

# HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ NÁTĚROVÝCH FILMŮ POMOCÍ NANOTECHNIKY

**Kateřina Nechvílová, Andr ea Kalendová<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Univerzita Pardubice, Studentská 573, Pardubice 532 10,  eska republika; 466 037 326;  
katerinanechvilova@seznam.cz*

## **Abstrakt**

Hodnocení nátěrových hmot a nátěrových filmŮ probíhá v makroskopickém měřítku podle standardizovaných ISO norem. Cílem práce je nalézt optimální hodnocení nátěrových filmŮ v mikro a nanoměřítku pomocí nanotechniky – prostřednıctvım přístroje SOLVER next. Mezi zkoumanými parametry jsou: mikrotvrdořt, YoungŮv modul pružnosti, viskoelastické chovanı nátěrových filmŮ, a dalřı. Za pomocí metody AFM byla pozorována reálná topografie povrchu vzorkŮ i jejich hrubost, nanoindentační metoda byla pouřzta ke zjiřtění mikrotvrdořti, která bude nasledne porovnavana s relativní povrchovou tvrdostí jednotlivých nátěrových filmŮ. Jako pojivo, pro zkoumané nátěrové hmoty, byla pouřzta epoxyesterova pryskyřice rozpouřtědloveho typu. Zkoumanými pigmenty byly diatomit, mastek, wollastonit, a to i ve své povrchove ůpravě vrstvou polyanilinu nebo zinkferitu.

***Klíčová slova:** nátěrový film; AFM; mikrotvrdořt; nanoindentace*

## **Ůvod**

Mikroskopie atomárních sil (AFM) se stala nepostradatelným nástrojem v rŮznych oblastech materiálových věd, její velký vývoj nastal v roce 1986, kdy se rŮznorode materiály začaly charakterizovat na makro i mikro ůrovni, [1] AFM analyzuje přıtažlive a odpudive síly pŮsobıcı mezi hrotem a povrchem vzorku. Tímto zpŮsobem je mořzne mapovat reálnou topografii vzorku s velmi malým rozliřenım a kontrastním zvýrazněním vybraných astı vzorku.

Nanoindentační metoda poskytuje ůdaje o mechanických vlastnostech materiálu, jako je mikrotvrdořt, YoungŮv modul pružnosti, [2] deformační tvrdnutí, praskanı, tečení í pohlcovanı energie [3] v mikroskopickém měřítku. Nejen nátěrové hmoty, ale i ostatní materiály, je v makroskopickém měřítku mořzne chápat jako homogenní, [1, 4] ovřem v nanoměřítku je mořzne na ně pohlédnout jako na materiály heterogenní, kdy lze pozorovat krystalická i amorfní místa. U vytvrzených povlakŮ [5] je dŮleřzıta odolnost vŮci pořzkrabanı, adheze k substrátu i odolnost proti deformaci. Velký rozvoj této metody nastal v roce 1980, kdy Doerner a Nix [6] začali pouřzvat diamantový hrot typu Berkovich. Patrne nejznaměřzı studii provedli Oliver a Pharr, [1] kteří pouřzli nanoindentaci pro výpočet tuhostí rŮznych materialŮ, konkrétně hliníku, sařfıru a křemene. Jejich model bere v ůvahu pružne deformace, ale zanedbává jiné jevy, jako je přílnavost, plastická deformace, z tohoto dŮvodu není tento výpočet pro polymerní materiály korektní. Hertz [4] svým modelem popsal kontakt mezi dvěma elastickými sférami, kde se snařzil zabránit problému spojeným s teorií Oliver a Pharr tím, že ůdaje analyzoval z tzv. „loading“ zatěřzovacı křıvky. Studium pryze a rŮznych pryzovych komponentŮ se zabývali Bielinski a kol. Nanomechanicke chovanı polykarbonátových polymerních filmŮ pří rŮznem aplikovaném zatıenı popsalı Fang a Chang, [7] ehořz vyuřzili i Klapperich a kol., [8, 9] kteří pouřzli polykarbonát jako standard k vytvoření nové kalibrační řády pro polymerní materiály. Mezi výzkumníky, kteří provedli nejen nanoindentační, ale i nanoscratch testy patří Beake a Leggett, [9] kteří studovali chovanı poly(ethyilentereftalatu).

