

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Filmotvorné a lakařské vlastnosti latexů v závislosti na pH a typu alkalizačního
čínidla

Bc. František Jandura

Diplomová práce

2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. František Jandura**
Osobní číslo: **C17536**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Název tématu: **Filmotvorné a lakařské vlastnosti latexů v závislosti na pH a typu alkalizačního činidla**
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. Z dostupných literárních pramenů proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Technikou emulzní polymerace připravte modelové latexy obsahující konstantní koncentraci karboxylových skupin. Jako výchozí monomery použijte kyselinu methakrylovou, methylmethakrylát, butylakrylát, allylmethakrylát a diacetonyakrylamid. Pro zajištění post-síťování přidejte do vybraných disperzí po dokončení syntézy odpovídající množství dihydrazidu kyseliny adipové.
3. Jako alkalizační činidla použijte amoniak, N,N-dimethylethanolamin, hydroxid sodný a oxid hořečnatý. Pomocí těchto látek upravte pH připravených latexů na různý stupeň alkality. Paralelně připravte i latexy, do nichž zabudujte v průběhu jejich syntézy nanostrukturní oxid hořečnatý v různé koncentraci, čímž rovněž docílíte odlišného stupně alkality.
4. U připravených latexů vyhodnoťte vliv pH a typu použitého alkalizačního činidla na jejich viskozitu, velikost částic, zeta potenciál a minimální filmotvornou teplotu. U latexů alkalizovaných pomocí oxidu hořečnatého se rovněž zaměřte na studium struktury výsledných hybridních materiálů pomocí infračervené spektroskopie, skenovací elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil.
5. Pomocí metody diferenciální skenovací kalorimetrie zjistěte teplotu skelného přechodu emulzních kopolymerů v mokřem i suchém stavu a posuďte vliv pH latexu i charakteru použitého alkalizačního činidla na hydroplastifikaci emulzního polymeru.
6. Zhotovte nátěrové povlaky a testujte jejich mechanické vlastnosti, chemickou odolnost, citlivost vůči působení vody a odolnost proti bleskové korozi.
7. Posuďte vliv přídavku nanostrukturního oxidu hořečnatého ve fázi syntézy latexu na stabilitu a filmotvorné vlastnosti latexů i lakařské vlastnosti realizovaných nátěrových filmů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jana Machotová, Ph.D.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant diplomové práce:

Ing. Roman Svoboda, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce:

21. prosince 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2019



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2019

Bc. František Jandura

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval své vedoucí diplomové práce, Ing. Janě Machotové, Ph.D., za odborné vedení, ochotu, vstřícnost a poskytování cenných rad během tvorby této práce. Velké poděkování patří Ing. Romanu Svobodovi, Ph.D., Ing. Jiřímu Palarčíkovi, Ph.D. a Ing. Petru Knotkovi, Ph.D., za změření vzorků metodami DSC, DLS a AFM. Děkuji rovněž Centru materiálů a nanotechnologií za provedení SEM a EDX analýz za finanční podpory MŠMT a Evropské unie prostřednictvím projektů LM2015082, CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001829 a CZ.02.1.01./0.0/0.0/17_048/0007376.

V neposlední řadě děkuji mé rodině a přátelům za podporu během celého mého studia na vysoké škole.

ANOTACE

Teoretická část této diplomové práce se soustředí na popis přípravy polymerních disperzí technologií emulzní radikálové polymerace s přítomným vnitřním a vnějším zesíťením. V práci je dále popsán jev zvaný „hydroplastifikace“, který má vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti latexu. Druhá část práce detailně popisuje přípravu latexů lišících se složením monomerů, použitým alkalizačním činidlem či obsahem nanočástic na bázi MgO. U připravených latexů byla provedena měření jejich vlastností (pH, viskozita, Zeta potenciál a velikost částic). Dále byla provedena měření minimální filmotvorné teploty (MFFT) a teploty skelného přechodu (T_g). Za pomoci nanášecího pravítka byly vyhotoveny latexové nátěry na skleněném substrátu, na kterých byla dále provedena vyhodnocení projevu bleskové koroze, chemické odolnosti a testování vlivu vody na absorpci či zbělání. U nátěrových filmů připravených z latexů syntetizovaných s nanočásticemi na bázi MgO byla ověřena struktura metodou infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), rovněž bylo provedeno měření reálného obsahu anorganických nanočástic metodou emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Metodami silové atomární spektroskopie (AFM) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM) byla následně zkoumána topografie určitých vzorků.

KLÍČOVÁ SLOVA

Emulzní polymerace, hydroplastifikace, latex

TITLE

Film-forming and coating properties of latexes depending on pH and alkalizing agent type

ANNOTATION

The theoretical part of this thesis focuses on the description of the preparation of polymer dispersions by emulsion radical polymerization technology with present internal and external crosslinking. The thesis also describes the phenomenon called "hydroplasticization", which affects physico-chemical properties of latex. The second part describes in detail the preparation of latexes differing in the composition of monomers, the alkalizing agent used or the content of MgO-based nanoparticles. Measurements of their properties (pH, viscosity, Zeta potential and particle size) were made for the prepared latexes. Furthermore, measurements of minimum film forming temperature (MFFT) and glass transition temperature (T_g) were made. Using a ruler, latex coatings were prepared on a glass substrate, where further evaluations were made manifestation of lightning corrosion, chemical resistance and testing of water for absorption or whitening. In the case of coating films prepared from latexes synthesized with MgO-based nanoparticles, the structure by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was verified. Methods of force atomic spectroscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) were subsequently investigated for topography of current samples.

KEYWORDS

Emulsion polymerization, hydroplasticization, latex

OBSAH

Úvod.....	15
1 Teoretická část.....	16
1.1 Vodou ředitelné akrylátové disperze.....	16
1.2 Emulzní polymerace.....	16
1.2.1 Emulgátor.....	17
1.2.2 Mechanismus vzniku latexových částic.....	19
1.2.3 Mechanismus emulzní radikálové polymerace.....	20
1.3 Tvorba latexových filmů.....	23
1.3.1 Fyzikální mechanismus.....	23
1.3.2 Fyzikálně-chemický mechanismus.....	24
1.3.3 Vnitřní zesílení.....	25
1.3.3.1 Síťování pomocí AMA.....	25
1.3.4 Vnější zesílení.....	25
1.3.4.1 Keto-hydrazidové síťování.....	26
1.4 Vliv změny pH na vlastnosti latexu.....	27
1.5 Hydroplastifikace.....	30
1.5.1 Stanovení T_g hydroplastifikovaného polymeru za pomoci Flory-Fox rovnice...32	
2 Experimentální část.....	34
2.1 Chemikálie použité pro syntézu a úpravu latexů.....	34
2.1.1 Monomery.....	34
2.1.2 Ostatní složky reakčního systému.....	35
2.1.3 Alkalizační činidla pro změnu pH jednotlivých latexů.....	37
2.2 Seznam přístrojů použitých pro charakterizaci latexů.....	38
2.3 Postup syntézy latexů.....	39
2.3.1 Postup syntézy latexů bez obsahu nanočástic MgO.....	41
2.3.2 Postup syntézy latexů s obsahem nanočástic MgO.....	42
2.4 Příprava a charakterizace latexů.....	51
2.4.1 pH podle ČSN EN ISO 787-9.....	51
2.4.2 Dynamický rozptyl světla.....	51
2.4.3 MFFT.....	52
2.4.4 Viskozita podle ČSN ISO 2555.....	53
2.5 Metody stanovení vlastností latexových filmů a nátěrů.....	54
2.5.1 Teplota skelného přechodu.....	54
2.5.2 ICP-OES.....	55

2.5.3	Stanovení obsahu popela dle normy ČSN EN ISO 3451-1	56
2.5.4	Methylethylketonová zkouška podle ASTM D 4752	56
2.5.5	Extrahovatelný podíl podle ČSN EN ISO 6427	56
2.5.6	Absorpce vody	57
2.5.7	Určení morfologie nanočástic MgO metodou skenovací elektronové mikroskopie 58	
2.5.8	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	58
2.5.9	Urychlena metoda pro stanovení bleskové koroze	59
2.5.10	Hodnocení bleskové koroze podle Gardnerovy stupnice	60
2.5.11	Metoda měření zbledání nátěrů vystavených kontaktu s vodou	60
2.5.12	Mechanické vlastnosti.....	61
2.5.13	Stanovení síťové hustoty.....	62
3	Výsledky a diskuse	63
3.1	Charakterizace latexových systémů	63
3.1.1	Vlastnosti připravených latexů	63
3.1.2	Stanovení MFFT a Tg.....	69
3.1.3	Stanovení obsahu gelu	74
3.1.4	Stanovení síťové hustoty.....	77
3.1.5	Distribuce nanočástic pomocí metody SEM.....	81
3.1.6	Složení pomocí FTIR.....	82
3.1.7	Stanovení obsahu hořecnatých nanočástic metodou ICP-OES.....	83
3.2	Charakterizace vlastností nátěrových filmů	85
3.2.1	Stanovení bleskové koroze	85
3.2.2	Chemická odolnost stanovená methylethylketonovou zkouškou	89
3.2.3	Absorpce vody	92
3.2.4	Míra zbledání latexového filmu po styku s vodou.....	97
3.2.5	Stanovení mechanických vlastností filmů a jejich topografie	99
4	Závěr.....	103
5	Použitá literatura.....	105
6	Přílohy	111
6.1	Tabulky s výsledky latexů.....	111
6.2	Obrázky latexových nátěrů a projevu bleskové koroze po 2 hodinách a po aplikaci zrychleného testu.....	120

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Průřez strukturou micely emulgátoru.....	18
Obrázek 2 – Tři hlavní mechanismy nukleace částic	20
Obrázek 3 – Klíčová stádia mechanismu radikálové polymerace.....	20
Obrázek 4 – Schéma mechanismu emulzní radikálové polymerace	21
Obrázek 5 – Schéma mechanismu micelární nukleace, homogenní nukleace, částicové nukleace a terminace.....	22
Obrázek 6 – Schéma vzniku filmu z polymerní disperze.....	23
Obrázek 7 – Schéma mechanismu keto-hydrazidového síťování	26
Obrázek 8 – Interakce molekul P(BA-co-KA) sušených a zaschlých latexových filmů	28
Obrázek 9 – Iontové zesílení polymerních řetězců obsahujících karboxylové skupiny kationtem Ca^{2+}	29
Obrázek 10 – Vypočtené hodnoty obsahu nasycené vody a mokrého T_g pro běžně používané homopolymery.....	31
Obrázek 11 – Vyjadřující počet molů vody, které mohou být vázány určitou skupinou	33
Obrázek 12 - Aparatura pro emulzní polymeraci	40
Obrázek 13 – Schéma DLS přístroje	52
Obrázek 14 – Popis DSC přístroje.....	54
Obrázek 15 – Schéma ICP-OES.....	55
Obrázek 16 – Stupnice pro hodnocení korozních projevů ASTM D 610	59
Obrázek 17 – Gardnerova řada barevných standardních roztoků od společnosti BYK	60
Obrázek 18 – Schéma principu měření metodou AFM.....	61
Obrázek 19 – Grafy latexů A (a) a A_A (b) zobrazující závislost MFFT (šedě), T_g (modře) a T_g suchého polymeru (oranžově) na pH latexu	70
Obrázek 20 – Grafy zobrazující závislost MFFT (šedě), T_g (modře) a T_g suchého polymeru (oranžově) na pH latexu; a) B synt. MgO, b) B NaOH, c) B NH_3 , d) B AMP, e) B ex. MgO.	72
Obrázek 21 – Grafy zobrazující závislost MFFT (šedě), T_g (modře) a T_g suchého polymeru (oranžově) na pH latexu; a) B_A synt. MgO, b) B_A NaOH, c) B_A NH_3 , d) B_A AMP, e) B_A ex. MgO.	73
Obrázek 22 – B 0 % MgO synt.	81
Obrázek 23 – B 1,5 % MgO synt.	82
Obrázek 24 – FTIR spektrum latexů, a) B 0 % synt. MgO, b) B 1,5 % synt. MgO.....	83
Obrázek 25 – Absorpce vody po 1 (modře) a 30 dnech (oranžově) do vzorku filmů latexové série 1 (A NaOH).....	92
Obrázek 26 – Absorpce vody po 1 (modře) a 30 dnech (oranžově) do vzorku filmů latexové série 1 (A_A NaOH)	93
Obrázek 27 – Absorpce vody po 1 (modře) a 30 dnech (oranžově) do filmů latexových řad B 0 – 1,5 % synt., B NaOH, B AMP, B NH_3	93
Obrázek 28 – Absorpce vody po 1 (modře) a 30 dnech (oranžově) do filmů latexových řad B_A 0–1,5 % synt., B_A NaOH, B_A AMP, B_A NH_3	94
Obrázek 29 – Extrahovaný vodorozpustný podíl latexových filmů série 1 (A NaOH)	95
Obrázek 30 – Extrahovaný vodorozpustný podíl latexových filmů série 1 (A_A NaOH)	95
Obrázek 31 – Extrahovaný vodorozpustný podíl latexových filmů série 2 B 0 – 1,5 % synt., B NaOH, B AMP a B NH_3	96

Obrázek 32 – Extrahovaný vodorozpustný podíl latexových filmů série 2 B _A 0 – 1,5 % synt., B _A NaOH, B _A AMP a B _A NH ₃	96
Obrázek 33 – Graf porovnání míry zbledání po 2 (modře) a po 24 hodinách (oranžově) latexových vzorků první série (A NaOH).....	97
Obrázek 34 – Graf porovnání míry zbledání po 2 (modře) a po 24 hodinách (oranžově) latexových vzorků první série (A _A NaOH).....	98
Obrázek 35 – Graf porovnání míry zbledání po 2 (modře) a po 24 hodinách (oranžově) latexových vzorků druhé série B 0–1,5 % synt., B NaOH, AMP a NH ₃	98
Obrázek 36 – Graf porovnání míry zbledání po 2 (modře) a po 24 hodinách (oranžově) latexové řady B _A 0–1,5 % synt., NaOH, AMP a NH ₃	99
Obrázek 37 – Mapy topografie a mechanických vlastností pro vzorek (a) B synt. MgO 1,5 % o velikosti 20x20 a 6x6 μm ² , včetně silových křivek (b).....	101
Obrázek 38 – Mapy topografie a mechanických vlastností (a) pro vzorek B 0 % synt. MgO o velikosti 20x20 a 6x6 μm ² , včetně silových křivek (b).....	102

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Použité monomery.....	34
Tabulka 2 – Základní informace o monomerech.....	35
Tabulka 3 – Složení připravovaných core – shell latexů.....	39
Tabulka 4 – Složení polymeračního systému pro latexy A a A _A NaOH.....	43
Tabulka 5 – Složení polymeračního systému pro latexy B a B _A (synt. MgO, NaOH, NH ₃ , AMP, ex. MgO).....	44
Tabulka 6 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu A 0 % alkalizovaných pomocí 1M vodného roztoku NaOH.....	45
Tabulka 7 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu A _A 0 % alkalizovaných pomocí 1M vodného roztoku NaOH.....	45
Tabulka 8 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků B synt. MgO 0–1,5 %, u nichž byl při syntéze inkorporován různý podíl nanočástic MgO.....	46
Tabulka 9 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B 0 % alkalizovaných pomocí 1M vodného roztoku NaOH.....	46
Tabulka 10 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B 0 % alkalizovaných pomocí 10 % vodného roztoku NH ₃	47
Tabulka 11 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B 0 % alkalizovaných pomocí 10 % vodného roztoku AMP.....	47
Tabulka 12 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B 0 % alkalizovaných pomocí externího přídatku nanostrukturního MgO.....	48
Tabulka 13 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků B _A synt. MgO 0–1,5 %, u nichž byl při syntéze inkorporován různý podíl nanočástic MgO.....	48
Tabulka 14 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B _A 0 % alkalizovaných pomocí 1M vodného roztoku NaOH.....	49
Tabulka 15 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B _A 0 % alkalizovaných pomocí 10 % vodného roztoku NH ₃	49
Tabulka 16 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B _A 0 % alkalizovaných pomocí 10 % vodného roztoku AMP.....	50
Tabulka 17 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B _A 0 % alkalizovaných pomocí externího přídatku nanostrukturního MgO.....	50
Tabulka 18 – Přehled základních vlastností latexových vzorků série 1 (řady A NaOH).....	66
Tabulka 19 – Přehled základních vlastností latexových vzorků série 1 (řady A _A NaOH).....	66
Tabulka 20 – Přehled základních vlastností latexových vzorků série 2 (B synt. MgO, B NaOH, B NH ₃ , B AMP, B ex. MgO.....	67
Tabulka 21 – Přehled základních vlastností latexových vzorků série 2 (B _A synt. MgO, B _A NaOH, B _A NH ₃ , B _A AMP, B _A ex. MgO.....	68
Tabulka 22 – Podíl obsahu gelu v latexových vzorcích série 1 (řady A NaOH).....	74
Tabulka 23 – Podíl obsahu gelu v latexových vzorcích série 1 (řady A _A NaOH).....	74
Tabulka 24 – Podíl obsahu gelu v latexových vzorcích série 2 (B synt. MgO, B NaOH, B NH ₃ , B AMP, B ex. MgO.....	75
Tabulka 25 – Podíl obsahu gelu v latexových vzorcích série 2 (B _A synt. MgO, B _A NaOH, B _A NH ₃ , B _A AMP, B _A ex. MgO.....	76
Tabulka 26 – Stanovení síťové hustoty latexový vzorků série 1 (řady A NaOH).....	77
Tabulka 27 – Stanovení síťové hustoty latexový vzorků série 2 (řady A _A NaOH).....	77

Tabulka 28 – Stanovení síťové hustoty v latexových vzorcích série 2 (B _A synt. MgO, B _A NaOH, B _A NH ₃ , B _A AMP, B _A ex. MgO).....	79
Tabulka 29 – Stanovení síťové hustoty v latexových vzorcích série 2 (B _A synt. MgO, B _A NaOH, B _A NH ₃ , B _A AMP, B _A ex. MgO).....	80
Tabulka 30 – Vyhodnocení obsahu popela, obsahu nanočástic MgO a porovnání efektivity inkorporace ve vysušených latexových filmech B 0–1,5 % synt. MgO	84
Tabulka 31 – Vyhodnocení obsahu popela, obsahu nanočástic MgO a porovnání efektivity inkorporace ve vysušených latexových filmech B _A 0–1,5 % synt. MgO	84
Tabulka 32 – Vyhodnocení projevu bleskové koroze po 2 hodinách a po zrychleném testu u latexů A _A a A	86
Tabulka 33 – Vyhodnocení projevu bleskové koroze po 2 hodinách a po zrychleném testu u latexů B 0–1,5 % synt., NaOH, NH ₃ a AMP	87
Tabulka 34 – Vyhodnocení projevu bleskové koroze po 2 hodinách a po zrychleném testu u latexů B _A 0–1,5 % synt., NaOH, NH ₃ a AMP	88
Tabulka 35 – Vyhodnocení chemické odolnosti nátěrů latexů A a A _A MEK zkouškou.....	89
Tabulka 36 – Vyhodnocení chemické odolnosti nátěrů latexů B 0–1,5 % synt., NaOH, NH ₃ a AMP. MEK zkouškou.....	90
Tabulka 37 – Vyhodnocení chemické odolnosti nátěrů latexů B _A 0–1,5 % synt., NaOH, NH ₃ a AMP. MEK zkouškou.....	91

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

- ADH Dihydrazid kyseliny adipové (Adipic acid dihydrazide)
- AFM Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy)
- AMA Allylmethakrylát (Allyl methacrylate)
- BA Butylakrylát (Butyl acrylate)
- CMC Kritická micelární koncentrace (Critical micellar concentration)
- DAAM Diacetonakrylamid (Diacetone acrylamide)
- DLS Dynamický rozptyl světla (Dynamic light scattering)
- DSC Diferenciální skenovací kalorimetrie (Differential scanning calorimetry)
- FTIR Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
(Fourier-transform infrared spectroscopy)
- ICP-OES Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
(Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)
- KMA Kyselina methakrylová (Methacrylic acid)
- MEK Methylethylketon (Methyl ethyl ketone)
- MFFT Minimální filmotvorná teplota (Minimal film forming temperature)
- MMA Methylmethakrylát (Methyl methacrylate)
- T_g Teplota skelného přechodu (Glass transition temperature)
- THF Tetrahydrofuran
- SEM Skenovací elektronová mikroskopie (Scanning electron microscopy)
- VOC Těkavá organická látka (Volatile organic compound)

ÚVOD

Dnešní moderní doba klade zvýšené požadavky na nátěrové hmoty, zejména z důvodu tendence neustálého snižování těkavých organických látek (VOC). Na životní prostředí, bezpečnou manipulaci a rovněž zdravotní závadnost se upírá největší pozornost. Nátěrové hmoty na bázi vodou ředitelných polymerních disperzí, připravených technologií emulzní radikálové polymerace, tzv. latexů, lze považovat za poměrně dobrou náhradu za rozpouštědlové nátěrové hmoty. Jejich výhodami jsou ekologická nezávadnost a vysoká optimalizace syntézy, na druhou stranu tyto nátěrové hmoty nevykávají příliš dobrými fyzikálně – chemickými vlastnostmi. Tyto nedostatky je možné překonat zavedením příčných vazeb (tzv. zesíťením) do nátěrového systému.

Mezi důležité vlastnosti latexů řadíme schopnost zasychání nátěrového filmu při běžných teplotách za vzniku kvalitního, dobře slinutého, a přitom mechanicky odolného filmu. Do značné míry je možné tuto vlastnost ovlivnit vhodnou formulací složení polymerní disperze, monomery snižujícími teplotu skelného přechodu (T_g), či naopak monomery zvyšujícími T_g . V praxi se rovněž používá přídavek vhodných koalescenčních látek, které dočasně snižují T_g latexového kopolymeru. Tyto látky však patří mezi VOC, proto je jejich spotřeba omezoována. Další možností, která je využívána v oblasti latexových nátěrových hmot, je alkalizace polymerní disperze různými alkalizačními činidly, čímž dochází vlivem vyšší polarizace polymeru k vázání molekul vody uvnitř latexové částice za pomoci slabých Van der Waalsových sil. Tento jev je znám jako tzv. hydroplastifikace, neboli změkčování vodou.

Cílem této diplomové práce byla příprava modelových latexů obsahujících konstantní koncentraci karboxylových skupin technikou emulzní polymerace. Posouzení vlivu pH a typu použitého alkalizačního činidla na základní vlastnosti jednotlivých latexů včetně MFFT a T_g . Zhotovení nátěrových povlaků a provedení testů mechanických vlastností, chemické odolnosti a citlivosti vůči působení vody a bleskové koroze.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Vodou ředitelné akrylátové disperze

Nátěrové hmoty obsahující vodou ředitelné disperze se v posledních několika letech dostaly do popředí zájmu, díky jejich nízkému obsahu VOC. [1] Přednosti těchto disperzí jsou zejména jejich nízká toxicita, hořlavost a široké spektrum aplikací oproti jiným druhům nátěrových hmot (NH). [2]

Získaný produkt se ve vodě nachází jako stabilizovaná jemná disperze. Převedením do formy latexu, je častokrát mnohem výhodnější než tuhý produkt, který lze získat koagulací, nebo jeho roztok. Aplikace může být přímá, nebo je zde možnost jeho zpracování jako meziprojektu. Latex se vyznačuje poměrně nízkou viskozitou, i při vysokém obsahu polymeru (10 – 50 hmot. %) na rozdíl od tzv. pravých polymerních roztoků. Jeho aplikace se tudíž hojně využívá zejména pro nátěry, lepidla, impregnace papírů, dřeva, textilu, kůže atd. S malou úpravou aparatury lze též latexy snadno míchat, směšovat či transportovat jako kapalinu. Vlastnosti latexů lze též upravovat přidávkou různých aditiv, stabilizátorů, barviv. [3]

Příprava těchto disperzí je prováděna procesem zvaným emulzní radikálová polymerace. [4]

1.2 Emulzní polymerace

Emulzní polymerace je specifickým typem radikálové polymerace. Polymerace probíhá ve vodním prostředí, ve kterém je obsažen emulgátor (povrchově aktivní látka). Prostředí vody jako disperzního média představuje výhodu zejména v účinném odvodu tepla ze soustavy během polymerace. [5]

Celý proces emulzní polymerace je poměrně složitý a může být ovlivněn celou řadou podmínek. Mezi to patří volba použitých monomerů, emulgátoru, iniciátoru a též průběh polymerace samotné. K tvorbě latexové disperze může docházet dvojím typem mechanismu. Heterogenní nukleací v micelách, za předpokladu použití hydrofobních monomerů a dosažení tzv. kritické micelární koncentrace (CMC) emulgátoru. O tomto typu nukleace se zmiňuje teorie *Harkins-Smith-Ewart*. Další typ nukleace probíhá v přítomnosti zejména hydrofilních monomerů, kdy získáme homogenní nukleací částice latexu podle teorie *Hansen – Ugelstad – Fitch – Tsai*. Typickým rysem emulzní polymerace je nahodilá distribuce

radikálu mezi částicemi, čímž se snižuje pravděpodobnost na jejich vzájemnou terminaci. Z tohoto důvodu lze provádět tento typ polymerace při vysokých rychlostech a zároveň při zisku vysoké molekulové hmotnosti latexových polymerů. [6]

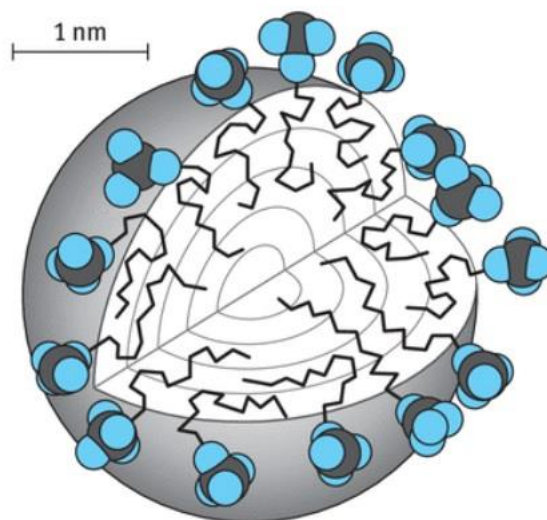
Nejběžněji používanými typy u emulzních polymerací jsou monomery butadienu, styrenu, akrylonitrilu, esterů kyseliny akrylové a methakrylové, vinyl acetátu a vinyl chloridu. [7]

Pro použití těchto nerozpustných nebo jen omezeně rozpustných monomerů musí systém obsahovat emulgátor. K polymeraci dochází průnikem radikálu do micely emulgátoru. Pronikáním dalších monomerů (radikálů) dovnitř micely dochází k jejímu zbotnění, zvětšení jejího objemu a přeměně na latexovou částici. Rozměry vzniklých latexových částic se pohybují v desítkách až stovkách nanometrů.[3]

1.2.1 Emulgátor

Emulgátor, též nazývaný surfaktant, je povrchově aktivní látka amfifilního charakteru. Emulgátor obvykle obsahuje nepolární hydrofobní část tvořenou lineárními, rozvětvenými nebo fluorovanými uhlovodíkovými řetězci obsahujícími 8 – 18 atomů C. Nepolární část je připojena na část polární nebo iontovou (hydrofilní). Dobrá rozpustnost emulgátoru ve vodě je zajištěna přítomností polární a nepolární části. Polární část se vyznačuje špatnou interakcí s nepolárním polymerním řetězcem, ale naopak jeví značnou afinitu k polární molekule vody vlivem dipólové nebo ion-dipólové vazby. Nepolární část se chová naprosto opačně. Uhlovodíkové řetězce, které voda odpuzuje, mají tendenci vzájemně seskupovat a vytvářet tzv. *micely* (viz. Obr. 1) Pro tvorbu micely musí být CMC. Při dosažení této hodnoty dojde k tvorbě micel, které rozpouští polární látky. Každý emulgátor má svoji typickou hodnotu CMC pro danou teplotu a koncentraci elektrolytu. [5,8]

Účelem těchto látek je snížit mezifázové napětí dvou vzájemně nemísitelných kapalin.[9]



Obrázek 1 – Průřez strukturou micely emulgátoru [10]

Na základě polární části molekuly můžeme rozdělit emulgátory na:

- Aniontové
Povrchově aktivní část se skládá z molekuly nesoucí negativní náboj. Jedná se většinou o sodné soli karboxylových nebo sulfonových kyselin.
- Kationtové
Povrchově aktivní část se skládá z molekuly nesoucí kladný náboj. Jedná se většinou o sodné soli aminů nebo o kvarterní amoniové soli.
- Zwitteriony
Povrchově aktivní část může nést kladný i záporný náboj. Jedná se o betainy či aminokyseliny obsahující dlouhé řetězce.
- Neionogenní
Povrchově aktivní látka nenese žádný náboj. Jedná se o různé monoglyceridy vyšších mastných kyselin, polyoxyethylenované alkylyfenoly nebo alkoholy. [11]

1.2.2 Mechanismus vzniku latexových částic

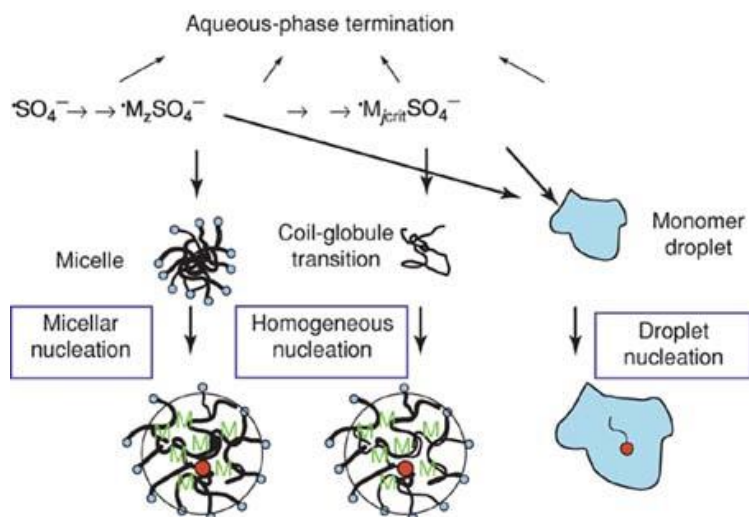
Vznik polymerních částic je možná jeden z nejméně objasněných kroků v emulzní polymeraci, protože jeho časová a rozměrová stupnice se nachází pod mezí detekovatelnosti většiny dostupných experimentálních metod. [12]

Jak již bylo řečeno, nukleace latexových částic je komplexní problém, kterému stále není plně porozuměno. Předpokládá se, že k nukleaci může docházet třemi způsoby. Příklady jednotlivých typů nukleací jsou rovněž zobrazeny na Obr. 2.

Micelární nukleace: Jak již bylo zmíněno v kap. 1.2, tento typ vychází z teorie *Harkins-Smith-Ewart*, která předpokládá, že micela je místem nukleace a vstupem radikálu do micelární fáze dochází ke vzniku latexové částice. Nukleace je ukončena, když hodnota koncentrace emulgátoru klesne pod CMC. Úbytek je zapříčiněn adsorpcí emulgátoru na povrchu vzniklých částic.

Homogenní nukleace: Tato teorie předpokládá, že k polymeraci radikálů dochází ve vodném prostředí. Solubilizovaný monomer se reakcí s jinými monomery přemění na oligomer. Ke vzniku polymerní částice dochází v momentě, kdy oligomer dosáhne kritické délky řetězce. Tento typ nukleace bývá znám jako HUFT teorie (*Hanssen-Ugelstad-Fitch-Tsai*) (viz. kap. 1.2). [13]

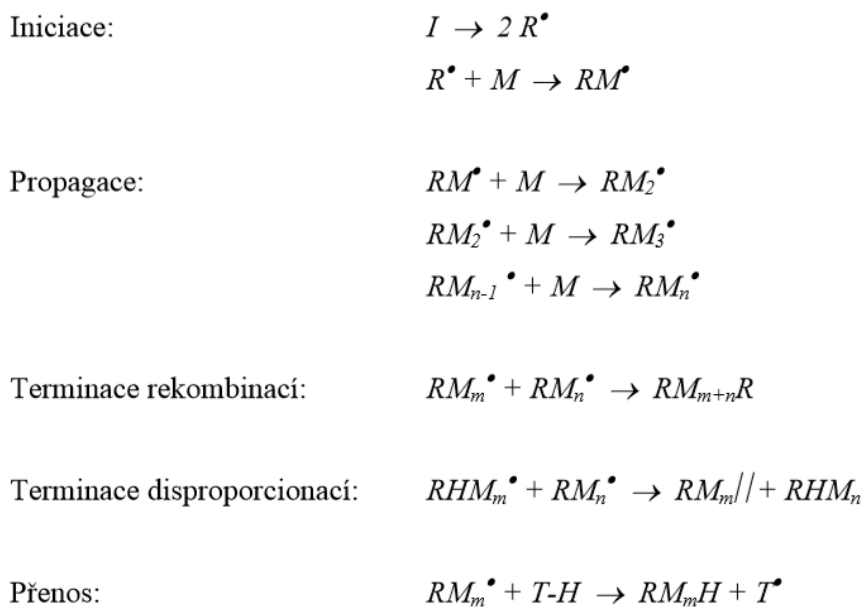
Částicová nukleace: Při tomto typu nukleace se předpokládá, že v prvním kroku stejně jako při homogenní nukleaci dojde k vysrážení oligomerních částic. Poté dojde k jejich adsorpci na rozhraní mezi monomerní kapkou a vodnou fází. Po určitém čase dojde k nárůstu hydrofobity oligomerů/agregátů a k jejich vstupu do monomerní kapky, kde vytvoří částice. Tento mechanismus je typický zejména pro miniemulzní polymerace. [12]



Obrázek 2 – Tři hlavní mechanismy nukleace částic

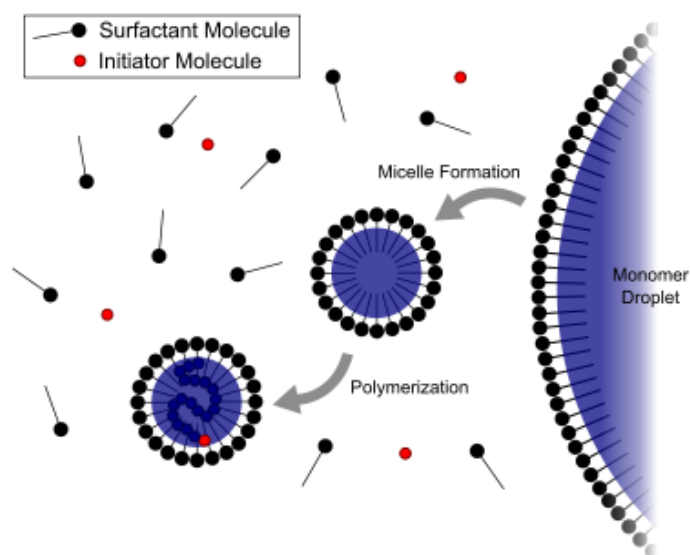
1.2.3 Mechanismus emulzní radikálové polymerace

Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.2 emulzní polymerace je typem radikálové polymerace probíhajícího kroky uvedenými v Obr. 3.



Obrázek 3 – Klíčová stádia mechanismu radikálové polymerace. I-iniciátor, R^{\bullet} -radikál iniciátoru, M-monomer, RM_n^{\bullet} -řetězec polymeru o n počtu monomerních jednotek

Na počátku polymerace (viz. Obr. 4) se průměry micel v systému pohybují mezi 5 – 10 nm a jejich koncentrace v systému je přibližně $10^{19} - 10^{21}$ micel na dm^{-3} . Dále se zde nachází emulgované kapky monomeru s průměrem o 3 řády vyšším a koncentrací o 6 řádů nižší.



