



9. Nanotehnološki dan, 27.11.2012



Vse snovi tečejo, kako pa tiste z nanodelci?

Vpliv nanodelcev na lastnosti in aplikacijo premazov

Lidija Slemenik Perše



Kemijski inštitut
Ljubljana
Slovenija

National
Institute of Chemistry
Slovenia

PREMAZI

- kompleksni, več-fazni koloidni sistemi
- aplikacija na različne substrate (les, kovina, plastika, steklo, ...)

vezivo



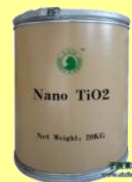
pigmenti



aditivi



funkcionalni
dodatki



topila



trdilci



NANODELCI

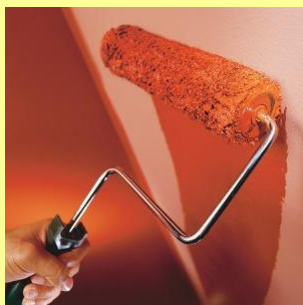
NALOGA in UPORABA PREMAZOV

- OSNOVNI PREMAZI (estetski videz),
- PREKRIVNI PREMAZI (zaščita),
- HIDROFOBNI, OLEOFOBNI PREMAZI (tekstil)
- IZOLATORJI (termični ščiti)
- IZKORIŠČANJE NEKONVENCIONALNIH VIROV ENERGIJE (topla voda, topel zrak)

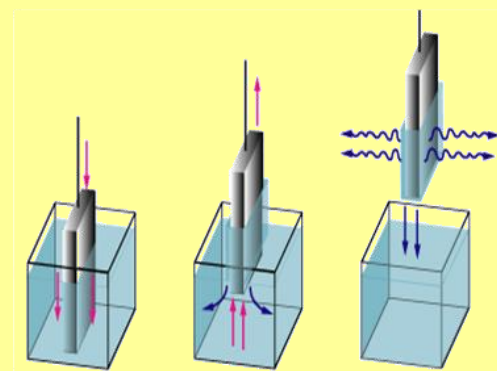
ČRNILA,
BARVE ZA PAPIR,
LAKI,
AVTOMOBILSKE BARVE,
ANTIKOROZIJSKE PREVLEKE,
SPEKTRALNO SELEKTIVNI PREMAZI ...

NANOS PREMAZOV

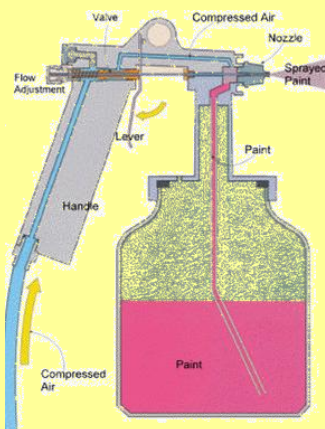
- ČOPIČI, ROČNI VALJČKI



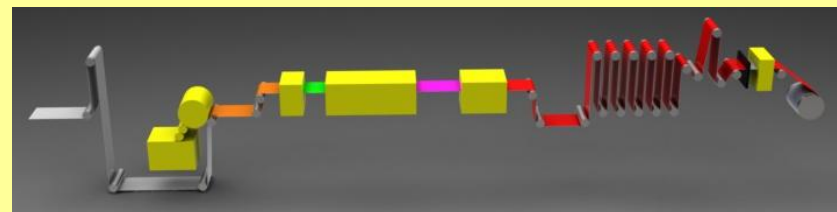
- TEHNIKA POTAPLJANJA
("dip coating")



- BRIZGANJE

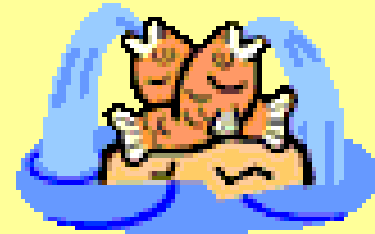


- NANAŠANJE IZ SVITKA
("coil coating")





Vse snovi tečejo?



REOLOGIJA

- veda o deformaciji in toku snovi
- “*Rheos*” – reka, teči \Rightarrow znanost toka

REOLOŠKI EKSPERIMENTI

- tokovno obnašanje tekočin (viskoznost)
- deformacijsko obnašanje trdnih snovi



velike deformacije (zaradi strižnih sil) \Rightarrow materiali tečejo

Panta Rei – vse teče!

TEKOČINE

NEWTONSKE

viskoznost ODVISNA od
temperature in tlaka

viskoznost NEODVISNA od
strižnih pogojev



NENEWTONSKE

viskoznost ODVISNA od
- temperature in tlaka,
- strižnih pogojev



NENEWTONSKE TEKOČINE

viskoznost odvisna od T, P in strižne obremenitve

- **PSEVDOPLASTIČNE** tekočine
(tekočine z upadajočo viskoznostjo)
- **DILATANTNE** tekočine
(tekočine z naraščajočo viskoznostjo)
- **“YIELD STRESS”** tekočine
(tekočine z mejno napetostjo)