## **Materiál a metody**

Jako pojivo pro modelové nátěrové hmoty byla pouřzta epoxyesterova pryskyřice rozpouřtědloveho typu – WorleeDur D 46 (Woelee-Chemie G.mb.H). Zkoumanými pigmenty

byly wollastonit, povrchově upravený pigment diatomitu vrstvou polyanilinu; povrchově upravený pigment mastku vrstvou zinkferitu. Modelové nátěrové hmoty byly formulovány při OKP (objemové koncentraci pigmentu) 1 a 10 %. Modelové nátěrové hmoty byly dispergovány na dispegračním zařízení typu Divolver při 5 000 ot.min<sup>-1</sup> po dobu 30 – 45 minut. Připravené modelové nátěrové hmoty byly naneseny na předem chloroformem odmaštěné ocelové panely (200 x 60 x 0,9 mm) krabicovým pravitkem se štěrbinou 250 µm, taktéž byly naneseny na očištěné skleněné panely (200 x 100 x 5 mm). Vzorčky pro nanotechniku byly připraveny metodou spin coatingu, kde byla nátěrová hmota nanášena na předem omytá a isopropanolem odmaštěná mikroskopická skla (20 x 20 x 1 mm). Nátěrová hmota o objemu 0,8 ml byla kápnuta na střed skla, které bylo upevněno na vakuovém nástavci. Vytvořený nátěrový film vznikl při 7 000 ot.min<sup>-1</sup>, tato rychlost byla udržována po dobu 60 s. Nátěrové filmy byly po dobu 8 hodin dosušeny při 27 °C.

Vytvořené nátěrové filmy byly podrobeny odtrhové zkoušce na zařízení COMTEST®OP3P dle ČSN EN ISO 4624: Nátěrové hmoty – odtrhová zkouška přilnavosti. Kruhové ocelové terče o průměru 20 mm byly zdrsňeny, odmaštěny a řádně přilepeny (methylnmethakrylát s práškovým 50 % dibenzoylperoxidem v poměru 10:1) k nátěrovému filmu na ocelových panelech. Po dostatečném vytvrzení lepidla byla provedena odtrhová zkouška. Výsledkem bylo maximální napětí pro odtržení nátěrového filmu z ocelového substrátu za sledování adhezní a kohezní pevnosti. Měření relativní povrchové tvrdosti bylo provedeno na kyvadlové aparatuře Automatic500 (kyvadlo typu Persoz) ČSN 67 3076.

Zkoumané nátěrové filmy byly měřeny na zařízení SOLVER – next (NT-MDT, Rusko), bylo využíváno metody AFM – semikontaktní mód, hroty typu NSG10 – Golden silicon probes (k = 3,1 – 37,6 N/m). Byla použita nanoindentační hlava typu NSP01NTF, tuhost statické sondy 11,2 ± 0,2 kN/m. Nanoindentor tvaru trojboké pyramidy typu Berkovich (ε = 0,75). Jako kalibrační standard byl použit fused silica (R<sub>a</sub> = 0,75 nm; H = 9,5 ± 0,5 GPa; E = 72 ± 5 GPa). Indenty probíhaly při zatěžovací síle od 1 do maximálně 10 mN, každé měření bylo provedeno 9x pro stejnou zatěžovací sílu. Vyhodnocení mikrotvrdomosti proběhlo podle ISO 14577 dle vzorce 1. P<sub>max</sub> je maximální indentační hloubka, A<sub>c</sub> je projektovaná plocha, kde A<sub>c</sub> = f (h<sub>c</sub>).

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}$$

**Vzorec 1.** Výpočet mikrotvrdomosti podle normy ISO 14577

## Výsledky a diskuse

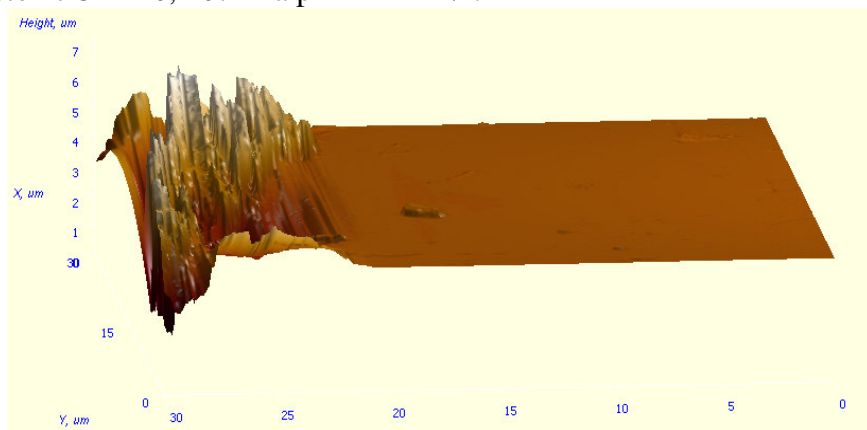
**Tabulka 1.** Souhrn naměřených hodnot charakteristických pro nátěrové filmy