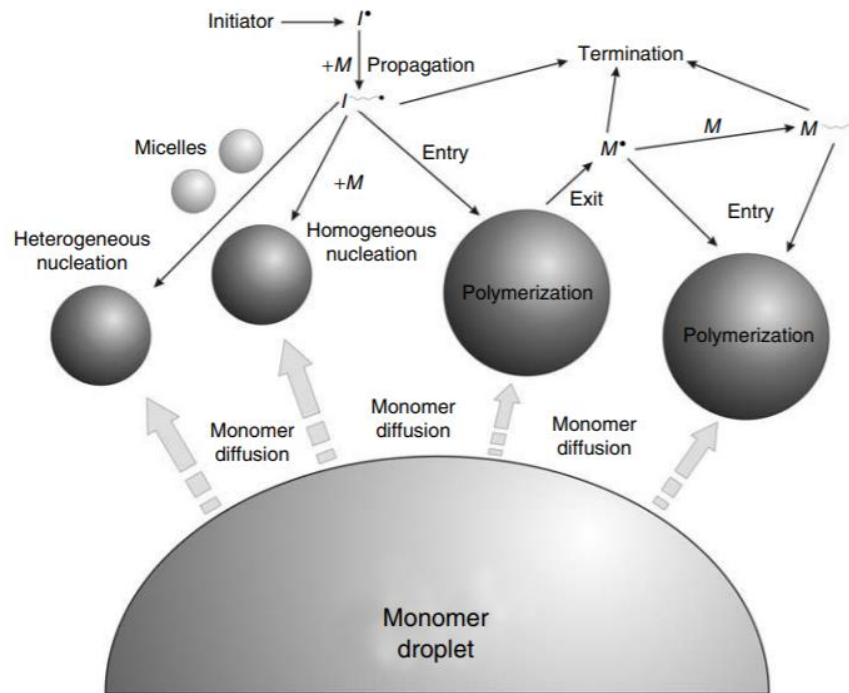
Obrázek 4 – Schéma mechanismu emulzní radikálové polymerace

Polymerace probíhá přednostně v částicích. Použitím tepelného iniciátoru při teplotě 75 – 90 °C ve vodném prostředí dochází k jeho rozkladu na radikály. Vzniklé radikály reagují s monomery rozpouštěnými ve vodné fázi za vzniku oligomerů.

Vzniklé oligomery mohou následně:

- 1) Reagovat s polymerní částicí.
- 2) Vstoupit do micely (micelární nukleace).
- 3) Pokračovat v propagaci až do dosažení kritické délky řetězce, kdy dojde k jeho vysrážení a vzniku nové polymerní částice (homogenní nukleace).
- 4) Terminovat s jinými radikály ve vodné fázi.

Každý z těchto kroků (viz. Obr. 5) je závislý částečně na volbě podmínek polymerace např. počtu polymerních částic, koncentraci emulgátoru a iniciátoru, typech monomerů a jejich koncentraci.[14]



Obrázek 5 – Schéma mechanismu micelární nukleace, homogenní nukleace, částicové nukleace a terminace [14]

1.3 Tvorba latexových filmů

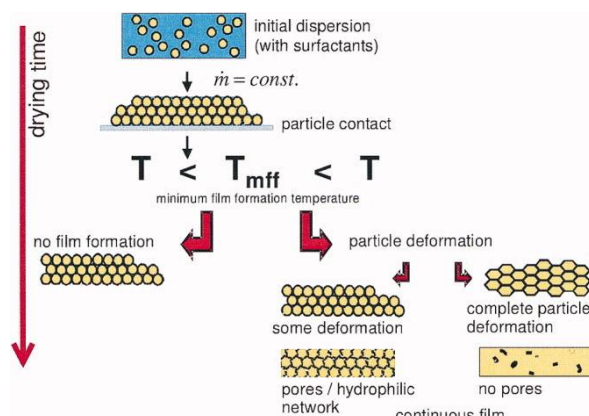
Ke tvorbě filmu dochází při aplikaci latexu na určitý podkladový materiál, kde na něj působí teplota vyšší, než je jeho MFFT. Vystavením filmu této teplotě po určitou delší dobu dojde k jeho přeměně na transparentní polymerní film. [18]

Proces tvorby filmu může být pak proveden dvěma způsoby. Způsobem fyzikálním či fyzikálně chemickým.

1.3.1 Fyzikální mechanismus

Proces tvorby filmu může být popsán následujícím mechanismem, který se skládá ze 4 etap a je graficky znázorněn na Obr. 6:

- 1) Zahuštění latexové disperze odpařením vody.
- 2) Vzájemný kontakt částic.
- 3) Deformace částic.
- 4) Zapletení polymerních řetězců. [19]



Obrázek 6 – Schéma vzniku filmu z polymerní disperze [18]

1) Odpaření vody a seskupení částic

Odpaření vody vede k vytvoření vrstvy tvořené těsně seskupenými polymerními částicemi. Tato fáze je ze všech tří fází nejdelší. [20]

2) Deformace částic

Počátek druhé fáze nastává, když množství odpařené vody klesne pod jeho kritickou hodnotu. Při dosažení tohoto stavu dojde ke tvorbě pravidelného uspořádání a vzájemnému kontaktu latexových částic. Zbytková voda obsažena v intersticiálních místech se rovněž odpařuje, ovšem na rozdíl od první fáze tento proces probíhá při mnohem nižších rychlostech. [20,21]

3) Koalescence (zapletení polymerních řetězců)

Jednotlivé konce polymerní řetězců difundují přes hranice částic a dochází k jejich zapletení a tím zpevnění filmu. [22]

Procesem tvorby filmu a silami, které při jeho tvorbě působí na částice, se zabývalo několik různých teorií. Brownova teorie [23] říká, že ke koalescenci částic dojde, když síly (kapilární, Van der Waalsovi) působící ve prospěch vzniku filmu jsou větší než odpudivé síly (elektrostatické, kladoucí odpor proti deformaci). Dilonova teorie říká [24], že k vysychání a koalescenci filmu dochází odděleně. K tzv. suchému sintrování dochází v důsledku mezifázového napětí částic a vzduchu. Sheetz říká, že ke koalescenci dochází v místech s rozdílným osmotickým tlakem, způsobeným suchou vrstvou na povrchu mokrého polymerního filmu. [19]

1.3.2 Fyzikálně-chemický mechanismus

Běžně připravované polymerní disperze na bázi různých akrylátových monomerů, jako jsou estery kyseliny akrylové a methakrylové trpí řadou nevýhod. Mezi tyto nevýhody patří špatná odolnost vůči rozpouštědlům, nízká přilnavost k povrchu za vyšších teplot, a naopak křehkost filmů při teplotách nižších. Tyto nevýhody jsou zapříčiněny především termoplastickou povahou těchto filmů. [26] Pro překonání těchto nevýhod daných povahou filmů se jako vhodné řešení jeví použití tzv. síťující chemie. [25]

Procesy, při kterých dochází k zesítnění latexů, můžeme rozdělit na před-koalescenční (vnitřní) a po-koalescenční (vnější).

1.3.3 Vnitřní zesíťení

Typem „vnitřně zesíťeného latexu“ se rozumí latex získaný procesem emulzní polymerace běžných monomerů, jako jsou mono akryláty či methakryláty ve spojení s troj-funkčními nebo vícefunkčními monomery. Kombinací těchto monomerů dosáhneme určitého způsobu stupně zesíťení uvnitř latexových částic. Průběh celé reakce zesíťení se odehrává před samotnou koalescencí, odkud pochází název před-koalescenční zesíťení. [25]

Běžně používanými vnitřními síťovadly jsou monomery obsahující dvě reaktivní dvojné vazby např. divinylbenzen, ethylenglykoldimetakrylát (EDMA) nebo diethylenglykoldimetakrylát (DegDMA). Vzhledem k jejich symetrické struktuře, vykazují obě dvojné vazby podobnou reaktivitu. Naproti tomu monomery obsahující dvě dvojné vazby různé reaktivity mohou poskytovat regioselektivní reakce. Často používaným typem takového síťovadla je allylmetakrylát (AMA). [26]

1.3.3.1 Síťování pomocí AMA

AMA obsahuje dva typy dvojných vazeb, konjugovanou methakrylovou a nekonjugovanou allylovou dvojnou vazbu, přičemž reaktivita methakrylové vazby je značně vyšší než allylové. Z toho důvodu dochází v počáteční fázi přednostně k polymeraci methakrylových skupin, čímž vzniká slabě zesíťený před-polymer, s vysokým obsahem allylových skupin. Postupem polymerace se objevují i intramolekulární reakce allylových skupin, kdy případně může dojít i ke vzniku gelu. U určité části allylových skupin může dojít k jejich cyklizaci. [27,28]

1.3.4 Vnější zesíťení

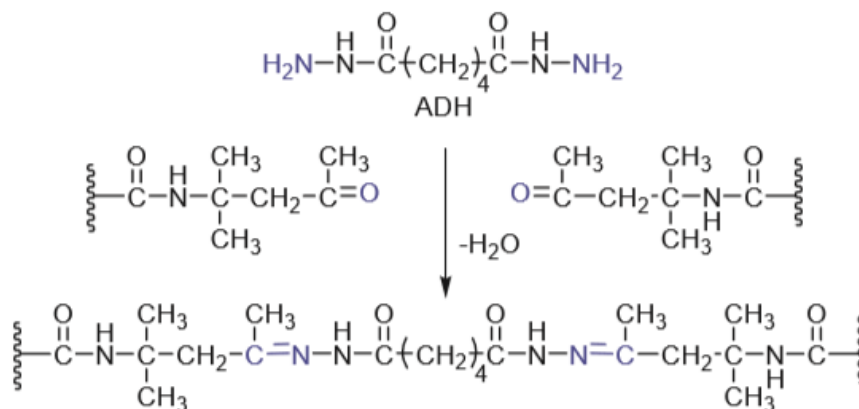
Typem „po-koalescenčně zesíťeného latexu“ se rozumí, že se ve struktuře latexu nachází reaktivní skupiny. Tyto skupiny mohou být např. hydroxylové a k jejich zesíťení dochází během procesu tvorby filmu vlivem přídavku vhodného síťovadla. Oproti vnitřnímu zesíťení tento proces není založen na kopolymeraci síťujícího činidla. U tohoto typu dochází k mezi-částicovému zesíťení. Různé kombinace reaktivních skupin a síťovadel a jejich vzájemné reakce byly hojně popsány v literatuře.[29]

Zvláštním typem po-koalescenčního zesíťení je samosíťující keto-hydrazidová reakce, probíhající zpravidla mezi opakujícími se stavebními jednotkami diacetonakrylamidu (DAAM) na polymerním řetězci a ve vodě rozpuštěným dihydrazidem kyseliny adipové (ADH). [30]

1.3.4.1 Keto-hydrazidové síťování

Současné světové trendy vedou ke stále většímu vývoji těchto síťovacích reakcí v oblasti vodou ředitelných nátěrových hmot. Nejvýznamnějším rysem keto-hydrazidové reakce je jednosložková kompozice nátěrových hmot a také rychlé vytvrzení filmu za běžné okolní teploty. Princip keto-hydrazidového zesíťení spočívá v reakci karbonylové skupin, která je obsažena na povrchu částice latexu díky kopolymerovanému DAAM a vodorozpuštěného diaminu. (ADH) [31]

Nejběžněji používaným diaminem je dihydrazid kyseliny adipové (ADH). Díky své nízké toxicitě, vodě rozpustnosti a bez zápašnosti je těmito vlastnostmi ADH velmi vhodnou složkou pro vodorozpuštěné síťující systémy. Reakce ADH a kopolymerovaného DAAM probíhá podle následující reakce na Obr. 7. [32]



Obrázek 7 – Schéma mechanismu keto-hydrazidového síťování [33]

Během procesu tvorby filmu dochází k postupnému vytěkání alkalizační činidel (aminy nebo amoniak), což má značný vliv na rychlost síťování, jelikož tato reakce je kyselé katalyzována. Reakce je rovněž dehydratační a postupná ztráta vody posouvá rovnováhu reakce směrem k produktu. [25] K zesílení a tvorbě filmu dochází tedy za předpokladu odpaření vody. [33]

Stabilita systému hraje v procesu skladování důležitou roli, proto se pH latexu udržuje mezi 8 – 9. Nejběžněji používaným činidlem bývá vodný roztok amoniaku. Z toho důvodu je nutná zvýšená pozornost, aby hodnota pH nepoklesla pod 6,5. Pod touto hodnotou hrozí vyšší riziko koagulace. [33]

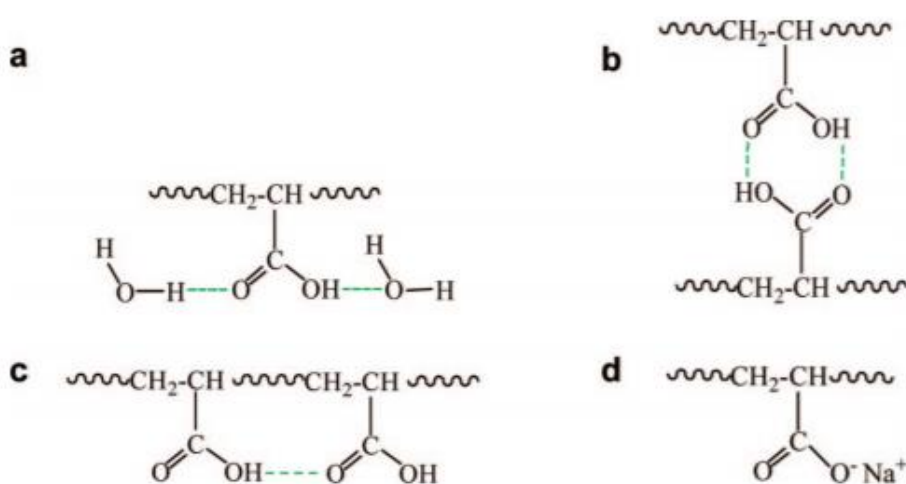
1.4 Vliv změny pH na vlastnosti latexu

U většiny latexových aplikací se do polymerního systému začleňují kopolymerací speciální monomery pro zlepšení užitečných vlastností. Kyselina akrylové (KA) nebo methakrylová (KMA) jsou často používány pro úpravu vlastností nátěrů či adheziv. V důsledku hydrofilního chování karboxylové skupiny (-COOH) mají tyto kyselé monomery tendenci se hromadit na povrchu latexových částic, ve srovnání s hydrofobními monomery (např. styren, butylakrylát), které se soustřeďují uvnitř. [34]

Jak již bylo řečeno nedílnou složkou polymerních disperzí bývá monomer KA, který je do systému zakopolymerován zejména pro zvýšení koloidní stability latexu. [35]

U filmů vzniklých z latexů s nízkou hodnotou pH obsahujících KA byl pozorován vznik vodíkových vazeb mezi sousedními karboxylovými skupinami. Naopak při neutrálním nebo zásaditém pH, došlo k vytvoření dipólů mezi protionty Na^+ nebo NH_4^+ a ionizovanou skupinou (-COO⁻). Přítomnost dipólové interakce vedla ke zvýšení modulu pružnosti filmu a též ke zlepšení adhezních sil. Avšak Kan a Blackson přisuzují zvýšení modulu pružnosti vyššímu T_g v mezifázové oblasti, doprovázeném sníženou pohyblivostí molekul, v důsledku neutralizace ionomeru protonem. [34]

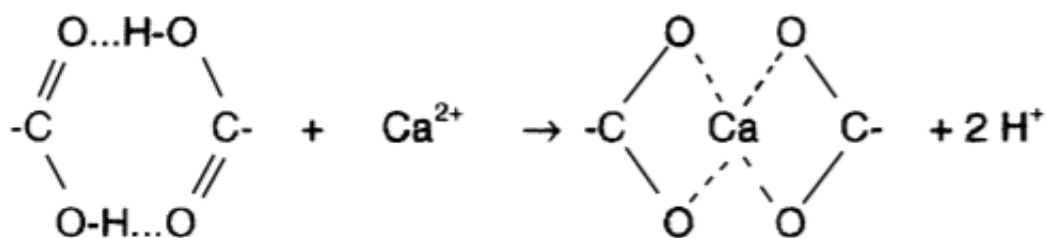
Zároveň je na tomto místě nutno uvést, že pokud latexový polymer obsahuje kopolymerované stavební jednotky KA nebo KMA, u nichž vlivem zvýšení pH disperzního prostředí latexu dojde k ionizaci karboxylových skupin, lze tyto polymery považovat za tzv. ionomery, což jsou polymery obsahující určité množství iontových skupin v matici. Tyto iontové skupiny mají tendenci vytvářet v ionomeru iontové shluky, též nazývané *multiplety*. [36] Přítomnost takového multiplету v okolí řetězce vede ke snížení jeho hybnosti a v případě, že dojde ke zhuštění těchto multiplētů, tzn., že oblasti s omezenou hybností obklopující každý multiplēt se vzájemně překrývají, dojde ke tvorbě větších oblastí s omezenou hybností, které se nazývají *klastry*. Tyto klastrové oblasti mají své vlastní T_g , které je oproti T_g matricové fáze polymeru vyšší. [37,38].



Obrázek 8 – Interakce molekul P(BA-co-KA) sušených a zaschlých latexových filmů:
 (a) interakce vodíkovými můstky mezi COOH skupinou a molekulou H_2O
 (b) dimer mezi COOH skupinami
 (c) vodíkové můstky mezi postranními COOH skupinami
 (d) vzniklý iontový dipól tvořený COO^- a Na^+ protonem [34]

Při neutralizačním procesu karboxylových skupin v emulzním polymeru pomocí různých alkalizačních činidel navíc dochází k botnání latexových částic. Toto tzv. „alkalicko-botnavé“ chování již bylo zmíněno v několika odborných článcích. Bylo zjištěno, že míra zbotnání latexových částic závisí zejména na stupni disociace karboxylových skupin, v menší míře také na jejich typu a místě začlenění karboxylových skupin do polymerní struktury. Velkou roli také hraje ohebnost polymerního řetězce, kdy pro zvýšení míry zbotnání je zapotřebí použít kopolymer s nízkým T_g a rovnoměrnou

distribucí karboxylových skupin. Bylo dokázáno, že alkalické zbotnění latexových částic je zejména způsobeno přítomností elektrostatických odpudivých sil mezi ionizovanými karboxylovými (karboxylátovými) skupinami, přičemž na stupeň zbotnění nemají vliv specifické interakce mezi protiiontem kovu, pocházejícím z patřičného neutralizačního činidla a karboxylovou skupinou vázanou na polymerním řetězci. Míra zbotnění latexových částic tedy nezávisí na druhu použitého jedno nebo vícemocného kationtu kovu, který byl do polymeru zaveden ve formě alkalizačního činidla (hydroxidu). Bylo však prokázáno, že dvojmocné či trojmocné kationty kovů zvyšují sílu iontového (ionomerního) zesílení latexového polymeru. [35]



Obrázek 9 – Iontové zesílení polymerních řetězců obsahujících karboxylové skupiny kationtem Ca^{2+} [35]

Zbotnění latexové částice v alkalickém prostředí je jedním z důležitých procesů během tvorby filmu. Toto chování je výhodně využíváno v odvětví NH, pro zlepšení koalescenčních vlastností latexového filmu a je hodnoceno na základě snížení hodnoty MFFT. [39]

Zbotnění způsobené alkalizačním činidlem je totiž doprovázeno snížením T_g latexového polymeru a úzce souvisí s jevem zvaným „hydroplastifikace“. [40]

1.5 Hydroplastifikace

K hydroplastifikaci neboli plastifikaci molekulami vody, dochází často, jelikož voda má omezenou, ovšem nezanedbatelnou rozpustnost v mnoha polymerech. Efekt hydroplastifikace je tedy více patrný v prostředí bohatých na vodu. Příkladem mohou být vodou ředitelné nátěrové hmoty, které často obsahují různé soli a jiná hydrofilní aditiva.[41] Schopnost vody změkčovat (plastifikovat) do značné míry polymery s polárními skupinami a též všechny vodorozpustné polymery musíme tudíž brát jako důležitý faktor pro předpověď fyzikálně-chemického chování vodou ředitelných polymerů. Za pomoci volno-objemových teorií zmíněných Kelley-Bueche, Gordon-Taylor a Fujita-Doolittle [42,43,44] lze předpovědět vliv změkčovadla (plastifikátoru) na změnu T_g polymeru za předpokladu, že je homogenně rozmístěn ve zbotnalém polymeru a je známo jeho T_g . Toussaint a spol popsali plastifikaci latexů za pomoci síťovadel a jejich simultánní vliv na MFFT latexu. S hydroplastifikací je i úzce spojena MFFT. Panuje přesvědčení, že u hydrofobní polymerů se hodnoty MFFT a T_g v suchém stavu příliš neliší. Naopak více polární polymery, mají hodnotu MFFT znatelně nižší než hodnotu T_g v suchém stavu. Většina, ne-li všechny polymerní latexy určené pro NH nebo adheziva obsahují určité množství karboxylových skupin a před použitím bývají obvykle neutralizovány na pH vyšší než 8. Bylo dokázáno, že rozsah hydroplastifikace latexového polymeru záleží zejména na koncentraci karboxylových skupin v polymeru a účinně probíhá jen v alkalických podmínkách. V této oblasti dochází ke zdatelné ionizaci karboxylových kyselin, čímž dochází ke zvýšení polarity polymeru a míry zbotnání vodou, čímž se efektivně snižuje T_g . Lee, Šňupárek a Okubo [45,46,47] zaznamenali snížení MFFT s narůstající ionizací karboxylových skupin obsažených v latexu vlivem zvyšování pH latexu.

homopolymer	homopolymer dry T_g^a	wt % H ₂ O	homopolymer wet T_g
2-hydroxyethyl acrylate (HEA)	-15	34.14	-75
2-hydroxypropyl acrylate (HPA)	-7	30.43	-67
4-hydroxybutyl acrylate (HBA)	-65	27.47	-91
acrylic acid (AA, pH < 3)	103	33.00	-34
acrylic acid (AA, pH > 10)	103	288.26	-98
acrylonitrile (AN)	105	9.99	48
butadiene (Bd)	-80	0.00	-80
butyl acrylate (BA)	-40	2.81	-45
butyl methacrylate (n-BMA)	35	2.53	25
ethyl acrylate (EA)	-8	3.60	-17
ethyl methacrylate (EMA)	65	3.15	50
ethylhexyl acrylate (2-EHA)	-60	1.95	-62
fumaric acid (FA)	157	40.32	-43
hexyl methacrylate (HMA)	-3	2.11	-9
hydroxyethyl methacrylate (HEMA)	55	30.46	-44
hydroxypropyl methacrylate (HPMA)	73	27.50	-30
isodecyl methacrylate (IDMA)	-41	1.59	-44
lauryl methacrylate (LMA)	-65	1.36	-66
methacrylic acid (MAA, pH < 3)	-185	28.00	6
methacrylic acid (MAA, pH > 10)	103	240.82	-80
methyl acrylate (MA)	9.85	4.18	-2
methyl methacrylate (MMA)	119	3.60	94
poly(vinyl chloride) (PVC)	88	2.88	72
stearyl methacrylate (SMA)	38	1.10	34
styrene (STY)	103.85	0.09	103
tert- butyl methacrylate (t-BMA)	120	2.53	102
vinyl acetate (Vac)	34.8	4.18	19

^a Dry T_g values are from ref 33, all in Celsius, or measured by DSC in our own laboratory.

Obrázek 10 – Vypočtené hodnoty obsahu nasycené vody a mokrého T_g pro běžné používané homopolymery [40]

Emulzní polymerací připravené kopolymery akrylátů a methakrylátů jsou, jak již bylo několikrát zmíněno, široce využívány v nátěrových a adhezních odvětvích a hydroplastifikace se u nich rovněž hraje významnou roli. S použitím Rayleighova rozptylu a NMR byla u těchto materiálů potvrzena tvorba klastrů obsahujících molekuly vody. Pojem, že absorbovaná voda v polymeru se shlukuje (tzv. klustruje), má dvojí původ. Prvotní závěr byl, že za shlukování vody může postupné běhání filmů či nátěru vystaveného vodnému prostředí. Přítomnost běhání je zejména patrná u nátěrů či filmů, které byly připraveny emulzní polymerací a obsahují vodě rozpustné složky, jako jsou emulgátory či zbytky iniciátoru [48]. Voda může vytvářet vodíkové můstky s karboxylovými skupinami v kopolymeru. Tímto způsobem vázanou vodu je velmi těžké odstranit i při teplotách nad T_g . Nutné je rovněž zmínit, že přítomnost vodíkových vazeb v polymerním systému obsahujícím vodu, má značný vliv na strukturu a vlastnosti polymeru. Podmínky vzniku, struktury vodíkové vazby a rovněž též umístění mobilní (bulkové) vody a vázaných molekul vody může způsobit značné změny mechanických a chemických vlastností polymeru. [39,41,49]

1.5.1 Stanovení T_g hydroplastifikovaného polymeru za pomoci Flory-Fox rovnice

Základním vztahem pro předpověď T_g hydroplastifikovaného polymeru je tzv. Flory-Fox rovnice (1), která se běžně používá pro stanovení T_g kopolymeru v praxi. Její výhoda tkví především v jednoduchosti a znalosti hodnot proměnných potřebných pro výpočet T_g hydroplastifikovaného polymeru. Pro výpočet je tedy nutné znát hmotnost složek a jejich T_g . Důležitými proměnnými pro výpočet jsou tedy koncentrace plastifikátoru (vody) ve zbotnalém polymeru a její T_g (vody).

Po dosazení těchto proměnných dostaneme Flory-Fox rovnici (1) v tomto stavu:

$$\frac{1}{T_g} = \left(\frac{x_{vody}}{T_{g,vody}} + \frac{x_{polymeru}}{T_{g,polymeru}} \right) \quad (1)$$

Kde platí že, x odkazuje na hmotnost vody a polymeru a T_g na teplotu skelného přechodu polymeru a vody (137 K) v Kelvinech.

Na první pohled je z rovnice (1) patrné, že účinnost hydroplastifikace ovlivní ve svůj prospěch polymery, jejichž T_g neleží v blízkosti T_g vody (např. poly-methylmethakrylát). Pro správný výpočet je tedy nutné znát T_g polymeru a obsah vody v nasyceném polymeru. T_g polymeru lze snadno dohledat v příručkách, či ho vypočítat standardní Flory-Fox rovnicí v případě, že se jedná o vícesložkový systém.

Pro výpočet obsahu nasycené vody se výborně osvědčil tzv. Barrieho princip aditivity lineárních skupin [50]. Kde x_{vody} vázané v polymeru je silně závislé na přítomnosti určitých funkčních skupin. Typy funkčních skupin jako jsou aminové, hydroxylové či karboxylové mají na rozdíl od jiných značný vliv na schopnosti polymeru být hydroplastifikován. Zejména je důležité zmínit ionizovatelné funkční skupiny (např. disociované $-COOH$ skupiny při vyšším pH). Pro výpočet hmotnosti vodní frakce na monomerní jednotku použijeme Barrieho vztah (2), který je vyjádřen, jako podíl molů absorbované vody určitou skupinou uvnitř monomerní jednotky ku molekulové hmotnosti dané monomerní jednotky, čímž dostaneme obsah nasycené vody uvnitř monomerní jednotky.

$$x_{voda} = \left(\frac{MW_{voda}}{MW_{monomeru}} \right) \cdot$$

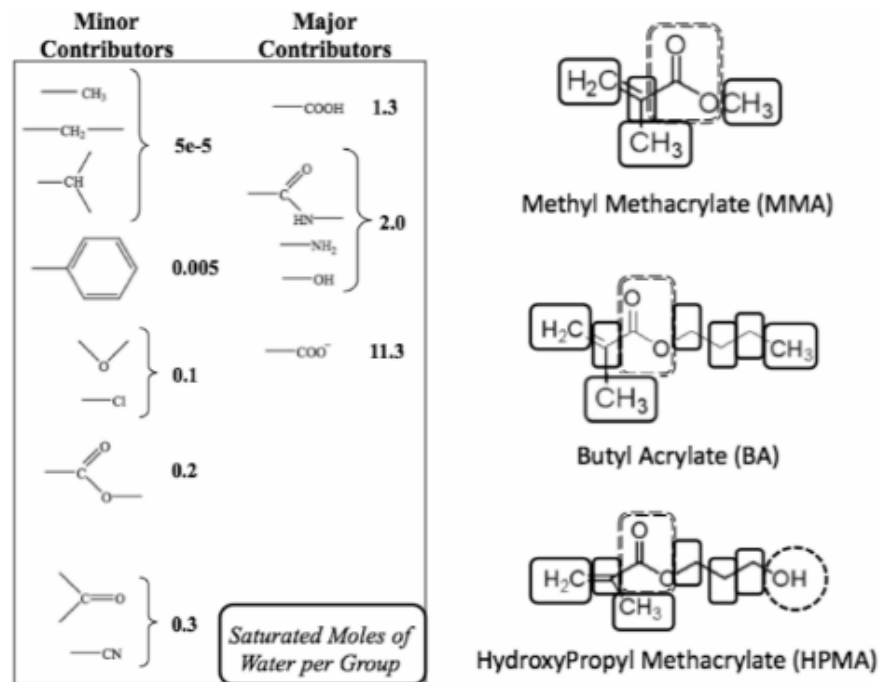
Σ molů vody na účastnící se hydroplastifikující skupině (2)

Kde platí, že:

x_{voda} – určuje hodnotu množství absorbované vody pro každou strukturální skupinu

MW_{voda} – molekulová hmotnost vody

$MW_{monomeru}$ – molekulová hmotnost monomeru



Obrázek 11 – Vyjadřující počet molů vody, které mohou být vázány určitou skupinou [40]

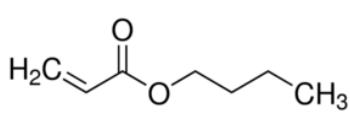
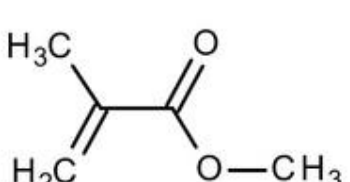
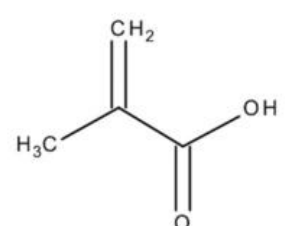
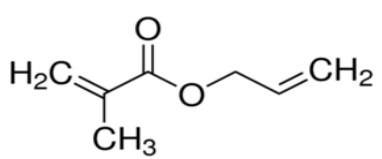
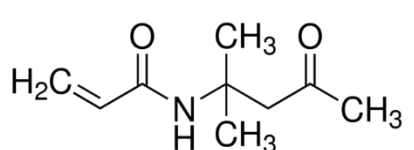
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Chemikálie použité pro syntézu a úpravu latexů

2.1.1 Monomery

Pro přípravu latexů byly použity následující monomery. Vzorce a vlastnosti jsou zaznamenány v tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1 – Použité monomery

Monomer	Zkratka	Vzorec	Výrobce
Butylakrylát	BA		Sigma Aldrich
Methylmethakrylát	MMA		Sigma Aldrich
Kyselina methakrylová	KMA		Sigma Aldrich
Allylmethakrylát	AMA		Sigma Aldrich
Diacetonakrylamid	DAAM		-

Tabulka 2 – Základní informace o monomerech

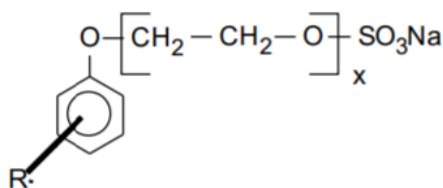
Monomer	M[g/mol]	Teplota varu[°C]	CAS číslo
BA	128,17	147	141-32-2
MMA	100,12	100	80-62-6
KMA	86,09	163	79-41-4
AMA	126,15	147	96-05-9
DAAM	169,22	120	2873-97-4

2.1.2 Ostatní složky reakčního systému

Emulgátor:

Disponil FES 993 (sodná sůl alkylarylpolyethylenglykoether sulfátu)

- anionický tenzid pro přípravu elektrolyticky stabilních, karboxylových skupin obsahujících, polymerních disperzí
- obsah aktivní složky se pohybuje v rozmezí 29 – 31 %.
- hodnota pH 7 – 8,5
- výrobce: BASF Inc., CAS číslo 68891-38-3



Iniciátor:

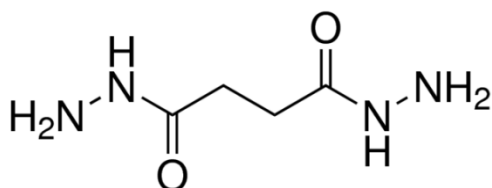
Peroxodisíran amonný ((NH₄)₂S₂O₈)

- analytické oxidační činidlo používané jako iniciátor polymerace
- M= 228,20 g/mol
- výrobce: Lach-Ner s.r.o., CAS číslo 7727-54-0

Sít'ující látka:

ADH (dihydrazid kyseliny adipové)

- sít'ovací činidlo poskytující poměrně stabilní hydrazonovou vazbu. Jeho primární použití je zejména pro aldehydické sloučeniny
- M= 174,2 g/mol
- výrobce: Sigma Aldrich, CAS číslo 1071-93-8



Nanočástice:

Oxid hořečnatý (MgO)

- CAS číslo: 1309-48-4
- typ: JR-NMg30
- čistota: 99,9 %
- velikost částic: 200 nm
- výrobce: Xuancheng Jingrui New Materials Co., Ltd

Voda:

Destilovaná voda (H₂O)

- pH: 4,78
- vodivost: 16 μS
- výrobce: Univerzita Pardubice

2.1.3 Alkalizační činidla pro změnu pH jednotlivých latexů

NaOH (hydroxid sodný)

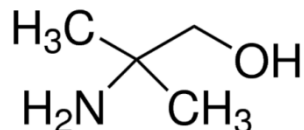
- vodorozpustná anorganická báze s širokým průmyslovým využitím
- použít 1 M roztok NaOH
- $M = 39,99 \text{ g/mol}$
- výrobce: PENTA s. r. o

NH₄OH-(čpavek)

- slabá báze
- použít 10 % roztok čpavku
- $M=35,04 \text{ g/mol}$
- výrobce: Lach-Ner s. r. o

