

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

**Samosíťující polymerní disperze s biocidním účinkem**

Bc. Michaela Voleská

Diplomová práce

2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michaela Voleská**  
Osobní číslo: **C16523**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**  
Název tématu: **Samosíťující polymerní disperze s biocidním účinkem**  
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 v souvislosti se zadaným tématem.
2. Technikou emulzní polymerace připravte samosíťující akrylátové disperze, do nichž v průběhu syntézy zabudujte nanostrukturní oxid hořečnatý. Jako výchozí monomery použijte methylnmethakrylát, butylakrylát, 2,2,2-trifluorethylmethakrylát, kyselinu methakrylovou a diacetonakrylamid. Pro zajištění samosíťování přidejte do disperzí po dokončení syntézy odpovídající množství dihydrazidu kyseliny adipové.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti kopolymerních disperzí (obsah sušiny, stabilitu, teplotu skelného přechodu, obsah anorganických nanočástic a minimální filmotvornou teplotu).
4. Zhotovte nátěrové povlaky a v mikrobiologické laboratoři posuďte jejich antimikrobiální a antifungální účinek v souvislosti s obsahem anorganických nanočástic. Rovněž vyhodnoťte mechanické vlastnosti, chemickou odolnost a vizuální charakter nátěrů.
5. Pomocí optické tenziometrie sledujte povrchové vlastnosti nátěrových filmů v souvislosti s koncentrací 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu v emulzním kopolymeru a obsahem nanočástic v nátěrovém povlaku.
6. Posuďte vliv nanostrukturního oxidu hořečnatého na úsporu komerční biocidní látky při formulaci účinné biocidní samosíťující polymerní disperze.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Jana Machotová, Ph.D.**

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant diplomové práce:

**Ing. Marcela Pejchalová, Ph.D.**

Katedra biologických a biochemických věd

Datum zadání diplomové práce:

**2. prosince 2017**


Termín odevzdání diplomové práce:

**11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

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. 2018

Michaela Voleská

## 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. Poděkování patří také konzultantce, Ing. Marcele Pejchalové, Ph.D., za pomoc při vyhodnocování antimikrobiálních vlastností a Ing. Adéle Rückerové za rady poskytnuté během měření výsledků na Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek. Děkuji rovněž za možnost provést měření SEM a EDX v Centru materiálů a nanotechnologií za finanční podpory MŠMT prostřednictvím projektů ED4.100/11.0251 a LM2015082.

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

## ANOTACE

*Součástí této diplomové práce je literární rešerše zabývající se přípravou vodou ředitelných polymerních disperzí pomocí emulzní polymerace a tvorbou nátěrových filmů s využitím samosítujících systémů. Dále je zde popsáno systematické dělení mikroorganismů a možný problém jejich výskytu. Důraz byl kladen také na rešerši antimikrobiálních látek, které je možné přidávat do nátěrů bez většího dopadu na životní prostředí a člověka. Experimentální část práce se věnuje přípravě latexů obsahujících různé koncentrace 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu a zároveň různé koncentrace přidávaných nanočástic oxidu hořečnatého, které mají působit jako biocid. U připravených latexů byly vyhodnoceny základní vlastnosti – sušina, pH, viskozita, vodivost, velikost částic a zeta potenciál. Dále také minimální filmotvorná teplota, teplota skelného přechodu a reálný obsah nanočástic MgO v polymerním materiálu. Z latexů byly také vytvořeny nátěrové povlaky, u kterých byly sledovány fyzikálně-mechanické vlastnosti, chemická odolnost, citlivost vůči působení vody, povrchové vlastnosti pomocí tenziometrických měření a především antimikrobiální vlastnosti. Dále byla hodnocena změna vlastností nátěrových filmů po přidavku komerčního antimikrobiálního aditiva, pyrithionu zinečnatého, a to nejen z pohledu změny antimikrobiálních vlastností, ale také lakařských vlastností.*

## KLÍČOVÁ SLOVA

*polymerní disperze, emulzní polymerace, samosítující systém, antimikrobiální látka, nanočástice*

## **TITLE**

*Self-crosslinking polymeric dispersions with biocidal effect*

## **ANNOTATION**

*A part of this diploma thesis is a literal research focused on water-borne polymeric dispersions prepared by emulsion polymerization and film-formation using self-crosslinkable systems. It also describes a systematic division of microorganisms and possible problems of their occurrence. The literal research is also focused on antimicrobial agents that can be added to coatings without greater impact on the environment and humans. The experimental part is devoted to latex preparation containing different concentrations of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate and magnesium oxide nanoparticles as biocide compounds. Basic properties of the prepared latexes, such as solids content, pH, viscosity, particle size and zeta potential were evaluated. The other tested properties were minimum film forming temperature, glass transition temperature and real content of MgO nanoparticles in resulting polymeric materials. Coating films were cast from the latexes to monitor physical-mechanical properties, chemical resistance, sensitivity to water, surface properties by tensiometric measurements and especially antimicrobial properties. In addition, a change in the properties of coating films after the addition of a commercial antimicrobial additive, zinc pyrithione was evaluated from the point of view of antimicrobial and coating properties.*

## **KEYWORDS**

*polymeric dispersion, emulsion polymerization, self-crosslinkable system, antimicrobial agent, nanoparticle*

# OBSAH

<b>0</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>19</b>
<b>1</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>20</b>
<b>1.1</b>	<b>Nátěrové hmoty na bázi vodou ředitelných disperzí</b> .....	<b>20</b>
1.1.1	Emulzní radikálová polymerace .....	20
1.1.2	Mechanismus tvorby latexových filmů .....	29
1.1.2.2.1	Vnitřní sesítění (před-koalescenční) .....	30
1.1.2.2.2	Vnější sesítění (po-koalescenční) .....	31
1.1.3	Samosít'ující latexy využívající keto-hydrazidové po-koalescenční síťování .....	31
1.1.4	Fluorované kopolymery .....	33
<b>1.2</b>	<b>Mikroorganismy z hlediska hygienických nátěrů</b> .....	<b>34</b>
1.2.1	Planktonické organismy vs. biofilm .....	34
1.2.2	Dělení mikroorganismů .....	35
1.2.2.1.1	Escherichia coli .....	38
1.2.2.1.2	Staphylococcus aureus .....	38
1.2.2.1.3	Pseudomonas aeruginosa .....	38
1.2.2.2.1	Rod Penicillium .....	40
1.2.2.2.2	Rod Aspergillus .....	40
1.2.3	Antimikrobiální látky .....	41
1.2.3.6.1	Nanočástice (NP) .....	46
1.2.3.6.2	Pyrithion zinečnatý .....	49
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>50</b>
<b>2.1</b>	<b>Seznam použitých chemikálií</b> .....	<b>50</b>
2.1.1	Monomery .....	50
2.1.2	Ostatní složky reakčního systému .....	51
<b>2.2</b>	<b>Postup syntézy latexů</b> .....	<b>53</b>
2.2.1	Příprava latexů bez nanočástic MgO .....	53
2.2.2	Příprava latexů s nanočásticemi MgO .....	54
<b>2.3</b>	<b>Příprava a hodnocení samosít'ujících latexů</b> .....	<b>57</b>
<b>2.4</b>	<b>Tvorba nátěrových filmů a stanovení jejich vlastností</b> .....	<b>58</b>
2.4.1	Filmy základních řad latexů .....	58
2.4.2	Filmy latexů s antimikrobiálním aditivem pyrithionem zinečnatým .....	60
<b>2.5</b>	<b>Antimikrobiální hodnocení nátěrových filmů</b> .....	<b>61</b>
2.5.1	Příprava nátěrů pro antimikrobiální hodnocení .....	61
2.5.2	Příprava roztoků a živných půd .....	62
2.5.3	Příprava čistých mikrobiálních kultur .....	63
<b>2.6</b>	<b>Metody stanovení vlastností latexů</b> .....	<b>64</b>
2.6.1	Stanovení obsahu sušiny .....	64
2.6.2	Stanovení obsahu koagulátu .....	64
2.6.3	Stanovení pH .....	64
2.6.4	Stanovení viskozity podle Brookfielda .....	65
2.6.5	Stanovení velikosti částic a zeta-potenciálu .....	65
2.6.6	Měrná vodivost .....	65
2.6.7	Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFFT) .....	66
<b>2.7</b>	<b>Metody hodnocení nátěrových filmů</b> .....	<b>66</b>
2.7.1	Stanovení lesku .....	66
2.7.2	Stanovení transparentnosti .....	67
2.7.3	Stanovení tloušťky nátěrů .....	67
2.7.4	Stanovení vzhledu .....	67
2.7.5	Zkouška tvrdosti tlumením kyvadla dle Persoze .....	68
2.7.6	Stanovení povrchové tvrdosti tužkami .....	68
2.7.7	Adheze mřížkovou zkouškou .....	69



2.7.8	Zkouška hloubením .....	70
2.7.9	Zkouška padajícím závažím .....	70
2.7.10	Ohybová zkouška (na válcovém trnu) .....	70
2.7.11	Stanovení odolnosti nátěru methylethylketonu .....	71
2.7.12	Stanovení odolnosti kapalinám - kloboučková metoda .....	71
2.7.13	Stanovení zbělání nátěrů vystavených kontaktu s vodou .....	72
2.7.14	Zbělání nátěrů na dřevěných podložkách .....	72
2.7.15	Zrychlený laboratorní test pro zjištění bleskové koroze .....	72
2.7.16	Tenziometrie .....	73
2.7.17	Stanovení obsahu popela .....	75
2.7.18	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) .....	75
2.7.19	Teplota skelného přechodu .....	75
2.7.20	Stanovení extrahovatelného podílu .....	76
2.7.21	Absorpce vody .....	76
2.7.22	Skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní rentgenovou mikroanalýzou (SEM-EDX) .....	77
2.7.23	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) .....	77
<b>2.8</b>	<b>Hodnocení antimikrobiálních účinků nátěrových filmů .....</b>	<b>78</b>
2.8.1	Testování antibakteriálních účinků .....	78
2.8.2	Testování antifugálních účinků nátěrů .....	79
<b>3</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>81</b>
<b>3.1</b>	<b>Charakterizace latexů .....</b>	<b>81</b>
3.1.1	Základní vlastnosti latexů .....	81
3.1.2	Studium stability samosíťujících latexů .....	83
3.1.3	Stanovení minimální filmtvorné teploty a teploty skelného přechodu .....	88
<b>3.2</b>	<b>Charakterizace latexových materiálů .....</b>	<b>90</b>
3.2.1	Stanovení obsahu nanočástic podle ICP-OES a obsahu popela .....	90
3.2.2	Stanovení extrahovatelného podílu .....	91
3.2.3	Distribuce nanočástic pomocí SEM-EDX .....	92
3.2.4	Složení pomocí FTIR .....	94
<b>3.3</b>	<b>Studium lakařských vlastností .....</b>	<b>97</b>
3.3.1	Vyhodnocení vizuálních vlastností nátěrových filmů .....	97
3.3.2	Transparentnost .....	99
3.3.3	Tloušťka .....	99
3.3.4	Tvrdość nátěrových filmů stanovená kyvadlovým přístrojem .....	100
3.3.5	Povrchová tvrdość tužkami .....	103
3.3.6	Přilnavość stanovená mřížkovou zkouškou .....	104
3.3.7	Vyhodnocení zkoušky hloubením, padajícím závažím a ohybem na válcovém trnu .....	105
3.3.8	Chemická odolność stanovená methylethylketonovou zkouškou .....	106
3.3.9	Chemická odolność stanovená kloboučkovou metodou .....	106
3.3.10	Absorpce vody .....	110
3.3.11	Zbělání nátěrů vystavených kontaktu s vodou .....	116
3.3.12	Stanovení bleskové koroze .....	120
3.3.13	Tenziometrie .....	124
<b>3.4</b>	<b>Vyhodnocení antimikrobiálních účinků nátěrů .....</b>	<b>125</b>
3.4.1	Antibakteriální účinky .....	125
3.4.2	Antifungální účinky .....	127
<b>3.5</b>	<b>Studium lakařských vlastností nátěrů s přidavkem pyrithionu zinečnatého .....</b>	<b>128</b>
3.5.1	Vyhodnocení vizuálních vlastností nátěrových filmů .....	129
3.5.2	Transparentność .....	131
3.5.3	Tvrdość nátěrových filmů stanovená kyvadlovým přístrojem .....	132
3.5.4	Mřížková zkouška, povrchová tvrdość tužkami, MEK odolność .....	133
3.5.5	Vyhodnocení zkoušky hloubením, padajícím závažím a ohybem .....	134
<b>3.6</b>	<b>Hodnocení antimikrobiálních účinků nátěrů s přidavkem pyrithionu zinečnatého .....</b>	<b>135</b>

3.6.1	Antibakteriální účinky .....	135
3.6.2	Antifungální účinky.....	146
<b>4</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>149</b>
<b>5</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>152</b>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek1	Struktura micely emulgátoru .....	21
Obrázek2	Tři hlavní mechanismy formulace částic .....	23
Obrázek3	Hlavní kroky mechanismu radikálové emulzní polymerace.....	24
Obrázek4	Schéma mechanismu emulzní polymerace.....	25
Obrázek5	Schéma mechanismu micelární nukleace (vlevo) a homogenní nukleace (vpravo) .....	26
Obrázek6	Průběh emulzní polymerace v semi-kontinuálním (semi-batch) uspořádání.....	27
Obrázek7	Rozdílné velikosti částic monomerů u jednotlivých typů emulzní polymerace. ....	28
Obrázek8	Schéma tvorby filmů z vodných disperzí .....	29
Obrázek9	Schéma popisující princip keto-hydrazidového síťování .....	32
Obrázek10	Vzorci fluorovaných monomerů, TFEMA (vlevo) a HFBA (vpravo).....	33
Obrázek11	Mikroskopické zobrazení tvorby biofilmu .....	34
Obrázek12	Fylogenetický strom .....	36
Obrázek13	Buněčná stěna gramnegativní bakterie .....	37
Obrázek14	Buněčná stěna grampozitivní bakterie.....	37
Obrázek15	Molekula chlorhexidinu.....	43
Obrázek16	Molekula oktenidinu.....	43
Obrázek17	Molekula dioktadecyldimethylamonium bromidu .....	44
Obrázek18	Molekula hexadecyltrimethylamonium bromidu.....	44
Obrázek19	Molekula chitinu a chitosanu.....	45
Obrázek20	Molekula 3-(1-bromohexyl)-5-(dibromomethylen)-2(5H)-furanonu .....	45
Obrázek21	Molekula 5-chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy)fenolu .....	46
Obrázek22	Schéma mechanismu působení nanočástic MgO.....	48
Obrázek23	Molekula pyrithionu zinečnatého .....	49
Obrázek24	Morfologie nanočástic MgO pomocí skenovacího elektronového mikroskopu při různém zvětšení.....	52
Obrázek25	Aparatura pro emulzní polymeraci .....	57
Obrázek26	Stupně přilnavosti nátěrových filmů při mřížkové zkoušce. ....	69
Obrázek27	Stupnice korozních projevů dle ASTM D 610. ....	73
Obrázek28	Znázornění proměnných Youngovy rovnice. ....	74
Obrázek29	Ukázka z měření – přisedlá kapka a kontaktní úhly. ....	74
Obrázek30	Ředící řada bakteriální suspenze. ....	78
Obrázek31	Ředění neutralizátoru.....	79
Obrázek32	SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku F0-2% pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo). ....	93

Obrázek33 SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku F20-2% pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo). .....	93
Obrázek34 SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku F40-0% pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo). .....	94
Obrázek35 SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku F40-2% pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo). .....	94
Obrázek36 Infračervená spektra vybraných emulzních kopolymerů demonstrující keto-hydrazidové sesítení.....	96
Obrázek37 Infračervená spektra vybraných emulzních kopolymerů demonstrující rozdílnou koncentraci TFEMA stavebních jednotek.....	96
Obrázek38 Infračervená spektra vybraných emulzních kopolymerů znázorňující působení nanočástic MgO. ....	97
Obrázek39 Vývoj bleskové koroze po 2 hodinách od aplikace nátěrů latexů 1. řady (0 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO .....	122
Obrázek40 Vývoj bleskové koroze po 2 hodinách od aplikace nátěrů latexů 2. řady (20 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO .....	122
Obrázek41 Vývoj bleskové koroze po 2 hodinách od aplikace nátěrů latexů 3. řady (40 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO .....	122
Obrázek42 Vývoj bleskové koroze po provedení zrychleného laboratorního testu u nátěrů latexů 1. řady (0 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO.....	123
Obrázek43 Vývoj bleskové koroze po provedení zrychleného laboratorního testu u nátěrů latexů 2. řady (20 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO.....	123
Obrázek44 Vývoj bleskové koroze po provedení zrychleného laboratorního testu u nátěrů latexů 3. řady (40 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO.....	123
Obrázek45 Nárůst <i>E. colina</i> ploše nátěrů latexů .....	125
Obrázek46 Inhibiční zóna <i>E.coli</i> kolem nátěrů latexů. ....	126
Obrázek47 Otisk nátěru latexů po aplikaci <i>E. coli</i> .....	126
Obrázek48 Neutralizátor stěru <i>E. coli</i> z nátěrů latexů .....	126
Obrázek49 Nárůst <i>S. aureus</i> na ploše nátěrů latexů.....	126
Obrázek50 Inhibiční zóna <i>S. aureus</i> kolem nátěrů latexů.....	127
Obrázek51 Otisk nátěru latexů po aplikaci <i>S. aureus</i> . ....	127
Obrázek52 Neutralizátor stěru <i>S. aureus</i> z nátěrů latexů. ....	127
Obrázek53 Nárůst <i>Penicillium chrysogenum</i> na ploše nátěrů latexů.....	128
Obrázek54 Nárůst <i>Aspergillus brasilliensis</i> na ploše nátěrů latexů.....	128
Obrázek55 Nárůst <i>E.coli</i> na ploše nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP.....	138

Obrázek56 Inhibiční zóna <i>E. coli</i> kolem nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP .....	138
Obrázek57 Otisk nátěrů latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP po aplikaci <i>E. coli</i> . ....	139
Obrázek58 Neutralizace stěru <i>E. coli</i> z nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP. ....	139
Obrázek59 Nárůst <i>S. aureus</i> na ploše nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP. ...	140
Obrázek60 Inhibiční zóna <i>S. aureus</i> kolem nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP .....	140
Obrázek61 Otisk nátěrů latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP po aplikaci <i>S. aureus</i> .....	141
Obrázek62 Neutralizace stěru <i>S. aureus</i> z nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP .....	141
Obrázek63 Nárůst <i>E.coli</i> na ploše nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP .....	142
Obrázek64 Inhibiční zóna <i>E. coli</i> kolem nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP .....	142
Obrázek65 Otisk nátěrů latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP po aplikaci <i>E. coli</i> . ....	143
Obrázek66 Neutralizace stěru <i>E. coli</i> z nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP .....	143
Obrázek67 Nárůst <i>S. aureus</i> na ploše nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP ....	144
Obrázek68 Inhibiční zóna <i>S. aureus</i> kolem nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP .....	144
Obrázek69 Otisk nátěrů latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP po aplikaci <i>S. aureus</i> .....	145
Obrázek70 Neutralizace stěru <i>S. aureus</i> z nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP .....	145
Obrázek71 Nárůst <i>Penicillium chrysogenum</i> na ploše nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP .....	146
Obrázek72 Nárůst <i>Aspergillus brasilliensis</i> na ploše nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP .....	147
Obrázek73 Nárůst <i>Penicillium chrysogenum</i> na ploše nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP .....	147
Obrázek74 Nárůst <i>Aspergillus brasilliensis</i> na ploše nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP .....	148

## SEZNAM TABULEK

Tabulka1 Zkratky a strukturální vzorce monomerů.....	50
Tabulka2 Vlastnosti monomerů.....	51
Tabulka3 Složení polymeračního systému.....	55
Tabulka4 Hmotnostní zastoupení monomerů a nanočástic MgO pro přípravu 1. řady latexů neobsahující žádný podíl TFEMA v Polymeru B. ....	55
Tabulka5 Hmotnostní zastoupení monomerů a nanočástic MgO pro přípravu 2. řady latexů obsahující 20% podíl TFEMA v Polymeru B. ....	56
Tabulka6 Hmotnostní zastoupení monomerů a nanočástic MgO pro přípravu 3. řady latexů obsahující 40% podíl TFEMA v Polymeru B. ....	56
Tabulka7 Stanovení vzhledu nátěrového filmu.....	68
Tabulka8 Sada tužek Hardthmuth KOH-I-NOOR.....	69
Tabulka9 Vyhodnocení poškození nátěrových filmů při stanovení odolnosti kapalinám kloboučkovou metodou.....	71
Tabulka10 Základní vlastnosti latexů. ....	82
Tabulka11 Charakteristické vlastnosti latexů na počátku.....	84
Tabulka12 Charakteristické vlastnosti latexů po 1 měsíci v sušárně.....	85
Tabulka13 Charakteristické vlastnosti latexů po 2 měsících v sušárně.....	85
Tabulka14 Velikost částic a zeta potenciál latexů na počátku a 8 měsících ponechaných při laboratorní teplotě.....	86
Tabulka15 Minimální filmtvorná teplota latexů a teplota skelného přechodu připravených emulzních polymerů. ....	89
Tabulka16 Stanovení reálného obsahu nanočástic MgO pomocí obsahu popela. ....	90
Tabulka17 Stanovení reálného obsahu nanočástic MgO pomocí ICP-OES. ....	91
Tabulka18 Extrahovatelný podíl a podíl gelu u jednotlivých emulzních kopolymerů s i bez post-síťování pomocí ADH.....	92
Tabulka19 Zastoupení prvků v latexových filmech jednotlivých daných vzorků. ....	93
Tabulka20 Číslo lesku nátěrových filmů na skleněných podložkách. ....	98
Tabulka21 Tloušťka a číslo lesku nátěrových filmů na ocelových podložkách. ....	98
Tabulka22 Stanovení zákalu a transmitance při vlnové délce 500 nm nátěrů latexů na skleněných podložkách. ....	99
Tabulka23 Tloušťka nátěrů vzorků.....	100
Tabulka24 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových filmů v čase.....	101
Tabulka25 Přílnavost nátěrových filmů ke skleněným, ocelovým a dřevěným podložkám. ....	105
Tabulka26 Vyhodnocení zkoušky chemické odolnosti vůči MEK.....	106

Tabulka27 Chemická odolnost latexů 1.řady (bez TFEMA stavebních jednotek v Polymeru B) v čase.	107
Tabulka28 Chemická odolnost latexů 2.řady (s 20 hm. % TFEMA stavebních jednotek v Polymeru B) v čase.	108
Tabulka29 Chemická odolnost latexů 2.řady (s 40 hm. % TFEMA stavebních jednotek v Polymeru B) v čase.	109
Tabulka30 Vývoj absorpce destilované vody v čase.	111
Tabulka31 Stanovení transmitance nátěrů latexů na skleněných podložkách po kontaktu s destilovanou vodou v čase.	117
Tabulka32 Stanovení změny indexu zblélání nátěrů latexů na dřevěných podložkách po namočení v destilované vodě v čase.	120
Tabulka33 Projevy bleskové koroze po 2 hodinách od aplikace nátěru a projevy koroze po zrychleném laboratorním testu.	121
Tabulka34 Stanovení kontaktních úhlů a povrchových energií nátěrů latexů na podložních sklíčkách.	124
Tabulka35 Číslo lesku nátěrových filmů na skleněných podložkách.	130
Tabulka36 Hodnocení vzhledu nátěrových filmů.	131
Tabulka37 Stanovení zákalu a transmitance při vlnové délce 500 nm nátěrů latexů na skleněných podložkách.	132
Tabulka38 Vývoj relativní tvrdosti nátěrových filmů latexů F40-0% a F40-1% s různými koncentracemi ZnP v čase.	133
Tabulka39 Stanovení odolnosti nátěru latexu mřížkovou zkouškou, povrchovou tvrdostí tužkami a proti MEK.	134
Tabulka40 Velikost inhibičních zón kolem nátěrů latexu F40-0%.	136
Tabulka41 Velikost inhibičních zón kolem nátěrů latexu F40-1%.	137

## SEZNAM GRAFŮ

Graf1 Změna viskozity latexů po 2 měsících skladování při 50 °C.....	86
Graf2 Vývoj velikosti částic latexů 1. řady v čase.....	87
Graf3 Vývoj velikosti částic latexů 2. řady v čase.....	87
Graf4 Vývoj velikosti částic latexů 3. řady v čase.....	88
Graf5 Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 1. řady latexů v čase.....	101
Graf6 Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 2. řady latexů v čase.....	102
Graf7 Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 3. řady latexů v čase.....	102
Graf8 Relativní tvrdosti nátěrů po 1 dni zasychání.....	103
Graf9 Relativní tvrdosti nátěrů po 30 dnech zasychání.....	103
Graf10 Závislost absorpce vody na čase filmů z latexů 1. řady.....	111
Graf11 Závislost absorpce vody na čase filmů z latexů 2. řady.....	112
Graf12 Závislost absorpce vody na čase filmů z latexů 3. řady.....	112
Graf13 Porovnání časových závislostí absorpce vody u latexových filmů s nulovým obsahem MgO lišících se množstvím TFEMA stavebních jednotek v polymeru.....	113
Graf14 Porovnání časových závislostí absorpce vody u latexových filmů s 0,5% obsahem MgO lišících se množstvím TFEMA stavebních jednotek v polymeru.....	113
Graf15 Porovnání časových závislostí absorpce vody u latexových filmů s 1% obsahem MgO lišících se množstvím TFEMA stavebních jednotek v polymeru.....	114
Graf16 Porovnání časových závislostí absorpce vody u latexových filmů s 2% obsahem MgO lišících se množstvím TFEMA stavebních jednotek v polymeru.....	114
Graf17 Porovnání absorpce vody jednotlivých latexových filmů po 1 dni.....	115
Graf18 Porovnání absorpce vody jednotlivých latexových filmů po 60 dnech.....	115
Graf19 Podíl vyextrahovaných látek během expozice vzorku 60 dní v destilované vodě, při laboratorní teplotě.....	116
Graf20 Stanovení poklesu transmitance nátěrů latexů 1. řady bez TFEMA na skleněných podložkách po kontaktu s destilovanou vodou v čase.....	117
Graf21 Stanovení poklesu transmitance nátěrů latexů 2. řady (20 hm. % TFEMA v Polymeru B) na skleněných podložkách po kontaktu s destilovanou vodou v čase.....	118
Graf22 Stanovení poklesu transmitance nátěrů 3. řady latexů (40 hm. % TFEMA v Polymeru B) na skleněných podložkách po kontaktu s destilovanou vodou v čase.....	118
Graf23 Srovnání zblání nátěrů latexů (jako pokles transmitance) na skleněných podložkách po 2 hod kontaktu s destilovanou vodou.....	119
Graf24 Srovnání zblání nátěrů latexů (jako pokles transmitance) na skleněných podložkách po 24 hod kontaktu s destilovanou vodou.....	119



## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ADH	Dihydrazid kyseliny adipové
AMA	Allylmethakrylát
AMP	Antimikrobiální peptidy
BA	Butylakrylát
BGDMA	Butylenglykoldimethakrylát
CHz	Karbohydrazid
CMC	Kritická micelární koncentrace
CTAB	Dioktadecyldimethylamonium bromid
CTH	Trihydrazid kyseliny citronové
DAAM	Diacetonakrylamid
DLS	Dynamický rozptyl světla
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
DODAB	Hexadecyltrimethylamonium bromid
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
EDS (EDX)	Energiově disperzní spektrometrie
EGDMA	Ethylenglykoldimethakrylát
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
G+	Grampozitivní bakterie
G-	Gramnegativní bakterie
GDH	Dihydrazid kyseliny glutarové
HFBA	2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylakrylát
ICP-OES	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
KMA	Kyselina metakrylová
LED	Elektroluminiscenční dioda
MDH	Dihydrazid kyseliny malonové
MEK	Methylethylketon
MFFT	Minimální filmotvorná teplota
MMA	Methylmethakrylát
MPA	Masopeptonový agar
NP	Nanočástice
OWRK	Owens-Wendt-Rable-Kaeble
QAC	Kvartérní amoniové soli

RNA	Ribonukleová kyselina
ROS	Reaktivní kyslíkové radikály
rRNA	Ribozomální ribonukleová kyselina
SDH	Dihydrazid kyseliny jantarové
SDS	Dodecylsírán sodný
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SX	Semikarbazidová pryskyřice
$T_g$	Teplota skelného přechodu
TFEMA	2,2,2-Trifluorethylmethakrylát
THF	Tetrahydrofuran
tRNA	Transferová ribonukleová kyselina
UV	Ultrafialové záření
VOC	Těkavá organická látka
ZnP	Pyrithion zinečnatý
ZTP	Zinc Omadine

## 0 ÚVOD

Na nátěrové filmy jsou v dnešní době kladeny čím dál větší nároky. Pozornost je upínána především na jejich vliv na životní prostředí, bezpečnost a zdravotní aspekty. Vodou ředitelné polymerní disperze připravené emulzní radikálovou polymerací (tj. latexy) představují slibnou alternativu k systémům na bázi organických rozpouštědel v nátěrových aplikacích, z důvodu snížení emisí těkavých organických látek (VOC) do ovzduší. Latexy jsou tedy ekologicky nezávadné a jejich syntéza je technologicky na velmi vysoké úrovni. Jejich nedostatky, jako jsou nízká odolnost proti rozpouštědlům, lepivost povrchu při vyšších teplotách a křehkost při nižších teplotách, jsou v současnosti překonávány vývojem tzv. samosítujících systémů.

Z důvodu velkého výskytu a rozšiřování mikrobiálních infekcí se v posledních letech velký zájem upíná také směrem k vývoji nátěrů s antimikrobiálními účinky. Jejich využití je předpokládáno zejména na místech, kde je vyžadován vysoký stupeň hygieny, jako jsou např. nemocnice, školy nebo provozy vyrábějící léčiva a potraviny. Antimikrobiální nátěry by měly snížit riziko šíření infekcí, měly by mít nízkou toxicitu a použité látky by měly být nezávadné pro životní prostředí.

Cílem této diplomové práce byla příprava samosítujících polymerních disperzí, do jejichž struktury byly v průběhu syntézy zabudovány různé koncentrace nanočástic oxidu hořečnatého. Tyto nátěry byly následně hodnoceny především z hlediska antimikrobiálních vlastností. Dále byl testován vliv nanostrukturního oxidu hořečnatého na úsporu komerční biocidní látky při formulaci účinné biocidní samosítující polymerní disperze.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Nátěrové hmoty na bázi vodou ředitelných disperzí

V posledních letech výrazně roste zájem o vývoj nátěrových hmot na bázi vodou ředitelných disperzí oproti tradičním rozpouštědlovým nátěrovým hmotám [1]. Toto úsilí je převážně dáno zpřísnováním evropských směrnic o omezování emisí VOC a předpisy stanovenými Agenturou pro ochranu životního prostředí v USA. Vodou ředitelné nátěrové hmoty se stávají velmi atraktivní především z hlediska vyšší bezpečnosti s ohledem na nízkou toxicitu a hořlavost, ale také díky unikátním vlastnostem a množství aplikací [2].

Vodné disperze polymerů jsou stabilní disperze částic polymeru ve vodném prostředí. V zahraniční literatuře se často označují jako latexy nebo polymerní emulze. Z hlediska fyzikálního stavu se jedná o heterogenní systémy s velkým mezifázovým povrchem, obsahující ve vodné fázi dispergované kulové částice polymeru většinou submikroskopické velikosti [3]. Pro jejich přípravu se používá technika emulzní polymerace probíhající radikálovým mechanismem právě ve vodě [4].

Velkou výhodou polymerní disperze je také fakt, že i při relativně velkém obsahu polymeru (10–50 hm. %) má v porovnání s taveninou termoplastu poměrně nízkou viskozitu, čehož je využíváno hlavně při zpracování. Vodné polymerní disperze jsou vhodné pro nátěry, lepidla, impregnace atd. Nižší viskozita dovoluje celkem snadné míchání, směšování či transport jako kapaliny. Velmi snadno lze do latexu přimíchat stabilizátory a další aditiva a výhodou je rovněž snadné ředění (vodou) [5].

### 1.1.1 Emulzní radikálová polymerace

Jak již bylo řečeno, emulzní polymerace je speciální případ radikálové heterogenní polymerace, při které vznikají stabilní disperze polymeru ve vodě, tzv. latexy [6]. Jedná se o průmyslově široce používanou techniku, která má řadu technických výhod. Použití vody jako disperzního média je ekologické (v porovnání s použitím těkavých organických rozpouštědel) a také umožňuje vynikající odvod tepla [7].

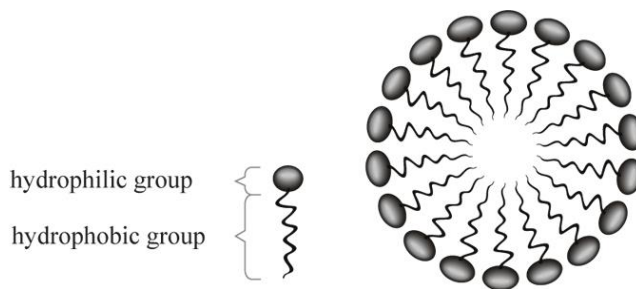
Emulzní polymerace je komplexní proces, který lze ovlivnit nejen použitými monomery, emulgátory a iniciátory, ale rovněž polymeračním procesem samotným. Jednotlivé latexové částice mohou vznikat např. v micelách, za předpokladu použití hydrofobních monomerů a koncentrace emulgátoru dosahující kritické micelární

koncentrace (CMC). Tento případ popisuje teorie Harkins-Smith-Ewart. Nebo může v přítomnosti více hydrofilních monomerů docházet k homogenní nukleaci latexových částic, jak je popsáno teorií Hansen-Ugelstad-Fitch-Tsai. Třetí možností je nukleace částicová. Typickým znakem pro emulzní polymeraci je skutečnost, že se radikály vyskytují mezi různými částicemi, a tak se snižuje šance brzkého ukončení reakce vzájemnou terminací radikálů. Tento jev umožňuje současně dosažení vysoké rychlosti polymerace a také vysoké molekulové hmotnosti [8].

Mezi typické monomery používané při emulzní polymeraci patří například butadien, styren, akrylonitril, estery kyseliny akrylové a methakrylové, vinylacetát a vinylchlorid [9]. Tyto monomery jsou většinou ve vodě nerozpustné (popř. velmi málo rozpustné), proto musí ve vodném disperzním prostředí nejprve docházet k emulgaci monomerů pomocí emulgátorů a následně k jejich polymeraci radikálovým mechanismem. Výsledným produktem je stabilní disperze kulovitých částic polymeru, jejichž velikost se pohybuje v desítkách až stovkách nanometrů [5].

#### 1.1.1.1 Emulgátory

Emulgátory, nazývané též tenzidy nebo surfaktanty jsou typickými amfifilními molekulami, z čehož vyplývá, že obsahují část polární (hydrofilní) a nepolární (hydrofobní) [10]. Tyto látky snižují povrchové napětí kapalin a také mezifázové napětí mezi dvěma navzájem nemísitelnými kapalinami [3]. Při emulzní polymeraci plní mnoho důležitých funkcí. Snižují mezifázová napětí mezi monomerní fází a vodou, takže při míchání je monomer dispergován ve vodné fázi. Pokud se emulgátor použije v koncentraci nad CMC, dojde k tvorbě micel (molekuly emulgátoru se orientují svou hydrofilní částí směrem k vodě a hydrofobní směrem k sobě do středu uskupení), jejichž struktura je zobrazena na Obrázku 1 [11]. Dále také ovlivňují rychlost polymerace, stabilizují reakční směs během polymerace a zlepšují stabilitu konečného produktu [3].



**Obrázek 1** Struktura micely emulgátoru [12].

Při emulzní polymeraci lze použít širokou řadu emulgátorů. Většinou se dělí do čtyř základních tříd podle charakteru hydrofilní skupiny [13]:

- 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
- Kationtové: kvartérní amoniové soli, obecně alkyl amonium chlorid, kde alkyl obsahuje 8–18 atomů uhlíku; např. dodecyltrimethylamonium chlorid ( $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+Cl^-$ )
- Zwitteriony: N-alkyl betainy, deriváty trimethylglycinu ( $(CH_3)_3NCH_2COOH$ ); obsahují aniontovou i kationtovou část
- Neiontové: ethoxyláty, alkylfenol ethoxyláty, sorbitan ester ethoxyláty, ethylenoxid/propylenoxid, glykol estery, glycerol estery, glykosidy [14]

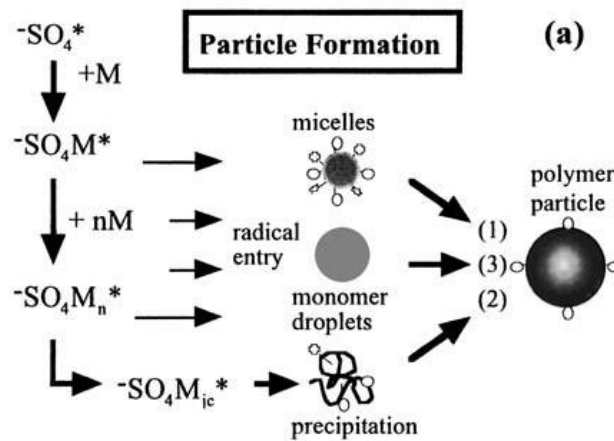
Nejčastěji užívané emulgátory jsou aniontové, které předchází koagulaci polymerních částic díky elektrostatickému odporu a neiontové, které poskytují sterickou stabilizaci. Existují také speciální emulgátory jako mastné alkoholethersulfáty nebo emulgátory typu Disponil® FES, které kombinují aniontový a neiontový charakter [15].

### 1.1.1.2 Mechanismus nukleace latexových částic

Hlavní mechanismy nukleace částic jsou tři – micelární, homogenní a částicový (Obrázek 2).

- Micelární nukleace: Radikály vzniklé ve vodné fázi rozpadem iniciátoru vstupují do micel obsahujících monomery, buď ve formě jednoduchých radikálů nebo oligoradikálů, a iniciují polymeraci. Pouze 1 z každé 100 až 1000 micely zachytí radikál a stane se polymerní částicí.
- Homogenní nukleace: Radikály vzniklé ve vodné fázi vytvářejí připojováním monomerních jednotek ve vodě rozpustné oligoradikály, až do dosažení limitní rozpustnosti, při které dojde k jejich vysrážení. Primární částice vysrážených oligomerních radikálů dále adsorbují molekuly surfaktantů a absorbují monomery.

- Částicová nukleace: Při této nukleaci vzniklé radikály vstupují ve formě jednoduchých nebo oligomerních radikálů do kapiček monomerní emulze a formují se do částic. Koloidní stabilita částic je příčinou adsorpce molekul surfaktantu na povrch monomerních kapiček. Tento mechanismu je považován za převládající mechanismus nukleace částic u miniemulzní a mikroemulzní polymerace, u kterých je malá velikost kapiček pro radikály lákavá [16].

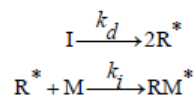


**Obrázek 2** Tři hlavní mechanismy formulace částic [13].

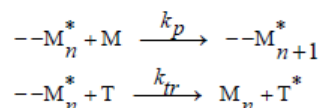
### 1.1.1.3 Mechanismus radikálové emulzní polymerace

Jak již bylo řečeno, emulzní polymerace je speciálním případem polymerace radikálové, jejíž mechanismus lze popsat pomocí Obrázku 3.

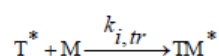
*Iniciace*



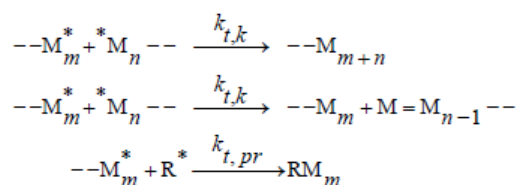
*Propagace*



*Iniciace přenosem*



*Terminace*

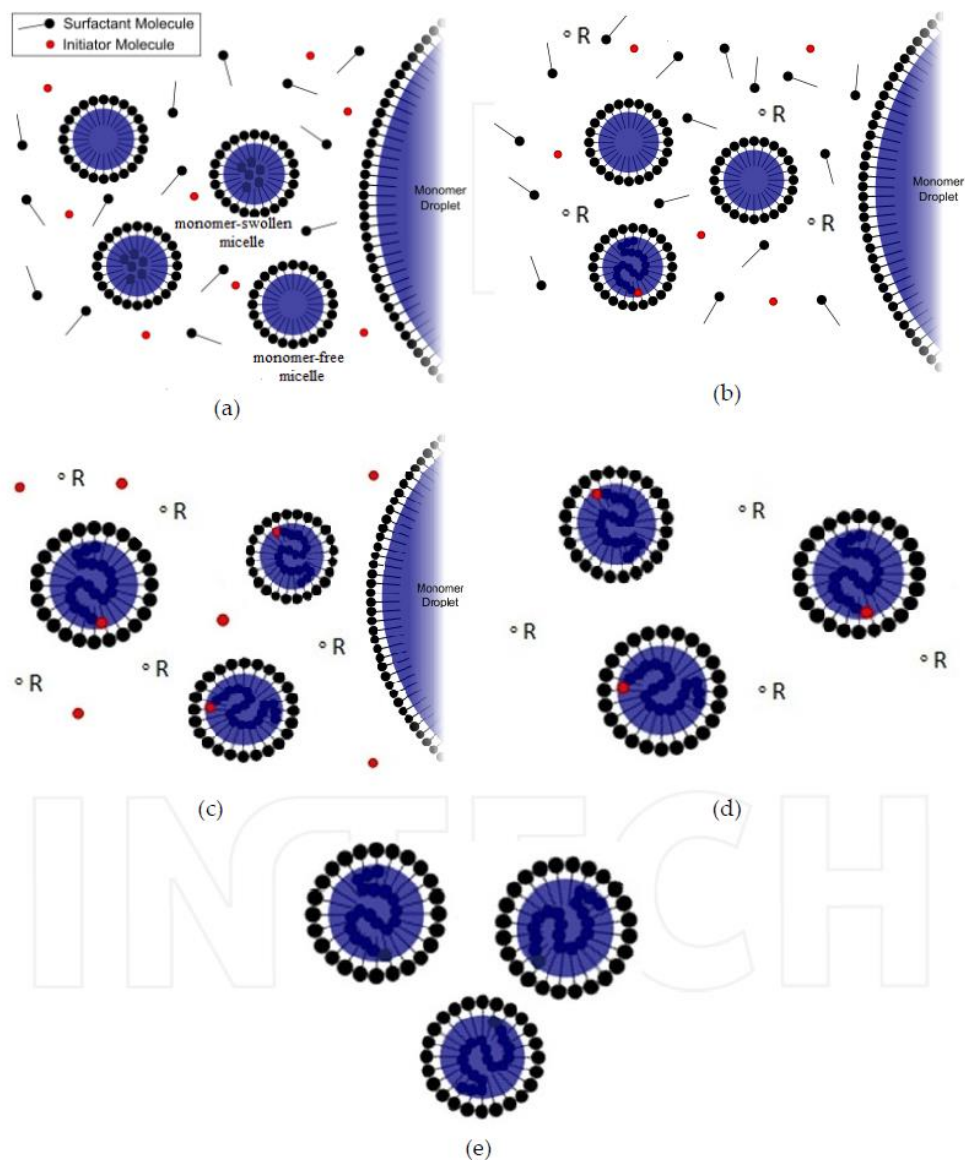


**Obrázek 3** Hlavní kroky mechanismu radikálové emulzní polymerace. I – iniciátor, R\* – radikál iniciátoru, M – monomer, M<sub>n(m)</sub> – polymerní řetězec o n<sub>(m)</sub> monomerních jednotkách, TM\* – polymerní řetězec s možností přenosu, M\* – makroradikál, k<sub>x</sub> – rychlostní konstanty jednotlivých kroků [17].

Reakční systém emulzní polymerace je charakteristický emulgovanými kapkami monomeru o velikosti cca 1–10 μm, jenž vznikly dispergací monomerů ve vodě obsahující daný emulgátor. Množství těchto kapek se pohybuje okolo 10<sup>12</sup>–10<sup>14</sup> v dm<sup>3</sup>. Pokud koncentrace emulgátoru převyšuje CMC, vyskytují se ve vodném prostředí také micely obsahující daný monomer. Velikost těchto micel je cca 5–10 nm v množství 10<sup>19</sup>–10<sup>21</sup> v dm<sup>3</sup>.

Lze tedy konstatovat, že na počátku reakce se většina monomeru nachází ve formě kapiček monomeru a jen malá část je přítomna v micelách nebo rozpuštěna ve vodě (Obrázek 4) [9]. Rovněž emulgátor se může vyskytovat ve třech možných stavech. Prvním je volné rozpuštění ve vodě ve formě individuálních molekul nebo iontů, druhým je micelární seskupení a ve třetím může obklopovat kapičky dispergovaného monomeru [12].

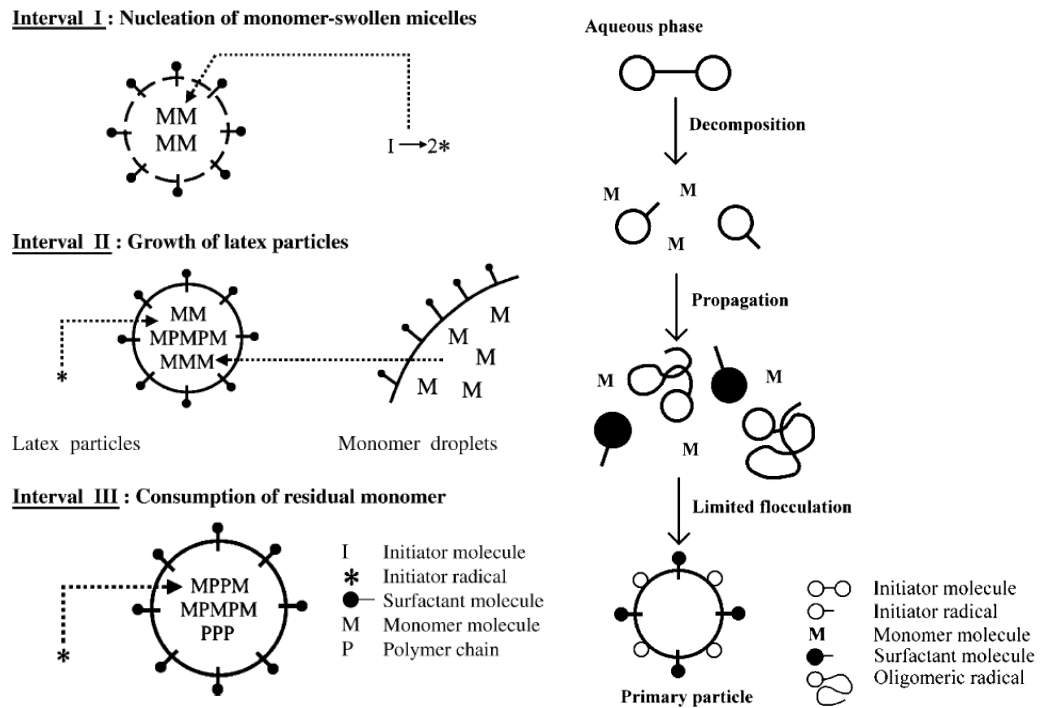




**Obrázek 4** Schéma mechanismu emulzní polymerace [11].

Iniciace polymerace je nejčastěji zahájena tepelným rozkladem anorganického ve vodě rozpustného peroxidu (např. peroxodisíran amonný nebo draselný). Vznikající primární radikály se nejprve adují na molekuly monomeru rozptýlené ve vodě a dochází k zahájení propagace. U vznikajících oligomerních radikálů postupně dochází s růstem jejich řetězce ke zvyšování jejich hydrofobicity. Po dosažení kritické délky oligomerního řetězce monomeru, a tedy i jeho hydrofobního charakteru, vznikají podmínky pro snadnější difúzi oligomeru do micely. Oligomerní radikál vstupuje do micely, kde dochází k zahájení nukleace budoucí částice latexu. Tento proces je nazýván micelární nukleací [9,17]. Po spotřebování veškerého monomeru v micelách končí nukleace (první fáze) a začíná tzv. druhá fáze emulzní polymerace. Během této fáze do micel obsahujících nízkomolekulární řetězce difundují

monomery z monomerních kapek. Monomerní kapky se postupně zmenšují a micely rostou [9]. Druhý typ nukleace částic, který může nastat, 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. Schémata obou typů nukleací jsou uvedena na Obrázku 5 [9,17].



**Obrázek 5** Schéma mechanismu micelární nukleace (vlevo) a homogenní nukleace (vpravo) [9].

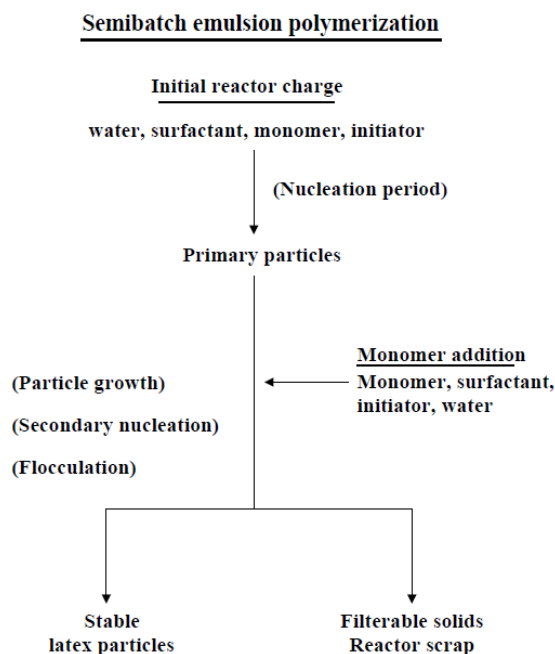
V závěrečné fázi polymerace dochází ke snižování rychlosti polymerace. Polymerní řetězce jsou zpravidla dlouhé, málo pohyblivé a dochází k jejich terminaci. Terminace probíhá reakcí makroradikálu s primárním radikálem případně s jiným makroradikálem [18].

#### 1.1.1.4 Provedení emulzní polymerace

Emulzní polymeraci můžeme dle dávkování jednotlivých komponent technologicky provést třemi základními způsoby [19]:

- Vsádkovým (batch) – jedná se o nejjednodušší typ výroby, při které jsou všechny složky na začátku reakce umístěny do reaktoru. Reakční systém se míchá a zahřívá na reakční teplotu. Polymerace začíná v okamžiku přidání iniciátoru [16].
- Semi-kontinuálním (semi-batch) – během této výroby je do reakční směsi postupně přidávána jedna nebo více složek. Monomery lze přidávat buď v čisté formě, nebo jako

emulzi. Výhodou je schopnost řízení výroby z hlediska rychlosti polymerace, dále snadnější odvod tepla vytvořeného během reakce, množství částic, složení kopolymerů a morfologie částic. Mechanismu semi-kontinuální polymerace je znázorněn na Obrázku 6 [9,16].



**Obrázek 6** Průběh emulzní polymerace v semi-kontinuálním (semi-batch) uspořádání [9].

- Kontinuální – během této výroby je reakční systém kontinuálně přiváděn do reaktoru a následně z reaktoru odváděn, z čehož vyplývá, že objem systému, procházejícího reakcí, je v každém okamžiku konstantní [11].

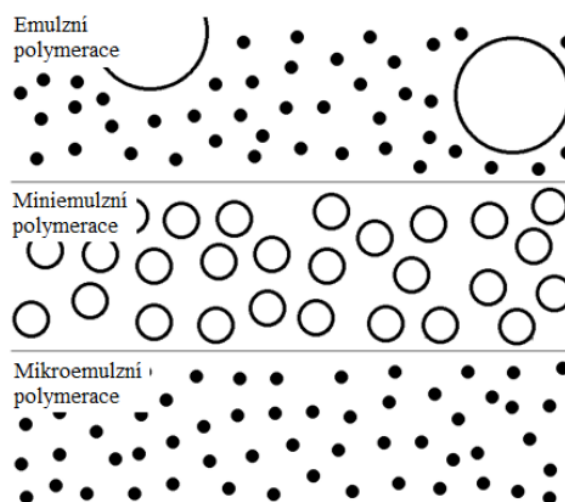
Kromě klasické emulzní polymerace, která bývá často označována za makroemulzní polymeraci, existují ještě další typy emulzních polymerací, jako např. polymerace mikroemulzní a miniemulzní a méně častá polymerace inverzní a disperzní [13]. Rozdíl mezi jednotlivými druhy spočívá v různém způsobu nukleace částic, mechanismu růstu částic a kinetice. Na Obrázku 7 lze vidět rozdílnou velikost částic monomerů u jednotlivých typů emulzní polymerace [11].

