

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2015

Barbora Lucká

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Samosíťující vodné disperze připravené emulzní polymerací

Barbora Lucká

Bakalářská práce

2015

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

**Self-crosslinkable aqueous dispersions prepared by emulsion
polymerization**

Barbora Lucká

Bachelor thesis

2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Barbora Lucká**
Osobní číslo: **C12044**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Samosíťující vodné disperze připravené emulzní polymerací.**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši na téma: samosíťující vodné disperze a emulzní polymerace.
2. Připravte modelové akrylátové disperze technikou emulzní polymerace. Jako výchozí monomery použijte methylnethakrylát, butylakrylát, kyselinu methakrylovou a diacetónakrylamid.
3. Vyhodnořte základní vlastnosti připravených vzorků kopolymerních disperzí (obsah sušiny, velikost částic, obsah koagulátu, pH, viskozitu, teplotu skelného přechodu).
4. Vyhodnořte filmotvorné vlastnosti latexů. Zhotovte nátěrové povlaky a posuďte jejich vizuální charakter, mechanické vlastnosti a chemickou odolnost.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE


Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jana Machotová, Ph.D.

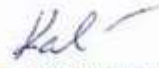
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **12. prosince 2014**

Termín odevzdání bakalářské práce: **17. července 2015**


prof. Ing. Petr Ločáček, DrSc.
děkan

LS.


prof. Ing. Andřea Kalendová, Dr.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 11. února 2015

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 13. 7. 2015

Barbora Lucká

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí své bakalářské práce, Ing. Janě Machotové, Ph.D., za odborné vedení, ochotu, pomoc a poskytnutí cenných rad při tvorbě této práce.

Velké poděkování patří i mé rodině a přátelům za jejich podporu při mém studiu na vysoké škole.

Anotace

Součástí této bakalářské práce je literární rešerše na téma přípravy kopolymerů metodou radikálové emulzní polymerace, která se zabývá i studiem tvorby nátěrových filmů s využitím samosíťujících systémů a popisem strukturovaných mikrogelových částic typu core-shell. Výchozí monomery použité k přípravě vodných core-shell disperzí byly methylmethakrylát, butylakrylát, kyselina methakrylová a diacetonakrylamid. Jednotlivé disperze se lišily složením monomerů. Zhotovené disperze byly sesíťovány pomocí dihydrazidu kyseliny adipové. U připravených latexů byly vyhodnoceny základní vlastnosti – sušina, pH, viskozita a teplota skelného přechodu. Z latexů byly vytvořeny nátěrové povlaky, u kterých byly sledovány fyzikálně-mechanické vlastnosti a chemická odolnost.

KLÍČOVÁ SLOVA:

emulzní polymerace, core-shell latex, samosíťující systém, diacetonakrylamid, dihydrazid kyseliny adipové, filmotvorné vlastnosti

Annotation

This bachelor thesis includes a literary background research on the topic of the preparation of copolymer dispersion systems prepared by emulsion radical polymerization, which also includes mechanism of film-formation, description of self-crosslinkable systems and structured core-shell microgel particles. Initial monomers used for the preparation of aqueous core-shell dispersions were methyl methacrylate, butyl acrylate, methacrylic acid and diacetone acrylamide. Individual dispersions differed in composition of monomers. All the dispersions were crosslinked using adipic acid dihydrazide. Basic properties of the latexes such as dry matter, pH, viscosity and glass transition temperature were evaluated. Coating films were prepared in order to observe physical-mechanical qualities and chemical resistance.

KEY WORDS:

emulsion polymerization, core-shell latex, self-crosslinkable systém, diacetone acrylamide, adipic acid dihydrazide, film-forming properties

Obsah

1. Úvod	11
2. Teoretická část.....	12
2.1 Samosíťující vodné disperze	12
2.1.1 Reakce karbonylu s hydrazidem	12
2.1.2 Kondenzace siloxanu	15
2.2 Core-shell disperze	16
2.3 Radikálová polymerace	17
2.3.1 Iniclace.....	17
2.3.2 Propagace.....	18
2.3.3 Terminace	18
2.3.4 Přenos	18
2.4 Emulzní polymerace	20
2.4.1 Emulgátory	20
2.4.2 Mechanismus emulzní polymerace.....	22
2.4.2.1 Micelární teorie	22
2.4.2.2 Teorie homogenní nukleace	23
2.4.2.3 Další mechanismy emulzní polymerace.....	24
2.4.3 Způsob provedení emulzní polymerace	24
2.5 Tvorba filmů z polymerních disperzí	25
3. Experimentální část	27
3.1 Seznam použitých chemikálií a přístrojů	27
3.1.1 Monomery.....	27
3.1.2 Komerční samosíťující vodné disperze	28
3.1.3 Použité přístroje	29
3.2 Postup syntézy latexů	30
3.3 Příprava samosíťujících latexů a nátěrových filmů	33
3.4 Tvorba nátěrových filmů a stanovení jejich vlastností.....	34
3.5 Použité metody	34
3.5.1 Stanovení obsahu sušiny.....	34
3.5.2 Stanovení pH	35
3.5.3 Stanovení velikosti částic	35
3.5.4 Stanovení zdánlivé viskozity dle Brookfielda	35
3.5.5 Stanovení minimální filmotvorné teploty.....	36
3.5.6 Stanovení tloušťky filmů	36
3.5.7 Stanovení lesku filmů	36

3.5.8	Stanovení tvrdosti filmů kyvadlem.....	37
3.5.9	Stanovení povrchové tvrdosti filmů tužkami.....	37
3.5.10	Stanovení přilnavosti filmu mřížkovou zkouškou	38
3.5.11	Methylethylketonová zkouška.....	38
3.5.12	Stanovení absorpce vody.....	39
3.5.13	Stanovení teploty skelného přechodu.....	39
3.5.14	Tahová zkouška	39
4.	Výsledky a diskuze	40
4.1	Hodnocení vodných disperzí	40
4.2	Hodnocení nátěrových filmů	41
4.2.1	Tvrdost nátěrových filmů měřená kyvadlem	42
4.2.2	Absorpce vody	44
4.2.3	Tahové vlastnosti	45
5.	Závěr.....	47
6.	Literatura	48

1. Úvod

Dnešní doba klade vysoké nároky na vlastnosti povlaků. Udržitelnost, náklady, vliv na životní prostředí, bezpečnost a zdravotní aspekty jsou vysokými prioritami v průmyslu i ve výrobních společnostech. Vodní koloidní polymery (tj. latexy) představují slibnou alternativu k systémům na bázi rozpouštědla v nátěrových aplikacích. Využívají se také jako lepidla, ve stavebnictví, při výrobě textilií a papíru.

Jejich syntéza probíhá radikálovým mechanismem v heterogenním prostředí a je technologicky na velmi vysoké úrovni. Velký rozvoj emulzní polymerace nastal ve čtyřicátých letech 20. století, z důvodu nedostatku přírodního kaučuku. V současnosti stále probíhají výzkumy zaměřené na průběh syntéz, který jak známo ovlivňuje základní vlastnosti disperzí, s cílem zlepšit jejich aplikační charakteristiky.

Předmětem této bakalářské práce byla příprava a studium vlastností samosíťujících polyakrylátových vodných disperzí typu core-shell.

2. Teoretická část

2.1. Samosít'ující vodné disperze

Polyakrylátové latexy (PA) mají vynikající stabilitu, odolnost vůči povětrnostním podmínkám, vodě, chemikáliím, a dobrém adhezni vlastnosti, díky čemuž jsou používány v široké škále povlaků. Všechny tyto kladné vlastnosti jsou zapříčiněny vysokou molekulovou hmotností latexů. Nicméně mají také zásadní nedostatky. Vady povrchu, lepivost při vysoké teplotě a křehnutí při nízké teplotě omezují jejich další aplikace v nátěrových hmotách v důsledku termoplastické povahy nezesíťovaných latexů.

Pro překonání těchto nedostatků byly vyvinuty různé síťovací metody. Začlenění síťující chemie je u nátěrových povlaků uznáváno jako obzvláště účinný prostředek ke zvýšení mechanické pevnosti, chemické stálosti, a odolnosti proti rozpouštědlům [1].

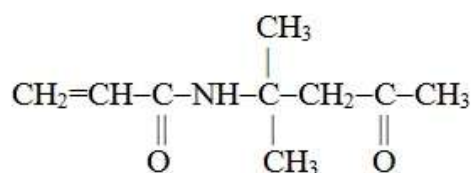
2.1.1 Reakce karbonylu s hydrazidem

V poslední době se hojně využívá systém založený na reakci karbonylové skupiny ukotvené na polymerní kostře s dihydrazidem. Je-li dihydrazid začleněn do vodné fáze latexu, nabízí tato keto-hydrazinová reakce nejvýznamnější výhodu rychlé reakce při teplotě okolí k zesíťení v funkcionalizovaných PA. Tato reakce je dehydratační, tím pádem je její rovnováha posunuta směrem k produktům vlivem ztráty vody. Díky tomu je možné připravit jednokomponentní nátěrový systém, v němž dojde k zesíťení až po odpaření velké části vody při procesu tvorby nátěrového filmu [1].

Kromě toho je aplikování konceptu polymerní částicové heterogenity také účinným prostředkem k vytvoření nových a vylepšených materiálů z polymerních latexů. Například použitím core-shell částic je možno vyrobit pojiva s vysokou odolností proti slepování a nízkou minimální filmotvornou teplotou (MFFT).

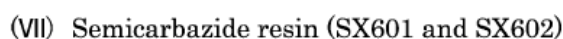
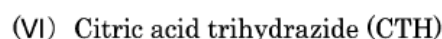
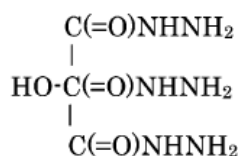
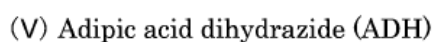
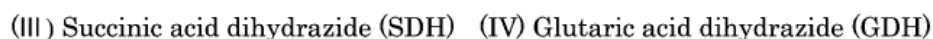
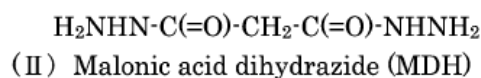
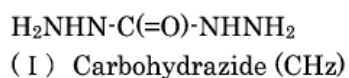
V této práci se vyskytují core-shell latexy obsahující na hlavním polymerním řetězci diacetonakrylamid (DAAM, obrázek 1), který při aplikaci nátěrového povlaku reaguje s dihydrazidem kyseliny adipové (ADH). ADH je difunkční síťovadlo získané z reakce kyseliny adipové s hydrátem hydrazinu. Jedná se o sloučeninu rozpustnou ve vodě, s nízkou toxicitou. Tyto vlastnosti činí ADH vhodným síťujícím prostředkem pro moderní vodné

samosít'ující systémy, které jsou šetrné k životnímu prostředí a bezpečné z hlediska použití i aplikace [2].



Obrázek 1 Diacetonakrylamid

Kromě dihydrazidu kyseliny adipové lze jako síťovadla použít také karbohydrazid (CHz), dihydrazid kyseliny malonové (MDH), dihydrazid kyseliny jantarové (SDH), dihydrazid kyseliny glutarové (GDH), trihydrazid kyseliny citronové (CTH), nebo semikarbazidové pryskyřice (SX601 a SX602) [3]. Jejich vzorce jsou uvedeny na Obrázku 2.



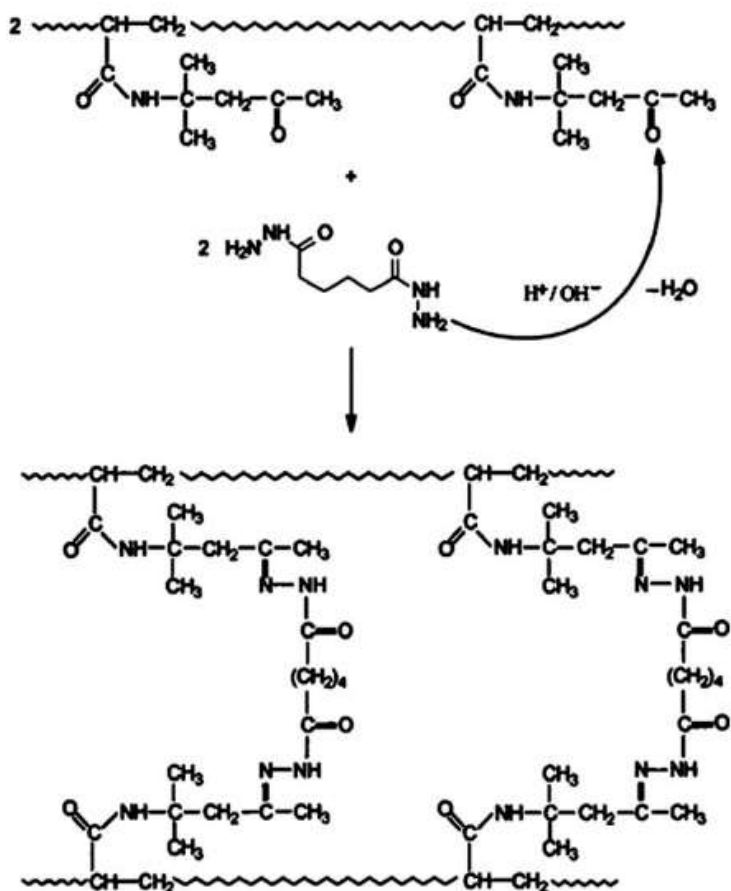
Obrázek 2 Příklady síťovadel [3]

DAAM představuje nositele karbonylové skupiny, a jeho procentuální zastoupení v latexu ovlivňuje finální konverzi kopolymerace a stabilitu latexu. Například u kopolymerů fluorovaných akrylátů s DAAM roste konverze do 9 hm. % DAAM v kopolymeru, při vyšším už množství klesá [4].

