

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2020

Barbora Kožená

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

Latexové ochranné nátěry s obsahem
hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu

Barbora Kožená

Bakalářská práce

2020

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

Latex protective coatings containing
hexaamino-*cyclo*-triphosphazene

Barbora Kožená

Bachelor thesis

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Barbora Kožená**
Osobní číslo: **C18345**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Téma práce: **Latexové ochranné nátěry s obsahem hexaamino-cyklo-trifosfazenu**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Připravte modelové polymerní disperze strukturovaných latexových částic technikou emulzní polymerace. Jako výchozí monomery použijte methylmethakrylát, butylakrylát, kyselinu methakrylovou, glycidylmethakrylát a 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylát. Do struktury emulzních kopolymerů při polymeraci kovalentně zabudujte molekuly hexaamino-cyklo-trifosfazenu.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti připravených latexů.
4. Zhotovte nátěrové filmy a vyhodnoťte jejich vlastnosti s důrazem na hořlavost.
5. Posuďte možnost využití těchto nátěrových systémů pro aplikace vyžadující zvýšenou protipožární ochranu.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání bakalářské práce: **20. prosince 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení:

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 mou osobou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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

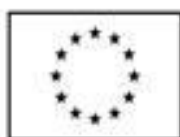
V Pardubicích dne 1. 7. 2020

Barbora Kožená

Poděkování

Chtěla bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce, Ing. Janě Machotové, Ph.D. za specializované vedení, trpělivost a vstřícnost, kterou mi během zpracovávání bakalářské práce věnovala. Dále bych chtěla poděkovat Ústavu polymérů Slovenské akademie věd v Bratislavě za pomoc se zkouškou hořlavosti pomocí kónického kalorimetru a firmě MemBrain s.r.o. sídlící ve Střáži pod Ralskem za pomoc s emisní spektroskopií s indukčně vázaným plazmatem. Velké díky patří i mé rodině a přátelům za podporu během mého studia.

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



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



ANOTACE

V bakalářské práci byla provedena literární rešerše zabývající se latexovými ochrannými nátěry, které ve své struktuře obsahovaly kovalentně zabudovaný hexaamino-*cyklo*-trifosfazen. Byly připraveny polymerní disperze strukturovaných latexových částic, do kterých byly kovalentně zabudovány molekuly hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu technikou emulzní polymerace. Byly vyhodnoceny základní vlastnosti připravených latexů a nátěrových filmů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Radikálová polymerace, emulzní polymerace, latex, retardér hoření, fosfazen, ochranný nátěr

TITLE

Latex protective coatings containing hexaamino-cyclo-triphosphazene

ANOTATION

In the bachelor's thesis, a literature search was performed dealing with latex protective coatings, which contained in their structure covalently incorporated hexaamino-*cyclo*-triphosphazene. Polymer dispersions of structured latex particles were prepared, into which hexaamino-*cyclo*-triphosphazene molecules were covalently incorporated by emulsion polymerization. The basic properties of the prepared latexes and paint films were evaluated.

KEYWORDS

Radical polymerization, emulsion polymerization, latex, flame retardant, phosphazene, protective coating

Obsah

ÚVOD	14
1. TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1. Latexová pojiva nátěrových hmot	15
1.2. Radikálová polymerace	16
1.3. Emulzní polymerace.....	17
1.4. Vytváření latexových filmů	19
1.5. Hořlavost polymerních nátěrových filmů	20
1.6. Kategorie hořlavosti.....	21
1.7. Retardace hoření.....	22
1.8. Rozdělení retardérů hoření	22
1.9. Fosfazeny.....	23
1.10. Významné deriváty fosfazenu	24
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
2.1. Přehled použitých chemikálií	27
2.2. Syntéza latexů	28
2.3. Charakterizace latexů	32
2.4. Použité metody	33
2.4.1. Obsah sušiny	33
2.4.2. Obsahu koagulátu	33
2.4.3. Zdánlivá viskozita podle Brookfielda.....	34
2.4.4. Velikost částic a zeta potenciál.....	34
2.4.5. Stanovení pH.....	34
2.4.6. Stanovení tepelné stability.....	34
2.4.7. Tvrdost nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze.....	34
2.4.8. Stanovení povrchové tvrdosti nátěrů zkouškou tužkami	34
2.4.9. Mřížková zkouška	35
2.4.10. Stanovení minimální filmotvorné teploty.....	35
2.4.11. Zkouška padajícím závažím.....	36
2.4.12. Zkouška hloubením.....	36
2.4.13. Odtrhová zkouška přilnavosti.....	36

2.4.14.	Hodnocení hořlavosti pomocí kónického kalorimetru.....	36
2.4.15.	Extrahovatelný podíl.....	36
2.4.16.	Stanovení absorpce vody	37
2.4.17.	Odolnost nátěru vůči methylethylketonu.....	37
2.4.18.	Diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC).....	37
2.4.19.	Stanovení lesku nátěru.....	38
2.4.20.	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	38
3.	VÝSLEDKY A DISKUZE	39
3.1.	Charakterizace latexů.....	39
3.2.	Charakterizace emulzních kopolymerů	41
3.3.	Nátěrové vlastnosti latexů.....	44
4.	ZÁVĚR	50
5.	POUŽITÁ LITERATURA.....	51

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Chemické vzorce monomerů a jejich zkratky	27
Tabulka 2 Základní vlastnosti monomerů	28
Tabulka 3 Přehled syntetizovaných latexů lišících se typem funkčního komomeru a množstvím HACF v monomerní násadě	30
Tabulka 4 Procentuální složení monomerní násady	30
Tabulka 5 Komponenty polymeračního systému	31
Tabulka 6 Hmotnostní složení monomerní násady	31
Tabulka 7 Označení tužek a jejich tvrdost	35
Tabulka 8 Stupně pro hodnocení mřížkové zkoušky	35
Tabulka 9 Charakterizace latexů	40
Tabulka 10 Charakterizace latexů před a po expozici	41
Tabulka 11 Charakterizace emulzních kopolymerů pomocí DSC	42
Tabulka 12 Charakterizace emulzních kopolymerů pomocí ICP-OES	43
Tabulka 13 Obsah gelu a hořlavost latexových polymerů	44
Tabulka 14 Lesk nátěrových filmů na černých skleněných substrátech.....	45
Tabulka 15 Tvrdost nátěrových filmů na skleněných substrátech	46
Tabulka 16 Adheze dle mřížkové zkoušky a chemická odolnost nátěrových filmů	47
Tabulka 17 Mechanická odolnost nátěrových filmů na ocelových substrátech	49

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Schéma jednotlivých kroků radikálové emulzní polymerace	17
Obrázek 2 Proces emulzní polymerace	18
Obrázek 3 Tvorba latexového filmu	20
Obrázek 4 Proces hoření polymerů	21
Obrázek 5 Vzorec hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazenu	24
Obrázek 6 Příprava hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazenu	25
Obrázek 7 Možnosti přípravy trichlorofosfazo-N-fosforyldichloridu	26
Obrázek 8 Aparatura pro syntézu pomocí techniky emulzní polymerace	29
Obrázek 9 Reakce HACF s GMA	39
Obrázek 10 Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 1. řady	48
Obrázek 11 Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 2. řady	48

ÚVOD

Chemie je již neoddělitelnou součástí našich životů a mnoha průmyslových odvětví. V posledních letech se významně rozvíjí chemie polymerních materiálů a kompozitů. S polymerními materiály se setkáváme téměř na každém kroku a díky vzniku nových materiálů jejich důležitost roste.

V dnešní době je velká pozornost věnována také nátěrovým hmotám, při jejichž výrobě jsou mnohdy používána netoxická a ekologická rozpouštědla, zejména voda, namísto dříve používaných organických rozpouštědel. V praxi používané ekologické barvy či laky jsou například akrylátové nátěrové hmoty na bázi latexů, které jsou vodou ředitelné.^{1,2}

Vzhledem k tomu že syntetické polymerní materiály jsou hořlavé, v praxi je žádoucí hořlavost snížit. Toho docílíme přidáním látek zpomalujících hoření, takzvaných retardérů. Retardér hoření je látka, která vylepšuje tepelnou odolnost výsledného materiálu díky svým samo zhasčecím schopnostem.³

Používanými zpomalovači hoření jsou fosfazeny, které mají významné postavení jak v anorganické, tak i v organické chemii. Některé deriváty fosfazenu našly uplatnění i v běžném životě, například v zemědělství.⁴

Záměrem této bakalářské práce bylo syntetizovat vodou ředitelné polymerní disperze strukturovaných latexových částic technikou emulzní polymerace, které by poskytovaly nátěrové povlaky vhodné do prostředí se zvýšeným rizikem vzniku požáru. K zjištění této ochranné funkce byl do struktury emulzních kopolymerů během polymerace kovalentně zabudován hexaamino-cyklo-trifosfazen, přičemž bylo využito reakce aminových skupin přítomných na molekule fosfazenu s vhodně funkcionalizovaným komonomerem, konkrétně glycidylmethakrylátem nebo 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylátem. Byl zkoumán vliv obsahu zabudovaného fosfazenu na vlastnosti latexových nátěrových hmot s důrazem na jejich hořlavost.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Latexová pojiva nátěrových hmot

Jako nátěrové hmoty označujeme látky mající filmotvorné vlastnosti. Aplikují se v kapalném, polotuhém nebo práškovém stavu na povrchově upravený podklad. Jednotlivé vrstvy nátěrové hmoty nazýváme nátěr. Vytváří-li na podkladu souvislý film nazýváme je lak. K dokonalému krytí nebo pro barevnou sytost je v praxi potřeba více nátěrových vrstev, což je nazýváno nátěrový systém. Základní nátěr je ten, který je aplikován jako první a vrchní nátěr je aplikován jako poslední. Nátěrové hmoty se zpravidla skládají z několika složek z důvodu dosažení požadovaných vlastností a co nejlepšího efektu.^{5,6,7}

Hlavní složkou je pojivo tzv. filmotvorná látka, která určuje, jaké vlastnosti bude mít nátěr. Pojivo se po vzniku filmu nevypařuje, ale propojuje částice nátěrových hmot mezi sebou a zároveň s podkladem. Konečné vlastnosti nátěrového filmu jsou významně ovlivňovány vlastnostmi pojiva obsaženého v nátěrové hmotě. Nátěrová hmota je podle obsaženého pojiva pojmenována, kupříkladu jako polyesterová, epoxidová a další.

Za kvalitu nátěru odpovídá rozpouštědlo, které zlepšuje aplikaci nátěrové hmoty, jelikož se v něm pojivo rozpouští. Vlastnosti nátěrových hmot při nanášení lze upravit přidáním ředidla, které se při zasychání z nátěru odpaří.

Ještě se používají pomocné látky, takzvaná aditiva, upravují vlastnosti nátěrových hmot. Podílejí se na lehčí aplikaci a přispívají ke zlepšení vlastností výsledného filmu. Pro modifikaci mechanických vlastností se používají plniva, jako je mastek a kaolín.^{5,6}

Vodou ředitelné nátěrové hmoty, dělíme na vodou ředitelné, nebo ve vodě rozpustné. Často se využívají, protože jejich aplikace je snadná. Jsou dobře odolné vůči některým chemikáliím a oděru. Rovněž jsou dobře recyklovatelné, protože obsahují jen malé množství organických rozpouštědel. Nevýhodou je delší doba zasychání těchto nátěrových hmot.^{7,8}

Akrylátové latexy jsou mnohdy používány jako pojiva vodou ředitelných nátěrových hmot. Tato pojiva se obvykle připravují emulzní polymerací ve vodném prostředí, která probíhá radikálovým mechanismem. Vlastnosti akrylátových latexů závisí na použitých kopolymerch kyseliny akrylové a methakrylové. Použité kopolymery ovlivňují tvrdost a fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrového filmu. Výhodou akrylátových latexů je

odolnost vůči UV záření a chemikáliím, oděru a větru. dále vynikající přilnavost a transparentnost vzniklého filmu.^{7,8,9}

1.2.Radikálová polymerace

Jedná se o poměrně starý proces, jehož základ byl položen v 50.letech 19. století. Radikálovou polymerací vzniká téměř 50 % světové výroby syntetických polymerů.¹⁶

Radikálovým mechanismem reagují volné radikály s monomery, které ve své struktuře obsahují dvojnou vazbu. Ve volném radikálu je přítomen nepárový elektron, který reaguje s nestabilní π vazbou za vzniku nové vazby σ .

