

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

**Reaktivní mikrogely připravené emulzní polymerací**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**Autor práce:** Roman Válka

**Vedoucí práce:** Ing. Jana Machotová, Ph.D.

**UNIVERSITY OF PARDUBICE**  
**FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**INSTITUTE OF POLYMERIC MATERIALS**

**Reactive microgels prepared by emulsion polymerization**

**BACHELOR THESIS**

**Author:** Roman Válka

**Supervisor:** Ing. Jana Machotova, Ph.D.

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Roman Válka**  
Osobní číslo: **C12054**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Reaktivní mikrogely připravené emulzní polymerací.**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**


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

1. Proveďte literární rešerši na téma: mikrogely a emulzní polymerace.
2. Připravte disperze strukturovaných funkcionalizovaných mikrogelových částic technikou emulzní polymerace. Jako výchozí monomery použijte styren, methylmethakrylát, butylmethakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát a allylmethakrylát.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti připravených vzorků kopolymerních disperzí (obsah sušiny, velikost částic, obsah koagulátu, pH, viskozitu, teplotu skelného přechodu).
4. Izolujte z disperze polymerní částice ve formě prášku vysušením a redispergujte je do vhodného organického rozpouštědla.
5. Posuďte možnost využití reaktivních mikrogelových částic v rozpouštědlových pojivových nátěrových systémech.


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

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Machotová, Ph.D.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **12. prosince 2014**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **17. července 2015**

  
prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.  
děkan

L.S.

  
prof. Ing. Andréa Kalendová, Dr.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 11. února 2015

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Všechny literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že na moji práci se vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše. Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 15. 7. 2015

Roman Válka

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Janě Machotové, Ph.D za poskytnutí nezbytných materiálů, seznámení s měřicími přístroji a poskytnutí cenných rad a připomínek, tykajících se této práce. Také bych chtěl poděkovat paní Dagmar Pitthardové za asistenci v laboratoři a za ochotu poradit a všem, kteří se podíleli na měření a vyhodnocení experimentálních dat.

## **ANOTACE**

V teoretické části jsou zpracována témata, která se týkají vodných disperzí mikrogelových částic připravených emulzní polymerací, charakteristiky mikrogelů včetně jejich praktického a potencionálního využití a také způsob přípravy nátěrových filmů. Experimentální část je zaměřena na přípravu vodných disperzí mikrogelových částic se strukturou core-shell a studium jejich vlastností. Všechny získané veličiny měřených parametrů byly poté vyhodnoceny a porovnány.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Emulzní polymerace, vodná disperze, mikrogel, částice core-shell, latex, nátěrové filmy.

## **ABSTRACT**

Theoretical part is a compilation of topics which relate to aqueous dispersions of microgel particles prepared by emulsion polymerization, characteristics of microgel, including potential practical use and process for preparation of coating films. The experimental part focuses on the preparation of aqueous dispersions of particles with core-shell microgel structure and the study of their properties. All collected data of measured parameters were evaluated and compared thereafter.

## **KEY WORDS**

Emulsion polymerization, aqueous dispersion, microgel, particles with core-shell structure, latex, coatings films.



## Obsah

1	Úvod.....	20
2	Teoretická část .....	21
2.1	Mikrogely.....	21
2.2	Funkcionalizované (reaktivní) mikrogely .....	21
2.3	Vlastnosti mikrogelů .....	21
2.4	Použití mikrogelů .....	23
2.5	Příprava mikrogelů .....	24
2.5.1	Emulzní polymerace .....	24
2.5.1.1	Micelární model nukleace částic [13] .....	25
2.5.1.2	Model homogenní nukleace částic [13] .....	26
2.5.1.3	Mechanismus emulzní polymerace [13] .....	26
2.5.1.4	Radikálová polymerace [13] .....	27
2.5.1.5	Síťování při radikálové polymeraci [14].....	28
2.5.1.6	Trommsdorffův jev [13].....	29
2.5.1.7	Základní složky účastníci se emulzní polymerace [13].....	29
2.5.2	Technické provedení emulzní polymerace.....	32
3	Experimentální část .....	33
3.1	Přehled použitých chemikálií .....	33
3.1.1	Chemikálie pro přípravu latexů .....	33
3.1.2	Ostatní chemikálie .....	33
3.2	Syntéza latexů .....	35
3.3	Popis připravených latexů .....	37
3.4	Redispergace mikrogelů v organickém rozpouštědle.....	38
3.5	Zhotovení nátěrových systémů na bázi akrylátových pojiv a mikrogelů .....	38
3.5.1	Vzorový výpočet .....	39
3.6	Zhotovení nátěrových filmů a studium jejich vlastností .....	43
	• Extrahovatelný podíl .....	44
3.7	Popis použitých metod měření .....	44
3.7.1	Stanovení sušiny .....	44
3.7.2	Měření pH .....	45
3.7.3	Stanovení velikosti částic metodou dynamického rozptylu světla .....	45
3.7.4	Stanovení teploty skelného přechodu diferenční skenovací kalorimetrií .....	45

3.7.5	Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda.....	46
3.7.6	Stanovení tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle Perzose.....	46
3.7.7	Měření tloušťky.....	46
3.7.8	Popis vzhledu.....	47
3.7.9	Povrchová tvrdost tužkami.....	47
3.7.10	Přilnavost mřížkovou zkouškou.....	48
3.7.11	Chemická odolnost vůči methylethylketonu.....	48
3.7.12	Stanovení lesku nátěrových filmů.....	49
3.7.13	Zkouška odolnosti vůči pádu závaží.....	49
3.7.14	Ohybová zkouška.....	49
3.7.15	Zkouška hloubením.....	50
3.7.16	Stanovení extrahovatelného podílu.....	50
3.7.17	Stanovení odolnosti vůči kapalinám - kloboučková metoda.....	51
4	Výsledky a vyhodnocení.....	52
4.1	Hodnocení vodných disperzí mikrogelových částic.....	52
4.1.1	pH vodných disperzí mikrogelových částic.....	52
4.1.2	Zdánlivá viskozita disperzí mikrogelových částic.....	52
4.1.3	Obsah sušiny.....	53
4.2	Hodnocení mikrogelů.....	53
4.2.1	Velikost částic stanovená metodou DLS.....	53
4.2.2	Teplota skelného přechodu diferenční skenovací kalorimetrií.....	53
4.3	Hodnocení nátěrových filmů.....	53
4.3.1	Stanovení tvrdosti tlumením kyvadla podle Perzose.....	53
4.3.2	Měření tloušťky.....	57
4.3.3	Vzhled filmů.....	58
4.3.4	Povrchová tvrdost tužkami.....	64
4.3.5	Přilnavost mřížkovou zkouškou.....	65
4.3.6	Chemická odolnost vůči methylethylketon.....	66
4.3.7	Stanovení lesku nátěrových filmů.....	67
4.3.8	Zkouška odolnosti vůči pádu závaží.....	71
4.3.9	Zkouška hloubením.....	72
4.3.10	Ohybová zkouška.....	73
4.3.11	Extrahovatelný podíl.....	74
4.3.12	Stanovení teploty skelného přechodu diferenční skenovací kalorimetrií.....	75
4.3.13	Stanovení odolnosti vůči kapalinám - kloboučková metoda.....	76
5	Závěr.....	79

6	Použitá literatura .....	80
7	Příloha .....	83
7.1	Stanovení velikosti částic mikrogelů RM1 a RM2 .....	83
7.2	Stanovení teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) mikrogelů RM1 a RM2 .....	87
7.3	Stanovení $T_g$ vytvořených polymerních materiálů na bázi akrylátového pojiva a mikrogelů RM1 popř. RM2.....	90

**Seznam tabulek**

Tabulka 1: Zkratky použitých monomerů a jejich molární hmotnost .....	33
Tabulka 2: Typické vlastnosti komerčních akrylátových pojiv udávané výrobcem.....	34
Tabulka 3: Typické vlastnosti a výrobce použitého tvrdidla .....	34
Tabulka 4: molární hmotnost a výrobce kapalin použitých pro stanovení chemické odolnosti nátěrových filmů.....	35
Tabulka 5: Složení polymeračního systému .....	36
Tabulka 6: Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu reaktivních mikrogelů.....	36
Tabulka 7: Navážky mikrogelů RM1 v MEK, pryskyřice Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA .....	41
Tabulka 8: Navážky mikrogelů RM1 v MEK, pryskyřice Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N 3390 BA .....	41
Tabulka 9: Navážky mikrogelů RM2 v MEK, pryskyřice Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA .....	41
Tabulka 10: Navážky mikrogelů RM2 v MEK, pryskyřice Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N 3390 BA .....	42
Tabulka 11: Odpařené množství MEK ze systému tvořený akrylátovou pryskyřicí Desmophen 670 BA a mikrogely RM1 a RM2 .....	42
Tabulka 12: Odpařené množství MEK ze systému tvořeného akrylátovou pryskyřicí Synthalat A 141 HS a mikrogely RM1 a RM2 .....	42
Tabulka 13: Vlastnosti mikrogelů RM1 a RM2, pryskyřice Synthlalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N 3390 BA .....	43
Tabulka 14: Vlastnosti mikrogelů RM1 a RM2, pryskyřice Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N 3390 BA .....	43
Tabulka 15: Kritéria hodnocení vzhledu nátěrů z latexů .....	47
Tabulka 16: Sada použitých tužek a jejich tvrdost .....	47
Tabulka 17: Klasifikace přilnavosti nátěru mřížkovou zkouškou .....	48
Tabulka 18: Hodnocení vzhledu nátěrových filmů.....	51
Tabulka 19: Viskozita a pH připravených vodných disperzí RM1 a RM2 .....	52
Tabulka 20: Tloušťka vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů .....	57
Tabulka 21: Tloušťka vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů (nanesených na skleněných podložkách).....	58
Tabulka 22: Tloušťka vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů (nanesených na kovových podložkách).....	58

Tabulka 23: Tloušťka vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů (nanesených na kovových podložkách).....	58
Tabulka 24: Vzhled nátěrových filmů s různým obsahem mikrogelů RM1.....	59
Tabulka 25: Vzhled nátěrových filmů s různým obsahem mikrogelů RM2.....	60
Tabulka 26: Povrchová tvrdost tužkami u nátěrů tvořených mikrogely RM1 a RM2, akrylátovými pojivy a tvrdidlem.....	64
Tabulka 27: Přílnavost nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM1, pojivy Desmophen 670BA, Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA.....	65
Tabulka 28: Přílnavost nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM2, pojivy Desmophen 670 BA, Synthalat A 141 HS a Desmodur N3390 BA.....	65
Tabulka 29: Odolnost nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM1, pojiv a tvrdidla vůči působení MEK.....	66
Tabulka 30: Odolnost nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM2, pojiv a tvrdidla vůči působení MEK.....	66
Tabulka 31: Lesk nátěru na bázi mikrogelů RM1, pojiv a tvrdidla při úhlech pozorování 20°;60°;85°.....	67
Tabulka 32: Lesk nátěru na bázi mikrogelů RM2, pojiv a tvrdidla při úhlech pozorování 20°;60°;85°.....	68
Tabulka 33: Odolnost vůči pádu závaží u nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM1 (s odlišným obsahem mikrogelů), Desmophen 670 BA, Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA.....	71
Tabulka 34: Odolnost vůči pádu závaží u nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM2 (s odlišným obsahem mikrogelů), pojiv Desmophen 670 BA, Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA.....	72
Tabulka 35: Výsledky zkoušky hloubením vytvořených nátěrových filmů obsahující mikrogely RM1 popř. RM2 a akrylátová pojiva Desmophen 670 BA, Synthalat A 141 a tvrdidlo Desmodur N3390 BA.....	73
Tabulka 36: Zkouška ohybu obsahující mikrogely RM1 a RM2, akrylátová pojiva a tvrdidlo.....	74
Tabulka 37: Obsah gelu v nátěrových systémech obsahující 30 hm. % mikrogelů RM1 a RM2.....	74
Tabulka 38: Teploty skelného přechodu nátěrových filmů na bázi pryskyřice Synthalat A141 HS, popř. Desmophen 670 BA s různým obsahem mikrogelů RM1 a RM2.....	75

Tabulka 39: Výsledky chemické odolnosti nátěrových filmů na bázi akrylátového pojiva Synthalat A 141 HS vůči kapalinám.....	77
Tabulka 40: Výsledky chemické odolnosti nátěrových filmů na bázi akrylátového pojiva Demophen 670 BA vůči kapalinám.....	78

**Seznam grafů**

Graf 1: Změna relativní tvrdosti nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM1, pojiva Synthalat A 141 HS, tvrdidla Desmodur N3390BA v závislosti na době od nanesení nátěru.....	55
Graf 2: Změna relativní tvrdosti nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM1, pojiva Desmophen 670 BA, tvrdidla Desmodur N3390BA v závislosti na době od nanesení nátěru.....	55
Graf 3: Změna relativní tvrdosti nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM2, pojiva Synthalat A 141 HS, tvrdidla Desmodur N3390BA v závislosti na době od nanesení nátěru.....	56
Graf 4: Změna relativní tvrdosti nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM2, pojiva Desmophen 670 BA, tvrdidla Desmodur N3390BA v závislosti na době od nanesení nátěru.....	56
Graf 5: Porovnání naměřených hodnot lesku při úhlech 20 °, 60 ° a 85 °, nátěrových filmů tvořených mikrogely RM2, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA .....	69
Graf 6: Porovnání naměřených hodnot lesku při úhlech 20 °, 60 ° a 85 °, nátěrových filmů tvořených mikrogely RM2, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA .....	69
Graf 7: Porovnání naměřených hodnot lesku při úhlech 20 °, 60 ° a 85 °, nátěrových filmů tvořených mikrogely RM1, pojivem Desmodur 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA .....	70
Graf 8: Porovnání naměřených hodnot lesku, pozorovaných při úhlech 20°;60° a 85°, nátěrového filmu RM1, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA .....	70

**Seznam obrázků**

Obrázek 1: Zobrazuje částici mikrogelu ve špatném rozpouštědle (a) a v dobrém rozpouštědle (b)	22
Obrázek 2: Znázornění difuze monomeru z kapek do micel (pomocí šipek), ve kterých probíhá polymerace	25
Obrázek 3: Schéma homogenní nukleace částic	26
Obrázek 4: Schématické zobrazení adičních reakcí rostoucího řetězce radikálu mono - divinylových monomerů	28
Obrázek 5: Přímá solubilizace (a) nepolárních látek, (b) polárně-nepolárních látek, (c) polárních látek v malých ionogenních micelách, (d) nepolárních látek v McBainových micelách, (e) nepolárních a polárních látek v neionogenních micelách	31
Obrázek 6: Polymerizační aparatura pro přípravu latexu: 1-míchadlo, 2-chladič, 3-reakční nádoba, 4-vodní lázeň, 5-emulgační baňka, 6-přívod monomeru, 7-ponorné ohřívací těleso, 8-přívod inertního plynu	37
Obrázek 7: Aparatura na zahuštění disperze zbotnalých částic mikrogelu v rozpouštědle MEK: 1-míchadlo, 2-kádinka se zahušťovaným systémem	39
Obrázek 8: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	60
Obrázek 9: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 10 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	60
Obrázek 10: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 20 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	61
Obrázek 11: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 30 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	



.....	61
Obrázek 12: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 10 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	.....61
Obrázek 12: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 10 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	.....61
Obrázek 13: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 20 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	.....61
Obrázek 14: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 30 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	.....62
Obrázek 15: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	.....62
Obrázek 16: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 10 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	.....62
Obrázek 17: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 20 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	.....62
Obrázek 18: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 30 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	.....63
Obrázek 19: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 10 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	.....63
Obrázek 20: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 20 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA	.....63

Obrázek 21: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 30 hm. %. pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA

.....63

**Seznam zkratk**

MEK	Methylethylketon
DSC	Differential scanning calorimetry (Diferenciální skenovací kalorimetrie)
THF	Tetrahydrofuran
Tg	Teplota skelného přechodu
DLS	Dynamic Light Scattering (Dynamický rozptyl světla)
polyNIPAM	poly (N-isopropylakrylamid)
SFEP	surfactant-free emulsion polymerisation (emulzní polymerace bez použití povrchově aktivní látky)
PS	Polystyren
AMA	Allymethakrylát
CMC	Kritická micelární koncentrace
MMA	Methylmethakrylát
HEMA	2-Hydroxyethylmethakrylát
BMA	Butylmethakrylát

## 1 Úvod

Pojem mikrogel poprvé použil Wiliam O. Baker před více než 70 lety. Tehdy popsal vznik mikrogelů během přípravy syntetického kaučuku [1]. Avšak poprvé byly mikrogely připraveny Staudingerem a Husemannem, když polymerovali divinilbenzen ve zředěném roztoku dobrého rozpouštědla, aby připravili nabitelné zesíťované polymerní částice [2].

Mikrogely různého složení kopolymeru, různé velikosti částic a tvaru našly uplatnění v mnoha oborech lidské činnosti. Avšak hlavní uplatnění nachází mikrogely v průmyslu nátěrových hmot. Původní důvod pro použití mikrogelů jako součást nátěrových hmot vycházel z předpisů US EPA, který vyžadoval snížení obsahu těkavé složky ve složení nátěrové hmoty. Velká výhoda použití mikrogelů jako součást nátěrových hmot je zlepšení vzhledu naneseného filmu nátěru i mechanických vlastností a ovlivnění reologických vlastností [2,3]. Další slibné využití mikrogelů se nachází ve farmaceutickém průmyslu, jako systém dodávání léčiv. Tato mikro-zapouzdřecí technika spoléhá na rozvoj citlivých spouštěcích mechanismů, kdy cílové buňky (např. rakovinné) spustí botnání a tím uvolní léčivé látky, které jsou ukotveny uvnitř těchto částic [4].

Cílem této práce je příprava strukturovaných funkcionalizovaných mikrogelových částic technikou emulzní polymerace, zkoumání jejich vlastností a posouzení možnosti využití reaktivních mikrogelových částic v rozpouštědlových pojivových nátěrových systémech.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Mikrogely

Mikrogely mohou být charakterizovány jako submikronové (velikost částic v řádu nanometrů až mikrometrů) intramolekulárně zesítené polymerní částice, které mají schopnost botnat v dobrých rozpouštědlech. Avšak v literatuře se může vyskytovat více pojmů popisujících tyto částice. Mnoho autorů, kteří pracují s vodnými disperzemi mikrogelů, používá pojem hydrogel, latexové částice, mikrosféry [2,5].

### 2.2 Funkcionalizované (reaktivní) mikrogely

Významnou kapitolu mikrogelů tvoří tzv. funkcionalizované mikrogely. Jsou to částice s funkčními skupinami, které se vyskytují uvnitř i vně molekuly a to z důvodu následné reakce s vhodným reakčním partnerem často i pro zlepšení koloidní stability v případě latexového systému[3]. Mohou se připravovat polymerací za použití vícefunkčních monomerů. Takto připravené látky jsou schopny dalších reakcí, protože všechny funkční skupiny použitých monomerů se nemusí zapojit do sítě.

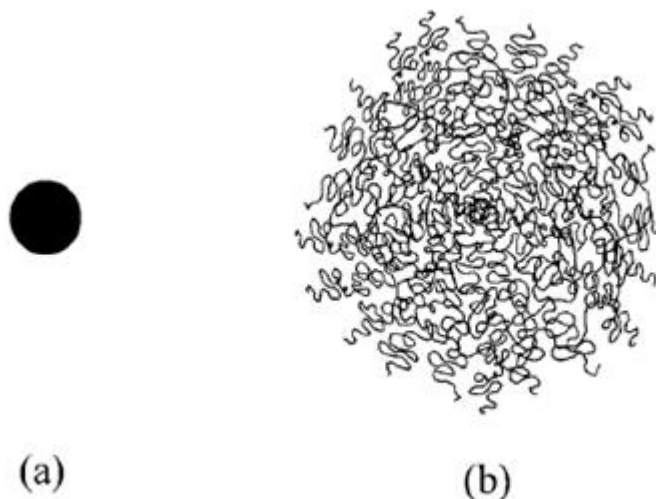
Možné komplikace, které se týkají reaktivních mikrogelů, jsou spojené především s jejich skladováním, čištěním a izolací, protože nezreagované reaktivní skupiny mohou podléhat dalším radikálovým reakcím např. se vzdušným kyslíkem. Proto je nutné zabránit kontaktu se vzduchem během izolace i čištění. Navíc je doporučeno provádět skladování mikrogelů pod ochrannou atmosférou [6].

### 2.3 Vlastnosti mikrogelů

Vlastnosti mikrogelů jsou ovlivněny chemickým složením, velikostí částic, strukturou a stupněm zesítení. Velký vliv na vlastnosti mikrogelů má i prostředí, ve kterém se částice nachází.

Na rozdíl od rozvětvených či lineárních polymerů jsou částice mikrogelů nerozpustné. Jestliže shluklé částice mikrogelu umístíme do dobrého rozpouštědla, dochází pouze k botnání těchto částic a dříve nedostupné segmenty řetězců mikrogelu se stávají přístupnými. Botnání u mikrogelů je nejvíce ovlivněno stupněm zesítení, avšak účinek rozpouštědla, teploty, pH, iontové síly a elektrického pole nesmíme také opomenout [9]. Na obrázku 1 lze vidět částici

mikrogelů v dobrém a špatném rozpouštědle. Jak je z obrázku patrné, částice mikrogelů, které se nacházejí v prostředí špatného rozpouštědla, mají tendenci se shlukovat (segmenty řetězce se snaží shlukovat do intramolekulárních seskupení a vyhnout se tak styku s molekulami rozpouštědla). Zatímco v prostředí dobrého rozpouštědla se řetězce expandují a začínají botnat [2,13].



Obrázek 1: Zobrazuje částice mikrogelů ve špatném rozpouštědle (a) a v dobrém rozpouštědle (b) [2]

Při srovnávání rychlosti botnání a smršťování mikrogelů a makrogelů zjistili Tanaka a kol. [2], že rychlost botnání mikrogelů je až osmkrát rychlejší než u makrogelů. Na tento fakt přišli při zkoumání závislosti rychlosti botnání na velikosti částic. Výzkum prováděli pro kulové polyakrylamidové mikrogely. Sledovali Čas ( $\tau$ ), který charakterizuje rychlost botnání a představuje místo, kde došlo k 75% nabotnání mikrogelů. Zjistili, že  $\tau$  je úměrné druhé mocnině poloměru částice. Za předpokladu, že je tento vztah použitelný pro částice mikrogelů, se dá očekávat, že hodnota  $\tau$  bude osmkrát větší (tudíž rychlost botnání mikrogelů bude osmkrát rychlejší než u makrogelů) [2].

Další vlastností mikrogelů je jejich deformovatelnost. Tato vlastnost má významný vliv na jejich reologické chování. Zředěná mikrogelová disperze se chová jako Newtonská kapalina, zatímco koncentrované disperze vykazují thixotropní chování. Při srovnání stejně koncentrovaných disperzí, nabotnalé částice (s pevným povrchem) výrazně zvyšují viskozitu disperze vzhledem k efektivnějšímu hydrodynamickému průměru nabotnalé částice.

Zajímavou vlastností některých mikrogelů je citlivost na teplo. V roce 1978 připravil Philip Chibante [7] první zaznamenaný vodný na teplo citlivý mikrogel. Jednalo se o poly(N

– isopropylakrylamid) neboli polyNIPAM. Avšak první odborná zpráva, týkající se přípravy a popisu teplotně citlivých vodných mikrogelů na bázi polyNIPAM, byla zveřejněna až v roce 1986 [7]. Zajímavou vlastností polyNIPAM je, že při teplotě rozpouštědla nad 32 °C částice polyNIPAM vratně přechází z nabotnalého hydratovaného stavu do dehydratovaného. V dehydratovaném stavu mikrogely ztrácí asi 90 % ze svého objemu. Tato vlastnost má potenciál ve farmaceutickém průmyslu a chemické výrobě, protože by se jí dalo využít pro absorpci různých proteinů nebo dávkování léčiv a katalyzátorů [4–20].

## 2.4 Použití mikrogelů

Velké uplatnění mikrogely nachází v průmyslu nátěrových hmot, zejména se jedná o látky na bázi akrylátů, styrenu a divinylbenzenu. Mikrogelové částice pomáhají zlepšovat zpracovatelnost nátěrových hmot, zlepšují mechanické vlastnosti vytvrzených nátěrových filmů a vzhled filmu. Mezi mechanické vlastnosti, které pomáhají zlepšovat, patří například tvrdost, houževnatost a elasticita [11].

V předchozích kapitolách bylo zmíněno, že mikrogelové částice mají velký potenciál uplatnění ve farmaceutickém průmyslu, biochemii a v medicíně jako nosiče léčiv, katalyzátorů, proteinů, různých enzymů apod.

Veliký zájem vzbudily mikrogely, které jsou citlivé na změny prostředí. Sawai a kol. vyvinuli [2] systém složený z elektrody, která způsobuje změnu pH a mikrogelu citlivého na pH. Mikrogel je na bázi methylmethakrylátu a kyseliny akrylové. Nabízí se možnost využít tento systém pro elektrooptické účely, jelikož mikrogel botná (se změnou pH), či dochází ke flokulaci, deflokulaci a smršťování. Slibně se jeví mikrogely na bázi polyNIPAM (kapitola 2.3). U těchto látek se využívá jejich citlivost na teplo [8–10]. Pro svoji schopnost vylučovat a vázat ionty ze své vnitřní struktury jsou tyto částice navrženy k odstraňování těžkých kovů nebo jiných kontaminujících iontů z odpadních vod.

Slibně se také vyvíjí využití mikrogelů v tiskařském průmyslu. Mikrogely mohou být funkcionalizovány za vzniku foto-zesíťovaných částic. Velký povrch a dobré vlastnosti nátěru umožnily využít funkcionalizované mikrogely na tiskařské offsetové desky s působivými výsledky [2].

## 2.5 Příprava mikrogelů

Mikrogelové částice se připravují radikálovou polymerací v roztoku nebo, a to častěji, emulzní radikálovou polymerací. Roztokovou polymeraci je vhodné využít v okamžiku, kdy reaguje velké množství síťujících monomerů. Dochází k upřednostňování intramolekulárních síťovacích interakcí před interakcemi intermolekulárními [12]. Značnou nevýhodou roztokové polymerace při vysokých koncentracích a konverzí je vznik částic s rozdílnou velikostí (může docházet ke vzniku až makročástic). Vysvětlením vzniku makroskopických částic je chybějící elektrostatická stabilizace během procesu, proto dochází k mezimolekulárním interakcím mezi řetězci polymerních částic mikrogelů.

Z důvodu nevýhod roztokové polymerace se upřednostňuje použití emulzní polymerace. Emulzní polymerace je univerzální technika, která poskytuje částice s úzkým rozpětím velikostí. Lze ji uskutečnit s přidáním povrchově aktivní látky (také někdy označována jako konvekční emulzní polymerace), nebo bez přidané povrchově aktivní látky (SFEP - surfactant-free emulsion polymerisation). Konvekční emulzní polymerace umožňuje přípravu velmi malých částic mikrogelu (průměr částic je menší než 150 nm). Problémem tohoto způsobu provedení polymerace je obtížné odstranění zbytků povrchově aktivní látky. Tento problém u techniky SFEP nehrozí. Techniku SFEP použil Goodwin na přípravu nenabíjených latexových částic polystyrenu, dále je hojně využívána na přípravu poly(NIPAM), polystyrenových (PS) a polymethylmethakrylát mikrogelových systémů [2]. Následující kapitola (2.5.1) bude věnována emulzní polymeraci (za přítomnosti povrchově aktivní látky) a mechanismu tvorby částic mikrogelů.

### 2.5.1 Emulzní polymerace

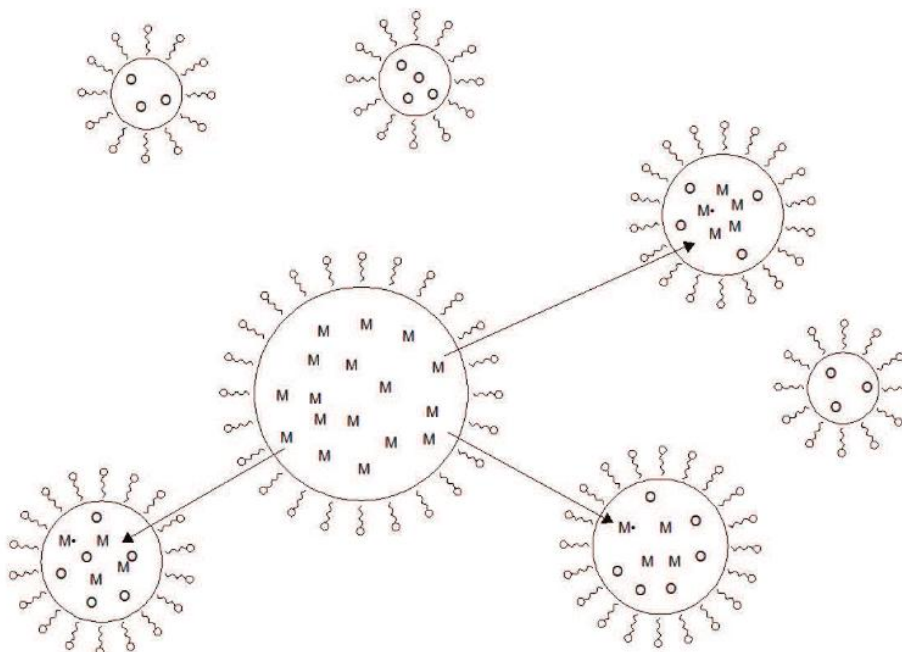
Emulzní polymerace je radikálová polyreakce, která probíhá nejčastěji ve vodném prostředí za přítomnosti povrchově aktivní látky. Emulzní polymerace je iniciovaná látkami, které jsou ve vodě méně či více rozpustné [13,14]. Výsledkem je disperze polymeru ve vodě, velikost částic (resp. jejich průměr) se pohybuje v desítkách až stovkách nanometrů. Koloidní stabilita systému je zajišťována v převážné většině elektrostatickým nábojem na povrchu částic a v některých případech ochrannými koloidy (tzv. stérická stabilizace). Polymerace se účastní tyto složky – iniciátor, voda, monomer, emulgátor.