- **ČASOVNO ODVISNE**

- **ČASOVNO NEODVISNE**

- VISKOELASTIČNE TEKOČINE



TOKOVNO OBNAŠANJE IN DEFORMACIJA

idealno viskozne
tekočine
(tok)



tekočine, kapljevine
Newtonov zakon

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

viskoelastične snovi



viskoelastične
tekočine



viskoelastične
trdne snovi,
geli, elastomeri

idealno elastične
trdne snovi
(deformacija)



trdne snovi
Hookov zakon

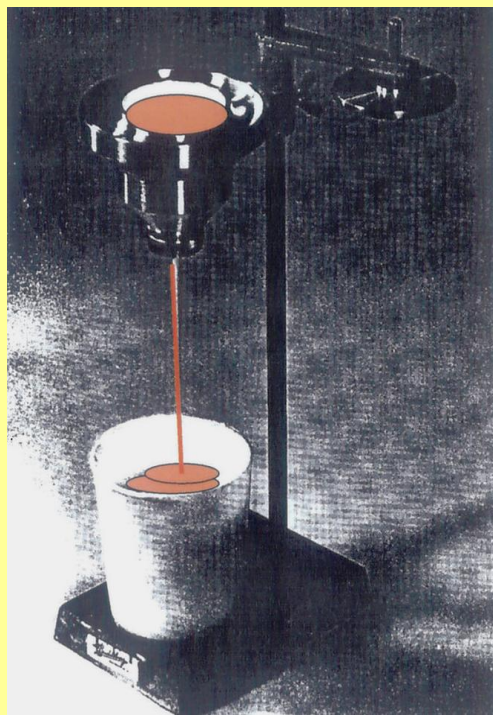
$$\sigma = E \varepsilon$$

MERILNI SISTEMI ZA DOLOČEVANJE REOLOŠKIH PARAMETROV

zgodovina
VODNA URA
(51 vode, 6 min)



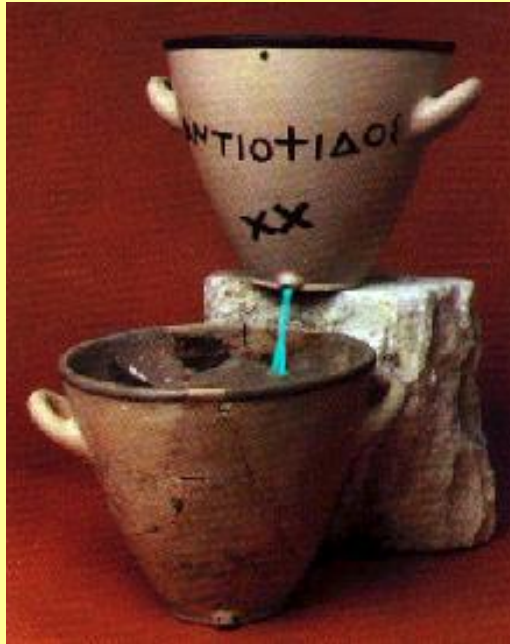
industrija
ČAS IZTEKANJA
(kinematična viskoznost)



znanost, razvoj
ABSOLUTNI MERILNI SISTEMI
(rotacijski, oscilacijski reometri, ...)



TOKOVNE ČAŠE



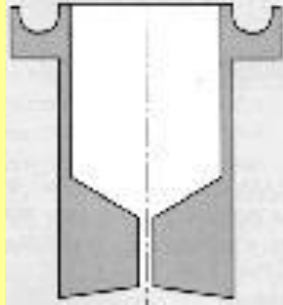
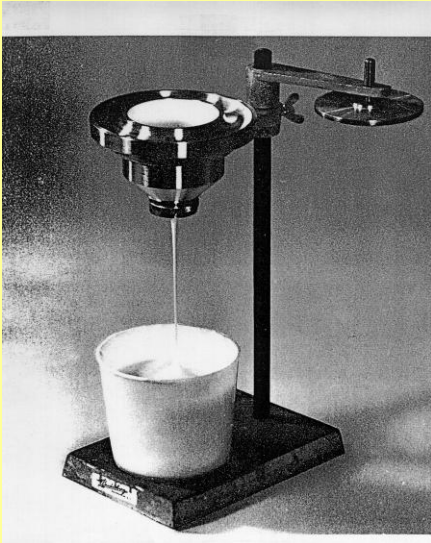
ČAS IZTEKANJA
(pred ~ 3500 leti)
 $5 \text{ l} = 6 \text{ min}$



ČAS IZTEKANJA
(danes)
konstantna strižna napetost

TOKOVNE ČAŠE

ISO standard



- primerne samo za newtonske tekočine
 - meritev v eni točki
 - konstantna strižna napetost
-
- strižna hitrost ni definirana
 - informacije o ne-Newtonskem in časovno odvisnem obnašanju niso natančne

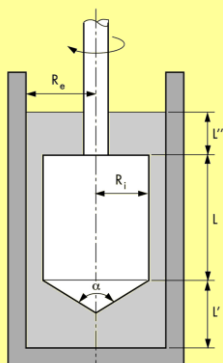
- Tokovne lastnosti
- Tiksotropija ?
- Stabilnost ?
- Elastični vplivi ?
- Temperatura ?

