

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2019

Bc. Karolína Feráková

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

**VLIV SÍŤOVÁNÍ A POLYMERIZOVATELNÝCH SURFAKTANTŮ NA
VLASTNOSTI LATEXOVÝCH POJIV**

Bc. Karolína Feráková

Diplomová práce

2019

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

**INFLUENCE OF NETWORKING AND POLYMERIZABLE
SURFACTANTS ON CHARACTERISTICS OF LATEX BINDERS**

Bc. Karolína Feráková

Master thesis

2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Karolína Feráková**
Osobní číslo: **C17535**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Název tématu: **Vliv síťování a polymerizovatelného surfaktantu na vlastnosti latexových pojiv**
Zadávací 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. Emulzní polymeraci připravte akrylátová latexová pojiva za použití konvenčního nepolymerizovatelného surfaktantu a netradičního polymerizovatelného surfaktantu. Jako výchozí monomery použijte methylmethakrylát, butylakrylát, 2,2,2-trifluorethylmethakrylát, a kyselinu methakrylovou. Pro zajištění inter-částicového kovalentního zesílení latexových pojiv jako komonomer použijte diacetonakrylamid a po dokončení syntézy přidejte do latexu odpovídající množství dihydrazidu kyseliny adipové. Pro docílení intra-částicového kovalentního zesílení latexových pojiv jako komonomer použijte allylmethakrylát a přítomnost inter-částicového ionomerního zesílení zajistěte pomocí běžného komplexotvorného tvrdidla na bázi disperze oxidu zinečnatého nebo inkorporací nanostrukturního oxidu zinečnatého ve fázi syntézy latexového pojiva.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti latexů, zejména stabilitu, minimální filmotvornou teplotu a obsah anorganických nanočástic.
4. Zhotovte nátěrové povlaky a posuďte jejich lakařské vlastnosti v souvislosti s kopolymerním složením, typem použitého surfaktantu, charakterem i stupněm zesílení pojiva a způsobem dosažení inter-částicového ionomerního zesílení.
5. Posuďte vliv kopolymerního složení, typu použitého surfaktantu, povahy i stupně zesílení a způsobu dosažení inter-částicového ionomerního zesílení na povrchové vlastnosti realizovaných nátěrových povlaků a jejich citlivost vůči působení vody.

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. Eliška Stránská**
MemBrain s.r.o.
Datum zadání diplomové práce: **21. prosince 2018**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**


prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.


Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

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

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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11. 5. 2019



Bc. Karolína Feráková

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala především své vedoucí diplomové práce paní Ing. Janě Machotové, Ph.D. za její odborné vedení, pomoc, trpělivost, ochotu a velikou podporu, kterou mi věnovala nejen v průběhu psaní této práce, ale rovněž během studia. Také bych chtěla určitě poděkovat svým konzultantkám práce, a to Ing. Elišce Stránské a paní doc. Ing. Evě Černoškové, CSc. za lidský přístup a pomoc při zpracování experimentálních dat. Děkuji rovněž paní Ing. Adéle Růckerové a paní Dagmar Pitthardové za praktické rady v laboratoři.

Mé poděkování patří také Centru materiálů a nanotechnologií za provedení SEM a EDX analýz za finanční podpory MŠMT a Evropské unie prostřednictvím projektů LM2015082, CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001829 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_048/0007376.

V neposlední řadě také děkuji svému partnerovi za psychickou podporu, a to nejen při psaní závěrečné práce, ale také při celém studiu na vysoké škole.

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



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



ANOTACE

V diplomové práci je zahrnuta literární rešerše, ve které je obsažen jednak obecný princip radikálové polymerace, ale také její jednotlivé typy s důrazem na emulzní polymeraci, která je klíčovou součástí experimentu. V teoretické části jsou popsány taktéž jednotlivé principy použitého síťování latexových filmů spolu s použitými typy surfaktantů, včetně vlastností nanostrukturního oxidu zinečnatého, který je základem iontového síťování. Experimentální část práce se věnuje přípravě polymerních disperzí, které se od sebe liší zejména použitým typem a stupněm síťování, ale jednak užitím polymerizovatelného a nepolymerizovatelného surfaktantu. U polymerních filmů je hodnocena zejména stabilita jejich disperzí z nejrůznějších hledisek, ale také je kladen důraz na odolnost materiálů z hlediska absorpce vody a odolnosti vůči zblednutí.

KLÍČOVÁ SLOVA

emulzní polymerace, síťování, stabilita, absorpce, nepolymerizovatelný a polymerizovatelný surfaktant

TITLE

Influence of networking and polymerizable surfactants on characteristics of latex binders

ANNOTATION

This master's thesis contains a research section which describes the general principle of radical polymerization and also its particular subtypes with the emphasis on emulsion polymerization which is a key part of the experiments conducted. The theoretical part also describes the various types of cross-linking used in latex films together with the properties of used surfactants and also the nanostructured zinc oxide which was the basis of ionic cross-linking in the experiments. The second, experimental part details the preparation of polymer dispersions which differ mainly in the type and level of cross-linking but also the usage of either polymerizable or nonpolymerizable surfactant. The films are then studied, and their stability is evaluated. Furthermore, the materials are characterized on basis of their resistance to water and whitening.

KEY WORDS

emulsion polymerization, cross-linking, stability, absorption, nonpolymerizable and polymerizable surfactant

OBSAH

ÚVOD	20
1. TEORETICKÁ ČÁST	21
1.1. Radikálová polymerace	21
1.2. Iniciátory	21
1.3. Monomery	22
1.4. Surfaktanty	23
1.5. Mechanismus radikálové polymerace	24
1.5.1. Inicie	25
1.5.2. Propagace	25
1.5.3. Terminace	26
1.5.4. Transfer	28
1.6. Typy radikálové polymerace	29
1.6.1. Suspenzní polymerace	29
1.6.2. Inverzní mikroemulzní polymerace	30
1.6.3. Precipitační polymerace	30
1.6.4. Disperzní polymerace	30
1.7. Emulzní polymerace	31
1.7.1. Klasická emulzní polymerace	31
1.7.2. Pickeringova emulzní polymerace	33
1.7.3. Miniemulzní polymerace	34
1.7.4. Surfaktanty pro emulzní polymeraci	34
1.8. Síťování	35
1.9. Nanostrukturní oxid zinečnatý	38
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41

2.1.	Přehled chemikálií použitých při syntéze latexových materiálů.....	41
2.1.1.	Vlastnosti a charakterizace monomerních látek	41
2.1.2.	Vlastnosti a charakterizace surfaktantů	43
2.1.3.	Vlastnosti a charakterizace ostatních výchozích látek.....	44
2.2.	Proces výroby latexových materiálů	47
2.2.1.	Postup syntézy latexů I. série.....	49
2.2.2.	Postup syntézy latexů III. série	51
2.3.	Hodnocení latexů a nátěrových filmů	52
2.3.1.	Stanovení obsahu koagulátu vzniklého při syntéze [1]	53
2.3.2.	Určení stupně konverze polymerace [48]	54
2.3.3.	Stanovení hodnoty pH latexu [48]	55
2.3.4.	Stanovení sušiny latexu	55
2.3.5.	Stanovení zdánlivé viskozity latexu dle Brookfielda	56
2.3.6.	Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFT) latexu [48].....	56
2.3.7.	Stabilita při skladování latexu.....	57
2.3.8.	Mechanická stabilita latexu	57
2.3.9.	Stanovení velikosti částic latexu pomocí dynamického rozptylu světla (DLS)	57
2.3.10.	Stanovení zeta potenciálu latexu pomocí DLS [50,51]	58
2.3.11.	Stanovení odolnosti latexu vůči elektrolytům [48].....	60
2.3.12.	Kyvadlová zkouška tvrdosti nátěru dle Persoze [48].....	60
2.3.13.	Stanovení povrchové tvrdosti nátěru [48].....	61
2.3.14.	Určení tloušťky nátěru [48]	61
2.3.15.	Vyhodnocení vzhledu nátěru [48].....	62
2.3.16.	Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou zkouškou [48].....	62
2.3.17.	Stanovení adheze nátěru odtrhovou zkouškou.....	63

2.3.18.	Vyhodnocení odolnosti nátěru vůči působení rozpouštědel	63
2.3.19.	Stanovení odolnosti nátěrů z hlediska zbělení vlivem působení vody	64
2.3.20.	Stanovení lesku nátěrů	65
2.3.21.	Zkouška odolnosti nátěrů působením methylethylketonu (MEK).....	65
2.3.22.	Tenziometrická vyšetření nátěrů [53–55]	65
2.3.23.	Určení teploty skelného přechodu emulzních kopolymerů	67
2.3.24.	Stanovení absorpce vody a obsahu výluhu	68
2.3.25.	Stanovení obsahu gelu	69
2.3.26.	Stanovení síťové hustoty [58].....	69
2.3.27.	Skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní rentgenovou mikroanalýzou (SEM-EDX) [59].....	70
2.3.28.	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plamenem (ICP-OES).....	72
3.	VÝSLEDKY DOPLNĚNÉ DISKUZÍ	73
3.1.	Charakterizace polymerních disperzí.....	73
3.1.1.	Vlastnosti syntetizovaných polymerních disperzí	73
3.1.2.	Stabilita latexů při skladování za zvýšené teploty	75
3.1.3.	Mechanická stabilita polymerních disperzí	79
3.1.4.	Stabilita polymerních disperzí vůči elektrolytům.....	80
3.1.5.	Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFT) a teploty skelného přechodu (T _g)	83
3.1.6.	Stanovení obsahu gelu a síťové hustoty latexových materiálů.....	85
3.1.7.	Stanovení chemické povahy a množství oxidu zinečnatého v latexových disperzích	87
3.2.	Charakterizace nátěrových filmů latexových disperzí	94
3.2.1.	Stanovení absorpce vody a obsahu výluhu	94
3.2.2.	Stanovení tvrdosti	103

3.2.3.	Stanovení adheze	106
3.2.4.	Stanovení vzhledu a lesku.....	107
3.2.5.	Stanovení odolnosti vůči methylethylketonu.....	110
3.2.6.	Stanovení zbělení po kontaktu s vodou	112
3.2.7.	Stanovení odolnosti vůči kapalinám	119
3.2.8.	Stanovení povrchových vlastností	127
4.	ZÁVĚR.....	132
5.	POUŽITÉ ZDROJE.....	134

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 – Proces tvorby micel tvořených emulgačními jednotkami po dosažení jejich kritické micelární koncentrace [11]	24
Obrázek 2 – Reaktor pro suspenzí polymerizaci [14].....	29
Obrázek 3 – Schéma emulzní polymerace [24].....	32
Obrázek 4 – Výroba polystyrenu s nanočásticemi SiO ₂ jako pickeringovým stabilizátorem [28]	34
Obrázek 5 – Postkoalescenční vs. prekoalescenční síťování [39].....	37
Obrázek 6 – TEM snímek struktury polymer-ZnO nanokompozitu (bílý obdélník ~ 200 nm) [46]	39
Obrázek 7 – Strukturní vzorec vodné substance Zinplexu 15 tvořený komplexem amonného zinku.....	45
Obrázek 8 – Strukturní vzorec (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	45
Obrázek 9 – Dihydrazid kyseliny adipové (ADH)	46
Obrázek 10 – Keto-hydrazidová síťující reakce	47
Obrázek 11 – Princip metody DLS [49]	58
Obrázek 12 – Znázornění zeta potenciálu [52].....	59
Obrázek 13 – Kontaktní úhel [55]	66
Obrázek 14 – Zařízení pro DSC [56].....	67
Obrázek 15 – Graf závislosti hodnoty tepelného toku na teplotě [57]	68
Obrázek 16 – Schéma zobrazující interakci vysokoenergetického elektronového paprsku s povrchem vzorku [59]	71
Obrázek 17 – Morfologie nanostrukturního ZnO při menším zvětšení: a) ZnO v originálním stavu, b) ZnO po syntéze s emulgátorem.....	89
Obrázek 18 – Morfologie nanostrukturního ZnO při detailním zvětšení: a) ZnO v originálním stavu, b) ZnO po syntéze s emulgátorem.....	90
Obrázek 19 – SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku Hitenol 4 ze série III. pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo)	92
Obrázek 20 – SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku Hitenol 4 ze série I. pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo).	93

Obrázek 21 – SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku Hitenol 4 ze série II. pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo).	93
Obrázek 22 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 1 a Hitenol 1, I. až III. série bez přítomnosti TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování	95
Obrázek 23 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 2 a Hitenol 2, I. až III. série bez přítomnosti TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování	96
Obrázek 24 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 3 a Hitenol 3, I. až III. série bez přítomnosti TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování	96
Obrázek 25 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 4 a Hitenol 4, I. až III. série bez přítomnosti TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování	96
Obrázek 26 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 5 a Hitenol 5, I. a II. série s obsahem kopolymerovaného TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování ...	97
Obrázek 27 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 6 a Hitenol 6, I. a II. série s obsahem kopolymerovaného TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování ...	98
Obrázek 28 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 7 a Hitenol 7, I. a II. série s obsahem kopolymerovaného TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování ...	98
Obrázek 29 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 8 a Hitenol 8, I. a II. série s obsahem kopolymerovaného TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování ...	99
Obrázek 30 – Srovnání absorpce vody latexových filmů z disperzí vzorků I. až III. série bez přítomnosti kopolymerovaného TFEMA po expozici v destilované vodě po dobu 1 dne	100
Obrázek 31 – Srovnání absorpce vody latexových filmů z disperzí vzorků I. a II. série obsahujících kopolymerovaný TFEMA po expozici v destilované vodě po dobu 1 dne	101
Obrázek 32 – Srovnání absorpce vody latexových filmů z disperzí vzorků I. až III. série bez přítomnosti kopolymerovaného TFEMA po expozici v destilované vodě po 60 dnech	101
Obrázek 33 – Srovnání absorpce vody latexových filmů z disperzí vzorků I. a II. série obsahujících kopolymerovaný TFEMA po expozici v destilované vodě po 60 dnech	102
Obrázek 34 – Grafická závislost zblednutí nátěrů polymerního složení typu Disponil 1 a Hitenol 1, I. až III. série na době expozice vody	113
Obrázek 35 – Grafická závislost zblednutí nátěrů polymerního složení typu Disponil 2 a Hitenol 2, I. až III. série na době expozice vody	113

Obrázek 36 – Grafická závislost zblednutí nátěrů polymerního složení typu Disponil 3 a Hitenol 3, I. až III. série na době expozice vody	114
Obrázek 37 – Grafická závislost zblednutí nátěrů polymerního složení typu Disponil 4 a Hitenol 4, I. až III. série na době expozice vody	114
Obrázek 38 – Grafická závislost zblednutí nátěrů polymerního složení typu Disponil 5 a Hitenol 5, I. a II. série polymerované za přítomnosti TFEMA, na době expozice vody	115
Obrázek 39 – Grafická závislost zblednutí nátěrů polymerního složení typu Disponil 6 a Hitenol 6, I. a II. série polymerované za přítomnosti TFEMA, na době expozice vody	115
Obrázek 40 – Grafická závislost zblednutí nátěrů polymerního složení typu Disponil 7 a Hitenol 7, I. a II. série polymerované za přítomnosti TFEMA, na době expozice vody	116
Obrázek 41 – Grafická závislost zblednutí nátěrů polymerního složení typu Disponil 8 a Hitenol 8, I. a II. série polymerované za přítomnosti TFEMA, na době expozice vody	116
Obrázek 42 – Srovnání zblednutí latexových nátěrů I. až III. série bez přítomnosti kopolymerovaného TFEMA vystavených působení vody po dobu 2 hodin	117
Obrázek 43 – Srovnání zblednutí latexových nátěrů I. a II. série za přítomnosti kopolymerovaného TFEMA vystavených působení vody po dobu 2 hodin	117
Obrázek 44 – Srovnání zblednutí latexových nátěrů I. až III. série bez přítomnosti kopolymerovaného TFEMA vystavených působení vody po dobu 24 hodin	118
Obrázek 45 – Srovnání zblednutí latexových nátěrů I. a II. série za přítomnosti kopolymerovaného TFEMA vystavených působení vody po dobu 24 hodin	118
Obrázek 46 – Srovnání kontaktního úhlu pro vodu u nátěrových filmů připravených z latexů I. až III. série, které neobsahují ve své struktuře kopolymerovaný TFEMA.....	130
Obrázek 47 – Srovnání kontaktního úhlu pro vodu, vytvořeného na povrchu latexových disperzí I. a II. série, obsahujících ve své struktuře kopolymerovaný TFEMA	130
Obrázek 48 – Srovnání povrchové energie jednotlivých latexových disperzí I. až III. série, které neobsahují ve své struktuře kopolymerovaný TFEMA	131
Obrázek 49 – Srovnání kontaktního úhlu pro vodu, vytvořeného na povrchu latexových disperzí I. a II. série, obsahujících ve své struktuře kopolymerovaný TFEMA	131

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Výsledné hodnoty propagačních koeficientů monomerních látek vhodných pro radikálovou polymeraci [5]	26
Tabulka 2 – Hodnoty parametrů δ pro nejběžněji užívané monomerní jednotky v radikálové polymeraci v závislosti na teplotě [5]	27
Tabulka 3 – Použité monomery	41
Tabulka 4 – Základní vlastnosti použitých monomerů.....	42
Tabulka 5 – Základní vlastnosti použitých surfaktantů	43
Tabulka 6 – Označení a složení emulzních kopolymerů I. série připravených za použití surfaktantu Disponil FES 993.....	48
Tabulka 7 – Označení a složení emulzních kopolymerů I. série připravených za použití surfaktantu Hitenol AR 10.....	48
Tabulka 8 – Složení kopolymeračního systému pro oba typy surfaktantů I. A II. série.....	50
Tabulka 9 – Složení kopolymeračního systému pro oba typy surfaktantů III. série	51
Tabulka 10 – Seznam použitých tužek	61
Tabulka 11 – Vizuální vlastnosti nátěrových filmů.....	62
Tabulka 12 – Vyhodnocení přilnavosti nátěrového filmu	63
Tabulka 13 – Kritéria pro hodnocení odolnosti vůči rozpouštědlům	64
Tabulka 14 – Vyhodnocení základních vlastností latexů I. řady.....	74
Tabulka 15 – Vyhodnocení základních vlastností latexů III. série.....	75
Tabulka 16 – Posouzení stability latexových disperzí za daných podmínek.....	76
Tabulka 17 – Hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu vzorků alkalizovaných polymerních disperzí, které byly analyzovány v rozmezí 1-2 týdnů po jejich přípravě (a) a po 60 dnech stání při teplotě 50 °C (b)	77
Tabulka 18 – Hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu vzorků alkalizovaných polymerních disperzí obsahujících aditivum Zinplex 15, disperze byly analyzovány 1-2 týdny po jejich přípravě (a) a po 60 dnech stání při teplotě 50 °C (b).....	78
Tabulka 19 – Hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu vzorků alkalizovaných polymerních disperzí obsahujících interně inkorporovaný nanostrukturní ZnO, disperze byly analyzovány 1-2 týdny po jejich přípravě (a) a po 60 dnech stání při teplotě 50 °C (b).....	79
Tabulka 20 – Testování latexů z hlediska mechanické odolnosti.....	79

Tabulka 21 – Vliv roztoku elektrolytu CaCl_2 o různé koncentraci na stabilitu latexů I. série	81
Tabulka 22 – Vliv roztoku elektrolytu CaCl_2 o různé koncentraci na stabilitu latexů II. série.....	81
Tabulka 23 – Vliv roztoku elektrolytu CaCl_2 o různé koncentraci na stabilitu latexů III. série....	81
Tabulka 24 – Vliv roztoku elektrolytu FeCl_3 o různé koncentraci na stabilitu latexů I. série.....	82
Tabulka 25 – Vliv roztoku elektrolytu FeCl_3 o různé koncentraci na stabilitu latexů II. série	82
Tabulka 26 – Vliv roztoku elektrolytu FeCl_3 o různé koncentraci na stabilitu latexů III. série	83
Tabulka 27 – Hodnoty minimální filmotvorné teploty a teploty skelného přechodu pro všechny typy polymerních disperzí	84
Tabulka 28 – Vyhodnocení latexových materiálů I. série z hlediska extrahovatelného podílu a hustoty polymerní sítě.....	85
Tabulka 29 – Vyhodnocení latexových materiálů II. série z hlediska extrahovatelného podílu a hustoty polymerní sítě s externím přídavkem ZnO	86
Tabulka 30 – Vyhodnocení latexových materiálů III. série z hlediska extrahovatelného podílu a hustoty polymerní sítě s interním přídavkem ZnO	87
Tabulka 31 – Výsledky EDX analýzy pro vzorky nanostrukturního ZnO v původním stavu (dodaného výrobcem) a po vystavení podmínkám syntézy latexů	90
Tabulka 32 – Výsledky ICP-OES analýzy pro vzorky nanostrukturního ZnO v původním stavu (dodaného výrobcem) a po vystavení podmínkám syntézy latexů spolu s vypočítaným obsahem vedlejších sloučenin.....	90
Tabulka 33 – Výsledky obsahu ZnO v latexovém filmu získané prostřednictvím metody ICP-OES.....	91
Tabulka 34 – Obsah vodorozpustných látek vylouhovaných z latexových filmů exponovaných v destilované vodě z po dobu 2 měsíců	102
Tabulka 35 – Výsledné hodnoty tvrdosti latexových filmů pro jednotlivé disperze měřené po 7 dnech od aplikace nátěru včetně příslušné tloušťky filmu	104
Tabulka 36 – Stanovení povrchové tvrdosti latexových filmů v závislosti na typu disperze.....	105
Tabulka 37 – Stanovení přilnavosti nátěrových filmů v závislosti na typu disperze	107
Tabulka 38 – Hodnocení lesku a vzhledu nátěrových filmů, realizovaných z alkalizovaných polymerních disperzí I. série, které byly stanovovány v rozmezí 30 dnů po jejich přípravě (a) a po 60 dnech expozice při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$ (b)	108

Tabulka 39 – Hodnocení lesku a vzhledu nátěrových filmů, realizovaných z alkalizovaných polymerních disperzí II. série, které byly stanovovány v rozmezí 30 dnů po jejich přípravě (a) a po 60 dnech expozice při teplotě 50 °C (b).....	109
Tabulka 40 – Hodnocení lesku a vzhledu nátěrových filmů, realizovaných z alkalizovaných polymerních disperzí III. série, které byly stanovovány v rozmezí 30 dnů po jejich přípravě (a) a po 60 dnech expozice při teplotě 50 °C (b).....	110
Tabulka 41 – Výsledky zobrazující odolnost latexových filmů vůči methylethylketonu pro jednotlivé disperze s různými variantami použitého síťování.....	111
Tabulka 42 – Hodnoty transmitance měřené při $\lambda = 500$ nm pro jednotlivé latexové filmy před expozicí ve vodě a po 2, 6 a 24 h působení vody	119
Tabulka 43 – Vyhodnocení latexových disperzí, které neobsahují iontové síťovadlo z hlediska odolnosti vůči uvedeným kapalinám	121
Tabulka 44 – Vyhodnocení latexových disperzí, které obsahují iontové síťování prostřednictvím externě zakomponovaného Zinplexu 15 z hlediska odolnosti vůči uvedeným kapalinám.....	123
Tabulka 45 – Vyhodnocení latexových disperzí, které obsahují iontové síťování prostřednictvím interně zakomponovaného nanostrukturního ZnO z hlediska odolnosti vůči uvedeným kapalinám	125
Tabulka 46 – Výsledné hodnoty kontaktního úhlu pro dané kapaliny, včetně vypočtených hodnot povrchové energie pro nátěry připravené z latexů bez obsahu ZnO, kdy měření probíhalo po 30 dnech zasychání filmů za laboratorní teploty při RH 53 %.....	128
Tabulka 47 – Výsledné hodnoty kontaktního úhlu pro dané kapaliny, včetně vypočtených hodnot povrchové energie pro nátěry připravené z latexů se Zinplexem 15, kdy měření probíhalo po 30 dnech zasychání filmů za laboratorní teploty při RH 53 %.....	128
Tabulka 48 – Výsledné hodnoty kontaktního úhlu pro dané kapaliny, včetně vypočtených hodnot povrchové energie pro nátěry připravené z latexů s obsahem nanostrukturního ZnO, kdy měření probíhalo po 30 dnech zasychání filmů za laboratorní teploty při RH 53 %.....	129

ÚVOD

Polymerní materiály jsou dnes již nedílnou součástí mnoha průmyslových odvětví, a tedy i našich životů. S jejich rozvojem, vznikem nových technologií a tím pádem i nových vlastností výsledných materiálů, jejich rozšíření a důležitost jen roste. Toto se samozřejmě týká i vodou ředitelných polymerních disperzí – latexů – které nacházejí primární uplatnění v oblasti nátěrových hmot [1] včetně speciálních aplikací jako jsou antimikrobiální nátěry v případě latexů se zabudovaným bioaktivními ionty [2]. Dále pak v oblasti lepidel, kde vynikají díky své schopnosti zasychat v důsledku odpařování vody, a tedy neznečišťují životní prostředí toxickými rozpouštědly [3] a existují i další aplikace, jako je například immunoassay – metoda podobná chromatografii na tenké vrstvě – která je využívána při odhalování drog [4] a dalšího využití v praxi jistě latexy se svým rozvojem naleznou.

Hledání ideálních hmot je nekonečný experiment už z důvodu toho, že požadavky na vlastnosti se dle výsledné aplikace liší. Cílem práce proto bylo připravit široké spektrum latexů pro využití jako ekologická pojiva vodou ředitelných nátěrových hmot a porovnat jejich vlastnosti s ohledem na jejich složení. Jednotlivé vzorky se lišily složením výchozích monomerů, využitým surfaktantem a přísadkou ZnO nebo komerčního přípravku Zinplex 15 pro dosažení iontového síťování. U výsledných latexů poté byla měřena jak jejich mechanická, tak chemická stabilita (např. vůči MEK), adheze a tvrdost nátěrového filmu, a mnoho dalších vlastností. Primárně byla, vzhledem k jejich očekávanému využití jako pojiva pro vodou ředitelné nátěrové hmoty, pozornost zaměřena na stabilitu a citlivost nátěrových filmů vůči vodě. Z výsledných vlastností jednotlivých nátěrových filmů byl studován vliv využití buďto konvenčního nebo nestandardního polymerizovatelného surfaktantu a taktéž různých druhů síťování na chování nátěrů. Byl porovnán efekt kovalentního intra-částicového, kovalentního inter-částicového a iontového inter-částicového, přičemž u iontového síťování byl zkoumán i vliv způsobu, jakým bylo tohoto zesíťování pomocí ZnO dosaženo – zda využitím běžného síťovadla pro karboxylátové polymery, či stabilním začleněním ZnO ve fázi syntézy latexu. Výsledkem je ucelený soubor vzorků a jejich vlastností, který může posloužit jako podklad pro další studii praktického využití úspěšnějších směsí.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Radikálová polymerace

Přestože se jedná o proces, který je poměrně starý a základ teorie radikálové polymerace byl položen již v 50. letech minulého století, je tato metoda dodnes jedním z nejstudovanějších dějů v oblasti polymerních technologií. Ne nadarmo, jelikož skoro 50 % světové výroby syntetických polymerů vzniká právě radikálovou polymerací. Ročně pak touto cestou vznikne více jak 100 miliard tun nových polymerů [5].

Principem metody je reakce volných radikálů s monomery obsahujícími dvojnou vazbu, nejčastěji vinylickou. Přítomnost nepárového elektronu ve volném radikálu umožňuje štěpení π vazby monomeru a navázání radikálu na monomer, jehož nejběžnějším tvarem je $\text{CH}_2=\text{CHR}$ nebo $\text{CH}_2=\text{CR}'$. Substituenty R a R' přitom zásadně ovlivňují výsledné vlastnosti polymeru i kinetické a termodynamické vlastnosti polymerizační reakce [5]. Tento krok je označován jako iniciace. Následujícím krokem je propagace, kdy se do rostoucího řetězce zapojují další monomerní jednotky a aktivní centrum v podobě nepárového elektronu se přesouvá na konec rostoucí molekuly. Při reakci monomeru s rostoucím řetězcem se labilní elektron dvojně π vazby mění na stabilní kovalentní σ vazbu. Tento krok se cyklicky opakuje, dokud není ukončen buďto terminací, nebo transferem, kdy terminací označujeme jev, při kterém je růst řetězce ukončen reakcí s jiným rostoucím řetězcem a transferem poté jev, kdy je radikál přenesen na jinou molekulu [6,7,8]. Tyto tři základní kroky, mezi kterými může být uplatňován rovněž transfer, pak vedou ke vzniku polymerních makromolekul, kterými se v této práci budeme nadále zabývat.

1.2. Iniciátory

Iniciátory pro radikálovou polymeraci mohou vznikat různými metodami, z nichž některé jsou vhodné pro praktickou komerční aplikaci a jiné vynikají v teoretické rovině primárního výzkumu. Běžné je pak rozdělení dle mechanismu iniciace do následujících skupin:

- *Fotoiniciátory* – látky, které vytváří volné radikály působením UV záření, nebo viditelného světla jsou příkladem, který nachází vhodné využití primárně v teoretické sféře. Jejich hlavní výhodou je dobrá říditelnost reakce – ta započne anebo se zastaví prakticky okamžitě v závislosti na zapnutí/vypnutí světelného zdroje [6,7,8]. Zároveň lze

pracovat při nižších reakčních teplotách a koncentrace vzniklých volných radikálů je přímo úměrná intenzitě světelného zdroje. Odtud zároveň pramení důvod, proč nejsou tyto iniciátory využívány průmyslově – složitost ozáření velkého objemu látky rovnoměrně. Příkladem fotoiniciátoru je benzoin [5,7,8].

- *Redoxní iniciátory* – tyto iniciátory se typicky vyznačují nízkou aktivační energií, a tudíž vyšší energetickou výhodností reakce. Redoxní iniciátory [8] jsou široce využívány i v průmyslových aplikacích, a to nejčastěji ve vodných prostředích, i když není výjimkou ani využití v organických rozpouštědlech. Zástupci tohoto typu jsou například železnaté soli, peroxidy vodíku a dalších prvků, sulfáty a thiosulfáty, nebo cheláty přechodných kovů – Mn(II), Co(II), Ce(IV) [5].
- *Termické iniciátory* – do této skupiny patří látky, které se štěpí za působení zvýšené teploty a hlavními zástupci těchto iniciátorů jsou azo- a peroxy- molekuly. Termické iniciátory se klasifikují podle poločasu rozpadu $\tau_{1/2}$, což je doba, za kterou se rozpadne $\frac{1}{2}$ molekul látky. Poločas rozpadu přímo závisí na teplotě, která se typicky pohybuje v rozsahu 20–120 °C a iniciátor je charakterizován teplotou, která odpovídá poločasu rozpadu 10 h. To odpovídá i tomu, že $\tau_{1/2}$ v řádu hodin je pro praktické využití ideální a podle toho nastavujeme i reakční podmínky [6]. Příkladem azoiniciátorů jsou 2,2'-azobis(isobutyronitril) (AIBN), nebo dimethyl 2,2'-azobis(isobutyrát). Příkladem peroxidických iniciátorů jsou pak diacylperoxidy, dialkylperoxidy, nebo hydroperoxidy [5,7].

1.3. Monomery

Ne všechny monomery jsou vhodné pro radikálovou polymeraci. Schopnost monomeru polymerovat závisí v první řadě na termodynamice a kinetice. Aby reakce vůbec mohla proběhnout, musí být rozdíl volné energie ΔG mezi monomerem a polymerem záporný. Pokud je splněna tato termodynamická podmínka, může sice reakce probíhat za širokého spektra reakčních podmínek, nicméně pro mnohé monomery jsou reakční podmínky, aby polymerizace probíhala rozumnou (prakticky využitelnou) rychlostí natolik striktní, že jsou tyto monomery pro praxi nevhodné [9].

Příkladem monomerů, které jsou pro radikálovou polymerizaci ideální je většina vinylických monomerů s vazbou C=C, nebo aldehydy a ketony s C=O vazbou. Komerčně běžně využívanými monomery jsou například styren, divinylbenzen, methakryláty, kyselina akrylová a methakrylová, tetrafluorethylen a mnohé další [8].

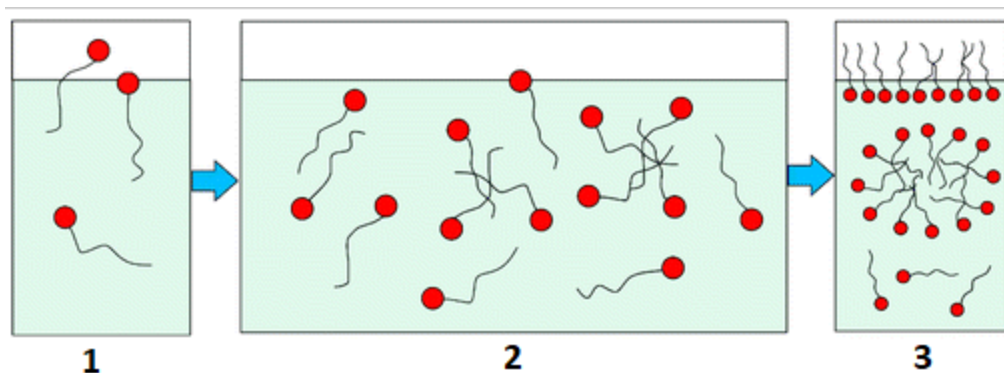
Některé z monomerů, u kterých k radikálové polymeraci nedochází jsou pak:

- Allylové monomery díky rezonančně stabilizovanému radikálu
- Propylen nebo α -olefiny díky polarizaci dvojné vazby
- Monomery se symetricky umístěnými substituenty jako 2,3-dimethylbuten [6].

1.4. Surfaktanty

Povrchově aktivní látky neboli tenzidy, emulgátory, resp. surfaktanty, jsou další klíčovou složkou mnoha polymeračních procesů. Obecně mají stabilizační schopnosti – např. zabraňují ve směsi flokulaci a nechtěné koalescenci, ale v případě emulzní polymerace jsou hlavně nezbytnou složkou pro samotnou iniciaci polymerační reakce, jelikož bez nich jsou použité monomery ve vodě nerozpustné. Surfaktanty v emulzích dvou nemísících se kapalin snižují mezifázové napětí. Tato vlastnost vyplývá ze struktury jejich molekul, které jsou vždy rozděleny na 2 funkční části – hydrofilní a hydrofobní.

Hydrofobní část je volena tak, aby na mezifázovém rozhraní voda-olej docházelo k silné adsorbci, nebo k jejímu rozpuštění v olejové fázi. Polární část molekuly je pak silně rozpouštěna ve vodném prostředí. Značná část surfaktantu se také koncentruje na mezifázovém rozhraní voda-vzduch, kde vytváří povrchový film [10]. Chování surfaktantu v rozpouštědle lze ilustrovat na Obrázku 1.



Obrázek 1 – Proces tvorby micel tvořených emulgačními jednotkami po dosažení jejich kritické micelární koncentrace [11]

Po přidání surfaktanu do směsi (1) začne surfaktant a) migrovat k fázovému rozhraní voda-vzduch, kde jeho hydrofobní části začnou vytvářet povrchový film, b) orientovaně se shlukovat do premicel, kdy se k sobě vzájemně hydrofobní části molekul surfaktantu přibližují, ale ještě nevytváří vlastní uzavřené olejové prostředí (2). Pokud je koncentrace surfaktantu dostatečně vysoká, je překročena tzv. kritická micelární koncentrace a v roztoku vzniká velké množství orientovaných shluků molekul surfaktantu (3). Ty pak vytvářejí uzavřené hydrofobní prostředí [11]. Typické hodnoty této koncentrace jsou cca. 0,08–0,3 hm. %. Při překročení této hranice micely dodávají roztoku klíčovou schopnost právě pro emulzní polymeraci. Tou je tzv. solubilizace, neboli schopnost ve vodě nerozpustné látky vstupovat do roztoku vody a tenzidu tak, že vzniklý roztok vykazuje termodynamickou stabilitu. Tato vlastnost vyplývá právě z možnosti micel uzavřít ve vodě nerozpustnou látku ve svém středu, který vytváří umělé olejové prostředí [6,10]. Typická struktura v praxi využívaných surfaktantů jsou blokové kopolymery formátu A-B, A-B-A bloků, nebo BA_n (případně AB_n) štěpů, kde A představuje polární část molekuly a B ukotvující hydrofobní část molekuly. Mezi průmyslově obecně nejpoužívanější surfaktanty patří Pluronic a Synperonic SE, které se skládají ze dvou poly-A bloků polyetylen oxidu (PEO) a jednoho poly-B bloku polypropylen oxidu (PPO) [10].

1.5. Mechanismus radikálové polymerace

Pro vznik makromolekulárních řetězců, ze kterých je složen výsledný polymerní materiál jsou zásadní následující 3 elementární kroky, které byly zmíněny již v předchozí kapitole a to iniciace, propagace a terminace.

1.5.1. Iniclace

Iniciační proces je prvním reakčním krokem řetězové polymerace. Jeho výsledkem je tvorba primárních radikálů, které zahajují polymerační proces. Kinetika, tedy efektivita této reakce je udávána tzv. efektivitou iniciátoru v rozmezí 0–1 [8]. Ta popisuje schopnost primárních radikálů difundovat rozpouštědlem, a tedy vstupovat do reakcí s monomery. Pokud není míra difúze vzniklých radikálů dostatečná, v okamžiku rozpadu iniciátoru jsou vzniklé radikály v dostatečné blízkosti a může docházet k jejich zániku rekombinací či disproporcionací.

Teoretická hodnota 0 značí, že žádný iniciační proces neprobíhá, teoretická hodnota 1 poté vyjadřuje, že každý generovaný radikál iniciuje polymeraci. Typická hodnota efektivit je 0,5–0,8 a jedná se o difúzní proces. Jeho míra tedy závisí jak na reaktivitě a velikosti molekul radikálů, tak na viskozitě rozpouštědla. Efektivita procesu tedy klesá i s tím, jak jsou monomery postupně konvertovány na polymerní makromolekuly, čímž viskozita prostředí roste. S tím narůstá i míra vzájemných reakcí radikálů, jejichž nežádoucí produkty pak mohou uvíznout i mezi výslednými makromolekulárními řetězci [5].

Efektivita iniciátoru může být dále ovlivněna dalšími vlastnostmi, např. symetrií molekul iniciátoru. Pokud jsou výrazně asymetrické, i jejich reaktivita vzhledem k monomerním jednotkám se může silně lišit [5].

1.5.2. Propagace

Pro vznik polymerní makromolekuly je nutné, aby propagační krok byl dostatečně rychlý tak, aby nebyl příliš brzy přerušen transferem či terminací, jejichž aktivační energie je nižší [7]. Tuto rychlost lze obecně vyjádřit vzorcem (1):

$$-\frac{d[M]}{dt} = \sum_i k_p^i [R_i][M] \quad (1)$$

kde k_p^i je propagační koeficient makroradikálu s délkou řetězce i , $[M]$ je koncentrace monomeru a $[R_i]$ je koncentrace makroradikálu [5].

Propagační koeficient je silně ovlivněn délkou vznikajícího řetězce a to tak, že v počátečních fázích je reakce výrazně rychlejší než v pozdějších fázích s dlouhými řetězci. Např. pro methylnmethakrylát (MMA) je propagace na svém počátku zhruba 16x rychlejší než propagace

dlouhých řetězců. S růstem řetězce a konverze monomerů se reakce postupně zpomaluje a při překročení hranice 80 % konverze se stává difúzně kontrolovanou. S klesáním reakční rychlosti je propagace postupně vytlačována transferem nebo terminací [5]. Dále platí, že hodnota propagačního koeficientu není příliš ovlivněna vlastnostmi rozpouštědla, je však silně závislá na koncentraci, a hlavně typu monomerů a propagujících radikálů. Pouze 1 z 10^9 reakcí je úspěšným propagačním krokem (při průměrné frekvenci kolizních reakcí 10^{12} s^{-1}), a je tedy zásadní, aby makroradikály existovaly dostatečně dlouho, přežily neefektivních 10^9 kolizí a měly tak možnost zpropagovat dříve, než u nich dojde k terminaci či transferu [5]. Příklady propagačního koeficientu pro některé monomery shrnuje Tabulka 1.

Tabulka 1 – Výsledné hodnoty propagačních koeficientů monomerních látek vhodných pro radikálovou polymeraci [5]

Monomer	k_p při 60 °C [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
Methylmethakrylát	833
Ethylmethakrylát	873
Butylmethakrylát	976
Methylakrylát	24000
Butylakrylát	33700
Styren	341
Vinylacetát	9460

Všimněme si řádových rozdílů mezi např. methakryláty a akryláty. Pro strukturně podobné látky dokonce platí, že k_p nabývá obdobných hodnot (viz např. různé methakryláty v tabulce). Dále platí skutečnost, že reaktivita monomerů a propagujících radikálů koreluje recipročně [5].

1.5.3. Terminace

Terminace je nejsložitější část radikálové polymerace a koeficient její rychlosti k_t , je z ostatních koeficientů nejhůře měřitelný, neboť je ovlivněn největším množstvím parametrů [5]. V základu rozlišujeme dva typy terminace – rekombinaci a disproporcionaci [8]. Rekombinace je

přímým spojením dvou rostoucích makroradikálů, kdy se spolu propojí kovalentní σ vazbou. O disproporcionaci pak mluvíme v situaci, kdy z jednoho rostoucího řetězce je na druhý přenesen vodíkový atom, čímž vzniknou dva řetězce již stabilní. Nicméně řetězec s nenasycenou koncovou skupinou může být dále reaktivní a vstupovat do kopolymeračních reakcí [6].

Obecně platí, že radikálová polymerace je ukončována kombinací obou zmíněných módů terminace. Která z možností převládá, je primárně určeno strukturou monomerů vstupujících do reakce. Terminační koeficient se tedy obecně skládá ze subkoeficientů ($k_t = k_{t,c} + k_{t,d}$) pro obě možnosti terminace [5,7]. Míra, s jakou se na terminační reakci podílí disproporcionace, je definována jako (2):

$$\delta = \frac{k_{t,d}}{k_{t,d} + k_{t,c}} \quad (2)$$

Hodnoty δ pro některé monomery shrnuje Tabulka 2.

Tabulka 2 – Hodnoty parametrů δ pro nejběžněji užívané monomerní jednotky v radikálové polymeraci v závislosti na teplotě [5]

Monomer	T [°C]	δ
methylmethakrylát	0	0,61
	60	0,73
	90	0,81
ethylmethakrylát	80	0,42
butylmethakrylát	80	0,54
styren	30	0,14
	60	0,1–0,2
	90	0,054

Jak již bylo zmíněno, kinetika terminační fáze radikálové polymerace závisí na mnoha parametrech a jednotlivé koeficienty není snadné určit. Například je z tabulky vidět, že ačkoliv

v některých případech (MMA) podíl disproportionace na terminaci s teplotou roste, v jiných (styren) je to spíše naopak. Obecně se má za to, že terminační koeficienty závisí na viskozitě prostředí, délce řetězců terminujících makroradikálů, teplotě, tlaku a stupni konverze [5].

1.5.4. Transfer

Růstové centrum může kromě reakcí, které byly popsány v předchozích krocích, reagovat i s molekulami rozpouštědla, iniciátoru, monomeru, či s polymerní molekulou tak, že aktivní centrum zaniká a radikál se přesune na jinou molekulu. Tento jev nazýváme transfer [6,7]. Původní rostoucí řetězec se tedy stabilizuje a dále neroste. Na základě reaktivity nově vzniklého radikálu mohou nastat 3 základní situace [5]:

- Nově vzniklý radikál je schopen reagovat s monomery stejně nebo lépe než původní aktivní centrum. V této situaci je iniciován růst nové polymerní molekuly a kinetická délka řetězce se nemění. Dochází však ke snížení polymeračního stupně, jelikož růst pokračuje na nové molekule.
- Reaktivita radikálu je nižší než u původního růstového radikálu. Tímto se reiniciační krok zpomalí, a tím se zpomalí i celková polymerační reakce. V tomto případě se jedná o retardaci polymerace a látky s tímto efektem nazýváme retardéry.
- Radikál není schopen iniciovat další reakci s monomery. Poté hovoříme o inhibici a takové látky nazýváme inhibitory.

Transfer je z tohoto důvodu často chtěný efekt a je využíván v průmyslu pro regulaci výsledné molekulové hmotnosti produktu. Pomocí transferu může být výsledná molekulová hmotnost záměrně snížena nebo zvýšena [6]. Obecně lze popsat míru transferu následující rovnicí (3):

$$-\frac{d[TX]}{dt} = k_{tr}[R^*][TX] \quad (3)$$

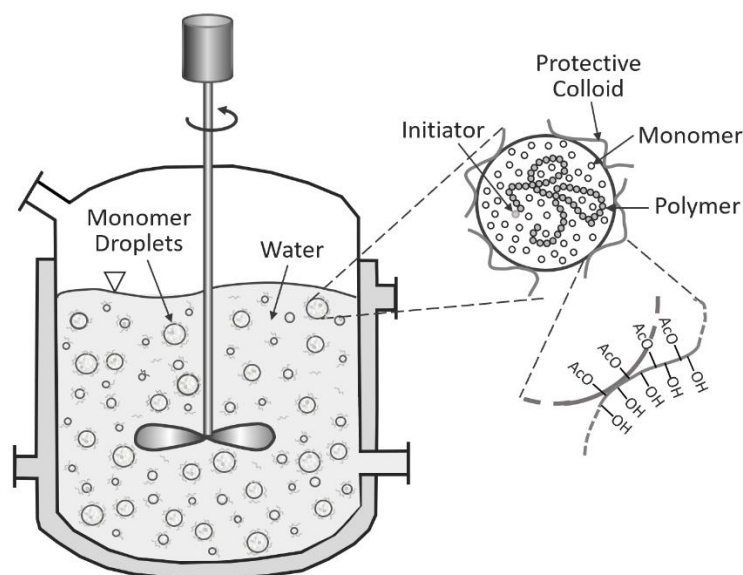
kde $[TX]$ je koncentrace přenosové složky, $[R^*]$ koncentrace volného radikálu. Člen k_{tr} je poté koeficientem rychlosti transferu. Tento je často porovnáván s koeficientem rychlosti propagace k_p a jejich poměr $C = \frac{k_{tr}}{k_p}$, se nazývá koeficient transferu. Platí, že pro $C \gg 1$ ovlivní transfer výsledný produkt tak, že jeho molekulová hmotnost je díky přenosu zvýšena a pro $C \ll 1$ naopak snížena. Pro $C \sim 1$ transfer molekulovou hmotnost produktu prakticky neovlivňuje [6].

