

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

**Studium vlastností nanočástic v nátěrových hmotách určených k lakování
karosérií automobilů**

Bc. Daniel Novotný

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniel Novotný**
Osobní číslo: **C16499**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Název tématu: **Studium vlastností nanočástic v nátěrových hmotách určených k lakování karosérií automobilů**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**


Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma.
2. Vyberte vhodné typy nanočástic pro aplikaci do transparentních laků určených pro lakování karosérií.
3. Vybrané typy nanočástic aplikujte do transparentních laků v koncentračních řadách.
4. U připravených nátěrových hmot zjistěte jejich reologické chování, optické a fyzikálně-mechanické vlastnosti.
5. Diskutujte vliv jednotlivých typů nanočástic a jejich koncentrace na vlastnosti nátěrové hmoty.
6. Nalezněte nejvhodnější typ nanočástic včetně jeho koncentrace pro aplikaci do transparentních laků využívaných pro lakování karosérií.


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

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

Datum zadání diplomové práce: **2. prosince 2017**
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**


prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.


Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, 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., autorský zákon, 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 mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna 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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11. 5. 2018

Bc. Daniel Novotný

Tímto bych rád poděkoval Ing. Davidu Veselému, Ph.D. za odborné a vstřícné vedení při průběhu a vyhodnocování této diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Aleši Procházkovi a jeho kolektivu, jmenovitě pak Ing. Veronice Nýdrové, za možnost rozvíjet své odborné znalosti a získání cenných životních zkušeností spojených s průmyslovou praxí ve společnosti Škoda Auto a.s. v Mladé Boleslavi.

V neposlední řadě chci také poděkovat své rodině za podporu v průběhu studia na Univerzitě Pardubice.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá studiem vlivu přídatku nanočástic na bázi sloučenin křemíku a oxidu zinečnatého na vlastnosti sériového jedno-komponentního čirého laku akrylát/melaminového typu. Jsou zde zkoumány mechanické, optické a reologické vlastnosti připravených nátěrových filmů. Cílem této práce bylo zlepšit mechanickou odolnost a tixotropní chování nátěrových filmů standardního sériového jedno-komponentního čirého laku, které jsou aplikovány na karoserie automobilů, za současného zachování vysoké úrovně lesku.

Klíčová slova

organický povlak, akrylát/melaminové pojivo, nanočástice, automobilové karoserie, mechanické vlastnosti, reologické vlastnosti

Title

Study of properties of nanoparticles in paints intended for car body painting.

Annotation

This master thesis is focused on study of the influence of addition of silicon dioxide and zinc oxide based nanoparticles for the properties of a mono-component clear acrylate/melamine type lacquer. Mechanical, optical and rheological properties of the prepared painting films are tested. The aim of this research is to improve the mechanical resistance and thixotropic behavior of standard mono-component clear lacquer which is applied on the car bodywork while maintaining high gloss.

Keywords

coating, acrylic/melamine binder, nanoparticles, car bodywork, mechanical properties, rheological properties

OBSAH

Úvod.....	19
1 Teoretická část	20
1.1 Základní informace o nanočásticích	20
1.1.1 Historie nanočástic	20
1.1.2 Přehled vývoje a objevů nanomateriálů	22
1.1.3 Příprava nanočástic.....	23
1.1.3.1 Metody Bottom up.....	24
1.1.3.2 Metody Top-Down	29
1.2 Jednotlivé druhy nanočástic	31
1.2.1 Nanočástice sloučenin křemíku.....	31
1.2.2 Nanočástice oxidu zinečnatého (ZnO)	35
1.2.3 Vliv nanočástic na tixotropní chování.....	37
1.3 Nátěrový systém pro lakování karoserí.....	37
1.3.1 Antikorozní vrstva KTL	39
1.3.2 Plnič.....	40
1.3.3 Základní nátěr (basecoat)	41
1.3.4 Vrchní lak	41
1.3.5 Melamin.....	42
1.3.6 Akrylátové povlaky	43
1.3.7 Zesítnění akryl/melaminového systému	44
1.4 Aplikace nátěrové hmoty	46
1.4.1 Nanášení nátěrových hmot pomocí pneumatického stříkání.....	47
1.4.2 Nanášení nátěrových hmot v elektrostatickém poli	47
1.4.3 Pneumatické stříkání v elektrostatickém poli.....	48
1.4.4 Odstředivé rozprašování v elektrostatickém poli	48
1.5 Reologické vlastnosti	50

1.5.1	Viskozita kapalin.....	50
1.5.1.1	Vliv teploty a tlaku na viskozitu kapalných systémů	50
1.5.1.2	Newtonův zákon – smykové napětí.....	51
1.5.1.3	Smyková rychlost	51
1.5.1.4	Dynamická viskozita	52
1.5.1.5	Kinematická viskozita	52
1.5.1.6	Einsteinova rovnice pro viskozitu – zředěné disperzní systémy	52
1.5.1.7	Mark –Houwingova rovnice.....	53
1.5.2	Reologie koncentrovaných disperzních systémů	53
1.5.2.1	Pseudoplastické chování.....	54
1.5.2.2	Plastické chování	55
1.5.2.3	Dilatantní chování.....	56
1.5.2.4	Reopexie	57
1.5.2.5	Tixotropie	58
1.5.3	Zařízení pro měření viskozity.....	58
1.5.3.1	Kapilární viskozimetr	58
1.5.3.2	Kuličkový viskozimetr	59
1.5.3.3	Rotační viskozimetr.....	59
1.5.3.4	Reomat.....	60
2	Experimentální část	61
2.1	Použité chemikálie	61
2.2	Použité přístroje a pomůcky.....	61
2.3	Příprava modelových nátěrových hmot	61
2.3.1	Příprava nátěrových filmů	62
2.4	Mechanické vlastnosti nátěrových filmů	63
2.4.1	Stanovení povrchové tvrdosti nátěrového filmu	63
2.4.2	Odolnost nátěrového filmu proti úderu kamene.....	64

2.4.3	Odolnost nátěrového systému proti vodnímu paprsku	66
2.4.4	Mřížková zkouška	67
2.4.5	Tvrдость nátěrového filmu podle Buchholze	68
2.4.6	Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci ohybem.....	69
2.4.7	Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci úderem.....	70
2.4.8	Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci hloubením.....	71
2.5	Odolnost nátěrového filmu vůči působení korozního prostředí.....	71
2.5.1	Zkouška atmosférické koroze dle normy PV 1210	71
2.5.2	Zkouška v prostředí kondenzované vlhkosti	72
2.5.3	Střídavá klimatická zkouška dle normy PV 1200	72
2.5.4	Odolnost nátěrového filmu vůči slunečnímu záření (SoLiSi).....	72
2.6	Stanovení reologických vlastností nátěrové hmoty	72
2.6.1	Příprava vzorků pro reologické měření	73
2.6.2	Měřicí geometrie	73
2.6.3	Testy pro měření reologických vlastností	74
2.6.3.1	Rotační testy	74
2.6.3.2	Oscilační test.....	74
2.6.3.3	Step test – structure recovery oscillation test [37].....	75
2.7	Stanovení lesku nátěrového filmu.....	76
2.8	Stanovení sušiny nátěrové hmoty	77
3	Výsledky a diskuze	78
3.1	Polyhedralní oligomerní siloxán (POSS).....	78
3.1.1	Stanovení sušiny nátěrové hmoty.....	78
3.1.2	Stanovení lesku nátěrového filmu	79
3.1.3	Stanovení povrchové tvrdosti nátěrového filmu	81
3.1.4	Odolnost nátěrového filmu proti úderu kamene.....	82
3.1.5	Odolnost nátěrového systému proti vodnímu paprsku.....	84

3.1.6	Mřížková zkouška	84
3.1.7	Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci ohybem	85
3.1.8	Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci úderem	86
3.1.9	Odolnost nátěrového filmu proti deformaci hloubením	87
3.1.10	Tvrдость nátěrového filmu podle Buchholze	87
3.1.11	Měření viskozity modelových vzorků	88
3.1.12	Měření regenerační křivky	89
3.2	Polyhedrální oligomerní siloxán (POSS) s obsahem nanodisperze SiO ₂	92
3.2.1	Stanovení sušiny nátěrového filmu	92
3.2.2	Stanovení lesku nátěrového filmu	93
3.2.3	Stanovení povrchové tvrdosti nátěrového filmu	94
3.2.4	Odolnost nátěrového filmu proti úderu kamene	95
3.2.5	Odolnost nátěrového filmu proti vodnímu paprsku	97
3.2.6	Mřížková zkouška	97
3.2.7	Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci ohybem	98
3.2.8	Odolnost nátěrového filmu proti deformaci úderem	99
3.2.9	Odolnost nátěrového filmu proti deformaci hloubením	100
3.2.10	Tvrдость nátěrového filmu podle Buchholze	100
3.2.11	Měření viskozity modelových vzorků	101
3.2.12	Měření regenerační křivky	102
3.3	Disperze nano-oxidu zinečnatého (ZnO) v sériovém čirém laku	104
3.3.1	Stanovení sušiny nátěrového systému	104
3.3.2	Stanovení lesku nátěrového filmu	104
3.3.3	Stanovení tvrdosti nátěrového filmu	106
3.3.4	Odolnost nátěrového filmu proti úderu kamene	107
3.3.5	Odolnost nátěrového systému proti vodnímu paprsku	108
3.3.6	Mřížková zkouška	109

3.3.7	Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci ohybem.....	109
3.3.8	Odolnost nátěrového filmu proti deformaci úderem	110
3.3.9	Odolnost nátěrového filmu proti deformaci hloubením	110
3.3.10	Tvrdost nátěrového filmu podle Buchholze	111
3.3.11	Měření viskozity modelových vzorků.....	112
3.3.12	Měření regenerační křivky	112
4	Závěr.....	116
5	Seznam použité literatury	119

Seznam obrázků

Obrázek 1: Licurgský pohár. Vlevo osvětlený zvnějšku a vpravo osvětlený zevnitř [2-3]	21
Obrázek 2: Barevná vitráž Katedrály Notre-Dame. [4].....	21
Obrázek 3: Schéma přípravy nanočástic metodami Top down a Bottom up [5].....	24
Obrázek 4: Princip fyzikální depozice v plynné fázi [6].....	25
Obrázek 5: Schéma přípravy nanovrstev pomocí PECVD [11].....	27
Obrázek 6: Schéma přípravy nanovrstev pomocí Sol-gel procesu [12]	28
Obrázek 7: Schématické znázornění principu nanolitografie [16]	30
Obrázek 8: Molekula polyhedrálního oligomerního siloxanu [26]	34
Obrázek 9: Zobrazení vrstev laku nátěrového systému pro lakování karoserií v řezu [37]	38
Obrázek 10: Schéma kataforetického nanášení povlaku (KTL).....	39
Obrázek 11: První krok výroby melaminu [42]	42
Obrázek 12: Druhý krok výroby melaminu [42].....	42
Obrázek 13: Třetí krok výroby melaminu [42]	42
Obrázek 14: Příprava akrylát/melaminového zesíťovaného povlaku	45
Obrázek 15: Schéma elektrostatického nanášení [37].....	49
Obrázek 16 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pseudoplastického systému [50]	54
Obrázek 17 Závislost viskozity na smykové rychlosti pseudoplastického systému [50]	54
Obrázek 18 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro plastický systém [50]	55
Obrázek 19: Závislost viskozity na smykové rychlosti plastického systému [50].....	56
Obrázek 20: Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro dilatantní systém [50]	56
Obrázek 21: Závislost viskozity na smykové rychlosti dilatantního systému [50]	57
Obrázek 22: Závislost viskozity na čase pro reopektický systém [50]	57
Obrázek 23: Závislost viskozity na čase pro tixotropní systém [50].....	58
Obrázek 24 Reometr Anton Paar Physica MCR 301 [54].....	60
Obrázek 25: Zařízení pro měření otrysku kamínků [58].....	66

Obrázek 26: Vyhovující a nevyhovující vzorek pro měření testu odolnosti proti paprsku vody [37].....	67
Obrázek 27:Kónický trn [63].....	70
Obrázek 28: Snímek z optického mikroskopu - vzorek nátěrového filmu s obsahem 5 % MAPOSS.....	79
Obrázek 29: Lesk nátěrových filmů s obsahem MAPOSS po 1 a 28 dnech od aplikace	80
Obrázek 30: Povrchová tvrdost modelových nátěrových filmů s obsahem MAPOSS.	81
Obrázek 31: Odolnost úderu kamene, vlevo standardní lak a vpravo s obsahem 5 % MAPOSS (KK).....	83
Obrázek 32: Viskozita modelových nátěrových hmot s obsahem MAPOSS.....	89
Obrázek 33: Měření regenerační křivky modelových nátěrových hmot s obsahem MAPOSS.....	90
Obrázek 34: Regenerační křivka modelových nátěrových hmot s přidavkem nanočástic MAPOSS.....	91
Obrázek 35: Detail počátku regenerační křivky pro modelové vzorky s přidavkem nanočástic MAPOSS.	92
Obrázek 36: Lesk nátěrových filmů s obsahem MA-ND-POSS po 1 a 28 dnech od aplikace.....	93
Obrázek 37: Povrchová tvrdost modelových filmů s obsahem MA-ND-POSS.....	95
Obrázek 38: Odolnost úderu kamene, vlevo standardní lak a vpravo s obsahem 1 % MA-ND-POSS (PV1210).....	96
Obrázek 39: Viskozita modelových nátěrových hmot s obsahem MA-ND-POSS.	101
Obrázek 40: Měření regenerační křivky modelových nátěrových hmot s obsahem MA-ND-POSS	102
Obrázek 41: Regenerační křivka modelových vzorků s přidavkem nanočástic MA-ND-POSS.....	103
Obrázek 42: Detail počátku regenerační křivky pro modelové vzorky s přidavkem nanočástic MA-ND-POSS.....	103
Obrázek 43: Grafické znázornění výsledků měření lesku modelových vzorků s přidavky 1, 2 a 3 % nanočástic ZnO.....	105
Obrázek 44: Grafické znázornění výsledků měření lesku modelových vzorků s přidavky 4 a 5 % nanočástic ZnO.....	106

Obrázek 45: Grafické znázornění stanovení tvrdosti modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO.....	106
Obrázek 46: Odolnost nátěrového filmu vůči úderu kamene, vlevo standardní lak a vpravo 3 % ZnO (KK).....	108
Obrázek 47: Výsledky měření viskozity modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO.....	112
Obrázek 48: Výsledky měření regenerační křivky modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO.....	113
Obrázek 49: Regenerační křivka modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO.	114
Obrázek 50: Detail počátku regenerační křivky pro modelové vzorky s přidavkem nanočástic ZnO.....	114

Seznam tabulek

Tabulka 1 Složení barevných skel Katedrály Notre-Dame [1]	22
Tabulka 2: Historické shrnutí vývoje nanotechnologií [1].....	22
Tabulka 3: Hodnocení odolnosti nátěrového filmu proti úderu kamene dle normy DIN 55996-1 [57]	65
Tabulka 4: Obrázková příloha obsahující klasifikační stupně pro mřížkovou zkoušku [60]	68
Tabulka 5: Tabulka pro vyhodnocení Buchholzovy vrypové zkoušky [61]	69
Tabulka 6: Stanovení sušiny modelové nátěrové hmoty s obsahem POSS.....	78
Tabulka 7: Odolnost modelového nátěrového filmu s obsahem MAPOSS proti úderu kamene.....	83
Tabulka 8: Odolnost nátěrového filmu s obsahem MAPOSS vůči otrysku paprskem vody	84
Tabulka 9: Výsledky mřížkové zkoušky nátěrových filmů s obsahem MAPOSS	85
Tabulka 10: Odolnost nátěrového filmu s obsahem MAPOSS vůči deformaci ohybem.	85
Tabulka 11: Odolnost nátěrového filmu s obsahem nanočástic MAPOSS vůči úderu ..	86
Tabulka 12: Odolnost nátěrového filmu s obsahem nanočástic MAPOSS proti hloubení	87
Tabulka 13: Měření tvrdosti nátěrového filmu s obsahem nanočástic MAPOSS dle Buchholze.	88
Tabulka 14: Výsledky stanovení sušiny pro modelové vzorky s obsahem MA-ND-POSS.....	93
Tabulka 15: Výsledky testu odolnosti modelového vzorku proti úderu kamene s přídavkem MA-ND-POSS.	96
Tabulka 16: Odolnost nátěrového filmu s obsahem MA-ND-POSS vůči otrysku paprskem vody.....	97
Tabulka 17: Výsledky mřížkové zkoušky nátěrových filmů s obsahem MA-ND-POSS	97
Tabulka 18: Odolnost nátěrového filmu s obsahem MA-ND-POSS vůči deformaci ohybem	98
Tabulka 19: Odolnost nátěrového filmu s obsahem nanočástic MA-ND-POSS vůči úderu	99

Tabulka 20: Odolnost nátěrového filmu s obsahem nanočástic MA-ND-POSS proti hloubení	100
Tabulka 21: Měření tvrdosti nátěrového filmu s obsahem nanočástic MA-ND-POSS dle Buchholze	101
Tabulka 22: Stanovení sušiny modelové nátěrové hmoty s obsahem ZnO.....	104
Tabulka 23: Výsledky testu odolnosti modelových vzorků proti úderu kamene s přidávkou nanočástic ZnO.	107
Tabulka 24: Výsledky testu odolnosti modelového nátěrového filmu s přidávkou nanočástic ZnO proti vodnímu paprsku.	108
Tabulka 25: Výsledky testu mřížkové zkoušky modelových vzorků s přidávkou nanočástic ZnO.....	109
Tabulka 26: Odolnost nátěrového filmu s obsahem ZnO vůči deformaci ohybem.....	109
Tabulka 27: Výsledky testu odolnosti modelových vzorků s přidávkou nanočástic ZnO.....	110
Tabulka 28: Výsledky testu odolnosti modelových vzorků s přidávkou nanočástic ZnO proti hloubení.....	111
Tabulka 29: Výsledky testu tvrdosti modelových vzorků s přidávkou nanočástic ZnO dle Buchholze.	111

Seznam zkratek a symbolů

AFM	Mikroskopie atomárních sil
ALD	Depozice vrstev atomů
Arc-PVD	Katodická oblouková depozice
ASIC	Aplikace specifického integrovaného obvodu
CP	Kužel/deska
CSR	Konstantní smykové zrychlení
CSS	Konstantní smykové napětí
CVD	Chemická parní depozice
EBPVD	Elektronová fyzikální parní depozice
HEMA	Hydroxiethylmethakrylát
HOA	hydroxyethylakrylát
I.O.	In ordnung
KTL	Kataforetická antikoroziční vrstva
LPCVD	Nízkotlaká chemická parní depozice
MAPOSS	Polyhedrální oligomerní siloxan s funkčními metakrylátovými skupinami
MA-ND-POSS	Polyhedrální oligomerní siloxan s funkčními metakrylátovými skupinami a nanodisperzí SiO ₂
MEHQ	4-methoxyfenol
MEMS	Mikroelektromechanické systémy
NEMS	Nanoelektromechanické systémy
N.I.O.	Nein in ordnung
NIPU	Neisokyanátový polyuretan
NNI	Národní nanotechnologická iniciativa
PECVD	Chemická depozice z obohacené plazmy
POSS	Polyhedrální oligomerní siloxan
PP	Deska/deska
PTS	Para-toluensulfonová kyselina

PVD	Fyzikální parní depozice
SEM	Rastrovací elektronový mikro
SoLiSi	Test odolnosti vůči slunečnímu záření
SPR	Povrchová plasmová resonance
STM	Skenovací tunelová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
VW	Volkswagen

Úvod

Již od počátku aplikace nátěrových filmů na povrch karoserií automobilů je kladen důraz na co nejkvalitnější estetickou a ochrannou funkci nátěrových filmů. Neméně důležitými parametry nátěrových hmot při jejich aplikaci jsou např. dokonalé slinutí, rovnoměrnost a odolnost vůči podtečení aplikovaných nátěrových vrstev na povrchu karoserií. Těchto důležitých aspektů, které mají vliv na ochrannou funkci nátěrových filmů, je obzvláště složité dosáhnout při aplikacích nátěrových povlaků na svislé plochy karoserie automobilu. Pro zajištění výše uvedených parametrů jsou testovány různě modifikované nátěrové hmoty. Jednou z potenciálně průmyslově využitelných modifikací nátěrových filmů je aplikace disperze nanočástic. Nanočástice by mohly kladně ovlivnit mechanickou odolnost nátěrových filmů. Dále by mohly zvyšovat viskozitu systému, a též kladně ovlivnit tixotropní chování nátěrových hmot při regeneraci po jejich aplikaci. Zároveň by z důvodu své nízké velikosti částic neměly negativně ovlivňovat lesk zhotovených nátěrových povlaků. V současnosti jsou průmyslově využívány zejména nanočástice na bázi SiO_2 , ZnO a TiO_2 .

1 Teoretická část

1.1 Základní informace o nanočásticích

Název „Nano“ je převzatý z latinského slova „Nanos“, které znamená v překladu trpaslík. Nanočástice jsou takové částice, které mají velikost menší než 100 nm v alespoň jednom rozměru kartézské soustavy souřadnic. Jedná se o rozměr v rozpětí od 10^{-7} až 10^{-9} m. Atomy jsou menší než jeden nanometr a hypoteticky se v jednom nanometru může nacházet až 10 atomů vodíku. Proto lze říci, že při přípravě nanočástic dochází k manipulaci s hmotou nejen na molekulární úrovni, ale dokonce na úrovni atomární.

Druhým termínem jsou nanotechnologie, což je interdisciplinární obor, který se zabývá návrhem struktury a stavbou těchto látek. Dále se zabývá jejich možným využitím a zkoumáním jejich výhodných vlastností pro použití v praxi.

Hlavním důvodem zájmu o studium těchto částic jsou jejich rozdílné fyzikální a chemické vlastnosti v porovnání s látkami o rozměru 10^{-6} m a větších. Jmenovitě se jedná například o nižší bod tání, větší specifický měrný povrch či rozdílné optické vlastnosti. Například zlato o velikosti 20 nm má charakteristickou vínově červenou barvu, stříbro je nažloutle šedé a nanočástice platiny či paládia jsou černé [1].

Z unikátních optických, elektrických a magnetických vlastností nanočástic vyplývají i možnosti jejich použití, jako jsou např. zdroje optického záření, nanostroje, záznam informací, možné využití v medicíně, biologii atd.

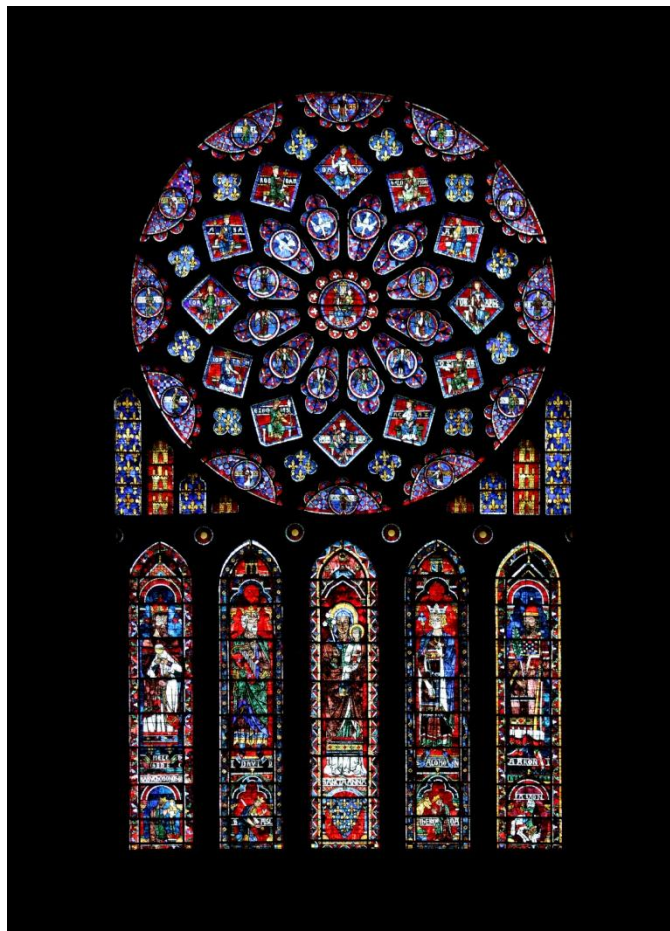
1.1.1 Historie nanočástic

Nanočástice byly využívány již ve čtvrtém století našeho letopočtu. Využití našly například jako součást slavného Lycurgského poháru (obrázek č. 1), který se nachází v Britském muzeu v Londýně. Ve skle použitém v tomto poháru jsou rozdispergovány nanočástice zlata a stříbra. Tento pohár je významný tím, že po umístění zdroje světla do této nádoby dochází ke změně barvy poháru od zelené až do sytě červené. Sklo, které takto mění své dva barevné odstíny, se nazývá dichroické [1].



Obrázek 1: Licurgský pohár. Vlevo osvětlený zvnějšku a vpravo osvětlený zevnitř [2-3]

Dále byly nanočástice využity pro výrobu vitráží kostelů, jako je například Katedrála Notre-Dame (obrázek č. 2), která se nachází ve francouzském městě Chartres. Barevnost vitráží této katedrály je zapříčiněna přítomností nanočástic zlata a stříbra o různé velikosti a tvaru [1]. Složení barevných skel je shrnuto v tabulce č. 1:



Obrázek 2: Barevná vitráž Katedrály Notre-Dame. [4]

Tabulka 1 Složení barevných skel Katedrály Notre-Dame [1]

Barva	Prvek	Velikost	Tvar částic
Červená	Ag - Stříbro	100 nm	Trojúhelníky
Žlutá	Au - Zlato	100 nm	Kuličky
Zelená	Au - Zlato	50 nm	Kuličky
Světle modrá	Ag - Stříbro	90 nm	Kuličky
Modrá	Ag - Stříbro	40 nm	Kuličky

1.1.2 Přehled vývoje a objevů nanomateriálů

Průmyslová výroba nanomateriálů se situuje na počátek dvacátého století. Od té doby se vyrábějí například černé nanočástice uhlíku, které mají využití např. v gumárenském průmyslu. Od sedmdesátých let dvacátého století dochází k inovativnímu vývinu využití nanočástic. Následně dochází k objevům zajímavých vlastností materiálů s jejich obsahem. Z důležitých mezníků uvedených v tabulce č. 2 lze vybrat např. rozptyl a absorpce elektromagnetického záření nanokuličkami (1908), Feynmanův výrok: There's plenty of room at the bottom (1959) a dále objev uhlíkových nanovláken (1976). V tabulce č. 2 je shrnut historický vývoj nanotechnologií [1]:

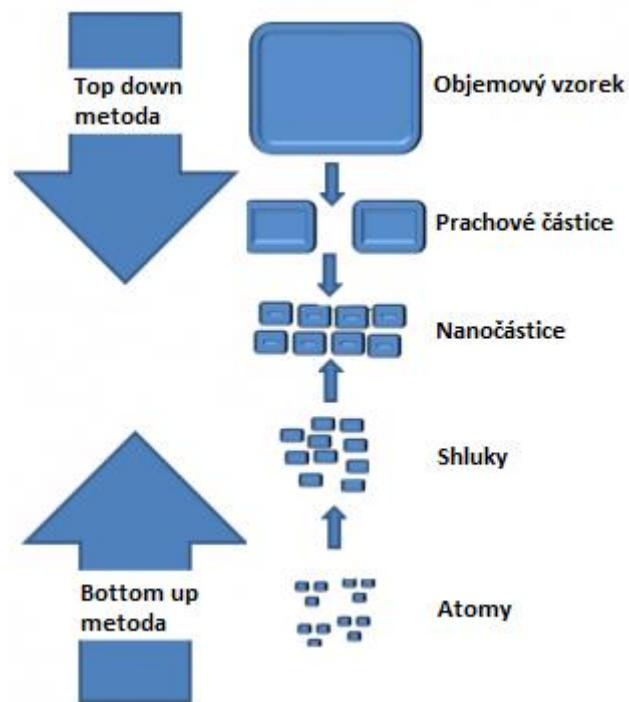
Tabulka 2: Historické shrnutí vývoje nanotechnologií [1]

Rok	Objev	Země/Objevitel
1200-1300 př. n. l.	Objev rozpustného zlata	Egypt a Čína
290-325 n. l.	Lycurgský pohár	Alexandrie nebo Řím
1618	První kniha o koloidním zlatu	F. Antonii
1676	Knihy o pitném zlatu, které obsahuje kovové zlato v neutrálním médiu	J. von Löwenstern-Kunckel (Německo)
1718	Publikace kompletních informací o koloidním zlatu	Hans Heinrich Helcher
1857	Syntéza koloidního zlata	M. Faraday (Velká Británie)
1902	Povrchová plasmonová resonance (SPR)	R. W. Wood (USA)
1908	Rozptyl a absorpce elektromagnetického záření nanokuličkami	G. Mie (Německo)
1931	Transmisní el. mikroskop (TEM)	M. Knoll a E. Ruska (Německo)
1937	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	M. von Ardenne (Německo)
1959	Feynmanův výrok: There's plenty of room at the bottom	R. P. Feynman (USA)
1960	Mikroelektromechanické systémy (MEMS)	I. Igarashi (Japonsko)

1960	Úspěšná oscilace laseru	T. H. Maiman (USA)
1962	Kubo efekt	R. Kubo (Japonsko)
1965	Moorovo pravidlo	G. Moore (USA)
1969	Honda-Fujishima efekt	A. Fujishima a K Honda (Japonsko)
1972	Amorfní heterostrukturální fotodiody vyrobená procesem bottom-up	E. Maruyama (Japonsko)
1974	Návrh konceptu nanotechnologie	N. Taniguchi (Japonsko)
1976	Uhlíková nanovlákná	M. Endo (Japan)
1976	Amorfní křemíkové solární články	D. Carlson a C. Wronski (USA)
1980	Kvantový Hallův jev (Nobelova cena)	K. von Klitzing (Německo)
1982	Skenovací tunelová mikroskopie (STM) (Nobelova cena)	G. Binnig a H. Rohrer (Švýcarsko)
1986	Mikroskopie atomárních sil (AFM)	G. Binnig (Švýcarsko)
1986	Demonstrace třídímenzionální manipulace s atomy	S. Chu (USA)
1987	Katalýza zlatými nanočásticemi	M. Haruta (Japonsko)
1990	Řízení atomů pomocí STM	D. M. Eigler (USA)
1991	Objev uhlíkových nanotrubic	S. Iijima (Japonsko)
1992	Začátek japonského národního projektu o základní manipulaci s atomy a molekulami	
1995	Nano-otisk	S. Y. Chou (USA)
1996	Nanodestičky	T. Sasaki (Japonsko)
2000	Národní nanotechnologická iniciativa (NNI), USA	
2003	Smlouva o nanotechnologickém výzkumu a vývoji v 21. století. USA	
2005	Akční plán pro nanovědu a nanotechnologie. Evropa	

1.1.3 Příprava nanočástic

Postupy přípravy nanočástic můžeme rozdělit do dvou základních skupin. V prvním případě dochází k postupnému nárůstu vrstvy nebo částic. Tento způsob přípravy je nazýván „Bottom-up“ neboli od zdola nahoru. Druhým základním způsobem přípravy je způsob obrácený, kdy z větších částic vznikají částice menší. Tento způsob je nazýván „Top down“ neboli v překladu od shora dolů. Obrázek č. 3 schématicky znázorňuje tyto metody.

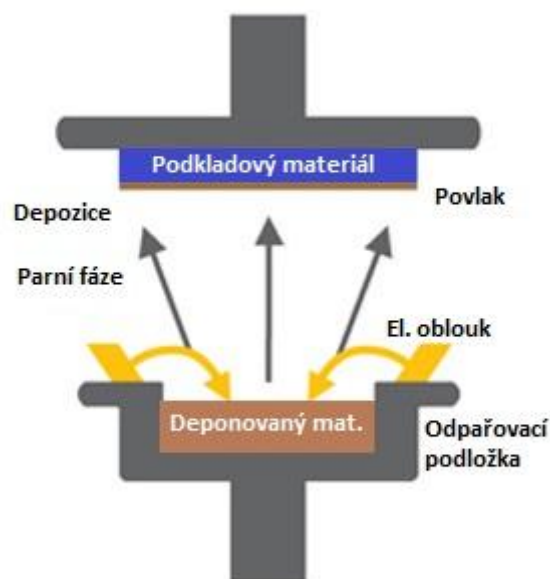


Obrázek 3: Schéma přípravy nanočástic metodami Top down a Bottom up [5]

1.1.3.1 Metody Bottom up

Metody Bottom up, jsou děleny na dvě skupiny podle povahy prováděných dějů, a to na fyzikální depozici částic v plynné fázi. Tato metoda je mezinárodně nazývána zkratkou PVD. Druhou skupinou metod, jsou metody chemické depozice částic v plynné fázi, která je označována zkratkou CVD.

Metody PVD jsou používány pro přípravy tenkých filmů a povlaků. Jedná se o proces, kdy dojde k přechodu materiálu z pevné nebo kapalně fáze do par. Páry následně kondenzují na chlazeném povrchu. Využití PVD metod je zejména v přípravě tenkých filmů pro zlepšení mechanických, optických, chemických, nebo elektrických vlastností. Princip průběhu PVD metody je znázorněn na obrázku č 4.



Obrázek 4: Princip fyzikální depozice v plynné fázi [6]

Příklady PVD metod:

První příkladem je katodická oblouková depozice (Arc-PVD). Tato metoda probíhá za pomoci vysokoenergetického elektrického oblouku, vysokého proudu a nízkého napětí. Syntézní komora je nejdříve evakuována a zahřívána na teploty v rozmezí 100-600 °C. Následně je přivedeno malé množství plynu např. při depozici TiN se jedná o dusík. Částice titanu jsou v komoře převedeny do vysoce ionizované plynné fáze. V plynné fázi dochází k reakci mezi částicemi titanu a dusíku. Vzniklé TiN nakonec kondenzuje na povrchu chlazeného podkladu [7].

Elektronová fyzikální parní depozice (EBPVD) probíhá ve vysokém vakuu, kdy je vzorek bombardován elektronovým dělem. Následně dochází k jeho zahřátí a přechodu materiálu do par. Dále jsou tyto páry transportovány pomocí difúze, a nakonec jsou deponovány na chlazené podložce.

Vypařovací depozice je metodou, kdy je materiál ve vysokém vakuu zahříván pomocí elektrického odporového ohřevu. Páry jsou pak následně deponovány na chlazenou pracovní podložku.

Depozice pulzním laserem: Pomocí vysokoenergetického pulzního laseru dochází k přechodu materiálu do plynné fáze a následuje depozice materiálu na chlazený podkladový materiál.

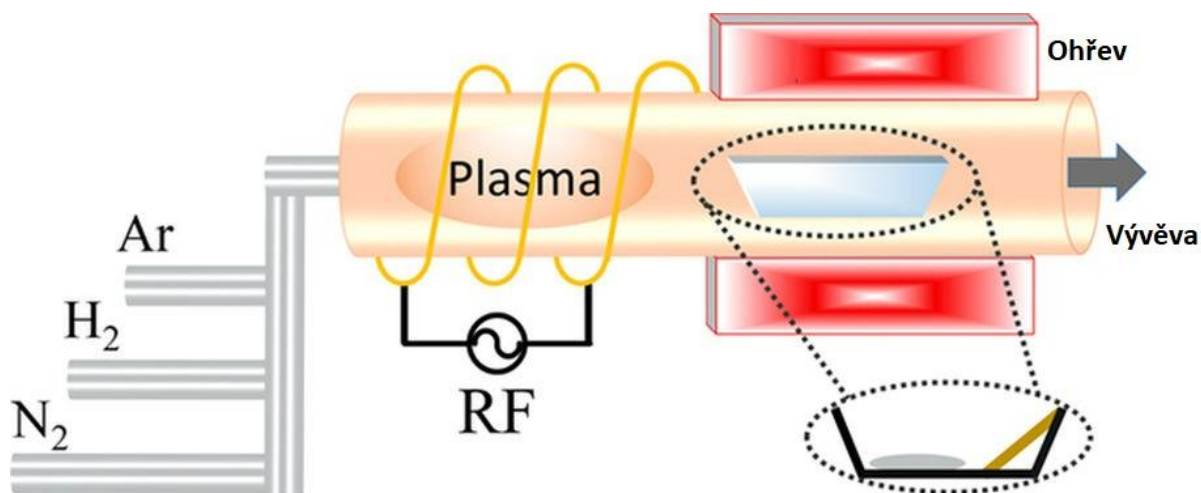
Metody chemické depozice v plynné fázi (CVD) jsou nejvíce využívány pro tvorbu tenkých filmů pokrývajících povrchy materiálů. Taktéž se používají pro produkci vysoce čistých objemových materiálů, povlaků a na výrobu kompozitů. Většina prvků nacházejících se v periodické tabulce prvků byla deponována na povrchy materiálů pomocí CVD metod, buďto ve formě elementárních prvků, nebo častěji ve formě sloučenin. Základním principem metod CVD je použití prekurzorů. Prekurzory reagují mezi sebou, nebo se rozkládají za vzniku požadované sloučeniny. K chemické reakci dochází těsně nad daným podkladem. Vzniklá sloučenina ulpívá na povrchu podkladu a tvoří na něm povlak. Reakce prekurzorů je doprovázena produkcí vedlejších produktů, které jsou následně odstraňovány pomocí nezreagovaných odtékávajících prekurzorů. Existuje se mnoho druhů metod CVD, které se liší například reaktory s použitím vysoké teploty, nebo naopak nízké teploty. Druhý základní rozdíl spočívá v použití vysokotlakých či atmosférických reaktorů [8].

Příklady CVD metod [9-10]:

Depozice vrstev atomů (ALD): Jedná se o techniku, při které vznikají ultra tenké filmy, jejichž tloušťka je pouze několik nanometrů. Dochází ke vzniku filmů, které jsou rovnoměrně rozprostřené. Z důvodu těchto výhod se tato technika využívá pro polovodičové inženýrství, mikroelektromechanické systémy (MEMS), katalyzátory a další nanotechnologické aplikace. Při ALD přechází prekurzorový plyn do reaktoru a dochází k reakci s povrchem, dokud nedojde k úplnému zreagování a ukončení reakce. ALD depozice probíhá pomalu a vyžaduje velmi čisté povrchy pro získání dokonale slinutých filmů.

Nízkotlaká chemická parní depozice (LPCVD) je metoda, při které pomocí ohřevu dochází k iniciaci reakce prekurzorových plynů na povrchu substrátu. Pomocí reakce prekurzorů je vytvořen na povrchu povlak. Nízký tlak je využíván pro odstranění možnosti vzniku vedlejších produktů v plynné fázi.