### 2.5.1.1 Micelární model nukleace částic [13]

První obecnou teorii emulzní polymerace představil Harkins. Avšak kinetické vztahy, které se týkají emulzní polymerace, odvodili Smith a Ewart. Myšlenka Harkinsovy teorie tkví v tom, že k iniciaci dochází proniknutím aniontu iniciátoru do micely, avšak tato představa je nepravděpodobná z důvodu záporného povrchového náboje micel. Dnes je Harkinsova představa nahrazena myšlenkou iniciace monomeru ve vodné fázi, jelikož určité množství molekul monomeru se nachází rozpuštěno ve vodné fázi. Kapky monomeru obaleného tenzidem slouží jako zásobárny molekul monomeru (zobrazeno na obrázku 2), které jsou dopravovány k rostoucímu řetězci radikálu pomocí difuze. Po vyčerpání monomeru z kapek i rozpuštěného monomeru ve vodě nemůže docházet k vytváření nových částic. Polymerizace poté probíhá pouze v samotných polymer-monomerních částicích. Micelární model nukleace vychází z předpokladu, že monomery jsou ve vodě nerozpustné. Avšak monomery jsou více či méně rozpustné, takže můžeme předpokládat polymeraci i ve vodné fázi.

Tento model emulzní polymerace však není jediný. Další model nukleace částic vychází z předpokladu homogenní nukleace částic.

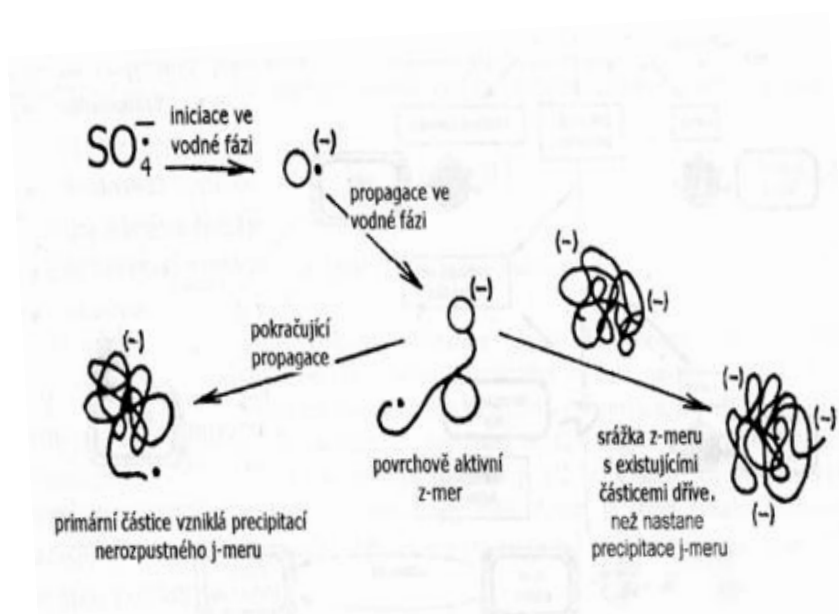


Obrázek 2: Znázornění difuze monomeru z kapek do micel (pomocí šipek), ve kterých probíhá polymerace [27]

### 2.5.1.2 Model homogenní nukleace částic [13]

Tento model (obrázek 3) nukleace částic vypracoval Fitch, který vycházel z poznatků polymerace částečně rozpustných monomerů. V počáteční fázi vznikají oligomerní radikály, které jsou rozpustné ve vodě, a které se po dosažení kritické velikosti vysrážejí za vzniku primárních částic. Radikály oligomeru se v další fázi zapojují do polymerace dvojným způsobem: vznikají z nich samostatné částice a jsou pohlcovány částicemi, které už existují.

Oba modely se v praxi doplňují. O tom, který z modelů převládá, rozhoduje rozpustnost monomeru ve vodě a také koncentrace tenzidu (koncentrace a přítomnost micel).



Obrázek 3: Schéma homogenní nukleace částic [13]

### 2.5.1.3 Mechanismus emulzní polymerace [13]

Emulzní polymeraci patří do skupiny řetězových polyreakcí. Řetězovým mechanismem polymerují látky s dvojnými vazbami nebo heterocyklickou strukturou. Dvojná vazba se štěpí homolyticky za vzniku 2 radikálů. Štěpením dvojně vazby nebo otevřením heterocyklu je umožněno připojování monomerů do řetězce. Při polymeraci nenasyčených monomerů (obsahují násobnou vazbu) dochází ke zmenšení objemu v důsledku těsnějšího uspořádání molekul monomerů ve vznikajícím polymeru

Každá řetězová reakce se dělí na několik fází:

- Iniclace
- Propagace
- Terminace

Řetězové polyreakce dělíme na radikálové, iontové, koordinační a polymerace s otevřením kruhu. Emulzní polymerace probíhá radikálovým mechanismem, a tudíž následující kapitola bude pojednávat o radikálovém mechanismu polymerace.

#### 2.5.1.4 Radikálová polymerace [13]

Důvodem, proč jsou nenasycené látky schopny reagovat radikálovým mechanismem, plyne z charakteru dvojné vazby. Dvojná vazba je tvořena vazbou  $\pi$  a vazbou  $\sigma$ . První jmenovaná vazba je labilní a snadno se štěpí. Elektrony z  $\pi$  vazby poté mohou vstupovat do chemické reakce. Aktivní centrem je volný radikál. Je to částice s nepárovým elektronem. Přítomnost nepárového elektronu má za následek velmi snadnou reakci s molekulou monomeru. Polymerace je zahájena napojením molekuly monomeru na částici radikálu. Tento krok se označuje jako iniciace, přičemž dochází k přenesení aktivního centra na konec rostoucí molekuly. Proces, při kterém se na radikál navazují další nové molekuly monomeru, přičemž dochází k přenesení aktivního místa, se označuje jako propagace. Nově připojené monomerní jednotky jsou spojeny kovalentní vazbou.

Při radikálové polymeraci dochází také k uvolňování tepla (jsou exotermní). Uvolňování tepla vyplývá z rozdílů energie mezi  $\pi$  vazbou a  $\sigma$  vazbou. Růst řetězce polymeru je ukončen vzájemnou reakcí dvou radikálů. Nepárové elektrony reagujících radikálů vytvoří kovalentní vazbu. Tento krok tj. ukončení růstu řetězce polymeru se označuje jako terminace. Terminace může nastat několika způsoby:

- Terminace rekombinací – spojení dvou radikálů pomocí kovalentní vazby za vzniku jedné makromolekuly
- Terminace disproportionací – přenesení vodíku z jednoho rostoucího řetězce na druhý

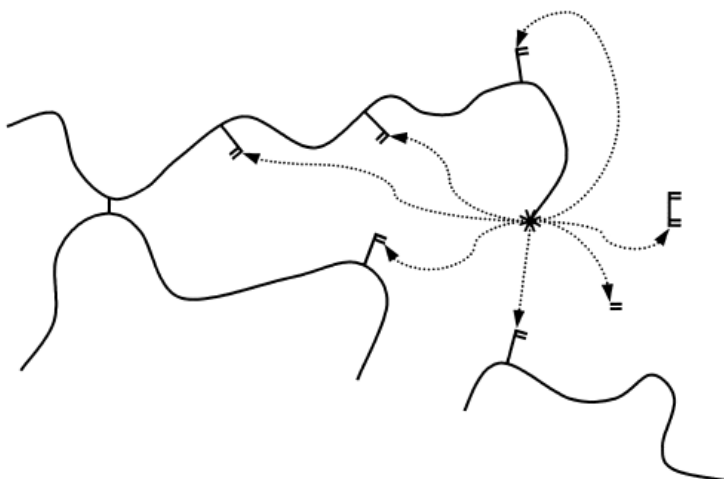
Kromě terminace může také docházet k transferu neboli přenosu aktivního centra na jinou částici. K transferu může docházet mezi molekulami monomeru, iniciátoru, polymeru, rozpouštědla, inhibitoru, retardéru nebo jiné záměrně zvolené látky nazývané regulátor

molekulové hmotnosti. Přenosové reakce obvykle způsobují větvení řetězců a zvýšení relativní molekulové hmotnosti. Ovlivňují také polymerační stupeň, ale nemají vliv na tzv. kinetickou délku řetězce neboli celkový počet růstových kroků, které se uskutečnily po dobu života radikálu.

#### 2.5.1.5 Síťování při radikálové polymeraci [14]

Na začátku polymerace se v reakčním systému nachází jen malý počet polymerních řetězců, které obsahují dvojně vazby. Pravděpodobnost vytváření intermolekulárních spojů je z toho důvodu velmi nízká. Ale k tzv. cyklizaci může docházet již od počátku polymerace avšak za předpokladu, že omezená pohyblivost řetězců nebrání vzniku cyklické struktury. Z tohoto důvodu, jsou prvními spoji, které se vytvoří, téměř výhradně spoje intramolekulární. Na obrázku 4 je znázornění možných adičních reakcí rostoucího makroradikálu při radikálové polymeraci mono- a divinylových monomerů. Aktivní centrum, které se nachází na konci rostoucího radikálu, může reagovat:

- s dvojnými vazbami na dalších, kovalentně nepřipojených řetězcích (intermolekulární síťování)
- s dvojnými vazbami mono- nebo multivinylového monomeru
- s dvojnými vazbami na stejném řetězci nebo řetězcích již chemicky spojených s tímto řetězcem (intermolekulární síťování, tzv. cyklizace)



Obrázek 4: Schématické zobrazení adičních reakcí rostoucího řetězce radikálu mono - divinylových monomerů [26]

Při síťovacích radikálových polymeracích dochází, kromě cyklizace, i ke snížení reaktivity nezreagovaných dvojných vazeb ve vzniklých molekulách. Pokles reaktivity nezreagovaných dvojných vazeb je způsoben vznikem cyklů, protože dvojně vazby jsou zachyceny ve vnitřní zesítené struktuře.

Již na počátku radikálové polymerace se vytváří kompaktní a vnitřně zesítené molekuly. Dvojně vazby, které se nacházejí uvnitř zesítené struktury, se nemohou z prostorových důvodů účastnit dalších polymerací. Na polymeraci se mohou podílet pouze dvojně vazby nacházející se v okrajových částech řetězce. Při spojování primárních kompaktních molekul dochází ke zgelovatění reakčního systému. Uplatňuje se tzv. Trommsdorffův efekt.

#### **2.5.1.6 Trommsdorffův jev [13]**

Při praktických polymeracích prováděných v bloku nebo koncentrovaných roztocích do vysokého stupně se viskozita reakční směsi zvyšuje. Zvýšená viskozita neovlivňuje rychlost rozpadu iniciátoru a nepříliš významně neovlivňuje ani rychlost propagace. Difuze malých molekul monomeru se zpomaluje až při dosažení skelného přechodu. Avšak zvýšením viskozity může mít za následek výrazné snížení rychlosti terminace, neboť se snižuje pohyblivost velkých rostoucích radikálů. To má za následek zvýšení polymeračního stupně a zvýšení polymerační rychlosti.

#### **2.5.1.7 Základní složky účastníci se emulzní polymerace [13]**

V úvodu kapitoly, která je věnovaná emulzní polymeraci, bylo částečně nastíněno, jaké látky se této polyreakce účastní. Následující odstavce se budou proto hlouběji zabývat funkcí a vlastnostmi některých těchto složek. Základními složkami emulzní polymerace jsou:

- voda s nízkým obsahem elektrolytů
- monomer, který je částečně nebo nerozpustný ve vodě
- iniciátor rozpustný ve vodě (nejčastěji to bývá peroxodisíran)
- emulgátor neboli tenzid (též surfaktant)

### 2.5.1.7.1 Tenzidy

Tenzidy jsou povrchově aktivní látky, které snižují povrchové napětí kapalin nebo mezifázové napětí dvou či více kapalin, které jsou navzájem nemísitelné. V literatuře se můžeme také setkat s pojmem surfaktant nebo také stabilizátor. Všechny tyto termíny označují povrchově aktivní látky. Ve struktuře tenzidů se nachází část polární (hydrofilní) a část nepochární (hydrofobní). Polární část molekuly tenzidu se vyznačuje určitou rozpustností ve vodě. Dle chemické povahy jsou tenzidy děleny na ionogenní (ve vodě disociují) a neionogenní (ve vodě nedisociují). Dále tenzidy dělíme podle náboje disociované částice na anionaktivní a kationaktivní [13].

Amfifilní<sup>1</sup> vlastnost tenzidů se projevuje nejvíce ve vodních roztocích, ve kterých dochází k orientované adsorpci molekul na fázovém rozhraní a k tvorbě micel. Micely jsou schopny solubilizovat<sup>2</sup> organické kapaliny. Na obrázku 5 jsou zobrazeny různé druhy solubilizace. Hydrofilní části jsou obklopeny s molekulami vody, zatímco hydrofobní části jsou odpuzovány. To opět způsobuje adsorpci molekul tenzidu na fázovém rozhraní vzduch – voda za vzniku povrchového filmu, který je rozpustný. Pokud je v roztoku přítomna i olejová fáze, amfifilní molekuly se na fázovém rozhraní adsorbují tak, že hydrofilní část směřuje do vodné fáze a hydrofobní část směřuje do olejové fáze [14].

Pokud se v systému vyskytuje mnohem více molekul tenzidu, než kolik se jich může umístit na mezifázovém rozhraní, molekuly tenzidu se hydrofobní částí začnou navzájem asociovat, čímž si vytvářejí vlastní olejovou fázi, která je obklopena hydrofilními skupinami směřujícími do vodné fáze. Tímto procesem asociace a orientace vznikají micely. Koncentrace, při které existuje již patrná koncentrace micel, je tzv. kritická micelární koncentrace (CMC). V podstatě je to kritická koncentrace tenzidu pro tvorbu micel a její hodnota se udává většinou v hmotnostních procentech [13].

Ještě důležitější vlastností vodných roztoků tenzidů o koncentracích, které jsou vyšší než CMC je solubilizace. Proces solubilizace vyplývá ze struktury micel. Asociované hydrofobní části molekul vytváří centra, ve kterých se mohou nahromadit značná množství nepolárních kapalin.

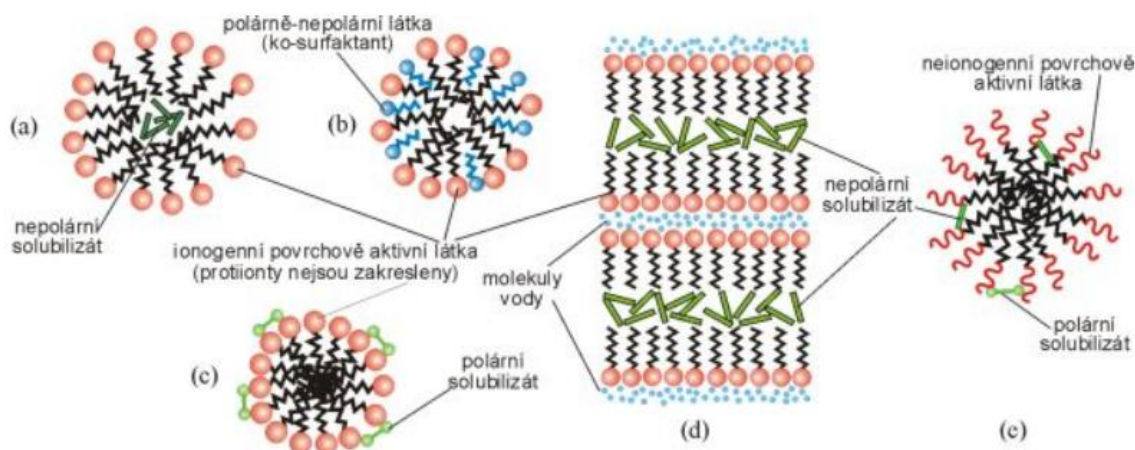
Polymerní emulgátory jsou nejčastěji blokové kopolymery se sterickou stabilizací. Hydrofobní část je absorbovaná na povrchu polymerních částic, popřípadě může pronikat do

---

<sup>1</sup> Molekula skládající se z části hydrofilní představované polární skupinou, a z části hydrofobní.

<sup>2</sup> Pochod, při němž jsou do micel tenzidu včleňovány molekuly další látky.

vnitřní struktury polymerů. Hydrofilní část vyčnívá ven z povrchu částic a tvoří ochrannou vrstvu, která zabráňuje flokulaci.



Obrázek 5: Přímá solubilizace (a) nepolárních látek, (b) polárně-nepolárních látek, (c) polárních látek v malých ionogenních micelách, (d) nepolárních látek v McBainových micelách, (e) nepolárních a polárních látek v neionogenních micelách [28]

### 2.5.1.7.2 Iniciátory

Nejběžnější způsob provedení iniciace je použití různých druhů iniciátorů. Iniciátory se rozdělují na disociační a redoxní.

- Disociační iniciátory jsou termolabilní sloučeniny, které se teplem rozkládají na iontové radikály. Patří sem například peroxidy, peroxodisířany a azosloučeniny.
- Redoxní iniciátory se skládají ze složky oxidační tvořené peroxodisířany nebo peroxidem vodíku a redukční tvořené disířčitany, dithioničitany atd. Výhodou těchto iniciátorů je snížení teploty polymerace ve srovnání s disociačními iniciátory. Možnou nevýhodou je ztráta iniciátoru při polymeraci.

Rychlost rozpadu iniciátoru závisí jednak na teplotě a jednak na struktuře použitého iniciátoru. Rozpad iniciátoru je reakce prvního řádu (rychlost chemické reakce závisí na koncentraci reaktantu) [21]. Rychlost rozpadu iniciátoru se vyjadřuje poločasem rozpadu  $\tau_{1/2}$ . Poločas rozpadu je doba, za kterou se za dané teploty rozloží  $\frac{1}{2}$  množství látky. Každý

indikátor má jiný poločas rozpadu. Pro praktické použití jsou vhodné takové iniciátory, které při dané teplotě mají poločas rozpadu několik hodin.

### **2.5.2 Technické provedení emulzní polymerace**

Z technologického aspektu lze obecně polymerace provádět kontinuálními postupy, vsádkovými (batch) postupy a také polokontinuálními postupy někdy označovanými jako semikontinuální [15].

Nejstarší provedení emulzní polymerace je vsádkové. Výroba se uskutečňuje na relativně jednoduchých míchaných reaktorech, které jsou vybaveny různým typem ohřevu a chlazení. Do míchaného reaktoru je předložena voda, monomery, které budou tvořit řetězec polymeru, dále se přidává tenzid a iniciátor. Polymerační reakci lze ovlivnit pouze výběrem reaktoru (tvaru reaktoru), změnou teploty, intenzitou míchání a tvarem míchadla [16].

V současnosti se pro emulzní polymeraci používá polokontinuální způsob provedení. Do reaktoru se monomer dávkuje ve formě čistého monomeru nebo ve formě emulze, která obsahuje monomer, vodu a část tenzidu. Pokud je monomer dávkován do reaktoru v malých dávkách může být rovnovážného stavu dosaženo ihned v počáteční fázi polymerace a v tomto ustáleném rovnovážném stavu probíhá polymerace až do konce dávkování směsi.



### 3 Experimentální část

#### 3.1 Přehled použitých chemikálií

##### 3.1.1 Chemikálie pro přípravu latexů

- **Monomery:** methylmethakrylát, allylmethakrylát, butylmethakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát (v tabulce 1 jsou uvedeny zkratky, molární hmotnosti a vzorce použitých monomerů).

Tabulka 1: Zkratky použitých monomerů a jejich molární hmotnost

Monomer	Zkratka	Vzorec	M (g/mol)	Výrobce
Methylmethakrylát	MMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_3$	100,1	Sigma-Aldrich
2-Hydroxyethylmethakrylát	HEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	130,1	
Allylmethakrylát	AMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	126,2	
Butylmethakrylát	BMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	142,2	

- **Iniciátor:** peroxodisíran amonný
  - vzorec:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
  - molární hmotnost: 228,2 g/mol
  - výrobce: Penta
- **Emulgátor:** Disponil FES 993 IS [22]
  - obsah sušiny: 30,5 hm. %
  - výrobce: BASF

##### 3.1.2 Ostatní chemikálie

- **Komerční akrylátová pojiva:** Synthalat A 141 HS [23], Desmophen 670 BA [24] (v tabulce 2 jsou uvedeny charakteristické vlastnosti a výrobce použitých pojiv)

Tabulka 2: Typické vlastnosti komerčních akrylátových pojiv udávané výrobcem

<b>Synthalat 141 HS</b>		
<b>Obsah sušiny (%)</b>	<b>Hydroxylové číslo (mg KOH/g)</b>	<b>Výrobce</b>
82,7	118,9	Synthopol Chemie
<b>Desmophen 670 BA</b>		
<b>Obsah sušiny (%)</b>	<b>Hydroxylové číslo (mg KOH/g)</b>	<b>Výrobce</b>
93,0	154,0	Bayer

- **Tvrdidlo:** Desmodur N3390 BA [25] (viz. tabulka 3)

Tabulka 3: Typické vlastnosti a výrobce použitého tvrdidla

<b>Desmodur N3390 BA</b>		
<b>Obsah sušiny (%)</b>	<b>NCO (%)</b>	<b>Výrobce</b>
93,0	19,6	Bayer

- **Rozpouštědlo použité ke studiu botnání mikrogelů:** methylethylketon (2 - butanon)
  - vzorec:  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$
  - molární hmotnost: 72,11 g/mol
  - výrobce: Lach-Ner
- **Kapaliny použité při stanovení chemické odolnosti nátěrových filmů**
  - 10% NaOH; 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; aceton, ethanol, 10 % amoniak (tabulka 4)

Tabulka 4: molární hmotnost a výrobce kapalin použitých pro stanovení chemické odolnosti nátěrových filmů

Látka	Molární hmotnost (g/mol)	Výrobce
NaOH	39,99	Penta
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,07	Penta
NH <sub>3</sub> (l)	17,03	Sach-Ner
Ethanol	46,07	Penta
aceton	58,08	Sach-Ner

### 3.2 Syntéza latexů

Latexy byly připraveny polokontinuální emulzní polymerací níže popsaným postupem. Reakce probíhala v aparatuře uvedené na obrázku 6.

- Do reakční nádoby byla předložena destilovaná voda a emulgátor dle níže uvedené receptury (tabulka 5). Bylo zapnuto míchadlo a přívod inertního plynu (N<sub>2</sub>) byl nastaven tak, aby vodním uzávěrem zpětného chladiče procházely bubliny. Reaktor byl vyhřát na 85 °C.
- Do emulgační baňky byla předložena destilovaná voda, iniciátor, emulgátor a monomery tvořící core dle receptury (tabulka 5 a 6). Mícháním byla vytvořena emulze monomerů. Po ustálení teploty v reakční nádobě na 85 °C a zhomogenizování emulze monomerů v emulgační baňce byl přidán iniciátor do reakční nádoby a za stálého míchání reakční směsi bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů. Přikapávání bylo nutné sledovat a regulovat, tak aby celková doba činila 90 minut. Po ukončení přikapu byla reakční směs udržována na teplotě 85 °C dalších 15 minut. Poté byl odebrán vzorek na zjištění velikosti částic.
- V emulgační baňce byla připravena emulze monomerů tvořící shell (tabula číslo 6). Mícháním byla vytvořena emulze monomerů. Po ustálení teploty v reakční nádobě na 85 °C a zhomogenizování emulze monomerů v emulgační baňce bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů. Přikapávání bylo nutné sledovat a regulovat, tak aby celková doba činila 90 minut. Po ukončení přikapu byla reakční směs udržována na teplotě 85 °C dalších 15 minut. Poté byl odebrán vzorek na zjištění velikosti částic.
- Vzniklý latex byl za neustálého míchání ochlazen v reakční nádobě pod inertní atmosférou na laboratorní teplotu a přefiltrován.

Tabulka 5: Složení polymeračního systému

<b>Násada do reaktoru</b>	<b>Hmotnost (g)</b>
<b>Disponil FES 993 IS</b>	0,5
<b>Voda</b>	115
<b>Peroxodisíran amonný</b>	0,4
<b>Emulze monomerů I - Core</b>	<b>Hmotnost (g)</b>
<b>Voda</b>	85
<b>Disponil FES 993 IS</b>	7,3
<b>Monomery I</b>	100
<b>Peroxodisíran amonný</b>	0,4
<b>Emulze monomerů II - Shell</b>	<b>Hmotnost (g)</b>
<b>Voda</b>	85
<b>Disponil FES 993 IS</b>	7,3
<b>Monomery II</b>	100
<b>Peroxodisíran amonný</b>	0,4

Tabulka 6: Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu reaktivních mikrogelů

<b>Monomer</b>	<b>Označení mikrogelu</b>			
	<b>RM1</b>		<b>RM2</b>	
	<b>Core (g)</b>	<b>Shell (g)</b>	<b>Core (g)</b>	<b>Shell (g)</b>
<b>MMA</b>	88	89,5	0	44,8
<b>BMA</b>	0	0	88	44,7
<b>HEMA</b>	10	10,0	10	10,0
<b>AMA</b>	2	0,5	2	0,5



Obrázek 6: Polymerizační aparatura pro přípravu latexu: 1-míchadlo, 2-chladič, 3-reakční nádoba, 4-vodní lázeň, 5-emulgační baňka, 6-přívod monomeru, 7-ponorné ohřívací těleso, 8-přívod inertního plynu

### 3.3 Popis připravených latexů

Latexy RM1 a RM2 byly popsány z hlediska těchto vlastností:

- **obsah sušiny**
- **pH**
  - stanovení pH bylo provedeno v den přípravy latexů při teplotě 23°C
- **velikost částic stanovená metodou DLS**
  - stanovení velikosti částic bylo provedeno firmou Synpo a.s. v Pardubicích
- **teplota skelného přechodu**
  - teplota skelného přechodu bylo stanoveno na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice

- **viskozita**
  - viskozita byla stanovena v den přípravy latexů při teplotě 23°C

Bližší popis jednotlivých zkoušek se nachází v kapitole 3.7.

### 3.4 Redispergace mikrogelů v organickém rozpouštědle

Mikrogely byly izolovány z vodné disperze vysušením za použití sušárny s nucenou cirkulací vzduchu při teplotě 30 °C. Vodná disperze byla nalita do Petriho misky a sušená několik dnů. Vysušené mikrogelové částice byly poté rozemlety v třecí misce. Takto byly připraveny aglomeráty s širokou distribucí velikostí tvořené izolovanými mikrogelovými částicemi.

Poté byly mikrogely vneseny do rozpouštědla methylethylketon (MEK). Byla zhotovena disperze z 50 g mikrogelů a 750 ml rozpouštědla. Rozpouštědlo bylo nejprve vysušeno pomocí molekulového síta (SIGMA – ALDRICH, velikost pórů 3 Å). Disperze mikrogelů byla ponechána v klidu v klimatizované místnosti při teplotě 23°C po dobu 30 dnů. Poté byla mléčná disperze nabitých mikrogelových částic přefiltrována a připravena k dalšímu zpracování.

### 3.5 Zhotovení nátěrových systémů na bázi akrylátových pojiv a mikrogelů

Mikrogelové částice byly vneseny do akrylátového pojiva ve formě zbotnalých částic v MEK v poměrech 0, 10, 20, 30 hm. % (tabulka 7-10). Do skleněné kádinky bylo odváženo příslušné množství akrylátové pryskyřice (Synthalat A 141 HS [tabulka 7-10] a Desmophen 670 BA [tabulka 7-10]) a vypočtené množství zbotnalých mikrogelů. Za intenzivního míchání pomocí skleněného lopatkového míchadla (viz. obrázek 7) byl tento systém zahuštěn při laboratorní teplotě na obsah sušiny 70 hm. % (tabulka 11 a 12). Po zahuštění byla k systému tvořenému akrylátovou pryskyřicí a mikrogely odvážena příslušná dávka tvrdidla Desmodur N3390 BA (tabulka 7- 10). Po promíchání a odstředění v odstředivce po dobu 2 minut při 2000 ot./min., byly již připraveny výchozí nátěrové systémy pro zhotovení nátěrových filmů.