AMP-aminomethypropanol

- CAS číslo 124-68-5
- $M= 89,14 \text{ g/mol}$
- výrobce: Sigma Aldrich



2.2 Seznam přístrojů použitých pro charakterizaci latexů

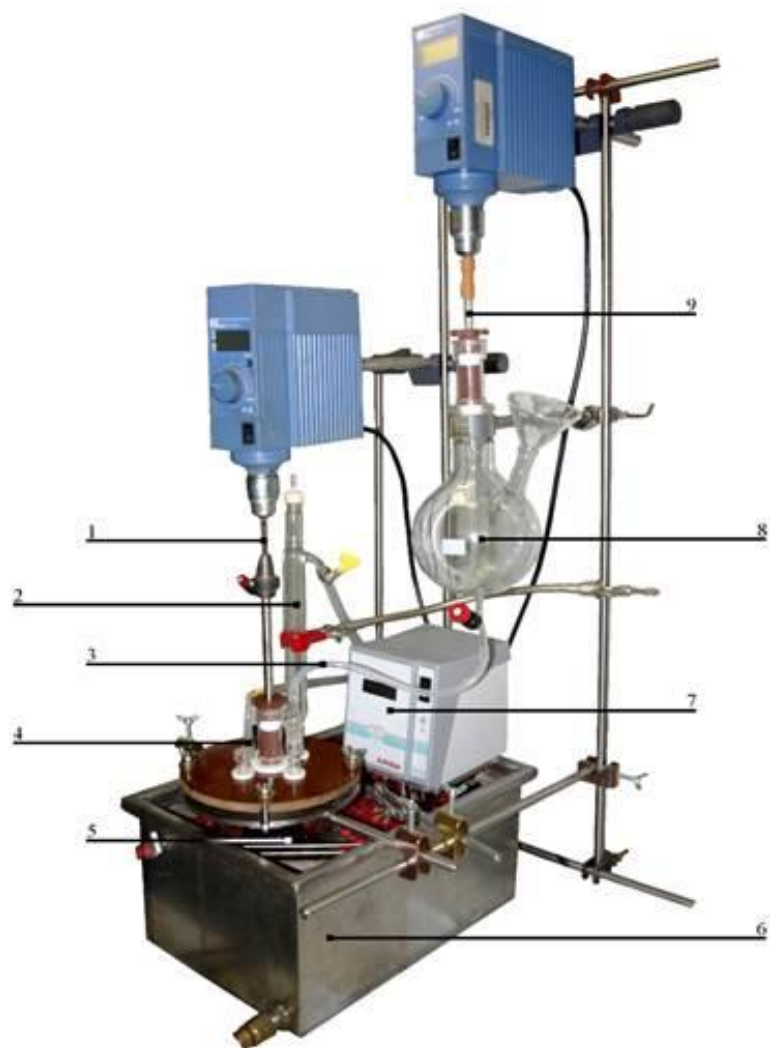
- Analytické váhy AC211S (Sartorius, Data Weight System, Německo)
- Silový atomární mikroskop Bruker Dimension Icon s rozlišením 512x512 pixelů pro velikosti 20x20 a 6x6 μm^2
- Přístroj pro měření dynamického rozptylu světla Coulter N4 Plus (Beckman Coulter Inc., Anglie)
- MFFT - 60 (Rhopoint Instrument, Anglie)
- Nanášecí pravítko šěrbinové 120 μm
- pH metr HANNAH I 8424 (HANNA Instrument, USA)
- Tepelně vodivostní diferenční skenovací kalorimetr Q2000 DSC (Water Gesellschaft m.b.H., Německo)
- Thermo Scientific i CAP 7000 Series (Thermo Fisher Scientific, Německo)
- Skenovací elektronový mikroskop LYRA 3 (Tescan, ČR)
- Sušárna UFE 400 (Memmert, Německo)
- Viskozimetr Brookfield DV – E Viscometer (Brookfield Engineering Laboratories, USA)

2.3 Postup syntézy latexů

Technikou dvoustupňové bez násadové semi-kontinuální emulzní polymerace bylo připraveno 14 typů vodných polymerních disperzí (latexů) lišících se složením kopolymeru a množstvím nanočástic na bázi MgO, které byly zabudovány do vodné polymerní disperze při její syntéze. U latexů se zabudovanými nanočásticemi na bázi MgO byl postup syntézy latexů doplněn o další operace, tento postup je blíže popsán v kapitole 2.3.2. Složení kopolymeru a obsah nanočástic MgO použitých pro přípravu jednotlivých typů latexů spolu s typem postupu syntézy jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3 – Složení připravovaných core – shell latexů

Typ latexu	Polymer I (Core)		Polymer II (Shell)		Postup syntézy
	MMA/BA/KMA/AMA		MMA/BA/KMA/DAAM/MgO		
	[%]	[g]	[%]	[g]	
A 0 %	53/43/4/0	106/86/8/0	49/42/4/5/0	98/84/8/10/0	Kapitola 2.3.1
A _A 0 %	52,5/43/4/0,5	105/86/8/1	49/42/4/5/0	98/84/8/10/0	
B 0 %	42/53/4/0	21/26,5/0,5/0	39/52/4/5	19,5/26/2/2,5/0	
B 0.25 %	42/53/4/0	21/26,5/0,5/0	-	19,5/26/2/2,5/0,25	Kapitola 2.3.2
B 0.5 %	42/53/4/0	21/26,5/0,5/0	-	19,5/26/2/2,5/0,5	Kapitola 2.3.2
B 0.75 %	42/53/4/0	21/26,5/0,5/0	-	19,5/26/2/2,5/0,75	Kapitola 2.3.2
B 1.1 %	42/53/4/0	21/26,5/0,5/0	-	19,5/26/2/2,5/1,1	Kapitola 2.3.2
B 1.5 %	42/53/4/0	21/26,5/0,5/0	-	19,5/26/2/2,5/1,5	Kapitola 2.3.2
B _A 0 %	42/53/4/1	21/26,5/2/0,5	39/52/4/5	19,5/26/2/2,5/0	Kapitola 2.3.1
B _A 0.25 %	42/53/4/1	21/26,5/2/0,5	-	19,5/26/2/2,5/0,25	Kapitola 2.3.2
B _A 0.5 %	42/53/4/1	21/26,5/2/0,5	-	19,5/26/2/2,5/0,5	Kapitola 2.3.2
B _A 0.75 %	42/53/4/1	21/26,5/2/0,5	-	19,5/26/2/2,5/0,75	Kapitola 2.3.2
B _A 1.1 %	42/53/4/1	21/26,5/2/0,5	-	19,5/26/2/2,5/1,1	Kapitola 2.3.2
B _A 1.5 %	42/53/4/1	21/26,5/2/0,5	-	19,5/26/2/2,5/1,5	Kapitola 2.3.2



Obrázek 12 - Aparatura pro emulzní polymeraci: 1 - míchadlo, 2 - zpětný chladič, 3 - přívod monomerů, 4 - přívod inertního plynu (N_2), 5 - polymerační reaktor, 6 - vodní lázeň, 7 - termostat, 8 - emulgační baňka, 9 - rychloběžné míchadlo

2.3.1 Postup syntézy latexů bez obsahu nanočástic MgO

Inkorporace nanočástic MgO nebyla provedena při syntéze latexových systémů A a A_A 0 % resp. B a B_A 0 %. Příprava těchto latexů je uvedena v postupu níže. Navážky jednotlivých komponent a složení polymeračního systému jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4.

Destilovaná voda spolu s emulgátorem (Disponil FES 993) byla přidána do reaktoru opatřeného kotvovým míchadlem a přívodem inertního plynu (N₂). Průtok inertního plynu byl nastaven tak, aby došlo k průchodu bublin vodním uzávěrem zpětného chladiče. Reaktor byl vyhřát na teplotu 85 °C.

Odpovídající složení monomerů I (MMA, BA, KMA) bylo přidáno spolu s destilovanou vodou a emulgátorem do emulgační baňky opatřené malým míchadlem, které slouží pro vytvoření emulze monomerů. Do zhomogenizované emulze byl následně přidán do reaktoru a emulgační baňky iniciátor (NH₄)₂S₂O₈ a za neustálého promíchávání směsi byl spuštěn příkap emulze monomerů. Doba příkapávání činila 60 minut. Po ukončení příkapu byla směs udržována po dobu 15 minut na 85 °C.

Mezitím bylo do emulgační baňky přidáno odpovídající složení monomerů II. V prvním kroku byl rozpuštěn monomer DAAM v destilované vodě a následně došlo k přidavku monomerů (MMA, BA, KMA), emulgátoru a iniciátoru. Po zhomogenizování emulze v emulgační baňce byl ihned spuštěn příkap. Doba příkapávání byla znovu 60 minut.

Po ukončení příkapu emulze monomerů II byl celý systém za neustálého promíchávání udržován po dobu 120 minut při teplotě 85 °C. Následně byl vzniklý latex za neustálého míchání v reaktoru pod inertní atmosférou ochlazen na teplotu 25 °C, přefiltrován do PE lahve a uložen.

2.3.2 Postup syntézy latexů s obsahem nanočástic MgO

Inkorporace nanočástic byla provedena při syntéze latexových systémů B a B_A 0,25 – 1,5 % synt. MgO následujícím postupem. Veškeré navážky komponent a složení polymeračního systému jsou uvedeny v tabulkách 3 a 5.

V prvním kroku byla připravena suspenze nanočástic MgO, kdy nejprve do Erlenmayerovy baňky byly předloženy monomery II (MMA a BA) spolu s práškem nanočástic (MgO). Za pomoci dispergátoru SilentCrusher M (Heidolph, Německo) byla směs dispergována při otáčkách cca 20 000 rpm, po dobu přibližně 30 minut.

V průběhu dispergace monomerní suspenze nanočástic byl stejným způsobem, jako při přípravě latexů bez nanočástic MgO, připraven reaktor a emulze monomeru I.

Po spuštění příkapu emulze monomerů I do reaktoru byla monomerní suspenze MgO v Erlenmayerově baňce přemístěna do ultrazvukové lázně na cca 1 hodinu. Po vyjmutí byla suspenze opět přibližně 10 minut dispergována při otáčkách 20 000 rpm a následně smíchána se zbylými složkami polymerního systému (emulgátor Disponil FES 993, KMA a vodný roztok DAAM) pro přípravu emulze monomerů II. Výsledná emulze byla znovu dispergována přibližně 3 minuty a následně byla přelita do emulgační baňky spolu s roztokem iniciátoru. Ihned po přidavku byl spuštěn příkap emulze do reaktoru po dobu 60 minut.

Po ukončení příkapu emulze monomerů II byla směs udržována při teplotě 85 °C po dobu 120 minut. Následně byl vzniklý latex za neustálého míchání v reaktoru pod inertní atmosférou ochlazen na teplotu 25 °C, přefiltrován do PE lahve a uložen.

Tabulka 4 – Složení polymeračního systému pro latexy A a A_A NaOH

Násada do reaktoru	[g]
Voda	110
Emulgátor	1
Roztok iniciátoru*	30,8
Emulze monomerů I	[g]
Voda	160
Emulgátor	14,8
Monomery I	200
Roztok iniciátoru*	30,8
Emulze monomerů II	[g]
Voda	180
Emulgátor	14,8
Monomery II	200
Roztok iniciátoru*	30,8

*Roztok iniciátoru je tvořen 30 ml H₂O + 0,8g (NH₄)₂S₂O₈.

Tabulka 5 – Složení polymeračního systému pro latexy B a B_A
(synt. MgO, NaOH, NH₃, AMP, ex. MgO)

Násada do reaktoru	[g]
Voda	27,5
Emulgátor	0,25
Roztok iniciátoru *	7,7
Emulze monomerů I	[g]
Voda	40
Emulgátor	3,7
Monomery I	50
Roztok iniciátoru *	7,7
Emulze monomerů II	[g]
Voda	65
Emulgátor	3,7
Monomery II	50
Navážka MgO**	0,25 – 1,5
Roztok iniciátoru *	7,7

* Roztok iniciátoru je tvořen 7,5 ml H₂O + 0,2g (NH₄)₂S₂O₈.

**Hmotnost navážky nanočástic MgO se odvíjí od teoretické obsahu MgO v latexu (B a B_A synt. MgO).

U latexů A 0 %, A_A 0 %, B 0 % a B_A 0 %, u nichž nebyly při syntéze inkorporovány nanočástice na bázi MgO, bylo pomocí různých alkalizačních činidel systematicky upravováno pH. Přehled označení takto připravených vzorků spolu s jejich pH a použitým alkalizačním činidlem je uveden v tabulkách 6 – 7 resp. 9 – 11 a 14 – 16.

Tabulka 6 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu A 0 % alkalizovaných pomocí 1M vodného roztoku NaOH

Série 1 /Řada 1	Označení vzorku	Výchozí latex	Externí alkalizační činidlo	pH
A NaOH	A 0 %	A 0 %	-	3,75
	A NaOH (1)		1M NaOH	6
	A NaOH (2)			7
	A NaOH (3)			8
	A NaOH (4)			9
	A NaOH (5)			10
	A NaOH (6)			11

Tabulka 7 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu A_A 0 % alkalizovaných pomocí 1M vodného roztoku NaOH

Série 1/Řada 2	Označení vzorku	Výchozí latex	Externí alkalizační činidlo	pH
A _A NaOH	A _A 0 %	A _A 0 %	-	3,75
	A _A NaOH (1)		1M NaOH	6
	A _A NaOH (2)			7
	A _A NaOH (3)			8
	A _A NaOH (4)			9
	A _A NaOH (5)			10
	A _A NaOH (6)			11

pH latexů B synt. MgO 0,25 – 1,5 %, B_A synt. MgO 0,25 – 1,5 % a rovněž i B ex. MgO 0,25 – 1,5 % a B_A ex. MgO 0,25 – 1,5 %, u nichž byl při syntéze nebo externě inkorporován různý podíl nanočástic MgO, nebylo systematicky upravováno pomocí alkalizačních činidel. Tyto latexy vykazovaly charakteristické pH dané výchozím obsahem nanostrukturního MgO. Přehled označení těchto vzorků spolu s jejich pH je uveden v tabulkách 8, 12, 13 a 17.

Tabulka 8 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků B synt. MgO 0–1,5 %, u nichž byl při syntéze inkorporován různý podíl nanočástic MgO

Série 2/Řada 1	Označení vzorku	Externí alkalizační činidlo	pH
B synt. MgO	B 0 %	-	3,75
	B 0,25 % synt.		6,34
	B 0,5 % synt.		6,38
	B 0,75 % synt.		7,69
	B 1,1 % synt.		9,16
	B 1,5 % synt.		10,25

Tabulka 9 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B 0 % alkalizovaných pomocí 1M vodného roztoku NaOH

Série 2 /Řada 2	Označení vzorku	Výchozí latex	Externí alkalizační činidlo	pH
B NaOH	B 0 %	B 0 %	-	3,75
	B NaOH (1)		NaOH	6,34
	B NaOH (2)			6,38
	B NaOH (3)			7,69
	B NaOH (4)			9,16
	B NaOH (5)			10,25

Tabulka 10 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B 0 %
alkalizovaných pomocí 10 % vodného roztoku NH₃

Série 2/Řada 4	Označení vzorku	Výchozí latex	Externí alkalizační činidlo	pH
B NH ₃	B 0 %	B 0 %	-	3,75
	B NH ₃ (1)		NH ₃	6,34
	B NH ₃ (2)			6,38
	B NH ₃ (3)			7,69
	B NH ₃ (4)			9,16
	B NH ₃ (5)			10,25

Tabulka 11 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B 0 %
alkalizovaných pomocí 10 % vodného roztoku AMP

Série 2/ Řada 3	Označení vzorku	Výchozí latex	Externí alkalizační činidlo	pH
B AMP	B 0 %	B 0 %	-	3,75
	B AMP (1)		AMP	6,34
	B AMP (2)			6,38
	B AMP (3)			7,69
	B AMP (4)			9,16
	B AMP (5)			10,25

Tabulka 12 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B 0 % alkalizovaných pomocí externího přídatku nanostrukturního MgO

Série 2/Řada 5	Označení vzorku	Výchozí latex	Externí alkalizační činidlo	pH
B ex. MgO	B 0 %	B 0 %	-	3,75
	B 0,25 % ex		MgO	7,6
	B 0,5 % ex			8,01
	B 0,75 % ex			8,5
	B 1,1 % ex			9,12
	B 1,5 % ex			9,92

Tabulka 13 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků B_A synt. MgO 0–1,5 %, u nichž byl při syntéze inkorporován různý podíl nanočástic MgO

Série 2/Řada 6	Označení vzorku	Externí alkalizační činidlo	pH
B _A synt. MgO	B _A 0 %	-	3,75
	B _A 0,25 % synt.		6,1
	B _A 0,5 % synt.		7,12
	B _A 0,75 % synt.		7,28
	B _A 1,1 % synt.		8,63
	B _A 1,5 % synt.		9,8

Tabulka 14 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B_A 0 % alkalizovaných pomocí 1M vodného roztoku NaOH

Série 2 /Řada 7	Označení vzorku	Výchozí latex	Externí alkalizační činidlo	pH
B _A NaOH	B _A 0 %	B _A 0 %	-	3,75
	B _A NaOH (1)		NaOH	6,34
	B _A NaOH (2)			6,38
	B _A NaOH (3)			7,69
	B _A NaOH (4)			9,16
	B _A NaOH (5)			10,25

Tabulka 15 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B_A 0 % alkalizovaných pomocí 10 % vodného roztoku NH₃

Série 2/Řada 8	Označení vzorku	Výchozí latex	Externí alkalizační činidlo	pH
B _A NH ₃	B _A 0 %	B _A 0 %	-	3,75
	B _A NH ₃ (1)		NH ₃	6,34
	B _A NH ₃ (2)			6,38
	B _A NH ₃ (3)			7,69
	B _A NH ₃ (4)			9,16
	B _A NH ₃ (5)			10,25

Tabulka 16 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B_A 0 % alkalizovaných pomocí 10 % vodného roztoku AMP

Série 2/ Řada 9	Označení vzorku	Výchozí latex	Externí alkalizační činidlo	pH
B _A AMP	B _A 0 %	B _A 0 %	-	3,75
	B _A AMP (1)		AMP	6,34
	B _A AMP (2)			6,38
	B _A AMP (3)			7,69
	B _A AMP (4)			9,16
	B _A AMP (5)			10,25

Tabulka 17 – Přehled označení a hodnot pH latexových vzorků na bázi latexu B_A 0 % alkalizovaných pomocí externího přídatku nanostrukturálního MgO

Série 2/ Řada 10	Označení vzorku	Výchozí latex	Externí alkalizační činidlo	pH
B _A ex. MgO	B _A 0 %	B _A 0 %	-	3,75
	B _A 0,25 % ex		MgO	7,73
	B _A 0,5 % ex			7,83
	B _A 0,75 % ex			8,7
	B _A 1,1 % ex			-
	B _A 1,5 % ex			-

Pozn. Vzorky B_A 1,1 – 1,5 % ex nebylo možné vyhodnotit z důvodu ztráty koloidní stability.

2.4 Příprava a charakterizace latexů

2.4.1 pH podle ČSN EN ISO 787-9

Před měřením byl nejprve přístroj nakalibrován dvojicí technických pufrů. Následně bylo provedeno proměření vzorku jeho promícháním a setrváním do ustálení potenciálu na displeji přístroje. pH u každého vzorku bylo měřeno 3x a výsledná hodnota byla zaznamenána, jako aritmetický průměr všech tří hodnot. Mezi každým měřením byla elektroda pročištěna destilovanou vodou a osušena proužkem filtračního papíru. Po tomto úkonu byla opět ponořena. Případné odchylky od teoretického pH byly upraveny příslušnými činidly.

2.4.2 Dynamický rozptyl světla

Dynamický rozptyl světla (DLS-Dynamic light scattering) je jednou z nejpoužívanějších metod pro měření velikosti částic rozptýlených v kapalině. V DLS dochází k interakci laserového paprsku s částicí v kapalině. Každá částice podléhá tzv. Brownovu pohybu, vlivem tepelně vyvolaných srážek mezi částicemi a molekulami rozpouštědla. Při dopadu laserového paprsku na částici dochází ve velmi krátkých okamžicích k její fluktuaci závislé na její velikosti. Intenzita rozptýleného světla je pak měřena vždy pod určitým úhlem. Rychlost změny intenzity je následně vypočtena a převedena na průměrný difuzní koeficient. Velikost částice je poté odvozena z hodnoty Brownova pohybu částice, vyjádřené jako difuzní koeficient a dosazena do Stokes – Einsteinovi rovnice (3):

$$D_h = \frac{kT}{(3\pi\eta D)} \quad (3)$$

Kde platí, že D_h – hydrodynamický průměr

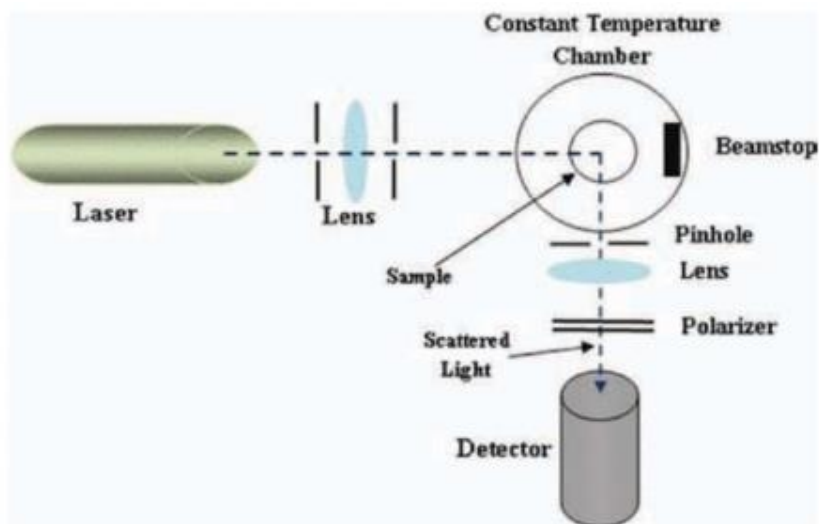
k – Boltzmanova konstanta

T – absolutní teplota

η – viskozita

D – difuzní koeficient

Princip metody DLS je založen na skutečnosti, že každá částice rozptyluje paprsek ve všech směrech. Z toho vyplývá, že intenzita rozptylu závisí na velikosti a úhlu rozptylu a rovněž na relativním refrakčním indexu částice. Celková intenzita rozptylu je ovlivněna v dané situaci a úhlu polohou částice. Vlivem neustálého pohybu částic dochází ke změnám intenzity rozptylu.



Obrázek 13 – Schéma DLS přístroje

2.4.3 MFFT

Definice minimální filmtvorné teploty (MFFT – Minimal film forming temperature) je popsána jako nejnižší teplota latexu nebo emulze, při které dojde k jeho koalescenci a transformace do tenkého kontinuálního filmu. Jedná se o charakterizační metodu, při které je vzorek za pomoci pravítka nařten na poniklovanou podložku s určitým teplotním spádem. Proud vzduchu, který je zabudován pod krytem přístroje, umožňuje rychlejší zasychání filmu. Interval teplot byl nastaven tak, aby se přechod nacházel přibližně uprostřed kovové desky. Následně se poté vyhodnotí MFFT v místě, ve které došlo k přechodu mezi jednolitým čirým filmem a popraskaným.

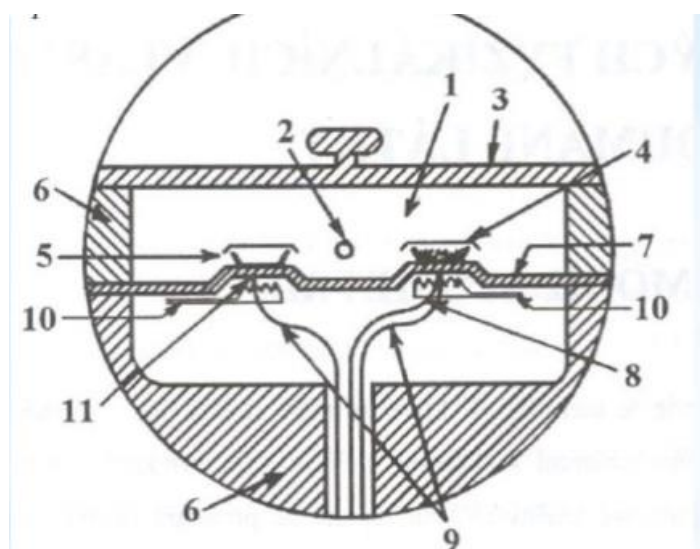
2.4.4 Viskozita podle ČSN ISO 2555

Pro určení viskozity jednotlivých vzorků byl použit rotační viskozimetr typu válec-válec skládající se ze sady čtyř vřeten LV 1-4. Tento typ je založen na jevu unášivého toku, který probíhá mezi paralelními deskami. Desky představují nádobu ve tvaru válce o poloměru R , ve kterém se otáčí válec o poloměru r ponořený do kapaliny. Vztah mezi smykovou rychlostí (D) a smykovým napětím (τ) je stanoven ze závislosti mezi úhlovou rychlostí (ω) a kroutícím momentem (M_k) pružiny. Měření bylo provedeno při různých otáčkách a s takovými typy vřeten, aby měření vykazovalo hodnoty kroutícího momentu pružiny v intervalu 10 – 100 %. Po ustálení, nebo nejdéle po 30s měření od počátku otáčení vřeten, byla odečtena hodnota zdánlivé viskozity z displeje přístroje. U každého vzorku byly pořízeny 3 hodnoty, z těchto hodnot byl proveden aritmetický průměr.

2.5 Metody stanovení vlastností latexových filmů a nátěrů

2.5.1 Teplota skelného přechodu

Metodou diferenciální kompenzační kalorimetrie (viz. Obr. 14) (DSC-Differential Scanning Calorimetry) byla zjištěna teplota skelného přechodu (T_g). Princip metody je založen na udržení stejných teplot vzorku a standardu. Měří se elektrický příkon, který se dodává do vzorku (endotermní děj) nebo do standardu (exotermní děj) při zachování $\Delta T=0$. Měřicí přístroj je složen ze dvou nádobek z platiny, z nichž každá obsahuje vlastní teplotní snímač a mikropříhřev. Měření bylo provedeno v intervalu teplot 65 – 120 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Všechna měření byla provedena na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice. Pro každý vzorek bylo uděláno jedno měření.



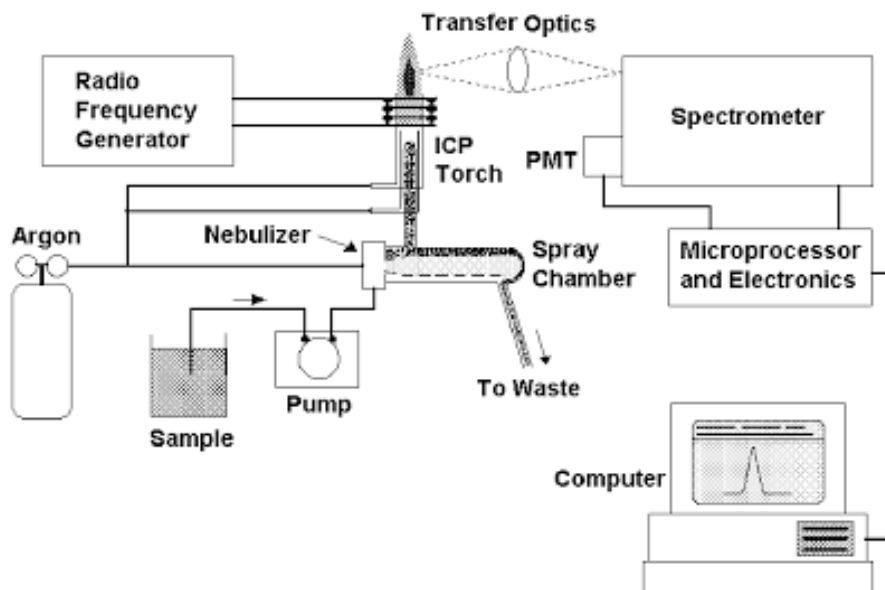
(1 - pracovní komůrka, 2 - trubice pro zavádění plynu, 3 - víčko pracovní komůrky, 4 - nosič vlastního vzorku, 5 - nosič srovnávacího vzorku, 6 - blok, 7 - teplotní čidlo tvořící základnu z materiálu konstantan, 8 - větev termoelektrického článku z alumelu, 9 - větev termoelektrického článku z chromelu, 10 - mikropříhřevné zařízení, 11 - srovnávací spoj u nosiče, na pravé straně měřicí spoj termoelektrického článku)

Obrázek 14 – Popis DSC přístroje

2.5.2 ICP-OES

Metoda optické emisní spektroskopie za použití indukčně vázaného plazmatu (ICP-OES) je založena na záření emitovaném jednotlivými prvky obsažených ve vzorku. Za pomoci mlžné komory je převeden vzorek do aerosolu a přiveden do plazmatu. Vysoká teplota plasmy má za následek převedení atomů do jejich excitovaného stavu a zároveň dojde k odpaření všech ostatních hlavních složek obsažených ve vzorku. Vzniklé záření, způsobené přechodem atomů z jejich excitovaného stavu zpět, je zachyceno a převedeno do spektrometru. Velikost intenzity záření odpovídá počtu atomů obsažených v plazmatu a koncentraci měřené látky ve vzorku. Přítomnost kovu je pak určena z polohy emisních čar. Měření obsahu Mg ve vzorku proběhlo za následujících podmínek:

- Rychlost průtoku vzorku (aerosol) 1,5ml/min
- Příkon plazmatu (Ar) 1000 W
- Měření provedla společnost MemBrain s.r.o. sídlící ve Stráži pod Ralskem.



Obrázek 15 – Schéma ICP-OES

2.5.3 Stanovení obsahu popela dle normy ČSN EN ISO 3451-1

Do muflové pece vyhřáté na teplotu 600 °C byl vložen prázdný žíhací kelímek. Kelímek byl vyžihán do konstantní hmotnosti a poté byl ponechán jednu hodinu k vychladnutí v exsikátoru na laboratorní teplotu. Vychladlý kelímek byl zvážen za pomoci analytických vah a předem vysušený a zvážený vzorek latexového filmu byl do něj vložen. Kelímek se vzorkem byl následně ponechán v muflové peci po dobu 30 minut. Následně se opakoval celý postup znova až do vyžihání do konstantní hmotnosti. Obsah popela hm % byl vyjádřen podle vzorce (4).

$$\text{obsah popela } [\%] = \frac{m_1}{m_0} * 100 \quad (4)$$

Kde platí že, m_0 — hmotnost suché navážky v g

m_1 — hmotnost získaného popela v g

2.5.4 Methylethylketonová zkouška podle ASTM D 4752

Princip zkoušky je založen na měření odolnosti nátěrového filmu, vůči schopnostem methylethylketonu (MEK) efektivně rozpouštět polymerní řetězce nebo vyvolat botnání polymerní sítě. Za pomoci vatové tyčinky namočené v MEKu je přejížděno po nátěru z jedné strany na druhou. Čas, při kterém dojde k porušení filmu, je poté zaznamenán.

2.5.5 Extrahovatelný podíl podle ČSN EN ISO 6427

Podstata této metody je extrakce solu z nátěru každého latexu a stanovení jeho podílu. Vzorek latexového filmu je odlit do silikonové desky a vzniklý film je poté po několik týdnů ponechán při pokojové teplotě ve vakuové sušárně, aby byl zbaven téměř veškerého obsahu H_2O . Sol je ze vzorku extrahován tetrahydrofuranem (THF). Aparatura pro extrakci se skládá ze Soxhletova extraktoru (100 ml), chladiče (kuličkový, spirálový). Baňka s 200 ml THF, usazena v topném hnízdě, byla napojena na extraktor. Doba extrakce je 24 při teplotě varu rozpouštědla. Do soxhletu byla vložena celulózová patrona o rozměrech 33/94/1,5 — 2 mm ($d_{\text{vnitřní}}/V/t_{\text{stěny}}$). Patrona byla předem vysušena do konstantní hmotnosti a zvážena na analytických vahách. Vzorek, jehož hmotnost byla rovněž zjištěna předem na analytických

vahách, byl vložen do patrony. Po ukončení extrakce byla ponechána patrona se vzorkem v sušárně při teplotě 75 °C, kde byla vysušena do konstantní hmotnosti. Podíl solů v hm % byl získán ze vzorce (5):

$$sol = \frac{m_0 - (m_1 - m_2)}{m_0} * 100 \quad (5)$$

Kde platí že, m_0 — hmotnost vzorku před extrakcí [g]

m_1 — hmotnost patrony se vzorkem po extrakci [g]

m_2 — hmotnost suché patrony [g]

2.5.6 Absorpce vody

Toto měření spočívá v monitorování hmotnostního přírůstku vzorku latexu, který je ponořen do destilované vody po určitý časový úsek. Měření je prováděno vždy na 3 vzorcích od každého latexu. Výsledná hodnota je potom uvedena, jako aritmetický průměr měření. Před zahájením zkoušky je každý vzorek zvážen na analytických vahách a poté pravidelně proměřen v intervalu 1, 2, 3, 14, 30 dnů. Výsledná absorpce vody v hm. % je vypočtena podle vzorce (6):

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (6)$$

Kde platí, že m_0 — hmotnost suchého vzorku

m_1 — hmotnost vzorku po vytažení

Po 30 dnech byly všechny vzorky vysušeny v sušárně do konstantní hmotnosti. Všechny vzorky byly ponechány v sušárně při 40 °C přibližně po dobu jednoho týdne. Následně byly zváženy a dle vzorce byl vypočten podíl vodorozpustných látek.

$$X = \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) * 100 \quad (7)$$

Kde platí, že X – obsah vodorozpustných látek v hm. %

m_0 – hmotnost suchého vzorku

m_1 – hmotnost vysušeného vzorku po 30 dnech vystavení ve vodě

2.5.7 Určení morfologie nanočástic MgO metodou skenovací elektronové mikroskopie

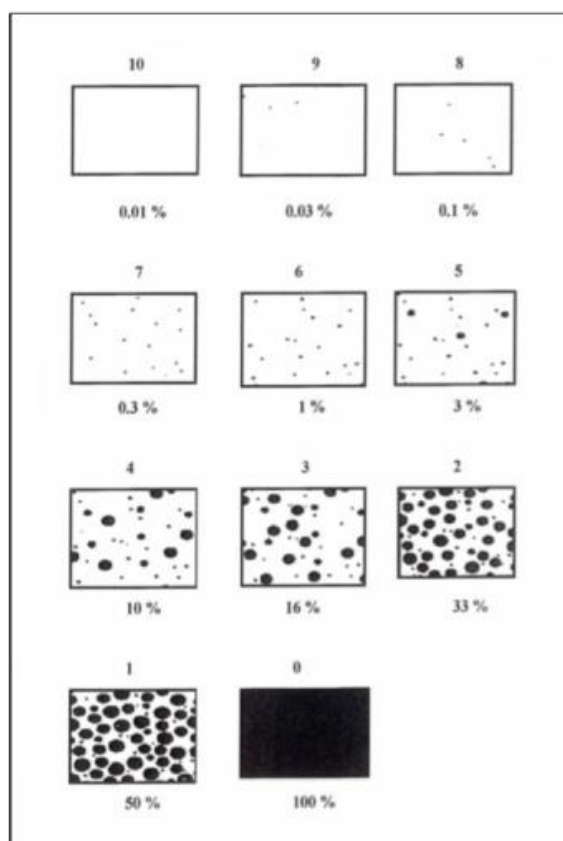
Pro určení morfologie nanočástic MgO přidanych při syntéze latexových systémů a rozložení nanočástic v připravených nátěrových filmech byla použita skenovací elektronová mikroskopie. V prvním kroku byly vzorky pokryty tenkou vrstvou zlata (tloušťka 0,20 – 0,25 nm) za použití přístroje SCD 050 (Balzers). Vzorky byly pozorovány v režimu zpětně odražených a sekundárních elektronů (urychlovací napětí 30 kV a zvětšení 1 000 až 30 000). Měření obou vzorků bylo provedeno v Centru materiálů a nanotechnologií (CEMNAT) Univerzity Pardubice.

2.5.8 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Metodou FTIR bylo zjištěno složení filmů bez a s obsahem nanočástic MgO. Metoda je založena na schopnosti molekul vzorku absorbovat infračervené záření. Absorpce dojde ke změnám rotačně-vibračních energetických stavů, v důsledku změn jejich dipól momentu. Tato metoda se široce používá pro identifikaci organických sloučenin a anorganických látek. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací využívá převodu příchozího signálu Fourierovou transformací na infračervené spektrum.