Dalšími nositeli karbonylové skupiny mohou být např. akrolein, formylstyren, vinylalkylketony se 4 – 7 atomy uhlíku, jako je například vinylmethylketon, vinylethylketon nebo vinylbutylketon, diacetonakrylát, acetonitrilakrylát, diacetonmethakrylát a další [5].

Nejvíce používaným poměrem pro množství síťujících hydrazinových skupin ku množství v kopolymeru obsažených karbonylových skupin je 0,5 – 1,5 [5]. Keto-hydrazinová síťovací reakce je kysele katalyzovaná, proto je nezbytné, aby pH latexu dosahovalo hodnoty 8 – 9. Úprava pH se většinou provádí přidávkem vodného roztoku amoniaku. Latex je pak stabilní při skladování. Je ale nutné dát si pozor na to, že je-li disperze vystavena vzdušnému prostředí, může amoniak vytékat a klesne-li hodnota pH pod 6,5, dochází k rychlé koagulaci systému. Čím rychleji amoniak vytéká, tím vyšší je rychlost síťovací reakce.

Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím rychlost síťování je teplota. Platí, že při vyšší teplotě lze dosáhnout vysoké konverze v kratším čase než při teplotě nižší. Např. při 90°C je možné dosáhnout 90% konverze za 1 den, zatímco probíhá-li konverze za laboratorní teploty, musíme si počkat 4 dny [6].

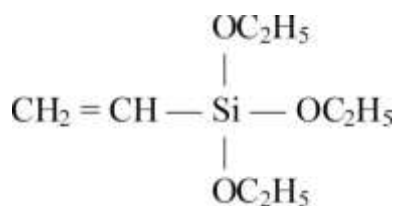


Obrázek 3 Schéma samosíťující reakce DAAM s ADH [7]

Metoda síťování pomocí reakce karbonylu s hydrazidem překonala nedostatky nezesíťených polyakrylátových latexů. Nátěry mají vynikající mechanické vlastnosti a nízkou tepelnou citlivost. Ukázalo se, že s použitím tohoto typu chemického síťování se zvyšuje reálná i imaginární složka modulu pružnosti v tahu [8]. Dále toto síťování snižuje hodnotu minimální filmotvorné teploty a naopak zvyšuje absorpci vody do nátěru, vzhledem k polaritě hydrazinových a karbonylových skupin [2].

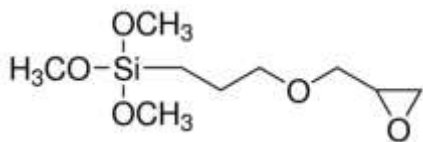
2.1.2 Kondenzace siloxanu

Latex připravený touto metodou síťování se může získat emulzní polymerací methoxysilanového funkčního monomeru. Methoxysilanová skupina je náchylná k hydrolyze a v průběhu emulzní polymerace se mění na silanol. Když býval prakticky k dispozici pouze methoxysilanový funkční monomer, bylo obtížné vytvořit vysoce funkční latex, protože docházelo ke kondenzaci silanolu v průběhu emulzní polymerace. Nicméně s příchodem nových monomerů obsahujících alkoxysilanovou skupinu, která je méně aktivní díky objemné alkylové skupině, je dnes již možné syntetizovat vysoce funkční latexy [2]. Jedním ze zástupců, který je schopen tvořit filmy, je vinyltriethoxysilan (VTES, obrázek 4) [9]. Tvrdnutí tohoto latexového pojiva je tak pomalé, že dokonce i za použití katalyzátorů je důkaz o vzniku sítě pozorován až po 1 týdnu.



Obrázek 4 Vinyltriethoxysilan

Další způsob přípravy alkoxysilanového latexu je přidání sloučeniny, která má epoxidovou i alkoxysilanovou skupinu do předem vytvořeného latexu, který má karboxylové skupiny. Příkladem je (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilan uvedený na obrázku 5 [2].



Obrázek 5 (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan

Přidání siloxanů jako komonomerů při emulzní polymeraci umožňuje odstranit některé nedostatky klasických polyakrylátových latexů, jako je špatná odolnost proti povětrnosti a vodě. Zesítené filmy core-shell částic mají při obsahu 5 % a 7,5 % VTES zvýšenou tepelnou stabilitu, lepší mechanické vlastnosti, větší kontaktní úhel, vyšší odolnost proti absorpci vody a nižší povrchové napětí [10].

2.2 Core-shell disperze

Jedná se o polymerní systémy, které obsahující částice o průměru v řádu desítek až stovek nanometrů. Jejich příprava probíhá často procesem emulzní polymerace skládajícího se ze dvou fází. V první fázi dochází k přípravě zárodků částic, v druhé fázi systém polymeruje již v přítomnosti zárodků za vzniku struktury core-shell. Výsledný core-shell latex je tvořený jádrem (core) z prvotně polymerovaných složek a obalem (shell) z druhotně polymerovaných složek.

Takto vytvořené latexy mají několik možných struktur:

- a) anorganické jádro tvořené oxidem křemičitým, nanočásticemi kovů nebo oxidů, pokryté polymerním povlakem,
- b) polymerní jádro s jiným polymerem tvořící povlak,
- c) anizometrická, hvězdicovitá anebo úplně nepravidelná jádra [11,12].

Core-shell disperze lze dělit také podle toho, zda mají či nemají povahu tzv. hydrogelů. Hydrogel je hydrofilní síť polymerních řetězců složená buď z hydrogelového obalu, který obklopuje nehydrogelové jádro anebo ze zcela hydrogelového jádra i obalu. Výhodou těchto systémů je jejich zvýšená stabilita a lepší fyzikální vlastnosti. Při tvorbě hydrogelů se specifickými vlastnostmi je třeba dávat pozor na kontrolu parametrů jako je např. velikost, hustota zesítení nebo začlenění funkčních skupin v jádru i obalu. Hydrogely nacházejí využití hlavně ve speciálních biomedicínských aplikacích.

Zástupci core-shell disperzí, které nemají povahu hydrogelů, jsou hybridní organicko-anorganické latexy a monomolekulárními systémy.

Hybridní organicko-anorganické částicové systémy, nazývané také hybridními nanočásticemi, mají potenciál při výrobě nových materiálů pro zařízení emitující světlo a kvantové tečky, fotodetektory, solární články atd. Core je zde tvořen polymerem, surfaktantem a jiným kopolymerem. Shell tvoří částice kovů, oxidů kovů, kovových chalkogenidů a oxid křemičitý.

Monomolekulární systémy neboli monomolekulární micely, jsou sesítěné systémy obsahující amfifilní blokové nebo roubované polymery, ve kterých jsou hydrofobní a hydrofilní segmenty kovalentně svázané s dendritickým nebo hypersesítěným jádrem. Monomolekulární částice vykazují micelární chování jako jedna molekula. Mají potenciál v nanotechnologii a biomedicínálních aplikacích například jako nosiče léčiv [13].

2.3 Radikálová polymerace

Radikálová polymerace je specifickým případem řetězových reakcí [14]. Nenasycené sloučeniny mají díky dvojným vazbám schopnost reagovat radikálovým mechanismem. Dvojná vazba je sestavena ze dvou elektronových párů. První pár tvoří pevnou vazbu σ a druhý pár labilnější vazbu π . Elektrony σ jsou umístěny uvnitř vazby, zatímco elektrony π se nacházejí na vnější straně vazby, a proto π elektrony velmi snadno vstupují do chemických reakcí. Při radikálové polymeraci je aktivním centrem částice s nepárovým elektronem – volný radikál. Radikály ochotně reagují s dvojnou vazbou molekuly monomeru. Získávají se fotolytickým nebo termickým štěpením dvojných vazeb monomerů, nebo tepelnou dekompozicí některých termolabilních látek. Mechanismus radikálové polymerace se skládá ze třech základních částí: iniciace, propagace a terminace [15].

2.3.1 Iniciace

Proces zahrnuje rozpad iniciátoru a vlastní iniciační reakci, kde dochází k napadení molekuly monomeru primárním radikálem. Iniciace je energeticky náročná, a proto je nejpomalejším krokem [16].

2.3.2 Propagace

Propagace je interakce volného radikálu s dalším monomerem, Jeden elektron dvojné vazby monomeru vytvoří pár s nepárovým elektronem volného radikálu za vzniku kovalentní vazby. Druhý elektron z dvojné vazby se posune na koncový atom a ten se tak stane novým volným radikálem. Tím dochází k posunu aktivního centra na připojený monomer, jenž je schopen adovat další monomer a tento proces se dále opakuje.

Počet propagačních kroků se pohybuje v řádu stovek až několika tisíců. Proces probíhá velmi rychle za uvolňování enthalpie [17].

2.3.3 Terminace

Terminace je posledním krokem polymerační reakce, který může probíhat dvěma způsoby: rekombinací a disproportionací.

Při rekombinaci dochází ke střetu dvou radikálů, které mezi sebou vytvoří vazbu a tak vznikne nová makromolekula.

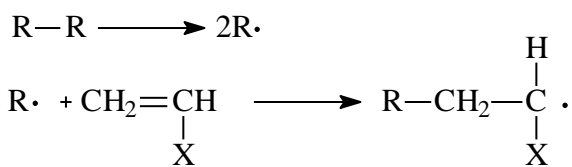
Při disproportionaci je přenášen vodík z jednoho řetězce na druhý a dojde ke vzniku dvou makromolekul [18].

2.3.4 Přenos

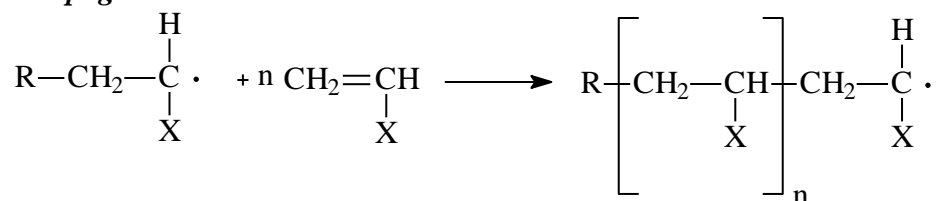
Přenosové neboli transferové reakce jsou reakcemi volného radikálu s jinou neaktivní látkou, při nichž se přenáší aktivní centrum radikálu na tuto látku a nový radikál je schopen znovu iniciovat polymeraci [17].

Přenos může probíhat na různé molekuly: monomer, iniciátor, polymer, rozpouštědlo, inhibitor, retardér, či jinou záměrně zvolenou látku, která je nazývána regulátorem molekulové hmotnosti. Přenos na polymer může vést k větvení makromolekul, což způsobí zvýšení molekulové hmotnosti. Jakmile dojde k přenosu na retardér, vzniká nový stabilnější radikál, který je tedy méně reaktivní a způsobuje zpomalení polymerační reakce. Při přenosu na inhibitor vzniká velmi stabilní, nereaktivní radikál, který způsobuje úplné zastavení polymerační reakce.

