

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



**Univerzita
Pardubice**

**Strukturované kopolymery jako pojivá v polyuretanových
nátěrových hmotách**

Ing. Peter Boháčík

Dizertačná práca

2021

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
**Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular
Materials**



University
of Pardubice

Structured Copolymers used as Binders in Polyurethane Coatings

Peter Boháčik, M.Sc.

Dissertation Thesis

2021

Autor: Ing. Peter Boháčik

Vedúci práce: prof. Ing. Štěpán Podzimek CSc.

Prehlásenie:

Tuto prácu som vypracoval samostatne. Všetky literárne pramene a informácie, ktoré som v práci využil, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bol som zoznámený s tým, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorskom, o právach súvisiacich s právom autorským a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon), v znení neskorších predpisov, hlavne zo skutočnosťou, že Univerzita Pardubice má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tým, že pokiaľ dôjde k použitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o použití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená od mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky.

Beriem na vedomie, že v súlade s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o zmene a doplnení ďalších zákonov (zákon o vysokých školách), v znení neskorších predpisov, a smernici Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidlá pre odovzdávanie, zverejňovanie a formálnu úpravu záverečných prác, v znení neskorších dodatkov, bude práca zverejnená prostredníctvom Digitálnej knižnice Univerzity Pardubice.

V Pardubiciach

Ing. Peter Boháčik

Pod'akovanie:

Na tomto mieste sa chcem pod'akovať svojmu školiteľovi, prof. Ing. Štěpánovi Podzimkovi, CSc. za odborné a organizačné vedenie pri spracovávaní tejto práce, Ing. Vladimírovi Špačkovi, Ph.D. za pomoc pri GTP syntézach. Ďalej by som sa pod'akoval všetkým, čo sa podieľali na meraní experimentálnych dát.

Anotace

Táto práca popisuje prípravu, a vlastnosti štruktúrovaných kopolymérov. V teoretickej časti je popis štruktúr a možnosti ich syntézy, základný popis molárnych hmotností, ich stanovenie a popis vlastností polyuretánových náterov. Experimentálna časť popisuje syntézy sérií hviezdovitých polymérov založených na rôznych jadrách hviezdovitého polyméru, a rôznych pomeroch chemikálií tvoriacich ich ramená. Ďalej experimentálna časť popisuje vlastnosti pripravených náterov z hviezdovitých polymérov, charakteristiku pripravených hviezdovitých polymérov z hľadiska distribúcie molárnych hmotností, charakteristiku pripravených náterov pomocou základných lakovacích skúšok, stanovenia teploty skleného prechodu (T_g) u náterov a stanovenie mikro tvrdosti.

Kľúčové slová:

Štruktúrované kopolyméry, SEC-MALS, filmotvorné vlastnosti, iónová polymerizácia, GTP polymerizácia

Annotation

This thesis describes the preparation and properties of structure copolymers. The theoretical part deals with the description and synthesis of structure copolymers and polyurethane coatings.

The experimental part describes the preparation series of star like and star polymers based on different ratios of core and arm-forming chemicals eg. trimethylol propane (TMP), pentaerythrytole (PETP), dipentaerythrytole (DPETP), ϵ -caprolactone (CAPA). The prepared star polymers and star like polymers were determined by size exclusion chromatography and size exclusion chromatography coupled with multi angle light scattering with online viscometer.

Coating films were cast on glass substrates. Coatings prepared on glass substrates were evaluated by standard coating tests and differential scanning calorimetry.

Keywords:

Structure copolymers, SEC-MALS, film-forming properties, ionic polymerisation, GTP polymerisation

Obsah

ÚVOD	14
1 TEORETICKÁ ČASŤ	15
1.1 POLYMÉRNE ŠTRUKTÚRY	15
1.2 TECHNIKY SYNTÉZY POLYMÉRNÝCH ŠTRUKTÚR	16
1.2.1 <i>Group Transfer Polymerization</i>	17
1.2.2 <i>Iónová polymerizácia</i>	25
1.3 ROZMEROVO VYLUČOVACIA CHROMATOGRÁFIA – SEC.....	27
1.3.1 <i>Rozmerovo vylučovacia chromatografia v kombinácii s viac uhlovým rozptylom svetla – SEC-MALS</i>	29
1.4 POLYURETÁNY A POLYURETÁNOVÉ NÁTERY	32
2 CIELE PRÁCE	39
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	40
2.1 ZOZNAM POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ A PRÍSTROJOV	40
2.2 SYNTÉZA HVIEZDICOVÝCH POLYMÉROV.....	42
2.3 PRÍPRAVA POLYOLU GTP POLYMERIZÁCIOU	43
2.3.1 <i>Charakterizácia pripravených hviezdovitých polymérov</i>	44
2.3.2 <i>Príprava náterov</i>	44
2.4 POUŽITÉ METÓDY	45
2.4.1 <i>Stanovenie obsahu sušiny</i>	45
2.4.2 <i>Stanovenie viskozity podľa Brookfielda</i>	45
2.4.3 <i>Diferenciálny kompenzačný kalorimeter (DSC)</i>	46
2.4.4 <i>Gelová permeačná chromatografia (GPC)</i>	46
2.4.5 <i>Stanovenie hrúbky náteru</i>	46
2.4.6 <i>Stanovenie lesku náterového filmu</i>	47
2.4.7 <i>Vyhodnotenie vzhľadu náteru pripravenom na skle</i>	47
2.4.8 <i>Stanovenie odolnosti voči MEK</i>	48
2.4.9 <i>Stanovenie priliehavosti náterového filmu mriežkovou skúškou</i>	48
2.4.10 <i>Stanovenie hydroxylového čísla</i>	49
2.4.11 <i>Stanovenie čísla kyslosti</i>	49
2.4.12 <i>Stanovenie obsahu – NCO skupín</i>	50
2.4.13 <i>Stanovenie obsahu dusíku v primárnych, sekundárnych a terciárnych amínových skupín</i>	50
3 VÝSLEDKY A DISKUSIA	52
3.1 ŠTÚDIUM VPLYVU ŠTRUKTÚRY HVIEZDICOVÝCH POLYMÉROV NA VLASTNOSTI PRIPRAVENÝCH NÁTEROV	52
3.1.1 <i>Charakteristika pripravených hviezdovitých polymérov</i>	52
3.1.2 <i>Charakterizácia pomocou SEC-MALS-RI-on line viskozimeter</i>	54
3.1.3 <i>Stanovenie obsahu – OH skupín a ich prepočet</i>	59
3.1.4 <i>Meranie viskozity podľa Brookfielda a vizuálne hodnotenie pripravených hviezd</i>	60
3.2 SYNTÉZA POLYOLU POMOCOU GTP	62
3.3 DSC PRIPRAVENÝCH NÁTEROV	64
3.4 VYHODNOTENIE VLASTNOSTÍ NÁTEROVÝCH FILMOV	64
3.4.1 <i>Optimalizácia podmienok vytvrdenia PUR náterov</i>	64
3.4.2 <i>Vplyv IPDI na tvrdosť náteru</i>	66
3.5 VYHODNOTENIE VLASTNOSTÍ NÁTEROVÝCH FILMOV ZALOŽENÝCH NA ČISTÝCH HVIEZDICOVÝCH POLYMÉROCH	66
3.5.1 <i>Vyhodnotenie vlastností náterových filmov založených na trojramenných hviezdovitých polyméroch</i>	67
3.5.2 <i>Vyhodnotenie vlastností náterových filmov založených na 1,4-BuOH</i>	68
3.5.3 <i>Vyhodnotenie vlastností náterových filmov založených na štvorramenných hviezdovitých polyméroch</i>	68
3.5.4 <i>Vyhodnotenie vlastností náterových filmov založených na šesťramenných hviezdovitých polyméroch</i>	70
3.5.5 <i>Vyhodnotenie základných vlastností náterov s polyolom MMA/TMS-HEMA 13/6</i>	72

3.5.6	<i>Vyhodnotenie základných vlastností náterov s polyolom MMA/TMS-HEMA 25/5.....</i>	79
3.5.7	<i>Vyhodnotenie mriežkovej skúšky</i>	86
3.5.8	<i>Vyhodnotenie teploty skleného prechodu.....</i>	92
3.5.9	<i>Vyhodnotení mikro tvrdosti náterového filmu na skle</i>	99
3.6	[POLY(AMINOANÍM)]-(PANAM) DENDRIMÉRY GENERÁCIE G-1 A G-2, AKO SIEŤOVALO PRE VYPALOVACIE LATEXY [124]	106
3.6.1	<i>Syntéza PANAM dendriméru.....</i>	108
3.6.2	<i>PANAM dendrimér generácie G-1 a G-2 ako sieťovalo v latexoch</i>	116
4	ZÁVER	117
5	POZNATKY A PRÍNOSY DIZERTAČNEJ PRÁCE	119
6	POUŽITÁ LITERATÚRA.....	120
7	ZOZNAM OBRÁZKOV	126
8	ZOZNAM TABULIEK	127
9	PUBLIKAČNÁ ČINNOSŤ	129
10	PRÍLOHY.....	134

Zoznam použitých skratiek

Ac ₂ O	acetanhydrid
AMA	allyl metakrylát
Ar	argón
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BA	butyl akrylát
BHT	2,6-diterc-butyl-hydroxy toluén
bis-MTS	1,2-bis[1-(2-metyl-1-(trimetylsiloxy)prop-1-enyloxy)etoxy]etán
BMEMA	1,4-bis(metakryoyloxyetyl)metylamín
BO	butylén oxid
BzMA	benzyl metakrylát
CAPA	ε-kaprolaktón
C ₆ F ₅ CHTf ₂	1-(2,3,4,5,6-pentafluorofenyl)-1,1-bis(trifluorometansulfonyl)metán
DAAM	diacetón akrylamid
DBTL	dibutyl cín dilaurát
DBuI	di-(<i>n</i> -butyl)itaconát
DEAEMA	2-(dietylamino)etyl metakrylát
DMAEMA	2-(dimetylamino)etyl metakrylát
DMF	dimetyl formamid
DMP	3,5-dimetyl pyrazol
DSC	Diferenciálny skenovací kalorimeter
DMSO	dimetyl sulfoxid
DHFTS	(4,5-dihydrofurán-2-yloxy)trimetylsilán
EDA	etylén diamín
EGDMA	etylénglykol dimetakrylát
EHMA	2-etylhexyl metakrylát
EO	etylén oxid
EtA	etyl akrylát
ETSA	etyl-2-(trimetylsilyl)acetát
GMA	glycidyl metakrylát
GTP	Group Transfer Radical Polymerization
HALS	Hindered Amine Light Stabilizer
HBr	kyselina brómovodíková

HEGMA	hexa(etylénglykol)metyl éter metakrylát
HEMA	hydroxyetyl metakrylát
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluóro-2-propanol
HMDI	hexametylén diizokyanát
IBoMA	izobornyl metakrylát
IBuMA	izobutyl metakrylát
IPDI	izoforón diizokyanát
KOH	hydroxid draselný
LAC	laktát
MA	metyl akrylát
MAET	2-(metakryoxyloxy)etyl metakrylát
MALS	Multi Angle Light Scattering
MeCN	acetonitril
MDI	metylén bis(fenyl diizokyanát)
Me iniciátor	trimetyl silylketén acetál
MEK	metyletyl ketón
MEKO	metyletyl ketón oxím
MeOH	metanol
MFFT	minimálna filmotvorná teplota
MMA	metyl metakrylát
MMBTP	metyl-2-metyl-2-tri(<i>n</i> -butylcín)propanoát
MMTGP	metyl-2-metyl-2-(trimetylgermyl)propanoát
M_n	číselný priemer molekulovej hmotnosti
MPDMA	2-metyl-2,4-pentadienol dimetakrylát
MTS-OH	1-(2-(trimetylsiloxy)etoxy)-1-(trimetylsiloxy)-2-metyl-1-propén
MTS	1-metoxy-1-trimetylsiloxy-2-metyl-1-propén
MTSMC	1,4-bis(metoxytrimetylsyloxymetylén)cyklohexán
MTSPN	2-metyl-2-(trimetylsilyl)propán nitril
M_w	hmotnostný priemer molekulovej hmotnosti
M_z	Z-priemer molekulovej hmotnosti
NHCs	<i>N</i> -heterocyklické karbény
NHP	<i>N</i> -metylpyrolidón
<i>n</i> -BuA	<i>n</i> -butyl akrylát
<i>n</i> -BuMA	<i>n</i> -butyl metakrylát

OXET	2- <i>H</i> -Oxetén
<i>p</i> -MDI	poly-metylén bis(fenyl diizokyanát)
PhMe	toluén
PMMA	poly metyl metakrylát
PO	propylén oxid
PUD	polyuretánová disperzia
PUR	polyuretán
PTMEG	polytetrametylén glykol
PTHF	polytetrahydrofurán
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -toluén sulfónová kyselina
PyEMA	2-(pyridín-2-yl)etyl metakrylát
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization
RI	koncentračný detektor
R_2^n	číselný priemer gyračného polomeru
R_2^w	hmotnostný priemer gyračného polomeru
R_2^z	<i>Z</i> -priemer gyračného polomeru
SEC	Gélová permeačná chromatografia
SEC-MALS	Gélová permeačná chromatografia (SEC) v spojení s viac uhlovým rozptylom svetla (MALS)
SnOct	oktoát cínatý (TIB CAT 129)
TABB	tetrabutylamónium dibenzoát
TASCN	tris(dimetylamino)sulfónium kyanid
TASHF ₂	tris(dimetylamino)sulfónium bifluorid
TASHF ₂ SiMe ₃	tris(dimetylamino)sulfónium bifluorid trimetylsilán
TBAAc	tetra butyl amónium acetát
TBABB	tetra butyl amónium dibenzoát
TBAF	tetra butyl amónium fluorid
<i>t</i> -Bu-P ₄	1- <i>terc</i> -butyl-4,4,4-tris(dimetylamino)-2,2-bis[tris-(dimetylamino)-fosforanylidenamino]2λ ⁵ ,4λ ⁵ -catenandi(fosfazenium) tetrafluoroborát
TCB	1,2,4-trichlórbenzén
TDI	toluén diizokyanát
TEMPO	Nitroxide-mediated radical polymerization
TEMPOH	4-hydroxynitroxide-mediated radical polymerization
T_g	Teplota skleného prechodu

THF	tetrahydrofurán
THPMA	tetrahydro-2 <i>H</i> -pyrán-2-yl metakrylát
TMP	trimetylolpropán
TMS	trimetyl silyl
TMS-DEA	trimetylsilyl dietylamín
TMS-HEMA	trimetylsilyl hydroxyetyl metakrylát
TMS-MAA	trimetyl silyl metakrylát
TSC	trimetylsilyl kyanid
TTMPP	tris-(2,4,6-trimetoxyfenyl)fosfín
UV	Ultra Violent

Úvod

Rada aplikačných vlastností syntetických polymérov je ovplyvnená nie len ich molárne hmotnostnou distribúciou, ale aj štruktúrou polymérneho reťazca. Štruktúra ovplyvňuje vlastnosti polymérneho reťazca ako napr.: vetvenie, chemická odolnosť, rozpustnosť, termodynamické správanie v roztoku, viskozita taveniny, creep.

Prvý syntetizovaný štruktúrovaný polymér bol hviezdicovitý polymér, syntetizovaný v roku 1948. Syntetizoval ho Schaefer a Flory. [128] Od vtedy nastal veľký nárast publikácií zaoberajúcich sa syntézou hviezdicovitých polymérov a iných štruktúr pomocou rôznych techník. Medzi známe polymerizačné techniky patrí napr.: Group Transfer Polymerization (GTP) alebo Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). RAFT polymerizácia sa v súčasnosti využíva aj pre syntézu polymérov používaných vo fotovoltaike a v medicíne.

Vzhľadom na to, že tieto polymerizačné techniky sú relatívne drahé, a existuje možnosť syntézy štruktúrovaných polymérov aj pomocou iónovej polymerizácie ktorá, je v porovnaní s predchádzajúcimi polymerizačnými technikami výrazne lacnejšia, sa často táto technika využíva.

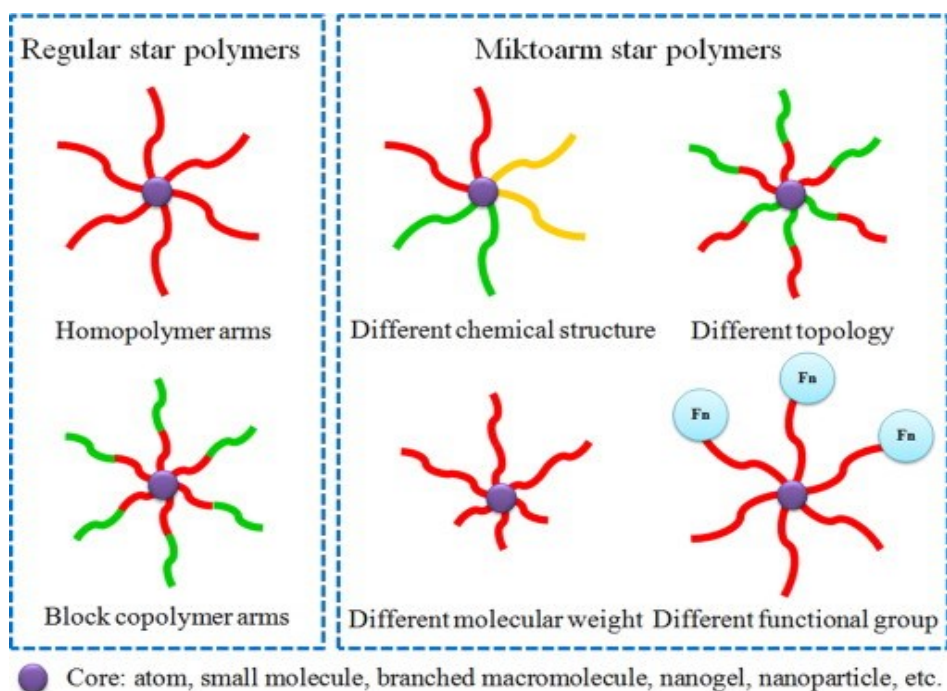
1 Teoretická časť

1.1 Polymérne štruktúry

Existuje veľa polymérnych štruktúr, ktoré je možné syntetizovať pomocou rôznych polymerizačných techník. Medzi základné a najznámejšie polymérne štruktúry sa radia nasledujúce typy: blokový ko/polymér, vetvený polymér, dendriméry, špirálovitý ko/polymér, hypervetvené polyméry, hviezdicovité polyméry, polymérne siete, lineárne polyméry, grafted a comb polyméry. Existujú aj tzv. exotické štruktúry, medzi ktoré je možno zaradiť nasledujúce polyméry: cardo polyméry, cetán polyméry, rebríkové polyméry, multi-strand polyméry, roxatány, spiro polyméry a centipede polyméry. [1 – 4]

Táto práca je zameraná na syntézu hviezdicovitých ko/polymérov. Preto budú ďalej diskutované hviezdicovité polyméry, možnosti ich syntézy a použitia ako pojiva v náterových hmotách.

Hviezdicové polyméry sú tvorené jadrom, na ktoré sú naviazané ramená. [5] Jadro môže tvoriť nano gél, malá molekula alebo viac funkčný alkohol, ako v prípade zobrazenom na obrázku 1 kde, počet funkčných skupín určuje koľko ramenná hviezda vznikne. Takto je možné pripraviť tri, štvor, päť, šesť.... ramenné hviezdy. V prípade že sa použije ako jadro viac funkční akrylát napr.: etylénglykol dimetakrylát (EGDMA), tak vzniká hviezdicovitý polymér s vysokým počtom ramien. [6] Počet ramien je možné ovplyvniť jedine množstvom pridaného viac funkčného akrylátu. Pri pridávaní viac funkčného akrylátu, treba brať do úvahy aj možnosť bočných reakcií. Medzi bočné reakcie, ktoré nastávajú pri pridaní vysokého množstva dvoj funkčného akrylátu patrí tzv. core-core coupling. To znamená že, v reakčnej zmesi je príliš veľké množstvo tzv. core forming agentu a tieto reakčné centrá začnú reagovať medzi sebou, čo má za následok tvorbu polymérnej siete a gélu. [5 – 10]



Obrázok 1 Štruktúry hviezdovitých polymérov. [11]

1.2 Techniky syntéz polymérnych štruktúr

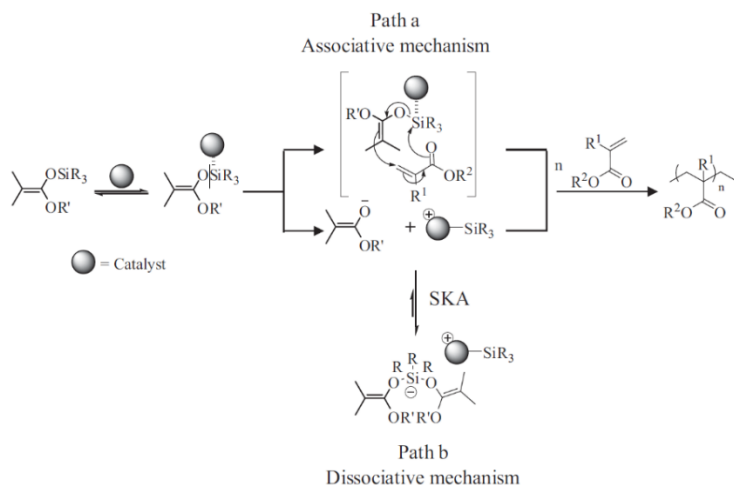
V komerčnom procese je radikálová polymerizácia jedna z najpoužívanějších polymerizácií. Hlavné faktory využitia radikálovej polymerizácie je široká použiteľnosť na monoméry a rôzne reakčné podmienky. Radikálová polymerizácia je jednoduchá a lacná v porovnaní s inými technológiami. Pomocou bežnej radikálovej polymerizácie, ale nie je možné syntetizovať polymérne štruktúry. Preto je vhodné použiť iné techniky polymerizácie ako napr. Group Transfer Polymerization (GTP), Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization (RAFT), Atom transfer radical polymerization (ATRP), Single Electron Transfer-Living Radical Polymerization (SEC-LRP), Oxoamóniová katalyzovaná oxidácia ((nazývaná v organických syntézach, v makromolekulárnej chémii známa ako Nitroxide-Mediated Radical Polymerization) (TEMPO a 4-OH-TEMPO)), iónové polymerizácie (katiónová a aniónová). [2]

1.2.1 Group Transfer Polymerization

Group Transfer Polymerization (GTP-polymerizácia) bola objavená Websterom a jeho tímom v DuPont Experimental Station in Wilmington, Delaware v roku 1970, predstavená bola v roku 1980 spolu s inými typmi polymerizácie. Predstavenie polymerizačných techník bolo zamerané aj na kontrolovanú kationovú polymerizáciu izobutylénu a vinyl éterov a metatézu za otvorenia kruhu. [12 – 17]

GTP polymerizácia je stále využívaná pre syntézu rôznych štruktúr, aj napriek svojej relatívne vysokej cene. Medzi novšie objavy sa radí objav z roku 1992, v ktorom bol pre GTP katalyzátor použitý kov, ktorý inicioval polymerizáciu. Objav patrí T. Kakuchi a Yasudovi z Hokkaido University, Japan. Výskumom *N*-heterocyklických karbénov (NHCs) ako katalyzátorov sa zaoberala skupina okolo D. Tatona (University of Bordeaux, France) a skupina okolo R. M. Waymouth (Stanford University, California). Tieto skupiny používali NHCs katalyzátory pre polymerizácie akrylátov, metakrylátov a akrylamidov ako blokových kopolymérov. [18 – 21]

Group Transfer Polymerization (GTP) je možné z hľadiska mechanizmu zaradiť medzi „kvázi-živé“ oxoaniónové polymerizácie. Technika je vhodná pre polymerizáciu α , β - nenasýtených karbonylových látok, kde sa na iniciáciu polymerizácie používajú ketén acetály spolu s bez-kovovými nukleofilnými katalyzátormi. [12 – 14] Prvá teória predstavila hypotézu, že sa jedná o kovalentný neiónový mechanizmus, ktorý je závislý na ochrane polymérneho reťazca pomocou trimetylsilylovej skupiny (prítomnej v iniciátore), ktorá štartuje polymerizáciu. Neskoršie experimenty ukázali, že sa jedná o oxo-amóniový mechanizmus (disociatívny GTP mechanizmus), kde enolát vystupuje ako aktívne centrum reakcie. [20 – 21] Tak ako pokračovali experimenty s GTP polymerizáciou, jej katalyzátormi sa časom objavila aj GTP polymerizácia katalyzovaná *N*-heterocyklickými karbénmi (NHCs), ktorá navrhuje, že sa jedná o asociatívny GTP mechanizmus. [22] V súčasnosti je aktuálna teória z roku 2002, ktorá prezentuje, že možný mechanizmus GTP polymerizácie je disociatívny a asociatívny zároveň, pričom medzi disociatívnym a asociatívnym mechanizmom je rovnováha posunutá viac na stranu disociatívneho mechanizmu, [23 – 24] tak ako ukazuje obrázok 2.



