

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Barbora Lucká

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

**Transparentní vodou ředitelné laky s řízenými povrchovými
vlastnostmi na bázi samosíťujících latexů**

Barbora Lucká

Diplomová práce

2016

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

**Transparent aqueous coatings with controlled surface properties based on
self-crosslinkable latexes**

Barbora Lucká

Master thesis

2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Barbora Lucká**
Osobní číslo: **C15520**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Název tématu: **Transparentní vodou ředitelné laky s řízenými povrchovými vlastnostmi na bázi samosíťujících latexů**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

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

1. Proveďte literární rešerši na téma: síťování vodných polymerních disperzí připravených emulzní polymerací. Zabývejte se také tvorbou filmu z polymerních disperzí, hydrofobními a oleofobními nátěry a hodnocením povrchových vlastností nátěrových povlaků.
2. Připravte modelové polymerní disperze strukturovaných latexových částic technikou emulzní polymerace. Jako výchozí monomery použijte 2,2,2-trifluorethylmethakrylát, methylmethakrylát, butylakrylát, kyselinu methakrylovou a diacetonyakrylamid. K docílení "intra-částicového" zesílení latexových částic použijte při syntéze jako komonomer allylmethakrylát. Pro zajištění "inter-částicového" zesílení přidejte do disperzí po dokončení syntézy odpovídající množství dihydrazidu kyseliny adipové.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti kopolymerních disperzí (obsah sušiny, velikost částic, obsah koagulátu, pH, stabilitu, teplotu skelného přechodu, extrahovatelný podíl).
4. Zhotovte nátěrové povlaky a pomocí optické tenziometrie sledujte jejich povrchové vlastnosti z pohledu koncentrace 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu v emulzním kopolymeru, typu zesílení latexových částic, relativní vlhkosti působící při zasychání nátěru a doby kontaktu s vodou. Výsledky optické tenziometrie konfrontujte s lakařskými vlastnostmi nátěrových povlaků.


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

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jana Machotová, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant diplomové práce: **doc. Ing. Eva Černošková, CSc.**
Společná laboratoř chemie pevných látek
Datum zadání diplomové práce: **2. prosince 2016**
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlášení autora:

Prohlašuji, že jsem tuto práci 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.

V Pardubicích dne 11. 5. 2017

Barbora Lucká

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí své diplomové práce, Ing. Janě Machotové, Ph.D., za odborné vedení, ochotu, pomoc a poskytnutí cenných rad při tvorbě této práce. Velký dík patří také konzultantce mé diplomové práce, doc. Ing. Evě Černoškové, CSc., za tenziometrická měření, objasnění této problematiky a velkou trpělivost. Rovněž děkuji Ing. Ivo Jakubcovi za TEM analýzu, provedenou v rámci projektu LM2015073 NanoEnviCz, podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

V neposlední řadě děkuji mé rodině a přátelům za jejich podporu při mém studiu na vysoké škole.

ANOTACE

Součástí této diplomové práce je literární rešerše na téma přípravy kopolymerů metodou emulzní radikálové polymerace, která se zabývá i studiem tvorby nátěrových filmů s využitím samosít'ujících systémů. Důraz byl kladen také na rešerši o hydrofobních a oleofobních nátěrech, zejména na bázi fluoropolymerů. Hlavním předmětem diplomové práce byla syntéza vodných disperzí kopolymerů obsahujících perfluorethylové skupiny. Latexy byly připraveny semikontinuální emulzní polymerací 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu, methylmethakrylátu, butylakrylátu a kyseliny methakrylové jako hlavních monomerů. Byly zkoumány účinky zesít'ování latexových částic s ohledem na změny teploty a relativní vlhkosti během procesu tvorby filmu. Pre-koalescenční sesít'ění latexových částic bylo dosaženo kopolymerací allylmetakrylátu během syntézy. Pro post-koalescenční sesít'ění byl kopolymerován diacetonakrylamid do pláště latexových částic, aby se získaly místa pro následnou reakci s dihydrazidem kyseliny adipové. U připravených latexů byly vyhodnoceny základní vlastnosti – sušina, pH, viskozita, velikost částic a teplota skelného přechodu. Z latexů byly vytvořeny nátěrové povlaky, u kterých byly sledovány fyzikálně-mechanické vlastnosti, chemická odolnost, citlivost vůči působení vody, a především povrchové vlastnosti pomocí tenziometrických měření. Výsledky potvrdily teoretické předpovědi a empiricky popsaly účinek sesít'ění na hydrofobicitu povlaků obsahujících fluór.

KLÍČOVÁ SLOVA

emulzní polymerace, samosít'ující systém, hydrofobní a oleofobní nátěry, 2,2,2-trifluorethylmethakrylát, diacetonakrylamid, dihydrazid kyseliny adipové, allylmetakrylát, tenziometrie

ANNOTATION

Part of this diploma thesis is a literary research on copolymer preparation by emulsion radical polymerization. The literary research also deals with the study of film-formation using self-crosslinkable systems. Emphasis was also put on the research of hydrophobic and oleophobic coatings, especially those based on fluoropolymers. In this study, latexes containing perfluoroethyl groups were prepared by semi-batch emulsion polymerization of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, methyl methacrylate, butyl acrylate and methacrylic acid as the major monomers. The effects of crosslinking with respect to temperature and relative humidity changes during the film-formation process were investigated. The pre-coalescence crosslinking of latex particles was achieved by copolymerization of allyl methacrylate during the synthesis. For post-coalescence crosslinking, diacetone acrylamide was copolymerized into the shell of the latex particle to provide sites for the subsequent reaction with adipic acid dihydrazide. The basic properties of prepared latexes, such as solids content, pH, viscosity, particle size and glass transition temperature were evaluated. Coating films were cast from the latexes to monitor physical-mechanical properties, chemical resistance, sensitivity to water, and especially surface properties by tensiometric measurements. The results confirmed theoretical predictions and described empirically the effect of crosslinking on the hydrophobicity of fluorine-containing coatings.

KEY WORDS

emulsion polymerization, self-crosslinkable system, hydrophobic and oleophobic coatings, 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, diacetone acrylamide, adipic acid dihydrazide, allyl methacrylate, tensiometry

OBSAH

| | | |
|------------|--|-----------|
| 0 | Úvod | 15 |
| 1 | Teoretická část | 16 |
| 1.1 | Emulzní radikálová polymerace | 16 |
| 1.1.1 | Emulgátory | 16 |
| 1.1.2 | Mechanismus emulzní radikálové polymerace | 17 |
| 1.1.3 | Provedení emulzní polymerace | 20 |
| 1.2 | Fyzikální mechanismus tvorby latexových filmů | 21 |
| 1.2.1 | Faktory ovlivňující fyzikální tvorbu latexových filmů | 24 |
| 1.3 | Sítování | 25 |
| 1.3.1 | Sítování pomocí allylmethakrylátu | 26 |
| 1.3.2 | Samosítující systémy založené na keto-hydrazidovém sítování | 27 |
| 1.4 | Hydrofobní a oleofobní nátěry | 29 |
| 1.4.1 | Fluorované polymery | 31 |
| 1.4.2 | Superhydrofobní materiály | 32 |
| 2 | Experimentální část | 34 |
| 2.1 | Seznam použitých chemikálií a přístrojů | 34 |
| 2.1.1 | Monomery | 34 |
| 2.1.2 | Ostatní složky polymeračního systému | 35 |
| 2.1.3 | Přístroje | 36 |
| 2.2 | Postup syntézy latexů | 37 |
| 2.3 | Příprava samosítujících latexů | 41 |
| 2.4 | Tvorba nátěrových filmů a stanovení jejich vlastností | 41 |
| 2.5 | Metody stanovení vlastností latexů | 43 |
| 2.5.1 | Obsah sušiny podle ČSN EN ISO 3251 | 43 |
| 2.5.2 | pH podle ČSN EN ISO 787-9 | 43 |
| 2.5.3 | Viskozita podle ČSN ISO 2555 | 43 |
| 2.5.4 | Velikost částic | 44 |
| 2.5.5 | Teplota skelného přechodu | 45 |
| 2.5.6 | Minimální filmtvorná teplota | 46 |
| 2.5.7 | Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) | 46 |
| 2.5.8 | Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) | 48 |
| 2.6 | Metody stanovení vlastností nátěrových filmů | 49 |
| 2.6.1 | Vzhled | 49 |
| 2.6.2 | Tloušťka nátěru podle ČSN ISO 67 3061 | 49 |
| 2.6.3 | Lesk | 50 |
| 2.6.4 | Tvrdost nátěrového filmu stanovená kyvadlovým přístrojem podle ČSN EN ISO 1522 | 50 |
| 2.6.5 | Povrchová tvrdost stanovená tužkami podle ČSN EN ISO 15184 | 51 |
| 2.6.6 | Přilnavost stanovená mřížkovou zkouškou podle ČSN ISO 2409 | 52 |
| 2.6.7 | Zkouška hloubením podle ČSN EN ISO 1520 | 52 |
| 2.6.8 | Ohybová zkouška podle ČSN EN ISO 1519 | 53 |
| 2.6.9 | Zkouška padajícím závažím ČSN EN ISO 6272 | 54 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 2.6.10 | Methylethylketonová zkouška podle ASTM D 4752 | 55 |
| 2.6.11 | Stanovení odolnosti kapalinám – kloboučková metoda podle ČSN EN ISO 2812-3.. | 55 |
| 2.6.12 | Extrahovatelný podíl podle ČSN EN ISO 6427 | 55 |
| 2.6.13 | Absorpce vody | 56 |
| 2.7 | Tenziometrická měření | 57 |
| 3 | Výsledky a diskuze | 60 |
| 3.1 | Charakterizace latexů | 60 |
| 3.1.1 | Základní vlastnosti latexů | 60 |
| 3.1.2 | Stanovení teploty skelného přechodu a minimální filmotvorné teploty | 61 |
| 3.1.3 | Stanovení složení kopolymerů pomocí FTIR | 62 |
| 3.1.4 | Stanovení morfologie kopolymerních částic pomocí TEM | 64 |
| 3.2 | Studium lakařských vlastností | 65 |
| 3.2.1 | Vyhodnocení vizuálních vlastností nátěrových filmů..... | 65 |
| 3.2.2 | Tvrдость nátěrových filmů stanovená kyvadlovým přístrojem | 67 |
| 3.2.3 | Povrchová tvrдость tužkami..... | 71 |
| 3.2.4 | Přilnavost stanovená mřížkovou zkouškou..... | 71 |
| 3.2.5 | Vyhodnocení zkoušky hloubením, ohybu na válcovém trnu a padajícím závažím | 72 |
| 3.2.6 | Chemická odolnost stanovená methylethylketonovou zkouškou | 73 |
| 3.2.7 | Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou..... | 75 |
| 3.2.8 | Extrahovatelný podíl | 79 |
| 3.2.9 | Absorpce vody | 80 |
| 3.3 | Tenziometrická měření | 85 |
| 3.3.1 | Rozdílná relativní vlhkost vzduchu a teplota..... | 85 |
| 3.3.2 | Kontakt s destilovanou vodou..... | 88 |
| 3.3.3 | Expozice zvýšené vzdušné vlhkosti po dobu 5 dní..... | 93 |
| 4 | Závěr | 95 |
| 5 | Literatura..... | 98 |
| 6 | Přílohy | 103 |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obrázek 1 Ilustrace počátečních procesů emulzní polymerace | 18 |
| Obrázek 2 Schéma jednotlivých kroků radikálové emulzní polymerace..... | 19 |
| Obrázek 3 Schéma micelární nukleace (vlevo) a homogenní nukleace (vpravo)..... | 20 |
| Obrázek 4 Tvorba latexového filmu | 22 |
| Obrázek 5 Schéma koalescence částic povrchovým napětím..... | 23 |
| Obrázek 6 Schéma koalescence částic vlivem kapilárních sil..... | 23 |
| Obrázek 7 Schéma Vanderhoffova modelu koalescence dvou částic..... | 24 |
| Obrázek 8 Schéma keto-hydrazidového síťování | 28 |
| Obrázek 9 Příklady hydrazidových síťovadel..... | 29 |
| Obrázek 10 Vzorce fluorovaných monomerů, TFEMA (vlevo) a HFBA (vpravo) | 32 |
| Obrázek 11 Tvary 1 ml vodních kapek na zdrsňelých strukturách..... | 33 |
| Obrázek 12 Polymerační aparatura | 38 |
| Obrázek 13 Schéma přístroje pro měření DSC..... | 45 |
| Obrázek 14 Přístroj MFFT 90 – Rhopoint..... | 46 |
| Obrázek 15 Michelsonův interferometr | 47 |
| Obrázek 16 Totální odraz na rozhraní ATR hranol – vzorek | 48 |
| Obrázek 17 Kyvadlo Elcometer 3034M001 | 51 |
| Obrázek 18 Stupně přilnavosti nátěrových filmů při mřížkové zkoušce..... | 52 |
| Obrázek 19 Hloubicí Erichsenův přístroj | 53 |
| Obrázek 20 Zařízení pro ohybovou zkoušku se sadou trnů | 54 |
| Obrázek 21 Zařízení pro zkoušku padajícím závažím | 54 |
| Obrázek 22 Znázornění konstant Youngovy rovnice | 57 |
| Obrázek 23 Ukázka z měření – přisedlá kapka a kontaktní úhly..... | 58 |
| Obrázek 24 Záznam měření kontaktního úhlu v čase pro glycerol | 59 |
| Obrázek 25 Záznam měření kontaktního úhlu v čase pro vodu..... | 59 |
| Obrázek 26 DSC křivka pro kopolymer L1+ADH..... | 62 |
| Obrázek 27 IČ spektra latexů L1, L3 a L4+ADH..... | 63 |
| Obrázek 28 Snímek core-shell latexu zhotovený transmisním elektronovým mikroskopem.. | 64 |
| Obrázek 29 Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 1. řady v čase | 68 |
| Obrázek 30 Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 2. řady v čase | 69 |
| Obrázek 31 Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 3. řady v čase | 69 |
| Obrázek 32 Relativní tvrdosti nátěrů po 1 dni zasychání | 70 |
| Obrázek 33 Relativní tvrdosti nátěrů po 30 dnech zasychání..... | 70 |
| Obrázek 34 Zastoupení extrahovatelného podílu u jednotlivých latexů s i bez post-síťování . | 80 |
| Obrázek 35 Absorpce vody filmů z latexů 1. řady v čase | 82 |
| Obrázek 36 Absorpce vody filmů z latexů 2. řady v čase..... | 84 |
| Obrázek 37 Absorpce vody filmů z latexů 3. řady v čase..... | 84 |
| Obrázek 38 Absorpce vody filmy po 1 dni | 85 |
| Obrázek 39 Absorpce vody filmy po 60 dni..... | 85 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka 1 Zkratky a strukturní vzorce monomerů | 34 |
| Tabulka 2 Vlastnosti monomerů | 35 |
| Tabulka 3 Složení polymeračního systému | 39 |
| Tabulka 4 Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu 1. řady latexů využívajících post-koalescenční síťování | 39 |
| Tabulka 5 Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu 2. řady latexů využívajících pre-koalescenční i post-koalescenční síťování | 40 |
| Tabulka 6 Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu 3. řady latexů bez sesítění | 40 |
| Tabulka 7 Kritéria pro klasifikaci vzhledu nátěrového filmu | 49 |
| Tabulka 8 Sada tužek Hardthmuth KOH-I-NOOR | 51 |
| Tabulka 9 Základní vlastnosti připravených latexů | 60 |
| Tabulka 10 Minimální filmotvorná teplota a teplota skelného přechodu připravených emulzních polymerů | 61 |
| Tabulka 11 Tloušťka a číslo lesku nátěrových filmů na skleněných podložkách | 66 |
| Tabulka 12 Tloušťka a číslo lesku nátěrových filmů na ocelových podložkách | 66 |
| Tabulka 13 Hodnocení vzhledu nátěrových filmů | 67 |
| Tabulka 14 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových filmů v čase | 68 |
| Tabulka 15 Povrchová tvrdost nátěrových filmů měřená tužkami | 71 |
| Tabulka 16 Přílnavost nátěrových filmů ke skleněným a ocelovým podložkám | 72 |
| Tabulka 17 Výsledky zkoušky hloubením, ohybu na válcovém trnu a padajícím závažím | 73 |
| Tabulka 18 Vyhodnocení zkoušky chemické odolnosti vůči MEK | 74 |
| Tabulka 19 Chemická odolnost latexů 1. řady v čase | 76 |
| Tabulka 20 Chemická odolnost latexů 2. řady v čase | 77 |
| Tabulka 21 Chemická odolnost latexů 3. řady v čase | 78 |
| Tabulka 22 Extrahovatelný podíl a podíl gelu u jednotlivých emulzních kopolymerů s i bez post-síťování pomocí ADH | 79 |
| Tabulka 23 Vývoj absorpce destilované vody v čase | 82 |
| Tabulka 24 Zasychání nátěrových filmů při teplotě 23 °C | 87 |
| Tabulka 25 Zasychání nátěrových filmů při teplotě 40 °C | 87 |
| Tabulka 26 Vliv doby kontaktu s destilovanou vodou na povrchové vlastnosti nátěrů z latexů 1. řady | 90 |
| Tabulka 27 Vliv doby kontaktu s destilovanou vodou na povrchové vlastnosti nátěrů z latexů 2. řady | 91 |
| Tabulka 28 Vliv doby kontaktu s destilovanou vodou na povrchové vlastnosti nátěrů z latexů 3. řady | 92 |
| Tabulka 29 Změny povrchových vlastností při expozici zvýšené 98% RH po dobu 5 dní | 94 |

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

| | |
|-------|--|
| ADH | Dihydrazid kyseliny adipové (Adipic acid dihydrazide) |
| AFM | Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy) |
| AMA | Allylmethakrylát (Allyl methacrylate) |
| ATR | Zeslabená úplná reflektance (Attenuated total reflectance) |
| 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) |
| ESEM | Environmentální skenovací elektronová mikroskopie (Environmental Scanning Electron Microscopy) |
| 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) |
| PCS | Fotonová korelační spektroskopie (Photon Correlation Spectroscopy) |
| QELS | Kvazielastický rozptyl světla (Quasielastic Light Scattering) |
| RH | Relativní vlhkost vzduchu (Relative Humidity) |
| SANS | Rozptyl neutronů pod malým úhlem (Small Angle Neutron Scattering) |
| SDH | Dihydrazid kyseliny jantarové (Succinic acid dihydrazide) |
| T_g | Teplota skleného přechodu (Glass transition temperature) |
| TEM | Transmisní elektronová mikroskopie (Transmission electron microscopy) |
| TFEMA | 2,2,2-Trifluorethylmethakrylát (2,2,2-Trifluoroethyl methacrylate) |
| THF | Tetrahydrofuran |

0 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 připravené emulzní radikálovou polymerací (tj. latexy) představují slibnou alternativu k systémům na bázi organických rozpouštědel v nátěrových aplikacích z důvodu snížení emisí VOC do ovzduší. Využívají se také jako lepidla, ve stavebnictví, při výrobě textilií a papíru. Velkého zájmu se v posledních letech těší jednosložková reaktoplastická pojiva na bázi samosíťujících latexů.

Difuze, sorpce a propustnost vody do latexových filmů byly tématem vědeckého výzkumu posledních několika desetiletí. Studie zabývající se transportem vody nátěrovým filmem mají zřetelný význam pro zlepšení vlastností ochranných povlaků a také hodnocení jejich odolnosti povětrnostním podmínkám. Mezi ochrannými povlaky pro speciální aplikace mají významné zastoupení fluoropolymery, vzhledem ke svým mimořádným vlastnostem, jako je nízké povrchové napětí a s ním související hydrofobicita, vynikající chemická a tepelná stabilita, nízký index lomu a dielektrická konstanta, stejně jako příznivé mechanické vlastnosti.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Emulzní radikálová polymerace

Emulzní polymerace je způsob přípravy polymerních látek specifickým mechanismem, jímž vznikají velmi stabilní disperze polymeru ve vodě. Jde o speciální případ radikálové heterogenní polymerace. Polymerační reakce se zde provádí v disperzním prostředí, nejčastěji ve vodě, která zajišťuje eliminaci problémů spojených s odvodem tepla, které se vyskytují například u blokových polymerací [1].

Monomery používané pro emulzní polymeraci nesmí být rozpustné v disperzním prostředí (popř. velmi málo rozpustné). Ve vodném disperzním prostředí dochází k emulgaci monomerů pomocí emulgátorů (tenzidů) a k jejich následné polymeraci radikálovým mechanismem. Výsledným produktem je latex neboli stabilní disperze kulovitých částic polymeru, jejichž velikost se pohybuje v desítkách až stovkách nanometrů. Latex bývá často již po polymeraci připraven k použití, nebo dochází k cílené koagulaci polymerní disperze za účelem získání polymeru. Tato koagulace je prováděna změnou pH, přidávkem elektrolytů, alkoholů, vymrazováním či vhodnou kombinací uvedených koagulačních kroků [2]. Latex má při poměrně vysokém obsahu polymeru (10–50 hmotnostních %) nízkou viskozitu, což je velkou výhodou při jeho zpracování. Díky této vlastnosti se latex snadno míchá, směšuje se stabilizátory či jinými aditivami a také transportuje. Velkou výhodou latexu připraveného emulzní polymerací je také jeho snadné ředění vodou. Nevýhodou emulzní polymerace je znečištění připravených polymerů. Nečistotami nejčastěji bývají vlastní složky polymeračního systému, např. zbytky iniciátorů, emulgátorů, ochranných koloidů atd. [3].

1.1.1 Emulgátory

Emulgátory, nazývané též tenzidy nebo surfaktanty, 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 [4].

Pokud jsou molekuly emulgátoru přítomny v polárních kapalinách, dochází k tvorbě micel. Nepochární části molekul emulgátoru vytvoří jádro, neboť jsou polární fázi odpuzovány. Polární konce molekul emulgátoru interagují s polární fází kapaliny. Až do určité koncentrace nazvané kritickou micelární koncentrací (CMC), se molekuly emulgátoru zabudovávají na hladině kapaliny polárním koncem směrem do polární fáze kapaliny. Při dosažení kritické micelární koncentrace dochází ke vzniku micel v kapalině.

Emulgátory se zpravidla přidávají při emulzních polymeracích v koncentraci mírně převyšující CMC. Nad touto koncentrací vznikají v reakční směsi micely, které jsou schopné rozpouštět nepolární látky, jako je většina monomerů.

Existuje několik typů emulgátorů: [5]

1. Aniontové – karboxyláty ($C_nH_{2n+1}COO^-X^+$), sulfáty ($C_nH_{2n+1}OSO_3^-X^+$), sulfonáty ($C_nH_{2n+1}SO_3^-X^+$) a fosfáty ($C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-X^+$); kde n je nejčastěji v rozsahu 8–16 a X je obvykle Na.
2. Kationtové – kvartérní amoniové soli, obecně alkylamoniium chlorid, kde alkyl obsahuje 8–18 atomů uhlíku; např. dodecyltrimethylamonium-chlorid $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+Cl^-$
3. Zwitteriony – N-alkyl betainy, deriváty trimethylglycinu $(CH_3)_3NCH_2COOH$; obsahují aniontovou i kationtovou část
4. Neiontové – ethoxyláty, alkylfenol ethoxyláty, sorbitan ester ethoxyláty, ethylenoxid/propylenoxid, glykol estery, glycerol estery, glykosidy.

Nejčastěji užívané emulgátory jsou aniontové, které předchází koagulaci polymerních částic díky elektrostatickému odporu, a neiontové, které poskytují stérickou stabilizaci. Existují také speciální emulgátory jako mastné alkoholethersulfáty nebo Disponil® FES, které kombinují aniontový a neiontový charakter [6].

1.1.2 Mechanismus emulzní radikálové polymerace

Pro zahájení emulzní polymerace je třeba, aby byl emulgátor a iniciátor rozpuštěný v disperzním prostředí. Dále se do systému zavádí nerozpustný nebo částečně rozpustný monomer a zároveň je dodána energie potřebná na dispergaci daného monomeru, tímto vzniká systém následujícího předpokládaného složení.

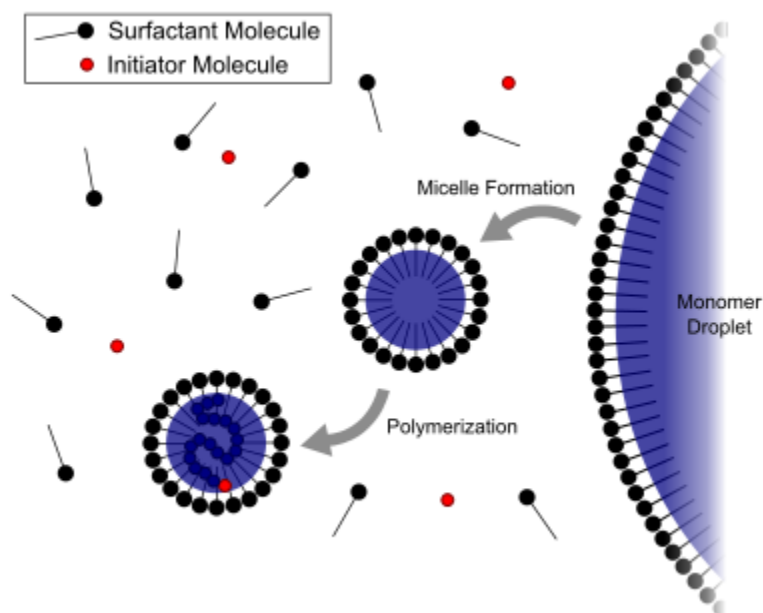
Emulgátor:

1. volně rozpuštěný ve vodě jako individuální molekula či ion,
2. micelárně seskupený,
3. obklopuje kapičky dispergovaného monomeru.

Monomer:

1. rozpuštěný v disperzním prostředí,
2. difundovaný do vnitřního prostoru micel (solubilizace)
3. dispergovaný ve formě kapek v disperzním prostředí [7].

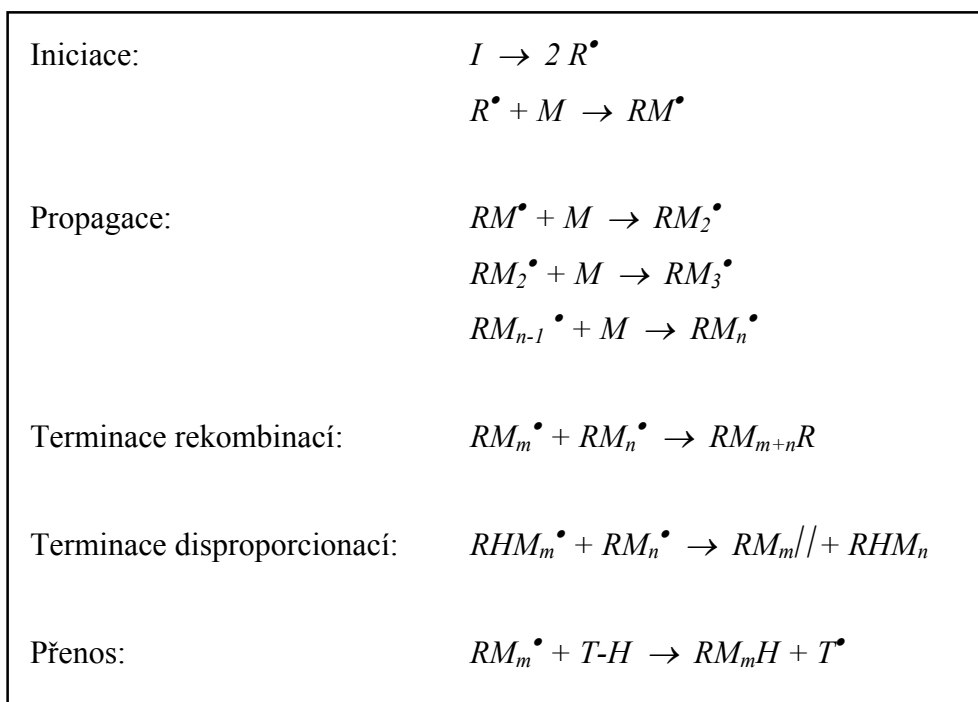
Popsaný systém lze znázornit dle obrázku 1.



Obrázek 1 Ilustrace počátečních procesů emulzní polymerace [7]

Micely mají v počáteční fázi velmi malý průměr (≤ 10 nm) a vyskytují se v systému ve velkém množství (10^{19} - 10^{21} micel na dm^{-3}). V systému se vyskytují také monomerní kapky, které mají o 3 řády větší průměr, ale naopak o 6 řádů nižší koncentraci.

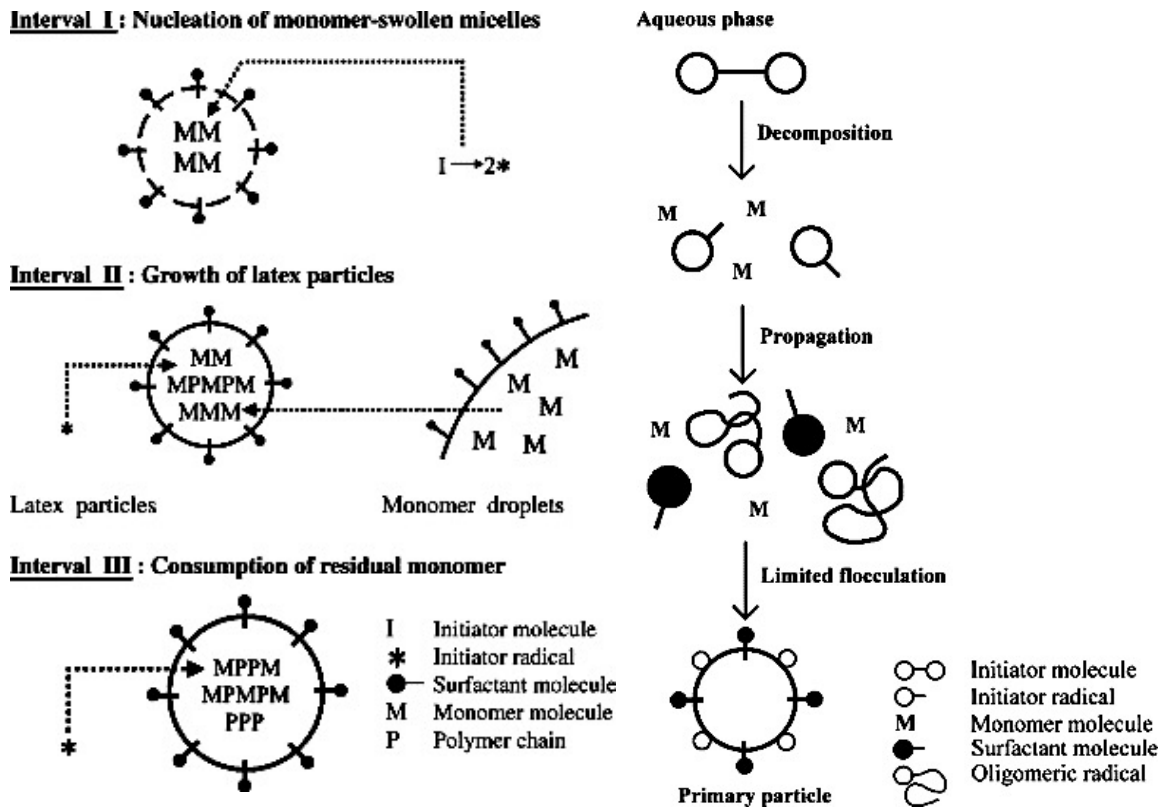
Jak již bylo řečeno, emulzní polymerace je speciálním případem polymerace radikálové, jejíž mechanismus lze popsat pomocí obrázku 2.



Obrázek 2 Schéma jednotlivých kroků radikálové emulzní polymerace

K iniciaci emulzní polymerace dochází ve vodné fázi, nejčastěji tepelným rozkladem peroxidisíranu (amonného či draselného). Vznikající primární radikály se adují na molekulu monomeru a zahájí tak propagaci.

Oligomerní řetězce postupně narůstají ve vodné fázi a tím zvyšují svůj hydrofobní charakter, tím pádem vznikají podmínky pro snadnější difúzi oligomerů do micel. Micela se stává místem pro zahájení nukleace vniklého oligomeru a začíná tvorba latexové částice. Tento proces se nazývá micelární nukleace. Druhým typem nukleace částic je homogenní nukleace. Obdobně jako u micelární nukleace oligomer rostoucí ve vodné fázi dosáhne kritické délky s tím rozdílem, že nedifunduje do micely, ale nabytím hydrofobních vlastností zaujme strukturu klubka, které se stane místem nukleace [8]. Schémata obou typů nukleací jsou uvedena na obrázku 3.



Obrázek 3 Schéma micelární nukleace (vlevo) a homogenní nukleace (vpravo) [9]

K růstu částic dochází jednak polymerací uvnitř polymerních částic nabotnalých monomerem, jednak pohlcováním oligomerních radikálů již existujícími částicemi a vzájemnou koagulací polymerních částic. Výsledkem jsou stabilní latexové částice.

V závěrečné fázi dochází k snižování rychlosti polymerace, polymerní řetězce jsou zpravidla dlouhé, málo pohyblivé a dochází k jejich terminaci. Terminace probíhá reakcí makroradikálu s primárním radikálem případně s jiným makroradikálem [10].

1.1.3 Provedení emulzní polymerace

Dle dávkování jednotlivých komponent můžeme emulzní polymeraci technologicky provést třemi základními typy [8]:

1. Vsádkový (batch) – do míchaného reaktoru je najednou předložena voda, monomer, emulgátor a iniciátor. Nedochozí zde k přidavku žádných dalších komponent. Nevýhodou je nemožnost přípravy kopolymerů z monomerů značně se lišících relativními reaktivitami a polaritou [4].

2. Semikontinuální (semi-batch) – některé složky jsou nadávkovány na začátku výroby a některé jsou v jejím průběhu kontinuálně přidávány 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 [11].
3. Kontinuální – v průběhu výroby se kontinuálně přidávají všechny složky.

Jedním z hlavních rozdílů mezi výše uvedenými polymerizačními procesy je rozložení času pobytu rostoucích částic uvnitř reaktoru. Šířka rozložení času pobytu v sestupném pořadí je kontinuální > semikontinuální > dávkové provedení. V důsledku toho je šířka výsledné distribuce velikosti částic v klesajícím pořadí kontinuální > semikontinuální > dávkové provedení. Rychlost polymerace klesá v řadě dávkové > semikontinuální > kontinuální provedení. Navíc mnohostranné procesy semikontinuální a kontinuální emulzní polymerace nabízejí operační flexibilitu pro výrobu latexových produktů s řízenou polymerní kompozicí a morfologií částic. To může mít významný vliv na následné aplikace latexových výrobků. Pro kontinuální emulzní polymeraci by se mělo vynaložit více úsilí na vývoj a pochopení různých konstrukcí reaktorů a provozních postupů, zejména v souvislosti s charakteristikami latexových produktů a strategií uvádění na trh a přechodu na produkt [9]. 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 [12].

1.2 Fyzikální mechanismus tvorby latexových filmů

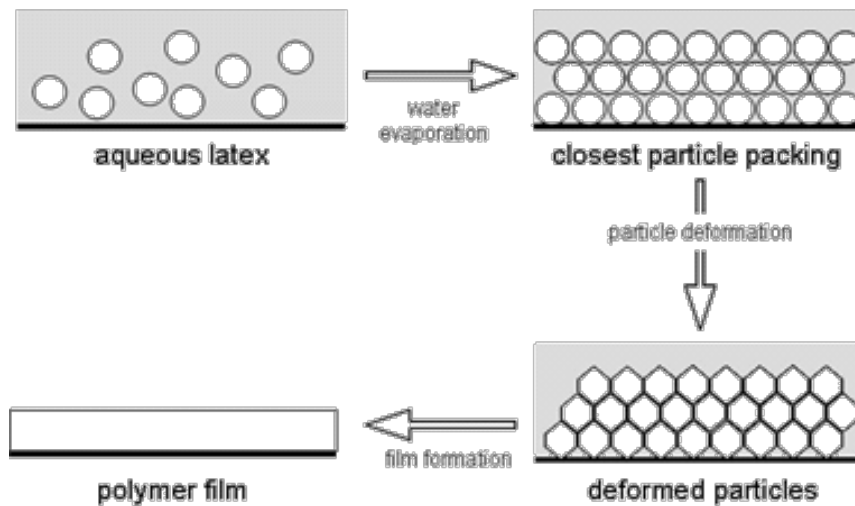
Typickou vlastností vodných disperzí polymerů je schopnost za vhodných podmínek vytvářet čiré homogenní filmy [13]. Z teoretického i praktického hlediska je velmi důležité pochopit mechanismus tvorby polymerního filmu z vodné disperze a znát faktory, které tento proces ovlivňují. Při tomto složitém a komplexním procesu záleží na povaze latexu a podmínkách, při kterých dochází k jeho tvorbě.

