupinou o koncentraci 0,5 hm. %. U dvousložkového systému nátěrových hmot byly hodnoty stupně lesku nižší. Měřený standard dosahoval hodnot v průměru 87,6. Zároveň se tak jednalo i o nejvyšší průměrné hodnoty u dvousložkového systému. Nejnižší naměřené hodnoty dosahovaly v průměru 85,7, které byly naměřeny u vzorků 1B-1 označující heteroboroxiny s navázanou CF₃ skupinou o koncentraci 1 hm. %. Výsledky ukázaly, že přidání aditiv nemá výrazný vliv na stupeň lesku a přidaná aditiva nikterak neovlivňují optické vlastnosti.

4.1.2 Stanovení tvrdosti nátěru

Stanovení tvrdosti nátěru bylo provedeno podle postupu, který je popsán v kapitole 3.5.2. Výsledky stanovení tvrdosti nátěru tlumením kyvadla dle Königa jsou popsány v tabulce č. 5. Vzorky jsou opět pro jednoduchost popsány zkratkami, stejně jako v kapitole 4.1.1. Pro každý vzorek bylo provedeno trojí měření, po kterých následoval výpočet aritmetického průměru, jehož výsledkem byla průměrná hodnota ze tří měření. Výsledky aritmetického průměru byly následně použity k výpočtu relativní povrchové tvrdosti v procentech vztažené ke standardu, tedy k nátěrovému filmu bez obsažených aditiv.

Tabulka 5 - Stanovené hodnoty tvrdosti nátěrových filmů standardů a vzorků s hydrofobními aditivami

<i>typ</i>	<i>složka</i> <i>NH</i>	<i>čas útlumu kyvadla [s]</i>			<i>průměr [s]</i>	<i>relativní povrchová tvrdost [%]</i>
<i>S</i>	<i>1K</i>	186,2	186,2	177,8	183,4	100
<i>S</i>	<i>2K</i>	177,8	182	183,4	181,1	100
<i>1A-0,5</i>	<i>1K</i>	172,2	176,4	180,6	176,4	96,2
<i>1A-0,5</i>	<i>2K</i>	184,8	183,4	182	183,4	101,3
<i>1A-1</i>	<i>1K</i>	183,4	170,8	184,8	179,7	98,0
<i>1A-1</i>	<i>2K</i>	190,4	186,2	187,6	188,1	103,9
<i>1A-1,5</i>	<i>1K</i>	187,6	168	174,1	174,1	94,9
<i>1A-1,5</i>	<i>2K</i>	189	189	191,8	189,9	104,9
<i>1B-0,5</i>	<i>1K</i>	183,4	182	182	182,5	99,5
<i>1B-0,5</i>	<i>2K</i>	184,8	183,4	184,8	184,3	101,8
<i>1B-1</i>	<i>1K</i>	180,6	187,6	191,8	186,7	101,8
<i>1B-1</i>	<i>2K</i>	183,4	182	183,4	182,9	101
<i>1B-1,5</i>	<i>1K</i>	179,2	172,2	176,4	175,9	95,9
<i>1B-1,5</i>	<i>2K</i>	187,6	187,6	186,2	187,1	103,3
<i>1C-0,5</i>	<i>1K</i>	180,6	177,8	169,4	175,9	95,9
<i>1C-0,5</i>	<i>2K</i>	182	183,4	177,8	187,1	100
<i>1C-1</i>	<i>1K</i>	175	173,6	179,2	175,9	95,9
<i>1C-1</i>	<i>2K</i>	177,8	179,2	180,6	179,2	99
<i>1C-1,5</i>	<i>1K</i>	172,2	170,8	172,2	171,7	93,6
<i>1C-1,5</i>	<i>2K</i>	183,4	179,2	179,2	180,6	99,7

Měření povrchové tvrdosti nátěru pomocí kyvadla dle Königa a následným vynásobením výsledku hodnotou 1,8 byl stanoven čas útlumu kyvadla. Následně byla vypočítána relativní povrchová tvrdost vyjádřená v procentech, která byla vztažena ke standardu, tedy k nátěru neobsahující aditiva. Z výsledků relativní povrchové tvrdosti je patrné, že dvousložkový nátěrový systém obsahující hydrofobní aditiva vykazoval většinou vyšší hodnoty než standard. Nejvyšší hodnoty dosahovaly dvousložkové nátěry s aditivou s navázanou t-Bu skupinou, které jsou označovány jako 1A. Výjimkou byla aditiva s navázanou $(CF_3)_2$ skupinou, označovány jako 1C, u kterých s rostoucí koncentrací povrchová tvrdost klesla, oproti hodnotám standardu. Odlišných výsledků bylo dosaženo u jednosložkových systémů nátěrových hmot s přidanými aditivou, protože u všech vzorků byly naměřeny nižší hodnoty, než je hodnota standardu. Výjimkou byla aditiva CF_3 o koncentraci 1 hm. % značená jako 1B-1, které měly jako jediný vyšší hodnotu, než má standard. Výsledky relativní povrchové tvrdosti všech vzorků se neliší o více jak 5 %, a proto tvrdost vzorků s nátěrovým filmem dosahuje výborných výsledků.

4.1.3 Stanovení přilnavosti nátěru

Stanovení přilnavosti nátěrového filmu bylo provedeno podle postupu uvedeného v kapitole 3.5.3. Organické povlaky, které byly nanесeny na testované ocelové plechy dosahovaly vynikajících výsledků stupňů přilnavosti. Standardy obsahující jednosložkový, ale i dvousložkový systém nátěrových hmot nevykazovaly žádné poškození a hodnoty stupně přilnavosti byly rovny 0. Stanovení bylo provedeno také u hydrofobních aditiv s navázanou t-Bu skupinou, CF_3 skupinou a $(CF_3)_2$ skupinou, které byly dispergovány do jednosložkových i dvousložkových nátěrových hmot o koncentracích 0,5 hm. %, 1 hm. %, 1,5 hm. %. U žádného typu vzorku nebyly pozorovány žádné druhy poškození, a tudíž, stejně jako u standardů, byly u všech vzorků hodnoty stupně přilnavosti rovny 0.

4.1.4 Stanovení odolnosti nátěru proti vodnímu paprsku

Stanovení odolnosti nátěru proti vodnímu paprsku bylo provedeno dle postupu uvedeného v kapitole 3.5.4. I v tomto případě byla odolnost organického povlaku vůči působení vodního paprsku vynikající. Stanovení odolnosti bylo nejprve provedeno u standardů pro jednosložkové

i dvousložkové nátěry, se kterými byly následně porovnávány testované vzorky. U obou typů standardů nedošlo k žádnému poškození, tudíž hodnoty charakteristického koeficientu byly rovny 0. Následně byly testovány plechy, na kterých byly nanесeny organické povlaky s aditivy. I zde se jednalo o jednosložkové a dvousložkové systémy, přičemž do každého bylo přidáno aditivum s navázanou t-Bu skupinou, CF₃ skupinou a (CF₃)₂ skupinou o koncentracích 0,5 hm. %, 1 hm. %, 1,5 hm. %. Výsledky u všech zkoumaných vzorků byly stejné jako u standardů, tedy nedošlo k žádnému poškození ochranných vrstev, a tudíž měly všechny vzorky hodnotu charakteristického koeficientu rovnou 0.