1.6. Typy radikálové polymerace

Vzhledem k faktu, že předmětem této diplomové práce jsou materiály připravené heterogenní radikálovou kopolymerací, bude v této kapitole uveden stručný přehled přístupů k heterogenní polymeraci. Heterogenní radikálová polymerace se od homogenní liší tím, že od určité délky rostoucího řetězce se oligomer sráží a není dále rozpustný ve vlastních monomerech nebo v reakčním médiu [6]. V průmyslu se využívají primárně následující typy:

1.6.1. Suspenzní polymerace

Suspenzní polymeraci nazýváme metodu, kdy kapky monomeru (případně směsi monomerů) mechanicky rozptylujeme v rozpouštědle (typicky ve vodě). Polymer poté vzniká růstem uvnitř těchto kapek. Vzhledem k povaze procesu, se někdy tato metoda nazývá korálková, nebo granulární polymerizace [12,13]. Schéma reaktoru lze vidět na Obrázku 2.



Obrázek 2 – Reaktor pro suspenzní polymerizaci [14]

Typickými iniciátory jsou peroxidy, např. benzoyl, t-butyl, nebo diacetyl peroxid. Velikost výsledných polymerních částic se pohybuje od desetin do jednotek milimetrů [6,15]. Touto metodou je připravováno mnoho komerčně využitelných polymerů jako jsou např. polyvinylchlorid, polymethylmethakrylát, nebo polystyren v mnoha jeho variantách (klasický,

expandovaný, houževnatý), které jsou využívány ve stavebnictví jako izolanty, nebo pro balení křehkých objektů v obalovém průmyslu [13,15,16].

1.6.2. Inverzní mikroemulzní polymerace

Tímto typem lze polymerovat monomery rozpustné ve vodě. Jejich vodný roztok s vysokým podílem surfaktantů je dispergován v organickém rozpouštědle. Polymerace poté probíhá ve vodných částech, které vytváří hydrofilní nanočástice velikosti 10–100 nm. Výsledkem jsou uniformní polymerní nanočástice [17]. Jako iniciátory se používají např. AIBN, nebo dibenzoyl peroxid [18] a produktem této metody je např. polyvinylpyrrolidon, nebo akrylamid [17,19].

1.6.3. Precipitační polymerace

Tento způsob polymerace má zprvu vlastnosti homogenního systému, kdy monomery i iniciátor jsou v rozpouštědle zcela rozpustné. Po zahájení iniciace je však vznikající polymer nerozpustný a sráží se. U tohoto způsobu polymerace je zásadní využití síťovacích činidel [13]. Výsledkem této metody jsou často velikostně polydisperzní částice polymeru. Jejich velikost a tvar lze ovlivnit zejména koncentrací primárních monomerů a síťovadla. Vznikající polymerní částice mají velikost v řádu jednotek až desítek mikrometrů. Příkladem polymeru vyrobeného touto metodou je kopolymer polymethakrylové kyseliny roubované polyethylenglykolem, který je využíván jako excelentní nosič proteinů v léčivech [20].

1.6.4. Disperzní polymerace

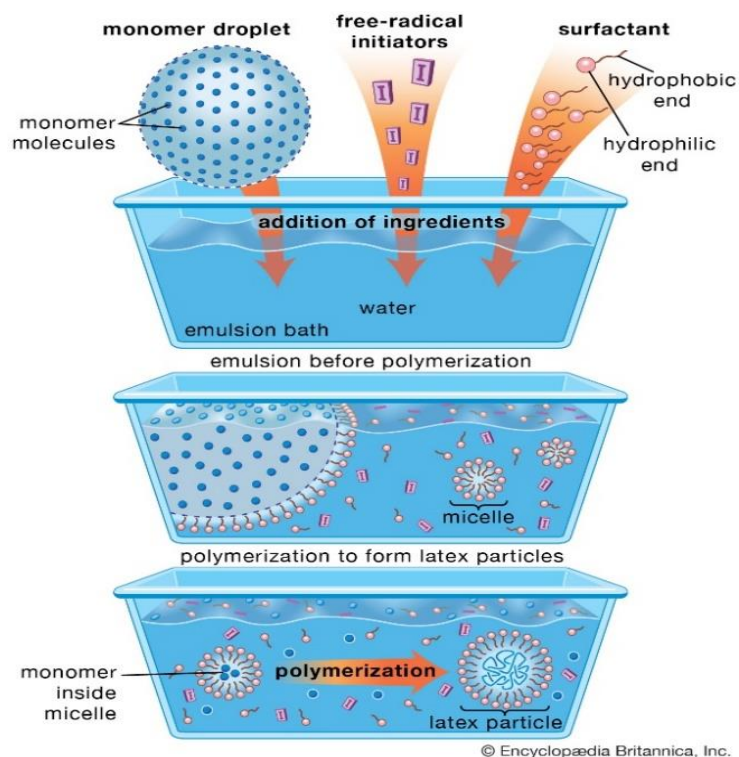
Technologicky obdobně k precipitační polymeraci, je u disperzní polymerace reakční médium dobrým rozpouštědlem pro monomery i iniciátor, vznikající polymer je však v médiu nerozpustný. Rozdílem je, že u disperzní polymerace je do reakční směsi navíc přidáván stabilizátor, což má za důsledek nižší stupeň heterogenity směsi, a tedy i vznikajících polymerních částic [17,21]. Vzniklé polymerní částice mají velikost v řádu jednotek mikrometrů a příkladem polymeru vyrobeného touto metodou je polyhydroxyethylmethakrylát, což je polymer, který se opět ukazuje jako vhodný nosič léčiv [21].

Dalším typem je klasická emulzní polymerace. Tato polymerační technika byla využita v této práci pro syntézu modelových polymerních disperzí (latexů). Proto jí bude věnována následující samostatná kapitola.

1.7. Emulzní polymerace

1.7.1. Klasická emulzní polymerace

Tato technika je v průmyslu široce rozšířena. Je zdrojem latexů a běžně využívaným způsobem polymerizace monomerů jako jsou styren, vinyl acetát, vinyl chlorid, akrylamidy, akryláty či methakryláty. Heterogenní systém zde představují rozptýlené polymerní částice ve spjitém vodném prostředí. Typický monomer pro emulzní polymeraci je ve vodě nerozpustný (styren, butadien), i když lze polymerovat i monomery s částečnou (MMA), nebo i úplnou rozpustností (kyselina akrylová nebo methakrylová) [6,22]. Typický iniciátor je ve vodě dobře rozpustný. Využívají se např. peroxidisíran amonný, nebo persulfáty. Pro emulzní polymeraci je pak zásadní přítomnost emulgačního prostředku, který díky své struktuře umožňuje převést organické molekuly do kontinuálního systému, a to snížením povrchového napětí mezi vodou a organickou látkou [6]. Výsledkem polymerace je vznik sférických latexových částic o průměrné velikosti 10 až 1000 nm, přičemž každá částice může obsahovat od 1 až po 10 000 makromolekul složených z cca. 100 zabudovaných monomerních jednotek [23]. Postup procesu emulzní polymerace ilustruje Obrázek 3.



Obrázek 3 – Schéma emulzní polymerace [24]

Základní model rozděluje emulzní polymeraci do 3 fází.

- Fáze I:* Do vodného prostředí jsou nejprve předloženy monomery a surfaktanty (emulgátory). Surfaktanty ve vodném prostředí obklopují molekuly monomerů a elektrostaticky stabilizují emulzi. Zbylé molekuly surfaktantu se poté shlukují do tzv. micel, kdy jsou k sobě navázány hydrofobními konci a vytváří tak své vlastní vodoodpudivé prostředí, do kterého jsou schopny přijímat molekuly monomerů. Většina monomerů je v této fázi lokalizována ve větších kapkách (viz Obrázek 3), menší část pak v micelách a ve vodném prostředí. Polymerace započne po přidání iniciátoru, který se zpravidla tepelně štěpí na radikál, který má schopnost vázat na sebe monomery z vodné fáze. Tento polymerující radikál se nazývá z-mer a je schopen buďto asociovat s volně rozptýlenými molekulami surfaktantu, nebo migrovat do již existujících micel. Tento radikál se pak stává základem vznikajícího polymeru [22]. Během této fáze je udržována dynamická rovnováha: monomer je ve vodném prostředí průběžně doplňován ze „zásobníku“, kterým jsou kapky monomeru chráněné surfaktantem. Iniciátor zároveň vytváří zárodky nových částic, dokud je koncentrace monomeru ve vodném prostředí dostatečně vysoká. Konečně k udržení dynamické rovnováhy přispívá, že surfaktant je do

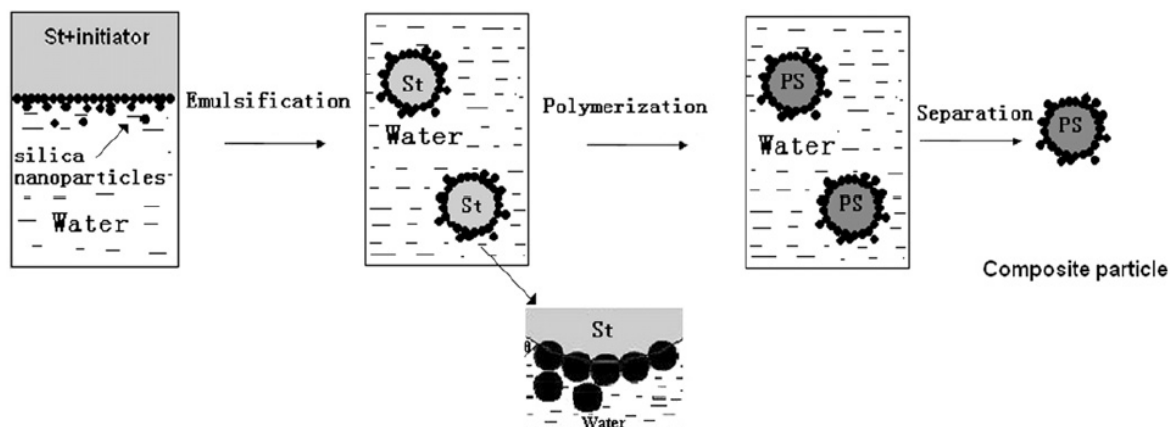
rostoucích polymer-monomerních částic (původně micel) doplňován z těch micel, kde polymerace nebyla zahájena [6].

- *Fáze II:* Tato fáze započne ve chvíli, kdy buďto všechen surfaktant byl absorbován, nebo veškerý iniciátor zreagoval s volnými monomery. Nové rostoucí polymer-monomerní částice tak již nevznikají a pouze jsou propagací monomeru prodlužovány polymerní řetězce již existujících aktivních center. Kapky monomeru ve směsi nadále slouží jako zásobník, ze kterého se monomer do rostoucích řetězců postupně přesouvá, dokud kapky nejsou vyčerpány (viz *fáze III.*) [22]. Micelární iniciace polymerace typicky zaniká při konverzi monomeru na polymer v řádu 13–20 % [6].
- *Fáze III:* Jak je postupně monomer z kapek spotřebován, nastupuje finální fáze. Zde již reagují pouze aktivní polymerní částice se zbytkovým monomerem, který ještě nebyl navázán. Jak koncentrace monomeru klesá, snižuje se i reakční rychlost [22]. Tato fáze nastává při konverzi monomeru cca. 60 % [6]. S rostoucí koncentrací polymeru dochází ve vyšší míře k větvení a síťování polymeru. Celková polymerační reakce končí ve chvíli, kdy jsou buďto spotřebovány veškeré zbývající monomery, nebo když je růst ukončen rekombinací, či disproporcionací. Výsledné polymerní částičky mají velikost v řádu nm a pohybuje se mezi velikostí původních micel a kapek monomeru [22].

1.7.2. Pickeringova emulzní polymerace

Další z emulzních polymerací je metoda založená na pickeringových emulzích. Obecně se jedná o emulze, kde je koloidní stabilita směsi zajištěna adsorbci pevných částic na fázovém rozhraní [25]. V případě latexů se pak jedná o rozhraní polymerních částic a rozpouštědla. Stabilizátory, tvořené pevnými částicemi (často v nanorozměrech), nahrazují u emulzní polymerace využívané surfaktanty a chrání polymerní částice před flokulací a koagulací. V praxi jsou jako pickeringovy stabilizátory využívány například křemičité či hlinité nanosoly [26].

Výhodou latexů připravených touto metodou je absence povrchově aktivních látek, což vede typicky k nižší ekologické zátěži výsledného produktu. To je samozřejmě žádoucí obzvlášť v oblastech, které mají co do činění se živými organismy, jako jsou farmacie nebo potravinářství [27]. Schématický průběh procesu je znázorněn na Obrázku 4, kde je zřejmé, že křemičité nanočástice nahrazují roli surfaktantu.



Obrázek 4 – Výroba polystyrenu s nanočásticemi SiO₂ jako pickeringovým stabilizátorem [28]

1.7.3. Miniemulzní polymerace

Tento způsob polymerace je na první pohled mechanismem podobným klasické emulzní polymeraci, avšak s několika zásadními rozdíly. Směs je připravena tak, aby došlo k formaci velmi malých monomerních kapek (0,01–0,5 μm). K tomu je nutné nejen zvolit správné složení směsi, ale typicky je třeba využít laboratorní techniky např. ultrazvuku nebo homogenizátoru [30]. Díky tomu, že na rozdíl od klasické emulzní polymerace, jsou monomerní kapky výrazně menší, je naopak řádově větší jejich povrch. To má za následek, že většina surfaktantu je adsorbována na povrchu monomerních kapek, a tedy pouze minimální množství surfaktantu je rozptýleno volně v prostředí rozpouštědla. Obecně tedy nedochází k tvorbě micel ani ke stabilizaci částic, které by se začaly formovat ve vodné fázi. Nukleace tak probíhá primárně migrací radikálů do stabilizovaných monomerních kapek. Oproti klasické emulzní polymeraci tak v podstatě neexistuje II. fáze a polymerační proces přechází rovnou z I. do III. fáze [29,30].

1.7.4. Surfaktanty pro emulzní polymeraci

Jak již bylo zmíněno, surfaktanty v emulzní polymerizaci hrají klíčovou roli, jelikož umožňují solubilizaci, tedy vytváření roztoků ve vodě jinak nerozpustným látkám. Zároveň také chrání před stabilizací počáteční emulze a nukleací částic, a naopak pomáhají stabilizovat finální latex [31]. Kromě standardních surfaktantů, které plní pouze tuto roli, jsou v současnosti studovány a využívány surfaktanty polymerizovatelné, tzv. surfmery, které kromě úlohy surfaktantu plní

i roli kopolymeru ve výsledném produktu [32]. Výsledný polymer, při využití surfmeru může vykazovat obdobné vlastnosti jako polymer při využití surfaktantu klasického, ale typicky podobu výsledného polymeru i výrazně mění, jako např. u MMA, kde využití surfmeru při přípravě polymeru vede k výrazně větším výsledným částicím [33] nebo u styrenu, kde využití surfmeru vede k latexům s vysokým povrchovým napětím [31]. Další výhoda polymerizovatelných surfaktantů oproti klasickým vyplývá právě z jejich vazby ve výsledné směsi. Jelikož běžné surfaktanty jsou během emulzní polymerizace pouze adsorbovány na povrchu částic, může za určitých podmínek docházet k jejich desorpci, a tedy snížení stability. Toto může nastat například v důsledku mechanických deformací, nebo mražení. Výsledkem je poté flokulace částic a vznik nežádoucího koagulátu. Polymerizovatelné surfaktanty, které jsou ve výsledné směsi kovalentně navázány tuto nestabilitu eliminují [34]. V případě využití latexů jako filmtvorných látek, pak u klasických surfaktantů může opět v důsledku méně stabilní vazby docházet k migraci surfaktantu k povrchu filmu a tím k defektům adheze a zhoršovat výsledné vlastnosti nátěru [34]. Příkladem nepolymerizovatelného surfaktantu je Disponil FES 993 a další surfaktanty z řady Disponil na základě mastných ethersulfátů, nebo alkyl sulfátů [35]. Mezi polymerizovatelné pak patří Hitenol AR, nebo alkyl allyl sulfosukcinát sodný [34].

1.8. Síťování

Vodou ředitelné nátěrové hmoty jsou v současnosti stále populárnější. Mimo jiné z důvodů, kdy kvůli ochraně životního prostředí byly zavedeny předpisy omezující těkavé sloučeniny a emise související s rozpouštědly. Nicméně nátěry na bázi běžných latexů mají, jakožto termoplasty, neuspokojivou chemickou stabilitu, odolnost vůči poškrábání a poškození povrchu, tvrdost a mechanickou odolnost obecně. To pak samozřejmě negativně ovlivňuje možnosti jejich uplatnění v praxi. Problém však lze vyřešit zavedením síťování, díky kterému se z latexů stávají reaktoplasty, a které všechny tyto vlastnosti výrazně vylepšuje [36].

Přidáním síťovacího činidla, v závislosti na jeho typu a koncentraci, získáváme u výsledného latexového produktu různý stupeň zesíťování, který ovlivňuje jeho vlastnosti.

- *Velikost částic* – tato veličina je silně ovlivněna mezifázovým napětím mezi vodnou a organickou fází systému, přičemž hydrofilní síťovadla vykazují větší afinitu k vodné fázi a umožňují tak menší velikost polymerních částic než u síťovadel hydrofobních [37].

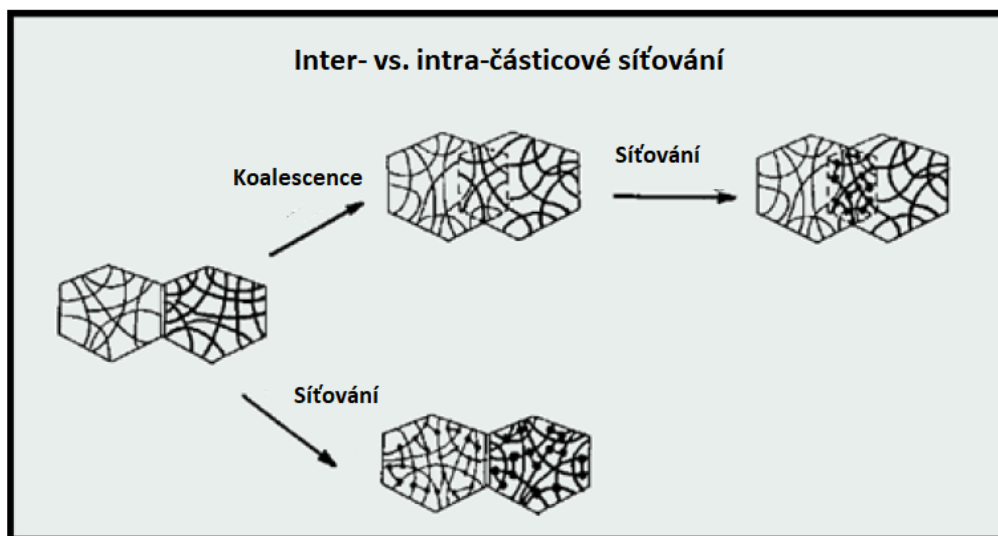
- *Tepelné/termické vlastnosti* – tyto vlastnosti jsou ovlivněny jak typem, tak koncentrací síťovadla. Polymery obsahující aromatická síťovadla vykazují lepší teplotní stabilitu než při použití alifatických činidel. Dále bylo zjištěno, že při použití rigidních hydrofobních síťovadel je u výsledného polymeru teplota degradace i teplota skelného přechodu vyšší než při použití flexibilních hydrofilních činidel. Na druhou stranu u hydrofilních síťovadel dochází ke zlepšení teplotních vlastností již při nižších koncentracích síťovadla [37].
- *Povrch* – obecně platí, že s vyšším stupněm zesíťení roste i povrch výsledného polymeru. U hydrofilních síťovadel je tento efekt slabší, u hydrofobních pak silnější [37].
- *Pórovitost a velikost pórů* – se stupněm zesíťení roste pórovitost latexového filmu, ale velikost pórů klesá [37].
- *Botnavost* – schopnost polymeru nasávat rozpouštědlo závisí na jeho stupni zesíťení, povrchu a pórovitosti. Zatímco větší povrch a pórovitost botnavost zvyšují, s růstem stupně zesíťení se zároveň zkracují polymerní řetězce mezi síťujícími uzly, což vede k nižší prostorové roztažnosti polymeru, a tedy i botnavosti [37].

Běžně rozlišujeme 2 základní metody síťování:

- *Prekoalescenční (intra-částicové) síťování*: Toto síťování, jak název vypovídá, probíhá uvnitř jednotlivých latexových částic a to dříve, než dojde ke koalescenci. Příkladem jsou latexy připravené emulzní polymerací mono-akrylátů, mono-methakrylátů, nebo styrenu v kombinaci s polyfunkčními monomery typu di-methakrylátů nebo divinylbenzenu [38]. Nevýhodou tohoto druhu síťování je, že produktem jsou typicky rigidní latexy, které jsou náchylné na poškození mechanickou deformací [39].
- *Postkoalescenční (inter-částicové) síťování*: V tomto případě se jedná o latexy s funkčními skupinami, které jsou síťovány během zasychání filmu za pomoci síťovadla, které je do směsi přidáno, ale není s latexem kopolymerováno [38]. Příkladem je tzv. keto-hydrazidové samosíťování mezi karbonylovými skupinami diaceton akrylamidu jako monomeru a hydrazidovými skupinami dihydrazidu kyseliny adipové jako síťovadla, které bylo využito i v praktické části této diplomové práce. Přidáním vodorozpustného dihydrazidu kyseliny adipové do latexu získáme jednosložkovou nátěrovou hmotu, která

je stabilní a lze ji dlouhodobě skladovat, na druhé straně při pokojové teplotě snadno zasychá do zesítného filmu [39].

Na Obrázku 5 je ilustrován rozdíl mezi zmíněnými typy síťování a je popsána nevýhoda prekoalescenčního síťování (spodní cesta), kdy při zesítnění latexu v rámci polymerní latexové částice bez provázání se sousedními částicemi vznikají na sebe nenávané rigidní jednotky, na jejichž vzájemném rozhraní je poté výsledný materiál náchylný k mechanickému poškození [39].



Obrázek 5 – Postkoalescenční vs. prekoalescenční síťování [39]

Speciálním případem je pak iontové síťování, kdy dochází k dalšímu zesítnění polymerních řetězců za pomoci iontových vazeb. Tohoto typu síťování bylo využito při praktickém provedení této diplomové práce přidávkem iontů Zn^{2+} . V praxi se toto síťování uplatňuje při výrobě nátěrů budov, či místností, které jsou schopny plnit svou funkci v širokém pásmu relativní vlhkosti prostředí [40]. Jinou oblastí využití tohoto síťování z praxe je u iontovýměnných membrán. Membrány, jejichž základem je poly(etherether keton) vykazují výbornou protonovou vodivost, ale při zvýšených teplotách neúměrně botnají. Přidáním Ba^{2+} iontů se botnání membrány sníží na polovinu a taktéž je u dále vylepšena její teplotní a mechanická stabilita [41].

Dalším příkladem, kdy iontové síťování pomáhá snížit botnavost výsledného polymeru a zvýšit jeho mechanickou stabilitu jsou experimenty, kdy byl zkoumán vliv různých koncentrací Na^+ , Ca^{2+} a Al^{3+} iontů na vlastnosti kopolymeru sodného akrylátu a akrylamidu. Přítomnost Ca^{2+}

a Al^{3+} iontů ve výsledném hydrogelu zlepšovalo zmíněné vlastnosti a u Al^{3+} vedlo iontové síťování až ke vzniku mechanicky pevné bariéry na povrchu polymeru [42].

Iontové síťování může výsledným materiálům poskytovat i další vlastnosti kromě zesílení struktury, jak bylo popsáno v případech výše. Bylo například ukázáno, že z polyisopropenu při obohacení o karboxylové skupiny, z nichž některé byly neutralizovány Na^+ ionty, vzniká elastomer s dynamickým iontovým zesílením. Tento materiál mění své vlastnosti v závislosti na rychlosti deformace – může být buďto silně elastický, nebo naopak viskoelastický. Navíc vykazuje autonomní self-healing. Tyto vlastnosti jsou způsobeny tím, že přimíchání iontových skupin do hydrofobního polymeru vytváří iontové shluky, mezi kterými poté karboxylové skupiny mohou za pokojové teploty volně přecházet, pokud jsou v dostatečné blízkosti. Vnitřní struktura materiálu se tedy může dle potřeby přeskupovat, a tím uvolňovat více namáhané části materiálu, což ústí v jeho lepší elasticitu a odolnost [43]. Nutno podotknout, že toto není univerzální vlastnost a například pro komerčně běžně využívanou poly(ethylen-co-methakrylovou kyselinu) obdobný postup vede ke křehkému materiálu, který tyto vlastnosti nevykazuje [44].

Nutno podotknout, že tyto typy síťování nejsou vzájemně vylučné a ve výsledném materiálu mohou být zahrnuty všechny jejich kombinace. Příkladem je publikovaný experiment, kde byly srovnány vlastnosti latexů nezesíťovaných, latexů pouze s intra-částicovým síťováním, pouze s inter-částicovým síťováním a konečně latexů, kde bylo intra a inter-částicové síťování kombinováno. Ukázalo se například, že právě poslední varianta, tedy kombinace zesílení, poskytuje nátěrové filmy nejodolnější vůči zblednutí [39].

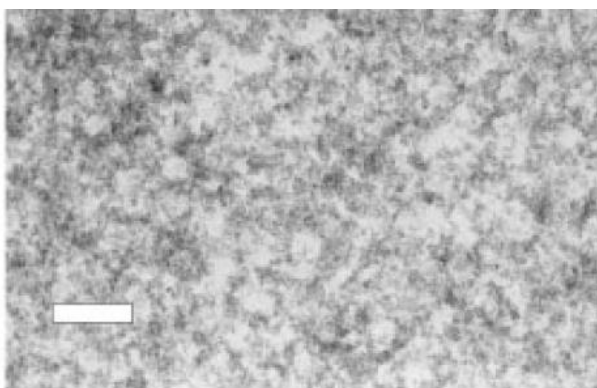
1.9. Nanostrukturní oxid zinečnatý

Pevné materiály skládající se z více fází, kde alespoň jedna z nich má některou z dimenzí menší než 100 nm se nazývají nanokompozity. Tyto materiály nejen kombinují vlastnosti jednotlivých částí, které materiál tvoří (např. latexy a anorganické částice), ale často získávají vlastnosti nové. Přidáním nanočástic do syntetického latexu získáme materiál, který se od těch konvenčních latexových produktů ve svých parametrech výrazně liší [45].

Nanokrystalický oxid zinečnatý je jedním z více studovaných materiálů pro polymerní nanokompozity. Mezi jeho výhody patří antibakteriální a baktericidní účinky nebo dobrá

schopnost absorpce ultrafialového a infračerveného záření vyplývající z jeho vysoké elektronové mobility. Důležitá pro praktické využití je i jeho nízká cena, neboť lze velmi čisté nanočástice ZnO připravit i při nízkých teplotách technologicky relativně snadno [46].

Jedním z příkladů praktického využití polymer-ZnO nanokompozitního materiálu jsou solární panely. Čistě organické solární panely mají oproti klasickým křemičitým solárním panelům dvě hlavní výhody: nízkou cenu polymerních materiálů danou jejich snadnou dostupností a výrazně jednodušší proces výroby organického solárního panelu oproti panelu klasickému. Tyto výhody jsou ovšem vykoupeny jejich efektivitou, která je oproti křemičitým panelům výrazně nižší. Nanokompozitní polymer-ZnO solární panely dokáží při relativním zachování výhod organických materiálů v podstatě eliminovat jejich nevýhodu – efektivita konverze fotonů na elektřinu dosahuje až 40 % [46]. Na následujícím Obrázku 6 vidíme strukturu nanokompozitu, kde tmavé oblasti jsou domény bohaté na ZnO a světlé na polymer:



Obrázek 6 – TEM snímek struktury polymer-ZnO nanokompozitu (bílý obdélník ~ 200 nm) [46]

Dalším příkladem je využití v potravinářském průmyslu. Výhodou oproti konvenčním organickým materiálům je díky iontovému síťování v polymerech se zabudovaným ZnO i jejich zvýšená mechanická a termální stabilita, na které jsou při zpracování a transportu potravin kladeny zvýšené nároky [47]. Neméně důležité jsou pro potravinářský průmysl také antibakteriální vlastnosti ZnO. Při agarových difúzních testech i při testech přímým kontaktem se ukázal pozitivní efekt zabraňující množení Gram-negativních (např. *E. coli*) i Gram-positivních (např. *B. subtilis*) bakterií u širokého spektra materiálů se zabudovaným ZnO. Efekt byl zkoumán např. u nízkohustotního polyethylenu, polypropylenu a polyuretanu, ale také například u papíru a v závislosti na struktuře (velikosti a tvaru) nanočástic ZnO se pozitivní efekt zabraňující růstu kolonií projevil v různé míře u velkého množství zdraví ohrožujících bakterií.

Na druhou stranu je nutné zmínit, že vzhledem k nanoskopickým rozměrům částic ZnO může docházet k negativním zdravotním účinkům při jejich uvolnění z obalového materiálu do potravin. Nanočástice mohou díky své velikosti v těle relativně volně putovat a akumulovat se ve vnitřních orgánech [47].

Dá se tedy očekávat, že budoucnost praktických aplikací polymer-ZnO nanokompozitních materiálů bude jistě bohatá a bude předmětem mnoha dalších studií. Zatímco na jedné straně máme negativní následky rozšíření nanočástic v životním prostředí a důsledky dlouhodobé akumulace v organismu, které jsou obzvláště pro lidské zdraví dosud víceméně neznámé, na straně druhé získáváme materiály, které svými praktickými vlastnostmi konvenční materiály v lecčems předčí a stanou se tak jistě součástí našich životů ve stále větší míře.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Přehled chemikálií použitých při syntéze latexových materiálů

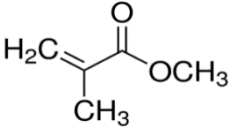
Pro přípravu vodných polymerních disperzí (tzv. latexů) emulzní polymerací byly použity monomery, destilovaná voda, dva typy surfaktantů a iniciátor. Jako monomery sloužily při syntéze polymerního materiálu následující nízkomolekulární látky: methylmetakrylát (MMA), *n*-butylakrylát (BA), kyselina methakrylová (KMA), 2,2,2-trifluoretylmethakrylát (TFEMA), allylmethakrylát (AMA) a diacetonakrylamid (DAAM).

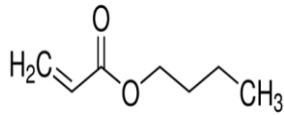
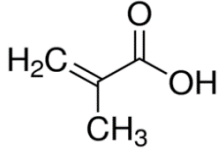
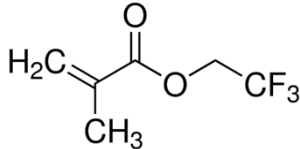
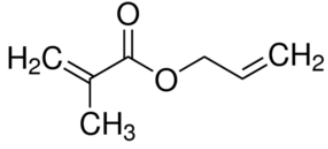
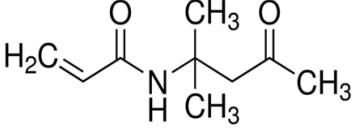
U samosíťujících polymerních disperzí, které obsahovaly při přípravě monomerní látku DAAM, bylo navíc nutné do připraveného latexu doplnit síťující činidlo ve formě dihydrazidu kyseliny adipové. Při syntéze byly dále použity dva typy emulgačních prostředků, a to nepolymerizovatelný surfaktant Disponil FES 993 a polymerizovatelný surfaktant Hitenol AR 10. Iniciační složku systému tvořil vodorozpustný peroxodisíran amonný, který umožnil zahájení polymerační reakce. Do polymerních disperzí byl dále zakomponován oxid zinečnatý, a to jak ve formě komerčního roztoku Zinplex 15, tak ve formě práškového oxidu zinečnatého.

2.1.1. Vlastnosti a charakterizace monomerních látek

Monomery patří mezi výchozí látky, díky kterým je možné vytvořit makromolekulární řetězce polymeru. Aby mohlo dojít k polymeraci, tak je zapotřebí, aby výchozí monomer obsahoval nejen reaktivní skupiny, ale také tvořil minimálně dvě kovalentní vazby se sousedními skupinami dalších monomerních látek. V následující Tabulce 3, ve které jsou uvedeny strukturální vzorce výchozích látek, je vidět splnění podmínek o vícefunkčnosti monomerů.

Tabulka 3 – Použité monomery

Název výchozí látky	Zkratka monomeru	Název monomeru dle IUPAC	Chemický vzorec
Methylmethakrylát	MMA	Methyl 2-methylprop-2-enoát	

n-Butylakrylát	BA	Butylprop-2-enoát	
Kyselina methakrylová	KMA	2-Methylprop-2-enová kyselina	
2,2,2-Trifluorethylmethakrylát	TFEMA	2,2,2-Trifluorethyl-2-methylprop-2-enoát	
Allylmethakrylát	AMA	Prop-2-enyl-2-methylprop-2-enoát	
Diacetonakrylamid	DAAM	N-(2-methyl-4-oxopentan-2-yl)prop-2-enamid	

K popisu základních vlastností monomerů, mezi které patří například molekulová hmotnost, bod varu, bod tání, ale také registrační číslo pro identifikaci, slouží následující Tabulka 4. V Tabulce 4 jsou dále zaneseni výrobci dodávaných vstupních surovin.

Tabulka 4 – Základní vlastnosti použitých monomerů

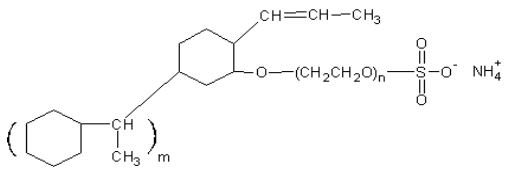
Název výchozí látky	M [g/mol]	t_v [°C]	t_t [°C]	CAS číslo	Výrobce
MMA	100,12	100,5	-48	80-62-6	Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)

BA	128,17	147–148	-64,6	141-32-2	Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)
KMA	86,09	163	16,11	79-41-4	Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)
TFEMA	168,11	59	-46,6	352-87-4	Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)
AMA	126,15	59–61	-65	96-05-9	Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)
DAAM	169,22	120	57-58	2873-97-4	Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)

2.1.2. Vlastnosti a charakterizace surfaktantů

Surfaktanty tvoří klíčovou součást emulzní polymerace. Patří mezi povrchově aktivní látky, které snižují mezifázové napětí na styku dvou kapalin. V našem případě pak díky snížení povrchového napětí mezi vodou a monomery mohlo dojít k reakčním pochodům za vzniku koloidní polymerní disperze. V uvedené Tabulce 5 jsou obsaženy základní informace o použitých surfaktantech.

Tabulka 5 – Základní vlastnosti použitých surfaktantů

Charakterizace	Disponil FES 993	Hitenol AR 10
Typ emulgátoru	nepolymerizovatelný anionaktivní surfaktant	polymerizovatelný anionaktivní surfaktant
Složení tenzidu	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^- \text{Na}^+$	
pH	7,0–8,5	7,5
Barva	bezbarvý až nažloutlý	jantarová
Skupenství	Kapalina	viskozí kapalina

Výrobce	BASF Inc. (Kanada)	Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. (Japonsko)
----------------	--------------------	--

2.1.3. Vlastnosti a charakterizace ostatních výchozích látek

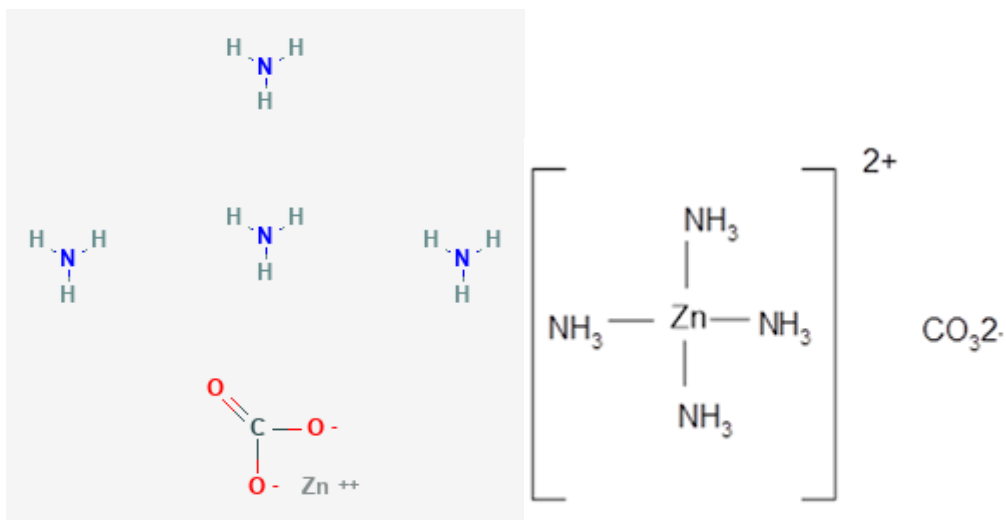
Pro umožnění vzniku iontového síťování emulzních kopolymerů byl v latexech obsažen oxid zinečnatý. Nanostrukturní oxid zinečnatý ve formě prášku byl do latexů zabudován interním způsobem, tedy při syntéze koloidní polymerní disperze. Naproti tomu oxid zinečnatý ve formě komerčního produktu Zinplex 15 byl do latexů zaveden až po dokončení výroby samotného polymeru.

Nanostrukturní oxid zinečnatý (ZnO)

- *Čistota látky:* 99 %
- *Velikost jednotlivých částic:* < 100 nm
- *CAS číslo:* 1314-13-2
- *výrobce:* Alfa Aesar (USA)

Zinplex 15

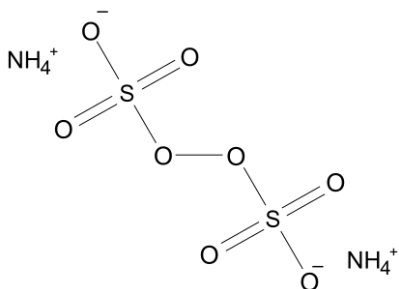
- Vodný roztok anorganických solí umožňujících síťování polymerů obsahujících volné karboxylové skupiny
- Hlavní komponenty – Zinek (2+), tetraamin, (T-4), uhličitan (1:1)
- *pH:* 10,5
- *Vzhled:* bezbarvá kapalina
- *Výrobce:* Munzing – Ultra Additives LLC (USA)



Obrázek 7 – Strukturální vzorec vodné substance Zinplexu 15 tvořený komplexem amonného zinku

Peroxodisíran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

- Iniciační činidlo polymerní reakce
- Molekulová hmotnost: $M = 228,20 \text{ g/mol}$
- CAS číslo: 7727-54-0
- Čistota (obsah aktivní složky): 99,9 %
- Výrobce: Lach-Ner s.r.o. (ČR)

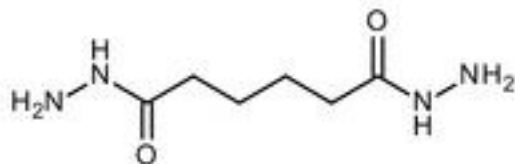


Obrázek 8 – Strukturální vzorec $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

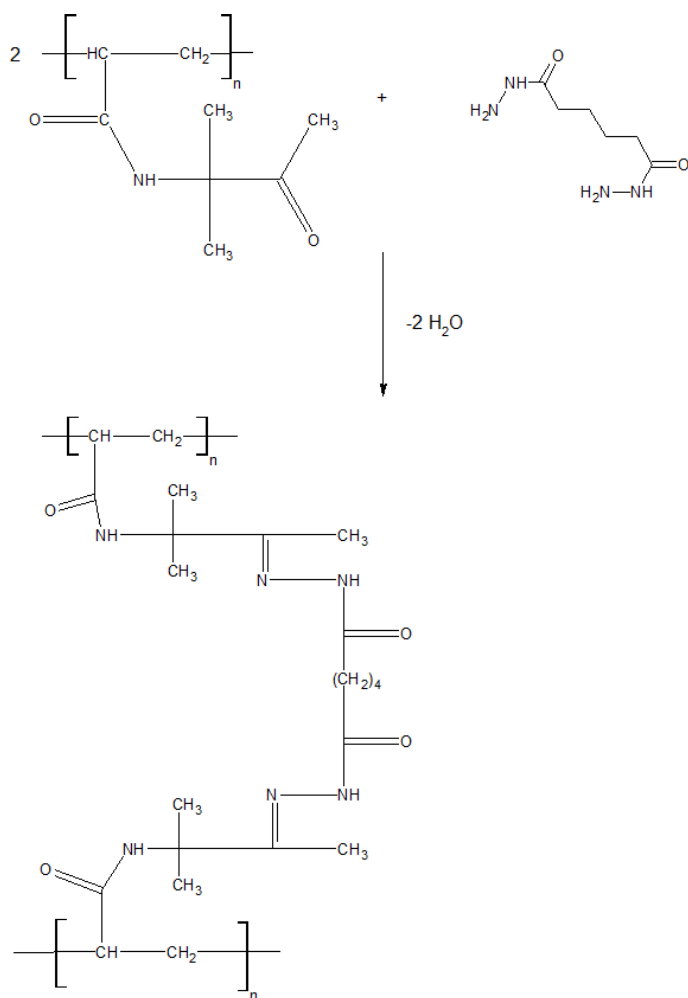
Dihydrazid kyseliny adipové (ADH)

- Síťovací činidlo, které umožňuje vznik kovalentních vazeb mezi hydrazidovými skupinami obsaženými v ADH a karbonylovými skupinami nacházejících se v polymeru jako součást stavebních jednotek DAAM (Obrázek 9)

- Síťovací reakce mezi karbonylovými skupinami komonomeru DAAM s hydrazidovými skupinami dihydrazidu kyseliny adipové je zobrazena poté na Obrázku 10
- CAS číslo: 1071-93-8
- Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)
- Molekulová hmotnost: $M = 174,2 \text{ g/mol}$



Obrázek 9 – Dihydrazid kyseliny adipové (ADH)



Obrázek 10 – Keto-hydrazidová síťující reakce

2.2. Proces výroby latexových materiálů

V první fázi experimentu byla syntetizována I. série sestávající z 16 latexů. Latexy se od sebe lišily jak množstvím monomerních reaktantů, tak využitím dvou různých emulgačních prostředků: jedním z nich byl nepolymerizovatelný surfaktant Disponil FES 993, druhým pak polymerizovatelný surfaktant Hitenol AR 10. V rámci této série byly připraveny latexy poskytující inter-částicově nezesíťované nátěrové filmy, ale i latexy vyznačující se přítomností intra- a/nebo inter-částicového kovalentního zesíťování. Z jednotlivých připravených latexů byl odebrán podíl, do něhož bylo přidáno 1,5 hm. % (vztaženo na sušinu disperze) obchodní substance Zinplex 15 pro docílení inter-částicového iontového zesíťování nátěrových filmů tvořících II. sérii latexů o stejnojmenném počtu latexů jako v případě I. série. Na základě získaných

výsledků byla připravena ještě III. série latexů, sestávající ze vzorků Disponil 1–4 a Hitenol 1–4, u nichž bylo iontové síťovadlo v podobě práškového nanostrukturního oxidu zinečnatého zavedeno při syntéze polymerní disperze.

Celý proces syntézy, respektive výroby polymerních disperzí byl uskutečněn technikou emulzní polymerace, která umožňuje díky použitým surfaktantům vzájemnou spolupráci jinak nemísitelných látek. V Tabulkách 6 a 7 je shrnuto kopolymerní složení jednotlivých latexů.

Tabulka 6 – Označení a složení emulzních kopolymerů I. série připravených za použití surfaktantu Disponil FES 993

Název vzorku	Složka	Monomery [g]						Surfaktant
		MMA	BA	KMA	DAAM	AMA	TFEMA	
Disponil 1	Polymer 1	18,5	30,0	1,5	-	-	-	Disponil FES 993
	Polymer 2	18,5	30,0	1,5	-	-	-	
Disponil 2	Polymer 1	18,5	30,0	1,5	-	-	-	Disponil FES 993
	Polymer 2	16,5	29,5	1,5	2,5	-	-	
Disponil 3	Polymer 1	18,0	30,0	1,5	-	0,5	-	Disponil FES 993
	Polymer 2	18,5	30,0	1,5	-	-	-	
Disponil 4	Polymer 1	18,0	30,0	1,5	-	0,5	-	Disponil FES 993
	Polymer 2	16,5	29,5	1,5	2,5	-	-	
Disponil 5	Polymer 1	18,5	30,0	1,5	-	-	-	Disponil FES 993
	Polymer 2	16,5	27,0	1,5	-	-	15,0	
Disponil 6	Polymer 1	18,5	30,0	1,5	-	-	-	Disponil FES 993
	Polymer 2	14,5	26,5	1,5	2,5	-	15,0	
Disponil 7	Polymer 1	18,0	30,0	1,5	-	0,5	-	Disponil FES 993
	Polymer 2	6,5	27,0	1,5	-	-	15,0	
Disponil 8	Polymer 1	18,0	30,00	1,5	-	0,5	-	Disponil FES 993
	Polymer 2	14,5	26,5	1,5	2,5	-	15,0	

Tabulka 7 – Označení a složení emulzních kopolymerů I. série připravených za použití surfaktantu Hitenol AR

Název vzorku	Složka	Monomery [g]						Surfaktant
		MMA	BA	KMA	DAAM	AMA	TFEMA	
Hitenol 1	Polymer 1	18,5	30,0	1,5	-	-	-	Hitenol AR

	Polymer 2	18,5	30,0	1,5	-	-	-	10
Hitenol 2	Polymer 1	18,5	30,0	1,5	-	-	-	Hitenol AR
	Polymer 2	16,5	29,5	1,5	2,5	-	-	10
Hitenol 3	Polymer 1	18,0	30,0	1,5	-	0,5	-	Hitenol AR
	Polymer 2	18,5	30,0	1,5	-	-	-	10
Hitenol 4	Polymer 1	18,0	30,0	1,5	-	0,5	-	Hitenol AR
	Polymer 2	16,5	29,5	1,5	2,5	-	-	10
Hitenol 5	Polymer 1	18,5	30,0	1,5	-	-	-	Hitenol AR
	Polymer 2	16,5	27,0	1,5	-	-	15,0	10
Hitenol 6	Polymer 1	18,5	30,0	1,5	-	-	-	Hitenol AR
	Polymer 2	14,5	26,5	1,5	2,5	-	15,0	10
Hitenol 7	Polymer 1	18,0	30,0	1,5	-	0,5	-	Hitenol AR
	Polymer 2	6,5	27,0	1,5	-	-	15,0	10
Hitenol 8	Polymer 1	18,0	30,0	1,5	-	0,5	-	Hitenol AR
	Polymer 2	14,5	26,5	1,5	2,5	-	15,0	10

2.2.1. Postup syntézy latexů I. série

Při výrobě latexů bylo postupováno podle Tabulky 8, kde je uvedena receptura nutná ke zhotovení výsledného latexového materiálu. V prvním kroku byla do reakční nádoby přivedena destilovaná voda společně s emulgačním prostředkem. Po vyhřátí reaktoru na 85 °C byl za stálého míchání, pod inertní atmosférou (N₂), přidán iniciační prostředek. V následujícím kroku byl nejprve syntetizován Polymer 1. Při jeho výrobě byla do emulgační baňky přivedena destilovaná voda, roztok iniciátoru, příslušný emulgátor a monomery. Doba čistého přikapávání činila 60 minut a poté byly částice Polymeru 1 ještě po dobu 15 minut ponechány k dokončení před-polymerace.