Obrázok 2 Možný disociatívny a asociatívny mechanizmus GTP polymerizácie. [22]

Medzi štruktúry, ktoré je možné pomocou GTP polymerizácie syntetizovať patria napr.: blokové kopolyméry, hviezdicovité polyméry, lineárne polyméry, funkcionizované polyméry (obsahujú funkčné skupiny na začiatku/konci reťazca, v závislosti od použitého iniciátora), ktoré je potom možné v ďalšom kroku použiť ako prekursor pre radikálovú polymerizáciu alebo ring-opening (obvykle epoxidový kruh) polymerizáciu. [2; 12; 25 – 26] Limitácia GTP polymerizácie je jej veľká citlivosť na čistotu používaných monomérov a rozpúšťadiel, preto sa molekulová hmotnosť GTP polymérov obvykle pohybuje do 20 000 g/mol a disperzita takto pripravených polymérov sa obvykle pohybuje v rozsahu $D \sim 1,2 - 1,3$. [25]

Pre GTP polymerizáciu sú najvhodnejšie metakryláty, je možné použiť aj allyl metakrylát (AMA) alebo aj monoméry s esterovou skupinou. [13] Akrylátové monoméry spôsobujú tzv. akrylátovú smrť GTP polymerizácie. Túto komplikáciu je možné vyriešiť vhodným chránením akrylátov. Táto možnosť bude diskutovaná v ďalšej časti tejto kapitoly.

Zaujímavosťou je možná polymerizácia glycidyl metakrylátu (GMA) pri teplotách pod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Táto možnosť je vysvetľovaná tým, že GMA pri GTP polymerizácii uvoľňuje veľké množstvo polymerizačného tepla. Toto teplo produkuje samostatná GTP polymerizácia GMA na dvojných väzbách, a zároveň aj otváranie epoxidového kruhu, a tvorba polymérnej siete. [12] Prehľad možných monomérov, rozpúšťadiel a výsledných štruktúr je uvedený v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Prehľad možných monomérov a rozpúšťadiel pre GTP polymerizáciu a ich výsledné štruktúry

Monomér	Rozpúšťadlo	Štruktúra
EtA	CH ₂ Cl ₂ /PhMe	lineárna [27]
<i>n</i> -BuA	CH ₂ Cl ₂	lineárna [27]
MMA	THF/MeCN	lineárna [13; 27]
2-metakryloyloxyetyl akrylát	CH ₂ Cl ₂	lineárna[27]
Metakrylonitril	THF	lineárna[12]
MMA, EHMA	THF	lineárny blokový kopolymér [28]
MMA, <i>n</i> -BuMA, GMA	THF	lineárny blokový kopolymér [12]
PyEMA,MMA	THF	lineárny homopolymér [29]
DMAEMA, THPMA,EGDMA	THF	hviezdicový polymér [7]
DMAEMA,EGDMA, THPMA	THF	polymérna sieť [7]
DBuI, DMAEMA, MAET	THF	lineárny diblokový kopolymér [30]
<i>n</i> -BuMA, PEGMA, DMAEMA	THF	lineárny ABC triblokový kopolymér [31]
DMAEMA, HEGMA, EGDMA	THF	hviezdicovitý polymér [7]
DMAEMA, BMEMA	THF	hviezdicovitý polymér [8]
MMA, THPMA, EGDMA	THF	polymérna sieť [32]
DMAEMA, MMA, HEGMA, EGDMA	THF	polymérna sieť [33]
<i>n</i> -BuMA, MMA, EGDMA	THF	polymérna sieť [34]
PEGMA,THPMA, EGDMA	THF	polymérna sieť [35]
BzMA, EGDMA, DMAEEMA	THF	polymérna sieť [36]

GTP polymerizácia je citlivá na nečistoty, vodu a protóny. [12 – 13] Preto je potrebné monoméry a rozpúšťadlá pred použitím dôkladne vyčistiť, zbaviť vody a kyslíku. Monoméry, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú R-OH, R-CO₂H skupiny je potrebné chrániť, aby ich bolo možné polymerizovať. Ako chrániaca skupina sa najčastejšie používa trimetylsilylová skupina (TMS-skupina), ale aj napr.: 2-(pyridin-2-yl)etyl, tetrahydro-2*H*-pyrán-2-yl, ktoré chránia karboxylové skupiny. Metyl akrylát (MAA), hydroxy etyl metakrylát (HEMA) je možné ochrániť TMS skupinou (používa sa najčastejšie) ako trimetyl silyl metakrylát (TMS-MAA), a trimetyl silyl hydroxy etyl metakrylát (TMS-HEMA), ale aj ako 2-(pyridin-2-yl)etyl metakrylát (PyEMA) a tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl metakrylát (THPMA). [7; 29]

Ako typické GTP rozpúšťadlá sa používajú: tetrahydrofurán (THF), 1,2-dimetoxyetán, acetonitril (MeCN), toluén (PhMe), *N,N*-dimetylformamid (DMF) a propylén karbonát. Ďalej je možné použiť aj dichlórmetán a 1,2-dichlóretán.

Teplota vhodná pre polymerizáciu metakrylátov sa pohybuje v rozsahu 0 – 150 °C, ale optimálna teplota je okolo 80 °C, teplota vhodná pre akryláty sa pohybuje okolo 0 °C. Tieto teploty sú uvádzané ako vhodné, ale je potrebné pri syntézach zohľadniť aj použité rozpúšťadlo a katalyzátor. [37]

Ako iniciátori GTP polymerizácie sú využívané rôzne typy molekúl. Je možné ich rozdeliť na jednoduché mono-funkčné iniciátori, mono-funkčné iniciátori s chránenou skupinou, jednoduché dvoj-funkčné iniciátori a degradovateľné dvoj-funkčné iniciátori (v reakčnej zmesi z nich vzniká ketén acetál). GTP iniciátori obvykle obsahujú nasledovnú štruktúru:

1-alkoxy-1-(trimetylsiloxy)-2-metyl-1-alkén. Najjednoduchší GTP iniciátor je

1-metoxi-1-trimetylsiloxy-2-metyl-1-propén (MTS), od ktorého je možné odvodiť ďalšie GTP iniciátori, ktoré sú zobrazené na obrázku 3. Takto vznikli trimetylsilyl ketén acetály, ktoré sú najpoužívanejšie, ale ich nevýhoda je to, že sa časom rozkladajú. U dvoj-funkčných iniciátorov rastie polymérny reťazec na oboch koncoch iniciátora. Príklady dvoj-funkčných iniciátorov sú:

1,4-bis(metoxitrimetylsiloxymetylén)cyklohexán (MTSMC) a

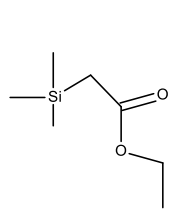
1,2-bis[1-(2metyl-1-(trimetylsiloxy)prop-1-enyloxy)etoxietán] (BisMTS). [38 – 39]

GTP polymerizácia môže byť iniciovaná aj iniciátorom, ktorý obsahuje kov, obvykle IV skupiny, cín alebo germánium. S kovmi boli objavené dva iniciátori:

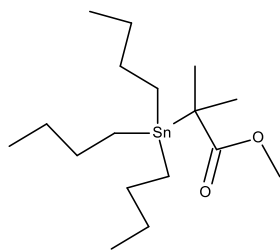
metyl-2-metyl-2-tri(*n*-butyl)cín propanoát (MMBTP) a

metyl-2-metyl-2-(trimetylgermyl)propanoát (MMTGP). [18 – 21]

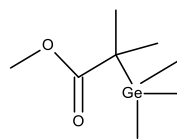
Silylketén acetály a α -silyl estery a ich deriváty ako napr.: trimetylsilyl kyanid generujú silyl ketén acetály v reakčnej zmesi. Tieto typy iniciátor je vhodné používať na polymerizáciu akrylátov. [38 – 39]



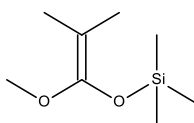
etyl-2-(trimethylsilyl)acetát
(ETSA)



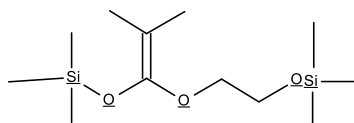
metyl-2-metyl-2-tri(n-butyl)cín
propanoát
(MMBTP)



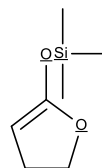
metyl-2-metyl-2-(trimetylgermyl)
propanoát
(MMTGP)



1-metoxý-1-trimethylsiloxy
-2-metyl-1-propén (MTS)



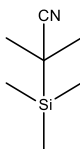
1-(2-(trimethylsiloxy)etoxý)-1-(trimethylsiloxy)
-2-metyl-1-propén (MTS-OH)



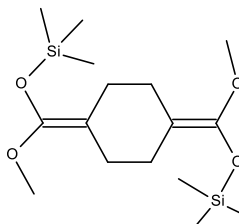
4,5-dihydrofuran
-2-yloxy trimethylsilán
(DHFTS)



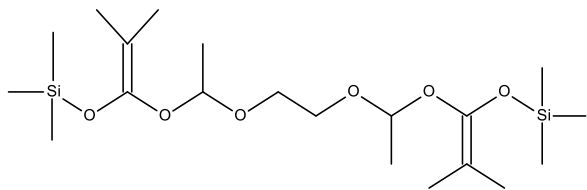
trimethylsilyl kyanid
(TSC)



2-metyl-2-(trimethylsilyl)propánitril
(MTSPN)



1,4-bis(metoxýtrimethylsiloxy)metylén
cyklohexán
(MTSMC)

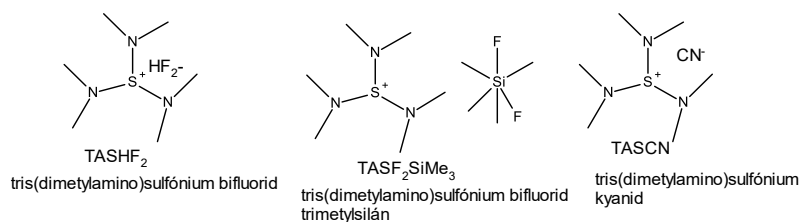


1,2-bis((1-(2-metyl-1-(trimethylsiloxy)prop-1-enyloxy)etoxý)
etán
(BisMTS)

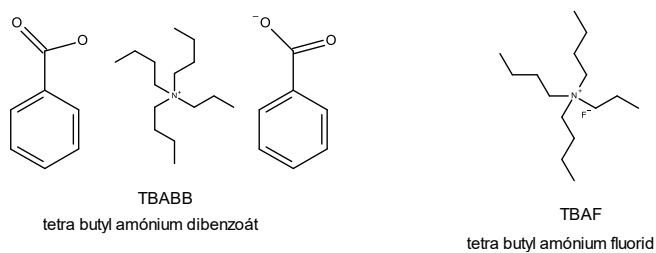
Obrázok 3 Štruktúry GTP iniciátorov.

Voľba katalyzátoru pre GTP polymerizáciu je dôležitá, pretože katalyzátor aktivuje iniciátor nukleofilnou katalýzou a monomér elektrofilnou katalýzou. Pri nukleofilnej katalýze sa používa malé množstvo katalyzátoru obvykle ~ 0,1 % na iniciátor, ale pri elektrofilnej katalýze je potrebné množstvo výrazne vyššie, obvykle sa pohybuje ~ 10 % na iniciátor. Ako GTP katalyzátory je možné použiť: rozpustné fluoridy, difluoridy, azidy, kyanidy, fosfíny, oxoanióny a dioxoanióny. Obrázok 4 ukazuje prehľad najpoužívanejších katalyzátorov od prvej generácie po najnovšie katalyzátory tretej generácie.

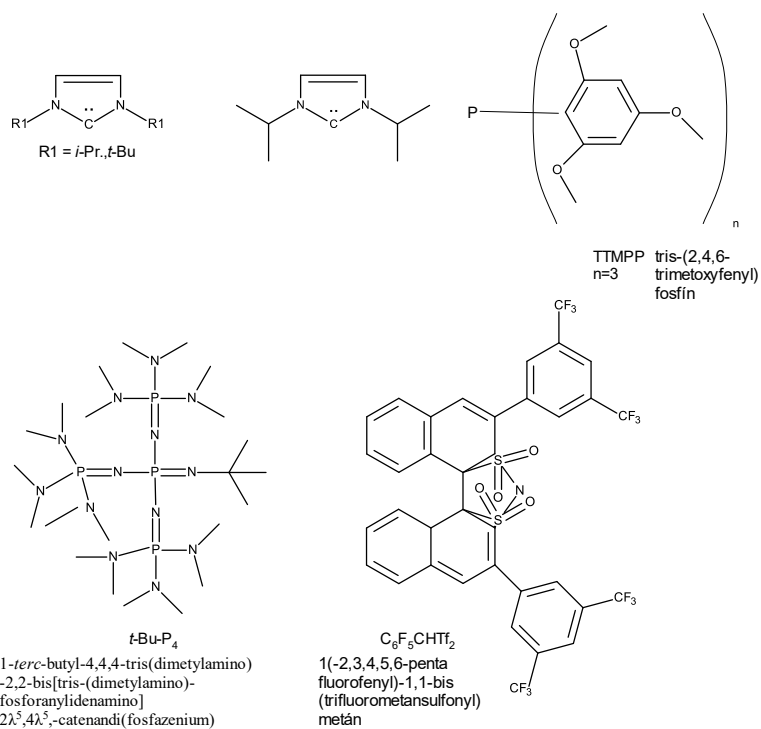
Katalyzátory prvej generácie



Katalyzátory druhej generácie



Katalyzátory tretej generácie



Obrázok 4 Štruktúry GTP katalyzátorov, od prvej generácie po tretiu najnovšiu generáciu.

Prvú generáciu nukleofilných katalyzátorov predstavujú tris(dimetylamo) sulfóniové soli rozpustné v organických rozpúšťadlách s vhodným aniónom (CN^- , HF_2^- , $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4\text{F}_2]$). Druhú generáciu predstavujú kvartérne amóniové soli ako napr.: tetrabutylamónium fluorid (TBAF), tetrabutylamónium acetát (TBAAc). Najnovšiu generáciu predstavujú katalyzátory založené na fosfazénových bázach, [40 – 42] fosfatrány, [43 – 45] silné Brønstedové kyseliny [43 – 44; 46] a NHC's [46 – 50]. Tieto katalyzátory je možné použiť na široké spektrum rôznych monomérov a reakcií. Tieto katalyzátory je možné použiť aj na iné typy reakcií ako napr.: polymerizácia s epoxidom za otvárania epoxidového kruhu, polymerizácia metakrylonitrilu alebo *N,N*-dimetylakrylamidu.

GTP polymerizácia sa obvykle používa na syntézu polymérov o molekulovej hmotnosti 1 000 – 20 000 g/mol, ale je možné ju použiť aj pre syntézu polymérov s molekulovou hmotnosťou 100 000 – 200 000 g/mol. Pri polymerizáciách monomérov s vysokou molekulovou hmotnosťou rastú nároky na čistotu použitých monomérov a rozpúšťadiel. Jednoducho sa dá povedať, že čím väčšiu molekulu chceme syntetizovať, tým čistejšie chemikálie potrebujeme. [51]

GTP polymerizáciou je možné syntetizovať polyméry aj z hľadiska takticity. Pre tento typ syntézy je vhodné použiť MMA za vzniku PMMA. Tento typ polymerizácie je závislý na typu použitého katalyzátoru, iniciátora a teplote. Pri vyššej teplote GTP polymerizácie vzniká syndiotaktický a ataktický PMMA v pomere 55:45 bez izotaktického PMMA. Ale pri teplote cca $-80\text{ }^\circ\text{C}$ sa prejavuje syndioselektivita a výsledný PMMA je v pomere 4:1 syndiotaktického PMMA k ataktickému PMMA. [27]

Náhodné polyméry je možné syntetizovať veľmi jednoducho, stačí zmiešať východiskové monoméry a zahájiť polymerizáciu.

Pri blokových kopolyméroch sa postupuje podobne. Najprv sa polymerizuje blok A, potom nasleduje malá prestávka aby všetok monomér A zreagoval, v druhom kroku je pridaný monomér B a znova sa počká aby monomér B doreagoval, takto vznikne blokový kopolymér AB zo živým koncom, na ktorý je možné syntetizovať tretí blok C za vzniku kopolyméru ABC, alebo reakciu ukončiť. Literatúra udáva, že takto je možné syntetizovať až 9 blokový kopolymér. [12 – 13; 27 – 28; 51] Posledná zo štruktúr, ktorú je možné touto metódou syntetizovať sú polymérne siete.

Polymérne siete je možné rozdeliť na 4 typy: [32 – 36]

- Náhodné zosietená polymérna sieť

Náhodne zosietená polymérna sieť predstavuje najjednoduchší typ polymérnej siete, ktorý môže byť syntetizovaný. Túto sieť je možné pripraviť spoločnou kopolymerizáciou monoméru

a sieťovala. Tieto siete majú obvykle širokú distribúciu molekulových hmotností, a tiež je možné ich pripraviť bežnou radikálovou polymerizáciou.

- Zosietená polymérna sieť [52 – 54]

Zosietenú polymérnu sieť môžu vytvoriť aj hviezdicové polyméry, ktoré sú prepojené do jednej veľkej polymérnej siete tzv. core-core coupling. Je možné ju pripraviť viacerými postupmi, medzi ktoré patrí napr.: vyššie opísaným postupom spojením hviezdicovitých polymérov, priamou syntézou monomérov zo sieťovadlom, sekvenčnou adíciou sieťovadla na monomér. Pri dvoj stupňovom sieťovaní vznikajú dva typy polymerizačných centier. Prvé polymerizačné centrum tvorí primárne polymerizačné jadrá a druhý prídavok tvorí sekundárne polymerizačné jadrá. Tieto prídavky môžu tvoriť sterické zábrany pri tvorbe gélu.

- Konečne zosietená polymérna sieť [32 – 33; 38 – 39]

Pre syntézu konečne zosietenej polymérnej siete sa používajú dvoj funkčné GTP iniciátori, ktoré pri reakcii s monomérom tvoria lineárny polymér, ktorý rastie na oboch koncoch iniciátora. V druhom kroku sa pridá sieťovalo, ktoré sieťuje takto vzniknuté reťazce, a reťazce vytvoria polymérnu sieť, ktorá môže byť elastická, s obsahom funkčných skupín alebo hydrofilná.

- Polymérne siete, zo zosieťeným obalom tzv. Shell Cross-linked Polymer Networks

Tento typ polymérnej siete, je jednoduché pripraviť. Vychádza sa z dvoj krokovej syntézy, ale lepšie je použiť štyri krokovú syntézu. Prvý krok je syntéza lineárnych ramien, druhý krok sieťovanie do výslednej polymérnej siete. [55 – 56]

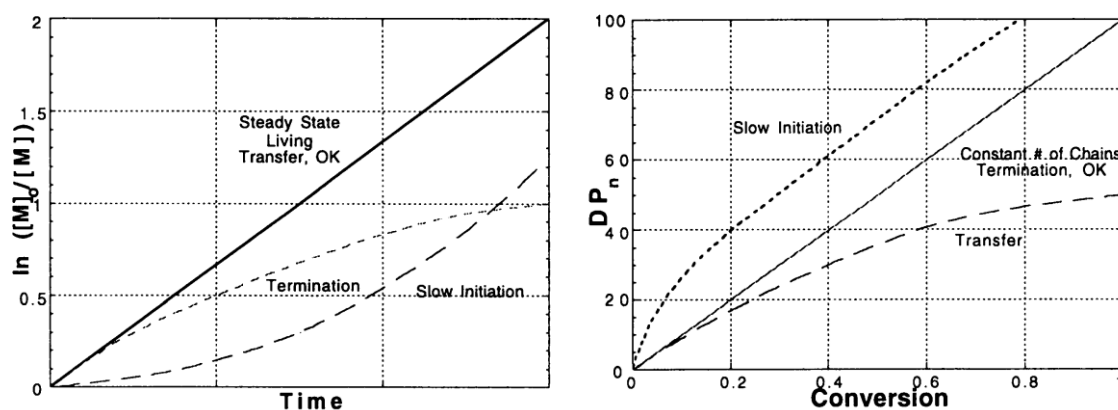
1.2.2 Iónová polymerizácia

Termín živá polymerizácia, a živú polymerizáciu ako prvý objavil a definoval Schwarz, ako polymerizačný reťazec, ktorý rastie bez bočných reakcií (transfer a terminácia). Skúšal blokované kopolymerizácie s kontrolou koncovej skupiny, čo nestačilo pre kontrolu molárnej hmotnosti a molárnej hmotnostnej distribúcie. Jeho objav bol, že iniciátor môže byť spotrebovaný na začiatku polymerizácie, a polymerizácia prebehne veľmi rýchlo aj pri monoméroch rôznej reaktivity. Aktuálne sa používajú názvy kontrolovaná alebo živá polymerizácia. [57 – 59]

V súčasnosti sa za živé/kontrolované polymerizácie považujú tie, čo splňujú nasledovné:

- majú lineárnu kinetiku $\ln ([M]_0/[M])$ vs čas – obrázok 5. Ak reakcia prebieha v prvom kroku na monoméry, tak obvykle vykazuje pomalú iniciáciu, ktorá súvisí s termináciou alebo deaktiváciou katalyzátora

- vykazuje lineárny rast molárnej hmotnosti s konverziou $\Delta[M]/[I]_0$, pričom pomer molárnej hmotnosti k konverzii indikuje transfer, konštantný rast reťazca a pomalú iniciáciu ako je znázornené na obrázku 6.
- polydisperzita môže klesať s konverziou v systémoch s pomalou iniciáciou, a rásť s konverziou keď nastane prevaha reakcií na bočných reťazcoch
- na funkčnosť koncových skupín nemá vplyv pomalá iniciácia a transfery, ale funkčnosť klesá keď bočné reakcie začnú prevažovať [59; 69 –70; 129]



Obrázky 5 a 6 Kinetika iónovej polymerizácie, kde obrázok 5 znázorňuje kinetiku iónovej polymerizácie a obrázok 6 znázorňuje závislosť iniciácie na konverzii. [129]

Živá polymerizácia nepolárnych monomérov, bola prvá technika používaná pre kontrolovanú syntézu makromolekúl. Tento systém bol založený na iónových pároch s rozdielnou reaktivitou a na voľných iónoch. Systém bol prvý krát použitý pri otvorení kruhu THF, pričom reakcia bola sledovaná spektroskopicky a bola zaznamenaná aj kinetika reakcie. Minoira publikoval článok o polymerizácii MMA, kde polymerizáciu katalyzoval acetátom chrómu (II), kde sledoval nárast molárnej hmotnosti, ale nebol schopný deaktivovať vzniknutý radikál na chrómu. [60]

Prvá skutočne riadená živá polymerizácia bola popísaná v roku 1982 Otsuom, ktorý polymerizoval ditiokarbamáty katiónovou polymerizáciou, pričom dosahoval vysokú disperzitu a nízku konverziu. [61] V roku 1993 publikoval Georges prvý článok o blokovej TEMPO polymerizácii styrénu. [62] V roku 1995 sa začala ukazovať cesta, pri ktorej bolo možné použiť Cu, Ru, $CuX_2/bipy$, $RuCl_2/(PPh_3)_2$. [63] Neskôr bol tento typ polymerizácie nazvaný Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Potom nasledovali aj ďalšie koncepty polymerizácie ako je napr.: adícia/fragmentácia (RAFT), degeneratívny transfer (TEMPO, ATRP). [63 – 68]

Iónová polymerizácia využíva polarizovateľnosť na dvojitej väzbe. Iniciácia iónovej polymerizácie vyžaduje nízku aktivačnú energiu a polymerizačná rýchlosť je málo závislá na teplote. Iónová polymerizácia obvykle prebieha pri teplote $-70\text{ }^{\circ}\text{C}/-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aniónová polymerizácia prebieha obvykle pri $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ v THF. Pri iónových polymerizáciách nedochádza k terminácii rekombináciou, pretože rastúce reťazce sa navzájom elektrostaticky odpudzujú v dôsledku náboja na ich koncoch.

