

Povlaky z epoxidových pryskyřic s dispergovanými karbonovými nanotrubicemi

Bc. Petr Pour

Vedoucí práce: Ing. Jan Kudláček Ph.D.

Abstrakt

Práce se zabývá představením nanočástic obecně, jejich vlastnostmi a potenciálem. Dále představuje dosavadní zjištění v oboru nanokompozitů a organických povlaků využívajících jako aditiva nanočástice, kdy převážná část práce je zaměřena na povlaky z epoxidových pryskyřic s dispergovanými CNT v různých poměrech.

Klíčová slova

nanoobjekty, nanočástice, CNT, epoxidová pryskyřice

1. Úvod

Nanotechnologie a potažmo nanoobjekty jsou považovány za synonymum vědeckotechnické revoluce 21. století. Ačkoli jsme uchváteni jejich úžasnými vlastnostmi, nejsme si zcela vědomi rizik, která jsou s jejich používáním spojena. Například roku 2008 se americká federální National Nanotechnology Initiative vyjádřila k riziku nanotechnologií takto: „*Neexistuje dostatečné propojení mezi výzkumem této technologie a zkoumáním jejich rizik*“. Ačkoli nyní výsledky výzkumů ukazují, že dlouhá uhlíková nanovlákna mohou mít na živé organismy účinky jako azbest, který je karcinogen, tato práce je věnována pouze bádání po jejich přínosu. Zhotovováním a následným zkoušením povlaků z nanokompozitu epoxidové pryskyřice a uhlíkových nanotrubic se snažím poodhalit skryté možnosti a potenciál tohoto materiálu.

2. Nanoobjekty

Nanoobjekty jsou obecně objekty na atomové, molekulární nebo makromolekulární úrovni, v rozměrové škále přibližně 1-100 nm.

2.1 Rozdělení nanoobjektů

Nanoobjekty se dělí dle jejich charakteristického tvaru do třech skupin:

- 0 Dimenzionální nanoobjekty (0D)
- 1 Dimenzionální nanoobjekty (1D)
- 2 Dimenzionální nanoobjekty (2D)

Toto rozdělení spočívá v „nano“ velikosti v souřadných osách objektu, čímž se liší fyzikální vlastnosti nanoobjektu, forma aplikace a následné využití.

2.2 0 dimenzionální nanoobjekty (0D)

0D nanoobjekty jsou nazývány jako nanočástice či nanoelementy. Jejich tvar má ve všech třech souřadných osách přibližně stejný rozměr, tedy v každé ose má nanočástice „nano“ velikost, tj. od 0,1 do 100 nm. Dále mezi 0D nanoobjekty jsou zařazeny nanokrystaly vytvářející vrstvy a povlaky, porézní povlaky, nanopěny nebo kvantové tečky. Využívají se také ve formě prášků.

2.3 1 dimenzionální nanoobjekty (1D)

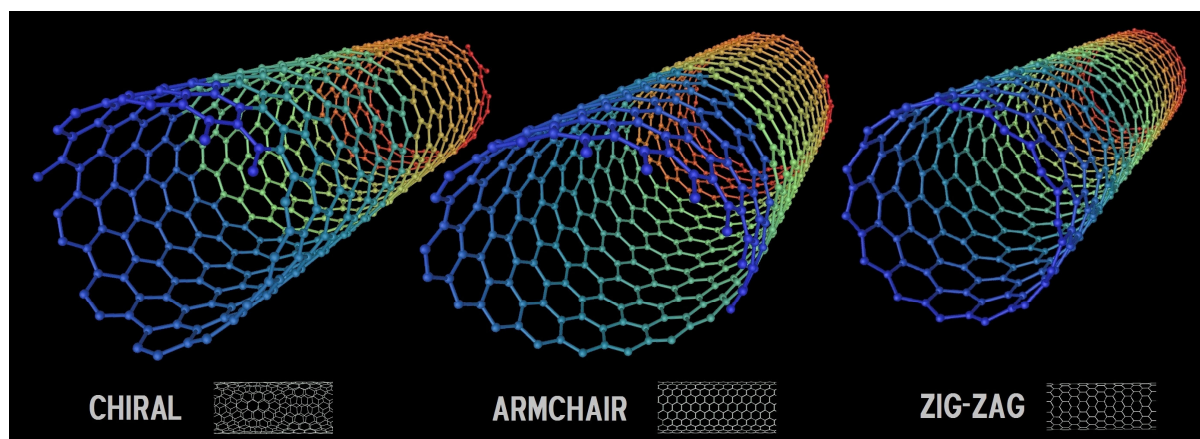
Nanoobjekty, jejichž jeden rozměr je výrazně větší než zbylé dva a mají tedy „nano“ velikost ve dvou souřadných osách se nazývají nanotuby, nanovlákna, nanodráty a nanopásky. Nanotuby neboli nanotrubicice jsou duté a mívají průměr od 1nm do několika desítek nm. Nanovlákna jsou plná a mají průměr 50nm÷200nm. Nanodráty jsou rozměrově shodné jako nanotuby, avšak nejsou z uhlíku. Nanopásky jsou v závislosti na své šířce řazeny buď mezi 1D nebo 2D nanoobjekty.