ROTACIJSKI REOMETRI

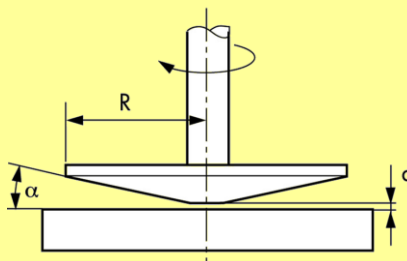


- za vse vrste viskoelastičnih materialov
- dobro definirana strižna hitrost
- natančna kontrola temperature

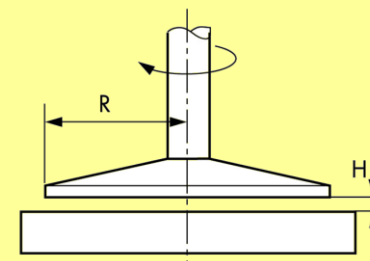
SENZORSKI SISTEMI



**sistem
koaksialnih valjev**
(niso primerni za paste)

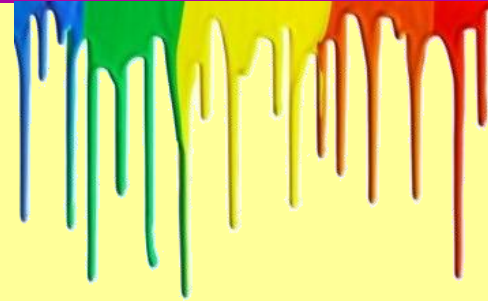


**sistem
stožec in plošča**
(velikost delcev <math>< 5 \mu\text{m}</math>)



**sistem
vzporednih plošč**
(visoko-viskozne tekočine)

ZAŠČITNI, DEKORATIVNI, FUNKCIONALNI PREMAZI

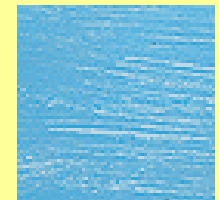


Komercialni produkti, katerih uspeh je močno odvisen od reologije!!!

Za uspešno aplikacijo in nastanek filma je visoka stopnja nadzorovanja toka nujna!!

Tekoče stanje (posoda) => končni sloj na substratu (tanek, trden, homogen)

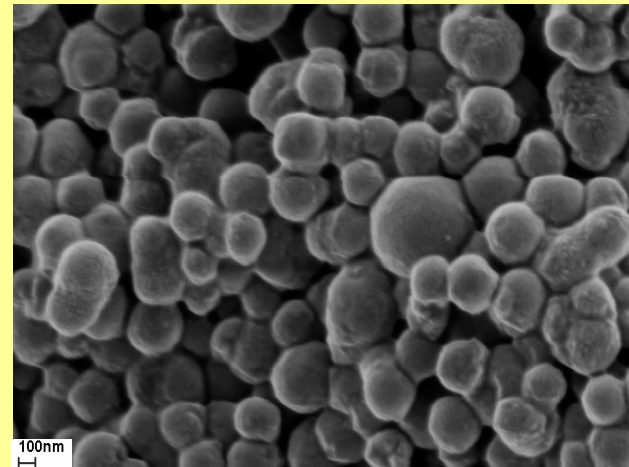
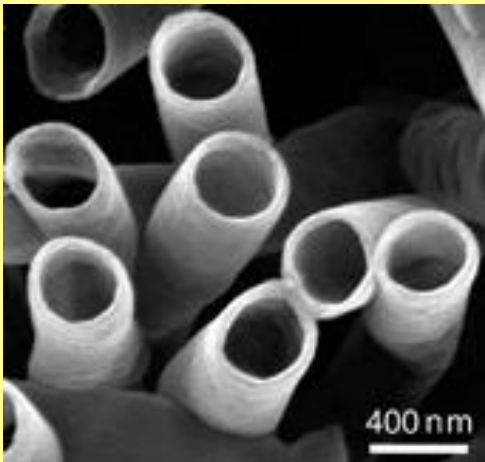
Nova formulacija mora biti optimizirana za probleme stekanja, izravnave in stabilnosti proti usedanju pigmentov.



NANODELCI – specifične lastnosti zaradi svoje “velikosti”

PROBLEMI:

- Aglomeracija
- Flokulacija
- Porazdelitev delcev (dispergiranje)
- Dostopnost površine (površinsko aktivni materiali, katalizatorji)



PREMAZI Z NANODELCI

ŽELENE LASTNOSTI PREMAZOV:

- **uniformen, enakomeren tanek sloj na substratu**

(optimalen izgled, zaščita in funkcionalnost ter maksimalna ekonomičnost)

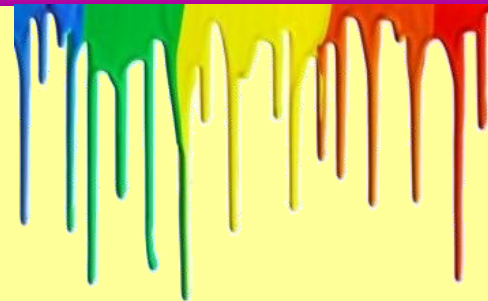
OSNOVNE ZAHTEVE MED PROCESOM NASTANKA FILMA:

1. **Odprava vseh nepravilnosti** (sledovi čopiča, valjčkov, ...)

2. **Odprava prekomernega toka tekočega premaza pod vplivom gravitacije**
(na vertikalni podlagi)

3. **Stabilnost premaza** (sedimentacija, flokulacija, ...)