Ukončenie rastu je vyvolané nečistotami a úmyselne pridaným látok napr.: voda, alkoholy, amíny, kyslík. Tieto látky reagujú s mikro iónom na konci polymerizačného reťazca za vzniku neutrálnej látky alebo neúčinného iónu.

Pre kationovú polymerizáciu sa osvedčili komplexy založené na: BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 , P_2O_5 , AgClO_4 s alkoholom alebo ako oxoniové soli, pričom pozitívne ióny zahajujú polymerizáciu. Tiež je možné kationové polymerizácie zahájiť aj s HCl , H_2SO_4 a KHSO_4 . Pri kationovej polymerizácii je na konci reťazca karb kation alebo oxóniový ión.

Katalyzátory pre iónové polymerizácie sú obvykle lítne soli organických zlúčenín, BuLi , PhLi v organických rozpúšťadlách obvykle v hexáne. Používané množstvo katalyzátoru sa pohybuje v rozsahu 0,2 – 0,5 hm %. [71]

1.3 Rozmerovo vylučovacia chromatografia – SEC

Prvá zmienka o rozmerovej vylučovacej chromatografii pochádza z roku 1950, kedy Porath a Flodin úspešne separovali vo vode rozpustné zlúčeniny za pomoci zosieteného dextransového gélu a tento postup nazvali gélová filtrácia. Moore spravil veľký objav v tejto technike, keď syntetizoval gély s rôznou veľkosťou pórov a popísal separáciu polystyrénu. Gély boli založené na kopolyméru styrén-divinylbenzén. Moore nazval túto techniku ako gélová permeačná chromatografia.

Polyméry môžu byť analyzované pomocou troch rôznych módov:

1. Rozmerovo vylučovacia chromatografie (SEC)
2. Kvapalinová chromatografia (LC) za kritických podmienok
3. Rôzne variácie LC založené na entalpickej interakcii

Entalpické interakcie sú odpudivé sily medzi rozpúšťadlom, stacionárnou fázou, rozpustenou látkou, absorpciou, iónové interakcie a reakcie využívané v biochémii založené na bioafinite. LC za kritických podmienok je schopná separovať makromolekuly na základe chemického zloženia (napr.: podľa koncových skupín, takticity polyméru).

Separácia makromolekúl prebieha v SEC kolónach, ktoré sú naplnené styrén-divinylbenzénovým gélom s rôznou veľkosťou pórov (podľa typu kolóny) na základe hydrodynamického objemu a nie na základe molárnej hmotnosti. V kolóne je priestor medzi časticami gélu vyplnený rozpúšťadlom (mobilná fáza). Po nástreku roztoku vzorky (v rovnakom rozpúšťadle ako je mobilná fáza) do kolóny, začína vzorka postupovať kolónou, kde interaguje s pórmi gélovej náplne kolóny. Malé molekuly sú schopné difundovať hlbšie do pórov a preto eluujú z kolóny neskôr, ako veľké molekuly, ktoré pre svoju veľkosť nie sú schopné sa do pórov náplne dostať, a preto eluujú z kolóny ako prvé. Tento mechanizmus sa nazýva ako stérické vylúčenie. Koncentrácia elujúcich makromolekúl je obvykle meraná pomocou diferenciálneho refraktometru (RI detektor).

Používané rozpúšťadlá pre SEC musia byť kompatibilné s náplňou kolóny a zároveň musia rozpustiť polymér. Polymérny roztok musí byť stabilný, nesmie sa zrážať. Preferované sú termodynamicky dobré rozpúšťadlá s nízkou viskozitou. Pokiaľ sa používa UV detektor, tak rozpúšťadlá nesmú absorbovať pri používanej vlnovej dĺžke.

Medzi používané rozpúšťadla patrí:

Tetrahydrofurán (THF), toto rozpúšťadlo sa radí medzi najpoužívanejšie, pretože dokáže rozpustiť väčšinu syntetických polymérov a bio polymérov. Medzi jeho nevýhody patrí možnosť tvorby výbušných peroxidov. Preto je potrebné ho stabilizovať 0.025 % 2,6-diterc-butyl-hydroxy toluénom (BHT).

1,2,4-Trichlórbenzén (TCB) sa používa pre separáciu olefinov pri teplote 135 °C.

1,1,1,3,3,3-Hexafluóro-2-propanol (HFIP) je vhodný pre separáciu polyamidov, polyakrylonitrilu a poly(etylentereftalátu). HFIP má korozívne účinky, a je UV transparentný pri 190 nm. Jeho nevýhodou je vysoká cena.

Dimetylformamid (DMF) obvykle sa používa s prídavkom 0,1 % LiBr. Je to dobré rozpúšťadlo pre polyakrylonitril a poly(vinylalkohol). Medzi jeho nevýhody patrí interakcia s PS štandardami, preto je vhodné používať štandardy z poly(etylén glykolu) a poly(etylén oxidu).

N-Metylpyrolidón (NMP) je schopný rozpustiť relatívne dosť polymérov, má pomerne nízku toxicitu a horľavosť. Predstavuje dobrú voľbu ako náhrada za THF.

Dimetylsulfoxid (DMSO) rozpúšťa polyméry, ktoré nie sú rozpustné v THF a iných organických rozpúšťadlách. Je vhodný pre škrob, močovino-formaldehydové živice.

o-Chlórnaftalén je rozpúšťadlo, ktoré môže byť používané za vysokých teplôt okolo 220 °C. Je vhodný pre charakterizáciu polyfenylénsulfidu.

Voda obvykle sa používa pre polyméry rozpustné vo vode, ako sú napr.: dextrans, pullán, kyselina hyalurónová alebo polyakrylová kyselina. Voda sa obvykle používa s prídavkom

0,1 M solí ako sú NaNO_3 alebo Na_2SO_4 . Je možné pridať aj napr.: fosfátový tlmiači roztok, povrchovo aktívne látky alebo močovinu. Tieto prídavky spôsobia to, že bude možné rozpustiť aj bio polyméry. Prídavok solí spôsobuje expanziu polyelektrolytov a zabraňuje vzniku elektrostatických interakcií.

Pre kalibráciu kolón sa používa univerzálna kalibrácia na štandardy rozpustné v rozpúšťadle, ktoré je použité ako mobilná fáza. Pri univerzálnej kalibrácii je vhodné použiť aspoň 5 štandardov aby bol pokrytý celý rozsah kalibračnej krivky.

SEC nám dáva informácie o priemeroch molárných hmotností M_n , M_w a M_z , o polydisperzite M_w/M_n . Avšak, tieto informácie nie je vhodné použiť pre charakteristiku polymérov z hľadiska štruktúry a vetvenia. Metóda SEC nám nedáva absolútne hodnoty molárných hmotností, ale sú to hodnoty, ktoré vznikli porovnaním elučných časov štandardov použitých pri kalibrácii a elučných časov polymérnej vzorky. Táto metóda je dôležitá pri charakterizácii biomakromolekúl, škrobov, polysacharidov (dextrán, hyaluronová kyselina) a proteínov. Pri týchto analýzach sa často používajú štandardy založené na puláne. Jeho nevýhodou je, že je lineárny, ale polysacharidy sú obvykle vetvené, čo zanáša relatívne veľkú chybu do analýz. [72]

1.3.1 Rozmerovo vylučovacia chromatografia v kombinácii s viac uhlovým rozptylom svetla – SEC-MALS

Pri chromatografickom usporiadaní je uhlová závislosť rozptýleného svetla meraná pri danej koncentrácii molekúl elujúcich v rôznych časoch zo separačného systému. Extrapolácia uhlovej závislosti rozptýleného svetla k nulovému uhlu pri nízkej koncentrácii poskytuje M a R pre jednotlivé elučné objemy. Toto usporiadanie nám poskytuje možnosť stanoviť distribúcie molárnej hmotnosti a gyračného polomeru, a možnosť charakterizovať vetvenie. Kombinácia SEC-MALS je v súčasnej dobe najúčinnější metóda pre stanovenie molárnej hmotnostnej distribúcie. Metódou SEC sú makromolekuly separované na základe hydrodynamického polomeru a pomocou metódy MALS sú makromolekuly charakterizované z hľadiska ich molárných hmotností, gyračného polomeru a vetvenia. Pri spojení s metódou MALS nie je potrebná univerzálna kalibrácia SEC kolón. Pri tejto kombinácii metód je možné spraviť kalibráciu kolón aj dodatočne, a použiť kombináciu týchto metód pre stanovenie konštant Mark-Houwinkovej rovnice. Koncentrácia rozptyľujúcich molekúl je meraná diferenciálnym refraktometrom (RI), alebo iným detektorom (napr. UV detektor). Odozva detektoru je priamo úmerná koncentrácii molekúl v eluentu.

Pre správnu analýzu je potrebné stanoviť konštantu MALS detektoru, normalizačný koeficient MALS detektoru, kalibračnú konštantu koncentračného detektoru (RI, UV), opozdený objem medzi MALS detektorom a ostatnými detektormi a korekciu na rozptyl chromatogramu. Kalibračnou konštantou MALS detektoru sa rozumie určenie intenzity signálu na fotodiódach pri porovnaní s Rayleighovým rozptylom, RI kalibračná konštantka za absolútnej koncentracii mg/ml vyjadrená v mV. Normalizácia je proces pri ktorom sa meria signál rôznych detektorov pri 90°. Kalibrácia RI a MALS detektoru je nezávislá na SEC mobilnej fáze, ale zmena mobilnej fáze vyžaduje novú normalizáciu. Zmeškaným objemom sa rozumie objem mobilnej fáze v detektoroch, meracích celách a v prepojeniach medzi detektormi. Korekcia na zmeškaný objem prebieha softwarom. Tento objem je nižší medzi UV-MALS ako pri MALS-RI, preto ak sú oba detektory používané simultánne, je lepšie detektory zapojiť nasledovne: UV-MALS-RI, toto zapojenie minimalizuje zmeškaný objem.

Táto kombinácia nám poskytuje správne hodnoty M_w a R_z pretože, tieto hodnoty sú merané pomocou rozptylu svetla, ktoré je nezávislé na účinnosti separácie, ale na druhú stranu M_n a M_z sú závislé na účinnosti separácie a za predpokladu že z kolóny eluuje mono disperzný roztok v danom čase. Rovnice 1-6 popisujú vzorce pre výpočet molárnych hmotností a priemerov gyračného polomeru v danom elučnom čase i .

- číselný priemer molárnej hmotnosti:

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum \frac{c_i}{M_i}} \quad (1)$$

- hmotnostný priemer molárnej hmotnosti:

$$M_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} \quad (2)$$

- Z- priemer molárnej hmotnosti:

$$M_z = \frac{\sum c_i M_i^2}{\sum c_i M_i} \quad (3)$$

- číselný priemer gyračného polomeru:

$$R_n^2 = \frac{\sum \frac{c_i R_i^2}{M_i}}{\sum \frac{c_i}{M_i}} \quad (4)$$

- hmotnostný priemer gyračného polomeru

$$R_w^2 = \frac{\sum c_i R_i^2}{\sum c_i} \quad (5)$$

- Z-priemer gyračného polomeru:

$$R_z^2 = \frac{\sum c_i M_i R_i^2}{\sum c_i M_i} \quad (6)$$

Kde: M_i je molárna hmotnosť, R_i^2 je gyračný polomer a c_i je koncentrácia, a i označuje elučný čas

Toto usporiadanie je tiež možné použiť pre charakterizáciu vetvenia polymérov, určenie počtu a dĺžky vetviacich jednotiek a topológie. Je možné charakterizovať hviezdicovité polyméry, náhodne vetvené polyméry a prírodné polyméry. Netreba zabúdať na to že, SEC separuje molekuly na základe hydrodynamického polomeru nie na základe molárnej hmotnosti, polymérnej architektúry. Molekuly elujúce z kolóny sú polydisperzné, v úzkom rozsahu, čo nemá vplyv na stanovenie ich molárnej hmotnosti a vetvenia. Pre stanovenie vetvenia je tiež potrebné mať lineárnu vzorku, aby bolo možné vetvenie správne spočítať.

Často sú využívané konformačné krivky (závislosť RMS na molárnej hmotnosti), ktoré nám popisujú štruktúru makromolekúl. Keď je smernica 0,58-0,60 je polymér lineárnej štruktúry v termodynamicky dobrom rozpúšťadle, smernica nad 0,60 odpovedá expandovanému polymérnemu kĺbku s pevným reťazcom alebo odpudivým elektrostatickým silám a smernica pod 0,58 ukazuje na kompaktnú štruktúru makromolekuly, vetvené makromolekuly.

Pre získanie Mark-Houwinkových diagramov je potrebná zostava SEC-MALS-on line viskozimeter. Pričom on line viskozimeter nám dáva údaje o vnútornej viskozite. Mark-Houwinkova rovnica (7) nám umožňuje stanoviť M_w , základnú charakteristiku polymérov a stanoviť vetvenie.

$$[\eta] = MK_v^a \quad (7)$$

Kde:

$[\eta]$ je limitní viskozitné číslo, M viskozitne stredná molárna hmotnosť obvykle v g/mol^{-1} , a a a K sú konštanty charakteristické pre každú dvojicu polymér-rozpúšťadlo.

Exponent nám popisuje usporiadanie reťazca, ktoré je nasledovné:

$a = 0$	kompaktná guľa
$a \approx 0,7$	lineárne kĺbká v termodynamicky dobrom rozpúšťadle
$a = 0,5$	lineárne kĺbká v théta stave, alebo oligoméry vrátane termodynamicky dobrých rozpúšťadiel
$a \approx 1$	expandované kĺbká (tyčovité štruktúry)

Vnútorná viskozita vyjadruje veľkosť molekuly v zriedenom roztoku, má jednotku ml/g . Vnútorná viskozita v termodynamicky zlých rozpúšťadlách obvykle rastie s teplotou, čo je

spôsobené expanziou polymérneho kĺbka, je väčšia v termodynamicky dobrých rozpúšťadlách v porovnaní s termodynamicky zlými rozpúšťadlami.

On line viskozimeter pracuje na základe rozdielu tlaku medzi dvoma vetvami mostíku (ΔP) a rozdielu tlaku na počiatku a na konci mostíku (IP). Pre stanovenie $[\eta]$ je potrebné zmerať koncentráciu (obvykle diferenciálny refraktometer). [73]

1.4 Polyuretány a polyuretánové nátery

Polyuretány sa začali skúmať od roku 1935. Ich použitie v makromolekulárnej chémii začal študovať Otto Bayer a jeho spolupracovníci v Nemeckom koncerne I.G. Farben, kde objavili adičné reakcie polyizokyanátov s polyalkoholom za vzniku vysokomolekulárnych produktov.

Polyuretánová chémia je univerzálna z hľadiska možnosti voľby izokyanátov od jedno funkčných, viac funkčných až po polyizokyanáty a alkoholov, ktoré je možné rozdeliť podobne ako izokyanáty. [74]

Polyuretány sú nátery, ktoré obsahujú uretánovú skupinu (-NH-COO-). Medzi výhody polyuretánových náterov sa radí: dobrá odolnosť voči stresovému namáhaniu a odolnosť voči abrázii. Aromatické izokyanáty majú jednu veľkú nevýhodu, a to tú, že po čase čo sú vystavené UV žiareniu menia svoju farbu na žltú. Táto zmena je pri niektorých aplikáciách nežiadúca, preto je potrebné ich stabilizovať, alebo nahradiť alifatickými izokyanátmi. Pre stabilizáciu sa obvykle používajú Hindered Amino Light Stabilizers (HALS stabilizátory), ktoré vo svojej štruktúre obsahujú -NH₂ skupiny, ktoré sú schopné tvoriť stabilné radikály. [75] Medzi nevýhody alifatických izokyanátov je možné zaradiť ich nižšiu reaktivitu cca až 2 – 3 krát v porovnaní s aromatickými izokyanátmi, ale na druhú stranu ich výhoda je to, že sú výrazne lacnejšie ako aromatické izokyanáty.

Polyuretánové nátery sa najčastejšie používajú ako nátery na nábytok, konštrukčné nátery na budovy, v menšej miere ako nátery na autá, pečatidlá v elektrotechnike a iné. Tieto použitia je možné sumarizovať do jedného slova CASE. CASE je skratka z anglických slov: coatings, adhesives, sealants and bedding. [76]

Používané izokyanáty je možno rozdeliť na aromatické a alifatické. Medzi najpoužívanejšie aromatické a alifatické izokyanáty sa radia:

- Toluén diizokyanát (TDI), ktorý sa používa hlavne pri výrobe polyuretánovej (PUR) flexibilnej peny a pre PUR nátery. Medzi svetových producentov TDI sa zaradujú

firmy BASF, Bayer a Dow Chemicals. Výsledný TDI je zmes izomérov 58 % orto izoméru, 38 % para izoméru a 4 % meta izoméru. [77 – 78]

- Metylén bis(fenyl diizokyanát) (MDI) a poly metylén bis(fenyl diizokyanát) (pMDI), tieto izokyanáty sa komerčne vyrábajú najviac. Požívajú sa hlavne pri výrobe vlákien, flexibilných pien, pri výrobe obuvi a pneumatík. MDI a pMDI sa začína používať častejšie ako TDI, táto voľba je hlavne z environmentálneho hľadiska. pMDI a MDI nie sú pre zdravie tak škodlivé ako TDI a minimálne sa odparujú za zvýšenej teploty. Medzi hlavných producentov patrí Dow Chemicals, BASF, Bayer a Huntsman. [77; 79 – 81]
- Z alifatických izokyanátov sa najčastejšie používajú nasledujúce: izoforón diizokyanát (IPDI), hexametylén diizokyanát (HMDI). Ich najväčší výrobca je BASF a Degussa. Čo sa týka použitia tak je rovnaké ako pri aromatických izokyanátoch. [77; 82 – 83]

Základné reakcie izokyanátovej skupiny sú zobrazené na obrázku 7. Kde prvá schéma popisuje reakciu izokyanátu s alkoholom za vzniku uretánu. Druhá schéma je reakcia izokyanátu s amínom za vzniku močoviny. Tretia schéma popisuje reakciu izokyanátu s vodou za vzniku amínu ($R-NH_2$) a oxidu uhličitého (CO_2), táto reakcia je dôležitá pre tvorbu PUR peny. Štvrtá schéma znázorňuje reakciu izokyanátu s uretánom za vzniku allofanátu. Táto reakcia prebieha pri teplote vyššej ako $110\text{ }^\circ\text{C}$. Piata schéma popisuje reakciu izokyanátu s močovinou za vzniku biuretu. Izokyanáty je možné reverzne dimerizovať za vzniku uretidiónu, tak ako to znázorňuje šieste schéma. Táto štruktúra sa používa v náterových hmotách preto, že reverzná reakcia prebieha obvykle pri teplote $170\text{ }^\circ\text{C}$, ale nie je vylúčené použitie aj teploty vyššej. Reakciu je tiež možné katalyzovať použitím fosfinu a fosfolén oxidu. Siedme schéma znázorňuje reakciu izokyanátu za vzniku karbodiimidu. V ôsmej schéme je znázornená reakcia karbodiimidu s izokyanátom za vzniku uretomínu. Reverzná reakcia prebieha pri teplote $80\text{ }^\circ\text{C}$, pre zvýšenie rýchlosti reverznej reakcie sa používa teplota $130\text{ }^\circ\text{C}$. [84]

Pri reakcii poly/izokyanátu za vzniku polyuretánu sa najčastejšie používa alkohol/poly alkohol (polyol). Polyoly sa najčastejšie používajú ako oligoméry. Počet funkčných skupín má vplyv na vlastnosti výsledného polyuretánu, peny alebo náteru. [85] Ako polyoly sa používajú: polyéter polyoly, alifatické/aromatické polyester polyoly, akrylové polyoly, polyéter polyoly založené na THF, polytetrametylén glykol (PTMEG). Medzi najväčšiu skupinu polyolov sa zaradujú polyéter polyoly medzi ktoré patria deriváty propylén oxidu (PO) a etylén oxidu (EO). Najčastejšie sú to heterogénne zmesi PO a EO, blokové kopolyméry PO s EO. Možná je kombinácia aj s butylén oxidom (BO). Medzi polymérne polyoly sa zaradujú kopolyméry, grafted polyméry, disperzné polyoly, polyestery, polymérne polyoly, [86 – 91] polytetrametylén glykol (PTMEG), polytetrahydro furán (PTHF), [92] prírodné oleje prezentujú rôzne druhy polyolov medzi ktoré patrí napr.: ricínový olej s obsahom prírodných triglyceridov. [93 – 95]

Pri výrobe PUR peny a pri používaní PUR náterov sa používajú katalyzátory. Obvykle sa pridávajú zriedené roztoky katalyzátoru v množstve 0,1 – 1 hm %. Najčastejšie sa ako katalyzátory používajú: trietylén diamín, *N*-(2-dimethylaminoetyl)-*N*-metyl piperazín, dimethylamino etanol, *N*-etyl morfolín a dibutylcín dilaurát (DBTL). [96]

Medzi uretánové nátery sa radia: dvoj zložkové nátery, nátery s blokovanou izokyanátovou skupinou, PUR nátery tuhúce na vlhku, termoplastické PUR disperzie, PUR/Akrylátové disperzie, vodné PUR nátery UV tvrditeľné a uretán alkydy.