2.4 2 dimenzionální nanoobjekty (2D)

Nanoobjekty mající „nano“ velikost pouze v jedné souřadné ose. Tyto objekty se nazývají nanodesky, nanofilmy, nanostěny nebo deskové nanokrystaly.

3 Carbon nano tubes

Zkráceně CNT, neboli uhlíkové nanotuby, představují velmi perspektivní materiál, neboť jejich mechanické, optické, elektrické i tepelné vlastnosti mnohonásobně převyšují vlastnosti konvenčních materiálů. CNT mohou být buď jednovrstvé (SW), či tvořené více vrstvami (MW). Výsledná struktura SW je závislá na směru svinutí dvojrozměrné grafénové vrstvy, přičemž se rozlišují 3 typy struktury: armchair (židličkovitá), zig-zag (cik-cak) a chirální (spirálová). Střední průměr SWNT je obvykle 1,2÷1,4nm. Vícevrstvé CNT bývají tvořeny dvěma až dvaceti vrstvami a jejich střední průměr bývá obvykle mezi 1,2 až 20nm. Délka trubic závisí na způsobu jejich syntézy a může být od desítek nanometru až po stovky nanometrů či více.



Obr. 1. Struktury SW CNT

Tabulka 1.- Mechanické vlastnosti vláknových materiálů

materiál	specifická hustota [-]	E [TPa]	pevnost [GPa]	deformace při porušení [%]
CNT	1,3÷2	1	10÷60	10
HS ocel	7,8	0,2	4,1	<10
CF - PAN	1,7÷2	0,2÷0,6	1,7÷5	0,3÷2,4
CF - Pitch	2÷2,2	0,4÷0,96	2,2÷3,3	0,27÷0,6
E/S GF	2,5	0,07/0,08	2,4/4,5	4,8
Kevlar * 49	1,4	0,13	3,6÷4,1	2,8

* Kevlar je registrovaná obchodní značka spol. DuPont, (aramid)

4 Výzkum nanokompozitních povlaků

Na výzkumu otěruvzdorných nátěrových hmot a laků se podílí ve světě i v ČR celá řada institucí. Především se snaží nalézt správnou formu a typ nanočástic, podle výsledných požadovaných vlastností nanokompozitního nátěru. Ovšem je také důležité zjistit vhodný poměr nanočástic v nátěrovém systému, předúpravu ošetřovaného povrchu a postup nanášení nátěrové hmoty.

4.1 Nanokompozitní povlaky zkoušené externě

Dosavadní výzkum experimentálně použil a popsal následující nano/mikro-kompozitní povlaky se zásadním vlivem na mechanické vlastnosti:

Tabulka 2.- Přehled realizovaných nano/mikro-kompozitních povlaků

nanoplňivo	pojivová složka povlaku	viz.
Al ₂ O ₃	akrylát	[4]
SiO ₂	akrylát	[4]
TiO ₂	epoxid	[5], [9]
ZnO	akrylát	[6]
CaCO ₃	epoxid	[7]
ZnO	alkyd	[8]
SiO ₂	epoxid	[9]
ZnO	polyuretan	[10]
SiO ₂	PEEK	[11]
Al ₂ O ₃	epoxy-akrylát	[12]
HNT/ MMT/CNT	PA6,PA,PC,PPC, CaCO ₃	[13]
MWCNT	epoxid	[14]