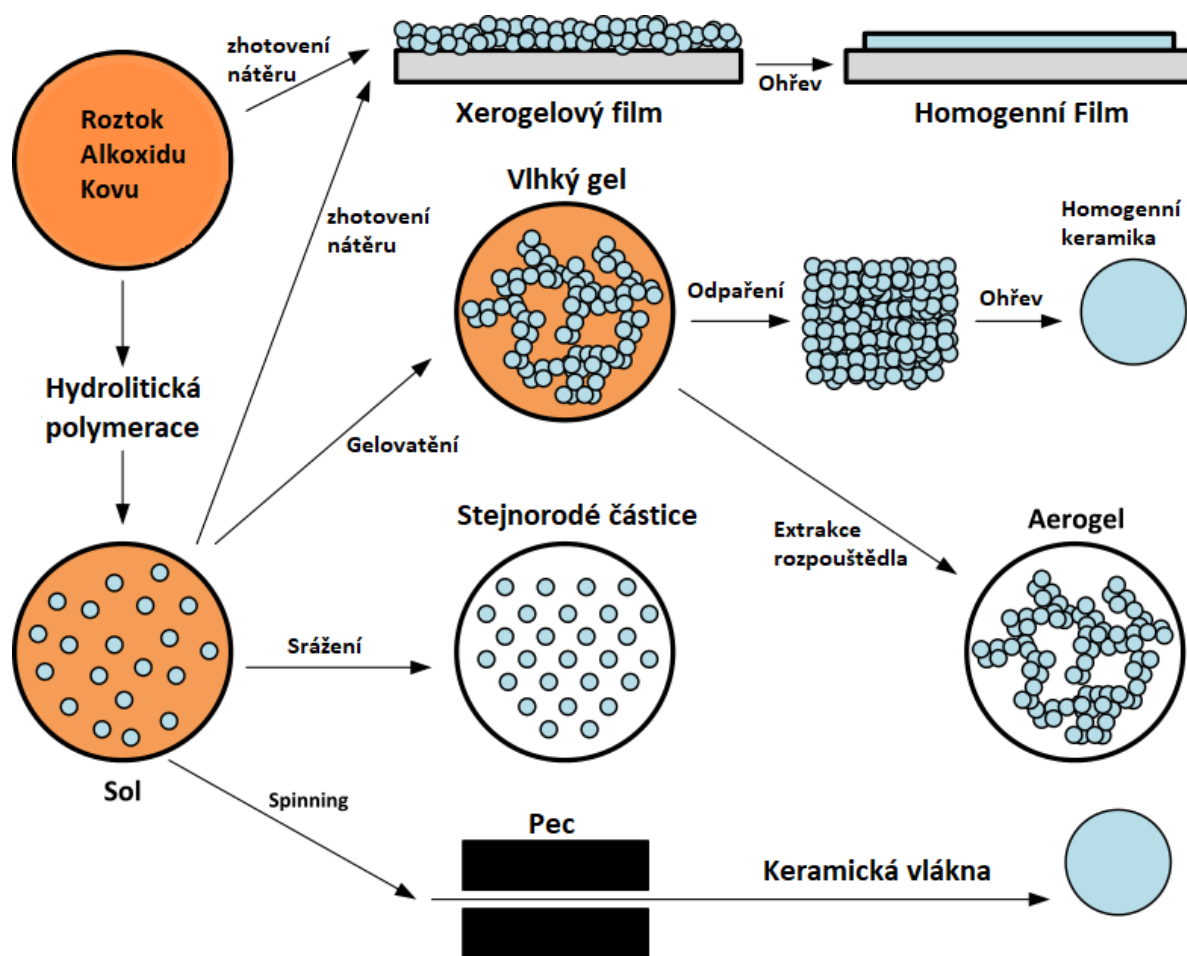
Chemická depozice z obohacené plazmy (PECVD): Jedná se o technologii, která využívá plasmu k zajištění energie pro reakci a depozici. To poskytuje výhodu pro produkci vrstev při nižších teplotách ve srovnání s metodami, kdy je využito pouze tepelné energie, jako je například nízkotlaká chemická depozice (LPCVD). Při metodě PECVD se teplota pohybuje v rozmezí 200-400 °C. Metoda LPCVD probíhá při teplotách 425-900 °C. Metoda PECVD je znázorněna na obrázku č. 5.



Obrázek 5: Schéma přípravy nanovrstev pomocí PECVD [11]

Další metodou ze skupiny Bottom up je metoda sol-gel. Při této metodě dochází stejně tak jako u předchozích metod k produkci nanočástic od malých částic směrem k částicím větším. Tato metoda je využívána v průmyslu pro výrobu oxidů kovů a polokovů, převážně pro produkci oxidu křemičitého a titaničitého. Sol-gel proces se skládá z přechodu monomerů na koloidní roztok označovaný jako **sol**, jedná se tedy o disperzi pevných částic o velikosti přibližně 0,1-1 μm v kapalině, kde částice odděluje pouze Brownův pohyb. Sol má funkci prekursoru pro uspořádaný systém. Ke vzniku uspořádaného systému dochází pomocí hydrolytických a polymeračních reakcí. Tento stav, kdy jsou molekuly uspořádány do zesíťovaných řetězců, je nazýván **gel** [12].

Sol-gel proces se nejčastěji skládá ze čtyř kroků: V prvním kroku jsou požadované koloidní částice dispergovány v kapalině na formu solu. V druhém kroku dochází k depozici roztoku solu na substrát pomocí rozstříku nebo máčení. Výsledkem je vzniklý povlak. V třetím kroku jsou částice v solu polymerizovány pomocí odstranění stabilizátorů za produkce gelu ve stavu souvislé sítě. Finální tepelné ošetření pyrolyzuje zbývající organické či anorganické komponenty a vytváří amorfni nebo krystalický povlak.



Obrázek 6: Schéma přípravy nanovrstev pomocí Sol-gel procesu [12]

Na obrázku č. 6, který se nachází výše, je schématicky rozepsán sol-gel systém. Ten vychází z roztoku alkoxidů přechodných kovů. Alkoxidy jsou obecně konjugované báze alkoholu (RO^-). Označením R se rozumí organická skupina navázaná na záporně nabitý atom kyslíku. Využití alkoxidů přechodných kovů je vhodné zejména pro povlaky nebo katalyzátory [13].

Z původního roztoku lze získat finální produkt pomocí zde zmiňovaných pěti procesů. Prvním, a také procesem využívajícím nejméně kroků, je postup, při kterém se nejdříve zhotoví povlak. Vzniklý povlak je v meziformě nazývané xerogelový film. Následným ohřevem dojde ke vzniku homogenního filmu.

Druhý způsob spočívá v převedení roztoku alkoxidů kovů pomocí hydrolytické polymerace na sol. Ten následně pomocí čtyř možných úprav produkuje různé produkty. Pokud se sol stejně jako u prvního postupu nanese na podklad a následně je za vyšších teplot slinut, tak vzniká opět homogenní film. Druhou možností je proces gelovatění, kdy vzniká vlhký gel. Ten se buď následně odpaří a tepelně upraví (tím je získána homogenní keramika), nebo se z vlhkého gelu extrahuje rozpouštědlo a dojde k vzniku aerogelu. Aerogel je vysoce

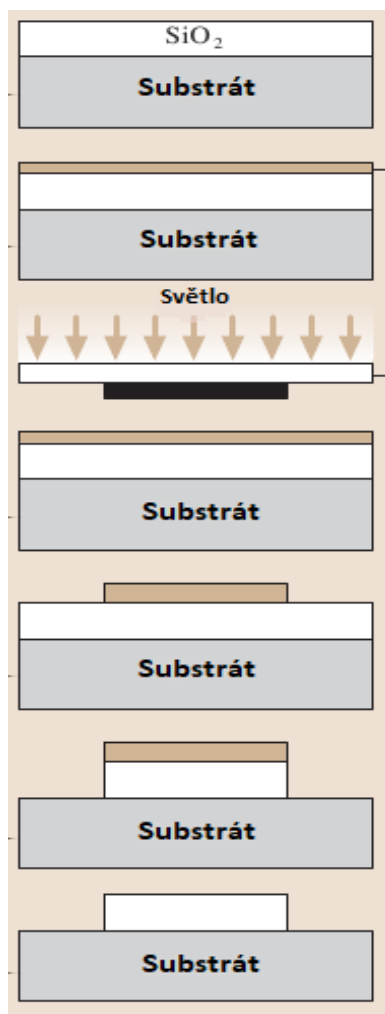
porézní materiál s významnými adsorpčními a tepelně-odolnými vlastnostmi. Třetí možností je srážení solu za vzniku částic o stejné velikosti. Posledním způsobem je tažení vláken v peci a následný vznik keramických vláken.

Příklad výroby nanočástic metodou sol-gel je uveden v práci Zorkliplioho a kol. [14], kde byly touto metodou vyráběny nanočástice NiO. Postupem výroby bylo rozpuštění dusičnanu nikelnatého v 20 ml isopropanolu a 20 ml polyethylengykolů. Vzniklý roztok byl míchán po dobu 24 hodin, dokud nedošlo k rozpuštění přidaných složek směsi. Dále byl přidáván hydroxid amonný, dokud roztok nedosáhl pH 11. Poté byl přidán Triton X-100 kvůli zabránění aglomeraci částic. Roztok byl následně postupně zahříván na 80 °C až do vytvoření gelu. Poté byl vzniklý gel sušen při 200 °C. Nakonec došlo k mletí za vzniku nanočástic.

1.1.3.2 Metody Top-Down

Jedná se o druhý způsob výroby nanočástic, a to způsobem zmenšování objemových částic z rozměrů větších až na rozměry nano. Tyto metody se souhrnně nazývají Top-down.

V zásadě mohou být požadované struktury materiálu generovány metodou projekce nebo pomocí přímého zápisu. Oba tyto postupy mají své výhody a nevýhody. Metody projekce používají masku, která je zobrazena pomocí fotonů, elektronů, iontů nebo atomů na substrátu citlivém na dopad světla nebo částic. To vede ke snadné výrobě velkého množství podobných struktur. Minimální velikost vzniklých struktur je dána difrakčními limity během expozice proudem letících fotonů, nebo různým druhem částic. Životnost používané masky je dána zhoršením kvality vzniklého obrazu. Metody přímého zápisu používají ve většině případů částice elektronů nebo iontů, a to z důvodu krátkých vlnových délek těchto částic a možnosti využití těchto tzv. de Broglieových vln. Nevýhodou je velká ohnisková hloubka a čas potřebný k výrobě struktury podle předem definovaných vzorů. Ve většině případů jsou masky vytvářeny metodami přímého zápisu a následně jsou používány pro opakované projekce. Princip litografie je znázorněn na obrázku č. 7 [15].



Obrázek 7: Schématické znázornění principu nanolitografie [16]

Postup procesu litografie je rozdělen do několika kroků. Nejdříve dojde k přípravě povrchu substrátu. Následně se nanese vrstva částic, které mají být leptány do požadovaného tvaru a rozměru ve velikosti nano. Poté je nanesen rezist, který je následně vytvrzen. Dále dojde k expozici zářením přes masku. Pátým krokem je leptání oxidu křemičitého. Na závěr je rezist odstraněn.

Nanolitografie je obor nanotechnologie, který se zabývá studiem a aplikací nanostrukturovaných částic, které mají alespoň jeden rozměr o velikosti mezi 1-100 nm. Jedná se o obor, který je v poslední době předmětem zájmu průmyslového a akademického výzkumu. Aplikace nanolitografie jsou například kvantové tečky, nanodrátky, mřížky, nanoelektromechanické systémy (NEMS) nebo polovodičové integrované obvody (nanoobvody). Nanolitografie se rozděluje na několik druhů:

Optická litografie je metoda, která je používána již od počátku používání polovodičů jako převládající technika pro výrobu struktur se vzory do 100 nm při použití velmi krátkých optických vlnových délek [15].

Při litografii elektronovým dělem je skenován povrch vzorku. Ten je potažen materiálem, který je citlivý na dopad elektronů. Elektronové dělo pracuje v pulzech, kdy pomocí ovládání těchto pulzů, ovládáním směru a rychlosti pulzů bylo dosaženo tvorby vzorů a nižšího rozlišení než 10 nm. Využívá se především při produkci fotomasek, při výrobě velkých objemů polovodičových zařízení, při aplikaci specifického integrovaného obvodu (ASIC) a dále se používají pro výzkum a vývoj [17].

Nanootisková litografie (Nanoimprint lithography): Tento druh litografie a jeho různé varianty jsou založeny na mechanickém poškození rezistu. Výhodou této metody je možnost modelovat struktury pod 25 nm, kdy lze takto modifikovat velký prostor s vysokou propustností a nízkými náklady. Skládá se ze dvou základních kroků. V prvním kroku je vytvořena forma, na jejímž povrchu se nacházejí nanočástice. Ty jsou vtlačeny do tenké vrstvy rezistu na substrátu. Poté dojde k odstranění formy. Druhým krokem je přenos vzoru formy anizotropním leptáním, používaným pro odstranění reziduí rezistu, na kontrastní film, který je rozprostřený po celé ploše substrátu [18].

1.2 Jednotlivé druhy nanočástic

1.2.1 Nanočástice sloučenin křemíku

Nanočástice křemíku jsou zkoumány již od objevení zářivé červeno-oranžové fluorescence na tenkém filmu křemíkových nanočástic, ke kterému dochází po excitaci pomocí UV-záření. Tento objev byl učiněn v roce 1990. Křemíkové šupinky bez obsahu těžkých kovů byly důkladně zkoumány pro jejich velmi zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti. Jsou například vhodné pro povrchové aplikace, multibarevnou emisi světla závislou na velikosti částic, vysokou odolnost proti blednutí a netoxicitu. Vlastnosti, které jsou popsány výše, otevřely možnost pro aplikaci těchto částic v mnoha odvětvích, například v energetickém průmyslu, elektrotechnickém průmyslu, dále pro senzory a katalyzátory [19].

Dalším využitím nano oxidu křemičitého, a tím i možným výrazným vylepšením vlastností materiálu, je použití v technických plastech, vylepšených pryžích, dále jako součást povlaků a adheziv. Zajímavými vlastnostmi jsou jejich vysoká tepelná odolnost, odolnost UV záření, mechanické a elektrické vlastnosti. Ty jsou pravděpodobně výsledkem synergického efektu mezi organickými a anorganickými složkami kompozitů. Efekty různých druhů

nanočástic na vlastnosti polymerních látek jsou různé. K docílení možného zlepšení vlastností matric (pojiv) přidavkem nanočástic jsou nepostradatelné znalosti vlastností jednotlivých druhů nanočástic a jejich možný dopad na daný materiál [20].

Anorganicko-organické nanokompozity mohou být připraveny přímým mísením nanočástic a organických sloučenin nebo sol-gelovým procesem s alkokidy kovů. Nejčastěji využívané anorganické nanočástice jsou SiO_2 , TiO_2 , ZnO , CaCO_3 a další. Nanosilika neboli oxid křemičitý (SiO_2) jsou nanočástice, které byly vyrobeny jako první. Proto také byly již studovány v mnoha druzích polymerních systémů. Příkladem je studie Kaddamiho a kol. [20-21], kde byla nanosilika přidávána do hydroxiethylmethakrylátu (HEMA). Nanosilika jsou nanočástice, které jsou výjimečné svou vlastností zlepšování odolnosti povlaků vůči poškrábání při současném zachování průhlednosti. Bylo též zjištěno, že nanočástice zlepšují pevnost v tahu.

Ve studii Zhou a kol. [20] byly částice nanosiliky přidávány do dvousložkového systému polyuretan/akrylát. Z této studie vyplývají výhody aplikace nanosiliky. Bylo zjištěno, že daný systém s přidavkem nanosiliky je homogenní, a tudíž nedochází k vylučování těchto částic na povrchu filmu, ani nedochází k jejich sedimentaci na podklad pod filmem. Dále byla prokázána zlepšená odolnost nátěrového filmu proti abrazi a poškrábání. Lepších výsledků bylo dosaženo také po absolvování testů odolnosti v tahu a Youngova modulu.

Další studie, zabývající se výzkumem povlaků založených na systému akrylát/polyuretan, byla publikace od Malakiho a kol. [22]. Tato studie se zabývá mechanicko-tribologickými vlastnostmi čirých laků. Z výsledků měření bylo vyvozeno, že nano-silikátová aditiva výrazně zlepšují adhezi povlaku k substrátu, dále také mikrotvrdotu a odolnost proti erozi. Bylo také zjištěno, že tento druh nanokompozitu poskytuje cenově dostupnou alternativu pro tvorbu tvrdých a pevných povlaků, které jsou velmi odolné proti povětrnostním podmínkám.

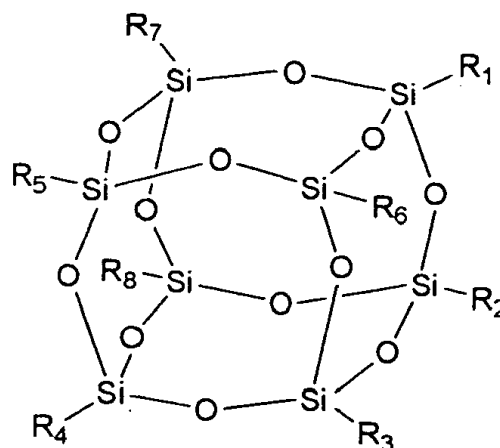
Studie Yariho a kol. [23] se zabývala zkoumáním vlastností akryl-melaminového čírého laku s přidavkem nanočástic siliky. Bylo zjištěno, že přidavek nano-siliky zapříčinil nedokonalé zesítní akryl-melaminové sítě. To vede k nižší hustotě zesítní a také horšímu Youngovu modulu v porovnání s čířím lakem bez obsahu nanočástic. Termo-mechanická analýza ukázala, že nedokonalé zesítní vzniklého nanokompozitu vyvolává opožděné zesítní v průběhu expozice na povětrnosti. To následně vede k zlepšení hustoty zesítní a zlepšení Youngova modulu nanokompozitu. Studium viskoelasticity ukázalo, že vmísení

nano-siliky do akryl-melaminového čírého laku má za výsledek plastičtější chování a vyšší odolnost v lomu v průběhu expozice. Dále nanosilika nemá negativní dopad na lesk, rozložení povrchové a chemické struktury. To vše ve výsledku způsobuje zlepšení odolnosti čířých laků proti povětrnosti.

Studie Ramezanzadeho a kol. [24] se zabývá vlivem přídavku silikátových nanočástic v akrylát/melaminovém systému. Byly testovány dva druhy nanočástic, a to polysiloxány v různých modifikacích a nano-silikáty povrchově upravené silánem z důvodu hydrofobizace povrchu. Z výsledků bylo zjištěno, že přídavek polysiloxánů ovlivňuje především mechanické vlastnosti povrchu laku. Polysiloxány s nižší délkou postranních řetězců mají vyšší povrchové napětí, tím pádem mají vyšší vliv na povrchové vlastnosti laku. Praktickým příkladem jsou fluorouhlíkové modifikace, které vykazují vyšší povrchové napětí v porovnání s polyetherovou modifikací polysiloxánů.

V studii Yariho a kol. [25] bylo též zkoumáno zabudování částic polyhedrálního oligomerního siloxánu, zkráceně nazývaného POSS do systému akrylát/melaminového čírého laku. POSS byl přidáván do termosetového systému čírého laku za účelem zvýšení tvrdosti. Za tímto účelem byl použit v této studii polyhedrální siloxan modifikovaný OH-funkčními skupinami. Výsledkem bylo posunutí mechanických vlastností vzniklých nanokompozitů z křehkého chování na flexibilní a zároveň houževnaté. Dále byla prokázána dobrá míra dispergovatelnosti modifikovaného siloxánu. Tato kvalita dispergace byla připsána vysoké kompatibilitě uvnitř systému, k čemuž významně přispěly i OH-funkční skupiny, které přímo interagují se vznikajícím síťujícím systémem, a tím se rovnoměrně rozprostírají v povlaku. Ke zlepšení vlastností systému však nedošlo na úkor snížení lesku čírého laku, což je jedno z nejpodstatnějších kritérií, které musí být zachováno při možné aplikaci v masovém průmyslovém měřítku.

Dalším možným druhem nanočástic na základě sloučenin křemíku, o kterém se zmiňují předešlé studie, který však nevychází z molekuly samostatného oxidu křemičitého ale siloxánu. V tomto případě se jedná o polyhedrální oligomerní siloxán, zkráceně POSS, jehož struktura je znázorněna na obrázku č. 8.



Obrázek 8: Molekula polyhedrálního oligomerního siloxanu [26]

Jedná se o nanostrukturovanou molekulu, která má hybridní charakter ve smyslu anorganické povahy polyhedrálního oligomerního siloxanu a organických skupin navázaných v pozicích s obecným označením R. Chemické složení je hybridní meziprodukt ($\text{RSiO}_{1,5}$) složený z oxidu křemičitého (SiO_2) a polysiloxanu (R_2SiO). Na rozdíl od oxidu křemičitého nebo modifikovaných jíílů, molekula POSS obsahuje kovalentně vázané reaktivní funkční skupiny vhodné pro polymeraci nebo modifikaci polymerní sítě. Tato technologie je použitelná jak v kapalně, tak v pevně formě. Díky modifikaci funkčními skupinami jde o sloučeninu rozpustnou ve většině běžně dostupných rozpouštědel, pryskyřic a monomerů. Možné zlepšení fyzikálních vlastností polymerů s obsahem POSS je výsledkem schopnosti regulace pohybu řetězců při zachování zpracovatelnosti a mechanických vlastností základní matrice. To je zajištěno rozměrem nanoskopických molekul a jejich poměrem ku rozměru matrice [27].

Každá molekula POSS je modifikována organickými funkčními skupinami, které jsou v neaktivním stavu. Tato modifikace zajišťuje úspěšnou rozpustnost a kompatibilitu těchto částic s různými systémy polymerů. Jedná se o rozmanité druhy funkčních skupin, jako jsou například akryláty, α -olefiny, epoxidy, alkoholy, fenoly, aminy, kyseliny, estery, fluoridy, chloridy, silany a další [28].

Studie Ghermezcheshmeho a kol. [29] se zabývala vlivem polyhedrálních oligomerních siloxanů v polyuretanových povlacích a použitím dvou polyesterových pryskyřic a dvou sloučenin POSS. Při testech tvrdosti a odolnosti proti poškrábání byl studován efekt OH-funkčních skupin navázaných na POSS na vlastnosti povlaku. Vnitřní tvrdost POSS ovlivnila hustotu zesílení, což vedlo ke zvýšení volného objemu a zlepšení

odolnosti vůči poškrábání vzniklých nanokompozitů. Toto chování bylo rovněž závislé na procentuálním obsazení hydroxylových skupin polyolu.

1.2.2 Nanočástice oxidu zinečnatého (ZnO)

Nanostrukturované materiály na bázi oxidu zinečnatého jsou v současnosti zejména využívány kvůli svým zajímavým potenciálním aplikacím v elektronice, optice a fotonice. Výroba tenkých filmů ZnO se provádí již od šedesátých let minulého století. Hlavními příklady aplikace jsou například senzory či katalyzátory. V posledních několika desetiletích zvláště z iniciativy oblasti nanotechnologií vedené studiem materiálů s jednodimenzionálním rozměrem v nano oblasti se staly tyto materiály jedním s nejvyužívanějších v oblasti nanovědy a nanotechnologií. Se změnou velikosti přicházejí i rozdílné elektrické, mechanické, chemické a také optické vlastnosti. Jejich rozdílnost je často připisována efektům jejich povrchu a kvantovým omezením. Struktury nanodrátkového typu jsou ideálním systémem pro studium transportních procesů v jednodimenzionálně omezených objektech. ZnO je širokopásmový polovodič (3,37 eV), který je vhodný pro optoelektrické aplikace při krátkých vlnových délkách. Vysoká excitonová vazebná energie (60 meV) v krystalu ZnO může zajistit efektivní excitonové emise při pokojové teplotě. Byla též zaznamenána teplotní UV-luminiscence u neuspořádaných nanočástic a tenkých filmů. Nanočástice ZnO propouští viditelnou část spektra. Jedná se o materiál, který je všestranně funkční a je připravovaný v různých morfologických uspořádáních jako jsou nanokruhy, nanopásky, nanoklece, nanodrátky atd. [30].

Jednu ze základních vlastností oxidu zinečnatého popisuje studie Rashvanda a kol. [30-31], kdy byly aplikovány nanočástice oxidu zinečnatého do polyuretanového nátěru. Následně byla studována jeho ochranná funkce jakožto UV-absorbéru. Vlastnosti filmu s obsahem nanočástic byly porovnávány s filmy bez jejich obsahu. Bylo zjištěno, že nanoskopický oxid zinečnatý může zastavit tvorbu prasklin ve vzniklém filmu. Studium drsnosti povrchu bylo zjištěno, že přítomnost nano-oxidu zinečnatého snižuje degradaci aromatických polyuretanů vlivem UV-zářením. Bylo též dokázáno, že vzorky, v porovnání s nemodifikovanými povlaky polyuretanů nanokompozitního povlaku, mají nižší tendenci k žloutnutí, a tím k barevné degradaci.

Další vlastnosti oxidu zinečnatého při velikosti v rozměrech nano byly studovány v práci El Saeeda a kol. [32]. Dispergace nanočástic oxidu zinečnatého o velikosti 20 nm do dvoukomponentního polyuretanového laku byla prováděna pomocí ultrazvuku. Bylo

zkoumáno několik vlastností. První z nich byla antimikrobiální aktivita připraveného nanokompozitního systému. Ta byla testována na Gram-positivních a Gram-negativních bakteriích. Z výsledků je patrné zpomalení růstu organismů na povrchu povlaku polyuretanu s nanočásticemi ZnO. Dále byla také zkoumána odolnost povlaku proti korozi, kdy z výsledků bylo patrné rovněž zlepšení těchto vlastností. Další důležitá vlastnost, která byla studována, je mechanická odolnost. K jejímu zlepšení docházelo při nižších hodnotách koncentrací nanoskopického oxidu zinečnatého, který byl přidáván v rozmezí koncentrací od 0,1 až do 2 hm. %.

Práce Kathalewara a kol. [33] studovala změnu vlastností po aplikaci nanočástic oxidu zinečnatého do neizokyanátových polyuretanů (NIPU). ZnO bylo před aplikací do polymerní matrice povrchově ošetřeno metodou *in situ* alkoxy silanem s funkčními skupinami cyklického uhličitanu. Neizokyanátové polyuretany (NIPU), které jsou založeny na chemii cyklických karbon-aminů, patří do nově vznikající oblasti polymerů a v současnosti jsou studovány jejich různé aplikace. Úspěšné využití této technologie může odstranit mnoho otázek spojených s konvekční chemií polyuretanů, avšak NIPU nedosáhly doposud komerčního využití. V této práci byly NIPU s různým obsahem nanočástic ZnO hodnoceny testy na mechanickou odolnost, chemické vlastnosti a antikorozi účinek. Uvedená studie ukazuje na významné zlepšení odolnosti proti poškrábání po přidavku ZnO. Povrchová úprava alkoxy silanem s funkčními skupinami cyklického uhličitanu je efektivní a snadnou metodou pro zlepšení konečných vlastností použitých nanočástic ZnO. Při této povrchové modifikaci došlo v porovnání s neošetřenými částicemi ZnO ke zlepšení odolnosti proti oděru a poškrábání. Z výsledků korozních zkoušek lze též vyčíst, že povlak nebyl nijak poškozen po dobu 500 hodin expozice v prostředí solné mlhy.

Další studie, která se zaměřila na antikorozi odolnost povlaků s přidavkem nanočástic ZnO, je práce Rashvanda a Ranjbara [34]. Nanokompozitní systém byl vytvořen začleněním 3 hm. % nano-ZnO do polyurethanové vodouředitelné matrice. Vzniklý nanokompozit byl aplikován na standardní desky z fosfátované oceli. Následně byly vzorky z důvodu zesítnění temperovány při teplotě 165 °C po dobu 20 minut. Po dokončení celého procesu byla zkoumána odolnost povlaku proti korozi. Zkouška byla prováděna v prostředí roztoku 3,5 hm. % NaCl po dobu 120 dní. Bylo zjištěno, že filmy obsahující nanoskopické částice oxidu zinečnatého vykazují o dva řády vyšší antikorozi vlastnosti než film bez jejich přidavku.

1.2.3 Vliv nanočástic na tixotropní chování

Vliv nanočástic na tixotropní chování pojiv byl studován v práci Quanjihho a kol. [35]. Zabývá se vlivem přídavku nano-kleccí vysoce čistého jílu hlinito-křemičitanu hořečnatého (s velikostí částic v průměru 3 nm) na tixotropní chování a zejména také na strukturní přestavbu čerstvého cementu. Byly studovány parametry, jako je viskozita či tixotropie. Byly měřeny směsi s obsahem a bez obsahu nanočástic. Z výsledků rotačního viskozimetru vyplývá, že přídavek nano-kleccí v rozmezí od 0,5 – 1 % způsobuje zvýšení míry tixotropního chování. Pokud však byl obsah nano-kleccí vyšší než 1,3 %, tak naopak dochází ke snižování tixotropního jevu.

Další publikací zabývající se tixotropií je práce Kawashimiho a kol. [36]. Je zde zkoumán vliv vysoce čistých hlinito-křemičitanů. Byla studována regenerace struktury pod smykovým napětím odpovídajícím hmotnosti materiálu. Tím bylo simulováno skutečné odlévání cementu. Z výsledků lze vyčíst, že přídavek attapulgitových jílu výrazně urychluje obnovu struktur. V časovém rozmezí od počátku regenerace do 120 s probíhá regenerace struktur, v porovnání se vzorkem bez obsahu nanočástic, mnohem rychleji. Po uplynutí této doby se již rozdíl rychlosti regenerace neprojevuje.

1.3 Nátěrový systém pro lakování karoserií

Nátěrový systém používaný v automobilovém průmyslu je obvykle vícevrstvý. Garantuje hlavní požadavky kladené na karoserii v průběhu její životnosti. Především se jedná o požadavky estetické, ochranné, dále odolnost vůči povětrnosti a mechanickému poškození. Splnění těchto kritérií lze zajistit kombinací různých vrstev. Mechanické a antikorozi vlastnosti automobilových povlaků jsou předurčeny kombinací antikorozi vrstvy, primeru neboli základního laku a čirého vrchního laku. Jejich volba je velice důležitá z toho důvodu, že je automobilový lak vystavován mechanickému namáhání, jako je možné poškrábání či poškození vrstvy vlivem otryskání kameny. Mechanická poškození mají kromě negativních dopadů na vzhled karoserie také vliv na vznik náchylných míst, na kterých následně může docházet ke vzniku koroze, která může mít ve finále vliv jak na estetickou stránku karoserie, tak i na degradaci a ztrátu funkčnosti jejích součástí. Proto je kladen důraz právě na mechanickou celistvost povlaku, a tím pádem jsou mechanické vlastnosti rozhodujícím faktorem automobilových povlaků. Z tohoto důvodu je možné další zdokonalení těchto vlastností povlaků předmětem výzkumu a vývoje posledních let [25].

Vrstvy automobilového nátěrového systému jsou termosetové systémy. To jsou takové systémy, u kterých při tepelné úpravě dojde k zesíťování do stavu, který nelze po vychladnutí a opětovném zahřátí uvést opět do tvárného stavu. Nejčastěji průmyslově používaným systémem automobilových povlaků jsou akrylátové polyoly zesíťované melaminovými tvrdidly. Polymery melaminové pryskyřice vykazují vysokou hodnotu propustnosti světla, vysokou tvrdost, vysoký index lomu a tepelnou odolnost. Jsou též voděodolné, nepodléhají nečistotám a otiskům. Pro dosažení těchto vlastností je naopak třeba vysoké teploty a dlouhých reakčních časů.

V závodu Škoda Auto a.s. v Mladé Boleslavi je používán nátěrový systém se čtyřmi vrstvami. První vrstvou je antikorozní vrstva označována zkratkou KTL, což je zkratka pro kataforetické nanášení povlaků. Následuje vrstva plniče, dále základní povlak a nakonec čirý lak. Celkový systém povlaků by měl mít minimální tloušťku $\geq 90 \mu\text{m}$. Jednotlivým vrstvám bude věnována následující pasáž.



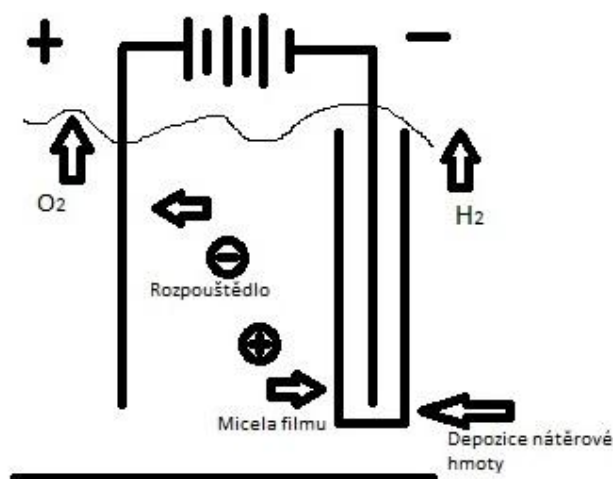
Obrázek 9: Zobrazení vrstev laku nátěrového systému pro lakování karoserií v řezu [37]

Na obrázku č. 9 jsou znázorněny vrstvy povlaků, kde na spodní části obrázku je podkladový materiál, na něm je následně nanášena pozinkovaná vrstva, která má tloušťku

přibližně 5 μm . Na ní je prováděno fosfátování, které má tloušťku 2 μm . Funkcí této vrstvy je primárně zlepšení přilnavosti vrstvy KTL. Pro zvýšení přilnavosti se tato vrstva tzv. „aktivuje“ pomocí fosforečnanu zinečnatého nebo síranu titanilu. Aktivační centra mají funkci krystalizačních zárodků fosfátové vrstvy. Výsledkem jsou rovnoměrně rozprostřené krystalky fosforečné (fosfátové) vrstvy. Nad fosfátovou vrstvou se již nachází antikoroziční vrstva KTL, která disponuje nažloutlou barvou a její tloušťka je $17 \pm 7 \mu\text{m}$. Další vrstvou je v tomto případě bílý plnič, který má tloušťku povlaku $30 \pm 10 \mu\text{m}$. Vrstvou, která určuje výslednou barvu lakařského systému, je vrstva základního laku. Ten má mít přibližnou tloušťku $20 \pm 10 \mu\text{m}$ a na obrázku je znázorněn červenou barvou. Nakonec je nanesen bezbarvý a lesklý čirý lak, který má tloušťku $40 \pm 10 \mu\text{m}$ [37].

1.3.1 Antikoroziční vrstva KTL

Vrstva KTL má zásadní funkci, a to ochranu lakovaného podkladu před korozivním prostředím. Nanáší se na fosfátovaný kovový podklad a zkratka KTL značí způsob nanášení vrstvy katarforézou. Jedná se o způsob nanášení, který se řadí do skupiny elektroforetického nanášení. Je to proces používající elektrický proud pro přenesení nátěru z roztoku na karoserii. Pro katarforetické nanášení se využívá pojiva založeného na epoxidovém systému. K aplikaci povlaku dochází depozicí na povrchu elektricky vodivého podkladu. Míra depozice antikorozičního povlaku na povrchu se s průběhem procesu snižuje z toho důvodu, že s narůstající vrstvou povlaku dochází ke zvyšování izolačního efektu [38].



Obrázek 10: Schéma katarforetického nanášení povlaku (KTL)

Schematické znázornění na obrázku č. 10 ukazuje princip katarforetického nanášení. U automobilového průmyslu si lze místo katody představit karoserii automobilu. Na katodě

ulpívají micely epoxidového filmu a na anodě molekuly kyseliny octové. Na **katodě** dochází k následujícím dějům, kdy při elektrolýze vody vzniká vodík a OH^- aniont. Je nežádoucí, aby vzniklý vodík zůstal pod vrstvou KTL. Vzniklý aniont reaguje s kladně nabitou částicí za vzniku nerozpustné částice. Tomuto procesu se říká elektrokoagulace. Povlak se následně tvoří vyloučením ve vodě nerozpustným koagulát. Přebytečná voda se elektroosmotickým migračním procesem odstraní z povrchu filmu. Na **anodě** poté dochází k migraci organických kyselin na její povrch. Dochází k elektrolýze vody za vzniku kyslíku a H^+ iontů. H^+ ionty reagují s anionty organických kyselin za vzniku RCOOH [37].

Většina epoxidových pojiv je založena na bisfenolu-A a jsou následně zesíťovány tvrdidly obsahujícími aminové skupiny, které jsou neutralizovány nízkomolekulárními organickými kyselinami, jako jsou kyselina mravenčí, octová či mléčná. Tvrdidla nejčastěji obsahují blokované isokyanátové skupiny, které se po uvedení systému na reakční teplotu stanou aktivní (za katalýzy reakce organokovovými sloučeninami Sn nebo Bi) a reagují s volnými aminovými či hydroxylovými skupinami [38].

1.3.2 Plnič

Plničová vrstva povlaku se nanáší na vrstvu KTL. Jedná se o vrstvu založenou na systému melamin/akrylát, který je emulgován ve vodě. Dříve byla používána rozpouštědla na organické bázi. Z důvodu legislativy a snižování emisí toxických látek byl navrhnut systém s neekologičtějším možným rozpouštědlem, kterým je voda s přidavkem polárních rozpouštědel. Důležitou součástí plničové vrstvy jsou plniva.

Obecně jsou plniva syntetického nebo přírodního původu. Mají za primární úkol dosáhnout požadované objemové koncentrace pevných látek. Klíčovou vlastností plniv, která je odlišuje od pigmentů, je index lomu nižší než 1,7. Dále mohou vylepšovat specifické vlastnosti celkového nátěrového systému. V nátěrovém systému určeném pro lakování karoserií automobilů mohou plniva například zvyšovat ochranu před UV zářením, které by způsobovalo degradaci antikorozií vrstvy KTL, jejíž epoxidové pojivo degraduje při expozici ultrafialovému záření. V automobilovém průmyslu se nejčastěji používají čtyři barevné kombinace plničové vrstvy, které jsou využívány podle toho, jakou barvu bude mít nanášený základní nátěr. Používají se bílé, červené, šedé a černé povlaky. Nanášejí na vnitřní a motorové prostory se provádí technikou elektrostatické ruční nebo robotické aplikace. Pro lakování vnějších ploch karoserie se používá výhradně robotického elektrostatického způsobu nanášení [37, 39].

1.3.3 Základní nátěr (basecoat)

Z estetického hlediska je základní nátěr společně s čirým lakem nejdůležitější vrstvou nátěrového systému automobilu. Zatímco čirý lak dodává systému pouze lesklý vzhled, tak základní nátěr mu dodává barevný odstín, který může být do určité míry jakékoliv barvy. Výrobci vyvíjejí stále nové možné odstíny jak už metalických odstínů, tak sériových nemetalických odstínů nazývaných „uni-barvy“. Základní nátěr totiž obsahuje kromě pojiva, které je složeno ze systému akrylát/melamin a rozpouštědla, kterým je opět voda, také pigmenty, které se vyznačují primárními vlastnostmi, jako jsou vysoká kryvost a vybarvovací schopnost. Metalické základní nátěry vznikají přidávkem jemně mletého hliníku. Tím je danému povlaku dodán třpyt a jiskra. Míra jasu a zabarvení částic hliníku jsou závislé na mlýnu, ve kterém jsou částice mlety, čištěny a modifikovány. Velikost částic hliníku se pohybuje v rozmezí od 5 do 50 μm . Čím větší jsou částice, tím vyšší dodávají lesk a jiskru. Naopak menší částice způsobují spíše jemnější a slabší lesk. Barevného lesku či jiskry lze dosáhnout nanášením povlaků na tyto hliníkové částice, a tím vytvořit bohatou škálu různě se třpytících částic. Kombinace částic hliníku a širokého spektra transparentních a polo-transparentních pigmentů může vytvářet nespočet barevných kombinací základního laku [37, 40].

1.3.4 Vrchní lak

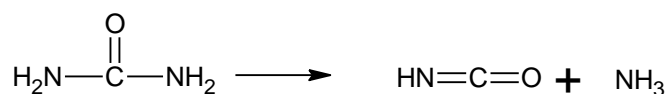
Čirý vrchní lak je velice podstatnou součástí nátěrového systému karoserií, a to jak z estetické, tak i ochranné stránky. Chrání nejen celý nátěrový systém, ale slouží také pro ochranu karoserie. Jedná se o povlak založený na pojivu zesíťovaného akrylátu s melaminem, které jsou rozpuštěny v organických rozpouštědlech a nikoli ve vodě, jako předešlé povlaky. Přejít na vodou ředitelný systém, a tím snížení ekologické zátěže tohoto procesu, je otázkou budoucnosti. Jelikož doposud nebyl navržen vodou ředitelný systém, který by splňoval velice vysoké nároky kladené na tuto vrstvu. Problémem je hlavně potřebná odolnost vůči průchodu vody touto vrstvou, která po difuzi do systému povlaků může narušovat tento systém, snižovat lesk a způsobovat tvorbu puchýřů na karoserii. Současný rozpouštědlový systém čirého laku vyniká vysokou odolností proti průniku vody. Dále vykazuje vysoký lesk, vysokou tvrdost a mechanickou odolnost. Sériový čirý lak je jednosložkový systém, jehož systém zesíťování je popisován v následujících kapitolách. Případně může být používán i dvousložkový systém, který je založen na bázi polyuretanů nebo silanů [37, 41].