4.1.5 Stanovení odolnosti nátěru proti kamenné tříšce

Poslední fyzikálně-mechanickou zkouškou byla odolnost proti kamenné tříšce simulující náraz kamene. Stanovení odolnosti nátěru bylo provedeno podle postupu, který je popsán v kapitole 3.5.5. Tato zkouška byla provedena pro každý vzorek včetně standardů dvakrát. I v tomto případě byly nejprve testovány standardy pro oba typy nátěrových hmot a následně zkoumané vzorky. U standardů pro jednosložkový i dvousložkový systém nátěrových hmot vyšly výsledky totožně. Oba typy měly hodnotu poškození 1,0, což značí 1,0 % poškozené plochy. Těchto výsledků dosahovaly i všechny ostatní vzorky kromě jednoho typu. Vzorky s označením 1B-0,5 1K, neboli jednosložkové nátěry s obsahem 0,5 hm. % aditiv s navázanou CF₃ skupinou, dosahovaly hodnot 1,5, což je rovno 2,5 % poškozené plochy. Navzdory zvýšenému rozsahu poškození organických povlaků s hydrofobními aditivy lze tento typ povlaků považovat za přijatelný pro aplikaci na karoserie automobilů.

4.2 Výsledky cyklických korozních zkoušek

4.2.1 Výsledky odolnosti nátěru proti vlhkosti

Stanovení odolnosti nátěru proti vlhkosti bylo provedeno dle postupu popsaného v kapitole 3.6.1. Během stanovení odolnosti proti vlhkosti se mohly na nátěrech tvořit různé defekty v podobě puchýřků. Z tohoto důvodu byly plechy po vyjmutí z komory nejprve

vizuálně prozkoumány, zda nedochází k žádným změnám z hlediska optických vlastností a následně byly provedeny fyzikálně-mechanické zkoušky. I v tomto případě byl použit jednosložkový i dvousložkový systém nátěrových hmot a byly testovány vzorky bez přidaných aditiv, tzv. standardy a vzorky s dispergovanými hydrofobními aditivami. Konkrétně se jednalo o aditiva s navázanou t-Bu skupinou, CF₃ skupinou a (CF₃)₂ skupinou o koncentracích 0,5 hm. %, 1 hm. %, 1,5 hm. %.

4.2.1.1 Stanovení přilnavosti nátěru po zkoušce odolnosti proti vlhkosti

První zkouškou, která následovala po vyjmutí vzorku z kondenzační komory byla přilnavost nátěru, která je popsána v kapitole 3.5.3. Pro stanovení byl použit opět řezací nástroj s noži rozmístěnými 2 mm od sebe. Výsledky z hodnocení přilnavosti dosahovaly vynikajících výsledků. Ve všech případech testovaných vzorků s ochranným organickým povlakem byly řezy dokonale hladké a žádný čtverec z mřížky nebyl poškozen. Všechny testované vzorky dosahovaly hodnot stupně poškození 0.

4.2.1.2 Stanovení odolnosti nátěru proti vodnímu paprsku po zkoušce odolnosti proti vlhkosti

Další provedenou zkouškou byla zkouška odolnosti proti vodnímu paprsku, která je popsána v kapitole 3.5.4. Stanovení odolnosti nátěru dosáhlo u všech typů vzorků vyjma jednoho výborných výsledků. U všech typů vzorků vyjma jednoho nedošlo k žádnému poškození, a tudíž hodnota charakteristického koeficientu byla u všech typů vyjma jednoho rovna 0. Výjimkou byl vzorek s označením 1A-1,5 1K, tedy vzorek s obsaženým hydrofobním aditivem s navázanou t-Bu skupinou o koncentraci 1,5 hm.%, dispergované do jednosložkové nátěrové hmoty. U tohoto vzorku došlo k výraznému poškození, které dosahovalo hodnot charakteristického koeficientu 3, přičemž poškozený byl pouze jeden vzorek ze tří testovaných. Tento defekt mohl být zapříčiněn chybnou úpravou podkladu nebo aplikací nátěrové hmoty.

4.2.1.3 Stanovení odolnosti nátěru proti kamenné třísece po zkoušce odolnosti proti vlhkosti

Poslední provedenou fyzikálně-mechanickou zkouškou po zkoušce odolnosti proti vlhkosti byla zkouška odolnosti proti kamenné třísece, jejíž postup je popsán v kapitole 3.5.5. I v tomto případě byla zkouška provedena dvakrát. U většiny testovaných organických povlaků bylo dosaženo hodnoty poškození 1,0, což představuje 1,0 % poškozené plochy. Avšak u vzorků typu S 2K, neboli standardu s dvousložkovým nátěrem, vzorku 1B-1 2K, který obsahuje v dvousložkovém nátěru 1 hm. % hydrofobního aditiva s navázanou CF_3 skupinou a vzorků 1C-1 2K, 1C-1,5 2K, které obsahují v dvousložkovém nátěru 1 hm. % a 1,5 hm. % hydrofobního aditiva s navázanou $(CF_3)_2$ skupinou, bylo dosaženo hodnoty poškození 1,5, což činí 2,5 % poškozené plochy. Z těchto výsledků lze usuzovat, že zejména dvousložková nátěrová hmota má větší sklon k poškození po provedených zkouškách, než má jednosložková nátěrová hmota. Avšak přes zvýšený rozsah poškození ochranných organických povlaků lze tyto povlaky považovat za přijatelné pro aplikaci na karoserie automobilů.

4.2.2 Výsledky odolnosti nátěru proti změnám teploty

Náhlé změny teplot, ke kterým dochází během zkoušky PV 1200, mohou způsobovat defekty nátěru, jako jsou praskliny, puchýřky atd. Stanovení odolnosti nátěru proti změnám teploty bylo provedeno podle postupu, který je popsán v kapitole 3.6.2. Vzhledem k možnému výskytu defektů byly všechny vzorky s organickými povlaky pečlivě vizuálně prozkoumány. Jelikož ani u jednoho typu vzorku nedošlo k žádnému poškození, následovaly zkoušky přilnavosti, odolnosti proti vodnímu paprsku a kamenné třísece.

4.2.2.1 Stanovení přilnavosti nátěru po zkoušce odolnosti proti změnám teploty

Pro vyhodnocení přilnavosti byl i v tomto případě použit postup, který je popsán v kapitole 3.5.3. Po provedení řezu tvaru mřížky u všech vzorků včetně standardů byly vzorky vizuálně prozkoumány a vyhodnoceny. Během stanovení přilnavosti nedošlo u žádného ochranného

organického povlaku k poškození, veškeré řezy byly hladké, a tudíž i stupeň poškození dosahoval hodnot 0.

4.2.2.2 Stanovení odolnosti nátěru proti vodnímu paprsku po zkoušce odolnosti proti změnám teploty

Stanovení odolnosti nátěru proti vodnímu paprsku bylo provedeno dle postupu v kapitole 3.5.4. Následně byly organické ochranné povlaky vzorků vizuálně porovnávány s referenčními snímky za účelem zjištění možného poškození. Po vizuálním vyhodnocení byly zjištěny 2 typy vzorků, které vykazovaly významné poškození v důsledku působení vodního paprsku. Oba typy dosahovaly hodnot poškození charakteristického koeficientu 5. Konkrétně se jednalo o vzorky typu 1B-1 1K a 1B-1,5 1K. Oba typy vzorků obsahují aditivum s navázanou CF_3 skupinou. Poškozené byly vzorky obsahující hydrofobní aditivum o koncentraci 1 hm.% a 1,5 hm.%, ale vzorky se stejným typem aditiva o koncentraci 0,5 hm. % byly nepoškozené. Z toho lze usuzovat, že s přibývajícím koncentrací tohoto typu aditiva pro jednosložkové nátěrové hmoty se odolnost povlaku výrazně snižuje.