Obrázek 7: Aparatura na zahuštění disperze zbotnalých částic mikrogelů v rozpouštědle MEK: 1-míchadlo, 2-kádinka se zahušťovaným systémem

### 3.5.1 Vzorový výpočet

Vzor výpočtu navážky disperze mikrogelů, pryskyřice Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N 3390 BA po případ tvrzeného nátěru obsahujícího 10 hm. % mikrogelů MR1 (v tabulkách 13 a 14 jsou uvedeny hodnoty použité ve výpočtu):

- Disperze byla připravena z 50 g mikrogelů a 750 ml rozpouštědla (MEK)
- Hustota MEK (20°C) = 0,804 g/cm<sup>3</sup>
- Hydroxylová čísla mikrogelů MR1 a MR2 byla určena titrací, kdy byl jako rozpouštědlo použit MEK, jehož působení byl vzorek vystaven po dobu 30 dní
- Celkový obsah sušiny nátěrového systému = 40 g
- Celková hmotnost disperze = 50 + (750 × 0,804) = 653 g
- Pro 10 hm. % mikrogelů RM1 (sušina 100%) =  $40 \times \frac{10}{100} = 4 \text{ g}$

- Navážka disperze mikrogelů RM1 v MEK =  $4 \times \frac{653}{50} = 52,24$  g
- Množství tvrdidla Desmodur N 3390 BA pro vytvrzení 4 g mikrogelů RM1:

Hmotnostní ekvivalent OH skupin = hmotnostní ekvivalent NCO skupin

$$\frac{17}{\% \text{OH}} \times 100 = \frac{42}{\% \text{NCO}} \times 100 \rightarrow \frac{17}{1,076} \times 100 = \frac{42}{19,6} \times 100 \rightarrow 1579,93 =$$

214,3g

- Pro 4 g mikrogelů RM1 =  $4 \times \frac{214,3}{1579,93} = 0,54$  g tvrdidla Desmodur N 3390 BA
- Zbývající množství sušiny nátěrového systému =  $40 - 4 - (0,54 \times 0,93) = 35,5$  g
- Hmotností ekvivalent pryskyřice Synthalat A 141 HS (sušina 100 %):

$$\frac{17}{3,606 \times \frac{100}{82,7}} \times 100 = 389,9 \text{ g}$$

- Navážka pryskyřice Synthalat A 141 HS (82,7 %):

$$35,50 \times \frac{389,9}{199,3 + 389,9} \times \frac{100}{82,7} = 28,4 \text{ g}$$

- Množství tvrdidla Desmodur N 3390 BA pro vytvrzení 28,4 g pryskyřice Synthalat A 141 HS =  $35,50 \times \frac{199,3}{199,3 + 389,0} \times \frac{100}{93} = 12,91$  g
- Celková navážka tvrdidla Desmodur N 3390 BA (10% nadbytek) =  $0,54 + 12,89) \times 1,1 = 14,8$  g



Tabulka 7: Navážky mikrogelů RM1 v MEK, pryskyřice Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA

<b>Obsah mikrogelů RM1 (hm. %)</b>	<b>Disperze RM1 v MEK (g)</b>	<b>Synthalat A 141 HS (g)</b>	<b>Desmodur N3390 BA (g)</b>
<b>0</b>	0,0	32,0	16,0
<b>10</b>	52,2	28,4	14,8
<b>20</b>	104,5	24,8	13,6
<b>30</b>	156,7	21,2	12,4

Tabulka 8: Navážky mikrogelů RM1 v MEK, pryskyřice Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N 3390 BA

<b>Obsah mikrogelů RM1 (hm. %)</b>	<b>Disperze RM1 v MEK (g)</b>	<b>Desmophen 670 BA (g)</b>	<b>Desmodur N 3390 BA (g)</b>
<b>0</b>	0,0	29	18,8
<b>10</b>	39,15	19,4	13
<b>20</b>	78,4	17	11,8
<b>30</b>	117,5	14,3	10,6

Tabulka 9: Navážky mikrogelů RM2 v MEK, pryskyřice Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA

<b>Obsah mikrogelů RM2 (hm. %)</b>	<b>Disperze RM2 v MEK (g)</b>	<b>Synthalat A 141 HS (g)</b>	<b>Desmodur N3390 BA (g)</b>
<b>0</b>	0,0	32,0	16,0
<b>10</b>	52,2	28,5	14,7
<b>20</b>	104,5	24,9	13,5
<b>30</b>	156,7	21,6	12,2

Tabulka 10: Navážky mikrogelů RM2 v MEK, pryskyřice Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N 3390 BA

<b>Obsah mikrogelů RM2 (hm. %)</b>	<b>Disperze RM2 v MEK (g)</b>	<b>Desmophen 670 BA (g)</b>	<b>Desmodur N 3390 BA (g)</b>
<b>0</b>	0,0	29	18,8
<b>10</b>	39,15	19,4	13
<b>20</b>	78,4	17	11,8
<b>30</b>	117,5	14,3	10,6

Tabulka 11: Odpařené množství MEK ze systému tvořený akrylátovou pryskyřicí Desmophen 670 BA a mikrogely RM1 a RM2

<b>Obsah mikrogelů (hm. %)</b>	<b>MR1 v MEK + Desmophen 670 BA</b>	<b>MR2 v MEK + Desmophen 670 BA</b>
	<b>Odpařeno rozpouštědla (g)</b>	<b>Odpařeno rozpouštědla (g)</b>
<b>0</b>	5,5 (přidat MEK)	5,5 (přidat MEK)
<b>10</b>	41,6	41,6
<b>20</b>	88,8	88,8
<b>30</b>	136,0	135,9

Tabulka 12: Odpařené množství MEK ze systému tvořeného akrylátovou pryskyřicí Synthalat A 141 HS a mikrogely RM1 a RM2

<b>Obsah mikrogelů (hm. %)</b>	<b>RM1 v MEK + Synthalat A 141 HS</b>	<b>RM2 v MEK + Synthalat A 141 HS</b>
	<b>Odpařeno rozpouštědla (g)</b>	<b>Odpařeno rozpouštědla (g)</b>
<b>0</b>	5,8 (přidat MEK)	5,8 (přidat MEK)
<b>10</b>	36,3	36,3
<b>20</b>	88,6	88,6
<b>30</b>	135,7	135,6

Tabulka 13: Vlastnosti mikrogelů RM1 a RM2, pryskyřice Synthlat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N 3390 BA

Mikrogely RM1	Mikrogely RM2	Synthlat A 141 HS	Desmodur N 3390 BA
Sušina 100 hm. %	Sušina 100 hm. %	Sušina 82,7 hm. %	Sušina 93 hm. %
č.OH 35 mg KOH/g	č.OH 30 mg KOH/ g	č.OH 119 mg KOH/g	% NCO = 19,6
% OH = č. OH/33 1,076	% OH = č.OH/33 0,921	% OH = č.OH/33 3,606	

Tabulka 14: Vlastnosti mikrogelů RM1 a RM2, pryskyřice Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N 3390 BA

Mikrogely RM1	Mikrogely RM2	Desmophen 670 BA	Desmodur N 3390 BA
Sušina 100 hm. %	Sušina 100 hm. %	Sušina 83,2 hm. %	Sušina 93 hm. %
č.OH 35 mg KOH/g	č.OH 30 mg KOH/ g	č.OH 154 mg KOH/g	% NCO = 19,6
% OH = č. OH/33 1,076	% OH = č.OH/33 0,921	% OH = č.OH/33 4,667	

### 3.6 Zhotovení nátěrových filmů a studium jejich vlastností

Každý výchozí nátěrový systém byl nalit na skleněnou a ocelové a táhnutím válečkového nanášecího pravítka s výškou štěrbin 0,25 mm byly zhotoveny nátěrové filmy, které byly ponechány vysychat v klimatizované místnosti při teplotě 23 °C po dobu 31 dní. U nátěrových filmů pak byly sledovány tyto vlastnosti:

- **tvrdost tlumením kyvadla**

- tvrdost tlumením kyvadla byla pro nátěrový systém RM1 popř. RM2, a pojiva Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N3390 BA měřena po 1, 2, 3, 4, 7, 14, 21, 31 dnech.
- tvrdost tlumením kyvadla byla pro systém pro systém RM1 popř. RM2, pojiva Synthlat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA měřena po 1, 2, 3, 7, 21, 31 dnech.

- tloušťka
- vzhled
- povrchová tvrdost tužkami
- přilnavost mřížkovou zkouškou
- chemická odolnost vůči methylethylketonu (MEK)
- lesk
- zkouška padajícím závažím
- zkouška hloubením
- zkouška ohybu
- stanovení odolnosti vůči kapalinám – kloboučková metoda
- Extrahovatelný podíl

Bližší popis jednotlivých zkoušek se nachází v kapitole 3.7.

### 3.7 Popis použitých metod měření

#### 3.7.1 Stanovení sušiny

Obsah sušiny byl stanovován v souladu s normou ČSN EN ISO 3251. Sušina vyjadřuje 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, nechala se vychladnout a byla zvážena. Stanovení bylo prováděno vždy třikrát. Obsah sušiny byl vypočítán podle vzorce:

$$S = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

S – obsah sušiny (%)

$m_0$  – hmotnost vzorku před vysušením (g)

$m_1$  – hmotnost vzorku po vysušení (g)

### 3.7.2 Měření pH

Tato metoda byla provedena podle normy ČSN ISO 1148. Ke stanovení pH připravených latexů bylo použito mikroprocesorového digitálního pH-metru Toledo za použití kombinované skleněné elektrody. Přístroj byl před měřením kalibrován pomocí technických pufrů. Před každým měřením byl vzorek vytemperován na teplotu 23 °C. Byla prováděna tři po sobě následující stanovení a jako výsledná hodnota byl brán aritmetický průměr všech tří měření.

### 3.7.3 Stanovení velikosti částic metodou dynamického rozptylu světla

Stanovení průměrné velikosti částic ve vodě byla určena pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS). Metoda DLS je fyzikální analytické metoda, která kromě zkoumání vlastností částic v určitém objemu roztoku zkoumá taky velikost částic a popisuje distribuci velikosti částic v submikronové oblasti. Principem této metody je měření intenzity rozptýleného světla molekulami ve vzorku v průběhu času [17].

Částice vlivem Brownova pohybu v roztoku difundují a podle toho, jak se pohybují vůči detektoru, se frekvence rozptýleného záření buď zvyšuje, nebo naopak snižuje. Zvyšováním nebo snižováním frekvence rozptýleného záření vzniká fázový rozdíl mezi rozptýlenými vlnami, které se navzájem ovlivňují. Čím rychleji se částice pohybují, tím rychleji se mění intenzita rozptýleného záření [18]. Z tohoto závěru vyplývá, že rychlost změny intenzity rozptýleného záření závisí na pohybu částice přímo. Avšak pohyb částic ovlivňuje řada faktorů např. velikost částic, teplota, viskozita rozpouštědla.

Jako zdroj záření se používá laser a záření, které je částicemi rozptýleno, je obvykle snímáno detektorem pod úhlem 90 ° (jako detektor se používá fotonásobič). Záznam, který se měřením získá, je časový průběh intenzity tohoto světla ve formě autokorelační funkce. Z této funkce lze získat rychlost pohybu částic a následně i velikost částic [17].

### 3.7.4 Stanovení teploty skelného přechodu diferenční skenovací kalorimetrií

Metoda diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) patří mezi termické analytické metody. Je to metoda, při níž jsou zkoumány tepelné vlastnosti vzorku vystavenému teplotnímu programu. Vzorek a kontrolní vzorek je ohříván či chlazen určenou rychlostí. Výsledný signál souvisí se změnou fáze a je způsoben rozdílnou teplotou měřeného vzorku a

kontrolního vzorku. Tento rozdíl teplot se přístroj snaží ihned kompenzovat. Tímto způsobem se vyhodnocuje teplota tání, teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), teplota degradace apod. [17]. Základ zařízení tvoří dvě platinové nádoby s teplotními senzory a elektrickými mikropříhřevy kompenzující změnu teploty mezi měřeným vzorkem a srovnávacím vzorkem. Měření se provádí obvykle v inertní atmosféře. [19].

### **3.7.5 Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda**

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 °C a při konstantní rychlosti otáčení vřetene 100 ot/min. Vždy byl volen takový typ vřetena, 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 třikrát, poté byl vypočítán aritmetický průměr.

### **3.7.6 Stanovení tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle Perzose**

Tato metoda byla provedena podle normy ČSN EN ISO 1522. Měření byla prováděna kyvadlovým přístrojem Persoz NF T 30-016 při teplotě 23°C. Principem zkoušky je měření počtu kyvů kyvadla, které se dotýká zkoušeného nátěrového filmu dvěma ocelovými kuličkami. Výsledek měření byl vztažen na tvrdost skleněného standardu. Před vlastním měřením nátěrového filmu byl měřen standard (skleněná destička s tvrdostí cca 100 %). Měření probíhalo na třech různých místech studovaného nátěrového filmu. Výsledná hodnota tvrdosti byla brána jako aritmetický průměr měření.

### **3.7.7 Měření tloušťky**

Tloušťka nátěrových filmů byla stanovena v souladu s normou ČSN EN ISO 2808. Pro stanovení tloušťky nátěrových filmů na skleněných podložkách byl použit třibodový

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 skleněné podložce. Pro stanovení tloušťky filmů na ocelových podložkách byl použit elektromagnetický hloubkoměr Sauter GmbH TE 1250 -0,1 FN. 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.

### 3.7.8 Popis vzhledu

Zkouška byla provedena dle zkušební metody Synpo č. 210/1. Hodnocen byl zákal povrchu (Z), množství bublin (B), množství cizích částic (Č) a charakter povrchu (P). V tabulce 15 jsou vypsány hodnotící parametry.

Tabulka 15: Kritéria hodnocení vzhledu nátěrů z latexů

Zákal		Bubliny		Částice		Povrch	
<b>Z1</b>	bez zákalu	<b>B1</b>	bez bublin	<b>Č1</b>	0 částic/cm <sup>3</sup>	<b>P1</b>	hladký, slitý
<b>Z2</b>	slabý zákal	<b>B2</b>	ojedinělé bubliny	<b>Č2</b>	3 částic/cm <sup>3</sup>	<b>P2</b>	stopy po pravítku
<b>Z3</b>	silný zákal	<b>B3</b>	bubliny po celé ploše	<b>Č3</b>	10 částic/cm <sup>3</sup>	<b>P3</b>	pomerančová kůry
<b>Z4</b>	zbělení	<b>B4</b>	-	<b>Č4</b>	>10 částic/cm <sup>3</sup>	<b>P4</b>	-

### 3.7.9 Povrchová tvrdost tužkami

Metoda byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 15184. Principem této zkoušky je zjištění čísla tvrdosti tužky, která jako první zanechá viditelnou rýhu (poruší nátěrový film), kterou nelze prstem setřít. K této zkoušce byly použity tužky firmy KOH-I-NOOR (tabulka 16). Tužky měly dokulata obroušen hrot. Pro udržení konstantního sklonu i zatížení hrotu tužky bylo použito pomůcky. Měření probíhalo od nejměkčí tužky po nejtvrdší. Stanovení bylo prováděno vždy na jiném místě nátěrového filmu.

Tabulka 16: Sada použitých tužek a jejich tvrdost

	nejměkčí						→	nejtvrdší					
<b>Číslo tužky</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
<b>Tvrdost tužky</b>	3B	2B	B	HB	F	H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H

### 3.7.10 Přílnavost mřížkovou zkouškou

Metoda byla prováděna podle normy ČSN ISO 2409. Tato metoda určuje odolnost nátěru k oddělení od podkladu za podmínky, kdy je nátěr proříznut k podkladu. Principem je vizuální hodnocení poškození nátěru, na kterém byla zhotovena mřížka. Stanovení byla prováděna při teplotě 23 °C. Mřížka byla vytvořena pomocí speciálního řezného nástroje s pěti čepeli dvěma na sebe kolmými řezy, které vedly až k podkladovému skleněnému panelu. Vzhledem k tloušťce zkoumaných nátěrových filmů byl používán řezný nástroj se vzdáleností jednotlivých čepelí 2 mm. Po vytvoření mřížky následovalo vizuální vyhodnocení poškození nátěru pomocí šestistupňové klasifikace 0 – 5 (tabulka 17) na třech různých místech odírané plochy a jako výsledná hodnota byl brán aritmetický průměr všech tří měření.

Tabulka 17: Klasifikace přílnavosti nátěru mřížkovou zkouškou

Stupeň přílnavosti	Popis vzhledu zhotovené mřížky
0	Kraje řezů jsou zcela hladké, žádný čtvereček nevykazuje stopy odloupení.
1	Nepatrné odloupení nátěru v místech průsečíků řezů mřížky. Porušení nátěru není větší než 5 % povrchu mřížky.
2	Částečné nebo úplné odloupení nátěru podél řezů nebo v průsečících řezů. Povrch mřížky smí být poškozen v rozmezí 5 – 15 % celkové plochy.
3	Částečné nebo úplné odloupení nátěru podél řezů nebo v průsečících řezů. Povrch mřížky smí být poškozen v rozmezí 15 – 35 % celkové plochy.
4	Úplné nebo částečné odloupení nátěru. Povrch mřížky smí být poškozen v rozmezí 35 – 65 % celkové plochy.
5	Poškození nátěru je větší než u stupně 4.

### 3.7.11 Chemická odolnost vůči methylethylketonu

Odolnost nátěrů vůči methylethylketonu (MEK) byla stanovována v souladu s normou ASTM D 4752. Metoda je založena na principu schopnosti MEK účinně rozpouštět fyzikální shluky polymerních organických řetězců nebo způsobovat botnání polymerní sítě. Určuje se doba, kterou film odolává působení MEK za definovaných podmínek. Tato doba se odvíjí od chemického složení pojiva a je úměrná stupni zesílení. Stanovení byla prováděna



při 23 °C. Konec skleněné tyčinky byl omotán vatou a namočen do rozpouštědla 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.

### 3.7.12 Stanovení lesku nátěrových filmů

Stanovení lesku bylo provedeno v souladu s normou ISO 2813 pomocí zařízení Micro-TRI-gloss (BYK Gardner GmbH). Principem metody je určení množství světla odraženého od nátěru za určitých podmínek osvětlení a pozorování, které jsou určeny konstrukcí přístroje. Množství odraženého světla se hodnotí relativně vůči světlu odraženému od dohodnutého referenčního vzorku, jímž je lesklá černá destička s definovaným indexem lomu ( $n_D=1,567$ ). Hodnotící veličinou je v procentech vyjádřené číslo lesku. Lesk nátěrů byl měřen současně při geometriích 20 ° a 60 ° a 85 °. Pro bližší označení hodnotící veličiny byl použit index, který vyznačuje geometrii leskoměru: Čl<sub>20</sub>, Čl<sub>60</sub> a Čl<sub>85</sub>.

### 3.7.13 Zkouška odolnosti vůči pádu závaží

Tato zkouška byla prováděna v souladu s normou ČSN EN ISO 6272. Pomocí deformace způsobené padajícími závažími byla stanovena odolnost nátěrového filmu proti praskání nebo odlupování od podkladu. Zkouška byla prováděna při teplotě 23 °C pomocí zařízení Elcometer 1615–Impact tester, kdy byl vzorek zafixován na základní desce upínacím prstencem. Závaží o hmotnosti 1 kg se nechalo spadnout 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.

### 3.7.14 Ohybová zkouška

Zkouška ohybu byla prováděna v souladu s normou ČSN EN ISO 1519, která hodnotí odolnost nátěrů proti praskání nebo uvolňování od kovového podkladu při ohybu přes válcový trn (Elcometer 1506 – Cylindrical Mandrels). Metodou se stanoví průměr prvního trnu, na

kterém nátěr praskne. Nátěry se vkládají do stojanu, u kterého se dají vyměnit trny o průměru 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15 mm. Zkušební nátěr byl hodnocen postupně s trny se stále menším průměrem, až došlo k prasknutí nebo uvolnění nátěru od podkladu. Zkouška se opakovala se stejným trnem a výsledky byly porovnány. Spolu s velikostí trnu byla uvedena i tloušťka nátěru. Plech byl položen na trn, aby byl nátěr na vnější straně ohybu. Vlastní ohýbání bylo provedeno tlakem na plech do úhlu 180°. Vyhodnocení bylo provedeno vizuálně.

### 3.7.15 Zkouška hloubením

Hloubení bylo prováděno v souladu s normou ČSN EN ISO 1520 na přístroji Elcometer 1620 Cupping tester 162004007. 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. Vlačované tělesko bylo zastaveno a byla změřena hloubka vtisku.

### 3.7.16 Stanovení extrahovatelného podílu

Extrahovatelný podíl (sol) byl stanovován v souladu s normou ČSN EN ISO 6427 pomocí extrakce v tetrahydrofuranu (THF). Extrakce byla prováděna v Soxhletově extraktoru po dobu 24 hodin při teplotě bodu varu rozpouštědla. Vzorek byl extrahován v patroně, vytvořené z nylonové membrány s velikostí pórů 0,2 μm a průměru 90 mm. Po extrakci byl vzorek i s membránou vysušen při teplotě 70°C do konstantní hmotnosti a poté zvážen. Podle níže uvedeného vztahu byl vypočten obsah solu v hm %. U každého systému bylo měření prováděno vždy třikrát.

$$sol (\%) = \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

$m_0$ ... hmotnost vzorku před extrakcí (g)

$m_1$ ... hmotnost vzorku po extrakci (g)

**3.7.17 Stanovení odolnosti vůči kapalinám - kloboučková metoda**

Odolnost nátěrových filmů byla hodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 2812-3. Nátěry na skleněné podložce byly vystaveny zkušební kapalině. Účinky kapaliny byly posuzovány na základě dohodnutých kritérií. Byla sledována odolnost vůči těmto kapalinám: 10% NaOH, 10% NH<sub>3</sub>, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60% ethanol a aceton. Pro každou kapalinu byl test prováděn 2x a hodnocení bylo prováděno v dohodnutých 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 stupnice uvedené v tabulce 18.

Tabulka 18: Hodnocení vzhledu nátěrových filmů

<b>Stupnice hodnocení</b>	<b>Projevy na filmu</b>
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)

## 4 Výsledky a vyhodnocení

### 4.1 Hodnocení vodných disperzí mikrogelových částic

Byly připravené dvě vodné disperze mikrogelových částic RM1 a RM2 se strukturou core-shell. Z důvodu použití dvou akrylátových pojiv (Desmophen 670 BA a Synthalat A 141 HS) byla každá připravená disperze rozdělena na dva podíly a jako tvrdidlo byl použit Desmodur N 3390 BA. U připravených vodných disperzí mikrogelů bylo stanoveno pH, zdánlivá viskozita, obsah sušiny, velikost částic (určena metodou DLS), u izolovaných mikrogelů byla zjištěna teplota skelného přechodu (určena metodou DSC) a podíl solu/gelu. Veškeré výsledky jsou uvedeny v následujících kapitolách.

#### 4.1.1 pH vodných disperzí mikrogelových částic

Průměrná hodnota pH vodné disperze mikrogelových částic RM1 činila 1,91, zatímco u vodné disperze RM2 činila hodnota pH 2,06. Kyselá povaha vodných disperzí byla způsobena přítomností sulfátových funkčních skupin. Tyto funkční skupiny byly přítomny jak ve vodné fázi, tak na povrchu mikrogelových částic díky adsorbovaným molekulám emulgátoru (Disponil FES 993 IS) a reakci iniciátoru (peroxidisíran amonný) s monomery a vodou. Průměrná hodnota pH vodných disperzí je uvedena v tabulce 19.

#### 4.1.2 Zdánlivá viskozita disperzí mikrogelových částic

Dalším parametrem, který byl určován u připravených vodných disperzí, byla zdánlivá viskozita. U disperze RM1 byla zdánlivá viskozita o něco menší než u disperze RM2. Hodnoty zdánlivých viskozit jsou uvedeny v tabulce 19.

Tabulka 19: Viskozita a pH připravených vodných disperzí RM1 a RM2

RM1		RM2	
Viskozita (mPa.s)	pH	Viskozita (mPa.s)	pH
10,44	1,91	11,40	2,06

### 4.1.3 Obsah sušiny

Obsah sušiny připravených vodné disperze RM1 činil 38,3 %. Obsah sušiny vodné disperze RM2 činil 38,6 %. Průměrné hodnoty obsahu sušiny obou vodných disperzí byly blízké hodnotě teoretické sušiny, která byla vypočtena pro obě disperze 41,2 %.

## 4.2 Hodnocení mikrogelů

### 4.2.1 Velikost částic stanovená metodou DLS

Záznamy z měření velikosti částic jsou uvedeny v příloze 7.1. Hodnoty označené v rámečcích jsou uvedeny jako průměrné velikosti částic měřených vodných disperzí mikrogelových částic. U mikrogelové disperze RM1 byla průměrná hodnota velikosti částic tvořících jádro (core) 112, nm a u mikrogelových částic se strukturou core-shell (jádro-obal) byla stanovena průměrná velikost částic 127,6 nm. V případě mikrogelové disperze RM2 byla průměrná hodnota velikosti částic tvořících jádro 110,2 nm a u mikrogelových částic se strukturou core-shell byla stanovena průměrná velikost částic 136,8 nm.

V obou případech disperzí mikrogelů RM1 a RM2 se ukázalo, že mikrogely tvořené strukturou core vykazují nižší velikost částic ve srovnání s odpovídajícími mikrogely se strukturou core-shell. Toto je důkazem, že byly emulzní polymerací připraveny strukturované mikrogelové částice typu core-shell.

### 4.2.2 Teplota skelného přechodu diferenční skenovací kalorimetrií

Pomocí metody DSC byla určena teplota skelného přechodu mikrogelových částic RM1 a RM2. V přílohách 7.1 – 7.3 jsou označeny v rámečcích naměřené hodnoty  $T_g$  připravených mikrogelů RM1 a RM2. Teplota skelného přechodu u mikrogelů RM1 činila 121,4 °C. U mikrogelů RM2 činila teplota skelného přechodu 54,5 °C.

## 4.3 Hodnocení nátěrových filmů

### 4.3.1 Stanovení tvrdosti tlumením kyvadla podle Perzose

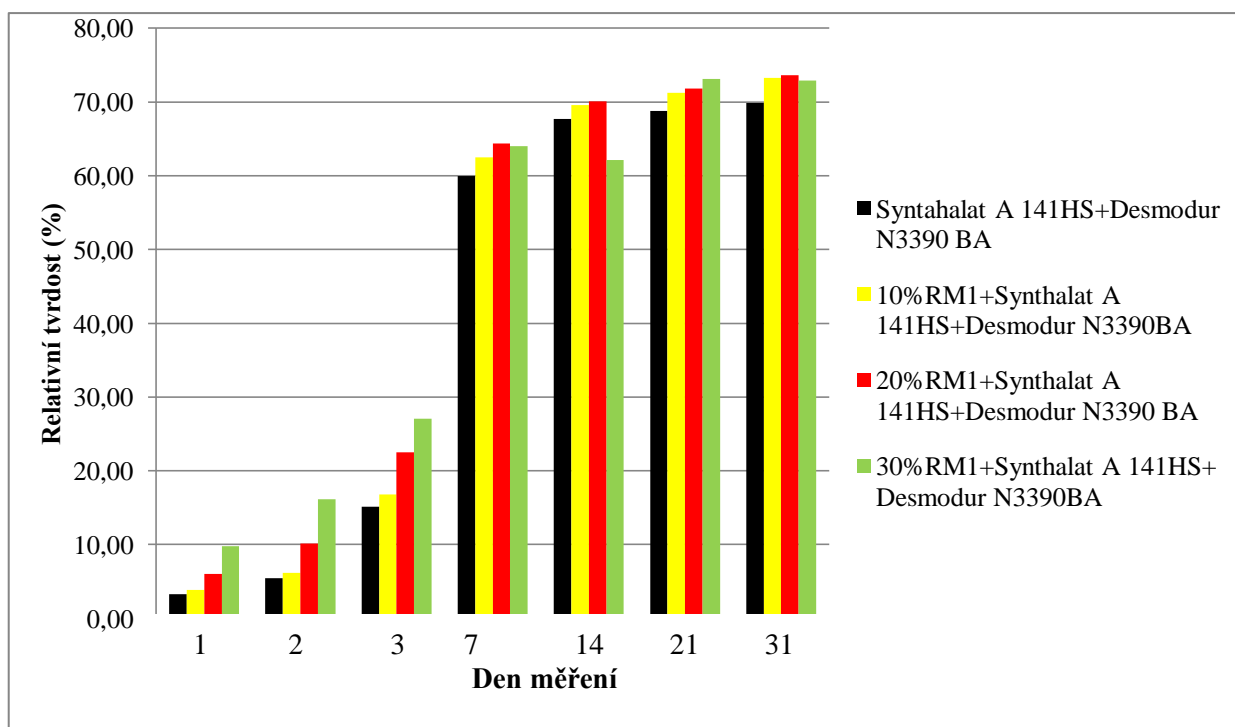
Původní časový interval měření měl probíhat po 1, 2, 7 a 31 dnech. Z důvodu velké změny v tvrdosti během vytvrzování filmu tvořeného mikrogelovými částicemi RM1 popř.

RM2, akrylátovým pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA mezi 3 a 7 dnem od nanesení filmu, byla u tohoto systému tvrdost měřena i po 14 a 21 dnech. Změna časového intervalu měření byla uskutečněna z důvodu lepšího zaznamenání průběhu tvrzení nátěrového filmu.