Poté ihned započalo přikapávání „obalu“ částice neboli syntéza Polymeru 2. Obdobně jako u výroby Polymeru 1, byla do emulgační baňky přivedena destilovaná voda, roztok iniciátoru, příslušný emulgátor a monomery. Doba čistého přikapávání činila opět 60 minut. Poté bylo nutné udržovat reakční směs při stejné teplotě 85 °C po dobu 120 minut. Vzniklý latex byl poté za neustálého míchání ochlazen v reakční nádobě na 25 °C, přefiltrován a uložen v polyethylenové

láhvi. Následovalo zalkalizování latexu pomocí 10 % vodného roztoku amoniaku na $\text{pH} = 9,5$. Jak lze vidět z Tabulek 4 a 5, u některých typů latexů bylo použito v Polymeru 2 jako reaktantu i diacetonakrylamidu (DAAM). U těchto polymerních disperzí bylo po dokončení syntézy nutné zakomponování síťující látky v podobě dihydrazidu kyseliny adipové (ADH) k hotovému latexu. Přidání ADH následovalo až po alkalizaci latexu. Tím bylo u nátěrových filmů docíleno samosíťujícího efektu polymerního materiálu. Bylo tedy přidáno ekvimolární množství ADH vzhledem k množství kopolymerovaného DAAM ve formě 10 % vodného roztoku (1,25 g ADH rozpuštěného v 11,3 g vody).

U všech směsí nakonec bylo provedeno hmotnostní rozdělení latexů na dvě poloviny, kdy do jedné z nich bylo přidáno iontové síťovadlo Zinplex 15 v množství 1,5 g, což odpovídá výrobcem doporučenému dávkování.

Tabulka 8 – Složení kopolymeračního systému pro oba typy surfaktantů I. A II. série

Násada do reaktoru		g
Reakční prostředí	Voda	27,50
Emulgátor	Disponil FES 993 ^a	0,25
	Hitenol AR 10 ^b	0,1
Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,2 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 7,5 ml H_2O)	7,7
Emulze monomerů „jádro“ – Polymer 1		g
Reakční prostředí	Voda	40,0
Emulgátor	Disponil FES 993 ^a	3,7
	Hitenol AR 10 ^b	1,1
Výchozí syntézní látka	Monomery	50,0
Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,2 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 7,5 ml H_2O)	7,7
Emulze monomerů „obal“ – Polymer 2		g
Reakční prostředí	Voda	65,0
Emulgátor	Disponil FES 993 ^a	3,7
	Hitenol AR 10 ^b	1,1

Výchozí syntézní látka	Monomery	50,0
Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 7,5 ml H ₂ O)	7,7

^a Komponenta použita u vzorků Disponil 1–8.

^b Komponenta použita u vzorků Hitenol 1–8.

2.2.2. Postup syntézy latexů III. série

Při syntéze částic polymeru 1 bylo postupováno naprosto shodným způsobem jako v případě předchozích řad latexů. Rozdíl ve způsobu přípravy těchto latexů nastal až při přípravě částic Polymeru 2.

Časový prostor při syntéze částic Polymeru 1 byl využit k přípravě emulze monomerů tvořících Polymer 2. Do jedné Ehrlenmayerovy baňky byly předloženy monomery BA, MMA, KMA. Druhé Erlenmayerově baňce náležely zbývající složky v podobě vody, příslušného emulgátoru, včetně nanočástic ZnO. Suspenze obsahující práškové nanooxidy byla rozdispergována po dobu 10 minut pomocí dispergátoru Heidolph (Heidolph Instruments GmbH & CO. KG, Německo) při 20 000 rpm. Po opatření baňky zátkou a jejím vložením do ultrazvukové lázně (stupeň 9) následovalo ponechání suspenze v lázni po dobu 1 hodiny při udržování teploty do 25 °C. Po vyjmutí suspenze z ultrazvuku a opětovném krátkém rozdispergování byl přidán iniciační systém a v případě vzorků latexů Disponil 2,4,6,8 a Hitenol 2,4,6,8 také DAAM. Tato suspenze po smíchání se směsí monomerů z první baňky vytvořila mléčnou emulzi a započalo 60-ti minutové přikapávání Polymeru 2. Po udržení reakční směsi po dobu 120 minut při 85 °C následovalo opětovné ochlazení za stálého míchání latexu na teplotu 25 °C. Po přefiltrování latexu do polyethylenové láhve a zalkalizování amoniakem, byly latexy obsahující kopolymerovaný DAAM opatřeny ekvimolárním množstvím ADH ve formě 10% vodného roztoku (1,25 g ADH rozpuštěného v 11,3 g vody).

Tabulka 9 – Složení kopolymeračního systému pro oba typy surfaktantů III. série

Násada do reaktoru		g
Reakční prostředí	Voda	27,5
Emulgátor	Disponil FES 993	0,25
	Hitenol AR 10	0,1

Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 7,5 ml H ₂ O)	7,7
Emulze monomerů „jádro“ – Polymer 1		g
Reakční prostředí	Voda	40
Emulgátor	Disponil FES 993	3,7
	Hitenol AR 10	1,1
Výchozí syntézní látka	Monomery	50
Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 7,5 ml H ₂ O)	7,7
Emulze monomerů „obal“ – Polymer 2		g
Reakční prostředí	Voda	65
Emulgátor	Disponil FES 993	3,7
	Hitenol AR 10	1,1
Výchozí syntézní látka	Monomery	50
Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 7,5 ml H ₂ O)	7,7
Iontové síťovadlo	Nanostrukturní ZnO	1

2.3. Hodnocení latexů a nátěrových filmů

U vytvořených latexů byl nejprve stanoven obsah koagulátu, pH, sušina, stupeň konverze, a to vždy před alkalizací a před přidavkem ADH. Měření viskozity výsledného latexu bylo rovněž součástí základních zkoušek s tím rozdílem, že stanovení bylo provedeno nejen před alkalizací, ale rovněž po alkalizaci roztokem amoniaku a přidání ADH do latexů obsahujících kopolymerovaný DAAM.

Po zalkalizování a případném přidavku ADH k příslušným latexům byla změřena minimální filmotvorná teplota (MFT) a došlo také na hodnocení stability koloidních disperzních látek včetně měření velikosti částic, zeta potenciálu a stanovení odolnosti latexů vůči elektrolytům.

Nátěrové filmy vznikly aplikací latexového materiálu na skleněné podložky za použití nanášecího pravítka o jednotné velikosti štěrbině 120 μm. Pro latexy z obou sérií (I., II.) byly zhotoveny nátěry na čtyři velké podložky, jednu černou podložku a dvě podložní skleněná

sklíčka. Filmy natřené na velké podložky, černou podložku a sklíčka byly ponechány zasychání při laboratorní teplotě 22 ± 3 °C po dobu 30 dní.

Nátěrové filmy na velké skleněné desky byly charakterizovány z hlediska tvrdosti, tloušťky filmu a vzhledu nátěrového filmu, přilnavosti mřížkovou zkouškou a odtrhovou zkouškou, chemické odolnosti vůči vybraným korozním kapalinám a zhodnocení odolnosti materiálu vůči zblednutí. Nátěr na černé desce sloužil k doplnění zkoušek ohledně stanovení lesku a odolnosti vůči působení methylethylketonu (MEK). Naproti tomu podložní sklíčka byla využita pro tenziometrická měření. Pro stanovení důležitých vlastností latexů, jakými jsou bezesporu teplota skelného přechodu, absorpce vody, podíl extrahovatelných vodorozpustných látek, obsah gelu a určení síťové hustoty, bylo nutné zhotovit polymerní tělíška. Pro vznik tělíšek byly odlity filmy od každého latexu do silikonové formy (tloušťka mokrého filmu činila cca 1,2 mm) a vznikající odlitky byly ponechány schnout 30 dnů při laboratorní teplotě (22 ± 3 °C) a poté ještě dva týdny ve vakuové sušárně při zvýšené teplotě (30 °C).

2.3.1. Stanovení obsahu koagulátu vzniklého při syntéze [1]

Pod pojmem koagulát rozumíme množství koloidní disperze v hmotnostních jednotkách [g], které může být vytvořeno v průběhu polymerační reakce jako sraženina. Vznik této sraženiny bývá podmíněn špatnou stabilitou latexových disperzí.

Koagulát byl zachycen pomocí jemného filtračního síta, kterým protékal latexový materiál po dokončení polymerační reakce a chlazení. Následovalo zjištění množství vysrážené látky. Zachycený koagulační obsah bylo nutné vysušit v sušárně (50 °C) po dobu několika dní (7 dní) a poté zvážit na analytických vahách. Skutečný obsah zachyceného koagulátu [%] byl vypočten dle následujícího uvedeného vzorce (3):

$$\text{Obsah koagulátu} = \frac{m_{\text{koagulátu}}}{m_{\text{koagulátu}} + \left(m_{\text{emulze}} \cdot \frac{\text{sušina v \%}}{100}\right)} \cdot 100 \quad (3)$$

kde $m_{\text{koagulátu}}$ je hmotnost [g] vysrážené disperze po vysušení v sušárně, m_{emulze} je hmotnost [g] polymeru 1 a 2 a sušina [%] odpovídá netěkavým polymerním složkám

2.3.2. Určení stupně konverze polymerace [48]

Stupněm konverze jsou vyjádřeny reakční proměny monomerních látek, které vedou ke vzniku makromolekulárních řetězců. Čím větší je stupeň konverze, tím je zpravidla vyšší polymerační stupeň jednotlivých makromolekul, což má za následek výrazné zvýšení molekulové hmotnosti polymeru oproti jeho výchozím syntézním látkám. U emulzní techniky se celková konverze blíží 100 %, což znamená zreagování téměř všech monomerů účastnících se reakčních procesů na polymerní látku.

Při vlastním stanovení stupně konverze bylo postupováno gravimetricky. Na předem zváženou Petriho misku navážen vzorek latexu odpovídající hmotnosti $1 \pm 0,2$ g. Vzorek byl poté vysušen po dobu 60 minut v sušárně při 105 °C. Stupeň konverze byl opět vypočten jako aritmetický průměr ze tří měření podle následujících vzorců (4,5,6):

$$m_{\text{polymer teor.}} = \frac{m_{\text{mokrý vzorek}}}{m_{\text{celý systém}}} \cdot 100 \quad (4)$$

kde $m_{\text{polymer teor.}}$ odpovídá teoreticky získanému množství [g] polymerní disperze, $m_{\text{mokrý vzorek}}$ odpovídá hmotnosti [g] vzorku před jeho vysušením, $m_{\text{celý systém}}$ odpovídá hmotnosti násady do reaktoru a koeficient 100 odpovídá hmotnosti [g] monomerů v systému

$$m_{\text{iniciátor+emulgátor teor.}} = \frac{m_{\text{mokrý vzorek}}}{m_{\text{celý systém}}} \cdot m_{\text{iniciátor+emulgátor (bez H}_2\text{O)}} \cdot 0,3 \quad (5)$$

kde $m_{\text{iniciátor+emulgátor teor.}}$ odpovídá teoreticky získanému množství [g] iniciátoru a příslušného emulgačního prostředku, $m_{\text{iniciátor+emulgátor (bez H}_2\text{O)}} \cdot 0,3$ odpovídá hmotnosti [g] iniciátoru a emulgátoru bez přítomnosti rozpouštědla násobené koeficientem vycházejícího ze znalosti obsahu sušiny

$$x = \frac{m_{\text{suchý vzorek}} - m_{\text{iniciátor+emulgátor teor.}}}{m_{\text{polymer teor.}}} \cdot 100 \quad (6)$$

kde x odpovídá množství [%] zreagovaného polymeru 1 a 2

2.3.3. Stanovení hodnoty pH latexu [48]

Ke stanovení pH hodnoty polymerních disperzí slouží norma ISO 1148. Před vlastním měřením bylo nutné nejprve provést kalibraci za použití pufrů o rozsahu pH 4 a 7. Destilovanou vodou opláchnutá a řádně vysušená čistá elektroda byla vložena do kádinky obsahující vzorek s latexovou disperzí. Následovalo měření pH a po ustálení potenciálu byla zaznamenána zobrazená hodnota na displeji přístroje. Po opětovném očištění elektrody a zamíchání koloidní disperze v kádince bylo měření pro přesnost ještě dvakrát zopakováno. Celkově byla tedy provedena tři měření pro každou polymerní disperzi a výsledné pH bylo vypočteno jako aritmetický průměr ze tří odečtených hodnot.

2.3.4. Stanovení sušiny latexu

Podle normy ČSN EN ISO 3251 (67 3031) je zjišťováno množství sušiny neboli obsah netěkavých složek v daném množství latexové disperze. Vlastní stanovení započalo navážením vzorku materiálu na analytických vahách v množství 1 g s přesností $\pm 0,2$ g do předem zvážené Petriho misky vyložené alobalem. Poté byla miska obsahující těkavé i netěkavé složky vložena do sušárny po dobu 60 minut při teplotě 105 °C. Po uplynutí jedné hodiny následovalo vyjmutí misky ze sušárny a vložení do exsikátoru. Po vychladnutí na laboratorní teplotu byl vzorek opět zvážen na analytických vahách a byla vypočítána sušina v [%] dle následujícího vztahu (7):

$$Sušina = \frac{(m_{Na\ konci} - m_{Petriho\ misky})}{(m_{Na\ začátku} - m_{Petriho\ misky})} \cdot 100 \quad (7)$$

kde $m_{Na\ konci}$ odpovídá množství [g] vysušeného latexu a $m_{Na\ začátku}$ odpovídá hmotnosti [g] latexové disperze před vysušením vzorku v sušárně

Měření byla provedena pro zachování přesnosti u každého vzorku celkem třikrát a následně byl vypočítán aritmetický průměr pro dosažení závěrečné hodnoty sušiny latexu.

2.3.5. Stanovení zdánlivé viskozity latexu dle Brookfielda

Tato metoda byla prováděna/provedena podle normy ČSN ISO 2555, která je využívána pro tzv. newtonské kapaliny a k měření je standardně využíván rotační viskozimetr značky Brookfield LVDV-E.

Viskozita zkušebního latexového vzorku byla měřena při konstantní rychlosti rotace válcového vřetena 100 ot/min. Vždy byl vybrán takový typ vřetena, aby měření vykazovalo hodnoty krouticího momentu v rozsahu 10–90 %. Hodnota zdánlivé viskozity [cP = mPa.s] byla odečítána z displeje po uplynutí doby 30 sekund od zahájení otáčení vřetena. Pro každý latex byla opět provedena tři měření, kdy z hodnoty aritmetického průměru byl odečten definitivní výsledek viskozity pro jednotlivé vzorky.

2.3.6. Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFT) latexu [48]

Minimální filmotvornou teplotou bývá označována teplota, která je odečtena z přístroje na hranici mezi částí nátěrového filmu obsahující trhlinky a oblastí filmu bez viditelných prasklinek.

Stanovení vycházející z normy ISO 2115:1996 bylo realizováno na přístroji značky MFFT 60 (RHH s.r.o., Česká Republika), který obsahuje kovovou desku tvořící klíčovou podstatu celého procesu měření. Pomocí kovové desky je vytvářen teplotní spád, a to tím způsobem, že je na přístroji nastaven požadovaný teplotní interval od teploty T_1 (-3 °C) do teploty T_2 (13 °C), kdy mezní teploty jsou nastaveny právě na okraji desky. Po temperaci přístroje byla na desku vložena folie, na kterou se nanášel latexový materiál pomocí pravítka k vytvoření rovnoměrného nátěrového filmu po celé její délce. Za pomoci tepla generovaného přístrojem a přivádění suchého vzduchu podléhal nátěrový film postupnému zasychání po dobu cca 2 hodin. Doba zasychání závisí jednak na volbě programu, ale také se odvíjí od dané charakteristiky použité disperze. Po kompletním zaschnutí nátěrového filmu byla minimální filmotvorná teplota odečtena za pomoci teplotního pravítka na již zmíněném rozhraní. Celkově byla stanovení pro přesnost výsledného měření provedena třikrát. Konečná číselná hodnota minimální filmotvorné teploty byla poté opět vypočtena jako aritmetický průměr těchto výsledků.

2.3.7. Stabilita při skladování latexu

U latexů byla hodnocena stabilita z hlediska skladovatelnosti při zvýšené teplotě. Vzorky jednotlivých disperzí 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 filtrování latexových disperzí skrze jemné síto. Na okách sítky byl sledován případný záchyt vzniklého koagulátu, který má přímou souvislost se špatnou stabilitou použitého emulgátoru. Před a po vystavení působení zvýšené teploty byla rovněž pomocí metody dynamického rozptylu světla měřena velikost částic a stanoven zeta potenciál (viz kapitoly 2.3.9, 2.3.10).

2.3.8. Mechanická stabilita latexu

Mechanická stabilita koloidních polymerních disperzí byla hodnocena jednak bezprostředně po jejich syntéze, ale rovněž také po vystavení vzorků tepelnému a časovému namáhání (dva měsíce v sušárně při teplotě 50 °C).

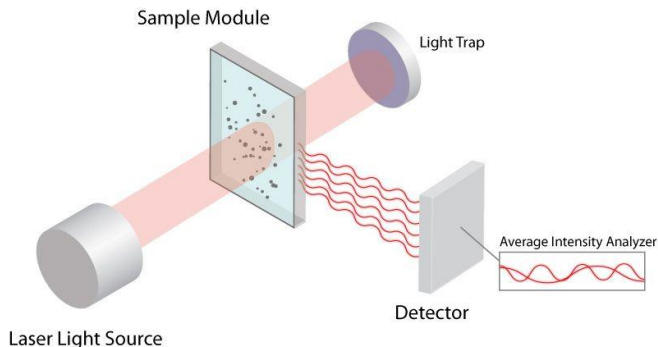
Latexové vzorky o objemu 10 ml byly vloženy do centrifugačních nádob o objemu 15 ml. Poté byly vzorky umístěny do centrifugačního zařízení MPW 351e, které umožňuje pojmout současně až čtyři vzorky. Nádoby obsahující latexové disperze musí být nejen váhově naprosto sjednocené, ale také umístěny vzájemně do kříže. Centrifuga umožňuje díky odstředivé síle zvýšit sílu gravitačního pole v nádobách obsahujících vzorky, a tím je schopna oddělit látky s větší a menší hustotou.

Vlastní měření probíhalo v centrifuze po dobu 15 minut při otáčkách 4000 rpm a byla sledována případná precipitace částic ve vzorku. Pokud nebyl přítomen koagulát při filtraci latexů skrze jemné sítko, byla prokázána dostatečná mechanická stabilita dané polymerní disperze.

2.3.9. Stanovení velikosti částic latexu pomocí dynamického rozptylu světla (DLS)

Pro měření velikosti částic obsažených v koloidní disperzi latexového materiálu bylo využíváno metody dynamického rozptylu světla, která umožňuje určit velikost částic v submikronové oblasti. Klíčovou součástí procesu tvoří laserový paprsek (viz Obrázek 11), který ze zdroje dopadá přímo na systém pohyblivých částic koloidní disperze. Většina světla dopadající

na vzorek zůstane nerozptýlena a prochází vzorkem bez povšimnutí. Ovšem část dopadajícího záření je rozptýlena jednotlivými částicemi v disperzi a toto záření je poté zachycováno detektorem. Rozptýlené paprsky spolu navzájem interferují a na detektoru tak vytváří buďto světlé, nebo tmavé oblasti. Částice se zároveň v disperzi neustále pohybují v důsledku Brownova pohybu a platí, že čím je částice větší, tím se pohybuje pomaleji, a naopak čím je menší, tím je její pohyb rychlejší. Tím vznikají v zachyceném záření fluktuace intenzity (tmavé a světlé oblasti se mění). Rychlost změny intenzity je přímo ovlivněna právě rychlostí pohybu částice, která daný paprsek rozptýlila, jelikož právě s rychlostí pohybu této částice koreluje rychlost změny intenzity záření dopadajícího na detektor. Z této korelační funkce poté přístroj dokáže vypočítat velikost částic.



Obrázek 11 – Princip metody DLS [49]

Stanovení bylo provedeno konkrétně na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Velká Británie), který pro svoji výkonnost, jednoduchost a všestrannost patří mezi nejrozšířenější systémy v oblasti měření vlastností koloidních materiálů.

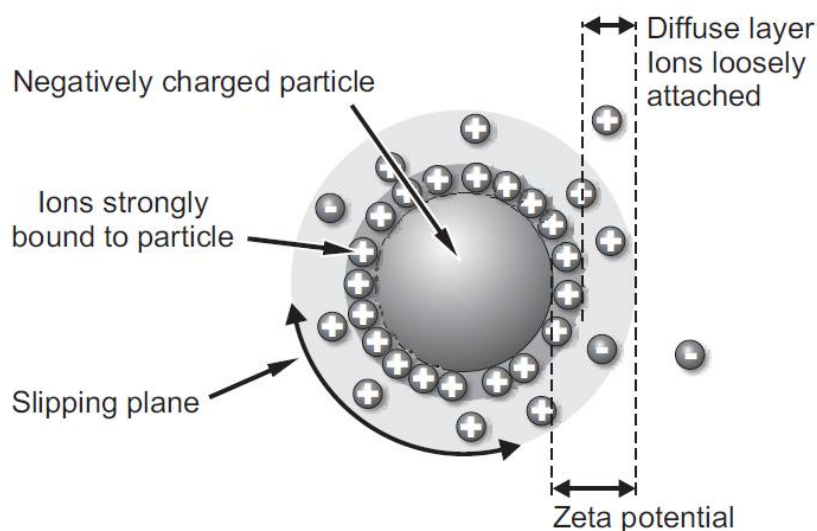
Měření bylo zrealizováno celkem dvakrát, a to jednak u vzorků naředěných destilovanou vodou po jejich přípravě, ale také po následném vystavení účinku teploty 50 °C po dobu 2 měsíců v sušárně. Přístroj byl zpřístupněn a měření realizováno na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství Univerzity Pardubice.

2.3.10. Stanovení zeta potenciálu latexu pomocí DLS [50,51]

Ke stanovení velikosti elektrokinetického potenciálu byl opět použit přístroj Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Velká Británie), který nám opakovaně poskytl Ústavu

environmentálního a chemického inženýrství Univerzity Pardubice. Celkově bylo měření provedeno dvakrát, a to jak u vzorků při laboratorní teplotě, tak u vzorků vystavených tepelnému a časovému namáhání (2 měsíce v sušárně při teplotě 50 °C)

Princip této metody spočívá ve vytváření elektrické dvojvrstvy (viz Obrázek 12) mezi částicemi koloidu a disperzním prostředím. Jinými slovy, na vzniku elektricky nabitě dvojvrstvy se podílí náboj koloidní částice, který je ekvivalentně vyvážen počtem opačně nabitých iontů polárního rozpouštědla (voda). Elektrokinetické jevy si pak můžeme blíže představit jako rozhraní mezi tzv. Sternovou vrstvou, což je vrstva protiiontů přilehající těsně k elektricky nabitě částici a tzv. difúzní vrstvou, což jsou naopak ionty vzdálené od povrchu částice koloidu.



Obrázek 12 – Znáornění zeta potenciálu [52]

Velikost elektrokinetického potenciálu hraje důležitou roli v oblasti předpovědi o případné stabilitě koloidního polymerního systému a souvisí bezprostředně s jeho velikostí. Pokud systém vykazuje velký kladný či záporný zeta potenciál, pak jsou částice vzájemně od sebe odpuzovány a nedochází tedy k jejich případné precipitaci za vzniku koagulátu. Samozřejmě v opačném případě malý potenciál není schopen zabránit jejich fluktuaci a částice se stávají nestabilními. Dále platí, že hodnota zeta potenciálu je funkcí pH. Stanovení zeta potenciálu souvisí tedy se vznikem elektrokinetických jevů, které mohou být uskutečněny například prostřednictvím elektroforézy. Aplikací elektrického pole na systém částic v roztoku dojde k tomu, že částice s těsně přiléhajícími opačnými náboji se pohybují společně k jedné příslušné elektrodě, zatímco

vzdálené ionty jsou nuceny přejít k druhé opačně nabitě elektrodě. Námí použitý přístroj Zetasizer Nano ZS využívá k měření velikosti zeta potenciálu tzv. Laserovou dopplerovu elektroforézu, která kombinuje jak prvky elektroforetické, tak využívá laserovou dopplerovskou velocimetrii.

2.3.11. Stanovení odolnosti latexu vůči elektrolytům [48]

Tato zkouška hodnotila odolnost latexů vlivu různých druhů elektrolytů o různé koncentraci na základě absence či tvorby precipitátu v daném vzorku latexu. Celkem byly použity tři druhy elektrolytů, mezi které patřil jmenovitě chlorid sodný, chlorid vápenatý a chlorid železitý. Při vlastním stanovení bylo postupováno v koncentrační řadě od nejvyšších hodnot směrem k hodnotám s nejnižší koncentrací elektrolytu. K testování byly využívány tyto koncentrace elektrolytů: 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 a 5 hm. %

Měření bylo prováděno v několika borosilikátových zkumavkách naplněných zhruba z poloviny příslušným roztokem elektrolytu o určité koncentraci. Do zkumavek byl postupně předložen daný vzorek latexu pomocí kapátka (cca dvě kapky) a poté byl pozorován případný vznik precipitátu. V případě, že ke vzniku sraženiny nedošlo, byl latex považován za odolný vůči danému elektrolytu o dané koncentraci.

2.3.12. Kyvadlová zkouška tvrdosti nátěru dle Persoze [48]

K této zkoušce byl využit kyvadlový přístroj typu TQC SP0500 (Gamin, Česká republika) odpovídající normě ČSN EN ISO 1522. Princip kyvadlového testu dle Persoze spočívá v měření počtů kyvů přístrojového kyvadla, které je umístěno pomocí dvou ocelových kuliček (průměr jedné kuličky je 8 mm) na skle opatřeném nátěrovým filmem. Kyvadlo je na vzorek vždy spuštěno ze základní pozice, které odpovídá výchylka (amplituda) 12° a zaznamenává se počet kyvů, kterými se amplituda sníží na hodnotu 4° . Návrat kyvadla do výchozí pozice je pokaždé automaticky zajištěn prostřednictvím krokového motoru a uvolnění kyvadla je způsobeno elektromagnetickým systémem.

Kyvadlo dle Persoze je zhotoveno z nerezové ocele a je vhodné právě pro měkké povrchy, mezi které právě patří materiály na bázi latexových polymerů. Počet kyvů značně souvisí s hodnotou tvrdosti zhotoveného nátěrového filmu a platí, že čím vyšší tvrdostí disponuje konkrétní materiál, tím nabývá počet kyvů rovněž větší hodnoty.

Měření tvrdosti patří mezi relativní metody, pro které je nezbytnou součástí přítomnost referenční látky (standardu), ke které je vždy vztažena naměřená hodnota. Výsledná hodnota [%] je tedy vyjádřena v relativních procentech podle vzorce (8), kdy jako referenční látka byla využita skleněná deska odpovídající normě v počtu 430 ± 15 kyvů.

$$\text{Relativní tvrdost} = \frac{\text{počet kyvů na latexový nátěr}}{\text{počet kyvů na sklo}} \cdot 100 \quad (8)$$

Každý vzorek byl pro správnost výsledného měření hodnocen třikrát, a to v rámci 1, 2, 7, 14, 30 dní. Pro každý latex v jednotlivých dnech byla vypočtena finální hodnota tvrdosti filmu zprůměrováním naměřených hodnot.

2.3.13. Stanovení povrchové tvrdosti nátěru [48]

Stanovení povrchové tvrdosti latexových nátěrů bylo provedeno prostřednictvím tužkové metody, která se řídí pravidly dle normy ČSN EN ISO 15184. Pro náš experiment byl využit set tužek značky Hardthmuth KOH-I-NOOR, kdy při vlastním stanovení povrchové tvrdosti materiálu bylo postupováno od tužek s nejnižší tvrdostí k tužkám s vyšší tvrdostí až po tužku určující výslednou tvrdost latexového nátěru v rámci jeho testovaného povrchu. Za výslednou tužku určující povrchovou tvrdost materiálu byla považována ta, která způsobovala trvalý vryp do nátěrového filmu nesmazatelný pouhým použitím prstu.

V Tabulce 10 jsou uvedeny druhy a typy jednotlivých použitých tužek ke stanovení tvrdosti na povrchu vzorků.

Tabulka 10 – Seznam použitých tužek

Číslo použité tužky	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Tvrdost tužky	3B	2B	B	H B	F	H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H	3B

2.3.14. Určení tloušťky nátěru [48]

Tloušťka latexových nátěrových filmů byla měřena na skleněných deskách podle normy ČSN ISO 673061. Pro zajištění samotného měření byl použit tříbodový hloubkoměr, který vyhodnocuje tloušťku filmu jako rozdílnou hodnotu výšky středního bodu a okrajových bodových částí. Pro dosažení co nejpřesnějších výsledků bylo nutné u každého vzorku metodu

lopakovat alespoň třikrát a poté opět finální hodnotu určit jako průměr z naměřených přístrojových dat.

2.3.15. Vyhodnocení vzhledu nátěru [48]

Kritéria, podle kterých byly dané latexové nátěry na skleněných deskách posuzovány, jsou uvedena v Tabulce 11.

Tabulka 11 – Vizuální vlastnosti nátěrových filmů

Zákal		Částice		Bubliny		Typ povrchu	
Označení	Vzhled nátěru	Označení	Vzhled nátěru	Označení	Vzhled nátěru	Označení	Vzhled nátěru
Z1	Bez zákalu	Č1	0 částic na 1 cm ²	B1	Bez bublin	P1	Hladký, slitý
Z2	Slabý zákal	Č2	3 částice na 1 cm ²	B2	Ojedinele bubliny	P2	Stopy po pravítku
Z3	Silný zákal	Č3	10 částic na 1 cm ²	B3	Bubliny na celé ploše	P3	Dolíčky, krátery, pomerančová kůra
Z4	Zbělení	Č4	10 a víc částic na 1 cm ²	-	-	-	-

2.3.16. Stanovení přilnavosti nátěru mřížkovou zkouškou [48]

Metoda řídicí se podle normy ČSN ISO 2409 slouží zejména ke stanovení odolnosti nátěrového filmu při jeho proříznutí prostřednictvím mřížkového ručního zařízení. Řez na nátěru byl proveden ve dvou na sebe kolmých směrech, čímž došlo ke vzniku mřížky s 2 mm

vzdálenostmi jednotlivých proříznutých čar. Vyhodnocení zkoušky bylo provedeno vizuálně podle stupnice poškození uvedené v Tabulce 12.

Tabulka 12 – Vyhodnocení přilnavosti nátěrového filmu

Stupeň přilnavosti	Popis vzhledu vytvořené mřížky
0	Okraje řezů hladké, žádná známka stopy odloupení čtverce
1	Nepatrné odloupení nátěru v místech křížení řezů mřížky. Porušení není větší než 5 % celkového povrchu mřížky.
2	Částečné nebo úplné odloupení nátěrů nejen v průsečících řezů, ale také po jejich podélné straně. Povrch poškozen v rozmezí 5–15 % povrchu mřížky.
3	Částečné nebo úplné odloupení nátěrů nejen v průsečících řezů, ale také po jejich podélné straně. Povrch poškozen v rozmezí 5–35 % povrchu mřížky.
4	Úplný nebo z části odloupený nátěr. Rozmezí poškození v oblasti 35-65 % mřížky.
5	Velké poškození nátěrového filmu.

2.3.17. Stanovení adheze nátěru odtrhovou zkouškou

Zkouška byla provedena na nátěrech o tloušťce mokrého filmu 120 μm aplikovaných na skleněných podložkách za pomoci kovových terčů (o průměru 20 mm) připevněných na nátěr prostřednictvím dvousložkového epoxidového lepidla BISON Epoxy Universal. Pro přesnost měření byly na každém nátěrovém filmu umístěny tři terče, kdy přístrojem vyhodnocené hodnoty byly poté aritmeticky zprůměrovány.

Měření probíhalo na automatickém odtrhoměru Elcometer 510 (Gamin, Česká republika) podle normy ČSN EN ISO 4624. Principem zařízení je měření tzv. minimálního tažného napětí [MPa] při konkrétní rychlosti odtrhové síly (0,2 MPa/s), které je nutné pro oddělení nátěrového filmu od jeho podkladu (v našem případě skla). Při uskutečnění samotného odtrhu byl hodnocen také typ lomu, který může mít podobu buď adhezni nebo kohezní nebo také mohou být současně přítomny u vzorku oba dva jevy.

2.3.18. Vyhodnocení odolnosti nátěru vůči působení rozpouštědel

Metoda stanovení odolnosti nátěrů v důsledku působení různých druhů kapalin byla provedena dle normy ČSN EN ISO 2812-3. Postup byl proveden pomocí kloboučkové metody, kdy na sklo

opatřené nátěrem byla umístěna vata nasycená konkrétním rozpouštědlem. Testované místo bylo poté zakryto skleněným kloboučkem. Celkově byly latexové nátěry testovány z hlediska odolnosti proti 10% roztoku kyseliny sírové, 10% roztoku hydroxidu sodného, 10% roztoku amoniaku, 50% roztoku etanolu a 50% roztoku acetonu. Odečítání výsledků probíhalo po určitých časových úsecích v rozmezí několika hodin až dní. Konkrétně tedy bylo stanovení uskutečněno pro každý nátěr po 1, 2 a 4 hodinách a v rámci dnů probíhalo měření po 1, 2, 3, 4 a 8 dnech. Kritéria pro hodnocení odolnosti nátěrových filmů z hlediska použití anorganických a organických kapalin jsou k dispozici v Tabulce 13.

Tabulka 13 – Kritéria pro hodnocení odolnosti vůči rozpouštědlům

Stupnice odolnosti nátěru	Následky působení kapalin
0	film zůstává beze změny
1	mírný zákal, ztráta lesku, puchýřky (<2 mm)
2	výrazná změna zákalu, puchýřky (2-3 mm)
3	intenzivní zákal, puchýřky (3-4 mm)
4	ztráta přilnavosti nátěrů, puchýřky (>5 mm)

2.3.19. Stanovení odolnosti nátěrů z hlediska zbledení vlivem působení vody

Na nátěrové filmy na skleněných podložkách byla po nasáknutí vodou umístěna vata, která byla přiklopena pomocí Petriho misek pro zábranu jejího vypařování, a tedy zajištění stálého působení kapaliny. Samotné vyhodnocení pro jednotlivé latexové nátěry probíhalo na spektrometrickém přístroji typu ColorQuest XE (Hunterlab, USA) a to v místě nátěru ponechaného kontaktu s vodou po dobu 2, 6 a 24 hodin. Míra zbledení nátěru vlivem působení vody byla hodnocena prostřednictvím stanovení transmitance při vlnové délce 500 nm. Míra transparentnosti materiálu, respektive jeho zbledení bylo poté určeno následujícím vztahem (9):

$$W = 100 \cdot (T_0 - T_t) / T_0 \quad (9)$$

kde W odpovídá rozsahu zbledení nátěru [%], T_0 představuje transmitanci nátěru před působením destilované vody a T_t značí transmitanci materiálu po provedení pokusu

Čím větší byla intenzita zbledení po působení vody, tím byly získány nižší hodnoty transmitance, tedy vzorkem nátěru prošlo méně světla. Hodnocení probíhalo současně také se stanovením transmisního zákalu, který přístroj dokázal vyhodnotit na základě poměru difúzního světla k celkové hodnotě transmittovaného záření nátěrovým filmem. Pro přesnost finálního

stanovení zblednutí nátěrových filmů byly všechny vzorky hodnoceny celkem třikrát, kdy následně vypočtená průměrná hodnota odpovídala objektivnímu zhodnocení.

2.3.20. Stanovení lesku nátěrů

Měření lesku je metoda, která umožňuje odhalit optické vlastnosti nátěrového filmu z hlediska jeho schopnosti odrazet dopadající záření. K vlastnímu stanovení těchto optických vlastností byl využit leskoměr typu Micro-TRI-9/gloss (BYK – Gardner, USA), který se řídí podle pravidel normy ISO 2813. Nátěrové filmy aplikované na lesklou stranu skla opatřené černým nátěrem byly podrobeny měření odraženého světla při úhlech 20, 60 a 85 °. Vzhledem k tomu, že měření lesku patří mezi relativní metody, výsledná hodnota lesku musela být vždy zohledněna proti referenčnímu materiálu, který reprezentovala lesklá černá destička s indexem lomu $n_D = 1,567$. Leskoměr vyhodnotil vždy tři výsledky měření lesku, přičemž hodnotící veličinou je v procentech vyjádřené číslo lesku (Čl) s ohledem na standard pro každý úhel nátěru a poté prostřednictvím výpočtu dodal finální hodnotu společně s příslušnou směrodatnou odchylkou.

2.3.21. Zkouška odolnosti nátěrů působením methylethylketonu (MEK)

Principem metody je způsobilost organického rozpouštědla 2-butanonu (MEK) rozpouštět fyzikální seskupení makromolekulárních řetězců nebo nabobtnávat sesíťovanou strukturu polymerů. Zkouška byla provedena podle normy ASTM D 4752 za použití skleněné tyčinky, na které byl namotán chomáček vaty napuštěný již zmíněným organickým rozpouštědlem. Byly prováděny tahy (cca 5 cm) tyčinkou po zkušebním nátěru při konstantní frekvenci rychlosti pohybů (cca 1 tah/s). Výsledkem měření byl čas, který odpovídal porušení nátěrového filmu.

2.3.22. Tenziometrická vyšetření nátěrů [53-55]

Jak už bylo nastíněno v úvodu o hodnocení latexových nátěrů, nátěry byly aplikovány na skleněná podložní sklíčka a byly ponechány zasychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dní v exikátoru obsahujícím nasycený roztok NaNO_3 , který zajišťoval konstantní relativní vlhkost vzduchu (RH) 53 %.

K tenziometrickým měřením byly v našem experimentu využity voda a glycerol. Pro měření velikosti kontaktního úhlu (viz Obrázek 13) byl použit optický tenziometrický přístroj značky

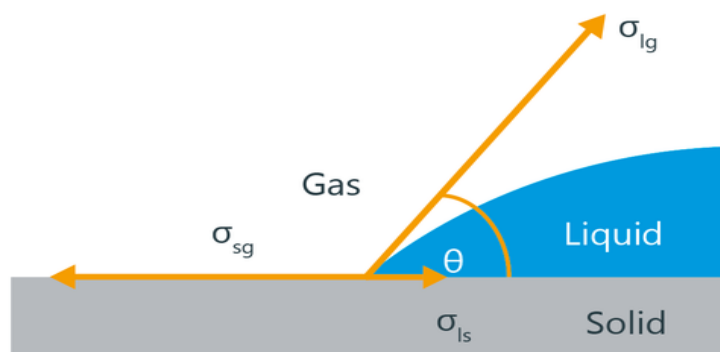
Attension Theta (Biolion Scientific, Finsko), který využívá metodu sedící kapky a pro zpracování nabytých dat byl k dispozici software OneAttension.

Pomocí mikropipety byla na sklíčko nanесena kapka testovacího rozpouštědla o objemu 1 μl a prostřednictvím videokamery byl zaznamenán časový průběh roztékání kapky na filmu za použití LED diody jako primárního zdroje světla. Kontaktní úhel pro příslušnou kapalinu byl odečten po 10 sekundách od jejího nanесení na povrch sklíčka s nátěrem a pro přesnost stanovení bylo měření pro každý vzorek provedeno třikrát. Následně byla ze všech tří měření vypočtena průměrná hodnota kontaktního úhlu, která byla využita pro stanovení povrchové energie materiálu.

Pro výpočet číselné hodnoty kontaktního úhlu slouží po matematické úpravě uvedená Youngova rovnice (10), která představuje rovnováhu na rozhraní třech fází (s, g, l) jak vyplývá z Obrázku 13.

$$\gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg} \cdot \cos\theta \quad (10)$$

kde γ_{sg} je mezifázové napětí mezi pevným povrchem a plynnou atmosférou, γ_{ls} je mezifázové napětí mezi pevným povrchem a kapalinou, γ_{lg} je mezifázové napětí mezi kapalinou a plynnou atmosférou a θ představuje označení kontaktního úhlu



Obrázek 13 – Kontaktní úhel [55]

Výpočet povrchové energie [mN/m] jednotlivých nátěrů byl proveden dle následující rovnice (11) za použití Owens-Wendt-Rable-Kaelble (OWRK) metody.

$$\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p} = 0,5 \cdot \gamma_{lg} (1 + \cos\theta) \quad (11)$$

2.3.23. Určení teploty skelného přechodu emulzních kopolymerů

Teplota skelného přechodu (T_g) hraje velmi důležitou roli z hlediska charakterizace všech makromolekulárních látek. Ke stanovení se obecně používá jedna z metod termické analýzy, která nese název diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC). Tato metoda využívá ke stanovení konkrétní veličiny jednak měřený vzorek a jednak vzorek srovnávací neboli referenční (viz Obrázek 14). Obě látky jsou paralelně podrobeny lineárnímu ohřevu nebo chlazení a měří se zpravidla příkon neboli množství energie dodané za časovou jednotku, který je třeba dodat buď do vzorku (ve vzorku probíhá endotermní děj) nebo do referenční látky (ve vzorku probíhá exotermní děj), aby rozdíl teplot mezi nimi odpovídal nulové hodnotě. T_g odpovídá endotermní pík, jak je vidět na následujícím Obrázku 15.

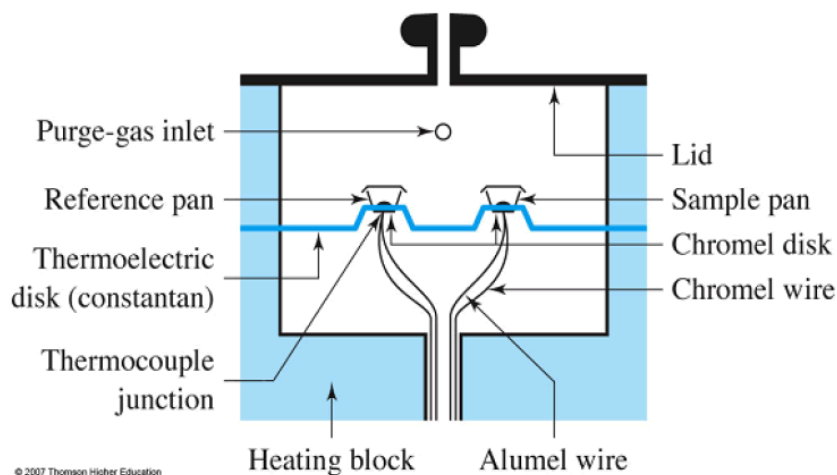
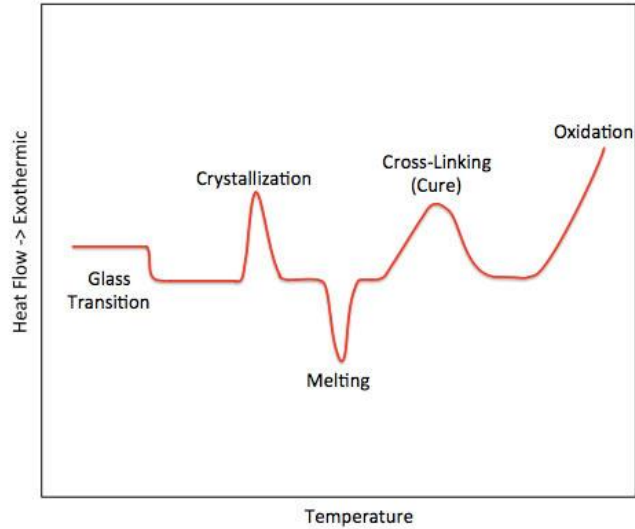


Figure 1: Heat Flux DSC

Obrázek 14 – Zařízení pro DSC [56]



Obrázek 15 – Graf závislosti hodnoty tepelného toku na teplotě [57]

2.3.24. Stanovení absorpce vody a obsahu výluhu

Na počátku byla připravena od každého vzorku latexu tři tělíška o přibližných rozměrech 2 x 2 x 0,1 cm, která vznikla po odlití latexů do silikonových forem a vysušení filmů.

