

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Martin Tázlar

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

**Vliv obsahu nanostrukturního oxidu zinečnatého ve vodné samosíťující
polymerní disperzi na vlastnosti nátěrového filmu**

Bakalářská práce

University of Pardubice
Faculty of chemical technology
Institute of chemistry and technology of macromolecular materials

**Content effect of nanostructured zinc oxide in the self-crosslinking aqueous
polymer dispersion on the properties of the coating film**

Bachelor's thesis

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martin Tázlar**
Osobní číslo: **C16124**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Téma práce: **Vliv obsahu nanostrukturního oxidu zinečnatého ve vodné samosíťující polymerní disperzi na vlastnosti nátěrového filmu**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Z dostupných literárních pramenů proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Technikou emulzní polymerace připravte vodné samosíťující polymerní disperze, do nichž v průběhu syntézy zabudujte nanostrukturní oxid zinečnatý. Jako výchozí monomery použijte methylmethakrylát, butylakrylát, kyselinu methakrylovou a diacetonakrylamid. Pro zajištění samosíťování přidejte do disperze po dokončení syntézy odpovídající množství dihydrazidu kyseliny adipové.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti připravených disperzí (obsah sušiny, obsah koagulátu, pH, viskozitu, minimální filmotvornou teplotu, stabilitu). Zaměřte se také na stanovení obsahu koloidně zabudovaného nanostrukturního oxidu zinečnatého.
4. Zhotovte nátěrové filmy a ohodnoťte jejich vzhled, mechanické vlastnosti, chemickou odolnost a citlivost vůči vodě.
5. Vyhodnoťte optimální koncentraci nanostrukturního oxidu zinečnatého ve vodné polymerní disperzi z hlediska výsledných lakařských vlastností. Posuďte možnost využití těchto polymerních disperzí jako pojiv vodou ředitelných nátěrových hmot.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání bakalářské práce: **18. prosince 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **18. července 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

Já, Martin Tázlar, prohlašuji, že tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Martin Tázlar

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



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

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Poděkování:

Zde bych velice rád poděkoval mé vedoucí práce Ing. Janě Machotové, Ph.D. za nesmírnou ochotu, odborné vedení, cenné rady, psychickou oporu a především trpělivost. Rovněž bych také rád poděkoval paní Dagmar Pitthardové za rady a pomoc v laboratoři a mým rodičům za podporu během studia.

Anotace

Tato práce pojednává o polymerních disperzích (tzv. latexech) připravených emulzní polymerací síťovaných pomocí dihydrazidu kyseliny adipové, které obsahovaly nanočástice na bázi nanostrukturního oxidu zinečnatého. Součástí je stručná literární rešerše na toto téma a témat s ním spojených. V experimentální části se práce zabývá popisem syntézy latexů a jejich následným testováním. U latexů byla proměřena jejich viskozita, pH, minimální filmotvorná teplota, obsah sušiny a koagulátu. Dále byly u latexových filmů provedeny lakařské zkoušky a zkoušky na stanovení reálného obsahu zinku, síťové hustoty a absorpce vody. Bylo zjištěno, že inkorporací nanostrukturního oxidu zinečnatého během syntézy došlo ke zvýšení síťové hustoty výsledných latexových filmů vlivem vzniku iontových vazeb, což vedlo ke zvýšení mechanické a chemické odolnosti.

Klíčová slova: emulzní polymerace, ZnO, polymerní disperze, síťování latexů

Annotation

This work deals with polymer dispersions (so-called latexes) prepared by emulsion polymerization using adipic acid dihydrazide as a cross-linking agent with increasing amount of nanoparticles based on nanostructured zinc oxide. It includes a brief literary survey on this topic and associated topics . In the experimental part the work deals with the synthesis process of latexes and their subsequent testing. Latexes are evaluated for their viscosity, pH, minimum film-forming temperature, content of dry matter and coagulate. Furthermore, latex films were subjected to painting tests and determination of the real zinc content, crosslink density and water absorption. It was found that the incorporation of nanostructured zinc oxide during the synthesis increased the crosslink density of the resulting latex films due to the formation of ionic bonds, which led to mechanical and chemical resistance of latex films.

Key words: emulsion polymerization, ZnO, polymer dispersion, latex cross-linking

Obsah

Úvod.....	17
1. Teoretická část	18
1.1. Disperzní systémy	18
1.1.1. Disperzní systémy polymerů	18
1.2. Nátěrové hmoty	19
1.2.1. Latexy v oboru nátěrových hmot	19
1.2.1.1. Akrylátové latexy	20
1.2.1.2. Polyvinylacetátové latexy.....	21
1.3. Radikálová polymerace	22
1.4. Emulzní polymerace.....	22
1.4.1. Emulzní polymerace a její mechanismy	23
1.4.1.1. Micelární teorie	23
1.4.1.2. Teorie polymerace na fázovém rozhraní	24
1.4.1.3. Teorie homogenní nukleace částic	24
1.5. Tvorba filmů z latexů	24
1.5.1. Faktory ovlivňující tvorbu filmu.....	25
1.5.1.1. Vliv fyzikálních vlastností disperze	25
1.5.1.2. Vliv prostředí.....	26
1.6. Vlastnosti latexových filmů	26
1.6.1. Fyzikálně mechanické.....	27
1.6.2. Prostupnost vodních par a absorpce vody.....	27
1.6.3. Chemická odolnost.....	28
1.7. Síťování latexů	28
1.7.1. Kovalentní síťovací reakce mezi hydrazidy a latexovými polymery s karbonylovými skupinami	29
1.7.2. Iontové síťování pomocí iontů kovů.....	30
1.8. Oxid zinečnatý	31
1.8.1. Struktura ZnO	31
1.8.2. Vlastnosti ZnO	31
1.8.3. Použití ZnO.....	31
1.8.4. Výroba ZnO	32
2. Experimentální část.....	33
2.1. Přehled použitých monomerů	33

2.2.	Přehled dalších použitých chemikálií.....	33
2.3.	Postup syntézy polymerních disperzí.....	34
2.4.	Použité metody.....	36
2.4.1.	Stanovení pH.....	37
2.4.2.	Stanovení zdánlivé viskozity dle Brookfielda	37
2.4.3.	Stanovení minimální filmotvorné teploty	37
2.4.5.	Stanovení obsahu koagulátu	37
2.4.6.	Stanovení obsahu sušiny	37
2.4.7.	Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla dle Persoze	37
2.4.8.	Stanovení povrchové tvrdosti tužkami	37
2.4.9.	Stanovení adheze mřížkovou zkouškou.....	38
2.4.10.	Stanovení vzhledu nátěrového filmu	38
2.4.11.	Stanovení lesku	38
2.4.12.	Stanovení tloušťky nátěrových filmů.....	38
2.4.13.	Stanovení absorpce vody	38
2.4.14.	Stanovení transparentnosti a zbělání nátěrových filmů	39
2.4.15.	Stanovení odolnosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda).....	39
2.4.16.	Stanovení odolnosti nátěru vůči methylethylketonu.....	39
2.4.17.	Zkouška hloubením.....	40
2.4.18.	Zkouška padajícím závažím.....	40
2.4.19.	Stanovení obsahu gelu	40
2.4.20.	Stanovení síťové hustoty.....	40
2.4.21.	Emisní spektrofotometrie s indukčně vázaným plamenem (ICP-OES).....	41
3.	Diskuse a výsledky	42
3.1.	Vyhodnocení samosíťujících vodných disperzí	42
3.1.1.	Charakteristické vlastnosti samosíťujících vodných disperzí.....	42
3.1.2.	Stanovení viskozity a minimální filmotvorné teploty.....	42
3.2.	Vyhodnocení vlastností nátěrových filmů odlitých do silikonových forem	43
3.2.1.	Stanovení obsahu zinku	43
3.2.2.	Obsah gelu	44
3.2.3.	Síťová hustota	44
3.2.4.	Absorpce vody (nasákavost).....	45
3.3.	Vyhodnocení nátěrových filmů na skleněných podložkách.....	46
3.3.1.	Vzhled nátěrových filmů	46
3.3.2.	Mechanické vlastnosti.....	47

3.3.3.	Adheze	48
3.3.4.	Chemická odolnost	48
3.3.5.	Transparentnost a zbledání při kontaktu s vodou	51
3.4.	Vyhodnocení nátěrových filmů na ocelových podložkách	53
3.4.1.	Mechanické vlastnosti.....	53
3.4.2.	Adheze	54
	Závěr	55
	Použitá literatura	56

Seznam obrázků

Obrázek 1 Tvorba filmu.....	25
Obrázek 2 Zesíťení při reakci DAAM/ADH.....	30
Obrázek 3 Závislost obsahu gelu v nátěrových filmech na obsahu ZnO v monomerní zásadě	44
Obrázek 4 Závislost absorpce vody latexových filmů na čase	46
Obrázek 5 Výsledky zbledání po 1 h v kontaktu s vodou	52
Obrázek 6 Výsledky zbledání po 6 h v kontaktu s vodou	52
Obrázek 7 Výsledky zbledání po 24 h v kontaktu s vodou	53

Seznam tabulek

Tabulka 1	Receptura pro syntézu.....	35
Tabulka 2	Hmotnost jednotlivých monomerů	36
Tabulka 3	Hmotnost nanostrukturního ZnO v emulzi monomerů „SHELL“	36
Tabulka 4	Stupnice pro vyhodnocení vzhledu nátěru.....	38
Tabulka 5	Stupnice pro vyhodnocení chemické odolnosti kloboučkovou metodou	39
Tabulka 6	Charakteristické vlastnosti samosíťujících vodných disperzí.....	42
Tabulka 7	Hodnoty viskozity a minimální filmotvorné teploty	43
Tabulka 8	Stanovení reálného obsahu ZnO	44
Tabulka 9	Výsledky průměrné molární hmotnosti mezi dvěma uzly sítě a síťové hustoty.....	45
Tabulka 10	Výsledky vzhledových vlastností nátěru	47
Tabulka 11	Výsledky mechanických vlastností nátěrů na skleněných podložkách	48
Tabulka 12	Výsledky adheze pro nátěry na skleněných podložkách	48
Tabulka 13	Výsledky chemické odolnosti po 1 h (kloboučková metoda).....	49
Tabulka 14	Výsledky chemické odolnosti po 2 h (kloboučková metoda).....	49
Tabulka 15	Výsledky chemické odolnosti po 4 h (kloboučková metoda).....	50
Tabulka 16	Výsledky chemické odolnosti po 1 dni (kloboučková metoda).....	50
Tabulka 17	Výsledky chemické odolnosti po 3 dnech (kloboučková metoda)	50
Tabulka 18	Výsledky chemické odolnosti (odolnost vůči MEK).....	51
Tabulka 19	Výsledky transmitance nátěrů.....	51
Tabulka 20	Výsledky mechanických vlastností nátěrů na ocelových podložkách	53
Tabulka 21	Výsledky adheze pro nátěry na ocelových podložkách	54

Seznam použitých zkratek

ADH	dihydrazid kyseliny adipové
BA	n-butylakrylát
DAAM	diacetonakrylamid
KMA	kyselina methakrylová
MEK	methylethylketon
MFT	minimální filmotvorná teplota
MMA	methylmethakrylát
PVAc	polyvinylacetát
T_g	teplota skelného přechodu
UV	ultrafialové záření

Úvod

V moderní době je veřejnost stále více přitahována k materiálům, které jsou ekologicky šetrné. Zde přicházejí na scénu vodné polymerní disperze (tzv. latexy), které poskytují velkou řadu variací a možných úprav. Navzdory jejich rostoucí popularitě, mají určité nedostatky, jako je nízká snášenlivost vody, nízká odolnost vůči rozpouštědlům a jejich aplikaci často limitují nepříznivé mechanické vlastnosti. K překonání některých těchto nevýhod slouží chemické síťování skrze kovalentní síťování.

Mezi významné síťovací reakce pro latexy bezpochyby patří samosíťování mezi funkčními skupinami karbonylovými (poskytnuty diacetonakrylamidem, DAAM) a hydrazidovými (poskytnuty dihydrazidem kyseliny adipové, ADH). Výhoda tohoto síťování spočívá v tom, že ADH je rozpuštěn ve vodním médiu polymerní disperze, a tudíž tvoří jednosložkovou kompozici s rychlým síťováním při okolní teplotě.

Kromě kovalentního síťování je možné dosáhnout lepších vlastností latexových nátěrů samosíťováním prostřednictvím iontové vazby. V případě, že latexy obsahují karboxylové skupiny jsou iontové vazby tvořeny v přítomnosti solí a oxidů vícemocných kovů. Z těchto sloučenin zejména pak vyniká oxid zinečnatý, typicky ve formě malých částíček rozptýlených ve vodním médiu, jakožto efektivní síťovací činidlo zajišťující samosíťující latexové nátěry při okolní teplotě. I přestože je ZnO málo rozpustný ve vodě, neutralizuje karboxylované latexy ve vlhkém stavu a následně je vytvrzuje při sušení.

V nedávné době se nanostrukturní ZnO setkal se značným zájmem v oblasti polymerních povlaků. Především díky významnému zlepšení fyzikálních a chemických vlastností, jako je vysoká chemická stabilita, fotokatalytická aktivita a intenzivní absorpce ultrafialového záření. [1]

Cílem této práce bylo vytvořit vodou ředitelné samosíťující polymerní disperze s přídavkem nanostrukturních částic oxidu zinečnatého. Ty by měly znatelně zlepšit výslednému nátěru jeho odolnost vůči chemickým i fyzikálním vlivům. Zároveň bylo záměrem sledovat vliv koncentrace nanostrukturního ZnO na tyto vlastnosti.