U běžné emulzní polymerace převažují mechanismy micelární a homogenní nukleace. Monomerní kapky ve znatelném rozsahu nepřispívají k nukleaci díky jejich velmi malému specifickému povrchu [9,11].

Při miniemulzní polymeraci nejprve dochází k dispergaci monomeru ve vodě pomocí intenzivního mechanického míchání nebo homogenizací za použití smíšeného emulgátoru

složeného z klasického emulgátoru a ve vodě nerozpustného kostabilizátoru (hexadekan nebo cetylalkohol). Vzniklé monomerní kapičky submikronové velikosti (50–500 nm) jsou stabilizovány pomocí kostabilizátoru. Díky vysoké koncentraci monomerních kapiček a nepřítomnosti micel se právě monomerní kapičky stávají místem nukleace. Kostabilizátory slouží nejen ke stabilizaci emulze, ale také brání koalescenci částic a potlačují difúzi monomeru z menších monomerních kapek do větších monomerních kapek. K této difúzi dochází z důvodu tzv. Ostwaldova Ripening efektu [20].

Dalším typem emulzní polymerace je polymerace mikroemulzní, pro kterou jsou na rozdíl od typicky mléčně bílých emulzí charakteristické transparentní nebo průsvitné produkty. Vyskytující se velmi drobné kapičky (1–10 nm), které jsou termodynamicky stabilní a mají mezi organickou a vodnou fází extrémně velkou mezifázovou plochu. Nejvíce používaným stabilizačním systémem je kombinace aniontového surfaktantu (dodecylsírán sodný (SDS)) s kostabilizátorem (1-pentanol). Začleněním amfifilního kostabilizátoru do vrstvy SDS adsorbované kolem kapky dojde k snížení elektrostatického odporu mezi dvěma aniontovými molekulami SDS, čímž je minimalizováno mezifázové napětí organické a vodné fáze. Tímto druhem polymerace vznikají částice, které obsahují pouze několik polymerních řetězců. Výsledkem je tedy vznik polymerů s velmi vysokou molekulovou hmotností ( $10^6$ – $10^7$  g.mol<sup>-1</sup>), které nelze dosáhnout klasickou ani miniemulzní polymerací [17].



**Obrázek 7** Rozdílné velikosti částic monomerů u jednotlivých typů emulzní polymerace.

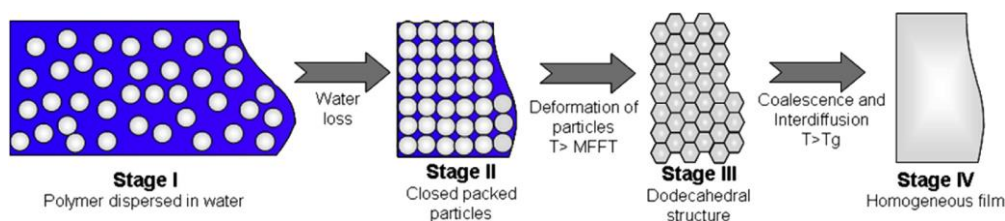
## 1.1.2 Mechanismus tvorby latexových filmů

Tvorba filmu je proces, ve kterém dochází k přeměně mokrého latexového filmu, aplikovaného na daný materiál, do formy pevného polymerního filmu za současného odpaření vody [17].

Latexy mohou tvořit film mechanismem čistě fyzikálním nebo fyzikálně chemickým.

### 1.1.2.1 Fyzikální mechanismus

Fyzikální mechanismus tvorby filmu zahrnuje tři hlavní procesy: odpařování vody a uspořádávání částic; deformaci částic a inter-difuzi polymerů přes hranici částice-částice (Obrázek 8) [21].



Obrázek 8 Schéma tvorby filmů z vodných disperzí [22].

- Fáze I. - Odpařování vody a koncentrace částic: Po aplikaci nátěru na podklad dochází nejprve k odpařování velkého množství vody konstantní rychlostí a ke koncentraci a uspořádání pevných polymerních částic latexu. Tato fáze je ze všech tří fází nejdelší [23].
- Fáze II. - Deformace latexových částic: Druhá fáze začíná po odpaření tzv. kritického množství vody, při němž dochází k pravidelnosti v uspořádání částic a k jejich vzájemnému kontaktu. Dále dochází k odpařování vody z intersticiálních míst, které probíhá oproti první fázi sníženou rychlostí. Nastává deformace latexových částic [23,24].
- Fáze III. - Inter-difuze polymerních řetězců: Tato fáze začíná ve chvíli, kdy je film makroskopicky suchý [24]. Často je nazývána jako fáze koalescence částic [25]. Polymerní částice nadále splývají, přičemž dochází k inter-difuzi polymerních řetězců mezi jednotlivými částicemi. Mezery mezi částicemi se zmenšují a postupně naprosto zmizí [24].

Existuje mnoho teorií o mechanismu tvorby latexového filmu. Ta nejstarší byla navržena Dillonem a kol [26]. Tito autoři došli k závěru, že k deformaci částic dochází

v suchém stavu, po odpaření veškeré vody. Navrhli mechanismus tzv. suchého slinování, při kterém je polymer vystaven viskóznímu toku řízenému tendencí ke snížení povrchové energie. Další mechanismu navržený Brownem [27] se zakládá na výskytu kapilárních sil v důsledku přítomnosti intersticiální vody. Vanderhoff a kol. [28] navrhli mechanismus mokrého slinování, při kterém je splnutí částic výsledkem mezipovrchového napětí polymeru/vody. Sheetz [29] tvrdil, že kapilární síly iniciují koalescenci a že následující splnutí je důsledkem zhutňování svrchních vrstev během dalšího odpařování vody. Kendall a Padget [30] zase navrhli model elastické deformace částic.

Patrné však je, že během tvorby filmu musí polymerní částice překonat vzájemné odpuzování. Velmi často mohou tvorbě filmu bránit např. emulgátory a stabilizátory používané během samotné emulzní polymerace. Nastávají zde dva navzájem si odporující procesy, jelikož naopak během syntézy latexu je velkou snahou vytvořit co nejstabilnější disperzi částic, tedy zabránit koagulaci částic a zajistit jejich deflokulaci [21].

### **1.1.2.2 Fyzikálně chemický mechanismus**

Hlavní nevýhodou klasických vodou ředitelných disperzí, např. akrylových, je jejich nízká odolnost vůči rozpouštědlům, povrchová lepivost při vysoké teplotě a naopak křehkost při nízké teplotě, způsobená jejich termoplastickou povahou. Tyto nevýhody lze překonat pomocí zavedení různých metod sesítní [31].

Základní dělení těchto metod je na sesítní před-koalescenční (vnitřní) a po-koalescenční (vnější) [4]. Principem fyzikálně chemického mechanismu je vytvoření filmu v důsledku chemické reakce (sesítní) za současného působení fyzikálních faktorů (odpaření vody).

#### ***1.1.2.2.1 Vnitřní sesítní (před-koalescenční)***

Výrazem vnitřně sesítné latexy se rozumí latexy, které se připravují emulzní polymerací monomerů, jako jsou monoakryláty, monomethakryláty nebo styren v kombinaci s di- nebo poly- funkčními monomery (např. dimethakryláty nebo divinylbenzen), které způsobují určitý stupeň sesítní uvnitř jednotlivých latexových částic [32]. Také je možné zavést do násady monomerů, které budou polymerovány, komonomery nesoucí včetně násobných vazeb dále navzájem reaktivní skupiny schopné zreagovat za vzniku kovalentního spoje mezi polymerními řetězci [4]. Síťovací reakce v tomto případě probíhá před samotnou koalescencí částic [32].

Jako před-koalescenční síťovací činidla se používají: 1,3-butylenglykoldimethakrylát (1,3-BGDMA), ethylenglykoldimethakrylát (EGDMA) nebo allylmethakrylát (AMA) [4].

#### **1.1.2.2 Vnější sesítění (po-koalescenční)**

Po-koalescenčně sesítěné latexy jsou latexy, jež mají ve své struktuře zabudovány reaktivní skupiny, např. hydroxylové skupiny, keto skupiny atd. a jsou sesítěny během tvorby filmu pomocí síťujícího činidla přimíchaného do polymerní disperze. V tomto případě se nejedná o kopolymeraci síťujícího činidla. Po-koalescenční sesítění je často označováno jako mezičásticové sesítění. Existuje mnoho kombinací reaktivních skupin obsažených v polymerních disperzích a skupin v síťujících činidlech, které spolu vzájemně reagují [32].

Příklady kombinací jsou acetoacetát-aldehyd, acetoacetát-amin, amin-aldehyd, amin-anhydrid, amin-isokyanát, amin-epoxid, aldehyd-hydrazid, kyselina-epoxid, kyselina-karbodiimid, kyselina-anhydrid, kyselina-aziridin, kyselina-chlormethylester, kyselina-chlormethylamin, epoxid-merkaptan, izokyanát-alkohol a mnoho dalších.

### **1.1.3 Samosíťující latexy využívající keto-hydrazidové po-koalescenční síťování**

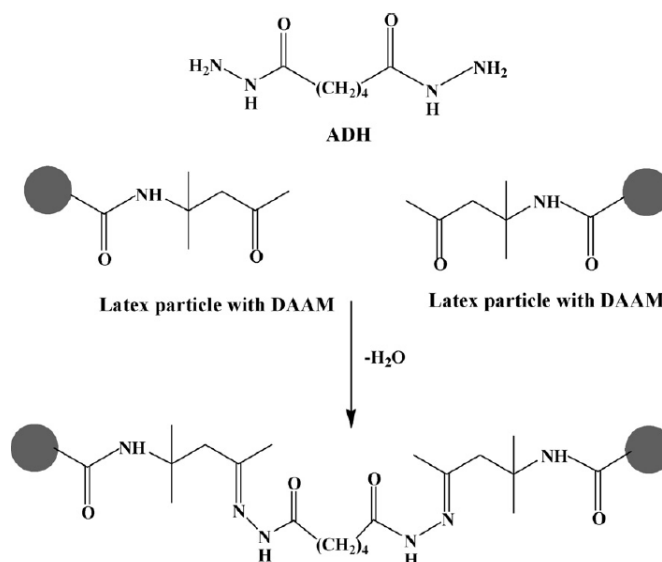
V poslední době jsou z oblasti vodných polymerních disperzí velice používány samosíťující latexy na bázi diacetonakrylamidu (DAAM) a dihydrazidu kyseliny adipové (ADH) [33]. Mechanismus keto-hydrazidového po-koalescenčního síťování je založen na reakci karbonylové skupiny, která je součástí polymerních latexových částic, a diaminu rozpuštěného ve vodné fázi latexu (Obrázek 9) [34].

Jako nejběžnější diamin je používán dihydrazid, konkrétně dihydrazid kyseliny adipové (ADH). ADH je téměř netoxická látka, bez zápachu a rozpustná ve vodě. Těmito vlastnostmi se řadí mezi organické materiály šetrné k životnímu prostředí a zároveň bezpečné. Jako monomer poskytující karbonylovou skupinu, vyskytující se na povrchu částic latexu, je nejvíce používán diacetonakrylamid (DAAM), který je během emulzní polymerace polymerován s ostatními monomery [35].

Keto-hydrazidová síťovací reakce je kyselé katalyzována, tudíž probíhá významnou rychlostí až po vytěkání alkalizačních činidel, např. amoniaku nebo aminů. Zároveň se jedná o reakci dehydratační, jejíž rovnováha je posunuta směrem k výsledným produktům sesítění vlivem ztráty vody [36]. Po aplikaci latexu na daný substrát tedy dochází po vytěkání alkalizačního činidla a odpaření vody k tvorbě filmu a zároveň k sesítění (reakci karbonylových skupin se skupinami hydrazidovými) [35].

Velkou výhodou tohoto samosíťujícího systému je rychlé sesítnění již při pokojové teplotě a bez nutnosti přidávání dalšího síťovadla [37]. Další výhodou keto-hydrazidového systému je zvýšení adheze k substrátu, např. pomocí vodíkových vazeb [38].

Nejvíce používaným poměrem síťujících hydrazidových skupin ku množství karbonylových skupin obsažených v kopolymeru je poměr 0,5:1,5 [39]. Jak již bylo řečeno, keto-hydrazidová síťovací reakce je kyselé katalyzovaná, proto je pro zajištění stability latexu během skladování důležité, aby pH latexu dosahovalo hodnoty alkalické (pH 8–9). Úprava pH se nejčastěji provádí přidávkem vodného roztoku amoniaku. Během skladování je nutné dát pozor, aby nedošlo k vytěkání alkalizačního činidla a k poklesu pH pod 6,5 při kterém je zvýšené riziko koagulace systému [40].



**Obrázek 9** Schéma popisující princip keto-hydrazidového síťování [35].

Nositeli karbonylové skupiny mohou být místo DAAM také např. akrolein, formylstyren nebo vinylalkylketony se 4–7 atomy uhlíku (vinylmethylketon, vinylethylketon nebo vinylbutylketon), diacetonakrylát, acetonitrilakrylát, diacetonmethakrylát a další [39].

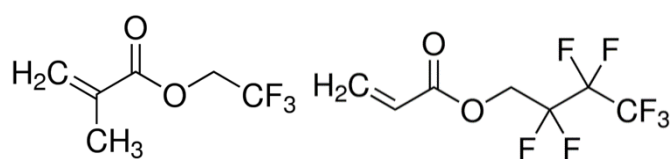
Jako síťovadlo lze kromě ADH použít např. karbohydrazid (CHz), dihydrazid kyseliny malonové (MDH), dihydrazid kyseliny jantarové (SDH), dihydrazid kyseliny glutarové (GDH), trihydrazid kyseliny citronové (CTH) nebo semikarbazidové pryskyřice (SX601 a SX602) [34].



### 1.1.4 Fluorované kopolymery

V posledních letech je velká pozornost upínána na fluorované polymery a kopolymery, především díky jejich vynikajícím vlastnostem [41]. Zavedení atomů fluoru do polymerní struktury nátěrů se považuje za ideální řešení v aplikacích vyžadujících chemickou odolnost (vůči kyselinám, zásadám, rozpouštědlům, uhlovodíkům), vysokou tepelnou stabilitu, nízké tření (tzn. odolnost proti abrazi) a vynikající odolnost vůči povětrnostním vlivům [42]. Jedinečná kombinace optických a elektrických vlastností, nízká dielektrická konstanta, nízký ztrátový faktor a nízká povrchová energie rovněž zvyšují zájem o použití fluorovaných polymerů, navzdory jejich vysoké ceně [43,44]. Dokonce i nízký obsah fluoru v polymerním materiálu vede k podstatnému zlepšení zmíněných vlastností.

Mezi fluorované monomery využívané při radikálové polymeraci patří fluorované methakryláty a fluorované akryláty [42]. Díky jejich dobré reaktivitě s běžnými monomery je syntéza výsledných fluorovaných kopolymerů značně jednodušší a ekonomičtější, než v případě fluorovaných homopolymerů nebo kopolymerů jiného typu. Fluorované (meth)akryláty lze dělit na fluorované alkyl(meth)akryláty nebo fluorované aryl(meth)akryláty [44]. Běžnými monomery pro výrobu fluorovaných kopolymerů jsou 2,2,2-trifluoethylmethakrylát (TFEMA) a 2,2,3,4,4,4-hexafluorbutylakrylát (HFBA). Jejich chemické vzorce jsou uvedeny na Obrázku 10. Mezi významné vlastnosti jejich kopolymerů patří hlavně nízká povrchová energie, nízký koeficient tření a silná odolnost vůči běžným rozpouštědlům [42,44].



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

Je všeobecně známo, že začlenění atomů fluoru do polymeru způsobí u výsledného materiálu snížení povrchové energie (resp. zvýšení kontaktního úhlu  $\theta$ ) [44]. Snížení povrchové energie má za následek snížení smáčivosti povrchu materiálu konvenčními kapalinami a tedy i nízké adhezivní vlastnosti. Z pohledu antimikrobiálních a hygienických vlastností povrchů hrají důležitou roli v počáteční přilnavosti a následném růstu bakterií právě drsnost povrchu a dále jeho povrchový potenciál, vodivost a především povrchová energie.

Tyto povrchové vlastnosti mohou nejen ovlivnit bakteriální adhezi, ale i následnou tvorbu biofilmu [45].

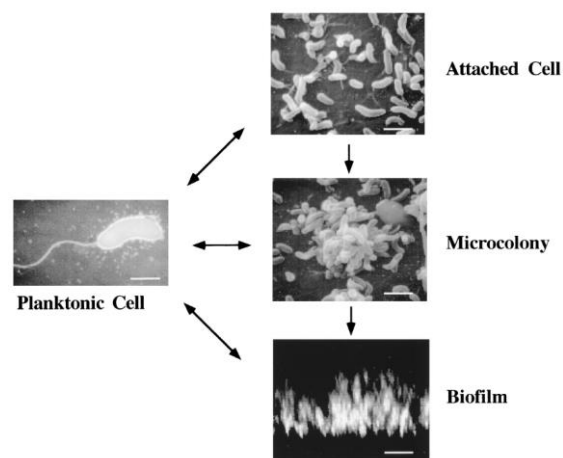
## 1.2 Mikroorganismy z hlediska hygienických nátěrů

Hlavní příčinou mnoha nemocí a úmrtí jsou infekce způsobené mikroorganismy. Rostoucí obavy z rezistencí mnoha bakteriálních kmenů a infekcí spojených s výskytem biofilmů vyzývají k vývoji nových biocidních prostředků [46].

V posledních letech se v globálním měřítku jako jedna z primárních složek v boji proti patogenům používají biocidní nátěry. Je však nutné vyřešit klíčové problémy a rozšířit tak využití biocidních nátěrů k ochraně předmětů a povrchů používaných v každodenním životě [47].

### 1.2.1 Planktonické organismy vs. biofilm

Po dlouhou dobu byly mikroorganismy popisovány jako planktonické, volně suspendované buňky. Van Leeuwenhoek [48] poprvé zmínil možnost přichycení a růstu mikroorganismů na daném povrchu ve formě souvislého filmu mikroorganismů (biofilmu) (Obrázek 11). Biofilm je tedy sdružení mikrobiálních buněk, ireverzibilně spojených s povrchem (nelze ho odstranit např. jemným opláchnutím vodou) a uzavřených v matrici převážně z polysacharidového materiálu. V matrici biofilmu lze kromě mikrobiálních buněk nalézt také v souvislosti s tím, kde biofilm vzniká, např. prachové částice, minerální krystaly, složky krve atd. [49].



**Obrázek 11** Mikroskopické zobrazení tvorby biofilmu [50].

Při tvorbě biofilmu nejprve dochází k reverzibilní vazbě mikroorganismů k povrchu. Následně začnou mikroorganismy vylučovat vazebné molekuly ve formě adhezních proteinů, které zajistí ireverzibilní připojení na substrát. Po ireverzibilní vazbě dochází k proliferaci a tvorbě kolonií mikroorganismů uvnitř peptidoglykanového obalu. Všechny tyto kroky vedou k rozvoji zralého biofilmu [51].

Biofilmy se mohou tvořit na širokém spektru povrchů, jako jsou živé tkáně, nemocniční zařízení, potrubní systémy na pitnou i průmyslovou vodu nebo přírodní vodní systémy [49]. Prevence tvorby biofilmů a adheze mikroorganismů na površích různých materiálů se stává hlavním tématem nejen v oboru lékařství, ale v celé společnosti. Je vyvíjeno mnoho možností úprav povrchů a materiálů nejen na bázi syntetické, ale i přírodní. Tyto úpravy různými způsoby brání vzniku biofilmu a zabraňují tak i vzniku např. nozokomiálních (nemocničních) infekcí [52].

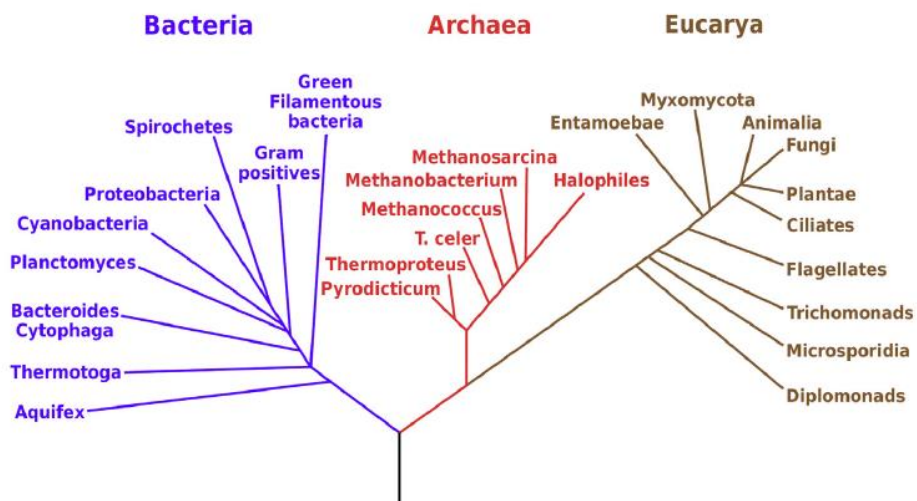
K dosažení antimikrobiální účinnosti nátěrových hmot se využívá různých postupů, jako např. přidavek antiadhezivních složek, kontrolované uvolňování biocidu nebo povrchově aktivní systém, kde je antimikrobiální složka zabudovaná v matrici a neuvolňuje se do okolí [47].

### **1.2.2 Dělení mikroorganismů**

Mikroorganismus je široký termín používaný pro bakterie, kvasinky, houby a v některých definicích i viry. Klasifikace mikroorganismů je rozsáhlá a zahrnuje nejen mikroorganismy schopné replikace a množení mimo hostitele, ale také ty, jež k přežití hostitele potřebují. Jejich velikost se může pohybovat od méně než 100 nm po 1 mm [53].

Studiem všech mikroorganismů se původně zabýval obor zvaný mikrobiologie. Z metodických důvodů a především kvůli značné fylogenetické rozdílnosti mikroorganismů se postupně mikrobiologie rozdělila na obory virologie (věda o virech, viroidech a virusoidech), bakteriologie (věda o bakteriích a archeích) a mykologie (zabývající se kvasinkami a některými vláknitými mikroskopickými houbami) [54].

Jednotlivé mikroorganismy mohou být klasifikovány z mnoha hledisek. S vývojem technik zkoumajících buňky a jejich DNA však došlo k objevení významu rRNA malých ribozomových jednotek pro studium evoluce organismů. Na základě podobností a rozdílností v sekvencích rRNA byly organismy rozděleny do tří domén (bakterie, archea a eukarya) a vznikl tzv. fylogenetický strom (Obrázek 12) [53].



Obrázek 12 Fylogenetický strom [54].

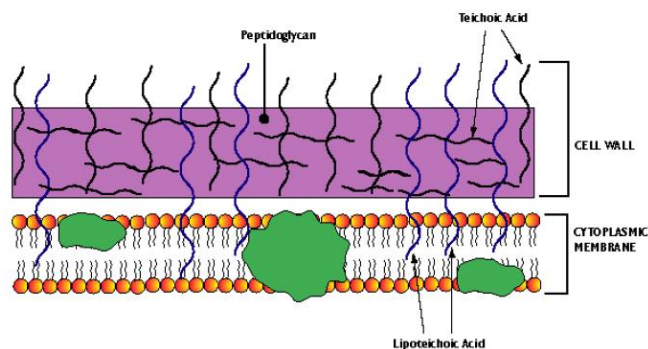
- Doména bakterií: Bakterie jsou jednobuněčné organismy vyznačující se prokaryotickým typem buněk. Mají (s výjimkou mykoplazmat) buněčnou stěnu, jejímž základem je peptidoglykan neboli murein. Geny bakterií neobsahují introny a jejich značná část je organizována do transkripčních jednotek typu operonů. Rozmnožování bakterií je nepohlavní.
- Doména archeí: Archea jsou stejně jako bakterie jednobuněčné organismy s prokaryotickým typem buněk. Na rozdíl od bakterií jejich buněčná stěna neobsahuje murein (výjimka rod *Thermoplasma*). Může však obsahovat pseudomurein nebo jiné složky. Jejich geny přepisované do tRNA a rRNA (nikoli strukturální geny) obsahují introny. Mechanismus sestřihu intronů je podobný jako u eukaryí. Značná část genů je však jako u bakterií organizována do transkripčních jednotek typu operonů. Rozmnožování je nepohlavní.
- Doména eukarií: Eukarya, jak již název napovídá, obsahují eukaryotický typ buněk. Jejich geny (strukturální, přepisované do tRNA a rRNA) jsou dvojího typu a to jak s introny, tak bez intronů. Rozmnožování může být jak nepohlavní (převážně u jednobuněčných), tak pohlavní (převážně u mnohobuněčných) [54].

### 1.2.2.1 Bakterie

V dnešní době na naší planetě existuje mnoho druhů bakterií, jež se vyvíjely a přizpůsobovaly v průběhu několika milionů let. Základní dělení bakterií je na bakterie s buněčnou stěnou a bez buněčné stěny. Bakterie s buněčnou stěnou lze dále dělit

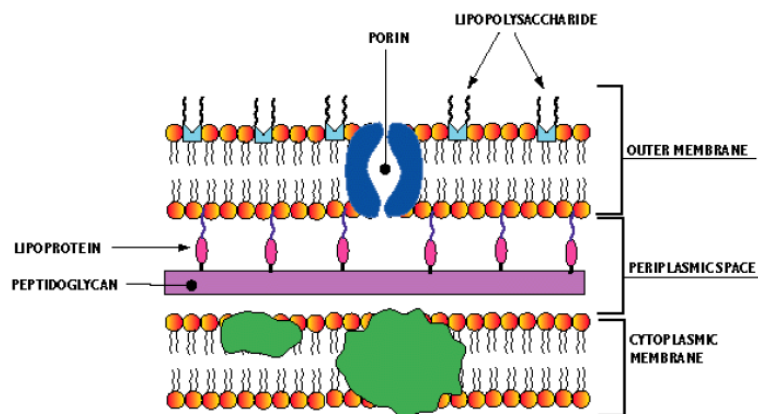
na grampozitivní a gramnegativní na základě schopnosti či neschopnosti jejich buněčné stěny k obarvení povrchu krystalovou violetí (tzv. Gramovo barvení) [55].

Gramnegativní bakterie s buněčnou stěnou (Obrázek 13) mají tvar koků, tyček, zakřivených tyček nebo spiril. Rozmnožují se binárním dělením, některé pučením nebo mnohonásobným dělením. Některé tvoří plodnice nebo myxospory. Jsou pohyblivé (klouzavý pohyb atd.) nebo nepohyblivé. Výživa je autotrofní (fotoautotrofní nebo chemoautotrofní) a heterotrofní (fotoheterotrofní a chemoheterotrofní). Jsou aerobní, anaerobní, fakultativně anaerobní a mikroaerofilní. Některé jsou intracelulárními parazity.



**Obrázek 13** Buněčná stěna gramnegativní bakterie [55].

Grampozitivní bakterie s buněčnou stěnou (Obrázek 14) mohou mít tvar koků, tyček nebo tvar vláknitý, který může být navíc nevětvený nebo větvcí se. Množí se příčným dělením. Některé tvoří klidové formy, a to endospory nebo spory na hýřkách. Jsou pouze chemoheterotrofní. Zahrnují skupiny obligátně anaerobní, fakultativně anaerobní a mikroaerofilní.



**Obrázek 14** Buněčná stěna grampozitivní bakterie [55].

V případě bakterií bez buněčné stěny jsou buňky těchto bakterií ohraničeny pouze cytoplazmatickou membránou. Jsou malých rozměrů (200 nm) a velmi pleomorfní, tvaru

koků nebo vláknité. Většina druhů vyžaduje k růstu cholesterol a vyšší karboxylové kyseliny. Vyskytují se jako saprofytické, parazitické i patogenní. Patří sem mykoplazmata [54].

Vedle komenzálních druhů bakterií (neškodných druhů) existuje mnoho druhů bakterií, které jsou pro člověka podmíněně patogenní nebo patogenní. Pro hodnocení bakteriocidních účinků nátěrových hmot jsou v mnoha výzkumech (např. Hewitt a kol. [56]; Krishnamoorthy a kol. [57]) používány bakteriální kmeny *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* a *Pseudomonas aeruginosa*.

#### **1.2.2.1.1 *Escherichia coli***

*E. coli* patří mezi gramnegativní fakultativně anaerobní tyčinky, které netvoří spory. Je to běžný komenzál tlustého střeva člověka a teplokrevných zvířat, a vyskytuje se tedy i ve výkalech. Jeho přítomnost ve vodách nebo potravinách je tedy jasným ukazatelem, že došlo ke znečištění fekáliemi.

Patogenita *E. coli* může vyvolat 2 typy onemocnění: extraintestinální (zejména močových cest, septická onemocnění, infekce ran, hnisavé procesy) a v intestinálním traktu infekce provázené průjmy (jen určité kmeny) [58,59].

#### **1.2.2.1.2 *Staphylococcus aureus***

*S. aureus* se řadí mezi grampozitivní koky, tzv. koaguláza-pozitivní. Biochemicky patří k nejaktivnějším bakteriálním druhům. Produkuje řadu komplexních látek buněčné stěny, tzv. exoenzymů a toxinů, z nichž mnohé se uplatňují jako faktory virulence.

*S. aureus* je patogenní pro všechny teplokrevné živočichy, tedy i pro člověka. Lidský organismus je vůči stafylokokové infekci poměrně značně odolný. K problémům zpravidla dochází při oslabení organismu nebo při infekci velkou dávkou virulentního kmene. Často je *S. aureus* spojován s nozokomiálními infekcemi [58]. Způsobuje anginu, hnisavé onemocnění kůže (trudovitost, furunkly), hnisání ran a hnisavé onemocnění poraněných kostí. Dostane-li se do potravin, produkuje tam enterotoxiny bílkovinné povahy, které mohou způsobit vážné až smrtelné otravy.

#### **1.2.2.1.3 *Pseudomonas aeruginosa***

*P. aeruginosa* patří mezi gramnegativní aerobní tyčinky bez kvasných schopností. Vyskytuje se v odpadních vodách, v půdě, ve stolici domácích zvířat i lidí. Především kolonizuje sliznice respiračního traktu a močových cest u hostitelů se sníženou obranyschopností. Často ji lze také nalézt v nemocničním prostředí, zvláště na jednotkách

intenzivní péče, resuscitačních odděleních, novorozeneckých odděleních, kde kontaminuje dýchací přístroje, nebulizátory a katetry. Je tedy častou příčinou nozokomiálních infekcí [59].

### 1.2.2.2 Mikroskopické vláknité houby – plísně

Jako plísně většinou bývají označovány mikroskopické vláknité houby, přesněji nazývané jako vláknité mikromycety. Jedná se o eukaryotní buňky s početnými membránovými systémy, s organely vázanými na membránu a s dobře definovanou buněčnou stěnou, složenou z velké části z polysacharidů a chitinu. Jsou složeny z větvených vláken, nazývaných hyfy, které rostou rozpínáním na konci a vytvářejí spleť hmoty, tzv. mycelium. Plísně se rozmnožují pomocí spor vytvářených nepohlavním dělením buňky nebo sexuální reprodukcí. Některé druhy vytvářejí v závislosti na podmínkách více než jeden typ spor [60,61].

Plísně patří mezi neoddělitelnou součást životního prostředí člověka. Jejich výskyt má pro lidstvo velmi pozitivní, ale také negativní přínos. Jako pozitivní se bere jejich vliv na produkci nejrůznějších typů a druhů potravin a organických látek (enzymy, kyseliny, vitaminy), včetně antibiotik (např. peniciliny, cefalosporiny atd.). Mezi negativní dopady působení plísní patří např. degradace dřeva a jiných surovin, potravin, krmiv, rozmanité choroby zemědělsky využívaných rostlin, ale také zvířat. Navíc plísně mohou mít nepříjemné zdravotní dopady na člověka, a to ve formě infekčních onemocnění, alergií nebo otrav, včetně znehodnocení potravin mykotoxiny [62].

Plísně lze dělit podle jejich morfologie a patogenního působení na:

- zygomycety
- hyalinní mikromycety
- pigmentované mikromycety (skupina Dematiaceae)
- dermatofyta

Pro hodnocení fungicidních účinků nátěrových hmot se používají především plísně, patřící do skupiny hyalinních mikromycet. Tento druh se vyznačuje hyalinními hyfami se septy. Žijí saprofytičky na rozkládající se organické hmotě. Uvolňují velké množství konidií, které se šíří vzduchem. Pro zdravé jedince nepředstavují žádnou hrozbu, ale jsou schopny vyvolat onemocnění u pacientů s oslabenou obranyschopností. Mohou vyvolávat nejen infekce, ale i alergické reakce u disponovaných jedinců. Některé kmeny také produkují mykotoxiny, jejichž požití vede k otravám [61].

#### **1.2.2.2.1 Rod *Penicillium***

Rod *Penicillium* je hojně rozšířený a vyskytuje se v půdách, organických hmotách, rostlinách a potravinách. Tento rod tvoří velmi pestře a rozmanitě pigmentované kolonie, jejichž růst je rychlý. Pod mikroskopem můžeme vidět vidlicovitě větvené konidiofory, na jejichž koncích vznikají řetízky konidií. Odtud také pochází jejich název česky překládaný jako štětičkovec. Penicilia dovedou tvořit mykotoxiny, a to i některé kmeny užívané v potravinářství (např. při nevhodném skladování zralých sýrů). Co se týče patogenity, tak ta je velmi nízká. Jediným, pro člověka prokazatelně patogenním druhem, je *Penicillium marneffei* způsobující penicilliózu, onemocnění endemické v jihovýchodní Asii a Číně. Kromě tohoto druhu jsou podezřelé na vzniku lidských nemocí i některé další druhy, zejména *Penicillium chrysogenum* a *Penicillium expansum*. Jedná se o velmi ojedinělé případy povrchových mykóz a onychomykóz, keratitid, otitid, ale také o závažnější onemocnění (plicní infekce či endokarditidy) imunokompromitovaných lidí. Vzhledem k všudypřítomnosti konidií těchto mikromycet je však velmi obtížné posoudit míru účasti penicilia na infekčním procesu [61,63].

#### **1.2.2.2.2 Rod *Aspergillus***

Rod *Aspergillus* převážně zahrnuje velmi rychle rostoucí mikromycety (od 3 do 5 dnů) s velmi pestře pigmentovanými koloniemi (různé odstíny žluté, žlutozelené, zelenomodré, hnědé až černošedé). Pod mikroskopem lze pozorovat septované hyfy s dvojitě konturovanou stěnou a kulovitě zakončené konidiofory, na jejichž zakončení nasedají výběžky (fialidy) nesoucí řetízky různě pigmentovaných konidií. Celek připomíná kropící konev a právě odtud pochází jejich český botanický název aspergilů kropidlák. Plísňe rodu *Aspergillus* se běžně vyskytují v prostředí. Jedná se o oportunní patogeny, které mohou u pacientů s oslabenou imunitou (např. po transplantaci kostní dřeně) vyvolat onemocnění, aspergilózu. Zdraví jedinci s dobře fungující imunitou se aspergilové infekce obávat nemusí. Z dalších onemocnění, ale již neinfekčních, mohou být aspergily příčinou alergických plicních stavů a mykotoxikóz. V současnosti je známo přes 200 druhů těchto plísní, z nichž cca 20 prokazatelně vyvolává infekce u člověka. Původcem většiny aspergilóz je *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* [61,63].



### 1.2.3 Antimikrobiální látky

Antimikrobiální látky jsou látky se specificky nepříznivým účinkem na mikroorganismy. Tyto látky mohou mikroorganismy buď usmrcovat, nebo zastavovat jejich množení. Pokud tyto látky působí na bakterie, nazýváme je jako látky bakteriocidní nebo bakteriostatické, pokud jejich účinek působí na plísně a kvasinky, jedná se o látky fungicidní nebo fungistatické.

Bakteriocidní látky jsou látky, které usmrcují mikrobiální buňku a působí ireverzibilně a rychle. Jejich účinek se dostavuje rychle, obvykle již do 24 hodin.

Bakteriostatické látky jsou látky, které pouze reverzibilně zastavují růst a množení mikrobů. Jejich efekt bývá patrný až za 3–4 dny.

Mechanismy účinků antimikrobiálních látek mohou být následující:

- Inhibice syntézy buněčné stěny (bakteriocidní)
- Inhibice syntézy nukleových kyselin (bakteriocidní)
- Poškození buněčné membrány (bakteriocidní)
- Inhibice proteosyntézy
- Působení antimetabolitů (většinou bakteriostatické) [64]

#### 1.2.3.1 Antibiotika

Mezi antimikrobiální látky typu antibiotik patří mnoho druhů, jako např. aminoglykosidy, chinolony, peniciliny, glykopeptidy, tetracykliny, rifamiciny atd. Tyto druhy působí proti mikrobům různými mechanismy. Aminoglykosidy (př. gentamycin, tobramycin) inhibují syntézu proteinů vazbou na 30S ribozomální podjednotky bakterií, chinolony (př. ciproflaxin, norfloxacin) inhibují replikaci a transkripci DNA, peniciliny (př. ampicilin) a glykopeptidy (př. vankomycin) zase enzymatickou inhibicí nebo vazbou na aminokyseliny narušují syntézu peptidoglykanů buněčné stěny. Tetracykliny (př. minocyklin, tetracyklin) inhibují syntézu proteinů a rifamiciny (př. rifampin) vazbou na RNA polymerázu inhibují transkripci [47]. Nevýhodami jejich používání v nátěrových hmotách je riziko vzniku rezistence, krátkodobá antimikrobiální ochrana, omezené spektrum působení a/nebo vysoká toxicita [65].

### 1.2.3.2 Antimikrobiální peptidy (AMPs)

Je známo přes 2000 peptidů jak typu kationového, tak anionového. Za zmínku stojí například magainin nebo nisin [47]. Jedná se o přirozeně se vyskytující molekuly vylučované mnoha živými organismy (mikroorganismy, rostlinami, hmyzem, rybami, obojživelníky a savci) k ochraně před jejich napadením. Tyto peptidy pronikají přes buněčnou membránu a napadají patogenní mikroorganismy (bakterie a plísně) [52]. Princip jejich antimikrobiálního působení závisí na typu peptidu. Zahrnuje např. tvorbu transmembránových pórů nebo několik mechanismů inhibice metabolismu [47]. Současný výzkum je zaměřen na zkoumání těchto peptidů a nalezení způsobu jejich přenesení do antibakteriálních nátěrů tak, aby byly stále aktivní [65].

### 1.2.3.3 Enzymy

Enzymy jsou proteiny s biokatalytickou aktivitou, tzn. se schopností snižovat aktivační energie chemických reakcí. Enzymy mohou být účinnou ochranou před tvorbou biofilmů. Díky jejich běžnému výskytu v přírodě mají mnoho výhod, jako je nízká toxicita a snadná odbouratelnost. Další výhodou je jejich zavedení do nátěrů ve stabilní formě. Imobilizované enzymy použitelné do antimikrobiálních nátěrů zabraňují tvorbě biofilmu na povrchu materiálů různými mechanismy. Mohou například poškodit proteiny nebo glykoproteiny používané mikroorganismy k uchycení na daný povrch nebo narušit rozmnožování již uchycených mikroorganismů.

Antimikrobiální enzymy mohou být navázány buď na pevný substrát kovalentně, nebo mohou být zabudovány přímo do polymerní matrice sloužící k výrobě hygienických nátěrů. Princip imobilizace různých typů enzymů, jako je trypsin, chymotrypsin aj. je složitý. Důležité je zachování aktivity enzymů po imobilizaci tak, aby nedošlo k pozměnění v jejich aktivním místě [52].

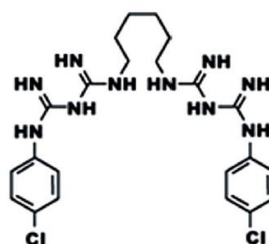
### 1.2.3.4 Kationtové organické sloučeniny

Do této skupiny lze zařadit kvartérní amonné sloučeniny (QACs), chlorhexidin, oktenidin, chitosan a kationové tenzidy. Tyto sloučeniny jsou velmi slibnými antimikrobiálními látkami, u nichž je potenciál ke vzniku bakteriálních rezistencí nízký.

- Kvartérní amonné sloučeniny (QACs) patří mezi nejužitečnější antiseptika a desinfekční prostředky [66]. Jedná se o pozitivně nabitě ionty struktury  $NR_4^+$ , kde R jsou uhlovodíkové zbytky navázané na pozitivně nabitý atom dusíku. Kvartérní

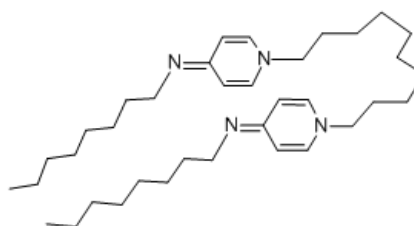
dušík může být součástí aromatického nebo alifatického cyklu [47]. Bakteriocidní účinek kladně nabitých QACs je připisován jejich elektrostatické interakci s negativně nabitými fosfolipidy v cytoplazmatické membráně bakterií, hub a dalších mikroorganismů. Touto interakcí dochází k deformaci membrány vedoucí k lýze protoplastu osmotickým namáháním. Aplikace těchto látek je však díky jejich cytotoxicitě omezená [45].

- Chlorhexidin (Obrázek 15) je organická sůl patřící do skupiny bisbiguanidu. Disponuje rozsáhlou antimikrobiální aktivitou účinnou proti G<sup>+</sup> i G<sup>-</sup> bakteriím a plísním a navíc má nízkou toxicitu [67,68]. V závislosti na použité koncentraci může působit jak bakteriostaticky, tak bakteriocidně. V nižších koncentracích nejprve narušuje osmotickou rovnováhu buněčné stěny. Jakmile je buněčná stěna narušena, tak proniká dále a poškozuje i vnitřní (cytoplazmatickou) membránu. Následně dochází k úniku cytoplazmy a nekróze buňky. Ve vyšších koncentracích způsobuje sražení a ztuhnutí cytoplazmy. Další vynikající vlastností chlorhexidinu je jeho schopnost oslabovat adhezenci mikroorganismů k podkladovému povrchu a bránit tak tvorbě a růstu biofilmu [69].



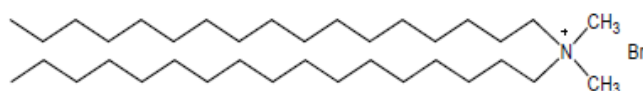
**Obrázek 15** Molekula chlorhexidinu [69].

- Oktenidin (Obrázek 16) působí na podobném principu jako QACs. Výhodou oproti QACs je jeho široké spektrum působení proti G<sup>+</sup> i G<sup>-</sup> bakteriím a plísním. Oktenidin obsahuje ve své struktuře 2 aktivní kationová centra, která se díky své vzdálenosti (mezi kladnými centry je 10 -CH<sub>2</sub>- jednotek) neovlivňují. Díky své ne-cytotoxicitě je používán v mnoha aplikacích [70].

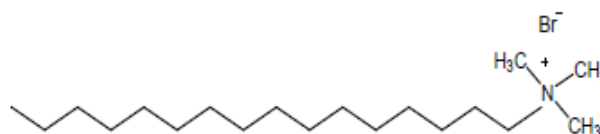


**Obrázek 16** Molekula oktenidinu [71].

- Principem působení kationtových tenzidů je změna potenciálu povrchu buňky z negativního na pozitivní, který vede ke smrti mikroorganismu [47,72]. Jako kationové antimikrobiální tenzidy jsou využívány např. dioktadecyldimethylamonium bromid (DODAB) znázorněný na Obrázku 17 a hexadecyltrimethylamonium bromid (CTAB) na Obrázku 18.

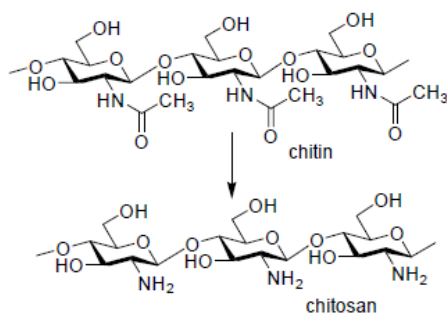


**Obrázek 17**Molekula dioktadecyldimethylamonium bromidu [66].



**Obrázek 18**Molekula hexadecyltrimethylamonium bromidu [66].

- Chitosan (poly-D-glukosamin) (Obrázek 19) se získává alkalickou deacetylací chitinu, který se nachází v exoskeletu hmyzu a mořských bezobratlých živočichů nebo také v buněčných stěnách některých hub. Chitosan je znám díky svým unikátním vlastnostem, jako je biokompatibilita, biodegradabilita na neškodné produkty, netoxičita, fyziologická inertnost, pozoruhodná afinita k proteinům a hemostatické, antimikrobiální a fungistatické, protinádorové a anticholesterolemické vlastnosti [45]. Chitosan působí antimikrobiálně jak proti G<sup>+</sup> bakteriím, tak i proti G<sup>-</sup> bakteriím a houbám (plísně, kvasinky). Princip jeho působení není úplně znám, ale předpokládá se, že kladně nabitě aminoskupiny glukosaminových jednotek interagují s negativně nabitými komponentami mikrobiálních buněčných membrán, čímž mění jejich propustnost a způsobují únik intercelulárního obsahu vedoucího k rozpadu buňky. Další možností antimikrobiálního působení je penetrace nízkomolekulárního chitosanu do buňky, kde se váže na DNA a způsobuje částečnou inhibici RNA a proteinové syntézy. Chitosan rovněž chelatuje s kovy potřebnými pro růst mikroorganismů. Antimikrobiální aktivita chitosanu závisí na mnoha faktorech, např. na jeho molekulové hmotnosti, koncentraci nebo pH [73].

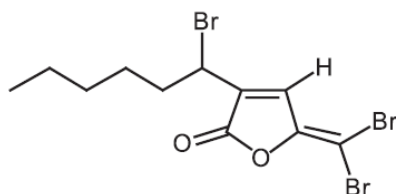


**Obrázek 19** Molekula chitinu a chitosanu [47].

### 1.2.3.5 Ne-kationtové organické sloučeniny

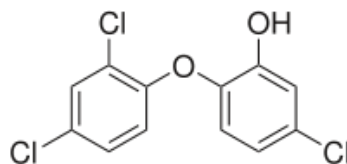
Mezi antimikrobiální látky patřící do této skupiny lze zařadit furanony a triclosan.

- Vývoj antimikrobiálních furanonů byl inspirován mořským prostředím, kde se mnoho mořských organismů samo brání proti tvorbě biofilmu produkcí specifických obranných chemických sloučenin. Jako příklad lze uvést červená řasa *Delisea pulchra* tvořící halogenové furanony, které se nacházejí na jejím povrchu a brání znečištění mořskými organismy. Byly syntetizovány různé analogy přírodních furanonů a zkoumány jejich účinky, které potvrdily antimikrobiální aktivitu proti řadě G<sup>+</sup> i G<sup>-</sup> bakterií. Testován byl např. syntetický 3-(1-bromohexyl)-5-(dibromomethylen) 2(5H)furanon (Obrázek 20) [74].



**Obrázek 20** Molekula 3-(1-bromohexyl)-5-(dibromomethylen)-2(5H)-furanonu [74].

- Triclosan (5-chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy)fenol) (Obrázek 21) v koncentracích od 0,2 do 2% účinkuje jako antimikrobiální látka. Má široké spektrum působení, které je většinou bakteriostatické. Více působí proti G<sup>+</sup> bakteriím než bakteriím G<sup>-</sup> [75]. Mechanismus jeho působení spočívá ve vazbě na bakteriální enzymy a deaktivaci syntézy mastných kyselin. Tato látka je však v některých zemích zakázána z důvodu její ekotoxicky [47].



**Obrázek 21** Molekula 5-chlor-2-(2,4-dichlorofenoxy)fenolu [76].

### 1.2.3.6 Anorganické sloučeniny

#### 1.2.3.6.1 Nanočástice (NP)

Velký potenciál těchto látek spočívá v boji proti multi-rezistentním mikroorganismům a biofilmu. Nejčastěji se jedná o kovy a oxidy kovů různého složení. Proto není překvapením, že působí odlišnými mechanismy. Na účinky antimikrobiálních nanočástic mají velký vliv jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je např. velikost, tvar nebo chemická modifikace, stejně jako jejich smísení v různých poměrech s jinými nanočásticemi [46]. Velkou výhodou těchto anorganických antimikrobiálních činidel, oproti činidlům organickým, je jejich vysoká odolnost vůči podmínkám zpracování [77]. Mezi významné antimikrobiální látky patřící do této skupiny lze zařadit nanočástice stříbra, oxidu titaničitého, oxidu zinečnatého, oxidu měďnatého a oxidu hořečnatého.

- Nanočástice stříbra (Ag-NP) jsou široce používané jako antimikrobiální činidla působící proti bakteriím, houbám i virům [78]. Mechanismus jejich působení není sice stále dobře znám, nicméně byla prokázána souvislost mezi velikostí Ag-NP a jejich antimikrobiálními účinky. Antimikrobiální účinky Ag-NP s malým průměrem jsou mnohem vyšší než u Ag-NP s průměrem větším. Nicméně stále zůstává k vyřešení několik zásadních otázek, jako je např. stanovení minimální inhibiční koncentrace, zda stříbro zabíjí biofilm nebo pouze planktonické buňky, vznik rezistencí mikroorganismů a v neposlední řadě účinky stříbra na člověka [46].
- Oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>) je již dlouhou dobu známé antimikrobiální činidlo působící proti G<sup>+</sup> i G<sup>-</sup> bakteriím. Jedná se o tzv. fotokatalytickou látku. Při ozáření TiO<sub>2</sub> UV světlem dochází ke vzniku kyslíkových radikálů (ROS), které poškozují membránu, DNA a mnoho dalších funkcí bakteriální buňky [79; 80]. TiO<sub>2</sub>-NP jsou v dnešní době používány v mnoha průmyslových odvětvích (nátěrové hmoty, lepidla, obaly, kosmetika atd.), a proto se současné výzkumy zaměřují i na jejich environmentální dopad a případnou možnou toxicitu [81].
- Širokospektrá antibakteriální aktivita nanočástic oxidu zinečnatého (ZnO-NP) úzce souvisí s jejich koncentrací a velikostí. Princip působení může být založen na generaci

ROS nebo také na adhezi uvolněných  $Zn^{2+}$  iontů na buněčnou membránu, které způsobují poškození buněčné stěny [82]. ZnO-NP jsou využívány nejen ve tkaninách, skle, ale i v nátěrových hmotách. S ohledem na jejich široké spektrum využití se v posledních letech výzkum zaměřil také na monitorování jejich toxických účinků a dopad na životní prostředí. Buffet a kol. [83] a Joško a kol. [84] ve své studii prokázali, že ZnO-NP jsou toxické pro vodní organismy. Z tohoto důvodu je významně snížena povolená koncentrace ZnO-NP v nátěrových hmotách, což je z hlediska formulací nátěrových hmot určitý omezující faktor.

- Antimikrobiální působení proti mnoha mikrobům bylo prokázáno také u nanočástic oxidu měďnatého (CuO-NP). Účinky působení CuO-NP jsou oproti Ag-NP nebo ZnO-NP horší a je tedy potřeba jejich vyšší koncentrace k dosažení stejných výsledků [85]. Velkou výhodou je však cena CuO-NP, která je ve srovnání s jinými NP nízká, a proto jich lze využít ve větším množství. Jejich antimikrobiální působení opět spočívá v porušení membrány a produkci ROS. I když jsou antimikrobiální účinky působení CuO-NP ve většině případů mnohem nižší než u jiných typů NP, existují některé výjimky. Např. *Bacillus subtilis* či *Bacillus anthracis* jsou mnohem citlivější na působení CuO-NP oproti např. Ag-NP [46].
- Nanočástice oxidu hořečnatého (MgO-NP) jsou důležitým materiálem používaným v mnoha oborech. Díky své charakteristické struktuře se vyznačují jedinečnými optickými, elektronickými, magnetickými a chemickými vlastnostmi. Využívá se jich např. jako katalyzátorů reakcí, k odstraňování toxického odpadu, jako supravodičů nebo jako antibakteriálních materiálů. Mezi jejich pozitiva patří také nízká cena, dostupnost a biokompatibilita [86].