REOLOGIJA PREMAZOV



STRUKTURA V STANJU MIROVANJA

OSCILACIJSKI TESTI => separacija, sedimentacija

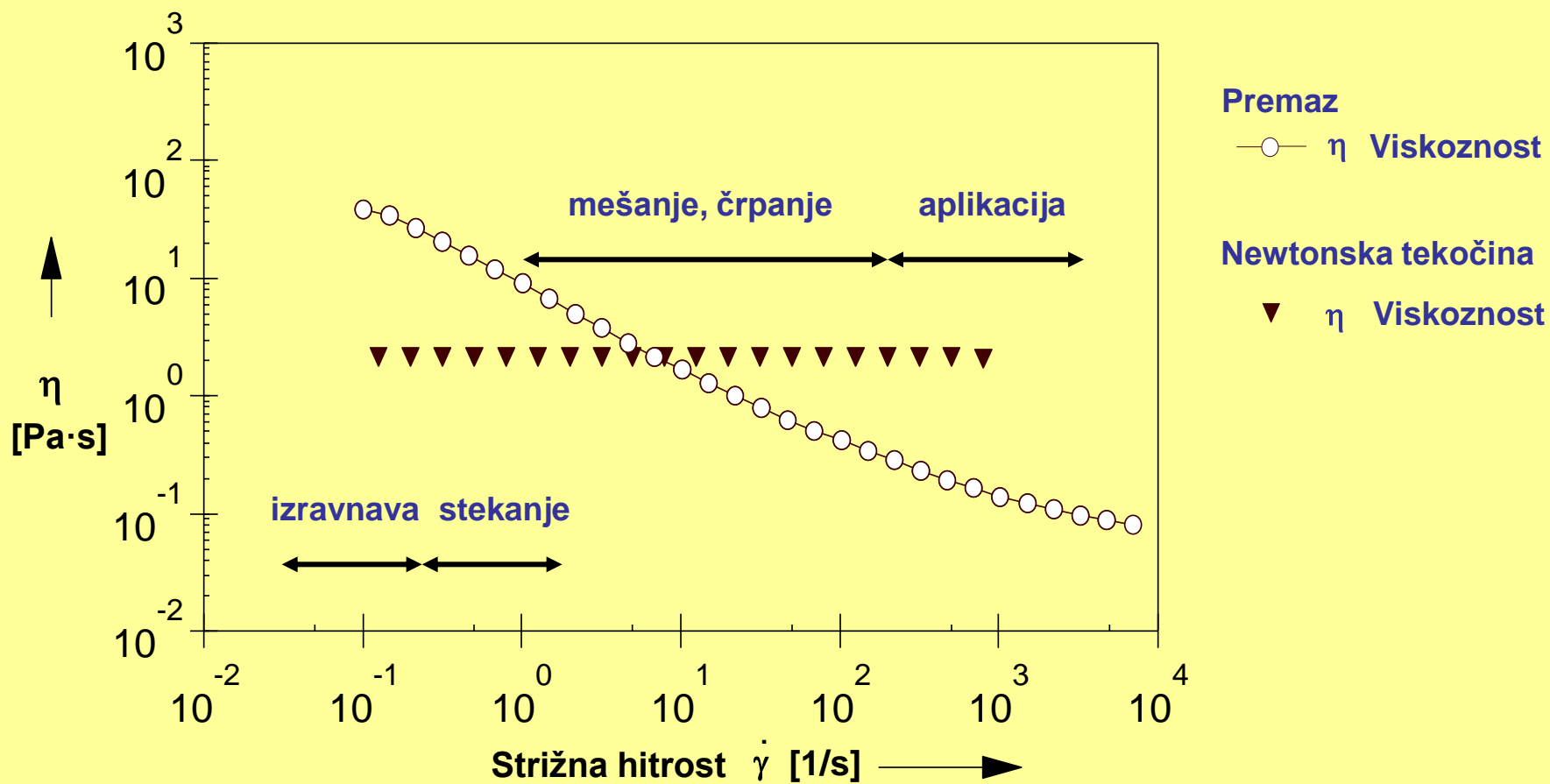
TOKOVNO OBNAŠANJE v širokem območju strižnih hitrosti