1. Teoretická část

1.1. Disperzní systémy

Disperzní systém je systém, který sestává ze dvou fází nebo ze dvou složek. Diskontinuální fáze se skládá z jemně rozdělených částic (často v koloidním rozsahu) a tyto částice tvoří tzv. disperzní podíl (interní fázi) a jsou rozptýleny ve velkém množství kontinuální fáze neboli disperzním médiu (externí fázi). [2]

Základní rozdělení disperzních systémů ukazuje následující přehled.

- Dle počtu fází/složek:
 1. Heterogenní – když soustava obsahuje dvoufázové rozhraní, kde je disperzní podíl obklopen disperzním médiem.
 2. Homogenní – když soustava obsahuje 2 složky pouze v jedné fázi, kdy není viditelné zřetelné rozhraní.
- Dle velikosti částic:
 1. Analytické disperzní systémy – velikost do 1 nm.
 2. Koloidní disperzní systémy – velikost od 1 nm do 1 μ m.
 3. Hrubé disperzní systémy – velikost od 1 μ m do 1 mm.
- Dle rozměru částic uvnitř disperze:
 1. Monodisperzní – soustava obsahuje částice stejné velikosti.
 2. Polydisperzní – soustava obsahuje částice různých velikostí.

Za předpokladu, že soustava obsahuje částice větší jak 1 mm, nejedná se již o disperzi, ale o souvislou hmotu. [3]

1.1.1. Disperzní systémy polymerů

Polymerní disperze jsou kapalně dvousložkové systémy, kde jsou polymerní částice dispergovány v kontinuální kapalně fázi. Velikost těchto částic se zpravidla pohybuje v rozmezí od 10 nm do 1000 nm. Z důvodu velkého měrného povrchu polymerních částic nejsou tyto systémy stabilní, ale v průběhu času aglomerují za vzniku větších částic a nakonec koagulují. Jako prevence tohoto děje se přidávají povrchově aktivní látky amfifilního charakteru (mající hydrofilní i lipofilní vlastnosti). Tyto molekuly se pak adsorbují na povrch polymerních částic

a zasahují tedy do kapalně i částicové fáze, kam vnáší elektrostatické a sterické odpuzující síly. Takto zajišťují stabilizaci polymerní disperze.

Společné komponenty pro všechny polymerní disperze tedy jsou: kontinuální kapalná fáze, dispergované částice polymeru a stabilizační systém na povrchu částic. [4] Často bývají polymerní disperze označovány jako polymerní emulze či jako latexy, především v anglosaské literatuře. Nicméně přesnější názvosloví je disperze polymerů, výraz latex je používán nejčastěji pro disperze elastomerů. [5]

1.2. Nátěrové hmoty

Nátěrové hmoty jsou materiály jsou tekutého až tuhého rázu. Nanášejí se v tenkých vrstvách a po zaschnutí vytvoří na povrchu předmětu kontinuální tenký film. Hlavní složky nátěrových hmot jsou filmotvorné látky (zpravidla reaktoplasty nebo termoplasty), plniva, různé pigmenty a často i ředidla či těkavá rozpouštědla, popřípadě jiné pomocné látky.

Nejčastěji se jako pojivo používají reaktoplasty, až v 70 % případů, což jsou látky s nízkou molekulovou hmotností, která stoupá teprve při zesítnění. Většinou se jedná o polykondenzační pryskyřice (např. alkydové, akrylátové, nasycené polyesterové atd.), protože polyadiční pryskyřice (epoxidové, izokyanátové) se z důvodu vyšší ceny používají pouze v náročných aplikacích.

Pojiva termoplastická mají na rozdíl od reaktoplastických vysokou molekulovou hmotnost již při samotném tvoření filmu, což má za následek i vysokou viskozitu. Jelikož je pro aplikaci lepší nízká viskozita nátěrové hmoty, je třeba hledat kompromis mezi nízkou viskozitou, ale dostatečně vysokou molekulovou hmotností, která zaručuje dobré mechanické vlastnosti výsledného nátěru. Obzvlášť se používají pojiva kopolymerů vinylacetátu, polyakrylátů či vinylchloridu. [6]

1.2.1. Latexy v oboru nátěrových hmot

V současné době jsou v tomto oboru nejčastěji používané latexy založeny na akrylátových či methakrylátových esterech a na polyvinylacetátu. Nahradily kopolymer styren/butadien, který nedosahoval tak dobrých vlastností. [7] Disperze těchto polymerů nebo jejich kopolymerů jsou často schopné vstupovat do dalších reakcí a tvořit trojrozměrné struktury, protože obsahují funkční skupiny, které jsou v molekulách polymeru obsaženy

díky vhodným monomerům zabudovaným kopolymerací. Takové polymery vykazují oproti lineárním termoplastickým polymerům značné výhody. Mohou dosahovat kaučukovitých vlastností polymerního materiálu. Zásadou trojrozměrné struktury jsou pevnější, houževnatější, a především odolnější vůči organickým rozpouštědlům. Polární funkční skupiny zaručují lepší přilnavost k povrchu. [5]

1.2.1.1. Akrylátové latexy

Mají široké použití pro vnější nátěry díky jejich vysoké odolnosti proti slunečnímu svitu a vlhkosti. Oproti latexům z polyvinylacetátu jsou více odolné vůči hydrolyze a zmýdelnění. Tyto vlastnosti jsou pro nátěry rozhodující. Navíc mají dobrou přilnavost k alkalickým povrchům, jako například zdivo či pozinkované kovy. Akrylátové latexy mají využití především v povrchové úpravě dřeva nebo v automobilovém průmyslu. Často se také používají latexy z kopolymeru styren-akrylátu jako průmyslové nátěry. [7]

Disperze připravené z akrylátových monomerů mají zpravidla velmi nízkou viskozitu a vysokou stabilitu, která je zaručena značným množstvím tenzidů (až 7 hm. %) a v případě reaktivních typů se vytvrzovací teploty pohybují řádově kolem 150 do 180 °C. Dosahují obvykle hodnot lesku 75–80 %, což je dostačující pro nejrůznější aplikace. [5]

Při výrobě je nejdůležitějším kritériem výběr monomeru samotného. Častěji má kyselina akrylová větší význam než kyselina methakrylová, neboť má nižší teplotu skelného přechodu a teplotu tání krystalů, tudíž je možné tvořit filmy za normální teploty. Obecně je výhodnější použití monomerů s nízkou teplotou skelného přechodu (T_g). [6] T_g musí být totiž dostatečně nízká, aby umožňovala koalescenci latexu při nejnižší aplikační teplotě, ale dostatečně vysoká, aby byl výsledný film tvrdý a houževnatý. Nejenom T_g ovlivňuje minimální filmotvornou teplotu (MFT). Dalšími faktory jsou velikost částic, účinek vody a povrchově aktivních látek na plastifikaci latexového polymeru.

V rámci finanční úspory se využívají kopolymery se styrenem nebo vinylestery. [7] I přesto se často dává přednost levnější variantě v podobě alkyd-melaminových latexů, které se snáz pigmentují. Akrylátové latexy se uplatňují většinou v místech, kde je zvýšená míra smogu či kde to žádají bezpečnostní požární předpisy. [5]

1.2.1.2. Polyvinylacetátové latexy

I když je možné vyrábět polyvinylacetát (PVAc) polymerací v suspenzi, roztoku či v bloku, má největší význam zpracování vinylacetátu emulzní polymerací za vzniku latexů. Specifickou vlastností polymerní reakce vinylacetátu je vysoce reaktivní radikál, který umožňuje hojný rozsah přenosových reakcí. Do vodního média je přidáván polyvinylalkohol, který zde slouží jako ochranný koloid a zároveň určuje výslednou viskozitu připravené disperze. Voda používaná při reakci musí být demineralizovaná/deionizovaná (či aspoň změkčená), aby se zabránilo reakci kovových iontů se surfaktanty, což by mělo negativní dopad na tvorbu micel, rychlost a stabilitu latexu. Iniciátorem reakce jsou nejčastěji peroxodisírany nebo peroxid vodíku. [8]

Vodné disperze PVAc vytváří souvislý průhledný film. MFT bývá o něco nižší než T_g čistého polymeru v důsledku přítomnosti ochranných koloidů, emulgátorů i dokonce samotné vody. Pro běžné aplikace je i přesto MFT stále vysoká. Snižuje se buď přidavkem vnějšího změkčovadla, jako jsou například ftaláty nebo fosfáty, které ale po určitém čase mohou migrovat na povrch materiálu, kde se z filmu postupně odstraní. Efektivnější snížení MFT je dosahováno kopolymerací s výhodnými monomery. [6] Při překročení určité hodnoty koncentrace změkčovadel může dojít ke značnému zhoršení mechanických vlastností a lepivosti nátěrového filmu. Vlastnosti nátěrových filmů jsou také významně ovlivněny molekulovou hmotností PVAc makromolekul. Čím je vyšší, tím jsou filmy houževnatější a odolnější vůči oděru, ale jsou méně pružné. [5]

Vinylacetát je sice levnější než monomery kyseliny akrylové nebo methakrylové, avšak v obou případech je podřadný ve fotochemické stabilitě a také v odolnosti proti hydrolyze, kde voda odštěpuje acetátovou skupinu za vzniku kyseliny octové, která následně podporuje hydrolyzu na sousedních acetátových skupinách. [7] I tak je čistý PVAc na slunečním svitu dostatečně stabilní a dobře odolává proti ultrafialovému záření, pouze jeho modifikace se změkčovadly mají tendenci na světle žloutnout. [6] I přestože je samotný PVAc bezbarvý, tak faktory, jako například velikost částic, stupeň plastifikace a příměsi emulgátorů a ochranných koloidů, způsobují u filmů rozmanitou paletu lesku a čirosti. [5]

Výbornou vlastností PVAc je jeho přilnavost, odkud pramení hlavní využití jakožto lepidel a nátěrových hmot, zejména pak pro vnitřní nátěry. [7]

1.3. Radikálová polymerace

Je to typ řetězové reakce z pohledu reakční kinetiky, kde reagují nenasycené sloučeniny s dvojnou vazbou radikálovým mechanismem. Tato vazba je charakterizována čtyřmi elektrony, z nichž jeden pár tvoří na vnitřní pozici pevnou σ vazbu a druhý na vnější pozici náchylnou vazbu π , která velice ochotně vstupuje do reakce. [5]

Radikálově reagující reakce vyžadují přítomnost iniciátoru, jako např. peroxidu, který se rozpadá na nestabilní částice zvané radikály nebo také volné radikály. Radikál je reaktivní sloučenina, která obsahuje nepárový elektron. V chemických vzorcích bývá označován jako „R•“. [9] Životnost radikálu úzce souvisí s jeho reaktivitou. Přílišně krátká existenční doba radikálu naznačuje, že jsou vysoce reaktivní a mohou ovlivňovat, kromě napadání dvojně vazby, i vedlejší reakce, tím pádem i růst řetězce. Z čehož vyplývá, že polymerní reakce buď vůbec neprobíhá nebo je omezena do nižších polymeračních stupňů. [8]

Radikálová polymerace je obvykle tvořena čtyřmi fázemi:

1. Inicie – začíná v momentě, kdy se iniciátor rozpadne na radikály, které napadají dvojnou vazbu v monomeru
2. Propagace – monomer s volným radikálem napadá další dvojnou vazbu, tyto dva monomery se spojí a volný radikál „se přesune“ na konec nově vznikajícího řetězce, reakce se velmi rychle opakuje a polymery jsou tvořeny v řádu sekund.
3. Terminace – ukončení polymerace probíhá buď rekombinací (dva rostoucí řetězce se spojí v jednu makromolekulu) nebo disproportionací (reakce dvou rostoucích řetězců, kdy se z jedné odštěpí vodíkový atom a vzniká jedna makromolekula s nasyceným koncem a druhá s nenasyceným).
4. Přenos – nastává v momentě, kdy volný radikál vytvoří radikál odlišného typu, který reaguje s molekulou jinou nebo se radikál z konce řetězce přemístí na jinou pozici v makromolekule. [8, 10]

1.4. Emulzní polymerace

Jedná se o složitější typ radikálové polymerace. [5] Emulzní polymerace představuje další fázi ve vývoji od suspenzní polymerace. Je to všestranná metoda s širokým využitím. [11] Při polymerační reakci se velice snadno odvádí vzniklé teplo. [8] Její hlavní výhodou je, že se používá voda namísto organických rozpouštědel a že umožňuje vznik vysokomolekulárních

produktů s vysokým podílem pevné látky (až 65 hm. %), které mají nízkou viskozitu. Nevýhody se projevují u polymerních materiálů citlivých na vodu, kde vodní médium může způsobit bobtnání či zvlnění. [12]

Při této metodě se ve vodě nerozpustné či velmi málo rozpustné monomery rozdispergují ve vodě na velice malé kapky (10–100 μm) za pomoci vhodného emulgátoru (surfaktantu), většinou se jedná o syntetický emulgátor. [13, 14] Surfaktant se skládá ze dvou částí, polární hydrofilní a nepolární hydrofobní části. To zapříčiní tvorbu sférických micel (10–100 nm), jelikož nepolární část vyplní vnitřní prostor, aby nebyla v kontaktu s vodou. [15] Monomer v disperzi se nachází ve třech různých formách. Část monomeru je difundovaná dovnitř micel, část je rozpuštěná v celém objemu směsi a zbytek se nachází ve formě kapek. [16]

Emulzní polymerace je iniciována vodou rozpustným iniciátorem, jako například peroxidisíranem amonným. V roztoku se začnou tvořit volné radikály, které mohou iniciovat růst řetězců. Tyto radikály nebo nově vznikající řetězce difundují do micel, což má za důsledek hromadnou polymeraci v těchto stabilizovaných útvarech. Vzniklé polymery již pak neinteragují s vodou. [13, 14]

1.4.1. Emulzní polymerace a její mechanismy

V minulosti bylo vytvořeno několik modelů sloužících pro popis emulzní polymerace, avšak ani jeden zcela nevystihuje všechny jevy, které jsou spojeny se změnami výchozích látek a technologií jejich zpracování. Největším faktorem je samotná povaha monomeru. Byly nadefinovány tři základní typy mechanismů:

1.4.1.1. Micelární teorie

Dle Harkinse začíná polymerace v micelách nasycených monomerem. Následnou reakcí se monomer v micelách spotřebovává a v zájmu zachování rovnováhy je doplňován z monomerních kapek, rozdispergovaných ve vodné fázi. Polymerní reakcí se pak mění micely na polymer-monomerní částice. S jejich velikostí samozřejmě roste i jejich povrch, kam se přesouvá emulgátor z již ještě nezreagovaných micel. V momentě, kdy zaniknou všechny micely, nastává fáze růstu polymer-monomerních částic.