Popis výroby základních složek pro akryl/melaminový systém je popsán v kapitolách 1.3.5 a 1.3.6.

1.3.5 Melamin

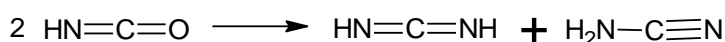
Výroba melaminu je založena na zahřívání močoviny, a tím k její kondenzaci. Je známo, že melamin může být vyroben katalyzovanou přeměnou močoviny při zvýšených teplotách za přítomnosti amoniaku. Reakce probíhá ve třech etapách [42]:

Silně endotermický rozklad močoviny na kyselinu isokyanátovou a amoniak. První krok je popsán na obrázku č. 11.



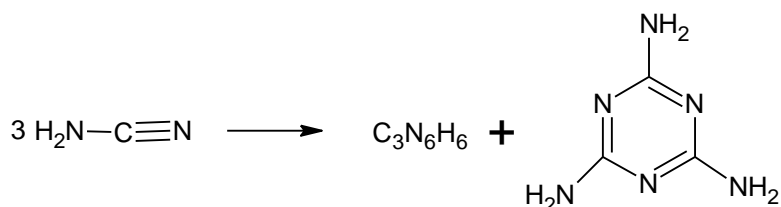
Obrázek 11: První krok výroby melaminu [42]

Druhým krokem je exotermní reakce, při které vzniká karbodiimid nebo kyanamid z v prvním kroku vzniklé kyseliny kyanátové. Druhý krok je popsán pomocí obrázku č. 12.



Obrázek 12: Druhý krok výroby melaminu [42]

Třetím krokem je exotermní polymerizace kyanamidu na melamin. Tento krok je popsán na obrázku č. 13.



Obrázek 13: Třetí krok výroby melaminu [42]

Druhé a třetí stádium probíhají prakticky současně a lze je považovat za jeden stupeň. Obecný postup je založen na tom, že pevná nebo kapalná močovina je odpařena v reaktoru při teplotě asi 350 °C. Vzniklý plyn je dopravován na jedno nebo dvě lože z katalyzátoru udržované při teplotě 350 °C. Fluidní lože může být používáno buď s inertním, nebo katalytickým materiálem. V druhém případě je část melaminu umístěna v odpařováku. Tento způsob nejenže snižuje zatížení dalších reaktorů, ale také snižuje potřebné vypařovací teplo v odpařováku. To je závislé na teplu vyvíjeném při exotermních fázích výrobního procesu. Významnou nevýhodou současného stavu technologie výroby melaminu je velký přebytek

amoniaku v reakční směsi, který musí být zajištěn z důvodu uspokojivého průběhu reakce [42].

1.3.6 Akrylátové povlaky

Akrylátové pryskyřice jsou jako polymerní matrice známé již od třicátých let dvacátého století. Dnes se jedná o jeden z nejrozmanitějších druhů pryskyřic používaných v nátěrových hmotách. Akrylátová pojiva jsou tvořena kopolymery esterů akrylátů a methakrylátů. Mohou též obsahovat další nenasyčené monomery, jako jsou například styren nebo vinyltoluen, které jsou používány v nižší koncentraci. Kopolymery připravené čistě z akrylátů nebo ve směsi s methakryláty, jsou nazývány jako čisté akryláty. Výběr z různých monomerů umožňuje například úpravu fyzikálních a chemických vlastností výsledného polymeru, jako jsou hydrofilnost a hydrofobnost. Kyselost či bazicita těchto polymerů může být nastavena obsahem různých funkčních skupin, jako jsou skupiny hydroxylové, aminové, epoxidové nebo isokyanátové. Produkované pryskyřice mohou být pevné látky, rozpuštěny v organických rozpouštědlech, také se může jednat o emulze nebo disperze [15].

Výhody akrylátových pryskyřic oproti ostatním druhům jsou například v jejich vysoké odolnosti proti agresivnímu prostředí, kterou pak udělují nátěrovým systémům s jejich obsahem. Další výhodou je jejich bezbarvost a transparentnost. Polyakrylátové systémy neabsorbují vlnové délky nad 300 nm, a proto u nich nedochází k degradaci vlivem UV-záření. Tato výhoda však platí pouze pro pojiva bez obsahu styrenu nebo jemu podobných látek, protože ty neobsahují žádné vazby, které neodolávají působení UV-záření. Polyakryláty mají vysoký lesk, který si během své životnosti udržují na stabilní vysoké úrovni. Akryláty, především methakryláty, jsou velice odolné proti hydrolýze [43-46].

Akryláty jsou též používány v zesítené formě. Oproti lineárním polymerům jsou zesítené polymery nerozpustné, mají zpravidla vyšší molekulovou hmotnost a jsou více odolné proti agresivnímu prostředí. Síťovací reakce se staly důležitými již v 50. letech 20. století z důvodu zavedení akrylátových pryskyřic do automobilového průmyslu. Postupem času stále přísnější environmentální legislativa kladla důraz na náhradu tradičních rozpouštědlových systémů středně a vysoko sušivými systémy povlaků. Proto musela být molekulová hmotnost pojiv snížena do rozmezí, kdy povlak nedosahuje požadovaných vlastností, jako je odpovídající tvorba filmu, tvrdost či pružnost. Za účelem dosažení těchto vlastností musela být proto zvýšena molekulová hmotnost systému pomocí síťovacích reakcí po aplikaci povlaku na požadovaný podklad. Chemická reakce po aplikaci poskytuje výhodu

vzniku povlaků s lepšími hodnotami tvrdosti a teplotou skelného přechodu. Široce využívaná metoda pro zesíťování akrylátových systémů je reakce akrylátů obsahující hydroxylovou skupinu s melaminem. Akryláty obsahující hydroxylové skupiny se připravují za použití komonomerů, jako je hydroxyethyl (meth)akrylát nebo butandiol monoakrylát. Melamin reaguje s akryláty přes jejich hydroxylové skupiny. K zesíťování může dojít přibližně při 130 °C nebo pomocí kyselých katalýz. Povlaky vzniklé tímto systémem vykazují vynikající lesk a odolnost proti povětrnostním podmínkám [15].

Výroba akrylové kyseliny jakožto základní složky akrylátů je založena na katalytické oxidaci propylenu v plynné fázi. Výroba kyseliny akrylové je provedena ve dvou stupních katalytické oxidace za přídavku vzduchu. Postup výroby je popsán v následujících dvou krocích [47]:

Prvním krokem výroby je smíšení propylenu se vzduchem a vodní parou nebo inertním plynem, například dusíkem. Poté je tato směs plynů převedena na akrolein a část je převedena na kyselinu akrylovou. Výstupní plyn je dodáván bez separace složek do reakční nádoby druhého stupně.

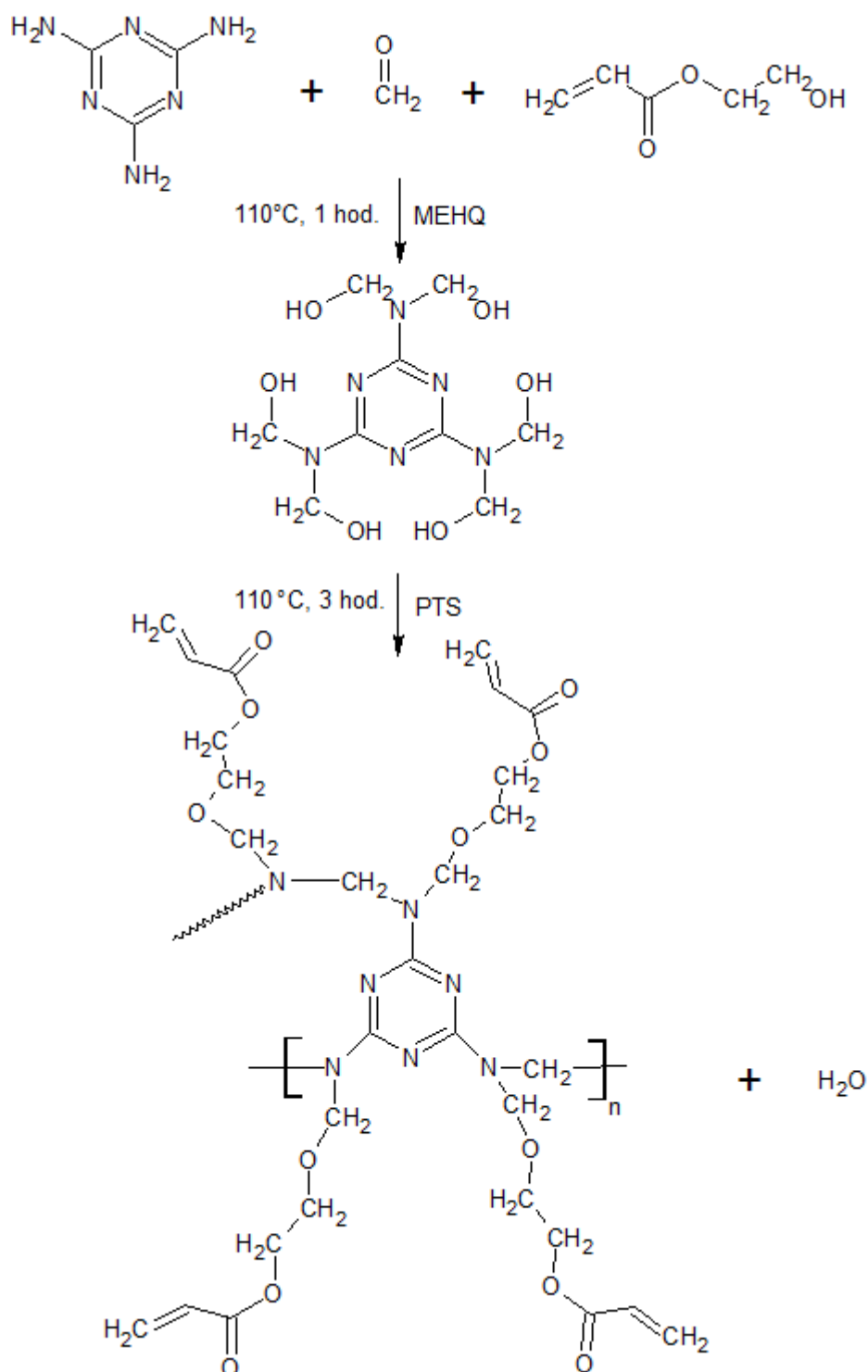
Ve druhém stupni je vstupující směsný plyn akroleinu a kyseliny akrylové převážně přeměněn na kyselinu akrylovou. Takto vyrobená kyselina akrylová se ochladí a je poté oddělována jako vodný roztok z proudu plynu. Následují čisticí procesy, jako jsou extrakce a destilace.

Alternativním způsobem druhého stupně výroby je změna v separaci produktu při finálním dělení vzniklého plynu. Proud plynu z výstupu druhého stupně je ochlazen a následně je akrylová kyselina absorbována do vhodných rozpouštědel.

1.3.7 Zesíťování akryl/melaminového systému

Obecný princip interakce melaminu a derivátu akrylové kyseliny je založen na jejich funkčních skupinách. U melaminu se jedná o aminovou skupinu ($-NH_2$), která je v molekule melaminu obsažena celkem třikrát. Každá aminová skupina v této molekule se označuje jako dvoj-funkční skupina z důvodu obsahu dvou reaktivních vodíků. Ve výsledku se tedy jedná o šesti-funkční molekulu. Tím je zaručena vysoká hustota zesíťování vzniklých polymerních systémů a s tím spojených zajímavých mechanických vlastností. Akryláty reagují s melaminem polykondenzačním mechanismem pomocí aktivní hydroxylové skupiny ($-OH$) za

vzniku zesítěného produktu a kondenzačního produktu, tj. vody. Typový příklad síťování akrylát/ melaminového systému je znázorněn a popsán níže na obrázku č. 14.



Obrázek 14: Příprava akrylát/melaminového zesítěného povlaku

Jedná se o výrobu rozdělenou do dvou kroků. V prvním kroku reaguje melamin s paraformaldehydem v molárním poměru 1:6. Této reakce se také zúčastní 3 moly 2-hydroxyethylakrylátu (HOA) s přidavkem přiměřeného množství 4-methoxyfenolu (MEHQ).

Reakce je prováděna při 110 °C za stálého míchání po dobu jedné hodiny. Druhým krokem je přidání daného množství para-toluensulfonové kyseliny (PTS) při zachování teploty 110 °C. Produktem je zesíťovaný akrylát/melaminový systém [48].

1.4 Aplikace nátěrové hmoty

Forma aplikace nátěrových hmot je velmi důležitým faktorem při lakování automobilových karoserií, především se jedná o ekonomickou stránku procesu. Důvodem je spotřeba laku a jeho ztráty při nanášení na povrch karoserie. Dále je velice důležitým aspektem nanášecí metody její citlivost k životnímu prostředí, protože nespotřebovaný nanášený lak musí být dále zpracováván a likvidován.

Principem nanášení nátěrové hmoty pomocí nástřiku je vytváření makroskopických částic-kapek, které jsou hnány tlakem nebo proudem vzduchu proti povrchu lakované karoserie, na které pak ulpívají. Po ulpění na povrchu karoserie, částice ještě v tekutém stavu mají vlivem povrchového napětí a adheze tendenci se spojovat a vytvořit tak slitou a hladkou vrstvu nátěrové hmoty. Technika stříkání nátěrové hmoty se začala hojně používat na začátku dvacátého století pro aplikaci rychleschnoucích nitrocelulóзовých nátěrových systémů, protože nebylo možné nitrocelulóзовé laky aplikovat pomocí nanášení štětcem [49].

Od počátku dvacátého století se tedy stříkací metody staly nejvyužívanějšími průmyslovými technikami nanášení. Důvodem je pravděpodobně jejich v podstatě univerzální použití za dosažení vysokého výkonu a nízké fyzické náročnosti pro operátora stříkací pistole. Podle hnacího způsobu, kterým je dopravována nátěrová hmota, se dělí techniky stříkání do dvou základních skupin, které jsou ještě dále různě modifikované. Jedná se o techniky vzduchové (pneumatické) nebo bez-vzduchové (tlakové) [49].

Jedním z nejdůležitějších faktorů pro získání požadované kvality nátěrového filmu, a tím i celkovou životnost nátěru, je volba správné nanášecí techniky. Pro správný průběh nanášení je dále podstatná pravidelná údržba zařízení. Každá nanášecí technika má své výhody, a proto nelze určit jednu techniku jako univerzální pro všechny tvary a velikosti předmětů. Neméně důležité jsou jednotlivé vlastnosti daného nátěrového systému. Jde o rychlost zasychání nátěrového filmu, kdy v automobilovém průmyslu nemohou být používány systémy, které zasychají v řádech dnů a hodin, ale používají se chemicky vytvrzované systémy za pomoci vysoké teploty po dobu několika minut. Neméně podstatné jsou reologické vlastnosti, jak z důvodu čerpatelnosti a aplikace vrstev, tak následné regenerace filmu na podkladu. Mezi důležité vlastnosti nátěrových hmot se řadí také slévatelnost a rozliv

nátěrové hmoty po aplikaci. Po nanesení nátěrového filmu je důležitá kontrola kvality daného filmu měřením tloušťky nátěrového systému a hodnocením vzhledu nátěru.

1.4.1 Nanášení nátěrových hmot pomocí pneumatického stříkání

Pneumatické stříkání stlačeného vzduchu s nátěrovou hmotou je jedním z často používaných způsobů nanášení povlaků. Makroskopické částice neboli kapky nátěrové hmoty, jsou vytvořeny prouděním vysokého množství stlačeného plynu, který proudí vysokou rychlostí hrdlem stříkací pistole. Účinkem víření proudů stlačeného vzduchu v hlavici pistole dochází k tzv. „atomizaci“ hnané nátěrové hmoty. Atomizace svým názvem napovídá, že dochází k rozstříku kapiček o velice malé velikosti, nikoli však v atomární podobě. Tyto atomizované kapičky jsou unášeny vzduchem ve tvaru kužele na povrch karoserie. Tlak vzduchu, který unáší nátěrovou hmotu, se pohybuje v rozmezí od 0,2 – 0,6 MPa, přičemž optimálním rozmezím je 0,3 – 0,35 MPa při sacím přívodu nátěrové hmoty a 0,3 – 0,5 MPa při tlakovém přívodu nátěrové hmoty. Poměr množství potřebného vzduchu na spotřebování nátěrové hmoty je 1000-1500 dílů vzduchu ku 1 dílu nátěrové hmoty. Principem samotného stříkání je stříkání směrem vpřed pod úhlem 75 – 80° k stříkanému podkladu. Tím je zamezeno zaprašování ploch, které mají již dostatečnou vrstvu filmu. Při stříkání ve svislém směru se zpravidla postupuje odshora dolů, jelikož tak lze vzniklé kapky, které stékají po stěně dále zpracovávat do systému. Nevýhodou této metody jsou značné ztráty nátěrové hmoty, které jsou způsobeny tvarem podkladu, tlakem vzduchu a konzistencí nátěrových hmot. Ztráty nátěrové hmoty se pohybují v širokém rozmezí od 25 – 80 %. Další nevýhodou je vysoká spotřeba ředidel pro úpravu konzistence nátěrových hmot. Ředidla se následně ze vzniklého povlaku uvolňují a jsou tak ekologickým a bezpečnostním rizikem, proto jsou prostory lakoven pečlivě odvětrávány a hledají se způsoby výroby nátěrových systémů s co nejekologičtějšími rozpouštědly. Ideálním řešením tudíž voda [49].

1.4.2 Nanášení nátěrových hmot v elektrostatickém poli

Techniky nanášení nátěrových hmot v elektrostatickém poli byly vyvinuty z důvodu snižování ztrát při nástřiku způsobenými jejich prostřikem. Výhodou této technologie je možnost využití techniky nástřiku v elektrostatickém poli pro automatizované mechanizované lakovací procesy, a tím dosažení vysoké produktivity práce za současných minimálních ztrát nátěrové hmoty. S tím též souvisí i zlepšení hygienických podmínek při procesu lakování [49].

Principem nástřiku v elektrostatickém poli je vzájemné přitahování částic s opačnými náboji. Nanášená nátěrová hmota je hnána ve statickém poli, je záporně nabitá a je přitahována k podkladu, který je uzemněn a je kladně nabitý. Tím dochází k ulpění „atomizovaných“ kapek na povrchu karoserie a dochází k vytvoření slinutého filmu [49].

Od počátku využívání nástřiku s elektrostatickým polem prošly tyto techniky velmi rozsáhlým vývojem, kdy se jednotlivé typy liší různými způsoby nabíjení částic a způsoby rozprašování nátěrových hmot. Elektrostatické nanášení lze používat i pro nevodivé podklady jako je dřevo či sklo s tím, že je třeba tyto předměty předem povléct vodivým materiálem. Další možností je použití vodivého jádra, které je buď umístěno za plochou, která má být opatřena povlakem, nebo může být obsaženo v materiálu, který má být lakován. Nevýhodou této metody je nemožnost nástřiku míst, jako jsou ostré hrany, dutiny či prohlubně. Jedná se totiž o elektrostaticky stíněná místa [49].

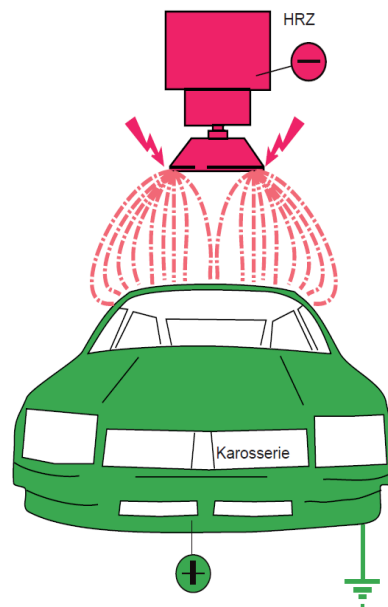
1.4.3 Pneumatické stříkání v elektrostatickém poli

Jedná se o způsob nanášení povlaku pomocí stlačeného vzduchu na povrch podkladu v elektrostatickém poli. Nanášený povlak je hnán mezi elektrodami pomocí elektrického pole směrem k podkladu. Za tlaku 0,1 – 0,15 MPa musí vykazovat nátěrová hmota konzistenci v rozmezí od 18 - 30 sekund na výtokovém pohárku s průměrem hrdla 4 mm. Pracovní napětí je v praxi aplikováno v rozmezí 60 – 120 kV. Nízkého tlaku vzduchu ve výše uvedeném rozmezí se využívá z důvodu omezení síly elektrostatického pole, jelikož vzduch, který uděluje rychlost nátěrové hmotě, by při vyšším tlaku překonával vzájemnou přitažlivost nabitých částic, a to by vedlo k zvyšování odpadu, který by neulpěl na povrchu podkladu. Tento typ nanášení, pokud jsou podmínky správně nastaveny, snižuje ztráty nátěrové hmoty až na 10 %. Nanášení nátěrových hmot se provádí opět pomocí stříkacích pistolí, z kterých směřuje nátěrová hmota mezi elektrody, jež jsou tvořeny soustavou mříží, které jsou zapojeny na záporný pól zdroje vysokého napětí. Pokrývaný materiál je zapojen jako kladný pól, který je uzemněn. Letící částice jsou v průběhu letu prostorem elektrod nabity a jsou následně přitahovány k povrchu karoserie či jiného podkladu, následuje vytvoření nátěrového filmu [49].

1.4.4 Odstředivé rozprašování v elektrostatickém poli

Odstředivé rozprašování používá rozprašovače, na kterých se při otáčení okolo své osy tvoří vrstva nátěrové hmoty, která stéká po povrchu rotujícího rozprašovače a následně je tzv.

„atomizována“ na miniaturní kapky. K rozprašování dochází pomocí rotujících hlavic tzv. zvonků, jinak nazývaných jako kalíšky či disky. Nátěrová hmota je přiváděna na tyto hlavice při rychlosti jejich otáčení v rozmezí 15000 – 75000 otáček za minutu. Problém pneumatického stříkání pistolí je ve vzniku vzdušných proudů, které mají za následek narušování elektrostatického pole. Zde je právě použitím hlavic ve formě zvonků tento jev eliminován. Z tohoto důvodu je tedy možné dále snížit ztráty nátěrové hmoty při nástřiku oproti pneumatickému nástřiku o dalších 30 až 50 %. Stejně jako u předešlé pneumatické aplikace je však třeba i u této metody nutně provádět z hygienických důvodů odvětrávání prostoru. Tento způsob je v dnešní době velmi používanou technologií v robotických lakovnách vyspělých výrobců automobilů. Velmi jemnou regulací množství, které je dávkováno na hlavici rozprašovače, lze rovnoměrně pokrýt povlakem i různě tvarované předměty. Schéma elektrostatického nanášení je znázorněno na obrázku č. 15 [37, 49].



Obrázek 15: Schéma elektrostatického nanášení [37]

Obrázek č. 15 popisuje schematické uspořádání mechanizovaného procesu lakování. Trubicemi je přiváděna nátěrová hmota na hlavici. Ta je elektrostaticky nabíjena vnitřním nebo vnějším nabíjením. Přiváděná nátěrová hmota se vlivem nabíjení elektrostatickým polem nabíjí záporně. Záporně nabitá zóna je znázorněna červenou barvou. Siločárami je znázorněna trajektorie letu částic směrem ke karoserii. Částice jsou přitahovány kladně nabitou karoserií, která je uzemněna a je zde znázorněna zelenou barvou.

1.5 Reologické vlastnosti

Reologie popisuje deformaci těles pod vlivem působení mechanických sil okolního prostředí. Tělesa mohou být v pevném, kapalném nebo plynném stavu. V prvním případě chování disperzních soustav dochází k vratné deformaci, kdy po ukončení působení vnější síly se těleso vrací do původního stavu. V tomto případě se hovoří o elastickém chování. K elastické deformaci dochází u látek v pevném skupenství. Druhým případem chování je viskózní tok. K tomuto jevu dochází při působení vnější síly na těleso, jenž reaguje ve formě toku. Ten se při ukončení působení síly zastaví, ale nedochází ke zpětnému návratu do původního stavu. Tyto dva výše popisované stavy či reakce na vnější působení jsou pro popis dispersních soustav hraniční. Pro mnoho systémů, mezi které patří koloidní disperze, je typ jejich chování závislý na čase působení vnějších sil. Pro kombinaci elastického a viskózního chování látek byly tyto systémy pojmenovány jako viskoelastické [50].

Další kapitoly se budou zabývat výhradně reologií kapalných soustav, jelikož byly předmětem této diplomové práce.

1.5.1 Viskozita kapalin

Kapaliny, jak již bylo popisováno výše, vykazují v ideálním případě viskózní chování. K tomuto chování dochází u čistých látek, které neobsahují částice jiné než daného prostředí. Pokud však máme disperzní systémy, tak se chovají viskoelasticky. Chování disperzního systému ovlivňuje tepelný pohyb částic disperzního podílů, který se objevuje hlavně u analytických disperzí (velikost $<10^{-9}$ m), méně u koloidních disperzí (velikost $10^{-9} - 10^{-6}$ m). Se zvyšující se velikostí částic klesá míra tepelného pohybu. Druhým důležitým parametrem ovlivňujícím viskozitu jsou přitažlivé a odpuzivé síly částic, které svou interakcí ovlivňují směr svého pohybu, a tím zvyšují viskozitu systému. Neméně důležitou vlastností disperzních částic je jejich tvar. Ideálem jsou kulovité částice, které svým izometrickým tvarem neovlivňují viskozitu. Anizometrické částice neboli částice, které mají jeden nebo více rozměrů různé velikosti, mohou výrazně svou orientací v prostoru ovlivňovat viskozitu. U nízkých proudových rychlostí částic se anizometrické částice mohou orientovat svým nejdelším rozměrem kolmo ke směru toku. Tím je způsobeno zvýšení viskozity systému. Při vyšších proudových rychlostech se anizometrické částice orientují svým nejdelším rozměrem ve směru toku, a tím naopak viskozitu snižují [50-51].

1.5.1.1 Vliv teploty a tlaku na viskozitu kapalných systémů

Vliv teploty na kapalně systémy je popisován Andradeovou rovnicí (1):

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T}$$

Přirozený logaritmus dynamické viskozity (η) se rovná závislosti konstanty (A) a poměru konstanty (B) ku dané teplotě. Z této závislosti vyplývá, že dynamická viskozita systému je nepřímo úměrná teplotě (T) neboli viskozita kapalin s rostoucí teplotou klesá. Vliv tlaku v systému se u kapalin většinou zanedbává, pokud se nejedná o tlaky velmi vysoké.

Viskozita většiny plynů, čistých kapalin a roztoků je za dané teploty a tlaku dobře definovanou veličinou, protože u ní nedochází ke změně s rozdílnou smykovou rychlostí nebo smykovým napětím. Takovýmto systémům se říká newtonské kapaliny, pro které platí Newtonův zákon [50].

1.5.1.2 Newtonův zákon – smykové napětí

Isaac Newton byl první vědec, který odvodil základní zákon viskozimetrie, popisující tokové chování ideální kapaliny. Je to vztah zavádějící pojem smykové napětí, které je mezi dvěma paralelními rovinami kapaliny ve vzájemném pohybu přímo úměrné gradientu rychlosti ($\frac{dv}{dy}$) mezi vrstvami [50-51].

$$\text{Newtonův zákon (2):} \quad \tau = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \gamma \quad [Pa \cdot s \cdot s^{-1}] = [Pa]$$

Smykové napětí symbolizuje písmeno τ , dále písmeno η představuje dynamickou viskozitu a $\frac{dv}{dy}$ značí rychlostní gradient neboli smykovou rychlost. Jednotkou smykového napětí je [Pa]

Smykové napětí lze také odvodit ze vztahu (3):

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \left[\frac{N}{m^2} \right] = [Pa]$$

Smykové napětí (τ) je zde vypočítáno jako poměr síly F působící na plochu A. Jednotkou smykového napětí je [Pa].

1.5.1.3 Smyková rychlost

Druhou veličinou, objevující se v Newtonově zákoně, je smyková rychlost neboli její synonymum gradient rychlosti. Maximální rychlost kapaliny v_{\max} je situována v případě např. rotačního viskozimetru v blízkosti rotujícího kuželu či válce. Minimální rychlost v_{\min} se nachází v blízkosti stacionární desky či válce. Laminárním tokem se rozumí, že nekonečně tenké vrstvy kapaliny kloužou jedna po druhé. Jedna laminární vrstva je poté posunuta proti sousedním vrstvám. Pokles rychlosti jedné vrstvy vůči druhé sousední udává smyková

rychlost (γ) neboli rychlostní gradient, který je v obecné podobě matematicky definován diferencíálem $\frac{dv}{dy}$. Vztah pro smykovou rychlost je tedy znám jako (4) [51]:

$$\gamma = \frac{dv}{dy} \quad \left[\frac{m \cdot s^{-1}}{m} \right] = [s^{-1}]$$

Smyková rychlost (γ) je dána tedy poměrem rychlosti (v) ku vzdálenosti (y) mezi jednotlivými vrstvami. Jednotkou smykové rychlosti [s^{-1}].

1.5.1.4 Dynamická viskozita

Dynamická viskozita je veličina značící míru vnitřního odporu kapaliny, který vzniká pohybem jednotlivých částic. Vnitřní odpor vzniká v důsledku již výše popisovaným tepelným pohybem částic a různými přitažlivými či odpudivými silami částic. Z Newtonova zákona ji lze odvodit jako (5) [50]:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad \left[\frac{Pa}{s^{-1}} \right] = [Pa \cdot s]$$

Ze vztahu (5) vyplývá, že výpočtem dynamické viskozity (η) je poměr smykového napětí (τ) a smykové rychlosti (γ). Po provedení rozměrové analýzy vyplývá, že dynamická viskozita má rozměr [$Pa \cdot s$].

1.5.1.5 Kinematická viskozita

Pokud jsou newtonské kapaliny měřeny pomocí kapilárního viskozimetru jako je například Ubbelohdeho viskozimetr, tak je viskozita vedena v hodnotách kinematické viskozity značené ν . Gravitační síla působí jako síla pohánějící kapalným vzorkem kapilárou. Hustota vzorku je dalším parametrem ve vztahu mezi kinematickou a dynamickou viskozitou. Jejich vztah je popisován ve vztahu (6) [51]:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad [mm^2/s]$$

Kinematická viskozita (ν) je poměrem viskozity dynamické (η) a hustoty (ρ). Jednotkou kinematické viskozity jsou [mm^2/s].

1.5.1.6 Einsteinova rovnice pro viskozitu – zředěné disperzní systémy

Pro tuhé nedeformovatelné částice kulovitého tvaru bez elektrického náboje byla odvozena rovnice, která vychází z hydrodynamických představ. Předpokladem této rovnice je, že kulovité částice jsou mnohem větší než molekuly disperzního prostředí, ale zároveň mnohem menší než prostředí, v němž k proudění tohoto kapalného systému dochází. Einsteinova rovnice je zapsána ve vztahu (7) [50]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi)$$

V této rovnici se viskozita (η) rovná viskozitě čistého disperzního prostředí (η_0) a 1+2,5 krát objemový zlomek disperzního podílu (φ).

Po zjednodušení lze Einsteinovu rovnici převést na relativní viskozitu (8):

$$\eta_r = 1 + 2,5\varphi$$

Dále pokud se objemový zlomek (φ) vyjádří pomocí hmotnostní koncentrace (w) a hustoty disperzního podílu (ρ) ve tvaru (9):

$$\varphi = \frac{w}{\rho}$$

Potom získáme redukovanou viskozitu jako výraz (10):

$$\eta_{red} = \frac{2,5}{\rho} = [\eta]$$

Získáváme tím vztah, ve kterém se objevuje limitní viskozitní číslo $[\eta]$, které následně pomocí Mark-Houwingovy rovnice může vést až k výpočtu relativní molekulové hmotnosti.

1.5.1.7 Mark–Houwingova rovnice

V roztocích lineárních makromolekul je ovlivňována viskozita a objem částic množstvím rozpouštědla, které je zadržováno v klubkách makromolekul. To je dáno afinitou mezi klubkem a rozpouštědlem, dále délkou a ohebností řetězce makromolekuly. Proto vzájemnou závislost viskozity a molekulové hmotnosti popisuje Mark-Houwingova rovnice (11) [50]:

$$[\eta] = K \cdot (M_{rel})^a$$

Jedná se o závislost limitního viskozitního čísla $[\eta]$, M_{rel} značí relativní molekulovou hmotnost makromolekuly a nakonec (K) a (a) jsou konstanty specifické pro zvolené rozpouštědlo a makromolekulární látku.

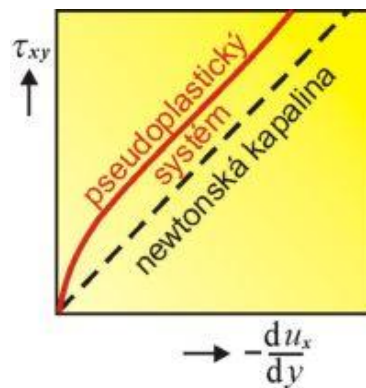
1.5.2 Reologie koncentrovaných disperzních systémů

Pro systémy s vyšší koncentrací a obsahem anizometrických částic neplatí Newtonův zákon, jelikož u nich dochází k odchýlkám od newtonského chování. Viskozita koncentrovaných kapalných disperzí za dané teploty a tlaku se mění se změnou smykového napětí či rychlosti. Viskozita, která se mění s různým smykovým napětím a rychlostí, se

označuje jako zdánlivá viskozita. Typy odchylek od newtonského chování budou popisovány dále v podkapitolách.

1.5.2.1 Pseudoplastické chování

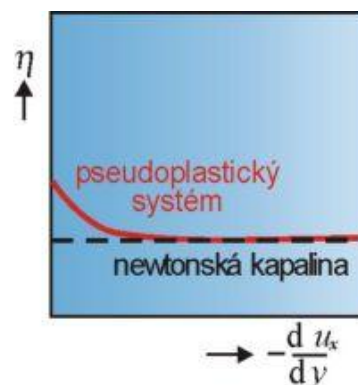
Jedná se o odchylku od newtonského chování, kdy s rostoucí smykovou rychlostí klesá zdánlivá viskozita. Tento jev nastává u koloidních disperzí, kde vznikají dočasné asociační struktury vlivem přitažlivých sil. Jedná se o stav předcházející vzniku spojitě gelové sítě. Vlivem zvyšování smykové rychlosti dochází k rozbíjení vzniklých asociačních skupin. To má za následek snížení zdánlivé viskozity. Projev pseudoplasticity se vyskytuje u koncentrovanějších lyofilních koloidních systémů a u některých lyofobních solů s anizometrickými částicemi. Tento jev je dále znázorněn na obrázku č. 16 a 17 [50].



Obrázek 16 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pseudoplastického systému [50]

Obrázek č. 16 popisuje závislost smykového napětí na smykové rychlosti, kdy je patrná odchylka od newtonského chování. Při newtonském chování kapalin dochází se zvyšováním smykového napětí k lineárnímu růstu smykové rychlosti. U pseudoplastických kapalin při nízkém smykovém napětí dochází jen k nepatrnému nárůstu smykové rychlosti. Při vyšších hodnotách smykového napětí dochází již k lineárnímu nárůstu smykové rychlosti.

Závislost viskozity na smykové rychlosti je znázorněna na obrázku č. 17.

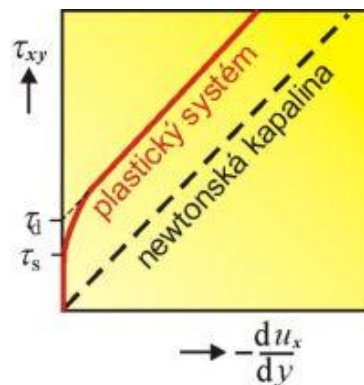


Obrázek 17 Závislost viskozity na smykové rychlosti pseudoplastického systému [50]

Obrázek č. 17 popisuje závislost viskozity na smykové rychlosti neboli rychlostním gradientu. Přerušovaná čára značí chování newtonské kapaliny, u které s rostoucím či klesajícím rychlostním gradientem nedochází ke změně viskozity, je tedy konstantní. U pseudoplastických systémů dochází se zvyšujícím se rychlostním gradientem ke snižování viskozity z důvodu výše popsaného principu pseudoplastických systémů.

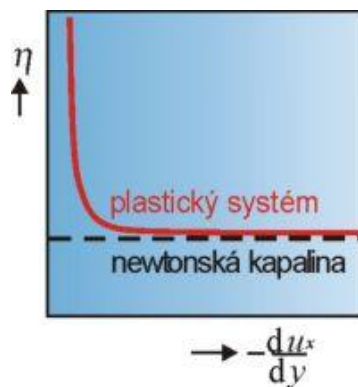
1.5.2.2 Plastické chování

Plastické systémy vykazují podobné chování jako pseudoplastické systémy, avšak oproti zmíněnému systému jejich viskozitní křivka nezačíná od počátku soustavy souřadnic. To je způsobeno silnými mezimolekulárními vazbami v systému, kdy při nízkém smykovém napětí dochází pouze k elastické deformaci a nedochází ke změnám viskozity. Hraniční hodnotou je tzv. statická mez toku (τ_s), nad kterou dochází k přetrhání vazeb a systém se začne chovat jako kapalina. Toto chování znázorňují grafické závislosti (obrázek 18 a 19), smykové napětí (τ) na smykové rychlosti ($\frac{du}{dy}$) a závislost dynamické viskozity (η) na smykové rychlosti ($\frac{du}{dy}$) [50].



Obrázek 18 Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro plastický systém [50]

Obrázek č. 18 ukazuje závislost smykového napětí (τ) na smykové rychlosti ($\frac{du}{dy}$), kdy se plastický systém odchytil od lineárního průběhu newtonské kapaliny. Smyková rychlost se začne zvyšovat až nad hranicí statické meze toku (τ_s). Nad hodnotou dynamické meze toku (τ_d), kterou zjistíme extrapolací na nulovou hodnotu rychlostního gradientu, začne závislost růst lineárně.

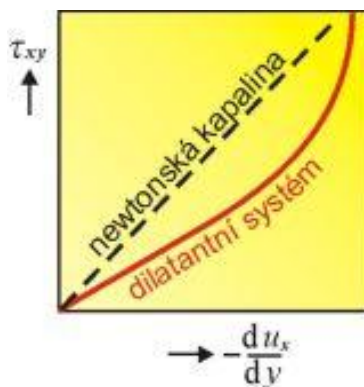


Obrázek 19: Závislost viskozity na smykové rychlosti plastického systému [50]

Závislost viskozity na smykové rychlosti demonstruje popisované vlastnosti plastického systému, který podléhá elastické deformaci. Viskozita systému začne prudce klesat až nad statickou mezí toku. Následně se od určité hodnoty smykové rychlosti viskozita ustálí na konstantní hodnotě.