4.2.2.3 Stanovení odolnosti nátěru proti kamenné třísece po zkoušce odolnosti proti změnám teploty

Provedení zkoušky odolnosti nátěru proti kamenné třísece po zkoušce stanovení odolnosti proti změnám teploty bylo provedeno podle postupu popsaného v kapitole 3.5.5 a bylo provedeno dvakrát. Působením litinového granulátu byl testován každý vzorek včetně standardů a následně byl u každého ochranného organického povlaku vyhodnocen rozsah poškození s porovnávacími obrazovými standardy. Pro tento test dosahovaly vzorky výborných výsledků, když všechny vzorky výjimkou dvou s aplikovaným nátěrem dosahovaly hodnoty poškození 1,0, což značí 1,0 % poškozené plochy. Vzorky typu 1A-1,5 2K obsahující v dvousložkovém nátěru 1,5 hm. % hydrofobního aditiva s navázanou t-Bu skupinou a 1B-0,5 2K obsahující v dvousložkovém nátěru 0,5 hm. % hydrofobního aditiva s navázanou CF_3 skupinou, vykazovaly 2,5 % poškození plochy, což odpovídá hodnotě 1,5. Oba typy vykazují pouze minimální stupeň poškození a zůstávají tak v akceptovatelných mezích pro použití.

4.2.3 Výsledky odolnosti nátěru proti korozi

Zkoumání odolnosti nátěru proti korozi je důležitou fyzikálně-chemickou zkouškou, která je nezbytná pro zajištění odolnosti, stability a bezpečnosti karosérií. Stanovení odolnosti nátěru proti korozi je popsáno v kapitole 3.6.3. Zkouška PV 1210 je svým klimatickým a korozním zatížením jednou z nejnáročnějších zkoušek pro povrch organického povlaku. Celé stanovení bylo zakončeno ostřílením plechů kamennou třískou. Po tomto stanovení byly ochranné organické povlaky vyhodnoceny pomocí srovnávacích snímků pro test odolnosti proti kamenné tříске.

4.2.3.1 Stanovení odolnosti nátěru proti kamenné tříске po zkoušce odolnosti proti korozi

Stanovení odolnosti nátěru proti kamenné tříске u zkoušky odolnosti proti korozi bylo provedeno dvoufázově. Jednou před zahájením cyklického testu proti korozi a podruhé po cyklickém testu. Stanovení odolnosti proti kamenné tříске bylo provedeno dle postupu popsaného v kapitole 3.5.5. Stanoveny byly stejně jako u přechozích zkoušek vzorky s nátěry obsahující přidaná aditiva i standardy, tedy vzorky s nátěry bez obsažených aditiv. Výsledky obou zkoumaných variant dosahovaly vynikajících výsledků. Standardy s jednosložkovými i dvousložkovými nátěry dosahovaly v obou případech hodnot 1,5, což odpovídá 2,5 % poškozené plochy. Stejných výsledků dosahovaly také vzorky s označením 1A-1,5 2K neboli vzorky obsahující v dvou komponentním nátěru 1,5 hm. % aditivum s navázanou t-Bu skupinou. Dále 1B-0,5 1K, 1B-0,5 2K neboli vzorky obsahující v jednosložkovém i dvousložkovém nátěru 0,5 hm. % aditiva s navázanou CF₃ skupinou a 1B-1,5 1K neboli vzorky obsahující v jednosložkovém nátěru 1,5 hm. % aditiva s navázanou CF₃ skupinou. Zbylé vzorky dosahovaly hodnot 1,0 s odpovídajícím 1,0 % poškozením plochy. Z výsledků je tedy patrné, že hydrofobní aditiva, která byla dispergována do nátěrových hmot nikterak nesnižují odolnost nátěrů proti korozi, ale naopak odolnost vůči této zkoušce mírně zlepšují.

4.3 Výsledky fyzikálně-chemických zkoušek

4.3.1 Stanovení povrchové volné energie povrchů pevných látek měřením kontaktního úhlu

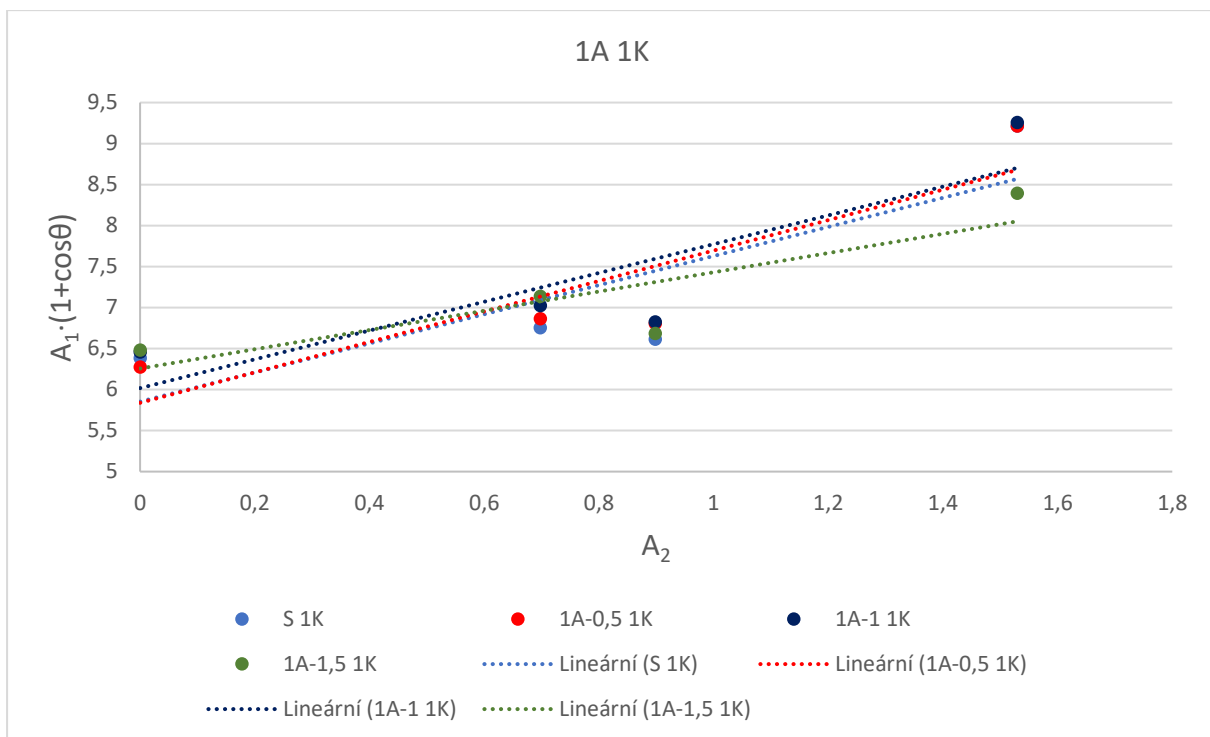
Stanovení povrchové volné energie povrchů pevných látek měřením kontaktního úhlu bylo provedeno podle postupu uvedeného v kapitole 3.7.1. Povrchová energie pevných látek se vyhodnocuje měřením kontaktního úhlu s nejméně dvěma různými zkušebními kapalinami, jejichž povrchové napětí včetně jejich polární a disperzní složky je tabelováno. K výpočtu povrchového napětí byla použita Owens-Wendt-Rabel-Kaeble metoda, která bere v potaz geometrický průměr polární a disperzní části povrchového napětí kapaliny a pevné látky. V tabulce č. 6 jsou uvedeny průměry naměřených kontaktních úhlů pro každý typ vzorku. K měření byly použity zkušební kapaliny voda, ethylenglykol, formamid, diiodmethan. Následně s použitím OWRK metody byla vypočítána polární a disperzní složka pevné látky, jejichž součet udává celkovou volnou povrchovou energii.