2.5.9 Urychlena metoda pro stanovení bleskové koroze

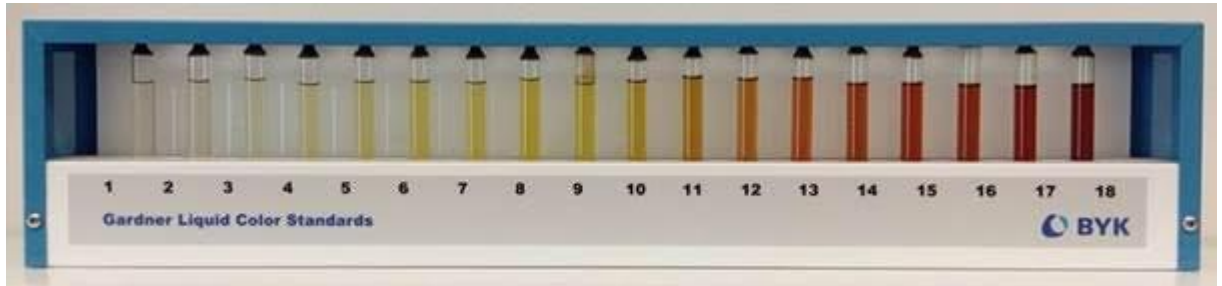
Metoda určena pro zjištění korozní odolnosti ve velmi krátkém časovém úseku pro systémy vodou ředitelných nátěrových hmot. Za pomoci nanášecího pravítka se štěrbinou o velikosti 120 μm byl připraven nátěr na ocelovém plíšku. V závislosti na složení latexu byly nátěry ponechány 2 hodiny zasychat buď při laboratorní teplotě nebo v sušárně při teplotě 50 $^{\circ}\text{C}$ (platí pro latexy A_A NaOH a A NaOH, které měli zvýšené T_g vlivem rozdílného složení). Po zaschnutí bylo posouzeno korozní chování podle stupnice ASTM D 610 (Obr. 16). Vzorky byly poté ponechány v lednici při teplotě 4 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 16 až 17 hodin. Následující den byly vzorky vyjmuty, překryty filtračním papírem, který byl za pomoci stříčky navlhčen destilovanou vodou a překryt sklem po dobu 2 hodin. Následně byly vzorky osušeny a korozní chování bylo opět posouzeno podle stupnice ASTM D 610.



Obrázek 16 – Stupnice pro hodnocení korozních projevů ASTM D 610

2.5.10 Hodnocení bleskové koroze podle Gardnerovy stupnice

Hodnocení bleskové koroze podle normy ČSN EN ISO 4630 bylo prováděno pomocí Gardnerovy řady barevných standardních roztoků (1-18). Porovnána byla barva panelu z uhlíkaté oceli po 2 hodinách po aplikaci transparentního nátěrového filmu s řadou barevných standardních roztoků (viz. Obr. 17).



Obrázek 17 – Gardnerova řada barevných standardních roztoků od společnosti BYK

2.5.11 Metoda měření zbledání nátěrů vystavených kontaktu s vodou

Měření velikosti zbledání nátěrů na skleněných podložkách bylo provedeno na spektrometru ColorQuest XE (Hunterlab, USA). Vyšší míra zbledání byla pozorována jako pokles transmitance při vlnové délce ($\lambda=500\text{nm}$). U každého vzorku bylo zkušební místo nejprve změřeno a poté bylo pokryto vatou, která byla namočená v destilované vodě a přikryta Petriho miskou. Po 1 hodině byla vata sejmuta z nátěru, místo bylo lehce osušeno a proměřeno. Měření transmitance probíhalo vždy na 3 místech nátěru. Po ukončení měření byla vata opět umístěna na zkušební místo nátěru. Zkušební místo bylo proměřeno po 1,3,7 a 24 hodinách od přiložení mokré vaty na nátěr. Míra zbledání nátěru byla vypočtena podle vzorce (8):

$$Z[\%] = \frac{T_0 - T_t}{T_0} * 100 \quad (8)$$

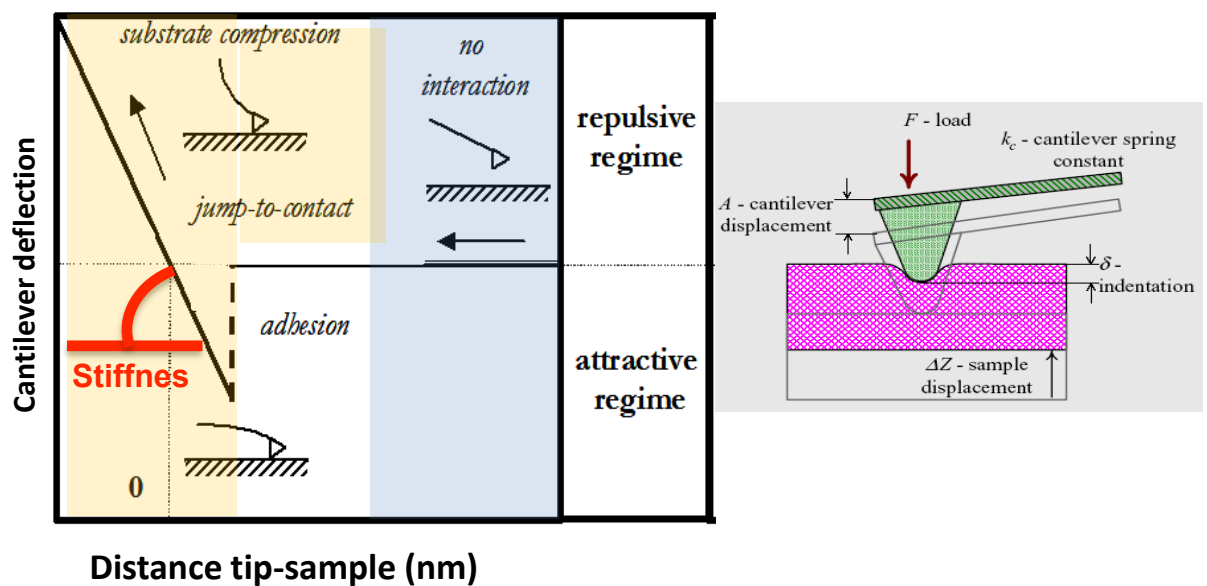
Kde platí, že Z – míra zbledání

T_0 – transmitance na počátku

T_t – transmitance vzorku v čase t

2.5.12 Mechanické vlastnosti

Pro ověření mechanických vlastností byly některé vzorky měřeny v módu silové spektroskopie. Tato metoda spadá pod skupinu metod mikroskopie atomárních sil. Je založena na zatlačování mechanického hrotu do materiálu a sledování odezvy výchylky hrotu (tj. síly mezi hrotem a vzorkem) pro různé hloubky zatlačení. Pokud je vzdálenost hrotu velká, není měřitelná interakce mezi hrotem a vzorkem. Při dalším přiblížení dojde ke tvorbě adhezních sil mezi vrstvou vody a hrotem, což se na spektru projeví okamžitým růstem přitažlivých sil. Ty jsou ale při dalším přiblížení/zatlačení hrotu do vzorku převýšeny odpudivými silami, jak hrot indentuje materiál. Závislost mezi působící odpudivou silou na vzdálenosti je lineární a odpovídá Hookově odporu pružiny (tuhosti materiálu). Schematicky je toto znázorněno na Obr. 17.



Obrázek 18 – Schéma principu měření metodou AFM.

2.5.13 Stanovení síťové hustoty

Pro metodu stanovení síťové hustoty byly nejprve ze všech filmů vystřiženy vzorky o hmotnosti 0,5 – 1 g. Všechny vzorky byly nejprve předem pečlivě zváženy na analytických vahách. Následně byly vzorky umístěny do lékovek naplněných toluenem a ponechány po dobu jednoho týdne při teplotě 40 °C v horkovzdušné sušárně. Při ponechání filmu za zvýšené teploty dojde k jeho naboťání, v důsledku přítomnosti toluenu. Na sítku, pečlivě osušen a opět zváženy na analytických vahách. Pro výpočet průměrné molekulové hmotnosti mezi uzly (M_c) a hustoty zesíťení polymeru (vyjádřené jako moly polymerních uzlů/cm³ polymerní sítě) byly použity následující rovnice:

$$M_c = \frac{V_1 \rho_p [\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2}]}{-[\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2]} \quad (9)$$

$$\phi = \frac{W_p \rho_s}{W_p \rho_s + W_s \rho_p} \quad (10)$$

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (11)$$

$$\text{Hustota zesíťení} = \frac{\rho_p}{M_c} \quad (12)$$

Pro rovnice 9–12 platí, že V_1 = molární objem toluenu (106,3 cm³/mol).
 ρ_p = hustota měřeného polymeru (1,11 g/cm³ platí pro BA/MMA/KMA v poměru 53/43/4 a 1,12 pro druhou sérii v poměru 42/53/4).

ρ_s = hustota toluenu (0,8669 g/cm³)

Φ = objemový podíl zgelovaného polymeru ve zbotnalém gelu.

W_p a W_s = hmotnostní podíl zgelovaného polymeru a rozpouštědla (toluen) ve zbotnalém gelu.

χ = interakční parametr mezi polymerem a rozpouštědlem

δ_1 = parametr rozpustnosti polymeru (9,18 (cal/cm³)^{1/2} platí pro první sérii BA/MMA/KMA v poměru 53/43/4 a (9,19 (cal/cm³)^{1/2} plat pro druhou sérii v poměru 53/43/4

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

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Charakterizace latexových systémů

3.1.1 Vlastnosti připravených latexů

Technikou emulzní radikálové polymerace byly připraveny dvě série latexů. Série se od sebe vzájemně lišily obsahem monomerů a použitým alkalizačním činidlem, přičemž do určitých latexů byly jako alkalizační činidlo při jejich syntéze začleněny či externě přidány nanočástice MgO.

První série obsahovala dvě řady latexů s označením A a A_A (malý index A značí přítomnost vnitřního zesíťení), které se lišily stupněm zesíťení latexového polymeru. U této série byl použit jako alkalizační činidlo 1M roztok NaOH. Obě řady se skládaly ze sedmi latexů s odlišnou hodnotou pH viz. tabulka 18.

Druhá série latexů se skládala, celkem z 10 řad latexů nesoucích označení B a B_A. Jednotlivé řady latexů se lišily typem použitého alkalizačního činidla. Jako alkalizační činidla byla použita: NH₃, AMP, NaOH, externě přidané nanočástice MgO a nanočástice MgO přidané při syntéze. Každá řada obsahovala 6 vzorků latexů s odlišným pH, viz. Tabulky 19 a 20. Sušina první série latexů činila 40,6 % a tato série obecně vykazovala zanedbatelné množství koagulátu (0 – 0,5 %). U druhé série se její hodnota pohybovala mezi 37,51 – 36,52 % pro latexy B resp. 37,19 – 36,41 pro latex B_A v závislosti na přídavku nanočástic. U latexů obsahujících nanočástice přidané během kopolymerace docházelo ke vzniku koagulátu, a tudíž reálná hodnota sušiny byla nižší oproti teoretické (39,08 – 39,43 %). Množství koagulátu pak bylo vypočteno pro 0 % MgO 0,42 %, pro 0,25 % MgO 0,63 %, pro 0,5 % MgO 2,17 %, pro 0,75 % MgO 3,58 %, pro 1,1 % MgO 6,05 % a pro 1,5 % MgO 7,73 % v případě latexů B. Pro latexy B_A byla hodnota koagulátu vypočtena pro 0 % MgO 0,53 %, pro 0,25 % MgO 0,81 %, pro 0,5 % MgO 1,34 %, pro 0,75 % MgO 3,71 %, pro 1,1 % MgO 6,35 % a pro 1,5 % MgO 7,96 %.

Hodnota pH první série byla pro oba latexy neobsahující NaOH stejná 3,75. Nízká hodnota je dána zejména sulfátovými skupinami, které se vyskytují v disperzním prostředí latexu jako produkt reakce iniciátoru s vodou a také v menší míře i karboxylovými a sulfátovými skupinami na povrchu polymerních částic, které zde vznikly reakcí iniciátoru

s monomery, kopolymerací KMA a adsorpcí molekul emulgátoru. S postupným přidavkem roztoku 1M NaOH bylo docíleno zvýšení pH, jak je znázorněno v tabulce 18.

U druhé série byly hodnoty pH latexů B 0 % a B_A 0 % bez alkalizačních činidel stejné, jako v případě první série. pH latexů B a B_A v rámci jednotlivých řad bylo systematicky řízeno pomocí jednotlivých alkalizačních činidel (NaOH, NH₃ a AMP) na hodnotu pH odpovídající konkrétnímu latexu (B synt. MgO a B_A synt. MgO), které byly syntetizovány za přítomnosti zvoleného množství nanočástic MgO (viz. Tab. 3). V případě latexů s externím přidavkem (B a B_A ex. MgO) nebyla provedena úprava na pH výše zmíněných latexů. Byl proveden přídavek odpovídající vždy teoretickému množství nanočástic obsažených v latexech B a B_A synt. MgO. Veškeré hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 19 a 20.

Viskozita vzorků latexů v obou řadách první série vykazuje rostoucí tendenci. Rovněž byl zaznamenán skokový nárůst viskozity při pH 8 až 9. Růst viskozity je dán zvětšením objemu latexových částic vlivem alkalizace latexu a lze ji popsat fenoménem tzv. „alkali-swelling“, kdy ionizací karboxylových skupin dochází k nárůstu elektrostatických repulzních sil spolu s výraznou absorpcí vody. U latexů s přítomností vnitřního zesílení pozorujeme nižší nárůst viskozity oproti latexům bez tohoto typu zesílení. Příčinnou by mohla být snížená mobilita polymeru a horší difuze alkalizačního činidla do vnitřní struktury latexové částice vedoucí k nižšímu stupni ionizace přítomných karboxylových skupin. Více pravděpodobné je však snížení elasticity polymeru vlivem zesílení, které brání výraznějšímu botnání latexových částic vodou. Dále byla změřena velikost částic metodou DLS, v obou případech byly pozorovány skokové změny při pH 9 (A NaOH) resp. 10 (A_A NaOH), kdy došlo k jejímu výraznějšímu nárůstu. Hodnoty zeta potenciálu (neboli elektrostatické stability částic) vykazovaly v případě latexových vzorků A NaOH mírný nárůst až do hodnoty pH 8, následně došlo k poklesu, který již nebyl doprovázen změnami. Latexové vzorky A_A NaOH vykazovaly podobné chování s tím rozdílem, že nárůst absolutní hodnoty zeta potenciálu se zastavil při pH 9, poté opět došlo k mírnému poklesu. Zvyšující se obsah alkalizačního činidla (NaOH) má tedy částečně vliv na změnu stability latexového systému.

U druhé série latexů docházelo k nárůstu viskozity pouze u latexových řad, kde byla použita jako alkalizační činidla NaOH, AMP a NH₃. U těchto řad je možné pozorovat

skokovou změnu viskozity v oblastech s vyšším pH. Zejména pak u latexů alkalizovaných NaOH a AMP dochází oproti ostatním latexům ke skokové změně viskozity při pH 9,16 a 10,25. Lze konstatovat, že u latexů s inkorporovanými či externě přidanými nanočásticemi MgO k žádné výrazné změně viskozity nedochází. Řady s vnitřním zesítením vykazují podobný trend, ale s nižšími hodnotami. Příčinou opět může být snížená mobilita latexu a zvýšení elastických sil bránících botnání. Hodnoty velikosti částic u druhé série latexových vzorků rovněž vykazovaly rostoucí tendenci. Důležité je zmínit, že zejména u latexů s obsahem nanočástic na bázi MgO (synt. i ex.) byl pozorován znatelný nárůst velikosti částic s rostoucím pH. V případě latexových vzorků alkalizovaných NaOH byla změna velikosti pozorována až při pH 10,25. U posledních dvou latexových řad alkalizovaných NH₃ a AMP nebyly pozorovány žádné výraznější změny oproti zbylým řadám.

Podobné chování bylo registrováno i u řad obsahujících vnitřní zesítení s tím rozdílem, že u řady latexových vzorků alkalizovaných NaOH už při rostoucím pH nebyla pozorována žádná skoková změna, ale pouze mírný nárůst velikosti. Přibývajícím obsahem nanočástic na bázi MgO hrál rovněž důležitou roli ve výsledcích zeta potenciálu, kdy byl pozorován zejména výrazný pokles u řady latexových vzorků B 0 – 1,5 % ex. MgO. U vzorků s obsahem nanočástic přidaných při syntéze došlo jen k mírnému poklesu. Pokles stability mohl být zapříčiněn zvýšením iontové síly latexu, která souvisí s rozpuštěním určitého podílu nanočástic MgO (rozpuštěnost MgO ve vodě při 30 °C je 0,0086 g/100 ml) za vzniku disociovaných iontů Mg²⁺ a OH⁻. Výrazná hydratace nanočástic MgO pravděpodobně rovněž vedla k jejich přeměně na nanočástice Mg(OH)₂ ve vodě nerozpustné, popř. nanočástice MgO pokryté vrstvou Mg(OH)₂. Důsledkem je mírná tvorba aglomerátů částic během skladování vzorků. U zbylých vzorků nebyly pozorovány žádné výraznější změny zeta potenciálu s rostoucím pH. V případě latexových řad obsahujících latexové vzorky s vnitřním zesítením došlo u latexů s obsahem nanočástic k vyššímu poklesu stability oproti latexům bez tohoto typu zesítení. Zejména u latexových vzorků B ex. MgO s obsahem 0,75-1,5 % externě přidaných nanočástic, došlo ke ztrátě jejich koloidní stability a latexy nemohly být podrobeny dalším měřením. U latexů alkalizovaných NaOH, NH₃ a AMP nebyl pozorován žádný výraznější trend vzrůstem iontové síly.

Tabulka 18 – Přehled základních vlastností latexových vzorků série 1 (řady A NaOH)

Latex	pH	Viskozita [mPa.s]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]
A 0 %	3,8	11,5	127,4 ± 0,49	-44,3 ± 1,05
A NaOH (1)	6,0	12,0	128,3 ± 0,73	-47,4 ± 0,52
A NaOH (2)	7,0	12,3	128,1 ± 0,86	-51,3 ± 0,57
A NaOH (3)	8,0	37,0	128,8 ± 0,91	-54,3 ± 0,58
A NaOH (4)	9,0	3251,0	136,6 ± 1,34	-50,1 ± 0,72
A NaOH (5)	10,0	-	136,3 ± 0,94	-50,6 ± 0,57
A NaOH (6)	11,0	-	136,4 ± 0,8	-50,8 ± 0,86

Tabulka 19 – Přehled základních vlastností latexových vzorků série 1 (řady A_A NaOH)

Latex	pH	Viskozita [mPa.s]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]
A _A 0 %	3,8	14,9	129,0 ± 1	-44,9 ± 2,04
A _A NaOH (1)	6,0	10,5	129,8 ± 0,97	-52,5 ± 1,07
A _A NaOH (2)	7,0	14,6	131 ± 1,03	-53,4 ± 0,85
A _A NaOH (3)	8,0	10,4	129,5 ± 1,13	-50,5 ± 0,88
A _A NaOH (4)	9,0	38,2	132,1 ± 0,93	-53,5 ± 0,72
A _A NaOH (5)	10,0	137,7	146,0 ± 1,17	-46,1 ± 0,75
A _A NaOH (6)	11,0	168,9	149,6 ± 1,17	-47,7 ± 0,93

Tabulka 20 – Přehled základních vlastností latexových vzorků série 2

(B synt. MgO, B NaOH, B NH₃, B AMP, B ex. MgO)

Latex	pH	Viskozita [mPa.s]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]
B 0 %	3,75	9,30	127,6 ± 0,95	-45,2 ± 0,79
B 0,25 % synt.	6,34	10,54	131,4 ± 0,86	-33,8 ± 0,73
B NaOH (1)		9,29	123,7 ± 0,73	-43,1 ± 1,42
B NH ₃ (1)		14,64	103,2 ± 0,95	-38,5 ± 3,27
B AMP (1)		16,38	104,6 ± 1,35	-41,5 ± 0,53
B 0,25 % ex.	7,60	11,34	154,7 ± 1,21	-27,3 ± 1,71
B 0,5 % synt.	6,88	9,78	130,6 ± 0,72	-33,6 ± 0,7
B NaOH (2)		11,70	124,1 ± 0,99	-41,4 ± 1,57
B NH ₃ (2)		11,16	105,3 ± 1,31	-38,1 ± 0,95
B AMP (2)		14,88	107 ± 0,82	-39,1 ± 1,04
B 0,5 % ex.	8,01	10,98	149,6 ± 1,5	-22,5 ± 0,74
B 0,75 % synt.	7,69	14,10	135,8 ± 0,64	-25,9 ± 0,54
B NaOH (3)		9,98	124,7 ± 0,96	-45,8 ± 1,49
B NH ₃ (3)		15,60	108,4 ± 1,09	-36,5 ± 0,69
B AMP(3)		16,56	110,2 ± 1,08	-40,2 ± 2,28
B 0,75 % ex.	8,50	14,16	149,3 ± 1,38	-25,2 ± 0,98
B 1,1 % synt.	9,16	19,00	148,2 ± 0,9	-24,1 ± 0,41
B NaOH (4)		434,30	129,4 ± 1,45	-47,9 ± 0,8
B NH ₃ (4)		144,00	110 ± 1,11	-38 ± 0,45
B AMP (4)		729,00	114,8 ± 1,03	-41,8 ± 1,17
B 1,1 % ex.	9,12	13,26	151,0 ± 0,77	-21,1 ± 0,77
B 1,5 % synt.	10,25	18,00	155,7 ± 1,28	-29,4 ± 1,08
B NaOH (5)		2813,00	146,3 ± 1,06	-41,7 ± 1,32
B NH ₃ (5)		141,40	113,3 ± 0,78	-40,2 ± 0,57
B AMP (5)		1007,00	124,2 ± 1,17	-36,5 ± 2,42
B 1,5 % ex.	9,92	14,76	150,3 ± 0,92	-22,0 ± 0,39

Tabulka 21 – Přehled základních vlastností latexových vzorků série 2(B_A synt. MgO, B_A NaOH, B_A NH₃, B_A AMP, B_A ex. MgO.)

Latex	pH	Viskozita [mPa.s]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]
B _A 0 %	3,75	9,78	117,5 ± 0,86	-43,1 ± 0,34
B _A 0,25 % synt.	6,10	14,76	121,8 ± 1,4	-35,3 ± 1,2
B _A NaOH (1)		7,92	129,8 ± 0,53	-45,5 ± 0,93
B _A NH ₃ (1)		13,56	105,2 ± 1,33	-38,7 ± 1,05
B _A AMP (1)		11,70	106,7 ± 1,31	-40,4 ± 1,45
B _A 0,25 % ex.	7,73	14,70	119,4 ± 1,19	-24,2 ± 0,74
B _A 0,5 % synt.	7,12	15,00	138,9 ± 1,27	-31,8 ± 0,32
B _A NaOH (2)		8,04	130,8 ± 0,93	-42,2 ± 1,3
B _A NH ₃ (2)		14,64	104,4 ± 0,47	-35,9 ± 1,22
B _A AMP (2)		11,76	107,3 ± 1,11	-40,6 ± 1,11
B _A 0,5 % ex.	7,83	15,40	155,6 ± 1,5	-25,3 ± 1,32
B _A 0,75 % synt.	7,48	20,16	163,5 ± 1,21	-30,8 ± 1,19
B _A NaOH (3)		8,70	130,2 ± 0,45	-44,1 ± 1,34
B _A NH ₃ (3)		15,30	105,4 ± 0,74	-35,4 ± 1,75
B _A AMP (3)		12,00	107,3 ± 1,11	-34,9 ± 1,80
B _A 0,75 % ex.	8,70	-	-	-
B _A 1,1 % synt.	8,63	28,13	157,8 ± 1,55	-27,4 ± 0,73
B _A NaOH (4)		18,90	131,6 ± 1,29	-48,8 ± 0,21
B _A NH ₃ (4)		25,85	107,2 ± 1,25	-36,9 ± 1,06
B _A AMP (4)		36,71	109,5 ± 1,05	-35,2 ± 0,83
B _A 1,1 % ex.	-	-	-	-
B _A 1,5 % synt.	9,80	38,93	175,5 ± 2,09	-26,2 ± 1,55
B _A NaOH (5)		75,90	139,7 ± 0,32	-45,4 ± 1,8
B _A NH ₃ (5)		53,39	113,4 ± 1,35	-36,3 ± 1,5
B _A AMP (5)		199,80	117,9 ± 1,33	-40,7 ± 2,52
B _A 1,5 % ex.	-	-	-	-

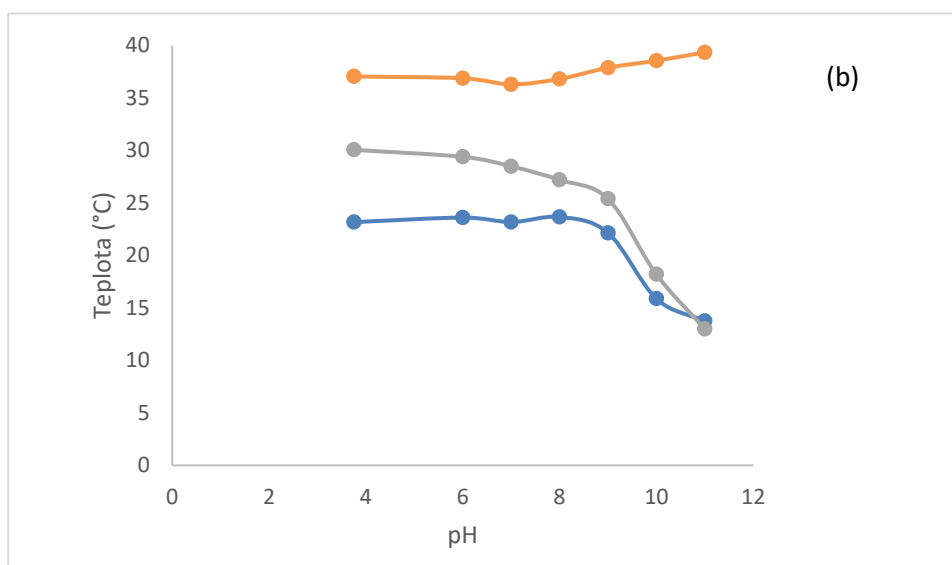
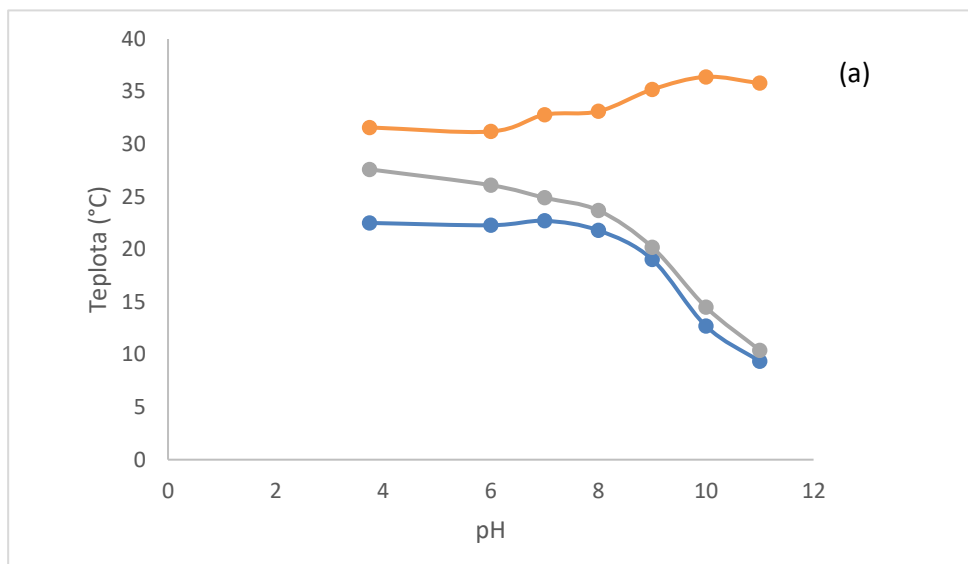
3.1.2 Stanovení MFFT a T_g

Pro obě série byla u všech jejich řad stanovena minimální filmotvorné teplota (MFFT) latexu a teplota skelného přechodu (T_g) mokrého a suchého latexového filmu. Průběhy změn naměřených hodnot v závislosti na pH latexových vzorků jsou zobrazeny na Obr. 19 – 21.

U první série latexů se MFFT obou řad pohybovalo v intervalu 30 – 13 °C pro A_A 0 % NaOH resp. 28 – 10 °C pro A 0 % NaOH. U obou řad je patrné postupné snižování MFFT s jejich rostoucím pH. Příčinou tohoto chování je hydroplastifikace kopolymeru s karboxylovými skupinami. Se zvyšujícím se pH vlivem přidavku NaOH dochází k ionizaci těchto skupin a zvýšení obsahu molekulárně vázané (plastifikující) vody (odkaz na článek nebo Obr. 11). To se projevuje vázáním vody za pomoci vodíkových můstků k polymeru.

Hodnoty T_g mokrých vzorků se v případě latexových vzorků první série pohybovaly mezi hodnotami T_g suchých filmů a MFFT. Zejména je patrné, že vlivem polarizace karboxylových skupin a zvýšené absorpce vody dovnitř latexových částic došlo k naměření rozdílu mezi T_g suchého filmu a T_g mokrého vzorku, přičemž křivky obou řad projevovaly podobné chování jako křivky MFFT.

Hodnoty T_g suchých filmů obou řad vykazují naopak mírně rostoucí tendenci. Toto chování může být způsobeno vznikem iontových oblastí tzv. multiplétů, které vznikají postupným zaplacením iontových konců řetězce do sebe, což způsobí mírné zvýšení T_g s narůstajícím obsahem NaOH ve vzorku. Dalším možným vysvětlením je zvýšení podílu krystalické fáze v emulzním polymeru díky hydroplastifikaci podpořené pohyblivostí polymerních řetězců.

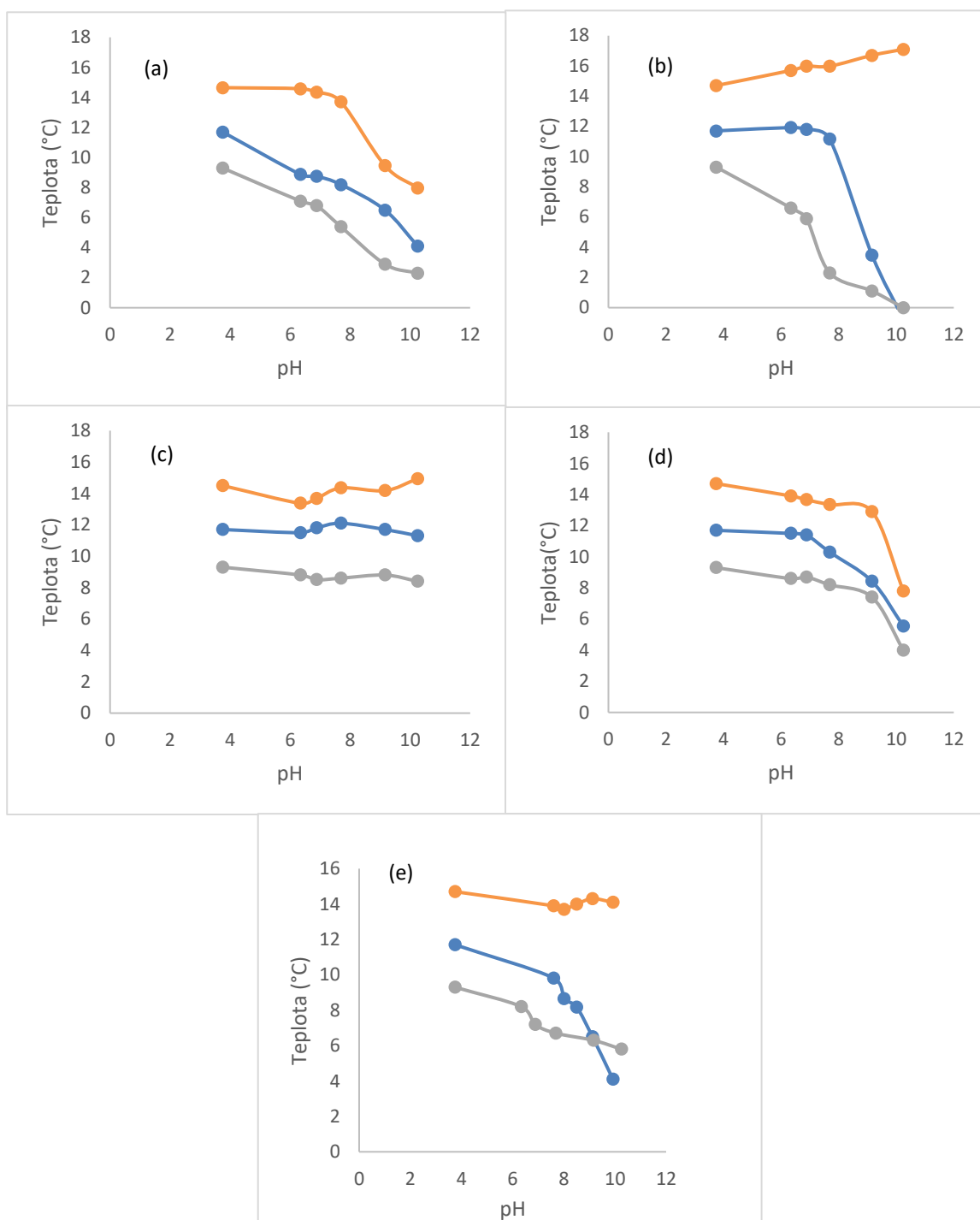


Obrázek 19 – Grafy latexů A (a) a A_A (b) zobrazující závislost MFFT (šedě), T_g (modře) a T_g suchého polymeru (oranžově) na pH latexu

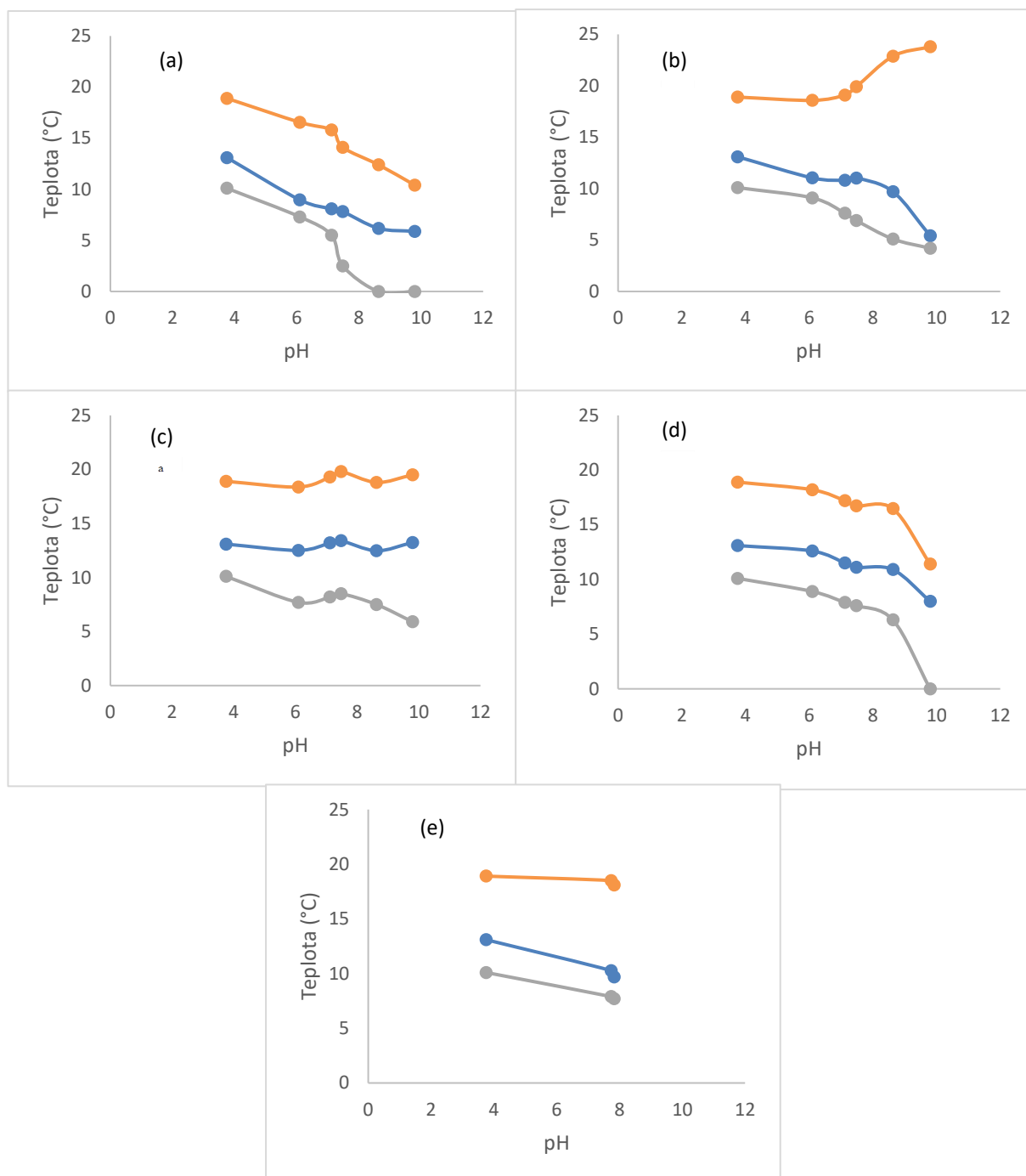
Na Obr č. 19 a 20 jsou uvedeny hodnoty MFFT v závislosti na použitém alk. činidlo a pH latexu pro sérii 2 latexových vzorků B a B_A synt. MgO, NaOH, NH₃, AMP a ex. MgO. Z grafů je patrné, že všechny řady, kromě řady alkalizované pomocí NH₃, vykazují opět klesající tendenci MFFT s pH latexu. U latexů s NH₃ pravděpodobně došlo k rychlému vytěkání amoniaku během zasychání filmu a tudíž ke ztrátě hydroplastifikace. Rovněž lze konstatovat, že na změnu MFFT nemá vliv pouze změna pH, ale rovněž i použité činidlo. U latexů obsahujících určitá množství nanočástic na bázi MgO dochází k postupnému snižování MFFT bez výraznějších skoků. Podobné chování je patrné i u řady s AMP, kde dochází k poklesu s nižší mírou. Naopak u latexů obsahujících NaOH byl zaznamenán prudký skok ve změně MFFT při pH 7,69. Pokles MFFT je opět znatelnější u řad bez přítomnosti vnitřního zesítní, které pravděpodobně umožňuje díky zvýšené mobilitě vyšší absorpci plastifikující i tzv. „bulkové“ vody uvnitř polymeru.