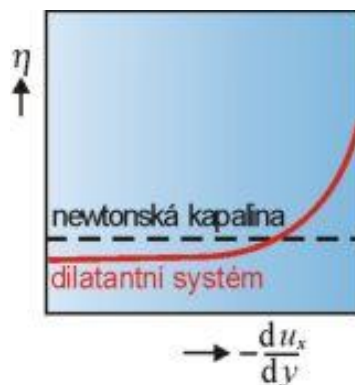
1.5.2.3 Dilatantní chování

Dilatance je třetím projevem změny viskozity v závislosti viskozity na změně rychlostního gradientu, kdy oproti předešlým projevům při zvyšování rychlostního gradientu viskozita stoupá. Při nižších napětích připomíná jejich projev newtonské kapaliny. Při větších napětích však náhle dochází k nárůstu viskozity a gradient rychlosti zůstává při dalším zvyšování napětí v podstatě konstantní. K tomuto jevu dochází u dobře stabilizovaných koncentrovaných suspenzí. Tento jev je opět znázorněn na závislosti smykového napětí na smykové rychlosti a viskozity na smykové rychlosti.



Obrázek 20: Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro dilatantní systém [50]

Na obrázku č. 20 je znázorněna závislost smykového napětí (τ) na smykové rychlosti ($\frac{du}{dy}$). Oproti lineární závislosti newtonské kapaliny se se zvyšujícím se smykovým napětím až do určité úrovně zvyšuje smyková rychlost mnohem výrazněji než u newtonské kapaliny. Od určité hodnoty smykového napětí již naopak smyková rychlost zůstává konstantní.



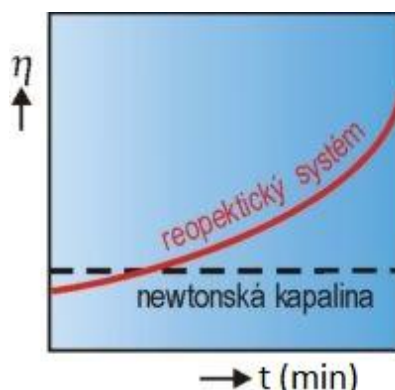
Obrázek 21: Závislost viskozity na smykové rychlosti dilatantního systému [50]

Závislost na obrázku č. 21 znázorňuje závislost viskozity na smykové rychlosti, která do určité úrovně vykazuje podobné chování jako newtonská kapalina. Od určité hodnoty smykové rychlosti dochází k prudkému nárůstu viskozity.

Zvláštními případy těchto tří závislostí viskozity na smykovém napětí jsou dále popisované reopexie a tixotropie.

1.5.2.4 Reopexie

Jedná se o zvláštní případ, který může nastat u některých dilatantních systémů. Zdánlivá viskozita těchto systémů se mění s dobou působení konstantního smykového namáhání systému, jako jsou například míchání či třepání. Zdánlivá viskozita stoupá s dobou působení smykového napětí. Pokud na systém přestane působit smykové napětí, tak se následně zdánlivá viskozita opět vrací na nízké hodnoty.

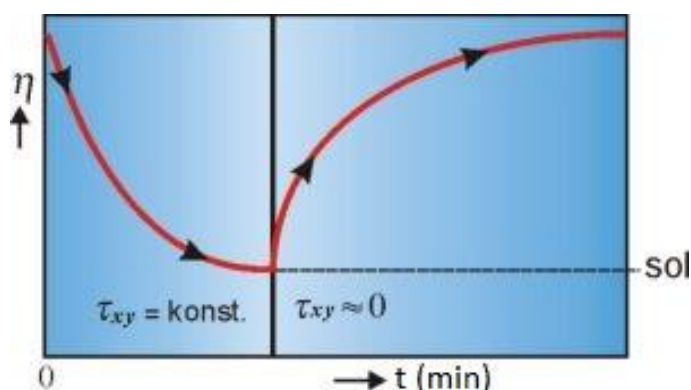


Obrázek 22: Závislost viskozity na čase pro reopektický systém [50]

Na obrázku č. 22 je závislost viskozity na čase pro reopektický systém za konstantního smykového napětí. Z této závislosti lze vyčíst, že za konstantního smykového napětí zdánlivá viskozita v závislosti na čase stoupá v porovnání s konstantní viskozitou newtonské kapaliny.

1.5.2.5 Tixotropie

Tixotropie je jedním z případů vyskytujících se u pseudoplastických a plastických systémů. Dochází k němu za působení smykového namáhání, jako jsou míchání nebo třepání. Tixotropní systém má zpočátku vysokou zdánlivou viskozitu, která postupem času klesá. Po ukončení smykových sil a uvedení systému do klidového stavu se obnovují původní struktury systémů a zdánlivá viskozita opět roste k původním hodnotám.



Obrázek 23: Závislost viskozity na čase pro tixotropní systém [50]

Obrázek č. 23 znázorňuje závislost zdánlivé viskozity na čase, a to při dvou hodnotách smykového napětí. V levé části na systém působí konstantní smykové napětí. Při konstantním smykovém napětí dochází v závislosti na čase k snižování zdánlivé viskozity. V pravé polovině je závislost po ukončení smykového napětí. Dochází k vzniku regenerační křivky zdánlivé viskozity a návratu k původním hodnotám. Toho je dosaženo opětovným vznikem asociativních struktur.

1.5.3 Zařízení pro měření viskozity

1.5.3.1 Kapilární viskozimetr

Měření pomocí kapilárních viskozimetrů je založeno na vztahu mezi viskozitou a časem. Je využíváno působení konstantní gravitační síly působící na kapalinu protékající měřenou oblastí kapiláry. Velkou výhodou této metody je, že gravitace je vysoce spolehlivou hnací silou a jedná se o princip, který je široce zaveden v mnoha normách a standardizovaných postupech. Nevýhodou je naopak to, že hnací sílu nelze měnit. Je příliš malá pro vysoce viskózní vzorky. Dále je zapotřebí mnoha různých kapilár, pro pokrytí širokého rozsahu viskozity s jednou konstantní hnací silou. Příkladem je Ubbelohdeho kapilární viskozimetr, který má definován pět minimálních viskozitních časů (typ 0B: 1 mm^2/s až 5 mm^2/s). Pro průtok kapaliny kapilárou platí Poiseuillova rovnice. Rozdílný tlak, který je nepostradatelný pro tento děj, je vytvořen hydrostatickým tlakem kapaliny v kapiláře,

kteřá je ve svislém směru. Většinou je metodou měření srovnávací metoda. Poiseuillova rovnice je znázorněna vztahem (12) [50, 52]:

$$\frac{\tau}{\tau'} = \frac{\eta}{\eta'} \cdot \frac{\rho'}{\rho}$$

Hodnoty τ , τ' jsou časy průtoků stejných objemů, za jakou dobu protečou měřená a srovnávací kapalina kapilárou daného viskozimetru. Dále se ve vztahu vyskytuje poměr viskozit měřené a srovnávací kapaliny η ku η' . Posledním poměrem ve vztahu je poměr hustot srovnávací a měřené hustoty kapalin ρ' ku ρ . Přesnost kapilárních viskozimetrů se pohybuje v rozmezí 0,01 až 0,1 %, Nelze je však použít pro neneutonské kapaliny, jelikož jejich rychlostní gradient není konstantní, ale roste s vzdáleností od osy kapiláry.

1.5.3.2 Kuličkový viskozimetr

Princip kuličkového viskozimetru používá také jako hnací sílu gravitaci. Kulička prochází uzavřenou kapilárou, která je naplněna měřenou tekutinou. Kapilára je nahnuta pod předem definovaným úhlem. Doba, po kterou bude kulička procházet přes definovanou vzdálenost, je měřítkem viskozity kapaliny. Úhel sklonu kapiláry umožňuje měnit hnací sílu. Pokud je úhel příliš vysoký, tak otáčení kuličky způsobí tvorbu turbulentního proudění a tím ovlivní výsledek měření. Pro výpočet viskozity z naměřeného času je nutné znát hustotu kapaliny a hustotu kuličky. Přístroje, které pracují v rozmezí úhlů 10° až 80° jsou označovány jako viskozimetry s kutálející se kuličkou. Pokud je úhel 80° a větší tak hovoříme o viskozimetru s padající kuličkou [52].

Měření je založeno na Stokesově rovnici, který platí pro pád koule ve viskózním prostředí. Znovu se měření provádí srovnávacím způsobem (13) [50]:

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{u'}{u} \cdot \frac{(\rho_k - \rho)}{(\rho_k - \rho')} = \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{(\rho_k - \rho)}{(\rho_k - \rho')}$$

Ve vztahu (13) značí ρ_k hustotu kuličky. Dále u a u' značí měřenou a srovnávací rychlost. Nakonec τ a τ' značí měřenou a srovnávací dobu, za kterou kulička prošla mezi dvěma ryskami. Tento typ viskozimetru je použitelný pro vyšší viskozity a hustoty, je však použitelný pouze pro průhledné newtonské kapaliny. Příkladem kuličkového viskozimetru je Höpplerův viskozimetr.

1.5.3.3 Rotační viskozimetr

Rotační viskozimetry se dělí na dvě skupiny, a to na sestavu válec/válec nebo kužel/deska. V této sestavě se jeden z nich otáčí konstantní úhlovou rychlostí. Pomocí

vnitřního tření se otáčivý moment přenáší na druhý válec zavěšený na torzním vlákně. Poté co se v systému ustanoví rovnováha, se měří úhel pootočení (φ) válce od původní polohy. Vztah pro úhel pootočení (14) [50]:

$$\varphi = k \cdot \eta \cdot \omega$$

V tomto vztahu se úhel pootočení (φ) rovná viskozitě kapaliny (η), úhlové rychlosti (ω) a konstantě přístroje (k). Rotační viskozimetry mohou být použity i pro měření newtonských kapalin z důvodu, že lze měřit úhel pootočený, který je úměrný napětí, v závislosti na rychlosti otáčení, která je úměrná rychlosti deformace.

1.5.3.4 Reomat

Reomat je obecně vhodný pro velký rozsah viskozity měřených vzorků od nízko viskózních až po pevné látky. Pomocí tohoto přístroje lze studovat vliv nanočástic na reologické chování nátěrových hmot. Reologické chování nátěrových hmot pak v praxi zásadně ovlivňuje přítomnost defektů ve finálním nátěrovém filmu. Standardní rotační viskozimetr poskytuje informaci o viskózním chování. Oproti tomu reometry poskytují i doplňující informace jako jsou např. elasticita, tuhost či strukturní regenerace měřeného vzorku za různých podmínek při měření (tlak a teplota). Pro měření se používají tři typy uspořádání: válec/válec, kužel/deska nebo deska/deska. Měřicí zařízení je zobrazeno na obrázku č. 24 [53].



Obrázek 24 Reometr Anton Paar Physica MCR 301 [54]

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

Isopropanol, sériový čirý jedno-komponentní lak jedné šarže akrylát/melaminového typu rozpuštěný v organických rozpouštědlech (Axalta, USA), nanočástice polyhedrálního siloxánu s navázanými funkčními methakrylátovými skupinami (Hybrid Plastic Inc., USA), nanočástice nanodisperzního systému SiO₂ v disperzi nanočástic polyhedrálního siloxánu s navázanými funkčními methakrylátovými skupinami (Hybrid Plastic Inc., USA), nanočástice ZnO, které jsou rozdispergovány přímo v daném sériovém laku (Axalta USA a Bochemie a.s., ČR)

2.2 Použité přístroje a pomůcky

Reomat – Anton Paar Physica MCR 301 – Rakousko, Měřicí nástavec reomatu – CP 50-1 Anton Paar - Rakousko, Analyzátor vlhkosti (sušiny) – Mettler Toledo HG63 – Švýcarsko, Analytické váhy – Mettler Toledo PB303 – Švýcarsko, Sušárna – Heraeus Instruments UT 6200 – Německo, Lopátkové míchadlo – Kika Labotechnik RW 20 DZM, Perlový mlýn – WAB Research Lab, Hrotový nůž pro mřížkový test -Erichsen D-5870 model 295 – Německo, Box pro Dampfstrahl test – Walter cleaning systém, Otrysk kamínky – Erichsen Steinschlagprüfgerät 508 nach VDA – Německo, Korozní komory – Liebisch Labortechnik – Německo, Kyvadlo pro měření tvrdosti dle Königa – Simex PHP2, Tloušťkoměr – Fischer Dualscope MPOR, Leskoměr – BYK mikro-TRI-gloss, Mikropipeta – Sartorius Proline (100 – 1000 µl) – Německo, Špičky do mikropipety – Sartorius Optifit Tips, Výtokový pohárek se štěrbinou 4 mm, Plastová pipeta o objemu 3 ml, Pneumatická pistole s tryskou 1,3 mm a s kompresorem pro nastavení různých tlaků, Zařízení pro měření zkoušky padajícím závažím, Měření zkoušky hloubením – Elcometer 1620 Cupping Tester, Zařízení pro měření vrypové zkoušky dle Buchholze – PIG Universal, Standardní laboratorní vybavení

2.3 Příprava modelových nátěrových hmot

Pro analýzu vlivu nanočástic na mechanické i reologické vlastnosti nátěrového filmu byla připravena pro každý typ nanočástic jeho koncentrační řada (0, 1, 2, 3, 4, 5 hm. % v sériovém laku). Byly celkem použity tři typy nanočástic a to polyhedrální oligomerní siloxán POSS, druhým druhem bylo POSS s obsahem nanodisperze oxidu křemičitého (SiO₂) a třetím typem byly nanočástice oxidu zinečnatého (ZnO). První typ nanočástic obsahoval polyhedrální oligomerní siloxán (POSS) s navázanými metakrylátovými skupinami pro

snadnou homogenizaci se sériovým lakem. Druhý typ obsahoval kromě částic POSS také nanodisperzi nanočástic oxidu křemičitého (SiO_2). Třetí typ nanočástic byl dispergován přímo do matrice neboli do sériového laku. Jednalo se o nanočástice oxidu zinečnatého (ZnO). K dispergaci nanočástic ZnO byl použit perlový mlýn od firmy WAB. Jako matrice byl použit standardní sériový jedno-komponentní lak akrylát/melaminového typu jedné šarže pro všechny analýzy. Sériový lak byl během půl hodiny rozmíchán a následně do něj bylo naváženo vypočítané množství disperze nanočástic vztažené na sušinu sériového laku a disperze. Tato směs byla na základě rešerše homogenizována po dobu 60 minut. Po rozmíchání byla měřena sušina homogenizované směsi a následně byl proveden nástřik ocelových panelů pro měření mechanických vlastností, odolnosti korozi a měření reologických vlastností.

2.3.1 Příprava nátěrových filmů

Pro aplikaci nátěrových hmot byly použity standardní ocelové panely HX 180BD Z100 MC. HX 180BD je katalogové označení oceli. Jedná se o žárově pozinkovaný plech vysoké jakosti s přesně definovaným způsobem výroby, který je určený pro tváření za studena s nepředepsaným způsobem válcování a předepsanou minimální mezí kluzu 180 MPa. Plech prochází pozinkovací lázní s minimálním obsahem zinku 99 %. Jedná se o materiál vhodný pro Bake Hardening efekt neboli zvyšování meze kluzu o 30 – 80 MPa. Z100 udává předepsané množství zinku, které má být nanášeno na jeden m^2 plechu, v tomto případě 100 g zinku na 1 m^2 . MC označuje provedení a jakost povrchu [55].

Na ocelový panel byla nejprve nanесena KTL vrstva tvořící antikorozi ochranu podkladu. Tloušťka byla přibližně 30 μm . Aplikace vrstvy filmu KTL byla provedena pomocí elektroforetického nanášení. Na vrstvu KTL byla nanесena standardní vrstva plniče. Vrstva plniče byla ponechána 10 minut na povětrnosti, a poté byla umístěna na 10 minut do sušárny o teplotě 70 °C. Následně byla teplota zvýšena na 165 °C, vrstva byla při této teplotě ponechána 15 min, čímž došlo k vytvrzení nátěrového filmu. Poté byl ponechán vzorek s nanесeným plničem 10 minut chladnout. Dále byla nanášena vrstva základního laku, která byla vytvrzena při 70 °C po dobu 4 minut. Následně byly vzorky ponechány 5 minut vychladnout. Poslední vrstva, která byla nanесena, byla vrstva čirého laku s obsahem nanočástic. Po aplikaci byl ponechán nátěrový film 10 minut na povětrnosti. Zesítnění bylo dosaženo při 140 °C a době 20 minut. Tloušťka filmu nebyla nižší než 90 μm , a proto výsledky testů mohly být brány jako vypovídající pro daný systém. Vrstvy nátěrů, které byly

naneseny na vrstvu KTL byly aplikovány pomocí stříkací pneumatické pistole s šířkou trysky 1,3 mm při tlaku hnaného vzduchu 2,3 barů. Podmínky při nástřiku byly standardně udržovány na teplotě 20 °C a vlhkosti vzduchu 47 %. Zhotovený nátěrový systém demonstruje sériový systém nátěrových filmů na karoserii a mezi jednotlivými testy byly ocelové panely s naneseným nátěrovým povlakem s obsahem nanočástic skladovány za standardních podmínek (teplota 22 °C a vlhkost 50 %). Takto připravené vzorky s obsahem nanočástic byly podrobovány testům mechanické odolnosti i odolnosti vůči prostředí [37].

2.4 Mechanické vlastnosti nátěrových filmů

Mechanické testy byly rozděleny do dvou skupin podle místa provedení na testy prováděné v závodě Škoda Auto a.s. v Mladé Boleslavi a na testy prováděné na Univerzitě Pardubice. Ve Škodě Auto a.s. Mladá Boleslav bylo prováděno měření tvrdosti dle Königa, odolnost otrysku kamínky (Steinschlag), odolnost otrysku paprskem vody (Dampfstrahl test) a mřížkový test. Mechanické testy, které nemohly být provedeny v Mladé Boleslavi, musely být provedeny na Univerzitě Pardubice. Jedná se o vrypovou zkoušku dle Buchholze, ohybovou zkoušku na kónickém trnu, zkoušku odolnosti vůči padajícímu závaží a zkoušku odolnosti vůči hloubení. Jednotlivé testy jsou dále popisovány v podkapitolách.

2.4.1 Stanovení povrchové tvrdosti nátěrového filmu

Stanovení povrchové tvrdosti pomocí kyvadlového přístroje se řídí interními normami koncernu VW. Principem zkoušky je kývání kyvadla, které se dotýká nátěrového systému dvěma kuličkami. Čím měkčí je nátěrový film, tím více je kyvadlo utlumeno a dosahuje nižšího množství kyvů. Měření je zaznamenáváno buď jako uplynulý čas, nebo počet kyvů v rozmezí předepsaných úhlů. Ty se liší podle typu použité konstrukce přístroje. Používá se konstrukce dle Persoze, kdy se zaznamenávají kmity mezi amplitudami 12° na amplitudu 4°. Druhým typem je konstrukce dle Königa. U této metody dochází k měření mezi amplitudami 6° na amplitudu 3°. U kyvadla dle Persoze se uplatňují více plastické vlastnosti povrchu nátěrů. Naopak u kyvadel dle Königa jsou lépe zaznamenávány vlastnosti povrchu nátěru a díky rychlejšímu útlumu kývání je nižší pravděpodobnost sklouznutí kyvadla po tvrdém nátěru. Konstrukce dle Königa byla z tohoto důvodu použita při měření v této diplomové práci [37].

Měření bylo prováděno tak, že byl nejdříve měřen standardní sériový lak a následně modelový nátěrový film s přidavkem nanočástic. Měření bylo prováděno třikrát a výsledkem byl aritmetický průměr hodnot kmitů. Ty byly poté přepočítány na čas a podle vzorce byly

tyto hodnoty měřeného vzorky vztaženy vůči standardnímu sériovému laku, jehož povrchová tvrdost měla vztažnou hodnotu 100 %. Výsledná povrchová tvrdost je proto udávána v relativních procentech. Vztah (15) [56]:

$$T = \frac{t_1}{t_2} \cdot 100 [\%]$$

Ve vztahu (15) představuje T tvrdost nátěrového filmu, t_1 je doba útlumu kyvadla na nátěrovém filmu v sekundách a t_2 představuje dobu útlumu kyvadla na standardním sériovém laku v sekundách.

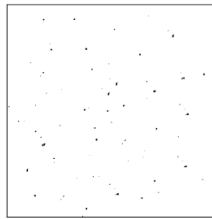
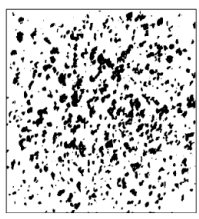
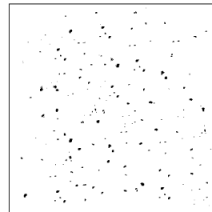
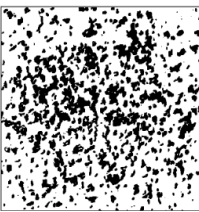
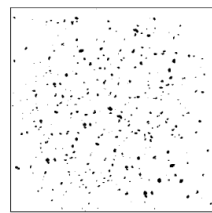

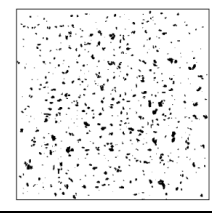
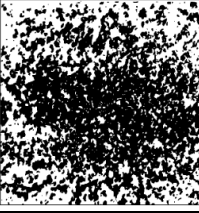
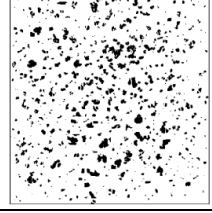
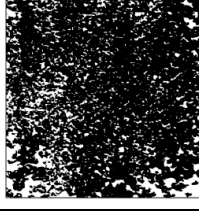
2.4.2 Odolnost nátěrového filmu proti úderu kamene

Odolnost nátěrového filmu proti úderu kamene byla testována na základě německé normy DIN 55996-1. Jedná se o velice rozšířenou testovací metodu z důvodu demonstrace reálných podmínek v provozu automobilů. V reálném provozu mohou letící kamínky poškozovat jednotlivé vrstvy i celkový nátěrový systém karoserií. Tím může být způsoben vznik míst, kudy může do systému vniknout korozní prostředí. Následkem toho mohou vzniklá poškození postupem času zapříčinit zhoršení jak konstrukčních, tak estetických vlastností dané karoserie. Tato nebezpečí mohou nastat hlavně v oblastech, kde v zimě padá sníh a silnice jsou upravovány chloridovými solemi (Cl) [37].

Pro testování odolnosti odlétajícím kamínkům byly použity tzv. broky, což jsou ocelové částice podobné polokoulím, které demonstrují letící kamínky v běžném provozu. Množství jedné dávky broků bylo dáno jejich celkovou hmotností, která činila 500 g. Tyto broky byly umístěny do zásobníku, ze kterého po spuštění přístroje byly transportovány do trubice se stlačeným vzduchem o tlaku 2 barů. Tím byly urychleny a dopadaly na testovaný vzorek pod úhlem 45°. Broky se od vzorku odrážely do příslušné nádoby, která byla po ukončení testu vyjmuta a znovu z ní byl doplněn zásobník přístroje. Čas, za který broky prošly celým procesem, byl přednastaven na 10 s. Pro každý vzorek byl proveden tento test dvakrát. Broky byly použity po dobu 100 cyklů. Poté byly vyměněny z důvodu ztráty předepsaných vlastností a tím možným zkreslením výsledků testu. Ocelové panely s nátěrovým systémem, který byly podrobeny tomuto testu, byly následně pomocí lepicí pásky očištěny. Páska byla nanášena do prostoru tvaru čtverce, kde proběhl test. Pomocí špachtle byla páska přitlačena po celé ploše tak, aby nikde nebyly vzduchové bubliny. Následně byla tato páska strhnuta a očištěná plocha byla vyhodnocována dle normou dané

tabulky (viz tabulka 3). Tato tabulka rozděluje podle poškozené plochy nátěrového systému odolnost poškození do několika skupin [37, 57].

Tabulka 3: Hodnocení odolnosti nátěrového filmu proti úderu kamene dle normy DIN 55996-1 [57]

Stupnice	Poškozená plocha [%]	Obrázek	Stupnice	Poškozená plocha [%]	Obrázek
0,5	0,2		3	19,2	
1	1		3,5	29	
1,5	2,5		4	43,8	
2	5,5		4,5	58,3	
2,5	10,7		5	81,3	

Tabulka č. 3 popisuje hodnocení výsledků mechanické odolnosti vzorku dle normy DIN 55996-1. V tabulce jsou zvýrazněna červeně hodnocení, která znamenají, že daný vzorek zkoušce nevyhovuje, jelikož vzorky vykazující hodnotu vyšší než 2,0 nemohou být průmyslově využity v sériovém lakování automobilů z důvodu nedostatečné ochrany karoserie. Hodnocení se provádí vizuálně porovnáním standardů s měřenými vzorky a následným přidělením hodnocení. Zařízení pro měření odolnosti nátěrového filmu proti úderu kamene je znázorněno na obrázku č. 25 [37, 57].



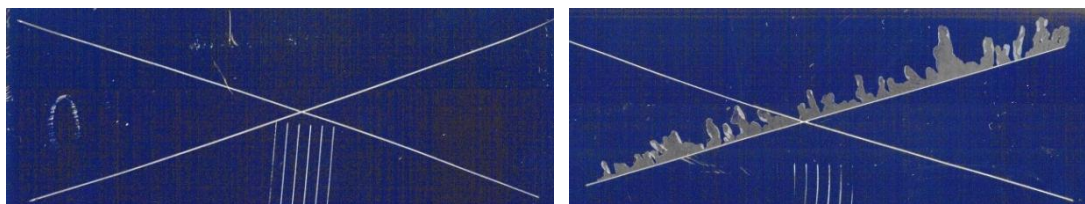
Obrázek 25: Zařízení pro měření otrysku kamínků [58]

2.4.3 Odolnost nátěrového systému proti vodnímu paprsku

Jedná se o zkoušku odolnosti nátěrového filmu proti paprsku vody, která byla prováděna podle normy DIN 55662. Na zkušebním materiálu byl vytvořen tzv. Svatoondřejský kříž (podle normy St. Andrew's cross), který byl veden pod úhlem 45°. Při definované teplotě, tlaku vody a času byl paprsek vody hnán na spoj čar kříže a následně byla vyhodnocována ztráta přilnavost nátěrového filmu v řezu [59].

Nátěrový systém zhotovený na podkladu byly pomocí zalamovacího nože vytvořeny dva řezy ve tvaru Svatoondřejského kříže s úhlem mezi stranami 45°. Tento vzorek nátěru s křížem byl upevněn do přístroje Walter tak, aby paprsek zaměřovacího laseru kopíroval oblast, kde se řezy kříže na nátěrovém filmu kříží. Tím je zajištěno, že paprsek vody bude namáhat právě tento nejméně odolný úsek. Paprsek vody byl hnán tryskou označenou EG 2505. Jedná se o značení trysky s plochým řezem. Byly nastaveny následující podmínky zkoušky: teplota 70 °C, tlak 84 barů a čas 20 s. Rychlost toku vody za těchto podmínek odpovídá průtoku 10,4 l/min. Poté byl vzorek uvolněn z uchycení a pootočen tak, aby paprsek mířil na spoj kříže i ve směru druhého řezu a test byl při stejných podmínkách znovu opakován po dobu 20 s [37, 59].

Vyhodnocení tohoto testu bylo provedeno po osušení vzorku. Konečným hodnocením byl závěr, zdali vzorek zkoušce vyhovuje či nevyhovuje. Jelikož se jedná o německou normu, tak se značí vzorky, které vyhovují zkratkou I. O. (in Ordnung) a ty, které nevyhovují, se označují zkratkou N. I. O. (nein in Ordnung). Vzorek, který je označen jako vyhovující, musí mít velikost podlitiny menší než 1 mm. Příklad vzorku, který byl podroben tomuto testu je na obrázku č. 26 [37, 59].



Obrázek 26: Vyhovující a nevyhovující vzorek pro měření testu odolnosti proti paprsku vody [37]

Na obrázku č. 26 jsou vedle sebe umístěny dva vzorky po působení testu odolnosti nátěrového filmu proti paprsku vody. Na levé straně se jedná o vzorek, který vyhověl a na pravé straně je zobrazen vzorek, který nevyhověl tomuto testu. Na vzorku vpravo jsou viditelné výrazné podlitiny vzniklé působením paprsku vody, zatímco u levého vzorku k žádnému takovému jevu nedošlo.




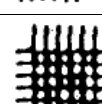
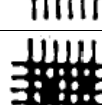
2.4.4 Mřížková zkouška

Mřížková zkouška je prováděna za účelem zjištění přilnavosti nátěrového filmu k podkladu. Tato metoda byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 2409 [60].

Pro mřížkovou zkoušku byl použit řezný nůž s 6 ostřími, která jsou od sebe ve vzdálenosti 1, 2 nebo 3 mm podle tloušťky nátěrového filmu. Tloušťka filmu byla měřena magnetickým tloušťkoměrem, který byl nejdříve kalibrován na Fe-standard se speciální korelační fólií o síle 75 μm . Po kalibraci bylo prováděno měření tloušťky kompletního nátěrového systému, kdy se tloušťky pohybovaly v rozmezí od 95-115 μm . Podle toho byl vybrán na základě normy nůž s ostřími ve vzdálenosti 2 mm. Dále byla použita vodící šablona, obrázková příloha, vlasový štětec, samolepící páska a lupa 2-3x zvětšující. Mřížkový test je vhodný pro nátěrové filmy do tloušťky nátěru 250 μm . Zkouška byla prováděna za normou daných podmínek, tj. teplota 23 °C a vlhkost 50 % [60].

Mřížková zkouška byla provedena tak, že byly zhotoveny dva na sebe kolmé řezy. Tím byla vytvořena mřížka. Části nátěrové hmoty, které ztratily přilnavost, byly poté pomocí lepicí pásky odstraněny, a nakonec byl pomocí lupy zkoumán stav přilnavosti nátěrového filmu. Výsledek byl poté porovnáván s přiloženou obrázkovou tabulkou, podle které mu bylo uděleno hodnocení. Viz tabulka č. 4.

Tabulka 4: Obrázková příloha obsahující klasifikační stupně pro mřížkovou zkoušku [60]

Klasifikace	Popis	Řez
0	Řezy jsou zcela 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 řezů a při jejich křížení. Povrch mřížky smí být poškozen o více než 5 % a méně než 15 %.	
3	Nátěr je částečně poškozen v rozích řezů, podél rezných hran částečně nebo celý, na různých místech mřížky. Poškození mřížky je větší než 15 %, ale menší než 35 %.	
4	Na nátěru jsou velké změny v rozích řezů a některé čtverečky jsou částečně nebo zcela poškozeny. Plocha mřížky je poškozena z více jak 35 %, ale méně než z 65 %.	
5	Změny, které jsou větší než u stupně 4.	

2.4.5 Tvrdost nátěrového filmu podle Buchholze

Buchholzova zkouška tvrdosti nátěrového filmu je stanovena normou ČSN EN ISO 2815 (67 3072). Pomocí specifikovaného zařízení je na nátěrovém filmu vytvořen vtisk, který vzniká tím, že je hrot specifikovaného tvaru a rozměru položen na testovaný materiál. Hrot je zatížen závažím za definovaných podmínek, tím je vytvořen vtisk, který je následně pomocí 20x zvětšujícího mikroskopu vyhodnocen dle stupnice v přístroji.

Měření bylo prováděno pomocí normovaného zařízení, které obsahuje 20x zvětšující mikroskop, vtiskový nástroj s ostřím, přídavné závaží a dva podstavné hroty. Zařízení bylo opatrně postaveno na měřený nátěrový film tak, že se jej dotýkalo vtlačované ostří a dva přídavné hroty. Ostří bylo zatíženo příslušným aparátem pro měření dle Buchholze a závažím o celkové hmotnosti 500 g. Měření bylo prováděno za pokojové teploty 23 °C a relativní vlhkosti 50 %. Doba kontaktu ostří s vzorkem byla 35 s. Poté bylo provedeno měření délky vtisku. Postup byl opakován na pěti různých místech vzorku. Následné vyhodnocení bylo prováděno podle tabulky č. 5. Čím kratší je vtisk ostří, tím tvrdší nátěrový film [61].

Tabulka 5: Tabulka pro vyhodnocení Buchholzovy vrypové zkoušky [61]

Délka vrypu (vtisku)	Odolnost proti vrypu podle Buchholze	Hloubka vrypu (μm)	Min. tloušťka platná pro měření
0,8	125	5	15
0,85	118	6	20
0,90	111	7	20
0,95	105	7	20
1,00	100	8	20
1,05	95	9	20
1,10	91	10	20
1,15	87	11	20
1,20	83	12	25
1,30	77	14	25
1,40	71	16	25
1,50	67	18	30
1,60	63	21	35
1,70	59	24	35

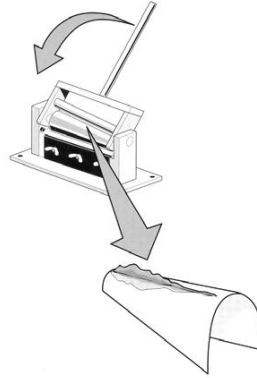
2.4.6 Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci ohybem

Při ohybové zkoušce je zkoumána schopnost nátěrového filmu odolávat deformaci, tj. nevytvářet při ní trhlinky a neodlupovat se od podkladu. Tím je zjištěna nepřímo přilnavost a vláčnost nátěrového filmu. Tato metoda ohybu vzorku nátěrového filmu na ocelovém panelu na kónickém trnu je stanovena normou ČSN EN ISO 6860 (67 3080) [62].

Při tomto testu byl použit kónický trn, viz obrázek č. 27, z důvodu rozměrů ocelového panelu. Ocelový panel se vzorkem nátěrového filmu byl uchycen do držáku šrouby tak, aby se hrana panelu dotýkala strany zařízení, kde je uchycen trn s nejmenším průměrem trnu 3,7 mm. Ocelový panel s nátěrovým filmem byl uchycen tak, že se rubovou stranou dotýká kónického trnu. Zařízení s kónickým trnem bylo umístěno na hraně stolu tak, aby mohla ohybová páka volně ohnout ocelový panel do maximálního úhlu ohybu, z úhlu 0° na 180° . Poté byl pomocí páky souvisle proveden ohyb ocelového panelu. Následně bylo provedeno vyhodnocení pomocí pravítka, které bylo umístěno rovnoběžně s kónickým trnem. Bylo vyhodnoceno popraskání či odloupení nátěrového filmu od podkladu a v místě počátku těchto dějů byla z pravítka odečtena hodnota průměru trnu, kde k těmto dějům dochází. Po odečtení těchto hodnot a znalosti tloušťky plechu, tloušťky filmu a průměru trnu lze z těchto hodnot vypočítat protažení nátěrového filmu v procentech podle vztahu (16) [62]:

$$P = \left[T + \frac{2t}{T} + d \right] \cdot 100$$

V tomto vztahu znamená procento protažení písmeno (P), (T) značí tloušťku plechu. Písmeno malé (t) značí tloušťku filmu a (d) je průměr trnu, při kterém došlo k poškození. Hodnoty jsou do vzorce udávány v milimetrech.



Obrázek 27:Kónický trn [63]

2.4.7 Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci úderem

Tato zkouška je prováděna z důvodu zjištění mechanických vlastností nátěru a hodnocení přilnavosti při deformaci úderem. Je hodnocena odolnost nátěrového filmu proti praskání nebo odlupování filmu od podkladu. Tato zkouška se provádí podle normy ČSN EN ISO 6272 [64].

Pro měření bylo použito závaží o hmotnosti 1000 g, které bylo spouštěno v rozmezí výšek 0-100 cm. Závaží je na spodní části zaobleno do tvaru polokoule o průměru 20 mm. Touto částí po uvolnění z upínacího prstence dopadá při měření na ocelový panel opatřený nátěrovým filmem, který byl uchycen prstencem na spodním konci vodící trubice. Panel byl prstencem přitisknut k základní desce, na které stojí měřicí zařízení. Základní deska, která je vydutá ve tvaru polokoule, byla umístěna v prostoru, kam dopadá závaží. Po dopadu závaží na měřený vzorek byl ocelový panel uvolněn a vyhodnocen dopad závaží na přilnavost a deformaci. Byla hledána maximální výška, ze které padající závaží ještě nezpůsobilo v nátěrovém filmu žádné poškození. Tato hodnota byla zjišťována jak pro lícovou stranu, tak i rubovou. Odolnost nátěru deformaci lze vyjádřit pomocí deformační práce, která se vypočítává podle vztahu (17) [64]:

$$A = g \cdot G \cdot h [g/cm^2/s^2]$$

Písmeno (A) značí deformační práci, (G) značí váhu závaží v gramech, písmeno (h) značí výšku, z které padá závaží v centimetrech a (g) je gravitační konstantou.

2.4.8 Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci hloubením

Jedná se o další zkoušku, která hodnotí odolnost povlaku proti prasknutí či odloupení nátěrového filmu od ocelového panelu. Tato zkouška se řídí podle normy ČSN EN ISO 1520.

Pro zkoušku odolnosti vůči hloubení byl využíván moderní poloautomatický přístroj, pomocí něhož dochází k odstupňované deformaci hloubením. Dříve byl používán za účelem určení tažnosti plechu. Principem hloubení je ocelová koule z tvrdé leštěné oceli o průměru 20 mm, která byla plynule vtlačována do rubové strany ocelového panelu s naneseným povlakem. Tím dochází k protahování neboli deformaci povlaku. Deformace však neprobíhá plynule, ale nejsilnější je na okrajích vytlačené polokoule v ocelovém panelu. Ocelový panel byl upevněn prstencem v přístroji a následně do něj byla vtlačována ocelová kulička. Povrch byl postupně deformován a pomocí průhledu bylo sledováno, zda dochází k porušení povlaku či podkladového panelu. Po objevení prvních prasklin na povrchu panelu bylo vtlačování ukončeno a byla odečtena hodnota vtlačení kuličky v milimetrech [65].

2.5 Odolnost nátěrového filmu vůči působení korozního prostředí

V této diplomové práci byly vzorky nátěrových filmů s nanočásticemi kromě mechanických testů na vzorcích bez zatížení agresivním prostředím také podrobeny testům v různých korozních prostředích. Důvodem bylo studium vlivu nanočástic na korozní odolnost nátěrového filmu. Proto byly vzorky nátěrových filmu na ocelových panelech podrobeny čtyřem druhům korozních testů: Zkouška atmosférické koroze podle normy PV 1210, test v prostředí kondenzované vlhkosti podle normy DIN EN ISO 6270-2, střídavá klimatická zkouška dle normy PV 1200 a stárnutí simulací slunečního světla (SoLiSi). Jednotlivé typy korozních testů jsou popsány v podkapitolách.

2.5.1 Zkouška atmosférické koroze dle normy PV 1210

Tato zkouška je stanovena normou PV 1210. Před vlastním testem byl testovaný nátěrový film mechanicky poškozen otryskem letícími kamínky. Poté byl vložen do komory na 60 cyklů. Jeden cyklus byl rozdělen do tří částí, kdy první 4 hodiny byl ocelový panel s nátěrovým filmem vystaven solné mlze s obsahem 5 % chloridu sodného (NaCl) při 35 °C a vlhkosti 55 %. Následně byla komora 4 hodiny odvětrávána při 18 – 28 °C. Třetí fází je 16 hodin působení kondenzačního klimatu při 40 °C a 100% vlhkosti. Po ukončení testování bylo

opakováno mechanické poškození otryskem letícími kamínky a vyhodnoceno podle příslušných norem daného mechanického poškození [37].

2.5.2 Zkouška v prostředí kondenzované vlhkosti

Druhým typem korozního prostředí použitého v této diplomové práci je atmosféra s kondenzovanou vlhkostí, test byl prováděn dle normy DIN EN ISO 6270-2. Při této zkoušce byla nátěrová hmota na ocelovém panelu umístěna do komory po dobu 240 hodin. Oproti testu dle normy PV 1210 se však předem neprovádí mechanické poškození. Zkouška byla prováděna při teplotě 40 °C a 100% vlhkosti. Po vyjmutí vzorku z komory byly provedeny testy mechanické odolnosti proti otrysku letícími kamínky, otrysku proudem vody a mřížkový test. Dle příslušných norem byla následně vyhodnocena jednotlivá mechanická poškození [37].

