

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

Bc. Martin Tázlar

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Inkorporace nanostrukturního ZnO při emulzní polymeraci
Diplomová práce

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Incorporation of nanostructured ZnO during emulsion polymerization

Master thesis

2023

Bc. Martin Tázlar

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Tázlar**
Osobní číslo: **C21486**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Inkorporace nanostrukturního ZnO při emulzní polymeraci**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Emulzní polymeraci připravte vodou ředitelné filmotvorné akrylátové polymerní disperze, do nichž v průběhu syntézy zabudujte povrchově neupravený nanostrukturní oxid zinečnatý s odlišnou velikostí sekundárních částic. Jako výchozí monomery použijte methylmethakrylát, butylakrylát a kyselinu methakrylovou.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti latexů, zejména stabilitu a obsah inkudovaného nanostrukturního oxidu zinečnatého.
4. Zhotovte nátěrové povlaky a posuďte jejich lakařské vlastnosti a antimikrobiální účinnost v souvislosti s obsahem a velikostí sekundárních částic nanostrukturního oxidu zinečnatého.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

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

Školitel specialista diplomové práce: **RNDr. Matej Baláž, Ph.D.**

Datum zadání diplomové práce: **23. prosince 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. David Veselý, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2023

Já, Martin Tázlar, prohlašuji, že 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Bc. Martin Tázlar

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

**MS
MT**
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Poděkování:

Tímto bych zde velice rád poděkoval zejména své vedoucí práce doc. Ing. Janě Machotové, Ph.D. za nesmírnou ochotu, odborné vedení, cenné rady, trpělivost, psychickou oporu a všeobecně podporu nejenom při psaní závěrečné práce, ale i v průběhu celého studia.

Rovněž bych rád poděkoval RNDr. Mateji Balážovi, Ph.D. za poskytnutí materiálů důležitých k vytvoření této práce, Ing. Denise Steinerové, Ph.D. za provedení skrz zrádné vody mikrobiologie a paní Dagmar Pitthardové za praktické rady a pomoc v laboratoři.

V neposlední řadě patří také velké díky mé rodině za podporu a důvěru v celém průběhu mého studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce obsahuje stručnou literární rešerši na téma vodných akrylových polymerních disperzí připravených technikou emulzní polymerace. Teoretická část se také věnuje tvorbě latexového filmu a iontovému síťování vzhledem k inkorporaci nanostrukturního oxidu zinečnatého. V rámci zamýšlené aplikace připravených latexů je v teoretické části popsáno využití vodných polymerních disperzí v oboru nátěrových hmot a rešerše je zakončena kapitolou o bližší charakteristice oxidu zinečnatého. Experimentální část se zabývá přípravou vodných polymerních disperzí na bázi akrylových monomerů s odlišnou velikostí a obsahem inkludovaného nanostrukturního oxidu zinečnatého. Základní vlastnosti latexů byly vyhodnoceny zejména po stránce jejich stability a reálného obsahu inkludovaného nanostrukturního oxidu zinečnatého. U jejich nátěrových povlaků byly posouzeny lakařské vlastnosti a velký důraz byl kladen na jejich antimikrobiální účinnost v souvislosti s obsahem a velikostí částic inkludovaného oxidu zinečnatého.

KLÍČOVÁ SLOVA

emulzní polymerace, koloidní stabilita, antimikrobiální účinek, ZnO, iontové síťování

ANNOTATION

This master thesis contains a brief literature survey on the topic of aqueous acrylic polymer dispersions prepared via the emulsion polymerization technique. The theoretical part is also devoted to latex film formation and ionic crosslinking due to the incorporation of nanostructured zinc oxide. Within the intended application of the prepared latexes, the usage in the coating industry is described in the theoretical part, and the survey is concluded with a chapter about more detailed characteristics of zinc oxide. The experimental part deals with the preparation of aqueous polymer dispersions based on acrylic monomers with various sizes and content of included zinc oxide nanoparticles. The basic properties of latexes were evaluated mainly in terms of their stability and the real content of included nanostructured zinc oxide. The paint properties of their coatings were assessed and great emphasis was placed on their antimicrobial effectiveness in the context of the content and size of the included zinc oxide nanoparticles.

KEYWORDS

emulsion polymerization, colloidal stability, antimicrobial effects, ZnO, ionic crosslinking

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ.....	14
SEZNAM TABULEK	15
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	17
ÚVOD.....	18
1. TEORETICKÁ ČÁST	19
1.1. Vodné polymerní disperze	19
1.1.1. Vlastnosti vodných polymerních disperzí.....	19
1.2. Výroba vodných polymerních disperzí technikou emulzní polymerace	20
1.3. Core–shell vodné polymerní disperze	23
1.4. Využití vodných polymerních disperzí v oboru nátěrových hmot.....	24
1.4.1. Akrylové polymery v oboru vodou ředitelných nátěrových hmot.....	25
1.4.2. Způsoby nanášení nátěrových hmot na bázi vodných polymerních disperzí	27
1.5. Tvorba filmů z vodných polymerních disperzí	28
1.6. Síťování filmů z vodných polymerních disperzí.....	30
1.6.1. Iontové síťování filmů z vodných polymerních disperzí.....	31
1.7. Oxid zinečnatý	32
1.7.1. Struktura a vlastnosti oxidu zinečnatého	32
1.7.2. Výroba oxidu zinečnatého	33
1.7.3. Využití oxidu zinečnatého	34
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
2.1. Přehled použitých monomerů	36
2.2. Přehled dalších použitých chemikálií.....	36
2.3. Postup emulzní polymerace	37
2.4. Použité metody.....	39
2.4.1. Stanovení pH.....	40
2.4.2. Stanovení zdánlivé viskozity dle Brookfielda	40
2.4.3. Stanovení minimální filmotvorné teploty	40
2.4.4. Stanovení velikosti částic.....	40
2.4.5. Stanovení zeta potenciálu	41
2.4.6. Stanovení obsahu sušiny	41
2.4.7. Stanovení obsahu koagulátu	41
2.4.8. Stanovení stupně konverze	41
2.4.9. Stanovení mechanické stability	42

2.4.10.	Stanovení tepelné stability	42
2.4.11.	Stanovení odolnosti vůči elektrolytům.....	42
2.4.12.	Stanovení odolnosti vůči mrazu	43
2.4.13.	Stanovení In-Can stability	43
2.4.14.	Stanovení vzhledu nátěrového filmu.....	43
2.4.15.	Stanovení lesku	44
2.4.16.	Stanovení adheze mřížkovou zkouškou	44
2.4.17.	Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou	44
2.4.18.	Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla dle Persoze	44
2.4.19.	Stanovení povrchové tvrdosti tužkami.....	44
2.4.20.	Stanovení transparentnosti a zbělání nátěrových filmů	45
2.4.21.	Stanovení odolnosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda).....	45
2.4.22.	Stanovení chemické odolnosti nátěru pomocí „double-rub“ testu.....	45
2.4.23.	Zkouška hloubením.....	45
2.4.24.	Zkouška ohybem	46
2.4.25.	Zkouška padajícím závažím.....	46
2.4.26.	Stanovení tloušťky nátěrových filmů.....	46
2.4.27.	Stanovení síťové hustoty	46
2.4.28.	Stanovení obsahu gelu.....	47
2.4.29.	Stanovení absorpce vody.....	47
2.4.30.	Stanovení antimikrobiální účinnosti	47
2.4.31.	Stanovení teploty skelného přechodu.....	49
2.4.32.	Stanovení obsahu ZnO v latexovém filmu pomocí emisní spektrofotometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)	49
3.	DISKUSE A VÝSLEDKY	50
3.1.	Vyhodnocení vlastností vodných polymerních disperzí	50
3.1.1.	Charakteristické vlastnosti	50
3.1.2.	Viskozita	51
3.1.3.	Stabilita	52
3.1.4.	In-Can stabilita.....	57
3.2.	Vyhodnocení vlastností volných polymerních filmů	58
3.2.1.	Síťová hustota a obsah gelu	58
3.2.2.	Nasákavost	60
3.2.3.	Antimikrobiální účinnost	62
3.2.4.	Reálný obsah včleněného nanostrukturního ZnO	65

3.3. Vyhodnocení vlastností nátěrových filmů na skleněném podkladu.....	67
3.3.1. Vzhled.....	67
3.3.2. Mechanické vlastnosti.....	69
3.3.3. Přílnavost	71
3.3.4. Chemická odolnost	72
3.3.5. Transmitance a zblednutí po kontaktu s vodou.....	81
3.4. Vyhodnocení vlastností nátěrových filmů na ocelovém podkladu	82
3.4.1. Mechanické vlastnosti nátěrových filmů	82
3.4.2. Přílnavost	83
ZÁVĚR	85
POUŽITÁ LITERATURA	87
PŘÍLOHY	94

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Schéma emulzní polymerace [10]	21
Obrázek 2 Různé typy core-shell částic [11]	23
Obrázek 3 Zjednodušené schéma tvorby latexového filmu	29
Obrázek 4 Vyhodnocení In-Can antimikrobiální účinnosti (jednotlivé hodnoty značí kolonie bakterií na mililitr, resp. CFU/ml) [56]	43
Obrázek 5 Modifikace normy ISO 22196 – řazení otisků	48
Obrázek 6 Příklad kontaminace dip slidů při testování In-Can stability vodných polymerních disperzí: A) těžký nárůst bakteriálních kolonií, B) těžký nárůst plísňových kolonií, C) bez kontaminace.	57
Obrázek 7 Srovnání nasákavosti (množství absorbované vody do filmu) volných filmů pro vybrané obsahy inkorporovaného nanostrukturního ZnO po 28 dnech působení vody	60
Obrázek 8 Příklady hodnocení antibakteriální účinnosti (vlevo <i>S. aureus</i> hodnota 5, vpravo <i>E. faecalis</i> hodnota 5)	65
Obrázek 9 Příklady vyhodnocení antifungální účinnosti (vlevo <i>P. chrysogenum</i> hodnota 0, vpravo <i>A. brasiliensis</i> hodnota 3)	65
Obrázek 10 Srovnání efektivity včlenění ZnO do nátěrových filmů	66
Obrázek 11 Srovnání zblednutí nátěrových filmů pro vybrané obsahy ZnO po 24 h kontaktu s vodou	81

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Distribuce velikosti částic nanostrukturního ZnO	37
Tabulka 2 Složení reakčního systému	38
Tabulka 3 Označení vzorků v závislosti na hmotnosti nanočástic ZnO v monomerní emulzi „SHELL”	39
Tabulka 4 Kritéria pro zhodnocení vzhledu nátěrového filmu	44
Tabulka 5 Kritéria pro zhodnocení chemické odolnosti kloboučkovou metodou	45
Tabulka 6 Kritéria pro vyhodnocení nárůstu a počet vytvořených bakteriálních kolonií obtiskovou metodou.....	48
Tabulka 7 Kritéria pro vyhodnocení nárůstu plísní	49
Tabulka 8 Přehled charakteristických vlastností latexů.....	51
Tabulka 9 Přehled viskozity jednotlivých polymerních disperzí.....	52
Tabulka 10 Přehled výsledků stability z hlediska obsahu koagulátu a dlouhodobé skladovatelnosti	53
Tabulka 11 Přehled výsledků tepelné stability – testování při 60 °C	54
Tabulka 12 Odolnost jednotlivých polymerních disperzí vůči různým koncentracím elektrolytu CaCl ₂	55
Tabulka 13 Odolnost jednotlivých polymerních disperzí vůči mechanickému namáhání a mrazu	56
Tabulka 14 Vyhodnocení In-Can stability jednotlivých vodných polymerních disperzí	58
Tabulka 15 Před výsledků síťové hustoty a obsahu gelu.....	59
Tabulka 16 Přehled výsledků absorpce vody do volných filmů.....	61
Tabulka 17 Přehled antibakteriální účinnosti nátěrových filmů stanovené obtiskovou metodou	63
Tabulka 18 Přehled antifungální účinnosti nátěrových filmů.....	64
Tabulka 19 Reálný obsah ZnO v nátěrových filmech z jednotlivých polymerních disperzí....	67
Tabulka 20 Vyhodnocení vzhledových charakteristických vlastností nátěrů.....	68
Tabulka 21 Přehled výsledků příslušné tloušťky a tvrdosti tlumením kyvadla dle Persoze v závislosti na době vysychání nátěrových filmů	70
Tabulka 22 Přehled povrchové tvrdosti nátěrových filmů stanovené tužkami.....	71
Tabulka 23 Přehled výsledků adheze nátěrových filmů ke skleněnému podkladu	72
Tabulka 24 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 1 h	73

Tabulka 25 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 2 h	75
Tabulka 26 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 4 h	76
Tabulka 27 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 24 h	77
Tabulka 28 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 72 h	78
Tabulka 29 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 120 h	79
Tabulka 30 Přehled výsledků chemické odolnosti pomocí „double rub“ testu	80
Tabulka 31 Přehled výsledků transmitance nátěrových filmů po působení vodního prostředí	82
Tabulka 32 Přehled výsledků mechanické odolnosti nátěrových filmů na ocelovém podkladu	83
Tabulka 33 Přehled výsledků přilnavosti nátěrových filmů k ocelovému podkladu.....	84

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BA	butylakrylát
CMC	kritická micelární koncentrace
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
DLS	dynamický rozptyl světla
ICP-OES	emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
KMA	kyselina methakrylová
MEK	methylethylketon
MFT	minimální filmotvorná teplota
MMA	methylmethakrylátu
PAN	polyakrylonitril
PMMA	polymethylmethakrylát
PS	polystyren
PVAc	polyvinylacetát
PVC	polyvinylchlorid
T_g	teplota skelného přechodu
THF	tetrahydrofuran
UV	ultrafialový
VOC	těkavé organické látky

ÚVOD

Ochrana zdraví a bezpečnost lidského života jsou nadále často skloňované pojmy širokou veřejností, což má za následek rostoucí poptávku po hygienických nátěrech. Tyto povlaky jsou obvykle formulovány tak, aby obsahovaly aktivní složky napomáhající k inhibici biokontaminace. Hygienické nátěrové filmy tak mohou sehrát významnou roli při omezování šíření mikrobiologické kontaminace a najít uplatnění při ochraně předmětů a povrchů nejen v nemocnicích a zdravotnických zařízeních, ale i v místech každodenního života. Nátěrový průmysl i spotřebitelé v současné době oceňují technologie, které snižují nebo eliminují aplikaci organických rozpouštědel. Z tohoto důvodu mají konkrétní praktický význam vodné polymerní disperze, tzv. latexy, vyráběné technikou emulzní polymerace, které nabízejí širokou škálu aplikací, včetně barev a laků na dřevo, nátěrů pro ochranu kovů a dekorativních systémů. [1] Za tímto účelem je velice důležité tyto materiály nadále zkoumat a neustále zdokonalovat.

Cílem této práce bylo připravit vodné akrylové polymerní disperze s nanočásticemi oxidu zinečnatého, inkudovanými do vodného média polymerních disperzí během jejich syntézy. Jelikož nanostrukturní oxid zinečnatý funguje ve formulacích akrylových latexů jako účinné síťovací činidlo skrze reakci svých Zn^{2+} iontů s karboxylovými skupinami jakožto součásti latexového polymeru, bylo očekáváno zvýšení mechanické a chemické odolnosti realizovaných nátěrových filmů. [2, 3, 4] Navíc je oxid zinečnatý v nanostrukturním měřítku známý svými výraznými antimikrobiální účinky. [1] Nanostrukturní oxid zinečnatý byl použit ve třech typech lišících se průměrnou velikostí sekundárních částic (aglomerátů) a distribucí velikosti částic, jichž bylo dosaženo mechanickou úpravou spočívající v různé intenzitě mletí, která byla realizována ve spolupráci s Ústavem geotechniky Slovenské akademie věd. Tato práce byla, na základě těchto aspektů, zaměřena na vyhodnocení polymerních disperzí a jejich nátěrových filmů z hlediska velikosti sekundárních částic nanostrukturního oxidu zinečnatého a jeho zvyšujícího se obsahu. Účinek nanočástic oxidu zinečnatého byl zkoumán zejména po stránce biocidní efektivity. Dále pak byly také provedeny testy na určení vlivu nanostrukturního oxidu zinečnatého na optické vlastnosti, chemickou a mechanickou odolnost nátěrů. Výsledkem byla sada prvotních dat, poskytující informaci o optimálním obsahu a velikosti sekundárních částic nanostrukturního oxidu zinečnatého, jakožto testovaných parametrů, které jsou důležité v případě zavedení této technologie do provozního měřítka.

TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Vodné polymerní disperze

Obecně termín „disperze“ charakterizuje dvoufázový systém sestávající z jemně dispergovaných pevných částic v kontinuální kapalně fázi. Příkladem disperze je například vápno, respektive hydroxid vápenatý, nad mezí rozpustnosti ve vodě. Pojem „polymerní disperze“ definuje soustavu, kde polymolekulární částice dispergované v médiu mají alespoň v jednom směru rozměr zhruba mezi 1 nm až 1000 nm. [5] Termín „latex“ označuje stabilní vodnou disperzi polymerních částic připravenou technikou emulzní polymerace. Latexy jsou tedy systémy, které obsahují vodné disperzní médium (kontinuální fázi) a dispergovanou (diskontinuální) polymerní fázi. [6]

1.1.1. Vlastnosti vodných polymerních disperzí

Nejdůležitějšími vlastnostmi vodných polymerních disperzí jsou vzhled, koncentrace, pH, povrchové napětí, obsah monomerů, distribuce velikosti částic, viskozita a stabilita. [7]

Neagregovaný stav polymerní disperze je termodynamicky nestabilní. Velký měrný povrch disperze vyžaduje stabilizaci povrchu částic, aby se potlačila separace fází a koagulace. Hnací silou pro aglomeraci částic je zisk energie skrze zmenšení měrného povrchu. Koagulaci lze urychlit solemi, kyselinami, rozpouštědly, mrazem, mechanickým napětím atd.

Pro zisk vysoce stabilních polymerních disperzí jsou dispergovaným částicím obvykle poskytnuty iontové skupiny, například adsorpci aniontových nebo kationtových povrchově aktivních látek nebo pomocí zabudování iontových skupin do polymeru. Jiný, neiontový, typ stabilizace probíhá prostřednictvím hydrofilních skupin na povrchu částic, například použitím monomerů obsahující aminoskupinu, hydroxylovou skupinu nebo ochrannými koloidy. V průmyslu se většinou používají oba mechanismy stabilizace.

Průmyslově významné vodné polymerní disperze obsahují obvykle 40–60 % polymeru, přičemž každý ml disperze obsahuje asi 1000 částic o průměru 50–500 nm. Jedna částice obsahuje 1–10 000 makromolekul a každá makromolekula obsahuje 100–10⁶ monomerních jednotek. [5]

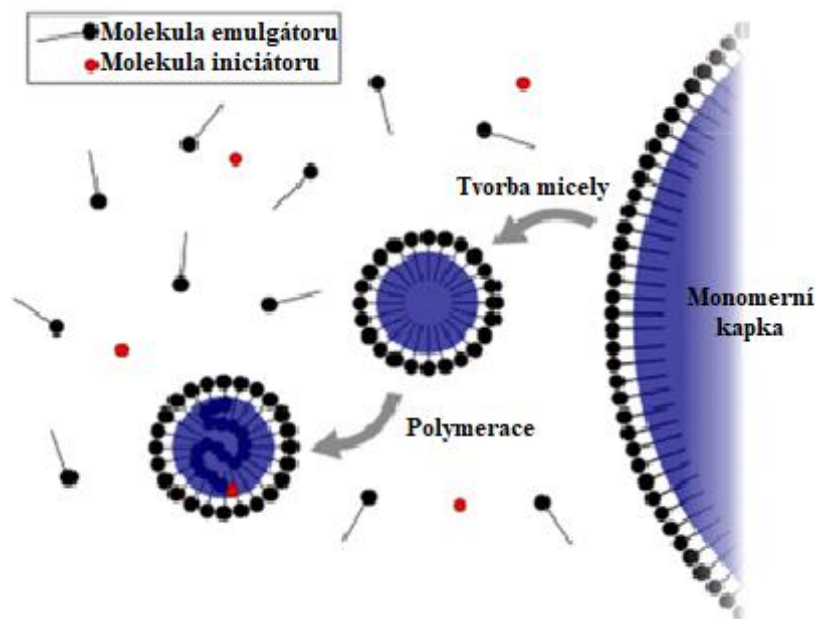
1.2. Výroba vodných polymerních disperzí technikou emulzní polymerace

Emulzní polymerace je velice důležitým technologickým procesem, který se používá k přípravě řady průmyslově vyráběných polymerů, jako je polyvinylchlorid (PVC), polyvinylacetát (PVAc), polystyren (PS), polymethylmethakrylát (PMMA), polyakrylonitril (PAN) a kopolymery esterů kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové, styrenu a vinylacetátu s butadienem a polychlorprenem. [8]

System pro emulzní polymeraci obsahuje monomery, vodu jako disperzní médium, iniciátory, emulgátory a různá aditiva, zejména ta, která se používají k regulaci pH. Emulzní polymerace je částečně podobná suspenzní polymeraci, ale liší se ve čtyřech důležitých aspektech: (i) iniciátor je rozpustný spíše ve vodné fázi než v monomeru, tudíž volné radikály vznikají ve vodné fázi; (ii) polymerace neprobíhá v olejové fázi nebo v kapkách monomeru, dispergovaných ve vodné fázi, ale v micelách tvořených emulgátorem, v nichž jsou solubilizovány monomery, případně v polymer-monomerních částicích stabilizovaných přítomným emulgátorem; (iii) polymerní částice mají velikost v řádech nano- až mikrometrů, typicky se jejich průměr pohybuje přibližně v rozmezí 0,05–0,5 μm ; (iiii) konečným produktem je obvykle stabilní latex (respektive disperze polymeru ve vodě). [8]

K pochopení mechanismu, kterým emulzní polymerace produkuje polymerní latex, je nutné začít s procesem emulgace monomeru (obvykle relativně nerozpustným ve vodě) do vodného roztoku povrchově aktivní látky, kterou představují zpravidla anionaktivní nebo neionogenní emulgátory nebo také ochranné koloidy na bázi celulózy nebo polyvinylalkoholu. Aplikací smykového namáhání směsi se monomer disperguje do kapiček o průměru cca 10 μm . Kapičky jsou stabilizovány adsorpcí povrchově aktivní látky na rozhraní monomer-voda (Obr. 1). [9]

Nad kritickou micelární koncentrací (CMC) tvoří pak povrchově aktivní látka micely. Micely jsou sférické agregáty obsahující 50–100 molekul emulgátoru orientovaných tak, aby byly hydrofobní části směrem ke středu micely, zatímco hydrofilní části přichází do styku s vodní fázi nebo do ní zasahují. Poté micely nabobtnají absorbováním molekul monomeru do jejich nitra a jejich rozměr je asi 10 nm. [9]



Obrázek 1 Schéma emulzní polymerace [10]

Polymerace se zahájí přidáním vodou rozpustného iniciátoru, který poskytne volné radikály, a jak polymerace postupuje, v systému vznikají polymer-monomerní částice stabilizované adsorbovanými molekulami povrchově aktivní látky o průměru asi 50–500 nm. Polymerační systém tedy v určité fázi polymerace tvoří vodné médium, kapky monomeru, monomerem nabobtnalé micely, polymer-monomerní částice i polymerní částice. [9]

Syntetické latexy lze vyrábět buď přímo, nebo inverzními emulzními procesy. Přímá polymerace může být vedena jako vsádkový, semikontinuální nebo kontinuální proces. Při vsádkovém procesu jsou ve vodě nízkorozpustné monomery emulgovány do vody pomocí povrchově aktivních látek. Po zahřátí a přidání iniciátoru je reakční teplota konstantně udržována po celý reakční čas, který se může pohybovat v rozmezí 1–24 h. Reakce se provádějí do maximální konverze. Zbytky monomerů a další nečistoty se odstraní stripováním nebo chemickou cestou. [10]

Semikontinuální procesy maximalizují rychlost polymerace, ale nejsou vhodné k výrobě lineárních polymerů s vysokou pevností v tahu. Proces obvykle začíná polymerací velmi malého podílu monomerní násady s velmi nízkým poměrem monomeru k vodě (zárodečná fáze), zbylá monomerní násada se pomalu přikapává do reakční směsi. Jakmile konverze dosáhne 80–90 %, polymerační rychlost klesá a následuje zvýšení teploty za účelem dokončení reakce. Je možné v případě potřeby přidat dodatečný iniciátor. [10]

V kontinuálním procesu jsou všechny přísady a všechna činidla dávkovány na jeden konec výrobní linky tvořené zpravidla 6–12 reaktory a hotové polymerní disperze jsou odebírány na druhém konci. Další přísady je možné přidat v jakémkoliv bodě polymeračního procesu, je-li to považováno za nutné. Kontinuální proces je vhodný pouze pro velkoobjemové homopolymery. [10]

Molekulová hmotnost polymeru vyrobeného emulzní polymerací je řádově vyšší než při podobné homogenní radikálové polymeraci. Je to důsledkem segregace rostoucího řetězce v malých částicích, zároveň také roli hraje tvorba radikálů ve vodné fázi, a tudíž jejich delší životnost. Při homogenní radikálové polymeraci je nutné zvýšit koncentraci iniciátoru za účelem zvýšení rychlosti polymerace, což má za následek vyšší koncentraci radikálů, ale také to vede k rychlejší terminaci a nižší molekulové hmotnosti. Při emulzní polymeraci, právě díky segregaci rostoucích řetězců, nedochází k bimolekulární terminaci, a proto je možné dosáhnout vysoké rychlosti polymerace se ziskem polymeru s vysokou molekulovou hmotností. [9]

Polymery získané emulzní polymerací lze rozdělit do tří širokých skupin, které jsou: (i) filmotvorné látky používané v barvách, lacích, lepidlech, inkoustech, na klížení textilu nebo jako pojiva u netkaných textilí či skleněných vláken; (ii) syntetické elastomery (např. styren-butadienový kaučuk, polychroprenový kaučuk a nitril-butadienový kaučuk); (iii) termoplastické polymery, zejména akrylonitril-butadien-styren a polyvinylchlorid. [10]

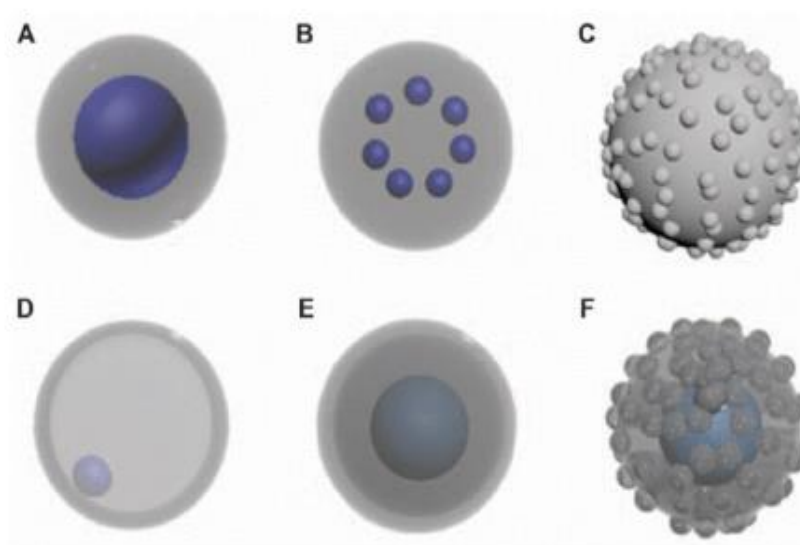
Technologický proces emulzní polymerace nabízí řadu výhod, konkrétně: (i) je velice snadné řídit polymerační proces díky fyzikálnímu stavu emulzního systému; (ii) problémy s teplotou a viskozitou nejsou tak podstatné jako u blokové polymerace; (iii) produkty emulzní polymerace mohou být v některých případech použity bez separace polymeru z vodné fáze při zvolení vhodné metody mísení (využití například u nátěrů, povrchových úprav, leštidel či barev); (iiii) poskytuje prostředky ke zvýšení molekulové hmotnosti polymeru bez snížení rychlosti polymerace; (iiiii) emulzní polymerace je schopna současně dosáhnout vysoké reakční rychlosti a vysoké molekulové hmotnosti produktů. [8]