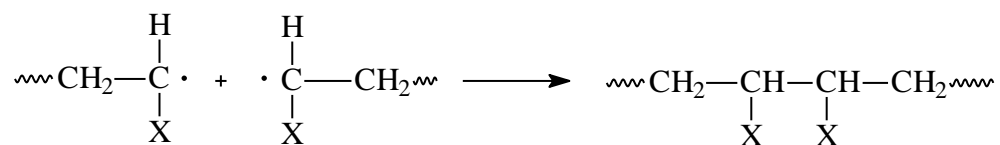
Iniciace:



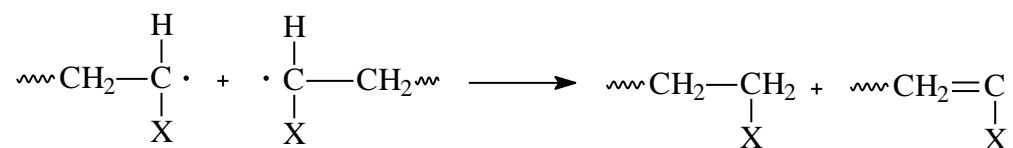
Propagace:



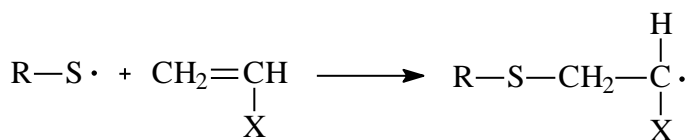
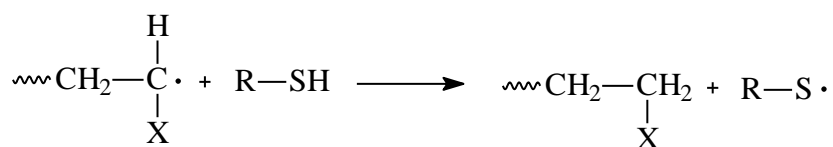
Terminace rekombinací:



Terminace disproportionací:



Přenosová reakce:



Obrázek 6 Schematický průběh jednotlivých kroků polymerace probíhající radikálovým mechanismem

2.4 Emulzní polymerace

Emulzní polymerace je způsob přípravy polymerních látek specifickým mechanismem, jímž vznikají velmi stabilní disperze polymeru ve vodě. Z chemického hlediska je emulzní polymerace speciálním případem polymerace radikálové. Je definována jako děj, při kterém je monomer emulgován ve vodné fázi za pomoci emulgátorů (tenzidů) a radikálovou polymerací je přeměněn na polymer, přičemž polymerující systém neztrácí povahu emulze. Produktem je latex – disperze kulovitých částic polymeru, jejichž velikost se pohybuje v desítkách až stovkách nanometrů. Částice latexu jsou v dispergovaném stavu stabilizovány emulgátory nebo ochrannými koloidy, jež jsou adsorbovány na jejich povrchu.

Podmínkou emulzní polymerace je, že monomery musí být nerozpustné (popř. velmi málo rozpustné) v disperzním prostředí, kterým je většinou voda. Poměrně složitý polymerační systém se skládá z těchto složek:

- a) disperzní prostředí (voda)
- b) monomer, směs monomerů
- c) iniciátor
- d) emulgátor
- e) další pomocné látky (ochranné koloidy, modifikátory, pufry)

Iniciátory musí být rozpustné v disperzním prostředí a naopak nerozpustné v monomeru. Používají se disociační nebo redox iniciátory. Disociační iniciátory jsou termolabilní látky, které se při vyšších teplotách rozkládají na radikály. Jedná se o např. azolátky, peroxidy, peroxodisírany. Při emulzních polymeracích jsou nejčastějšími peroxodisíran draselný či amonný. Redoxní iniciační systémy jsou složené z oxidační složky – peroxodisíranu, organického peroxidu nebo anorganického peroxidu vodíku, a redukční složky – alkalického siřičitanu, disiřičitanu nebo dithioničitanu [15,17].

2.4.1 Emulgátory

Emulgátory nazývané též surfaktanty nebo tenzidy, snižují povrchové napětí kapalin a také mezifázové napětí mezi dvěma navzájem nemísitelnými kapalinami. Při emulzní polymeraci mají dvě funkce. Za prvé zprostředkovávají interakci radikálů iniciátoru s monomerem a za druhé stabilizují vzniklou polymerní disperzi.

Molekula emulgátorů je složena z polární (hydrofilní) a nepolární (hydrofobní) části. O takovýchto látkách říkáme, že mají amfifilní charakter. Polární část je více či méně rozpustná ve vodě, zatímco nepolární není ve vodě rozpustná vůbec. Amfifilní charakter se tedy projeví ve vodném prostředí [15].

Emulgátory lze dělit podle náboje disociované povrchově aktivní části molekuly na:

- a) anionaktivní – estery vyšších mastných kyselin (mýdla), soli sulfokyselin,
- b) kationaktivní – kvartérní amoniové soli,
- c) neionogenní – vysokomolekulární alkoholy s polyethylenoxidovými skupinami v řetězci.

Při emulzní polymeraci se často používá směs emulgátorů anionaktivních a neionogenních. Anionaktivní jsou účinné pro nukleaci a stabilizaci částic. Neionogenní jsou používány jako pomocné emulgátory, protože jsou méně účinné a jejich použití vede k vysoké distribuci částic.

Je-li v systému mnohem více povrchově aktivní látky, než kolik lze umístit na daném fázovém rozhraní, dochází k orientaci molekul aktivní látky tak, že se shlukují hydrofobní části a tím se vytváří základní koloidní útvar, tzv. micela. Micely jsou tvořeny hydrofobním jádrem a hydrofilními skupinami orientovanými do vodného prostředí. Velikost a tvar micel závisí na množství přidaného emulgátoru, při nízké koncentraci vznikají malé kulovité micely, s rostoucí koncentrací se zvětšují a protahují. Minimální koncentrace emulgátoru, při níž je patrná tvorba micel je označována jako kritická micelární koncentrace (CMC – critical micellar concentration). V praxi bývá koncentrace emulgátoru 2 – 5 %, což je množství vysoce přesahující CMC, proto aby většina emulgátoru byla v micelách [19].

Velmi důležitou vlastností emulgátorů je schopnost solubilizace, tj. schopnost molekuly látky nerozpustné ve vodě (což je většina používaných monomerů) spontánně vstupovat do zředěného vodného roztoku emulgátoru za vzniku termodynamicky stabilního roztoku. Solubilizací dochází k vytvoření center, ve kterých se mohou rozpustit velká množství ve vodě nerozpustných látek. Rozlišujeme tři typy solubilizace:

- a) nepolární-nepolární – solubilizovaná látka je rozpuštěna uvnitř micely,
- b) polárně-nepolární – solubilizovaná látka je v micelě orientována stejně jako emulgátor, polární část látky se ukládá v rovině hydrofilní oblasti a nepolární část v rovině hydrofobní oblasti,

- c) adsorpční – solubilizovaná látka neproniká do nitra micel, ale je adsorbována na jejich polárním povrchu [15].

2.4.2 Mechanismus emulzní polymerace

Je známo několik modelů pro popis mechanismů emulzní polymerace např.: vstup volného radikálu do micely, homogenní nukleace oligomerního radikálu ve vodném prostředí nebo z mikro kapek monomerní emulze. Ani jeden z nich ale není schopný dokonale vysvětlit veškeré jevy spojené se změnami jednotlivých komponent a podmínek polymerace. Povaha monomerů je hlavním kritériem ovlivňujícím použitelnost jednotlivých modelů. Monomery dělíme na:

- a) nerozpustné ve vodě,
- b) částečně rozpustné ve vodě, jejichž polymery jsou ve vodě nerozpustné,
- c) částečně rozpustné ve vodě, jejichž polymery mají hydrofilní charakter,
- d) rozpustné ve vodě, jejichž polymery jsou rovněž rozpustné ve vodě, nebo v ní bobtnají [15].

Vznik částic při emulzní polymeraci obsahuje tři stádia – stádium nukleace částic, růstu částic a dokončení polymerace uvnitř částic. Tato stádia probíhají současně, tím pádem růst částice začíná již ve chvíli její nukleace. Původní teorie předpokládaly, že místem polymerace a tvorby částic jsou emulgované kapky monomeru, což bylo vyvráceno faktem, že latexové částice jsou o mnoho menší (100 – 10000×) než emulgované kapky monomeru. Vzniklý systém může být jak monodisperzní, tak s širokou polydisperzitou [20].

Při konvenční emulzní polymeraci probíhají níže uvedené mechanismy současně, ale v převážné většině případů převažuje pouze jeden typ mechanismu [14]. Micelární teorie se uplatňuje u monomerů s minimální rozpustností ve vodě, teorie homogenní nukleace naopak u monomerů ve vodě vysoce rozpustných.

2.4.2.1 Micelární teorie

První člověk, který předložil obecnou teorii průběhu emulzní polymerace, byl americký chemik William Draper Harkins [19]. Podle Harkinsova modelu je polymerační reakce zahajována průnikem primárního radikálu do micel nasycených monomerem, kde dochází k iniciaci. Polymerací se micely mění v polymer-monomerní částice a jejich velikost se zvětšuje. Micely, ve kterých ještě nedošlo k polymeraci, slouží jako zdroj monomerů a emulgátorů pro rostoucí částice. Po zániku všech micel dochází k ukončení nukleace, a

polymerace v další fázi probíhá pouze v polymer-monomerních částech. Zvyšováním koncentrace emulgátoru vzrůstá počet micel a tedy i počet částic vytvořených na začátku polymerace. Tím dochází ke zmenšení velikosti polymerních částic [15].

Tuto teorii potvrdili Smith a Ewart a obohatili ji o předpoklad, že všechny radikály vzniklé rozkladem iniciátoru vnikají do micel emulgátoru a zahajují polymeraci.

Další zdokonalení teorie provedl Gardon [21], když rozdělil průběh emulzní polymerace do třech fází:

1. fáze – nukleací vznikají částice, jejichž počet v průběhu polymerace narůstá. Konec této fáze nastává tehdy, kdy už nejsou v systému přítomny žádné micely, a veškerý emulgátor je adsorbován na povrchu polymer-monomerních částic,

2. fáze – průběh polymerace se vyznačuje konstantním počtem částic a spotřebováváním emulgovaných kapek monomeru v systému,

3. fáze – končí spotřebováváním emulgovaných monomerů, polymerace se dokončí spotřebováváním monomerů v polymer-monomerních částech.

2.4.2.2 Teorie homogenní nukleace

Mechanismus této teorie je založen na znalosti toho, že při polymeraci částečně vodorozpustných monomerů vznikají v počáteční fázi polymerace oligomerní volné radikály rozpustné ve vodě, které rostou až do dosažení kritické velikosti, kdy se vysrážejí za vzniku primárních částic [22].

V dalších fázích vznikající oligomerní radikály se mohou účastnit polymerace dvěma způsoby:

- a) rostou za vzniku samostatných částic,
- b) jsou pohlcovány již existujícími částicemi.

Čím vyšší je počet primárních částic, tím vzrůstá i pravděpodobnost jejich srážky, až nakonec jsou všechny oligomerní radikály pohlcovány již existujícími primárními částicemi a nové částice už nevznikají.

Při praktickém provedení emulzní polymerace probíhají oba mechanismy současně. O tom, který dominuje, rozhoduje míra rozpustnosti monomeru ve vodě, a také koncentrace emulgátoru, potažmo tedy přítomnost a koncentrace micel.

2.4.2.3 Další mechanismy emulzní polymerace

Existuje řada dalších modelů popisujících mechanismus emulzní polymerace, mimo ty uvedené výše, pro ty je však už vyžadována existence velmi specifických podmínek, např. miniemulzní polymerace probíhající v mikrokapkách monomeru, který je emulgován v přítomnosti relativně velkých koncentrací tenzidů a kosolventů. Nebo systémy obsahující monomer, jehož polymer je nerozpustný ve vlastním monomeru u teorie polymerace na fázovém rozhraní [22].

2.4.3 Způsob provedení emulzní polymerace

Z technologického hlediska emulzní polymerace může být prováděna vsádkově, kontinuálně a nejčastěji semikontinuálně. Podle teploty varu monomerů rozlišujeme provedení emulzní polymerace za atmosferického nebo zvýšeného tlaku. Nejstarším způsobem provedení emulzní polymerace je vsádkové provedení [20].

Do míchaného reaktoru je najednou předložena voda, monomer, emulgátor a iniciátor. Nepochází zde k přidavku žádných dalších komponent. Nevýhodou je nemožnost přípravy kopolymerů z monomerů značně se lišících relativními reaktivitami a polaritou [15].

Při semikontinuální emulzní polymeraci se monomer a veškeré komponenty dávkují kontinuálně, většinou po dobu několika hodin. Bylo zjištěno, že i přes rozdílnou reaktivitu monomerů a rozdílnou rovnovážnou koncentraci volných monomerů v reaktoru, vzniká polymer, který má stejné složení, jako je složení vstupujících monomerů a to kdykoli v průběhu polymerace. Polymeraci lze rovněž provádět násadovým nebo beznásadovým způsobem [20].