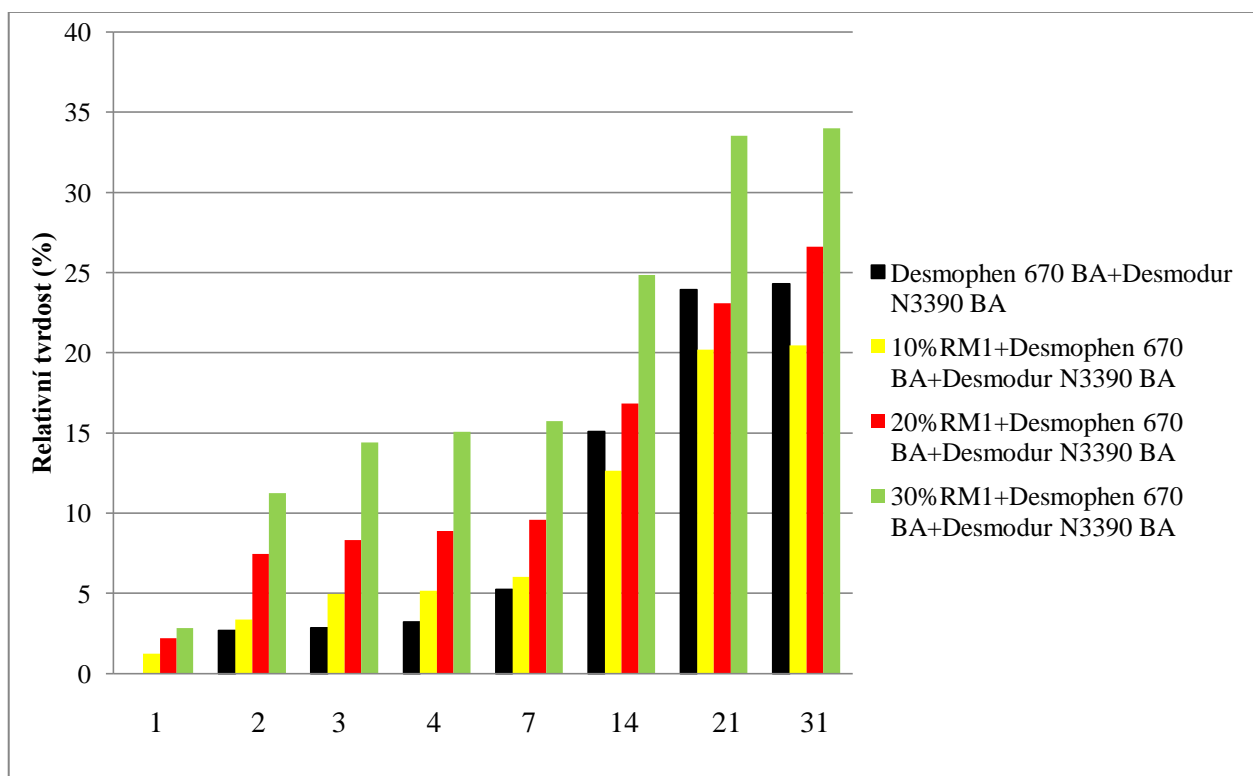
U systému tvořeného disperzí mikrogelových částic RM1 popř. RM2, akrylátovým pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA měření probíhalo po 1, 2, 3, 4, 7, 14, 21 a 31 dnech.

V grafech 1 – 4 je zobrazena změna relativní tvrdosti (vyjádřeno v procentech) v čase. Jak je z grafů patrné, při použití akrylátového pojiva Synthalat A 141 HS bylo dosaženo výrazně vyšší tvrdosti výsledných nátěrových filmů než při použití akrylátového pojiva Desmophen 670 BA. U nátěrového systému tvořeného mikrogely RM1, pojivem Desmophen 670BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA došlo ke zgelovatění, což se projevilo zhoršením nanášení filmu na skleněnou podložku a také na vzhledu finálních nátěrů (viz. kapitola 4.3.3).

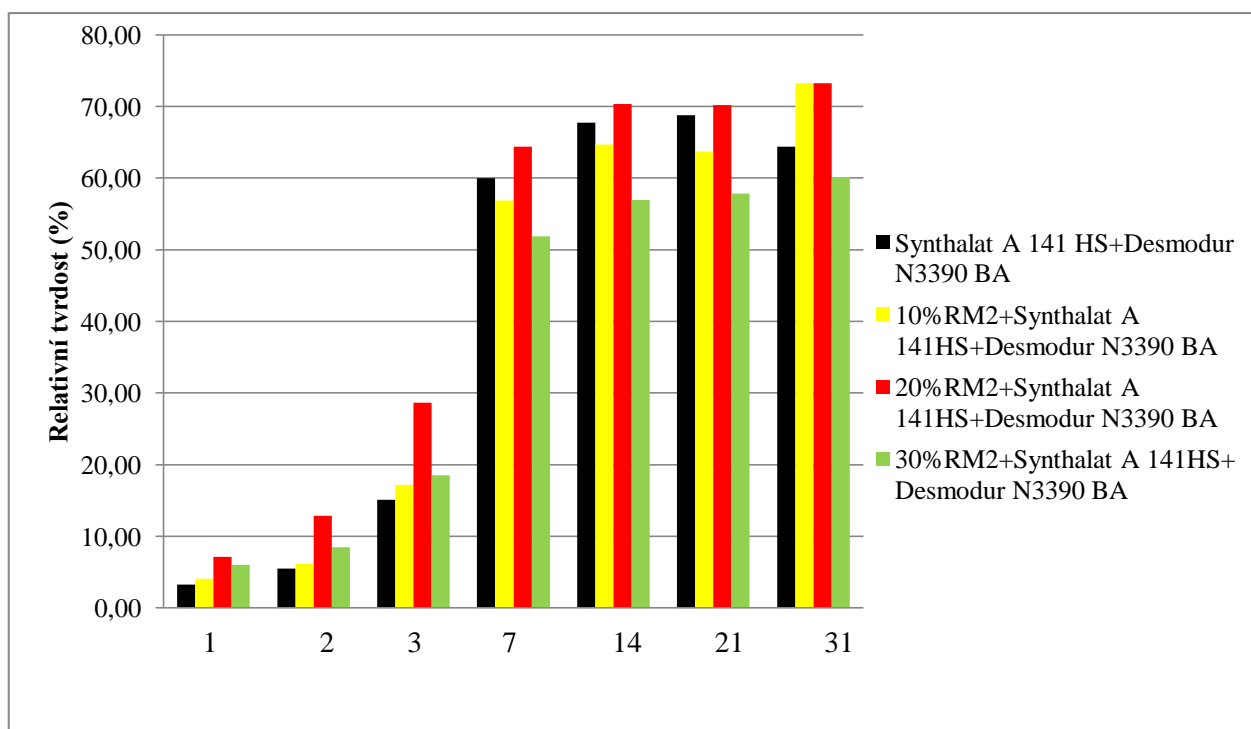
V grafu 2 chybí pro nátěry na bázi pojiva Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N3390 BA hodnoty tvrdosti stanovené po 1 dni od nanesení nátěru z důvodu nedostatečně proběhlého vytvrzení nátěrových filmů (nátěrové filmy byly velmi lepidivé). V grafu 4 chybí pro nátěry na bázi pojiva Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N3390 BA a pro nátěry na bázi mikrogelu RM2 (20 hm. %), pojiva Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N3390 BA hodnoty tvrdosti stanovené po 1 dni od nanesení nátěru také z důvodu nedostatečně proběhlého vytvrzení nátěrových filmů.



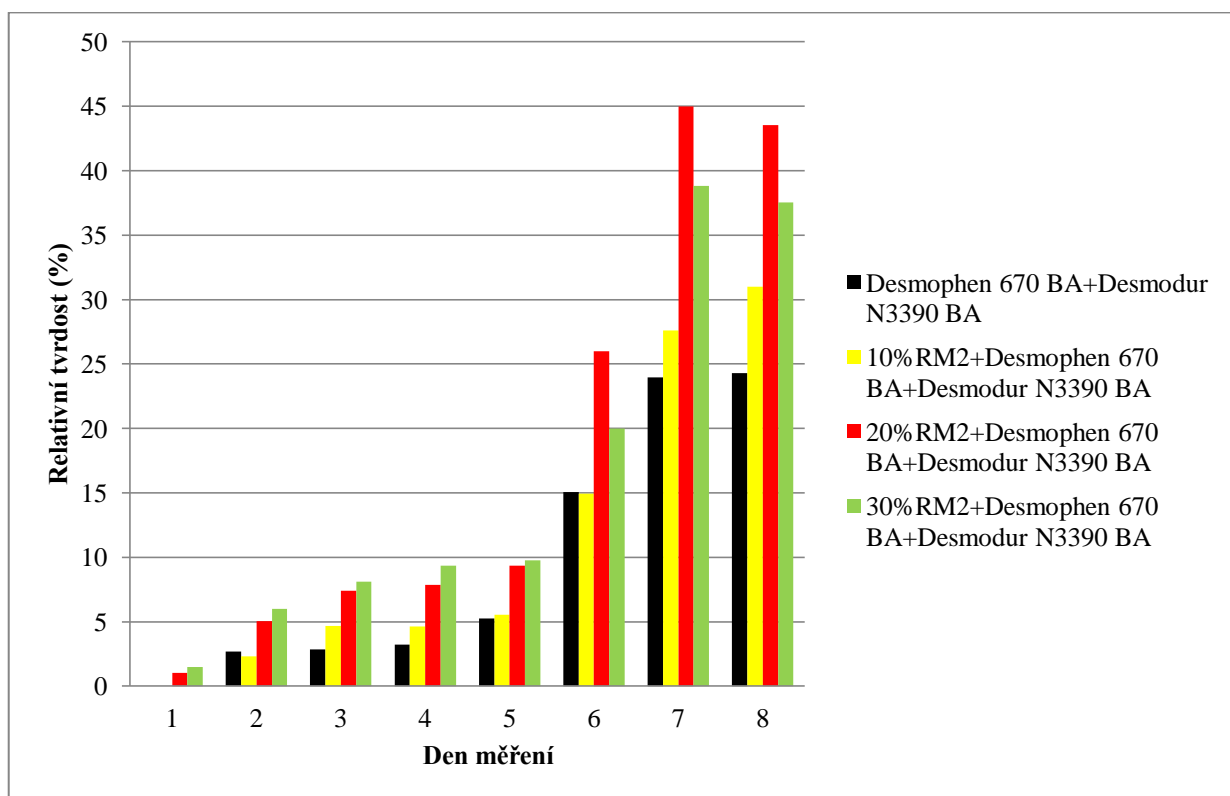
Graf 1: Změna relativní tvrdosti nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM1, pojiva Synthalat A 141 HS, tvrdidla Desmodur N3390 BA v závislosti na době od nanesení nátěru



Graf 2: Změna relativní tvrdosti nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM1, pojiva Desmophen 670 BA, tvrdidla Desmodur N3390 BA v závislosti na době od nanesení nátěru



Graf 3: Změna relativní tvrdosti nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM2, pojiva Synthalat A 141 HS, tvrdidla Desmodur N3390 BA v závislosti na době od nanesení nátěru



Graf 4: Změna relativní tvrdosti nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM2, pojiva Desmophen 670 BA, tvrdidla Desmodur N3390 BA v závislosti na době od nanesení nátěru



### 4.3.2 Měření tloušťky

Tloušťka vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů RM1 popř. RM2, pojivy Synthalat A 141 HS popř. Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N3390 BA nanesených na skleněných podložkách byla měřena pomocí tříbodového hloubkoměru. V tabulkách 20 a 21 jsou uvedeny průměrné hodnoty naměřených tlouštěk. Jak je z tabulek patrné s vyšším obsahem mikrogelů RM1 je průměrná tloušťka vytvrzeného nátěrového filmu nižší. U vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů RM2, pojiva Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N3390 BA byla průměrná tloušťka nejnižší u nátěru obsahující 20 hm. % mikrogelů RM2 a naopak nejvyšší průměrná tloušťka u systému obsahující 10 hm. % mikrogelů RM2. U vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů RM2, pojiva Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA byla průměrná tloušťka nejnižší u nátěru obsahujícího 20 hm. % mikrogelů RM2.

Při měření tloušťky vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů RM1 popř. RM2, pojivy Synthalat A 141 HS popř. Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N3390 BA nanesených na kovových podložkách byla měřena pomocí elektromagnetického hloubkoměru. V tabulkách 22 a 23 jsou uvedeny průměrné hodnoty naměřených tlouštěk. Jak je z tabulek patrné, s vyšším obsahem mikrogelů RM1 je průměrná tloušťka vytvrzeného nátěrového filmu nižší. U vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů RM2, pojiva Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N3390 BA také průměrná tloušťka vytvrzeného filmu klesala s vyšším obsahem mikrogelů RM2. U vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů RM2, pojiva Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA byla nejvyšší průměrná tloušťka u vytvrzeného filmu obsahující 20 hm. % mikrogelů RM2.

Tabulka 20: Tloušťka vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů

<b>RM1 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>		
<b>Obsah mikrogelů</b>	<b>Průměrná tloušťka (μm)</b>	<b>Odchylka</b>
<b>0%</b>	112	± 5
<b>10%</b>	100	± 3
<b>20%</b>	90	± 4
<b>30%</b>	70	± 4
<b>RM1 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>		
<b>Obsah mikrogelů</b>	<b>Průměrná tloušťka (μm)</b>	<b>Odchylka</b>
<b>0%</b>	100	± 3
<b>10%</b>	100	± 4
<b>20%</b>	90	± 5
<b>30%</b>	70	± 3

Tabulka 21: Tloušťka vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů (nanesených na skleněných podložkách)

<b>RM2 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>		
<b>Obsah mikrogelů</b>	<b>Tloušťka (μm)</b>	<b>Odchylka</b>
<b>0%</b>	112	<u>± 2</u>
<b>10%</b>	120	<u>± 3</u>
<b>20%</b>	80	<u>± 4</u>
<b>30%</b>	100	<u>± 2</u>
<b>RM2+ Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>		
<b>Obsah mikrogelů</b>	<b>Tloušťka (μm)</b>	<b>Odchylka</b>
<b>0%</b>	100	<u>± 4</u>
<b>10%</b>	100	<u>± 3</u>
<b>20%</b>	70	<u>± 2</u>
<b>30%</b>	100	<u>± 5</u>

Tabulka 22: Tloušťka vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů (nanesených na kovových podložkách)

<b>RM1 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>		
<b>Obsah mikrogelů</b>	<b>Průměrná tloušťka (μm)</b>	<b>Odchylka</b>
<b>0%</b>	279,0	<u>±29,8</u>
<b>10%</b>	102,6	<u>±3,3</u>
<b>20%</b>	73,8	<u>±17,6</u>
<b>30%</b>	79,8	<u>±2,5</u>
<b>RM1 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>		
<b>Obsah mikrogelů</b>	<b>Průměrná tloušťka (μm)</b>	<b>Odchylka</b>
<b>0%</b>	87,6	<u>±13,3</u>
<b>10%</b>	87,7	<u>±8,9</u>
<b>20%</b>	78,0	<u>±7,9</u>
<b>30%</b>	69,2	<u>±3,8</u>

Tabulka 23: Tloušťka vytvrzených filmů s obsahem mikrogelů (nanesených na kovových podložkách)

<b>RM2 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>		
<b>Obsah mikrogelů</b>	<b>Průměrná tloušťka (μm)</b>	<b>Odchylka</b>
<b>0%</b>	279,0	<u>±29,8</u>
<b>10%</b>	102,3	<u>±2,6</u>
<b>20%</b>	89,5	<u>±2,2</u>
<b>30%</b>	89,1	<u>±3,8</u>
<b>RM2+ Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>		
<b>Obsah mikrogelů</b>	<b>Průměrná tloušťka (μm)</b>	<b>Odchylka</b>
<b>0%</b>	77,6	<u>±13,3</u>
<b>10%</b>	77,6	<u>±1,8</u>
<b>20%</b>	93,8	<u>±4,9</u>
<b>30%</b>	76,1	<u>±3,0</u>

### 4.3.3 Vzhled filmů

U vytvrzených nátěrových filmů nanesených na skleněných podložkách byl zhodnocen vzhled, jak je patrné z tabulek 24 a 25. Rovněž obrázky 8 – 21 názorně dokumentují vzhled nátěrových filmů. Oba typy vytvrzených pojiv bez přídavku mikrogelů RM1 či RM2 tvořily čiré, hladké nátěrové filmy. U systémů obsahujících mikrogely RM1 (10 – 30 hm. %), pojivo Desmophen 670 BA a tvrdidlo Desmodur N3390 BA došlo ke zgelovatění a výsledný film měl hrubý povrch.

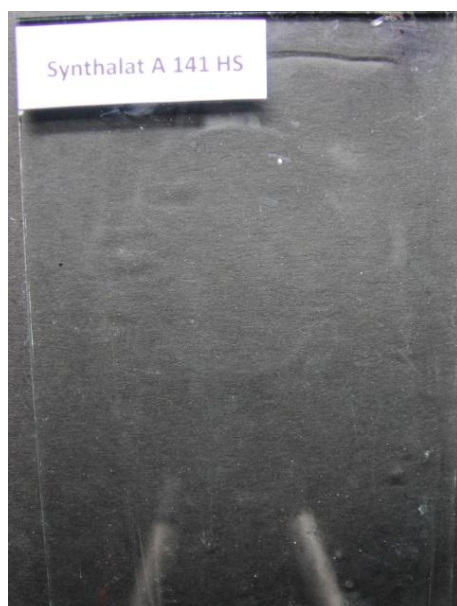
Nátěry tvořené mikrogely RM1 (10 – 30 hm. %), pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA byly silně zakalené. Mléčný zákal se také objevil u nátěrů na bázi mikrogelů RM2 (10 – 30 hm. %), pojiva Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA a také u systémů tvořených mikrogely RM1 popř. RM2 (10 – 30 hm. %), pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA.

Tabulka 24: Vzhled nátěrových filmů s různým obsahem mikrogelů RM1

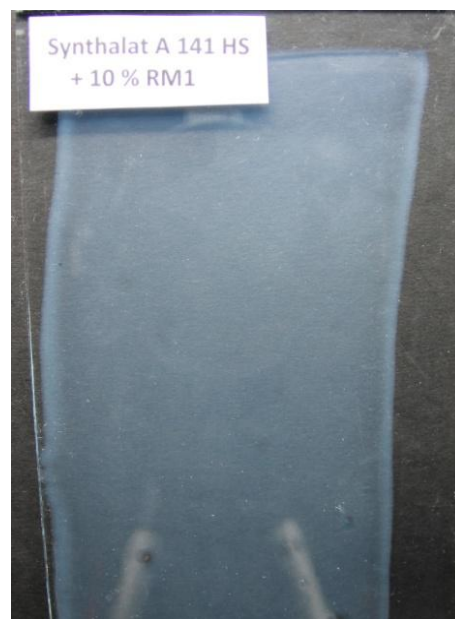
<b>RM1 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>				
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Zákal</b>	<b>Bublíny</b>	<b>Částice</b>	<b>Povrch</b>
<b>0</b>	Z1	B1	Č1	P1
<b>10</b>	Z4	B1	Č1	P2
<b>20</b>	Z4	B1	Č1	P2
<b>30</b>	Z4	B1	Č1	P1
<b>RM1 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>				
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Zákal</b>	<b>Bublíny</b>	<b>Částice</b>	<b>Povrch</b>
<b>0</b>	Z1	B1	Č1	P1
<b>10</b>	Z1	B1	Č1	P1
<b>20</b>	Z1	B1	Č1	P1
<b>30</b>	Z2	B1	Č1	P1

Tabulka 25: Vzhled nátěrových filmů s různým obsahem mikrogelů RM2

<b>RM2 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>				
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Zákal</b>	<b>Bubliny</b>	<b>Částice</b>	<b>Povrch</b>
<b>0</b>	Z1	B1	Č1	P1
<b>10</b>	Z2	B1	Č1	P2
<b>20</b>	Z3	B1	Č1	P1
<b>30</b>	Z2	B1	Č1	P2
<b>RM2 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>				
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Zákal</b>	<b>Bubliny</b>	<b>Částice</b>	<b>Povrch</b>
<b>0</b>	Z1	B1	Č1	P1
<b>10</b>	Z2	B1	Č1	P1
<b>20</b>	Z2	B1	Č1	P1
<b>30</b>	Z2	B1	Č1	P2



Obrázek 8: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 9: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelém RM1 10 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 10: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 20 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 11: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 30 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



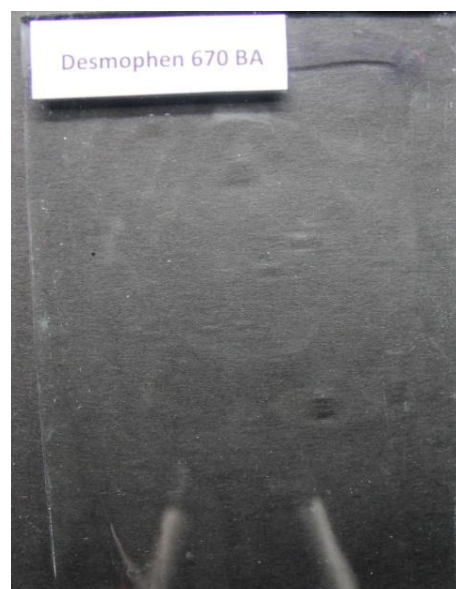
Obrázek 12: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 10 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 13: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 20 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 14: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 30 hm. %, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 15: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 16: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 10 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 17: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 20 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 18: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM1 30 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 19: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 10 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 20: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 20 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Obrázek 21: Vzhled nátěrového filmu na bázi nátěrového systému tvořeného mikrogelem RM2 30 hm. %, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA

#### 4.3.4 Povrchová tvrdost tužkami

V tabulkách 26 a 27 je zaznamenána tvrdost tužek, které jako první způsobí poškození filmu. Jak je patrné, tvrdost tužek způsobujících poškození se pro všechny systémy pohybuje v rozmezí 6 – 7. Povrchová tvrdost vytvrzených nátěrových filmů všech systémů byla velice podobná.

Tabulka 26: Povrchová tvrdost tužkami u nátěrů tvořených mikrogely RM1 a RM2, akrylátovými pojivy a tvrdidlem

<b>RM1 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Číslo tužky/typ</b>
<b>0</b>	7/3H
<b>10</b>	7/ 3H
<b>20</b>	6/H
<b>30</b>	6/H
<b>RM1 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Číslo tužky/typ</b>
<b>0</b>	7/3H
<b>10</b>	6/H
<b>20</b>	7/3H
<b>30</b>	7/3H
<b>RM2 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Číslo tužky/typ</b>
<b>0</b>	7/3H
<b>10</b>	7/3H
<b>20</b>	7/3H
<b>30</b>	7/3H
<b>RM2 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Číslo tužky/typ</b>
<b>0</b>	7/3H
<b>10</b>	7/3H
<b>20</b>	6/H
<b>30</b>	7/3H



#### 4.3.5 Přílnavost mřížkovou zkouškou

Z tabulek 27 a 28 je zřejmé, že přílnavost nátěrů se pohybovala mezi stupněm 0 a stupněm 1. Stupeň 1 znamená porušení nátěru menší než 5 % povrchu mřížky. Z tohoto hlediska připravené a vytvrzené nátěrové systémy vykazovaly velmi dobrou adhezi ke skleněné podložce i dobrou kohezi a k poškození nátěru docházelo minimálně.

Tabulka 27: Přílnavost nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM1, pojivy Desmophen 670BA, Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA

<b>RM1 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Stupeň přílnavosti</b>
0	0
10	1
20	1
30	1
<b>RM1 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Stupeň přílnavosti</b>
0	0
10	0
20	0
30	0

Tabulka 28: Přílnavost nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM2, pojivy Desmophen 670 BA, Synthalat A 141 HS a Desmodur N3390 BA

<b>RM2 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Stupeň přílnavosti</b>
0	0
10	1
20	1
30	1
<b>RM2 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Stupeň přílnavosti</b>
0	0
10	0
20	0
30	0

#### 4.3.6 Chemická odolnost vůči methylethylketonu

Z výsledků, které jsou zaznamenány v tabulkách 29 a 30, vyplývá, že nejmenší odolnost vůči působení MEK dosahovaly nátěry tvořené systémem mikrogelů RM1 (30 hm. %), pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA, který odolával 102 sekund. Druhou nejmenší odolnost vůči působení MEK dosahovaly nátěry tvořené systémem mikrogelů RM1 (20 hm. %), pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA, tyto nátěry odolávaly 200 sekund. Ostatní nátěrové filmy odolávaly více než 300 sekund, jak je patrné z tabulek 29 a 30. Tento jev ukazuje na vznik husté polymerní sítě, kde jsou mikrogely pravděpodobně kovalentně zapojeny do polymerní struktury akrylátového pojiva.

Tabulka 29: Odolnost nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM1, pojiv a tvrdidla vůči působení MEK

<b>RM1 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Čas (s)</b>
<b>0</b>	nad 300
<b>10</b>	nad 300
<b>20</b>	200
<b>30</b>	102
<b>RM1 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Čas (s)</b>
<b>0</b>	nad 300
<b>10</b>	nad 300
<b>20</b>	nad 300
<b>30</b>	nad 300

Tabulka 30: Odolnost nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM2, pojiv a tvrdidla vůči působení MEK

<b>RM2 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Čas (s)</b>
<b>0</b>	nad 300
<b>10</b>	nad 300
<b>20</b>	nad 300
<b>30</b>	nad 300
<b>RM2+ Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Čas (s)</b>
<b>0</b>	nad 300
<b>10</b>	nad 300
<b>20</b>	nad 300
<b>30</b>	nad 300

## 4.3.7 Stanovení lesku nátěrových filmů

Výsledky stanovení lesku nátěrových filmů jsou zaznamenány v tabulkách 31 a 32. U nátěrových filmů tvořených mikrogely RM1 (10 – 30 hm. %), pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA byly naměřeny velice nízké hodnoty lesku při všech úhlech měření. Na obrázcích 16 – 18 je zdokumentován vzhled těchto nátěrů po vytvrzení. U těchto systémů došlo ke zgelovatění, což mělo zásadní vliv na vzhled nátěrových filmů. Jak je z obrázků patrné, vytvrzené filmy byly matné a na dotyk byl povrch „hrbolaté“. Tento jev nasvědčuje nízké kompatibilitě složek tvořících nátěrový systém a napovídá vzniku heterogenní polymerní struktury, v níž jsou přítomny oblasti bohaté na mikrogelové částice a oblasti čistého pojiva.

Z porovnání hodnot lesku (tabulky 31 a 32) mezi nátěry, které obsahovaly akrylátové pojivo Synthalat A 141 HS a nátěry, které obsahovaly akrylátové pojivo Desmophen 670 BA, je patrné, že výrazně vyšších hodnot lesku bylo dosaženo se systémy používajícími akrylátové pojivo Synthalat A 141 HS. Grafy 5 – 8 přehledně srovnávají lesk při úhlech pozorování 20 °, 60 ° a 85 °.