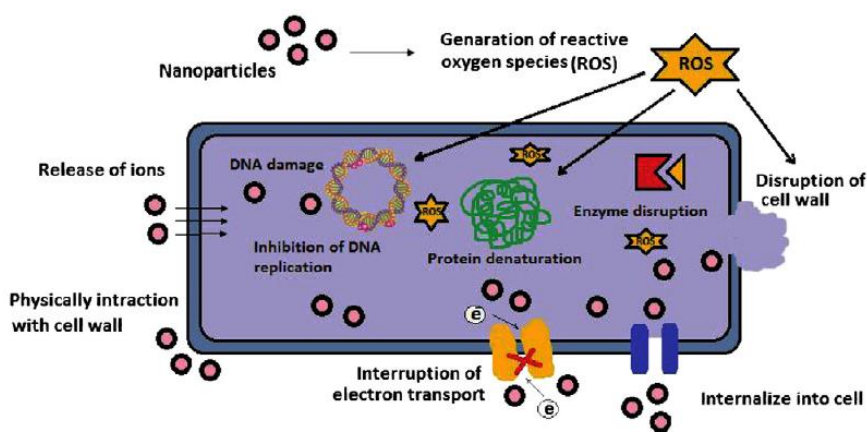
K výrobě MgO-NP se využívá několika metod, například: metoda sol-gel, hydrotermální metoda, mikroemulzní metoda atd. Morfologie a velikost NP může být řízena úpravou podmínek během jejich zpracování.

MgO-NP působí jak proti bakteriím ( $G^+$  i  $G^-$ ), sporám, tak i virům [77]. Jejich antimikrobiální aktivita úzce souvisí s jejich velikostí. Bylo zjištěno, že MgO-NP malých rozměrů mají antimikrobiální účinky proti  $G^+$  i  $G^-$  bakteriím, zatímco MgO-NP s větší velikostí mají účinek pouze proti  $G^-$  bakteriím. Ze studií Sundrarajana a kol. [87] lze vyčíst, že aktivita MgO-NP je celkově vyšší proti

G<sup>+</sup> bakteriím než G<sup>-</sup> bakteriím. Výsledné působení MgO-NP je nejen závislé na velikosti, ale také na jejich množství.

Velkou výhodou používání MgO-NP je jejich stabilita během zpracování i za náročných provozních podmínek, a také jejich nezávadnost nejen pro člověka, ale i pro životní prostředí. Mezi další dobré vlastnosti patří to, že disponují antimikrobiálními vlastnostmi bez nutnosti fotoaktivace (např. oproti TiO<sub>2</sub>-NP) [77].

Přesný mechanismus antimikrobiálního působení MgO-NP není stále dobře znám. Jsou však navrženy 3 možné mechanismy jejich působení: tvorba ROS (Obrázek 22), interakce NP s bakteriemi následovaná kompromitací buňky a alkalické působení NP. Antimikrobiálním účinkem MgO-NP založeném na tvorbě ROS (především ve formě superoxidového aniontu O<sub>2</sub><sup>-</sup>) se zabývali například Huang a kol. [88] a Yamamoto a kol. [89,90]. Zvětšením povrchu lze dosáhnout zvýšení koncentrace O<sub>2</sub><sup>-</sup> vedoucí k výsledné destrukci mikrobiální buňky (poškození DNA, denaturace bílkovin, narušení buněčné stěny). Druhým možným mechanismem antimikrobiálního působení MgO-NP se zabýval ve své práci např. Stoimenov a kol. [91], kde se popisuje, že smrt mikrobiální buňky je způsobena elektrostatickou interakcí mezi povrchem buňky a MgO-NP. O posledním mechanismu je zmíněno například v práci Yamamoto a kol. [92]. Ti předpokládají, že na povrchu MgO-NP dochází k absorpci vlhkosti a k tvorbě tenké vodní vrstvičky kolem NP o vysokém pH. Pokud tento povrch přijde do styku s mikrobenem, dojde díky vysokému pH k poškození membrány mikroba a následné smrti jeho buňky [77,93].

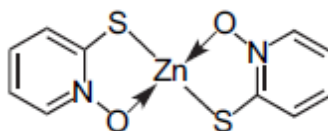


Obrázek 22 Schéma mechanismu působení nanočástic MgO [93].



### 1.2.3.6.2 *Pyrithion zinečnatý*

Pyrithion zinečnatý (Obráek 23), také znám jako Zinc Omadine, ZTP nebo bis(2-pyridylthio)zinc 1,1'-dioxide, je stále více a více používán v běžném životě. Jedná se o širokospektré antimikrobiální činidlo působící proti bakteriím, plísním a řasám. Kromě toho je ZTP také hojně využíván v kosmetice, např. jako klíčová složka v šampónech používaných proti lupům a seboreické dermatitidě. V posledních letech je také hojně využíván jako aditivum do antifoulingových barev pro ochranu lodí. Navzdory mnoha výhodám má také své nevýhody. Například při použití v šampónech může dojít k podráždění očí při kontaktu se ZTP. Další nevýhodou je jeho pomalá degradace po expozici UV zářením [94]. Mechanismus působení ZTP je založen na porušení buněčné membrány způsobující ztrátu integrity a související metabolické kontroly a depolarizaci membrány [95].



**Obráek 23** Molekula pyrithionu zinečnatého [94].

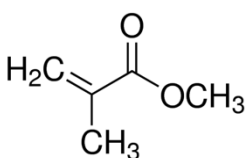
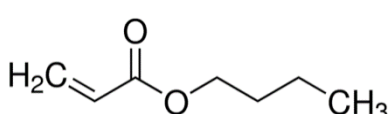
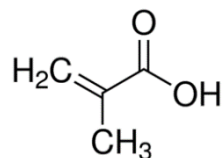
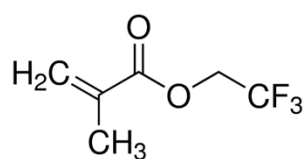
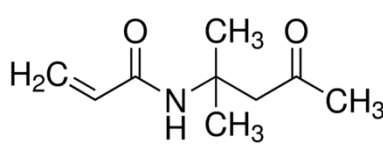
## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Seznam použitých chemikálií

#### 2.1.1 Monomery

K přípravě jednotlivých latexů byly použity monomery, jejichž 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		TCI Europe N.V.
Diacetonakrylamid	DAAM		TCI Europe N.V.

**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

### 2.1.2 Ostatní složky reakčního systému

#### Iniciátor:

- **Peroxodisíran amonný ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)**
- CAS číslo: 7727-54-0
- Obsah aktivní složky: 99,9 %
- Molární hmotnost: 228 g.mol<sup>-1</sup>
- Výrobce: Lach-Ner s.r.o.

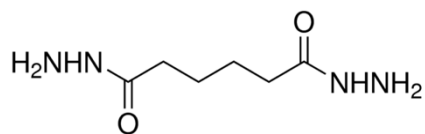
#### Emulgátor:

- **Disponil FES 993** (sodná sůl alkylarylpolyethylenglykolether sulfátu)
- CAS číslo: 68891-38-3
- anionaktivní tenzid
- Obsah aktivní složky: 29–31 %
- pH: 7–8,5
- Hustota: 1,1 g.cm<sup>-3</sup>
- Výrobce: BASF Inc.

#### Síťující činidlo:

- **Dihydrazid kyseliny adipové (ADH)**
- CAS číslo: 1071-93-8
- Molární hmotnost: 174,2 g.mol<sup>-1</sup>
- Bod tání: 176–185 °C
- Výrobce: TCI Europe N.V.

- Vzorec:

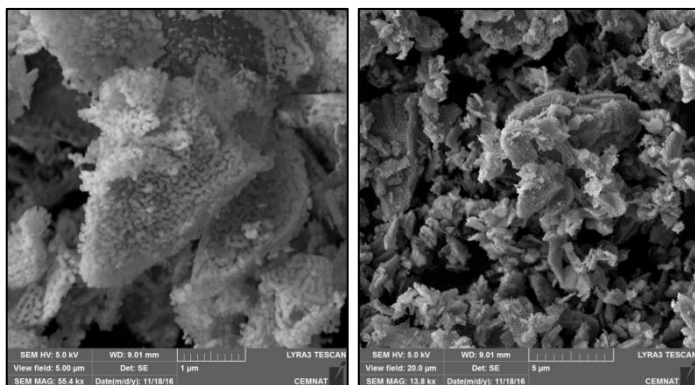


#### Voda:

- **Destilovaná voda (H<sub>2</sub>O)**
- pH: 4,78
- Vodivost: 16 μS
- Výrobce: Univerzita Pardubice

#### Nanočástice:

- **Oxid hořečnatý (MgO)**
- CAS číslo: 1309-48-4
- Typ: JR-NMg30
- Čistota: 99,9 %
- Velikost částic: 200 nm
- pH: 6–8
- Výrobce: Xuancheng Jingrui New Materials Co., Ltd

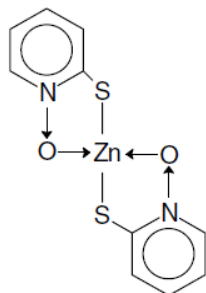


**Obrázek 24** Morfologie nanočástic MgO pomocí skenovacího elektronového mikroskopu při různém zvětšení.

#### Komerční antimikrobiální látka:

- **Zinc Omadine ZOE disperze**
- CAS číslo: 1258-1235
- Aktivní látka: pyrithion zinečnatý (ZnP)
- Obsah aktivní složky: 52–56 %

- Molární hmotnost: 317,7 g.mol<sup>-1</sup>
- Výrobce: LONZA (Arch Chemicals)
- Vzorec:



## 2.2 Postup syntézy latexů

Pomocí vícestupňové emulzní polymerace byly připraveny tři řady latexů lišící se obsahem TFEMA stavebních jednotek v emulzním polymeru, podle níže uvedené receptury a postupu. Složení polymeračního systému je uvedeno v Tabulkách 3–6. Sestavení použité aparatury je znázorněno na Obrázku 25.

### 2.2.1 Příprava latexů bez nanočástic MgO

Do reakční nádoby byla předložena destilovaná voda a emulgátor dle receptury uvedené v Tabulce 3. Bylo zapnuto míchadlo a přívod inertního plynu (N<sub>2</sub>) byl nastaven tak, aby vodním uzávěrem zpětného chladiče procházely bubliny. Reaktor byl temperován na 85 °C.

Do emulgační baňky byly předloženy monomery I (MMA, BA, KMA), určené pro syntézu Polymeru A, dále destilovaná voda a emulgátor Disponil FES 993. Mícháním byla vytvořena emulze monomerů. Po ustálení teploty v reakční nádobě na 85 °C a zhomogenizování emulze v emulgační baňce byl přidán do reakční nádoby i emulgační baňky iniciátor (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a za stálého míchání reakční směsi bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů. Doba přikapávání byla 60 minut. Po skončení přikapu byla udržována teplota reakční směsi na 85 °C po dobu 15 min.

Mezitím byla do emulgační baňky předložena emulze monomerů II, určených pro syntézu Polymeru B. Emulze byla připravena rozpuštěním monomeru DAAM v destilované vodě a následným přidáním monomerů (MMA, BA, KMA, případně i TFEMA), emulgátoru Disponil FES 993 a iniciátoru (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Po zhomogenizování emulze

v emulgační baňce a uběhnutí 15 minut bylo ihned spuštěno její přikapávání do reaktoru. Doba přikapávání byla opět 60 min.

Po skočení příkapu emulze monomerů II byla udržována teplota reakční směsi na 85 °C po dobu 120 minut. Vzniklý latex byl za neustálého míchání ochlazen v reakční nádobě pod inertní atmosférou na teplotu 25 °C, přefiltrován a uložen v PE lahvi.

### 2.2.2 Příprava latexů s nanočásticemi MgO

U přípravy latexů obsahujících nanočástice MgO byla nejprve připravena organická suspenze nanočástic MgO tak, že do Erlenmayerovy baňky byly předloženy monomery II (MMA, BA, případně i TFEMA) a prášek nanočástic (MgO). Tato směs byla pomocí dispergátoru SilentCrusher M (Heidolph, Německo) dispergována po dobu minimálně 30 minut, při otáčkách cca 20 000 rpm.

Po dobu dispergace monomerní suspenze MgO byla připravena reakční nádoba a emulze monomerů I, určených pro syntézu Polymeru A, stejným způsobem, jako u latexů bez nanooxidů MgO.

Během příkapu emulze monomerů I do reakční baňky byla Erlenmayerova baňka s organickou suspenzí MgO umístěna do ultrazvukové lázně na cca 1 hodinu. Po vyjmutí z lázně byla suspenze opět 10 minut dispergována pomocí dispergátoru při otáčkách 20 000 rpm a poté smíchána se zbylými složkami polymerního systému (emulgátor Disponil FES 993, KMA a vodný roztok DAAM) určenými pro přípravu emulze monomerů II. Výsledná emulze byla 3 minuty dispergována a poté byla přelita do emulgační baňky. Baňka byla nakonec vypláchnuta roztokem iniciátoru, který byl do emulgační baňky následně přidán také. Ihned bylo spuštěno přikapávání emulze do reaktoru po dobu 60 minut.

Po skočení příkapu emulze monomerů II byla udržována teplota reakční směsi na 85 °C po dobu 120 minut. Vzniklý latex byl za neustálého míchání ochlazen v reakční nádobě pod inertní atmosférou na teplotu 25 °C, přefiltrován a uložen v PE lahvi.

U připravených latexů bez i s nanočásticemi MgO byly stanoveny tyto vlastnosti:

- obsah koagulátu
- sušina
- pH
- viskozita

Z každého latexu byla následně 1/3 odlita do menší PE lahve. Zbylé 2/3 latexu byly zneutralizovány pomocí 10 % vodného roztoku amoniaku na pH 8,4–8,5. U těchto latexů byla opět změřena viskozita.

**Tabulka 3** Složení polymeračního systému.

<b>Násada do reaktoru</b>	<b>[g]</b>
Voda	27,5
Disponil FES 993	0,25
Roztok peroxodisíranu amonného –0,2 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> v 7,5 ml vody	7,7
<b>Emulze monomerů I</b>	<b>[g]</b>
Voda	40
Disponil FES 993	3,7
Monomery	50
Roztok peroxodisíranu amonného –0,2 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> v 7,5 ml vody	7,7
<b>Emulze monomerů II</b>	<b>[g]</b>
Voda	65
Disponil FES 993 IS	3,7
Monomery	50
Roztok peroxodisíranu amonného –0,2 g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> v 7,5 ml vody	7,7

**Tabulka 4** Hmotnostní zastoupení monomerů a nanočástic MgO pro přípravu 1. řady latexů neobsahující žádný podíl TFEMA v Polymeru B.

<b>Monomer</b>	<b>Polymer A [g]</b>	<b>Polymer B [g]</b>			
		<b>F0-0%</b>	<b>F0-0,5%</b>	<b>F0-1%</b>	<b>F0-2%</b>
MMA	21,5	19,5	19,5	19,5	19,5
BA	26,5	26,0	26,0	26,0	26,0
KMA	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TFEMA	-	-	-	-	-
DAAM	-	2,5	2,5	2,5	2,5
MgO	-	-	0,5	1,0	2,0
Odhad $T_g$ (°C) *	2,4	2,6	2,6	2,6	2,6

**Tabulka 5** Hmotnostní zastoupení monomerů a nanočástic MgO pro přípravu 2. řady latexů obsahující 20% podíl TFEMA v Polymeru B.

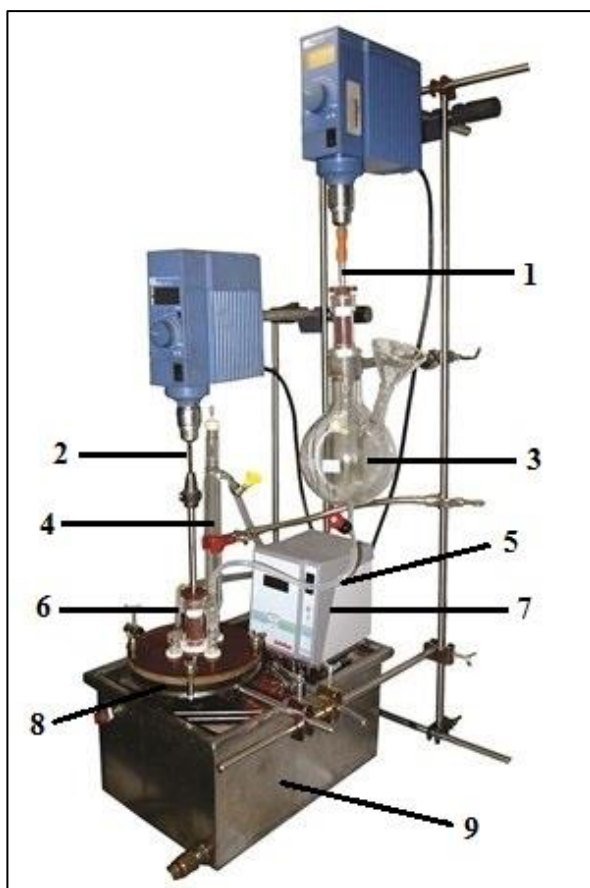
Monomer	Polymer A[g]	Polymer B [g]			
		F20-0%	F20-0,5%	F20-1%	F20-2%
MMA	21,5	11,0	11,0	11,0	11,0
BA	26,5	24,5	24,5	24,5	24,5
KMA	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TFEMA	-	10,0	10,0	10,0	10,0
DAAM	-	2,5	2,5	2,5	2,5
MgO	-	-	0,5	1,0	2,0
Odhad $T_g$ (°C) *	2,4	2,7	2,7	2,7	2,7

**Tabulka 6** Hmotnostní zastoupení monomerů a nanočástic MgO pro přípravu 3. řady latexů obsahující 40% podíl TFEMA v Polymeru B.

Monomer	Polymer A[g]	Polymer B [g]			
		F40-0%	F40-0,5%	F40-1%	F40-2%
MMA	21,5	2,5	2,5	2,5	2,5
BA	26,5	23,0	23,0	23,0	23,0
KMA	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TFEMA	-	20,0	20,0	20,0	20,0
DAAM	-	2,5	2,5	2,5	2,5
MgO	-	-	0,5	1,0	2,0
Odhad $T_g$ (°C) *	2,4	2,9	2,9	2,9	2,9

\* Odhad  $T_g$  byl zjištěn na základě výpočtu pomocí Foxovy rovnice za použití tabelovaných hodnot  $T_g$  homopolymerů použitých monomerů [96].





**Obrázek 25** Aparatura pro emulzní polymeraci: 1 – rychloběžné míchadlo, 2 – míchadlo, 3 – emulgační baňka, 4 – zpětný chladič, 5 – přívod monomerů, 6 – přívod inertního plynu (N<sub>2</sub>), 7 – termostat, 8 – polymerační reaktor, 9 – vodní lázeň

### 2.3 Příprava a hodnocení samosíťujících latexů

U všech latexů byly 2/3 vodné disperze zalkalizovány pomocí 10 % vodného roztoku amoniaku na pH 8,4–8,5. Následně bylo přidáno síťující činidlo ADH (dihydrazid kyseliny adipové) ve formě cca 10% vodného roztoku. Množství ADH bylo určeno na základě předpokladu, že všechny reaktivní karbonylové skupiny vnesené do polymerní struktury pomocí kopolymerace s DAAM jsou přítomny na povrchu latexových částic a jsou tedy schopny účastnit se síťující keto-hydrazidové reakce s ADH. Pro přesný výpočet hmotnosti ADH přidaného do jednotlivých vzorků byla brána v úvahu ztráta keto-skupin vlivem vzniku koagulátu a také hmotnost odlitých vzorků latexů. Molární poměr DAAM/ADH 2:1, nutný pro vytvrzení, odpovídá hmotnostnímu poměru 1 g DAAM / 0,514 g ADH. Roztok ADH byl do latexu dávkován po kapkách a za stálého míchání, aby nedošlo ke sražení latexu.

U připravených samosíťujících latexů byly stanoveny tyto charakteristické vlastnosti:

- pH
- viskozita
- vodivost
- velikost částic
- zeta potenciál
- MFT

Dále byla také hodnocena stabilita připravených samosíťujících disperzí vystavených působení jak laboratorní teplotě, tak zvýšené teplotě (50 °C) po dobu 30 a 60 dní. U latexů použitých pro studium stability byly nejprve naměřeny výchozí hodnoty jejich vlastností (pH, viskozita, vodivost, velikost částic, zeta potenciál). Poté se pro měření stability při zvýšené teplotě odlilo do malých Erlenmayerových baněk se zábrusem od každého latexu 50 ml. Zašpuntované baňky se vložily do sušárny nastavené na 50 °C. Po 30 dnech v sušárně se opět proměřily dané vlastnosti a zkontroloval se vzhled latexu. Takto se postupovalo i po 60 dnech skladování latexů v sušárně.

## **2.4 Tvorba nátěrových filmů a stanovení jejich vlastností**

### **2.4.1 Filmy základních řad latexů**

Termínem základní řady latexů se myslí 3 připravené řady latexů s různým obsahem stavebních jednotek TFEMA, z nichž každá řada obsahuje 4 latexy s odlišným množstvím nanočástic MgO.

Od každého latexu byly zhotoveny 4 nátěry na skleněných podložkách. Každý latex byl nalit na skleněnou desku o rozměrech 150 × 100 mm a plynulým táhnutím nanášecího pravítka byl zhotoven nátěrový film. Konkrétně byly vytvořeny 3 nátěry pomocí nanášecího pravítka s výškou štěrbiny 120 μm a 1 nátěr pomocí nanášecího pravítka s výškou štěrbiny 250 μm.

Dále byly zhotoveny 4 nátěry na úzké ocelové podložky o rozměrech 205 × 60 mm a 1 nátěr na ocelové podložce o rozměrech 152 × 76 mm, a to opět od každého latexu. U těchto nátěrů bylo použito nanášecí pravítko s výškou štěrbiny 120 μm.

Jako poslední byly zhotoveny nátěry latexů na 2 dřevěných podložkách o velikosti 150 × 70 mm. Zde bylo použito 120 μm nanášecí pravítko a byly vytvořeny 2 vrstvy nátěrů.

Všechny zhotovené filmy byly poté ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dní. U nátěrů na jednotlivých podložkách byly sledovány tyto vlastnosti:

Skleněné podložky - tloušťka mokré vrstvy nátěru 120 μm:

- vzhled
- tloušťka
- lesk
- povrchová tvrdost tužkami
- přilnavost mřížkovou zkouškou
- odolnost vůči působení methylethylketonu
- chemická odolnost kloboučkovou metodou
- transparentnost
- zbělání po kontaktu s vodou

Skleněné podložky - tloušťka mokré vrstvy nátěru 250 μm:

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

Ocelové podložky:

- tloušťka
- lesk
- přilnavost mřížkovou zkouškou
- odolnost při hloubení
- odolnost při pádu
- odolnost při ohybu
- blesková koroze

### Dřevěné podložky:

- přilnavost mřížkovou zkouškou
- zbělání

Jako další byly vytvořeny filmy v silikonové formě o rozměrech 100 × 50 × 2 mm. Jeden film pro každý latex bez ADH a dva filmy pro latexy s ADH. Tyto filmy se následně ponechaly vysychat po dobu minimálně 30 dní při laboratorní teplotě. Po zaschnutí byly jednotlivé filmy z podložky vyjmuty a použity ke zhotovení tělísek, na kterých se studovaly tyto vlastnosti:

- absorpce vody
- teplota skelného přechodu
- obsah popela
- obsah Mg pomocí ICP-OES
- extrahovatelný podíl

Pro tenziometrická měření byly od každého latexu zhotoveny 2 nátěry na podložní sklíčka o rozměrech 76 × 26 mm. Tyto nátěrové filmy zasychaly při laboratorní teplotě (23 °C) a relativní vlhkosti vzduchu 53% zajištěné nasyceným roztokem  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Zasychání probíhalo po dobu 30 dní. U všech těchto nátěrových filmů byly změřeny kontaktní úhly metodou přisedlé kapky za použití glycerolu, diiodometanu a vody a vypočteny odpovídající hodnoty povrchové energie.

### **2.4.2 Filmy latexů s antimikrobiálním aditivem pyrithionem zinečnatým**

Pro přípravu nátěrových filmů s externě přidanou antimikrobiální látkou byly vybrány latexy F40-0% a F40-1%. K těmto zvoleným latexům byl v různých koncentracích (0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 a 0,50 vztaženo na celkovou hmotnost latexu) důkladně přimíchán pyrithion zinečnatý ve formě komerčního produktu Zinc Omadine ZOE disperze.

Od každého latexu byly zhotoveny 2 nátěry na skleněných podložkách o rozměrech 150 × 100 mm pomocí nanášecího pravítka s výškou šterbiny 120 μm. Dále byl zhotoven 1 nátěr na úzké ocelové podložce o rozměrech 205 × 60 mm a 1 nátěr na ocelové podložce o rozměrech 152 × 76 mm, a to opět od každé latexové kompozice. U těchto nátěrů bylo také použito nanášecí pravítka s výškou šterbiny 120 μm.

Všechny zhotovené filmy byly poté ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dní. U nátěrů na jednotlivých podložkách byly sledovány tyto vlastnosti:

Skleněné podložky:

- vzhled
- lesk
- tvrdost tlumením kyvadla
- povrchová tvrdost tužkami
- přilnavost mřížkovou zkouškou
- odolnost vůči působení methylethylketonu
- transparentnost

Ocelové podložky:

- přilnavost mřížkovou zkouškou
- odolnost při hloubení
- odolnost při pádu
- odolnost při ohybu

## **2.5 Antimikrobiální hodnocení nátěrových filmů**

### **2.5.1 Příprava nátěrů pro antimikrobiální hodnocení**

Pro hodnocení antimikrobiálních účinků jednotlivých latexových vzorků byly připraveny nátěry na filtračním papíře Fischer Scientific K1 o průměru 150 mm a plošné hmotnosti 80 g/m<sup>2</sup>. Filtrační papír byl před samotným nanášením nátěru vystaven UV záření o vlnové délce 300–400 nm po dobu 30 minut v přístroji GTI MiniMatcher (GTI Graphic Technology Inc., USA). Poté se na ozářenou stranu filtračního papíru aplikovaly štětečkem velikosti 10 jednotlivé latexy, a to ve čtyřech vrstvách vzájemně na sebe kolmých. Mezi nanášením jednotlivých vrstev byl dodržován časový odstup cca 1 hodiny. Druhý den po natření byly z filtračního papíru s latexem vystřiženy jednotlivé vzorky o rozměrech 5 x 5 cm. Finální vzorky se ještě jednou nechaly sterilizovat pod UV zářením, 3 minuty z každé strany. Takto připravené vzorky byly použity pro testování antimikrobiálních účinků latexových nátěrových filmů.

## 2.5.2 Příprava roztoků a živných půd

### Fyziologický roztok

Složení: 8,5 g NaCl / 1000 ml destilované vody

Výrobce: Lachema a.s., ČR

Postup přípravy:

Fyziologický roztok byl připraven rozpuštěním 8,5 g NaCl v 1000 ml destilované vody. Následně byl roztok sterilizován v autoklávu při 121 °C po dobu 15 minut. Vychladlý fyziologický roztok byl uchováván v lednici při teplotě 2–5 °C.

### Neutralizační roztok

Název: Eugonic LT 100 Broth Base – M1517

Výrobce: HIMEDIA, Indie

Postup přípravy:

Neutralizační roztok byl připraven smísením 16,2 g neutralizačního činidla Eugonic LT 100 Broth Base w/o Tween 80 s 500 ml destilované vody a 2,5 g polysorbátu 80 (Tween 80). Takto vytvořený roztok byl sterilizován v autoklávu 15 minut při 121 °C a po vychladnutí uchováván v chladničce při 2–5 °C.

### Sterilní destilovaná voda

Výrobce: Univerzita Pardubice

Postup přípravy:

Sterilní destilovaná voda byla připravena sterilizací 500 ml destilované vody v autoklávu 15 minut při 121 °C. Po vychladnutí byla destilovaná voda uchováována v chladničce při 2–5 °C.

### Živný agar č. 2 – MPA

Název: Nutrient Agar – M1269

Výrobce: HIMEDIA, Indie

Složení v 1000 ml půdy:

- masový pepton 10 g
- hovězí extrakt 10 g
- chlorid sodný 5 g
- agar 15 g

Postup přípravy:

Živný agar č. 2 byl připraven navážením 20 g práškového agaru do 500 ml destilované vody. Půda byla následně sterilizována v autoklávu při teplotě 121 °C po dobu 15 minut. Po sterilizaci byl agar ochlazen na teplotu cca 45 °C a naléván do Petriho misek. Ztuhlý agar v miskách byl jeden den ponechán při laboratorní teplotě a poté uchováván v lednici při teplotě 2–5 °C.

#### MALT agar

Název: Malt Agar – M253

Výrobce: HIMEDIA, Indie

Složení v 1000 ml půdy:

- sladový extrakt 30 g
- agar 15 g

Postup přípravy:

MALT agar byl připraven navážením 22,5 g práškového agaru do 500 ml destilované vody. Poté byla půda sterilizována v autoklávu při 121 °C po dobu 15 minut. Po sterilizaci byl agar ochlazen na teplotu cca 45 °C a naléván do Petriho misek. Ztuhlý agar v miskách byl jeden den ponechán při laboratorní teplotě a poté uchováván v lednici při teplotě 2–5 °C.

### **2.5.3 Příprava čistých mikrobiálních kultur**

Jako testovací mikroorganismy byly použity sbírkové kultury.

Bakterie:	<i>Staphylococcus aureus</i>	CCM 4223
	<i>Escherichia coli</i>	CCM 4517
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	CCM 3955
Plísně:	<i>Penicillium chrysogenum</i>	CCM 8034
	<i>Aspergillus brasiliensis</i>	CCM 8222

Zásobní kultury mikroorganismů byly pěstovány na příslušných agarech. Bakterie na MPA agaru a plísně na MALT agaru. Tyto mikroorganismy byly uchovávány v lednici a minimálně jednou měsíčně byly přeočkovány.

Pro měření antimikrobiálních účinků pak byly použity den staré kultury inkubované 24 hodin při 37 °C. Pro testování antifungálních účinků týden staré kultury inkubované 7 dní v polystyrenovém boxu při teplotě 24–25 °C.

## 2.6 Metody stanovení vlastností latexů

### 2.6.1 Stanovení obsahu sušiny

Stanovení obsahu sušiny bylo prováděno podle normy 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 °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 (1):

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

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

### 2.6.2 Stanovení obsahu koagulátu

Koagulát je množství disperze, které se srazí v průběhu polymerace. Zkoagulované částice byly odděleny na jemném síti po dokončení polymerace a po vysušení byly zváženy. Obsah koagulátu byl vypočten v procentech podle vzorce (2):

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

### 2.6.3 Stanovení pH

Hodnota pH vodných disperzí byla stanovena v souladu s normou ČSN EN ISO 787-9. Nejprve byla provedena kalibrace pH metru FiveEasy (Mettler Toledo, Švýcarsko) technickými pufrů. Před každým měřením vzorku 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.



#### **2.6.4 Stanovení viskozity podle Brookfielda**

Stanovení viskozity bylo prováděno podle normy ČSN ISO 2555 na rotačním viskozimetru Brookfield DVE (Brookfield, USA) vybaveným sadou čtyř vřeten LV1–4. Toto zařízení pracuje na principu dvou sousých 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 ot/min. Vždy bylo nutné zvolit takový typ vřetena, aby měření vykazovalo hodnoty v rozsahu od 20% do 95% krouticího momentu. 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.

#### **2.6.5 Stanovení velikosti částic a zeta-potenciálu**

Velikost částic a zeta-potenciál byly stanoveny pomocí měření dynamického rozptylu světla (DLS). Měření bylo prováděno na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Velká Británie). Metoda je založena na měření časových fluktuací intenzity rozptýleného světla, které způsobuje Brownův pohyb molekul disperzního prostředí a interference rozptýleného světla na těchto pohybujících se částicích. Laserový paprsek, který je rozptýlen dopadem na částice, je snímán pomocí fotonásobiče. Je zaznamenáván časový průběh intenzity rozptýleného světla ve formě autokorelační funkce. Z autokorelační funkce je následně vypočtena rychlost difuze částic a jejich velikost. Měření bylo prováděno na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství Univerzity Pardubice.

#### **2.6.6 Měrná vodivost**

Měrná vodivost neboli konduktivita vodné disperze byla stanovena pomocí ručního měřicího přístroje GMH 3430 (Greisinger, Německo). Měřicí článek přístroje byl ponořen do kádinky se vzorkem do hloubky cca 40 mm. Po chvíli se na displeji přístroje objevila hodnota měřeného vzorku s příslušnou jednotkou. U každého vzorku latexu byly změřeny 3 hodnoty a z nich poté vypočten aritmetický průměr.

## **2.6.7 Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFFT)**

Minimální filmotvorná teplota (MFFT – Minimal Film Forming Temperature) byla stanovována v souladu s normou ČSN 64 9006 (ISO 2115) pomocí přístroje MFFT 60 (RHH, s.r.o., Česká republika). MFFT je definována jako nejnižší teplota, při níž se syntetický latex nebo emulze na vodné bázi při nanesení na podklad spojí v kontinuální čirý film. Hodnota MFFT u nepigmentovaných vodných disperzí leží zpravidla v blízkosti teploty skelného přechodu polymeru, není však jejím synonymem. Metoda je založena na vytvoření teplotního spádu na povrchu poniklované měděné desky, kde je zhotoven film z vodné disperze. Zasychání filmu je urychleno proudem vzduchu, procházejícím přes vysoušecí soustavu integrovanou pod krytem přístroje společně s regulátorem průtoku. Chladicí a tepelný zdroj přístroje byly nastaveny tak, aby se předpokládaná MFFT nacházela přibližně ve středu kovové desky. Po vytemperování přístroje se pomocí nanášecího pravítka nanese vzorek disperze šířky 20 mm a tloušťky 0,1 mm 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 3 krát a jako výsledná hodnota byl zaznamenán aritmetický průměr.

## **2.7 Metody hodnocení nátěrových filmů**

### **2.7.1 Stanovení lesku**

Stanovení bylo prováděno v souladu s normou ISO 2813 pomocí přístroje Micro-TRI- 9/gloss (BYK-Gardner, Německo). Lesk je optická vlastnost povrchu materiálů, která se projevuje pravidelným odrazem světelných paprsků. Změna lesku v nátěrovém filmu indikuje destruktivní pochody v nátěrovém povlaku. 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 % vztažených 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.

### **2.7.2 Stanovení transparentnosti**

Transparentnost nátěrů na skleněných podložkách byla stanovena pomocí ColorQuest XE Spektrometru (Hunterlab, USA) a vyjádřena jako transmitance při vlnové délce 500 nm (oblast zeleného světla, na které je lidské oko citlivé). Dále byl měřen transmisní zákal v rel. %, což je poměr difuzního světla k celkovému světlu transmittovanému vzorkem.

### **2.7.3 Stanovení tloušťky nátěrů**

Tloušťka nátěrových filmů byla stanovena pomocí elektromagnetického tloušťkoměru TE 1250–0.1 FN (Sauter GmbH, Německo) na ocelových podložkách v souladu s normou ČSN EN ISO 2808. Pro ocelové podložky byla zvolena elektroda reagující na železný povrch. Přiložením elektrody na film byla změřena tloušťka nátěru. Měření bylo provedeno třikrát na různých místech nátěru a z hodnot byl vypočten aritmetický průměr.

Stanovení na skleněných podložkách probíhalo tak, že byl nátěrový film na jednom místě porušen kopístem 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.

### **2.7.4 Stanovení vzhledu**

Vzhled filmů byl hodnocen vizuálně na vytvořených suchých nátěrech nanesených na skleněné desce. Byl hodnocen zákal (Z), množství bublin (B), množství cizích částic (Č) a vzhled povrchu (P) dle kritérií uvedených v Tabulce 7.

**Tabulka 7** Stanovení vzhledu nátěrového filmu.

Zákal		Částice	
Z1	Bez zákalu	Č1	0 částic/ cm <sup>2</sup>
Z2	Slabý zákal	Č2	3 částice/ cm <sup>2</sup>
Z3	Silný zákal	Č3	10 částic/ cm <sup>2</sup>
Z4	Zbělení	Č4	Víc jak 10 částic/cm <sup>2</sup>
Bubliny		Povrch	
B1	Bez bublin	P1	Hladký, slitý
B2	Ojedinele bubliny	P2	Stopy po pravítku
B3	Bubliny po celé ploše	P3	Dolíčky, kráter, pomerančová kůra

### 2.7.5 Zkouška tvrdosti tlumením kyvadla dle Persoze

Tvrdot náterů byla hodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 1522 na kyvadlovém přístroji Persoz NF T 30-016 (Elcometer, Velká Británie). Metoda je založená na stanovení počtu kyvů kyvadla spočívajícího na zkoušeném nátěrovém filmu dvěma ocelovými kuličkami. Nejdříve byla proměřena skleněná deska, považovaná za standard s tvrdostí 100%, a následně bylo provedeno měření na třech místech nátěrového filmu. Měrnou jednotkou tvrdosti nátěrových filmů jsou procenta vztažená k tvrdosti skleněného standardu podle vztahu (3):

$$tvrdost[\%] = \frac{\text{početkyvů navzorku}}{\text{početkyvů nastandardu}} \cdot 100 \quad (3)$$

Měření bylo prováděno při 23 °C po 1, 2, 3, 7 a 30 dnech po nanesení nátěru, pokaždé na třech různých místech. Z hodnot byl vypočítán aritmetický průměr.

### 2.7.6 Stanovení povrchové tvrdosti tužkami

Stanovení povrchové tvrdosti náterů tužkami bylo provedeno v souladu s normou 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,

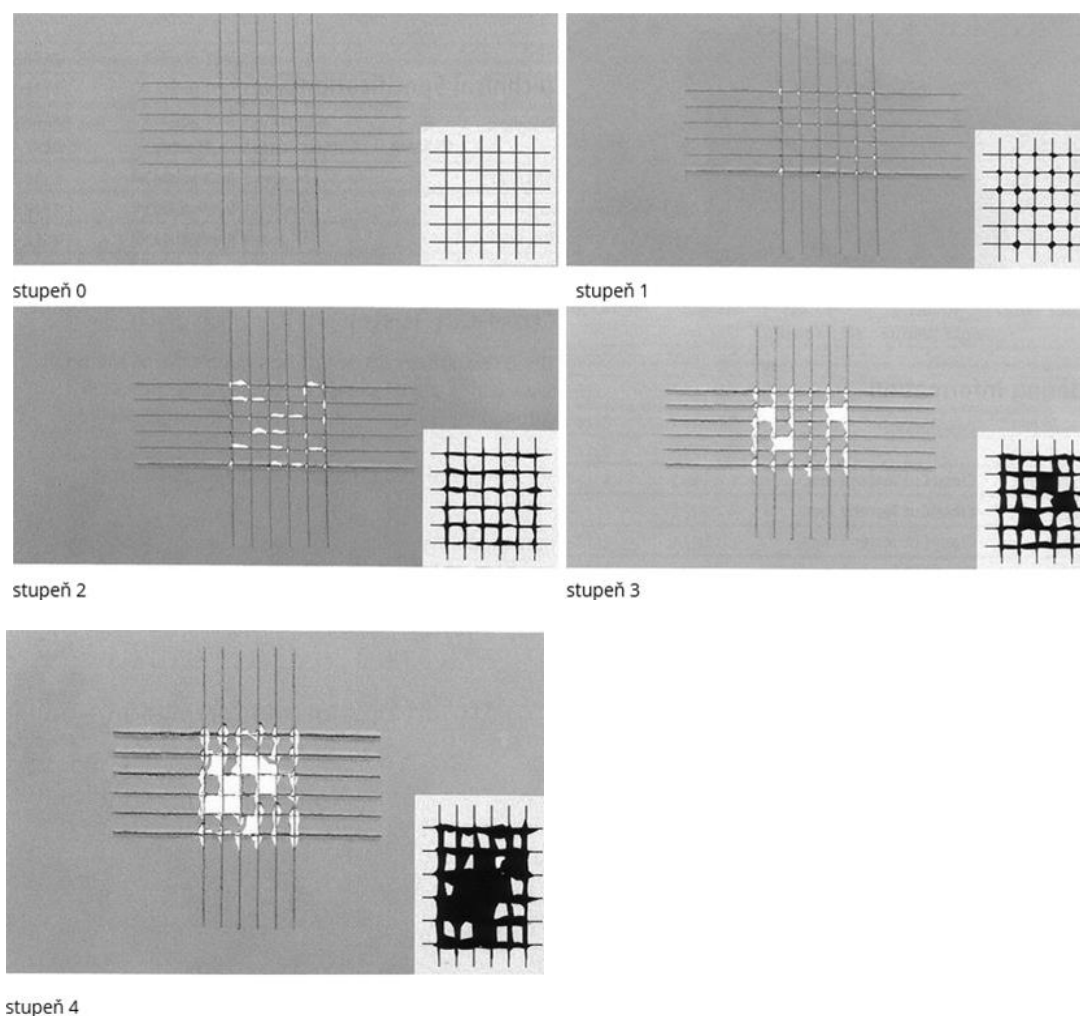
jejíž stopa byla do filmu vyrytá a nebylo ji tudíž možné setřít prstem, udávala tvrdost nátěru. Bylo postupováno od nejměkčí tužky směrem k nejtvrďší.

**Tabulka 8**Sada tužek Hardthmuth KOH-I-NOOR.

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

### 2.7.7 Adheze mřížkovou zkouškou

Mřížková zkouška byla prováděna v souladu s normou 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 26.



**Obrázek 26**Stupně přilnavosti nátěrových filmů při mřížkové zkoušce.

### **2.7.8 Zkouška hloubením**

Hloubení bylo prováděno v souladu s normou ČSN EN ISO 1520 na hloubícím Erichsenově přístroji Elcometer 1620 Cupping Tester (Elcometer, Velká Británie). Byla hodnocena odolnost nátěru na ocelovém plechu tloušťky 0,8 mm o rozměrech 75 x 150 mm proti prasknutí nebo odloupení po vystavení postupné deformaci hloubením za standardních podmínek. Plech byl přiměřeným tlakem upnut mezi upínací prsteneček a matici s nátěrem, přičemž se vrchol polokulovitěho vlačovacího tělesa právě dotýkal nenatřené strany plechu (nulová poloha vlačovacího tělesa) a musel být nejméně 35 mm od jakékoliv hrany plechu. Vrchol polokulovitěho vlačovacího tělesa se přibližoval ke zkušebnímu místu konstantní rychlostí, dokud nebylo dosaženo prasknutí nebo odloupení nátěru, popř. do předepsané hloubky vtisku. Zkoušený nátěr byl prohlédnut prostým okem a bylo hodnoceno, zda nedošlo k popraskání a/nebo odloupení od podkladu.

### **2.7.9 Zkouška padajícím závažím**

Zkouška padajícím závažím byla prováděna v souladu s normou ČSN EN ISO 6272. Tato zkouška hodnotí odolnost nátěrového filmu vůči popraskání nebo odlupování od podkladu při jeho deformaci padajícím závažím za standardních podmínek. Jako podklady nátěrových filmů pro toto stanovení byly použity ocelové plechy tloušťky 0,5 mm o rozměrech 60 x 200 mm. Zkouška byla provedena na přístroji Elcometer 1615 Variable Impact Tester (Elcometer, Velká Británie). 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.

### **2.7.10 Ohybová zkouška (na válcovém trnu)**

Zkouška ohybu byla prováděna v souladu s normou ČSN EN ISO 1519 pomocí přístroje Elcometer 1506 Cylindrical Mandrel Bend Tester (Elcometer, Velká Británie), která hodnotí odolnost nátěrů proti praskání nebo uvolňování od kovového podkladu při ohybu přes válcový trn. Jako podklady nátěrových filmů pro toto stanovení byly použity ocelové plechy tloušťky 0,5 mm o rozměrech 60 x 200 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 pokladu. Postupovalo se od největšího trnu k nejmenšímu v řadě 32, 25, 20, 16, 12, 10, 8, 6, 5, 4 mm.

### 2.7.11 Stanovení odolnosti nátěru methylethylketonu

Odolnost nátěrů methylethylketonu (MEK) byla stanovována v souladu s normou ASTM D 4752. Tato metoda je založena na schopnosti methylethylketonu 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 MEK, 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.

### 2.7.12 Stanovení odolnosti kapalinám - kloboučková metoda

Odolnost nátěrových filmů byla hodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 2812-3. Při této zkoušce byly nátěry podrobeny účinkům 6 různých kapalin a bylo zaznamenáváno, jak tyto kapaliny narušovaly nátěr v čase (Tabulka 9). Zkušebními kapalinami byly: 10% kyselina sírová, 10% hydroxid sodný, 10% amoniak, 50% etanol, 50% aceton a destilovaná 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.

**Tabulka 9** Vyhodnocení poškození nátěrových filmů při stanovení odolnosti kapalinám kloboučkovou metodou.

Stupnice hodnocení	Projevy na filmu
0	Film beze změny
1	Slabý zákal, ztráta lesku, puchýře (<2 mm)
2	Zřetelná změna zákalu, puchýře (2–3 mm)
3	Silný zákal, puchýře (3–4 mm)
4	Ztráta adheze, puchýře (>5 mm)

### 2.7.13 Stanovení zbledání nátěrů vystavených kontaktu s vodou

Zbledání nátěrů na skleněných podložkách bylo stanoveno pomocí ColorQuest XE Spektrometru (Hunterlab, USA) a vyjádřeno jako pokles transmitance při vlnové délce 500 nm (oblast zeleného světla, na které je lidské oko citlivé). Testovaná oblast nátěru byla nejprve proměřena a následně pokryta vatou důkladně nasáklou destilovanou vodou a přikryta Petriho miskou. Po uplynutí 2 hodin byla daná oblast jemně osušena a ihned byla proměřena. Následně byla testovaná oblast opět opatřena namočenou vatou. Jednotlivá měření testované oblasti proběhla po 2, 6 a 24 hodinách od pokrytí nátěru mokrou vatou. Transmitance byla měřena vždy na 3 různých místech v testované oblasti nátěru (vystavované destilované vodě). Zbledání bylo vyjádřeno podle vztahu (4):

$$Z = \frac{T_0 - T_t}{T_0} \cdot 100 \quad (4)$$

kde  $Z$  je zbledání v %,  $T_0$  je transmitance na počátku a  $T_t$  je transmitance vzorku v čase  $t$ .

### 2.7.14 Zbledání nátěrů na dřevěných podložkách

Zbledání nátěrů na dřevěných podložkách bylo stanoveno dle normy ASTM E313 pomocí ColorQuest XE Spektrometru (Hunterlab, USA). Nejprve byly změřeny hodnoty indexů zbledání  $WI_0$  CIE a jasu  $L_0^*$  výchozích nátěrů na dřevěných podložkách na konkrétních místech, která byla předem označena. Následně byly všechny nátěry ponořeny na 24 hodin do destilované vody při laboratorní teplotě. Po 24 hodinách byl na označených místech jednotlivých vzorků opět změřen index zbledání  $WI_t$  CIE a jas  $L_t^*$ . Změna indexu zbledání a změna jasu byly vypočítány dle následujících vzorců (5,6):

$$\Delta WI_{CIE} = WI_t_{CIE} - WI_0_{CIE} \quad (5)$$

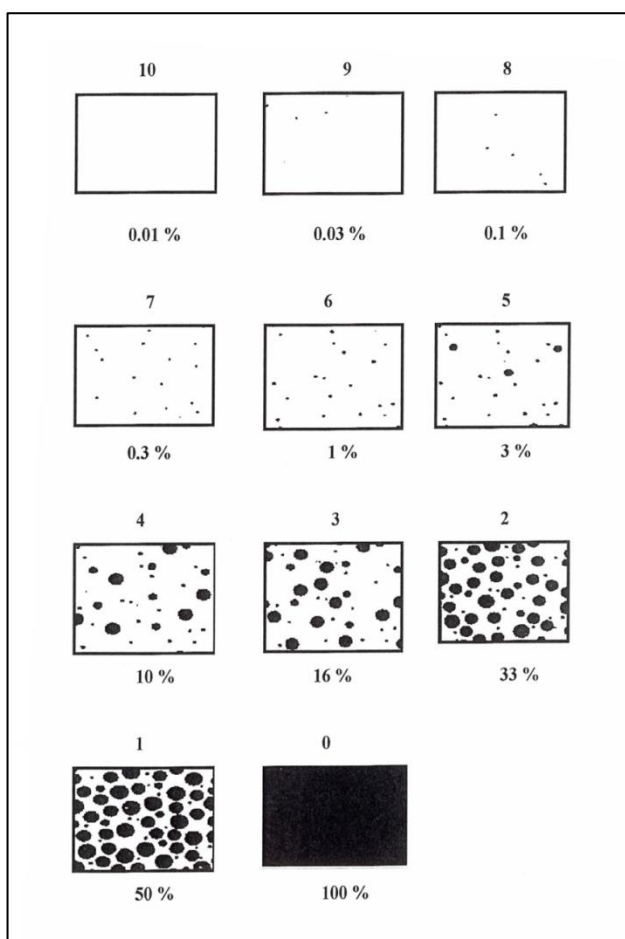
$$dL^* = L_t^* - L_0^* \quad (6)$$

### 2.7.15 Zrychlený laboratorní test pro zjištění bleskové koroze

Tento test je určen pro rychlé zjištění korozní odolnosti vodou ředitelných nátěrových hmot. Test byl proveden na nátěrech, které byly zhotoveny na ocelových podložkách pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrbin 120  $\mu\text{m}$ . Takto zhotovené vzorky byly ponechány 2 hodiny vysychat při laboratorní teplotě. Poté byly na vzorcích vyhodnoceny korozní projevy



dle stupnice ASTM D 610 (viz Obrázek 27). Následně byly vzorky umístěny do lednice při 5 °C na dobu 16 až 17 hodin. Po uplynutí této doby byly vzorky vyjmuty z lednice, pokryty filtračním papírem navlhčeným destilovanou vodou a zakryty sklem po dobu 2 hodin při laboratorní teplotě. Poté byl filtrační papír odstraněn a vzorky byly osušeny. Korozní projevy na vzorcích byly vyhodnoceny opět podle stupnice ASTM D 610.



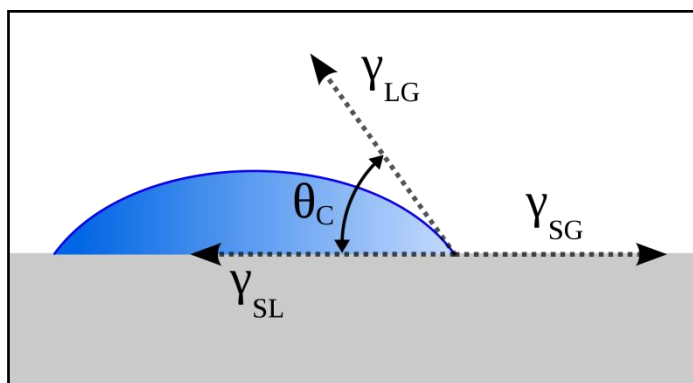
**Obrázek 27** Stupnice korozních projevů dle ASTM D 610.

### 2.7.16 Tenziometrie

Smáčivost, respektive kontaktní úhel, byl měřen na optickém tenziometru Attension Theta (Biolin Scientific, Švédsko). Pro měření byla použita metoda přisedlé (sedící) kapky neboli metoda sessil drop. Ke stanovení byly použity dva systémy kapalin: glycerol - destilovaná voda; diiodomethan - destilovaná voda.