Zahájení polymerace se nazývá iniciace. Přesun radikálu na konec molekuly a reakce s dalšími molekulami se nazývá propagace. Pokud spolu reagují dvě molekuly nesoucí radikál, dochází k zániku radikálů a tím k ukončení růstu, takzvané terminaci. Další možností ukončení růstu molekuly je transfer, při kterém dochází k přesunu radikálu z jedné molekuly na druhou.

Postup radikálové polymerace (Obr. 1):

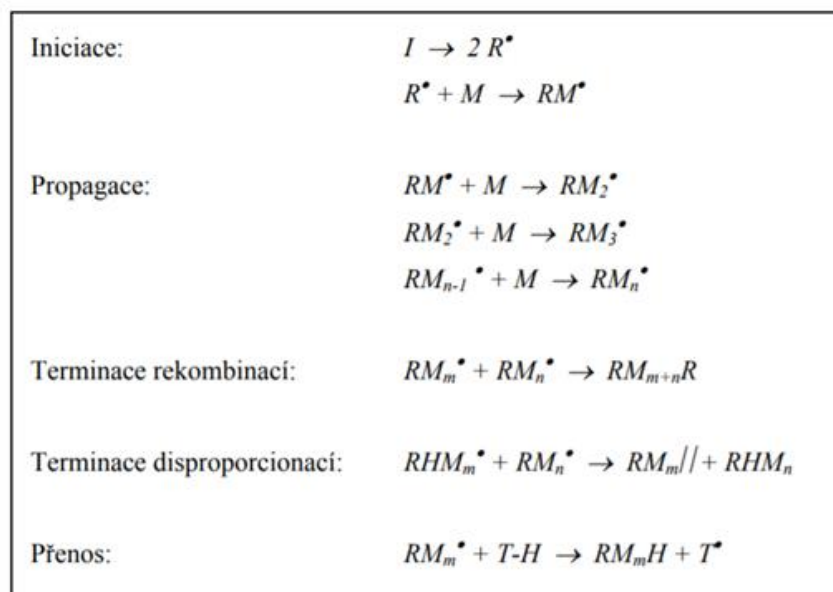
Při iniciaci dochází k ataku monomeru molekulou nesoucí volný radikál. Prvním krokem iniciace je rozpad iniciátoru, díky kterému vznikne volný radikál. Druhým krokem je iniciace jako taková.

Při propagaci dochází k reakci molekuly nesoucí radikál s monomerem, čímž dojde k růstu řetězce. Tyto rostoucí reakce se pohybují v řádech stovek až tisíců.

Při terminaci dochází k ukončení růstu řetězce, přičemž jsou možné způsoby:

- Rekombinace – setkáním dvou radikálů se vytvoří jediná molekula s kovalentní vazbou.
- Disproporcionace – dochází k transportu vodíku z jednoho řetězce na druhý. Vznikají dvě molekuly, pouze u jedné je na konci řetězce dvojná vazba.

U transferu dojde k přenosu růstového centra (radikálu), z rostoucí molekuly na molekulu iniciátoru, rozpouštědla, nebo na jinou polymerní molekulu. Tímto přenosem dojde k ukončení růstu molekuly.¹⁰⁻¹⁸



Obrázek 1 – Schéma jednotlivých kroků radikálové emulzní polymerace

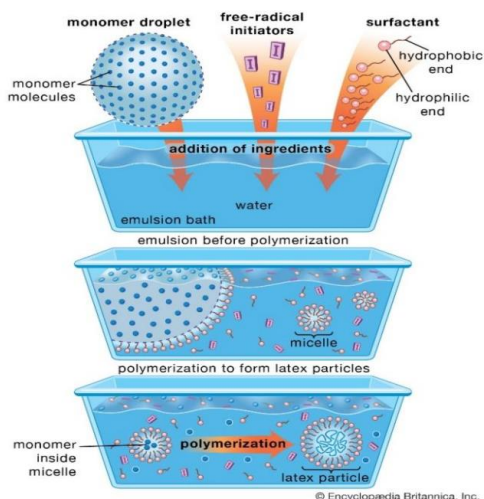
1.3.Emulzní polymerace

Emulzní polymerace je pravděpodobně nejpoužívanější technikou přípravy polymerní disperze ve vodě a je ovlivněna mnoha faktory. Emulzní polymeraci ovlivňují použité monomery, iniciátory, nebo povrchově aktivní látky. V případě klasicky vedené emulzní polymerace je reakčním prostředím voda. Vhodný iniciátor, rozpustný v reakčním prostředí, umožní tvorbu radikálů a zahajuje tak reakci.

Produktem je tzv. latex, což je koloidní soustava, jejíž disperzním prostředím je voda a dispergovanou složkou jsou polymerní částice dosahující velikosti 30 až 500nm. Emulzní polymerace je často používána pro kopolymeraci monomerů, jako jsou styren, vinylacetát, akrylonitril, akryláty a konjugované dieny. Při emulzní polymeraci lze dosáhnout vysoké molekulové hmotnosti, za současně vysoké rychlosti polymerace. Výhodou je také relativně nízká časová náročnost. Naopak nevýhodou je kontaminace koloidních částic povrchově aktivními a dalšími přítomnými látkami. Koncentrace kontaminujících látek je mnohdy zodpovědná za výsledné vlastnosti nátěrových hmot.

Emulzní polymerace probíhá radikálovou reakcí v heterogenním vodném prostředí za přítomnosti monomeru, vykazuje úplnou nebo částečnou nerozpustnost ve vodě. Dalšími složkami obsaženými v systému jsou povrchově aktivní látky a iniciátor, který je naprosto rozpustný ve vodě. Díky těmto složkám je vytvořen koloidní systém, ze kterého pomocí

radikálové polymerace vzniká latex. Latex je koloidní disperze, která obvykle obsahuje 40–60 % pevných polymerních částic polymerních částic dispergovaných ve vodném prostředí. Částice latexu mají obvykle kulovitý tvar a velikost v rozmezí 10–1000 nm.¹⁹⁻²³ Proces emulzní polymerace ilustruje obrázek 2.



Obrázek 2 – Proces emulzní polymerace²⁴

Monomery vhodné pro emulzní polymeraci jsou zpravidla nerozpustné nebo omezeně rozpustné ve vodě. Proto mezi nejpoužívanější monomery patří butadien, styren, akrylonitril, methylmethakrylát, kyselina (meth)akrylová a vinylacetát. Z hlediska polarity se monomery dělí do několika kategorií:¹¹

- Monomery zcela nerozpustné ve vodě – butylakrylát, styren, butadien.
- Monomery částečně rozpustné ve vodě, jejichž polymery jsou ve vodě nerozpustné – akrylonitril, methylmethakrylát.
- Monomery zčásti rozpustné ve vodě, ale polymery z nich připravené jsou hydrofilního charakteru – vinylacetát.
- Monomery dobře rozpustné ve vodě, jejichž polymery jsou rozpustné ve vodě, nebo ve vodě botnají – kyselina akrylová a methakrylová.

Jak již bylo uvedeno výše, disperzním médiem je v emulzní polymeraci nejčastěji voda, ale mohou to být i jiná média jako například alkohol. Výhodou vody je její šetrnost k životnímu prostředí, nízká cena a malá viskozita vznikající disperze. Dále voda umožňuje velmi dobrý přenos tepla.

Emulgátory jsou označovány také jako povrchově aktivní látky, tenzidy, detergenty, surfaktanty nebo dispergační činidla. Jejich strukturu tvoří hydrofobní skupina mající dlouhý řetězec a hlavní skupiny hydrofilního charakteru. Emulgátory jsou většinou členěny dle charakteru hlavní skupiny, která je buď aniontová, kationtová nebo neiontová. Emulgátory stabilizují latexové částice a snižují mezifázové napětí na rozhraní vodné a monomerní fáze. Díky nim se také tvoří micely. Micely se tvoří v případě, že je překročena kritická micelární koncentrace.

Kritická micelární koncentrace je taková koncentrace, při níž se v pravém roztoku začínají vytvářet micely. Pod touto koncentrací je roztok emulgátoru tvořen pouze izolovanými molekulami, nad touto koncentrací se všechny molekuly sdružují do micel.

Úkolem iniciátoru je tvořit volné radikály. Volné radikály jsou v případě emulzní polymerace běžně vytvářeny tepelným rozkladem nebo redoxní reakcí.

Průběh emulzní polymerace lze dělit na nukleaci latexových částic, růst těchto částic a dokončení polymerace v latexových částicích.

Existují dvě základní teorie k pochopení emulzní polymerace. První je micelární model nukleace latexových částic a druhou je model homogenní nukleace latexových částic. Předpokládá se však, že tyto teorie se nevyvracejí, ale vzájemně doplňují.¹⁹⁻²³

1.4.Vytváření latexových filmů

Tvorba filmu je podstatným technologickým procesem při nanášení barev či laků. Film musí perfektně přilnout k povrchu, na který je nanesen a mít potřebné vlastnosti.

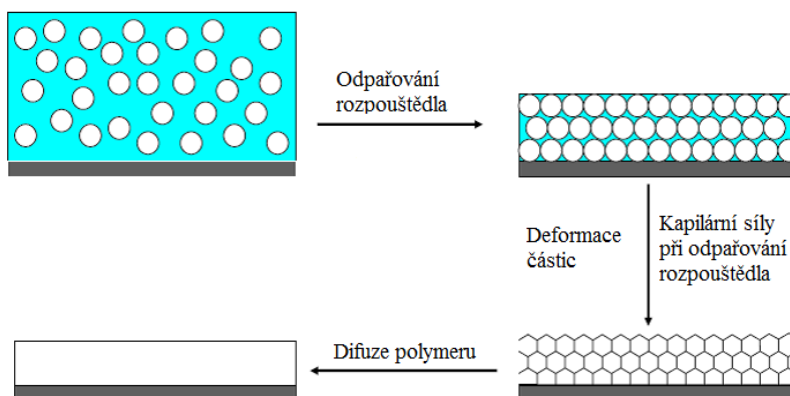
Film latexových nátěrových hmot vzniká dvojím způsobem:

- Působením fyzikálních procesů bez přispění chemických procesů. Důsledkem odpaření vody dojde koalescencí částic k vytvoření filmu.²⁵
- V důsledku působení fyzikálních procesů dochází k odpaření vody a díky tomu je vytvořen film, a zároveň probíhají chemické reakce vedoucí k zesílení filmu. Výsledkem je trojrozměrná makromolekulární síť, v níž jsou polymerní řetězce spojeny kovalentními vazbami.^{26, 27}

Důležitým faktorem je koalescence, která má za důsledek slnutí polymerních částic, které se obvykle díky elektrostatickým vlastnostem oddalují. Vytvoření souvislého filmu bez prasklin záleží na minimální filmotvorné teplotě (MFT) latexového pojiva. MFT je definováno jako teplota pod kterou se z disperze nevytvoří souvislý film.

Tvorbu latexového filmu je možné shrnout do tří kroků (Obr. 3):

- Odpaření vody, díky kterému vzniká vrstva shluklých polymerních částic.
- Deformace latexových částic, díky které dojde ke vzniku kontinuálního filmu.
- Koalescence, při které jsou částice slinovány a dochází k interdifúzi polymerních řetězců.²⁷⁻²⁸



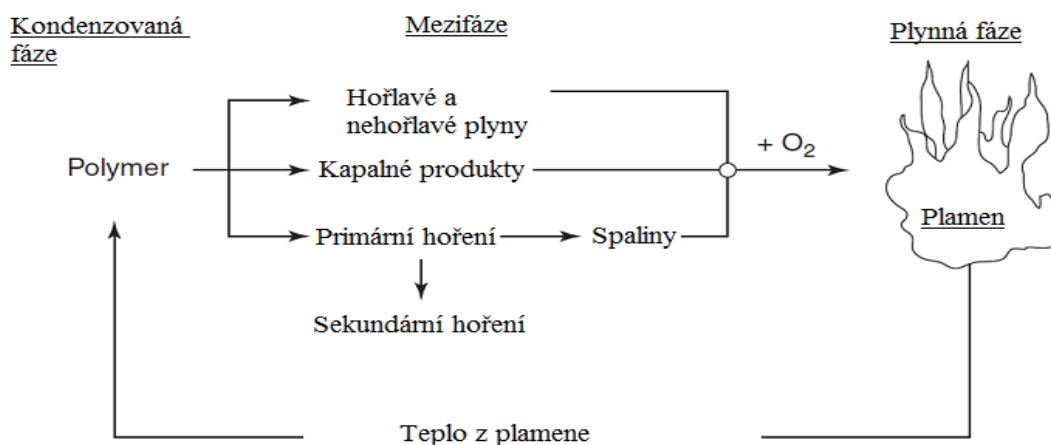
Obrázek 3 – Tvorba latexového filmu

1.5. Hořlavost polymerních nátěrových filmů

Komerčně využívané plasty mají vysokou hořlavost, proto byla problematika hořlavosti plastů jistě řešena nejen v řadě teoretických studií, ale i formou průmyslového vývoje, jejichž kombinací došlo k zavedení řady produktů.