Druhá série latexových vzorků rovněž vykazovala obdobné chování T_g mokrých vzorků. Opět se hodnoty pohybovaly mezi hodnotami T_g suchých filmů a MFFT, přičemž opět je patrné podobné chování, jako má křivka MFFT.

V případě hodnot T_g suchých filmů je opět patrná klesající tendence se zvyšujícím se pH latexu u latexů obsahujících inkorporované částice MgO a AMP. U řady s NaOH a řady s externími nanočásticemi MgO má T_g snahu s rostoucím pH naopak narůstat. Tento jev je pak patrný zejména u latexů alkalizovaných NaOH. Pravděpodobnou příčinou je tvorba iontových oblastí tzv. multiplétů, podobně jako u latexů A z první série. T_g řady s NH₃ bylo téměř beze změny. Důvodem, jak už bylo dříve zmíněno, je vytěkání při tvorbě filmu.



Obrázek 20 – Grafy zobrazující závislost MFFT (šedě), T_g (modře) a T_g suchého polymeru (oranžově) na pH latexu;
 a) B synt. MgO, b) B NaOH,
 c) B NH₃, d) B AMP, e) B ex. MgO.



Obrázek 21 – Grafy zobrazující závislost MFFT (šedě), T_g (modře) a T_g suchého polymeru (oranžově) na pH latexu; a) B_A synt. MgO, b) B_A NaOH, c) B_A NH_3 , d) B_A AMP, e) B_A ex. MgO.

3.1.3 Stanovení obsahu gelu

V případě první série latexů byla porovnána řada A s řadou A_A. Obě řady vykazují vysoký obsah gelu (viz. Tabulky 22 a 23), což lze přisoudit inter-částicovému keto-hydrazidovému zesítnění. Z hodnot uvedených v tabulce 23 lze usoudit, že obsah gelu je u řady A_A vyšší oproti řadě neobsahující vnitřní zesítnění. Tento jev vypovídá o intra-částicovém zesítnění latexových částic daném kopolymerací s AMA. Obě řady zároveň vykazují rostoucí obsah gelu s rostoucím pH latexu. Pravděpodobnou příčinou bude rostoucí obsah Na⁺ iontů, které zapříčinily vznik iontových vazeb mezi polymerními řetězci obsahující karboxylové skupiny.

Tabulka 22 – Podíl obsahu gelu v latexových vzorcích série 1 (řady A NaOH)

Latex	Obsah gelu [%]
A 0 %	81,0 ± 1,23
A NaOH (1)	83,1 ± 1,05
A NaOH (2)	85,4 ± 2,12
A NaOH (3)	87,4 ± 2,45
A NaOH (4)	89,2 ± 1,54
A NaOH (5)	91,3 ± 2,80
A NaOH (6)	93,5 ± 2,57

Tabulka 23 – Podíl obsahu gelu v latexových vzorcích série 1 (řady A_A NaOH)

Latex	Obsah gelu [%]
A _A 0 %	94,7 ± 2,82
A _A NaOH (1)	95,2 ± 1,22
A _A NaOH (2)	96,4 ± 1,58
A _A NaOH (3)	97,8 ± 2,41
A _A NaOH (4)	98,2 ± 1,17
A _A NaOH (5)	98,4 ± 2,54
A _A NaOH (6)	99,5 ± 2,97

U druhé série byl rovněž pozorován vysoký obsah gelu (tabulky 24 a 25). Opět je patrné, že řady neobsahující vnitřní zesílení mají podíl gelu menší než řady, ve kterých je tento typ zesílení přítomen. U řady, kde jako alkalizační činidlo byl použit NaOH či nanočástice na bázi MgO (synt. i ex.) obsah gelu rostl. Příčinou je pravděpodobně vznik iontových vazeb mezi kationty kovů a karboxylovými skupinami na polymerních řetězcích, jak již bylo zmíněno dříve. U latexový řad vzorků B NH₃ a AMP nebyly pozorovány žádné výraznější změny v nárůstu obsahu gelu oproti ostatním latexovým řadám.

Tabulka 24 – Podíl obsahu gelu v latexových vzorcích série 2 (B synt. MgO, B NaOH, B NH₃, B AMP, B ex. MgO)

Latex	Obsah gelu [%]
B 0 %	75,0 ± 2,25
B 0,25 % synt.	88,3 ± 1,2
B NaOH (1)	83,7 ± 2,63
B NH ₃ (1)	77,2 ± 2,25
B AMP (1)	76,5 ± 1,4
B 0,25 % ex.	87,5 ± 2,75
B 0,5 % synt.	90,1 ± 2,11
B NaOH (2)	85,3 ± 1,92
B NH ₃ (2)	77,4 ± 2,33
B AMP (2)	76,8 ± 1,52
B 0,5 % ex.	89,4 ± 1,13
B 0,75 % synt.	92,5 ± 2,54
B NaOH (3)	88,9 ± 1,89
B NH ₃ (3)	78,1 ± 1,56
B AMP (3)	7,4 ± 1,23
B 0,75 % ex.	92,1 ± 2,34
B 1,1 % synt.	93,9 ± 1,43
B NaOH (4)	95,5 ± 2,52
B NH ₃ (4)	78,2 ± 2,45
B AMP(4)	78,1 ± 1,78
B 1,1 % ex.	92,2 ± 1,02
B 1,5 % synt.	94,7 ± 1,49
B NaOH (5)	96,3 ± 2,85
B NH ₃ (5)	79,1 ± 2,04
B AMP (5)	79,5 ± 1,87
B 1,5 % ex.	93,8 ± 1,92

Tabulka 25 – Podíl obsahu gelu v latexových vzorcích série 2 (B_A synt. MgO, B_A NaOH, B_A NH₃, B_A AMP, B_A ex. MgO)

Latex	Obsah gelu [%]
B _A 0 %	94,3 ± 2,81
B _A 0,25 % synt.	95,2 ± 2,54
B _A NaOH (1)	95,5 ± 1,23
B _A NH ₃ (1)	95,3 ± 2,5
B _A AMP (1)	95,1 ± 2,47
B _A 0,25 % ex.	94,9 ± 2,31
B _A 0,5 % synt.	95,5 ± 1,63
B _A NaOH (2)	95,7 ± 1,05
B _A NH ₃ (2)	95,6 ± 2,52
B _A AMP (2)	95,5 ± 1,78
B _A 0,5 % ex.	95,5 ± 2,24
B _A 0,75 % synt.	96,3 ± 1,76
B _A NaOH (3)	95,8 ± 1,98
B _A NH ₃ (3)	95,8 ± 2,12
B _A AMP (3)	95,3 ± 1,93
B _A 0,75 % ex.	-
B _A 1,1 % synt.	97,1 ± 0,35
B _A NaOH (4)	96,3 ± 1,62
B _A NH ₃ (4)	95,5 ± 2,52
B _A AMP (4)	95,7 ± 1,42
B _A 1,1 % ex.	-
B _A 1,5 % synt.	98,8 ± 2,96
B _A NaOH (5)	97,1 ± 1,84
B _A NH ₃ (5)	96,4 ± 2,52
B _A AMP (5)	96,1 ± 1,73
B _A 1,5 % ex.	-

3.1.4 Stanovení síťové hustoty

Z tabulek 26 a 27 je patrné, že u latexových filmů první série s narůstajícím obsahem Na^+ iontů (tzn. s rostoucím pH latexu), dochází k poklesu M_c (průměrné molekulové hmotnosti mezi uzly) a tudíž k nárůstu hustoty sítě. Tento jev je patrně způsoben vznikem iontových vazeb mezi jednomocnými kationty Na^+ a karboxylovými skupinami za postupné tvorby multiplotů, jejichž přítomnost následně ovlivňuje různé vlastnosti jako je absorpce vody či míra zbledání. Výrazně vyšší hodnoty síťové hustoty jsou opět pozorovány u řady s přítomným vnitřním typem zesíťení. Tato řada vykazuje vysokou hodnotu stupně zesíťení už od nízkých oblastí pH a změny proto nejsou tak patrné.

Tabulka 26 – Stanovení síťové hustoty latexový vzorků série 1 (řady A NaOH)

Latex	M_c [g/mol]	Síťová hustota [zesíťené moly/cm ³]
A 0 %	97 127	$1,15 \times 10^{-5}$
A NaOH (1)	89 935	$1,24 \times 10^{-5}$
A NaOH (2)	47 364	$2,36 \times 10^{-5}$
A NaOH (3)	20 217	$5,54 \times 10^{-5}$
A NaOH (4)	15 927	$7,03 \times 10^{-5}$
A NaOH (5)	9935	$1,12 \times 10^{-4}$
A NaOH (6)	9025	$1,24 \times 10^{-4}$

Tabulka 27 – Stanovení síťové hustoty latexový vzorků série 2 (řady A_A NaOH)

Latex	M_c [g/mol]	Síťová hustota [zesíťené moly/cm ³]
A _A 0 %	6937	$1,61 \times 10^{-4}$
A _A NaOH (1)	6295	$1,78 \times 10^{-4}$
A _A NaOH (2)	4467	$2,50 \times 10^{-4}$
A _A NaOH (3)	4006	$2,80 \times 10^{-4}$
A _A NaOH (4)	2912	$3,85 \times 10^{-4}$
A _A NaOH (5)	2443	$4,58 \times 10^{-4}$
A _A NaOH (6)	2075	$5,40 \times 10^{-4}$

U druhé série je patrné z tabulek 28 a 29, že došlo k výraznému nárůstu síťové hustoty latexových filmů, které byly alkalizovány oxidy resp. hydroxidy kovů (NaOH, nanočástice na bázi MgO). Pravděpodobnou příčinou je vznik ionomerních oblastí s přítomným iontovým zesíťením. Vyšší síťová hustota byla registrována u latexů alkalizovaných nanočásticemi MgO ve srovnání s NaOH. Způsob inkorporace nanočástic do polymerního systému přitom nehrál velkou roli (přídavek při syntéze vs. po dokončení syntézy). Tento vliv je pravděpodobně zapříčiněn různou mocností použitých kationtů. Kationty Mg^{2+} jsou zřejmě schopné tvořit elektrostaticky silnější iontové zesíťení, na rozdíl od kationtů Na^+ . Tento jev souvisí i s povahou vazeb v ionomerech. Jelikož na rozdíl od struktury sítě s kovalentními vazbami není u ionomerů každé iontové skupině přiřazen určitý protiion, a tím i určitá iontová vazba (místa zesíťení lze chápat spíše jako shluky většího počtu iontových skupin, kterým jsou statisticky přiřazeny protiionty), můžeme tedy předpokládat, že vícemocné kationty Mg^{2+} interagují s vyšším množstvím karboxylátových skupin, což zvyšuje sílu iontového zesíťení. U latexových řad alkalizovaných za pomoci NH_3 a AMP nebyly dle očekávání pozorovány žádné výraznější změny nárůstu síťové hustoty. Mírná změna v síťové hustotě, může být zapříčiněna hydroplastifikací, čímž došlo ke zvýšení míry interdifúze polymerních řetězců v koalescenční fázi. Tento proces vedl ke zvýšené míře inter-částicového zapletení řetězců polymeru, což se projevilo i na výsledcích síťové hustoty, které se nepatrně zvedly.

Tabulka 28 – Stanovení síťové hustoty v latexových vzorcích série 2
(B_A synt. MgO, B_A NaOH, B_A NH₃, B_A AMP, B_A ex. MgO)

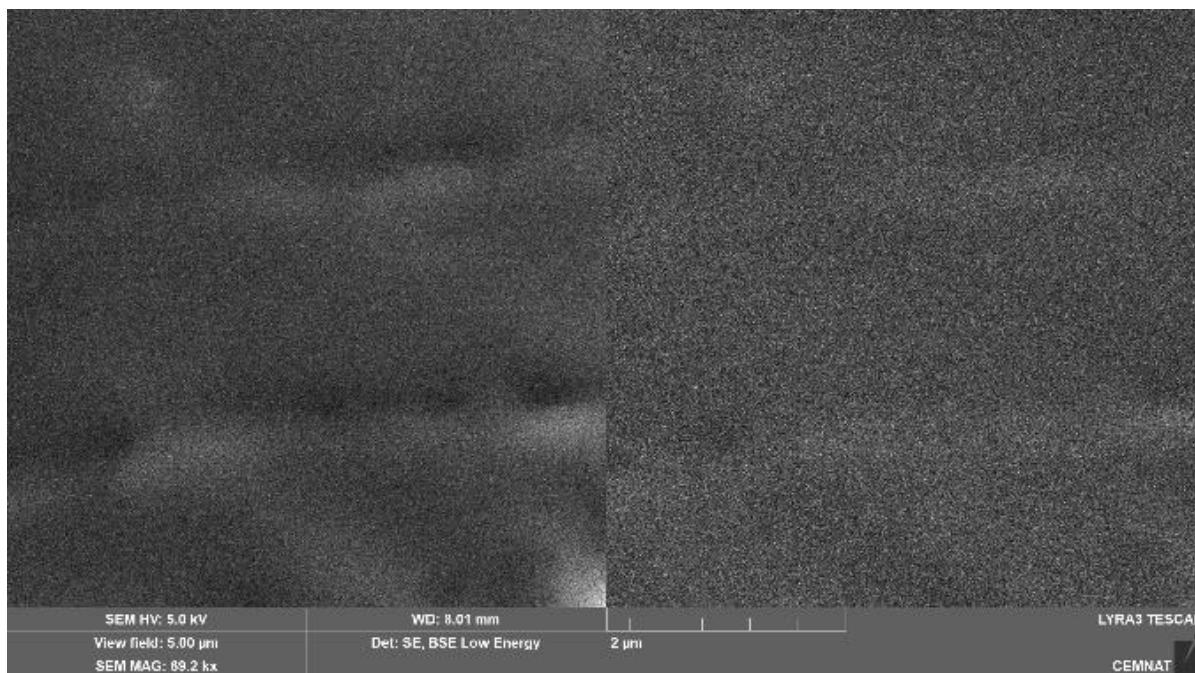
Latex	Mc [g/mol]	Síťová hustota [moly polymerních uzlů/cm ³]
B 0 %	111 355	$1,00 \times 10^{-05}$
B 0,25 % synt.	22 391	$5,00 \times 10^{-05}$
B NaOH (1)	78 902	$1,42 \times 10^{-05}$
B NH ₃ (1)	56 381	$1,98 \times 10^{-05}$
B AMP (1)	90 021	$1,24 \times 10^{-05}$
B 0,25 % ex.	20 586	$5,44 \times 10^{-05}$
B 0,5 % synt.	16 507	$6,79 \times 10^{-05}$
B NaOH (2)	59 410	$1,86 \times 10^{-05}$
B NH ₃ (2)	58 288	$1,92 \times 10^{-05}$
B AMP (2)	81 984	$1,36 \times 10^{-05}$
B 0,5 % ex.	13 606	$8,23 \times 10^{-04}$
B 0,75 % synt.	9891	$1,13 \times 10^{-04}$
B NaOH (3)	38 021	$3,01 \times 10^{-05}$
B NH ₃ (3)	51 879	$2,16 \times 10^{-05}$
B AMP (3)	76 844	$1,46 \times 10^{-05}$
B 0,75 % ex.	11 268	$9,94 \times 10^{-04}$
B 1,1 % synt.	9620	$1,16 \times 10^{-04}$
B NaOH (4)	13 927	$8,04 \times 10^{-05}$
B NH ₃ (4)	49 537	$2,26 \times 10^{-05}$
B AMP (4)	79 450	$1,41 \times 10^{-05}$
B 1,1 % ex.	7940	$1,41 \times 10^{-04}$
B 1,5 % synt.	9223	$1,21 \times 10^{-04}$
B NaOH (5)	10 319	$1,08 \times 10^{-04}$
B NH ₃ (5)	43 981	$2,54 \times 10^{-05}$
B AMP (5)	72 341	$1,55 \times 10^{-05}$
B 1,5 % ex.	7587	$1,48 \times 10^{-04}$

Tabulka 29 – Stanovení síťové hustoty v latexových vzorcích série 2 (B_A synt. MgO, B_A NaOH, B_A NH₃, B_A AMP, B_A ex. MgO)

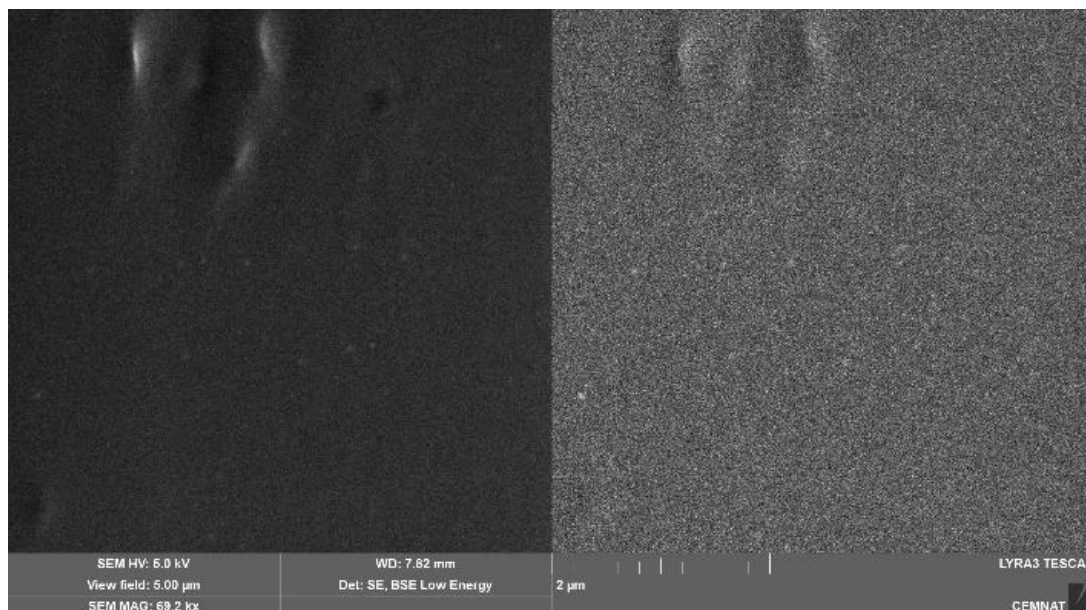
Latex	Mc [g/mol]	Síťová hustota [moly síťujících uzlů/cm ³]
B _A 0 %	7620	$1,50 \times 10^{-04}$
B _A 0,25 % synt.	3304	$3,39 \times 10^{-04}$
B _A NaOH (1)	3591	$3,11 \times 10^{-04}$
B _A NH ₃ (1)	5447	$2,07 \times 10^{-04}$
B _A AMP (1)	5961	$1,88 \times 10^{-04}$
B _A 0,25 % ex.	3268	$3,73 \times 10^{-04}$
B _A 0,5 % synt.	2634	$4,25 \times 10^{-04}$
B _A NaOH (2)	3917	$2,86 \times 10^{-04}$
B _A NH ₃ (2)	6184	$1,81 \times 10^{-04}$
B _A AMP (2)	6591	$1,70 \times 10^{-04}$
B _A 0,5 % ex.	2558	$4,38 \times 10^{-04}$
B _A 0,75 % synt.	2204	$5,08 \times 10^{-04}$
B _A NaOH (3)	3232	$3,46 \times 10^{-04}$
B _A NH ₃ (3)	6223	$1,80 \times 10^{-04}$
B _A AMP (3)	6696	$1,68 \times 10^{-04}$
B _A 0,75 % ex.	-	-
B _A 1,1 % synt.	1751	$6,41 \times 10^{-04}$
B _A NaOH (4)	2470	$4,54 \times 10^{-04}$
B _A NH ₃ (4)	5793	$1,96 \times 10^{-04}$
B _A AMP (4)	6339	$1,77 \times 10^{-04}$
B _A 1,1 % ex.	-	-
B _A 1,5 % synt.	1675	$6,69 \times 10^{-04}$
B _A NaOH (5)	2043	$5,48 \times 10^{-04}$
B _A NH ₃ (5)	5670	$1,98 \times 10^{-04}$
B _A AMP (5)	7536	$1,49 \times 10^{-04}$
B _A 1,5 % ex.	-	-

3.1.5 Distribuce nanočástic pomocí metody SEM

Na latexových filmech vzorků B a B 1,5 % MgO synt. byly metodou SEM pořízeny snímky povrchu lomu zobrazené na Obr. 21 a 22. Snímky byly pořízeny v módu sekundárních a zpětně odražených elektronů. Snímky pořízené v módu sekundárních elektronů slouží k popisu topografického členění vzorku. Snímky získané v módu zpětně odražených elektronů popisují zejména elementární kontrast. Z obrázku 22 je patrné, že ve filmech jsou patrně přítomny nanočástice na bázi MgO, přičemž se vyskytují v nátěrovém filmu v izolované formě a mají velikost v řádu desítek nanometrů. Tomu nasvědčuje i transparentní chování nátěrového filmu. Absence aglomerátů vypovídá o dobré přípravě latexu.



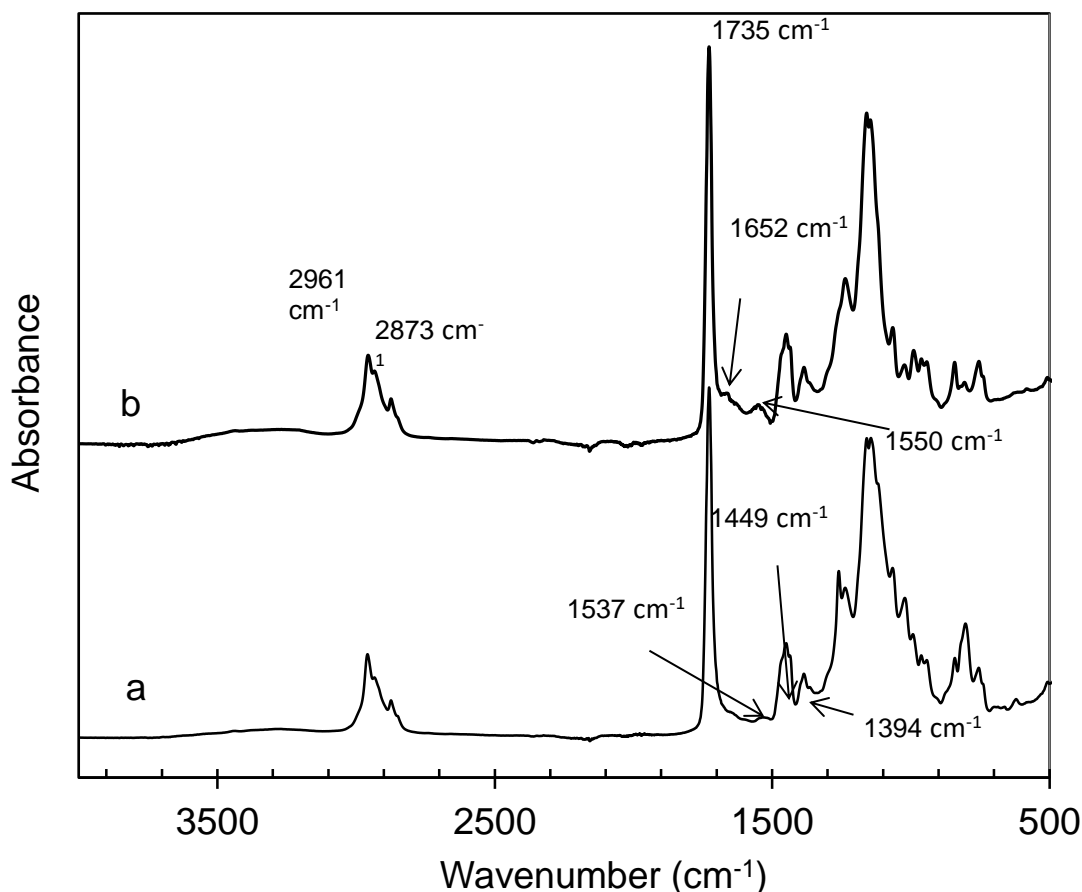
Obrázek 22 – B 0 % MgO synt.



Obrázek 23 – B 1,5 % MgO synt.

3.1.6 Složení pomocí FTIR

Pro vzorky B 0 % a B 1,5 % synt. MgO byla změřena jejich IČ spektra, pro zjištění jejich složení a přítomnosti inkorporovaných nanočástic MgO přidávaných při syntéze. Výsledná spektra jsou uvedena na Obr. 24. Je evidentní, že spektra vykazují podobný charakter. Absorpční pásy valenčních vibrací skupin C–H_x (x=1–3) lze pozorovat mezi vlnočty 2960 až 2873 cm⁻¹ a pásy deformačních vibrací skupin C–H_x (x=1–3) se vyskytují v oblasti frekvencí 1450 až 1395 cm⁻¹. V obou spektrech se rovněž objevil pás valenční vibrace vazby C=O esterové skupiny při 1733 cm⁻¹ a slabý absorpční pás u 1652 cm⁻¹, který je charakteristický pro valenční vibrace hydrazoniových vazeb N=C a dokazuje, že proběhla keto-hydrazidová samosíťující reakce. Rozdíl v chemické struktuře kopolymerů syntetizovaných bez a v přítomnosti nanostrukturního MgO se projevil při vlnočtu 1560 cm⁻¹, kde lze v případě kopolymeru vznikajícího v přítomnosti MgO pozorovat ve spektru absorpční pás charakteristický pro valenční vibrace solí karboxylových kyselin, což je důkazem přítomnosti iontových vazeb mezi ionizovanými karboxylovými skupinami kopolymerované KMA a kationty Mg²⁺. Dále se ve spektru polymerního vzorku obsahujícího nanočástice na bázi MgO objevuje široký absorpční pás valenčních vibrací skupin O–H v oblasti 3440 až 3260 cm⁻¹ a také pás deformačních vibrací těchto skupin při 1660 cm⁻¹. Jak již bylo zmíněno dříve, hydroxylové skupiny se ve vzorcích pravděpodobně vyskytují jednak vlivem reakce nanočástic MgO s vodou, díky níž vzniká ve vodě velmi slabě rozpustný Mg(OH)₂ a zároveň ve formě molekulárně vázané (hydroplastifikující) vody.



Obrázek 24 – FTIR spektrum latexů, a) B 0 % synt. MgO, b) B 1,5 % synt. MgO

3.1.7 Stanovení obsahu hořčnatých nanočástic metodou ICP-OES

Skutečná koncentrace hořčnatých nanočástic ve vzorcích byla ověřena metodou ICP-OES a dle obsahu popela. Analýzy byly provedeny na předem vysušených vzorcích polymerních filmů. Z tabulek 30 a 31 je patrné, že se výsledky obou metod dobře shodují, avšak hodnoty naměřené ICP-OES jsou vždy nepatrně nižší. Na základě obou metod můžeme potvrdit, že reálný obsah hořčnatých nanočástic roste se zvyšující se násadou zavedenou do polymeračního systému. Hodnoty efektivity inkorporace vyjadřují, že určitý podíl nanostrukturálního MgO byl vyloučen ve formě koagulátu, a proto reálný obsah MgO nedosahoval teoretických hodnot. U vzorku bez vnitřního zesílení došlo k poklesu inkorporace od teoretického obsahu 1,1 hm. % výchozích nanočástic MgO a vzorku s vnitřním zesílením od teoretického obsahu 0,75 hm. %. Pokles hořčnatých nanočástic koloidně

začleněných do disperzního prostředí připravených latexů svědčí naopak o nárůstu nanočástic zachycených ve formě koagulátu.

Tabulka 30 – Vyhodnocení obsahu popela, obsahu nanočástic MgO a porovnání efektivity inkorporace ve vysušených latexových filmech B 0 – 1,5 % synt. MgO

Vzorek	Teoretický obsah Mg O (%)	Stanovení popela		ICP-OES		Efektivita inkorporace MgO (%) *
		Obsah popela (%)	Obsah MgO (%)	Obsah Mg (mg/kg)	Obsah MgO (%)	
B 0 %	0	0,32	0	<25	0	-
B 0,25 % synt.	0,25	0,69	0,37	1229	0,20	80,0
B 0,5 % synt.	0,5	0,65	0,33	1401	0,23	46,0
B 0,75 % synt.	0,75	1,37	1,05	5042	0,74	98,7
B 1,1 % synt.	1,1	1,40	1,08	5710	0,95	86,4
B 1,5 % synt.	1,5	1,73	1,41	7424	1,23	82,0

Tabulka 31 – Vyhodnocení obsahu popela, obsahu nanočástic MgO a porovnání efektivity inkorporace ve vysušených latexových filmech BA 0 – 1,5 % synt. MgO

Vzorek	Teoretický obsah MgO [%]	Stanovení popela		ICP-OES		Efektivita inkorporace MgO [%] *
		Obsah popela [%]	Obsah MgO [%]	Obsah Mg [mg/kg]	Obsah MgO [%]	
BA 0 %	0	0,25	0	<10	0	-
BA 0,25 % synt.	0,25	0,49	0,24	1160	0,192	76,8
BA 0,5 % synt.	0,5	0,74	0,49	2720	0,451	90,2
BA 0,75 % synt.	0,75	0,96	0,71	3870	0,642	85,6
BA 1,1 % synt.	1,1	1,29	1,04	5510	0,914	83,1
BA 1,5 % synt.	1,5	1,5	1,25	6570	1,09	72,7

Pozn. Efektivita inkorporace MgO např. 85,6 % vyjadřuje, že 0,856 g z 1 g násady nanočástic MgO bylo stabilně přítomno v připraveném latexu (ve formě MgO a Mg (OH)₂ v disociovaném i nedisociovaném stavu) a 0,144 g bylo zachyceno v koagulátu.

3.2 Charakterizace vlastností nátěrových filmů

3.2.1 Stanovení bleskové koroze

U připravených nátěrů po aplikaci na ocelový substrát byly rovněž vyhodnoceny projevy bleskové koroze po 2 hodinách od aplikace nátěru a po zrychleném laboratorním testu. Výsledky obou testů jsou zaznamenány v tabulkách 32, 33 a 34 a rovněž na obrázcích, které jsou umístěné v příloze.

U první série latexů po 2 hodinách od aplikace nátěru nebyly zaregistrovány žádné znatelné projevy bodové bleskové koroze a dle hodnocení pomocí Gardnerovy stupnice se ukázalo, že k mírnému ztmavnutí ocelového substrátu došlo zejména v kyselých oblastech. Po provedení urychleného testu byly pozorovány změny na ocelových substrátech pouze u vzorků s vyšším obsahem Na^+ , což odpovídá bazickým oblastem pH. V těchto oblastech by, ale naopak měly být projevy bleskové koroze potlačeny. Důvodem může být vyšší T_g polymeru vzorků A a A_A . Prostup vody nátěrem až k ocelovému substrátu by zkouška urychlené bleskové koroze musela probíhat za vyšší teploty, což je ovšem v rozporu s metodikou. Domníváme se tedy, že tato metoda je pro latexové nátěry mající T_g výrazně nad $5\text{ }^\circ\text{C}$ nevhodná a rovněž výsledky nevypovídají o schopnostech latexu odolat účinkům bleskové koroze.

U druhé série je téměř u všech vzorků patrné podobné chování. Od násady B 0,75 % synt. MgO již blesková koroze nevznikala. Podobné výsledky, avšak s menším projevem, byly zaznamenány i u ostatních latexů alkalizovaných na pH latexu s obsahem nanočástic na bázi B 1,1 % synt. MgO. Můžeme tedy konstatovat, že přítomnost začleněných hořečnatých nanočástic v polymerním systému působí jako inhibitor bleskové koroze, kdy přítomností vznikajícího $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dochází k posunu pH do bazických oblastí, kde jsou účinky koroze potlačeny. Podobné chování bylo registrováno i u latexu s obsahem vnitřního síťovadla. U latexů s externím přídatkem nanočástic MgO došlo při provádění urychleného testu k porušení nátěrového filmu, proto pro tyto řady nejsou výsledky uvedeny. U latexů s obsahem vnitřního zesíťování došlo k potlačení bleskové koroze až u latexů B 1,5 % synt. MgO a rovněž u latexů alkalizovaných na stejné pH. Dle hodnocení pomocí Gardnerovy stupnice se ukázalo, že k největšímu zatmavení dochází u všech latexů v kyselých oblastech. S rostoucím pH latexů vlivem alkalizace či přídatkem nanočástic na bázi MgO dochází k potlačení těchto projevů u všech latexů.