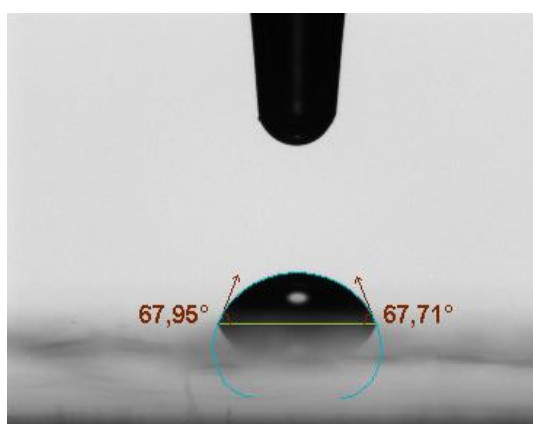
Časová závislost roztékání přisedlé kapky o objemu 1  $\mu$ l, tj. změny kontaktního úhlu, byla zaznamenávána videokamerou. Zdrojem světla byla LED dioda. Pro přesné dávkování objemu kapaliny byla použita automatická mikropipeta. Obrazový záznam dat byl zpracován firemním softwarem OneAttension. Hodnota kontaktního úhlu byla odečtena po uplynutí 10 s

od aplikování přisedlé kapky. Pro každou kapalinu a každý vzorek bylo prováděno několik měření a ze získaných dat byla vypočtena průměrná hodnota kontaktního úhlu. Přesnost určení kontaktního úhlu byla  $\pm 0,3^\circ$ . Ze získaných průměrných hodnot kontaktního úhlu, kde je mezifázové napětí mezi pevným povrchem a plynnou atmosférou, mezifázové napětí mezi pevným povrchem a kapalinou, mezifázové napětí mezi kapalinou a atmosférou a kontaktní úhel (Obrázek 28), byla vypočtena metodou Owens-Wendt-Rable-Kaelble (OWRK) povrchová energie s využitím firemního softwaru OneAttension.



**Obrázek 28** Znárodnění proměnných Youngovy rovnice.

Na Obrázku 29 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 29** Ukázkou z měření – přisedlá kapka a kontaktní úhly.

### 2.7.17 Stanovení obsahu popela

Obsah popela byl stanoven dle normy ČSN EN ISO 3451-1. Prázdný žíhací kelímek byl vyžhán v muflové peci při teplotě 600 °C do konstantní hmotnosti. Poté byl nechán vychladnout v exsikátoru po dobu 1 hod na laboratorní teplotu. Po vychladnutí byl kelímek zvážen na analytických vahách a byl do něj vložen předem vysušený a zvážený vzorek. Následně byl kelímek se vzorkem vložen do muflové pece a žhán po dobu 30 min. Poté byl vyndán a opět vložen do exsikátoru, kde byl nechán zchladnout na laboratorní teplotu po dobu 1 hod. Po vychladnutí byl vzorek zvážen na analytických vahách. Žhání a vážení bylo opakováno, dokud nebylo dosaženo konstantní hmotnosti. Obsah popela byl vyjádřen v hm. % a byl vypočten dle následujícího vzorce (7):

$$\text{obsah popela [\%]} = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (7)$$

kde  $m_0$  je hmotnost suché navážky v g a  $m_1$  hmotnost získaného popela v g.

### 2.7.18 Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Elementární analýza nátěrových filmů z pohledu obsahu Mg byla hodnocena emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Měření bylo provedeno atomovou spektrometrickou metodou pomocí ICP spektrometru Thermo Scientific iCAP 7000 Series (Thermo Fisher Scientific, Německo). Rychlost průtoku vzorku ve formě aerosolu byla 1,5 ml/min a příkon Ar plazmatu 1000 W. Měření bylo prováděno ve společnosti MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem.

### 2.7.19 Teplota skelného přechodu

Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) byla stanovena metodou diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC – Differential Scanning Calorimetry). Metoda DSC je založena na měření množství dodaného nebo odevzdaného 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 mikropříhřevy, 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.

### 2.7.20 Stanovení extrahovatelného podílu

Extrahovatelný podíl (sol) byl stanovován v souladu s normou ČSN EN ISO 6427 pomocí extrakce v tetrahydrofuranu (THF). Tato metoda je založena na stanovení extrahovatelného podílu (solu) z nátěrů jednotlivých latexů, které byly zhotoveny na silikonových podložkách. 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 g vzorku. Po 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 (8):

$$sol = \frac{m_0 + m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (8)$$

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.

### 2.7.21 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 latexového filmu byly současně měřeny 3 vzorky. Jako výsledná hodnota je uvedený aritmetický průměr měření. Každý vzorek byl nejprve zvážen před namočením a poté byl po 1, 2, 3, 8, 16, 30 a 60 dnech vyjmut z vody, vysušen a zvážen na analytických vahách. Absorpce vody je vyjádřena v hm. % a vypočítána dle vzorce (9):

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (9)$$

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

Na závěr byl každý vzorek vysušen do konstantní hmotnosti při teplotě 30 °C, zvážen a dle vztahu (10) byl vypočten podíl látek, které byly během stanovení extrahovány do vody.

$$X = \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) \cdot 100 \quad (10)$$

kde  $X$  je obsah do vody extrahovaných látek v hm. %,  $m_0$  je hmotnost suchého vzorku před ponořením do vody v g,  $m_1$  je hmotnost vysušeného vzorku po expozici 60 dní ve vodě v g.

### **2.7.22 Skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní rentgenovou mikroanalýzou (SEM-EDX)**

Morfologie práškovitých nanočástic použitých při syntéze latexů a rozmístění nanočástic v nátěrovém filmu byly sledovány pomocí skenovací elektronového mikroskopu LYRA 3 (Tescan, ČR). Pomocí energiově disperzní rentgenové mikroanalýzy (AZtec Y-Max 20, Oxford Instruments, Velká Británie) instalované na elektronovém skenovacím mikroskopu LYRA 3 byla verifikována přítomnost a rozmístění nanočástic v nátěrovém filmu na ploše lomu, připraveného v prostředí kapalného dusíku. Vzorky byly nejprve pokryty vrstvou zlata o tloušťce 0,20–0,25 nm pomocí přístroje SCD 050 (Balzers) a poté byly pozorovány v režimu sekundárních elektronů a zpětně odražených elektronů při urychlovacím napětí 30 kV a zvětšení 1 000 až 30 000. Měření bylo prováděno v Centru materiálů a nanotechnologií (CEMNAT) Univerzity Pardubice.

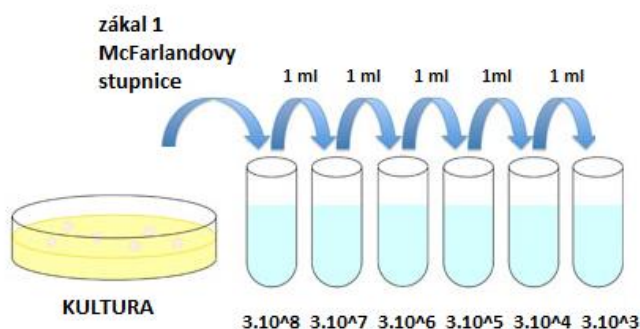
### **2.7.23 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)**

Složení nátěrových filmů bylo studováno pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) na přístroji Nicolet iS50 (ThermoFisher Scientific, USA). Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, v němž dochází ke změnám rotačně-vibračních energetických stavů molekul v závislosti na změnách jejich dipólového momentu. Infračervená spektroskopie je technika určená pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a anorganických látek. Při infračervené spektrometrii s Fourierovou transformací se interferometricky získaný signál převede Fourierovou transformací na infračervené spektrum.

## 2.8 Hodnocení antimikrobiálních účinků nátěrových filmů

### 2.8.1 Testování antibakteriálních účinků

K testování antibakteriálních účinků byly použity kultury bakterií připravených na živném agaru č. 2 (MPA) a kultivovaných 24 hodin při teplotě 37 °C. Po 24 hodinách byla připravena suspenze buněk ve fyziologickém roztoku o denzitě buněk odpovídající 1. stupni McFarlandovy zákalové stupnice ( $3 \times 10^8$  cfu/ml). Následně bylo provedeno desítkové ředění podle Obrázku 30.



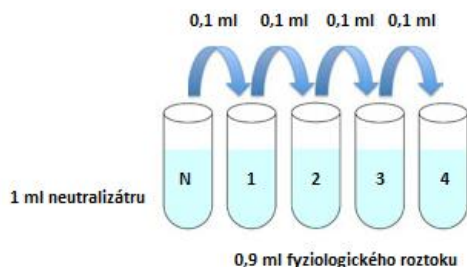
Obrázek 30 Ředící řada bakteriální suspenze.

Pro každý vzorek bylo nutné připravit 7 misek s čistým živným MPA agarem (pro jednu bakterii). Na první misku (ozn. nárůst na ploše) byl nejprve umístěn vzorek nátěru tak, že nátěr směřoval směrem nahoru (od agaru). Na povrch nátěru bylo napipetováno 100  $\mu$ l bakteriální suspenze o denzitě  $3 \times 10^6$  cfu/ml a důkladně rozetřeno L-hokejkou po celém nátěru a povrchu misky. U dalších dvou misek (ozn. inhibiční zóna) byl postup obrácený. Nejprve se napipetovalo 100  $\mu$ l bakteriální suspenze, také o denzitě  $3 \times 10^6$  cfu/ml. Poté se suspenze důkladně rozetřela L-hokejkou po celém povrchu misky a na ni byl vložen vzorek nátěrem směrem dolů (na agar). Dále byly připraveny kontroly denzity bakteriálních suspenzí ze zkumavky se suspenzí buněk o denzitě  $3 \times 10^3$  cfu/ml. Z této zkumavky bylo 100  $\mu$ l suspenze napipetováno na misku s čistým živným MPA agar a rozetřeno L-hokejkou po celém povrchu misky.

Všechny misky se vzorky i s kontrolami byly inkubovány po dobu 24 hodin při teplotě 37 °C (optimální teplota pro růst bakterií). Po této době byla nejprve na kontrolách ověřena správnost ředění tím, že se spočítalo množství narostlých kolonií. Vzorky byly následně vizuálně zhodnoceny, byly změřeny případné inhibiční zóny vzniklé kolem nátěru a všechny vzorky byly vyfoceny.

Po vyhodnocení a nafotografování byl z misky označené jako nárůst na ploše sejmut vzorek, který byl obtisknut nátěrem na čistou MPA půdu. Stejně se postupovalo u jedné z misek označených jako inhibiční zóna. Vzorek byl obtisknut opět nátěrem na čistou půdu. Obě misky s obtisky i s miskou označenou jako inhibiční zóna, ale již bez nátěru, se daly inkubovat na 24 hodin při teplotě 37 °C.

Z druhé misky označené jako inhibiční zóna byl odebrán vzorek a vatovým tampónem byl proveden stěr povrchu nátěru. Vatový tampón byl vytřepán do zkumavky s 1 ml neutralizátoru. Následně bylo 100 µl neutralizátoru napipetováno na čistou MPA půdu a rozetřeno L-hokejkou. Jako poslední bylo provedeno naředění neutralizátoru podle Obrázku 31.



**Obrázek 31**Ředění neutralizátoru.

Ze zkumavky s nejvíce naředěným neutralizátorem (číslo 4 na Obr. 31) bylo také napipetováno 100 µl na čistou MPA půdu a rozetřeno L-hokejkou. I tyto dvě misky se daly na 24 hodin inkubovat při 37 °C. Následující den byly opět všechny misky vyhodnoceny a nafoceny.

### 2.8.2 Testování antifugálních účinků nátěrů

Byly připraveny 7 denní dobře osporované kultury plísní na šikmém MALT agaru, které byly kultivovány při teplotě 24–25 °C. Z tohoto nárůstu byla připravena suspenze spór testovací plísně. Na šikmý agar s narostlou plísní bylo napipetováno 5 ml fyziologického roztoku a po řádném protřepání byla suspenze slita do Erlenmeyerovy baňky s perlami. Po homogenizaci byla zjištěna denzita spor sčítáním v Bürkerově komůrce. Používaná denzita spor byla  $10^6$  buněk/ml. Pokud byla denzita spór vyšší, bylo provedeno ředění sterilizovaným fyziologickým roztokem. Kontrola denzity buněk v suspenzích byla provedena vyočkováním na čistý živný MALT agar.

Na misku s MALT agarem byl vložen vzorek nátěrem nahoru. Na nátěr bylo napipetováno 100  $\mu$ l suspenze spór a rozetřeno sterilní L-hokejkou po celém povrchu. Takto naočkovaný vzorek byl inkubován při teplotě 24–25 °C po dobu 7 dní. Po této době byl vyhodnocen nárůst plísni na povrchu testovaného materiálu a všechn materiál byl nafocen.



## 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 3.1 Charakterizace latexů

#### 3.1.1 Základní vlastnosti latexů

Emulzní polymerací byly připraveny tři řady latexů lišící se množstvím kopolymerovaného 2,2,2-trifluoroethylmethakrylátu (TFEMA): vzorky s označením F0 byly syntetizovány bez TFEMA, vzorky s označením F20 obsahovaly 20 hm. % TFEMA stavebních jednotek ve struktuře Polymeru B a vzorky s označením F40 nesly 40 hm. % TFEMA stavebních jednotek v Polymeru B. Každá řada se skládala ze čtyř latexů o různé koncentraci nanočástic oxidu hořečnatého, což znázorňuje druhá část označení vzorků. Hodnoty koncentrace nanočástic MgO uvedené v označení vzorků reprezentují teoretické množství nanočástic, které se vztahuje k hmotnosti polymeru. Základní vlastnosti připravených latexů jsou uvedeny v Tabulce 10.

Sušina latexů se pohybovala v rozmezí hodnot 35,59–38,62%. Teoretické sušiny pro jednotlivé vzorky s teoretickým obsahem nanočástic MgO byly vypočítány následovně: pro 0% MgO 39,17%; 0,5% MgO 39,29%; 1% MgO 39,40%; 2% MgO 39,63%. Lze tedy vidět, že sušiny latexů jsou oproti hodnotám teoretickým nižší, a to z důvodu vzniku koagulátu během syntézy daného latexu. Nejnižší hodnoty sušin mají vzorky latexů F0-2%, F20-2% a F40-2%, u nichž byl obsah koagulátu nejvyšší. Obsah koagulátu v každé řadě rostl se zvětšujícím se množstvím nanočástic MgO. Tento jev vypovídá o snižování koloidní stability latexů během syntézy s rostoucím obsahem inkorporovaných nanočástic MgO.

Hodnoty pH byly u latexů neobsahujících žádné nanočástice velice nízké, což je dáno přítomností sulfátových a karboxylových skupin, které se vyskytovaly ve vodné fázi a na povrchu latexových částic díky adsorbovaným molekulám emulgátoru, reakci iniciátoru s monomery a kopolymerované KMA. S rostoucím množstvím přidávaných nanočástic však pH rostlo, což bylo nejspíše způsobeno rozpuštěním určitého podílu oxidu hořečnatého (rozpuštěnost MgO ve vodě při 30 °C je 0,0086 g / 100ml) za vzniku iontů  $Mg^{2+}$  a  $OH^-$ , které způsobily zvýšení pH latexu.

Viskozity disperzí byly proměřeny jak před alkalizací, tak i po alkalizaci a po přidání dihydrazidu kyseliny adipové (ADH). Lze konstatovat, že viskozita nebyla ovlivněna obsahem inkorporovaných nanočástic MgO. Po alkalizaci amoniakem viskozita latexů mírně

vzrostla v důsledku zvětšení objemu latexových částic vlivem hydroplastifikace emulzního kopolymeru. Naopak po přidání ADH došlo k mírnému poklesu viskozity způsobenému naředěním systému, jelikož ADH byl přidáván ve formě 10% vodného roztoku. Obecně se viskozity latexů pohybovaly mezi hodnotami 6,57–42,02 mPa.s.

**Tabulka 10** Základní vlastnosti latexů.

Latex	Sušina* [%]	Obsah koagulátu* [%]	pH*	Viskozita [mPa.s]		
				před* alkalizací	po alkalizaci	po přídavku ADH
<b>F0-0%</b>	37,84	0,36	1,91	11,85	39,38	31,19
<b>F0-0,5%</b>	36,50	1,01	7,15	10,77	11,37	9,69
<b>F0-1%</b>	36,89	5,97	7,74	34,70	40,54	38,87
<b>F0-2%</b>	36,03	9,05	9,75	12,15	12,65	10,59
<b>F20-0%</b>	36,46	0,32	2,02	8,82	9,87	6,57
<b>F20-0,5%</b>	37,10	1,20	7,00	36,50	42,02	41,30
<b>F20-1%</b>	37,39	4,98	8,34	10,91	11,45	11,10
<b>F20-2%</b>	36,15	8,78	10,04	10,57	10,77	10,71
<b>F40-0%</b>	37,84	0,18	1,88	9,09	10,23	8,37
<b>F40-0,5%</b>	38,62	0,31	6,91	7,83	8,49	6,57
<b>F40-1%</b>	36,87	3,42	8,87	9,65	9,85	8,87
<b>F40-2%</b>	35,59	10,15	10,17	12,95	13,85	11,37

\* Hodnota stanovena ihned po přípravě latexu (tzn. před přidavkem ADH).

### 3.1.2 Studium stability samosíťujících latexů

Pro studium stability byly použity samosíťující latexy (tzn. latexy nejprve zalkalizované na pH 8,4–8,5 a poté doplněné slabě kyselým roztokem síťujícího činidla ADH (pH roztoku ADH bylo 6,28). Nejprve byly naměřeny základní vlastnosti jako pH, viskozita, vodivost, velikost částic a zeta potenciál (Tabulka 11). Dále byly tyto vlastnosti proměřeny po 1 (Tabulka 12) a 2 (Tabulka 13) měsících skladování v sušárně při teplotě 50 °C. Rovněž byly stanoveny hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu u všech latexů po 8 měsících skladování za běžných laboratorních podmínek (Tabulka 14). Součástí hodnocení stability bylo i sledování vzhledu latexů z hlediska vzniku koagulátu.

Všeobecně lze říci, že latexy vykazovaly dobrou stabilitu. Po 1 měsíci skladování při zvýšené teplotě hodnoty pH u všech latexů, ve srovnání s počátečními hodnotami pH, sice mírně poklesly, což u latexů zalkalizovaných amoniakem může být částečně vysvětleno jeho odpařováním. Dalším možným vysvětlením může být také ustalování celého systému (například mohlo docházet k orientaci kyselých karboxylových skupin z vnitřní struktury na povrch latexových částic). V průběhu dalšího skladování při zvýšené teplotě se pH už nijak výrazně nezměnilo a hodnoty po 1 a 2 měsících v sušárně byly téměř stejné.

Vodivost s přibývajícím množstvím nanočástic MgO mírně poklesla. Při skladování latexů při 50 °C se ve srovnání s počátečními hodnotami zvýšila, ale postupně se její hodnota, stejně jako hodnota pH, stala téměř konstantní. Nepotvrdil se tedy předpoklad, že během skladování bude docházet k výraznému rozpouštění nanočástic MgO vedoucím k nárůstu vodivosti latexu. Viskozita všech latexů se během skladování významně nezměnila. Případný pokles nebo nárůst hodnot viskozity se pohyboval v rámci experimentální chyby měření (1–5%) (Graf 1).

Dále se ukázalo, že velikost částic s přibývajícím časem skladování při 50 °C rostla jen nepatrně (Graf 2, 3 a 4). Je však nutné podotknout, že zásadní vliv na velikost částic byl pozorován v případě obsahu nanočástic MgO: při počátečním hodnocení latexů se s rostoucím množstvím přidaného MgO velikost částic výrazně zvýšila u všech 3 řad latexů. Co se hodnot zeta potenciálu (a tedy i elektrostatické stability částic) týče, počáteční hodnocení latexů odhalilo, že přítomnost a obsah nanočástic významně neovlivnily velikost zeta potenciálu. S délkou skladování při 50 °C se však (ve srovnání s počátečními hodnotami) u latexů bez nanočástic MgO zeta potenciál zvyšoval (zřejmě docházelo k orientaci kyselých karboxylových skupin na povrch latexových částic) a u vzorků s nanočásticemi MgO mírně

poklesl. U latexů s nanočásticemi MgO lze tedy předpokládat mírnou tendenci k aglomeraci (či flokulaci) částic během skladování a tudíž i mírný pokles stability.

Velikost částic i zeta potenciál byly také měřeny po 8 měsících při laboratorní teplotě. Tyto naměřené hodnoty byly téměř shodné s počátečními hodnotami. Velikost částic vzrostla velmi nepatrně, maximálně o 6 nm. Co se týče hodnot zeta potenciálů, zde nastal nepatrný pokles, s výjimkou vzorků latexů F0-0%, F0-0,5% a F20-0%, kde zeta potenciál vzrostl. Hodnoty naměřené na počátku a po 8 měsících jsou uvedeny v Tabulce 14.

Vizuálně byly jako nejméně stabilní latexy vyhodnoceny latexy s nulovým množstvím TFEMA. Tato řada obsahovala po 2 měsících skladování při 50 °C nejvíce, okem viditelného, koagulátu. Naproti tomu u latexů s nejvyšším obsahem TFEMA nebyla patrná žádná tvorba koagulátu.

Na základě získaných výsledků (zejména hodnot zeta potenciálu) lze předpokládat, že dlouhodobá stabilita latexů obsahujících nanočástice MgO je oproti latexům bez nanočástic nepatrně nižší. Komplexně se však ukázalo, že všechny latexy vykazovaly dostatečnou stabilitu při zadaných podmínkách (2 měsíce při 50 °C) a lze je klasifikovat jako dlouhodobě stabilní.

**Tabulka 11** Charakteristické vlastnosti latexů na počátku.

Latex	pH	Vodivost [mS]	Viskozita [mPa.s]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	Koagulace
<b>F0-0%</b>	8,28	5,45	31,19	80,7±0,26	-33,9±1,23	NE
<b>F0-0,5%</b>	8,06	4,93	9,69	121,3±0,66	-29,2±0,79	NE
<b>F0-1%</b>	8,10	3,25	38,87	179,8±1,58	-31,0±0,49	NE
<b>F0-2%</b>	9,74	3,25	10,59	159,0±1,06	-30,4±1,11	NE
<b>F20-0%</b>	8,13	4,79	6,57	116,2±0,87	-31,5±0,82	NE
<b>F20-0,5%</b>	7,80	3,94	41,30	164,9±1,10	-37,4±0,73	NE
<b>F20-1%</b>	8,38	3,26	11,10	150,3±1,16	-34,3±0,81	NE
<b>F20-2%</b>	9,83	3,30	10,71	161,1±1,43	-34,2±0,86	NE
<b>F40-0%</b>	8,20	5,24	8,37	89,7±0,53	-41,1±0,66	NE
<b>F40-0,5%</b>	7,90	4,49	6,57	120,8±1,08	-35,1±0,57	NE
<b>F40-1%</b>	8,59	3,16	8,87	185,5±1,70	-28,9±0,77	NE
<b>F40-2%</b>	9,91	3,16	11,37	162,3±1,56	-33,4±0,65	NE

**Tabulka 12** Charakteristické vlastnosti latexů po 1 měsíci v sušárně.

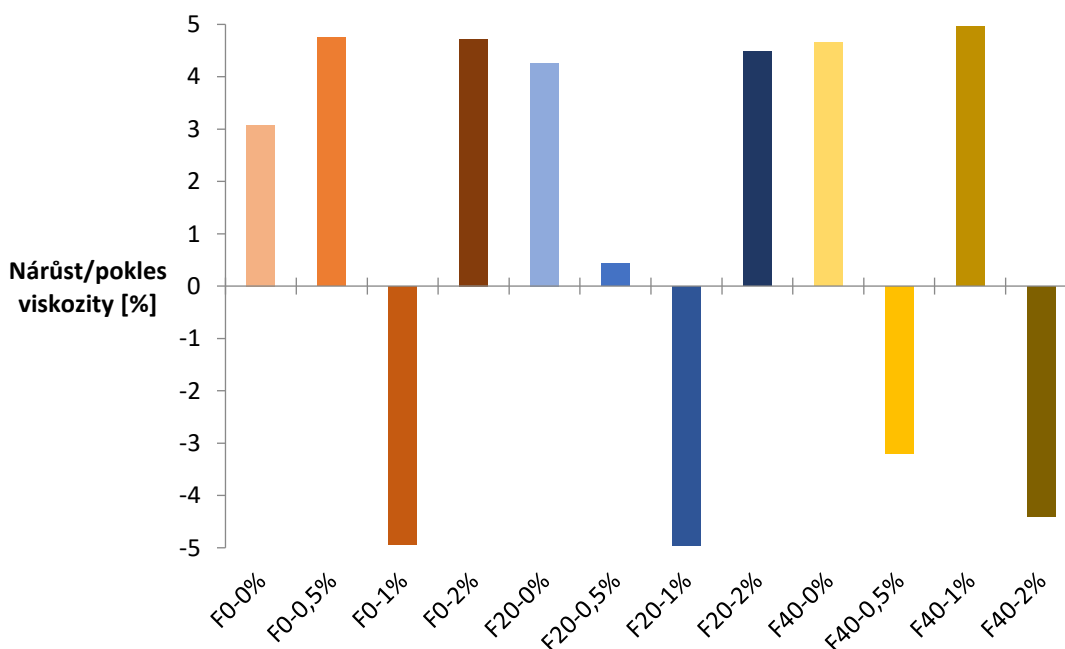
Latex	pH	Vodivost [mS]	Viskozita [mPa.s]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	Koagulace
<b>F0-0%</b>	7,85	6,25	31,06	85,4±0,59	-35,2±0,82	ANO
<b>F0-0,5%</b>	7,90	5,25	9,24	122,5±1,14	-26,1±0,47	ANO
<b>F0-1%</b>	7,96	3,46	36,89	182,6±1,67	-27,7±0,68	ANO
<b>F0-2%</b>	8,45	3,56	10,35	161,1±0,98	-25,4±0,90	ANO
<b>F20-0%</b>	7,92	5,02	6,25	118,5±0,44	-38,3±1,40	NE
<b>F20-0,5%</b>	7,71	4,08	40,31	166,5±0,76	-30,8±0,82	NE
<b>F20-1%</b>	8,05	3,63	10,65	153,2±1,00	-24,6±1,04	NE
<b>F20-2%</b>	8,91	3,83	10,19	173,0±1,00	-22,2±0,79	NE
<b>F40-0%</b>	7,80	5,38	7,96	89,6±0,49	-37,1±0,92	NE
<b>F40-0,5%</b>	7,69	4,78	6,28	120,9±0,64	-25,3±0,44	NE
<b>F40-1%</b>	8,17	3,50	9,27	198,6±1,00	-22,8±0,69	NE
<b>F40-2%</b>	8,95	3,67	10,98	171,6±2,21	-21,7±1,15	NE

**Tabulka 13** Charakteristické vlastnosti latexů po 2 měsících v sušárně.

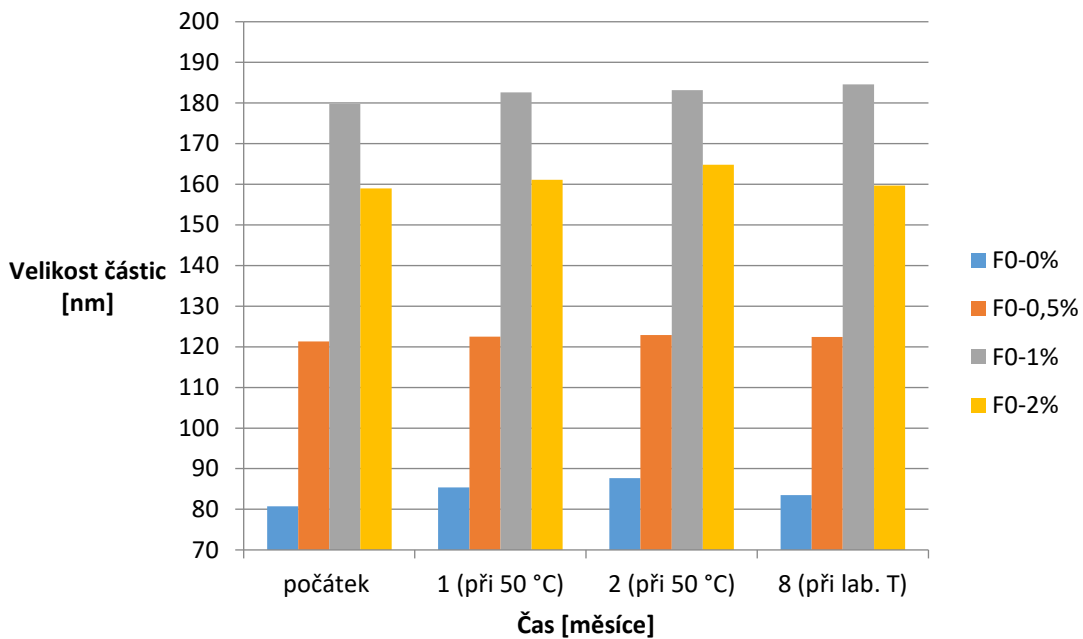
Latex	pH	Vodivost [mS]	Viskozita [mPa.s]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	Koagulace
<b>F0-0%</b>	7,70	6,20	32,15	87,7±0,85	-45,7±2,91	ANO
<b>F0-0,5%</b>	7,81	5,40	10,15	122,9±0,88	-30,5±0,54	ANO
<b>F0-1%</b>	7,88	3,43	36,95	183,2±2,82	-27,8±0,56	ANO
<b>F0-2%</b>	8,26	3,56	11,09	164,8±2,07	-25,9±0,69	ANO
<b>F20-0%</b>	7,70	5,02	6,85	118,9±0,47	-42,9±0,86	ANO
<b>F20-0,5%</b>	7,60	4,02	41,48	166,1±1,48	-28,8±0,71	ANO
<b>F20-1%</b>	7,92	3,57	10,55	156,0±0,92	-25,1±0,44	ANO
<b>F20-2%</b>	8,61	3,73	11,19	173,6±1,50	-22,3±0,78	ANO
<b>F40-0%</b>	7,47	5,38	8,76	90,0±0,37	-43,7±1,19	NE
<b>F40-0,5%</b>	7,53	4,76	6,36	121,9±0,96	-29,2±1,04	NE
<b>F40-1%</b>	7,98	3,57	9,31	192,2±1,07	-22,6±1,31	NE
<b>F40-2%</b>	8,64	3,67	10,87	170,7±1,91	-21,6±1,23	NE

**Tabulka 14** Velikost částic a zeta potenciál latexů na počátku a 8 měsíců ponechaných při laboratorní teplotě.

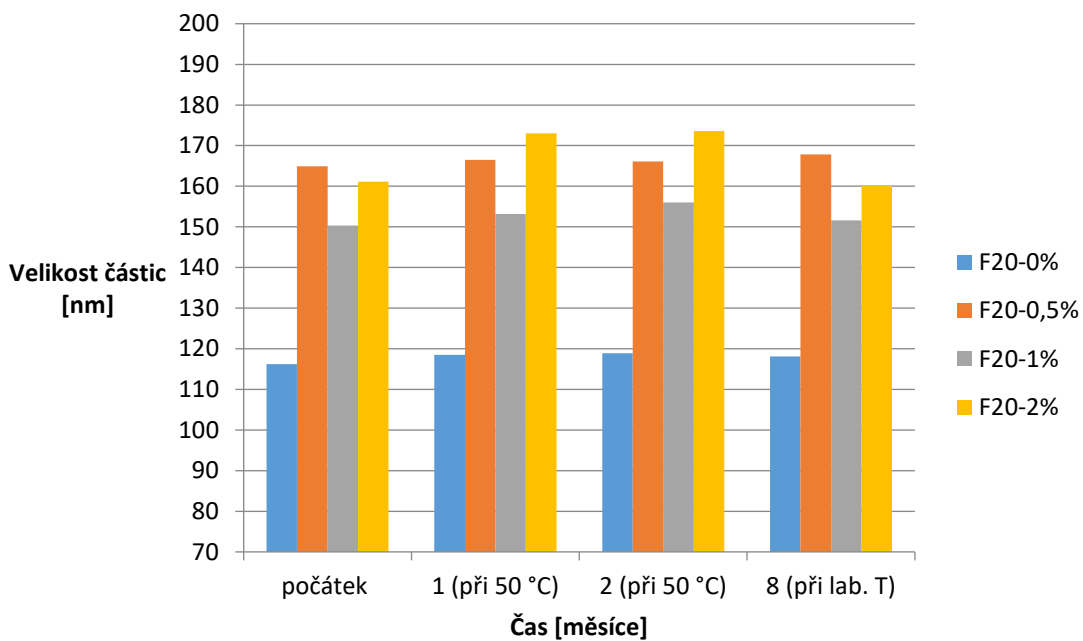
Latex	počáteční hodnoty		8 měsíců při laboratorní teplotě	
	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]
<b>F0-0%</b>	80,7±0,26	-33,9±1,23	83,5±0,73	-41,7±2,42
<b>F0-0,5%</b>	121,3±0,66	-29,2±0,79	122,4±0,92	-32,3±0,68
<b>F0-1%</b>	179,8±1,58	-31,0±0,49	184,6±1,95	-30,6±0,93
<b>F0-2%</b>	159,0±1,06	-30,4±1,11	159,7±1,19	-27,4±1,02
<b>F20-0%</b>	116,2±0,87	-31,5±0,82	118,1±0,43	-43,6±1,32
<b>F20-0,5%</b>	164,9±1,10	-37,4±0,73	167,8±0,89	-32,5±0,57
<b>F20-1%</b>	150,3±1,16	-34,3±0,81	151,6±0,90	-29,0±0,48
<b>F20-2%</b>	161,1±1,43	-34,2±0,86	160,1±0,91	-26,9±0,79
<b>F40-0%</b>	89,7±0,53	-41,1±0,66	91,2±0,90	-38,9±1,67
<b>F40-0,5%</b>	120,8±1,08	-35,1±0,57	121,8±1,02	-34,4±0,99
<b>F40-1%</b>	185,5±1,70	-28,9±0,77	178,3±0,93	-30,1±0,49
<b>F40-2%</b>	162,3±1,56	-33,4±0,65	168,6±1,47	-29,8±0,58



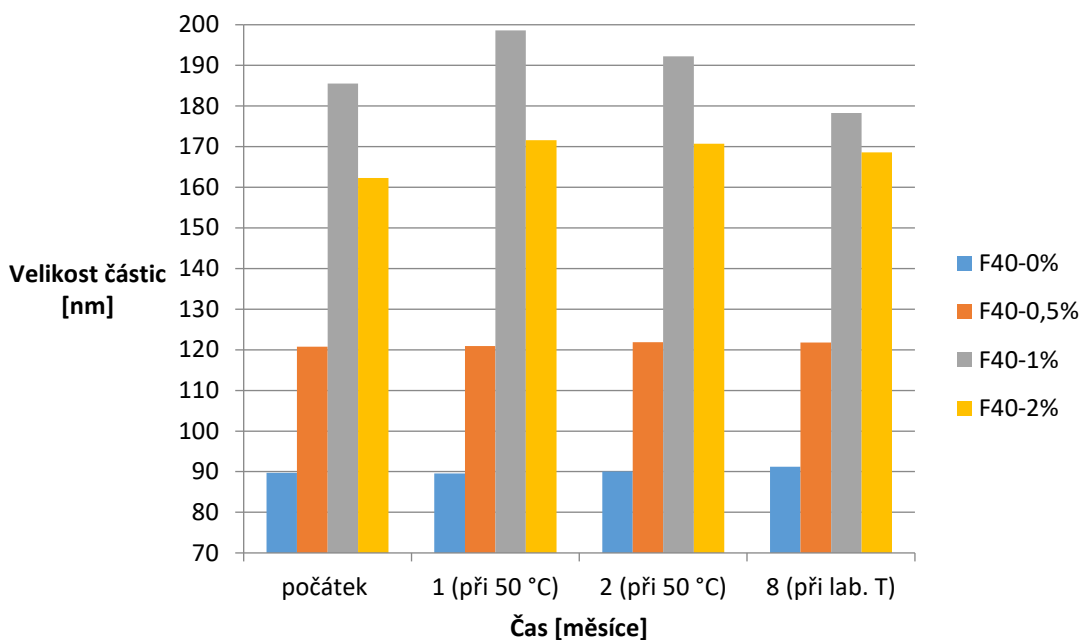
**Graf 1** Změna viskozity latexů po 2 měsících skladování při 50 °C.



**Graf 2** Vývoj velikosti částic latexů 1. řady v čase.



**Graf 3** Vývoj velikosti částic latexů 2. řady v čase.



**Graf 4** Vývoj velikosti částic latexů 3. řady v čase.

### 3.1.3 Stanovení minimální filmotvorné teploty a teploty skelného přechodu

V Tabulce 15 jsou uvedené hodnoty minimální filmotvorné teploty (MFFT) a teploty skelného přechodu ( $T_g$ ), které byly stanoveny u jednotlivých vzorků latexů. MFFT všech vzorků se pohybovala v rozmezí 1,6–10,5 °C, z čehož vyplývá, že vzorky bez problémů tvoří film při pokojové teplotě. S rostoucím obsahem nanočástic MgO dochází k významnému snížení MFFT. Pravděpodobným vysvětlením je zvýšená hydroplastifikace emulzních kopolymerů obsahujících karboxylové skupiny. K té došlo díky přítomnosti  $\text{OH}^-$  iontů, které se v latexu nacházely jako důsledek reakce povrchu nanočástic MgO s vodou a způsobily disociaci (ionizaci) karboxylových skupin přítomných v emulzním polymeru. Z tohoto důvodu MFFT latexů klesalo s rostoucím množstvím nanočástic MgO.

Hodnoty  $T_g$  všech vzorků obsahujících keto-hydrazinové síťování se pohybují v rozmezí 6,3–19,0. Hodnoty  $T_g$  u vzorků latexů bez síťovadla jsou naopak trochu nižší a pohybují se v rozmezí 5,7–14,8. Je tedy patrné, že u vzorků s přídatkem ADH došlo k mírnému zvýšení teploty skelného přechodu, což souvisí se vznikem kovalentních vazeb díky keto-hydrazidovému sesíťování, jehož důsledkem je snížení pohyblivosti polymerních řetězců. Dále lze sledovat, že s rostoucím obsahem nanočástic MgO dochází ke snižování  $T_g$ . Tento jev je zřejmě důsledkem hydroplastifikace emulzního polymeru, jak již bylo popsáno výše. V důsledku rozpouštění nanočástic MgO ve vodě dochází ke vzniku  $\text{OH}^-$  iontů, čímž



může z nedisociovaných karboxylových skupin ( $-\text{COOH}$ ) dojít ke vzniku disociovaných karboxylátových skupin ( $-\text{COO}^-$ ) schopných molekulárně vázat větší podíl vody.

Dalším jevem vyskytujícím se u většiny latexů s nanočásticemi MgO je výskyt další  $T_g$  na křivce prvního ohřevu pohybující se v rozmezí 61,7–68,4 °C. Jedná se pravděpodobně o izo-fázový přechod, který reprezentuje přítomnost polymerního podílu, u nějž se projevuje fixace sekundárními vazbami (ionomerní, vodíkové) vlivem neutralizovaných karboxylových skupin a mono- a bivalentních iontů ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Tyto vazby jsou ohřevem rozrušeny, a tudíž se již tento přechod na druhé křivce ohřevu neobjevuje. Podobné chování bylo popisováno v literatuře [97–99], kdy bylo pozorováno zvýšení modulu pružnosti v kaučukovité oblasti po neutralizaci monovalentním iontem. Tento jev byl vysvětlován vznikem tzv. „multipletů“ a ionomerních klastrů, které způsobují vznik samostatné fáze v inter-částicovém prostoru. Tato fáze může být tedy detekována jako další teplota skelného přechodu nebo jako další pík na teplotní závislosti ztrátového úhlu při DMA analýze [98,100,101].

**Tabulka 15** Minimální filmotvorná teplota latexů a teplota skelného přechodu připravených emulzních polymerů.

Latex	MFFT[°C]	$T_g$ [°C]	
		bez ADH	s ADH
<b>F0-0%</b>	6,6	14,8	19,0
<b>F0-0,5%</b>	4,3	12,5; 64,2*	12,8
<b>F0-1%</b>	2,9	11,7; 63,6*	12,2
<b>F0-2%</b>	1,5	7,3; 63,0*	8,7; 68,4*
<b>F20-0%</b>	10,5	13,4	17,1
<b>F20-0,5%</b>	5,9	11,0	12,5
<b>F20-1%</b>	2,6	8,9; 66,9*	9,2; 65,3*
<b>F20-2%</b>	1,6	6,3; 63,6*	7,7; 62,4*
<b>F40-0%</b>	6,3	11,3	16,3
<b>F40-0,5%</b>	4,7	8,3; 65,6*	13,1; 68,0*
<b>F40-1%</b>	4,2	7,1; 63,5*	9,6; 66,3*
<b>F40-2%</b>	2,9	5,7; 61,7*	7,5; 62,9*

\* Hodnota teploty izo-fázového přechodu objevujícího se na 1. křivce ohřevu.

## 3.2 Charakterizace latexových materiálů

### 3.2.1 Stanovení obsahu nanočástic podle ICP-OES a obsahu popela

Reálná koncentrace nanočástic MgO vyskytující se v polymerních materiálech byla ověřena na vzorcích vysušených latexových filmů pomocí metod ICP-OES a stanovení obsahu popela. Výsledky obou metod (Tabulky 16 a 17) spolu vzájemně souvisí (ačkoli obsah MgO zjištěný metodou ICP-OES byl vždy nižší) a potvrzují, že s rostoucím obsahem nanostrukturního MgO vnášeného do disperzí během jejich syntézy roste i reálný obsah MgO ve vzorcích. Dále se však ukázalo, že reálná koncentrace nanočástic ve vzorcích byla menší než množství přidávaných nanočástic do reakční směsi během přípravy jednotlivých latexů. Přítomnost nanočástic MgO během syntézy latexů způsobila zvýšenou tvorbu koagulátu, zřejmě bohatého na MgO, což pravděpodobně souvisí se vznikem komplexních vazeb mezi polymerními částicemi nesoucími karboxylové skupiny a nanočásticemi obsahujícími hořečnaté ionty. Se zvyšujícím se množstvím nanočástic vnášených do disperzí během syntézy tak nedocházelo k úměrnému nárůstu reálného obsahu nanočástic ve výsledné disperzi.

**Tabulka 16** Stanovení reálného obsahu nanočástic MgO pomocí obsahu popela.

Latex	Teoretický obsah nanočástic [%]	Obsah popela [%]	Obsah nanočástic MgO* [%]
F0-0%	0,0	0,25	0,00
F0-0,5%	0,5	0,72	0,47
F0-1%	1,0	0,97	0,72
F0-2%	2,0	1,37	1,12
F20-0%	0,0	0,25	0,00
F20-0,5%	0,5	0,62	0,37
F20-1%	1,0	1,17	0,92
F20-2%	2,0	1,44	1,19
F40-0%	0,0	0,25	0,00
F40-0,5%	0,5	0,73	0,48
F40-1%	1,0	1,18	0,93
F40-2%	2,0	1,33	1,08

\*Rozdíl hodnot obsahu popela vzorku obsahujícího MgO a vzorku bez MgO v rámci téže řady.

**Tabulka 17** Stanovení reálného obsahu nanočástic MgO pomocí ICP-OES.

Latex	Obsah nanočástic Mg [mg/kg]	Obsah nanočástic Mg [%]	Obsah nanočástic MgO [%]
<b>F0-0%</b>	<10	0,00	0,00
<b>F0-0,5%</b>	2851	0,29	0,47
<b>F0-1%</b>	3179	0,32	0,53
<b>F0-2%</b>	6444	0,64	1,07
<b>F20-0%</b>	<10	0,00	0,00
<b>F20-0,5%</b>	1637	0,16	0,27
<b>F20-1%</b>	4925	0,49	0,82
<b>F20-2%</b>	5891	0,59	0,98
<b>F40-0%</b>	<10	0,00	0,00
<b>F40-0,5%</b>	2763	0,28	0,46
<b>F40-1%</b>	5420	0,54	0,90
<b>F40-2%</b>	6202	0,62	1,03

### 3.2.2 Stanovení extrahovatelného podílu

Stanoven byl extrahovatelný podíl u vzorků vysušených polymerních filmů (Tabulka 18). Paralelně byly hodnoceny vzorky obsahující síťovací činidlo ADH i vzorky bez ADH. Ze získaných hodnot je patrné, že v případě vzorků, které ADH neobsahovaly je podíl gelu nižší než u vzorků kovalentně sesíťných pomocí ADH. U vzorků, které nebyly sesíťné pomocí ADH a neobsahovaly žádný nanostrukturní MgO, byl podíl gelu nízký 8,2–17,7%. Vznik gelu u těchto vzorků je pravděpodobně způsoben větvením a sesíťním v důsledku intermolekulárních přenosů na polymer, které probíhají při radikálové polymeraci akrylátů [8]. Hodnoty gelu u zbylých vzorků jsou i bez přítomnosti ADH vysoké (63,4–84,0%). U těchto latexů pravděpodobně došlo k sesíťnění vznikem ionomerních vazeb mezi polymerními částicemi nesoucími karboxylové skupiny a hořčnatými ionty. V Tabulce 18 lze také vidět vzrůst obsahu gelu se zvyšujícím se obsahem nanočástic MgO.

**Tabulka 18** Extrahovatelný podíl a podíl gelu u jednotlivých emulzních kopolymerů s i bez post-síťování pomocí ADH.

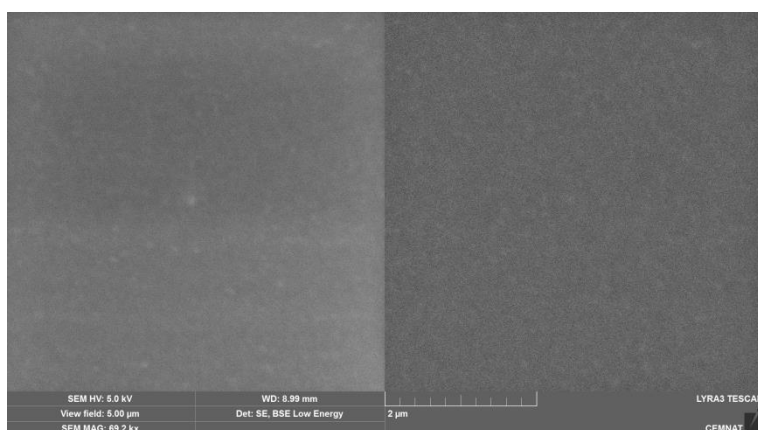
Latex	Bez ADH		S ADH	
	Extrahovatelný podíl [hm. %]	Obsah gelu [hm. %]	Extrahovatelný podíl [hm. %]	Obsah gelu [hm. %]
<b>F0-0%</b>	91,8	8,2	20,2	79,8
<b>F0-0,5%</b>	25,3	74,7	15,9	84,1
<b>F0-1%</b>	18,2	81,8	9,1	90,9
<b>F0-2%</b>	16,0	84,0	4,4	95,6
<b>F20-0%</b>	82,3	17,7	22,7	77,3
<b>F20-0,5%</b>	30,4	69,6	16,5	83,5
<b>F20-1%</b>	24,4	75,6	9,5	90,5
<b>F20-2%</b>	17,7	82,3	4,8	95,2
<b>F40-0%</b>	83,7	16,3	19,0	81,0
<b>F40-0,5%</b>	36,6	63,4	10,7	89,3
<b>F40-1%</b>	18,3	81,7	3,9	96,1
<b>F40-2%</b>	17,0	83,0	2,9	97,1

### 3.2.3 Distribuce nanočástic pomocí SEM-EDX

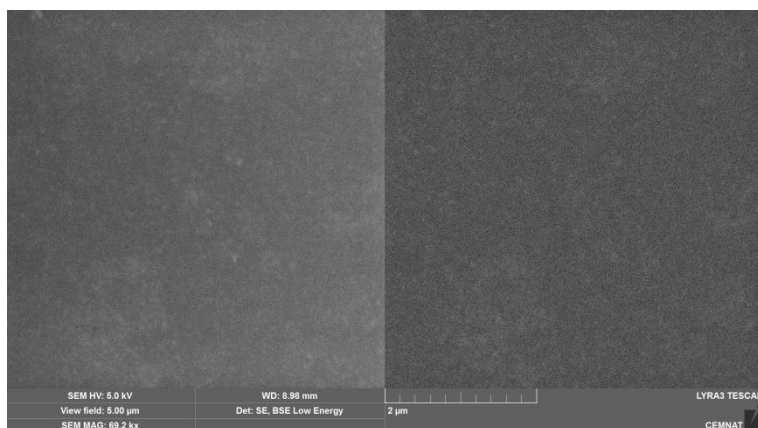
Na Obrázcích 32–35 jsou zobrazeny SEM snímky povrchu lomu vybraných nátěrových filmů (vzorky F0-2%, F20-2%, F40-0% a F40-2%) v režimu sekundárních a zpětně odražených elektronů. Snímek pořízený v režimu sekundárních elektronů vypovídá především o topografii sledovaného vzorku, zatímco záznam získaný pomocí zpětně odražených elektronů charakterizuje spíše elementární kontrast. Z Obrázků 32–35 latexových filmů obsahujících 2% nanočástic MgO lze usoudit, že MgO byl v nátěrovém filmu přítomen ve formě izolovaných nanočástic (v řádu desítek nanometrů), čemuž odpovídá i transparentní povaha výsledných nátěrových filmů. Na Obrázcích 32–35 nejsou vidět žádné aglomeráty nanočástic, z čehož lze usoudit, že jednotlivé vzorky latexů byly dobře připraveny. Pomocí EDX analýzy bylo navíc u těchto vzorků ověřeno prvkového zastoupení, jehož hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 19.

**Tabulka 19** Zastoupení prvků v latexových filmech jednotlivých daných vzorků.

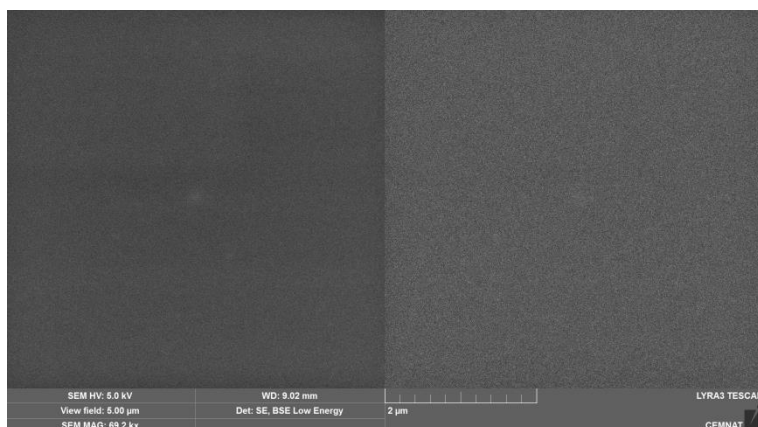
Stanovovaný prvek	Latex			
	F0-2%	F20-2%	F40-0%	F40-2%
<b>C</b>	82,86	84,24	81,96	81,60
<b>N</b>	0,86	0,47	0,73	0,75
<b>O</b>	15,20	12,51	13,53	13,35
<b>F</b>	0,00	1,99	3,53	3,64
<b>Na</b>	0,12	0,08	0,07	0,05
<b>Mg</b>	0,60	0,48	0,00	0,48
<b>Si</b>	0,05	0,07	0,00	0,00
<b>S</b>	0,33	0,18	0,19	0,15
<b>Suma</b>	100	100	100	100



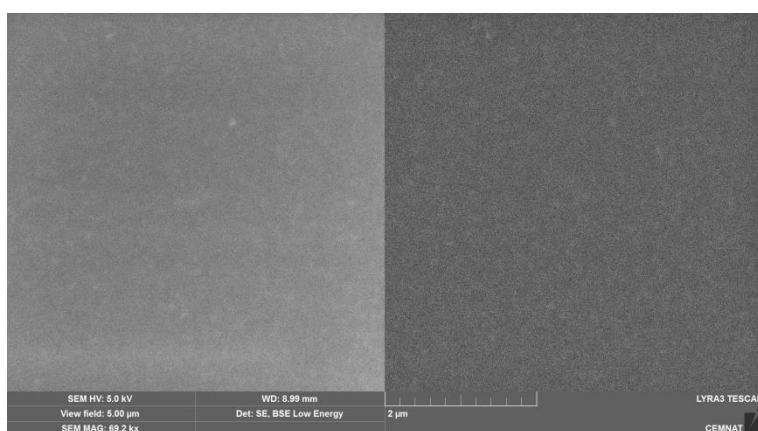
**Obrázek 32** SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku F0-2% pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo).



**Obrázek 33** SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku F20-2% pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo).



**Obrázek 34** SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku F40-0% pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo).



**Obrázek 35** SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku F40-2% pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo).