Tabulka 6 - Výsledky volné povrchové energie standardů a hydrofobních aditiv

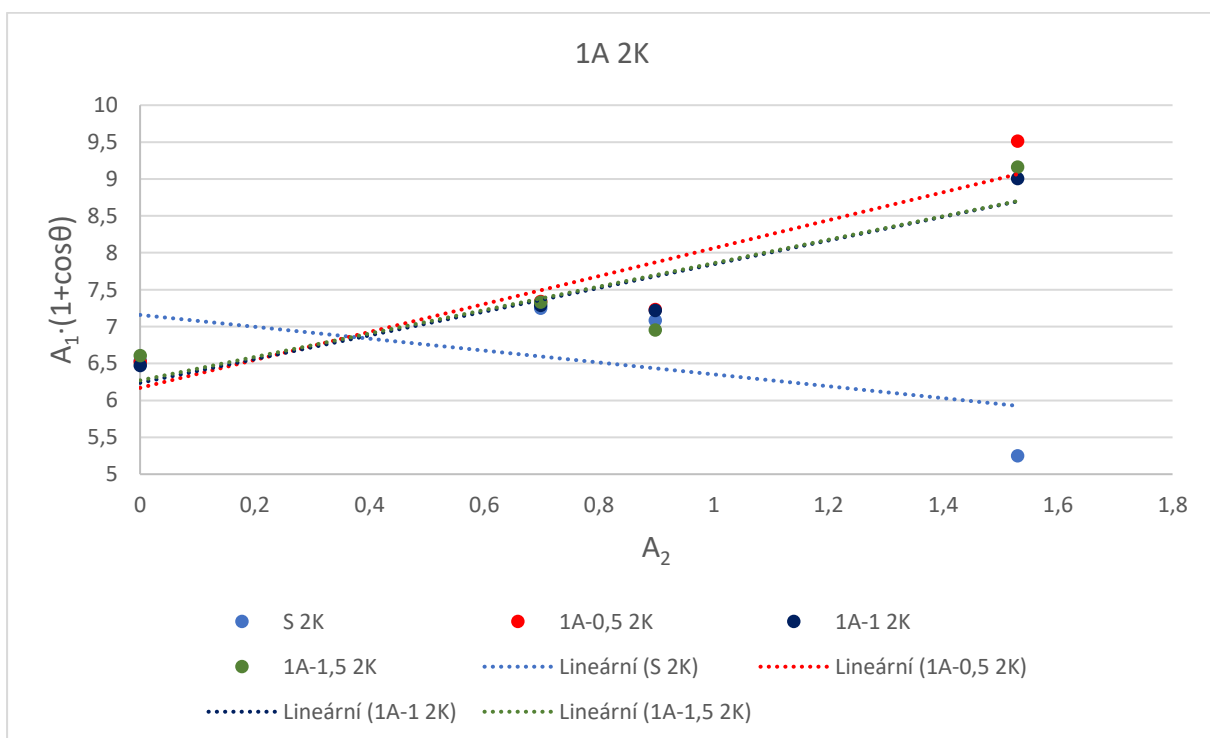
typ	složka NH	kontaktní úhel [θ]				γ_s^p	γ_s^d	γ
		voda	ethylenglykol	formamid	dijodmethan			
S	1K	79,78	65,76	62,69	37,86	3,15	34,26	37,41
S	2K	76,68	58,28	55,91	33,43	0,65	51,24	51,89
1A-0,5	1K	79,53	62,23	61,45	40,46	3,45	34,09	37,54
1A-0,5	2K	77,28	56,13	54,55	34,00	3,58	38,07	41,65
1A-1	1K	79,21	61,95	59,20	35,74	3,08	36,22	39,30
1A-1	2K	81,10	56,30	55,34	35,35	2,58	38,92	41,50
1A-1,5	1K	85,62	63,90	57,52	35,01	1,38	39,15	40,53
1A-1,5	2K	79,91	60,17	54,63	31,39	2,52	39,33	41,85
1B-0,5	1K	83,76	64,34	60,07	34,58	1,77	37,81	39,58
1B-0,5	2K	77,36	56,65	56,07	34,64	3,63	37,43	41,06
1B-1	1K	80,02	62,93	61,19	35,09	2,80	36,09	38,89
1B-1	2K	76,96	57,82	60,71	37,21	4,06	35,07	39,13
1B-1,5	1K	81,89	64,72	59,05	36,04	2,30	36,78	39,08
1B-1,5	2K	77,89	58,62	60,48	38,58	3,86	34,90	38,76
1C-0,5	1K	80,62	63,90	55,62	35,92	2,59	37,32	39,91
1C-0,5	2K	78,14	56,21	51,34	36,93	3,52	38,18	41,70
1C-1	1K	83,85	62,14	63,13	42,28	2,40	34,60	37,00
1C-1	2K	81,35	54,47	55,21	38,64	2,77	37,86	40,63
1C-1,5	1K	83,67	59,61	62,15	40,03	2,30	36,03	38,33
1C-1,5	2K	79,52	55,97	57,47	39,02	3,40	36,50	39,90

Z výsledků naměřených kontaktních úhlů je patrné, že přidáním hydrofobního aditiva na bázi heteroboroxinů bylo v některých případech dosaženo navýšení kontaktního úhlu přesahující 5 %. Hodnota kontaktního úhlu vody byla u některých typů vzorků s obsaženými aditivami blízká 90°, tedy úhlu charakterizující hydrofobní povrch. Nejvyšší hodnoty kontaktního úhlu byly naměřeny zejména u vzorků 1A-1,5 1K, tedy u vzorku obsahující v jednosložkové nátěrové hmotě 1,5 hm. % aditiva obsahující t-Bu skupinu. Dále u vzorků 1C-1 1K a 1C-1 2K neboli u vzorků obsahující v jednosložkovém a dvousložkovém systému 1 hm. % aditiva obsahující (CF₃)₂ skupinu.