Principem metody bylo stanovení přírůstku hmotnosti jednotlivých tělísek umístěných v plastových kelímcích ponechaných působení destilované vody po 1, 2, 3, 7, 14, 30 a 60 dnech. Absorpce vody [%] nátěrovým filmem byla vypočítána dle vzorce (12) a výsledná hodnota byla určena jako aritmetický průměr výsledků tří tělísek odlitých od každého vzorku latexu.

$$absorpce = \frac{m_{vzorku\ po\ namočení} - m_{suchého\ vzorku}}{m_{suchého\ vzorku}} \cdot 100 \quad (12)$$

Na závěr byl po 60 dnech expozice ve vodě vyhodnocen také podíl extrahovatelných vodorozpustných látek, který byl opět přepočten na procentuální hodnotu, a to z původní hmotnosti vzorku a hmotnosti vzorku (exponovaného ve vodě) po jeho vyschnutí do konstantní hmotnosti za dobu 20 dnů při laboratorní teplotě.

$$extrahovatelný\ podíl = \frac{m_{suchého\ vzorku} - m_{vzorku\ po\ expozici}}{m_{suchého\ vzorku}} \cdot 100 \quad (13)$$

kde $m_{\text{suchého vzorku}}$ odpovídá množství [g] latexu před působením vody, $m_{\text{vzorku po expozici}}$ vyjadřuje hmotnost [g] latexu po 60 dnech vystaveného působení vody po jeho vyschnutí do konstantní hmotnosti

2.3.25. Stanovení obsahu gelu

Metoda slouží k určení míry zesítnění latexových částic disperze. Ta má úzkou souvislost s hodnotou obsahu gelové složky. Platí, že čím více je makromolekulární struktura prosítována, tím vzniká výrazně větší procento obsahu gelu, který je nerozpustný v příslušném organickém rozpouštědle. Zbývající procento je tvořeno solem, který obsahuje makromolekuly emulzního kopolymeru nezabudované v síti, které tak jsou uvolněny v použitém organickém rozpouštědle.

Abychom zjistili obsah gelu, tak bylo nutné nejprve vzorek i patronu z celulózy vysušit po dobu 48 hodin při 70 °C a neprodleně vložit obsah do exikátoru s předem vysušeným silikagelem na dobu 24 hodin. Následovalo zvážení a zaznamenání první hodnoty na analytických vahách. Poté byla patrona se vzorkem umístěna do Soxhletova extraktoru, kde za pomoci rozpouštědla tetrahydrofuranu započalo 8 - hodinové extrahování solu latexového vzorku. Po skončení extrakce byl opět vzorek s patronou umístěn do sušárny na teplotu 70 °C po dobu 48 hodin a po 24 - hodinovém chlazení v exikátoru následovalo opětovné vážení. Výpočet obsahu gelu [%], který nebyl vyextrahován rozpouštědlem, byl proveden dle následujícího vzorce (14):

$$\text{obsah gelu} = \frac{m_{\text{patrony se vzorkem po extrakci}} - m_{\text{patrony bez vzorku}}}{m_{\text{vzorku před extrakcí}}} \cdot 100 \quad (14)$$

2.3.26. Stanovení síťové hustoty [58]

Pro zjištění skutečného stupně zesítnění makromolekul polymerní disperze slouží metoda stanovení síťové hustoty. Základem této zkoušky bylo gravimetrické měření botnavosti příslušné sítě vzorku v toluenu, ve kterém byl umístěn po dobu jednoho týdne v sušárně při teplotě 50 °C. V rámci této metody byly využity vzorky o přibližné hmotnosti 0,2 g vyextrahované v Soxhletově extraktoru podle normy ČSN EN ISO 6427 a následně byl měřen přírůstek jejich hmotnosti po uplynutí expoziční doby tělíska v rozpouštědle. Pro samotný výpočet síťové hustoty [mol uzlů/cm³] byly využity následující vzorce, které vycházejí z Flory a Rehner teorie (15,16,17,18).

$$M_c = \frac{V_1 \rho_p [\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2}]}{-[\ln(1 - \phi) + \phi + \chi \phi^2]} \quad (15)$$

kde M_c odpovídá průměrné molekulové hmotnosti [g/mol] polymerní látky mezi jejími síťovacími uzly, parametr V_1 odpovídá molekulovému objemu toluenu [cm³/mol], parametr ρ_p odpovídá hustotě polymeru [g/cm³] pro hmotnostní poměr BA/MMA/KMA, parametr ϕ odpovídá objemovému podílu nabotnaného gelového polymeru

$$\phi = \frac{W_p \rho_s}{W_p \rho_s + W_s \rho_p} \quad (16)$$

kde W_p odpovídá hmotnosti polymerního gelu, W_s odpovídá hmotnosti rozpouštědla, ρ_s odpovídá hustotě toluenu [g/cm³]

$$\chi = 0,34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (17)$$

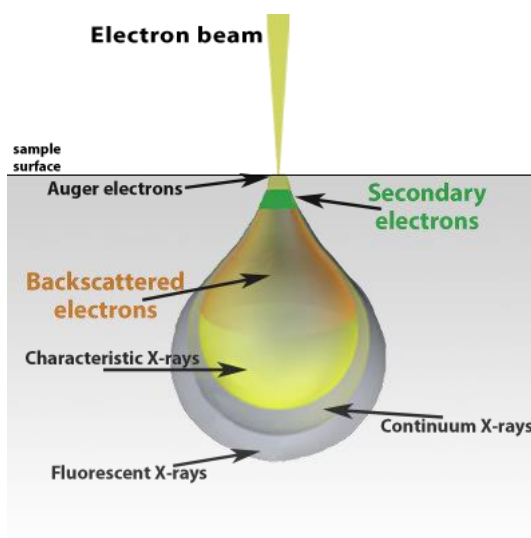
kde χ odpovídá interakčnímu parametru mezi toluenem a polymerem, δ_1 určuje parametr rozpustnosti polymeru [(cal/cm³)^{1/2}] pro hmotnostní poměr kopolymeru BA/MMA/KMA, δ_2 určuje parametr rozpustnosti [(cal/cm³)^{1/2}] toluenu

$$\text{Síťová hustota} = \rho_p / M_c \quad (18)$$

2.3.27. Skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní rentgenovou mikroanalýzou (SEM-EDX) [59]

Tato metoda slouží ke sledování povrchových vlastností vzorků, a to prostřednictvím skenovacího elektronového mikroskopu, který produkuje výsledný obraz skenováním dané části materiálu vysokoenergetickým svazkem elektronů. Pomocí mikroskopu, ve kterém figurují zpětně odražené elektrony lze získat obraz zprostředkovávající informace o daném složení sledovaného materiálu a současně lze získat informace o topografii zobrazovaného povrchu díky generovaným sekundárním elektronům, které jsou tvořeny během interakce mezi elektrony a zkoumaným materiálem. Během interakce urychlených elektronů se studovaným povrchem

dochází kromě tvorby zpětně odražených elektronů a sekundárně odražených elektronů, také například k produkci charakteristického rentgenového záření, na jehož základě jsme schopni taktéž detekovat složení daného materiálu. Principem vzniku rentgenového záření je interakce mezi částicemi vzorku a dopadajícím elektronovým paprskem, který je schopen díky své energii vyrazit elektron z vnitřní elektronové slupky a přebytečný rozdíl energie, který vznikne po obsazení volného místa po předchozím elektronu dopadem elektronu z výše postavené energetické hladiny je vyzářen ve formě charakteristického rentgenového záření. Interakce mezi dopadajícím elektronem a povrchem vzorku je znázorněna na Obrázku 16.



Obrázek 16 – Schéma zobrazující interakci vysokoenergetického elektronového paprsku s povrchem vzorku [59]

Pro představu, zda došlo k ovlivnění morfologie oxidu zinečnatého v důsledku jeho inkorporace během syntézy latexu, byly u vzorku ZnO v originálním stavu a u vzorku ZnO podrobeného podmínkám syntézy s použitím surfaktantu Disponil FES 993 zhotoveny snímky za pomoci SEM v režimu sekundárních elektronů. K tomuto pozorování byl použit skenovací elektronový mikroskop LYRA 3 (Tescan, Česká republika. Rovněž byla také ověřována přítomnost a rozmístění nanočástic ZnO ve vybraných latexových filmech na ploše lomu, který byl připraven za pomoci kapalného dusíku, prostřednictvím energiově-disperzní rentgenové mikroanalýzy (AZtec-Max 20, Oxford Instruments, Velká Británie). Pomocí EDX analýzy bylo rovněž sledováno taktéž prvkové zastoupení. Sledované vzorky bylo nutné před samotným provedením analýzy pokrýt vrstvou zlata a uhlíku pomocí přístroje SCD 050 (Balzers).

Měření bylo provedeno v Centru materiálů a nanotechnologií (CEMNAT) Univerzity Pardubice.

2.3.28. Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plamenem (ICP-OES)

Chemická povaha vzorků byla rovněž testována pomocí emisní spektrometrie s indukčně vázaným plamenem. Vzorek nanostrukturního ZnO byl podroben podmínkám totožným při přípravě latexů s tím rozdílem, že do reakce nebyly zavedeny monomery, tzn. ZnO byl podroben pouze působení iniciátoru a testovaných surfaktantů při zavedených reakčních podmínkách. Po dokončení syntézy byly částice ZnO ponechány sedimentovat, následně byla dekantována vodní vrstva, a tento proces byl několikrát zopakován, dokud se pH vodné vrstvy neblížilo destilované vodě. Poté byly částice ZnO vysušeny při 80 °C do konstantní hmotnosti a analyzovány.

Měření bylo provedeno přístrojem ICP spektrometru ThermoScientific 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 provedeno ve společnosti MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem.

3. VÝSLEDKY DOPLNĚNÉ DISKUZÍ

3.1. Charakterizace polymerních disperzí

3.1.1. Vlastnosti syntetizovaných polymerních disperzí

Nejprve byla připravena řada latexových disperzí, která obsahovala při syntéze nepolymerizovatelný typ surfaktantu Disponil FES 993, a následně řada latexů za použití polymerizovatelného surfaktantu Hitenol AR 10. Z výsledků, které jsou uvedené v Tabulce 14, vyplývá, že obsah koagulátu byl procentuálně velmi nízký u obou použitých surfaktantů, a tedy svědčí o dobré koloidní stabilitě latexových disperzí během jejich syntézy. Hodnoty pH, které značí míru přítomnosti oxoniových kationů, byly v rozmezí 1,91–2,14. Viskozita, která byla měřena bezprostředně po syntéze latexů, se pohybovala u obou druhů surfaktantů v rozmezí 9,0–13,6 mPa.s. Po provedení alkalizace vodným roztokem amoniaku došlo k jejímu největšímu nárůstu u vzorků Disponil 2 a Disponil 4 obsahujících v řetězci polární stavební jednotky kopolymerovaného DAAM. Tento jev značí přítomnost tzv. „alkali-swelling“ (botnání způsobené alkálií) latexových částic, který se objevuje u řídce zesíťovaných emulzních polymerů, kdy dochází k ionizaci karboxylových skupin a nabotnání latexových částic vodou. Přítomnost polárních karboxylových skupin tedy pravděpodobně vedla ke zvýšení hnací síly penetrace vody.

Sušina polymerních disperzí nabývala hodnot v rozmezí 38,1–40,2 % a konverze byla rovna nebo se blížila ke 100 %, což svědčilo o zreagování téměř všech funkčních skupin monomerů na polymerní systém makromolekulárních řetězců.

Lze tedy shrnout, že oba typy použitých surfaktantů poskytovaly latexovým částicím dostatečnou stabilitu během procesu emulzní polymerace, přičemž z hlediska výše uvedených testovaných parametrů mezi oběma typy nebyl pozorován zásadní rozdíl s výjimkou viskozity, kdy u latexů připravených s použitím polymerizovatelného surfaktantu nebylo ve významné míře zaznamenáno ani u zesíťovaných vzorků tzv. „alkali-swelling“ chování.

Tabulka 14 – Vyhodnocení základních vlastností latexů I. řady

Disperze I. série	Koagulát [%]	pH	Viskozita [m Pas. S] (typ vřetena)		Sušina [%]	Konverze [%]
			před alkalizací	po alkalizaci		
Disponil 1	0,0	2,0	9,6 (s61)	11,4 (s61)	38,1	98,9
Disponil 2	0,8	1,9	9,2 (s61)	154,2 (s61)	38,3	98,6
Disponil 3	0,0	1,9	9,0 (s61)	10,6 (s61)	38,3	98,0
Disponil 4	0,2	1,9	11,4 (s61)	184,1 (s61)	38,9	99,9
Disponil 5	0,0	2,1	11,9 (s61)	17,8 (s61)	38,8	99,8
Disponil 6	0,0	2,1	9,7 (s61)	19,6 (s61)	38,3	98,2
Disponil 7	0,1	1,9	10,2 (s61)	13,0 (s61)	38,4	98,5
Disponil 8	0,4	2,0	11,6 (s61)	32,0 (s61)	39,0	100,0
Hitenol 1	0,0	1,9	12,1 (s61)	15,1 (s61)	39,7	100,0
Hitenol 2	0,0	1,9	13,6 (s61)	33,8 (s61)	39,9	100,0
Hitenol 3	0,8	1,9	10,7 (s61)	13,9 (s61)	39,5	99,9
Hitenol 4	0,0	1,9	12,3 (s61)	20,5 (s61)	39,7	100,0
Hitenol 5	0,0	1,9	11,3 (s61)	15,0 (s61)	40,2	100,0
Hitenol 6	0,0	1,9	11,3 (s61)	12,7 (s61)	40,0	100,0
Hitenol 7	0,1	1,2	11,8 (s61)	14,2 (s61)	40,2	100,0
Hitenol 8	0,2	2,1	11,5 (s61)	14,0 (s61)	39,9	100,0

V další části práce byla připravena III. řada latexů, které se opět lišily použitím jednotlivých emulgátorů a zároveň byl do nich během jejich syntézy zakomponován ZnO ve formě nanostrukturálních částic. Koncentrace přidávaného ZnO byla u všech latexů jednotná, a měla zásadní vliv na výrazné zvýšení hodnot pH oproti latexům, u kterých k inkorporaci ZnO během syntézy nedošlo. Tento efekt, který vedl k poklesu kyselosti vzorků, byl zřejmě zapříčiněn rozpustností ZnO ve vodném prostředí, kdy došlo k hydrataci a poté k disociaci za vzniku iontů Zn^{2+} a OH^- . Obsah koagulátu byl značně velký u vzorku Disponil 2, což bylo zřejmě způsobeno experimentální chybou, která vedla ke špatné stabilizaci jednotlivých latexových částic, a došlo tedy ke vzniku sraženiny během syntézy. Viskozita, jak vyplývá z Tabulky 15, se před provedením alkalizace pohybovala u všech typů latexů v rozmezí hodnot 9,9–14,6 mPa.s. Po alkalizaci došlo ke značnému zvýšení viskozity u vzorku Disponil 4 v porovnání s tímž vzorkem z I. série, což by mohlo souviset se zvýšením síťové hustoty v důsledku iontového zesítení latexového kopolymeru pomocí ionizovaných karboxylových skupin a zinečnatých iontů. Lze se domnívat, že oproti nezesíteným vzorkům, jejichž latexové částice obsahovaly většinu karboxylových skupin na svém povrchu, a tudíž po alkalizaci zbotnaly pouze v povrchové vrstvě, byly u zesítených vzorků karboxylové skupiny fixovány také uvnitř latexových částic, takže po

alkalizaci pravděpodobně docházelo k výraznějšímu zbotnění celého objemu částic. Obdobně lze vysvětlit zvýšení viskozity rovněž u vzorků Disponil 1, Disponil 2 a Disponil 4 ze III. série latexů. V případě vzorků III. série polymerovaných s využitím reaktivního surfaktantu Hitenol AR 10 nebylo po alkalizaci pozorováno výrazné zvýšení viskozity ani u jednoho z testovaných latexů. Sušina nabývala hodnot v rozmezí 36,0–39,3 % a konverze se pohybovala rovněž okolo 100 %.

Tabulka 15 – Vyhodnocení základních vlastností latexů III. série

Disperze III. Série	Koagulát [%]	pH	Viskozita [m Pas. S] (typ vřetena)		Sušina [%]	Konverze [%]
			před alkalizací	po alkalizaci		
Disponil 1	0,0	6,0	11,1 (s61)	157,9 (s62)	37,8	99,0
Disponil 2	5,9	6,0	10,2 (s61)	188,6 (s62)	36,0	98,5
Disponil 3	0,1	6,1	9,9 (s61)	11,4 (s61)	37,0	99,3
Disponil 4	0,0	5,9	13,9 (s61)	2381,0 (s64)	37,6	99,2
Hitenol 1	0,2	6,2	14,6 (s61)	15,4 (s61)	39,3	100,0
Hitenol 2	0,0	6,1	13,9 (s61)	28,5 (s61)	39,3	100,0
Hitenol 3	0,8	6,1	12,4 (s61)	16,9 (s61)	38,8	98,8
Hitenol 4	0,9	6,1	14,1 (s61)	22,4 (s61)	38,1	100,0

3.1.2. Stabilita latexů při skladování za zvýšené teploty

Latexové disperze z jednotlivých sérií, které jsou uvedeny v Tabulce 16, byly testovány z hlediska tvorby koagulátu při vystavení působení teploty 50 °C po dobu 2 měsíců. Cílem bylo zjistit, zda jednak typ surfaktantu, tak přídavek nanostrukturálního ZnO, nebo síťujícího činidla Zinplex 15 ovlivňují stabilitu koloidů mimo standardní podmínky (25 ±3 °C). Bylo prokázáno, že všechny latexy z I. série vykazovaly stabilitu při skladování za zvýšené teploty, která se projevila zachováním původní viskozity a absencí koagulátu.

Naproti tomu Disponil 5 ze II. série, u kterého bylo použito externí síťovadlo Zinplex 15, vykazoval během testovaného období nárůst viskozity a koloidní nestabilitu za vzniku koagulátu. U koloidu Disponil 4 ze III. série, zahrnující syntézním způsobem zabudovaný ZnO, došlo k výraznému nárůstu viskozity již během prvních týdnů od vystavení vzorku zvýšené teplotě. Udaného vzorku rovněž došlo k tvorbě sraženiny, která potvrdila špatnou stabilitu.

U ostatních koloidních disperzí obsahujících iontové síťování prostřednictvím ZnO (II. a III. série) nebylo během zkoušky pozorováno zvýšení viskozity, a rovněž nebyla zaznamenána přítomnost koagulátu svědčící o špatné stabilitě částic za definovaných podmínek. Důležité je rovněž poznamenat, že použitý polymerizovatelný surfaktant typu Hitenol AR 10 tedy u receptur emulzních polymerací se zvýšenou pravděpodobností ztráty koloidní stability prokazatelně přispěl k zabránění tvorby koagulátu, a tedy ke zvýšení koloidní stability, jak vyplývá z uvedených dat.

Tabulka 16 – Posouzení stability latexových disperzí za daných podmínek

Název disperze	Vyhovění zkoušce stability		
	Disperze I. série	Disperze II. série	Disperze III. série
Disponil 1	ANO	ANO	ANO
Disponil 2	ANO	ANO	ANO
Disponil 3	ANO	ANO	ANO
Disponil 4	ANO	ANO	NE
Disponil 5	ANO	NE	-
Disponil 6	ANO	ANO	-
Disponil 7	ANO	ANO	-
Disponil 8	ANO	ANO	-
Hitenol 1	ANO	ANO	ANO
Hitenol 2	ANO	ANO	ANO
Hitenol 3	ANO	ANO	ANO
Hitenol 4	ANO	ANO	ANO
Hitenol 5	ANO	ANO	-
Hitenol 6	ANO	ANO	-
Hitenol 7	ANO	ANO	-
Hitenol 8	ANO	ANO	-

Stabilita koloidních disperzí byla určována také na základě analýzy hodnot určujících rozměry syntetizovaných částic, a rovněž z výsledků stanovení elektrokinetického potenciálu. Experiment prokázal, že u žádného ze vzorků I. série (viz Tabulka 17) nedošlo po vystavení dlouhodobému působení zvýšené teploty k výrazné změně velikosti částic dané disperze. Co se týče naměřených hodnot Zeta-potenciálu, tak zde byl pozorován po vystavení teplotnímu namáhání pouze malý pokles absolutní hodnoty Zeta-potenciálu u většiny vzorků z Tabulky 17. Tohle zjištění tedy

neindikuje významný pokles stability disperzí. Při porovnání obou typů surfaktantů, které byly při syntéze použity, nebyl shledán významný vliv na stabilitu disperzí I. série.

Tabulka 17 – Hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu vzorků alkalizovaných polymerních disperzí, které byly analyzovány v rozmezí 1–2 týdnů po jejich přípravě (a) a po 60 dnech stání při teplotě 50 °C (b)

Disperze I. série	Velikost částic [nm]		Zeta potenciál [mV]	
	(a)	(b)	(a)	(b)
Disponil 1	133,1 ± 0,4	117,5 ± 1,1	-35,3 ± 0,1	-42,6 ± 2,0
Disponil 2	112,3 ± 1,2	95,9 ± 1,2	-37,5 ± 0,9	-44,2 ± 1,9
Disponil 3	114,7 ± 0,7	114,1 ± 1,5	-45,1 ± 1,3	-35,5 ± 1,9
Disponil 4	105,7 ± 1,3	93,1 ± 0,8	-39,5 ± 1,3	-30,1 ± 0,8
Disponil 5	88,3 ± 0,8	89,6 ± 1,1	-30,9 ± 1,1	-30,3 ± 1,2
Disponil 6	132,3 ± 1,6	130,6 ± 1,1	-33,2 ± 3,7	-30,6 ± 1,0
Disponil 7	93,3 ± 1,0	97,9 ± 1,3	-32,3 ± 1,1	-28,0 ± 1,6
Disponil 8	92,9 ± 0,8	92,5 ± 0,8	-37,2 ± 2,2	-31,5 ± 0,9
Hitenol 1	114,3 ± 0,9	103,1 ± 0,1	-39,0 ± 0,1	-45,0 ± 1,0
Hitenol 2	120,4 ± 1,0	121,2 ± 0,8	-32,3 ± 2,1	-31,1 ± 2,5
Hitenol 3	125,7 ± 1,0	123,4 ± 1,1	-37,4 ± 1,9	-29,9 ± 1,5
Hitenol 4	109,0 ± 0,8	138,4 ± 1,5	-32,1 ± 2,5	-43,2 ± 0,7
Hitenol 5	118,1 ± 1,1	117,4 ± 0,9	-35,0 ± 1,4	-32,4 ± 1,6
Hitenol 6	120,5 ± 1,1	121,4 ± 1,6	-31,4 ± 0,7	-31,3 ± 1,6
Hitenol 7	118,8 ± 1,4	118,5 ± 1,2	-36,6 ± 2,3	-32,3 ± 1,5
Hitenol 8	122,1 ± 0,7	121,1 ± 1,1	-33,8 ± 3,7	-30,3 ± 1,5

V Tabulce 18 jsou shrnuty poznatky o vlivu teplotního působení na velikost částic a zeta potenciál u vzorků obsahujících komerční síťovadlo Zinplex 15. Výsledkem je zjištění, že přítomnost tohoto aditiva má jednoznačně vliv na celkovou stabilitu disperzí, která je nižší. Lze tak usuzovat zejména na základě snížených absolutních hodnot zeta potenciálu, a to jak před vystavením dlouhodobému působení zvýšené teploty, tak i následně po dokončení zkoušky stability. Snížené stabilitě odpovídá i zvýšení průměrné velikosti částic u některých vzorků po dlouhodobé expozici při teplotě 50 °C, což nasvědčuje aglomeraci latexových částic. Použití dvou strukturálně odlišných surfaktantů opět nemělo významný vliv na zvýšení, či naopak snížení stability disperzí.

Tabulka 18 – Hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu vzorků alkalizovaných polymerních disperzí obsahujících aditivum Zinplex 15, disperze byly analyzovány 1–2 týdny po jejich přípravě (a) a po 60 dnech stání při teplotě 50 °C (b)

Disperze II. série	Velikost částic [nm]		Zeta potenciál [mV]	
	(a)	(b)	(a)	(b)
Disponil 1	134,2 ± 1,4	134,1 ± 0,9	-38,2 ± 1,2	-31,2 ± 1,2
Disponil 2	112,4 ± 1,0	115,3 ± 1,1	-36,8 ± 1,5	-33,8 ± 2,0
Disponil 3	109,8 ± 1,3	122,5 ± 0,9	-31,6 ± 2,9	-31,0 ± 0,9
Disponil 4	91,6 ± 0,7	129,1 ± 0,1	-26,8 ± 0,9	-24,8 ± 0,8
Disponil 5	90,0 ± 0,8	102,4 ± 0,9	-28,1 ± 2,5	-32,7 ± 1,3
Disponil 6	131,5 ± 0,2	131,6 ± 1,5	-32,2 ± 1,1	-34,4 ± 1,5
Disponil 7	94,5 ± 0,7	128,8 ± 1,1	-29,1 ± 2,5	-23,9 ± 1,2
Disponil 8	93,7 ± 0,1	93,9 ± 0,1	-31,5 ± 1,2	-26,6 ± 1,2
Hitenol 1	114,6 ± 1,1	113,5 ± 0,5	-34,0 ± 2,0	-27,4 ± 1,4
Hitenol 2	96,2 ± 0,5	111,1 ± 1,3	-32,1 ± 1,4	-25,5 ± 0,9
Hitenol 3	124,2 ± 0,7	136,7 ± 0,8	-40,4 ± 1,2	-23,0 ± 1,3
Hitenol 4	118,3 ± 1,2	138,0 ± 0,9	-32,2 ± 1,2	-29,8 ± 2,2
Hitenol 5	118,7 ± 1,8	116,8 ± 1,2	-43,7 ± 1,7	-26,2 ± 0,9
Hitenol 6	121,5 ± 1,3	120,2 ± 1,4	-30,6 ± 1,1	-26,4 ± 1,2
Hitenol 7	118,1 ± 0,6	118,4 ± 1,5	-33,0 ± 0,9	-28,4 ± 0,8
Hitenol 8	122,4 ± 1,1	124,5 ± 1,2	-31,1 ± 2,9	-27,7 ± 0,7

V případě vzorků ze III. série, které zahrnují interně inkorporovaný nanostrukturní ZnO, bylo naopak zaznamenáno významné zlepšení koloidní stability oproti vzorkům bez iontového síťování (I. série) nebo se zavedením Zn²⁺ iontů externím aditivem Zinplex 15 (II. série). Lze tak usuzovat zejména na základě zvýšených hodnot elektrokinetického potenciálu (viz Tabulka 19), který přispívá k celkové stabilitě koloidního systému a zabraňuje tedy flokulaci částic. Opětovně nebyl pozorován vliv typu surfaktantu na změnu velikosti latexových částic a koloidní stabilitu disperzí ani v případě zavedení ZnO do koloidního systému, a tudíž lze konstatovat, že přítomnost ZnO nikterak nezasahuje do stability koloidního systému.

Tabulka 19 – Hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu vzorků alkalizovaných polymerních disperzí obsahujících interně inkorporovaný nanostrukturní ZnO, disperze byly analyzovány 1–2 týdny po jejich přípravě (a) a po 60 dnech stání při teplotě 50 °C (b)

Disperze III. série	Velikost částic [nm]		Zeta potenciál [mV]	
	(a)	(b)	(a)	(b)
Disponil 1	118,3 ± 2,1	120,4 ± 1,4	-45,3 ± 1,7	-40,3 ± 1,6
Disponil 2	94,6 ± 1,3	102,8 ± 2,1	-47,4 ± 4,0	-42,9 ± 2,8
Disponil 3	112,7 ± 0,9	115,8 ± 1,7	-41,2 ± 2,2	-37,5 ± 1,4
Disponil 4	110,8 ± 1,2	112,4 ± 1,1	-38,2 ± 1,1	-38,1 ± 0,9
Hitenol 1	104,9 ± 1,2	105,1 ± 2,2	-41,8 ± 1,1	-32,2 ± 1,9
Hitenol 2	117,9 ± 1,6	121,7 ± 1,6	-35,8 ± 2,1	-42,2 ± 1,6
Hitenol 3	124,7 ± 1,5	130,2 ± 0,3	-46,8 ± 0,6	-37,2 ± 0,7
Hitenol 4	141,1 ± 2,0	147,8 ± 1,9	-43,0 ± 0,9	-35,8 ± 1,8

3.1.3. Mechanická stabilita polymerních disperzí

Připravené latexy byly rovněž testovány pro ověření odolnosti vůči mechanickému namáhání, kterému byly vzorky vystaveny v odstředivce při rychlosti 5000 ot/min po dobu 15 minut. Koloidní nestabilita, která se projevuje vznikem koagulátu aglomerovaných částic latexu byla zaznamenána u vzorku Disponil 4 ze III. série, jak vyplývá z Tabulky 20. S ohledem na selhání stability tohoto vzorku při zvýšené teplotě (viz Tabulka 16) lze konstatovat, že vzorek vykazuje sníženou koloidní stabilitu navzdory výsledkům získaným pomocí DLS. Dále se ukázalo, že použití polymerizovatelného či nepolymerizovatelného surfaktantu při emulzní polymeraci nemá na mechanickou stabilitu latexů zásadní vliv.

Tabulka 20 – Testování latexů z hlediska mechanické odolnosti

Název disperze	Vyhovění zkoušce stability		
	Disperze I. série	Disperze II. série	Disperze III. série
Disponil 1	ANO	ANO	ANO
Disponil 2	ANO	ANO	ANO
Disponil 3	ANO	ANO	ANO
Disponil 4	ANO	ANO	NE
Disponil 5	ANO	ANO	-
Disponil 6	ANO	ANO	-

Disponil 7	ANO	ANO	-
Disponil 8	ANO	ANO	-
Hitenol 1	ANO	ANO	ANO
Hitenol 2	ANO	ANO	ANO
Hitenol 3	ANO	ANO	ANO
Hitenol 4	ANO	ANO	ANO
Hitenol 5	ANO	ANO	-
Hitenol 6	ANO	ANO	-
Hitenol 7	ANO	ANO	-
Hitenol 8	ANO	ANO	-

3.1.4. Stabilita polymerních disperzí vůči elektrolytům

Tato podkapitola je zaměřena na sledování vlivu různých roztoků elektrolytů o různé koncentraci na stabilitu latexů. Pro ověření stability vzorků byl nejprve použit roztok NaCl, vůči kterému všechny disperze (série I. až III.) vykazovaly stabilitu, a to v rozmezí koncentrací 0,01–5 hm. %.

Ve druhé části experimentu byl do jednotlivých testovacích zkumavek umístěn roztok CaCl₂ o různé koncentraci a po přikápnutí stanovovaného vzorku latexu byl sledován vliv dvojmocných iontů a jejich koncentrace na agregaci částic latexu. Jak vyplývá z Tabulek 21–23, největší stabilitu vůči elektrolytům vykazovaly disperze III. série, ve kterých byl nanostrukturní ZnO zakomponován při syntéze latexových materiálů. Tato skutečnost je zřejmě způsobena lepší elektrostatickou stabilizací v důsledku vyšší absolutní hodnoty zeta potenciálu, jak již bylo uvedeno výše.

Stabilita disperzí byla rovněž testována vůči elektrolytu s trojmocnými ionty Fe³⁺ (Tabulky 24–26) v podobě roztoku FeCl₃. V tomto případě byla opět zjištěna lepší stabilita disperzí III. série, kdy více stabilní se jevíly disperze připravené za pomoci reaktivního surfaktantu Hitenol AR 10.

Při porovnání vlivu použitého typu surfaktantu na elektrolytickou stabilitu polymerních částic vůči dvojmocným a trojmocným iontům nebyla prokázána žádná souvislost.

Tabulka 21 – Vliv roztoku elektrolytu CaCl₂ o různé koncentraci na stabilitu latexů I. série

Disperze I. série	CaCl ₂ [hm. %]							
	0,01	0,05	0,1	0,5	1	1,5	2	5
Disponil 1	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Disponil 2	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Disponil 3	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Disponil 4	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
Disponil 5	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Disponil 6	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Disponil 7	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Disponil 8	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 1	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 2	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 3	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 4	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 5	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 6	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
Hitenol 7	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 8	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE

Tabulka 22 – Vliv roztoku elektrolytu CaCl₂ o různé koncentraci na stabilitu latexů II. série

Disperze II. série	CaCl ₂ [hm. %]							
	0,01	0,05	0,1	0,5	1	1,5	2	5
Disponil 1	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
Disponil 2	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
Disponil 3	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Disponil 4	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
Disponil 5	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Disponil 6	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
Disponil 7	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Disponil 8	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 1	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 2	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
Hitenol 3	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 4	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
Hitenol 5	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE	NE
Hitenol 6	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
Hitenol 7	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
Hitenol 8	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE

Tabulka 23 – Vliv roztoku elektrolytu CaCl₂ o různé koncentraci na stabilitu latexů III. série

Disperze III. série	CaCl ₂ [hm. %]							
	0,01	0,05	0,1	0,5	1	1,5	2	5
Disponil 1	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO

Disponil 2	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE
Disponil 3	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO
Disponil 4	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE
Hitenol 1	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE
Hitenol 2	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE
Hitenol 3	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE
Hitenol 4	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	NE

Tabulka 24 – Vliv roztoku elektrolytu $FeCl_3$ o různé koncentraci na stabilitu latexů I. série

Disperze I. série	$FeCl_3$ [hm. %]							
	0,01	0,05	0,1	0,5	1	1,5	2	5
Disponil 1	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 2	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 3	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 4	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 5	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 6	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 7	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 8	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 1	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 2	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 3	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 4	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 5	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 6	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 7	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 8	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE

Tabulka 25 – Vliv roztoku elektrolytu $FeCl_3$ o různé koncentraci na stabilitu latexů II. série

Disperze II. série	$FeCl_3$ [hm. %]							
	0,01	0,05	0,1	0,5	1	1,5	2	5
Disponil 1	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 2	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 3	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 4	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 5	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 6	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 7	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 8	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 1	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 2	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 3	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 4	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 5	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 6	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE

Hitenol 7	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 8	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE

Tabulka 26 – Vliv roztoku elektrolytu $FeCl_3$ o různé koncentraci na stabilitu latexů III. série

Disperze III. série	FeCl₃ [hm. %]							
	0,01	0,05	0,1	0,5	1	1,5	2	5
Disponil 1	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 2	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 3	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Disponil 4	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 1	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 2	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 3	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE
Hitenol 4	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE	NE

3.1.5. Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFT) a teploty skelného přechodu (T_g)

Pro posouzení vlastností latexů z hlediska použitelnosti v nátěrových aplikacích je důležité stanovit následující veličiny, které jsou zaznamenány v Tabulce 27, pro jednotlivé série latexů. Z výsledků pro disperze z I. série lze usuzovat, že všechny hodnoty MFT (kromě Disponilu 3 a Disponilu 4) vzorků polymerovaných za přítomnosti obou typů surfaktantů (Disponil FES 993, Hitenol AR 10) jsou pod 0 °C a značí tedy výborné filmotvorné vlastnosti.

Co se týče hodnot T_g získaných za použití metody DSC pro jednotlivé typy suchých vzorků, tak jsou rozdíly malé. Na druhou stranu lze konstatovat, že vzorky, jejichž emulzní kopolymer byl zesíťen inter-částicově pomocí keto-hydrazidového síťování (vzorky s koncovým symbolem 2 a 6) a vzorky, u nichž byla využita kombinace keto-hydrazidového inter-částicového zesíťení a intra-částicového zesíťení (koncový symbol 4 a 8), vykazovaly zpravidla vyšší hodnoty T_g i MFT. Tento jev byl vyvolán v důsledku snížení pohyblivosti řetězců makromolekul vlivem kovalentního zesíťení mezi jednotlivými latexovými částicemi.

Tabulka 27 – Hodnoty minimální filmtvorné teploty a teploty skelného přechodu pro všechny typy polymerních disperzí

Název disperze	Disperze I. série		Disperze II. série		Disperze III. série	
	MFT [°C]	T_g [°C]	MFT [°C]	T_g [°C]	MFT [°C]	T_g [°C]
Disponil 1	< 0	1,2	2,2	2,9	1,2	-2,6
Disponil 2	<0	3,2	< 0	3,8	1,8	4,1
Disponil 3	3,2	2,9	3,4	3,2	3,8	3,6
Disponil 4	4,0	6,3	0,7	5,0	< 0	0,6
Disponil 5	< 0	4,0	1,5	2,2	-	-
Disponil 6	< 0	4,4	2,8	4,3	-	-
Disponil 7	< 0	4,4	2,8	3,3	-	-
Disponil 8	< 0	6,2	< 0	6,9	-	-
Hitenol 1	< 0	2,4	< 0	3,0	< 0	4,8
Hitenol 2	< 0	7,1	< 0	5,4	0,2	4,5
Hitenol 3	< 0	4,1	4,6	4,8	1,9	5,3
Hitenol 4	< 0	7,3	3,3	5,1	0,4	6,4
Hitenol 5	< 0	3,6	4,4	3,8	-	-
Hitenol 6	< 0	7,6	0,9	5,9	-	-
Hitenol 7	< 0	5,6	1,5	4,9	-	-
Hitenol 8	< 0	8,1	< 0	6,9	-	-

Při porovnání hodnot disperzí I. a II. série (Tabulka 27), tedy bez obsahu a s obsahem aditiva Zinplex 15, lze usoudit, že výsledky vyplývající z určování teploty skelného přechodu nejsou výrazně odlišné, a tedy nebyl zaznamenán výrazný vliv síťovadla Zinplex 15 na přechod mezi sklovitou a kaučukovitou oblastí polymeru. Co se týče stanovení minimální filmtvorné teploty, tak byly zjištěny její mírně vyšší hodnoty pro vzorky ze II. série, které ale nejsou důkazem změny chování latexových vzorků v důsledku použitého síťovadla Zinplex, a nasvědčují tedy spíše experimentální chybě.

Výsledky vycházející opětovně z Tabulky 27 pro disperze III. série jsou při porovnání s odpovídajícími vzorky disperzí I. série víceméně shodné a tedy potvrzují, že nanostrukturální ZnO neovlivňuje T_g ani v případě jeho zakomponování do latexu při syntéze polymeru. Pouze v případě vzorku Disponil 4 ze III. série nastala výjimka ve snížení teploty skelného přechodu oproti původnímu vzorku, kdy pro zdůvodnění jevu by bylo vhodné provést další experimenty. Jedním z nabízených možných vysvětlení tohoto jevu by mohla být hydroplastifikace emulzního polymeru způsobená trvalou ionizací určitého podílu karboxylových funkčních skupin, k níž

došlo již při syntéze latexu vlivem přítomnosti Zn^{2+} iontů vzniklých hydratací nanostrukturálního ZnO.

3.1.6. Stanovení obsahu gelu a síťové hustoty latexových materiálů

Pro ověření různých typů polymerního síťování u připravených latexových vzorků byl stanoven obsah gelu a k němu odpovídající extrahovatelný podíl, který vyjadřuje procentuální obsah nezabudovaných makromolekulárních řetězců v polymerním systému. Dále byla vypočtena průměrná molární hmotnost M_c , která odpovídá polymernímu řetězci mezi dvěma síťujícími uzly v polymerní síti, a síťová hustota.

U latexových materiálů z první série (Tabulka 28) bylo experimentem prokázáno, že hodnoty obsahu gelu byly nejnižší v případě vzorku Disponil 1, kde nebylo využito žádného typu zesítnění. Naproti tomu při použití intra-částicového síťování prostřednictvím monomeru AMA v kombinaci s keto-hydrazidovým síťováním a polymerizovatelného surfaktantu bylo dosaženo nejvyšších hodnot obsahu gelu (vzorek Hitenol 4) v rámci této série. Z experimentálně zjištěných hodnot tedy vyplývá, že emulzní kopolymery připravené pomocí polymerizovatelného surfaktantu vykazovaly vyšší obsah gelu a zároveň bylo potvrzeno, že čím větší je obsah gelové složky daného systému, tím je větší také její síťová hustota. Lze tedy konstatovat, že experimentálně zjištěné výsledky měření obsahu gelu a síťové hustoty připravených vzorků emulzních kopolymerů spolu korelují, tzn. že u vzorků s rostoucím obsahem gelu roste i síťová hustota.

Tabulka 28 – Vyhodnocení latexových materiálů I. série z hlediska extrahovatelného podílu a hustoty polymerní sítě

Disperze I. série	Obsah gelu [hm. %]	Obsah solu [hm. %]	M_c [g/mol]	Síťová hustota [mol uzlů/cm ³]
Disponil 1	5,2	94,8	-*	-*
Disponil 2	87,5	12,5	44 609	$2,70 \cdot 10^{-5}$
Disponil 3	91,6	8,4	18 114	$5,35 \cdot 10^{-5}$
Disponil 4	94,6	5,4	4 374	$2,26 \cdot 10^{-4}$
Disponil 5	44,8	55,2	-*	-*
Disponil 6	76,8	23,2	55 395	$1,97 \cdot 10^{-5}$
Disponil 7	92,8	7,2	12 917	$7,93 \cdot 10^{-5}$
Disponil 8	97,8	2,2	4 904	$2,18 \cdot 10^{-4}$
Hitenol 1	54,0	46,0	240 558	$4,26 \cdot 10^{-6}$
Hitenol 2	91,2	8,8	55 452	$2,16 \cdot 10^{-5}$

Hitenol 3	92,7	7,3	5 930	$1,80 \cdot 10^{-4}$
Hitenol 4	96,8	3,2	5 844	$1,86 \cdot 10^{-4}$
Hitenol 5	67,1	32,9	155 403	$6,99 \cdot 10^{-6}$
Hitenol 6	88,0	12,0	31 314	$3,60 \cdot 10^{-5}$
Hitenol 7	90,1	9,9	6 807	$1,61 \cdot 10^{-4}$
Hitenol 8	96,8	3,2	5 142	$2,13 \cdot 10^{-4}$

* hodnota nebyla stanovena v důsledku nemožného kvantitativního oddělení gelového podílu vzorku

Při porovnání výsledků vzorků I. série (Tabulka 28) a vzorků obsahujících komerční síťovadlo Zinplex 15 (Tabulka 29) bylo u II. série zjištěno zvýšení obsahu gelu a také síťové hustoty, čímž došlo k potvrzení iontového zesílení mezi karboxylovými skupinami polymerních řetězců a Zn^{2+} ionty.

Tabulka 29 – Vyhodnocení latexových materiálů II. série z hlediska extrahovatelného podílu a hustoty polymerní sítě s externím přídavkem ZnO

Disperze II. série	Obsah gelu [%]	Obsah solu [%]	M_c [g/mol]	Síťová hustota [mol uzlů/cm³]
Disponil 1	31,7	68,3	981 917	$8,75 \cdot 10^{-7}$
Disponil 2	94,7	5,3	21 608	$4,96 \cdot 10^{-5}$
Disponil 3	94,7	5,3	9 626	$1,17 \cdot 10^{-4}$
Disponil 4	99,1	0,9	3 338	$3,31 \cdot 10^{-4}$
Disponil 5	71,7	28,3	22 798	$7,11 \cdot 10^{-6}$
Disponil 6	82,5	17,5	12 917	$4,86 \cdot 10^{-5}$
Disponil 7	94,6	5,4	4 372	$3,10 \cdot 10^{-4}$
Disponil 8	99,1	0,9	3 011	$4,03 \cdot 10^{-4}$
Hitenol 1	75,7	24,3	65 579	$1,67 \cdot 10^{-5}$
Hitenol 2	98,0	2,0	15 601	$8,67 \cdot 10^{-5}$
Hitenol 3	96,4	3,6	5 239	$2,29 \cdot 10^{-4}$
Hitenol 4	99,4	0,6	2 668	$4,31 \cdot 10^{-4}$
Hitenol 5	87,0	13,0	37 818	$3,21 \cdot 10^{-5}$
Hitenol 6	93,2	6,8	17 181	$8,90 \cdot 10^{-5}$
Hitenol 7	94,5	5,5	4 925	$2,18 \cdot 10^{-4}$
Hitenol 8	99,8	0,2	2 727	$4,04 \cdot 10^{-4}$

U disperzí ze III. série (Tabulka 30), kde bylo použito interním způsobem síťovací nanostrukturální iontové činidlo byl prokázán největší obsah gelu a s tím související i hodnota síťové hustoty. Závěrem lze tedy říci, že vzorky obsahující všechny typy síťování; tedy intra-částicové kovalentní pomocí monomeru AMA, inter-částicové kovalentní síťování mezi kopolymerovaným monomerem DAAM spolu s dodaným činidlem ADH a interně přidaný nanostrukturální ZnO pro docílení iontového síťování vedou k nejnižšímu množství

extrahovatelného podílu, a tedy k zajištění největší síťové hustoty v kombinaci s polymerizovatelným surfaktantem Hitenol AR 10.

