

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

**INTELIGENTNÍ POLYMERNÍ POJIVA NA BÁZI
STRUKTUROVANÝCH SAMOSÍŤUJÍCÍCH LATEXŮ**

DISERTAČNÍ PRÁCE

2020

Ing. Adéla Růckerová

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
MACROMOLECULAR MATERIALS

**SMART COATING BINDERS BASED ON STRUCTURED
SELF-CROSSLINKING LATEXES**

DOCTORAL THESIS

2020

Ing. Adéla Růckerová

Autor: Ing. Adéla Rückarová

Vedoucí práce: prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.

Školitel specialista: Ing. Jana Machotová, Ph.D.

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Ing. Adéla Růčková

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí mé práce Ing. Janě Machotové, Ph.D. a prof. Ing. Andréee Kalendové, Dr. za cenné rady a náměty v celém průběhu studia. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Jozefu Rychlému DrSc. a kolegům z Ústavu polymérov AV SR za testování vzorků z hlediska hořlavosti, také Ing. Mgr. Lucii Zárybnické, Ph.D. za poskytnuté náměty a konzultace a v neposlední řadě také prof. Ing. Jaromíru Šňupárkovi za odborné konzultace, ale také své rodině za podporu v průběhu celého studia.

ANOTACE

Práce s názvem „Inteligentní polymerní pojiva na bázi strukturovaných samosíťujících latexů“ se zabývá studiem, přípravou, hodnocením a aplikací jednosložkových pojiv vodou ředitelných nátěrových hmot připravovaných technikou emulzní polymerace. Do struktury latexových částic lze kovalentně navázat funkcionalizované sloučeniny, které zapříčiňují vznik polymerní sítě uvnitř těchto částic, popř. umožňují následné mezičásticové síťování po přidání síťující složky. Deriváty *cyklo*-trifosfazenu například mohou sloužit jako vnitročásticové síťovadlo a jejich přítomnost navíc snižuje hořlavost takto připravených nátěrových povlaků. Dále byla pozornost věnována vzniku a eliminaci tzv. bleskové koroze, jejíž výskyt bývá při nanášení vodných pojiv na kovové substráty velmi častý. Zakomponováním již velmi malého množství nanočástic oxidu zinečnatého do latexového pojiva v průběhu jeho přípravy lze tento jev dostatečně eliminovat a tím zlepšit jak mechanické vlastnosti nátěrů, tak jejich vzhled. Vlastnosti takto připravených nátěrových povlaků byly také modifikovány za použití alternativního mezičásticového síťovadla poly(amido)aminu nulté generace místo konvenčního dihydrazidu kyseliny adipové.

KLÍČOVÁ SLOVA

Emulzní polymerace, latex, oxid zinečnatý, retardér hoření, fosfazen, blesková koroze, 0G PAMAM

TITLE

Smart coating binders based on structured self-crosslinking latexes.

ANNOTATION

The thesis with the title „Smart coating binders based on structured self-crosslinking latexes“ is focused on study, preparation, characterization and application of one-component polymeric binders for waterborne coatings. The latexes were prepared using the emulsion polymerization technique. The functionalized compounds can be covalently linked in the structure of latex-particles, which causes the intra-particle crosslinking resulting in microgel particles or the subsequent inter-particle crosslinking reaction. Ideal candidates for achieving this effect from this group of compounds are phosphazene derivatives, which can act as intra-particle crosslinking agents and also as flame retardants in the resulting coatings. A section of the thesis is also dedicated to the so-called flash rust creation and elimination. The phenomenon occurs frequently when a latex paint is applied on metal substrates. This phenomenon can be eliminated by the incorporation of a relatively low amount of nano-sized zinc oxide in latex binders during their polymerization, which results in improvement of mechanical and optical properties of the resulting coatings. Properties of coatings prepared this way were also modified by replacing the conventional ADH – inter-particle crosslinker for the novel 0G PAMAM dendrimer.

KEYWORDS

Emulsion polymerization, latex, flame retardant, phosphazene, zinc oxide, flash rust, 0G PAMAM

SEZNAM ZKRATEK

MMA	methylnmethakrylát
BA	butylaktylát
KMA	kyselina methakrylová
TFEMA	2,2,2-trifluorethylmethakrylát
HACTF	hexaallylamino-cyklo-trifosfazen
DAAM	diacetonakrylamid
ADH	dihydrazid kyseliny adipové
<i>MFFT</i>	minimální filmotvorná teplota [°C]
T_g	teplota skelného přechodu [°C]
HRR	rychlost uvolňování tepla (Heat Release Rate) [kW.m ⁻²]
TSR	celkové množství uvolněného kouře (Total Smoke Release) [m ² .m ⁻²]
EHC	výhřevnost (Effective Heat of Combustion) [MJ.kg ⁻¹]
MARHE	maximální průměrná rychlost uvolňování tepla (Maximum Average Rate of Heat Emission) [kW.m ⁻²]
TOC	celková spotřeba kyslíku (Total Oxygen Consumed) [g]
<i>nano-ZnO</i>	nanostrukturní oxid zinečnatý
OG PAMAM	poly(amido)amin nulté generace
THF	tetrahydrofuran
JS	jodometrická stupnice
M_c	průměrná molekulová hmotnost částí polymeru mezi uzlovými body
ICP-OES	elementární analýza s indukčně vázaným plazmatem
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
MS	hmotnostní spektrometrie
NMR	nukleární magnetická rezonance

OBSAH

ÚVOD.....	15
1 TEORETICKÁ ČÁST	16
1.1 Radikálová polymerace.....	16
1.1.1 Mechanismus radikálové polymerace.....	16
1.2 Emulzní polymerace.....	20
1.2.1 Mechanismus konvenční emulzní polymerace	20
1.2.2 Další druhy emulzní polymerace	22
1.2.3 Využití emulzní polymerace	23
1.3 Polymerní mikrogely.....	23
1.3.1 Příprava polymerních mikrogelů	24
1.3.2 Aplikace polymerních mikrogelů	25
1.3.3 Využití mikrogelů pro nátěrové hmoty.....	25
1.4 Tvorba nátěrových filmů.....	25
1.4.1 Chemická tvorba nátěrového filmu.....	26
1.4.2 Fyzikální tvorba nátěrového filmu.....	26
1.4.3 Tvorba filmů z latexů.....	26
1.5 Hořlavost polymerních materiálů.....	27
1.5.1 Termický rozklad polymerů.....	28
1.5.2 Termooxidační rozklad polymerů.....	29
1.6 Retardace hoření.....	29
1.7 Fosfazený	31
1.7.1 Syntéza cyklofosfazenů	32
1.7.2 Aplikace derivátů fosfazenu	34
1.8 Dendrimery	34
1.8.1 Struktura dendrimerů	35
1.8.2 PAMAM dendrimery	35

1.8.3	Syntéza PAMAM dendrimerů	35
1.8.4	Vlastnosti PAMAM dendrimerů.....	37
1.8.5	Aplikace PAMAM dendrimerů	37
1.9	Blesková koroze	38
1.9.1	Inhibitory bleskové koroze	38
2	CÍLE PRÁCE.....	41
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	42
3.1	Použité chemikálie	42
3.1.1	Monomery.....	42
3.1.2	Vnitročásticové síťovadlo	43
3.1.3	Mezičásticová síťovadla	44
3.1.4	Iniciátor	45
3.1.5	Emulgátor.....	45
3.1.6	Nanostrukturní oxid zinečnatý (<i>nano-ZnO</i>)	45
3.1.7	Ostatní chemikálie	45
3.2	Syntéza vodných disperzí.....	46
3.3	Optimalizace množství diacetonakrylamidu ve struktuře obalu latexových částic ...	48
3.3.1	Charakterizace vodných disperzí	48
3.3.2	Charakterizace polymerů	49
3.3.3	Příprava a hodnocení nátěrových povlaků.....	50
3.4	Optimalizace množství hexaallylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu a jeho umístění v latexových částicích.....	51
3.4.1	Charakterizace vodných disperzí	53
3.4.2	Charakterizace polymerů	53
3.4.3	Příprava a hodnocení nátěrových povlaků.....	53
3.5	Optimalizace množství 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu ve struktuře latexových částic	54

3.5.1	Charakterizace vodných disperzí	55
3.5.2	Charakterizace polymerů	56
3.5.3	Příprava a hodnocení nátěrových povlaků	56
3.6	Optimalizace množství přidaného nanostrukturního oxidu zinečnatého	57
3.6.1	Charakterizace vodných disperzí	58
3.6.2	Charakterizace polymerů	58
3.6.3	Příprava a hodnocení nátěrových povlaků	58
3.7	Studium vlivu alternativního mezičásticového síťovadla	59
3.7.1	Charakterizace vodných disperzí	60
3.7.2	Charakterizace polymeru	61
3.7.3	Příprava a charakterizace nátěrových povlaků	61
3.8	Použité metody	63
3.8.1	Stanovení obsahu sušiny	63
3.8.2	Stanovení obsahu koagulátu	63
3.8.3	Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda	63
3.8.4	Stanovení pH	64
3.8.5	Zkouška tvrdosti nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze	64
3.8.6	Stanovení tloušťky nátěrových filmů	64
3.8.7	Stanovení vzhledu nátěrových filmů	64
3.8.8	Stanovení minimální filmotvorné teploty (<i>MFFT</i>)	65
3.8.9	Mřížková zkouška	65
3.8.10	Zkouška padajícím závažím	66
3.8.11	Zkouška hloubením	66
3.8.12	Stanovení odolnosti kapalinám - kloboučková metoda	67
3.8.13	Zkouška hořlavosti pomocí duálního kónického kalorimetru	67
3.8.14	Dynamický rozptyl světla (DLS)	68
3.8.15	Diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC)	68

3.8.16	Stanovení extrahovatelného podílu.....	69
3.8.17	Stanovení odolnosti nátěru methylethylketonu.....	69
3.8.18	Stanovení lesku nátěru leskoměrem	69
3.8.19	Stanovení síťové hustoty polymerů	70
3.8.20	¹ H NMR.....	71
3.8.21	Zrychlený laboratorní test pro zjištění bleskové koroze.....	71
3.8.22	Stupnice korozních projevů ASTM D 610	71
3.8.23	Vyhodnocení bleskové koroze pomocí jodometrické stupnice	72
3.8.24	Stanovení absorpce vody	73
3.8.25	Nespalitelný podíl.....	73
3.8.26	Tenziometrie	74
3.8.27	Zeta potenciál.....	74
3.8.28	Elementární analýza (ICP-OES).....	75
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	76
4.1	Zvolení optimálního množství DAAM.....	76
4.1.1	Charakterizace vodných disperzí.....	76
4.1.2	Charakterizace polymerů	77
4.1.3	Hodnocení hořlavosti nátěrových povlaků	79
4.1.4	Hodnocení nátěrových povlaků na skleněných podložkách.....	80
4.1.5	Hodnocení nátěrových povlaků na ocelových podložkách.....	82
4.1.6	Vyhodnocení optimálního množství DAAM.....	83
4.2	Zvolení optimálního množství hexaallylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu a jeho umístění v latexových částicích.....	83
4.2.1	Charakterizace vodných disperzí s obsahem HACTF	84
4.2.2	Charakterizace polymerů	85
4.2.3	Stanovení obsahu HACTF v polymerních mikrogelech.....	87
4.2.4	Hořlavost polymerů	89

4.2.5	Hodnocení nátěrových povlaků na skleněných podložkách.....	91
4.2.6	Hodnocení nátěrových povlaků na ocelových podložkách.....	95
4.2.7	Vyhodnocení optimálního množství HACTF a jeho umístění v latexových částicích	96
4.3	Zvolení optimálního množství přidaného nanostrukturního oxidu zinečnatého.....	96
4.3.1	Charakterizace vodných disperzí.....	97
4.3.2	Charakterizace polymerů	99
4.3.3	Hodnocení nátěrových povlaků s obsahem <i>nano-ZnO</i> na skleněných podložkách	104
4.3.4	Hodnocení odolnosti nátěrových povlaků s obsahem <i>nano-ZnO</i> rozpouštědlem kloboučkovou metodou.....	106
4.3.5	Hodnocení nátěrových povlaků s obsahem <i>nano-ZnO</i> na ocelových podložkách	113
4.3.6	Hodnocení vlivu nátěrových povlaků s obsahem <i>nano-ZnO</i> na vznik bleskové koroze na ocelových podložkách.....	114
4.3.7	Vyhodnocení optimálního množství přidávaného nanostrukturního oxidu zinečnatého	122
4.4	Zvolení optimálního množství 2,2,2-trifluoethylmethakrylátu ve struktuře latexových částic	123
4.4.1	Charakterizace vodných disperzí.....	123
4.4.2	Charakterizace polymerů	125
4.4.3	Hořlavost polymerů s obsahem fluorovaného komonomeru.....	126
4.4.4	Hodnocení nátěrových povlaků na skleněných podložkách.....	129
4.4.5	Hodnocení povrchových vlastností nátěrových filmů	131
4.4.6	Hodnocení nátěrových povlaků na ocelových podložkách.....	133
4.4.7	Vyhodnocení optimálního množství 2,2,2-trifluoethylmethakrylátu ve struktuře latexových částic.....	134
4.5	Hodnocení vlivu alternativního mezičásticového síťovadla	134
4.5.1	Charakterizace vodných disperzí.....	135

4.5.2	Charakterizace polymerů a studium síťové hustoty s ohledem na použité síťovadlo	136
4.5.3	Vliv mezičásticového síťovadla na hořlavost polymerů.....	139
4.5.4	Vliv mezičásticového síťovadla na absorpci vody nátěrových povlaků.....	143
4.5.5	Hodnocení vlivu mezičásticového síťovadla na vlastnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách	146
4.5.6	Hodnocení vlivu mezičásticového síťovadla na vlastnosti nátěrových povlaků na ocelových podložkách.....	149
4.5.7	Hodnocení vlivu nátěrových povlaků s obsahem alternativního mezičásticového síťovadla na vznik bleskové koroze na ocelových podložkách	150
4.5.8	Vyhodnocení vlivu mezičásticového síťovadla na vlastnosti nátěrových povlaků	158
5	ZÁVĚR	159
6	POZNATKY A PŘÍNOSY DISERTAČNÍ PRÁCE	161
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	163
8	SEZNAM OBRÁZKŮ	174
9	SEZNAM TABULEK	177
10	PUBLIKAČNÍ ČINNOST	179
11	PŘÍLOHY	182

ÚVOD

Původně se pod označením latex skrývala pouze přírodní mléčná kapalina, získávaná ze stromů *Castilla elastica*, ovšem v průběhu let, a se stále se zvyšující se spotřebou tohoto přírodního latexu, bylo stejné pojmenování přejato i pro syntetické koloidní suspenze připravené technikou emulzní nebo suspenzní polymerace. [1] Vzhledem k neustále se zvyšující produkci polymerních materiálů a jejich spotřebě sílí i tlak na ochranu životního prostředí v souvislosti s jejich výrobou, užíváním i recyklací.

Konkrétně v oblasti nátěrových hmot, kdy při aplikaci klasických rozpouštědlových polymerních systémů je obsah organických těkavých látek uvolněných do ovzduší vysoký, objevuje se v posledních desetiletích tendence nahrazovat tyto konvenční nátěrové systémy alternativními, založenými na vodné bázi. Ačkoliv v současné době latexové nátěrové hmoty nepřesahují svými vlastnostmi rozpouštědlové nátěrové hmoty, jejich vývoj se dostává do popředí zájmu a v mnoha ohledech se již těmto klasickým nátěrovým hmotám vyrovnají. [2; 3]

Emulzní polymerace, jakožto technika, kterou se pojiva latexových nátěrových hmot připravují, nabízí díky své rozmanitosti možnost zpravování nejrůznějších monomerů a tím umožňuje připravit polymerní pojiva s rozličnými mechanickými a optickými vlastnostmi. [4] Emulzní mikrogely se zabudovanými funkčními skupinami nabízejí možnost síťování polymerních řetězců jak uvnitř latexových částic, tak i latexové částice mezi sebou, což značně ovlivňuje mechanické vlastnosti a odolnost výsledných nátěrových povlaků. [5; 6] Polymerní pojiva na bázi emulzních kopolymerů nabízejí svoji aplikaci, jakožto pojiva nátěrových hmot na nejrůznější druhy substrátů, ale kvůli své transparentní povaze, výborným filmotvorným vlastnostem a relativně vysokému lesku, i jako krycí laky. [7]

Zabudování molekul fosfazenu do struktury latexových částic se navíc projeví sníženou výslednou hořlavostí nátěrového povlaku, což může být vyžadováno při speciálních aplikacích z bezpečnostního hlediska, převážně při aplikaci v interiérech. [8 - 10] I velmi rozšířený negativní jev bleskové koroze lze při použití vodných disperzí eliminovat, a to za použití aditiv v podobě *nano*-pigmentů. [11 - 13]

1 TEORETICKÁ ČÁST

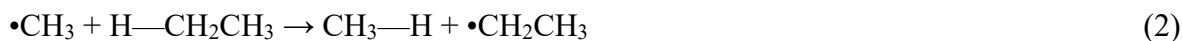
1.1 Radikálová polymerace

Radikálové polymerace vinylických monomerů, které obsahují reaktivní dvojnou vazbu mezi uhlíky, se v praxi často využívá pro výrobu mnoha druhů polymerních materiálů, jako např. polystyrenu (PS), nízkohustotního polyethylenu (LDPE), polyvinylchloridu (PVC) nebo akrylátových polymerů.

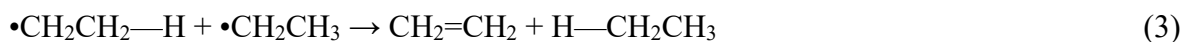
Radikál, jako takový, se může v systému vyskytovat v souvislosti se čtyřmi různými reakcemi. Po dekompozici např. dekompozice etanu za vzniku dvou metylových radikálů lze zaznamenat následující reakce, znázorněné na nízkých uhlovodících. [14]



1. Transfer – atomu vodíku mezi etylénem a metylovým radikálem



2. Eliminační reakce, také označovaná jako disproportionace – eliminace vodíkového atomu z etylového radikálu



3. Kombinační reakce, také zvaná rekombinace – z metylového a etylového radikálu vzniká molekula propanu



4. Adice – adice metylového radikálu na molekulu etylenu za vzniku propylového radikálu

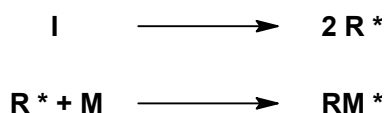


1.1.1 Mechanismus radikálové polymerace

Proces radikálové polymerace sestává ze tří základních kroků: iniciace, propagace a terminace, jednotlivé dílčí kroky jsou schematicky znázorněny na Obrázku 1–4. [15; 16]

Iniciace

Polymerace bývá zahájena přidáním stabilního radikálu k reaktantům, přičemž tento krok může probíhat dvojím způsobem. V prvním případě dochází k dekompozici kovalentní vazby iniciátoru absorbováním potřebného množství energie, nebo v druhém případě, přesunem elektronu z iontu nebo atomu, obsahujícím nepárový elektron. Samotný proces iniciace tedy sestává ze dvou následných kroků, rozpadu iniciátoru a vlastní iniciační reakcí, kdy radikál vzniklý rozpadem iniciátoru atakuje molekulu monomeru.



Obrázek 1 Iniciační reakce radikálové polymerace.

Radikály bývají nejčastěji generovány rozpadem termolabilních organických sloučenin, ale i např. redoxními iniciačními systémy. Iniciátory lze podle jejich chemické povahy rozdělit do několika základních skupin. [14]

Iniciátory radikálové polymerace

Iniciátory na bázi azo-sloučenin

Azoiniciátory, obsahující ve své struktuře charakteristickou vazbu $\text{RN}=\text{NR}'$, kdy R a R' reprezentují nejčastěji alkylové nebo arylové substituenty. Jsou to teplotně velmi stabilní sloučeniny, proto se k jejich dekompozici používá častěji UV-záření. Azo-sloučeniny, pro jejichž rozklad není třeba dodání tak vysoké tepelné energie bývají substituovány nitrilovými skupinami, typickým zástupcem je AIBN (2,2'-azo(bisizobutyronitril), který se rozkládá za vzniku dvou 2-kyano-2-propylových radikálů. [14; 17]

Iniciátory na bázi organických peroxidů

Iniciátory na bázi peroxidů jsou často využívány z důvodu tendence peroxidové vazby k homolytickému rozkladu. Snadnost, s jakou tyto sloučeniny tvoří volné radikály, závisí, stejně jako u předchozí skupiny na přítomnosti a druhu postranních substituentů. Nejčastěji využívanými zástupci iniciátorů na bázi peroxidů jsou diacylperoxydy, alkylhydroperoxydy a peroxyestery. U všech zmiňovaných peroxidů dochází při zahřívání k rozrušení slabé vazby O–O. [18 - 20]

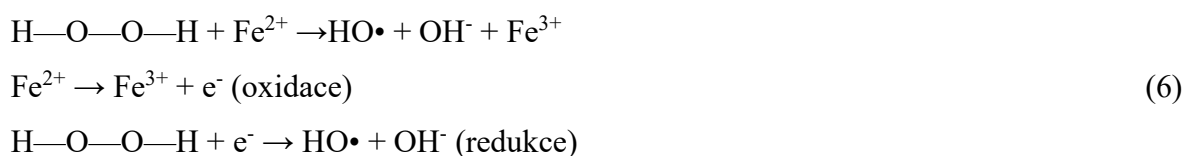
Iniciátory na bázi peroxodisíranů

Iniciátory na bázi peroxodisíranů poskytují volné radikály rozštěpením slabé vazby O–O, typickým zástupcem této skupiny je peroxodisíran draselný. Odlišností těchto druhů iniciátorů oproti předchozí skupině je, že tvorba radikálů závisí na pH reakčního prostředí. V případě, že rozklad probíhá v prostředí s neutrálním nebo alkalickým pH, dochází ke vzniku

dvou aniontových radikálů $(S_2O_8)^{2-} \rightarrow 2SO_4^{\cdot-}$. naopak v silně kyselém prostředí k tvorbě radikálů nedochází $(S_2O_8)^{2-} + H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + HSO_4^-$.

Iniciátory na bázi redoxních systémů

Kvůli relativně vysoké aktivační energii při termickém rozkladu peroxidů bývá v některých případech efektivnější využití tzv. redox-iniciačních systémů. Při takovémto stylu iniciace polymerní reakce se iniciátor skládá z dvou komponentů, oxidačního a redukčního činidla. V případě použití hydroperoxidů, jakožto oxidačního činidla, dochází ke vzniku jednoho hydroxylového iontu a jednoho hydroxylového radikálu. Aktivační energie takového rozpadu bývá mnohem nižší, než u sloučenin aktivovaných pouze tepelnou energií, proto je jejich použití vhodné u polymerací vedených při nízké teplotě.

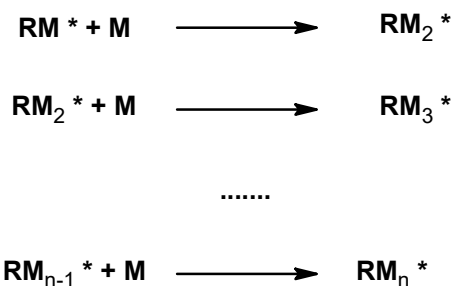


V případě použití iontů kovů, jakožto redukčního činidla se vyskytuje nebezpečí kontaminace systému ionty těžkých kovů. To lze mírně omezit použitím redukčního činidla, které reaguje s iontem kovu - reakce peroxidisíranu draselného, siřičitanu sodného a síranu železitého. [14; 15]



Propagace

Radikálová reakce, konkrétně propagace, sestává z růstu vzniklého radikálu mnohokrát se opakující adiční reakcí molekuly monomeru. Charakteristické pro tento krok je vysoká reakční rychlost a možnost vzniku molekul o vysokém polymeračním stupni. [14]

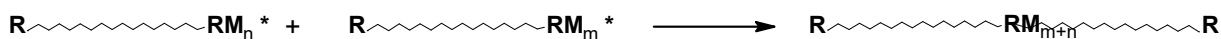


Obrázek 2 Propagace radikálové polymerace.

Terminace

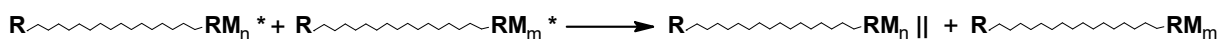
Propagační reakce probíhá vysokou rychlostí až do velmi vysokých molekulových hmotností vznikajícího polymeru. V určitém stupni polymerace se však reakce zastavuje a terminuje jedním z níže uvedených modelů.

Terminace rekombinací – dva rostoucí radikály spolu reagují za vzniku kovalentní vazby, čímž dochází k zastavení růstu obou řetězců.



Obrázek 3 Terminace radikálové polymerace rekombinací.

Terminace disproporcionací – atom vodíku, který se nachází v beta-poloze k jednomu z radikálů, se přesune k druhému radikálu, čímž se ukončí růstové děje na obou molekulách. První z molekul zůstane nenasycená, z důvodu tvorby dvojně vazby. [14; 21]



Obrázek 4 Terminace radikálové polymerace disproporcionací.

Tyto tři základní kroky reflektují charakteristickou adici na řetěz polymeru, kdy i v případě, že poměr již spotřebovaného monomeru je malý, zapříčiní výrazný nárůst molekulové hmotnosti. Kromě těchto tří základních polymeračních kroků se může při reakci vyskytnout ještě čtvrtý, přenos radikálu, tzv. transfer. Jak už název tohoto děje napovídá, radikál na konci rostoucího polymerního řetězce může být přenesen na jiný komponent obsažený v reakční směsi, např. na monomer, již vzniklý polymer, molekulu iniciátoru, přítomné rozpouštědlo, popřípadě na záměrně do systému přidáný přenašeč radikálů.

1.2 Emulzní polymerace

První větší pozornosti se dostalo emulzní polymeraci a latexům připraveným touto technikou ve 40. letech dvacátého století, kdy byly představeny první latexové nátěry na bázi styren-butadienových kopolymerů a vinylacetátu.

Standardní emulzní polymerace zahrnuje ve svém principu základní radikálovou polymeraci relativně hydrofobních monomerů, jejichž polymery jsou dispergovány ve vodném prostředí. Tato jedinečná heterogenní polymerační technika vykazuje odlišný mechanismus v porovnání se standardními polymeračními technikami bezrozpouštědlovými. Výrazným rozdílem oproti ostatním radikálovým polymeračním technikám je přítomnost tenzidu v průběhu samotné reakce, který je přidáván za účelem stabilizovat koloidní systém, respektive latexové částice, které mají v prvotní fázi tendenci ke koagulaci, snížením mezifázové energie. [22]

Princip emulzní polymerace je založen na emulgaci relativně hydrofobních monomerů pomocí emulgátoru typu „olej ve vodě“, a je následován iniciační reakcí pomocí iniciátoru rozpustného ve vodě, např. peroxodisíranu nebo 2,2'-azobisisobutyronitril. Jako charakteristické monomery, vhodné pro polymeraci pomocí emulzní polymerace lze uvést styren, butadien, ethylen, akrylonitril, rozličné estery kyseliny akrylové nebo methakrylové, vinylacetát a vinylchlorid. Vzhledem k jejich velmi malé snášenlivosti s vodou ve fázi růstu částic, je třeba tyto nuklea stabilizovat za použití vhodného ionického- nebo neionogenního surfaktantu nebo ochranného koloidu, jako je např. hydroxyethylcelulóza, polyvinylalkohol a dextrin, které mohou být fyzikálně adsorbovány na povrch částic nebo chemicky navázány k jejich povrchu, čímž zabraňují koagulaci latexových částic. Takováto stabilizace latexového systému může být buď elektrostatická, sterická, případně kombinace obou těchto způsobů. Takto připravené latexy obsahují polymerní částice o průměru 10-1000 nm dispergované ve vodné fázi. Ačkoliv vlastnosti vodou ředitelných polymerních systémů nedosahují kvality jím podobným systémům rozpouštědlovým, i přesto se poptávka po těchto více ekologicky šetrných systémech v posledních letech stále zvyšuje. [16; 23; 24]

1.2.1 Mechanismus konvenční emulzní polymerace

Micelární model nukleace částic

Typická receptura pro emulzní polymeraci obsahuje relativně hydrofobní monomery, vodu, emulgátor a většinou ve vodě rozpustný peroxodisíran, jakožto iniciátor. Charakteristikou těchto systémů je disperze emulgovaných kapek monomeru ve vodné fázi. Monomerní micely

mohou v systému existovat za předpokladu, že koncentrace surfaktantu překročí hodnotu kritické micelární koncentrace, ale jen velmi malý podíl monomeru se skutečně vyskytuje ve formě micel. Většina monomeru se vyskytuje v rozptýlených kapkách, které slouží jako zásobníky. [23] Samotná radikálová polymerace se zahájí po přidání iniciátoru do reakčního systému. Předpokládá se, že latexové částice vznikají zachycením volného radikálu, vzniklého ve vodném prostředí, micelami, obsahujícími ještě nezreagovaný monomer. Volné radikály tudíž nejdříve reagují s molekulami monomeru rozptýlenými ve vodné fázi, čímž vzrůstá hydrofobicita těchto oligomerních řetězců, a až po překročení kritické délky se stávají natolik hydrofobní, že mohou proniknout do micel obsahujících molekuly monomeru, a tam tyto oligomery pokračují ve svém růstu. Průnik oligomerů do micel lze tedy označit za zárodky polymerních částic. Tyto polymerní zárodky pokračují v růstu díky doplňování monomeru z monomerních kapek rozptýlených v systému a monomerních micel. Pro zachování koloidní stability rostoucích částic, tenzid obsažený v micelách, které se ještě polymerace neúčastní, a který se nachází na povrchu kapek monomeru, desorbuje a difunduje kontinuální vodnou fází k povrchu rostoucích částic. Nukleace částic, jakožto první fáze emulzní polymerace končí ve chvíli, kdy dojde k vyčerpání monomerních micel. [24; 25]

Model homogenní nukleace částic

Předchozí model vychází z předpokladu, že tvorba zárodků při emulzní polymeraci se zastaví v případě, že koncentrace emulgátoru klesne pod hodnotu kritické micelární koncentrace. Avšak nelze zpochybnit fakt, že se zárodky tvoří i v případě, že množství emulgátoru této hodnoty nedosahuje, jako například i v extrémním případě, emulzní polymerace bez přítomného emulgátoru. Proto se nabízí myšlenka, že za tvorbu nukleí musí být odpovědný i jiný mechanismus, než micelární nukleace částic. V takovém případě, kdy je koncentrace emulgačního prostředku nižší než je kritická micelární koncentrace, vznikají latexové částice celkově o menší velikosti a s širší distribucí velikosti částic. [23] Pro vysvětlení takového způsobu provedení emulzní polymerace, byla připravena teorie homogenní nukleace částic. V prvním kroku dochází k tepelnému rozkladu ve vodě rozpustného iniciátoru a tím vzniku radikálu, který je schopný reakce s přítomným monomerem, rozptýleným ve vodné fázi, a tím pokračuje propagační reakce. Po dosažení určité kritické délky makromolekuly se polymer stává ve vodě nerozpustným a dojde k jeho svinutí a vysrážení jakožto zárodku latexové částice ve vodné fázi. Polymerní reakce pokračuje za vzniku stabilní primární částice

s velmi omezenou flokulací, zapříčiněnou adsorbovanými molekulami emulgátoru na jejich povrchu. [24]

1.2.2 Další druhy emulzní polymerace

Miniemulzní polymerace

Miniemulzní polymerace se od klasické emulzní polymerace liší především nukleací částic, růstem částic a podmínkami před zahájením samotné polymerace, což ovlivňuje následnou nukleaci polymerních částic a mechanismus růstu těchto částic. Při konvenční emulzní polymeraci se akceptuje „micelární model nukleace částic“ a model „homogenní nukleace částic“. V tomto případě se provádí intenzivní homogenizace submikronových monomerních kapiček, sestávajících převážně z hydrofobních nízkomolekulárních látek, které se mohou stát místem nukleace částic v případě, že povrch kapiček je dostatečně velký v porovnání s kontinuální vodnou fází, ve které jsou generována nuklea částic. V tom případě se jedná o tzv. „nukleaci v kapkách monomeru“, kdy dochází k difúzi molekul monomeru do větších jednotek, čímž se monomerní kapičky destruuji. Tato unikátní polymerační technika stále prochází vývojem. Aplikaci v průmyslu nachází zvláště pro polymerace ve vodě velmi nerozpustných monomerů, protože v tomto případě nemusí být transportovány vodnou fází. [23; 25; 26]

Mikroemulzní polymerace

Na rozdíl od konvenčních mléčně bílých emulzí, reakční systém obsahující mikroemulzní kapičky vykazuje transparentní charakter, jelikož malé kapičky o průměru 1-10 nm mají velký měrný povrch. Jako emulgátor se běžně používá dodecylsulfát sodný v kombinaci s kosurfaktantem, nejčastěji 1-pentanolem. Začlenění pentanolu do adsorbované vrstvy dodecylsulfátu sodného, který se nachází kolem kapiček tvořených organickou fází, způsobí pokles elektrostatických sil mezi molekulami hlavního tenzidu, čímž se sníží mezifázové napětí mezi organickou a anorganickou složkou systému. Všechny tyto faktory podporují vznik jednofázové transparentní mikroemulze. Takto vznikají relativně stabilní polymerní částice o průměru přibližně 10 nm, které obsahují velmi malý počet polymerních řetězců s velmi vysokou molekulovou hmotností (10^6 - 10^7 g/mol), čehož není možné dosáhnout pomocí konvenční emulzní polymerace, ani pomocí miniemulzní polymerace. [23; 25; 27]

Inverzní emulzní polymerace

Na rozdíl od ostatních typů emulzní polymerace, princip inverzní emulzní polymerace je založen na polymeraci hydrofilních monomerů v nevodné kontinuální fázi. Protože v tomto případě by elektrostatická stabilizace polymerní disperze nebyla efektivní, dává se přednost sterické stabilizaci. Rozdílný je i používaný iniciátor, který by při této polymeraci měl být rozpustný jak ve vodě, tak v organické fázi. Nejčastěji používaným monomerem pro tuto reakci je akrylamid, přičemž vzniká koloidní systém typu „voda v oleji“. [23; 28]

1.2.3 Využití emulzní polymerace

Mikroemulzní polymeraci byl věnován zvýšený zájem především od konce dvacátého století z důvodu přípravy jemného latexu s částicemi o velmi vysoké molekulové hmotnosti, porézních materiálů, polymerních matric pro vázání kovových iontů, vodivých polymerů, koloidních částic obsahujících různé funkční skupiny pro biomedicinské účely a koloidní systémy pro chemické popř. fotochemické reakce. Inverzní emulzní polymerace není tak rozšířená jako ostatní typy emulzní polymerace, nejčastěji se využívá pro přípravu polyakrylamidu, jakožto polymerního flokulantu pro úpravu vod. [23] Klasická emulzní polymerace nachází v běžném životě uplatnění především podle druhu použitých monomerů. Emulzní epoxidy a kopolymery esterů kyseliny akrylové, methakrylové nebo styrenu se často využívají jakožto pojiva vodou ředitelných nátěrových hmot. [29 - 31] Kromě nátěrových hmot našly akrylátové kopolymery uplatnění v oblasti lepidel [32] nebo v tiskařském průmyslu při výrobě tiskařských inkoustů. [33; 34]

1.3 Polymerní mikrogely

Ať přírodní či syntetické polymery, oba druhy se vyskytují běžně v různých formách a lze je rozdělit do skupin podle různých parametrů. Jednou z možností je zohlednit jejich makroskopickou strukturu, a tudíž je začlenit do skupiny buď lineárních polymerů, rozvětvených polymerů, případně mikrogelů nebo do skupiny makroskopických polymerních sítí. Skupina mikrogelů tvoří „průnik“ mezi skupinou rozvětvených polymerů a sesíťovaných polymerních systémů, pro které je charakteristická vysoká molekulová hmotnost srovnatelná s vysokomolekulárními lineárními polymery, ale pro jejich vnitřní uspořádání je typická struktura sítě. Nejjednodušší mikrogelové systémy mohou být tvořeny pouze jedním typem monomeru, s výjimkou vícefunkčního monomeru zapříčiňujícího síťování, který se ale v porovnání s hlavním monomerem vyskytuje v násadě ve výrazně menším množství.

Polymerní systémy s mikrogelovou strukturou jsou na rozdíl od lineárních a rozvětvených polymerů nerozpustlé a při jejich ponoření do organických rozpouštědel dochází pouze k bobtnání, jehož míra je odvislá od stupně zesíťení, a proto se mohou v kontaktu s rozpouštědly vyskytovat ve formě tzv. koloidních disperzí. [35]

Použitím vysoce funkcionalizovaných monomerů při syntéze mikrogelových systémů lze získat tzv. reaktivní mikrogely, nejčastěji se využívají diakryláty nebo divinylbenzen. V takovémto případě, ze sterických důvodů, se polymerní reakce nezúčastní všechny přítomné funkční skupiny, ale některé funkční skupiny zůstanou reakceschopné na povrchu vznikajících částic a mohou podléhat až následným chemickým reakcím.

Obecně se pod pojmem mikrogely označují polymerní částice s intramolekulárním sesíťením, jejichž koloidní velikost se pohybuje v rozmezí 1 nm až 1 μ m, v literatuře lze nalézt mimoto i další možná označení částic s těmito vlastnostmi. V případě literatury pojednávající o nátěrových hmotách lze nalézt označení polymerní mikročástice [36], hydrogelové mikročástice [37; 38], latexové částice [39; 40] nebo *nano*-částice [41; 42] a ačkoliv všechny používané termíny naznačují velikost polymerních částic, ne ze všech je patrná sesíťovaná povaha těchto polymerů. [43]

1.3.1 Příprava polymerních mikrogelů

Příprava mikrogelů z vícefunkčních monomerů se prakticky provádí dvěma možnými polymeračními technikami. První možnou je radikálová polymerační technika ve zředěných roztocích, případně druhou možnou, a prakticky častěji využívanou technikou, je emulzní polymerace ve vodném prostředí.

První zmiňovaná technika polymerace ve zředěných roztocích je vhodná k použití v případě, že je v systému ve větším množství zastoupený vícefunkční monomer zapříčiňující samotné síťování, proto v tomto případě dochází ve větší míře k intramolekulárnímu síťování, než mezimolekulárnímu. Mezimolekulární síťování lze v tomto případě ještě více eliminovat zředěním roztoku natolik, aby se zamezilo tvorbě makrogelu a vznikaly pouze mikrogelové částice. [44]

V dnešní době více využívanou technikou pro přípravu mikrogelů je technika emulzní polymerace, při které probíhá radikálová polymerace v přesně ohraničeném prostředí micel obsažených v emulzi nebo mikroemulzi. Ačkoliv lze vést emulzní polymeraci v prostředí bez přidané povrchově aktivní látky [45], lepších výsledků se obecně dosahuje s přidaným emulgátorem, protože jeho přítomnost zabraňuje kontaktu tvořících se částic a tím jejich

aglomeraci, proto k dosažení vysokého výtěžku je žádoucí, aby byl při reakci poměr vody a monomerů velmi vysoký. [46; 47]

1.3.2 Aplikace polymerních mikrogelů

Vodné i nevodné disperze polymerních mikrogelů nacházejí své uplatnění ve stále širší průmyslové oblasti. Jejich mnohastranné využití se nabízí v oblasti nátěrových hmot, v tiskařském, konkrétně offsetovém tisku se využívají mikrogely s volnými karboxylovými funkčními skupinami nebo farmaceutickém průmyslu i díky možnosti jejich funkcionalizace a následnému fotosíťování. [48 - 50]

1.3.3 Využití mikrogelů pro nátěrové hmoty

Polymerní mikrogely našly široké uplatnění především v oblastech nátěrových hmot, a to především díky svým reologickým vlastnostem, které je možné jednoduše modifikovat, se začlenily do běžné praxe v automobilovém průmyslu a estetický výsledek po smísení s kovovými částicemi při nanášení autolaků dosahuje vynikajících výsledků. [51 - 53] V devadesátých letech minulého století, kdy začal sílit tlak na ochranu životního prostředí, se začaly objevovat různá omezení a vládní nařízení týkající se těkavých organických látek uvolňovaných z nátěrových povlaků během jejich tvorby. [54; 55] Způsobem, jak omezit VOC unikající do životního prostředí je např. zvýšení tuhého polymerního obsahu nátěrových hmot, a zároveň omezení polymerních frakcí s lineární strukturou makromolekul, které zapříčiňují botnání výsledného systému. [56 - 58]

1.4 Tvorba nátěrových filmů

Ačkoliv se tvorba nátěrových povlaků a jejich vlastnosti liší podle druhu použitého pojiva, případně i pigmentu, jsou parametry výsledného nátěru obecně určované především chemickými vlastnostmi použité filmotvorné látky a výslednými mechanickými vlastnostmi nátěru, ale také adhezí nátěrového povlaku k podkladovému materiálu. Proto je třeba při vyhodnocování vlastností nátěrového povlaku uvažovat komplexně jak vlastnosti polymerních materiálů, způsob tvorby nátěrového povlaku, tak i vlastnosti pevného substrátu, na který se polymerní nátěrová pojiva nanášejí. [59]

1.4.1 Chemická tvorba nátěrového filmu

Utváření nátěrového filmu chemickým mechanismem patří mezi hlavní způsoby tvorby nátěrových povlaků. Může se v tomto případě jednat jak o monomery, tak i o různé nízkomolekulární látky nebo polymerní materiály s vysokou molekulovou hmotností, které po nanesení na natíraný povrch tvoří za pomoci chemické reakce trojrozměrné polymerní síť. V tomto případě je nezbytné, aby filmotvorné látky obsahovaly ve své struktuře nenasycené části molekul, popř. funkční skupiny, které se při zasychání budou účastnit chemické reakce. Souvislé polymerní filmy se mohou v tomto případě tvořit např. polymerací či kopolymerací sloučenin obsahující nenasycené dvojně vazby, polykondenzační reakcí, která bývá nejčastější při sušení nátěrových povlaků při zvýšené teplotě, ale i polyadiční reakcí. [60]

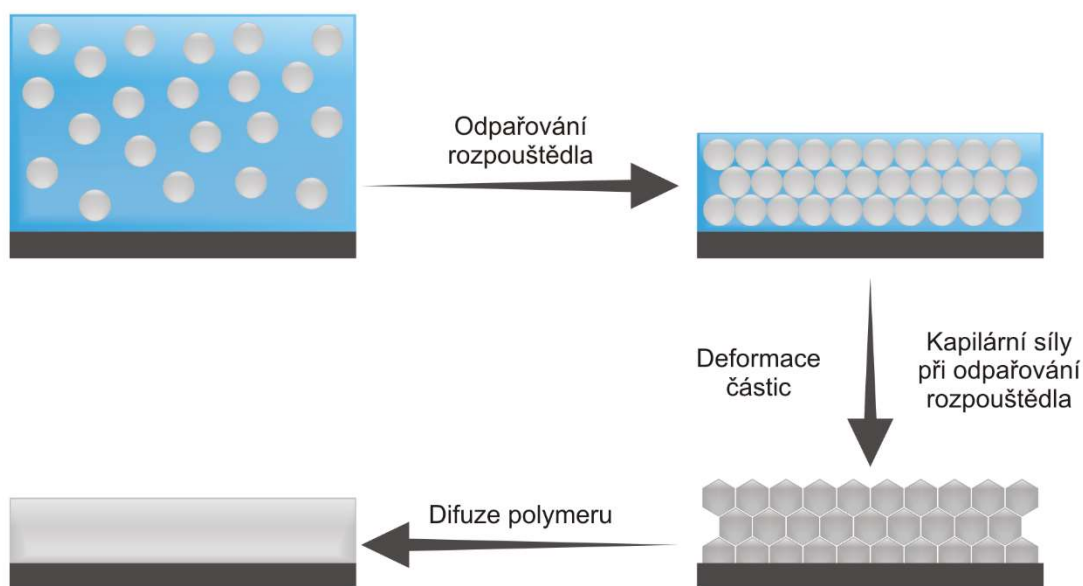
1.4.2 Fyzikální tvorba nátěrového filmu

Fyzikálním mechanismem tvoří nátěrové filmy látky, které ve své struktuře neobsahují funkční skupiny, které by mohly podléhat chemickým reakcím. Tvorba filmu v tomto případě probíhá odpařením rozpouštědla, ve kterém mohou být polymerní látky rozpuštěny nebo rozptýleny. Po nanesení nátěrového povlaku na podkladový materiál obsahuje tento systém většinou rozpouštědlo ve vysokém množství, které se ovšem začne ihned odpařovat z povrchu nanesené vrstvy, čímž vzroste v povrchové vrstvě koncentrace polymerní filmotvorné látky, což zapříčiní postupnou difúzi organického rozpouštědla z nižších vrstev nátěru směrem k povrchu. Kvůli vznikající poměrně tvrdé vrstvě polymerního filmu vzniklého na povrchu je poměrně obtížné a i časově náročné pro rozpouštědlo difundovat skrz tuto vrstvu k povrchu nátěru. [59; 60]

1.4.3 Tvorba filmů z latexů

Při tvorbě nátěrového filmu dochází v podstatě k nanesení tekutého latexu na natíraný podklad, a jeho přeměnu na tuhý polymerní film. Proces tvorby nátěrového filmu je doprovázen odpařováním vody z polymerní disperze, čímž dochází k přibližování jednotlivých polymerních částic k sobě, až dojde k tvorbě malých kapilár. Ve vytvořených kapilárách se vyskytuje takové povrchové napětí a síly, že dojde k jejich zborcení. Průběh koalescence je znázorněn na Obrázku 5. Čím menší je průměr kapilárních „trubic“, tím větší destrukční síly na ně působí. Koalescence je tudíž možná až ve chvíli, kdy jsou polymerní částice tak blízko u sebe, že destrukční síly překonají odpor, který je způsobený

elektrostatickými nebo sterickými interakcemi u sebe ležících částic. Následně je tvorba souvislého filmu řízena volným objemem uvnitř latexové částice vzhledem k potřebě, aby volné konce polymerních řetězců mohly difundovat z jedné částice do jiné tak, že hranice jednotlivých částic vymizí a vznikne souvislý film. [61] Při teplotách nacházejících se nad teplotou skelného přechodu polymeru se začíná zvyšovat volný objem v molekule se vzrůstající teplotou, čímž se zvyšuje i pohyblivost jednotlivých částí polymerního řetězce. Vzhledem k tomu, že proces koalescence je ovlivněn teplotou skelného přechodu polymerního materiálu, je vhodné, aby při procesu tvorby filmu byla teplota při zasychání vyšší, než teplota skelného přechodu. Proto by např. v případě nanášení konvenčních latexů s teplotou skelného přechodu do 30 °C neměla teplota klesnout pod 25 °C. Aby nedocházelo v těchto případech k problémům při zasychání latexového filmu, lze zakomponovat do latexu různé koalescenty při formulaci nátěrové hmoty, aby se snížila výsledná minimální filmotvorná teplota vodného nátěru při jeho zasychání. Vzhledem k povaze používaných koalescenčních činidel, dojde po zaschnutí nátěrového filmu k jejich migraci k povrchu nátěru a následnému odpaření, aby nebyly ovlivněny výsledné mechanické vlastnosti polymerního povlaku. [23; 31]



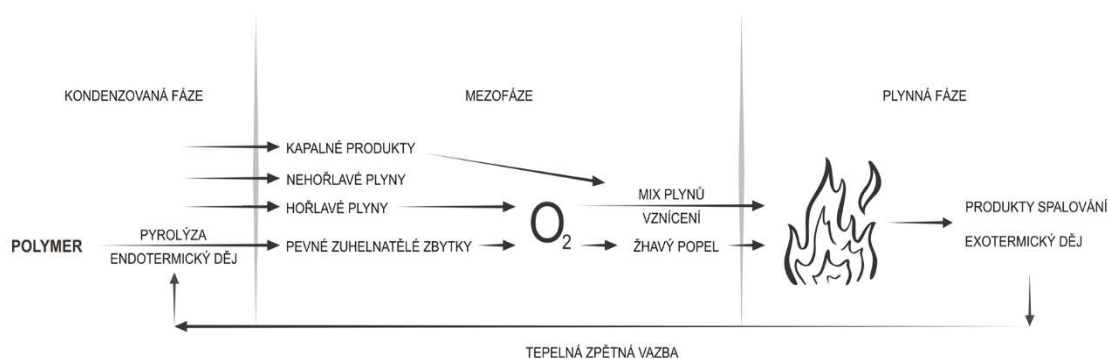
Obrázek 5 Tvorba filmů z latexových systémů – koalescence.

1.5 Hořlavost polymerních materiálů

Stále se rozšiřující aplikační možnosti polymerních materiálů v různých oblastech běžného života s sebou přinášejí i poměrně vysoké bezpečnostní riziko s ohledem na relativně vysokou

hořlavost většiny polymerů. Hořlavost polymerních materiálů je spjatá s tepelnou nebo termooxidační degradací v oxidující atmosféře a závisí na vzniku hořlavých organických těkavých látek. Proto by retardace hoření měla fungovat na principu vzniku nehořlavých par při působení tepla.

Proces hoření lze rozdělit na fyzikální a chemický proces, který se vyskytuje ve třech oddělených fázích, jak je znázorněno v Obrázku 6. První fází je tzv. mezofáze, která se nachází na rozhraní mezi plynnou a kondenzovanou fází. Fyzikální proces se vyskytuje v oblasti, kde dochází k přenosu energie mezi plynnou fází (plamenem) a mezofází. U mezofáze dochází ke ztrátě energie a hmoty v důsledku odpařování pyrolyzních produktů. Naopak chemické procesy se vyskytují v úzké oblasti mezofáze a jsou způsobeny tepelnou degradací polymeru, jakožto důsledku fyzikálního přenosu energie, způsobeného smísením těchto produktů se vzduchem v zóně, kde probíhá spalování a uvolňuje se tím sálavá energie. Zóna spalování je ohraničena dvěma oblastmi. Oblastí bohatou na kyslík a oblastí s nízkým obsahem kyslíku, proto při zvyšování množství kyslíku dochází k rychlejšímu šíření plamene. [62; 63]



Obrázek 6 Schéma procesu hoření polymerních materiálů. [64]

1.5.1 Termický rozklad polymerů

Tepelná degradace polymerních materiálů v inertní atmosféře většinou předchází termooxidačnímu ději, který je komplexní a vyskytuje se v prostředí obsahujícím kyslík. Sledováním průběhu tepelné degradace polymeru lze určit, jaké těkavé látky jsou vylučovány, nejčastěji se jedná o monomery, oxid uhelnatý, vodík. Mohou být uvolňovány ale také látky nehořlavé, jakožto oxid uhličitý, amoniak nebo vodní pára. [63]

1.5.2 Termooxidační rozklad polymerů

Míra termooxidační degradace závisí především na teplotě okolí. V rozmezí teplot od 25 do 100 °C převládá oxidace materiálu, ale většina běžně používaných materiálů v tomto rozmezí nejeví výrazné změny ani za přítomnosti vzduchu. Jen v minimech případů dochází ke vzniku hydroperoxidových skupin, zvláště pak u polymerů, obsahujících ve své struktuře elektronegativní skupiny, např. CN, COOR, Cl. Přítomnost elektropozitivních skupin, jako methyl a ethyl substituenty vznik hydroperoxidů potlačují.