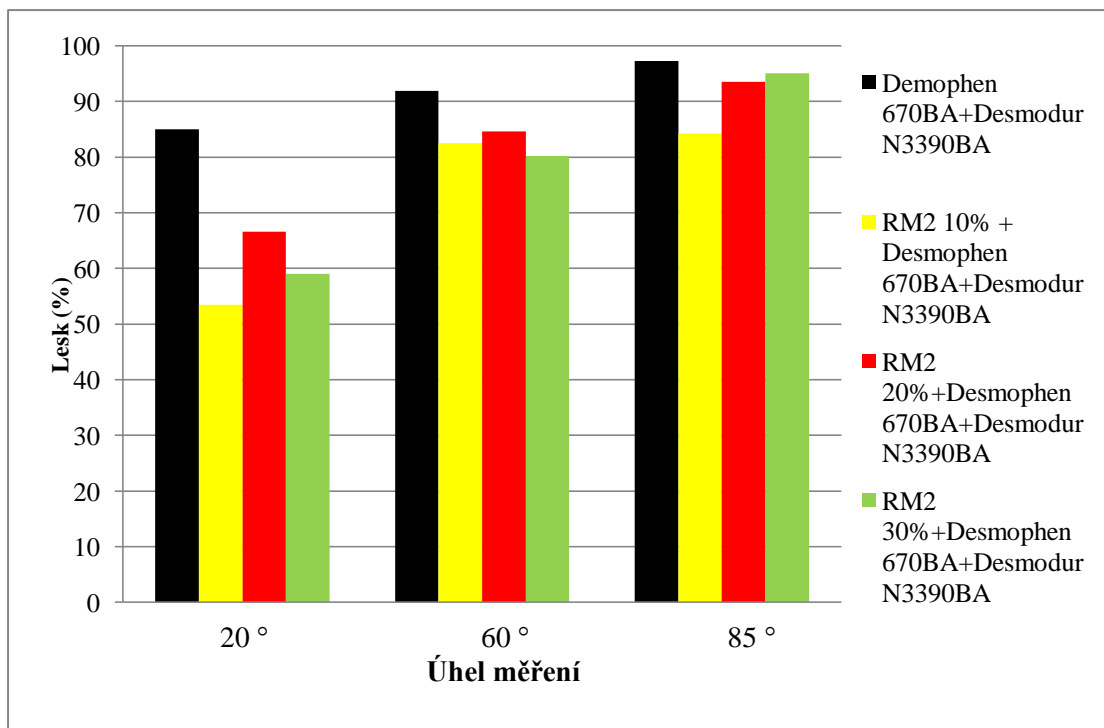
Tabulka 31: Lesk nátěru na bázi mikrogelů RM1, pojiv a tvrdidla při úhlech pozorování 20°;60°;85°

RM1						
Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA				Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA		
Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)		Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)
10	20 °	ČL <sub>20</sub>	0,2	10	20 °	ČL <sub>20</sub> 90,8 ± 2,9
	60 °	Čl <sub>60</sub>	1,6		60 °	Čl <sub>60</sub> 95,7 ± 0,7
	85 °	Čl <sub>85</sub>	1,9		85 °	Čl <sub>85</sub> 97,1 ± 0,2
Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)		Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)
20	20 °	ČL <sub>20</sub>	0,1	20	20 °	ČL <sub>20</sub> 49,5 ± 2,1
	60 °	Čl <sub>60</sub>	0,6		60 °	Čl <sub>60</sub> 82,3 ± 1,1
	85 °	Čl <sub>85</sub>	1,7		85 °	Čl <sub>85</sub> 95,5 ± 0,9
Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)		Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)
30	20 °	ČL <sub>20</sub>	0,2	30	20 °	ČL <sub>20</sub> 9,3 ± 1,1
	60 °	Čl <sub>60</sub>	1,1		60 °	Čl <sub>60</sub> 46,8 ± 0,9
	85 °	Čl <sub>85</sub>	9,7		85 °	Čl <sub>85</sub> 91,1 ± 0,3

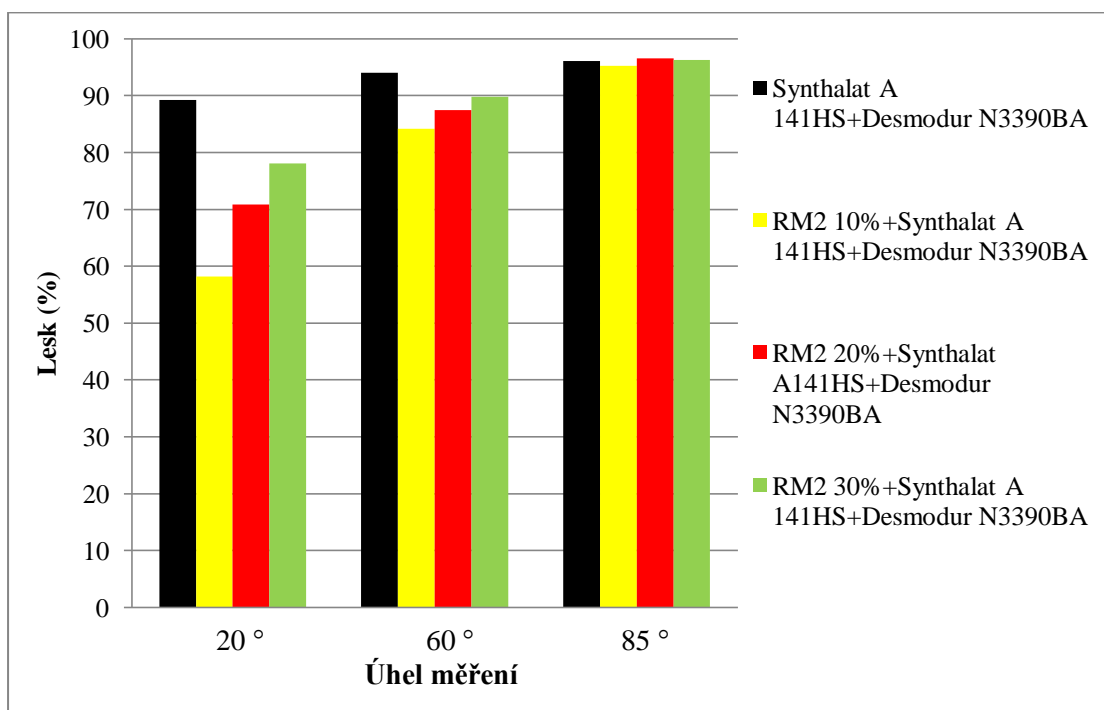
Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)		Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)	
0	20 °	ČL <sub>20</sub>	85 ± 1,3	0	20 °	ČL <sub>20</sub>	89,2 ± 3,3
	60 °	ČI <sub>60</sub>	91,9 ± 0,3		60 °	ČI <sub>60</sub>	94 ± 1,2
	85 °	ČI <sub>85</sub>	97,2 ± 0,1		85 °	ČI <sub>85</sub>	96,1 ± 0,6

Tabulka 32: Lesk nátěru na bázi mikrogelů RM2, pojiv a tvrdidla při úhlech pozorování 20°;60°;85°

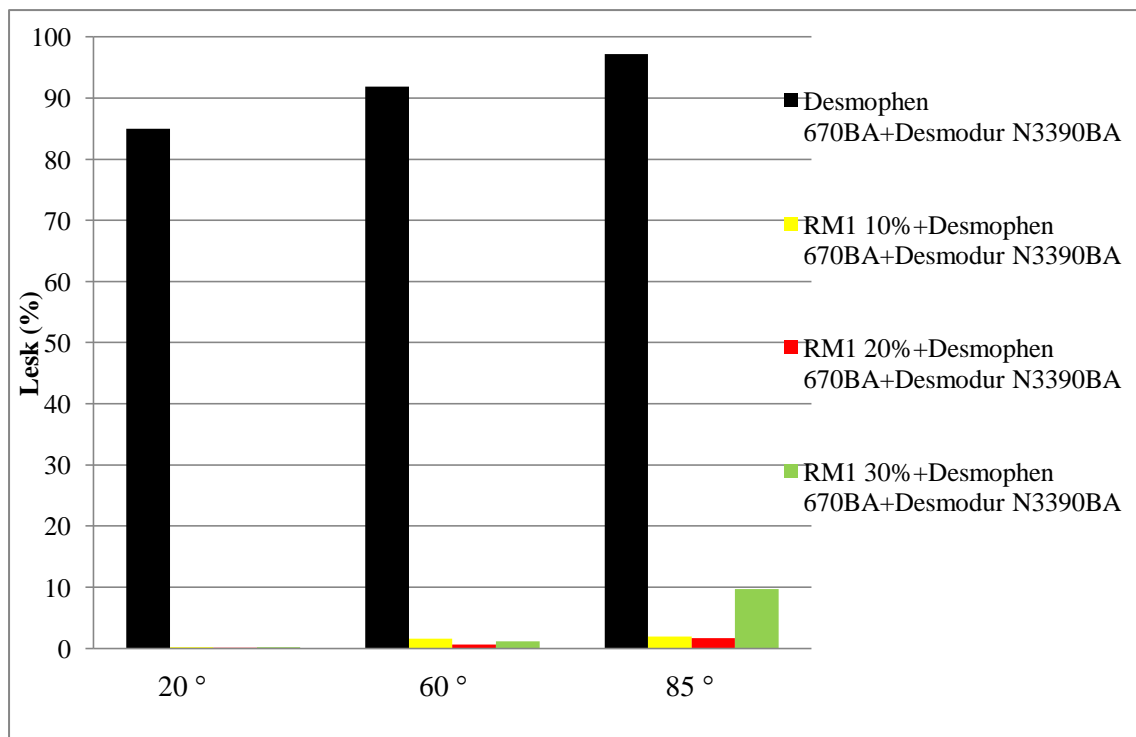
RM2							
Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA				Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA			
Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)		Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)	
10	20 °	ČL <sub>20</sub>	53,5 ± 7,2	10	20 °	ČL <sub>20</sub>	58,2 ± 3,5
	60 °	ČI <sub>60</sub>	82,5 ± 4,4		60 °	ČI <sub>60</sub>	84,2 ± 1,4
	85 °	ČI <sub>85</sub>	84,2 ± 4,2		85 °	ČI <sub>85</sub>	95,2 ± 0,5
Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)		Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)	
20	20 °	ČL <sub>20</sub>	66,6 ± 3,1	20	20 °	ČL <sub>20</sub>	70,9 ± 1,2
	60 °	ČI <sub>60</sub>	84,6 ± 1,6		60 °	ČI <sub>60</sub>	87,5 ± 1,1
	85 °	ČI <sub>85</sub>	93,5 ± 0,2		85 °	ČI <sub>85</sub>	96,6 ± 0,1
Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)		Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)	
30	20 °	ČL <sub>20</sub>	59 ± 1,5	30	20 °	ČL <sub>20</sub>	78,1 ± 2,7
	60 °	ČI <sub>60</sub>	80,2 ± 0,5		60 °	ČI <sub>60</sub>	89,8 ± 0,8
	85 °	ČI <sub>85</sub>	95 ± 0,3		85 °	ČI <sub>85</sub>	96,3 ± 0,9
Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)		Obsah mikrogelů (%)	Úhel měření	Číslo lesku (%)	
0	20 °	ČL <sub>20</sub>	85 ± 1,3	0	20 °	ČL <sub>20</sub>	89,2 ± 3,3
	60 °	ČI <sub>60</sub>	91,9 ± 0,3		60 °	ČI <sub>60</sub>	94 ± 1,2
	85 °	ČI <sub>85</sub>	97,2 ± 0,1		85 °	ČI <sub>85</sub>	96,1 ± 0,1



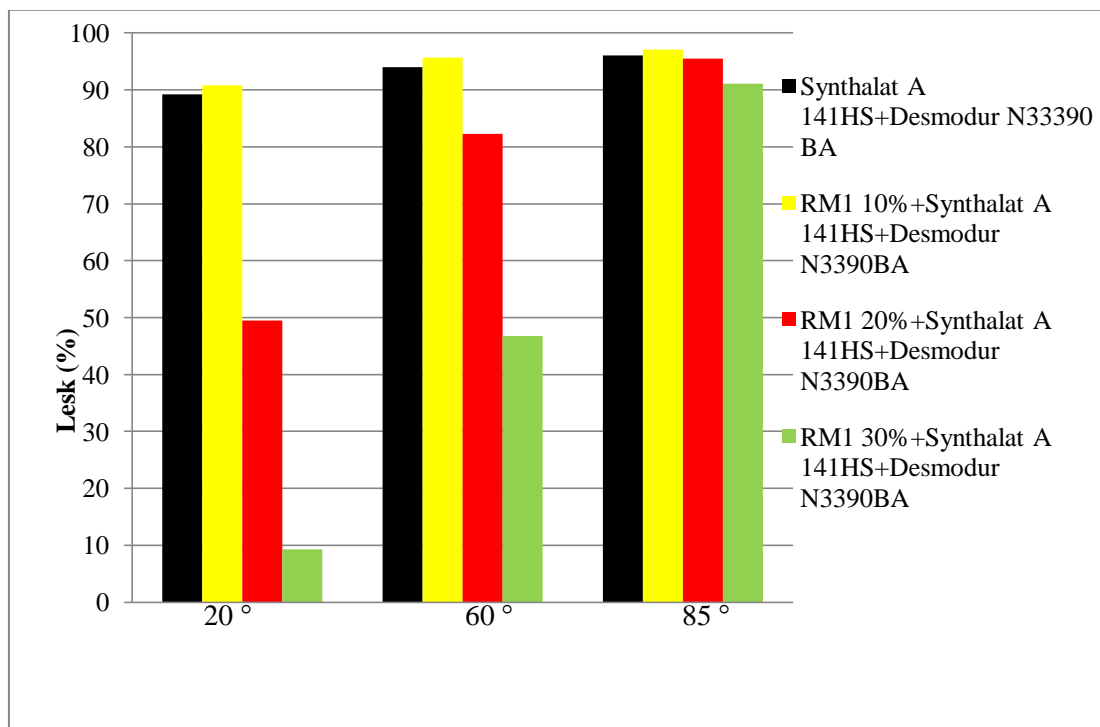
Graf 5: Porovnání naměřených hodnot lesku při úhlech 20 °, 60 ° a 85 ° nátěrových filmů tvořených mikrogely RM2, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Graf 6: Porovnání naměřených hodnot lesku při úhlech 20 °, 60 ° a 85 ° nátěrových filmů tvořených mikrogely RM2, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Graf 7: Porovnání naměřených hodnot lesku při úhlech 20 °, 60 ° a 85 ° nátěrových filmů tvořených mikrogely RM1, pojivem Desmodur 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA



Graf 8: Porovnání naměřených hodnot lesku, pozorovaných při úhlech 20°;60° a 85° nátěrových filmů tvořených mikrogely RM1, pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA

#### 4.3.8 Zkouška odolnosti vůči pádu závaží

Z tabulek 33 a 34 je patrné, že daleko větší odolnosti vůči pádu dosahovaly nátěrové filmy, které obsahovaly akrylátové pojivo Desmophen 670 BA. Tyto nátěrové filmy odolaly pádu závaží z výšky více než 100 cm. Co se týče nátěrových filmů, které obsahovaly akrylátové pojivo Synthalat A 141 HS, odolnost vůči pádu závaží byla podstatně menší. U těchto nátěrů docházelo v místě dopadu k značnému odlupování nátěrového filmu od podkladu. Nejhorší odolnost vůči pádu závaží dosahovaly nátěry obsahující pouze akrylátové pojivo Synthalat A 141 HS a tvrdidlo Desmodur N3390 BA, které neodolaly ani pádu z 5 cm výšky. Lze tedy konstatovat, že nátěrový systém tvořený akrylátovým pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA tvoří křehké nátěry s nízkou odolností vůči rázu. S rostoucím obsahem mikrogelů RM1 popř. RM2 ve výchozím nátěrovém systému však dochází ke zvýšení rázové houževnatosti vzniklých nátěrových filmů, což se projevilo vzrůstem odolnosti vůči pádu závaží. Tento jev je více zřetelný v případě „měkčích“ mikrogelů RM2, jejichž  $T_g$  je 54,5 °C. Hustě zesíťovaná struktura mikrogelů tedy pravděpodobně absorbuje energii vznikající při rázu a přispívá k poklesu počtu rozrušených vazeb v polymerní struktuře nátěru.

Tabulka 33: Odolnost vůči pádu závaží u nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM1 (s odlišným obsahem mikrogelů), Desmophen 670 BA, Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA

<b>RM1 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Výška (cm)</b>
<b>0</b>	>100
<b>10</b>	>100
<b>20</b>	>100
<b>30</b>	>100
<b>RM1 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Výška (cm)</b>
<b>0</b>	5
<b>10</b>	39
<b>20</b>	52
<b>30</b>	71

Tabulka 34: Odolnost vůči pádu závaží u nátěrových filmů na bázi mikrogelů RM2 (s odlišným obsahem mikrogelů), pojiv Desmophen 670 BA, Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA

<b>RM2 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Výška (cm)</b>
<b>0</b>	>100
<b>10</b>	>100
<b>20</b>	>100
<b>30</b>	>100
<b>RM2 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Výška (cm)</b>
<b>0</b>	5
<b>10</b>	46
<b>20</b>	45
<b>30</b>	50

#### 4.3.9 Zkouška hloubením

Veškeré výsledky zkoušky hloubením jsou uvedeny v tabulce 35. Zde, stejně jako v případě stanovení odolnost nátěrových filmů, nejvyšší odolnost vůči hloubení dosahovaly systémy obsahující akrylátové pojivo Desmophen 670 BA. Tyto systémy odolávaly vůči pronikání vtačovaného tělesa, aniž by došlo k sebemenšímu poškození nátěrového filmu, Při pronikání vtačovaného tělesa více než 10 mm docházelo k praskání kovových podložek.

Nejméně odolné nátěrové filmy obsahovaly akrylátové pojivo Synthalat A 141 HS. Pouze nátěry na bázi systému obsahujícího akrylátové pojivo Synthalat A 141 HS, tvrdidlo Desmodur N3390 BA a 30 hm. % mikrogelů RM2 odolaly pronikání vtačovaného tělesa více jak 10 mm Podobně jako u zkoušky padajícím závažím se i při zkoušce hloubením ukázalo, že s rostoucím obsahem mikrogelů obou typů v nátěrových filmech na bázi pojiva Synthalat A 141 HS vykazovaly nátěry vyšší odolnost vůči hloubení. Tento efekt byl opět více zvýrazněn v případě mikrogelů RM2.



Tabulka 35: Výsledky zkoušky hloubením vytvořených nátěrových filmů obsahující mikrogely RM1 popř. RM2 a akrylátová pojiva Desmophen 670 BA, Synthalat A 141 a tvrdidlo Desmodur N3390 BA

<b>RM1 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>		<b>RM1 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Hloubení (mm)</b>	<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Hloubení (mm)</b>
<b>0</b>	>10	<b>0</b>	>10
<b>10</b>	>10	<b>10</b>	>10
<b>20</b>	>10	<b>20</b>	>10
<b>30</b>	>10	<b>30</b>	>10
<b>RM1 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>		<b>RM1 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Hloubení (mm)</b>	<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Hloubení (mm)</b>
<b>0</b>	5,79	<b>0</b>	5,79
<b>10</b>	5,18	<b>10</b>	6,71
<b>20</b>	8,89	<b>20</b>	8,59
<b>30</b>	9,02	<b>30</b>	>10

#### 4.3.10 Ohybová zkouška

Výsledky ohybové zkoušky jsou uvedeny v tabulce 36. Tato zkouška odhalila, že nátěrové filmy obsahující akrylátové pojivo Desmophen 670 BA jsou odolnější vůči ohybu než nátěrové filmy obsahující akrylátové pojivo Synthalat A 141 HS. Nátěry obsahující Desmophen 670 BA vykazovaly maximální odolnost vůči ohybu, tedy pod 4 mm. Nejmenší odolnost nátěrových filmů vůči ohybu vykazovaly systémy tvořené RM1 (10 – 30 hm. %), pojivem Synthalat A 141 HS a tvrdidlem Desmodur N3390 BA.

Tabulka 36: Zkouška ohybu obsahující mikrogely RM1 a RM2, akrylátová pojiva a tvrdidlo

<b>RM1 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>		<b>RM2 + Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Použitý trn (mm)</b>	<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Použitý trn (mm)</b>
<b>0</b>	pod 4	<b>0</b>	pod 4
<b>10</b>	pod 4	<b>10</b>	pod 4
<b>20</b>	pod 4	<b>20</b>	pod 4
<b>30</b>	pod 4	<b>30</b>	pod 4
<b>RM1 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>		<b>RM2 + Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	
<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Použitý trn (mm)</b>	<b>Obsah mikrogelů (%)</b>	<b>Použitý trn (mm)</b>
<b>0</b>	5	<b>0</b>	5
<b>10</b>	6	<b>10</b>	5
<b>20</b>	6	<b>20</b>	5
<b>30</b>	6	<b>30</b>	5

#### 4.3.11 Extrahovatelný podíl

Z tabulky 37 vyplývá, že obsah gelu u nátěrových filmů na bázi obou typů akrylátových pojiv s obsahem mikrogelů 30 hm. % mikrogelů RM1 a RM2, se pohyboval v rozmezí 97,6 – 99,8 % gelu. Obsah extrahovatelného podílu (solu) byl tudíž zanedbatelný. Z důvodu malého obsahu extrahovatelného podílu lze konstatovat, že nátěrové filmy za použití tvrdidla Desmodur N3390 BA byly velmi dobře zesíťované.

Tabulka 37: Obsah gelu v nátěrových systémech obsahující 30 hm. % mikrogelů RM1 a RM2

<b>Nátěrový systém</b>	<b>Podíl gelu (%)</b>
<b>30% RM1 Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	99,8
<b>30% RM1 Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	97,6
<b>30% RM2 Synthalat A 141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	99,6
<b>30% RM2 Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	98,7

#### 4.3.12 Stanovení teploty skelného přechodu diferenční skenovací kalorimetrií

Bylo zjištěno, že  $T_g$  izolovaných mikrogelů RM1 je 121,4 °C a  $T_g$  mikrogelů RM2 je 54,4 °C. Z tabulky 38 je zřejmé, že u nátěrových filmů na bázi mikrogelových částic RM1 a RM2, pojiva Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA byla zjištěna pouze jediná hodnota  $T_g$ , odpovídající zesítnému pojivu. Tento fakt pravděpodobně vypovídá o existenci homogenního polymerního materiálu, v němž jsou mikrogelové částice kovalentně zapojeny a rovnoměrně rozmístěny. Proto nebylo možné zaznamenat v nátěrovém povlaku i hodnotu  $T_g$ , odpovídající fázi mikrogelů. Dále je evidentní, že s rostoucím obsahem mikrogelů se zvyšuje hodnota  $T_g$  výsledného nátěrového systému, což se ukázalo více výrazně v případě mikrogelů RM1. Mikrogelové částice tedy byly vlivem vytvrzení pomocí izokyanátového tvrdidla kovalentně připojeny k polymerním řetězcům pojiva, které tudíž byly méně pohyblivé, a proto byla stanovena vyšší hodnota  $T_g$ .

Dále je z tabulky 38 patrné, že u nátěrových systémů na bázi systému tvořeného mikrogely RM1 a RM2, pojivem Desmophen 670 BA a tvrdidlem Desmodur N3390 BA byly určeny dvě teploty skelného přechodu:  $T_{g(1)}$  odpovídá zesítnému pojivu Desmophen 670 BA a  $T_{g(2)}$  přísluší mikrogelovým částicím. Vzhledem k výsledkům mechanických i vzhledových vlastností prezentovaným dříve se lze domnívat, že tyto nátěrové materiály jsou tvořeny vysoce heterogenní polymerní strukturou, v níž jsou přítomny domény bohaté na mikrogely a domény čistého zesítného pojiva. Také se ukázalo, že hodnoty  $T_{g(1)}$  jsou vyšší, než  $T_g$  zesítné pryskyřice Desmophen 670 BA (7,9 °C) a tento efekt se silněji projevuje s rostoucí koncentrací mikrogelů. Možným zdůvodněním je opět omezení pohyblivosti polymerních řetězců pojiva vlivem přítomnosti mikrogelů s vyšší  $T_g$  a to jak z důvodu sterických, tak chemických (kovalentní navázání mikrogelů).

Tabulka 38: Teploty skelného přechodu nátěrových filmů na bázi pryskyřice Synthalat A141 HS, popř. Desmophen 670 BA s různým obsahem mikrogelů RM1 a RM2

Synthalat A 141 HS +Desmodur N3390 BA			Demophen 670 BA+ Desmodur N3390 BA			
Obsah mikrogelů (%)	Mikrogely RM1	Mikrogely RM2	Mikrogely RM1		Mikrogely RM2	
	$T_g$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_{g(1)}$ (°C)	$T_{g(2)}$ (°C)	$T_{g(1)}$ (°C)	$T_{g(2)}$ (°C)
0	35,2	35,2	7,9	-	7,9	-
10	45,9	57,0	13,4	90,5	14,8	-
20	59,8	59,6	20,0	92,3	18,0	52,8
30	53,7	63,4	17,8	91,9	16,0	54,1

#### 4.3.13 Stanovení odolnosti vůči kapalinám - kloboučková metoda

Výsledky odolnosti vůči těmto kapalinám jsou uvedeny v tabulkách 39 a 40. Jednotlivé hodnoty hodnocení jsou barevně odlišena. Čím tmavší modrá barva, tím je poškození nátěrového filmu větší. Ze zjištěných údajů je patrné, že většina nátěrů odolala působení 10% roztoku  $H_2SO_4$  a 10% roztoku  $NaOH$ , až na nátěry tvořené systémem RM1 (20 hm. %), pojiva Synthalat A 141 HS a tvrdidla Desmodur N3390 BA, které po 72 hodinách působení 10% roztoku  $NaOH$  začaly ztrácet adhezi vůči skleněné podložce a začaly se objevovat puchýře větší než 5 mm. Vůči působení 10% roztoku  $NH_3$  neodolalo celkem 5 typů nátěrových filmů: pojivo Synthalat A141 HS a 10 hm. % mikrogelů RM1; pojivo Synthalat A141 HS a 30 hm. % mikrogelů RM1; pojivo Desmophen 670 BA a 10 hm. % mikrogelů RM1; pojivo Desmophen 670 BA a 20 hm. % mikrogelů RM1; pojivo Desmophen 670 BA a 30 hm. % mikrogelů RM1. Dva typy nátěrových filmů tvořené pojivem Synthalat A 141 HS a mikrogely RM1 o obsahu 10 a 30 hm. % odolávaly působení 10% roztoku  $NH_3$  24 hodin, poté se u nich začala projevovat ztráta adheze a puchýře větší než 5 mm. U nátěrového filmu na bázi systému 10 hm. % RM2, pojiva Desmophen 670 BA a tvrdidla Desmodur N3390 BA se po 24 hodinách objevil silný zákal a puchýře (3 – 4 mm). Po 72 hodinách se stav tohoto nátěrového filmu zhoršil. Film ztrácel adhezi a objevovaly se puchýře větší než 5 mm. Většina nátěrových filmů velmi slabě odolávala účinku acetonu. Po dvou hodinách působení acetonu všechny nátěry vykazovaly změny vzhledu.

Rovněž se ukázalo, že vyšší chemickou odolnost vykazují nátěry tvořené mikrogely RM1 či RM2 a pojivem Synthalat A 141 HS ve srovnání s nátěry na bázi mikrogelů RM1 či RM2 a pojivem Desmophen 670 BA. S rostoucím obsahem mikrogelů byla pozorována zvýšená odolnost vůči agresivním prostředím. Toto nasvědčuje vzniku polymerní struktury s pravidelným rozmístěním mikrogelů v případě použití pojiva Synthalat A 141 HS a mikrogelů obou typů. Mikrogelové stuktury zvyšují síťovou hustotu polymerního pojivového systému, což pravděpodobně snižuje míru difúze rozpouštědel a korozivních činidel. Za použití pojiva Desmophen 670 BA vznikla zřejmě v přítomnosti mikrogelů RM1 či RM2 heterogenní doménová struktura s nižší schopností stericky bránit průniku molekul rozpouštědla.

Tabulka 39: Výsledky chemické odolnosti nátěrových filmů na bázi akrylátového pojiva Synthalat A 141 HS vůči kapalinám

Vzorek	Prostředí	1 hod	2 hod	4 hod	24 hod	48 hod	72 hod	96 hod	168 hod
<b>Synthalat A141 HS + Desmodur N3390 BA</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	0	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Synthalat A141 HS + 10% RM1</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	0	1	1	2	4	4	4	4
	Aceton	0	1	1	1	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	4	4	4	4	4
<b>Synthalat A141 HS + 20% RM1</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	4	4	4
	Ethanol	0	1	1	1	1	1	1	1
	Aceton	0	1	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Synthalat A141 HS + 30% RM1</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	0	0	2	4	4	4	4	4
	Aceton	0	1	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	4	4	4	4	4
<b>Synthalat A141 HS + 10% RM2</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	0	1	1	2	3	3	3	4
	Aceton	0	1	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Synthalat A141 HS + 20% RM2</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	0	0	0	4	4	4	4	4
	Aceton	0	1	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Synthalat A141 HS + 30% RM2</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	0	0	0	3	4	4	4	4
	Aceton	0	3	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabulka 40: Výsledky chemické odolnosti nátěrových filmů na bázi akrylátového pojiva Demophen 670 BA vůči kapalinám

Vzorek	Prostředí	1 hod	2 hod	4 hod	24 hod	48 hod	72 hod	96 hod	168 hod
<b>Desmophen 670 BA + Desmodur N3390 BA</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	0	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	0	2	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Desmophen 670 BA + 10% RM1</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	4	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	4	4	4	4
<b>Desmophen 670 BA + 20% RM1</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	4	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	4	4	4	4
<b>Desmophen 670 BA + 30% RM1</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	4	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	4	4	4	4
<b>Desmophen 670 BA + 10% RM2</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	1	1	3	3
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	2	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	3	3	4	4	4
<b>Desmophen 670 BA + 20% RM2</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	2	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	3	4	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Desmophen 670 BA + 30% RM2</b>	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	2	2	2	3
	10 % NaOH	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ethanol	2	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4	4
	10% NH <sub>3</sub>	0	0	0	0	3	3	3	3

## 5 Závěr

V teoretické části byla zpracována témata, která se týkají mikrogelů a jejich přípravy emulzní polymerací. Také bylo nastíněno použití mikrogelů, zejména v průmyslu nátěrových hmot, kde v současnosti nachází největší uplatnění, a také perspektivní použití speciálních na teplo citlivých mikrogelů v biochemii a farmaceutickém průmyslu (jako nosiče léčiv) a na světlo citlivých mikrogelů, které nachází uplatnění v tiskařském průmyslu.

Ovšem hlavní částí této bakalářské práce byla příprava vodných disperzí mikrogelových částic RM1 a RM2 se strukturou core-shell a studium vybraných parametrů: obsah sušiny, pH, zdánlivé viskozity, velikost částic, teploty skelného přechodu a extrahovatelný podíl. Poté následovala izolace mikrogelů a jejich redispergace do methylethylketonu a příprava nátěrových filmů s různým obsahem mikrogelových částic, za použití dvou typů rozpouštědlových akrylátových pojiv: Synthalat A 141 HS a Desmophen 670 BA. K vytvrzení bylo použito izokyanátové tvrdidlo Desmodur N3390 BA. Po vytvrzení nátěrů byly stanoveny jejich základní mechanické, vizuální a chemicko-odolnostní vlastnosti.

Bylo zjištěno, že nátěrové filmy obsahující akrylátové pojivo Synthalat A 141 HS vykazovaly větší tvrdost než nátěry obsahující akrylátové pojivo Desmophen N3390 BA. U obou typů pojivových systémů se ukázalo, že s rostoucím obsahem mikrogelů se zvyšovala tvrdost nátěrů. Dále bylo zjištěno, že přítomnost mikrogelů RM1 či RM2 vede ke zlepšení odolnosti vůči pádu závaží, ohybu i hloubení.