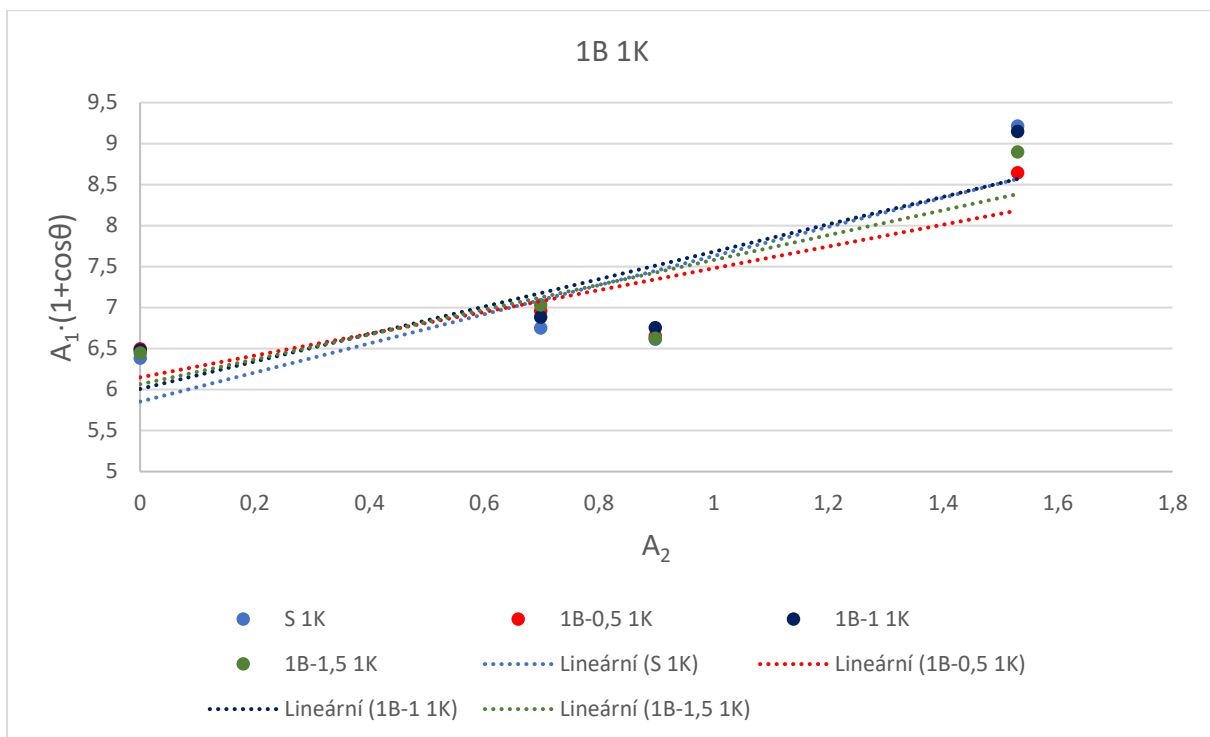
Z výsledků je patrné, že jednosložkové nátěry s přidanými aditivami mají vyšší hodnoty celkové volné povrchové energie, než má standard. Jediný typ vzorku 1C-1 1K má hodnotu nižší než má standard jednosložkového nátěru. Rozdílných výsledků dosahují dvousložkové nátěry, u kterých je možné pozorovat výrazný pokles celkové volné povrchové energie, než je naměřena hodnota pro dvou komponentní standard. Vyhodnocení volné povrchové energie je znázorněno i v následujících Owens-Wendt-Rabel-Kaelble grafech, kde $A_1 = \frac{\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$, $A_2 = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$.



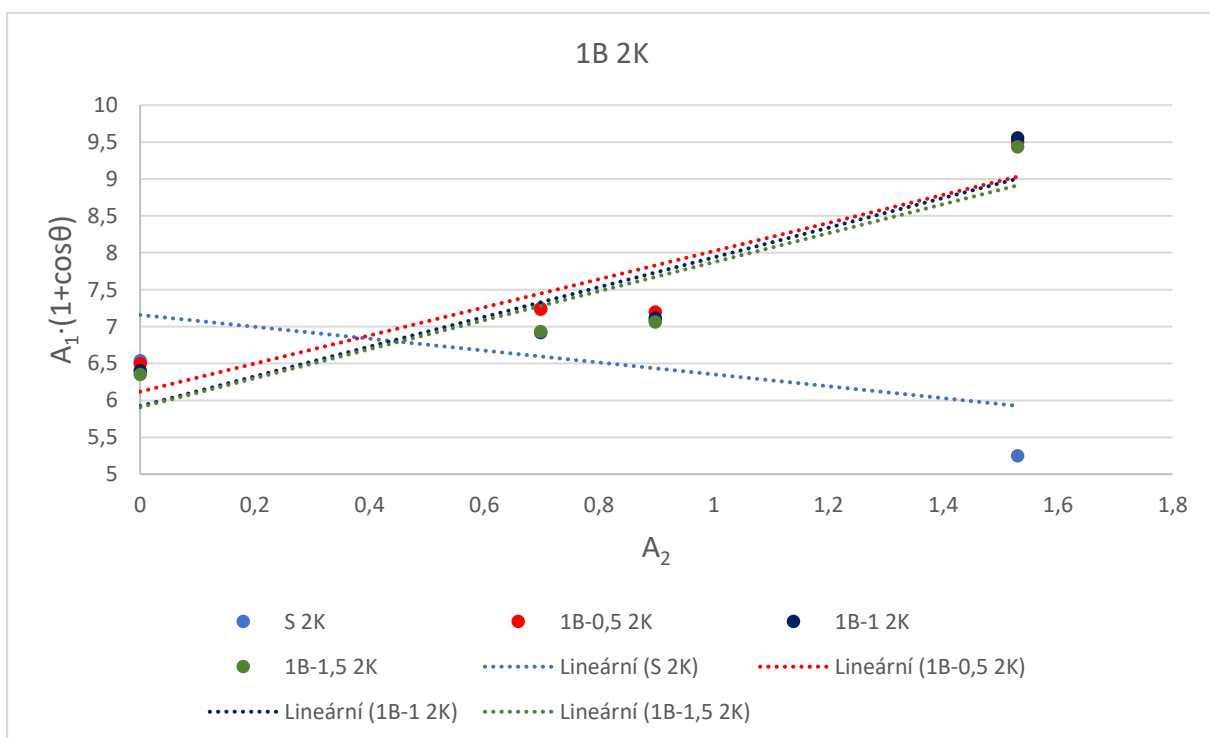
Obrázek 20 - Volná povrchová energie vzorků obsahující *t*-Bu skupinou pro systém 1K



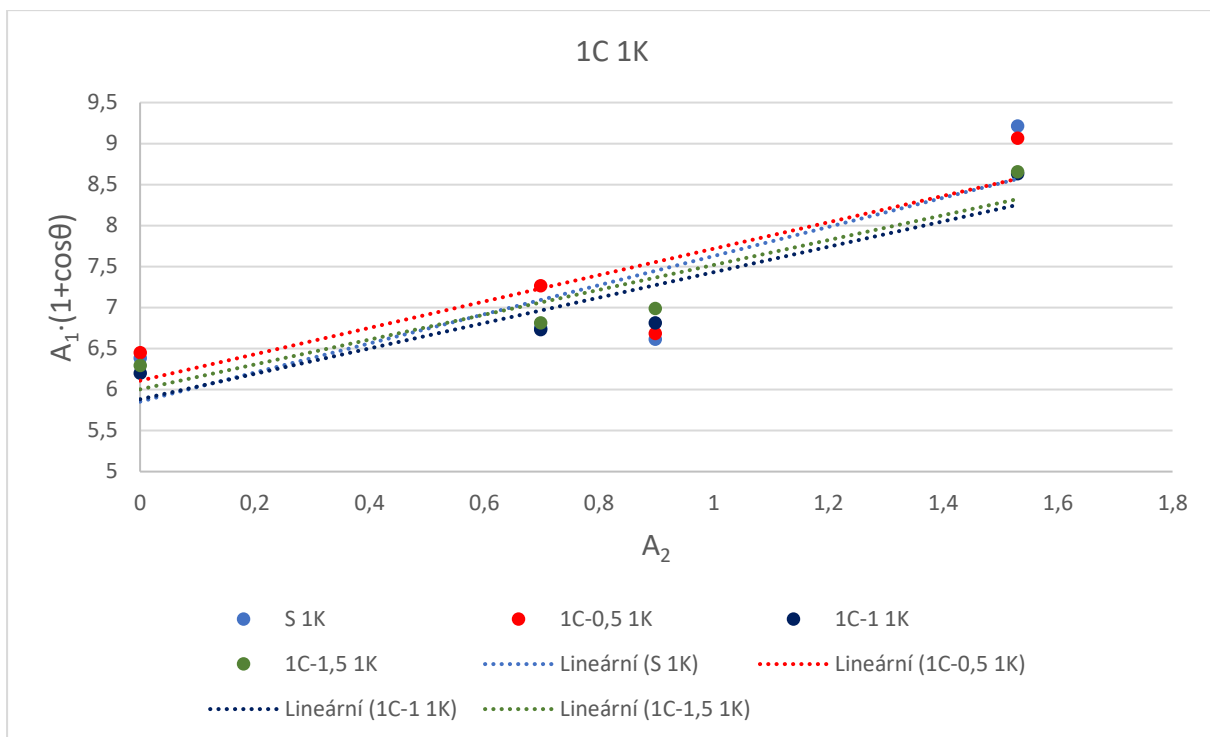
Obrázek 21 - Volná povrchová energie vzorků obsahující *t*-Bu skupinou pro systém 2K