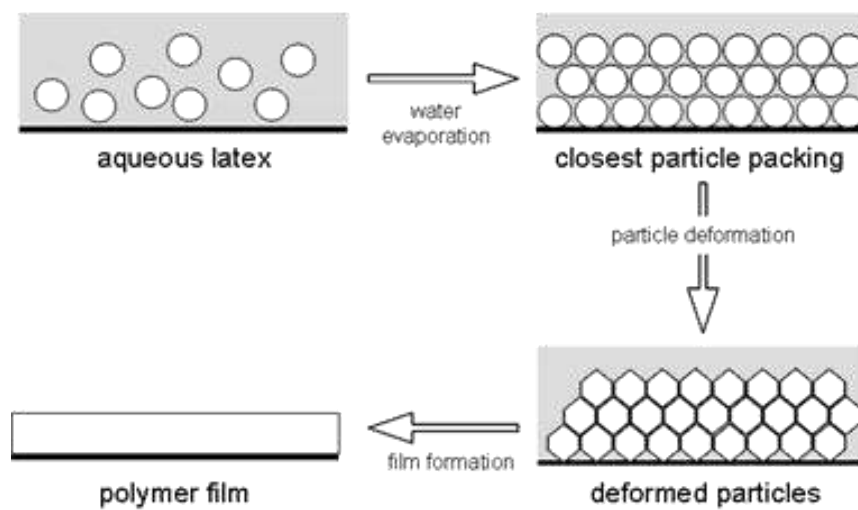
V porovnání se vsádkovou polymerací lze semikontinuální polymerací připravit relativně homogenní emulze kopolymerů s vysokým obsahem sušiny, strukturovanými částicemi a kopolymerem z monomerů značně se lišících relativními reaktivitami a polaritou [23].

2.5 Tvorba filmů z polymerních disperzí

Typickou vlastností vodných disperzí polymerů je schopnost za vhodných podmínek vytvářet čiré homogenní filmy [24]. Z teoretického i praktického hlediska je velmi důležité pochopit mechanismus tvorby polymerního filmu z disperze a znát faktory, které tento proces ovlivňují. Při tomto složitém a komplexním procesu záleží na povaze latexu a podmínkách, při kterých dochází k jeho tvorbě. Doposud nebyly uspokojivě vysvětleny všechny jevy provázející tvorbu filmu.

Tvorba filmu je většinou dělena na tři fáze:

- a) koncentrační – v průběhu této fáze je počáteční rychlost vypařování vody blízká vypařování čisté vody. Dochází k soustředování a redistribuci polymerních částic ve snaze nalézt nejnižší energetický stav.
- b) zahušťovací – další vypařování vody způsobuje mizení stabilizační vrstvy kolem částic. Čím jsou částice mohutnější, tím déle stabilizační vrstva setrvává, nakonec ale podlehne sílicímu zahušťování filmu při ztrátě vody. Dochází k deformování částic v místech jejich dotyku a k dalšímu zpomalení rychlosti ztráty vody.
- c) koalescenční – vypařování vody probíhá také v poslední fázi, i když se už film jeví suchý. Polymerní částice nadále pozvolně splývají, přičemž dochází k interdifuzi polymerních řetězců mezi jednotlivými částicemi. Mezery mezi částicemi se zmenšují a postupně naprosto zmizí. Vlastnosti polymerních filmů se vyvíjejí pozvolna a finálních podob dosahují po několika dnech. Ani ve zcela zaschlém filmu neztrácejí částice svou identitu, i když se film jeví dokonale hladký a jednolitý [25].



Obrázek 7 Tvorba filmu z polymerní disperze [26]

3. Experimentální část

3.1. Seznam použitých chemikálií a přístrojů

3.1.1. Monomery

Všechny monomery použité k experimentům byly v technickém stupni kvality. Jejich vzorce a vlastnosti jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1 Zkratky a strukturální vzorce monomerů

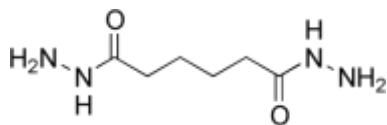
Monomer	Zkratka	Vzorec	Výrobce
Methylmetakrylát	MMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich s.r.o.
Butylakrylát	BA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich s.r.o.
Kyselina metakrylová	KMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Sigma-Aldrich s.r.o.
Diacetonakrylamid	DAAM	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	Sigma-Aldrich s.r.o.

Tabulka 2 Vlastnosti monomerů.

Monomer	M [g/mol]	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
MMA	100	-48	100
BA	128	-65	147
KMA	86	12	160
DAAM	169	55	326

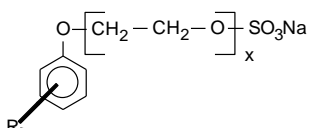
Sít'ovadlo:

ADH – dihydrazid kyseliny adipové. Používá se k sesítění latexů. Molární hmotnost 174,2 g/mol, bod tání 176-185 °C. Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.



Emulgátor:

Disponil FES 993 IS



Jedná se o sodnou sůl alkylarylpolyethylenglykoether sulfát.

Používá se jako emulgátor jemně rozptýlených, karboxylové skupiny obsahujících polymerních disperzí. Jedná se o emulgátor anionického typu. Výrobce: BASF Inc.

Tabulka 3 Typické fyzikální vlastnosti Disponilu FES 993 IS

Sušina [hm. %]	pH	Hustota [g/cm ⁻³ , 25°C]	Viskozita [mPa·s, 20°C]
29-31	7-8,5	1,1	200

Iniciátor:

Peroxodisíran amonný (NH₄)₂S₂O₈ – chemikálie s obsahem aktivní složky 99,9%. M = 228 g.mol⁻¹. Výrobce: Lach-Ner.

Voda:

Destilovaná voda H₂O – pH = 4,78, vodivost = 16 μS. Výrobce: Univerzita Pardubice.

3.1.2. Komerční samosít'ující vodné disperze

Ke srovnání byly použity samosít'ující vodné disperze na bázi kopolymeru butylakrylátu a styrenu – Acronal[®] PRO 761S, Acronal[®] LR 8977 a akrylátová vodná disperze Acronal[®] PRO 780. Jejich charakteristické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 4. Výrobce: BASF Inc.

Tabulka 4 Charakteristické vlastnosti komerčních vodných disperzí

Disperze	Sušina [hm. %]	MFFT [°C]	pH	Viskozita [mPa·s, 23°C]
Acronal [®] PRO 761S	49 – 51	37	8,5 – 10,0	100 – 300
Acronal [®] LR 8977	49 – 51	22	8,5 – 10,0	100 – 300
Acronal [®] PRO 780	48 – 51	22	7,5 – 9,0	190

3.1.3. Použité přístroje

Analytické váhy Sartorius AC211S, Data Weight System

Coulter N4 Plus, Beckman Coulter Inc.

Kyvadlo Automatic 500 Perzos, Elcometer

Leskoměr Micro-TRI GLOSS, BYK

MFFT-60, Rhopoint Instrument

pH metr HANNAHI 8424, HANNA Instrument

Předvážky, Boeco

Sušárna UFE 400, MEMMERY

Trhačka MTS 4/M, Sintech – MTS Systém Corporation

Viskozimetr Bookfield DV- E Viscometer, Brookfield Engineering Laboratories

3.2. Postup syntézy latexů

Byly připraveny 3 typy vodných disperzí typu core-shell za použití semikontinuální emulzní polymerace v aparatuře znázorněné na obrázku 8 následujícím postupem:

1. Do reakční nádoby byla předložena destilovaná voda a emulgátor dle níže uvedené receptury (tabulka 4). Bylo zapnuto míchadlo a přívod inertního plynu (N_2) nastaven tak, aby vodním uzávěrem zpětného chladiče procházely bubliny. Reaktor byl vyhřát na 85 °C.

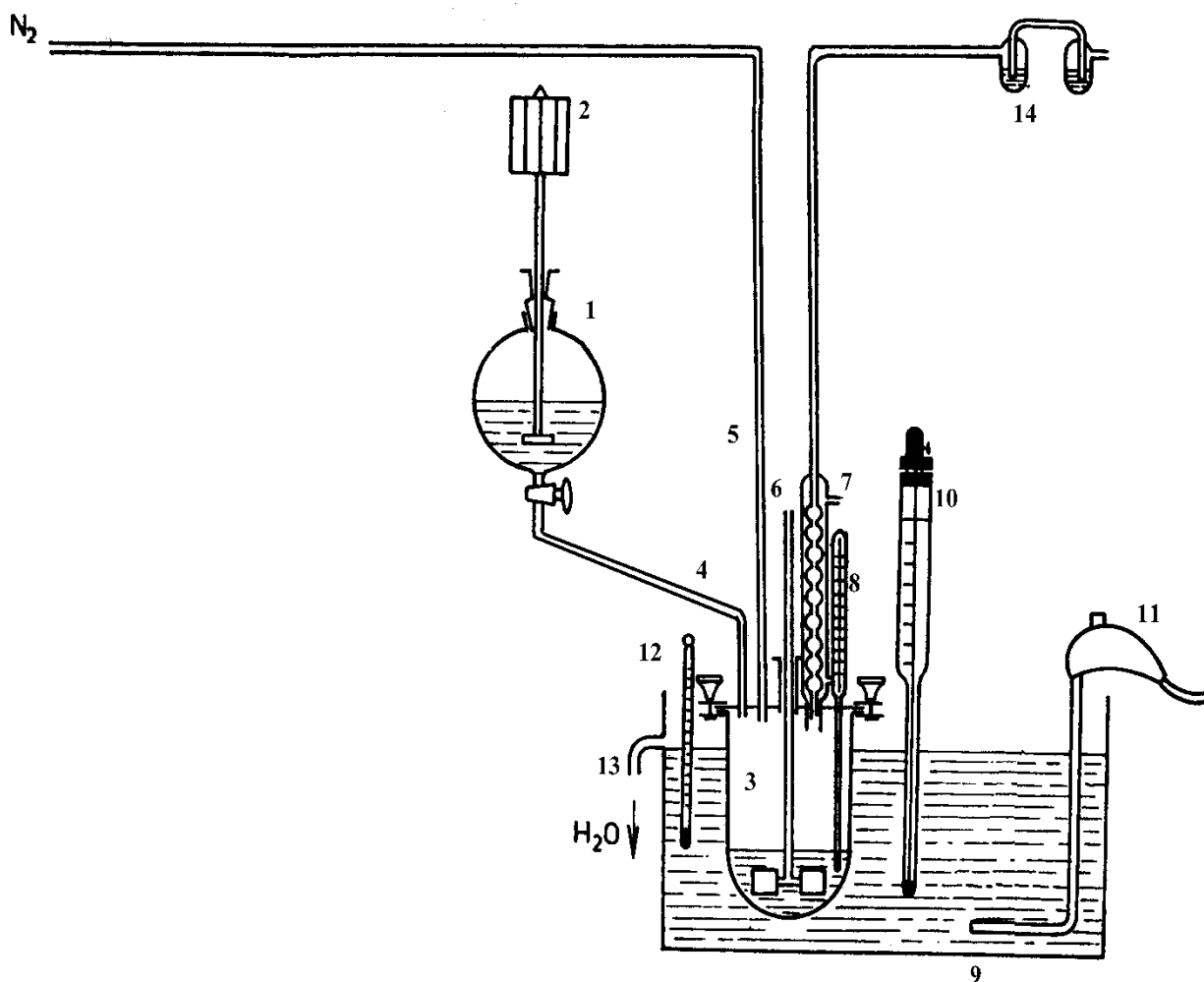
2. Do emulgační baňky byla předložena destilovaná voda, roztok iniciátoru peroxodisíranu amonného, emulgátor Disponil FES 993 IS a monomery tvořící core (tabulka 5). Důkladným promícháním se vytvořila emulze monomerů. Po ustálení teploty v reakční nádobě na 85 °C a zhomogenizování emulze v emulgační baňce byl do reakční nádoby přidán iniciátor a za stálého míchání reakční směsi bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů. Přikapávání bylo nutné sledovat a regulovat, tak aby celková doba činila 90 minut. Po ukončení přikapu byla reakční směs udržována na teplotě 85 °C dalších 15 minut. Poté byl odebrán vzorek na zjištění velikosti částic.

3. V emulgační baňce byla připravena emulze monomerů tvořící Shell (monomery, voda, emulgátor a roztok iniciátoru dle tabulky 5). Nejprve byl rozpuštěn 4% nadbytek diacetonakrylamidu v 60 ml vody, nerozpustný podíl byl zfiltrován a filtrát přilít k ostatním monomerům, emulgátoru a roztoku iniciátoru. Mícháním byla opět vytvořena emulze monomerů a poté spuštěno její přikapávání. Doba přikapu byla znovu 90 minut. Po ukončení přikapu byla reakční směs udržována na teplotě 85 °C po dobu 120 minut.

4. Vzniklý latex byl za neustálého míchání ochlazen v reakční nádobě pod inertní atmosférou na teplotu 25 °C, přefiltrován a uložen do PE lahve.

5. U připraveného latexu bylo stanoveno: obsah sušiny, pH, viskozita, velikost částic, T_g , MFFT.

6. Latex byl poté zneutralizován pomocí 10% roztoku amoniaku na pH=8,4 – 8,5. U zneutralizovaného latexu byla znovu stanovena viskozita a MFFT.