Dvoj zložkové nátery sa označujú ako 2K PUR. Nátery sú tvorené dvomi zložkami, prvá je náter a druhá tvrdidlo. Tieto nátery obvykle majú nulový podiel prchavých organických látok, Volatile Organic Compound (VOC). [97 – 98]

Nátery s blokovanou izokyanátovou skupinou sú jednozložkové nátery. Výhoda týchto náterov je to že, sú minimálne toxické. Obsahujú blokované izokyanáty a/alebo blokované polyizokyanáty. Tieto nátery sú stabilné pri bežnej teplote. Pre vytvrdenie je potrebné ich vypáliť pri relatívne vysokej teplote okolo 160 °C. Pri vypaľovaní sa odblokuje izokyanátová skupina a nasleduje sieťovanie náteru. Na blokovanie izokyanátovej skupiny sa v praxi používajú fenoly, oxímy, alkoholy, kaprolaktám, 3,5-dimetylpyrazol, 1,2,4-triazol a dietylmalonát. Ako prvé sa začali komerčne používať fenoly, ale to bol environmentálny problém. Pri reakcii z fenolmi vznikajú aklyl substituované fenoly, ktoré sú menej termálne stabilné ako alkoholy. Blokované aromatické izokyanáty sú reaktívnejšie ako alifatické blokované izokyanáty.

Zo skupiny oxímov sa najviac využíva metyl etyl ketón oxím (MEKO), jeho termálna stabilita je menšia ako u alkoholov a fenolov, ale nevýhoda je to že, má sklony počas

vytvrdzovania žltnúť. Rozklad blokovaných izokyanátov prebieha okolo teploty 130 °C. Blokované izokyanáty s 3,5-dimetylpyrazolom (DMP) reagujú rýchlejšie ako izokyanáty blokované s MEKO. Izokyanáty blokované DMP majú tendenciu žltnúť počas vypaľovania, preto je vhodné ich vypaľovať pri nižšej teplote.

Izokyanáty blokované dimetylmalonátom sa vytvrdzujú s polyalkoholom pri teplote okolo 120 °C, ale pri tejto reakcii nevzniká uretán, ale je uprednostňovaná transesterifikačná reakcia. Pri formulácii týchto náterov sa pre zvýšenie stability a životnosti nepoužíva polyalkohol ale mono funkčný alkohol ktorý, reaguje s blokovaným izokyanátom transesterifikačnou reakciou a nedochádza k polymerizácii. Pri použití náteru sa do zmesi pridá polyalkohol a náter sa vypáli. [99 – 104]

PUR nátery tuhnuce na vlhku využívajú vzdušnú vlhkosť. Obvykle sú zložené s polyesteru s koncovou R-OH skupinou a živicom s koncovou R-NCO skupinou. Ako izokyanát sa používa oligomérny MDI alebo IPDI. Živice sú pripravené v pomere 2:1 R-NCO:R-OH. Pri formulácii sa používajú bezvodé východiskové látky a produkty. Rýchlosť vytvrdenia je závislá na obsahu vzdušnej vlhkosti a teplote. Pri hrubých vrstvách náteru hrozí tvorba bublín vo filme, preto sa používajú „chytáče vody“, ktoré spomaľujú reakciu. Najčastejšie sa používajú molekulové sítá ich nevýhoda je zníženie lesku výsledného náteru. Pri práci s *p*-toluénsulfonylizokyanátom je potrebné dbať na zvýšenú opatrnosť pre jeho vysokú toxicitu a oxazolidín (4-etyl-2-metyl-2-(3-metylbutyl)-1,3-oxazolidín)) je účinný hlavne pri alifatických izokyanátoch. Ako ďalšia možnosť formulácie je sieťovanie živice s trialkoxysilylovou skupinou. Pri reakcii vzniká alkohol, ktorý vyprchá, prítomnosť trialkoxysilylovej skupiny zabraňuje tvorbe CO₂ v náteroch a reakcia prebieha rýchlo. [105 – 107]

Termoplastické PUR disperzie sú lineárnej štruktúry s relatívne vysokou molekulovou hmotnosťou dispergované vo vode, sú to disperzie podobné latexom označované ak PUD. Je možné ich pripraviť dvoma spôsobmi, ten prvý sa nazýva acetónový a druhý je bezrozpušťadlový. Pri bezrozpušťadlovom postupe sa zmieša izokyanát, diol a dimetylpropiónová kyselina v pomere 1:6:1 za vzniku prepolyoméru s koncovou NCO skupinou. Prepolymér sa nechá zreagovať vo vode s trietylaminom za vzniku disperzie. Pri acetónovom postupe sa v acetóne zmieša izokyanát a diol za vzniku prepolyoméru s koncovou NCO skupinou, v nasledujúcom kroku prebieha reakcia s sulfoamínom. Výsledný roztok sa rozpustí vo vode a v nasledujúcom kroku je acetón oddestilovaný, prítomná sulfónová skupina stabilizuje disperziu. Acetónový spôsob je zaťažujúci pre životné prostredie, ale je možné acetón nahradiť za *N*-metylpyrolidón. [108 – 109]

PUR/Akrylátové disperzie sú vodné disperzie s obsahom PUD a akrylového latexu. Výhoda tejto kombinácie je veľmi dobrá odolnosť náterových filmov voči abrázii a nízka minimálna filmotvorná teplota (MFFT) a plastizujúci účinok vody bez vplyvu na výslednú tvrdosť. Tieto nátery majú vysokú odolnosť voči lietajúcim kameňom (chip resistance), a preto sú využívané aj v automobilovom priemysle. [110 – 113]

Vodné PUR nátery UV tvrditeľné majú rovnakú výhodu ako PUD/akrylátové disperzie. Medzi ich výhody patrí to, že pri práci s nimi nie sú potrebné dodatočné rozpúšťadlá, obsahujú vodu a nie organické rozpúšťadlá, preto sú šetrné k životnému prostrediu. Pri relatívne vysokej molekulovej hmotnosti si zachovávajú nízku viskozitu. Pri ich vytvrdzovaní je v prvom kroku potrebné odpariť vodu pri teplote okolo 80 °C a v druhom kroku nasleduje polymerizácia UV svetlom. Ako fotoiniciátor sa najčastejšie používa hydroxycyklohexyl fenyl ketón. [114 – 116]

Termínom *uretán alkydy* alebo aj uretánované oleje sa nazýva skupina náterových látok s obsahom alkydovej živice s diizokyanátom. Ako diizokyanát sa najčastejšie používa 2,4-toluén diizokyanát (TDI), ktorý je možné čiastočne alebo plne nahradiť ftalanhydridom (je obvykle používaný pri príprave alkydov). Syntéza prebieha postupne, v prvom kroku prebehne transesterifikácia suchého oleja a polyolu (glycerol, pentaerytritol) za vzniku monoglyceridu, a v druhom kroku je pridaný TDI alebo jeho ekvivalent tak aby vo výslednej zmesi boli všetky NCO skupiny zreagované. Ak sa tak nestane, je potrebné pridať do zmesi jeden funkčný alkohol. Takto pripravený uretán alkych schne rýchlejšie ako alkyd, čo je spôsobené prítomnosťou aromátu v reťazci. Tieto nátery majú vynikajúcu odolnosť voči abrázii, dobrú odolnosť voči hydrolýze a rozpúšťadlám. Ich nevýhoda je zmena farby, ktorá je spôsobená prítomnosťou aromatického izokyanátu, vyššia viskozita a cena. Uretán alkydy s alifatickým izokyanátom majú lepšiu odolnosť proti zmene farby, ale sú drahšie ako uretán alkydy s aromatickým diizokyanátom. [117 – 119]

Hydroxy terminované PUR nátery vznikajú tak že, sa nechá zreagovať diizokyanát s diolom/triolom v pomere NCO/OH menšom ako 1. Druhá možnosť syntézy je reakcia cyklických karbonátov s diolmi. Takto pripravenú živicu je možné vytvrdiť prídavkom melamín-formaldehydovej živice (MF) alebo siet'ovadla schopného reakcie s OH skupinami. Tieto nátery majú dobrú hydrolytickú stabilitu a odolnosť voči abrázii. [120]

Reaktanty s karbamátovou skupinou sa obvykle používajú vo forme akrylátových polyolov s karbamátovými skupinami. Je možné ich pripraviť reakciou akrylátovej živice s močovinou, ale aj esterifikáciou hydroxylovej skupiny na akrylátovej živici a karbamátu z propylén glykol monometyl éteru a reakciou glycidyl neodekanoátu s dimetylol propánovou kyselinou, pričom

produkt kondenzácie je v nasledujúcom kroku trans-esterifikovaný metyl karbamátom za vzniku produktu. Je možné ich vytvrdiť melamín-formaldehydovou živcou. Po vytvrdení poskytujú filmy s lepšími vlastnosťami ako hydroxy terminované PUR nátery. Medzi ich hlavnú výhodu patrí vyššia odolnosť environmentálnym podmienkam. Tieto nátery sa tiež používajú v automobilovom priemysle, kde sú vytvrdzované pomocou IPDI izokyanurátom alebo HDI izokyanurátom a s prídavkom hydroxypropyl karbamátu. Takto pripravené nátery tvoria hladké a priesvitné nátery. [121 – 123]

2 Ciele práce

- Pripraviť štruktúrované ko/polyméry s rôznou dĺžkou ramien a počtom funkčných skupín, iónovou polymerizáciou
- Charakterizovať pripravené štruktúrované ko/polyméry pomocou gélovej permeačnej chromatografie, gélovej permeačnej chromatografie v spojení s viac uhlovým rozptylom svetla a online viskozimetrom, stanovenie obsahu OH skupín, stanovenie čísla kyslosti
- Syntetizovať poly-alkoholy, a charakterizovať ich pomocou gélovej permeačnej chromatografie, stanovenie čísla kyslosti a stanovenie obsahu OH skupín. Poly-alkoholy budú pridávané do hviezdicovitých polymérov, za vzniku PUR náterov
- Syntetizovať a charakterizovať hviezdicovitý GTP polymér bez funkčných skupín, ktorý bude použitý ako zmäkčovadlo v PUR náteroch
- Charakterizovať pripravené PUR nátery pomocou základných lakovacích skúšok
- Charakterizovať pripravené nátery stanovením teploty skleného prechodu T_g
- Uvedenie PUR náteru/ov do praxe

Experimentálna časť

2.1 Zoznam použitých chemikálii a prístrojov

Allyl metakrylát, stabilizovaný, (AMA), Merck, 98 %
Acetonitril, (MeCN), Merck, 99,8 %
Argón, (Ar), Linde Gas Praha, 5,6
Butyl akrylát, stabilizovaný, (BA), Merck, 99 %
Trimetylopropán, (TMP), Sigma Aldrich Company, 98 %
Pentaerytrytol, (PETP), Sigma Aldrich Company, 98 %
Diacetón akrylamid, stabilizovaný, (DAAM), Merck 99 %
Disponil FES IS 933, BASF, 30 %
1,2-etyléndiamín, (EDA), pre syntézu, Merck
Eterát trifluoridu boritého, pre syntézu, Alfa Aesar
Dipentaerytrytol, (DPETP), Sigma Aldrich Company, 98 %
Dimetyl sulfoxid, (DMSO), Merck, 99,9 %
Etylénglykol dimetakrylát, stabilizovaný, (EGDMA), Merck, 98 %
2-H-Oxeten, (OXET), Perstorp, 99 %
 ϵ -Kapolaktón, (ϵ -CAPA), Perstorp, 98 %
Metylakrylát stabilizovaný, (MA), Sigma Aldrich Company, 98 %
Metylmetakrylát stabilizovaný, (MMA), Sigma Aldrich Company, 98 %
1,4-Butándiol, (1,4-BuOH), Sigma Aldrich Company, 99 %
Hydroxid draselný, (KOH), Penta Chemicals, 98 %
Isophorone diizokyanát, (IPDI), Sigma Aldrich Company, 98 %
Dibutyltin dilaurát, (DBTL), Sigma Aldrich Company, 97 %
Dimetylformamid, (DMF), Sigma Aldrich Company, 99,8 %
Izobornyl metakrylát, (IBoMA), Sigma Aldrich Company, Technical grade
Izobutyl metakrylát, stabilizovaný, (IBuMA), Merck, 97 %
2-(-trimetylsiloxetyl) metakrylát, (TMS-HEMA), Sigma Aldrich Company, 96 %
Tetrahydrofurán, (THF), stabilizovaný WWR, 99,9 %
TIB KAT 129, katalyzátor oktoát cínatý, TIB Chemicals, 92,5 – 100 %
Metanol, (MeOH), Penta Chemicals, P.A
Metyletyl ketón (MEK), Merck, 99 %
Puralact B3, Corbion, výrobca neudáva čistotu v percentách, udáva: vysoká čistota

Tetrabutyl amonium acetát, (TBAAc), Sigma Aldrich Company, 99 %
p-Toluénsulfónová kyselina, (*p*-TsOH), Acros Organics, 98,5 %
Metyl trimetylsylil dimetylketén acetál, (Me iniciátor), Sigma Aldrich Company, 95 %
N,N-diethyltrimethylsilylamin, (TMSDEA), Acros Organics, 97 %
Peroxodisíran amónny, p.a., P-LAB, 98 %

Analytické váhy Sartorius AC211S, Data Weight System
DSC TA Instrument, DSC 2500 s chlazením TA Instrument RSC 90
Diferenciální refraktometer (RI detektor) Waters 2410, Waters Corporation
Digitálny teplomer Omega HH309A, -200 °C – 1370 °C, 0,1 °C
Gélový permeační chromatograf Waters 2695, Waters Company U.S.A
GPC kolóny Agilent, Plgel Mixed-C 300 x 7.5, 5 µm, náplň styrén-divinylbenzenový gél
IČ IR spektrometer Nicolet Magna 550 FTIR
Leskometer TRI GLOSS BYK, Gardner
MALS viac uhlový fotometer, DAWN HELEOS III Wyatt Technology, U.S.A
Mikro tvrdomer Vickers Prominent HM 2000, Prominent Systeme
NMR NMR Bruker Avance 400
On-line Viskozimeter ViscoStar III, Wyat Technology, U.S.A
RI detektor, Optilab, Wyatt Technology, U.S.A
Predváhy Kern & Sohn GmbH, EMB 1200-1, 1200g/0,1 g
Taber Abrazer 5135 VWR
Viskozimeter Bookfield DV 2000+, Brookfield Engineering Laboratories

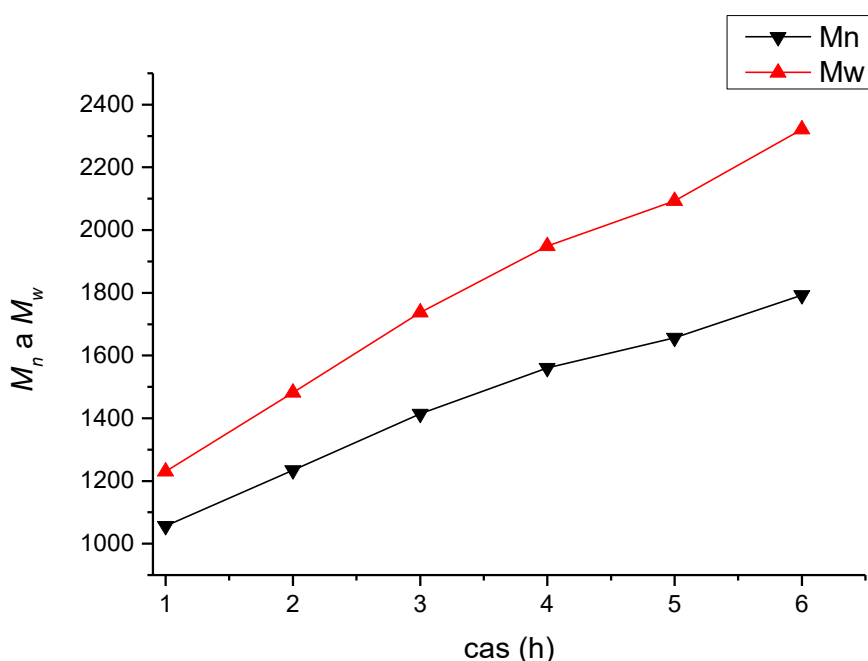
2.2 Syntéza hviezdovitých polymérov

Boli pripravené lineárne dvojramenné molekuly založené na 1,4-Butándiole (v textu nazývané ako pseudo-hviezdicovité polyméry), trojramenné hviezdy založené na trimetylol propáne (TMP), štvorramenné hviezdy založené na pentaerytrytole (PETP) a päťramenné hviezdy založené na dipentaerytrytole (DPETP). Na syntézu ramien bol použitý ϵ -kaprolaktón a 2-*H*-Oxeten v rôznych pomeroch, a u niektorých typoch ϵ -kaprolaktón spolu s glycidolom.

Na syntézu hviezdovitých polymérov bol použitý nasledujúci postup: Do sulfonačnej banky bol navážený príslušný polyol (TMP, PETP...), oktoát cínatý (SnOct) alebo eterát fluoridu boritého a látky potrebné pro syntézu ramien tj. 2-*H*-oxet (OXET), ϵ -kaprolaktón (CAPA) a glycidol, v danom pomere. Potom pod miernym prívodom inertného plynu bola polymerizačná aparátúra vyhriata v topnom hniezde na 150 °C, a na tejto teplote udržiavaná, po dobu 5 hodín. Po piatich hodinách bola teplota zvýšená na 180 °C, a bola udržiavaná, pokiaľ číslo kyslosti nekleslo pod 5 mg KOH/g.

Priebeh polymerizácie bol sledovaný pomocou SEC, kde bol viditeľný úbytok nízko molárnej frakcie a nárast vysokomolárnej frakcie hviezdy/pseudohviezdy.

Obrázok 8 ukazuje graf závislosti času na M_n a M_w . Lineárny priebeh grafu ukazuje to, že sa jedná o kontrolovanú iónovú polymerizáciu.



Obrázok 8 Overenie kinetiky iónovej polymerizácie

Pokusy o hviezdicovité polyméry ktoré po syntéze nedoreagovali, alebo ich syntéza nebola možná (vôbec nereagovali, pravdepodobne na základe kopolymerizačných parametrov) neboli na náterové filmy použité, a v práci nie sú uvedené. Jedná sa spolu o 6 vzoriek zo sád s jadrom TMP, PETP a DPETP a ramenami s vysokým obsahom LAC a CAPA. Vzorky, u ktorých bol spravený neúspešný pokus o hypervetvenie je celkom 3. Tieto syntézy boli nedoreagované, nehomogénne a u jednej vzorky sa rozbehla výrazná exotermická reakcia a vzorka sa sama pri syntéze zlikvidovala (pri výraznej exotermickej reakcii reakčná zmes zgélovala). Bol spravený aj pokus o zmenu štandardne používaného katalyzátoru SnOct za TsOH ale tento pokus bol neúspešný. Zo sady hypervetvených hviezdicovitých polymérov boli úspešne syntetizovaný dva hypervetvené polyméry.

Následne boli syntetizované hviezdy charakterizované pomocou SEC a metódou SEC-MALS-on-line viskozimeter. Receptúra pripravených hviezdicovitých a hypervetvených polymérov je v prílohe F.

2.3 Príprava polyolu GTP polymerizáciou

Ako východiskové polyoly pre prípravu PUR náterov boli syntetizované tri polyoly o $M_n \approx 3000 \text{ g/mol}$ s obsahom R-OH skupín v lineárnom reťazci. Pripravené polyoly boli založené na TMS-HEMA a MMA, v pomeroch 13/6 a 25/5 a tretí polyol bol založený na TMS-HEMA a IBoMA. Pripravené polyoly boli charakterizované z hľadiska distribúcie molárných hmotností, čísla kyslosti a hydroxilového čísla. Pripravené polyoly boli po syntéze desylilované pomocou MeOH s obsahom 1M TBAAc v MeCN po dobu 3 hod. pri teplote 70 °C. Následne bol MeOH a TMS-Me oddestilovaný, a získaný polyol bol vysušený v sušiarňi pri 100 °C. Pre potreby prípravy náteru bol polyol rozpustený v MEK na 70 %-ný roztok.

2.3.1 Charakterizácia pripravených hviezdicovitých polymérov

Hviezdicovité polyméry boli charakterizované hľadiská:

- Obsahu sušiny
- Viskozity podľa Brookfielda
- Absolútna molárna hmotnostná distribúcia pomocou metódy SEC-MALS
- Stanovenie čísla kyslosti
- Stanovenie hydroxylového čísla
- Stanovenie obsahu dusíku v dendriméroch generácie G1 a G2

Pripravené nátery na skle, boli charakterizované z hľadiska:

- Hrúbka náteru zmarená trojbodovým hrúbko merom
- Lesk náteru
- Odolnosť v organickom rozpúšťadle MEK
- Priliehavosť náteru stanovená mriežkovou skúškou
- Stanovenie tvrdosti náterového filmu pomocí mikro tvrdomeru
- T_g pomocou DSC u pripravených náterov

2.3.2 Príprava náterov

Pripravené hviezdicovité polyméry boli použité na prípravu polyuretánového (PUR) náteru. V pripravených PUR náteroch postupne klesal obsah polyolu od 100 – 0 %, a zároveň rástol obsah hviezdy od 0 – 100 %. Zloženie pripravených náterov je v prílohe A. Ako východiskový izokyanát bol použitý izoforondiizokyanát (IPDI), dibutylcín dilaurát (DBTL) bol použitý ako 1 % roztok v metyl-etylketóne (MEK) ako katalyzátor pri vytvrdení. Pri formulácii náterových hmôt bol použitý 10 % prebytok IPDI. Formulácia pripravených náterov je v prílohe A.

Nátery boli zhotovené na sklené dosky o rozmeroch 150 x 100 mm nanášaním pravítkom so štrbinou 100 μm . Zhotovené nátery boli následne vypálené za optimálnych podmienok v sušiarňi pri 80 °C po dobu 180 min. Tieto podmienky boli stanovené na základe predchádzajúcich testov. Bližší popis stanovenia optimálnych podmienok vypálenia náterových filmov a obsahu IPDI je popísaný v kapitole 4.4.1.

Navážky IPDI a hviezdy boli vypočítané podľa obsahu NCO a OH skupín. Vzorový výpočet pre náter PUR 1 a PUR 2:

Obsah – NCO a – OH skupín bol stanovený analyticky. Výsledok obsahu – NCO skupín je uvedený v %, a – OH skupín v mg/KOH. Následne boli hodnoty prepočítané na obsah g/ 1 mol OH a g/ 1 mol NCO. Analyticky bol stanovený obsah – NCO skupín na 33.04 %, čo odpovedá po prepočtu 123.38 g/1 mol NCO. Obsah OH skupín bol stanovený pre každý hviezdicovitý polymér, zvlášť z dôvodu rôzneho pomeru chemikálii tvoriacich ramená polyméru. Obsah – OH v g/KOH a ich prepočet na mol OH/ 1 kg a g/1 mol OH je uvedený v tabuľke 3 v kapitole 4.1.3.

2.4 Použité metódy

2.4.1 Stanovenie obsahu sušiny

Stanovenie obsahu sušiny bolo spravené podľa normy ČSN EN ISO 3251 (67 3031). Obsah sušiny je hmotnostní obsah neprchavých zložiek. Do čistej Petriho misky bolo navážené $1 \pm 0,2$ g vzorky na analytických váhach. Potom bola vzorka vysušená pri $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 60 minút. Po 60 minútach bola miska vložená do exikátoru. Vychladnutá vzorka bola zvážená na analytických váhach a bola vypočítaná sušina. Stanovenie sušiny u jednej vzorky bolo spravené trikrát, a do výsledku je uvedený aritmeticky priemer. Obsah sušiny bol vypočítaný podľa vzorca (8).

$$S = \frac{m_1}{m_0} * 100 \quad (\%) \quad (8)$$

Kde S je obsah sušiny v %, m_1 je hmotnosť vzorky po vysušení v g a m_0 je hmotnosť vzorky pred vysušením v g.