Hoření polymerních materiálů je složitý proces, který probíhá v několika stupních. Můžeme je rozdělit na chemické a fyzikální procesy. Hoření polymerů se od hoření nízkomolekulárních látek liší a má tři fáze, které se označují jako kondenzovaná fáze, mezifáze a plynná fáze (Obr. 4). Při působení žáru, polymer mění svou formu a dochází k jeho rozkladu, který doprovází změna skupenského stavu. Spálením produktů vzniklých rozkladem vzniká teplo, kterým je iniciována pyrolýza. Jednotlivé fáze hoření polymerů jsou: tepelný rozklad, roztavení, zapálení, hoření.

Tyto fáze mohou být doprovázeny dalšími jevy jako je vytváření dýmu a toxických zplodin.³⁰⁻³³



Obrázek 4 - Proces hoření polymerů²⁶

Hořlavost polymerů závisí na struktuře, povaze jejich stavební jednotky a na atomech obsažených v polymeru. Disociační energie polymerů je velká, tudíž k jejich hoření je potřeba dodat velkou energii. Polymery, které obsahují halogeny fosfor či aromatická jádra, jsou méně hořlavé než polymery, které mají ve své struktuře velký molární podíl uhlíku a vodíku. Polymer hoří pouze na povrchu, a tedy plocha daného materiálu je rovněž rozhodující faktor. Proto filmy a vlákna hoří lépe než materiály, které jsou celistvé.^{30-32, 34}

1.6. Kategorie hořlavosti

Podle hořlavosti lze dělit materiály na dvě skupiny:

- Nehořlavé – břidlice, pískovec, žula, beton
- Hořlavé – dělí se ještě do čtyř kategorií
 - Skupina B – nesehnáno hořlavé materiály, mezi které patří neměkčený PVC, tělesa z minerálních vláken.
 - Skupina C1 – obtížně hořlavé materiály, hořící jen při působení zdroje hoření a po jeho odstranění dojde k okamžitému uhašení. Patří sem například PVC foliová podlahovina Sloviplast VP- 1 P.
 - Skupina C2 – středně hořlavé materiály, například dřevo jehličnatých stromů, pryžová podlahovina.
 - Skupina C3 – snadno hořlavé materiály, jako jsou laminátové desky, polyuretan, polystyren.³⁴

1.7. Retardace hoření

Hořlavost polymerních materiálů se redukuje přidáním materiálů, které jsou nehořlavé, či přidáním retardérů hoření. Hořlavost lze také snížit zachycováním volných radikálů nebo inhibicí oxidačních reakcí. Retardéry prostřednictvím chemické reakce omezují rychlost hoření, nebo zvyšují množství vznikajících nehořlavých látek, které chrání materiál. Mohou také ovlivnit pyrolýzu a tím zabránit přístupu kyslíku nebo tepla k ohnisku hoření a tím snížit hořlavost. Retardéry by měli být téměř netoxické pro člověka a životní prostředí.³⁰

Při pyrolýze se štěpí organické sloučeniny a ty reagují s kyslíkem. Vedlejší produktem spalování je popel, který chrání nevznícenou látku. Retardéry obsahující ve své struktuře fosfor působí proti štěpení látek a snižují vznik hořlavých zplodin.

Při zahřívání dochází u halogenovaných retardérů k dehydrogenaci, při které se uvolňuje plynný halogenvodík nebo odštěpí volný radikál halogenidu, který reaguje s radikály v plamenech a vzniká spečená vrstva polymeru, čímž je omezeno vytváření těkavých hořlavých zplodin.³⁰⁻³²

Retardéry hoření by měly splňovat určité požadavky:

- Měly by být minimálně toxické pro životní prostředí.
- Musí být účinné i v malých koncentracích a mít široký rozsah použití.
- Musí se v polymeru dobře rozpouštět či dispergovat.
- Nesmí měnit vlastnosti polymeru.
- Musí být ekonomicky výhodné.

Žádný z retardérů nesplňuje všechny požadavky, proto se v praxi retardér vybírá individuálně.^{30, 34}

1.8. Rozdělení retardérů hoření

Podle účinku můžeme retardéry hoření dělit na:

- Aditivní retardéry mají pouze fyzikální účinek. Přidávají se do polymerního materiálu během polymerace a nereagují s daným polymerem. Jsou to například organické sloučeniny či minerální pojiva.
- Reaktivní retardéry, jsou v průběhu syntézy přidávány jako monomery, tudíž jsou zabudovány v řetězci daného polymeru.³⁵

Podle složení se retardéry dělí do dalších skupin:

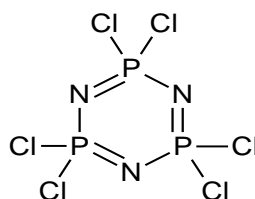
- Dusíkaté retardéry hoření, jejichž zástupcem je např. melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin), což je organická sloučenina, která má vysoký bod tání. Při vysoké teplotě dojde k jeho sublimaci, čímž se spotřebovává velké množství energie, což má za následek snížení teploty. Při vysoké teplotě se uvolňuje čpavek, který redukuje koncentraci kyslíku a hořlavých plynů.
- Retardéry hoření obsahující fosfor, které jsou nejčastěji používanými retardéry. Jsou zpravidla biologicky odbouratelné a netoxické. Jejich nevýhodou je, že se světlem rozkládají a snižují odolnost polymeru vůči vodě. Mezi tyto retardéry patří fosfáty, fosfity, fosfazeny a další.
- Křemíkaté retardéry hoření, které během tepelného rozkládání uvolňují malé množství toxických plynů. Patří jsem například silikony, které mají velkou odolnost proti žáru a vysokou tepelnou odolnost.
- Halogenované retardéry hoření na bázi chloru a bromu. Retardéry obsahující fluor a jod se nepoužívají, jelikož nezabraňují hoření. Ačkoli jsou halogenované retardéry levné, tak nesplňují podmínku nízké toxicity a biologické odbouratelnosti.
- Anorganické retardéry hoření jsou využívány díky svému chování za vysokých teplot. Nejčastěji se využívají hydroxidy kovů, například hořčíku a křemíku. Při hoření se uvolňují nehořlavé plyny, které snižují koncentraci hořlavých plynů. Může také dojít k vytvoření bariéry, což je keramická či skleněná vrstva.²⁹⁻³¹
- Retardéry hoření vytvářející pěny, které jsou v polymeru přítomny ve formě směsi nadouval. Při vyšší teplotě se směs začne rozkládat a na povrchu se vytvoří pěnová uhlíkatá vrstva sloužící jako ohnivzdorná bariéra.³⁵⁻⁴¹

1.9.Fosfazeny

Fosfazeny jsou velmi rozsáhlou skupinou sloučenin se širokou škálou použití jako retardéry hoření, biomedicinské materiály a další. Jsou jedněmi z nejdůležitějších představitelů sloučenin dusíku a fosforu. Obecný vzorec fosfazenu je $(R_2P=N)_n$. Díky bočním skupinám mohou být fosfazeny připraveny tak, aby splňovaly nároky na konkrétní aplikaci. Funkční skupiny navázané na atomech fosforu výrazně ovlivňují výsledné vlastnosti fosfazenu.

Fosfazeny lze dělit podle typu řetězce do dvou skupin:

- Lineární, mezi které patří monofosfazeny, jejichž obecný vzorec je $(X_3P=NR)$, difosfazeny, jejichž obecný vzorec je $(X_3P=N-P(O)X_2)$ a polyfosfazeny, jejichž řetězce obsahují několik tisíc fosfazenových jednotek a jejich molární hmotnost se pohybuje okolo 4 000 000 g/mol.
- Cyklické, jejichž nejdůležitějšími představiteli jsou chloro-*cyklo*-fosfazeny, zejména hexachloro-*cyklo*-trifosfazen $P_3N_3Cl_6$, který je vyobrazen na obrázku 5.⁴²⁻⁴⁹



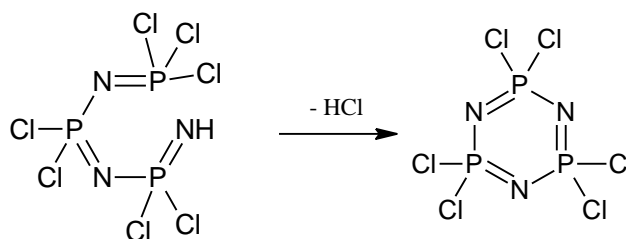
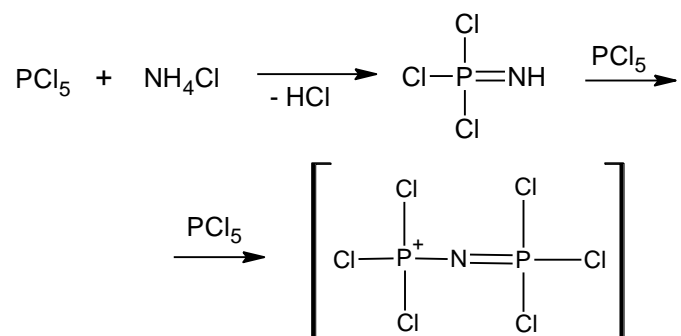
Obrázek 5 - Vzorec hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu

Díky svým vlastnostem jsou fosfazeny velmi oblíbené sloučeniny, které našly uplatnění v mnoha odvětvích. V textilním průmyslu jsou využívány jako impregnační činidla. Vzhledem k tomu, že ve své struktuře mají obsaženo velké množství dusíku a fosforu, jsou používány v zemědělství jako hnojiva, insekticidy, herbicidy, či pesticidy. V medicíně jsou využívány k léčbě trávicího traktu nebo jako nosiče léčiv. V chemickém průmyslu jsou používány hlavně jako retardéry hoření, ale také jako katalyzátory, aktivátory, stabilizátory. Dále se také používají i při výrobě lithiových baterií.^{42, 44-49}

1.10. Významné deriváty fosfazenu

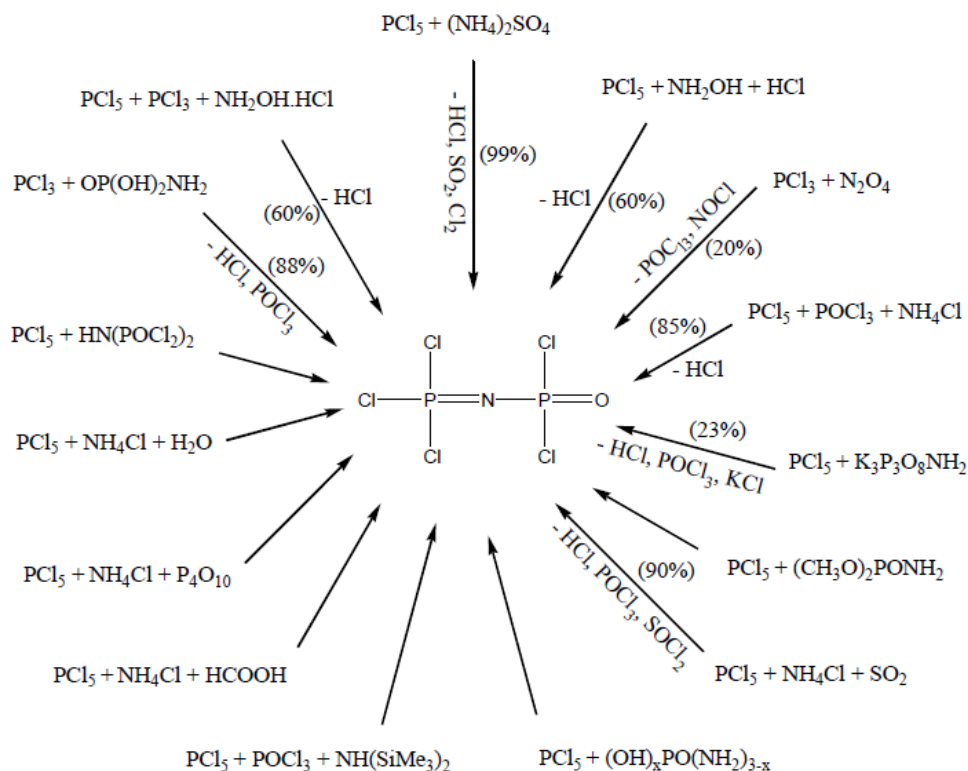
Hexachloro-*cyklo*-trifosfazen (HCCT) je bílá krystalická látka s bodem tání 113–115°C. Tato cyklická sloučenina je dobře rozpustná v málo polárních a nepolárních rozpouštědlech. Je snadno dostupná, protože slouží jako výchozí látka pro výrobu substitučních derivátů fosfazenu. Molekula obsahuje atomy chloru, proto je nezbytné pracovat v inertním prostředí. Atomy chloru jsou snadno substituovány za jiné funkční skupiny.