Tvorba filmu je většinou dělena na tři fáze:

1. 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. Částice jsou rozmístěny v závislosti na jejich velikosti, malé částice se soustředí ve volném prostoru mezi částicemi většími

2. 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.
3. Koalescenční – vypařování vody probíhá také v poslední fázi, i když se už film jeví suchý. Polymerní částice nadále pozvolně splývají, přičemž dochází k interdifúzi polymerních řetězců mezi jednotlivými částicemi. Mezery mezi částicemi se zmenšují a postupně naprosto zmizí.

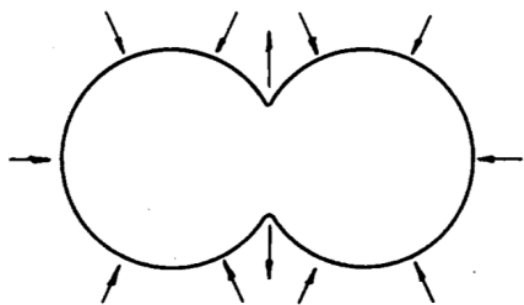
Vlastnosti polymerních filmů se vyvíjejí pozvolna a finálních podob dosahují po několika dnech. Ani ve zcela zaschlém filmu neztrácejí částice svou identitu, i když se film jeví dokonale hladký a jednolitý [14].



Obrázek 4 Tvorba latexového filmu [15]

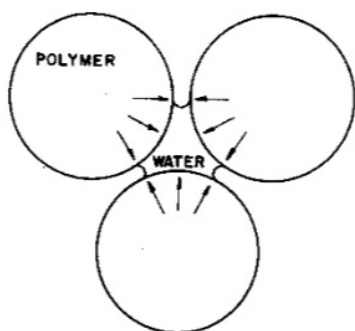
Podle původní teorie Dillonovy-Mathesonovy-Bradfordovy [16] je koalescence částic dosažena díky působení povrchového napětí, které vždy směřuje ke zmenšení celkové plochy povrchu, jak je zobrazeno na obrázku 5. Pro 2 stejně velké částice je tlak působící jejich koalescenci p_c vyjádřen Young-Laplace rovnicí (1), kde γ je povrchové napětí a r poloměr částic.

$$p_c = \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$



Obrázek 5 Schéma koalescence částic povrchovým napětím

Brownova teorie říká, že povrchové napětí sice má určitý význam při tvorbě filmu, ale samo o sobě nemůže koalescenci vyvolat. Tu způsobují kapilární síly pocházející z povrchového napětí vody na zakřiveních o malém poloměru. Ty vznikají při dostatečném přiblížení částic během vysychání disperze (obrázek 6) [17].



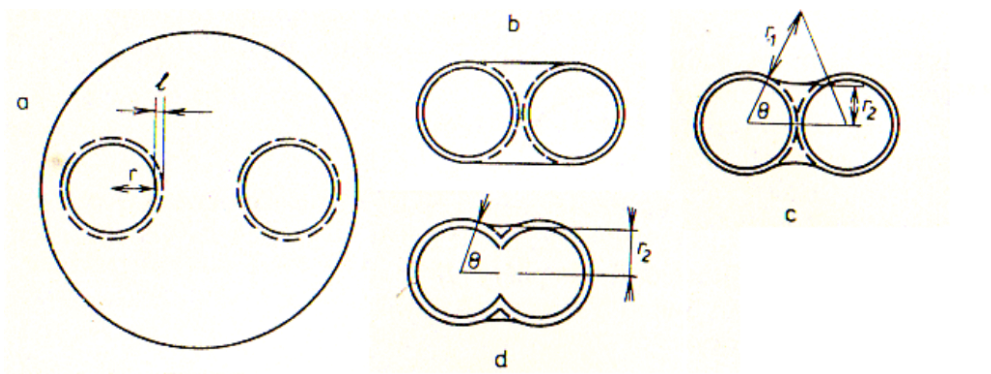
Obrázek 6 Schéma koalescence částic vlivem kapilárních sil

Dillonovy-Mathesonovy-Bradfordovy i Brownovy teorie tvrdí, že tlaky způsobující koalescenci částic jsou nepřímo úměrné velikosti částic. U disperzí s velikostí částic větší než 1 μm by tedy byly tyto tlaky velmi malé, z praxe je však známo, že kvalita vytvářených filmů se prakticky nemění v širokém rozmezí velikostí částic. Tento nesouhlas vedl k dalšímu rozšíření obou teorií Vanderhoffem [18]. Ten navrhl jiný model koalescence zahrnující i stabilizaci částic a zavedl poloměry r_1 a r_2 , schematicky znázorněné na obrázku 7. Pro tento systém je Young-Laplace rovnice (2) modifikována na tvar:

$$p_c = \gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{2}{r} \right) \quad (2)$$

Tlak způsobující koalescenci závisí hlavně na těchto poloměrech, jejichž hodnoty se v průběhu koalescence mění. Jak je z obrázku 6 patrné, v okamžiku dotyku ochranných vrstev o tloušťce l (stadium b) vytváří mezifáze voda-vzduch válec obsahující obě částice. Dalším odpařováním vody se objevují zakřivení r_1 a r_2 (stadium c). Tlak vyplývající ze zakřivení r_1 a

r_2 odpařováním vody vzrůstá, až je překonána ochranná vrstva a dochází k přímému styku dvou polymerních částic (stadium d).



Obrázek 7 Schéma Vanderhoffova modelu koalescence dvou částic

Oblast výzkumu tvorby polymerních latexových filmů a jejich vlastností byla v posledních letech velmi studována a rozvinuta. Za příčinu lze považovat pokrok v nových instrumentálních technikách, jako je rozptyl neutronů pod malým úhlem (SANS=Small Angle Neutron Scattering), environmentální skenovací elektronová mikroskopie (ESEM=Environmental Scanning Electron Microscopy) nebo mikroskopie atomárních sil (AFM=Atomic Force Microscopy) umožňující sledování koalescence latexových částic a interdifúze polymerních řetězců čím dál podrobněji. Takové základní pochopení tvorby filmu poskytuje pozitivní zpětnou vazbu umožňující modifikaci polymerizačních reakcí i receptur nátěrových systémů, vedoucích k ovlivnění tvorby a kvality výsledného nátěrového filmu [19].

1.2.1 Faktory ovlivňující fyzikální tvorbu latexových filmů

Tvorba filmů z latexových disperzí je ovlivňována řadou faktorů. První skupinou jsou faktory vnější – teplota, čas, vlhkost vzduchu nebo pórovitost substrátu. Druhou, neméně důležitou skupinou faktorů jsou charakteristiky vodné disperze – povrchové napětí mezi polymerem a vodou nebo mezi polymerem a vzduchem, složení a velikost polymerních částic, či stabilita disperze.

Z vnějších faktorů má nejdůležitější roli teplota, která ovlivňuje jak rychlost odpařování vody, tak fyzikální vlastnosti polymerů. Pro tvorbu filmu má velký význam také čas, po který film zasychá. Kvalitnější film vzniká při nižší teplotě, a tím pádem pomalejším odpařování vody z filmu. S klesající teplotou se však zvyšuje tvrdost polymeru, čímž je znesnadněna deformace a koalescence částic, což je naopak pro tvorbu filmu velmi nevýhodné. Je tedy třeba

najít takovou teplotu, při které je dosaženo optimálního poměru mezi rychlostí odpařování a vody a tvrdostí polymeru pro danou disperzi.

Rychlost odpařování vody závisí také na relativní vlhkosti vzduchu nad vznikajícím filmem. Odpařování probíhá tím pomaleji, čím je relativní vlhkost vyšší. Zvýšením relativní vlhkosti lze tedy dosáhnout lepší kontinuity i při vyšších teplotách. Posledním vnějším faktorem je pórovitost substrátu. Vyskytuje-li se v podkladu vysoká pórovitost, dochází k rychlému odebírání vody z disperze a tím pádem není dostatek času pro kvalitní deformaci částic a koalescenci, což je pro tvorbu filmu velmi nepříznivé.

Charakter vodné disperze má také velký vliv na tvorbu filmu. Obecně lze říci, že čím jsou částice obsažené v disperzi menší, tím snadněji film tvoří. Dále bylo dokázáno, že čím vyšší je povrchové napětí mezi polymerem a vodou, tím lepší je koalescence částic. Vezme-li se však v úvahu také souvislost povrchového napětí se stabilitou částic, je nutno říci, že disperze s velkým povrchovým napětím nejsou dostatečně stabilní. Takovéto nestabilní disperze mají sklon k předčasné flokulaci částic a následnému nepravidelnému uspořádání ve vzniklém filmu. Naopak u disperzí, které jsou dobře stabilizovány, dochází k flokulaci a koalescenci po dosažení pravidelného uspořádání [20].

Winnik a Feng [21] zjistili, že disperze polymethylmethakrylátových částic s vysokou teplotou skelného přechodu (T_g) tvoří film rychleji než disperze tvořená polymerními částicemi na bázi kopolymeru kyseliny akrylové a butylakrylátu s nízkou teplotou skelného přechodu. Nejpomaleji však vysychá jejich směs. Jako důvod autoři uvádí, že částice s vysokým T_g se při vysychání nedeformují, vzniká pórovitá struktura s mnoha velkými kapilárami, které odvádí vodu z vlhkých částí. Deformací polymerních částic s nízkým T_g vznikají pouze malé kapiláry a odvod vody z filmu je omezen.

1.3 Síťování

Pro překonání nedostatků běžných polyakrylátových latexů, jimiž jsou vady povrchu, lepivost při vysoké teplotě a křehnutí při nízké teplotě, 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 [22].

Síťovací metody lze rozdělit na dva základní principy, a to sice systémy zesíťené pre-koalescenčně a post-koalescenčně [23].

Výrazem pre-koalescenční sesítěné latexy se míní latexy, které se připravují emulzní polymerací obvyklých monomerů, jako jsou např. monoakryláty, monomethakryláty nebo styren v kombinaci s di- nebo polyfunkčními monomery, jako jsou diakryláty, dimetakryláty nebo divinylbenzen, které způsobují sesítní uvnitř latexových částic. Také je možné zavést do násady monomerů, které budou polymerovány, komonomery nesoucí včetně násobných vazeb navzájem reaktivní skupiny, které zreagují za vzniku kovalentního spoje mezi polymerními řetězci. Tento typ síťování lze nazývat intramolekulární nebo vnitřní síťování. Síťovací reakce probíhá před koalescencí částic, ke které dochází v průběhu tvorby nátěrového filmu. Jako pre-koalescenční síťovací činidla, nesoucí dvě násobné vazby ve své molekule, se používají např. 1,3-butylenglykoldimethakrylát (1,3-BGDMA), ethylenglykoldimethakrylát (EGDMA) nebo allylmethakrylát (AMA).

Post-koalescenčně zesítěné latexy jsou latexy, které jsou sesítěny reakcí funkčních skupin přítomných v emulzním polymeru, jako jsou např. hydroxylové, karboxylové nebo epoxidové skupiny, s funkčními skupinami vhodného síťovacího činidla, které je přidáno do polymerní disperze, ale není zabudováno v emulzním polymeru. Toto sesítní se jinak nazývá "intermolekulární síťování" nebo "vnější síťování". V literatuře bylo popsáno mnoho kombinací reagujících monomerů a síťovadel [24]. Jako příklad lze uvést kombinace acetoacetátu s aldehydem, acetoacetátu s aminem, aminu s aldehydem (ketonem), aminu s anhydridem, kyseliny s epoxidem, kyseliny s karbodiimidem, kyseliny s chlormethylesterem, kyseliny s chlormethylaminem, kyseliny s anhydridem, kyseliny s aziridinem, epoxidem s merkaptanem, izokyanátem s alkoholem a další reagují spolu za vzniku filmu. Jedním z relativně nových nátěrových systémů v oblasti vodných polymerních disperzí jsou i samosíťující latexy na bázi diacetonakrylamidu (DAAM) a dihydrazidu kyseliny adipové (ADH) [25].

1.3.1 Síťování pomocí allylmethakrylátu

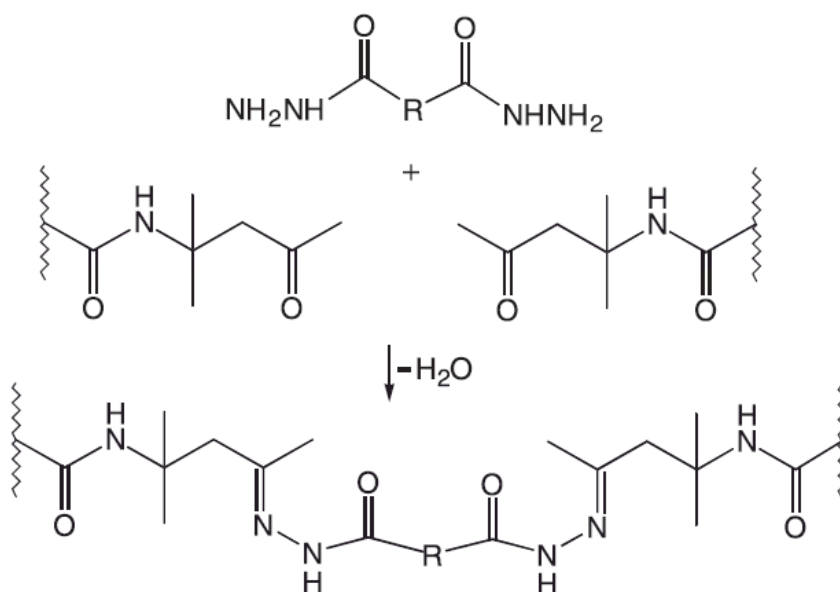
K použití allylmethakrylátu (AMA) jako síťovadla v mnoha latexových formulacích dochází z důvodu zlepšení mechanických vlastností [26, 27]. Jedná se o asymetrický dvojfunkční monomer nesoucí ve své molekule dva typy dvojných vazeb, konjugovanou methakrylovou a nekonjugovanou allylovou dvojnou vazbu. Reaktivita těchto dvou vazeb je značně rozdílná. Dvojná vazba z methakrylátu je v porovnání s allylovou dvojnou vazbou značně reaktivnější, proto dochází k přednostně k polymeraci methakrylových skupin a v raném stadiu polymerace vzniká řídce zesítěný předpolymer s velkým množstvím nezreagovaných

allylových skupin [93]. S postupujícím časem polymerace začínají reagovat i allylové skupiny, zvyšuje se výskyt intramolekulárních síťujících reakcí, až dojde ke vzniku gelu. K zgelování systému tudíž dochází i navzdory nízké reaktivitě rostoucího makroradikálu vůči allylovým skupinám přítomným ve vzniklém předpolymeru [28].

Pokud je AMA polymerován roztokovou nebo blokovou polymerací bez přítomnosti dalších monomerů, nastává výrazná cyklizace a již při velmi nízké konverzi je dosaženo bodu gelace [94]. V případě emulzní homopolymerace AMA za vhodně zvolených podmínek ke zgelování systému nedochází a snadno vznikají reaktivní řídce zesítené mikrogelové částice s četnými allylovými skupinami [29, 30].

1.3.2 Samosíťující systémy založené na keto-hydrazidovém síťování

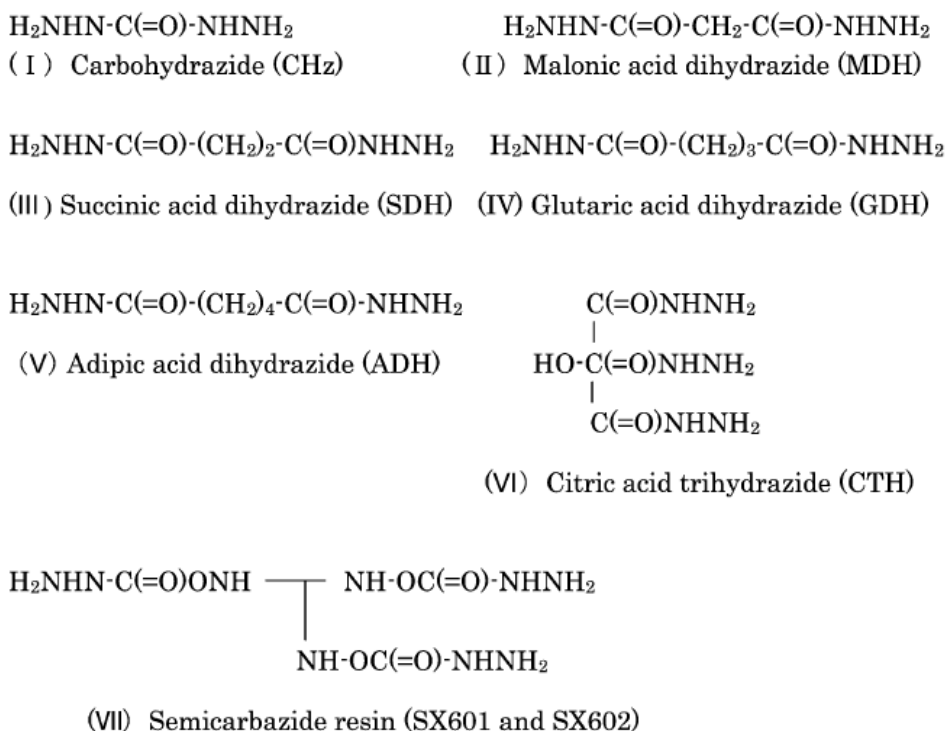
V této studii bylo k zajištění tzv. samosíťování latexů použito diacetonakrylamidu (DAAM) jako funkčního monomeru, vnášejícího reaktivní karbonylové skupiny do polymerních řetězců, a dihydrazidu kyseliny adipové (ADH) jako post-koalescenčního síťovadla. Latexy využívající tento tzv. keto-hydrazidový samosíťující systém, byly popsány v literatuře i v řadě patentů. V průmyslu nátěrových hmot je systém založený na reakci dihydrazidu s karbonylovými skupinami ukotvenými na polymerní kostře již také známý a využívaný. Výhodou keto-hydrazidové reakce je rychlý průběh i při normální teplotě. 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 sesítení až po odpaření velké části vody při procesu tvorby nátěrového filmu [22]. Schéma keto-hydrazidového síťování je znázorněno na obrázku 8.



Obrázek 8 Schéma keto-hydrazidového síťování [31]

Nejvíce používaným poměrem pro množství síťujících hydrazidových skupin ku množství v kopolymeru obsažených karbonylových skupin je 0,5 – 1,5 [32]. Keto-hydrazidová síťovací reakce je kyselé 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 ke koagulaci systému [33].

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) [34]. Jejich vzorce jsou uvedeny na obrázku 9.



Obrázek 9 Příklady hydrazidových síťovadel [34]

Kromě diacetonakrylamidu mohou být dalšími nositeli karbonylové skupiny např. akrolein, formylstyren, vinylalkylketony se 4–7 atomy uhlíku, jako je například vinylmethylketon, vinylethylketon nebo vinylbutylketon, diacetonakrylát, acetonitrilakrylát, diacetonmethakrylát a další [32].

1.4 Hydrofobní a oleofobní nátěry

Hydrofobicita a oleofobicita nátěrových filmů jsou velmi důležitými parametry. Odolnost nátěrů proti vodě poskytuje zároveň ochranu před korozi, jelikož voda a kyslík jsou dvěma základními složkami pro iniciaci koroze. Voda je nejúčinnějším korozním médiem díky své elektrické vodivosti a schopnosti rozpouštět jiné korozní složky v atmosféře (O_2 , SO_2 atd.) [35]. Odolnost vůči vodě se definuje pomocí smáčivosti. Míra, do níž dochází ke smáčení, je ve většině případů přesně popsána Youngovou rovnicí (3):

$$\gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg} \cos\theta \quad (3)$$

kde γ_{sg} je mezifázové napětí mezi pevným povrchem a plynnou atmosférou, γ_{ls} mezifázové napětí mezi pevným povrchem a kapalinou, γ_{lg} mezifázové napětí mezi kapalinou a atmosférou a θ kontaktní úhel. Je třeba mít na paměti 3 aspekty této rovnice:

1. Povrch je kompletně smáčen, když je kontaktní úhel 0° . Smáčení se naopak vůbec nevyskytuje při kontaktním úhlu 180° .
2. Smáčivost závisí na 3 fázích – pevném povrchu, kapalině a plynné atmosféře.
3. Centrálním parametrem rovnice je povrchové napětí γ , vlastnost rozhraní související s energií potřebnou ke zvětšení povrchu látky. Volná povrchová energie může být snadno vypočtena z povrchového napětí. Zatímco kontaktní úhly jsou smysluplné pouze v daném kontextu povrchu, kapaliny a atmosféry, volná povrchová energie proto umožňuje obecnější charakterizaci povrchu.

Materiály s nízkou volnou povrchovou energií jsou antiadhezivní, protože kontaktní plocha mezi kapalinou a povrchem je malá (vysoký kontaktní úhel) a chemická interakce je nízká. Užitečný odhad smáčivosti je dán kritickým povrchovým napětím γ_c , empirickým množstvím definovaným zachycením grafu závislosti $\cos\theta$ na γ_{lg} pro $\cos\theta = 1$. Obecně tekutiny, pro které platí $\gamma_{lg} < \gamma_c$, povrch smáčí, a naopak tekutiny s $\gamma_{lg} > \gamma_c$ nesmáčí [36].

Akademický výzkum přípravy a charakterizace hydrofobních povlaků je vzácný a většina metod je popsána v patentové literatuře a zdůrazňuje jejich význam pro průmysl. Existují tři různé přístupy pro tvorbu hydrofobních nátěrů. Jednak to jsou molekulární systémy na bázi silanů, potom anorganicko-organické kompozitní materiály a také systémy na bázi organických fluoropolymerů.

Molekulární systémy se skládají z roztoku organicky substituovaného silanu s reaktivními Si-X vazbami (X je např. Cl, alkylether). Ty jsou štěpeny povrchovými Si-OH skupinami, vytvářejí Si-O-Si vazby a těžké HX. Získaná povrchová energie velmi závisí na organickém substituentu. Použití silanů s polyfluoralkylovými substituenty vede k získání hydrofobních i oleofobních povrchů. Takové nátěrové hmoty jsou průmyslově vyráběné a používány v automobilových aplikacích [37].

Hydrofobní a oleofobní nátěry na bázi anorganicko-organických kompozitních materiálů jsou buď molekulární kompozity ORMOCER®, nebo nanokompozity. Vznikají začleněním organických funkčních skupin do převážně anorganické sítě. Nanokompozity lze získat zvýšením povrchové drsnosti povlaku pomocí agregace nanočásticového SiO₂ v

polymerní matrici. Anorganicko-organické kompozity se používají například na impregnaci látek či na tzv. anti-graffiti oleofobní nátěry [38].

1.4.1 Fluorované polymery

Používání polymerních materiálů jako ochranných nátěrů se stalo nedílnou součástí povrchové ochrany materiálu a při té příležitosti bylo vyvinuto mnoho různých typů syntetických polymerních látek, které tvoří filmy a lze je proto využívat pro natěračské účely. Mezi těmito materiály zaujímají fluorované polymery významné místo [39]. Fluoropolymery mají také široké uplatnění v moderních technologiích, od stavebnictví, automobilového a leteckého průmyslu až po optiku a mikroelektroniku.

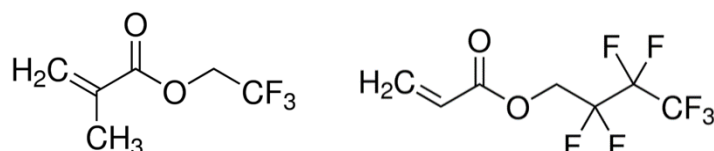
Atomy fluoru mohou díky své malé velikosti chránit uhlíkový atom bez sterického stresu. Fluor vykazuje vysokou elektronegativitu a obtížně se polarizuje. Výsledkem je nízká intermolekulární síla, a tudíž nízké povrchové napětí fluoropolymerů [40].

Hydrofobicita a oleofobicita nátěrů na bázi fluorovaných polymerů se zlepšuje, když se hmotnostní poměr fluorovaných složek v polymeru zvyšuje. Nicméně poměrně vysoká tržní cena fluorovaných akrylátových monomerů omezuje jejich použití, pokud jejich hmotnostní poměry nelze minimalizovat při zachování přiměřeně dobrých vlastností povrchu. Klíčem k dosažení nízké hodnoty povrchové energie je pokrýt povrch materiálu co největším počtem perfluoralkylových skupin [41]. Pro dosažení tohoto cíle byly popsány tři hlavní přístupy:

1. syntetizování fluorovaných akrylátových kopolymerů, zvláště blokových nebo roubovaných [42],
2. příprava fluorovaného akrylátového latexu se speciální morfologií částic [43],
3. smíchání fluorovaných akrylátových polymerů a polymerů bez obsahu fluoru [44].

Příkladem druhého přístupu je příprava core-shell latexů, kdy jádro latexových částic (core) zpravidla neobsahuje fluor, zatímco obalová vrstva (shell) atomy fluoru obsahuje. Shell nesoucí atomy fluoru se orientuje přednostně na povrch vytvořeného nátěrového filmu, kde snižuje povrchovou energii a tím vznikají nátěry s vynikajícími povrchovými vlastnostmi. Naopak akrylátový core má tendenci migrovat do vnitřku filmu a poskytuje tak materiály s dobrou přilnavostí k podkladu. Takto připravené latexy mají nejen vynikající fyzikální a chemické vlastnosti, ale také mají nižší finanční náklady na výrobu. Když je nátěrový film fluorovaného core-shell latexu vystaven vlivu změny prostředí, například působení vody, polymerní řetězce nesoucí atomy fluoru migrují z povrchu do středu latexového filmu.

Tento jev vede ke zhoršení některých vlastností fluorovaných latexových nátěrových filmů, jako je odolnost proti působení vody. Pokud jsou fluorované skupiny upevněny na povrchu filmu, může se tento problém vyřešit. Proto je zkoumán také vliv vnitřního síťování i post-síťování fluorovaných polyakrylátových latexů [45]. Běžnými akrylátovými monomery pro výrobu fluoropolymerů jsou 2,2,2-trifluoethylmethakrylát (TFEMA) a 2,2,3,4,4,4-hexafluorbutylakrylát (HFBA). Jejich chemické vzorce jsou uvedeny na obrázku 10.



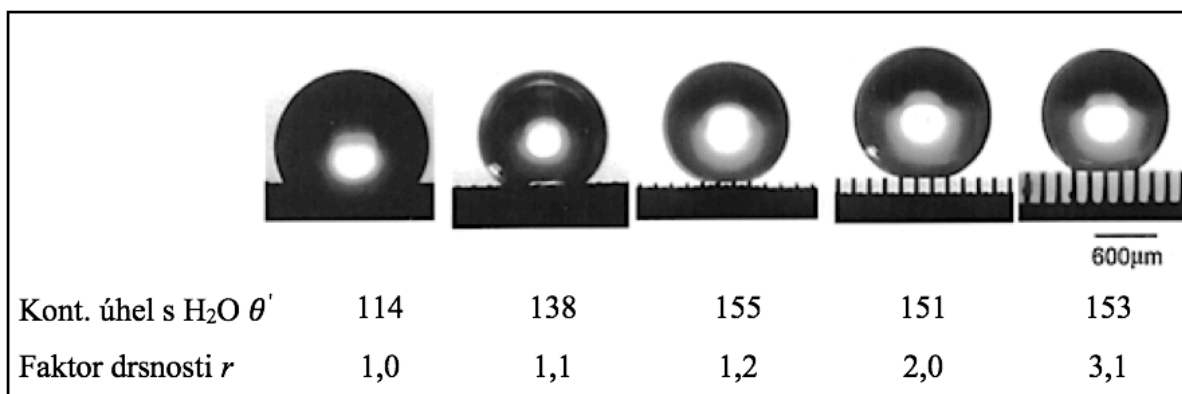
Obrázek 10 Vzorce fluorovaných monomerů, TFEMA (vlevo) a HFBA (vpravo)

1.4.2 Superhydrofobní materiály

V posledních letech se hodně výzkumných aktivit i aplikací zaměřuje na tzv. superhydrofobní povrchy, mající hodnoty kontaktních úhlů s vodou vyšší než 150 °. Smáčivost je obecně ovlivňována chemickou povahou povrchu a také jeho geometrickou strukturou, respektive drsností. Vzhledem k omezení mezifázového napětí není povrchová chemie sama o sobě dostatečná k dosažení takto vysokých kontaktních úhlů. Superhydrofobicity se tedy dosahuje kombinací materiálu s nízkou povrchovou energií s určitou drsností povrchu [46]. Smáčivost drsných povrchů lze popsat modifikovanou Youngovou rovnicí (4):

$$\cos\theta' = \frac{r \cdot (\gamma_{sg} - \gamma_{ls})}{\gamma_{lq}} = r \cdot \cos\theta \quad (4)$$

kde r je faktor drsnosti definovaný jako poměr skutečné plochy drsného povrchu ku geometrickým promítaným plochám. Tento faktor je vždy větší než jedna. Povrchová volná energie pevné části drsného povrchu je r krát vyšší než u rovného povrchu [47].



Obrázek 11 Tvary 1 ml vodních kapek na zdrsňelých strukturách, odpovídajících úhlů dotyku s vodou θ' a faktorů drsnosti r [47]

Techniky vytváření superhydrofobních povrchů lze jednoduše rozdělit do dvou kategorií: vytvoření drsného povrchu z materiálu o nízké povrchové energii a modifikace drsného povrchu materiálem s nízkou povrchovou energií.

Existuje mnoho způsobů, jak vytvořit drsné povrchy, jako je mechanické roztahování, laser / plazma / chemické leptání, litografie, sol-gel zpracování, odlévání roztoků LBL (layer by layer = vrstva po vrstvě) a koloidní montáž, elektrická nebo chemická reakce a nanášení, elektrostatické zvlákňování a chemické vylučování z plynné fáze. Existuje také několik metod běžně používaných pro modifikaci chemické povahy povrchu. Například vytváření kovalentní vazby mezi zlatem a alkylthioly, používání silanů ke snížení povrchové energie, různé fyzikální vazby a adsorpce [48].

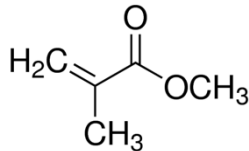
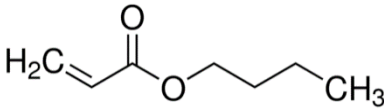
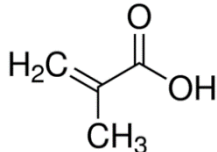
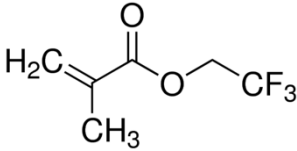
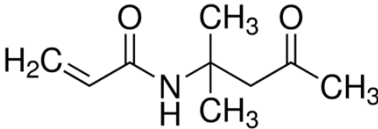
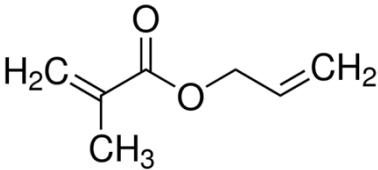
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Seznam použitých chemikálií a přístrojů

2.1.1 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 strukturní vzorce monomerů

| Monomer | Zkratka | Vzorec | Výrobce |
|--------------------------------|---------|--|----------------------|
| Methylmethakrylát | MMA |  | Sigma-Aldrich s.r.o. |
| Butylakrylát | BA |  | Sigma-Aldrich s.r.o. |
| Kyselina methakrylová | KMA |  | Sigma-Aldrich s.r.o. |
| 2,2,2-Trifluorethylmethakrylát | TFEMA |  | Sigma-Aldrich s.r.o. |
| Diacetonakrylamid | DAAM |  | Sigma-Aldrich s.r.o. |
| Allylmethakrylát | AMA |  | Sigma-Aldrich s.r.o. |

Tabulka 2 Vlastnosti monomerů

| Monomer | M [g/mol] | Teplota varu [°C] | CAS číslo |
|---------|-----------|-------------------|-----------|
| MMA | 100,12 | 100 | 80-62-6 |
| BA | 128,17 | 147 | 141-32-2 |
| KMA | 86,09 | 163 | 79-41-4 |
| TFEMA | 168,11 | 59 | 352-87-4 |
| DAAM | 169,22 | 120 | 2873-97-4 |
| AMA | 126,15 | 150 | 96-05-9 |

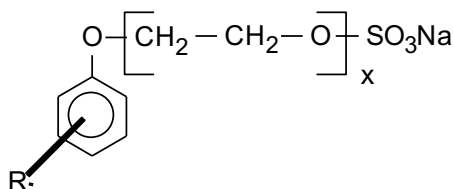
2.1.2 Ostatní složky polymeračního systému

Iniciátor:

Peroxodisíran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – chemikálie s obsahem aktivní složky 99,9 %. $M = 228 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Výrobce: Lach-Ner.

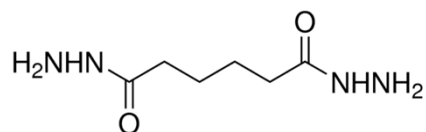
Emulgátor:

Disponil FES 993 – sodná sůl alkylarylpolyethylenglykoether sulfátu. Používá se jako emulgátor jemně rozptýlených, karboxylové skupiny obsahujících polymerních disperzí. Jedná se o emulgátor anionického typu. Výrobce: BASF Inc.



Síťovadlo:

ADH (dihydrazid kyseliny adipové) – síťovací činidlo specifické pro aldehydy a ketony vedoucí k relativně stabilní hydrazoniové vazbě. Oxidace a síťování lze bez obtíží provést při pH 5,0. Molární hmotnost 174,2 g/mol, bod tání 176–185 °C. Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.



Voda:

Destilovaná voda H_2O – pH = 4,78, vodivost = 16 μS . Výrobce: Univerzita Pardubice.

2.1.3 Přístroje

Analytické váhy AC211S (Sartorius, Data Weight System, Německo)

Coulter N4 Plus (Beckman Coulter Inc., Anglie) - dynamický rozptyl světla

Digitální elektromagnetický tloušťkoměr TE 1250 – 0,1 FN (Sauter, Německo)

Hloubicí Erichsenův přístroj Cupping tester 1620 (Elcometer, Anglie)

JEOL JEM 3010 (Joel, Japonsko) – transmisní elektronový mikroskop + EDS detektor (Oxford Instruments, Anglie)

Kyvadlo 3034M001 Perzos, König (Elcometer, Anglie)

Leskoměr Micro-TRI GLOSS (BYK-Gardner, USA)

Mechanické ohybové zařízení Cylindrical Mandel 1506 (Elcometer, Anglie)

MFFT-60 (Rhopoint Instrument, Anglie)

Nanášecí pravítko štěrbinové 120 μm

Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific™, USA) – infračervený spektrometr s FTIR

Optický tenziometr Attension Theta (Biolion Scientific, Finsko)

pH metr HANNAH I 8424 (HANNA Instrument, USA)

Předvážky (Boeco, Německo)

Přístroj na měření odolnosti při pádu Impact tester 1615 (Elcometer, Anglie)

Sušárna UFE 400 (Memmert, Německo)

Tepelně vodivostní diferenční skenovací kalorimetr Q2000 DSC (Water Gesellschaft m.b.H., Německo)

Třibodový tloušťkoměr (BYK-Gardner, Německo)

Viskozimetr Bookfield DV – E Viscometer (Brookfield Engineering Laboratories, USA)

2.2 Postup syntézy latexů

Byly připraveny 3 řady vodných disperzí typu core–shell, každá řada se skládala ze 4 různých disperzí lišících se obsahem monomeru 2,2,2-trifluoroethylmethakrylátu. K syntéze byla použita technika semikontinuální emulzní polymerace, která byla provedena na 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 peroxidisíranu amonného, emulgátor Disponil FES 993 a monomery I tvořící jádro latexových částic (core) (tabulka 5). Důkladným mícháním se vytvořila emulze monomerů. Po ustálení teploty v reakční nádobě na 85 °C byl do reakční nádoby přidán iniciátor a za stálého míchání reakční směsi bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů I. Přikapávání bylo nutné sledovat a regulovat, tak aby celková doba činila 60 minut. Po ukončení příkapu byla reakční směs udržována na teplotě 85 °C dalších 15 minut. Poté byl odebrán vzorek na zjištění velikosti částic.