2.4.2 Stanovenie viskozity podľa Brookfielda

Táto metóda bola spravená podľa normy ČSN ISO 2555 (64 0246). Princípom metódy je, že sa v skúšobnej vzorke konštantnou rýchlosťou otáča vreteno kužeľovitého tvaru. Meranie bolo spravené pri konštantnej rýchlosti vretena 100 RPM. Bol zvolený taký typ kužeľu, aby údaje krútiaceho momentu boli v rozsahu 10–100 %. Hodnoty viskozity boli odčítané po cca. 10 s. Bolo zaznamenaných 5 hodnôt viskozity, uvedený je aritmetický priemer meraný.

2.4.3 Diferenciální kompenzační kalorimeter (DSC)

Meranie DSC a jeho vyhodnotenie bolo spravené podľa noriem ČSN EN ISO 11357-1 – 11357-7. Metoda DSC je založená na meraní množstva tepla dodaného alebo odovzdaného, tak aby rozdiel medzi teplotami referenčnej a meranej vzorky bol za rovnakých podmienok ohrevu/chladenia nulový. Základ DSC je tvorený platinovou pecou s vlastným termočlánkom a elektrickým mikro ohrevom, ktorý kompenzuje zmenu teploty medzi meranou vzorkou a referenčnou vzorkou. Ako referenčná vzorka sa často používa prázdny Al kelímok pre DSC. Do DSC kelímku bolo navážené 10 mg vzorky náterového filmu, a kelímok bol následne uzavretý.

Meranie prebehlo v rozsahu teplôt $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ u všetkých vzoriek, pri rýchlosti ohrevu $10\text{ }^{\circ}\text{C} / 1\text{ min}$. Teplota skleného prechodu (T_g) bola určená z krivky druhého ohrevu.

2.4.4 Gelová permeačná chromatografia (GPC)

GPC je často označovaná i ako Size Exclusion Chromatography (SEC). GPC je kolonová separačná technika, ktorá delí zložky podľa veľkosti molekúl. Vzorky boli rozpustené v THF. Roztok vzorky o objemu $100\text{ }\mu\text{l}$ bol dávkovaný do kolóny. Kolóna je naplnená poréznyimi časticami (stacionárna fáza), ktorou preteká mobilná fáza (eluent). Výsledkom analýzy je chromatogram, tj. záznam detektoru na retenčnom objeme, ktorý poskytuje informácie o molárnej hmotnosti a molárnej hmotnostnej distribúcii danej látky. Molárna hmotnosť nie je stanovená na základe fyzikálnej veličiny, ako je intenzita rozptýleného svetla, ale nepriamo porovnaním zo štandardným polymérom.

2.4.5 Stanovenie hrúbky náteru

Hrúbka náteru na skle bola stanovená podľa normy ČSN 673061. Na jednom mieste bol umele porušený film až na sklo. Potom bola zmeraná hrúbka trojbodovým hrúbkometerom, kde jeho stred bol umiestnený v mieste porušenia filmu a dva body sa dotýkali povrchu filmu. Jedná sa o deštruktívnu skúšku, ktorá sa spravidla robí na koniec.

2.4.6 Stanovenie lesku náterového filmu

Meranie lesku bolo spravené prístrojom TRI GLOSS, ktorý využíva odraz svetla. Princípom stanovení je meranie intenzity odrazeného elektromagnetického žiarenia, ktoré dopadá pod určitým uhlom na vzorku. Intenzita odrazeného svetla je meraná fotoelektricky a výsledok je udaný v percentách vzťahných na štandard, ktorým je čierne sklo s definovaným indexom odrazu 1,567. Hodnotiacia veličina je percentách vyjadrené číslo lesku (Čl). Lesk náteru bol meraný súčasne pri geometriách 20°, 60° a 85°. Ako výsledné číslo lesku je uvedený aritmeticky priemer troch meraní.

2.4.7 Vyhodnotenie vzhľadu náteru pripravenom na skle

Vzhľad náteru na skle bol hodnotený po 30 dňoch od vypálenia podľa tabuľky 2.

Tabuľka 2 Vyhodnotenie vzhľadu náterov na skle

Zákal		Častice	
Z 1	bez zákalu	Č 1	0 častíc na 1 cm ²
Z 2	slabý zákal	Č 2	3 častice na 1 cm ²
Z 3	silný zákal	Č 3	10 častíc na 1 cm ²
Z 4	zbelenie	Č 4	10 a viac častíc n 1 cm ²
Bublíny		Povrch	
B 1	bez bublín	P 1	povrch hladký, zliaty
B 2	ojedinele bubliny	P 2	stopy po pravítku
B 3	bublíny po celej ploche	P 3	krátery, pomarančová kôra

2.4.8 Stanovenie odolnosti voči MEK

Skúška bola spravená podľa normy ČSN 90 111. Na stanovenie bola použitá tuška s tvrdosťou 3 B, jej hrot bol zaguľatený. Na strane skla s náterom bol spravený rám z plastelíny, do ktorého bol naliaty MEK, boli zapnuté stopky a tuškou sa prechádzalo po povrchu. Stopky boli zastavené v okamihu, keď nastala zmena odporu filmu. Tento čas udáva odolnosť filmu voči MEK.

2.4.9 Stanovenie priliehavosti náterového filmu mriežkovou skúškou

Táto skúška bola spravená podľa normy ČSN EN ISO 2409 2007. Mriežková skúška popisuje metódu hodnotenia odolnosti povlaku za náterových hmôt k oddeleniu od podkladu, keď je náter prerezaný pravouhlou mriežkou až k podkladu. Výsledky skúšky boli hodnotené šesť stupňovou klasifikačnou škálou podľa Tabuľky 3. Vyhodnotenie vzhľadu mriežky bolo spravené pomocou lupy na stupnici 0–5 kde, za nulu bola zvolená najlepšia mriežka.

Tabuľka 3 Šesť stupňová klasifikačná tabuľka, vyhodnotenia mriežkovej skúšky

Stupeň prilievavosti	Popis vzhľadu zhotovenej mriežky
0	Okraje rezu sú hladké, žiadny štvorec nevykazuje odlúpnutie
1	Nepatrné odlúpnutie miestach rezu mriežky. Porušenie náteru nie je väčšie ako 5 % povrchu mriežky.
2	Čiastočné alebo úplné odlúpnutie náteru pozdĺž rezu mriežky, alebo v priesečníkoch rezu. Povrch mriežky smie byť poškodený v rozsahu 5–15 % celkovej plochy
3	Čiastočné alebo úplné odlúpnutie náteru pozdĺž rezu mriežky, alebo v priesečníkoch rezu. Povrch mriežky smie byť poškodený v rozsahu 5–35 % celkovej plochy
4	Úplné alebo čiastočné odlúpnutie náteru. Povrch mriežky smie byť poškodený v rozsahu 35–65 % celkovej plochy
5	Poškodenie náteru je horšie ako u stupňa 4

2.4.10 Stanovenie hydroxylového čísla

Stanovenie hydroxylového čísla prebehlo v spoločnosti Synpo a.s. podľa normy 410/APP13/2013 pri laboratórnej teplote. Navážka vzorky (podľa predpokladaného obsahu OH skupín) je 0,2 – 1,5 g. Vzorka sa rozpustí v *N,N*-dimethylformamide a pridá sa 4 ml *N*-methylimidazolu a 5 ml acetylačnej zmesi. Vzorky sa následne nechajú reagovať minimálne 7 minút, slepý pokus len 3 minúty. Potom sa pridá 10 ml destilovanej vody a nechajú sa 10 min. reagovať. Potom sa vzorka rozpustí v zmesi acetón-toluén (2:1) a vzorky sa titrujú 0.5 mol⁻¹ etanolickým KOH potenciometricky.

Výpočet hydroxylového čísla je podľa vzorca 9:

$$\text{č. OH} = \frac{(V_0 - V_1) * c * f * 56.11}{m + \text{č.k}} \quad (9)$$

kde:

č. OH	je hydroxylové číslo mg KOH g
V ₀	spotreba KOH na slepý pokus, ml
V ₁	spotreba KOH na stanovenie, ml
c	teoretická koncentrácia KOH 0.5 mol/g ⁻¹
f	faktor roztoku KOH
m	navážka vzorku
č.k	číslo kyslosti daného vzorku stanovené podľa ČSN EN ISO 2114:2000

2.4.11 Stanovenie čísla kyslosti

Stanovenie čísla kyslosti (AV) bolo spravené podľa normy ČSN EN ISO 2114:2000. Pre stanovenie čísla kyslosti bola použitá potenciometrická titrácia. Kde je navážený 1 g vzorky s presnosťou na 1 mg, rozpustený v zmesi rozpúšťadiel tak aby prebehla hydrolýza anhydridových skupín. Následne sa vzorka titruje 0.5 mol⁻¹ roztokom KOH do inflexného bodu. Rovnakým postupom sa titruje aj slepý pokus. Celkové číslo kyslosti sa vypočíta podľa vzorca 10:

$$AV = \frac{56.1 * (V_0 - V_1) * c}{m_1} \quad (10)$$

kde:

56,1 je konštanta (molárna hmotnosť g/mol KOH)

m_1 hmotnosť vzorku v g

V_0 objem roztoku KOH spotrebovaného na slepý pokus, ml

V_1 objem roztoku KOH spotrebovaného na neutralizáciu vzorky, ml

c koncentrácie roztoku KOH mol/l

2.4.12 Stanovenie obsahu – NCO skupín

Stanovenie obsahu –NCO skupín bolo spravené podľa normy ČSN ISO 11909, v spoločnosti Synpo a.s. Pre stanovenie obsahu – NCO skupín sa robia minimálne 2 stanovenia. Do banky sa podľa očakávaného množstva NCO skupín naváži 0.03 – 5 g vzorky s presnosťou 0.1 mg. Navážka sa rozpustí v 10 ml vhodného rozpúšťadla, obvykle chloroform: toluén (1:1). Potom sa pridá presne 5 ml činidla, vzorka sa zamieša a nechá 15 min. reagovať. Pridá sa 40 ml acetónu a titruje sa potenciometricky roztokom 0.1 mol/l HCl.

Obsah NCO skupín sa spočíta podľa vzorca 11:

$$\% NCO = \frac{(V_1 - V_2) * 0.4202 * f}{m} \quad (11)$$

kde:

V_1 spotreba titračného činidla na slepý pokus, ml

V_2 spotreba titračného činidla na vlastní stanovení, ml

0,4202 ekvivalent pro NCO pri titracii 0.1 mol/l roztokom HCl

f faktor roztoku HCl

m hmotnosť navážky vzorky

2.4.13 Stanovenie obsahu dusíku v primárnych, sekundárnych a terciárnych aminových skupín

Stanovenie obsahu dusíku v primárnych, sekundárnych a terciárnych aminových skupín bolo spravené podľa normy ČSN EN ISO 9702. Pre stanovenie aminových skupín sa spravia minimálne dve stanovenia.

Stanovenie aminových skupín prebieha potenciometricky. Pre stanovenie jednotlivých aminových skupín je potrebné najprv stanoviť celkové aminové číslo. To sa stanoví titráciou vzorky 0.1 mol/l^{-1} kyselinou bromovodíkovou, alebo kyselinou chloristou. Pre stanovenie celkového aminového čísla bola použitá kyselina bromovodíková.

Stanovenie celkového aminového čísla, bolo spravené tak že, bola navážená vzorka s presnosťou 0.1 g do 100 ml banky, následne bolo pridané 50 ml ľadovej kyseliny octovej. Roztok bol titrovaný 0.1 mol/l^{-1} kyselinou bromovodíkovou. Slepý pokus nie je potrebný.

Stanovenie dusíku v terciárnych amínoch sa robí tak že, sa s presnosťou na 0.1 g naváži vzorka do 100 ml banky. Do banky sa pridá 10 ml ľadovej kyseliny octovej, 10 ml acetanhydridu kyseliny octovej. Vzorka sa musí dôkladne zamiešať a nechať 30 min. pri laboratórnej teplote. Potom sa pridá 40 ml ľadovej kyseliny octovej a titruje sa 0.1 mol/l^{-1} kyselinou bromovodíkovou. Slepý pokus sa nerobí.

Stanovenie obsahu dusíku v sekundárnych amínoch sa stanoví výpočtom rozdielu medzi celkovými amíny a súčtom primárnych a terciárnych amínov.

Stanovenie obsahu dusíku v primárnych amínoch sa spraví tak že, sa s presnosťou na 0.1 g naváži vzorka do 20 ml kónické banky zo zábrusom. Do banky sa napipetuje 5 ml 1.5 mol/l^{-1} roztoku acetylacetónu v *N,N*-dimethylformamide. Banka sa musí tesne uzavrieť a dôkladné zamiešať a ponechať vo vodnom kúpeli 30 min. pri $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Po ochladení sa vzorka kvantitatívne prevedie do 100 ml titračnej banky a kónická banka sa vypláchne 50 ml dimethylformamidu. Vzorka sa titruje 0.5 mol/l^{-1} hydroxidom draselným. U stanovenia obsahu dusíku v primárnych amínoch je potrebný slepý pokus.

Navážka vzorky bola určená podľa predpokladaného obsahu amínu v vzorke. Pri predpokladanom vysokom obsahu amínu v vzorke sa navažuje $3\text{--}4 \text{ g}$ pro jedno stanovení, pri veľmi nízkom obsahu amínu navážka môže narást aj na 10 g . Slepý pokus sa nerobí, z dôvodu, že nie je možné určiť bod ekvivalencie a tým aj spotrebu titrantu pri titrovaní 50 ml kyseliny octové kyselinou chloristou/bromovodíkovou.

3 Výsledky a diskusia

3.1 Štúdium vplyvu štruktúry hviezdovitých polymérov na vlastnosti pripravených náterov

3.1.1 Charakteristika pripravených hviezdovitých polymérov

Pre kalibráciu gélovej permeačnej chromatografie boli použité PS štandardy (Agilent), ako mobilná fáza bol použitý THF, použité kolóny boli Agilent PLgel Mixed-C 300 x 7.5 mm, s náplňou styrén-divinylbenzenový gél s veľkosťou častíc 5 μm . Navážka vzorky pre analýzu bola 3 mg / ml, a nástrek do kolóny 100 μl . Polystyrénová kalibrácia bola použitá len pre veľmi približný odhad molárnej hmotnosti a pre sledovanie zmien v priebehu syntézy.

V SEC chromatogramoch bol viditeľný pokles východiskových monomérov na konci chromatogramu a postupný nárast produktu, tj. hviezdy na začiatku chromatogramu. U vzorky bola prevedená aj reakčná kinetika iónové polymerizácie. Bolo zistené že, výsledná závislosť u sledovaných vzoriek je lineárna. To znamená že reakcia prebieha kontrolovane (viz. Kapitola 3).

V tabuľke 4 sú uvedené základné parametre M_n , M_w , M_z a disperzita M_w/M_n . Z výsledkov je patrný postupný nárast číselne strednej relatívnej molárnej hmotnosti, hmotnostne strednej relatívnej molárnej hmotnosti a z – priemeru molárnej hmotnosti. Výsledná disperzita sa pohybuje v rozsahu 1,30 – 1,80, čo odpovedá vyšším hodnotám polydisperzity pri iónových polymerizáciách. Obvykle sa hodnoty polydisperzity pohybujú 1,10 – 1,40. Hviezdicovité polyméry s vyššou disperzitou sú polyméry s vysokým pomerom CAPA/LAC, látok tvoriacich ramená výslednej hviezdy. Vyššie hodnoty disperzity sú pravdepodobne spôsobené rozdielnou reakčnou rýchlosťou CAPA/LAC. Alebo to môže byť spôsobené Thomsdorfovým gél efektom, pretože syntézy boli spravené bez prídavku rozpúšťadla v tavenine.

Tabuľka 4 Získané experimentálne dáta metódou SEC-RI u pripravených hviezdicovitých polymérov

Vzorka	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
H 13	1 800	2 300	2 900	1,30
H 14	2 300	3 100	3 900	1,30
H 15	2 700	3 600	4 400	1,30
H 16	3 100	4 200	5 200	1,30
H 17	3 800	5 100	6 300	1,40
H 18	3 800	5 100	6 500	1,40
H 19	3 000	3 300	3 500	1,10
H 20	5 100	7 100	9 100	1,40
H 21	7 200	11 000	15 600	1,50
H 3416	8 000	14 000	19 100	1,80
H 402	1 100	1 300	1 500	1,10
H 403	2 000	2 200	2 400	1,10
H 405	3 700	4 500	5 300	1,20
H 415	4 200	5 800	7 300	1,40
H 416	5 000	6 500	8 100	1,30
H 426	5 500	7 600	9 600	1,40
H 428	6 000	9 200	11 900	1,50
H 4412	8 400	14 200	18 400	1,70
H 602	2 400	2 800	3 300	1,20
H 611	2 300	2 700	3 200	1,20
H 613	4 000	5 200	6 300	1,30
H 617	7 000	9 800	11 900	1,40

Pokračovanie tabuľky 4

Vzorka	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
H 626	6 900	9 100	10 900	1,30
HV 302	2 100	7 400	19 700	3,50
HV 602	2 200	2 900	3 600	1,30

3.1.2 Charakterizácia pomocou SEC-MALS-RI-on line viskozimeter

Pre stanovenie absolútnych molárnych hmotností bol použitý systém SEC-MALS-RI-on line viskozimeter, ako mobilná fáza bol použitý THF a nástrek vzorky do kolóny bol 100 μl .

V tabuľke 5 sú uvedené absolútne hodnoty molárnych hmotností, polydisperzita M_w/M_n a vnútorná viskozita $[\eta]$ (ml/g).

Rozdiely v molárnych hmotnostiach medzi SEC v tabuľke 5 a SEC-MALS-RI-on line viskozimeter v tabuľke 6 sú spôsobené tým že, systém SEC je kalibrovaný na PS štandardy. Pri analýze vzoriek bol porovnávaný elučný čas PS štandardov s elučným časom vzorky. Molárne hmotnosti získané metódou SEC sú správne, ale orientačné. Orientačné sú z toho hľadiska, že vzorky sú hviezdicovité polyméry, ale PS štandardy sú lineárne, a tento fakt zanáša do stanovenia molárnych hmotností pomocou SEC nepresnosti.

Na druhú stranu systém SEC-MALS-RI-on line viskozimeter nie je potrebné kalibrovat' na PS štandardy, ako bolo popísané v kapitole 1.4.2, systém pracuje s rozptylom svetla, a ten nám poskytuje absolútne hodnoty molárnej hmotnosti M_w . Tento systém je vhodný na charakteristiku štruktúrovaných, vetvených ko/polymérov.

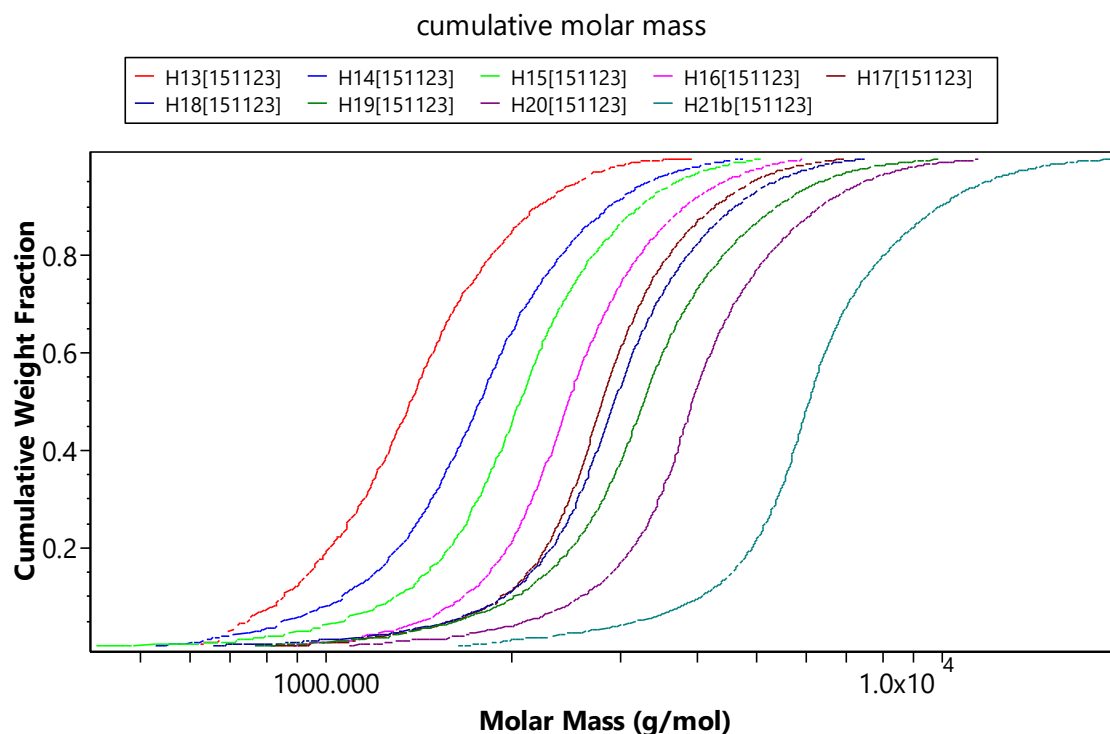
Tabuľka 5 Získaná experimentálna dáta metódou SEC-MALS u pripravených hviezdicovitých polymérov

Vzorka	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	$[\eta]$ (ml/g)
H 13	1 300	1 500	1 700	1,14	5,8
H 14	1 600	1 900	2 200	1,17	6,9
H 15	1 900	2 200	2 500	1,15	7,0
H 16	2 400	2 600	3 000	1,11	8,5
H 17	2 700	3 000	3 300	1,11	9,6
H 18	2 800	3 100	3 600	1,14	10,1
H 19	3 000	3 500	3 600	1,18	9,1
H 20	3 700	4 300	4 900	1,15	11,8
H 21	5 700	6 600	7 700	1,16	17,2
H 3416	6 700	8 800	10 900	1,31	10,2
H 402	1 000	1 100	1 200	1,1	5,7
H 403	1 500	1 600	1 800	1,1	6,9
H 405	2 500	2 700	2 900	1,1	8,9
H 415	3 000	3 600	4 100	1,8	10,6
H 416	3 400	4 100	4 800	1,20	9,8
H 426	3 900	4 800	5 700	1,23	10,4
H 428	4 800	5 900	7 100	1,22	11,6
H 4412	7 200	8 900	11 000	1,24	15,4
H 602	1 600	1 800	81 000	1,13	4,8
H 611	1 700	1 900	2 200	1,12	5,0
H 613	3 000	3 400	3 900	1,13	7,9

Pokračovanie tabuľky 5

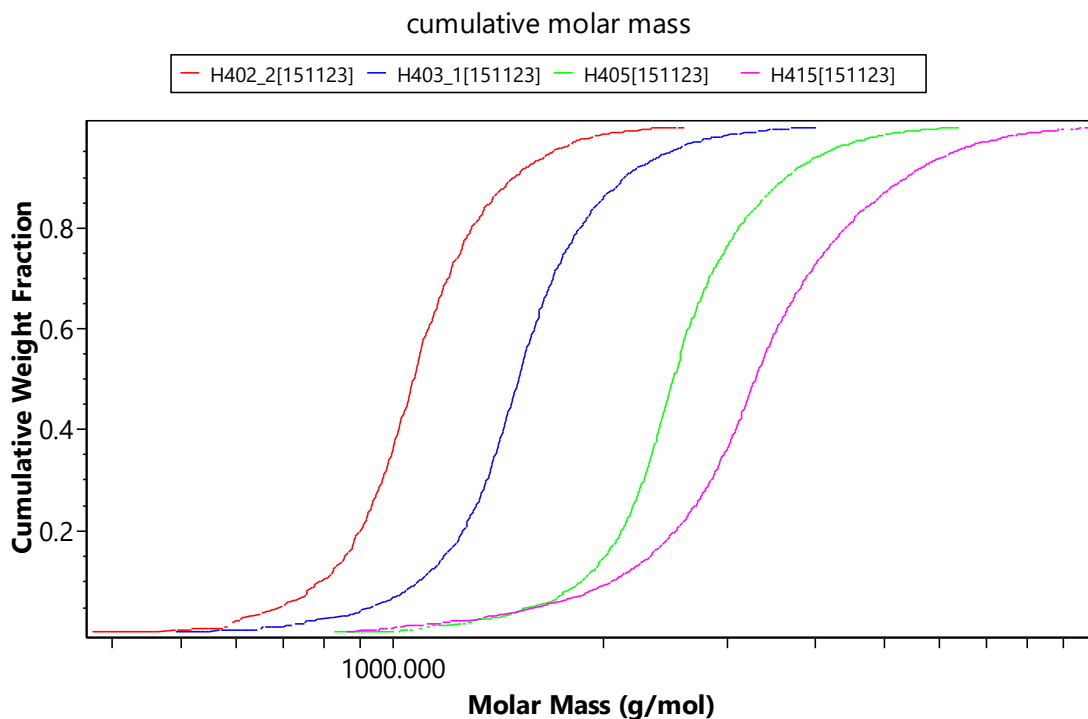
Vzorka	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n	$[\eta]$ (ml/g)
H 617	5 700	6 400	7 200	1,12	12,5
H 626	5 600	6 500	7 400	1,16	11,6
HV 302	1 700	7 100	7 400	4,17	5,3
HV 602	1 600	1 800	2 000	1,13	6,0

Obrázok 9 zobrazuje kumulatívne molárne distribúcie hviezdicovitých polymérov z rady založenej na trimetylolpropáne (TMP). Zo zmenou pomeru tzv. arm-forming chemicals dochádza postupne k nárastu molárnej hmotnosti v rade. Nárast molárnej hmotnosti je spôsobený postupným nárastom množstva arm-forming chemicals v reakčnej zmesi.