TOKOVNI TESTI => aplikacija na substrat

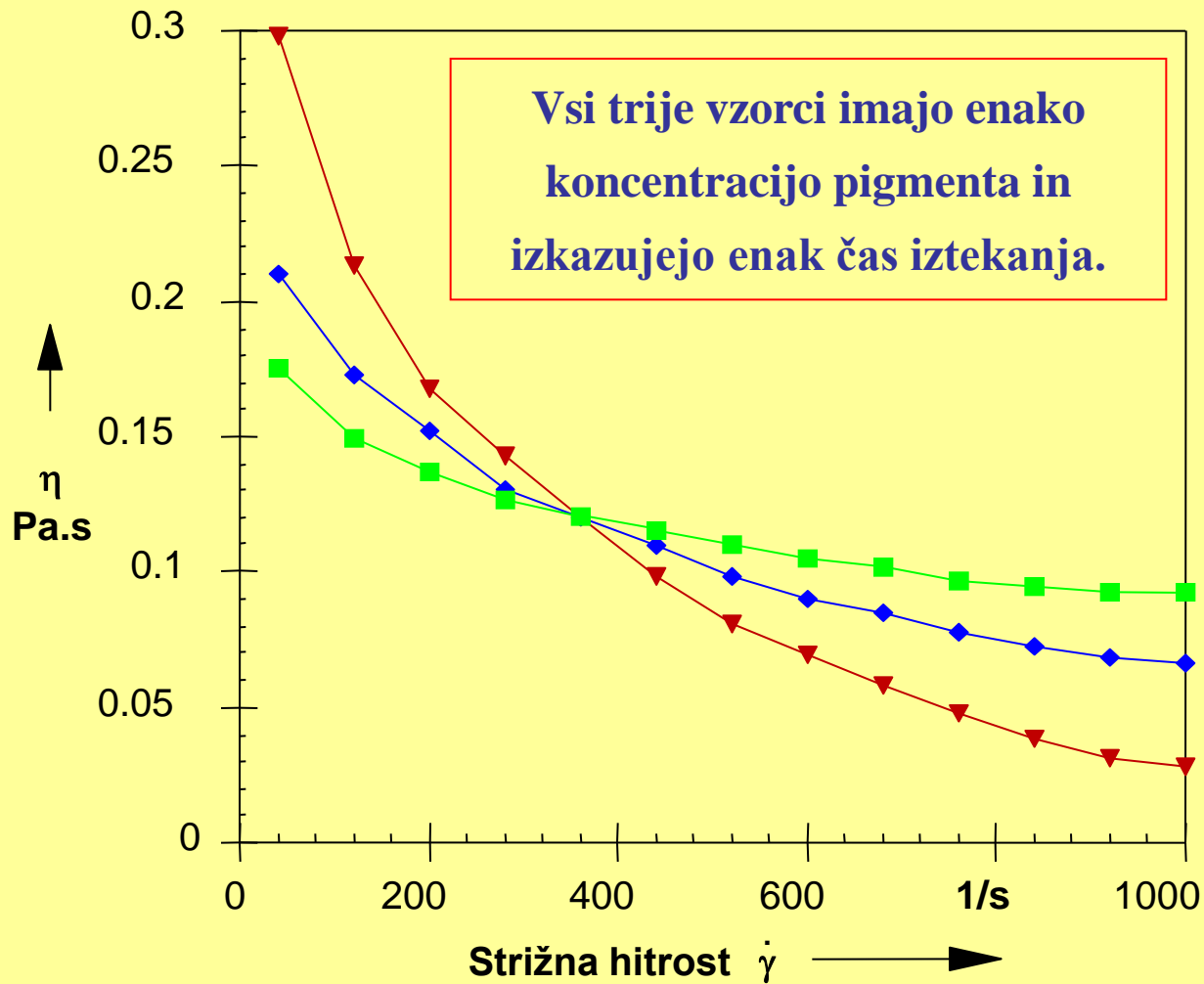
OBNAŠANJE PREMAZA PO APLIKACIJI

OBNOVA STRUKTURE => površinska izravnava, debelina nanosa, ...

Tokovno obnašanje premazov



Vsi trije vzorci imajo enako koncentracijo pigmenta in izkazujejo enak čas iztekanja.