Při teplotách okolo 100 °C se vyskytují na polymerním řetězci volné radikály ve vysoké míře. Jejich výskyt lze významně eliminovat přidáním přenašečů volných radikálů i při vyšších teplotách do 180 °C. U některých polymerů se jejich tepelná stabilizace zajišťuje přidáváním aminů, fenolů nebo halogenovaných sloučenin, aby se zabránilo termooxidačnímu rozkládání samotného polymerního materiálu, avšak při teplotách kolem 150 °C dochází k jejich uvolňování ze systému, což i k jejich značné finanční náročnosti limituje jejich použití. Jako nejzákladnější ochranný prostředek proti vzplanutí se používají halogenované sloučeniny. Tyto sloučeniny mohou zasahovat ještě ve fázi před samotným vzplanutím, konkrétně ve fázi, kdy se tvoří volné radikály, dochází k degradaci materiálu a uvolňují se těkavé složky. [65] Většinu polymerních materiálů lze stabilizovat, aby odolávaly teplotám do 180 °C.

Při teplotách nad 180 °C dochází ve většině případů za přítomnosti kyslíku k degradaci ve velké míře a ani přítomnost přenašečů radikálů již dále není schopna ochránit materiál, ale při zakomponování sloučenin, které při svém rozkladu uvolňují nehořlavé plyny (vodní pára, oxid uhličitý, amoniak), lze proces hoření výrazně zpomalit. Dalším možným způsobem ochrany polymerního materiálu při relativně vysokých teplotách je začlenění anorganických látek do polymerní matrice např. saze, oxid křemičitý, oxid hlinitý. Tato plniva polymerních materiálů zvyšují tepelnou vodivost a tím zpomalují nárůst teploty spalovaného materiálu. Jinou možností je smísit polymerní materiál s látkou, která je schopna utvořit na povrchu materiálu skelný povlak a tím zabraňuje difúzi plynů mezi kondenzační a plynnou fází. Hlavními zástupci těchto retardérů hoření jsou fosfáty a silikáty. [63]

1.6 Retardace hoření

Vzhledem k vysoké hořlavosti polymerních materiálů, je ve speciálních případech nutné zakomponování retardéru hoření do těchto organických materiálů. Retardér hoření by měl v ideálním případě splňovat tyto podmínky: být odolný proti vznícení a bránit následnému šíření plamene, vykazovat sníženou rychlost hoření, během procesu hoření by mělo

být produkováno malé množství kouře, toxicita uvolněných plynů při spalování by měla být nízká, měl by být dostupný pro využití v konečných produktech i po ekonomické stránce. [66] Samotná retardace hoření je v podstatě proces přerušení nebo zabránění procesu hoření. Proces hoření sestává především ze zdroje tepla, který zapříčiní degradaci a rozklad materiálu a jeho následný zážeh a hoření. Degradace materiálu může probíhat buď termicky nebo termooxidačně a samotný děj může vykazovat exotermní nebo endotermní charakter. Rozklad polymerního materiálu vede ke vzniku fragmentů případně je možný i rozklad na výchozí monomer. Takto vzniklé fragmenty jsou obecně náchylnější k hoření v důsledku oxidace. Produkty vzniklé při spalování polymeru jsou odvislé od jeho chemické struktury a podmínek, při kterých k hoření dochází. Nejčastěji tedy dochází ke vzniku oxidu uhelnatého a uhlíčitého, chlorovodíku a oxidů dusíku a amoniaku. Nejčastěji se proces retardace hoření vysvětluje jednou nebo kombinací více dostupných teorií [67]:

Teorie ochranného obalu: K zamezení nebo zpomalení hoření může docházet v případě, že se při procesu hoření na povrchu polymerního materiálu vytvoří zuhelnatělá vrstva, která svou přítomností zamezí vystavení polymerního materiálu vysokým teplotám a přímému přístupu tepla, které je třeba pro rozložení materiálu při procesu spalování. Tento jev se vyskytuje u polymerních materiálů, které ve své struktuře obsahují atomy halogenů (PVC) nebo v případě, že se materiál působením velkého množství tepla napění a vzniklá pěna následně utvoří zuhelnatělou vrstvu. Tento efekt typicky vzniká za přítomnosti pentaeritritolu nebo dikyandiamidu, kdy působením tepla dojde k uvolnění inertního plynu a vzniku ochranné vrstvy. [65]

Chemická teorie: Přidáním sloučenin, které jsou díky své povaze schopné rozložit se na látky, které následně vychytávají volné radikály, lze zabránit šíření plamene. Typickými zástupci této skupiny retardérů hoření jsou halogenované sloučeniny. [67; 68]

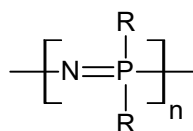
Tepelná teorie: V případě, že retardér hoření se rozkládá spotřebováním tepla uvolněného z materiálu při procesu hoření, může tímto endotermickým procesem samotný materiál ochladit pod teplotu nutnou ke vzplanutí. [67]

Teorie fyzikální interakce: Tato teorie je založena na předpokladu snižování množství velmi reaktivních radikálů $H\bullet$ a $HO\bullet$ méně reaktivními radikály $HOO\bullet$ na povrchu pevných částic. Nejčastěji se využívají halogenované sloučeniny na bázi chlóru a brómu, kvůli relativně nízké disociační energii vazby $C-X$, takže při procesu hoření dochází k uvolňování např. HCl nebo HBr , které následně mohou reagovat se vzniklými volnými radikály, čímž dochází k inhibici procesu hoření. [67 - 69]

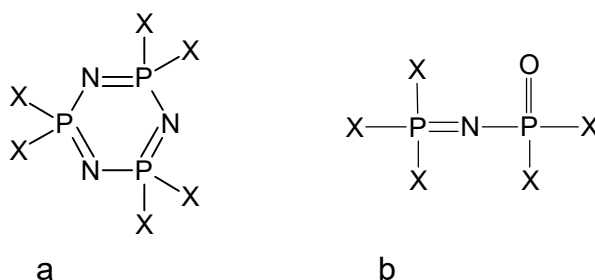


1.7 Fosfazeny

Fosfazeny jsou unikátní nenasycené sloučeniny, obsahující ve své struktuře alternující atomy dusíku a fosforu a lze je připravit jak v lineární, tak v cyklické podobě. Zvýšený zájem o tento druh organických sloučenin byl projevem přibližně od druhé poloviny minulého století a byly těmto sloučeninám přisouzeny jedinečné vlastnosti. [70] Deriváty fosfazenů jsou obecně stabilní sloučeniny s různými druhy substituentů, které velmi ochotně podléhají chemické reakci. [71] Výhodou těchto látek je kromě velkého množství možných substituentů také jejich strukturní variabilita, protože deriváty fosfazenů lze nalézt od molekul s relativně nízkou molekulovou hmotností, přes oligomerní struktury, až po fosfazeny s vysokou molekulovou hmotností. Fosfazeny vyskytující se ve formě lineárního polymeru a mající vysokou molekulovou hmotnost lze znázornit schématem uvedeným na Obrázku 5. Oligomerní lineární nebo cyklické fosfazeny jsou znázorněny na Obrázku 8.



Obrázek 7 Schéma lineární molekuly poly(fosfazenu).

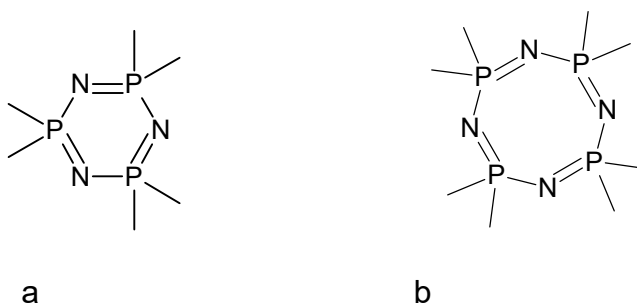


Obrázek 8 Schéma cyklické (a) a lineární (b) oligomerní molekuly fosfazenu.

1.7.1 Syntéza cyklofosfazenů

Vzhledem k zaměření této disertační práce na aplikaci *cyklo*-trifosfazenu (Obrázek 9a), jakožto potenciálního retardéru hoření, bude syntéza cyklofosfazenů omezena pouze na syntézu této látky, ačkoliv typickým zástupcem této skupiny je i *cyklo*-tetrafosfazen (Obrázek 9b).

Cyklofosfazeny jsou sloučeniny se strukturou minimálně třech opakujících se jednotek $-P=N-$ uzavřených v nenasyceném kruhu s dvěma substituenty na každém atomu fosforu.

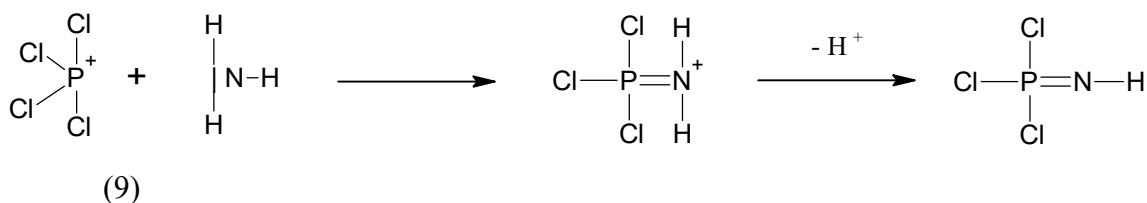


Obrázek 9 Schéma *cyklo*-trifosfazenu (a) a *cyklo*-tetrafosfazenu (b).

Obecně v sobě postup přípravy cyklofosfazenů obsahuje tři po sobě následující dílčí kroky. Prvním krokem je příprava monofosfazenu následovaná lineární polymerací těchto monofosfazenových jednotek a v posledním kroku zakončená cyklizací lineární molekuly. [72; 73]

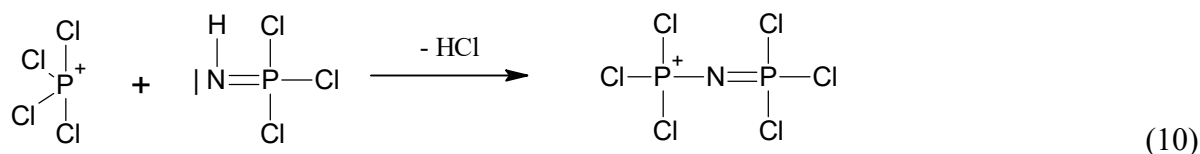
Příprava monofosfazenu

Chlorid fosforečný (PCl_5), který se v prostředí rozpouštědla vyskytuje ve formě $[PCl_4]^+$ a $[PCl_6]^-$ a je schopný reakce s chloridem amonným NH_4Cl , který do reakce poskytuje molekulu NH_3 . Tímto nukleofilním atakem amoniaku na atom fosforu vzniká molekula monofosfazenu podle následujícího schématu. [73 - 75]

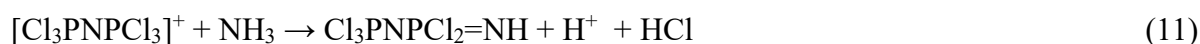


Lineární polymerace monofosfazenu

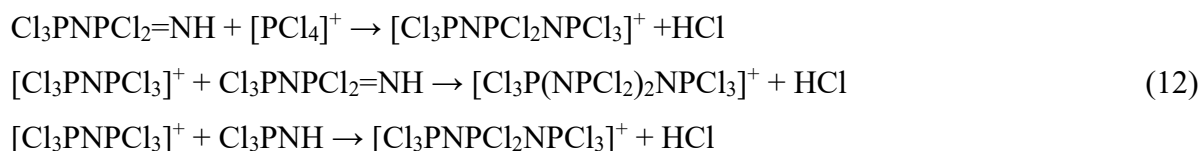
Molekula monofosfazenu (Cl_3PNH), připravená podle schématu výše, může být nukleofilně atakovaná na místě dusíku (volný elektronový pár) molekulou chloridu fosforečného, a tím může dojít k růstu lineárního řetězce.



V průběhu reakce, kdy v systému dochází k poklesu množství PCl_5 , může molekula fosfazenu reagovat s chloridem amonným, resp. amoniakem.

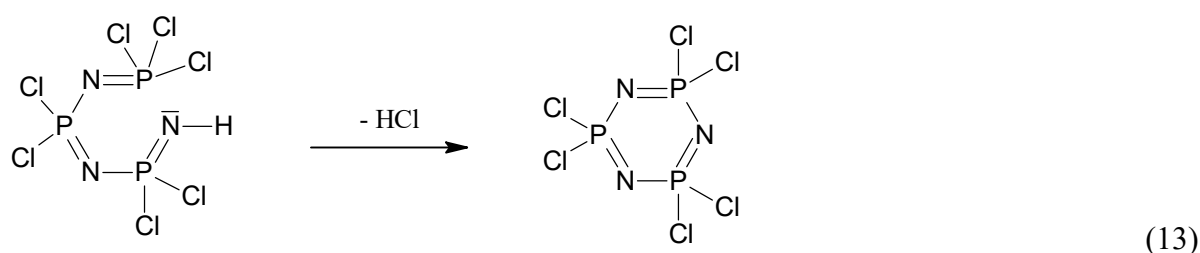


V průběhu reakce mohou paralelně vznikat také následující produkty:



Cyklizační reakce lineárních fosfazenů

Poslední fází přípravy cyklofosfazenů je krok cyklizace vzniklé lineární molekuly fosfazenu, reakcí obou koncových skupin $=\text{NH}$ a $=\text{PCl}_3$, za vytvoření nenasyceného kruhu a odštěpení molekuly HCl podle následujícího schématu. [73 - 75]



Takto připravený hexachloro-cyklo-trifosfazen je považován za jednu z nejzákladnějších sloučenin cyklo-trifosfazenů a bývá využíván pro přípravu derivátů s nejrůznějšími druhy substituentů. [76; 77] Vzhledem k stále se rozšiřujícím oblastem využití derivátů fosfazenů v polymerním odvětví, je základním předpokladem začlenění těchto derivátů do řetězce polymeru. Nejjednodušší a přímá cesta, jak docílit začlenění těchto molekul do struktury

polymeru je využití radikálové polymerace v případě, že byla molekula fosfazenu substituována bočními nenasycenými organickými skupinami. [78]

1.7.2 Aplikace derivátů fosfazenu

Bez ohledu na širokou škálu možných chemických struktur sloučenin fosfazenů, nacházejí tyto látky široké uplatnění v mnoha vědeckých i technologických odvětvích. Fosfazeny s lineární stavbou molekuly vykazují neobvykle dobrou flexibilitu, termické vlastnosti a odolnost hoření. Dále také chemickou stabilitu a odolnost proti působení silných kyselin, bází a agresivně působících chemikálií, proto jsou hojně využívány v biomedicině, fotochemických odvětvích, při výrobě membrán, tekutých krystalů, při přípravě silikonových pojiv a dalších. [79 - 82]

Cyklické oligomerní fosfazeny se nabízejí kvůli svému biologicky aktivnímu chování pro použití v biomedicínské oblasti, kde se jich využívá jako nosičů léčiv s cíleným uvolňováním, pro transport léčivé látky do vzdálenějších oblastí. Fosfazen, jakožto nosič aktivní látky, se může následně v organismu hydrolyzovat na fosforečnany a močovinu. Rozšiřuje se také jejich využití jakožto retardérů hoření, lze je dále využít jako fotostabilizační látky nebo jako fotoiniciátory radikálových polymerací. [83]

Fosfazeny našly široké uplatnění také v zemědělské oblasti, a to převážně fosfazeny s bočními aminoskupinami, která mohou působit jako koncentrovaná hnojiva, případně se využívají jako pesticidy, protože mohou způsobovat sterilizaci hmyzu. [84]

1.8 Dendrimery

Dendritické sloučeniny byly prvně objeveny v roce 1978 Vogtlem a jsou také označovány za kaskádové nebo vysoce rozvětvené sloučeniny. Obecně vzato jsou dendrimery polymerní molekuly s pečlivě definovaným tvarem a velikostí. Nejčastěji mívají sférický tvar a velikost mezi 2 a 10 nm. Jelikož se připravují synteticky, mohou být připraveny z peptidů, lipidů, polysacharidů a mnoha dalších sloučenin. Vzhledem k tomu, že je jejich struktura precizně a kontrolovatelně řízená, lze u těchto sloučenin přesně předpovědět nejen molekulovou hmotnost, ale především jejich biodegradabilitu a biokompatibilitu. [85]

Dendritická struktura je geometrické uspořádání objevující se také v přírodě. V neživé přírodě lze toto uspořádání pozorovat např. u sněhových vloček. U živých organismů jsou tyto rozvětvené struktury charakteristické pro neurony, kořeny a větve stromů, cévní systém aj. [86]

1.8.1 Struktura dendrimerů

U dendrimerů se upíná pozornost především na 3 základní oblasti. Jádru, větvící body a povrch dendrimerů. Jádru dendrimerů je určující pro jeho konečný tvar, velikost a specifickou rozmanitost. Střední část je tvořena rozvětvenými makromolekulárními řetězci a povrch je tvořen koncovými funkčními skupinami. Příprava dendrimeru spočívá v mnohonásobně se opakujícím větvení vycházejícím z jádra molekuly. [87]

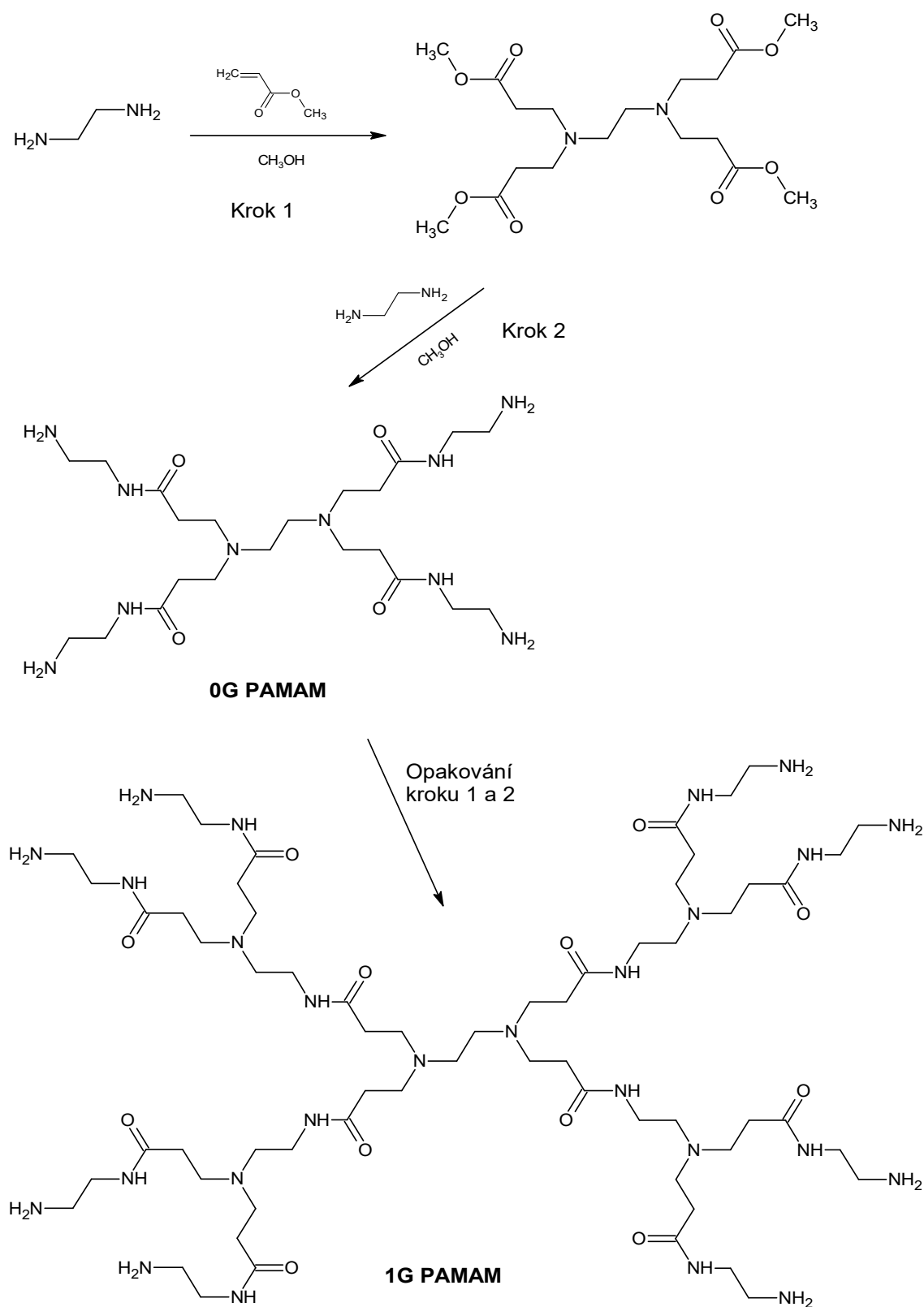
1.8.2 PAMAM dendrimery

Takzvaný PAMAM dendrimer je nejčastěji připravovaný, a také nejhojněji charakterizovaný dendrimer, vzhledem k jeho nízké toxicitě, nízkým pořizovacím nákladům a celkové dostupnosti. [88] Jádru této sloučeniny bývá nejčastěji molekula amoniaku (NH_3) popř. ethylendiaminu ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$). Větvení probíhá především na aminových (R-NH_2) a amidových (R-CONH-R) skupinách. Obecně vzato jsou tyto sloučeniny biokompatibilní, rozpustné ve vodě a nejsou imunogenetické. Vzhledem ke struktuře PAMAM dendrimerů, které obsahují velké množství dutin a funkčních skupin aminů a amidů, mohou tyto sloučeniny nést na své struktuře různé další molekuly. Kromě již zmíněných aminů a amidů, mohou tyto PAMAM dendrimery obsahovat ve své struktuře také další funkční skupiny, jako hydroxyly, karboxyly. [87]

1.8.3 Syntéza PAMAM dendrimerů

PAMAM dendrimery mohou být připravovány různými metodami, ovšem vždy založenými na jednotlivých specifických krocích, v prostředí metanolu. Jádru nejčastěji z ethylendiaminu podléhá alkylaci přítomných koncových aminoskupin methylakrylátem. [89] Tato reakce je známá jako Michaelova adice, která poskytuje z každé koncové aminoskupiny dvě větve, zakončené esterovými skupinami. Následuje amidace koncových esterových skupin opět ethylendiaminem, přičemž vzniká nultá generace PAMAM dendrimeru se čtyřmi koncovými aminoskupinami. Opakující se Michaelovou adicí methylakrylátem a amidací ethylendiaminem lze dosáhnout první generace PAMAM dendrimerů, a dalším opakováním i vyšších generací, které mají větší velikost, molekulovou hmotnost i vyšší počet koncových aminových skupin. Průběh syntézy je znázorněn na Obrázku 10. Pokračujícím růstem dendrimeru, houstne jeho struktura a jeho okraje se zdají být uzavřenější a vykazují podobné chování jako membrána. To je zlomový okamžik, kdy se dosahuje tzv. kritického

větvení a kvůli nedostatku prostoru je znemožněn další růst dendrimera. Tento jev bývá pozorován u dendrimerů vyšších než 10. generace. [87]



Obrázek 10 Průběh syntézy PAMAM dendrimera 0. a 1. generace. [90]

1.8.4 Vlastnosti PAMAM dendrimerů

PAMAM dendrimery jsou dobře snášenlivé s mnoha rozpouštědly a lineárními polymery. Jejich rozpustnost ovšem závisí na jejich generaci a přítomných koncových funkčních skupinách. PAMAM dendrimerům se věnuje pozornost především kvůli jejich schopnosti vázat ve vodě nerozpustná léčiva a transportovat tudíž tyto látky přes biomembrány. [87] Biologické vlastnosti jako např. imunogenetické a toxické vlastnosti těchto látek závisí především na velikosti dendrimeru a přítomných koncových funkčních skupinách. Jelikož jsou PAMAM dendrimery veliké v řádech nanometrů, mohou efektivně interagovat s buněčnými částmi, jako je plasmatická membrána a buněčné organely. Ale i proteiny a enzymy, jelikož všechny tyto části mají také velikost v řádech nanometrů. [91]

1.8.5 Aplikace PAMAM dendrimerů

PAMAM dendrimery jsou vysoce rozvětvené makromolekuly s nízkou polydisperzitou a velmi vysokou koncovou funkčností, a vykazují vhodnou stavbu molekuly pro konstrukci ideálních nosičů léčiv a genů. PAMAM dendrimery mohou být připraveny v různých generacích pro zlepšení účinku určitých druhů léčiv pro cílené lokální aplikace, kdy jsou aktivní látky pomocí těchto sloučenin dopravovány na místo určení. Při konjugaci těchto dendrimerů s aminokyselinami např. Arg-Gly-Asp (RGD) by takovéto dendrimery zacílily na buňky, které obsahují příslušné receptory. Ačkoliv v současné době neexistuje mnoho informací o toxicitě těchto látek, obecně se PAMAM dendrimery konjugované s RGD nepovažují za cytotoxické. [92] Pro cílené aplikace léčiv se využívají především PAMAM dendrimery vyšších generací, ale i nízkogenerační PAMAM dendrimery našly v tomto odvětví své uplatnění. Např. 0G – 2G PAMAM lze využít jako nosič pro Insulin. [87] S ohledem na molekulovou hmotnost lze tyto látky také použít společně s antiviroty, nosiče chemoterapeutik [93], konstrukční element pro opravu tkání. Než však tyto látky s výbornými vlastnostmi trvale zaujmou své místo v oblasti medicíny a farmakochemie, je třeba je ohodnotit z hlediska dlouhodobého působení na lidské zdraví a vodní organismy. [94] Kromě biomedicínských aplikací lze PAMAM dendrimery použít pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. [88]

1.9 Blesková koroze

Ačkoliv se jev bleskové koroze ve velké míře vyskytuje na kovových substrátech při nanášení vodou ředitelných nátěrových hmot, nebyl dosud zcela objasněn. Pojmem blesková koroze se označuje korozní poškození kovového substrátu okamžitě, již při nanášení vodou ředitelné nátěrové hmoty. Bylo zjištěno, že se blesková koroze nevyskytuje vždy při nanášení vodou ředitelných nátěrových hmot (VŘNH), ale její výskyt je častější v případě nanášení a zasychání tohoto druhu nátěrové hmoty v prostředí s vysokou relativní vlhkostí, a její výskyt je také častější v případě, že byl natíraný podklad důkladně očištěn a jeho povrch zbaven všech nežádoucích složek. Nebylo by ovšem vhodné tomuto jevu předcházet ponecháním špatně očištěného povrchu natíraného kovového materiálu. Tvorba nátěrového povlaku z VŘNH probíhá odpařováním vody a koalescencí polymerních částic. [95] Při relativně vysoké vlhkosti prostředí se snižuje rychlost odpařování vody z nátěru, tudíž je možné, že dojde k vymývání rozpustných solí železa ještě před uskutečněním samotné koalescence, proto je ve většině případů nezbytné přidávání inhibitorů bleskové koroze, které ovšem nejsou shodné s běžně používanými inhibitory koroze.

Pro zamezení tohoto jevu je nezbytné vzít v úvahu faktory, které vznik bleskové koroze podporují. V první řadě má významný vliv pojivo nátěrové hmoty, protože výskyt bleskové koroze bývá patrný ve většině případů u VŘNH. Dalším podstatným faktorem je relativní vlhkost prostředí, kdy při hodnotách nad 50 % je výskyt této koroze nejvýraznější. Další proměnnou je použití inhibitorů bleskové koroze a jejich koncentrace. Významnou roli hraje i hodnota pH pojiva nátěrové hmoty, která významně ovlivní výskyt bleskové koroze, jelikož v kyselých oblastech pH je oxidace železných materiálů častější. [96; 97]

1.9.1 Inhibitory bleskové koroze

Ačkoliv děj bleskové koroze není shodný s běžně se vyskytující korozí, i v tomto případě je nezbytné použití anorganických pigmentů jakožto inhibitorů. Většina používaných pigmentů je kontrolována z hlediska zdravotní nezávadnosti a jejich přítomnost v nátěrových hmotách může kromě zabránění degradace podkladového materiálu také příznivě působit na mechanické a optické vlastnosti výsledného nátěru, jakožto zvýšenou odolnost UV záření, korozní odolnost a abrazi. Jejich přítomnost ale také může mít negativní vliv na adhezi k podkladovému materiálu, transparentnost, flexibilitu a rázovou odolnost. Proto se v dnešní době přistupuje k používání pigmentů s velikostí částic v řádech desítek nanometrů, u kterých nejsou dopady na mechanické vlastnosti tak markantní. Nejčastěji používanými

nano-částicovými pigmenty v oboru nátěrových hmot jsou: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, CaCO₃,... [98] Dalším možným pigmentem je *nano*-Fe₂O₃ nebo *nano*-ZnO, který kromě antikorozního účinku a zlepšení mechanických vlastností ještě zvyšuje teplenou odolnost nátěrového povlaku. [99-101] Obecně lze říci, že *nano*-alumina a *nano*-silika se u nátěrových povlaků kromě antikorozní ochrany projeví zvýšenou odolností těchto nátěrů proti oděru, přítomnost *nano*-oxidu titaničitého a *nano*-oxidu zinečnatého úspěšně zabraňuje degradaci UV zářením. [102] Z důvodu toxicity některých anorganických pigmentů se může nabízet jako výhodnější varianta aplikace organických antikorozních látek, u kterých se jako významný faktor jeví funkční skupiny obsažené ve struktuře této látky. Antikorozní efekt byl pozorován při použití sloučenin, které ve své struktuře obsahovaly aminy, hydroxylové funkční skupiny, merkaptany, sulfonáty nebo dusík v případě heterocyklických sloučenin. Volný elektronový pár přítomný u heteroatomů je určující pro adsorpci těchto skupin k povrchu kovu. Různá elektronová hustota ovlivňuje pevnost sorpce inhibitoru na kov. [103; 104] Na podobném principu fungují i pigmenty na bázi fosfátů, které jsou dobře snášitelné s velkým množstvím polymerních pojiv. V případě modifikace fosfátů ionty hliníku, zinku, molybdenu aj. dochází k účinné ochraně kovového podkladu tvorbou fosfátové ochranné vrstvy. [105]

Vliv fluoru na antikorozní účinek nátěrového povlaku

Jak již bylo zmíněno dříve, vodou ředitelné nátěrové hmoty (VŘNH) na bázi akrylátových kopolymerů mají v dnešní době nezastupitelnou pozici, jak z hlediska šetrnosti k životnímu prostředí, tak kvůli svým výborným filmotvorným vlastnostem. I přes tuto pozici se výrobci tohoto druhu VŘNH potýkají s problémem vzniku bleskové koroze, která nastává při jejich aplikaci v porovnání s rozpouštědlovými nátěrovými hmotami. Dalším nedostatkem VŘNH je snížená antikorozní ochrana ocelových substrátů. Na antikorozní ochranné vlastnosti nátěrů má v první řadě vliv jejich tloušťka, ne vždy je ale možné nanášet velké vrstvy, proto je nutné se zaměřit mimo jiné na složení samotného pojiva. Při nanášení na kovové podkladové materiály může polymerní pojivo chránit substrát několika mechanismy. Tzv. bariérovým efektem, inhibičním efektem, elektrochemickým efektem nebo adhezním efektem. Často se vyskytující bariérový mechanismus ochrany kovových podkladů je založen na zamezení kontaktu elektrolytů s podkladovým materiálem. [106] Především propustnost pro vodu je u těchto nátěrových hmot vysoká, lze jí ale zabránit, případně alespoň snížit použitím monomerů s obsahem fluorovaných substituentů, které se do polymeru začlení již při samotné syntéze nátěrového pojiva. Přítomnost fluorových atomů v nátěrovém pojivu výrazně zvýší

jeho hydrofobicitu, a tím i bariérový efekt při styku s vodou. Mimo to se přítomnost fluorovaných komonomerů v polymerním řetězci většinou projeví snížením povrchové energie [107; 108], zlepšenou odolností na povětrnosti [109], odolností rozpouštědlům, zvýšenou tepelnou a fotochemickou stabilitou [110] i korozní odolností kvůli nízké polarizovatelnosti a vysoké elektronegativitě atomů fluoru. [111]

Vliv oxidu zinečnatého na antikorozi účinek nátěrového povlaku

Ačkoliv se přítomnost atomů fluoru, jakožto bočních substituentů na polymerním řetězci projevuje příznivě na odolnosti těchto materiálů i na jejich ochranných vlastnostech při nanášení na různé podkladové materiály - především kovové substráty, ochranný účinek VŘNH s obsahem fluoru není dostatečný při nanášení na ocel. Jedná se především o vznik bleskové koroze, tedy slabé zoxidované vrstvy vytvořené na ocelové podložce během zasychání nátěrové hmoty. [11] Proto se v praxi běžně přidávají do vodou ředitelných nátěrových hmot pigmenty. Pigmenty s částicemi v řádu mikrometrů, při zakomponování do polymerního systému, účinně zabráňují vzniku koroze a zlepšují mechanické vlastnosti. Avšak jejich nevýhodou je, že kvůli své velikosti se jejich přítomnost projevuje na struktuře nátěrového povlaku vznikajícími defekty, a tím negativně působí na jejich optické vlastnosti. [112] V posledních několika desetiletích se rozvíjí odvětví nanotechnologií, a díky svým pozitivním vlastnostem se upřednostňují *nano*-částice oxidu zinečnatého při formulaci nátěrových hmot. Již při zakomponování velmi malého množství *nano*-oxidu zinečnatého do nátěrové hmoty, v řádu setin procent, se projeví jeho vliv zlepšením především antikorozičních a mechanických vlastností. [113] Při přidávání *nano*-oxidu zinečnatého v řádu setin procent, dochází k razantnímu nárůstu pevnosti v tahu tělísek, připravených z pojiv nátěrových hmot. [114]

Technologickým problémem začleňování *nano*-oxidů do vodou ředitelných nátěrových hmot je jejich tendence tvořit velké aglomeráty. Aby se zabránilo tvorbě aglomerátů, lze postupovat dvěma způsoby. Prvním možným je sterická stabilizace *nano*-částic funkcionalizací jejich povrchu nebo jejich rozrušení pomocí vhodných dispergačních technik. [11]

2 CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce je v prvním kroku syntéza vodných disperzí latexových částic za účelem přípravy jednosložkových nátěrových pojiv. Používají se methylnmethakrylát (MMA), butylakrylát (BA) a kyselina methakrylová (KMA), jakožto hlavní komonomery, přičemž je přidáván derivát *cyklo*-trifosfazenu, konkrétně hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazen (HACTF) v různých množstvích do jádra (core), obalu (shell), případně do jádra i obalu těchto částic. Přítomnost tohoto derivátu by měla zapříčinit vnitročástečkové síťování latexových částic a sníženou hořlavost nátěrových povlaků, které se z těchto systémů připraví.

Dalším krokem je optimalizace množství dicetonakrylamidu (DAAM) přidávaného do obalu latexových částic, jehož přítomnost umožňuje mezičástečkové keto-hydrazidové síťování latexových částic reakcí s dihydrazidem kyseliny adipové (ADH) při samotné tvorbě nátěrových povlaků.

Vzhledem k výskytu bleskové koroze při nanášení těchto vodou ředitelných nátěrových pojiv na ocelové panely, cílí se na zakomponování *nano*-částic oxidu zinečnatého v různých hmotnostních poměrech do latexů v průběhu syntézy samotného latexového pojiva.

Dalším dílčím cílem je optimální náhrada základního monomeru MMA za 2,2,2-trifluorethylmethakrylát (TFEMA), při zachování optimálních vlastností jak vodných disperzí, tak nátěrových povlaků, za účelem zvýšení hydrofobicity a ještě výraznějšího poklesu hořlavosti připravovaných nátěrů.

Hlavním cílem této práce je tedy příprava a charakterizace optimálního latexového pojiva z hlediska mechanických vlastností, výskytu bleskové koroze a hořlavosti nátěrových povlaků, přičemž je snaha nalézt alternativní síťující složku za běžně používaný ADH. Jako více šetrné síťovadlo k životnímu prostředí se konkrétně nabízí poly(amidoamin) nulté generace (0G PAMAM) na bázi etylendiaminu a kyseliny akrylové.

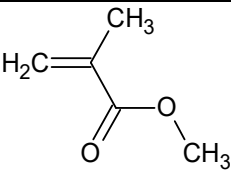
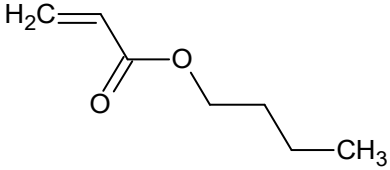
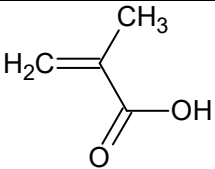
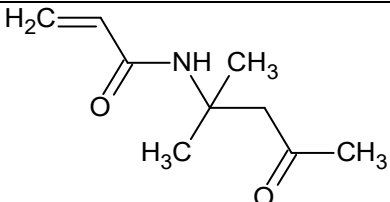
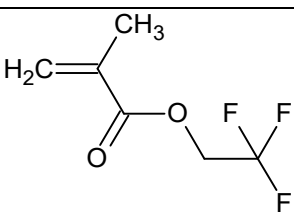
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

3.1.1 Monomery

Pro syntézu všech latexů, studovaných v této práci, byl použit methylmethakrylát (MMA), butylakrylát (BA), kyselina methakrylová (KMA), diacetonakrylamid (DAAM) a v některých případech i 2,2,2-trifluorethylmethakrylát (TFEMA). Struktura a vlastnosti těchto hlavních komonomerů jsou uvedeny v Tabulce 1 a 2.

Tabulka 1 Seznam použitých monomerů, jejich zkratky a strukturální vzorce.

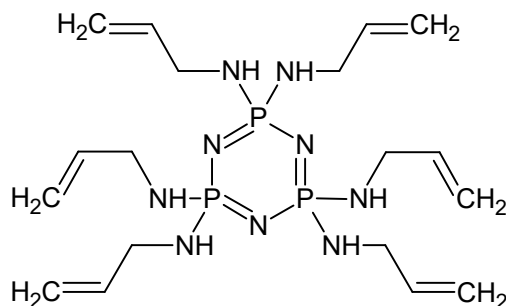
Název	Zkratka	Strukturální vzorec
Methylmethakrylát	MMA	
Butylakrylát	BA	
Kyselina methakrylová	KMA	
Diacetonakrylamid	DAAM	
2,2,2-trifluorethylmethakrylát	TFEMA	

Tabulka 2 Vlastnosti použitých monomerů.

Zkratka	Molární hmotnost [g.mol ⁻¹]	Bod varu ¹ Teplota tání ² [°C]	Hustota [g.cm ⁻³]	Index lomu	Výrobce
MMA	100,1	98–100 ¹	0,943	1,414	Sigma Aldrich,Co.
BA	128,2	117–120 ¹	0,883	1,410	Sigma Aldrich,Co.
KMA	86,1	162–163 ¹	1,018	1,402	Sigma Aldrich,Co.
DAAM	169,2	54–56 ²	0,998	-	Sigma Aldrich,Co.
TFEMA	168,1	59 ¹	1,181	1,361	Sigma Aldrich,Co.

3.1.2 Vnitročásticové síťovadlo

Hexaallylamino-cyklo-trifosfazen (HACTF)



Obrázek 11 Strukturní vzorec hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu.

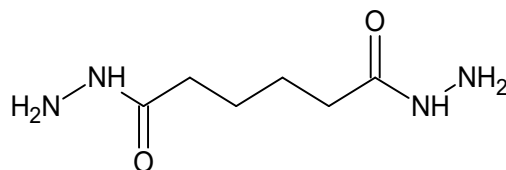
Molární hmotnost: 471,46 g.mol⁻¹

Bod tání: 90 – 91 °C

Výrobce: ÚChTML UPa (Struktura potvrzena pomocí ³¹P NMR, FTIR spektroskopie, MS, elementární analýzou) [115]

3.1.3 Mezičásticová síťovadla

Dihydrazid kyseliny adipové (ADH)

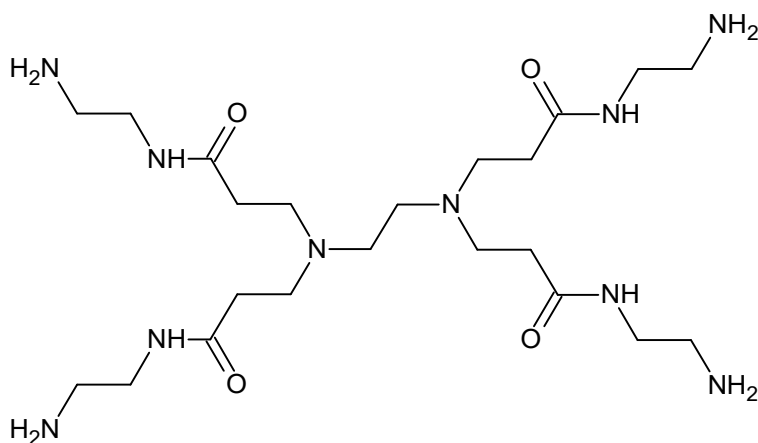


Obrázek 12 Strukturální vzorec dihydrazidu kyseliny adipové (ADH).

Molární hmotnost: 174,2 g.mol⁻¹

Výrobce: Sigma Aldrich, Co., Česko

Poly(amido)amin nulté generace obsahující jádro etylendiaminu (0G PAMAM)



Obrázek 13 Strukturální vzorec poly(amido)aminu nulté generace (0G PAMAM).

Molární hmotnost: 516,68 g.mol⁻¹

Výrobce: Sigma Aldrich, Co.

ÚChTML UPa/ Synpo a.s. podle Esfand a Tomalia [85]

Potvrzení struktury:

- **Elementární analýza** pro C₂₂H₄₈N₁₀O₄ (M_r ≈ 516,68 g/mol) Teor.: 51,14 % C; 9,36 % H; 27,11 % N, Exp.: 52,50±0,36 % C; 9,71±0,02 % H; 28,19±0,2 % N,
- **MS**: [M+H]⁺ = 517,6811 m/z.
- **¹H NMR** (400 MHz, CD₃OD) δ 2,39 (8H, t, ³J_{H,H} = 6,7 Hz, 4×NH₂); 2,56 (4H, t, ³J_{H,H} = 5,8 Hz, 2×CH₂); 2,74 (8H, t, ³J_{H,H} = 6,3 Hz, 4×CH₂); 2,78 (8H, t, ³J_{H,H} = 6,8 Hz, 4×CH₂); 3,27 (8H, t, ³J_{H,H} = 6,3 Hz, 4×CH₂); 3,37 (8H, t, ³J_{H,H} = 6,1 Hz, 4×CH₂); 4,78 (4H, s, 4×NH) ppm. (Příloha 1)

- **FTIR** spektroskopie – typická vibrace při 1650 cm^{-1} pro karbonylové skupiny (C=O), sekundární aminoskupiny (NH) při 3300 cm^{-1} a primární aminoskupiny (NH₂) při 3060 cm^{-1} .

3.1.4 Iniciátor

Peroxodisíran amonný (NH₄)₂S₂O₈

Molární hmotnost: $228,2\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Výrobce: Penta s.r.o., Česko

3.1.5 Emulgátor

Disponil FES 993 IS

Anionaktivní tenzid na bázi sodné soli mastné kyseliny

Hustota: $1,1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

pH: 7 – 8,5

Obsah netěkavých složek: 30,5 hm. %

Výrobce: BASF, Německo

3.1.6 Nanostrukturální oxid zinečnatý (*nano-ZnO*)

Molární hmotnost: $81,4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Měrný povrch částic: $10 - 25\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

Velikost částic: 40 – 100 nm

Teplota tání: $1975\text{ }^\circ\text{C}$

Hustota: $5,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Rozpustnost ve vodě: $1,6\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

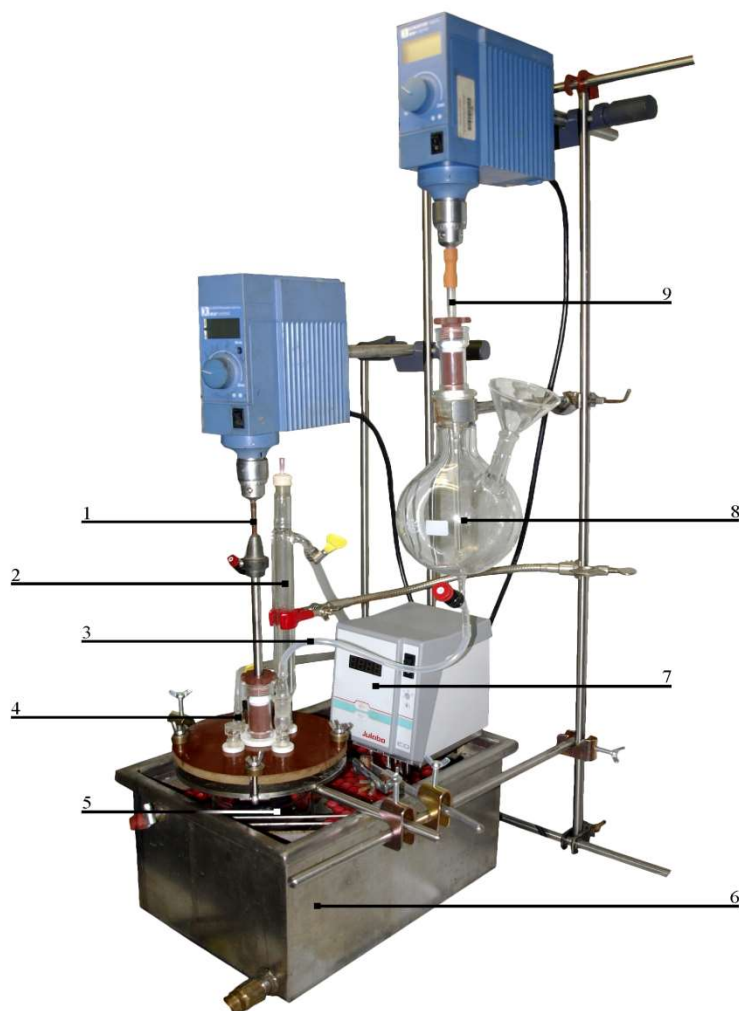
Výrobce: Alfa Aesar, UK

3.1.7 Ostatní chemikálie

Ethylmethylketon (MEK), kyselina sírová, hydroxid sodný, aceton, ethanol, amoniak, tetrahydrofuran, toluen, chlorid sodný.

3.2 Syntéza vodných disperzí

Technikou semikontinuální emulzní polymerace byly připravovány vodné disperze latexových částic za použití akrylátových monomerů. Aparatura používaná pro tento druh syntézy je zobrazena na Obrázku 14.



Obrázek 14 Aparatura pro emulzní polymeraci: 1 - míchadlo, 2 - zpětný chladič, 3 - přívod monomerů, 4 - přívod inertního plynu (N_2), 5 - polymerační reaktor, 6 - vodní lázeň, 7 - termostat, 8 - emulgační baňka, 9 - rychloběžné míchadlo.

Do reaktoru byla předložena voda a emulgátor a reakční systém byl vyhřát na teplotu $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po dosažení této reakční teploty byl do reaktoru přidán roztok iniciátoru (peroxidisíranu amonného) a spuštěno přikapávání emulze vody, akrylátových monomerů, iniciátoru a emulgátoru, tvořící první vrstvu latexových částic jádro-core. Přikapávání první emulze bylo prováděno po dobu 90 minut a bylo následováno 15 minutami dopolymerace při stejné reakční teplotě.

V dalším kroku byla k primární disperzi přikapávána druhá emulze tvořená monomery, vodou, roztokem iniciátoru a emulgátoru opět po dobu 90 minut. Tato emulze vytvořila v reaktoru obal latexových částic shell. Po ukončení přikapávání byla tato disperze ponechána polymerovat po dobu 120 minut a následně byla za stálého míchání ochlazená na teplotu 25 °C, přefiltrována a uložena v polyethylenové lahvi.

Teoretický obsah sušiny byl zvolen 46 hm.%, a hmotnostní podíl akrylátových komonomerů byl zvolen tak, aby se výsledná teoretická teplota skelného přechodu vypočtená pomocí Foxovy rovnice [116] pohybovala kolem 2 °C, aby výsledné vodné disperze dosahovaly vhodných filmotvorných vlastností.

Tímto obecným postupem byly připravovány všechny studované latexy. Návážky jednotlivých komponent reakční směsi jsou uvedeny v Tabulce 3. Odchytky od základního postupu při optimalizaci jednotlivých dílčích komponent latexů budou popsány v následujících kapitolách.

Tabulka 3 Základní receptura pro syntézu vodných disperzí.

Násada do reaktoru	Navážka [g]
Voda	65
Disponil FES 993 IS	0,5
Roztok $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,4 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 15 ml H_2O)	15,4
Emulze monomerů Core	Navážka [g]
Voda	60
Disponil FES 993 IS	7,4
Monomery	100
Roztok $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,4 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 15 ml H_2O)	15,4
Emulze monomerů Shell	Navážka [g]
Voda	60
Disponil FES 993 IS	7,4
Monomery	100
Roztok $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,4 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 15 ml H_2O)	15,4

3.3 Optimalizace množství diacetonakrylamidu ve struktuře obalu latexových částic

Vodné polymerní disperze pro zjištění optimálního množství kopolymerovaného diacetonakrylamidu byly připravovány technikou emulzní polymerace ve dvou stupních, přičemž vedle standardních komonomerů MMA, BA a KMA byl do struktury obalu latexových částic zakomponován diacetonakrylamid (DAAM), který byl rozpuštěn ve vodné fázi připravené emulze, a do reaktoru byl přidáván spolu s ostatními komonomery v množství 0; 2,5; 5; 10 hm.%. Receptury jednotlivých latexů jsou uvedeny v Tabulce 4. Navážky jednotlivých dílčích komponent byly zvoleny tak, aby se výsledná teoretická teplota skelného přechodu T_g celkového kopolymeru pohybovala kolem 2 °C.

Tabulka 4 Složení monomerní směsi při procesu optimalizace množství DAAM ve struktuře latexových částic.

Monomer [hm.%]	D0–D10	D0	D2,5	D5	D7,5	D10
	Jádro	Obal	Obal	Obal	Obal	Obal
MMA	43	43	41	38,5	36,5	34,5
BA	53	53	52,5	52,5	52	51,5
KMA	5	4	4	4	4	4
<i>HACTF</i>	0,5	0	0	0	0	0
DAAM	-	0	2,5	5	7,5	10

3.3.1 Charakterizace vodných disperzí

Vodné disperze s narůstajícím množstvím diacetonakrylamidu ve struktuře jádra latexových částic byly ochlazeny na laboratorní teplotu a byly charakterizovány z hlediska:

- pH,
- zdánlivá viskozita podle Brookfielda,
- obsah netěkavých složek (sušina),
- obsah koagulátu,
- velikost částic pomocí DLS.