Harkinsův model předpokládá, že monomerní kapky plní funkci „zásobníků“, ze kterých monomer dále difunduje do vodního média, odkud je odebírán micelami a polymer-monomerními částicemi, v nichž samotná polymerní reakce probíhá. [5] Tato teorie slouží jako popis pouze pro emulzní polymerace monomerů, které jsou rozpouštědlem pro svůj homopolymer. [17]

1.4.1.2. Teorie polymerace na fázovém rozhraní

Slouží i pro popis emulzní polymerace monomerů, ve kterých není vlastní polymer rozpustný, na rozdíl od micelární teorie. Medveděv předpokládá, že polymerace probíhá z velké části na povrchu polymer-monomerních částic, protože utvářením polymeru se viskozita zvýší natolik, že není možný vstup volných radikálů do polymer-monomerní částice. Na povrchu monomerní kapky nebo už vzniklé polymer-monomerní částice se nachází vrstva emulgátoru a reakce probíhá uvnitř ní. Iniclace polymerace nastává v okamžiku, kdy primární radikál vstoupí do interakce s molekulou emulgátoru ve vodním médiu a tato aktivovaná molekula pak prostupuje do již zmíněné vrstvy emulgátoru. To vyvolá žádoucí řetězovou reakci. [5]

1.4.1.3. Teorie homogenní nukleace částic

Některé monomery jsou částečně rozpustné ve vodě, proto lze uvažovat při použití iniciátoru, který je rozpustný ve vodě, roztokovou polymerační reakci ve vodním médiu.

Při takové reakci lze předpokládat existenci ve vodě rozpuštěných oligomerních radikálů už v prvotních fázích polymerace. Tyto radikály buď dále rostou až do kritické hodnoty, kdy se vysrážejí na primární částici nebo jsou pohlcovány jinými částicemi. S vyšším počtem částic roste i pravděpodobnost srážky s oligomerem. Ve chvíli, kdy jsou všechny oligomerní radikály pohlceny, tak nové částice již nevznikají. [5]

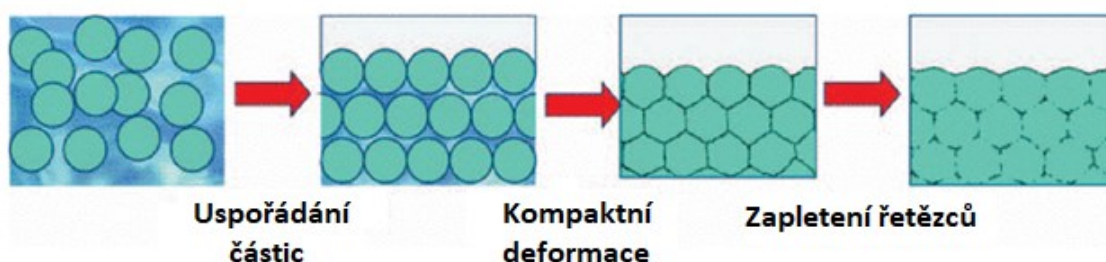
1.5. Tvorba filmů z latexů

Částicová povaha latexů může představovat určité výzvy při tvorbě filmů. Soudržné filmy jsou tvořeny unikátním procesem, kdy se koloidní částice těsně semknou k sobě a následně se deformují při dehydrataci nátěru. Nakonec se částice spojují, jak polymerní řetězce difundují přes hranice částic a postupně se zaplétají. [18]

Z toho můžeme vyvodit standartní model pro tvorbu latexového filmu. Vždy zahrnuje tyto základní kroky:

1. Odpaření vody z celého objemu
2. Uspořádání latexových částic
3. Deformace částic společně se zhroucením vmezeřených dutin
4. Zapletení polymerních řetězců napříč hranicemi částic

To vede k úplným mechanickým vlastnostem výsledného filmu. [19]



Obrázek 1 *Tvorba filmu*

1.5.1. Faktory ovlivňující tvorbu filmu

Na rozdíl od rozpouštědlových polymerů, kde se řetězce zapletou okamžitě po odpaření rozpouštědla, tak u polymerů na bázi vodné disperze záleží na několika faktorech, ať už fyzikálních vlastnostech disperze či faktorech prostředí. [18]

1.5.1.1. Vliv fyzikálních vlastností disperze

Prvotní podmínka správného slinutí částic je plastický stav polymeru za vhodné filmtvorné teploty. Rozhodující vliv na tvorbu filmu z latexu má tedy T_g a molekulová hmotnost. V případě těchto dvou jmenovaných faktorů platí, že výhodnější jsou nižší hodnoty, které předurčují vyšší pohyblivost polymerního řetězce a zvýhodňují tak tvorbu filmu. [18] Na tvorbu filmu s dobrými mechanickými a chemickými vlastnostmi mají vliv i faktory jako rozměr částic, míra a forma uspořádání částic a povrchové napětí. Jak velký efekt mají rozměry částic je sporné, avšak obecně platí, že čím menší částice jsou, tím snáz by měly vytvořit kvalitnější film. Ovšem vlivy týkající se stabilizace částic a velikosti povrchového napětí byly experimentálně ověřeny a úzce spolu souvisí. Míra povrchového napětí je určena emulgátory,

čím je vyšší, tím lépe částice disperze splývají. Také ale platí, že velké množství emulgátorů negativně ovlivňuje stabilitu disperze. Když latex není dostatečně stabilní, dochází předčasně k flokulaci a nepravidelnému uspořádání. [5]

1.5.1.2. Vliv prostředí

Faktory prostředí mají také nezanedbatelný vliv na tvorbu latexového filmu. [18] Primárním vlivem je zcela jistě teplota, která limituje jak rychlost odpařování vody, tak ale i fyzikální vlastnosti polymeru. Kvalitní, ale tvrdý film vzniká za nízkých teplot sušení, kdy se voda odpařuje pomalu. Vysoká tvrdost filmu není ale vždy žádoucí, protože i při menší mechanické deformaci může film praskat. Je důležité najít pro každý polymer vhodný poměr mezi tvrdostí a rychlostí odpařování vody. [5] Jestliže je teplota sušení pod MFT, tak se film buď vůbec nevytvoří, nebo bude křehký a drobný či zakalený. V důsledku tohoto zjištění se používají aditiva, která záměrně snižují MFT.

Svou roli hraje i vysoká vlhkost prostředí, která má za důsledek zpomalení procesu sušení, tudíž je možné i při relativně vysokých teplotách dosáhnout souvislého celistvého filmu. [18] Při dostatečně dlouhé expozici je možné dojít k dodatečnému slinutí částic u nekvalitně připravených filmů v prostředí s vysokou vlhkostí.

Za zmínku stojí i správný výběr nebo alespoň předúprava povrchu, na který se má film nanášet. Například je-li substrát pórovitý, odebírá z nátěru vodu a film s velkou pravděpodobností vůbec nevznikne. V takových případech je nutné povrch předem smáčet ve vodě a dostatečně naředit latex. [5]

1.6. Vlastnosti latexových filmů

Výsledné vlastnosti filmů jsou určovány mnohými okolnostmi už v rámci volby výchozích monomerů nebo povahy polymerní disperze, ať už je to molekulová hmotnost, viskozita, velikost částic, stabilita, T_g a MFT. Obecně se dá ale říct, že homopolymery jsou ve většině případů málokdy použitelné pro reálné aplikace. V drtivé většině jsou implementovány kopolymery různých monomerů. [20]

1.6.1. Fyzikálně mechanické

Tyto vlastnosti se odvíjí především od T_g používaného kopolymeru. Pro určení T_g bývá vhodné využití Gordon Taylorovy rovnice (1), dle které je možné přesně vypočítat T_g kopolymeru z T_g homopolymerů pro jednotlivé použité monomery.

$$T_g = \frac{T_{gA} \cdot w_A + c T_{gB} \cdot w_B}{w_A + c \cdot w_B} \quad (1)$$

kde w_A, w_B značí hmotnostní zlomky jednotlivých monomerů,

T_{gA}, T_{gB} značí teplotu skelného přechodu jednotlivých homopolymerů,

c značí konstantu poměru změny koeficientů izobarické roztažnosti jednotlivých homopolymerů.

S pár výjimkami obecně platí, že polymery s nižší T_g jsou měkké, lepkavé a velice tažné, naopak polymery s vyšší T_g jsou tvrdé a křehké. [20] Vlastnosti latexových filmů se ale mohou v průběhu několika dní znatelně změnit, neboť stále probíhá koalescence částic vlivem autoheze. [5] Autoheze je definována jako šíření řetězcového segmentu napříč rozhraními, což vede k jejich eliminaci. [21]

1.6.2. Prostupnost vodních par a absorpce vody

Paropropustnost latexového filmu závisí převážně na dvou faktorech, jedním je jeho pórovitost a druhým je chemické složení, především s ohledem na substituenty navázané na polymerním řetězci. Jestliže jsou substituenty v řetězci malé, symetricky uložené a hydrofobní, pak nátěr vykazuje velkou odolnost vůči prostupu vodní páry. Střední paropropustnost je charakteristická pro takové filmy, jejichž substituenty jsou asymetricky poskládané a jsou hydrofilní. Z logiky věci filmy se silně hydrofilními substituenty mají i nejvyšší paropropustnost.

Latexové nátěry při kontaktu s vodou botnají, často bělají, měknou a ztrácí přilnavost k substrátu, popřípadě nastává až rozrušení souvislé plochy filmu. Faktory určující absorpci vody neboli nasákavost, jsou například chemické složení polymeru, stabilita latexu, velikost původních polymerních částic i doba, která od aplikace nátěru uběhla. Vlastnosti latexových filmů jsou výrazně ovlivněny už způsobem jejich přípravy ve vodném médiu, navíc jsou v jejich

strukturu zabudovány vodorozpustné látky. Ty se také podílí na chování filmu a jeho změnách, když přijde do styku s vodou. Přítomnost vodorozpustných látek také určuje, do jakých míst budou molekuly vody difundovat díky osmotickému tlaku jako hnací síle difúze. [5]

1.6.3. Chemická odolnost

Tato vlastnost závisí na chemické a nadmolekulární struktuře polymeru, tzn. charakteru polymerního řetězce, míře krystalinity a zesílení, pórovitosti, přítomnosti emulgátorů, stabilizátorů a plniv atd. Okolností je velké množství, avšak průběh působení látky poškozující nátěr je stejný. Probíhá v pěti základních krocích:

1. Pohlčení média povrchem polymerního filmu
2. Prostoupení média do vnitřní struktury filmu
3. Reakce pronikajícího média a samotného polymeru
4. Vystoupení produktů reakce na povrch polymerního filmu
5. Rozptýlení produktů z povrchu do okolí

[6]

1.7. Sít'ování latexů

Jak již bylo okrajově zmíněno výše, mnoho aplikací latexů je závislých na velice důležitých vlastnostech. Obzvláště je brán zřetel na Youngův modul pružnosti filmu, pevnost v tahu a za zvýšené vlhkosti, procentuální prodloužení při přetržení nátěru a chemickou odolnost vůči rozpouštědlům.