Premaz, vezivo 1

—▼— η viskoznost

Premaz, vezivo 2

—◆— η viskoznost

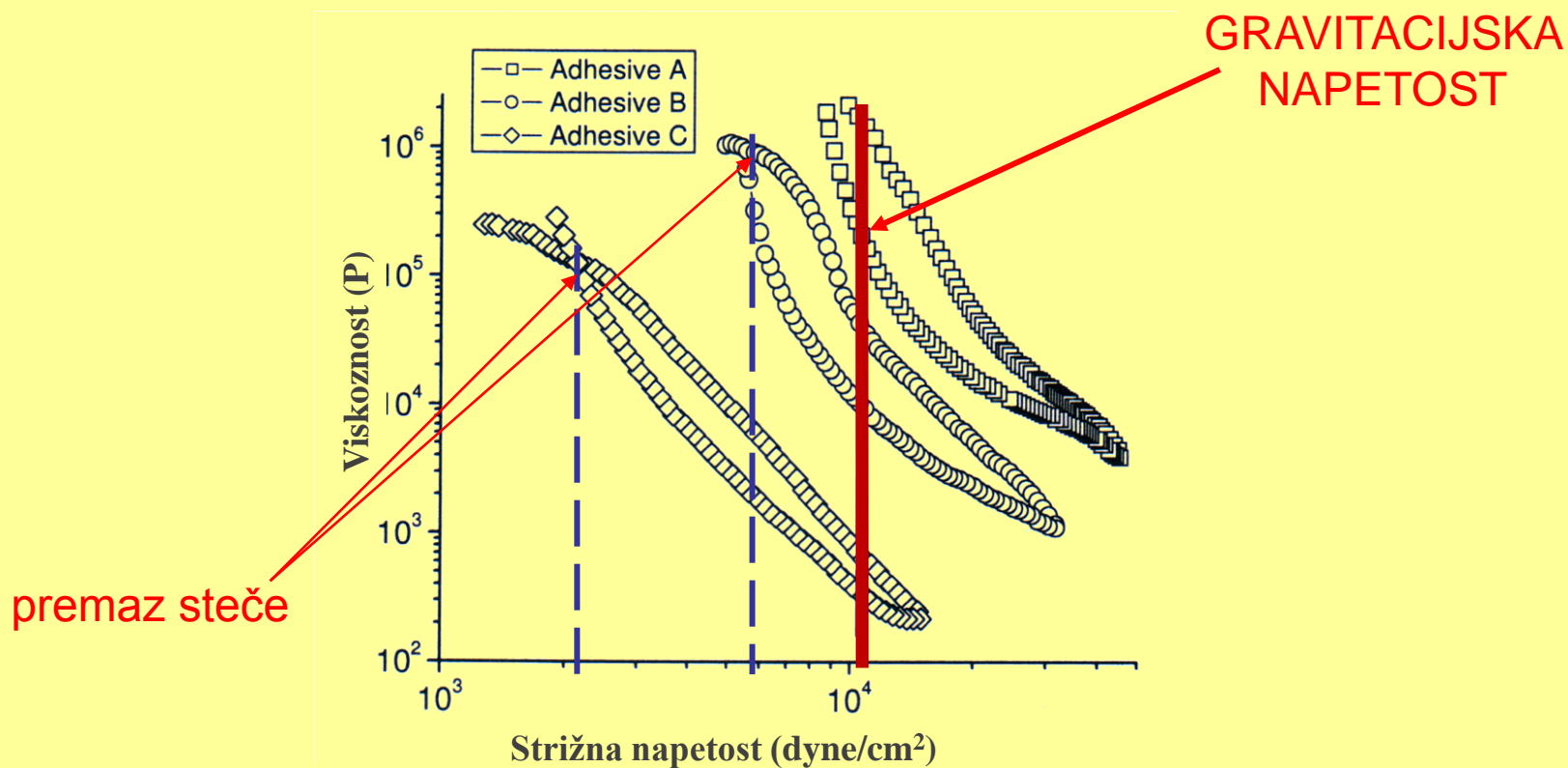
Premaz, vezivo 3

—■— η viskoznost

PREMAZI Z NANODELCI

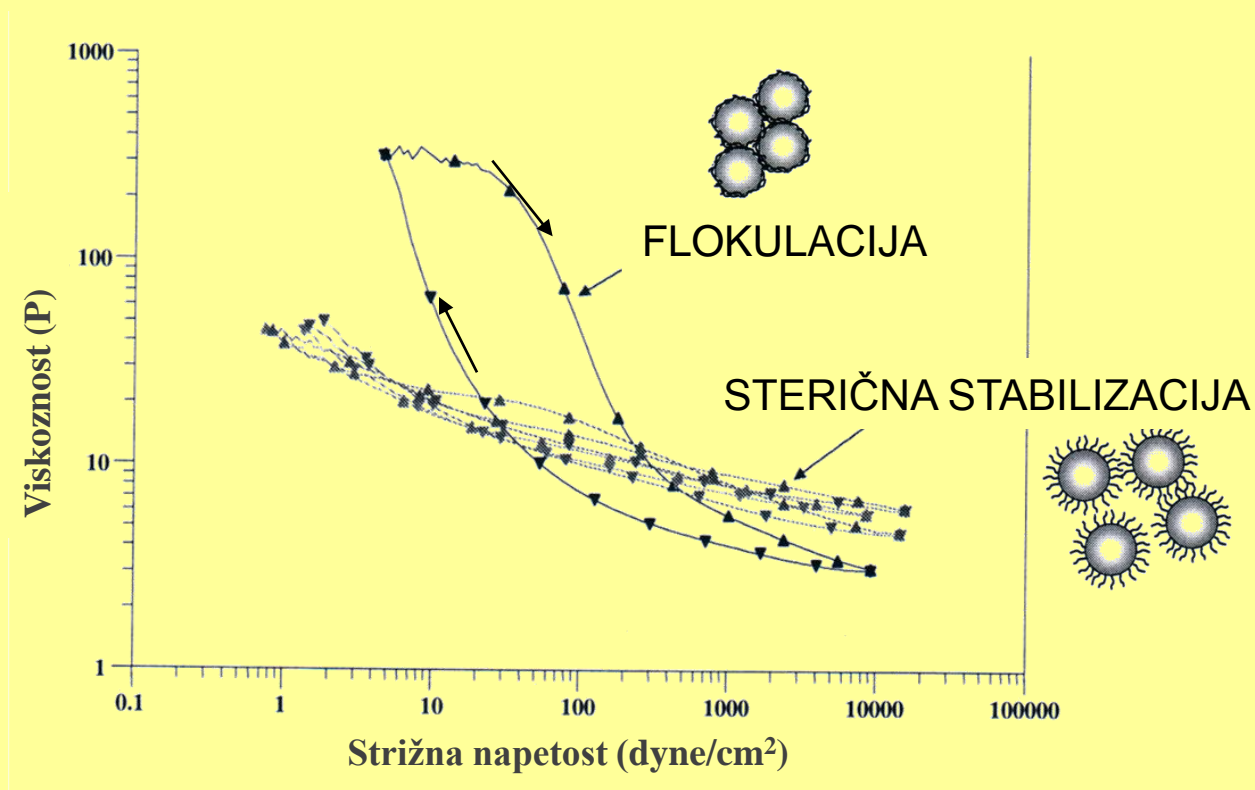
Ali se bo premaz obdržal na steni?

DA, če bo mejna napetost premaza večja od gravitacijske napetosti !!!