Následně bylo pH všech latexů pomocí 10% vodného roztoku amoniaku upraveno na hodnotu 8,5. U zneutralizovaných latexů byla stanovena:

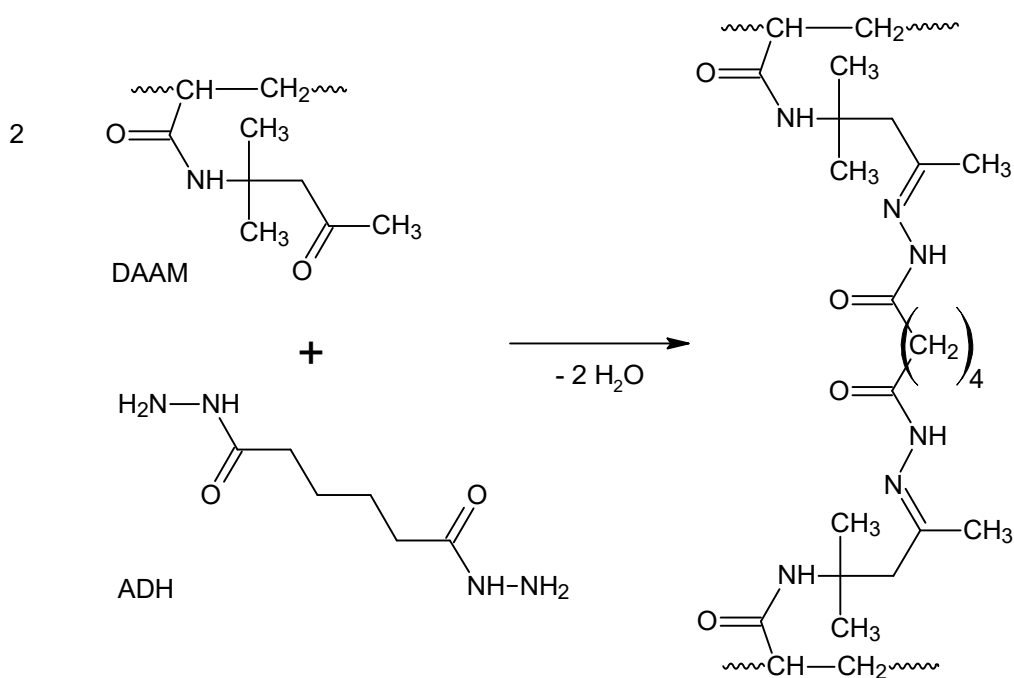
- zdánlivá viskozita podle Brookfielda,
- minimální filmotvorná teplota (*MFFT*).

3.3.2 Charakterizace polymerů

Do zneutralizovaných latexů byl přidán 10% vodný roztok dihydrazidu kyseliny adipové (ADH) v množství odpovídající poměru DAAM : ADH = 2 : 1. Schéma probíhající samosíťující reakce je uvedeno na Obrázku 15. Takto připravené samosíťující systémy byly odlity do silikonových forem a ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 14 dnů. Následně byly tuhé polymerní vzorky dosušeny ve vakuové sušárně. Vysušený materiál byl vyjmut ze silikonové formy a byl hodnocen z hlediska:

- teploty skelného přechodu T_g – diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC),
- extrahovatelný podíl (sol) – extrakce v THF,

Samosíťující latexy s narůstajícím množstvím DAAM ve struktuře obalu latexových částic byly také odlévány do silikonových forem, důkladně sušeny při laboratorní teplotě a následně dosušeny ve vakuové sušárně. Tělíška o rozměrech $80 \times 50 \times 4$ mm a hmotnosti minimálně 8 g byla podrobena stanovení hořlavosti pomocí duálního kónického kalorimetru.



Obrázek 15 Ketohydrazidové mezičásticové síťování latexových částic za použití DAAM a ADH.

3.3.3 Příprava a hodnocení nátěrových povlaků

Zneutralizované a charakterizované samosíťující latexy byly nanášeny na skleněné podložky (100 × 200 mm) pomocí válečkového nebo rámečkového nanášecího pravítka s velikostí štěrby 120 μm. Nátěry byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů. Po důkladném proschnutí materiálu, byly u nátěrových povlaků stanovovány tyto vlastnosti s přihlédnutím k narůstajícímu množství DAAM v obalu latexových částic:

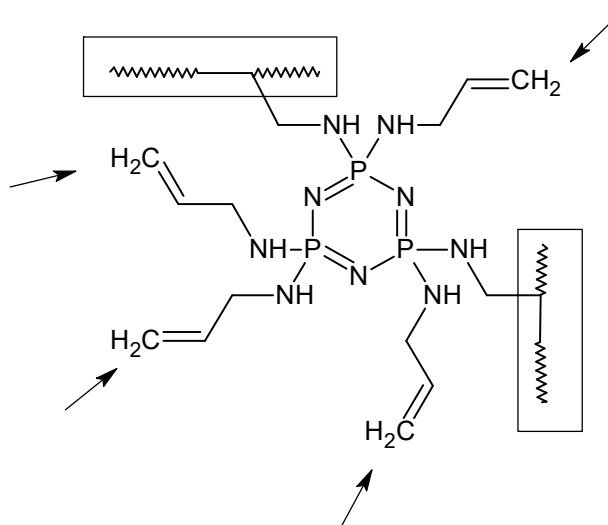
- tloušťka suchého nátěru,
- lesk,
- vzhled,
- tvrdost pomocí tlumení kyvadla dle Persoze,
- odolnost proti působení MEK.

Samosíťující latexové nátěry byly taktéž nanášeny na ocelové podložky o rozměrech 60×200 mm a 75×150 mm s využitím rámečkového nanášecího pravítka s velikostí štěrby 120 μm. Takto připravené polymerní filmy byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů a následně u nich bylo hodnoceny tyto vlastnosti:

- lesk,
- tloušťka,
- zkouška hloubením,
- zkouška padajícím závažím,
- adheze - mřížková zkouška.

3.4 Optimalizace množství hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu a jeho umístění v latexových částicích

Vodné disperze latexových částic byly připraveny dříve popsanou dvoustupňovou technikou emulzní polymerace. Kromě standardně používaných monomerů MMA, BA, KMA, DAAM byl do směsi monomerů přidán i hexaallylamino-cyklo-trifosfazen (HACTF) za účelem vnitročásticového sesítění latexových částic a retardace hoření v případě realizovaných nátěrových filmů. HACTF se za běžných laboratorních podmínek vyskytuje ve formě tuhé krystalické látky, která je rozpustná v používaných monomerech. Proto byl HACTF nejdříve rozpuštěn ve směsi monomerů v množství 0; 0,25; 0,375 a 0,5 hm.% (vztaženo k celkové navážce akrylátových monomerů), a následně z této směsi byla připravena emulze pro přípravu buď jádra, obalu nebo obou dvou těchto strukturních útvarů. Způsob kovalentního navázání HACTF do latexových částic, resp. jejich vnitročásticové síťování je znázorněno na Obrázku 16. Receptury jednotlivých latexových systémů jsou uvedeny v Tabulce 5 až 7.



Obrázek 16 Kovalentní navázání hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu do struktury latexových částic.

Tabulka 5 Složení monomerních směsí při optimalizaci množství HACTF a jeho umístění ve struktuře jádra latexových částic.

Monomer [hm.%]	C0		C0,5 = D5		C0,75		C1	
	Jádro	Obal	Jádro	Obal	Jádro	Obal	Jádro	Obal
MMA	43	38,5	43	38,5	43	38,5	43	38,5
BA	53	52,5	53	52,5	53	52,5	53	52,5
KMA	4	4	4	4	4	4	4	4
HACTF	0	0	0,5	0	0,75	0	1	0
DAAM	-	5	-	5	-	5	-	5

Tabulka 6 Složení monomerních směsí při optimalizaci množství HACTF a jeho umístění ve struktuře obalu latexových částic.

Monomer [hm.%]	S0 = C0		S0,5		S0,75		S1	
	Jádro	Obal	Jádro	Obal	Jádro	Obal	Jádro	Obal
MMA	43	38,5	43	38,5	43	38,5	43	38,5
BA	53	52,5	53	52,5	53	52,5	53	52,5
KMA	4	4	4	4	4	4	4	4
HACTF	0	0	0	0,5	0	0,75	0	1
DAAM	-	5	-	5	-	5	-	5

Tabulka 7 Složení monomerních směsí při optimalizaci množství HACTF a jeho umístění ve struktuře jádra/obalu latexových částic.

Monomer [hm.%]	CS0 = C0 = S0		CS0,5		CS0,75		CS1	
	Jádro	Obal	Jádro	Obal	Jádro	Obal	Jádro	Obal
MMA	43	38,5	43	38,5	43	38,5	43	38,5
BA	53	52,5	53	52,5	53	52,5	53	52,5
KMA	4	4	4	4	4	4	4	4
HACTF	0	0	0,25	0,25	0,375	0,375	0,5	0,5
DAAM	-	5	-	5	-	5	-	5

3.4.1 Charakterizace vodných disperzí

Připravené latexy s různým množstvím zakomponovaného HACTF ve struktuře jádra, obalu, popř. jádra i obalu latexových částic byly ochlazeny na laboratorní teplotu a byly charakterizovány z hlediska:

- pH,
- zdánlivá viskozita podle Brookfielada,
- obsah netěkavých složek (sušina),
- obsah koagulátu,
- velikost částic pomocí DLS.

Následně bylo pH všech latexů upraveno pomocí 10% vodného roztoku amoniaku na hodnotu 8,5. U zneutralizovaných latexů byla stanovena:

- zdánlivá viskozita podle Brookfielada,
- minimální filmotvorná teplota (*MFFT*).

3.4.2 Charakterizace polymerů

Do zneutralizovaných latexů s kopolymerovaným HACTF bylo přidáno množství 10% vodného roztoku ADH, které odpovídá molárnímu poměru DAAM : ADH = 2 : 1. Samosíťující latexové systémy s různým obsahem a umístěním HACTF byly odlity do silikonových forem a byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 14 dnů a následně byly tuhé polymerní vzorky dosušeny ve vakuové sušárně. Vysušený polymerní vzorek byl vyjmut ze silikonové formy a byl hodnocen z hlediska:

- teploty skelného přechodu T_g – diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC),
- extrahovatelného podílu (sol) – extrakce v THF,
- přítomnosti fosforu, polymer i gelová frakce byly hodnoceny pomocí ICP-OES (emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem),
- hořlavost – duální kónický kalorimetr.

3.4.3 Příprava a hodnocení nátěrových povlaků

Zneutralizované a charakterizované samosíťující latexy byly nanášena na skleněné podložky pomocí válečkového nebo rámečkového nanášecího pravítka s velikostí štěrbiny 120 μm . Nátěry byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů. Po důkladném

proschnutí materiálu, byly u nátěrových povlaků stanovovány tyto vlastnosti s přihlédnutím k narůstajícímu množství HACTF a jeho umístění v latexových částicích:

- tloušťka suchého nátěru,
- lesk,
- vzhled,
- tvrdost pomocí tlumení kyvadla dle Persoze,
- odolnost proti působení MEK.

Samosíťující latexové nátěry byly taktéž nanášeny na ocelové podložky o rozměrech 60×200 mm a 75×150 mm s využitím rámečkového nanášecího pravítka s velikostí štěrbin 120 μm. Takto připravené polymerní filmy byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů a následně u nich bylo hodnoceny tyto vlastnosti:

- lesk,
- tloušťka,
- zkouška hloubením,
- zkouška padajícím závažím,
- adheze - mřížková zkouška.

3.5 Optimalizace množství 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu ve struktuře latexových částic

Postupem, který byl popsán dříve, byly připraveny latexy s morfologií latexových částic typu core-shell za použití MMA, BA, KMA, TFEMA, DAAM a HACTF. MMA, jakožto jeden z hlavních komonomerů, byl postupně nahrazován za TFEMA v jádře i obalu latexových částic při zachování teoreticky vypočtené hodnoty teploty skelného přechodu kopolymerních systémů přibližně 2 °C. TFEMA je velmi dobře mísitelný s ostatními používanými monomery, tudíž byl standardním způsobem začleněn do dávkovaných emulzí. Receptury jednotlivých latexových systémů jsou uvedeny v Tabulce 8.

Tabulka 8 Složení monomerních směsí pro optimalizaci množství TFEMA ve struktuře latexových částic I.

Monomer [hm.%]	T0 = S0,75		T7,5		T15		T22,75	
	Core	Shell	Core	Shell	Core	Shell	Core	Shell
MMA	43	38,5	43	26	43	13	43	0
TFEMA	0	0	0	15	0	30	0	45,5
BA	53	52,5	53	50	53	48	53	45,5
KMA	4	4	4	4	4	4	4	4
<i>HACTF</i>	0	0,75	0	0,75	0	0,75	0	0,75
DAAM	-	5	-	5	-	5	-	5

Tabulka 9 Složení monomerních směsí pro optimalizaci množství TFEMA ve struktuře latexových částic II.

Monomer [hm.%]	T30,25		T37,75		T48	
	Core	Shell	Core	Shell	Core	Shell
MMA	30,25	0	17,5	0	0	0
TFEMA	15	45,5	30	45,5	50,5	45,5
BA	50,75	45,5	48,5	45,5	45,5	45,5
KMA	4	4	4	4	4	4
<i>HACTF</i>	0	0,75	0	0,75	0	0,75
DAAM	-	5	-	5	-	5

3.5.1 Charakterizace vodných disperzí

Připravené latexy s narůstajícím množstvím TFEMA ve struktuře jádra i obalu latexových částic byly ochlazeny na laboratorní teplotu a byly charakterizovány z hlediska:

- pH,
- zdánlivé viskozity podle Brookfielada,
- obsahu netěkavých složek (sušina),
- obsahu koagulátu,
- velikosti částic pomocí DLS.

Následně bylo pH všech latexů upraveno pomocí 10% vodného roztoku amoniaku na hodnotu 8,5. U zneutralizovaných latexů byla stanovena:

- zdánlivá viskozita podle Brookfielda,
- minimální filmotvorná teplota (*MFFT*).

3.5.2 Charakterizace polymerů

Do zneutralizovaných latexů s kopolymerovaným TFEMA v různém hmotnostním zastoupení bylo přidáno množství 10% vodného roztoku ADH, které odpovídá molárnímu poměru DAAM : ADH = 2 : 1. Samosíťující latexové systémy byly odlity do silikonových forem, ve kterých vysychaly při laboratorní teplotě po dobu 14 dnů a následně byly tuhé polymerní vzorky dosušeny ve vakuové sušárně. Vysušený polymerní vzorek byl vyjmut ze silikonové formy a byl hodnocen z hlediska:

- teploty skelného přechodu T_g – diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC),
- extrahovatelného podílu (sol) – extrakce v THF,
- hořlavosti – duální kónický kalorimetr.

3.5.3 Příprava a hodnocení nátěrových povlaků

Zneutralizované a charakterizované samosíťující latexy s obsahem TFEMA byly nanášeny na skleněné podložky pomocí válečkového nebo rámečkového nanášecího pravítka s velikostí štěrby 120 μm . Nátěry byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů. Po důkladném proschnutí materiálu, byly u nátěrových povlaků stanovovány tyto vlastnosti s ohledem na narůstající obsah TFEMA:

- tloušťka suchého nátěru,
- lesk,
- vzhled,
- tvrdost pomocí tlumení kyvadla dle Persoze,
- odolnost proti působení MEK.

Tyto latexy byly také nanášeny na skleněné podložky o rozměru 76 x 26 mm a nátěrové povlaky byly ponechány zasychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů. Na takto připravených nátěrových povlacích bylo prováděno tenziometrické stanovování kontaktních úhlů a povrchové energie, za použití glycerolu a vody metodou sedící kapky.

Samosíťující latexové nátěry byly taktéž nanášeny na ocelové podložky o rozměrech 60×200 mm a 75×150 mm s využitím rámečkového nanášecího pravítka s velikostí štěrbiny 120 μm. Takto připravené polymerní filmy byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů a následně u nich bylo hodnoceny tyto vlastnosti:

- lesk,
- tloušťka,
- zkouška hloubením,
- zkouška padajícím závažím,
- adheze - mřížková zkouška.

3.6 Optimalizace množství přidaného nanostrukturního oxidu zinečnatého

Latexy s přítomnými nanočásticemi oxidu zinečnatého byly připravovány postupem uvedeným v kapitole 3.2. Oxid zinečnatý byl přidáván do latexového systému v druhém kroku, tedy při přípravě obalu latexových částic shell v množství od 0 do 3 hm.% (vztaženo na celkovou navážku monomerů). Ve vodné fázi přidávané k organické monomerní fázi bylo nejdříve rozpuštěno optimální množství DAAM a k této směsi bylo přidáno zvolené množství pigmentových *nano*-částic. Poté byl přidán ještě emulgátor a takto připravená vodná fáze byla ponechána v ultrazvukové lázni po dobu jedné hodiny. Takto připravený disperzní systém byl následně zhomogenizován za použití dispergátoru. Takto připravená vodná fáze byla smíšena s naváženými monomery a postupně dávkována do reaktoru. Receptury jednotlivých latexů jsou uvedeny v Tabulce 10.

Tabulka 10 Složení monomerních směsí pro optimalizaci nanostrukturního oxidu zinečnatého.

Monomer [hm.%]	Jádro	Zn0	Zn0,5	Zn1	Zn1,5	Zn3	Zn4	Zn5	Zn6
		Obal	Obal	Obal	Obal	Obal	Obal	Obal	Obal
MMA	43	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5
BA	53	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5
KMA	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<i>HACTF</i>	0	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
DAAM	-	5	5	5	5	5	5	5	5
<i>nano ZnO</i>	-	0	0,5	1	1,5	3	4	5	6

3.6.1 Charakterizace vodných disperzí

Připravené latexy s narůstajícím množstvím nanočástic oxidu zinečnatého byly ochlazeny na laboratorní teplotu a byly charakterizovány z hlediska:

- pH,
- zdánlivé viskozity podle Brookfielada,
- obsahu netěkavých složek (sušina),
- obsahu koagulátu,
- velikosti částic pomocí DLS.

Následně bylo pH všech latexů upraveno pomocí 10% vodného roztoku amoniaku na hodnotu 8,5. U zneutralizovaných latexů byla stanovena:

- zdánlivá viskozita podle Brookfielada,
- minimální filmotvorná teplota (*MFFT*).

3.6.2 Charakterizace polymerů

Do zneutralizovaných latexů s narůstajícím obsahem *nano*-oxidu zinečnatého, v hmotnostním zastoupení od 0 do 3 hm.%, bylo přidáno množství 10% vodného roztoku ADH, které odpovídá molárnímu poměru DAAM : ADH = 2 : 1. Samosít'ující latexové systémy byly odlity do silikonových forem a ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 14 dnů a následně byly tuhé polymerní vzorky dosušeny ve vakuové sušárně. Vysušený polymerní vzorek byl vyjmut ze silikonové formy a byl hodnocen z hlediska:

- teploty skelného přechodu T_g – diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC),
- extrahovatelného podílu (sol) – extrakce v THF,
- přítomnosti zinku pomocí ICP-OES (emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem).
- nespalitelného podílu – obsahu popelu.

3.6.3 Příprava a hodnocení nátěrových povlaků

Zneutralizované a charakterizované samosít'ující latexy s obsahem nanočástic ZnO byly nanášeny na skleněné podložky pomocí válečkového nebo rámečkového nanášecího pravítka s velikostí štěrbin 120 μm . Nátěry byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu

30 dnů. Po důkladném proschnutí materiálu, byly u nátěrových povlaků stanovovány tyto vlastnosti s ohledem na narůstající obsah ZnO:

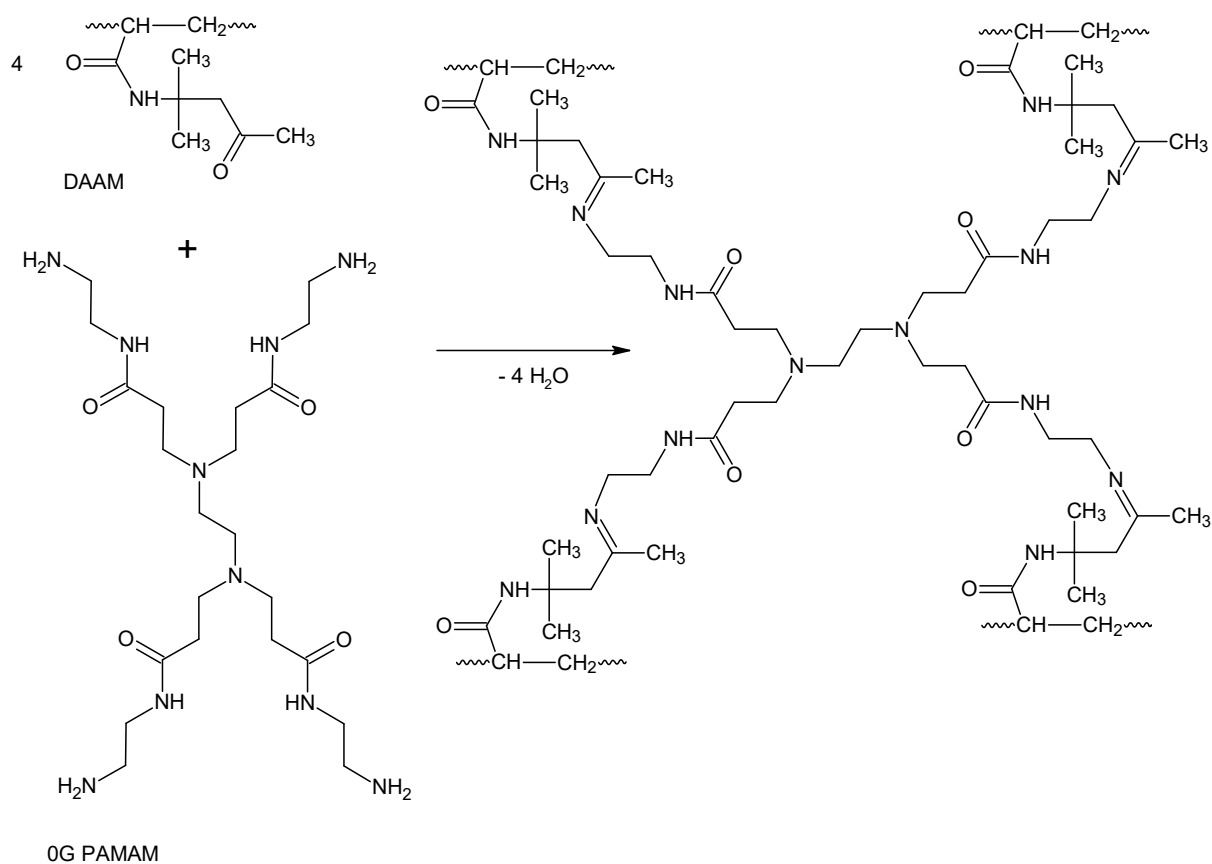
- tloušťka suchého nátěru,
- lesk,
- vzhled,
- tvrdost pomocí tlumení kyvadla dle Persoze,
- odolnost proti působení MEK,
- odolnost rozpouštědlům – kloboučková metoda.

Samosítující latexové nátěry byly taktéž nanášeny na ocelové podložky (nelegovaná uhlíková ocel s 0,5% C) o rozměrech 60×200 mm a 75×150 mm s využitím rámečkového nanášecího pravítka s velikostí štěrbin 120 μm. Takto připravené polymerní filmy byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů a následně u nich byly hodnoceny tyto vlastnosti:

- lesk,
- tloušťka,
- zkouška hloubením,
- zkouška padajícím závažím,
- adheze - mřížková zkouška
- vznik bleskové koroze

3.7 Studium vlivu alternativního mezičásticového síťovadla

Po zvolení optimální kompozice latexových systémů s obsahem nanočástic oxidu zinečnatého - FinZn - (MMA, BA, KMA, DAAM, *HACTF*, ZnO) i bez přídavku tohoto pigmentu – Fin - (MMA, BA, KMA, DAAM, *HACTF*), byla věnována pozornost studiu vlivu mezičásticového síťovadla. Některé prameny uvádějí toxicitu ADH pro vodní organismy [117] a i vzhledem k jeho vlivu na mechanické vlastnosti byl studován vliv 0G PAMAM na schopnost síťovat latexové částice, i vlastnosti polymerních pojiv a nátěrových povlaků. Schematické znázornění síťující reakce DAAM s ADH je uvedeno na Obrázku 15 a 0G PAMAM s DAAM na Obrázku 17.



Obrázek 17 Mezičásticové síťování latexových částic za použití DAAM a 0G PAMAM.

3.7.1 Charakterizace vodných disperzí

Připravené finální latexové kompozice s oběma sledovanými síťovacími (ADH, 0G PAMAM) a bez síťovacího byly charakterizovány po 7 dnech po přidání síťovacího z hlediska:

- pH,
- zdánlivé viskozity podle Brookfielada,
- obsahu netěkavých složek (sušina),
- obsahu koagulátu,
- velikosti částic pomocí DLS,
- zeta potenciálu,
- minimální filmotvorné teploty (*MFFT*).

3.7.2 Charakterizace polymeru

Do zneutralizovaných latexů s optimálním zastoupením DAAM, HACTF a *nano-ZnO* bylo přidáno množství 10% vodného roztoku ADH nebo 10% vodného roztoku 0G PAMAM, které odpovídá molárnímu poměru DAAM : ADH = 2 : 1 nebo DAAM : 0G PAMAM = 4 : 1. Samosíťující latexové systémy byly odlity do silikonových forem a byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 14 dnů a následně byly tuhé polymerní vzorky dosušeny ve vakuové sušárně. Vysušený polymerní vzorek byl vyjmut ze silikonové formy a byl hodnocen z hlediska:

- teploty skelného přechodu T_g – diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC),
- extrahovatelného podílu (sol) – extrakce v THF,
- síťové hustoty,
- hořlavosti – duální kónický kalorimetr.

3.7.3 Příprava a charakterizace nátěrových povlaků

Zneutralizované a charakterizované samosíťující latexy s přidaným síťovadlem ADH, 0G PAMAM i bez přidaného síťovadla a optimálním hmotnostním zastoupením DAAM, HACTF, a nanočástic ZnO byly nanášeny na skleněné podložky pomocí válečkového nebo rámečkového nanášecího pravítka s velikostí štěrby 120 μm . Nátěry byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů. Po důkladném proschnutí materiálu, byly u nátěrových povlaků stanovovány tyto vlastnosti s ohledem na druh použitého síťujícího činidla:

- tloušťka suchého nátěru,
- lesk,
- vzhled,
- tvrdost pomocí tlumení kyvadla dle Persoze,
- odolnost proti působení MEK,
- nasákavost ve vodě.

Samosíťující latexové nátěry byly taktéž nanášeny na ocelové podložky o rozměrech 60×200 mm a 75×150 mm s využitím rámečkového nanášecího pravítka s velikostí štěrby 120 μm . Takto připravené polymerní filmy byly ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů a následně u nich byly hodnoceny tyto vlastnosti:

- lesk,
- tloušťka,
- zkouška hloubením,
- zkouška padajícím závažím,
- adheze - mřížková zkouška,
- vznik bleskové koroze.

3.8 Použité metody

3.8.1 Stanovení obsahu sušiny [118; 119]

Obsah sušiny byl stanovován v souladu s normou ČSN EN ISO 3251. Sušina obsahuje hmotnostní obsah netěkavých podílů ve vodné disperzi. Do čisté a vysušené Petriho misky byl navážen $1 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$ vzorku. Miska byla vložena do sušárny s nucenou cirkulací vzduchu vyhřáté na $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Po 60 minutách byla miska vložena do exikátoru, kde byla vytemperována na laboratorní teplotu a poté byla zvážena. Stanovení bylo prováděno vždy 3x. Obsah sušiny byl vypočítán podle vzorce:

$$S = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (14)$$

S – obsah sušiny [%]

m_0 – hmotnost vzorku před vysušením [g]

m_1 – hmotnost vzorku po vysušení [g]

3.8.2 Stanovení obsahu koagulátu [118]

Množství disperze, které se v průběhu polymerace vyloučí ze systému, se nazývá koagulát. Koagulát se odfiltruje pomocí síťky po dokončení polymerace. Obsah koagulátu byl vypočten podle vzorce:

$$\text{obsah koagulátu (\%)} = \frac{m(\text{koagulátu})}{\frac{\text{sušina (\%)}}{100} \cdot m(\text{emulze}) + m(\text{koagulátu})} \cdot 100 \quad (15)$$

3.8.3 Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda [118; 120]

Stanovení hodnoty zdánlivé viskozity bylo prováděno podle normy ČSN ISO 2555 na přístroji Brookfield LVDV-E vybaveném sadou 4 vřeten LV 1 – 4. Tato norma je použitelná pro neneutonské kapaliny a měřená viskozita závisí na rychlostním gradientu, kterému je vzorek během měření vystaven. Ve vzorku se konstantní rychlostí otáčí válcovité vřeteno. Smykové síly se indikují na číselníku. Zdánlivá viskozita podle Brookfielda se získá násobením údaje na číselníku koeficientem, který závisí na rychlosti otáčení vřetene a jeho charakteristikách. Měření bylo prováděno při $23 \text{ }^\circ\text{C}$ a při konstantní rychlosti otáčení vřetene 100 ot/min . Vždy byl volen takový typ vřetene, aby byla naměřená hodnota krouticího momentu v rozsahu 10 – 100 %. Naměřená hodnota zdánlivé viskozity byla odečítána přímo

z displeje přístroje. Každý vzorek byl měřen vždy 3x, poté byl z naměřených hodnot vypočítán aritmetický průměr.

3.8.4 Stanovení pH [118; 121]

Hodnota pH vodných disperzí byla stanovena v souladu s normou ČSN 64 9004. Vzorek byl měřen pomocí pH metru TOLEDO, který byl vybaven skleněnou a srovnávací elektrodou. Rozdíl potenciálu mezi oběma elektrodami byl vyjádřen jako pH na stupnici přístroje. Před samotným měřením byl přístroj kalibrován pomocí tlumivých roztoků. Vzorky byly vytemperovány na teplotu 23 °C a podrobeny vždy 3 měřeními.

3.8.5 Zkouška tvrdosti nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze [118; 122]

Tvrdost nátěrů byla hodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 1522 na přístroji Persoz NF T 30-016. Metoda je založená na stanovení počtu kyvů kyvadla spočívajícího na zkoušeném nátěrovém filmu dvěma ocelovými kuličkami. Nejdříve byla proměřena skleněná deska, považovaná za standard s tvrdostí 100 %, a následně bylo provedeno měření na třech místech nátěrového filmu. Měrnou jednotkou tvrdosti nátěrových filmů jsou procenta vztažená k tvrdosti skleněného standardu. Měření bylo prováděno vždy při 23 °C. Za výslednou tvrdost byl považován aritmetický průměr tří naměřených hodnot.

3.8.6 Stanovení tloušťky nátěrových filmů [118; 123]

Tloušťka nátěrových filmů byla stanovena v souladu s normou ČSN 673061. Pro stanovení tloušťky nátěrových filmů na skelných podložkách byl použit tříbodový hloubkoměr. V místě prostředního bodu byl vytvořen otvor v nátěrovém filmu. Hloubkoměr změřil jako tloušťku nátěrového filmu rozdíl mezi výškou krajních bodů a středního bodu na skelné podložce. Pro stanovení tloušťky filmů na ocelových podložkách byl použit elektromagnetický hloubkoměr. Pro ocelové podložky byla zvolena elektroda reagující na železný povrch. Přiložením elektrody na film byla změřena tloušťka nátěru. Měření bylo provedeno třikrát na různých místech nátěru a z hodnot byl vypočten aritmetický průměr.

3.8.7 Stanovení vzhledu nátěrových filmů [118]

Vzhled filmů byl hodnocen vizuálně v souladu s pracovním postupem „Synpo č. 210/1“ na vytvořených suchých nátěrech nanesených na skleněné desce. Byl hodnocen zákal (Z),

množství bublin (B), množství cizích částic (Č) a vzhled povrchu (P) dle kritérií uvedených v Tabulce 11.

Tabulka 11 Stanovení vzhledu nátěrového povlaku.

Zákal		Částice	
Z1	Bez zákalu	Č1	0 částic/ cm ²
Z2	Slabý zákal	Č2	3 částice/ cm ²
Z3	Silný zákal	Č3	10 částic/ cm ²
Z4	Zbělení	Č4	Víc jak 10 částic/cm ²
Bubliny		Povrch	
B1	Bez bublin	P1	Hladký, slitý
B2	Ojediněle bubliny	P2	Stopy po pravítku
B3	Bubliny po celé ploše	P3	Dolíčky, krátery, pomerančová kůra

3.8.8 Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFFT) [118; 124]

Minimální filmotvorná teploty byla stanovována v souladu s normou ČSN 64 9006. Metoda spočívá ve vytvoření teplotního spádu na povrchu kovové desky. Na fólii umístěné na povrchu desky byl připraven film z vodné disperze. Po vysušení filmu suchým vzduchem byla stanovena hranice mezi průhlednou částí filmu bez trhlinek a neprůhlednou částí filmu s trhlinkami, která odpovídá minimální filmotvorné teplotě. Nastavené teplotní rozmezí bylo voleno tak, aby se teplota bodu zbělení nacházela přibližně uprostřed kovové desky. Po ustálení teplot byl pomocí nanášecího pravítka vytvořen film o přibližné tloušťce 0,1 mm. Po vysušení filmu byla dotykovým teploměrem změřena teplota na rozhraní průhledné části filmu bez trhlinek a průhledné části filmu s trhlinkami.

3.8.9 Mřížková zkouška [118; 125]

Mřížková zkouška byla prováděna v souladu s normou ČSN ISO 2409 (67 3085). Metoda určuje odolnost zhotoveného nátěru proti oddělení od podkladu za daných podmínek, kdy byl nátěr proříznut k podkladu. Takto poškozený nátěr byl hodnocen vizuálně. Zkouška byla prováděna při teplotě 23 °C. Na nátěru byla vytvořena mřížka pomocí speciálního řezacího nástroje s pěti paralelními noži od sebe vzdálenými 2 mm. Řezy byly vedeny kolmo k sobě.

Ihned po vytvoření mřížky bylo poškození vizuálně hodnoceno na klasifikační škále body 0 – 5 (viz Tabulka 12).

Tabulka 12 Vyhodnocení mřížkové zkoušky.

Hodnocení přilnavosti	Projevy poškození
0	Hladké řezy, žádný čtverec není poškozený.
1	Nepatrné poškození v místech křížení řezů. Poškození do 5 %.
2	Nepatrné poškození podél řezů a při jejich křížení. Poškození 5 – 15 %.
3	Částečné poškození podél řezů a při jejich křížení na různých místech. Poškození 15 – 35 %.
4	Velké změny v rozích řezů a některé čtverečky částečně nebo zcela poškozeny. Poškození 35 – 50 %.
5	Větší změny než u stupně 4.

3.8.10 Zkouška padajícím závažím [118; 126]

Tato zkouška byla prováděna v souladu s normou ČSN EN ISO 6272. Pomocí deformace padajícím závažím byla stanovena odolnost nátěrového filmu proti praskání nebo odlupování od podkladu. Zkouška byla prováděna při teplotě 23 °C, kdy byl vzorek zafixován na základní desce upínacím prstencem. Závaží o hmotnosti 1 kg padalo volným pádem z výšky, při které bylo očekáváno poškození nátěru. Pokud při kontrole nátěru nebylo shledáno poškození, byla zkouška opakována při rostoucí výšce pádu o 25 mm. Jakmile byly na nátěru shledány prasklinky, nechalo se závaží 5x spadnout při shodné výšce a dále z výšky o 25 mm vyšší i z výšky o 25 mm nižší.

3.8.11 Zkouška hloubením [118; 127]

Hloubení bylo prováděno v souladu s normou ČSN EN ISO 1520 na přístroji TESTER 102004007. Byla hodnocena odolnost nátěrů proti prasknutí nebo odlupování od kovového podkladu při vystavení vzorku postupné deformaci hloubením za standardních podmínek. Deformace byla zvětšována do předepsané hloubky, nebo dokud nedošlo k poškození nátěru od podkladu. Zkušební vzorek byl upnut tak, aby se vrchol polokulovitého vlačovacího tělesa právě dotýkal zkušební vzorku. Vrchol tělesa byl přibližován ke zkušebnímu místu konstantní rychlostí, dokud nebylo pozorováno první praskání na povrchu

nátěru nebo se nátěr nezačal odlupovat od podkladu. Vtlačované tělísko bylo zastaveno a byla změřena hloubka vtisku.

3.8.12 Stanovení odolnosti kapalinám - kloboučková metoda [118; 128]

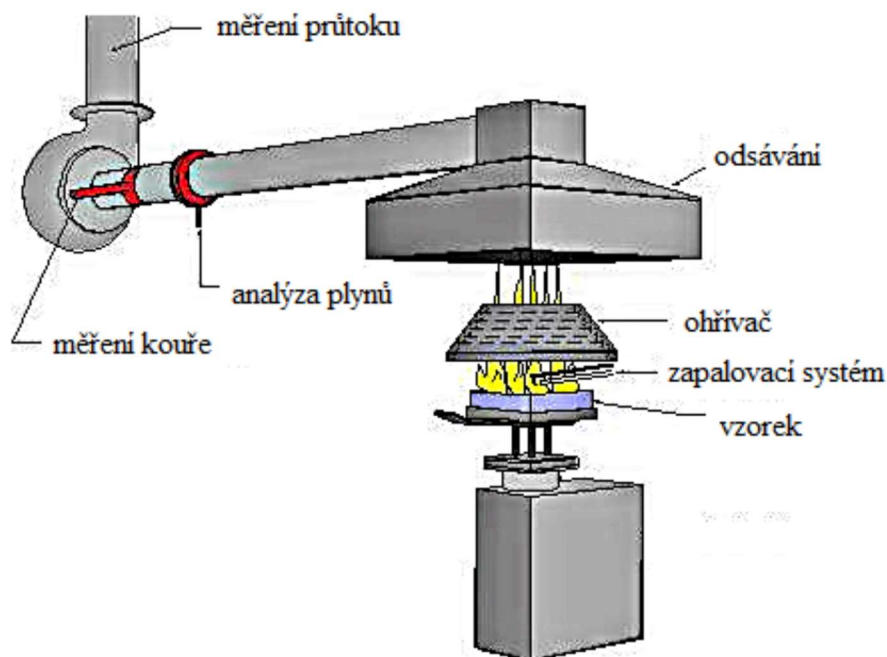
Odolnost nátěrových filmů byla hodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 2812-3. Nátěry na skleněné podložce byly vystaveny zkušební kapalině za pomoci savého materiálu. Účinky kapaliny byly posuzovány na základě dohodnutých kritérií. Byly použity skleněné kloboučky a nelínající vata, která byla rezistentní vůči použitým kapalinám. Byla sledována odolnost vůči těmto kapalinám: 10% NaOH, 10% NH₃, 10% H₂SO₄, 10% NaCl, 60% ethanol a aceton. Pro každou kapalinu byl test prováděn 2x a hodnocení bylo prováděno v časových intervalech: 1 hodina, 2 hodiny, 4 hodiny, 1 den, 2 dny, 3 dny, 4 dny popř. 7 dní, kdy byl savý materiál z nátěrového filmu odstraněn, osušen a ihned byla hodnocena změna vzhledu nátěru dle kritérií uvedených v Tabulce 13.

Tabulka 13 Vyhodnocení poškození nátěrových povlaků při stanovení odolnosti kapalinám kloboučkovou metodou.

Stupnice hodnocení	Projevy na filmu
0	Film beze změny
1	Slabý zákal, ztráta lesku, puchýře (< 2 mm)
2	Zřetelná změna zákalu, puchýře (2 – 3 mm)
3	Silný zákal, puchýře (3 – 4 mm)
4	Ztráta adheze, puchýře (> 5 mm)

3.8.13 Zkouška hořlavosti pomocí duálního kónického kalorimetru [129; 118]

Byly studovány tepelné vlastnosti materiálů v duálním kónickém kalorimetru Dual Cone Calorimeter, (Fire Testing Technology Ltd. Anglie). Materiál byl umístěn do horizontální polohy a byl vystaven tepelnému záření o intenzitě 25 kW/m² s korespondující teplotou 680 °C. Byly sledovány tyto parametry: rychlost uvolňování tepla (HRR, kW/m²), výhřevnost (EHC, MJ/kg), maximální hodnota průměrně uvolněného tepla (MARHE, kW/m²), množství spotřebovaného kyslíku (TOC g), celková produkce kouře (TSR m²/m²). Měření bylo prováděno na Ústavu polymérov Slovenské akademie věd v Bratislavě.



Obrázek 18 Schéma kónického kalorimetru. [115; 130]

3.8.14 Dynamický rozptyl světla (DLS) [118]

Měření bylo prováděno v souladu s pracovním postupem „Synpo č. 29/AFMCH 410“. Průměrná velikost částic byla stanovena pomocí měření dynamického rozptylu světla na přístroji Coulter N4 Plus (Beckman Coulter, Inc.).

Metoda je založená na měření časových fluktuací intenzity rozptýleného světla, které způsobuje Brownův pohyb molekul disperzního prostředí a interference rozptýleného světla na těchto pohybujících se částicích. Laserový paprsek je rozptýlen dopadem na částice. Takto rozptýlené světlo je snímáno fotonásobičem a je zaznamenáván časový průběh intenzity rozptýleného světla ve formě autokorelační funkce. Z autokorelační funkce je vypočtena rychlost difúze částic a jejich velikost.

3.8.15 Diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC) [118; 131]

Metoda je založená na udržování stejné teploty ve vzorku i v referenční látce a konkrétně v měření energie (elektrického příkonu), která je dodávána buď do vzorku (v případě probíhání endotermního děje) nebo do referenční látky (v případě exotermního děje ve vzorku), aby byl udržen nulový rozdíl teplot.

Vzorky byly měřeny na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice.

3.8.16 Stanovení extrahovatelného podílu [118; 132]

Extrahovatelný podíl (sol) byl stanovován v souladu s normou ČSN EN ISO 6427 pomocí extrakce v tetrahydrofuranu. Extrakce byla prováděna v Soxhletově extraktoru po dobu 24 hodin při teplotě bodu varu rozpouštědla. Vzorek byl extrahován v patroně, vyrobené z čisté celulózy o rozměru 33 × 100 mm a tloušťkou stěny 1,5 mm (Thermo Fisher Scientific, Německo). $0,5 \pm 0,2$ g vzorku bylo naváženo do předem vysušené a zvážené patrony. Po ukončení extrakce byl vzorek i s membránou vysušen při 70 °C do konstantní hmotnosti, poté byl zvážen. Podle následujícího vztahu byl vypočten obsah solu v hm %. U každého systému bylo měření prováděno vždy dvakrát.

$$sol (\%) = \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) \cdot 100 \quad (16)$$

m_0 ... hmotnost vzorku před extrakcí [g]

m_1 ... hmotnost vzorku po extrakci [g]

3.8.17 Stanovení odolnosti nátěru methylethylketonu [118; 133]

Odolnost nátěrů MEK byla stanovována v souladu s normou ASTM D 4752. Metoda je založena na principu schopnosti methylethylketonu (MEK) účinně rozpouštět fyzikální shluky polymerních organických řetězců nebo způsobovat botnání polymerní sítě. Určuje se doba, kterou film odolává působení MEK za definovaných podmínek. Doba je odvislá od chemického složení pojiva a je úměrná stupni zesítnění. Stanovení byla prováděna při 23 °C. Konec skleněné tyčinky byl omotán vatou a namočen do MEK. Takto ošetřenou tyčinkou bylo pohybováno na nátěru na skleněné podložce opakovaně doprava a doleva rychlostí přibližně 1 tah/s. Byla stanovena doba, za kterou došlo k porušení nátěru. Porušení bylo hodnoceno proti tmavému podkladu. Stanovení bylo prováděno vždy třikrát na jiném místě nátěru.

3.8.18 Stanovení lesku nátěru leskoměrem [118; 134]

Stanovení bylo prováděno v souladu s normou ISO 2813 pomocí přístroje Micro-TRI- 9/gloss. Pomocí leskoměru bylo určeno množství světla, které se odrazí od nátěru za určitých podmínek osvětlení a pozorování. Tyto podmínky jsou dány konstrukcí přístroje. Množství světla, které se odrazí, bylo hodnoceno relativně vůči světlu, které bylo odraženo od referenčního vzorku. Hodnocenou veličinou bylo číslo lesku, což odpovídá relativnímu činiteli jasů proměřeného nátěru vůči referenčnímu vzorku, vyjádřené v procentech.

Referenční vzorek byla lesklá černá destička, jejíž materiál měl index lomu $n_D = 1,567$. Lesk byl měřen při úhlu pozorování 20°, 60° a 85°. Pro označení veličiny byl použit index,

který vyznačuje geometrii leskoměru, který byl použit pro stanovení čísla lesku: Čl₂₀, Čl₆₀ a Čl₈₅. Pro vysoce lesklé vzorky se používá geometrie 20° (Čl₆₀ > 70), pro matné vzorky se používá geometrie 85° (Čl₆₀ < 30). Geometrie 60° je tzv. univerzální a lze ji použít pro měření vzorků od matných až po lesklé. Vzhledem k různorodosti vzorků byla použita geometrie 60°.

3.8.19 Stanovení síťové hustoty polymerů [135]

Hustota sítě připravených kopolymerů byla zjišťována při ponoření polymerů do toluenu. Latexy byly odlity do silikonových forem a důkladně vysušeny při laboratorní teplotě a následně ještě dosušeny ve vakuové sušárně. Z tuhých polymerních filmů byla připravena tělíska o hmotnosti ± 0,2 g, tělíska byla zvážena a ponořena do toluenu po dobu 1 týdne při teplotě 25 °C. Po uplynutí 1 týdnu byly vzorky vyjmuty z toluenu, mírně osušeny a ihned zváženy. S využitím teorie a rovnic Floryho a Rehnera, které jsou uvedené níže, byla vypočtena průměrná molekulová hmotnost částí polymerů mezi uzlovými body (M_c) a síťová hustota vyjádřená jako látkové množství uzlových bodů v 1 cm³ polymerní sítě.

$$M_c = \frac{V_1 \rho_p [\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2}]}{-[\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2]} \quad (17)$$

$$\phi = \frac{W_p \rho_s}{W_p \rho_s + W_s \rho_p} \quad (18)$$

$$\chi = 0,34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (19)$$

$$\text{Síťová hustota} = \rho_p / M_c \quad (20)$$

V_1 – molární objem toluenu (106,3 cm³/mol)

ρ_p – hustota polymeru (vypočtená podle hmotnostního zastoupení jednotlivých monomerů)

ϕ – objemová frakce polymerního gelu

W_p, W_s – hmotnostní frakce polymerního gelu resp. rozpouštědla-toluenu ve zbotnalém gelu

ρ_s – hustota rozpouštědla (toluen - 0,8669 g/cm³)

χ – interakční parametr polymeru a rozpouštědla

δ_1 – parametr rozpustnosti polymeru [(cal/cm³)^{1/2}]

δ_2 – parametr rozpustnosti rozpouštědla (toluenu 8,9 (cal/cm³)^{1/2})

3.8.20 ¹H NMR

Metoda je založená na absorpci elektromagnetického záření jádry atomů zkoumaných molekul o velikosti desítek až stovek MHz. ¹H NMR spektra (ppm) byla měřena pomocí NMR Bruker Avance 400 (Bruker Corp., Německo). Pro NMR analýzu byly použity NMR kvety o průměru 5 mm naplněné roztokem CD₃OD se vzorkem pod inertní atmosférou při 25°C.

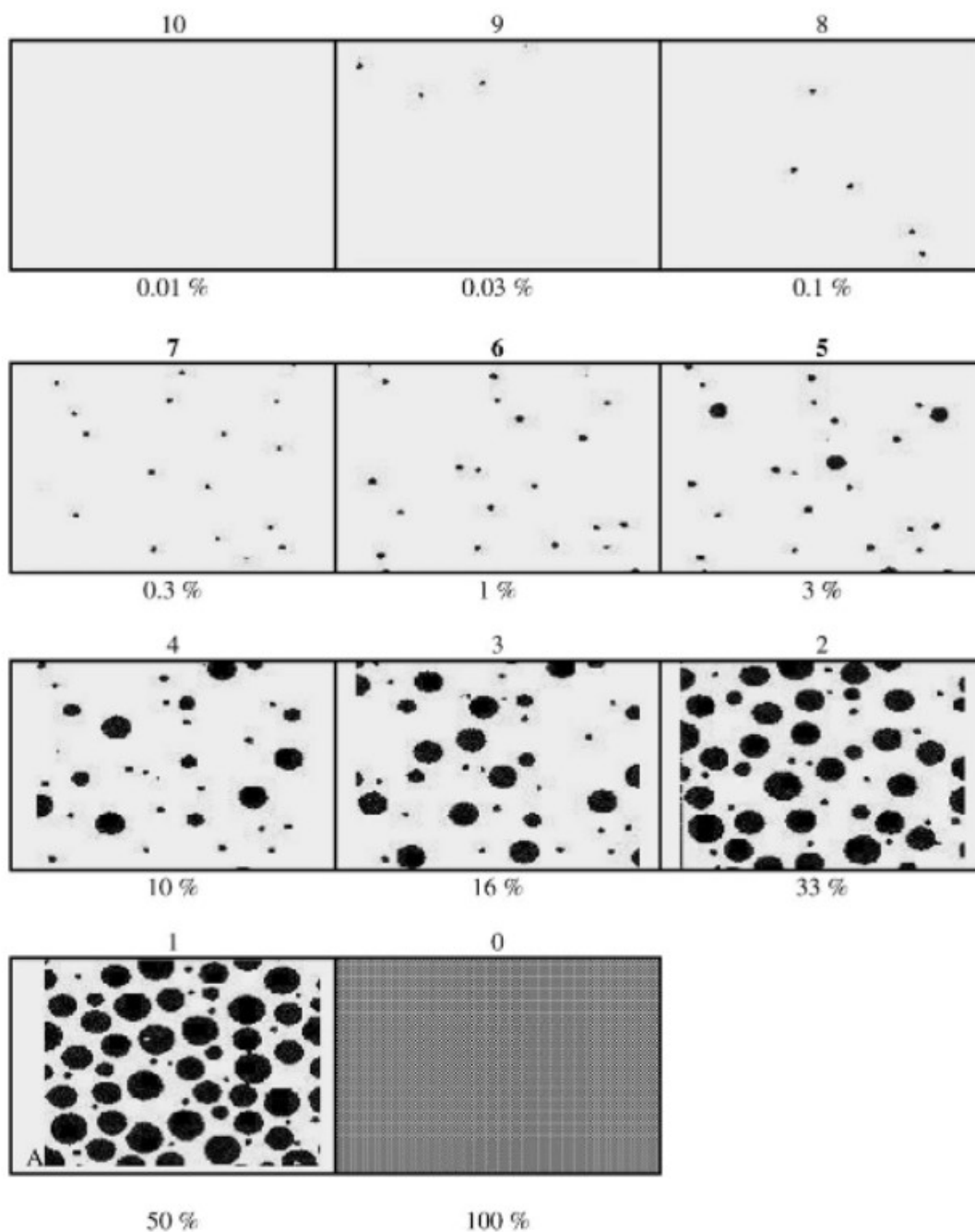
3.8.21 Zrychlený laboratorní test pro zjištění bleskové koroze [136]

Tento test se využívá pro zjištění výskytu bleskové koroze u vodou ředitelných nátěrových povlaků. Jeho výsledky jsou dostupné již po 24 hodinách, avšak pro jeho vyhodnocení je třeba aplikovat některou z dalších metod. Nejčastěji využívanou je stupnicekorozních projevů ASTM D 610 a jodometrická stupnice, které jsou popsány dále. Tyto metody jsou sice velmi subjektivní, ale k posouzení míry vzniku bleskové koroze dostačující.

Vodné latexové nátěry byly nanášeny na ocelové podložky nanášecím pravítkem a byly ponechány zasychat při laboratorní teplotě po dobu 2 hodin. Následně byly uloženy při teplotě 5 °C a ponechány 16 hodin. Poté byly podložky s připravenými nátěry rozloženy na rovnou nesavou podložku při laboratorní teplotě a překryty navlhčeným filtračním papírem a zatíženy skleněnými deskami. Nátěrové povlaky byly vystaveny vlhkému prostředí po dobu 2 hodin, poté byl filtrační papír odstraněn, nátěry osušeny a podle popsaných metod byl vyhodnocován výskyt bleskové koroze.