Je žádoucí tyto vlastnosti řídit a především vylepšovat. Možnou cestou, jak toho dosáhnout, je zvýšit míru zesílení v polymerní matici. [22] Například modul pružnosti v tahu a smyku se úměrně zvyšuje s hustotou zesílení latexového polymeru, zatímco jeho stupeň botnání v daném rozpouštědle klesá. Je experimentálně dokázáno, že termoplastické polymery, které jsou rozpustné v konkrétním rozpouštědle, ztrácí svou rozpustnost, když jsou zesílené. Jako důkaz slouží dobře měřitelná hodnota množství frakce polymeru, která se v rozpouštědle rozpustí, tudíž není připojena k zesílené matici. [23]

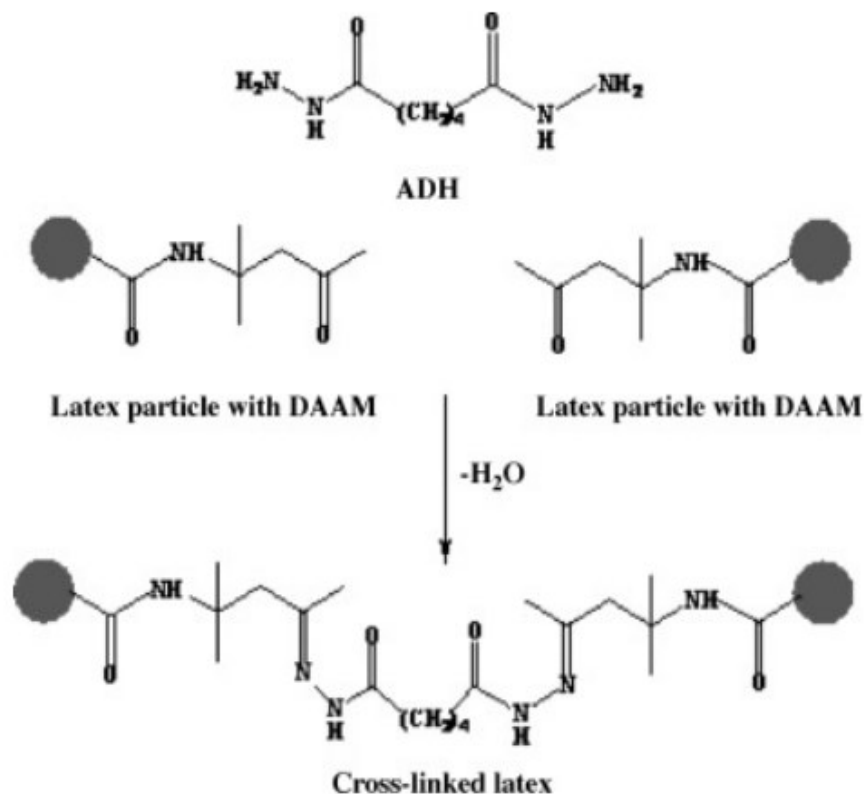
Zavedení síťující chemie do vodných polymerních disperzí je tradičním způsob, jak docílit zlepšení výše uvedených vlastností. Pro usnadnění použití je výhodnější používat takové síťující polymerní disperze, které mají jednosložkovou kompozici, tzv. samosíťující disperze. Musí být splněny ale určité požadavky: funkční skupiny polymeru musí být dobře stabilizovány

už během emulzní polymerace a následně pak při období skladování, také musí mít dostatečnou reaktivitu během tvorby filmu. [24]

1.7.1. Kovalentní síťovací reakce mezi hydrazidy a latexovými polymery s karbonylovými skupinami

V případě akrylátových latexů jsou vážnými nedostatky realizovaných nátěrových filmů špatná odolnost vůči rozpouštědlům, vysoká lepivost při vyšších teplotách a naopak při nižších teplotách křehkost způsobená termoplastickou povahou polymerní matrice. Jako reakce na tyto nedostatky byly vyvíjeny různé způsoby síťování. Velmi žádaným typem je reakce mezi hydrazidem a karbonylovou skupinou, která je součástí latexového polymeru. Nejběžnějším hydrazidem je dihydrazid kyseliny adipové (ADH). ADH je ve vodě rozpustná málo toxická látka bez zápachu. Jelikož síťující reakce probíhá dostatečně rychle při běžných aplikačních teplotách, je tento typ síťování vhodný pro moderní vodou ředitelné síťovací systémy, mající jednosložkovou kompozici, jejichž výhodou je snadná aplikovatelnost a dlouhá doba skladovatelnosti.

Karbonylové skupiny jsou do latexového polymeru nejčastěji zaváděny kopolymerací s diacetonakrylamidem (DAAM), což je netoxický a ve vodě velmi dobře rozpustný monomer. Díky své hydrofilní povaze se objevuje přednostně na povrchu latexových částic. Zesítnění latexového filmu probíhá kondenzačním mechanismem, kdy je rovnováha posunována ve prospěch produktů v důsledku odpařování vody, ke kterému dochází až na vzduchu, proto je možné mít stabilní jednosložkový systém. [25]



Obrázek 2 Zesítnění při reakci DAAM/ADH

1.7.2. Iontové síťování pomocí iontů kovů

Iontové síťování latexových polymerů je získáváno v případě, že tyto polymery jsou funkcionalizovány karboxylovými skupinami, které jsou posléze neutralizované kovovými ionty. Je obecně známo, že tato forma síťování zlepšuje u nátěrových filmů pevnost v tahu, čírost, přilnavost k povrchu atd. [26] Jako příklad může sloužit vytvrzování nátěrových filmů z polymerních disperzí pomocí oxidu zinečnatého, kdy bylo experimentálně dokázáno, že se jejich tvrdost, přilnavost, odolnost vůči vodě a rozpouštědlům výrazně zvýšila. K významnému zlepšení dochází i u vlastností, jako chemická stabilita, antimikrobiální aktivita, fotokatalytická aktivita a absorpce UV záření. [1] Kopolymery ethylenu s kyselinou methakrylovou (nebo s kyselinou akrylovou) či styrenu s kyselinou methakrylovou jsou dalšími příklady, kde se často tohoto zesítnění využívá. Objevují se také nové zajímavé iontové elastomery s obsahem sulfonátových skupin, které mohou být síťovány tímto způsobem a zároveň mohou být recyklovány. [26]

1.8. Oxid zinečnatý

1.8.1. Struktura ZnO

Vazebná geometrie oxidu zinečnatého má tvar pravidelného čtyřstěnu, který určuje jeho krystalovou strukturu. Každý iont zinku má čtyři sousední ionty kyslíku v tetraedrální konfiguraci. Toto geometrické uspořádání je dobře známé u prvků IV. skupiny, jako například u uhlíku (diamantu), germania nebo křemíku. Čtyřboká geometrie má poměrně nízkou prostorovou výplň a v podstatě je stabilizována úhlovou tuhostí vazebných orbitalů.

Jeho vazby jsou označovány za kovalentní, i přesto že vazby mohou mít značně rozdílnou polaritu, zvláště když mají sousední atomy různou elektronegativitu. V krystalové struktuře tvoří dvojvrstvy, kde se střídá čistě zinkové a kyslíkové složení. [27]

1.8.2. Vlastnosti ZnO

Je to jemný bílý prášek, který se zabarvuje žlutě, pokud je zahřátý na více než 300 °C. Absorbuje UV světlo pod vlnovou délkou s maximem 366 nm. Oxid zinečnatý je amfoterní, a tedy reaguje jak s organickými, tak s anorganickými kyselinami. [28] Je dobře rozpustný v alkáliích, anebo v látkách kyselé povahy. Ve vodě je téměř nerozpustný. Jako sloučenina má izolační povahu. Má výborné antikoroziční a katalyzační schopnosti. [29]

Na rozdíl od jiných těžkých kovů se zinek nepovažuje za toxický nebo nebezpečný. Naopak je to základní prvek pro lidi, zvířata i rostliny. Při náhodném požití či vdechnutí velkého množství ZnO dochází k nevolnosti a podráždění dýchacích cest. Nicméně tyto symptomy rychle mizí bez zanechání dlouhodobých následků. [28]

1.8.3. Použití ZnO

Zdaleka nejdůležitější využití má ZnO v gumárenském průmyslu, kde se využívá jako aktivátor pro vulkanizační urychlovače v přírodním i syntetickém kaučuku. Jeho reaktivita je ale značně ovlivněna přítomností nečistot, jako je olovo a sírany. Zajišťuje velice dobrou odolnost a zvyšuje tepelnou vodivost kaučuků. Jako příměs se obvykle užívá v koncentraci 2–5 hm. %.

ZnO se také hojně užívá v antikoroziích nátěrech a jako přísada do venkovních nátěrů k ochraně dřeva. Pozitivně ovlivňuje tvorbu filmu, jeho odolnost na povětrnosti a odolnost proti plísním, protože reaguje s kyselými produkty oxidace a může absorbovat UV záření.

V odvětví skla a keramiky se ZnO využívá pro svou schopnost snižovat tepelnou roztažnost, teplotu tání, a naopak zvyšovat chemickou odolnost (tyto vlastnosti se objevují i jako důvod použití v nátěrech). Lze jej také využít k úpravě lesku a ke zlepšení neprůhlednosti. [28]

1.8.4. Výroba ZnO

Produkce se rozděluje na tři odvětví. Na mokrý způsob, který je málo využívaný pro svůj malý význam (1-2 % výroby), suchý přímý a suchý nepřímý způsob.

Suchý přímý způsob (jinak také americký způsob) je výhodný zejména kvůli své jednoduchosti, nízkým nákladům a výborné teplotní efektivitě. Skládá se z počáteční vysoko teplotní redukce materiálů bohatých na zinek. Reakce probíhá při teplotách kolem 1200 °C. Nejčastěji aplikovanými materiály jsou různé sloučeniny zinku a zinková struska. K redukci se využívá koks. Vyredukovaný zinek je oxidem uhličitým převáděn na ZnO.

Suchý nepřímý způsob (jinak také francouzský způsob) je výhodný z důvodu ovlivnitelnosti strukturních a fyzikálních vlastností produktu již v rámci výroby. Čistý kovový zinek se v peci taví a jeho páry jsou spalovány na vzduchu za jasně definovaných podmínek. Výsledným produktem je ZnO o vysoké čistotě.

Mokrý způsob využívá jako výchozí suroviny roztoky zinečnatých solí. Zinek se z tohoto materiálu vysráží jako hydroxid nebo uhličitán. To závisí, zdali použijeme hydroxid či sodu. K získání ZnO je ale nezbytná kalcinace. [28]

2. Experimentální část

2.1. Přehled použitých monomerů

Při syntetizování samosíťujících vodných polymerních disperzí byly použity následující monomery:

1. *Methylmethakrylát*

Zkratka: MMA

Molekulová hmotnost: 100,12 g/mol

Registrační číslo CAS: 80-62-6

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.

2. *n-Butylakrylát*

Zkratka: BA

Molekulová hmotnost: 128,17 g/mol

Registrační číslo CAS: 141-32-2

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.

3. *Kyselina methakrylová*

Zkratka: KMA

Molekulová hmotnost: 86,09 g/mol

Registrační číslo CAS: 79-41-4

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.

4. *Diacetonakrylamid*

Zkratka: DAAM

Molekulová hmotnost: 169,22 g/mol

Registrační číslo CAS: 2873-97-4

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.

2.2. Přehled dalších použitých chemikálií

Při syntetizování samosíťujících vodných polymerních disperzí byly použity, vyjma monomerů, následující chemikálie:

1. Dihydrazid kyseliny adipové

Zkratka: ADH

Molekulová hmotnost: 86,09 g/mol

Registrační číslo CAS: 71071-93-8

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.

Účel: Síťovací činidlo

2. Nanostrukturní oxid zinečnatý

Zkratka: ZnO

Molekulová hmotnost: 81,38 g/mol

Registrační číslo CAS: 1314-13-2

Výrobce: Alfa Aesar

Účel: Síťovací činidlo

3. Peroxodisíran amonný

Molekulová hmotnost: 228 g/mol

Registrační číslo CAS: 7727-54-0

Výrobce: Lach-Ner s.r.o.

Účel: Iniciátor

4. Disponil FES 993

Registrační číslo CAS: 68891-38-3

Výrobce: BASF Inc.

Účel: Emulgátor

2.3. Postup syntézy polymerních disperzí

Emulzní polymerací byla vytvořena sada osmi latexů s narůstající koncentrací nanostrukturního oxidu zinečnatého (0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75 hm.% vzhledem k celkové monomerní zásadě). Zbylé složky (monomery, iniciátor, voda, emulgátor) byly použity v celé sadě v konstantním poměru. Jako hlavní monomery byly využity MMA, BA, KMA a DAAM. Pro zajištění kovalentního síťování byl po dokončení syntézy do latexu aplikován ADH (1,25 g ADH ve formě 10% vodného roztoku). Navážky jednotlivých látek byly provedeny dle receptury v Tab. 1–3.

Postup syntézy latexů byl následující:

Celá syntéza probíhala pod inertní atmosférou dusíku. Do reakční baňky byla nejprve přesně navážena voda a emulgátor. Samotná syntéza probíhala ve čtyřech stádiích. V prvním byl do reakční baňky předložen iniciátor po vyhřátí emulze na polymerační teplotu 85 °C a byl spuštěn příkap monomerů s označením „CORE“. Rychlost příkapu byla nastavena tak, aby trval 60 minut. Ve druhém 15minutovém stádiu proběhla dopolymerace předpolymeru. Ve třetím stádiu byla přikapávána emulze monomerů „SHELL“, znovu po dobu 60 minut. Emulze monomerů „SHELL“ byla připravena včleněním nanostrukturního oxidu zinečnatého, mimo latex s označením 0 %. Nanostrukturní ZnO byl dispergován 30 minut při 14 000 rpm ve vodě a emulgátoru. Následně byly do této vodné suspenze vmíchány navážené monomery a iniciátor. Poslední stádium bylo ponechání reakční směsi k dopolymerování po dobu 120 minut.

Zhotovený latex byl zchlazen na teplotu kolem 20 °C. Chlazení probíhalo pod inertní atmosférou dusíku. Následně byl přefiltrován přes jemnou látku, bylo změřeno jeho pH a poté upraveno 10% roztokem amoniaku na hodnotu 8,4–8,5. Nakonec byl uskladněn v nádobě z polyethylenu.