Nicméně s technikou emulzní polymerace se také pojí i několik nevýhod: (i) často je zapotřebí velké množství přísad; (ii) je obtížné odstranit zbytky nečistot z polymeru; (iii) je velká pravděpodobnost kontaminace, která vede ke špatné barvě, optickým a elektrickým vlastnostem; (iiii) často je vyžadováno sušení a zhutňování produktu; (iiiii) výtěžek na objem reaktoru je snížen o vodu v reakční směsi. [8]

1.3. Core–shell vodné polymerní disperze

Nanočástice se staly důležitým tématem v koloidních a materiálových vědách s různými aplikacemi. Částice s prostorovou architekturou core–shell (v češtině jádro–plášť) v nanoskopickém měřítku jsou fascinujícím tématem díky značným zlepšením fyzikálně-chemických vlastností oproti jejich jednosložkovému protějšku. Jelikož jsou jádro i plášť částice v prostoru odděleny, mohou vykonávat nezávislé nebo doplňkové funkce. Rozhraní jádra a pláště je ale propojené a molekulárně prostupné, takže je jedna strana schopna ovlivňovat druhou. Například hydrofilní plášť nejenže poskytuje různé povrchové funkční skupiny, ale také chrání jádro před okolním prostředím. Jádro může na druhou stranu dodat vhodnou mechanickou funkčnost (může být např. tvrdé nebo měkké) nebo jiné specifické vlastnosti (např. biologické), díky čemuž jsou efektivní v řadě praktických aplikací. [11]

Jádro částice se obvykle vyznačuje jednou koulí nebo agregací několika menších koulí v souvislé vrstvě, které obklopuje vnější vrstva. Vnější vrstva v podobě malých kuliček, připojených k jádru, nebo jádro zapouzdřené v dutém plášti, jsou také charakteristické typy prostorové architektury core–shell částice (Obr. 2). [11]



Obrázek 2 Různé typy core-shell částic [11]

Core–shell částice jsou často připravovány technikou emulzní polymerace ve dvou krocích. V prvním kroku monomery formují jádro částic. Ve druhém kroku monomery přidané kontinuálně či semikontinuálně vytváří kolem jádra obal. [12] Monomerní násada se v těchto krocích od sebe liší, proto vykazuje většina takto připravených latexů s core–shell morfologií

částic po koalescenci dvě teploty skelného přechodu (T_g). V některých případech se ve složení středu polymeru (jádra) odráží první monomerní násada, zatímco ve složení blízko povrchu (obalu) se odráží druhá monomerní násada. V dalších případech je možné dosáhnout opačného složení, kdy je jádro tvořené druhou monomerní násadou a obal první monomerní násadou. [13]

Morfologii částic ovlivňuje mnoho faktorů. Při tvorbě vnější obalové vrstvy, kde je nejnižší povrchové napětí s vodnou fází, jsou upřednostňovány polární monomery. Tyto monomery pravděpodobně skončí jako stavební jednotky obalové vrstvy bez ohledu na to, v kterém kroku jsou do reakční směsi přidány. Morfologie částic může být také ovlivněna množstvím volného monomeru, který působí jako změkčovadlo a usnadňuje tak inverzi fází obalu a jádra. Také přítomnost dvoj- nebo trojfunkčních síťujících monomerů alespoň v jedné monomerní násadě zvyšuje pravděpodobnost na fázově rozdělenou morfologii částic. To je důležité zejména pro latexy určené pro nátěry, u nichž je vedle dosažení dobré filmotvornosti požadována také zvýšená odolnost povrchové úpravy vlivem zesíťené struktury. Jelikož je možné použít pouze omezené množství polyfunkčních monomerů, které jsou obsaženy přednostně v jádře částic, zesíťení neovlivní koalescenci probíhající v obalové vrstvě. [13]

1.4. Využití vodných polymerních disperzí v oboru nátěrových hmot

Z důvodu šetrnějšího zacházení s životním prostředím se vodou ředitelná latexová polymerní pojiva stala důležitou součástí výroby nátěrových hmot. Vodou ředitelná latexová pojiva mají velkou výhodu, že se uvolňují velmi malá množství těkavých organických látek (VOC) do ovzduší během nanášení nátěru. Navíc nátěrové hmoty na vodní bázi představují menší nebezpečí požáru a výbuchu. [14]

Zároveň mezi důležité výhody interiérových latexových barev patří rychlost sušení, nízký zápach rozpouštědla, absence zápachu z oxidace meziproductů vysychajících olejů a alkydů, snadné čištění a lepší dlouhodobé zachování mechanických vlastností. U exteriérových barev je hlavní výhodou vyšší trvanlivost některých druhů latexových barev ve srovnání s alkydovými typy. Na dřevěném podkladu navíc nedochází ke vzniku puchýřů, díky vyšší propustnosti filmů vodní parou. Latexové barvy také vykazují lepší přilnavost k pozinkovaným povrchům než alkydové barvy. Stejně tak dosahují lepší přilnavosti k betonu a cementu, kde mají alkydy tendenci být hydrolyzovány z důvodu zásaditosti podkladu. Na druhou stranu mají latexové nátěry horší přilnavost k sádrovým substrátům nežli rozpouštědlové barvy. [15]

Latexové nátěrové hmoty tvoří filmy koalescencí polymerních částic, jak částice vzájemně slinují. Ke koalescenci může dojít pouze v případě, že teplota je vyšší než T_g latexového

polymeru. Zatímco počáteční koalescence probíhá rychle i při teplotách jen několik stupňů nad T_g , finální koalescence je velice pomalá, pokud není teplota výrazně vyšší než T_g . [15] Většina nátěrových hmot na bázi latexových polymerů se používá v prostředích, kde se očekává, že vytvoří spojitý film při teplotách dosahujících až $0\text{ }^\circ\text{C}$. Od těchto povlaků jsou však, kromě schopnosti tvořit souvislý film, vyžadovány i další fyzikální vlastnosti. To zahrnuje odolnost proti otěru a oděru, tvrdost, chemickou odolnost, rázovou houževnatost atd. Toho ale často nejde dosáhnout u polymerů, které mají nízkou T_g . Polymery, které výše uvedené požadavky zpravidla splňují, jsou akryláty a akrylové kopolymery s vinylacetátem nebo styrenem. Tyto polymery jsou navrženy tak, aby měly dostatečně vysokou T_g , a do výsledné kompozice jsou přidány koalescenty, bez nichž by se tvořily křehké nesoudržné filmy s malou přilnavostí k substrátu při normálních teplotách. Koalescenční těkavá rozpouštědla, která způsobí dočasné změkčení latexového polymeru, umožňují těmto polymerním systémům tvořit filmy při teplotách okolního prostředí nebo i teplotách nižších. Přítomnost takového rozpouštědla má následující účinky: (i) snižuje celkovou povrchovou energii systému; (ii) zvyšuje kapilární síly kontrolovaným odpařováním vody; (iii) snižuje odpuzivé síly mezi částicemi polymeru; (iiii) umožňuje deformaci částic, které jsou ve vzájemném kontaktu, účinným snížením T_g polymeru. [16]

1.4.1. Akrylové polymery v oboru vodou ředitelných nátěrových hmot

Termoplastické a termosetické pryskyřice jsou dvě hlavní třídy polymerních materiálů používaných jako nátěrové hmoty. Během utváření filmu se u termoplastických pryskyřic neděje žádná chemická změna. Avšak u třídy termosetických pryskyřic jsou chemické změny vyvolané chemickou reakcí, zahříváním nebo UV světlem. Tyto změny ovlivňují finální vlastnosti nátěrového filmu. Akrylové polymery jsou zvláštní třídou takových polymerních materiálů, které mohou být formulovány jako vodné disperze termoplastických či termosetických pryskyřic, které lze připravit emulzní polymerací nebo mechanickou dispergací roztokově připravených polymerů. [17]

Akrylové polymery jsou tvořeny akrylovými či methakrylovými monomery, což jsou deriváty kyseliny akrylové nebo methakrylové. Syntéza probíhá radikálovou řetězovou polymerací. Hlavní předností akrylových polymerů je jejich vynikající fotooxidační odolnost. Výhodou je také dobrá přilnavost k široké škále povrchů, odolnost vůči vodě, nízká nasákavost, stálost lesku a barvy a dobrá chemická odolnost. Jejich teplotní stabilita se pohybuje až do $150\text{ }^\circ\text{C}$ a epoxidované akrylové nátěry mají tuto hodnotu ještě vyšší. Epoxidový kruh v řetězci může také zajistit lepší adhezi ke kovům a nabízí možnosti snadné modifikace polymeru skrze

kopolymeraci s funkčními monomery za účelem úpravy fyzikálních vlastností materiálů, jako je tvrdost, odolnost vůči vlhkosti, rázu či ohni. Při formulaci polymerního nátěru mohou být používána různá aditiva, která výslednému povlaku propůjčí jiné vlastnosti nebo usnadní aplikaci. [17]

Funkční skupiny, jako jsou karboxylové, hydroxylové, aminové či epoxidové, jsou běžně používané v nátěrových hmotách za účelem zlepšení jejich vlastností. V důsledku toho jsou akrylové a methakrylové monomery obsahující hydroxylové nebo epoxidové skupiny zvláště zajímavé, protože mohou být modifikovány širokou škálou reakcí. Nabízejí se také široké možnosti zesílení. Dalšími parametry, které ovlivňují konečné vlastnosti akrylových polymerů, jsou molekulová hmotnost a T_g . Existuje značná řada různých monomerů, které při správném výběru a jejich kombinaci umožňují manipulovat s T_g . Finální vlastnosti polymeru jsou tedy udávány typem použitých monomerů, nicméně architektura polymeru je stejně důležitá. Vlastnosti polymeru jsou závislé na konfiguraci polymeru, protože například blokový kopolymer převeze chování každého homopolymeru, zatímco statistický kopolymer bude mít vlastnosti na pomezí použitých monomerů. [17]

Jak již bylo zmíněno výše, z důvodu ochrany životního prostředí a úpravy legislativy jsou vodou ředitelné latexy slibnou alternativou organických nátěrových hmot, která vede ke snížení VOC. Zejména jsou pak jako pojiva využívány akrylové latexy vzhledem k jejich nízké ceně a snadné přípravě. [18] K přípravě vodou ředitelných akrylových latexů je využívána technika emulzní polymerace, která nabízí širokou škálu produktů s možností ovlivnění jejich finálních vlastností. [3]

Vodou ředitelné akrylové disperze mají v oblasti nátěrových hmot mnoho výhod. Dosahují výborné přilnavosti na různé typy substrátů, zejména na pozinkované povrchy, navíc je jejich aplikování velice snadné při využití metod natírání například štětcem, válečkem nebo stříkáním. Také si zachovávají dobrou dlouhodobou flexibilitu, barvu i lesk. [19]

Pojí se s nimi ale i řada nevýhod, které limitují některé jejich aplikace. Častým problémem je například předčasná blesková koroze při aplikacích při teplotě blízké se bodu mrazu. Akrylové nátěrové hmoty bývají také náchylné ke smývání při vystavení dešťovým srážkám během následujících několika hodin po zhotovení nátěrového filmu. Další nevýhodou je nutnost povrchové úpravy podkladu, zejména pak jeho odmaštění. Omezení přináší také okolní prostředí, kdy při vysoké vlhkosti vzduchu dochází k pomalému vysychání nátěrů. [20]

Akrylové vodou ředitelné disperze lze vedle oblasti nátěrových hmot používat v širokém spektru aplikací, jako jsou například impregnační povrchové úpravy pro ochranu desek s tištěnými spoji, betonu, drátěného smaltu a spirál, jako lepidla, tmely. [17] Také nachází využití jako pojiva pro netkané textilie nebo kobercové zátěry, dále se užívají na povrchovou úpravu usní či k laminaci papíru atd. [21]

1.4.2. Způsoby nanášení nátěrových hmot na bázi vodných polymerních disperzí

V případě latexových nátěrových hmot se nejčastěji používá stříkání, natírání válečkem, máčení nebo odstředivé potahování. [17]

Stříkání je technika, při které zařízení rozprašuje kapalnou nátěrovou hmotu (nehledě na homogenitu a viskozitu) vzduchem na substrát. Nejběžnější typy využívají stlačený plyn (obvykle vzduch) k usměrňování částic kapaliny. Některé techniky používají bezvzduchové stříkací systémy, ve kterých jsou částice stříkány pomocí tlakové stříkací kapaliny. Klíčovou roli v technologickém procesu stříkání na úspěch natíracího procesu hraje také povrch substrátu. Proces nanášení latexové povrchové úpravy stříkáním probíhá ve čtyřech krocích: (i) nanesení latexové nátěrové hmoty na povrch substrátu; (ii) adheze povlaku na povrchu substrátu; (iii) koalescence (krok tvorby filmu) polymerních částic latexového pojiva na povrchu substrátu; (iiii) stabilizace souvislé vrstvy nátěru (např. chlazením, sušením, ohřevem, koagulací atd.). [22]

Natírání válečkem je jedním z neekonomičtějších a neekologičtějších procesů aplikace nátěrových povlaků. Nanášení válečkem může být také realizováno jako vysokorychlostní strojní proces používaný pro kontinuální natírání plechů a pásů. Proces spočívá v přenesení latexové nátěrové hmoty z otočného nanášecího válce na povrch archů nebo pásů při průchodu strojem. Nátěrovým povlakem může být potažena jak horní, tak spodní strana, popřípadě obě, při jednom průchodu. Navíc lze v jednom průchodu nanést dvě, někdy až tři vrstvy nátěru. Nátěrovou hmotu lze nanést s vynikající kontrolou tloušťky filmu. [23] Tloušťka nátěru je řízená mezerou mezi nanášecím a natíracím válcem. Obvykle jsou vyžadovány krátké doby za účelem vytvrzení před aplikací dalších vrstev. [24]

Máčení je účinný způsob aplikace nátěrů nabízející relativně nízké investiční náklady na potřebné zařízení. Princip je jednoduchý. Předmět se ponoří do nádrže s nátěrovou hmotou a vytáhne se. Přebytný nátěrový materiál odkapává zpět do ponorné nádrže. Je nutné, aby byl předmět vytahován dostatečně pomalu a aby se rozpouštědlo odpařovalo dostatečně rychle

z důvodu dosažení rovnoměrné tloušťky filmu. V ostatních případech by mohl nastat jev, při kterém se při stékání přebytečného nátěru z předmětu mohl vytvořit rozdíl v tloušťce filmu, respektive tloušťka v horní části předmětu je menší než na spodní části. [25]

Je důležité, aby měla nátěrová hmota dostatečně nízkou viskozitu z důvodu správného průběhu namáčecího procesu, ale viskozita by se měla rychle zvýšit poté, co je předmět vytažen z ponorné nádrže. Pokud je viskozita nátěrového materiálu při vytažení příliš vysoká, vznikne příliš silný povlak a může dojít ke ztrátě rovnoměrnosti povrchu. Za předpokladu, že je příliš nízká, materiál se pohybuje gravitací směrem dolů, a to způsobuje nerovnoměrnost nátěru. Materiál by se měl chovat jako pevná látka při zvýšených teplotách následujících procesních kroků, kdy dochází k vytvrzování a odpařování vody. [26]

Odstředivé potahování je technika, při které se na rychle rotující povrch nanese nátěrová hmota a stejným způsobem se zhotoví povlak. Výhodou odstředivého potažení je dokonale rozprostřený nátěr. [27] Tato metoda nanášení vrstev se provádí ve třech fázích, tj. dávkování, rotace a odpaření vody. V první fázi se nátěrová hmota nanese na plochu substrátu, který se poté začne otáčet konstantní úhlovou rychlostí. Ve druhé fázi vytváří odstředivá síla smykovou sílu na aplikovaný nátěrový materiál, čímž způsobuje jeho rovnoměrné rozložení na povrchu. To vede k vytvoření tenkého filmu. V konečné fázi se otáčení zastaví a nátěr se nechá zaschnout odpařením vody a případných rozpouštědel. Tloušťka filmu je dána aplikovanou odstředivou silou, dobou otáčení a koncentrací vodou ředitelné nátěrové hmoty. [28]

1.5. Tvorba filmů z vodných polymerních disperzí

Vytváření filmů z latexů je jejich nejdůležitější praktickou aplikací vzhledem ke svému využití v průmyslu nátěrových hmot, tiskařských inkoustů, lepidel, tmelů, textilních úprav aj. Velice zjednodušeně: nanese se tekutý latex, nechá se odpařit vodné médium a na povrchu zůstane čirý souvislý film (viz Obr. 3). Vmícháním pigmentu do vodné polymerní disperze před aplikací se vytvoří matné, bílé nebo barevné filmy. Často se přidávají další přísady, které ovlivňují smáčení podkladu, ochranu proti korozi oceli, koalescenci částic a cenu finálního produktu. [29]

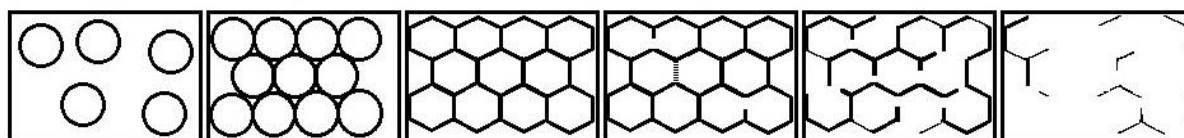
Proces tvorby latexového filmu může být rozdělen do osmi kroků, které ale ne vždy musí nastat.

- 1) Mokrý film se nanese na substrát.
- 2) Voda se zpočátku odpařuje konstantní rychlostí, jako se vypařuje čistá voda. V tomto kroku může dojít k určitému ochlazení filmu z důvodu latentního tepla. Chlazení

obvykle pokračuje až do bodu, kdy objemový podíl pevných polymerních částic je kolem 60–75 %.

- 3) Částice polymeru často tvoří pravidelné pole závislé na iontové síle, rovnoměrnosti velikosti částic, viskozitě atd.
- 4) Rychlost odpařování se zpomaluje z důvodu přibližování částic.
- 5) Souvislý film se tvoří nejprve na povrchu, takže k dalšímu odparu vody dochází skrze difúzi vody přes tento povrchový film. Nejprve se tak děje intersticiálními kanálky, a nakonec přes kontinuální polymerní film.
- 6) Částice se po kontaktu začnou deformovat do mnohostěnných struktur.
- 7) Do intersticiálních kanálků a na rozhraní částic se vtláčí voda a netěkavé ve vodě rozpustné složky.
- 8) Nastává inter-difúze a zapletení polymerních řetězců přes hranice polymerních částic.

[29]



Obrázek 3 Zjednodušené schéma tvorby latexového filmu

Velký vliv na tvorbu latexového filmu mají také environmentální faktory. Jedním z faktorů ovlivňující tvorbu filmu je vysoká vlhkost, která brzdí proces vypařování vody (zpomaluje sušení latexového filmu). [30] Navíc pro každý latex existuje nejnižší teplota, při které je schopen vytvořit souvislý film. Nazývá se minimální filmotvorná teplota (MFT). [31] Za předpokladu, že bude teplota sušení pod MFT, tak soudržný film vytvořen nebude, v nejhorších případech bude povlak křehký a drolivý. MFT akrylových latexů s homogenní morfologií polymerních částic úzce souvisí s T_g a lze ji dále snížit použitím koalescentu. [30]

Akrylové homopolymery se ale v nátěrech používají velice zřídka. Nátěry by měly splňovat potřebné fyzikální a mechanické požadavky a toho lze dosáhnout mísením různých druhů monomerů ve vhodných poměrech za účelem syntézy kopolymerů daleko vhodnějších pro nátěrové aplikace. Například monomer, který tvoří velice tvrdý polymer, a další monomer, který poskytuje velice měkký polymer, lze smíchat a syntetizovat kopolymer s vhodnou tvrdostí a vhodnou T_g . Hodnoty T_g kopolymerů závisí na hodnotách T_g homopolymerů a lze je stanovit výpočtem. Vztah, z kterého lze spočítat T_g kopolymeru tvořeného dvěma rozdílnými komonomery popisuje rovnice (1), z níž je patrné, že monomery musí být smíchány ve vhodných poměrech, aby byl získán kopolymer s požadovanou T_g .

$$\frac{1}{T_{gc}} = \frac{A_1}{T_{g1}} + \frac{A_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

kde T_{gc} je teplota skelného přechodu kopolymeru, T_{g1} a T_{g2} značí teploty skelných přechodů jednotlivých homopolymerů, A_1 a A_2 představují hmotnostní zlomky jednotlivých komonomerů. [32]

Faktory, které ovlivňují T_g , a tudíž i tvorbu latexového filmu, jsou následující:

- 1) Skupiny připojené k hlavnímu polymernímu řetězci, které zvyšují energii potřebnou pro rotaci a změnu konformací hlavního řetězce. Jedná se zejména o objemné boční skupiny, např. fenylové.
- 2) Sekundární vazby mezi polymerními řetězci, např. vodíkové můstky.
- 3) Primární vazby mezi polymerními řetězci, které vznikají v důsledku síťování.
- 4) Délka bočních řetězců.
- 5) Molekulová hmotnost.
- 6) Kopolymerace.
- 7) Plastifikace (vnější změkčování polymeru). [33]

Dosažení odolného kompaktního nátěrového filmu je klíčové pro jeho použití. Když je kvalita tvorby nátěru špatná, mohou se objevit trhliny a mikroskopické dutiny ve filmu. Tyto vady mohou vést k nekvalitním bariérovým vlastnostem, jako je například snížená odolnost vůči vodě a korozi, u latexových povrchových úprav betonu může docházet k jeho zvětvování atd. Kvalita tvorby filmu a odolnost vůči korozi spolu úzce souvisí. [30]

1.6. Síťování filmů z vodných polymerních disperzí

Účinky koalescence a intersticiálního (mezi-částicového) síťování na mechanické vlastnosti latexových filmů byly rozsáhle zkoumány. [34] Zesítné latexové filmy jsou tužší než jejich nezesítné protějšky a modul pružnosti se úměrně zvyšuje s hustotou zesítní. V důsledku toho se síťování nabízí jako prostředek ke zvýšení trvanlivosti a odolnosti nátěrových filmů a k úpravě elasticity a přilnavosti lepidel. Zesítné polymerní filmy při vystavení dobrých rozpouštědel nabobtnají, ale nerozpustí se, tudíž zesítní poskytuje vysokou chemickou odolnost. Bez řádné kontroly procesu síťování může však vzniknout slabší, nikoliv pevnější film. [35]

Pro zavedení síťování do latexového filmu lze použít dva přístupy. V prvním typu je síťující činidlo volně přítomno ve vodné fázi a reaguje s polymerem až během vysychání nátěrového filmu. V tomto typu systému jsou polymerní latexové částice nositeli vhodných reaktivních

skupin. Molekuly síťovadla vytváří vazby mezi sousedními polymerními řetězci. Za předpokladu, že dojde k zesítnění příliš rychle, vytvoří se samostatné gelové polymerní částice. Aby se zabránilo předčasnému zesítnění, může být externí síťovadlo přimícháno bezprostředně před vytvořením filmu. Takové systémy se označují za dvousložkové. Síťovací reakce mohou být ve funkcionalizovaném latexu aktivovány teplem nebo světlem. Aktivaci teplem využívají reakce na aziridinových, epoxidových, izokyanátových nebo karbodiimidových funkčních skupinách. [35]

Ve druhém typu síťujících latexových systémů, které jsou považovány za systémy jednosložkové, se používají směsi komplementárních reaktivních částic. K zesítnění dochází, když se dva typy polymerů dostanou do fyzického kontaktu. V těchto systémech nedochází k žádné reakci, pokud řetězce nedifundují z jedné částice na částici sousední opačného typu. Je proto nutná určitá vzájemná mísitelnost. Poněkud překvapivým experimentálním výsledkem bylo, že síťovací reakce mohou podporovat mísitelnost v systémech, které jinak mísitelné nejsou. [35]

Je také důležité rozlišit inter-difúzi volných řetězců mezi polymerními částicemi za tvorby gelu (tj. zesíťované struktury) a inter-difúzi mezi dvěma zesíťnými částicemi (tzn. gelovými sítěmi). Příklad inter-difúze mezi dvěma gelovými sítěmi je odlišný v tom, že těžiště polymerních řetězců nemůže difundovat do příliš významné vzdálenosti z důvodu připojení těchto řetězců k rozsáhlé polymerní síti. Přesto existují v zesíťných částicích visící řetězce, které mohou prostoupit do sousedních částic. Nicméně, ve většině případů budou řetězce příliš krátké, aby jejich zapletení způsobilo dostatečnou pevnost výsledného materiálu. Dalším jevem, který je potřeba zohlednit v této souvislosti, je soutěž mezi síťovací reakcí a inter-difúzí. Například, když k zesítnění dochází příliš rychle, bylo zjištěno, že inter-difúze zcela ustala a obsah gelu byl výrazně snížen. Když ale byla rychlost síťování zpomalena (např. odstraněním katalyzátoru), bylo možné dosáhnout téměř úplného zapletení řetězců na rozhraní částic ještě před síťovací reakcí. Tento efekt je vysvětlen tím, že rozvětvené řetězce difundují pomaleji než jejich lineární protějšky, což vede ke zpomalení procesu inter-difúze při postupujícím síťování. [35]

1.6.1. Iontové síťování filmů z vodných polymerních disperzí

Kromě kovalentního síťování lze lepších ochranných vlastností latexových povlaků dosáhnout iontovým (fyzikálním) mezi-částicovým zesítněním, ke kterému dochází v intersticiálních zónách mezi sousedními latexovými částicemi prostřednictvím iontových

dipolárních interakcí. V případě karboxylovaných latexů vznikají iontové příčné vazby mezi karboxylovými skupinami na povrchu latexových částic v přítomnosti solí a oxidů vícemocných kovů. Předpokládá se, že iontové vazby mají povahu iontových multiplétů nebo dokonce větších shluků tvořených asociovanými ionizovanými karboxylovými skupinami a kovovými protiionty. [36, 37] Mezi vhodná iontová síťovací aditiva patří ZnO, typicky ve formě vodné disperze submikronových částic. ZnO je částečně rozpustný ve vodě (rozpustnost ZnO ve vodě je přibližně 7,18–7,40 mg/l [38]), neutralizuje (ionizuje) karboxylované latexy ve vlhkém stavu a během procesu sušení je vytvrzuje. [2] Proces tvorby sítě probíhá skrze uvolněné ionty Zn^{2+} , které následně reagují s karboxylovou skupinou. [39]

1.7. Oxid zinečnatý

Zinek je chemicky reaktivní prvek, který ochotně reaguje s kyselinami, halogeny, sírou a dalšími nekovy. Při vysoké teplotě reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu zinečnatého (ZnO). [40] ZnO je přítomný jako zinkit v zemské kůře a je hojně využíván jako aditivum v různých odvětvích, jako například v gumárenském průmyslu, keramice, pigmentech, cementu, plastech, nátěrových hmotách atd. [41]