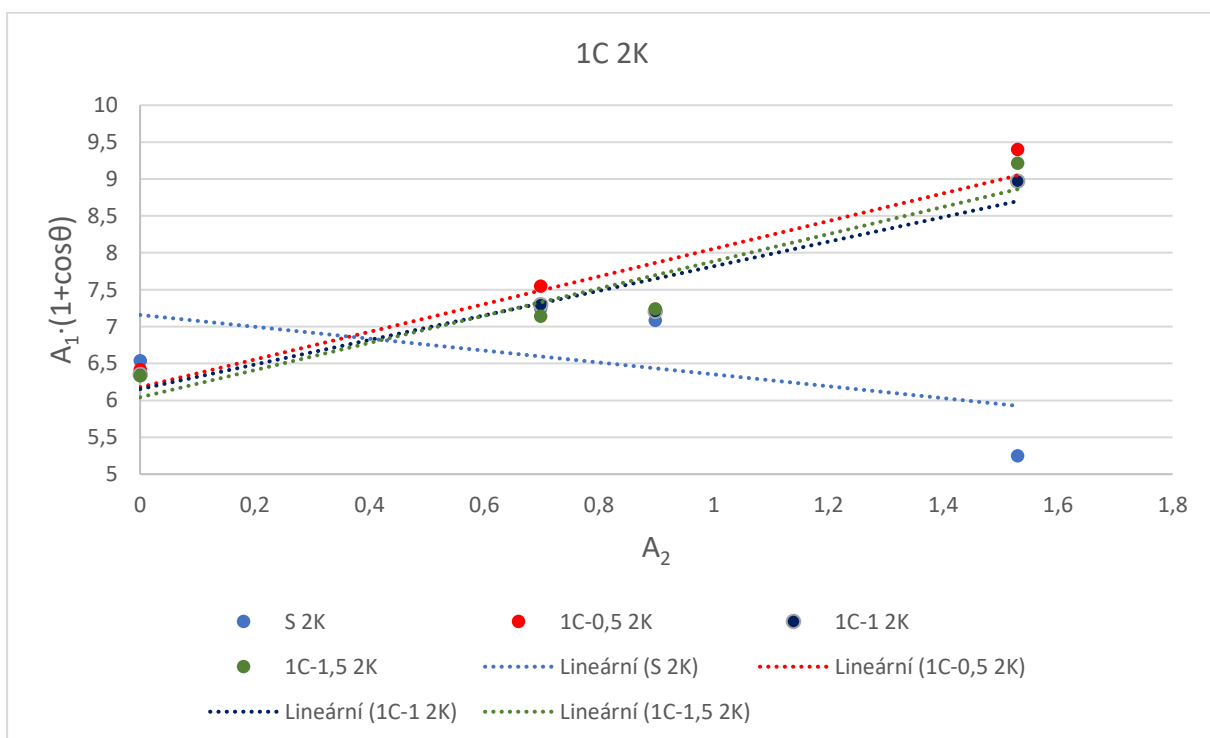
Obrázek 22 Volná povrchová energie vzorků obsahující CF_3 skupinou pro systém 1K



Obrázek 23 - Volná povrchová energie vzorků obsahující CF_3 skupinou pro systém 2K



Obrázek 24 - Volná povrchová energie vzorků obsahující $(CF_3)_2$ skupinou pro systém 1K



Obrázek 25 - Volná povrchová energie vzorků obsahující $(CF_3)_2$ skupinou pro systém 2K

4.3.2 Stanovení viskozity nátěrové hmoty

Stanovení viskozity nátěrové hmoty bylo provedeno dle postupu pospaného v kapitole 3.7.2. Pro stanovení viskozity byly použity měřící šablony, které se pro nátěrové hmoty nepoužívají. Tyto šablony byly použity z důvodu absence šablon pro nátěrové hmoty. Metoda umožnila měření viskozity, které slouží pro porovnání viskozity vzorků s hydrofobními aditivy se stejně měřenými standardy bez obsažených aditiv. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 7.

Tabulka 7 - Výsledky měření viskozity nátěrových hmot standardů a s přidávanými hydrofobními aditivami

<i>typ</i>	<i>složka NH</i>	<i>viskozita [mPa·s]</i>
<i>S</i>	1K	5,33
<i>S</i>	2K	5,60
<i>1A-0,5</i>	1K	6,56
<i>1A-0,5</i>	2K	6,29
<i>1A-1</i>	1K	6,45
<i>1A-1</i>	2K	5,71
<i>1A-1,5</i>	1K	6,28
<i>1A-1,5</i>	2K	6,61
<i>1B-0,5</i>	1K	6,98
<i>1B-0,5</i>	2K	5,60
<i>1B-1</i>	1K	7,24
<i>1B-1</i>	2K	5,41
<i>1B-1,5</i>	1K	7,16
<i>1B-1,5</i>	2K	6,65
<i>1C-0,5</i>	1K	6,58
<i>1C-0,5</i>	2K	5,71
<i>1C-1</i>	1K	6,62
<i>1C-1</i>	2K	6,09
<i>1C-1,5</i>	1K	6,76
<i>1C-1,5</i>	2K	6,20

Z výsledků je patrné, že přidáním hydrofobního aditiva do nátěrové hmoty se hodnota viskozity zvýší. Nárůst viskozity ovšem není příliš vysoký na to, aby se nátěrová hmota s obsaženým aditivem nedala použít pro lakování karoserie automobilů. Možným postupem pro dosažení podobných podmínek pro aplikaci by bylo použití většího množství rozpouštědel, či úpravy tlaku kompresoru vhánějící nátěrovou hmotu potrubím do stříkacích hlavic.

4.4 Výsledky odolnosti nátěrových filmů vůči chemikáliím

4.4.1 Stanovení odolnosti nátěru proti alkáliím

Stanovení odolnosti nátěru proti alkáliím bylo provedeno dle postupu uvedeného v kapitole 3.8.1. Alkálie mohou působit velmi agresivně vůči ochranným nátěrům a mohou způsobovat korozi materiálu. Stejně jako u předchozí kapitoly byly testované vzorky s přidanými aditivy porovnávány se standardy vizuálně. Testované byly opět oba systémy nátěrových hmot, systém jednosložkový i dvousložkový. Testované vzorky byly následně vyhodnoceny jako vyhovující a nevyhovující. Jako rozhodující faktor byla jakákoliv změna na povrchu organického povlaku včetně lesku, jehož hodnota nesměla poklesnout o více než 10 % podle normy TL 218. Výsledky jsou znázorněny v tabulce č. 8.