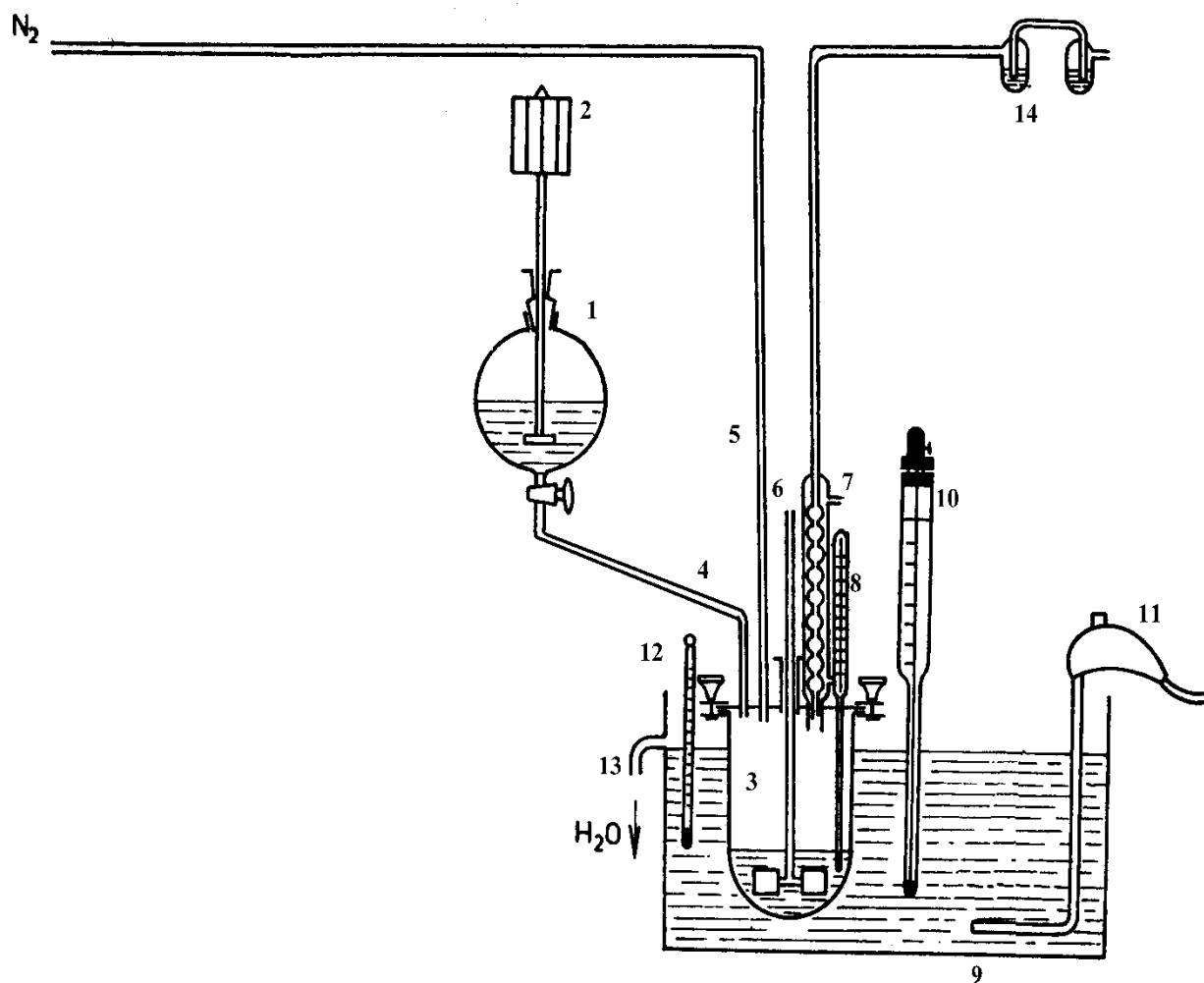
3. V emulgační baňce byla připravena emulze monomerů II tvořících obal latexových částic (shell) (monomery, voda, emulgátor a roztok iniciátoru dle tabulky 5). Nejprve byl rozpuštěn diacetonakrylamid v 55 ml destilované vody. Poté byly vodný roztok DAAM, monomery, emulgátor a roztok iniciátoru předloženy do emulgační baňky. Mícháním byla opět vytvořena emulze monomerů a poté spuštěno její přikapávání. Doba příkapu byla znovu 60 minut. Po ukončení příkapu 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 a MFFT.

6. Latex byl poté zneutralizován pomocí 10% roztoku amoniaku na pH = 8,4 – 8,5.

U zneutralizovaného latexu byla znovu stanovena viskozita.



Obrázek 12 Polymerační aparatura [9]: 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 3 Složení polymeračního systému

| | |
|--|-------|
| Násada do reaktoru | [g] |
| Voda | 53,25 |
| Disponil FES 993 | 0,25 |
| Roztok peroxidisíranu amonného – 0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 7,5 ml vody | 7,7 |
| Emulze monomerů I– core | [g] |
| Voda | 55 |
| Disponil FES 993 | 3,7 |
| Monomery I | 50 |
| Roztok peroxidisíranu amonného – 0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 7,5 ml vody | 7,7 |
| Emulze monomerů II– shell | [g] |
| Voda | 55 |
| Disponil FES 993 | 3,7 |
| Monomery II | 55 |
| Roztok peroxidisíranu amonného – 0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 7,5 ml vody | 7,7 |

Tabulka 4 Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu 1. řady latexů využívajících post-koalescenční síťování

| Označení latexu | | L1 | L2 | L3 | L4 |
|--------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Monomer | Core [g] | Shell A [g] | Shell B [g] | Shell C [g] | Shell D [g] |
| MMA | 22 | 19,8 | 13,5 | 7 | 0,5 |
| BA | 26,5 | 26,2 | 25 | 24 | 23 |
| KMA | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| TFEMA | - | 0 | 7,5 | 15 | 22,5 |
| DAAM | - | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| AMA | - | - | - | - | - |
| Odhad T_g (°C) * | 1,4 | 1,4 | 1,8 | 1,6 | 1,3 |

Tabulka 5 Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu 2. řady latexů využívajících pre-koalescenční i post-koalescenční síťování

| Označení latexu | | L5 | L6 | L7 | L8 |
|--------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Monomer | Core [g] | Shell A [g] | Shell B [g] | Shell C [g] | Shell D [g] |
| MMA | 21,7 | 19,5 | 13 | 6,5 | 0,2 |
| BA | 26,3 | 26 | 25 | 24 | 22,8 |
| KMA | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| TFEMA | - | 0 | 7,5 | 15 | 22,5 |
| DAAM | - | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| AMA | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Odhad T_g (°C) * | 1,8 | 1,8 | 1,5 | 1,3 | 1,7 |

Tabulka 6 Hmotnostní zastoupení monomerů pro přípravu 3. řady latexů bez sesítění

| Označení latexu | | L9 | L10 | L11 | L12 |
|--------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Monomer | Core [g] | Shell A [g] | Shell B [g] | Shell C [g] | Shell D [g] |
| MMA | 22 | 22 | 15,75 | 9,25 | 2,75 |
| BA | 26,5 | 26,5 | 25,25 | 24,25 | 23,25 |
| KMA | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| TFEMA | - | 0 | 7,5 | 15 | 22,5 |
| DAAM | - | - | - | - | - |
| AMA | - | - | - | - | - |
| Odhad T_g (°C) * | 1,4 | 1,4 | 1,9 | 1,7 | 1,4 |

* Odhad T_g byl zjištěn na základě výpočtu pomocí Foxovy rovnice [49] za použití tabelovaných hodnot T_g homopolymerů použitých monomerů.

2.3 Příprava samosít'ujících latexů

Všechny latexy byly zalkalizovány přibližně na pH 8,5 pomocí 10% roztoku amoniaku. U první a druhé řady byla odlita 1/3 latexu, která sloužila jako srovnávací vzorek, u nějž neproběhlo post-sít'ování pomocí chemické reakce. Zbylé 2/3 latexu byly použity ke zhotovení samosít'ující vodné disperze. Bylo přidáno odpovídající množství 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.

2.4 Tvorba nátěrových filmů a stanovení jejich vlastností

Od každého latexu byly zhotoveny 4 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. Dále byly zhotoveny 2 nátěry na úzké plechy o rozměrech 205 × 60 mm a 1 nátěr na plechy široké o rozměrech 152 × 76 mm, a to opět od každého latexu. Všechny nátěrové filmy byly poté ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dní. U nátěrů byly sledovány tyto vlastnosti:

- vzhled
- tloušťka
- lesk
- tvrdost tlumením kyvadla
- povrchová tvrdost tužkami
- přilnavost mřížkovou zkouškou
- odolnost vůči působení methylethylketonu
- chemická odolnost kloboučkovou metodou
- odolnost při hloubení
- odolnost při pádu
- odolnost při ohybu

Pro každý zalkalizovaný latex a každý latex s ADH byl navíc vytvořen film na silikonové formě o rozměrech $100 \times 50 \times 2$ 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

Pro tenziometrická měření bylo navíc od každého latexu zhotoveno 22 nátěrů na malá sklíčka o rozměrech 76×26 mm. Tyto nátěrové filmy zasychaly při různých podmínkách:

- Při laboratorní teplotě ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) a relativní vlhkosti 33 % zajištěné nasyceným roztokem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zasychání probíhalo po dobu 30 dní.
- Při laboratorní teplotě ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) a relativní vlhkosti 84 % zajištěné nasyceným roztokem KCl, zasychání probíhalo po dobu 30 dní.
- Při teplotě $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkosti 33 % zajištěné nasyceným roztokem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zasychání probíhalo po dobu 30 dní.
- Při teplotě $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkosti 84 % zajištěné nasyceným roztokem KCl, zasychání probíhalo po dobu 30 dní.
- Při laboratorní teplotě ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) a relativní vlhkosti 33 % zajištěné nasyceným roztokem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ po dobu 30 dní, následně byly nátěrové filmy namočeny do destilované vody na 10, 20, 30, 60, 180 nebo 1440 minut (24 h) a poté opět ponechány zasychat 30 dní při $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkosti 33 %.
- Při laboratorní teplotě ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$) a relativní vlhkosti 33 % zajištěné nasyceným roztokem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ po dobu 30 dní, následně byly nátěrové filmy ponechány $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ v prostředí 98% relativní vlhkosti zajištěné nasyceným roztokem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ po dobu 5 dní a poté opět ponechány zasychat 30 dní při $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ relativní vlhkosti 33 %.

U všech těchto nátěrových filmů byly změřeny kontaktní úhly a povrchové energie metodou přisedlé kapky za použití glycerolu a vody.

2.5 Metody stanovení vlastností latexů

2.5.1 Obsah sušiny podle ČSN EN ISO 3251

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. Miska se vzorkem byla ponechána po dobu 60 minut při teplotě $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu a poté opět zvážena. Souběžně probíhala u každého vzorku 3 měření a jako výsledná hodnota byl brán aritmetický průměr. Obsah sušiny byl pak vypočítán dle vzorce (5):

$$S = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (5)$$

kde S je obsah sušiny v hmotnostních %, m_0 je hmotnost vzorku před vysušením v g a m_1 hmotnost vzorku po vysušení v g.

2.5.2 pH podle ČSN EN ISO 787-9

Před měřením byl pH metr kalibrován technickými pufrů. Před každým měřením byla kombinovaná elektroda (SenTix 50) opláchnuta destilovanou vodou a otřena dosucha filtračním papírem. Poté byla ponořena do kádinky se vzorkem. Vzorek byl krátce promíchán, následně 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.

2.5.3 Viskozita podle ČSN ISO 2555

Pro měření viskozity polymerních vodných disperzí byl použit rotační viskozimetr 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 ustálení, nebo po 30 sekundách od zahájení otáčení vřetena. U každého latexu byly změřeny 3 hodnoty a z nich poté vypočten aritmetický průměr.

2.5.4 Velikost částic

Toto měření bylo provedeno na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství Univerzity Pardubice s využitím metody dynamického rozptylu světla (DLS – Dynamical Light Scattering), též nazývané kvazielastický rozptyl světla (QELS – Quasielastic Light Scattering) nebo fotonová korelační spektroskopie (PCS – Photon Correlation Spectroscopy). Jedná se o techniku, jenž může být použita k určení profilu distribuce velikosti malých částic v suspenzi nebo polymerů v roztoku [50].

Základem této neinvazivní techniky je měření fluktuace intenzity rozptýleného světla z laserového zdroje okolo její průměrné hodnoty. Tyto fluktuace souvisí s interferenčním zeslabováním a zesilováním světla rozptýleného na nestacionárních částicích disperzní fáze, podléhajících Brownovu pohybu [51]. Čím rychleji se částice pohybují, tím rychleji se intenzita rozptýleného světla mění. Rychlost těchto změn je tudíž přímo závislá na pohybu molekuly [52]. Okamžitou hodnotu fluktuace intenzity v čase τ popisuje pro monodisperzní systém autokorelační funkce $g(\tau)$ definovaná vztahem (6):

$$g(\tau) = \exp(-\tau/\tau_c) \quad (6)$$

kde τ_c je relaxační čas, který je charakterizován jako doba potřebná k návratu fluktuace k průměrné hodnotě intenzity rozptýleného světla. Hodnota relaxačního času je v úzkém vztahu k difuznímu koeficientu D rozptylujících částic, který lze vyjádřit pomocí rovnice (7):

$$\tau_c = 1/Dq^2 \quad (7)$$

kde q je absolutní hodnota vlnového vektoru, daná vlnovou délkou primárního světelného paprsku λ a úhlem θ , pod nímž je měřena intenzita rozptýleného světla, rovnice (8):

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) \quad (8)$$

Velikost částic lze pak vypočítat pomocí translačního difuzního koeficientu D prostřednictvím Stokesovy-Einsteinovy rovnice (9):

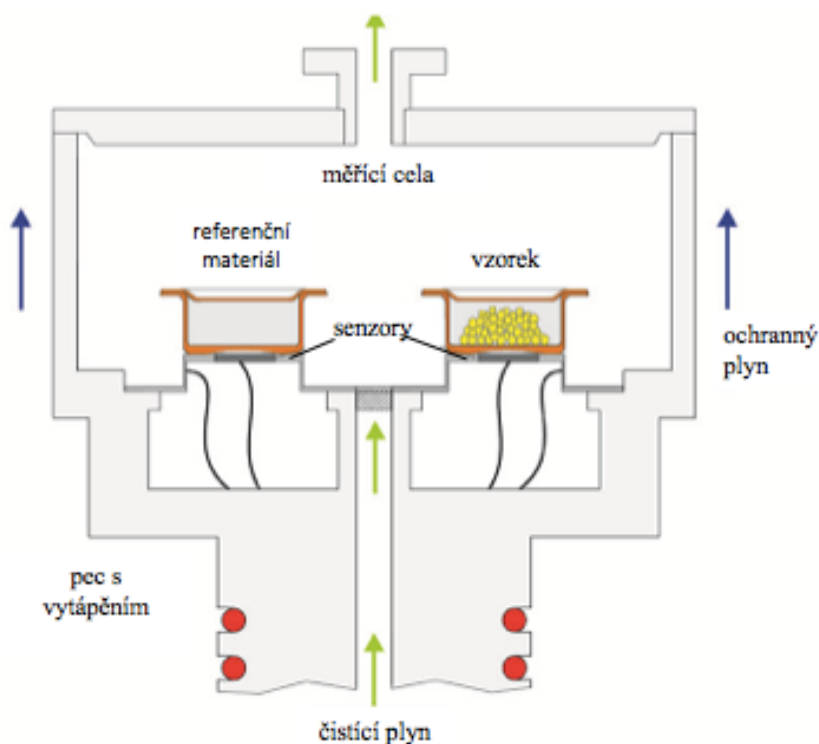
$$d(H) = kT/3\pi\eta D \quad (9)$$

kde $d(H)$ je hydrodynamický průměr částice, D je translační difuzní koeficient, k je Boltzmannova konstanta, T je absolutní teplota a η je viskozita disperzního prostředí [53].

2.5.5 Teplota skelného přechodu

Teplota skelného přechodu (T_g) metodou diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC – Differential Scanning Calorimetry). Metoda DSC je založena na měření množství dodaného nebo odevzaného tepla nezbytného k tomu, aby rozdíl teplot měřeného a referenčního vzorku byl nulový při jinak identických podmínkách chlazení či ohřevu obou vzorků určitou rychlostí. Při změnách probíhajících ve vzorku se spotřebovává nebo naopak získává teplo, což se musí kompenzovat změnou příkonu energie. Základ měřicího přístroje tedy tvoří dvě symetrické platinové nádoby s vlastními teplotními senzory a elektrickými mikro příhřevy, které kompenzují změnu teploty mezi vzorkem a referenčním materiálem.

Měření probíhala v rozsahu teplot -65 až 120 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Vzorky byly měřeny na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice. U každého vzorku bylo provedeno jedno měření.



Obrázek 13 Schéma přístroje pro měření DSC [54]

2.5.6 Minimální filmotvorná teplota

Minimální filmotvorná teplota (MFFT – Minimal Film Forming Temperature) 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 pravitka nanese vzorek disperze a nechá 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 jako výsledná hodnota zaznamenán aritmetický průměr.



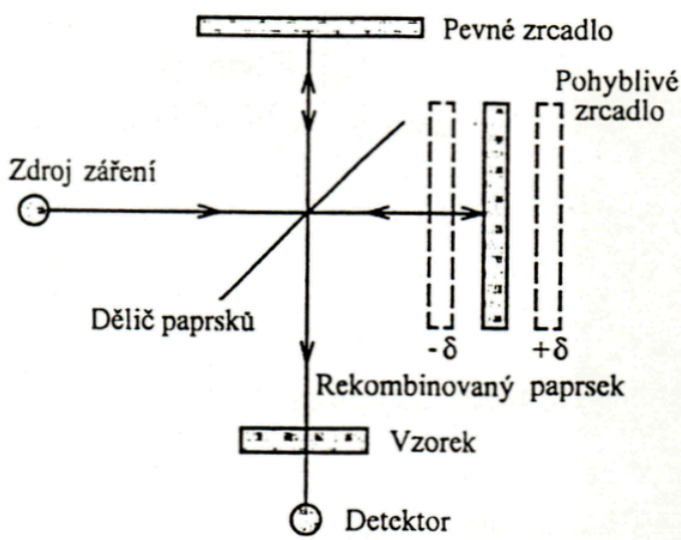
Obrázek 14 Přístroj MFFT 90 – Rhopoint [55]

2.5.7 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Složení emulzních kopolymerů bylo studováno pomocí infračervené spektroskopie na přístroji Nicolet iS50 s Fourierovou transformací, přičemž na pořízení 1 spektra bylo provedeno 32 scanů a bylo rozlišení 2 cm^{-1} . Měření byla prováděna v oblasti vlnočtů $4000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$ za využití techniky ATR (zeslabená úplná reflektance). Měření probíhala při teplotě $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu 50 %.

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturální charakterizaci organických sloučenin a anorganických látek. Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem.

Při infračervené spektrometrii s Fourierovou transformací (FTIR) se interferometricky získaný signál převede matematickou operací – Fourierovou transformací – na infračervené spektrum. Základem FTIR spektrometru je např. Michelsonův interferometr. Na obrázku 15 je znázorněn princip tohoto interferometru. Záření ze zdroje přichází na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu, druhá se odráží směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se podle polohy pohyblivého zrcadla buď sčítají nebo odčítají; dochází k interferenci. Jak se mění optický dráhový rozdíl δ obou paprsků, signál dopadající na detektor generuje interferogram.



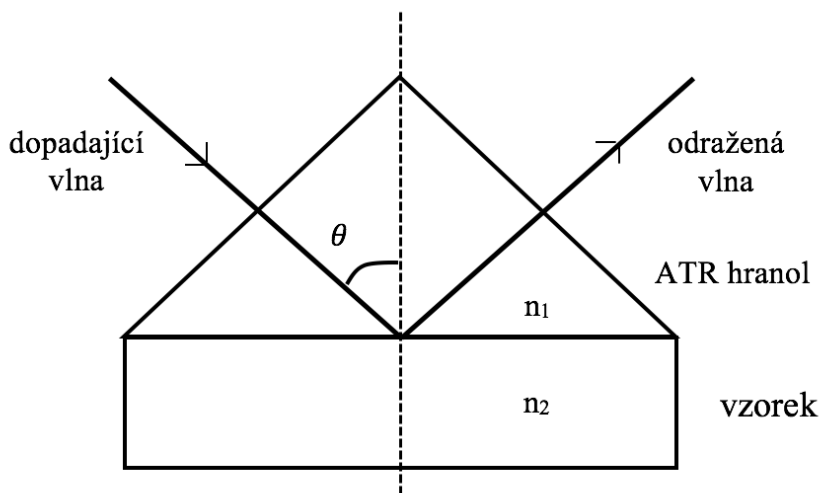
Obrázek 15 Michelsonův interferometr

Metoda zeslabené totální reflexe – ATR (Attenuated Total Reflectance) je vhodná pro silně absorbující kapalně a viskózní vzorky, pasty, gely, polymerní vrstvy i práškové vzorky. Především se metoda ATR volí tehdy, kdy se zajímáme o povrch studovaného materiálu. Její podstatou je totální vnitřní reflexe infračerveného záření při průchodu krystalem o velkém indexu lomu (viz obrázek 16). Ve vzorku, který je v těsném kontaktu s měřícím ATR krystalem, vzniká při totálním odrazu na rozhraní opticky hustšího prostředí (ATR hranol) s prostředím opticky řidším (vzorek) zeslabující se (evanescentní) absorpční vlna, která klesá exponenciálně

se vzdáleností od rozhraní (řádově μm). K totálnímu odrazu dojde v případě, že úhel dopadu záření θ splňuje podmínku uvedenou ve vztahu (10):

$$\sin\theta_m = \frac{n_2}{n_1} \text{ pro } \theta < \theta_m$$

kde θ_m je tzv. mezní úhel.



(10)

Obrázek 16 Totální odraz na rozhraní ATR hranol – vzorek

2.5.8 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronová mikroskopie byla použita pro studium morfologie kopolymerních částic izolovaných z vodných disperzí, zejména pro ověření core-shell struktury latexových částic. Byl použit transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM 3010 vybavený EDS detektorem. Tento mikroskop umožňuje rozlišení $1,7 \text{ \AA}$ a měření při urychlovacím napětí 300 kV. Obraz byl zaznamenáván pomocí CCD kamery s rozlišením 1024×1024 pixelů. TEM měření byla prováděna v mikroskopické laboratoři Ústavu anorganické chemie AV ČR.

Vzorek polymerní disperze byl nejprve naředěn destilovanou vodou na koncentraci $0,1 \mu\text{l/ml}$. Poté bylo přidáno $200 \mu\text{l}$ kontrastující látky (2% vodný roztok kyseliny fosfowolframové). Druhý den byl vzorek nanesen na Cu/C sítku a ponechán vysychat na vzduchu po dobu 2 hodin. Poté bylo provedeno TEM měření při urychlovacím napětí 200kV.

2.6 Metody stanovení vlastností nátěrových filmů

2.6.1 Vzhled

Nátěry na skleněných deskách byly nejprve vizuálně ohodnoceny. Byla sledována přítomnost zákalu (Z), množství cizích částic (Č), množství bublin (B), množství prasklin (X) a vzhled povrchu (P). V následující tabulce jsou uvedena kritéria hodnocení.

Tabulka 7 Kritéria pro klasifikaci vzhledu nátěrového filmu

| | Zákal | Částice | Bubliny | Praskliny | Povrch |
|----------|--------------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 1 | bez zákalu | 0 částic/cm ² | bez bublin | bez prasklin | hladký slitý |
| 2 | slabý zákal | 3 částice/cm ² | ojedinělé bubliny | ojedinělé praskliny | stopy po pravítku |
| 3 | silný zákal | 10 částic/cm ² | bubliny po celé ploše | praskliny po celé ploše | dolíčky, kráter, pomerančová kůra |
| 4 | zbělení | víc jak 10 částic/cm ² | – | – | – |

2.6.2 Tloušťka nátěru podle ČSN ISO 67 3061

Stanovení probíhalo tak, že byl nátěrový film na jednom místě porušen kopistem až na samotné sklo. Poté byla změřena tloušťka nátěru tříbodovým tloušťkoměrem, jehož střední bod byl umístěn v připravené prohlubni a zbývající dva se dotýkaly nátěru. Byla provedena tři stanovení vždy na jiném místě zkoumaného nátěrového filmu a jako výsledná hodnota byl brán aritmetický průměr všech tří měření.

U nátěrových filmů na ocelových podložkách byl použit digitální elektromagnetický tloušťkoměr. Pro ocelové podložky byla zvolena elektroda reagující na železný povrch. Přiložením elektrody na film byla změřena tloušťka nátěru. Měření bylo provedeno třikrát na různých místech nátěru a hodnoty byly aritmeticky zprůměrovány.

2.6.3 Lesk

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 (RAL 9005). Principem měření je stanovení intenzity odraženého elektromagnetického záření, které dopadá na vzorek pod jistým úhlem. Intenzita odraženého světla se měří fotometricky a výsledek se udává v procentech vztáhnutých na standard, jímž je v tomto případě černé sklo s definovaným indexem lomu 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.

2.6.4 Tvrdost nátěrového filmu stanovená kyvadlovým přístrojem podle ČSN EN ISO 1522

Měření tvrdosti bylo provedeno na kyvadlovém přístroji Elcometer, který je zobrazen na obrázku 17. Váha kyvadla je 500 g, jeho délka 425 mm a ocelové kuličky spočívající na nátěru mají průměr 8 mm. Bylo pracováno v režimu měření dle Persoze, kdy je měřena doba útlumu kývání kyvadla z amplitudy 12° na amplitudu 4°. Pro kalibraci kyvadla se používá leštěná skleněná deska (standard), která má tvrdost přibližně 100 %, což při správném seřízení těžiště odpovídá 425–440 s. Tvrdost nátěru se vyjadřuje jako relativní tvrdost nátěru vzhledem k tvrdosti standardu, což vyjadřuje rovnice (11).

$$tvrdost[\%] = \frac{\text{počet kyvů na vzorku}}{\text{počet kyvů na standardu}} \cdot 100 \quad (11)$$

Měření bylo provedeno po 1, 2, 7, 14 a 30 dnech po nanesení nátěru, pokaždé na třech různých místech. Z hodnot byl vypočítán aritmetický průměr.



Obrázek 17 Kyvadlo Elcometer 3034M001 [56]

2.6.5 Povrchová tvrdost stanovená tužkami podle ČSN EN ISO 15184

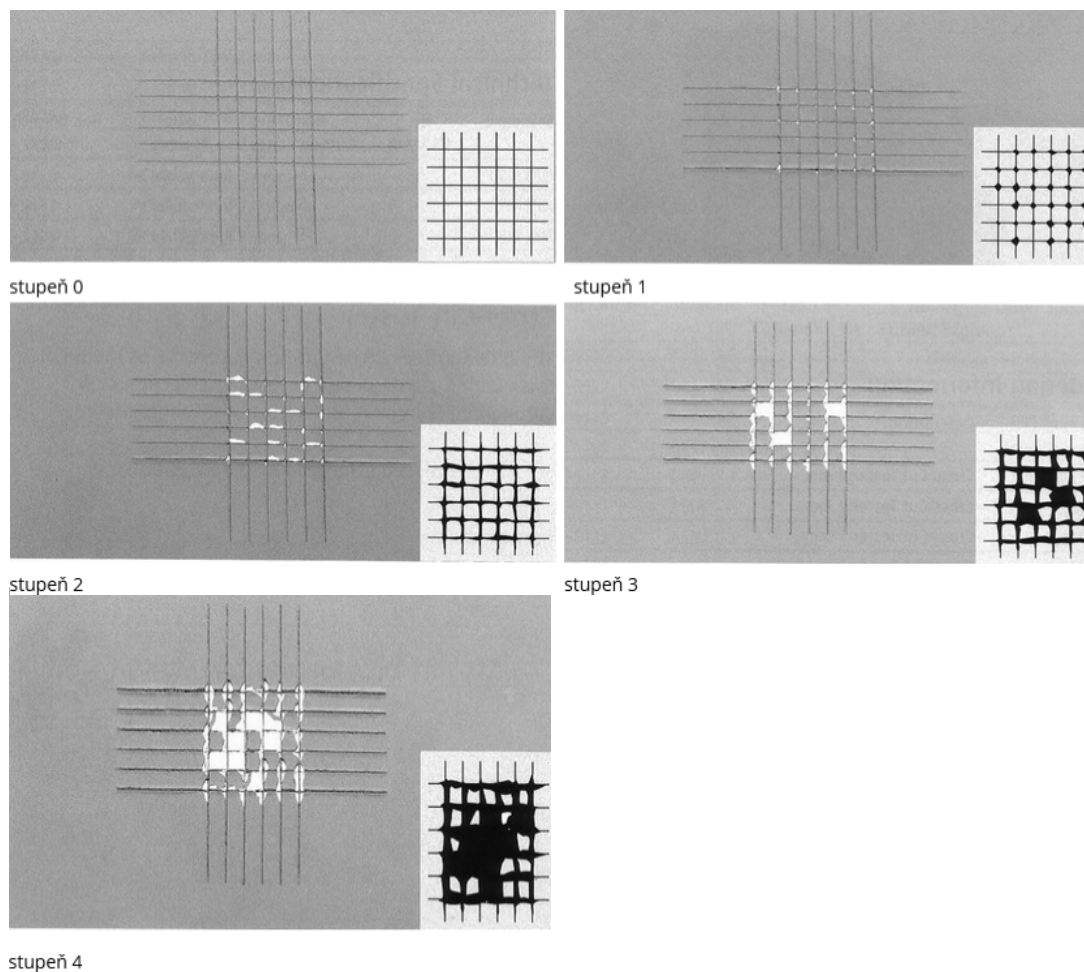
Tato metoda zjišťuje číslo tužky, která jako první poruší nátěrový film. Byla použita sada tužek Hardtmuth, KOH-I-NOOR (tabulka 8), které byly ořezané a jejich hrot byl dokulata obroušený. Vlastní stanovení bylo provedeno tak, že na každý nátěrový film byla nakreslena asi 5 cm dlouhá vlnovka, která se následně setřela prstem. První tužka, jejíž stopa byla do filmu vyrytá a nebylo již tudíž možné ji setřít prstem, udávala tvrdost nátěru. Bylo postupováno od nejměkčí tužky směrem k nejtvrďší.

Tabulka 8 Sada tužek Hardthmuth KOH-I-NOOR

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

2.6.6 Přílnavost stanovená mřížkovou zkouškou podle ČSN ISO 2409

Podstatou metody je zhotovení řezu ve tvaru mřížky do nátěru až na podklad (sklo či plech) a následné vizuální hodnocení stavu nátěru podle stupnice. Vyhodnocení tohoto měření je rozděleno do pěti kritérií (stupeň 0 – 4) dle obrázku 18.



Obrázek 18 Stupně přílnavosti nátěrových filmů při mřížkové zkoušce [57]

2.6.7 Zkouška hloubením podle ČSN EN ISO 1520

Tato zkouška byla provedena na hloubícím Erichsenově přístroji (obrázek 19). Byla hodnocena odolnost nátěrového proti prasknutí nebo odloupení od kovového podkladu po vystavení postupné deformaci hloubením za standardních podmínek. Deformace byla zvětšována do předepsané maximální hloubky. Plech byl přiměřeným tlakem upnut mezi upínací prstenec a matici s nátěrem směrem k matici tak, aby se vrchol polokulovitého vtláčovacího tělesa právě dotýkal nenatřené strany zkušební vzorku (nulová poloha vtláčovacího tělesa). Vzorek musel být v zařízení umístěn tak, aby středová osa vtláčovacího tělesa

tělesa byla vzdálena nejméně 35 mm od jakékoliv hrany plechu. Vrchol polokulovitého vtlačovacího tělesa se přibližoval ke zkušebnímu místu konstantní rychlosti, dokud nebylo dosaženo předepsané hloubky vtisku. Zkoušený nátěr byl prohlédnut prostým okem a bylo hodnoceno, zda nedošlo k popraskání a/nebo odloupení od podkladu.



Obrázek 19 Hloubící Erichsenův přístroj

2.6.8 Ohybová zkouška podle ČSN EN ISO 1519

Tato zkouška hodnotí odolnost nátěrového filmu proti praskání a/nebo uvolňování od podkladu při ohybu přes válcový trn. Jako podklady nátěrových filmů pro toto stanovení byly použity ocelové plechy tloušťky 0,5 mm o rozměrech 45 x 220 mm. Zařízení s příslušným trnem se zcela otevřelo, vložil se do něj vzorek tak, aby mohl být ohýbán natřenou stranou směrem ven. Zařízení bylo rovnoměrně bez přerušování zavřeno během 1 až 2 s a zkušební nátěr byl ohnut o 180°. Ihned po zkoušce byl zkušební nátěr prohlédnut bez vyjmutí vzorku ze zařízení. Bylo sledováno, zda nátěr praskl a/nebo se uvolnil od podkladu. Postupovalo se od největšího trnu k nejmenšímu v řadě 32, 25, 20, 16, 12, 10, 8, 6, 5, 4 mm.



Obrázek 20 Zařízení pro ohybovou zkoušku se sadou trnů

2.6.9 Zkouška padajícím závažím ČSN EN ISO 6272

Tato zkouška hodnotí odolnost nátěrového filmu vůči popraskání nebo odlupování od podkladu při jeho deformaci padajícím závažím (obrázek 21) za standardních podmínek. Jako podklady nátěrových filmů pro toto stanovení byly použity ocelové plechy tloušťky 0,5 mm o rozměrech 76 x 152 mm. Zkouška byla provedena jako klasifikační. Závaží se nechalo spadnout z výšky, při které bylo očekáváno poškození nátěru. Jestliže při inspekci nátěru nebylo zjištěno žádné poškození, zkouška byla opakována při rostoucí výšce pádu.



Obrázek 21 Zařízení pro zkoušku padajícím závažím

2.6.10 Methylethylketonová zkouška podle ASTM D 4752

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 nátěrového filmu sem a tam, přibližnou rychlostí 1 pohyb/s. 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.

2.6.11 Stanovení odolnosti kapalinám – kloboučková metoda podle ČSN EN ISO 2812-3

Při této zkoušce byly nátěry podrobeny účinkům osmi různých kapalin a bylo zaznamenáváno, jak tyto kapaliny narušovaly nátěr v čase. Zkušebními kapalinami byly: 10% kyselina sírová, 10% hydroxid sodný, 10% amoniak, 10% chlorid sodný, 50% etanol, 50% aceton, destilovaná a nededilovaná voda. Postup této metody byl takový, že na vodorovně umístěnou skleněnou podložku se zkoušeným nátěrovým filmem byl nanesen vždy kousek savého materiálu (nelínající vata) dokonale nasáklého testovanou kapalinou. Každý kousek savého materiálu byl umístěn minimálně 12 mm od okraje nátěru a zároveň tak, aby se jednotlivé kousky savého materiálu vzájemně nedotýkaly. Testovaná oblast nátěru byla okamžitě zakryta skleněným kloboučkem s průměrem 25-35 mm, který bránil odpařování kapaliny. Savý materiál byl v průběhu měření neustále udržován nasáklý danou kapalinou.

2.6.12 Extrahovatelný podíl podle ČSN EN ISO 6427

Tato metoda je založena na stanovení extrahovatelného podílu (solu) z nátěrů jednotlivých latexů, které byly zhotoveny na silikonových podložkách. Sol byl extrahován tetrahydrofuranem (THF). K extrakci byl použit Soxhletův extraktor o objemu 100 ml vybavený chladičem (kuličkový, spirálový). K extraktoru byla připojena baňka obsahující 200 ml zvoleného rozpouštědla (THF). Extrakce vždy probíhala po dobu 24 hodin při teplotě varu rozpouštědla. Ohřev baňky s cirkulujícím rozpouštědlem byl zajišťován topným hnízdem.

Do Soxhletova extraktoru byla předložena celulózová patrona o vnitřním průměru 33 mm, výšce 94 mm a tloušťce stěny 1,5-2 mm, která byla předem vysušená do konstantní hmotnosti a zvážená na analytických vahách. Do patrony byl vložen vzorek, který byl taktéž předem zvážen na analytických vahách, přičemž bylo použito přibližně 2,5 gramu. Po (12)

extrakci byla patrona se vzorkem opět vysušena v sušárně při 75 °C do konstantní hmotnosti. Extrahovatelný podíl (sol) v hmotnostních procentech byl vypočten podle vztahu (12):

$$sol = \frac{m_0 + m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (12)$$

kde m_0 je hmotnost suché patrony v g, m_1 je hmotnost vzorku před extrakcí v g, m_2 je hmotnost patrony se vzorkem po extrakci v g.