PREMAZI Z NANODELCI

Vpliv aglomeracije nanodelcev na tokovne lastnosti premazov



Pod vplivom striga se aglomerati porušijo => viskoznost se zmanjša

Odstranitev striga => reaglomeracija ni trenutna => histerezna zanka => tiksotropija

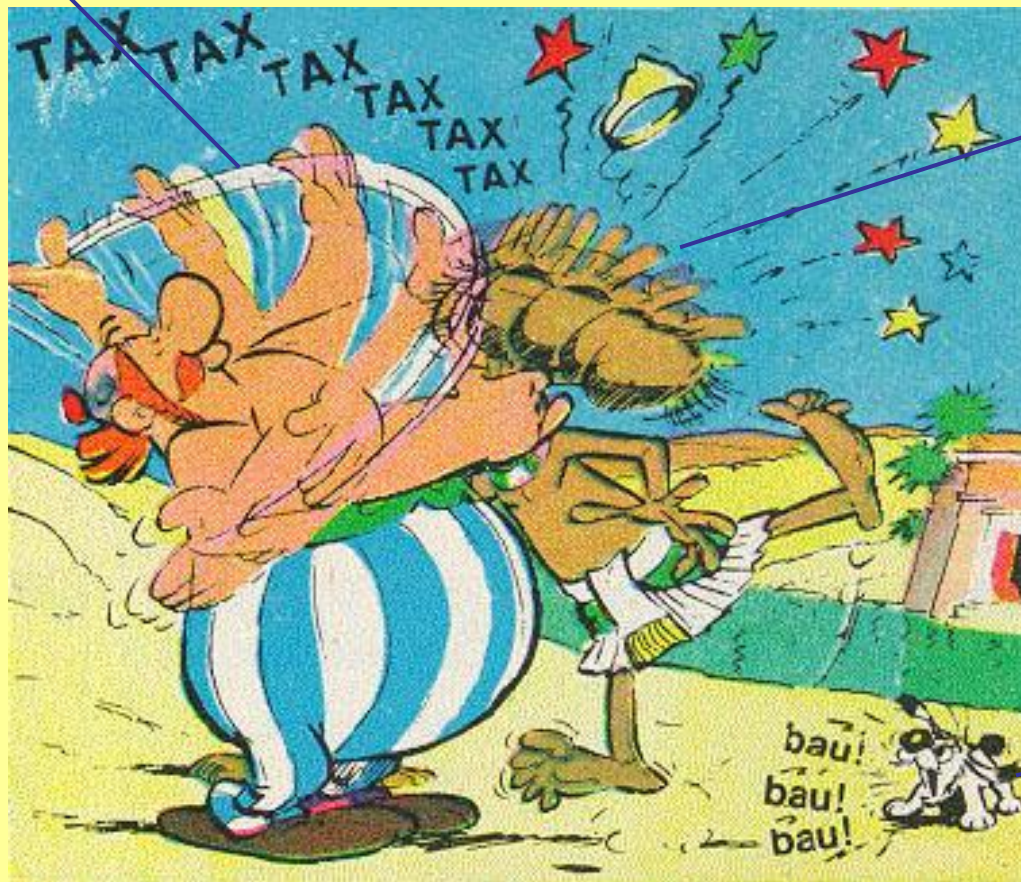
OSCILACIJSKE MERITVE

- Zaradi pojava elastičnih vplivov – viskoelastičnost – meritve viskoznosti niso dovolj!!!
- Viskoelastične lastnosti
- Razmerje med elastičnim in viskoznim delom



OSCILACIJSKE MERITVE

Nastavljena vrednost (amplituda)

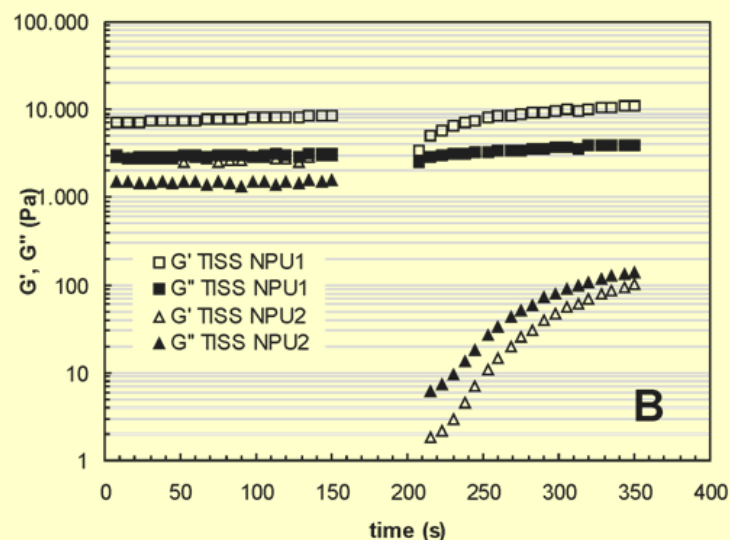
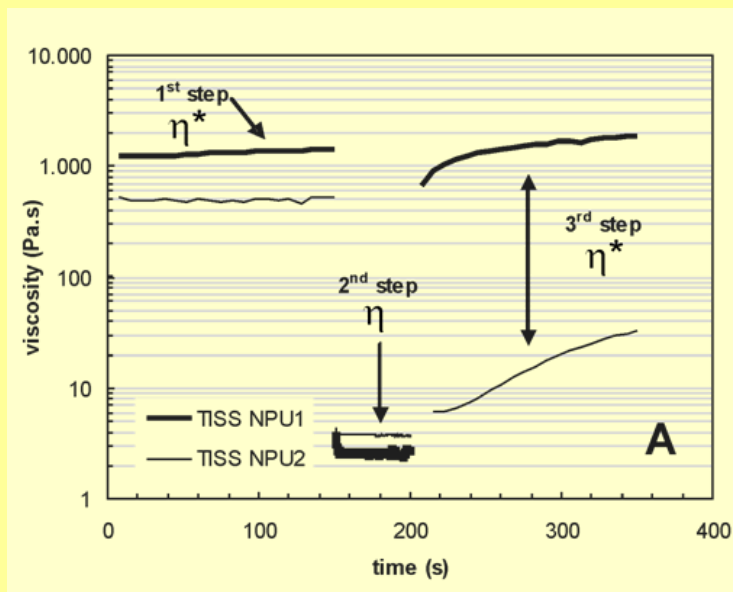