3.8.22 Stupnice korozních projevů ASTM D 610 [97; 137]

Často používanou a jednoduchou metodou pro vyhodnocení koroze je postup podle normy ASTM D 610, která se vztahuje k projevům koroze při podkorodování nátěrového povlaku, a lze ji aplikovat i na projevy bleskové koroze. Přestože je tato metoda velmi subjektivní, lze ji snadno aplikovat v praxi, kdy se vzhled sledovaných vzorů porovnává s obrázky předvedenými v normě. Příklady různé míry koroze jsou uvedeny na Obrázku 19.



Obrázek 19 Míra korozních projevů podle ASTM D 610.

3.8.23 Vyhodnocení bleskové koroze pomocí jodometrické stupnice [97]

Po nanesení vodného nátěru na ocelový podklad, dochází ve většině případů k tvorbě bleskové koroze. Koroze kovového materiálu se projeví jeho zbarvením, které lze vizuálně porovnat se standardními roztoky jódu o definované koncentraci. Koncentrace jódu, odpovídající jednotlivým barevným odstínům přiřazená jednotlivým hodnotícím stupňům, je uvedena v Tabulce 14.

Tabulka 14 Stupně jodové stupnice náležící jednotlivým koncentracím jódu.

Stupeň	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
mg I ₂ /100 cm ³	1	2	4	6	10	20	30	45	65	100	150	200	300	500

3.8.24 Stanovení absorpce vody

Touto metodou byl stanovován hmotnostní nárůst polymerního vzorku, který byl ponořen do destilované vody po určenou dobu, a v pravidelných časových intervalech byla zjišťována jeho hmotnost při laboratorní teplotě 23 °C. Touto metodou byly hodnoceny vzorky, které byly odlity do silikonové formy a důkladně vysušeny při laboratorní teplotě a následně dosušeny ve vakuové sušárně. Z tuhého polymerního materiálu byla připravena tělíska s přibližnou tloušťkou 1 mm a rozměrech přibližně 20 × 20 mm. U každého připraveného polymerního systému byly paralelně sledovány 3 vzorky a výsledná hodnota absorpce vody byla stanovena jako aritmetický průměr 3 měření. Každý vzorek byl nejprve důkladně vysušen, poté zvážen a ponořen do destilované vody. Po uplynutí stanoveného časového období byl vzorek opatrně vyjmut z destilované vody, jemně osušen a ihned zvážen. Následně byl vzorek vždy vrácen do prostředí destilované vody, aby bylo možné hmotnostní nárůst sledovat v delším časovém období. Absorpce vody materiálem se vypočte podle vzorce:

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (21)$$

m_0 ...hmotnost vzorku před ponořením do destilované vody [g]

m_1 ...hmotnost vzorku po vyjmutí z vody [g]

3.8.25 Nespalitelný podíl [138]

Nespalitelný podíl byl určován u vysušených polymerních vzorků podle normy ČSN EN ISO 3451. Připravené latexy byly odlity do silikonových forem a důkladně vysušeny při laboratorní teplotě a dosušeny ve vakuové sušárně. Takto připravené vzorky byly naváženy do vyžíhaných a zvážených porcelánových kelímků a spalovány v peci při 600 °C do konstantní hmotnosti. Následně byly kelímky ochlazeny v exsikátoru a zváženy. Poměr nespáleného zbytku a původního naváženého vzorku polymeru udává nespalitelný podíl.

3.8.26 Tenziometrie [139]

Tímto tenziometrickým měřením byla stanovována smáčivost nátěrových povlaků, resp. kontaktní úhly za použití optického tenziometru Attension Theta. Stanovování bylo prováděno metodou „sedící kapky“ za použití glycerolu a vody.

Videokamerou bylo sledováno roztékání kapky o objemu 1 μl (dávkování mikropipetou) v čase, konkrétně změna kontaktních úhlů. Byl pořizován obrazový záznam, který byl vyhodnocován pomocí softwaru firmy OneAttension. Výsledná hodnota kontaktního úhlu byla odečítána po uplynutí doby 10 s s přesností $\pm 0,1^\circ$. Každý vzorek byl měřen $5\times$ s každou kapalinou, přičemž výsledná hodnota byla určena jako aritmetický průměr všech měření.

Velikost kontaktního úhlu lze vypočítat podle Youngovy rovnice:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{LS} = \gamma_{LG} \cos\theta \quad (22)$$

γ_{SG} ...mezifázové napětí mezi atmosférou a podkladem

γ_{LS} ...mezifázové napětí mezi podkladem a kapalinou

γ_{LG} ...mezifázové napětí mezi atmosférou a kapalinou

θ ...kontaktní úhel

Povrchová energie nátěrového povlaku byla vypočtena jako průměrná hodnota kontaktních úhlů, která byla odečtena po 10 s od aplikace jednotlivé kapaliny na podkladový materiál. Po výpočet byla použita Owens-Wendt-Rable-Kaelble (OWRK) rovnice uvedená níže za použití softwaru OneAttension.

$$\sqrt{\gamma_{SG}^d \gamma_{LG}^d} + \sqrt{\gamma_{SG}^p \gamma_{LG}^p} = 0,5 \gamma_{LG} (1 + \cos\theta) \quad (23)$$

3.8.27 Zeta potenciál [140]

Zeta potenciál, nebo také elektrokinetický potenciál, je důležitou vlastností disperzních systémů, který značně ovlivňuje jejich chování. Právě zeta potenciál ovlivňuje míru interakce částic v kapalinách, protože náboj na povrchu částice způsobí v prostředí kapaliny vznik tzv. elektrické dvojvrstvy. Pokud se absolutní hodnota tohoto potenciálu pohybuje přibližně nad 30 mV, částice se vzájemně odpuzují, nevytvářejí aglomeráty, a tudíž lze disperzní systém

považovat za stabilní. Zeta potenciál lze měřit pomocí laseru, jehož frekvence se díky dopplerovu jevu posune na nabitých částicích, které se pohybují v přiloženém elektrickém poli. Měření bylo prováděno na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství Univerzity Pardubice pomocí přístroje Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Velká Británie).

3.8.28 Elementární analýza (ICP-OES)

Metodou emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem byl stanovován obsah fosforu případně zinku ve vysušených polymerních vzorcích. Měření bylo prováděno pomocí ICP spektrometru ThermoScientific iCAP 7000 Series (Thermo Fisher Scientific, Německo). Polymerní vzorky byly rozloženy v mikrovlnné troubě za použití HNO_3 a H_2O_2 . Vzorky byly měřeny ve formě aerosolu s průtokem 1,5 ml/min a příkonem Ar plazmatu 1000 W. Měření bylo provedeno ve společnosti MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Zvolení optimálního množství DAAM

Technikou semikontinuální emulzní polymerace byly připravovány akrylátové vodné disperze za použití běžných monomerů, konkrétně MMA, BA a KMA ve dvou stupních. Nejdříve bylo připraveno jádro latexových částic, které bylo síťované derivátem fosfazenu, a to hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazenenem, jehož struktura je znázorněna na Obrázku 11. Pro prvotní studium bylo zvoleno množství 0,5 hm.% (vztaženo na celkovou navážku monomerů), při jehož použití vzniká relativně malé množství koagulátu v průběhu syntézy. Množství bylo zvoleno na základě dřívějších studií. [118; 141 - 143] V této části práce byla ale věnována pozornost optimalizaci množství diacetonakrylamidu, přidávaného v druhém kroku syntézy, při přípravě obalu latexových částic. DAAM je bílá krystalická látka, velmi dobře rozpustná ve vodě, proto bylo vždy zvolené narůstající množství DAAM rozpuštěno ve vodné fázi monomerní emulze, tvořící následně při samotné syntéze obal latexových částic. DAAM lze, vzhledem k jeho struktuře vycházející z akrylátového základu, kovalentně navázat do struktury obalu latexových částic, a tím zajistit možnost následného síťování latexových částic pomocí nízkomolekulárních látek při následném zasychání.

4.1.1 Charakterizace vodných disperzí

Latexy, po dokončení polymerace a následném ochlazení na laboratorní teplotu, byly charakterizovány z hlediska jejich pH, viskozity, obsahu koagulátu vyloučeného z disperzního systému v průběhu polymerace, obsahu tuhého polymerního podílu (sušiny) a velikosti částic. Následně bylo pH latexů upraveno pomocí 10% vodného roztoku amoniaku na hodnotu přibližně 8,5 a opět byla stanovována viskozita. Výsledky charakterizací jednotlivých latexů, jejichž velikost částic se před alkalizací pohybovala v rozmezí od 126,5 do 132,9 nm, a v jejichž struktuře obalu bylo zakomponováno 0 až 10 hm.% DAAM, jsou uvedeny v Tabulce 15.

Tabulka 15 Charakterizace vodných disperzí s rostoucím obsahem DAAM ve struktuře obalu latexových částic

Název	pH	Viskozita [mPa.s]		Sušina [hm.%]	Obsah koagulátu [hm.%]	Velikost částic [nm]
		před alkalizací	po alkalizaci			
D0	1,92	11,2	28,2	44,73	2,15	126,5
D2,5	1,95	29,5	59,9	45,37	2,44	129,2
D5	2,35	9,4	24,2	45,24	1,24	132,9
D7,5	2,63	33,4	69,1	46,06	3,81	130,3
D10	2,70	25,1	43,6	45,80	2,60	131,5

Jak je z výsledků uvedených v Tabulce 15 patrné, s narůstajícím množstvím DAAM začleněného do struktury obalu latexových částic, došlo i k nárůstu pH jednotlivých vodných disperzí. Hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí od 1,92 (v případě latexových částic bez obsahu DAAM) do 2,7 (latexové částice s 10 hm.% DAAM ve struktuře obalu). Ve všech studovaných případech bylo ze systému vyloučeno pouze malé množství koagulátu, které nepřesáhlo 2,6 hm.%, což vypovídá o dobré stabilitě polymerních systémů, tudíž i sušina všech latexů dosahovala relativně vysokých hodnot, a to od 44,73 hm.% do 46,06 hm.%. Po úpravě pH vodným roztokem amoniaku došlo ve všech případech k nárůstu viskozity, která je obecně zapříčiněna neutralizací obsažených karboxylových skupin, čímž dochází ke zvětšení objemu latexových částic a tím i k nárůstu hodnot viskozity po alkalizaci, což ale značně ovlivňuje aplikační možnosti i stabilitu výsledných polymerních systémů, proto je ve většině případů žádoucí, aby byl nárůst viskozity po alkalizaci, co nejnižší.

4.1.2 Charakterizace polymerů

Po provedení charakterizace vodných disperzí s narůstajícím obsahem DAAM ve struktuře obalu latexových částic, byl do latexů přidán 10% vodný roztok ADH v množství odpovídající poměru DAAM : ADH = 2 : 1, aby byla zajištěna následná samosíťující reakce v průběhu vypařování vody ze systému při zasychání nátěrových povlaků. Takto připravené polymery byly hodnoceny z hlediska teploty skelného přechodu, obsahu polymerního solu a minimální filmtvorné teploty.

Tabulka 16 Charakterizace polymerů s rostoucím obsahem DAAM ve struktuře obalu latexových částic.

Název	T_g [°C]	Sol [hm.%]	$MFFT$ [°C]
D0	18,0	42,2	5
D2,5	18,8	22,8	4,5
D5	19,4	19,2	7,4
D7,5	20,2	10,3	8,7
D10	21,4	10,1	9,2

Teplota skelného přechodu (T_g) byla stanovována pomocí měření tuhých polymerních vzorků důkladně vysušených při laboratorní teplotě a následně dosušených ve vakuové sušárně. Jak je z tabulky patrné, T_g výsledných kopolymerů se pohybovalo v rozmezí od 18,0 do 21,4 °C. Ačkoliv se reálná teplota skelného přechodu pohybuje nad teoreticky vypočtenou hodnotou teplot skelného přechodu podle Foxovy rovnice [116], přesto všechny hodnoty leží níže, než je obecně laboratorní teplota, tudíž nevznikají defekty při aplikaci a nanášení těchto materiálů. Teplota skelného přechodu polymerních materiálů souvisí s pohyblivostí segmentů polymeru a tudíž s vyšší mírou zesílení při použití většího množství ADH se i T_g posouvá k vyšším hodnotám. S teplotou skelného přechodu je úzce spjata i další sledovaná veličina – minimální filmotvorná teplota ($MFFT$). Jak je z Tabulky 16 patrné, s narůstajícím množstvím DAAM ve struktuře obalu latexových částic, a tudíž i s rostoucím zesíťováním samosíťujících materiálů, teplota, při níž vodný nátěrový systém tvoří transparentní film bez povrchových defektů, se posouvá směrem k vyšším teplotám. Vyšší hodnoty minimální filmotvorné teploty mají souvislost s omezenou interdifúzí polymerních řetězců mezi jednotlivými latexovými částicemi v důsledku zhoršené koalescence zapříčiněné vyšší hustotou mezičásticového zesílení. Důkladně vysušená tělíska ze všech studovaných kompozic byla podrobena 24 hodinové extrakci v Soxhletově extraktoru za působení THF. Takto byl zjišťován podíl nízkomolekulárního solu, který je v tomto případě značně ovlivněn použitým vnitřočástečným síťovadlem (HACTF), ale především hustotou mezičásticového síťování DAAM s ADH. Jak je z tabulky 16 patrné, s narůstajícím množstvím DAAM ve struktuře obalu latexových částic (s tím spojeno i vyšší množství ADH) zapříčinilo snižování nízkomolekulárního solu. Množství vymytého solu se pohybovalo v rozmezí od 10,1 do 42,2 hm.%. Nejnižšího množství solu bylo dosaženo v případě zakomponování 10 hm.% DAAM do struktury obalu latexových částic, což naznačuje nejvyšší tvorbu polymerní sítě.

4.1.3 Hodnocení hořlavosti nátěrových povlaků

Důkladně vysušená polymerní tělíska o minimální hmotnosti 8 g byla také podrobována spalování v kónickém kalorimetru. Během tohoto tepleného rozkladu při teplotě 680 °C byly sledovány veličiny: HRR (uvolněné teplo), EHC (výhřevnost), TSR (celkové množství uvolněného kouře), TOC (celkové množství spotřebovaného kyslíku), MARHE (maximální průměrná hodnota uvolněného tepla) a čas do vznícení. Naměřené hodnoty u všech sledovaných vzorků jsou uvedeny v Tabulce 17.

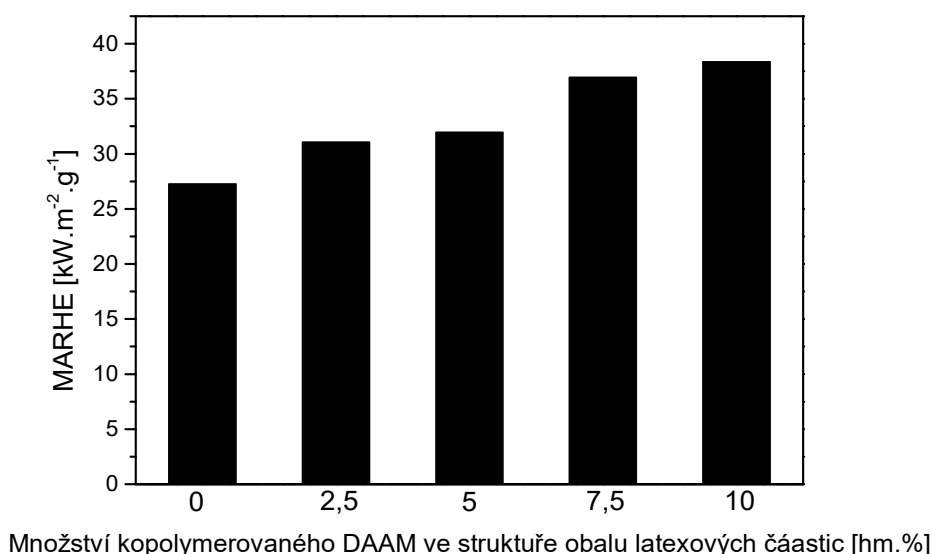
Tabulka 17 Vlastnosti polymerů s rostoucím obsahem DAAM, naměřené pomocí duálního kónického kalorimetru.

Název	HRR [kW.m ⁻² .g ⁻¹]	EHC [MJ.kg ⁻¹]	TSR [m2.m ⁻² .g ⁻¹]	MARHE [kW.m ⁻² .g ⁻¹]	TOC [g.g ⁻¹]	Čas do vznícení [s]
D0	31,25	26,91	74,39	27,25	1,62	131
D2,5	35,91	28,84	84,40	31,06	1,69	127
D5	34,01	28,39	76,66	31,93	1,69	115
D7,5	36,40	28,52	76,45	36,95	1,72	94
D10	37,77	28,91	81,12	38,34	1,71	79

U dat uvedených v Tabulce 17 je patrné, že s narůstajícím množstvím zakomponovaného DAAM do struktury obalu latexových částic, dochází k nárůstu množství uvolněného tepla během spalování (HRR), a to z hodnoty 31,25 kW.m⁻².g⁻¹ v případě použití 0 hm.% DAAM na hodnotu 37,77 kW.m⁻².g⁻¹ v případě zakomponování 10 hm.% DAAM do struktury obalu latexových částic. Naopak výhřevnost polymerních materiálů s narůstajícím množstvím DAAM nevykazovala výrazné změny. Množství uvolněného kouře a spotřebovaného kyslíku v průběhu spalování dosahovalo vyšších hodnot při použití většího množství DAAM v obalu latexových částic. Tyto trendy potvrzuje i veličina MARHE, což je běžně nejčastěji používaná komplexní veličina pro hodnocení hořlavosti materiálů. Její hodnota je vypočtena jako maximální hodnota ARHE, kterou lze získat, jakožto průměrné hodnoty uvolněného tepla v čase, za použití vztahu:

$$ARHE(t_n) = \frac{\sum_2^n (t_n - t_{n-1}) * \frac{HRR_n - HRR_{n-1}}{2}}{t_n - t_0} \quad (24)$$

Hodnota MARHE vztažená na 1 g polymerního vzorku vzrůstá s narůstajícím množstvím DAAM ve struktuře obalu latexových částic, a to z hodnoty 27,25 kW.m⁻².g⁻¹ pro tělíska bez obsahu DAAM ve struktuře, až po 38,34 kW.m⁻².g⁻¹ pro samosíťující latexová tělíska s obsahem 10 hm.% DAAM ve struktuře obalu latexových částic. Spolu se zkracujícím se časem do vznícení lze usuzovat, že přítomnost DAAM proces hoření spíše podporuje. Přehled výsledných hodnot MARHE je znázorněn v Obrázku 20.



Obrázek 20 Závislost Maximální střední hodnoty uvolněného tepla (MARHE) na množství DAAM ve struktuře obalu latexových částic.

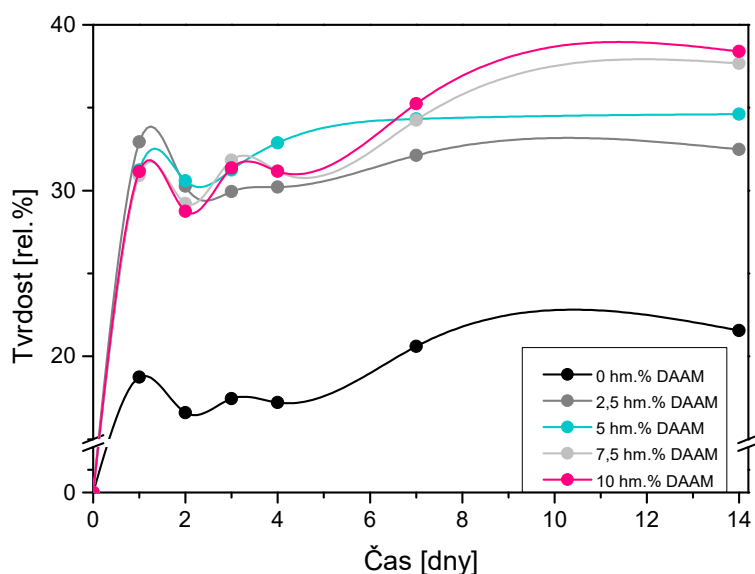
4.1.4 Hodnocení nátěrových povlaků na skleněných podložkách

Připravené samosíťující latexy s množstvím DAAM do 10 hm.% a po přidání 10% vodného roztoku ADH byly nanášeny na skleněné podložky pomocí nanášecího pravitka s velikostí štěrby 120 μm. Po nanesení byly nátěrové povlaky na skleněných podložkách ponechány zasychat při laboratorní teplotě po dobu minimálně 14 dnů a následně byl vyhodnocován jejich lesk, vzhled, odolnost proti působení MEK a také byla zjišťována tvrdost těchto nátěrů metodou tlumení kyvadla podle Persoze. Výsledky všech těchto měření a vyhodnocování jsou uvedeny v Tabulce 18.

Tabulka 18 Vlastnosti nátěrových povlaků s rostoucím množstvím DAAM připravených na skleněných podložkách.

Název	Lesk [rel.%]	Vzhled	Tvrdost dle Persoze [rel.%]		Odolnost proti působení MEK [s]
			1 den	14 dnů	
D0	82,8 ± 1,5	Z1 Č1 B1 P1	18,74	21,56	26,4
D2,5	83 ± 1,2	Z1 Č1 B1 P1	32,48	32,94	27,5
D5	82,7 ± 0,9	Z1 Č1 B1 P1	31,24	34,60	30,4
D7,5	83,9 ± 0,3	Z1 Č1 B1 P1	30,91	37,68	32,3
D10	91,6 ± 0,5	Z2 Č1 B1 P1	31,15	38,39	32,7

Z výsledných hodnot lesku uvedených v Tabulce 18 je patrné, že všechny nátěrové filmy dosahovaly po 14 dnech zasychání výborného lesku, kdy v žádném ze studovaných nátěrů hodnoty lesku neklesly pod 80 %. I vzhled všech sledovaných nátěrů byl výborný. Nátěrové povlaky nevykazovaly zákal, přítomnost bublin, částic ani stopy po nanášecím pravítku. Jedinou výjimkou byly nátěry připravené ze samosít'ujícího latexu D10, kde se projevil velmi mírný zákal. V pravidelných denních případně týdenních intervalech byla měřena tvrdost nátěrových filmů tlumením kyvadla dle Persoze. Jak je z uvedených výsledků patrné, u samosít'ujících nátěrových povlaků dochází v průběhu času k nárůstu tvrdosti, ale již za 24 hodin zasychání dosahují tyto povlaky tvrdosti, relativně blízké tvrdosti výsledné. Počáteční tvrdost těchto povlaků se výrazně nemění se zvyšujícím se mezičásticovým zesíťením, avšak po 14 dnech je patrná tendence, kdy se výsledná tvrdost mírně zvyšuje se vzrůstajícím množstvím DAAM ve struktuře latexových částic, a tedy i hustotou mezičásticového zesíťení. Průběh vývoje tvrdosti v období 1 až 14dnů pro každý ze sledovaných latexových nátěrů je uveden v Obrázku 21 (odchylka měření se ve všech případech pohybovala od 0,2 do 1,2 %). Odolnost vůči působení MEK obecně nebývá u samosít'ujících nátěrových povlaků vysoká, i v tomto případě se čas potřebný k porušení nátěrového filmu pohyboval v rozmezí pouze od 26,4 do 32,7 s.



Obrázek 21 Vývoj tvrdosti nátěrových povlaků s narůstajícím množstvím DAAM ve struktuře obalu latexových částic připravených na skleněných podložkách v závislosti na čase.

4.1.5 Hodnocení nátěrových povlaků na ocelových podložkách

Samosítující vodné disperze s variabilním obsahem DAAM (i ADH) byly nanášeny i na ocelové podložky. Suchá tloušťka filmu se v těchto případech pohybovala průměrně kolem 36,6 μm . U nátěrových povlaků na ocelových podložkách byl vyhodnocován jejich lesk, odolnost proti pádu ocelového závaží, hloubení i adheze mřížkovou zkouškou. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 19.

Tabulka 19 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků s rostoucím množstvím DAAM připravených na ocelových podložkách.

Název	Lesk [rel. %]	Tloušťka [μm]	Hloubení [mm]	Pád [cm]	Mřížková zkouška
D0	85,8 \pm 1,0	38,3 \pm 0,6	> 10	> 100	0
D2,5	91,3 \pm 0,9	22,1 \pm 0,2	> 10	> 100	0
D5	94,6 \pm 0,4	39,7 \pm 0,5	> 10	> 100	0
D7,5	95,2 \pm 2,3	44,6 \pm 0,9	> 10	> 100	1
D10	98,9 \pm 1,2	38,4 \pm 0,6	> 10	> 100	2

Všechny sledované samosíťující latexové nátěry na ocelových podložkách vykazovaly vynikající lesk, který se v případě zvyšujícího se mezičásticového zesílení zvyšoval, a to až na hodnotu 98,9 % v případě nátěrového povlaku se složením D10. Všechny sledované nátěry taktéž vykazovaly vynikající mechanické vlastnosti, konkrétně odolnost proti pádu 1 kg těžkého závaží i hloubení, která vždy přesahovala rámec přístroje. Mřížková zkouška provedená u těchto nátěrů prokázala sníženou přilnavost nátěrových povlaků u kompozic D7,5 a D10, kdy se vyšší mezičásticové zesílení projevilo mírnými defekty při prořezání nátěrového povlaku. Ostatní kompozice vykazovaly výbornou adhezi k ocelovému podkladovému substrátu, bez viditelného poškození.

4.1.6 Vyhodnocení optimálního množství DAAM

Vzhledem k výsledným vlastnostem vodné disperze, polymerru a nátěrových povlaků, bylo jako optimální množství DAAM (i ADH) při této optimalizaci zvoleno 5 hm.% DAAM umístěného do obalu latexových částic, což odpovídá polymernímu systému D5. Při tomto složení bylo dosaženo nejnižšího množství koagulátu vyloučeného ze systému v průběhu polymerace a po alkalizaci došlo k nejnižšímu nárůstu zdánlivé viskozity. Zároveň polymerní tělíska obsahovala relativně vysoký obsah gelové frakce. I sledované výsledky hořlavosti dosahovaly nízkých hodnot v porovnání s ostatními kompozicemi. Ačkoliv toto složení kopolymerního systému nedosáhlo u všech sledovaných vlastností vždy nejlepšího výsledku, přesto byl vzhledem k dříve uvedeným vlastnostem systém D5 po komplexním uvážení zvolen jako optimální.

4.2 Zvolení optimálního množství hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu a jeho umístění v latexových částicích

Stejnou technikou, jako v předchozí kapitole, byly připravovány akrylátové vodné disperze za použití běžných monomerů MMA, BA a KMA ve dvou stupních. Nejdříve bylo připraveno jádro latexových částic, a po 15 minutové polymeraci byl za použití stejných druhů monomerů vytvořen obal latexových částic, do jehož struktury bylo přidáno i 5 hm.% DAAM. V této části práce byla ale věnována pozornost optimalizaci množství a umístění hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu, přidávaného buď v prvním, druhém nebo obou krocích syntézy latexů a to v množství 0; 0,5; 0,75 a 1 hm.% vztaženo k navážce monomerů, tvořících jádro, obal popř. jádro/obal latexových částic. HACTF je snadno rozpustný v používaných

monomerech, proto byl vždy rozpuštěn a přidáván do polymerního systému spolu s dávkovanou emulzí jádra, obalu nebo obou vrstev latexových částic. Vzhledem k šesti dvojným allylaovým vazbám obsaženým v každé molekule fosfazenu, působí tento derivát fosfazenu jako vnitročásticové síťovadlo latexových částic.

4.2.1 Charakterizace vodných disperzí s obsahem HACTF

Po dokončení polymerace a následném ochlazení na laboratorní teplotu, byly latexy charakterizovány z hlediska jejich pH, viskozity, obsahu koagulátu vyloučeného ze systému v průběhu polymerace, obsahu tuhého polymerního podílu (sušiny) a velikosti částic. Následně bylo pH latexů upraveno pomocí 10% vodného roztoku amoniaku na hodnotu přibližně 8,5 a opět byla stanovována viskozita. Výsledky charakterizací jednotlivých latexů, v jejichž struktuře bylo zakomponováno 0 až 1 hm.% HACTF v jádře, v obalu nebo v jádře/obalu, jsou uvedeny v Tabulce 20.

Tabulka 20 Charakteristické vlastnosti vodných disperzí s variabilním množstvím a umístěním HACTF ve struktuře latexových částic.

Název	pH	Viskozita [mPa.s]		Sušina [hm.%]	Obsah koagulátu [hm.%]	Velikost částic [nm]
		před alkalizací	po alkalizaci			
C0	1,93	27,05	1143	45,21	1,18	120,8
C0,5	2,35	9,48	24,20	45,24	1,24	132,9
C0,75	2,65	7,14	11,76	45,47	1,21	126,5
C1	2,61	21,18	22,38	45,41	2,38	121,7
S0,5	2,4	6,04	11,76	45,05	0,42	121,3
S0,75	2,51	11,22	30,72	45,33	0,47	125,3
S1	2,61	20,28	30,35	45,23	1,08	125,4
CS0,5	2,53	12,12	35,33	44,06	4,80	136,0
CS0,75	2,8	9,96	22,26	41,35	18,95	135,5
CS1	3,04	19,80	79,80	41,34	20,71	140,1

Jak je z výsledků uvedených v Tabulce 20 patrné, s narůstajícím množstvím HACTF začleněného do struktury jádra, obalu i jádra/obalu latexových částic, došlo i k nárůstu pH

jednotlivých vodných disperzí. Hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí od 1,93 (v případě latexových částic bez obsahu HACTF) do 3,04 (latexové částice s 1 hm.% HACTF ve struktuře jádra i obalu). V případě zakomponování HACTF pouze do struktury jádra nebo obalu latexových částic, nedocházelo v průběhu polymerace k vyloučení vysokého množství koagulátu ze systému, a obsah koagulátu nepřesáhl 2,38 hm.%. V případě, že byl derivát fosfazenu zakomponován jak do jádra, tak i do obalu latexových částic, docházelo s jeho narůstajícím množstvím a s narůstající hustotou vnitřčasticového zesílení ke ztrátě stability disperzního systému a obsah koagulátu se zvyšoval. Tato skutečnost se zároveň projevila na obsahu reálné polymerní sušiny latexů, kdy se se zvyšujícím se množstvím vyloučeného koagulátu sušina snižovala. Nejvýraznější pokles sušiny byl pozorován právě u latexů, kde byl HACTF zakomponován do jádra i obalu latexových částic. Po úpravě pH vodným roztokem amoniaku došlo ve všech případech k nárůstu viskozity, která je obecně zapříčiněna neutralizací obsažených karboxylových skupin, čímž dochází ke zvětšení objemu latexových částic a tím i k nárůstu hodnot viskozity po alkalizaci. Malý nárůst viskozity je žádoucí v případě aplikace latexů pro nátěrové hmoty. Největší nárůst viskozity byl pozorován u latexů bez obsahu HACTF. Jelikož síťování latexových částic neumožňuje nárůst jejich objemu do takové míry, jako v případě nezesíťovaných latexových částic. Velikost částic sledovaná metodou dynamického rozptylu světla nevykazovala významné rozdíly v návaznosti na množství a umístění HACTF v latexových částicích. Velikost připravených latexových částic ve vodném prostředí se pohybovala v rozmezí od 120,8 do 140,1 nm.

4.2.2 Charakterizace polymerů

Po provedení charakterizace vodných disperzí se zakomponovaným derivátem fosfazenu v jádře, obalu a jádře/obalu latexových částic, byl do latexů přidán 10% vodný roztok ADH v množství odpovídající poměru DAAM : ADH = 2 : 1, aby byla zajištěna následná samosíťující reakce v průběhu zasychání nátěrových povlaků. Takto upravené samosíťující latexy byly odlity do silikonových forem a hodnoceny z hlediska teploty skelného přechodu, obsahu polymerního solu, minimální filmotvorné teploty při jejich zasychání a hořlavosti. Hořlavost, resp. účinnost HACTF jakožto retardéru hoření kovalentně navázaného ve struktuře latexových částic byla studována pomocí spalování připravených kopolymerních vzorků v kónickém kalorimetru. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 21 a 23.

Tabulka 21 Charakterizace polymerů s variabilním množstvím a umístěním HACTF se struktúře latexových částic.

Název	T_g [°C]	Obsah solu bez ADH [hm.%]	Obsah solu s ADH [hm.%]	MFFT [°C]
C0	13,8	69,2	42,3	3,2
C0,5	19,4	32,5	19,2	7,4
C0,75	19,8	17,9	9,8	10,0
C1	20,0	16,2	6,2	10,1
S0,5	18,3	22,1	11,3	6,2
S0,75	19,5	19,2	9,3	9,3
S1	21,8	18,5	5,5	13
CS0,5	16,3	17,0	10,8	6,8
CS0,75	17,9	14,7	8,5	12,3
CS1	20,4	13,8	3,0	12,6

Teplota skelného přechodu (T_g) byla stanovována pomocí měření tuhých polymerních vzorků důkladně vysušených při laboratorní teplotě a následně dosušených ve vakuové sušárně. Jak je z výsledků patrné, T_g výsledných kopolymerů se pohybovalo v rozmezí od 16,3 do 21,8 °C, kromě vzorku o kompozici C0, v jejíž struktúře nebyl zakomponován HACTF jakožto vnitročástečové síťovadlo (13,8 °C). Vnitročástečové zesíťení latexových částic zapříčinilo nárůst této charakteristiky oproti nezesíťeným kompozicím. S přítomností HACTF v latexových částicích došlo k nárůstu teploty skelného přechodu, což koresponduje s vyšší mírou zesíťení, jelikož s narůstajícím množstvím zakomponovaného HACTF došlo k vyextrahování nižšího množství nízemolekulárního solu. S teplotou skelného přechodu je úzce spjata i další sledovaná veličina – minimální filmotvorná teplota (*MFFT*). Jak je z tabulky 21 patrné, s narůstajícím množstvím HACTF ve struktúře obalu latexových částic, a tudíž i s rostoucím zesíťováním samosíťujících materiálů, teplota, při níž vodný nátěrový systém tvoří transparentní film bez povrchových defektů, se posouvá směrem k vyšším teplotám. Vyšší hodnoty minimální filmotvorné teploty mají souvislost s omezenou interdifúzí polymerních řetězců mezi jednotlivými latexovými částicemi v důsledku zhoršené koalescence.

Důkladně vysušená tělíška ze všech studovaných kompozic s přidaným ADH, jakožto mezičástečovým síťovadlem i bez tohoto síťovadla byla podrobena 24 hodinové extrakci v Soxhletvě extraktoru za působení THF. Takto byl zjišťován podíl nízkomolekulárního solu,

který je v těchto případech ovlivněn použitím mezičásticového síťovadla ADH, ale také vnitročástečným zesíťením pomocí HACTF. U vzorků bez ADH se tímto způsobem sledovala efektivita HACTF jakožto síťujícího prostředku ve struktuře latexových částic. Jak je patrné z výsledků uvedených v Tabulce 21, s narůstajícím množstvím HACTF ve struktuře jádra, obalu i jádra/obalu latexových částic, docházelo k poklesu množství nízemolekulárního solu, který se během působení THF ze vzorků uvolnil. To ukazuje na zakomponování tohoto derivátu fosfazenu do struktury latexových částic a na jeho schopnost efektivně síťovat tyto částice. V případě polymerních tělísek, u kterých bylo použito i ADH, jakožto mezičásticové síťovadlo, docházelo s narůstajícím obsahem HACTF ve struktuře jádra, obalu a jádra/obalu latexových částic k výraznému poklesu množství extrahovaného solu z kopolymerních vzorků, což naznačuje účinnost ADH jakožto mezičásticového síťovadla v kombinaci s HACTF použitého jako vnitročástečové síťovadlo účinně tvořit polymerní síť. Při všech sledovaných množstvích zakomponovaného HACTF došlo ke snížení množství solu v porovnání s polymerními vzorky bez obsahu této sloučeniny, a zároveň došlo k poklesu množství solu při začlenění ADH. Nejvýraznějšího poklesu množství solu bylo dosaženo v případě začlenění HACTF do struktury jádra/obalu latexových částic v množství 1 hm.% po zesíťování pomocí ADH. Naopak nejvíce solu bylo vyloučeno v případě přidání 0,5 hm.% HACTF do struktury obalu latexových částic bez přítomnosti ADH. Obecně by se dalo říct, že u polymerních vzorků se zakomponováním HACTF do struktury obalu latexových částic docházelo k uvolnění vyššího množství solu ze vzorků, avšak rozdíly oproti ostatním strukturním kompozicím nejsou vysoké. Obsah gelové frakce tudíž závisí jak na množství přidaného vnitročástečového síťovadla (v tomto případě HACTF), tak na zesíťení latexových částic mezi sebou, kdy se v těchto případech dosahuje polymerního gelu z minimálně přibližně 90 hm.%.

4.2.3 Stanovení obsahu HACTF v polymerních mikrogelech

U důkladně vysušených kopolymerních tělísek s variabilním množstvím a umístěním HACTF ve struktuře latexových částic byl stanovován reálný obsah fosforu. Fosfor v polymerních vzorcích byl stanovován metodou ICP-OES ve vzorcích před provedením extrakcí v THF, pro zjištění množství tohoto derivátu přítomného po dokončení syntézy, tak u polymerního gelu získaného extrakcí v THF, pro zjištění množství HACTF, který byl reálně do polymerní sítě kovalentně navázán.

Tabulka 22 Teoretický a reálný obsah fosforu resp. HACTF ve struktuře latexových částic.

Název	Teoretický obsah HACTF [hm.%]	Obsah fosforu ve vzorku		Obsah HACTF vztaženo na polymer	
		před extrakcí [mg/kg]	po extrakci [mg/kg]	před extrakcí [hm.%]	po extrakci [hm.%]
C0	0	0	0	0	0
C0,5	0,25	469	478	0,238	0,242
C0,75	0,375	682	695	0,346	0,353
C1	0,5	803	821	0,407	0,416
S0,5	0,25	458	488	0,232	0,248
S0,75	0,375	693	701	0,351	0,356
S1	0,5	820	815	0,416	0,414
CS0,5	0,25	334	320	0,169	0,162
CS0,75	0,375	480	472	0,243	0,239
CS1	0,5	635	640	0,322	0,324

Jak je z uvedených výsledků patrné, u analyzovaných vzorků před provedením extrakcí a následný přepočítání na množství HACTF, nevykazuje výrazné rozdíly při zakomponování tohoto vnitřočástečkového síťovadla do struktury jádra nebo obalu latexových částic. Výsledné množství HACTF se od sebe výrazně neliší, tudíž lze usuzovat, že nehraje významnou roli umístění tohoto derivátu. Mírné rozdíly ovšem byly pozorovány v případě stanovování fosforu ve vzorcích po provedení extrakcí v THF. Nejvyšších hodnot kovalentně vázaného HACTF bylo dosaženo v případě jeho přidávání do struktury obalu latexových částic. V případech, kdy byl HACTF přidáván do jádra/obalu latexových částic, bylo stanovené množství výrazně nižší, než teoreticky přidávané množství. Vzhledem k relativně vysokému množství koagulátu, vzniklého během syntézy lze usuzovat, že ačkoliv došlo k tvorbě polymerní sítě, část HACTF byla z latexu vyloučena spolu s koagulátem. Ačkoliv se reálné množství HACTF ve všech případech pohybuje mírně pod hodnotami teoretickými, což může být zapříčiněno nekompletním kovalentním navázáním této sloučeniny do struktury latexových částic, přesto je obsah fosforu v gelové frakci dostatečně vysoký, aby bylo možné usuzovat vznik částic mikrogelového charakteru, což odpovídá i vzniku relativně vysoké gelové frakce.

Kopolymerace hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu se jeví jako efektivnější v případě přítomnosti celého množství v obalu latexových částic.

4.2.4 Hořlavost polymerů

Důkladně vysušená polymerní tělíska o minimální hmotnosti 8 g byla také podrobována spalování v kónickém kalorimetru. Během tohoto tepleného rozkladu při teplotě 680 °C byly sledovány veličiny: HRR (uvolněné teplo), EHC (výhřevnost), TSR (celkové množství uvolněného kouře), TOC (celkové množství spotřebovaného kyslíku), MARHE (maximální průměrná hodnota uvolněného tepla) a čas do vznícení. Naměřené hodnoty u všech sledovaných systémů jsou uvedeny v Tabulce 23 a byly vyhodnocovány z hlediska funkce HACTF jakožto kovalentně vázaného retardéru hoření těchto polymerních vzorků.

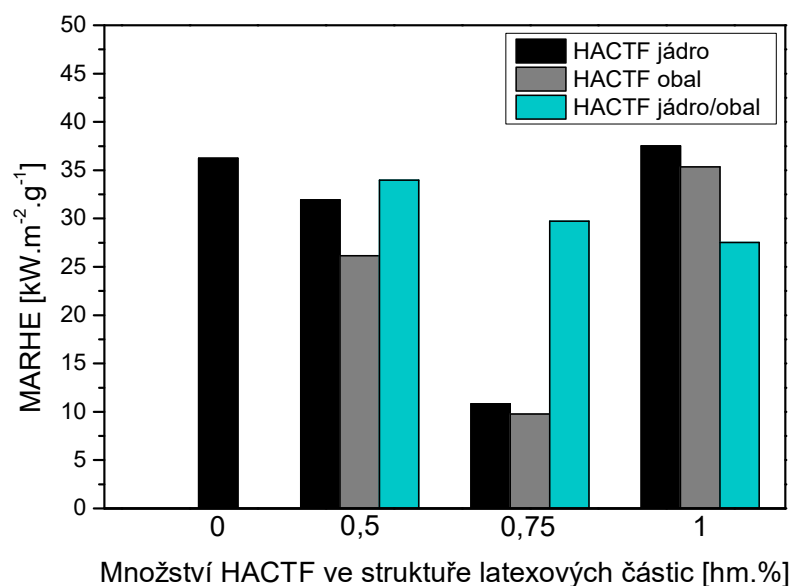
Tabulka 23 Vlastnosti polymerů s variabilním obsahem a umístěním HACTFve struktuře latexových částic – měřené pomocí duálního kónického kalorimetru.

Název	HRR [kW.m ⁻² .g ⁻¹]	EHC [MJ.kg ⁻¹]	TSR [m ² .m ⁻² .g ⁻¹]	MARHE [kW.m ⁻² .g ⁻¹]	TOC [g.g ⁻¹]	Čas do vznícení [s]
C0	36,16	29,20	83,75	36,25	1,78	87
C0,5	34,01	28,39	76,66	31,93	1,69	115
C0,75	10,96	27,47	28,18	10,81	1,57	117
C1	34,23	26,40	79,42	37,53	1,66	99
S0,5	29,09	29,07	76,26	26,14	1,73	146
S0,75	11,13	27,23	26,95	9,76	1,60	134
S1	30,78	27,01	80,38	35,36	1,65	137
CS0,5	31,33	29,31	82,53	33,96	1,59	79
CS0,75	35,56	27,14	69,29	29,72	1,72	83
CS1	32,44	26,41	85,64	27,53	1,63	87

Z dat uvedených v Tabulce 23 je patrné, že s narůstajícím množstvím zakomponovaného HACTF do struktury jádra nebo obalu latexových částic, došlo k poklesu množství uvolněného tepla během spalování (HRR), a to z hodnoty 36,16 kW.m⁻².g⁻¹ v případě použití 0 hm.% HACTF na hodnotu 10,95 kW.m⁻².g⁻¹ v případě zakomponování 0,75 hm.%

HACTF do struktury jádra latexových částic případně na hodnotu $11,13 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$ při zakomponování HACTF do obalu latexových částic. Při použití 1 hm.% tohoto vnitročásticového síťovadla uvolněné teplo opět vzrostlo na hodnotu $34,23 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$ (HACTF ve struktuře jádra) resp. $30,78 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$ (HACTF ve struktuře obalu). Výhřevnost připravených polymerních vzorků klesala s množstvím zakomponovaného HACTF bez ohledu na jeho umístění ve struktuře latexových částic. Při začlenění molekul HACTF do struktury jádra nebo obalu latexových částic bylo při použití 0,75 hm.% množství uvolněného kouře v průběhu spalování nejnižší. Sledovaná veličina MARHE, která je popsána v předchozí kapitole, tento trend potvrzuje. Její nejnižší hodnoty byly dosaženy v případě zesíťování jádra případně obalu latexových částic množstvím 0,75 hm.%. V případě tělísek připravených z C0,75 dosahovala její hodnota $10,81 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$ a v případě S0,75 klesla její hodnota až na $9,76 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$. Z tabulky je také patrné, že dochází k prodloužení časového úseku do vznícení v případě začlenění HACTF do struktury obalu latexových částic.

V případě začlenění HACTF do struktury jádra/obalu latexových částic, pokles všech sledovaných veličin nebyl tak markantní, jako při zakomponování tohoto derivátu pouze do struktury jádra nebo obalu ve stejném množství. Ačkoliv při kompozici latexových částic s HACTF umístěným ve struktuře jádra/obalu latexových částic došlo k poklesu uvolněného tepla, výhřevnosti, uvolněného množství kouře i veličiny MARHE oproti latexům bez obsahu tohoto derivátu, pokles nebyl výrazný a jeví se jako výhodnější jeho začlenění pouze do jedné z vrstev latexových částic. Této hypotéze odpovídá i čas do vznícení polymerních materiálů obsahujících HACTF ve struktuře jádra/obalu, jelikož je změřený čas srovnatelný s materiálem bez obsahu HACTF. Porovnání výsledných hodnot MARHE, jakožto stěžejní veličiny, pro HACTF umístěný v jádře, obalu nebo jádře/obalu latexových částic je uvedeno v Obrázku 22.



Obrázek 22 Závislost maximální průměrné hodnoty uvolněného tepla (MARHE) v závislosti na množství a umístění HACTF ve struktuře latexových částic.

4.2.5 Hodnocení nátěrových povlaků na skleněných podložkách

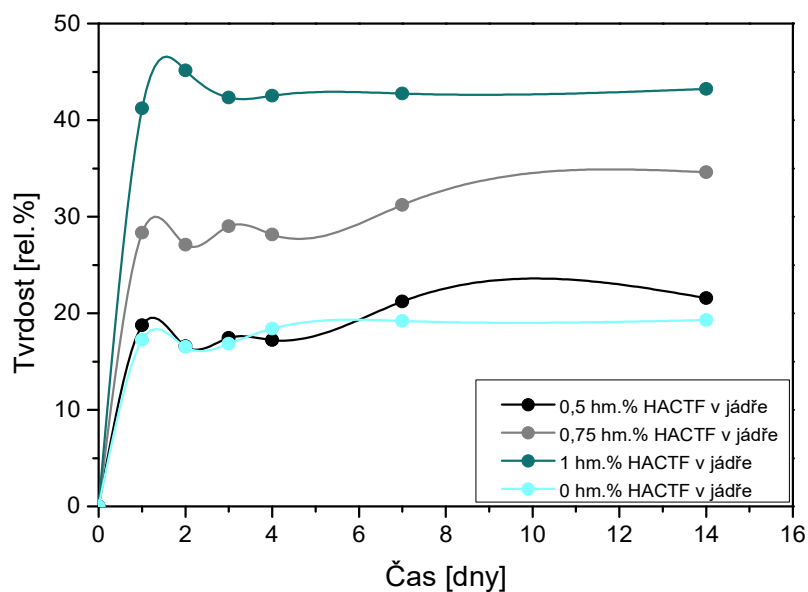
Připravené samosít'ující latexy s množstvím HACTF do 1 hm.% ve struktuře jádra, obalu nebo jádra/obalu latexových částic po přidání 10% vodného roztoku ADH byly nanášeny na skleněné podložky pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrbin 120 μm . Po nanesení byly nátěrové povlaky na skleněných podložkách ponechány zasychat při laboratorní teplotě po dobu minimálně 14 dnů a následně byl vyhodnocován jejich lesk, vzhled, odolnost proti působení MEK a také byla zjišťována tvrdost těchto nátěrů metodou tlumení kyvadla podle Persoze. Výsledky všech těchto měření a vyhodnocování jsou uvedeny v Tabulce 24.

Tabulka 24 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem a variabilním umístěním HACTF ve struktuře latexových částic.