2.6.13 Absorpce vody

Metoda je založená na určování hmotnostního přírůstku vzorku latexového filmu, ponořeného po určitou dobu v destilované vodě při laboratorní teplotě. Přibližné rozměry suchých vzorků byly 20 × 20 mm a od každého latexu byly současně měřeny 3 vzorky. Jako výsledná hodnota je uvedený aritmetický průměr měření. Každý vzorek byl nejprve zvážen před namočením a poté po 1, 2, 3, 7, 14, 30 a 60 dnech vyjmut z vody, vysušen a zvážen na analytických vahách. Absorpce vody je vyjádřena v hmotnostních % a vypočítána dle vzorce (13):

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (13)$$

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

2.7 Tenziometrická měření

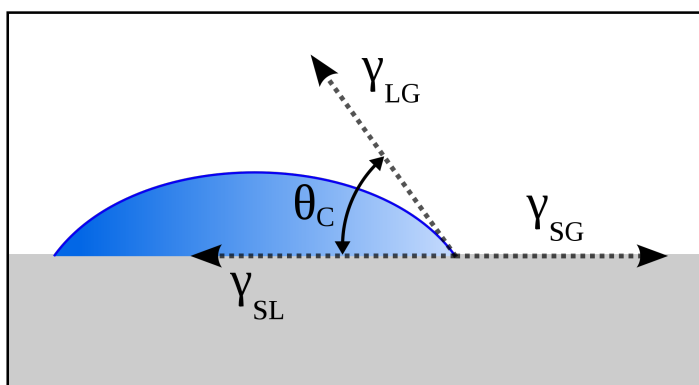
Smáčivost, respektive kontaktní úhel, byl měřen na optickém tenziometru Attension Theta. Pro měření byla použita metoda přisedlé (sedící) kapky neboli metoda sessil drop. Ke stanovení byly použity dvě kapaliny – glycerol a destilovaná voda.

Časová závislost roztékání přisedlé kapky, tj. změny kontaktního úhlu, o objemu 1 μl byla zaznamenávána videokamerou. Zdrojem světla byla LED dioda. Pro přesné dávkování objemu kapaliny byla použita automatická mikropipeta. Obrazový záznam dat byl zpracován firemním softwarem OneAttension. Hodnota kontaktního úhlu byla odečtena po uplynutí 10 s od aplikování přisedlé kapky. Přesnost určení kontaktního úhlu byla $\pm 0,1^\circ$. Pro každou kapalinu a každý vzorek bylo prováděno několik měření. Ze získaných dat byly vypočítány průměrné hodnoty kontaktního úhlu.

Velikost kontaktního úhlu byla vypočítána na základě platnosti Youngovy rovnice (14):

$$\gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg} \cos\theta \quad (14)$$

kde γ_{sg} je mezifázové napětí mezi pevným povrchem a plynnou atmosférou, γ_{ls} mezifázové napětí mezi pevným povrchem a kapalinou, γ_{lg} mezifázové napětí mezi kapalinou povrchem a atmosférou a θ kontaktní úhel, jak je také znázorněno na obrázku 22.



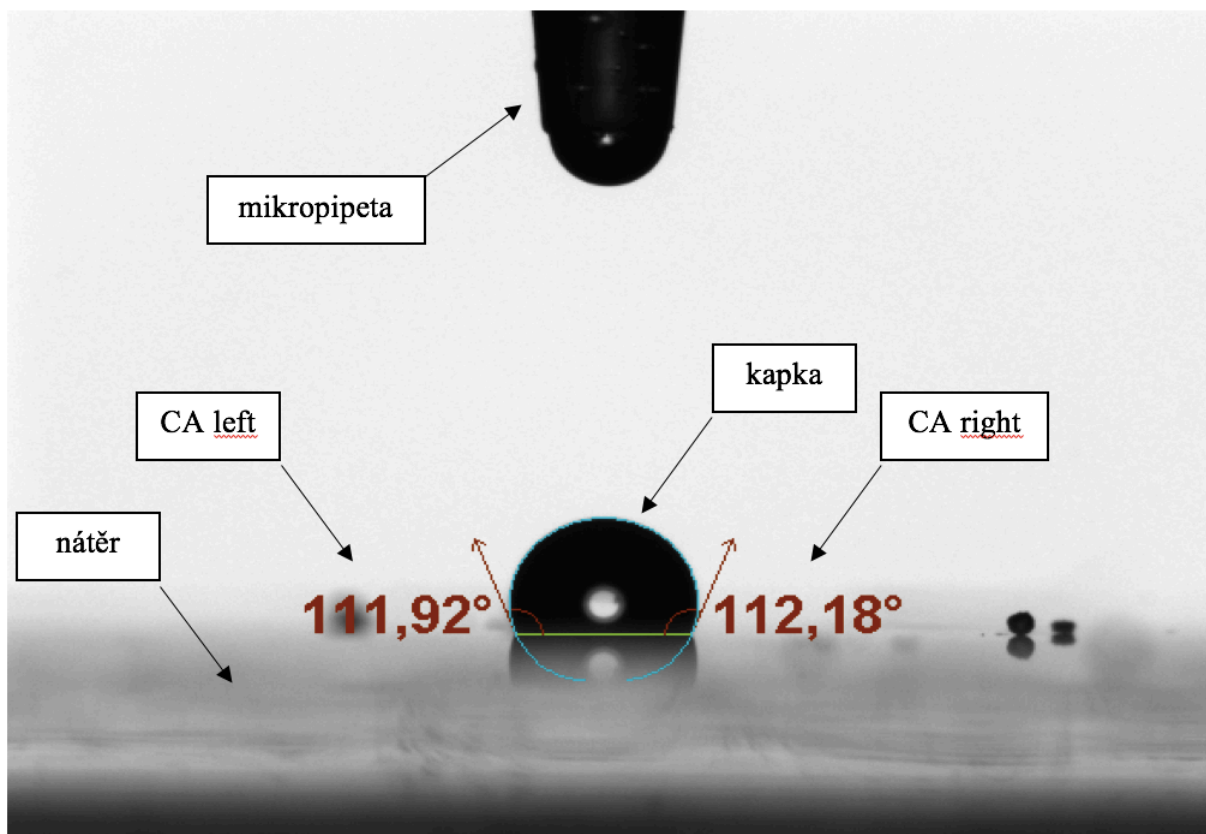
Obrázek 22 Znázornění konstant Youngovy rovnice

Pro výpočet povrchové energie byly použity průměrné hodnoty kontaktních úhlů odečtené po 10 s od aplikování přisedlé kapky. Povrchové energie byla vypočtena metodou Owens-Wendt-Rable-Kaelble (OWRK) podle rovnice (15):

$$\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p} = 0,5 \gamma_{lg} (1 + \cos\theta) \quad (15)$$

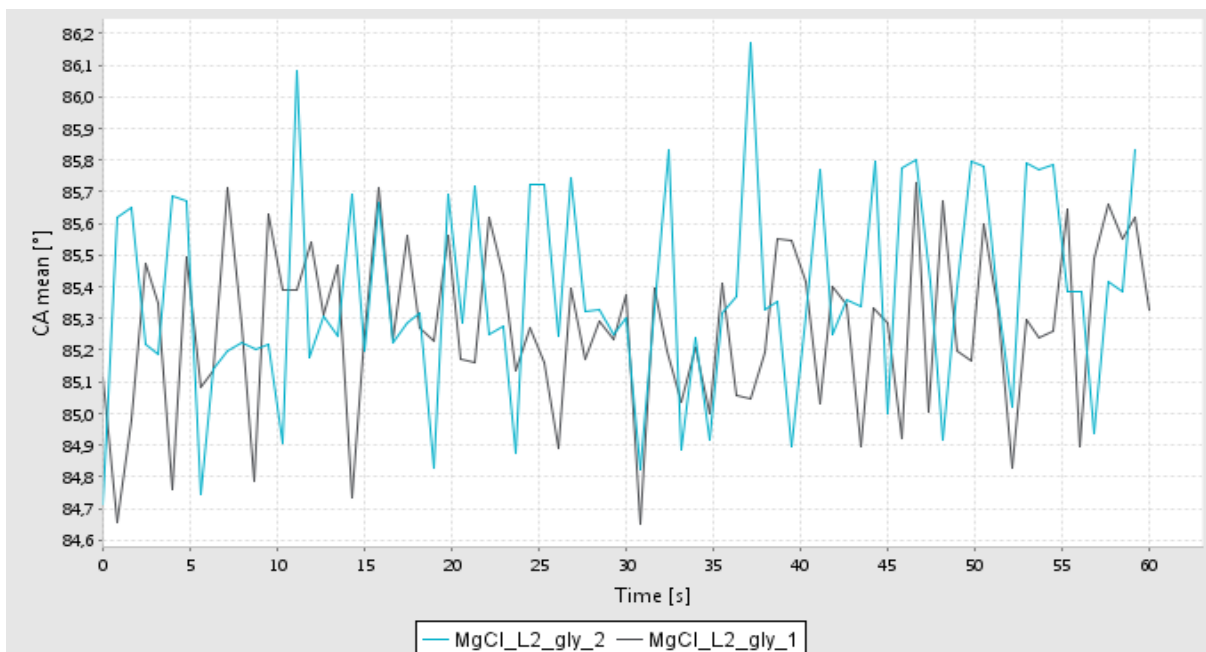
Pro stanovení povrchové energie pevné látky z naměřených kontaktních úhlů byl využit firemní software OneAttension.

Na obrázku 23 lze vidět ukázkou ze záznamu měření, konkrétně přisedlou kapku aplikovanou mikropipetou a zároveň aktuální hodnoty kontaktních úhlů, které jsou měřeny na pravém i levém okraji kapky (CA right, CA left), mírné rozdíly mezi těmito hodnotami jsou způsobené nedokonalou rovností nátěrového filmu. Pro následné výpočty se vždy používaly hodnoty CA mean neboli průměrné hodnoty z těchto dvou úhlů.

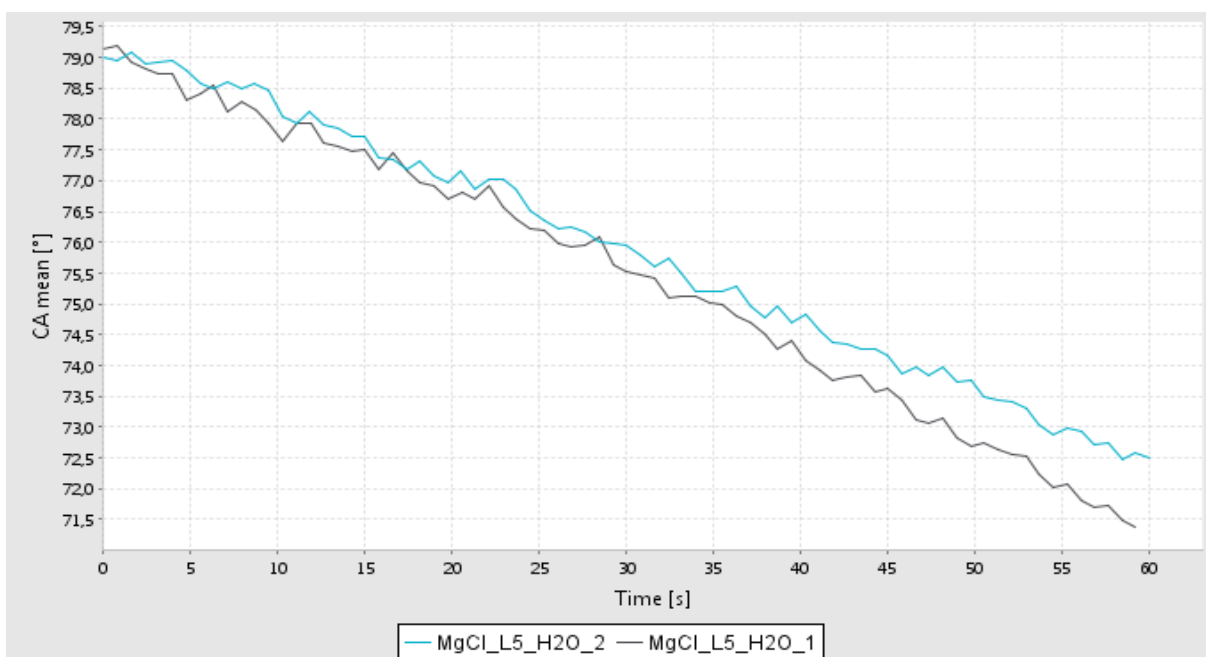


Obrázek 23 Ukázkou z měření – přisedlá kapka a kontaktní úhly

Na obrázcích 24 a 25 je ukázkou záznamu měření kontaktních úhlů. Jak je z obrázků patrné, měření probíhalo po dobu 60 s. Obrázek 24 představuje měření s glycerolem a obrázek 25 s vodou. Pro glycerol vždy platilo, že kontaktní úhly oscilovaly stále kolem stejné hodnoty, zatímco u vody vždy s časem klesaly vlivem rychlejšího odpařování vody. I v případě vody byly zpravidla patrné fluktuace hodnot kontaktních úhlů v důsledku nerovnosti nátěrových filmů.



Obrázek 24 Záznam měření kontaktního úhlu v čase pro glycerol



Obrázek 25 Záznam měření kontaktního úhlu v čase pro vodu

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Charakterizace latexů

3.1.1 Základní vlastnosti latexů

Tabulka 9 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 33,2 – 34,9 %. Všechny disperze vykazovaly zanedbatelné množství koagulátu (0 – 0,5 %). Hodnoty pH jsou velmi nízké (2,1 – 2,3), 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. Co se týče viskozity, pohybovala se v rozmezí 4,0 – 6,4 mPa.s a pro všechny latexy byla její hodnota v zásadě srovnatelná. 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, kde core zabírá asi 80 % celkového průměru částice a shell zbylých 20 % průměru částice. Hodnoty velikostí core částic byly v rozmezí 80,0 – 126,4 nm a u core-shell částic 101,4 – 158,5 nm.

Tabulka 9 Základní vlastnosti připravených latexů

| Latex | Sušina [%] | pH | Viskozita [mPa.s] | Velikost částic [nm] | |
|-------|------------|-----|-------------------|----------------------|------------|
| | | | | core | core-shell |
| L1 | 34,9 | 2,2 | 6,4 | 80,2±0,8 | 103,8±0,6 |
| L2 | 33,9 | 2,2 | 4,0 | 114,4±0,6 | 143,1±0,9 |
| L3 | 34,9 | 2,3 | 4,4 | 126,4±0,3 | 158,5±1,0 |
| L4 | 33,9 | 2,2 | 4,3 | 103,2±0,6 | 128,1±0,4 |
| L5 | 34,8 | 2,2 | 6,3 | 80,0±0,9 | 101,4±0,5 |
| L6 | 34,3 | 2,2 | 4,9 | 84,7±0,7 | 102,2±0,7 |
| L7 | 33,9 | 2,1 | 4,7 | 88,5±0,5 | 112,4±0,6 |
| L8 | 33,9 | 2,1 | 4,3 | 86,4±0,4 | 110,9±0,8 |
| L9 | 33,2 | 2,3 | 5,0 | 96,7±0,9 | 121,0±0,9 |
| L10 | 33,8 | 2,2 | 4,9 | 98,2±0,6 | 127,3±1,0 |
| L11 | 34,1 | 2,2 | 4,7 | 96,6±0,4 | 123,3±1,0 |
| L12 | 34,3 | 2,2 | 5,7 | 80,1±0,4 | 101,5±0,7 |

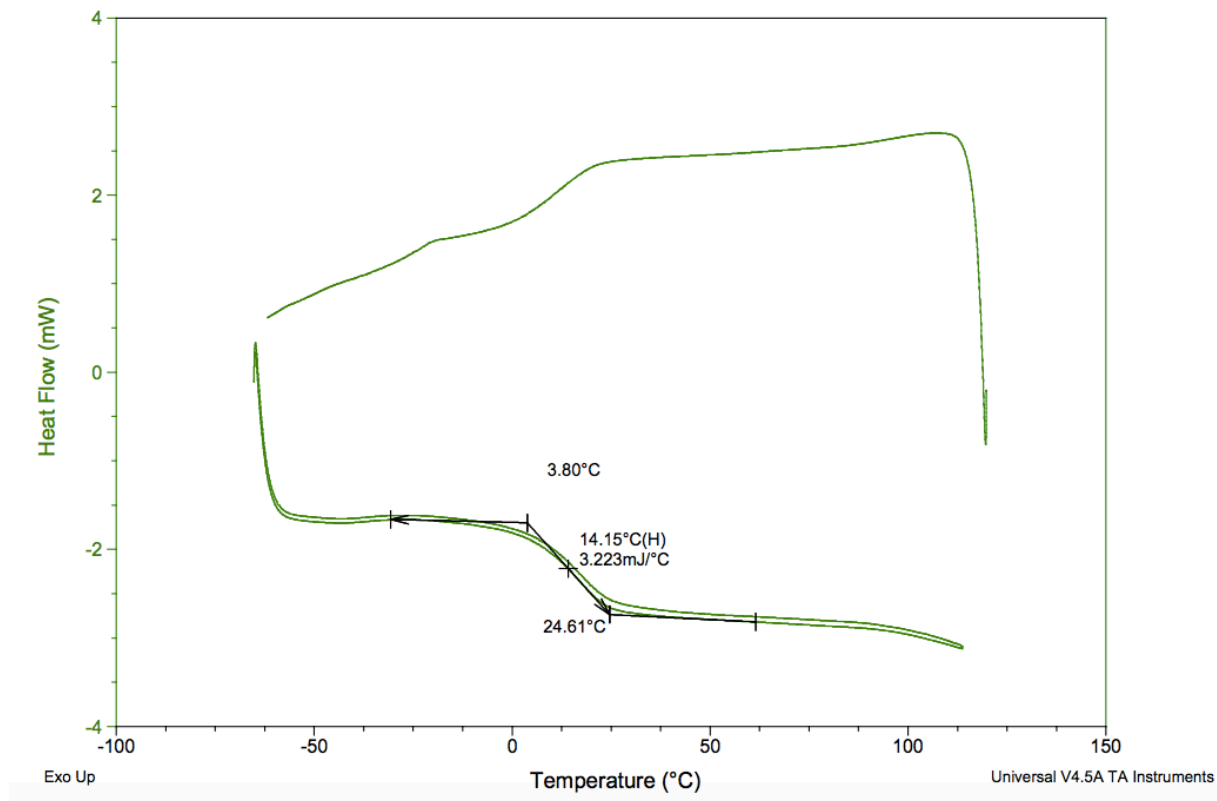
3.1.2 Stanovení teploty skelného přechodu a minimální filmotvorné teploty

V tabulce 10 jsou uvedené hodnoty minimální filmotvorné teploty a teploty skelného přechodu, které byly stanoveny paralelně u latexů všech řad, u první a druhé řady byly měřeny pouze latexy s post-sít'ováním. Lze pozorovat, že MFFT i T_g jsou nejvyšší u latexů druhé řady, což je způsobeno omezenou pohyblivostí částic způsobenou vnitřním sít'ováním pomocí AMA i post-sít'ováním pomocí ADH. U latexů první řady, kde bylo přítomno pouze sesít'ování pomocí ADH, byly hodnoty T_g druhé nejvyšší, naopak hodnoty MFFT byly nejnižší ze všech třech řad, což bylo pravděpodobně způsobeno přítomností ketohydrazinového sít'ování. Tento jev byl dokumentován i v literatuře a je vysvětlován tím, 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 sít'ovací reakci s DAAM [58].

Nesesít'ované latexy 3. řady měly nejnižší hodnoty teploty skelného přechodu a jejich minimální filmotvorné teploty byly také nízké. Podle Foxovy rovnice měly mít všechny kopolymery přibližně stejné T_g , ale v praxi byly pro každou řadu kopolymerů, lišící se složením monomerů, naměřeny jiné hodnoty zřejmě kvůli tomu, že Foxova rovnice nezahrnuje při výpočtu T_g kopolymeru koeficienty tepelné roztažnosti, a tudíž poskytuje pouze přibližný odhad T_g .

Tabulka 10 Minimální filmotvorná teplota a teplota skelného přechodu připravených emulzních polymerů

| Latex | MFFT [°C] | T_g [°C] |
|---------------|-----------|------------|
| L1+ADH | 4,8 | 14,2 |
| L2+ADH | 6,7 | 12,3 |
| L3+ADH | 6,6 | 14,2 |
| L4+ADH | 5,6 | 12,5 |
| L5+ADH | 10,5 | 16,9 |
| L6+ADH | 10,3 | 17,4 |
| L7+ADH | 10,8 | 16,3 |
| L8+ADH | 10,7 | 16,5 |
| L9 | 6,8 | 12,0 |
| L10 | 9,0 | 11,5 |
| L11 | 9,4 | 11,5 |
| L12 | 7,0 | 10,6 |



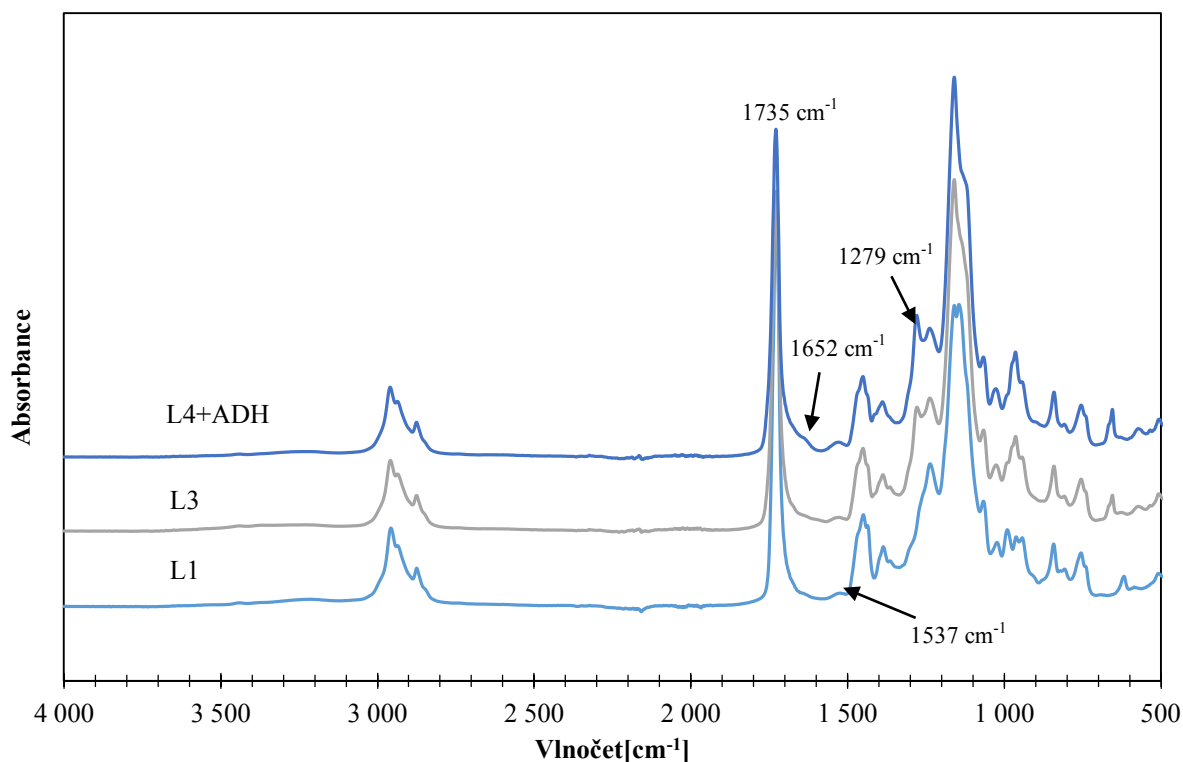
Obrázek 26 DSC křivka pro kopolymer L1+ADH

3.1.3 Stanovení složení kopolymerů pomocí FTIR

Výsledky infračervené spektroskopie pro všechny studované polymerní vzorky jsou uvedeny v příloze. Je evidentní, že spektra vykazují podobný charakter. Absorpční pásy valenčních vibrací skupin C–H_x (x = 1–3) lze pozorovat v oblasti vlnočtů 2873 až 2961 cm⁻¹ a pásy deformačních vibrací skupin C–H_x (x = 1–3) se vyskytují mezi vlnočty 1394 až 1449 cm⁻¹. Ve všech spektrech lze rovněž nalézt pásy valenční vibrace vazby C=O esterové skupiny při 1735 cm⁻¹. V případě kopolymerů L1–L8 se ve spektrech rovněž nacházejí charakteristické deformační vibrace vazby N–H při 1537 cm⁻¹, což dokazuje, že DAAM byl kopolymerován s ostatními akrylovými monomery. Získaná infračervená spektra těchto kopolymerů však vykazují také významné rozdíly, které jsou názorně uvedeny a interpretovány pomocí obrázku 27, na němž je zobrazeno infračervené spektrum kopolymeru L1 bez sesítění pomocí AHD a bez obsahu C–F skupin (křivka 1), spektrum kopolymeru L3 bez sesítění pomocí ADH s obsahem 30 hm. % 2,2,2-trifluorethylmethakrylátových jednotek v obalové vrstvě latexových částic (křivka 2) a spektrum kopolymeru L4 sesítěného pomocí ADH a

obsahujícího 45 hm. % 2,2,2-trifluorethylmethakrylátových jednotek v obalové vrstvě latexových částic (křivka 3). Je třeba poznamenat, že obdobná spektra vykazují i polymery L5–L8, sesítěné pomocí allylmethakrylátu, proto níže uvedená konstatování jsou platná i pro případ těchto vzorků. Je patrné, že po sesítnění pomocí ADH se ve spektrech objevuje absorpční pás u 1652 cm^{-1} , který je charakteristický pro valenční vibrace vazeb $\text{N}=\text{C}$ a dokazuje, že proběhla keto-hydrazidová samosíťující reakce. U kopolymerů po sesítnění pomocí ADH lze také pozorovat pásy deformačních vibrací hydrazoniové vazby při 843 a 759 cm^{-1} . Rovněž se ve spektrech kopolymerů obsahujících 2,2,2-trifluorethylmethakrylátové jednotky objevuje absorpční pás u 1279 cm^{-1} , který je charakteristický pro valenční vibrace vazeb $\text{C}-\text{F}$ a také pásy deformační vibrace (wagging vibration) v oblasti frekvencí u 655 cm^{-1} .

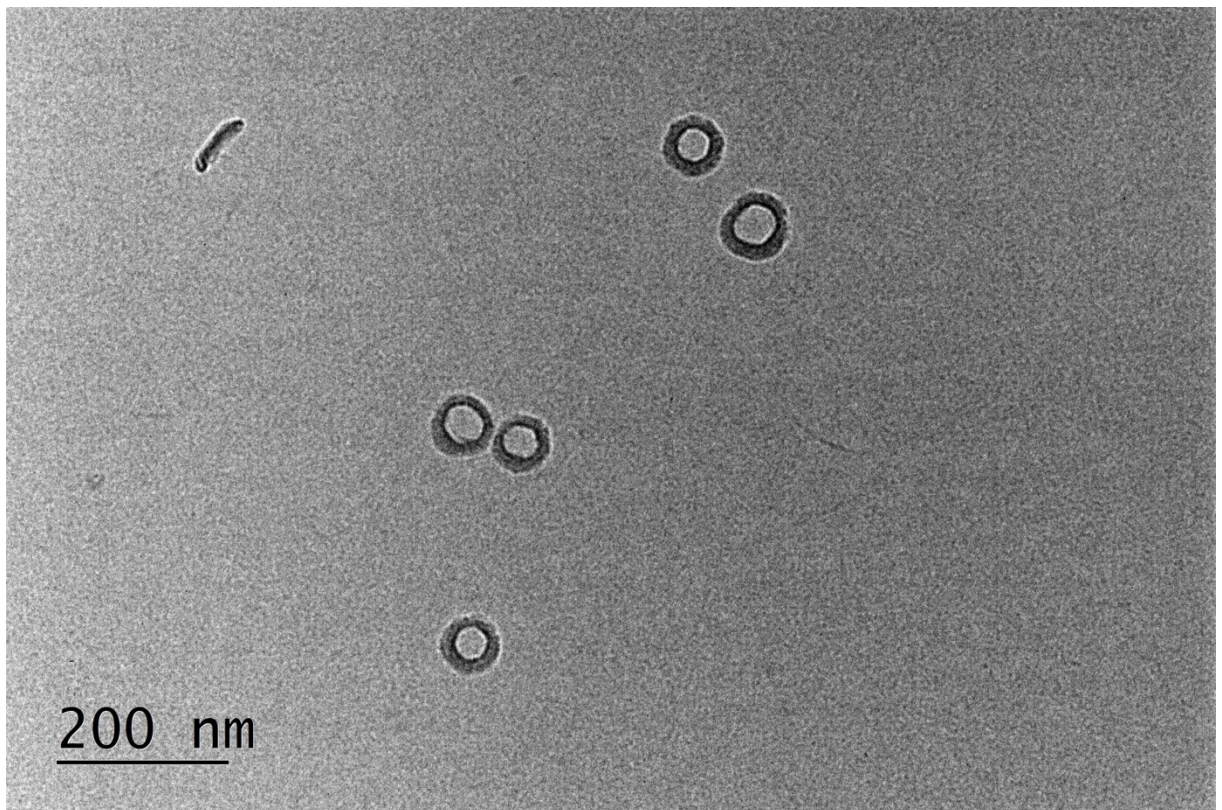
Ve srovnání s kopolymerem L1–L8 vykazují absorpční spektra kopolymerů L9–L12 absenci deformační vibrace vazeb $\text{N}-\text{H}$ při 1537 cm^{-1} , což odpovídá polymerní struktuře bez DAAM stavebních jednotek.



Obrázek 27 IČ spektra latexů L1, L3 a L4+ADH

3.1.4 Stanovení morfologie kopolymerních částic pomocí TEM

Na obrázku 28, pořízeném pomocí transmisního elektronového mikroskopu, lze pozorovat morfologii kopolymerních částic izolovaných z vodné disperze. Tento obrázek ověřuje existenci core-shell struktury ve zkoumaném latexu, rozlišíme zde jádro (core), zabírající asi 80 % celkového průměru částice a také obal (shell), zabírající zbylých 20 % průměru částice.



Obrázek 28 Snímek core-shell latexu zhotovený transmisním elektronovým mikroskopem

3.2 Studium lakařských vlastností

3.2.1 Vyhodnocení vizuálních vlastností nátěrových filmů

Z připravených disperzí u první a druhé řady s přídavkem síťovadla ADH, byly vytvořeny nátěrové filmy na skleněné a ocelové podložky.

Tloušťka nátěrových filmů byla stanovena na podložkách skleněných i ocelových. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 11 a 12. Hodnoty pro nátěry všech latexů na obou typech podložek byly velmi podobné a pohybovaly se kolem 40 μm . Vzhledem k faktu, že sušina latexů se pohybovala okolo 33 % a ke zhotovení nátěrů bylo použito 120 μm nanášecí pravítko, byly takovéto hodnoty očekávány.

Skleněné podložky pro stanovení lesku byly před zhotovením nátěrových filmů opatřeny matným černým nátěrem. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 11 a 12. Podle normy ČSN 67 3063 ISO 2813 se povětšinou jedná o nátěry velmi lesklé, neboť při geometrii 60° nebyla dosažena nižší hodnota čísla lesku než 70 %. Pouze nátěry zhotovené z latexů L2+ADH a L3+ADH vykazovaly nízký lesk (okolo 30 %).

Hodnocení vzhledu proběhlo u nátěrových filmů na skleněných podložkách. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce 13. Většina nátěrových filmů měla dobrý vzhled. Jejich povrch byl hladký, slitý a bez defektů. Vytvořené filmy byly transparentní bez zákalu s výjimkou filmů na bázi latexů L2+ADH a L3+ADH, které byly matné. V nátěrech rovněž nebyly pozorovány žádné částice a bubliny. Praskliny se vyskytovaly opět jenom u nátěrových filmů zhotovených z latexů L2+ADH a L3+ADH, ale byly pouze ojedinělé.