izmerjena amplituda
in fazni zamik

$\Rightarrow G', G''$

merilec frekvence

Vpliv reoloških lastnosti na izgled končnega filma na substratu



HITROST OBNOVE

- NPU1: hitra obnova (nehomogen film)
- NPU2: počasna obnova (enakomeren, homogen film)

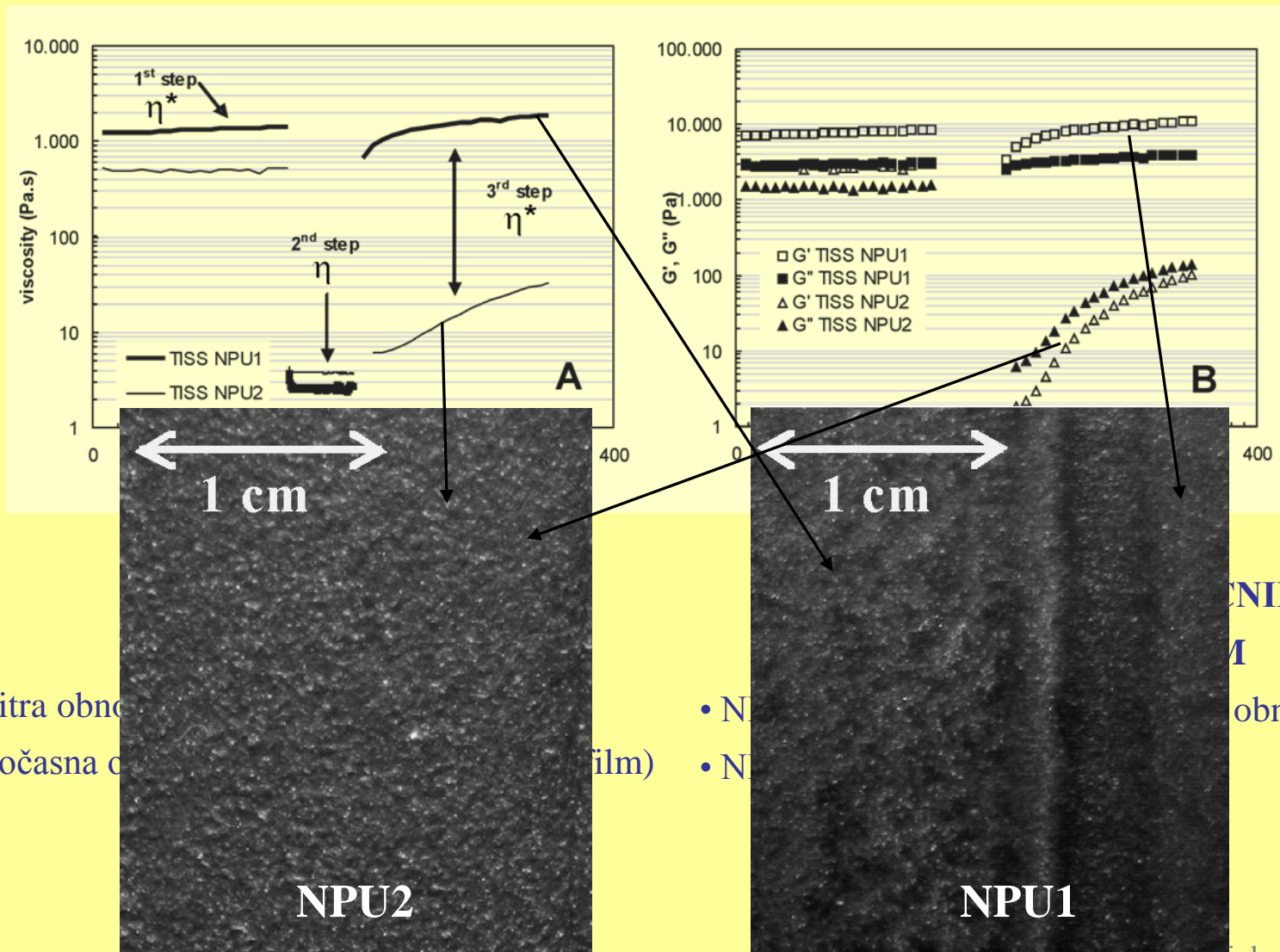
NPU2

RAZMERJE MED ELASTIČNIM IN VIZKOZNIM DELOM

- NPU1: $G' > G''$ v mirovanju in po obnovi
- NPU2: $G' > G''$ v mirovanju
 $G' < G''$ po obnovi

NPU1

Vpliv reoloških lastnosti na izgled končnega filma na substratu



- NPU1: hitra obnova (hitro obnovi)
- NPU2: počasna obnova (počasno obnovi)

- NPU1: hitra obnova (hitro obnovi)
- NPU2: počasna obnova (počasno obnovi)