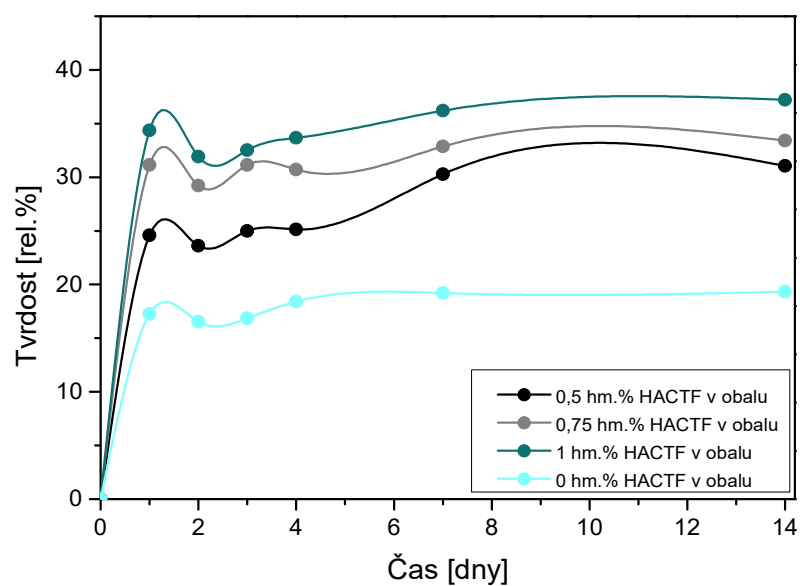
Název	Lesk [rel.%]	Vzhled	Tvrdost dle Persoze [rel.%]		Odolnost proti působení MEK [s]
			Po 24 hodinách	Po 14 dnech	
C0	80,4 ± 1,8	Z1 Č1 B1 P1	17,26	19,31	20,5
C0,5	82,7 ± 0,9	Z1 Č1 B1 P1	31,24	34,60	30,4
C0,75	83,9 ± 1,5	Z1 Č1 B1 P1	28,34	34,60	32,4
C1	84,1 ± 0,6	Z1 Č1 B1 P1	41,23	43,22	35,8
S0,5	81,8 ± 1,5	Z1 Č1 B1 P1	24,59	31,04	28,8
S0,75	83,7 ± 0,4	Z1 Č1 B1 P1	31,15	33,41	33,2
S1	84,7 ± 0,6	Z1 Č1 B1 P1	34,36	37,20	35,4
CS0,5	83,8 ± 1,7	Z1 Č1 B1 P1	29,51	35,31	29,9
CS0,75	84,9 ± 1,2	Z1 Č1 B1 P1	27,67	33,65	35,7
CS1	84,6 ± 1,0	Z2 Č1 B1 P1	37,20	35,75	37,2

Z výsledných hodnot lesku uvedených v Tabulce 24 je patrné, že všechny nátěrové filmy byly transparentní, bez bublin, částic a povrchových defektů, kromě nátěrového povlaku o složení CS1, u kterého byl pozorován mírný zákal, a po 14 dnech zasychání dosahovaly výborného lesku, kdy v žádném ze studovaných nátěrů hodnoty lesku neklesly pod 80 %. Z naměřených výsledků je patrný trend, kdy s narůstajícím množstvím HACTF ve struktuře latexových částic dochází ke zvyšování lesku nátěrových povlaků na skleněných podložkách. Tudíž lze předpokládat, že se vzrůstající vnitročásticovou hustotou sítě latexových mikrogelů vzrůstá i lesk nátěrových povlaků. I vzhled všech sledovaných nátěrů byl výborný. Nátěrové povlaky nevykazovaly zákal, přítomnost bublin, částic ani stopy po nanásecím pravítku. V pravidelných denních případně týdenních intervalech byla měřena tvrdost nátěrových filmů tlumením kyvadla dle Persoze. Jak je z uvedených výsledků patrné, u samosítujících nátěrových povlaků dochází v průběhu času k nárůstu tvrdosti, ale již za 24 hodin zasychání dosahují tyto povlaky tvrdosti relativně blízké tvrdosti výsledné. Tvrdost těchto povlaků se obecně zvyšuje se zvyšujícím se vnitročásticovým sesítním. Jak je patrné z Obrázků 23, 24 a 25 znázorňující tvrdost nátěrových povlaků na skleněných podložkách v různých intervalech zasychání, nejnižších tvrdostí bylo ve většině případů a časových intervalů dosaženo u nátěrů

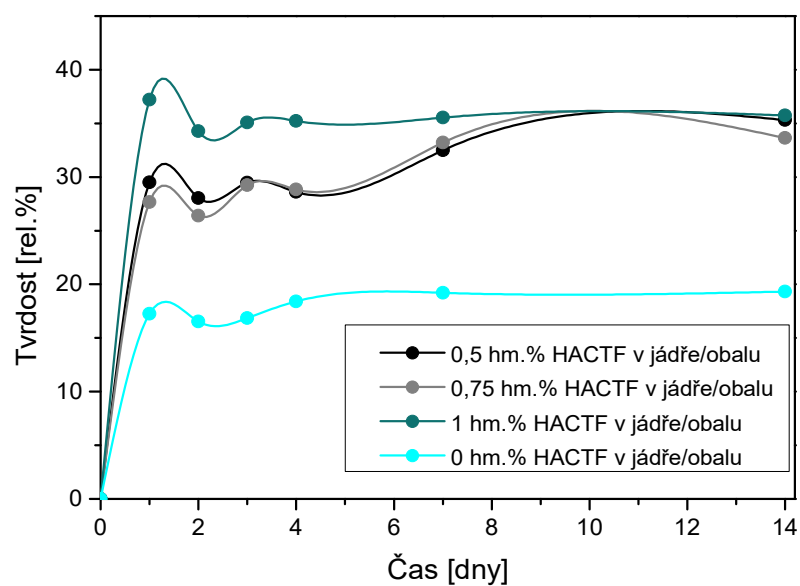
C0, tedy v případě, že do polymerních částic nebyl přidán HACTF jako vnitročásticové síťovadlo. Nejvyšších tvrdostí bylo dosaženo vždy při zakomponování 1 hm.% HACTF do struktury jádra, obalu i jádra/obalu latexových částic. Odolnost vůči působení MEK obecně nebývá u latexových nátěrových povlaků vysoká, i v tomto případě se čas potřebný k porušení nátěrového filmu pohyboval v rozmezí pouze od 28,8 do 37,2 s v případě latexových nátěrových povlaků, v jejichž struktuře mikrogelových částic byl obsažen HACTF, jakožto vnitročásticové síťovadlo síťovadlo. Jedná se o velmi mírný nárůst s narůstajícím množstvím HACTF ve struktuře latexových částic. Oproti nátěrovým kompozicím, v jejichž struktuře HACTF obsažen nebyl (odolnost proti působení MEK pouze 20,5 s) ovšem bylo pozorováno mírné zvýšení odolnosti.



Obrázek 23 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím množstvím HACTF ve struktuře jádra latexových částic v čase.



Obrázek 24 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím množstvím HACTF ve struktuře obalu latexových částic v čase.



Obrázek 25 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím množstvím HACTF ve struktuře jádra/obalu latexových částic v čase.

4.2.6 Hodnocení nátěrových povlaků na ocelových podložkách

Samosíťující vodné disperze s variabilním obsahem a umístěním HACTF byly po přidání ADH jakožto mezičásticového síťovadla při laboratorní teplotě nanášeny i na ocelové podložky. Suchá tloušťka filmu se v těchto případech pohybovala průměrně kolem 35,6 μm . U nátěrových povlaků na ocelových podložkách byl vyhodnocován jejich lesk, odolnost proti pádu ocelového závaží, hloubení i adheze mřížkovou zkouškou. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 25.

Tabulka 25 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na ocelových podložkách pro zvolení optimálního množství a umístění HACTF ve struktuře latexových částic.

Název	Lesk [rel.%]	Tloušťka [μm]	Hloubení [mm]	Pád [cm]	Adheze
C0	92,5 \pm 1,6	34,2 \pm 0,6	> 10	> 100	0
C0,5	94,6 \pm 0,4	39,7 \pm 0,5	> 10	> 100	0
C0,75	86,0 \pm 2,1	36,2 \pm 0,3	> 10	> 100	0
C1	95,3 \pm 0,2	27,3 \pm 0,5	> 10	> 100	0
S0,5	87,1 \pm 0,9	40,2 \pm 1,4	> 10	> 100	0
S0,75	94,6 \pm 0,4	36,8 \pm 0,5	> 10	> 100	0
S1	94,8 \pm 1,1	30,9 \pm 1,2	> 10	> 100	0
CS0,5	99,3 \pm 0,7	43,5 \pm 0,5	> 10	> 100	0
CS0,75	90,3 \pm 1,9	38,5 \pm 1,6	> 10	94	1
CS1	93,9 \pm 0,4	28,3 \pm 0,9	> 10	45	4

Všechny sledované samosíťující latexové nátěry na ocelových podložkách vykazovaly vynikající lesk, který se v případě zvyšujícího se vnitřní částicového zesílení jádra, obalu nebo jádra/obalu latexových částic výrazně neměnil, v žádném ze sledovaných případů neklesl pod 86 %. Nejvyššího lesku bylo dosaženo u nátěrových povlaků typu CS0,5, naopak nejnižší lesk vykazovaly nátěry C0,75. Výsledky vysokého lesku nátěrových povlaků, které obsahovaly HACTF v jádře/obalu latexových částic korespondují s výsledky lesku nátěrů na skleněných podložkách, které také při zesílení vnitřní struktury jádra i obalu tímto derivátem vykazovaly relativně vysoký lesk. Většina sledovaných nátěrů vykazovala výborné mechanické vlastnosti, konkrétně odolnost proti pádu 1 kg těžkého závaží i hloubení, která vždy přesahovala rámeček

přístroje. Pouze u nátěrů připravených z latexů CS0,75 a CS1 bylo dosaženo zhoršené odolnosti proti pádu závaží i zhoršené adheze při mřížkové zkoušce. Zhoršená adheze je pravděpodobně způsobena vyšší síťovou hustotou uvnitř latexových částic, která má vliv na kvalitu koalescence a koheze. Ostatní kompozice vykazovaly výbornou adhezi k ocelovému podkladovému substrátu, bez viditelného poškození.

4.2.7 Vyhodnocení optimálního množství HACTF a jeho umístění v latexových částicích

Vzhledem k výsledným vlastnostem vodné disperze, polymeru a nátěrových povlaků, bylo jako optimální množství HACTF při této optimalizaci zvoleno 0,75 hm.% HACTF umístěného do struktury obalu latexových částic, což odpovídá latexu s označením S0,75. Při tomto složení bylo dosaženo velmi nízkého množství koagulátu vyloučeného ze systému v průběhu polymerace a relativně vysoké sušiny. Podstatným kritériem byla hořlavost polymerních tělísek, v kterých by měl HACTF působit jako retardér hoření. Sledované výsledky hořlavosti, konkrétně hodnoty MARHE, dosahovaly při zakomponování 0,75 hm.% HACTF do struktury obalu latexových částic nejnižších hodnot v porovnání s ostatními kompozicemi. Také lesk, vzhled a ostatní sledované vlastnosti se ukázaly jako vhodné pro aplikaci těchto latexů jakožto nátěrových hmot. Ačkoliv toto složení kopolymerního systému CS0,75 nedosáhlo u všech sledovaných vlastností vždy nejlepšího výsledku, přesto byl vzhledem k dříve uvedeným vlastnostem tento systém po komplexním uvážení zvolen jako optimální.

4.3 Zvolení optimálního množství přidaného nanostrukturního oxidu zinečnatého

Analogickým postupem jako v předchozích kapitolách byly připravovány akrylátové vodné disperze za použití běžných monomerů methylnmethakrylátu, butylakrylátu a kyseliny methakrylové ve dvou stupních. Nejdříve bylo připraveno jádro latexových částic, a po 15ti minutové copolymeraci byl za použití stejných druhů monomerů vytvořen obal latexových částic, do jehož struktury bylo přidáno 0,75 hm.% HACTF a 5 hm.% DAAM (jak bylo optimalizováno v předchozích kapitolách). V této části práce byla ale věnována pozornost optimalizaci množství nanočástic oxidu zinečnatého přidávaného do vodných disperzí již v průběhu jejich syntézy. *Nano-ZnO* byl dispergován spolu s vodnou fází a emulgátorem, náležících obalu připravovaných latexových částic. *Nano-ZnO* byl přidáván po systému

v množství 0; 0,5; 1; 1,5; 3; 4; 5 a 6 hm.% vztaženo na navážku akrylátových monomerů tvořících obal latexových částic. Při stabilním začlenění *nano-ZnO* do latexů lze očekávat zlepšení mechanických vlastností a chemické odolnosti.

4.3.1 Charakterizace vodných disperzí

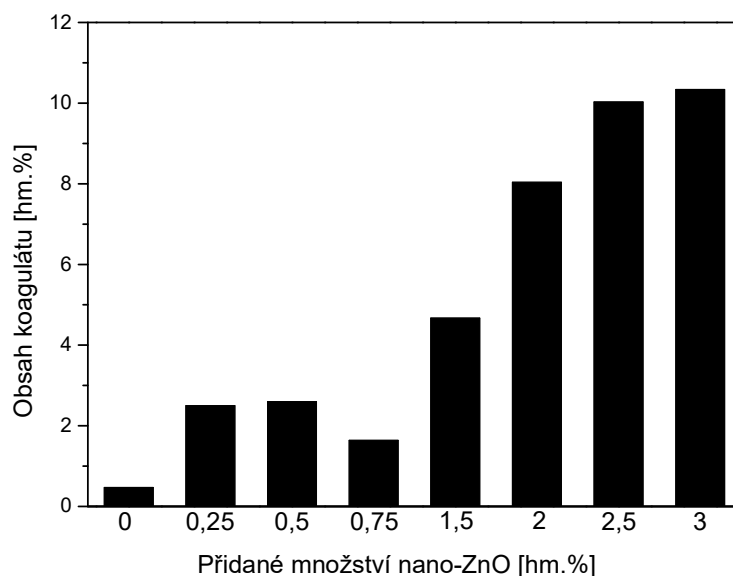
Po dokončení polymerace a následném ochlazení na laboratorní teplotu, byly latexy charakterizovány z hlediska jejich pH, viskozity, obsahu koagulátu, obsahu tuhého polymerního podílu (sušiny) a velikosti částic. Následně bylo pH latexů upraveno pomocí 10% vodného roztoku amoniaku na hodnotu přibližně 8,5 a opět byla stanovována viskozita. Výsledky charakterizací jednotlivých latexů s obsahem *nano-ZnO* jsou uvedeny v Tabulce 26.

Tabulka 26 Charakteristické vlastnosti vodných disperzí s narůstajícím množstvím nanostrukturálního oxidu zinečnatého.

Název	pH	Viskozita [mPa.s]		Sušina [hm.%]	Obsah koagulátu [hm.%]	Velikost částic [nm]
		před alkalizací	po alkalizaci			
Zn0	2,51	11,22	30,72	45,33	0,4	125,3
Zn0,5	5,57	49,37	41,90	45,89	2,5	142,3
Zn1	5,87	32,42	68,90	45,65	2,6	158,1
Zn1,5	6,06	27,89	54,23	45,90	1,6	156,7
Zn3	6,13	23,34	28,19	44,81	4,6	157,6
Zn4	6,17	21,19	25,42	43,84	8,0	154,1
Zn5	6,25	18,30	20,36	43,33	10,0	154,8
Zn6	6,29	9,30	9,72	39,23	10,3	158,6

Jak je z výsledků uvedených v Tabulce 26 patrné, s narůstajícím množstvím *nano-ZnO* přidaného do vodných disperzí docházelo k postupnému nárůstu hodnot pH, a to až na hodnotu 6,29 (v případě přidání 3 hm.% *nano-ZnO* vztaženo na celkovou navážku monomerů, resp. 6 hm.% vztaženo k obalu latexových částic). Nárůst pH je zapříčiněn alkalickou povahou samotného *nano-ZnO* ve vodném prostředí. V případě zvyšujícího se přidaného obsahu *nano-ZnO* do vodných disperzí docházelo k vyloučení většího množství koagulátu v návaznosti na jeho přidávání. Nejvyšší množství koagulátu bylo vyloučeno z vodných disperzí během syntézy v případě latexů Zn6, kdy spolu s emulzí tvořící obal latexových částic bylo přidáno

6 hm.% nanočástic, vztaženo na navážku monomerů tvořících obal latexových částic, a to 10,34 hm.%. Přidávané nanočástice oxidu zinečnatého vykazují malou rozpustnost ve vodě, proto se se zvyšujícím se množstvím ZnO zvyšuje i koncentrace Zn^{2+} iontů obsažených ve sledovaných systémech. Tudiž vzrůstá i celková iontová síla systému, což se projevuje narůstajícím množstvím koagulátu, jak je znázorněno v Obrázku 26. Koagulát byl v těchto případech zřejmě tvořen jak akrylátovým kopolymerem, tak i oxidem zinečnatým. Tato skutečnost se zároveň projevila na obsahu reálné sušiny latexů, kdy se se zvyšujícím se množstvím vyloučeného koagulátu sušina snižovala. Nejvýraznější pokles sušiny byl pozorován právě u latexu Zn6, kam bylo přidáno nejvyšší množství *nano-ZnO* během syntézy. Viskozita vodných disperzí dosahovala nejvyšší hodnoty v případě obsaženého 0,75 hm.% *nano-ZnO*. Další nárůst obsahu *nano-ZnO* zapříčinil pozvolné klesání hodnot viskozity jak před alkalizací, tak i po úpravě pH vodným roztokem amoniaku. Tento průběžný pokles viskozity s narůstajícím množstvím přidávaného *nano-ZnO* do polymerních disperzí může být zapříčiněn i vylučováním značného množství kopolymeru spolu s přidávaným anorganickým pigmentem z disperzního systému v podobě koagulátu. Přítomnost nanostrukturního oxidu zinečnatého v disperzích během jejich syntézy ovlivňuje výslednou průměrnou velikost latexových částic, která se poté pohybuje v rozmezí 142,3 až 158,1 nm. Ačkoliv byla velikost latexových částic tvořených za přítomnosti *nano-ZnO* mírně vyšší, než u latexů bez obsahu těchto nanočástic, nepředpokládá se vzhledem k jejich stále relativně malé velikosti, tvorba kompozitních latexových částic, ale jejich rovnoměrná rozptýlení uvnitř vodných disperzí.



Obrázek 26 Závislost množství koagulátu na obsahu *nano-ZnO* přidaného do latexů v průběhu polymerace.

4.3.2 Charakterizace polymerů

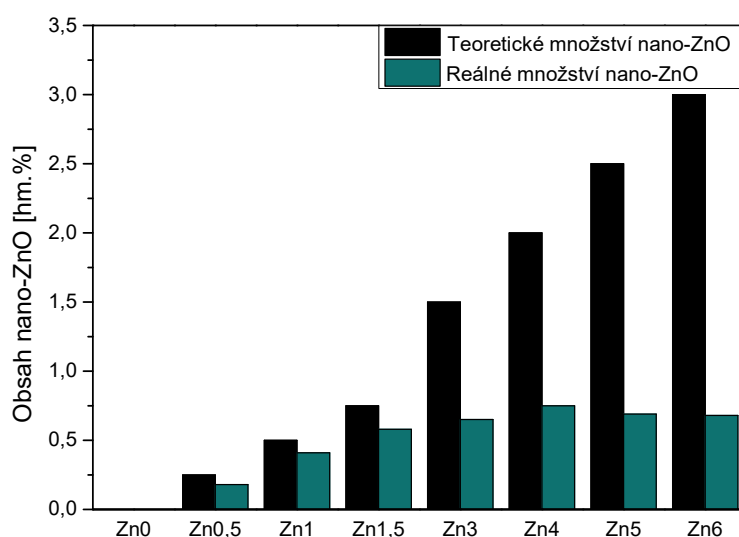
Po provedení charakterizace vodných disperzí s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* přidávaného k vodným disperzím v průběhu jejich syntézy, byl do latexů přidán 10% vodný roztok ADH v množství odpovídající molárnímu poměru DAAM : ADH = 2 : 1, aby byla zajištěna následná samosíťující reakce při procesu tvorby nátěrových povlaků. Takto připravené polymery byly hodnoceny z hlediska teploty skelného přechodu, obsahu polymerního solů, nespalitelného podílu, reálného obsahu oxidu zinečnatého, minimální filmotvorné teploty. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 27 a 28.

Tabulka 27 Reálně obsažené množství nanostrukturního oxidu zinečnatého zjišťované metodou stavovení popela a ICP-OES.

Název	Teoretické množství ZnO [hm. %]	Nespalitelný podíl		ICP-OES		
		Obsah popela [hm. %]	Reálné množství ZnO [hm. %]	Množství Zn [mg/kg]	Množství P [mg/kg]	Reálné množství ZnO [hm. %]
Zn0	0	0,23	0	0	693	0
Zn0,5	0,25	0,41	0,18	1945	454	0,19
Zn1	0,5	0,64	0,41	3725	437	0,37
Zn1,5	0,75	0,81	0,58	4960	418	0,50
Zn3	1,5	0,88	0,65	5500	387	0,55
Zn4	2	0,98	0,75	5550	332	0,56
Zn5	2,5	0,92	0,69	5650	319	0,57
Zn6	3	0,91	0,68	5600	361	0,56

Nanočástice oxidu zinečnatého byly do polymerních disperzí přidávány v průběhu samotné syntézy v množství až 3 hm.% vztaženo na celkovou navážku akrylátových monomerů. Jelikož se zvyšujícím se množstvím přidávaných nanočástic vzrostlo pH latexů i obsah koagulátu, lze uvažovat postupné snižování koloidní stability připravovaných disperzí. Dalo by se předpokládat, že zjištěné skutečnosti souvisí s hydratací ZnO nanočástic, kdy se v systému nachází disociované Zn^{2+} a OH^- a nanočástice pokryté nerozpustnou vrstvou $Zn(OH)_2$, ale i se vznikem ve vodě rozpustným $ZnSO_4$, který mohl vzniknout reakcí přítomného oxidu příp. hydroxidu s H_2SO_4 (produkt reakce iniciátoru s vodou). Spolu s polymerním koagulátem dochází k vyloučení i aglomerovaného oxidu zinečnatého a tudíž nelze předpokládat, že se jeho reálný obsah ve vodných disperzích shoduje s navážkou, která byla v průběhu polymerace do systému přidána. Reálný obsah těchto anorganických částic byl zjišťován u důkladně vysušených polymerních tělísek, které byly spalovány při 600 °C. Nespalitelný podíl byl zvážen a porovnán s tělísky o složení Zn0, v kterém nebyl oxid zinečnatý přítomen. Odečtením této hodnoty od hodnoty výsledného množství popela tělísek s obsahem oxidu zinečnatého bylo vypočteno množství pigmentu, které je v jednotlivých kompozicích reálně přítomno. Jak je z výsledků uvedených v Tabulce 27 patrné, se zvyšujícím se množstvím přidávaného *nano-ZnO* do latexových systémů narůstalo i reálné množství těchto nanočástic,

i když v žádném případě nedošlo ke začlenění veškerého obsahu do polymerních systémů. Nejvyššího reálného množství bylo dosaženo u kompozice Zn4, kdy bylo do vodné disperze přidáno 2 hm.% nanočástic. Obsah přítomných nanočástic byl také sledován metodou ICP-OES. Množství přítomného zinku, zjištěné touto metodou koresponduje s výsledky, které byly zjištěné pomocí spalování v peci. Opět byla nejvyšší koncentrace nanočástic zjištěna v polymerním systému Zn4. Jako optimální koncentrace přidávaných nanočástic byla zvolena 1,5 hm.%, tedy polymerní systém Zn3, v kterém sice nebyl zjištěn absolutně nejvyšší zakomponovaný podíl *nano-ZnO*, avšak další nárůst obsahu *nano-ZnO*, přidávaného v průběhu syntézy, se již neprokázal jako efektivní, protože došlo v důsledku narušení stability k vyloučení velkého množství koagulátu. Kromě polymerní fáze a nanočástic dochází spolu s koagulátem k vylučování i značného množství HACTF, který slouží jako vnitročásticové síťovadlo a retardér hoření. Pokles HACTF ve struktuře latexových částic se vzrůstajícím množstvím přidávaného *nano-ZnO* byl také touto metodou sledován. Dalším důvodem nemožnosti začlenit vyšší množství nanočástic do latexů je ten, že již při samotné syntéze, v průběhu přikapávání směsi monomerů a nanočástic docházelo v emulgační baňce k tvorbě iontových vazeb s přítomnou kyselinou methakrylovou v takové míře, že byl pozorován vysoký nárůst viskozity přidávané směsi, která ulpívala na stěnách baňky, a bylo ji možné jen obtížně přepravit do polymeračního reaktoru. Z těchto důvodů se teoreticky přidávané množství nanočástic oxidu zinečnatého lišilo s reálným obsahem zakomponovaným stabilně do latexů. Porovnání teoretického a reálného množství nanočástic oxidu zinečnatého ve všech sledovaných kompozicích je uvedeno v Obrázku 27.



Obrázek 27 Množství teoreticky přidávané a reálně obsažené *nano-ZnO* pro sledované latexy.

Teplota skelného přechodu (T_g) byla stanovována pomocí měření tuhých polymerních vzorků důkladně vysušených při laboratorní teplotě a následně dosušených ve vakuové sušárně. Jak je z tabulky 28 patrné, T_g výsledných kopolymerů s narůstajícím množstvím nanočástic oxidu zinečnatého se pohybovalo v rozmezí od 12,9 do 14,1 °C (u kopolymeru bez obsahu *nano-ZnO* 19,5 °C). Všechny sledované nanokompozity vykazovaly nižší hodnoty T_g , než samotná matrice, což je běžný jev, vyskytující se u nanokompozitních materiálů. Ačkoliv se reálná teplota skelného přechodu pohybuje nad teoreticky vypočtenou hodnotou teplot skelného přechodu podle Foxovy rovnice [116], přesto všechny hodnoty leží níže, než je obecně laboratorní teplota, tudíž nevznikají defekty při aplikaci a nanášení těchto materiálů. Teplota skelného přechodu polymerních materiálů souvisí s pohyblivostí polymerních segmentů, a tudíž s vyšší mírou „zesíťení“ iontového charakteru při použití většího množství *nano-ZnO* se i T_g posouvá k vyšším hodnotám. Nejvyšší hodnoty teplot skelného přechodu byly stanoveny u polymerních tělísek, u kterých bylo zjištěno nejvyšší reálné množství obsažených částic oxidu zinečnatého. S teplotou skelného přechodu je úzce spjata i další sledovaná veličina – minimální filmotvorná teplota (*MFFT*). Jak je z Tabulky 28 patrné, narůstající reálný obsah oxidu zinečnatého v polymerních disperzích se projeví během jejich zasychání zvyšující se teplotou, při níž vodný nátěrový systém tvoří transparentní film bez povrchových defektů. Vyšší hodnoty minimální filmotvorné teploty mají souvislost s omezenou interdifúzí polymerních řetězců

mezi jednotlivými latexovými částicemi v důsledku zhoršené koalescence zapříčiněné vyšší hustotou mezičásticového zesílení při obsaženém větším množství Zn^{2+} iontů.

Tabulka 28 Charakteristické vlastnosti polymerů pro zvolení optimálního množství *nano-ZnO*.

Název	T_g [°C]	Obsah solu bez ADH [hm.%]	Obsah solu s ADH [hm.%]	<i>MFFT</i> [°C]
Zn0	19,5	19,2	9,3	9,3
Zn0,5	12,9	19,2	6,2	7,3
Zn1	13,2	14,5	2,8	8,1
Zn1,5	13,5	11,6	2,6	8,5
Zn3	13,6	9,9	1,8	12,7
Zn4	14,1	5,5	1,5	14,9
Zn5	13,8	13,2	2,4	10,8
Zn6	13,3	15,8	2,4	10,7

Důkladně vysušená tělíska ze všech studovaných kompozic byla podrobena 24-hodinové extrakci v Soxhletvě extraktoru za působení THF, a to jak před přidáním ADH, tak i s tímto mezičásticovým síťovadlem. Takto byl zjišťován podíl nízkomolekulárního solu, který je v tomto případě značně ovlivněn přidáním *nano-ZnO*, ale samozřejmě obsah gelové frakce ovlivňuje i použité vnitročásticové síťovadlo (HACTF) a mezičásticové síťovadlo (ADH). Jak je z Tabulky 28 patrné, s narůstajícím množstvím přidávaných nanočástic oxidu zinečnatého do latexových kompozic, docházelo k výraznému poklesu uvolněného nízemolekulárního solu z vysušených polymerních tělísek, jelikož nízemolekulární frakce může být k polymeru vázána sekundárními vazbami iontového charakteru. V případě systému Zn4 (2 hm.% *nano-ZnO*) bylo pomocí THF z tělísek extrahováno pouze 5,52 hm.% solu. Při extrakcích těchto systémů s přidáním standardním mezičásticovým síťovadlem ADH docházelo ve většině sledovaných kompozicích k uvolnění velice malého množství solu. V případě systémů bez přidání *nano-ZnO* byl stanoven nízemolekulární podíl 9,31 hm.%, a jeho množství se s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* přidávaného do latexových systémů zmenšoval až na hodnoty ± 2 hm.%.

4.3.3 Hodnocení nátěrových povlaků s obsahem *nano-ZnO* na skleněných podložkách

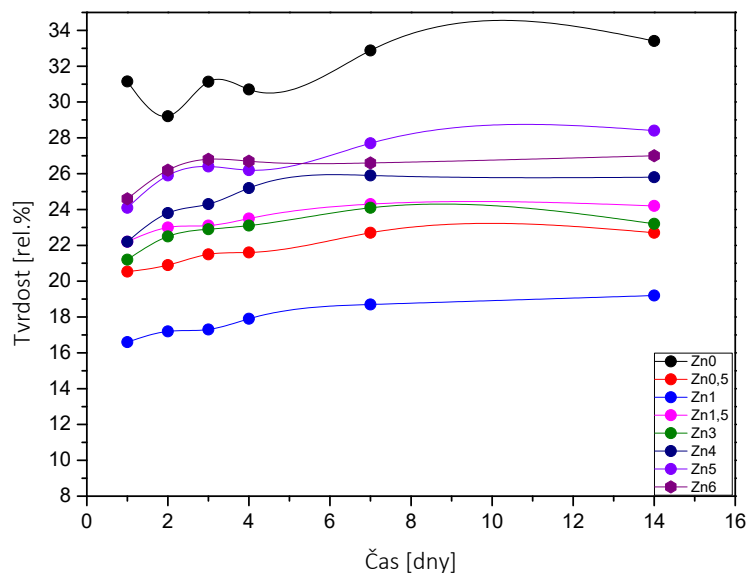
Připravené samosíťující latexy s množstvím *nano-ZnO* do 3 hm.% byly po přidání 10% vodného roztoku ADH nanášeny na skleněné podložky pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrbin 120 μm . Po nanesení byly nátěrové povlaky na skleněných podložkách ponechány zasychat při laboratorní teplotě po dobu minimálně 14 dnů a následně byl vyhodnocován jejich lesk, vzhled, odolnost proti působení MEK a také byla zjišťována tvrdost těchto nátěrů metodou tlumení kyvadla podle Persoze. Výsledky všech těchto měření a vyhodnocování jsou uvedeny v Tabulce 29.

Tabulka 29 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách pro zvolení optimálního množství *nano-ZnO*.

Název	Lesk [rel.%]	Tvrdost dle Persoze [rel.%]		Odolnost proti působení MEK [s]
		1 den	14 dnů	
Zn0	83,7 \pm 0,4	31,2	33,4	33,2
Zn0,5	81,4 \pm 2,5	20,5	22,7	69,7
Zn1	80,5 \pm 1,2	16,6	19,2	> 300
Zn1,5	79,9 \pm 1,1	22,2	24,2	> 300
Zn3	77,8 \pm 1,2	21,2	23,2	> 300
Zn4	76,7 \pm 0,4	22,2	25,8	> 300
Zn5	81,0 \pm 0,5	24,1	28,4	> 300
Zn6	80,4 \pm 0,1	24,6	27,0	> 300

Z výsledných hodnot lesku uvedených v Tabulce 29 je patrné, že všechny nátěrové filmy dosahovaly po 14 dnech zasychání relativně dobrého lesku, kdy v žádném ze studovaných nátěrů hodnoty lesku neklesly pod 76 %. Z naměřených výsledků je patrný trend, kdy s narůstajícím množstvím *nano-ZnO* reálně přítomným v nátěrových povlacích dochází ke snižování lesku nátěrových povlaků na skleněných podložkách. Ačkoliv se vzrůstající množství nanočástic oxidu zinečnatého projevilo na mírném úbytku lesku, vzhled latexových nátěrů nebyl tímto nanooxidem ovlivněn. Nátěrové povlaky nevykazovaly zákal, přítomnost bublin, částic ani stopy po nanášecím pravítku. V pravidelných denních případně týdenních

intervalech byla měřena tvrdost nátěrových filmů tlumením kyvadla dle Persoze. Jak je z uvedených výsledků patrné, u samosíťujících nátěrových povlaků s obsahem nanočástic oxidu zinečnatého dochází v průběhu času k mírnému nárůstu tvrdosti (v řádu jednotek %), ale již za 24 hodin zasychání dosahují tyto povlaky tvrdosti relativně blízké tvrdosti výsledné. Tvrdost těchto povlaků se obecně zvyšuje se zvyšujícím se obsahem nanočástic ZnO. Jak je patrné z Obrázku 28 znázorňující tvrdost nátěrových povlaků na skleněných podložkách v různých intervalech zasychání, nejnižších tvrdostí bylo ve většině případů a časových intervalů dosaženo u nátěrů s nízkým obsahem nanočástic (Zn0,5 a Zn1) a celkově vyšších tvrdostí dosahovaly nátěry s vyšším přidaným obsahem *nano*-ZnO (Zn4, Zn5, Zn6). Odolnost vůči působení MEK nebyla u předchozích samosíťujících nátěrových povlaků vysoká. V těchto sledovaných případech je ovšem patrné, že již malé množství přidaného *nano*-ZnO zřetelně ovlivňuje odolnost proti působení MEK. V případě přidání 0,25 hm.% nanočástic do latexů v průběhu jejich syntézy, vzrostla doba potřebná k porušení nátěrového filmu na 69,7 s. Při přidávání vyšších koncentrací těchto nanočástic nedošlo po sledovaný čas k porušení nátěrových filmů vůbec. Tudíž lze konstatovat, že přítomnost nanočástic oxidu zinečnatého díky svému ionomernímu zapojení do struktury nanokompozitu nátěrových povlaků významným způsobem zlepšuje chemickou odolnost proti působení ethylmethylketonu.



Obrázek 28 Vývoj tvrdosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách pro zvolení optimálního množství *nano*-ZnO v závislosti na čase.

4.3.4 Hodnocení odolnosti nátěrových povlaků s obsahem *nano-ZnO* rozpouštědlem kloboučkovou metodou

Nátěrové povlaky připravené na skleněných podložkách dříve popsáním způsobem byly ponechány zasychat při laboratorní teplotě po dobu minimálně 14 dnů. Na takovýchto nátěrových povlacích byla provedena zkouška chemické odolnosti tzv. kloboučkovou metodou. Nátěrové povlaky byly ponechány působení několika chemických činidel po dobu jednoho týdne a v pravidelných časových intervalech bylo vyhodnocováno jejich poškození v důsledku působení těchto rozpouštědel. Výsledky jednotlivých stanovení jsou uvedeny v Tabulce 30- 36.

Z výsledků uvedených v tabulkách je patrné, že odolnost nátěrových povlaků proti působení jednotlivých rozpouštědel se liší v závislosti na jejich chemickém složení i na době, po kterou byly těmito chemikáliím vystaveny. Zvyšující se degradace nátěrových povlaků je v tabulkách znázorněna zvyšujícím se číslem i tmavší barvou samotného pole. Všechny sledované nátěrové kompozice (s nanočásticemi oxidu zinečnatého i bez) vykazovaly výbornou odolnost proti působení 10% roztoku kyseliny sírové po celou dobu, kdy byly nátěry tomuto médiu vystaveny.

Výsledky degradace nátěrových povlaků na skleněných podložkách působením 10% vodného roztoku hydroxidu sodného jsou uvedeny v Tabulce 30. Během expozice se projevil mírný rozdíl v poškození nátěrových povlaků v závislosti na množství přítomného *nano-ZnO*. Ze získaných výsledků vyplývá, že s narůstajícím obsahem nanočástic oxidu zinečnatého ve struktuře nátěrových povlaků se odolnost proti působení roztoku hydroxidu sodného mírně zvyšuje. Nátěrové povlaky s množstvím nanočástic do 0,5 hm.% (Zn1) vykazovaly první známky chemické degradace po 24 hodinách působení tohoto média, které se projevilo silným zákalem na stupni 3, delší působení již způsobilo ztrátu adheze nátěrového filmu hodnoceného číslem 4. U nátěrového povlaku s 0,75 hm.% *nano-ZnO* (Zn1,5) byl pozorovaný podobný trend, pouze o 24 hodin později než u nátěrů s nižším obsahem *nano-ZnO*. Nátěrové povlaky s nejvyšším reálným množstvím *nano-ZnO* (Zn4 a Zn5) odolávaly po většinu sledovaného času působení (od 48 hodin) roztoku hydroxidu sodného na stupni 3, tedy se silným zákalem, u kompozic Zn3 a Zn6 došlo teprve po 7 dnech působení ke ztrátě adheze.

Tabulka 30 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* při působení 10% roztoku NaOH kloboučkovou metodou.

Název	1 hod.	2 hod.	4 hod.	24 hod.	48 hod.	72 hod.	96 hod.	120 hod.
Zn0	0	0	0	3	4	4	4	4
Zn0,5	0	0	0	3	4	4	4	4
Zn1	0	0	0	3	4	4	4	4
Zn1,5	0	0	0	0	3	4	4	4
Zn3	0	0	0	0	3	3	3	4
Zn4	0	0	1	3	3	3	3	3
Zn5	0	0	0	0	3	3	3	3
Zn6	0	0	0	3	3	3	3	4

0...žádná změna; 1...slabý zákal, ztráta lesku; 2...zřetelná změna zákalu; 3...silný zákal; 4...ztráta adheze

Působení roztoku ethanolu na nátěrové povlaky se projevilo již od první hodiny expozice. Po první hodině působení vykazovaly všechny sledované kompozice mírné zblednutí hodnocené stupněm 1. Největší míry degradace nátěrových povlaků působením ethanolu bylo dosaženo v průběhu 7 dnů u nátěrů bez přidaného *nano-ZnO* (Zn0), kdy již po 24 hodinách působení tohoto média byla zjištěna degradace na stupni 4, tedy ztráta adheze nátěrového povlaku od podkladového skleněného materiálu. Jak je z Tabulky 31 patrné, už nejmenší přidávané množství nanočástic do polymerního systému zapříčinilo mírný nárůst odolnosti při působení ethanolu, kdy po 24 hodinách působení, byla sledována změna nátěrových povlaků na stupni 3, objevil se tedy silný zákal, avšak do konce 7. dne nedošlo u nátěrových povlaků s obsahem nanočástic ke ztrátě adheze s podkladovým materiálem.

Tabulka 31 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* při působení 60% roztoku ethanolu kloboučkovou metodou.

Název	1 hod.	2 hod.	4 hod.	24 hod.	48 hod.	72 hod.	96 hod.	120 hod.
Zn0	1	1	2	4	4	4	4	4
Zn0,5	1	2	2	3	3	3	3	3
Zn1	1	2	3	3	3	3	3	3
Zn1,5	1	2	2	3	3	3	3	3
Zn3	1	1	2	3	3	3	3	3
Zn4	1	2	3	3	3	3	3	3
Zn5	1	2	2	3	3	3	3	3
Zn6	1	2	3	3	3	3	3	3

0...žádná změna; 1...slabý zákal, ztráta lesku; 2...zřetelná změna zákalu; 3...silný zákal; 4...ztráta adheze

Nátěrové povlaky s narůstajícím množstvím nanočástic oxidu zinečnatého byly také vystaveny působení acetonu. Výsledky této zkoušky chemické odolnosti jsou uvedeny v Tabulce 32. Při působení acetonu na nátěrové povlaky se projevil podobný trend, jako v případě působení ethanolu. Největší rozdíl v odolnosti byl pozorován mezi nátěry bez obsahu nanočástic a s obsahem *nano-ZnO*. Již po 1. hodině expozice byla na nátěrových povlacích pozorována minimálně ztráta lesku, v některých případech dokonce mírné zblednutí. Při působení acetonu na nátěrové povlaky po dobu minimálně 24 hodin již došlo v případě kompozice Zn0, tedy nátěrového povlaku bez obsahu nanočástic ke ztrátě adheze k podkladovému materiálu. Po tuto dobu vykazovaly nátěrové povlaky obsahující *nano-ZnO* pouze silný zákal, který zůstal po celou dobu sledování nátěrových povlaků. Pouze kompozice Zn0,5 vykazovala po 7 dnech expozice ztrátu adheze.

Tabulka 32 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* při působení 60% roztoku acetonu kloboučkovou metodou.

Název	1 hod.	2 hod.	4 hod.	24 hod.	48 hod.	72 hod.	96 hod.	120 hod.
Zn0	1	2	2	4	4	4	4	4
Zn0,5	1	2	2	3	3	3	3	4
Zn1	2	2	3	3	3	3	3	3
Zn1,5	2	2	2	3	3	3	3	3
Zn3	1	2	2	3	3	3	3	3
Zn4	2	2	3	3	3	3	3	3
Zn5	1	2	2	3	3	3	3	3
Zn6	1	2	3	3	3	3	3	3

0...žádná změna; 1...slabý zákal, ztráta lesku; 2...zřetelná změna zákalu; 3...silný zákal; 4...ztráta adheze

Nátěrové povlaky připravené na skleněných podložkách byly také ponechány působení demineralizované vody. Jak je z výsledků uvedených v Tabulce 33 patrné, narůstající obsah nanočástic oxidu zinečnatého zpřičiňuje dřívější nástup zákalu při působení demineralizované vody. Již po 1 hodině působení došlo u všech sledovaných nátěrových povlaků ke ztrátě lesku, ale při vyšších množstvích zakomponovaných nanočástic se po kratším časovém intervalu objevil silnější zákal nátěrových filmů. Přestože se nátěrové filmy zakalily po kratší době expozice, nedocházelo u nátěrů, s koncentrací nanočástic 1,5 hm.% a vyššími, ke ztrátě adheze nátěrových povlaků k podkladovému materiálu ani po 7 dnech expozice.

Tabulka 33 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* při působení demineralizované vody kloboučkovou metodou.

Název	1 hod.	2 hod.	4 hod.	24 hod.	48 hod.	72 hod.	96 hod.	120 hod.
Zn0	1	1	1	2	3	3	4	4
Zn0,5	1	1	1	2	3	3	3	4
Zn1	1	1	1	3	3	3	3	4
Zn1,5	1	2	2	3	3	3	3	4
Zn3	1	1	2	3	3	3	3	3
Zn4	1	1	2	3	3	3	3	3
Zn5	1	1	2	3	3	3	3	3
Zn6	1	1	2	3	3	3	3	3

0...žádná změna; 1...slabý zákal, ztráta lesku; 2...zřetelná změna zákalu; 3...silný zákal; 4...ztráta adheze

V předchozí části byly sledovány změny, které nastaly po expozici nátěrových povlaků s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* demineralizované vodě. Tytéž nátěrové povlaky byly také sledovány při působení běžné pitné vody, bez jakékoliv další úpravy. Jak je z výsledků uvedených v Tabulce 34 patrné, degradace v tomto případě probíhala mírně odlišně. Nejvýraznější míra degradace se projevila při působení vody na nátěrové povlaky, které ve své struktuře neobsahovaly přidaný *nano-ZnO*. Ačkoliv se po jedné hodině působení pitné vody neprojevily na nátěrech žádné viditelné změny, již po 48 hodinách došlo k celkové destrukci nátěrového povlaku a ztrátě adheze k podkladovému materiálu. Vzhledem k tomu, že se podobný průběh degradace neobjevil i u nátěrů s obsahem *nano-ZnO*, dalo by se usuzovat, že přítomnost těchto částic ve struktuře nátěrového povlaku zvyšuje jeho odolnost proti působení vody, vzhledem k vyšší míře iontového zesíťování. Vyšší hustota sítě zpomaluje difúzi vody polymerním materiálem. Podobně jako při působení demineralizované vody, došlo u části nátěrových povlaků k tvorbě výrazného zákalu již po 24 hodinách působení pitné vody. U těchto nátěrových kompozic ovšem byla pozorována ztráta adheze po 7 dnech působení. Vyšší odolnost byla pozorována u nátěrů, ve kterých bylo reálně obsaženo větší množství nanočástic (Zn4, Zn5, Zn6). U těchto druhů nátěrových povlaků došlo k výskytu silného zákalu až po 48 hodinách působení vody, ale nedocházelo ke ztrátě adheze s podkladovým skleněným materiálem, z čehož lze usuzovat, že klasická pitná voda nenarušuje strukturu nátěrových povlaků tolik, jako voda demineralizovaná, jelikož hydrofilní látky obsažené v latexovém

nátěru (povrchově aktivní látky a soli) jsou demineralizovanou vodou vymývány z nátěrových povlaků rychleji.

Tabulka 34 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* při působení pitné vody kloboučkovou metodou.

Název	1 hod.	2 hod.	4 hod.	24 hod.	48 hod.	72 hod.	96 hod.	120 hod.
Zn0	0	1	1	2	4	4	4	4
Zn0,5	1	1	1	2	3	3	3	4
Zn1	1	1	2	3	3	3	3	4
Zn1,5	1	1	2	3	3	3	3	4
Zn3	1	1	2	3	3	3	3	3
Zn4	1	2	2	2	3	3	3	3
Zn5	0	1	1	2	3	3	3	3
Zn6	0	1	1	2	3	3	3	3

0...žádná změna; 1...slabý zákal, ztráta lesku; 2...zřetelná změna zákalu; 3...silný zákal; 4...ztráta adheze

Nátěry byly také vystavovány působení vodného roztoku amoniaku. Roztok amoniaku se projevil jako velmi agresivní médium pro vodné nátěrové povlaky s obsahem i bez obsahu nanočástic oxidu zinečnatého. Jak je patrné z hodnot uvedených v Tabulce 35, až na kompozice Zn0, Zn5 a Zn6 došlo již po 1 hodině působení roztoku amoniaku k destrukci nátěrového povlaku projevujícího se ztrátou adheze k podkladovému skleněnému materiálu. Velmi rychlý postup degradace nátěrového povlaku lze vysvětlit snadností NH_4^+ iontů difundovat nátěrovým filmem a interagovat jak s karboxylovými skupinami, tak přítomnými Zn^{2+} ionty.

Tabulka 35 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* při působení 10% roztoku amoniaku kloboučkovou metodou.

Název	1 hod.	2 hod.	4 hod.	24 hod.	48 hod.	72 hod.	96 hod.	120 hod.
Zn0	3	4	4	4	4	4	4	4
Zn0,5	4	4	4	4	4	4	4	4
Zn1	4	4	4	4	4	4	4	4
Zn1,5	4	4	4	4	4	4	4	4
Zn3	4	4	4	4	4	4	4	4
Zn4	4	4	4	4	4	4	4	4
Zn5	3	4	4	4	4	4	4	4
Zn6	3	4	4	4	4	4	4	4

0...žádná změna; 1...slabý zákal, ztráta lesku; 2...zřetelná změna zákalu; 3...silný zákal; 4...ztráta adheze

Na rozdíl od roztoku amoniaku se vodný roztok chloridu sodného projevil při působení na nátěrové povlaky velmi neagresivně. Po dobu 7 denní expozice nedošlo u většiny kompozic k žádným zaznamenaným změnám vzhledu nátěrových povlaků. Pouze u vyšších koncentrací obsažených nanočástic v latexových nátěrech došlo ke ztrátě lesku hodnoceného stupněm 1. Tato minimální degradace se již dále nestupňovala, a tudíž lze vodný roztok chloridu sodného považovat za velmi mírné médium při působení na tyto nátěrové povlaky.

Tabulka 36 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* při působení 10% roztoku NaCl kloboučkovou metodou.

Název	1 hod.	2 hod.	4 hod.	24 hod.	48 hod.	72 hod.	96 hod.	120 hod.
Zn0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn0,5	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn1	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn1,5	0	0	0	1	1	1	1	1
Zn3	0	0	0	1	1	1	1	1
Zn4	0	1	1	1	1	1	1	1
Zn5	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn6	0	0	0	0	0	0	0	0

0...žádná změna; 1...slabý zákal, ztráta lesku; 2...zřetelná změna zákalu; 3...silný zákal; 4...ztráta adheze

4.3.5 Hodnocení nátěrových povlaků s obsahem *nano-ZnO* na ocelových podložkách

Samosíťující vodné disperze s narůstajícím množstvím nanostrukturního oxidu zinečnatého, přidávaného do latexů během jejich syntézy, byly po přidání ADH jakožto mezičásticového síťovadla nanášeny při laboratorní teplotě i na ocelové podložky. Suchá tloušťka filmu se v těchto případech pohybovala průměrně kolem 29,2 μm . U nátěrových povlaků na ocelových podložkách byl vyhodnocován jejich lesk, odolnost proti pádu ocelového závaží, hloubení i adheze mřížkovou zkouškou. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 37.

Tabulka 37 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků připravených na ocelových podložkách pro zvolení optimálního množství *nano-ZnO*.

Název	Lesk [rel.%]	Tloušťka [μm]	Hloubení [mm]	Odolnost padajícímu závaží [cm]	Mřížková zkouška
Zn0	94,6 \pm 0,4	36,8 \pm 0,5	> 10	> 100	0
Zn0,5	100,0 \pm 1,3	28,1 \pm 1,6	> 10	> 100	0
Zn1	96,2 \pm 2,3	32,3 \pm 1,3	> 10	> 100	0
Zn1,5	109,0 \pm 0,9	29,2 \pm 1,9	> 10	> 100	0
Zn3	102,5 \pm 1,5	28,0 \pm 1,6	> 10	> 100	0
Zn4	100,0 \pm 0,2	31,6 \pm 2,3	> 10	> 100	0
Zn5	93,7 \pm 2,8	30,3 \pm 1,2	> 10	> 100	2
Zn6	80,6 \pm 0,8	26,3 \pm 1,1	> 10	> 100	2

Všechny sledované samosíťující latexové nátěry s narůstajícím obsahem nanostrukturního oxidu zinečnatého vykazovaly vynikající lesk na ocelových podložkách, který v žádném ze sledovaných nátěrových kompozic neklesl pod 80 %, tudíž lze říci, že přítomnost *nano-ZnO* negativně neovlivňuje lesk výsledných nátěrových povlaků na ocelových podložkách. Všechny sledované nátěrové kompozice vykazovaly výborné mechanické vlastnosti, konkrétně odolnost proti pádu 1 kg těžkého závaží i hloubení, která vždy přesahovala rámec přístroje. Adheze nátěrového povlaku ke kovovému podkladovému materiálu byla ve většině případů výborná, až na kompozice Zn5 a Zn6, kdy byly při provádění mřížkové

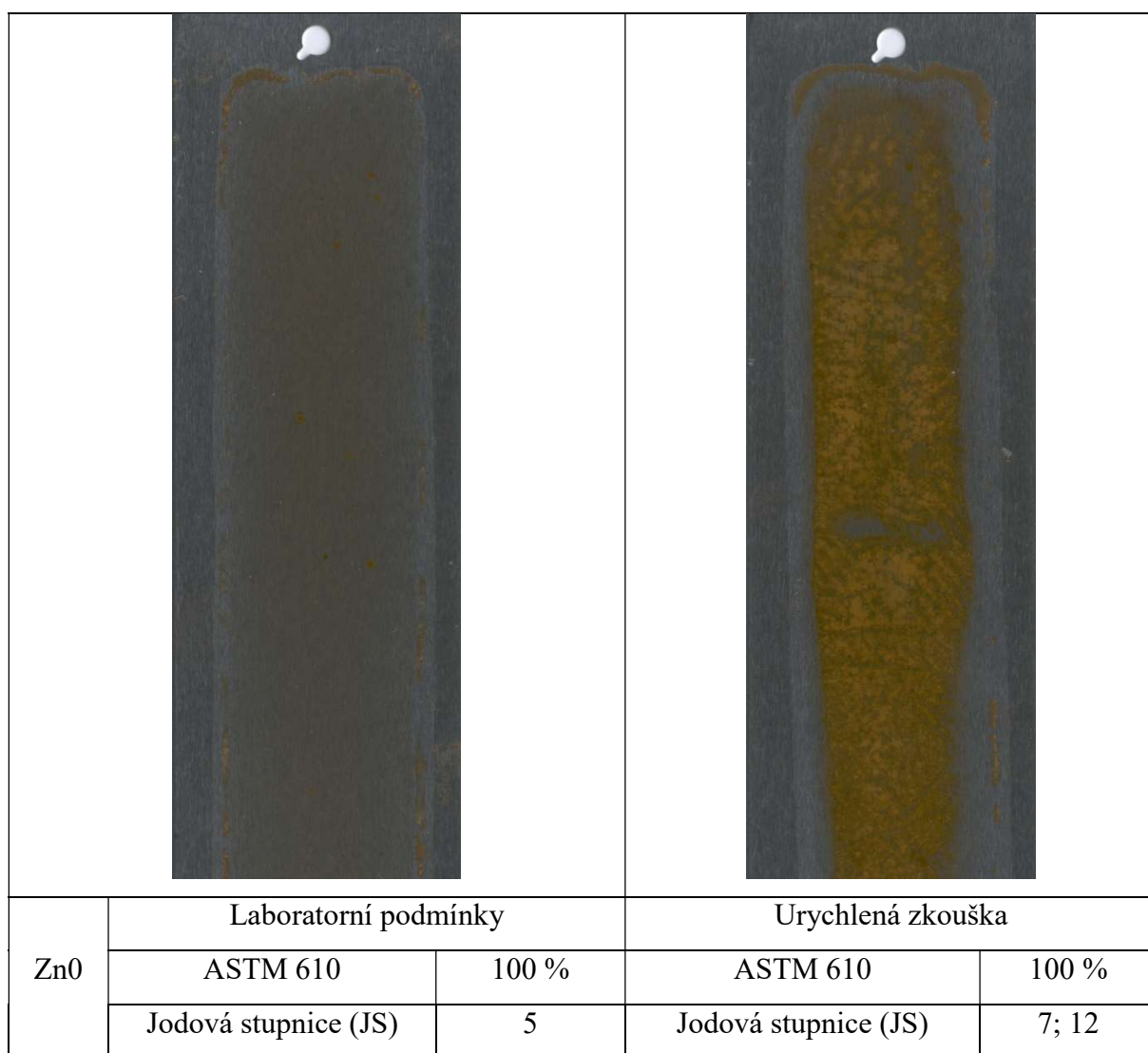
zkoušky pozorovány mírné defekty v důsledku ztráty adheze. Tudíž lze konstatovat, že přítomnost nanočástic oxidu zinečnatého negativně neovlivňuje mechanické vlastnosti nátěrových povlaků nanášených na ocelové substráty.