Tabulka 11 Tloušťka a číslo lesku nátěrových filmů na skleněných podložkách

| Latex | Tloušťka [μm] | Číslo lesku [%] | | |
|---------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | Čl _{20°} | Čl _{60°} | Čl _{85°} |
| L1+ADH | 40,2±4,1 | 34,9±0,6 | 70,9±2,1 | 85,2±1,9 |
| L2+ADH | 38,9±2,5 | 3,5±0,2 | 24,4±0,4 | 55,2±2,4 |
| L3+ADH | 37,9±3,0 | 5,0±0,2 | 28,8±0,3 | 53,9±1,9 |
| L4+ADH | 40,1±2,1 | 52,1±2,9 | 80,2±0,4 | 93,4±1,0 |
| L5+ADH | 39,3±3,7 | 33,9±0,7 | 73,5±0,8 | 89,0±0,3 |
| L6+ADH | 41,1±1,9 | 24,2±2,1 | 61,9±2,6 | 81,5±2,1 |
| L7+ADH | 41,6±2,8 | 64,2±1,4 | 80,9±0,4 | 95,6±0,4 |
| L8+ADH | 39,6±3,1 | 51,8±1,2 | 78,9±0,2 | 94,4±0,1 |
| L9 | 40,2±3,6 | 57,0±2,0 | 84,3±0,6 | 95,4±0,1 |
| L10 | 40,7±2,9 | 53,1±0,8 | 83,4±0,3 | 95,0±0,6 |
| L11 | 39,8±1,8 | 31,0±0,9 | 70,0±1,0 | 84,5±1,2 |
| L12 | 41,3±2,2 | 50,3±0,2 | 76,4±0,4 | 87,0±1,2 |

Tabulka 12 Tloušťka a číslo lesku nátěrových filmů na ocelových podložkách

| Latex | Tloušťka [μm] | Číslo lesku [%] | | |
|---------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | Čl _{20°} | Čl _{60°} | Čl _{85°} |
| L1+ADH | 36,7±2,3 | 36,3±0,3 | 86,3±0,5 | 66,2±0,5 |
| L2+ADH | 35,7±3,3 | 16,3±0,2 | 58,8±0,5 | 73,0±0,7 |
| L3+ADH | 35,5±2,7 | 14,1±0,2 | 51,3±0,3 | 65,7±0,8 |
| L4+ADH | 40,7±1,9 | 50,5±1,0 | 87,8±0,8 | 89,1±1,1 |
| L5+ADH | 43,9±3,8 | 46,8±1,9 | 95,3±0,9 | 79,1±1,4 |
| L6+ADH | 39,6±3,1 | 42,4±1,9 | 92,1±1,1 | 84,4±0,3 |
| L7+ADH | 40,3±2,9 | 40,2±1,4 | 85,6±0,9 | 86,3±1,5 |
| L8+ADH | 39,6±3,6 | 49,7±0,6 | 88,6±0,1 | 89,0±1,2 |
| L9 | 39,7±2,2 | 62,1±0,8 | 110±0,3 | 85,0±0,9 |
| L10 | 41,6±3,7 | 30,8±0,5 | 74,6±1,9 | 50,7±1,1 |
| L11 | 39,9±1,7 | 26,5±0,4 | 72,2±1,8 | 70,0±0,7 |
| L12 | 38,3±3,5 | 34,1±0,6 | 79,7±0,2 | 84,6±0,5 |

Tabulka 13 Hodnocení vzhledu nátěrových filmů

| Latex | Vzhled | | | | |
|---------------|--------|---------|---------|-----------|--------|
| | Zákal | Částice | Bubliny | Praskliny | Povrch |
| L1+ADH | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L2+ADH | 3 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| L3+ADH | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| L4+ADH | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L5+ADH | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L6+ADH | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L7+ADH | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L8+ADH | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L11 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L12 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

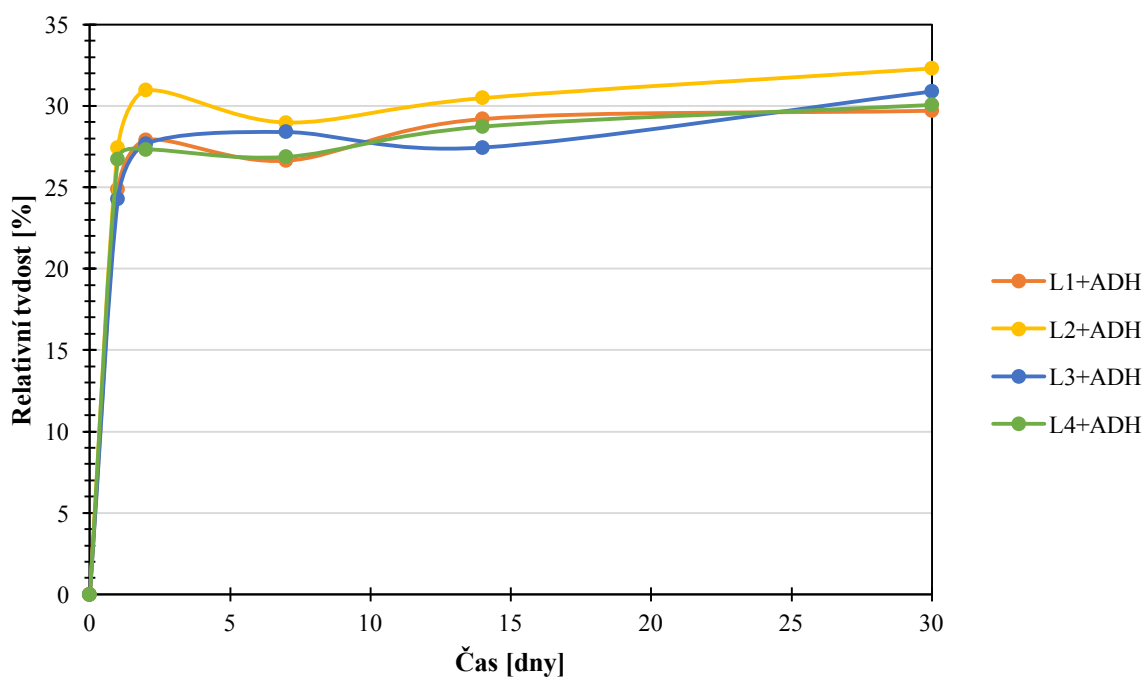
3.2.2 Tvrdost nátěrových filmů stanovená kyvadlovým přístrojem

Byla změřena tvrdost pro nátěrové filmy na bázi samosíťujících core-shell latexů s přídavkem ADH (u první a druhé řady) a latexů bez samosíťování (třetí řada). Výsledky tvrdosti nátěrových filmů změřené po 1, 2, 7, 14 a 30 dnech od zhotovení nátěrů jsou zobrazeny v tabulce 14 a obrázcích 29 (pro první řadu latexů), 30 (pro druhou řadu latexů) a 31 (pro třetí řadu latexů). Pro srovnání jsou také výsledky relativní tvrdosti nátěrů všech typů latexů po 1 a po 30 dnech zaznamenány v sloupcových grafech (obrázky 32 a 33). Podle tabulky 14 je zřejmé, že již po prvním dni zasychání dosahovaly všechny nátěry zhruba 90 % relativní tvrdosti, kterou vykazovaly po 30 dnech. Dále se potvrdil fakt, že tvrdost nátěrových filmů roste s přítomností síťování a odpovídá i zjištěným hodnotám teploty skelného přechodu emulzních polymerů (viz tabulka 10). Nátěry latexů třetí řady, ve kterých není žádné síťování přítomno, vykazovaly nejnižší hodnoty relativních tvrdostí. Nátěry zhotovené z latexů první řady s post-síťováním pomocí ADH vykazovaly o něco vyšší hodnoty. Daleko nejvyšších hodnot relativních tvrdostí potom dosahovaly nátěry z latexů druhé řady, které byly navíc vnitřně sesíťované pomocí AMA. Obsah monomeru TFEMA neměl na relativní tvrdost vliv. Z obrázků 29, 30 a 31 lze vypožorovat, že mezi 1. a 2. dnem, popřípadě mezi 2. a 7. dnem, došlo u nátěrů v poklesu

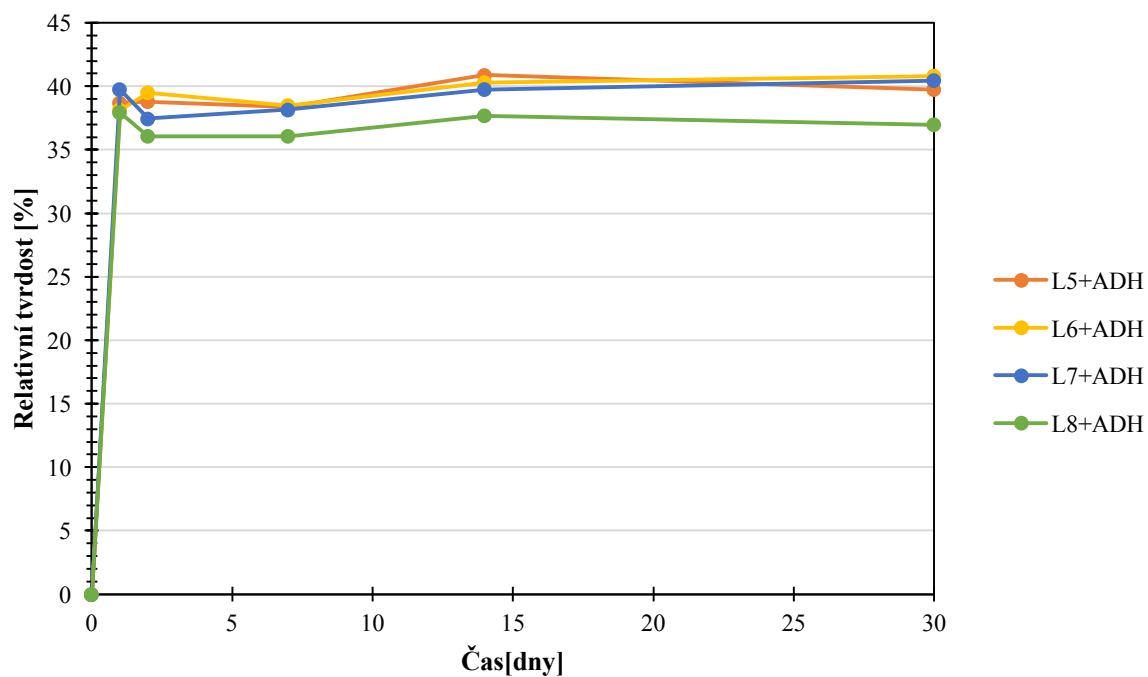
relativní tvrdosti. Z obrázku 32 a 33 je také patrné, že hodnoty počátečních a konečných tvrdostí se významně neliší.

Tabulka 14 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových filmů v čase

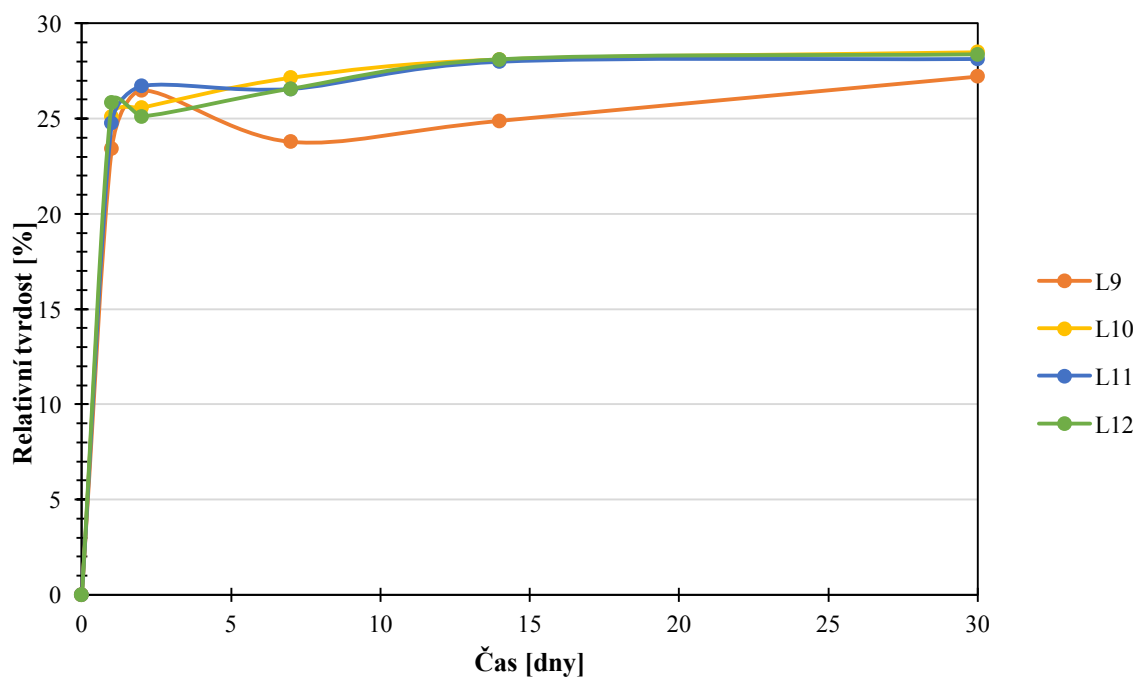
| Latex | Relativní tvrdost | | | | |
|---------------|-------------------|------------|------------|-------------|-------------|
| | Po 1 dni | Po 2 dnech | Po 7 dnech | Po 14 dnech | Po 30 dnech |
| L1+ADH | 24,9 | 27,9 | 26,6 | 29,2 | 29,7 |
| L2+ADH | 27,4 | 31,0 | 29,0 | 30,5 | 32,3 |
| L3+ADH | 24,3 | 27,7 | 28,4 | 27,5 | 30,9 |
| L4+ADH | 26,7 | 27,3 | 26,9 | 28,7 | 30,1 |
| L5+ADH | 38,7 | 38,8 | 38,4 | 40,9 | 39,7 |
| L6+ADH | 38,1 | 39,5 | 38,5 | 40,3 | 40,8 |
| L7+ADH | 39,8 | 37,4 | 38,2 | 39,8 | 40,5 |
| L8+ADH | 37,9 | 36,1 | 36,1 | 37,7 | 37,0 |
| L9 | 23,4 | 26,5 | 23,8 | 24,9 | 27,2 |
| L10 | 25,1 | 25,6 | 27,2 | 28,1 | 28,5 |
| L11 | 24,8 | 26,7 | 26,6 | 28,0 | 28,1 |
| L12 | 25,9 | 25,1 | 26,6 | 28,1 | 28,4 |



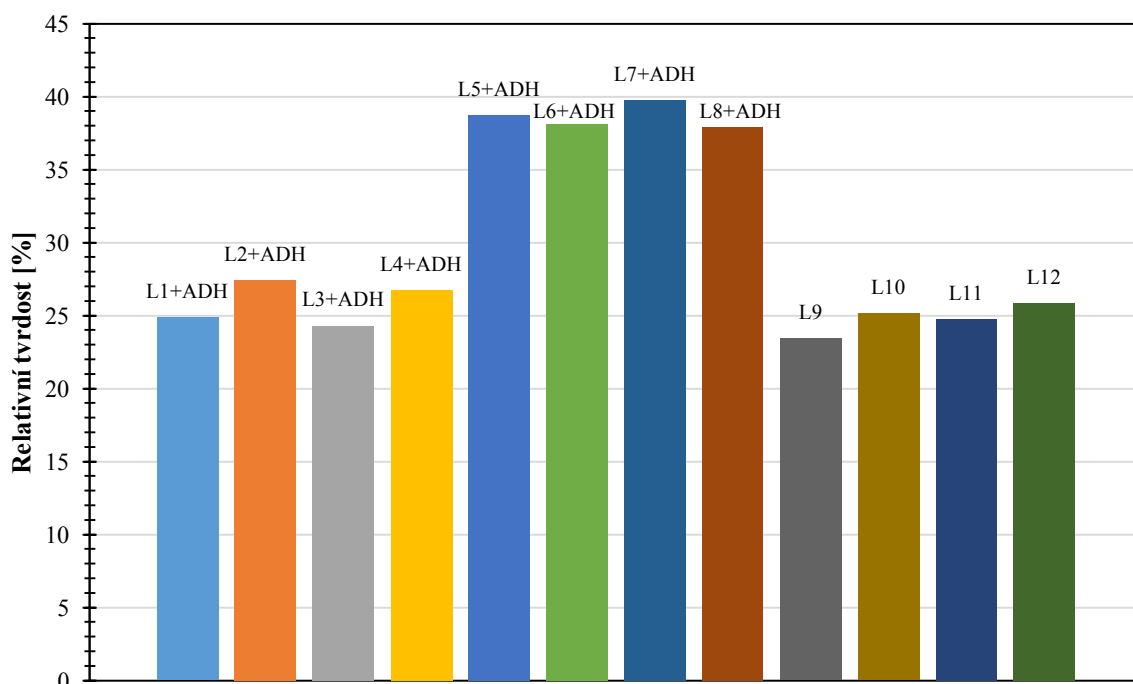
Obrázek 29 Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 1. řady v čase



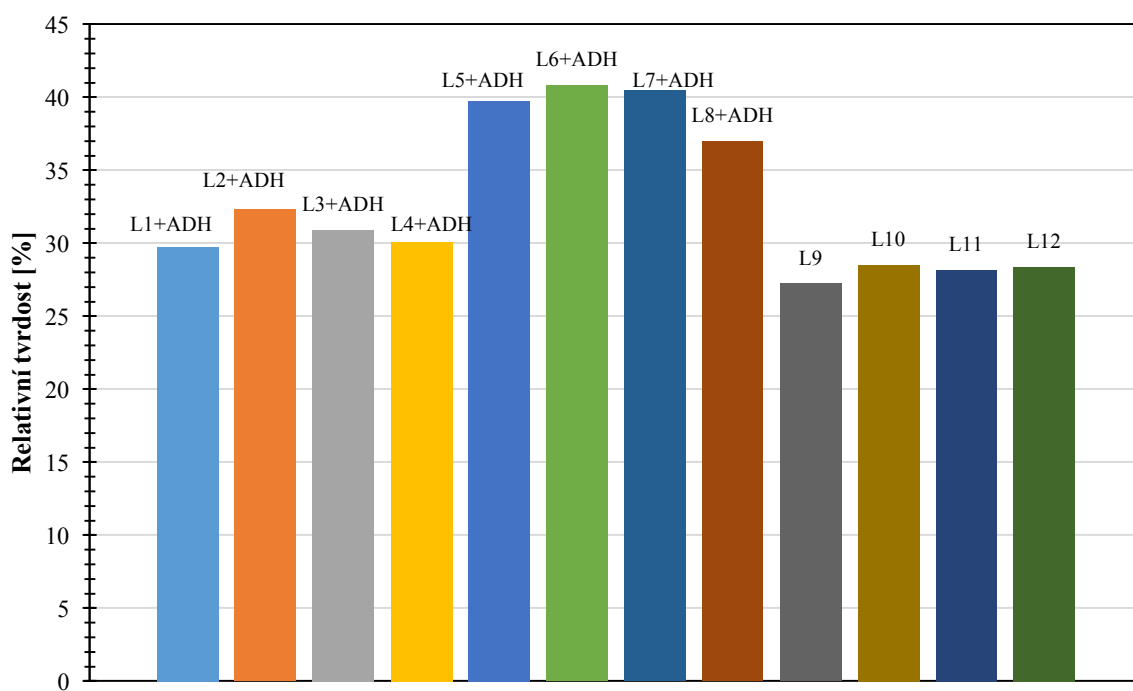
Obrázek 30 Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 2. řady v čase



Obrázek 31 Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 3. řady v čase



Obrázek 32 Relativní tvrdosti nátěrů po 1 dni zasychání



Obrázek 33 Relativní tvrdosti nátěrů po 30 dnech zasychání

3.2.3 Povrchová tvrdost tužkami

Byla stanovena povrchová tvrdost nátěrových filmů na bázi core-shell latexů s přídavkem ADH (u první a druhé řady) a latexů bez samosíťování (třetí řada). Výsledky jsou zobrazeny v tabulce 15. Lze pozorovat, že povrchové tvrdosti rostly s rostoucím zastoupením 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu v nátěrovém filmu. Nátěry všech řad vykazovaly velmi podobné výsledky. Absence rozdílů mezi řadami s odlišným typem síťování se patrně vyskytuje díky nízké přesnosti dané metody stanovení.

Tabulka 15 Povrchová tvrdost nátěrových filmů měřená tužkami

| Latex | Tvrdost [číslo/tvrdost tužky] |
|---------------|-------------------------------|
| L1+ADH | 4/HB |
| L2+ADH | 6/H |
| L3+ADH | 7/3H |
| L4+ADH | 8/4H |
| L5+ADH | 5/F |
| L6+ADH | 7/3H |
| L7+ADH | 7/3H |
| L8+ADH | 8/4H |
| L9 | 5/F |
| L10 | 6/H |
| L11 | 7/3H |
| L12 | 7/3H |

3.2.4 Přilnavost stanovená mřížkovou zkouškou

Mřížková zkouška byla provedena u nátěrových filmů na skleněných i ocelových podložkách. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 16. U nátěrů latexů všech řad bylo dosaženo nejlepšího možného výsledku na obou typech podložek. Nátěry vykazovaly vysokou přilnavost k podkladu, což se předpokládalo, neboť latexy na bázi akrylátů mají vysokou adhezi povrchu a také vysokou kohezi filmů.

Tabulka 16 Přílnavost nátěrových filmů ke skleněným a ocelovým podložkám

| Latex | Skleněné podložky | Ocelové podložky |
|---------------|---------------------------|---------------------------|
| | Adheze [stupeň poškození] | Adheze [stupeň poškození] |
| L1+ADH | 0 | 0 |
| L2+ADH | 0 | 0 |
| L3+ADH | 0 | 0 |
| L4+ADH | 0 | 0 |
| L5+ADH | 0 | 0 |
| L6+ADH | 0 | 0 |
| L7+ADH | 0 | 0 |
| L8+ADH | 0 | 0 |
| L9 | 0 | 0 |
| L10 | 0 | 0 |
| L11 | 0 | 0 |
| L12 | 0 | 0 |

3.2.5 Vyhodnocení zkoušky hloubením, ohybu na válcovém trnu a padajícím závažím

Nátěrové filmy core-shell latexů s přídavkem ADH (první a druhá řada) a bez ADH (třetí řada) aplikované na ocelové podložky byly podrobeny zkoušce hloubením, zkoušce ohybu na válcovém trnu a zkoušce padajícím závažím. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce 17.

Všechny nátěry odolaly působení vlačovacího tělesa do hloubky 10 mm, což je maximální povolená hloubka vtisku na daném přístroji. Lze tedy konstatovat, že nátěry byly vysoce odolně deformaci hloubením.

Všechny vzorky byly rovněž odolné působení válcového trnu o nejmenším dostupném průměru, tj. 4 mm. Lze tedy konstatovat, že nátěrové filmy byly vysoce odolné vůči deformaci ohybem.

I u zkoušky padajícím závažím obstály všechny nátěrové filmy s nejlepším možným výsledkem, tedy odolaly pádu závaží z maximální možné výšky, kterou přístroj dovoval. Lze tedy konstatovat, že všechny připravené latexy jsou schopné tvořit pružné nátěry vysoce odolné vůči rázové deformaci.

Tabulka 17 Výsledky zkoušky hloubením, ohybu na válcovém trnu a padajícím závažím

| Latex | Hloubka vtisku [mm] | Průměr válcového trnu [mm] | Spouštěcí výška [cm] |
|---------------|---------------------|----------------------------|----------------------|
| L1+ADH | >10 | <4 | >100 |
| L2+ADH | >10 | <4 | >100 |
| L3+ADH | >10 | <4 | >100 |
| L4+ADH | >10 | <4 | >100 |
| L5+ADH | >10 | <4 | >100 |
| L6+ADH | >10 | <4 | >100 |
| L7+ADH | >10 | <4 | >100 |
| L8+ADH | >10 | <4 | >100 |
| L9 | >10 | <4 | >100 |
| L10 | >10 | <4 | >100 |
| L11 | >10 | <4 | >100 |
| L12 | >10 | <4 | >100 |

3.2.6 Chemická odolnost stanovená methylethylketonovou zkouškou

Odolnost vůči působení methylethylketonu je jednou ze zkoušek chemické odolnosti. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 18. Podle předpokladu by měla odolnost filmů vzrůstat s tzv. „interparticle“ (mezičásticovým) sesíťením částic vlivem keto-hydrázidového síťování a také s přídavkem AMA jako vnitřního síťovadla. Nejvyšší chemické odolnosti tedy podle předpokladů dosahovaly nátěry z latexů 2. řady, u nichž proběhlo pre-koalescenční i post-koalescenční síťování, zatímco nejnižší odolnost vykazovaly nátěry z latexů 3. řady bez sesíťení. U nátěrových filmů z latexů 1. a 2. řady na bázi keto-hydrázidového post-síťování došlo k náhlému a velmi zřetelnému nabotnění a zpuchýřování, což byla pravděpodobně známka sesíťené struktury. Naopak u filmů latexů 3. řady bez post-síťování bylo těžké odhadnout, kdy došlo k porušení nátěru až na sklo. S rostoucím obsahem monomeru TFEMA chemická odolnost vzrůstala. Slabá odolnost nátěrů vůči methylethylketonu je zřejmě dána složením kopolymerních latexů, neboť akrylové monomery jsou polární, stejně jako MEK.

Tabulka 18 Vyhodnocení zkoušky chemické odolnosti vůči MEK

| Latex | Chemická odolnost [s] |
|---------------|-----------------------|
| L1+ADH | 28 |
| L2+ADH | 27 |
| L3+ADH | 33 |
| L4+ADH | 35 |
| L5+ADH | 31 |
| L6+ADH | 35 |
| L7+ADH | 53 |
| L8+ADH | 58 |
| L9 | 13 |
| L10 | 18 |
| L11 | 22 |
| L12 | 26 |

3.2.7 Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou

V následujících tabulkách 19, 20 a 21 je uvedena chemická odolnost nátěrových filmů latexů jednotlivých řad vystavených působení různých kapalin, jmenovitě 10% roztokům kyseliny sírové, hydroxidu sodného, amoniaku, chloridu sodného, 50% roztokům etanolu a acetonu a také destilované a nedeštěilované vodě. Odolnost byla pozorována v průběhu jednoho týdne, přičemž byly hodnoty odečteny po 1, 2 a 4 hodinách, a poté po 1, 2, 3, 4 a 7 dnech.

Lze konstatovat, že všechny nátěrové filmy odolávaly 10% roztokům kyseliny sírové a chloridu sodného bez jakékoliv změny kvality nátěru (stupeň 0) a to po celou dobu měření. Dobrou odolnost vykazovaly všechny nátěry i vůči 10% roztoku hydroxidu sodného. Naopak nejhůře dopadly v prostředích 50% roztoku acetonu, 50% roztoku ethanolu a 10% roztoku amoniaku, což se zpočátku projevovalo vznikem zákalu (stupeň 1, 2), později i vznikem puchýřků (stupeň 3) a v nejhorších případech i ztrátou adheze nátěrového filmu (stupeň 4).

Co se týče odolnosti vodě, lze říci, že nátěry o něco více odolávaly vodě nedeštěilované než destilované. Nejvyšší odolnost vůči vodě vykazovaly nátěry 2. řady latexů, zde se projevil pouze jemný zákal filmu (stupeň 1). Naopak nejhůře na tom byly nátěry 3. řady latexů, u kterých se už po krátké době vyskytl silný zákal s puchýřky (stupeň 3). Lze tedy konstatovat, že zavedení síťování významně zvyšuje odolnost vůči vodě.

Z tabulky 20 je rovněž patrné, že u druhé řady latexů, která byla kromě ADH i vnitřně sesíťována pomocí AMA lze pozorovat, že pokud daný roztok narušoval nátěr, došlo vždy pouze k jemnému zakalení filmu nebo naopak k absolutní ztrátě adheze nátěru ke skleněnému podkladu. Žádné mezistupně se u této řady nevyskytovaly.

Vyšší zastoupení monomeru TFEMA v nátěrových filmech v některých případech odolnost kapalinám zvyšovalo, popřípadě alespoň oddalovalo úplné poškození filmu. Nemělo však na chemickou odolnost tak velký vliv, jako stupeň a charakter sesíťování.

Tabulka 19 Chemická odolnost latexů 1. řady v čase

| Latex | Kapaliny | 1hod | 2hod | 4hod | 1den | 2dny | 3dny | 4dny | 7dní |
|---------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| L1+ADH | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 0 | 1 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 |
| | H ₂ O nedeštil. | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| L2+ADH | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | H ₂ O nedeštil. | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| L3+ADH | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| | H ₂ O nedeštil. | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| L4+ADH | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | H ₂ O nedeštil. | 0 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

Tabulka 20 Chemická odolnost latexů 2. řady v čase

| Latex | Roztoky | 1hod | 2hod | 4hod | 1den | 2dny | 3dny | 4dny | 7dní |
|---------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| L5+ADH | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | H ₂ O nedeštil. | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L6+ADH | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | H ₂ O nedeštil. | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L7+ADH | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | H ₂ O nedeštil. | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| L8+ADH | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | H ₂ O nedeštil. | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabulka 21 Chemická odolnost latexů 3. řady v čase

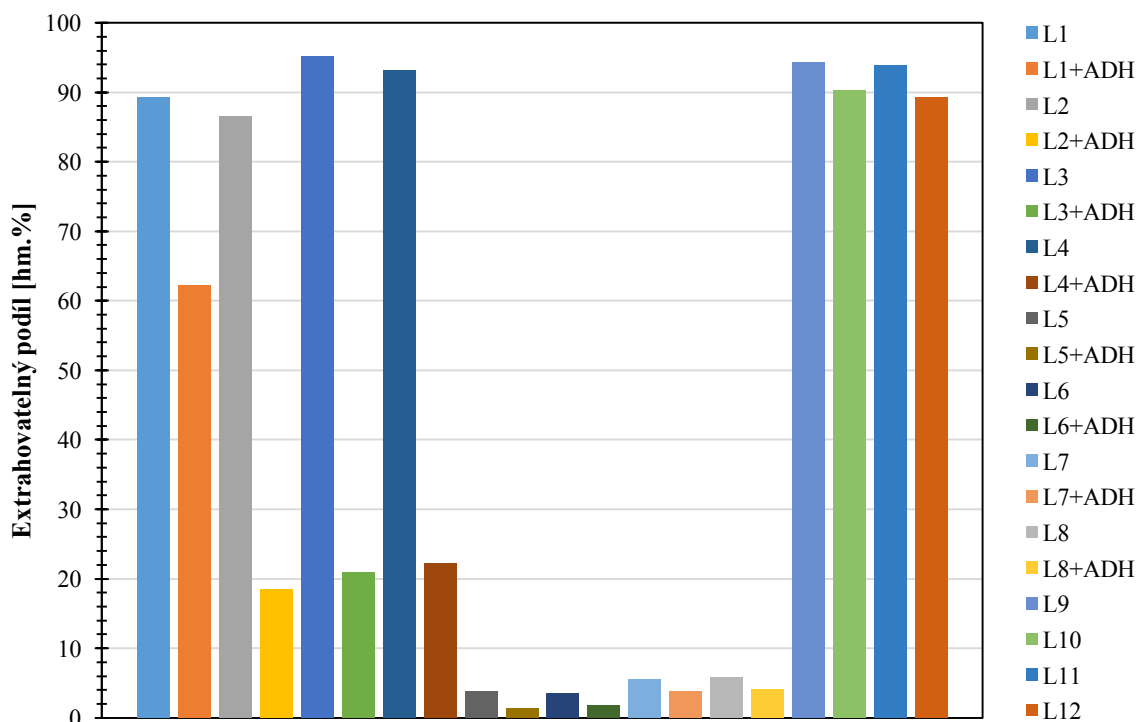
| Latex | Roztoky | 1hod | 2hod | 4hod | 1den | 2dny | 3dny | 4dny | 7dní |
|------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| L9 | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NH ₃ | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 2 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | H ₂ O nedestil. | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| L10 | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 2 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | H ₂ O nedestil. | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| L11 | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 2 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | H ₂ O nedestil. | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| L12 | H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | NaOH | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| | NH ₃ | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Etanol | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Aceton | 2 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | H ₂ O destil. | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | H ₂ O nedestil. | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |

3.2.8 Extrahovatelný podíl

Extrahovatelný podíl neboli podíl solu byl stanoven u všech core-shell emulzních kopolymerů, a to před i po sesítní pomocí ADH. Výsledky byly zaznamenány do tabulky 22 a obrázku 34. Nepřítomnost post-síťování se u všech latexů projevila zvýšeným podílem solu. Zdaleka nejnižší obsah solu byl pozorován u latexů 2. řady, které byly navíc vnitřně sesíťovány pomocí AMA. Nízký obsah gelu u první řady emulzních kopolymerů bez přídavku ADH a třetí řady kopolymerů může být způsoben větvením a sesítním v důsledku intermolekulárních přenosů na polymer, které probíhají při radikálové polymeraci akrylátů [59].

Tabulka 22 Extrahovatelný podíl a podíl gelu u jednotlivých emulzních kopolymerů s i bez post-síťování pomocí ADH

| Latex | Extrahovatelný podíl [hm. %] | | Obsah gelu [hm. %] | |
|-------|------------------------------|-------|--------------------|-------|
| | Bez ADH | S ADH | Bez ADH | S ADH |
| L1 | 89,3 | 62,2 | 10,7 | 37,8 |
| L2 | 86,6 | 18,5 | 13,4 | 81,5 |
| L3 | 95,2 | 20,9 | 4,8 | 79,1 |
| L4 | 93,2 | 22,2 | 6,8 | 77,8 |
| L5 | 3,8 | 1,4 | 96,3 | 98,6 |
| L6 | 3,6 | 1,7 | 96,4 | 98,3 |
| L7 | 5,5 | 3,9 | 94,5 | 96,1 |
| L8 | 5,9 | 4,1 | 94,1 | 96,0 |
| L9 | 94,4 | - | 5,6 | - |
| L10 | 90,3 | - | 9,7 | - |
| L11 | 94,0 | - | 6,0 | - |
| L12 | 89,3 | - | 10,7 | - |



Obrázek 34 Zastoupení extrahovatelného podílu u jednotlivých latexů s i bez post-síťování

3.2.9 Absorpce vody

U všech nátěrových filmů byla stanovena absorpce destilované vody po 1, 2, 3, 7, 14, 30 a 60 dnech. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 23 a obrázcích 35–39. Byla potvrzena teorie, která říká, že během procesu tvorby filmu fluorovaných polyakrylátových latexů tvořených polymerními částicemi s akrylátovým jádrem (core) bez fluoru a akrylovým obalem (shell) obsahujícím fluor, má obalová vrstva částic sklon přednostně migrovat na povrch filmu a díky tomu zlepšovat povrchové vlastnosti. Fluorové skupiny však mohou migrovat do vnitřku latexových částic, když se prostředí kolem latexového filmu změní, v tomto případě ponořením do vody. Tento jev pak vede ke snížení odolnosti proti vodě, avšak řešením tohoto problému je zafixování fluorovaných skupin v povrchové vrstvě latexových částic pomocí sesítění [45].

Problematikou absorpce vody se zabývali Šňupárek a kol. [60]. Bylo zjištěno, že pokud je dosaženo při vzniku latexového filmu dobré koalescence částic, sníží se počáteční rychlost 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 autoři vysvětlují osmotickým tlakem, který vyvolávají vodorozpustné materiály (emulgátory, iniciátory, soli) přítomné ve filmu. Tyto látky jsou v případě dobře slinutého filmu těžko

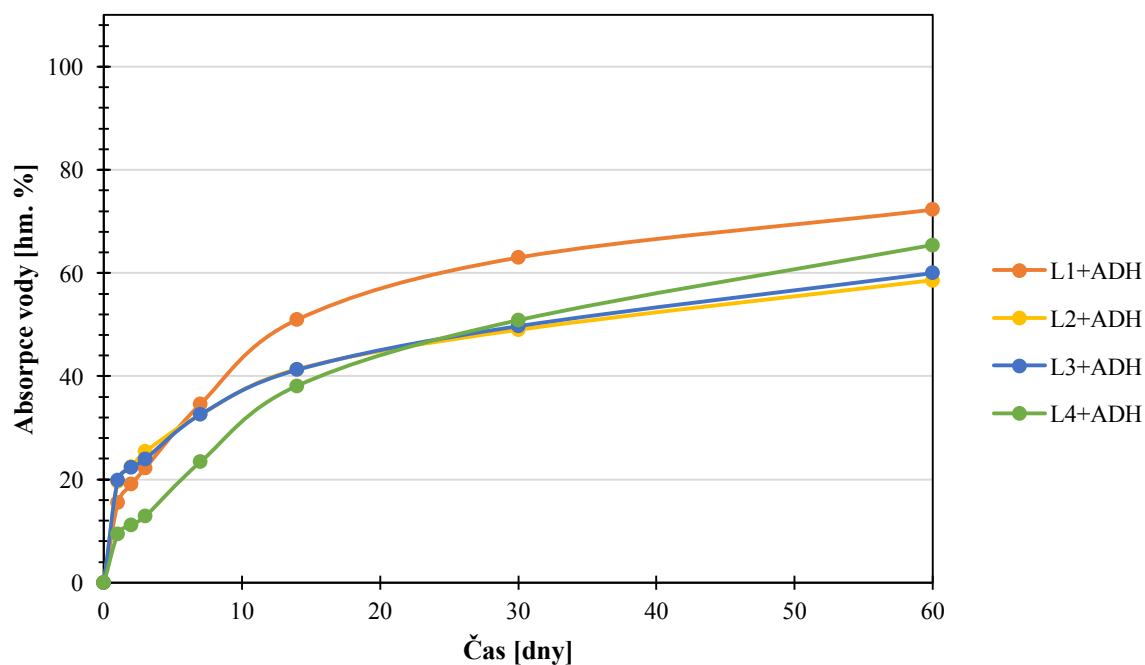
extrahovatelné. Naopak u filmu se špatnou koalescencí částic dochází k rychlé extrakci vodorozpusťných látek, což vede ke snížení osmotického tlaku a ke snížení absorpce vody.

Je patrné, že s rostoucím obsahem monomeru TFEMA klesala absorpce vody do filmů u všech řad. Míra a charakter sesíťení však určovaly, v jakém rozsahu došlo k ukotvení fluorovaných skupin na povrchu filmů a v jaké kvalitě proběhla koalescence filmů. Nejvíce ukotvené byly perfluorethylové skupiny u nátěrů z latexů 2. řady, kde se vyskytovalo vnitřní síťování pomocí AMA i post-síťování pomocí ADH. Rovněž lze z průběhu absorpčních křivek usuzovat, že koalescence těchto filmů byla špatná, pravděpodobně z důvodu snížené pohyblivosti sesíťených polymerních řetězců a potlačené schopnosti deformace latexových částic při tvorbě filmu. Tyto filmy tedy vykazovaly jasně nejnižší absorpci vody po krátkodobém i dlouhodobém vystavení působení vody. Naproti tomu filmy z latexů 3. řady (obrázek 37), u kterých není žádné sesíťení přítomno, absorbovaly po 60 dnech vody nejvíce. Z průběhu závislosti na obrázku 27 je navíc patrné, že při delší expozici filmů ve vodě dochází ke stále stoupající tendenci k absorbování vody. Lze se tedy domnívat, že tyto filmy vykazovaly dobrou koalescenci a zároveň fluorované skupiny v nich obsažené migrovaly do vnitřní struktury latexových částic.