4.2 Výzkum vedený v rámci skupiny Povrchových úprav Ústavu strojírenské technologie fakulty Strojní ČVUT v Praze

V rámci bakalářské práce [14] byl vytvořen povlak nanokompozitu epoxydové pryskyřice CHS EPOXY 531 + MASTERBATCH (koncentrát MWCNT v Bisphenolu A) EPOCYL NC R128-04 s hmotnostním podílem nanotub 1,2%. Tento povlak vykazoval lepší přilnavost a znatelně lepší soudržnost než povlak vytvořený shodnou epoxydovou pryskyřicí bez příměsi nanotub. Dále bylo v této práci ověřeno, že přítomnost uhlíkových nanotrubic v epoxydovém

nátěrovém systému zlepšuje odolnost proti oděru. Při měření v rámci této práce byl hmotnostní úbytek nanokompozitního povlaku o 74 % nižší než u nátěru bez nanočástic.

Další práce, tentokrát diplomová [15], pojednávající o odolnosti proti abrazi nanokompozitního povlaku stejného složení však zkoušela povlaky s větším podílem nanotrubic, konkrétně 4, 7 a 10% hm. Zde bylo pozorováno, že při koncentraci 7% hm. MWCNT se výrazně lepší odolnost proti abrazi resp. byla nižší rychlost abrazivního opotřebení až o 350,182% vzhledem k čisté epoxidové pryskyřici.

Tabulka 3.-porovnání rychlosti abrazivního opotřebení v závislosti na obsahu MWCNT [15]

povlak	ds/dt [μm/hod] z hmotnosti	ds/dt [μm/hod] z tloušťky	ds/dt [μm/hod] průměrná hodnota	Srovnání s e.p. [%]
e.p.	-0,963	-0,992	-0,978	
e.p.+4% MWCNT	-0,786	-0,763	-0,775	122,5
e.p.+7% MWCNT	-0,275	-0,283	-0,279	350,2
e.p.+10% MWCNT	-0,398	-0,388	-0,393	242

5 Probíhající výzkum nanokompozitních povlaků – experimentální část

V současnosti provádím v rámci méj diplomové práce zkoušky aplikovatelnosti a vlastností nanokompozitních povlaků epoxidových pryskyřic + MASTERBATCH MWCNT, jejichž detailní popis je uveden v tabulce.

Tabulka 4.- Kombinace povlaků současné práce

epoxidová pryskyřice	MASTERBATCH	% hm. MWCNT
CHS EPOXY 210 X 75		
CHS EPOXY 210 X 75	EPOCYL XCR 128-06	0,5
CHS EPOXY 210 X 75	EPOCYL XCR 128-06	1
CHS EPOXY 210 X 75	EPOCYL XCR 128-06	2
CHS EPOXY 222 IX 60		
CHS EPOXY 222 IX 60	EPOCYL XCR 128-06	0,5
CHS EPOXY 222 IX 60	EPOCYL XCR 128-06	1
CHS EPOXY 222 IX 60	EPOCYL XCR 128-06	2
CHS EPOXY 531		
CHS EPOXY 531	EPOCYL XCR 128-06	0,5
CHS EPOXY 531	EPOCYL XCR 128-06	1
CHS EPOXY 531	EPOCYL XCR 128-06	2

Oproti minulým zkouškám zahrnuje tato práce dva nové druhy epoxidové pryskyřice a současně používá jiný typ nanotubového koncentrátu. Bližší popis viz následující tabulky.