4.3.6 Hodnocení vlivu nátěrových povlaků s obsahem *nano-ZnO* na vznik bleskové koroze na ocelových podložkách

Vzhledem k tomu, že byly latexové nátěry nanášeny na ocelové substráty, docházelo v předchozích případech k výskytu nežádoucího fenoménu známého jako „blesková koroze“, kdy okamžitě po nanesení těchto nátěrových povlaků docházelo k projevům korozní degradace podkladového ocelového materiálu. Tento jev se při nanášení vodných nátěrových hmot vyskytuje velice často, a ačkoliv není do dnešní doby zcela přesně vysvětlen, lze výskytu tohoto druhu korozního napadení zabránit, popřípadě ho alespoň zmírnit použitím anorganických částic případně organických inhibitorů přidávaných do polymerních matric. Přidáním anorganických aditiv do polymerní matrice lze zpomalit popř. zabránit oxidaci kovového substrátu a uvolňování iontů Fe^{2+} z podkladového materiálu, které zapříčiňuje typické hnědé zbarvení. Přidané nanočástice oxidu zinečnatého nelze považovat za inhibitory bleskové koroze, ale jelikož jejich přítomnost v latexech výrazným způsobem ovlivňuje celkové pH nátěrového pojiva, lze tento jev považovat za inhibiční. [97] I z tohoto důvodu byly do latexových systémů již v průběhu jejich syntézy přidávány nanočástice oxidu zinečnatého. Výskyt bleskové koroze byl mapován u všech nátěrových kompozic s narůstajícím obsahem *nano-ZnO* za standardních laboratorních podmínek (teploty 23 ± 1 °C a relativní vlhkosti 50 ± 5 %), tak i po provedení urychlené korozní zkoušky za snížené teploty, kdy byly nátěrové povlaky dvě hodiny po jejich nanesení umístěny do lednice, po 16 hodinách vyjmuty a pokryty vlhkým filtračním papírem po dobu dvou hodin. Po uplynutí této doby bylo vyhodnocováno korozní napadení ocelového substrátu. Projevy bleskové koroze jsou více patrné při provedení urychleného laboratorního testu, jelikož se zpomalí odpařování vody z latexového nátěru. Projevy bleskové koroze za laboratorních podmínek i po urychlené zkoušce jsou znázorněny níže na Obrázcích 29 - 36. Míra vzniku bleskové koroze na ocelových substrátech byla vyhodnocována vizuálně pomocí stupnice korozních projevů podle ASTM 610. Vzhledem k tomu, že všechny nátěrové povlaky byly transparentní, bylo možné také využití metody jodometrické stanovení barvy (JS), pro vyhodnocení zbarvení plochy substrátu pod nátěrovým filmem. Uvedené obrázky znázorňují účinnost přítomného *nano-ZnO* v nátěrových filmech

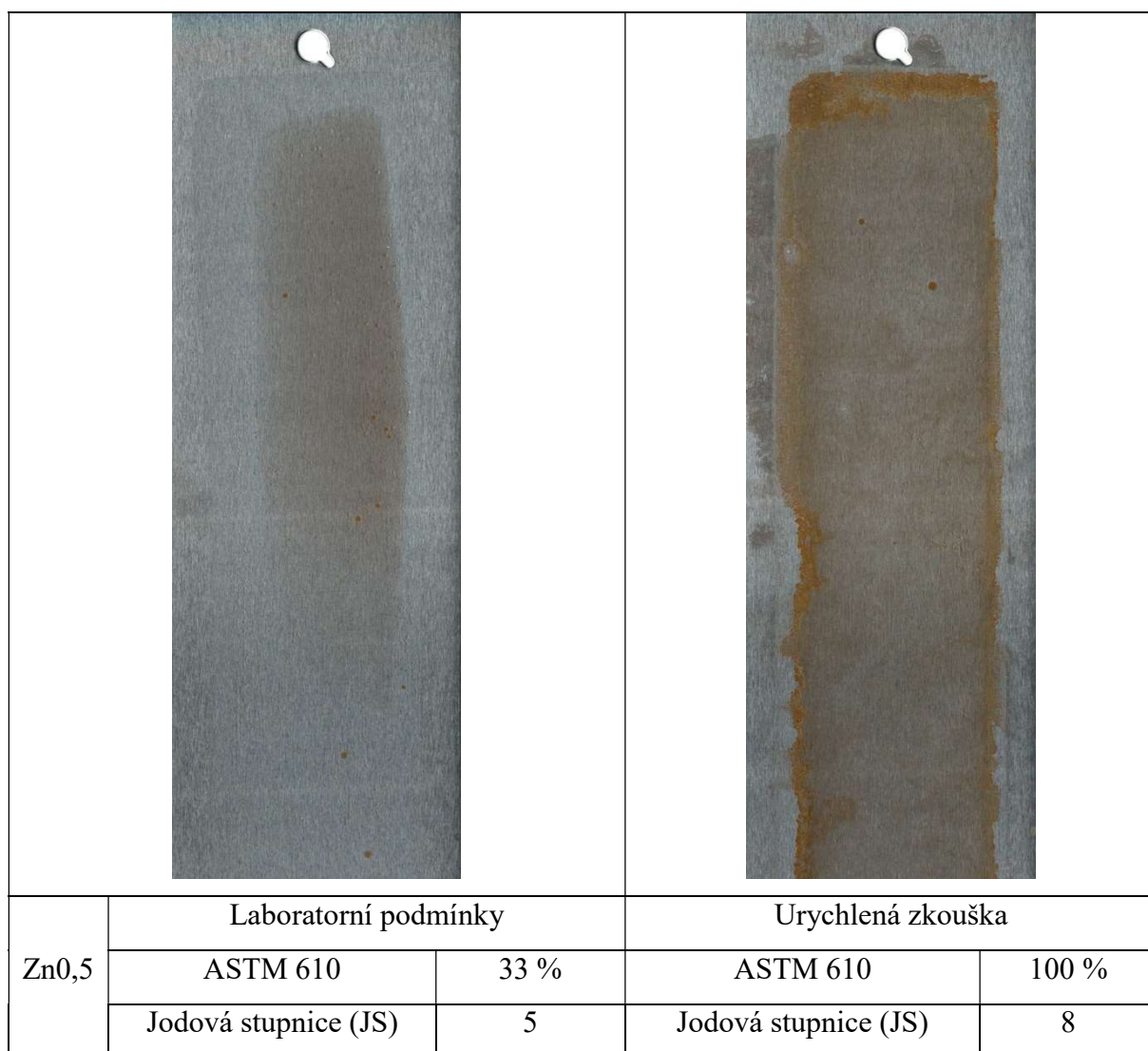
na vývoj bleskové koroze u standardně zasychajících nátěrových filmů i u zrychleného korozního testu.

Při nanášení nátěru bez obsahu nanostrukturního oxidu zinečnatého došlo ihned po aplikaci k vývoji bleskové koroze pod 100 % plochy nátěrového povlaku. Celá plocha pod nátěrovým podkladem byla zbarvena a odstín byl vyhodnocen podle jodové stupnice stupněm 5. Podobná situace nastala i v případě urychlené korozní zkoušky, kdy bylo 100 % plochy pod nátěrem zbarveno v důsledku bleskové koroze v odstínu jodové stupnice na stupni 12 při středu a na stupni 7 u okrajů nátěrového filmu.



Obrázek 29 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn0 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.



V případě, že bylo do vodných disperzí přidáno 0,25 hm.% *nano*-ZnO (Zn0,5), došlo po jejich nanesení k výskytu bleskové koroze pouze na přibližně 33 % plochy pod nátěrovým povlakem, která byla podle JS hodnocena stupněm 5, jak je patrné z Obrázku 31. Již po přidání nejmenšího sledovaného množství nanostrukturního oxidu zinečnatého, došlo ke zřetelnému vývoji v inhibici bleskové koroze v porovnání s nátěrovými povlaky, v jejichž struktuře nebyl *nano*-ZnO zakomponován.



Obrázek 30 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn0,5 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.

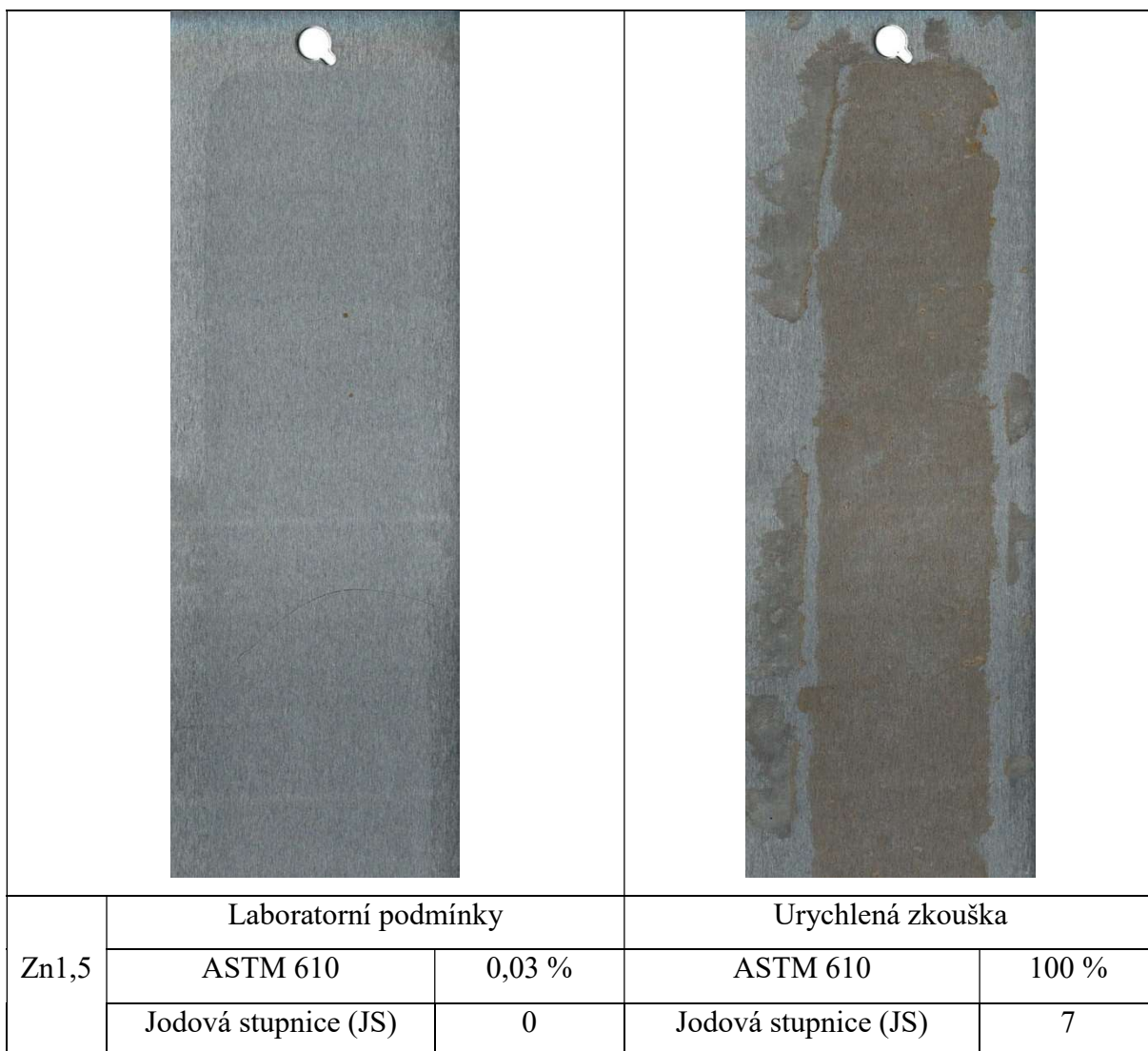
V případě aplikace nátěrových povlaků připravených z latexů Zn1, tedy v případě že bylo přidáváno 0,5 hm.% *nano*-ZnO, byl pozorován při laboratorních podmínkách výskyt bleskové koroze pouze na přibližně 3 % podkladového materiálu. Po provedení urychlené laboratorní

zkoušky došlo k výskytu bleskové koroze na 100 % materiálu, ale odstín hodnocený pomocí JS byl o poznání světlejší, hodnocený stupněm 8.

				
	Laboratorní podmínky		Urychlená zkouška	
Zn1	ASTM 610	3 %	ASTM 610	100 %
	Jodová stupnice (JS)	5; 5	Jodová stupnice (JS)	8

Obrázek 31 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn1 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.



Při nanášení nátěru Zn1,5 (0,75 hm.% *nano*-ZnO) nedošlo při zasychání nátěrového povlaku k výskytu bleskové koroze v celé ploše, ale poškození se projevilo pouze lokálně v malých bodech, jejichž plocha nepřekročila 0,03 % plochy nátěrového povlaku. Po provedení urychlené laboratorní zkoušky se vyskytla blesková koroze opět na 100 % plochy natřeného materiálu, ale opět ve světlejším odstínu hodnoceném podle JS číslem 7.





Obrázek 32 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn1,5 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.

U vyšších přidávaných koncentrací *nano*-ZnO do latexů (Zn3, Zn4, Zn5, Zn6), nedocházelo při jejich nanášení na ocelové podložky k výskytu bleskové koroze za laboratorních podmínek. Po provedení urychlené laboratorní zkoušky u těchto latexových kompozic došlo, nevyskytovala se ovšem v celé ploše nátěru, ale pouze místně a jevila se jako ohraničené oblasti. Nejnižší výskyt bleskové koroze byl pozorován po provedení urychlené zkoušky pod nátěry Zn3 (1,5 hm.% přidávaných nanočástic), kdy se koroze po provedení urychlené zkoušky objevila pouze pod přibližně 10 % nátěrového povlaku a byla hodnocena podle JS číslem 7. Z uvedených vyhodnocení a přiložených fotografií je patrné, že přítomnost nanočástic oxidu zinečnatého ovlivňuje u těchto latexových kompozic, a z nich připravených nátěrových povlaků, tvorbu bleskové koroze na podkladovém ocelovém substrátu, jelikož



při vyšších koncentracích je patrné, že při laboratorních podmínkách k její tvorbě nedochází, a i při urychleném laboratorním testu je tvorba značně eliminována.

				
	Laboratorní podmínky		Urychlená zkouška	
Zn3	ASTM 610	0 %	ASTM 610	10 %
	Jodová stupnice (JS)	0	Jodová stupnice (JS)	7



Obrázek 33 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn3 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.

				
	Laboratorní podmínky		Urychlená zkouška	
Zn4	ASTM 610	0 %	ASTM 610	16 %
	Jodová stupnice (JS)	0	Jodová stupnice (JS)	8

Obrázek 34 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn4 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.

				
	Laboratorní podmínky		Urychlená zkouška	
Zn5	ASTM 610	0 %	ASTM 610	50 %
	Jodová stupnice (JS)	0	Jodová stupnice (JS)	8

Obrázek 35 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn5 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.

				
	Laboratorní podmínky		Urychlená zkouška	
Zn6	ASTM 610	0 %	ASTM 610	90 %
	Jodová stupnice (JS)	0	Jodová stupnice (JS)	8

Obrázek 36 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn6 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.

4.3.7 Vyhodnocení optimálního množství přidávaného nanostrukturního oxidu zinečnatého

Vzhledem k požadavkům na vlastnosti připravených latexů a jejich nátěrových povlaků byl jako optimální zvolen latex s označením Zn3, do kterého bylo v průběhu polymerace přidáno 1,5 hm.% nanostrukturního oxidu zinečnatého vztaženo na celkovou navážku monomerů. Ve výsledném latexu bylo reálně obsaženo 0,65 hm.% *nano*-ZnO. Přestože tato latexová kompozice neobsahovala nejvyšší dosažený obsah *nano*-ZnO, jeho vlastnosti byly dostačující a především nebylo pozorováno tvoření iontových vazeb v emulgační baňce během samotné syntézy v takové míře, kdy by bylo obtížné tuto směs tvořící obal latexových částic, přemístit do polymeračního reaktoru. Výsledný latex vykazoval nízkou viskozitu a během

samotné syntézy rovněž vznikalo relativně malé množství koagulátu. Nátěrové povlaky připravené z tohoto druhu vodné disperze vykazovaly rovněž transparentní charakter, dobré mechanické vlastnosti, ale především odolávaly působení MEK po dobu delší než 300 s. Rozhodujícím kritériem ovšem v tomto případě byla schopnost tohoto druhu nátěrových povlaků bránit vzniku bleskové koroze. V případě kompozice Zn3 nedocházelo při laboratorních podmínkách k jejím projevům a při zrychleném laboratorním testu se tato kompozice projevila jako nejvýhodnější. Ačkoliv toto složení u některých provedených testů nedosahovalo vždy nejlepších možných výsledků, přesto byl vzhledem k dříve uvedeným vlastnostem tento systém po komplexním uvážení zvolen jako optimální.

4.4 Zvolení optimálního množství 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu ve struktuře latexových částic

Analogickým postupem jako v předchozích kapitolách byly připravovány akrylátové vodné disperze za použití běžných monomerů methylmethakrylátu, butylakrylátu, 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu (TFEMA) a kyseliny methakrylové ve dvou stupních. Nejdříve bylo připraveno jádro latexových částic, a po 15 minutové copolymeraci byl za použití stejných druhů monomerů vytvořen obal latexových částic, do jehož struktury bylo přidáno 0,75 hm.% HACTF a 5 hm.% DAAM (jak bylo optimalizováno v předchozích kapitolách). V této části práce byla ale věnována pozornost optimalizaci množství a umístění 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu, přidávaného buď do obalu případně do jádra i obalu latexových částic spolu s ostatními monomery v množství 0; 7,5; 15; 22,75; 30,25; 37,75 a 48 hm.%. MMA byl postupně nahrazován TFEMA při zachování stejné teoretické teploty skelného přechodu (přibližně 2°C) výsledných latexů. TFEMA byl přidáván v různých poměrech do struktury latexových částic pro ještě větší snížení hořlavosti nátěrových povlaků, a jeho přítomnost by se měla, vzhledem k perfluorované struktuře substituovaného ethylenu posledního v molekule TFEMA, projevit zvýšenou hydrofobicitou výsledných nátěrových povlaků.

4.4.1 Charakterizace vodných disperzí

Po dokončení polymerace a následném ochlazení na laboratorní teplotu, byly latexy charakterizovány z hlediska jejich pH, viskozity, obsahu koagulátu vyloučeného ze systému v průběhu polymerace, obsahu tuhého polymerního podílu (sušiny) a velikosti částic. Následně bylo pH latexů upraveno pomocí 10% vodného roztoku amoniaku na hodnotu přibližně 8,5 a opět byla stanovována viskozita. Výsledky charakterizací jednotlivých latexů, v jejichž

struktura bylo zakomponováno 0 až 48 hm.% TFEMA v obalu nebo v jádře i obalu latexových částic, jsou uvedeny v Tabulce 38. velikost latexových částic všech připravených vodných disperzí se pohybovala v rozmezí 117,2-122,5 nm.

Tabulka 38 Charakteristické vlastnosti vodných disperzí s narůstajícím množstvím TFEMA ve struktuře jádra a obalu latexových částic.

Název	Obsah TFEMA [hm.%]		pH	Viskozita [mPa.s]		Sušina [hm.%]	Obsah koagulátu [hm.%]	Velikost částic [nm]
	jádro	obal		před alkalizací	po alkalizaci			
T0	-	-	2,51	11,22	30,72	45,33	0,47	125,3
T7,5	-	15	1,99	22,50	114,80	45,53	2,31	117,2
T15	-	30	2,07	17,16	38,51	44,79	3,20	119,5
T22,75	-	45,5	2,05	16,26	30,83	44,67	3,05	120,4
T30,25	15	45,5	2,00	13,74	26,21	45,23	2,63	122,5
T37,75	30	45,5	2,09	17,04	32,63	45,47	1,85	121,7
T48	50,5	45,5	2,03	16,80	20,70	45,60	0,64	122,1

Z výsledků uvedených v Tabulce 38 je patrné, že narůstající obsah TFEMA nemá vliv na výsledné pH připravovaných latexů. pH latexů bez obsahu TFEMA dosahovalo nevyšší hodnoty 2,51, při začlenění TFEMA do struktury latexových částic došlo k mírnému poklesu pH na hodnotu 1,99, avšak rozdíly mezi latexy se zvyšujícím se obsahem TFEMA nejsou výrazné. V případě substituce běžně používaného MMA za TFEMA ve struktuře latexových částic nedochází v průběhu syntézy k vyloučení velkého množství kopolymeru, obsah koagulátu ve všech případech nepřesáhl 3,05 hm.%. Sušina všech připravených latexů dosahovala vysokého obsahu, průměrně 45,23 hm.%, což nasvědčuje dobré stabilitě latexů v průběhu jejich syntézy, protože dochází k vyloučení minimálního tuhého podílu, tudíž lze předpokládat, že většina komponent do systému přidávaných v nich také zůstává zakomponována. Po úpravě pH vodným roztokem amoniaku došlo ve všech případech k velmi mírnému nárůstu viskozity, která je obecně zapříčiněna neutralizací obsažených funkčních skupin, čímž obecně dochází ke zvětšení objemu latexových částic a jím i k nárůstu hodnot viskozity po alkalizaci, což ale značně ovlivňuje aplikační možnosti i stabilitu výsledných polymerních systémů,

proto je ve většině případů žádoucí, aby byl nárůst viskozity po alkalizaci, co nejnižší. Největší nárůst viskozity byl pozorován u latexu T7,5, který obsahoval ve své struktuře nejnižší množství kopolymerovaného monomeru s obsahem fluorovaných substituentů. S dalším zvyšováním obsahu tohoto komonomeru ve struktuře latexových částic se po alkalizaci zdánlivá viskozita zvýšila jen mírně.

4.4.2 Charakterizace polymerů

Po provedení charakterizace vodných disperzí s narůstajícím obsahem TFEMA ve struktuře obalu popř. jádře a obalu latexových částic, byl do latexů přidán 10% vodný roztok ADH v množství odpovídající poměru DAAM : ADH = 2 : 1, aby byla zajištěna následná samosíťující reakce v průběhu vypařování vody ze systému při zasychání nátěrových povlaků. Takto připravené polymery byly hodnoceny z hlediska teploty skelného přechodu, obsahu nízkomolekulárního solů, minimální filmotvorné teploty a hořlavosti, studované pomocí spalování připravených kopolymerů v kónickém kalorimetru. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 39 a 40.

Tabulka 39 Charakteristické vlastnosti polymerů s narůstajícím množstvím TFEMA ve struktuře jádra a obalu latexových částic.

Název	T_g [°C]	Obsah solů [hm.%]		$MFFT$ [°C]
		bez ADH	s ADH	
T0	19,51	19,2	9,3	9,3
T7,5	14,24	19,9	11,4	6,1
T15	15,67	20,3	17,4	7,6
T22,75	13,29	39,8	21,3	6,8
T30,25	16,81	18,9	18,2	8,2
T37,75	17,38	45,5	21,3	8,5
T48	17,12	39,1	21,6	8,5

Teplota skelného přechodu (T_g) byla stanovována pomocí měření tuhých polymerních vzorků důkladně vysušených při laboratorní teplotě a následně dosušených ve vakuové sušárně. Jak je z tabulky patrné, T_g výsledných kopolymerů s narůstajícím množstvím trifluorethylmethakrylátu se pohybovalo v rozmezí od 13,2 do 19,5 °C. Ačkoliv se reálná teplota skelného přechodu pohybuje nad teoreticky vypočtenou hodnotou teplot skelného

přechodu podle Foxovy rovnice [116], přesto všechny hodnoty leží níže, než je obecně laboratorní teplota, tudíž nevznikají defekty při aplikaci a nanášení těchto materiálů. Z výsledků měření T_g je patrné, že obecně vyšší hodnoty těchto teplot byly naměřeny v případě, že byl TFEMA přidán jak do obalu, tak i do jádra latexových částic. Další sledovanou veličinou v souvislosti s narůstajícím množstvím TFEMA minimální filmotvorná teplota (*MFFT*). Jak je z hodnot uvedených v Tabulce 39 patrné, narůstající obsah zakomponovaného TFEMA do struktury obalu latexových částic zapříčiňuje nejdříve mírný pokles minimální filmotvorné teploty z hodnoty 9,3 °C (T_0 – bez TFEMA) na hodnotu 6,1 - 7,6 °C ($T_{7,5}$ - $T_{22,75}$). Při následném přidávání TFEMA i do struktury jádra latexových částic se *MFFT* pohybovala v rozmezí 8,2 – 8,5 °C

Důkladně vysušená tělíška, v jejichž struktuře bylo zakomponováno narůstající množství TFEMA, byla podrobena 24 hodinové extrakci v Soxhletově extraktoru za působení THF, a to jak před přidáním ADH, tak i s tímto mezičásticovým síťovadlem. Takto byl zjišťován podíl nízkomolekulárního solu, který se projevil jako ovlivnitelný množstvím obsaženého TFEMA ve struktuře latexových částic. S narůstajícím obsahem TFEMA ve struktuře obalu latexových částic, dochází k poklesu obsahu gelové frakce (nárůstu solu) a to jak v případech bez přidání mezičásticového síťovadla ADH, tak po mezičásticovém sesíťení. Jak je z Tabulky 39 patrné, množství vytvořeného polymerního gelu lze ovlivnit zakomponováním různého množství fluorovaného monomeru, ale také zesíťením latexových částic navzájem. Nejnižší obsah vyloučeného nízemolekulárního solu byl dosažen v případě 0 hm.% přidaného perfluorovaného monomeru, jeho množství s narůstajícím obsahem stoupalo, a to jak v případě použití ADH i bez něho, jelikož je ztížená síťující reakce v důsledku orientace perfluorovaných substituentů k povrchu latexových částic.

4.4.3 Hořlavost polymerů s obsahem fluorovaného komonomeru

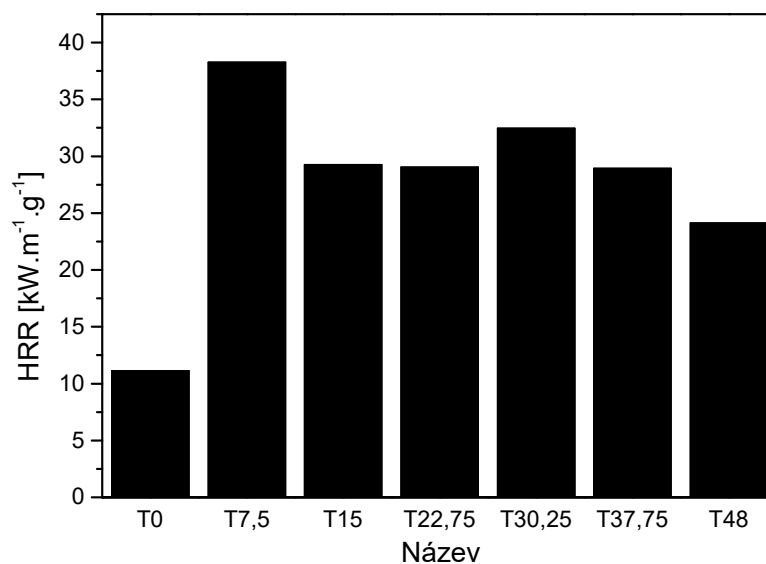
Vysušené latexové kopolymery s narůstajícím množstvím TFEMA ve struktuře latexových částic byly podrobovány spalování v duálním kónickém kalorimetru. Naměřené hodnoty u všech sledovaných polymerních systémů jsou uvedeny v Tabulce 40 a byly vyhodnocovány z hlediska tendence TFEMA snižovat hoření výsledných nátěrových povlaků.

Tabulka 40 Vlastnosti polymerů s rostoucím obsahem TFEMA ve struktuře latexových částic – naměřené pomocí duálního kónického kalorimetru

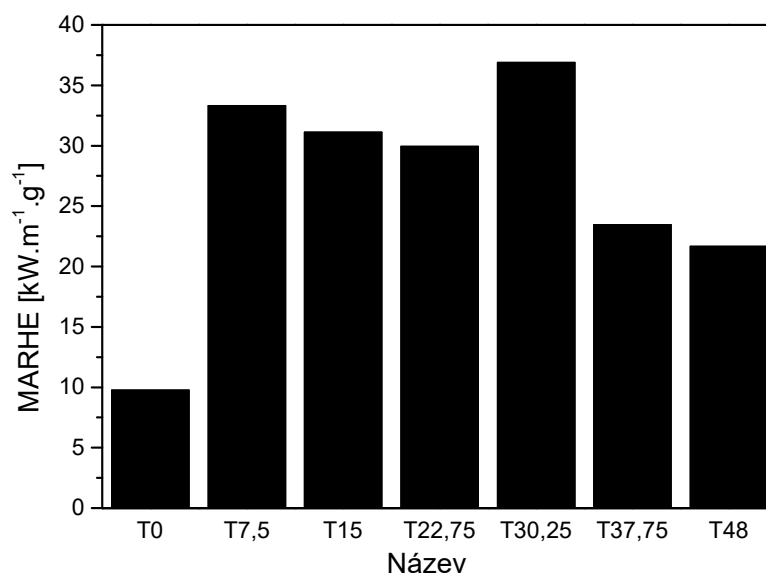
Název	HRR [MJ.kg ⁻¹]	EHC [MJ/kg]	TSR [m ² .m ⁻² .g ⁻¹]	MARHE [kW.m ⁻² .g ⁻¹]	TOC [g.g ⁻¹]
T0	11,13	27,23	26,95	9,76	1,60
T7,5	38,26	27,43	80,57	33,32	1,65
T15	29,25	27,05	87,44	31,10	1,64
T22,75	29,03	27,11	81,73	29,94	1,63
T30,25	32,45	26,27	94,36	36,89	1,60
T37,75	28,93	22,24	88,27	23,46	1,30
T48	24,13	21,97	105,24	21,66	1,31

Z naměřených hodnot při spalování polymerních vzorků v kónickém kalorimetru, které jsou uvedené v Tabulce 40 je patrné, že s narůstajícím množstvím zakomponovaného TFEMA do struktury obalu nebo jádra i obalu latexových částic, došlo k výraznému nárůstu množství uvolněného tepla během spalování (HRR), a to z hodnoty 11,13 kW.m⁻².g⁻¹ v případě použití 0 hm.% TFEMA až na hodnotu 32,45 kW.m⁻².g⁻¹ v případě zakomponování 30,25 hm.% TFEMA do struktury latexových částic. Při dalším zvýšení obsahu TFEMA ve struktuře latexových částic, docházelo k mírnému poklesu. Při uvážení pouze latexů s obsahem TFEMA bylo nejnižšího uvolněného tepla dosaženo při plné náhradě MMA za TFEMA, tedy systému T48. U výhřevnosti těchto polymerních materiálů byla pozorována snižující se tendence, nejnižší výhřevnosti během spalování bylo dosaženo u latexových systémů T48, a to pouze 21,97 MJ/kg. Podobně se projevilo i množství spotřebovaného kyslíku na 1 gram spalovaného polymerního vzorku, kdy jeho spotřeba s narůstajícím množstvím klesala. Avšak protichůdný trend se projevilo v případě uvolněného kouře, který se zvyšujícím se množstvím zakomponovaného TFEMA do polymerních systémů značně narůstal a to až na hodnotu 105,24. Sledovaná veličina MARHE, která je popsána v předchozích kapitolách, nepodporuje teorii, kdy by zakomponovaný fluorovaný monomer přispíval ke snižování hořlavosti výsledných nátěrových povlaků. Její maximální hodnota dosahovala nejnižších hodnot v případě kopolymerů bez obsahu TFEMA. V případě tělísek obsahujících ve své struktuře TFEMA bylo dosaženo nejnižších hodnot MARHE u systému T48, kdy byl veškerý obsah MMA nahrazen TFEMA. Obecně lze říci, že narůstající množství TFEMA zapříčiňuje pokles uvolněného tepla i MARHE, avšak jeho přítomnost ve všech sledovaných koncentracích

zapříčinila spíše nárůst hodnot těchto veličin, kdy ani při plném nahrazení MMA za TFEMA nedosahuje v konečném výsledku snížení hořlavosti, které bylo dosaženo bez použití TFEMA. Porovnání naměřených hodnot HRR a MARHE je uvedeno v Obrázku 38 a 39.



Obrázek 37 Závislost uvolněného tepla (HRR) na množství TFEMA ve struktuře latexových částic.



Obrázek 38 Závislost Maximální střední hodnoty uvolněného tepla (MARHE) na množství TFEMA ve struktuře latexových částic.

4.4.4 Hodnocení nátěrových povlaků na skleněných podložkách

Připravené samosíťující latexy s narůstajícím množstvím TFEMA ve struktuře obalu i jádra a obalu latexových částic po přidání 10% vodného roztoku ADH byly nanášeny na skleněné podložky pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrbin 120 μm . Po nanesení byly nátěrové povlaky na skleněných podložkách ponechány zasychat při laboratorní teplotě po dobu minimálně 14 dnů a následně byl vyhodnocován jejich lesk, vzhled, odolnost proti působení MEK a také byla zjišťována tvrdost těchto nátěrů metodou tlumení kyvadla podle Persoze. Výsledky všech těchto měření a vyhodnocování jsou uvedeny v Tabulce 41.

Tabulka 41 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem a TFEMA ve struktuře latexových částic.

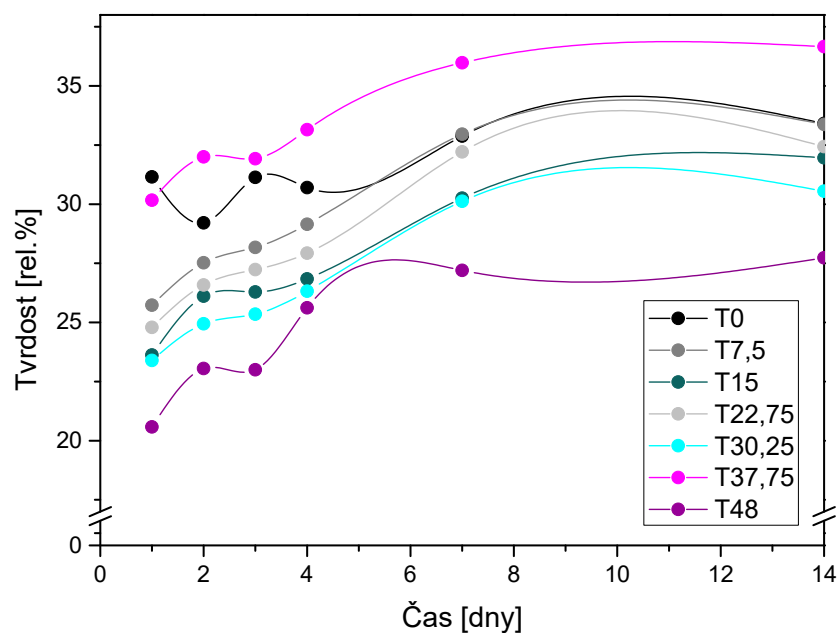
Název	Lesk [rel.%]	Vzhled	Tvrdost dle Persoze [rel.%]		Odolnost proti působení MEK [s]
			1 den	14 dnů	
T0	83,7 \pm 0,4	Z1 Č1 B1 P1	31,15	33,41	33,2
T7,5	82,7 \pm 2,2	Z1 Č1 B1 P1	25,73	33,37	22,7
T15	80,5 \pm 5,7	Z1 Č1 B1 P1	23,62	31,96	21,6
T22,75	79,4 \pm 0,9	Z1 Č1 B1 P1	24,79	32,43	21,0
T30,25	75,2 \pm 3,0	Z1 Č1 B1 P1	23,39	30,55	19,5
T37,75	70,0 \pm 1,2	Z2 Č1 B1 P1	30,17	36,66	19,3
T48	62,4 \pm 6,3	Z2 Č1 B1 P1	20,58	27,73	18,4

Z výsledných hodnot lesku uvedených v Tabulce 41. je patrné, že všechny nátěrové filmy dosahovaly po 14 dnech zasychání dobrého lesku. Z naměřených výsledků je patrný mírně klesající trend, kdy s narůstajícím množstvím TFEMA ve struktuře latexových částic dochází ke ztrátě lesku nátěrových povlaků na skleněných podložkách. Tudíž lze předpokládat, že se vzrůstajícím obsahem polárních fluorovaných skupin, lesk nátěrů mírně klesá. Nejnižšího lesku bylo dosaženo v případě kompozice T48, tedy kopolymerovaného nejvyššího množství TFEMA. Tato skutečnost se projevila i na vzhledu jednotlivých nátěrových povlaků. U většiny kompozic bylo dosaženo výborných vzhledových vlastností, kdy nátěrové povlaky nevykazovaly zákal, přítomnost bublin, částic ani stopy po nanášecím pravítku, opět pouze

u latexové kompozice T37,75 a T48 byl viditelný zákal nátěrového povlaku, hodnocený stupněm 2.

V pravidelných denních případně týdenních intervalech byla měřena tvrdost nátěrových filmů tlumením kyvadla dle Persoze. Jak je z uvedených výsledků patrné, u samosíťujících nátěrových povlaků dochází v průběhu času k nárůstu tvrdosti, ale již za 7 dní zasychání dosahují tyto povlaky tvrdosti relativně blízké tvrdosti výsledné. Tvrdost nátěrových povlaků lze ovlivnit jak vnitročásticovým-, tak mezičásticovým síťováním, ale důležitou roli zastává i zastoupení jednotlivých dílčích monomerů. Z výsledků měření tvrdosti uvedených v Tabulce 41 je patrné, že ačkoliv docházelo v průběhu zasychání nátěrových povlaků k mírnému nárůstu jejich tvrdosti, narůstající obsah TFEMA ve struktuře latexových částic zapříčinil snižování výsledné tvrdosti nátěrových povlaků. Průběh vývoje tvrdosti těchto latexových nátěrových povlaků v čase je znázorněn v Obrázku 39. Nejvyšších tvrdostí bylo dosaženo při zakomponování 0 hm.% TFEMA do struktury latexových částic, s jeho narůstajícím obsahem výsledná tvrdost mírně klesala a nejnižší hodnoty byly naměřeny v případě zakomponování nejvyššího množství TFEMA do struktury jádra i obalu latexových částic.

Odolnost vůči působení MEK nebyla vysoká. V těchto případech se čas potřebný k porušení nátěrového filmu pohyboval v rozmezí pouze 33,2 až 18,4 s. Naměřené výsledky naznačují, že přítomnost TFEMA ve struktuře latexových částic chemickou odolnost proti působení methylethyl ketonu, oproti nátěrovým povlakům bez tohoto komonomeru, více snižuje, jelikož jak vyplývá z výsledků obsahu gelu, klesá jeho obsah.



Obrázek 39 Vývoj tvrdosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách pro zvolení optimálního množství TFEMA v závislosti na čase.

4.4.5 Hodnocení povrchových vlastností nátěrových filmů

Nátěrové povlaky, které obsahovaly variabilní množství TFEMA ve struktuře obalu popř. ve struktuře jádra i obalu, byly aplikovány na skleněné podložky. Takto zhotovené nátěrové povlaky byly po zaschnutí, při $23 \pm 1^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $50 \pm 5\%$, podrobeny tenziometrickému měření pro zjištění kontaktních úhlů a povrchové energii latexových nátěrových povlaků. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 42.

Tabulka 42 Výsledky tenziometrického měření: kontaktní úhly a povrchová energie nátěrových povlaků v závislosti na množství TFEMA ve struktuře latexových částic.

Název	Obsah TFEMA		Kontaktní úhel [°]		Povrchová energie [mN.m ⁻¹]
	v jádře [hm.%]	v obalu [hm.%]	Voda	Glycerol	
T0	-	-	80,60	82,59	24,87
T7,5	-	15	88,85	85,67	19,24
T15	-	30	93,45	91,57	16,16
T22,75	-	45,5	97,15	92,08	14,86
T30,25	15	45,5	92,69	88,40	17,15
T37,75	30	45,5	92,29	94,01	16,95
T48	50,5	45,5	92,28	92,19	16,78

Byly sledovány změny hodnot kontaktních úhlů v závislosti na rostoucí koncentraci TFEMA ve struktuře latexových částic. TFEMA byl do struktury latexů přidáván za účelem zvýšení hydrofobicity výsledných nátěrových povlaků. Latexové nátěrové povlaky byly ponechány zasychat po dobu 30 dnů při průměrné teplotě 23°C a průměrné relativní vlhkosti 35 %. Při použití obou druhů kapalin došlo k nárůstu hodnot kontaktních úhlů v závislosti na narůstajícím množství zakomponovaného TFEMA do struktury obalu latexových částic. Při současném přidávání TFEMA do struktury obalu i jádra latexových částic bylo pozorováno, že přítomnost tohoto komonomeru mírně zvyšuje výsledné hodnoty kontaktních úhlů především v případě použití vody a povrchová energie vykazovala pokles oproti kompozici bez TFEMA. Pokles povrchové energie a nárůst kontaktních úhlů lze připisovat tendenci perfluorovaných substituentů orientovat se k povrchu latexových částic, a tudíž i k povrchu nátěrového filmu. Tato schopnost orientace a částečné migrace k povrchu latexových částic je dána relativní vlhkostí vzduchu při zasychání nátěrového povlaku, ale také hustotou polymerní sítě. Vzhledem k relativně nízké relativní vlhkosti prostředí, ale i vzhledem ke klesajícím hodnotám gelové frakce, (výsledné hodnoty obsahu gelu, resp. solu jsou uvedeny v Tabulce 39), docházelo k nárůstu hodnot kontaktních úhlů a poklesu povrchové energie s narůstajícím množstvím TFEMA ve struktuře obalu latexových částic. U všech nátěrových povlaků všech kompozic s obsahem TFEMA ve struktuře jejich latexových částic byl pozorován nárůst hodnot kontaktních úhlů a pokles povrchové energie v porovnání s nátěrovými povlaky, které tento fluorovaný komonomer ve své struktuře začleněn neměly.

4.4.6 Hodnocení nátěrových povlaků na ocelových podložkách

Samosíťující vodné disperze s narůstajícím množstvím 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu obsaženým ve struktuře obalu, resp. jádra i obalu latexových částic byly po přidání ADH jakožto mezičásticového síťovadla nanášeny při laboratorní teplotě i na ocelové podložky. Suchá tloušťka filmu se v těchto případech pohybovala průměrně kolem 34,5 μm . U nátěrových povlaků na ocelových podložkách byl vyhodnocován jejich lesk, odolnost proti pádu ocelového závaží, hloubení i adheze mřížkovou zkouškou. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 43.

Tabulka 43 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků s rostoucím množstvím TFEMA připravených na ocelových podložkách.

Název	Lesk [rel.%]	Tloušťka [μm]	Hloubení [mm]	Odolnost padajícímu závaží [cm]	Mřížková zkouška
T0	94,6 \pm 0,4	36,8 \pm 0,5	> 10	> 100	0
T7,5	75,2 \pm 2,2	37,8 \pm 1,8	> 10	> 100	0
T15	72,6 \pm 1,4	33,6 \pm 0,7	> 10	> 100	0
T22,75	71,8 \pm 0,9	31,5 \pm 3,4	> 10	> 100	0
T30,25	72,6 \pm 1,0	33,3 \pm 2,1	> 10	> 100	0
T37,75	72,4 \pm 0,8	38,4 \pm 0,9	> 10	> 100	0
T48	67,0 \pm 1,2	28,4 \pm 1,2	> 10	> 100	0

Všechny latexové kompozice s narůstajícím množstvím TFEMA ve struktuře obalu a jádře i obalu latexových částic vykazovaly po nanesení na ocelové podložky se vzrůstajícím obsahem perfluorovaného monomeru ve své struktuře mírně klesající lesk, a to z hodnoty 94,6 rel.% na hodnotu 67 rel.%, jak bylo také pozorováno u nátěrových povlaků na skleněných podložkách. Narůstající obsah TEFMA ve struktuře latexových částic se ovšem neprojevil změnou v mechanických vlastnostech, jelikož všechny nanášené latexové kompozice odolávaly hloubení, pádu závaží i mřížkové zkoušce v maximálním možném rozsahu.

4.4.7 Vyhodnocení optimálního množství 2,2,2-trifluoethylmethakrylátu ve struktuře latexových částic

Vzhledem k požadavkům na vlastnosti připravených latexů a jejich nátěrových povlaků by byl jako optimální zvolen latex s označením T22,75, v jehož struktuře obalu latexových částic je obsaženo 45,5 hm.% trifluoethylmethakrylátu (TFEMA). Tato kompozice sice nedosahovala u všech prováděných měření vždy nejlepších výsledků, dalo by se zhodnotit, že během syntézy bylo z těchto latexů vyloučeno relativně malé množství koagulátu a nátěrové povlaky vykazovaly také uspokojivé mechanické vlastnosti. Nátěrové povlaky připravené z latexu s označením T22,75 byly transparentní bez povrchových vad s dobrou adhezí k podkladovému materiálu. Tenziometrické měření prokázalo, že při zakomponování 45,5 hm.% TFEMA do struktury obalu latexových částic, nátěrové povlaky vykazovaly nejvyšší hodnoty kontaktních úhlů i nejnižší povrchovou energii, proto by byla tato kompozice po komplexním uvážení všech sledovaných vlastností zvolena jako optimální.

Ale jelikož u těchto druhů nátěrových pojmiv nedocházelo k poklesu hořlavosti v takové míře, jakou lze přisuzovat použití HACTF, nejeví se použití TFEMA v těchto druhích nátěrových povlaků jako efektivní, jak z hlediska ekologické zátěže při jeho výrobě, tak z hlediska vysokých pořizovacích nákladů na tuto sloučeninu.

4.5 Hodnocení vlivu alternativního mezičásticového síťovadla

Předchozí části práce byly zaměřeny na optimalizaci jednotlivých komponent latexových systémů pro dosažení vhodných vlastností latexů samotných, tak i nátěrových povlaků z těchto latexů připravených. Vzhledem ke skutečnosti, že se v literatuře stále častěji objevují zmínky o škodlivosti ADH pro životní prostředí [117], byla snaha nalézt alternativní sloučeninu, která by mohla nahradit běžně používané ADH, jakožto nízkomolekulární síťovadlo samosíťujících latexů, při zachování požadovaných vlastností nátěrových povlaků. Jako možná náhrada ADH byl zvolen poly(amido)amin nulté generace (0G PAMAM). Tato nízkomolekulární dendritická sloučenina obsahuje na svých koncích čtyři primární aminové skupiny, které by se mohly účastnit reakce s DAAM, obsaženým ve struktuře obalu latexových částic, při zasychání nátěrových povlaků.

4.5.1 Charakterizace vodných disperzí

Byly připraveny dva latexy s výslednou optimální recepturou. Výsledný latex s označením Fin, který se skládal z latexových částic, jejichž struktura jádra sestávala z monomerů MMA/BA/KMA/TFEMA/DAAM/HACTF v hmotnostním poměru 43/53/4/0/0/0 a struktura obalu z MMA/BA/KMA/TFEMA/DAAM/HACTF v hmotnostním poměru 38,5/52,5/4/0/5/0,75. Latex s označením FinZn, který sestával ze stejné kompozice ve své struktuře obsahoval ještě navíc zakomponovaný nanostrukturní oxid zinečnatý. Oba druhy finálních latexových kompozic byly charakterizovány pro jejich viskozitu, viskozitu po alkalizaci, pH a velikost částic. Po rozdělení latexů na třetiny a přidání roztoků mezičásticových síťovadel (konvenčního ADH v molárním poměru DAAM : ADH = 2 : 1 a alternativního 0G PAMAM dendrimeru v molárním poměru DAAM : 0G PAMAM = 4 : 1) byl měřen zeta potenciál, který byl měřen u stejných kompozic opět po dvou měsících skladování při teplotě 50 °C pro zjištění stability samosíťujících latexů během skladování. Výsledné naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 44.

Tabulka 44 Charakteristické vlastnosti samosíťujících vodných disperzí s ADH a 0G PAMAM.

Název	Viskozita [mPa.s]		pH	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	
	před alkalizací	po alkalizaci			počáteční	Po 2 měsících
Fin	11,22	30,72	2,51	125,3	-38,6	-41,9
Fin + ADH	-	-	-	130,7	-42,1	-45,6
Fin + 0G PAMAM	-	-	-	126,3	-39,3	-43,1
FinZn	23,34	28,19	6,13	157,6	-37,1	-40,4
FinZn + ADH	-	-	-	156,2	-40,2	-42,9
FinZn + 0G PAMAM	-	-	-	155,4	-38,7	-42,8

U obou polymerních disperzí bylo stanovováno pH. Vzhledem k přítomnosti kyseliny methakrylové ve struktuře latexových částic a síranovým iontům se běžně pH vodných disperzí pohybuje kolem hodnoty 2. I v tomto případě pojiva Fin bylo pH vodné disperze v kyselé oblasti, konkrétně 2,51. Pojivo FinZn vykazovalo před alkalizací výrazně vyšší pH z důvodu

přítomnosti nanočástic oxidu zinečnatého. Po alkalizaci připravených polymerních disperzí došlo u obou latexů v důsledku vykompenzování náboje přidaným roztokem amoniaku k mírnému zvýšení zdánlivé viskozity. Velikost latexových částic byla měřena pomocí dynamického rozptylu světla a bylo zjištěno, že latexové částice obsažené v FinZn mají mírně větší průměr (157,6 nm) než latexové částice náležící kompozici Fin (125,3 nm). Stěžejní vlastností latexových pojiv je jejich stabilita při delším skladování. Stabilita základního pojiva i pojiva s přidaným mezičásticovým síťovadlem byla sledována pomocí měření zeta potenciálu v rozestupu dvou měsíců, během kterých byly samosíťující latexy uloženy při teplotě 50 °C. Počáteční hodnoty zeta potenciálu obou latexových pojiv s i bez přidaných mezičásticových síťovadel ležely vždy níže než -30 mV. Během skladování došlo ve všech sledovaných případech k mírnému poklesu zeta potenciálu. Obě tyto hodnoty se vždy nacházely v intervalu, kdy lze tyto materiály považovat za stabilní. Proto lze konstatovat, že přidání těchto mezičásticových síťovadel z dlouhodobého hlediska významně negativně neovlivňuje jejich stabilitu a lze je tudíž skladovat při laboratorní teplotě po relativně dlouhou dobu.

4.5.2 Charakterizace polymerů a studium síťové hustoty s ohledem na použité síťovadlo

Oba druhy samosíťujících latexů s oběma sledovanými druhy mezičásticových síťovadel i bez síťovadla byly odlity do silikonových forem, a kopolymerní vysušená tělíska byla hodnocena z hlediska teploty skelného přechodu, obsahu nízkomolekulárního solů, minimální filmotvorné teploty a hořlavosti, studované pomocí spalování připravených kopolymerů v kónickém kalorimetru. Polymerní tělíska byla také ponořena do destilované vody, a byla sledována jejich schopnost absorbovat vodu a na závěr byla zjišťována schopnost jednotlivých síťovadel efektivně vázat latexové částice. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 45 a 46.