Tabulka 30 – Vyhodnocení latexových materiálů III. série z hlediska extrahovatelného podílu a hustoty polymerní sítě s interním přídatkem ZnO

Disperze III. série	Obsah gelu [%]	Obsah solů [%]	M_c [g/mol]	Síťová hustota [mol uzlů/cm ³]
Disponil 1	60,0	40,0	65 345	$1,69 \cdot 10^{-5}$
Disponil 2	87,0	13,0	17 237	$6,06 \cdot 10^{-5}$
Disponil 3	94,0	6,0	38 378	$2,87 \cdot 10^{-4}$
Disponil 4	98,9	1,1	33 440	$3,29 \cdot 10^{-4}$
Hitenol 1	73,1	26,9	28 532	$3,86 \cdot 10^{-5}$
Hitenol 2	95,1	4,9	13 331	$7,61 \cdot 10^{-5}$
Hitenol 3	89,9	10,1	2 551	$4,32 \cdot 10^{-4}$
Hitenol 4	100,0	0,0	1 833	$6,06 \cdot 10^{-4}$

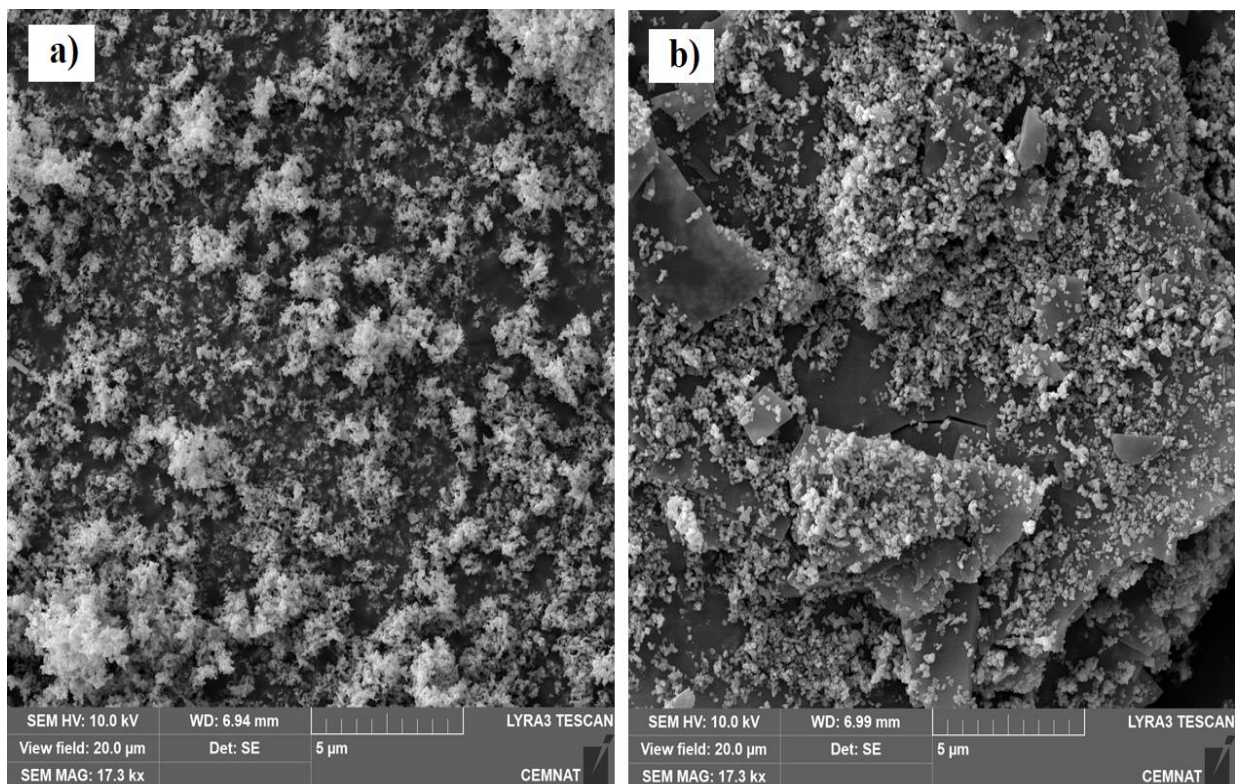
3.1.7. Stanovení chemické povahy a množství oxidu zinečnatého v latexových disperzích

Experimentem bylo prokázáno, že pokud byly nanočástice ZnO obsažené v komerční substance Zinplex 15 (viz kapitola 2.1.3 obsahující informace o celkovém složení použité substance) zavedeny do koloidního systému, tak docházelo v jejich přítomnosti k poklesu absolutní hodnoty Zeta potenciálu, což vypovídá o snížení koloidní stability latexů. Dále bylo provedeno testování vzorků z hlediska dlouhodobé tepelné stability, která rovněž prokázala další pokles hodnoty Zeta potenciálu za současného zvýšení velikosti částic, čímž byla opětovně potvrzena zhoršená odolnost daných latexů obsahujících externě vázaný ZnO z hlediska zachování stability, jak již bylo demonstrováno v předchozí kapitole 3.1.2.

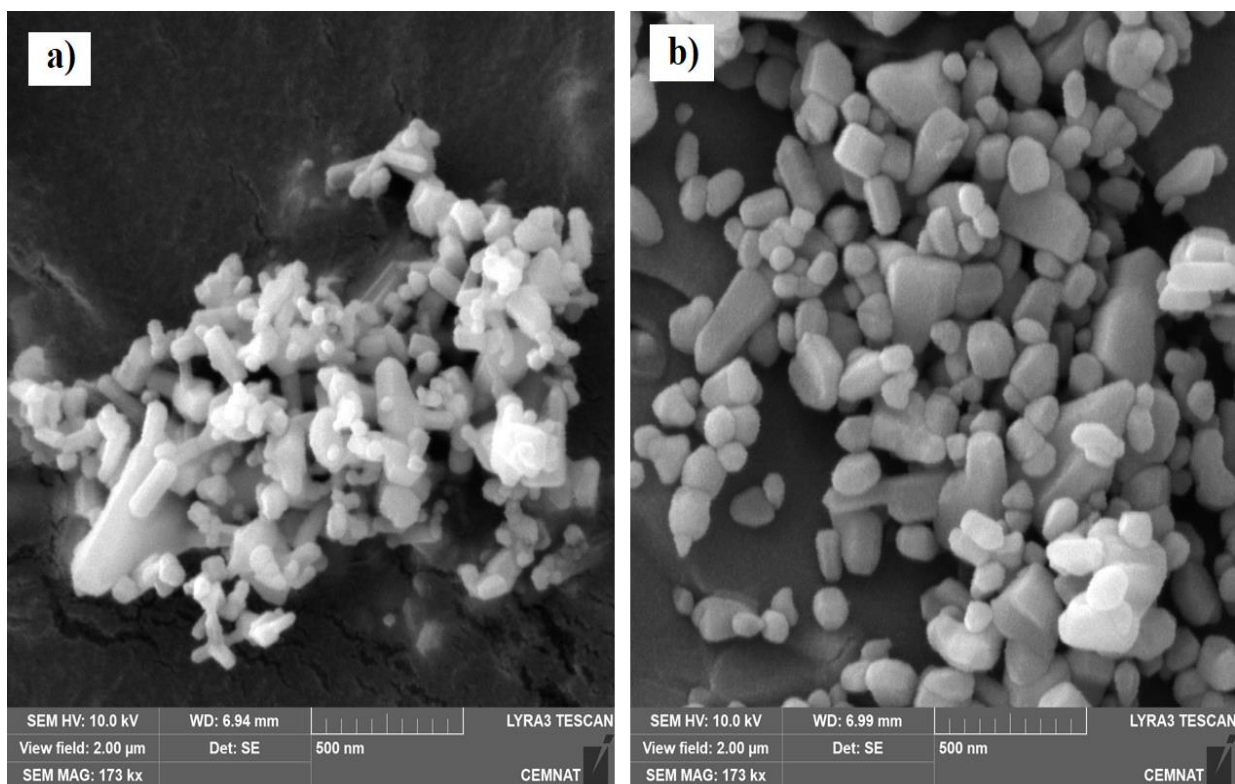
Naproti tomu v případě latexů, ve kterých byl zakomponován pouze čistý nanostrukturální ZnO během syntézy, nebyl pokles stability prokázán, a rovněž testování dlouhodobé stability a skladovatelnosti poživ ukázalo, že u žádného z připravených latexů nebylo zaznamenáno významné zvýšení velikosti částic ani pokles absolutní hodnoty Zeta potenciálu vlivem dlouhodobého působení zvýšené teploty. Naopak bylo zjištěno, že u vzorku s označením Hitenol 4 s interně inkorporovaným ZnO došlo při skladování k nárůstu absolutní hodnoty zeta potenciálu, což nasvědčuje zvýšení koloidní stability daného systému.

Zároveň bylo u připravených latexů s interně inkorporovaným nanostrukturním ZnO pozorováno zvýšení pH, a to ze silně kyselé do slabě kyselé oblasti. Tyto jevy pravděpodobně souvisí jednak s hydratací povrchu nanočástic ZnO za vzniku nanočástic ZnO pokrytých vrstvou nerozpustného Zn(OH)_2 a disociovaných iontů Zn^{2+} a OH^- (rozpuštnost ZnO ve vodě při 20 °C je 0,00016 g/100 ml), jednak s tvorbou ve vodě rozpustného síranu zinečnatého (ZnSO_4), který mohl vznikat reakcí ZnO, popř. Zn(OH)_2 , s H_2SO_4 , nacházející se v disperzním prostředí latexu jako produkt reakce iniciátoru s vodou.

Pro představu, zda došlo k ovlivnění morfologie ZnO v důsledku jeho inkorporace během syntézy latexu, byly zhotoveny snímky za pomoci SEM. Snímky ZnO v originálním stavu a následně po vystavení podmínkám syntézy latexů s použitím surfaktantu Disponil FES 993 jsou představeny na Obrázku 17. Z Obrázku 17 je patrné, že nanostrukturní ZnO v původní formě byl ve formě jemného prášku a vykazoval průměrnou velikost sekundárních částic, tvořených aglomerovanými nanočásticemi, v řádu desetin až jednotek μm a průměrnou velikost primárních částic mezi 50 až 200 nm, přičemž primární částice vykazovaly zpravidla tyčinkovitý charakter. Po vystavení podmínkám syntézy však došlo ke zvětšení velikosti primárních částic (100 až 250 nm) a ke změně jejich morfologie, projevující se ztrátou tyčinkovitého charakteru (viz Obrázek 18 při detailním zvětšení). Tento jev pravděpodobně nasvědčuje hydrataci povrchu nanočástic ZnO za vzniku vrstvy nerozpustného Zn(OH)_2 , popř. tvorbě vrstvy síranu zinečnatého (ZnSO_4), který mohl vznikat reakcí ZnO, popř. Zn(OH)_2 , s H_2SO_4 , nacházející se v disperzním prostředí latexu jako produkt reakce iniciátoru s vodou.



Obrázek 17 – Morfologie nanostrukturního ZnO při menším zvětšení: a) ZnO v originálním stavu, b) ZnO po syntéze s emulgátorem



Obrázek 18 – Morfologie nanostrukturního ZnO při detailním zvětšení: a) ZnO v originálním stavu, b) ZnO po syntéze s emulgátorem

Tomuto tvrzení odpovídají i výsledky SEM-EDX analýzy, kterou bylo testováno prvkové zastoupení u vzorků nanostrukturního ZnO v původním a syntézou změněném stavu, uvedené v Tabulce 31.

Tabulka 31 – Výsledky EDX analýzy pro vzorky nanostrukturního ZnO v původním stavu (dodaného výrobcem) a po vystavení podmínkám syntézy latexů

Vzorek ZnO	Atomární zastoupení [%]			
	O	Zn	S	Suma
Původní stav	48,11	51,89	0	100
Stav po syntéze	55,52	39,53	4,95	100

Chemická povaha nanočástic ZnO v původním a syntézou ovlivněném stavu byla rovněž analyzována pomocí metody ICP-OES. Výsledky stanovení jsou uvedeny v Tabulce 32. Bylo zjištěno, že během syntézy latexu došlo k významnému poklesu hmotnostní koncentrace ZnO v důsledku jeho reakce s H_2SO_4 za vzniku nové sloučeniny $ZnSO_4$, a současně došlo rovněž ke zvýšení koncentrace $Zn(OH)_2$ vzniklého reakcí mezi ZnO a vodou, přítomnou v disperzním prostředí.

Tabulka 32 – Výsledky ICP-OES analýzy pro vzorky nanostrukturního ZnO v původním stavu (dodaného výrobcem) a po vystavení podmínkám syntézy latexů spolu s vypočítaným obsahem vedlejších sloučenin

Vzorek ZnO	Koncentrace [mg/kg]			Koncentrace [hm. %]**		
	Zn	S	O, H*	ZnO	ZnSO ₄	Zn(OH) ₂
Původní stav	798 000	74	201 926	96,4	0	3,6
Stav po syntéze	655 000	41 100	303 900	34,0	20,7	45,3

* dopočítáno z výsledků pro obsah Zn a S

** vypočteno na základě výsledků a molárních hmotností předpokládaných sloučenin zinku

U vysušených latexových vzorků, do kterých byl v průběhu jejich syntézy zakomponován nanostrukturní ZnO, byl pomocí analytické metody ICP-OES stanoven také jeho reálný obsah (viz Tabulka 33). Cílem bylo posoudit vliv laboratorního postupu na reálnou koncentraci ZnO, popř. z něj vycházejících sloučenin (viz Tabulka 32), dodaného do systému při syntéze latexu.

Z výsledků je patrné, že téměř všechny výchozí ZnO byl stabilně zakomponován v latexu ve formě zinečnatých sloučenin se zastoupením uvedeným v Tabulce 32. Vliv použitého emulgátoru na výslednou koncentraci zinečnatých sloučenin nebyl sice prokázán, ale na druhou stranu, při zavedení intra-částicového zesílení a kopolymeraci DAAM (vzorky s koncovým symbolem 4) byla prokázána snížená efektivita začlenění ZnO do latexu, tzn. že tedy došlo k vyloučení určitého podílu zinečnatých sloučenin ve formě koagulátu.

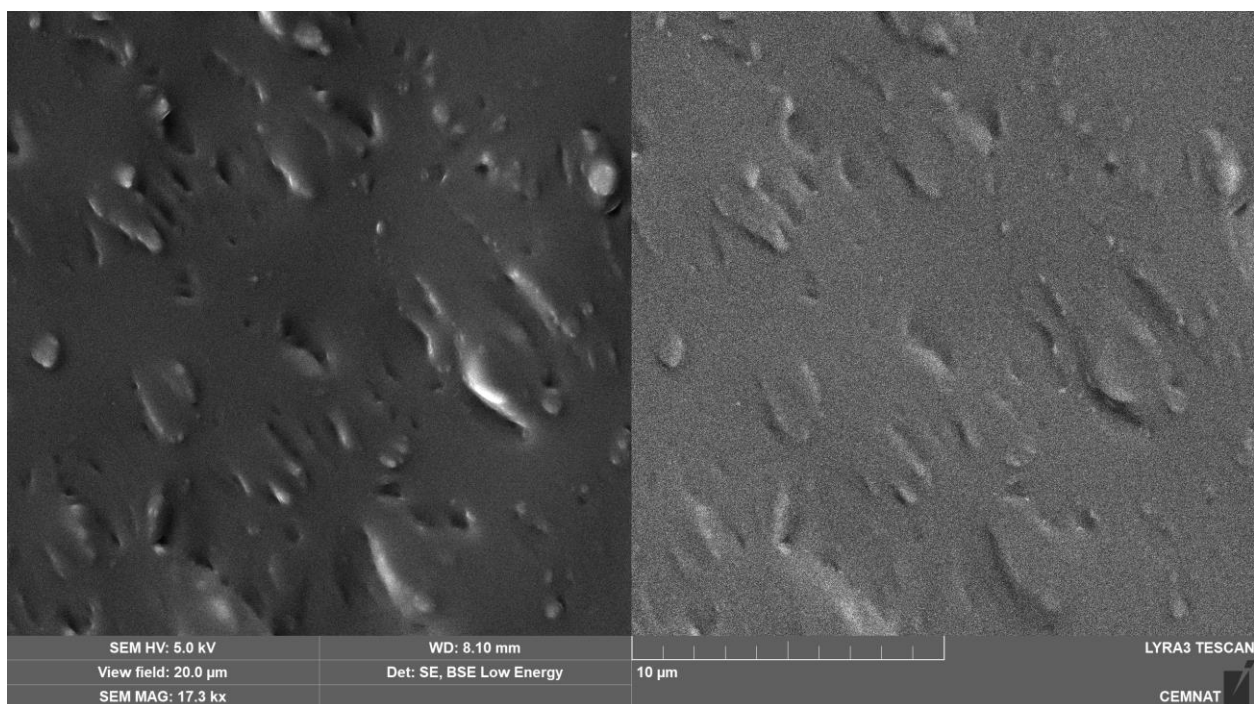
Tabulka 33 – Výsledky obsahu ZnO v latexovém filmu získané prostřednictvím metody ICP-OES

Disperze III. série	Teoretická koncentrace ZnO [hm. %]	Koncentrace Zn [mg/kg]	Reálná koncentrace ZnO [hm. %]
Disponil 1	1	7241,0	0,99
Disponil 2	1	7968,0	0,99
Disponil 3	1	7967,7	0,99
Disponil 4	1	6966,1	0,87
Hitenol 1	1	7420,8	0,92
Hitenol 2	1	7309,4	0,91
Hitenol 3	1	7740,0	0,96
Hitenol 4	1	7171,4	0,89

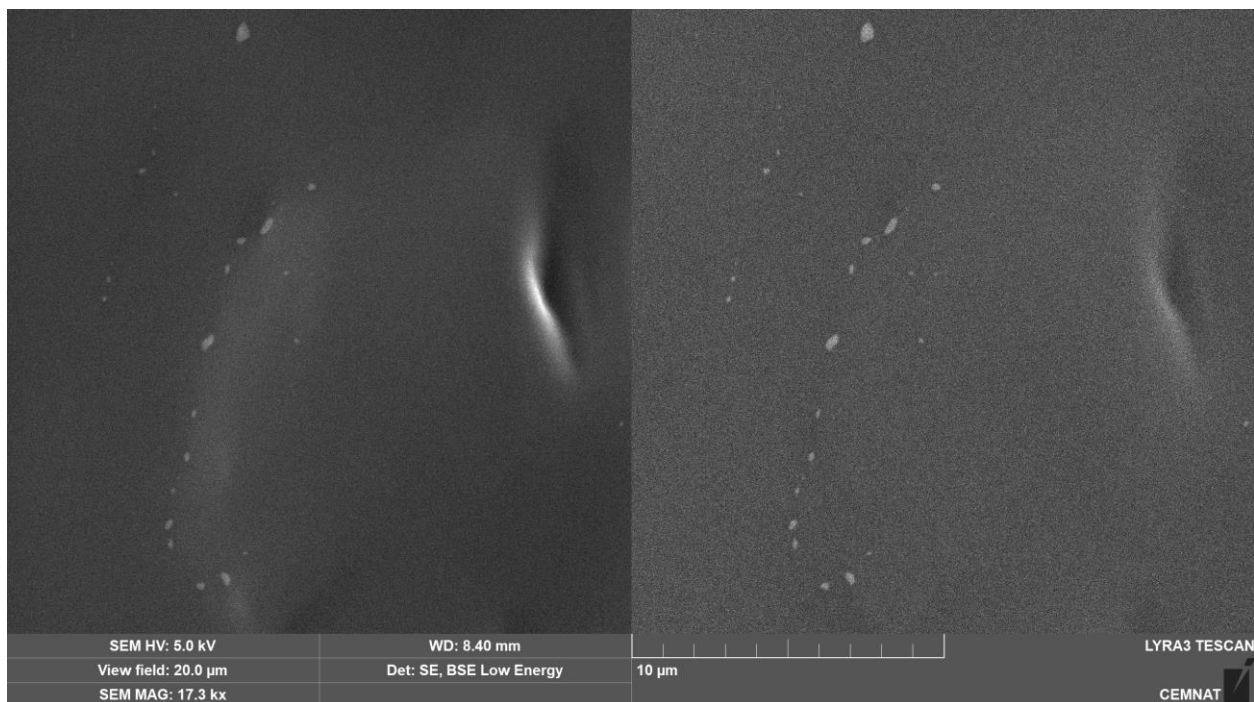
* Reálná koncentrace ZnO v suchém nátěrovém povlaku vypočtená za zjednodušujícího předpokladu, že stanovený Zn je přítomen pouze ve formě ZnO

Pomocí metody SEM byla také ověřována přítomnost a rozmístění nanočástic na bázi ZnO v připravených latexových filmech. Snímek povrchu lomu nátěrového filmu vycházejícího z latexu Hitenol 4 ze série III., pořízený v režimu sekundárních a zpětně odražených elektronů, je představen na Obrázku 19. Pro porovnání byly rovněž zhotoveny snímky pro odpovídající vzorek ze série I. a II. (Obrázky 20 a 21). Záznam získaný pomocí sekundárních elektronů (vlevo) charakterizuje především topografií sledovaného vzorku, zatímco záznam zpětně odražených elektronů (vpravo) vyjadřuje elementární kontrast (resp. materiálové složení vzorku). SEM analýza filmu tvořeného latexem III. série prokázala, že v polymerní latexové matici byly pravidelně rozmístěny materiálově odlišné sférické částice o velikosti v řádu desetin až jednotek mikrometrů. S velkou pravděpodobností se jedná o nanočástice na bázi ZnO. Lze tedy konstatovat, že začlenění nanostrukturního ZnO probíhající během syntézy latexu zajistilo dostatečnou dispergaci a pravidelné rozmístění zinečnatých nanočástic v polymerní matici, což je nutnou podmínkou pro zachování transparentního charakteru nátěrových povlaků. Naproti

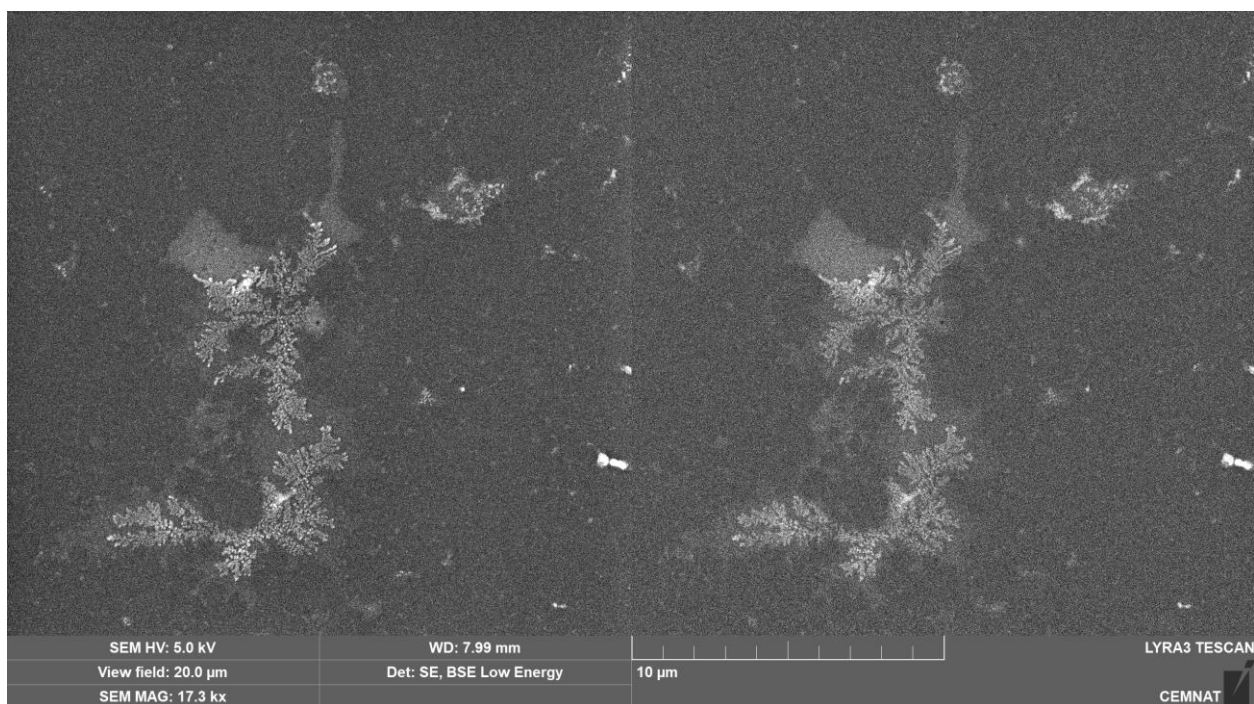
tomu u vzorku nátěrového filmu tvořeného latexem Hitenol 4 z II. série lze pozorovat přítomnost materiálů odlišných útvarů nepravidelné morfologie, což zřejmě vypovídá o separaci síťujícího aditiva uvnitř polymerní latexové matrice. V nátěrovém filmu Hitenol 4 ze série I. lze rovněž pozorovat materiálů odlišné částice o velikosti v řádu stovek nanometrů, které jsou patrně tvořeny nečistotami ulpělými na povrchu testovaného vzorku.



Obrázek 19 – SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku Hitenol 4 ze série III. pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo)



Obrázek 20 – SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku Hitenol 4 ze série I. pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo).



Obrázek 21 – SEM snímek povrchu lomu nátěrového filmu vzorku Hitenol 4 ze série II. pořízený v sekundárních (vlevo) a zpětně odražených elektronech (vpravo).

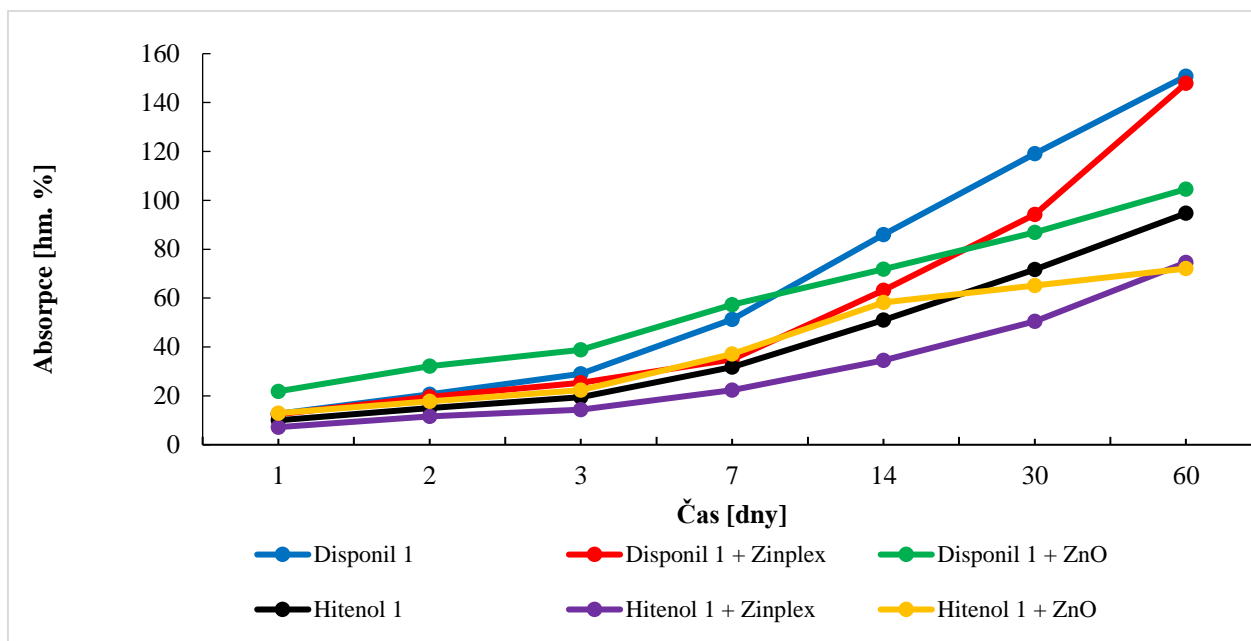
3.2. Charakterizace nátěrových filmů latexových disperzí

3.2.1. Stanovení absorpce vody a obsahu výluhu

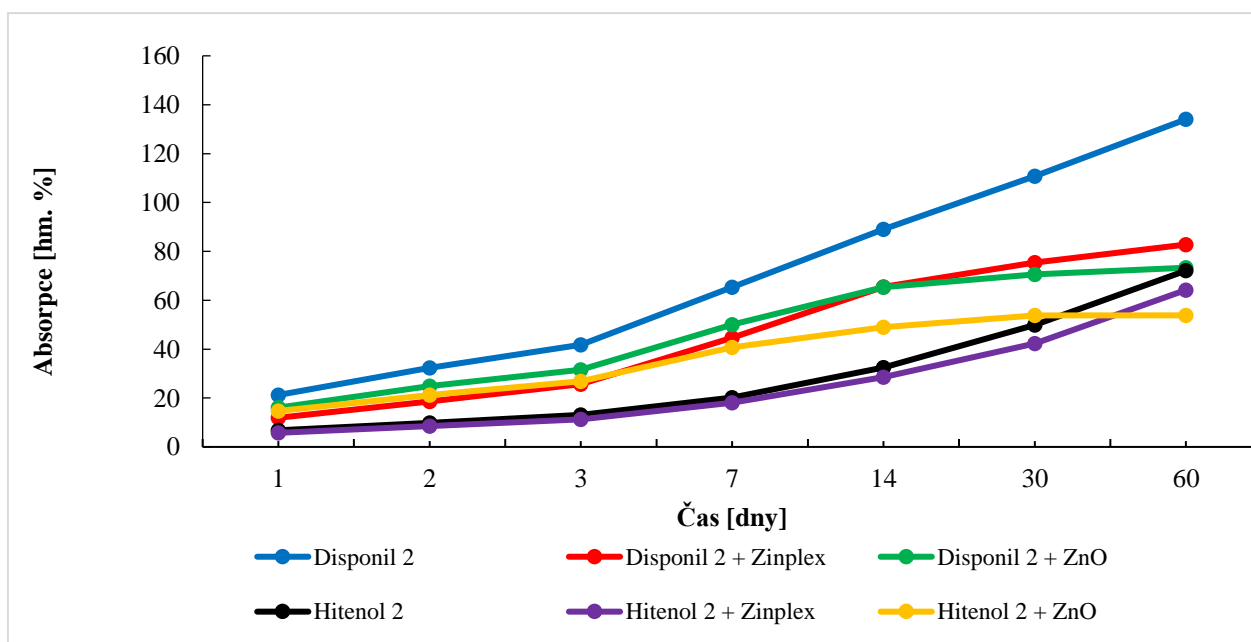
Tento experiment byl proveden za účelem zjištění citlivosti nátěrového filmu vůči působení vody. Bylo provedeno stanovení nasákavosti latexových vzorků, exponovaných ve vodě po dobu 60 dnů. Během této doby probíhalo měření přírůstku hmotnosti po 1, 2, 3, 7, 14, 30 a 60 dnech a po uplynutí dvou měsíční expozice byl stanoven rovněž podíl extrahovaných vodorozpustných látek obsažených v latexových disperzích. Detailní rozbor průběhu absorpce polymerních disperzí v jednotlivých dnech je zaznamenán na Obrázcích 22–29, kde jsou vzorky rozděleny na základě jejich výchozího monomerního složení. V první sérii grafů (Obrázky 22–25) jsou tedy vzájemně porovnávány disperze o stejném kopolymerním složení, které se vzájemně odlišují použitým typem surfaktantu a typem síťování. Z experimentálních dat je patrné, že nejvíce ve vodném prostředí absorboval vodu latexový film, který neobsahoval žádnou formu síťování (Disponil 1, viz. Obr. 22) a soudružnost latexových částic byla tedy zajištěna pouhou koalescencí. Naproti tomu latexový film stejného kopolymerního složení, avšak na bázi polymerizovatelného surfaktantu vykazoval výrazně nižší absorpci vody. Experimentem bylo současně prokázáno, že jak v případě nefluorovaných, tak fluorovaných polymerních disperzí je použití polymerizovatelného/reaktivního surfaktantu značně příznivé a přispívá k potlačení citlivosti nátěrových filmů vůči působení vody.

Dále bylo potvrzeno, že latexové filmy tvořené vzorky Disponil 4 a Hitenol 4 (viz Obr. 24), které obsahovaly ve svém polymerním skeletu kopolymerovaný AMA, zprostředkovávající intra-částicové kovalentní síťování a kopolymerovaný DAAM, který společně s externě dodaným ADH vytváří keto-hydrazidové inter-částicové vazby mezi řetězci, vykazují významně sníženou nasákavost. Kombinace obou typů kovalentního síťování tedy výrazně přispívá ke zlepšení odolnosti nátěrových filmů vůči vodě. Jak z grafů ovšem vyplývá, tak významnou roli z hlediska snížení nasákavosti vody sehrálo také zavedení iontových vazeb, protože zvýšení odolnosti vůči vodě bylo zjištěno jak v případě použití síťujícího činidla Zinplex, tak začleněním nanostrukturního ZnO při syntéze latexu. Porovnáním výsledků pro oba typy iontově síťujících činidel se však ukázalo, že více efektivní je inkorporace ZnO během syntézy latexu, neboť tímto způsobem je zřejmě zajištěna tvorba intra-a inter-částicových iontových vazeb ve výsledných nátěrových filmech. Závěrem lze shrnout, že pro dosažení nejlepších výsledků z hlediska

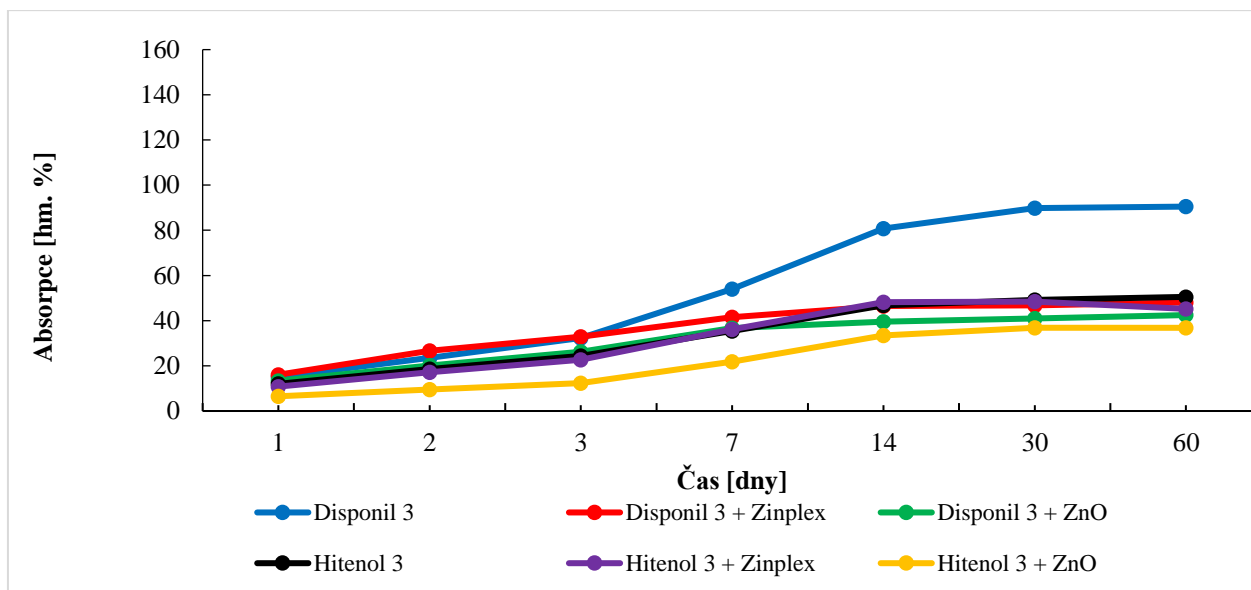
odolnosti nátěrových filmů vůči vodě je bezsporně vedle kovalentního síťování nutné současně zavedení intra-částicových a inter-částicových iontových vazeb, které ve spojení s intra-částicovým a inter-částicovým kovalentním síťováním jednoznačně snižují množství absorbované vody v důsledku vysoké síťové hustoty.



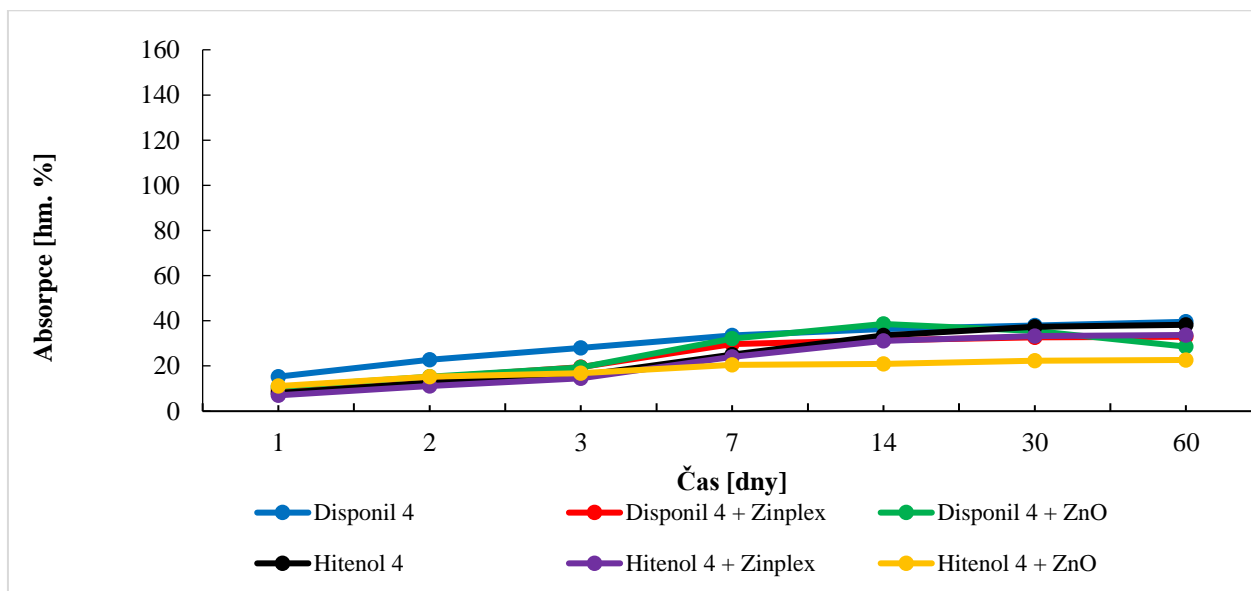
Obrázek 22 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 1 a Hitenol 1, I. až III. série bez přítomnosti TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování



Obrázek 23 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 2 a Hitenol 2, I. až III. série bez přítomnosti TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování



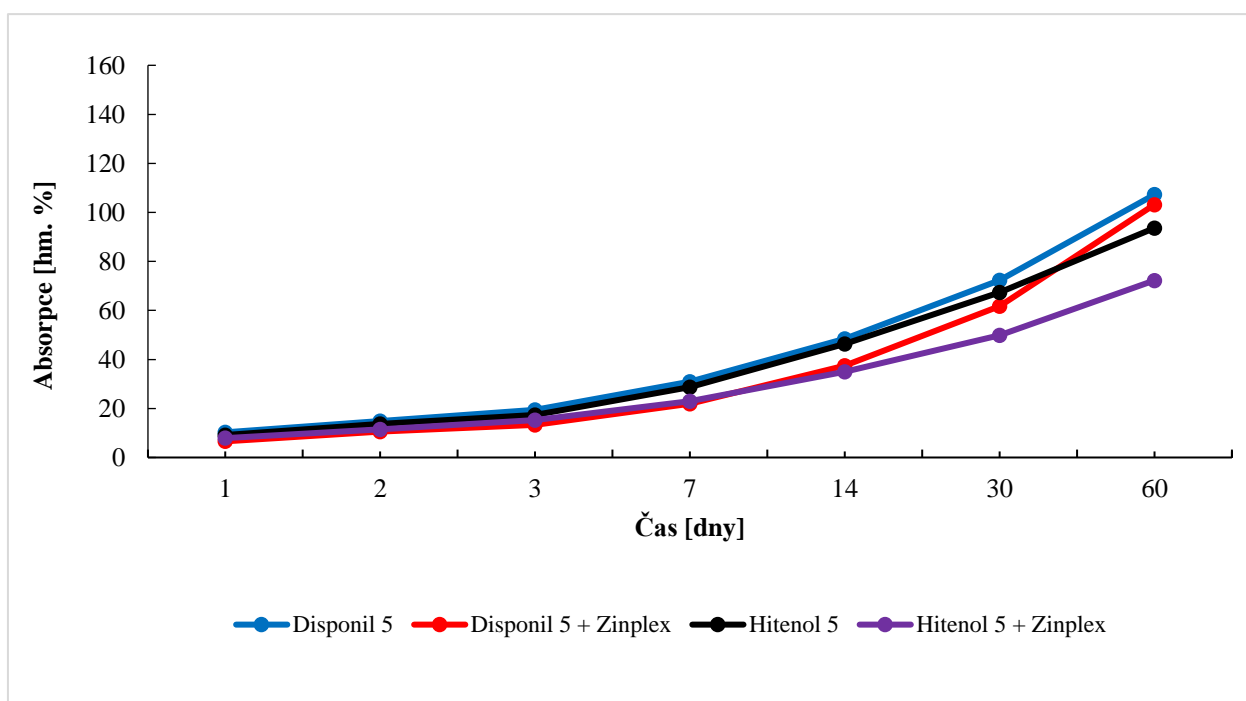
Obrázek 24 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 3 a Hitenol 3, I. až III. série bez přítomnosti TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování



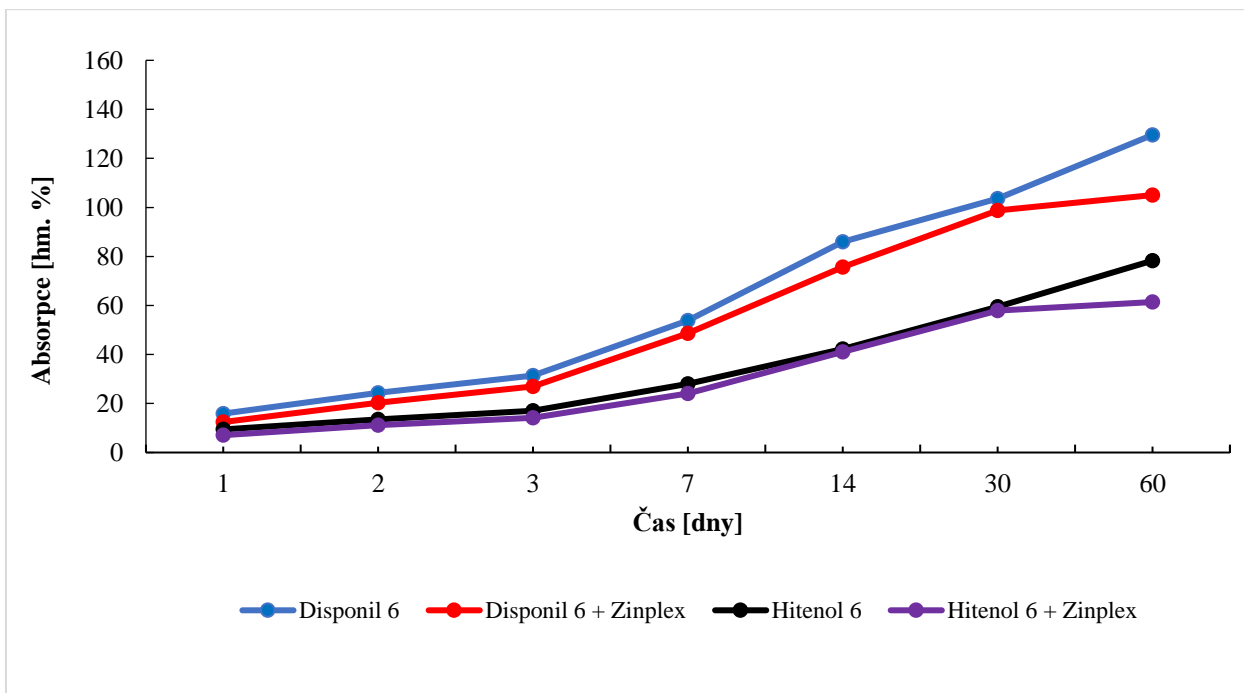
Obrázek 25 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 4 a Hitenol 4, I. až III. série bez přítomnosti TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování

Ve druhé sérii grafů (Obrázky 26–29) je zobrazen časový vývoj absorpce vody u latexových filmů, které byly obohaceny oproti původnímu složení (Obrázky 22–25) o kopolymerovaný TFEMA. Cílem bylo prokázat, zda TFEMA případně zlepšuje hydrofobní vlastnosti latexových

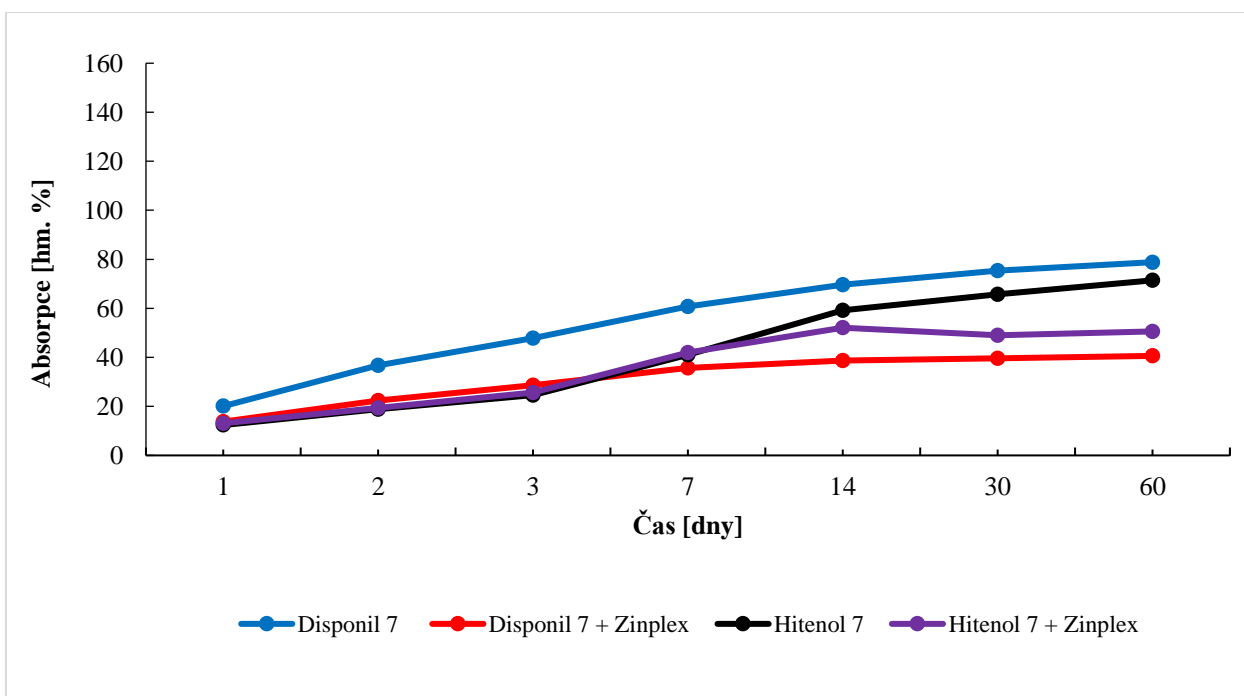
filmů a vede tedy ke snížení nasákavosti materiálů v průběhu jejich komplexní expozice ve vodném prostředí. Při porovnání výsledků je patrné, že přítomnost fluorované polymerní jednotky v latexovém kopolymeru neprokazuje významné zdokonalení v této diskutované oblasti a není tedy potřeba ji během syntézy zavádět za účelem snížení absorpce vody do latexového filmu.