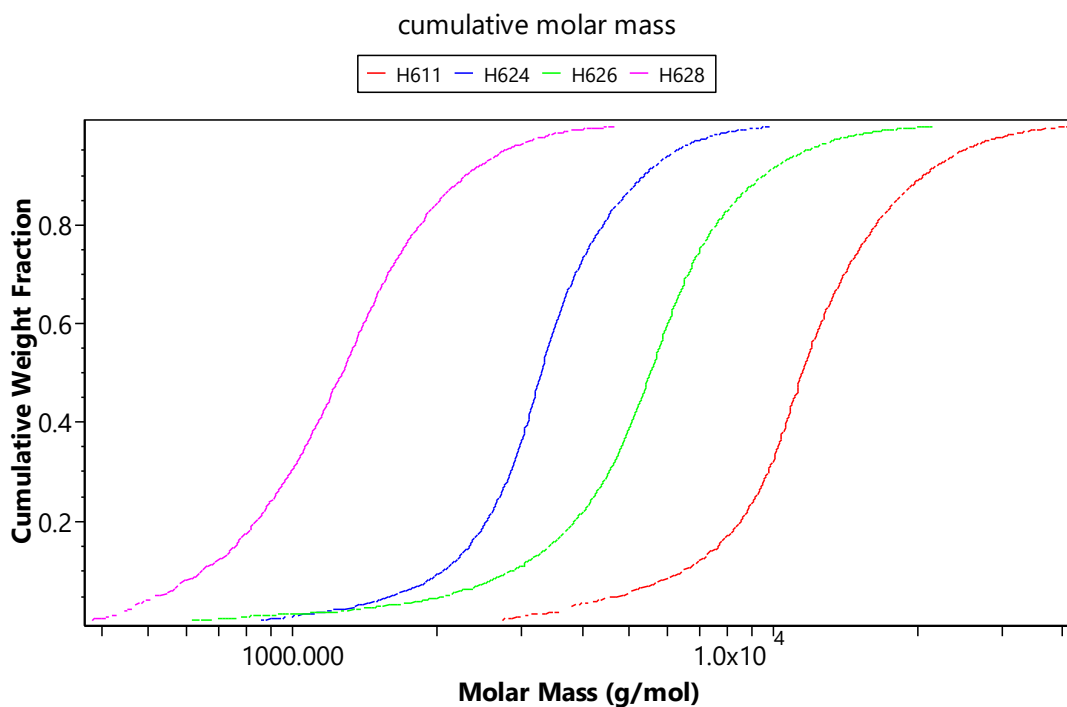
Obrázok 9 Kumulatívne molárne distribúcie hviezdicovitých polymérov založených na TMP

Na obrázku 10 sú zobrazené kumulatívne molárne distribúcie hviezdicovitých polymérov založených na pentaerytrytole. Aj v tomto prehľade molárnych hmotností je postupný nárast molárnej hmotnosti s rastúcim množstvom arm-forming chemikálií.



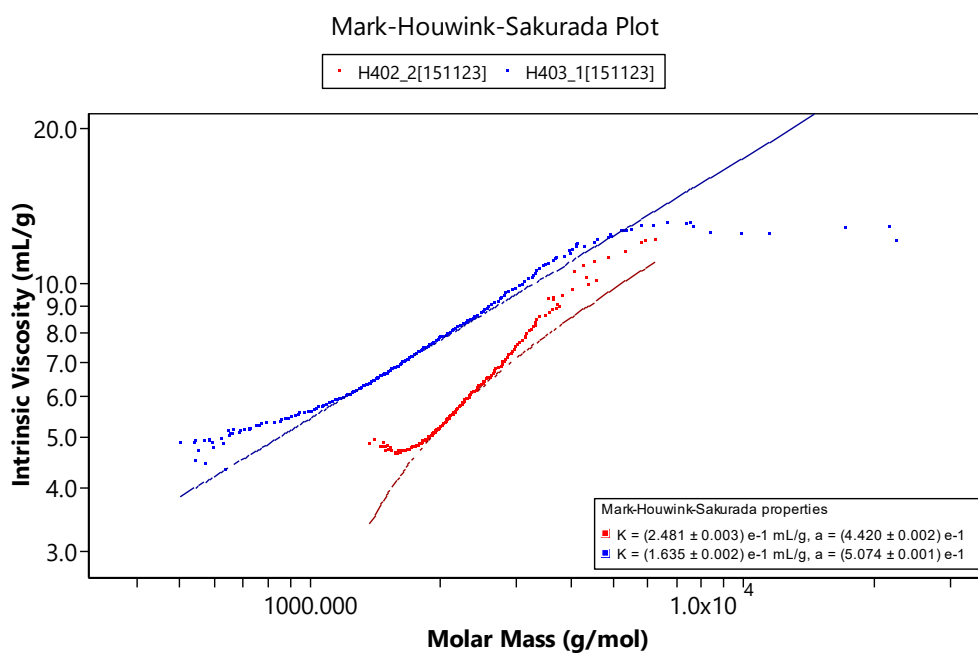
Obrázok 10 Kumulatívne molárne distribúcie hviezdicovitých polymérov založených na PETP

Obrázok 11 ukazuje kumulatívne molárne distribúcie hviezdicovitých polymérov založených na dipentaerytrytole. Tak ako v predchádzajúcich radách hviezdicovitých polymérov aj tu, je postupný nárast molárnej hmotnosti s zvyšujúcim sa podielom arm-forming chemikálií.



Obrázok 11 Kumulatívne molárne distribúcie hviezdicovitých polymérov založených na DPETP

Na obrázku 12 sú Mark-Houwinkove diagramy dvoch vzoriek hviezdicovitého polyméru založeného na PETP. Smernice a v Mark-Houwinkových diagramoch sa blížia k nule, čo znamená, že je prítomná kompaktná štruktúra makromolekúl. Tvar makromolekúl je kompaktná guľa.



Obrázok 12 Mark-Houwinkov diagram hviezdicovitých polymérov založených na PETP. Kde je viditeľný pokles smernice, čo značí že sa jedná o štruktúrovaný kopolymér.

Kumulatívne molárne distribúcie pseudohviezdicovitých polymérov založených na 1,4-BuOH a ich Mark-Houwinkove diagramy sú uvedené v prílohe B.

3.1.3 Stanovenie obsahu – OH skupín a ich prepočet

V tabuľke 6 sú uvedené hviezdicovité polyméry u ktorých bol analyticky stanovený obsah OH skupín. U jednotlivých sád hviezdicovitých polymérov obsah OH skupín postupne klesá. Tento jav je spôsobený zmenou zloženia monomérov, z ktorých sú syntetizované ramená hviezd. Rozsah obsahu OH skupín sa pohybuje v rozsahu 273–23.7 mg KOH/g.

Stanovenie obsahu OH skupín a ich prepočet na g/ 1 mol OH je dôležitý z hľadiska prípravy PUR náterov. Pre správne výpočty navážky hviezd a ich miešanie s izokyanátom a polyolom.

Tabuľka 6 Obsah OH skupín u pripravených hviezdicovitých polymérov

Hviezda	OH mg KOH/g	mol OH/ 1 kg	g / 1 mol OH
H 9	145,7	2,60	385,0
H 13	134,4	2,40	417,4
H 14	105,2	1,88	533,3
H 15	84,5	1,51	663,9
H 16	77,5	1,38	723,9
H 17	64,9	1,16	864,4
H 18	63,2	1,13	887,7
H 20	47,5	0,85	1 181,1
H 21	33,4	0,60	1 679,6
H 3416	24,9	0,44	2 253,0
H 402	213,1	3,80	263,3
H 403	142,6	2,54	393,4

Pokračovanie tabuľky 6

Hviezda	OH mg KOH/g	mol OH/ 1 kg	g / 1 mol OH
H405	89	1,59	630,3
H 415	71,6	1,28	783,5
H 416	66,3	1,18	846,2
H 426	56,5	1,01	992,9
H 428	37,9	0,68	1 480,2
H 4412	29,5	0,53	1 901,7
H 602	205,9	3,67	272,5
H 611	181,4	3,23	309,3
H 613	107,2	1,97	523,3
H 617	61,3	1,09	915,2
H 626	57,25	1,02	979,1
H 201	274	4,88	204,7
H 213	150	2,67	374,0
H 215	75	1,34	748,0
H 2310	37,9	0,68	1 480,2
H 2414	23,7	0,58	1 715,6
HV 302	299,5	5,34	187,3
HV 602	57,25	1,02	979,9

3.1.4 Meranie viskozity podľa Brookfielda a vizuálne hodnotenie pripravených hviezd

Pripravené hviezdicovité polyméry boli po syntéze uskladnené do sklenených fľašiek. Niektoré polyméry do nasledujúceho dňa skryštalizovali, ale po následnom zahriatí boli znova

kvapalné. Väčšina vzoriek bola i nasledujúci deň kvapalná. V Tabuľke 7, je uvedená nameraná viskozita hviezdicovitých polymérov. U polymérov, ktoré do nasledujúceho dňa zatuhli bola viskozita zmeraná za zvýšenej teploty, pri 60 °C, inak bola viskozita meraná pri teplote 23 °C.

Tabuľka 7 Viskozita hviezdicovitých a pseudohviezdicovitých polymérov podľa Brookfielda

Vzorka	Viskozita (m. Pas)	Vzorka	Viskozita (m.Pas)
H 13	6 365	H613	16 125
H 14	5 675	H 617	18 520
H 15	5 515	H 626	49 690
H 16	6 170	HV 302	12 560
H 17	7 785	HV 602	7 205
H 18	21 900		
H 20	22 800		
H 21	100 350/60 °C		
H 3416	120 180/60 °C		
H 402	1 475		
H 403	2 120		
H 405	8 750		
H 415	11 285		
H 416	12 145		
H 426	36 070		
H 428	37 950		
H 4412	14 095/60°C		
H 602	4 250		
H 611	78 900		

U pripravených polymérov sa viskozita pohybuje v rozsahu 5,515 – 120,180 m. Pas. Relatívne nízke hodnoty viskozity vykazujú pseudo-hviezdy H 13–H 20, tieto pseudo-hviezdy sú založené na 1,4-Butandiole a vetvené CAPA/LAC v rôznych pomeroch. Kde je ako jadro „hviezdy“ zvolený dvoj funkčný monomér, tak syntézou nevznikli vetvené polyméry ale lineárne polyméry v práci nazývané ako pseudo-hviezdy. U niektorých vetvených polymérov je viskozita vyššia, pravdepodobne je to spôsobené zložením ich ramien, a tieto polyméry vykazujú sklon kryštalizovať.

3.2 Syntéza polyolu pomocou GTP

Pre syntézu východiskových polyolov použitých pri tvorbe náterových filmov bola použitá polymerizačná technika Group Transfer Polymerization (GTP). Táto technika je citlivá na vzdušnú vlhkosť a na zostatkovú vlhkosť v rozpúšťadlách a východiskových monoméroch. Z tohoto dôvodu museli byť všetky látky, najlepšie jeden deň pred syntézou vysušené, a nasledujúci deň použité. Všetky východiskové látky boli vysušené za pomoci chromatografickej kolóny naplnenej aktivovanou neutrálnou aluminou pod inertným plynom. Vysušené monoméry a rozpúšťadlo boli prekvapkané z kolóny do pripravených vysušených fľašiek s 3Å molekulovým sitom. Do takto vysušených monomérov a rozpúšťadla bol pridaný TMS-DEA pre odstránenie zostatkovej vlhkosti.

Ako rozpúšťadlo bol použitý THF, a ako východiskové akryláty MMA, IBoMA a TMS-HEMA. Pričom monomér TMS-HEMA nebolo potrebné sušiť, tento monomér je už od výroby suchý. Je to spôsobené tým, že tento monomér je silylovaný a „nejde“ do neho voda.

Syntéza polyolov prebehla v suchej sulfonáčnej banke o objemu 500 ml. Kde, do banky bol pridaný THF, Me-iniciátor a postupne sa prikvapkávala z banky zmes monomérov MMA, TMS-HEMA/IBoMA. Zmes monomérov bola pridávaná postupne, tak aby teplota nebola vyššia než 50–60 °C. Po pridaní celého obsahu monomérov, bola reakčná zmes nechaná cca. 30 min. doreagovať a schladnúť. Potom bolo pridané 80 ml MeOH na ukončenie reakcie a desilyláciu TMS-HEMA. Pre rýchlejšiu desilyláciu bol pridaný TBAAc a reakčná zmes bola zahrievaná na 80 °C pod spätným chladičom 5 hodín. Následne bol syntetizovaný polymér charakterizovaný, vysušený a rozpustený v MEK ako 70 %-ný roztok, pre potreby prípravy testovacích náterových filmov na sklo.

Charakteristika polyolu MMA/HEMA 13/6: M_n 3 500, M_w 4 300, M_z 4 900, M_w/M_n 1,22, č.k 1,0 g KOH/g, č.OH 56,3 mg KOH/g

Charakteristika polyolu MMA/HEMA 25/5: M_n 3 400, M_w 4 300, M_z 5 000, M_w/M_n 1,26, č.k 1,0 g KOH/g, č.OH 52,3 mg KOH/g

Tretí syntetizovaný typ náhodného polyolu je založený na TMS-HEMA/IBoMA. Obsah izobornyl metakrylátu spôsobil, že výsledné nátery na skle, ktoré obsahovali vysoký podiel tohto pojiva boli tvrdé a veľmi krehké. Preto prebehli pokusy o plastifikovanie pojiva pomocou hviezdicových polymérov. Pripravené nátery po vypálení a vychladnutí praskali. Preto, bol spravený aj pokus s postupným schladením vypálených náterov na skle v sušiarňi, ale i tento pokus sa ukázal ako neúspešný. Ako ďalšia varianta bolo skúsené plastifikovanie pomocou hviezdicovitých polymérov založených na IBuMA s jadrom z EGDMA pripravených GTP polymerizáciou, metódou arm-first s rôznou dĺžkou ramien. Boli použité hviezdy s ramenami o molárnej hmotnosti 4 000 a 8 000 a celkovou molárnou hmotnosťou od 250 000 do 950 000. I tento pokus sa ukázal ako neúspešný. Pripravené nátery síce hneď po vypálení nepraskali, ale nebolo možné ich charakterizovať základnými lakarskými skúškami. Pri pokuse o charakterizáciu praskali. Celkovo bolo pripravených 100 takto modifikovaných náterov na sklo. Takto pripravené nátery nespĺňovali predpoklad a požiadavku budúceho uvedenia do praxe. Po týchto neúspešných pokusoch bolo od použitia pripraveného polyolu založeného na TMS-HEMA/IBoMA upustené.

Charakteristika polyolu TMS-HEMA/IBoMA: M_n 3 100, M_w 4 000, M_z 4 700, M_w/M_n 1,29, č.k 1,0 g KOH/g, č.OH 60,3 mg KOH/g

3.3 DSC pripravených náterov

Stanovenie teploty skleného prechodu (T_g) pomocou metódy DSC bolo spravené na Katedre fyzikálnej chémie. Metóda DSC je založená na meraní množstva tepla dodaného alebo odovzdaného k tomu, aby rozdiel teploty referenčnej vzorky a meranej vzorky bol nulový pri rovnaných podmienkach ohrevu alebo chladenia za určitej rýchlosti. Základ DSC je tvorený platinovou pecou s vlastnými termočlánkami a elektrickým mikro ohrevom, ktorý kompenzuje zmenu teploty medzi meranou vzorkou a referenčnou vzorkou. Ako referenčná vzorka bol použitý prázdny Al hermetický kelímok pre DSC. Do hermetického kelímku pre DSC bolo navážené cca 5 mg vzorky náteru a kelímok bol následne uzavretý. Meranie prebiehalo v rozsahu teplôt $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ rýchlosťou ohrevu $10\text{ }^{\circ}\text{C} / 1\text{ min}$. Teplota skleného prechodu bola určená z krivky druhého ohrevu.

3.4 Vyhodnotenie vlastností náterových filmov

3.4.1 Optimalizácia podmienok vytvrdenia PUR náterov

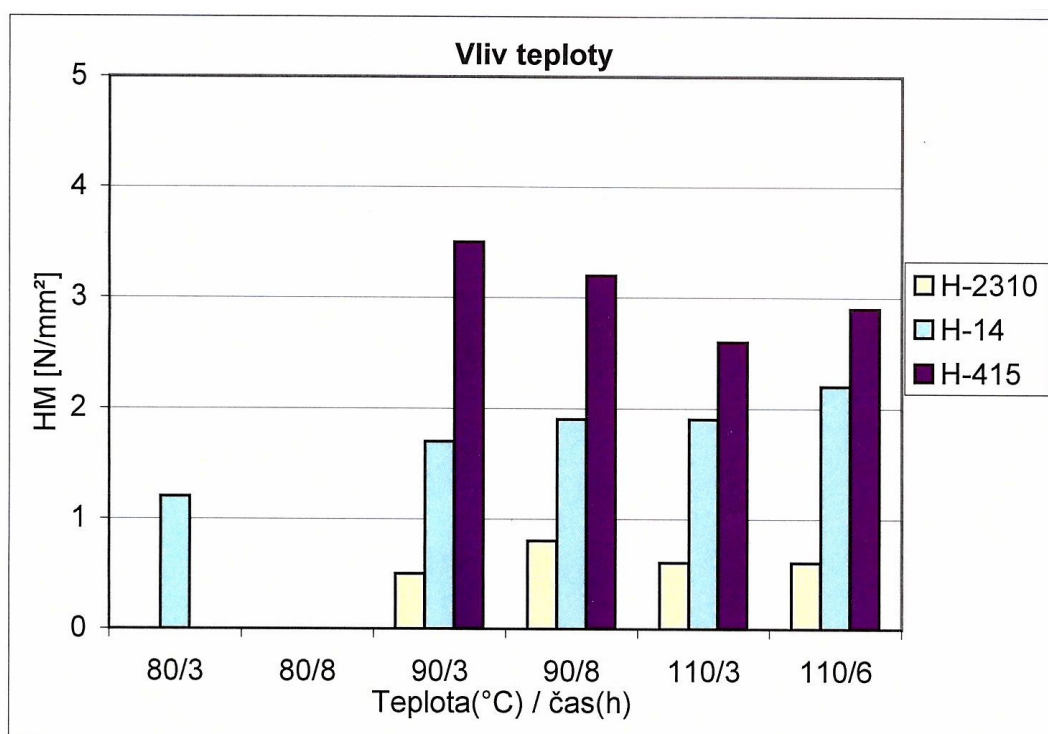
Pre nastavenie podmienok vytvrdenia PUR náterov, boli spravené dve štúdie. Prvá bola zameraná na vplyv teploty a doby vytvrdenia a druhá na vplyv množstva IPDI. Pre štúdium vplyvu teploty a doby vytvrdenia boli vybrané 3 typy hviezdicovitých polymérov. Bol vybraný jeden pseudohviezdicovitý, jeden hviezdicovitý založený na pentaerytritole a jeden hviezdicovitý založený na dipentaerytritole. Boli zvolené tri testovacie teploty $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tri časy vytvrdenia 3 hodiny, 6 hodín a 8 hodín. Časy 3 a 8 hodín boli použité pre teploty $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, kombinácia 3 hodiny a 6 hodín pre teplotu $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ako ukazuje tabuľka 8, u vzoriek H-2310, H-14 a H-415 ktoré boli vytvrdené za $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri časoch 3 a 6 hodín nemá toto vplyv na tvrdosť pripraveného náteru. Pripravené nátery aj po vypálení ostávajú lepivé a mäkké. Bolo náročné ich vyhodnotiť, lebo sa lepili k ihlanu mikro tvrdomeru a pre ich mäkkosť bola meraná tvrdosť skla a nie náteru. Pomohlo až, vytvrdenie pri vyššej teplote, kde nátery vykazovali minimálnu lepivosť, ale prakticky žiadnu tvrdosť pripraveného náterového filmu. Hviezda H-2310 je založená na 1,4-BuOH a preto nie je možné ju považovať za hviezdicovitý polymér, ale ako už bolo uvedené, je uvádzaná ako pseudo hviezda. To že aj po vypálení tento náter vykazuje lepivé vlastnosti sa dá odôvodniť jeho lineárnou štruktúrou.

Tabuľka 8 Výsledky závislosti mikro tvrdosti (N/mm^2) na teplote a čase vytvrdenia náterov založených na čistej hviezde s IPDI na skle

Teplota (°C)	80		90		110	
čas (h)	3	8	3	8	3	6
H-2310	lepí	lepí	0,5	0,8	0,6	0,6
H-14	1,2	0,0	1,7	1,9	1,9	2,2
H-415	0,0	0,0	3,5	3,2	2,6	2,9

Pre lepšiu prehľadnosť výsledkov, bol vytvorený obrázok 13, ktorý ukazuje závislosť času a teploty na tvrdosti pripraveného náteru.



Obrázok 13 Závislosť teploty a času vytvrdenia na tvrdosti náterového filmu

Z obrázku 10 je viditeľné, že vyššia teplota a dlhšie doby vypálenia náterov nemajú zásadný vplyv na tvrdosť pripravených náterov. Preto bola za optimálne podmienky zvolená teplota 80 °C a doba 3 hodiny. Pri vypaľovaní náterov sa táto teplota a čas ukázala ako správna, pretože všetky formulované nátery založené na hviezdicovitých polyméroch boli za týchto podmienok vytvrdené.