2.5.3 Střídavá klimatická zkouška dle normy PV 1200

Jako třetí druh korozního testu byla provedena střídavá klimatická zkouška, která je stanovena normou PV 1200. Vzorek nátěrového filmu nanesený na ocelovém panelu byl vložen do komory a testován po dobu 10 cyklů. Tento test podle normy PV 1200 byl rozdělen do několika částí. Nejdříve byly podmínky nastaveny na teplotu 23 °C při 30 % vlhkosti, po dobu 60 minut. Poté byly podmínky nastaveny na teplotu 80 °C s 80% vlhkostí vzduchu po dobu 240 minut. Následně byl vzorek ochlazován po dobu 120 minut na pokojovou teplotu. Dále byla nastavena teplota na -40 °C po dobu 240 minut a nakonec byl vzorek postupně ohříván po dobu 60 minut na 23 °C [37].

2.5.4 Odolnost nátěrového filmu vůči slunečnímu záření (SoLiSi)

Test odolnosti nátěrového filmu vůči slunečnímu záření je stanoven normou DIN 75220. Je testována odolnost nátěrového filmu vůči expozici UV záření. Testu SoLiSi byly podrobeny opět ocelové panely s nanesenými vzorky nátěrového filmu, které nebyly nijak předem namáhány. U této zkoušky byly porovnávány nátěrové filmy před a po expozici zkoušce SoLiSi. Byly zkoumány následující parametry: vizuální hodnocení změny odstínu barvy, vizuální hodnocení možné degradace nátěrového filmu a možná ztráta přilnavosti. Ztráta přilnavosti byla posuzována pomocí otrysku paprskem vody a následně vyhodnocena dle normy příslušující k tomuto mechanickému testování [37].

2.6 Stanovení reologických vlastností nátěrové hmoty

Cílem práce bylo zjistit vliv obsahu nanočástic v nátěrové hmotě na její viskozitu a tixotropní chování. Na základě rešerše bylo předpokládáno ovlivnění průběhu regenerace nátěrové hmoty po aplikaci na karoserii automobilu bez ovlivnění správného slnutí na povrchu podkladu. Z tohoto důvodu bylo proměřeno reologické chování nátěrové hmoty s obsahem nanočástic o koncentraci 1, 2, 3, 4, 5 hm. % v sériovém laku a byly porovnány jejich výsledné regenerační křivky s výsledky regeneračních křivek sériového laku bez obsahu nanočástic. K měření reologie byl použit reomat Anton Paar Physica MCR 301. Jeho popis byl již výše uveden v teoretické části, viz kapitola 1.5.3.4.

2.6.1 Příprava vzorků pro reologické měření

Pro měření reologie byla modelová nátěrová hmota v přesném množství (570 μ l) nanášena na měřicí hlavu reomatu. Dále byla měřena viskozita a regenerační křivka daného vzorku podle měřicí šablony přístroje.

2.6.2 Měřicí geometrie

V této diplomové práci byla, z důvodu vzorků s těkavými rozpouštědly a s tím spojenou složitou manipulací a obtížné čištění použité hlavy, použita měřicí hlava P-PTD 200. Ta se využívá pro geometrii kužel/deska a deska/deska respektive CP a PP (cone/plate a plate/plate).

Měřicí hlava P-PTD 200 může být použita v rozmezí teplot -20 až 200 °C. Nastavení teploty a její stabilní udržení je zajištěno tzv. Peltierovou teplotní kontrolou. Tento vysoký rozsah teplot je výhodný pro použití této hlavy pro mnoho aplikací. Další výhodou hlavy P-PTD 200 je její vysoká rychlost a přesnost při měření. Byla také designována tak, aby měřicí deska této hlavy měla vysokou tepelnou vodivost a zároveň byla dobře odolná proti koroznímu působení či možné abrazi vedoucí k poškození povrchu tohoto zařízení [53].

Pomocí této hlavy je možné měřit tokové vlastnosti měřených vzorků a také dané vzorky temperovat na požadovanou teplotu. V této diplomové práci byla tato hlava využita v geometrii CP pro měření viskozity vzorků a také regenerační křivky tzv. structure recovery oscillation, kde dochází k využití možnosti této hlavy provádět jak oscilační, tak rotační měření. Měřicí hlava P-PTD 200 s geometrií CP je zobrazena na výše uvedeném obrázku č. 24 [53].

2.6.3 Testy pro měření reologických vlastností

Testy se rozdělují do dvou skupin podle pohybu zvoleného nástavce na rotační testy a oscilační testy.

2.6.3.1 Rotační testy

Rotační testy se provádějí ve dvou typech uspořádání a to CSR a CSS. Z názvu lze vyčíst měřící uspořádání, kdy CSR (controlled shear rate) značí konstantní smykovou rychlost. Zkratka CSS (controlled shear stress) při které je jako konstantní nastaveno smykové napětí. Pro měření viskozity v této diplomové práci bylo používáno uspořádání s konstantní smykovou rychlostí, které se označuje jako uspořádání CSR [37, 53].

Měření probíhalo tak, že na hlavu P-PTD 200 byl nanesen vzorek analyzované nátěrové hmoty. Nástavec geometrie kužel/deska CP 50-1 byl vsunut do ložiskového úchyty rotoru a po spárování nástavce s měřící hlavou byl nástavec přiblížen do zadané vzdálenosti od hlavy. Nakonec byla hlava s naneseným vzorkem vytemperována na předepsanou hodnotu. Po těchto krocích bylo spuštěno měření smykového napětí za konstantní smykové rychlosti. Smyková rychlost byla nastavena podle podmínek, které chceme pro daný nátěrový systém simulovat. V automobilovém průmyslu se zejména jedná o proces nanášení a hnaní nátěrové hmoty potrubím pomocí čerpadla. Proto jsou navrženy různé interní předpisy či normy, podle kterých se volí nastavení a může být následně vyhodnocováno chování daného vzorku. Z hodnot příslušných smykových napětí za dané smykové rychlosti může být, dle vztahů popsaných v teoretické části, vypočítána viskozita systému při zkoumaném namáhání nátěrového systému [37, 53].

2.6.3.2 Oscilační test

Oscilační test se oproti rotačnímu testu liší pohybem nástavce CP 50-1, který místo rotace osciluje neboli vibruje. Tyto vibrace jsou následně přenášeny do měřeného nátěrového systému. Měřící hlava poté zaznamenává chování nátěrového systému a pomocí modulů lze vyčíst viskoelastické chování měřeného vzorku. Oscilační testy mají výhodu ve velice nízké deformaci struktury měřeného vzorku, protože není třeba používat vysokých smykových rychlostí a vzorek tak podléhá pouze elastickým deformacím systému. Při oscilačních testech tedy nedochází k rozbití struktury jako u rotačních testů. Vyhodnocení se provádí pomocí modulů, jejichž křivky jsou vykresleny v grafickém znázornění. Jedná se o ztrátový modul G' a paměťový modul G'' , které popisují viskoelastické chování. Podle odezvy měřeného nátěrového systému se různě zvyšují, snižují nebo překrývají. Ztrátový modul charakterizuje

viskozitní část a paměťový modul charakterizuje elastickou část. Při popisování chování nátěrových hmot jsou interpretovány výsledné křivky modulů tak, že pokud ztrátový modul dosahuje vyšších hodnot než modul paměťový, tak má vzorek v tomto úseku měření viskózní chování. Toto chování se projevuje možností toku nátěrové hmoty pod vlivem své váhy a způsobuje podtékání. Vysoký rozdíl mezi moduly je výhodný při čerpání a transportu nátěrových hmot potrubím. Po nástřiku je vhodné, aby se tyto moduly přiblížily, protnul a poté převažoval paměťový modul. V této situaci má již nátěrový film gelový charakter, a poté je jeho struktura již stabilní. V této diplomové práci byl použit pouze jediný typ šablony pro měření regenerační křivky a viskozity viz kapitola 2.6.2. Jak regenerační křivku, tak viskozitu lze měřit při testu používajícím jak rotační tak oscilační druh pohybu, a to je Step test [37, 53].

2.6.3.3 *Step test – structure recovery oscillation test [37]*

Tento test je složen ze tří intervalů, pomocí kterých lze studovat proces nástřiku nátěrové hmoty na karoserii od míchání v nádrži přes čerpání nátěrové hmoty potrubím do robotů, které aplikují nátěrovou hmotu, až po ulpění této hmoty na karoserii automobilu.

V prvním intervalu bylo měřeno 10 bodů charakterizující smykový modul (který se projevuje ztrátovým a paměťovým modulem) při smykové rychlosti 0,1 1/s s časem měření jednoho bodu 10 sekund. Měření probíhalo v režimu oscilace nástavce, kdy předem nebyla nátěrová hmota nijak namáhána a slouží jako srovnávací hodnota pro regenerační křivku v třetím intervalu.

Druhý interval probíhal za rotace vzorku při smykové rychlosti 1000 1/s, čímž bylo demonstrováno dopravování nátěrové hmoty potrubím a následná aplikace na karoserii automobilu. Při tomto intervalu bylo měřeno 10 bodů viskozity po třech sekundách na jeden bod. Z tohoto intervalu byly zpracovávány získané hodnoty viskozit a diskutovány v kapitole 3.

V třetím intervalu byly měřeny moduly po ukončení rotace pomocí oscilace nástavce. Byla měřena křivka regenerace a tím návrat na hodnoty před namáháním nátěrové hmoty rotací. V třetím intervalu bylo naměřeno 300 bodů regenerační křivky po 5 sekundách na jeden bod.

Mezi-interval mezi druhým a třetím intervalem obsahoval jeden datový bod. Nebyl však zahrnut ve výsledcích křivek, protože byl potřeba určitý čas pro přechod mezi smykovou

rychlostí 1000 1/s na smykovou rychlost 0,1 1/s za současné změny režimu z rotačního pohybu na oscilační.

Celé měření bylo prováděno za 23 °C pomocí nástavce CP 50-1 pro geometrii kužel/deska s úhlem zkosení kuželu 1°. Tyto vlastnosti poté dávají povědomí o chování nátěrové hmoty v praxi, a zda bude daný vzorek vhodný pro průmyslovou aplikaci porovnáním s vzorky ze sériové aplikace.

Regenerační křivka dává informaci o viskoelastickém chování nátěrové hmoty po nástřiku na povrch karoserie, kdy lze sledovat míru tixotropního chování. Tixotropie je pro proces nanášení nátěrové hmoty stěžejní vlastností, jelikož tixotropní nátěrová hmota při namáhání, čerpáním v potrubí, má nízkou viskozitu a po nanesení na povrch karoserie dochází k postupnému zvyšování viskozity, slnutí filmu a ulpění na karoserii. Tím je zajištěno rovnoměrné nanesení nátěrového filmu na povrch a rychlost regenerace viskozity do původní klidové hodnoty je obzvláště důležitá pro svislé části karoserií, kde mají nátěrové filmy tendenci pod svou vahou podtékat a tím způsobovat nerovnoměrnost vzniklého filmu. Proto je důležitá optimální rychlost regenerace, aby nebylo umožněno podtékání, ale zároveň aby se nanesené kapky slinuly v rovnoměrnou vrstvu filmu.

Křivka viskozity, která je měřena v druhém intervalu, dává informaci o viskozitě nátěrové hmoty za simulace proudění potrubím. Její hodnota je jak určující hodnotou pro obecné měření viskozity podle interních firemních norem, tak nám říká, jak se bude daná nátěrová hmota, např. s přídavkem nanočástic, chovat při čerpání potrubím a zda nebude klást příliš vysoký, nebo naopak nízký odpor v porovnání se sériovým lakařským systémem.

2.7 Stanovení lesku nátěrového filmu

Jedná se o zkoušku, která byla prováděna z důvodu možné ztráty lesku po přídavku nanočástic do sériově používaného čírého laku. Ten má v praxi plnit jak funkci odolnosti proti mechanickému poškození, tak funkci estetickou a dodávat lesk celé karoserii vozu. Pokud by tedy přídavek nanočástic měl znamenat ztrátu lesku karoserie, tak by bez ohledu na kladné mechanické vlastnosti nátěrových filmů s jejich obsahem nemohly být v této formě průmyslově použitelné. Toto stanovení se řídí podle normy ČSN EN ISO 2813 (67 3066). Lesk se projevuje odrazivostí paprsku od měřeného vzorku zpět do detektoru. Odrazivost vzorku je porovnávána s odrazivostí standardní dlaždice, která je dodávána s měřicím přístrojem. Odrazivost standardu je brána jako 100% a hodnota odrazivosti vzorku je automaticky porovnávána s hodnotou standardu a přepočítávána na procenta. Měření bylo

prováděno pod úhlem 20°. Ze tří po sobě jdoucích měření je vypočítán aritmetický průměr [66].

Stanovení hodnoty lesku bylo měřeno podle následujícího postupu. Nejdříve byla provedena kalibrace přístroje na standard, a poté byly provedeny tři měření. Z výsledných hodnot byl vypočítán jejich aritmetický průměr. Měření bylo prováděno jak pro nátěrový systém bez zatížení korozní atmosférou, tak i po vystavení vzorků zkouškám odolnosti korozním atmosférám. Výsledky byly následně porovnávány se standardním sériovým vzorkem laku a vyhodnocovány jako procentuální ztráta lesku vůči standardu.

2.8 Stanovení sušiny nátěrové hmoty

Měření sušiny nátěrové hmoty bylo provedeno pomocí analyzátoru vlhkosti Mettler Toledo HG63, který pracuje na principu záznamu rozdílu hmotnosti kelímku se vzorkem před a po ukončení analýzy. Z toho následně bylo vypočítáno množství sušiny v procentech, které daný vzorek obsahuje. Měření bylo prováděno tak, že na váhu přístroje byl nejdříve umístěn samostatný kelímek. Po zasunutí do přístroje byla jeho hmotnost vytárována (vynulována), a poté byl kelímek znovu vysunut. Následně byl navážen s analytickou přesností přibližně 1g měřené látky, a poté byl kelímek s měřeným vzorkem zasunut do přístroje a po ustálení hmotnosti bylo započato měření. Podmínky měření byly nastaveny na 125 °C po dobu 60 minut. Jelikož byly v této diplomové práci studovány výhradně jen systémy s těkavými rozpouštědly, tak musel tento proces po navážení nátěrové hmoty do kelímku a následné spuštění měření probíhat velice rychle proto, aby nebylo měření zatíženo chybou způsobenou rychlým odpařením rozpouštědla. Stanovení bylo provedeno třikrát, a poté byl vypočítán aritmetický průměr hodnoty sušiny pro každý vzorek [37].

3 Výsledky a diskuze

Tato kapitola se zabývá výsledky a diskuzí měření prováděných v této práci. Předmětem měření byl vliv přídatku nanočástic POSS, POSS + SiO₂ a ZnO do sériového jedno-komponentního čirého laku akrylát/melaminového typu na finální vlastnosti nátěrových filmů. Byl měřen a diskutován vliv jednotlivých typů nanočástic na měření lesku, povrchové tvrdosti, odolnosti otrysku kameny, odolnosti otrysku proudem vody, hloubení, ohybu, vrypu, úderu a sušiny. Kapitola výsledků a diskuze je rozdělena do tří podkapitol podle typu použitých nanočástic.

3.1 Polyhedrální oligomerní siloxán (POSS)

POSS jsou nanočástice s navázanými metakrylovými skupinami pro snadnou homogenizaci v sériovém jedno-komponentním čirém laku, do kterého byly rozdispergovány pomocí lopatkového míchadla po dobu 60 minut. Byla prováděna měření modelových vzorků o koncentracích 1, 2, 3, 4, 5 hm. % nanočástic POSS v čirém laku a vždy byly jejich výsledky porovnávány se vzorkem bez obsahu nanočástic. V průběhu praktické části této diplomové práce byl tento druh nanočástic označován zkratkou MAPOSS, kdy byly přidána písmena (MA) pro znázornění metakrylových funkčních skupin navázaných na polyhedrálním oligomerním siloxánu (POSS).

3.1.1 Stanovení sušiny nátěrové hmoty

Stanovení sušiny nátěrové hmoty bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.8. Výsledky byly shrnuty do tabulky č. 6.

Měření sušiny jednotlivých vzorků bylo provedeno třikrát a následně byl vypočítán aritmetický průměr těchto hodnot.

Tabulka 6: Stanovení sušiny modelové nátěrové hmoty s obsahem POSS.

Vzorek	Sušina (hm. %)
Sériový čirý lak	50,00
1 % MAPOSS	50,43
2 % MAPOSS	50,75
3 % MAPOSS	51,00
4 % MAPOSS	51,36
5 % MAPOSS	52,08

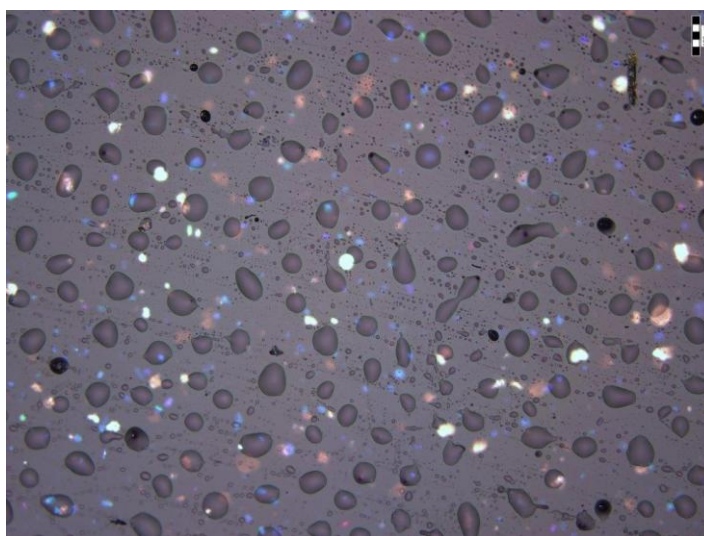
Z tabulky č. 6 vyplývá, že s rostoucím obsahem dispergovaných nanočástic MAPOSS byla zvyšována celková sušina modelové nátěrové hmoty. Důvodem byla takřka stoprocentní

sušina disperze nanočástic, která byla vmíchávána do sériového laku. Bylo dosaženo maximálního rozdílu sušiny v rozmezí 2 % v porovnání se sériovým lakem, což bylo možné brát jako zanedbatelný rozdíl z důvodu, že tato změna sušiny neměla vliv na aplikaci a tloušťku nátěrových filmů

3.1.2 Stanovení lesku nátěrového filmu

Stanovení lesku nátěrového filmu bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.7. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku č. 29.

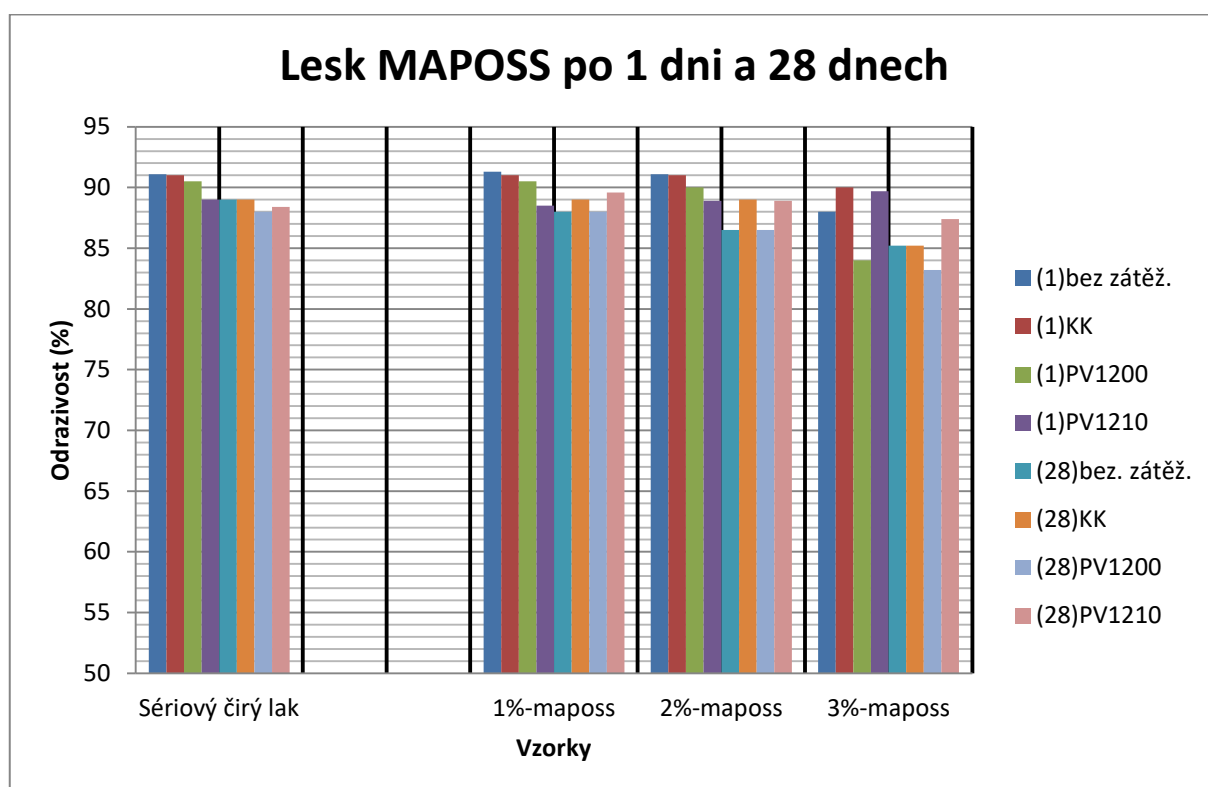
Lesk nátěrového filmu byl měřen z důvodu, zda disperze nanočástic nezpůsobovala snižování lesku čirého laku, a proto byly naměřené hodnoty porovnány s vzorky sériového laku bez úpravy. Měření byla provedena den po zesíťování nátěrového filmu a následně po 28 dnech pro kontrolu stálosti lesku. Výsledky byly zpracovány do sloupcového grafu (obrázek č. 29), kde jsou znázorněny vzorky sériového laku a modelové vzorky s obsahem disperze nanočástic od jednoho do tří procent. Měření lesku vzorků s obsahem 4 a 5 hm. % nanočástic MAPOSS nemohlo být provedeno z důvodu vzniku tenkého filmu na povrchu nátěrových filmů s obsahem disperze nanočástic. Vzniklý film výrazně snižoval lesk a po jeho setření byly výsledky měření zkreslené. Proto nebyly hodnoty jejich lesku zaznamenány. Vznik filmu byl pozorován na optickém mikroskopu. Znázornění tohoto filmu ve formě mikroskopických kapek na povrchu nátěrového povlaku je znázorněn na obrázku č. 28.



Obrázek 28: Snímek z optického mikroskopu - vzorek nátěrového filmu s obsahem 5 % MAPOSS

Z uvedeného obrázku č. 28 je patrné, že při vyšších koncentracích nanočástic MAPOSS nebyl vytvořen v nátěrových hmotách homogenní systém, což ukazuje na omezenou mísitelnost pojiv s nanočásticemi typu POSS. Následně bylo provedeno kontrolní

měření skenovacím elektronovým mikroskopem s analyzátozem EDAX, které potvrdilo, že disperze nanočástic byla částečně zabudována do zesítného nátěrového filmu. Z uvedených pozorování je zřejmé, že systém použitý v nátěrových hmotách je omezeně mísitelný a hranice mísitelnosti se vyskytuje kolem 3 % nanočástic MAPOSS v nátěrové hmotě. Stejný problém byl zjištěn i pro druhý typ nanočástic MA-ND-POSS, jehož výsledky jsou diskutovány v kapitole 3.2.



Obrázek 29: Lesk nátěrových filmů s obsahem MAPOSS po 1 a 28 dnech od aplikace

Na obrázku č. 29 je znázorněna grafická závislost stanovení lesku modelové nátěrové hmoty s obsahem disperze nanočástic MAPOSS. Tyto výsledky byly porovnávány se standardním sériovým čirým lakem. Každý vzorek byl v grafu zastoupen osmi sloupci, které představovaly výsledky stanovení lesku. Levé čtyři sloupce, pro každý vzorek, byly měřeny po jednom dni od zesítní nebo vytažení z komor pro měření antikorozi odolnosti a pravé čtyři sloupce znázorňují výsledky měření po 28 dnech. Pro oba intervaly měření to byly vzorky: bez zátěže korozní atmosférou (bez zátěž.), po vystavení prostředí kondenzované vlhkosti (KK), a dále korozním atmosférám podle norem PV1200 a PV1210.

Výsledky pro modelové vzorky s 1 a 2 hm. % MAPOSS byly srovnatelné s výsledky sériového čirého laku, a to při obou časových intervalech. Lze tedy konstatovat, že přídavek 1

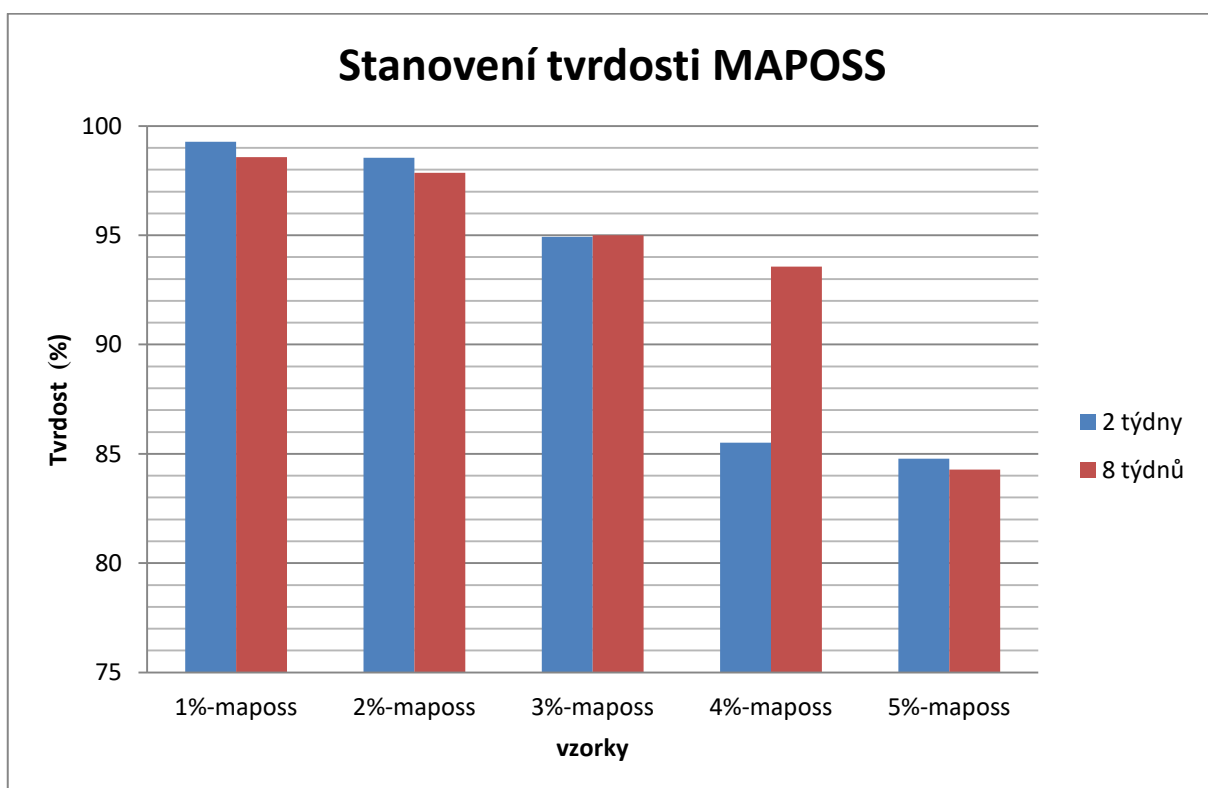
a 2 hm. % MAPOSS nijak nesnižoval lesk vzniklého povlaku, a to jak bez vystavení korozním atmosférám, tak i po jejich expozici.

Třetí koncentrací, která byla znázorněna graficky, byly 3 hm. % MAPOSS. Ze zaznamenaných hodnot bylo zjištěno, že u vzorků bez zátěže a po expozici PV1200 bylo pozorováno výraznější snížení lesku, a to při obou intervalech měření. Z výsledků je patrné, že při této koncentraci dochází k mírnému poklesu lesku oproti standardnímu čírému laku. Důvodem byla pravděpodobně počínající přítomnost mikrovrstvy, která začala vznikat na povrchu nátěrového filmu a způsobovala zhoršování hodnoty lesku.

3.1.3 Stanovení povrchové tvrdosti nátěrového filmu

Stanovení povrchové tvrdosti nátěrové hmoty bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.1. Výsledky byly graficky znázorněny na obrázku č. 30.

Měření tvrdosti bylo prováděno pomocí kyvadlového přístroje dle Königa. Bylo změřeno množství kyvů, které byly následně přepočítány pomocí vynásobení 1,4krát na čas, po který se kyvadlo kývalo v rozmezí úhlů předepsaných normou. Pomocí poměru k standardnímu vzorku a vynásobením 100krát byla vypočítána výsledná tvrdost v procentech.



Obrázek 30: Povrchová tvrdost modelových nátěrových filmů s obsahem MAPOSS.

Na obrázku č. 30 je popsána grafická závislost stanovení tvrdosti dle Königa pro modelové povlaky nanočástic MAPOSS o daných koncentracích.

Pro modelové vzorky s obsahem 1 a 2 hm. % nanočástic MAPOSS byla tvrdost po poměrovém porovnání se standardem takřka totožná, a lze tudíž vyvodit závěr, že tvrdost těchto modelových vzorků byla stejná jako u sériového čírého laku. Také bylo potvrzeno, že nedochází ke změně tvrdosti pro nátěrové hmoty, které byly chemicky zesíťovány, po delším časovém intervalu, jelikož byl výsledný rozdíl mezi měřeními v rozmezí necelého jednoho procenta respektive jeden až dva kyvy.

Vzorek o obsahu 3 hm. % MAPOSS již však vykazoval nižší povrchovou tvrdost o 5 % vůči standardu. Zde bylo tedy prokázáno, že dochází k mírné ztrátě tvrdosti. To bylo způsobeno pravděpodobně vznikem mikrovrstvy disperze nanočástic na povrchu ocelového panelu s modelovým povlakem. Měření po osmi týdnech od aplikace jen tento jev potvrdilo.

Čtvrtým měřeným vzorkem byl modelový vzorek s obsahem 4 hm. % MAPOSS. Zde byla naměřená tvrdost výrazně nižší než u standardu, a to přibližně o 15 %. Nízkou tvrdost zapříčinil film vzniklý na povrchu modelového vzorku. Toto tvrzení potvrzuje i měření konané po osmi týdnech od zesíťení, kdy byl vzniklý tenký film částečně setřen a výsledná tvrdost byla mnohem vyšší. Dosahovala poté 93,5 % standardu.

Poslední modelový vzorek obsahoval 5 hm. % MAPOSS. Jeho výsledné hodnoty byly srovnatelné s hodnotami u 4 hm. % MAPOSS. V poměru vůči standardu dosahovaly pouze 84,5 % při obou měřeních. Výsledek byl způsoben filmem disperze nanočástic na povrchu modelového povlaku.

3.1.4 Odolnost nátěrového filmu proti úderu kamene

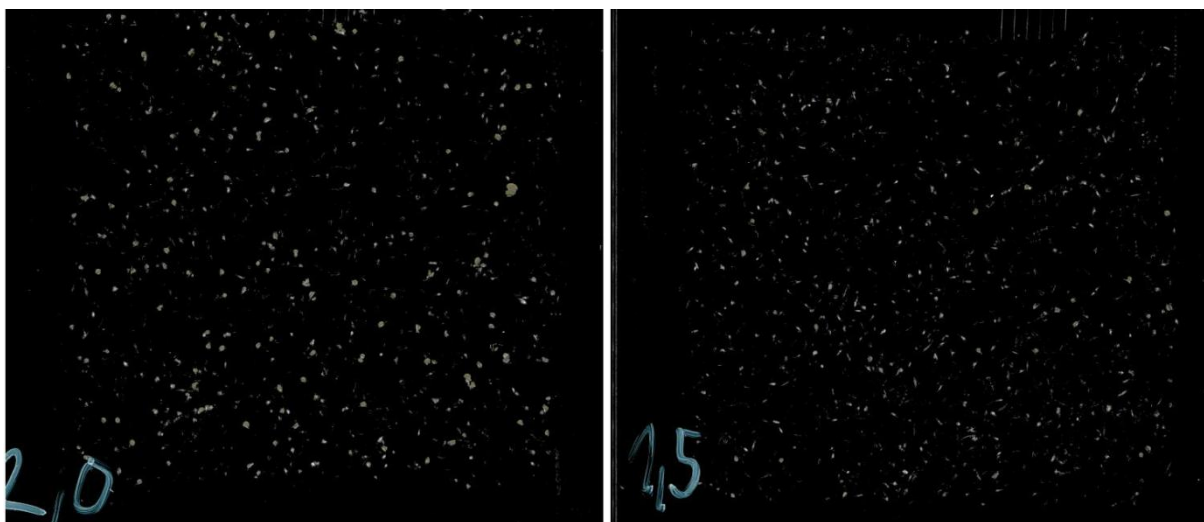
Měření odolnosti nátěrového filmu proti úderu kamene bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.2. Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 7.

Měření bylo prováděno dle předepsané normy a výsledky byly porovnány se sériovým čířým lakem.

Tabulka 7: Odolnost modelového nátěrového filmu s obsahem MAPOSS proti úderu kamene

Vzorky	Druhy testů			
	bez zátěž.	KK	PV1200	PV1210
Sériový čirý lak	1,5	2,0	1,5	1,5
1 % - MAPOSS	1,5	2,0	1,5	1,5
2 % - MAPOSS	1,5	2,0	1,5	1,5
3 % - MAPOSS	1,5	2,0	1,5	1,5
4 % - MAPOSS	1,5	2,0	1,5	1,5
5 % - MAPOSS	1,5	1,5	1,5	1,5

V tabulce č. 7 jsou shromážděny výsledky pro použité koncentrace nanočástic MAPOSS a porovnány se standardním sériovým čirým lakem. Tomuto testu byly podrobeny modelové vzorky bez vystavení atmosférické korozi (bez zátěž.), vystavené atmosféře kondenzační vlhkosti (KK) a atmosférickým testům podle norem PV 1200 a PV1210. Zeleně je pak zvýrazněna hodnota, při které došlo ke kladné odchylce od standardu. K této odchylce došlo pouze u testu odolnosti korozi v kondenzační komoře, kdy byl vyhodnocen modelový vzorek s 5 hm. % - MAPOSS jako méně poškozený, a byl tak hodnocen podle tabulky dané normou nižším číslem, které znázorňuje nižší plochu poškození povlaku. U ostatních vzorků nebyla zaznamenána odchylka od standardního vzorku.



Obrázek 31: Odolnost úderu kamene, vlevo standardní lak a vpravo s obsahem 5 % MAPOSS (KK)

Obrázek č. 31 znázorňuje výsledky odolnosti úderu kamene po expozici kondenzační komoře (KK), kde vlevo je umístěno zobrazení sériového čirého laku s hodnocením 2,0. Vpravo je zobrazen výsledek modelového vzorku s obsahem 5 hm. % MAPOSS, pro který bylo zaznamenáno hodnocení 1,5. Po porovnání těchto dvou výsledků bylo patné nižší poškození vzorku s obsahem 5 hm. % nanočástic MAPOSS, kdy jednotlivé defekty

vykazovaly nižší plochu. Po shrnutí výsledků pro vzorky s nanočásticemi MAPOSS lze konstatovat, že byly tyto výsledky srovnatelné se standardním sériovým lakem.

3.1.5 Odolnost nátěrového systému proti vodnímu paprsku

Měření odolnosti nátěrového systému proti vodnímu paprsku bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.3. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 8.

Metodou otrysku vodním paprskem byla zkoumána přilnavost nátěrového filmu.

Tabulka 8: Odolnost nátěrového filmu s obsahem MAPOSS vůči otrysku paprskem vody

Vzorky	Druhy testů			
	bez zátěž.	KK	PV1200	PV1210
Sériový čirý lak	I.O.	I.O.	I.O.	I.O.
1 % - MAPOSS	I.O.	I.O.	I.O.	I.O.
2 % - MAPOSS	I.O.	I.O.	I.O.	I.O.
3 % - MAPOSS	I.O.	I.O.	I.O.	I.O.
4 % - MAPOSS	I.O.	I.O.	I.O.	I.O.
5 % - MAPOSS	I.O.	I.O.	I.O.	I.O.

Z výsledků shrnutých v této tabulce je patrné, že u všech vzorků s přídavkem nanočástic nedošlo k snížení přilnavosti k podkladu, a tudíž všechny vzorky byly zhodnoceny tímto testem jako vyhovující. Tomuto testu byly podrobeny modelové vzorky bez vystavení atmosférické korozi (bez zátěž.), vystavené atmosféře kondenzované vlhkosti (KK) a atmosférickým testům podle norem PV 1200 a PV1210.

3.1.6 Mřížková zkouška

Měření testu mřížkové zkoušky bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.4. Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 9.

Mřížková zkouška byla prováděna řezacím nožem se vzdáleností jednotlivých čepelí 2 mm. Vzniklá mřížka vytvořená dvěma na sebe kolmými řezy byla následně vyhodnocována podle normy dané tabulky.

Tabulka 9: Výsledky mřížkové zkoušky nátěrových filmů s obsahem MAPOSS

Vzorky	Druhy testů			
	bez zátěž.	KK	PV1200	PV1210
Sériový čirý lak	0	0	0	0
1 % - MAPOSS	0	0	0	0
2 % - MAPOSS	0	0	0	0
3 % - MAPOSS	0	0	0	0
4 % - MAPOSS	0	0	0	0
5 % - MAPOSS	0	0	0	0

Z výsledků shromážděných v tabulce č. 9 bylo zjištěno, že přídavek nanočástic MAPOSS nezpůsobuje ztrátu přilnavosti nátěrového filmu k podkladu. Toto tvrzení bylo potvrzeno i při použití tří typů expozice atmosférické korozi. Tomuto testu byly podrobeny modelové vzorky bez vystavení atmosférické korozi (bez zátěž.), vystavené atmosféře kondenzované vlhkosti (KK) a atmosférickým testům podle norem PV 1200 a PV1210.

3.1.7 Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci ohybem

Stanovení odolnosti nátěrového filmu vůči deformaci ohybem bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.6. Výsledky byly shrnuty do tabulky č. 10.

Pro měření této zkoušky byl použit kónický trn a po provedení zkoušky byl odečten průměr trnu, při kterém došlo k poškození filmu. Z hodnot tloušťky filmu a ocelového panelu bylo vypočítáno procento protažení.

Tabulka 10: Odolnost nátěrového filmu s obsahem MAPOSS vůči deformaci ohybem.