Tabulka 5.- Vlastnosti použitých epoxidových pryskyřic

epoxidová pryskyřice	CHS-EPOXY 210 X 75	CHS-EPOXY 222 X 60	CHS-EPOXY 531
skupina	roztok e.p.	roztok e.p.	tekuté, modifikované e.p.
popis	75% nízkomolekulární roztok v xylenu	60% roztok nízkomolekulární, modifikované e.p. ve směsi rozpouštědel, flexibilizovaný	nízkomolekulární, modifikovaná difunkčním reaktivním rozpouštědlem
viskozita [Pa.s, 25°C]	5,0 - 12,0	0,2 - 0,4	1,5 - 2,3
epoxidový index [mol/kg]	2,0 - 2,3	1,8 - 2,3	5,5 - 5,7
epoxidový hmotnostní ekvivalent [g/mol]	445 - 500	430 - 555	175 - 182

Jak je patrné z tabulky č. 5, nově zkoušené pryskyřice mají značně nižší epoxidový index a vyšší epoxidový hmotnostní ekvivalent. Prozatím se nepodařilo určit, zda tyto rozdílné vlastnosti, či jiné chemické složení pryskyřice způsobují zvýšenou sedimentaci karbonových nanotub, která byla pozorována u zhotovených vzorků.

Tabulka 6.- Srovnání koncentrátů MASTERBATCH

Masterbatch	použití	hm. podíl MWCNT	forma
EPOCYL NC R128-04	předchozí práce	17%	tuhá pasta
EPOCYL XCR 128-06	současná práce	<5%	velmi viskózní kapalina

5.1 Již realizované aplikace

Doposud byly výše uvedené povlaky aplikovány metodou máčení a pneumatického stříkání. Ani jedna z těchto metod nebyla ideální a pokaždé se setkala s nějakým druhem komplikace.

5.2 Aplikace máčením

Při máčení byl vlivem vysoké hustoty vzniklý film příliš tlustý a nerovnoměrný, měl nižší přilnavost a hlavně v sobě zadržoval bublinky vznikající převážně při vmíchávání tužidla. Ty následně působily vznik pórů zasahujících až na základní materiál, což se následně při zkoušce korozní odolnosti projevilo jako fatální nedostatek. Další nevýhodou byla vlastnost plynoucí již ze samotné podstaty epoxidových pryskyřic. Tyto materiály po natužení začnou polymerizovat, kdy tato exotermní chemická reakce je urychlována s rostoucí teplotou. Z těchto důvodů bývá mnohdy výrobci předepisován maximální možný objem najednou tuženého materiálu. V našem případě došlo k extrémně rychlé polymerizaci (pryskyřice se začne „vařit“ a během několika vteřin zcela sesítuje) již při natužení cca 500ml směsi. V laboratorních podmínkách by tomuto sice šlo zabránit, například chlazením natuženého materiálu v lázni, avšak vezmeme-li v úvahu potřebnou intenzitu chlazení pro až mnohalitrové lázně potřebné pro namáčení reálných komponent, je pro další využití tato metoda zcela nevhodná.

5.2 Aplikace pneumatickým stříkáním

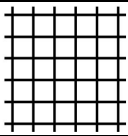
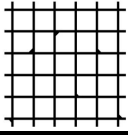
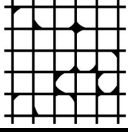
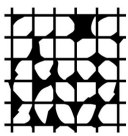
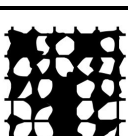

Pro aplikaci pneumatickým stříkáním bylo potřeba materiál značně ředit, aby došlo ke snížení jeho viskozity. K ředění bylo ve všech případech použito ředidlo S6300 avšak bylo nutné,

přidat ho v poměru až 40%, což může mít neblahý vliv na vlastnosti vzniklého povlaku či zcela narušit polymerizaci pryskyřice. Dle výrobce je maximální možné ředění cca 10÷15%. U nanodisperzí s pryskyřicemi CHS EPOXY 210 X 75 a CHS EPOXY 222 IX 60 docházelo ke zvýšené sedimentaci MWCNT již aplikovaného povlaku, která byla viditelná i pouhým okem. Zde je možné usuzovat, že takto vysoká koncentrace ředidla v kombinaci s chemickým složením daných pryskyřic narušuje funkci separačního činidla obsaženého v koncentráту MASTERBATCH. Také bylo pozorováno hrudkovatění a vznik sráženin při kontaktu s acetonem.