1.7.1. Struktura a vlastnosti oxidu zinečnatého

Za běžné teploty a tlaku ve většině případů krystalizuje ZnO obdobně jako wurtzit. Jedná se o hexagonální mřížku, která je charakterizována dvěma vzájemně propojenými rovinami Zn^{2+} a O^{2-} . Takže každý iont zinku je obklopen čtyřtětěnem iontů kyslíku a naopak. [42] Chemické vazby v ZnO jsou převážně kovalentní, ale obsahuje i velký podíl iontových vazeb. [43] Vazba Zn–O má silný iontový charakter, a proto leží ZnO na pomezí kovalentní a iontové sloučeniny. Tato polarita je zodpovědná za řadu vlastností ZnO, včetně jeho piezoelectricity (schopnost krystalu vytvářet při deformaci elektrické napětí [44]) a spontánní polarizace a je také klíčovým faktorem při růstu krystalů a tvorbu defektů. [42]

ZnO je polovodič se širokým zakázaným pásmem o velikosti 3,4 eV, díky kterému dosahuje ZnO jedinečných optických a elektrických vlastností a aplikací. [45] Například jeho vysoký index lomu (1,95–2,10) je užitečný v pigmentových aplikacích. ZnO může být i vhodným elektrickým vodičem, když je vhodně dopován, protože je tepelně stabilní vůči extrémně vysokým teplotám (nejméně 1800 °C). [44]

ZnO má poměrně vysokou tepelnou kapacitu a tepelnou vodivost. Udává se, že měrná tepelná kapacita pro ZnO je asi 40 J.K⁻¹.mol⁻¹, která se zvyšuje na přibližnou hodnotu

50 J.K⁻¹.mol⁻¹ při vzrůstu teploty na 630 °C. Tepelná vodivost dosahuje přibližně 50 W.K⁻¹.m⁻¹, ale s rostoucí teplotou a porézností klesá. ZnO je poměrně měkký s hodnotou tvrdosti 4 na Mohsově stupnici. Je také významný jako síťovací činidlo a absorbuje UV záření. [46]

ZnO je jemný, bílý amorfnní prášek a absorbuje oxid uhličitý ze vzduchu. Je nerozpustný v alkoholu, ale rozpustný v kyselinách a silných alkáliích, ve vodě je částečně rozpustný. [38, 47] Krystalický ZnO je termochromní, při zvýšení teploty na >300 °C se mění z bílé barvy na žlutou a po ochlazení zase zpět na bílou. Tento jev je pravděpodobně způsoben tvorbou defektů krystalové mřížky v důsledku ztrát kyslíku a tvorbou nestechiometrického Zn_{1+x}O, kde se x zvyšuje s narůstající teplotou. [44]

ZnO je obecně kategorizován jako netoxický materiál. Nezpůsobuje podráždění kůže ani očí, neexistují žádné důkazy o karcinogenitě, genotoxicitě a reprodukční toxicitě u lidí. Avšak jeho prášková forma může být nebezpečná při inhalaci nebo požití, tudíž způsobuje stav známý jako zinková horečka s příznaky jako je zimnice, horečka, kašel a tlak na hrudi. [44] Zinek má výborné antimikrobiální schopnosti a oproti stříbru není toxický a je podstatně levnější materiál. Zinek je mikronutrient pro rostliny a také se účastní mnoha metabolických mechanismů u lidí. Je uznáván jako bezpečný materiál. [48]

1.7.2. Výroba oxidu zinečnatého

Oxid zinečnatý je vyráběn buď francouzským nebo americkým procesem. Oba procesy jsou pyrometalurgické techniky, kdy kov v parním stavu reaguje s kyslíkem za tvorby ZnO. Rozdílem těchto metod je surový materiál používaný pro syntézu. Ve francouzském procesu je tím čistý odpařený kov, kdežto v americkém procesu jsou zinkové páry získány přímo ze spalování rudy ve směsi s uhlím. Oxid zinečnatý s největší čistotou pochází z francouzského procesu. Hodnota čistoty ZnO dosahuje 99,99 %. Čistota je esenciální pro spoustu aplikací, protože ZnO je fotochemicky aktivní materiál a nečistoty mohou negativně ovlivnit jeho vlastnosti. [46]

V dnešní době se do popředí zájmu dostává nová metoda, obdobná francouzskému procesu, kdy je kovový zinek odpařen za vzniku par, které jsou rapidně ochlazeny v přítomnosti kyslíku, To způsobí nukleaci a kondenzaci nanostrukturního oxidu zinečnatého. Částice takto připravené jsou neporézní a nekontaminované. [46]

1.7.3. Využití oxidu zinečnatého

Oxid zinečnatý nabízí celou řadu možných využití. Zdaleka nejvýznamnější roli hraje v gumárenském průmyslu. Téměř polovina světově vyrobeného ZnO je použita jako aktivátor pro vulkanizační urychlovače jak pro syntetické kaučuky, tak pro přírodní. Zajišťuje navíc poměrně dobrou odolnost a zvyšuje tepelnou vodivost pryží. Nevýhodou je velká náchylnost na nečistoty, nejčastěji v podobě olova a síranů. [49]

Dále se ZnO používá jako aditivum do cementu a betonu, prodlužuje dobu tuhnutí a zlepšuje hydraulické vlastnosti. Užívá se také jako bílý pigment v nátěrových hmotách. Na rozdíl od pigmentů obsahujících olovo není toxický a vykazuje stálobarevnost. Částečně jej ale dnes nahrazuje oxid titaničitý. Dále ZnO nachází využití jako aditivum do glazur keramiky, jako katalyzátor (např. pro výrobu methanolu nebo oxidu hlinitého), v elektronice na výrobu varistorů, či jako přísada do potravin za účelem kompenzace nedostatku zinku ve výživě. Pro svou vysokou absorpci v celém UV spektru a dobrou fotostabilitu nachází ZnO uplatnění jako absorbér v opalovacích krémech, ale také v jiné kosmetice a léčivech. [50]

V nanoskopickém měřítku je ZnO známý zejména pro svou antimikrobiální aktivitu. [40] Antimikrobiální aktivita je materiálu přisuzována pouze tehdy, když má schopnost zabíjet mikroorganismy, aniž by byl toxický pro lidi a zvířata. [48] Toxicita nanočástic ZnO vůči mikroorganismům vykazuje znatelně vyšší hodnoty než u ZnO, které není v nanoformě v důsledku většího měrného povrchu, a tedy i vyšší reaktivity. [45] Nanostrukturní ZnO může ničit lipidy a proteiny bakterií, což vede k jejich likvidaci. To je obzvláště důležité pro jejich využití v latexových nátěrových filmech. [39] Částice ZnO mají vynikající antibakteriální účinek na grampozitivní a gramnegativní bakterie, jako jsou například *S. aureus*, *S. typhimurium* a *E. coli*. Polarita nanočástic ZnO je však vysoká a v případě včlenění do polymerní matrice podporuje tvorbu klastrů ZnO, zejména pak v polyamidu. Tyto shluky omezují antibakteriální vlastnosti. [48] Nanočástice ZnO inhibují růst bakterií na různých substrátech a antibakteriální aktivita není ovlivněna povrchovými modifikacemi produktu. [40] Do popředí se nanostrukturní ZnO také dostává zejména kvůli vysoké stabilitě a dobré antimikrobiální aktivitě i v nepřítomnosti světla. [45] Biocidní účinnost ZnO je založena na uvolňování Zn^{2+} iontů a vytváření reaktivních forem kyslíku, které omezují nárůst mikroorganismů. [51]

Nanostrukturní ZnO poskytuje nátěrovým hmotám řadu dalších důležitých vlastností pro jejich aplikace, nejenom své antimikrobiální účinky. Tyto materiály mají vynikající antikorozi vlastnosti, adhezi, roztažnost filmu a odolnost vůči abrazi. Z důvodu jejich vysoké

přilnavosti ke kovovým povrchům, zejména pak k zinkovým substrátům, jsou ideální pro základové nátěry, ale i jako nátěry pro finální úpravy. Je možné je aplikovat i na částečně zrezivělé povrchy. [52] Své uplatnění nachází i na povrchové úpravě oceli, která je vystavována atmosférickým i podvodním vlivům. Lze je použít na konstrukcích, kde je nutná vysoká odolnost vůči korozi, jako například u mostů, vodních nádrží, přehrad atd. Musí být, ale zajištěna správná úprava substrátu a homogenita nátěrové hmoty. [53]

Nové možné uplatnění nachází nanostrukturní ZnO ve výrobě implantovatelných biosenzorů v důsledku jedinečné schopnosti podporovat rychlejší transfer elektronů mezi elektrodou a aktivním místem daného enzymu. [54] Dále je možné jeho použití v čištění odpadních vod, kdy jsou nanočástice ZnO využívány k výrobě multifunkčních fotokatalytických membrán. [55]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1.8. Přehled použitých monomerů

Při syntéze vodných polymerních disperzí byly použity následující monomery:

- ***Methylmethakrylát***

Zkratka: MMA

Molární hmotnost: 100,12 g/mol

Registrační číslo CAS: 80-62-6

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.

- ***n-Butylakrylát***

Zkratka: BA

Molekulová hmotnost: 128,17 g/mol

Registrační číslo CAS: 141-32-2

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.

- ***Kyselina methakrylová***

Zkratka: KMA

Molekulová hmotnost: 86,09 g/mol

Registrační číslo CAS: 79-41-4

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.

1.9. Přehled dalších použitých chemikálií

Při syntéze vodných polymerních disperzí byly použity následující chemikálie (vyjma monomerů):

- ***Nanostrukturní oxid zinečnatý***

Zkratka: ZnO

Molekulová hmotnost: 81,38 g/mol

Registrační číslo CAS: 1314-13-2

Výrobce: Alfa Aesar

Účel: Aditivum pro zvýšení biocidních účinků a síťovací činidlo

Nanostrukturní ZnO byl použit ve třech typech, které se lišily průměrnou velikostí sekundárních částic (aglomerovaných nanočástic) a distribucí velikosti částic, kterou lze nalézt v Tab. 1 a Přílohách A–D. Rozdíly ve velikosti sekundárních částic ZnO byly zajištěny různou

intenzitou mletí, které bylo provedeno na Ústavu geotechniky v Košicích (Slovenská akademie věd).

Tabulka 1 Distribuce velikosti částic nanostrukturálního ZnO

Typ ZnO	Distribuce velikosti částic [μm]		
	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
Od výrobce	0,314	1,109	5,779
Hrubě mletý	0,296	0,864	4,871
Jemně mletý	0,288	0,726	3,956

- ***Peroxodisíran amonný***

Molekulová hmotnost: 228 g/mol

Registrační číslo CAS: 7727-54-0

Výrobce: Lach-Ner s.r.o.

Účel: Iniciátor

- ***Disponil FES 993***

Registrační číslo CAS: 68891-38-3

Výrobce: BASF Inc.

Účel: Emulgátor

1.10. Postup emulzní polymerace

Byly připraveny tři série polymerních disperzí technikou emulzní polymerace. Jednotlivé latexy jsou akrylové kopolymery, u kterých byly využity jako hlavní monomery MMA, BA a KMA. Hmotnostní podíl těchto monomerů a zbylých složek byl konstantní pro všechny připravené polymerní disperze. Odlišností byla velikost sekundárních částic ZnO, která byla dosažena různým postupem mletí. První série byla zhotovena s povrchově neupraveným ZnO, druhá s hrubě mletým ZnO a třetí s jemně mletým. Také byl připraven latex bez obsahu nanočástic ZnO, který sloužil jako referenční. Další proměnnou byla narůstající koncentrace nanostrukturálního oxidu zinečnatého. Nanostrukturální ZnO v jednotlivých sériích byl dávkován jako 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 a 4 hm. % vzhledem k celkové monomerní násadě (vyjma první série, u které nebylo možné syntézu nad 2,5 hm. % provést z důvodu destabilizace monomerní násady již v emulgační baňce). Jednotlivé navážky látek byly provedeny dle receptury v Tab. 2 a 3.

Postup při syntéze polymerních disperzí byl následující: Aparatura pro semi-kontinuální emulzní polymerace sestávala z reaktoru, emulgační baňky, přívodu inertního plynu (kterým byl dusík), chladiče, míchadla a vyhřívané lázně. Do reaktoru byla nejprve předložena voda a emulgátor a tato emulze byla vytemperována na teplotu 85 °C. Reakční teplota byla udržována na této hodnotě po celou dobu syntézy, zároveň celá syntéza probíhala pod inertní atmosférou z důvodu eliminace vedlejších inhibičních reakcí s kyslíkem. V mezičase byla do emulgační baňky nadávkována monomerní násada s označením „CORE“. Po temperaci a následném předložení iniciátoru bylo spuštěno přikapávání této emulze monomerů. Rychlost rovnoměrného přikapávání byla nastavena tak, aby obsah emulgační baňky byl dávkován do reaktoru po dobu 60 min. Poté byl takto zhotovený předpolymer ponechán 15 min k dopolymeraci. Dalším krokem syntézy bylo přikapávání monomerní násady s označením „SHELL“, ve které byly včleněny nanočástice ZnO (vyjma referenčního latexu s 0 hm. % ZnO). Ty byly do emulze monomerů inkorporovány tak, že nejprve byl nanostrukturální ZnO dispergován při 14 000 otáčkách za minutu po dobu 20 min ve vodě pomocí dispergátoru Silent Crusher M (Heidolph, Německo). Následně byla takto připravená vodná disperze nanočástic vložena do ultrazvuku po dobu 60 min a poté byla až smíchána s emulzí monomerů a emulgátorem. Tato monomerní emulze s nanočásticemi ZnO byla opět nadávkována do emulgační baňky a byl započat druhý příkap, znovu po dobu 60 min. Finálním krokem, po dokončení druhého příkapu, byl reakční systém ponechán k dopolymerování po dobu 120 min.

Tabulka 2 Složení reakčního systému

Komponenta	Hmotnost [g]		
	Reaktor	Monomerní emulze „CORE“	Monomerní emulze „SHELL“
voda	35	47,5	72,5
Disponil FES 993	0,25	3,7	3,7
Peroxodisíran amonný	0,2	0,2	0,2
MMA	0	20	20
BA	0	28,5	28,5
KMA	0	1,5	1,5
ZnO	0	0	0–4

Zhotovená vodná polymerní disperze byla za neustálého míchání zchlazena na laboratorní teplotu (stále proces probíhal pod inertní atmosférou). Poté byla zfiltrována přes jemné síto do polyethylenové lahve. U každého připraveného latexu bylo změřeno jeho pH a následně

upraveno 10% roztokem amoniaku na hodnotu pH 8,5. Každá polymerní disperze byla zhotovena dvakrát za účelem zjištění reprodukovatelnosti.

Tabulka 3 Označení vzorků v závislosti na hmotnosti nanočástic ZnO v monomerní emulzi „SHELL“

Označení vzorku	Hmotnost nanočástic ZnO v receptuře [g]
0,5 %	0,5
1 %	1
1,5 %	1,5
2 %	2
2,5 %	2,5
3 %	3
3,5 %	3,5
4 %	4

1.11. Použité metody

U vodných polymerních disperzí byly změřeny hodnoty pH, viskozity (před i po alkalizaci), MFT, velikosti částic, zeta potenciálu, dále byl pak stanoven obsah sušiny a koagulátu a vypočítána konverze. Také byly vodné polymerní disperze vyhodnoceny po stránce jejich stability. Byly provedeny zkoušky mechanické a tepelné (při 40 a 60 °C) stability, odolnosti vůči CaCl₂ iontům a vůči mrazu (při -5, -10 a -18 °C). Poté byla zbylá část polymerních disperzí skladována po dobu 6–8 měsíců při laboratorní teplotě 23±3 °C a následně byly latexy podrobeny zkoušce tzv. „In-Can“ stability pro zjištění míry kontaminace bakteriemi a plísněmi.

Z každé vodné disperze bylo zhotoveno pět nátěrů na skleněný podklad, jeden na černý skleněný podklad a dva na ocelový podklad. Nátěry z polymerních disperzí byly vyhotoveny krabicovými pravítky (mokrý tloušťka filmu 120 μm) a testy charakteristických lakařských vlastností byly provedeny po 30 dnech od aplikace nátěrového povlaku (vyjma nátěru použitého pro stanovení tvrdosti dle Persoze, u kterého byl sledován vývoj tvrdosti během 30 dní zasychání filmu). Z každého latexu byl také zároveň připraven volný film odlitím latexu do silikonové formy. Zasychání nátěrů a volných filmů probíhalo při laboratorní teplotě 23±2 °C.

Nátěrové filmy na skle byly testovány z hlediska vzhledu, lesku, adheze mřížkovou zkouškou, přilnavosti odtrhovou zkouškou, tvrdosti dle Persoze a pomocí tužek, zbělání po kontaktu s vodou a transmitance. Dále byly na nátěrech na skleněných podložkách provedeny testy ke zjištění chemické odolnosti. Ta byla vyhodnocena kloboučkovou zkouškou a pomocí

tzv. „double-rub“ testu byla také stanovena odolnost vůči vybraným chemikáliím (methylethylketonu, chloroformu a tetrahydrofuranu).

Nátěrové filmy na ocelových podložkách byly podrobeny zkouškám ke stanovení mechanické odolnosti hloubením, ohybem a pádem závaží. Také na nich byly proměřena tloušťka nátěru.

Vzorky suchých volných filmů byly použity ke stanovení síťové hustoty, obsahu extrahovatelného podílu (resp. obsahu gelu), absorpce vody, antimikrobiální účinnosti, T_g pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a také efektivity včlenění ZnO pomocí emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

1.11.1. Stanovení pH

pH bylo vyhodnoceno v souladu s normou ČSN EN ISO 787-9.

1.11.2. Stanovení zdánlivé viskozity dle Brookfielda

Zdánlivá viskozita byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN ISO 2555. Jako měřicí přístroj byl použit rotační viskozimetr (Brookfield Engineering Laboratories, USA). Viskozita byla stanovena vřetenem s61 s konstantní rychlostí rotace vřetena 100 r/min.

1.11.3. Stanovení minimální filmotvorné teploty

Minimální filmotvorná teplota (MFT) byla vyhodnocena v souladu s normou ISO 2115:1996. Jako měřicí přístroj byl použit MFFT 60 (RHH s.r.o., Česká republika).

1.11.4. Stanovení velikosti částic

Stanovení velikosti částic v polymerních disperzích bylo vyhodnoceno pomocí dynamického rozptylu světla (DLS = dynamic light scattering). Tato metoda umožňuje určit velikost částic v submikronové oblasti. Jako měřicí přístroj byl použit Litesizer 500 (Anton Paar, Rakousko). Přístroj obsahuje laserový paprsek, který prochází vzorkem latexu. Část světla je rozptýlena jednotlivými částicemi v disperzi, která je následně zachycena detektorem. Sledují se změny intenzity záření, která koresponduje s rychlostí pohybu částic. Menší částice se pohybují rychleji, větší pomaleji. Přístroj pak tuto změnu intenzity pomocí složité funkce pře počítá na velikost částic. Ke stanovení byly použity vzorky vodných polymerních disperzí o koncentraci přibližně 0,05 hm. %, měření probíhalo při teplotě 25 °C.

1.11.5. Stanovení zeta potenciálu

Zeta potenciál (velikost elektrické dvojvrstvy) je ukazatelem stability polymerních disperzí. Za předpokladu, že systém vykazuje vyšší hodnoty zeta potenciálu (ať už záporné či kladné) jsou latexové částice od sebe odpuzovány, tudíž nedochází ke koagulaci. Jsou-li nízké, tak jsou částice nestabilní a ve většině případů dochází ke vzniku sraženiny. Samotné měření bylo provedeno aplikací elektrického náboje skrz vzorek polymerní disperze uložené v kyvetě. Latexové částice, které mají vysoký zeta potenciál byly přitahovány k elektrodě opačného náboje. Rychlost byla úměrná velikosti zeta potenciálu, který byl měřen pomocí Dopplerovy anemometrie (analyzuje rychlost a směr). Jako měřicí přístroj byl použit Litesizer 500 (Anton Paar, Rakousko). Ke stanovení byly použity vzorky vodných polymerních disperzí o koncentraci přibližně 0,05 hm. %, měření probíhalo při teplotě 25 °C.

1.11.6. Stanovení obsahu sušiny

Obsah sušiny byl vyhodnocen v souladu s normou ČSN EN ISO 3251.

1.11.7. Stanovení obsahu koagulátu

V průběhu polymerní syntézy latexů může vzniknout sraženina, která se nazývá koagulát. Ten byl z latexu po reakci odstraněn filtrací přes jemné síto, vysušen v sušárně (100 °C po dobu 1 dne) a zvážen. Poté byl obsah koagulátu vypočítán podle vztahu (2):

$$\text{obsah koagulátu [\%]} = \frac{m_{\text{koagulát}}[\text{g}]}{\frac{\text{sušina} [\%] \cdot m_{\text{latex}}[\text{g}]}{100} + m_{\text{koagulát}}[\text{g}]} * 100 \quad (2)$$

1.11.8. Stanovení stupně konverze

Stupeň konverze vyjadřuje přeměnu monomerů na makromolekulární látky. Polymery připravené technikou emulzní polymerace často dosahují stupně konverze blížící se 100 %.

Při samotném měření bylo nejprve naváženo na Petriho misku, jejíž hmotnost byla známa, přibližně 1–2 g polymerní disperze. Miska byla vložena do sušárny nastavené na 100 °C po dobu 1 h, poté vytažena a zvážena. Byla provedena tři stanovení. Výsledkem byl aritmetický průměr stupně konverze, který byl vypočítán podle následujících vzorců (3,4):

$$m_{\text{polymer teor.}} = \frac{m_{\text{mokrý vzorek}}[\text{g}] \cdot (m_{\text{monomer.násada}}[\text{g}] + m_{\text{anorg.podíl}}[\text{g}] - m_{\text{koagulát}}[\text{g}])}{(m_{\text{celý reakční systém}}[\text{g}] - m_{\text{koagulát}}[\text{g}])} \quad (3)$$

$$\text{stupeň konverze [\%]} = \frac{m_{\text{suchý vzorek}}[\text{g}] * 100}{m_{\text{polymer teor.}}} \quad (4)$$

1.11.9. Stanovení mechanické stability

Stanovení mechanické stability bylo vyhodnoceno bezprostředně po syntéze polymerní disperze. Jako měřicí přístroj bylo využito centrifugační zařízení MPW 351e (MPW Med. Instruments, Polsko). Do zařízení byly vloženy 15ml nádoby, do kterých bylo předloženo 10 ml dané polymerní disperze. Následně bylo spuštěno vlastní testování po dobu 15 minut při 4000 r/min. Tím byla zvýšena gravitační síla uvnitř nádob se vzorky vlivem odstředivé síly. Bylo sledováno případné sražení částic ve vzorku. Dostatečná mechanická stabilita byla prokázána, když v polymerních disperzích po ukončení měření nebyl přítomen koagulát (filtrace přes jemné síto). Měření probíhalo vždy se dvěma latexovými vzorky, z důvodu rovnoměrného rozložení hmotnosti v centrifuze.

1.11.10. Stanovení tepelné stability

Stanovení tepelné stability bylo vyhodnoceno pro teploty 40 a 60 °C. Samotné měření pro vyhodnocení tepelné stability při 40 °C probíhalo tak, že jednotlivé polymerní disperze byly odlity do lékovek a ty byly vloženy do sušárny po dobu 1 měsíce. Po uplynutí této doby byly vzorky filtrovány přes jemné síto za účelem sledování vzniku případného koagulátu, který by indikoval špatnou stabilitu dané disperze. Následně byla stanovena průměrná velikost částic a zeta potenciál pomocí metody DLS.

Vyhodnocení tepelné stability při 60 °C bylo částečně odlišné. Jednotlivé polymerní disperze byly také odlity do lékovek a vloženy do sušárny, avšak kontrola vzniku případného koagulátu probíhala po 1, 2 a 5 dnech. U tohoto testování již nebyla hodnocena průměrná velikost částic ani zeta potenciál.

1.11.11. Stanovení odolnosti vůči elektrolytům

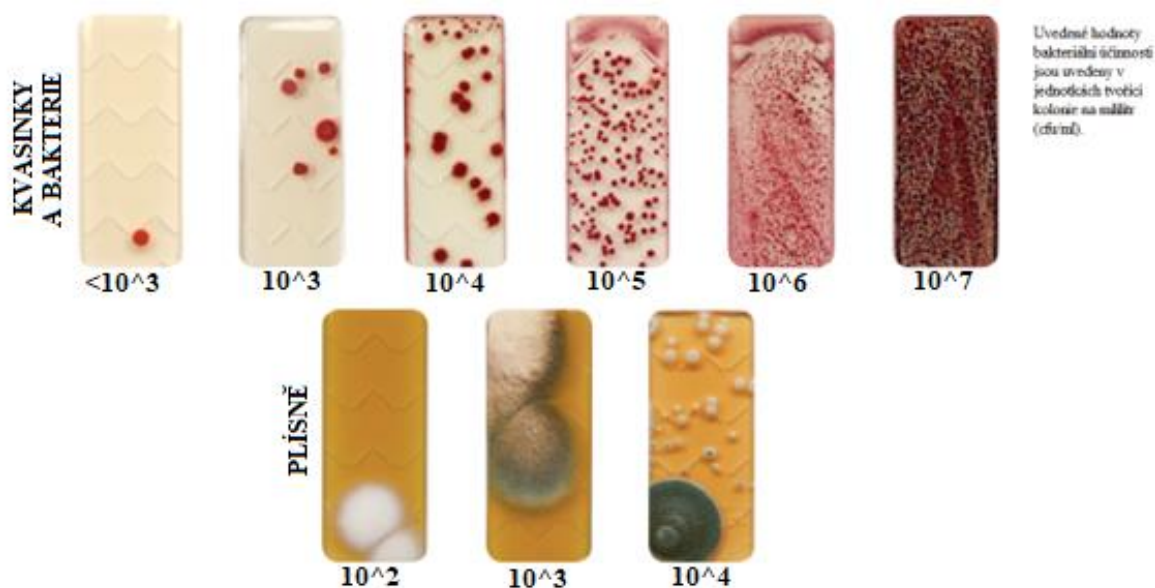
Stabilita polymerních disperzí byla také vyhodnocena na základě odolávání vůči elektrolytu, jímž byl vodný roztok chloridu vápenatého. Z tohoto elektrolytu byla připravena koncentrační řada (0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 a 5 hm. % CaCl₂), kterou byly naplněny borosilikátové zkumavky. Do nich byly následně přikápnuty 1–2 kapky dané disperze a byl sledován vznik sraženiny, která indikovala nedostatečnou odolnost vůči elektrolytu o dané koncentraci. Měření probíhalo od zkumavky s nejnižší koncentrací elektrolytu po nejvyšší a bylo ukončeno v momentu, kdy vznikl precipitát nebo bylo dosaženo nejvyšší testované koncentrace roztoku CaCl₂.

1.11.12. Stanovení odolnosti vůči mrazu

Mrazuvzdornost byla vyhodnocena při teplotách -5 , -10 a -18 °C. Vzorky odlité do lékovek byly vloženy do komory vytemperované na danou teplotu v klimatické komoře CTC Memmert (Memmert., Německo) po dobu 24 h a následně vytaženy a ponechány 24 h při laboratorní teplotě (1 cyklus). Celkem byly provedeny 3 cykly. Po ukončení třetího cyklu byl sledován vznik sraženiny, který indikuje nedostatečnou stabilitu latexu při měřené teplotě.

1.11.13. Stanovení In-Can stability

In-Can stabilita vodných polymerních disperzí, kterou lze posuzovat dle míry kontaminace vodné polymerní disperze bakteriemi a plísněmi, byla vyhodnocena pomocí Preventol® Dipslides (LANXESS, Německo). Agarová část DipSlide byla ponořena do polymerní disperze po dobu 10 s. Následovala inkubace při 30 °C po dobu 120 h. Po uplynutí této doby byly vzorky vyhodnoceny pomocí standardů (viz Obr. 4).