Syntéza HCCT probíhá v několika krocích, jako první se připravuje monofosfazen, v tomto kroku reaguje chlorid fosforečný (PCl_5) s chloridem amonným (NH_4Cl). Výsledný monofosfazen je lineárně polymerován a následně cyklizován. Výsledným produktem je cyklický HCCT (Obr. 6).⁴³



Obrázek 6 - Příprava hexachloro-cyklo-trifosfazenu

Dalším významným derivátem fosfazenu je trichlorofosfazo-N-fosforyldichlorid, což je bílá krystalická látka, která lehce hydrolyzuje. Jeho obecný vzorec je $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$. Používá se jako přísada do olejů, benzínu či plastických hmot. Nejpoužívanější metodou syntézy je reakce chloridu fosforečného s amonnou solí. Další často využívané reakce trichlorofosfazo-N-fosforyldichloridu jsou ilustrovány na obrázku 7.



Obrázek 7 – Možnosti přípravy trichlorofosfazo-N-fosforyldichloridu

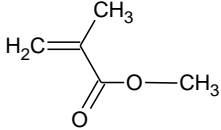
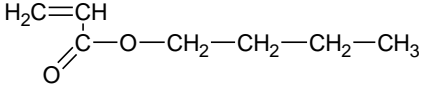
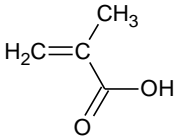
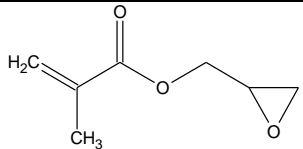
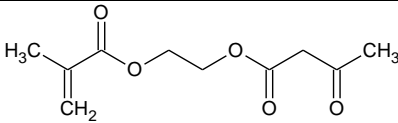
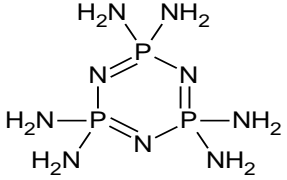
Poly(dichlorofosfazen) patří mezi vysokomolekulární organofosfazeny, jeho obecný vzorec je $(\text{NPCl}_2)_n$. Je to bezbarvý elastický polymer často nazývaný jako „anorganický kaučuk“, který je rozpustný v organických rozpouštědlech jako jsou tetrahydrofuran nebo dioxan. Tento fosfazen může hydrolyzovat v silně kyselém a zásaditém prostředí na amoniak a kyselinu fosforečnou. Za nízkých teplot je krystalický, do teploty 350 °C je tepelně stálý, nad touto teplotou depolymerizuje.⁵⁰⁻⁵⁴

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Přehled použitých chemikálií

Monomery použité při přípravě latexů jsou zapsány a charakterizovány v následujících tabulkách.

Tabulka 1 - Chemické vzorce monomerů a jejich zkratky

Název monomeru	Zkratka	Chemický vzorec
Methylmethakrylát	MMA	
<i>n</i> -Butylakrylát	BA	
Kyselina methakrylová	KMA	
Glycidylmethakrylát	GMA	
2-(Acetoacetoxy)ethylmethakrylát	AAEMA	
Hexaamino-cyklo-trifosfazen	HACF	

Tabulka 2 – Základní vlastnosti monomerů

Monomer	M [g/mol]	Výrobce
MMA	100,1	Sigma Aldrich
BA	128,2	Sigma Aldrich
KMA	86,1	Sigma Aldrich
GMA	142,15	Sigma Aldrich
AAEMA	130,14	Sigma Aldrich

Jako emulgátor byl použit Disponil FES 993 od firmy BASF Inc. Disponil FES 993 je anionaktivním tenzidem na bázi alkylpolyethylenglykoether sulfátu sodné soli, má pH 7–8,5 a obsah netěkavých složek je 29–31 hm. %.

Iniciátorem byl peroxodisíran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ od firmy Lach-Ner.

Jako retardér hoření byl použit hexaamino-cyklo-trifosfazen (HACF), který byl připraven a charakterizován v laboratořích Masarykovy univerzity.

2.2.Syntéza latexů

Dvou krokovou syntézou byly syntetizovány dvě řady latexů lišící se typem funkčního monomeru pro kovalentní navázání HACF (Tab. 3 a 4). Nejprve byla sestavena aparatura pro syntézu pomocí emulzní polymerace (Obr. 8). Poté byla do reakční nádoby předložena násada skládající se z destilované vody, emulgátoru a uhličitanu sodného (Tab. 5). Současně byl zapnut přívod dusíku a bylo spuštěno míchání pomocí hřídelového míchadla. Reaktor byl vyhříván na teplotu 80 °C.

V emulgační baňce byla připravena emulze monomerů I skládající se z destilované vody, emulgátoru, iniciátoru, uhličitanu sodného a směsi monomerů I (podle tabulky 6). Iniciátor byl přidán do reakční nádoby po homogenizaci emulze v baňce, emulze monomerů byla přikapávána za stálého míchání do reakční nádoby po dobu 60 minut. Poté byla směs míchána 15 minut při stejné teplotě.

Následně byla v emulgační baňce připravena emulze monomerů II obsahující HACF (podle tabulek 3 a 6), postupem popsaným výše. Emulze monomerů II byla rovnoměrně přidávána do reakční směsi opět po dobu 60 minut. Poté byla směs míchána 120minut při 80°C. Takto vzniklý latex byl ochlazen za stálého míchání na 25°C.

Latex byl zvážen a uskladněn do polyethylenové lahve. Později byl vzniklý latex neutralizován 10% vodným roztokem amoniaku na pH 9. V latexu byla stanovena viskozita.



Obrázek 8 - Aparatura pro syntézu pomocí techniky emulzní polymerace ⁵⁵

Tabulka 3 – Přehled syntetizovaných latexů lišících se typem funkčního komonomeru a množstvím HACF v monomerní násadě

Označení latexu	Typ funkčního komonomeru	Množství HACF [hm. %, g] *
1. řada		
A 0 %	AAEMA	0
A 0,5 %	AAEMA	0,5
A 1 %	AAEMA	1
A 1,5 %	AAEMA	1,5
A 2 %	AAEMA	2
2. řada		
B 0 %	GMA	0
B 0,5 %	GMA	0,5
B 1 %	GMA	1
B 1,5 %	GMA	1,5

* Vztaženo na celkovou monomerní násadu (monomery I + monomery II)

Tabulka 4 – Procentuální složení monomerní násady

Monomer	Monomery I [hm. %]	Monomery II [hm.%]	
		1. řada	2. řada
MMA	41	21	28
BA	56	56	49
KMA	3	3	3
GMA	-	20	
AAEMA	-	-	20
HACF	-	Volitelné	

Tabulka 5 – Komponenty polymeračního systému

Násada do reaktoru		[g]
Voda		32
Disponil FES 993		0,25
Na ₂ CO ₃		0,3
Vodný roztok (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 7,5 ml vody)		7,7
Emulze monomerů I , příkap 60 min		[g]
Voda		30
Disponil FES 993		3,7
Na ₂ CO ₃		0,3
Monomery		50
Vodný roztok (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 7,5 ml vody)		7,7
Emulze monomerů II, příkap 60 min		[g]
Voda		50
Disponil FES 993		3,7
Na ₂ CO ₃		0,3
Monomery		50
Vodný roztok (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 7,5 ml vody)		7,7

Tabulka 6 – Hmotnostní složení monomerní násady

Monomer	Monomery I [g]	Monomery II [g]	
		1. řada	2. řada
MMA	20,5	10,5	14
BA	28	28	24,5
KMA	1,5	1,5	1,5
GMA		10	-
AAEMA	-	-	10
HACF	-	Volitelné	

2.3. Charakterizace latexů

Připravené latexy byly popisovány těmito stanoveními:

- obsah sušiny,
- hodnota pH,
- obsah koagulátu.

Po úpravě latexů na pH 9 byla stanovena:

- viskozita,
- velikost částic a zeta potenciál
- minimální filmotvorná teplota (MFT).

Část latexů s pH 9 byla vložena na 60 dní do sušárny, poté u nich byla provedena tato stanovení:

- velikost částic a zeta potenciál
- minimální filmotvorná teplota (MFT)

Z latexů byla odlita tělíska do forem. Tělíska byla sušena nejprve volně v laboratoři a poté ve vakuové sušárně při teplotě 25 °C až do dosažení konstantní hmotnosti. U vysušených odlitků byly provedeny následující stanovení

- extrahovatelný podíl,
- obsah fosforu metodou ICP-OES,
- teplota skelného přechodu,
- hořlavost pomocí kónického kalorimetru,
- stanovení síťové hustoty,
- stanovení absorpce vody.

Prostřednictvím pravítka s velikostí štěrbiny 120 μm byl latex nanášen na skleněné a ocelové substráty. Nátěry zasychaly po dobu minimálně 14 dní při laboratorní teplotě (23 ± 1 °C).

Na nátěrech na skleněných substrátech byla provedena tato stanovení:

- tvrdost dle Persoze po 1 a 7 dnech,
- povrchová tvrdost pomocí grafitových tužek,
- odolnost vůči působení methylethylketonu (MEK),

- lesk.

Na nátěrech na ocelových substrátech byly provedeny tyto stanovení:

- odolnost vůči hloubení,
- odolnost vůči pádu závaží,
- odtrhová zkouška přilnavosti.

2.4. Použité metody

2.4.1. Obsah sušiny

Toto stanovení bylo prováděno dle normy ČSN EN ISO 3251. Určuje se hmotnostní obsah netěkavých komponent v latexu. Do vysušené Petriho misky bylo naváženo asi 0,5 g latexu a byla vložena do sušárny vyhřáté na 70 °C. Po několika dnech byla miska vyndána a vložena do exikátoru. Poté byla miska zvážena na analytických vahách. Stanovení bylo provedeno minimálně třikrát. Obsah sušiny byl vypočítán ze vzorce 1:

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

S = obsah sušiny [%]

m_0 = hmotnost vzorku latexu [g]

m_1 = hmotnost vzorku vysušeného polymeru [g]

2.4.2. Obsahu koagulátu

Koagulát je podíl polymeru, který během polymerace podlehne flokulaci (koagulaci). Po dokončení polymerace se koagulát pomocí sítky odfiltruje, kvantitativně převede na Petriho misku a vloží do sušárny. Obsah koagulátu se vypočítá ze vzorce 2:

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

2.4.3. Zdánlivá viskozita podle Brookfielda

Zdánlivá viskozita byla stanovována v souladu s normou ČSN ISO 2555 pomocí přístroje Brookfield DV-E (Brookfield Engineering Laboratories, USA). Měření bylo prováděno při laboratorní teplotě a při konstantní rychlosti otáčení vřetene 100 ot/min.

2.4.4. Velikost částic a zeta potenciál

Velikost latexových částic a zeta potenciál byly stanoveny na přístroji Litesizer 500 (Anton Paar, Rakousko). Měření probíhala při 25 °C ve zředěných vzorcích latexů o koncentraci přibližně 0,5 hm. %.