Tabulka 1 Receptura pro syntézu

Násada do reaktoru	Hmotnost [g]
Voda	27,5
Emulgátor – Disponil FES 993	0,25
Iniciátor – Peroxodisíran amonný (ve formě roztoku 0,2 g v 7,5 ml H ₂ O)	7,7
Emulze monomerů „CORE“	Hmotnost [g]
Voda	30
Emulgátor – Disponil FES 993	3,7
Iniciátor – Peroxodisíran amonný (ve formě roztoku 0,2 g v 7,5 ml H ₂ O)	7,7
Monomery dle TAB. 2	50
Emulze monomerů „SHELL“	Hmotnost [g]
Voda	55
Emulgátor – Disponil FES 993	3,7
Iniciátor – Peroxodisíran amonný (ve formě roztoku 0,2 g v 7,5 ml H ₂ O)	7,7
Monomery dle TAB. 2	50
ZnO dle Tab. 3	volitelné

Tabulka 2 Hmotnost jednotlivých monomerů

Monomer	„CORE“ - Hmotnost [g]	„SHELL“ - Hmotnost [g]
MMA	21	20,5
BA	26,5	26
KMA	2,5	1
DAAM	0	2,5

Tabulka 3 Hmotnost nanostrukturního ZnO v emulzi monomerů „SHELL“

Označení latexu	Hmotnost ZnO v receptuře [g]
0 %	0
0,25 %	0,25
0,5 %	0,5
0,75 %	0,75
1 %	1
1,25 %	1,25
1,5 %	1,5
1,75 %	1,75

2.4. Použité metody

U latexů byla proměřena viskozita, minimální filmotvorná teplota a byl stanoven obsah koagulátu a sušiny.

Z každé polymerní disperze byly zhotoveny tři nátěry na čiré skleněné podložky, jeden na černé skleněné podložce a dva na ocelové podložky. Nátěry byly provedeny krabicovými pravítky s mokrou tloušťkou filmu 120 μm a byly testovány až po uplynutí 30 dnů od aplikace nátěru, aby došlo k řádnému zaschnutí. Ze všech latexů byly zároveň odlity filmy do silikonových forem.

Nátěry na skle byly podrobeny zkouškám z hlediska tvrdosti dle Persoze, tvrdosti pomocí tužek, adheze mřížkovou zkouškou, vzhledu, lesku, tloušťky, zbledání po kontaktu s vodou, odolnosti vůči chemikáliím a odolnosti vůči methylethylketonu.

Nátěry na ocelových podložkách byly vyhodnoceny z hlediska mechanické odolnosti hloubením a pádem závaží.

Vzorky volných filmů ze silikonové formy byly použity na stanovení obsahu extrahovatelného podílu (gelu), síťové hustoty, efektivity inkorporace ZnO pomocí metody emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem a absorpce vody.

2.4.1. Stanovení pH

pH bylo stanoveno podle normy ČSN EN ISO 787-9.

2.4.2. Stanovení zdánlivé viskozity dle Brookfielda

Zdánlivá viskozita byla stanovena podle normy ČSN ISO 2555. K měření byl použit rotační viskozimetr (Brookfield Engineering Laboratories, USA). Bylo použito vřeteno s62 a rychlost otáček byla konstantních 100 otáček za minutu.

2.4.3. Stanovení minimální filmotvorné teploty

Minimální filmotvorná teplota (MFT) byla stanovena podle normy ISO 2115:1996. K měření byl použit přístroj MFFT 60 (RHH s.r.o., Česká republika).

2.4.5. Stanovení obsahu koagulátu

Sraženina, která může vzniknout v průběhu polymerní reakce se nazývá koagulát. Koagulát byl zvážen po vysušení v sušárně a následně byl vypočítán jeho obsah dle vztahu (1):

$$\text{obsah koagulátu [\%]} = \frac{m_{\text{koagulát}} [\text{g}]}{\frac{\text{sušina [\%]} * m_{\text{emulze}} + m_{\text{koagulát}}}{100}} * 100 \quad (1)$$

2.4.6. Stanovení obsahu sušiny

Obsah sušiny byl stanoven podle normy ČSN EN ISO 3251.

2.4.7. Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla dle Persoze

Tvrlost nátěru tlumením kyvadla dle Persoze byla stanovena podle normy ČSN EN ISO 1522. K měření byl použit přístroj TQC SP0500 (Gamin, Česká republika).

2.4.8. Stanovení povrchové tvrdosti tužkami

Povrchová tvrdost byla stanovena podle normy ČSN EN ISO 15184.

2.4.9. Stanovení adheze mřížkovou zkouškou

Adheze mřížkovou zkouškou byla stanovena podle normy ČSN ISO 2409.

2.4.10. Stanovení vzhledu nátěrového filmu

Vzhled každého nátěru byl stanoven dle předem definované stupnice (viz Tab. 4).

Tabulka 4 *Stupnice pro vyhodnocení vzhledu nátěru*

Zákal (Z)	Bubliny (B)	Částice (C)	Povrch (P)
Z1 – bez zákalu	B1 – bez bublin	C1 – žádné	P1 – hladký, slitý povrch
Z2 – slabý zákal	B2 – ojedinělé bubliny	C2 – 3 částice na ploše 1 cm ²	P2 – stopy po štětci
Z3 – silný zákal	B3 – bubliny v celé ploše	C3 – 10 částic na ploše 1 cm ²	P3 – d'olíčky, krátery, pomerančová kůra
Z4 – zblednutí nátěru		C4 – více částic	

2.4.11. Stanovení lesku

Lesk byl stanoven podle normy ISO 2813. K měření byl použit leskoměr Micro-TRI-9/gloss (BYK – Gardner, USA). Lesk byl měřen pro latexové nátěry na černých skleněných podložkách pro úhly 20°, 60° a 85°.

2.4.12. Stanovení tloušťky nátěrových filmů

Tloušťka nátěrových filmů byla stanovena podle normy ČSN ISO 673061. K měření byl použit tříbodový hloubkoměr na skleněné podložky a elektromagnetický tloušťkoměr (BYK-Gardner, Německo) na ocelové podložky.

2.4.13. Stanovení absorpce vody

Absorpce vody byla stanovena z filmů odlitých do silikonových forem. Pro každý latex byly zhotoveny tři vzorky, které byly zváženy a následně vloženy do destilované vody. Další vážení proběhlo po 24 h, 2 dnech, 3 týdnech a 1 měsíci. Vzorek byl vždy vyjmut z destilované vody a řádně vysušen. Absorpce vody byla vypočítána podle vztahu (2):

$$\text{absorpce [hm. \%]} = \frac{m_{\text{vzorek po namočení}} - m_{\text{suchý vzorek}}}{m_{\text{suchý vzorek}}} * 100 \quad (2)$$

2.4.14. Stanovení transparentnosti a zbělání nátěrových filmů

Transparentnost a zbělání nátěru byly stanoveny pomocí měření transmitance při vlnové délce 500 nm. Měření bylo provedeno na vysušeném nátěrovém filmu naneseném na skleněné podložce před kontaktem s vodou, následně pak po 1, 6 a 24 h nepřetržitého kontaktu s vodou. K měření byl použit spektrometr ColorQuest XE (Hunterlab, USA). Vata namočená vodou přikrytá Petriho miskou byla umístěna na nátěru, což zajistilo stálé působení vody. Míra zbělání (Z) nátěru byla vypočítána podle vztahu (3):

$$Z = \frac{(T_0 - T_t)}{T_0} * 100 \quad (3)$$

kde T_0 je transmitance nátěru na skleněné podložce před kontaktem s vodou a T_t je transmitance nátěru na skleněné podložce po kontaktu s vodou.

2.4.15. Stanovení odolnosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda)

Odolnost vůči chemikáliím byla stanovena podle normy ČSN EN ISO 2812-3. Na nátěr byly umístěny skleněné kloboučky s vatou napuštěnou následujícími chemikáliemi: 50% roztok acetonu, destilovaná voda, 10% roztok hydroxidu sodného, 50% roztok ethanolu a 10% roztok amoniaku. Vyhodnocení proběhlo po 1,2 a 4 hodinách a po 1 a 3 dnech dle předem definované stupnice (viz. Tab. 5).

Tabulka 5 Stupnice pro vyhodnocení chemické odolnosti kloboučkovou metodou

Stupeň odolnosti	Projevy na nátěru
0	film beze změny
1	slabý zákal, ztráta lesku, puchýře <2 mm
2	zřetelná změna zákalu, puchýře 2-3 mm
3	silný zákal, puchýře 3-4 mm
4	ztráta adheze, puchýře >5 mm

2.4.16. Stanovení odolnosti nátěru vůči methylethylketonu

Odolnost nátěru vůči methylethylketonu (MEK) byla stanovena podle normy ASTM D 4752.

2.4.17. Zkouška hloubením

Zkouška hloubením byla provedena podle normy ČSN EN ISO 1520. K měření byl použit hloubící přístroj TESTER 102004007 (Elcometer, Velká Británie).

2.4.18. Zkouška padajícím závažím

Zkouška padajícím závažím byla stanovena podle normy ČSN EN ISO 6272. K měření byl použit přístroj Elcometer 1615 (Elcometer, Německo).

2.4.19. Stanovení obsahu gelu

Obsah gelu byl stanoven podle normy ČSN EN ISO 6427. Ke stanovení byl použit Soxhletův extraktor.

2.4.20. Stanovení síťové hustoty

Vzorky vyextrahované v Soxhletově extraktoru byly umístěny do sušárny vytemperované na 50 °C po dobu 1 týdne. Síťová hustota byla vypočítána podle vztahu (4):

$$\text{síťová hustota} = \frac{\rho_p}{M_c} \quad (4)$$

kde ρ_p je hustota polymeru [g/cm^3] a M_c je průměrná molekulová hmotnost polymerního řetězce mezi dvěma uzly sítě [g/mol].

Průměrná molekulová hmotnost polymerního řetězce mezi dvěma uzly sítě byla vypočítána podle vztahu (5):

$$M_c = \frac{V_1 \rho_p [\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2}]}{-[\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2]} \quad (5)$$

kde V_1 je molární objem toluenu, ϕ je objemový podíl nabotnalého gelového polymeru a χ je interakční parametr mezi toluenem a polymerem.

Objemový podíl nabotnalého gelového polymeru byl vypočítán podle vzorce (6):

$$\phi = \frac{m_p \rho_s}{m_p \rho_s + m_s \rho_p} \quad (6)$$

kde m_p je hmotnost polymerního gelu [g], m_s je hmotnost rozpouštědla [g] a ρ_s je hustota toluenu [g/cm³].

Interakční parametr byl vypočítán podle vztahu (7):

$$\chi = 0,34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_p - \delta_s) \quad (7)$$

kde δ_s je parametr rozpustnosti polymeru [(cal/cm³)^{1/2}].

2.4.21. Emisní spektrofotometrie s indukčně vázaným plamenem (ICP-OES)

Byl zjišťován obsah zinku v připravených nátěrových filmech. K měření byl použit přístroj ICP spektrometr ThermoScientific iCAP 7000 Series (Thermo Fisher Scientific, Německo). Průtočná rychlost vzorku byla konstantních 1,5 ml/min s 1000 W příkonem plasmatu. Měření bylo zajištěno společností MemBrain s.r.o. se sídlem ve Stráži pod Ralskem.

3. Diskuse a výsledky

3.1. Vyhodnocení samosíťujících vodných disperzí

3.1.1. Charakteristické vlastnosti samosíťujících vodných disperzí

Byla připravena sada osmi latexů se zvyšujícím se obsahem nanostrukturního ZnO, který byl inkorporován při syntéze latexů ve fázi přípravy vrstvy částic „SHELL“. V Tab. 6 je možné sledovat nárůst hodnot pH od 2,20 až po 6,22 se zvyšujícím se obsahem částic nanostrukturního ZnO. Zvýšení hodnot pH byl pravděpodobně důsledek rozpouštění nanostrukturního ZnO ve vodě za vzniku disociovaných iontů Zn^{2+} a OH^- . pH bylo měřeno před alkalizací jednotlivých latexů.

Také u obsahu koagulátu bylo předpokládáno, že se hodnoty budou zvyšovat s přibývajícím množstvím nanostrukturního ZnO v polymerační receptuře. I přestože nárůst nemá lineární tendenci, je patrné, že zakomponování nanostrukturního ZnO během tvorby latexu vede ke zvýšené tvorbě koagulátu, a tedy ke snížení koloidní stability.

Experimentálně stanovený obsah sušiny se pohybuje v rozmezí 41,3–44,8 hm. %, což přibližně odpovídá teoretickému výpočtu (cca 45 hm. %).

Tabulka 6 Charakteristické vlastnosti samosíťujících vodných disperzí

Označení latexu	pH (před alkalizací)	Obsah sušiny [hm. %]	Obsah koagulátu [hm. %]
0 %	2,20	43,0	0,148
0,25 %	4,89	42,4	0,048
0,5 %	5,71	43,2	0,491
0,75 %	5,85	44,8	0,583
1 %	5,99	43,4	0,907
1,25 %	6,03	41,3	0,685
1,5 %	6,13	42,1	0,598
1,75 %	6,22	42,9	1,008

3.1.2. Stanovení viskozity a minimální filmotvorné teploty

Viskozita (viz. Tab. 7) byla měřena po alkalizaci latexů. Se zvyšujícím se množstvím nanostrukturního ZnO se viskozita latexových disperzí spíše snižovala. Abnormálních hodnot viskozity (2040 mPa.s) dosahoval latex s 0,75 hm. % nanostrukturního ZnO.

Z Tab. 7 je také patrné, že u hodnot MFT docházelo k nárůstu u latexů, kde byl během syntézy inkorporován nanostrukturní ZnO. Tento jev patrně souvisí se vznikem iontových vazeb během tvorby filmu, které způsobují snížení pohyblivosti latexového polymeru, a tudíž vedou k potlačení schopnosti deformace latexových částic a interdifúze polymerních řetězců mezi latexovými částicemi. K největšímu vzrůstu MFT došlo u latexu připraveného s 1,75 hm. % nanostrukturního ZnO.