Obrázek 4 Vyhodnocení In-Can antimikrobiální účinnosti (jednotlivé hodnoty značí kolonie bakterií na mililitr, resp. CFU/ml) [56]

1.11.14. Stanovení vzhledu nátěrového filmu

Vzhled nátěru každé polymerní disperze byl vyhodnocen podle předdefinované stupnice (viz Tab. 4).

Tabulka 4 *Kritéria pro zhodnocení vzhledu nátěrového filmu*

Zákal (Z)	Bubliny (B)	Částice (C)	Povrch (P)
Z1 – bez zákalu	B1 – bez bublin	C1 – žádné	P1 – hladký, slitý povrch
Z2 – slabý zákal	B2 – ojedinělé bubliny	C2 – 3 částice na ploše 1 cm ²	P2 – stopy po štěpci
Z3 – silný zákal	B3 – bubliny v celé ploše	C3 – 10 částic na ploše 1 cm ²	P3 – d'olíčky, krátery, pomerančová kůra
Z4 – zblednutí nátěru		C4 – více částic	

1.11.15. Stanovení lesku

Lesk byl vyhodnocen v souladu s normou ISO 2813. Jako měřicí přístroj byl použit leskoměr Micro-TRI-9/gloss (BYK – Gardner, USA). Lesk latexových nátěrů na černém skleněném podkladu byl proměřen pro úhly 20°, 60° a 85°.

1.11.16. Stanovení adheze mřížkovou zkouškou

Adheze mřížkovou zkouškou byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN ISO 2409.

1.11.17. Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou

Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou bylo vyhodnoceno v souladu s normou ČSN EN ISO 4624. Jako měřicí přístroj byl použit odtrhoměr Elcometr 510 (Gamin, Česká republika). Ocelové terčíky byly připevněny na nátěrový film prostřednictvím dvousložkového epoxidového lepidla BISON Epoxy Universal.

1.11.18. Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla dle Persoze

Tvrdość nátěru tlumením kyvadla dle Persoze byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 1522. Jako měřicí přístroj byl použit TQC SP0500 (Gamin, Česká republika). Výsledkem byl počet kyvů na nátěrový film, který byl poté přepočítán na relativní tvrdost nátěru podle následujícího vzorce (5):

$$\text{relativní tvrdost [\%]} = \frac{\text{počet kyvů na nátěrový film}}{\text{počet kyvů na skleněný standard}} * 100 \quad (5)$$

1.11.19. Stanovení povrchové tvrdosti tužkami

Povrchová tvrdost tužkami byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 15184.

1.11.20. Stanovení transparentnosti a zbledání nátěrových filmů

Transparentnost a zbledání nátěrového filmu byly vyhodnoceny pomocí měření transmittance při vlnové délce 500 nm. Jako měřicí přístroj byl použit spektrometr ColorQuest XE (Hunterlab, USA). Samotné měření probíhalo tak, že na nátěry na skleněném podkladu byla vložena vata namočená vodou a následně překryta Petriho miskou. Takto vytvořený systém zaručil stálé působení vody. Měření transmittance bylo provedeno po 1, 4 a 24 h. Míra zbledání (Z) nátěrového filmu byla dopočítána z naměřených hodnot transmittance dle vztahu (6):

$$Z = \frac{(T_0 - T_t)}{T_0} * 100 \quad (6)$$

kde T_0 je transmittance nátěru na skleněné podložce před kontaktem s vodou a T_t je transmittance nátěru na skleněné podložce po kontaktu s vodou.

1.11.21. Stanovení odolnosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda)

Odolnost vůči chemikáliím byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 2812-3. Na nátěrové filmy byly vloženy vaty namočené vybranými chemikáliemi (10% roztok amoniaku, destilovaná voda, 60% roztok ethanolu, 10% roztok hydroxidu sodného a 10% roztok kyseliny sírové), které byly následně překryty skleněným kloboučkem za účelem stálého působení dané chemikálie. Vyhodnocení proběhlo po 1,2 a 4 h a po 1, 3 a 5 dnech dle předem definované stupnice (viz. Tab. 5).

Tabulka 5 Kritéria pro zhodnocení chemické odolnosti kloboučkovou metodou

Stupeň odolnosti	Projevy na nátěru
0	film beze změny
1	slabý zákal, ztráta lesku, puchýře <2 mm
2	zřetelná změna zákalu, puchýře 2-3 mm
3	silný zákal, puchýře 3-4 mm
4	ztráta adheze, puchýře >5 mm

1.11.22. Stanovení chemické odolnosti nátěru pomocí „double-rub“ testu

Chemická odolnost nátěru byla vyhodnocena v souladu s normou ASTM D 4752. Stanovení bylo provedeno pro methylethylketon (MEK), tetrahydrofuran (THF) a chloroform.

1.11.23. Zkouška hloubením

Zkouška hloubením byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 1520. Jako měřicí přístroj bylo použito hloubící aparát TESTER 102004007 (Elcometer, Velká Británie).

1.11.24. Zkouška ohybem

Zkouška ohybem byly vyhodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 1519. Ohnutí nátěrového filmu na ocelovém podkladu bylo provedeno do úhlu 180 ° přes válcový trn o průměru 2 mm.

1.11.25. Zkouška padajícím závažím

Zkouška padajícím závažím byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 6272. Jako měřicí přístroj byl použit Elcometer 1615 (Elcometer, Německo).

1.11.26. Stanovení tloušťky nátěrových filmů

Tloušťka nátěrových filmů byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN ISO 673061. Jako měřicí přístroj byl použit tříbodový hloubkoměr na skleněný podklad a elektromagnetický tloušťkoměr (BYK-Gardner, Německo) na ocelový podklad.

1.11.27. Stanovení síťové hustoty

Pro stanovení síťové hustoty byly nejprve vzorky volných filmů o přibližné hmotnosti 0,2–0,3 g vloženy do lékovek naplněných toluenem. Ty byly poté vloženy do sušárny po dobu 7 dní při teplotě 50 °C. Po uplynutí této doby byly z rozpouštědla vzorky nabobtnalého filmu vytaženy, opatrně osušeny filtračním papírem a zváženy na analytických vahách. Síťová hustota byla vypočítána podle vztahu (7):

$$\text{síťová hustota} = \frac{\rho_p}{M_c} \quad (7)$$

kde ρ_p je hustota polymeru [g/cm^3] a M_c je průměrná molekulová hmotnost polymerního řetězce mezi dvěma uzly sítě [g/mol].

Průměrná molekulová hmotnost polymerního řetězce mezi dvěma uzly sítě byla vypočítána podle vztahu (8):

$$M_c = \frac{V_1 \rho_p [\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2}]}{-[\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2]} \quad (8)$$

kde V_1 je molární objem toluenu [cm^3/mol], ρ_p je hustota polymeru [g/cm^3], ϕ je objemový podíl nabobtnalého gelového polymeru a χ je interakční parametr mezi toluenem a polymerem.

Objemový podíl nabobtnalého gelového polymeru byl vypočítán podle vzorce (9):

$$\phi = \frac{m_p \rho_s}{m_p \rho_s + m_s \rho_p} \quad (9)$$

kde m_p je hmotnost polymerního gelu [g], m_s je hmotnost rozpouštědla [g] a ρ_s je hustota toluenu [g/cm^3] a ρ_p je hustota polymeru [g/cm^3].

Interakční parametr byl vypočítán podle vztahu (10):

$$\chi = 0,34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_p - \delta_s) \quad (10)$$

kde V_1 je molární objem toluenu [cm^3/mol], R je univerzální plynová konstanta [$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$], T je laboratorní teplota [K], δ_p je parametr rozpustnosti kopolymeru [$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], δ_s je parametr rozpustnosti rozpouštědla [$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$].

1.11.28. Stanovení obsahu gelu

Obsah gelu byl vyhodnocen v souladu s normou ČSN EN ISO 6427. Pro měření byl použit Soxhletův extraktor THF jako rozpouštědlem.

1.11.29. Stanovení absorpce vody

Stanovení probíhalo na vzorcích volných filmů. Z těch byly připraveny tři čtverečky s rozměry přibližně 2×2 cm, které byly zváženy na analytických vahách, popsány a vloženy do destilované vody. Pro měření byly vždy vyjmuty, řádně osušeny, zváženy a následně znovu vráceny do vody. Měření probíhalo po 1, 5, 7, 14 a 30 dnech. Absorpce vody byla vypočítána podle vztahu (11):

$$\text{absorpce} [\%] = \frac{m_{\text{vzorek po namočení}} [\text{g}] - m_{\text{suchý vzorek}} [\text{g}]}{m_{\text{suchý vzorek}} [\text{g}]} * 100 \quad (11)$$

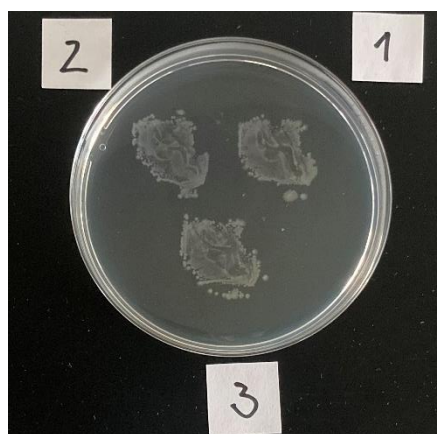
1.11.30. Stanovení antimikrobiální účinnosti

Stanovení antibakteriální účinnosti bylo vyhodnoceno v souladu s modifikovanou normou ISO 22196 na vzorcích volných filmů. Z těch byly připraveny tři čtverečky o přibližných rozměrech $2,5 \times 2,5$ cm, které byly sterilizovány pod UV světlem za účelem odstranění všech nežádoucích mikroorganismů. Na tyto vzorky bylo naočkováno 0,1 ml standardizované bakteriální suspenze (24hodinová kultura) a poté byly překryty filmem z polypropylenu sterilizovaným 70% ethanolem. Tyto vzorky byly následně inkubovány po dobu 24 h při teplotě 35°C v atmosféře s 95% relativní vlhkostí vzduchu. Po uplynutí inkubační doby byla odstraněna fólie z polypropylenu a jednotlivé nátěrové filmy byly otisknuty na MPA živný agar No. 2 (HIMEDIA, Indie). Každý nátěr byl otisknut na různé místo agaru v Petriho misce (viz Obr. 5). Misky byly inkubovány po dobu 24 h při teplotě 35°C a poté vyhodnoceny podle Tab. 6. Bakteriální kmeny použité ke stanovení antibakteriální účinnosti byly následující:

Staphylococcus aureus (*S. aureus*, CCM 4516), *Escherichia coli* (*E. coli*, CCM 4517), *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*, CCM 3956) a *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa* CCM 3955). Všechny bakteriální kmeny byly poskytnuty Českou sbírkou mikroorganismů (Masarykova univerzita, České republiky).

Tabulka 6 Kritéria pro vyhodnocení nárůstu a počet vytvořených bakteriálních kolonií obtiskovou metodou

Stupeň kontaminace	Hodnocení kontaminace
0	Bez nárůstu
1	Odečitatelné množství (jednotlivé kolonie)
2	Odečitatelné množství (spojené kolonie)
3	2. otisk rozeznatelné kolonie, 3. otisk lze odečíst
4	3. otisk rozeznatelné kolonie
5	Přerostlé, souvislý film



Obrázek 5 Modifikace normy ISO 22196 – řazení otisků

Antifungální účinnost byla vyhodnocena v souladu s normou ASTM D5590 na vzorcích volných filmů. Z těch byly připraveny tři čtverečky od rozměrech 2,5 × 2,5 cm, které byly sterilizovány pod UV světlem. Takto připravené vzorky byly umístěny do středu Petriho misky obsahující MALT agar (HIMEDIA, Indie) a následně naočkovány 0,1 ml standardizovanou plísňovou suspenzí. Ta byla po celém povrchu vzorku rovnoměrně rozetřena. Vzorky byly poté inkubovány po dobu 28 dnů při teplotě 25 ± 2 °C a 90% relativní vlhkosti vzduchu. Po uplynutí této doby byly vyhodnoceny podle Tab. 7. Plísňové kmeny použité ke stanovení antifungální účinnosti byly následující: *Penicillium chrysogenum* (*P. chrysogenum*, CCM 8034) a *Aspergillus brasiliensis* (*A. brasiliensis*, CCM 8222). Všechny plísňové kmeny byly také poskytnuty Českou sbírkou mikroorganismů (Masarykova univerzita, České republiky).

Tabulka 7 Kritéria pro vyhodnocení nárůstu plísní

Stupeň kontaminace	Hodnocení kontaminace
0	Bez nárůstu
1	Stopa růstu (<10 %)
2	Lehký nárůst (10–30 %)
3	Střední nárůst (30–70 %)
4	Silný nárůst (>70 %)

1.11.31. Stanovení teploty skelného přechodu

Teplota skelného přechodu (T_g) byla stanovena pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) na přístroji Pyris 1 DSC (Perkin-Elmer, USA). Měření byla prováděna v teplotním rozmezí -50 – 120 °C při rychlosti chlazení, popř. ohřevu 10 °C/min. Hodnota T_g byla vyhodnocena z křivky druhého ohřevu.

1.11.32. Stanovení obsahu ZnO v latexovém filmu pomocí emisní spektrofotometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Reálný obsah nanostrukturního ZnO byl stanoven ze vzorků volných filmů. Jako měřicí přístroj byl použit ICP spektrometr ThermoScientific iCAP 7000 Series (Thermo Fisher Scientific, Německo). Rychlost průtoku vzorku ve formě aerosolu byla konstantních $1,5$ ml/min s 1000 W příkonem plasmatu. Měření bylo zajištěno v rámci spolupráce se společností MemBrain s.r.o. se sídlem ve Stráži pod Ralskem.

DISKUSE A VÝSLEDKY

1.12. Vyhodnocení vlastností vodných polymerních disperzí

1.12.1. Charakteristické vlastnosti

Byly připraveny tři série polymerních disperzí a také latex bez obsahu nanočástic sloužící jako referenční. Tyto série se navzájem odlišovaly velikostí aglomerátů (tzv. sekundárních částic, tvořených primárními nanočásticemi) nanostrukturního ZnO, která byla daná typem mletí. První série byla zhotovena s komerčním nanostrukturním ZnO bez jakékoli úpravy, v druhé sérii byl tento komerční nanostrukturní ZnO upraven hrubým (méně intenzivním) mletím a ve třetí sérii byl využit opět tentýž komerční nanostrukturní ZnO po úpravě spočívající v jemném (účinném) mletí. V každé ze sérií se jednotlivé vzorky vodných polymerních disperzí lišily obsahem inkludovaného nanostrukturního ZnO. Patrně z důvodu vyšší velikosti sekundárních částic první série nebylo možné připravit latexy od přídavku 3 hm. % (vzhledem k monomerní zásadě) nanostrukturního ZnO, jelikož docházelo k jejich sedimentaci a následné destabilizaci emulze již v emulgační baňce. Nanočástice ZnO byly včleněny do latexů v průběhu syntézy obalové vrstvy polymerních částic „shell“.

Jak je patrné z Tab. 8, hodnota pH polymerních disperzí se s narůstající hodnotou obsahu nanočástic ZnO ve všech případech zvyšovala ve srovnání s disperzí bez nanočástic. Hodnoty pH latexů s inkorporovaným nanostrukturním ZnO se pohybovaly v rozmezí 5,7–6,9. Při zanedbání drobných odchylek měl nárůst téměř lineární tendenci. Důvodem zvýšení hodnot pH byla pravděpodobně reakce ZnO s vodou, při které vznikaly disociované ionty Zn^{2+} a OH^- . Právě tvorba OH^- iontů posouvá pH latexů skoro až na úroveň neutrálních roztoků.

Vypočítaný teoretický obsah sušiny se pohyboval v rozmezí 39,9–40,8 hm. % (v závislosti na obsahu včleněného ZnO). Experimentálně stanovený obsah sušiny, pohybující se v rozmezí 36,0–38,8 hm. %, s vypočtenými teoretickými hodnotami sušiny koreloval.

Stupeň konverze podle očekávání dosahoval téměř 100 % u všech připravených polymerních disperzí, tudíž došlo ke zreagování skoro všech monomerů za vzniku polymerního řetězce. Lze tedy konstatovat, že nanočástice ZnO negativně neovlivňovaly průběh emulzní polymerace.

Z Tab. 8 je také patrné, že přídavek nanostrukturního ZnO mírně snižoval hodnoty T_g pravděpodobně v důsledku plastifikace polymeru vodou (tzv. hydroplastifikace), která byla způsobena rozpuštěním určitého podílu ZnO a následnou ionizací karboxylových skupin

v latexovém polymeru. Všechny polymerní disperze mají hodnoty MFT i T_g blíží se 0 °C. Z toho vyplývá, že nátěrové hmoty z nich připravené mohou být aplikovány i při nízkých teplotách, aniž by docházelo k nedostatečné koalescenci polymerních částic při tvorbě filmu, která by měla za následek například praskání nátěru, nedostatečnou adhezi či tvorbu defektů.

Tabulka 8 Přehled charakteristických vlastností latexů

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	pH (před alkalizací)	Obsah sušiny [hm. %]	Stupeň konverze [hm. %]	MFT [°C]	T_g [°C]
0	1,8±0,0	37,5±0,4	96,0±0,6	1,2±0,4	5,2
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>					
0,5	6,0±0,0	37,6±0,4	95,9±0,0	3,4±0,7	2,7
1	5,7±0,0	38,2±0,3	97,1±0,2	1,2±0,5	0,3
1,5	6,1±0,0	36,7±0,5	93,4±1,0	2,2±0,1	2,3
2	6,3±0,1	37,3±0,4	94,8±0,0	2,9±0,1	1,9
2,5	6,1±0,1	38,2±0,2	95,1±0,0	2,4±0,4	1,8
3	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>					
0,5	5,9±0,0	38,1±0,1	97,2±0,1	2,6±0,3	3,3
1	5,8±0,0	37,9±0,1	98,2±0,1	1,0±0,3	1,7
1,5	6,1±0,0	37,4±0,3	96,1±0,1	1,6±0,6	1,2
2	6,2±0,0	38,0±0,5	96,3±0,1	3,0±0,3	3,6
2,5	6,5±0,0	37,4±0,4	96,0±0,1	3,1±0,7	3,5
3	6,5±0,0	38,1±0,1	99,1±0,2	2,8±0,3	5,2
3,5	6,8±0,1	37,8±0,5	97,7±0,8	2,9±0,3	3,7
4	6,8±0,0	37,7±0,2	98,4±0,4	3,1±0,7	3,1
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>					
0,5	5,9±0,0	38,7±0,4	98,7±0,2	2,2±0,1	4,1
1	5,9±0,0	38,0±0,4	96,7±0,0	2,1±0,2	2,1
1,5	6,0±0,1	36,9±0,3	94,8±0,0	3,1±0,7	3,6
2	6,0±0,0	38,1±0,1	96,7±0,0	2,6±0,4	1,1
2,5	6,4±0,0	36,0±0,5	92,2±1,4	1,6±0,2	2,4
3	6,6±0,0	38,8±0,1	99,3±0,0	3,4±0,2	3,4
3,5	6,7±0,0	37,3±0,1	96,4±0,0	5,0±0,4	4,4
4	6,9±0,0	36,8±0,3	95,6±1,6	3,5±0,3	3,3

^a Hodnota nebyla stanovena.

1.12.2. Viskozita

Lze konstatovat, na základě naměřených údajů, že obsah ani velikost sekundárních částic nanostrukturního ZnO nijak neovlivňovaly viskozitu polymerních disperzí. Hodnoty viskozity zůstaly prakticky neměnné i po alkalizaci latexů, tudíž vlivem alkalizace nedocházelo k nežádoucímu botnání polymerních částic, popř. destabilizaci polymerního systému. Hodnoty

viskozity se pohybovaly kolem 10 mPa·s. Jedinou drobnou odchylku vykazoval latex ze Série 1 s 1,5 hm. % nanočástic ZnO, který dosahoval hodnoty 16,3 mPa·s.

Tabulka 9 Přehled viskozity jednotlivých polymerních disperzí

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Viskozita [mPa·s]	
	Před alkalizací	Po alkalizaci
0	11,1±1,2	10,1±1,0
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>		
0,5	10,4±1,4	9,3±0,9
1	9,8±2,3	9,2±2,1
1,5	16,3±1,9	15,6±2,0
2	9,5±2,2	10,4±1,8
2,5	9,1±1,1	9,1±1,4
3	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>		
0,5	11,3±0,3	10,6±0,2
1	10,9±0,1	14,6±0,7
1,5	10,5±0,2	10,4±0,1
2	9,7±0,4	9,3±1,6
2,5	9,8±0,7	9,6±0,6
3	11,1±1,0	10,6±0,8
3,5	10,6±0,8	10,1±1,1
4	11,8±1,2	10,8±0,9
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>		
0,5	11,3±0,4	10,3±0,5
1	8,6±0,2	9,3±1,6
1,5	9,7±0,0	8,9±0,3
2	9,1±0,1	8,3±0,0
2,5	8,7±0,3	8,0±0,1
3	11,3±0,8	10,3±0,5
3,5	10,5±0,1	9,8±0,1
4	9,7±0,2	9,2±0,3

^a Hodnota nebyla stanovena.

1.12.3. Stabilita

Na základě obsahu koagulátu bylo možné posoudit vliv velikosti a obsahu včleněných nanočástic ZnO na koloidní stabilitu připravených polymerních disperzích. Z Tab. 10 je patrné, že s přibývajícím obsahem nanostrukturního ZnO byl sledován nárůst množství obsahu koagulátu. Lze tedy konstatovat, že přidavek ZnO negativně ovlivňoval koloidní stabilitu latexů. Zde je také ale nutné podotknout, že použití menších sekundárních částic nanostrukturního ZnO mělo za následek méně vzniklého koagulátu. Pro případné zavedení této

technologie do provozního měřítka by tato informace mohla hrát důležitou roli. Při velkovýrobě by to pak mohlo znamenat nižší ekonomické ztráty a snadnější čištění reaktorů.

Tabulka 10 Přehled výsledků stability z hlediska obsahu koagulátu a dlouhodobé skladovatelnosti

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Obsah koagulátu [hm. %]	Po syntéze		Po skladování	
		Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]
0	~ 0 ^a	108,6±1,9	-48,8±0,6	110,3±1,8	-45,9±1,0
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>					
0,5	~ 0 ^a	130,1±1,9	-40,2±0,2	132,0±1,5	-38,3±0,3
1	0,6±0,1	117,9±0,9	-36,9±0,7	169,9±3,3	-36,2±0,5
1,5	0,9±0,1	134,3±3,1	-35,8±0,3	158,8±2,1	-36,6±0,4
2	1,7±0,2	120,0±2,2	-35,9±0,6	135,7±2,3	-37,0±0,7
2,5	5,5±0,3	123,4±1,6	-35,2±0,4	144,7±2,9	-36,1±0,2
3	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
3,5	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
4	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>					
0,5	~ 0 ^a	109,2±2,0	-42,6±0,2	110,8±1,3	-40,8±0,8
1	~ 0 ^a	106,1±1,0	-37,1±0,3	106,1±0,8	-36,1±0,8
1,5	~ 0 ^a	105,0±2,3	-38,5±0,4	105,5±1,0	-37,5±0,5
2	0,4±0,1	128,3±3,6	-37,4±0,3	127,5±1,6	-36,9±0,2
2,5	3,4±0,3	96,0±0,1	-43,0±0,8	116,2±1,6	-37,5±0,2
3	6,3±0,4	99,1±0,2	-48,4±0,2	109,9±2,3	-37,3±1,3
3,5	5,6±0,3	97,7±0,8	-42,5±0,8	110,9±2,2	-36,3±0,3
4	7,5±0,5	98,4±0,4	-45,4±2,8	109,0±1,1	-36,2±0,7
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>					
0,5	~ 0 ^a	127,9±3,1	-41,9±0,8	128,1±1,0	-40,4±0,9
1	~ 0 ^a	118,2±2,3	-36,8±0,9	118,8±1,1	-36,5±0,5
1,5	~ 0 ^a	113,3±0,9	-35,5±0,9	111,2±2,2	-38,2±0,9
2	0,2±0,0	136,4±2,9	-39,0±1,3	135,2±0,3	-36,7±0,6
2,5	3,0±0,2	123,3±2,3	-41,4±1,0	121,1±0,7	-35,6±1,5
3	3,3±0,2	119,5±2,6	-40,8±0,6	119,3±2,1	-34,0±0,7
3,5	5,9±0,4	126,1±1,8	-37,6±0,7	124,9±1,2	-35,5±0,7
4	7,4±0,5	130,4±3,2	-36,4±1,0	132,0±1,4	-34,8±0,7

^a V latexu nebyl přítomen žádný koagulát.; ^b Hodnota nebyla stanovena.

V Tab. 10 lze také nalézt údaje naměřeného zeta potenciálu a průměrné velikosti částic vodných polymerních disperzí po syntéze a následném skladování po dobu 1 měsíce při teplotě 50 °C. Je zřejmé, že hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu se nikterak neměnily, což svědčí o dlouhodobé stabilitě syntetizovaných polymerních disperzí i při zvýšené teplotě. Jedinou výraznou odchylkou byla Série 1, kdy se od přídatku nad 1 hm. % ZnO zvětšovala velikost

částic. Nárůst této hodnoty indikoval agregaci částic. Z toho vyplývá, že došlo i k poklesu stability daných disperzí. Znovu je možné podotknout, že menší velikost sekundárních částic byla příznivým aspektem pro dlouhodobé skladování latexů.

Z Tab. 11 je patrné, že velikost ani obsah sekundárních částic nanostrukturního ZnO nijak neovlivnily tepelnou stabilitu polymerních disperzí. Všechny připravené latexy zůstaly stabilní a nevykazovaly agregaci polymerních částic, respektive nebyl přítomen koagulát.

Tabulka 11 Přehled výsledků tepelné stability – testování při 60 °C

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Doba expozice ^a			
	1 den	2 dny	3 dny	5 dní
0	√	√	√	√
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>				
0,5	√	√	√	√
1	√	√	√	√
1,5	√	√	√	√
2	√	√	√	√
2,5	√	√	√	√
3	- b	- b	- b	- b
3,5	- b	- b	- b	- b
4	- b	- b	- b	- b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>				
0,5	√	√	√	√
1	√	√	√	√
1,5	√	√	√	√
2	√	√	√	√
2,5	√	√	√	√
3	√	√	√	√
3,5	√	√	√	√
4	√	√	√	√
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>				
0,5	√	√	√	√
1	√	√	√	√
1,5	√	√	√	√
2	√	√	√	√
2,5	√	√	√	√
3	√	√	√	√
3,5	√	√	√	√
4	√	√	√	√

^a Stabilita označená symboly: „√“ znamená, že latex zůstal stabilní.; ^b Hodnota nebyla stanovena.

V Tab. 12 je znázorněna odolnost polymerních disperzí vůči různým koncentracím elektrolytu CaCl₂. Je patrné, že s narůstajícím obsahem inkludovaného nanostrukturního ZnO docházelo k destabilizaci latexů při vyšších koncentracích elektrolytu. Oproti tomu ale nízký

obsah nanočástic, pouhých 0,5 hm. % ZnO vzhledem k monomerní násadě, zaručil odolnost k celé koncentrační řadě CaCl₂. I v tomto případě byla velikost sekundárních částic ZnO klíčová. Série 1 dosahovala horších výsledků než Série 2 a 3. Nejlepší výsledky vykazovala Série 2 s hrubě mletým ZnO, kdy u latexů do přídatku 2 hm. % ZnO nedošlo ke koagulaci do koncentrace 2 hm. % CaCl₂.