Vzorky	Počátek poškození		Úplné poškození	
	Průměr trnu (mm)	P _{poč.} (%)	Průměr trnu (mm)	P _{úplné} (%)
Sériový čirý lak	9,92	1088,8	8,36	932,8
1 % - MAPOSS	9,92	1090,4	8,18	916,4
2 % - MAPOSS	9,58	1055,1	7,28	825,1
3 % - MAPOSS	8,18	919,0	6,59	760,0
4 % - MAPOSS	9,58	1053,8	5,74	669,8
5 % - MAPOSS	6,59	757,1	5,91	689,1

V této tabulce č. 10 byly shrnuty výsledky měření a byly rozděleny do dvou skupin. První měřená hodnota (Počátek poškození) udávala průměr trnu při vzniku poškození povlaku. V tomto případě docházelo k částečnému prasknutí souvislého povlaku, ale bez odkrytí ocelového panelu. Pro modelové vzorky nátěrové hmoty s přídavkem nanočástic MAPOSS docházelo se zvyšující se koncentrací těchto nanočástic v systému k nižší

náchylnosti k deformaci. Proto byl zaznamenán nejlepší výsledek pro modelový vzorek 5 hm. % MAPOSS, kdy došlo k prasknutí filmu na místě, kdy měl trn 6,59 mm. Procento protažení tohoto vzorku bylo tudíž nejnižší a mělo výslednou hodnotu 757,1 %. V pravé části tabulky byly shrnuty výsledky stavu měření, kdy došlo k úplné ztrátě přilnavosti nátěrového systému. Zde byl potvrzen trend, kdy se zvyšující se koncentrací nanočástic MAPOSS docházelo k poškození při čím dál nižším průměru trnu. Nejlepší výsledek tak byl opět zaznamenán pro modelový vzorek s obsahem 5 hm. % nanočástic MAPOSS v nátěrovém povlaku. Průměr trnu pro tento vzorek byl 5,91 mm, což odpovídalo procentu protažení 689,1 %. V porovnání se standardním sériovým lakem lze z těchto výsledků vyčíst, že přídavek nanočástic způsobil zlepšování odolnosti nátěrových filmů deformaci ohybem při obou měřených projevech. Dále lze vyčíst, trend, kdy se tato vlastnost zlepšuje se zvyšujícím se obsahem nanočástic.

3.1.8 Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci úderem

Měření odolnosti nátěrového filmu vůči úderu bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.7. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 11.

Pro měření odolnosti modelového nátěrového filmu bylo použito závaží o váze 1000 g. To bylo následně spuštěno z přesně dané výšky na měřený povlak a byla zaznamenána nejvyšší hodnota výšky, z které závaží svým pádem nepoškodilo modelový nátěrový povlak. Ze získaných hodnot byla nakonec vypočítána deformační práce (A) v $\text{g/cm}^2/\text{s}^2$. Vypočítaná hodnota deformační práce byla hodnotou, při které ještě nedochází k poškození modelového povlaku.

Tabulka 11: Odolnost nátěrového filmu s obsahem nanočástic MAPOSS vůči úderu

Vzorky	Líc (cm)	Alíc ($\text{g/cm}^2/\text{s}^2$)	Rub (cm)	Arub ($\text{g/cm}^2/\text{s}^2$)
Sériový čirý lak	60	588600	5	49050
1 % - MAPOSS	60	588600	5	49050
2 % - MAPOSS	60	588600	5	49050
3 % - MAPOSS	55	539550	5	49050
4 % - MAPOSS	65	637650	5	49050
5 % - MAPOSS	60	588600	10	98100

V tabulce č. 11 byly shrnuty výsledky odolnosti nátěrového filmu proti úderu, kdy byly zleva zaznamenány výsledky pro úder z lícové strany, neboli závaží dopadalo na ocelový panel opatřený nátěrovým filmem ze strany, kam byla nátěrová hmota aplikována. Byly zaznamenány hodnoty nejvyšší výšky v centimetrech, z které závaží nepoškodilo nátěrový

film. Z výsledků lze vyčíst, že výsledné hodnoty modelových nátěrových filmů s obsahem nanočástic MAPOSS byly srovnatelné v porovnání se standardním sériovým lakem. Mnohem nižších výsledků dosahovaly všechny vzorky při spuštění závaží na rubovou stranu ocelového panelu v porovnání s výsledky testu pro lícovou stranu. I tyto výsledky byly však srovnatelné se standardem. Pro automobilový průmysl je mnohem důležitější hodnocení této odolnosti z lícové strany. Po shrnutí výsledků lze konstatovat, že přídavek nanočástic MAPOSS neovlivnil odolnost nátěrového filmu vůči deformaci úderem.

3.1.9 Odolnost nátěrového filmu proti deformaci hloubením

Měření odolnosti nátěrového filmu proti hloubení bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.8. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 12.

Tabulka 12: Odolnost nátěrového filmu s obsahem nanočástic MAPOSS proti hloubení

Vzorky	Počátek poškození (mm)	Úplné poškození (mm)
Sériový čirý lak	7,63	7,82
1 % - MAPOSS	6,52	6,52
2 % - MAPOSS	6,88	7,31
3 % - MAPOSS	5,03	6,82
4 % - MAPOSS	8,37	8,87
5 % - MAPOSS	7,08	8,07

V této tabulce jsou uvedeny hodnoty pro počátek poškození, kdy došlo k částečnému prasknutí souvislého povlaku, ale bez odkrytí ocelového panelu. Dále také hodnoty pro úplné poškození, kdy nátěrový povlak úplně ztratil přilnavost k ocelovému panelu. V levé části tabulky byly shromážděny hodnoty pro počátek poškození. Z výsledků vyplývá, že nátěrové filmy s obsahem nanočástic MAPOSS dosahovaly srovnatelných nebo mírně nižších hodnot odolnosti proti deformaci hloubením v porovnání se standardním sériovým čirým lakem. Při úplném poškození byl tento trend pouze potvrzen a byly pozorovány obdobné výsledné hodnoty. Z výsledků při měření lze tedy vyvodit, že modelové povlaky s obsahem nanočástic MAPOSS vykazovaly srovnatelnou nebo mírně horší odolnost vzniklých nátěrových filmů vůči deformaci hloubením.

3.1.10 Tvrdost nátěrového filmu podle Buchholze

Měření tvrdosti nátěrového filmu podle Buchholze bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.5. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 13.

Tvrdość nátěrového filmu podle Buchholze byla měřena pomocí speciálního ostří, které bylo přiloženo na modelový nátěrový film. Poté byla změřena délka vzniklého vrypu a podle normované tabulky byly délky vrypů přepočítány na normované hodnocení zkoušky dle Buchholze.

Tabulka 13: Měření tvrdosti nátěrového filmu s obsahem nanočástic MAPOSS dle Buchholze.

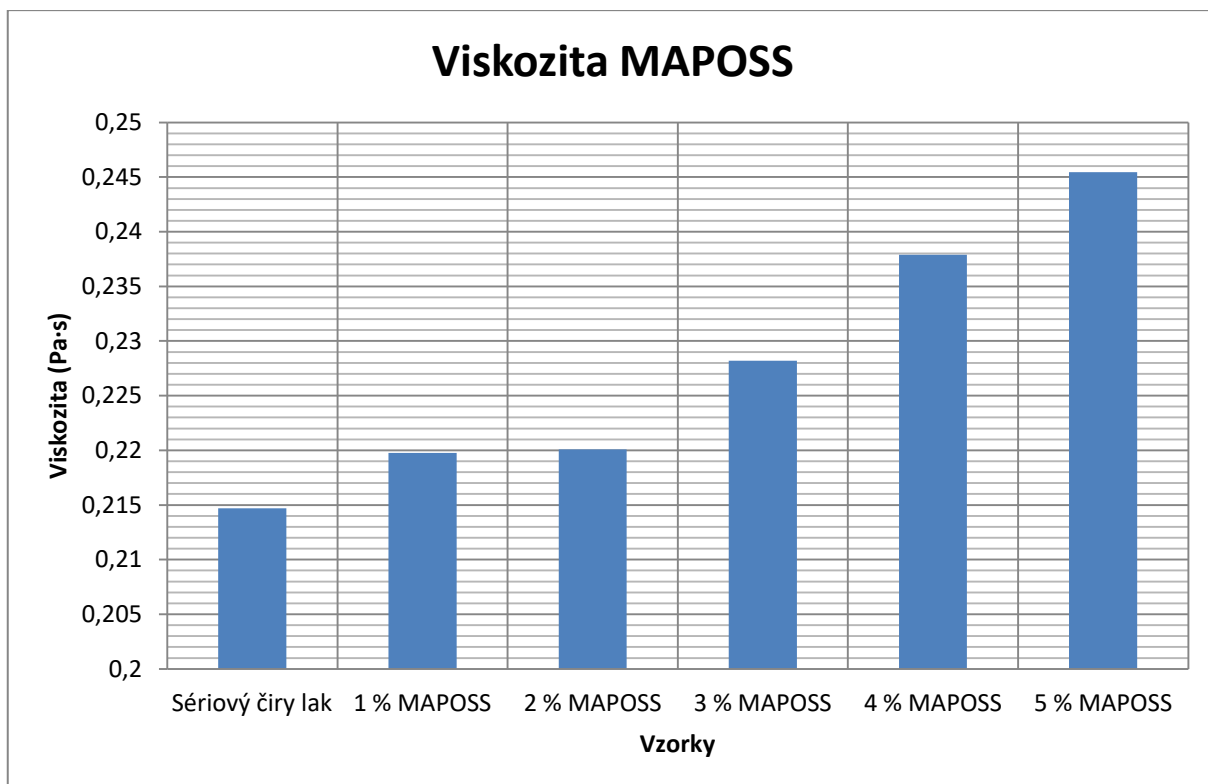
Vzorky	Vryp (mm)	Odolnost proti vrypu podle Buchholze
Sériový čirý lak	1,0123	99
1 % - MAPOSS	1,0042	99,5
2 % - MAPOSS	0,9601	104
3 % - MAPOSS	1,0040	100
4 % - MAPOSS	1,0467	95
5 % - MAPOSS	1,0483	95

Podle změřených délek vrypů bylo následně přiděleno hodnocení podle tabulky dané normou. Z hodnocení vyplývá, že modelové vzorky s obsahem nanočástic v rozmezí 1 – 3 hm. % MAPOSS byly výsledné hodnoty tvrdosti srovnatelné nebo mírně vyšší a u koncentrací 4 a 5 hm. % byly tyto hodnoty mírně nižší. Po shrnutí těchto výsledků je patrné, že tyto hodnoty korelují s měření povrchové tvrdosti pomocí kyvadla.

3.1.11 Měření viskozity modelových vzorků

Měření viskozity modelových vzorků bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.6.3.3. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku č. 32.

Měření viskozity pomocí Reomatu byla prováděna dle interní normy. Modelové vzorky byly měřeny vždy po míchání sériového čirého laku s přidavkem nanočástic MAPOSS v koncentrační řadě od 1 – 5 hm. % po dobu 60 minut.



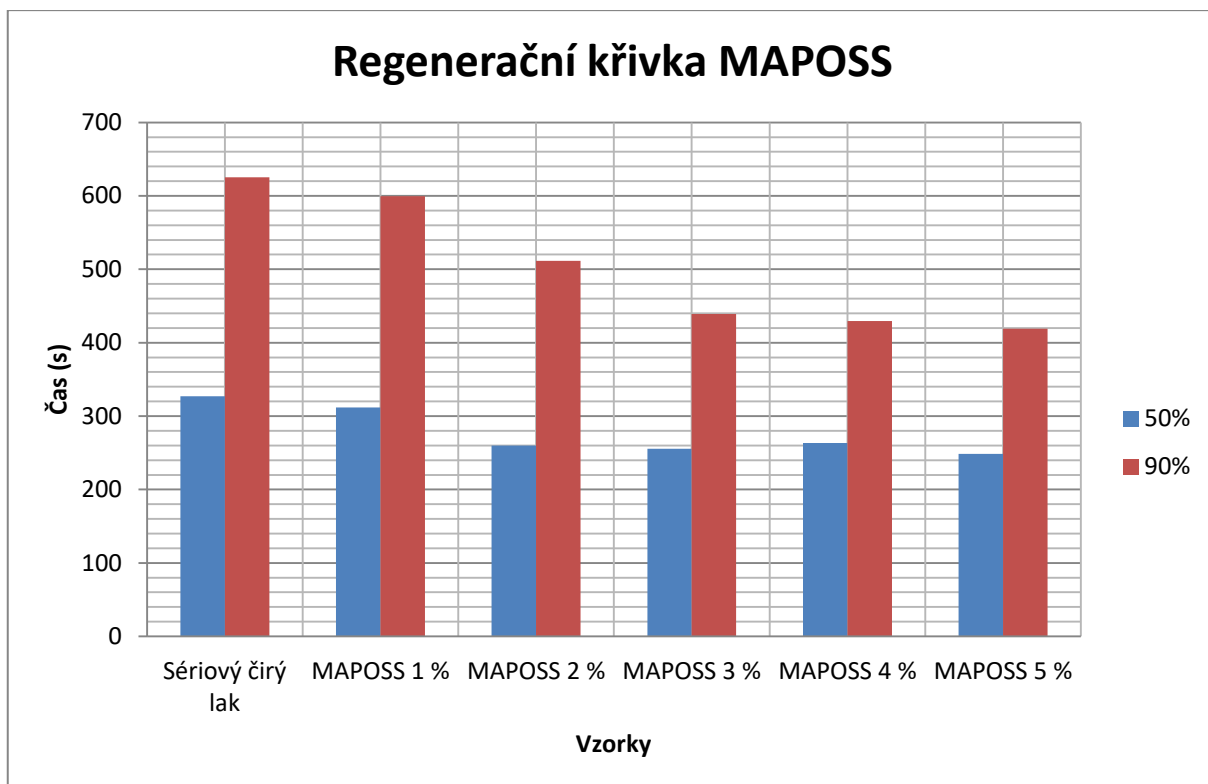
Obrázek 32: Viskozita modelových nátěrových hmot s obsahem MAPOSS.

Výsledky uvedené na obrázku č. 32 znázorňují hodnoty dynamické viskozity v desetinách Pa·s. Z grafu bylo zřejmé, že se zvyšující se koncentraci přidaných nanočástic MAPOSS docházelo k růstu viskozity v porovnání se standardním vzorkem. Jednalo se však o růst relativně pozvolný v setinách Pa·s. Hodnoty měření dynamické viskozity se pohybovaly v rozmezí od 0,2198 Pa·s do 0,2454 Pa·s. Tato změna viskozity však neměla vliv na aplikaci a tloušťku nátěrových filmů.

3.1.12 Měření regenerační křivky

Měření regenerační křivky modelových vzorků bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.6.3.3. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku č. 33.

Měření regeneračních křivek modelových vzorků s přídavky nanočástic MAPOSS byly prováděny pomocí měřicí šablony Step test.



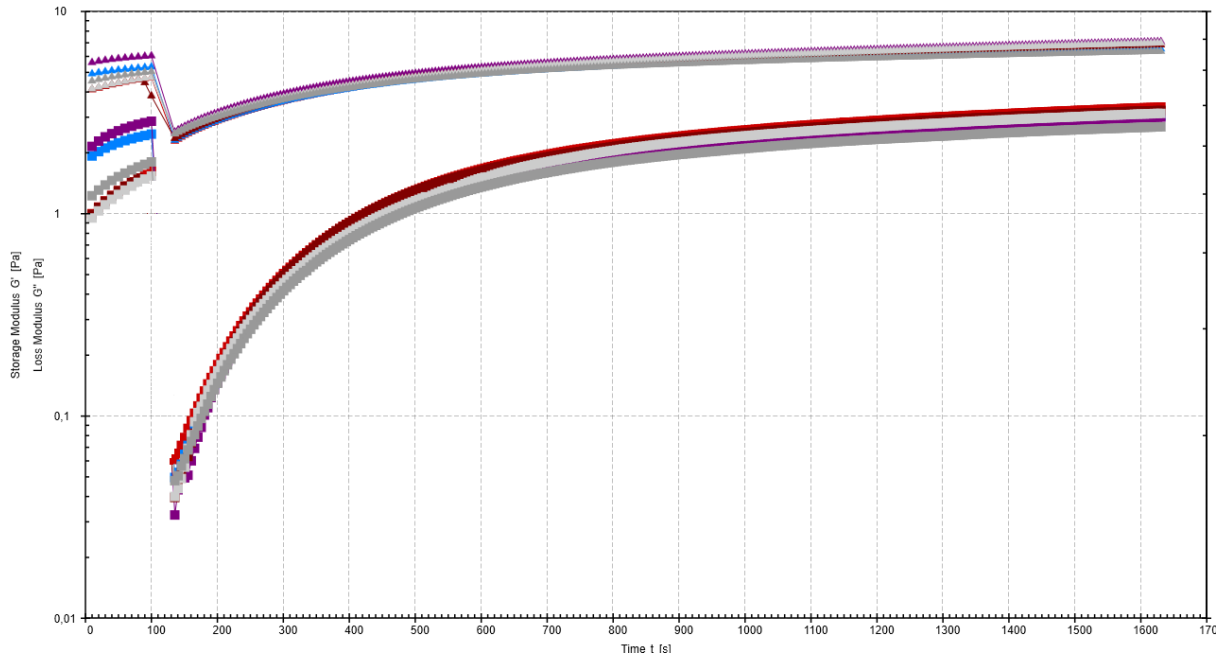
Obrázek 33: Měření regenerační křivky modelových nátěrových hmot s obsahem MAPOSS.

Na obrázku č. 33 byly shrnuty průměrné hodnoty výsledků měření regenerační křivky. Hodnoty, z kterých byly následně vypočítávány příslušné časy, byly paměťové moduly (G'). V grafu byly uvedeny dva druhy hodnot časů. Modré sloupce značily čas, za který došlo právě k 50% regeneraci modelových vzorků v porovnání s klidovými hodnotami, kdy byla brána první zaznamenaná hodnota z 3. intervalu (klidový stav po rotačním namáhání) za 0 % regenerace a průměr z naměřených hodnot z 1. intervalu (klidový stav) za 100 % regenerace. Červené sloupce značily čas regenerace modelových vzorků, kdy došlo právě k 90% regeneraci. Pro výpočet 90% regenerace byly opět použity stejné výchozí hodnoty jako pro výpočet 50% regenerace.

Z obrázku č. 33 lze vyčíst, že přidavek nanočástic MAPOSS měl kladný vliv na snižování času regenerace modelových vzorků. Výsledky ukázaly, že s rostoucí koncentrací nanočástic MAPOSS bylo dosaženo pozvolného snižování času při 50 % regenerace, a výrazného snižování času při 90% regeneraci v porovnání se standardem (327 s – 50 % a 625 s – 90 %). Pro 50% regeneraci docházelo s přidavkem nanočástic MAPOSS ke snižování času od 312 sekund (1 % MAPOSS) až na 249 sekund (5 % MAPOSS). Po porovnání s hodnotami standardu se jednalo o snížení času regenerace na 50 % o 15 až 78 sekund. Při pozorování regenerace modelových vzorků na 90 % byl se zvyšující se koncentrací nanočástic snížen čas

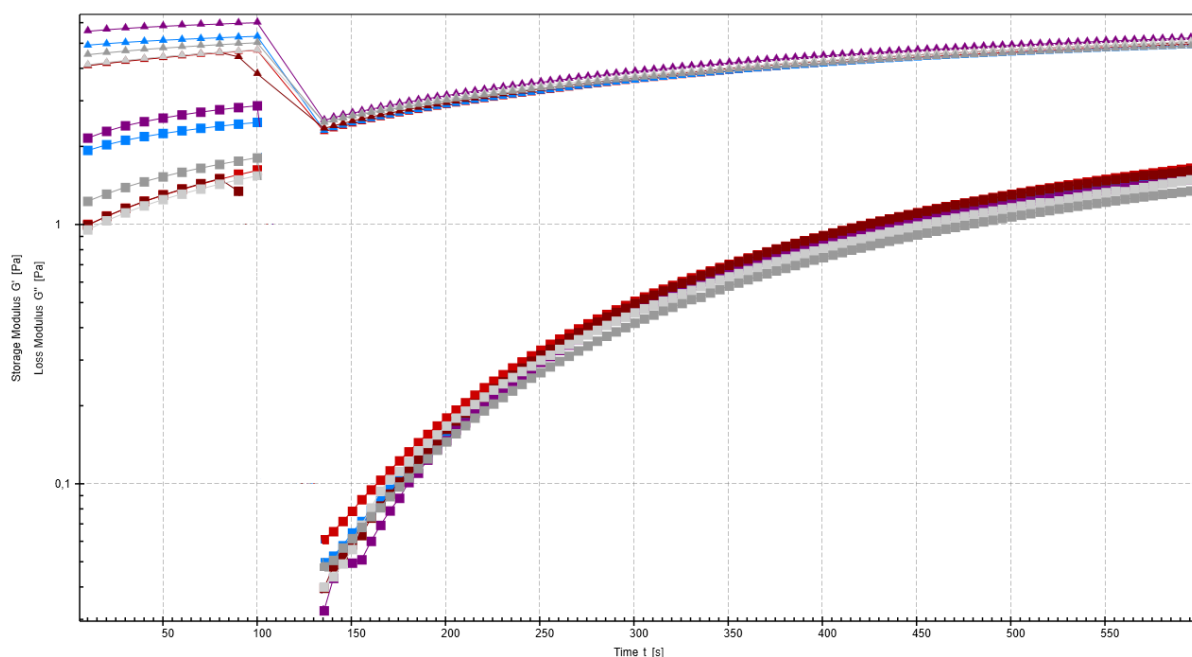
regenerace z 599 sekund (1 % MAPOSS) až na 419 sekund (5 % MAPOSS). Tyto hodnoty odpovídají snížení času regenerace na 90 % o 26 respektive až 206 sekund.

Na obrázcích č. 34 a 35 byly dále znázorněny průběhy regeneračních křivek pro modelové vzorky s přísávkou nanočástic MAPOSS.



Obrázek 34: Regenerační křivka modelových nátěrových hmot s přísávkou nanočástic MAPOSS.

Na obrázku č. 34 jsou znázorněny průběhy měření regeneračních křivek pomocí Step testu. Jsou zde vyobrazeny průběhy regeneračních křivek standardního sériového čirého laku a modelových vzorků s přísávkou nanočástic MAPOSS v koncentrační řadě 1, 2, 3, 4, 5 hm. %.



Obrázek 35: Detail počátku regenerační křivky pro modelové vzorky s přidavkem nanočástic MAPOSS.

Obrázek č. 35 je zařazen kvůli zvýraznění počátku křivky regenerace, kde je vidět, že průběh této křivky byl velice podobný u všech měřených modelových vzorků. Časový rozdíl výsledných hodnot regenerace na 50 a 90 % byl dán růzností klidových hodnot v prvním intervalu.

3.2 Polyhedrální olygomerní siloxán (POSS) s obsahem nanodisperze SiO₂

Druhým typem nanočástic, který byl testován v této diplomové práci byl polyhedrální oligomerní siloxán (POSS) s navázanými methakrylátovými funkčními skupinami (MA) obohacený o nanodisperzi nanočástic oxidu křemičitého (SiO₂). Jeho vlastnosti v nátěrových filmech byly opět srovnávány se standardním čirým lakem a byly zkušeny koncentrace 1, 2, 3, 4 a 5 hm. %. Při měřeních byla pro tento druh nanočástic používána zkratka MA-ND-POSS. Zkratky MA a POSS byly popsány výše a zkratka (ND) značí nanodisperzi oxidu křemičitého.

3.2.1 Stanovení sušiny nátěrového filmu

Měření sušiny nátěrového filmu bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.8. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 14.

Měření sušiny jednotlivých vzorků bylo provedeno třikrát a následně byl vypočítán aritmetický průměr těchto hodnot.

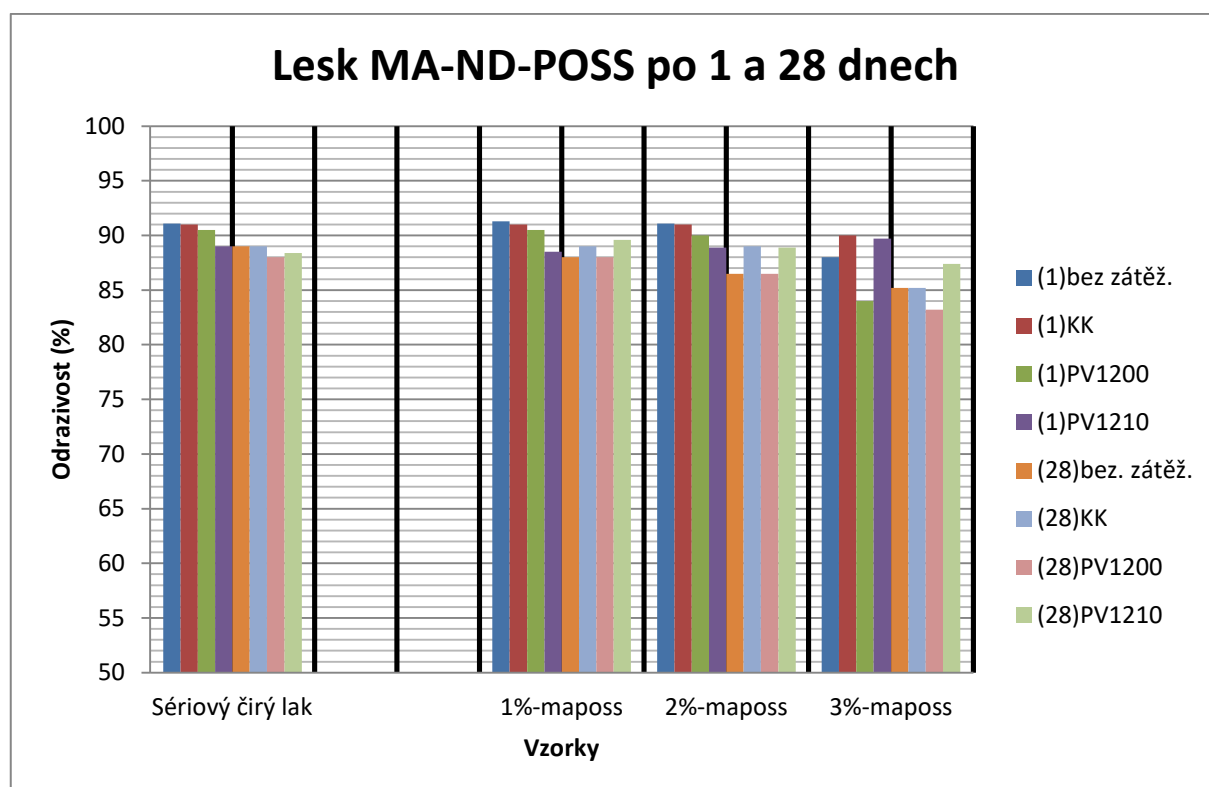
Tabulka 14: Výsledky stanovení sušiny pro modelové vzorky s obsahem MA-ND-POSS.

Vzorky	Sušina (%)
Sériový čirý lak	50
1 % - MA-ND-POSS	50,52
2 % - MA-ND-POSS	50,82
3 % - MA-ND-POSS	51,1
4 % - MA-ND-POSS	51,3
5 % - MA-ND-POSS	51,92

V tabulce č. 14 byly shrnuty výsledky stanovení sušiny. Se zvyšující se koncentrací nanočástic MA-ND-POSS docházelo k postupnému zvyšování sušiny modelové nátěrové hmoty. Rozdíl mezi sušinou standardu a modelových vzorků se pohyboval v rozmezí do dvou 2 %, což bylo bráno jako za zanedbatelný rozdíl, jelikož neměl žádný vliv na aplikaci a tloušťku nátěrových filmů.

3.2.2 Stanovení lesku nátěrového filmu

Stanovení lesku nátěrového filmu bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.7. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku č. 36.



Obrázek 36: Lesk nátěrových filmů s obsahem MA-ND-POSS po 1 a 28 dnech od aplikace

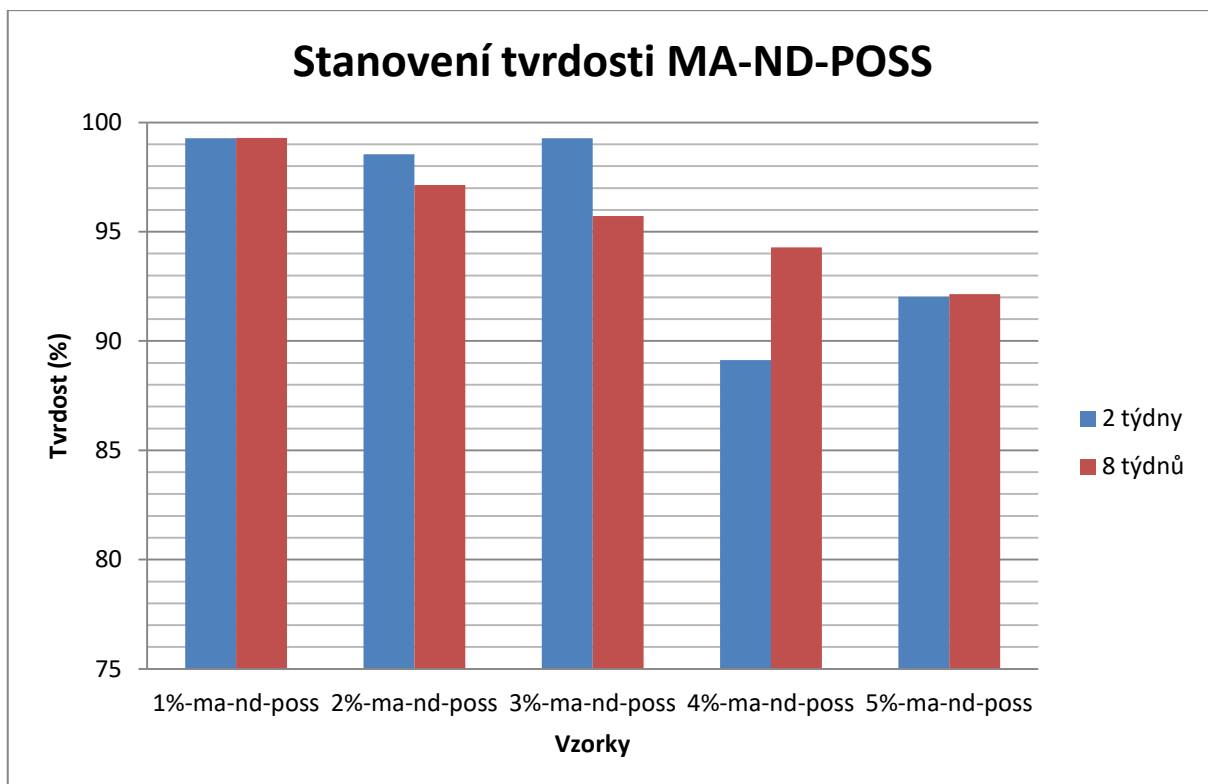
Na obrázku č. 36 byly shrnuty výsledky stanovení lesku nátěrového filmu s přidávkem nanočástic MA-ND-POSS. Pro každý vzorek zde byly uvedeny čtyři sloupce v levé části,

kteře znázorňují výsledky měření po jednom dni pro čtyři typy úprav vzorků. Tmavě modrý sloupec značí vzorek bez expozice korozní atmosféře (bez zátěž.), hnědočervený pro vzorek, který byl podroben atmosféře kondenzované vlhkosti (KK), tmavě zelený pro vzorek po expozici korozivnímu prostředí dle normy PV1200 a fialový pro vzorek po PV1210. Právě čtyři sloupce, pro každý vzorek, znázorňovaly výsledky po 28 dnech. Oranžový sloupec značil vzorek bez zátěže atmosférickou korozi (bez zátěž.), světle modrý sloupec znázorňuje vystavení vzorku atmosféře kondenzované vlhkosti (KK), růžovofialový zkoušku PV1200 a světle zelený zkoušku PV 1210.

Výsledky modelového vzorku s 1 a 2 hm. % MA-ND-POSS byly srovnatelné s výsledky standardního sériového laku. Lze tedy říci, že přídavky těchto nanočástic o koncentracích 1 a 2 hm. % nesnižovaly lesk výsledného vytvrzeného nátěrového filmu. Naopak z výsledků pro vzorek s přídavkem 3 hm. % nanočástic MA-ND-POSS bylo patrné snížení lesku při všech měřeních. Při měření po jednom dni od aplikace byl pokles lesku relativně nízký, ale pravděpodobně již při této koncentraci docházelo k vzniku mikrofilmů na povrchu nátěrového povlaku. Z tohoto důvodu nemohl být měřen lesk u modelových nátěrových filmů s koncentrací nanočástic MA-ND-POSS 4 a 5 hm. %, protože na zhotovených nátěrových filmech těchto vzorků byl pozorován mléčný film přebytku disperze nanočástic, který se nezabudoval do systému nátěrového povlaku. Pozorovaný film by při měření zkresloval výsledky a výsledné hodnoty by nemohly být reprodukovány.

3.2.3 Stanovení povrchové tvrdosti nátěrového filmu

Stanovení povrchové tvrdosti nátěrové hmoty bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.1. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku č. 37.



Obrázek 37: Povrchová tvrdost modelových filmů s obsahem MA-ND-POSS

Na výše uvedeném obrázku č. 37 jsou shromážděny výsledky měření ve dvou časových odstupech od zesíťování nátěrového systému. Modré sloupce znázorňovaly měření po dvou týdnech od zesíťování a červené sloupce představovaly měření po osmi týdnech. Z výsledků bylo patrné, že přídavky nanočástic MA-ND-POSS o koncentracích 1, 2 a 3 hm. % měly za následek srovnatelné nebo mírně nižší hodnoty tvrdosti vytvrzených modelových nátěrových filmů ve srovnání se standardem. U vyšších koncentrací (4 a 5 hm. %) byly již pokles povrchové tvrdosti výraznější (přibližně 8 %), což bylo pravděpodobně způsobeno vznikem mikrofilmu na zhotoveném modelovém nátěrovém povlaku. Vzniklý mléčný film způsoboval zpomalování kyvadla a tím zhoršení výsledné tvrdosti povlaku.

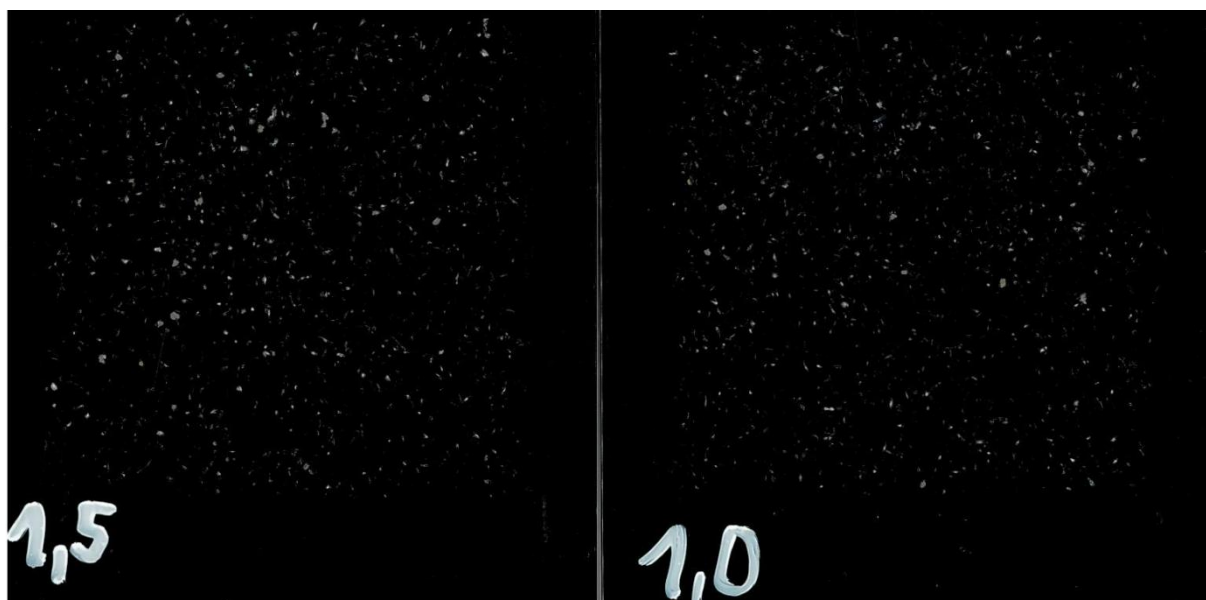
3.2.4 Odolnost nátěrového filmu proti úderu kamene

Měření odolnosti nátěrového filmu proti úderu kamene bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.2. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 15.

Tabulka 15: Výsledky testu odolnosti modelového vzorku proti úderu kamene s přidavkem MA-ND-POSS.

Vzorky	Druhy testů			
	bez zátěž.	KK	PV1200	PV1210
Sériový čirý lak	1,5	2,0	1,5	1,5
1 % MA-ND-POSS	1,5	2,0	1,5	1,0
2 % MA-ND-POSS	1,5	2,0	1,5	1,5
3 % MA-ND-POSS	1,5	2,0	1,5	1,5
4 % MA-ND-POSS	1,5	2,0	1,5	1,5
5 % MA-ND-POSS	1,5	2,0	1,5	1,5

Tabulka č. 15 shrnuje výsledky modelových vzorků s přidavkem nanočástic MA-ND-POSS v koncentrační řadě od 1 – 5 hm. %. Tomuto testu byly podrobeny modelové vzorky bez vystavení atmosférické korozi (bez zátěž.), vystavené atmosféře kondenzované vlhkosti (KK) a testům podle norem PV 1200 a PV1210. Z výsledků uvedených v tabulce lze vyčíst, že modelové vzorky s přidavkem nanočástic MA-ND-POSS dosahovaly srovnatelné odolnosti proti úderu kamene ve všech koncentracích a po provedení všech testů odolnosti atmosférickým komorám. Pouze u jednoho vzorku, a to modelového nátěrového filmu s přidavkem 1 hm. % MA-ND-POSS po expozici korozivní atmosféře dle normy PV1210 byl zaznamenán lepší výsledek (1,0), v porovnání se standardem (1,5). Znázornění porovnání sériového laku a modelového vzorku po expozici testu dle normy PV1210 bylo uvedeno na obrázku č. 38.



Obrázek 38: Odolnost úderu kamene, vlevo standardní lak a vpravo s obsahem 1 % MA-ND-POSS (PV1210)

Tento obrázek č. 38 zobrazuje rozdíl mezi sériovým lakem a modelovým vzorkem 1 hm. % MA-ND-POSS, kdy je patná menší plocha poškození u modelového vzorku

s obsahem nanočástic 1 hm. % MA-ND-POSS (hodnocení 1,0) oproti sériovému laku (hodnocení 1,5).

3.2.5 Odolnost nátěrového filmu proti vodnímu paprsku

Měření odolnosti nátěrového systému proti vodnímu paprsku bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.3. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 16.

Tabulka 16: Odolnost nátěrového filmu s obsahem MA-ND-POSS vůči otrysku paprskem vody

Vzorky	Druhy testů			
	bez zátěž.	KK	PV1200	SOSI
Sériový čirý lak	IO	IO	IO	IO
1 % MA-ND-POSS	IO	IO	IO	IO
2 % MA-ND-POSS	IO	IO	IO	IO
3 % MA-ND-POSS	IO	IO	IO	IO
4 % MA-ND-POSS	IO	IO	IO	IO
5 % MA-ND-POSS	IO	IO	IO	IO

V tabulce č. 16 jsou shrnuty výsledky měření odolnosti modelového nátěrového filmu s obsahem nanočástic MA-ND-POSS v koncentrační řadě od 1 – 5 hm. %. Tomuto testu byly podrobeny modelové vzorky bez vystavení atmosférické korozi (bez zátěž.), vystavené atmosféře kondenzované vlhkosti (KK) a testům podle norem PV 1200 a PV1210. Výsledky ukázaly, že přídavek nanočástic nezpůsobil zhoršení přilnavosti nátěrového filmu po přídavku nanočástic MA-ND-POSS, protože všechny testované vzorky byly hodnoceny jako vyhovující kritériím této zkoušky.

3.2.6 Mřížková zkouška

Měření testu mřížkové zkoušky bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.4. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 17.