Tabulka 45 Charakteristické vlastnosti polymerů s ohledem na použité síťovadlo.

Název	Sol [hm. %]	T_g [°C]	$MFFT$ [°C]	M_c [g.mol ⁻¹]	Síťová hustota [mol.cm ⁻³]	Síťová hustota [mol.g ⁻¹]
Fin	19,2	10,4	6,8	59167,8	$1,77 \times 10^{-5}$	$8,69 \times 10^{-6}$
Fin + ADH	9,3	19,5	9,3	17590,5	$6,01 \times 10^{-5}$	$2,94 \times 10^{-5}$
Fin + 0G PAMAM	12,2	12,8	4,4	23220,5	$4,42 \times 10^{-5}$	$2,17 \times 10^{-5}$
FinZn	9,9	12,5	9,6	25073,9	$4,25 \times 10^{-5}$	$2,08 \times 10^{-5}$
FinZn + ADH	1,8	13,6	12,7	11845,1	$8,63 \times 10^{-5}$	$4,23 \times 10^{-5}$
FinZn + 0G PAMAM	5,6	13,2	8,4	21905,7	$4,73 \times 10^{-5}$	$2,32 \times 10^{-5}$

Síťování latexových částic se projevuje v mnoha ohledech na vlastnostech polymerů, např. ovlivňuje obsah gelové frakce kopolymerů, teplotu skelného přechodu i minimální filmotvornou teplotu. Kromě těchto vlastností byla také sledována síťová hustota, která byla stanovována gravimetricky po ponoření polymerních tělísek do toluenu.

Důkladně vysušená tělíška, jejichž latexové částice nebyly síťovány pomocí ADH a 0G PAMAM, ale i s těmito síťovadly byly ponechány extrahovat v THF po dobu 24 hodin a ze změny hmotnosti tělísek před a po extrakci bylo vypočteno množství gelové frakce resp. extrahovaného nízemolekulárního solu. Jak lze předpokládat u obou řad vzorků (bez i s obsahem nanostrukturálního oxidu zinečnatého), nejvyšší množství extrahovaného nízemolekulárního solu bylo dosaženo v případě, že před odlitím nebylo k latexům přidáno žádné mezičásticové síťovadlo. Vzhledem ke skutečnosti, že u vzorků, u kterých proběhla samosíťující reakce během vysychání polymerních tělísek, došlo ke zdatnému poklesu extrahovaného solu, lze usuzovat, že jak konvenčně používané ADH tak i nově sledovaný 0G PAMAM efektivně síťují latexové částice reakcí DAAM, jelikož u obou druhů síťovadel bylo zjištěno pouze malé množství solu. Celkově nižší hodnoty solu byly zjištěny u matrice, v jejíž struktuře byl zakomponován nanostrukturální oxid zinečnatý, jelikož i Zn^{2+} ionty mohou tvořit vazby s přítomnou kyselinou methakrylovou.

Teplota skelného přechodu důkladně vysušených tuhých polymerních tělísek byla stanovována metodou diferenciální kompenzační kalorimetrie. Teoretická teplota skelného přechodu vypočtená podle Foxovy [116] rovnice byla stanovena přibližně 2°C, ovšem reálná

hodnota teploty skelného přechodu bývá obvykle vyšší, z důvodu zesílení připraveného kopolymeru, tudíž i snížené pohyblivosti polymerních segmentů. Jak je z výsledků, uvedených v Tabulce 45 patrné, nejnižší hodnoty vykazovaly polymery bez přidaného mezičásticového síťovadla, a to jak v případě polymerní matrice bez přidaného nanostrukturálního oxidu zinečnatého, tak i s ním. Mezičásticové zesílení pomocí ADH i 0G PAMAM způsobilo u obou druhů polymerní matrice nárůst hodnot teploty skelného přechodu v důsledku omezení pohyblivosti částí polymerních řetězců po vzniku příčných kovalentních vazeb s použitými síťovadly. Větší nárůst teploty skelného přechodu byl pozorován při použití ADH u obou typů pojiv. Polymerní tělíska na bázi FinZn (s obsahem nanostrukturálního oxidu zinečnatého) dosahovaly celkově v porovnání s pojivou Fin (bez obsahu nanostrukturálního oxidu zinečnatého) vyšších hodnot teplot skelného přechodu. Tuto skutečnost lze přičítat ještě hustší polymerní síti v důsledku tvorby vazeb iontového charakteru přítomnými Zn^{2+} ionty a kyselinou methakrylovou. Jelikož byl sledován nárůst T_g u obou druhů síťujících činidel, poukazuje tato skutečnost na schopnost ADH, ale především i 0G PAMAM dendrimeru, tvořit s těmito druhy kopolymerních disperzí polymerní síť. I přes nárůst teplot skelného přechodu oproti teoreticky vypočteným hodnotám, všechny naměřené teploty leží v oblasti pod standardní laboratorní teplotou, tudíž síťování oběma typy síťovadel neovlivňují aplikační vlastnosti, ani manipulaci s tímto materiálem. S teplotou skelného přechodu koresponduje i další sledovaná veličina – minimální filmotvorná teplota (*MFFT*). Jak je z hodnot uvedených v Tabulce 45 patrné, přítomnost mezičásticových síťovadel ovlivňuje minimální teplotu, při které jsou polymerní disperze schopné tvořit transparentní nátěrový povlak bez viditelných defektů. U obou řad polymerních disperzí bylo pozorováno, že přítomnost konvenčního síťovadla ADH způsobuje nárůst minimální filmotvorné teploty oproti disperzím, v kterých nebylo použito mezičásticové síťovadlo. Oproti tomu, v případě použití nově sledovaného 0G PAMAM použitého v samosíťujících latexech, byly hodnoty minimální filmotvorné teploty nižší, než při použití ADH, ale dokonce nižší než u zesílených kompozic. V případě pojiva Fin zesíleného pomocí 0G PAMAM byla zjištěna minimální filmotvorná teplota 4,4 °C, což umožňuje aplikaci tohoto typu nátěrů i při relativně nízkých teplotách. Takto výrazné snížení minimální filmotvorné teploty v případě síťování pomocí 0G PAMAM může být zapříčiněno hydroplastifikací připraveného emulzního kopolymeru v důsledku přítomnosti alkalického amido(aminu), které mohou způsobit neutralizaci přítomných karboxylových skupin.

Síťová hustota připravovaných samosíťujících kompozic byla také sledována ponořením vysušených a zesíťovaných latexových tělísek do toluenu. Gravimetricky bylo

zjištěno nabití polymerních vzorků v toluenu a vypočtena molární hmotnost polymeru mezi uzlovými body a síťová hustota, jakožto látkové množství uzlových bodů v 1 cm³ resp. 1 gramu vzorku. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 45. Podle předpokladu vykazovaly vzorky řady Fin, tedy bez nanostrukturního oxidu zinečnatého, nižší síťovou hustotu a vyšší hodnoty vypočtené molekulové hmotnosti M_c . Celkově nejvyšší hodnota M_c byla vypočtena u vzorků Fin, jejichž latexové částice nebyly zasíťovány pomocí žádného z uvedených mezičásticových síťovadel, u těchto vzorků se průměrná molekulová hmotnost mezi síťovými uzly pohybovala kolem 59167,8 g.mol⁻¹. Z výsledků uvedených pro tuto řadu vzorků je zřetelné, že vyšší hustoty polymerní sítě se dosahuje při použití konvenčního mezičásticového síťovadla ADH, kdy se průměrné hodnoty M_c pohybovaly kolem 17590,5 g.mol⁻¹. Při použití 0G PAMAM dendrimera byla vypočtená molekulová hmotnost mezi síťovými uzly 23220,5 g.mol⁻¹, což poukazuje na dobrou schopnost 0G PAMAM dendrimera síťovat latexové částice při laboratorní teplotě. V případě matrice FinZn se projevil analogický trend, kdy byla nejnižší hustota polymerní sítě zjištěna opět u kompozic, jejichž latexové částice nebyly propojeny žádným mezičásticovým síťovadlem. Ale vzhledem k přítomným ionomerním vazbám Zn²⁺ a COOH skupin je síťová hustota latexových kopolymerů bez přidaného mezičásticového síťovadla přibližně 2x vyšší (25073,9 g.mol⁻¹) než u kopolymerů Fin, v kterých *nano*-ZnO není obsažen. Přesto i u této matrice došlo zakomponováním mezičásticového síťovadla k nárůstu síťové hustoty. Opět vyšší hustoty polymerní sítě bylo dosaženo při použití konvenčního ADH (11845,1 g.mol⁻¹), ale i 0G PAMAM dendrimera byly dosaženy přívětivé hodnoty (21905,7 g.mol⁻¹). Jak u řady Fin, tak u řady FinZn byla prokázána schopnost 0G PAMAM dendrimera efektivně síťovat latexové částice. Ačkoliv při použití konvenčního ADH bylo vždy dosaženo mírně lepších hodnot, 0G PAMAM dendrimer lze považovat za adekvátní potenciální náhradu této látky v akrylátových samosíťujících latexech.

4.5.3 Vliv mezičásticového síťovadla na hořlavost polymerů

Finální latexové kompozice bez přidaného nanostrukturního oxidu zinečnatého (Fin) i s *nano*-ZnO (FinZn), s konvenčním mezičásticovým síťovadlem ADH i alternativním 0G PAMAM byly odlity do silikonových forem a důkladně vysušeny. Polymerní tělíska o minimální hmotnosti 8 g byla podrobována spalování v kónickém kalorimetru a byl zjišťován vliv jednotlivých síťujících činidel na hořlavost výsledných nátěrových filmů. Během tohoto tepelného rozkladu při teplotě 680 °C byly sledovány veličiny: HRR (uvolněné teplo), EHC (výhřevnost), TSR (celkové množství uvolněného kouře), TOC (celkové množství

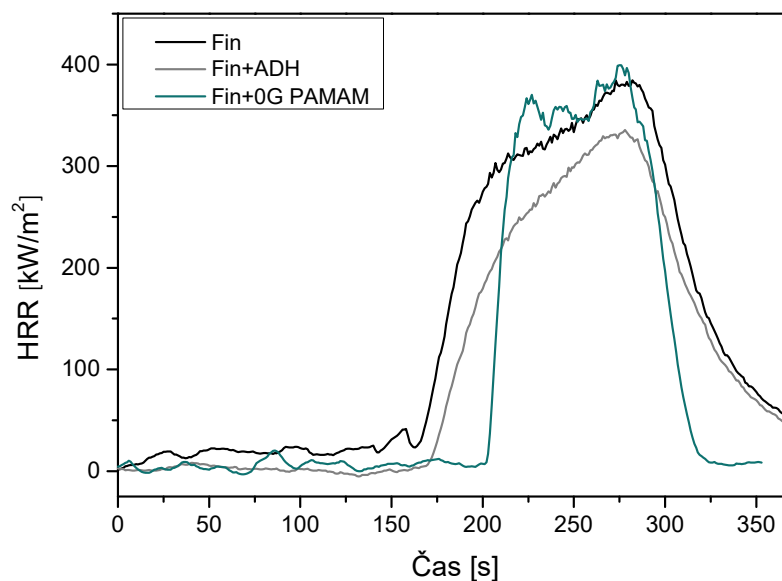
spotřebovaného kyslíku), MARHE (maximální průměrná hodnota uvolněného tepla) a čas do vznícení. Naměřené hodnoty u všech sledovaných systémů jsou uvedeny v Tabulce 46.

Tabulka 46 Vlastnosti polymerů síťovaných pomocí ADH a 0G PAMAM – naměřené pomocí duálního kónického kalorimetru

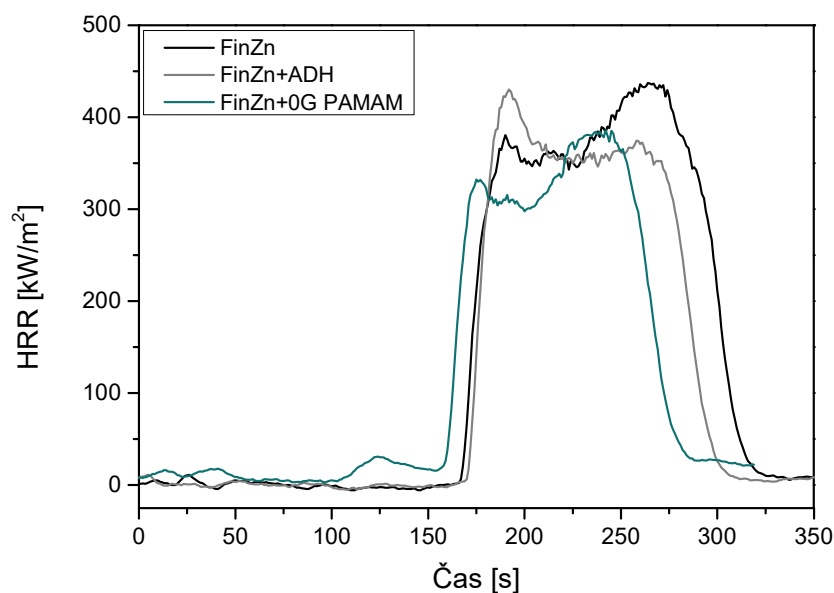
Název	HRR [kW.m ⁻² .g ⁻¹]	EHC [MJ.kg ⁻¹]	TSR [m ² .m ⁻² .g ⁻¹]	MARHE [kW.m ⁻² .g ⁻¹]	TOC [g.g ⁻¹]	Čas do vznícení [s]
Fin	24,22	30,03	49,79	14,22	1,7	139
Fin + ADH	11,13	27,23	26,95	9,76	1,6	134
Fin + 0G PAMAM	34,10	26,78	56,89	12,86	1,5	192
FinZn	19,35	27,72	52,89	12,34	1,5	157
FinZn + ADH	18,22	27,67	49,30	11,69	1,4	161
FinZn + 0G PAMAM	15,28	28,25	34,25	9,48	1,1	141

Za použití duálního kónického kalorimetru bylo sledováno uvolněné teplo (HRR) během termického rozkladu připravených samosíťujících polymerních kompozic s ohledem na použité mezičásticové síťovadlo. Průměrné hodnoty uvolněného tepla přepočtené na 1 g polymerního vzorku jsou uvedeny v Tabulce 46 a zaznamenaný průběh uvolňování tepla v čase, je znázorněn v Obrázku 40 pro matrici Fin a v Obrázku 41 pro matrici FinZn. Z naměřených hodnot je patrné, že v případě matrice FinZn došlo obecně během spalování k uvolnění průměrně nižšího množství tepla než v případě matrice Fin. V případě matrice Fin, vykazovaly vzorky zesítené pomocí konvenčního ADH nejnižší hodnoty uvolněného tepla, ale jak je patrné z Obrázku 40, v případě síťování pomocí 0G PAMAM dendrimeru bylo průměrné uvolněné teplo na 1 gram polymerního vzorku vyšší, ale docházelo k uvolňování tepla v užším časovém intervalu. V případě polymerních vzorků na bázi FinZn se neprojevíly velké rozdíly v hodnotách uvolněného tepla. Nejnižších hodnot bylo dosaženo u vzorků obsahujících nanostrukturní oxid zinečnatý, jejichž latexové částice byly zesíteny pomocí

0G PAMAM dendrimeru. U těchto vzorků byl i časový interval uvolňování tepla nejužší. Také byly zaznamenávány časy, kdy došlo ke vznícení materiálu a vzorek tudíž začal hořet plamenem, což v žádném ze sledovaných případů nebylo dříve, než za 134 s. Přítomné síťovadlo se neprojevilo jako faktor, který by čas do vznícení materiálu přímo ovlivňoval. Nejdelší časový interval do vznícení byl zjištěn u matrice Fin, zesíťené pomocí 0G PAMAM dendrimeru, naopak při zesíťení matrice obsahující nanostrukturní oxid zinečnatý byl zjištěný čas nejnižší.



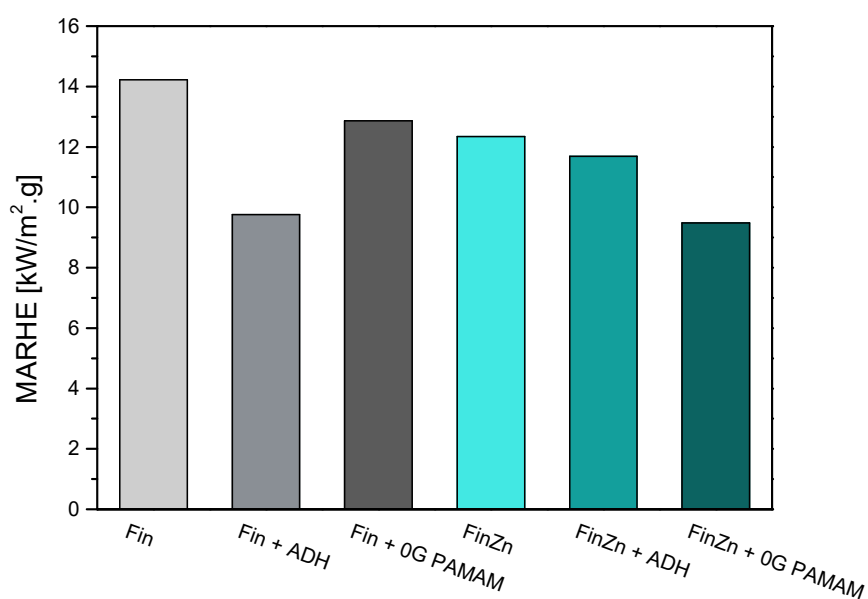
Obrázek 40 Průběh uvolňování tepla (HRR) v čase - při spalování vzorků na bázi Fin s různými druhy síťovadel v kónickém kalorimetru.



Obrázek 41 Průběh uvolňování tepla (HRR) v čase - při spalování vzorků na bázi FinZn s různými druhy síťovadel v kónickém kalorimetru.

Během měření v kónickém kalorimetru byla také sledována výhřevnost (EHC) těchto připravených materiálů s ohledem na použité mezičásticové síťovadlo. Jak je z výsledků patrné, ani přítomnost nanostrukturního oxidu zinečnatého v polymerní matrici, ani mezičásticová síťovadla výrazně neovlivňují výhřevnost výsledného polymerního materiálu. Naměřená výhřevnost se pohybovala u všech sledovaných vzorků v rozmezí od 26,78 do 30,03 MJ/kg. Během kalorimetrického měření bylo také zaznamenáváno množství uvolněného kouře (TSR) během procesu spalování vzorků. U polymerních vzorků založených na bázi Fin, došlo k nižšímu množství uvolněného kouře $26,95 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$. V případě síťování pomocí 0G PAMAM byla hodnota vyšší $56,89 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$. U vzorků na bázi FinZn bylo zjištěno, že největší množství kouře bylo uvolněno u nezesítené matrice, a to $52,89 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$. Naopak nejmenší množství kouře bylo detekováno při zesílení této matrice pomocí 0G PAMAM, konkrétně pouze $34,25 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$. Bylo také sledováno množství kyslíku (TOC), které se spotřebuje během samotného procesu spalování. U obou řad vzorků se projevil podobný trend, kdy samotná matrice bez mezičásticového síťovadla spotřebovala v obou sledovaných případech nejvyšší množství kyslíku. U ADH-zesítených materiálů byla spotřeba kyslíku na gram spalovaného vzorku nižší, ale nejnižší spotřeba u obou matic byla zjištěna při síťování 0G PAMAM dendrimerem. Ovšem nejčastější veličinou pro stanovení hořlavosti pomocí kónického kalorimetru je veličina MARHE, jakožto vypočtená veličina z hodnot uvolněného tepla (HRR). Jak je z uvedených výsledků v Tabulce 46 zřejmé, přítomnost

sledovaných síťovadel se výraznou měrou nepodílí na hořlavosti materiálu, oproti složení matrice. Mezičásticová síťovadla snižují v těchto případech hořlavost pouze v řádu jednotek $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$. U obou druhů pojiv se přítomnost mezičásticových síťovadel se svými hydrazidovými popř. aminovými skupinami projevila snížením hořlavosti maximálně o $4,46 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$. Celkově nejnižší hořlavost byla zjištěna u pojiva FinZn, jehož latexové částice byly zesítěny pomocí 0G PAMAM dendrimeru, kdy výsledná hodnota MARHE dosahovala pouze $9,48 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$. Rozdíly v hodnotách MARHE v souvislosti s použitými mezičásticovými síťovadly jsou znázorněny v Obrázku 42.



Obrázek 42 Závislost Maximální střední hodnoty uvolněného tepla (MARHE) na druhu použitého síťovadla u pojiva Fin a FinZn.

4.5.4 Vliv mezičásticového síťovadla na absorpci vody nátěrových povlaků

Obě řady latexových kompozic (obsahující ve své struktuře nanostrukturní oxid zinečnatý i bez něho) s různými samosíťujícími činidly byly odlity do silikonových forem a ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu minimálně 14 dnů. Následně byla ještě tato polymerní tělíska dosušována ve vakuové sušárně. Zvážená tělíska byla ponořena do destilované vody a průběžně byla sledována jejich hmotnost. Průměrné hodnoty váhového přírůstku jsou uvedeny v Tabulce 47.

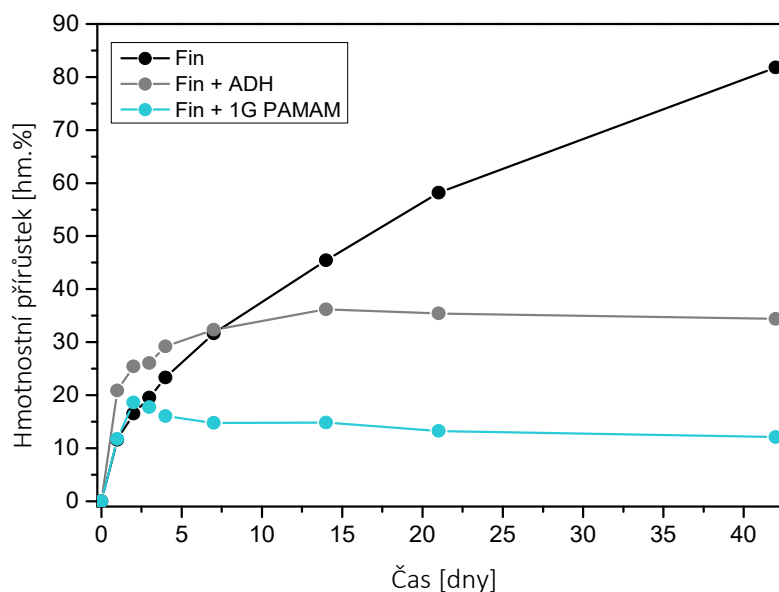
Tabulka 47 Výsledky gravimetrického sledování absorpce vody samosít'ujících latexových kopolymerů při jejich síťování různými síťovadly.

Název	Váhový přírůstek [hm.%]							
	1 den	2 dny	3 dny	4 dny	7 dnů	14 dnů	21 dnů	42 dnů
Fin	11,57	16,49	19,53	23,31	31,63	45,42	58,17	81,81
Fin + ADH	20,87	25,44	26,04	29,22	32,32	36,19	35,45	34,36
Fin + 0G PAMAM	11,76	18,58	17,76	16,05	14,76	14,82	13,24	12,10
FinZn	8,71	11,15	13,43	15,51	20,86	31,55	41,98	61,39
FinZn + ADH	8,11	10,80	12,94	15,09	20,38	29,44	37,05	35,51
FinZn + 0G PAMAM	8,91	10,92	12,61	14,73	19,44	24,89	22,28	20,11

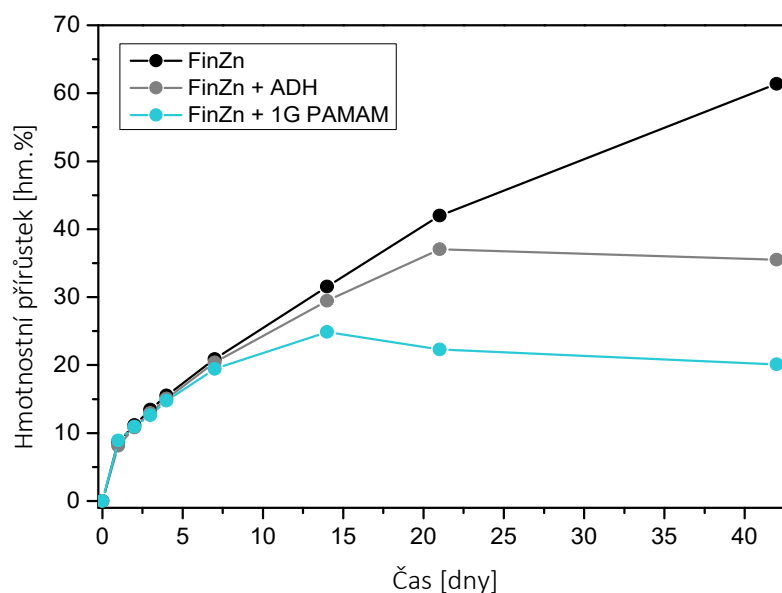
Často zmiňovanou nevýhodou latexových nátěrových povlaků bývá jejich citlivost vůči působení vody, a s tím spojené změny vlastností, jako např. zblednutí polymerního materiálu nebo ztráta adheze k podkladovému materiálu. Proto byl sledován vliv jednotlivých síťujících prostředků na absorpci vody polymerními tělisky. Průměrné váhové přírůstky jednotlivých latexových kompozic ve sledovaných časech jsou uvedeny v Tabulce 47. Pro přehlednost jsou vývoje absorpce destilované vody v čase pro polymerní vzorky bez obsahu *nano-ZnO* znázorněny v Obrázku 43, a pro vzorky se začleněným *nano-ZnO* v Obrázku 44.

U obou řad latexových kompozic lze sledovat podobný trend, pokud se jedná o kompozice, které nejsou zesítěny za použití žádného ze síťovadel, a za použití 0G PAMAM. U kompozic bez přítomnosti *nano-ZnO* (Fin), jejichž latexové částice nebyly zesítěny, docházelo plynule k absorpci vody polymerním materiálem po celou sledovanou dobu. V případě zesílení latexových částic konvenčně používaným ADH, došlo hned z počátku, během prvního dne sledování, k výraznému nárůstu absorbované vody, ale tento trend se v dalších sledovaných dnech zpomalil, až se váhový přírůstek ustálil na hodnotách kolem 34 hm.%. V případě použití alternativního síťovadla v podobě 0G PAMAM došlo zpočátku k prudšímu nárůstu absorbované vody. Absorpce se ovšem po krátkém čase ustálila přibližně nízkých hodnotách. Po 42 dnech expozice byl zjištěn hmotnostní nárůst způsobený absorbovanou vodou pouze přibližně 12,1 hm.%. V případě polymerní matrice se zakomponovaným nanostrukturálním oxidem zinečnatým se absorpce vody tímto materiálem projevila analogicky jako v případě řady Fin. U mezičásticově nezesítených vzorků probíhala absorpce destilované vody postupně po celé sledované časové období. Při použití 0G PAMAM

i ADH došlo po přibližně 14 resp. 21 dnech k ustálení váhy sledovaných tělísek a jejich hmotnost se již dále nezvyšovala. K ustálení hmotnosti došlo v případě použití mezičásticových síťovadel při mírně vyšším hmotnostním přírůstku, u polymerních vzorků s obsahem *nano-ZnO*. Zesíťování obou typů pojiva za použití 0G PAMAM dendrimeru zajistilo filmům v obou případech značně nízkou absorpci vody. Ačkoliv není mnoho vědeckých prací zabývajících se tímto fenoménem, lze přesto usuzovat, že krátkodobou nasákavost vody polymerním materiálem do značné míry ovlivňuje polarita přítomných makromolekul i samotného mezičásticového síťovadla, v těchto případech polárnější ADH než 0G PAMAM. Nasákavost vody materiálem při dlouhodobé expozici bývá ovlivněna především kvalitou polymerní sítě, ale jistě to není jediný faktor. Z literatury jsou známé informace, že přítomnost aminových a amidových skupin přítomných v akrylátovém kopolymeru výrazně zlepšuje odolnost těchto materiálů vůči působení vody, což je pravděpodobně i jev, který se vyskytuje v případě síťování latexových částic pomocí 0G PAMAM (polyamidoamin).



Obrázek 43 Vliv síťovadla na absorpci vody polymerních vzorků na bázi pojiva Fin.



Obrázek 44 Vliv síťovadla na absorpci vody polymerních vzorků na bázi pojiva FinZn.

4.5.5 Hodnocení vlivu mezičásticového síťovadla na vlastnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách

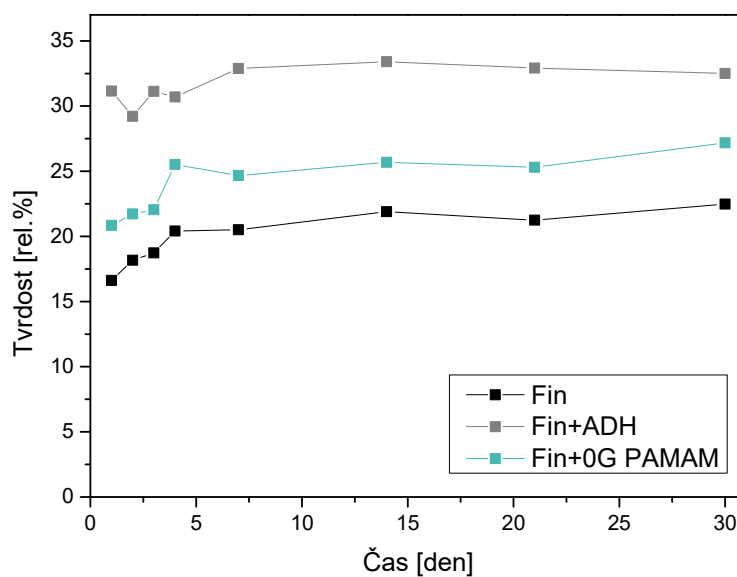
Připravené samosíťující latexy s na bázi pojiv bez obsahu nanostrukturálního oxidu zinečnatého i s optimálním množstvím tohoto anorganického pigmentu, po přidání 10% vodného roztoku ADH a 0G PAMAM byly nanášeny na skleněné podložky pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrby 120 μm . Po nanesení byly nátěrové povlaky na skleněných podložkách ponechány zasychat při laboratorní teplotě po dobu minimálně 14 dnů a následně byl vyhodnocován jejich lesk, vzhled, odolnost proti působení MEK a také byla zjišťována tvrdost těchto nátěrů metodou tlumení kyvadla podle Persoze. Výsledky všech těchto měření a vyhodnocování jsou uvedeny v Tabulce 48.

Tabulka 48 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s různými druhy mezičásticového zesíťení.

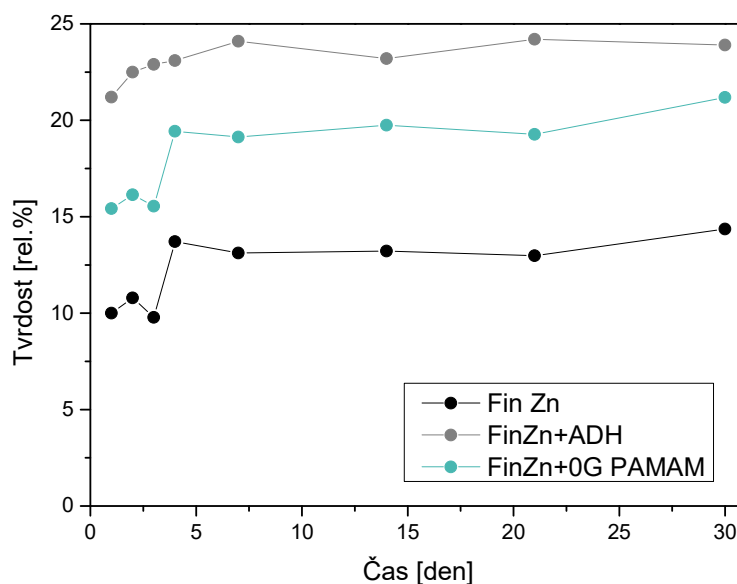
Název	Lesk [rel.%]	Vzhled	Tvrdość dle Persoze [rel.%]		Odolnost proti působení MEK [s]
			1 den	30dnů	
Fin	85,1 ± 0,6	Z1 Č1 B1 P1	16,62	22,48	20
Fin + ADH	83,7 ± 0,4	Z1 Č1 B1 P1	31,15	32,51	33,2
Fin + 0G PAMAM	82,5 ± 0,6	Z1 Č1 B1 P1	20,84	27,18	156
FinZn	79,9 ± 1,0	Z1 Č1 B1 P1	10,00	14,36	Nad 300
FinZn + ADH	77,8 ± 1,2	Z1 Č1 B1 P1	21,2	23,9	Nad 300
FinZn + 0G PAMAM	76,9 ± 1,6	Z1 Č1 B1 P1	15,42	21,19	Nad 300

Z výsledných hodnot lesku, které jsou uvedené Tabulce 48, je patrné, že všechny nátěrové filmy dosahovaly po 30 dnech zasychání výborného lesku, kdy jeho hodnoty na standardních skleněných podložkách neklesly pod 76,9 %. Z naměřených výsledků je patrné, že ačkoliv vysoký, přesto nejnižší lesk byl naměřen u obou druhů samosíťujících pojiv v případě síťování pomocí 0G PAMAM dendrimerem. Vysoký lesk je spjatý i se skutečností, že všechny připravené nátěrové povlaky nevykazovaly zákal, přítomnost částic, bublin a jejich povrch byl hladký, bez jakýchkoliv defektů. V pravidelných denních případně týdenních intervalech byla měřena tvrdość nátěrových filmů tlumením kyvadla dle Persoze. Jak je z uvedených výsledků v Obrázcích 45 a 46 patrné, u samosíťujících nátěrových povlaků dochází v průběhu času k mírnému nárůstu tvrdości, ale již za 7 dní došlo k ustálení tvrdości přibližně na výsledné hodnotě a tvrdość se tak dále znatelně neměnila. Nátěrové povlaky na bázi Fin (bez obsahu *nano-ZnO*) vykazovaly nejvyšší tvrdość v případě síťování latexových částic pomocí konvenčního ADH. U pojiva na bázi FinZn byly naměřeny nejvyšší tvrdości na skleněných podložkách v případě síťování novým síťovadlem 0G PAMAM. Podle předpokladu, nejnižší tvrdość vykazovaly v obou případech nátěrové povlaky, připravené z latexových pojiv bez jakéhokoliv mezičásticového síťovadla. Při porovnání obou druhů síťovadel bylo zjištěno, že nátěrové povlaky zesíťené pomocí 0G PAMAM dendrimeru dosahovaly u obou typů pojiv mírně nižší tvrdości oproti ADH-zesíťeným kompozicím, což

koresponduje i s dříve zjištěnou teplotou skelného přechodu těchto systémů, kdy T_g kopolymerů síťovaných pomocí 0G PAMAM dosahovaly nižšího T_g .



Obrázek 45 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových povlaků na bázi Fin, připravených na skleněných podložkách s různým typem zesítění, v čase.



Obrázek 46 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových povlaků na bázi FinZn, připravených na skleněných podložkách s různým typem zesítění, v čase.

Odolnost vůči působení MEK obecně nebývá u samosíťujících nátěrových povlaků vysoká, i v těchto případech bylo zjištěno, že nátěrové pojivo Fin bez mezičásticového zesítění bylo porušeno za 20 sekund, a v případě přidaného ADH za 25 sekund. Znatelný nárůst odolnosti byl pozorován při použití 0G PAMAM dendrimeru, jakožto mezičásticového síťovadla, kdy nátěrové povlaky odolaly působení MEK po dobu 156 sekund. V případě nátěrů na bázi pojiva FinZn nedošlo k porušení nátěrového povlaku do 300 s vzhledem k sekundárním vazbám iontového charakteru přítomných Zn^{2+} iontů s COO^- náležících kyselině methakrylové.

4.5.6 Hodnocení vlivu mezičásticového síťovadla na vlastnosti nátěrových povlaků na ocelových podložkách

Samosíťující vodné disperze s oběma druhy mezičásticových síťovadel byly nanášeny při laboratorní teplotě i na ocelové podložky. Suchá tloušťka filmu se v těchto případech pohybovala průměrně kolem 34,6 μm . U nátěrových povlaků na ocelových podložkách byl vyhodnocován jejich lesk, odolnost proti pádu ocelového závaží, hloubení i adheze mřížkovou zkouškou. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 49.

Tabulka 49 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na ocelových podložkách s různým typem mezičásticového zesílení.

Název	Lesk [rel.%]	Tloušťka [μm]	Hloubení [mm]	Odolnost padajícímu závaží [cm]	Mřížková zkouška
Fin	72,4 ± 0,8	36,6 ± 0,5	> 10	> 100	0
Fin + ADH	94,6 ± 0,4	36,8 ± 0,5	> 10	> 100	0
Fin + 0G PAMAM	76,1 ± 0,5	32,3 ± 0,7	> 10	> 100	0
FinZn	75,2 ± 0,7	32,6 ± 0,3	> 10	> 100	0
FinZn + ADH	102,5 ± 1,5	28,0 ± 1,6	> 10	> 100	0
FinZn + 0G PAMAM	85,4 ± 1,5	28,2 ± 0,5	> 10	> 100	0



Oba druhy samosíťujících pojiv s oběma typy síťovadel byly také nanášeny na ocelové podložky. Zaschlé nátěrové povlaky vykazovaly vysoký lesk. Při použití mezičásticových síťovadel došlo k nárůstu lesku nátěrových povlaků oproti nezesíťovaným nátěrům. Všechny nátěrové povlaky, jak bez síťovadla, tak i s nimi, vykazovaly výborné mechanické vlastnosti. Odolávaly hloubení, pádu i mřížkové zkoušce. Tudiž lze konstatovat, že síťování latexových částic během zasychání nátěrových povlaků negativně neovlivňuje jejich mechanické vlastnosti.

4.5.7 Hodnocení vlivu nátěrových povlaků s obsahem alternativního mezičásticového síťovadla na vznik bleskové koroze na ocelových podložkách

Vzhledem k častému a dodnes ne zcela objasněnému jevu tzv. bleskové koroze, který se při aplikaci vodou ředitelných nátěrových povlaků na kovové substráty často vyskytuje, byla tato skutečnost ověřována již dříve, vzhledem k samotnému latexovému pojivu, ale i v této části práce. Tentokrát byl sledován vznik a intenzita bleskové koroze na ocelových panelech

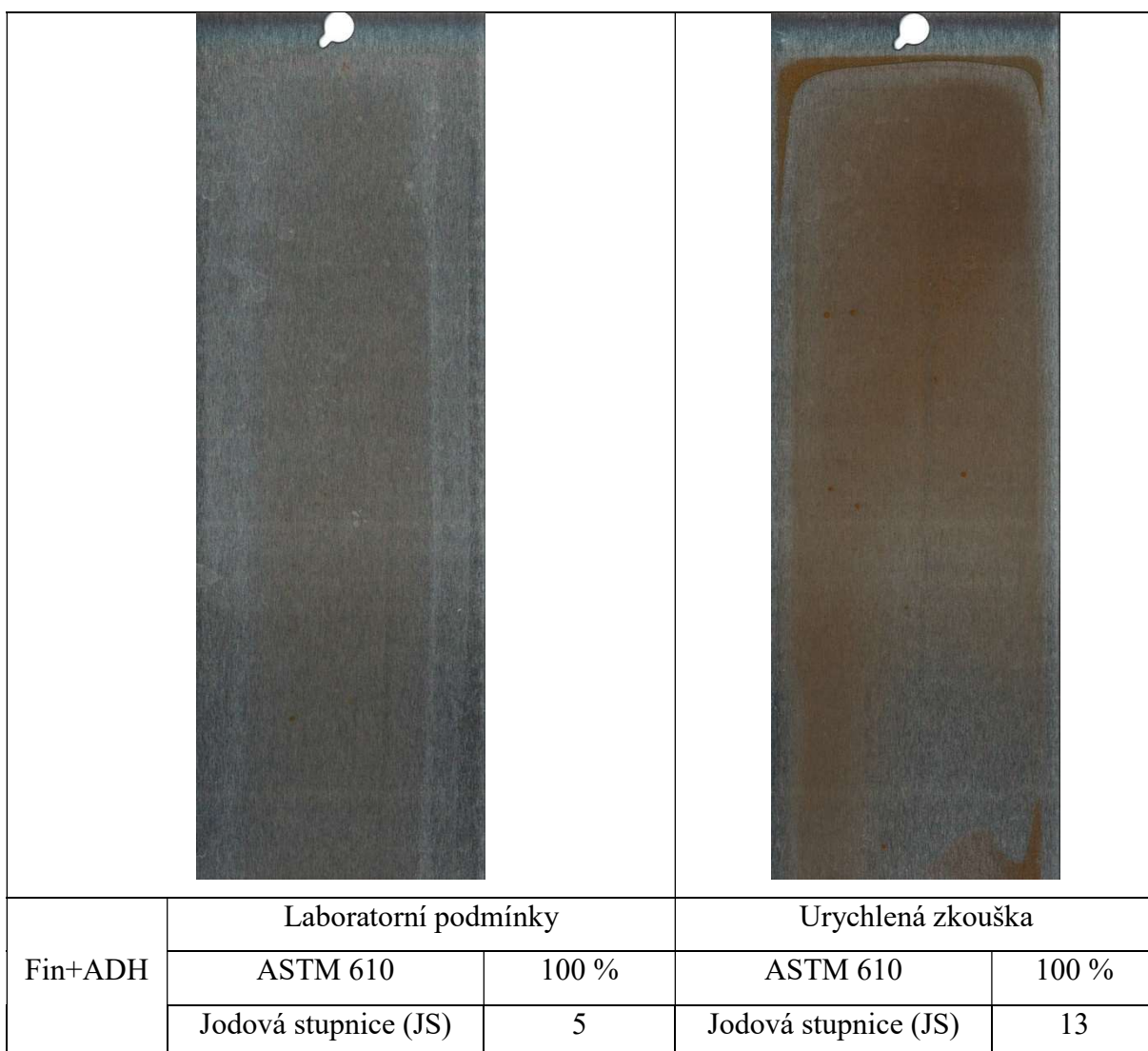
s ohledem na použité mezičásticové síťovadlo. Výskyt bleskové koroze byl mapován u všech nátěrových kompozic s oběma druhy mezičásticových síťovadel, jak za standardních laboratorních podmínek, tak i po provedení urychlené korozní zkoušky za snížené teploty, kdy byly nátěrové povlaky dvě hodiny po jejich nanesení umístěny do lednice, po 16 hodinách vyjmuty a pokryty vlhkým filtračním papírem po dobu dvou hodin. Po uplynutí této doby bylo vyhodnocováno korozní napadení ocelového substrátu. Projevy bleskové koroze za laboratorních podmínek i po urychlené zkoušce jsou znázorněny níže v Obrázcích 47 - 52. Míra vzniku bleskové koroze na ocelových substrátech byla vyhodnocována vizuálně pomocí stupnice korozních projevů podle ASTM 610. Vzhledem k tomu, že všechny nátěrové povlaky byly transparentní, bylo možné také využití metody jodometrické stanovení barvy (JS), pro vyhodnocení zabarvení plochy substrátu pod nátěrovým filmem.

Při nanášení nátěru bez obsahu nanostrukturního oxidu zinečnatého (Fin), jehož latexové částice nebyly vzájemně vázány žádným z uvedených síťujících činidel, došlo ihned po aplikaci tohoto nátěrového pojiva k vývoji bleskové koroze pod 100 % plochy nátěrového povlaku. Celá plocha pod nátěrovým podkladem byla zbarvena a odstín byl vyhodnocen podle jodové stupnice stupněm 12. Podobná situace nastala i v případě urychlené korozní zkoušky, kdy bylo 100 % plochy pod nátěrem zbarveno v důsledku bleskové koroze v odstínu jodové stupnice na stupni 13. Tudiž lze konstatovat, že toto pojivo vykazuje standardní chování vodou ředitelné nátěrové hmoty. (Obrázek 47)

				
	Laboratorní podmínky		Urychlená zkouška	
Fin	ASTM 610	100 %	ASTM 610	100 %
	Jodová stupnice (JS)	12	Jodová stupnice (JS)	13



Obrázek 47 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Fin při laboratorních podmínkách a během urychlené korozní zkoušky.

V případě, že byly latexové částice pojiva Fin zesíťovány pomocí konvenčního síťovadla ADH, došlo opět k výskytu bleskové koroze při standardních laboratorních podmínkách i během urychleného laboratorního testu pod celou plochou nátěrového povlaku, ovšem barevný odstín byl oproti mezičásticově nezesíťovanému nátěrovému povlaku značně světlejší a hodnocený podle JS stupněm 5. Při provedení urychlené korozní zkoušky byl ovšem odstín zkorodovaného podkladového materiálu tmavšího odstínu, hodnocený pomocí JS stupněm 12. Z výsledků lze tedy usuzovat, že ihned po aplikaci sice dochází k výskytu bleskové koroze v celé ploše podkladového materiálu, ovšem tmavšího odstínu. (Obrázek 48)



Obrázek 48 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách, při aplikaci latexového nátěru Fin zesítěného pomocí ADH, při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.



U nátěrů, které jsou vyobrazeny v Obrázku 49, jejichž latexové částice byly v průběhu zasychání kovalentně vázány alternativním mezičásticovým síťovadlem 0G PAMAM, byl také pozorován vznik bleskové koroze. Během zasychání latexového nátěrového povlaku při laboratorních podmínkách došlo k výskytu bleskové koroze pouze lokálně na přibližně 0,1 % podkladového materiálu, a odstín zkorodovaného podkladu byl pomocí JS stanoven na stupni 5. Při provedení urychlené korozní zkoušky byl pozorován větší výskyt bleskové koroze, než v případě zasychání za standardních podmínek. Oblast výskytu bleskové koroze v tomto případě pokrývala přibližně 33 % podkladového materiálu a její odstín byl ohodnocen stupněm 8 jodové stupnice.

				
	Laboratorní podmínky		Urychlená zkouška	
Fin+0G PAMAM	ASTM 610	0,1 %	ASTM 610	33 %
	Jodová stupnice (JS)	5	Jodová stupnice (JS)	8

Obrázek 49 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách, při aplikaci latexového nátěru na bázi Fin zesíťového pomocí 0G PAMAM, při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.



Z výsledných údajů o výskytu bleskové koroze na kovových substrátech při nanášení nátěrového pojiva na bázi Fin lze konstatovat, že použití různých typů síťujících činidel ovlivňuje vznik tohoto nežádoucího jevu. Výskyt bleskové koroze byl značně potlačen při aplikaci samosíťujícího latexového pojiva. Ačkoliv byl výskyt bleskové koroze ihned po aplikaci nátěrového povlaku pozorován u obou druhů použitých mezičásticových síťovadel, ovšem ve výrazně nižší míře než u pojiva, jehož latexové částice nebyly mezi sebou kovalentně vázány. Tento jev lze vysvětlit zvýšeným pH nátěrového pojiva v důsledku přidání roztoku síťovadla, jelikož 10% roztok ADH vykazuje pH přibližně 6,8 a roztok 0G PAMAM dendrimeru přibližně 11,2. Obecně se vyšší míra bleskové koroze vyskytuje u vodou ředitelných nátěrových poživ s nízkým pH.

Při nanášení nátěrového pojiva FinZn (s obsahem nanostrukturního oxidu zinečnatého), jehož latexové částice nebyly zesíťeny pomocí mezičásticového síťovadla, na ocelové substráty, nedocházelo ke vzniku bleskové koroze v takové míře, jako u nátěrů na bázi Fin. Výskyt bleskové koroze při zasychání nátěrových povlaků při laboratorních podmínkách byl pozorován pouze lokálně na přibližně 0,3 % podkladového materiálu, ovšem plocha podkladu nebyla dále nijak zbarvena a proto je hodnocena podle JS číslem 0. Při provádění urychlené korozní zkoušky byl výskyt bleskové koroze velmi podobný jako při laboratorním zasychání, proto je hodnocen stejnými stupni.

				
	Laboratorní podmínky		Urychlená zkouška	
FinZn	ASTM 610	0,3 %	ASTM 610	0,3 %
	Jodová stupnice (JS)	0	Jodová stupnice (JS)	0



Obrázek 50 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru FinZn při laboratorních podmínkách a během urychlené korozní zkoušky.

V případě nanášení pojiva typu FinZn, jehož latexové částice byly během zasychání nátěrového povlaku zesítěny pomocí konvenčního síťovadla ADH, nedošlo ke vzniku bleskové koroze při laboratorních podmínkách na podkladovém materiálu. I výsledky urychlené zkoušky v lednici vykazovaly dobré výsledky, když se blesková koroze objevila pouze na přibližně 0,1 % podkladu. Ačkoliv k výskytu bleskové koroze v minimálním rozsahu došlo, stejně jako u typu pojiva Fin lze říci, že přítomnost ADH, jakožto mezičásticového síťovadla, pozitivně ovlivňuje antikorozi účinek vodou ředitelného nátěrového pojiva. (Obrázek 51)

				
	Laboratorní podmínky		Urychlená zkouška	
FinZn+ADH	ASTM 610	0 %	ASTM 610	0,1 %
	Jodová stupnice (JS)	0	Jodová stupnice (JS)	0

Obrázek 51 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru na bázi FinZn zesítěného pomocí ADH, při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.

Podobný průběh vývinu bleskové koroze jako v případě síťování pomocí konvenčního ADH, nastal i při síťování latexového pojiva FinZn s 0G PAMAM dendrimerem. Během zasychání při laboratorní teplotě nedošlo k výskytu bleskové koroze na kovovém podkladu, a při provedení urychlené korozní zkoušky pouze na 0,1 %. Dalo by se tedy říci, že také síťování 0G PAMAM dendrimerem se pozitivně projevuje na antikorozi vlastnosti nátěrových povlaků.

					
		Laboratorní podmínky		Urychlená zkouška	
FinZn+0G PAMAM	ASTM 610	0 %	ASTM 610	0,1 %	
	Jodová stupnice (JS)	0	Jodová stupnice (JS)	0	

Obrázek 52 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru na bázi FinZn zesítěného pomocí 0G PAMAM, při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.

Ze všech uvedených korozních výsledků by se dalo shrnout, že na antikorozi efekt tohoto druhu nátěrových povlaků má velký vliv jak samotné pojivo, tak i mezičásticové síťovadlo. Zesítním latexových částic polymerního pojiva bez obsahu nanostrukturního oxidu zinečnatého lze dosáhnout určitého stupně inhibice leskové koroze podkladového materiálu, konkrétně při použití 0G PAMAM dendrimeru, který svou přítomností v nátěrové hmotě mírně

ovlivňuje její pH, a tudíž nedochází k výskytu bleskové koroze v takové míře, jako u latexů s kyselou povahou bez jeho přítomnosti. U latexového pojiva na bázi FinZn lze přisuzovat inhibiční efekt jak samotnému pojivu s obsahem *nano-ZnO*, kterou lze ovšem ještě zvýšit použitím mezičásticového síťovadla. Opět byl nejvyšší antikorozní účinek pozorován u 0G PAMAM dendrimera.