Tabulka 12 Odolnost jednotlivých polymerních disperzí vůči různým koncentracím elektrolytu CaCl₂

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Odolnost vůči elektrolytům ^a Koncentrace CaCl ₂ [hm. %]								
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	5
0	√	√	√	√	√	√	√	√	X
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>									
0,5	√	√	√	√	√	√	√	√	√
1	√	√	√	√	√	X	X	X	X
1,5	√	√	√	√	√	X	X	X	X
2	√	√	√	√	√	√	X	X	X
2,5	√	√	√	√	X	X	X	X	X
3	- b	- b	- b	- b	- b	- b	- b	- b	- b
3,5	- b	- b	- b	- b	- b	- b	- b	- b	- b
4	- b	- b	- b	- b	- b	- b	- b	- b	- b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>									
0,5	√	√	√	√	√	√	√	√	√
1	√	√	√	√	√	√	√	√	X
1,5	√	√	√	√	√	√	√	√	X
2	√	√	√	√	√	√	√	√	X
2,5	√	√	√	√	√	X	X	X	X
3	√	√	√	√	X	X	X	X	X
3,5	√	√	√	√	√	X	X	X	X
4	√	√	√	√	X	X	X	X	X
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>									
0,5	√	√	√	√	√	√	√	√	√
1	√	√	√	√	√	√	√	√	X
1,5	√	√	√	√	√	√	√	X	X
2	√	√	√	√	√	√	X	X	X
2,5	√	√	√	√	√	√	X	X	X
3	√	√	√	√	X	X	X	X	X
3,5	√	√	√	√	√	X	X	X	X
4	√	√	√	√	X	X	X	X	X

^a Stabilita označená symboly: „√“ znamená, že latex zůstal stabilní; „X“ znamená, že latex zkoaguloval.; ^b Hodnota nebyla stanovena.

Výsledky mechanické stability, která vyjadřuje míru odolnosti polymerní disperze vůči mechanickému namáhání v odstředivce, jsou zaznamenány v Tab. 13. Lze konstatovat, že množství přídatku nanostrukturálního ZnO nemělo vliv na mechanickou stabilitu. Testované

latexy nevykazovaly aglomeraci částic, a tedy vznik koagulátu po působení odstředivé síly. Výjimkou je Série 3 s jemně mletým ZnO, kdy od přídatku 2 hm. % ZnO byl separován blíže nespecifikovaný anorganický podíl. S velkou pravděpodobností nedošlo k separaci nanočástic ZnO, ale pouze nečistot vzniklých při mletí ZnO.

Tabulka 13 Odolnost jednotlivých polymerních disperzí vůči mechanickému namáhání a mrazu

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Mechanická stabilita ^a	Odolnost vůči mrazu ^a		
		Mrznutí při -5 °C	Mrznutí při -10 °C	Mrznutí při -18 °C
0	√	√	X	X
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>				
0,5	√	√	X	X
1	√	√	X	X
1,5	√	√	√	X
2	√	√	X	X
2,5	√	√	X	X
3	- b	- b	- b	- b
3,5	- b	- b	- b	- b
4	- b	- b	- b	- b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>				
0,5	√	√	√	X
1	√	√	X	X
1,5	√	√	X	X
2	√	√	X	X
2,5	√	√	X	X
3	√	√	√	X
3,5	√	√	X	X
4	√	√	X	X
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>				
0,5	√	√	√	X
1	√	√	X	X
1,5	√	√	√	X
2	√*	√	X	X
2,5	√*	√	√	X
3	√*	√	X	X
3,5	√*	√	X	X
4	√*	√	√	X

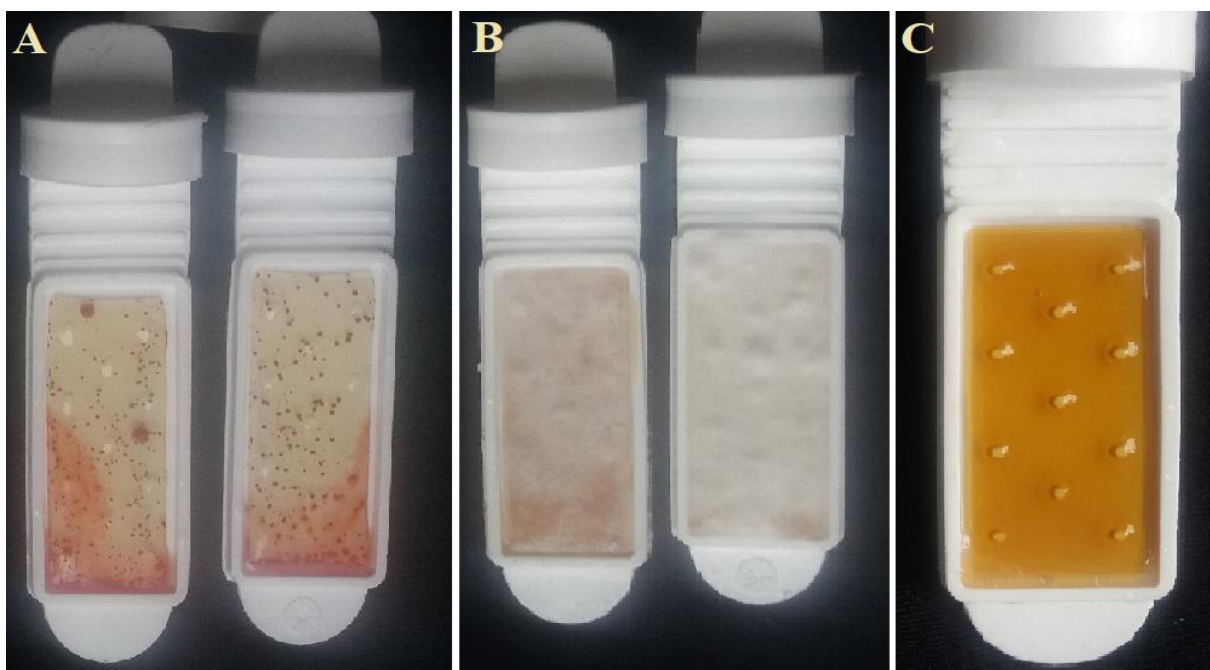
^a Stabilita označená symboly: „√“ znamená, že latex zůstal stabilní; „√*“ znamená, že latex zůstal stabilní, ale došlo k separaci anorganického podílu; „X“ znamená, že latex zkoaguloval. ^b Hodnota nebyla stanovena.

V Tab. 13 lze také sledovat odolnost vůči mrazu při různých teplotách. Je zřejmé, že včlenění nanostrukturního ZnO během syntézy nemělo významný vliv na mrazuvzdornost latexů. Všechny polymerní disperze odolaly teplotě -5 °C a zůstaly stabilním systémem i po

ukončení třetího cyklu expozice. Nicméně při nižších teplotách došlo ve většině případů k destabilizaci a následné koagulaci polymerních částic již po 24 h, respektive jednom cyklu.

1.12.4. In-Can stabilita

V Tab. 14 je možné pozorovat, že již nízký přídavek nanostrukturního ZnO bez ohledu na velikost sekundárních částic zdatelně zvýšil In-Can stabilitu vodných polymerních disperzí z hlediska míry kontaminace disperze bakteriemi a plísněmi. Tento poznatek je důkazem, že nanočástice ZnO mají biocidní účinnost. Referenční polymerní disperze (bez přídávku nanostrukturního ZnO) vykazovala přítomnost bakteriálních a kvasinkových kolonií o nárůstu 1×10^6 CFU/ml (viz Obr. 6 A), což bylo hodnoceno jako těžký nárůst mikroorganismů, stejně jako přítomnost plísní, jejichž nárůst dosahoval hodnoty 1×10^4 CFU/ml (viz Obr. 6 B). Při ochraně vůči kontaminaci plísněmi se jako důležitý faktor ukázala velikost sekundárních částic inkludovaného ZnO, což se projevilo při jejich nízkém přídávku (0,5 hm. % vzhledem k monomerní násadě), kdy se při tomto obsahu jako účinný fungicidní prostředek projevil pouze nanostrukturní ZnO upravený hrubým nebo jemným mletím: zatímco vodná polymerní disperze s nejnižším testovaným přídávkem inkludovaného ZnO ze Série 1 vykazovala těžký nárůst plísní, tak latexy o stejném přídávku nanočástic ZnO ze Série 2 a 3 byly bez kontaminace plísněnými koloniemi (viz Obr. 6 C). Vyšší testované přídávky nanostrukturního ZnO zcela potlačily nárůst všech mikroorganismů bez ohledu na velikost sekundárních částic nanostrukturního ZnO.



Obrázek 6 Příklad kontaminace dip slidů při testování In-Can stability vodných polymerních disperzí: A) těžký nárůst bakteriálních kolonií, B) těžký nárůst plísněných kolonií, C) bez kontaminace.

Tabulka 14 Vyhodnocení In-Can stability jednotlivých vodných polymerních disperzí

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Bakterie [CFU/ml]	Kvasinky [CFU/ml]	Plísně [CFU/ml]
0	1×10^6 (Heavy)	1×10^6 (Heavy)	1×10^4 (Heavy)
	<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>		
0,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	1×10^4 (Heavy)
1	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
1,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
2	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
2,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
3	- ^b	- ^b	- ^b
3,5	- ^b	- ^b	- ^b
4	- ^b	- ^b	- ^b
	<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>		
0,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
1	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
1,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
2	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
2,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
3	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
3,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
4	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
	<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>		
0,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
1	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
1,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
2	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
2,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
3	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
3,5	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a
4	~ 0 ^a	~ 0 ^a	~ 0 ^a

^a Vzorek nevykazoval nárůst mikroorganismů.; ^b Hodnota nebyla stanovena.

1.13. Vyhodnocení vlastností volných polymerních filmů

1.13.1. Síťová hustota a obsah gelu

Nanostrukturní ZnO byl do polymerních disperzí přidán zejména za účelem zajištění biocidních účinků, nicméně očekávalo se, že bude plnit také roli síťovacího činidla a ovlivní strukturu a vlastnosti polymerního latexového filmu. Nanostrukturní ZnO zavádí do latexů iontové vazby skrze reakce mezi disociovanými ionty Zn^{2+} a OH^- a karboxylovými skupinami, přítomnými na polymerních řetězcích. OH^- ionty způsobují ionizaci karboxylových skupin,

kteře pak reagují s kationty Zn^{2+} za vzniku iontových vazeb majících podobu iontových klastrů a multiplētů. [1, 4] Tab. 15 je zřejmým důkazem, že i při včlenění nízkého množství nanostrukturního ZnO docházelo k rapidnímu vzrůstu obsahu gelu právě vlivem zavedení iontového síťování do polymerního systému, zatímco latexový polymer bez obsahu nanostrukturního ZnO dosahoval hodnoty pouze 1,4 % obsahu gelu. U všech sérií s inkorporovanými nanočásticemi docházelo se vzrůstajícím množstvím ZnO ke zvyšování gelového podílu v polymeru. Jedinou výjimku tvořily latexy ze Série 2 s hrubě mletým nanostrukturním ZnO s přídkem 3,5 a 4 hm. %, u nichž došlo k mírnému poklesu obsahu gelu.

Tabulka 15 Před výsledků síťové hustoty a obsahu gelu

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Obsah gelu [hm. %]	M_c [g/mol]	Síťová hustota [mol uzlů/cm ³]
0	1,4	- ^a	- ^a
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>			
0,5	68,5	344 500±19 400	$3,25 \times 10^{-6} \pm 1,83 \times 10^{-7}$
1	73,4	81 300±500	$1,37 \times 10^{-5} \pm 8,93 \times 10^{-6}$
1,5	83,4	63 300±3 400	$1,76 \times 10^{-5} \pm 9,71 \times 10^{-6}$
2	84,4	63 200±2 600	$1,77 \times 10^{-5} \pm 7,60 \times 10^{-7}$
2,5	85,5	97 400±4 000	$1,15 \times 10^{-5} \pm 4,60 \times 10^{-7}$
3	- ^b	- ^b	- ^b
3,5	- ^b	- ^b	- ^b
4	- ^b	- ^b	- ^b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>			
0,5	78,7	- ^a	- ^a
1	75,2	88 200±800	$1,26 \times 10^{-5} \pm 1,14 \times 10^{-7}$
1,5	81,0	70 100±1 800	$1,59 \times 10^{-5} \pm 4,05 \times 10^{-7}$
2	82,1	67 900±800	$1,64 \times 10^{-5} \pm 1,81 \times 10^{-7}$
2,5	82,7	196 300±11 700	$5,70 \times 10^{-6} \pm 3,24 \times 10^{-7}$
3	85,8	208 572±4 500	$5,35 \times 10^{-6} \pm 1,16 \times 10^{-7}$
3,5	76,4	130 609±7 600	$8,57 \times 10^{-6} \pm 4,78 \times 10^{-7}$
4	74,1	153 232±5 500	$7,29 \times 10^{-6} \pm 2,55 \times 10^{-7}$
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>			
0,5	77,9	- ^a	- ^a
1	81,3	265 000±6 700	$4,21 \times 10^{-6} \pm 1,09 \times 10^{-7}$
1,5	82,7	139 100±9 500	$8,06 \times 10^{-6} \pm 5,29 \times 10^{-7}$
2	82,5	97 200±2 200	$1,15 \times 10^{-5} \pm 2,61 \times 10^{-7}$
2,5	82,7	102 400±2 200	$1,09 \times 10^{-5} \pm 2,33 \times 10^{-7}$
3	85,4	116 400±22 400	$1,01 \times 10^{-5} \pm 2,27 \times 10^{-6}$
3,5	85,8	86 800±5 300	$1,29 \times 10^{-5} \pm 8,28 \times 10^{-7}$
4	86,9	108 500±5 100	$1,03 \times 10^{-5} \pm 5,04 \times 10^{-7}$

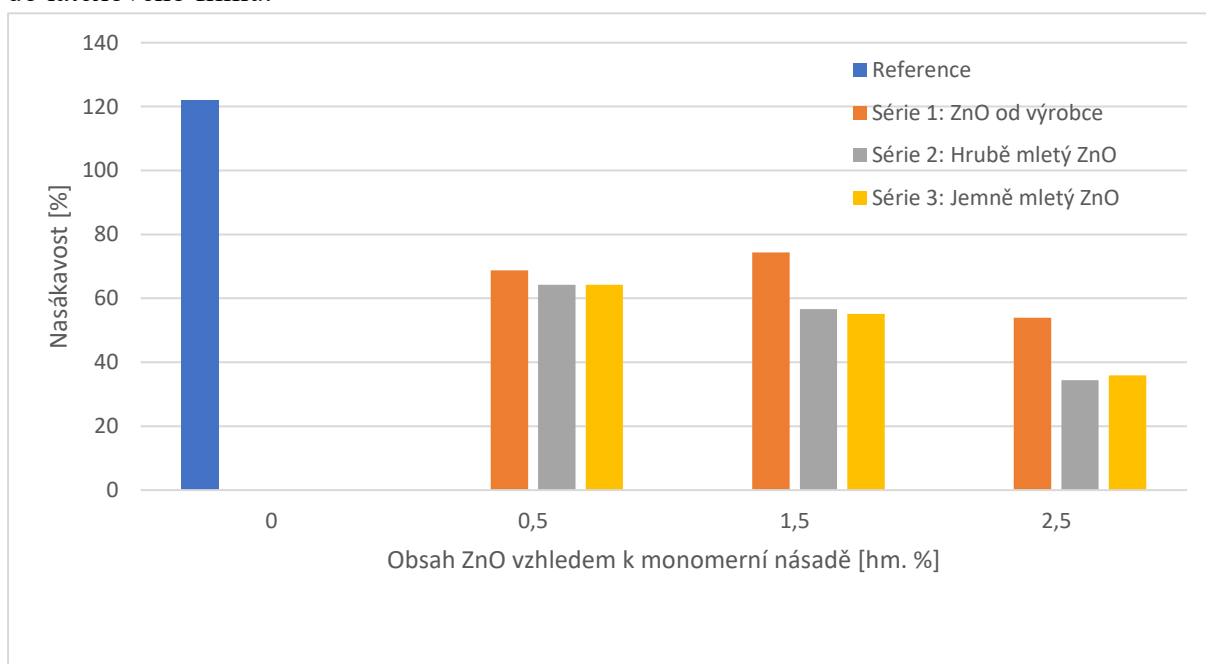
^a Hodnotu nebylo možné změřit z důvodu nemožnosti kvantitativního separování gelového podílu.;

^b Hodnota nebyla stanovena.

Z výsledků síťové hustoty a M_c (průměrná molární hmotnost mezi uzly) zapsaných v Tab. 15 je patrné, že Série 1 s neupraveným nanostrukturním ZnO dosahovala v průměru nejvyšších hodnot, co se síťové hustoty týče, tedy nejvyšší míry zesítnění polymerních filmů. Nejnižší hodnoty síťové hustoty vykazovala Série 2 s hrubě mletým ZnO. Přestože bylo možné připravit polymerní disperze s vyšším obsahem nanočástic ZnO díky snížení velikosti sekundárních částic pomocí mletí, tak hustota zesítnění výsledných polymerních materiálů nebyla konkurenceschopná s porovnáním se Sérií 1. Také bylo u všech sérií zjištěno, že od obsahu inkorporovaného ZnO 1 hm % (vzhledem k monomerní násadě) nebyl patrný významný vliv obsahu včleněného ZnO na hodnoty síťové hustoty a M_c .

1.13.2. Nasákavost

V Tab. 16 je možné sledovat průběh absorpce vody do nátěrových filmů jednotlivých polymerních disperzí. Je zřejmé, že včlenění nanostrukturního ZnO omezovalo nasákavost filmů vlivem iontových vazeb zavedených do polymerního materiálu. Příkladem může být referenční latex bez přídavku nanočástic ZnO, který dosahoval po 28 dnech 122% nárůst hmotnosti svých filmů (viz Obr. 7), což byla dvojnásobná hodnota oproti filmům z latexů i s nízkým obsahem (0,5 hm. %) včleněného nanostrukturního ZnO. V jednotlivých sériích byl pozorován trend, že s rostoucím obsahem inkorporovaného nanostrukturního ZnO docházelo spíše k poklesu nasákavosti filmů. To bylo pravděpodobně způsobené tím, že nanočástice zvýšily hustotu polymerní sítě, čímž zamezily zvětšování vodních cel vzniklých penetrací vody do latexového filmu.



Obrázek 7 Srovnání nasákavosti (množství absorbované vody do filmu) volných filmů pro vybrané obsahy inkorporovaného nanostrukturního ZnO po 28 dnech působení vody

Tabulka 16 Přehled výsledků absorpce vody do volných filmů

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Nasákavost [%] Doba expozice				
	1 den	4 dny	7 dní	14 dní	28 dní
0	11,27±1,25	36,46±3,80	50,10±4,77	78,32±6,14	122,14±7,91
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>					
0,5	6,57±0,32	18,63±1,27	26,68±1,57	42,10±1,94	68,74±1,73
1	9,09±0,44	25,15±1,25	32,90±1,71	47,33±2,59	70,34±5,17
1,5	15,90±2,68	44,31±7,96	55,68±8,60	67,54±3,45	74,37±0,83
2	5,44±0,94	13,59±1,97	18,14±2,66	27,40±3,97	41,60±5,68
2,5	5,49±0,09	15,46±0,54	20,78±0,87	32,49±1,60	53,89±2,85
3	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>					
0,5	5,94±0,40	15,82±1,32	22,14±2,00	37,45±2,96	64,28±4,49
1	11,52±0,40	30,10±1,09	39,51±1,47	58,96±3,05	87,72±2,67
1,5	7,50±0,97	18,84±3,10	24,76±4,20	37,23±6,04	56,64±7,90
2	9,32±0,55	24,49±1,37	32,34±2,04	48,40±3,20	70,39±2,69
2,5	4,32±0,11	9,91±0,19	13,05±0,27	20,16±0,23	34,35±0,41
3	4,58±0,10	11,33±0,15	15,20±0,31	23,72±0,40	38,13±0,54
3,5	6,45±0,18	15,11±0,71	18,84±0,44	27,44±0,77	42,42±1,46
4	5,30±0,39	11,30±	14,14±0,89	20,38±1,11	31,22±1,99
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>					
0,5	7,01±0,65	18,61±1,58	25,21±2,08	39,73±3,45	64,25±4,95
1	6,13±0,27	17,14±0,68	23,88±0,70	37,08±0,48	59,96±1,09
1,5	8,22±0,35	21,54±1,06	29,24±1,42	43,62±1,85	55,17±2,32
2	7,30±0,46	18,34±1,16	24,02±1,42	34,95±1,81	52,43±2,32
2,5	4,34±0,28	10,69±0,71	14,03±0,99	21,02±1,66	35,95±2,76
3	6,20±0,35	14,03±0,96	18,68±1,35	28,47±2,41	46,15±3,84
3,5	6,18±0,45	15,76±1,34	21,11±1,93	31,46±2,86	48,08±3,87
4	5,49±0,45	13,36±1,14	17,84±1,45	26,61±2,16	41,90±3,85

^a Hodnota nebyla stanovena.

Rovněž je nutné zmínit, že i velikost sekundárních částic ZnO hrála roli v ovlivnění hodnot absorpce vody. Série 1 se ZnO od výrobce vykazovala vesměs nejvyšší procentuální nasákavost vody do nátěrových filmů, a tudíž dosahovala nejhorších výsledků. U Sérií 2 a 3 nastal jev, který by mohl potenciálně ovlivnit aplikaci latexů, kdy filmy Série 3 s jemně mletým ZnO do přídatku 2 hm. % měly lepší odolnost vůči vodnému prostředí než filmy Série 2 s hrubě mletým ZnO. Kdežto u přídatku nad 2 hm. % ZnO zajišťovala lepší odolnost vůči absorpci vody do filmu Série 2 s hrubě mletým ZnO.

1.13.3. Antimikrobiální účinnost

Antimikrobiální účinky nanočástic ZnO byly testovány vůči běžně se vyskytujícím bakteriálním kmenům: *S. aureus*, *E. coli*, *E. faecalis* a *P. aeruginosa*. Bylo dokázáno, že včlenění nanostrukturního ZnO během syntézy významně zlepšovalo biocidní účinnost nátěrových filmů polymerních disperzí, jak lze pozorovat v Tab. 17. Film bez obsahu nanočástic ZnO dosahoval u všech testovaných typů bakterií hodnoty 5, neboť otisky byly zcela porostlé bakteriálními koloniemi (viz Obr. 8). Se zvyšujícím se přídatkem nanostrukturního ZnO byl nárůst mikroorganismů úspěšně potlačován. Obzvláště pak u bakteriálních kmenů *S. aureus* a *E. coli*, u kterých bylo 0,5 hm. % nanočástic ZnO dostačující množství k zamezení nárůstu bakterií. Jedinou odchylku tvořil nátěrový film obsahující ZnO s největší velikostí sekundárních částic, kdy byly i na 3. otisku rozeznatelné kolonie. I přesto nejlepší výsledky vykazovala právě Série 1 využívající ZnO od výrobce, u níž relativně nízký přídatek 1 hm. % nanostrukturního ZnO zcela zamezil nárůst všech testovaných bakteriálních kolonií. Při srovnání odolnosti vůči bakterii *E. faecalis* u Série 2 a 3 rozhodovala velikost sekundárních částic nanostrukturního ZnO. Nátěrové filmy s jemně mletým ZnO prokázaly vysokou antibakteriální efektivitu již od jeho obsahu 1,5 hm. %, zatímco u filmů s hrubě mletým ZnO byl nutný přídatek alespoň 3 hm. % nanostrukturního ZnO.

Biocidní účinek nanostrukturního ZnO byl také testován vůči plísním: *P. chrysogenum* a *A. brasiliensis*. Z Tab. 18 je patrné, že na antifungální účinnost měla velikost sekundárních částic nanostrukturního ZnO zanedbatelný vliv. Lze ale konstatovat, že zvyšující se množství včleněných nanočástic ZnO poskytlo nátěrovým filmům mírné zvýšení antifungální odolnosti vůči vybraným plísním. Příklady vyhodnocení antifungální účinnosti lze pozorovat v Obr. 9.

Tabulka 17 Přehled antibakteriální účinnosti nátěrových filmů stanovené obtiskovou metodou

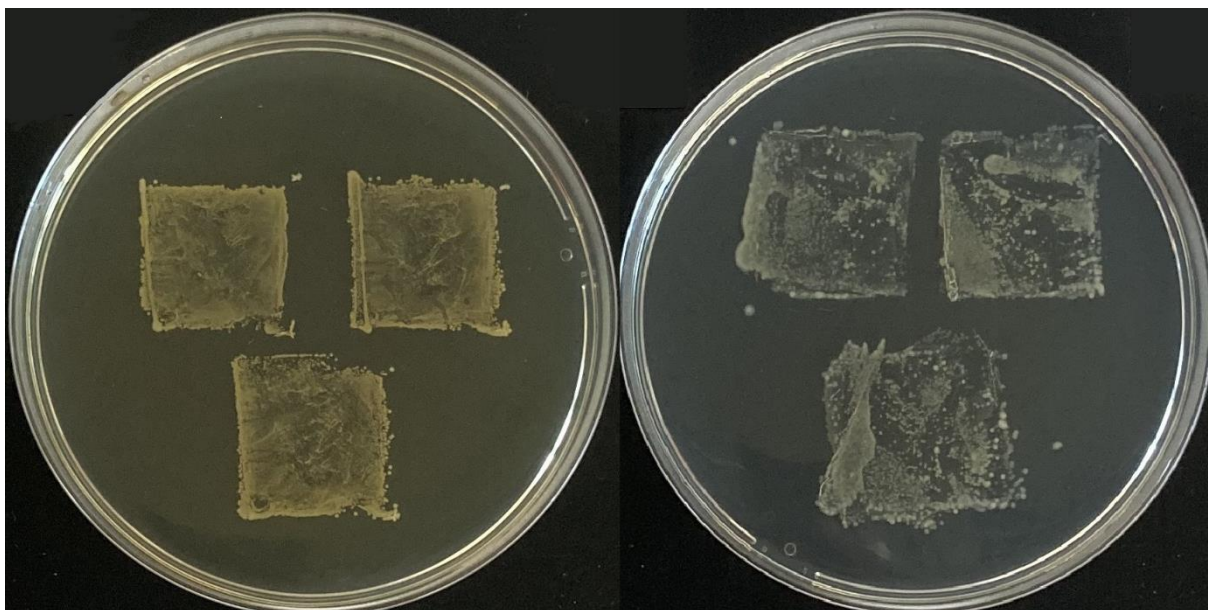
Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Nárůst bakteriálních kolonií ^a			
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>P. aeruginosa</i>
0	5,5,5	5,5,5	5,5,5	5,5,5
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>				
0,5	2,4,4	0,0,0	5,5,5	4,2,4
1	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,1
1,5	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
2	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
2,5	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
3	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
3,5	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
4	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>				
0,5	0,0,0	0,2,0	5,5,5	1,2,1
1	0,0,0	0,2,1	5,5,5	2,1,1
1,5	0,0,0	0,0,0	5,5,5	1,0,0
2	0,0,0	0,0,0	4,5,4	0,0,0
2,5	0,0,0	0,0,0	2,4,3	0,0,0
3	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
3,5	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
4	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>				
0,5	0,0,0	0,0,0	5,5,5	1,2,1
1	0,0,0	0,0,0	5,5,0	1,1,1
1,5	0,0,0	0,0,0	1,0,0	0,0,0
2	0,0,0	0,0,0	2,0,0	0,0,0
2,5	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
3	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
3,5	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
4	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0

^a Stupnice pro vyhodnocení nárůstu kolonií: 0—bez nárůstu; 1—odečitatelné množství (jednotlivé kolonie); 2—odečitatelné množství (spojené kolonie); 3—2. otisk rozeznatelné kolonie, 3. otisk lze odečíst; 4—3. otisk rozeznatelné kolonie; 5—přerostlé, souvislý film.; ^b Hodnota nebyla stanovena.