Tabulka 17: Výsledky mřížkové zkoušky nátěrových filmů s obsahem MA-ND-POSS

Vzorky	Druhy testů			
	bez zátěž.	KK	PV1200	PV1210
Sériový čirý lak	0	0	0	0
1 % MA-ND-POSS	0	0	0	0
2 % MA-ND-POSS	0	0	0	0
3 % MA-ND-POSS	0	0	0	0
4 % MA-ND-POSS	0	0	0	0
5 % MA-ND-POSS	0	0	0	0

Z výsledků v tabulce č. 17 lze vyčíst, že přídavek nanočástic u žádného z testovaných vzorku nezpůsobil zhoršení přilnavosti k podkladu a všechny vzorky, včetně standardu, byly hodnoceny podle tabulky dané normou číslem (0). Tomuto testu byly podrobeny modelové vzorky bez vystavení atmosférické korozi (bez zátěží), vystavené atmosféře kondenzované vlhkosti (KK) a testům podle norem PV 1200 a PV1210.

3.2.7 Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci ohybem

Test odolnosti nátěrového filmu vůči deformaci ohybem byl prováděn dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.6. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 18.

Tabulka 18: Odolnost nátěrového filmu s obsahem MA-ND-POSS vůči deformaci ohybem

Vzorky	Počátek poškození		Úplné poškození	
	Průměr trnu (mm)	P _{poč.} (%)	Průměr trnu (mm)	P _{úplné} (%)
Sériový čirý lak	9,92	1088,78	9,92	932,78
1 % - MA-ND-POSS	14,85	1582,43	3,87	484,43
2 % - MA-ND-POSS	11,28	1224,78	3,36	432,78
3 % - MA-ND-POSS	9,24	1022,09	3,70	468,09
4 % - MA-ND-POSS	7,10	805,80	3,70	465,80
5 % - MA-ND-POSS	4,04	499,47	3,53	448,47

V tabulce č. 18 jsou zaznamenány hodnoty odolnosti modelových vzorků s přídavkem nanočástic MA-ND-POSS vůči deformaci ohybem v koncentrační řadě od 1 – 5 hm. %. Pro každý vzorek byly uvedeny dvě hodnoty průměrů trnu. V levé části tabulky byly zaznamenány výsledné průměry trnů, u kterých bylo pozorováno částečné prasknutí souvislého povlaku, ale bez odkrytí ocelového panelu. V pravé části tabulky byly uvedeny průměry trnů, kdy došlo k úplné ztrátě přilnavosti nátěrového systému. Z těchto průměrů trnů byla následně vypočítána procenta protažení (P_{poč.} a P_{úplné}). Čím nižší byl průměr trnu, při kterém byl povlak poškozen, tím méně nátěrový systém podléhal protažení své struktury, jehož následkem bylo přerušování struktury.

Z výsledků v levé části tabulky lze vyčíst, že v porovnání se standardním sériovým čirým lakem (průměr trnu 9,92 mm a procento protažení 1088,78 %) dosahovaly modelové vzorky s obsahem 1 a 2 hm. % nanočástic MA-ND-POSS horší odolnosti vůči deformaci ohybem. Povlak byl porušen při průměrech trnu 14,85 respektive 11,28 mm. Se zvyšujícím se obsahem nanočástic se však odolnost zvyšovala a průměr trnu, při kterém byl povlak poškozen, se snižoval přibližně o 2-3 mm na 1 hm % nanočástic přidaných navíc. Při

obsahu 3 hm. % nanočástic byl výsledný průměr trnu již o přibližně 0,7 mm nižší v porovnání se standardem a nejvyšší odolnosti nátěrového filmu vůči deformaci ohybem bylo dosaženo u modelového vzorku obsahujícího 5 hm. % tohoto druhu nanočástic. Průměr trnu při poškození byl 4,04 mm, což odpovídá procentům protažení 499,47 %. Po shrnutí těchto výsledků je viditelný trend, kdy se zvyšujícím se obsahem hm. % nanočástic MA-ND-POSS byl pozorován růst odolnosti nátěrových filmů vůči deformaci ohybem v porovnání se standardem.

Z výsledků v pravé části tabulky byly zaznamenány průměry trnu, kdy došlo k úplné ztrátě přilnavosti mezi nátěrovým systémem a ocelovým panelem. Průměry trnů, při kterých došlo k úplné ztrátě přilnavosti modelových vzorků s obsahem nanočástic MA-ND-POSS byly v porovnání se standardem (9,92 mm) výrazně nižší. Další přídavek nanočástic MA-ND-POSS však neměl vliv na zlepšování této odolnosti a hodnoty všech modelových vzorků s přídavky nanočástic MA-ND-POSS byly v tomto testu přibližně stejné v rozmezí průměru trnu 3,36 – 3,87 mm (procento protažení 432 – 484 %). Lze tedy vyčíst, že přídavek nanočástic zapříčinil zvýšení odolnosti modelových nátěrových filmů vůči úplné ztrátě přilnavosti v porovnání se standardem.

3.2.8 Odolnost nátěrového filmu proti deformaci úderem

Měření odolnosti nátěrového filmu vůči úderu bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.7. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 19.

Tabulka 19: Odolnost nátěrového filmu s obsahem nanočástic MA-ND-POSS vůči úderu

Vzorky	Líc (cm)	$A_{líc}$ (g/cm ² /s ²)	Rub (cm)	A_{rub} (g/cm ² /s ²)
Sériový čirý lak	60	588600	5	49050
1 % - MA-ND-POSS	40	392400	2	19620
2 % - MA-ND-POSS	40	392400	1	9810
3 % - MA-ND-POSS	45	441450	0	0
4 % - MA-ND-POSS	45	441450	2	19620
5 % - MA-ND-POSS	50	490500	2	19620

Výsledky uvedené v tabulce č. 19 představují hodnoty pro dva způsoby měření. Nejprve z lícové strany, kdy bylo závaží spouštěno na nátěrový film zhotovený na ocelovém panelu a poté také z druhé strany, kdy dopadalo závaží na ocelový panel a následkem toho byl nátěrový film vypouklý. Z největších výšek, kdy po spuštění závaží zůstal povlak neporušen, byly dále vypočítány deformační práce v jednotkách g/cm²/s².

Z výsledků odpovídajících spuštění závaží na lícovou stranu bylo patrné, že přidavek nanočástic způsobil ve všech koncentracích nižší odolnost vůči pádu závaží. Výsledné hodnoty pro nátěrové filmy s obsahem nanočástic MA-ND-POSS se pohybovaly v rozmezí výšek 40 – 50 cm. Po přepočítání na deformační práci se jednalo o rozmezí 392400 – 490500 g/cm²/s². Jednalo se o 10 – 20 cm nižší výšku v porovnání se standardem.

Po spuštění závaží na rubovou stranu byly pozorovány mírně nižší hodnoty výšek. U modelových vzorků (0 – 2 cm) a u standardu (5 cm).

3.2.9 Odolnost nátěrového filmu proti deformaci hloubením

Měření odolnosti nátěrového filmu proti deformaci hloubením bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.8. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 20.

Tabulka 20: Odolnost nátěrového filmu s obsahem nanočástic MA-ND-POSS proti hloubení

Vzorky	Počátek poškození (mm)	Úplné poškození (mm)
Sériový čirý lak	7,63	7,82
1 % - MA-ND-POSS	6,36	7,04
2 % - MA-ND-POSS	5,12	6,76
3 % - MA-ND-POSS	5,96	7,02
4 % - MA-ND-POSS	7,25	8,41
5 % - MA-ND-POSS	6,52	7,17

Tabulka č. 20 shromažďuje výsledky testu odolnosti nátěrového filmu hloubení pro modelové nátěrové filmy s přidavkem nanočástic MA-ND-POSS. Tabulka obsahovala výsledky pro dvě úrovně deformace. První byla označena jako „počátek poškození“, kdy částečně prasknula vrstva souvislého povlaku, ale nedošlo k odkrytí ocelového panelu a druhá úroveň nazvaná „úplné poškození“ představovala úplnou ztrátu přilnavosti nátěrového systému.

Z výsledků obou úrovní poškození lze vyčíst, že v porovnání se standardem bylo dosaženo srovnatelných nebo mírně horších výsledných hodnot odolnosti nátěrových filmů s obsahem nanočástic MA-ND-POSS proti deformaci hloubením při obou testovaných úrovních.

3.2.10 Tvrdost nátěrového filmu podle Buchholze

Měření tvrdosti nátěrového filmu podle Buchholze bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.5. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 21.

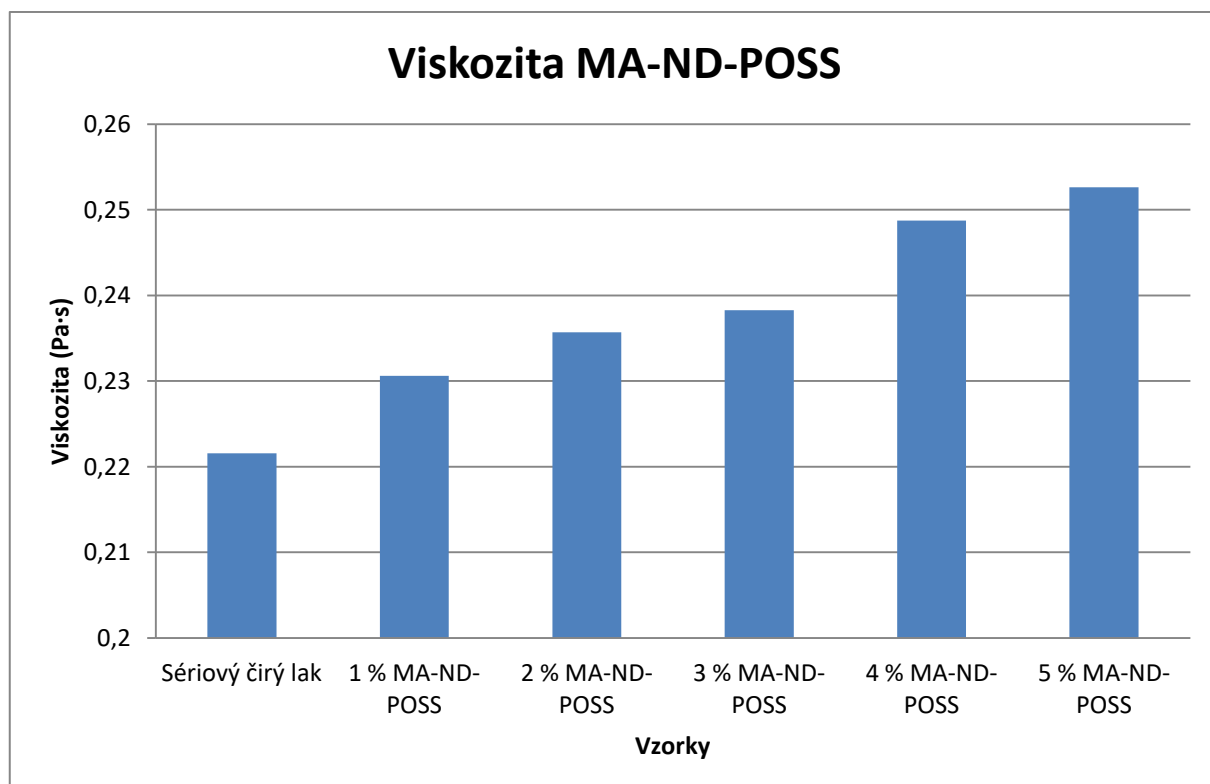
Tabulka 21: Měření tvrdosti nátěrového filmu s obsahem nanočástic MA-ND-POSS dle Buchholze

Vzorky	Vryp (mm)	Odolnost proti vrypu podle Buchholze
Sériový čirý lak	1,0123	99
1 % - MA-ND-POSS	0,9994	100
2 % - MA-ND-POSS	0,9831	102
3 % - MA-ND-POSS	1,0333	97
4 % - MA-ND-POSS	1,0028	99,5
5 % - MA-ND-POSS	0,9982	100

Výsledné hodnoty vrypů v tabulce č. 21 jsou dále přepočítány podle přepočtové tabulky dané normou na přehlednější hodnocení. Z výsledných hodnot bylo patrné, že modelové vzorky s obsahem nanočástic MA-ND-POSS dosahovaly srovnatelných výsledků tvrdosti v porovnání se standardem.

3.2.11 Měření viskozity modelových vzorků

Měření viskozity modelových vzorků bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.6.3.3. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku č. 39.



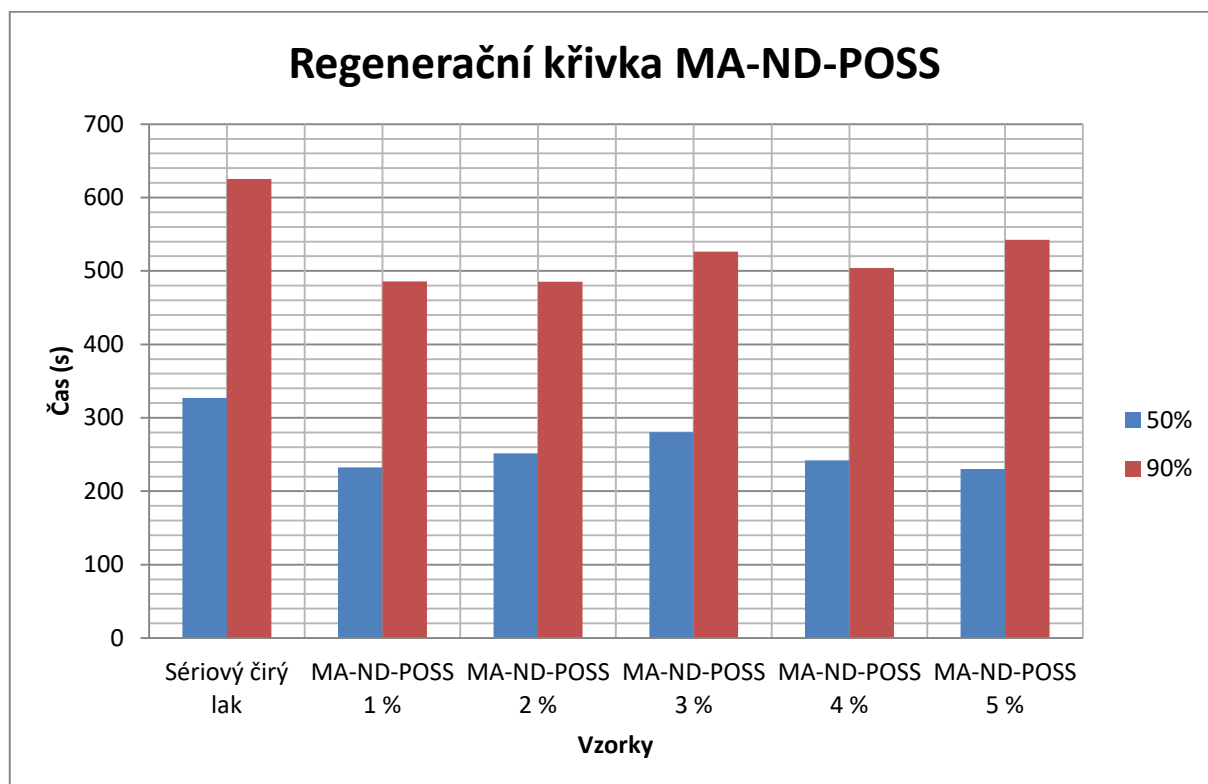
Obrázek 39: Viskozita modelových nátěrových hmot s obsahem MA-ND-POSS.

Z grafického znázornění na obrázku č. 39 je zřejmý trend růstu viskozity se zvyšující se koncentrací nanočástic MA-ND-POSS ve vzorku. Růst byl pouze pozvolný, v setinách

Pa·s. Hodnoty viskozity se pohybovaly v rozmezí od 0,231 Pa·s (1 hm. % MA-ND-POSS) až na 0,253 Pa·s (5 hm. % MA-ND-POSS). Růst viskozity však neměl žádný vliv na aplikaci ani tloušťku vrstev modelových nátěrových filmů s obsahem nanočástic MA-ND-POSS.

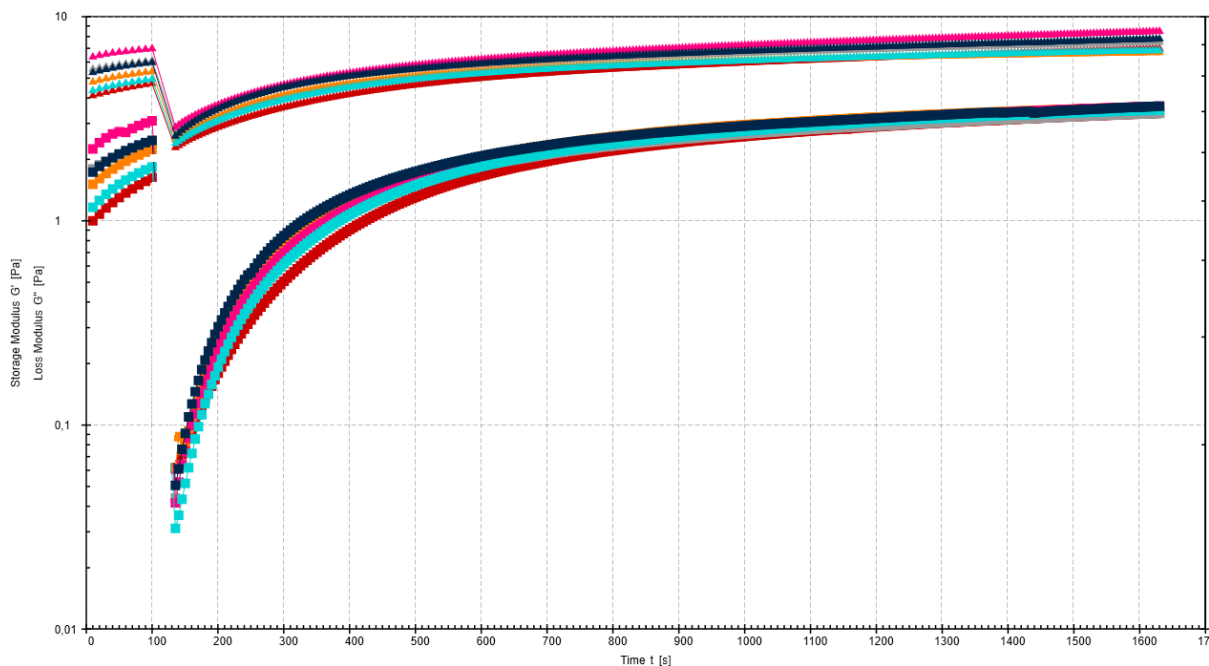
3.2.12 Měření regenerační křivky

Měření regenerační křivky modelových vzorků bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.6.3.3. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku č. 40.



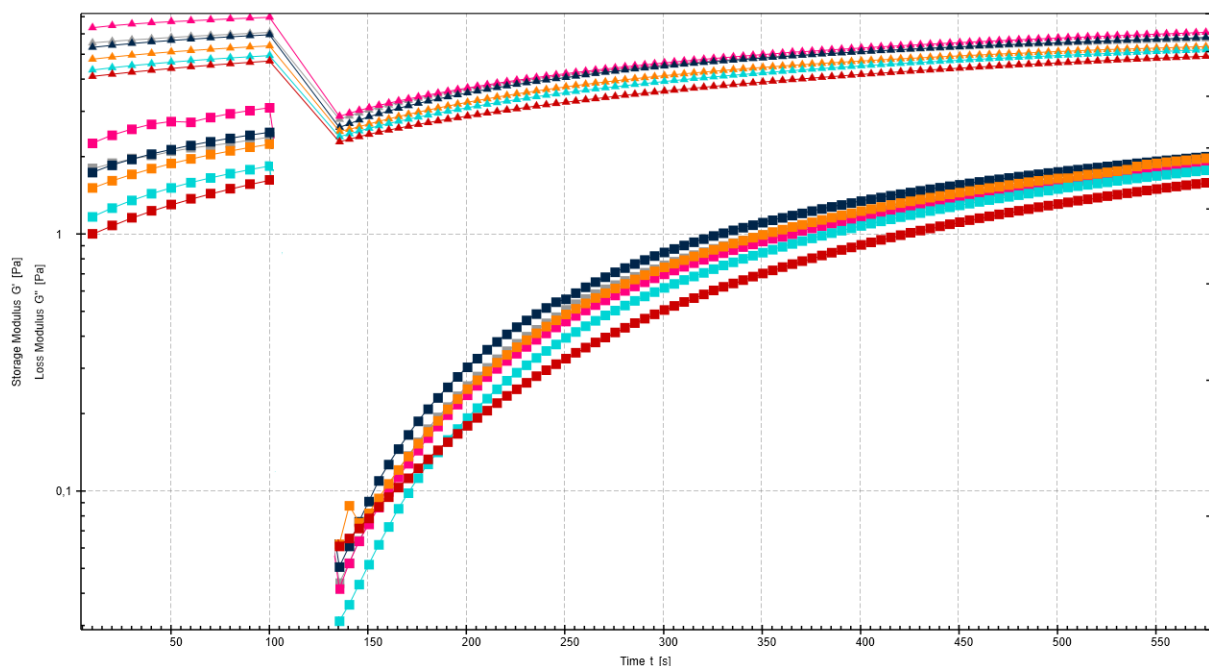
Obrázek 40: Měření regenerační křivky modelových nátěrových hmot s obsahem MA-ND-POSS

Z výsledných hodnot měření regeneračních křivek modelových vzorků s obsahem nanočástic MA-ND-POSS je patrné, že přidavek nanočástic MA-ND-POSS měl kladný vliv na snižování času regenerace při obou měřených intervalech (50 a 90 % regenerace). Po přidavku 1 hm. % nanočástic MA-ND-POSS do nátěrového systému bylo pozorováno výrazné snížení časů regenerace. Další přidavek nanočástic MA-ND-POSS však již na regenerační čas neměl žádný vliv.



Obrázek 41: Regenerační křivka modelových vzorků s přidavkem nanočástic MA-ND-POSS.

Na obrázku č. 41 byly shrnuty regenerační křivky všech modelových vzorků s přidavky nanočástic v porovnání se standardem (červená křivka). Z této křivky byl patrný rychlejší průběh regenerace modelových vzorků s přidavky nanočástic MA-ND-POSS, což potvrzuje předešlé hodnocení, že přidavek tohoto druhu nanočástic způsobuje urychlení průběhu regenerační křivky. Rozdílnost počátku regenerační křivky byla znázorněna na obrázku č. 42.



Obrázek 42: Detail počátku regenerační křivky pro modelové vzorky s přidavkem nanočástic MA-ND-POSS.

Na obrázku č. 42 byla zřetelněji vidět vyšší strmost průběhů křivek s obsahem nanočástic MA-ND-POSS oproti standardu (červená křivka).

3.3 Disperze nano-oxidu zinečnatého (ZnO) v sériovém čirém laku

Třetím typem použitých částic byla disperze nanočástic oxidu zinečnatého (ZnO), který byl rozdispergován přímo v sériovém čirém laku šarže, s kterou byly prováděny všechny zkoušky a měření. Tato disperze nanočástic ZnO byla přidávána do sériového čirého laku v koncentrační řadě 1, 2, 3, 4, 5 hm. %. Koncentrace byly vypočítávány opět na sušiny sériového čirého laku a přidávané disperze nanočástic. Níže byly diskutovány výsledky testů prováděných s tímto modelovým nátěrovým systémem.

3.3.1 Stanovení sušiny nátěrového systému

Stanovení sušiny nátěrové hmoty bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.8. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 22.

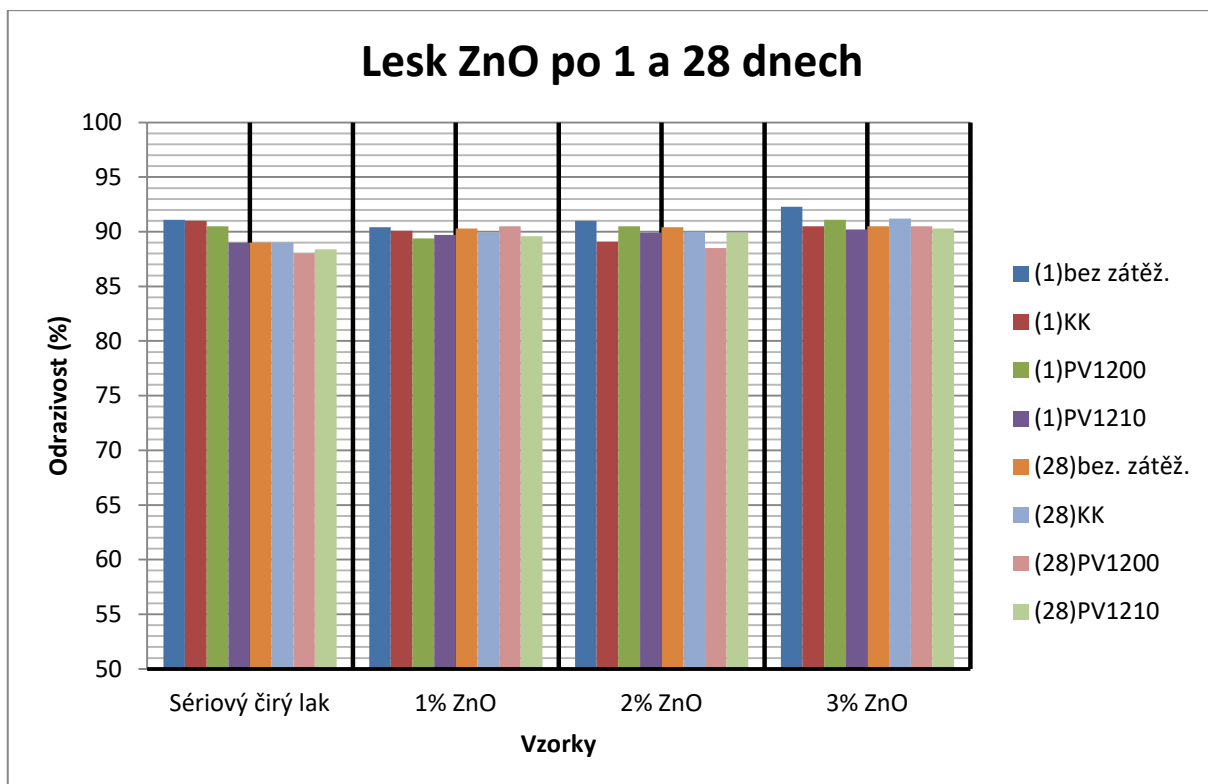
Tabulka 22: Stanovení sušiny modelové nátěrové hmoty s obsahem ZnO.

Vzorky	Sušina (hm. %)
Sériový čirý lak	50
1 % - ZnO	51,05
2 % - ZnO	51,42
3 % - ZnO	51,65
4 % - ZnO	52,2
5 % - ZnO	52,58

Výsledky shrnuté v tabulce č. 22 znázorňují hodnoty hm. % sušiny pro modelové vzorky s přidavkem nanočástic ZnO o koncentracích 1 – 5 hm. %. Výsledky potvrdily, že se zvyšující se koncentrací nanočástic se přibližně po 0,5 hm. % zvyšovala sušina a rozmezí se pohybovalo kolem 2,5 % v porovnání se standardem. Z toho lze vyčíst, že dopad nanočástic na sušinu sériového laku byl zanedbatelný, jelikož nebyla ovlivněna aplikovatelnost a tloušťka nátěrového filmu.

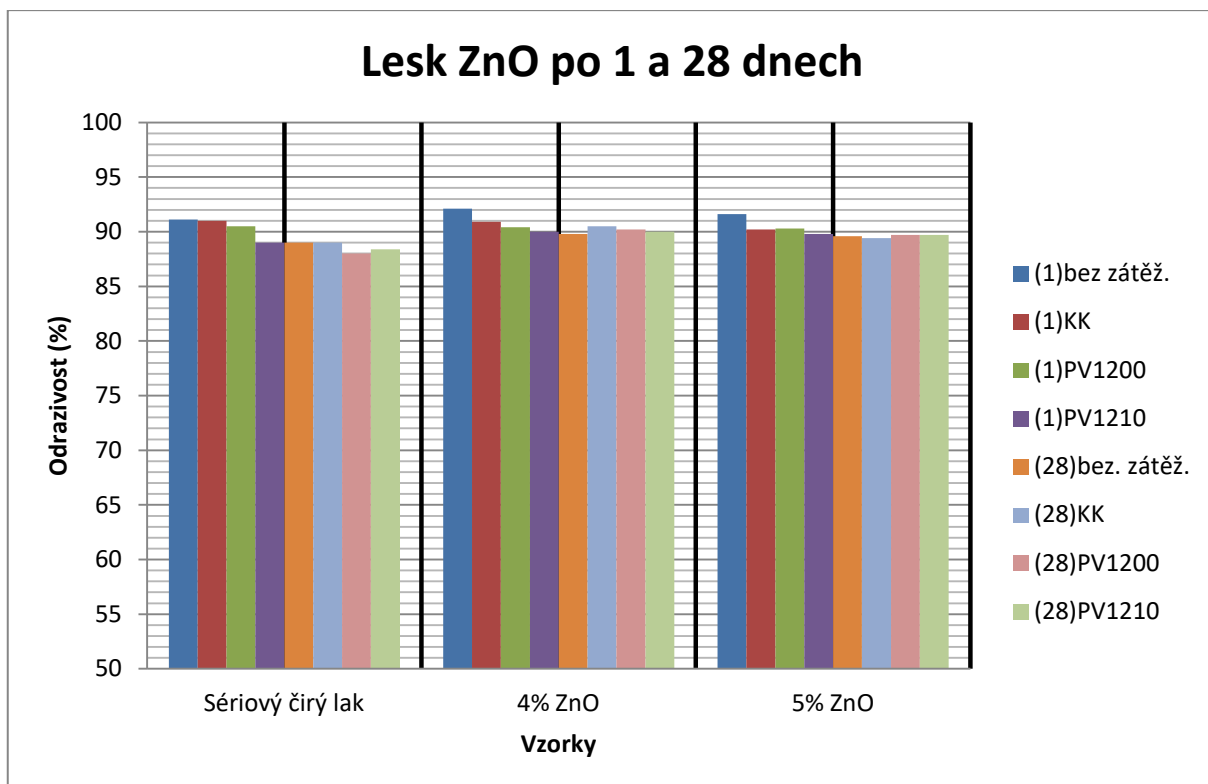
3.3.2 Stanovení lesku nátěrového filmu

Stanovení lesku nátěrového filmu bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.7. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázcích č. 43 a 44.



Obrázek 43: Grafické znázornění výsledků měření lesku modelových vzorků s přísávkou 1, 2 a 3 % nanočástic ZnO.

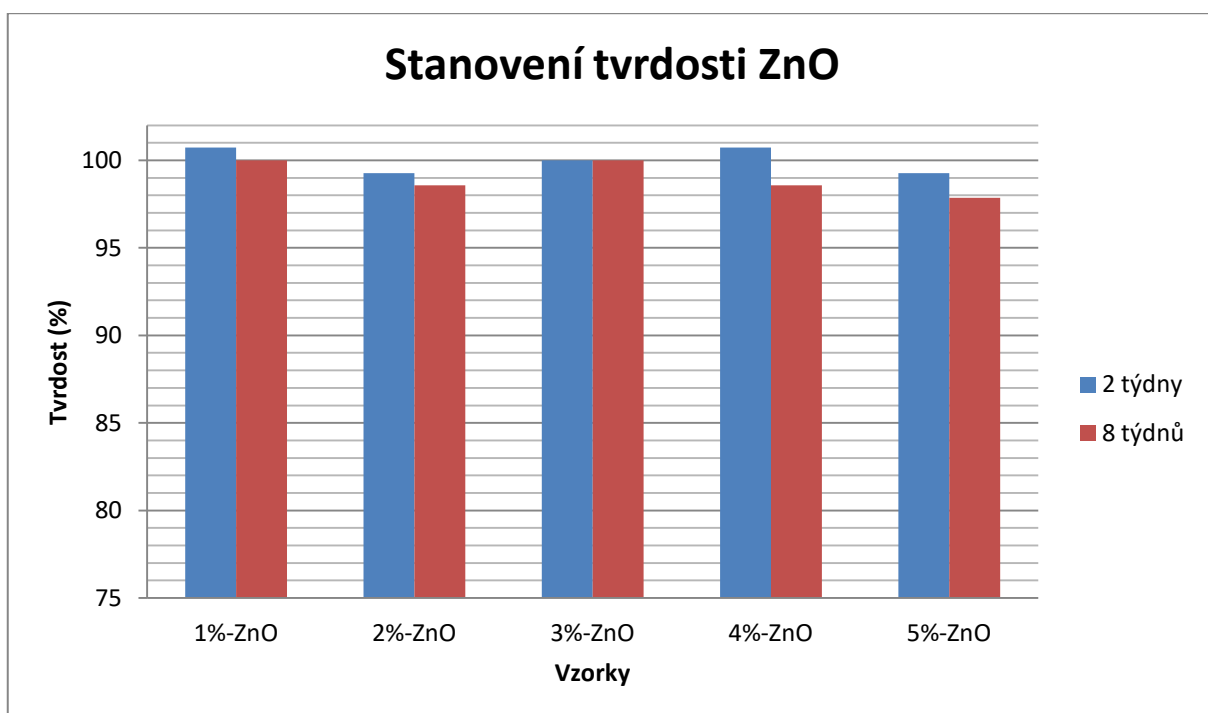
Výsledky stanovení lesku znázorněné na obrázku č. 43 a 44 představovaly porovnání standardu s modelovými vzorky s přísávkou 1, 2, 3, 4 a 5 hm. % nanočástic ZnO. Z výsledků lze vyčíst, že modelové vzorky s přísávkou nanočástic ZnO v uvedených koncentracích dosahovaly srovnatelných výsledných hodnot lesku v porovnání se standardem.



Obrázek 44: Grafické znázornění výsledků měření lesku modelových vzorků s přidavky 4 a 5 % nanočástic ZnO.

3.3.3 Stanovení tvrdosti nátěrového filmu

Stanovení povrchové tvrdosti nátěrových filmů bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.1. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku č. 45.



Obrázek 45: Grafické znázornění stanovení tvrdosti modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO.

Z výsledků, které porovnávaly hodnoty modelových vzorků se standardem v procentech, bylo zjištěno, že přídavek nanočástic ZnO nijak nesnižoval tvrdost zhotoveného nátěrového filmu při obou časových intervalech, jelikož výsledné hodnoty tvrdosti byly srovnatelné v porovnání s výsledky standardu.

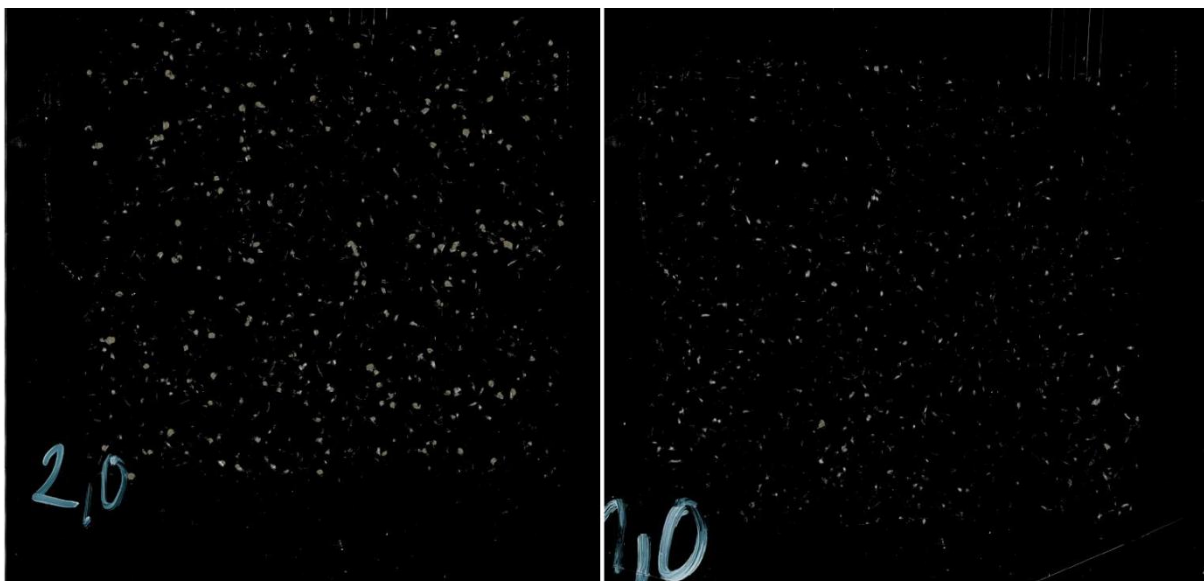
3.3.4 Odolnost nátěrového filmu proti úderu kamene

Měření odolnosti nátěrového filmu proti úderu kamene bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.2. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 23.

Tabulka 23: Výsledky testu odolnosti modelových vzorků proti úderu kamene s přídavkem nanočástic ZnO.

Vzorky	Druhy testů			
	bez zátěž.	KK	PV1200	PV1210
Sériový čirý lak	1,5	2,0	1,5	1,5
1 % - ZnO	1,0	1,5	1,5	1,5
2 % - ZnO	1,0	1,5	1,5	1,5
3 % - ZnO	1,0	1,0	1,5	1,5
4 % - ZnO	1,0	1,5	1,5	1,5
5 % - ZnO	1,0	1,5	1,5	1,5

V tabulce č. 23 jsou shrnuty výsledky a zeleně jsou zvýrazněny výsledky modelových vzorků, kdy bylo vyhodnoceno zlepšení odolnosti těchto vzorků vůči úderu kamene. Tomuto testu byly podrobeny modelové vzorky bez vystavení atmosférické korozi (bez zátěž.), vystavené atmosféře kondenzované vlhkosti (KK) a testům podle norem PV 1200 a PV1210. Z tabulky je patrné, že přídavek nanočástic ZnO způsobil zlepšení odolnosti proti úderu kamene u všech modelových vzorků bez zátěže atmosférickou korozi a po expozici kondenzační komoře. Z výsledků tedy vyplývá, že nanočástice ZnO zlepšily odolnost nátěrových filmů proti úderu kamene. Na obrázku č. 46 je znázorněno porovnání hodnocení standardního sériového laku a modelového vzorku s obsahem 3 hm. % nanočástic ZnO po expozici atmosféře kondenzované vlhkosti.



Obrázek 46: Odolnost nátěrového filmu vůči úderu kamene, vlevo standardní lak a vpravo 3 % ZnO (KK)

Ze zobrazení na obrázku č. 46 je parné, že vzorek s obsahem 3 hm. % ZnO, po expozici kondenzační komoře, měl poškozenou nižší plochu po testu odolnosti vůči úderu kamene. Proto bylo po porovnání uděleno hodnocení 1,0 pro modelový vzorek s obsahem 3 hm. % nanočástic oproti standardnímu sériovému laku s hodnocením 2,0.

3.3.5 Odolnost nátěrového systému proti vodnímu paprsku

Měření odolnosti nátěrového systému proti vodnímu paprsku bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.3. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 24.

Tabulka 24: Výsledky testu odolnosti modelového nátěrového filmu s přidavkem nanočástic ZnO proti vodnímu paprsku.

Vzorky	Druhy testů			
	bez zátěž.	KK	PV1200	SOSI
Sériový čirý lak	IO	IO	IO	IO
1 % - ZnO	IO	IO	IO	IO
2 % - ZnO	IO	IO	IO	IO
3 % - ZnO	IO	IO	IO	IO
4 % - ZnO	IO	IO	IO	IO
5 % - ZnO	IO	IO	IO	IO

Z tabulky č. 24 vyplývá, že všechny modelové vzorky s přidavky nanočástic ZnO byly hodnoceny dle příslušné normy jako vyhovující (IO). Znamená to, že nanočástice nezpůsobily ztrátu přilnavosti po expozici v žádném korozivním prostředí. Tomuto testu byly podrobeny modelové vzorky bez vystavení atmosférické korozi (bez zátěž.), vystavené atmosféře kondenzované vlhkosti (KK) a testům podle norem PV 1200 a PV1210.