Tabulka 7 Hodnoty viskozity a minimální filmotvorné teploty

Označení latexu	Viskozita [mPa.s]	MFT [°C]
0 %	238,4	5,5±1,0
0,25 %	16,5	8,8±2,2
0,5 %	316,0	9,3±1,5
0,75 %	2040,0	7,8±0,6
1 %	148,0	8,2±0,2
1,25 %	34,2	10,3±0,5
1,5 %	69,6	8,8±0,3
1,75 %	20,1	12,8±0,5

3.2. Vyhodnocení vlastností nátěrových filmů odlitých do silikonových forem

3.2.1. Stanovení obsahu zinku

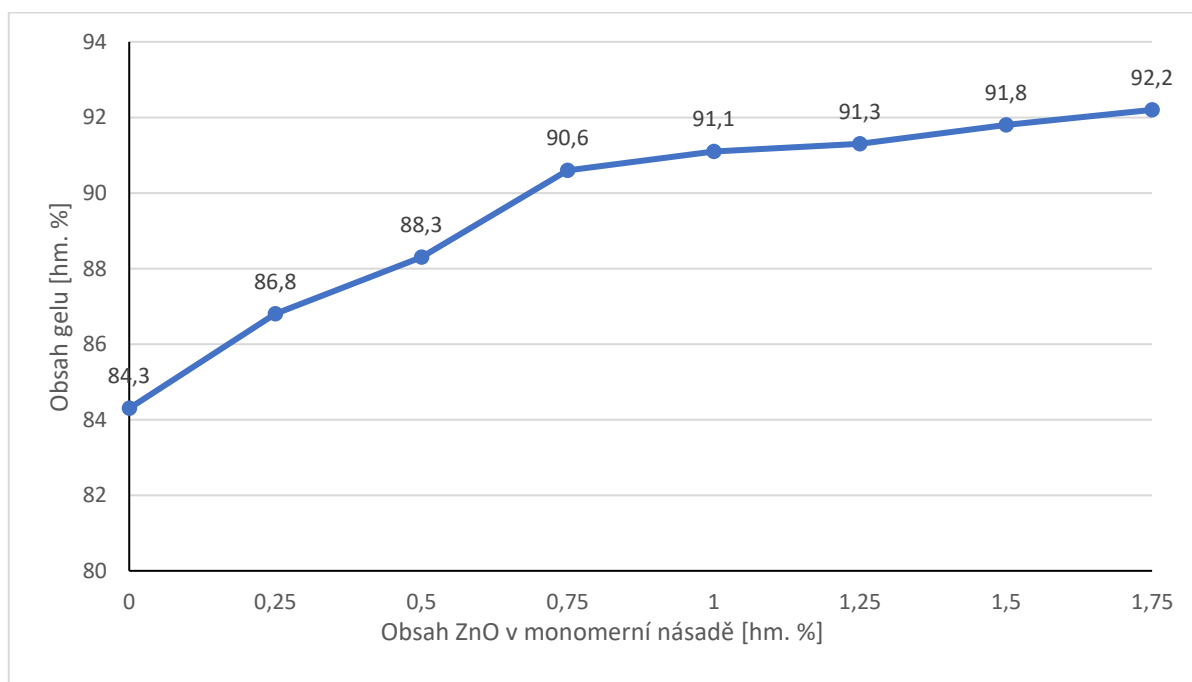
Reálný obsah inkorporovaného ZnO byl stanoven metodou ICP-OES a byl porovnán s teoretickým obsahem. Z Tab. 8 je možné si povšimnout, že reálný obsah nanostrukturního ZnO nenarůstá úměrně s množstvím ZnO vnášeného během syntézy. Maximální hodnota reálného obsahu je 1,01 hm. %. Je tedy možné předpokládat, že není efektivní používat vyšší množství ZnO v důsledku vysokých ztrát během syntézy.

Tabulka 8 Stanovení reálného obsahu ZnO

Označení filmu	Teoretický obsah ZnO [hm. %]	Reálný obsah ZnO [hm. %]
0 %	0,00	0
0,25 %	0,25	0,19±0,0015
0,5 %	0,50	0,52±0,0007
0,75 %	0,75	0,65±0,0017
1 %	1,00	0,88±0,0041
1,25 %	1,25	0,91±0,0022
1,5 %	1,50	0,86±0,0005
1,75 %	1,75	1,01±0,0001

3.2.2. Obsah gelu

Z grafu (viz. Obr. 3) je možné si povšimnout nárůstu obsahu gelu s narůstajícím množstvím inkorporovaného nanostrukturního ZnO. V latexu s teoretickým obsahem nanostrukturního ZnO 1,75 hm. % došlo k nárůstu gelu až o 5,4 %. Tento fakt je jasným důkazem existence iontových vazeb v latexových filmech.



Obrázek 3 Závislost obsahu gelu v nátěrových filmech na obsahu ZnO v monomerní násadě

3.2.3. Síťová hustota

Z Tab. 9 je patrné, že latexy s vyšším obsahem nanostrukturního ZnO mají i vyšší síťovou hustotu, přičemž latex s označením 0,75 % dosahoval nejvyšší síťové hustoty

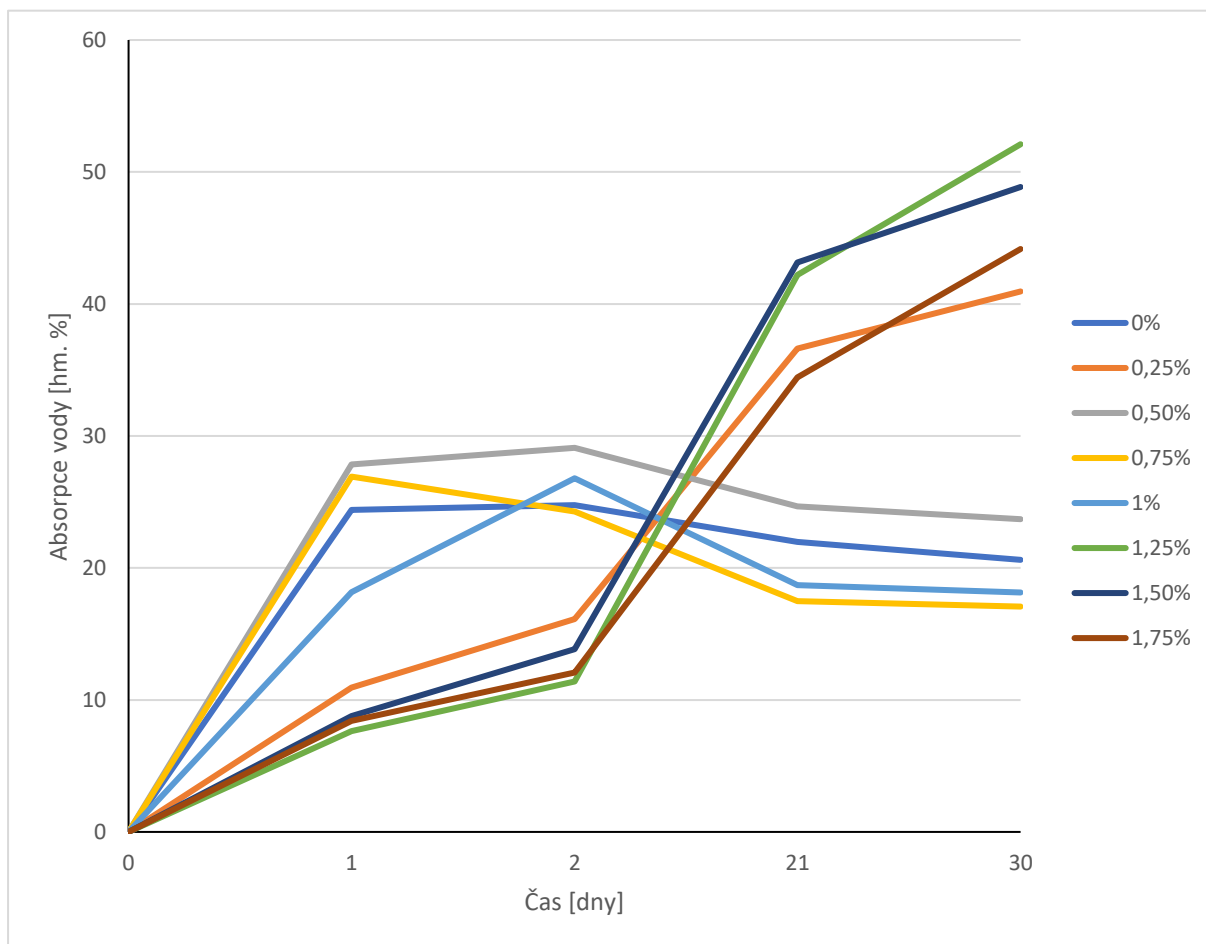
s hodnotou $6,65 \cdot 10^{-5}$ mol uzlů/cm³. Síťovou hustotu lze vyjádřit také pomocí průměrné molekulové hmotnosti mezi dvěma uzly (M_c). Čím je M_c vyšší, tím je výsledná síť méně hustá.

Tabulka 9 *Výsledky průměrné molární hmotnosti mezi dvěma uzly sítě a síťové hustoty*

Označení filmu	M_c [g/mol]	Síťová hustota [mol uzlů/cm ³]
0 %	67807±13545	$1,69 \cdot 10^{-5}$
0,25 %	65075±3980	$1,70 \cdot 10^{-5}$
0,5 %	26785±764	$4,12 \cdot 10^{-5}$
0,75 %	16606±425	$6,65 \cdot 10^{-5}$
1 %	22593±1436	$4,91 \cdot 10^{-5}$
1,25 %	29461±1229	$3,75 \cdot 10^{-5}$
1,5 %	23090±2721	$4,87 \cdot 10^{-5}$
1,75 %	24906±2850	$4,51 \cdot 10^{-5}$

3.2.4. Absorpce vody (nasákavost)

Bylo předpokládáno, že se absorpce vody do nátěrových filmů bude snižovat s rostoucím obsahem inkorporovaného ZnO, a tedy i s rostoucím stupněm zesílení nátěrových filmů. Jak je patrné z Obr. 4, tato hypotéza se potvrdila u nátěrových filmů s teoretickým obsahem nanostrukturního ZnO do 1 hm. % (s výjimkou filmu z latexu s teoretickým obsahem ZnO 0,25 hm.%, který z tohoto trendu vybočuje). Tyto filmy jeví při kontaktu s vodou chování typické pro nátěry tvořené tuhými částicemi se zhoršenou schopností deformace, tudíž i nižší kvalitou koalescence. Filmy s teoretickým obsahem ZnO od 1,25 hm. % naopak vykazovaly chování typické pro latexové nátěry s velmi dobrou kvalitou koalescence, kdy počáteční hodnoty absorpce vody do filmu jsou nízké, zatímco s postupující dobou expozice dochází k nárůstu množství absorbované vody do filmu. Hnací silou vody do filmu pravděpodobně bylo v těchto případech zvýšené množství polárních anorganických látek díky inkorporaci nanostrukturního ZnO.



Obrázek 4 Závislost absorpce vody latexových filmů na čase

3.3. Vyhodnocení nátěrových filmů na skleněných podložkách

3.3.1. Vzhled nátěrových filmů

Z Tab. 10 je zřejmé, že inkorporace nanostrukturního ZnO nemá vliv na výsledné vzhledové vlastnosti nátěrových filmů. I přes vzrůstající obsah nanostrukturního ZnO nebyly změny v lesku téměř patrné a povrch nátěrových filmů byl hladký a slitý, bez zákalu, bublin a viditelných částic.

Tabulka 10 *Výsledky vzhledových vlastností nátěru*

	Číslo lesku			Vzhled			
	Úhel měření			Zákal	Bubliny	Částice	Povrch
Označení nátěru	20°	60°	85°				
0 %	75,0±1,3	85,0±0,1	99,4±0,4	Z1	B1	C1	P1
0,25 %	77,6±0,1	84,7±0,1	99,6±0,5	Z1	B1	C1	P1
0,5 %	77,3±0,3	84,3±0,6	98,8±1,1	Z1	B1	C1	P2
0,75 %	73,1±0,3	81,7±0,2	94,6±0,2	Z1	B1	C1	P2
1 %	78,0±0,4	85,1±0,0	99,6±0,0	Z1	B1	C1	P1
1,25 %	78,1±0,4	85,1±0,0	99,7±0,1	Z1	B1	C1	P1
1,5 %	77,2±0,1	84,7±0,0	98,6±0,3	Z1	B1	C1	P1
1,75 %	74,5±0,1	83,6±0,0	99,5±0,2	Z1	B1	C1	P1

3.3.2. Mechanické vlastnosti

Povrchová tvrdost stanovená tužkami (viz. Tab. 11) u nátěru bez nanostrukturního ZnO měla hodnotu tvrdosti HB. Dále pak nedocházelo ke změně z hodnot tvrdosti F. Jedinou výjimku tvořily nátěry s nejvyššími obsahy nanostrukturního ZnO, které dosahovaly tvrdostí H a dokonce 3H. Ukázalo se tedy, že s rostoucím obsahem inkorporovaného nanostrukturního ZnO s tím i spojeným zvýšením síťové hustoty docházelo k nárůstu povrchové tvrdosti nátěrových filmů.

Vyhodnocení tvrdosti kyvadlem dle Persoze bylo stanoveno 1 a 30 dní po aplikaci nátěru. Podobně jako v případě povrchové tvrdosti byl očekáván nárůst tvrdosti s rostoucím množstvím inkorporovaného ZnO, nicméně experiment tento předpoklad nepotvrdil. I přesto ale nátěry připravené z latexů s vyšším obsahem nanostrukturního ZnO vykazovaly vyšší tvrdost už po 1 dni po aplikaci nátěru. Výsledky dále poukázaly na mírné zvýšení tvrdosti u všech nátěrů po 30 dnech, pravděpodobně v důsledku dotvrzení nátěrového filmu.