4.5.8 Vyhodnocení vlivu mezičásticového síťovadla na vlastnosti nátěrových povlaků

Jelikož se vyskytují informace, že síťující činidlo ADH, které se standardně používá v samosíťujících nátěrových povlacích by mohlo být třeba v budoucnu, byla snaha o nalezení alternativního síťovadla. Z pohledu síťování vodných disperzí byla věnována pozornost 0G PAMAM dendrimera. Z měření zeta potenciálu bylo zjištěno, že oba druhy síťovadel poskytují dlouhodobě stabilní samosíťující latexy. Schopnost síťovat latexové nátěrové povlaky byla zjišťována jak u akrylátového pojiva s obsahem HACTF bez obsahu nanostrukturního oxidu zinečnatého, tak i s optimálním poměrem *nano-ZnO*. Síťování bylo potvrzeno jak extrakcemi v THF, tak i měřením síťové hustoty ponorovou zkouškou v toluenu. Bylo zjištěno, že síťová hustota při použití nového 0G PAMAM dendrimera je mírně nižší, než při použití ADH, ovšem dostatečná pro zajištění vhodných mechanických vlastností. U obou druhů pojiv při použití 0G PAMAM byl pozorován výborný lesk a zvýšená odolnost proti působení MEK nátěrových povlaků. Také blesková koroze při nanášení těchto pojiv na ocelové podložky byla pozorována ve snížené míře. Během měření hořlavosti bylo zjištěno, že při použití 0G PAMAM dendrimera dochází k mírnému poklesu hořlavosti oproti nezesíťovým nátěrovým povlakům. Ze zjištěných skutečností lze 0G PAMAM dendrimer doporučit jako potenciální náhradu konvenčně používaného mezičásticového síťovadla ADH při zachování pozitivních vlastností, které byly dosaženy při jeho použití. V některých případech došlo dokonce k jejich zlepšení.

5 ZÁVĚR

V této práci jsou rešeršním způsobem zpracována témata týkající se emulzní polymerace, připravovaných mikrogelových částic, procesu hoření polymerů a způsobu retardace tohoto druhu degradace. Dále byla zpracována témata týkající se výskytu a inhibice bleskové koroze za použití oxidu zinečnatého.

Vzhledem k variabilitě techniky emulzní polymerace, jak po stránce používaných monomerů, tak reakčních podmínek, jeví se jako ideální technika pro přípravu latexů s mikrogelovými částicemi, síťovanými různými druhy vnitročásticových síťovadel. Z hlediska ekonomického i ekologického je žádoucí, aby používané složky latexových částic vykazovaly více než jen jeden pozitivní efekt při jejich zakomponování do polymerního systému. Například deriváty fosfazenů, konkrétně hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazen, mohou působit v systému jako intračásticové síťovadlo, i jako retardér hoření, který je navíc šetrný k životnímu prostředí.

Zakomponování komonomerů se substituenty fluoru, v tomto případě 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu, se ve sledovaných případech neprokázalo jako vhodné, ačkoliv nátěrové povlaky tohoto charakteru vykazovaly výborné mechanické a optické vlastnosti. Bylo také dosaženo zvýšené hydrofobicity nátěrových povlaků. Bohužel se nepodařilo prokázat hypotézu o snížení hořlavosti nátěrových povlaků v důsledku použití fluorovaného komonomeru, ani přítomnost 48 hm.% TFEMA ve struktuře latexových částic nezpůsobila pokles veličiny MARHE, tudíž se z ekologického i ekonomického hlediska použití TFEMA nejeví jako vhodné.

Výskyt tzv. bleskové koroze je velmi častý při nanášení vodou ředitelných nátěrových hmot na ocelové substráty. Tento jev lze eliminovat zakomponováním aditiv v podobě oxidů kovů s velikostí částic v řádu desítek nanometrů již v průběhu syntézy polymerního pojiva. Při tomto způsobu začleňování anorganických částic do polymerních disperzí, nedochází ve většině případů ke koagulaci přidávaného aditiva, ani k jeho sedimentaci, tudíž je aplikace takového druhu pojiva značně zjednodušená. Vzhledem k velikosti částic používaného nanostrukturního oxidu zinečnatého, se jeho přítomnost negativně neprojevuje na vzhledu výsledných nátěrových povlaků, a zůstává tak zachována jejich transparentní povaha. Při začleňování nanostrukturního oxidu zinečnatého do polymerních disperzí, bylo zjištěno, že přidání 1,5 hm.% nanočástic oxidu zinečnatého zcela eliminuje tvorbu bleskové koroze v průběhu zasychání nátěrových povlaků na ocelových substrátech při běžných laboratorních podmínkách. Takto připravené nátěrové povlaky vykazují kromě transparentního charakteru a výborného lesku také zvýšenou chemickou odolnost proti působení methylethylketonu.

Závěrečná část této práce nebyla věnována optimalizaci další z dílčích komponent, ale zabývala se návrhem alternativního mezičásticového síťovadla, jakožto náhradu za konvenčně používané ADH. Pozornost byla věnována poly(amido)aminu nulté generace, který se v současnosti používá především v oblasti medicíny a farmakochemie. Bylo prokázáno, že vodný roztok PAMAM dendrimera může být použit jakožto mezičásticové síťovadlo pro samosíťující vodné disperze, přičemž jeho přítomnost negativně neovlivní stabilitu vodných disperzí během dlouhodobého skladování. Mimo to, nátěrové povlaky, jejichž latexové částice byly zesíťovány pomocí 0G PAMAM dendrimera vykazovaly nižší minimální filmotvornou teplotu oproti ADH-zesíťovaným kompozicím, jak v případě čistě akrylátového polymerního pojiva, tak i v případě, že byl v latexech zakomponován nanostrukturní oxid zinečnatý. Dále bylo zjištěno, že oproti ADH-zesíťovaným nátěrovým filmům, při použití 0G PAMAM, byla zvýšena chemická odolnost proti působení methylethylketonu. Přítomnost tohoto alternativního síťovadla se také projevila během nanášení latexových kompozic na ocelové substráty. Během zasychání 0G PAMAM zesíťovaných nátěrů docházelo k výskytu bleskové koroze v menším měřítku, než u ADH-zesíťovaných filmů. Použití 0G PAMAM dendrimera se projeví také mírně sníženou výslednou hořlavostí nátěrových povlaků oproti nezesíťovaným. Byl pozorován slabý pokles kalorimerticky zjištěné veličiny MARHE. Za další pozitivní zjištění by se dalo považovat chování polymerních filmů zesíťovaných pomocí 0G PAMAM během dlouhodobé expozici destilované vodě. V případě obou matric (s i bez nanostrukturního oxidu zinečnatého) bylo sledováno, že váhový přírůstek absorbované vody byl znatelně nižší v případě použití 0G PAMAM dendrimera jako mezičásticového síťovadla, a to minimálně o 15 hm.%.

V této práci studované optimální kompozice akrylátových latexů, které ve své struktuře obsahují zakomponované optimální množství diacetonakrylamidu pro zajištění samosíťující reakce, hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazenu pro snížení hořlavosti a optimální množství nanostrukturního oxidu zinečnatého pro potlačení bleskové koroze a zvýšení chemické odolnosti. Při síťování těchto kompozic novým typem mezičásticového síťovadla 0G PAMAM lze dosáhnout ještě snížení minimální filmotvorné teploty a absorpce vody. Takovéto typy nových latexových kompozic mohou být využity jako vrchní ochranné laky na dřevo a další materiály, nebo pojiva vodou ředitelných jednosložkových nátěrových hmot pro aplikaci především v interiérech.

6 POZNATKY A PŘÍNOSY DISERTAČNÍ PRÁCE

Přínosem této disertační práce je určení optimální polymerní kompozice latexů na bázi methylnmethakrylátu, butylakrylátu, kyseliny methakrylové a diacetonakrylamidu s kopolymerovaným derivátem fosfazenu (hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazenu), který efektivně přispívá k tvorbě mikrogelových částic. Ukázalo se jako výhodné umístění 0,75 hm.% (vzhledem k násadě monomerů tvořících obal latexových částic) derivátu fosfazenu do struktury obalu latexových částic, jelikož nátěrové povlaky připravené z takovéto kompozice vykazovaly nejnižší hořlavost naměřenou pomocí duálního kónického kalorimetru.

Za další poznatek vyplývající z této práce lze považovat skutečnost, že přítomnost kopolymerovaného 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu ve struktuře obalu latexových částic sice mírně zvyšuje hydrofobicitu latexových nátěrových povlaků, ovšem jeho přítomnost se negativně projevuje na hořlavosti nátěrových povlaků, kterou oproti kompozicím bez tohoto perfluorovaného monomeru mírně zvyšuje. Vzhledem k výsledkům hořlavosti, ekonomické náročnosti a ekologické zátěže spojené s výrobou a manipulací s touto látkou se její přidávání do latexových kompozic neprojevovalo jako výhodné.

Dalším významným poznatkem vyplývajícím z této práce je optimalizace nového postupu začleňování anorganických nanostrukturních částic do latexových kompozic v průběhu syntézy samotných latexů. Přítomnost takto zakomponovaných nanostrukturních částic se negativně neprojevila na stabilitě latexů během jejich skladování. Nátěrové povlaky z takovýchto latexových kompozic byly transparentní se zvýšenou chemickou odolností vůči rozpouštědlům a výbornými mechanickými vlastnostmi. Latexové nátěrové povlaky s 1,5 hm.% přidaného nanostrukturního oxidu zinečnatého (vzhledem k celkové navážce akrylátových monomerů) vykazovaly výrazně snížený výskyt bleskové koroze při jejich aplikaci na ocelové podložky.

Dále bylo zjištěno, že poly(amido)amin nulté generace (0G PAMAM) může v latexových kompozicích s DAAM efektivně vystupovat jako mezičásticové síťovadlo, jelikož se zvyšuje tlak na nalezení alternativního mezičásticového síťovadla za komerční ADH. Síťování pomocí 0G PAMAM také pozitivně ovlivňuje chemickou odolnost nátěrových povlaků a také přispívá k inhibici bleskové koroze v případě aplikace těchto pojiv na ocelové substráty.

Souhrnně lze konstatovat, že v rámci této dizertační práce bylo připraveno latexové pojivo obsahující mikrogelové částice z běžných akrylátových monomerů s kovalentně vázaným retardérem hoření na bázi derivátu *cyklo*-fosfazenu obsahující také nanočástice oxidu zinečnatého. Také byla nalezena mezičásticová síťovací technologie využívající 0G PAMAM a zajišťující jednosložkovou nátěrovou kompozici pro vytvrzování při laboratorní teplotě. Nátěrové povlaky z tohoto pojiva vykazovaly výborné mechanické a optické vlastnosti a zároveň inhibující efekt při tvorbě bleskové koroze a sníženou hořlavost.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. DE, S. K., WHITE, J. R. *Rubber Technologist's Handbook*. Shropshire : Rapra Technology Ltd., 2001, ISBN 1-85957-262-6.
2. CHANG, J.C.S., FORTMANN, R., ROACHE, N., LAO, H.C. Evaluation of Low-VOC Latex Paints. *Indoor Air*. 1999, 9, 253–258.
3. NAKAYAMA, Y. Polymer blend systems for water-borne paints. *Progress in Organic Coatings*. 1998, 33, 108–116.
4. ISHIKURA, S., ISHII, K., MIDZUGUCHI, R. Flow and film properties of coatings containing microgels. *Progress in Organic Coatings*. 1988, 15, 373–387.
5. WU, S., SOUCEK, M.D. Crosslinking of acrylic latex coatings with cycloaliphatic diepoxide. *Polymer*. 2000, 41, 2017–2028.
6. TOBITA, H., YAMAMOTO, K. Network Formation in Emulsion Cross-Linking Copolymerization. *Macromolecules*. 1994, 27, 3389-3396 .
7. LIJUN, C., FENGQIN, W., XINYU, Z., JIAN, Y., RONGXIAN, L. Preparation of styrene-acrylate latex used in ultralow VOC building internal wall coating. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*. 2008, 23, 65–70.
8. MACHOTOVÁ, J., ZÁRYBNICKÁ, L., BAČOVSKÁ, R., VRAŠTIL, J., HUDÁKOVÁ, M., ŠŇUPÁREK, J. Self-crosslinking acrylic latexes with copolymerized flame retardant based on halogenophosphazene derivative. *Progress in Organic Coatings*. 2016, 101, 322–330.
9. YANG, G., WU, W.H., WANG, Y.H., JIAO, Y.H., LU, L.Y., QU, H.Q., QIN, X.Y. Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of Epoxy Resin. *Journal of Hazardous Materials*. 2019, 366, 78–87.
10. WU, C., WU, W., QU, H., XU, J. Synthesis of a novel phosphazene derivative and its application in intumescent flame retardant–EVA copolymer composites. *Materials Letters*. 2015, 160, 282–285.
11. CHIMENTI, S., VEGA, J.M., AGUIRRE, M., GARCÍA-LECINA, E., DÍEZ, J.A., GRANDE, H.J., PAULIS, M., LEIZA, J.R. Effective incorporation of ZnO nanoparticles by miniemulsion polymerization in waterborne binders for steel corrosion protection. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2017, 14, 829–839.
12. KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A., JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide–From Synthesis to Application: A Review. *Materials*. 2014, 7, 2833–2881.

13. AMO, B., ROMAGNOLI, R., DEYÁ, C., GONZÁLEZ, J.A. High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments. *Progress in Organic Coatings*. 2002, 45, 389–397.
14. MISHRA, M.K., YAGCI, Y. *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*. New York : Marcel Dekke, Inc., 1998. ISBN 0-8247-9464-8.
15. Matyjaszewski K., Davis T.P. *Handbook of Radical Polymerization*. New York : John Wiley and Sons, Inc., 2002. 978-0471-39-274-3.
16. Kumar A., Gupta R.K. *Fundamentals of Polymer Engineering*. New York : Marcel Dekker, Inc., 2003. ISBN 0-8247-0867-9.
17. YAMAMOTO, T. Soap-free emulsion polymerization of aromatic vinyl monomer using AIBN. *Colloid and Polymer Science*. 2012, 290, 1833–1835.
18. GEORGES, M.K., VEREGIN, R.P.N., KAZMAIER, P.M., HAMER, G.K. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*. 1993, 26, 2987–2988.
19. GÜRSOY, M., UCAR, T., TOSUN, Z., KARAMAN, M. Initiation of 2-Hydroxyethyl Methacrylate Polymerization by Tert-Butyl Peroxide in a Planar PECVD System. *Plasma Processes and Polymers*. 2016, 13, 438-446.
20. PLESCH, P.H. *The Chemistry of Cationic Polymerization*. New York : Pergamon Press Ltd., 1963.
21. BALLARD, N., HAMZEHLU, S., RUIPÉREZ, F., ASUA, J.M. On the Termination Mechanism in the Radical Polymerization of Acrylates. *Macromolecular Rapid Communications*. 2016, 37, 1364-1368.
22. HERK, A. *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*. Oxford : Blackwell Publishing Ltd., 2005. ISBN 978-1-4051-2113-2.
23. CHERN, C.S. *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2008. ISBN 978-0-470-12431-4.
24. EL-AASSER, M.S., SUDOL, E.D. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Chichester : John Wiley & Sons Ltd., 1997. ISBN 0-471-96746-7 .
25. YAMAK, H.B. *Polymer Science*. London : Intech, 2013. ISBN 978-953-51-0941-9.
26. ASUA, J.M. Miniemulsion Polymerization. *Progress in Polymer Science*. 2002, 27, 1283–1346.
27. GUO, S.J., EL-AASSER M.S., VANDERHOFF, J.W. Microemulsion Polymerization of Styrene. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*. 1989, 27, 691–710.

28. RAO, P.S., SUBRAHMANYA, S., SATHYANARAYANA, D.N. Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis. *Synthetic Metals*. 2002, 128, 311–316.
29. ZHAOYING, Z., YUHUI, H., BING, L., GUANGMING, C. Studies on particle size of waterborne emulsions derived from epoxy resin. *European Polymer Journal*. 2001, 37, 1207–1211.
30. HASHEMI-NASAB, R., MIRABEDINI, S.M. Effect of silica nanoparticles surface treatment on in situ polymerization of styrene–butyl acrylate latex. *Progress in Organic Coatings*. 2013, 76, 1016–1023.
31. TRACTON, A.A. *Coating Materials and Surface Coatings*. Boca Raton : Taylor & Francis Group, LLC , 2007. ISBN 978-1-4200-4404-1.
32. CZECH, Z. Crosslinking of pressure sensitive adhesive based on water-borne acrylate. *Polymer International*. 2003, 52 347–357.
33. SHARMA, M.K., MICALE, F.J. *Surface Phenomena and Fine Particles in Water-Based Coatings and Printing Technology*. Boston : Springer, 1991. ISBN 978-1-4615-3812-7.
34. RENTZHOG, M., Fogden A. Print quality and resistance for water-based flexography on polymer-coated boards: Dependence on ink formulation and substrate pretreatment. *Progress in Organic Coatings*, 57, 183–194.
35. MURRAY, M.J., SNOWDEN, M.J. The Preparation, Characterization and Application of Colloidal Microgels, 54. *Advances in Colloidal and Interface Science*. 1995, 54, 73-91.
36. ANDREW, M.S., BACKHOUSE, A.J. *Spray Coating of Acrylic Resin Comprising Polymeric Microparticles*. 4242384 US, 1980.
37. ROSIAK, J.M., JANIK, I., KADLUBOWSKI, S., KOZICIK, M., KUJAWA, P., Stasica P., Ulanski P. Nano-, micro- and macroscopic hydrogels synthesized by radiation technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physicsresearch B*. 2003, 208, 325–330.
38. PARK, T.G., HOFFMAN, A.S. Preparation of large, uniform size temperature-sensitive hydrogel beads. *Journal of polymer Science*. 1992, 30, 505–507 .
39. GUO, H., HAMIELEC, A.E., ZHU, S. Experimental study of emulsion polymerization with crosslinking. *Applied Polymer Science*. 1997, 66, 935–957.
40. RUIZ-CABELLO, F.J.M., TREFALT, G., ONCSIK, T., SZILAGYI, I., MARONI, P., BORKOVEC, M. Interaction Forces and Aggregation rates of Colloidal Latex Particles in the Presence of Monovalent Counterions. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015, 119, 8184–8193.

41. RAO, J.P., GECKELER, K.E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*. 2011, 36, 887–913.
42. OH, J.K., DRUMRIGHT, R., SIEGWART D.J., MATYJASZEWSKI, K. The development of microgels/nanogels for drug delivery applications. *Progress in Polymer Science*. 2008, 448–477.
43. MAVILA, S., EIVIG, O., BERKOVICH, I., LEMCOFF, N.G. Intramolecular Cross-Linking methodologies for the Synthesis of Polymer Nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2016, 116, 878–961.
44. SCHMIDT, M., BURCHARD, W. Critical exponents in polymers: a sol-gel study of anionically prepared styrene-divinylbenzene copolymers. *Macromolecules*. 1981, 14, 370–376.
45. GOODWIN, J.W., HEARN, J., HO, C.C., OTTEWILL, R.H. The preparation and characterization of polymer latices formed in the absence of surface active agents. *Polymer International*. 1973, 5, 347–362.
46. TOBITA, H., KUMAGAI, M., NOYAGI, N. Microgel formation in emulsion polymerization. *Polymer*. 2000, 41, 481–487.
47. YU, Y.C., FUNKE, W. Reactive microgels by emulsion polymerization of unsaturated polyester resins. *Macromolecular Materials and Engineering*. 1982, 103, 187–202.
48. TAN, J.P.K., TAM, K.C. Application of drug selective electrode in the drug release study of pH-responsive microgels. *Journal of Controlled Release*. 2007, 118, 87–94.
49. KANDA, K., ICHINOSE, Y., ARIMATSU, S., KONISHI, K., Hase T. *Photosensitive composition for offset printing comprising a binder, a photosensitive substance and a microgel made from an acrylic resin having carboxyl groups as the emulsifier*. 5393637A US, 1991.
50. SMEETS, N.M.B., HOARE, T. Designing Responsive Microgels for Drug Delivery Applications. *Journal of Polymer Science*. 2013, 51, 3027–3043.
51. SAUNDERS, B.R., VINCENT, B. Microgel particles as model colloids: theory, properties and application. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1999, 80, 1–25.
52. MARTIN, R.L., PICCIRILLI, B.G., FALER, D.L. *Waterborne coating compositions for automotive applications*. 5071904A US, 1991.
53. PANUSH, S. *Opalescent automotive paint compositions containing microtitanium dioxide pigment*. 4753829A US, 1988.

54. RICHTER, B.E., JONES, B.A., EZZEL, J.L., PORTER, N.L. Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. *Analytical Chemistry*. 1996, 66, 1033–1039.
55. BOGGS, L.J., RIVERS, M., BIKE, S.G. Characterization and rheological investigation of polymer microgels used in automotive coatings. *Journal of Coatings Technology*. 1996, 48, 63–74.
56. EVANS, I.D., LIPS, A. Concentrations dependence of the linear elastic behaviour of model microgel dispersions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1990, 86, 3413–3417.
57. LOPEZ, C.G., SCOTTI, A., BRUGNONI, M., RICHTERING, W. The Swelling of Poly(Isopropylacrylamide) Near the θ Temperature: A Comparison between Linear and Cross-Linked Chains. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2018, Published online, DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.201800421>.
58. KUNZ, D., BURCHARD, W. Behavior of heterogeneous macromolecular structures part I: Microgels and coated microgels. *Colloid and Polymer Science*. 1986, 264, 498–506.
59. TRACTON, A.A. *Coating Technology Handbook*. Boca Raton, FL : Taylor & Francis Group, 2005. ISBN 978-1-4200-2732-7.
60. WICKS, W. Z. *Coatings*. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. místo neznámé : John Wiley & Sons, Inc., 2007. 9781118633892.
61. WINNIK, M.A. Latex film formation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2. 1997, 192-199.
62. LYON, R.E., JANSSENS, M.L. Polymer Flammability. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2015.
63. LEWIN, M., ATLAS, S.M., PEARCE, E.M. *Flame-Retardant Polymeric Materials*. London, New York : A Division of Plenum Publishing Company, 1975. 13:978-1-4684-2150-7.
64. MÜNSTER, L. *Modifikace hořlavosti polymerních materiálů a hodnocení efektivnosti těchto modifikací*.: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011. Bakalářská práce.
65. GRANZOW, A. Flame Retardation by Phosphorus Compounds. *Accounts of Chemical Research*. 1978, 11, 177–183.
66. COSTES, L., LAOUTID, F., BROHEZ, S., DUBOIS, P. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection. *Materials Science and Engineering R*. 2017, 117, 1–25.

67. BAR, M., ALAGIRUSAMY, R., DAS, A. Flame Retardant Polymer Composites. *Fibers and Polymers*. 2015, 16, 705–717.
68. MORGAN, A.B., WILKIE, C.A. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. New Jersey : John Wiley and Sons Inc., 2007. ISBN 978-0-471-73426-0.
69. LUTZ, J.T., GROSSMAN, R.F. *Polymer Modifiers and Additives*. New York : Marcel Dekker Inc., 1989. ISBN 0-8247-9949-6.
70. KRISHNAMURTY, S.S. Cyclophosphazenes-inorganic Heterocyclic Compounds with organic Type reactivity. *Proceedings of the Indian National Science Academy*. 1986, 52A, 1020–1048.
71. ISHIKAWA, T. *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*. New Jersey : A John Wiley and Sons, Ltd, 2009. ISBN 978-0-470-51800-7.
72. EMSLEY, J., UDY, P.B. Elucidation of Reaction of Phosphorous Pentachloride and Ammonium Chloride by Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society (A)*. 1970, 0, 3025–3029.
73. ALLCOCK, H.R. *Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems*. New York, London : Academic Press, 1972.
74. EMSLEY, J., UDY, P.B. Factors influencing the preparation of the cyclic phosphonitrilic chlorides. *Journal of the Chemical Society (A)*. 1971, 0, 768–772.
75. BAČOVSKÁ, R. Reakce lineárních chlorofosfazenů s adamantady, *Bakalářská práce*, Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta, Vedoucí práce prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc., 2008.
76. SHAW, R.A., Fitzsimmons B.W., Smith B.C. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chemical Reviews*. 1962, 247–277.
77. GLERIA, M., JAEGER, R. *Phosphazenes: A Worldwide Insight*. New York : Nova Science Pub Inc, 2004. ISBN 1-59033-423-X.
78. JAEGER, D.J., GLERIA, M. *Synthesis and Characterizations of Poly(Organophosphazenes)*. New York : Nova Science Publisher, Inc., 2004. ISBN 1-59454-024-1.
79. ALLOCK, H.R. Small-Molecule Phosphazene Rings as Models for High. *Accounts of Chemical Research*. 1979, 12, 351–358.
80. WYCISK, R., PINTAURO, P.N. Sulfonated polyphosphazene ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 1996, 119, 155–160.

81. JIMENÉZ, J., LAGUNA, A., MOLTER, A. M., SERRANO, J. L., BARBERÁ, J., ORIOL, L. Supermolecular Liquid Crystals with a Six-Armed Cyclotriphosphazene Core: From Columnar to Cubic Phases. *Chemistry A European Journal*. 2011, 17, 1029–1039.
82. HUMPHFIELD, P.C., TAYLOR, R.G. Ring-Opening Polymerization of Siloxanes Using Phosphazene Base Catalysts. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 1999, 9, 17–34.
83. JAEGER, R., GLERIA, M. Poly(organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 1998, 23, 179–276 .
84. Aut. Kolektiv: RNDr. Jiří Příhoda, CSc.- vedoucí kol. Studium přípravy a možností praktického využití fosfazenů. 1986.
85. TOMALIA, J., FRÉCHET, M.J., DONALD, A. *Dendrimers and other Dendritic Polymers*. místo neznámé : Wiley Series in Polymer Science, 2001. ISBN 0-471-63850-1.
86. ULASZEWSKA, M.M., HERNANDO, M.D., UCLÉS, A., ROSAL, R., RODRÍGUEZ, A., GARCIA-CALVO, E., FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Chemical and Ecotoxicological Assessment of Dendrimers in the Aquatic Environment. *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2012, 59, 197–233.
87. SILVA JR., N.P., MENACHO, F.P., CHORILLI, M. Dendrimers as potential platform in nanotechnology-based drug. *IOSR Journal of Pharmacy*. 2012, 2, 23–30.
88. HAYATI, B., MALEKI, A., NAJAFI, F., DARAEI, H., GHARIBI, F., MC KAY, G. Synthesis and characterization of PAMAM/CNT nanocomposite as a supercapacity adsorbent for heavy metal (Ni^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Co^{2+}) removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquid*. 2016, 224, 1032–1040.
89. PETERSON, J., EBBER, A., ALLIKMAA, V., LOPP, M. Synthesis and CZE analysis of PAMAM dendrimers with an ethylenediamine core. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*. 2001, 50(3), 156–166.
90. SOWINSKA, M., URBANCZYK-LIPKOWSKA, Z. Advances in the chemistry of dendrimers. *New Journal of Chemistry*. 2014, 38, 2168–2203 .
91. JAIN, K., KESHARWANI, P., GUPTA, U., JAIN, N.K. Dendrimer toxicity: Let's meet the challenge. *International Journal of Pharmaceutics*. 2010, 394(1-2), 122–142.
92. HEIDEN, T.C., DENGLER, E., KAO, W.J., HEIDEMAN, W., PETERSON, R.E. Developmental toxicity of low generation PAMAM dendrimers in zebrafish. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 225(1), 70–79.

93. MAJOROS, I.J., MYC, A., THOMAS, T., MEHTA, C.B., BAKER, J.R. PAMAM Dendrimer-Based Multifunctional Conjugate for Cancer Therapy: Synthesis, Characterization, and Functionality. *Biomacromolecules*. 2006, 7(2), 572–579.
94. LEE, C.C., MAC KAY, J.A., FRÉCHET, J.M.J., SZOKA, F. Designing dendrimers for biological applications. *Nature Biotechnology*. 2005, 23, 1517 - 1526.
95. ALMEIDA, E., SANTOS, D., URUCHURTU, J. Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel. *Progress in Organic Coatings*. 1999, 37, 131–140.
96. MOMBER, A. Colour-based assessment of atmospheric corrosion products, namely of flash rust, on steel. *Materials and Corrosion*. 2012, 4, 333–342.
97. KALEDOVÁ, A. Methods for testing and evaluating the flash corrosion. *Progress in Organic Coatings*. 2002, 44, 201–209.
98. DHOKE, S.K., KHANNA, A.S, JAI MANGAL SINHA, T. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2009, 64, 371–382.
99. DHOKE, S.K., KHANNA, A.S. Effect of nano-Fe₂O₃ particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings. *Corrosion Science*. 2009, 51, 6–20 .
100. DHOKE, S.K., BHANDARI, R., KHANNA, A.S. Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat-resistance properties. *Progress in Organic Coatings*. 2009, 64, 39–46.
101. ZUBIELEWICZ, M., GNOT, W. Mechanism of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2004, 49, 358–371 .
102. DHOKE, S.K., Jai Mangal Sinha T.: Effect of nano-Al₂O₃ particles on the corrosion behavior of alkyd based waterborne coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2009, 6, 353–368.
103. MOHAMED, H.A., FARAG, A.A, BADRAN, B.M. Friendly to Environment Heterocyclic Adducts as Corrosion Inhibitors for Steel in Water-Borne Paints. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, 117, 1270–1278.
104. MADHAVAN, K., MURALIDHARAN, S., VENKATAKRISHNA IYER, S. Thiophenol as an inhibitor for the corrosion and hydrogen permeation through mild steel in acidic solutions. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 1998, 45, 227–232.

105. HERNÁNDEZ, M., GENESCÁ, J., URUCHURTU, J., GALLIANO, F., LANDOLT, D. Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminium-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanism of steel in waterborne coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2006, 56, 199–206.
106. KALENDA, P. Anticorrosion pigments and derived coating systems on their basis. *Dyes and Pigments*. 1993, 23, 215–223.
107. CASTELVETRO, V., CIARDELLI, F., FRANCINI, G., BAGLIONI, P. On the surface properties of waterborne fluorinated coating polymers. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2000, 278, 6–16.
108. ASAKAWA, A., UNOKI, M., HIRONO, T., TAKAYANAGI, T. Waterborne fluoropolymers for paint use. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2000, 104, 47–51.
109. LI, J.H., WENG, R., DI, X.Q., YAO, Z.W. Gradient and weather resistant hybrid super-hydrophobic coating based on fluorinated epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014, 131, 1–7.
110. LAZZARI, M., AGLIETTO, M., CASTELVETRO, V., CHIANTORE, O. Photochemical Stability of Partially Fluorinated Acrylic Protective Coatings. 2. Copolymers of 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl Methacrylate with Unfluorinated Acrylic Esters. *Chemistry of Materials*. 2001, 19, 2843–2849.
111. RAHMAN, M.M., LEE, I., CHUN, H.H., KIM, H.D., PARK, H. Properties of Waterborne Polyurethane-Fluorinated Marine Coatings: The Effect of Different Types of Diisocyanates and Tetrafluorobutanediol Chain Extender Content. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014, 131, doi: 10.1002/app.39905.
112. RAMEZANZADEH, B., ATTAR, M.M., FARZAM, M. A study on the anticorrosion performance of the epoxy-polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*. 2011, 72, 410–422.
113. DHOKE, S.K., KHANNA, A. Study on electrochemical behavior of Nano-ZnO modified alkyd-based waterborne coatings. *Journal of Applied Polymer Science*. 113, 2232–2237. doi:10.1002/app.30276.
114. MA, X.Y., ZHANG, W.D. Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, 94, 1103–1109.
115. ZÁRYBNICKÁ, L. Tvrdivla na bázi derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu pro epoxidové pryskyřice, *Disertační práce*, Univerzita Pardubice, 2017.

116. FOX, T.G., FLORY, J.P. Jr. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *J. Appl. Phys.* 1950, 21, 581–591.
117. Dostupné z: <http://datasheets.scbt.com/sc-257072.pdf> (ze dne 21.11.2019). [Online]
118. RÜCKEROVÁ, A. Syntéza a využití vodných disperzí mikrogelových částic s kovalentně vázanými retardéry hoření, *Diplomová práce*, Univerzita Pardubice, 2015.
119. ČSN EN ISO 3251 (673031). *Nátěrové hmoty - Stanovení netěkavých podílů nátěrových hmotách a pojivech pro nátěrové hmoty*. Třídící znak 673031.
120. ČSN EN ISO 2555. *Plasty - Pryskyřice v kapalném, emulgovaném nebo dispergovaném stavu - Stanovení zdánlivé viskozity použitím rotačního viskozimetru s jednoduchým válcem*. Třídící znak 640346.
121. ČSN 64 9004. *Vodné disperze polymerů a kopolymerů. Stanovení pH*. Třídící znak 649004.
122. ČSN EN ISO 1522. *Nátěrové hmoty - Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla*. Třídící znak 673076.
123. ČSN 67 3061. *Nátěrové hmoty. Stanovení tloušťky nátěru*. Třídící znak 673061.
124. ČSN 64 9006. *Vodné disperze polymerů a kopolymerů. Stanovení bodu zbledení a minimální filmotvorné teploty*. Třídící znak 649006.
125. ČSN ISO 2409. *Nátěrové hmoty. Mřížková zkouška*. Třídící znak 673085.
126. ČSN EN ISO 6272-1. *Nátěrové hmoty - Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu) - Část 1: Zkouška padajícím závažím, velká plocha úderníku*. Třídící znak 673088.
127. ČSN EN ISO 1520. *Nátěrové hmoty - Zkouška hloubením*. Třídící znak 673081.
128. ČSN EN ISO 2812-3. *Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti proti kapalinám - Část 3: Metoda s použitím svého materiálu*. Třídící znak 673099.
129. Dostupné z: <https://www.fire-testing.com/cone-calorimeter-icone-2/> (ze dne 22.11.2019). [Online]
130. Dostupné z: https://www.sp.se/sv/index/services/firetest_building/firetest_building/ISO_5660_konkalorimeter/Sidor/default.aspx (ze dne 22.11.2019). [Online]
131. ŠULCOVÁ, P., BENEŠ, L. *Experimentální metody v anorganické technologii*. 2. vyd., Univerzita Pardubice, 2008, ISBN 978-80-7395-058-3.
132. ČSN EN ISO 6427. *Plasty - Stanovení látek vyluhovaných organickými rozpouštědly*. Třídící znak 640234.

133. ASTM D4752 - 10(2015). *Standard Practice for Measuring MEK Resistance of Ethyl Silicate (Inorganic) Zinc-Rich Primers by Solvent Rub.*
134. ISO 2813:2014. *Paints and varnishes — Determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees.*
135. FLORY, P.J., REHNER, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics.* 1943, 11, 521-526.
136. DVOŘÁK, L., Vliv inhibitorů koroze na vlastnosti vodouředitelných nátěrových hmot, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, 2018.
137. ASTM D610-01. *Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.*
138. CSN EN ISO 3451-1. *Plasty - Stanovení popela - Část 1: Všeobecné metody.* Třídící znak: 640219.
139. LUCKÁ, B. Transparentní vodou ředitelné laky s řízenými povrchovými vlastnostmi na bázi samosíťujících latexů, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2016.
140. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHXX_4_cl9.pdf (ke dni 25.11.2019). [Online]
141. MACHOTOVÁ, J., ZÁRYBNICKÁ, L., RÜCKEROVÁ, A., BAČOVSKÁ, R., RYCHLÝ, J., IMRAMOVSKÝ, A. Synthesis and Application of Hexaallylamino-cyclo-triphosphazene as Flame Retardant in Latex Coatings. *Polymer-Plastics Technology and Engineering.* 2017, 56(6), 563 - 571.
142. MACHOTOVÁ, J., ZÁRYBNICKÁ, L., BAČOVSKÁ, R., VRAŠTIL, J., HUDÁKOVÁ, M., ŠŇUPÁREK, J. Self-crosslinking acrylic latexes with copolymerized flame retardant based on halogenophosphazene derivative. *Progress in Organic Coatings.* 2016, 101, 322 - 330.
143. MACHOTOVÁ, J., STRÁNSKÁ, E., ŠKORŇOK, J., ZÁRYBNICKÁ, L., MELÁNOVÁ, K., RYCHLÝ, J., RÜCKEROVÁ, A. Fluorine containing self-crosslinking acrylic latexes with reduced flammability and their application as polymer binders for heterogeneous cation-exchange membranes. *Journal of Applied Polymer Science.* 2017, 134(43), 1 - 12.

8 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Iniciační reakce radikálové polymerace.....	17
Obrázek 2 Propagace radikálové polymerace.	19
Obrázek 3 Terminace radikálové polymerace rekombinací.....	19
Obrázek 4 Terminace radikálové polymerace disproporcionací.....	19
Obrázek 5 Tvorba filmů z latexových systémů - koalescence	27
Obrázek 6 Schéma procesu hoření polymerních materiálů. (64)	28
Obrázek 7 Schéma lineární molekuly poly(fosfazenu).	31
Obrázek 8 Schéma cyklické (a) a lineární (b) oligomerní molekuly fosfazenu.....	31
Obrázek 9 Schéma <i>cyklo</i> -trifosfazenu (a) a <i>cyklo</i> -tetrafosfazenu (b).....	32
Obrázek 10 Průběh syntézy PAMAM dendrimera 0. a 1. generace. (90).....	36
Obrázek 11 Strukturní vzorec hexaallylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu.....	43
Obrázek 12 Strukturní vzorec dihydrazidu kyseliny adipové (ADH).	44
Obrázek 13 Strukturní vzorec poly(amido)aminu první generace (0G PAMAM).....	44
Obrázek 14 Aparatura pro emulzní polymeraci.	46
Obrázek 15 Ketohydrazidové mezičásticové síťování latexových částic za použití DAAM a ADH.....	50
Obrázek 16 Kovalentní navázání hexaallylamino- <i>cyklo</i> -trifosfazenu do struktury latexových částic.	51
Obrázek 17 Mezičásticové síťování latexových částic za použití DAAM a 0G PAMAM.....	60
Obrázek 18 Schéma kónického kalorimetru (115; 130).....	68
Obrázek 19 Míra korozních projevů podle ASTM D 610.....	72
Obrázek 21 Závislost Maximální střední hodnoty uvolněného tepla (MARHE) na množství DAAM ve struktuře obalu latexových částic.....	80
Obrázek 20 Vývoj tvrdosti nátěrových povlaků s narůstajícím množstvím DAAM ve struktuře obalu latexových částic připravených na skleněných podložkách v závislosti na čase.....	82
Obrázek 22 Závislost maximální průměrné hodnoty uvolněného tepla (MARHE) v závislosti na množství a umístění HACTF ve struktuře latexových částic.....	91
Obrázek 23 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím množstvím HACTF ve struktuře jádra latexových částic v čase.....	93
Obrázek 24 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím množstvím HACTF ve struktuře obalu latexových částic v čase.....	94

Obrázek 25 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím množstvím HACTF ve struktuře jádra/obalu latexových částic v čase.....	94
Obrázek 26 Závislost množství koagulátu na obsahu <i>nano-ZnO</i> přidaného do latexů v průběhu polymerace.....	99
Obrázek 27 Množství teoreticky přidávané a reálně obsažené <i>nano-ZnO</i> pro sledované latexy.	102
Obrázek 28 Vývoj tvrdosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách pro zvolení optimálního množství <i>nano-ZnO</i> v závislosti na čase.	105
Obrázek 29 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn0 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	115
Obrázek 30 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn0,5 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	116
Obrázek 31 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn1 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	117
Obrázek 32 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn1,5 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	118
Obrázek 33 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn3 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	119
Obrázek 34 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn4 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	120
Obrázek 35 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn5 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	121
Obrázek 36 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Zn6 při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	122
Obrázek 37 Závislost uvolněného tepla (HRR) na množství TFEMA ve struktuře latexových částic.	128
Obrázek 38 Závislost Maximální střední hodnoty uvolněného tepla (MARHE) na množství TFEMA ve struktuře latexových částic.	128
Obrázek 39 Vývoj tvrdosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách pro zvolení optimálního množství TFEMA v závislosti na čase.	131
Obrázek 40 Průběh uvolňování tepla (HRR) v čase - při spalování vzorků na bázi Fin s různými druhy síťovadel v kónickém kalorimetru.....	141

Obrázek 41 Průběh uvolňování tepla (HRR) v čase - při spalování vzorků na bázi FinZn s různými druhy síťovadel v kónickém kalorimetru.....	142
Obrázek 42 Závislost Maximální střední hodnoty uvolněného tepla (MARHE) na druhu použitého síťovadla u pojiva Fin a FinZn.....	143
Obrázek 43 Vliv síťovadla na absorpci vody polymerních vzorků na bázi pojiva Fin.	145
Obrázek 44 Vliv síťovadla na absorpci vody polymerních vzorků na bázi pojiva FinZn.....	146
Obrázek 45 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových povlaků na bázi Fin, připravených na skleněných podložkách s různým typem zesílení, v čase.	148
Obrázek 46 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových povlaků na bázi FinZn, připravených na skleněných podložkách s různým typem zesílení, v čase.	149
Obrázek 47 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru Fin při laboratorních podmínkách a během urychlené korozní zkoušky.....	152
Obrázek 48 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách, při aplikaci latexového nátěru Fin zesíteného pomocí ADH, při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky. ..	153
Obrázek 49 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách, při aplikaci latexového nátěru na bázi Fin zesíteného pomocí 0G PAMAM, při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	154
Obrázek 50 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru FinZn při laboratorních podmínkách a během urychlené korozní zkoušky.	155
Obrázek 51 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru na bázi FinZn zesíteného pomocí ADH, při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	156
Obrázek 52 Vznik bleskové koroze na ocelových podložkách při aplikaci latexového nátěru na bázi FinZn zesíteného pomocí 0G PAMAM, při laboratorních podmínkách a během urychlené zkoušky.	157

9 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Seznam použitých monomerů, jejich zkratky a strukturní vzorce.	42
Tabulka 2 Vlastnosti použitých monomerů.....	43
Tabulka 3 Základní receptura pro syntézu vodných disperzí.....	47
Tabulka 4 Složení monomerní směsi při procesu optimalizace množství DAAM ve struktuře latexových částic.....	48
Tabulka 5 Složení monomerních směsí při optimalizaci množství HACTF a jeho umístění ve struktuře jádra latexových částic.....	52
Tabulka 6 Složení monomerních směsí při optimalizaci množství HACTF a jeho umístění ve struktuře obalu latexových částic.....	52
Tabulka 7 Složení monomerních směsí při optimalizaci množství HACTF a jeho umístění ve struktuře jádra/obalu latexových částic.....	52
Tabulka 8 Složení monomerních směsí pro optimalizaci množství TFEMA ve struktuře latexových částic I.	55
Tabulka 9 Složení monomerních směsí pro optimalizaci množství TFEMA ve struktuře latexových částic II.	55
Tabulka 10 Složení monomerních směsí pro optimalizaci nanostrukturního oxidu zinečnatého.	57
Tabulka 11 Stanovení vzhledu nátěrového povlaku.....	65
Tabulka 12 Vyhodnocení mřížkové zkoušky.	66
Tabulka 13 Vyhodnocení poškození nátěrových povlaků při stanovení odolnosti kapalinám kloboučkovou metodou.....	67
Tabulka 14 Stupně jodové stupnice náležící jednotlivým koncentracím jódu.....	73
Tabulka 15 Charakterizace vodných disperzí s rostoucím obsahem DAAM ve struktuře obalu latexových částic.....	77
Tabulka 16 Charakterizace polymerů s rostoucím obsahem DAAM ve struktuře obalu latexových částic.....	78
Tabulka 17 Vlastnosti polymerů s rostoucím obsahem DAAM, naměřené pomocí duálního kónického kalorimetru.	79
Tabulka 18 Vlastnosti nátěrových povlaků s rostoucím množstvím DAAM připravených na skleněných podložkách.....	81
Tabulka 19 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků s rostoucím množstvím DAAM připravených na ocelových podložkách.....	82

Tabulka 20 Charakteristické vlastnosti vodných disperzí s variabilním množstvím a umístěním HACTF ve struktuře latexových částic.....	84
Tabulka 21 Charakterizace polymerů s variabilním množstvím a umístěním HACTF se struktuře latexových částic.....	86
Tabulka 22 Teoretický a reálný obsah fosforu resp. HACTF ve struktuře latexových částic.	88
Tabulka 23 Vlastnosti polymerů s variabilním obsahem a umístěním HACTF ve struktuře latexových částic – měřené pomocí duálního kónického kalorimetru.....	89
Tabulka 24 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem a variabilním umístěním HACTF ve struktuře latexových částic.	92
Tabulka 25 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na ocelových podložkách pro zvolení optimálního množství a umístění HACTF ve struktuře latexových částic.	95
Tabulka 26 Charakteristické vlastnosti vodných disperzí s narůstajícím množstvím nanostrukturního oxidu zinečnatého.....	97
Tabulka 27 Reálně obsažené množství nanostrukturního oxidu zinečnatého zjišťované metodou stavovení popela a ICP-OES.....	100
Tabulka 28 Charakteristické vlastnosti polymerů pro zvolení optimálního množství <i>nano-ZnO</i>	103
Tabulka 29 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách pro zvolení optimálního množství <i>nano-ZnO</i>	104
Tabulka 30 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem <i>nano-ZnO</i> při působení 10% roztoku NaOH kloboučkovou metodou.	107
Tabulka 31 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem <i>nano-ZnO</i> při působení 60% roztoku ethanolu kloboučkovou metodou.	108
Tabulka 32 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem <i>nano-ZnO</i> při působení 60% roztoku acetonu kloboučkovou metodou.	109
Tabulka 33 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem <i>nano-ZnO</i> při působení demineralizované vody kloboučkovou metodou.	110
Tabulka 34 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem <i>nano-ZnO</i> při působení pitné vody kloboučkovou metodou.	111

Tabulka 35 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem <i>nano-ZnO</i> při působení 10% roztoku amoniaku kloboučkovou metodou.	112
Tabulka 36 Vyhodnocení odolnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem <i>nano-ZnO</i> při působení 10% roztoku NaCl kloboučkovou metodou.	112
Tabulka 37 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků připravených na ocelových podložkách pro zvolení optimálního množství <i>nano-ZnO</i>	113
Tabulka 38 Charakteristické vlastnosti vodných disperzí s narůstajícím množstvím TFEMA ve struktuře jádra a obalu latexových částic.	124
Tabulka 39 Charakteristické vlastnosti polymerů s narůstajícím množstvím TFEMA ve struktuře jádra a obalu latexových částic.	125
Tabulka 40 Vlastnosti polymerů s rostoucím obsahem TFEMA ve struktuře latexových částic – naměřené pomocí duálního kónického kalorimetru.	127
Tabulka 41 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s narůstajícím obsahem a TFEMA ve struktuře latexových částic.	129
Tabulka 42 Výsledky tenziometrického měření: kontaktní úhly a povrchová energie nátěrových povlaků v závislosti na množství TFEMA ve struktuře latexových částic.	132
Tabulka 43 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků s rostoucím množstvím TFEMA připravených na ocelových podložkách.	133
Tabulka 44 Charakteristické vlastnosti samosíťujících vodných disperzí s ADH a 0G PAMAM.	135
Tabulka 45 Charakteristické vlastnosti polymerů s ohledem na použité síťovadlo.	137
Tabulka 46 Vlastnosti polymerů síťovaných pomocí ADH a 0G PAMAM – naměřené pomocí duálního kónického kalorimetru.	140
Tabulka 47 Výsledky gravimetrického sledování absorpce vody samosíťujících latexových kopolymerů při jejich síťování různými síťovadly.	144
Tabulka 48 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na skleněných podložkách s různými druhy mezičásticového zesíťení.	147
Tabulka 49 Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků na ocelových podložkách s různým typem mezičásticového zesíťení.	150

10 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Publikace v zahraničních a mezinárodních recenzovaných časopisech (časopisy i IF)

Machotová J., Zárýbnická L., Rückerová A., Bačovská R., Rychlý J., Imramovský A., Synthesis and Application of Hexaallylamino-*cyclo*-triphosphazene as Flame Retardant in Latex Coatings. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(5), 563 – 571 (2017). (IF=1,705)

Machotová J., Rückerová A., Boháček P., Puková K., Kalendová A., Palarčík J., High-performance one-pack ambient cross-linking latex binders containing low-generation PAMAM dendrimers and ZnO nanoparticles, *Journal of Coatings Technology and Research*, 15(5), 1167-1179 (2018). (IF=1,584)

Rückerová A., Machotová J., Svoboda R., Puková K., Boháček P., Válka R., Ambient temperature self-crosslinking latices using low generation PAMAM dendrimers as inter-particle crosslinking agents, *Progress in Organic Coatings*, 119, 91-98 (2018). (IF=3,420)

Rückerová A., Machotová J., Vodou ředitelné nátěry s novými kovalentně vázanými retardéry hoření, *Chemické listy*, 111(8), 541 - 544 (2017). (IF=0,311)

Rückerová A., Medunová M., Machotová J., Kalendová A., Bačovská R., Večeřa M., Síťování vodou ředitelných nátěrů za použití retardéru hoření, *Chemické listy*, 112(7), 450 - 453 (2018). (IF=0,311)

Publikace ve vědeckých recenzovaných časopisech (časopisy bez IF)

Rückerová A., Machotová J., Medunová M., Puková K., Kalendová A., Fluorine containing latex coatings prepared using phosphazene-based flame retardant as an efficient crosslinking agent, *Scientific Papers of the University of Pardubice*, 24, 159-165, 2018.

Příspěvky na konferencích v zahraničí

Rückerová A., Machotová J., Zárbybnická L., Self-crosslinkable latex with covalently linked flame retardant, European technical coatings congress, Birmingham (UK), 25. – 26. 5. 2016, 31.

Rückerová A., Machotová J., Puková K., Kalendová A., „Smart“ self-crosslinking latex coatings based on structured microgel particles, International Polymer Colloid Group Conference, Arantzazu (SP), 25. –30. 6. 2017.

Rückerová A., Machotová J., Kalendová A., Puková K., Zárbybnická L., Coatings based on self-crosslinking latexes containing covalently linked flame retardant and PAMAM denrimer as a crosslinking agent, 17th Polymers and Organic Chemistry Conference, Palavas Les Flots (FR), 3. – 7. 6. 2018, 73, P46

Příspěvky na domácích konferencích

Rückerová A., Machotová J., Kalendová A., Puková K., Coating binders based on structured self-crosslinking latexes, International conference on chemical technology, Mikulov (ČR) 25. – 27.4.2016.

Rückerová A., Machotová J., Zárbybnická L., Večeřa M., Prokůpek L., Latexy na bázi mikrogelových částic s kovalentně vázanými retardéry hoření, VIII. konference Pigmenty a pojiva, Seč (ČR) 2. – 3.11.2015, str. 38, 978-80-906269-0-4.

Rückerová A., Machotová J., Puková K., Properties of coatings based on self-crosslinking latexes containing nanoparticles of zinc oxide, 9th Conference on Pigments and Binders, Seč, Czech Republic, 9,104, 2016.

Rückerová A., Machotová J., Puková K., Kalendová A., „Smart“ coating binders based on self-crosslinking acrylic latexes, 5th International Conference on Chemical Technology, Mikulov, Czech Republic, 10. – 12. 4. 2017.

Rückerová A., Machotová J., Kalendová A., Puková K., One-Component Coating Binders Based on Self-Crosslinking Latex: Effect of Covalently Linked Flame Retardants and Alternative Crosslinking Agents on Coating, 7th International Conference on Chemical Technology, Mikulov, ČR, 15.-17.4.2019.

11 PŘÍLOHY

Příloha 1: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) 0G PAMAM

Příloha 2: Publikace

Příloha 1

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) 0G PAMAM