Obrázek 8 Polymerační aparatura

1 – emulgační baňka, 2 – rychloběžné míchadlo, 3 – polymerační reaktor, 4 – přívod monomeru, 5 – přívod inertu (N_2), 6 – míchadlo, 7 – zpětný chladič, 8 – teploměr, 9 – vodní lázeň, 10 – termostat, 11 – ponorné ohřívací těleso, 12 – teploměr, 13 – přepad vodní lázně

Tabulka 5 Složení polymeračního systému

Násada do reaktoru		[g]
Voda		65
Disponil FES 993 IS		0,5
Roztok peroxidisíranu amonného – 0,4 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 15 ml vody		15,4
Emulze monomerů I – Core		[g]
Voda		60
Disponil FES 993 IS		7,3
Monomery I		100
Roztok peroxidisíranu amonného – 0,4 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 15 ml vody		15,4
Emulze monomerů II – Shell		[g]
Voda		60
Disponil FES 993 IS		7,3
Monomery II		100
Roztok peroxidisíranu amonného – 0,4 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 15 ml vody		15,4

Tabulka 6 Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu latexu SL1

Monomer	Core [g]	Shell [g]
MMA	48	43
BA	50	50
KMA	2	2
DAAM	-	5
Odhad T_g [°C]*	5,3	4,5

Tabulka 7 Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu latexu SL2

Monomer	Core [g]	Shell [g]
MMA	51	46
BA	47	47
KMA	2	2
DAAM	-	5
Odhad T_g [°C]*	9,9	10,6

Tabulka 8 Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu latexu SL3

Monomer	Core [g]	Shell [g]
MMA	54	50
BA	44	43
KMA	2	2
DAAM	-	5
Odhad T_g [°C]*	14,6	15,3

* Odhad T_g byl zjištěn na základě výpočtu pomocí Foxovy rovnice [27] za použití tabelovaných hodnot T_g homopolymerů použitých monomerů.

3.3 Příprava samosít'ujících latexů a nátěrových filmů

Zalkalizovaný latex byl rozdělen na dvě poloviny. První polovina sloužila jako srovnávací vzorek, u něž neproběhlo síťování pomocí chemické reakce. Druhá polovina byla použita ke zhotovení samosít'ující vodné disperze. Bylo přidáno 1,25 g ADH (dihydrazid kyseliny adipové) ve formě cca 10 % vodného roztoku. Rozpustnost ADH ve vodě činí 100 mg/ml, přesný poměr pro vytvrzení: 1 g DAAM / 0,514 g ADH. Roztok ADH byl do latexu dávkován po kapkách a za stálého míchání, aby nedošlo ke sražení latexu.

3.4. Tvorba nátěrových filmů a stanovení jejich vlastností

Od každého latexu byly zhotoveny 2 nátěry na skleněné podložky, pro stanovení lesku bylo navíc použito sklo opatřené matným nátěrem. Každý core-shell latex byl nalit na skleněnou destičku o rozměrech 150 × 100 mm a plynulým táhnutím válečkového nanášecího pravítka s výškou štěrbin 120 μm byl zhotoven nátěrový film. Všechny filmy byly poté ponechány vytemperovat při laboratorní teplotě po dobu 30 dní. U filmů byly sledovány tyto vlastnosti:

- tloušťka
- lesk
- přilnavost mřížkovou zkouškou
- tvrdost tlumením kyvadla
- povrchová tvrdost tužkami
- odolnost vůči působení methylethylketonu
- odolnost kapalinám

Pro každý zalkalizovaný latex a každý latex s ADH byl navíc vytvořen film na silikonové formě o rozměrech 100 × 50 × 2 mm a ponechán vysychat po dobu 30 dní při laboratorní teplotě. Po zaschnutí byl film z podložky vyjmut a použit ke zhotovení tělísek, na kterých se studovaly tyto vlastnosti:

- absorpce vody
- teplota skelného přechodu (T_g)
- tahové vlastnosti

3.5. Použité metody

3.5.1. Stanovení obsahu sušiny

Obsah sušiny představuje hmotnostní obsah netěkavých podílů ve vodné disperzi. Do Petriho misky byl na analytických vahách navážen zhruba $1 \pm 0,2$ g vzorku. Misky se vzorky byly ponechány po dobu 60 minut při teplotě 105 °C v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu a poté opět zváženy. Souběžně probíhaly u každého vzorku 3 měření a jako výsledná hodnota byl brán aritmetický průměr. Obsah sušiny byl pak vypočítán dle vzorce:

$$S = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100$$

S – obsah sušiny v hmotnostních %

m_0 – hmotnost vzorku před vysušením v g

m_1 – hmotnost vzorku po vysušení v g

3.5.2. Stanovení pH

Před měřením byl pH metr kalibrován technickými pufrů. Před každým měřením byla kombinovaná elektroda (SenTix 50) opláchnuta destilovanou vodou a očištěna dosucha filtračním papírem. Poté byla ponořena do kádinky se vzorkem. Vzorek byl krátce promíchán a po skončení míchání se nechal ustálit potenciál a na stupnici přístroje byla odečtena hodnota pH. Byla provedena 3 po sobě jdoucí měření, jako výsledná hodnota byl brán aritmetický průměr všech tří hodnot.

3.5.3. Stanovení velikosti částic

Toto měření proběhlo v Synpo, a.s. s využitím metody dynamického rozptylu světla (DLS) neboli fotonové korelační spektroskopie. Tato metoda umožňuje získat cenné informace o dynamice vzorku.

Existují se 3 typy:

- a) DLS s pevným úhlem (90°) – odhad difúzního koeficientu a polydisperzity pro přibližně globulární makromolekuly
- b) DLS s rozdílným úhlem – spolehlivější hodnoty difúzního koeficientu a polydisperzity, může stanovit i rotační difúzní koeficienty
- c) elektroforetický rozptyl světla (ELS) – stanovuje koloidní stabilitu.

Makromolekuly se pohybují a tím mění úhel, s jakým se rozptýlí záření. Toto rozptýlené záření potom podléhá interferenci konstruktivně nebo destruktivně. Rozptýlené světlo je zachycováno na detektoru jako množství fotonů. Z detektoru signál putuje na autokorelaci, kde dochází k porovnávání nebo korelaci intenzity v různých časech [28 – 30].

3.5.4. Stanovení zdánlivé viskozity dle Brookfielda

Pro měření viskozity polymerních vodných disperzí byl použit rotační viskozimetr Brookfield LVDV (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) vybavený sadou čtyř vřeten LV1 – 4. Toto zařízení pracuje na principu dvou souosých válců. Ve zkoušeném vzorku se

konstantní rychlostí otáčí vřeteno válcovitého tvaru, jež je připojeno ke kalibrované pružině. Vzniklé smykové síly, dané viskozitou kapaliny, jsou měřeny zkroucením pružiny.

Měření bylo provedeno za konstantní rychlosti rotace vřetena 100 otáček/min. Vždy bylo nutné zvolit takový typ vřetena, aby měření vykazovalo hodnoty kroutícího momentu v rozsahu od 10 do 100 %. Hodnoty zdánlivé viskozity byly odečteny z displeje přístroje po 30 sekundách od zahájení otáčení vřetena. U každého latexu byly změřeny 3 hodnoty a z nich udělán aritmetický průměr.

3.5.5. Stanovení minimální filmotvorné teploty

Minimální filmotvorná teplota (MFFT) je definována jako nejnižší teplota, při níž se syntetický latex nebo emulze na vodné bázi při nanesení na podklad spojí v kontinuální čirý film. Hodnota MFFT u nepigmentovaných vodných disperzí leží zpravidla v blízkosti teploty skelného přechodu polymeru, není však jejím synonymem. Metoda je založena na vytvoření teplotního spádu na povrchu poniklované měděné desky, kde je zhotoven film z vodné disperze. Zasychání filmu je urychleno proudem vzduchu, procházejícím přes vysoušecí soustavu integrovanou pod krytem přístroje společně s regulátorem průtoku. Chladicí a tepelný zdroj přístroje byly nastaveny tak, aby se předpokládaná MFFT nacházela přibližně ve středu kovové desky. Postupovalo se tak, že po vytemperování přístroje se pomocí nanášecího pravítka nanese vzorek disperze a nechal se důkladně zaschnout. Poté byla pomocí dotykového teploměru zaznamenána hodnota MFFT v bodě, kde kontinuální čirý film přecházel v popraskaný. U každého latexu bylo měření provedeno dvakrát a výsledek je aritmetickým průměrem.

3.5.6. Stanovení tloušťky filmů

Toto stanovení probíhalo tak, že byl film na jednom místě porušen kopístem až na samotné sklo. Poté byla změřena tloušťka nátěru trojbodovým tloušťkoměrem, jehož střední bod byl umístěn v připravené prohlubni a zbývající dva se dotýkaly nátěru.

3.5.7. Stanovení lesku filmů

Lesk je optická vlastnost povrchu materiálů, která se projevuje pravidelným odrazem světelných paprsků. Změna lesku v nátěrovém filmu indikuje destruktivní pochody v nátěrovém povlaku. Toto stanovení bylo provedeno u filmů zhotovených na skleněných deskách opatřených černým matným nátěrem. Principem měření je stanovení intenzity

odraženého elektromagnetického záření, které dopadá na vzorek pod jistým úhlem. Intenzita odraženého světla se měří fotoelektricky a výsledek se udává v procentech vztáhnutých na standard, jímž je v tomto případě černé sklo s definovaným indexem odrazu 1,567. Hodnotící veličinou je číslo lesku (ČI), taktéž vyjadřované v procentech. Lesk nátěrů byl měřený současně při úhlech 20°, 60° a 85°. Pro každý úhel byly získány tři hodnoty, z nichž se udělal aritmetický průměr.

3.5.8. Stanovení tvrdosti filmů kyvadlem

Tvrdot filmů byla měřena na kyvadlovém přístroji Automatic 500. Jeho podstatou je měření útlumu kyvadla nebo počtu kmitů kyvadla, které se ve své vrchní části dotýká měřeného filmu dvěma ocelovými kuličkami. Pro kalibraci kyvadla se používá leštěná skleněná deska (standard), která má tvrdost přibližně 100 %. Tvrdot nátěru se vyjadřuje jako relativní tvrdost nátěru vzhledem k tvrdosti standardu, což vyjadřuje rovnice:

$$tvrdot[\%] = \frac{\text{počet kyvů na vzorku}}{\text{počet kyvů na standardu}} \cdot 100$$

Měření bylo provedeno po 1, 2, 7, 21 a 30 dnech po nanesení nátěru, pokaždé na třech různých místech. Z hodnot byl vypočítán aritmetický průměr.

3.5.9. Stanovení povrchové tvrdosti filmů tužkami

Tato metoda zjišťuje číslo tužky, která jako první poruší film. Byla použita sada tužek Hardthmuth KOH-I-NOOR (tabulka 8), které byly ořezané a jejich hrot byl dokulata obroušený.

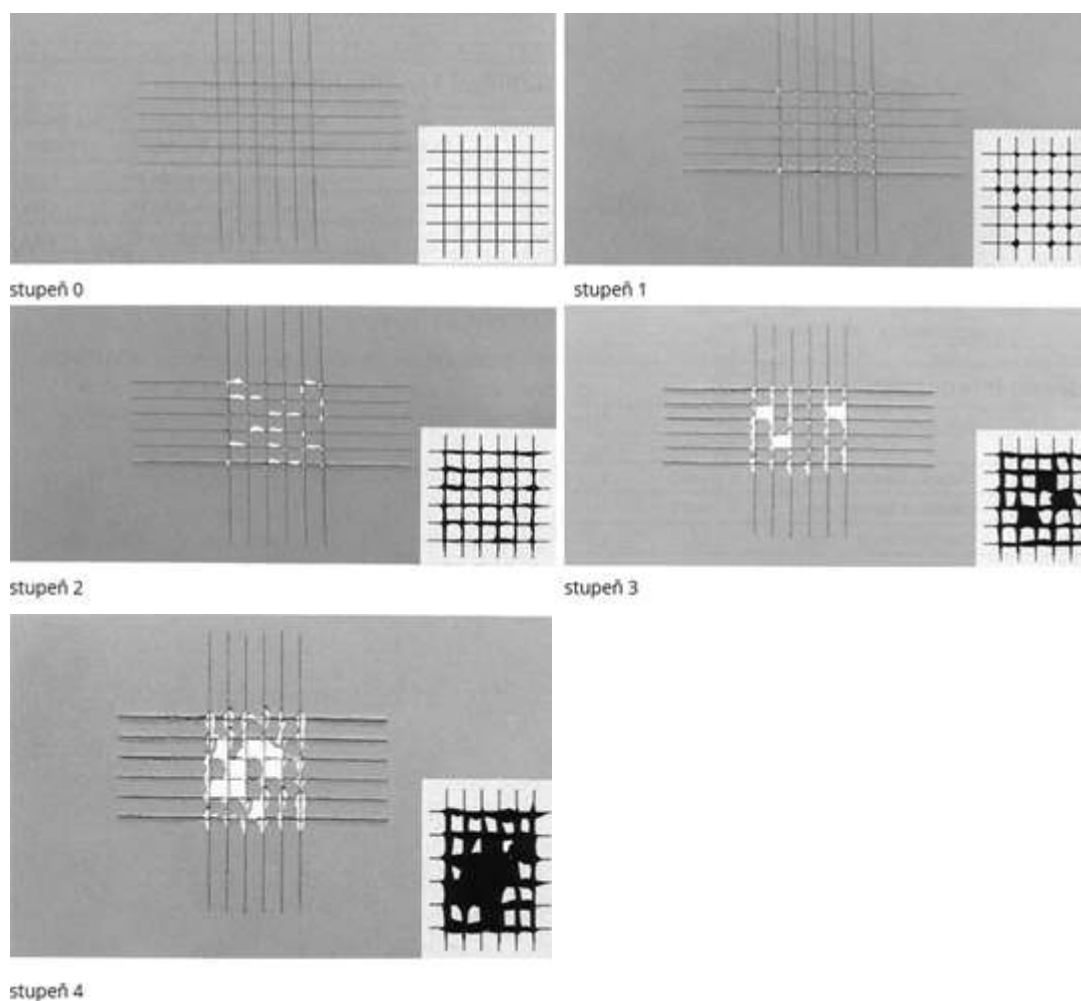
Tabulka 9: Sada tužek Hardthmuth KOH-I-NOOR.