Dle Tab. 11 je možné usoudit, že s přibývajícím množstvím nanostrukturního ZnO dochází k nárůstu tvrdosti, respektive mechanické odolnosti.

Tabulka 11 *Výsledky mechanických vlastností nátěrů na skleněných podložkách*

Označení nátěru	Tloušťka filmu	Povrchová tvrdost tužkami		Tvrdost dle Persoze [rel %]	
		Číslo tužky	Tvrdost tužky	1 den po aplikaci nátěru	30 dní po aplikaci nátěru
0 %	41,0±3,6	4	HB	15,4±1,3	16,8±1,8
0,25 %	45,1±2,3	5	F	34,1±0,4	34,7±1,7
0,5 %	39,2±2,7	5	F	19,9±0,9	21,8±0,2
0,75 %	31,1±3,4	5	F	18,1±1,1	19,9±0,7
1 %	35,3±5,3	5	F	16,8±2,5	18,3±2,2
1,25 %	49,8±4,3	5	F	19,9±1,9	24,4±1,1
1,5 %	42,1±4,2	6	H	21,5±1,2	23,7±1,7
1,75 %	36,5±3,8	7	3H	19,5±0,4	22,5±0,3

3.3.3. Adheze

Adheze stanovená mřížkovou zkouškou na nátěrech na skleněných podložkách ukázala vysokou přilnavost k povrchu u všech zkoumaných vzorků nátěrových filmů (viz Tab. 12). Nedošlo k odlupování, výjimečně pouze k drobnému poškození filmu.

Tabulka 12 *Výsledky adheze pro nátěry na skleněných podložkách*

Označení nátěru	Stupeň mřížkové zkoušky
0 %	1
0,25 %	0
0,5 %	0
0,75 %	0
1 %	0
1,25 %	1
1,5 %	1
1,75 %	0

3.3.4. Chemická odolnost

V Tab. 13–17 jsou shrnuty výsledky chemické odolnosti vůči 50% roztoku acetonu, destilované vodě, 10% roztoku hydroxidu sodného, 50% roztoku ethanolu a 10% roztoku amoniaku. Měření bylo provedeno na nátěrech aplikovaných na skleněných podložkách po 1, 2, 4 hodinách a následně po 1 a 3 dnech expozice dané chemikálie.

Relativně vhodné odolnosti vykazovaly všechny vzorky nátěrů vůči 10% hydroxidu sodnému a destilované vodě, naopak vůči 10% roztoku amoniaku docházelo k velkému poškození už po 1 h kontaktu s danou chemikálií.

Z výsledku je také patrné, že inkorporace nanostrukturního ZnO má velký vliv na odolávání vůči sledovaným chemikáliím. U všech vzorků nátěrů obsahujících nanostrukturní ZnO nedocházelo k tak vysokému poškození nátěrů, nebo k němu docházelo až po delší době expozice. Je možné konstatovat, že vyšší přídavek nanostrukturního ZnO při syntéze latexu má za důsledek úměrný nárůst odolnosti nátěru vůči chemikáliím.

Tabulka 13 Výsledky chemické odolnosti po 1 h (kloboučková metoda)

Označení nátěru	Stupeň odolnosti – po 1 hodině				
	Aceton (50% roztok)	Destilovaná voda	Hydroxid sodný (10% roztok)	Ethanol (50% roztok)	Amoniak (10% roztok)
0 %	4	1	0	4	4
0,25 %	4	1	0	3	4
0,5 %	3	1	0	3	4
0,75 %	3	2	0	2	4
1 %	3	2	0	2	4
1,25 %	3	2	0	2	3
1,5 %	3	2	0	2	3
1,75 %	2	1	0	2	3

Tabulka 14 Výsledky chemické odolnosti po 2 h (kloboučková metoda)

Označení nátěru	Stupeň odolnosti – po 2 hodinách				
	Aceton (50% roztok)	Destilovaná voda	Hydroxid sodný (10% roztok)	Ethanol (50% roztok)	Amoniak (10% roztok)
0 %	---	2	3	---	---
0,25 %	---	2	3	4	---
0,5 %	4	2	3	3	---
0,75 %	3	2	2	3	---
1 %	3	2	1	3	4
1,25 %	3	2	1	3	4
1,5 %	3	2	0	3	4
1,75 %	3	1	0	3	4

--- měření bylo zrušeno z důvodu poškození nátěru

Tabulka 15 Výsledky chemické odolnosti po 4 h (kloboučková metoda)

Označení nátěru	Stupeň odolnosti – po 4 hodinách				
	Aceton (50% roztok)	Destilovaná voda	Hydroxid sodný (10% roztok)	Ethanol (50% roztok)	Amoniak (10% roztok)
0 %	---	2	3	---	---
0,25 %	---	2	3	---	---
0,5 %	---	2	3	4	---
0,75 %	3	2	2	3	---
1 %	3	2	2	3	---
1,25 %	3	2	1	3	---
1,5 %	4	2	0	3	---
1,75 %	3	2	0	3	---

--- měření bylo zrušeno z důvodu poškození nátěru

Tabulka 16 Výsledky chemické odolnosti po 1 dni (kloboučková metoda)

Označení nátěru	Stupeň odolnosti – po 1 dni				
	Aceton (50% roztok)	Destilovaná voda	Hydroxid sodný (10% roztok)	Ethanol (50% roztok)	Amoniak (10% roztok)
0 %	---	3	3	---	---
0,25 %	---	3	3	---	---
0,5 %	---	3	3	---	---
0,75 %	3	3	2	4	---
1 %	3	2	2	3	---
1,25 %	3	2	1	3	---
1,5 %	---	2	1	3	---
1,75 %	3	2	1	3	---

--- měření bylo zrušeno z důvodu poškození nátěru

Tabulka 17 Výsledky chemické odolnosti po 3 dnech (kloboučková metoda)

Označení nátěru	Stupeň odolnosti – po 3 dnech				
	Aceton (50% roztok)	Destilovaná voda	Hydroxid sodný (10% roztok)	Ethanol (50% roztok)	Amoniak (10% roztok)
0 %	---	3	3	---	---
0,25 %	---	3	3	---	---
0,5 %	---	3	3	---	---
0,75 %	4	3	3	---	---
1 %	4	2	3	4	---
1,25 %	4	2	2	4	---
1,5 %	---	2	1	4	---
1,75 %	3	2	1	3	---

--- měření bylo zrušeno z důvodu poškození nátěru

Tab. 18 obsahuje výsledky chemické odolnosti vůči působení MEK. Měření bylo provedeno až do porušení nátěrového filmu. Lze konstatovat, že nanostrukturní ZnO zakomponovaný v latexu má za důsledek výrazný nárůst odolnosti vůči MEK. Zvláště pak od teoretického obsahu 0,5 hm. % nanostrukturního ZnO v nátěru došlo k rapidnímu zvýšení odolnosti. Nejodolnějším nátěrem byl podle výsledků nátěr s označením 0,75 %, který vydržel působení MEK přes 19 minut.

Tabulka 18 *Výsledky chemické odolnosti (odolnost vůči MEK)*

Označení nátěru	Čas [s]
0 %	15,4±3,3
0,25 %	40,5±6,0
0,5 %	399,7±13,2
0,75 %	1189,6±36,2
1 %	752,2±25,9
1,25 %	1053,8±31,3
1,5 %	687,2±22,6
1,75 %	1138,4±36,4

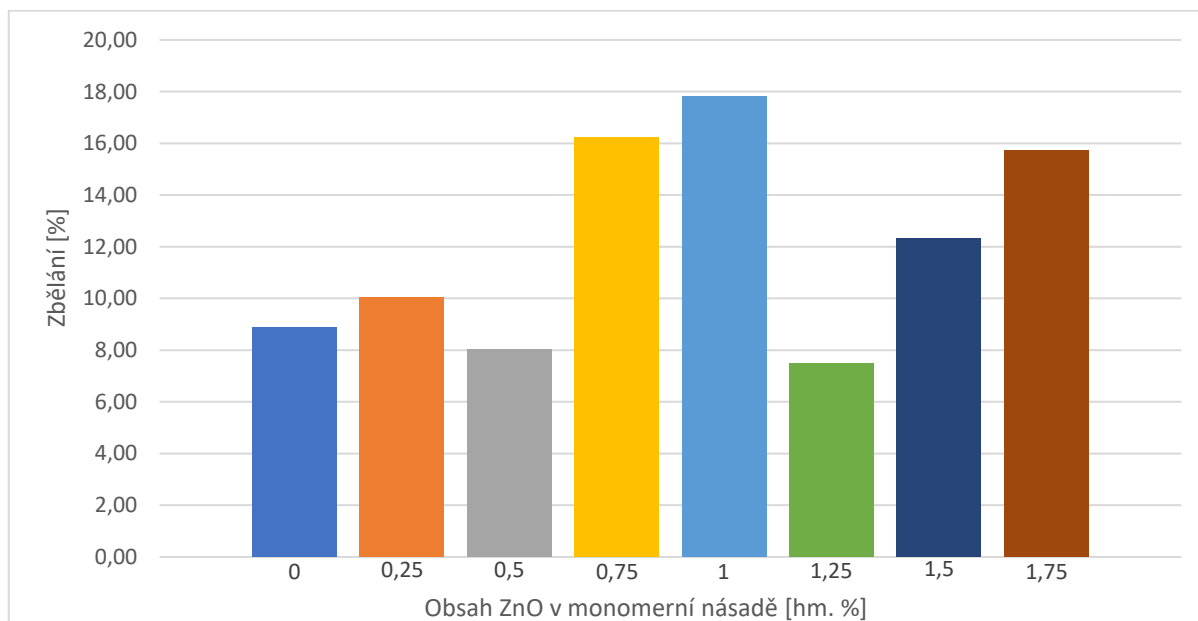
3.3.5. Transparentnost a zbledání při kontaktu s vodou

Z Tab. 19 je zřejmé, nanostrukturní ZnO nijak neovlivňuje transparentní charakter nátěrových filmů. Hodnoty transmitance, jakožto ukazatele transparentní povahy filmů, se pohybovaly v rozmezí 94,45–95,39 %. Po následném kontaktu s vodou docházelo k výraznému poklesu transmitance. U vzorků s vyšším obsahem nanostrukturního ZnO, dávkovaného při syntéze latexu, byl pokles transmitance mírně nižší.

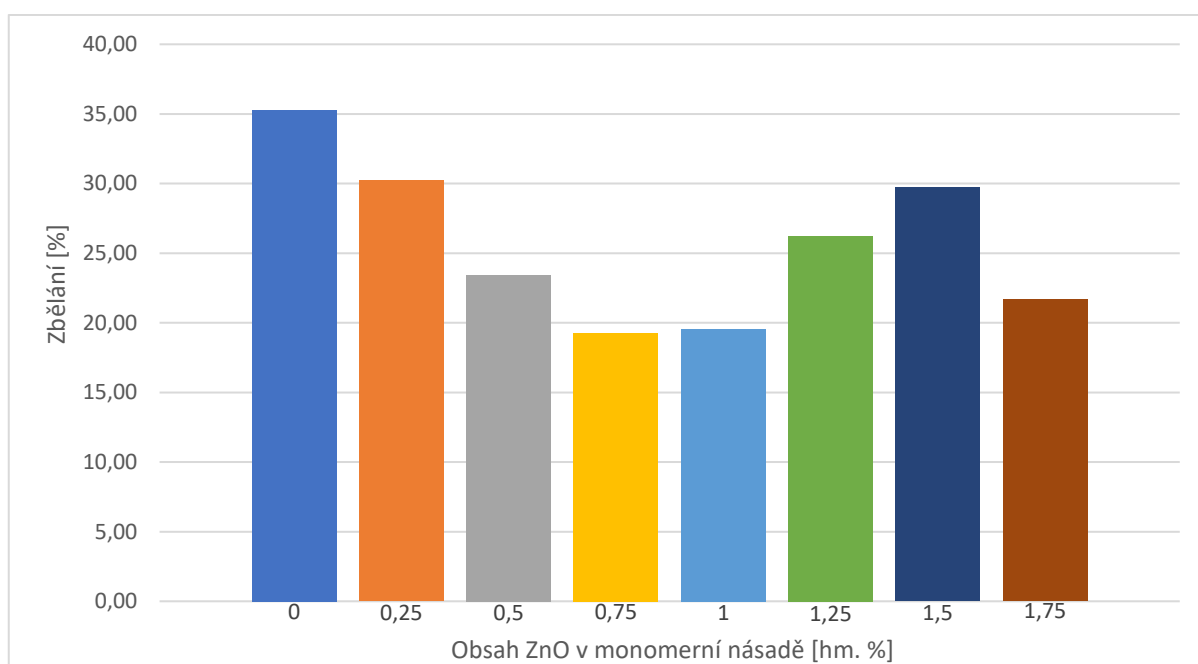
Tabulka 19 *Výsledky transmitance nátěrů*

Označení nátěru	Čas působení vody			
	Před namočením	Po 1 h	Po 6 h	Po 24 h
	Transmitance [%]	Transmitance [%]	Transmitance [%]	Transmitance [%]
0 %	94,69	84,27	61,27	57,21
0,25 %	95,23	85,67	66,43	58,90
0,5 %	94,45	86,88	72,31	67,02
0,75 %	94,61	89,24	76,38	70,99
1 %	95,02	88,10	76,42	64,24
1,25 %	95,35	88,22	78,34	60,34
1,5 %	94,94	83,23	78,72	62,03
1,75 %	95,39	90,35	79,68	65,72