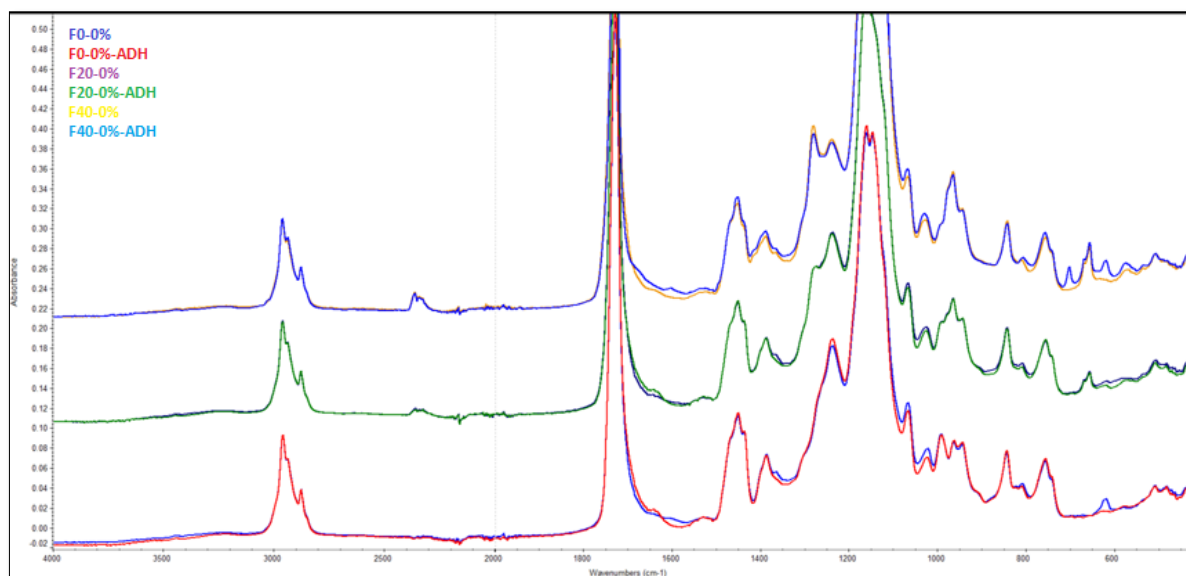
### 3.2.4 Složení pomocí FTIR

Výsledky infračervené spektroskopie pro studované polymerní vzorky jsou uvedeny na Obrázcích 36–38. Je evidentní, že spektra vykazují podobný charakter. Absorpční pásy valenčních vibrací skupin C–H<sub>x</sub> (x=1–3) lze pozorovat v oblasti frekvencí 2960 až 2875 cm<sup>-1</sup> a pásy deformačních vibrací skupin C–H<sub>x</sub> (x=1–3) se vyskytují mezi vlnočty 1448 a 1395 cm<sup>-1</sup>. Ve všech spektrech lze rovněž nalézt pásy valenční vibrace vazby C=O esterové skupiny při 1735 cm<sup>-1</sup>.

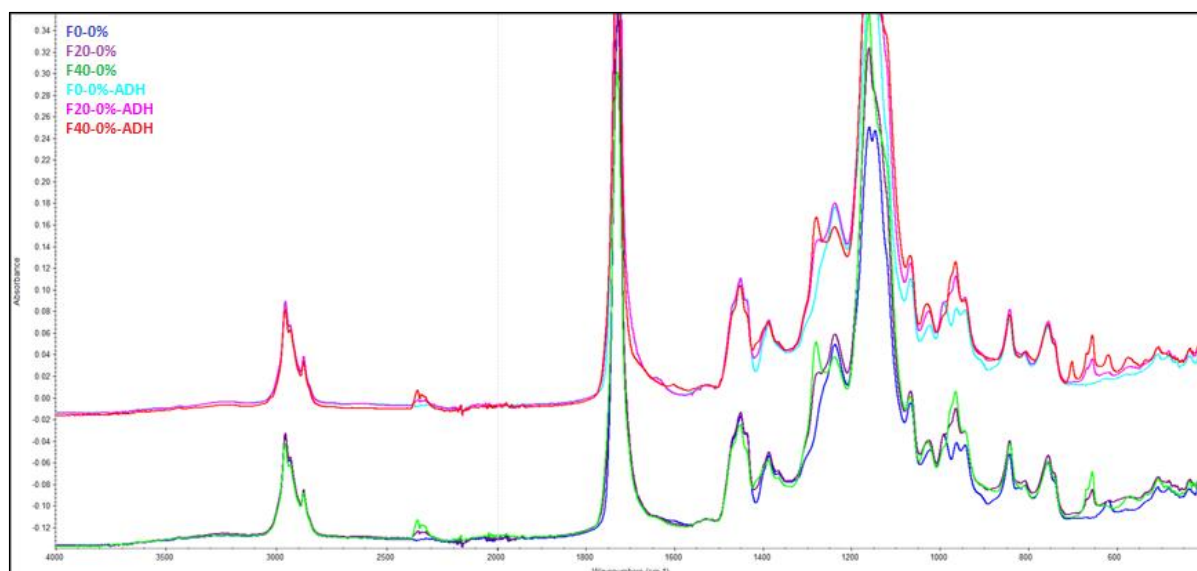
Získaná infračervená spektra však vykazují také významné odlišnosti. Rozdíl v chemické struktuře kopolymerů před a po proběhlé keto-hydrazidové samosíťující reakci je znázorněn na Obrázku 36. Je patrné, že po sesíťení pomocí ADH se ve spektrech objevuje slabý absorpční pás u 1652 cm<sup>-1</sup>, který je charakteristický pro valenční vibrace hydrazoniových vazeb N=C a dokazuje, že proběhla keto-hydrazidová samosíťující reakce.

Obrázek 37 představuje spektra vybraných kopolymerů lišících se přítomností TFEMA stavebních jednotek. Ukázalo se, že se ve spektrech kopolymerů obsahujících TFEMA jednotky objevují absorpční pásy u 1280 a 1159  $\text{cm}^{-1}$ , které jsou charakteristické pro valenční vibrace vazeb C–F a také pásy deformačních vibrací v oblasti frekvencí při 652  $\text{cm}^{-1}$ . Intenzita těchto pásů se zvyšuje v případě kopolymerů s vyšší koncentrací TFEMA jednotek (série kopolymerů F40).

Na Obrázku 38 lze pozorovat, že v případě kopolymerů obsahujících nanostrukturní MgO se ve spektrech nachází při vlnočtu 1560  $\text{cm}^{-1}$  absorpční pás charakteristický pro valenční vibrace solí karboxylových kyselin, což je důkazem přítomnosti ionomerních vazeb mezi karboxylovými skupinami kopolymerované KMA a disociovanými kationty  $\text{Mg}^{2+}$  v polymerních vzorcích. Ze srovnání jednotlivých spekter rovněž vyplývá, že intenzita pásu solí karboxylových kyselin se u všech srovnávaných vzorků zvyšuje s rostoucím obsahem MgO v polymeru. Dále se ve spektrech polymerních vzorků obsahujících nanočástice MgO objevuje široký absorpční pás valenčních vibrací skupin O–H v oblasti 3440 až 3250  $\text{cm}^{-1}$  a také pás deformačních vibrací těchto skupin při 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Hydroxylové skupiny se ve vzorcích vyskytují zejména vlivem reakce nanočástic MgO s vodou, díky níž vzniká ve vodě velmi slabě rozpustný  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Intenzitu těchto pásů zřejmě ovlivňují i hydroxylové skupiny ve formě molekulárně vázané vody, jejíž obsah významně souvisí s podílem disociovaných  $\text{OH}^-$  iontů v latexovém vzorku, které zvyšují pH latexu, a tudíž i stupeň disociace karboxylových skupin (potažmo míru hydroplastifikace výsledného emulzního polymeru). Na tomto místě je nutné poznamenat, že koncentrace disociovaných  $\text{OH}^-$  iontů v latexu je dána zejména množstvím inkorporovaného nanostrukturního MgO a v případě jeho vyššího obsahu také jeho rozpustností ve vodě. Lze tedy konstatovat, že inkorporací nanostrukturního MgO je v připravených latexech díky reakci s vodou přítomen významný podíl nerozpustného  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a také disociovaných iontů  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{OH}^-$ , které se účastní reakcí zmiňovaných výše (ionomerní vazby s karboxylátovými ionty, disociace karboxylových skupin způsobující vyšší míru hydroplastifikace polymeru).

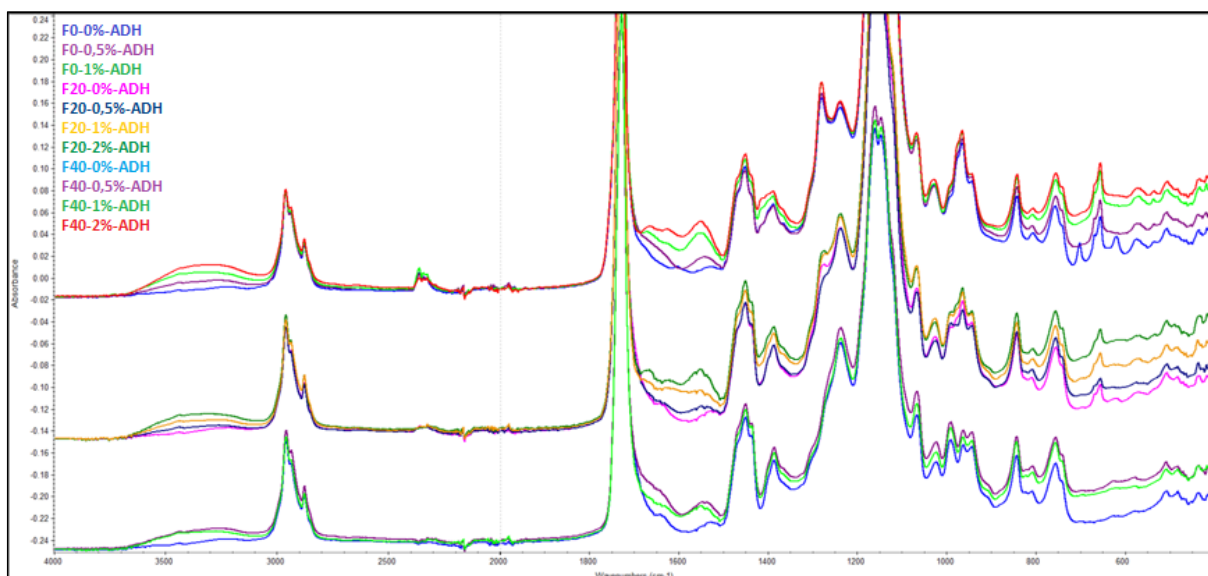


**Obrázek 36**Infračervená spektra vybraných emulzních kopolymerů demonstrující keto-hydrazidové sesítění.



**Obrázek 37**Infračervená spektra vybraných emulzních kopolymerů demonstrující rozdílnou koncentraci TFEMA stavebních jednotek.





**Obrázek 38** Infračervená spektra vybraných emulzních kopolymerů znázorňující působení nanočástic MgO.

### 3.3 Studium lakařských vlastností

#### 3.3.1 Vyhodnocení vizuálních vlastností nátěrových filmů

Z jednotlivých disperzí byly vytvořeny nátěrové filmy na skleněných a ocelových podložkách.

Lesk byl stanoven jak na podložkách skleněných, tak i ocelových. Výsledky lesku jsou uvedeny v Tabulkách 20 a 21. Podle normy ČSN 67 3063 ISO 2813 se jedná o nátěry velmi lesklé, neboť při geometrii 60° nebyla dosažena nižší hodnota čísla lesku než 83,5%.

Vzhled nátěrových filmů byl vyhodnocen na skleněných podložkách opět připravených 120  $\mu\text{m}$  nanášecím pravítkem. Výsledky jsou zobrazeny v Tabulce 22. Všechny řady nátěrových filmů měly velmi dobrý vzhled. Jejich povrch byl hladký, slitý a bez defektů jako jsou bubliny a praskliny. Vytvořené filmy byly také transparentní bez zákalu. Částice, které by teoreticky díky přítomnosti nanočástic MgO mohly být viditelné, se nevyskytovaly. Je tedy nutné podotknout, že u těchto typů nátěrových hmot je důležité dbát na preciznost vedení syntézy při přípravě Polymeru B, především délku dispergace monomerů s nanočásticemi MgO.

**Tabulka 20** Číslo lesku nátěrových filmů na skleněných podložkách.

Latex	Číslo lesku [%]		
	Čl <sub>20°</sub>	Čl <sub>60°</sub>	Čl <sub>85°</sub>
<b>F0-0%</b>	148±2,6	146±1,8	117±0,2
<b>F0-0,5%</b>	148±0,5	146±0,2	118±0,2
<b>F0-1%</b>	159±0,8	151±0,5	119±0,4
<b>F0-2%</b>	150±0,7	148±0,5	119±0,3
<b>F20-0%</b>	133±2,1	141±2,3	110±0,9
<b>F20-0,5%</b>	145±1,8	144±1,8	115±3,5
<b>F20-1%</b>	148±1,1	146±0,3	116±0,5
<b>F20-2%</b>	148±2,2	146±2,1	116±1,3
<b>F40-0%</b>	150±1,2	149±0,5	110±1,3
<b>F40-0,5%</b>	147±2,0	146±0,7	115±1,8
<b>F40-1%</b>	148±0,2	147±0,4	119±0,1
<b>F40-2%</b>	159±0,1	150±0,4	118±0,6

**Tabulka 21** Tloušťka a číslo lesku nátěrových filmů na ocelových podložkách.

Latex	Číslo lesku [%]		
	Čl <sub>20°</sub>	Čl <sub>60°</sub>	Čl <sub>85°</sub>
<b>F0-0%</b>	59,6±2,1	94,4±0,9	89,7±1,2
<b>F0-0,5%</b>	75,8±2,6	119,0±0,8	88,7±2,6
<b>F0-1%</b>	64,2±0,9	115,0±0,1	88,6±3,1
<b>F0-2%</b>	60,2±2,8	111,0±1,4	87,7±1,8
<b>F20-0%</b>	34,1±1,4	83,5±1,1	82,2±2,1
<b>F20-0,5%</b>	58,3±0,2	110,0±0,4	90,0±0,1
<b>F20-1%</b>	50,7±1,8	103,0±0,8	78,0±2,5
<b>F20-2%</b>	60,6±1,9	110,0±0,2	86,2±0,4
<b>F40-0%</b>	39,1±0,3	85,7±0,8	82,4±0,7
<b>F40-0,5%</b>	66,1±1,6	111,0±0,8	79,3±3,7
<b>F40-1%</b>	58,0±4,7	108,0±1,3	82,3±1,8
<b>F40-2%</b>	61,6±6,9	107,0±1,4	84,0±2,0

### 3.3.2 Transparentnost

Transparentnost nátěrových filmů byla stanovena na skleněných podložkách o tloušťce mokré vrstvy 250  $\mu\text{m}$  a její hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 22. Pro hodnocení byly použity hodnoty transmittance v % při vlnové délce 500 nm a zákal, také v %. Transmittance u všech filmů dosahuje minimálně 90% a naopak zákal nikde nedosahuje ani 1%. Z těchto výsledků lze konstatovat, že transparentnost všech vzorků je velmi dobrá a přítomnost ani zvyšující se obsah nanočástic MgO nezpůsobily výrazný pokles transparentního charakteru nátěrů.

**Tabulka 22** Stanovení zákalu a transmittance při vlnové délce 500 nm nátěrů latexů na skleněných podložkách.

Latex	Zákal [%]	Transmittance při 500 nm [%]
F0-0%	0,64	90,80
F0-0,5%	0,25	90,87
F0-1%	0,43	90,30
F0-2%	0,64	90,60
F20-0%	0,26	90,95
F20-0,5%	0,34	90,97
F20-1%	0,45	90,97
F20-2%	0,00	90,74
F40-0%	0,23	90,33
F40-0,5%	0,24	91,01
F40-1%	0,12	90,66
F40-2%	0,10	90,34

### 3.3.3 Tloušťka

Měření tloušťky nátěrů se provádělo na skleněných podložkách o tloušťce mokré vrstvy 120  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$  a na podložkách ocelových s tloušťkou mokré vrstvy 120  $\mu\text{m}$ . Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 23. Tloušťky nátěrů jednotlivých vzorků s ohledem na hodnoty jejich sušin odpovídají předpokládaným hodnotám.

**Tabulka 23** Tloušťka nátěrů vzorků.

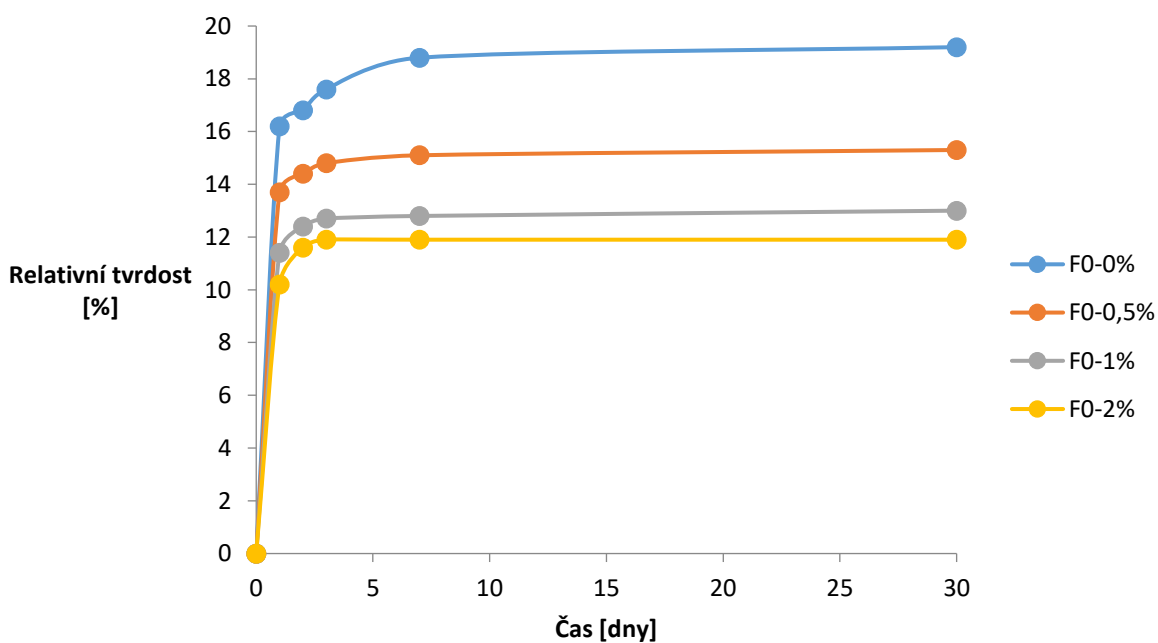
Latex	Skleněné podložky [ $\mu\text{m}$ ]		Ocelové podložky [ $\mu\text{m}$ ]
	120 $\mu\text{m}$	250 $\mu\text{m}$	
<b>F0-0%</b>	45,4	94,6	38,0
<b>F0-0,5%</b>	43,8	94,2	38,1
<b>F0-1%</b>	41,2	92,2	37,4
<b>F0-2%</b>	47,3	96,5	43,5
<b>F20-0%</b>	43,7	92,1	33,6
<b>F20-0,5%</b>	43,5	91,7	30,8
<b>F20-1%</b>	45,3	94,3	43,0
<b>F20-2%</b>	45,9	94,0	46,2
<b>F40-0%</b>	45,4	96,6	40,9
<b>F40-0,5%</b>	43,3	94,5	39,6
<b>F40-1%</b>	44,2	92,1	41,5
<b>F40-2%</b>	48,5	97,7	49,5

### 3.3.4 Tvrdost nátěrových filmů stanovená kyvadlovým přístrojem

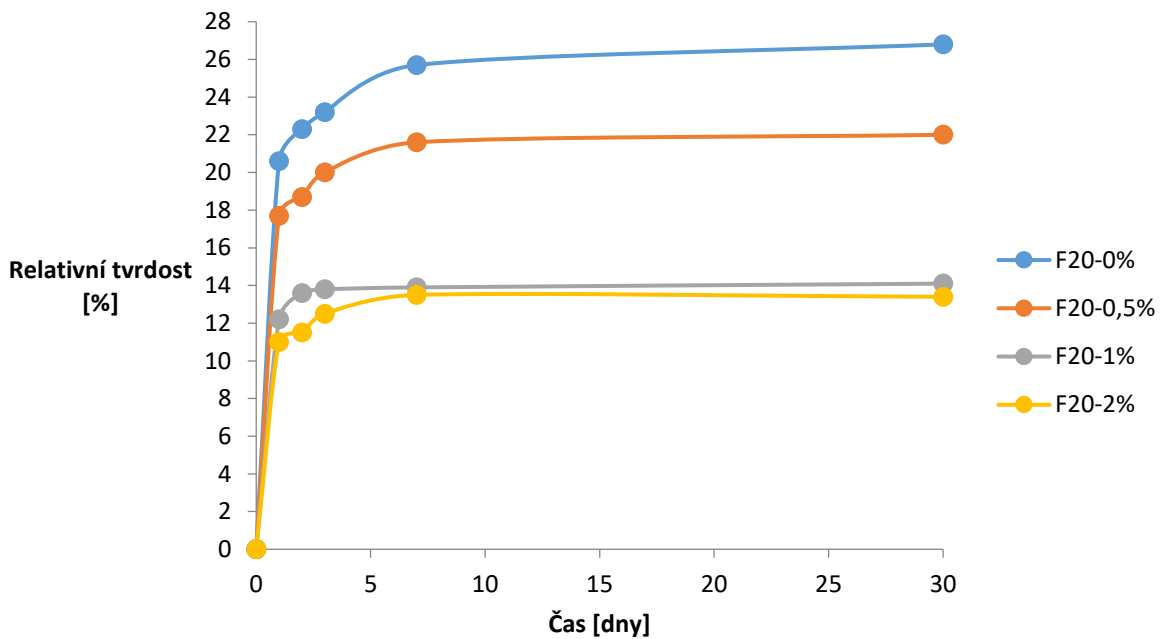
Pro jednotlivé řady latexů byly změřeny relativní tvrdosti nátěrových filmů zhotovených na skleněných podložkách pomocí 250  $\mu\text{m}$  nanášecího pravítka. Výsledky tvrdosti nátěrových filmů změřené po 1, 2, 3, 7 a 30 dnech od zhotovení nátěrů jsou zobrazeny v Tabulce 24 a Grafech 5 (pro 1. řadu latexů), 6 (pro 2. řadu latexů) a 7 (pro 3. řadu latexů). Pro srovnání jsou také výsledky relativní tvrdosti nátěrů všech typů latexů po 1 a po 30 dnech zaznamenány v sloupcových Grafech 8 a 9. Podle výsledků je zřejmé, že již po prvním dni zasychání dosahovaly všechny nátěry relativní tvrdosti téměř shodné s relativními tvrdostmi naměřenými po 30 dnech. U všech 3 řad latexů bylo pozorováno, že s rostoucím množstvím nanočástic MgO docházelo k postupnému snižování relativní tvrdosti. Důvodem tohoto snížení je zřejmě hydroplastifikace emulzního polymeru, jejíž příčina již byla popsána detailně v předcházejícím textu.

**Tabulka 24** Vývoj relativní tvrdosti nátěrových filmů v čase.

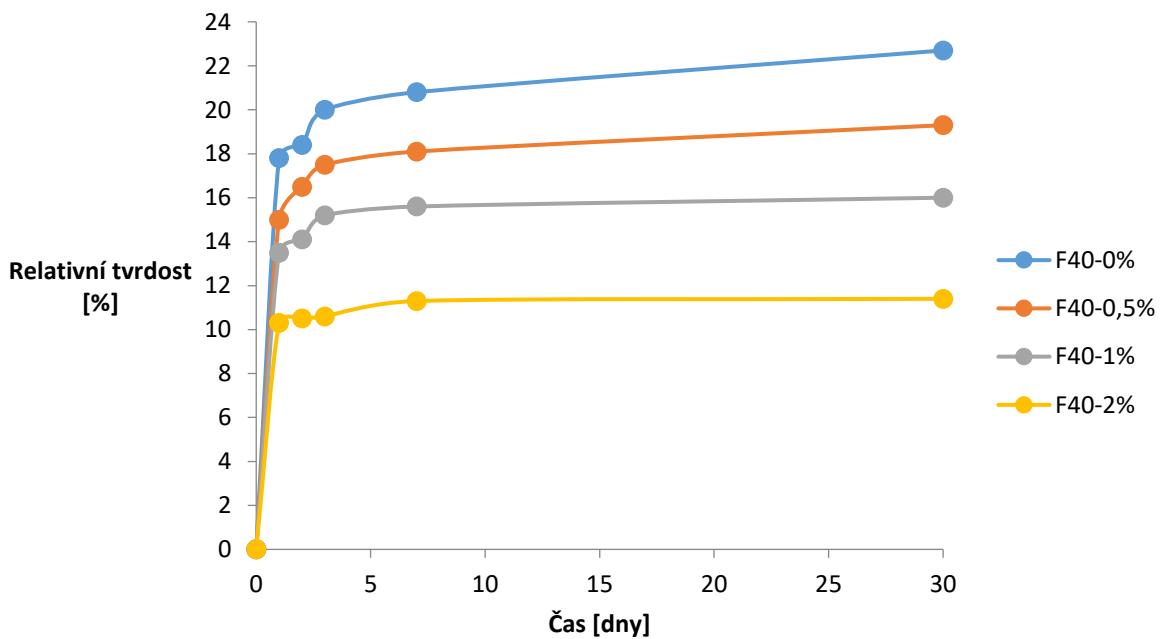
Latex	Relativní tvrdost [%]				
	Po 1 dni	Po 2 dnech	Po 3 dnech	Po 7 dnech	Po 30 dnech
<b>F0-0%</b>	16,2	16,8	17,6	18,8	19,2
<b>F0-0,5%</b>	13,7	14,4	14,8	15,1	15,3
<b>F0-1%</b>	11,4	12,4	12,7	12,8	13,0
<b>F0-2%</b>	10,2	11,6	11,9	11,9	11,9
<b>F20-0%</b>	20,6	22,3	23,2	25,7	26,8
<b>F20-0,5%</b>	17,7	18,7	20,0	21,6	22,0
<b>F20-1%</b>	12,2	13,6	13,8	13,9	14,1
<b>F20-2%</b>	11,0	11,5	12,5	13,5	13,4
<b>F40-0%</b>	17,8	18,4	20,0	20,8	22,7
<b>F40-0,5%</b>	15,0	16,5	17,5	18,1	19,3
<b>F40-1%</b>	13,5	14,1	15,2	15,6	16,0
<b>F40-2%</b>	10,3	10,5	10,6	11,3	11,4



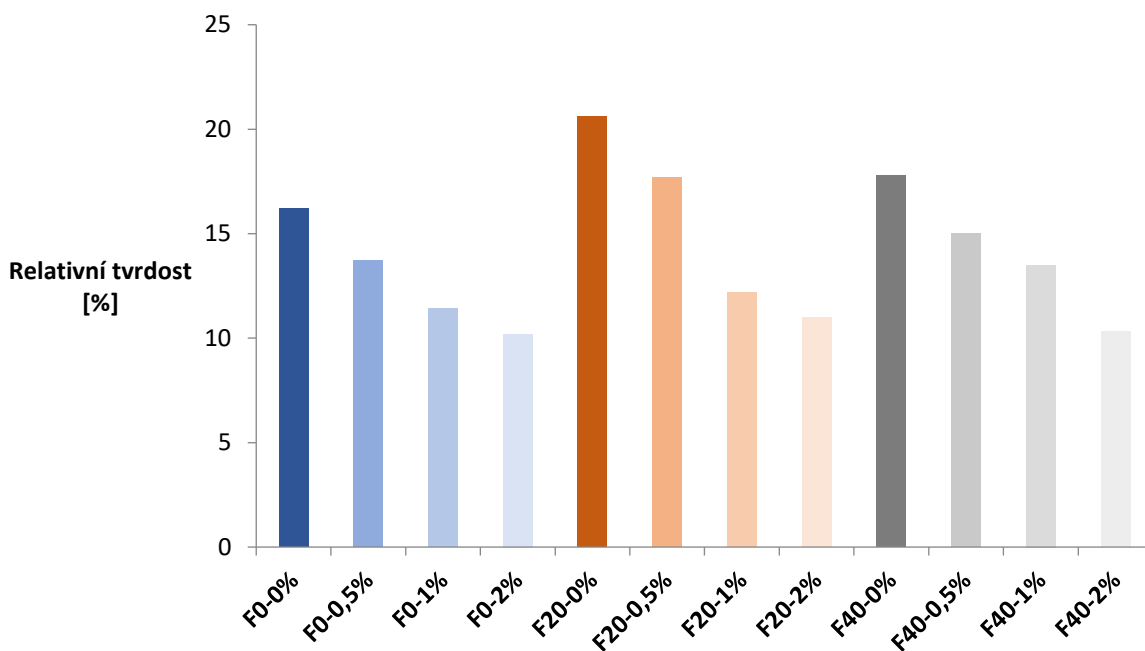
**Graf 5** Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 1. řady latexů v čase.



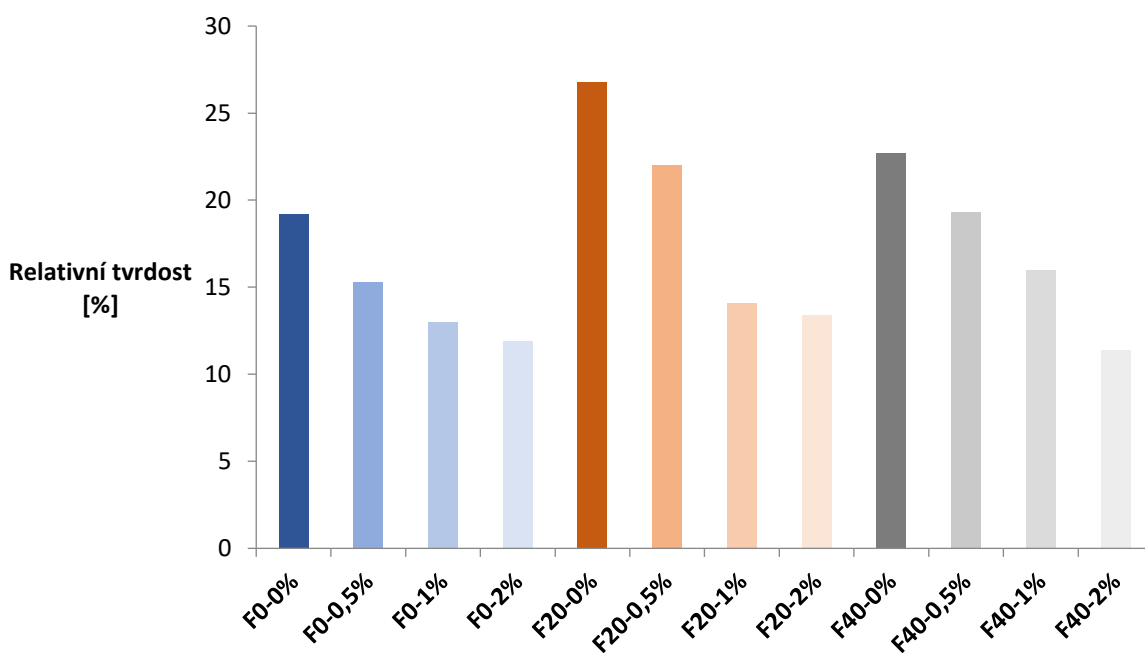
**Graf 6** Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 2. řady latexů v čase.



**Graf 7** Vývoj relativní tvrdosti nátěrů 3. řady latexů v čase.



**Graf 8** Relativní tvrdosti nátěrů po 1 dni zasychání.



**Graf 9** Relativní tvrdosti nátěrů po 30 dnech zasychání.

### 3.3.5 Povrchová tvrdost tužkami

Povrchová tvrdost tužkami byla stanovena na nátěrových filmech o tloušťce mokré vrstvy 120  $\mu\text{m}$  i 250  $\mu\text{m}$ . Ukázalo se, že povrchové tvrdosti se nezměnily nejen s obsahem TFEMA, ale ani s obsahem nanočástic MgO a u všech vzorků byla stanovena hodnota 7/3H.

### 3.3.6 Přílnavost stanovená mřížkovou zkouškou

Mřížková zkouška byla provedena u nátěrových filmů na skleněných podložkách o tloušťce mokré vrstvy 120  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$  a také na ocelových a dřevěných podložkách. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 25. U nátěrů latexů na ocelových a dřevěných podložkách bylo u všech řad dosaženo nejlepšího možného výsledku. Nátěry vzorků latexů s obsahem 20 a 40 hm. % TFEMA (v Polymeru B) a s nulovým množstvím přítomných nanočástic MgO, měly zhoršenou přílnavost na skleněných podložkách. Všeobecně však nátěry vykazovaly vysokou přílnavost k podkladu, což se předpokládalo, neboť latexy na bázi akrylátů mají vysokou adhezi k různým typům substrátů a také vysokou kohezi filmů. Dále byla testována adheze materiálů na dřevěných podložkách vystavených působení destilované vody po dobu 24 hod (při laboratorní teplotě). I u této zkoušky byly výsledky velmi dobré. K nepatrnému zhoršení došlo u filmů s rostoucím množstvím nanočástic MgO.



**Tabulka 25** Přílnavost nátěrových filmů ke skleněným, ocelovým a dřevěným podložkám.

Latex	Adheze [stupeň poškození]				
	Skleněné podložky		Ocelové podložky	Dřevěné podložky	
	120 μm	250 μm		240 μm	
			*	**	
<b>F0-0%</b>	0	0	0	0	0
<b>F0-0,5%</b>	0	0	0	0	0
<b>F0-1%</b>	0	0	0	0	0
<b>F0-2%</b>	0	0	0	0	1
<b>F20-0%</b>	3	1	0	0	0
<b>F20-0,5%</b>	0	0	0	0	0
<b>F20-1%</b>	0	0	0	0	1
<b>F20-2%</b>	0	0	0	0	1
<b>F40-0%</b>	3	1	0	0	0
<b>F40-0,5%</b>	0	0	0	0	0
<b>F40-1%</b>	0	0	0	0	1
<b>F40-2%</b>	0	0	0	0	1

\* Před expozicí ve vodě.

\*\* Po 24 hodinové expozici ve vodě.

### 3.3.7 Vyhodnocení zkoušky hloubením, padajícím závažím a ohybem na válcovém trnu

Nátěry na ocelových podložkách byly podrobeny zkoušce hloubením, padajícím závažím a zkoušce ohybem. Všechny nátěry byly deformaci hloubením vysoce odolné. Vzorky odolaly působení vlačovacího tělesa do hloubky 10 mm, což je maximální povolená hloubka vtisku na daném přístroji. 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. Také zkoušce padajícím závažím obstály všechny nátěrové filmy s nejlepším možným výsledkem, tedy odolaly pádu závaží z maximální možné výšky, kterou přístroj dovozoval. Lze tedy konstatovat, že všechny připravené latexy jsou schopné tvořit pružné nátěry vysoce odolné vůči rázové deformaci.

### 3.3.8 Chemická odolnost stanovená methylethylketonovou zkouškou

Odolnost nátěru methylethylketonu byla u všech vzorků stanovována na skleněných podložkách o tloušťce mokré vrstvy jak 120  $\mu\text{m}$ , tak i 250  $\mu\text{m}$ . Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 26. Z výsledků lze konstatovat, že všechny nátěry obsahující nanočástice MgO vykazovaly v porovnání s nátěry bez nanočástic výbornou odolnost proti působení methylethylketonu. Nátěry vždy odolaly déle než 300 sekund. Důvodem odolnosti je pravděpodobně vznik ionomerních vazeb mezi kationty hořčíku ( $\text{Mg}^{2+}$ ) a karboxylovými skupinami vázanými na polymerních řetězcích. U nátěru bez přítomnosti nanočástic došlo k poškození již po 25–44 sekundách.

**Tabulka 26** Vyhodnocení zkoušky chemické odolnosti vůči MEK.

Latex	Chemická odolnost [s]	
	120 $\mu\text{m}$	250 $\mu\text{m}$
<b>F0-0%</b>	30	44
<b>F0-0,5%</b>	>300	>300
<b>F0-1%</b>	>300	>300
<b>F0-2%</b>	>300	>300
<b>F20-0%</b>	28	40
<b>F20-0,5%</b>	>300	>300
<b>F20-1%</b>	>300	>300
<b>F20-2%</b>	>300	>300
<b>F40-0%</b>	25	33
<b>F40-0,5%</b>	>300	>300
<b>F40-1%</b>	>300	>300
<b>F40-2%</b>	>300	>300

### 3.3.9 Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou

Stanovení odolnosti nátěrů kapalinám bylo prováděno u nátěrů na skleněných podložkách o tloušťce mokré vrstvy 120  $\mu\text{m}$ . Výsledky jsou uvedeny v Tabulkách 27–29. Z výsledků můžeme konstatovat, že všechny nátěry byly odolné vůči kyselině sírové. Odolnost proti dalším testujícím kapalinám byla horší. Lze také pozorovat celkem významný vliv obsahu nanočástic MgO. U nátěrů latexů s nanočásticemi MgO došlo ke zlepšení odolnosti vůči destilované vodě, acetonu a ethanolu a u nátěru 1. a 3. řady, tedy nátěrů

bez TFEMA a s 40 hm. % TFEMA v Polymeru B, také vůči hydroxidu sodnému. S rostoucí koncentrací nanočástic MgO byl pozitivní efekt významnější. Vliv obsahu TFEMA na chemickou odolnost je naopak minimální, ačkoli vzhledem k výsledkům odolnosti vůči působení vody byly jako latexy s celkově nejlepší chemickou odolností vyhodnoceny latexy 2. řady, tedy s 20 hm. % TFEMA ve struktuře Polymeru B.

**Tabulka 27** Chemická odolnost latexů 1. řady (bez TFEMA stavebních jednotek v Polymeru B) v čase.

Latex	Prostředí	1 hod	2 hod	4 hod	1 den	2 dny	3 dny	4 dny	7 dní
0%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	1	2	3	3	3
	Ethanol	1	3	3	4	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	2	2	2	3	4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	3	4	4	4	4	4	4	4
	NaOH	1	1	2	2	2	2	2	3
0,5%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	2	2	2	3	3
	Ethanol	1	1	2	4	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	3	3	3	4	4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	1	1	2	4	4	4	4	4
	NaOH	1	1	2	2	2	2	3	3
1%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	1	1	1	1	1
	Ethanol	1	1	2	4	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	3	4	4	4	4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	1	1	1	2	3	3	3	3
	NaOH	0	0	0	0	0	1	1	2
2%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	1	1	1	1	1
	Ethanol	1	2	2	2	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	3	3	3	3	3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	1	2	2	2	3	3	3	3
	NaOH	0	0	0	0	0	1	1	4

**Tabulka 28** Chemická odolnost latexů 2. řady (s 20 hm. % TFEMA stavebních jednotek v Polymeru B) v čase.

Latex	Prostředí	1 hod	2 hod	4 hod	1 den	2 dny	3 dny	4 dny	7 dní
0%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	1	1	2	2	2
	Ethanol	1	1	2	2	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	2	2	2	3	3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	2	2	2	2	3	3	3	3
	NaOH	0	0	0	1	1	1	3	3
0,5%	H <sub>2</sub> O nedest.	1	1	1	1	1	1	1	1
	Ethanol	1	2	2	2	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	2	3	3	3	3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	2	3	4	4	4	4	4	4
	NaOH	1	1	1	1	2	2	2	4
1%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	1	1	1	1	1
	Ethanol	1	1	1	2	2	2	3	3
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	3	3	3	3	3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	1	1	1	2	4	4	4	4
	NaOH	0	0	0	1	2	2	2	4
2%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	1	1	1	1	1
	Ethanol	1	1	1	1	2	2	2	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	2	3	3	3	3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	1	2	2	2	4	4	4	4
	NaOH	0	0	0	1	1	2	2	4

**Tabulka 29** Chemická odolnost latexů 3. řady (s 40 hm. % TFEMA stavebních jednotek v Polymeru B) v čase.

Latex	Prostředí	1 hod	2 hod	4 hod	1 den	2 dny	3 dny	4 dny	7 dní
0%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	2	3	3	3	3
	Ethanol	1	2	2	2	2	2	3	3
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	2	2	2	4	4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	3	4	4	4	4	4	4	4
	NaOH	0	0	1	2	2	3	4	4
0,5%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	1	1	2	2	2
	Ethanol	1	1	1	2	3	3	4	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	2	2	2	3	3
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	3	3	3	3	3	4	4	4
	NaOH	1	1	1	2	2	2	4	4
1%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	1	1	1	1	1
	Ethanol	1	1	1	2	4	4	4	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	3	4	4	4	4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	1	1	2	2	4	4	4	4
	NaOH	0	1	1	1	1	2	2	4
2%	H <sub>2</sub> O dest.	1	1	1	1	1	1	1	1
	Ethanol	1	1	1	2	2	2	2	4
	NH <sub>3</sub>	1	2	2	3	3	3	3	4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	Aceton	1	2	2	2	3	3	3	4
	NaOH	0	0	0	0	1	1	2	4

### 3.3.10 Absorpce vody

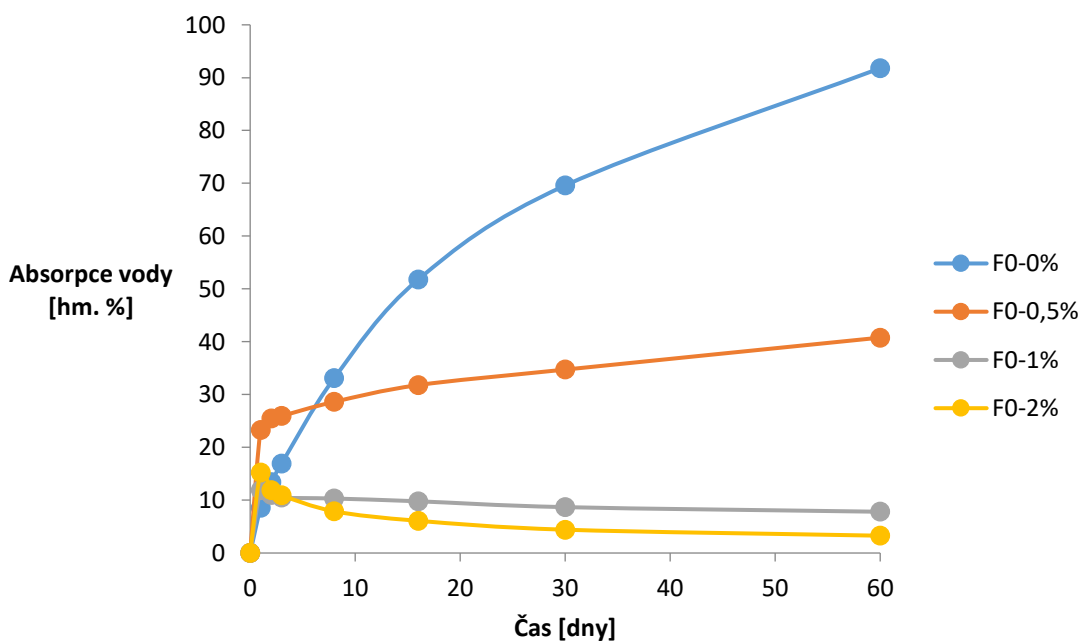
U všech nátěrových filmů byla stanovena absorpce destilované vody po 1, 2, 3, 8, 16, 30 a 60 dnech. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 30 a Grafech 10–18.

Při studiu vlivu obsahu TFEMA stavebních jednotek v emulzním polymeru se ukázalo, že nejnižší nasákavost zpravidla vykazovaly filmy latexů druhé řady (obsahující 20 hm. % TFEMA ve struktuře Polymeru B). Filmy třetí řady latexů (obsahující 40 hm. % TFEMA v Polymeru B) překvapivě vykazovaly vyšší nasákavost při krátkodobém i dlouhodobém působení vody nežli filmy nefluorovaných latexů první řady (Graf 13–16). Tento jev může být vysvětlen zvýšenou hydrofobicitou latexových částic, která způsobuje při slinování filmu vznik větších mezičásticových (intersticiálních) prostor a/nebo kanálků obsahujících hydrofilní vodorozpustné látky, díky nimž je urychlena rychlost penetrace vody do filmu.

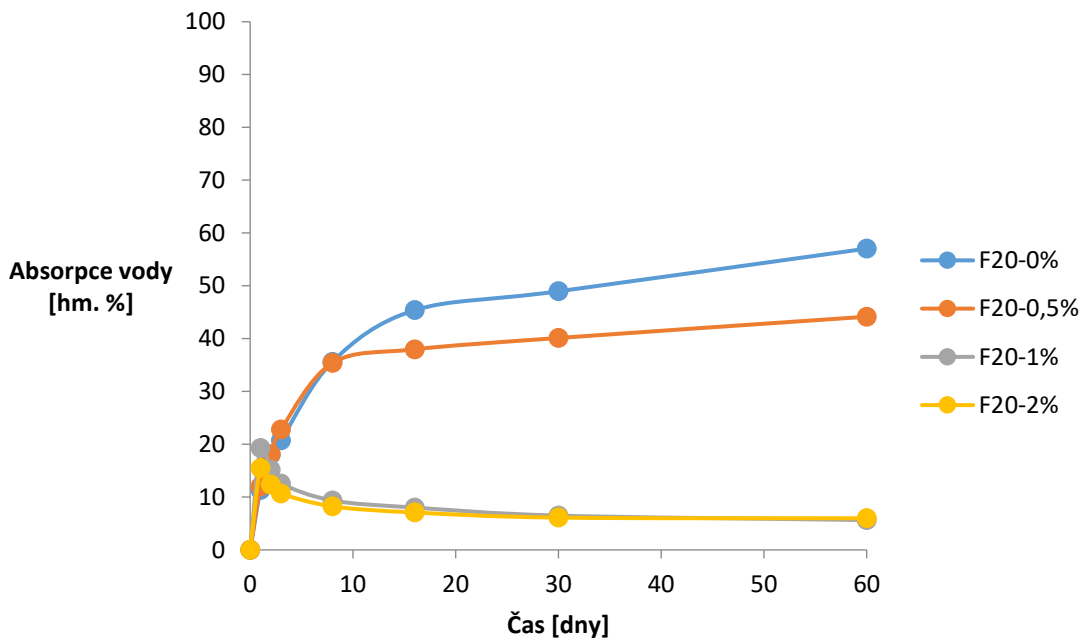
Dále bylo zjištěno, že velký vliv na absorpci vody má obsah nanočástic MgO (Graf 10–12). Ukázalo se, že se zvyšujícím se obsahem nanočástic klesala zejména míra dlouhodobé absorpce vody do filmů. Snížení absorpce vody u filmů obsahujících vyšší koncentraci nanočástic MgO lze popsat zvýšením síťové hustoty díky ionomernímu sesítení. Lze se také domnívat, že díky vzniku ionomerních vazeb, doprovázejících tvorbu filmu, došlo i k potlačení deformovatelnosti latexových částic. Tento jev pak zřejmě vedl ke vzniku vyšší porozity filmu (přítomnost kanálků a větších intersticiálních prostor) a rychlejšímu transportu vody do filmu, což se projevilo zvýšením absorpce vody při krátkodobé expozici filmu ve vodě. Naopak při dlouhodobém působení vody na film obsahující nanočástice MgO byla zaznamenána nižší absorpce vody, protože snadno došlo k vyextrahování vodorozpustných látek z filmu do vody (a tudíž ke snížení osmotického tlaku jako hnací síly absorpce vody do filmu).

**Tabulka 30** Vývoj absorpce destilované vody v čase.

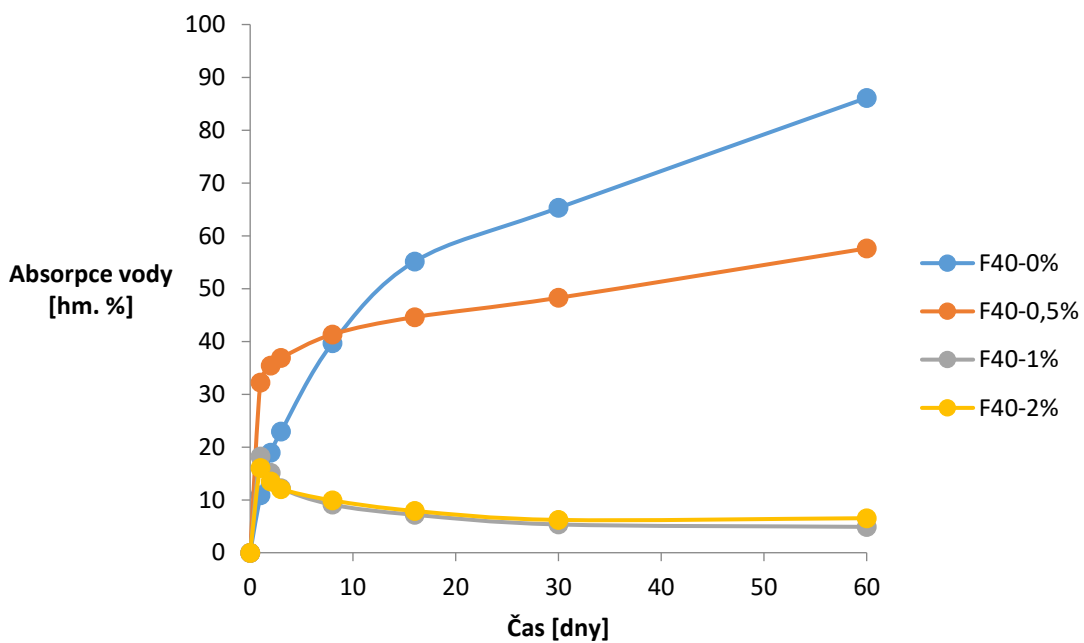
Latex	Absorpce vody [%]						
	po 1 dni	po 2 dnech	po 3 dnech	po 8 dnech	po 16 dnech	po 30 dnech	po 60 dnech
<b>F0-0%</b>	8,57	13,42	16,96	33,09	51,77	69,59	91,79
<b>F0-0,5%</b>	23,33	25,50	25,95	28,62	31,79	34,73	40,78
<b>F0-1%</b>	11,93	10,98	10,48	10,31	9,80	8,69	7,82
<b>F0-2%</b>	15,26	11,91	10,91	7,90	6,10	4,42	3,28
<b>F20-0%</b>	11,34	18,01	20,75	35,61	45,39	48,96	57,04
<b>F20-0,5%</b>	12,03	18,11	22,79	35,38	37,98	40,13	44,15
<b>F20-1%</b>	19,28	15,18	12,57	9,36	8,02	6,50	5,65
<b>F20-2%</b>	15,48	12,37	10,69	8,25	7,09	6,12	5,99
<b>F40-0%</b>	10,89	18,92	22,92	39,67	55,13	65,29	86,11
<b>F40-0,5%</b>	32,25	35,42	36,87	41,34	44,61	48,26	57,61
<b>F40-1%</b>	18,20	15,13	12,24	9,10	7,19	5,35	4,89
<b>F40-2%</b>	16,04	13,48	12,05	9,90	7,91	6,21	6,54



**Graf 10** Závislost absorpce vody na čase filmů z latexů 1. řady.

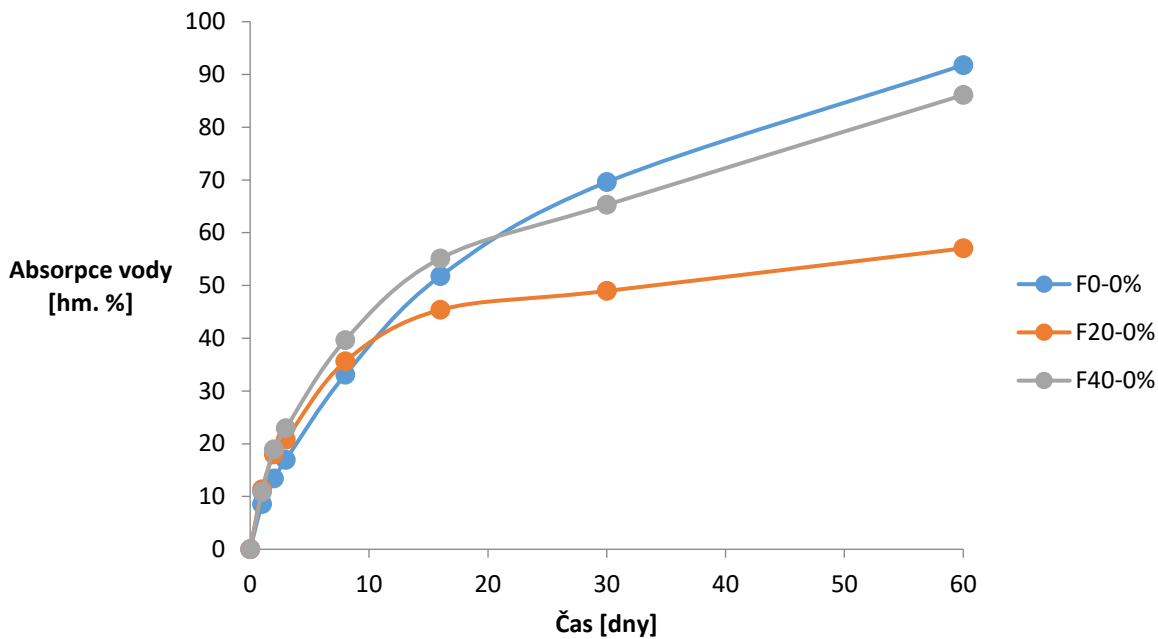


Graf 11 Závislost absorpce vody na čase filmů z latexů 2. řady.