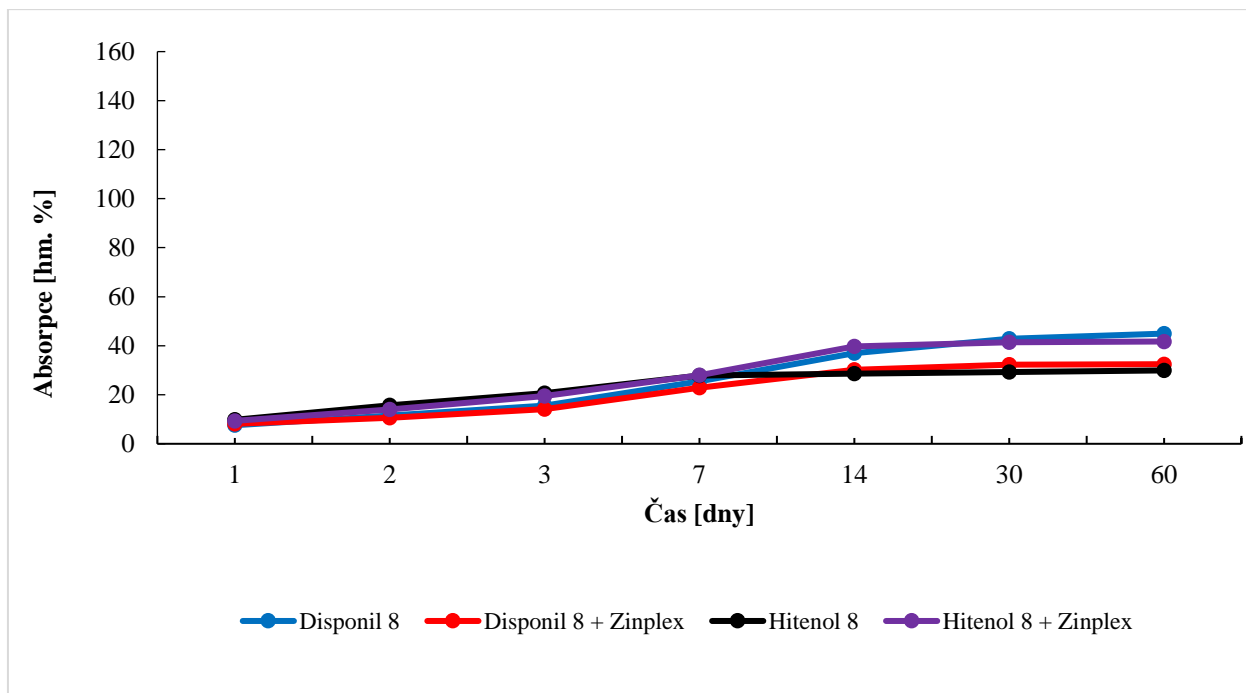
Obrázek 26 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 5 a Hitenol 5, I. a II. série s obsahem kopolymerovaného TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování



Obrázek 27 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 6 a Hitenol 6, I. a II. série s obsahem kopolymerovaného TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování



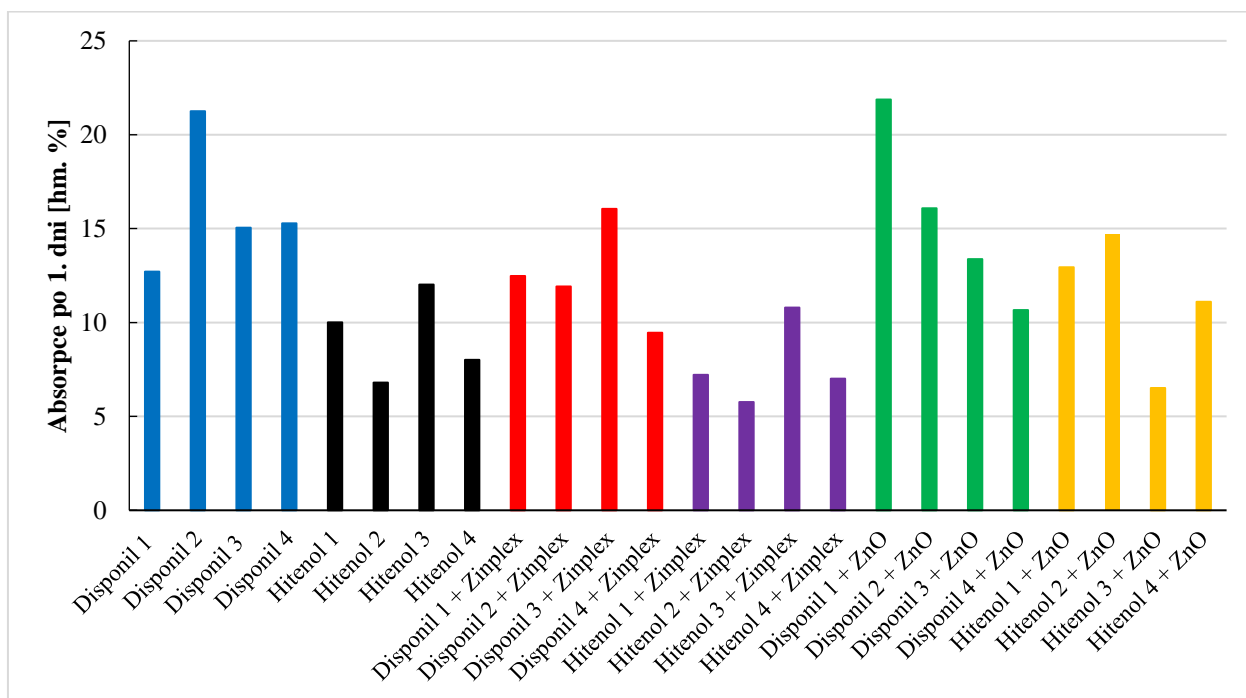
Obrázek 28 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 7 a Hitenol 7, I. a II. série s obsahem kopolymerovaného TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování



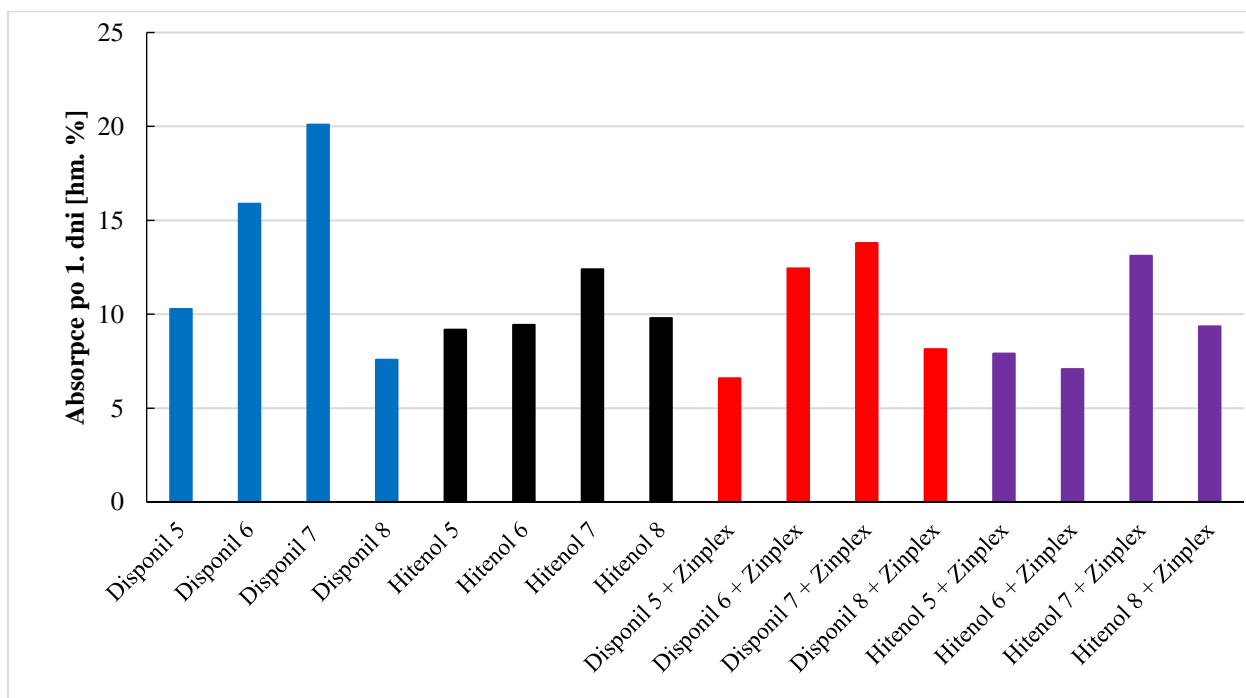
Obrázek 29 – Porovnání vzorků polymerního složení typu Disponil 8 a Hitenol 8, I. a II. série s obsahem kopolymerovaného TFEMA, v závislosti na použitém typu surfaktantu a síťování

Na Obrázcích 30–33 je porovnávána nasákavost všech vzorků latexových filmů exponovaných ve vodném prostředí po dobu 1 a 60 dnů. Při měření nasákavosti latexových filmů po 1 dni (Obrázky 30 a 31) lze víceméně prokázat pozitivní vliv iontového síťování pomocí komerční substance Zinplex bez ohledu na kopolymerovaný TFEMA, který zde nesehrál významnější roli z hlediska poklesu průniku molekul vody do latexového filmu, jak již bylo demonstrováno v předchozím odstavci. U vzorků II. série s označením Disponil 3 a Hitenol 7 byla sice lehce zvýšena absorpce vody, což však bylo pravděpodobně způsobeno experimentální chybou. Souhrnně lze tedy konstatovat, že oproti vzorkům s absencí iontového síťování (I. série latexů) vykazovaly menší absorpci po 1. dni vystavení vodě vzorky obsahující iontové vazby zajištěné prostřednictvím obchodního Zinplexu, zatímco zavedení iontového zesílení pomocí interní inkorporace ZnO během syntézy latexu vedlo ke zvýšení absorpce po 1. dni expozici filmu ve vodě. Rovněž lze jednoznačně potvrdit lepší odolnost latexových filmů vůči vodnému prostředí při použití polymerizovatelného surfaktantu Hitenol, který díky své struktuře pravděpodobně přispěl k lepší koalescenci a následnému zamezení průniku vody. Jak je z výsledků patrné, tak nejlepších hodnot v rámci proměřované oblasti latexových vzorků dosáhl vzorek s označením

Hitenol 2 + Zinplex, který obsahoval kromě polymerizovatelného surfaktantu, také interčásticové kovalentní a iontové síťování.



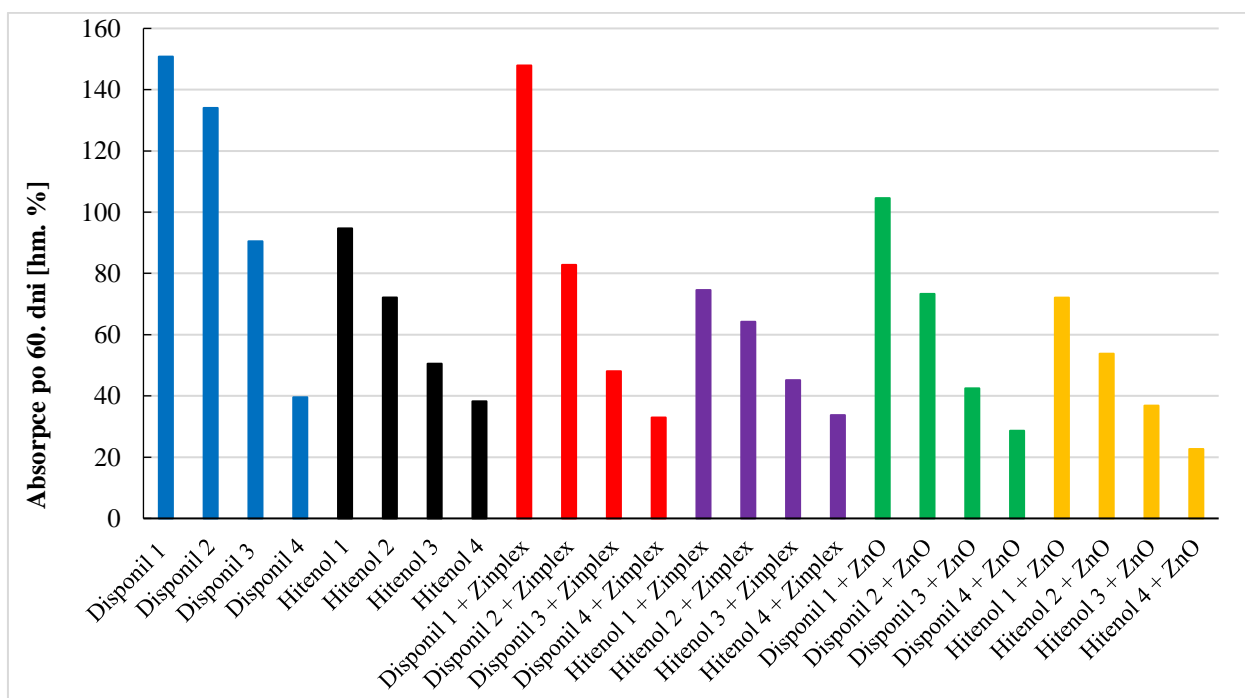
Obrázek 30 – Srovnání absorpce vody latexových filmů z disperzí vzorků I. až III. série bez přítomnosti kopolymerovaného TFEMA po expozici v destilované vodě po dobu 1 dne



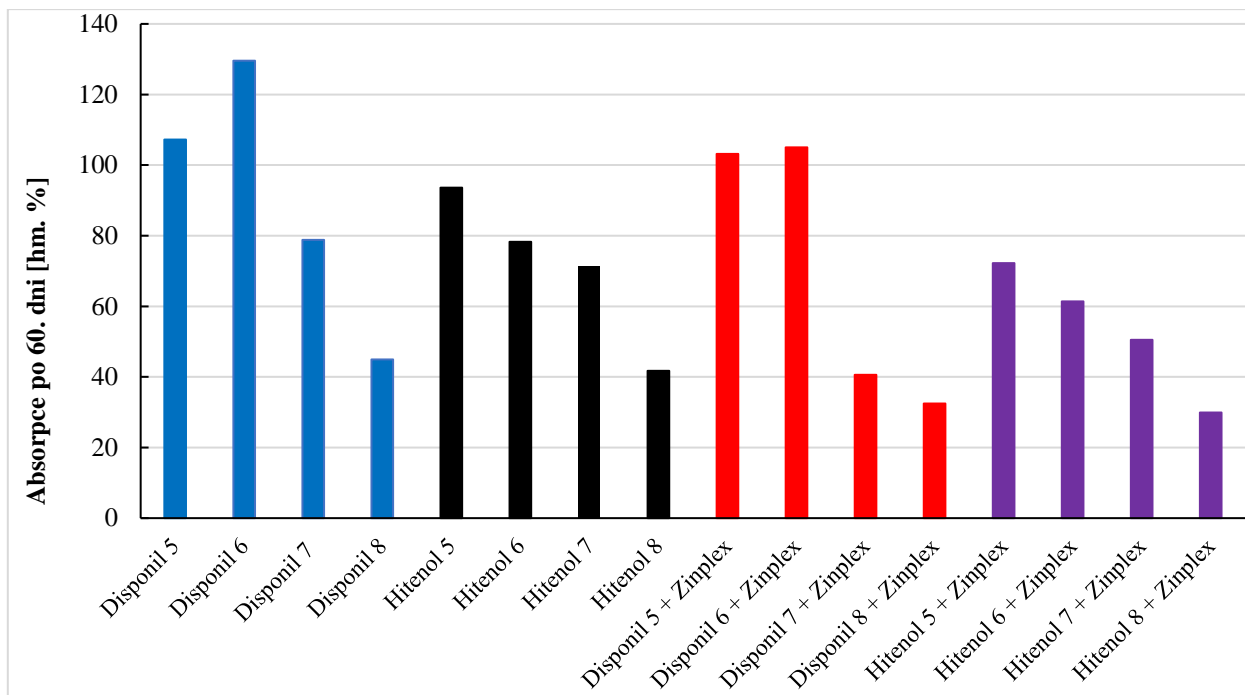
Obrázek 31 – Srovnání absorpce vody latexových filmů z disperzí vzorků I. a II. série obsahujících kopolymerovaný TFEMA po expozici v destilované vodě po dobu 1 dne

Na Obrázcích 32 a 33 je uvedeno srovnání nasákavosti všech typů latexových filmů připravených z jednotlivých vzorků disperzí lišících se zejména použitým typem surfaktantu a síťováním po 60 dnech od počátku jejich vystavení vodnému prostředí. Z grafů vyplývá, že z hlediska dlouhodobého působení vody nejlépe odolal vzorek s označením Hitenol 4 + ZnO, který v sobě obsahoval jednak polymerizovatelný surfaktant, ale rovněž prvky zajišťující intračasticové a inter-časticové kovalentní a iontové síťování. Je tedy zřejmé, že pro dosažení nejlepších výsledků je nutné zajištění co nejvyšší síťové hustoty, která zabraňuje difúzi vody latexovým filmem.

Zatímco po krátkodobé expozici latexových filmů v destilované vodě (měření absorpce po 1. dni) bylo sníženo množství absorbované vody v důsledku zavedení iontových vazeb prostřednictvím Zinplexu 15, tak při dlouhodobé expozici filmů ve vodném prostředí se ukázala jako lepší varianta začlenění nanostrukturního ZnO při syntéze latexu, který u všech vzorků bez ohledu na typ a stupeň síťování výrazně zlepšil odolnost daného nátěrového filmu, a tedy snížil jeho absorpční schopnosti vůči vodě.



Obrázek 32 – Srovnání absorpce vody latexových filmů z disperzí vzorků I. až III. série bez přítomnosti kopolymerovaného TFEMA po expozici v destilované vodě po 60 dnech



Obrázek 33 – Srovnání absorpce vody latexových filmů z disperzí vzorků I. a II. série obsahujících kopolymerovaný TFEMA po expozici v destilované vodě po 60 dnech

V Tabulce 34 je uveden obsah vodorozpustných látek, které byly během expozice latexových filmů ve vodě vylouhovány. Opět se tedy potvrdilo, že vzorky obsahující síťovadlo Zimplex 15, případně interně zakomponovaný nanostrukturní ZnO, vykazují díky svým iontovým vazbám a zvýšené síťové hustotě omezení průniku rozpouštědla, které má za následek vylučování v něm rozpustných složek z latexových materiálů. Při porovnání vlivu dvou typů emulgátorů nebyla shledána žádná prokazatelná souvislost mezi rozdílným obsahem extrahovaných látek a přítomností či absencí polymerizovatelného surfaktantu. Stejně tak nebyl pozorován vliv kopolymerovaného TFEMA na případné snížení množství výluhu.

Tabulka 34 – Obsah vodorozpustných látek vylouhovaných z latexových filmů exponovaných v destilované vodě z po dobu 2 měsíců

Název disperze	Obsah výluhu [hm.%]		
	Disperze I. série	Disperze II. série	Disperze III. série
Disponil 1	1,1 ± 0,7	0,7 ± 0,4	0,9 ± 0,1
Disponil 2	2,3 ± 1,2	1,8 ± 0,8	2,1 ± 0,3
Disponil 3	1,7 ± 0,4	1,3 ± 0,4	1,5 ± 0,7

Disponil 4	1,8 ± 0,9	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,8
Disponil 5	1,1 ± 1,1	0,8 ± 0,7	-
Disponil 6	1,9 ± 0,4	1,5 ± 0,2	-
Disponil 7	1,2 ± 0,7	1,7 ± 0,9	-
Disponil 8	2,4 ± 0,9	1,9 ± 1,1	-
Hitenol 1	0,8 ± 0,3	0,3 ± 1,3	1,3 ± 1,5
Hitenol 2	1,4 ± 0,1	1,1 ± 0,7	0,1 ± 0,6
Hitenol 3	1,2 ± 1,4	0,5 ± 0,2	0,8 ± 0,9
Hitenol 4	4,1 ± 0,7	3,3 ± 0,4	3,7 ± 1,0
Hitenol 5	1,3 ± 0,6	0,7 ± 0,6	-
Hitenol 6	1,6 ± 0,5	1,2 ± 0,4	-
Hitenol 7	0,8 ± 0,1	0,6 ± 0,6	-
Hitenol 8	4,2 ± 0,2	3,9 ± 0,8	-

3.2.2. Stanovení tvrdosti

Pro určení mechanické odolnosti nátěrových filmů v závislosti na použitém typu surfaktantu a typu/stupni zesílení bylo využito dynamického měření tvrdosti podle Persoze. V Tabulce 35 jsou zaznamenány průměrné hodnoty relativní tvrdosti jednotlivých vzorků stanovené po uplynutí 7 dnů od aplikace nátěru na skleněné podložky. Další výsledky dokumentující vývoj tvrdosti nátěrů v čase nebyly do tabulky zaznamenány vzhledem k téměř neměnným hodnotám v průběhu dalších měření v čase. Rovněž jsou v Tabulce 35 zaznamenány jednotlivé tloušťky latexových filmů odpovídající průměrné hodnotě ze tří měření. Z výsledků je patrné, že použití polymerizovatelného surfaktantu jako emulgátoru při syntéze disperzí vedlo ke zvýšení tvrdosti vzorků. Rovněž bylo potvrzeno, že v případě zakomponování kopolymerovaného DAAM do struktury makromolekul (vzorky s koncovým symbolem 2 a 6) společně s externě dodaným ADH poskytujících inter-částicové keto-hydrazidové kovalentní vazby došlo ke zvýšení tvrdosti materiálu v důsledku zhuštění polymerní sítě, a tedy snížení pohyblivosti provázaných polymerních řetězců. Je tedy patrné, že síťování zvyšuje tvrdost nátěrových filmů. Nicméně výraznějšího zvýšení tvrdosti latexových filmů bylo docíleno pouze při kombinaci keto-hydrazidového inter-částicového a kovalentního intra-částicového síťování prostřednictvím kopolymerované složky AMA (vzorky s koncovým symbolem 4 a 8).

Při hodnocení vlivu zavedení iontového síťování lze jednoznačně potvrdit výrazný vliv iontových vazeb na zvýšení tvrdosti u testovaných vzorků, která je důsledkem zvýšení síťové hustoty. Z experimentu současně vyplývá, že zatímco v případě použití nepolymerizovatelného

surfaktantu Disponil FES 993 lze docílit významné zvýšení tvrdosti v případě začlenění ZnO během syntézy latexu, tak v případě polymerizovatelného surfaktantu Hitenol AR 10 tohoto efektu je dosaženo prostřednictvím komerčního aditiva Zinplex 15. Průměrné hodnoty tloušťky latexových filmů se pohybovaly v rozmezí 24,1–43,2 μm .

Tabulka 35 – Výsledné hodnoty tvrdosti latexových filmů pro jednotlivé disperze měřené po 7 dnech od aplikace nátěru včetně příslušné tloušťky filmu

Název disperze	Tvrdost dle Persoze [rel.%]			Tloušťka [μm]		
	Disperze I. série	Disperze II. série	Disperze III. série	Disperze I. série	Disperze II. série	Disperze III. série
Disponil 1	5,4 ± 0,3	6,1 ± 0,1	10,2 ± 0,4	38,0 ± 1,2	37,4 ± 2,2	32,2 ± 1,9
Disponil 2	6,3 ± 0,6	6,1 ± 0,2	13,0 ± 0,2	46,1 ± 1,7	43,2 ± 1,2	41,9 ± 1,6
Disponil 3	6,3 ± 0,4	8,7 ± 0,4	13,5 ± 0,3	32,9 ± 7,9	35,4 ± 6,9	37,4 ± 6,3
Disponil 4	11,9 ± 0,8	16,2 ± 0,1	16,8 ± 0,5	28,5 ± 6,2	30,8 ± 6,8	29,8 ± 7,8
Disponil 5	6,1 ± 0,2	9,4 ± 0,2	-	26,7 ± 1,9	28,7 ± 2,4	30,3 ± 2,2
Disponil 6	9,6 ± 0,1	11,0 ± 0,2	-	32,2 ± 5,6	30,4 ± 4,6	33,9 ± 2,8
Disponil 7	7,3 ± 0,7	11,7 ± 0,3	-	24,1 ± 2,3	26,8 ± 3,2	24,9 ± 6,3
Disponil 8	12,9 ± 0,1	15,0 ± 0,5	-	43,5 ± 6,8	40,8 ± 6,4	34,8 ± 2,7
Hitenol 1	10,1 ± 0,1	15,5 ± 0,6	10,9 ± 0,7	34,6 ± 2,2	29,6 ± 2,1	32,2 ± 1,9
Hitenol 2	14,8 ± 0,3	16,4 ± 0,4	16,1 ± 0,2	30,1 ± 4,2	32,4 ± 3,8	41,9 ± 1,6
Hitenol 3	11,0 ± 0,6	15,0 ± 0,3	12,2 ± 0,5	27,3 ± 8,8	25,8 ± 7,4	37,4 ± 6,3
Hitenol 4	13,2 ± 0,2	18,3 ± 0,2	14,3 ± 0,1	28,7 ± 3,7	31,7 ± 3,1	29,8 ± 7,8
Hitenol 5	9,2 ± 0,4	14,3 ± 0,1	-	26,8 ± 2,8	28,3 ± 1,9	30,3 ± 2,2
Hitenol 6	13,8 ± 0,8	16,4 ± 0,0	-	24,1 ± 1,9	24,1 ± 1,9	33,9 ± 2,8
Hitenol 7	11,3 ± 0,4	15,7 ± 0,4	-	23,7 ± 4,5	25,2 ± 4,7	24,9 ± 6,3
Hitenol 8	17,1 ± 0,2	17,4 ± 0,2	-	42,9 ± 8,2	44,4 ± 7,8	34,8 ± 2,7

K testování povrchové tvrdosti nátěrových filmů byla využita škála tužek s různým stupněm tvrdosti, cílem experimentu bylo zjistit první nenávratné poškození nátěrového filmu ostrým hrotem použité tužky. V Tabulce 36 jsou shrnuty výsledky mechanického testování vzorků, které potvrzují vliv keto-hydrazidového síťování na zlepšení tvrdosti materiálů (vzorky s koncovým symbolem 2 a 4), jako v případě kyvadlové zkoušky tvrdosti. Nelze ovšem jednoznačně potvrdit výrazný vliv interního kovalentního síťovadla AMA na zvýšenou odolnost vůči poškrábání povrchu.

V případě zavedení iontových vazeb mezi ionty Zn^{2+} a karboxylovými skupinami polymerních makromolekul lze pozorovat zvýšení povrchové tvrdosti téměř u všech vzorků. Nejvyšší povrchovou tvrdost vykazoval vzorek Hitenol 8. Tento efekt lze vysvětlit zvýšením síťové

hustoty prostřednictvím iontového i kovalentního síťování. Při porovnání obou odlišných přístupů zavedení iontového síťování (pomocí komerčního aditiva Zinplex a inkorporací nanostrukturního ZnO během syntézy latexu) lze konstatovat výraznější zlepšení povrchové tvrdosti v případě zavedení Zn^{2+} iontů pomocí externí inkorporace v podobě komerční substance Zinplex 15 nežli ve formě nanostrukturního ZnO během syntézy. Vliv surfaktantu z hlediska výsledného určení povrchové tvrdosti nebyl potvrzen, ale v případě polymerizovatelného surfaktantu Hitenol byl u disperzí bez zavedeného iontového síťování výskyt tzv. „self-healing“ efektu. Vysvětlení tohoto jevu, který vede k regeneraci poškozeného nátěru, je možné objasnit následujícím způsobem. Vlivem působení mechanické síly pravděpodobně docházelo na povrchu filmů, tvořených latexovými částicemi, které na svém povrchu obsahují kovalentně vázaný surfaktant, pouze k vratné deformaci a rozrušení fyzikálních vazeb, které byly po ukončení působení síly reverzibilně obnoveny. Naproti tomu u filmů tvořených latexovými částicemi, které jsou obklopeny fyzikálně vázanými molekulami surfaktantu, zřejmě docházelo při mechanickém poškození filmu k jejich ireverzibilnímu odstranění a porušení výsledné struktury filmu. Vysvětlení ztráty self-healing chování po zavedení iontového síťování, a to jak interním způsobem pomocí nanostrukturního ZnO, tak prostřednictvím komerční složky Zinplexu 15, se naopak nabízí v podobě zvýšení fixace makromolekulárních řetězců, která zabraňuje jejich vratné deformaci.

Tabulka 36 – Stanovení povrchové tvrdosti latexových filmů v závislosti na typu disperze

Název disperze	Tvrdost tužkami (číslo/typ)		
	Disperze I. série	Disperze II. série	Disperze III. série
Disponil 1	8/4H	11/7H	8/4H
Disponil 2	11/7H	11/7H	10/6H
Disponil 3	9/5H	11/7H	9/5H
Disponil 4	11/7H	11/7H	12/8H
Disponil 5	8/4H	10/6H	-
Disponil 6	11/7H	11/7H	-
Disponil 7	8/4H	10/6H	-
Disponil 8	11/7H	11/7H	-
Hitenol 1	7/3H	9/5H	8/4H
Hitenol 2	7/3H	11/7H	10/6H
Hitenol 3	7/3H	10/6H	10/6H
Hitenol 4	11/7H	12/8H	11/7H

Hitenol 5	7/3H	8/4H	-
Hitenol 6	7/3H	10/6H	-
Hitenol 7	7/3H	11/7H	-
Hitenol 8	12/8H	13/9H	-

3.2.3. Stanovení adheze

Výsledky odtrhové zkoušky, které vypovídají o míře přilnavosti latexových filmů ke skleněné podložce, jsou uvedeny v Tabulce 37. Z uvedených hodnot je patrné zlepšení přilnavosti filmů na bázi latexů, u kterých byl během syntézy použit polymerizovatelný surfaktant v porovnání se standardněji zaváděným nepolymerizovatelným emulgátorem. Rovněž lze konstatovat, že zavedení iontového síťování pomocí komerčního roztoku Zinplex 15 (filmy z II. série latexů) významně neovlivnilo adhezi filmů ke skleněnému podkladu. V případě latexových kopolymerů I. série obsahujících pouze inter-částicové zesíťování prostřednictvím keto-hydrazidových vazeb (vzorky s koncovým symbolem 2 a 6) je sice přítomna zvýšená síťová hustota (jak vyplývá z předchozí kapitoly 3.1.6.), ale zřejmě ne do takové míry, aby došlo ke znemožnění orientování významného podílu polárních skupin (v našem případě karboxylové skupiny a keto-hydrazidové segmenty v řetězcích makromolekul) ke skleněnému substrátu, což pravděpodobně vedlo ke zlepšení adheze materiálu. Na druhou stranu, pokud je v latexovém polymeru přítomno pouze intra-částicové zesíťování (zajištěné prostřednictvím kopolymerovaného AMA, vzorky s koncovým symbolem 3 a 7) nebo jeho kombinace s inter-částicovým kovalentním síťováním (vzorky s koncovým symbolem 4 a 8), tak je u latexových kopolymerů výrazně zvýšena síťová hustota, která zamezuje volnému pohybu makromolekulárních řetězců, což patrně zapříčinilo celkové zhoršení adheze. Tento jev lze vysvětlit tzv. rigiditou polymeru, kdy v případě značného omezení pohyblivosti polymerních řetězců se nemohou přítomné polární skupiny orientovat k substrátu, a výsledným efektem je tedy nedostatečná adheze nátěrového filmu. Výsledky stanovení síťové hustoty (Tabulka 29) vysvětlují tedy skutečnost, proč došlo ke zhoršení přilnavosti latexových filmů po zavedení iontového síťovadla Zinplex 15 u vzorků Disponil 3 a 4.

Pro vysvětlení zvýšených hodnot adheze filmů připravených z disperzí III. série, které rovněž obsahují iontové vazby, a tedy odporují předchozí popsané teorii, se nabízí vysvětlení ve formě hydroplastifikace emulzního kopolymeru, která byla způsobena přítomností ZnO (resp. disociovaných iontů OH⁻, vznikajících reakcí ZnO s vodou v koncentraci danou součinem

rozpuštěnosti $Zn(OH)_2$ ve vodě) ve fázi syntézy latexů (viz Tabulka 27 předchozí kapitoly 3.1.5 zobrazující informace o MFT a T_g u III. série).

V Tabulce 37 jsou rovněž zahrnuty výsledky adhezních vlastností latexových filmů sledovaných pomocí mřížkové zkoušky. Jak je ze srovnání obou metod patrné, tak výsledky spolu navzájem korelují a podporují tedy hypotézu popsanou u předchozí odtrhové zkoušky. Byla tedy opětovně potvrzena lepší přilnavost vzorků obsahujících polymerizovatelný surfaktant a zhoršená adheze u latexů se zvýšenou síťovou hustotou (s intra a/nebo inter-částicové síťováním) zejména po externím zavedení síťujícího činidla Zinplex 15 za účelem vzniku iontových vazeb mezi Zn^{2+} karboxylovými skupinami. Nejlepšího stupně přilnavosti bylo tedy dosaženo u vzorků při interní inkorporaci ZnO během syntézy latexových disperzí, což souvisí s již zmíněnou problematikou popsanou v Tabulce 27.

Tabulka 37 – Stanovení přilnavosti nátěrových filmů v závislosti na typu disperze

Název disperze	Odtrh [MPa]			Mřížka [stupeň]		
	Disperze I. série	Disperze II. série	Disperze III. série	Disperze I. série	Disperze II. série	Disperze III. série
Disponil 1	2,2 ± 1,8	2,4 ± 1,2	4,9 ± 0,4	1	1	0
Disponil 2	2,9 ± 0,4	4,1 ± 0,7	6,3 ± 1,2	1	1	0
Disponil 3	1,4 ± 1,7	1,2 ± 0,8	3,5 ± 1,3	3	4	0
Disponil 4	2,3 ± 2,2	1,9 ± 1,8	4,5 ± 0,4	1	2	0
Disponil 5	1,8 ± 1,3	2,1 ± 0,5	-	1	1	-
Disponil 6	3,2 ± 0,5	3,9 ± 1,1	-	1	1	-
Disponil 7	0,3 ± 0,7	0,2 ± 0,9	-	4	3	-
Disponil 8	2,4 ± 2,8	2,2 ± 1,0	-	2	3	-
Hitenol 1	2,8 ± 0,8	2,9 ± 1,4	4,6 ± 0,2	0	0	0
Hitenol 2	3,9 ± 0,2	4,2 ± 0,5	6,9 ± 0,8	0	0	0
Hitenol 3	2,9 ± 0,6	2,4 ± 1,4	3,9 ± 0,4	0	0	0
Hitenol 4	3,6 ± 1,3	3,1 ± 0,3	4,4 ± 0,8	0	1	0
Hitenol 5	3,1 ± 1,9	2,7 ± 0,9	-	0	0	-
Hitenol 6	3,8 ± 0,8	2,8 ± 0,2	-	0	1	-
Hitenol 7	2,1 ± 0,1	2,5 ± 0,3	-	0	1	-
Hitenol 8	3,4 ± 0,8	3,1 ± 0,2	-	0	1	-

3.2.4. Stanovení vzhledu a lesku

V Tabulkách 38–40 jsou uvedeny procentuální hodnoty lesku nátěrů, měřené pro různé úhly. Z výsledků je patrné, že kromě vzorku Disponil 1, který neobsahuje v systému žádné síťovací

prvky, ať už v podobě intra-částicového a/nebo inter-částicového síťování a jako emulgátor byl použit nereaktivní surfaktant, vynikají všechny ostatní disperze dobrým leskem realizovaných nátěrů. U nátěrových filmů byla rovněž testována jejich schopnost zachovat si lesk i v případě dlouhodobého působení zvýšené teploty. Ukázalo se, že nátěrové filmy připravené z disperzí všech tří sérií jsou stabilní i mimo standardní podmínky a nedošlo k negativnímu ovlivnění lesku bez ohledu na použitý typ/a stupeň síťování. Je tedy zřejmé, že přítomnost zavedení iontového síťování, ať už pomocí komerčního aditiva Zinplex 15 nebo inkorporací nanostrukturního ZnO, za účelem zvýšení síťové hustoty prostřednictvím iontových vazeb mezi Zn²⁺ a karboxylovými skupinami polymerních řetězců, nemá vliv na zhoršení lesku nátěrů. Z naměřených hodnot mimo jiné vyplývá mírné zlepšení lesku po dlouhodobém působení zvýšené teploty u vzorku Disponil 1 (I. a II. série), kdy možným zdůvodněním zvýšení lesku nátěrových filmů je migrace polárních karboxylových skupin k povrchu latexových částic během působení zvýšené teploty při skladování latexu a s tím související zvýšení kvality koalescence (slnutí latexových částic).

Rovněž jsou ve zmíněných tabulkách zahrnuty vzhledové vlastnosti vypovídající o míře kontinuity nátěrového filmu. Tyto rysy opět nenaznačují aglomeraci zinečnatých nanočástic, která by mohla vést ke zhoršení celkového vzhledu latexových filmů. Při srovnání dvou typů surfaktantů použitých při syntéze latexových disperzí nebyla shledána jakákoliv souvislost mezi polymerizovatelným, respektive nepolymerizovatelným surfaktantem a zlepšením vzhledu a lesku nátěrových filmů.

Tabulka 38 – Hodnocení lesku a vzhledu nátěrových filmů, realizovaných z alkalizovaných polymerních disperzí I. série, které byly stanovovány v rozmezí 30 dnů po jejich přípravě (a) a po 60 dnech expozice při teplotě 50 °C (b)

Disperze I. série	ČI (a) [%]			ČI (b) [%]			Vzhled filmů (a)			
	20°	60°	85°	20°	60°	85°	Z	B	Č	P
Disponil 1	17,9 ± 0,9	58,7 ± 1,4	92,2 ± 0,9	20,0 ± 1,5	62,3 ± 0,5	79,3 ± 3,4	3	2	3	3
Disponil 2	78,4 ± 0,5	85,0 ± 0,2	98,8 ± 0,4	78,6 ± 0,5	84,8 ± 0,2	98,4 ± 0,2	1	2	2	1
Disponil 3	77,6 ± 0,3	84,3 ± 0,2	98,9 ± 0,5	77,3 ± 0,5	84,0 ± 0,1	98,1 ± 0,2	1	2	2	1
Disponil 4	79,3 ± 0,0	85,2 ± 0,0	99,4 ± 0,1	77,8 ± 1,0	84,5 ± 0,2	98,1 ± 0,2	1	2	2	1
Disponil 5	75,9 ± 0,2	83,4 ± 0,1	98,9 ± 0,2	74,4 ± 1,1	83,0 ± 0,1	98,0 ± 0,1	1	2	2	1
Disponil 6	73,1 ± 0,2	80,2 ± 1,0	90,8 ± 0,5	75,8 ± 0,8	83,6 ± 0,3	98,3 ± 0,2	4	2	2	3
Disponil 7	75,9 ± 0,5	82,9 ± 0,1	98,8 ± 0,2	76,0 ± 0,4	83,1 ± 0,1	98,1 ± 0,1	1	2	2	1

Disponil 8	76,4 ± 0,1	83,1 ± 0,1	98,8 ± 0,2	77,4 ± 0,2	83,5 ± 0,1	97,6 ± 0,9	1	2	2	1
Hitenol 1	78,9 ± 0,0	85,1 ± 0,1	99,4 ± 0,2	78,9 ± 0,3	84,8 ± 0,1	98,1 ± 0,2	1	2	2	1
Hitenol 2	76,6 ± 1,0	85,2 ± 0,1	99,4 ± 0,2	76,4 ± 0,1	85,1 ± 0,1	98,2 ± 0,1	1	2	2	1
Hitenol 3	76,7 ± 0,3	84,0 ± 0,1	99,0 ± 0,1	78,0 ± 0,1	84,3 ± 0,0	98,0 ± 0,3	1	3	2	1
Hitenol 4	79,5 ± 0,1	85,5 ± 0,1	99,3 ± 0,2	79,8 ± 0,0	85,5 ± 0,0	98,5 ± 0,0	1	2	2	1
Hitenol 5	77,3 ± 0,0	83,6 ± 0,0	99,2 ± 0,2	77,1 ± 0,8	83,5 ± 0,3	98,3 ± 0,2	1	3	3	1
Hitenol 6	77,7 ± 0,0	84,1 ± 0,0	99,4 ± 0,1	78,6 ± 0,8	84,5 ± 0,3	98,3 ± 0,2	1	1	2	1
Hitenol 7	76,7 ± 0,1	83,3 ± 0,0	99,3 ± 0,1	77,1 ± 0,0	83,2 ± 0,1	97,9 ± 0,4	1	2	2	1
Hitenol 8	77,0 ± 0,6	83,8 ± 0,2	99,0 ± 0,4	78,0 ± 0,1	84,1 ± 0,1	98,3 ± 0,2	1	2	2	1

Tabulka 39 – Hodnocení lesku a vzhledu nátěrových filmů, realizovaných z alkalizovaných polymerních disperzí II. série, které byly stanovovány v rozmezí 30 dnů po jejich přípravě (a) a po 60 dnech expozice při teplotě 50 °C (b)

Disperze II. série	ČI (a) [%]			ČI (b) [%]			Vzhled filmů (a)			
	20°	60°	85°	20°	60°	85°	Z	B	Č	P
Disponil 1	15,8 ± 0,3	52,6 ± 0,8	91,6 ± 1,0	24,3 ± 1,1	66,2 ± 1,3	94,6 ± 0,4	3	2	3	3
Disponil 2	74,7 ± 4,6	83,7 ± 2,0	97,7 ± 2,0	78,1 ± 0,7	85,1 ± 0,3	98,4 ± 0,4	1	2	2	1
Disponil 3	78,0 ± 0,4	84,6 ± 0,1	99,2 ± 0,2	77,5 ± 0,2	84,0 ± 0,1	98,1 ± 0,0	1	2	2	1
Disponil 4	78,7 ± 0,2	85,1 ± 0,1	99,1 ± 0,1	77,8 ± 1,0	84,5 ± 0,2	98,1 ± 0,2	1	2	2	1
Disponil 5	77,3 ± 0,2	83,5 ± 0,0	98,9 ± 0,2	75,6 ± 0,1	83,1 ± 0,2	98,1 ± 0,0	1	2	2	1
Disponil 6	76,1 ± 1,8	86,8 ± 1,5	95,3 ± 1,0	34,1 ± 0,2	70,2 ± 0,1	96,5 ± 0,1	3	2	2	3
Disponil 7	72,1 ± 1,9	81,8 ± 0,3	98,8 ± 0,1	75,2 ± 0,7	82,2 ± 0,2	97,8 ± 0,2	1	2	2	1
Disponil 8	76,1 ± 0,7	83,2 ± 0,2	98,9 ± 0,3	76,2 ± 0,9	83,0 ± 0,2	97,4 ± 0,7	1	2	2	1
Hitenol 1	78,9 ± 0,1	85,1 ± 0,0	99,4 ± 0,2	75,3 ± 0,7	85,0 ± 0,5	98,4 ± 0,3	1	3	2	1
Hitenol 2	79,1 ± 0,3	85,5 ± 0,0	99,2 ± 0,2	79,6 ± 0,2	85,3 ± 0,1	98,3 ± 0,6	1	2	2	1
Hitenol 3	78,1 ± 0,1	84,6 ± 0,0	99,2 ± 0,2	77,1 ± 0,4	84,0 ± 0,2	98,2 ± 0,2	1	3	3	1
Hitenol 4	79,4 ± 0,1	85,3 ± 0,0	99,4 ± 0,1	77,7 ± 0,1	84,6 ± 0,2	98,2 ± 0,2	1	1	2	1
Hitenol 5	76,4 ± 0,4	82,9 ± 0,6	98,8 ± 0,5	71,8 ± 1,8	82,9 ± 0,1	97,7 ± 0,1	1	3	3	1
Hitenol 6	77,2 ± 0,0	83,8 ± 0,0	99,3 ± 0,2	77,1 ± 0,1	83,4 ± 0,0	98,2 ± 0,1	1	1	2	1
Hitenol 7	76,7 ± 0,2	83,2 ± 0,1	99,1 ± 0,1	76,9 ± 0,1	83,2 ± 0,1	98,3 ± 0,1	1	1	2	1
Hitenol 8	77,1 ± 0,0	83,6 ± 0,0	99,2 ± 0,0	77,5 ± 0,1	83,6 ± 0,0	98,0 ± 0,2	1	2	2	1

Tabulka 40 – Hodnocení lesku a vzhledu nátěrových filmů, realizovaných z alkalizovaných polymerních disperzí III. série, které byly stanovovány v rozmezí 30 dnů po jejich přípravě (a) a po 60 dnech expozice při teplotě 50 °C (b)

Disperze III. série	Lesk (a) [%]			Lesk (b) [%]			Vzhled filmů (a)			
	20°	60°	85°	20°	60°	85°	Z	B	Č	P
Disponil 1	79,8 ± 0,2	85,5 ± 0,1	99,7 ± 0,1	79,5 ± 0,2	85,2 ± 0,2	99,3 ± 0,1	1	1	2	2
Disponil 2	80,5 ± 0,1	86,0 ± 0,1	99,8 ± 0,1	79,6 ± 0,2	85,5 ± 0,1	99,4 ± 0,1	1	1	2	1
Disponil 3	67,7 ± 1,3	81,5 ± 0,4	99,3 ± 0,1	72,2 ± 0,1	82,8 ± 0,2	99,2 ± 0,1	1	2	2	1
Disponil 4	79,6 ± 0,2	85,6 ± 0,0	98,8 ± 0,8	26,5 ± 5,9	67,0 ± 5,4	81,0 ± 1,7	2	2	2	2
Hitenol 1	75,9 ± 0,8	85,2 ± 0,2	99,4 ± 0,1	73,2 ± 1,5	85,0 ± 0,1	98,9 ± 0,2	1	1	1	1
Hitenol 2	78,5 ± 0,3	85,4 ± 0,3	99,3 ± 0,5	75,8 ± 0,3	84,1 ± 0,2	99,4 ± 0,1	1	2	2	1
Hitenol 3	77,0 ± 0,3	84,3 ± 0,1	99,4 ± 0,1	76,2 ± 0,2	83,9 ± 0,1	99,2 ± 0,2	1	2	2	1
Hitenol 4	78,5 ± 0,1	84,9 ± 0,1	99,2 ± 0,2	78,3 ± 0,2	84,7 ± 0,1	98,6 ± 0,4	1	2	1	1

3.2.5. Stanovení odolnosti vůči methylethylketonu

Tato zkouška byla provedena za účelem zjištění chemické odolnosti latexových filmů vůči polárnímu organickému rozpouštědlu. Cílem bylo ověřit zejména vliv použitého druhu síťování, či jejich kombinace vnesené do latexových disperzí za účelem zvýšení síťové hustoty, a tedy zlepšení odolnosti materiálu. V Tabulce 41 jsou uvedeny výsledky měření, které potvrzují hypotézu působení síťové hustoty, přičemž lze tedy jednoznačně konstatovat její pozitivní vliv na zvýšení rezistence nátěrových filmů. U latexů I. série, které obsahují ve své polymerní struktuře intra-částicové kovalentní vazby zajištěné prostřednictvím kopolymerovaného AMA společně s keto-hydrazidovým síťováním (vzorky s koncovým symbolem 4 a 8), je na první pohled zřejmé výrazné zlepšení odolnosti nátěrových filmů oproti odpovídajícím vzorkům, kde nebyla použita kombinace intra-částicového s inter-částicovým síťováním, či byla soudržnost filmu zajištěna pouhou koalescencí částic.