Povlaky vytvořené nanodisperzí s pryskyřicí CHS EPOXY 531 dosahovaly nejlepších pohledových vlastností a celistvosti povlaku i přesto, že obsahovaly největší množství ředidla díky největší počáteční viskozitě. Toto může být způsobeno i největší kompatibilitou pryskyřice s bisphenolem A, který je použitý jako nosič nanotub v koncentráту MASTERBATCH.

5.3 Mřížková zkouška přilnavosti

Na vzorcích zhotovených aplikační metodou pneumatického stříkání byla provedena mřížková zkouška přilnavosti dle normy ČSN ISO 2409. Vzorky s pryskyřicí CHS EPOXY 531 a 0,5% podílem hm. MWCNT se svými vlastnostmi vymykají ostatním vzorkům. K tomuto došlo s největší pravděpodobností vlivem faktu, že plechy Q-panel, na které byl povlak aplikován byly znečištěny během přerovnávání a dostala se na ně mastnota. Následně při nástřiku vzniklý film nesmáčel povrch tak, jak by měl a proto lakýrník nanesl ještě do mokré první vrstvy vrstvu druhou. Proto tyto vzorky vykazují velmi špatnou přilnavost a současně téměř dvojnásobnou tloušťku než ostatní vzorky. Při zanedbání těchto vzorků však byl pozorován pravý opak, než jak tomu bylo u předchozích prací, a sice, že s rostoucím podílem MWCNT v nanokompozitním povlaku roste odolnost povlaku porušení při mřížkové zkoušce. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulce č.7.

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

Obr. 2. Klasifikace mřížkové zkoušky dle ČSN ISO 2409

Tabulka 7.-Výsledky mřížkové zkoušky přilnavosti dle ČSN ISO 2409

povlak	tloušťka povlaku	šířka řezů mřížky	klasifikace
210 + 0%CNT	50 μm	1 mm	3
210 + 0,5%CNT	22 μm	1 mm	0
222 + 0%CNT	60 μm	1 mm	4
222 + 0,5%CNT	29 μm	1 mm	0
531 + 0%CNT	9 μm	1 mm	2
531 + 0,5%CNT	73 μm	2 mm	5
531 + 1%CNT	44 μm	1 mm	1
531 + 2%CNT	39 μm	1 mm	0

6. Závěr

Vzhledem k výsledkům zkoušek korozní odolnosti se nyní pokusím zhotovit a následně vyzkoušet nátěrový systém, sestávající ze základové epoxidové pryskyřice a vrchní vrstvy nanokompozitu epoxidové pryskyřice s MWCNT. Tento povlak by měl spojovat jak dobrou bariérovou ochranu a přilnavost epoxidových nátěrových hmot tak dobrou odolnost abrazi ověřenou již dříve u nanokompozitních materiálů. Také zvažuji vyzkoušet vhodnější aplikační metodu. V úvahu zatím přichází airless stříkání, které je vhodné i pro nátěrové hmoty s velkou viskozitou, avšak nevýhodou jsou značné náklady na pořízení aplikačního zařízení a rovněž potřeba velkého množství nátěrové hmoty pro zaplnění tlakovací komory. Druhou zvažovanou možností by bylo stříkání s předehřevem, kdy se zvýšenou teplotou sníží viskozita nanášeného materiálu. Nevýhodou ovšem zůstává urychlení polymerizace a tudíž riziko sítování v stříkačím zařízení. Každopádně nanokompozitní povlaky mají své nesporné přednosti a perspektivy, které nyní pouze čekají na nalezení způsobu, jak je co nejvhodněji aplikovat a následně i využívat, aby mohly být použity ve větším měřítku.