	L [µm]	Sq [nm]	vel.částic [µm]	RPT [%]	napětí [kPa]	pevnost [%]		H [GPa]
						adhezní	kohezní	
<i>Pigmentované nátěrové filmy</i>								
Diatomit/PANI OKP1	5	1,275	15,508	22	347	10	90	0,757
Diatomit/PANI OKP10	6	1,463	15,508	35	664	40	60	0,538
Wollastonit OKP10	7	1,773	30,761	11	207	60	40	2,042
Mastek/ ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> OKP10	25	12,452	12,360	11	368	65	35	-
<i>Referentní vzorek – nepigmentovaná pryskyřice</i>								
WorléeDur	6	1,099	-	24	598	45	55	0,566

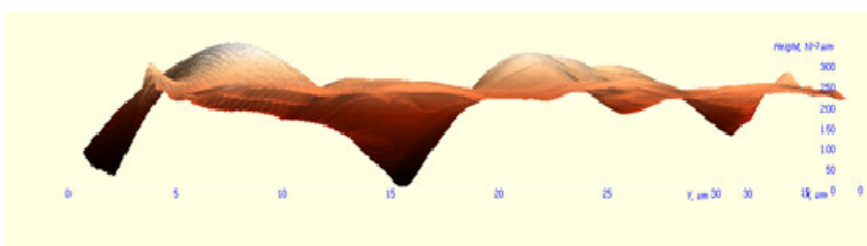
L – tloušťka nátěrového filmu; Sq – hrubost; H – mikrotvrdomost

Byly porovnávány čtyři zkušební nátěry vytvořené metodou spin coating (viz. výše). Mezi tyto nátěry patří Diatomit/PANI OKP1; Diatomit/PANI OKP10; Wollastonit OKP10 a jako referentní vzorek samotná nepigmentovaná epoxysterová pryskyřice – WorléeDur. U všech vytvořených nátěrových filmů byla sledována tloušťka vytvořených filmů semikontaktním módem AFM (obrázek 1). Tloušťka byla porovnávána i s velikostí částic jednotlivých pigmentů, které byly v nátěrovém filmu ukotveny. Platí, čím větší byla velikost částic, a v čím větším množství se v nátěrovém filmu nacházely, tím větší tloušťka nátěrového filmu byla. Zároveň pomocí AFM topografie bylo možné pozorovat aglomeráty částic, které nebyly řádně rozdispergovány. K porovnání tloušťky nátěrového filmu byl použit starší vzorek nátěrového filmu, Mastek/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> OKP10, vytvořený také metodou spin coatingu, ale za jiných podmínek (1 000 ot.min<sup>-1</sup>; upevnění bez vakuového nástavce). Jeho tloušťka byla až pětinasobná od ostatních nátěrů, i když velikost částic byla z použitých pigmentů nejmenší. Toto tvrzení bylo podpořeno stanovením parametru hrubosti povrchu vzorku. Nejnižší hrubost vykazuje samotná epoxysterová pryskyřice, následována zkušebním nátěrem při OKP = 1 % (Diatomit/PANI), a až poté nátěry při pigmentaci OKP = 10 %. Nejvyšší hrubost vykazoval nátěrový film vytvořený odlišnou metodou spin coatingu. Další sledovanou vlastností byla mikrotvrдость nátěrových filmů za užití metody nanoindentace. Jako relevantní použité zatěžovací síly jsou v intervalu 2 – 5 mN, při použití vyšších zatěžovacích sil, mikrotvrдость ovlivňují vlastnosti samotného substrátu, přičemž hloubka vpichu byla větší než 10 % celkové tloušťky spin coatové vrstvy (obrázek 2).

Pro další charakterizaci nátěrových filmů byla sledována hodnota relativní povrchové tvrdosti (RPT) dle Persoze v 25 dni po natření nátěrového filmu na skleněný panel. Tato hodnota byla odpovídající hodnotě maximálního napětí při odtrhové zkoušce. Nejvyšší tvrdost vykazoval nátěrový film Diatomit/PANI OKP10, kde RPT byla 35 % a byla vynaložena nejvyšší odtrhová síla 664 kPa. Nejnižší odtrhová síla byla vynaložena na zároveň nejměkčí nátěr, Wollastonit OKP10, 207 kPa při RPT 11 %.