Tabulka 8 - Výsledky stanovení odolnosti nátěrových filmů vůči alkáliím standardů a hydrofobních aditiv

<i>typ</i>	<i>složka NH</i>	<i>vyhovuje/nevyhovuje</i>
<i>S</i>	1K	vyhovuje
<i>S</i>	2K	vyhovuje
<i>1A-0,5</i>	1K	vyhovuje
<i>1A-0,5</i>	2K	vyhovuje
<i>1A-1</i>	1K	vyhovuje
<i>1A-1</i>	2K	vyhovuje
<i>1A-1,5</i>	1K	vyhovuje
<i>1A-1,5</i>	2K	vyhovuje
<i>1B-0,5</i>	1K	vyhovuje
<i>1B-0,5</i>	2K	vyhovuje
<i>1B-1</i>	1K	vyhovuje
<i>1B-1</i>	2K	vyhovuje
<i>1B-1,5</i>	1K	vyhovuje
<i>1B-1,5</i>	2K	vyhovuje
<i>1C-0,5</i>	1K	vyhovuje
<i>1C-0,5</i>	2K	vyhovuje
<i>1C-1</i>	1K	vyhovuje
<i>1C-1</i>	2K	vyhovuje
<i>1C-1,5</i>	1K	vyhovuje
<i>1C-1,5</i>	2K	vyhovuje

Odolnost nátěrových filmů dosahuje u všech vzorků vynikajících výsledků. Ani u jednoho z výše uvedených typů nedochází k žádné degradaci nebo k snížení lesku povlaku způsobené agresivními látkami. Všechny ochranné organické povlaky tak dosahují 100 % odolnosti vůči působení alkáliím.

Závěr

V této diplomové práci byl studován vliv hydrofobních aditiv na bázi heteroboroxinů na vlastnosti vrchního transparentního nátěrového filmu používaného na karoserie automobilů. Syntetizovány byly tři typy heteroboroxinů s navázanými t-Bu, CF₃, (CF₃)₂ skupinami, které obsahovaly centrální atom cínu. Pro tyto heteroboroxiny byly formulovány koncentrace 0,5 hm. %, 1 hm. % a 1,5 hm. %, které byly následně rozptýleny v jednosložkovém a dvousložkovém systému nátěrových hmot.

Z výsledků je možné pozorovat, že organické ochranné povlaky s obsahem hydrofobních aditiv dosáhly výborných výsledků fyzikálně-mechanických a optických vlastností. Veškeré provedené zkoušky organických povlaků s obsahem hydrofobních aditiv byly porovnávány se standardy, tedy s povlaky bez obsažených aditiv. Výsledky prokazují minimální nebo dokonce žádné změny mechanické odolnosti povlaků. Z výsledků stanovení lesku je patrné, že nedošlo ani ke změnám optických vlastností ochranných organických povlaků.

Z výsledků cyklických korozních zkoušek lze pozorovat u stanovení odolnosti proti změnám teploty, že jednosložkové organické povlaky s obsahem 1 hm. % a 1,5 hm. % hydrofobních aditiv s navázanou CF₃ skupinou nevyhovují změnám teploty s následným působením vodního paprsku. U zbylých korozních testů nejsou prokazatelné jiné změny v korozních vlastnostech. Výborných výsledků bylo dosaženo během stanovení odolnosti vůči chemikáliím, neboť nedošlo k degradaci nebo změně lesku nátěrového filmu. Stanovením viskozity nátěrových hmot byl naměřen malý nárůst hodnoty viskozity, který by neměl mít vliv na aplikaci nátěrů.

Výsledky naměřených kontaktních úhlů a stanovené povrchové volné energie, dosahují výborných výsledků. Průměrná naměřená hodnota pro dvousložkový standard dosahuje hodnoty 51,89 mN/m a průměr dvousložkových nátěrových hmot s obsahem hydrofobních aditiv dosahuje hodnoty 40,69 mN/m. S výrazným poklesem povrchové volné energie povrchu vzorku došlo k zvětšení kontaktního úhlu, zejména pro vodu. Kontaktní úhel u některých vzorků dosahuje hodnot blízkých 90°. Tyto výsledky by mohly vést k zvýšení vodoodpudivosti a k poklesu znečištění povrchu karoserie automobilu. Díky získaným pozitivním výsledkům, kterých bylo dosaženo během testování organických povlaků s hydrofobními aditivami doporučuji další testování s vyššími koncentracemi heteroboroxinů a zkoumání i dalších heteroboroxinů s odlišnými centrálními atomy.

Seznam použité literatury

- [1] HOSSEINPOUR, Ali, Majid ABADCHI, Majid MIRZAEI, Fatemeh TABAR a Bahram RAMEZANZADEH. Recent advances and future perspectives for carbon nanostructures reinforced organic coating for anti-corrosion application. *Surfaces and Interfaces* [online]. 2021, (23) [cit. 2023-02-18]. ISSN 2468-0230.
- [2] OLAJIRE, Abass A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2018, (269), 572-606 [cit. 2023-02-17]. ISSN 1873-3166.
- [3] LYON, Stuart, Ruth BINGHAM a Douglas MILLS. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2017, (102), 2-7 [cit. 2023-02-17]. ISSN 1873-331X.
- [4] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-708-2668-1.
- [5] KALEDOVÁ, Andrea a Petr KALENDA. *Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-719-4691-5.
- [6] JARUŠEK, Jaroslav, Petr KALENDA a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Chemie filmotvorných látek*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998. ISBN 80-719-4169-7.
- [7] SVOBODA, Miroslav. *Protikorozi ochrana kovů organickými povlaky*. Praha: SNTL, 1985.
- [8] KALEDOVÁ, Andrea. *Technologie nátěrových hmot I.: pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-719-4576-5.
- [9] KREIBICH, Viktor a Karel HOCH. *Koroze a technologie povrchových úprav*. Praha: ČVUT, 1991. ISBN 80-01-00476-7.

- [10] KALEDOVÁ, Andrea. *Technologie nátěrových hmot II.: povrchové úpravy a způsoby předúpravy materiálů*. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav polymerních materiálů, 2003. ISBN 80-719-4555-2.
- [11] MAZERAN, Pierre-Emmanuel, Marie-Florence ARVIEU, Maxence BIGERELLE a Stéphane DELALANDE. Torsion delamination test, a new method to quantify the adhesion of coating: Application to car coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2017, (110), 134-139 [cit. 2023-02-25]. ISSN 1873-331X.
- [12] KROK ZA KROKEM NEJMODERNĚJŠÍ LAKOVNOU ŠKODA AUTO. In: *ŠKODA - storyboard* [online]. Mladá Boleslav, 2019 [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: <https://www.skoda-storyboard.com/cs/inovace-a-technologie/krok-za-krokem-nejmodernejsi-lakovnou-skoda-auto/>
- [13] GOLDSCHMIDT, Artur a Hans-Joachim STREITBERGER. *Lackiertechnik: BASF - Handbuch*. Hannover: Primedia, 2002. ISBN 3-87870-324-4.
- [14] JUNG, Kevin, Jun HONG, Seung NOH a Hyun JUNG. Crosslinking characteristics of dual-curable blocked isocyanate with thermal radical initiator for lowering curing temperature of automotive clearcoats. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2022, (163) [cit. 2023-02-25]. ISSN 1873-331X.
- [15] KODÍČEK, Milan. Hydrofobicita. *Biochemické pojmy: výkladový slovník* [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2023-02-15]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=hydrofobicita
- [16] OISO. Hydrofobita a samočistící efekt u keramických nano politur. In: *Oiso: nano-technology* [online]. Slavičín, 2022 [cit. 2023-02-15]. Dostupné z: <https://www.oiso.cz/news/hydrofobita-samocistici-efekt>
- [17] SHANG, Huamei, Ying WANG, Katsunori TAKAHASHI a Guozhong CAO. Nanostructured superhydrophobic surfaces. *Department of Materials Science and Engineering*. University of Washington, Seattle, WA 98105, USA, 2005, 3587–3591.