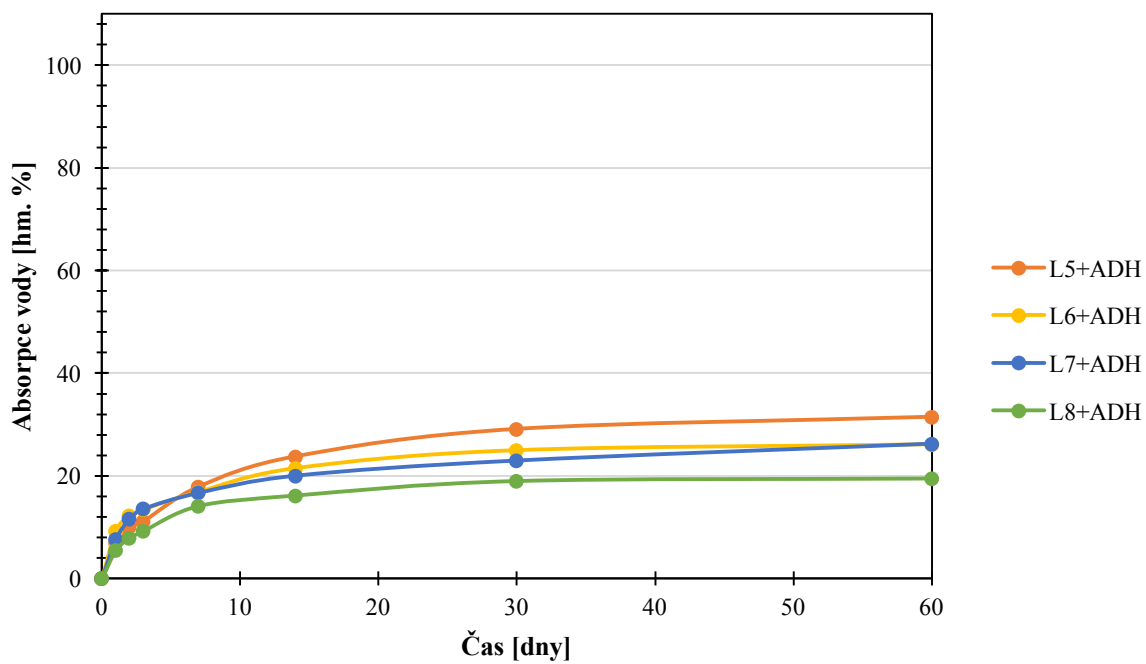
U filmů zhotovených z latexů 1.řady nelze jednoznačně říci, že s rostoucím obsahem TFEMA klesala absorpce, jak lze pozorovat na obrázku 35, což lze pravděpodobně přisuzovat tomu, že při vzniku filmů zhotovených z latexů L1+ADH a L4+ADH bylo dosaženo dobré koalescence částic, protože na počátku absorbovaly vody méně a na konci naopak více v porovnání s ostatními filmy téže řady. Naopak u filmů zhotovených z latexů L2+ADH a L3+ADH došlo pravděpodobně k horší koalescenci částic, a tudíž na počátku vykazovaly vyšší absorpci vody a na konci naopak nižší. Tyto skutečnosti lze dobře pozorovat na obrázcích 38 a 39.

Tabulka 23 Vývoj absorpce destilované vody v čase

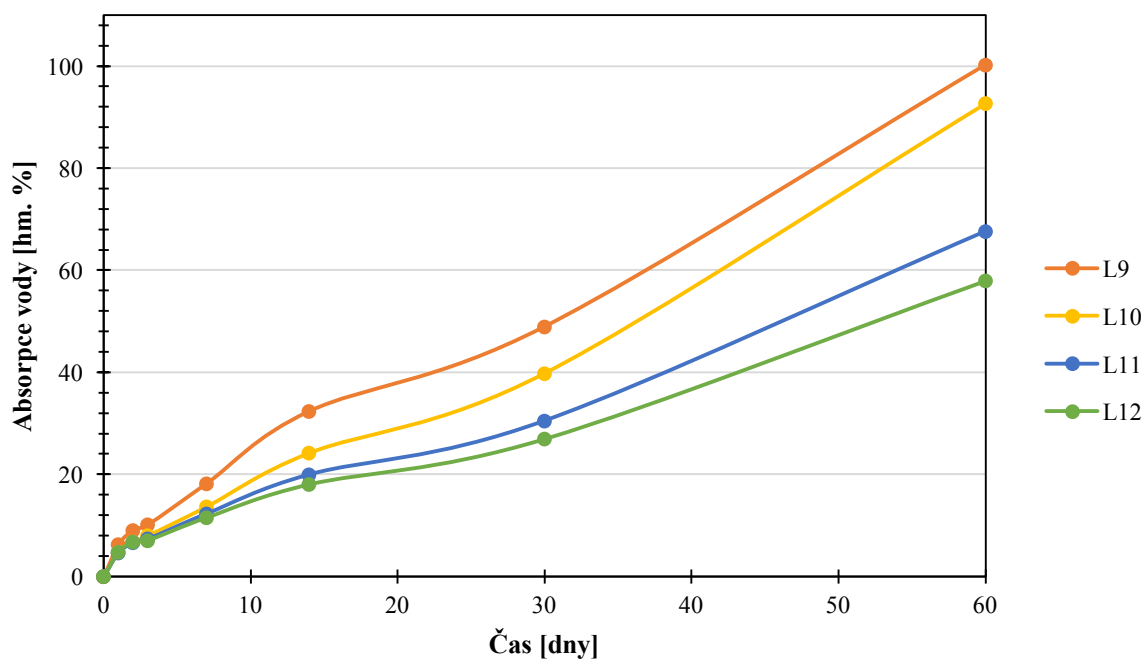
| Latex | Absorpce vody | | | | | | |
|---------------|---------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | Po 1 dni | Po 2 dnech | Po 3 dnech | Po 7 dnech | Po 14 dnech | Po 30 dnech | Po 60 dnech |
| L1+ADH | 15,4 | 19,1 | 22,2 | 34,7 | 51,0 | 63,0 | 72,3 |
| L2+ADH | 19,6 | 22,4 | 25,4 | 32,6 | 41,4 | 49,0 | 58,6 |
| L3+ADH | 19,9 | 22,3 | 24,0 | 32,6 | 41,3 | 49,7 | 60,0 |
| L4+ADH | 9,4 | 11,2 | 12,8 | 23,4 | 38,1 | 50,8 | 65,4 |
| L5+ADH | 6,9 | 10,0 | 11,2 | 17,9 | 23,8 | 29,1 | 31,5 |
| L6+ADH | 9,3 | 12,2 | 13,4 | 16,9 | 21,5 | 25,0 | 26,1 |
| L7+ADH | 7,6 | 11,6 | 13,6 | 16,7 | 20,0 | 23,0 | 26,3 |
| L8+ADH | 5,5 | 7,9 | 9,2 | 14,1 | 16,2 | 19,0 | 19,5 |
| L9 | 6,2 | 9,1 | 10,1 | 18,2 | 32,4 | 48,9 | 100,2 |
| L10 | 4,6 | 6,6 | 7,3 | 12,3 | 20,0 | 30,5 | 92,7 |
| L11 | 4,8 | 6,8 | 8,0 | 13,6 | 24,2 | 39,8 | 67,6 |
| L12 | 4,8 | 6,7 | 7,0 | 11,5 | 18,0 | 26,9 | 57,9 |



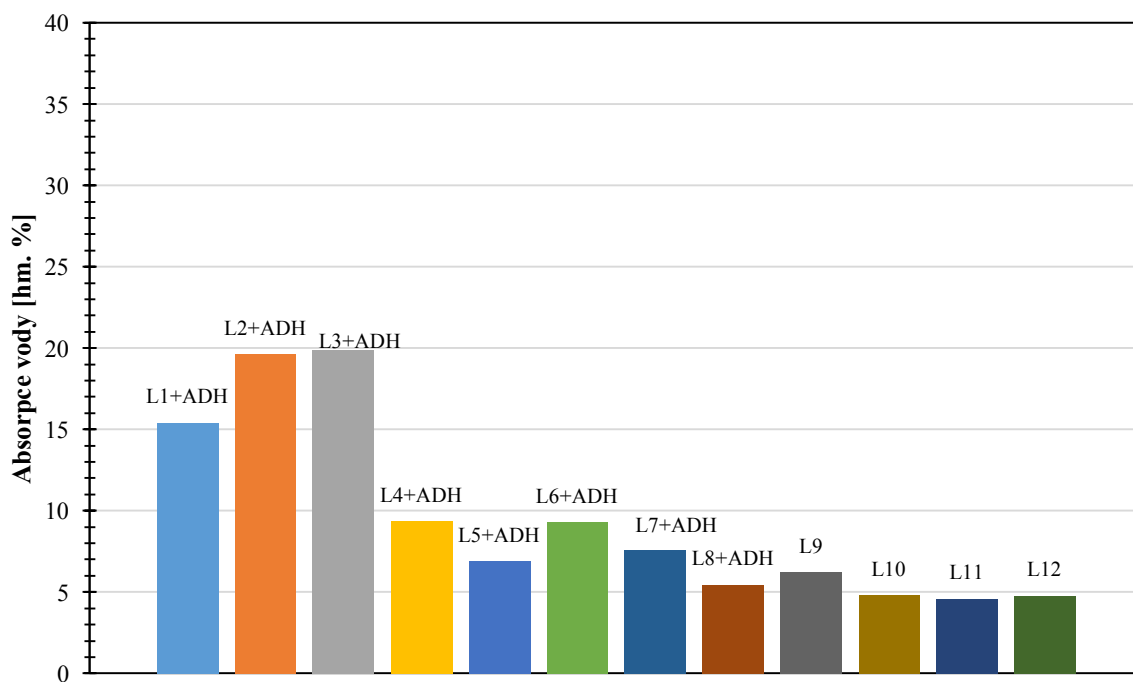
Obrázek 35 Absorpce vody filmů z latexů 1. řady v čase



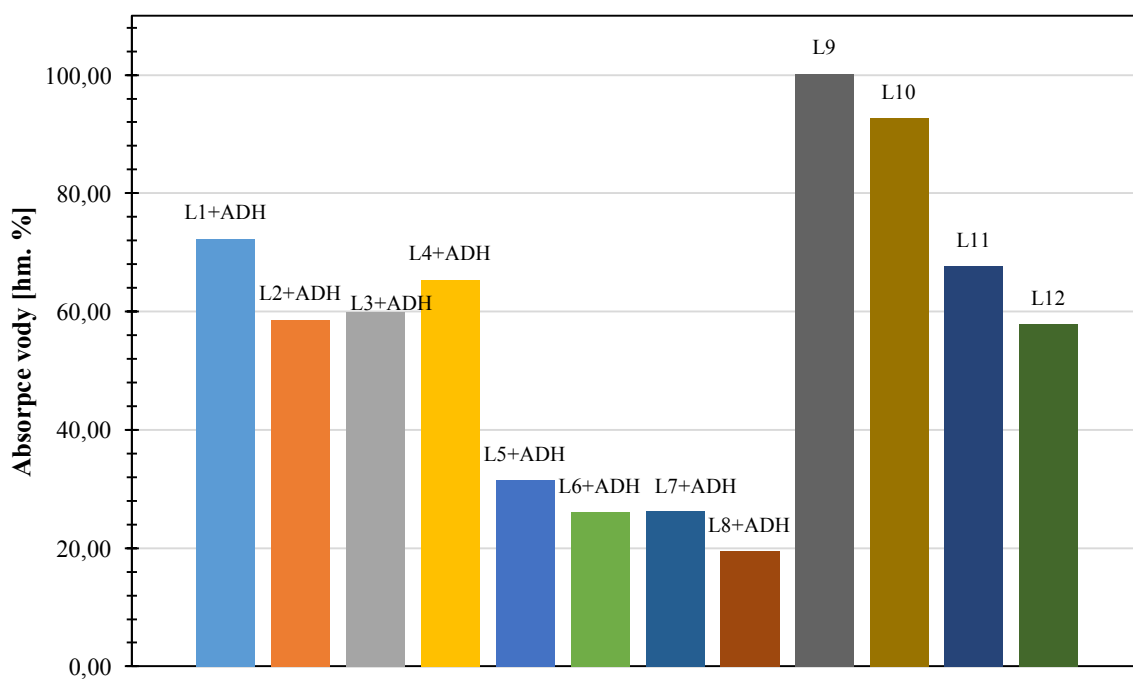
Obrázek 36 Absorpce vody filmů z latexů 2. řady v čase



Obrázek 37 Absorpce vody filmů z latexů 3. řady v čase



Obrázek 38 Absorpce vody filmy po 1 dni



Obrázek 39 Absorpce vody filmy po 60 dnech

3.3 Tenziometrická měření

Povrchové vlastnosti latexových nátěrů v závislosti na obsahu TFEMA v obalové vrstvě latexových částic, přítomnosti a charakteru síťování a různých podmínkách zasychání byly zkoumány pomocí tenziometrických měření. Byly stanoveny kontaktní úhly pro glycerol a vodu a byly také vypočítány povrchové energie nátěrů. Výsledky jsou rozděleny do 3 částí podle různých faktorů, které na film působily během zasychání.

3.3.1 Rozdílná relativní vlhkost vzduchu a teplota

Byl zkoumán vliv relativní vlhkosti vzduchu (RH) působící při zasychání latexových nátěrů. Pro srovnání byly použity dvě prostředí, a to sice prostředí nasyceného roztoku $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ o 33% relativní vlhkosti a prostředí nasyceného roztoku KCl o 83% relativní vlhkosti. Dalším zkoumaným vlivem bylo zvýšení teploty při zasychání nátěrů, porovnávalo se zasychání při laboratorní teplotě 23 °C a při teplotě 40 °C. Výsledky jsou zaznamenány v tabulkách 24 a 25.

Lze konstatovat, že zasychání při vyšší relativní vlhkosti vzduchu vede ke snížení kontaktních úhlů a tím pádem zvýšení povrchové energie. Při vyšší relativní vlhkosti je okolní prostředí polárnější díky molekulám vody, na což reaguje polymer v povrchové vrstvě nátěrového filmu migrací a natočením polárních hydrofilních skupin (stavební jednotky kyseliny methakrylové, diacetonakrylamidu, ale zřejmě i methylnmethakrylátu) k povrchu a schováním nepolárních hydrofobních skupin (trifluorethylmethakrylátových jednotek) dovnitř filmu. Zasychání při vyšší relativní vlhkosti navíc zapříčiní pozdější průběh post-síťování a prodloužení doby hydroplastifikace latexových částic vodou, což obojí vede ke zvýšené a prodloužené pohyblivosti polymerních řetězců. Tím pádem má více hydrofilních skupin možnost dostat se na povrch filmu.

Se zvyšující se hustotou sítě je patrné snížení segmentální pohyblivosti emulzních polymerů, tzn. potlačená schopnost migrace a orientace hydrofobních a hydrofilních skupin na povrchu filmu. Proto s rostoucí koncentrací fluorového komonomeru TFEMA je nárůst kontaktních úhlů nejvýraznější u nátěrů 3. řady 3 (bez síťování), zatímco nátěry 2. řady (nejvyšší stupeň síťování) vykazují nejmenší rozdíl v kontaktních úhlech s rostoucím obsahem TFEMA v obalové vrstvě latexových částic.

Při zvýšené teplotě je urychleno odpařování vody z filmu a také průběh post-síťující reakce, což vede snížení doby pohyblivosti polymerních řetězců (potlačení schopnosti orientace hydrofilních i hydrofobních segmentů k povrchu). Na druhou stranu mají při vyšší teplotě polymery zvýšenou pohyblivost – tento efekt se však na základě získaných výsledků jeví jako minimální, je pouze možné, že by mohl být příčinou zvýšení hydrofobicity u nátěrů 2. řady latexů. Zvýšení teploty na 40 °C při zasychání nemá na hydrofobicitu pro 33% RH téměř žádný vliv. Pouze u nátěrů z latexů L11 a L12 lze pozorovat zvýšení hydrofobicity oproti zasychání při 23 °C. Došlo zde zřejmě k urychlenému odpaření vody, ale nebylo bráněno pohyblivosti post-síťující reakcí, proto se hydrofobní skupiny výrazněji orientovaly k fázovému rozhraní se vzduchem.

U 83% RH se zvýšení teploty projevilo zejména u vzorků L1+ADH a L9 bez monomeru TFEMA. Hydrofobicitu se u nich zvýšila opět díky zvýšení rychlosti odpaření vody, které vedlo ke ztrátě hydroplastifikace – polymer nestráví dostatečně dlouhou dobu ve změkčeném stavu, kdy řetězce mohou tzv. „interdifundovat“ (rotace segmentů řetězce, ale i translace v podobě proplétání řetězců). Proto nedošlo k orientaci dostatečného množství hydrofilních skupin k povrchu filmu, ačkoli bylo okolní prostředí s vysokou RH ke kontaktu s polárními skupinami nakloněno. U 2. řady latexů L5+ADH–L8+ADH bylo dosaženo maximální fixace polymerní struktury dané zejména sesíťením pomocí allylmethakrylátu. Možnost translace řetězců byla tím pádem znemožněna, vyskytovala se zde jen možnost rotace krátkých segmentů. Efekt zvýšení teploty při zasychání byl minimální, došlo pouze k mírnému zvýšení hydro- a oleofobicity, což bylo pravděpodobně opět zapříčiněno zvýšením pohyblivosti segmentů řetězců vlivem zvýšené teploty.

Tabulka 24 Zasychání nátěrových filmů při teplotě 23 °C

| Vzorek | | Zasychání v prostředí 33 % RH | | | Zasychání v prostředí 83 % RH | | |
|---------------|-----------|-------------------------------|-------|--------------------------|-------------------------------|-------|--------------------------|
| | | Kontaktní úhel (°) | | Povrchová energie (mN/m) | Kontaktní úhel (°) | | Povrchová energie (mN/m) |
| Označení | TFEMA (%) | Glycerol | Voda | | Glycerol | Voda | |
| L1+ADH | 0 | 79,2 | 79,0 | 25,8 | 60,7 | 23,5 | 93,3 |
| L2+ADH | 15 | 85,3 | 86,3 | 20,6 | 58,9 | 60,4 | 40,7 |
| L3+ADH | 30 | 87,9 | 90,6 | 18,1 | 84,9 | 81,7 | 22,5 |
| L4+ADH | 45 | 105,2 | 92,2 | 16,0 | 90,9 | 90,2 | 18,1 |
| L5+ADH | 0 | 77,7 | 78,0 | 26,5 | 68,6 | 63,0 | 39,8 |
| L6+ADH | 15 | 83,9 | 85,2 | 21,4 | 80,1 | 79,9 | 25,2 |
| L7+ADH | 30 | 83,3 | 87,9 | 20,3 | 88,1 | 87,1 | 20,2 |
| L8+ADH | 45 | 91,5 | 89,5 | 18,7 | 89,3 | 89,5 | 18,6 |
| L9 | 0 | 70,7 | 80,3 | 28,1 | 39,3 | 10,4 | 78,4 |
| L10 | 15 | 86,8 | 83,4 | 20,2 | 77,5 | 86,5 | 23,5 |
| L11 | 30 | 95,3 | 89,2 | 18,1 | 91,9 | 90,6 | 17,9 |
| L12 | 45 | 96,5 | 105,3 | 12,8 | 92,0 | 107,2 | 13,0 |

Tabulka 25 Zasychání nátěrových filmů při teplotě 40 °C

| Vzorek | | Zasychání v prostředí 33% RH | | | Zasychání v prostředí 83% RH | | |
|---------------|-----------|------------------------------|-------|--------------------------|------------------------------|-------|--------------------------|
| | | Kontaktní úhel (°) | | Povrchová energie (mN/m) | Kontaktní úhel (°) | | Povrchová energie (mN/m) |
| Označení | TFEMA (%) | Glycerol | Voda | | Glycerol | Voda | |
| L1+ADH | 0 | 79,4 | 80,5 | 24,7 | 66,9 | 51,1 | 56,6 |
| L2+ADH | 15 | 86,6 | 87,7 | 19,6 | 78,3 | 63,1 | 47,5 |
| L3+ADH | 30 | 89,1 | 90,9 | 17,7 | 89,1 | 89,7 | 18,4 |
| L4+ADH | 45 | 111,0 | 106,8 | 9,9 | 92,9 | 91,4 | 17,5 |
| L5+ADH | 0 | 76,6 | 77,7 | 26,8 | 73,0 | 67,9 | 35,7 |
| L6+ADH | 15 | 84,6 | 82,6 | 23,4 | 87,5 | 85,6 | 21,4 |
| L7+ADH | 30 | 89,3 | 90,3 | 18,0 | 89,8 | 88,5 | 19,3 |
| L8+ADH | 45 | 92,2 | 91,7 | 17,2 | 93,0 | 90,9 | 17,9 |
| L9 | 0 | 80,1 | 76,7 | 28,1 | 49,9 | 46,4 | 52,4 |
| L10 | 15 | 89,1 | 87,9 | 19,7 | 71,8 | 66,6 | 36,7 |
| L11 | 30 | 109,8 | 92,7 | 15,4 | 107,4 | 98,3 | 13,9 |
| L12 | 45 | 112,0 | 98,0 | 11,4 | 111,1 | 106,3 | 10,1 |

3.3.2 Kontakt s destilovanou vodou

Při těchto měřeních byl zkoumán vliv kontaktu s destilovanou vodou u již plně zaschlých nátěrů. Nátěry byly do vody ponořeny po dobu 10, 20, 30, 60, 180 minut a 24 hodin. Potom byly opět ponechány zasychat po dobu 30 dní při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti vzduchu 33 % (zajištěné nasyceným roztokem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Výsledky pro jednotlivé řady jsou zaznamenány v tabulkách 26, 27 a 28.

Tabulka 26 uvádí změnu povrchových vlastností nátěrů z latexů 1. řady vlivem kontaktu s vodou. Je patrné, že u latexu L1+ADH (s absencí hydrofobních trifluorethylových skupin) bylo s prodlužováním doby kontaktu s vodou pozorováno nejprve zvýšení povrchové energie (=snížení kontaktních úhlů), poté se objevil mírný pokles. Tento jev lze pravděpodobně odůvodnit tím, že při krátkém kontaktu s vodou se vyskytuje tendence nátěrové filmu absorbovat vodu, která se projeví orientací výrazného počtu polárních (hydrofilních) skupin k fázovému rozhraní polymer-voda díky zvýšené pohyblivosti hydroplastifikovaného polymeru. Naopak při delším kontaktu s vodou dochází k vymývání polárních vodorozpustných látek (zbytky iniciátoru, emulgátor) z nátěrového filmu, což vede k poklesu polaritity polymeru a po jeho opětovném vyschnutí i k poklesu povrchové energie. U nátěrů z latexů L2+ADH-L4+ADH, které již obsahují trifluorethylové skupiny, byl sledován nárůst povrchové energie s prodlužováním kontaktu polymerního filmu s vodou. Tento trend je více patrný se zvyšující se koncentrací TFEMA v kopolymeru. Vysvětlení výše zmíněného jevu může spočívat v délce trvání hydroplastifikace polymeru. Pokud je polymer plastifikován vodou, dochází díky zvýšení pohyblivosti segmentů polymerních řetězců k výrazné orientaci hydrofilních polárních skupin k vodnému rozhraní a migraci hydrofobních fluoro-skupin do vnitřní struktury filmu, (tzn. do vnitřní struktury latexových částic, které si i dobře slinutém latexovém filmu zachovávají svou identitu). Tento jev se projevuje s větší intenzitou, pokud hydroplastifikace polymeru vodou probíhá déle. Při vysychání nátěrového filmu na vzduchu má polymer opět tendenci orientovat své řetězce tak, aby co nejvíce trifluorethylových hydrofobních skupin bylo přítomno na mezifázovém rozhraní polymer/vzduch, pokud však vysychání probíhá rychle, pak se nestihnou všechny fluoro-skupiny, které byly původně přítomny na povrchu nátěrového filmu, znovu na povrch nátěrového filmu orientovat.

Z tabulky 27 lze vypožorovat, že u nátěrů 2. řady latexů nebyly zaznamenány výrazné změny kontaktních úhlů a povrchové energie ani po delším kontaktu polymerního filmu s vodou. Tento jev lze odůvodnit silnou fixací polymerní struktury danou zejména sesíťením

pomocí allylmethakrylátu, která zabraňuje orientaci většího počtu polárních skupin k/na povrchu filmu i přes jeho hydroplastifikaci.

U 3. řady latexů není přítomno pre-koalescenční ani post-koalescenční síťování, tím pádem mají tyto polymery menší polaritu oproti předešlým 2 řadám a také zvýšenou pohyblivost v hydroplastifikovaném stavu ve vodě, ale i při vysychání nátěrového filmu. Z toho vyplývá vysoká schopnost orientace polárních (hydrofilních) skupin při kontaktu s vodou, ale i vysoký stupeň orientace nepolárních trifluorethylových skupin při vysychání v kontaktu se vzduchem. Z tabulky 28 je patrné, že u této řady nebyla pozorována výrazná změna povrchových vlastností nátěrů po různě dlouhém namočení ve vodě. U všech latexů byl však sledován obdobný trend, který byl nejvýraznější v případě latexových nátěrů L12. Nejprve byl zaznamenán mírný pokles povrchové energie po kratším kontaktu s vodou, což může být způsobeno vyextrahováním vodorozpustných látek z povrchové vrstvy filmu. Po delším kontaktu s vodou se však objevil mírný nárůst povrchové energie, jehož důvodem může být zvýšení pohyblivosti polymeru v hydroplastifikovaném stavu a s tím související orientace většího množství polárních skupin v povrchové vrstvě nátěru. Jelikož během následného zasychání nátěrů při nízké RH (důsledkem je nedostatek času na re-orientaci polymeru do termodynamicky nejvýhodnějšího stavu) již nedošlo k zpětné orientaci všech původně přítomných trifluorethylových skupin k povrchu filmu a všech nově orientovaných polárních skupin (karboxylové skupiny nebo karbonylové skupiny esterových postranních jednotek polymerního řetězce) zpět do vnitřní struktury filmu, vykazovaly nátěry po delším kontaktu s vodou zvýšení povrchové energie.

Tabulka 26 Vliv doby kontaktu s destilovanou vodou na povrchové vlastnosti nátěrů z latexů 1. řady

| Vzorek | Doba kontaktu s vodou | Kontaktní úhel (°) | | Povrchová energie (mN/m) |
|---------------|-----------------------|--------------------|------|--------------------------|
| | | Glycerol | Voda | |
| L1+ADH | 0 minut | 79,2 | 79,0 | 25,8 |
| | 10 minut | 76,5 | 77,0 | 27,3 |
| | 20 minut | 72,3 | 70,5 | 32,6 |
| | 30 minut | 68,9 | 76,1 | 29,6 |
| | 60 minut | 76,0 | 75,6 | 28,4 |
| | 180 minut | 75,9 | 76,2 | 27,9 |
| | 24 hodin | 78,9 | 79,6 | 25,4 |
| L2+ADH | 0 minut | 85,3 | 86,3 | 20,6 |
| | 10 minut | 83,3 | 85,7 | 21,1 |
| | 20 minut | 83,8 | 85,5 | 21,3 |
| | 30 minut | 82,7 | 84,8 | 21,8 |
| | 60 minut | 82,9 | 83,8 | 22,1 |
| | 180 minut | 82,4 | 83,4 | 22,4 |
| | 24 hodin | 83,2 | 83,3 | 22,7 |
| L3+ADH | 0 minut | 87,9 | 90,6 | 18,1 |
| | 10 minut | 87,2 | 90,1 | 18,4 |
| | 20 minut | 87,6 | 90,4 | 18,2 |
| | 30 minut | 87,8 | 89,5 | 18,6 |
| | 60 minut | 87,0 | 89,1 | 18,9 |
| | 180 minut | 86,3 | 88,3 | 19,3 |
| | 24 hodin | 85,4 | 88,4 | 19,5 |
| L4+ADH | 0 minut | 105,2 | 92,2 | 16,0 |
| | 10 minut | 102,4 | 93,9 | 14,8 |
| | 20 minut | 99,1 | 95,8 | 15,3 |
| | 30 minut | 90,6 | 95,9 | 15,6 |
| | 60 minut | 90,1 | 95,0 | 16,0 |
| | 180 minut | 88,1 | 91,8 | 17,6 |
| | 24 hodin | 87,2 | 91,2 | 18,0 |

Tabulka 27 Vliv doby kontaktu s destilovanou vodou na povrchové vlastnosti nátěrů z latexů 2. řady

| Vzorek | Doba kontaktu s vodou | Kontaktní úhel (°) | | Povrchová energie (mN/m) |
|---------------|-----------------------|--------------------|------|--------------------------|
| | | Glycerol | Voda | |
| L5+ADH | 0 minut | 77,7 | 78,0 | 26,6 |
| | 10 minut | 75,7 | 79,5 | 25,2 |
| | 20 minut | 79,3 | 81,2 | 24,2 |
| | 30 minut | 80,0 | 81,3 | 24,2 |
| | 60 minut | 79,5 | 80,8 | 24,6 |
| | 180 minut | 78,9 | 80,5 | 24,8 |
| | 24 hodin | 77,7 | 80,1 | 25,2 |
| L6+ADH | 0 minut | 83,9 | 85,2 | 21,4 |
| | 10 minut | 79,2 | 80,5 | 23,5 |
| | 20 minut | 82,6 | 86,7 | 20,9 |
| | 30 minut | 83,0 | 85,5 | 21,4 |
| | 60 minut | 83,4 | 86,0 | 21,2 |
| | 180 minut | 82,0 | 83,5 | 22,7 |
| | 24 hodin | 82,4 | 82,9 | 23,0 |
| L7+ADH | 0 minut | 83,3 | 87,9 | 20,3 |
| | 10 minut | 82,4 | 83,2 | 22,6 |
| | 20 minut | 81,7 | 81,1 | 22,0 |
| | 30 minut | 86,3 | 85,0 | 21,7 |
| | 60 minut | 83,2 | 86,2 | 21,0 |
| | 180 minut | 85,3 | 89,2 | 20,2 |
| | 24 hodin | 86,1 | 88,1 | 19,6 |
| L8+ADH | 0 minut | 91,5 | 89,5 | 18,7 |
| | 10 minut | 86,9 | 88,5 | 19,4 |
| | 20 minut | 87,6 | 90,4 | 18,3 |
| | 30 minut | 88,3 | 90,2 | 18,1 |
| | 60 minut | 87,7 | 91,1 | 17,9 |
| | 180 minut | 90,1 | 91,1 | 17,5 |
| | 24 hodin | 87,3 | 91,6 | 17,8 |

Tabulka 28 Vliv doby kontaktu s destilovanou vodou na povrchové vlastnosti nátěrů z latexů 3. řady

| Vzorek | Doba kontaktu s vodou | Kontaktní úhel (°) | | Povrchová energie (mN/m) |
|------------|-----------------------|--------------------|-------|--------------------------|
| | | Glycerol | Voda | |
| L9 | 0 minut | 70,7 | 80,3 | 28,1 |
| | 10 minut | 73,5 | 81,2 | 26,2 |
| | 20 minut | 81,1 | 82,5 | 23,3 |
| | 30 minut | 82,5 | 83,5 | 22,5 |
| | 60 minut | 79,7 | 81,1 | 24,3 |
| | 180 minut | 76,0 | 78,0 | 26,6 |
| | 24 hodin | 75,9 | 76,2 | 27,9 |
| L10 | 0 minut | 86,8 | 83,4 | 23,2 |
| | 10 minut | 85,6 | 86,4 | 20,2 |
| | 20 minut | 87,5 | 90,0 | 18,3 |
| | 30 minut | 88,3 | 90,2 | 18,1 |
| | 60 minut | 86,2 | 88,2 | 19,4 |
| | 180 minut | 83,0 | 86,0 | 21,1 |
| | 24 hodin | 85,3 | 87,2 | 20,1 |
| L11 | 0 minut | 95,3 | 89,2 | 18,1 |
| | 10 minut | 90,1 | 91,9 | 17,1 |
| | 20 minut | 87,9 | 93,0 | 17,2 |
| | 30 minut | 89,4 | 91,5 | 17,4 |
| | 60 minut | 88,1 | 91,0 | 17,8 |
| | 180 minut | 87,6 | 90,4 | 18,3 |
| | 24 hodin | 87,0 | 89,2 | 18,8 |
| L12 | 0 minut | 96,5 | 105,3 | 12,8 |
| | 10 minut | 90,4 | 93,4 | 16,4 |
| | 20 minut | 99,0 | 105,9 | 11,3 |
| | 30 minut | 105,7 | 107,2 | 9,1 |
| | 60 minut | 95,1 | 95,2 | 15,1 |
| | 180 minut | 90,4 | 95,2 | 15,9 |
| | 24 hodin | 88,9 | 94,6 | 16,6 |

3.3.3 Expozice zvýšené vzdušné vlhkosti po dobu 5 dní

Při těchto měřeních byl zkoumán vliv expozice zvýšené vzdušné vlhkosti (98% RH zajištěná nasyceným roztokem $K_2Cr_2O_7$) u již plně zaschlých nátěrů. Nátěry byly v této vlhkosti ponechány po dobu 5 dní a poté byly opět ponechány vysychat po dobu 30 dní při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti vzduchu 33 % (zajištěné nasyceným roztokem $MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Změny kontaktních úhlů a povrchové energie ve srovnání s nátěry, které této expozici vystaveny nebyly, jsou zaznamenány v tabulce 29.

V případě nátěrů tvořených latexy řady L1+ADH–L4+ADH a L5+ADH–L8+ADH nedošlo k významné změně výsledných povrchových vlastností nátěrových filmů vystavených působení relativní vlhkosti vzduchu 98 % po dobu 5 dnů. Lze usuzovat, že fixace polymerní struktury daná keto-hydrazidovým post-síťováním, popř. také síťováním vznikajícím během polymerace, dostatečně brání orientaci polárních skupin na povrchu nátěrového filmu. Působení zvýšené vlhkosti vzduchu však mělo vliv na povrchové vlastnosti latexových nátěrů řady L9–L12, kde se projevila změna povrchové energie u nátěrů tvořených kopolymerem TFEMA (L10–L12). Absence zesíťování způsobující zvýšenou pohyblivost polymerních segmentů vedla k poklesu povrchové energie u nátěrových filmů na bázi kopolymerů L10 a L11, zatímco v případě filmů tvořených kopolymerem L12 došlo k nárůstu povrchové energie. Objasnění tohoto jevu spočívá v komplexním působení faktorů termodynamických, fyzikálních i chemických a k vynesení závěrů by bylo nutné tenziometrická měření doplnit dalšími vhodnými technikami, např. metodou skenovací elektronové mikroskopie pomocí energiově disperzní rentgenové mikroanalýzy (SEM-EDS).

Tabulka 29 Změny povrchových vlastností při expozici zvýšené 98% RH po dobu 5 dní

| Vzorek | Glycerol | | Voda | | Povrchová energie (mN/m) | Změna povrchové energie (%) |
|---------------|--------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | Kontaktní úhel (°) | Změna kontaktního úhlu (%) | Kontaktní úhel (°) | Změna kontaktního úhlu (%) | | |
| L1+ADH | 80,0 | 1,0 | 80,3 | 1,6 | 24,9 | -3,5 |
| L2+ADH | 83,4 | -2,2 | 86,7 | 0,5 | 20,7 | 0,5 |
| L3+ADH | 90,4 | 2,8 | 91,1 | 0,5 | 17,5 | -3,3 |
| L4+ADH | 92,5 | -12,1 | 94,6 | 2,5 | 15,5 | -3,1 |
| L5+ADH | 79,4 | 2,1 | 80,9 | 3,6 | 24,4 | -7,9 |
| L6+ADH | 85,1 | 1,4 | 86,4 | 1,4 | 20,6 | -3,7 |
| L7+ADH | 89,2 | 6,6 | 90,0 | 2,3 | 18,2 | -10,3 |
| L8+ADH | 90,9 | -0,7 | 91,8 | 2,5 | 17,1 | -8,6 |
| L9 | 75,0 | 5,7 | 85,1 | 5,6 | 26,4 | -6,0 |
| L10 | 87,4 | 0,7 | 89,1 | 6,4 | 19,3 | -4,5 |
| L11 | 89,2 | -6,4 | 92,4 | 3,5 | 17,0 | -6,1 |
| L12 | 91,2 | -5,5 | 97,7 | -7,2 | 15,2 | 15,8 |

4 ZÁVĚR

Emulzní polymerací byly připraveny 3 řady latexů obsahující částice struktury core-shell. U 1. a 2. řady proběhla post-koalescenční keto-hydrazidová síťovací reakce. U 2. řady bylo navíc přítomno pre-koalescenční síťování latexových částic probíhající při syntéze díky přítomnosti monomeru allylmethakrylátu. U 3. řady nebyl žádný typ sesíťení přítomen. Každá řada sestávala ze 4 disperzí, které se lišily obsahem monomeru 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu. Z připravených polymerních disperzí byly vytvořeny nátěrové filmy na skleněných a ocelových podložkách. Byl sledován vliv obsahu TFEMA a sesíťení na fyzikálně-mechanické vlastnosti, chemickou odolnost, citlivost vůči vodě a zejména povrchové vlastnosti nátěrových filmů.

Pomocí měření DLS a TEM byla ověřena existence core-shell struktury latexových částic potvrzeno složení emulzních kopolymerů včetně existence keto-hydrazidového síťování. Měření MFFT a T_g pomocí DSC bylo prokázáno, že latexy s největším stupněm sesíťení vykazovaly nejvyšší hodnoty MFFT i T_g , naopak nesesíťované latexy měly tyto hodnoty nízké. Extrakcí v tetrahydrofuranu byl stanoven extrahovatelný podíl (sol) a ukázalo se, že maximální zafixování struktury filmu pomocí obou typů sesíťení vedlo k minimálnímu množství solu.