2.4.5. Stanovení pH

Hodnota pH latexů byla stanovena dle normy ISO 1148. Vzorky latexů byly proměřeny pomocí pH metru HANNAH I 8424 (HANNA Instrument, USA).

2.4.6. Stanovení tepelné stability

U latexů byla hodnocena stabilita při zvýšené teplotě. Vzorky jednotlivých latexů o objemu 50 ml vložené do polyethylenových lahvíček byly umístěny na dva měsíce do sušárny nastavené na teplotu 50 °C. Po uplynutí časového intervalu následovalo hodnocení velikosti částic postupem popsaným v kapitole 2.4.4.

2.4.7. Tvrdost nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze

Měření tvrdosti nátěrových filmů bylo prováděno dle normy ČSN EN ISO 1522 na přístroji TQC SP0500 (Gamin, Česká republika). Nejdříve byla uskutečněna kalibrace přístroje pomocí kontrolního skla bez latexového nátěru a poté byla provedena při laboratorní teplotě vždy 3 měření. Výslednou hodnotou byl aritmetický průměr těchto měření.

2.4.8. Stanovení povrchové tvrdosti nátěrů zkouškou tužkami

Toto stanovení bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 15184. Principem této metody je tlačení hrotu tužky po nátěru a vyhodnocení nejnižšího čísla tužky, které poruší nátěr. Tato metoda je vhodná jen pro hladké povrchy. Zkouška byla prováděna

tužkami značky Hardmuth KOH-I-Nor. Měření bylo prováděno na třech různých místech nátěru. Stupně pro hodnocení této zkoušky jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7 - Označení tužek a jejich tvrdost

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

2.4.9. Mřížková zkouška

Zkouška byla provedena dle normy ČSN ISO 2409 (67 3085). Jedná se o vizuální zkoušku, ve které je zkoumána adheze a odolnost nátěru při proříznutí na podklad. Vyhodnocení této zkoušky je uvedeno v tabulce 8.

Tabulka 8 – Stupně pro hodnocení mřížkové zkoušky

Hodnocení přilnavosti	Projevy poškození
0	Řezy jsou hladké. Žádný čtverec nevykazuje poškození.
1	V místech křížení řezů je patrné slabé poškození. Poškození povrchu je do 5 %.
2	Nátěr je nepatrně poškozen podél řezů a při jejich křížení. Poškození povrchu se pohybuje mezi 5–15 %.
3	Povrch nátěru je částečně poškozen v rozích řezů a při jejich křížení na rozdílných místech. Povrch je poškozen z 15–35 %.
4	Na nátěru je významné poškození v rozích řezů a některé čtverce jsou částečně nebo zcela porušeny. Plocha mřížky je poškozena z více než 35 %, ale méně než z 65 %.
5	Poškození je větší než u stupně 4.

2.4.10. Stanovení minimální filmotvorné teploty

V souladu s normou ČSN 64 9006 bylo provedeno měření pomocí přístroje MFFT-60 (Rhopoint Instrument, Anglie). Metoda spočívá ve vytvoření teplotního gradientu, přičemž nátěr je nanesen pomocí pravítka na folii umístěnou na kovovém podkladu. Disperze byla zakryta víkem a sušena suchým vzduchem.

2.4.11. Zkouška padajícím závažím

Zkouška byla provedena dle normy ČSN ISO 6272 (67 3018) pomocí přístroje Impact tester 1615 (Elcometer, Anglie). Každý nátěrový film byl proměřen třikrát.

2.4.12. Zkouška hloubením

Tato zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 1520 (67 3081) na zařízení Cupping tester 1620 (Elcometer, Anglie). Nátěr je vystaven postupné deformaci a je hodnocena jeho odolnost vůči prasknutí, či odloupení od podkladu.

2.4.13. Odrhová zkouška přilnavosti

Odrhová zkouška přilnavosti byla provedena dle normy ČSN EN ISO 4624 pomocí přístroje Elcometer 510 Model T Automatic Adhesion Gauge (Elcometer, Anglie). Stanovení bylo provedeno pro každý nátěr minimálně třikrát. Výsledné napětí bylo odečteno z displeje přístroje a byl spočítán aritmetický průměr naměřených hodnot.

2.4.14. Hodnocení hořlavosti pomocí kónického kalorimetru

V kónickém kalorimetru Dual Cone Calorimeter (Fire Testing Technology, Anglie) bylo sledováno chování latexových filmů při spalování. Polymerní vzorek byl vystaven tepelnému záření o intenzitě 25 kW/m^2 a teplotě $680 \text{ }^\circ\text{C}$. U materiálu byly sledovány následující vlastnosti: rychlost uvolňování spalného tepla (HRR) [$\text{kW/m}^2 \cdot \text{g}$], efektivní spalné teplo (EHC) [$\text{MJ/kg} \cdot \text{g}$], maximální hodnota průměrně uvolněného tepla (MARHE) [$\text{kW/m}^2 \cdot \text{g}$], množství spotřebovaného kyslíku (TOC) [g], celková produkce kouře (TSR) [$\text{m}^2/\text{m}^2 \cdot \text{g}$].

Tato zkouška byla provedena na Ústavu polymérov Slovenské akademie věd v Bratislavě.

2.4.15. Extrahovatelný podíl

Dle normy ČSN EN ISO 6427 bylo provedeno stanovení extrahovatelného podílu prostřednictvím extrakce do tetrahydrofuranu (THF). Všechna měření byla provedena dvakrát a byl vypočítán průměr z těchto hodnot. Podle vzorce 7 byl vypočítán obsah gelu v hm. %.

$$gel (\%) = \left(\frac{m_1}{m_0} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

m_0 ... původní hmotnost vzorku [g]

m_1 ... hmotnost vzorku podrobeného extrakci [g]

2.4.16. Stanovení absorpce vody

Polymerní tělísko bylo zváženo a ponořeno při laboratorní teplotě do destilované vody. Po 1, 2, 7, 14 a 90 dnech byl každý vzorek vysušen a zvážen na analytických vahách. Poté byl stanovován přírůstek na těchto vzorcích. Měření každého vzorku bylo provedeno třikrát a byl vypočítán aritmetický průměr. Absorpce vody [hm. %] byla vypočítána ze vzorce 8.

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (8)$$

m_0 ... původní hmotnost vzorku [g]

m_1 ... hmotnost vzorku po expozici ve vodě [g]

2.4.17. Odolnost nátěru vůči methylethylketonu

Methylethylketon (MEK) je schopen rozpouštět shluky organických řetězců, nebo zapříčinit botnání polymerní sítě. Při pokusu se určuje doba, po kterou latexový film odolává působení MEK. Toto stanovení bylo provedeno třikrát na černém skleněném substrátu. Vatovou tyčinkou namočenou v MEK bylo přejížděno po nátěru rychlostí asi 1 tah/s a při tom byl sledován čas při kterém došlo k porušení nátěru.

2.4.18. Diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC)

Pomocí diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC) byla u vzorků stanovena teplota skelného přechodu (T_g). Toto měření probíhalo při teplotách mezi -65 °C až 120 °C a rychlost ohřevu byla 10 °C/min.

2.4.19. Stanovení lesku nátěru

Dle normy ISO 2813 bylo provedeno měření pomocí přístroje Micro-TRI GLOSS (BYK-Gardner, USA). Referenčním vzorkem byla černá skleněná podložka s indexem lomu $n_D = 1,567$.

2.4.20. Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

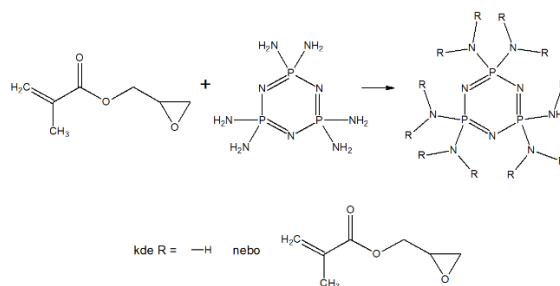
U vysušených filmů byl pomocí metody ICP-OES stanoven obsah fosforu ve vzorku. Měření bylo realizováno na spektrometru ThermoScientific iCAP 7000 Series (Thermo Fisher Scientific, Německo). Rychlost průtoku vzorku ve formě aerosolu byla 1,5 ml/min a příkon Ar plazmatu byl 1000 W. Měření vzorků byla provedena společností MemBrain s.r.o., sídlící ve Stráži pod Ralskem.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1. Charakterizace latexů

Nejprve byly emulzní polymerací připraveny dvě řady latexů. Jako první byla připravena řada latexů s kopolymerovaným AAEMA, do které byl během syntézy přidán hexaamin-cyklo-trifosfazen (HACF) v množstvích 0, 0,5, 1, 1,5 a 2 hm. %, poté byla připravena řada latexů s kopolymerovaným GMA, do které byl při syntéze přidán také HACF v množstvích 0, 0,5, 1, 1,5 hm. %. HACF přidáný do latexů slouží jako retardér hoření. V tabulce 9 jsou zaznamenány výchozí vlastnosti syntetizovaných latexů.

Sušina latexů s kopolymerovaným AAEMA se pohybovala v rozmezí 41,2–42,3 % a obsah koagulátu v rozmezí 0,1–0,7 %. Sušina latexů s kopolymerovaným GMA se pohybovala v rozmezí 38,2–42,4 % a obsah koagulátu v rozmezí 17,1–17,7 %. Výtěžek latexů s kopolymerovaným AAEMA byl větší než výtěžek latexů s kopolymerovaným GMA. Bezprostředně po syntéze bylo změřeno pH latexů, které se pohybovalo okolo hodnoty 7. S přidavkem HACF pH stoupalo od slabě kyselého po slabě alkalické. Alkalický charakter latexů byl pravděpodobně způsoben zejména hydrolyzou aminových skupin HACF, které nepodlehly reakci s partnerskými funkčními skupinami vnášenými do reakčního systému pomocí monomerního GMA, nebo AAEMA. Produktem hydrolyzy je amoniak, který zvyšuje pH disperzního prostředí latexu. Schéma předpokládané reakce HACF s GMA, která probíhala paralelně s emulzní polymerací, je na obrázku 9. Srovnáváme-li latexy 1. a 2. řady o stejném obsahu HACF, vnášeného do reakční směsi, lze si povšimnout, že latexy 1. řady vykazují vyšší pH. Tato skutečnost je pravděpodobně důsledkem hydrolyzy epoxidových skupin, jejímž výsledkem je hydroxy-funkcionalizovaný polymer. Poté byly všechny latexy alkalizovány 10% vodným roztokem amoniaku na pH 9. Po alkalizaci byla měřena viskozita, která se pohybovala v rozmezí 7,2–49,5 mPa.s.



Obrázek 9. – Reakce HACF s GMA

Tabulka 9 – Charakterizace latexů

Označní latexu	Teoretická sušina [%]	Sušina [%]	Obsah koagulátu [%]	Viskozita [mPa.s]	pH
1. řada					
A 0 %	42,6	42,0 ± 0,4	0	9,3 ± 0,1	6,80
A 0,5 %	42,7	41,2 ± 0,2	0,7	7,6 ± 0,2	6,92
A 1 %	42,8	41,5 ± 0,1	0	8,1 ± 0,2	7,32
A 1,5 %	43,0	41,6 ± 0,3	0	7,2 ± 0,3	7,78
A 2 %	43,1	42,3 ± 0,1	0,1	9,1 ± 0,1	7,95
2. řada					
B 0 %	42,6	42,4 ± 0,1	0	49,5 ± 0,5	6,22
B 0,5 %	42,7	40,3 ± 0,1	0	12,2 ± 0,2	6,39
B 1 %	42,8	38,2 ± 0,3	17,1	11,1 ± 0,2	6,65
B 1,5 %	43,0	38,4 ± 0,1	17,7	8,2 ± 0,2	6,76

Velikosti latexových částic i hodnoty zeta potenciálu byly měřeny bezprostředně po připravení latexů a poté znovu po 60 dnech expozice při 50 °C. Velikosti částic ihned po připravení latexů se pohybovaly mezi 102,9–180,3 nm a velikost zeta potenciálu vykazovala hodnoty typické pro stabilní vodné disperze latexového charakteru. Po dvou měsících expozice při zvýšené teplotě se velikosti částic ani hodnoty zeta potenciálu výrazně nezměnily, což nasvědčuje dobré koloidní stabilitě připravených latexů. MFT byla měřena po připravení latexů a stejně tak i po dvou měsících expozice při zvýšené teplotě. Hodnoty MFT měřené po syntéze latexů se pohybovaly v rozmezí -3,1–5,9 °C a MFT po dvou měsících sušení se pohybovala mezi 0,1–2,2 °C. Ve většině případů MFT po 60 dnech stoupla. Výsledky měření jsou zaznamenány v tabulce 10.