3.4.2 Vplyv IPDI na tvrdosť náteru

Pre nastavenie množstva IPDI boli zvolené 2 typy hviezd H-415 a H-21. Bolo použité IPDI s obsahom 34.04 % NCO. Obsah NCO skupín bol stanovený potenciometricky v spoločnosti Synpo a.s podľa internej smernice. Značenie H-415-1 a H-21-1 znamená štandardný prídavok IPDI podľa formulácie náterovej hmoty, a značenie H-415-2 s H-21-2 znamená 10 %-ný nadbytok IPDI vo formulácii.

Vplyv prídavku izokyanátu na tvrdosť pripravených náterov zobrazuje tabuľka 9.

Tabuľka 9 Závislosť tvrdosti náteru na obsahu IPDI, kde číslo 1 znamená štandardný prídavok a číslo 2 10%-ný nadbytok IPDI

Hviezda	OH (mg KOH/g)	HM (N/mm ²)	E (GPa)
H-415-1	71,6	1,1	0
H-415-2	71,6	1,3	0
H-21-1	105,2	2	0
H-21-2	105,2	2	0

Mierny nadbytok IPDI zvýšil tvrdosť náterov, preto bola zvolená táto možnosť vo formulácii náterových filmov, ale aj preto že, pri formulácii PUR náterov sa obvykle používa 10%-ný nadbytok izokyanátu.

3.5 Vyhodnotenie vlastností náterových filmov založených na čistých hviezdicovitých polyméroch

U pripravených pseudo hviezdicovitých a hviezdicovitých polymérov boli testované vlastnosti čistých náterových filmov pripravených na skle a na oceľových plátoch, bez prídavku polyolu. Výsledky sú rozdelené do tabuliek a obrázkov, ktoré ukazujú základné charakteristiky ako je hydroxidové číslo vyjadrené ako OH mg KOH/g, mikro tvrdosť u náterov kde to bolo možné stanoviť, taber abrazer ktorý ukazuje odolnosť voči oteru a ohyb na valcovom trní. U náterov, kde nebolo možné stanoviť jednu alebo viac vlastností je uvedené 0/lepí. Receptúra pripravených pseudo hviezdicovitých a hviezdicovitých polymérov je uvedená v prílohe F.

3.5.1 Vyhodnotenie vlastností náterových filmov založených na trojramenných hviezdicovitých polyméroch

Ako základ hviezdicovitého polyméru bol zvolený TMP, ktorý bol vetvený prídavkom CAPA a LAC v rôznych pomeroch, tak aby v rade bol postupný pokles hydroxidového čísla. Tabuľka 10 ukazuje sumarizované výsledky rady založenej na TMP. Stanovenie oderu pomocou taber abrazeru u tejto rady nebolo možné preto že sa nátery trhali a lepili na valce taber abrazeru. Ohyb na valcovom tŕni bol u všetkých pripravených náterov je väčší ako 2 mm, to ukazuje na to, že nátery majú dobrú priliehavosť v povrchu.

Tabuľka 10 Vlastnosti čistých náterových filmov založených na TMP

Hviezda	OH (mg KOH/g)	HM (N/mm ²)	E (GPa)	Oder (mg/1000c)	Ohyb (mm)
H-13	134,4	2,4	0,2	-	< 2
H-14	105,2	1,2	0,0	-	< 2
H-15	84,5	2,0	0,0	-	< 2
H-16	77,5	1,2	0,0	-	< 2
H-17/1	64,9	1,3	0,0	-	< 2
H-18	63,2	1,6	0,0	-	< 2
H-20	47,5	1,4	0,0	-	< 2
H-21/B	33,4	1,5	0,0	-	< 2
H-3416	24,9	1,1	0,0	-	< 2

V tabuľke 10 je viditeľný pokles hydroxidového čísla u pripravených hviezdicovitých polyméroch založených na TMP. Tento pokles je spôsobený zmenou pomeru východiskových látok tvoriacich ramená hviezdy. Výsledná mikro tvrdosť náterov sa pohybuje v rozsahu 1.1-2.4 N/mm², tieto hodnoty sú veľmi nízke, výsledné nátery sú mäkké a vykazovali dobrú adhéziu k povrchu a protišmykové vlastnosti. Tabuľka 10 ukazuje že, pokles hydroxidového čísla nemá výrazný vplyv na zmenu mikro tvrdosti pripravených náterov.

3.5.2 Vyhodnotenie vlastností náterových filmov založených na 1,4-BuOH

Ako základ pseudo hviezdovitého polyméru bol zvolený 1,4-BuOH, ktorý bol vetvený prídavkom CAPA a LAC v rôznych pomeroch, tak aby v rade bol postupný pokles hydroxidového čísla. Tabuľka 11 ukazuje sumarizované výsledky rady založenej na 1,4-BuOH. Stanovenie oderu pomocou taber abrazeru u tejto rady nebolo možné, z dôvodu lepidivosti vypálených náterov. Ohyb na valcovom trní bol u všetkých pripravených náterov je väčší ako 2 mm, to ukazuje na to, že nátery majú dobrú priliehavosť v povrchu.

Tabuľka 11 Vlastnosti čistých náterových filmov založených na 1,4-BuOH

Hviezda	OH (mgKOH/g)	HM (N/mm ²)	E (GPa)	Oder (mg/1000c)	Ohyb (mm)
H-203	143	lepí	-	lepí	< 2
H-211	105,2	lepí	-	lepí	< 2
H-213	84,5	lepí	-	lepí	< 2
H-215	75	lepí	-	lepí	< 2
H-2310	37,9	lepí	-	lepí	< 2
H-2414	23,7	lepí	-	lepí	< 2

Čisté pseudo hviezdovité polyméry sa ukázali ako nevhodné pre prípravu náterových filmov. Potencionálne použitie týchto pseudo hviezd by bolo možné ako lepidlá. Boli spravené aj experimenty s prídavkom polyolu založeného na IBuMA, ale tieto pokusy sa ukázali ako neúspešné. Preto sa v práci s pseudo hviezdami ďalej nepokračovalo.

3.5.3 Vyhodnotenie vlastností náterových filmov založených na štvoramenných hviezdovitých polyméroch

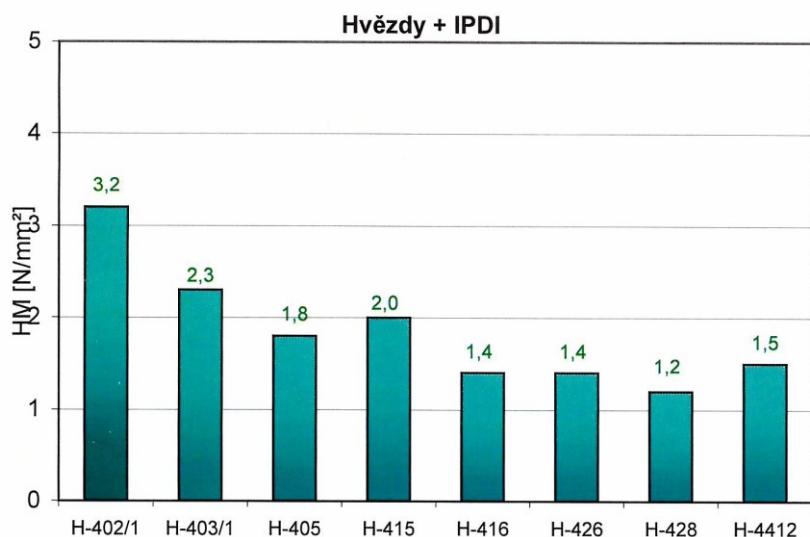
Ako základ hviezdovitého polyméru bol zvolený PETP, ktorý bol vetvený prídavkom CAPA a LAC v rôznych pomeroch, tak aby v rade bol postupný pokles hydroxidového čísla. Tabuľka 12 ukazuje sumarizované výsledky rady založenej na PETP. Stanovenie oderu pomocou taber abrazeru u tejto rady nebolo možné, výsledné nátery sa trhali a lepili na valce

taber abrazeru. Ohyb na valcovom tñni je u všetkých pripravených náterov väčší ako 2 mm, to ukazuje na to, že nátery majú dobrú priliehavosť v povrchu.

V tabuľke 12 je viditeľný pokles hydroxidového čísla u pripravených hviezdovitých polyméroch založených na PETP. Tento pokles je spôsobený zmenou pomeru východiskových látok tvoriacich ramená hviezdy. Výsledná mikro tvrdosť náterov sa pohybuje v rozsahu 3.2-1.2 N/mm², tieto hodnoty sú veľmi nízke, výsledné nátery sú mäkké a vykazovali dobrú adhéziu k povrchu a protišmykové vlastnosti. Tabuľka ukazuje že, pokles hydroxidového čísla nemá výrazný vplyv na zmenu mikro tvrdosti pripravených náterov. Obrázok 14 ukazuje mikrotvrdosť pripravených PUR náterov.

Tabuľka 12 Vlastnosti čistých náterových filmov založených na PETP

Hviezda	OH (mgKOH/g)	HM (N/mm²)	E (GPa)	Oder (mg/1000c)	Ohyb (mm)
H-402/1	213,1	3,2	0,1	-	< 2
H-403/1	142,6	2,3	0,0	-	< 2
H-405	89	1,8	0,0	-	< 2
H-415	71,6	2,0	0,0	-	< 2
H-416	66,3	1,4	0,0	-	< 2
H-426	56,5	1,4	0,0	-	< 2
H-428	37,9	1,2	0,0	-	< 2
H-4412	29,5	1,5	0,0	-	< 2



Obrázok 14 Mikrotvrdosť prípravených náterových filmov na skle

3.5.4 Vyhodnotenie vlastností náterových filmov založených na šesťramenných hviezdicovitých polyméroch

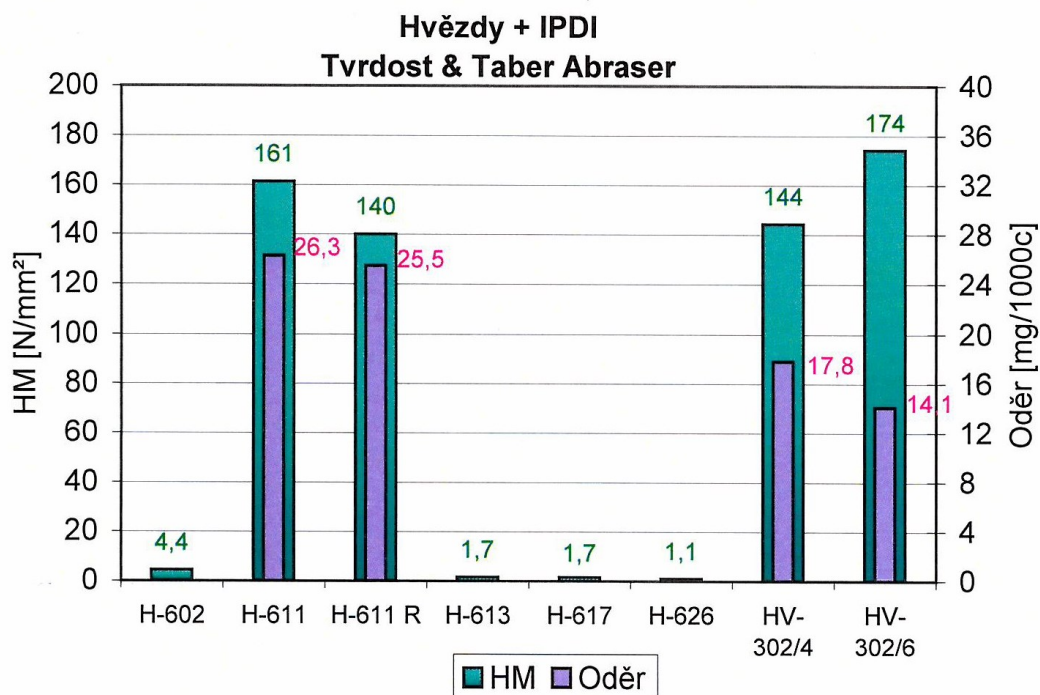
Ako základ hviezdicovitého polyméru bol zvolený DPETP, ktorý bol vetvený prídavkom CAPA a LAC v rôznych pomeroch, tak aby v rade bol postupný pokles hydroxidového čísla. Tabuľka 13 ukazuje sumarizované výsledky rady založenej na DPETP. Ohyb na valcovom trní bol u väčšiny prípravených náterov je väčší ako 3 mm, to ukazuje na to, že nátery majú dobrú priliehavosť v povrchu. V tabuľke 13 je viditeľný pokles hydroxidového čísla u prípravených hviezdicovitých polyméroch založených na PETP.

Tabuľka13 Vlastnosti čistých náterových filmov založených na DPETP

Hviezda	OH (mgKOH/g)	HM (N/mm ²)	E (GPa)	Oder (mg/1000c)	Ohyb (mm)
H-602	205,9	4,4	0,2	-	< 3
H-611	181,4	161,3	3,9	26,3	-
H-611/R	184,9	140,1	3,7	25,5	-
H-613	107,2	1,7	0,0	-	< 3
H-617	57,25	1,7	0,0	-	< 3
H-626	61,3	1,1	0,0	-	< 3

Tento pokles je spôsobený zmenou pomeru východiskových látok tvoriacich ramená hviezd. Výsledná mikro tvrdosť náterov sa pohybuje v rozsahu 161.1-1.1 N/mm². U jedného hviezdicovitého polyméru je výsledná tvrdosť náteru 161.1 N/mm², a u reprodukcie tohto pokusu je výsledná tvrdosť 140.1 N/mm². Hviezda H-611 a jej reprodukcia H-611/R ako jediné z celej rady majú vysokú mikro tvrdosť pripraveného náteru. Na základe nárastu mikro tvrdosti pripraveného náteru by sa dalo predpokladať že, s klesajúcim hydroxidovým číslom bude u tejto série aj postupne narastať mikro tvrdosť. Ale tento predpoklad sa nepotvrdil. To čo spôsobilo takto výrazný nárast mikro tvrdosti u tohto hviezdicovitého polyméru sa nepodarilo objasniť. Ohyb na valcovom trní u náterov s nízkou tvrdosťou je väčší ako 3 mm, a to ukazuje na to, že nátery majú dobrú priliehavosť v povrchu. U náteru s vysokou tvrdosťou nebolo možné stanoviť ohyb na valcovom trní, pretože náter bol tvrdý a krehký. Jeho tvrdosť a krehkosť sa prejavovala aj pri meraní mikro tvrdosti, kde bolo problémové určiť miesto, kde bude mikro tvrdosť meraná. Náter bol krehký a praskal, často sa stávalo, že sa ihla dostala do praskliny v nátere a merala tvrdosť skla a nie náteru.

Pri tejto sade hviezdicovitých polymérov bol spravený aj test na Taber Abraseri. Nasledujúci obrázok porovnáva tvrdosť pripraveného náteru a jeho odolnosť voči oderu. Pri mäkkých náteroch pripravených z hviezd pod označením H-602, H-613, H-617 a H-626 nebolo možné spraviť test na odolnosť voči oderu, z toho dôvodu, že pripravené nátery po vypálení lepili. Odolnosť voči oderu bola testovaná u náterov z hviezd H-611, reprodukcií H-611R a hyper vetvených hviezd HV-302/4 a HV302/6 pre porovnanie odolnosti s hviezdicovitým polymérom H-611 a H-611R. Sumarizácia výsledkov je na obrázku 15.



Obrázok 15 Vplyv tvrđosti náteru na odolnosť proti abrácii

3.5.5 Vyhodnotenie základných vlastností náterov s polyolom MMA/TMS-HEMA 13/6

V tabuľkách 14 – 17 sú uvedené základné vyhodnotenia vlastností pripravených náterov na skle. Hrúbka náteru na skle bola zmeraná trojbodovým hrúbkomerom. Hrúbka náteru je v rozsahu 72 – 89 μm .

Vyhodnotenie základných vlastností náterových filmov je rozdelené podľa polyolu, ktorý bol použitý v PUR náteroch. Boli použité dva typy polyolu založených na MMA/TMS-HEMA v rôznych pomeroch východiskových látok. V prvom type polyolu bol pomer východiskových látok 13/6 a v druhom prípade 25/5. V druhom použitom polyole je vyšší obsah MMA komonoméru. Vyšší obsah MMA je z dôvodu zvýšenia tvrđosti PUR náterov.

Odolnosť voči rozpúšťadlu MEK je u všetkých pripravených PUR náterov nad 100 s. Vysokú odolnosť voči MEK, je možné vysvetliť zo sieťovanou štruktúrou pripravených PUR náterov.

Lesk náteru bol stanovený pomocou leskomeru Gardner BYK, v geometrii 60°. Za lesklé nátery sú považované tie, ktoré majú číslo lesku pri geometrii merania 60° nad 70.

Vzhľad náteru bol vyhodnotený z hľadiska zákalu, počtu častíc, bublín a vzhľadu povrchu náteru podľa tabuľky 2. Vzhľad pripravených náterov bol dobrý. Všetky pripravené nátery boli

bez častíc. Zákal u náterov sa prejavil hlavne u náterov z hyper vetvených hviezdicovitých polymérov, inak boli pripravené nátery bez zákalu. Povrch náterov bol hladký a jedno liaty. Najčastejšou chybou u pripravených náterov boli bubliny, prítomné po vypálení. Prítomnosť bublín na povrchu náteru je možné vysvetliť unikajúcim rozpúšťadlom MEK prítomným vo formulácii PUR náterov, vznikom CO₂ pri reakcii R-NCO skupín zo vzdušnou vlhkosťou alebo kombináciou oboch možností. Pre elimináciu tvorby bublín pri vypalovaní náterov, boli nátery nechané cca 15 min. pri laboratórnej teplote, aby MEK vyprchal.

Tabuľka 14 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s TMP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Náter	Hrúbka náteru na skle (µm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk	Vzhľad náteru na skle			
			60°	zákal	častice	bubliny	povrch
PU1	89	< 100	102	Z1	C1	B2	P1
PU2-H13	75	< 100	147	Z1	C1	B1	P1
PU3-H13	75	< 100	147	Z1	C1	B1	P1
PU4-H13	73	< 100	151	Z1	C1	B1	P1
PU5-H13	76	< 100	108	Z1	C1	B2	P1
PU6-H14	74	< 100	142	Z1	C1	B1	P1
PU7-H14	75	< 100	147	Z1	C1	B2	P1
PU8-H14	74	< 100	154	Z1	C1	B2	P1
PU9-H14	75	< 100	127	Z1	C1	B1	P2
PU10-H15	76	< 100	137	Z1	C1	B3	P1
PU11-H15	75	< 100	58	Z1	C1	B1	P1
PU12-H15	74	< 100	155	Z1	C1	B2	P1
PU13-H15	74	< 100	127	Z1	C1	B1	P1
PU14-H16	73	< 100	150	Z1	C1	B1	P1
PU15-H16	72	< 100	146	Z1	C1	B1	P1

Pokračovanie tabuľky 14

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk		Vzhľad náteru		
			60°	zákal	častice	bubliny	povrch
PU16-H16	76	< 100	136	Z1	C1	B2	P1
PU17-H16	72	< 100	146	Z1	C1	B1	P1
PU18-H17	75	< 100	142	Z1	C1	B1	P1
PU19-H17	73	< 100	141	Z1	C1	B1	P1
PU20-H17	74	< 100	124	Z1	C1	B1	P1
PU21-H17	74	< 100	111	Z1	C1	B1	P1
PU22-H18	74	< 100	121	Z1	C1	B1	P1
PU23-H18	76	< 100	142	Z1	C1	B1	P1
PU24-H18	82	< 100	135	Z1	C1	B1	P1
PU25-H18	75	< 100	*	Z1	C1	B3	P1
PU26-H20	75	< 100	106	Z1	C1	B1	P1
PU27-H20	75	< 100	123	Z1	C1	B1	P1
PU28-H20	80	< 100	120	Z1	C1	B2	P1
PU29-H20	75	< 100	*	Z1	C1	B3	P1
PU30-H21B	75	< 100	88	Z1	C1	B1	P1
PU31-H21B	74	< 100	133	Z1	C1	B1	P1
PU32-H21B	79	< 100	118	Z1	C1	B1	P1
PU33-H21B	74	< 100	*	Z1	C1	B3	P1
PU34-H3416	75	< 100	89	Z3	C1	B1	P2
PU35-H3416	74	< 100	182	Z1	C1	B1	P1
PU36-H3416	75	< 100	155	Z1	C1	B1	P1
PU37-H3416	74	< 100	215	Z1	C1	B1	P1

Tabuľka 15 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s PETP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk	Vzhľad náteru na skle			
			60°	zákal	častice	bubliny	povrch
PU37-H402	74	< 100	128	Z1	C1	B1	P1
PU38-H402	76	< 100	147	Z1	C1	B1	P1
PU39-H402	72	< 100	140	Z1	C1	B1	P1
PU40-H402	74	< 100	137	Z1	C1	B1	P1
PU41-H403	72	< 100	135	Z1	C1	B1	P1
PU42-H403	74	< 100	142	Z1	C1	B1	P1
PU43-H403	73	< 100	143	Z1	C1	B1	P1
PU44-H403	75	< 100	140	Z1	C1	B1	P1
PU45-H405	76	< 100	134	Z1	C1	B1	P1
PU46-H405	76	< 100	138	Z1	C1	B1	P1
PU47-H405	72	< 100	125	Z1	C1	B1	P1
PU48-H405	74	< 100	142	Z1	C1	B1	P1
PU49-H415	75	< 100	137	Z1	C1	B1	P1
PU50-H415	73	< 100	141	Z1	C1	B1	P1
PU51-H415	75	< 100	132	Z1	C1	B1	P1
PU52-H415	71	< 100	37	Z1	C1	B1	P1
PU53-H416	74	< 100	128	Z1	C1	B1	P1
PU54-H416	76	< 100	110	Z1	C1	B1	P1
PU55-H416	72	< 100	132	Z1	C1	B1	P1
PU56-H416	74	< 100	66	Z1	C1	B1	P1

Pokračovanie tabuľky 15

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk	Vzhľad náteru na skle			
			60°	zákal	častice	bubliny	povrch
PU57-H426	76	< 100	103	Z1	C1	B1	P1
PU58-H426	74	< 100	130	Z1	C1	B1	P1
PU59-H426	75	< 100	137	Z1	C1	B1	P1
PU60-H426	74	< 100	131	Z1	C1	B1	P1
PU61-H428	72	< 100	138	Z1	C1	B1	P1
PU62-H428	74	< 100	131	Z1	C1	B1	P1
PU63-H428	75	< 100	142	Z1	C1	B1	P1
PU64-H428	74	< 100	138	Z1	C1	B1	P1
PU65-H4412	73	< 100	138	Z1	C1	B1	P1
PU66-H4412	74	< 100	128	Z1	C1	B1	P1
PU67-H4412	76	< 100	148	Z1	C1	B1	P1
PU68-H4412	74	< 100	28	Z1	C1	B1	P1

Tabuľka 16 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s DPETP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk 60°	Vzhľad náteru na skle			
				zákal	častice	bubliny	povrch
PU69-H602	75	< 100	143	Z1	C1	B1	P1
PU70-H602	75	< 100	138	Z1	C1	B1	P1
PU71-H602	74	< 100	143	Z1	C1	B1	P1
PU72-H602	75	< 100	146	Z1	C1	B1	P1
PU73-H611	75	< 100	134	Z1	C1	B1	P1
PU74-H611	74	< 100	125	Z1	C1	B1	P1
PU75-H611	75	< 100	140	Z1	C1	B1	P1
PU76-H611	74	< 100	114	Z1	C1	B1	P1
PU77-H613	75	< 100	103	Z1	C1	B1	P1
PU78-H613	73	< 100	148	Z1	C1	B1	P1
PU79-H613	75	< 100	148	Z1	C1	B1	P1
PU80-H613	75	< 100	30	Z1	C1	B1	P1
PU81-H617	74	< 100	143	Z1	C1	B1	P1
PU82-H617	74	< 100	149	Z1	C1	B1	P1
PU83-H617	75	< 100	150	Z1	C1	B1	P1
PU84-H617	74	< 100	129	Z1	C1	B1	P1
PU85-H626	74	< 100	138	Z1	C1	B1	P1
PU86-H626	75	< 100	132	Z1	C1	B1	P1
PU87-H626	75	< 100	105	Z1	C1	B1	P1
PU88-H626	75	< 100	108	Z1	C1	B1	P1

Tabuľka 17 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s hypervetveným hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk 60°	Vzhľad náteru na skle			
				zákal	častice	bubliny	povrch
PU89-HV302/4	75	< 100	141	Z1	C1	B1	P1
PU90-HV302/4	75	< 100	141	Z1	C1	B1	P1
PU391-HV302/4	74	< 100	144	Z1	C1	B1	P1
PU92-HV302/4	75	< 100	217	Z1	C1	B1	P1
PU93-HV602/1	75	< 100	120	Z1	C1	B1	P1
PU94-HV602/1	74	< 100	139	Z1	C1	B1	P1
PU95-HV602/1	74	< 100	90	Z1	C1	B1	P1
PU96-HV602/1	75	< 100	121	Z1	C1	B1	P1

3.5.6 Vyhodnotenie základných vlastností náterov s polyolom MMA/TMS-HEMA 25/5

V tabuľkách 18 – 21 sú uvedené základné vyhodnotenia vlastností pripravených náterov na skle. Hrúbka náteru na skle bola zmeraná trojbodovým hrúbkomerom. Hrúbka náteru je v rozsahu 73 – 76 μm .