**Obrázek 1.** 3D záznam řezu měření tloušťky nátěrového filmu WorléeDur pomocí AFM



**Obrázek 2.** 3D záznam indentu při síle 10 mN v nátěrovém filmu Diatomit/PANI OKP1 (jednotky 10<sup>-3</sup> μm)

## Závěr

V této práci byly hodnoceny nátěrové filmy pomocí nanotechniky, konkrétně nanoindentace a topografie povrchu AFM. Získané výsledky byly podpořeny makrometodami, které probíhají při klasickém vyhodnocování nátěrových filmů. Byla zjištěna provázanost mezi hodnotou hrubosti, velikostí částic i odtrhovou zkouškou. Pomocí těchto metod je možné získat lepší představu o samotném povrchu vzorku, na který je možné dívat se jako na celek, i představu o jednotlivém rozložení částic pigmentů a vlastnostech samotného pojiva. Hodnocení nátěrových filmů pomocí nanotechniky bude do budoucna dále rozvedeno.

## Literatura

- [1.] FERENCZ, R., Sanchez, J., Blumich, B., Herrmann, W.: *AFM nanoindentation to determine Young's modulus for different APDM elastomers*, Polymer Testing 2012; (31), p. 425 – 432. Dostupné na: doi:10.1016/j.polymertesting.2012.01.003
- [2.] JEE, A.-Y., LEE, M.: *Comparative analysis on the nanoindentation of polymers using Atomic force microscopy*, Polymer testing 2010; (29), p. 95 -99. Dostupné na: doi:10.1016/j.polymertesting.2009.09.009
- [3.] ZHANG, G., Wei, Z., Ferrell R.E.: *Elastic modulus and hardness of muscovite and rectorite determined nanoindentation*, Applied Clay Science 2009; (43), p. 271 – 281. Dostupné na: doi:10.1016/j.clay.2008.08.010
- [4.] GRIRPRNTROG, M., Kramer, G., Cappela, B.: *Comparison of nanoindentation and AFM methods for the determination of polymers*, Polymer testing 2013; (32), p. 455 – 460. Dostupné na: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.01.011>
- [5.] EBENSTEIN, D.M., Pruitt, L.A.: *Nanoindentation of biological materials*, Nanotoday 2006; (1) 3 p. 26 – 33. Elsevier: ISSN:1748 0132
- [6.] OVAERT, T.C., Kimb, B.R., Wang, J.: *Multi-parameter models of the viscoelastic/plastic mechanical properties of coating via combined nanoindentation and non-linear finite element modeling*, Progress in Organic Coating 2003; (47), p. 312 – 323. Dostupné na: doi:10.1016/S0300-9440(03)00145-0
- [7.] GIRO-PALOMA, J., Rayon, E., Roa, J.J., Martinez, M., Fernandez, A.I.: *Effect of the filler on the nanomechanical properties of polypropylene in contact with paraffinic phase change material*, European Polymer Journal 2015; (63), p. 29 -36. Dostupné na: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.029>
- [8.] SELBY, A., Maldonado-Codina, C., Derby, B.: *Influence and specimen thickness on the nanoindentation of hydrogels: Measuring the mechanical properties of soft contact lenses*, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 2014; (35), p. 144 – 156. Dostupné na: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.11.023>
- [9.] FANG, T.-H., Chang, W.-J.: *Nanoindentation characteristic on polycarbonate polymer film*, Microelectronics Journal 2004; (35), p. 595 – 599. Dostupné na: doi:10.1016/j.mejo.2004.10.003

## Abstract

The evaluation of the paints and the paint films proceed by ISO standards in macroscopic scale. The aim is found optimum evaluation of the paint films in a microscopic and nanoscopic scale by nanotechnology – with the apparatus SOLVER next. There are evaluated these parameters: micro hardness, Young modulus, viscoelastic behavior of paint films and other. A real topography and roughness were studied by AFM on the surface of examined samples; the nanoindentation was used to identify micro hardness, which will be compared to the relative surface hardness of each other paint films. An epoxy ester resin was used as binder for the organic coating investigated. The examinees pigments were Diatomite, Talc, Wollastonite and even in its surface layer of polyaniline and zinc ferrite.