Tabulka 32 – Vyhodnocení projevu bleskové koroze po 2 hodinách a po zrychleném testu u latexů A_A a A

Latex	Blesková koroze [%]		Hodnocení puchýřů	Color standards
	*	**		
A 0 %	0,01	0,01	0	10
A NaOH (1)	0,01	0,01	0	10
A NaOH (2)	0,01	0,01	0	10-11
A NaOH (3)	0,01	0,01	0	10-11
A NaOH (4)	0,01	3	0	11
A NaOH (5)	0,01	3	0	11
A NaOH (6)	0,01	1	0	11

Latex	Blesková koroze [%]		Hodnocení puchýřů	Color standards
	*	**		
A _A 0 %	1	0,01	0	10
A _A NaOH (1)	1	0,01	0	10
A _A NaOH (2)	1	0,01	0	10
A _A NaOH (3)	0,01	0,01	0	10
A _A NaOH (4)	0,01	1	0	10 – 11
A _A NaOH (5)	0,01	1	0	11
A _A NaOH (6)	0,01	3	0	11

*Výsledky projevu bleskové koroze po 2 hodinách

** Výsledky projevu bleskové koroze po zrychleném testu

Tabulka 33 – Vyhodnocení projevu bleskové koroze po 2 hodinách a po zrychleném testu u latexů B 0–1,5 % synt., NaOH, NH₃ a AMP

Latex	Blesková koroze [%]		Hodnocení puchýřů	Color standards
	*	**		
B 0 %	100	100	0	14
B 0,25 % synt.	50	100	0	12
NaOH (1)	100	100	0	12
NH ₃ (1)	100	100	0	13
AMP (1)	100	100	0	13
B 0,5 % synt.	50	100	0	12
NaOH (2)	50	100	0	12
NH ₃ (2)	100	100	0	14
AMP (2)	50	100	0	13
B 0,75 % synt.	0,01	100	0	11
NaOH (3)	50	50	0	12
NH ₃ (3)	33	100	0	13 – 14
AMP (3)	33	16	0	12 – 13
B 1,1 % synt.	0,01	33	0	11 – 12
NaOH (4)	0,01	33	0	12
NH ₃ (4)	0,01	100	0	13
AMP (4)	0,01	10	0	12
B 1,5 % synt.	0,01	33	0	11
NaOH (5)	0,01	1	0	12
NH ₃ (5)	0,01	100	0	13 – 14
AMP (5)	0,01	3	0	12

*Výsledky projevu bleskové koroze po 2 hodinách

** Výsledky projevu bleskové koroze po zrychleném testu

Tabulka 34 – Vyhodnocení projevu bleskové koroze po 2 hodinách a po zrychleném testu u latexů B_A 0–1,5 % synt., NaOH, NH₃ a AMP

Latex	Blesková koroze [%]		Hodnocení puchýřů	Color standards
	*	**		
B _A 0 %	100	100	0	14
B _A 0,25 % synt.	100	100	0	13
NaOH (1)	100	100	0	13
NH ₃ (1)	100	50	0	13 – 14
AMP (1)	0,01	100	0	14
B _A 0,5 % synt.	100	100	0	13
NaOH (2)	100	50	0	13
NH ₃ (2)	100	100	0	13
AMP (2)	0,01	100	0	13 – 14
B _A 0,75 % synt.	0,01	50	0	12
NaOH (3)	33	50	0	12 – 13
NH ₃ (3)	100	100	0	13
AMP (3)	0,01	33	0	13
B _A 1,1 % synt.	0,01	33	0	11 – 12
NaOH (4)	0,01	10	0	11
NH ₃ (4)	50	16	0	11 – 12
AMP (4)	0,01	3	0	13
B _A 1,5 % synt.	0,01	16	0	11
NaOH (5)	0,01	33	0	11
NH ₃ (5)	0,01	33	0	11
AMP (5)	0,01	0	0	12

*Výsledky projevu bleskové koroze po 2 hodinách

** Výsledky projevu bleskové koroze po zrychleném testu

3.2.2 Chemická odolnost stanovená methylethylketonovou zkouškou

Výsledky odolnosti vůči působení MEK jsou uvedeny v tabulkách 35, 36 a 37. U první série nejsou ani u jedné řady pozorovány výrazné změny v chemické odolnosti. Lze ovšem konstatovat, že s rostoucím obsahem Na⁺ iontů v latexu se odolnost mírně zvyšuje, což lze vysvětlit tvorbou multipletů a iontových klastrů, jak již bylo zmíněno dříve.

Tabulka 35 – Vyhodnocení chemické odolnosti nátěrů latexů A a A_A MEK zkouškou

Latex	Chemická odolnost [s]
A 0 %	46
A NaOH (1)	25
A NaOH (2)	29
A NaOH (3)	28
A NaOH (4)	33
A NaOH (5)	36
A NaOH (6)	47

Latex	Chemická odolnost [s]
A _A 0 %	27
A _A NaOH (1)	29
A _A NaOH (2)	31
A _A NaOH (3)	35
A _A NaOH (4)	43
A _A NaOH (5)	50
A _A NaOH (6)	63

U druhé série latexů se zvýšená chemická odolnost výrazně projevila pouze u řad obsahujících hořečnaté nanočástice. Na první pohled je patrné, že nátěry latexů bez vnitřního zesílení pomocí AMA vykazovaly maximální odolnost (>300 s) až při obsahu 1,1 % MgO dodaného jako součást polymerační násady. Naopak latexy s tímto typem zesílení byly schopny odolat MEK déle než 300 s už při obsahu 0,5 % MgO vneseného do latexu jako součást polymerační násady. V obou případech se lze domnívat, že k nárůstu chemické odolnosti došlo vznikem iontových vazeb mezi karboxylovými skupinami a Mg²⁺ kationy. U řad latexů, kde byly MgO nanočástice přidány jako alkalizační činidlo až po syntéze, bylo možné sledovat rovněž vyšší chemickou odolnost, která ovšem nedosahovala hodnot jako u latexů, kde byly nanočástice přidány v průběhu syntézy. U ostatních alkalizačních činidel

nedošlo k zásadním změnám v odolnosti nátěrů, jako u latexů s typem vnitřního zesílení, tak u latexů bez tohoto typu zesílení.

Rozdíl v chemické odolnosti mezi filmy z latexů, do nichž byly nanočástice MgO zavedeny při syntéze a filmy z latexů, které byly v hotovém stavu dodatečně alkalizovány pomocí nanočástic MgO, patrně vyplývá z vyšší síťové hustoty, kdy již v průběhu polymerace docházelo k iontovému prosížení latexových částic.

Tabulka 36 – Vyhodnocení chemické odolnosti nátěrů latexů B 0–1,5 % synt., NaOH, NH₃ a AMP. MEK zkouškou

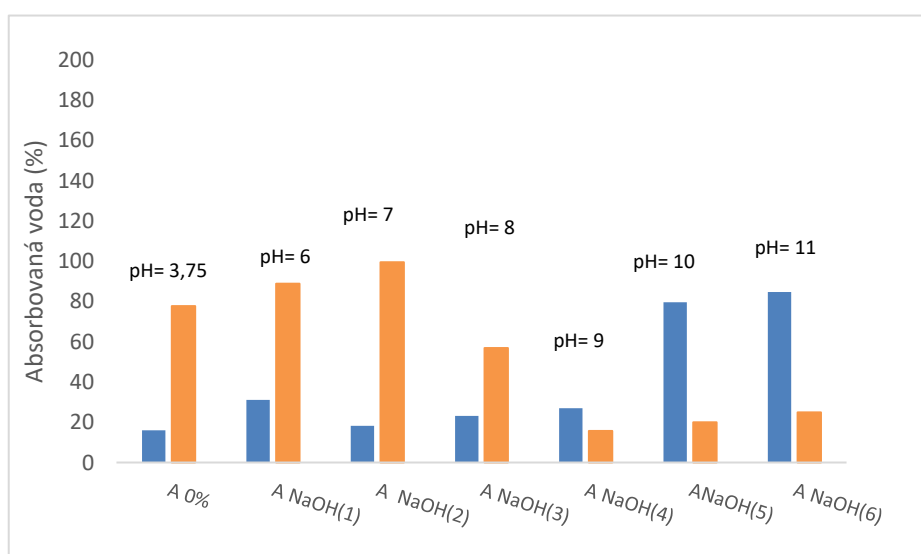
Latex	Chemická odolnost [s]
B 0 %	13
B 0,25 % synt.	27
NaOH (1)	23
NH ₃ (1)	14
AMP (1)	7
B 0,25 % ex.	23
B 0,5 % synt.	36
NaOH (2)	20
NH ₃ (2)	16
AMP (2)	8
B 0,5 % ex.	43
B 0,75 % synt.	234
NaOH (3)	22
NH ₃ (3)	16
AMP (3)	8
B 0,75 % ex.	83
B 1,1 % synt.	>300
NaOH (4)	37
NH ₃ (4)	34
AMP (4)	16
B 1,1 % ex.	191
B 1,5 % synt.	>300
NaOH (5)	36
NH ₃ (5)	23
AMP (5)	17
B 1,5 %: ex.	255

Tabulka 37 – Vyhodnocení chemické odolnosti nátěrů latexů B_A 0–1,5 % synt., NaOH, NH₃ a AMP. MEK zkouškou

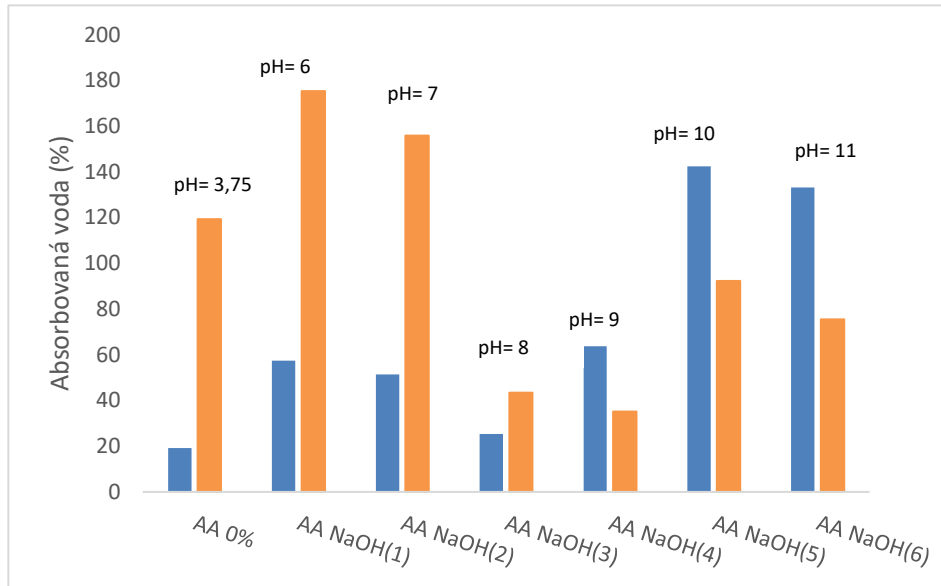
Latex	Chemická odolnost [s]
B _A 0 %	10
B _A 0,25 % synt.	56
NaOH (1)	12
NH ₃ (1)	10
AMP (1)	15
B _A 0,25 % ex.	55
B _A 0,5 % synt.	80
NaOH (2)	16
NH ₃ (2)	11
AMP (2)	19
B _A 0,5 % ex.	66
B _A 0,5 % synt.	>300
NaOH (3)	28
NH ₃ (3)	27
AMP (3)	19
B _A 0,75 % ex.	-
B _A 1,1 % synt.	>300
NaOH (4)	45
NH ₃ (4)	29
AMP (4)	24
B _A 1,1 % ex.	-
B _A 1,5 % synt.	>300
NaOH (5)	66
NH ₃ (5)	32
AMP (5)	27
B _A 1,5 % ex.	-

3.2.3 Absorpce vody

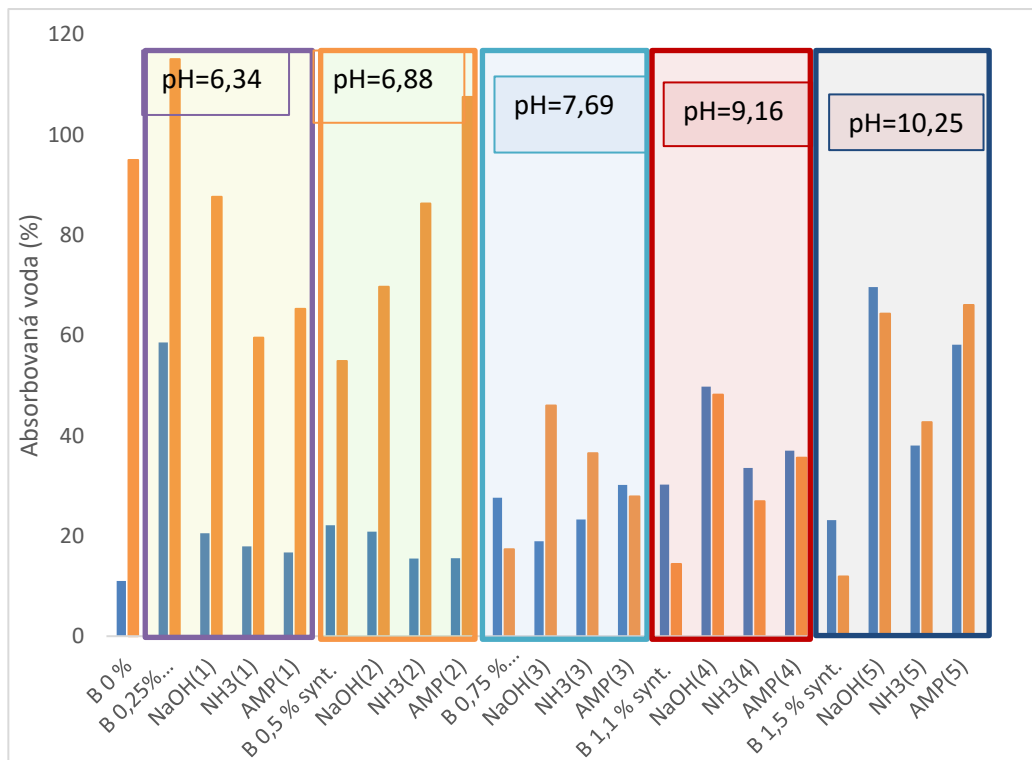
Na vzorcích předem vysušených latexových filmů byla provedena zkouška absorpce destilované vody po 1, 2, 3, 14, 21 a 30 dnech. Veškeré výsledky jsou uvedeny na Obr. 25, 26, 27 a 28. V případě první série vykazovaly obě řady téměř podobné chování. S rostoucím obsahem Na^+ došlo k poklesu dlouhodobé absorpce vody. Za pokles dlouhodobé absorpce vody může pravděpodobně nárůst hustoty sítě, vlivem vzniku iontových multiplletů ve struktuře latexového filmu. Za nárůst krátkodobé absorpce může vyšší koncentrace polárních (osmoticky aktivních) vodou-rozpustných látek ve filmu. Rozdíl v jejich koncentracích uvnitř filmu a ve vodném prostředí vytváří osmotický tlak, který je hnací silou difúze vody do filmu. Postupná extrakce osmoticky aktivních látek ven z filmu, vede k poklesu osmotického tlaku a absorpce vody do filmu postupně klesá. U latexů obsahujících vnitřní zesítění, byla zpravidla krátkodobá i dlouhodobá absorpce vody naměřena nižší. Latexy, s externím přídavkem nanočástic MgO, nebyly podrobeny tomuto stanovení díky jejich špatnému chování při vystavení vodě.



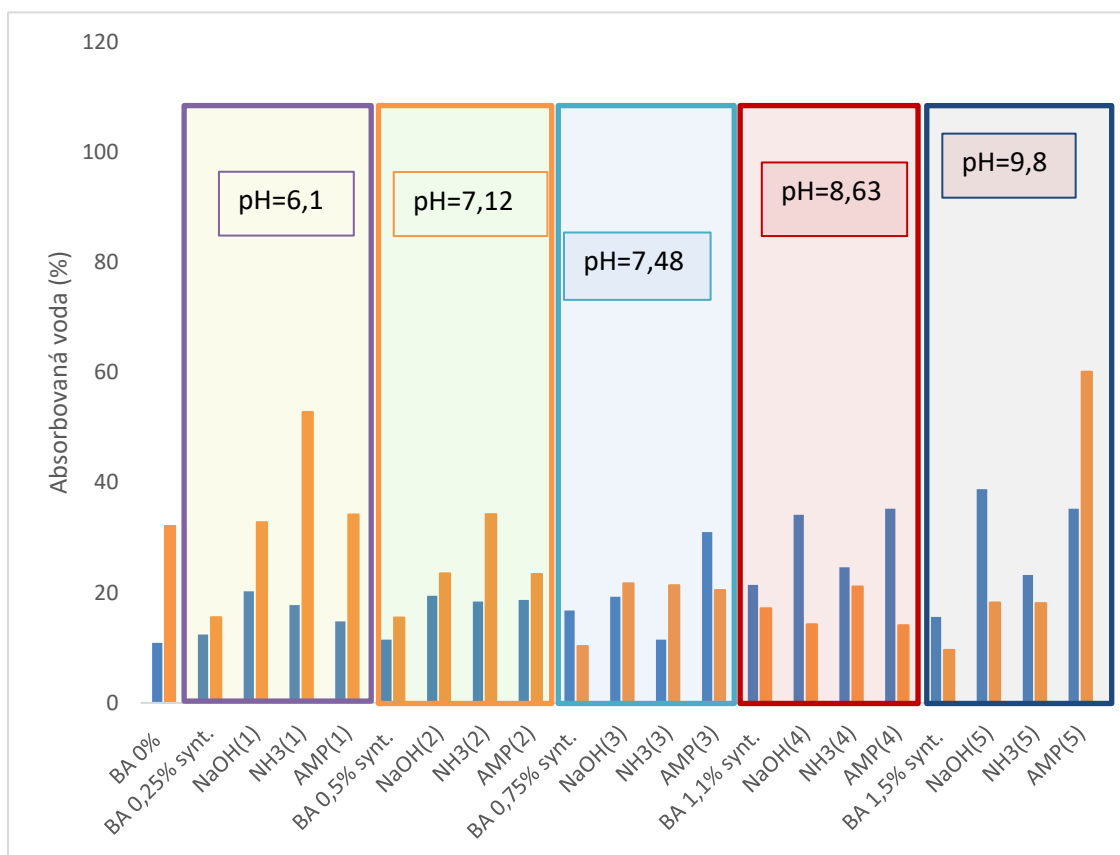
Obrázek 25 – Absorpce vody po 1 (modře) a 30 dnech (oranžově) do vzorku filmů latexové série 1 (A NaOH)



Obrázek 26 – Absorbce vody po 1 (modře) a 30 dnech (oranžově) do vzorku filmů latexové série 1 (AA NaOH)

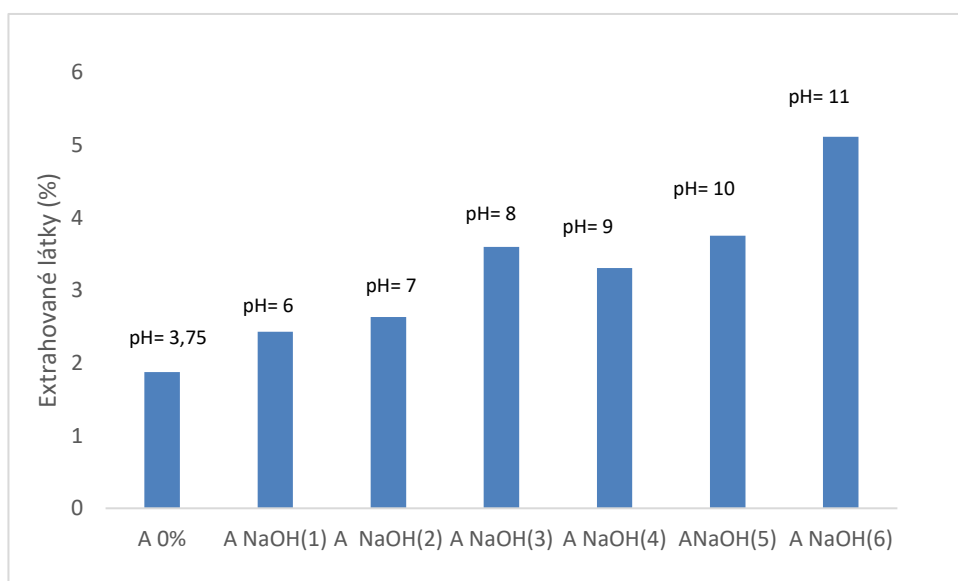


Obrázek 27 – Absorbce vody po 1 (modře) a 30 dnech (oranžově) do filmů latexových řad B 0 – 1,5 % synt., B NaOH, B AMP, B NH₃

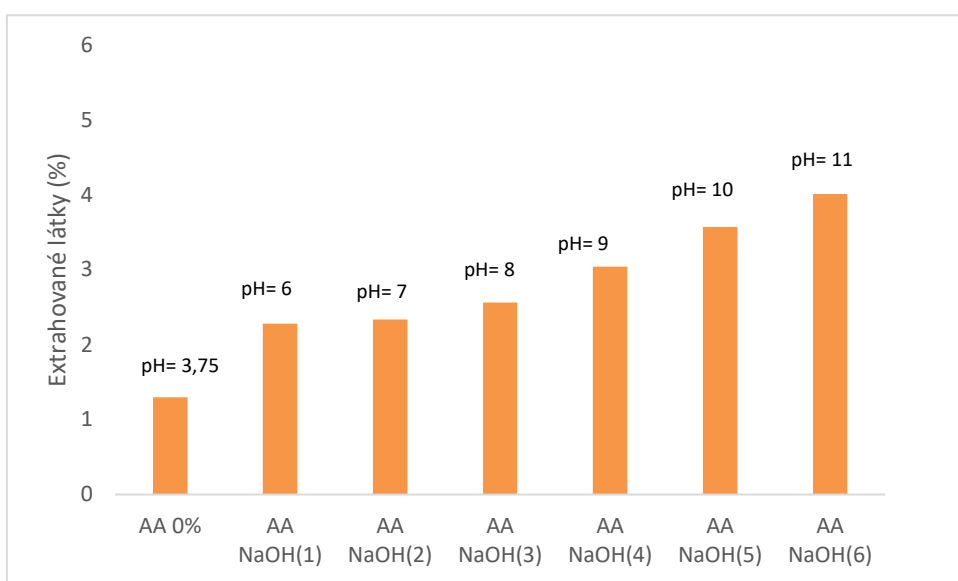


Obrázek 28 – Absorpce vody po 1 (modře) a 30 dnech (oranžově) do filmů latexových řad B_A 0–1,5 % synt., B_A NaOH, B_A AMP, B_A NH₃

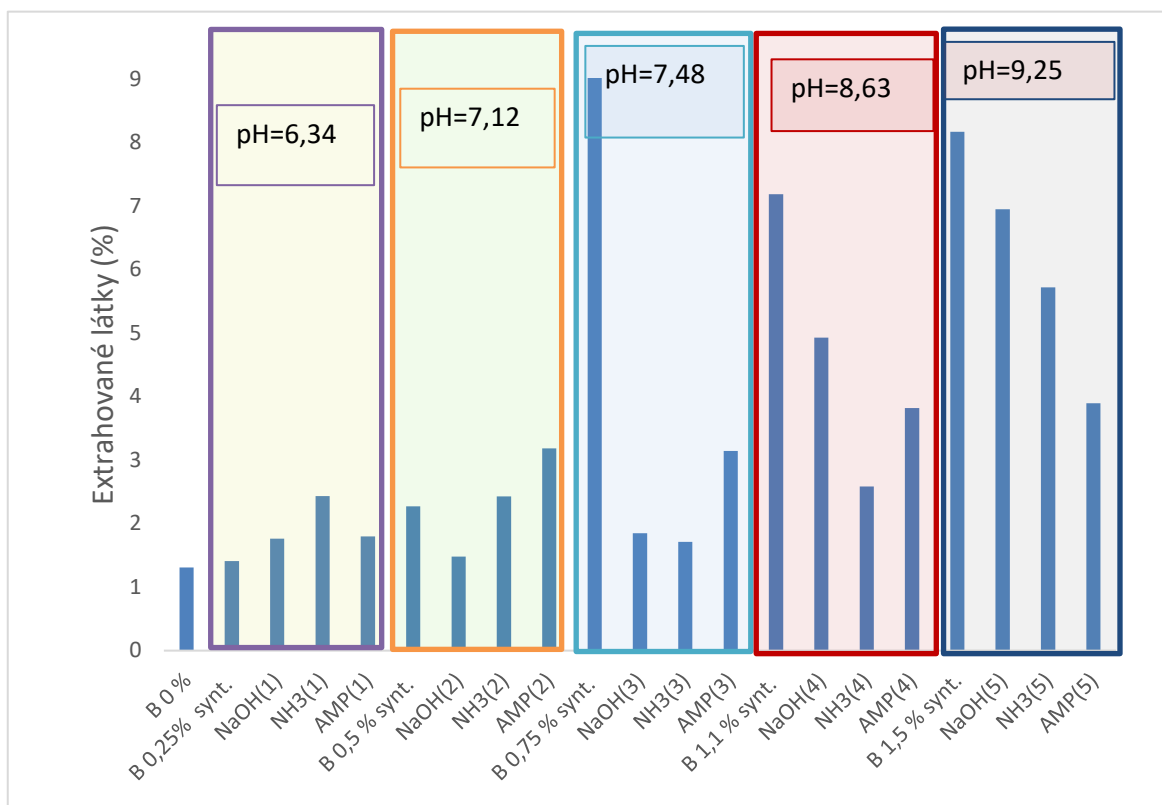
Podíl vodou extrahovaných látek byl stanoven na vzorcích latexových filmů exponovaných 30 dní v destilované vodě. Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 29-32. U první série je patrné, že se zvyšující se koncentrací Na⁺ iontů dochází k růstu hodnot. Lze se domnívat, že u vzorků, kde bylo zjištěno vyextrahování i více jak 4 % látek, došlo vlivem extrakce alkalizačního činidla k poklesu obsahu hydroplastifikující vody, což se projevilo stanovením vysokých hodnot extrahovaných látek. V případě druhé série dochází rovněž s rostoucím pH latexových vzorků k nárůstu extrahovaných vodorozpustných látek.



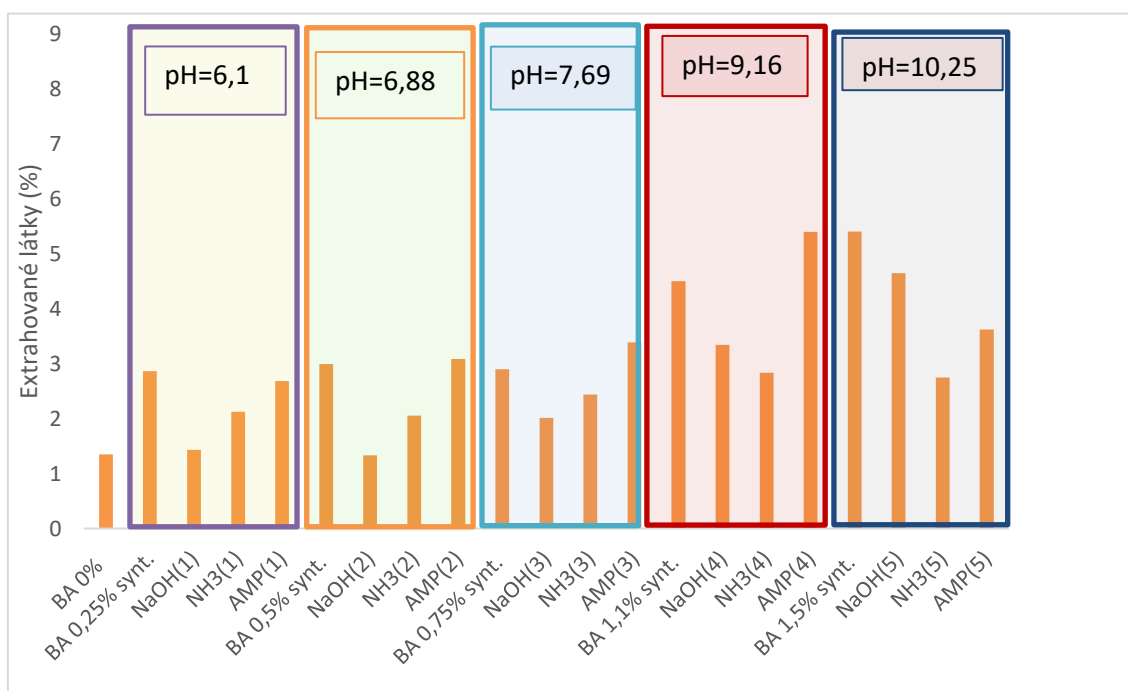
Obrázek 29 – Extrahovaný vodorozpustný podíl latexových filmů série 1 (A NaOH)



Obrázek 30 – Extrahovaný vodorozpustný podíl latexových filmů série 1 (AA NaOH)



Obrázek 31 – Extrahovaný vodorozpustný podíl latexových filmů série 2 B 0 – 1,5 % synt., B NaOH, B AMP a B NH₃

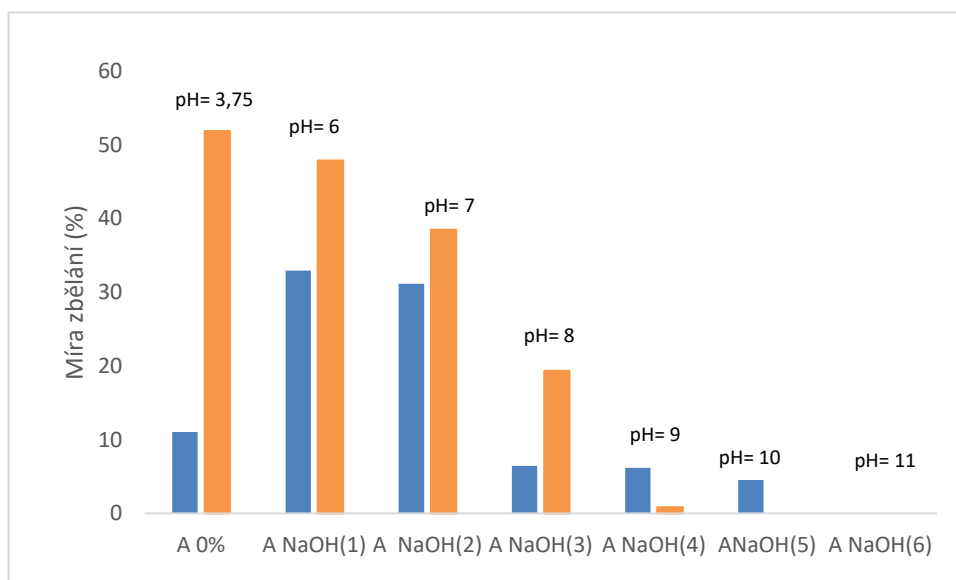


Obrázek 32 – Extrahovaný vodorozpustný podíl latexových filmů série 2 BA 0 – 1,5 % synt., BA NaOH, BA AMP a BA NH₃

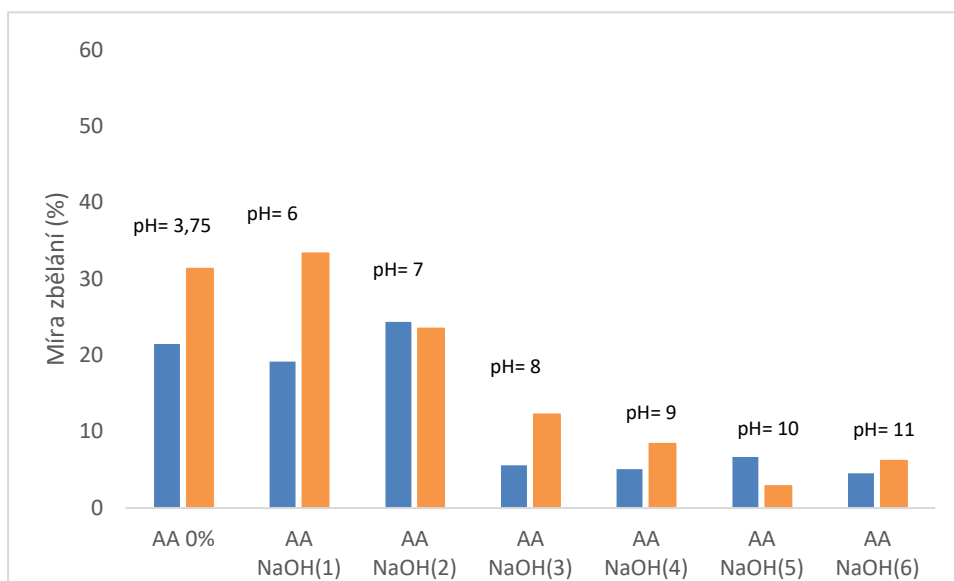
3.2.4 Míra zbělání latexového filmu po styku s vodou

Pro účely měření transmitance byly zhotoveny 120 μm pravítkem latexové nátěry na nosném skle. Měření bylo provedeno na začátku pro zjištění výchozí hodnoty transmitance nátěru a následně míra zbělání byla proměřena po 2,7 a 24 hodinách. Veškeré výsledky jsou uvedeny v tabulkách v příloze a na Obr. 26 – 28. Výsledky obou sérii korelují s naměřenými výsledky absorpce vody zmíněné v kapitole 2.7.4. U první série je patrné, že se zvyšujícím se obsahem Na^+ iontů, dochází k postupnému potlačení k poklesu zbělání nátěrů. Opět hodnoty řady, obsahující vnitřní zesílení, jsou o něco nižší než řady bez přítomnosti tohoto typu zesílení. U vzorku A NaOH (6) došlo v důsledku zvýšené absorpce vody, vlivem vysokého obsahu vodorozpustných látek (NaOH), k porušení filmu během měření.

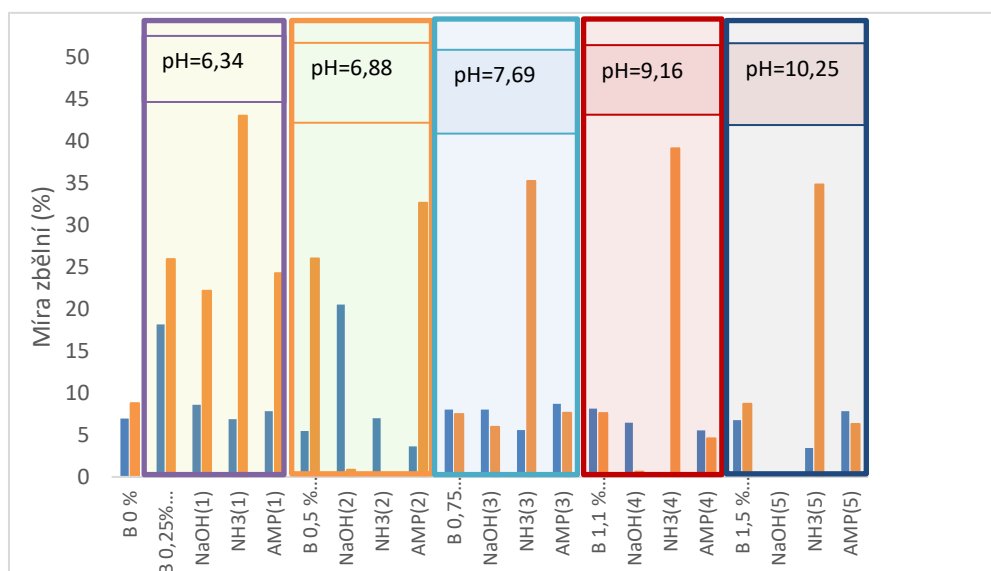
U druhé série dochází k podobnému chování. Zejména pak latexy s obsahem nanočástic vykazují vyšší pokles zbělání nátěrů v případě řady bez vnitřního zesílení. U řady s vnitřním typem zesílení nebyly pozorovány žádné výraznější změny s přibývajícím obsahem nanočástic či alkalizačního činidla. Opět byla pozorována u některých latexů ztráta jejich integrity s rostoucím pH (např. B NaOH (5)). Ke ztrátě integrity došlo i u latexu B $\text{NH}_3(2)$, kde mohlo dojít k porušení filmu vlivem špatného natření. U řad s obsahem vnitřního zesílení došlo rovněž k porušení několika nátěrů, pravděpodobně s podobnou příčinou.