U připravených nátěrů byly studovány mechanické vlastnosti. Hodnoty relativní tvrdosti měřené na kyvadle dle Persoze rostly s rostoucím stupněm sesíťení a odpovídaly zjištěným hodnotám T_g emulzních polymerů, přičemž obsah monomeru TFEMA neměl na relativní tvrdost vliv. Povrchové tvrdosti naopak s rostoucím zastoupením TFEMA v nátěrovém filmu rostly. Z výsledků mřížkové zkoušky a zkoušek hloubením, ohybem na válcovém trnu a padajícím závažím bylo dokázáno, že nátěry měly vynikající adhezi k podkladu a byly odolné vůči všem typům deformací.

Měření chemické odolnosti pomocí methylethylketonu opět prokázalo, že se zvyšujícím se obsahem TFEMA v nátěrovém filmu roste jeho kvalita. Výsledky kloboučkové metody navíc zdůraznily, že chemická odolnost vůči smluveným chemikáliím se značně zvyšovala s jak přítomností post-koalescenčního (inter-částicového) keto-hydrazidového sesíťení, tak s přítomností pre-koalescenčního (intra-částicového) sesíťení pomocí AMA. Při delším vystavení účinkům 10% roztoku amoniaku, 50% roztoku ethanolu a 50% roztoku acetonu však rozdíl v chemické odolnosti v závislosti na sesíťení latexových filmů zanikají, neboť u všech nátěrů v těchto korozních prostředích došlo ke zbělení i k popraskání nátěrů. Na odolnost vůči působení destilované i nedestilované vody se měl však stupeň sesíťení latexového filmu značný vliv.

Dále bylo u nátěrových filmů sledováno množství absorbované vody. Bylo dokázáno, že se zvyšujícím se obsahem TFEMA v nátěrovém filmu množství absorbované vody klesalo. Vliv měly i míra a charakter sesítnění filmů, které určovaly, v jakém rozsahu došlo k ukotvení fluorovaných skupin na povrchu filmů a také v jaké kvalitě proběhla jejich koalescence a tím pádem i kolik vody nátěrové filmy absorbovaly. V důsledku inter- i intra-částicového sesítnění byly nejvíce ukotvené fluorové skupiny u nátěrů z latexů 2. řady a zároveň díky snížené schopnosti deformace částic byla i koalescence těchto filmů špatná, tudíž tyto filmy vykazovaly výrazně nejnižší absorpci. Naproti tomu filmy z latexů 3. řady, pro něž byla charakteristická absence síťování, vykazovaly po dlouhodobé expozici ve vodě nejvyšší absorpci vody díky dobré koalescenci částic.

Povrchové vlastnosti nátěrů v závislosti na obsahu TFEMA v obalové vrstvě latexových částic, přítomnosti a charakteru síťování a různých podmínkách zasychání byly zkoumány pomocí tenziometrických měření. Bylo zjištěno, že zasychání při vyšší relativní vlhkosti vzduchu vedlo ke snížení kontaktních úhlů, jelikož nepolární hydrofobní fluorové skupiny přítomné v povrchové vrstvě latexových částic měly tendenci se orientovat do vnitřní struktury latexových částic, zatímco polární hydrofilní skupiny byly přednostně orientovány na povrchu nátěrového filmu. Zasychání při vyšší relativní vlhkosti navíc zapříčinilo pozdější průběh post-síťování a prodloužení doby hydroplastifikace latexových částic vodou, což obojí vedlo ke zvýšené a prodloužené pohyblivosti polymerních řetězců, čímž se více hydrofilních skupin dostalo na povrch filmu. Působení zvýšené teploty při zasychání naopak vedlo k rychlejšímu průběhu post-síťování a zkrácení doby hydroplastifikace. Se zvyšující se hustotou polymerní sítě byla potlačena schopnost migrace a orientace hydrofobních a hydrofilních skupin na/z povrchu filmu. Proto s rostoucí koncentrací fluorového komonomeru TFEMA v latexových částicích byl nárůst kontaktních úhlů nejvýraznější u nátěrů 3. řady (bez síťování), zatímco nátěry 2. řady (nejvyšší stupeň síťování) vykazovaly nejmenší rozdíl v kontaktních úhlech s rostoucím obsahem TFEMA v obalové vrstvě latexových částic.

Při dalších tenziometrických měřeních byl zkoumán vliv doby, po kterou byl nátěrový film v kontaktu s destilovanou vodou. U nátěrů z latexů 1. řady byl sledován pokles kontaktních úhlů s prodlužováním kontaktu polymerního filmu s vodou. Tento trend byl více patrný se zvyšující se koncentrací TFEMA v kopolymeru a může být vysvětlen rozdílnou délkou trvání hydroplastifikace polymeru, která umožňovala orientaci hydrofilních skupin k povrchu nátěrového filmu. U nátěrů 2. řady latexů nebyly zaznamenány výrazné změny kontaktních úhlů a povrchové energie ani po delším kontaktu s vodou, a to opět díky silné fixaci polymerní

struktury dané zejména sesítním pomocí AMA, která zabraňovala orientaci většího počtu polárních skupin na povrchu filmu i přes jeho hydroplastifikaci. U nátěrů 3. řady latexů byl nejprve zaznamenán mírný vzrůst kontaktních úhlů po kratším kontaktu s vodou (pravděpodobně díky vyextrahování vodorozpustných látek z povrchové vrstvy filmu), po delším kontaktu s vodou se však objevil mírný nárůst povrchové energie, jež zřejmě souvisí se zvýšenou orientací hydrofilních skupin na povrchu nátěru.

Poslední oblast měření se zaměřovala na působení 98% relativní vzdušné vlhkosti na již zaschlé nátěry. Bylo zjištěno, že díky fixaci struktury u nátěrů z latexů 1. a 2. řady pomocí síťování neměla expozice v prostředí s vysokou vzdušnou vlhkostí v podstatě žádný vliv na jejich povrchové vlastnosti. Působení zvýšené vlhkosti vzduchu však mělo vliv na povrchové vlastnosti latexových nátěrů 3. řady, kde absence sesítní způsobující zvýšenou pohyblivost polymerních segmentů vedla k menším změnám povrchové energie v závislosti na obsahu flourových skupin v obalové vrstvě latexových částic.

5 LITERATURA

- [1] PROKOPOVÁ, I., 2007. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, s. 207, ISBN 978-80-7080-662-3.
- [2] MLEZIVA, J., KÁKAL, J., 1986. *Základy makromolekulární chemie: celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty vysokých škol technických oborů 28-10-8 Technologie výroby a zpracování polymerů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, s. 380.
- [3] KUČERA, M., 2003. *Vnik makromolekul*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, ISBN 80-214-2127-4.
- [4] ŠŇUPÁREK, J., FORMÁNEK, L., 1979. *Vodné disperze syntetických polymerů*. 1. vyd. Praha: SNTL – Státní Nakladatelství Technické Literatury.
- [5] TADROS, T. THARWAT, 2015. *Interfacial Phenomena and Colloid Stability: Industrial Applications*. 2. De Gruyter, ISBN 9783110371079.
- [6] YAGCI Y., JOCKUSCH S., TURRO N. J., 2010. *Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities*. *Macromolecules*, vol. 43, DOI: 10.1021/ma1007545, ISSN 0024-9297.
- [7] HIEMENZ, P. C., 1984. *Polymer chemistry: The basic concepts*. New York: M. Dekker, p. 738, ISBN 08-247-7082-X.
- [8] CHERN, C. S., 2008. *Principles and applications of emulsion polymerization*. Wiley, p. 252, ISBN 04-701-2431-8.
- [9] CHERN, C. S. 2006. *Emulsion polymerization mechanisms and kinetics*. *Progress in Polymer Science* vol. 31, p. 443–486.
- [10] ŠŇUPÁREK J., 2003. *Úvod do makromolekulární chemie*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, ISBN 80-719-4562-5.
- [11] ŠŇUPÁREK, J., 1996. *Prog. Org. Coat.*, vol. 29, p. 225.
- [12] ŠŇUPÁREK, J., KRŠKA, F., 1977. *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 21, p. 2253.
- [13] ERKESLEY, L. T., RUDIN, 1990. *A. J. Coat. Technol.*, vol. 62, no. 780, p. 89.
- [14] DOBLER, F., HOLL, Y., PROVIDER, T., WINNIK, M. A., URBAN, M. W., 1996. *Film Formation in Waterborne Coatings*. Washington DC: American Chemical Society, p. 22, ISBN 0-8412-3457.

- [15] 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>
- [16] DILLON, R. E., MATHESON, L. A., BRADFORD, E. B., 1951. *J. Colloid. Sci.*, vol 6, p. 108.
- [17] BROWN G. L., 1956. *Formation of films from polymer dispersions*. Journal of Polymer Science, 22(102): p. 423–434, DOI: 10.1002/pol.1956.1202210208, ISSN 00223832.
- [18] VANDERHOFF, J., BRADFORD, E. B., 1963. *Tappi* 46, p. 215.
- [19] STEWARD, P. A., HEARNA, J., WILKINSON, M.C., 2000. *An overview of polymer latex film formation and properties*. Advances in Colloid and Interface Science, vol. 86, p. 195–267.
- [20] REDKNAP E. F., 1996. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, vol. 49, p.1023.
- [21] WINNIK M. A., FENG J., 1996. *J. Coat. Technol.*, vol. 68, p. 852.
- [22] 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, vol. 3, DOI: 10.1002/app.34660, ISSN 00218995.
- [23] JOSHI, R., LEFEVRE, E., PATEL, C., 2008. *Thermoanalytical and morphological studies of cross-linked latex films by advanced techniques*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 93, p.19–26, DOI: 10.1007/s10973-007-8682-7.
- [24] TAYLOR, J.W., WINNIK, M.A., 2004. *Functional Latex and Thermoset Latex Films*, J. Coat. Technol. Res., vol. 1, p.163, DOI:10.1007/s11998-004-0011-5.
- [25] KANIA C. M., SCHWENDEMAN I. G., KALSANI V., WINTERS R. J., ZIEGLER M., WUNSCH M., CONLEY C. A., 2011. *Waterborne coating compositions, related methods and coated substrates*. US Patent 20110054113 A1.
- [26] BERTELO C., KUNESCH P., MEUNIER G., US Patent 5 693 699, 1997.
- [27] DOUGHERTY E. P., 2002. EP Patent 1 236 750.
- [28] MATSUMOTO A., KODAMA K., MORI Y., AOTA H., 1998. *Pure Appl. Chem.*, vol. 35, p. 14-59.

- [29] BOUVIER-FONTES L., PIRRI R., ASUA J. M., LEIZA J. R., 2005. *Macromolecules*. vol. 38, p.1164.
- [30] MATSUMOTO A., *Macromol. Symp.*, vol. 179, 2002, p. 141.
- [31] TAYLOR, J.W., WINNIK, M.A., 2004. *J Coat. Technol. Res.* vol. 1, p. 163, DOI:10.1007/s11998-004-0011-5.
- [32] RATERING M. T., FARWAHA R., HANSEN T. J., 2012. *Aqueous latex rating compositions*. WO Patent 2012/082141 A1.
- [33] JOSHI R. G., PROVIDER 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 morphology*; *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 6, p. 47–65, DOI: 10.1007/s11998-008-9115-7, ISSN 1547-0091.
- [34] 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*, vol. 51, p. 280–299, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.07.010, ISSN 03009440.
- [35] MALSHE, V.C., NIVEDITA, S. SANGAJ, 2005. *Fluorinated acrylic copolymers: Part I: Study of clear coatings*. *Progress in Organic Coatings*, vol. 53, p. 207–211.
- [36] PILOTEK S., SCHMIDT, H., *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Chapter Hydrophobic and Oleophobic Coatings ISBN 978-1-4020-7938-2, p. 179–186.
- [37] JENKNER, P., EDELMANN, R., FRINGS, A. J., HORN, M., LAVEN, R., H. MONKIEWICZ, M. J., STANDKE, B., *Composition of organofluorine-functional silanes and/or siloxanes, process for preparing it and its use*, Patent US 6361871 B1.
- [38] HAAS, K. H., AMBERG-SCHWAB, S., ROSE, K., 1999. *Functionalized coating materials based on inorganic-organic polymers*. *Thin Solid Films*, vol. 35, p. 198–203.
- [39] LING, H., JUNYAN, L., 2008. *Synthesis, modification and characterization of core-shell fluoroacrylate copolymer latexes*, *J. Fluorine Chem.*, vol. 129, p. 590-597.
- [40] KISSA, E., 1994 *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, Applications*. Marcel Dekker, New York.
- [41] ZHANG, C., CHEN, Y., 2005. *Investigation of fluorinated polyacrylate latex with core-shell structure*. *Polym. Int.*, 54:1027–1033.

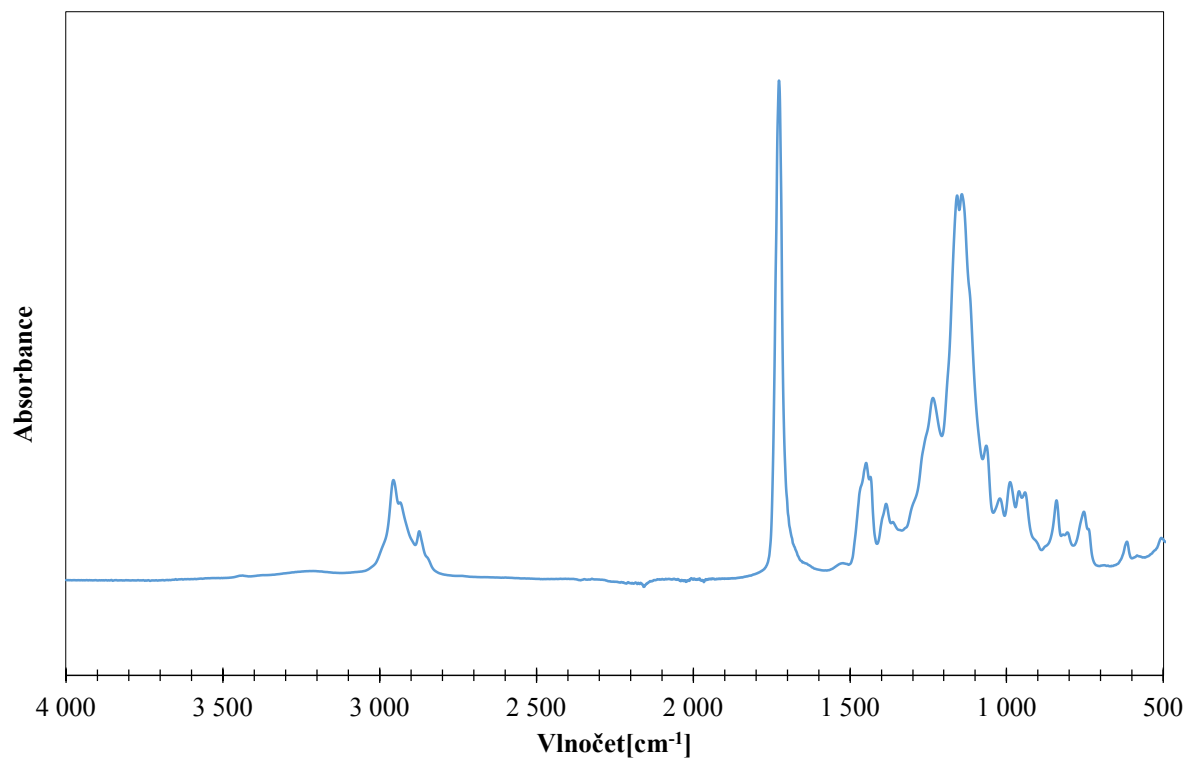
- [42] PARK, I. J, LEE, S-B, CHOI, C. K., 1998. *Macromolecules* 31: 7555.
- [43] CHENG, S., CHEN, Y., CHEN, Z., 2002. *J. Appl. Polym. Sci.* 85: 1147.
- [44] WALZ, S. M., MALNER, T. E., MUELLER, U., MUELHAUPT, R., 2003. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 41: 360.
- [45] CUI, X., ZHONG, S., WANG, H., 2007. *Synthesis and characterization of emulsifier-free core-shell fluorine-containing polyacrylate latex*, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 303, p. 173-178.
- [46] MA, M., MAO, Y., GUPTA, M., GLEASON, K., RUTLEDGE, G. C., 2005. *Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition*. *Macromolecules* vol. 38, 9742-9748, DOI: 10.1021/ma0511189
- [47] YOSHIMITSU, Z., NAKAJIMA, A., WATANABE, T., HASHIMOTO, K., 2002. *Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets*, *Langmuir* 18 (15), 5818-5822, DOI: 10.1021/la020088p.
- [48] MA, M., HILL, R.M., 2006. *Superhydrophobic Surfaces, Current Opinion in Colloid Interface Science*, vol. 11, p. 193-202.
- [49] FOX, T.G.; FLORY, P.J., 1950. *J. Appl.Phys.* 21, 581.
- [50] BERNE, B.J.; PECORA, R., 2000. *Dynamic Light Scattering*. Courier Dover Publications, ISBN 0-486-41155-9.
- [51] KVÍTEK, L., NOVOTNÝ, R., PIKAL, 1998. *Chem. Listy* 92, 431.
- [52] JACKSON K.: *Chemagazín* 1, 12 (2007)
- [53] FLIPPEN, R. B., 1991. *Modern Methods of Polymer Characterization*. Barth H., Mays J. W., ed., kap. 10. J. Wiley, New York.
- [54] HAMMER, Ludwig. *Netzsch-thermal-analysis.com* [online]. [cit. 8.5.2017]. Dostupné z: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry/dsc-214-polyma/>.
- [55] RHOPOINT GROUP. *Rhopointinstruments.com* [online]. [cit. 8.5.2017]. Dostupné z: <http://www.rhopointinstruments.com/product/mfft-90-minimum-film-forming-temperature-instrument/>.

- [56] TEPLÁ I., UPa, FChT, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, *Stanovení tvrdosti nátěrového filmu kyvadlovým přístrojem (ČSN 67 3076)* [online] 2017-04-30 [cit. 2015/07/06]. Dostupné z: <https://www.upce.cz/fcht/uchtml/12-onhop/pristrojove-vybaveni.html>.
- [57] 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] 2017-04-30 [cit. 2015/07/06]. Dostupné z: <https://www.upce.cz/fcht/uchtml/12-onhop/pristrojove-vybaveni.html>.
- [58] 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.
- [59] PODZIMEK, Š., MACHOTOVÁ, J., ŠŇUPÁREK, J., VEČEŘA, M., PROKŮPEK, L., 2014. *Charakterization of Molecular Structure od Acrylic Copolymers Prepared via Emulsion Polymerization Using A4F-MALS Technique*. Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/app.40995.
- [60] Šňupárek J., Bidman A., Hanuš J., Hájková B., 1983. *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1421.