V případě zavedení iontového síťování pomocí komerčního roztoku Zinplex (disperze II. série) je evidentní pozitivní vliv vazeb mezi Zn^{2+} a karboxylovými skupinami, které díky lepší fixaci řetězců zabraňují průniku rozpouštědla do polymerního systému a nadále tedy zlepšují vlastnosti materiálu. Výrazné zvýšení chemické odolnosti nátěrových filmů z latexů II. série oproti odpovídajícím vzorkům I. série bylo zaznamenáno v případě zavedení keto-hydrazidového inter-částicového síťování (vzorky s koncovými symboly 2, 4, 6 a 8).

Ukázalo se, že v případě zavedení iontových vazeb interní inkorporací ZnO (disperze III. série) dosahovala odolnost nátěrů na bázi latexů připravených s nepolymerizovatelným surfaktantem Disponil velmi vysokých hodnot i v případě vzorku s pouhou koalescencí (vzorek Disponil 1) a při použití keto-hydrazidového síťování (vzorky Disponil 2 a Disponil 4) dosahovaly nátěry odolnosti MEK nad 300 s, což značí vynikající výsledky. Při srovnání obou typů emulgátorů lze z hodnot usoudit, že v případě použití polymerizovatelného surfaktantu je výhodnější vnést k latexům (za účelem iontového síťování) komerční substanci Zinplex 15, zatímco u nepolymerizovatelného surfaktantu je pro optimální výsledek žádoucí použít práškový nanostrukturní ZnO. Z pohledu chemické odolnosti vůči rozpouštědlu a z finančního hlediska se jeví pro praktické aplikace více výhodné použití konvenčního nepolymerizovatelného surfaktantu Disponil FES 993 společně se zavedením keto-hydrazidového kovalentního síťování v kombinaci s iontovým síťováním pomocí inkorporace nanostrukturního ZnO během syntézy latexu.

Tabulka 41 – Výsledky zobrazující odolnost latexových filmů vůči methylethylketonu pro jednotlivé disperze s různými variantami použitého síťování

Název disperze	MEK odolnost [s]		
	Disperze I. série	Disperze II. série	Disperze III. série
Disponil 1	7	25	130
Disponil 2	9	152	< 300
Disponil 3	8	20	42
Disponil 4	39	109	< 300
Disponil 5	6	45	-
Disponil 6	12	140	-
Disponil 7	7	29	-
Disponil 8	10	120	-
Hitenol 1	8	47	29
Hitenol 2	13	208	123
Hitenol 3	15	43	16
Hitenol 4	24	126	49
Hitenol 5	7	32	-
Hitenol 6	7	122	-
Hitenol 7	9	41	-
Hitenol 8	11	136	-

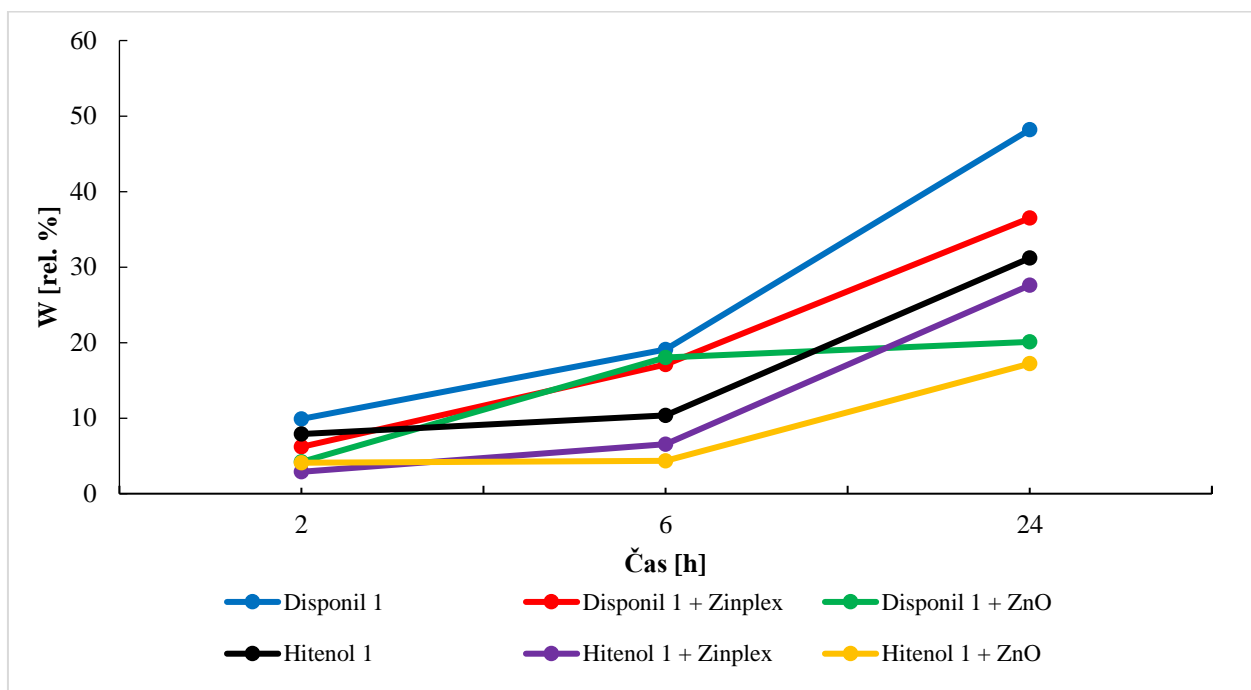
3.2.6. Stanovení zbledění po kontaktu s vodou

Odolnost latexových nátěrových filmů, která existuje v důsledku zabránění penetrace rozpouštědla do intersticiálních prostor i do vnitřní struktury latexových částic, byla rovněž testována na základě měření intenzity vzniklého zákalu po expozici vzorků v destilované vodě po dobu 2, 6 a 24 hodin. Narůstající intenzita zákalu, respektive zbledění nátěrového filmu pro jednotlivé disperze o daném kopolymerním složení a síťování, byla vyhodnocena na základě měření hodnoty transmitance. Procentuální pokles této veličiny charakterizuje míru zbledění nátěru (W) a značí tedy zvýšenou citlivost latexových nátěrových filmů na vodu, která vyvolává nejen náchylnost k možnému poškození filmu vlivem botnavosti, ale současně také snižuje vizuální kvalitu nátěrového materiálu.

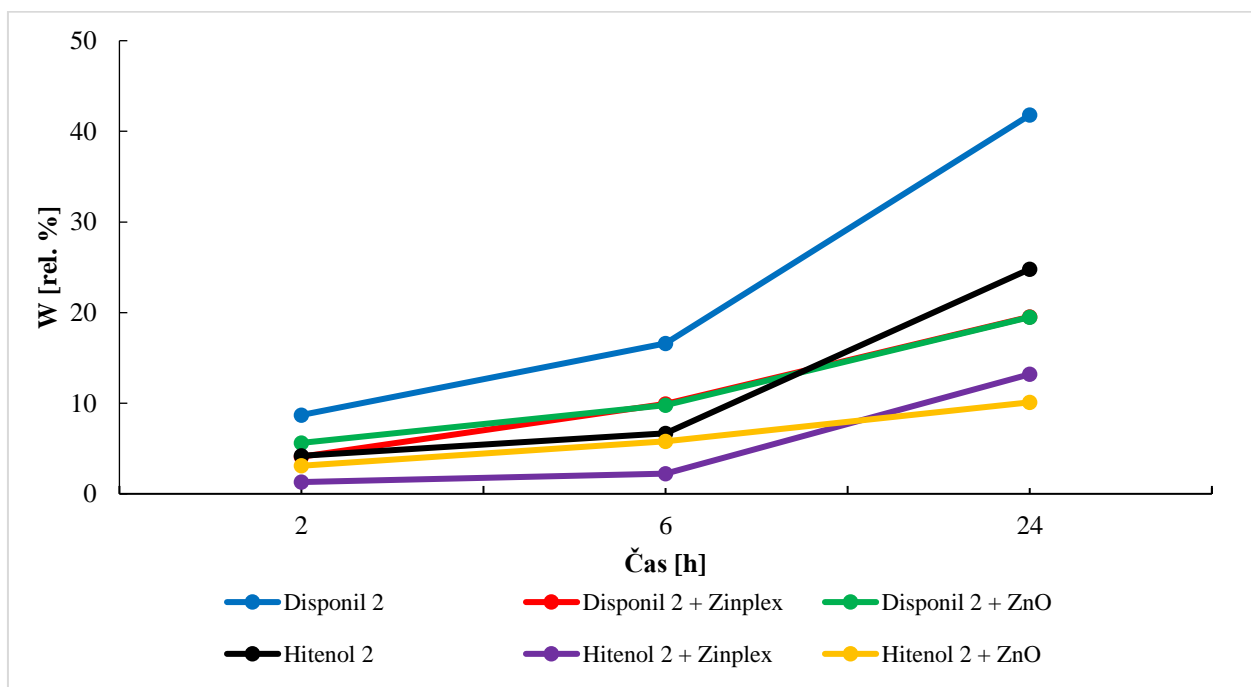
V první sérii grafů (Obrázky 34–37) jsou zaznamenány časové závislosti míry zbledění pro jednotlivé latexové vzorky, které se od sebe liší jednak použitým typem surfaktantu, ale hlavně zavedením různých síťovacích elementů či jejich kombinací za účelem vzniku prostorové sítě polymerního systému. Z výsledků je patrné, že pouhá koalescence latexových částic nepostačuje ke kvalitní fixaci makromolekulárních řetězců, a tedy není schopna zabránit penetraci vody do materiálu, jako je tomu v případě vzorku Disponil 1. Naproti tomu použití polymerizovatelného surfaktantu dokazuje zlepšení odolnosti nátěru vůči vodě i u polymerních vzorků, kde síťová hustota není rovněž dostatečně veliká, jako například u vzorku Hitenol 1. V případě kopolymerace síťovacích prvků v podobě AMA a/nebo DAAM do struktury polymerních makromolekul došlo ke zvýšení síťové hustoty, která tedy vedla ke zlepšení vlastností v rámci odolnosti materiálu vůči zbledění vodou. Stejně jako v případě stanovení hodnot absorpce popsaných v předchozí kapitole 3.2.1 byl opětovně prokázán významný vliv nanostrukturálního ZnO, který v případě jeho zakomponování do latexu vytváří iontové vazby a zvyšuje tedy koncentraci síťových uzlů. Nejmenšího poklesu transmitance, s čímž souvisí tedy i nejnižší hodnota zbledění, bylo docíleno v případě použití polymerizovatelného surfaktantu v kombinaci s oběma typy kovalentního síťování a iontového síťování zavedeného interní inkorporací ZnO. Stejného výsledku bylo dosaženo i v případě stanovení absorpce rozpouštědla a je tedy zřejmé, že obě zkoušky spolu úzce souvisejí a experimentální výsledky navzájem korelují.

V Tabulce 42 jsou uvedeny hodnoty transmitance při hodnocení zbledění nátěrů pro všechny syntetizované latexy, naměřené za dané časové období, které potvrzují již zmíněnou důležitost

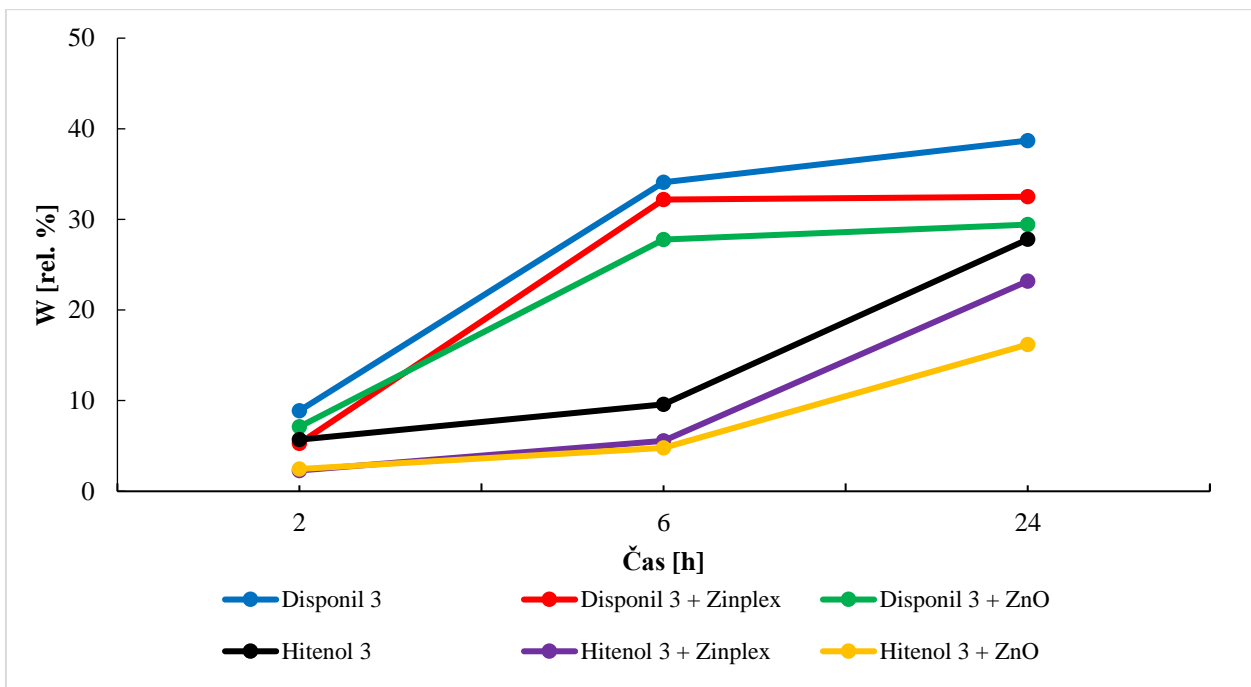
kombinace intra-částicového a inter-částicového síťování spolu s iontovým síťováním a reaktivním surfaktantem v rámci zvýšení odolnosti latexových materiálů vůči působení vody.



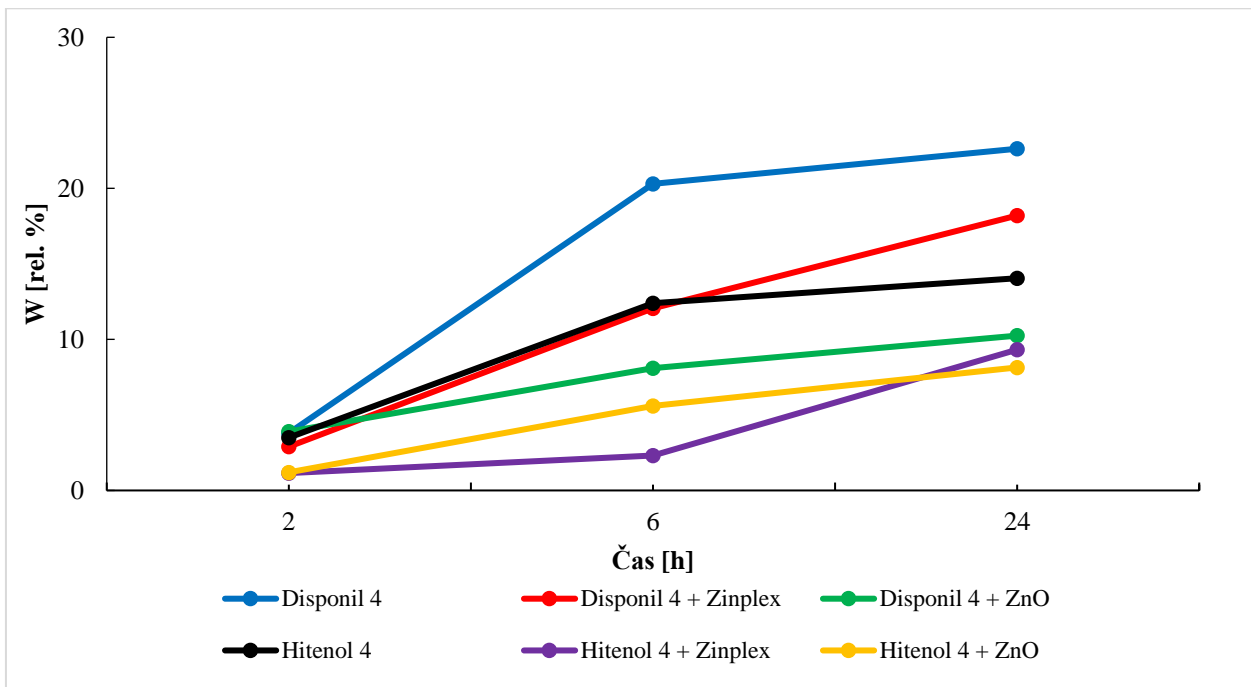
Obrázek 34 – Grafická závislost zblednutí nátěrů polymerního složení typu Disponil 1 a Hitenol 1, I. až III. série na době expozice vody



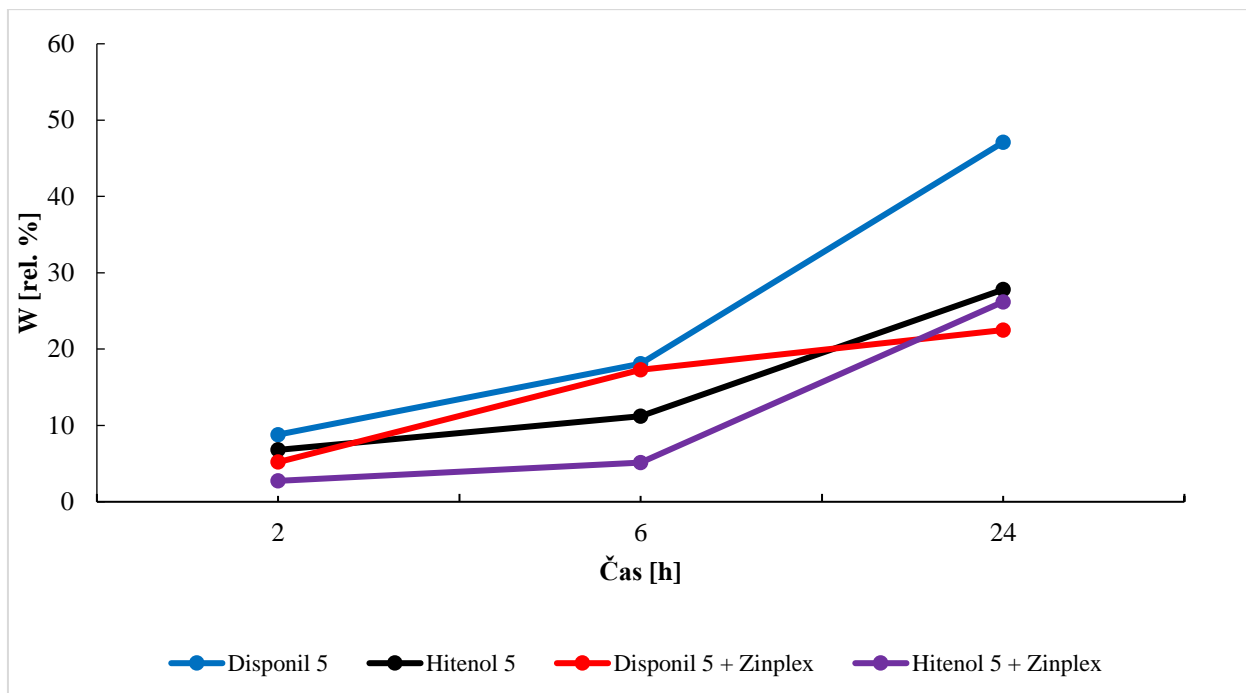
Obrázek 35 – Grafická závislost zblednutí nátěrů polymerního složení typu Disponil 2 a Hitenol 2, I. až III. série na době expozice vody



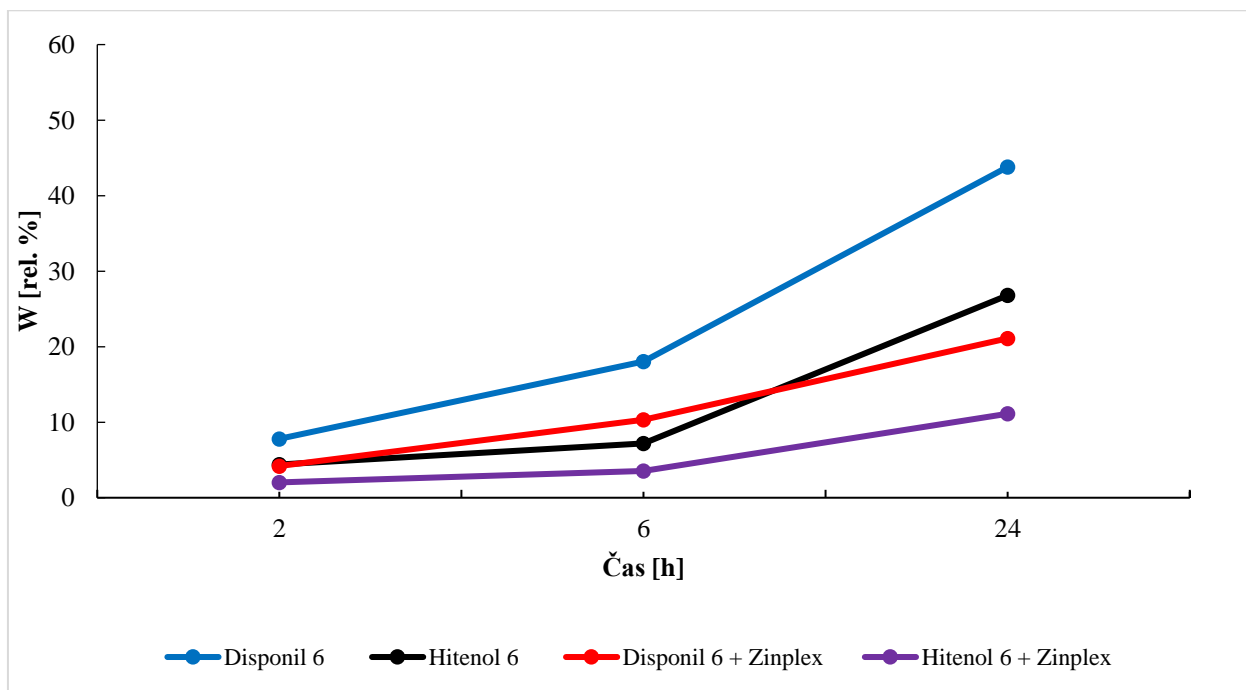
Obrázek 36 – Grafická závislost zbledení nátěrů polymerního složení typu Disponil 3 a Hitenol 3, I. až III. série na době expozice vody



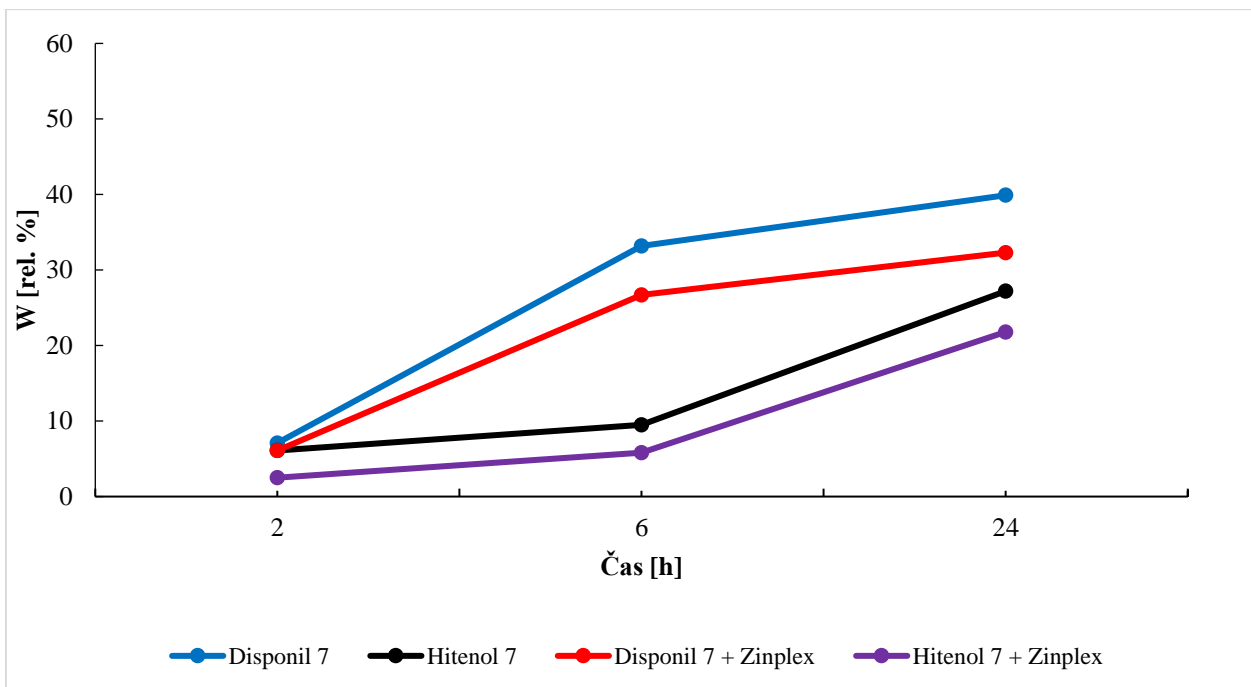
Obrázek 37 – Grafická závislost zbledení nátěrů polymerního složení typu Disponil 4 a Hitenol 4, I. až III. série na době expozice vody



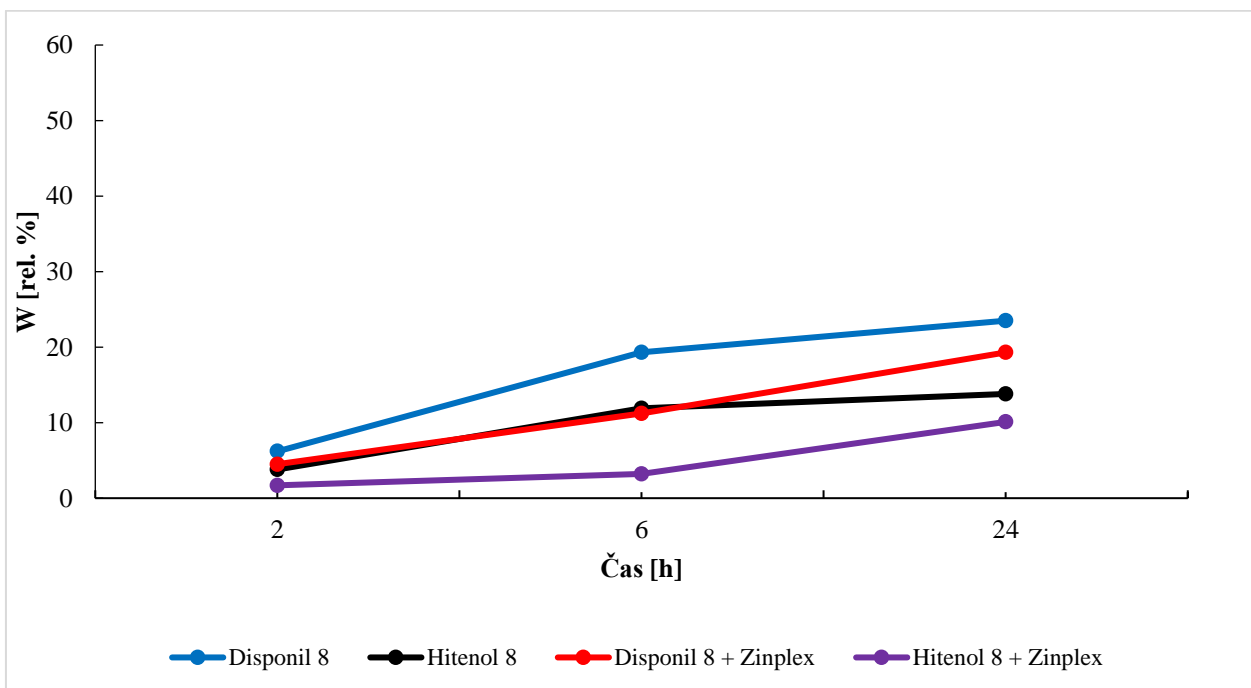
Obrázek 38 – Grafická závislost zbledení nátěrů polymerního složení typu Disponil 5 a Hitenol 5, I. a II. série polymerované za přítomnosti TFEMA, na době expozice vody



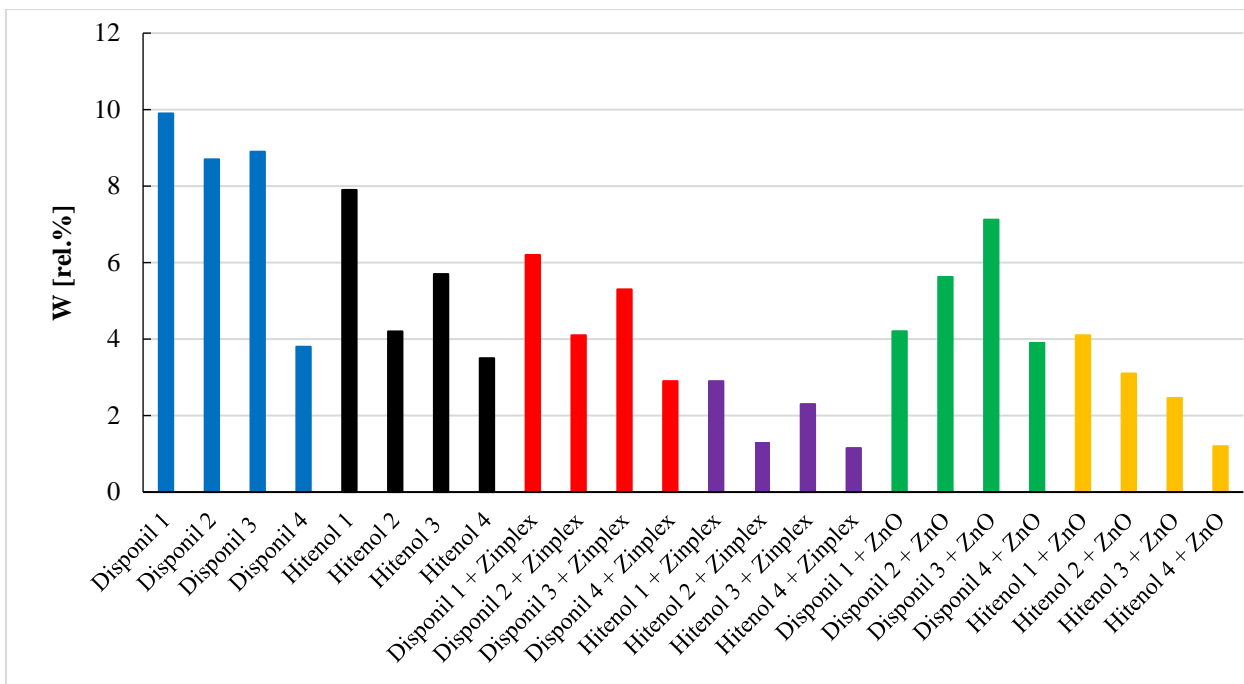
Obrázek 39 – Grafická závislost zbledení nátěrů polymerního složení typu Disponil 6 a Hitenol 6, I. a II. série polymerované za přítomnosti TFEMA, na době expozice vody



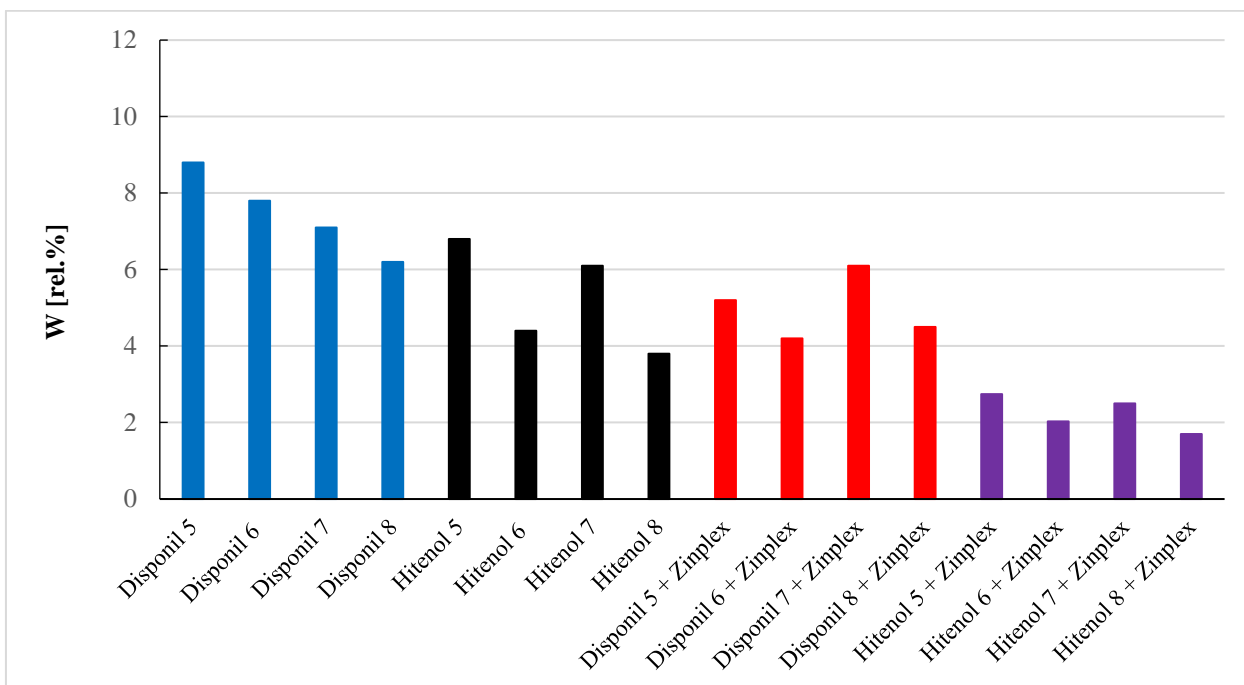
Obrázek 40 – Grafická závislost zbělení nátěrů polymerního složení typu Disponil 7 a Hitenol 7, I. a II. série polymerované za přítomnosti TFEMA, na době expozice vody



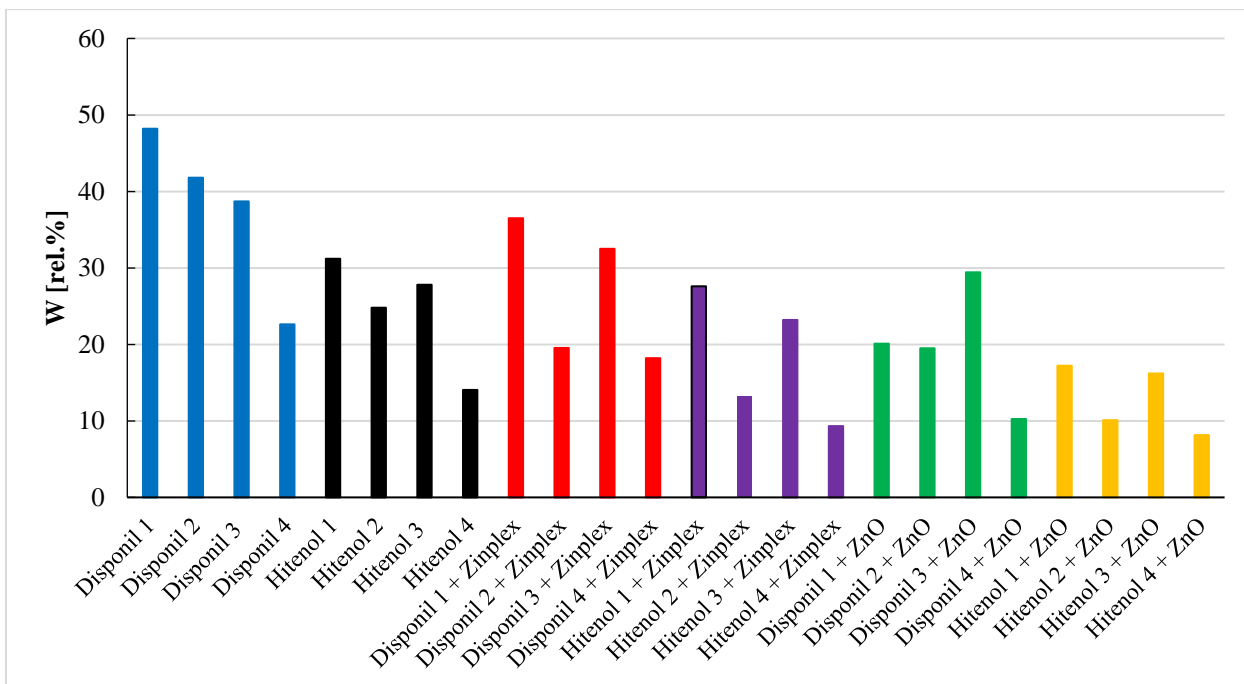
Obrázek 41 – Grafická závislost zbělení nátěrů polymerního složení typu Disponil 8 a Hitenol 8, I. a II. série polymerované za přítomnosti TFEMA, na době expozice vody



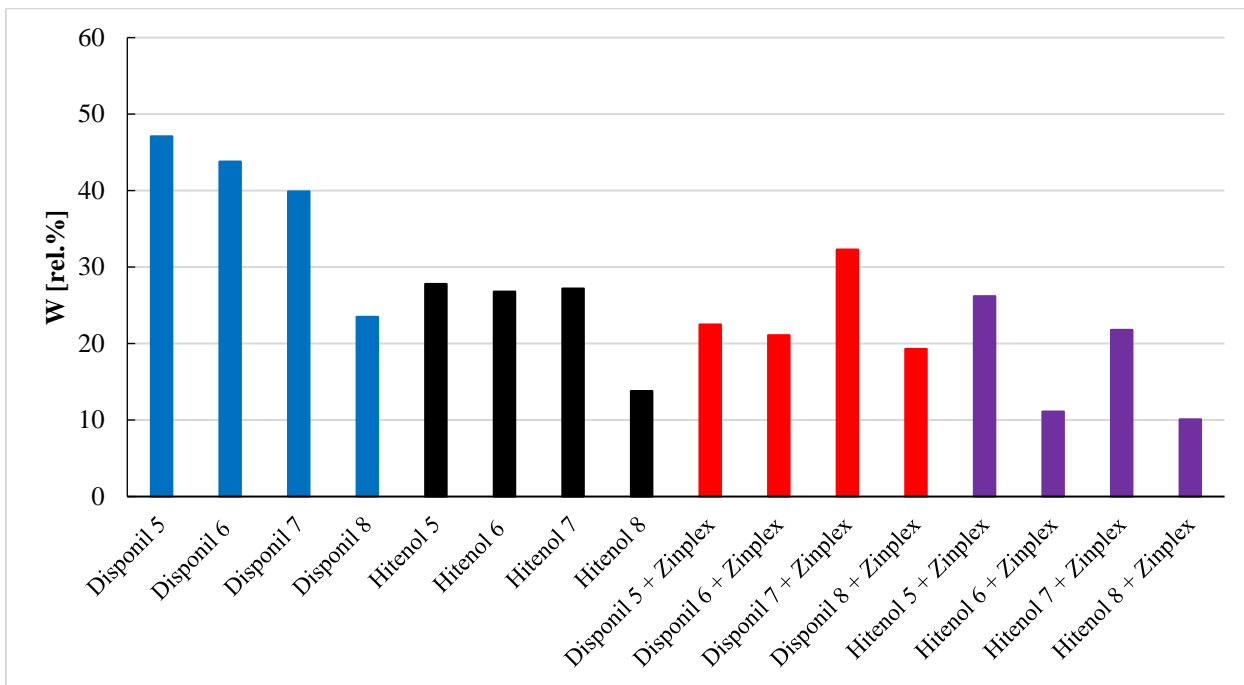
Obrázek 42 – Srovnání zblednutí latexových nátěrů I. až III. série bez přítomnosti kopolymerovaného TFEMA vystavených působení vody po dobu 2 hodin



Obrázek 43 – Srovnání zblednutí latexových nátěrů I. a II. série za přítomnosti kopolymerovaného TFEMA vystavených působení vody po dobu 2 hodin



Obrázek 44 – Srovnání zblednutí latexových nátěrů I. až III. série bez přítomnosti kopolymerovaného TFEMA vystavených působení vody po dobu 24 hodin



Obrázek 45 – Srovnání zblednutí latexových nátěrů I. a II. série za přítomnosti kopolymerovaného TFEMA vystavených působení vody po dobu 24 hodin

Tabulka 42 – Hodnoty transmitance měřené při $\lambda = 500$ nm pro jednotlivé latexové filmy před expozicí ve vodě a po 2, 6 a 24 h působení vody

Název disperze	T [rel. %]											
	Disperze I. série				Disperze II. série				Disperze III. série			
	0 h	2 h	6 h	24 h	0 h	2 h	6 h	24 h	0 h	2 h	6 h	24 h
Disponil 1	90,1	83,9	74,6	50,2	90,0	81,9	72,8	71,0	89,6	85,8	72,9	71,2
Disponil 2	91,0	89,2	75,9	47,1	90,3	82,4	81,3	72,6	89,9	84,9	64,2	73,2
Disponil 3	91,1	86,3	58,9	45,7	90,5	82,4	59,2	57,4	90,5	84,1	65,4	63,9
Disponil 4	91,1	84,8	71,6	70,4	90,1	86,7	79,3	69,3	88,6	88,4	84,2	79,5
Disponil 5	91,0	89,0	84,9	71,3	90,4	86,2	80,4	61,9	-	-	-	-
Disponil 6	90,4	85,8	74,1	47,8	90,0	86,8	80,7	69,8	-	-	-	-
Disponil 7	90,2	75,0	58,0	45,7	90,2	69,1	58,7	57,2	-	-	-	-
Disponil 8	91,0	87,4	79,8	69,6	90,1	85,3	85,1	69,1	-	-	-	-
Hitenol 1	90,2	85,8	80,8	65,3	91,1	88,7	85,2	69,9	90,0	89,1	88,8	74,5
Hitenol 2	90,2	87,2	84,2	51,9	91,1	90,1	89,0	82,6	90,7	91,1	90,9	83,6
Hitenol 3	90,6	83,5	62,8	53,0	91,1	88,5	86,0	65,1	90,6	88,4	72,2	71,1
Hitenol 4	90,2	86,4	78,1	81,1	91,0	89,9	88,9	79,0	90,6	87,1	83,6	83,2
Hitenol 5	90,5	87,6	86,5	76,0	91,4	88,6	88,2	75,3	-	-	-	-
Hitenol 6	90,4	84,2	77,7	56,5	91,0	89,4	87,8	74,6	-	-	-	-
Hitenol 7	90,3	88,7	77,3	51,7	90,3	89,7	88,3	77,5	-	-	-	-
Hitenol 8	91,1	83,9	82,3	80,4	91,1	89,2	87,6	75,3	-	-	-	-

3.2.7. Stanovení odolnosti vůči kapalinám

U syntetizovaných latexových disperzí byla rovněž provedena zkouška vypovídající o chování nátěrových filmů při působení různých druhů kapalin za určitý časový úsek. Cílem bylo zjistit, do jaké míry je schopna makromolekulární struktura daného polymerního systému zabránit penetraci použité kapaliny a snížit tak botnavost nátěrového filmu, která může vést až k jeho poškození. Pro testování byly použity jak anorganické, tak organické kapaliny, které se lišily koncentrací aktivní složky, a jednalo se tedy o 10% roztok kyseliny sírové, 10% roztok hydroxidu sodného, čistou destilovanou vodu, 50% roztok ethanolu, 50% roztok acetonu a 10% roztok amoniaku.

V Tabulkách 43–45 jsou rozděleny výsledky provedeného experimentu v závislosti na nepřítomnosti, či naopak přítomnosti iontového zesílení prostřednictvím Zn^{2+} a karboxylových skupin navázaných v daném latexovém polymeru. Při stanovení odolnosti filmů vůči působení H_2SO_4 lze jednoznačně konstatovat dlouhodobou rezistenci nátěrů všech koloidních disperzí vůči

danému prostředí bez ohledu na typ/stupeň použitého kovalentního zesílení, ale rovněž iontového zesílení.

Naproti tomu, jak z výsledků vyplývá, byla u všech latexových filmů (připravených z disperzí I. až III. série) potvrzena vysoká citlivost na přítomnost NH_3 , kdy během již první hodiny došlo ke ztrátě adheze nátěrového filmu ke skleněnému podkladu. Rovněž nelze považovat latexy za odolné vůči působení ethanolu a acetonu, i přesto, že některé druhy latexů obsahují nejen všechny typy kovalentního síťování (intra-částicové a inter-částicové vazby), ale současně u nich byla navýšena síťová hustota prostřednictvím iontových vazeb za účelem snížení penetrace kapalin.

Nicméně při působení destilované vody na filmy bylo zjištěno, že přidáním externího iontového síťovadla v podobě Zinplexu 15 došlo k jistému zlepšení odolnosti u latexů obsahujících ve své struktuře kopolymerovaný DAAM (vzorky s koncovým symbolem 2, 4, 6 a 8), který v kombinaci s externě dodaným ADH zajišťuje inter-částicové kovalentní propojení jednotlivých latexových částic ve slinutém filmu. Ovšem v případě interního zakomponování nanostrukturního ZnO nelze jednoznačně usoudit pozitivní vliv tohoto aditiva na zlepšení odolnosti vůči destilované vodě u zmíněných vzorků. Naproti tomu přítomnost iontového zesílení, ať už pomocí komerční substance Zinplex 15 nebo interní inkorporací nanostrukturního ZnO zhoršila odolnost filmů vůči destilované vodě u vzorků Hitenol 1, 3 a 5. Nicméně i tak z výsledků jasně nevyplývá možná souvislost mezi reaktivním surfaktantem a odolností filmu vůči jednotlivým rozpouštědlům, a není tedy možné určit jeho případný vliv na zlepšení či zhoršení odolnosti nátěrového filmu v důsledku poskytnutí jeho kovalentního zapojení do polymerního systému.