Tabulka 10 – Charakterizace latexů před a po expozici

Název latexu	Před expozicí			Po expozici		
	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	MFT [°C]	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	MFT [°C]
1. řada						
A 0 %	120,7 ± 2,0	-44,6 ± 0,9	-1,5 ± 0,1	117,9 ± 0,8	-40,7 ± 1,9	2,1 ± 0,3
A 0,5 %	180,3 ± 2,7	-44,7 ± 1,0	-1,5 ± 0,2	177,2 ± 4,4	-41,8 ± 0,4	2,0 ± 0,1
A 1 %	137,7 ± 2,5	-44,0 ± 1,1	-3,1 ± 0,1	135,9 ± 1,9	-40,6 ± 1,8	0,9 ± 0,2
A 1,5 %	113,3 ± 1,4	-45,1 ± 0,7	-2,5 ± 0,1	118,2 ± 1,6	-40,6 ± 0,8	0,5 ± 0,2
A 2 %	143,0 ± 1,8	-45,7 ± 0,4	-2,7 ± 0,7	143,0 ± 1,8	-45,7 ± 0,4	0,1 ± 0,2
2. řada						
B 0 %	144,3 ± 2,5	-44,6 ± 2,8	5,9 ± 0,6	139,6 ± 1,8	-42,6 ± 0,5	0,3 ± 0,1
B 0,5 %	155,4 ± 1,2	-40,5 ± 1,0	4,3 ± 0,6	153,9 ± 1,9	-43,1 ± 1,1	1,5 ± 0,2
B 1 %	109,1 ± 1,8	-43,7 ± 0,4	-1,4 ± 0,3	112,7 ± 1,5	-42,1 ± 1,4	0,7 ± 0,1
B 1,5 %	102,9 ± 2,6	-40,5 ± 1,0	-2,5 ± 0,1	103,0 ± 1,1	-43,7 ± 1,0	0,5 ± 0,1

3.2. Charakterizace emulzních kopolymerů

U polymerů byla provedena DSC analýza, čímž byla zjištěna T_g připravených emulzních kopolymerů. Je vidět že přídavek HACF významně neovlivňuje T_g emulzních kopolymerů. Dále se ukázalo, že u polymerů 1. řady obsahujících kopolymerovaný AAEMA, které byly podrobeny expozici při zvýšené teplotě, se hodnoty T_g mírně zvýšily, zatímco u polymerů 2. řady, obsahujících kopolymerovaný GMA, se T_g naopak mírně snížila. Nicméně lze konstatovat, že rozdíly v T_g nejsou výrazné a mohly vzniknout i v rámci experimentální chyby měření. Výsledky DSC analýzy jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11 – Charakterizace emulzních kopolymerů pomocí DSC

Název latexu	T _g [°C]	T _g [°C] Po expozici
1. řada		
A 0 %	4,3 ± 0,1	3,4 ± 0,3
A 0,5 %	2,3 ± 0,0	3,7 ± 0,1
A 1 %	1,8 ± 0,0	3,7 ± 0,1
A 1,5 %	3,6 ± 0,1	5,6 ± 0,0
A 2 %	3,7 ± 0,2	4,6 ± 0,1
2. řada		
B 0 %	4,3 ± 0,1	4,2 ± 0,4
B 0,5 %	4,5 ± 0,1	4,4 ± 0,1
B 1 %	5,2 ± 0,1	4,4 ± 0,1
B 1,5 %	6,7 ± 0,2	5,5 ± 0,3

Latexy byly dále zkoumány analýzou ICP-OES, při které bylo stanoveno množství fosforu ve vzorcích před extrakcí a po extrakci vzorku v THF s cílem zjistit, kolik HACF bylo kovalentně navázáno v jednotlivých emulzních kopolymerech. Je vidět, že u obou řad latexových vzorků se se zvyšujícím se přídatkem HACF množství fosforu v polymeru zvyšuje, což nasvědčuje preferenčnímu zapojení HACF do vysokomolekulární gelové struktury. Výjimkou se ukázal polymer A 1 % zde se množství fosforu obsažené v polymeru snížilo. V tabulce 12 jsou zaznamenány výsledné hodnoty.

Tabulka 12 – Charakterizace emulzních kopolymerů pomocí ICP-OES

Název latexu	Před extrakcí			Po extrakci	
	Teoretický obsah HACF* [hm.%]	Obsah P [mg/kg]	Obsah HACF* [hm.%]	Obsah P [mg/kg]	Obsah HACF* [hm.%]
1. řada					
A 0 %	0	0	0	0	0
A 0,5 %	0,5	1272,0 ± 12,0	0,316 ± 0,003	1389,2 ± 21,1	0,346 ± 0,005
A 1 %	1	3463,5 ± 51,5	0,861 ± 0,013	2631,5 ± 9,9	0,654 ± 0,002
A 1,5 %	1,5	4708,0 ± 10,0	1,171 ± 0,003	5064,7 ± 95,6	1,260 ± 0,024
A 2 %	2	5854,5 ± 344,5	1,456 ± 0,086	7000,0 ± 93,8	1,741 ± 0,023
2. řada					
B 0 %	0	0	0	0	0
B 0,5 %	0,5	1175,0 ± 43,0	0,292 ± 0,011	1491,4 ± 31,4	0,371 ± 0,008
B 1 %	1	2616,5 ± 58,5	0,651 ± 0,014	3176,7 ± 157,7	0,790 ± 0,039
B 1,5 %	1,5	5325,5 ± 99,5	1,324 ± 0,025	6902,7 ± 123,8	1,717 ± 0,031

*Data jsou vztažena na polymer.

Pro připravené polymerní materiály byl stanoven obsah gelu, který se pohyboval od 83,3 hm.% do 98,8 hm.%. Z toho je zřejmé, že polymery byly hustě zesíťované. Z tabulky 13 je vidět, že HACF nemá téměř žádný vliv na zesíťování polymerů, ačkoli nese ve své molekule 6 reaktivních funkčních skupin, a tudíž by mohl sloužit jako síťující uzel. Experimentálně získané výsledky tedy naznačují, že po zreagování první funkční amino-skupiny s vhodným reakčním partnerem (GMA, AAEMA) již došlo k hydrolytické degradaci dalších amino-skupin, popřípadě zůstaly hydrolyzou nepostižené aminové skupiny v polymeru nezreagovány díky sterickému bránění. Tato druhá možnost je však vzhledem k vysoké náchylnosti aminových skupin k hydrolyze vysoce nepravděpodobná. Dále se lze domnívat, že k reakci HACF s funkční skupinou v GMA či AAEMA docházelo ještě ve vodné fázi před dosažením kritické délky vznikajícího oligomerního řetězce, tzn. před jeho proniknutím do micely obsahující molekuly monomerů. Ukázalo se, že polymery 1 řady jsou více zesíťované, než polymery 2. řady.

Dále byly polymery podrobeny testování hořlavosti pomocí kónického kalorimetru a výsledky jsou uvedeny v tabulce 12. S přidavkem HACF, který by měl v latexovém filmu působit jako retardér hoření, by se měly snižovat HRR, EHC, TSR a MARHE, zatímco TOC by se měla zvyšovat. Jak je z tabulky zřejmé, přidavkem HACF do polymeru se tyto veličiny příliš nemění, v některých případech stoupají a v jiných klesají. Ze získaných výsledků je zřejmé, že HACF, neplnil funkci retardéru hoření, jak jsme očekávali, a rychlost uvolňování spalného tepla klesla pouze při přidavku 0,5 % HACF, zatímco při vyšším obsahu HACF v polymeru rychlost uvolňování spalného tepla opět stoupla. Obdobně i TOC u některých polymerů stoupá a u jiných klesá. Lze tedy konstatovat, že ani u jedné řady latexových polymerů se neprojevil HACF jako účinný retardér hoření.

Tabulka 13 – Obsah gelu a hořlavost latexových polymerů

Název latexu	Obsah gelu [hm. %]	HRR [kW/m ² .g]	EHC [MJ/kg.g]	TOC [g/g]	TSR [m ² /m ² .g]	MARHE [kW/m ² .g]
1. řada						
A 0 %	98,8 ± 0,2	62,4	1,7	1,4	111,6	19,9
A 0,5 %	97,4 ± 0,4	74,8	2,1	1,3	114,8	22,3
A 1 %	97,0 ± 0,2	86,9	2,6	1,9	118,9	29,3
A 1,5 %	97,7 ± 1,8	77,1	2,7	2,1	118,5	32,4
A 2 %	96,9 ± 0,1	71,0	2,6	1,9	123,9	29,2
2. řada						
B 0 %	87,9 ± 0,9	102,5	3,0	1,9	103,0	29,6
B 0,5 %	83,3 ± 0,8	75,5	2,6	1,9	124,5	28,8
B 1 %	89,1 ± 3,9	76,8	2,5	1,8	130,3	26,8
B 1,5 %	86,9 ± 1,9	_*	_*	_*	_*	_*

* Pokažené měření

3.3. Nátěrové vlastnosti latexů

Ze syntetizovaných latexů byly aplikovány nátěry na skleněné substráty ihned po syntéze latexu a poté po 60 dnech expozice latexu při 50°C. Po 30 dnech byl na černém skle

změřen lesk při geometriích 20, 60 a 85. Z tabulky 14 je patrné, že nátěrové filmy s výjimkou vzorků A 1,5 % a B 1,5 % byly matné. Všechny nátěrové filmy byly prosté povrchových vad, bublin, částic a defektů. Z tabulky 15 je také patrné, že lesk se u nátěrů A 0 %, A 0,5 % a B 1,5 % po dvou měsících vystavení latexového pojiva zvýšené teplotě mírně zvýšil a v ostatních případech se naopak mírně snížil.

Tabulka 14 – Lesk nátěrových filmů na černých skleněných substrátech

Název latexu	Ihned po vyrobení latexu			Po expozici latexu		
	Lesk při 20° [rel.%]	Lesk při 60° [rel.%]	Lesk při 85° [rel.%]	Lesk při 20° [rel.%]	Lesk při 60° [rel.%]	Lesk při 85° [rel.%]
1. řada						
A 0 %	4,6 ± 0,2	27,7 ± 1,8	67,0 ± 4,1	5,6 ± 3,7	30,4 ± 6,5	49,7 ± 5,3
A 0,5 %	3,8 ± 0,1	26,0 ± 1,7	59,2 ± 6,2	4,7 ± 6,6	31,1 ± 12,1	53,1 ± 5,4
A 1 %	6,6 ± 0,1	40,1 ± 0,3	85,6 ± 0,3	6,0 ± 0,4	34,6 ± 3,8	77,1 ± 8,2
A 1,5 %	78,7 ± 0,0	84,7 ± 0,1	97,1 ± 0,3	62,8 ± 6,6	73,8 ± 4,0	75,4 ± 7,0
A 2 %	4,9 ± 0,2	28,5 ± 1,3	68,2 ± 3,1	4,8 ± 0,7	22,4 ± 1,6	27,8 ± 4,1
2. řada						
B 0 %	4,2 ± 0,2	26,9 ± 0,7	64,1 ± 1,7	2,8 ± 0,7	21,4 ± 1,4	40,2 ± 2,2
B 0,5 %	5,3 ± 0,3	30,9 ± 0,7	70,2 ± 0,8	2,4 ± 0,2	17,7 ± 0,9	35,4 ± 1,5
B 1 %	12,4 ± 0,2	49,6 ± 1,7	82,4 ± 0,9	5,6 ± 0,2	32,8 ± 0,8	62,8 ± 1,2
B 1,5 %	63,5 ± 0,5	80,1 ± 0,2	94,5 ± 0,3	77,4 ± 3,8	84,0 ± 0,6	95,7 ± 2,3

Dále byla na skleněných substrátech po 1 a 7 dnech měřena tvrdost dle Persoze. Taktéž po 7 dnech byla změřena povrchová tvrdost pomocí grafitových tužek. Z tabulky 15 je patrné, že s nárůstem obsahu HACF obsaženého v latexech se tvrdost latexových filmů příliš neměnila. Dále se ukázalo, že tvrdost podle Persoze po dvou měsících expozice u latexů 1. řady stoupla, naopak u latexů 2. řady klesla. Dále u obou řad platí, že tvrdost po se s časem zasychání nátěru zvyšovala, proto tvrdost nátěru po 7 dnech je vyšší než tvrdost nátěru po jednom dni zasychání. Tvrdost pomocí grafitových tužek se po dvou měsících u některých latexů zvýšila a u jiných naopak klesla.