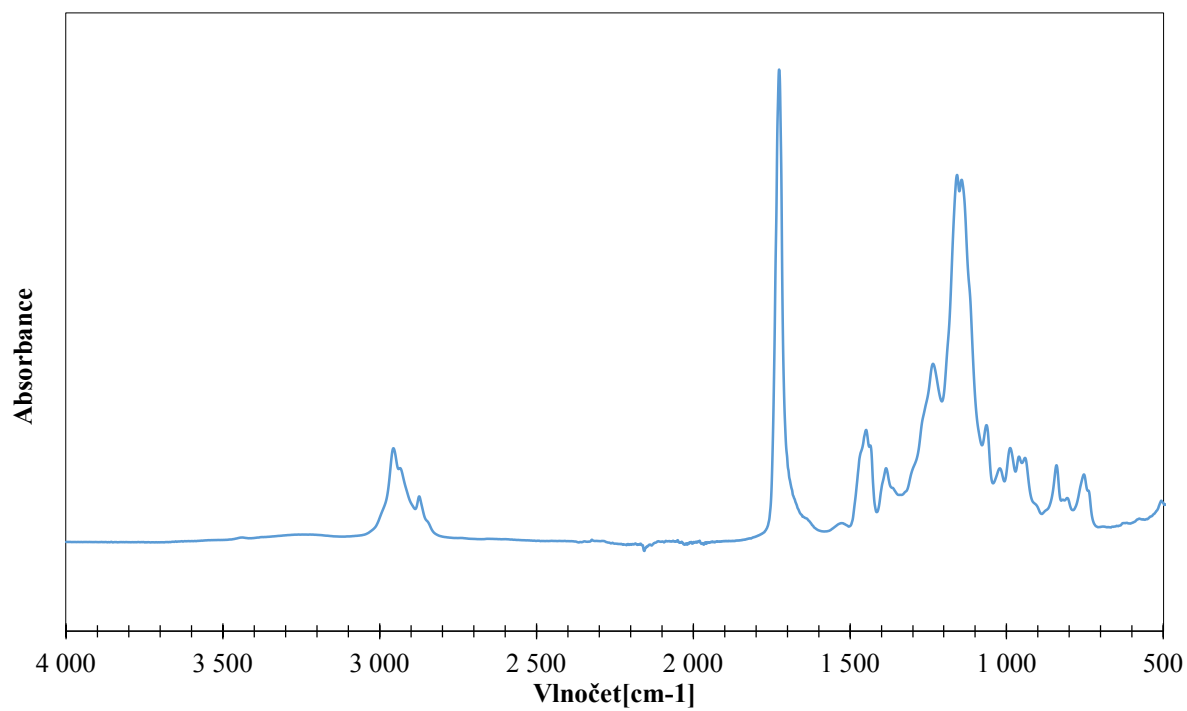
6 PŘÍLOHY

IČ spektra emulzních kopolymerů

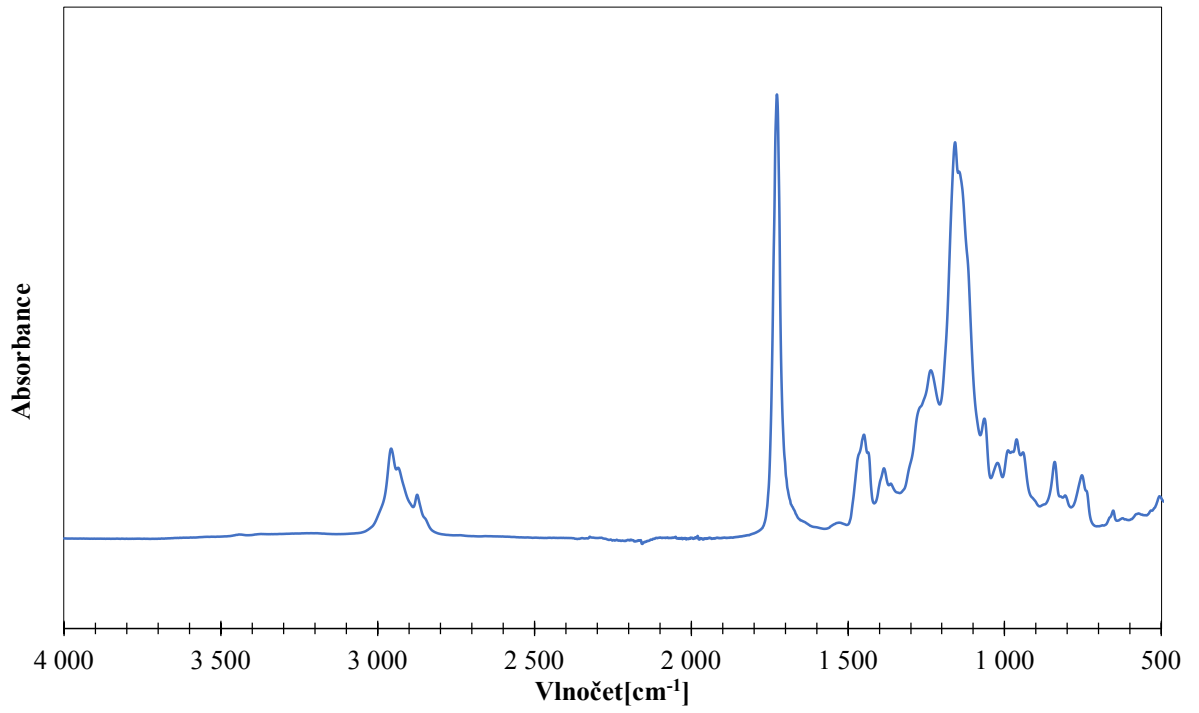
L1



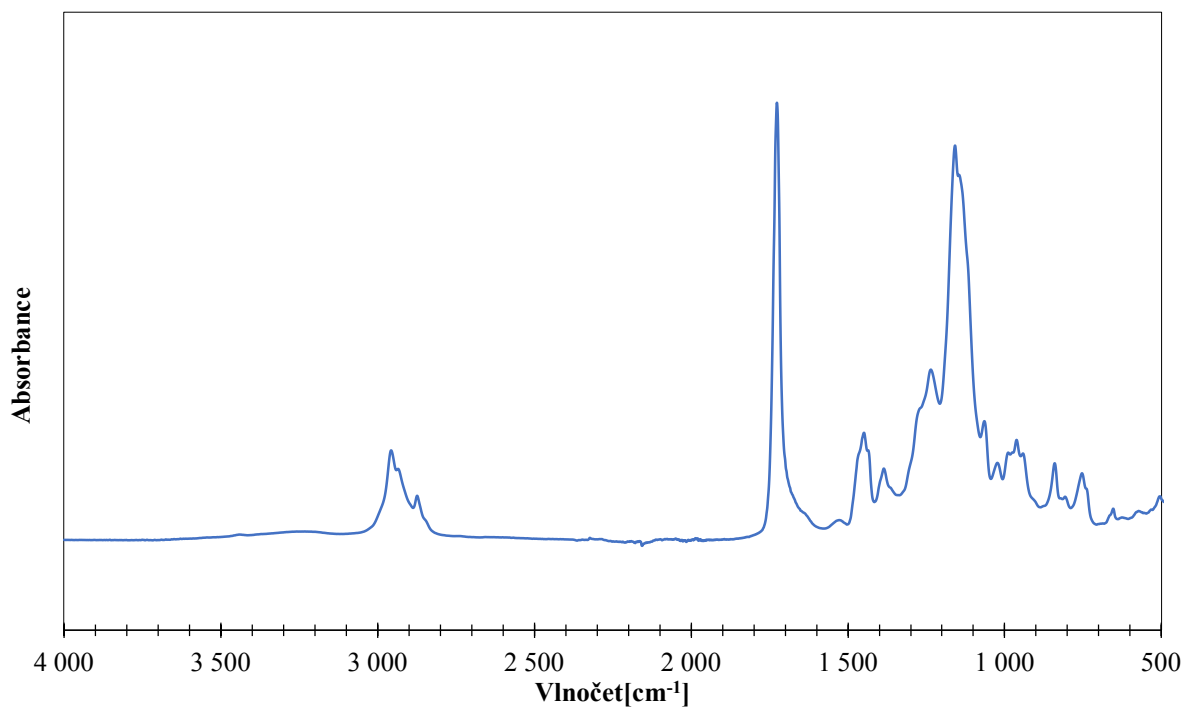
L1+ADH



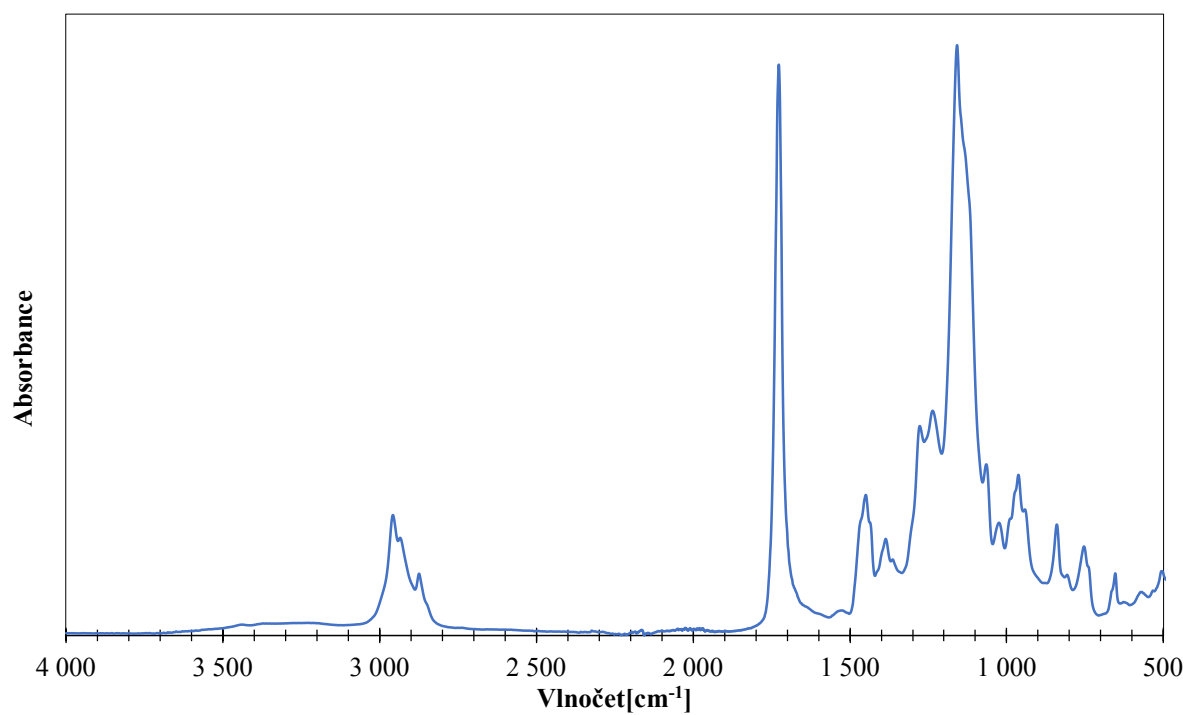
L2



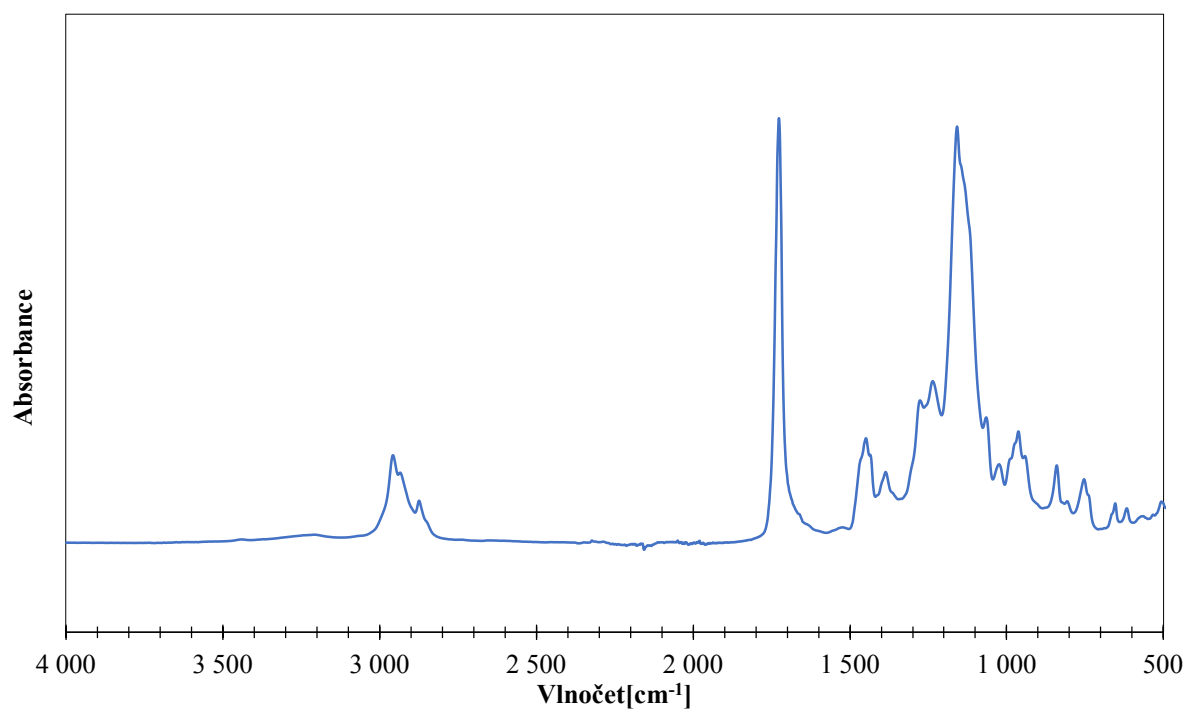
L2+ADH



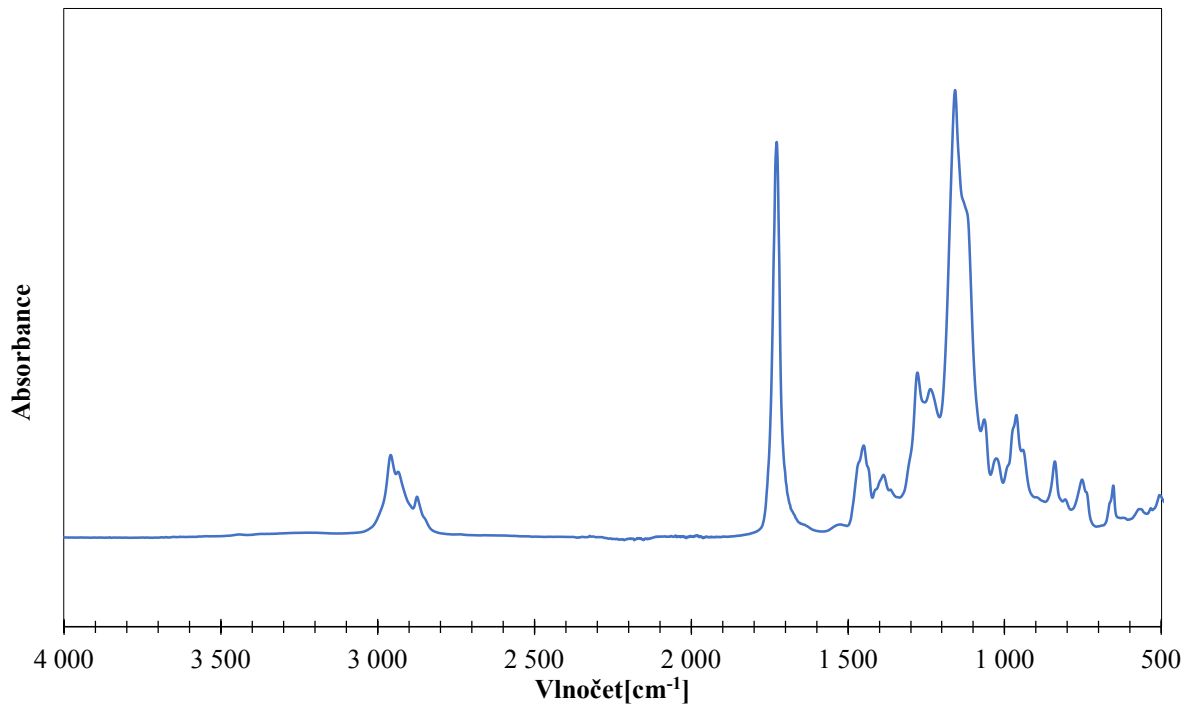
L3



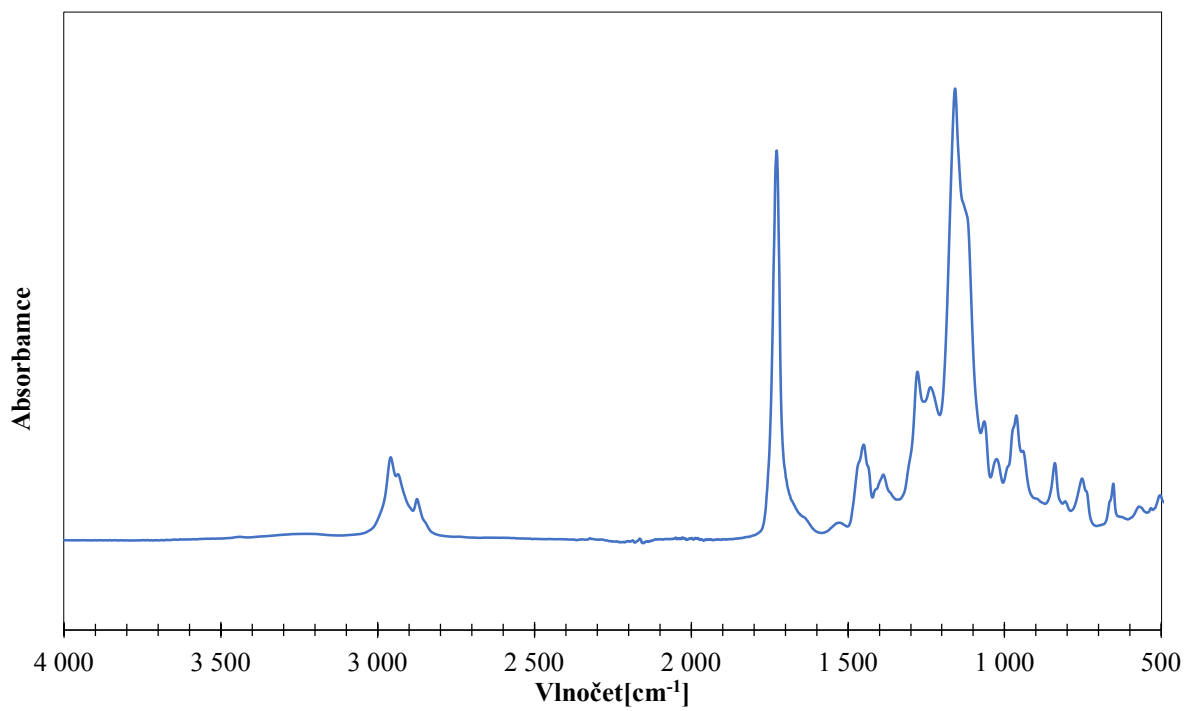
L3+ADH



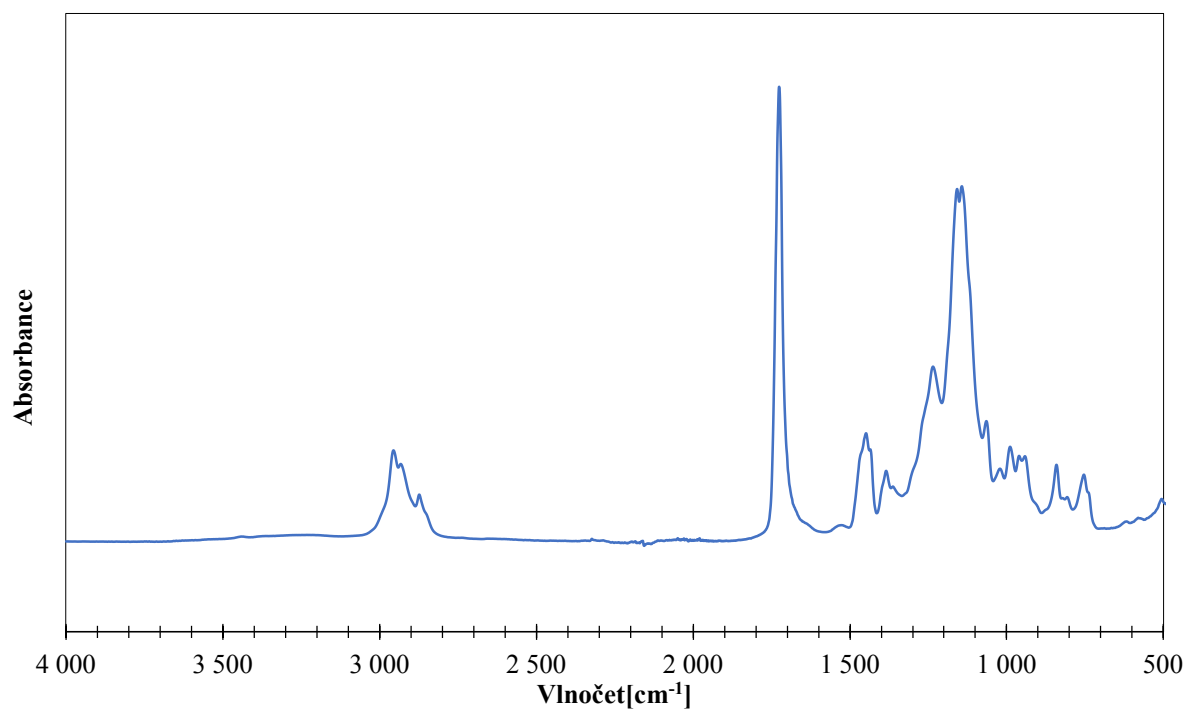
L4



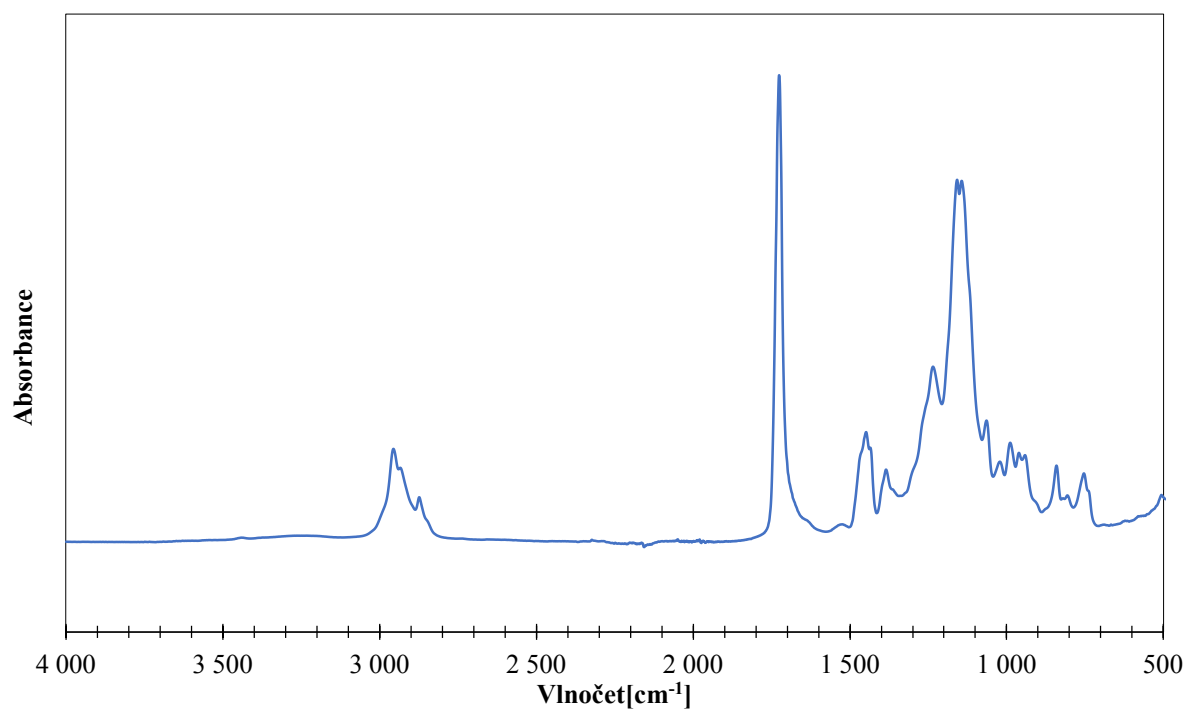
L4+ADH



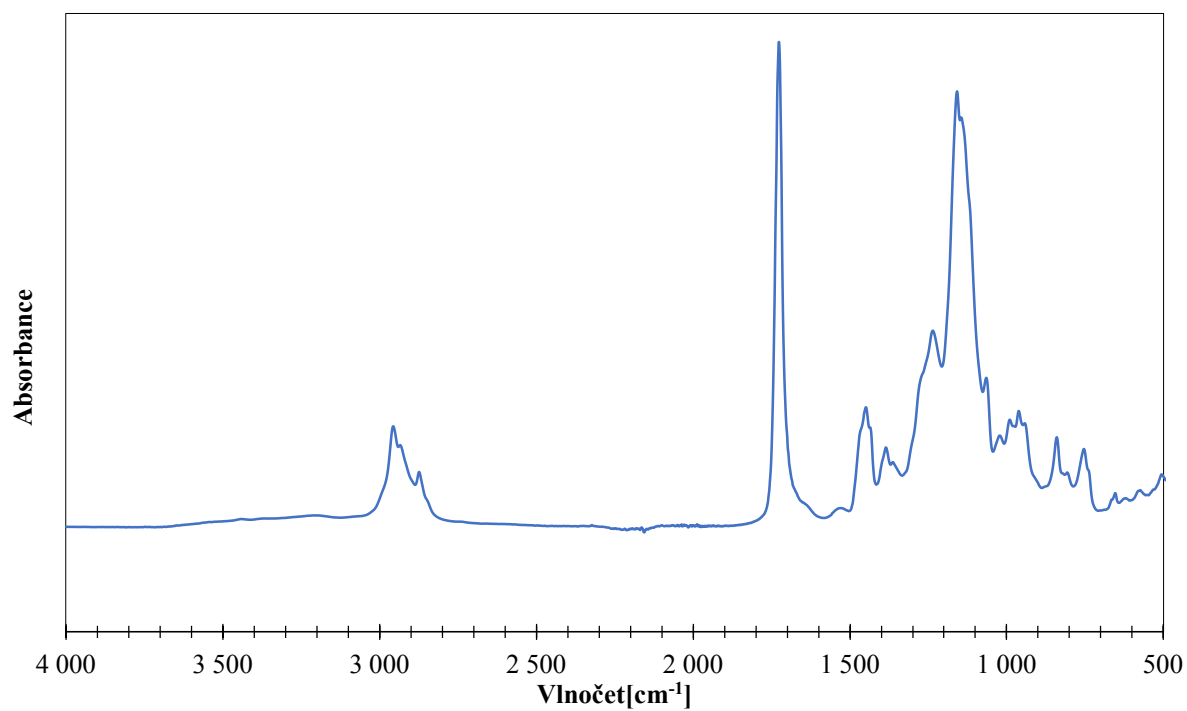
L5



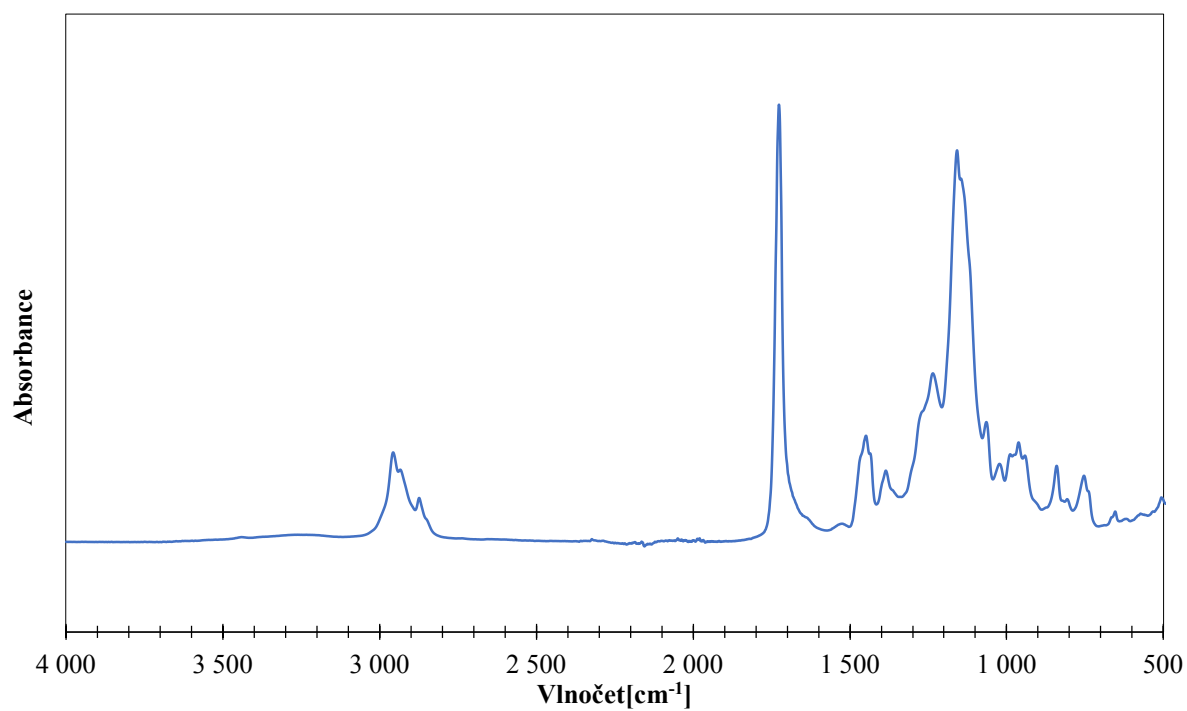
L5+ADH



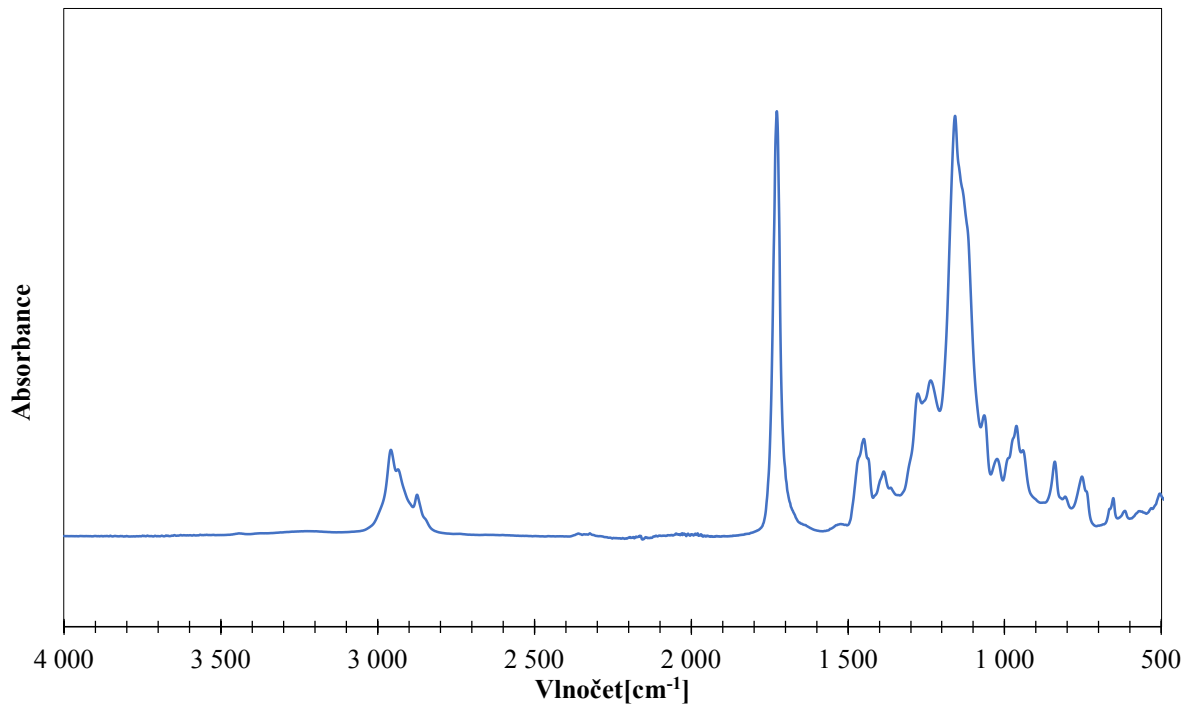
L6



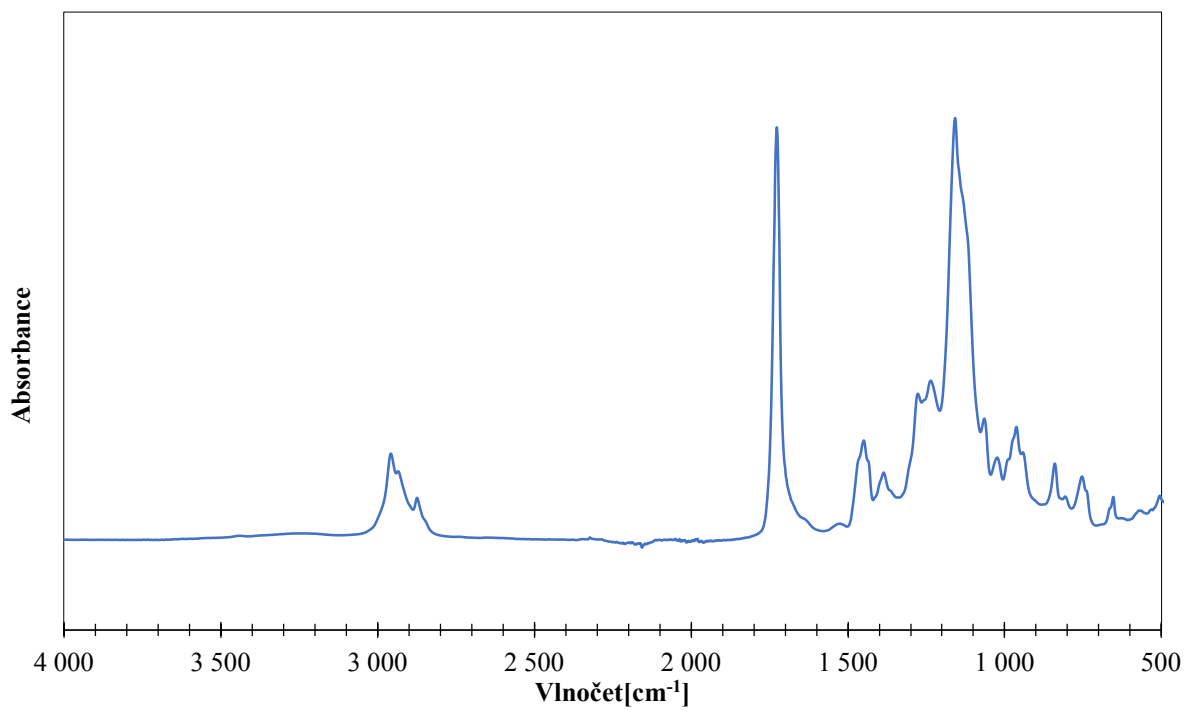
L6+ADH



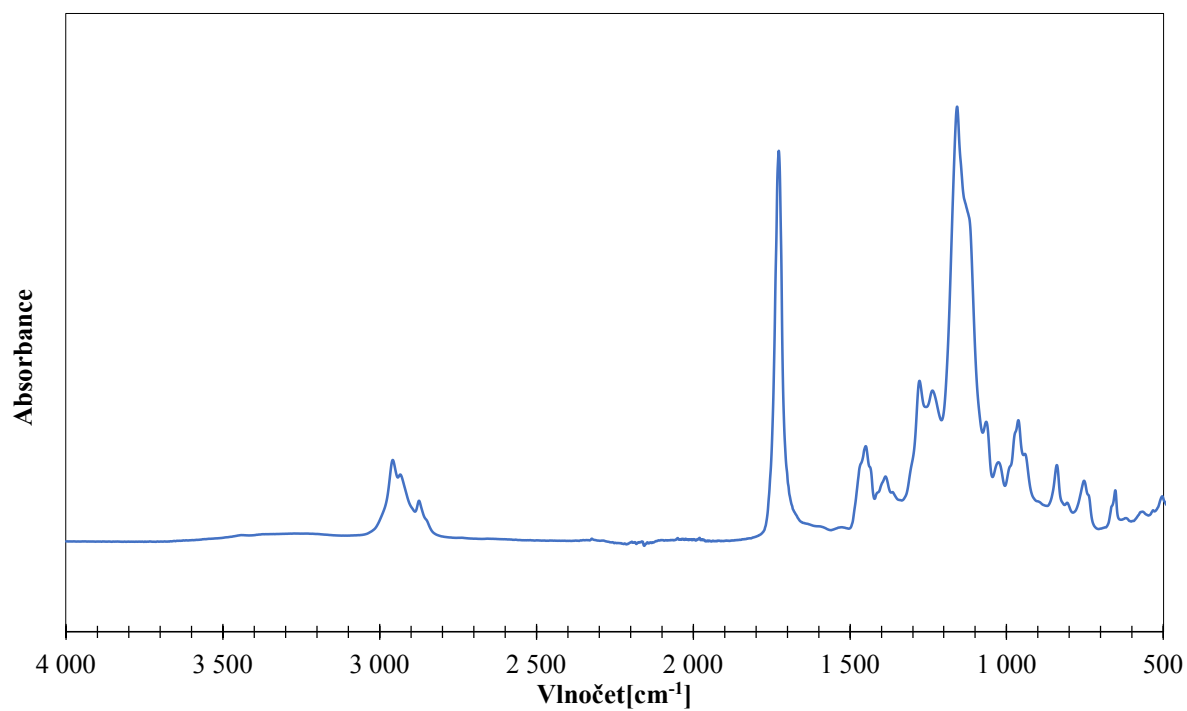
L7



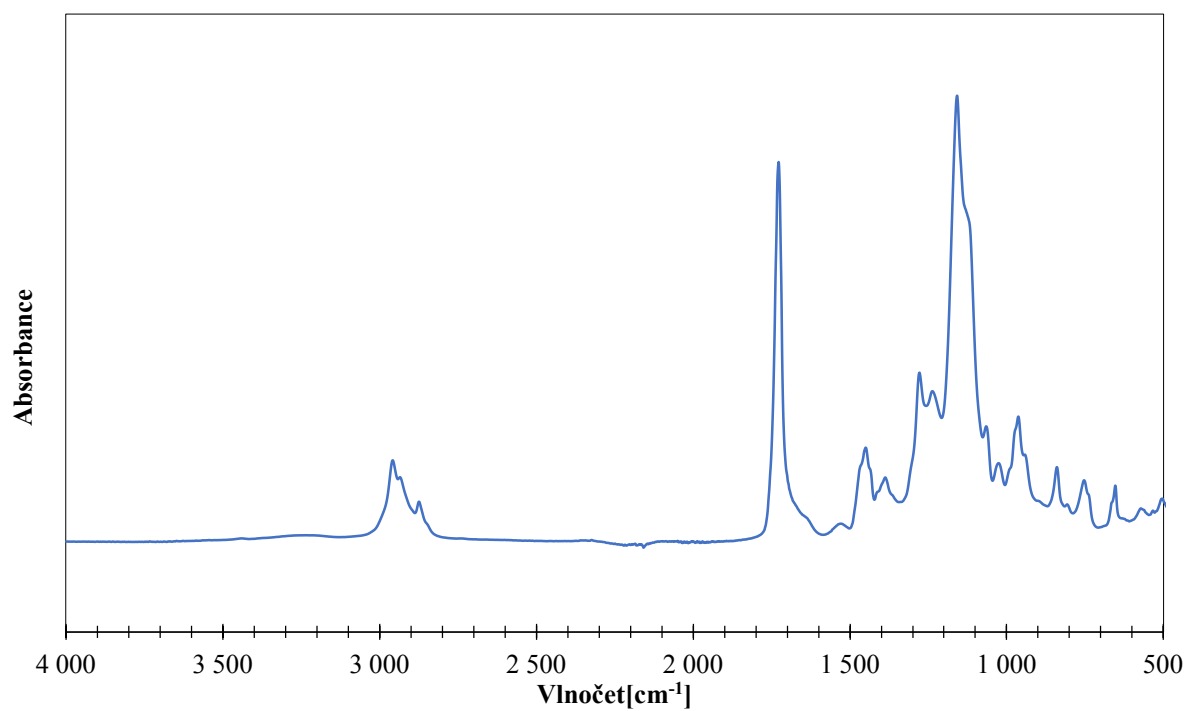
L7+ADH



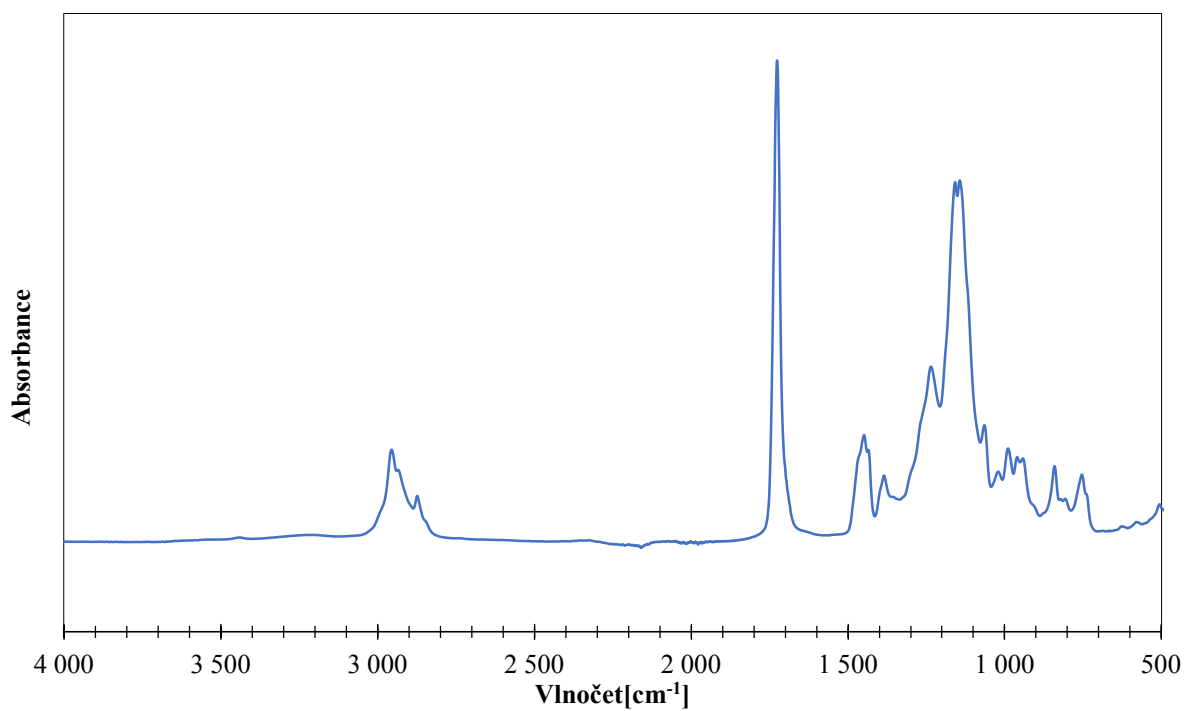
L8



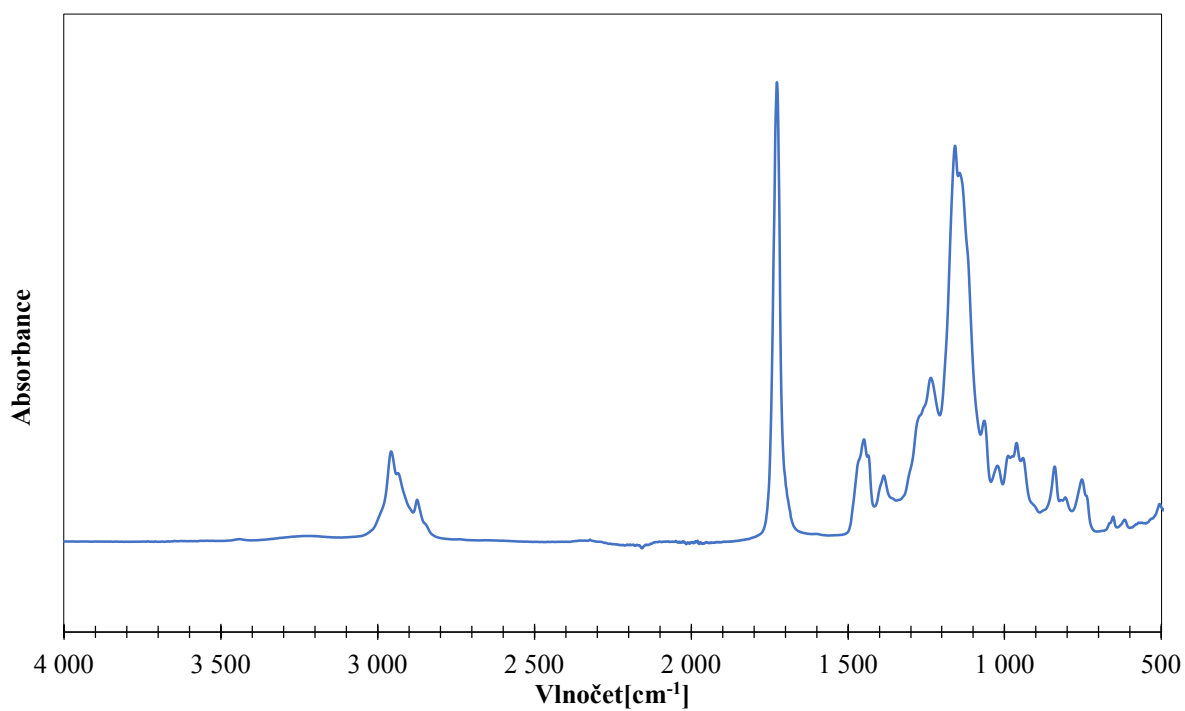
L8+ADH



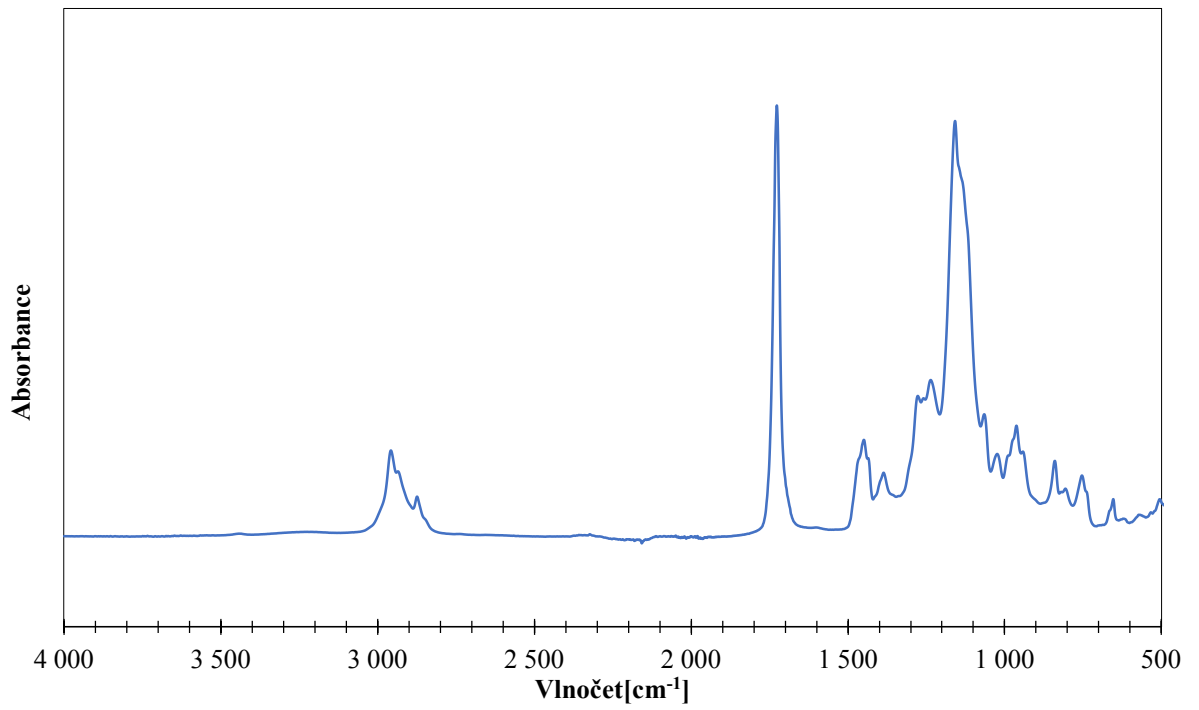
L9



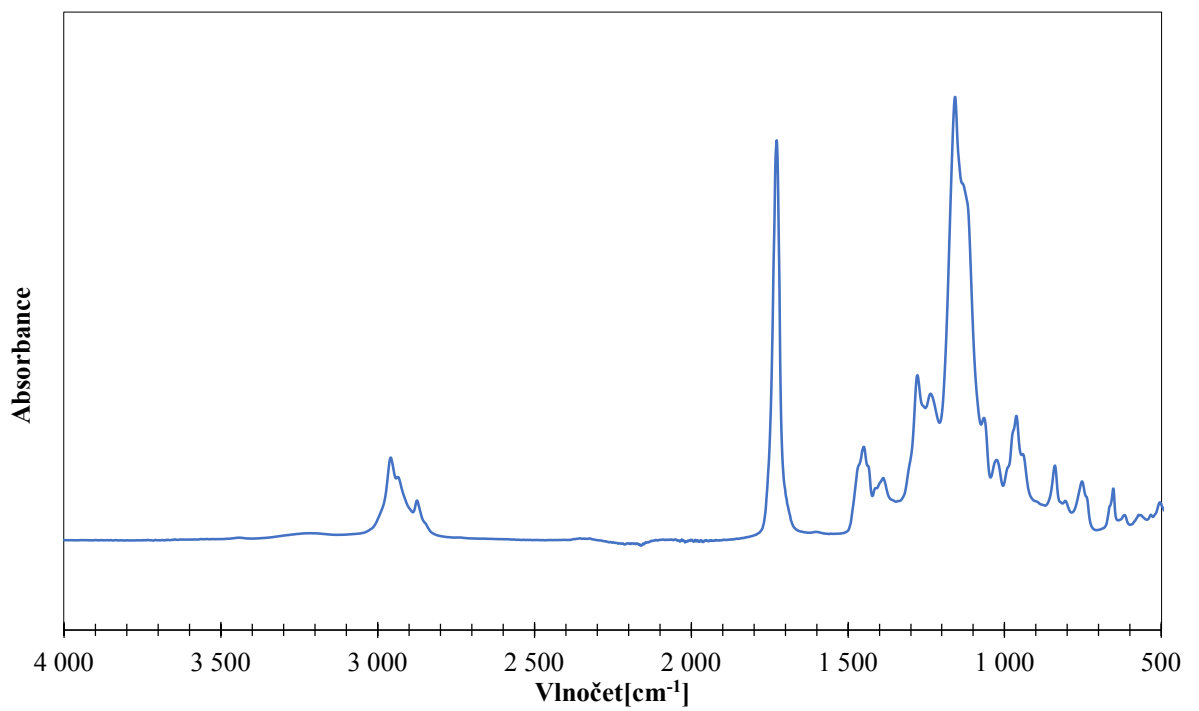
L10



L11



L12



Údaje pro databázi knihovny

| | |
|---------------|--|
| Název práce | Transparentní vodou ředitelné laky s řízenými povrchovými vlastnostmi na bázi samosíťujících latexů |
| Autor práce | Bc. Barbora Lucká |
| Obor | Technologie výroby a zpracování polymerů |
| Rok obhajoby | 2017 |
| Vedoucí práce | Ing. Jana Machotová, Ph.D. |
| Konzultant | doc. Ing. Eva Černošková, CSc. |
| Anotace | Součástí této diplomové práce je literární rešerše na téma přípravy kopolymerů metodou emulzní radikálové polymerace, která se zabývá i studiem tvorby nátěrových filmů s využitím samosíťujících systémů. Důraz byl kladen také na rešerši o hydrofobních a oleofobních nátěrech, zejména na bázi fluoropolymerů. Hlavním předmětem diplomové práce byla syntéza vodných disperzí kopolymerů obsahujících perfluorethylové skupiny. Latexy byly připraveny semikontinuální emulzní polymerací 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu, methylmethakrylátu, butylakrylátu a kyseliny methakrylové jako hlavních monomerů. Byly zkoumány účinky zesíťování latexových částic s ohledem na změny teploty a relativní vlhkosti během procesu tvorby filmu. Pre-koalescenční sesíťení latexových částic bylo dosaženo kopolymerací allylmetakrylátu během syntézy. Pro post-koalescenční sesíťení byl kopolymerován diacetonakrylamid do pláště latexových částic, aby se získaly místa pro následnou reakci s dihydrazidem kyseliny adipové. U připravených latexů byly vyhodnoceny základní vlastnosti – sušina, pH, viskozita, velikost částic a teplota skelného přechodu. Z latexů byly vytvořeny nátěrové povlaky, u kterých byly sledovány fyzikálně-mechanické vlastnosti, chemická odolnost, citlivost vůči působení vody, a především povrchové vlastnosti pomocí tenziometrických měření. Výsledky potvrdily teoretické předpovědi a empiricky popsaly účinek sesíťení na hydrofobicitu povlaků obsahujících fluór. |
| Klíčová slova | emulzní polymerace, samosíťující systém, hydrofobní a oleofobní nátěry, 2,2,2-trifluorethylmethakrylát, diacetonakrylamid, dihydrazid kyseliny adipové, allylmetakrylát, tenziometrie |