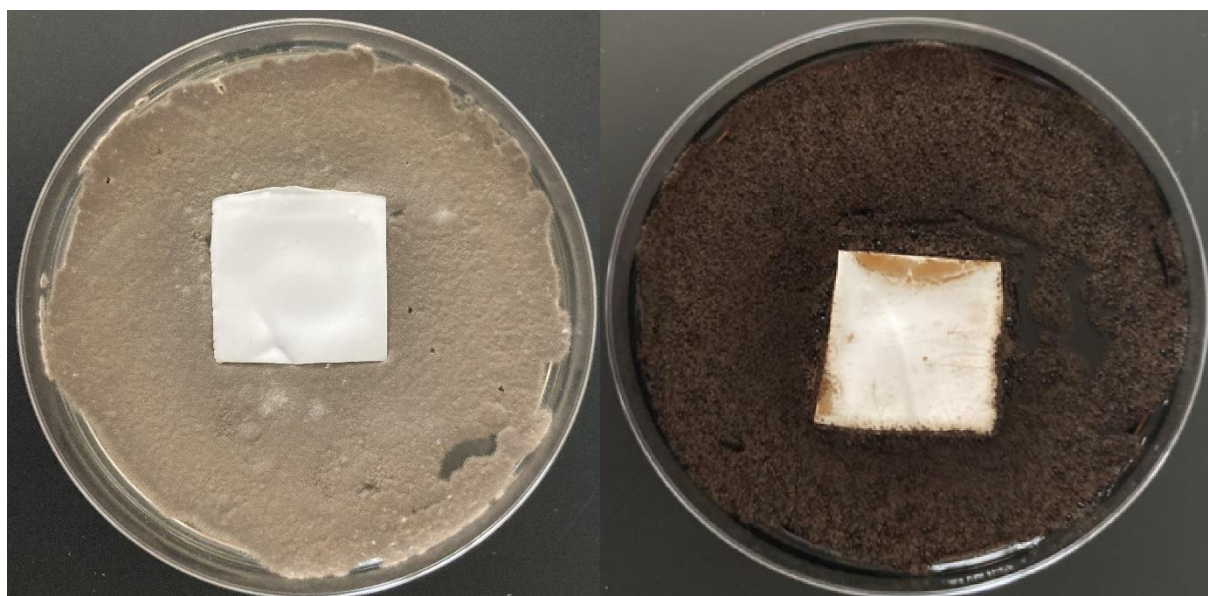
Tabulka 18 Přehled antifungální účinnosti nátěrových filmů

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Nárůst plísní ^a							
	<i>P. chrysogenum</i>				<i>A. brasiliensis</i>			
	Doba působení							
	7.den	14.den	21.den	28.den	7.den	14.den	21.den	28.den
0	1,1	1–2,2	1–2,2–3	1–2,2–3	2,2	2,2	2,2	2–3,2
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>								
0,5	1,1	1,1	1–2,1	1–2,1	2,1–2	2,1–2	2–3,2	3,2–3
1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	1,1	1–2,1	1–2,1
1,5	0,0	0,0–1	0,0–1	0,0–1	1,1	1,1	1–2,1–2	1–2,1–2
2	1,0	2,1	2,1–2	2,1–2	1,1	1,1	1–2,2	1–2,2
2,5	0,0	1–2,1	1–2,1	1–2,1	0,1	1,1	1,1	1,1
3	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b
3,5	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b
4	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b	_ b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>								
0,5	0,0–1	1–2,1	2,1	2,1	3,3	3,3	3,3	3,3
1	1,1	1,2	2,2	2,2	1,1–2	1,2	1,2	1,2
1,5	1,1	1,1	2,1	2,1	1,1	1,1	1,1	1,1
2	0–1,0	0–1,0–1	0–1,1	1,1	2,1	2,1	2,1	2,1
2,5	0–1,0	0–1,0	0–1,0–1	1,1	1–2,1	1–2,1	2,1	2,1
3	0,0	0–1,0	0–1,0–1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2
3,5	0,0	0,0	0–1,0	1,0	0–1,0–1	1,1	1,1–2	1,2
4	0,0	0,0	0,0–1	0,1	0,0–1	0,0–1	1,1	1,1
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>								
0,5	1,1	2,2	2,2	2,2–3	2,2	2,2	2,2	2,2–3
1	1,1–2	1,1–2	1,1–2	1,1–2	1,2	1,2	1,2	1,3
1,5	0,0–1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2
2	1,0–1	1–2,1	2,1	2,1	1–2,2	1–2,2	1–2,2	1–2,2
2,5	0–1,0	1,0–1	1,1	1,1	1,1–2	1,1–2	1,2	1,2
3	0,0	0–1,0–1	0–1,1	1,1	1,1–2	1,1–2	1,1–2	1,1–2
3,5	0,0	0,0	0–1,0	0–1,0	0,0–1	0–1,1	1,1	1,1–2
4	0,0	0,0	0,0	0–1,0	0,0	0,0	0–1,0–1	0–1,0–1

^a Stupnice pro vyhodnocení nárůstu plísní: 0—bez nárůstu; 1—stopy nárůstu (<10 %); 2—lehký nárůst (10–30 %); 3—mírný nárůst (30–70 %); 4—vysoký nárůst (>70 %).; ^b Hodnota nebyla stanovena.



Obrázek 9 Příklady hodnocení antibakteriální účinnosti (vlevo *S. aureus* hodnota 5, vpravo *E. faecalis* hodnota 5)



Obrázek 8 Příklady vyhodnocení antifungální účinnosti (vlevo *P. chrysogenum* hodnota 0, vpravo *A. brasiliensis* hodnota 3)

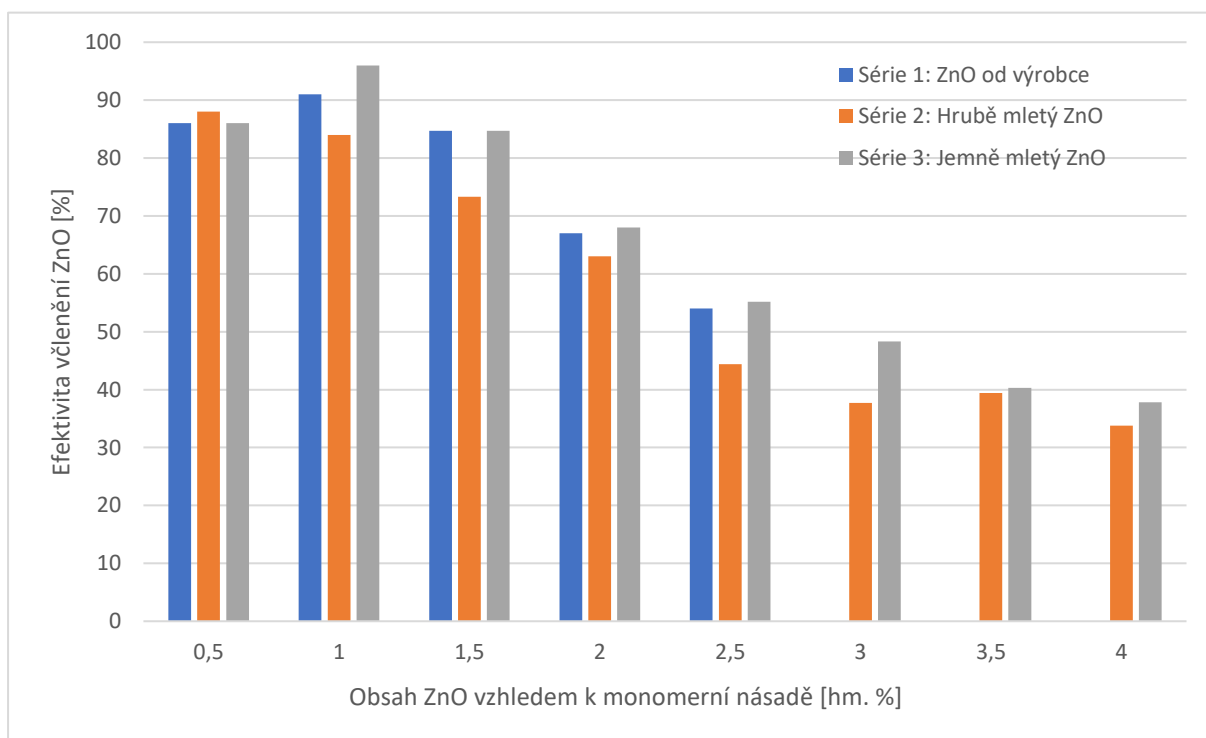
1.13.4. Reálný obsah včleněného nanostrukturního ZnO

Pomocí ICP-OES byla poskytnuta informace o reálném obsahu nanostrukturního ZnO v nátěrových filmech. Podle výsledků zaznamenaných v Tab. 19 je patrné, že nedocházelo k úměrnému nárůstu množství ZnO včleněného v nátěrovém filmu, tzn. s narůstajícím přídatkem nanostrukturního ZnO do polymeračního systému docházelo ve vyšší míře k jeho částečnému vyloučení spolu s polymerním koagulátem. U Série 3 s nejmenší velikostí sekundárních částic nanostrukturního ZnO byly z připravených latexů zhotoveny nátěrové

filmy s nejvyšším reálným obsahem nanostrukturálního ZnO. To zřejmě souviselo s velikostí sekundárních částic ZnO, které pravděpodobně fungovaly jako zárodky vznikajícího polymerního koagulátu. Vzhledem ke své menší velikosti mohly být sekundární částice při podmínkách syntézy snadněji deaglomerovány na diskrétní nanočástice ZnO, které již pravděpodobně nepředstavovaly riziko pro vyloučení z koloidní soustavy. V souvislosti s problematikou včlenění nanostrukturálního ZnO do vodných polymerních disperzí je vhodné na tomto místě znovu zmínit, že latexy ze Série 1 obsahující nanostrukturální ZnO bez úpravy velikosti sekundárních částic mletím nebylo možné při přidavcích nanostrukturálního ZnO nad 2,5 hm. % syntetizovat z důvodu sedimentace ZnO a srážení emulze již v emulgační baňce, což pravděpodobně souviselo s vyšší velikostí sekundárních částic ZnO, majících sklon k sedimentaci, spolu s tvorbou iontových vazeb s monomerní KMA.

Z Obr. 10 je možné sledovat porovnání efektivity inkorporace nanostrukturálního ZnO v závislosti na množství, vnášeném do polymeračního systému, a velikosti sekundárních částic. Efektivita inkorporace byla vypočítána dle vzorce (12). Je evidentní, že pokusy o inkorporaci nanostrukturálního ZnO při jeho vyšším teoretickém obsahu než 1, popř. 1,5 hm. % (vzhledem k monomerní násadě) se bez ohledu na velikost sekundárních částic (tzn. intenzitu mletí) neprojeví jako příliš efektivní (Viz. Obr. 9).

$$\text{Efektivita včlenění ZnO [\%]} = \frac{m_{\text{reálný obsah ZnO [hm.\%]}}}{m_{\text{teoretický obsah ZnO [hm.\%]}} * 100 \quad (12)$$



Obrázek 10 Srovnání efektivity včlenění ZnO do nátěrových filmů

Tabulka 19 Reálný obsah ZnO v nátěrových filmech z jednotlivých polymerních disperzí

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Reálný obsah ZnO [hm.%]
0	~0 ^a
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>	
0,5	0,43±0,0022
1	0,91±0,0115
1,5	1,27±0,0021
2	1,34±0,0032
2,5	1,35±0,0014
3	- ^b
3,5	- ^b
4	- ^b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>	
0,5	0,44±0,0053
1	0,84±0,0043
1,5	1,10±0,0014
2	1,26±0,0051
2,5	1,11±0,0068
3	1,13±0,0033
3,5	1,38±0,0096
4	1,35±0,0055
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>	
0,5	0,43±0,0008
1	0,96±0,0011
1,5	1,27±0,0133
2	1,36±0,0023
2,5	1,38±0,0161
3	1,45±0,0082
3,5	1,41±0,0017
4	1,51±0,0058

^a V latexu nebyly přítomné žádné nanočástice ZnO.;

^b Hodnota nebyla stanovena.

1.14. Vyhodnocení vlastností nátěrových filmů na skleněném podkladu

1.14.1. Vzhled

Z Tab. 20 lze usuzovat, že velikost sekundárních částic ani výchozí obsah nanostrukturního ZnO inkorporovaného během syntézy nijak neovlivnily charakteristické vzhledové vlastnosti nátěrových filmů aplikovaných na skleněné podložce. Téměř všechny výsledné latexové filmy byly nezakalené a transparentní, s hladkým povrchem bez bublin a částic a vyznačovaly se vysokým leskem. Tyto vlastnosti s velkou pravděpodobností

vypovídají o deaglomeraci sekundárních částic ZnO neboli o nanoskopických rozměrech částic včleněného ZnO. Pokles lesku a rovněž slabý zákal byl pozorován na nátěrových filmech jak ze Série 1 s neupraveným ZnO (obsah 2,5 hm. %), Série 2 s hrubě mletým ZnO (obsah 1 hm. %), tak i ze Série 3 s jemně mletým ZnO (obsah 0,5 hm. %). Z naměřených výsledků lze tedy usuzovat, že nanostrukturní ZnO pravděpodobně nebyl důvodem poklesu lesku a vzniku zákalu, neboť velikost sekundárních částic i množství přídavku nanostrukturního ZnO byly odlišné.

Tabulka 20 Vyhodnocení vzhledových charakteristických vlastností nátěrů

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Číslo lesku [GU]			Vzhled			
	Úhel měření			Zákal	Bubliny	Částice	Povrch
	20°	60°	85°				
0	75,0±0,7	84,2±0,1	95,6±0,4	Z1	B1	C1	P1
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>							
0,5	68,6±4,5	82,0±0,6	93,2±0,8	Z1	B1	C1	P1
1	77,6±0,1	84,3±0,0	97,6±0,2	Z1	B1	C1	P1
1,5	77,1±0,8	84,1±0,4	96,0±0,4	Z1	B1	C1	P1
2	78,5±0,7	84,9±0,2	95,6±0,6	Z1	B1	C1	P1
2,5	5,3±0,1	31,4±0,2	63,9±1,7	Z2	B1	C1	P1
3	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>							
0,5	68,5±0,8	82,2±0,2	95,4±0,5	Z1	B1	C1	P1
1	24,6±2,9	67,5±1,6	91,1±1,1	Z2	B1	C1	P1
1,5	69,7±2,2	83,0±0,2	96,0±0,2	Z1	B1	C1	P1
2	64,1±3,5	81,8±0,4	96,7±0,3	Z1	B1	C1	P1
2,5	77,1±1,1	84,4±0,3	97,6±0,5	Z1	B1	C1	P1
3	74,4±0,8	84,2±0,2	96,9±0,3	Z1	B1	C1	P1
3,5	76,9±0,2	84,3±0,0	97,7±0,1	Z1	B1	C1	P1
4	71,9±0,9	83,6±0,2	96,7±0,4	Z1	B1	C1	P1
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>							
0,5	6,5±0,1	33,8±0,4	64,7±1,1	Z2	B1	C1	P1
1	71,6±1,1	84,7±0,3	97,3±0,7	Z1	B1	C1	P1
1,5	70,5±0,2	83,6±0,2	97,5±0,4	Z1	B1	C1	P1
2	66,6±1,7	83,6±0,3	95,5±0,7	Z1	B1	C1	P1
2,5	61,4±2,5	81,0±0,3	96,5±0,9	Z1	B1	C1	P1
3	59,6±1,3	80,4±0,7	95,5±0,1	Z1	B1	C1	P1
3,5	34,1±0,5	74,2±0,4	93,6±0,4	Z1	B1	C1	P1
4	75,0±0,2	83,7±0,1	96,9±0,1	Z1	B1	C1	P1

^a Hodnota nebyla stanovena.

1.14.2. Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti nátěrových filmů na skleněném podkladu byly vyhodnoceny metodou tlumení kyvadla dle Persoze za účelem zjištění jejich tvrdosti. Měření probíhalo 1, 7, 14 a 28 dní po aplikaci nátěru z důvodu zjištění efektu velikosti a obsahu sekundárních částic nanostrukturního ZnO na hodnotu tvrdosti nátěru v závislosti na čase. Prvotní hypotéza byla taková, že se vzrůstajícím obsahem včleněného nanostrukturního ZnO bude docházet ke zvýšení tvrdosti nátěrů vlivem iontových vazeb vnášených nanočásticemi ZnO, čímž dojde ke snížení pohyblivosti makromolekulárních řetězců polymerní sítě. Dle výsledků zapsaných v Tab. 21 lze konstatovat, že tento předpoklad nebyl správný. Nejvyšší hodnoty 17,7 % tvrdosti dosahoval latexový film bez obsahu nanostrukturního ZnO. Pravděpodobným vysvětlením tohoto jevu byly protichůdné efekty inkorporovaných nanočástic ZnO ovlivňující výslednou tvrdost nátěrů. Na jedné straně byla zvyšována hustota sítě, a tedy růst hodnot tvrdosti, avšak na straně druhé zároveň docházelo k ionizaci karboxylových skupin, a tedy ke zvýšení polarity polymeru, která měla za následek vyšší míru hydroplastifikace a také vyšší absorpci vzdušné vlhkosti do nátěrových filmů, a tedy naopak snížení hodnot tvrdosti.

Dále pak byly mechanické vlastnosti nátěrových filmů testovány z hlediska jejich povrchové tvrdosti stanovené tužkami. V Tab. 22 lze sledovat u všech sérií nárůst povrchové tvrdosti s rostoucím obsahem včleněného nanostrukturního ZnO. Jedinou odchylkou byl nátěr Série 1 s 0,5 hm. % přídavku ZnO. Je také nutné zmínit pozitivní vliv velikosti částic pozorovaný mezi Sériemi 2 a 3, kdy Série 3 s jemně mletým ZnO dosahovala povrchové tvrdosti 3H již od teoretického obsahu 3 hm. % nanostrukturního ZnO.

Tabulka 21 Přehled výsledků příslušné tloušťky a tvrdosti tlumením kyvadla dle Persoze v závislosti na době vysychání nátěrových filmů

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Tloušťka nátěru	Tvrdost dle Persoze [%]			
		1 den po aplikaci	7 dní po aplikaci	14 dní po aplikaci	28 dní po aplikaci
0	43,3±0,5	15,1±0,2	14,1±0,3	15,5±0,3	17,7±0,4
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>					
0,5	32,4±0,7	17,3±0,3	13,8±0,3	14,2±0,3	16,4±0,2
1	43,3±0,9	15,8±0,3	13,8±0,2	14,2±0,3	15,7±0,2
1,5	45,6±0,8	16,4±0,4	13,7±0,4	13,7±0,3	13,5±0,3
2	44,3±1,1	20,5±0,9	18,1±0,3	17,0±0,3	16,6±0,1
2,5	44,4±1,5	14,3±0,6	13,4±0,4	14,9±0,4	16,5±0,4
3	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>					
0,5	45,2±0,7	15,2±0,3	14,4±0,4	13,8±0,2	13,1±0,2
1	40,3±1,1	13,8±0,1	12,7±0,2	12,8±0,2	12,4±0,1
1,5	40,8±0,6	14,1±0,2	12,9±0,2	12,7±0,3	12,2±0,3
2	33,3±0,9	15,3±0,0	14,3±0,2	14,2±0,1	14,1±0,2
2,5	41,6±0,8	17,4±0,0	16,2±0,0	16,3±0,1	14,7±0,3
3	43,1±1,2	17,3±0,1	16,1±0,1	15,9±0,2	15,1±0,3
3,5	40,6±0,6	16,9±0,1	15,4±0,2	16,6±0,0	14,9±0,4
4	42,6±1,3	16,6±0,1	15,0±0,2	16,2±0,2	15,0±0,1
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>					
0,5	29,0±1,2	17,0±0,1	14,9±0,4	14,7±0,1	15,0±0,2
1	33,5±1,5	18,6±0,2	17,1±0,1	16,6±0,1	17,5±0,3
1,5	29,6±1,2	17,6±0,2	15,7±0,1	15,4±0,1	15,6±0,1
2	40,2±0,4	16,1±0,8	16,2±0,2	15,3±0,1	15,4±0,2
2,5	40,3±1,0	18,7±0,1	17,0±0,2	16,4±0,2	16,2±0,1
3	34,7±0,5	17,9±0,3	18,7±0,3	17,6±0,2	17,6±0,2
3,5	32,4±0,6	17,5±0,4	18,5±0,3	16,6±0,2	15,8±0,2
4	34,6±1,0	16,8±0,3	17,2±0,2	15,9±0,2	16,1±0,1

^a Hodnota nebyla stanovena.

Tabulka 22 Přehled povrchové tvrdosti nátěrových filmů stanovené tužkami

Obsah ZnO vzhledem k monomerní nasadě [hm. %]	Tloušťka filmu	Povrchová tvrdost tužkami	
		Číslo tužky	Tvrdość tužky
0	43,3±0,5	3	B
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>			
0,5	32,4±0,7	3	B
1	43,3±0,9	4	HB
1,5	45,6±0,8	4	HB
2	44,3±1,1	5	F
2,5	44,4±1,5	6	H
3	- ^a	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>			
0,5	45,2±0,7	4	HB
1	40,3±1,1	4	HB
1,5	40,8±0,6	4	HB
2	33,3±0,9	5	F
2,5	41,6±0,8	6	H
3	43,1±1,2	6	H
3,5	40,6±0,6	6	H
4	42,6±1,3	7	3H
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>			
0,5	29,0±1,2	4	HB
1	33,5±1,5	4	HB
1,5	29,6±1,2	4	HB
2	40,2±0,4	5	F
2,5	40,3±1,0	6	H
3	34,7±0,5	7	3H
3,5	32,4±0,6	7	3H
4	34,6±1,0	7	3H

^a Hodnota nebyla stanovena.

1.14.3. Přílnavost

Adheze nátěrových filmů ke skleněnému podkladu byla stanovena odtrhovou a mřížkovou zkouškou. Z Tab. 23 lze usuzovat, že obsah ani velikost sekundárních částic nanostrukturního ZnO neměly vliv na výslednou přílnavost a mezi jednotlivými výsledky nebyla nalezena souvislost. Nicméně je nutné konstatovat, že všechny testované nátěry dosahovaly výborné adheze k substrátu. Drobných odchylek je možné si povšimnout u hodnot mřížkové zkoušky, kdy docházelo k nepatrnému odloupenutí nátěru. Tento jev byl častější obzvláště u Série 2 s hrubě mletým nanostrukturním ZnO.

Tabulka 23 Přehled výsledků adheze nátěrových filmů ke skleněnému podkladu

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Stupeň mřížkové zkoušky	Odtrhová zkouška [MPa]
0	0	5,5±0,1
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>		
0,5	0	4,4±0,4
1	0	5,9±0,5
1,5	1	5,8±0,4
2	1	6,5±0,0
2,5	0	6,0±0,1
3	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>		
0,5	0	5,0±0,2
1	0	6,0±0,1
1,5	1	5,5±0,4
2	1	5,3±0,2
2,5	1	5,2±0,2
3	1	6,1±0,4
3,5	1	5,4±0,5
4	1	4,9±0,1
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>		
0,5	0	5,2±0,1
1	0	6,0±0,1
1,5	1	6,0±0,1
2	0	6,9±0,1
2,5	0	6,2±0,3
3	0	4,8±0,2
3,5	0	4,2±0,3
4	0	4,6±0,2

^a Hodnota nebyla stanovena.

1.14.4. Chemická odolnost

Z důvodu zaměření především na antimikrobiální účinky nanočástic ZnO, a tedy jejich zamýšlenou aplikaci například v nemocnicích či léčebnách dlouhodobě nemocných, byly vybrány chemikálie, které by se mohly dostat do častého kontaktu s nátěrovým filmem. K vyhodnocení chemické odolnosti byly vybrány 10% roztok amoniaku, destilovaná voda, 60% roztok ethanolu, 10% roztok hydroxidu sodného a 10% roztok kyseliny sírové, tedy kapaliny jak organické, tak anorganické. Byla sledována časová závislost (kontrolní měření po 1, 2, 4, 24, 72, a 120 h) působení chemikálie na nátěrový film, jak lze pozorovat v Tab. 24–29. Měření bylo zrušeno po ztrátě adheze nátěru ke skleněnému substrátu nebo po uplynutí 120 h.

Z Tab. 24 je zřejmé, že nátěrové filmy dosahovaly velice nízké odolnosti vůči 10% roztoku amoniaku, bez ohledu na obsah či velikost sekundárních částic inkorporovaného ZnO. Již po 1 h kontaktu s chemikálií vykazovaly všechny testované vzorky ztrátu přilnavosti ke skleněné podložce. Lze tedy konstatovat, že včlenění nanostrukturního ZnO během syntézy neovlivnilo rezistenci vůči roztoku amoniaku.

Tabulka 24 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 1 h

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Stupeň odolnosti (po 1 hod)				
	10% NH ₃	dest. H ₂ O	60% EtOH	10% NaOH	10% H ₂ SO ₄
0	4	0	3	0	0
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>					
0,5	4	0	3	0	0
1	4	1	3	4	0
1,5	4	1	3	4	0
2	4	1	3	4	0
2,5	4	1	3	4	0
3	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>					
0,5	4	0	4	0	0
1	4	1	3	4	0
1,5	4	1	3	4	0
2	4	1	3	4	0
2,5	4	0	3	4	0
3	4	0	3	0	0
3,5	4	0	3	0	0
4	4	0	3	0	0
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>					
0,5	4	0	4	0	0
1	4	0	3	4	0
1,5	4	0	3	4	0
2	4	0	3	4	0
2,5	4	0	3	4	0
3	4	0	4	4	0
3,5	4	0	4	0	0
4	4	0	4	0	0

^a Hodnota nebyla stanovena.

Nicméně nátěrové filmy v kontaktu s destilovanou vodou již vykazovaly výsledky ovlivněné inkorporovanými nanočásticemi ZnO. Již po uplynutí relativně krátké doby 1–4 h (viz Tab. 24–26) bylo možné pozorovat mírné zakalení filmu po kontaktu s vodou téměř u všech testovaných vzorků, avšak výraznějšího zákalu bylo dosaženo v případě Série 1

s neupraveným ZnO a u Série 2 s hrubě mletým ZnO do přídatku 2 hm. %. Z Tab. 27 byl patrný vliv zvýšené polarizace polymerních filmů s nanočásticemi ZnO, kdy docházelo k výraznému až intenzivnímu zákalu působením vody prakticky u všech nátěrů s tímto zakomponovaným aditivem. Jedinou odchylkou v podobě lepší odolnosti vůči vodě než nátěr bez inkorporovaných nanočástic ZnO tvořily vzorky ze Série 3 s jemně mletým ZnO o teoretickém obsahu 1,5 a 2 hm. %. V těchto případech bylo patrně dosaženo vyšší hustoty zesílení a zároveň ne tak velké polarizace filmu vlivem přítomnosti inkudovaných nanočástic ZnO, která by umožňovala snazší průnik molekul vody do nátěrového filmu. V Tab. 28 bylo možné znovu pozorovat výhody snížení velikosti sekundárních částic nanostrukturního ZnO, kdy u nátěrů s teoretickým obsahem 4 hm. % ZnO ze Série 2 a 3 nedošlo ke ztrátě přilnavosti ani po 3 dnech v kontaktu s vodním prostředím.

Ze srovnání rezistence latexových nátěrů vůči ethanolu vyplývá, že optimálním přídatkem pro dosažení lepší odolnosti bylo 1–2 hm. % nanočástic ZnO. Je nutné zmínit i pozitivní vliv snížení velikosti sekundárních částic nanostrukturního ZnO, kdy nátěrové filmy ze Série 2 (teoretický obsah ZnO 1 hm. %) a Série 3 (teoretický obsah ZnO 1 a 1,5 hm. %) neztratily adhezi ke skleněné podložce ani po době 72 h expozici ethanolu.