Tabulka 15 – Tvrdost nátěrových filmů na skleněných substrátech

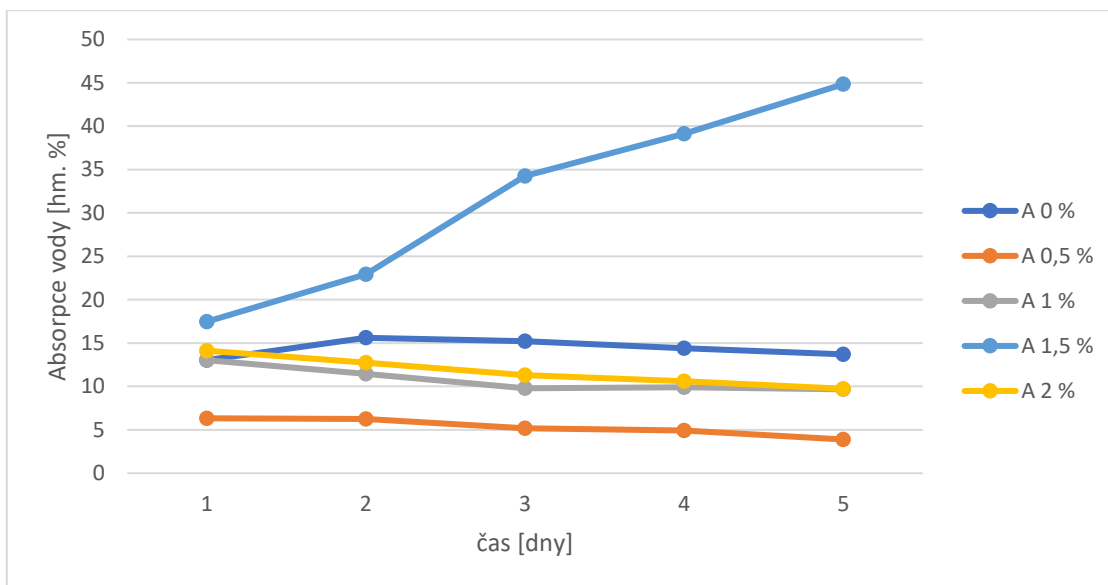
Název latexu	Ihned po vyrobení latexu			Po expozici		
	Tvrdost podle Persoze po 1 dni [rel.%]	Tvrdost podle Persoze po 7 dnech [rel.%]	Tvrdost tužkami [číslo tužky]	Tvrdost podle Persoze po 1 dni [rel.%]	Tvrdost podle Persoze po 7 dnech [rel.%]	Tvrdost tužkami [číslo tužky]
1. řada						
A 0 %	34,7 ± 1,3	41,3 ± 0,5	7	33,0 ± 0,5	33 ± 0,0	5
A 0,5 %	28,5 ± 0,5	30,0 ± 1,0	7	76,0 ± 3,0	93,5 ± 3,5	5
A 1 %	34,0 ± 0,82	39,0 ± 1,4	7	41,5 ± 1,5	47,0 ± 2,0	7
A 1,5 %	31,3 ± 1,7	36,0 ± 1,6	2	36,0 ± 1,6	39,5 ± 1,5	7
A 2 %	31,0 ± 0,8	38,0 ± 0,8	6	24,5 ± 0,5	27,5 ± 0,5	7
2. řada						
B 0 %	30,7 ± 2,9	37,0 ± 0,8	9	23,7 ± 0,45	26,0 ± 0,0	7
B 0,5 %	35,7 ± 0,5	39,0 ± 0,8	5	24,0 ± 0,0	28,0 ± 0,8	7
B 1 %	40,0 ± 1,6	45,0 ± 0,8	4	26,5 ± 0,5	30,0 ± 0,8	8
B 1,5 %	42,3 ± 0,5	45,0 ± 0,8	5	39,0 ± 2,0	39,5 ± 1,5	2

Dále byla na skleněných substrátech provedena zkouška odolnosti proti působení MEK a mřížková zkouška přilnavosti. V tabulce 16 je vidět, že nátěr provedený z latexů po 60 dnech expozice dosahuje lepších výsledků při mřížkové zkoušce než nátěr provedený ihned po syntéze latexů. Odolnost vůči působení MEK se naopak u většiny nátěrů z latexů po 60 dnech sušení snížila, jen u latexu A 2 % se zvýšila a u latexu A 1,5 % zůstala beze změny.

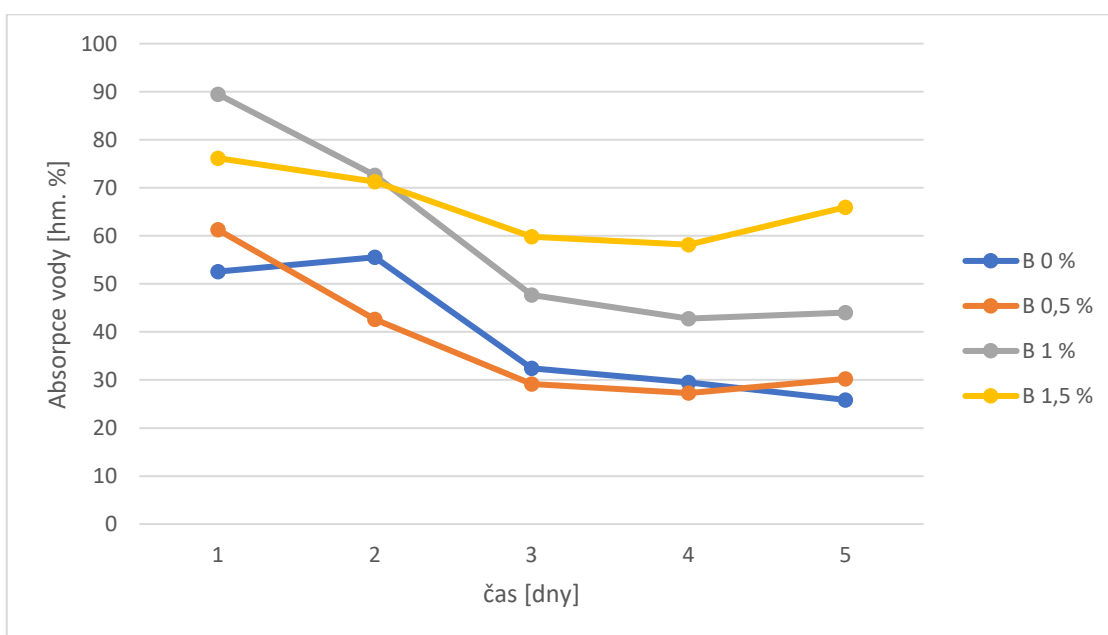
Tabulka 16 – Adheze dle mřížkové zkoušky a chemická odolnost nátěrových filmů

Název latexu	Ihned po vyrobení latexu		Po expozici	
	Adheze [stupeň]	MEK [s]	Adheze [stupeň]	MEK [s]
1. řada				
A 0 %	2	14,5 ± 0,5	0	13,3 ± 1,9
A 0,5 %	3	38,67 ± 6,9	0	6,0 ± 0,8
A 1 %	2	16,33 ± 0,5	1	24,0 ± 2,9
A 1,5 %	2	17,33 ± 2,1	1	17,3 ± 3,7
A 2 %	2	22,67 ± 1,2	0	28,7 ± 6,9
2. řada				
B 0 %	2	>300	0	52,5 ± 2,5
B 0,5 %	1	>300	0	97,5 ± 6,5
B 1 %	2	259	1	90,0 ± 3,3
B 1,5 %	2	169	0	38,3 ± 3,3

U volných polymerních filmů byla stanovena absorpce destilované vody po 1, 2, 7, 14 a 90 dnech. Výsledky jsou zapsány v tabulce 17 a znázorněny na obrázcích 10 a 11. Z tabulky je zřejmé, že absorpce nátěrových filmů z latexů 2. řady je lepší než absorpce filmů z latexů 1. řady. Z tabulky a grafů je také zřejmé, že většina latexových nátěrů absorbuje více za krátký časový úsek a s rostoucím časem absorpce vody do filmů klesá.



Obrázek 10 – Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 1. řady



Obrázek 11 – Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 2. řady

Ihned po syntéze byly z latexů připraveny nátěry na ocelových substrátech, na nichž byla provedena odtrhová zkouška přilnavosti. Z výsledků uvedených v tabulce 17 je patrné, že nátěry 2. řady vykazují vyšší přilnavost k ocelovému podkladu nežli nátěry 1. řady latexů. Další zkouškou, která byla provedena na ocelových substrátech, je zkouška hloubením, při které žádný z nátěrů nebyl poškozen. Poškození vykazovaly některé nátěrové filmy z 1. řady latexů při provedení zkoušky pádem, naopak latexové nátěry z 2. řady latexů dosahovaly vynikajících výsledků a žádný při zkoušce pádem nebyl poškozen.

Tabulka 17 – Mechanická odolnost nátěrových filmů na ocelových substrátech

Název latexu	Pád [cm]	Hloubení [mm]	Odtrhová zkouška [MPa]
1. řada			
A 0 %	90	Nad 10	1,51 ± 0,07
A 0,5 %	Nad 100	Nad 10	1,16 ± 0,21
A 1 %	85	Nad 10	1,46 ± 0,11
A 1,5 %	95	Nad 10	1,54 ± 0,16
A 2 %	Nad 100	Nad 10	1,91 ± 0,17
2. řada			
B 0 %	Nad 100	Nad 10	2,76 ± 0,24
B 0,5 %	Nad 100	Nad 10	2,71 ± 0,15
B 1 %	Nad 100	Nad 10	2,30 ± 0,07
B 1,5 %	Nad 100	Nad 10	2,51 ± 0,25

4. ZÁVĚR

V teoretické části bakalářské práce byla provedena rešerše zabývající se nátěrovými hmotami a radikálovou emulzní polymerací. Jako další byly vypracovány kapitoly týkající se hořlavosti a retardérů hoření, konkrétněji byly vypracovány kapitoly týkající se fosfazenů a jejich derivátů.

V experimentální části byla popsána příprava dvou řad latexů, obsahujících ve své struktuře monomerní stavební jednotky glycidylmethakrylátu a 2-(Acetoacetoxy)ethylmethakrylátu. V rámci obou řad bylo připraveno několik modelových latexů s odlišným obsahem hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu (0 až 2 hm. % vztaženo na polymer), který byl kovalentně vázán do polymerního řetězce během syntézy latexů s cílem plnit funkci retardéru hoření výsledných nátěrových filmů.

Bylo zjištěno, že přídavek hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu měl vliv na tvorbu koagulátu, což se především projevilo u řady latexů obsahujících kopolymerovaný. Také bylo dokázáno, že většina z výchozí násady hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu byla kovalentně zabudována do struktury polymerního řetězce. Výsledky získané spalováním v kónickém kalorimetru však odhalily, že hexaamino-*cyklo*-trifosfazen obsažený ve vyrobených polymerech neúčinkoval jako efektivní retardér hoření, a to ani při vyšších obsazích v latexových filmech u obou typů kopolymerního složení.

V tomto výzkumu by však bylo vhodné v budoucnu pokračovat, především se zaměřit na odlišná kopolymerní složení latexových filmů ve kterých by mohl být nalezen příznivý účinek hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu.