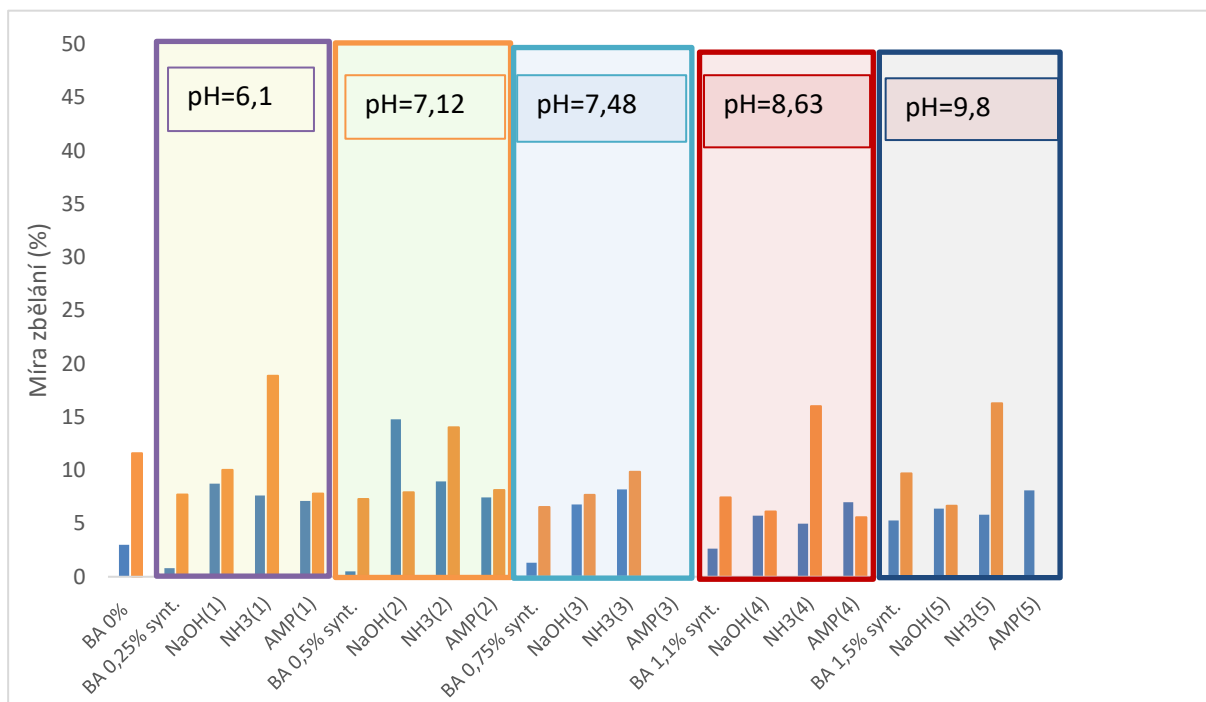
Obrázek 33 – Graf porovnání míry zbělání po 2 (modře) a po 24 hodinách (oranžově) latexových vzorků první série (A NaOH).



Obrázek 34 – Graf porovnání míry zblednutí po 2 (modře) a po 24 hodinách (oranžově) latexových vzorků první série (AA NaOH)



Obrázek 35 – Graf porovnání míry zblednutí po 2 (modře) a po 24 hodinách (oranžově) latexových vzorků druhé série B 0–1,5 % synt., B NaOH, AMP a NH₃



Obrázek 36 – Graf porovnání míry zblednutí po 2 (modře) a po 24 hodinách (oranžově) latexové řady B_A 0–1,5 % synt., NaOH, AMP a NH₃

3.2.5 Stanovení mechanických vlastností filmů a jejich topografie

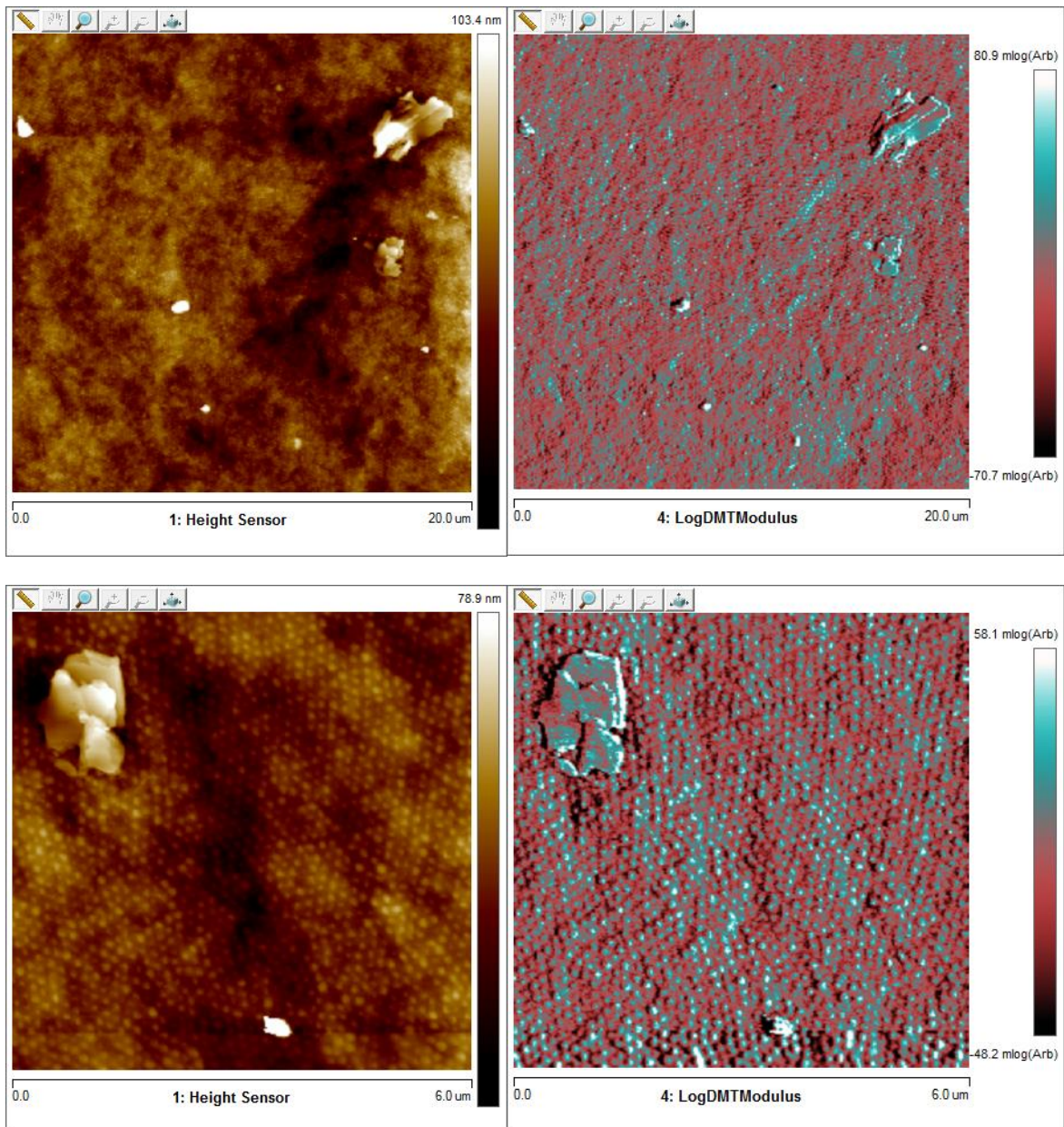
Byly analyzovány vzorky s obsahem plniva hořečnatých nanočástic (B 1,5 % synt. MgO) a bez plniva (B 0 %). Vzorky byly analyzovány v modu pro určení topografie (hnědá škála), mapování mechanických vlastností (červenomodrá škála) a určení mechanických vlastností pomocí silové spektroskopie (křivky).

Vzorek B 1,5 % synt. MgO obsahoval lamelární částice o laterální velikosti až 1 μm (s nízkou tloušťkou) a menší částice s podobnou tvrdostí, které ale nevykazovaly lamelární charakter. Oba druhy částic byly tužší než polymerní okolí (viz bílá a sv. modrá barva v mapě modulu). Polymer samotný vykazuje stále relikt z nedokonalé koalescence, kdy je vidět zbytek jednotlivých kuliček v hexagonálním uspořádání. Silová spektroskopie prokázala výrazné zvýšení tuhosti druhů obou nepolymerních částic (povahy pravděpodobně MgO resp. Mg(OH)₂), kde se směrnice výrazně zvyšuje na místech těchto nepolymerních částic. Samotný polymer pak je měkčí (snížení směrnice), překvapivě ne tak homogenní jako nepolymerní hořečnaté částice (rozptyl ve směrnici) a výrazně adheznější (zvýšení plochy v přitažlivých

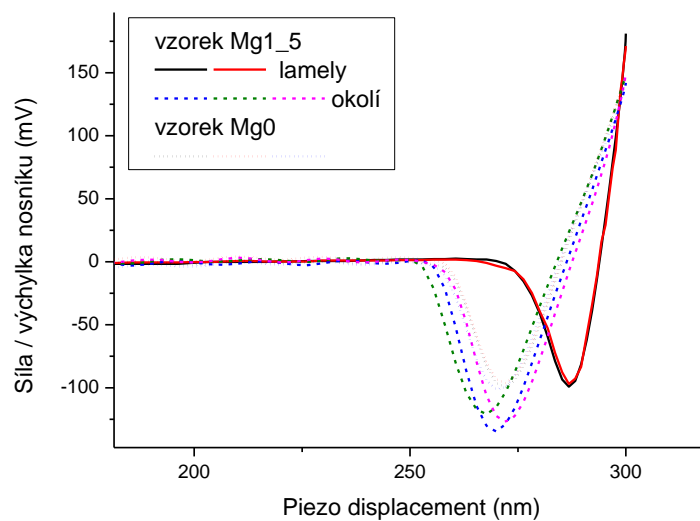
silách). Vzorek B 0 % pak vykazuje podobné topografické vlastnosti jako předchozí vzorek, nejsou tam ale nalezeny žádné anorganické heterogenní částice.

Z hlediska silové spektroskopie, vzorek B 0 % má podobnou tuhost jako polymerní část předchozího vzorku, ale nižší adhezi. Zvýšení adheze polymerní části vzorku B 1,5 % synt. MgO lze vysvětlit hydroplastifikací polymeru.

(a)

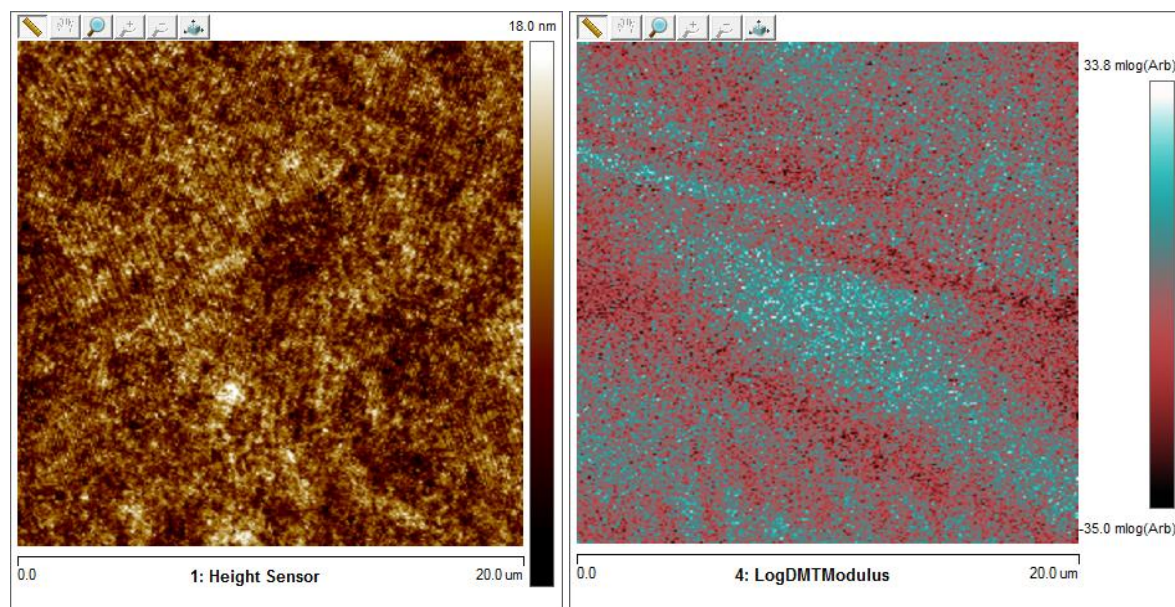


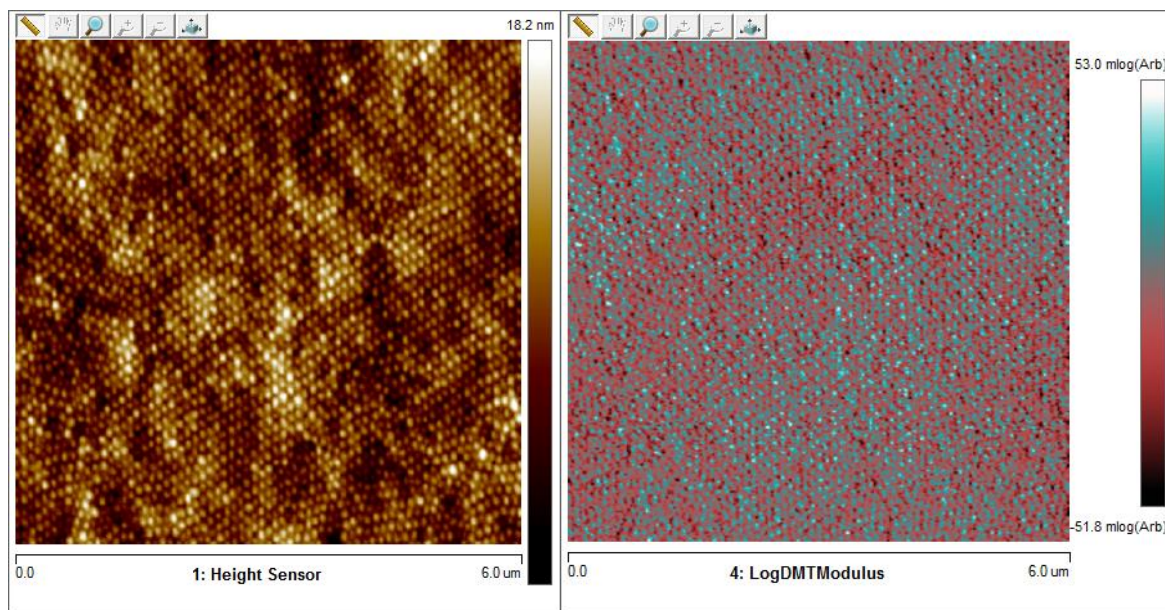
(b)



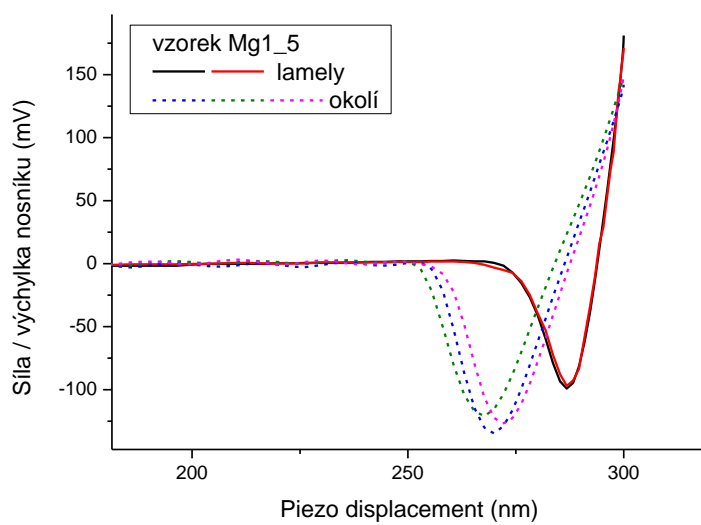
Obrázek 37 – Mapy topografie a mechanických vlastností pro vzorek (a) B synt. MgO 1,5 % o velikosti 20x20 a 6x6 μm^2 , včetně silových křivek (b).

(a)





(b)



Obrázek 38 – Mapy topografie a mechanických vlastností (a) pro vzorek B 0 % synt. MgO o velikosti 20x20 a 6x6 μm^2 , včetně silových křivek (b).

4 ZÁVĚR

V teoretické části byly detailně popsány dosavadní znalosti z oblasti emulzních polymerací se zaměřením na dvoustupňovou semi-kontinuální emulzní polymeraci. Dále jsou zde popsány možné způsoby tvorby nátěrových filmů, typy zesílení a plastifikace polymeru vodou tzv. hydroplastifikace. Byly vybrány celkem 4 typy alkalizačních činidel NaOH, NH₃, AMP a nanočástice MgO (přidané při syntéze vs. po syntéze), které se podle literatury jeví, jako vhodné pro úpravu pH.

Po alkalizaci byly u sérií zkoumány základní vlastnosti latexů s důrazem na T_g a MFFT latexů. Následně byly provedeny zkoušky fyzikálně-chemických vlastností na všech latexech. U první série latexů došlo k očekávaným změnám jejich základních vlastností, T_g a MFFT se změnou pH polymerního systému směrem k bazickým oblastem. T_g těchto filmů ovšem nepatrně rostlo, vlivem tvorby iontových oblastí. Při stanovování vlastností latexových nátěrů a filmů bylo zjištěno, že hodnoty síťové hustoty sice ukazovaly zvyšující se trend, to ovšem nemělo žádný vliv na chemickou odolnost nátěrů. Naopak s rostoucím pH vykazovaly latexové filmy vyšší krátkodobou absorpci vody, díky zvyšující se polaritě systému. Výsledky míry zbledání s touto zkouškou povětšinou korespondovaly.

Výsledky druhé série rovněž vykazovaly změny základních vlastností, T_g a MFFT s rostoucím pH, krom latexů alkalizovaných NH₃, kde v důsledku jeho vytěkání došlo ke ztrátě hydroplastifikace. Z výsledků vlastností latexových nátěrů a filmů bylo zjištěno, že nejvyšší nárůst síťové hustoty vykazovaly latexy s obsahem MgO (při syntéze i po ní), což se projevilo i na jejich chemické odolnosti. U ostatních latexů alkalizovaných různými činidly byly rovněž zaznamenány nárůsty síťových hustot, to však nemělo žádný velký vliv na jejich chemickou odolnost. Latexy s MgO rovněž vykazovaly určitou schopnost inhibice bleskové koroze. Naopak u těchto typů latexů nedocházelo k žádné výraznější změně míry absorpce vody s rostoucím pH. Výsledky míry zbledání s těmito hodnotami povětšinou opět korespondovaly.

Závěrem můžeme konstatovat, že použití různých alkalizačních činidel má znatelný vliv na projev hydroplastifikace a rovněž i chemicko-fyzikální chování latexového systému. V práci byly prezentovány inkorporace nanočástic MgO při i po syntéze latexů. Při použití latexových systémů, do kterých byly přidány nanočástice MgO během syntézy, byly pozorovány znatelné změny T_g a MFFT. Rovněž byla pozorována zvýšená chemická odolnost a odolnost projevů bleskové koroze. Pro potlačení absorpce vody je dobré dále

do systému přidat vnitřní zesíťení za pomoci AMA. Alternativami by mohly být latexy B_A NaOH či B 0 — 1,5 % ex. MgO, kdy prvně zmíněný má podobné chování jako latexy s MgO, ale nevykazuje příliš dobrou chemickou odolnost. Latex B_A 0—1,5 % ex. MgO vykazuje dobrou chemickou odolnost, podobné hydroplastifikační chování jako latexy s inkorporovanými nanočásticemi, avšak má velmi špatnou odolnost vůči vodě a přídavek nanočástic MgO musí být volen opatrně, v opačném případě může dojít ke ztrátě koloidní stability toho latexového systému.

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] GAO, Jungang, Hongqiu LV, Xuefang ZHANG a Hongchi ZHAO. Synthesis and properties of waterborne epoxy acrylate nanocomposite coating modified by MAP-POSS. *Progress in Organic Coatings*. 2013, 76(10), 1477-1483.
DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.06.006. ISSN 03009440.
- [2] BERCE, Peter, Saša SKALE a Mojca SLEMNIK. Electrochemical impedance spectroscopy study of waterborne coatings film formation. *Progress in Organic Coatings*. 2015, 82, 1-6. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.01.006. ISSN 03009440.
- [3] MLEZIVA, Josef a Jaroslav KÁLAL. *Základy makromolekulární chemie: celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty vysokých škol technických oborů 28-10-8 Technologie výroby a zpracování polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986.
- [4] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 2., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2009. ISBN 978-80-7395-166-5.
- [5] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [6] PODZIMEK, Stepan, Jana MACHOTOVA, Jaromir SNUPAREK, Miroslav VECERA a Lubos PROKUPEK. Characterization of molecular structure of acrylic copolymers prepared via emulsion polymerization using A4F-MALS technique. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014, 131(21). DOI: 10.1002/app.40995. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.40995>
- [7] CHERN, C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*. 2006, 31(5), 443-486. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001. ISSN 00796700.
- [8] TADROS, Tharwat F. An introduction to surfactants: General Introduction [online]. Boston: De Gruyter, [2014] [cit. 2019-04-16]. ISBN 978-3-11-031213-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/idff:kt010RGBDU/introduction-surfactants/general-introduction>

- [9] ŠŇUPÁREK, Jaromír a Leopold FORMÁNEK. Vodné disperze syntetických polymerů. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1979. Makromolekulární látky. ISBN 04-627-79.
- [10] TADROS, Tharwat F. An introduction to surfactants: Aggregation of Surfactants, Self-Assembly Structures, Liquid Crystalline Phases [online]. Boston: De Gruyter, [2014] [cit. 2019-04-16]. ISBN 978-3-11-031213-3.
Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010RGC52/introduction-surfactants/aggregation-surfactants>
- [11] ROSEN, Milton J. a Joy T. KUNJAPPU. Surfactants and interfacial phenomena: General Use of Charge Types [online]. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012 [cit. 2019-04-16]. ISBN978-0-470-54194-4.
Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011BZKP3/surfactants-interfacial/general-use-charge-types>
- [12] HERNANDEZ, H. F. and TAUER, K. (2013). Emulsion Polymerization. In Materials Science and Technology (eds R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer).
doi:[10.1002/9783527603978.mst0435](https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0435)
- [13] van HERK, A. and HEUTS, H. (2009). Emulsion Polymerization. In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, (Ed.). doi:[10.1002/0471440264.pst112](https://doi.org/10.1002/0471440264.pst112)
- [14] BARANDIARAN, M. J., Cal, J. C. and ASUA, J. M. (2008). Emulsion Polymerization. In Polymer Reaction Engineering, J. M. Asua (Ed.). doi:[10.1002/9780470692134.ch6](https://doi.org/10.1002/9780470692134.ch6)
- [15] BLACKLEY, D. C. High polymer latices: their science and technology. New York: Palmerton, [1966]. ISBN 978-0-412-62870-2.
- [16] CHERN, C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. Progress in Polymer Science. 2006, 31(5), 443-486. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001. ISSN 00796700.
- [17] LOVELL, P. A. a Mohamed S. EL-AASSER. Emulsion polymerization and emulsion polymers. New York: J. Wiley, c1997. ISBN 9780471967460.
- [18] KEDDIE, J. Film formation of latex. Materials Science and Engineering: R: Reports. 1997, 21(3), 101-170. DOI: 10.1016/S0927-796X(97)00011-9. ISSN 0927796X.

- [19] LUDWIG, I., W. SCHABEL, M. KIND, J.-C. CASTAING a P. FERLIN. Drying and film formation of industrial waterborne latices. *AIChE Journal*. 2007, 53(3). DOI: 10.1002/aic.11098. ISSN 00011541. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.11098>
- [20] STEWARD, P.A., J. HEARN a M.C. WILKINSON. An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2000, 86(3), 195-267. DOI: 10.1016/S0001-8686(99)00037-8. ISSN 00018686.
- [21] PROVIDER, Theodore a Marek W. URBAN. Film formation in coatings: mechanisms, properties, and morphology. Washington, DC: American Chemical Society, c2001, 304 s. ISBN 08-412-3712-3.
- [22] JONES, Frank N., Mark E. NICHOLS a Socrates Peter PAPPAS. Polymerization and Film Formation [online]. 2017-09-20 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1002/9781119337201.
- [23] BROWN, George L. Formation of films from polymer dispersions. *Journal of Polymer Science*. 22(102), 423-434. DOI: 10.1002/pol.1956.1202210208. ISSN 00223832. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1956.1202210208>
- [24] R.E. Dillon, L.A. Matheson, E.B. Bradford, Sintering of synthetic latex particles, *Journal of Colloid Science*, Volume 6, Issue 2, 1951, Pages 108-117, ISSN 0095-8522,
- [25] ZHANG, Xinya, Yanhong LIU, Hong HUANG, Yongjin LI a Huanqin CHEN. Synthesis and cross-linking properties of MMA/BA/DAAM copolymer emulsion. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, 2018, 123(3). DOI: 10.1002/app.34660. ISSN 00218995.
- [25] ZHANG, Xinya, Yanhong LIU, Hong HUANG, Yongjin LI a Huanqin CHEN. The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its control of core-shell polyacrylate latices at ambient temperature. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, 123, 1822-1832. DOI: 10.1002/app.34660. ISSN 00218995.
- [26] NAGELSDIEK, René, Martina MENNICKEN, Britta MAIER, Helmut KEUL a Hartwig HÖCKER. Synthesis of Polymers Containing Cross-Linkable Groups by Atom Transfer Radical Polymerization: Poly(allyl methacrylate) and Copolymers of Allyl Methacrylate and Styrene. *Macromolecules*. 2004, 37(24), 8923-8932. DOI: 10.1021/ma0488663. ISSN 0024-9297.

- [27] TOBITA, H, M KUMAGAI a N AOYAGI. Microgel formation in emulsion polymerization. *Polymer*. 2000, 41(2), 481-487. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00183-4. ISSN 00323861.
- [28] MATSUMOTO, Akira, Kunihiro KODAMA, Yasuyoshi MORI a Hiroyuki AOTA. Emulsion Crosslinking Polymerization of Allyl Methacrylate. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 1998, 35(9), 1459-1472. DOI: 10.1080/10601329808007310. ISSN 1060-1325.
- [29] OSHI, R., E. LEFEVRE, C. PATEL, T. PROVDER, R. CROMBEZ, W. SHEN a F. JONES. Thermoanalytical and morphological studies of cross-linked latex films by advanced techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008, 93(1). DOI: 10.1007/s10973-007-8682-7. ISSN 1388-6150.
- [30] MACHOTOVÁ, Jana, Eva ČERNOŠKOVÁ, Jan HONZÍČEK a Jaromír ŠŇUPÁREK. Water sensitivity of fluorine-containing polyacrylate latex coatings: Effects of crosslinking and ambient drying conditions. *Progress in Organic Coatings*. 2018, 120, 266-273. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.03.016. ISSN 03009440.
- [31] NAKAYAMA, Yasuharu. Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-conscious society: novel cross-linking system based on the carbonyl–hydrazide reaction and its applications. *Progress in Organic Coatings*. 2004, 51(4), 280-299. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.07.010. ISSN 03009440.
- [32] ZHAO, Ruoyun, Jia TONG, Bing YAO, Xiaohui WANG a Liming DONG. Synthesis and cross-linking properties of MMA/BA/DAAM copolymer emulsion. 2018. DOI: 10.1063/1.5041111.
- [33] JOSHI, Ravi G., Theodore PROVDER, Paul ZIEMER, Wenjing MAO, Weidian SHEN a Frank N. JONES. Investigation of the effect of precoalescence or postcoalescence crosslinking on film formation, properties and latex morphology. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2009, 6(1), 47-65. DOI: 10.1007/s11998-008-9115-7. ISSN 1547-0091.
- [34] WANG, Tao, Elisabetta CANETTA, Tecla G. WEERAKKODY, Joseph L. KEDDIE a Urko RIVAS. PH Dependence of the Properties of Waterborne Pressure-Sensitive Adhesives Containing Acrylic Acid. 2009, 1(3), 631-639. DOI: 10.1021/am800179y. ISSN 1944-8244.

- [35] WIESE, H. a R. RUPANER. Influence of metal ions on the alkali-swelling behavior of carboxylated acrylic polymer latexes. 1999, 277(4), 372-375. DOI: 10.1007/s003960050394. ISSN 0303-402X.
- [36] EISENBERG, A. Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach. *Macromolecules*. 1970, 3(2), 147-154. DOI: 10.1021/ma60014a006. ISSN 0024-9297.
- [37] EISENBERG, A., B. HIRD a R. B. MOORE. A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers. *Macromolecules*. 1990, 23(18), 4098-4107. DOI: 10.1021/ma00220a012. ISSN 0024-9297.
- [38] KIM, Su-Hwan a Joon-Seop KIM. Effects of Low Matrix Glass Transition Temperature on the Cluster Formation of Ionomers Having Two Ion Pairs per Ionic Repeat Unit. *Macromolecules*. 2003, 36(6), 1870-1875. DOI: 10.1021/ma021502v. ISSN 0024-9297.
- [39] SNUPAREK, J. , KADRNKA, B. , RITZ, P. and QUADRAT, O. (2002), Hydroplasticization effect in structured latex particles film formation. *Macromol. Symp.*, 187: 357-366. doi:[10.1002/1521-3900\(200209\)187:1<357::AID-MASY357>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200209)187:1<357::AID-MASY357>3.0.CO;2-1)
- [40] TSAVALAS, John G. a Donald C. SUNDBERG. Hydroplasticization of Polymers: Model Predictions and Application to Emulsion Polymers. *Langmuir*. 2010, 26(10), 6960-6966. DOI: 10.1021/la904211e. ISSN 0743-7463.
- [41] SOLEIMANI, Mohsen, Jeffrey C. HALEY, Willie LAU a Mitchell A. WINNIK. Effect of Hydroplasticization on Polymer Diffusion in Poly(butyl acrylate- co -methyl methacrylate) and Poly(2-ethylhexyl acrylate- co - tert -butyl methacrylate) Latex Films. *Macromolecules*. 2010, 43(2), 975-985. DOI: 10.1021/ma9020483. ISSN 0024-9297.
- [42] KELLEY, F. N. and BUECHE, F. (1961), Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems. *J. Polym. Sci.*, 50: 549-556. doi:[10.1002/pol.1961.1205015421](https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015421)
- [43] GORDON, M. and TAYLOR, J. S. (1952), Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers. *J. Appl. Chem.*, 2: 493-500. doi:[10.1002/jctb.5010020901](https://doi.org/10.1002/jctb.5010020901)
- [44] Fujita, H. *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 1961, 3, 1
- [45] Lee, D.; Walker, L.; Kan, C. *Macromol. Symp.* 1997, 188, 267.

- [46] Snuparek, J. *Macromol. Symp.* 2002, 187, 367.
- [47] Okubo, M., Inoue, M., Suzuki, T. et al. *Colloid Polym Sci* (2004) 282: 1150.
<https://doi.org/10.1007/s00396-003-1038-3>
- [48] BROWN, GEORGE L. Clustering of Water in Polymers. *Water in Polymers*.
WASHINGTON, D. C: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1980, 1980-08-19, 441-
450. ACS Symposium Series. DOI: 10.1021/bk-1980-0127.ch026. ISBN 0-8412-0559-0.
- [49] LI, Baohui, Lu XU, Qiang WU, Tiehong CHEN, Pingchuan SUN, Qinghua JIN, Datong
DING a Xiaoliang WANG. Various Types of Hydrogen Bonds, Their Temperature
Dependence and Water–Polymer Interaction in Hydrated Poly(Acrylic Acid) as Revealed
by ^1H Solid-State NMR Spectroscopy. *Macromolecules*. 2007, 40(16), 5776-5786. DOI:
10.1021/ma070485c. ISSN 0024-9297.
- [50] FELDMAN, D. (1991), *Properties of polymers*, 3rd edition, by D. W. van Krevelen,
Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Oxford, New York, 1990, 875 pages, *J. Polym.*
Sci. B Polym. Phys., 29: 572. doi:[10.1002/polb.1991.090291313](https://doi.org/10.1002/polb.1991.090291313)

6 PŘÍLOHY

6.1 Tabulky s výsledky latexů

T_g (mokré a suché) a MFFT latexy A a A_A NaOH

Latex	pH	T _g (mokrý) [°C]	MFFT [°C]	T _g (suchý) [°C]
A 0 %	3,75	22,5	27,6	31,6
A NaOH (1)	6	22,3	26,1	31,2
A NaOH (2)	7	22,7	24,9	32,8
A NaOH (3)	8	21,8	23,7	33,1
A NaOH (4)	9	19,0	20,2	35,2
A NaOH (5)	10	12,7	14,5	36,4
A NaOH (6)	11	9,3	10,4	35,8

Latex	pH	T _g (mokrý) [°C]	MFFT [°C]	T _g (suchý) [°C]
A _A 0 %	3,75	23,2	30,1	26,6
A _A NaOH (1)	6	23,6	29,4	26,5
A _A NaOH (2)	7	23,2	28,5	36,3
A _A NaOH (3)	8	23,7	27,2	25,4
A _A NaOH (4)	9	22,2	25,4	23,8
A _A NaOH (5)	10	15,9	18,2	17,0
A _A NaOH (6)	11	13,8	13,0	13,4

T_g (mokrý a suchý) a MFFT latexy B synt. MgO, NaOH, NH₃, AMP a ex. MgO

Latex	pH	T_g (mokrý) [°C]	MFFT [°C]	T_g (suchý) [°C]
B 0 %	3,75	11,7	9,3	14,7
B 0,25 % synt.	6,34	8,9	7,1	14,6
NaOH (1)		11,9	6,6	15,7
NH ₃ (1)		11,5	8,8	13,4
AMP (1)		11,5	8,6	13,9
B 0,25 % ex.	7,6	9,8	8,2	13,9
B 0,5 % synt.	6,88	8,8	6,8	14,4
NaOH (2)		11,8	5,9	16,0
NH ₃ (2)		11,8	8,5	13,7
AMP (2)		11,4	8,7	13,7
B 0,5 % ex.	8,01	8,7	7,2	13,7
B 0,75 % synt.	7,69	8,2	5,4	13,7
NaOH (3)		11,2	2,3	16,0
NH ₃ (3)		12,1	8,6	14,4
AMP (3)		10,3	8,2	13,4
B 0,75 % ex.	8,5	8,2	6,7	14,0
B 1,1 % synt.	9,16	6,5	2,9	9,5
NaOH (4)		3,5	1,1	16,7
NH ₃ (4)		11,7	8,8	14,2
AMP (4)		8,4	7,4	12,9
B 1,1 % ex.	9,12	6,5	6,3	14,3
B 1,5 % synt.	10,25	4,1	2,3	8,0
NaOH (5)		-0,8	0,0	17,1
NH ₃ (5)		11,3	8,4	14,9
AMP (5)		5,5	4,0	7,8
B 1,5 % ex.	9,92	4,1	5,8	14,1

T_g (mokrý a suchý) a MFFT latexy B_A synt. MgO, NaOH, NH₃, AMP a ex. MgO

Latex	pH	Tg(mokrý) [°C]	MFFT [°C]	Tg(suchý) [°C]
B _A 0 %	3,75	13,1	9,3	18,9
B _A 0,25 % synt.	6,1	9,0	7,3	16,6
NaOH (1)		11,0	9,1	18,6
NH ₃ (1)		12,5	7,7	18,4
AMP (1)		12,6	8,9	18,2
B _A 0,25 % ex.	7,73	10,3	7,9	18,5
B _A 0,5 % synt.	7,12	8,1	5,5	15,2
NaOH (2)		10,8	7,6	19,1
NH ₃ (2)		13,2	8,2	19,3
AMP (2)		11,5	7,9	17,2
B _A 0,5 % ex.	7,83	9,7	7,7	18,1
B _A 0,75 % synt.	7,48	7,8	2,5	14,1
NaOH (3)		11,0	6,9	19,9
NH ₃ (3)		13,4	8,5	19,8
AMP (3)		11,1	7,6	16,7
B _A 0,75 % ex.	8,7	-	-	-
B _A 1,1 % synt.	8,63	6,2	0,0	12,4
NaOH (4)		9,7	5,1	22,9
NH ₃ (4)		12,5	7,5	18,8
AMP (4)		10,9	6,3	16,5
B _A 1,1 % ex.	-	-	-	-
B _A 1,5 % synt.	9,8	5,9	0,0	10,4
NaOH (5)		5,4	4,2	23,8
NH ₃ (5)		13,2	5,9	19,5
AMP (5)		8,0	0,0	11,4
B _A 1,5 % ex.	-	-	-	-