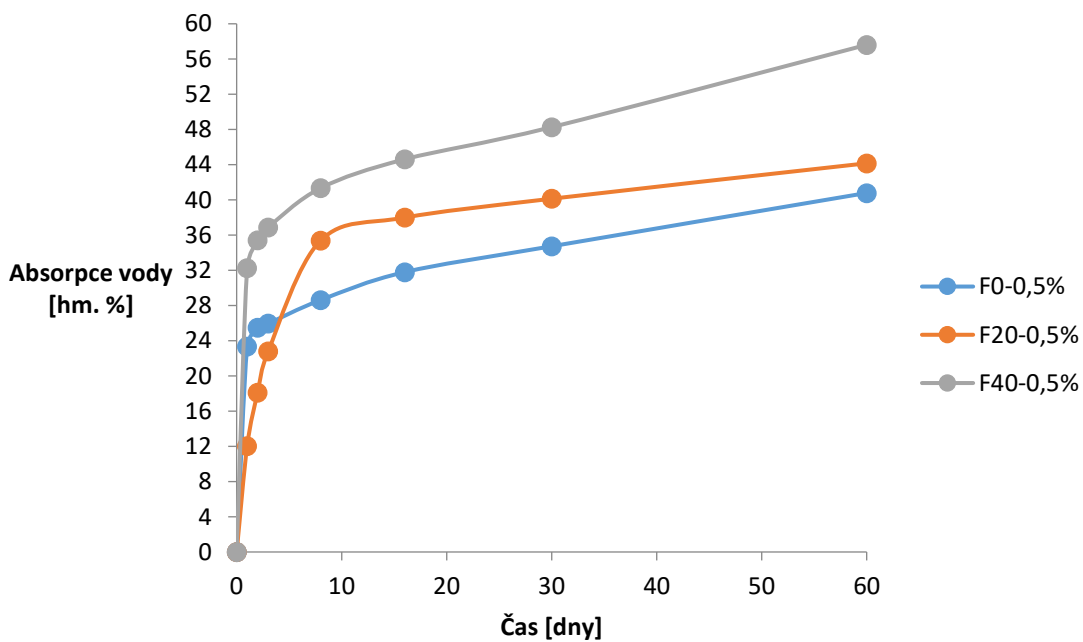


Graf 12 Závislost absorpce vody na čase filmů z latexů 3. řady.

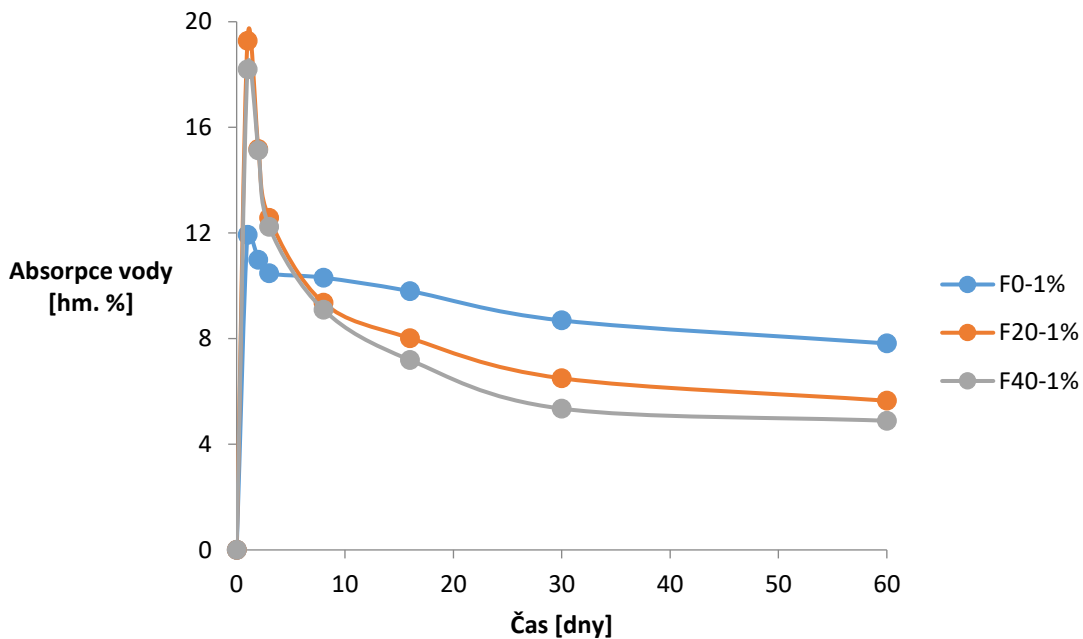




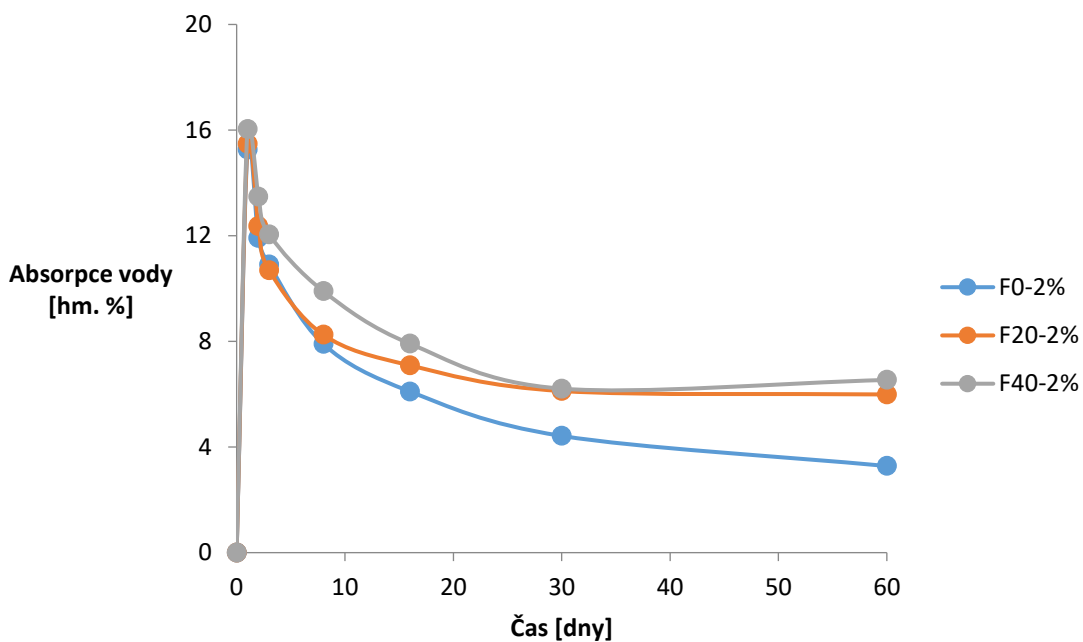
**Graf 13** Porovnání časových závislostí absorpce vody u latexových filmů s nulovým obsahem MgO lišících se množstvím TFEMA stavebních jednotek v polymeru.



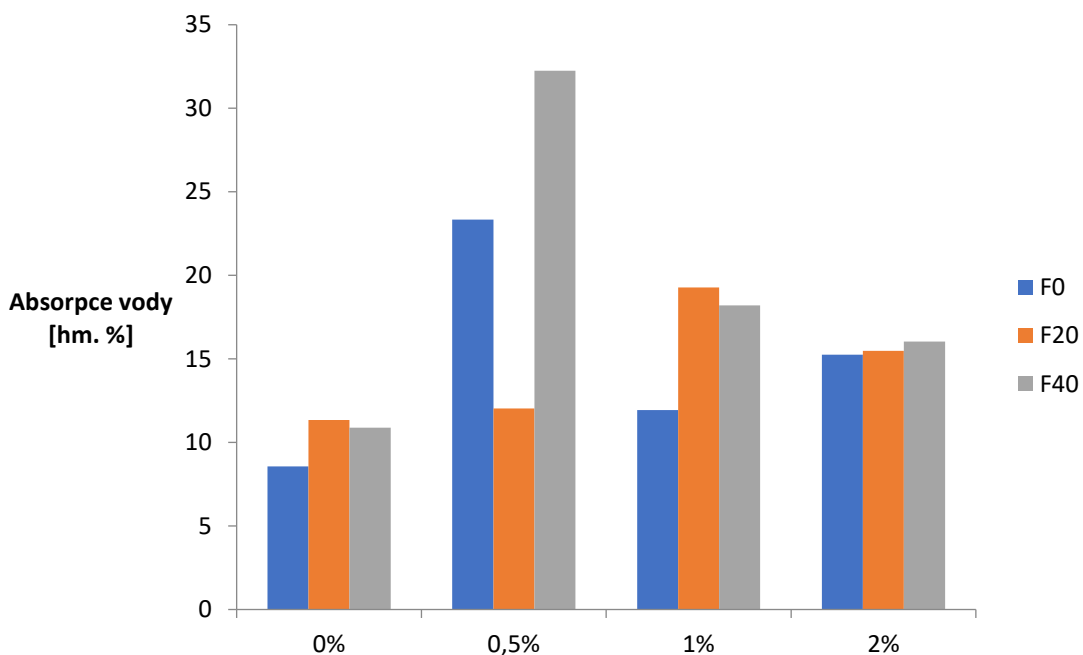
**Graf 14** Porovnání časových závislostí absorpce vody u latexových filmů s 0,5% obsahem MgO lišících se množstvím TFEMA stavebních jednotek v polymeru.



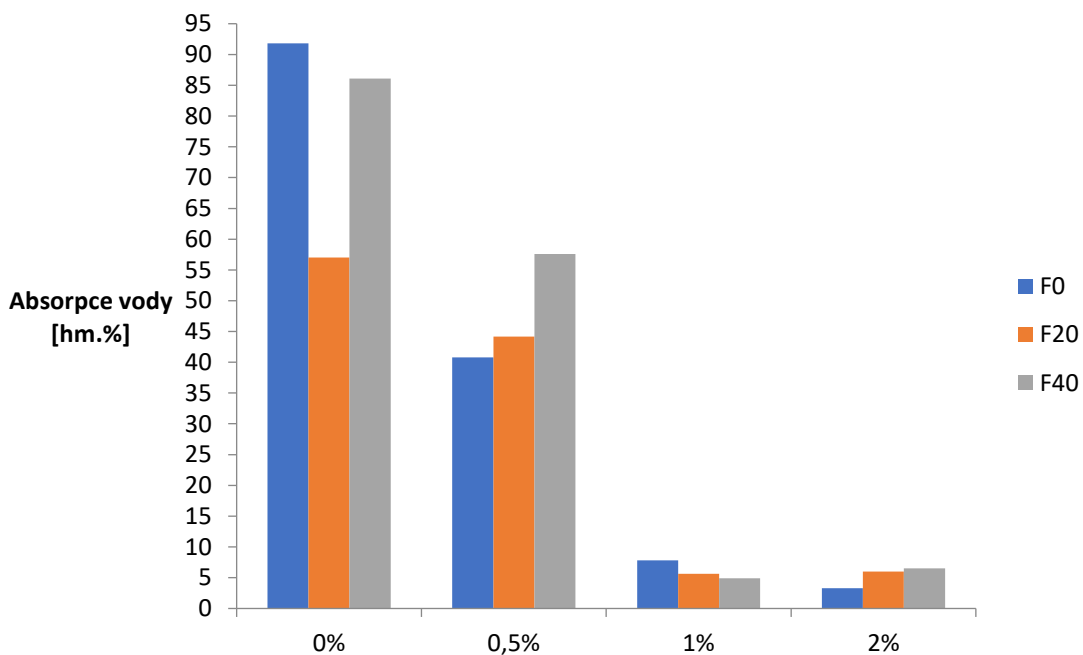
**Graf 15** Porovnání časových závislostí absorpce vody u latexových filmů s 1% obsahem MgO lišících se množstvím TFEMA stavebních jednotek v polymeru.



**Graf 16** Porovnání časových závislostí absorpce vody u latexových filmů s 2% obsahem MgO lišících se množstvím TFEMA stavebních jednotek v polymeru.

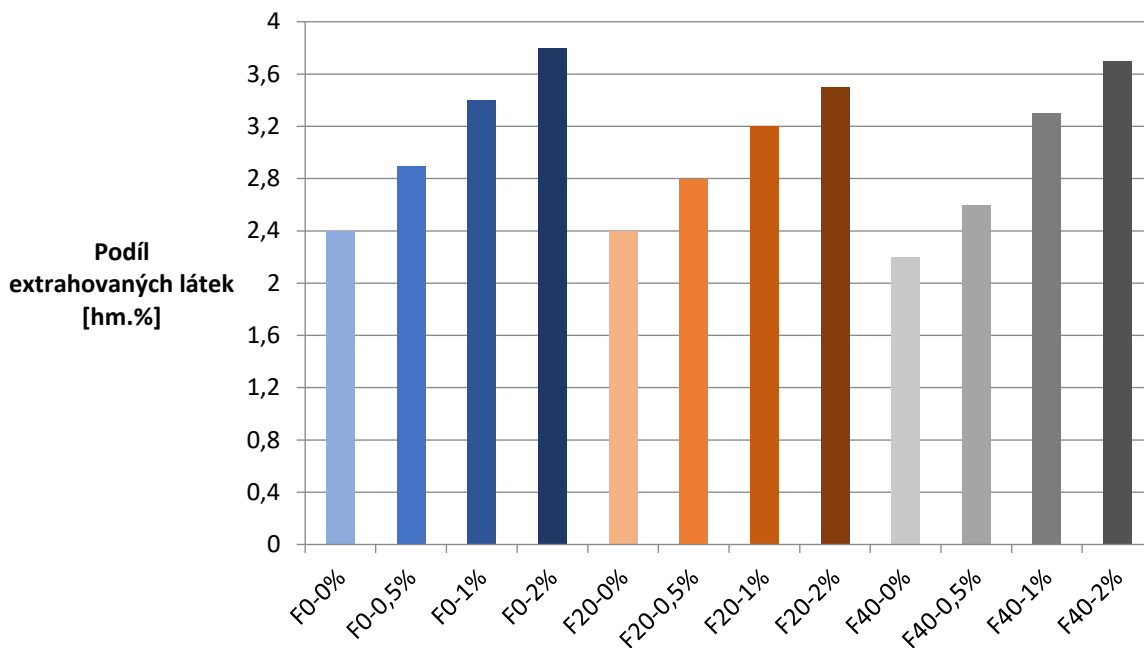


**Graf 17** Porovnání absorpce vody jednotlivých latexových filmů po 1 dni.



**Graf 18** Porovnání absorpce vody jednotlivých latexových filmů po 60 dnech.

Podíl extrahovaných látek během expozice vzorku po dobu 60 dní v destilované vodě, při laboratorní teplotě, je zobrazen v Grafu 19. Tyto hodnoty se s rostoucí koncentrací nanočástic MgO v polymerním materiálu zvyšují. Lze se tedy domnívat, že během dlouhodobého kontaktu s vodou dochází k rozpouštění a vymývání přítomných nanočástic MgO.



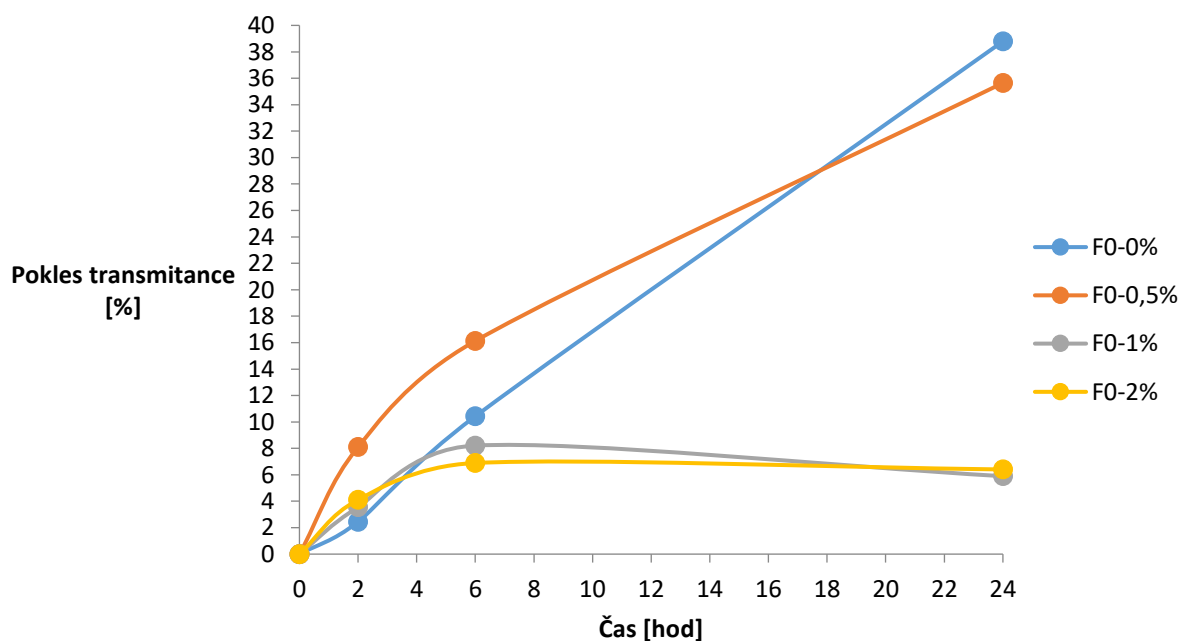
**Graf 19** Podíl extrahovaných látek během expozice vzorku 60 dní v destilované vodě, při laboratorní teplotě.

### 3.3.11 Zbělání nátěrů vystavených kontaktu s vodou

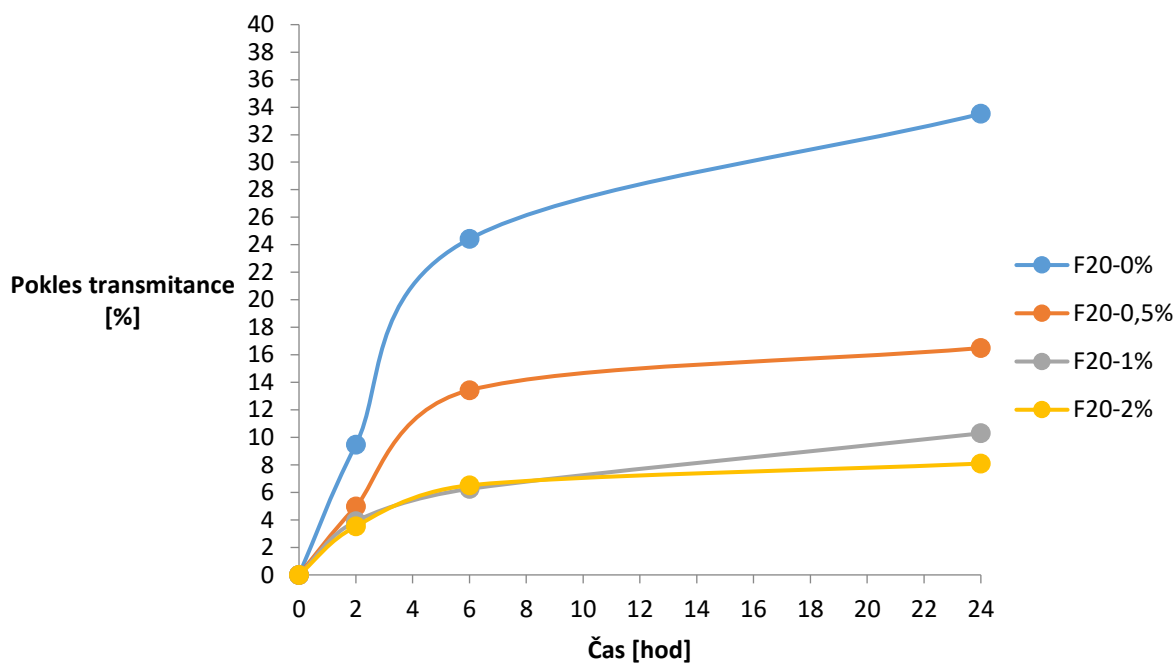
Výsledky měření transmittance nátěrů (120  $\mu\text{m}$  mokré vrstvy) na skleněných podložkách po 2, 6 a 24 hodinách expozice ve vodě jsou uvedeny v Tabulce 31 a zbledání nátěrů vyjádřené jako pokles transmittance je zobrazeno v Grafech 20–24. Získané výsledky korelují s výsledky měření absorpce vody – viz. čl. 3.2.10. Velký vliv na zbledání nátěrů má opět obsah nanočástic MgO. Se zvyšujícím se obsahem nanočástic dochází k poklesu zbledání nátěrů. Obsah TFEMA jednotek v emulzním polymeru naopak na zbledání nátěrů významný vliv nemá.

**Tabulka 31** Stanovení transmittance nátěrů latexů na skleněných podložkách po kontaktu s destilovanou vodou v čase.

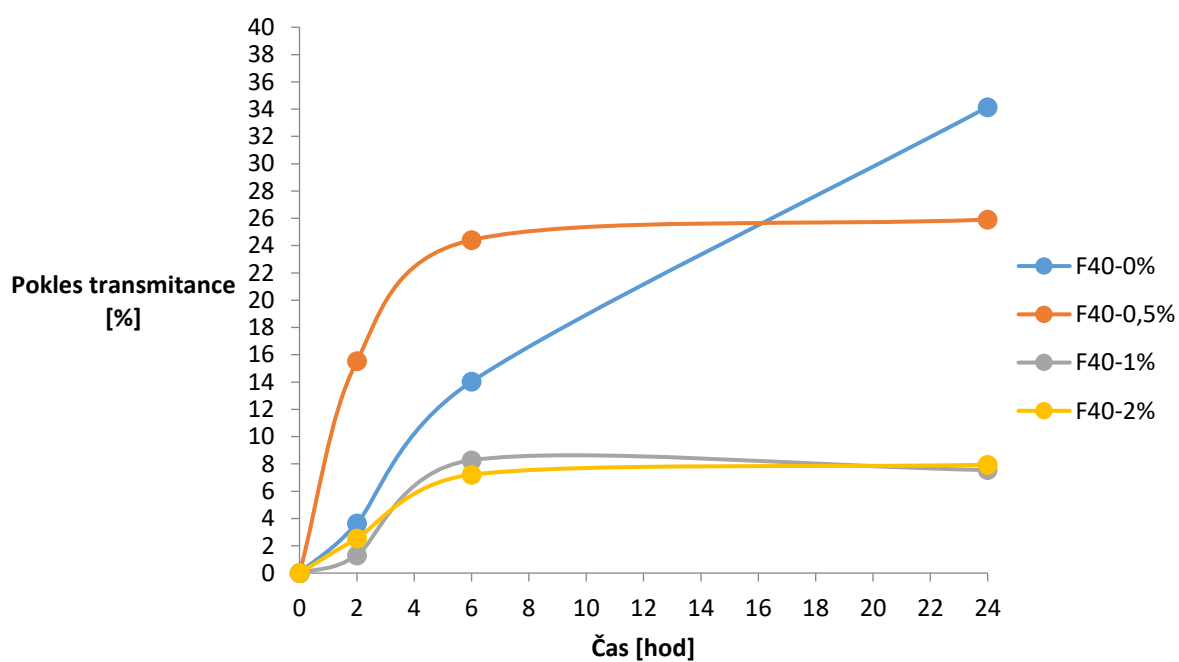
Latex	Transmittance při 500 nm [%]			
	0 hod.	2 hod.	6 hod.	24 hod.
<b>F0-0%</b>	94,19	91,89	84,37	57,65
<b>F0-0,5%</b>	94,25	86,62	79,05	60,65
<b>F0-1%</b>	93,65	90,33	85,96	88,13
<b>F0-2%</b>	93,55	89,71	87,10	87,56
<b>F20-0%</b>	94,01	85,12	71,05	62,50
<b>F20-0,5%</b>	94,22	89,54	81,57	78,68
<b>F20-1%</b>	94,17	90,49	88,28	84,48
<b>F20-2%</b>	94,14	90,82	88,01	86,52
<b>F40-0%</b>	93,61	90,20	80,48	61,64
<b>F40-0,5%</b>	94,19	79,56	71,20	69,79
<b>F40-1%</b>	94,03	92,81	86,25	86,93
<b>F40-2%</b>	93,57	91,20	86,82	86,14



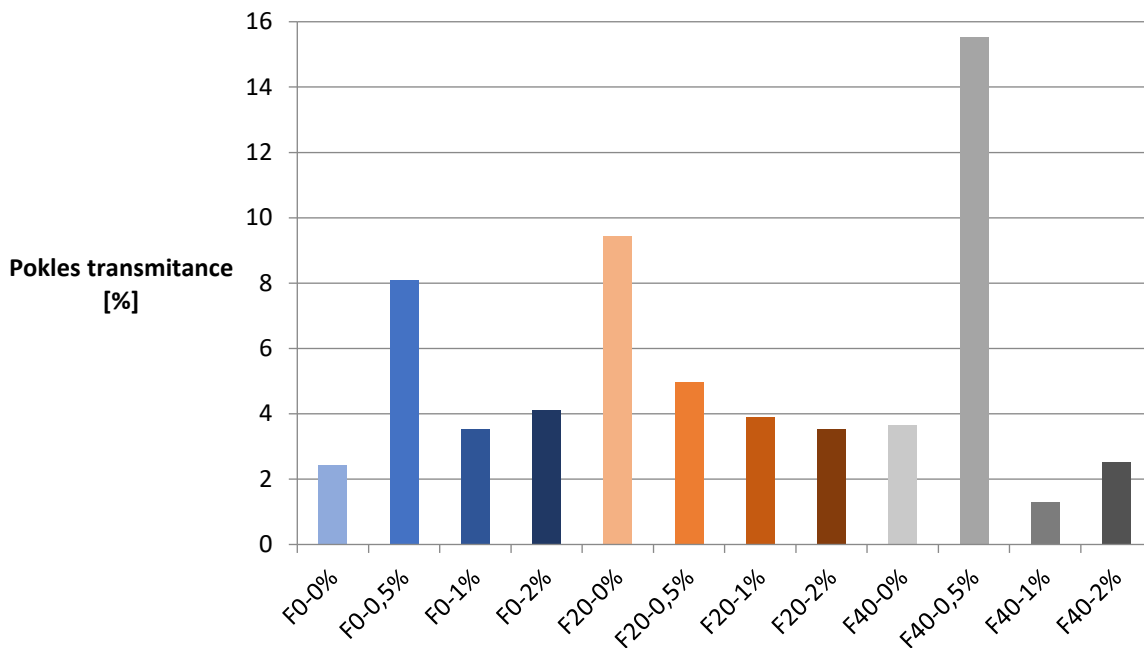
**Graf 20** Stanovení poklesu transmittance nátěrů latexů 1. řady bez TFEMA na skleněných podložkách po kontaktu s destilovanou vodou v čase.



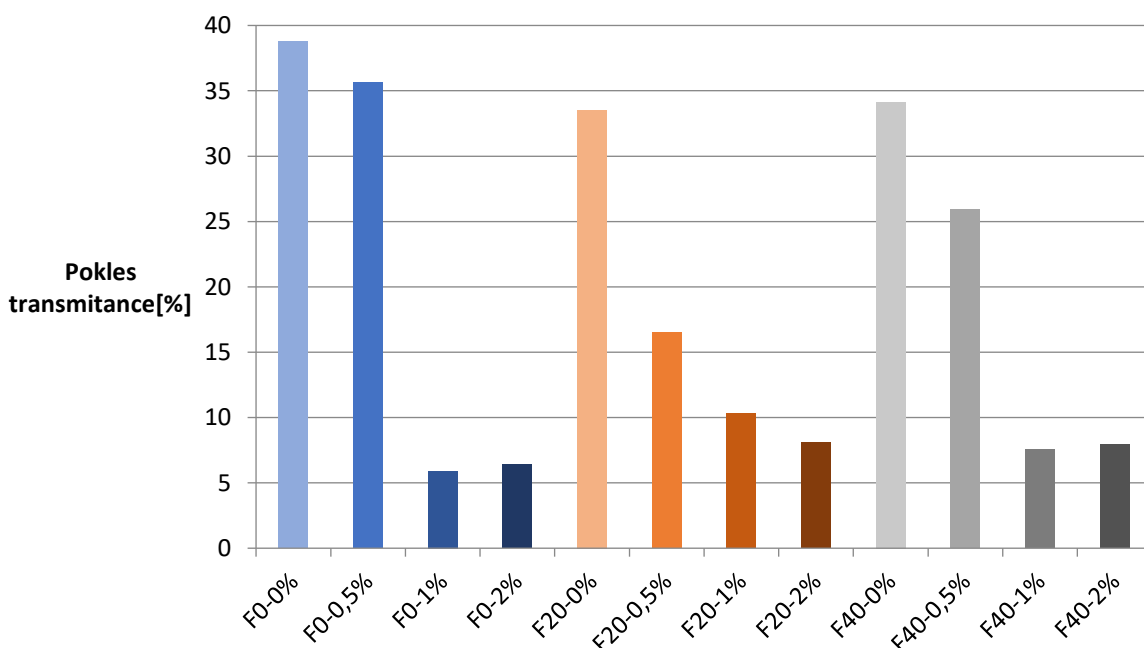
**Graf 21** Stanovení poklesu transmittance nátěrů 2. řady latexů (20 hm. % TFEMA v Polymeru B) na skleněných podložkách po kontaktu s destilovanou vodou v čase.



**Graf 22** Stanovení poklesu transmittance nátěrů 3. řady latexů (40 hm. % TFEMA v Polymeru B) na skleněných podložkách po kontaktu s destilovanou vodou v čase.



**Graf 23** Srovnání zblednutí nátěrů latexů (vyjádřeno jako pokles transmittance) na skleněných podložkách po 2 hod kontaktu s destilovanou vodou.



**Graf 24** Srovnání zblednutí nátěrů latexů (vyjádřeno jako pokles transmittance) na skleněných podložkách po 24 hod kontaktu s destilovanou vodou.

V Tabulce 32 jsou uvedeny hodnoty indexu zblednutí ( $WI_{CIE}$ ), jeho změny ( $\Delta WI_{CIE}$ ) a změny jasu ( $dL^*$ ) nátěrů latexů zhotovených na dřevěných podložkách vystavených 24 hod působení vody. U indexu zblednutí došlo u všech vzorků po 24 hod expozice ve vodě

ke zvýšení jeho absolutních hodnot, nebyl však patrný vliv obsahu nanočástic MgO na velikost změny indexu zblélání. Vliv přítomnosti a obsahu MgO se však projevil na hodnotách změny jasu  $dL^*$ . S rostoucím obsahem nanočástic MgO v nátěru došlo ke snížení absolutních hodnot změny jasu, což vypovídá o snižování tendence ke zblélání (zde zaznamenáváno jako ztmavnutí) působením vody s rostoucí koncentrací nanočástic MgO.

**Tabulka 32** Stanovení změny indexu zblélání nátěrů latexů na dřevěných podložkách po namočení v destilované vodě v čase.

Latex	WI CIE		$\Delta$ WI CIE	$dL^*$
	suché	24 hod ve vodě		
<b>F0-0%</b>	-68,82	-73,84	-5,02	-2,56
<b>F0-0,5%</b>	-51,83	-52,35	-0,52	-1,35
<b>F0-1%</b>	-57,97	-71,06	-13,09	-1,18
<b>F0-2%</b>	-69,59	-85,06	-15,47	-0,60
<b>F20-0%</b>	-85,08	-91,03	-5,95	-8,72
<b>F20-0,5%</b>	-60,67	-65,8	-5,13	-1,29
<b>F20-1%</b>	-43,55	-52,63	-9,08	-0,50
<b>F20-2%</b>	-68,58	-72,04	-3,46	-0,47
<b>F40-0%</b>	-71,58	-72,76	-1,18	-3,49
<b>F40-0,5%</b>	-56,78	-60,11	-3,33	-0,70
<b>F40-1%</b>	-70,41	-80,75	-10,34	-0,28
<b>F40-2%</b>	-72,76	-76,29	-3,53	-0,21

### 3.3.12 Stanovení bleskové koroze

Projevy bleskové koroze po 2 hodinách od aplikace nátěru a po urychleném laboratorním testu byly hodnoceny u nátěrů na ocelových podložkách a jsou uvedeny v Tabulce 33 a na Obrázcích 39–44. Před vystavením urychlenému laboratornímu testu byly pozorovány projevy bleskové koroze pouze u vzorků bez nanočástic MgO a s 0,5 hm. % nanočástic MgO v polymerním materiálu. U nátěrových filmů obsahujících 1 a 2 hm. % MgO žádné korozní projevy nenastaly. Po zrychleném laboratorním testu došlo ke zvýraznění výskytu bleskové koroze v případě nátěrů všech vzorků, ale s velkými rozdíly. Blesková koroze se v nejvyšší intenzitě objevila v případě aplikace nátěrů z latexů bez obsahu nanočástic MgO a s absencí kopolymerovaného TFEMA. S rostoucí koncentrací nanočástic



MgO došlo ke značnému snížení výskytu bleskové koroze. Na snížení bleskové koroze má podle výsledků také pozitivní význam zvyšující se obsah TFEMA v latexovém polymeru.

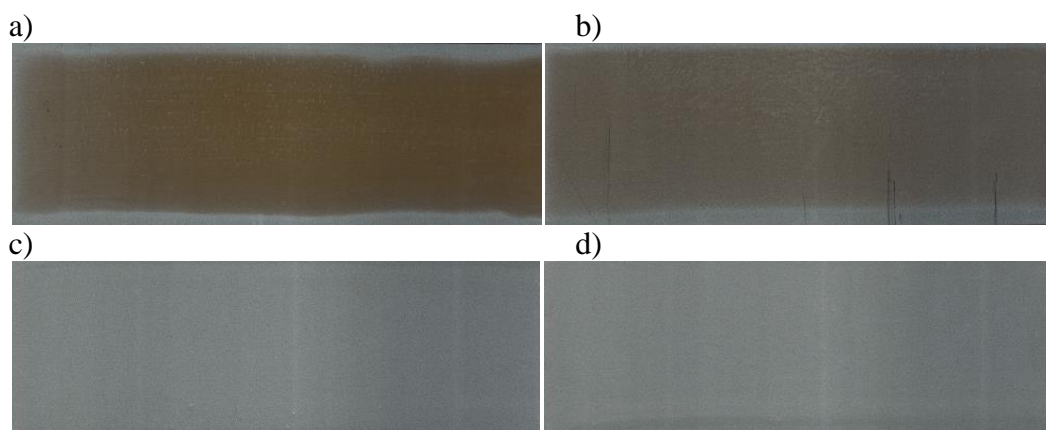
Lze tedy konstatovat, že nanočástice MgO plní funkci účinného inhibitoru bleskové koroze pravděpodobně na principu alkalického působení, v jehož důsledku dochází k posunutí pH prostředí v blízkosti oceli do oblasti, kde je koroze ocelového podkladu potlačena. Dalším možným vysvětlením inhibičních účinků nanočástic MgO vůči bleskové korozi je potlačení průběhu katodové reakce, ke které při elektrochemické korozi dochází. Disociované kationty  $Mg^{2+}$  nejspíše mohou spolu s kationty korodujícího kovu vytvořit vrstvu směsných hydroxidů brzdících katodovou reakci.

**Tabulka 33** Projevy bleskové koroze po 2 hodinách od aplikace nátěru a projevy koroze po zrychleném laboratorním testu.

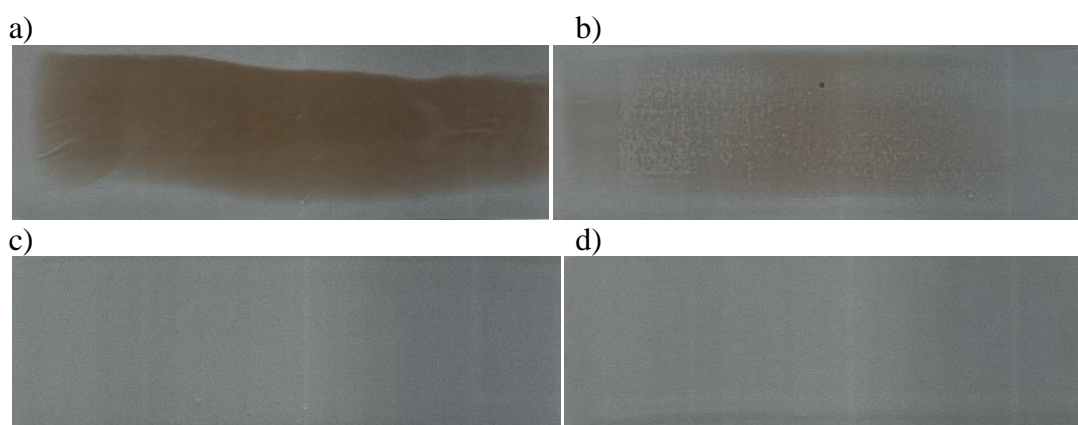
Latex	Blesková koroze [%]		Hodnocení puchýřů	Color standards
	*	**		
<b>F0-0%</b>	100	100	0	12
<b>F0-0,5%</b>	50	100	0	12
<b>F0-1%</b>	0,01	50	0	11–12
<b>F0-2%</b>	0,01	33	0	10–11
<b>F20-0%</b>	100	100	0	12
<b>F20-0,5%</b>	10	100	0	11
<b>F20-1%</b>	0,01	33	0	11
<b>F20-2%</b>	0,01	10	0	10–11
<b>F40-0%</b>	100	100	0	11
<b>F40-0,5%</b>	0,01	100	0	11
<b>F40-1%</b>	0,01	33	0	10–11
<b>F40-2%</b>	0,01	3	0	10

\* Po 2 hodinách od aplikace nátěru.

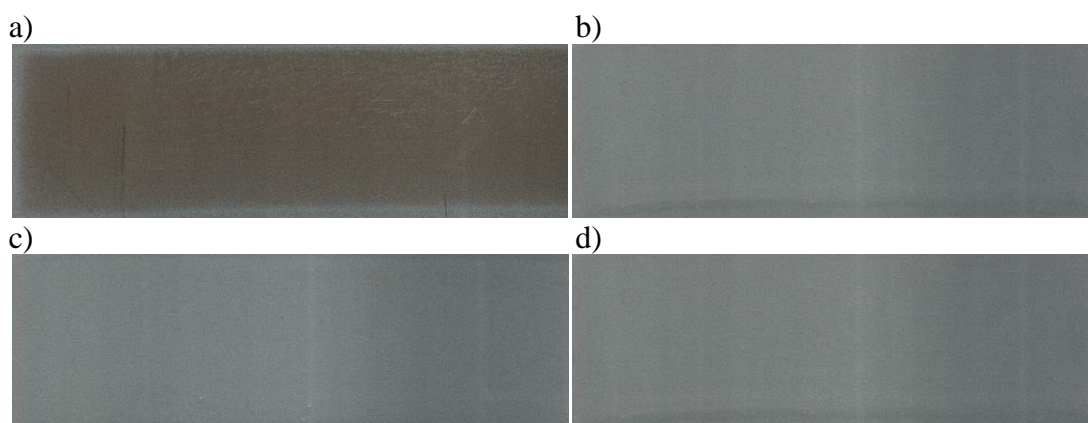
\*\* Po provedení zrychleného laboratorního testu.



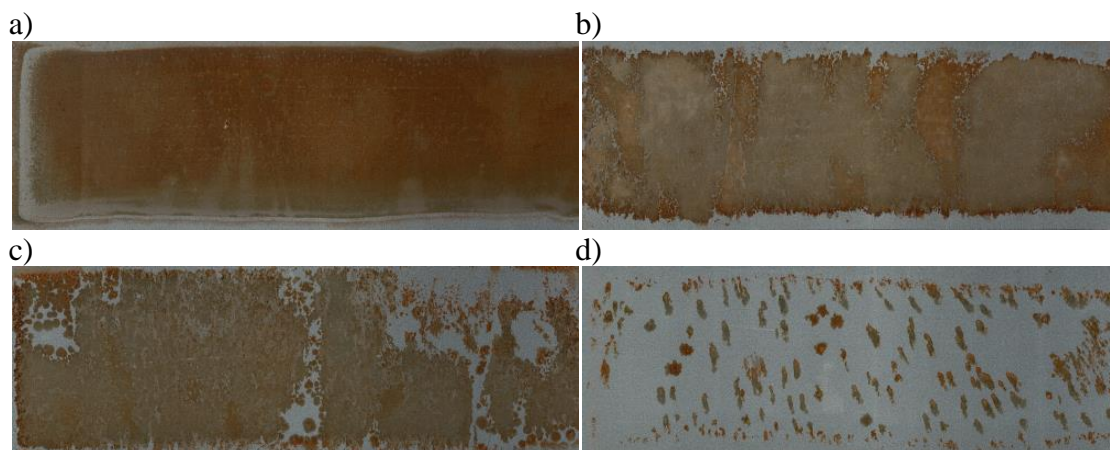
**Obrázek 39** Vývoj bleskové koroze po 2 hodinách od aplikace nátěrů latexů 1. řady (0 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO: a) 0 hm. %, b) 0,5 hm. %, c) 1 hm. %, d) 2 hm. % (teoretický obsah vzhledem k polymeru).



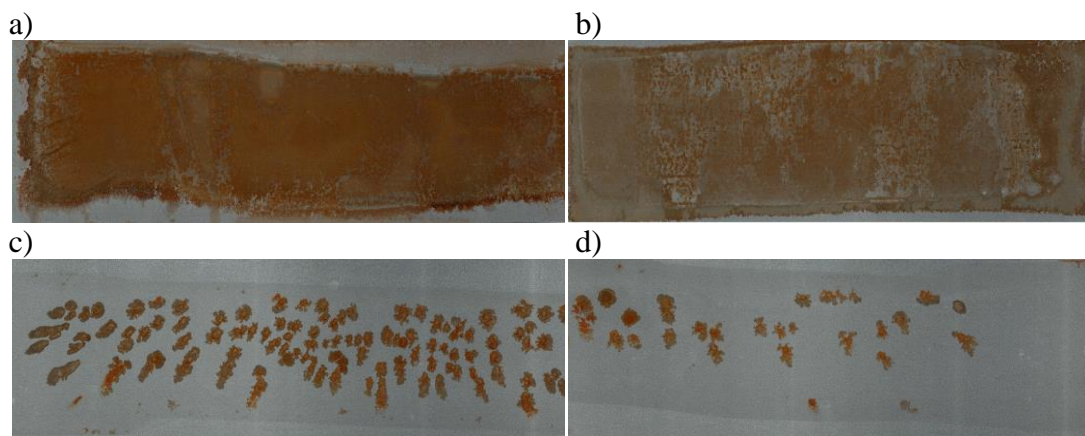
**Obrázek 40** Vývoj bleskové koroze po 2 hodinách od aplikace nátěrů latexů 2. řady (20 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO: a) 0 hm. %, b) 0,5 hm. %, c) 1 hm. %, d) 2 hm. % (teoretický obsah vzhledem k polymeru).



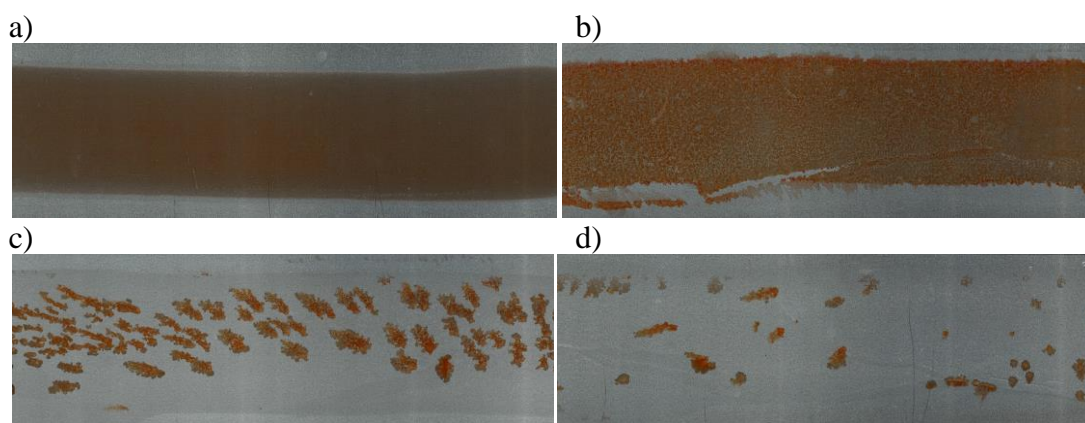
**Obrázek 41** Vývoj bleskové koroze po 2 hodinách od aplikace nátěrů latexů 3. řady (40 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO: a) 0 hm. %, b) 0,5 hm. %, c) 1 hm. %, d) 2 hm. % (teoretický obsah vzhledem k polymeru).



**Obrázek 42** Vývoj bleskové koroze po provedení zrychleného laboratorního testu u nátěrů latexů 1. řady (0 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO: a) 0 hm. %, b) 0,5 hm. %, c) 1 hm. %, d) 2 hm. % (teoretický obsah vzhledem k polymeru).



**Obrázek 43** Vývoj bleskové koroze po provedení zrychleného laboratorního testu u nátěrů latexů 2. řady (20 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO: a) 0 hm. %, b) 0,5 hm. %, c) 1 hm. %, d) 2 hm. % (teoretický obsah vzhledem k polymeru).



**Obrázek 44** Vývoj bleskové koroze po provedení zrychleného laboratorního testu u nátěrů latexů 3. řady (40 hm. % TFEMA v polymeru B) lišících se obsahem nanočástic MgO: a) 0 hm. %, b) 0,5 hm. %, c) 1 hm. %, d) 2 hm. % (teoretický obsah vzhledem k polymeru).

### 3.3.13 Tenziometrie

Vzhledem k tomu, že tvorba biofilmu na konkrétním substrátu úzce souvisí s adhezí mikroorganismů k danému substrátu, tudíž i s jeho povrchovou energií [102,103], byl kladen důraz i na hodnocení povrchové energie nátěrových filmů. Je známo, že adheze mikroorganismů je minimální v oblasti povrchových energií substrátu 20–30 mN/m [102,104]. Cílem tedy bylo připravit nátěrové systémy poskytující výsledné filmy s povrchovou energií pohybující se v této oblasti i při odlišných podmínkách aplikace (z pohledu relativní vlhkosti vzduchu). Povrchová energie byla počítána z kombinace hodnot kontaktních úhlů dvou dvojic kapalin: voda – glycerol a voda – diiodomethan. Výsledky tenziometrických měření pro nátěrové filmy lišící se obsahem TFEMA jednotek v kopolymeru a obsahem nanočástic MgO jsou zaznamenány v Tabulce 34. Z těchto hodnot lze konstatovat, že se zvyšujícím se množstvím TFEMA jednotek v kopolymeru dochází ke snížení povrchové energie. Se zvyšujícím se množstvím nanočástic MgO naopak dochází ke zvýšení povrchové energie, nejspíše díky zvýšené polaritě nátěrů, která je způsobena vyšší koncentrací anorganických vodorozpustných látek nacházejících se v polymeru díky rozpuštění určitého podílu MgO ve vodě. Jako vzorky latexů s povrchovou energií ideální pro minimální adhezi mikroorganismů, a tedy snižující riziko následného množení na nátěrovém podkladu, byly vyhodnoceny latexy značené jako F20-0,5% a F40-1%.

**Tabulka 34** Stanovení kontaktních úhlů a povrchových energií nátěrů latexů na podložních skličkách.

Latex	Kontaktní úhel (°)			Povrchová energie (mN/m)	
	voda	glycerol	di-iodomethan	*	**
<b>F0-0%</b>	90,45	87,73	67,51	18,14	27,65
<b>F0-0,5%</b>	50,07	62,62	68,32	54,15	50,63
<b>F0-1%</b>	60,62	83,13	56,55	60,21	46,43
<b>F0-2%</b>	49,26	74,88	57,09	71,84	53,56
<b>F20-0%</b>	91,53	92,90	72,38	17,38	25,27
<b>F20-0,5%</b>	80,44	89,01	78,01	28,09	28,32
<b>F20-1%</b>	91,69	91,50	66,82	17,14	27,56
<b>F20-2%</b>	60,73	92,35	65,12	80,02	43,94
<b>F40-0%</b>	93,74	92,12	77,94	15,97	22,36
<b>F40-0,5%</b>	94,50	92,56	81,58	15,56	20,80
<b>F40-1%</b>	86,73	91,76	81,70	21,57	24,04
<b>F40-2%</b>	79,02	92,51	80,07	33,79	28,59

\* Stanovení povrchové energie pro dvojici kapalin voda / glycerol.

\*\* Stanovení povrchové energie pro dvojici kapalin voda / diiodomethan.

### 3.4 Vyhodnocení antimikrobiálních účinků nátěrů

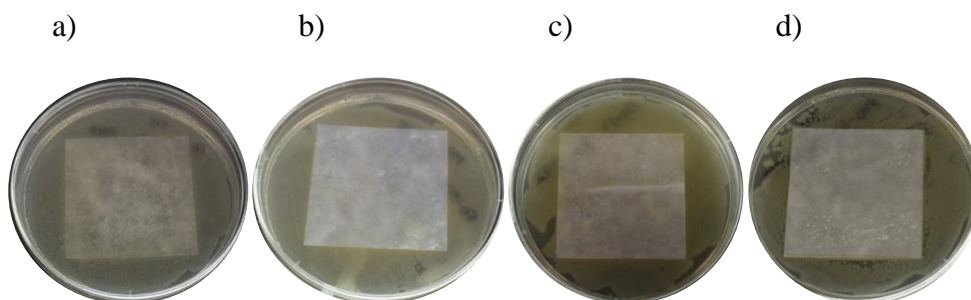
#### 3.4.1 Antibakteriální účinky

Antibakteriální účinky nátěrů latexů s různým obsahem nanočástic MgO, přidávaných do latexu při emulzní polymeraci, byly hodnoceny vůči kmenům *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* a *Pseudomonas aeruginosa*. Stanovoval se nárůst bakterií přímo na povrchu vzorku, dále pak inhibice suspenze bakterií po přiložení vzorku a následně nárůst po otisku tohoto vzorku.

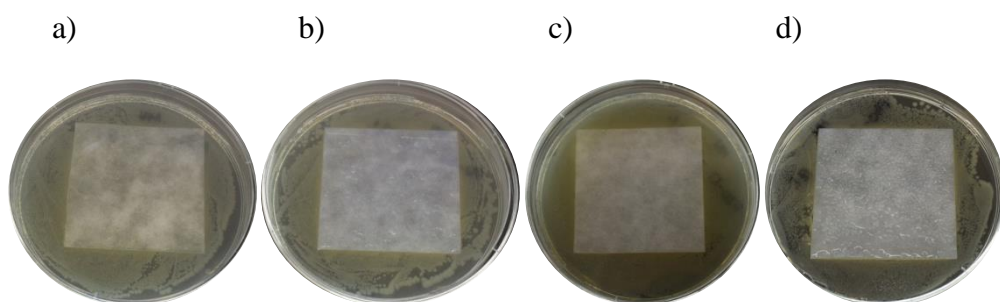
Během vyhodnocení nebyly u jednotlivých vzorků vidět žádné inhibiční zóny. Pozitivní byl také nárůst bakterií po otisku nátěru z inhibiční zóny. Stěr bakterií z jednotlivých nátěrů a jejich „oživení“ v neutralizátoru bylo také úspěšné i po naředění neutralizátoru.

Z jednotlivých testů vyplývá, že bakteriocidní účinek těchto nátěrů je bez ohledu na obsah TFEMA či MgO velmi špatný. Bohužel, emulzní polymerací lze dosáhnout maximální koncentrace nanočástic MgO v polymerním filmu kolem 1 hm. % (viz. Tabulky 16 a 17). Bakteriocidních účinků je podle literatury dosahováno až při obsahu minimálně 3% MgO [77].