5. POUŽITÁ LITERATURA

1. MACHOTOVÁ, Jana, ZÁRYBNICKÁ, Lucie, BAČOVSKÁ, Radka, VRAŠTIL, Josef, HUDÁKOVÁ, Martina, ŠNUPÁREK Jaromír. Self-crosslinking acrylic latexes with copolymerized flame retardant based on halogenophosphazene derivative. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2016, 101, 322-330 [cit. 2020-06-30]. ISSN 0300-9440. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944016302302?via%3Dihub>.
2. MACHOTOVÁ, Jana, ZÁRYBNICKÁ, Lucie, RUCKEROVÁ, Adéla, BAČOVSKÁ, Radka, RYCHLÝ, Jozef, IMRAMOVSKÝ, Aleš. Synthesis and Application of Hexaallylaminocyclo-triphosphazene as Flame Retardant in Latex Coatings. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [online]. 2016, 56(5), 563-571 [cit. 2020-06-30]. DOI: 10.1080/03602559.2016.1233262. ISSN 0360-2559. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03602559.2016.1233262>
3. KASHIWAGI, Takashi, Fangming DU, Jack F. DOUGLAS, Karen I. WINEY, Richard H. HARRIS a John R. SHIELDS. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nature Materials* [online]. 2005, 4(12), 928-933 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1038/nmat1502. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nmat1502>
4. JAEGER, Roger De, GLERIA, Mario. *Phosphazenes: A Worldwide Insight*. Nova Publishers. 2004, 1047. ISBN 978-1-59033-423-2.
5. HOLAN, Jiří. *Dřevo v domácnosti: ochrana, údržba, renovace*. Brno: ERA, 2006, 112. ISBN 80-7366-049-0.
6. *Mezinárodní konference o nátěrových hmotách: KNH ... Česká republika*. Pardubice: Univerzita Pardubice, [1970]. ISBN 80-7194-441-6.
7. MLEZIVA, Josef. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.

8. TESAŘOVÁ, Daniela. *Nové trendy při dokončování vodou ředitelných nátěrových hmot nové generace*. In Informační bulletin a sborník statí. 2007, 83. ISBN 978-80-7375-0
9. TROJAN, Miroslav, Petr KALENDA a Zdeněk ŠOLC. *Technologie anorganických pigmentů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-85113-39-2.
10. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2002 [cit. 2020-07-02]. ISBN 0471440264. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/0471440264.pst306>
11. ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: Úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 2., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2009. ISBN 978-80-7395-166-5.
12. VANA, P., BARNER-KOWOLLIK, C., DAVIS, T. P. and MATYJASZEWSKI, K. Radical Polymerization. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* [online], (Ed.), 2003 [cit. 2019-03-16] DOI:10.1002/0471440264.pst306. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/0471440264.pst306>
13. MOAD, Graeme, D. H. SOLOMON a Graeme MOAD. *The Chemistry of Radical Polymerization* [online]. Boston: Elsevier, 2005 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1016/B978-0-08-044288-4.X5015-8. ISBN 9780080442884
14. COWIE, J. M. G. a Valeria ARRIGHI. *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. ISBN 978-0-8493-9813-1.
15. *An Introduction to Polymer Chemistry* [online]. Elsevier, 1967 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1016/C2013-0-01996-2. ISBN 9780080118918.
16. HARRIS, Frank W. Introduction to polymer chemistry. *Journal of Chemical Education* [online]. 1981, **58**(11) [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1021/ed058p837. ISSN 0021-9584. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed058p837>

17. ODIAN, George G. *Principles of polymerization*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2004. ISBN 978-0-471-27400-1.
18. Radical Reaction Chemistry | Chemogenesis. *meta-synthesis Home Page* [online]. Copyright © Mark R. Leach 1999 [cit. 02.07.2020]. Dostupné z: https://www.meta-synthesis.com/webbook/14_radical/radical.html
19. EL-HOSHOUDY, Abdelaziz Nasr Moawed Bakr. Emulsion Polymerization Mechanism. CANKAYA, Nevin, ed. *Recent Research in Polymerization* [online]. InTech, 2018, 2018-01-17 [cit. 2019-03-17]. DOI: 10.5772/intechopen.72143. ISBN 978-953-51-3746-7. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/recent-research-in-polymerization/emulsion-polymerization-mechanism>
20. THICKETT, Stuart C. a Robert G. GILBERT. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer* [online]. 2007, 48(24), 6965–6991 [cit. 2019-06-27]. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.09.031. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386107009342>
21. MACHOTOVÁ, Jana a Jaromír ŠŇUPÁREK. Functionalised Microgels for Acrylic Coatings. *Macromolecular Symposia* [online]. 2009, **281**(1), 197-205 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1002/masy.200950726. ISSN 10221360. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.200950726>
22. SLOMKOWSKI, Stanislaw, José V. ALEMÁN, Robert G. GILBERT, et al. Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2011, **83**(12), 2229-2259 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1351/PAC-REC-10-06-03. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/view/journals/pac/83/12/article-p2229.xml>

23. Emulsion Polymerization. *CROW* [online]. Copyright © 2015 polymerdatabase.com [cit. 02.07.2020].
Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Emulsion%20Polymerization.html>
24. Schematic diagram of the emulsion-polymerization method [schematic diagram]. In: Encyclopædia Britannica [online]. ©2019 Encyclopædia Britannica [cit. 2020-06-30].
Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/emulsion-polymerization>
25. KROSCWITZ, Jacqueline I. a Arza SEIDEL. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. Hoboken, N.J: Wiley, 2000 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1002/0471238961. ISBN 9780471484943.
26. RAWLINS, James W. a Sharathkumar K. MENDON. In Coatings, Adhesives, and Laminates. BHATTACHARYA, Amit, James W. RAWLINS a Paramita RAY, ed. *Polymer Grafting and Crosslinking* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2008, s. 273-318 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1002/9780470414811.ch11. ISBN 9780470414811. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470414811.ch11>
27. KARAKAŞ, Gürkan a Neşe ORBEY. An experimental investigation of poly(vinyl chloride) emulsion polymerization: Effect of initiator and emulsifier concentrations on polymerization kinetics and product particle size. *British Polymer Journal* [online]. 1989, **21**(5), 399-406 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1002/pi.4980210508. ISSN 00071641. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pi.4980210508>
28. KAUFMANN, H. P. A. V. Blom, Grundlagen der Anstrichwissenschaft. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1954, 385 S., 106 Tab., 171 Abb., Preis Ganzln. DM 44.70, brosch. DM 40.55. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* [online]. 1955, **57**(12), 1054-1054 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1002/lipi.19550571219. ISSN 0015038X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/lipi.19550571219>
29. WEINMANN, K. Grundlagen der lackchemie - physikalisch-chemische betrachtungen über die löslichkeit von kunstharzen, kunststoffen und anderen lackfilmbildnern in organischen lösungsmitteln. *Farbe und Lack*. 1959, 65, 535. ISBN 9783866308794.

30. Prokopová Irena: Makromolekulární chemie [online]. Version 1.0. Praha: VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2020-07-02]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/004.html
31. MERCURIO, Antonio. Advances in Waterborne Coatings for the 1990s. America. *Paint Coat. Journal*. 1992, 36–45. ISSN 0884-3848.
32. ESLINGER, Delano R. Aliphatic epoxy emulsion crosslinker for waterborne coatings. *JCT, Journal of coatings technology*, 1995, 67.850: 45-50. ISSN 0361-8773
33. TESORO, Giuliana C. Chemical modification of polymers with flame-retardant compounds. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* [online]. **13**(1), 283-353 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1002/pol.1978.230130106. ISSN 00762083. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1978.230130106>
34. FILIPI, Bohdan. *Plasty*. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2003. ISBN 80-86634-13-2.
35. LAOUTID, F., L. BONNAUD, M. ALEXANDRE, J.-M. LOPEZ-CUESTA a Ph. DUBOIS. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2009, **63**(3), 100-125 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1016/j.mser.2008.09.002. ISSN 0927796X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X08000892>
36. P. Caucik, I. Krivosik., A. Naplava, K. Ondrejnicka a kol., *Prisady do plastov*, Alf Bratislava, 1985
37. BETTS, Kellyn S. New Thinking on Flame Retardants. *Environmental Health Perspectives* [online]. 2008, **116**(5) [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1289/ehp.116-a210. ISSN 0091-6765. Dostupné z: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.116-a210>

38. LOPEZ-CUESTA, J.M. Flame-retardant polymer nanocomposites. *Advances in Polymer Nanocomposites* [online]. Elsevier, 2012, 2012, s. 540-566 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1533/9780857096241.3.540. ISBN 9781845699406. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845699406500160>
39. Dostupné z: <http://www.cefic-efra.com> [cit. 2020-07-02].
40. P. Dufton, Flame Retardants for Plastics, Rapra Technology Limited, 2003, ISBN 1859573851, 9781859573853
41. Dostupné z: <https://polymer-additives.specialchem.com/centers?id=ppo-hips> [29. 3. 2009]
42. ZANETTI, M., T. KASHIWAGI, L. FALQUI a G. CAMINO. Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Chemistry of Materials* [online]. 2002, **14**(2), 881-887 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1021/cm011236k. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm011236k>
43. BILGE, Selen. Studies on the mechanism of phosphazene ring-opening polymerization (ROP). *Turkish Journal of Chemistry*, 2011, 35(5), 745-756. ISSN 1300-0527.
44. LIU, Ran a Xiaodong WANG. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2009, **94**(4), 617-624 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.008. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391009000111>
45. DE JAEGER, R. Poly(organo-phosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 1998, **23**(2), 179-276 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1016/S0079-6700(97)00027-0. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670097000270>

46. ELIAS, Anil J. a Jean'ne M. SHREEVE. *Perfluorinated cyclic phosphazenes* [online]. Elsevier, 2001, 2001, s. 335-358 [cit. 2020-07-02]. *Advances in Inorganic Chemistry*. DOI: 10.1016/S0898-8838(05)52007-5. ISBN 9780120236527. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0898883805520075?via%3DiHub>
47. HAIDUC, Ionel a D. B. SOWERBY. *The chemistry of inorganic homo- and heterocycles*. Orlando [Fla.]: Academic Press, 1987. ISBN 978-0126557756.
48. ALLEN, Christopher W. Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. *Chemical Reviews* [online]. 1991, **91**(2), 119-135 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1021/cr00002a002. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00002a002>
49. ALLEN, Christopher W., Kolikkara RAMACHANDRAN, Randall P. BRIGHT a Jonathan C. SHAW. A reinvestigation of the reactions of enolate anions with cyclotriphosphazenes. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 1982, **64**, L109-L111 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)90294-9. ISSN 00201693. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0020169300902949?via%3DiHub>
50. ALLEN, Christopher W. Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. *Chemical Reviews* [online]. 1991, **91**(2), 119-135 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1021/cr00002a002. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00002a002>
51. ALLCOCK, H. R. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chemical Reviews* [online]. 1972, **72**(4), 315-356 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1021/cr60278a002. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr60278a002>
52. ALLCOCK, H. R. *Phosphorus-nitrogen Compounds* [online]. New York: Elsevier, 1972 [cit. 2020-07-02]. DOI: 10.1016/B978-0-12-050560-9.X5001-3. ISBN 9780120505609.

53. BAČOVSKÁ, Radka. *Studium reakce lineárního chlorofosfazenů s adamantany* [online]. Brno, 2010 [cit. 2020-07-02]. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc. Dostupné z: <https://is.muni.cz/th/jcx6o/>
54. BAČOVSKÁ, Radka. *Příprava a studium monomerních a polymerních struktur – materiálů budoucnosti* [online]. Brno, 2017 [cit. 2020-07-02]. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc. Dostupné z: <https://is.muni.cz/th/dkrjl/>
55. Zvýšení odolnosti polymerních nátěrů pomocí nano/mikrogelů. *Domů* [online]. Copyright 2020 firmy.mmspektrum.com [cit. 30.06.2020]. Dostupné z: <http://firmy.mmspektrum.com/clanek/zvyseni-odolnosti-polymernich-nateru-pomoci-nano-mikrogelu.html>

Údaje pro databázi knihovny

Název práce	Latexové ochranné nátěry s obsahem hexaamino-cyklo-trifosfazenu
Autor práce	Barbora Kožená
Obor	Polymerní materiály a kompozity
Rok obhajoby	2020
Vedoucí práce	Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Anotace	V bakalářské práci byla provedena literární rešerše zabývající se latexovými ochrannými nátěry, které ve své struktuře obsahovaly kovalentně zabudovaný hexaamino-cyklo-trifosfazen. Byly připraveny polymerní disperze strukturovaných latexových částic, do kterých byly kovalentně zabudovány molekuly hexaamino-cyklo-trifosfazenu technikou emulzní polymerace. Byly vyhodnoceny základní vlastnosti připravených latexů a nátěrových filmů.
Klíčová slova	Radikálová polymerace, emulzní polymerace, latex, retardér hoření, fosfazen, ochranný nátěr