Co se vizuálních charakteristik výsledných nátěrů týče, bylo v případě pojiva Synthalat A 141 HS pozorováno, že přítomnost mikrogelů vede k tvorbě slabého mléčného zákalu, aniž by došlo k negativnímu ovlivnění kvality povrchu. U nátěrových systémů na bázi pojiva Desmophen 670 BA však došlo po přidavku mikrogelů ke vzniku heterogenní struktury, což se projevilo výrazným zhoršením kvality povrchu a lesku nátěrů. Byla také zkoumána a hodnocena chemická odolnost nátěrů. Většina nátěrů velmi dobře odolávala působení methylethylketonu, Poměrně dobrá byla odolnost nátěrů vůči kyselině a louhu. Avšak odolnost vůči acetonu a ethanolu byla u většiny nátěrů velmi nízká.

## 6 Použitá literatura

- [1] Staudinger H., Husemann E., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 68, 1935, 1618
- [2] Saunders, B.R. and B. Vincent, Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications. *Advances in colloid and interface science*, 1999. 80(1): p. 1-25.
- [3] Machotová, J., et al., Effect of functionalised core-shell microgels prepared by emulsion polymerisation on acrylic coatings properties. *Progress in Organic Coatings*, 2008. 63(2): p. 175-181.
- [4] Oh, J.K., et al., The development of microgels/nanogels for drug delivery applications. *Progress in Polymer Science*, 2008. 33(4): p. 448-477.
- [5] Ulanski P., Janik I., Kadlubowski S., Kozicki M., Kujawa P., Pietrzak M., Stasica P., Rosiak J.M., *Polym. Adv. Techn.*, 13, 2002, 951
- [6] Funke W., *Br. Polym. J.*, 21, 1989, 107
- [7] Pelton, R., Temperature-sensitive aqueous microgels. *Advances in colloid and interface science*, 2000. 85(1): p. 1-33.
- [8] Chung, J., et al., Thermo-responsive drug delivery from polymeric micelles constructed using block copolymers of poly (N-isopropylacrylamide) and poly (butylmethacrylate). *Journal of Controlled Release*, 1999. 62(1): p. 115-127.
- [9] Antunes, F.E., Rheological Characterization of the Thermal Gelation of Poly (n-isopropyl-acrylamide) and Poly (n-isopropylacrylamide) Co-acrylic Acid Gum Hydrogels. *Rheology*, 2009. 19(4): p. 42064.
- [10] Heskins, M. and J.E. Guillet, Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1968. 2(8): p. 1441-1455.
- [11] Kim Y. B., Kim H. K., Hong J. W., *Surf. Coat. Technol.*, 153, 2002, 284
- [12] Straehle W., Funke W., *Macromol. Chem.*, 179, 1978, 2145
- [13] Šňupárek, J., *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. 2014: Univerzita Pardubice.

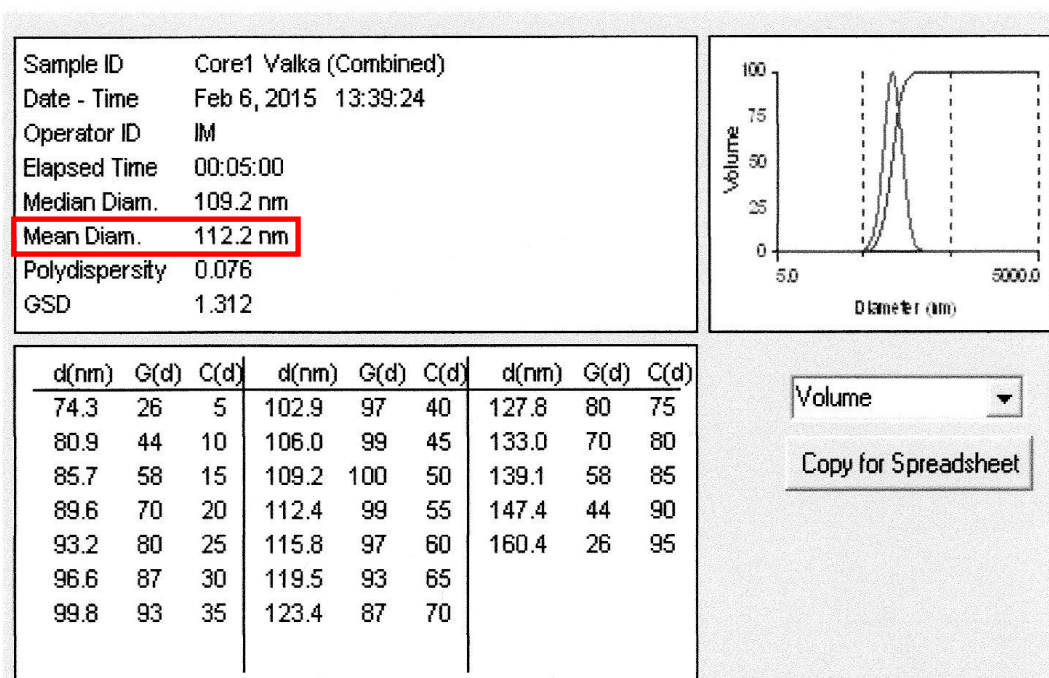
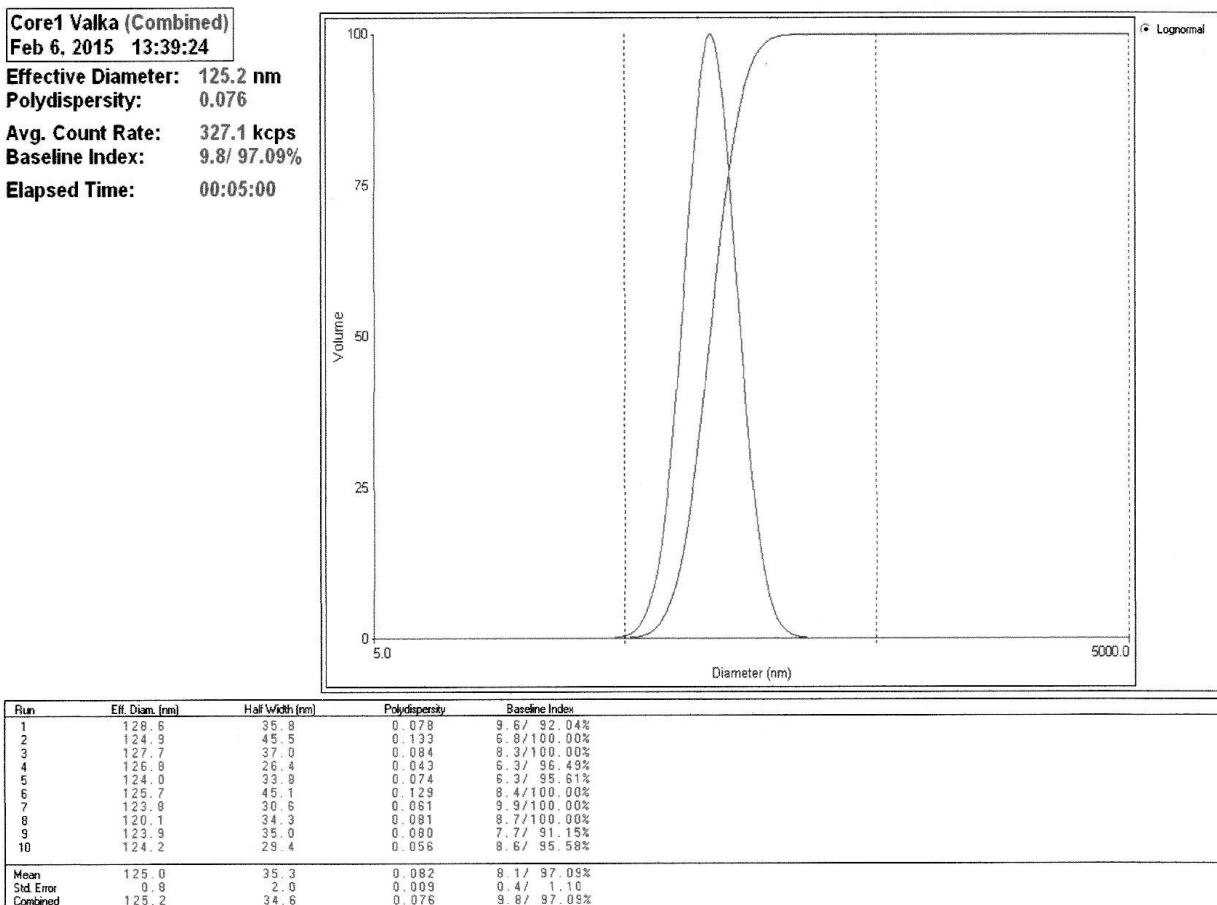


- [14] Prokopová Irena: Makromolekulární chemie [online]. Version 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2015-06-30]. Available from [www:<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/>](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/). ISBN 978-80-7080-662-3
- [15] Šňupárek J., Prog. Org. Coat., 29, 1996, 225
- [16] Šňupárek J., Krška F., J. Appl. Polym. Sci., 20, 1976, 1753
- [17] Šulcová, Petra a Beneš, Ludvík. Experimentální metody v anorganické technologii. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. 256 s. ISBN 978-80-7395-058-3
- [18] Schmitz, K., Introduction to dynamic light scattering by macromolecules. 2012: Elsevier.
- [19] Jiří Kučeřík. Termická analýza – Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). CHEMPOINT. [online]. 15.2.2011 [cit. 2015-06-02]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-dynamickeho-rozptylu-svetla-k-mereni-viskozity>
- [20] Saunders, B.R., et al., Microgels: From responsive polymer colloids to biomaterials. Advances in colloid and interface science, 2009. 147: p. 251-262.
- [21] Atkins, P., de Paula, J. Fyzikální chemie. 1st ed. Praha: VŠCHT Praha, 2013
- [22] Disponil FES 993. BASF. [online]. [cit. 2015-06-03]. Dostupné z: <http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/info/BASF/PRD/30531409>
- [23] Product result – Synthalat A 141 HS. Synthopol. [online]. [cit. 2015-06-20]. Dostupné z: [http://www.synthopol.com/en/products/produkt\\_search/productresult.html?category\\_1=&category\\_2=19&category\\_3=27&category\\_4=59](http://www.synthopol.com/en/products/produkt_search/productresult.html?category_1=&category_2=19&category_3=27&category_4=59)
- [24] BAYER MATERIAL SCIENCE. Product information: Demophen 670 BA. 2 s. Dostupné z: <http://www.bayermaterialsciencenafta.com/products/index.cfm>

- [25] BAYER MATERIAL SCIENCE. Product information: Desmodur N 3390 BA. 2 s.  
Dostupné z:  
[http://www.bayermaterialsciencenafta.com/products/index.cfm?mode=ds&pp\\_num=EB7C52DD-F4EC-BDA1-6BE0225FEE5C1FD0&pg\\_num=EB7C54F1-E0D4-36F6-82C2994235900E1A](http://www.bayermaterialsciencenafta.com/products/index.cfm?mode=ds&pp_num=EB7C52DD-F4EC-BDA1-6BE0225FEE5C1FD0&pg_num=EB7C54F1-E0D4-36F6-82C2994235900E1A)
- [26] Machotová, J., Studium síťování pojiv v přítomnosti gelových nano- a/nebo mikročástic s hydroxylovými funkčními skupinami, připravených emulzní polymerací. 2007. Pardubice, 2007. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10195/28092>
- [27] Arai T., Příprava akrylátových kopolymerů emulzní polymerací [online]. Brno, 2013 [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=63399](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=63399). Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

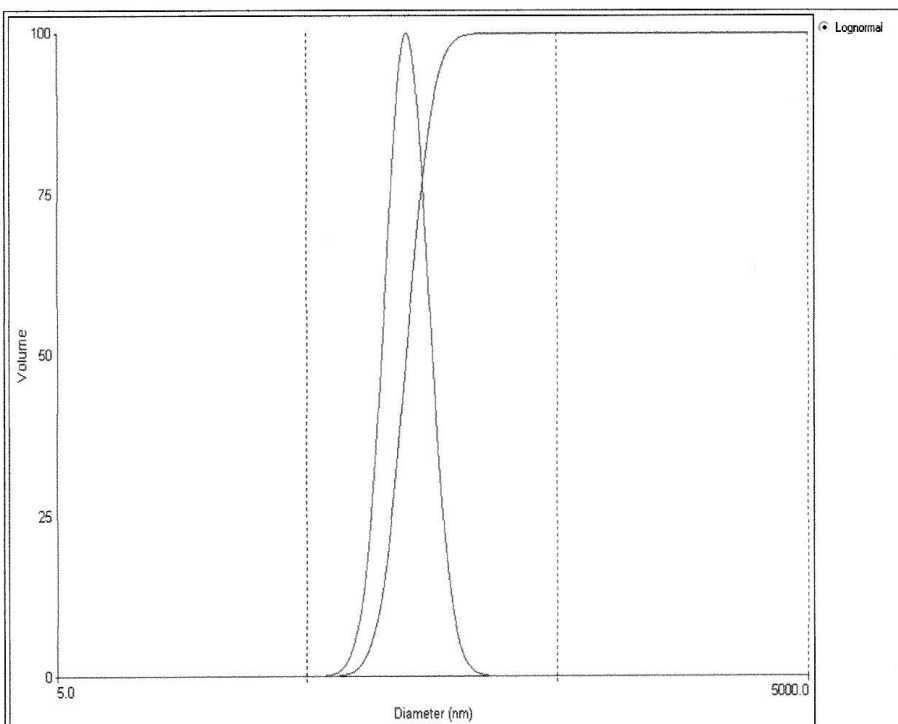
## 7 Příloha

### 7.1 Stanovení velikosti částic mikrogelů RM1 a RM2



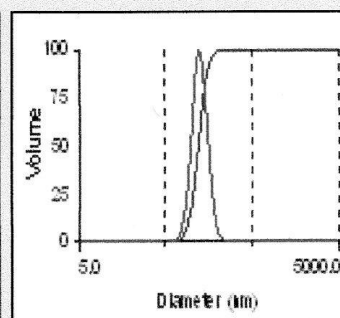
Core - Shell 1 Valka (Combined)  
Feb 6, 2015 13:14:01

Effective Diameter: 138.2 nm  
Polydispersity: 0.060  
Avg. Count Rate: 431.6 kcps  
Baseline Index: 9.3/ 96.66%  
Elapsed Time: 00:05:00



Run	Eff. Diam. (nm)	Half Width (nm)	Polydispersity	Baseline Index
1	144.0	16.3	0.013	6.4/100.00%
2	144.5	34.3	0.056	9.6/100.00%
3	141.7	10.0	0.005	9.7/ 87.72%
4	139.5	40.0	0.082	9.6/100.00%
5	138.3	52.5	0.144	5.8/ 95.61%
6	137.0	29.1	0.045	9.1/ 89.47%
7	137.3	9.7	0.005	5.3/ 93.86%
8	133.5	42.0	0.099	9.6/100.00%
9	129.2	52.3	0.154	8.1/100.00%
10	137.1	30.8	0.050	9.7/100.00%
Mean	138.2	31.7	0.066	8.3/ 96.67%
Std. Error	1.5	5.0	0.018	0.6/ 1.52
Combined	138.2	34.0	0.060	9.3/ 96.66%

Sample ID Core - Shell 1 Valka (Combined)  
Date - Time Feb 6, 2015 13:14:01  
Operator ID IM  
Elapsed Time 00:05:00  
Median Diam. 125.1 nm  
**Mean Diam. 127.6 nm**  
Polydispersity 0.060  
GSD 1.274

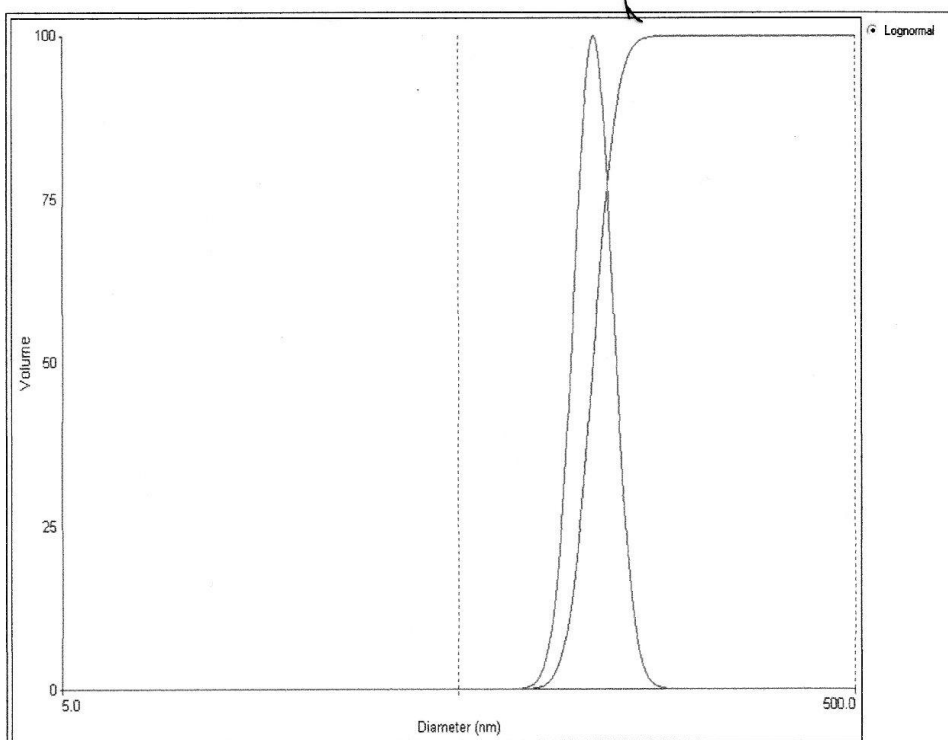


d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
90.2	26	5	119.0	97	40	143.1	80	75
97.0	44	10	122.0	99	45	148.0	70	80
101.8	58	15	125.1	100	50	153.8	58	85
105.8	70	20	128.3	99	55	161.5	44	90
109.4	80	25	131.6	97	60	173.6	26	95
112.7	87	30	135.1	93	65			
115.9	93	35	138.9	87	70			

Volume

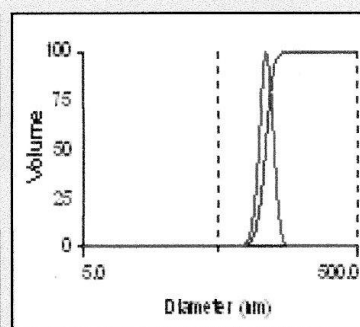
**Core 2 Valka (Combined)**  
Feb 6, 2015 13:50:04

**Effective Diameter:** 113.0 nm  
**Polydispersity:** 0.033  
**Avg. Count Rate:** 437.7 kcps  
**Baseline Index:** 8.4/ 98.42%  
**Elapsed Time:** 00:05:00



Run	Eff. Diam. (nm)	Half Width (nm)	Polydispersity	Baseline Index
1	118.8	3.8	0.001	9.8/100.00%
2	113.4	40.6	0.128	4.0/ 95.61%
3	115.9	8.2	0.005	8.1/100.00%
4	112.8	8.0	0.005	6.8/100.00%
5	115.6	26.2	0.051	8.3/ 99.12%
6	107.1	38.4	0.128	6.5/ 95.61%
7	113.1	8.0	0.005	9.0/100.00%
8	107.3	27.2	0.064	9.6/ 98.25%
9	112.4	21.9	0.038	8.4/ 95.61%
10	109.6	24.5	0.050	9.8/100.00%
Mean	112.6	20.7	0.048	8.0/ 98.42%
Std. Error	1.2	4.2	0.015	0.6/ 0.64
Combined	113.0	20.4	0.033	8.4/ 98.42%

Sample ID Core 2 Valka (Combined)  
Date - Time Feb 6, 2015 13:50:04  
Operator ID IM  
Elapsed Time 00:05:00  
Median Diam. 109.5 nm  
**Mean Diam. 110.2 nm**  
Polydispersity 0.033  
GSD 1.196



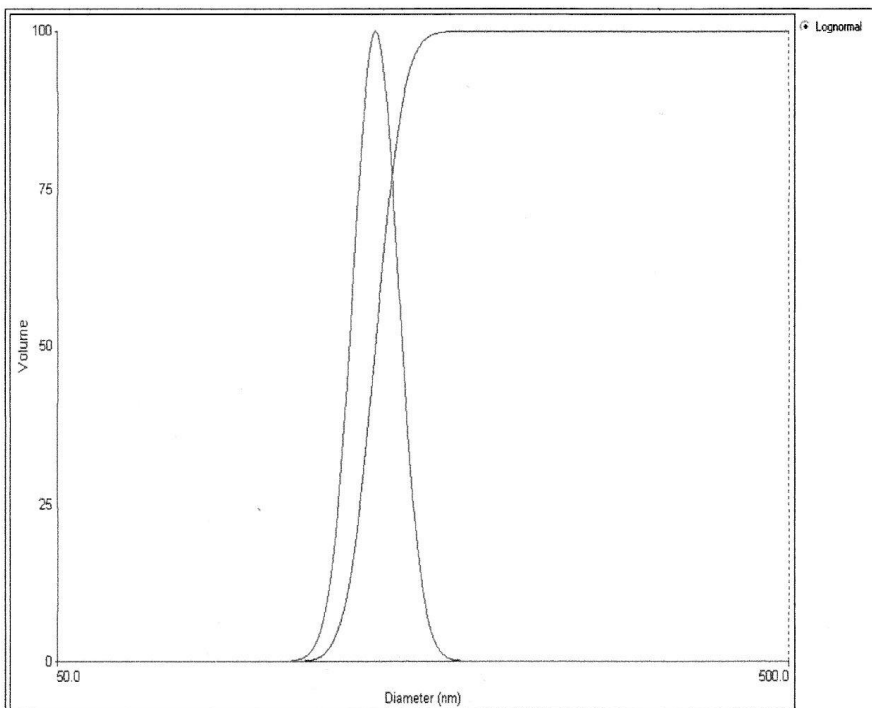
d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
91.1	26	5	106.5	97	40	118.1	80	75
94.9	44	10	108.0	99	45	120.3	70	80
97.6	58	15	109.5	100	50	122.9	58	85
99.7	70	20	111.1	99	55	126.4	44	90
101.6	80	25	112.6	97	60	131.6	26	95
103.3	87	30	114.3	93	65			
104.9	93	35	116.1	87	70			

Volume ▾

Copy for Spreadsheet

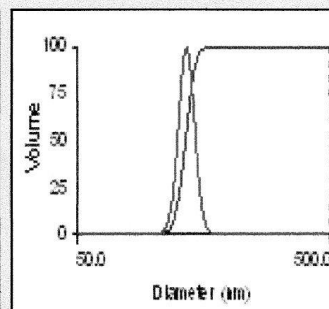
Core - Shell 2 Valka (Combined)  
Feb 6, 2015 13:22:18

Effective Diameter: 138.2 nm  
Polydispersity: 0.005  
Avg. Count Rate: 488.6 kcps  
Baseline Index: 8.4/ 96.49%  
Elapsed Time: 00:05:00



Run	Eff. Diam. (nm)	Half Width (nm)	Polydispersity	Baseline Index
1	144.5	10.2	0.005	7.2/ 95.61%
2	141.4	10.0	0.005	8.4/ 92.11%
3	135.8	31.4	0.053	9.8/100.00%
4	144.4	10.2	0.005	9.2/ 95.61%
5	137.7	9.7	0.005	10.0/100.00%
6	134.0	31.3	0.054	8.9/ 91.23%
7	134.2	48.0	0.128	8.2/100.00%
8	138.2	9.8	0.005	9.7/ 91.15%
9	131.9	34.2	0.067	1.6/ 99.12%
10	130.3	45.6	0.145	6.5/100.00%
Mean	137.2	24.4	0.047	8.0/ 96.48%
Std. Error	1.6	5.2	0.017	0.8/ 1.22%
Combined	139.2	10.0	0.005	8.4/ 96.49%

Sample ID Core - Shell 2 Valka (Combined)  
Date - Time Feb 6, 2015 13:22:18  
Operator ID IM  
Elapsed Time 00:05:00  
Median Diam. 136.5 nm  
**Mean Diam. 136.8 nm**  
Polydispersity 0.005  
GSD 1.075



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
121.5	26	5	134.0	97	40	143.1	80	75
124.6	44	10	135.2	99	45	144.8	70	80
126.8	58	15	136.5	100	50	146.8	58	85
128.6	70	20	137.7	99	55	149.4	44	90
130.1	80	25	138.9	97	60	153.3	26	95
131.5	87	30	140.2	93	65			
132.8	93	35	141.6	87	70			

Volume

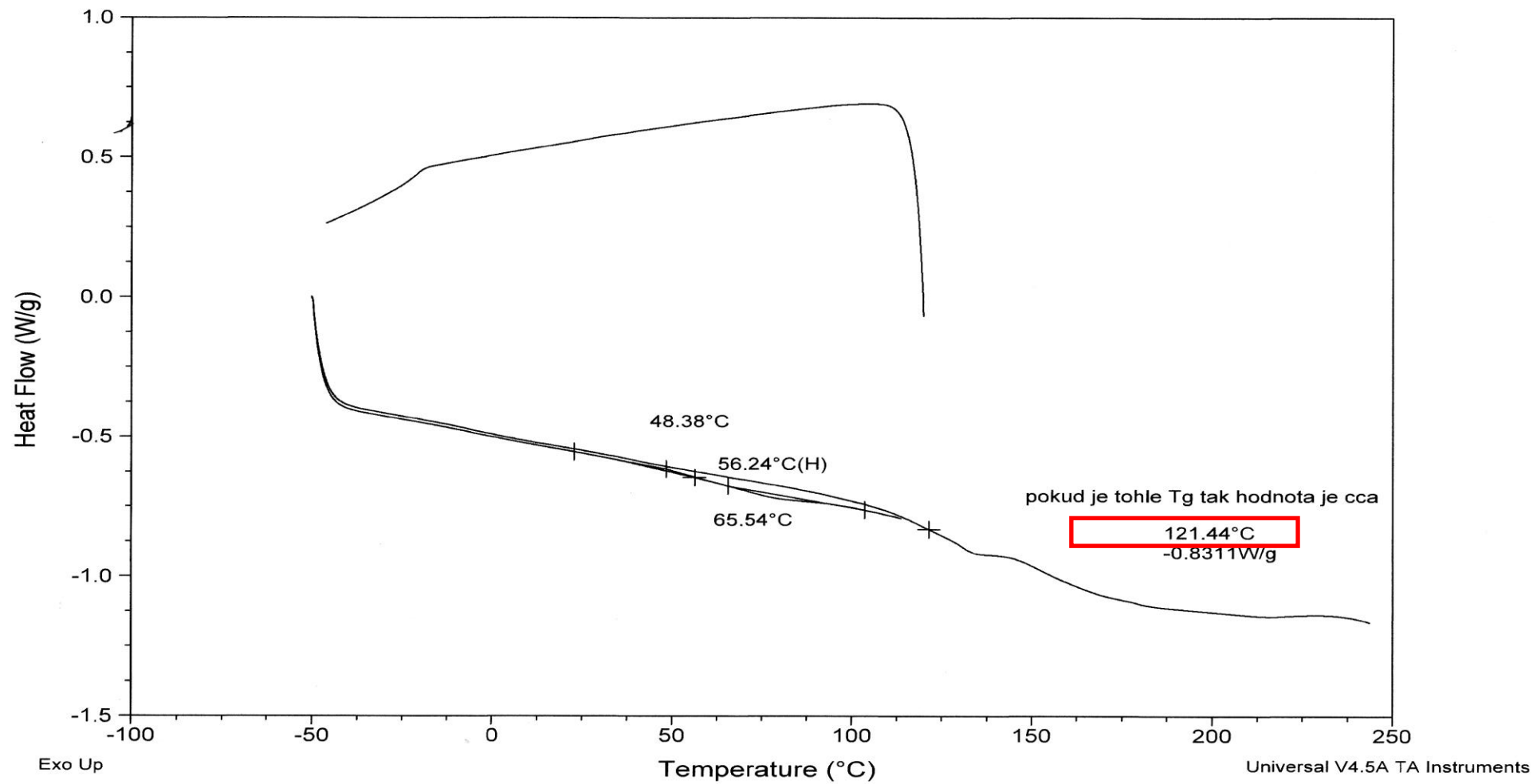
Copy for Spreadsheet

## **7.2 Stanovení teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) mikrogelů RM1 a RM2**

Sample: SYNPO - RM1  
Size: 6.3200 mg

### DSC

File: C:\\_\_\_TA\\_\_\_DSC new\SYNPO - RM1.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 06-Feb-2015 08:18  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122