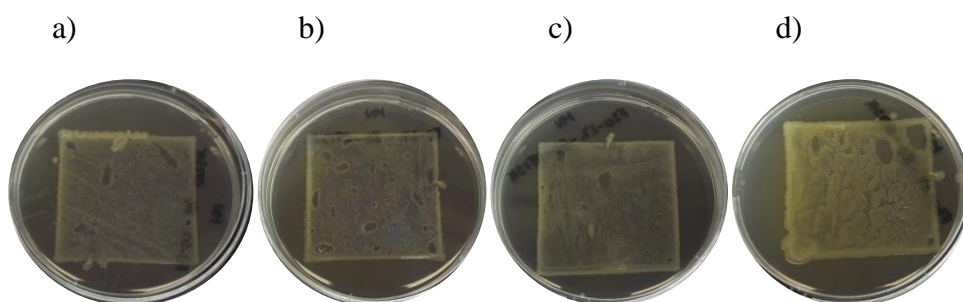
Výsledky vybraných testovaných nátěrů latexů (F0-0%, F0-2%, F20-2% a F40-2%) jsou zobrazeny na Obrázcích 45–48 pro *E. coli* a na Obrázcích 49–52 pro *S. aureus*. Obrázky *P. aeruginosa* nejsou vzhledem k její vysoké odolnosti proti testovaným antimikrobiálním aditivům uváděny.



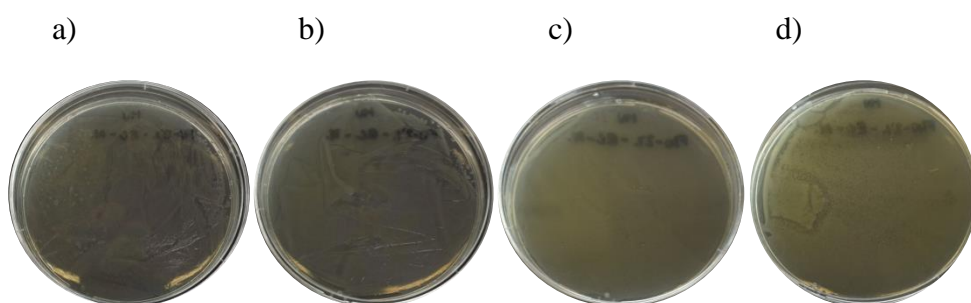
**Obrázek 45**Nárůst *E. coli* na ploše nátěrů latexů: a) F0-0%, b) F0-2%, c) F20-2% d) F40-2%.



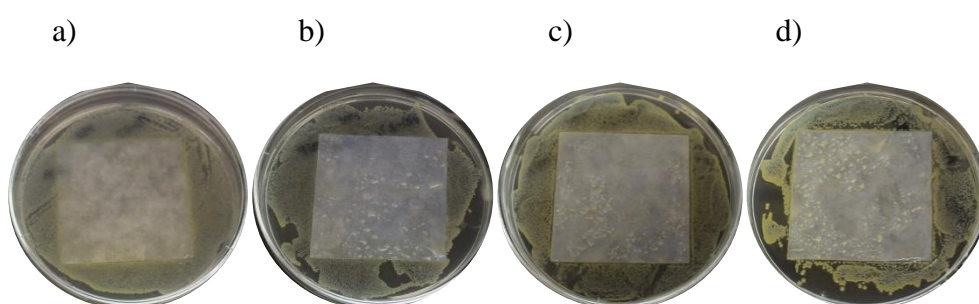
**Obrázek 46** Inhibiční zóna *E.coli* kolem nátěrů latexů: a) F0-0%, b) F0-2%, c) F20-2% d) F40-2%.



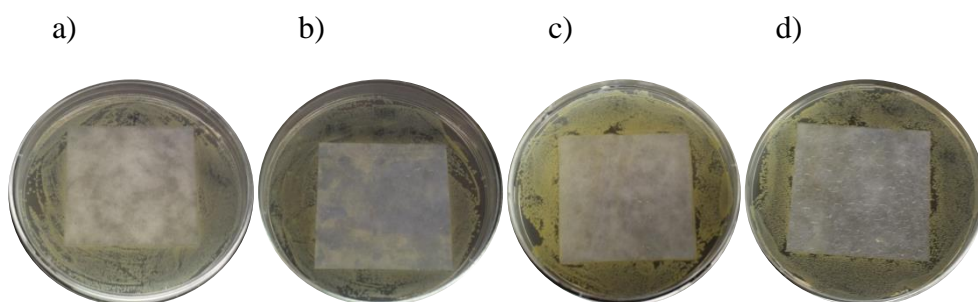
**Obrázek 47** Otisk nátěru latexů: a) F0-0%, b) F0-2%, c) F20-2% d) F40-2%, po aplikaci *E. coli*.



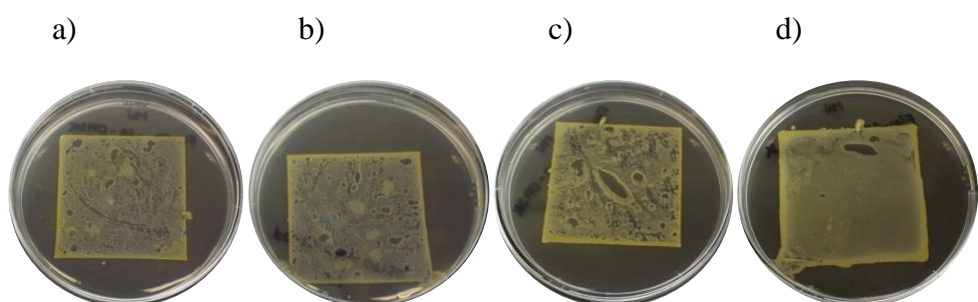
**Obrázek 48** Neutralizátor stěru *E. coli* z nátěrů latexů: a) F0-0%, b) F0-2%, c) F20-2% d) F40-2%.



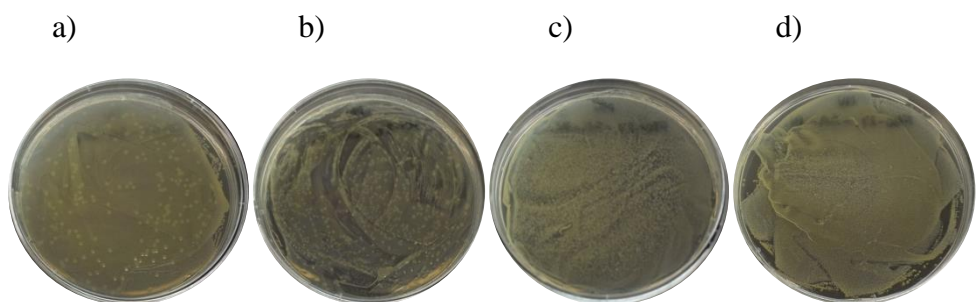
**Obrázek 49** Nárůst *S. aureus* na ploše nátěrů latexů: a) F0-0%, b) F0-2%, c) F20-2% d) F40-2%.



**Obrázek 50** Inhibiční zóna *S. aureus* kolem nátěrů latexů: a) F0-0%, b) F0-2%, c) F20-2% d) F40-2%.



**Obrázek 51** Otisk nátěru latexů: a) F0-0%, b) F0-2%, c) F20-2% d) F40-2%, po aplikaci *S. aureus*.

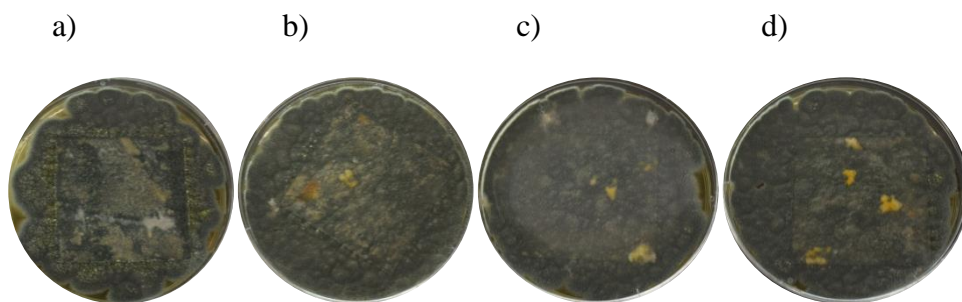


**Obrázek 52** Neutralizátor stěru *S. aureus* z nátěrů latexů: a) F0-0%, b) F0-2%, c) F20-2% d) F40-2%.

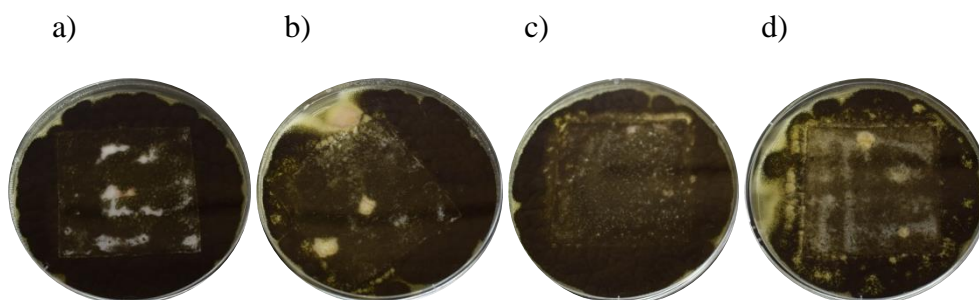
### 3.4.2 Antifungální účinky

Antifungální účinky nátěrů latexů s různým obsahem nanočástic MgO byly hodnoceny vůči kmenům *Penicillium chrysogenum* a *Aspergillus brasiliensis*. U těchto vzorků se stanovoval pouze nárůst plísní přímo na povrchu vzorku. Všechny vzorky, bez ohledu na přítomnost TFEMA či nanočástic MgO porostly testovanými plísněmi téměř ze 100%. Z výsledků vyplývá, že fungicidní účinek těchto nátěrů je bez ohledu na obsah TFEMA či MgO také velmi špatný.

Výsledky vybraných testovaných nátěrů latexů (F0-0%, F0-2%, F20-2% a F40-2%) jsou zobrazeny na Obrázku 53 pro *Penicillium chrysogenum* a na Obrázku 54 pro *Aspergillus brasiliensis*.



**Obrázek 53**Nárůst *Penicillium chrysogenum* na ploše nátěrů latexů: a) F0-0%, b) F0-2%, c) F20-2% d) F40-2%.



**Obrázek 54**Nárůst *Aspergillus brasiliensis* na ploše nátěrů latexů: a) F0-0%, b) F0-2%, c) F20-2%, d) F40-2%.

### 3.5 Studium lakařských vlastností nátěrů s přidavkem pyritionu zinečnatého

Na základě výsledků uvedených v předchozích kapitolách byl jako optimální pojivo poskytující zlepšené vlastnosti z hlediska nízké citlivosti vůči vodě, vysoké odolnosti proti bleskové korozi a výhodné povrchové energii zvolen latex F40-1% (teoretický obsah MgO v nátěrových filmech 1 hm. %, reálný obsah přibližně 0,9 hm. % a 40 hm. % TFEMA v Polymeru B). Tento latex byl dále testován s cílem zvýšení antimikrobiálních účinků pomocí komerčně dostupného biocidního aditiva Zinc Omadine. Byl sledován vliv koncentrace této látky na lakařské a biocidní vlastnosti nátěrů. Paralelně byly hodnoceny i nátěry založené na latexu stejného kopolymerního složení, jež však neobsahoval nanočástice MgO, tzn. vzorku F40-0%. Cílem bylo zejména posoudit, zda přítomnost nanočástic MgO v nátěrových filmech způsobuje úsporu komerčního biocidu při zachování biocidních vlastností nátěrů.



### 3.5.1 Vyhodnocení vizuálních vlastností nátěrových filmů

Z latexů značených jako F40-0% a F40-1% byly po přidavku pyrithionu zinečnatého (ZnP) vytvořeny nátěrové filmy na skleněných podložkách. Koncentrace ZnP v latexech byla 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 a 0,50 hm. % (vztaženo na celkovou hmotnost latexu).

Výsledné hodnoty lesku pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v Tabulce 35. Obdobně jako v případě vzorků značených F40-0% a F40-1% bez ZnP se jedná o nátěry velmi lesklé, neboť při geometrii 60° nebylo opět dosaženo nižší hodnoty čísla lesku než 112%. U vzorků značených F40-1% lze pozorovat nepatrné snižování čísla lesku s rostoucím obsahem ZnP.

Vzhled nátěrových filmů byl také hodnocen na skleněných podložkách připravených 120  $\mu\text{m}$  nanášecím pravítkem a výsledky jsou zobrazeny v Tabulce 36. Opět měly všechny nátěrové filmy, jako u vzorků bez přidaného ZnP, velmi dobrý vzhled. Jejich povrch byl hladký, slitý a bez defektů jako jsou bubliny a praskliny. Rozdíl byl pouze pozorován při hodnocení zákalu, kde u vzorků F40-0% od koncentrací 0,30 hm. % ZnP a u vzorků F40-1% od koncentrací 0,20 hm. % ZnP docházelo k nárůstu zákalu.

**Tabulka 35** Číslo lesku nátěrových filmů na skleněných podložkách.

<b>Latex</b>	<b>Číslo lesku [%]</b>		
<b>F40-0%</b>	<b>Čl<sub>20°</sub></b>	<b>Čl<sub>60°</sub></b>	<b>Čl<sub>85°</sub></b>
<b>0,00</b>	150±1,2	149±0,5	110±1,3
<b>0,05</b>	149±0,7	147±0,8	117±0,1
<b>0,10</b>	159±0,1	150±0,1	117±0,7
<b>0,15</b>	148±0,1	145±0,1	116±0,6
<b>0,20</b>	147±0,4	145±0,1	116±0,4
<b>0,25</b>	155±0,7	147±0,7	116±0,1
<b>0,30</b>	125±2,3	123±1,0	106±0,2
<b>0,35</b>	122±1,5	120±0,6	104±0,1
<b>0,40</b>	119±1,8	117±0,8	103±0,6
<b>0,45</b>	122±0,8	119±0,5	105±0,2
<b>0,50</b>	113±1,2	112±0,6	101±0,1
<b>F40-1%</b>	<b>Čl<sub>20°</sub></b>	<b>Čl<sub>60°</sub></b>	<b>Čl<sub>85°</sub></b>
<b>0,00</b>	148±0,2	147±0,4	119±0,1
<b>0,05</b>	148±1,9	141±1,6	115±0,4
<b>0,10</b>	144±0,8	139±0,8	111±0,5
<b>0,15</b>	141±2,3	139±1,1	110±0,2
<b>0,20</b>	132±5,6	133±3,1	109±1,3
<b>0,25</b>	124±1,1	128±0,6	108±0,1
<b>0,30</b>	125±0,4	125±0,5	105±1,1
<b>0,35</b>	110±1,8	117±0,7	103±0,9

**Tabulka 36** Hodnocení vzhledu nátěrových filmů.

Latex	Vzhled				
	Zákal	Částice	Bubliny	Praskliny	Povrch
<b>F40-0%</b>					
0,00	1	1	1	1	1
0,05	1	1	1	1	1
0,10	1	1	1	1	1
0,15	1	1	1	1	1
0,20	1	1	1	1	1
0,25	1	1	1	1	1
0,30	2	1	1	1	1
0,35	3	1	1	1	1
0,40	3	1	1	1	1
0,45	3	1	1	1	1
0,50	3	1	1	1	1
<b>F40-1%</b>					
0,00	1	1	1	1	1
0,05	1	1	1	1	1
0,10	1	1	1	1	1
0,15	1	1	1	1	1
0,20	2	1	1	1	1
0,25	2	1	1	1	1
0,30	3	1	1	1	1
0,35	3	1	1	1	1

### 3.5.2 Transparentnost

Transparentnost nátěrových filmů (na skleněných podložkách o tloušťce mokré vrstvy 120  $\mu\text{m}$ ) latexů F40-0% a F40-1% s různými koncentracemi přidaného ZnP byla stanovena a je uvedena v Tabulce 37. Pro hodnocení byly použity hodnoty transmitance při vlnové délce 500 nm a hodnoty zákalu. Hodnoty transmitance u všech filmů byly celkem vysoké a nedosáhly hodnoty nižší než 88,36%. Naopak hodnoty zákalu s rostoucí koncentrací ZnP výrazně narůstaly. V porovnání vzorků latexových nátěrů bez obsahu nanočástic MgO

a s obsahem nanočástic MgO je zákal se stejnou koncentrací ZnP u vzorků s nanočásticemi MgO vyšší.

**Tabulka 37** Stanovení zákalu a transmittance při vlnové délce 500 nm nátěrů latexů na skleněných podložkách.

Latex	Zákal [%]	Transmittance při 500 nm [%]
<b>F40-0%</b>		
0,00	0,00	91,01
0,05	0,00	90,98
0,10	0,00	90,31
0,15	0,04	90,95
0,20	0,25	91,02
0,25	1,32	90,30
0,30	13,37	89,34
0,35	17,91	88,85
0,40	19,46	88,69
0,45	19,57	88,41
0,50	22,95	88,36
<b>F40-1%</b>		
0,00	0,23	90,03
0,05	3,57	89,92
0,10	3,82	89,72
0,15	4,29	90,64
0,20	8,46	90,39
0,25	10,67	89,65
0,30	12,03	89,48
0,35	13,19	89,60

### 3.5.3 Tvrdost nátěrových filmů stanovená kyvadlovým přístrojem

Byly změřeny relativní tvrdosti nátěrových filmů zhotovených na skleněných podložkách pomocí 120  $\mu\text{m}$  nanášecího pravítka. Výsledky tvrdosti nátěrových filmů změřené po 1, 2, 3, 7 a 30 dnech od zhotovení nátěrů jsou zobrazeny v Tabulce 38. Při srovnání tvrdostí nátěrových filmů bez ZnP a se ZnP lze konstatovat, že po přidavku ZnP

v koncentraci 0,15 až 0,25 hm. % do obou latexů (F40-0% i F40-1%) došlo k mírnému nárůstu tvrdosti. U ostatních koncentrací k významné změně tvrdosti filmů nedošlo. Vysvětlení tohoto jevu není zcela jednoznačné a vyžaduje další studium.

**Tabulka 38** Vývoj relativní tvrdosti nátěrových filmů latexů F40-0% a F40-1% s různými koncentracemi ZnP v čase.

<b>Latex</b>	<b>Relativní tvrdost [%]</b>				
<b>F40-0%</b>	<b>Po 1 dni</b>	<b>Po 2 dnech</b>	<b>Po 3 dnech</b>	<b>Po 7 dnech</b>	<b>Po 30 dnech</b>
<b>0,00</b>	28,3	29,4	30,2	30,2	30,6
<b>0,05</b>	28,7	29,9	30,0	30,8	31,5
<b>0,10</b>	29,6	30,3	31,5	31,8	31,9
<b>0,15</b>	34,3	35,0	35,7	35,9	36,2
<b>0,20</b>	36,3	36,6	37,1	37,4	37,9
<b>0,25</b>	35,1	36,1	37,1	37,6	38,1
<b>0,30</b>	31,0	31,9	32,5	33,6	33,8
<b>0,35</b>	31,3	32,2	33,2	33,5	34,1
<b>0,40</b>	29,9	30,9	31,7	32,0	32,6
<b>0,45</b>	29,4	30,0	30,7	30,9	31,2
<b>0,50</b>	28,8	29,1	29,9	30,5	30,8
<b>F40-1%</b>	<b>Po 1 dni</b>	<b>Po 2 dnech</b>	<b>Po 3 dnech</b>	<b>Po 7 dnech</b>	<b>Po 30 dnech</b>
<b>0,00</b>	20,8	21,3	21,7	21,9	22,1
<b>0,05</b>	22,0	21,3	22,0	22,0	22,2
<b>0,10</b>	20,4	19,7	22,5	22,7	22,7
<b>0,15</b>	21,9	22,6	23,5	23,7	24,9
<b>0,20</b>	24,9	25,3	26,0	26,6	27,0
<b>0,25</b>	23,7	24,4	24,8	25,5	25,8
<b>0,30</b>	22,7	23,0	23,9	24,4	24,7
<b>0,35</b>	21,4	21,8	22,1	22,3	22,4

### 3.5.4 Mřížková zkouška, povrchová tvrdost tužkami, MEK odolnost

Také u dalších zkoušek, jako je zkouška adheze mřížkou a povrchová tvrdost tužkami, nedošlo u latexů s přidaným ZnP oproti latexům základních řad k rozdílu hodnot. Lze tedy říci, že přidávaný ZnP adhezi nátěrů, povrchovou tvrdost ani odolnost vůči působení MEK nijak významně neovlivňuje. Hodnoty jednotlivých měření jsou uvedeny v Tabulce 39.

**Tabulka 39** Stanovení odolnosti nátěru latexu mřížkovou zkouškou, povrchovou tvrdostí tužkami a proti MEK.

Latex	Adheze [stupeň poškození]	Tvrdość [číslo/tvrdość tužky]	Chemická odolność [s]
<b>F40-0%</b>			
0,00	0	7/3H	25
0,05	0	7/3H	30
0,10	0	7/3H	32
0,15	0	7/3H	32
0,20	0	7/3H	32
0,25	0	7/3H	33
0,30	0	7/3H	35
0,35	0	7/3H	35
0,40	0	7/3H	35
0,45	0	7/3H	35
0,50	0	7/3H	35
<b>F40-1%</b>			
0,00	0	7/3H	>300
0,05	0	7/3H	>300
0,10	0	7/3H	>300
0,15	0	7/3H	>300
0,20	0	7/3H	>300
0,25	0	7/3H	>300
0,30	0	7/3H	>300
0,35	0	7/3H	>300

### 3.5.5 Vyhodnocení zkoušky hloubením, padajícím závažím a ohybem

Nátěry latexů F40-0% a F40-1% s ZnP na ocelových podložkách byly také podrobeny zkoušce hloubením, padajícím závažím a zkoušce ohybem. Všechny nátěry byly deformaci hloubením, ohybem, ale i padajícím závažím vysoce odolné. Lze tedy konstatovat, že vysoká odolnost nátěrů vůči mechanickému namáhání se přidáním ZnP nemění.

### 3.6 Hodnocení antimikrobiálních účinků nátěrů s přídavkem pyrithionu zinečnatého

Pro hodnocení antimikrobiálních vlastností s externě přidaným komerčním antimikrobiálním aditivem byl vybrán latex s označením F40-1% (teoretický obsah MgO v nátěrových filmech 1 hm. %, reálný obsah přibližně 0,9 hm. %). Tento latex byl zvolen na základě svých vlastností vyhodnocených v předchozích kapitolách. Velkou roli hrála především náročnost a ekonomická stránka přípravy latexu, konkrétně množství vzniklého koagulátu během přípravy, dále stabilita latexu a povrchová energie, která byla u nátěrů vytvořených z tohoto latexu vyhodnocena jako nejideálnější k zabránění adheze mikrobů na daný povrch. Pro zjištění vlivu působení nanočástic MgO s externě přidávaným ZnP byl k antimikrobiálnímu stanovení použit také latex F40-0%, tzn. vzorek o stejném kopolymerním složení bez obsahu nanočástic MgO. Nejprve se tedy stanovilo antimikrobiální působení latexu F40-0% s přidaným ZnP v množství od 0,05 do 0,50 hm. % počítaných na množství celé disperze latexu. Z této koncentrační řady bylo stanoveno nejnižší množství přidaného ZnP, při kterém se u nátěru objevily biocidní vlastnosti. Od této hodnoty byla směrem k nižším hodnotám také vytvořena koncentrační řada ZnP, pro latex F40-1%. Následně bylo vyhodnoceno, zda přítomností nanočástic MgO lze snížit množství externě přidaného ZnP tak, aby nátěr vykazoval biocidní účinky.

#### 3.6.1 Antibakteriální účinky

V Tabulkách 40 a 41 jsou uvedeny výsledné inhibiční zóny jednotlivých vzorků. Na Obrázcích 55–70 jsou zobrazeny testované nátěry latexů (F40-0% a F40-1%) s různými koncentracemi přidaného ZnP proti daným kmenům bakterií. Kvůli špatným předchozím výsledkům působení nátěrů proti *P. aeruginosa* nebylo bakteriocidní působení nátěrů proti této bakterii dále testováno.

Bylo zjištěno, že bakteriocidní vlastnosti u latexu bez nanočástic MgO (F40-0%) se vyskytovaly u vzorků s minimální koncentrací 0,40 hm. % ZnP vztaženého na množství disperze latexu. U těchto vzorků byla viditelná inhibiční zóna o velikosti 6–7 mm pro *E. coli* a 7 mm pro *S. aureus*. Nárůst bakterií po jejich stěru z nátěru a „oživení“ v neutralizátoru byl nižší o několik řádů a po zředění neutralizátoru se bakterie nevyskytovaly vůbec.

Pro hodnocení vlivu nanočástic MgO v kombinaci s ZnP byl testován latex F40-1% s koncentracemi 0,05–0,35 hm. % ZnP. Z výsledků lze usoudit, že nanočástice MgO spolu

s bakteriocidním aditivem ZnP vykazují synergický bakteriocidní účinek. Například už při koncentraci 0,10 hm. % ZnP byl viditelný rozdíl ve velikosti inhibiční zóny mezi latexem F40-0% (pro *E.coli* 4 mm, pro *S. aureus* 3,5 mm) a F40-1% (pro *E.coli* 6 mm, pro *S. aureus* 6 mm). Inhibiční zóny u latexu F40-1% byly také patrné u vzorků značených jako inhibiční zóna, jež se u latexu F40-0% téměř nevyskytovaly. Bakteriocidní vlastnosti byly u latexu F40-1% tedy patrné již po přidání 0,10 hm. % ZnP. Z výsledků lze také usoudit, že nanočástice MgO s ZnP působí lépe proti bakteriím grampozitivním.

**Tabulka 40** Velikost inhibičních zón kolem nátěrů latexu F40-0%.

Obsah pyrithionu zinečnatého [hm. %]	Inhibiční zóna* [mm]	Inhibiční zóna** [mm]
<i>Escherichia coli</i>		
0,05	1,0	0,0
0,10	4,0	0,0
0,15	5,0	1,0
0,20	6,0	1,0
0,25	6,0	1,0
0,30	6,0	1,0
0,35	6,0	1,0
0,40	6,0	1,0
0,45	7,0	1,0
0,50	7,0	1,0
<i>Staphylococcus aureus</i>		
0,05	2,5	0,0
0,10	3,5	0,0
0,15	4,5	1,0
0,20	5,5	1,0
0,25	6,5	2,0
0,30	7,0	2,0
0,35	7,0	2,0
0,40	7,0	2,0
0,45	7,0	2,0
0,50	7,0	2,0

\* Inhibiční zóna vzorku značeného jako nárůst na ploše.

\*\* Inhibiční zóna vzorku značeného jako inhibiční zóna.

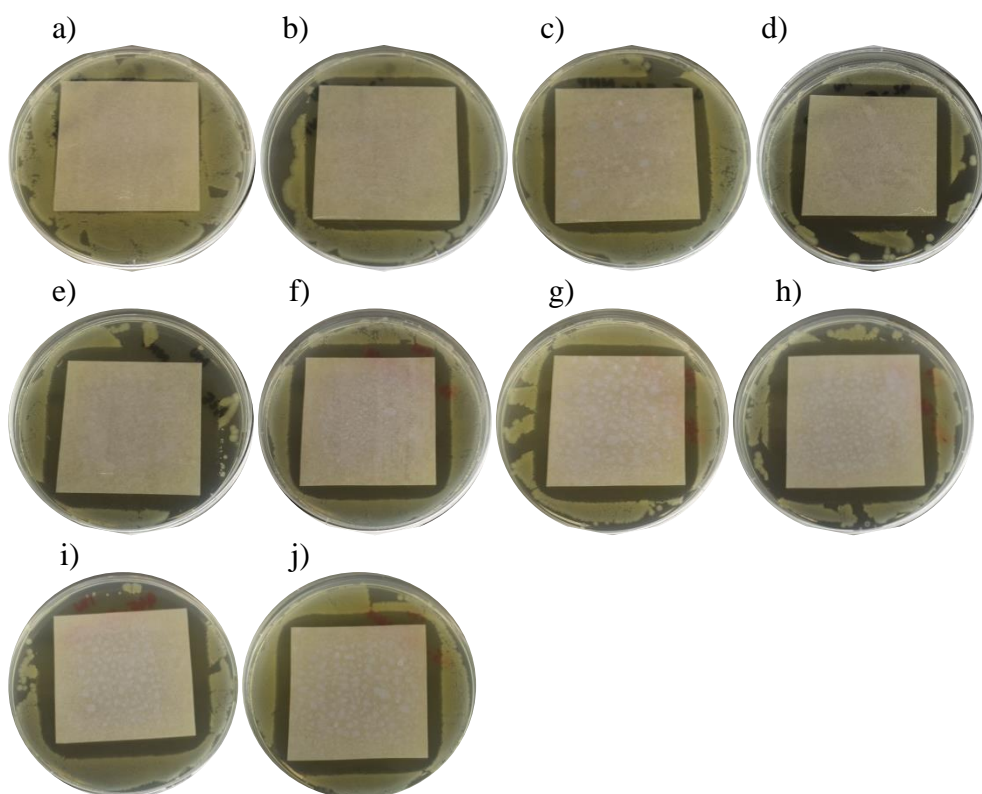


**Tabulka 41** Velikost inhibičních zón kolem nátěrů latexu F40-1%.

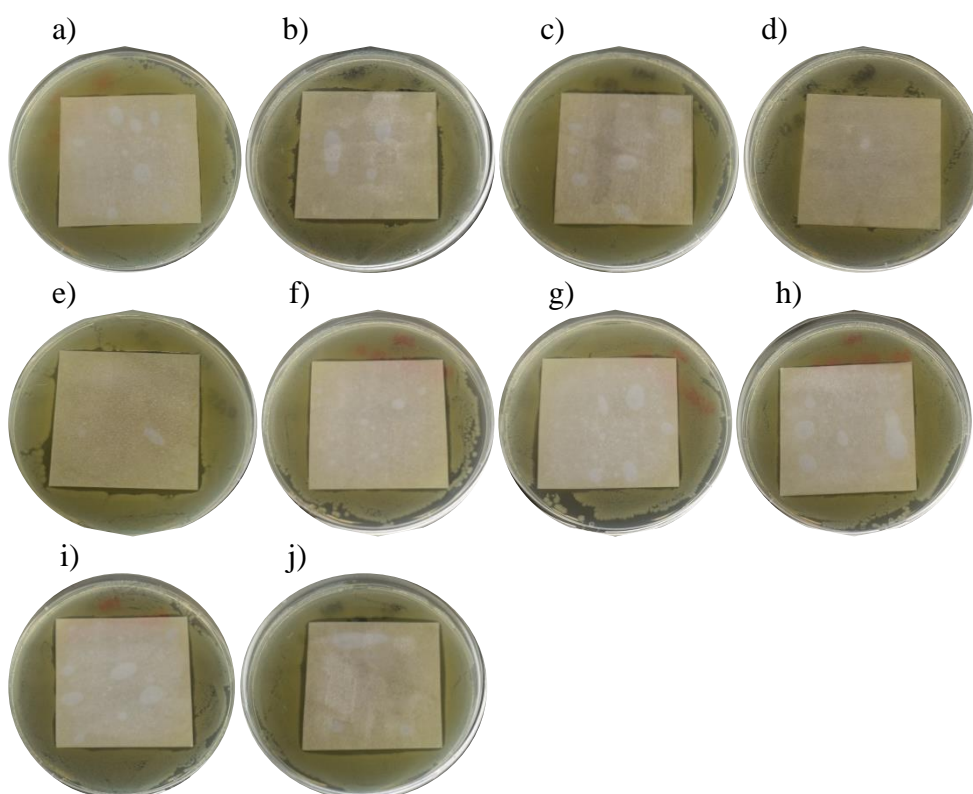
<b>Obsah pyrithionu zinečnatého [hm. %]</b>	<b>Inhibiční zóna* [mm]</b>	<b>Inhibiční zóna** [mm]</b>
<i>Escherichia coli</i>		
<b>0,05</b>	1,0	0,0
<b>0,10</b>	6,0	6,0
<b>0,15</b>	6,0	7,0
<b>0,20</b>	7,0	8,0
<b>0,25</b>	7,5	9,0
<b>0,30</b>	7,5	9,0
<b>0,35</b>	8,0	9,0
<i>Staphylococcus aureus</i>		
<b>0,05</b>	1,5	1,5
<b>0,10</b>	6,0	6,0
<b>0,15</b>	6,0	6,0
<b>0,20</b>	7,0	7,5
<b>0,25</b>	7,0	9,0
<b>0,30</b>	8,0	9,0
<b>0,35</b>	8,0	10,0

\* Inhibiční zóna vzorku značeného jako nárůst na ploše.

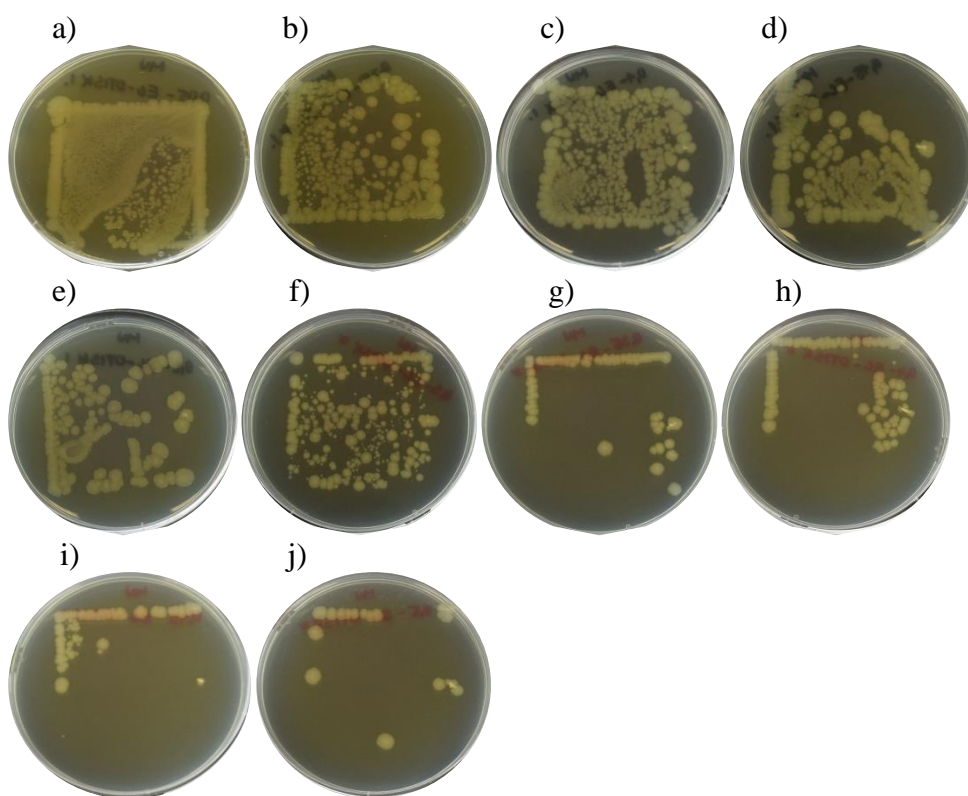
\*\* Inhibiční zóna vzorku značeného jako inhibiční zóna.



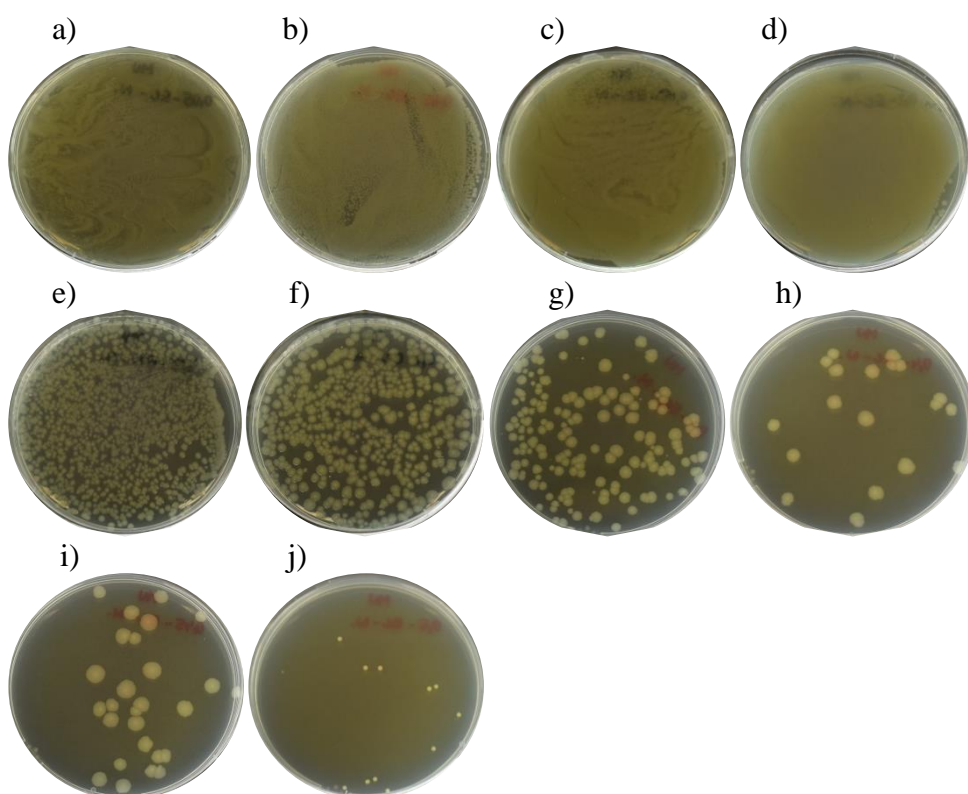
**Obrázek 55** Nárůst *E.coli* na ploše nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, h) 0,40%, i) 0,45%, j) 0,50%.



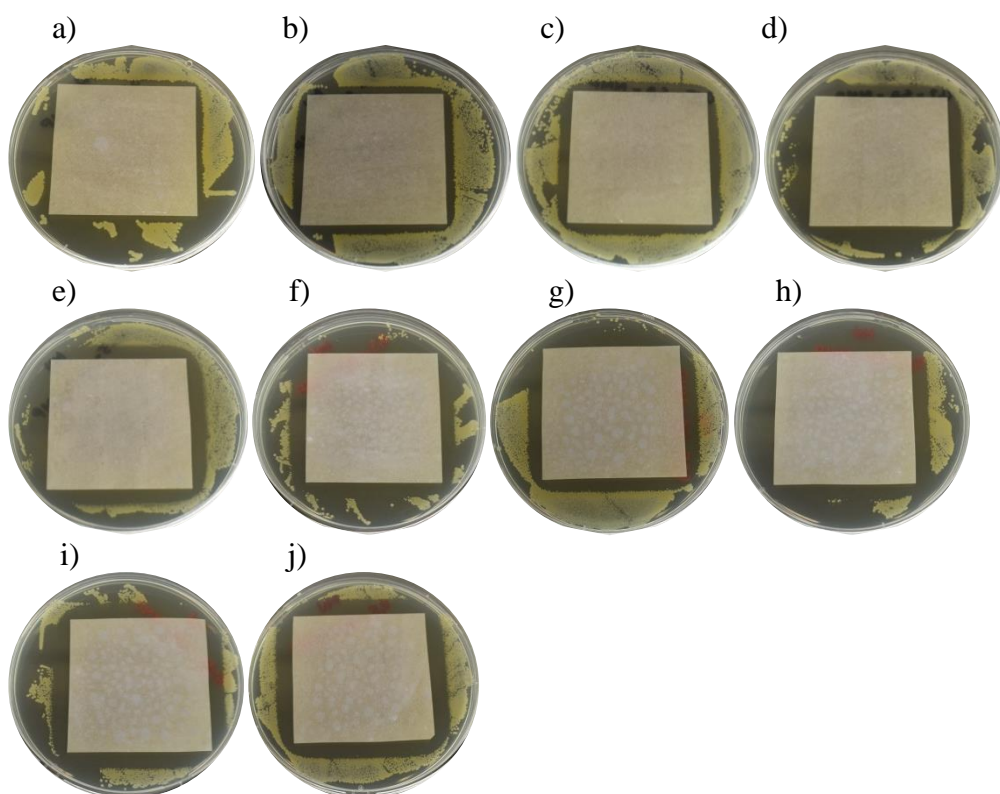
**Obrázek 56** Inhibiční zóna *E. coli* kolem nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, h) 0,40%, i) 0,45%, j) 0,50%.



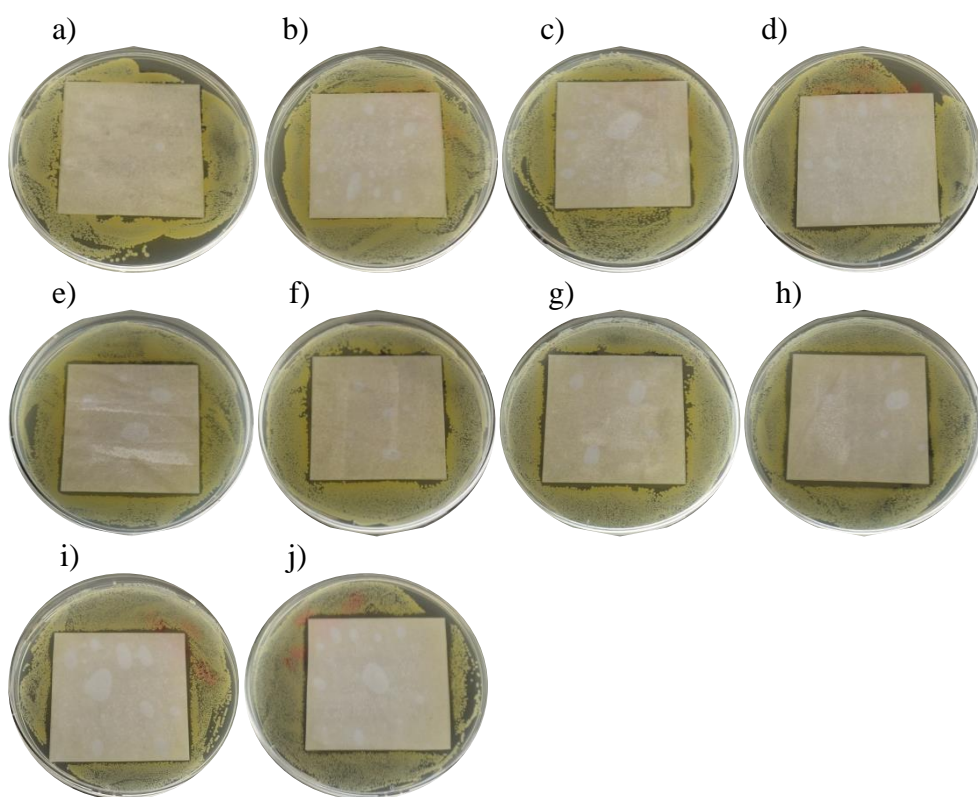
**Obrázek 57** Otisknáteřů latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, h) 0,40%, i) 0,45%, j) 0,50%, po aplikaci *E. coli*.



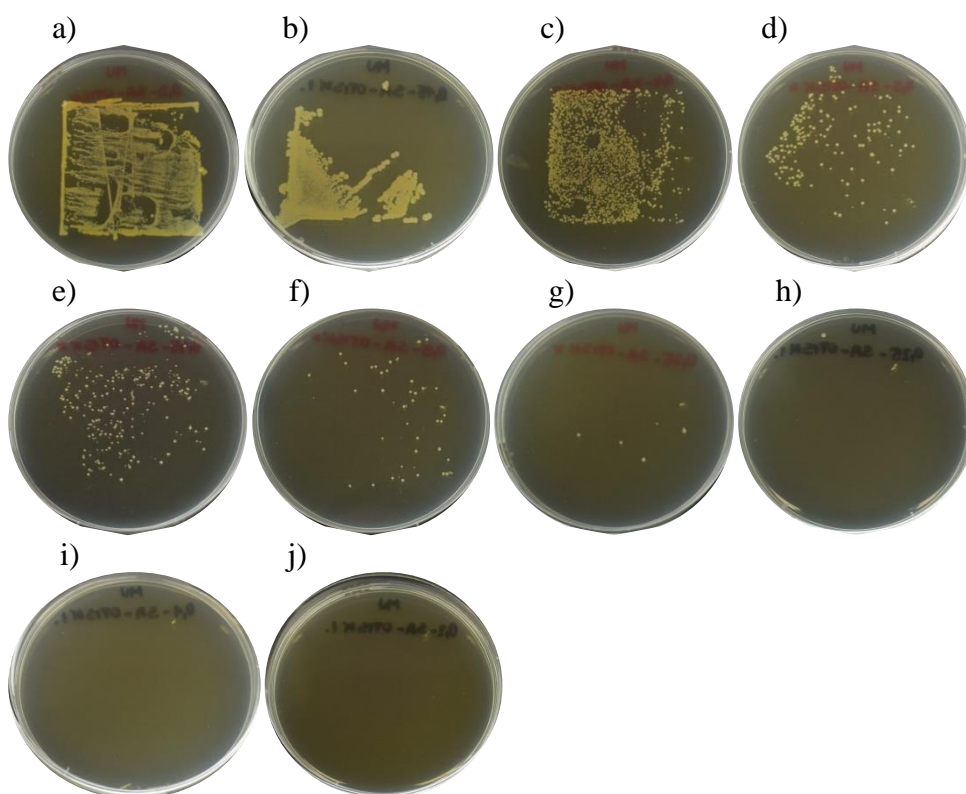
**Obrázek 58** Neutralizace stěru *E. coli* z nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, h) 0,40%, i) 0,45%, j) 0,50%.



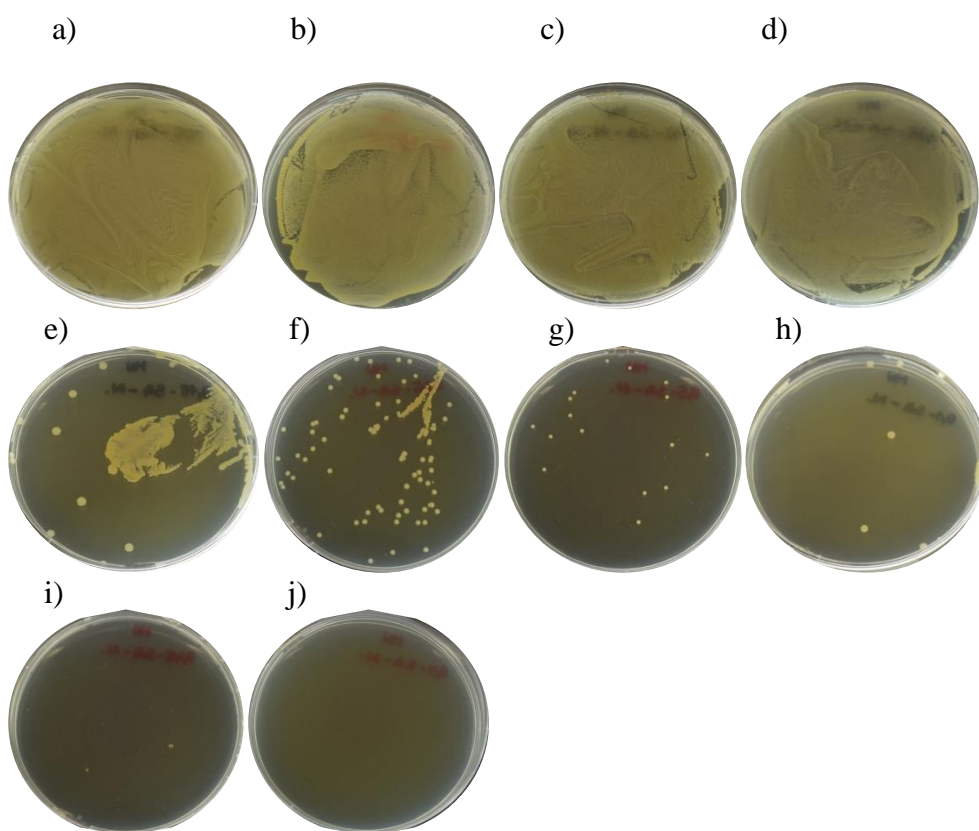
**Obrázek 59**Nárůst *S. aureus* na ploše nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, h) 0,40%, i) 0,45%, j) 0,50%.



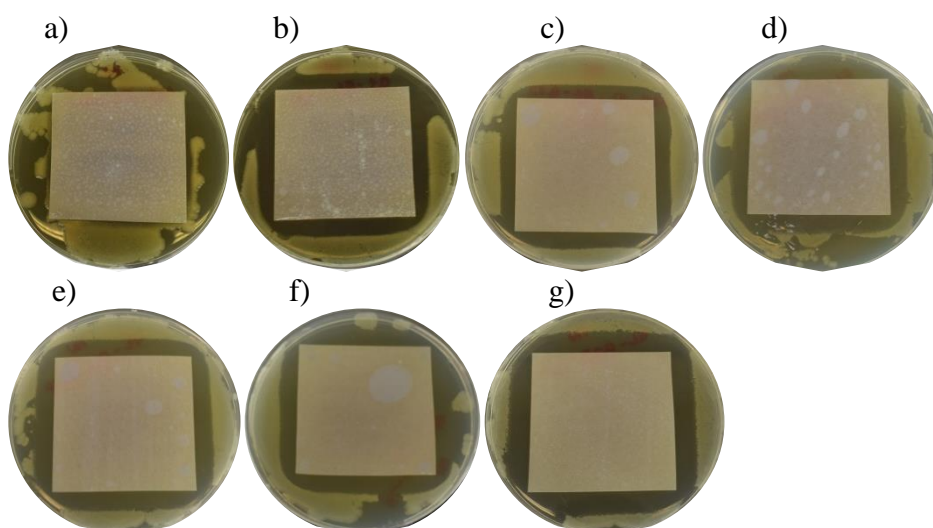
**Obrázek 60**Inhibiční zóna *S. aureus* kolem nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, h) 0,40%, i) 0,45%, j) 0,50%.



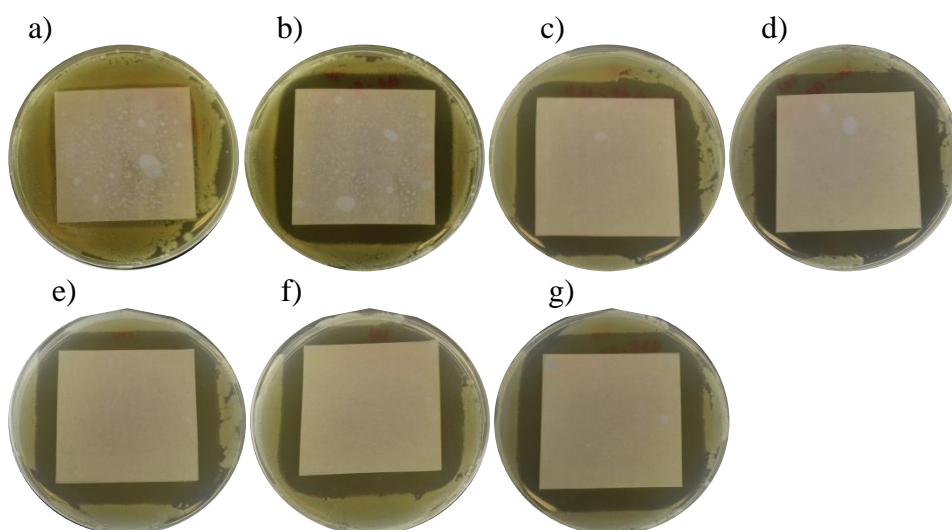
**Obrázek 61** Otisk nátěrů latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, h) 0,40%, i) 0,45%, j) 0,50%, po aplikaci *S. aureus*.