Seznam zkratk

CNT	carbon nano tubes	uhlíkové nanotuby
SW	single-walled	jednovrstvé
MW	multi-walled	vícevrstvé
CF	carbon fibre	uhlíkové vlákno
GF	glass fibre	skelné (skleněné) vlákno
HS	high strength	vysoce pevnostní
PEEK	polyether-ether-keton	
MMT	montmorillonit	(jílovitý minerál)
HNT	halloysit nano tubes	(nanotuby jílovitého minerálu-křemičitanu hliníku)
e.p.		epoxidová pryskyřice

Seznam symbolů

E	Youngův modul	(TPa)
---	---------------	-------

Seznam použité literatury

- [1] KUDLÁČEK, Jan, Jaroslav ČERVENÝ, Viktor KREIBICH a Dana BENEŠOVÁ. Ústav strojírenské technologie fakulty Strojní ČVUT V Praze, skupina Povrchových úprav. *Výzkumná zpráva projektu TA02010648: Nanomateriály a využití nanočástic pro nátěrové systémy*. Praha, 2012.
- [2] [online]. [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: <http://bizarretech.umwblogs.org/files/2011/01/20090124143629Types_of_Carbon_Nanotubes.png>
- [3] Carbon nanotubes. NANOCYL S.A. [online]. [cit. 2013-03-13]. Dostupné z: <<http://www.nanocyl.com/CNT-Expertise-Centre/Carbon-Nanotubes>>
- [4] BAUER, Frank, Roman FLYUNT, CZIHAL, Helmut LANGGUTH, Reiner MEHNERT, Rolf SCHUBERT a Michael R. BUCHMEISER. *UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles*. *Sciencedirect [online]*. 2007, s. 121-126 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944007001506>>
- [5] HAMAD, A. *Al-Turaif. Effect of nano TiO2 particle size on mechanical properties of cured epoxy resin*. *Sciencedirect [online]*. 2010, s. 241-246 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944010001591>>
- [6] XU, T. a C.S. XIE. *Tetrapod-like nano-particle ZnO/acrylic resin composite and its multi-function property*. *Sciencedirect [online]*. 2003, s. 297-301 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030094400300016X>>
- [7] H.J., Yu, Wang L., Shi Q., G.H. JIANG, Z.R. ZHAO a X.C. DONG. *Study on nano-CaCO3 modified epoxy powder coatings*. *Sciencedirect [online]*. 2006, s. 296-300 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944006000130>>
- [8] DHOKE, Shailesh K., Rohit BHANDARI, A.S. KHANNA. *Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat-resistance properties*. *Sciencedirect [online]*. 2009, s. 39-46 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944008001495>>
- [9] HONGWEI, Shi, Liu FUCHUN, Yang LIHONG, Han ENHOU. *Characterization of protective performance of epoxy reinforced with nanometer-sized TiO2 and SiO2*. *Sciencedirect [online]*. 2008, s. 359-368 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030094400700286X>>
- [10] LI, J.H., R.Y. HONG, M.Y. LI, H.Z. LI, Y. ZHENG a J. DING. *Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings*. *Sciencedirect [online]*. 2009, s. 504-509 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944008002063>>
- [11] HEDAYATI, M., M. SALEHI, R. BAGHERI, M. PANJEPOUR, F. NAEIMI. *Tribological and mechanical properties of amorphous and semi-crystalline PEEK/SiO2 nanocomposite coatings deposited on the plain carbon steel by electrostatic powder spray technique*. *Sciencedirect [online]*. 2012, s. 50-58 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944011002876>>
- [12] KARDAR, P., M. EBRAHIMI, S. BASTANI. *Study the effect of nano-alumina particles on physical-mechanical properties of UV cured epoxy acrylate via nano-indentation*. *Sciencedirect [online]*. 2008, s. 321-325 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944008000325>>

- [13] *PRŮBĚŽNÁ ZPRÁVA O ŘEŠENÍ PROJEKTU OC09036. Studie vlivu mikrostruktury nanočásticemi vyztužené matrice na houževnatost a creep termoplastických nanokompozitů. Praha, 2009.*
- [14] FIKAR, Jan. *Nanomateriály pro nátěrové systémy. Bakalářská práce.* Praha: ČVUT, 2012. str. 56
- [15] SOUČEK, Pavel. *Sledování vlivu 1D nanoobjektů MCWNT na zlepšení tribologických vlastností kompozitních povlaků. Diplomová práce.* Praha: ČVUT, 2011. str. 143
- [16] *SPOLCHEMIE: Produkty.* Dostupné z: <<http://www.spolchemie.com/produkty-spolchemie/epoxidove-pryskyrice.aspx>>