Číslo tužky	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tvrdot tužky	3B	2B	B	HB	F	H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H

Provedení vlastního stanovení je následující: na film se nakreslí asi 5 cm dlouhá vlnovka a poté se setře prstem. První tužka, jejíž stopa je do filmu vyrytá a nelze ji tudíž už setřít prstem, udává tvrdost nátěru. Postupuje se od nejměkčí tužky směrem k nejtvrďší.

3.5.10. Stanovení přilnavosti filmu mřížkovou zkouškou

Podstatou metody je zhotovení řezu ve tvaru mřížky do nátěru až na podklad a následné vizuální hodnocení stavu nátěru podle stupnice. Vyhodnocení tohoto měření je rozděleno do pěti kritérií (stupeň 0 – 4) dle obrázku 8.



Obrázek 7 Stupně přilnavosti filmů při mřížkové metodě [31]

3.5.11. Methylethylketonová zkouška

Tato metoda je založena na schopnosti methylethylketonu (MEK) účinně rozpouštět fyzikální shluky polymerních organických řetězců nebo způsobovat botnání polymerní sítě. Zkouška byla provedena přejížděním tyčinky, jejíž konec byl omotán vatou a ponořen do methylethylketonu, po povrchu filmu sem a tam. Měřil se čas, za který došlo k porušení filmu, při stejné frekvenci pohybů. Zkouškou se filmy znehodnotí pro další stanovení hodnot, proto byla provedena až na závěr všech měření.

3.5.12. Stanovení absorpce vody

Metoda je založená na určování hmotnostního přírůstku vzorku latexového filmu, ponořeného po určitou dobu v destilované vodě při laboratorní teplotě. Přibližné rozměry vzorků byly 10 × 10 mm a od každého latexu byly současně měřené 3 vzorky. Jako výsledná hodnota je uvedený aritmetický průměr měření. Každý vzorek byl nejprve zvážen před namočením a poté po 1, 3, 7, 14 a 30 dnech vyjmut z vody, vysušen a zvážen na analytických vahách. Absorpce vody je vyjádřena v hmotnostních % a vypočítána dle vzorce:

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100$$

kde m_0 je hmotnost suchého vzorku a m_1 hmotnost vzorku po vytažení z vody.

3.5.13. Stanovení teploty skelného přechodu

Stanovení teploty skelného přechodu proběhlo pomocí metody diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice. Tato metoda je založena na měření tepla, které je nutno dodat nebo odevzdat, aby rozdíl teploty referenčního a měřeného vzorku byl při stejných podmínkách nulový.

3.5.14. Tahová zkouška

Toto měření charakterizuje pevnostní chování materiálu při spojitém zvětšování vnějších sil, které na něj působí. Pro zkoušku byly použity vzorky o přibližných rozměrech 50 x 10 x 0,25 mm. Upínací délka mezi čelistmi trhačky byla 30 mm a její čelisti se pohybovaly rychlostí 30 mm/min. Horní pracovní prostor – hlava, byl nastaven na 100N. Bylo sledováno: prodloužení při porušení, mez pevnosti a modul pružnosti. U všech vzorků se měření provedlo pětkrát.

4. Výsledky a diskuze

4.1. Hodnocení vodných disperzí

Tabulka 10 zobrazuje základní vlastnosti vytvořených latexů bez přídavku síťující látky ADH. U všech sledovaných veličin lze pozorovat povětšinou velmi podobné výsledky pro různé latexy. Sušina latexů se pohybuje v rozmezí 45,7 – 46,0. Hodnoty pH jsou velmi nízké (1,47 – 1,55), což je způsobeno přítomností sulfátových a karboxylových skupin, které se vyskytovaly na povrchu latexových částic, díky adsorbovaným molekulám emulgátoru, reakci iniciátoru s monomery a kopolymerované kyselině methakrylové. Viskozita latexů dosahuje hodnot 7,9 – 8,9 mPa·s. Měřením velikosti částic pomocí metody DLS bylo potvrzeno, že polymerní jádra core obsažená ve strukturovaných částicích měla menší velikost než částice core-shell. Lze tedy konstatovat, že byly připraveny latexové částice se strukturou core-shell.

Tabulka 10 Základní vlastnosti připravených latexů

Latex	Sušina [%]	pH	Viskozita [mPa·s]	Velikost částic [nm]	
				core	core-shell
SL1	45,9	1,55	8,1	83,5	111,0
SL2	46,0	1,47	8,9	92,0	112,6
SL3	45,7	1,50	7,9	88,3	122,5

V tabulce 11 jsou uvedené hodnoty minimální filmtvorné teploty a teploty skelného přechodu, které byly stanoveny paralelně u latexů bez přídavku ADH i u samosíťujících latexů (obsahujících ADH).

Tabulka 11 Minimální filmtvorná teplota, teplota skelného přechodu

Latex	MFFT [°C]	T_g [°C]
SL1	9,4	10,6
SL1 + ADH	9,3	16,7
SL2	13,8	14,8
SL2 + ADH	13,3	19,1
SL3	17,3	19,4
SL3 + ADH	16,2	24,0

Ukázalo se, že minimální filmotvorná teplota stoupá od latexu SL1 k latexu SL3. Přidání ADH snižuje MFFT, což může být vysvětleno tak, že ADH je velmi hydrofilní a snadno rozpustný ve vodě a většinou leží mimo latexové částice, tudíž vyplňuje mezery mezi částicemi během odpařování vody a dále pomáhá shlukování částic díky síťovací reakci s DAAM [2].

Teplota skelného přechodu je zpravidla blízká minimální filmotvorné teplotě. V tabulce 9 je vidět, že hodnoty T_g jsou o něco vyšší než hodnoty MFFT, ale stále relativně blízké. Zároveň se ukázalo, že s rostoucím obsahem polárního MMA v kopolymeru došlo k nárůstu T_g . Homopolymer polymethylmethakrylát má T_g zpravidla okolo 105 °C, kdežto polybutylakrylát dosahuje hodnot pouze kolem -50 °C [32].

4.2 Hodnocení nátěrových filmů

Tabulka 12 zobrazuje shrnutí vlastností nátěrových filmů. Pro porovnání byly sledovány a hodnoceny i komerčně vyráběné a prodávané samosít'ující latexy od firmy BASF: Acronal® LR 8977, Acronal® PRO 761S a Acronal® PRO 780.

Tabulka 12 Vlastnosti nátěrových filmů

Latex	Tloušťka nátěru[μm]	Lesk			Mřížka [stupeň]	Tvrdost [číslo/tvrdost tužky]	Chemická odolnost [s]
		20°	60°	85°			
SL1	25	64,3	83,5	94,3	1	2/2B	8
SL1 + ADH	25	67,9	84,1	95,8	0	6/H	14
SL2	25	55,7	82,4	94,0	4	3/B	12
SL2 + ADH	20	60,2	83,0	95,6	0	7/3H	18
SL3	30	22,3	64,2	78,2	5	5/F	13
SL3 + ADH	25	26,2	67,7	80,4	0	7/3H	19
Acronal® LR 8977	35	50,6	71,9	86,8	0	7/3H	>300
Acronal® PRO 761S	30	42,9	70,1	84,9	0	4/HB	>300
Acronal® PRO 780	40	58,4	75,3	89,6	0	5/F	180

Jak je patrné z tabulky 12, vyššího lesku vždy dosahovaly nátěry na bázi sesít'ovaných latexů. Nejvyššího lesku při všech třech úhlech dosáhl nátěr latexu SL1 ADH, směrem k SL3 se lesk snižoval.

Tabulka 12 dále ukazuje, že nátěry na bázi sesít'ovaných latexů prošly mřížkovou zkouškou s nejlepším možným výsledkem (stupeň 0). To dokazuje, že tyto latexy mají stejně dobrou přilnavost, jako komerční samosít'ující latexy od firmy BASF. Přilnavost nátěrů na bázi latexů bez přídavku ADH byla v případě latexu SL1 také velmi dobrá, ale zřejmě vlivem nárůstu T_g emulzních kopolymerů SL2 a SL3 byla přilnavost jejich nátěrů nízká. Emulzní polymer SL1, v jehož výchozí násadě monomerů tvořících jádro (core) i obal (shell) latexových částic bylo nejmenší množství MMA a vykazoval tudíž nejmenší hodnotu T_g , zatímco polymer SL3, v jehož struktuře byl nejvíce zastoupený MMA, vykazoval nejvyšší T_g . U všech emulzních polymerů sesít'ěných pomocí ADH byly ve srovnání s polymery bez ADH stanoveny vyšší hodnoty T_g . Tento jev nasvědčuje vzniku kovalentních vazeb mezi emulzním kopolymerem a dihydrazidem kyseliny adipové a je tak důkazem keto-hydrazinové síťující reakce, která probíhá při tvorbě nátěrového filmu.

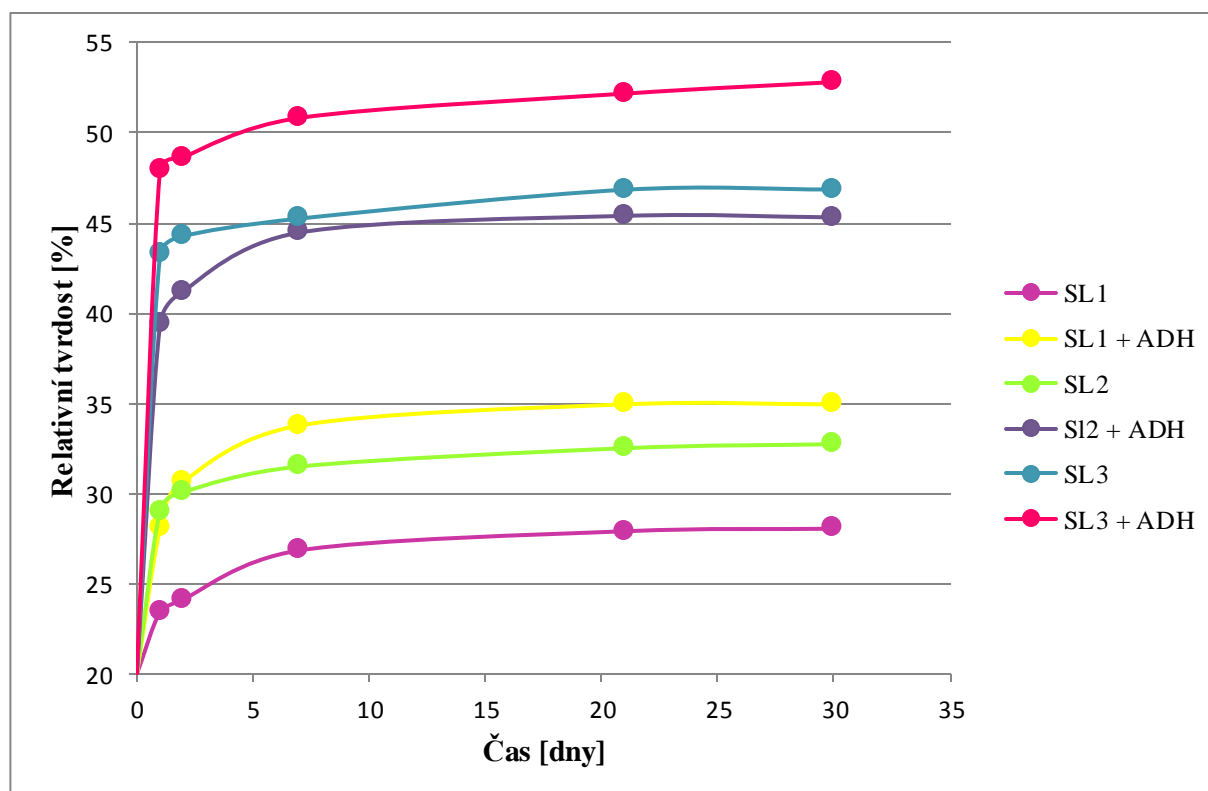
Z tabulky 12 je dále patrné, že povrchová tvrdost měřená tužkami stoupala nátěrů tvořených latexem SL1 až k nátěrům tvořených latexem SL3. Nátěry na bázi latexů sesít'ěných ADH měly vždy tvrdost vyšší než odpovídající nátěry nesesít'ěné. Filmy komerčních latexů Acronal[®] PRO 761S a Acronal[®] PRO 780 vykazovaly nižší povrchovou tvrdost než filmy z laboratorně připravených samosít'ujících latexů, film latexu Acronal[®] LR 8977 s nimi byl srovnatelný.