3.3.6 Mřížková zkouška

Měření testu mřížkové zkoušky bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.4. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 25.

Tabulka 25: Výsledky testu mřížkové zkoušky modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO.

Vzorky	Druhy testů		
	bez zátěž.	KK	PV1200
Sériový čirý lak	0	0	0
1 % - ZnO	0	0	0
2 % - ZnO	0	0	0
3 % - ZnO	0	0	0
4 % - ZnO	0	0	0
5 % - ZnO	0	0	0

Z tabulky č. 25 patrné, že s přidavkem nanočástic nedošlo k jakékoliv ztrátě přilnavosti a všechna měření byla vyhodnocena hodnotou 0. Tomuto testu byly podrobeny modelové vzorky bez vystavení atmosférické korozi (bez zátěž.), vystavené atmosféře kondenzované vlhkosti (KK) a testům podle norem PV 1200 a PV1210.

3.3.7 Odolnost nátěrového filmu vůči deformaci ohybem

Měření odolnosti nátěrového filmu vůči deformaci ohybem bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.6. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 26.

Tabulka 26: Odolnost nátěrového filmu s obsahem ZnO vůči deformaci ohybem

Vzorky	Počátek poškození		Úplné poškození	
	Průměr trnu (mm)	P _{poč.} (%)	Průměr trnu (mm)	P _{úplné} (%)
Sériový čirý lak	9,92	1088,78	8,36	932,78
1 % ZnO	19,46	2041,47	17,40	1835,47
2 % ZnO	15,53	1650,11	13,32	1429,11
3 % ZnO	17,74	1870,78	14,17	1513,78
4 % ZnO	18,42	1939,43	13,13	1410,43
5 % ZnO	15,02	1597,80	15,02	1597,80

V této tabulce č. 26 byly shromážděny výsledky dvou úrovní poškození vlivem ohybu ocelového plechu s naneseným modelovým vzorkem. Na levé straně tabulky jsou zaznamenány výsledné hodnoty průměru trnu, kdy došlo k částečnému prasknutí nátěrového systému bez ztráty přilnavosti k ocelovému panelu. Na pravé straně jsou zaznamenány hodnoty průměru trnu, kdy došlo k úplné ztrátě přilnavosti nátěrového filmu k ocelovému

panelu. Po shrnutí obou úrovní výsledků lze zpozorovat trend, kdy výsledky modelových vzorků s obsahem nanočástic vykazovaly nižší odolnost vůči deformaci ohybem v porovnání se standardním sériovým lakem.

3.3.8 Odolnost nátěrového filmu proti deformaci úderem

Měření odolnosti nátěrového filmu vůči deformaci úderem bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.7. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 27.

Tabulka 27: Výsledky testu odolnosti modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO.

Vzorky	Líc (cm)	Alíc (g/cm ² /s ²)	Rub (cm)	Arub (g/cm ² /s ²)
Sériový čirý lak	60	588600	5	49050
1 % - ZnO	60	588600	5	49050
2 % - ZnO	60	588600	3	29430
3 % - ZnO	60	588600	2	19620
4 % - ZnO	75	735750	5	49050
5 % - ZnO	60	588600	2	19620

Ve výše uvedené tabulce č. 27 jsou shrnuty výsledky dvou typů měření. Jejich rozdíl spočíval v nastavení modelového vzorku vůči dopadajícímu závaží. Na levé straně byly shromážděny výsledky pro měření padajícího závaží na lícovou stranu modelového vzorku. Jednalo se o stranu, na kterou byl aplikován modelový nátěrový film. Při druhém způsobu měření bylo závaží spouštěno na opačnou stranu, než na které byl nanesen modelový nátěrový povlak. Z výsledků vyplývá, že přidavek nanočástic ZnO při obou typech měření neměl dopad na změnu odolnosti nátěrových filmu proti deformaci úderem, protože výsledné hodnoty byly srovnatelné s hodnotami naměřenými pro standardní sériový lak.

3.3.9 Odolnost nátěrového filmu proti deformaci hloubením

Měření odolnosti nátěrového filmu proti deformaci hloubením bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.8. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 28.

Tabulka 28: Výsledky testu odolnosti modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO proti hloubení.

Vzorky	Počátek poškození (mm)	Úplné poškození (mm)
Sériový čirý lak	7,63	7,82
1 % - ZnO	6,56	7,07
2 % - ZnO	6,86	7,19
3 % - ZnO	6,81	7,19
4 % - ZnO	6,24	6,88
5 % - ZnO	7,15	8,43

V levé části tabulky č. 28 byly shromážděny výsledky, kde byl zaznamenán tzv. počátek poškození, kdy došlo k prvnímu zaznamenání částečného prasknutí nátěrového povlaku bez ztráty přilnavosti k ocelovému panelu. V pravé části tabulky jsou zaznamenány hodnoty, kdy nátěrový film úplně ztratil přilnavost k ocelovému panelu. Z výsledků je patrné, že přidavek nanočástic ZnO způsoboval mírné snížení odolnosti nátěrových filmů proti deformaci hloubením.

3.3.10 Tvrdost nátěrového filmu podle Buchholze

Měření tvrdosti nátěrového filmu podle Buchholze bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.4.5. Výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 29.

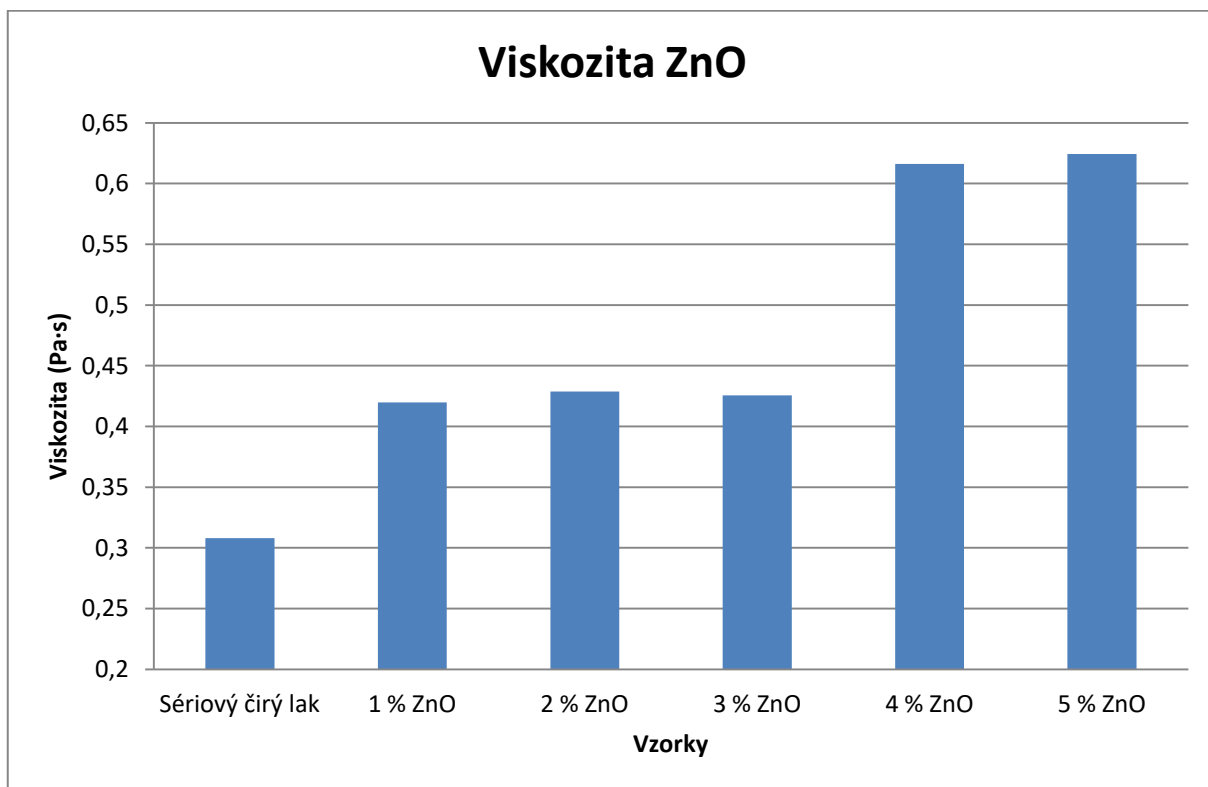
Tabulka 29: Výsledky testu tvrdosti modelových vzorků s přidavky nanočástic ZnO dle Buchholze.

Vzorky	Vryp (mm)	Odolnost proti vrypu podle Buchholze
Sériový čirý lak	1,0123	99
1 % - ZnO	1,021	98
2 % - ZnO	1,0042	99,5
3 % - ZnO	0,9714	103
4 % - ZnO	0,9958	101
5 % - ZnO	0,9895	101

Z výše uvedených výsledků v tabulce č. 29 bylo zjištěno, že modelové vzorky s přidavkem nanočástic ZnO dosahovaly srovnatelných výsledných hodnot tvrdosti v porovnání s hodnotami standardního sériového laku. Lze tedy říci, že přidavek nanočástic ZnO nezpůsobil změnu tvrdosti nátěrového filmu, což koreluje s měřením povrchové tvrdosti pomocí kyvadla.

3.3.11 Měření viskozity modelových vzorků

Měření viskozity modelových vzorků bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.6. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku č. 47.

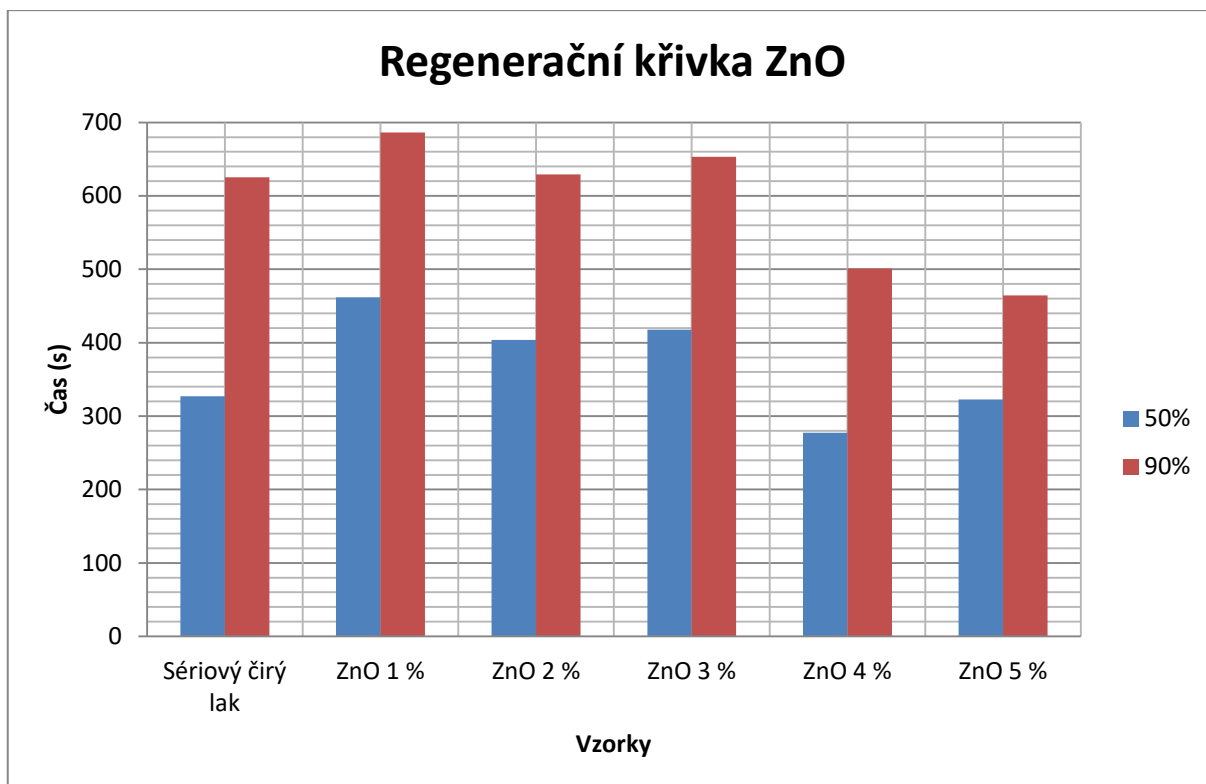


Obrázek 47: Výsledky měření viskozity modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO.

Z obrázku č. 47 bylo vyvozeno, že přidavek nanočástic ZnO postupně zvyšoval viskozitu systému. Výsledné hodnoty viskozity modelových vzorků s přidavky 1, 2 a 3 hm. % nanočástic rostly velmi pozvolna, avšak v porovnání se standardem (0,308 Pa·s) byly jejich hodnoty viskozity skokově vyšší od 0,4197 do 0,4287 Pa·s. Viskozita modelových vzorků s obsahem 4 a 5 hm. % nanočástic ZnO byla znovu skokově vyšší oproti předešlým vzorkům a to 0,616 a 0,624 Pa·s. Toto zvýšení dynamické viskozity však nemělo vliv na aplikaci a tloušťku zhotovených modelových nátěrových filmů.

3.3.12 Měření regenerační křivky

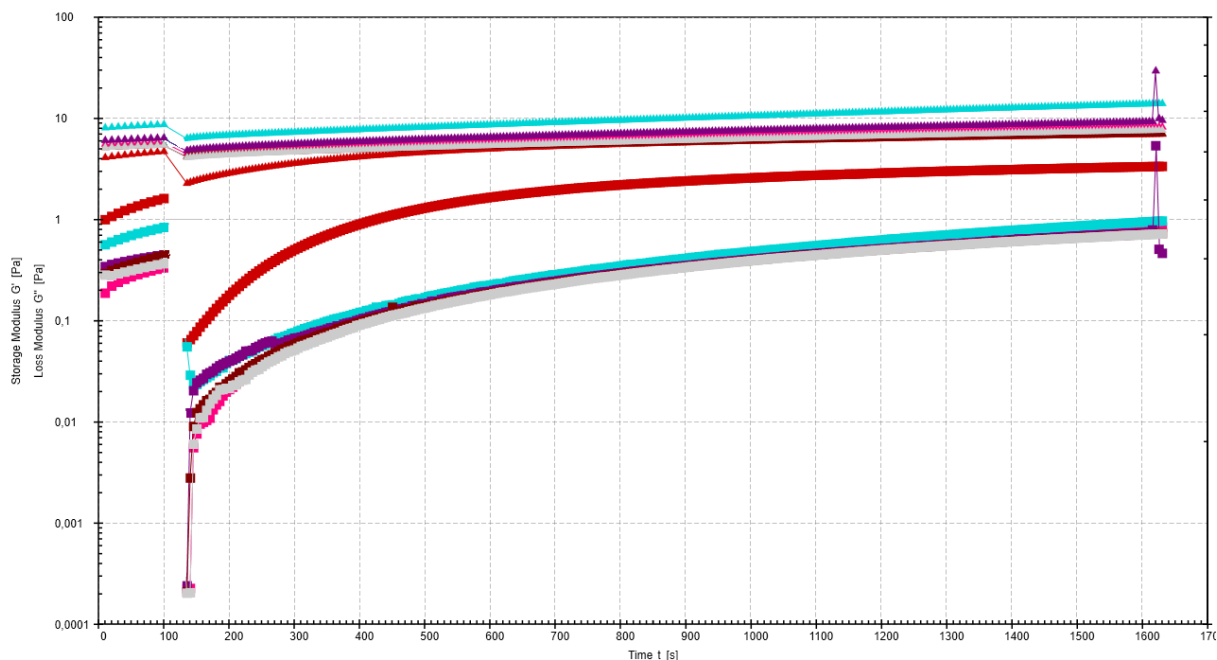
Měření regenerační křivky modelových vzorků bylo prováděno dle postupu uvedeného v kapitole 2.6.3.3. Výsledky jsou graficky znázorněny na obrázku č. 48.



Obrázek 48: Výsledky měření regenerační křivky modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO.

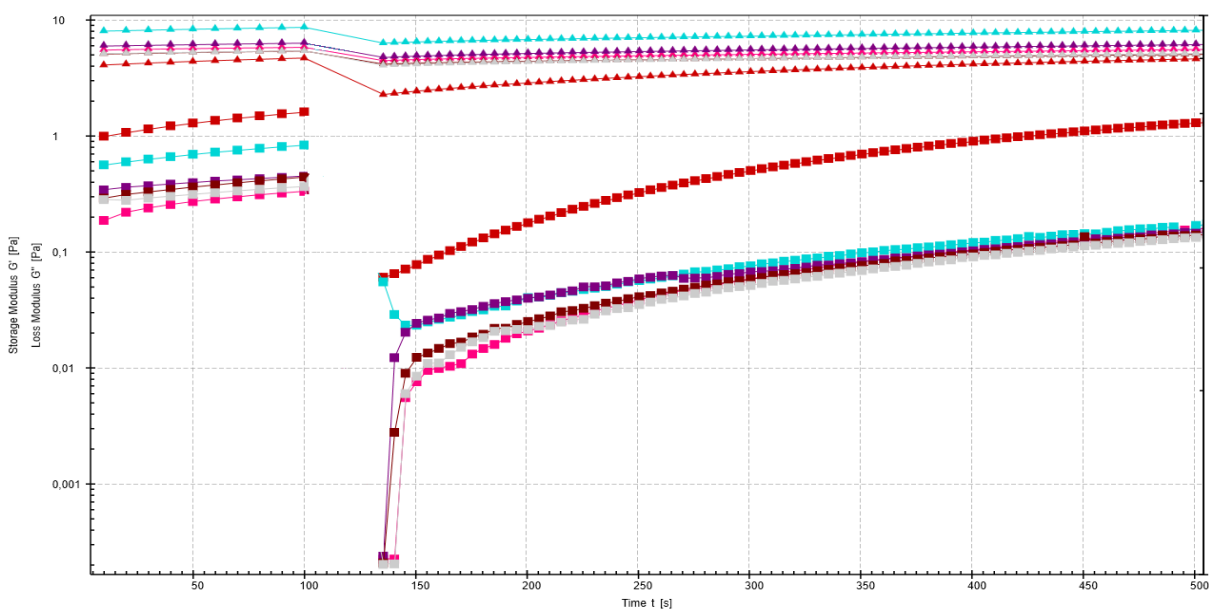
Z výsledků uvedených na obrázku č. 48 byly pozorovány dva jevy. První jev poukazoval na vyšší regenerační čas u modelových vzorků s obsahem 1, 2 a 3 hm. % nanočástic ZnO. Naopak druhý jev poukazoval na snižování regeneračního času u vzorků s vyšším obsahem nanočástic ZnO jmenovitě pak u modelových vzorků s obsahem 4 a 5 hm. % nanočástic ZnO.

Na obrázcích č. 49 a 50 jsou znázorněny průběhy regeneračních křivek modelových vzorků s obsahem nanočástic ZnO v porovnání se standardním sériovým čirým lakem. Na obrázku č. 50 byl přiblížen počátek regenerace, kde byl pozorovatelný rozdílný vývoj regeneračních křivek.



Obrázek 49: Regenerační křivka modelových vzorků s přidavkem nanočástic ZnO.

Na obrázku č. 49 byl znázorněn průběh regeneračních křivek s přidavkem nanočástic ZnO v porovnání se standardním sériovým čirým lakem (červená křivka). Z počátku regenerace bylo patrné, že modelové vzorky s obsahem nanočástic ZnO měly v prvních vteřinách velice strmý průběh regenerační křivky. Poté byl ale naopak průběh pozvolnější v porovnání se standardním sériovým čirým lakem. Ve výsledném hodnocení to znamenalo, že 3 z 5 koncentrací zaznamenaly pomalejší průběh regenerace, pokud byla pozorována doba, při které došlo k 50 a 90 % regeneraci modelového vzorku. Na obrázku č. 50 byl přibližně znázorněn počátek průběhu regenerační křivky.



Obrázek 50: Detail počátku regenerační křivky pro modelové vzorky s přidavkem nanočástic ZnO.

Z obrázku č. 50 lze vyčíst, že regenerační křivky modelových vzorků s 4 a 5 hm. % nanočástic ZnO (fialová a světle modrá křivka) měly strmější počátek průběhu křivky od ostatních vzorků s koncentracemi nanočástic ZnO 1, 2 a 3 hm. %, a z toho důvodu dosáhly tyto vzorky dříve 50 a 90 % regenerace, a měly také nižší čas regenerace v porovnání se standardním vzorkem.

4 Závěr

V této diplomové práci byly studovány vlastnosti čirého jedno-komponentního laku akrylát/melaminového typu, který je standardně aplikován na karoserii automobilů s přídavkem tří druhů nanočástic. Prvním typem byly nanočástice polyhedrálního oligomerního siloxánu s navázanými metakrylovými funkčními skupinami MAPOSS. Druhým typem byly nanočástice polyhedrálního oligomerního siloxánu s navázanými metakrylovými funkčními skupinami a nanodisperzí oxidu křemičitého SiO₂. Třetím typem byly nanočástice oxidu zinečnatého ZnO. Modelové vzorky čirého laku s obsahem nanočástic, které byly porovnávány se standardním čirým lakem. Připravené vzorky byly podrobeny optickým, mechanickým a reologickým testům.

Prvním studovaným typem nanočástic byly nanočástice MAPOSS. Výsledky mechanických zkoušek vykazovaly srovnatelné výsledky v porovnání se standardním sériovým lakem. Výjimkami byly testy odolnosti deformaci ohybem, kdy bylo zaznamenáno zvýšení odolnosti nátěrových filmů s obsahem nanočástic MAPOSS. Dále při testu odolnosti vůči deformaci hloubením bylo pozorováno mírné snížení odolnosti vůči této deformaci. Poté při testu povrchové tvrdosti bylo patrné snížení povrchové tvrdosti při vyšších koncentracích nanočástic MAPOSS. Při měření optických vlastností, konkrétně měření lesku, byly výsledné hodnoty při nižších koncentracích nanočástic MAPOSS srovnatelné se standardním sériovým lakem a při vyšších koncentracích docházelo k poklesu lesku. Pokles lesku při vyšších koncentracích byl způsoben nedokonalou mísitelností systému sériový čirý lak a vyšší koncentrace nanočástic MAPOSS. V tomto případě byla z důvodu pouze částečného zabudování nanočástic do zesítěného systému zjištěna tvorba tenkého filmu na povrchu zhotoveného nátěrového filmu. Tento jev znemožňuje použití nanočástic MAPOSS v procesu lakování karoserií při jejich vyšších koncentracích. Dále byly studovány reologické vlastnosti modelových nátěrových filmů s obsahem nanočástic MAPOSS. Při měření dynamické viskozity byl zaznamenán pozvolný růst s rostoucí koncentrací nanočástic MAPOSS. Z výsledků měření regenerační křivky bylo patrné pozvolné snižování času regenerace se zvyšující se koncentrací nanočástic MAPOSS.

Druhým studovaným typem nanočástic byly nanočástice MA-ND-POSS. Z hodnocení mechanických zkoušek vyplývá, že byly zaznamenány srovnatelné hodnoty v porovnání se standardním sériovým lakem. Výjimkami byly testy povrchové tvrdosti, kdy bylo zaznamenáno snížení povrchové tvrdosti při vyšších koncentracích nanočástic MA-ND-

POSS. Dále při testu odolnosti vůči deformaci ohybem bylo patrné zvýšení odolnosti nátěrových filmů s obsahem MA-ND-POSS vůči této deformaci. Naopak při testu odolnosti nátěrových filmů s obsahem nanočástic MA-ND-POSS vůči deformaci úderem tyto vzorky vykazovaly nižší odolnost v porovnání se standardem a při testu odolnosti vůči deformaci hloubením bylo také pozorováno mírné snížení odolnosti v porovnání se standardem. Po shrnutí výsledků měření optických vlastností, konkrétně měření lesku, byly výsledné hodnoty při nižších koncentracích srovnatelné se standardním sériovým lakem a při vyšších koncentracích docházelo ke snižování lesku. Snížení lesku při vyšších koncentracích bylo pozorováno z důvodu nedokonalé mísitelnosti systému nanočástic MA-ND-POSS a sériového čírého laku. To mělo za následek tvorbu tenkého filmu na povrchu zhotovené nátěrové hmoty. Tento jev znemožňuje použití nanočástic MA-ND-POSS v procesu lakování karoserií při jejich vyšších koncentracích. Dále byly měřeny reologické vlastnosti. Při měření dynamické viskozity byl zaznamenán pozvolný růst se zvyšující se koncentrací nanočástic MA-ND-POSS. Po zhodnocení průběhů regeneračních křivek bylo zjištěno, že přídavek nanočástic způsobil snížení času regenerace. Zvyšování koncentrace nanočástic MA-ND-POSS již však nemělo vliv na další změnu času regenerace.

Třetím studovaným typem nanočástic byly nanočástice ZnO. Z výsledných hodnot měření mechanických zkoušek bylo patrné, že modelové vzorky s obsahem nanočástic ZnO dosahovaly srovnatelných výsledků v porovnání se standardním sériovým lakem. Výjimkami byly měření odolnosti vůči úderu kamene, kdy byla zaznamenána vyšší odolnost nátěrových filmů s obsahem nanočástic ZnO. Dále při testu odolnosti nátěrových filmů s obsahem nanočástic ZnO vůči deformaci ohybem byla pozorována nižší odolnost a při testu odolnosti vůči deformaci hloubením bylo sledováno mírné snížení této odolnosti. Při měření optických vlastností, konkrétně měření lesku, výsledky vykazovaly srovnatelné výsledné hodnoty v porovnání se standardním sériovým lakem. Dále byly měřeny reologické vlastnosti modelových vzorků s přídavkem nanočástic ZnO. V případě měření dynamické viskozity docházelo k růstu se zvyšováním koncentrace nanočástic ZnO v modelových vzorcích. Z výsledných průběhů regeneračních křivek bylo patrné, že při nižších koncentracích byly časy regenerace vyšší v porovnání se standardním sériovým lakem a naopak při vyšších koncentracích nanočástic ZnO docházelo k mírnému snižování času regenerace v porovnání se standardem.

Po porovnání jednotlivých typů nanočástic lze říci, že nejlepšího hodnocení bylo dosaženo v případě přídavku nanočástic ZnO, a to zejména při koncentracích 4 a 5 hm. %

nanočástic ZnO. Toto tvrzení potvrzují mechanické zkoušky, kdy při testu odolnosti vůči úderu kamene byla v případě nanočástic ZnO pozorována, jako v jediném případě, zvýšená odolnost vůči této deformaci. Dále vzorky s nanočásticemi ZnO, jako jediné z testovaných druhů nanočástic, neztrácely povrchovou tvrdost ani ve vyšších koncentracích. Při měření lesku zhotovených nátěrových povlaků s obsahem nanočástic ZnO nedocházelo, oproti ostatním druhům nanočástic, ke ztrátě lesku ani při vyšších koncentracích. Z důvodu, že nebyla pozorována tvorba filmů na povrchu nátěrových povlaků s obsahem nanočástic ZnO. Při koncentracích 4 a 5 hm. % nanočástic ZnO bylo také při měření reologických vlastností zaznamenáno snížení času regenerace v porovnání se standardním sériovým čirým lakem.

Závěrem lze pak říci, že přídavek nanočástic do čirého nátěrového laku určeného k aplikaci na karoserie automobilů má vliv na změnu mechanických a reologických vlastností nátěrových hmot. Z hlediska pochopení důvodů zhoršení některých mechanických vlastností je důležité chápat nátěrový systém jako kompozitní systém složený z polymerní matrice ve formě standardního sériového laku a v něm rozdispergovaných nanočástic. Z tohoto důvodu je potřeba se při budoucím studiu zabývat také úpravou vlastností základního sériového čirého laku. Například by mohl být zhotovený základní čirý lak po zesítnění méně tvrdý, aby tak přídavek nanočástic nezpůsobil přílišnou tvrdost, která vede ke křehkosti modelových nátěrových filmů. Také je dále potřeba studovat různé úpravy a modifikace povrchů nanočástic a také různá disperzní prostředí vzorků nanočástic, která by zajistila bezproblémové rozdispergování nanočástic i ve vyšších koncentracích.

5 Seznam použité literatury

- [1] Horikoshi, S.; Serpone, N. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2013**.
- [2] The Lycurgus Cup. British Museum.
http://www.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details.aspx?objectId=61219&partId=1&searchText=lycurgus+cup&page=1 (accessed July 11, 2017).
- [3] Historie a současnost nanotechnologií. Nanoprotech.
<http://www.nanoprotech.cz/historie-a-soucasnost-nanotechnologie/> (accessed July 11, 2017).
- [4] Chartres Cathedral. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Chartres_Cathedral (accessed July 11, 2017).
- [5] Techniques to Convert Particles to Nano Scale. Pharma info.
<http://www.pharmainfo.net/book/emerging-trends-nanotechnology-pharmacy-1introduction-nanotechnology/techniques-convert> (accessed July 13, 2017).
- [6] Delonix, K. The Use of Physical Vapor Deposition in the Metal Coating Process. Mr. Hoffman's Blog. <http://www.hoffman-info.com/technology/the-use-of-physical-vapor-deposition-in-the-metal-coating-process/> (accessed Nov 01, 2017).
- [7] Cathodic Arc Physical Vapor Deposition (a type of PVD). Dayton Coating Technologies. <http://www.webdct.com/cathodic-arc-pvd.html> (accessed Oct 27, 2017).
- [8] Park, J.; Sudarshan, T. S. *Chemical Vapor Deposition*, 2nd ed.; ASM International: Scarborough, **2001**.
- [9] Seshan, K. *Handbook of Thin Film Deposition*, 3rd ed.; Elsevier: Oxford, **2012**.
- [10] Campbell, S. A. *The Science And Engineering of Microelectronic Fabrication*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, **2001**
- [11] Zhao, J.; Zhang, Y.; Li, Y.; Su, Ch.; Song, X.; Yan, H.; Wang, R. A low cost, green method to synthesize GaN nanowires. *Scientific Reports*.
<https://www.nature.com/articles/srep17692> (accessed July 17, 2017).
- [12] Yang, Q. Composite sol-gel ceramics. Ph.D. Dissertation, The University of British Columbia, **1999**.
- [13] Helmenstine, A. M. Alkoxide Definition in Chemistry, **2017**. ThoughtCo..
<https://www.thoughtco.com/definition-of-alkoxide-604706> (accessed April 12, 2018).
- [14] Zorkipli, N. N. M.; Kaus, N. H. M.; Mohamad, A. A. Synthesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method. *Procedia Chemistry* **2016**, *19*, 626–631.

- [15] Elvers, B., Ed. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2011**.
- [16] Nanolitografie a nanometrologie. Docplayer. <http://docplayer.cz/36936878-Nanolitografie-a-nanometrologie.html> (accessed Aug 10, 2017).
- [17] Cord, B. M. Achieving Sub-10-nm Resolution using Scanning Electron Beam Lithography. Ph.D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 2009
- [18] Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. Nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1996**, *14* (6).
- [19] Huan, Ch.; Shu-Qing, S. Silicon nanoparticles: Preparation, properties, and applications. *Chinese Physics B* **2014**, *23* (8).
- [20] Zhou, S.; Wu, L.; Sun, J.; Shen, W. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Progress in Organic Coatings* **2002**, *45*, 33–42.
- [21] Kaddami, H.; Gerard, F. J.; Hajji, P.; Pascault, J. P. Silica-filled poly (HEMA) from hema-grafted SiO₂ nanoparticles: Polymerization kinetics and rheological changes. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *73* (13), 2701–2714.
- [22] Malaki, M.; Hashemzadeh, Y.; Karevan, M. Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* **2016**, *101*, 477–485.
- [23] Yari, H.; Moradian, S.; Tahmasebi, N. The weathering performance of acrylic melamine automotive clearcoats containing hydrophobic nanosilica. *Journal of Coatings Technology and Research* **2014**, *11* (3), 351–360.
- [24] Ramezanzadeh, B.; Moradian, S.; Tahmasebi, N.; Khosravi, A. Studying the role of polysiloxane additives and nano-SiO₂ on the mechanical properties of a typical acrylic/melamine clearcoat. *Progress in Organic Coatings* **2011**, *72*, 621–631.
- [25] Yari, H.; Mohseni, M.; Messori, M. Toughened acrylic/melamine thermosetting clear coats using POSS molecules: Mechanical and morphological studies. *Polymer* **2015**, *63*, 19–29.
- [26] POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) Molecules. Reade. <http://www.reade.com/products/poss-polyhedral-oligomeric-silsesquioxane-molecules> (accessed Aug 22, 2017).
- [27] What is POSS?. Hybrid Plastics. <http://hybridplastics.com/us/what-is-poss/> (accessed Aug 23, 2017).
- [28] Lichtenham, J. Nanostructured Chemicals: Simplifying "Nano" Technology. Foresight Institute.

<http://new2.foresight.org/Conferences/MNT10/Abstracts/Lichtenhan/index.html> (accessed Aug 23, 2017).

- [29] Ghermezcheshme, H.; Mohseni, M.; Yahyaei, H. Use of nanoindentation and nanoscratch experiments to reveal the mechanical behavior of POSS containing polyurethane nanocomposite coatings: The role of functionality. *Tribology International* **2015**, *88*, 66–75.
- [30] Wang, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, *16*, 829–858.
- [31] Rashvand, M.; Ranjbar, Z.; Rastegar, S. Nano zinc oxide as a UV-stabilizer for aromatic polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* **2011**, *71*, 362–368.
- [32] El Saeed, A. M.; El-Fattah, M. A.; Azzam, A. M. Synthesis of ZnO nanoparticles and studying its influence on the antimicrobial, anticorrosion and mechanical behavior of polyurethane composite for surface coating. *Dyes and Pigments* **2015**, *121*, 282–289.
- [33] Kathalewar, M.; Sabnis, A.; Waghoo, G. Effect of incorporation of surface treated zinc oxide on non-isocyanate polyurethane based nano-composite coatings. *Progress in Organic Coatings* **2013**, *76*, 1215–1229.
- [34] Rashvand, M.; Ranjbar, Z. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion resistance of polyurethane-based waterborne coatings immersed in sodium chloride solution via EIS technique. *Progress in Organic Coatings* **2013**, *76*, 1413–1417.
- [35] Quanji, Z.; Lomboy, G. R.; Wang, K. Influence of nano-sized highly purified magnesium aluminosilicate clay on thixotropic behavior of fresh cement pastes. *Construction and Building Materials* **2014**, *69*, 295–300.
- [36] Kawashima, S.; Chaouche, M.; Corr, D. J.; Shah, S. P. Rate of thixotropic rebuilding of cement pastes modified with highly purified attapulgite clays. *Cement and Concrete Research* **2013**, *53*, 112–118.
- [37] Materiály firmy Škoda Auto a.s.
- [38] Lewarchik, R. Cathodic Electrocoat: Priming the way to unsurpassed product finishing performance, 2017. Chemical Dynamics. <https://chemicaldynamics.net/cathodic-electrocoat-priming-way-unsurpassed-product-finishing-performance/> (accessed Nov 22, 2017).
- [39] Kalendová, A. *Technologie nátěrových hmot I. - Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty*; Univerzita Pardubice: Pardubice, 2003.
- [40] Metallic Car Paint, 2017. UreKem Paints. <http://www.urekem-paints.com/metallic-car-paint-colors> (accessed Nov 29, 2017).

- [41] Yari, H.; Mohseni, M.; Ranjbar, Z. Thermomechanical and Chemorheology Properties of a Thermosetting Acrylic/Melamine Clearcoat Modified with a Hyperbranched Polymer. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *129* (4), 1929–1938.
- [42] Walter, A. United States Patent Office 3300493, Jan 24, 1967.
- [43] Zimmt, W. S. Coatings from Acrylic Polymers. *Chemtech* **1981**, *11*, 681.
- [44] Gerlock, J. L.; Bauer, D. R.; Briggs, L. M.; Hudgens, J. K. Photostability of acrylic/melamine enamels. Effect of polymer composition and polymerization conditions on photo-initiation rates. *Progress in Organic Coatings* **1987**, *15*, 197–208.
- [45] Tortorello, A. J.; Kinsella, M. A. *Journal of Coatings Technology* **1983**, *55*, 99.
- [46] Brushwell, W. Einsatz und Modifizierung von Acrylatharzen. *Farbe und Lack* **1980**, *86*, 706.
- [47] Kadowaki United States Patent 4365087, Dec 21, **1982**.
- [48] Nishino, G.; Sugimoto, H.; Nakanishi, E. Preparation and Properties of Acrylic Melamine Hard Coating. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *123*, 307–315.
- [49] Kalendová, A. *Technologie nátěrových hmot II.*; Univerzita Pardubice: Pardubice, **2003**.
- [50] Bartovská, L.; Šišková, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, **2005**.
- [51] Schramm, G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*; Haake: Karlsruhe, **1994**.
- [52] Anton-Paar Viscometry measuring principles. Viscopedia. <http://www.viscopedia.com/methods/measuring-principles/> (accessed Feb 08, 2018).
- [53] *Application Note - Paints and Coatings*; Anton Paar, **2008**.
- [54] Hanser, C. Physica-MCR-Rheometer-Serie, **2004**. QZ-online.de. <https://www.qz-online.de/produkte/uebersicht/beitrag/physica-mcr-rheometer-serie-nahezu-gradientenfreies-heizen-und-kuehlen-349410.html> (accessed March 03, 2018).
- [55] Jíra, T. Využití optického systému ARGUS 4M pro analýzu deformace v kritických oblastech výlisku. diplomová práce, Technická univerzita v Liberci, **2007**.
- [56] ČSN ISO 1522 (67 3076). *Nátěrové hmoty - Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla..* **2007**. 16 p.
- [57] DIN 55996-1. *Paints and Varnishes - Stone Chip Resistance Test for Coatings Part 1: Multi Impact Test*. Deutsches Institut für Normung E.V. (DIN), **2001**. 9 p.

- [58] Steinschlagprüfgerät nach VDA, Multi Grip Tester 508 VDA. Erichsen. <https://www.erichsen.de/oberflaechenpruefung/schlagfestigkeit/steinschlag-pruefgeraet-nach-vda-multi-grit-tester-508-mc> (accessed Feb 26, 2018).
- [59] DIN 55662. *Paints and Varnishes - Coatings for Automotive Industry - Testing of Resistance to Pressure-Water Jetting*. Deutsches Institut für Normung E.V. (DIN), **2009**. 20 p.
- [60] ČSN EN ISO 2409. *Paints and varnishes - Cross-cut test*. Český normalizační institut, **2007**. 14 p.
- [61] ČSN EN ISO 2815 (67 3072). *Nátěrové hmoty - Buchholzova vrypová zkouška*. Evropský výbor pro normalizaci, **2003**. 16 p.
- [62] ČSN EN ISO 6860 (67 3080). *Nátěrové hmoty - Zkouška ohybem (na kónickém trnu)*. Evropský výbor pro normalizaci, **2006**. 12 p.
- [63] *Hodnocení vlastností nátěrových hmot: Vlastnosti nátěrových hmot v tekutém stavu Fyzikálně – mechanické vlastnosti nátěrů*; Univerzita Pardubice: Pardubice, **2002**.
- [64] ČSN EN ISO 6272-1 (67 3088). *Nátěrové hmoty - Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu) - Část 1: Zkouška padajícím závažím, velká plocha úderníku*. Evropský výbor pro normalizaci, **2012**. 12 p.
- [65] ČSN EN ISO 1520 (673081). *Nátěrové hmoty - Zkouška hloubením*. Evropský výbor pro normalizaci, **2007**. 20 p.
- [66] ČSN EN ISO 2813 (67 3066). *Nátěrové hmoty – Stanovení čísla lesku při úhlu 20°, 60° a 85°*. Evropský výbor pro normalizaci, **2014**. 24 p.