Opačným příkladem bylo porovnání výsledků odolávání nátěrů vůči 10% roztoku hydroxidu sodného. V tomto případě je zřejmé, že vyšší obsah nanostrukturního ZnO naopak přispíval ke zvýšené citlivosti nátěrových filmů. Nejlépe je to patrné z Tab. 26, kdy po 4 h expozice došlo ke ztrátě adheze zbylých vzorků s inkorporovanými nanočásticemi ZnO, tedy nejnižšího přídatku 0,5 hm. % ZnO u všech sérií. Nejlepší odolnosti vůči hydroxidu sodnému tak dosáhl referenční nátěr.

Je možné konstatovat, na základě výsledků obsažených v Tab. 24–29, že nejvyšší chemické odolnosti nátěrových filmů bylo dosaženo v případě působení kyseliny sírové. I po uplynutí 120 h v kontaktu s danou chemikálií nebylo pozorováno žádné poškození nátěrového filmu ani zhoršení optických vlastností.

Tabulka 25 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 2 h

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Stupeň odolnosti (po 2 hod)				
	10% NH ₃	dest. H ₂ O	60% EtOH	10% NaOH	10% H ₂ SO ₄
0	- ^a	1	4	0	0
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>					
0,5	- ^a	1	4	0	0
1	- ^a	2	3	- ^a	0
1,5	- ^a	2	3	- ^a	0
2	- ^a	2	3	- ^a	0
2,5	- ^a	2	3	- ^a	0
3	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
3,5	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
4	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>					
0,5	- ^a	1	- ^a	0	0
1	- ^a	2	3	- ^a	0
1,5	- ^a	2	3	- ^a	0
2	- ^a	2	3	- ^a	0
2,5	- ^a	1	3	- ^a	0
3	- ^a	1	3	4	0
3,5	- ^a	1	3	4	0
4	- ^a	1	3	4	0
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>					
0,5	- ^a	1	- ^a	0	0
1	- ^a	1	3	- ^a	0
1,5	- ^a	1	3	- ^a	0
2	- ^a	1	3	- ^a	0
2,5	- ^a	1	4	- ^a	0
3	- ^a	1	- ^a	- ^a	0
3,5	- ^a	1	- ^a	4	0
4	- ^a	1	- ^a	4	0

^a Vzorek nebyl dále měřen z důvodu ztráty adheze nátěru.; ^b Hodnota nebyla stanovena.

Tabulka 26 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 4 h

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Stupeň odolnosti (po 4 hod)				
	10% NH ₃	dest. H ₂ O	60% EtOH	10% NaOH	10% H ₂ SO ₄
0	- ^a	1	- ^a	0	0
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>					
0,5	- ^a	2	- ^a	4	0
1	- ^a	2	3	- ^a	0
1,5	- ^a	2	3	- ^a	0
2	- ^a	2	3	- ^a	0
2,5	- ^a	2	4	- ^a	0
3	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
3,5	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
4	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>					
0,5	- ^a	1	- ^a	4	0
1	- ^a	2	3	- ^a	0
1,5	- ^a	2	3	- ^a	0
2	- ^a	2	3	- ^a	0
2,5	- ^a	2	4	- ^a	0
3	- ^a	1	4	- ^a	0
3,5	- ^a	1	4	- ^a	0
4	- ^a	1	4	- ^a	0
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>					
0,5	- ^a	1	- ^a	4	0
1	- ^a	1	3	- ^a	0
1,5	- ^a	1	3	- ^a	0
2	- ^a	1	3	- ^a	0
2,5	- ^a	1	- ^a	- ^a	0
3	- ^a	1	- ^a	- ^a	0
3,5	- ^a	1	- ^a	- ^a	0
4	- ^a	1	- ^a	- ^a	0

^a Vzorek nebyl dále měřen z důvodu ztráty adheze nátěru.; ^b Hodnota nebyla stanovena.

Tabulka 27 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 24 h

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Stupeň odolnosti (po 24 hod)				
	10% NH ₃	dest. H ₂ O	60% EtOH	10% NaOH	10% H ₂ SO ₄
0	- ^a	2	- ^a	4	0
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>					
0,5	- ^a	3	- ^a	- ^a	0
1	- ^a	3	4	- ^a	0
1,5	- ^a	3	4	- ^a	0
2	- ^a	3	4	- ^a	0
2,5	- ^a	3	- ^a	- ^a	0
3	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
3,5	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
4	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>					
0,5	- ^a	2	- ^a	- ^a	0
1	- ^a	3	3	- ^a	0
1,5	- ^a	3	4	- ^a	0
2	- ^a	2	4	- ^a	0
2,5	- ^a	2	- ^a	- ^a	0
3	- ^a	2	- ^a	- ^a	0
3,5	- ^a	2	- ^a	- ^a	0
4	- ^a	2	- ^a	- ^a	0
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>					
0,5	- ^a	3	- ^a	- ^a	0
1	- ^a	2	3	- ^a	0
1,5	- ^a	1	3	- ^a	0
2	- ^a	1	3	- ^a	0
2,5	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
3	- ^a	3	- ^a	- ^a	0
3,5	- ^a	2	- ^a	- ^a	0
4	- ^a	3	- ^a	- ^a	0

^a Vzorek nebyl dále měřen z důvodu ztráty adheze nátěru.; ^b Hodnota nebyla stanovena.

Tabulka 28 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 72 h

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Stupeň odolnosti (po 72 hod)				
	10% NH ₃	dest. H ₂ O	60% EtOH	10% NaOH	10% H ₂ SO ₄
0	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>					
0,5	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
1	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
1,5	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
2	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
2,5	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
3	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
3,5	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
4	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>					
0,5	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
1	- ^a	4	3	- ^a	0
1,5	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
2	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
2,5	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
3	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
3,5	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
4	- ^a	3	- ^a	- ^a	0
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>					
0,5	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
1	- ^a	4	3	- ^a	0
1,5	- ^a	4	3	- ^a	0
2	- ^a	4	4	- ^a	0
2,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
3	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
3,5	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
4	- ^a	3	- ^a	- ^a	0

^a Vzorek nebyl dále měřen z důvodu ztráty adheze nátěru.; ^b Hodnota nebyla stanovena.

Tabulka 29 Přehled výsledků odolávání nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím po době expozice 120 h

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Stupeň odolnosti (po 120 hod)				
	10% NH ₃	dest. H ₂ O	60% EtOH	10% NaOH	10% H ₂ SO ₄
0	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>					
0,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
1	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
1,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
2	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
2,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
3	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
3,5	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
4	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>					
0,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
1	- ^a	- ^a	4	- ^a	0
1,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
2	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
2,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
3	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
3,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
4	- ^a	4	- ^a	- ^a	0
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>					
0,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
1	- ^a	- ^a	4	- ^a	0
1,5	- ^a	- ^a	4	- ^a	0
2	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
2,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
3	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
3,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	0
4	- ^a	4	- ^a	- ^a	0

^a Vzorek nebyl dále měřen z důvodu ztráty adheze nátěru.; ^b Hodnota nebyla stanovena.

Chemická odolnost byla dále zkoumána „double-rub“ testem vůči vybraným chemikáliím, kterými byly MEK, THF a chloroform. Na základě výsledků zapsaných v Tab. 30 je zřejmé, že inkorporace nanočástic ZnO během syntézy měla velice příznivý vliv na rezistenci nátěrových filmů vůči vybraným chemikáliím. Důvodem zvýšené rezistence byla pravděpodobně přítomnost iontových vazeb vzniklých reakcí Zn²⁺ iontů s karboxylovými skupinami, což vedlo k vyšší síťové hustotě. Je možné si povšimnout, že u latexového filmu bez obsahu nanočástic ZnO došlo k poškození a ztrátě přilnavosti k podkladu již po několika vteřinách.

Série 1 s největší velikostí sekundárních částic ZnO prokázala od přídatku 1 hm. % ZnO výbornou chemickou odolnost vůči všem daným chemikáliím. Všechny nátěrové filmy odolaly působení déle než 300 s, tedy dosáhly maximální hodnoty v „double-rub“ testu. Jedinou výjimkou byl nátěrový film s přídatkem 1 hm. % ZnO, u kterého došlo k poškození nátěru působením THF po 137 s.

U Série 2 s hrubě mletým ZnO byla zjištěna velice dobrá odolnost vůči chloroformu. Nicméně je však nutné poukázat na zhoršenou rezistenci vůči MEK a THF oproti Sérii 1 a 3.

Tabulka 30 Přehled výsledků chemické odolnosti pomocí „double rub“ testu

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	„Double-rub“ odolnost [s]		
	MEK	THF	Chloroform
0	13±1	20±1	17±1
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>			
0,5	98±4	63±5	105±1
1	>300	137±7	>300
1,5	>300	>300	>300
2	>300	>300	>300
2,5	>300	>300	>300
3	- ^a	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>			
0,5	109±6	62±6	92±0
1	>300	139±3	>300
1,5	>300	>300	>300
2	>300	>300	>300
2,5	128±3	150±5	>300
3	230±17	169±9	>300
3,5	182±7	>300	>300
4	247±8	>300	>300
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>			
0,5	112±10	95±2	106±2
1	>300	>300	>300
1,5	>300	>300	>300
2	>300	>300	>300
2,5	>300	>300	>300
3	>300	>300	>300
3,5	>300	>300	>300
4	177±24	209±3	235±19

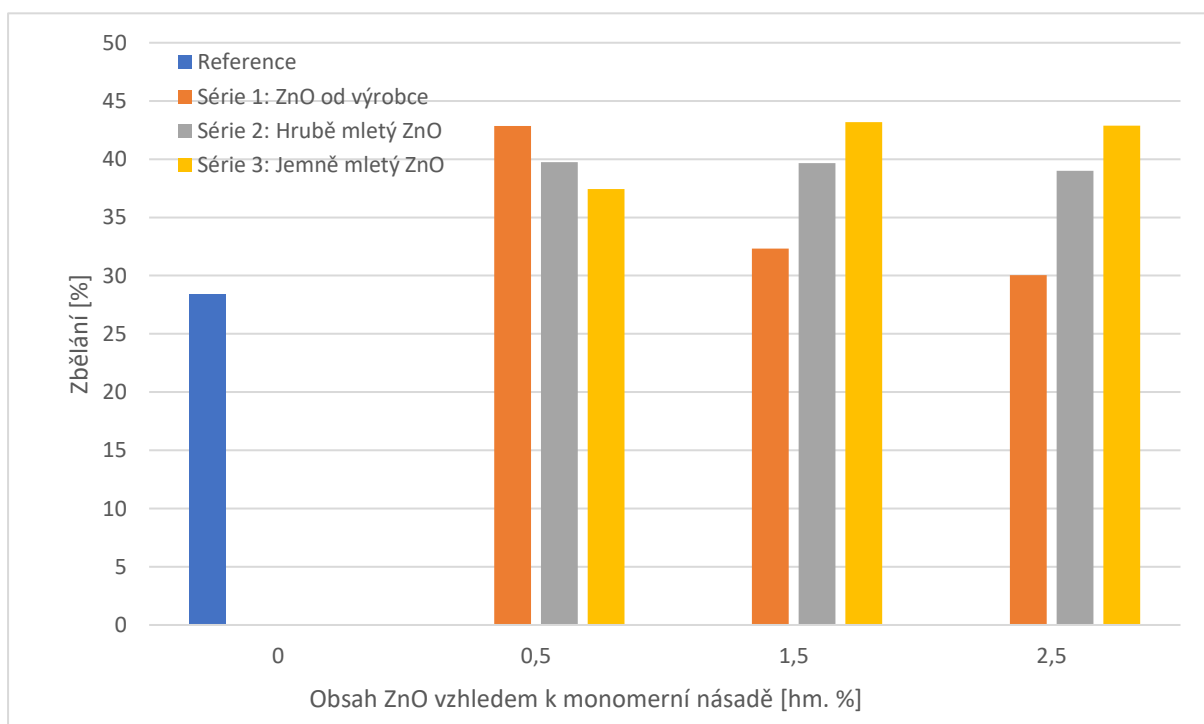
^a Hodnota nebyla stanovena.

Série 3 s jemně mletým ZnO vykazovala nejlepší výsledky odolnosti vůči všem vybraným chemikáliím. Nátěrové filmy s teoretickým obsahem 1–3,5 hm. % nanostrukturálního

ZnO dosahovaly maximálních hodnot v „double-rub“ testu. Latexové filmy s přidavkem 0,5 a 4 hm. % vykazovaly vyšší odolnost než jejich protějšky s větší velikostí částic ZnO, tudíž lze konstatovat, že i snížení velikosti sekundárních nanočástic nanostrukturního ZnO mělo pozitivní vliv na chemickou odolnost.

1.14.5. Transmittance a zbledání po kontaktu s vodou

Změřené hodnoty transmittance při vlnové délce 500 nm jsou zaznamenány v Tab. 31. Kontrolní měření probíhalo po 1, 4 a 24 h po kontaktu s vodou. Změna transmittance v čase byla sledována za účelem utvoření představy, jak obsah a velikost sekundárních částic inkudovaného nanostrukturního ZnO ovlivňují penetraci molekul vody do nátěrových filmů. Bylo zjištěno, že při kratší době (1 a 4 h) expozice vodnímu prostředí dosahovaly nátěry s inkorporovaným ZnO lepších či obdobných výsledků jako nátěr bez obsahu nanočástic ZnO. Nicméně po 24 h kontaktu s vodou bylo prokázáno, že nátěry s včleněným ZnO vykazovaly hodnoty transmittance nižší než referenční latexový film. Tento jev byl patrně způsoben zvýšenou polaritou nátěrových filmů právě vlivem přidavku nanostrukturního ZnO. Z toho vyplývá, že molekuly vody díky zvýšenému osmotickému tlaku větší měrou pronikaly do latexových filmů. Z Tab. 31 lze také usuzovat, že hodnoty transmittance nebyly ovlivněny velikostí sekundárních částic inkorporovaného nanostrukturního ZnO. V Obr. 11 lze pozorovat srovnání zbledání vybraných nátěrových filmů po 24 h kontaktu s vodou. I zde je patrné, že inkorporace nanostrukturního ZnO způsobovala vyšší míru zbledání nátěrů.



Obrázek 11 Srovnání zbledání nátěrových filmů pro vybrané obsahy ZnO po 24 h kontaktu s vodou

Tabulka 31 Přehled výsledků transmitance nátěrových filmů po působení vodního prostředí

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Transmitance (500 nm)			
	Čas působení vody			
	Po 0 h	Po 1 h	Po 4 h	Po 24 h
0	95,61	82,31	75,99	68,45
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>				
0,5	95,59	77,07	71,17	54,62
1	94,21	79,72	64,88	56,86
1,5	93,26	72,54	67,94	63,13
2	96,54	82,25	69,92	63,88
2,5	94,13	80,22	66,70	65,85
3	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>				
0,5	94,69	83,71	76,62	57,05
1	95,23	85,12	75,95	58,05
1,5	95,44	86,85	79,36	57,58
2	95,59	85,28	75,31	57,52
2,5	94,02	81,41	72,21	57,34
3	95,78	87,26	79,68	57,49
3,5	94,97	83,19	75,33	56,00
4	95,63	84,32	75,01	53,84
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>				
0,5	95,36	87,11	79,66	59,66
1	93,23	78,61	65,28	56,18
1,5	96,47	85,53	76,84	54,81
2	93,12	77,25	65,78	56,51
2,5	95,96	85,19	77,68	54,82
3	96,87	87,19	80,26	58,06
3,5	95,72	86,04	79,81	54,84
4	96,51	87,56	84,06	64,27

^a Hodnota nebyla stanovena.

1.15. Vyhodnocení vlastností nátěrových filmů na ocelovém podkladu

1.15.1. Mechanické vlastnosti nátěrových filmů

Z Tab. 32 je zřejmé, že inkorporací nanostrukturního ZnO během syntézy nebyly ovlivněny mechanické vlastnosti nátěrových filmů. Latexové filmy na ocelových podložkách odolaly pádu závaží z výšky 100 cm, hloubení vtlačováním tělesa do hloubky 10 mm a ohybu na vřetenu o průměru 2 mm. Jednalo se o maximální zatížení u všech zmíněných zkoušek.

U nátěrů tedy nedošlo ke ztrátě koheze, adheze k podkladu a dosahovaly výborné odolnosti vůči rázové deformaci.

Tabulka 32 Přehled výsledků mechanické odolnosti nátěrových filmů na ocelovém podkladu

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Tloušťka nátěru	Pád závaží [cm]	Hloubení [mm]	Ohyb [mm]
0	41,6±0,4	>100	>10	<2
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>				
0,5	33,4±0,6	>100	>10	<2
1	39,2±1,0	>100	>10	<2
1,5	43,1±0,8	>100	>10	<2
2	42,3±1,0	>100	>10	<2
2,5	41,5±1,2	>100	>10	<2
3	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
3,5	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
4	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>				
0,5	44,3±0,2	>100	>10	<2
1	42,4±1,2	>100	>10	<2
1,5	41,8±0,3	>100	>10	<2
2	36,4±0,7	>100	>10	<2
2,5	40,5±0,7	>100	>10	<2
3	44,3±0,6	>100	>10	<2
3,5	43,6±0,9	>100	>10	<2
4	40,5±1,5	>100	>10	<2
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>				
0,5	32,1±1,1	>100	>10	<2
1	36,1±1,0	>100	>10	<2
1,5	34,7±1,3	>100	>10	<2
2	39,6±0,7	>100	>10	<2
2,5	41,5±1,2	>100	>10	<2
3	44,5±0,4	>100	>10	<2
3,5	36,3±0,7	>100	>10	<2
4	38,2±1,1	>100	>10	<2

^a Hodnota nebyla stanovena.

1.15.2. Přilnavost

Stanovení přilnavosti nátěrových filmů bylo vyhodnoceno i pro ocelový substrát. Z Tab. 33 je zřejmé, že všechny nátěry vykazovaly maximální stupeň adheze dle mřížkové zkoušky, proto nelze tímto testem posoudit vliv obsahu a velikosti sekundárních částic nanostrukturního ZnO na adhezi k ocelovému podkladu. V porovnání s adhezí nátěrů na skleněném podkladu je patrné, že aplikací na ocel bylo dosaženo silnější přilnavosti k povrchu.

Tabulka 33 Přehled výsledků přilnavosti nátěrových filmů k ocelovému podkladu

Obsah ZnO vzhledem k monomerní násadě [hm. %]	Stupeň mřížkové zkoušky
0	0
<i>Série 1: ZnO od výrobce</i>	
0,5	0
1	0
1,5	0
2	0
2,5	0
3	- ^a
3,5	- ^a
4	- ^a
<i>Série 2: Hrubě mletý ZnO</i>	
0,5	0
1	0
1,5	0
2	0
2,5	0
3	0
3,5	0
4	0
<i>Série 3: Jemně mletý ZnO</i>	
0,5	0
1	0
1,5	0
2	0
2,5	0
3	0
3,5	0
4	0

^a Hodnota nebyla stanovena.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala syntézou vodných akrylových polymerních disperzí, do nichž byl během jejich syntézy začleněn nanostrukturní ZnO. Byly připraveny 3 série latexů stejného kopolymerního složení se vzrůstajícím obsahem nanostrukturního ZnO. V každé sérii byl použit nanostrukturní ZnO s odlišnou velikostí sekundárních částic (tj. aglomerovaných nanočástic), dosaženou různou intenzitou mletí. Již při syntéze latexů se projevíly první výhody snížení velikosti sekundárních částic inkorporovaného ZnO, kdy u série latexů s nejvyšší velikostí sekundárních částic ZnO nebylo možné syntetizovat latexy nad přídavek 2,5 hm. % ZnO, vzhledem k monomerní násadě, z důvodu sedimentace ZnO a následného srážení monomerní fáze v emulgační baňce.

Všechny připravené latexy dosahovaly téměř 100% konverze s podílem pevných částic pohybujícím se kolem 37 hm. %. Vliv inkorporace nanostrukturního ZnO byl znatelný na hodnoty pH latexů a T_g kopolymerů. Tvorba Zn^{2+} a OH^- iontů, vzniklých reakcí ZnO s vodou, nejenomže posouvala pH disperzí téměř až na úroveň neutrálních roztoků, ale zároveň ionizovala karboxylové skupiny latexového polymeru, což vedlo k hydroplastifikaci a mírnému snížení T_g . Nízké hodnoty T_g ve spojení s MFT latexů blízkí se 0 °C poté umožňují aplikaci potenciálně připravených nátěrových hmot při nízkých teplotách se stále dostatečnou koalescencí a adhezí k substrátu.

Dalším důležitým aspektem syntetizovaných latexů pro aplikace v oboru nátěrových hmot je jejich stabilita, zda nebudou mít polymerní částice tendenci k aglomeraci při působení různých teplot, mechanického namáhání či elektrolytů. Zde je nutné znovu vyzdvihnout klady mechanické úpravy nanostrukturního ZnO. Všechny připravené polymerní disperze zůstaly stabilní při zvýšené teplotě 60 °C i vůči mechanickému namáhání, nicméně v rámci jejich dlouhodobého skladování a odolnosti vůči elektrolytu $CaCl_2$ dosahovaly latexy s menší velikostí sekundárních částic inkorporovaného ZnO znatelně lepších výsledků. Také byla vyhodnocena koloidní stabilita latexů při syntéze, u které bylo zjištěno, že menší velikost sekundárních částic nanostrukturního ZnO vedla ke snížení obsahu koagulátu. Tento poznatek by při průmyslové výrobě mohl znamenat ekonomickou úsporu a snazší čištění reaktorů.

Antimikrobiální působení nanostrukturního ZnO ve vodné polymerní disperzi bylo prokázáno testem In-Can stability, kdy již nízký přídavek (0,5 hm. % vzhledem k monomerní násadě) nanostrukturního ZnO zcela zamezil nárůstu mikroorganismů při dlouhodobém

skladování latexů. Výjimku tvořil přídavek 0,5 hm. % nanostrukturního ZnO u latexu s nejvyšší velikostí sekundárních částic, u kterého došlo k plísňové kontaminaci.

Primárním cílem této práce bylo vytvoření hygienických nátěrů s vysokým biocidním účinkem. Antibakteriální účinnost nanostrukturního ZnO byla hodnocena na nátěrových filmech daných latexů obtiskovou metodou vůči běžně se vyskytujícím bakteriálním kmenům *S. aureus*, *E. coli*, *E. faecalis* a *P. aeruginosa*. Je možné tvrdit, že antibakteriální účinnost nanočástic ZnO byla potvrzena. S narůstajícím obsahem inkludovaného nanostrukturního ZnO docházelo k úspěšnému zamezení růstu bakteriálních kolonií. Avšak v tomto případě je nutné konstatovat, že snížením velikosti sekundárních částic nanostrukturního ZnO bylo dosaženo mírně horších antibakteriálních vlastností vůči *E. faecalis* a *P. aeruginosa*. Také byla testována antifungální účinnost nátěrů vůči plísním *P. chrysogenum* a *A. brasiliensis*. Antifungální účinnost nebyla nijak ovlivněna velikostí sekundárních částic ZnO, avšak zvyšování obsahu nanostrukturního ZnO vykazovalo mírné zvýšení antifungální účinnosti vůči vybraným plísňovým kmenům.

I přesto že byl nanostrukturní ZnO přidán do latexů zejména za účelem biocidních účinků, tak se prokázal i jako účinné síťovací činidlo. Do polymerního latexu zavádí iontové vazby skrze reakci iontů Zn^{2+} a ionizované karboxylové skupiny. Iontové zesíťování bylo sledováno i při nízkém přídávku nanostrukturního ZnO, který významně zvýšil síťovou hustotu a obsah gelového podílu. To mělo za následek snížení míry absorpce vody do nátěrových filmů a znatelné zlepšení chemické odolnosti vůči MEK, THF, chloroformu a destilované vodě. Mírného zlepšení bylo dosaženo u odolnosti vůči 60% roztoku ethanolu na nátěrových filmech s obsahem 1–2 hm. % inkludovaného ZnO.

Bylo zjištěno, že nátěrové filmy z latexů s nejmenší velikostí sekundárních částic ZnO vykazovaly při srovnatelném přídávku nanostrukturního ZnO nejvyšší reálný obsah ZnO. Důvodem bylo pravděpodobně to, že sekundární částice s menší velikostí mohly být v průběhu syntézy snadněji deaglomerovány na diskrétní nanočástice ZnO, které následně pak nebyly vyloučeny z koloidní soustavy. Na závěr je nutné zmínit, že všechny nátěrové filmy byly lesklé, a transparentní, což je nepřímým důkazem nanoskopických rozměrů inkorporovaného ZnO.