- [18] LI, Dongqing a August NEUMANN. Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 1992, (39), 299-345 [cit. 2023-02-26]. ISSN 1873-3727.
- [19] BICO, José, Christian MARZOLIN a David QUÉRÉ. Pearl drops. *Europhysics Letters (EPL)*. 1999, **47**(2), 220-226. ISSN 0295-5075. Dostupné z: doi:10.1209/epl/i1999-00548-y
- [20] CHENG, Yu-Ting, Kang-Ching CHU, Heng-Kwong TSAO a Yu-Jane SHENG. Size-dependent behavior and failure of young's equation for wetting of two-component nanodroplets. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2020, (578), 69-76 [cit. 2023-04-23].
- [21] MAHESHWARI, Raja, Aruna DHATHATHREYAN a Reinhard MILLER. Influence of dielectric relaxation times of fluid mixtures on solid/liquid interfacial tension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2007, **302**(1-3), 616-622 [cit. 2023-02-26]. ISSN 1873-4359.
- [22] SPEIGHT, James G. Properties of Organic Compounds. *Environmental Organic Chemistry for Engineers* [online]. 2017, 203-261 [cit. 2023-04-23].
- [23] SPEIGHT, James G. Gas condensate. *Natural Gas (Second Edition)* [online]. 2019, 325-358 [cit. 2023-02-17]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/C2015-0-02190-6
- [24] DANĚK, Vladimír. *Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes*. Elsevier Science, 2006. ISBN 978-0-444-52116-3.
- [25] BUSH, John W. M. *SURFACE TENSION MODULE: LECTURE 1: The definition and scaling of surface tension*. Department of Mathematics, MIT, 2004.
- [26] KAKAR, Muhammad, Mohammad AKHTAR a David WOODWARD, Meor Othman HAMZAH, ed. Surface free energy and moisture susceptibility evaluation of asphalt binders modified with surfactant-based chemical additive. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2016, **112**(4), 2342-2353 [cit. 2023-03-01]. ISSN 1879-1786.
- [27] KALIN, Mitjan a Marko POLAJNAR. The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour

- of DLC with lubricating oils. *Tribology International* [online]. 2013, **66**, 225-233 [cit. 2023-03-13]. ISSN 1879-2464.
- [28] BLANCO, David, Noelia RIVERA, Paula OULEGO, Mario DÍAZ, Rubén GONZÁLEZ a Antolin HERNÁNDEZ BATTEZ. Novel fatty acid anion-based ionic liquids: Contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2019, (288) [cit. 2023-02-25]. ISSN 1873-3166.
- [29] KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-802-5442-302.
- [30] SIBONI, Stefano, Claudio DELLA VOLPE, Devid MANIGLIO a Marco BRUGNARA. The solid surface free energy calculation: II. The limits of the Zisman and of the “equation-of-state” approaches. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, **271**(2), 454-472 [cit. 2023-03-04]. ISSN 1095-7103.
- [31] VALIŠ, Jan. *Přednášky k předmětu Fyzikálně-chemické děje v tiskových procesech*. KPF/FCHT Univerzita Pardubice, 2020.
- [32] REZVANI MOGHADDAM, Amir, Mohsen MOHSENI, Bahram RAMEZANZADEH a Hamid HEDAYATI. Studying the rheology, optical clarity and surface tension of an acrylic/melamine automotive clearcoat loaded with different additives. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2014, **1**(77), 101-109 [cit. 2023-02-25]. ISSN 1873-331X.
- [33] ANSARI, Ali a Nowrouz NOURI. Hydrophobic photocatalytic composite coatings based on nano-TiO₂ and fluorinated ethylene propylene prepared by electrostatic spraying. *Ceramics International* [online]. 2023 [cit. 2023-03-12]. ISSN 1873-3956.
- [34] GAO, Wenjing, Fuliang MA, Yanhong YIN a Jinlong LI. Robust and durable transparent superhydrophobic F-TNTs/TiN coating fabricated by structure tuning on surface of TiN hard coating. *Applied Surface Science* [online]. 2023, **613** [cit. 2023-03-12]. ISSN 1873-5584.
- [35] BASSO, Maria, Elena COLUSSO, Marco TANCON, Stefano BORTOLIN, Matteo MIRAFIORI, Massimo GUGLIELMI, Davide DEL COL a Alessandro MARTUCCI. Hydrophobic hybrid silica sol-gel coating on aluminium: Stability evaluation during

- saturated vapour condensation. *Journal of Non-Crystalline Solids: X* [online]. 2023, **17** [cit. 2023-03-11]. ISSN 2590-1591.
- [36] ALMEIDA GNOATTO, Jussânia, João VITOR DE OLIVEIRA, Eduarda ARNDT, Franciele FACCIO BUSATTO, Yolice MORENO RUIZ, Ana BORBA DA CUNHA, Dinara MOURA a João ZIMNOCH DOS SANTOS. Hybrid nanosilicas produced by the Stöber sol-gel process: In vitro evaluation in MRC-5 cells. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2020, (542) [cit. 2023-03-11]. ISSN 1873-4812.
- [37] YU, Mingdong, Faqian LIU a Fanglin DU. Synthesis and properties of a green and self-cleaning hard protective coating. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2016, **94**, 34-40 [cit. 2023-03-11]. ISSN 1873-331X.
- [38] GUO, Qiang, Yan HUANG, Mengdi XU, Qinglin HUANG, Jinxue CHENG, Shiwen YU, Yuxin ZHANG a Changfa XIAO. PTFE porous membrane technology: A comprehensive review. *Journal of Membrane Science* [online]. 2022, **664** [cit. 2023-03-12]. ISSN 1873-3123.
- [39] KOŘENKOVÁ, Monika, Barbora MAIRYCHOVÁ, Roman JAMBOR, Zdeňka RŮŽIČKOVÁ a Libor DOSTÁL. Opening of boroxines by N,C,N-chelated antimony(III), bismuth(III) and tin(IV) compounds. *Inorganic Chemistry Communications* [online]. 2014, (47), 128-130 [cit. 2023-04-23]. ISSN 1879-0259.
- [40] KOŘENKOVÁ, Monika, Milan ERBEN, Roman JAMBOR, Libor DOSTÁL a Aleš RŮŽIČKA. The reactivity of N,C,N-intramolecularly coordinated antimony(III) and bismuth(III) oxides with the sterically encumbered organoboronic acid 2,6-i-Pr₂C₆H₃B(OH)₂. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2014, (772-773), 287-291. ISSN 0022-328X.
- [41] DOSTÁL, Libor, Roman JAMBOR, Michal AMAN a Martin HEJDA. (N),C,N-Coordinated Heavier Group 13–15 Compounds: Synthesis, Structure and Applications. *Chemistry in the Czech Republic* [online]. 2020, **85**(10), 2320-2340 [cit. 2023-02-27].
- [42] ŠULCOVÁ, Petra a Žaneta DOHNALOVÁ. *Anorganické pigmenty, vlastnosti a metody hodnocení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015. ISBN 978-80-7395-947-0.

[43] PEER, Petra, Martina POLÁŠKOVÁ a Lenka MUSILOVÁ. Smáčivost povrchu. In: *Ústav pro hydrodynamiku* [online]. Praha, 2019 [cit. 2023-02-15]. Dostupné z: <https://www.ih.cas.cz/reologie-vytvorili-jsme-nanovlakennou-membranu-se-superhydrofobnim-povrchem/>