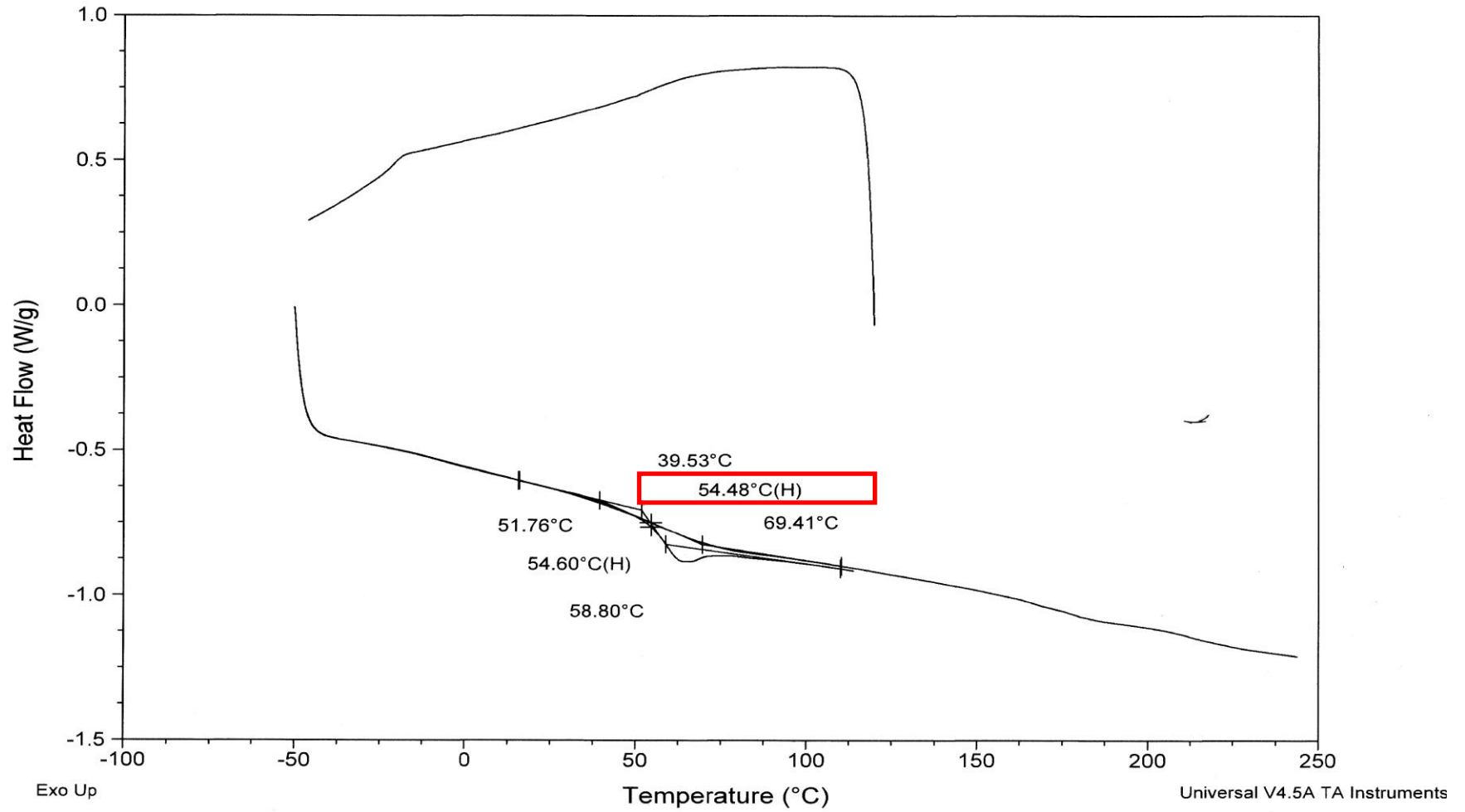




Sample: SYNPO - RM2  
Size: 5.6200 mg

### DSC

File: C:\\_\_\_TA\\_\_\_DSC new\SYNPO - RM2.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 06-Feb-2015 07:29  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122

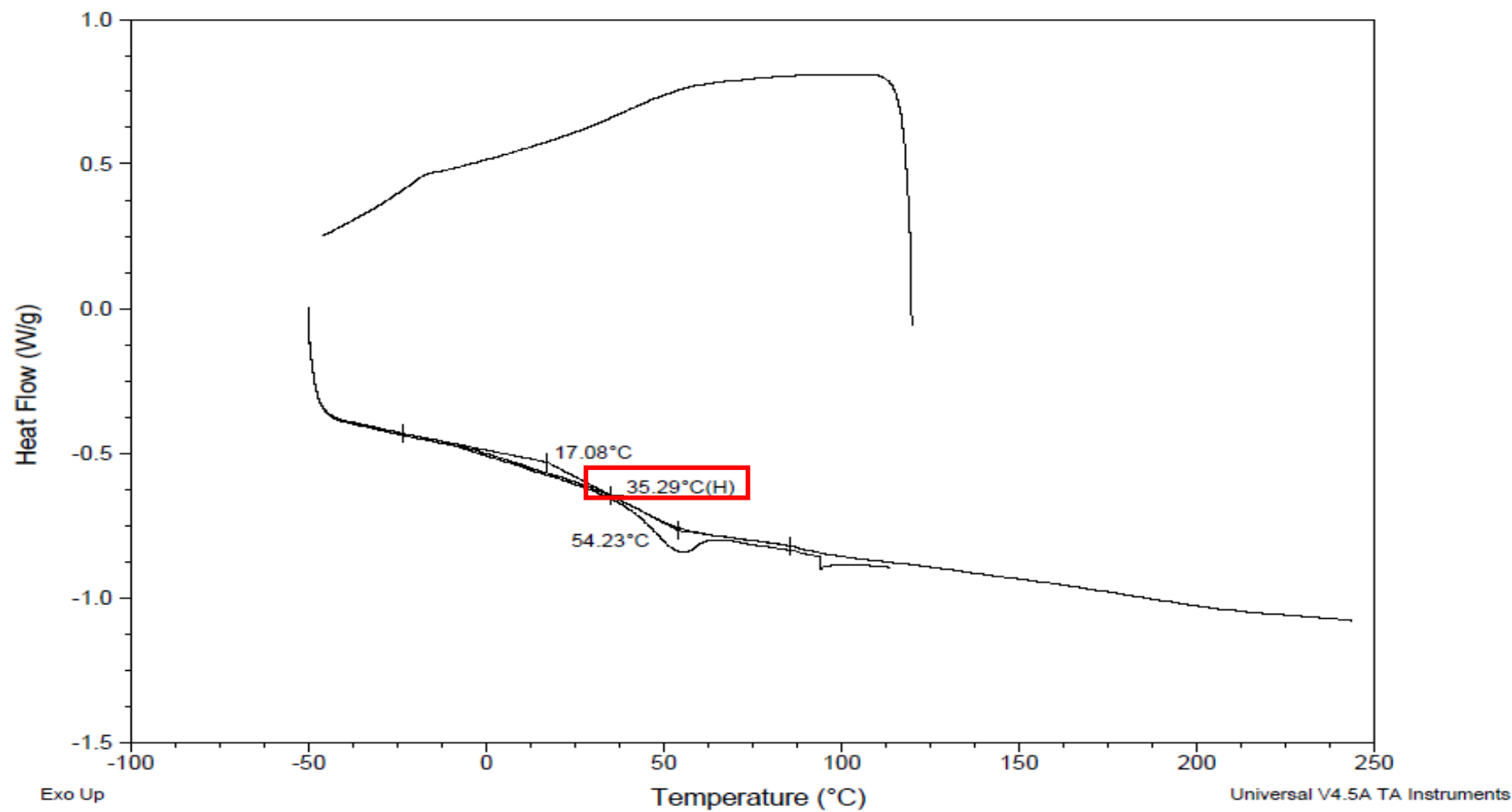


### 7.3 Stanovení Tg vytvořených polymerních materiálů na bázi akrylátového pojiva a mikrogelů RM1 popř. RM2

Sample: SYNPO - SYN 0procent  
Size: 9.1500 mg

DSC

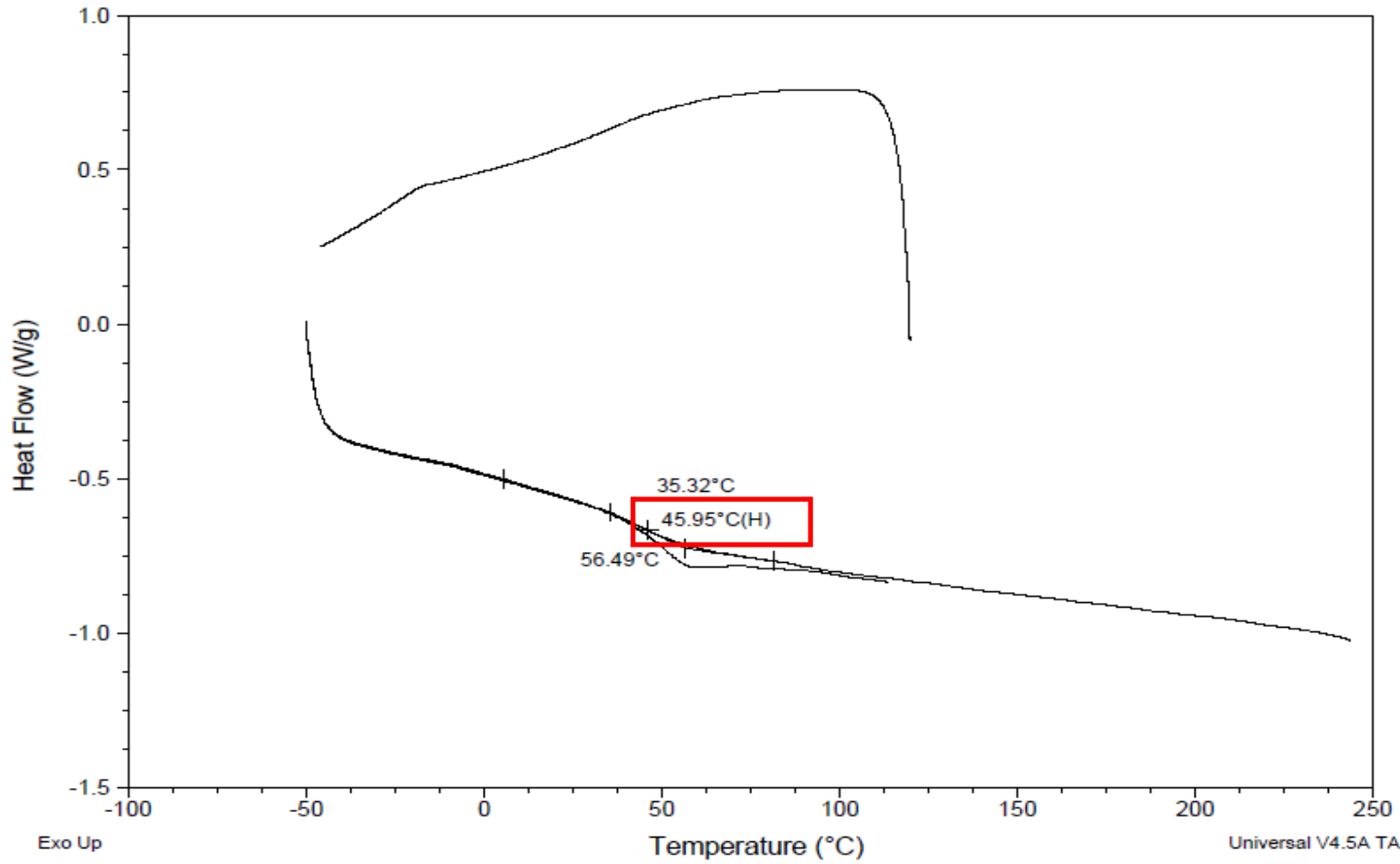
File: C:\TA\Data\DSC\SYNPO - SYN 0procent.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 13:16  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - SYN 10procent RM1  
Size: 12.7600 mg

### DSC

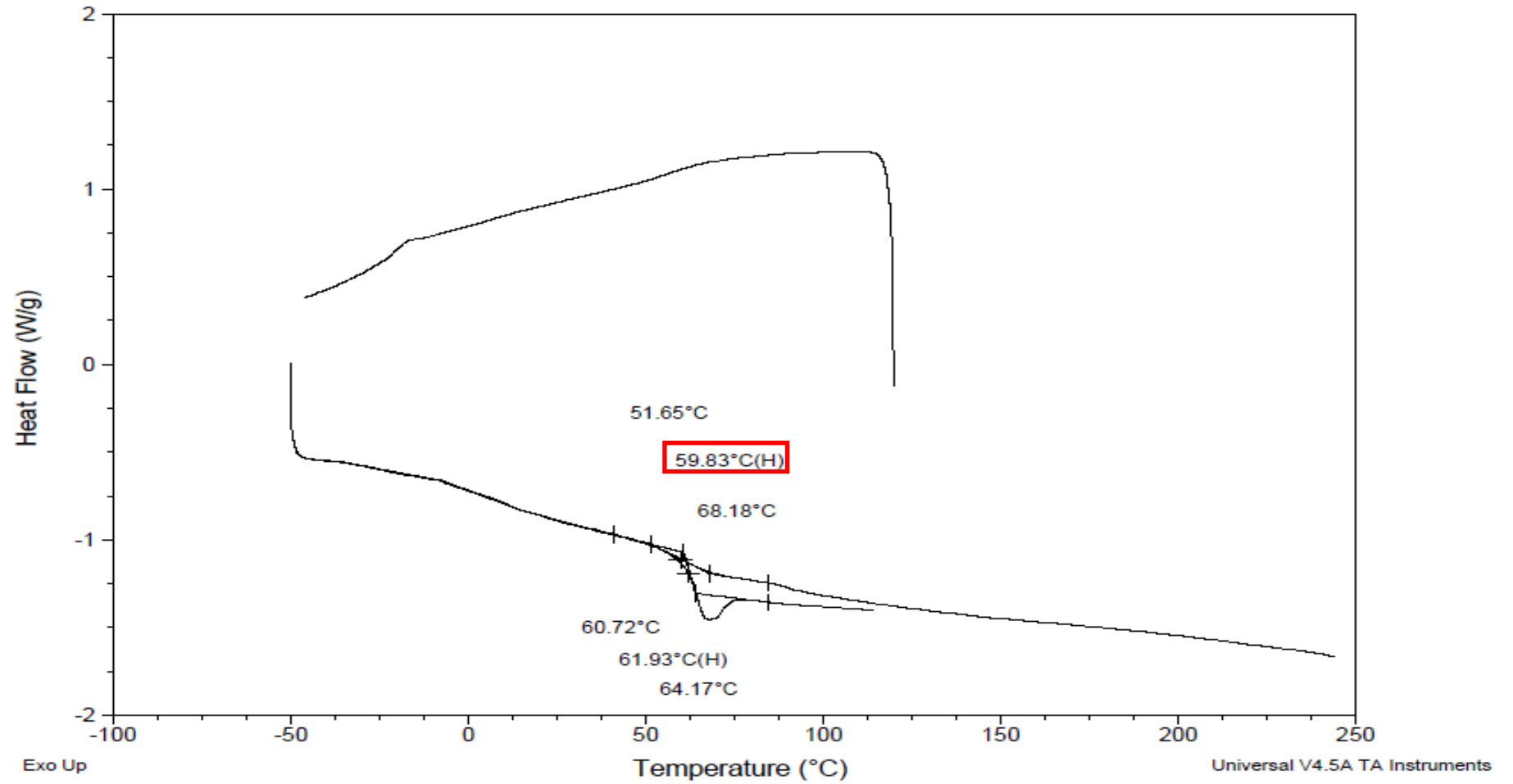
File: C:\DSC\SYNPO - SYN 10procent RM1.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 14:55  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - SYN 20procent RM1  
Size: 2.8500 mg

### DSC

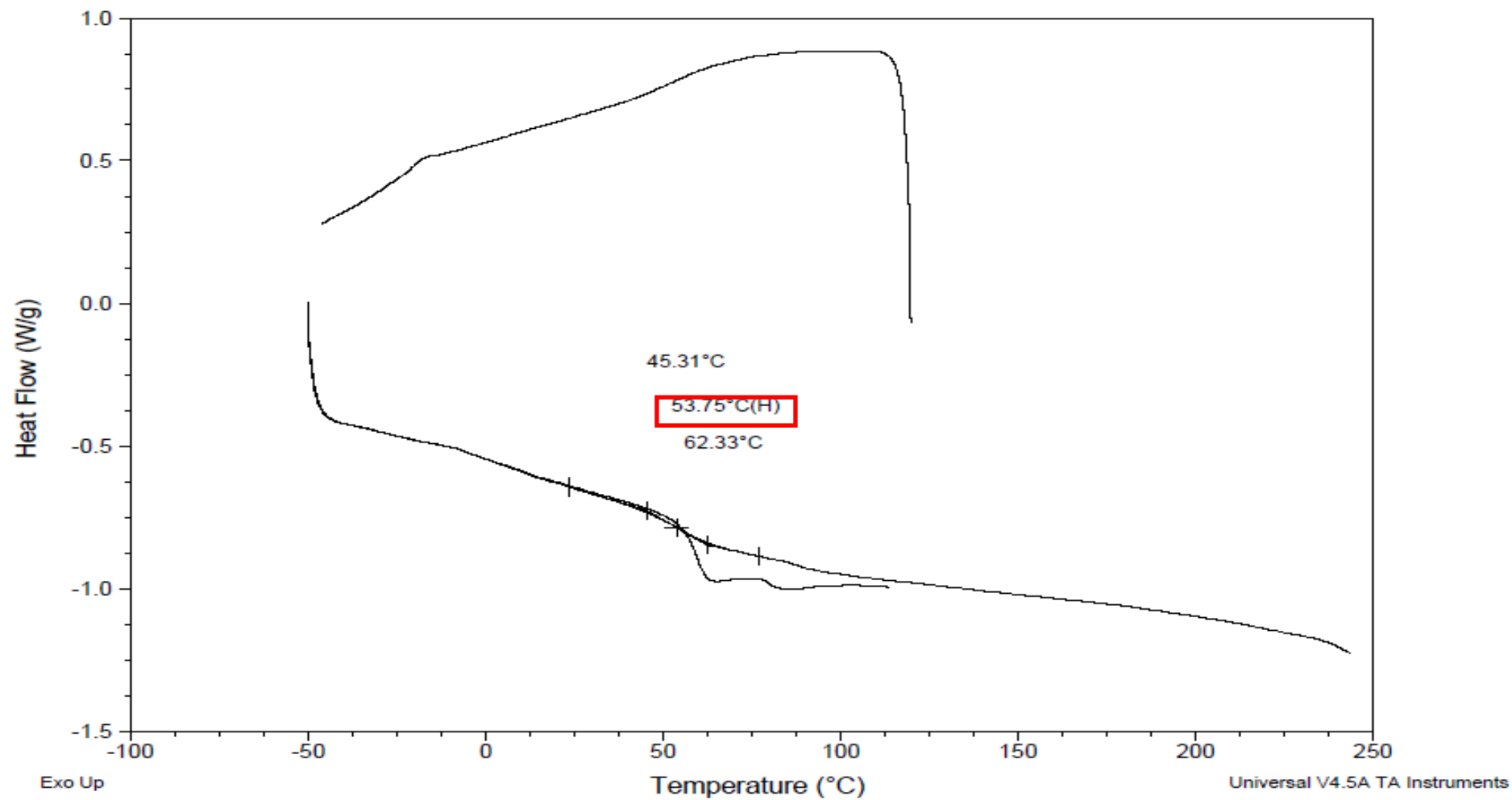
File: C:\...IDSC\SYNPO - SYN 20procent RM1.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 06:41  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - SYN 30procent RM1  
Size: 6.4800 mg

### DSC

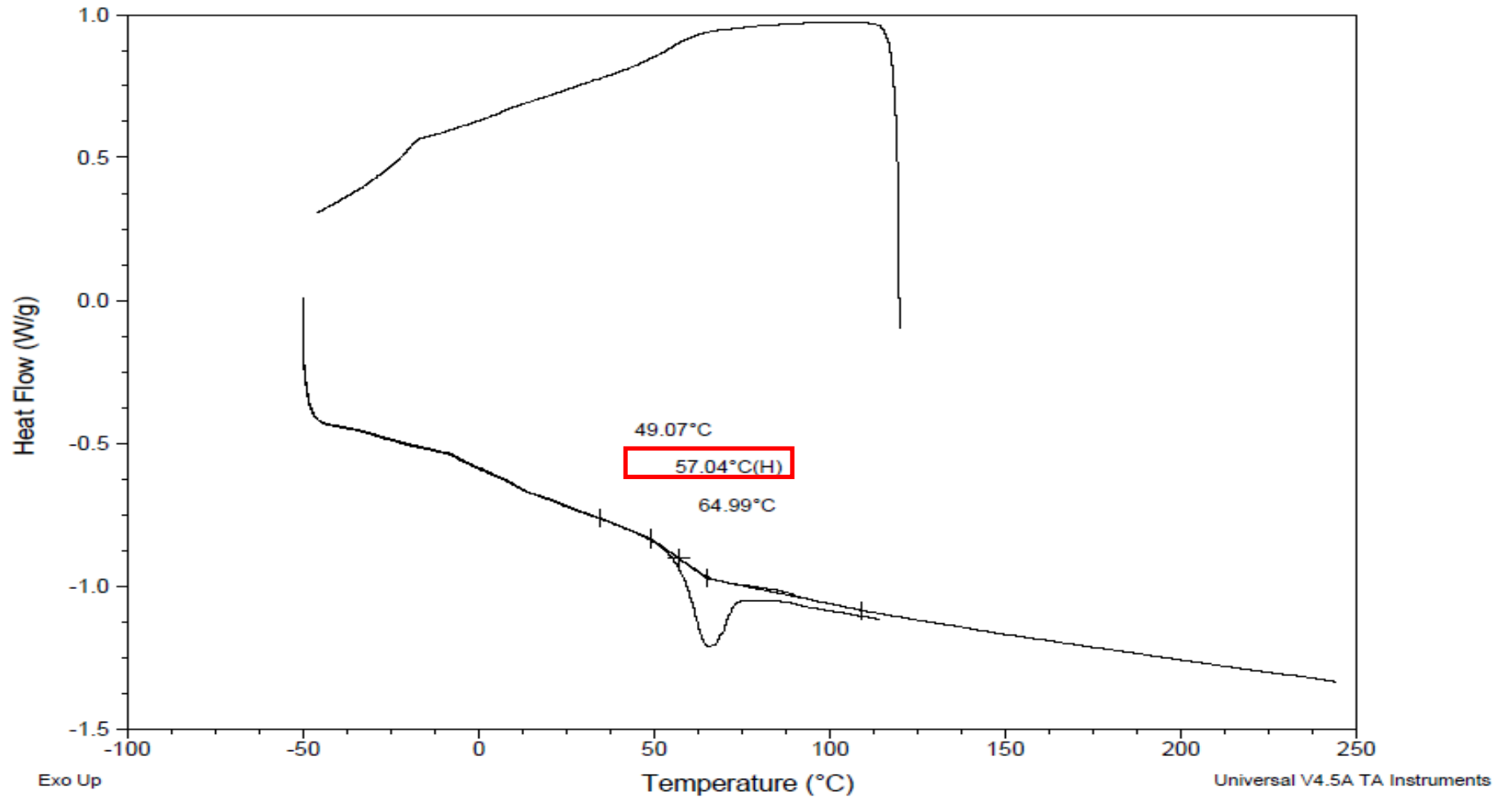
File: C:\...DSC\SYNPO - SYN 30procent RM1.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 14:05  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - SYN 10procent RM2  
Size: 4.1300 mg

### DSC

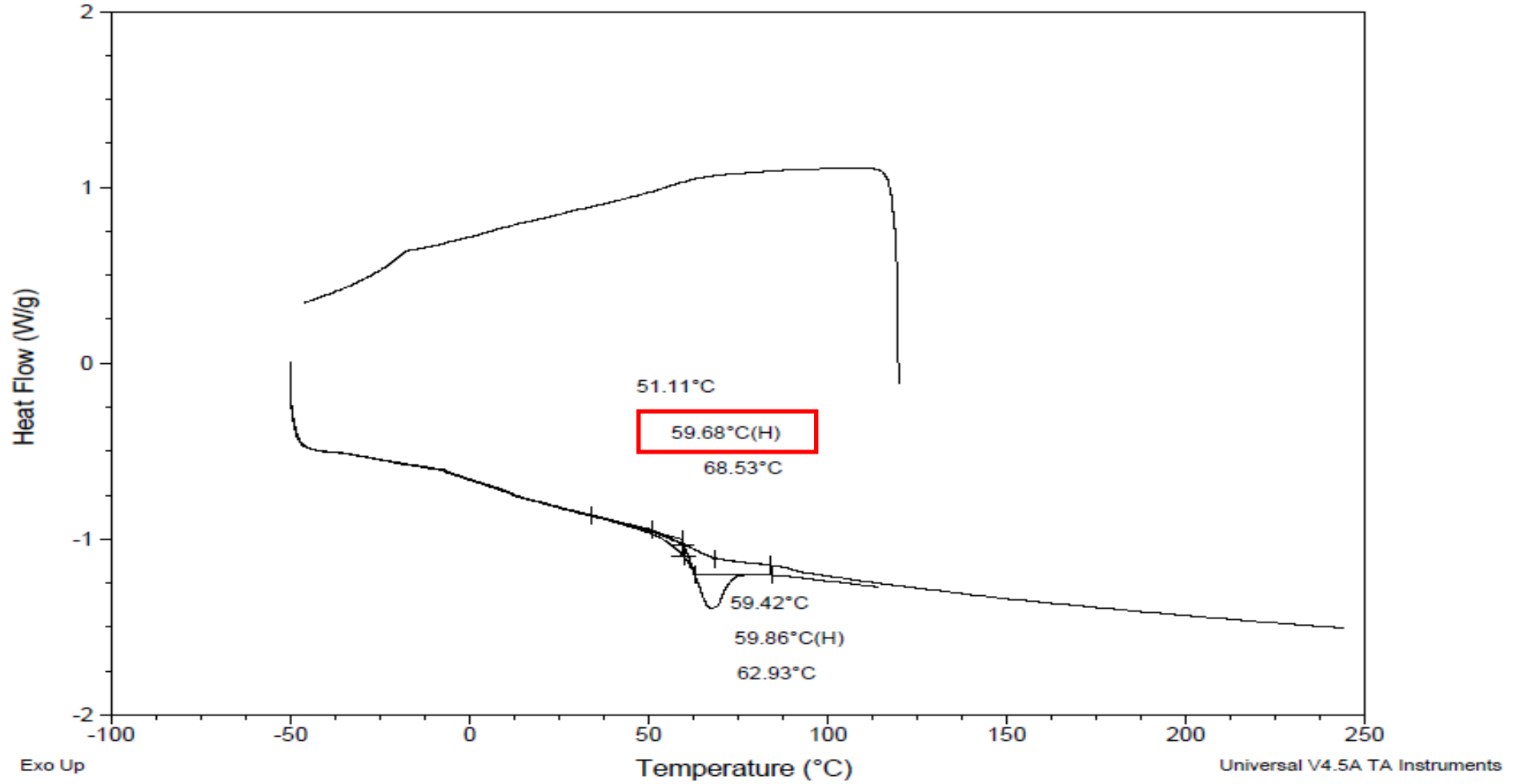
File: C:\...\DSC\SYNPO - SYN 10procent RM2.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 05:02  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - SYN 20procent RM2  
Size: 3.1400 mg

### DSC

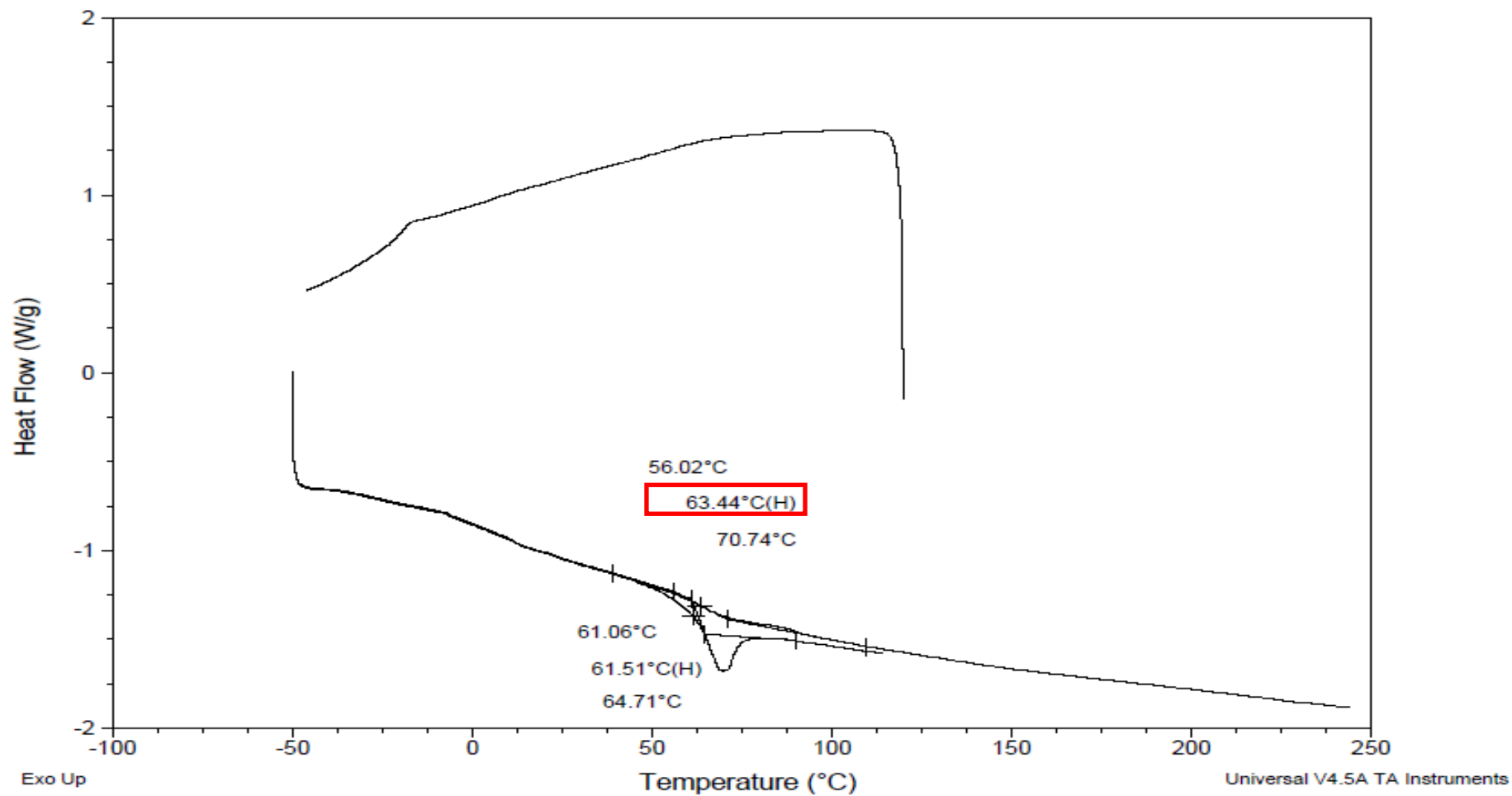
File: C:\DSC\SYNPO - SYN 20procent RM2.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 07:30  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - SYN 30procent RM2  
Size: 2.5100 mg