Na základě těchto zjištění lze konstatovat, že připravené polymerní disperze s inkludovaným nanostrukturním ZnO mají potenciál pro využití jako pojiva v oboru nátěrových hmot, zejména v prostředích náchylných na mikrobiální kontaminaci, například v nemocnicích, léčebnách dlouhodobě nemocných, hotelech atd.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Machotová, J., Kalendová, A., Voleská, M., Steinerová, D., Pejchalová, M., Knotek, P., & Zarybnicka, L. *Waterborne hygienic coatings based on self-crosslinking acrylic latex with embedded inorganic nanoparticles: a comparison of nanostructured ZnO and MgO as antibacterial additives*. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105704.
- [2] Machotová, J., Kalendová, A., Steinerová, D., Mácová, P., Šlang, S., Šňupárek, J., Vajdák, J. *Water-resistant latex coatings: Tuning of properties by polymerizable surfactant, covalent crosslinking and nanostructured ZnO additive*. *Coatings*, 2021, 11.3: 347.
- [3] Danková, M., Kalendová, A., Machotová, J. *Waterborne coatings based on acrylic latex containing nanostructured ZnO as an active additive*. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020, 17: 517-529.
- [4] Machotová, J., Kalendová, A., Zlámaná, B., Šňupárek, J., Palarčík, J., Svoboda, R. *Waterborne coating binders based on self-crosslinking acrylic latex with embedded inorganic nanoparticles: A comparison of nanostructured ZnO and MgO as crosslink density enhancing agents*. *Coatings*, 2020, 10.4: 339.
- [5] Takamura, K., Urban, D. (ed.). *Polymer dispersions and their industrial applications*. Wiley-InterScience, 2003.
- [6] Šňupárek, J., Formánek, L. *Vodné disperze syntetických polymerů*. 1. vyd. Praha: SNTL – Státní Nakladatelství Technické Literatury, 1979.
- [7] Wiley-VCH. *Ullmann's Polymers and Plastics – Products and Processes: 17.4.1.2 Polymer Dispersions* [online]. John Wiley, 2016, s. 686. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011CAN74/ullmanns-polymers-plastics/polymer-dispersions>
- [8] Umoren, S. A., Solomon, M. M. S., Viswanathan, S. *Polymeric Materials in Corrosion Inhibition – Fundamentals and Applications: 1.5.5 Emulsion Polymerization* [online]. Elsevier, 2022, s.46. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt01307QS1/polymeric-materials-in/emulsion-polymerization>
- [9] Lovell, P. A.; Schork, F. *Fundamentals of emulsion polymerization: Biomacromolecules*, 2020, 21.11: 4396-4441.
- [10] Rizvi, S. Q. A. *Surfactants and Detergents – Chemistry and Applications: 16.7.2 Emulsion Polymerization* [online]. ASTM International, 2021, s. 417-418. Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012WT2F2/surfactants-detergents/emulsion-polymerization>

- [11] Priestley, R. D., Prud'homme, R. K. *Polymer Colloids – Formation, Characterization and Applications: 2.1 Introduction* [online]. Royal Society of Chemistry (RSC), 2020, s.30-31. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012VSJ04/polymer-colloids-formation/synthesis--introduction>
- [12] *ANTEC 2005 Plastics: Annual Technical Conference: Materials - Effect of Particle Size on Mechanical Properties of Core-shell Polymers Prepared by Microemulsion Polymerization* [online]. Society of Plastics Engineers (SPE), 2005, s. 1. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003RZY65/antec-2005-plastics-annual/effect-particle-size>
- [13] Jones, F. N. N., Mark, E. P., Socrates, P. *Organic Coatings – Science and Technology (4th Edition): 9.2 Acrylic Latexes* [online]. John Wiley & Sons, 2017, s. 132. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011JHCI1/organic-coatings-science/acrylic-latexes>
- [14] Buschow, K.H., Jürgen Cahn, R. W., Flemings, M. C. I., Bernhard Kramer, E. J., Mahajan, S. *Encyclopedia of Materials – Science and Technology: Polymer Coatings (Paints): Water-Based* [online]. Elsevier, 2001, s. 7231. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00B7AJZH/encyclopedia-materials/polymer-coatings-paints>
- [15] Jones, F. N. N., Mark, E. P., Socrates, P. *Organic Coatings – Science and Technology (4th Edition): 26.2 Latex-Based Coatings* [online]. John Wiley & Sons, 2017, s. 370. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011JHKO5/organic-coatings-science/latex-based-coatings>
- [16] Wypych, G. *Handbook of Solvents – Use, Health, and Environment (3rd Edition): 13.18.2.5 Properties of Coalescing Agents* [online]. ChemTec Publishing, 2019, s. 1024. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011XB9E1/handbook-solvents-volume/properties-coalescing>
- [17] Makhlof, A. S. H. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection: 16.2 The Use of Acrylic Polymers in Coatings* [online]. Elsevier, 2014, s. 426-427. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U7Y73E/handbook-smart-coatings/use-acrylic-polymers>

- [18] Machotova, J., Zgoni, H., Podzimek, S., Svoboda, R., Palarcik, J., Snuparek, J. *Property study of structured self-crosslinking acrylic latex binder: Effect of molar mass and particle design. Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 258-266.
- [19] Vincent, L. D. *Protective Coating User's Handbook (3rd Edition): 3.4.2 Disadvantages of Waterborne Acrylics* [online]. NACE International, 2016, s. 27. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0118L5Y3/protective-coating-users/disadvantages-waterborne>
- [20] Vincent, L. D. *Protective Coating User's Handbook (2nd Edition): 3.5 Vinyl Coatings* [online]. NACE International, 2010, s. 29. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008751R5/protective-coating-users/vinyl-coatings>
- [21] Mleziva, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.
- [22] Kontominas, M. *Bioactive Food Packaging – Strategies, Quality, Safety: 3.4.2.4 Spray and Sputter Coatings* [online]. DEStech Publications, 2016, s. 144-145. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012NHBH5/bioactive-food-packaging/spray-sputter-coatings>
- [23] ASM International Handbook Committee. *ASM Handbook – Surface Engineering: 57.16 Curtain Coating* [online]. ASM International, 1994, s. 429. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007OBHD1/asm-handbook-volume-05/curtain-coating>
- [24] McKeen, L. W. *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook – The Definitive User's Guide (2nd Edition) - 10.2.6 Roller Coating* [online]. Elsevier, 2016, s. 181. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010XDYZ1/fluorinated-coatings/roller-coating>
- [25] Jones, F. N. N., Mark, E. P., Socrates, P. *Organic Coatings – Science and Technology (4th Edition): 23.3 DIP and Flow Coating* [online]. John Wiley & Sons, 2017, s. 338. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011JHJP2/organic-coatings-science/dip-and-flow-coating>
- [26] Wypych, G. *Handbook of Fillers (5th Edition) – References* [online]. ChemTec Publishing, 2021, s. 975. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012I7D83/handbook-fillers-5th/dip-coatin-references>

- [27] Kohli, R., Mittal, K. L. *Developments in Surface Contamination and Cleaning – Fundamentals and Applied Aspects (2nd Edition): 18.7.5 Electroplating* [online]. Elsevier, 2016, s. 758. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010SHQL3/developments-in-surface/electroplating>
- [28] Inamuddin Ahamed, M. I., Boddula, R., Rezakazemi, M. *Fundamentals of Solar Cell Design - 16.3.5 Spin Coating* [online]. John Wiley & Sons, 2021, s. 520. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012XETI1/fundamentals-solar-cell/spin-coating>
- [29] Fitch, R. M. (ed.). *Polymer colloids II*. Springer Science & Business Media, 2012, s. 6-47, ISBN 9780122577451
- [30] Tator, K. B. *ASM Handbook – Protective Organic Coatings: 6.5 Types of Chemistries Available in Waterborne Acrylic Latex Coatings* [online]. ASM International, 2015, s. 53. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UPY7D7/asm-handbook-volume-05b/types-chemistries-available>
- [31] Jones, F. N. N., Mark, E. P., Socrates, P. *Organic Coatings – Science and Technology (4th Edition): 2.3.3 Film Formation by Coalescence of Polymer Particles* [online]. John Wiley & Sons, 2017, s. 24. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011JH951/organic-coatings-science/film-formation-by-coalescence>
- [32] Gündüz, G. (2015). *Chemistry, Materials, and Properties of Surface Coatings - Traditional and Evolving Technologies: 11.3 Physical and Mechanical Properties* [online]. DEStech Publications, 2015, s. 272-273. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0132BG9R/chemistry-materials-properties/physical-mechanical-properties>
- [33] Brydson, J. *Plastics Materials (7th Edition): 4.3 Factors Affecting the Ability to Crystallise* [online]. Elsevier, 1999, s. 64. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt002RCFGM/plastics-materials-7th/factors-affecting-ability>
- [34] Lee, D. I. *The effects of latex coalescence and interfacial crosslinking on the mechanical properties of latex films*. *Polymer*, 2005, 46.4: 1287-1293. ISSN 0032-3861.
- [35] Keddie, J., Routh, A. F. *Fundamentals of latex film formation: processes and properties*. Springer Science & Business Media, 2010.

- [36] Schuman, T., Wikström, M., Rigdahl, M. *Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene–butadiene latices. 1. Effect of some polymer characteristics on film properties. Progress in organic coatings*, 2004, 51.3: 220-227.
- [37] Richard, J., Maquet, J. *Dynamic micromechanical investigations into particle/particle interfaces in latex films. Polymer*, 1992, 33.19: 4164-4173.
- [38] Reed, R.B., Ladner, D.A., Higgins, C.P., Westerhoff, P. and Ranville, J.F. *Solubility of nano-zinc oxide in environmentally and biologically important matrices. Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31.1: 93-99.
- [39] Rückeroová, A., Machotová, J., Puková, K. *Properties of coatings based on self-crosslinking latexes containing nanoparticles of zinc oxide. IX. konference Pigmenty a plniva: conference proceedings. CHEMagazín, sro*, 2016.
- [40] Veraart, R. *Use of Nanomaterials in Food Contact Materials – Design, Application, Safety: 2.2.6 Titanium Dioxide* [online]. DEStech Publications, 2018, s. 10-11. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0132CG54/use-nanomaterials-in/titanium-dioxide>
- [41] Hussain, M. *Synthesis, Characterization and Applications of Metal Oxide Nanostructures* [online], ProQuest Ebook, 2014, s. 7. Dostupné z: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/upce-ebooks/detail.action?docID=30401061>.
- [42] Jagadish, C., Pearton, S. J. (ed.). *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier, 2011.
- [43] Buschow, K.H., Jürgen Cahn, R. W., Flemings, M. C. I., Bernhard Kramer, E. J., Mahajan, S. *Encyclopedia of Materials – Science and Technology: Zinc Oxide* [online]. Elsevier, 2001, s. 9884. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00B7AYA3/encyclopedia-materials/zinc-oxide>
- [44] Moezzi, A., McDonagh, A. M., Cortie, M. B. *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. Chemical engineering journal*, 2012, 185: 1-22.
- [45] Ramani, M., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C. *From zinc oxide nanoparticles to microflowers: a study of growth kinetics and biocidal activity. Materials Science and Engineering: C*, 2012, 32.8: 2381-2389.

- [46] Wypych, G. (2021). *Handbook of Fillers (5th Edition): 2.1.92 Zinc Oxide* [online]. ChemTec Publishing, 2021, s. 273-274. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012I6UF1/handbook-fillers-5th/zinc-oxide>
- [47] The United States Pharmacopeial Convention. *Food Chemicals Codex (11th Edition): Zinc Oxide* [online]. The U.S. Pharmacopeia (USP), 2018, s. 1265. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011ME7P1/food-chemicals-codex/zinc-oxide>
- [48] Kirschner, M. R. C., Rippel, T., Ternus, R., Duarte, G. W., Riella, H. G., Dal Magro, J., Mello, J. M. M., Silva, L. L. and Fiori, M. A. *Antibacterial polyamide obtained by the incorporation of glass microparticles doped with ionic zinc and by zinc oxide nanoparticle: Evaluation with Salmonella typhimurium and Staphylococcus aureus. Journal of applied polymer science*, 2017, 134.26.
- [49] Buxbaum, G. *Industrial Inorganic Pigments*, Weinheim: WILEY-VCH, 1998, s. 81.
- [50] Klingshirn, C. F., Meyer, B. K., Waag, A., Hoffmann, A., Geurts, J. *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Berlin: Springer-Verlag, 2010, s. 326
- [51] Pasquet, J., Chevalier, Y., Pelletier, J., Couval, E., Bouvier, D., Bolzinger, M. A. *The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 457: 263-274.
- [52] Davis, J. R. *ASM Specialty Handbook Carbon and Alloy Steels: 27.33 Zinc Dust/Zinc Oxide Coatings* [online]. ASM International, 1996, s. 557-558. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011P6LE1/asm-specialty-handbook/zinc-dust-zinc-oxide>
- [53] ASM International Handbook Committee. *ASM Handbook – Surface Engineering: 84.30.2 The Nature of the Zinc-Rich Coating* [online]. ASM International, 1994, s. 730. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007OC381/asm-handbook-volume-05/nature-zinc-rich-coating>
- [54] Ali, A., Ansari, A. A., Kaushik, A., Solanki, P. R., Barik, A., Pandey, M. K., Malhotra, B. D. *Nanostructured zinc oxide film for urea sensor. Materials Letters*, 2009, 63.28: 2473-2475.
- [55] Baruah, S., K Pal, S., Dutta, J. *Nanostructured zinc oxide for water treatment. Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 2012, 2.2: 90-102.
- [56] Cline, J. P., Von Dreele, R. B., Winburn, R., Stephens, P. W., & Filliben, J. J. *Addressing the amorphous content issue in quantitative phase analysis: the certification*

of NIST standard reference material 676a. Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 2011, 67.4: 357-367.

PŘÍLOHY

Příloha A

Záznam stanovení velikosti částic povrchově neupraveného ZnO.



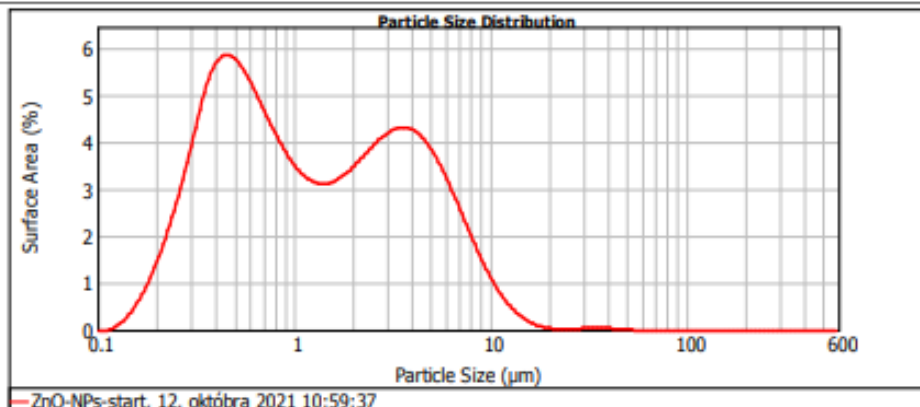
Result Analysis Report

Sample Name: ZnO-NPs-start	SOP Name: ZnO	Measured: 12. oktobra 2021 10:59:37
Sample Source & type: Works = M.Balaz	Measured by: Bures	Analysed: 12. oktobra 2021 10:59:38
Sample bulk lot ref:	Result Source: Measurement	

Particle Name: ZnO	Accessory Name: Scirocco 2000M	Analysis model: General purpose (fine)	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 2.003	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 1000.000 um	Obscuration: 0.83 %
Dispersant Name:	Dispersant RI: 1.000	Weighted Residual: 0.777 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0000 %Vol	Span : 4.926	Uniformity: 1.61	Result units: Surface
Specific Surface Area: 0.464 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 2.305 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 5.929 um	

d(0.1): 0.314 um d(0.5): 1.109 um d(0.9): 5.779 um



ZnO-NPs-start, 12. oktobra 2021 10:59:37

Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %
0.000	0.00	0.142	0.31	1.002	2.55	7.096	1.71	50.238	0.00	355.056	0.00
0.002	0.00	0.159	0.57	1.125	2.41	7.962	1.34	56.368	0.00	399.252	0.00
0.005	0.00	0.176	0.89	1.262	2.34	8.934	1.01	63.246	0.00	447.744	0.00
0.008	0.00	0.200	1.30	1.415	2.34	10.024	0.71	70.963	0.00	502.377	0.00
0.010	0.00	0.224	1.77	1.589	2.41	11.247	0.48	79.621	0.00	563.677	0.00
0.015	0.00	0.252	2.32	1.783	2.53	12.619	0.30	89.337	0.00	632.456	0.00
0.020	0.00	0.283	2.94	2.000	2.69	14.159	0.17	100.237	0.00	709.627	0.00
0.025	0.00	0.317	3.60	2.244	2.86	15.887	0.09	112.468	0.00	796.214	0.00
0.030	0.00	0.356	4.12	2.518	3.02	17.825	0.04	126.191	0.00	893.367	0.00
0.035	0.00	0.399	4.37	2.825	3.15	20.000	0.02	141.589	0.00	1002.374	0.00
0.040	0.00	0.446	4.40	3.170	3.23	22.440	0.02	158.866	0.00	1124.683	0.00
0.045	0.00	0.502	4.25	3.557	3.24	25.179	0.02	178.250	0.00	1261.915	0.00
0.050	0.00	0.564	3.98	3.991	3.17	28.251	0.03	200.000	0.00	1415.862	0.00
0.055	0.00	0.632	3.67	4.477	3.00	31.698	0.03	224.404	0.00	1588.656	0.00
0.060	0.00	0.710	3.33	5.024	2.76	35.566	0.03	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.065	0.00	0.796	3.02	5.637	2.44	39.805	0.02	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.070	0.02	0.893	2.75	6.325	2.09	44.774	0.02	316.979	0.00		
0.075	0.13	1.002	2.75	7.096	2.09	50.238	0.02	355.056	0.00		

Operator notes:

Příloha B

Záznam stanovení velikosti částic hrubě mletého ZnO.



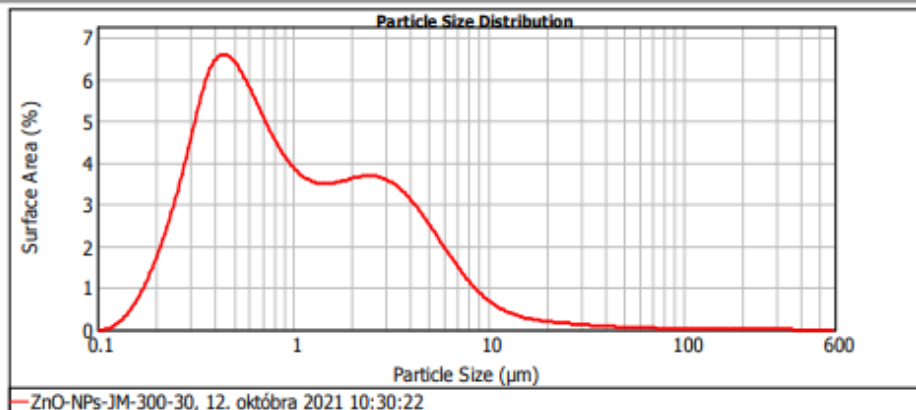
Result Analysis Report

Sample Name: ZnO-NPs-JM-300-30	SOP Name: ZnO	Measured: 12. oktobra 2021 10:30:22
Sample Source & type: Works - M.Balaz	Measured by: Bures	Analysed: 12. oktobra 2021 10:30:23
Sample bulk lot ref:	Result Source: Measurement	

Particle Name: ZnO	Accessory Name: Sciocco 2000M	Analysis model: General purpose (fine)	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 2.003	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 1000.000 um	Obscuration: 2.21 %
Dispersant Name:	Dispersant RI: 1.000	Weighted Residual: 0.204 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0001 %Vol	Span : 5.296	Uniformity: 2.14	Result units: Surface
Specific Surface Area: 0.465 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 2.303 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 22.765 um	

d(0.1): 0.296 um d(0.5): 0.864 um d(0.9): 4.871 um



Size (µm)	Surface In %	Size (µm)	Surface In %	Size (µm)	Surface In %	Size (µm)	Surface In %	Size (µm)	Surface In %	Size (µm)	Surface In %
0.020	0.00	0.142	0.39	1.002	2.84	7.096	0.99	50.238	355.656		
0.022	0.00	0.159	0.69	1.125	2.71	7.962	0.76	56.388	399.052		
0.025	0.00	0.178	0.89	1.262	2.71	8.934	0.80	63.246	447.744		
0.028	0.00	0.200	1.07	1.416	2.63	10.004	0.46	70.983	502.377		
0.032	0.00	0.224	1.53	1.589	2.66	11.247	0.36	79.621	563.677		
0.036	0.00	0.252	2.07	1.783	2.66	12.619	0.26	89.337	632.496		
0.040	0.00	0.283	2.71	2.000	2.70	14.159	0.26	100.237	709.627		
0.045	0.00	0.317	3.41	2.244	2.75	15.887	0.23	112.488	796.214		
0.050	0.00	0.356	4.16	2.518	2.77	17.825	0.19	126.191	893.367		
0.056	0.00	0.399	4.72	2.825	2.77	20.000	0.16	141.589	1002.374		
0.063	0.00	0.448	4.95	3.170	2.71	22.440	0.14	158.886	1124.683		
0.071	0.00	0.502	4.94	3.170	2.61	25.179	0.12	178.250	1261.915		
0.080	0.00	0.564	4.72	3.557	2.46	28.251	0.11	200.000	1415.892		
0.089	0.00	0.632	4.38	3.991	2.25	31.698	0.09	224.404	1588.656		
0.100	0.00	0.710	4.01	4.477	2.02	35.566	0.08	251.785	1782.502		
0.112	0.00	0.796	3.64	5.024	1.75	39.905	0.07	282.508	2000.000		
0.126	0.05	0.893	3.31	5.637	1.49	44.774	0.06	316.979			
0.142	0.18	1.002	3.04	7.096	1.23	50.238	0.05	355.656			

Operator notes:

Příloha C

Záznam stanovení velikosti částic jemně mletého ZnO.



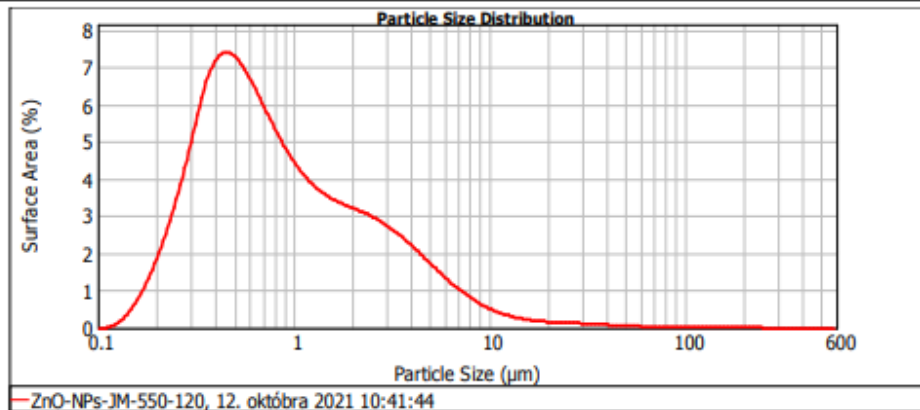
Result Analysis Report

Sample Name: ZnO-NPs-JM-550-120	SOP Name: ZnO	Measured: 12. oktobra 2021 10:41:44
Sample Source & type: Works - M.Balaz	Measured by: Bures	Analysed: 12. oktobra 2021 10:41:45
Sample bulk lot ref:	Result Source: Measurement	

Particle Name: ZnO	Accessory Name: Scirotco 2000M	Analysis model: General purpose (fine)	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 2.003	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 1000.000 um	Obscuration: 2.01 %
Dispersant Name:	Dispersant RI: 1.000	Weighted Residual: 0.713 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0001 %Vol	Span : 5.050	Uniformity: 2.07	Result units: Surface
Specific Surface Area: 0.556 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 1.925 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 18.591 um	

d(0.1): 0.288 um d(0.5): 0.726 um d(0.9): 3.956 um



Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %
0.020	0.00	0.142	0.41	1.002	3.23	7.096	0.69	50.238	0.04	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.73	1.125	2.99	7.962	0.55	56.368	0.03	399.052	0.00
0.025	0.00	0.176	1.15	1.262	2.80	8.934	0.44	63.246	0.02	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	1.66	1.416	2.66	10.024	0.35	70.963	0.02	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	2.26	1.589	2.55	11.247	0.27	79.621	0.02	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	2.96	1.783	2.47	12.619	0.22	89.337	0.02	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	3.74	2.000	2.39	14.159	0.18	100.237	0.02	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	4.57	2.244	2.30	15.887	0.15	112.468	0.02	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	5.22	2.518	2.20	17.825	0.13	126.191	0.01	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	5.53	2.825	2.08	20.000	0.12	141.589	0.01	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	5.57	3.170	1.93	22.440	0.11	158.866	0.01	1124.883	0.00
0.071	0.00	0.502	5.38	3.557	1.77	25.179	0.10	178.250	0.00	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	5.05	3.991	1.58	28.251	0.09	200.000	0.00	1415.892	0.00
0.089	0.00	0.632	4.67	4.477	1.39	31.698	0.08	224.404	0.00	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	4.26	5.024	1.20	35.596	0.08	251.785	0.01	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	3.87	5.637	1.01	39.905	0.07	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.04	0.895	3.52	6.325	0.84	44.774	0.06	316.979	0.00		
0.142	0.18	1.002		7.096		50.238	0.05	355.656	0.00		

Operator notes:

Příloha D

Srovnání záznamů stanovení velikosti částic s odlišnou povrchovou úpravou.



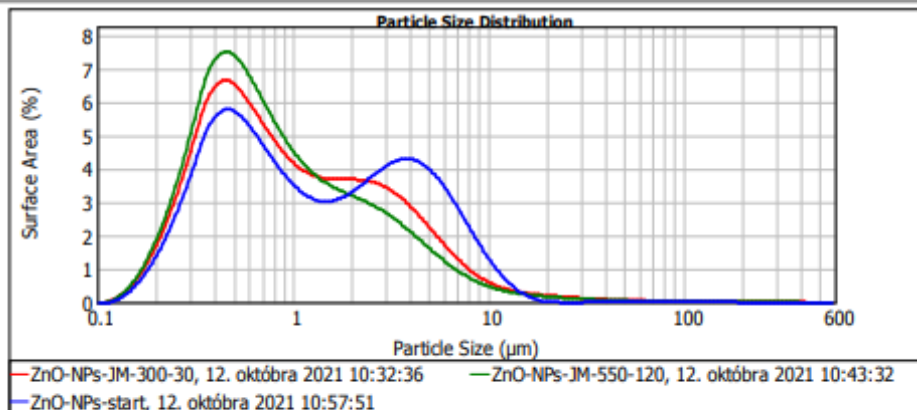
Result Analysis Report

Sample Name: ZnO-NPs-start	SOP Name: ZnO	Measured: 12. októbra 2021 10:57:51
Sample Source & type: Works - M.Balaz	Measured by: Bures	Analysed: 12. októbra 2021 10:57:52
Sample bulk lot ref:	Result Source: Measurement	

Particle Name: ZnO	Accessory Name: Sciocco 2000M	Analysis model: General purpose (fine)	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 2.003	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 1000.000 um	Obscuration: 1.17 %
Dispersant Name:	Dispersant RI: 1.000	Weighted Residual: 0.617 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0001 %Vol	Span : 5.053	Uniformity: 1.66	Result units: Surface
Specific Surface Area: 0.442 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 2.422 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 8.018 um	

d(0.1): 0.319 um d(0.5): 1.138 um d(0.9): 6.070 um



Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %	Size (um)	Surface In %
0.020	0.00	0.142	0.29	1.002	2.55	7.096	1.90	50.238	0.01	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.54	1.125	2.39	7.962	1.53	56.368	0.01	399.052	0.00
0.025	0.00	0.178	0.85	1.262	2.29	8.934	1.17	63.246	0.01	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	1.25	1.416	2.27	10.024	0.85	70.963	0.01	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	1.71	1.589	2.31	11.247	0.58	79.621	0.00	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	2.25	1.783	2.41	12.619	0.36	89.337	0.00	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	2.85	2.000	2.56	14.159	0.21	100.237	0.00	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	3.50	2.244	2.73	15.887	0.10	112.468	0.00	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	4.03	2.518	2.91	17.825	0.02	126.191	0.00	893.567	0.00
0.056	0.00	0.399	4.29	2.825	3.07	20.000	0.00	141.589	0.00	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	4.36	3.170	3.18	22.440	0.00	158.866	0.01	1124.663	0.00
0.071	0.00	0.502	4.23	3.557	3.24	25.179	0.00	178.250	0.00	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	4.00	3.991	3.21	28.251	0.00	200.000	0.00	1415.892	0.00
0.089	0.00	0.632	3.70	4.477	3.09	31.696	0.00	224.404	0.00	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	3.37	5.024	2.88	35.986	0.01	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	3.06	5.637	2.61	39.905	0.02	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.01	0.893	2.78	6.325	2.27	44.774	0.02	316.979	0.00		
0.142	0.12	1.002		7.096		50.238	0.02	355.656	0.00		

Operator notes:

ÚDAJE PRO DATABÁZI KNIHOVNY

Název práce	Inkorporace nanostrukturního ZnO při emulzní polymeraci
Autor práce	Martin Tázlar
Obor	Technologie výroby a zpracování polymerů
Rok obhajoby	2023
Vedoucí práce	doc. Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Konzultant práce	RNDr. Matej Baláž, Ph.D.
Anotace	<p>Tato diplomová práce obsahuje stručnou literární rešerši na téma vodných akrylových polymerních disperzí připravených technikou emulzní polymerace. Teoretická část se také věnuje tvorbě latexového filmu a iontovému síťování vzhledem k inkorporaci nanostrukturního oxidu zinečnatého. V rámci zamýšlené aplikace připravených latexů je v teoretické části popsáno využití vodných polymerních disperzí v oboru nátěrových hmot a rešerše je zakončena kapitolou o bližší charakteristice oxidu zinečnatého. Experimentální část se zabývá přípravou vodných polymerních disperzí na bázi akrylových monomerů s odlišnou velikostí a obsahem inkludovaného nanostrukturního oxidu zinečnatého. Základní vlastnosti latexů byly vyhodnoceny zejména po stránce jejich stability a reálného obsahu inkludovaného nanostrukturního oxidu zinečnatého. U jejich nátěrových povlaků byly posouzeny lakařské vlastnosti a velký důraz byl kladen na jejich antimikrobiální účinnost v souvislosti s obsahem a velikostí částic inkludovaného oxidu zinečnatého.</p>
Klíčová slova	emulzní polymerace, koloidní stabilita, antimikrobiální účinek, ZnO, iontové síťování