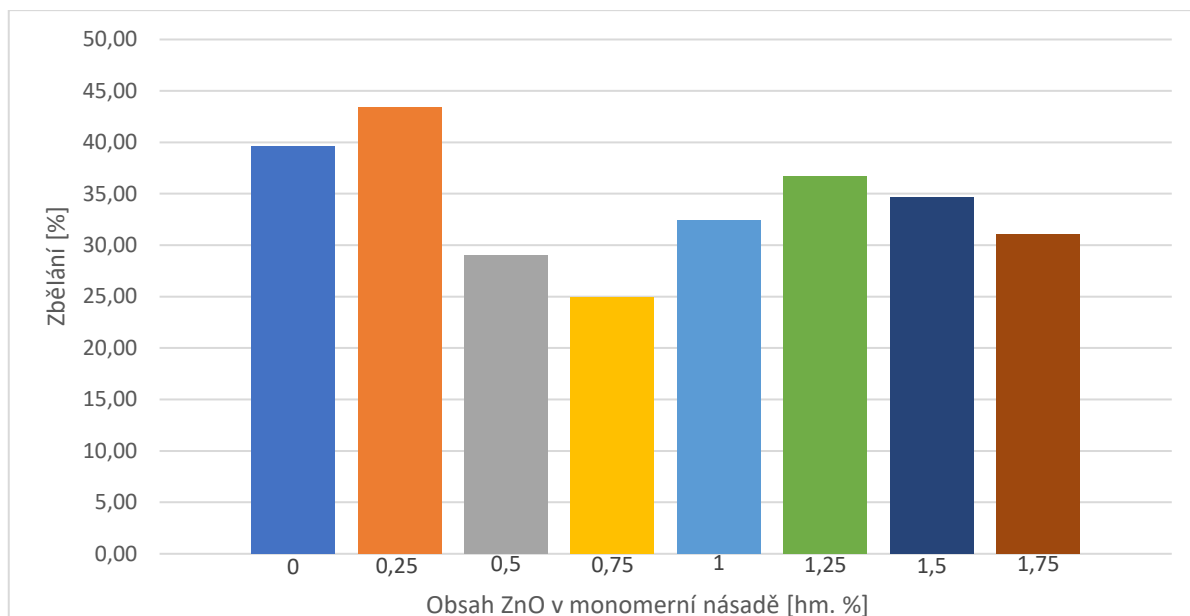
Míra zbělání vypočítaná z hodnot transmitance je demonstrována v grafické podobě na Obr. 5–7. Byla očekávána sestupná tendence, kdy nátěr bez obsahu nanostrukturního ZnO bude dosahovat nejvyšší míry zbělání a následně se bude míra zbělání lineárně snižovat v závislosti na vyšším obsahu nanostrukturního ZnO zakomponovaného v nátěru. Nicméně bylo zjištěno, že průběh míry zbělání neprobíhal podle předpokladu. Po nejdelší sledované době expozice (24 h kontakt s vodou) vyšel nejlépe nátěr s teoretickým obsahem 0,75 hm. % nanostrukturního ZnO.



Obrázek 5 Výsledky zbělání po 1 h v kontaktu s vodou



Obrázek 6 Výsledky zbělání po 6 h v kontaktu s vodou



Obrázek 7 Výsledky zbělání po 24 h v kontaktu s vodou

3.4. Vyhodnocení nátěrových filmů na ocelových podložkách

3.4.1. Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti nátěrů na ocelových podložkách byly vyhodnoceny pádem závaží a hloubením. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 20. Experiment prokázal, že zakomponování nanostrukturního ZnO nijak neovlivnilo pružnost a odolnost nátěrů. Všechny vzorky odolaly pádu závaží ze 100 cm. Nátěry nebyly porušeny ani při vtlačování tělesa do hloubky 10 mm. Tudíž se jednalo o maximální zátěž a je možné tvrdit, že mechanická odolnost vzorků je výborná.

Tabulka 20 Výsledky mechanických vlastností nátěrů na ocelových podložkách

Označení nátěru	Tloušťka filmu	Pád závaží [cm]	Hloubení [mm]
0 %	35,0±2,6	>100	>10
0,25 %	42,1±6,3	>100	>10
0,5 %	36,2±4,7	>100	>10
0,75 %	28,1±5,8	>100	>10
1 %	31,3±4,3	>100	>10
1,25 %	33,8±6,9	>100	>10
1,5 %	34,1±4,3	>100	>10
1,75 %	23,5±6,7	>100	>10

3.4.2. Adheze

Adheze mřížkovou zkouškou byla stanovena také na nátěrech na ocelových podložkách, výsledky byly shrnuty do Tab. 21. V porovnání s přilnavostí na skleněných podložkách lze konstatovat, že ocelový povrch je vhodnější pro aplikování latexového nátěru. Ani u jednoho vzorku nedošlo k odloupení filmu.

Tabulka 21 *Výsledky adheze pro nátěry na ocelových podložkách*

Označení nátěru	Stupeň mřížkové zkoušky
0 %	0
0,25 %	0
0,5 %	0
0,75 %	0
1 %	0
1,25 %	0
1,5 %	0
1,75 %	0

Závěr

Technikou emulzní polymerací byla připravena sada osmi jednosložkových vodou ředitelných akrylátových latexů o stejném kopolymerním složení. Jedinou proměnnou složkou byl obsah nanostrukturního oxidu zinečnatého v reakční násadě. Jakožto síťovací činidlo byl použit ADH. U těchto připravených latexů a jejich nátěrových filmů byl studován vliv nanostrukturního ZnO inkorporovaného během syntézy latexů.

U latexů byly proměřeny charakteristické vlastnosti. pH vzrůstalo s narůstajícím obsahem nanostrukturního ZnO až do hodnoty pH 6,22. V případě obsahu koagulátu a MFT docházelo se zvyšujícím se obsahem nanostrukturního ZnO ke zvýšení hodnot, zatímco viskozita latexů se s přidáním nanostrukturního ZnO snižovala.

U latexových filmů byla hodnocena síťová hustota, obsah gelu a absorpce vody. Z výsledků je patrné, že u nátěrových filmů byl zaznamenán nárůst obsahu gelu úměrný přidávku nanostrukturního ZnO. Tento fakt byl důkazem existence iontových vazeb v latexových filmech vlivem inkorporace nanostrukturního ZnO během syntézy. Absorpce vody do nátěrových filmů s teoretickým obsahem nanostrukturního ZnO do 1 hm. % (vyjma latexového filmu s teoretickým obsahem ZnO 0,25 hm. %) vykazovala typické chování pro nátěry tvořené tuhými částicemi, které mají horší kvalitu koalescence. Absorpce se vody se tudíž snižovala s delší dobou expozice. Zatímco u nátěrových filmů s teoretickým obsahem ZnO od 1,25 hm. % byl sledován nárůst množství absorbované vody při delší době v kontaktu s vodou vlivem zvýšeného množství polárních anorganických látek vzniklých díky inkorporaci nanostrukturního ZnO.

Dále pak byly vytvořeny nátěry na skleněné a ocelové podložky. Ukázalo se, že všechny nátěry bez ohledu na množství inkorporovaného nanostrukturního ZnO byly čiré, slinuté, bez zákalu a bublin. Byl zjištěn nárůst tvrdosti a chemické odolnosti se zvyšujícím se množstvím ZnO inkorporovaného při syntéze latexů. Mechanické zkouška pádu závaží a zkouška hloubením vtlačovaného tělesa prokázaly, že všechny nátěrové filmy byly pružné, pevné a vykazovaly vysokou adhezi k podkladu bez ohledu na obsah inkorporovaného ZnO.

Použitá literatura

- [1] Machotová, J.; Kalendová, A.; Zlámaná, B.; Šňupárek, J.; Palarčík, J.; Svoboda, R. Waterborne Coating Binders Based on Self-Crosslinking Acrylic Latex with Embedded Inorganic Nanoparticles: A Comparison of Nanostructured ZnO and MgO as Crosslink Density Enhancing Agents. *Coatings* 2020, *10*, 339. <https://doi.org/10.3390/coatings10040339>
- [2] Rouette, Hans-Karl. (2001). *Encyclopedia of Textile Finishing - Dispersion*. (pp. 63). Woodhead Publishing.
- [3] Kyplová Jaroslava: Katalog metod v biofyzice. Multimediální podpora výuky klinických a zdravotnických oborů: Portál 1. lékařské fakulty Univerzity Karlovy. ISSN 1803-6619.
- [4] Buschow, K.H. Jürgen Cahn, Robert W. Flemings, Merton C. Ilshner, Bernhard Kramer, Edward J. Mahajan, Subhash. (2001). *Encyclopedia of Materials – Science and Technology, Volumes 1-11 - Polymer Dispersions*. (pp. 7272-7273). Elsevier.
- [5] Šňupárek, J., Formánek, L., 1979, *Vodné disperze syntetických polymerů*. 1. vyd. Praha: SNTL – Státní Nakladatelství Technické Literatury.
- [6] Mleziva, Josef. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.
- [7] Jones, Frank N. Nichols, Mark E. Pappas, Socrates Peter. (2017). *Organic Coatings – Science and Technology (4th Edition) - 9.1.1.3 Surfactants*. (pp. 126, 133-137). John Wiley & Sons.
- [8] Mleziva, Josef a Jaroslav Kálal. *Základy makromolekulární chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986.
- [9] "Chemistry of industrial polymers." *Britannica Academic*, Encyclopædia Britannica, 21 Apr. 2016. academic.eb.com/levels/collegiate/article/chemistry-of-industrial-polymers/108665.
- [10] Jones, Frank N. Nichols, Mark E. Pappas, Socrates Peter. (2017). *Organic Coatings – Science and Technology (4th Edition) - 2.2.1 Chain-Growth Polymerization*. (pp. 13-14). John Wiley & Sons.

- [11] D. Distler, W.S. Neto, F. Machado, Emulsion Polymerization, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2017, ISBN 9780128035818
- [12] Packham, D. E. (2005). Handbook of Adhesion (2nd Edition) - Adhesives in the textile industry. (pp. 37). John Wiley & Sons.
- [13] Karak, N. (2012). Vegetable Oil-Based Polymers – Properties, Processing and Applications - 1.5.5.1 Interfacial Polymerisation. (pp. 16). Woodhead Publishing.
- [14] Nicholson, John W. (2017). Chemistry of Polymers (5th Edition) - 2.5.4 Emulsion Polymerisation. (pp. 51-52). Royal Society of Chemistry.
- [15] Munk, Petr a Tejraj Malleshappa Aminabhavi. Introduction to macromolecular science. 2nd ed. New York: Wiley, 2002, xxi, 609 p. ISBN 04-714-1716-5.
- [16] Hiemenz, Paul C. Polymer chemistry: the basic concepts. New York: M. Dekker, c1984, xi, 738 p. ISBN 08-247-7082-X.
- [17] Sandler, Stanley R. Karo, Wolf. (1994). Polymer Syntheses, Volume 2 (2nd Edition) - 10.4 Emulsion Polymerization. (pp. 393). Elsevier.
- [18] Tator, Kenneth B. (2015). ASM Handbook, Volume 05 B – Protective Organic Coatings - 6.4 Film Formation of Acrylic Latex Polymers. (pp. 52-53). ASM International.
- [19] Ameduri, Bruno Sawada, Hideo. (2017). Fluorinated Polymers, Volume 2 - Applications - 6.3.2.4 PVDF Water-Borne Dispersion Coatings. (pp. 150). Royal Society of Chemistry.
- [20] Wiley-VCH. (2016). Ullmann's Polymers and Plastics - Products and Processes, 4 Volume Set - 17.4.1.2 Polymer Dispersions. (pp. 685-688). John Wiley & Sons.
- [21] Hoa, Suong V. (2009). Principles of the Manufacturing of Composite Materials - 8.4.1.4 Autohesion. (pp. 321). DEStech Publications.
- [22] Do Ik Lee, The effects of latex coalescence and interfacial crosslinking on the mechanical properties of latex films, Polymer, Volume 46, Issue 4, 2005, (pp. 1287-1293), ISSN 0032-3861.

- [23] Taylor, J.W., Winnik, M.A. Functional latex and thermoset latex films. *J Coat. Technol. Res.* 1, 163–190 (2004).
<https://doi.org/10.1007/s11998-004-0011-5>
- [24] Guo, T.-Y., Liu, J.-C., Song, M.-D. and Zhang, B.-H. (2007), Effects of carboxyl group on the ambient self-crosslinkable polyacrylate latices. *J. Appl. Polym. Sci.*, 104: 3948-3953.
<https://doi.org/10.1002/app.26165>
- [25] Koukiotis Ch., Sideridou I. D., 2010, Synthesis and characterization of latexes based on copolymers BA\MMA\DAAM and BA\MMA\VEOVA-10\DAAM and the corresponding 1K crosslinkable binder using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent; *Progress in Organic Coatings*, 69(4): 504–509, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.09.006, ISSN 03009440
- [26] Matsuda, H. and Minoura, Y. (1979), Ionic crosslinking of carboxyl-terminated liquid rubbers with metal oxides. *J. Appl. Polym. Sci.*, 24: 811-826.
<https://doi.org/10.1002/app.1979.070240317>
- [27] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann a J. Geurts, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Berlin: Springer-Verlag, 2010, pp. 8-9.
- [28] G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*, Weinheim: WILEY-VCH, 1998, pp. 77-82.
- [29] Bhargava, Cherry. (2020). *AI Techniques for Reliability Prediction for Electronic Components - 6.4 Zinc Oxide*.