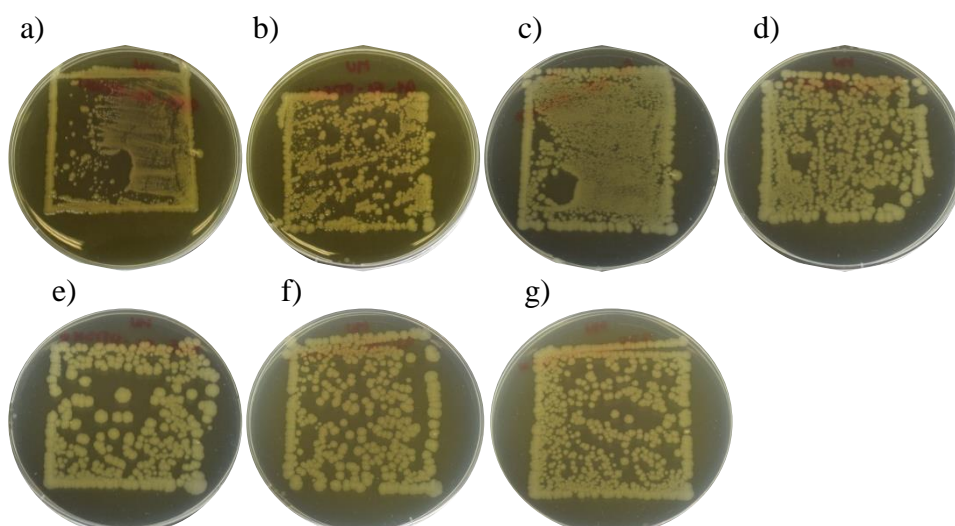
**Obrázek 62** Neutralizace stěru *S. aureus* z nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, h) 0,40%, i) 0,45%, j) 0,50%.



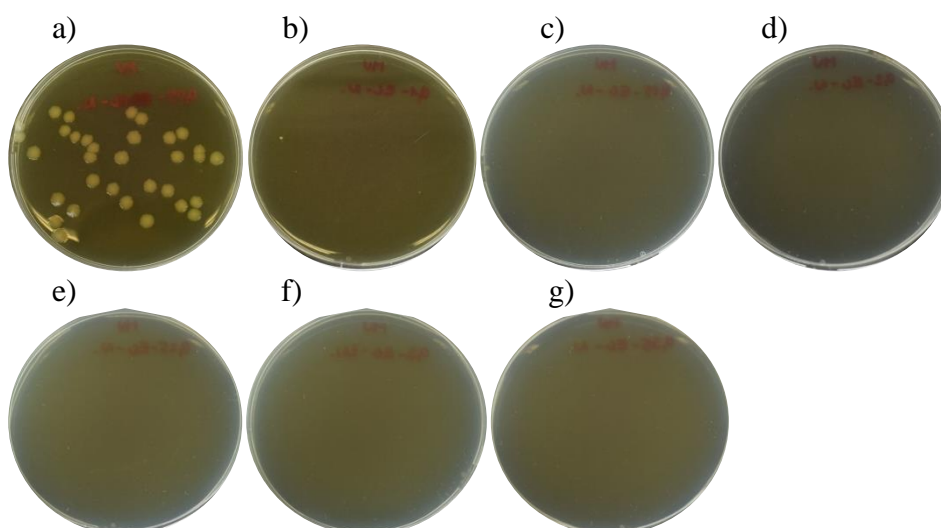
**Obrázek 63** Nárůst *E.coli* na ploše nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%.



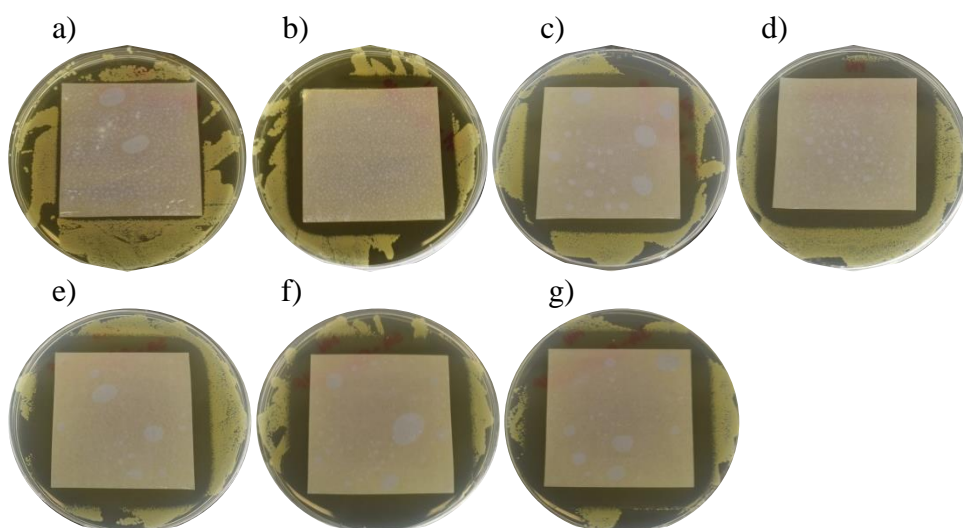
**Obrázek 64** Inhibiční zóna *E. coli* kolem nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%.



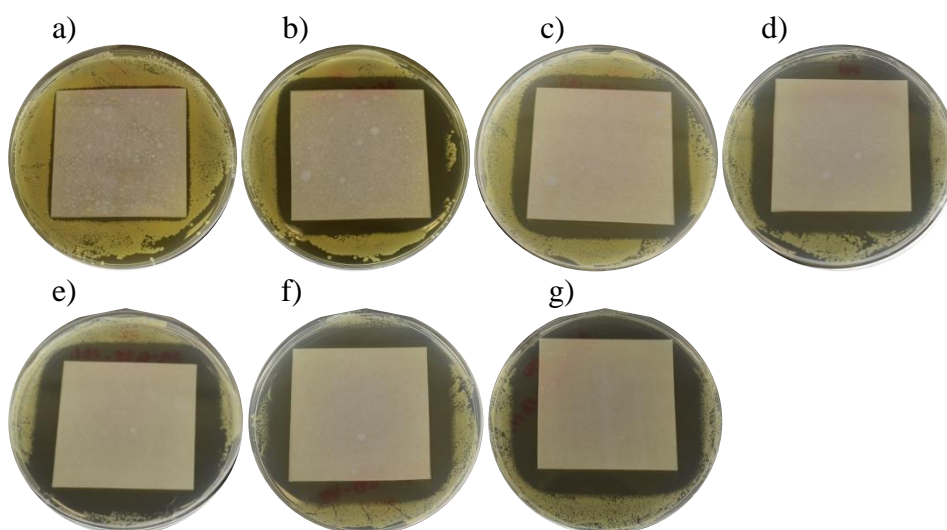
**Obrázek 65** Otisk nátěrů latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, po aplikaci *E. coli*.



**Obrázek 66** Neutralizace stěru *E. coli* z nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%.

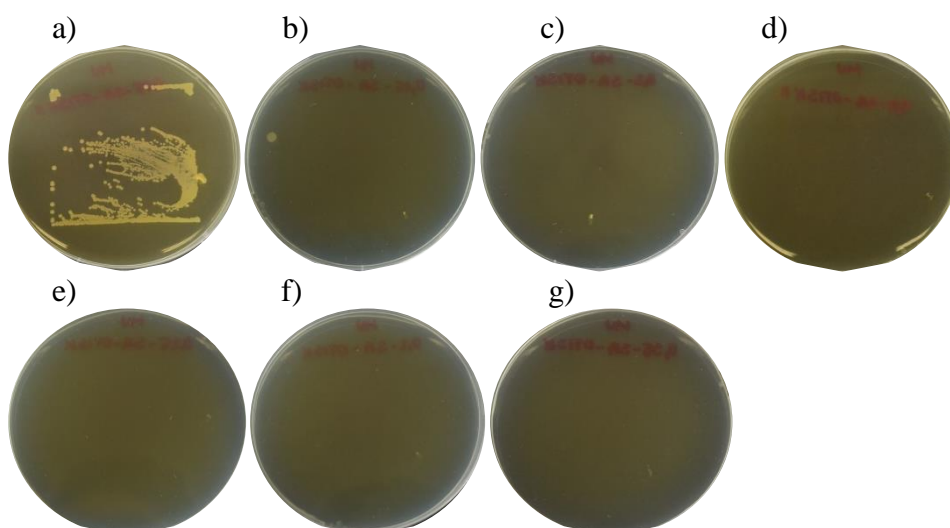


**Obrázek 67**Nárůst *S. aureus* na ploše nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%.

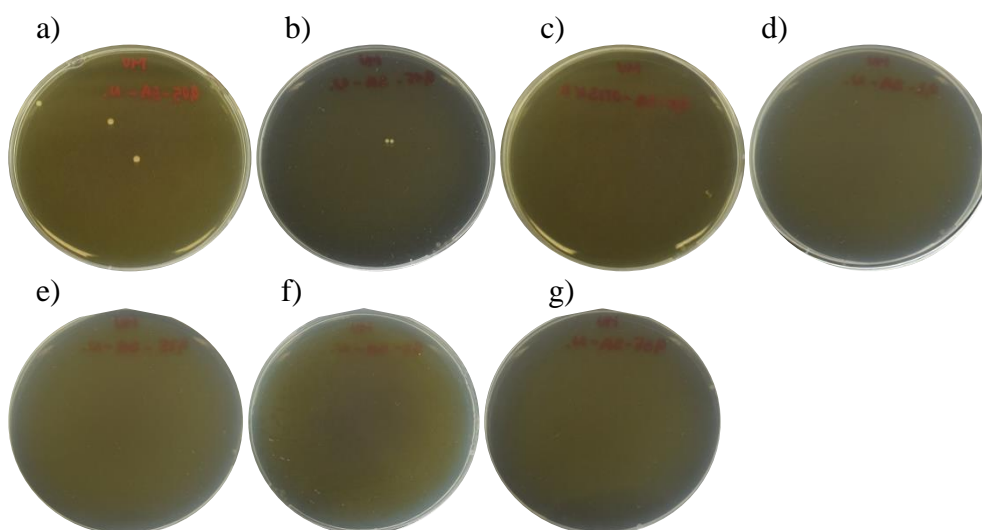


**Obrázek 68**Inhibiční zóna *S. aureus* kolem nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%.





**Obrázek 69** Otisk nátěrů latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, po aplikaci *S. aureus*.

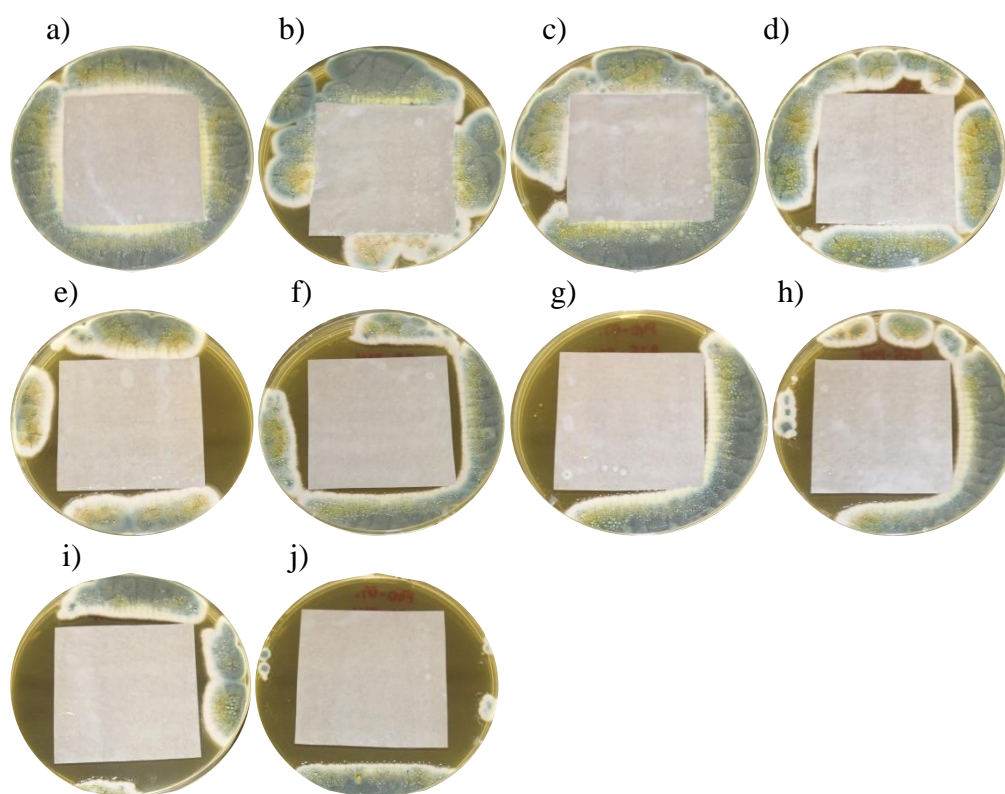


**Obrázek 70** Neutralizace stěru *S. aureus* z nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%.

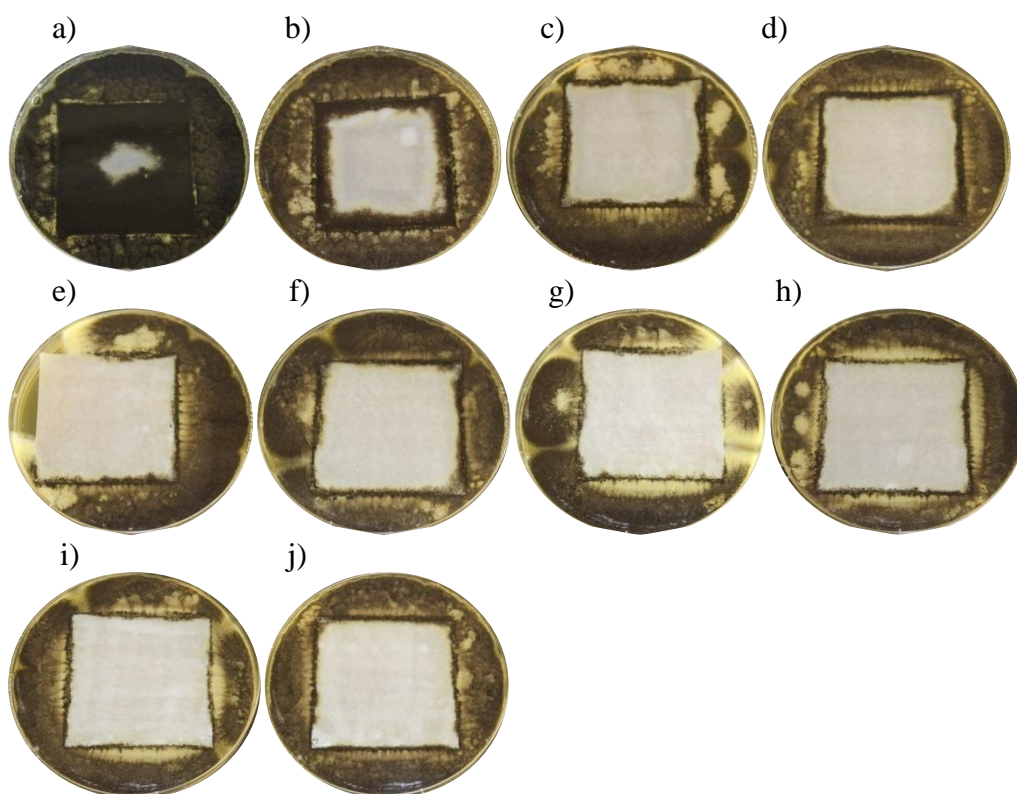
### 3.6.2 Antifungální účinky

Fungicidní vlastnosti latexových nátěrů bez nanočástic MgO (F40-0%) jsou proti *Penicilliu chrysogenu* patrné až při koncentracích 0,45 hm. % ZnP (Obrázek 71). Fungicidní efekt proti *Aspergillu brasiliensis* nebyl prokazatelný vůbec (Obrázek 72).

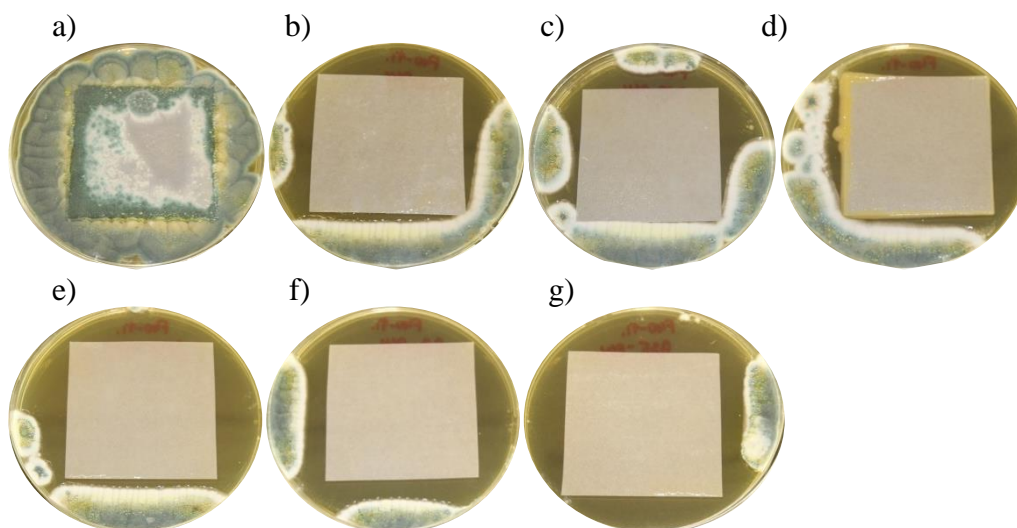
Vliv nanočástic MgO v kombinaci se ZnP byl testován na latexu F40-1% s koncentracemi 0,05–0,35 hm. % ZnP. Na Obrázku 73 lze vidět, že nanočástice MgO v kombinaci s ZnP působí synergicky také proti *Penicilliu chrysogenum*. Zde je fungicidní působení patrné již při koncentraci 0,20 hm. % ZnP. Fungicidní efekt proti *Aspergillu brasiliensis* nebyl prokazatelný ani při kombinaci antimikrobiálních nanočástic MgO s externě přidaným ZnP (Obrázek 74).



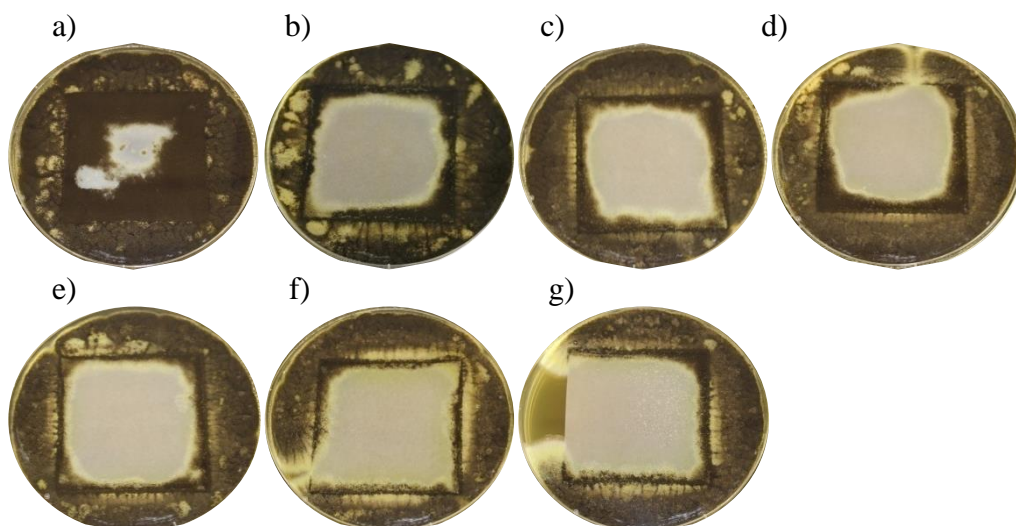
**Obrázek 71** Nárůst *Penicillium chrysogenum* na ploše nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, h) 0,40%, i) 0,45%, j) 0,50%.



**Obrázek 72** Nárůst *Aspergillus brasiliensis* na ploše nátěru latexů F40-0% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%, h) 0,40%, i) 0,45%, j) 0,50%.



**Obrázek 73** Nárůst *Penicillium chrysogenum* na ploše nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%.



**Obrázek 74** Nárůst *Aspergillus brasiliensis* na ploše nátěru latexů F40-1% s množstvím externě přidaného ZnP: a) 0,05%, b) 0,10%, c) 0,15%, d) 0,20%, e) 0,25%, f) 0,30%, g) 0,35%.

## 4 ZÁVĚR

Hlavní náplní práce byl vývoj a studium ekologických jednosložkových vodou ředitelných polymerních disperzí využívajících keto-hydrazidové post-síťování a obsahujících nanočástice oxidu hořečnatého. Inkorporace nanočástic MgO probíhala ve fázi syntézy polymerní disperze prováděné pomocí techniky semi-kontinuální emulzní polymerace. Byly připraveny tři sady samosíťujících latexů lišící se množstvím kopolymerovaného monomeru 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu (TFEMA) a také obsahem nanočástic MgO přidávaného v koncentracích od 0 do 2 hm. % (vztaženo na polymerní podíl). Vzorky se hodnotily ve formě vodných disperzí, nátěrových filmů na skleněných, případně ocelových podložkách a filmů na silikonových podložkách. Pro antimikrobiální hodnocení byly připraveny nátěry na filtračním papíře.

Vodné disperze vykazovaly dlouhodobou stabilitu, i když stabilita latexů obsahujících nanočástice MgO byla oproti latexům bez nanočástic nepatrně nižší. Bylo prokázáno, že s rostoucím obsahem nanočástic MgO došlo k významnému poklesu hodnot MFFT způsobenému hydroplastifikací emulzního polymeru. Pomocí metod ICP-OES a obsahu popela bylo stanoveno, že reálná koncentrace nanočástic ve vzorcích byla menší než množství přidávaných nanočástic do reakční směsi během přípravy jednotlivých latexů, neboť během syntézy latexů došlo se zvyšujícím se množstvím přidávaných nanočástic MgO ke zvýšené tvorbě koagulátu.

Zhotovené nátěrové filmy byly lesklé, transparentní a měly velmi dobré vzhledové vlastnosti. SEM snímky vybraných nátěrových filmů potvrdily, že MgO byl v nátěrových filmech přítomen ve formě izolovaných nanočástic. Dále všechny nátěry vykazovaly velmi dobrou adhezi ke skleněnému i ocelovému povrchu a vysokou mechanickou odolnost, bez rozdílu v obsahu kopolymerovaného monomeru TFEMA a přítomných nanočástic MgO. Co se týče tvrdosti nátěrových filmů, tak již po prvním dni zasychání dosahovaly všechny nátěry své konečné relativní tvrdosti. U všech tří řad latexů docházelo s rostoucím množstvím nanočástic MgO vlivem hydroplastifikace ke snížení relativní tvrdosti. Z výsledku lze také konstatovat, že všechny nátěry obsahující nanočástice MgO vykazovaly v porovnání s nátěry bez nanočástic výbornou odolnost proti působení methylethylketonu, nejspíš v důsledku zvýšení hustoty sesíťení pomocí ionomerních vazeb mezi karboxylovými skupinami na polymerních řetězcích a  $Mg^{2+}$  ionty. Také chemická odolnost nátěrových filmů vůči kapalinám byla vyšší u nátěrů s nanočásticemi MgO. Vliv obsahu TFEMA na chemickou

odolnost byl naopak minimální, ačkoli vzhledem k výsledkům odolnosti vůči působení vody byly jako latexy s celkově nejlepší chemickou odolností vyhodnoceny latexy 2. řady, tedy s 20 hm. % TFEMA ve struktuře Polymeru B. Tento jev se potvrdil také při hodnocení absorpce vody, kde při studiu vlivu obsahu TFEMA stavebních jednotek v emulzním polymeru se ukázalo, že nejnižší nasákavost zpravidla vykazovaly filmy latexů druhé řady (obsahující 20 hm. % TFEMA ve struktuře Polymeru B). Dále bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem nanočástic MgO klesala zejména míra dlouhodobé absorpce vody do filmů. S těmito výsledky také korelují výsledky měření zbledání nátěrů vystavených kontaktu s vodou, jelikož zvýšenou odolnost jevíly právě nátěry obsahující nanočástice MgO. S rostoucí koncentrací nanočástic MgO i se zvyšujícím se obsahem TFEMA také došlo ke značnému snížení vzniku bleskové koroze.

Z hlediska tenzometrických měření lze říci, že se zvyšujícím se množstvím TFEMA jednotek v kopolymeru došlo ke snížení povrchové energie. Se zvyšujícím se množstvím nanočástic MgO naopak došlo ke zvýšení povrchové energie, nejspíše díky zvýšené polaritě nátěrů, způsobené vyšší koncentrací anorganických vodorozpustných látek nacházejících se v polymeru díky rozpuštění určitého podílu MgO ve vodě. Jako latexy s povrchovou energií ideální pro minimální adhezi mikroorganismů, a tedy snižující riziko následného množení na nátěrovém podkladu, byly vyhodnoceny latexy značené jako F20-0,5% a F40-1%.

Důraz při studiu připravených samosíťujících latexů s různým obsahem nanočástic MgO byl kladen na hodnocení antimikrobiálního působení nátěrových filmů. Z výsledků testování bylo patrné, že biocidní účinek těchto nátěrů byl bez ohledu na obsah TFEMA či nanočástic MgO velmi špatný. Bohužel, emulzní polymerací bylo možné dosáhnout v nátěrovém filmu maximální koncentrace MgO 1,19 hm. %, při které se ještě biocidní účinek nanočástic MgO nevyskytuje.

Na základě získaných výsledků byl jako optimální pojivo poskytující zlepšené vlastnosti zvolen latex F40-1% (obsahující 40 hm. % TFEMA ve struktuře polymeru B a přibližně 0,9 hm. % MgO ve výsledném nátěrovém filmu), který byl dále testován s cílem zvýšení antimikrobiálních účinků pomocí komerčně dostupného biocidního aditiva Zinc Omadine (ZnP). Byl sledován vliv koncentrace této látky na lakařské a biocidní vlastnosti nátěrů. Paralelně byly hodnoceny i nátěry založené na latexu stejného kopolymerního složení, jež však neobsahoval nanočástice MgO, tzn. vzorku F40-0%.

Zhotovené nátěrové filmy s externě přidaným ZnP byly opět lesklé. Rozdíl však byl pozorován při hodnocení zákalu, kde s rostoucí koncentrací ZnP došlo k jeho nárůstu, přičemž výrazný zákal byl v případě nátěrů na bázi latexu F40-0% zaznamenán od koncentrace ZnP 0,3 hm. % (vztaženo na celkové množství latexu) a v případě nátěrů z latexu F40-1% od koncentrace ZnP 0,2 hm. %.

Bakteriocidní vlastnosti u latexu bez nanočástic MgO (F40-0%) se vyskytovaly u vzorků s minimální koncentrací 0,40 hm. % ZnP. Při testování vlivu nanočástic MgO v kombinaci se ZnP bylo vyhodnoceno jejich synergické působení. Bakteriocidní vlastnosti latexu F40-1% byly patrné již po přidání 0,10 hm. % ZnP. Z výsledků také bylo viditelné, že nanočástice MgO v kombinaci s ZnP působily lépe proti bakteriím gramozitivním. Fungicidní vlastnosti latexu bez nanočástic MgO (F40-0%) proti *Penicilliu chrysogenu* byly patrné až při koncentracích 0,45 hm. % ZnP. Fungicidní efekt proti *Aspergillu brasiliensis* nebyl prokazatelný vůbec. Nanočástice MgO v kombinaci se ZnP působily synergicky také proti *Penicilliu chrysogenum*. Zde bylo fungicidní působení patrné již při koncentraci 0,20 hm. % ZnP. Fungicidní efekt proti *Aspergillu brasiliensis* nebyl prokazatelný ani při kombinaci nanočástic MgO s externě přidaným ZnP.

Závěrem lze konstatovat, že v této diplomové práci byl představen způsob inkorporace nanočástic MgO již ve fázi syntézy latexu, jímž byly úspěšně připraveny dlouhodobě stabilní samosíťující akrylátové polymerní disperze vykazující biocidní účinek při výrazně snížené koncentraci komerčního antimikrobiálního aditiva. Vzhledem ke zvýšené odolnosti vůči bleskové korozi ocelového podkladu, chemické odolnosti, vysokému lesku a transparentnosti realizovaných nátěrů mohou tyto polymerní disperze nalézt průmyslové využití jako pojiva pigmentovaných nátěrových hmot nebo transparentní laky s biocidním účinkem pro univerzální ochranu různých podkladů včetně oceli, zejména ve veřejných prostorech vyžadujících mikrobiologickou nezávadnost, jako jsou nemocnice, léčebny dlouhodobě nemocných, penziony, hotely a školy.

## 5 LITERATURA

- [1] GAO, Jungang, Hongqiu LV, Xuefang ZHANG, et al. Synthesis and properties of waterborne epoxy acrylate nanocomposite coating modified by MAP-POSS. *Progress in Organic Coatings*.2013/10/01/2013, **76**(10), p. 1477-1483. ISSN 0300-9440.
- [2] BERCE, Peter, Saša SKALE, and Mojca SLEMNIK. Electrochemical impedance spectroscopy study of waterborne coatings film formation. *Progress in Organic Coatings*.2015/05/01/2015, **82**, p. 1-6. ISSN 0300-9440.
- [3] ŠŇUPÁREK, Jaroslav ml. and Ladislav FORMÁNEK. *Vodné disperze syntetických polymerů*. Praha: SNTL, 1979. ISBN 04-627-79.
- [4] TAYLOR, James W. and Mitchell A. WINNIK. Functional latex and thermoset latex films. *JCT Research*.2004/07/01/2004, **1**(3), p. 163-190. ISSN 1935-3804.
- [5] MLEZIVA, Josef and Jaroslav KÁLAL. *Základy makromolekulární chemie - celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty vysokých škol technických oborů 28-10-8 Technologie výroby a zpracování polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986. 380 p.
- [6] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Praha: VŠCHT Praha, 2007. 207 p. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [7] THICKETT, Stuart C. and Robert G. GILBERT. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*.2007/11/16/2007, **48**(24), p. 6965-6991. ISSN 0032-3861.
- [8] PODZIMEK, Stepan, Jana MACHOTOVA, Jaromir SNUPAREK, et al. Characterization of molecular structure of acrylic copolymers prepared via emulsion polymerization using A4F-MALS technique. *Journal of Applied Polymer Science*.2014, **131**(21).
- [9] CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*.2006/05/01/2006, **31**(5), p. 443-486. ISSN 0079-6700.
- [10] MCCLEMENTS, David Julian and Seid Mahdi JAFARI. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*.2018/01/01/2018, **251**, p. 55-79. ISSN 0001-8686.
- [11] BERBER, Hale. *Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers*. 2013. ISBN ISBN 978-953-51-0941-9.



- [12] MARK, Herman F. *Polymer chemistry—the basic concepts*, by Paul C. Hiemenz, Marcel Dekker, New York, 1984, 738 pp. No price given. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*.1984, **22**(9), p. 509-510.
- [13] OKUBO, Masayoshi. *Polymer Particles*. 2005.
- [14] TADROS, T. F. *Interfacial phenomena and colloid stability: Basic principles*. 2015. 1-342 p.
- [15] YAGCI, Yusuf, Steffen JOCKUSCH, and Nicholas J. TURRO. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*.2010/08/102010, **43**(15), p. 6245-6260. ISSN 0024-9297.
- [16] LOVELL, P.A. and M.S. EL-AASSER. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Wiley, 1997. ISBN 9780471967460.
- [17] CHERN, Chong-Shyan. *Principles and applications of emulsion polymerization*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2008. ISBN 9780470124314 0470124318.
- [18] ŠŇUPÁREK, Jaroslav *Úvod do makromolekulární chemie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2003. ISBN 80-719-4562-5.
- [19] BLACKLEY, D. C. *Polymer latices : science and technology*. London; New York: Chapman & Hall, 1997. ISBN 0412628708 9780412628702 0412628805 9780412628801 0412628902 9780412628900.
- [20] ERREZMA, Mariem, Ayman Ben MABROUK, and Sami BOUFI. Waterborne acrylic–cellulose nanofibrils nanocomposite latexes via miniemulsion polymerization. *Progress in Organic Coatings*.2017/08/01/2017, **109**, p. 30-37. ISSN 0300-9440.
- [21] KEDDIE, Joseph L. Film formation of latex. *Materials Science and Engineering: R: Reports*.1997/12/25/1997, **21**(3), p. 101-170. ISSN 0927-796X.
- [22] GONZÁLEZ-MATHEUS, Karim, G. Patricia LEAL, and José M. ASUA. Film formation from Pickering stabilized waterborne polymer dispersions. *Polymer*.2015/07/09/2015, **69**, p. 73-82. ISSN 0032-3861.
- [23] STEWARD, P. A., J. HEARN, and M. C. WILKINSON. *An Overview of Polymer Latex Film Formation and Properties*. 2000. 195-267 p.
- [24] PROVDER, Theodore and Marek W. Urban. *Film formation in coatings : mechanisms, properties, and morphology*. Washington, DC: American Chemical Society, 2001. 304 p. ISBN 0841237123.
- [25] A FELTON, Linda. *Mechanisms of Polymeric Film Formation*. 2013.

- [26] DILLON, R. E., L. A. MATHESON, and E. B. BRADFORD. Sintering of synthetic latex particles. *Journal of Colloid Science*.1951/04/01/1951, **6**(2), p. 108-117. ISSN 0095-8522.
- [27] BROWN GEORGE, L. Formation of films from polymer dispersions. *Journal of Polymer Science*.2003, **22**(102), p. 423-434. ISSN 0022-3832.
- [28] VANDERHOFF, J., H. TARKOWSKI, M. JENKINS, et al. Theoretical consideration of the interfacial forces involved in the coalescence of latex particles. *J. Macromol. Sci.*,1966, **1**, p. 131.
- [29] SHEETZ, D. P. Formation of films by drying of latex. *J. Appl. Polym. Sci.*,1965, **9**, p. 3559.
- [30] KENDALL, K. and J. C. PADGET. Latex coalescence. *International Journal of Adhesion and Adhesives*.1982/07/01/1982, **2**(3), p. 149-154. ISSN 0143-7496.
- [31] KOUKIOTIS, Christos and Irini D. SIDERIDOU. 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*.2010/12/01/2010, **69**(4), p. 504-509. ISSN 0300-9440.
- [32] JOSHI, R., E. LEFEVRE, C. PATEL, et al. Thermoanalytical and morphological studies of cross-linked latex films by advanced techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.2008/07/01/2008, **93**(1), p. 19-26. ISSN 1572-8943.
- [33] PPG Industries Ohio, Inc., Cleveland, OH (US). Waterborne coating compositions, related methods and coated substrate. KANIA, Charles M., et al.
- [34] NAKAYAMA, Yasuharu. *Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-conscious society: Novel cross-linking system based on the carbonyl-hydrazide reaction and its applications*. 2004. 280-299 p.
- [35] KOUKIOTIS, Christos G., Maria M. KARABELA, and Irini D. SIDERIDOU. Mechanical properties of films of latexes based on copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEOVA-10/DAAM and the corresponding self-crosslinked copolymers using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent. *Progress in Organic Coatings*.2012/09/01/2012, **75**(1), p. 106-115. ISSN 0300-9440.
- [36] ZHANG, Xinya, Yanhong LIU, Hong HUANG, et al. *The Diacetone Acrylamide Crosslinking Reaction and Its Control of Core-Shell Polyacrylate Latexes at Ambient Temperature*. 2012.

- [37] MACHOTOVA, Jana, Lucie ZARYBNICKA, Radka BACOVSKA, et al. Self-crosslinking acrylic latexes with copolymerized flame retardant based on halogenophosphazene derivative. *Progress in Organic Coatings*.2016/12/01/2016, **101**, p. 322-330. ISSN 0300-9440.
- [38] KESSEL, Nicola, Derek R. ILLSLEY, and Joseph KEDDIE. *The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex*. 2008. 285-297 p.
- [39] Aqueous latex coating compositions RATERING, Marc Theodorus, Rajeev FARWAHA, Tara Joy HANSEN.
- [40] JOSHI, Ravi G., Theodore PROVDER, Paul ZIEMER, et al. Investigation of the effect of precoalescence or postcoalescence crosslinking on film formation, properties, and latex morphology. *Journal of Coatings Technology and Research*.2009/03/012009, **6**(1), p. 47-65. ISSN 1935-3804.
- [41] LI, Guanghan, Anhou XU, Bing GENG, et al. Synthesis and characterization of fluorinated diblock copolymer of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate and methyl methacrylate based on RAFT polymerization. *Journal of Fluorine Chemistry*.2014/09/01/2014, **165**, p. 132-137. ISSN 0022-1139.
- [42] ALYAMAC, Elif and Mark D. SOUCEK. Acrylate-based fluorinated copolymers for high-solids coatings. *Progress in Organic Coatings*.2011/07/01/2011, **71**(3), p. 213-224. ISSN 0300-9440.
- [43] GUO, Longhai, Yongjing JIANG, Teng QIU, et al. One-pot synthesis of poly(methacrylic acid)-b-poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) diblock copolymers via RAFT polymerization. *Polymer*.2014/09/02/2014, **55**(18), p. 4601-4610. ISSN 0032-3861.
- [44] YAO, Wenqiang, Yongjun LI, and Xiaoyu HUANG. Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties. *Polymer*.2014/11/18/2014, **55**(24), p. 6197-6211. ISSN 0032-3861.
- [45] ZHAO, Lingzhou, Paul K CHU, Yumei ZHANG, et al. *Antibacterial Coatings on Titanium Implants*. 2009. 470-480 p.
- [46] BEYTH, Nurit, Y. HADDAD, Abraham DOMB, et al. *Alternative Antimicrobial Approach: Nano-Antimicrobial Materials*. 2015. 1-16 p.

- [47] CLOUTIER, M., D. MANTOVANI, and F. ROSEI. Antibacterial Coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities. *Trends in Biotechnology*.2015/11/01/2015, **33**(11), p. 637-652. ISSN 0167-7799.
- [48] SLAVKIN, Harold C. BIOFILMS, MICROBIAL ECOLOGY AND ANTONI VAN LEEUWENHOEK. *The Journal of the American Dental Association*.1997/04/01/1997, **128**(4), p. 492-495. ISSN 0002-8177.
- [49] M DONLAN, Rodney. *Biofilms: Microbial Life on Surfaces*. 2002. 881-890 p.
- [50] WATNICK, Paula and Roberto KOLTER. Biofilm, City of Microbes. *Journal of Bacteriology*.2000, **182**(10), p. 2675-2679. ISSN 0021-91931098-5530.
- [51] HALL-STOODLEY, Luanne, J. WILLIAM COSTERTON, and Paul STOODLEY. *Bacterial Biofilms: From the Natural Environment to Infectious Diseases*. 2004. 95-108 p.
- [52] GLINEL, Karine, Pascal THEBAULT, Vincent HUMBLLOT, et al. *Antibacterial surfaces developed from bio-inspired approaches*. 2012. 1670-1684 p.
- [53] SCHULZ-VOGT, Heide and Bo JØRGENSEN. *Big Bacteria*. 2001. 105-137 p.
- [54] ROSYPAL, Stanilsav, et al. *Nový přehled biologie*. Praha: Scientia, 2003. 824 p. ISBN 978-80-86960-23-4.
- [55] *Antibiotic Inhibition of Bacteria*. Westminster College.
- [56] HEWITT, Christopher J., Sanjay R. BELLARA, Andrea ANDREANI, et al. An evaluation of the anti-bacterial action of ceramic powder slurries using multi-parameter flow cytometry. *Biotechnology Letters*.2001/05/012001, **23**(9), p. 667-675. ISSN 1573-6776.
- [57] KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan, Jeong YONG MOON, Ho BONG HYUN, et al. *Mechanistic investigation on the toxicity of MgO nanoparticles toward cancer cells*. 2012. 24610-24617 p.
- [58] BEDNÁŘ, Marek, Věra FRANĀKOVÁ, Jiřího SCHINDLER, Andrej SOUČEK, and Jiří VÁVRA. *Lékařská mikrobiologie*. Triton, 1996. 560 p. ISBN 8594031505280.
- [59] ŠILHÁNKOVÁ, Ludmila. Academia, 2002. 364 p. ISBN 80-200-1024-6.
- [60] GREENWOOD, David, et al. *Lékařská mikrobiologie : přehled infekčních onemocnění : patogeneze, imunita, laboratorní diagnostika a epidemiologie*. Praha: Grada Publishing, 1999. 686 p. ISBN 80-7169-365-0.
- [61] VOTAVA, Miroslav, et al. *Lékařská mikrobiologie - vyšetřovací metody* Brno: Neptun, 2010. 495 p. ISBN 978-80-86850-04-7.

- [62] MALÍŘ, František and Vladimír OSTRÝ. *Vláknité mikromycety (plísně), mykotoxiny a zdraví člověka*. Brno: Národní centrum ošetrovatelství a nelékařských zdravotnických oborů, 2003. 349 p. ISBN 80-7013-395-3.
- [63] VOTAVA, Miroslav. *Lékařská mikrobiologie speciální*. Brno: Neptun, 2006. 495 p. ISBN 80-902896-6-5.
- [64] VOTAVA, Miroslav. *Lékařská mikrobiologie obecná*. Brno: Neptun, 2005. 352 p. ISBN 978-80-86850-00-5.
- [65] ONAIZI, Sagheer A. and Susanna S. J. LEONG. Tethering antimicrobial peptides: Current status and potential challenges. *Biotechnology Advances*.2011/01/01/2011, **29**(1), p. 67-74. ISSN 0734-9750.
- [66] CARMONARIBEIRO, Ana and Letícia DIAS DE MELO CARRASCO. *Cationic Antimicrobial Polymers and Their Assemblies*. 2013. 9906-9946 p.
- [67] JOU, Seow Khai and Nik Ahmad Nizam Nik MALEK. Characterization and antibacterial activity of chlorhexidine loaded silver-kaolinite. *Applied Clay Science*.2016/07/01/2016, **127-128**, p. 1-9. ISSN 0169-1317.
- [68] Chlorhexidine coating of urinary catheters and effects on biofilm formation. *Advances in Small Animal Medicine and Surgery*.2013, **26**(10), p. 5-6. ISSN 1041-7826.
- [69] POKORNÝ, Michal. Použití chlorhexidinu v gynekologii. *New EU Magazine of Medicine*, Praha: 2013, (1-2), p. 17-20. Dostupné z: [http://www.neumm.cz/public/img/neumm\\_13\\_1-2/neumm\\_chlorhexidin.pdf](http://www.neumm.cz/public/img/neumm_13_1-2/neumm_chlorhexidin.pdf).
- [70] BAIER, Grit, Alex CAVALLARO, Kathrin FRIEDEMANN, et al. Enzymatic degradation of poly(l-lactide) nanoparticles followed by the release of octenidine and their bactericidal effects. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*.2014/01/01/2014, **10**(1), p. 131-139. ISSN 1549-9634.
- [71] BOOK, Chemical. [online]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB7114120.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7114120.htm).
- [72] CAMPANHÃ, M. T. N., Elsa MAMIZUKA, and Ana CARMONARIBEIRO. *Interactions between cationic liposomes and bacteria: The physical- chemistry of the bactericidal action*. 1999. 1495-1500 p.
- [73] VAVŘÍKOVÁ, Eva, Jarmila VINŠOVÁ. Chitosan a jeho farmaceutické aplikace. *Chemické listy*, Hradec Králové: Farmaceutická fakulta UK, 2009, p. 56-65. Dostupné z: [http://chemicke-listy.cz/docs/full/2009\\_01\\_56-65.pdf](http://chemicke-listy.cz/docs/full/2009_01_56-65.pdf).

- [74] BAVEJA, J. K., M. D. P. WILLCOX, E. B. H. HUME, et al. Furanones as potential anti-bacterial coatings on biomaterials. *Biomaterials*.2004/09/01/2004, **25**(20), p. 5003-5012. ISSN 0142-9612.
- [75] J WEBER, David and William A RUTALA. *Self-disinfecting surfaces: Review of current methodologies and future prospects*. 2013. S31-35 p.
- [76] WIKIPEDIE. [online]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Triclosan>.
- [77] TANG, Zhen-Xing and Bin-Feng LV. *MgO nanoparticles as antibacterial agent: Preparation and activity*. 2014. 591-601 p.
- [78] RAI, Mahendra, Alka YADAV, and Aniket GADE. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*.2009/01/01/2009, **27**(1), p. 76-83. ISSN 0734-9750.
- [79] HAIDER, Adawiya J., Riyad Hassan AL– ANBARI, Ghadah Rasim KADHIM, et al. Exploring potential Environmental applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Energy Procedia*.2017/07/01/2017, **119**, p. 332-345. ISSN 1876-6102.
- [80] PLESKOVA, S. N., I. S. GOLUBEVA, and Y. K. VEREVKIN. Bactericidal activity of titanium dioxide ultraviolet-induced films. *Materials Science and Engineering: C*.2016/02/01/2016, **59**, p. 807-817. ISSN 0928-4931.
- [81] PITTOL, Michele, Daiane TOMACHESKI, Douglas Naue SIMÕES, et al. Macroscopic effects of silver nanoparticles and titanium dioxide on edible plant growth. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*.2017/12/01/2017, **8**, p. 127-133. ISSN 2215-1532.
- [82] SIRELKHATIM, Amna, Shahrom MAHMUD, Azman SEENI, et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Letters*.2015/07/01/2015, **7**(3), p. 219-242. ISSN 2150-5551.
- [83] BUFFET, Pierre-Emmanuel, Claude AMIARD-TRIQUET, Agnieszka DYBOWSKA, et al. Fate of isotopically labeled zinc oxide nanoparticles in sediment and effects on two endobenthic species, the clam *Scrobicularia plana* and the ragworm *Hediste diversicolor*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.2012/10/01/2012, **84**, p. 191-198. ISSN 0147-6513.
- [84] JOŚKO, Izabela, Patryk OLESZCZUK, and Ewa SKWAREK. The bioavailability and toxicity of ZnO and Ni nanoparticles and their bulk counterparts in different sediments. *Journal of Soils and Sediments*.2016/06/01/2016, **16**(6), p. 1798-1808. ISSN 1614-7480.

- [85] REN, Guogang, Dawei HU, Eileen W. C. CHENG, et al. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *International Journal of Antimicrobial Agents*.2009/06/01/2009, **33**(6), p. 587-590. ISSN 0924-8579.
- [86] CAMTAKAN, Zeyneb, Sema ERENTURK, and Sabriye YUSAN. Magnesium oxide nanoparticles: Preparation, characterization, and uranium sorption properties. *Environmental Progress & Sustainable Energy*.2011, **31**(4), p. 536-543. ISSN 1944-7442.
- [87] SUNDRARAJAN, Mahalingam, J. SURESH, and R. RAJIV GANDHI. A comparative study on antibacterial properties of MgO Nanoparticles prepared under different calcination temperature. 2012.
- [88] HUANG, Lei, Dianqing LI, Yanjun LIN, et al. Influence of nano-MgO particle size on bactericidal action against *Bacillus subtilis* var. niger. *Chinese Science Bulletin*.2005/03/01/2005, **50**(6), p. 514-519. ISSN 1861-9541.
- [89] YAMAMOTO, Osamu, Toshiaki OHIRA, Kelly ALVAREZ, et al. Antibacterial characteristics of CaCO<sub>3</sub>-MgO composites. 2010. 208-212 p.
- [90] YAMAMOTO, Osamu, Taiki FUKUDA, Mitsumasa KIMATA, et al. Antibacterial Characteristics of MgO-Mounted Spherical Carbons Prepared by Carbonization of Ion-Exchanged Resin. 2001. 363-365 p.
- [91] STOIMENOV, Peter, Rosalyn L. KLINGER, George L. MARCHIN, et al. *Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents*. 2002.
- [92] YAMAMOTO, Osamu, Jun SAWAI, and Tadashi SASAMOTO. Change in antibacterial characteristics with doping amount of ZnO in MgO-ZnO solid solution. *International Journal of Inorganic Materials*.2000/10/01/2000, **2**(5), p. 451-454. ISSN 1466-6049.
- [93] DIZAJ, Solmaz Maleki, Farzaneh LOTFIPOUR, Mohammad BARZEGAR-JALALI, et al. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*.2014/11/01/2014, **44**, p. 278-284. ISSN 0928-4931.
- [94] SUN, Jian-Ying, Xiao-Long QIU, Wei-Dong MENG, et al. Design and synthesis of novel perfluoroalkyl-containing zinc pyrithione biocide. *Tetrahedron*.2006/09/11/2006, **62**(37), p. 8702-8706. ISSN 0040-4020.
- [95] GREENHALGH, Richard and James T. WALKER. Antimicrobial strategies for polymeric hygienic surfaces in healthcare. *International Biodeterioration & Biodegradation*.2017/11/01/2017, **125**, p. 214-227. ISSN 0964-8305.

- [96] TSAVALAS, John G. and Donald C. SUNDBERG. Hydroplasticization of Polymers: Model Predictions and Application to Emulsion Polymers. *Langmuir*.2010/05/182010, **26**(10), p. 6960-6966. ISSN 0743-7463.
- [97] SCHUMAN, Thomas, Magnus WIKSTRÖM, and Mikael RIGDAHL. Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene-butadiene latices. 1. Effect of some polymer characteristics on film properties. *Progress in Organic Coatings*.2004/12/01/2004, **51**(3), p. 220-227. ISSN 0300-9440.
- [98] RICHARD, J. and J. MAQUET. Dynamic micromechanical investigations into particle/particle interfaces in latex films. *Polymer*.1992/01/01/1992, **33**(19), p. 4164-4173. ISSN 0032-3861.
- [99] NAVRATIL, M. and A. EISENBERG. Ion Clustering and Viscoelastic Relaxation in Styrene-Based Ionomers. III. Effect of Counterions, Carboxylic Groups, and Plasticizers. *Macromolecules*.1974/01/01/1974, **7**(1), p. 84-89. ISSN 0024-9297.
- [100] ZOSEL, Albrecht. Mechanical properties of films from polymer latices. *Polymers for Advanced Technologies*.2003, **6**(5), p. 263-269. ISSN 1042-7147.
- [101] KAN, C. S. and J. H. BLACKSON. Effect of Ionomeric Behavior on the Viscoelastic Properties and Morphology of Carboxylated Latex Films. *Macromolecules*.1996/01/01/1996, **29**(21), p. 6853-6864. ISSN 0024-9297.
- [102] GOUPIL, D. W., V. A. DEPALMA and R. E. BAIER. Prospects for Nontoxic Fouling-resistant Paints. *Proc. Marine Industries: Problems and Opportunities*.1973, **9**, p. 445-458.
- [103] BAIER, R. E., E. G. SHAFRIN and W. A. ZISMAN. Adhesion: mechanisms that assist or impede it. *Science*.1968, **162**, p. 1360-1368.
- [104] WELLS, A.W., A.E. MEYER, J.A. MATOUSEK, R.E. BAIER, E.F. NEUHAUSER. Nontoxic Foul-Release Coatings for Zebra Mussel Control. *American Society of Civil Engineers*.1997, **1**, p. 451-460.



Název práce	Samosíťující polymerní disperze s biocidním účinkem
Autor práce	Bc. Michaela Voleská
Obor	Technologie výroby a zpracování polymerů
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Konzultanti	Ing. Marcela Pejchalová, Ph.D.
Anotace	<p>Součástí této diplomové práce je literární rešerše zabývající se přípravou vodou ředitelných polymerních disperzí pomocí emulzní polymerace a tvorbou nátěrových filmů s využitím samosíťujících systémů. Dále je zde popsáno systematické dělení mikroorganismů a možný problém jejich výskytu. Důraz byl kladen také na rešerši antimikrobiálních látek, které je možné přidávat do nátěrů bez většího dopadu na životní prostředí a člověka. Experimentální část práce se věnuje přípravě latexů obsahujících různé koncentrace 2,2,2-trifluoethylmethakrylátu a zároveň různé koncentrace přidávaných nanočástice oxidu hořečnatého, které mají působit jako biocid. U připravených latexů byly vyhodnoceny základní vlastnosti – sušina, pH, viskozita, vodivost, velikost částic a zeta potenciál. Dále také minimální filmotvorná teplota, teplota skelného přechodu a reálný obsah nanočástic MgO v polymerním materiálu. Z latexů byly také vytvořeny nátěrové povlaky, u kterých byly sledovány fyzikálně-mechanické vlastnosti, chemická odolnost, citlivost vůči působení vody, povrchové vlastnosti pomocí tenziometrických měření a především antimikrobiální vlastnosti. Dále byla hodnocena změna vlastností nátěrových filmů po přidavku komerčního antimikrobiálního aditiva, pyrtithionu zinečnatého, a to nejen z pohledu změny antimikrobiálních vlastností, ale také lakařských vlastností.</p>
Klíčová slova	polymerní disperze, emulzní polymerace, samosíťující systém, antimikrobiální látka, nanočástice