### DSC

File: C:\...DSC\SYNPO - SYN 30procent RM2.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 05:51  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122

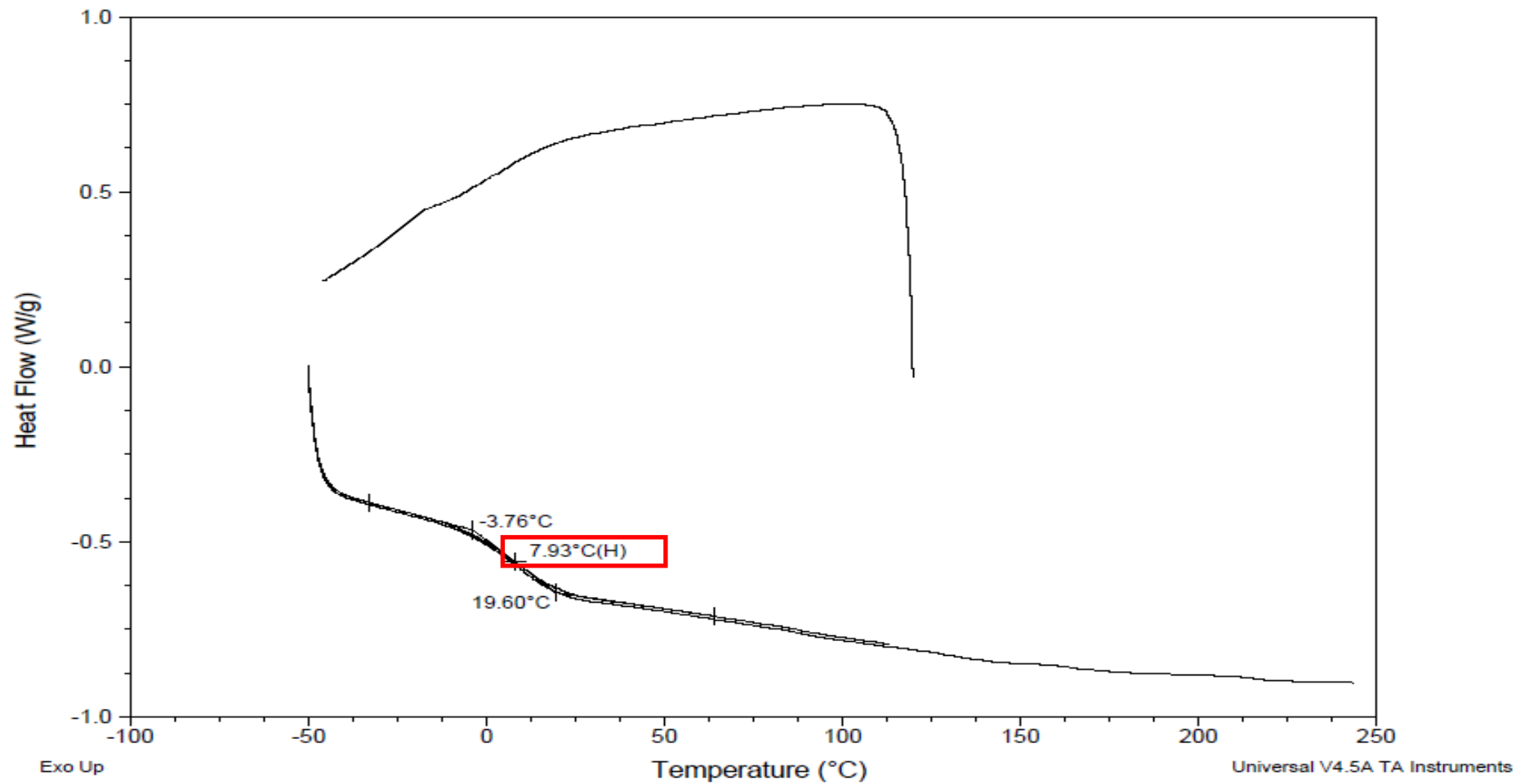




Sample: SYNPO - DES670 0procent  
Size: 15.2100 mg

### DSC

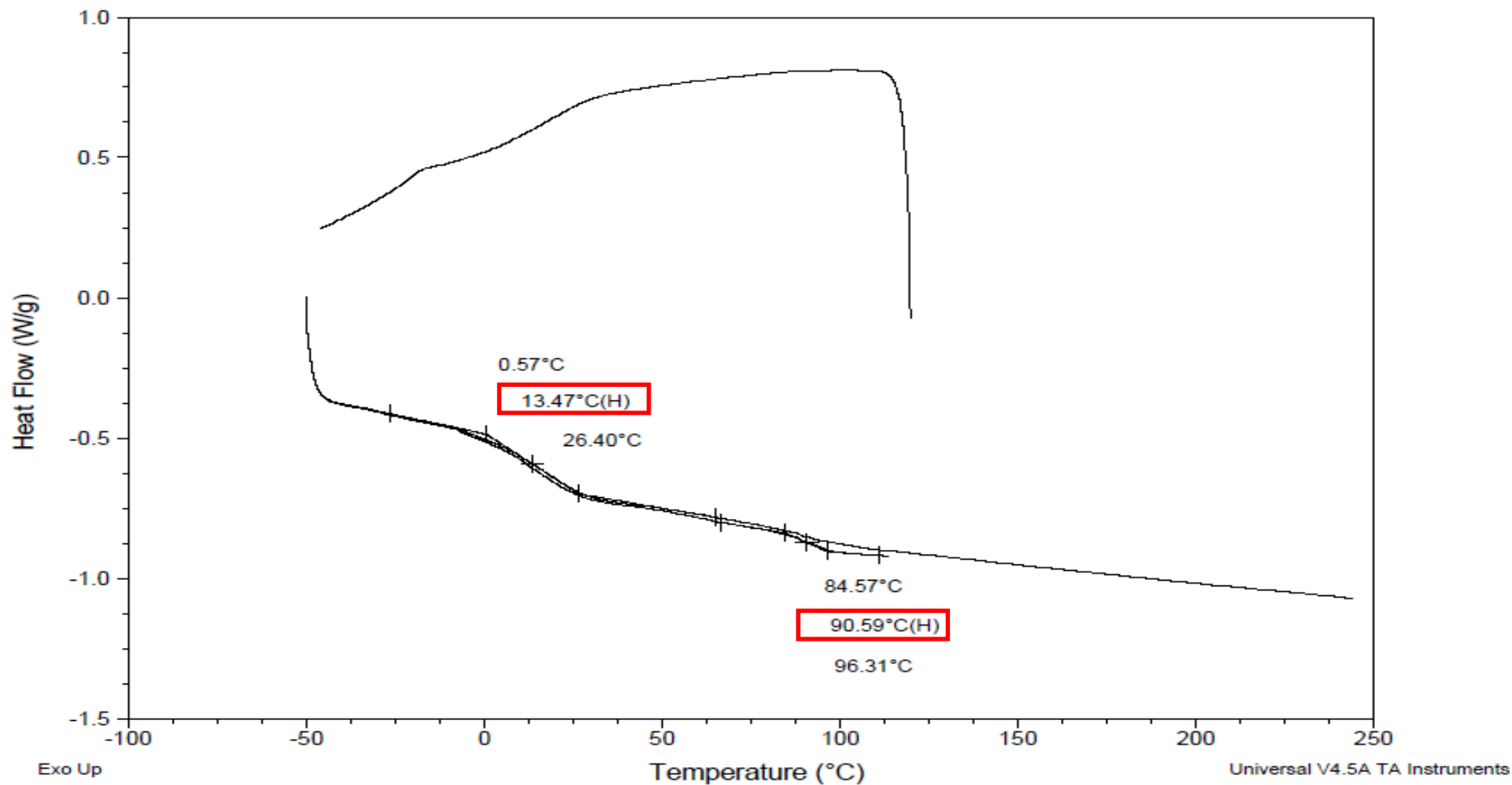
File: C:\...\DSC\SYNPO - DES670 0procent.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 15:44  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - DES670 10procent RM1  
Size: 6.6700 mg

### DSC

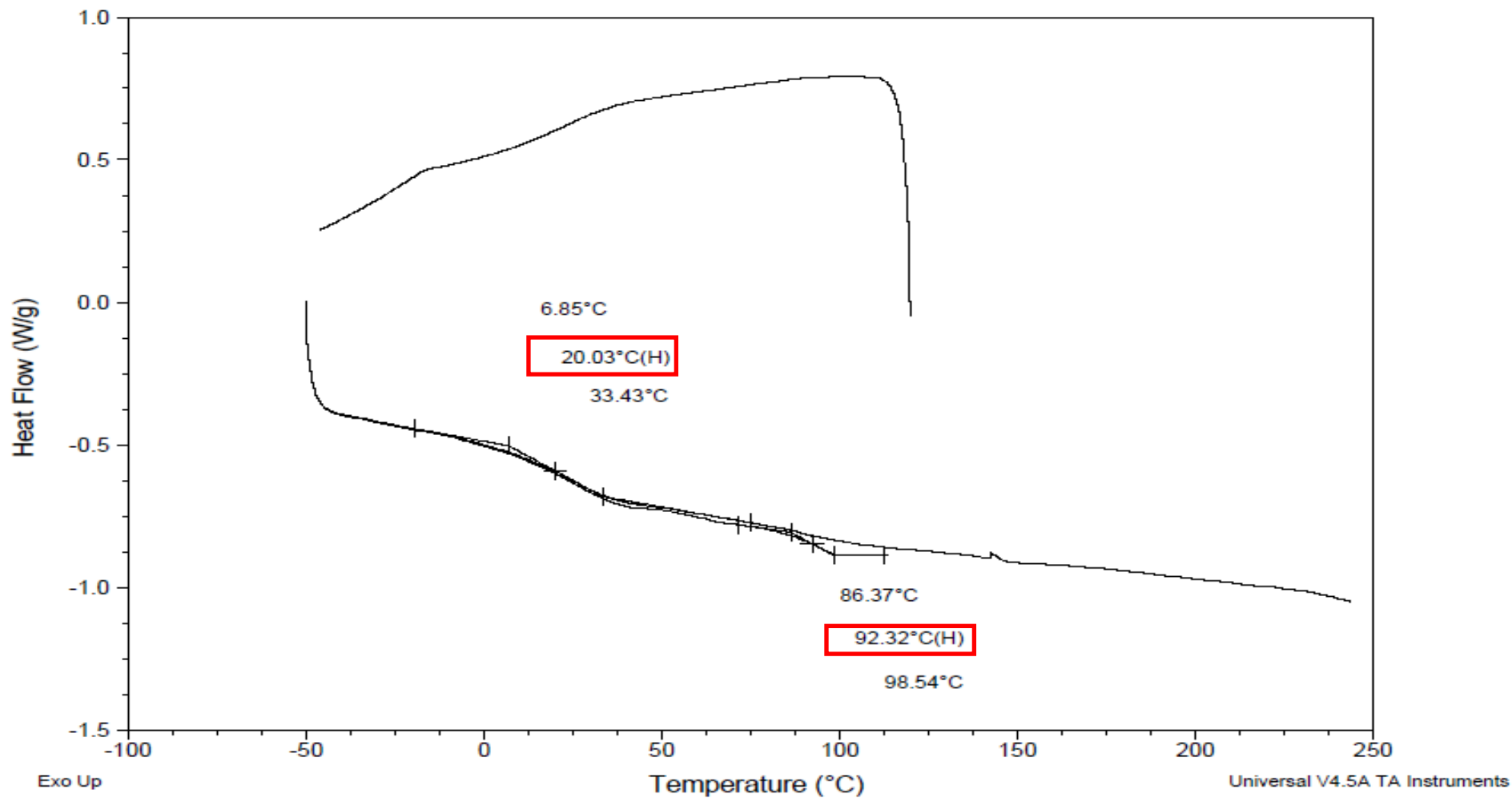
File: C:\...\SYNPO - DES670 10procent RM1.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 09:58  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - DES670 20procent RM1  
Size: 10.3100 mg

### DSC

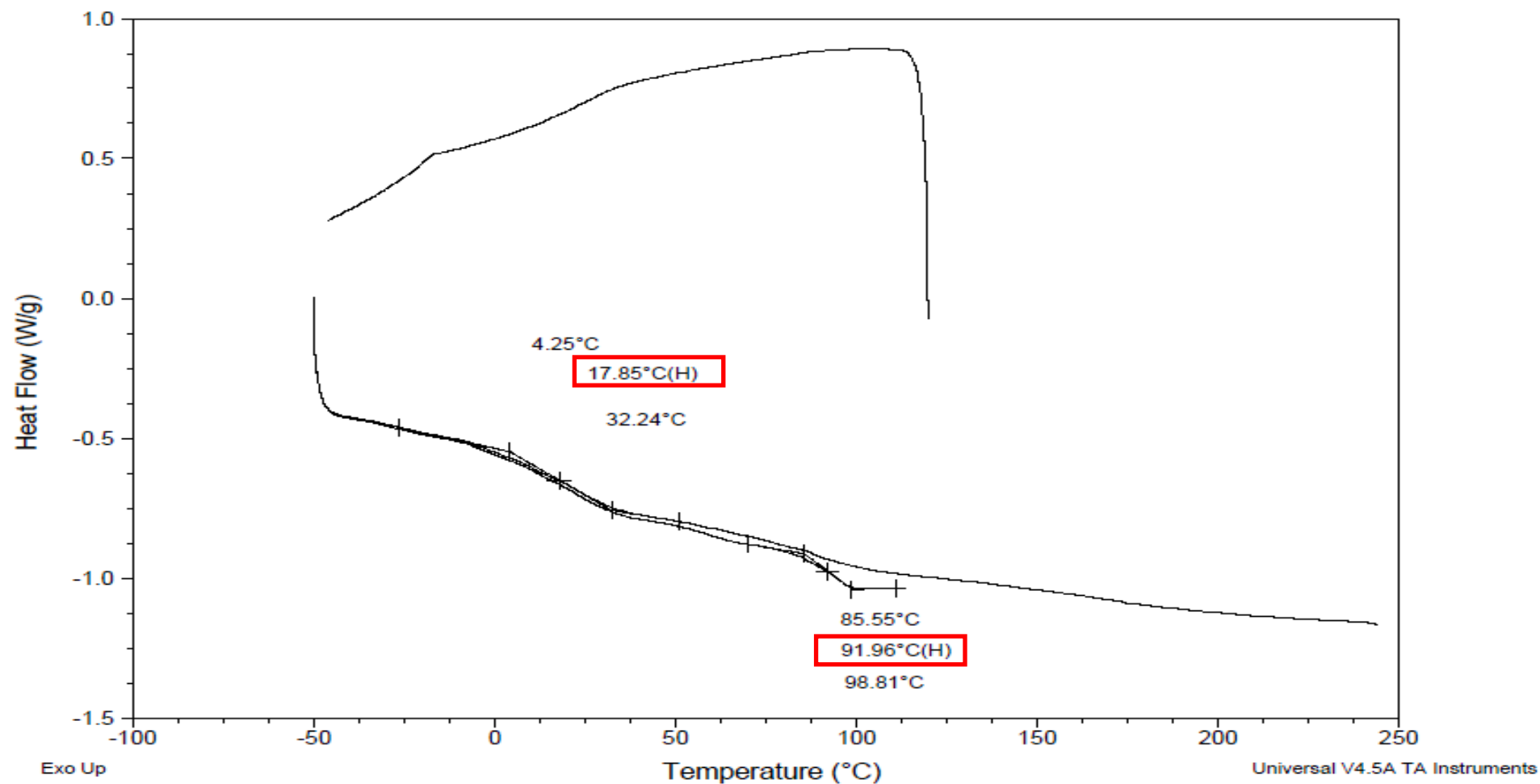
File: C:\...\SYNPO - DES670 20procent RM1.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 08:20  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - DES670 30procent RM1  
Size: 5.9800 mg

### DSC

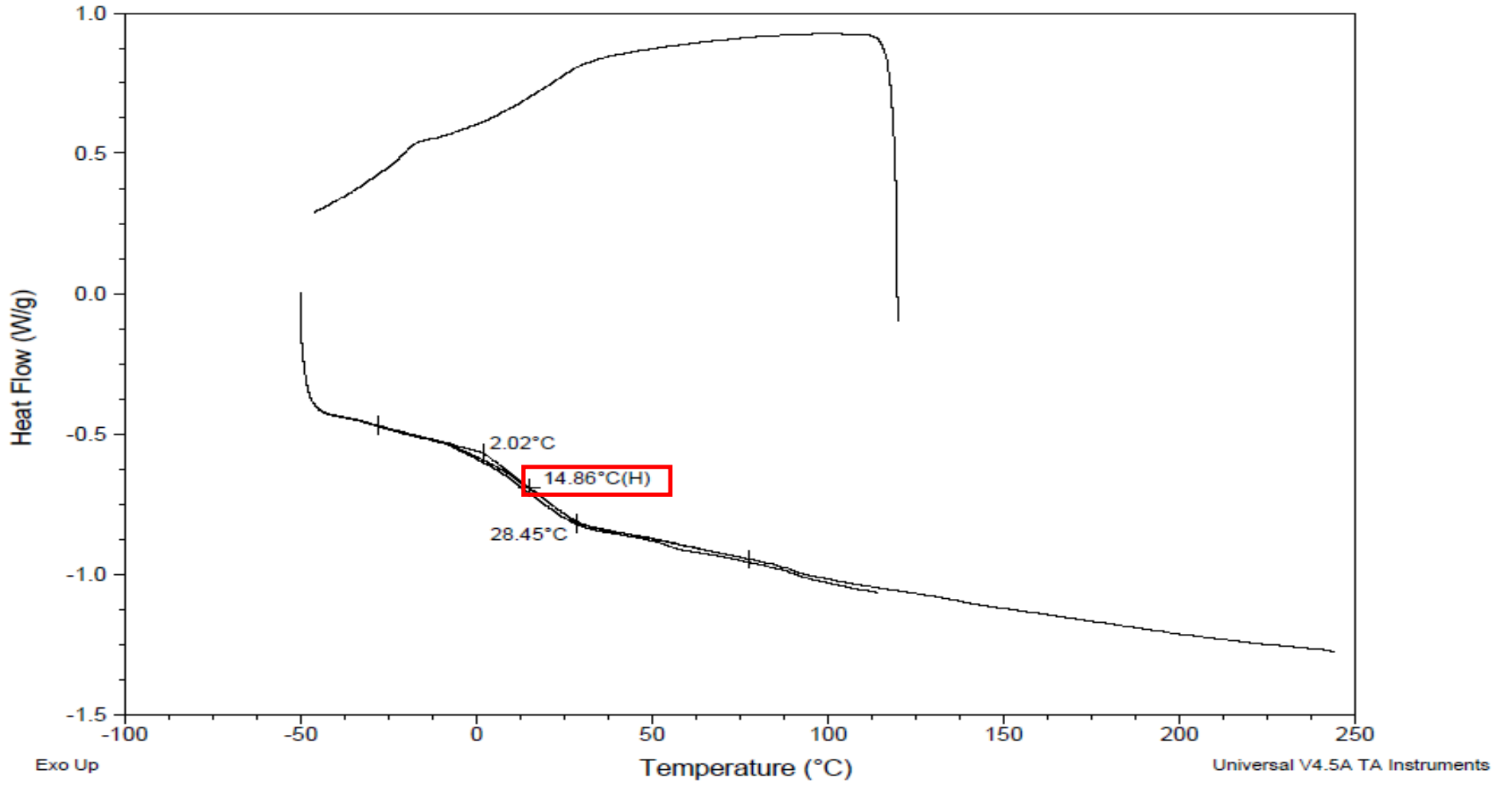
File: C:\...\SYNPO - DES670 30procent RM1.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 10:48  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - DES670 10procent RM2  
Size: 4.9800 mg

### DSC

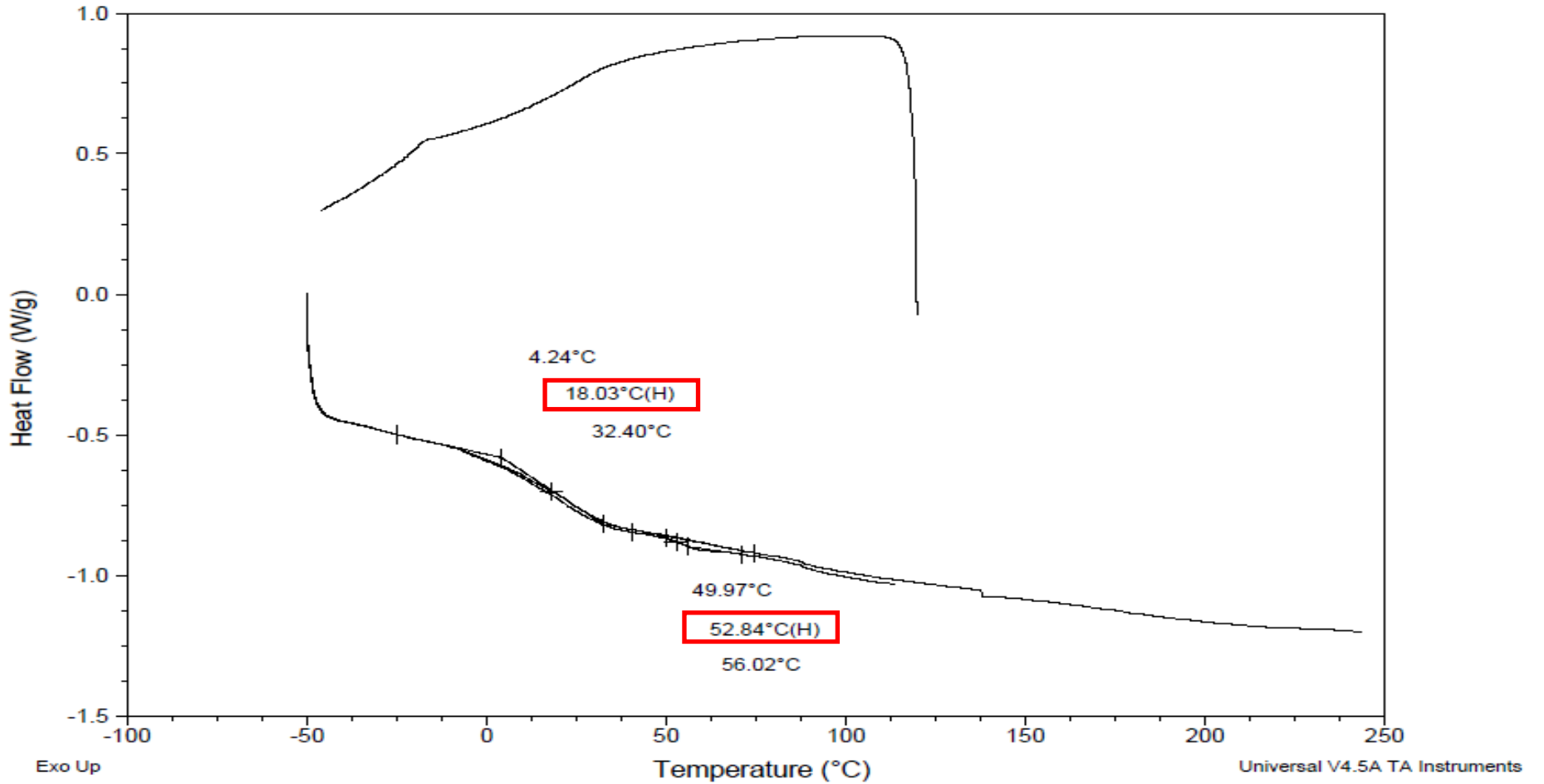
File: C:\...SYNPO - DES670 10procent RM2.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 09:09  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - DES670 20procent RM2  
Size: 6.2600 mg

### DSC

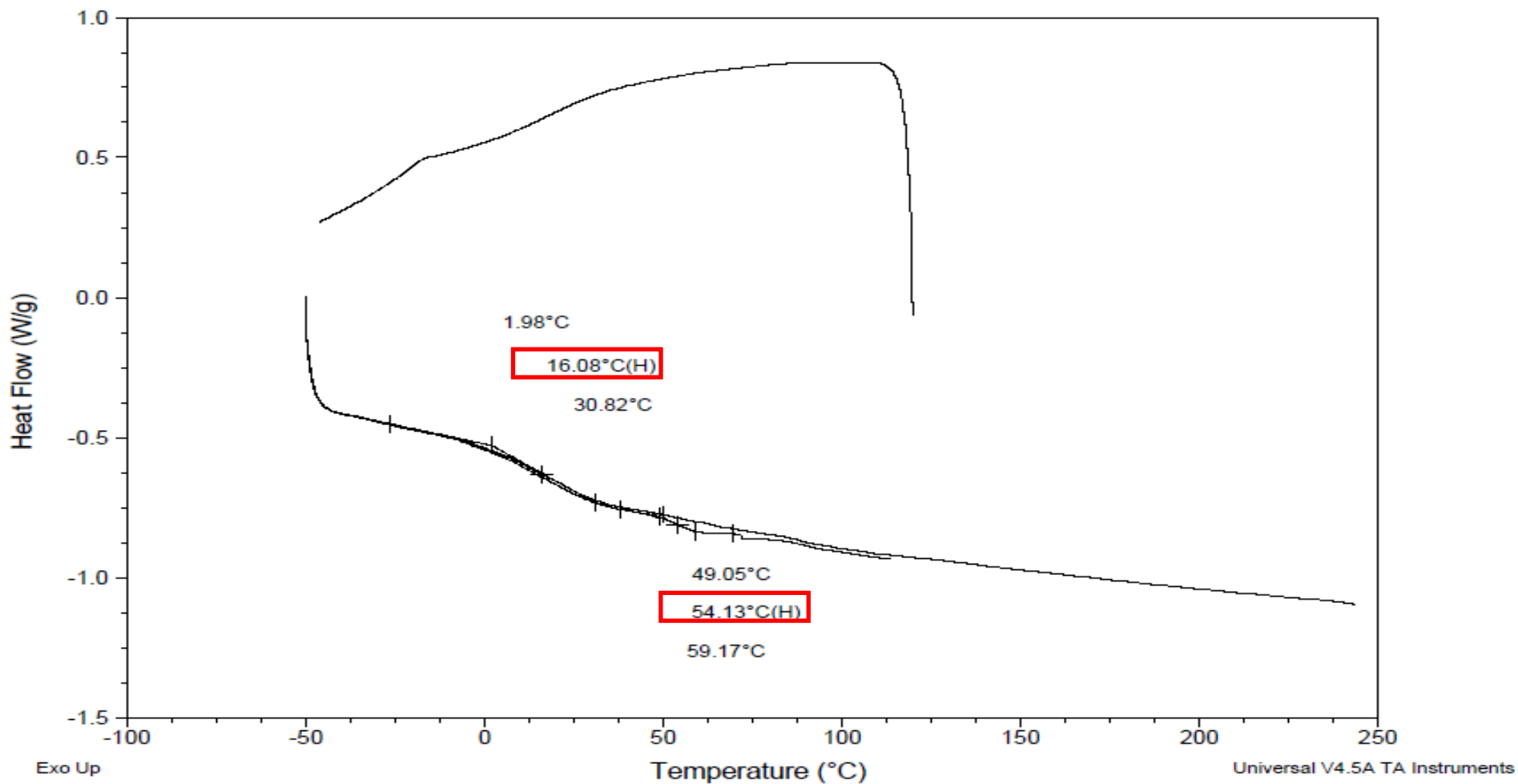
File: C:\...\SYNPO - DES670 20procent RM2.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 12:27  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - DES670 30procent RM2  
Size: 7.7900 mg

### DSC

File: C:\...SYNPO - DES670 30procent RM2.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 11-Apr-2015 11:37  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Název práce	Reaktivní mikrogely připravené suspenzní polymerací
Autor práce	Roman Válka
Studijní program	B2802 Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2015
Vedoucí práce	Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Anotace	V teoretické části jsou zpracována témata, která se týkají vodných disperzí mikrogelových částic připravených emulzní polymerací, charakteristiky mikrogelů včetně jejich praktického a potencionálního využití a také způsob přípravy nátěrových filmů. Experimentální část je zaměřena na přípravu vodných disperzí mikrogelových částic se strukturou core-shell a studium jejich vlastností. Všechny získané veličiny měřených parametrů byly poté vyhodnoceny a porovnány.
Klíčová slova	Emulzní polymerace, vodná disperze, mikrogel, částice core-shell, latex, nátěrové filmy.