Co se týče zjišťování míry citlivosti materiálu na působení roztoku NaOH, tak lze říci, že v prvních hodinách vystavení filmů této kapalině byly víceméně všechny odolné bez ohledu na použitý typ síťování nebo pouhou koalescenci. Nicméně se ukázal pozitivní vliv kopolymerované fluorované jednotky v podobě TFEMA, který poskytl u latexů (vzorky s koncovým symbolem 5, 6, 7, 8) zlepšení v rámci odolnosti nátěrových filmů vůči NaOH rovněž i z dlouhodobého hlediska, a to bez ohledu na použité síťování nebo přítomnost reaktivního surfaktantu.

Tabulka 43 – Vyhodnocení latexových disperzí, které neobsahují iontové síťovadlo z hlediska odolnosti vůči uvedeným kapalinám

Disperze I. série	Prostředí	1. hod	3. hod	4. hod	1. den	2. den	5. den	8. den
Disponil 1	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	2	2	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 2	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	4	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 3	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	4	4	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 4	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	4	4	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 5	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	1	2	2	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 6	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	2	2	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 7	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4

	H ₂ O	1	4	4	4	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 8	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	4	4	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 1	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	2	2	2	3
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 2	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	2	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 3	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	2	3	3	3
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 4	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	4	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	4	4	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 5	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	2	2	3	3
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 6	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	2	3	3	3

	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 7	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	0	1	1	1	3	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 8	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	4	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4

Tabulka 44 – Vyhodnocení latexových disperzí, které obsahují iontové síťování prostřednictvím externě zakomponovaného Zinplexu 15 z hlediska odolnosti vůči uvedeným kapalinám

Disperze II. série	Prostředí	1. hod	3. hod	4. hod	1. den	2. den	5. den	8. den
Disponil 1	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	1	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	2	3	3	3
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 2	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	2	3	3	3
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 3	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	2	4	4	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 4	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	3	3	3	3
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4

Disponil 5	H₂SO₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH₃	4	4	4	4	4	4	4
	H₂O	1	1	2	2	2	3	3
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 6	H₂SO₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH₃	4	4	4	4	4	4	4
	H₂O	1	1	1	2	3	3	3
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 7	H₂SO₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH₃	4	4	4	4	4	4	4
	H₂O	1	1	4	4	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Disponil 8	H₂SO₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH₃	4	4	4	4	4	4	4
	H₂O	1	1	3	3	3	3	3
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 1	H₂SO₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH₃	4	4	4	4	4	4	4
	H₂O	1	2	2	3	3	4	4
	EtOH	3	4	4	4	4	4	4
	Aceton	2	2	3	4	4	4	4
Hitenol 2	H₂SO₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH₃	4	4	4	4	4	4	4
	H₂O	1	1	2	2	2	3	3
	EtOH	3	4	4	4	4	4	4
	Aceton	2	2	4	4	4	4	4
Hitenol 3	H₂SO₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH₃	4	4	4	4	4	4	4
	H₂O	1	2	2	2	4	4	4
	EtOH	2	4	4	4	4	4	4
	Aceton	2	2	4	4	4	4	4
Hitenol 4	H₂SO₄	0	0	0	0	0	0	0

	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	0	1	1	1	1	1	2
	EtOH	1	4	4	4	4	4	4
	Aceton	2	2	4	4	4	4	4
Hitenol 5	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	0	1	1	1	2	2	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 6	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	0	1	1	1	2	2	3
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	1	1	1	4	4	4	4
Hitenol 7	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	0	1	1	1	4	4	4
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 8	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	1	2	2	2	2
	EtOH	4	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4

Tabulka 45 – Vyhodnocení latexových disperzí, které obsahují iontové síťování prostřednictvím interně zakomponovaného nanostrukturního ZnO z hlediska odolnosti vůči uvedeným kapalinám

Disperze III. série	Prostředí	1. hod	3. hod	4. hod	1. den	2. den	5. den	8. den
Disponil 1	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	2	2	4	4	4	4
	EtOH	2	2	2	3	3	3	4
	Aceton	2	2	2	3	3	3	4
Disponil 2	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4

	H ₂ O	1	2	2	3	3	3	3
	EtOH	2	2	2	2	2	4	4
	Aceton	2	4	4	4	4	4	4
Disponil 3	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	2	2	3	3	3	4
	EtOH	2	2	2	2	2	4	4
	Aceton	2	4	4	4	4	4	4
Disponil 4	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	1	4	4	4	4	4
	EtOH	1	1	1	1	1	4	4
	Aceton	1	4	4	4	4	4	4
Hitenol 1	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	4	4	4	4	4	4
	EtOH	3	4	4	4	4	4	4
	Aceton	2	4	4	4	4	4	4
Hitenol 2	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	0	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	2	2	2	2	2	3	3
	EtOH	2	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4
Hitenol 3	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	1	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	1	2	2	2	3	3	4
	EtOH	1	4	4	4	4	4	4
	Aceton	2	4	4	4	4	4	4
Hitenol 4	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	NaOH	1	4	4	4	4	4	4
	NH ₃	4	4	4	4	4	4	4
	H ₂ O	2	4	4	4	4	4	4
	EtOH	2	4	4	4	4	4	4
	Aceton	4	4	4	4	4	4	4

3.2.8. Stanovení povrchových vlastností

V této experimentální části práce bylo klíčové posoudit, zda u daného latexu dochází ke smáčení nátěrového filmu v důsledku působení vodného prostředí na materiál nebo naopak ke smáčivosti nedochází, a zda tedy výsledky korelují s předchozími metodami, které se rovněž dotýkaly problematiky citlivosti nátěrových filmů na vodu (viz kapitoly 3.2.1, 3.2.6. a 3.2.7). Stanovení bylo provedeno prostřednictvím kapky vody, která byla nanášena na podložní sklíčko se suchým nátěrovým filmem, a za pomoci tenziometru byla stanovena velikost kontaktního úhlu pro vodu. Rovněž bylo nutné stanovit velikost kontaktního úhlu pro glycerol, který byl důležitý z hlediska stanovení povrchové energie daného latexového nátěru. Kontaktní úhly a z nich vypočtené hodnoty povrchové energie příslušného latexového filmu jsou uvedeny v Tabulkách 46–48 v závislosti na tom, zda iontového síťování bylo dosaženo buďto externě za použití aditiva v podobě Zinplexu 15 nebo při syntéze za pomoci nanostrukturního ZnO.

Z výsledků je zřejmé, že čím větší je velikost kontaktního úhlu, tím je nižší hodnota povrchové energie latexu a kapalina tedy špatně smáčí povrch nátěrového filmu. Nejnižší hodnotu povrchové energie mají disperze, které obsahují ve své struktuře kopolymerované fluorované jednotky trifluorethylmethakrylátu (vzorky s koncovým symbolem 5–8) bez ohledu na způsob/a míru síťování daného polymerního systému nebo přítomnost reaktivního surfaktantu. Vlivem zakomponování TFEMA totiž dochází ke zvýšení hydrofobicity materiálu. Dále se ukázalo, že v případě zavedení kovalentního síťování, ať už v podobě kopolymerovaného AMA nebo DAAM (+ ADH) lze zvýšenou síťovou hustotou docílit omezení pohyblivosti makromolekulárních segmentů, což souvisí s nižší schopností orientace polárních hydrofilních skupin k povrchu filmu, a tedy se snížením afinity nátěrového filmu k vodnému prostředí. V případě zavedení iontového síťování prostřednictvím externího aditiva Zinplexu do latexových filmů bylo u některých vzorků s obsahem reaktivního surfaktantu docíleno nižších hodnot povrchové energie, a tedy zvýšené hydrofobicity materiálu. Pokud byl ZnO do polymerního systému zaveden interním způsobem, tedy během syntézy latexu, lze pozorovat výrazné zlepšení zejména u vzorku Disponil 1, kde nebyl použit žádný typ kovalentního síťování a zvýšení síťové hustoty způsobující snížení povrchové energie bylo docíleno právě pomocí vazeb mezi Zn^{2+} a karboxylovými skupinami v polymerních řetězcích.

Srovnání velikostí kontaktních úhlů pro vodu a velikostí povrchových energií jednotlivých vzorků jsou uvedeny na Obrázcích 46–49. Z obecného hlediska nelze jednoznačně konstatovat zlepšení odolnosti materiálu v důsledku zavedeného iontového síťování, jako tomu bylo v případě předchozích stanovení, kdy byla diskutována míra absorpce vody a testování nátěrových filmů z hlediska jejich zblednutí po kontaktu s vodou. Naproti tomu byl zde využit potenciál TFEMA, který díky své chemické povaze výrazně snížil hodnoty povrchových energií, což vedlo ke zvýšení hydrofobicity materiálu, a tedy předpokládanému zlepšení materiálu z hlediska krátkodobé odolnosti vůči vodě.

Tabulka 46 – Výsledné hodnoty kontaktního úhlu pro dané kapaliny, včetně vypočtených hodnot povrchové energie pro nátěry připravené z latexů bez obsahu ZnO, kdy měření probíhalo po 30 dnech zasychání filmů za laboratorní teploty při RH 53 %

Disperze I. série	Kontaktní úhel [°]		Povrchová energie [mN/m]
	Glycerol	Voda	
Disponil 1	80,5	80,4	45,3
Disponil 2	88,5	90,1	18,1
Disponil 3	89,0	80,7	27,6
Disponil 4	86,7	86,0	20,8
Disponil 5	109,1	104,0	11,5
Disponil 6	103,0	95,5	17,3
Disponil 7	103,0	94,0	19,3
Disponil 8	98,6	94,8	15,9
Hitenol 1	98,5	93,7	17,0
Hitenol 2	90,0	97,0	15,8
Hitenol 3	86,5	92,2	17,9
Hitenol 4	85,0	90,2	19,0
Hitenol 5	108,6	103,0	12,2
Hitenol 6	97,0	103,5	12,2
Hitenol 7	96,5	95,5	14,9
Hitenol 8	89,0	104,0	19,2

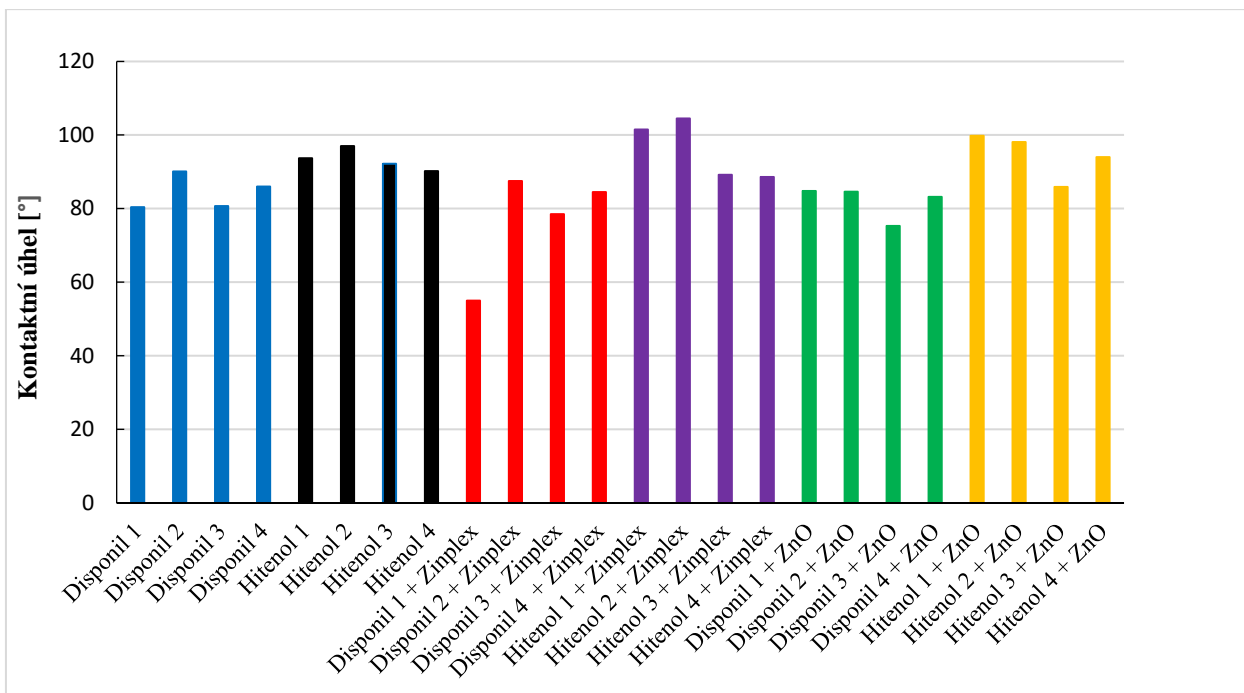
Tabulka 47 – Výsledné hodnoty kontaktního úhlu pro dané kapaliny, včetně vypočtených hodnot povrchové energie pro nátěry připravené z latexů se Zinplexem 15, kdy měření probíhalo po 30 dnech zasychání filmů za laboratorní teploty při RH 53 %

Disperze II. série	Kontaktní úhel [°]		Povrchová energie [mN/m]
	Glycerol	Voda	
Disponil 1	58,0	55,0	45,4
Disponil 2	90,0	87,5	20,1

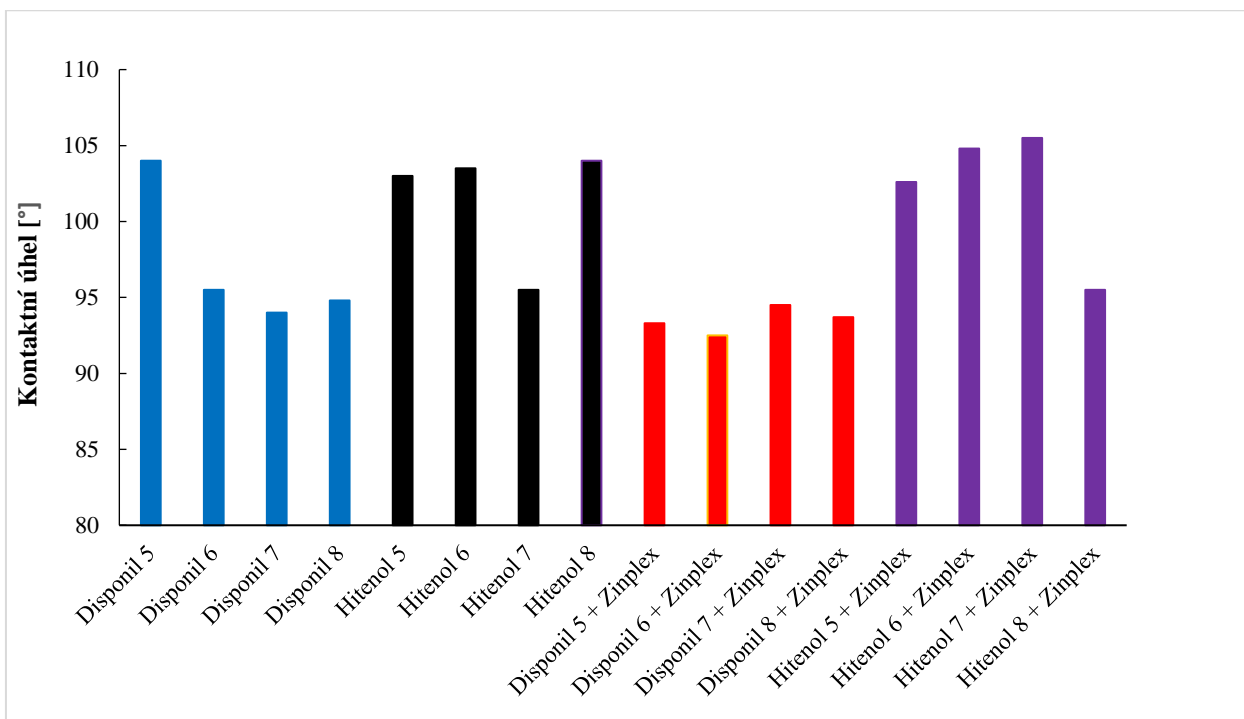
Disponil 3	87,5	78,5	29,8
Disponil 4	85,0	84,5	21,8
Disponil 5	103,5	93,3	20,6
Disponil 6	102,0	92,5	20,5
Disponil 7	94,0	94,5	15,4
Disponil 8	91,0	93,7	16,1
Hitenol 1	96,6	101,5	12,4
Hitenol 2	94,5	104,5	13,9
Hitenol 3	94,0	89,2	19,8
Hitenol 4	85,5	88,6	19,4
Hitenol 5	102,1	102,6	11,1
Hitenol 6	102,0	104,8	10,3
Hitenol 7	102,0	105,5	10,1
Hitenol 8	103,0	95,5	17,3

Tabulka 48 – Výsledné hodnoty kontaktního úhlu pro dané kapaliny, včetně vypočtených hodnot povrchové energie pro nátěry připravené z latexů s obsahem nanostrukturního ZnO, kdy měření probíhalo po 30 dnech zasychání filmů za laboratorní teploty při RH 53 %

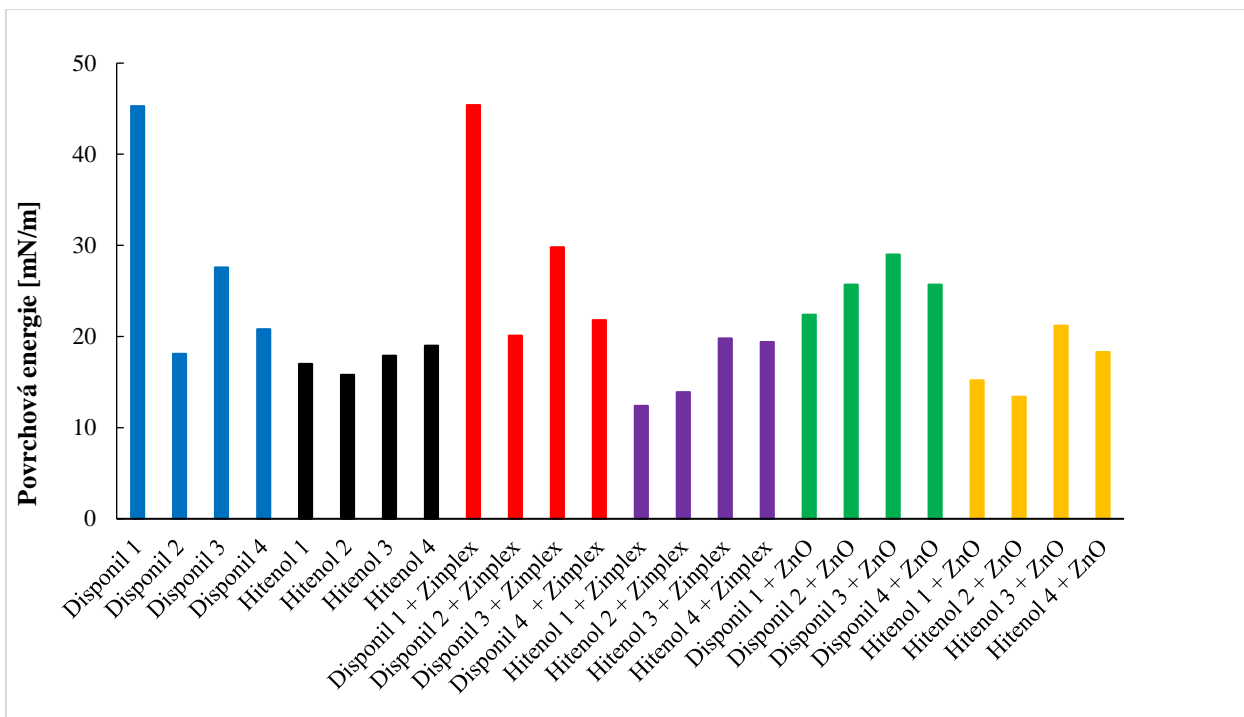
Disperze III. série	Kontaktní úhel [°]		Povrchová energie [mN/m]
	Glycerol	Voda	
Disponil 1	88,7	84,8	22,4
Disponil 2	93,9	84,6	25,7
Disponil 3	78,2	75,3	29,0
Disponil 4	91,3	83,2	25,7
Hitenol 1	91,4	99,8	15,2
Hitenol 2	97,5	98,1	13,4
Hitenol 3	88,6	85,9	21,2
Hitenol 4	85,7	94,0	18,3



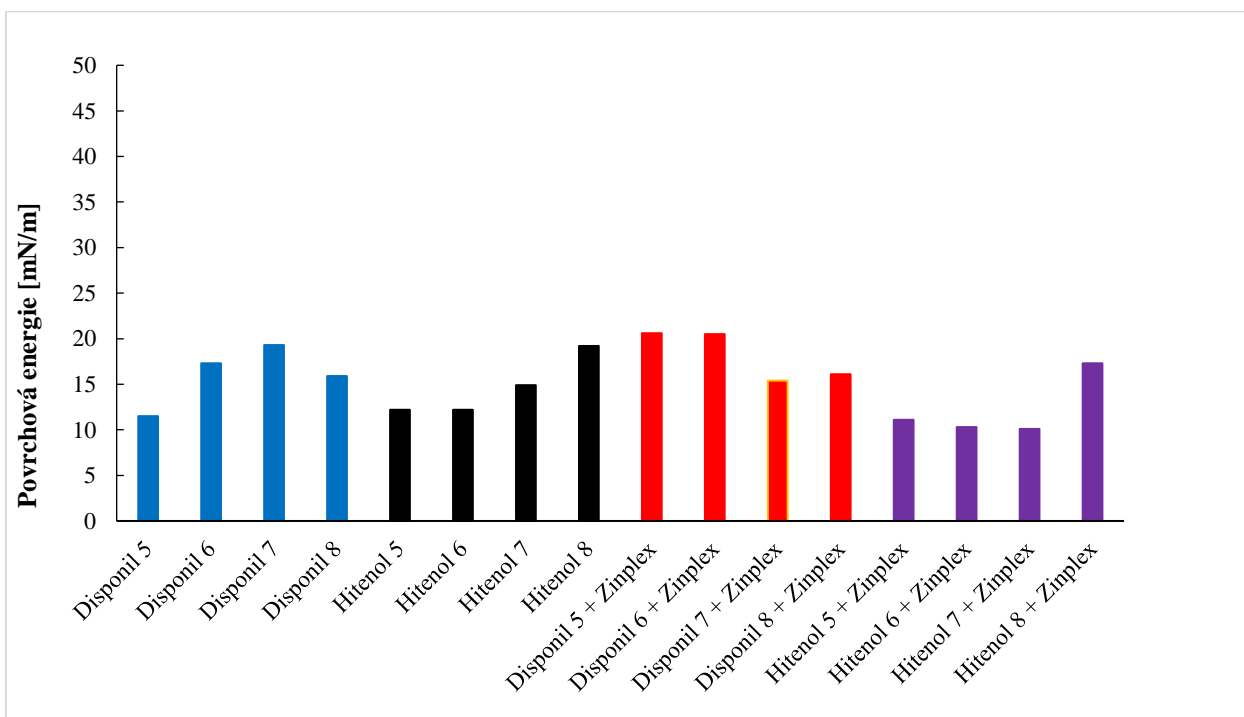
Obrázek 46 – Srovnání kontaktního úhlu pro vodu u nátěrových filmů připravených z latexů I. až III. série, které neobsahují ve své struktuře kopolymerovaný TFEMA



Obrázek 47 – Srovnání kontaktního úhlu pro vodu, vytvořeného na povrchu latexových disperzí I. a II. série, obsahujících ve své struktuře kopolymerovaný TFEMA



Obrázek 48 – Srovnání povrchové energie jednotlivých latexových disperzí I. až III. série, které neobsahují ve své struktuře kopolymerovaný TFEMA



Obrázek 49 – Srovnání kontaktního úhlu pro vodu, vytvořeného na povrchu latexových disperzí I. a II. série, obsahujících ve své struktuře kopolymerovaný TFEMA

4. ZÁVĚR

V rámci experimentální části této diplomové práce byla nejprve připravena první série akrylátových latexů lišících se jednak svým kopolymerním složením (absence/přítomnost kopolymerovaného TFEMA), které zároveň dávalo za vznik zejména různému typu a stupni kovalentního síťování, ale také použitým typem surfaktantu, a to v jeho polymerizovatelné, či nepolymerizovatelné formě. V případě zavedení AMA do výchozí monomerní násady bylo docíleno intra-částicového zesíťování, které zprostředkovávalo síťování v rámci jednotlivých latexových částic daného polymerního složení. Naproti tomu zavedení DAAM do výchozí monomerní násady společně s externě dodaným ADH vyvolalo vznik kovalentních vazeb mezi jednotlivými latexovými částicemi během tvorby nátěrového filmu. Současně byla vytvořena také druhá série latexů, o stejném kopolymerním složení jen s tím rozdílem, že byla do latexů dodána komerční substance Zinplex 15 zajišťující vznik iontového síťování mezi Zn^{2+} a karboxylovými skupinami latexového polymeru. V rámci studia iontového síťování emulzních polymerů byla vytvořena třetí série latexů, kde byl zakomponován nanostrukturní ZnO interně během syntézy latexů, a na základě zjištěných výsledků předchozích dvou sérií nebyl kopolymerován rovněž TFEMA.

V této diplomové práci byla posuzována koloidní stabilita latexů, a to i v rámci dlouhodobého hlediska za zvýšené teploty v závislosti na použitém typu surfaktantu a zavedeném síťování. Velký důraz byl však kladen na studium a hodnocení citlivosti realizovaných nátěrových filmů vůči působení vody, což je u latexových materiálů klíčové z hlediska jejich potenciální aplikace. V rámci experimentu bylo zjištěno, že latexy, které obsahovaly ve své struktuře kovalentní síťování společně v kombinaci s iontovým síťováním a polymerizovatelným surfaktantem vykazovaly díky vysoké síťové hustotě výrazné zlepšení odolnosti nátěru vůči vodě obzvláště z dlouhodobého hlediska a také celkově lepší vlastnosti i v ostatních diskutovaných oblastech, ať už například v rámci zvýšené tvrdosti nátěrů.

Z dosažených výsledků vyplývá, že pro dosažení optimálních vlastností zejména z hlediska zvýšené odolnosti nátěrových povlaků vůči působení vody je důležité zajistit vysokou síťovou hustotu, kterou je možné zvýšit kromě zavedení kovalentních a iontových vazeb také prostřednictvím reaktivního surfaktantu. Ukázalo se, že celkově lepších výsledků bylo dosaženo v případě použití interně zakomponovaného nanostrukturního ZnO než v případě použití

komerčního aditiva Zinplex 15, který obsahuje kromě samotných Zn^{2+} částic, taktéž jiné složky. Taktéž byl prokázán pozitivní účinek při použití kovalentně vázaného polymerizovatelného surfaktantu v receptuře emulzní polymerace.

Tato zjištění jsou výhodná zejména z ekonomického aspektu, které předurčuje nižší náklady v rámci výroby nátěrových hmot, a tedy vyšší konkurenceschopnost. Jednoznačně lze tedy říci, že materiály, které disponují vysokým stupněm síťování a obsahují polymerizovatelný surfaktant Hitenol AR 10, vykazují výborné vlastnosti, které je předurčují jak pro lakařské aplikace vhodné pro interiérové, ale také exteriérové použití, tak současně mohou být využívány například jako pojiva heterogenních iontovýměnných membrán, tiskařských barev a lepidel.

5. POUŽITÉ ZDROJE

- [1] NAKAYAMA, Yasuharu. Polymer blend systems for water-borne paints. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1998, 33(2), 108-116 [cit. 2019-05-29]. DOI: 10.1016/S0300-9440(98)00021-6. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944098000216>
- [2] AKBARIAN, M., M.E. OLYA, M. ATAEEFARD a M. MAHDAVIAN. The influence of nanosilver on thermal and antibacterial properties of a 2K waterborne polyurethane coating. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2012, 75(4), 344–348 [cit. 2019-04-20]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.07.017. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944012001956>
- [3] COGNARD, Philippe. Chapter 2 - Equipment for the Application of Adhesives and Sealants: Mixing, Metering, Coating or Applying the Adhesives. In: COGNARD, Philippe. *Handbook of Adhesives and Sealants* [online]. Oxford: Elsevier, ©2006, vol. 2, s. 51–195 [cit. 2019-11-26]. DOI: 10.1016/S1874-5695(06)80013-8. ISBN 978-0-08-044708-7. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1874569506800138>
- [4] HESTERBERG, Lyndal K. a Mark A. CROSBY. An Overview of Rapid Immunoassays. *Laboratory Medicine* [online]. 1996, 27(1), 41–46 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1093/labmed/27.1.41. ISSN 0007-5027. Dostupné z: <https://academic.oup.com/labmed/article-lookup/doi/10.1093/labmed/27.1.41>
- [5] 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>
- [6] 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.
- [7] MATYJASZEWSKI, Krzysztof a Thomas P. DAVIS, ed. *Handbook of Radical Polymerization* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2002 [cit. 2019-03-19]. DOI: 10.1002/0471220450. ISBN 047139274X.

- [8] 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.
- [9] ODIAN, George. Chapter 3 – Radical Chain Polymerization. In: ODIAN, George. Principles of Polymerization [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2004, s. 198–349 [cit. 2019-04-22]. ISBN 0471274003. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/047147875X.ch3>
- [10] TADROS, Tharwat. Polymeric surfactants in disperse systems. Advances in Colloid and Interface Science [online]. 2009, 147–148, 281–299 [cit. 2019-05-17]. DOI: 10.1016/j.cis.2008.10.005. ISSN 00018686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868608001929>
- [11] CUI, Xiaohong, Shizhen MAO, Maili LIU, Hanzhen YUAN a Youru DU. Mechanism of Surfactant Micelle Formation. Langmuir [online]. 2008, 24(19), 10771–10775 [cit. 2019-03-29]. DOI: 10.1021/la801705y. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la801705y>
- [12] BÁRKÁNYI, Ágnes, Sándor NÉMETH a Béla G. LAKATOS. Modeling and simulation of suspension polymerization of vinyl chloride via population balance model. 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering [online]. Elsevier, 2012, 2012, s. 1108–1112 [cit. 2019-05-29]. Computer Aided Chemical Engineering. DOI: 10.1016/B978-0-444-59520-1.50080-4. ISBN 9780444594310. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444595201500804>
- [13] BROOKS, B. Suspension Polymerization Processes. Chemical Engineering & Technology [online]. 2010, 33(11), 1737–1744 [cit. 2019-05-29]. DOI: 10.1002/ceat.201000210. ISSN 09307516. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.201000210>
- [14] ALEXOPOULOS, Aleck H. a Costas KIPARISSIDES. On the prediction of internal particle morphology in suspension polymerization of vinyl chloride. Part I. Chemical Engineering Science [online]. 2007, 62(15), 3970–3983 [cit. 2019-05-18]. DOI: 10.1016/j.ces.2007.04.009. ISSN 00092509. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250907003247>

- [15] LIN, Weijie, Lorenz T. BIEGLER a Annette M. JACOBSON. Modeling and optimization of a seeded suspension polymerization process. *Chemical Engineering Science* [online]. 2010, 65(15), 4350-4362 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/j.ces.2010.03.052. ISSN 00092509. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250910002137>
- [16] BIJHANMANESH, Mohammad Javad, Nasrin ETESAMI a Mohsen Nasr ESFAHANY. Influences of initiator addition methods in suspension polymerization of vinyl chloride on poly(vinyl chloride) particles properties. *Journal of Vinyl and Additive Technology* [online]. 2018, 24(2), 116–123 [cit. 2019-11-25]. DOI: 10.1002/vnl.21534. ISSN 10835601. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/vnl.21534>
- [17] SAHU, Prashant, Debashree DAS, Varsha KASHAW, Arun K. IYER a Sushil K. KASHAW. Nanogels: A New Dawn in Antimicrobial Chemotherapy. *Antimicrobial Nanoarchitectonics* [online]. Elsevier, 2017, 2017, s. 101–137 [cit. 2019-10-29]. DOI: 10.1016/B978-0-323-52733-0.00005-7. ISBN 9780323527330. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323527330000057>
- [17] SAHU, Prashant, Debashree DAS, Varsha KASHAW, Arun K. IYER a Sushil K. KASHAW. Nanogels: A New Dawn in Antimicrobial Chemotherapy. *Antimicrobial Nanoarchitectonics* [online]. Elsevier, 2017, 2017, s. 101–137 [cit. 2019-10-29]. DOI: 10.1016/B978-0-323-52733-0.00005-7. ISBN 9780323527330. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323527330000057>
- [18] VAŠKOVÁ, V., M. STILLHAMMEROVÁ a J. BARTOŇ. Inverse Microemulsion Polymerization of Acrylamide in the Presence of Bi-Unsaturated Vinyl Monomers. *Chem. Papers* 48 (5). 1993, 1994, 355–361.
- [19] XU, Z.Z, C.C WANG, W.L YANG, Y.H DENG a S.K FU. Encapsulation of nanosized magnetic iron oxide by polyacrylamide via inverse miniemulsion polymerization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2004, 277(1-2), 136–143 [cit. 2019-05-25]. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.10.018. ISSN 03048853. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885303008904>

[20] ZHANG, Dongwei a Xinlin YANG. Precipitation Polymerization. KOBAYASHI, Shiro a Klaus MÜLLEN, ed. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2021, 2014-4-7, s. 1–10 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1007/978-3-642-36199-9_282-1. ISBN 978-3-642-36199-9. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-36199-9_282-1

[21] MATYJASZEWSKI, K. a J. SPANSWICK. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Reference Module in Materials Science and Materials Engineering [online]. Elsevier, 2016, 2016 [cit. 2019-10-29]. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.01354-0. ISBN 9780128035818. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818013540>

[22] 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>

[23] 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>

[24] Schematic diagram of the emulsion-polymerization method [schematic diagram]. In: Encyclopædia Britannica [online]. ©2019 Encyclopædia Britannica [cit. 2019-11-26]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/emulsion-polymerization>

[25] BON, Stefan A. F. Pickering Emulsion Polymerization. KOBAYASHI, Shiro a Klaus MÜLLEN, ed. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, 2015-1-20, s. 1-6 [cit. 2019-10-29]. DOI: 10.1007/978-3-642-36199-9_264-1. ISBN 978-3-642-36199-9. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-36199-9_264-1

[26] NGAI, To a Stefan BON, ed. Particle-Stabilized Emulsions and Colloids [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014 [cit. 2019-10-29]. RSC Soft Matter Series. DOI: 10.1039/9781782620143. ISBN 978-1-84973-881-1.

- [27] LIU, Hongxia, Simin GENG, Panpan HU, Qianyi QIN, Chun WEI a Jian LV. Study of Pickering emulsion stabilized by sulfonated cellulose nanowhiskers extracted from sisal fiber. *Colloid and Polymer Science* [online]. 2015, 293(3), 963–974 [cit. 2019-06-26]. DOI: 10.1007/s00396-014-3484-5. ISSN 0303-402X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00396-014-3484-5>
- [28] ZHANG, K., W. WU, H. MENG, K. GUO a J.-F. CHEN. Pickering emulsion polymerization: Preparation of polystyrene/nano-SiO₂ composite microspheres with core-shell structure. *Powder Technology* [online]. 2009, 190(3), 393–400 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1016/j.powtec.2008.08.022. ISSN 00325910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591008004075>
- [29] ASUA, José M. Miniemulsion polymerization. *Progress in Polymer Science* [online]. 2002, 27(7), 1283–1346 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00010-2. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670002000102>
- [30] SCHORK, F. Joseph, Yingwu LUO, Wilfred SMULDERS, James P. RUSSUM, Alessandro BUTTÉ a Kevin FONTENOT. Miniemulsion Polymerization. OKUBO, Masayoshi, ed. *Polymer Particles* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, 2005-2-3, s. 129–255 [cit. 2019-06-29]. *Advances in Polymer Science*. DOI: 10.1007/b100115. ISBN 978-3-540-22923-0. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/b100115>
- [31] COCHIN, D., A. LASCHEWSKY a F. NALLET. Emulsion Polymerization of Styrene Using Conventional, Polymerizable, and Polymeric Surfactants. A Comparative Study. *Macromolecules* [online]. 1997, 30(8), 2278–2287 [cit. 2019-05-17]. DOI: 10.1021/ma9614510. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma9614510>
- [32] KACZOROWSKI, Marcin a Gabriel ROKICKI. Reactive surfactants – chemistry and applications. Part I. Polymerizable surfactants. *Polimery* [online]. 2016, 61(11/12), 747–757 [cit. 2019-05-29]. DOI: 10.14314/polimery.2016.747. ISSN 00322725. Dostupné z: <http://en.www.ichp.pl/Reactive-surfactants-chemistry-and-applications-Part-I>

- [33] MATAHWA, H., J. B. MCLEARY a R. D. SANDERSON. Comparative study of classical surfactants and polymerizable surfactants (surfmers) in the reversible addition-fragmentation chain transfer mediated miniemulsion polymerization of styrene and methyl methacrylate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2006, 44(1), 427–442 [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.1002/pola.21071. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.21071>
- [34] GUYOT, Alain. Polymerizable surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* [online]. 1996, 1(5), 580–586 [cit. 2019-05-29]. DOI: 10.1016/S1359-0294(96)80095-1. ISSN 13590294. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359029496800951>
- [35] FERNANDEZ, Ana Maria a Loubna JEBBANEMA. The effect of surfactant selection on emulsion polymer properties. In: *PCI. Paint&Coatings Industry* [online]. ©2019, BNP Media, 1. srpna 2007 [cit. 2019-11-26]. Dostupné z: <https://www.pcimag.com/articles/87271-the-effect-of-surfactant-selection-on-emulsion-polymer-properties>
- [36] FENG, Jianrong, Hung PHAM, Peter MACDONALD, Mitchell A. WINNIK, John M. GEURTS, Hennie ZIRKZEE, Steven ES a Anton L. GERMAN. Formation and crosslinking of latex films through the reaction of acetoacetoxy groups with diamines under ambient conditions. *Journal of Coatings Technology* [online]. 1998, 70(6), 57–68 [cit. 2019-05-29]. DOI: 10.1007/BF02730151. ISSN 0361-8773. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02730151>
- [37] Effect of Chemical Crosslinking on Properties of Polymer Microbeads: A Review. *Canadian Chemical Transactions* [online]. 2016, , 473–485 [cit. 2019-06-29]. DOI: 10.13179/canchemtrans.2015.03.04.0245. ISSN 22916458. Dostupné z: <http://canchemtrans.ca/uploads/journals/CCT-2015-0245.pdf>
- [38] JOSHI, Ravi G., Theodore PROVIDER, Paul ZIEMER, Wenjing MAO, Weidian SHEN a Frank N. JONES. Investigation of the effect of precoalescence or postcoalescence crosslinking on film formation, properties, and latex morphology. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2009, 6(1), 47–65 [cit. 2019-05-26]. DOI: 10.1007/s11998-008-9115-7. ISSN 1547-0091. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-008-9115-7>

- [39] MACHOTOVÁ, Jana, Eva ČERNOŠKOVÁ, Jan HONZÍČEK a Jaromír ŠŇUPÁREK. Water sensitivity of fluorine-containing polyacrylate latex coatings: Effects of crosslinking and ambient drying conditions. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2018, 120, 266–273 [cit. 2019-06-29]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.03.016. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944017311700>
- [40] WANG, Y. & LI, C. & ZHAI, W. & HE, Y.-F & SONG, P. & XIONG, Y. & WANG, Rongmin. Ionically crosslinked core-shell particles for waterborne humidity-sensitive coatings. *Indian Journal of Chemistry-Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry* [online]. 2016, Vol 55 A. s. 1167–1173 [cit. 2019-05-25]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/e734/4a944d735b3f34c3368789cc529f0bbbd0b.pdf>
- [41] GASA, Jeffrey V., R.A. WEISS a Montgomery T. SHAW. Ionic crosslinking of ionomer polymer electrolyte membranes using barium cations. *Journal of Membrane Science* [online]. 2007, 304(1-2), 173–180 [cit. 2019-07-29]. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.07.031. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738807005030>
- [42] ZHU, Qian, Christopher W. BARNEY a Kendra A. ERK. Effect of ionic crosslinking on the swelling and mechanical response of model superabsorbent polymer hydrogels for internally cured concrete. *Materials and Structures* [online]. 2015, 48(7), 2261–2276 [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.1617/s11527-014-0308-5. ISSN 1359-5997. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1617/s11527-014-0308-5>
- [43] MIWA, Yohei, Junosuke KURACHI, Yu KOHBARA a Shoichi KUTSUMIZU. Dynamic ionic crosslinks enable high strength and ultrastretchability in a single elastomer. *Communications Chemistry* [online]. 2018, 1(1) [cit. 2019-08-29]. DOI: 10.1038/s42004-017-0004-9. ISSN 2399-3669. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s42004-017-0004-9>
- [44] MIWA, Yohei, Tomoyo KONDO a Shoichi KUTSUMIZU. Subnanoscopic Mapping of Glass Transition Temperature around Ionic Multiplets in Sodium-Neutralized Poly(ethylene-random -methacrylic acid) Ionomer. *Macromolecules* [online]. 2013, 46(13), 5232–5237 [cit. 2019-08-17]. DOI: 10.1021/ma401035r. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma401035r>

- [45] MATEI, A., I. CERNICA, O. CADAR, C. ROMAN a V. SCHIOPU. Synthesis and characterization of ZnO – polymer nanocomposites. *International Journal of Material Forming* [online]. 2008, 1(S1), 767–770 [cit. 2019-10-29]. DOI: 10.1007/s12289-008-0288-5. ISSN 1960-6206. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12289-008-0288-5>
- [46] BEEK, W. J. E., M. M. WIENK a R. A. J. JANSSEN. Efficient Hybrid Solar Cells from Zinc Oxide Nanoparticles and a Conjugated Polymer. *Advanced Materials* [online]. 2004, 16(12), 1009–1013 [cit. 2019-07-19]. DOI: 10.1002/adma.200306659. ISSN 0935-9648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200306659>
- [47] ESPITIA, Paula Judith Perez, Nilda de Fátima Ferreira SOARES, Jane Sélia dos Reis COIMBRA, Nélio José DE ANDRADE, Renato Souza CRUZ a Eber Antonio Alves MEDEIROS. Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food and Bioprocess Technology* [online]. 2012, 5(5), 1447–1464 [cit. 2019-07-18]. DOI: 10.1007/s11947-012-0797-6. ISSN 1935-5130. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11947-012-0797-6>
- [48] MILIČ, Richard. *Laboratorní příručka pro technologii polymerů*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1990. ISBN 80-85113-23-6.
- [49] Dynamic Light Scattering [schematic]. In: *Particle Technology Labs* [online]. ©2019 Particle Technology Labs [cit. 2019-10-22]. Dostupné z: <https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/particle-size-distribution-analyses/dynamic-light-scattering>
- [50] LU, Guang Wei a Ping GAO. Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery. *Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems* [online]. Elsevier, 2010, 2010, s. 59–94 [cit. 2019-10-29]. DOI: 10.1016/B978-0-8155-2025-2.10003-4. ISBN 9780815520252. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815520252100034>
- [51] SMITH, Barton A. a B. R. WARE. Apparatus and Methods for Laser Doppler Electrophoresis. HERCULES, David M., Gary M. HIEFTJE, Lloyd R. SNYDER a Merle A. EVENSON, ed. *Contemporary Topics in Analytical and Clinical Chemistry* [online]. Boston, MA: Springer US, 1978, 1978, s. 29–54 [cit. 2019-08-22]. DOI: 10.1007/978-1-4615-6731-8_2. ISBN 978-1-4615-6733-2. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-6731-8_2

- [52] CHR6. Zeta Potential Measurements-Zeta Theory. In: NanoComposix [online]. ©2020 nanoComposix [cit. 2019-10-29]. Dostupné z: <https://nanocomposix.com/pages/chr6-zeta-potential-measurements#target>
- [53] Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) method. KRÜSS: Advancing your Surface Science [online]. KRÜSS GmbH | Borsteler Chaussee 85 | 22453 Hamburg | Germany [cit. 2019-10-29]. Dostupné z: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method>
- [54] Theta Lite. Biolin Scientific [online]. [cit. 2019-07-15]. Dostupné z: <https://www.biolinscientific.com/attension/optical-tensiometers/theta-lite>
- [55] Young's equation-Schematic diagram of the components of a three-phase system which are relevant for wetting. In: KRÜSS: Advancing your Surface Science [online]. KRÜSS GmbH | Borsteler Chaussee 85 | 22453 Hamburg | Germany [cit. 2019-10-29]. Dostupné z: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/youngs-equation/>
- [56] Heat Flux DSC [schematic]. In: Research and Reviews-International Journals Research & Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis Search here.: Differential Scanning Calorimetry: A Review [online]. Copyright © 2020 Research and Reviews [cit. 2019-10-29]. Dostupné z: <http://www.rroj.com/articles-images/pharmaceutical-analysis-Heat-Flux-3-3-11-g001.png>
- [57] Differential Scanning Calorimetry Based Analysis Service [schematic]. In: Creative Proteomics [online]. © 2008-2020 Creative Proteomics [cit. 2019-09-29]. Dostupné z: <https://www.creative-proteomics.com/support/dsc-based-analysis-service.htm>
- [58] RUCKEROVA, Adela, Jana MACHOTOVA, Roman SVOBODA, Katerina PUKOVA, Peter BOHACIK a Roman VALKA. Ambient temperature self-crosslinking latices using low generation PAMAM dendrimers as inter-particle crosslinking agents. Progress in Organic Coatings [online]. 2018, 119, 91–98 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.02.027. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030094401730886X>
- [59] Sample-Electron Interaction-Schematic of electron beam interaction [schematic]. In: NanoScience-Instruments: Scanning Electron Microscopy [online]. © 2020 Nanoscience Instruments [cit. 2019-08-14]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>