Odolnost vůči MEK stoupala u nátěrů směrem od SL1 k SL3, nátěry tvořené sesít'ěnými latexy byly opět nepatrně odolnější, ale ani nejvíce chemicky odolný latex se nedokázal vyrovnat komerčním samosít'ujícím latexům Acronal[®], které rozpouštědla odolávaly i déle, než 5 minut.

4.2.1 Tvrdost nátěrových filmů měřená kyvadlem

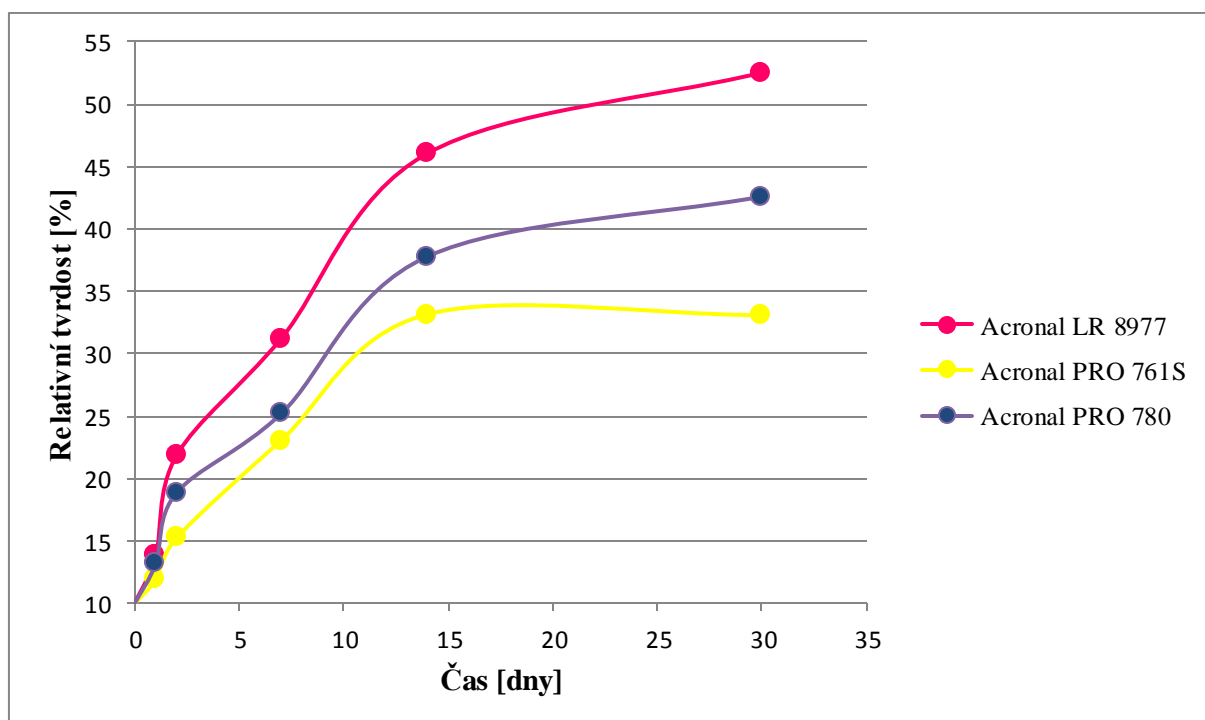
Bylo zjištěno, že relativní tvrdost nátěrů stoupá s časem. Dle grafu 1 je nejstřednější nárůst tvrdosti znatelný mezi prvním a sedmým dnem po zhotovení nátěru, kdy ještě probíhalo jeho schnutí. Naopak mezi 21. a 30. dnem již zůstala hodnota tvrdosti filmů téměř nepozměněna.

Relativní tvrdost nátěrových filmů stoupá postupně v řadě SL1, SL1 + ADH, SL2, SL2 + ADH, SL3, SL3 + ADH. Podíváme-li se zpět na recepturu jednotlivých latexů (tabulky 6 – 8), zjistíme, že s rostoucím zastoupením methylmetakrylátu v emulzním kopolymeru a rovněž i s jeho rostoucí T_g roste tvrdost nátěrů. Sesíťované latexy vykazují vždy vyšší tvrdost, než jejich nesesíťované srovnávací vzorky bez přídavku dihydrazidu kyseliny adipové, což je opět důkazem snížení pohyblivosti polymerního materiálu z důvodu proběhlé keto-hydrazinové síťující reakce.



Graf 1 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových filmů v čase

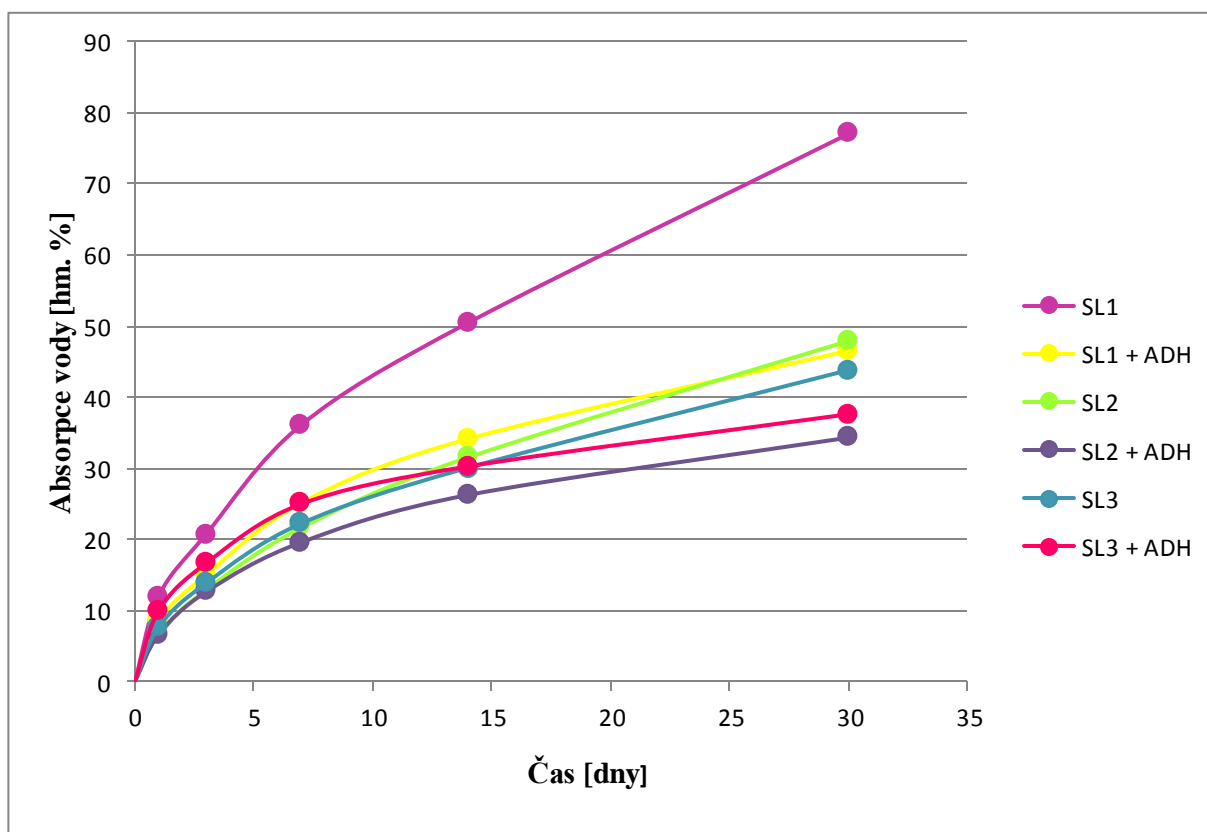
Pro srovnání bylo stejné měření provedeno i u nátěrových filmů zhotovených z komerčních samosíťujících latexů Acronal[®], výsledky jsou zaznamenány v grafu 2. Konečné hodnoty relativní tvrdosti těchto nátěrů byly velmi blízké hodnotám relativní tvrdosti nátěrů samosíťujících latexů SL1 + ADH, SL2 + ADH a SL3 + ADH, ale bylo jich dosaženo za delší čas. Lze tedy říci, že nátěry z latexů SL1 + ADH, SL2 + ADH a SL3 + ADH dosahují maximální relativní tvrdosti za kratší čas než nátěry z komerčních latexů Acronal[®].



Graf 2 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových filmů z latexů Acronal® v čase

4.2.2 Absorpce vody

Je samozřejmé, že čím déle byly vzorky nátěrových filmů ponechány ve vodě, tím více jí absorbovaly. Nárůst absorpce byl u všech latexů poměrně rovnoměrný a srovnatelný. Pouze latex SL1 poněkud vybočuje z řady, což lze vysvětlit tak, že při vzniku tohoto latexového filmu bylo dosaženo dobré koalescence částic. Dobrá koalescence sice zapříčiní snížení počáteční rychlosti absorpce vody do filmu, ale během dlouhodobého ponoření ve vodě film absorbuje mnohem větší množství vody ve srovnání s filmem se špatnou koalescencí částic. Tento jev je vysvětlován osmotickým tlakem, který vyvolávají vodorozpustné materiály (emulgátory, iniciátory, soli) přítomné ve filmu. Tyto látky jsou v případě dobře slinutého filmu těžko extrahovatelné. Naopak u filmu se špatnou koalescencí částic dochází k rychlé extrakci vodorozpustných látek, což vede ke snížení osmotického tlaku a ke snížení absorpce vody [33].



Graf 3 Množství vody absorbované nátěrovými filmy v závislosti na čase

4.2.3 Tahové vlastnosti

Výsledky měření tahových vlastností jsou uvedeny v tabulce 13. Kolísání hodnot modulů pružnosti v tahu je způsobeno špatnou citlivostí hlavy trhačky při nízkých hodnotách použitého tahového napětí. Ukázalo se, že modul pružnosti i mez pevnosti rostou s obsahem MMA v emulzním kopolyměru, tedy nátěrové filmy z latexu SL1 vykazovaly nejnižších hodnot a nátěry z latexu SL3 hodnot nejvyšších. Dále bylo zjištěno u všech sledovaných latexů, že sesíťení pomocí ADH se projevilo výrazným zvýšením hodnot modulu pružnosti a meze pevnosti v tahu. Tyto jevy jsou spojeny s pohyblivostí kopolymerních řetězců, proto měkké a houževnaté materiály s převahou BMA v kopolyměru, nacházející se v oblasti pod T_g , vykazují vysokou míru plastické deformace, zatímco materiály nacházející se v oblasti nad nebo blízké T_g nebo u nichž dodatečně došlo ke vzniku kovalentních vazeb (intermolekulární a intramolekulární sesíťení) uvnitř a mezi latexovými částicemi, se tudíž projevují menší pohyblivostí polymerních řetězců a vykazují vyšší pružnost a odolnost vůči deformaci.