Absorpce vody u latexů B synt. MgO, NaOH, NH₃ a AMP

Latex	Absorpce vody [%]					
	po 1 dnu	po 2 dnech	po 3 dnech	po 14 dnech	po 21 dnech	po 30 dnech
B 0 %	11,02	23,93	46,89	65,12	54,02	94,99
B 0,25 % synt.	58,6	43,0	49,1	51,2	55,0	115,1
NaOH (1)	20,5	56,3	92,0	68,0	72,9	87,7
NH ₃ (1)	17,9	38,3	26,8	47,3	56,6	59,5
AMP (1)	16,7	29,1	29,4	40,3	65,5	65,3
B 0,5 % synt.	22,1	23,5	35,3	44,9	53,6	54,9
NaOH (2)	20,9	47,7	113,1	78,1	76,3	69,7
NH ₃ (2)	15,5	25,1	32,9	45,0	73,6	86,3
AMP (2)	15,5	31,5	22,3	75,6	104,4	107,5
B 0,75 % synt.	27,6	28,3	31,5	14,4	13,2	17,3
NaOH (3)	18,9	32,6	66,9	56,4	72,7	46,0
NH ₃ (3)	23,2	37,1	34,2	42,6	35,7	36,5
AMP (3)	30,2	30,7	27,1	30,6	30,0	27,9
B 1,1 % synt.	30,2	26,6	29,8	17,5	15,4	14,4
NaOH (4)	49,8	64,9	64,1	64,8	54,5	48,2
NH ₃ (4)	33,6	26,7	32,2	37,9	28,6	26,9
AMP (4)	37,0	34,0	37,8	31,2	34,3	35,6
B 1,5 % synt.	23,1	30,9	22,6	13,8	15,2	11,9
NaOH (5)	69,6	82,1	76,7	52,2	37,3	64,3
NH ₃ (5)	38,0	40,86	42,1	47,8	36,4	42,7
AMP (5)	58,1	74,5	85,3	75,0	51,3	66,0

Absorpce vody u latexů B_A synt. MgO, NaOH, NH₃ a AMP

Latex	Absorpce vody [%]					
	po 1 dnu	po 2 dnech	po 3 dnech	po 14 dnech	po 21 dnech	po 30 dnech
B _A 0 %	10,93	15,91	22,50	27,57	37,46	32,12
B _A 0,25 % synt.	12,4	12,5	16,1	15,4	13,5	15,6
NaOH (1)	20,3	22,2	22,1	30,3	26,9	32,8
NH ₃ (1)	17,8	37,2	26,8	42,2	44,3	52,8
AMP (1)	14,8	21,7	29,4	32,2	33,9	34,2
B _A 0,5 % synt.	11,5	18,0	17,8	17,9	9,9	15,5
NaOH (2)	19,4	25,5	26,9	26,2	28,1	23,5
NH ₃ (2)	18,4	18,5	32,9	39,7	36,0	34,3
AMP (2)	18,7	19,7	22,3	22,2	27,2	23,4
B _A 0,75 % synt.	16,8	13,7	13,6	13,8	10,6	10,3
NaOH (3)	19,3	24,1	21,2	24,4	27,7	21,7
NH ₃ (3)	11,5	18,8	34,2	26,8	23,6	21,4
AMP (3)	31,0	20,4	27,1	19,8	29,6	20,5
B _A 1,1 % synt.	21,5	14,2	33,5	15,5	11,7	17,2
NaOH (4)	34,1	27,9	31,9	24,1	27,9	14,3
NH ₃ (4)	24,6	20,9	32,2	21,1	15,3	21,1
AMP (4)	35,2	25,1	37,8	14,9	13,7	14,1
B _A 1,5 % synt.	15,6	15,5	18,6	15,7	11,2	9,6
NaOH (5)	38,8	43,4	42,6	49,9	49,0	18,2
NH ₃ (5)	23,2	19,80	42,1	12,8	18,1	18,1
AMP (5)	35,3	86,5	85,3	82,0	67,1	60,1

Podíl vyextrahovaného množství z latexů A a A_A NaOH

Latex	Podíl [%]
A 0 %	1,88
A NaOH (1)	2,43
A NaOH (2)	2,64
A NaOH (3)	3,60
A NaOH (4)	3,31
A NaOH (5)	3,75
A NaOH (6)	5,12

Latex	Podíl [%]
A _A 0 %	1,30
A _A NaOH (1)	2,28
A _A NaOH (2)	2,34
A _A NaOH (3)	2,56
A _A NaOH (4)	3,04
A _A NaOH (5)	3,57
A _A NaOH (6)	4,01

Podíl vyextrahovaného množství z latexů B a B_A synt. MgO, NaOH, NH₃ a AMP

Latex	Podíl [%]
B 0 %	1,31
B 0,25 % synt.	1,41
NaOH (1)	1,76
NH ₃ (1)	2,43
AMP (1)	1,80
B 0,5 % synt.	2,27
NaOH (2)	1,48
NH ₃ (2)	2,43
AMP (2)	3,18
B 0,75 % synt.	9,06
NaOH (3)	1,85
NH ₃ (3)	1,71
AMP (3)	3,14
B 1,1 % synt.	7,18
NaOH (4)	4,93
NH ₃ (4)	2,58
AMP (4)	3,82
B 1,5 % synt.	8,16
NaOH (5)	6,95
NH ₃ (5)	5,72
AMP (5)	3,89

Latex	Podíl [%]
B _A 0 %	1,35
B _A 0,25 % synt.	2,86
NaOH (1)	1,43
NH ₃ (1)	2,12
AMP (1)	2,68
B _A 0,5 % synt.	2,99
NaOH (2)	1,33
NH ₃ (2)	2,06
AMP (2)	3,08
B _A 0,75 % synt.	2,90
NaOH (3)	2,01
NH ₃ (3)	2,44
AMP (3)	3,39
B _A 1,1 % synt.	4,50
NaOH (4)	3,34
NH ₃ (4)	2,83
AMP (4)	5,40
B _A 1,5 % synt.	5,40
NaOH (5)	4,64
NH ₃ (5)	2,75
AMP (5)	3,62

Míra zbledání latexů A a A_A NaOH

Latex	Míra zbledání [%] při 500nm			
	0	1	7	24
A 0 %	0	16,28	55,3	54,7
A NaOH (1)	0	36,87	52,19	50,92
A NaOH (2)	0	34,91	44,82	41,86
A NaOH (3)	0	11,8	10,5	23,97
A NaOH (4)	0	11,1	9,26	6,04
A NaOH (5)	0	9,64	-	-
A NaOH (6)	0	-	-	-

Latex	Míra zbledání [%] při 500nm			
	0	1	7	24
A _A 0 %	0	25,99	35,93	35,29
A _A NaOH (1)	0	23,76	28,3	37,11
A _A NaOH (2)	0	28,76	22,4	27,95
A _A NaOH (3)	0	11,23	12,44	17,49
A _A NaOH (4)	0	10,61	10,66	13,74
A _A NaOH (5)	0	12,29	10,92	8,67
A _A NaOH (6)	0	10,12	13,01	11,68

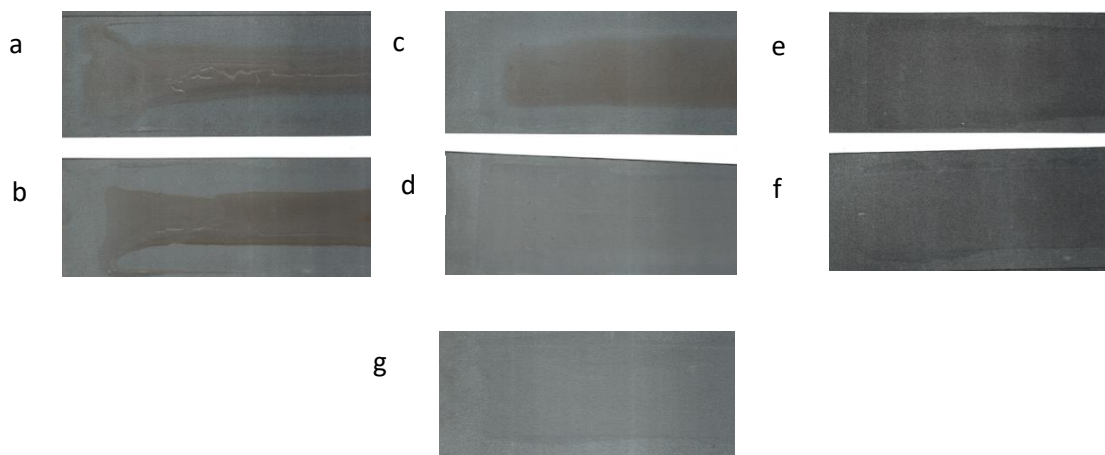
Míra zbělání latexů B synt. MgO, NaOH, NH₃ a AMP

Latex	Míra zbělání při 500 nm [%]			
	0	1	7	24
B 0 % MgO(1)	0,00	21,00	37,38	31,29
C 0 % NaOH(1)	0,00	16,58	57,75	41,60
C 0 % NH ₃ (1)	0,00	7,18	29,21	47,86
C 0 % AMP(1)	0,00	6,93	8,00	8,77
B 0,25 % synt.	0,00	18,14	25,63	25,91
NaOH (1)	0,00	8,59	8,39	22,15
NH ₃ (1)	0,00	6,87	27,85	43,02
AMP (1)	0,00	7,83	24,32	24,27
B 0,5 % synt.	0,00	5,48	22,54	26,00
NaOH (2)	0,00	20,50	20,40	0,86
NH ₃ (2)	0,00	6,98	-	-
AMP (2)	0,00	3,61	20,20	32,65
B 0,75 % synt.	0,00	8,00	7,43	7,49
NaOH (3)	0,00	8,01	9,65	5,94
NH ₃ (3)	0,00	5,58	31,22	35,24
AMP (3)	0,00	8,71	7,55	7,62
B 1,1 % synt.	0,00	8,13	8,29	7,58
NaOH (4)	0,00	6,44	4,40	0,63
NH ₃ (4)	0,00	0,48	19,00	39,12
AMP (4)	0,00	5,54	4,70	4,59
B 1,5 % synt.	0,00	6,75	9,46	8,71
NaOH (5)	0,00	-	-	-
NH ₃ (5)	0,00	3,45	24,24	34,82
AMP (5)	0,00	7,84	6,64	6,30

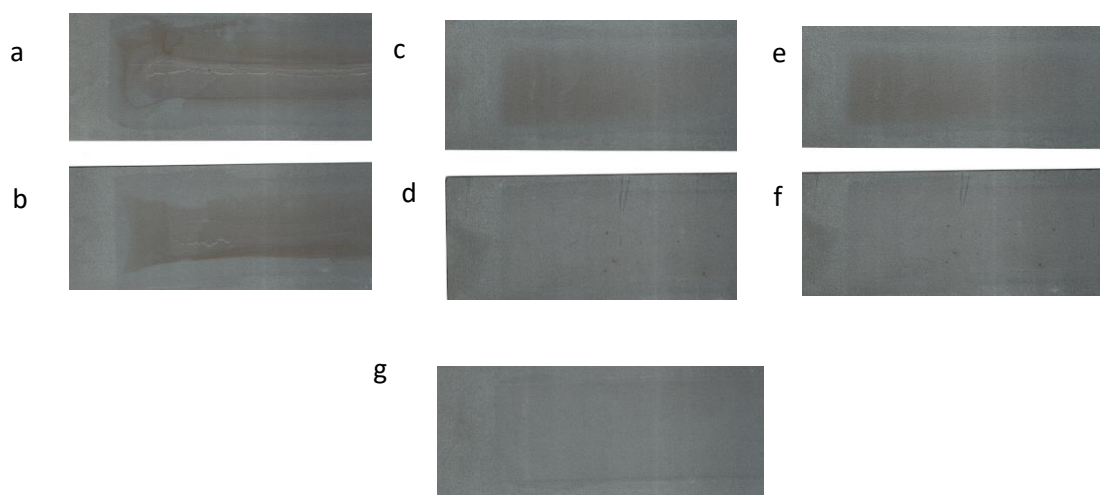
Míra zbledání latexů B_A synt. MgO, NaOH, NH₃ a AMP

Latex	Míra zbledání při 500 nm [%]			
	0hod	1hod	7 hod	24hod
B _A 0% synt. MgO(1)	0,00	3,00	7,57	11,59
C _A 0% NaOH(1)	0,00	8,26	9,89	10,39
C _A 0 % NH ₃ (1)	0,00	13,45	21,91	19,66
C _A 0 % AMP(1)	0,00	10,97	20,84	22,44
B _A 0,25 % synt.	0,00	0,82	5,06	7,71
NaOH (1)	0,00	8,76	8,98	10,05
NH ₃ (1)	0,00	7,64	21,00	18,87
AMP (1)	0,00	7,13	7,20	7,82
B _A 0,5 % synt.	0,00	0,50	5,12	7,30
NaOH (2)	0,00	14,78	7,23	7,92
NH ₃ (2)	0,00	8,94	14,19	14,02
AMP (2)	0,00	7,45	7,78	8,15
B _A 0,75 % synt.	0,00	1,33	6,22	6,53
NaOH (3)	0,00	6,78	7,22	7,70
NH ₃ (3)	0,00	8,21	11,16	9,86
AMP (3)	0,00	-	-	-
B _A 1,1 % synt.	0,00	2,64	6,93	7,45
NaOH (4)	0,00	5,73	5,95	6,12
NH ₃ (4)	0,00	4,99	17,25	16,01
AMP (4)	0,00	7,01	7,45	5,60
B _A 1,5 % synt.	0,00	5,28	10,11	9,72
NaOH (5)	0,00	6,39	6,58	6,66
NH ₃ (5)	0,00	5,84	18,51	16,28
AMP (5)	0,00	8,12	6,62	-

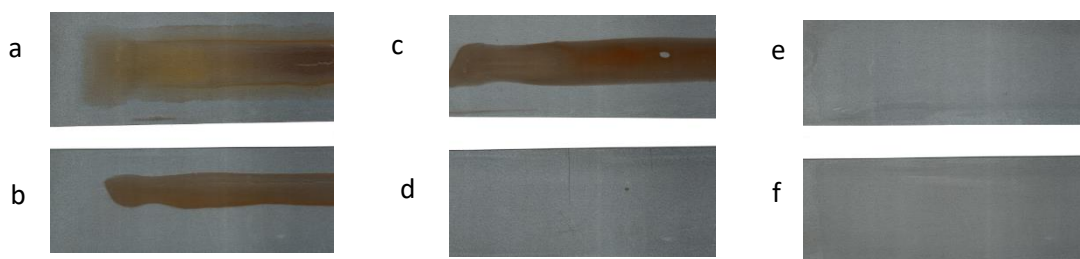
6.2 Obrázky latexových nátěrů a projevu bleskové koroze po 2 hodinách a po aplikaci zrychleného testu



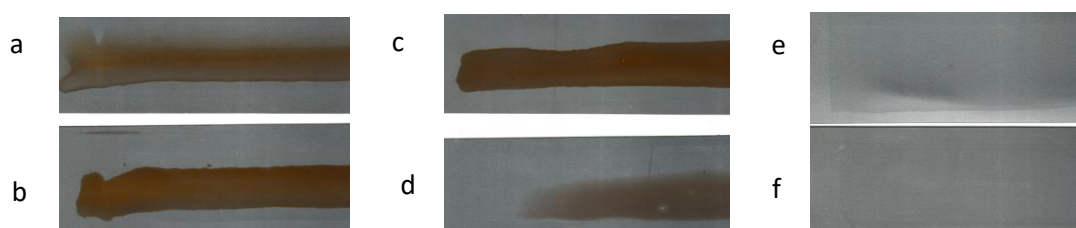
Projev bleskové koroze po 2 hodinách série 1/řada 1 A_A 0 % NaOH, a-NaOH (1), b-NaOH (2), c-NaOH (3), d-NaOH (4), e-NaOH (5), f-NaOH (6), g-NaOH (7)



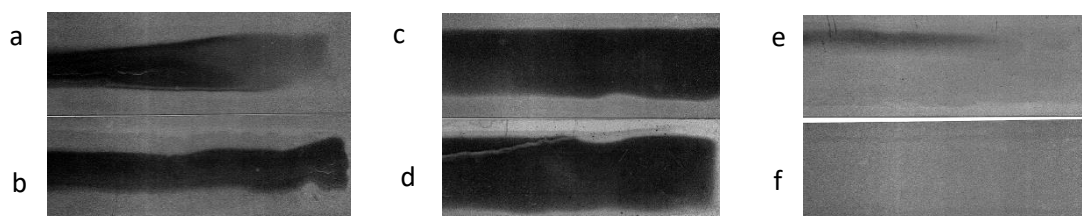
Projev bleskové koroze po 2 hodinách série 1/řada 1 A 0 % NaOH, a-NaOH (1), b-NaOH (2), c-NaOH (3), d-NaOH (4), e-NaOH (5), f-NaOH (6), g-NaOH (7)



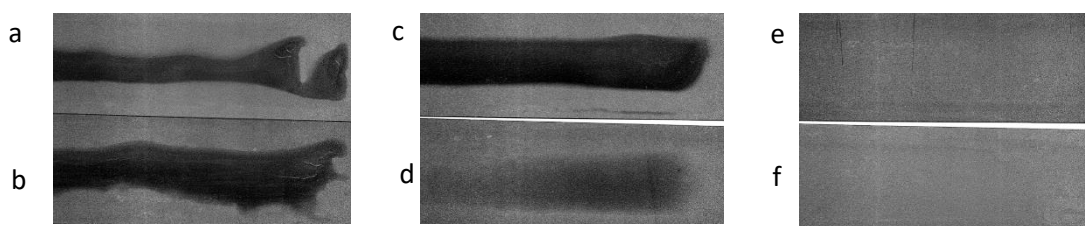
Projev bleskové koroze po 2 hodinách série 2/řada 1 B_A synt.MgO, a-MgO 0 %, b-MgO 0,25 %, c-MgO 0,5 %, d- MgO 0,75 %, e- MgO 1,1 %, f-MgO 1,5 %



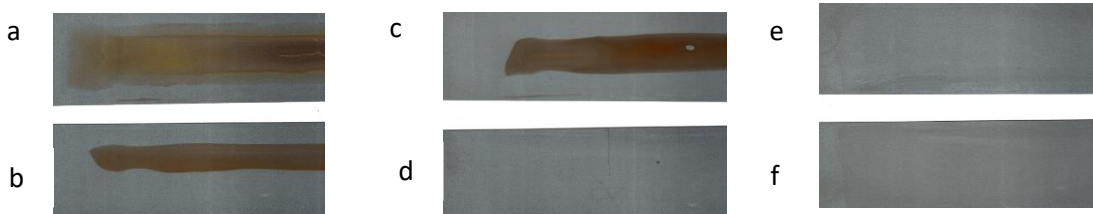
Projev bleskové koroze po 2 hodinách série 2/řada 1 B_A NaOH, a-NaOH (1), b-NaOH (2), c-NaOH (3), d-NaOH (4), e-NaOH (5), f-NaOH (6)



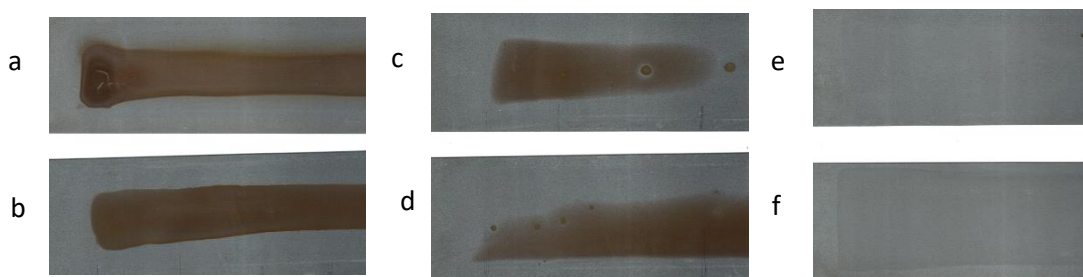
Projev bleskové koroze po 2 hodinách série 2/řada 1 B_A NH₃; a-NH₃ (1), b-NH₃ (2), c-NH₃ (3), d-NH₃ (4), e-NH₃ (5), f-NH₃ (6)



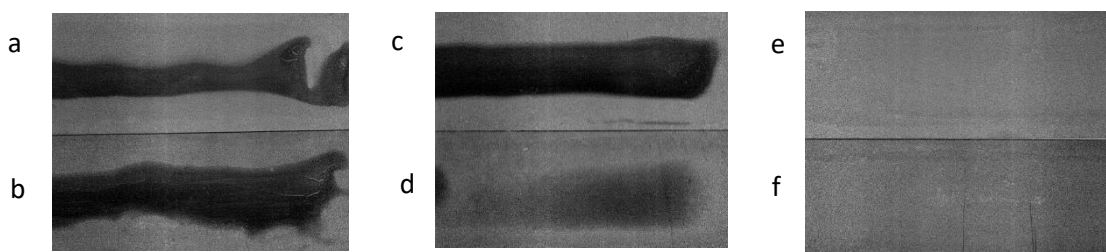
Po 2 hodinách série 2/řada 2 B_A AMP; a-AMP (1), b-AMP (2), c-AMP (3), d-AMP (4), e-AMP (5), f-AMP (6)



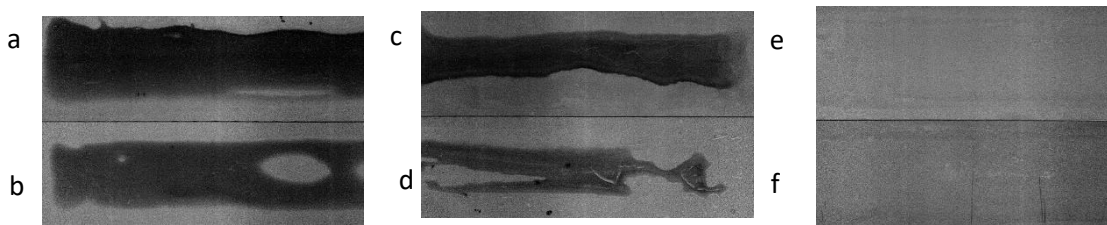
Projev bleskové koroze po 2 hodinách série 2/řada 1 B synt.MgO, a-MgO 0 %, b-MgO 0,25 %, c-MgO 0,5 %, d-MgO 0,75 %, e-MgO 1,1 %, f-MgO 1,5 %



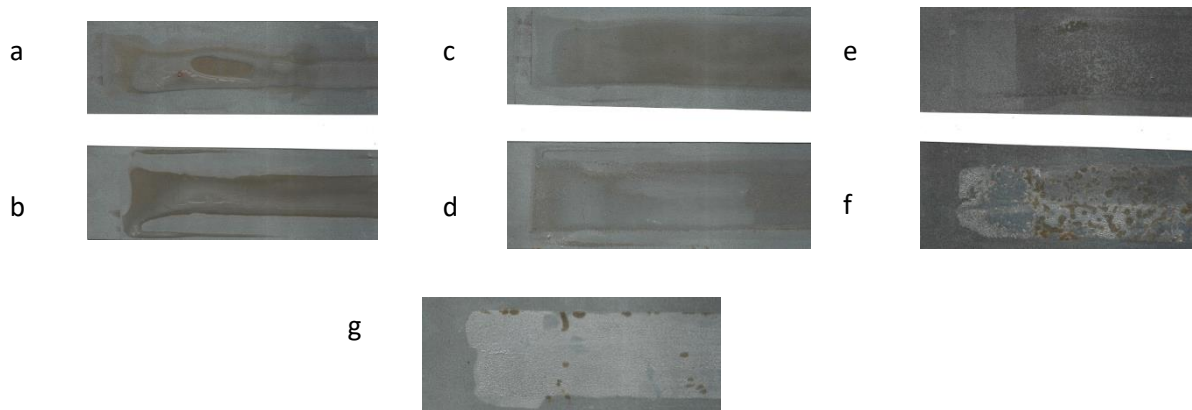
Projev bleskové koroze po 2 hodinách série 2/řada 2 B NaOH, a-NaOH (1), b-NaOH (2), c-NaOH (3), d-NaOH (4), e-NaOH (5), f-NaOH (6)



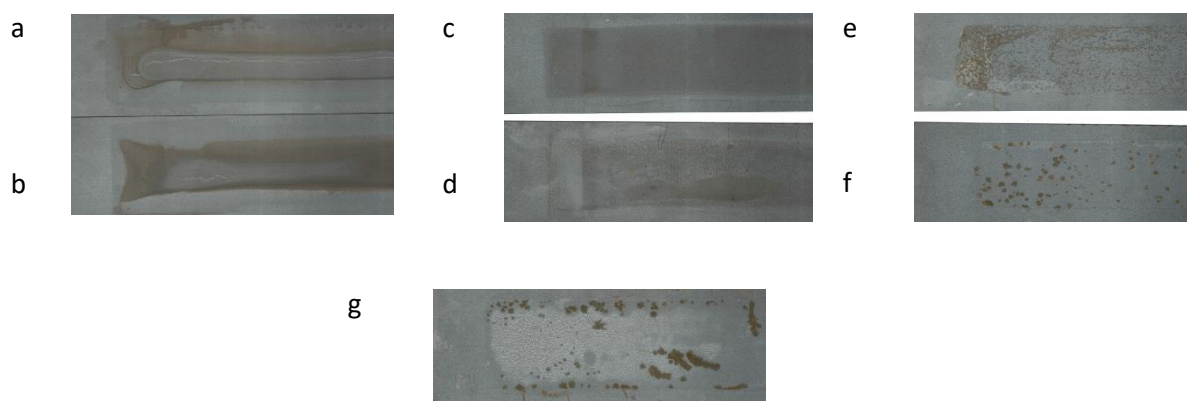
Projev bleskové koroze po 2 hodinách série 2/řada 3 B NH₃; a-NH₃(1), b-NH₃(2), c-NH₃(3), d-NH₃(4), e-NH₃(5), f-NH₃(6)



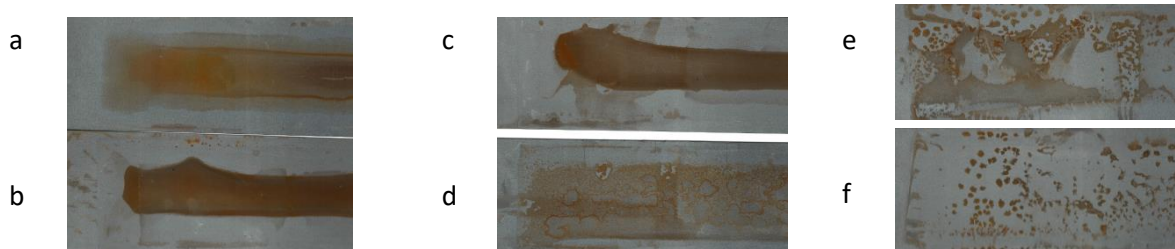
Po 2 hodinách série 2/řada 4 B AMP; a-AMP (1), b-AMP (2), c-AMP (3), d-AMP (4), e-AMP (5), f-AMP (6)



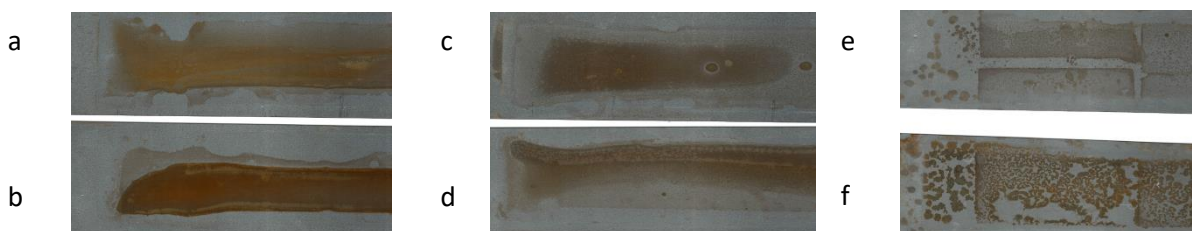
Projev bleskové koroze po zrychleném testu série 1/řada 1 A_A NaOH, a-NaOH (1), b-NaOH (2), c-NaOH (3), d-NaOH (4), e-NaOH (5), f-NaOH (6), g-NaOH (7)



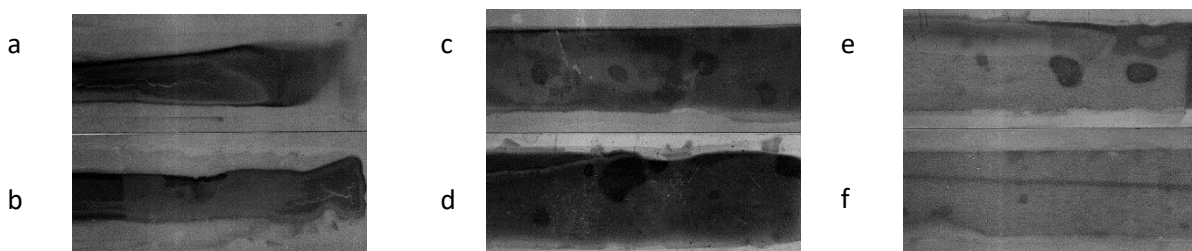
Projev bleskové koroze po zrychleném testu série 1/řada 2 A NaOH, a-NaOH (1), b-NaOH (2), c-NaOH (3), d-NaOH (4), e-NaOH (5), f-NaOH (6), g-NaOH (7)



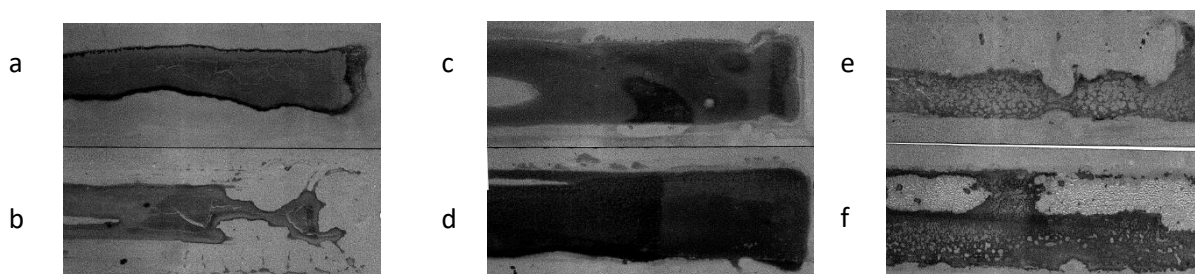
Projev bleskové koroze po zrychleném testu série 2/řada 1 B_A MgO, a-MgO 0 %, b-MgO 0,25 %, c MgO 0,5 %, d-MgO 0,75 %, e-MgO 1,1 %, f-MgO 1,5 %



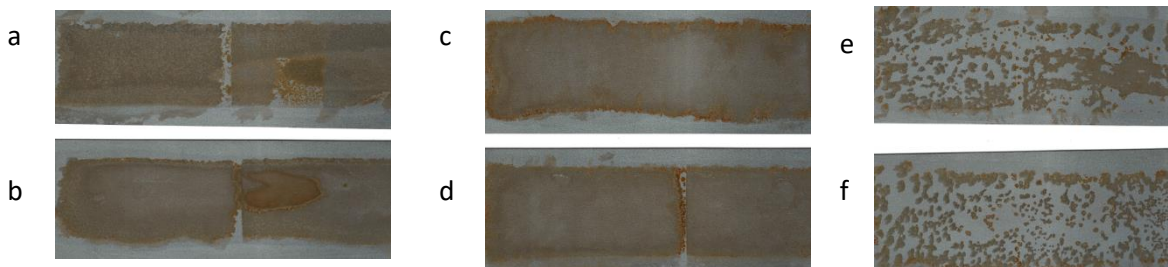
Projev bleskové koroze po zrychleném testu série 2/řada 2 B_A NaOH, a-NaOH (1), b-NaOH (2), c-NaOH (3), d-NaOH (4), e-NaOH (5), f-NaOH (6)



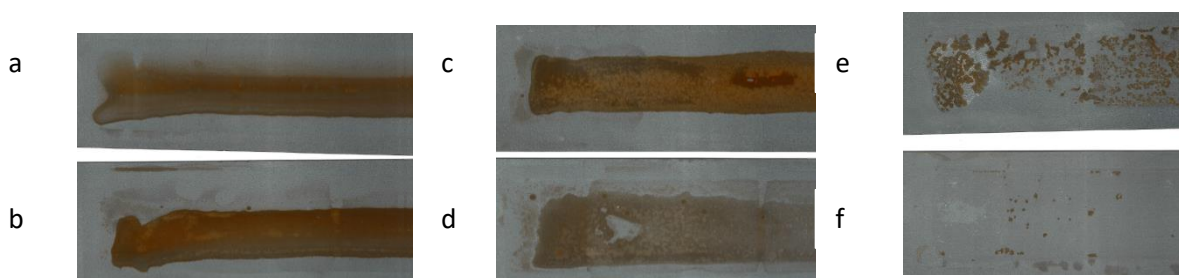
Projev bleskové koroze po zrychleném testu série 2/řada 3 B_A MgO NH₃; a-NH₃ (1), b-NH₃ (2), c-NH₃ (3), d-NH₃ (4), e-NH₃ (5), f-NH₃ (6)



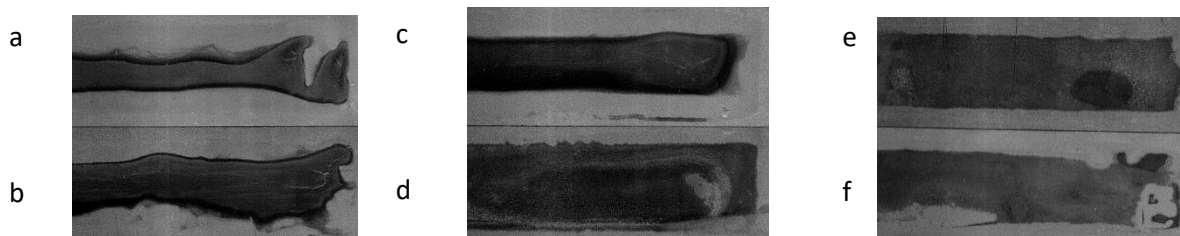
Projev bleskové koroze po zrychleném testu série 2/řada 4 B_A AMP; a-AMP (1), b-AMP (2), c-AMP (3), d-AMP (4), e-AMP (5), f-AMP (6)



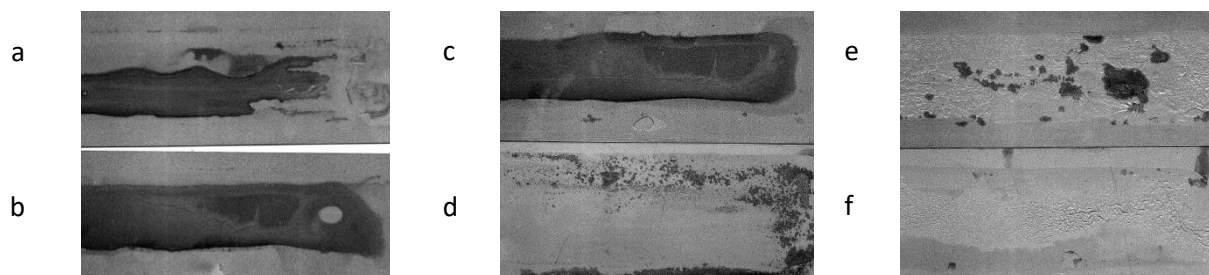
Projev bleskové koroze po zrychleném testu série 2/řada 1 B MgO, a-MgO 0 %, b-MgO 0,25 %, c MgO 0,5 %, d-MgO 0,75 %, e-MgO 1,1 %, f-MgO 1,5%



Projev bleskové koroze po zrychleném testu série 2/řada 2 B NaOH, a-NaOH (1), b-NaOH (2), c-NaOH (3), d-NaOH (4), e-NaOH (5), f-NaOH (6)



Projev bleskové koroze po zrychleném testu série 2/řada 3 B NH₃; a-NH₃ (1), b-NH₃ (2), c-NH₃ (3), d-NH₃ (4), e-NH₃ (5), f-NH₃ (6)



Projev bleskové koroze po zrychleném testu série 2/řada 4 B AMP; a-AMP (1), b-AMP (2), c-AMP (3), d-AMP (4), e-AMP (5), f-AMP (6)

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