Tabulka 13 Tahové vlastnosti nátěrových filmů

Latex	Modul pružnosti [MPa]	Mez pevnosti [MPa]	Přetvoření [%]
SL1	1,09 ± 0,56	1,49 ± 0,80	339,55 ± 80,82
SL1 + ADH	3,57 ± 0,30	8,88 ± 1,02	263,42 ± 15,10
SL2	2,82 ± 0,24	8,34 ± 0,73	295,23 ± 14,69
SL2 + ADH	5,40 ± 1,11	9,50 ± 0,77	250,92 ± 42,96
SL3	102,69 ± 71,14	9,67 ± 1,44	452,82 ± 50,87
SL3 + ADH	335,06 ± 59,17	12,66 ± 0,66	232,96 ± 53,55

5. Závěr

Metodou semikontinuální emulzní polymerace byly připraveny 3 kopolymerní disperze částic typu core-shell na bázi methylmethakrylátu, butylakrylátu, kyseliny methakrylové a diacetonakrylamidu. Následně byly vyhodnoceny základní vlastnosti. Obsah sušiny se pohyboval mezi 45,7 – 46,0 hm. %, hodnoty pH byly v rozmezí 1,47 – 1,55 a viskozita vykazovala hodnoty kolem 8 mPa·s. Latexové částice se strukturou jádra (core) vykazovaly velikost kolem 90 nm a průměr částic s předpokládanou strukturou jádro-obal (core-shell) byl kolem 115 nm.

Byl zkoumán vliv přídavku síťující látky dihydrazidu kyseliny adipové v porovnání s kontrolními nesesítěnými latexy. Bylo zjištěno, že přídavek ADH mírně snižuje minimální filmotvornou teplotu a naopak zvyšuje teplotu skelného přechodu emulzních kopolymerů.

Ze všech vodných disperzí byly připraveny nátěrové filmy. Bylo zjištěno, že sesítění pomocí ADH výrazně napomáhá odolnosti nátěru ve smyslu fyzikálně-mechanickém i chemickém. Pomocí mřížkové zkoušky bylo zjištěno, že nátěry na bázi samosíťujících latexů mají dobrou přilnavost. Pomocí zkoušky tužkami a tlumením kyvadla byla zjištěna zvýšená tvrdost nátěrů tvořených samosíťujícími latexy v porovnání s odpovídajícími latexy s absencí síťující látky. V porovnání s nátěry z komerčních latexů Acronal[®] byly výsledky mechanických vlastností srovnatelné, v případě měření tvrdosti tužkami dokonce nátěrové filmy z latexů Acronal[®] PRO 761S a Acronal[®] PRO 780 vykazovaly nižší tvrdost než nátěry z laboratorně připravených samosíťujících latexů. Pouze chemická odolnost nedosahovala tak vysokých kvalit jako u komerčních samosíťujících vodných disperzí.

6. Literatura

- [1] ZHANG X., LIU Y., HUANG H., LI Y., CHEN H., 2012, *The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its control of core-shell polyacrylate latices at ambient temperature*; Journal of Applied Polymer Science, 123(3): 1822 – 1832, DOI: 10.1002/app.34660, ISSN 00218995
- [2] KOUKIOTIS Ch., SIDERIDOU I. D., 2010, *Synthesis and characterization of latexes based on copolymers BA\MMA\DAAM and BA\MMA\VEOVA-10\DAAM and the corresponding 1K crosslinkable binder using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent*; Progress in Organic Coatings, 69(4): 504 – 509, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.09.006, ISSN 03009440
- [3] NAKAYAMA Y., 2004, *Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-conscious society: novel cross-linking system based on the carbonyl-hydrazide reaction and its applications*; Progress in Organic Coatings, 51(4): 280 – 299, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.07.010, ISSN 03009440
- [4] CHEN Y., DU L., 2007, *Study of room-temperature crosslinking fluorinated acrylate copolymer latex*; Polymer Preprints, 48(1), 325 – 326 p.
- [5] RATERING M. T., FARWAHA R., HANSEN T. J., 2012, *Aqueous latex rating compositions*, WO Patent 2012/082141 A1
- [6] JOSHI R. G., PROVDER T., ZIEMER P., MAO W., SHEN W., JONES F. N., 2009, *Investigation of the effect of precoalescence or postcoalescence crosslinking on film formation, properties, and latex morfology*; Journal of Coatings Technology and Research, 6(1): 47 – 65, DOI: 10.1007/s11998-008-9115-7, ISSN 1547-0091
- [7] ZHANG J.-D., YANG M.-J., ZHU Y.-R., YANG H., 2006, *Synthesis and characterization of crosslinkable latex with interpenetrating network structure based on polystyrene and polyacrylate*, Polymer International, 55:951–960
- [8] KOUKIOTIS Ch. G., KARABELA M. M., SIDERIDOU I. D., 2012, *Mechanical properties of films of atexes based on copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEOVA-10/DAAM and the corresponding self-crosslinked copolymers using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent*; Progress in Organic Coatings, 75(1-2): 106 – 115, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.04.004, ISSN 03009440
- [9] GUO T. Y., XI Ch., HAO G. J., SONG M. D., ZHANG B. H., 2005, *Preparation and properties of room temperature self-crosslinking poly(MMA-co-BA-co-St-co-VTES) latex film*; Advances in Polymer Technology, 24(4): 288 – 295, DOI: 10.1002/adv.20051, ISSN 0730-6679
- [10] ZHANG Y., MIAO L., YANG Ch., LU M., 2013, *Synthesis of ambient temperature self-crosslinking VTES-based core-shell polyacrylate emulsion via modified micro-emulsion polymerization process*; Polymer Bulletin, 70(5): 1631 – 1645, DOI: 10.1007/s00289-012-0867-y, ISSN 0170-0839
- [11] HELLWEG T., 2013, *Responsive core-shell microgels: Synthesis, characterization, and possible applications*; Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 51(14): 1073 – 1083, DOI: 10.1002/polb.23294, ISSN 08876266
- [12] BORTHAKUR L. J., JANA T., DOLUI S. K., 2010, *Preparation of core-shell latex particles by emulsion co-polymerization of styrene and butyl acrylate, and evaluation of*

- their pigment properties in emulsion paints*; Journal of Coatings Technology and Research, 7(6): 765 – 772, DOI: 10.1007/s11998-010-9265-2, ISSN 1547-0091
- [13] RAMLI R. A., LAFTAH W. A., HASHIM S., 2013, *Core-shell polymers: a review*. RSC Advances, 3(36): 15543 – 15565, DOI: 10.1039/c3ra41296b, ISSN 2046-2069
- [14] MLEZIVA, J., KÁLAL, J. *Základy makromolekulární chemie*. 1. vyd. Praha: SNTL – Státní Nakladatelství Technické Literatury, 1986
- [15] ŠŇUPÁREK, J., FORMÁNEK, L., 1979, *Vodné disperze syntetických polymerů*. 1. vyd. Praha: SNTL – Státní Nakladatelství Technické Literatury
- [16] ŠŇUPÁREK J., 2003, *Úvod do makromolekulární chemie*, 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, ISBN 80-719-4562-5
- [17] RYBNÍKÁŘ, F. *Makromolekulární chemie*. 1. vyd. BRNO: VUT v Brně, 2000
- [18] ŠŇUPÁREK J., 2009, *Makromolekulární chemie, Úvod do chemie a technologie polymerů*, ISBN: 978-80-7395-761-2
- [19] MCBAIN, J.W.; HUTCHINSON, E., 1955, *Solubilisation*. New York: Academic Press.
- [20] ŠŇUPÁREK, J., 1996, *Prog. Org. Coat.*, vol. 29, p. 225
- [21] GARDON, J.L., 1973, *J. Polym. Sci.* vol. 11, p. 241
- [22] MLEZIVA, J., 1982, *Úvod do makromolekulární chemie*, : VŠCHT Pardubice,
- [23] ŠŇUPÁREK, J., KRŠKA, F., J., 1977, *Appl. Polym. Sci.*, vol. 21, p. 2253
- [24] ERKESLEY, L. T., RUDIN, 1990, *A. J. Coat. Technol.*, vol. 62, no. 780, p. 89
- [25] DOBLER, F., HOLL, Y., In: PROVIDER, T., WINNIK, M. A., URBAN, M. W. (eds.), 1996, *Film Formation in Waterborne Coatings*. Washington DC: American Chemical Society, , p. 22. ISBN 0 – 8412 – 3457 –
- [26] PLANK J., Lehrstuhl für Bauchemie, Polymer film formation from an aqueous latex dispersion [online]. [cit. 2015-04-30]. Dostupné z: <http://www.bauchemie-tum.de/master-framework/?p=Late&i=12&m=1&lang=en> [25] ŠŇUPÁREK J., KAŠPAR K., 2003, *Semicontinuous emulsion copolymerization of ethyl acrylate and butyl acrylate at high conversions*; Journal of Applied Polymer Science, 26(12): 4081 – 4086, DOI: 10.1002/app.1981.070261210, ISSN 00218995
- [27] FOX, T.G.; FLORY, P.J., 1950, *J. Appl.Phys.* 21, 581.
- [28] KAPLANOVÁ M., 1988, *Speciální vláknité struktury*, Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích
- [29] TAMBORINI E., CIPOLLETTI L., 2012, *Multiangle static and dynamic light scattering in the intermediate scattering angle range*; Review of Scientific Instruments, 83(9): 093106, DOI: 10.1063/1.4751864, ISSN 00346748 [26]
- [30] HARDING S. E., JUMEL K., 2001, *Light scattering*; Current Protocols in Protein Science, Hoboken, NJ, USA: John Wiley, DOI: 10.1002/0471140864.ps0708s11, ISBN 0471140864
- [31] TEPLÁ I., UPa, FChT, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, *Přilnavost a vláčnost-mřížková zkouška ISO 1514 (ČSN 67 3085, ČSN ISO 2409)* [online] 2014-09-08 [cit. 2015/07/06]. Dostupné z: <https://www.upce.cz/fcht/uchtml/12-onhop/pristrojove-vybaveni.html>

- [32] FERNÁNDEZ-GARCÍA M., CUERVO-RODRIGUEZ R., MADRUGA E. L., 1999, *Glass transition temperatures of butyl acrylate-methyl methacrylate copolymers*; Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 37(17): 2512 – 2520, DOI: 10.1002/(sici)1099-0488(19990901)37:17<2512::aid-polb22>3.0.co;2-2.
- [33] ŠŇUPÁREK J., BIDMAN A., HANUŠ J., HÁJKOVÁ B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1983, 1421
- [34] HILL S. A., CARLSON S. M., CARTER S. W., GARNER A. W., 2013, *Modified crush resistant latex topcoat composition for fiber cement substrates*, WO Patent 2013/138566 A1
- [35] FREIDZON Y, WU N., BOCHNIK M., SHEERIN R., CHADWICK B., 2008, *Latex for low VOC paint having improved block resistance, open time and water-softening resistance*, WO Patent 2008/028062 A2

Seznam zkratk

ADH	Dihydrazid kyseliny adipové (Adipic acid dihydrazide)
BA	Butylakrylát (Butyl acrylate)
CHz	Karbohydrazid (Carbohydrazide)
CMC	Kritická micelární koncentrace (Critical micellar concentration)
CTH	Trihydrazid kyseliny citronové (Citric acid trihydrazide)
DAAM	Diacetonakrylamid (Diacetone acrylamide)
DLS	Dynamický rozptyl světla (Dynamic light scattering)
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie (Differential scanning calorimetry)
ELS	Elektroforetický rozptyl světla (Electrophoretic light scattering)
GDH	Dihydrazid kyseliny glutarové (Glutaric acid dihydrazide)
KMA	Kyselina methakrylová (Methacrylic acid)
MDH	Dihydrazid kyseliny malonové (Malonic acid dihydrazide)
MEK	methylethylketon (Methyl ethyl ketone)
MFFFT	Minimální filmotvorná teplota (Minimal film forming temperature)
MMA	Methylmethakrylát (Methyl methacrylate)
PA	Polyakrylátový latex (Polyacrylate latex)
SDH	Dihydrazid kyseliny jantarové (Succinic acid dihydrazide)
T_g	Teplota skleného přechodu (Glass transition temperature)
VTES	Vinyltriethoxysilan (Vinyltriethoxysilane)

Údaje pro databázi knihovny

Název práce	Samosíťující vodné disperze připravené emulzní polymerací
Autor práce	Barbora Lucká
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2015
Vedoucí práce	Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Anotace	<p>Součástí této bakalářské práce je literární rešerše na téma přípravy kopolymerů metodou radikálové emulzní polymerace, která se zabývá i studiem tvorby nátěrových filmů s využitím samosíťujících systémů a popisem strukturovaných mikrogelových částic typu core-shell. Výchozí monomery použité k přípravě vodných core-shell disperzí byly methylmethakrylát, butylakrylát, kyselina methakrylová a diacetonakrylamid. Jednotlivé disperze se lišily složením monomerů. Zhotovené disperze byly sesíťovány pomocí dihydrazidu kyseliny adipové. U připravených latexů byly vyhodnoceny základní vlastnosti – sušina, pH, viskozita a teplota skelného přechodu. Z latexů byly vytvořeny nátěrové povlaky, u kterých byly sledovány fyzikálně-mechanické vlastnosti a chemická odolnost.</p>
Klíčová slova	emulzní polymerace, core-shell latex, samosíťující systém, diacetonakrylamid, dihydrazid kyseliny adipové, filmotvorné vlastnosti