Odolnosť voči rozpúšťadlu MEK je u všetkých pripravených PUR náterov nad 100 s. Vysokú odolnosť voči MEK, je možné vysvetliť zasieťovanou štruktúrou pripravených PUR náterov.

Lesk náteru bol stanovený pomocou leskomeru Gardner BYK, v geometrii 60°. Za lesklé nátery sú považované tie, ktoré majú číslo lesku pri geometrii merania 60° nad 70.

Vzhľad náteru bol vyhodnotený z hľadiska zákalu, počtu častíc, bublín a vzhľadu povrchu náteru podľa tabuľky . Vzhľad pripravených náterov bol dobrý. Všetky pripravené nátery boli bez častíc. Zákal u náterov sa prejavil u všetkých náterov vo väčšej miere ako u predchádzajúcich náterov z iným typom polyolu, ale výskyt bublín v PUR náteroch nebol dramaticky vyšší. Väčšina pripravených PUR náterov bola bez zákalu, u dvoch náterov došlo k zbeleniu a u troch náterov sa vytvorila pomarančová kôra. Ostatné nátery sú lesklé, hladké a bez poškodenia povrchu. Rovnako ako u prvého typu polyolu aj u druhého typu polyolu bolo najčastejšou chybou u pripravených náterov bubliny, prítomné po vypálení. Prítomnosť bublín na povrchu náteru v predchádzajúcom a aj tomto prípade je možné vysvetliť unikajúcim rozpúšťadlom THF prítomným vo formulácii PUR náterov, vznikom CO_2 pri reakcii R-NCO skupín zo vzdušnou vlhkosťou alebo kombináciou oboch možností. Možným riešením ako tomuto problému predísť je nechať náter pred vypálením 15 min pri laboratórnej teplote, aby mohli pridané rozpúšťadlá vyprchať.

Tabuľka 18 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s TMP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk 60°	Vzhľad náteru na skle			
				zákal	častice	bubliny	povrch
PU97	76	< 100	147	Z1	C1	B2	P1
PU98-H13	73	< 100	98	Z1	C1	B1	P1
PU99-H13	75	< 100	125	Z1	C1	B2	P1
PU100-H13	74	< 100	142	Z1	C1	B1	P1
PU101-H13	74	< 100	147	Z1	C1	B2	P1
PU102-H14	73	< 100	86	Z1	C1	B1	P1
PU103-H14	75	< 100	42	Z1	C1	B2	P3
PU104-H14	74	< 100	111	Z1	C1	B1	P1
PU105-H14	73	< 100	122	Z1	C1	B1	P2
PU106-H15	75	< 100	34	Z1	C1	B3	P1
PU107-H15	75	< 100	83	Z1	C1	B2	P2
PU108-H15	74	< 100	105	Z1	C1	B2	P3
PU109-H15	74	< 100	137	Z1	C1	B1	P1
PU110-H16	73	< 100	104	Z1	C1	B1	P1
PU111-H16	74	< 100	46	Z1	C1	B1	P1
PU112-H16	75	< 100	55	Z1	C1	B2	P1
PU113-H16	74	< 100	146	Z1	C1	B2	P1
PU114-H17	73	< 100	104	Z1	C1	B1	P1
PU115-H17	73	< 100	111	Z1	C1	B1	P1
PU116-H17	73	< 100	95	Z1	C1	B1	P2
PU117-H17	74	< 100	148	Z1	C1	B1	P1

Pokračovanie tabuľky 18

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk	Vzhľad náteru na skle			
			60°	zákal	častice	bubliny	povrch
PU118-H18	73	< 100	71	Z1	C1	B1	P1
PU119-H18	75	< 100	95	Z1	C1	B1	P1
PU120-H18	74	< 100	108	Z1	C1	B1	P1
PU121-H18	75	< 100	157	Z2	C1	B3	P1
PU122-H20	75	< 100	127	Z1	C1	B1	P1
PU123-H20	73	< 100	132	Z2	C1	B1	P1
PU124-H20	74	< 100	77	Z2	C1	B2	P1
PU125-H20	78	< 100	119	Z3	C1	B3	P3
PU126-H21B	74	< 100	59	Z1	C1	B1	P1
PU127-H21B	74	< 100	52	Z1	C1	B1	P1
PU128-H21B	75	< 100	118	Z1	C1	B1	P1
PU129-H21B	75	< 100	141	Z1	C1	B3	P1
PU130-H3416	74	< 100	132	Z3	C1	B1	P2
PU131-H3416	74	< 100	139	Z1	C1	B1	P1
PU132-H3416	75	< 100	108	Z1	C1	B2	P1
PU133-H3416	73	< 100	117	Z1	C1	B1	P1

Tabuľka 19 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s PETP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk 60°	Vzhľad náteru na skle			
				zákal	častice	bubliny	povrch
PU134-H402	74	< 100	156	Z1	C1	B1	P1
PU135-H402	75	< 100	107	Z1	C1	B1	P1
PU136-H402	73	< 100	163	Z1	C1	B1	P1
PU137-H402	75	< 100	152	Z1	C1	B1	P1
PU138-H403	75	< 100	142	Z1	C1	B1	P1
PU139-H403	75	< 100	154	Z1	C1	B1	P1
PU140-H403	75	< 100	166	Z1	C1	B1	P1
PU141-H403	75	< 100	148	Z1	C1	B2	P1
PU142-H405	74	< 100	157	Z1	C1	B1	P1
PU143-H405	74	< 100	162	Z1	C1	B1	P1
PU144-H405	74	< 100	158	Z1	C1	B1	P1
PU145-H405	75	< 100	157	Z1	C1	B1	P1
PU146-H415	75	< 100	152	Z1	C1	B1	P1
PU147-H415	73	< 100	157	Z1	C1	B1	P1
PU148-H415	75	< 100	135	Z1	C1	B2	P1
PU149-H415	75	< 100	150	Z1	C1	B1	P1
PU150-H416	75	< 100	150	Z1	C1	B1	P1
PU151-H416	73	< 100	154	Z1	C1	B1	P1
PU152-H416	75	< 100	150	Z1	C1	B1	P1
PU153-H416	74	< 100	146	Z1	C1	B1	P1
PU154-H426	75	< 100	128	Z1	C1	B1	P1

Pokračovanie tabuľky 19

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk	Vzhľad náteru na skle			
			60°	zákal	častice	bubliny	povrch
PU155-H426	74	< 100	161	Z1	C1	B1	P1
PU156-H426	74	< 100	153	Z1	C1	B1	P1
PU157-H426	74	< 100	159	Z1	C1	B1	P1
PU158-H428	74	< 100	155	Z1	C1	B1	P1
PU159-H428	76	< 100	155	Z1	C1	B1	P1
PU160-H428	74	< 100	149	Z1	C1	B1	P1
PU161-H428	75	< 100	153	Z1	C1	B1	P1
PU162-H4412	75	< 100	152	Z1	C1	B1	P1
PU163-H4412	74	< 100	123	Z1	C1	B1	P1
PU164-H4412	74	< 100	160	Z1	C1	B2	P1
PU165-H4412	73	< 100	153	Z1	C1	B1	P1

Tabuľka 20 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s DPETP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk 60°	Vzhľad náteru na skle			
				zákal	častice	bubliny	povrch
PU166-H602	73	< 100	144	Z1	C1	B1	P1
PU167-H602	76	< 100	150	Z1	C1	B1	P1
PU168-H602	75	< 100	150	Z1	C1	B1	P1
PU169-H602	73	< 100	152	Z1	C1	B1	P1
PU170-H611	74	< 100	152	Z1	C1	B1	P1
PU171-H611	74	< 100	151	Z1	C1	B1	P1
PU172-H611	73	< 100	157	Z1	C1	B1	P1
PU173-H611	75	< 100	130	Z1	C1	B2	P1
PU174-H613	74	< 100	150	Z1	C1	B1	P1
PU175-H613	75	< 100	156	Z1	C1	B1	P1
PU176-H613	74	< 100	152	Z1	C1	B1	P1
PU177-H613	74	< 100	140	Z1	C1	B1	P1
PU178-H617	75	< 100	142	Z1	C1	B1	P1
PU179-H617	73	< 100	154	Z1	C1	B1	P1
PU180-H617	74	< 100	133	Z1	C1	B2	P2
PU181-H617	74	< 100	135	Z1	C1	B2	P2
PU182-H626	75	< 100	149	Z1	C1	B1	P1
PU183-H626	75	< 100	143	Z1	C1	B1	P1
PU184-H626	74	< 100	89	Z2	C1	B1	P1
PU185-H626	74	< 100	81	Z2	C1	B2	P2

Tabuľka 21 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s hypervetveným hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Náter	Hrúbka náteru na skle (μm)	Odolnosť voči MEK (s)	Lesk 60°	Vzhľad náteru na skle			
				zákal	častice	bubliny	povrch
PU186-HV302/4	74	< 100	125	Z1	C1	B1	P1
PU187-HV302/4	73	< 100	111	Z1	C1	B1	P1
PU188/HV302/4	75	< 100	136	Z1	C1	B1	P1
PU189-HV302/4	76	< 100	125	Z1	C1	B1	P1
PU190-HV602/1	74	< 100	139	Z1	C1	B1	P1
PU191-HV602/1	75	< 100	125	Z1	C1	B1	P1
PU192-HV602/1	72	< 100	154	Z1	C1	B2	P1
PU193-HV602/1	76	< 100	117	Z1	C1	B2	P1

3.5.7 Vyhodnotenie mriežkovej skúšky

Výsledky mriežkovej skúšky sú uvedené v tabuľkách 22 – 25. Výsledky sú rozdelené podľa typu hviezdicovitého polyméru v náteru a podľa použitého polyolu.

Bol predpoklad že, vyšší podiel polyolu vo formulácii náterových hmôt zlepši adhéziu k povrchu. Tento predpoklad sa potvrdil. PUR nátery s polyolom typu 2 (MMA-TMS-HEMA 25/5) všeobecne vykázali lepšiu adhéziu k povrchu. Počet náterov s veľmi zlou adhéziou stupňa 4 a 5 je u oboch polyoloch približne rovnaká. Polyol typu 2 ukázal o trochu lepšie výsledky v porovnaní s polyolom typu 1 (MMA-TMS-HEMA 13/6).

Tabuľka 22 Vyhodnotenie mriežkovej skúšky u náterov s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Náter	Mriežková skúška	Náter	Mriežková skúška
PU1	2	PU37-H402	0
PU2-H13	0	PU38-H402	0
PU3-H13	0	PU39-H402	0
PU4-H13	0	PU40-H402	5
PU5-H13	0	PU41-H403	0
PU6-H14	0	PU42-H403	0
PU7-H14	0	PU43-H403	0
PU8-H14	0	PU44-H403	0
PU9-H14	0	PU45-H405	1
PU10-H15	3	PU46-H405	0
PU11-H15	5	PU47-H405	0
PU12-H15	0	PU48-H405	0
PU13-H15	5	PU49-H415	1
PU14-H16	0	PU50-H415	0

Pokračovanie tabuľky 22

Náter	Mriežková skúška	Náter	Mriežková skúška
PU15-H16	0	PU51-H415	0
PU16-H16	0	PU52-H415	0
PU17-H16	5	PU53-H416	0
PU18-H17	0	PU54-H416	0
PU19-H17	0	PU55-H416	0
PU20-H17	3	PU56-H416	3
PU21-H17	0	PU57-H426	0
PU22-H18	0	PU58-H426	0
PU23-H18	0	PU59-H426	0
PU24-H18	0	PU60-H426	5
PU25-H18	5	PU61-H428	0
PU26-H20	0	PU62-H428	0
PU27-H20	0	PU63-H428	0
PU28-H20	1	PU64-H428	5
PU29-H20	0	PU65-H4412	3
PU30-H21B	0	PU66-H4412	0
PU31-H21B	2	PU67-H4412	0
PU32-H21B	0	PU68-H4412	1
PU33-H21B	0	-	-
PU34-H3416	5	-	-
PU35-H3416	0	-	-
PU36-H3416	3	-	-
PU37-H3416	0	-	-

Tabuľka 23 Vyhodnotenie mriežkovej skúšky u náterov s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA
(13/6)

Náter	Mriežková skúška	Náter	Mriežková skúška
PU69-H602	0	PU89- HV302/4	2
PU70-H602	0	PU90- HV302/4	5
PU71-H602	0	PU391- HV302/4	5
PU72-H602	3	PU92- HV302/4	5
PU73-H611	0	PU93- HV602/1	5
PU74-H611	0	PU94- HV602/1	0
PU75-H611	0	PU95- HV602/1	0
PU76-H611	4	PU96- HV602/1	4
PU77-H613	0	-	-
PU78-H613	0	-	-
PU79-H613	2	-	-
PU80-H613	2	-	-
PU81-H617	0	-	-
PU82-H617	0	-	-
PU83-H617	0	-	-
PU84-H617	5	-	-
PU85-H626	0	-	-
PU86-H626	0	-	-
PU87-H626	0	-	-
PU88-H626	3	-	-

Tabuľka 24. Vyhodnotenie mriežkovej skúšky u náterov s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Náter	Mriežková skúška	Náter	Mriežková skúška
PU97	2	PU134-H402	0
PU98-H13	0	PU135-H402	0
PU99-H13	0	PU136-H402	0
PU100-H13	0	PU137-H402	3
PU101-H13	5	PU138-H403	0
PU102-H14	0	PU139-H403	0
PU103-H14	0	PU140-H403	0
PU104-H14	0	PU141-H403	3
PU105-H14	4	PU142-H405	0
PU106-H15	0	PU143-H405	0
PU107-H15	0	PU144-H405	0
PU108-H15	4	PU145-H405	3
PU109-H15	3	PU146-H415	0
PU110-H16	0	PU147-H415	0
PU111-H16	3	PU148-H415	0
PU112-H16	0	PU149-H415	0
PU113-H16	2	PU150-H416	0
PU114-H17	0	PU151-H416	0
PU115-H17	0	PU152-H416	0
PU116-H17	0	PU153-H416	4
PU117-H17	1	PU154-H426	0

Pokračovanie tabuľky 24

Náter	Mriežková skúška	Náter	Mriežková skúška
PU118-H18	0	PU155-H426	0
PU119-H18	0	PU156-H426	0
PU120-H18	0	PU157-H426	3
PU121-H18	1	PU158-H428	0
PU122-H20	2	PU159-H428	0
PU123-H20	0	PU160-H428	0
PU124-H20	0	PU161-H428	3
PU125-H20	1	PU162- H4412	0
PU126-H21B	0	PU163- H4412	0
PU127-H21B	0	PU164- H4412	0
PU128-H21B	0	PU165- H4412	4
PU129-H21B	2	-	-
PU130- H3416	0	-	-
PU131- H3416	0	-	-
PU132- H3416	0	-	-
PU133- H3416	5	-	-

Tabuľka 25. Vyhodnotenie mriežkovej skúšky u náterov s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Náter	Mriežková skúška	Náter	Mriežková skúška
PU166-H602	0	PU186-HV302/4	2
PU167-H602	0	PU187-HV302/4	5
PU168-H602	0	PU188-HV302/4	5
PU169-H602	5	PU189-HV302/4	5
PU170-H611	0	PU190-HV602/1	0
PU171-H611	0	PU191-HV602/1	0
PU172-H611	0	PU192-HV602/1	1
PU173-H611	5	PU193-HV602/1	1
PU174-H613	0	-	-
PU175-H613	0	-	-
PU176-H613	0	-	-
PU177-H613	0	--	-
PU178-H617	0	-	-
PU179-H617	0	-	-
PU180-H617	0	-	-
PU181-H617	2	-	-
PU182-H626	0	-	-
PU183-H626	0	-	-
PU184-H626	0	-	-
PU185-H626	3	-	-

3.5.8 Vyhodnotenie teploty skleného prechodu

Vyhodnotenie teploty skleného prechodu bolo rozdelené do tabuliek 26 – 29, na základe použitého polyolu a typu hviezdicovitého polyméru vo formulácii náterových hmôt.

Bol predpoklad že, vyšší obsah syntetizovaných polyolov vo formulácii náterových hmôt zvýši tvrdosť pripravených náterov (vyhodnotenie je v kapitole 4.5.9) a zároveň aj zvýši teplotu skleného prechodu (T_g). Toto zvýšenie teploty má mať za následok vyššiu tvrdosť náterových filmov, a pozitívne ovplyvnenie ich vlastností (prestanú po vypálení lepieť, zvýši sa chemická odolnosť).

Zo získaných experimentálnych dát a porovnaním jednotlivých skupín náterových filmov je možné všeobecne vysloviť záver že, s rastúcim podielom polyolu typu MMA/HEMA 13/6 a MMA/HEMA 25/5 vo formulácii rastie aj teplota T_g .

U niektorých skupín má zvyšujúci sa podiel polyolu vo formulácii opačný efekt, T_g klesá. Popísaný jav bol pozorovaný napr. u skupiny PU10-H15 – PU13-H15, kde teplota T_g postupne klesala od -15.32 °C po -26.11 °C, ale mikrotvrdosť náterového filmu rástla. Pre vylúčenie možnosti chyby bola táto rada premeraná znova, a správnosť výsledkov sa potvrdila. Tento jav nebol objasnený.

Napr. v radách náterov PU89-HV302/4–PU92-HV302/4 súhlasí nárast teploty T_g s vyslovenou teóriou, a sedí tu aj predpoklad na postupne rastúcu mikrotvrdosť náteru.

Tabuľka 26 Vyhodnotenie teploty T_g u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Náter	T_g (°C)	Náter	T_g (°C)
PU1	-14,26	PU37-H402	-16,33
PU2-H13	-15,41	PU38-H402	-15,85
PU3-H13	-15,67	PU39-H402	-15,50
PU4-H13	-16,63	PU40-H402	-12,63
PU5-H13	-14,69	PU41-H403	-15,68
PU6-H14	-15,23	PU42-H403	-15,19
PU7-H14	-15,78	PU43-H403	-14,28

Pokračovanie tabuľky 26

Náter	T_g (°C)	Náter	T_g (°C)
PU8-H14	-18,47	PU44-H403	-13,46
PU9-H14	-21,76	PU45-H405	-16,81
PU10-H15	-15,32	PU46-H405	-15,41
PU11-H15	-16,15	PU47-H405	-14,90
PU12-H15	-16,34	PU48-H405	-15,55
PU13-H15	-26,14	PU49-H415	-23,06
PU14-H16	-15,76	PU50-H415	-15,79
PU15-H16	-6,6	PU51-H415	-14,42
PU16-H16	-13,52	PU52-H415	-12,91
PU17-H16	-32,18	PU53-H416	-15,35
PU18-H17	-959	PU54-H416	-15,58
PU19-H17	-14,18	PU55-H416	-15,21
PU20-H17	-12,0	PU56-H416	-15,06
PU21-H17	-18,18	PU57-H426	-21,95
PU22-H18	-14,56	PU58-H426	-17,45
PU23-H18	-13,75	PU59-H426	-15,69
PU24-H18	-16,17	PU60-H426	-14,53
PU25-H18	-21,46	PU61-H428	-20,84
PU26-H20	-17,5	PU62-H428	-18,66
PU27-H20	-16,58	PU63-H428	-17,27
PU28-H20	-15,38	PU64-H428	-16,82
PU29-H20	-2168	PU65-H4412	-22,50

Pokračovanie tabuľky 26

Náter	T_g (°C)	Náter	T_g (°C)
PU30-H21B	-18,75	PU66-H4412	-17,53
PU31-H21B	-15,4	PU67-H4412	-15,60
PU32-H21B	72,95	PU68-H4412	-12,72
PU33-H21B	-14,87	-	-
PU34-H3416	-14,61	-	-
PU35-H3416	-14,37	-	-
PU36-H3416	-14,39	-	-
PU37-H3416	-15,96	-	-

Tabuľka 27 Vyhodnotenie teploty T_g u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Náter	T_g (°C)	Náter	T_g (°C)
PU69-H602	-16,96	PU89-HV302/4	25,74
PU70-H602	-17,05	PU90-HV302/4	40,08
PU71-H602	-14,58	PU391-HV302/4	55,32
PU72-H602	54,72	PU92-HV302/4	78,24
PU73-H611	59,38	PU93-HV602/1	-3,45
PU74-H611	64,20	PU94-HV602/1	2,76
PU75-H611	-8,64	PU95-HV602/1	-4,37
PU76-H611	-10,04	PU96-HV602/1	8,75
PU77-H613	2,23	-	-
PU78-H613	23,06	-	-
PU79-H613	68,66	-	-
PU80-H613	-4,75	-	-
PU81-H617	-40,85	-	-
PU82-H617	-31,23	-	-
PU83-H617	-23,96	-	-
PU84-H617	65,56	-	-
PU85-H626	-15,36	-	-
PU86-H626	-16,87	-	-
PU87-H626	8,51	-	-
PU88-H626	22,83	-	-

Tabuľka 28 Vyhodnotenie teploty T_g u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Náter	T_g (°C)	Náter	T_g (°C)
PU97	-8,24	PU134-H402	21,29
PU98-H13	-14,00	PU135-H402	35,52
PU99-H13	-12,33	PU136-H402	67,88
PU100-H13	-8,45	PU137-H402	77,00
PU101-H13	-2,93	PU138-H403	-38,83
PU102-H14	25,47	PU139-H403	7,62
PU103-H14	8,16	PU140-H403	29,01
PU104-H14	-1,93	PU141-H403	-40,10
PU105-H14	-13,08	PU142-H405	-28,57
PU106-H15	-2,59	PU143-H405	-17,65
PU107-H15	-7,85	PU144-H405	-34,29
PU108-H15	-9,85	PU145-H405	-23,97
PU109-H15	-15,23	PU146-H415	-16,63
PU110-H16	-23,2	PU147-H415	-14,33
PU111-H16	-7,54	PU148-H415	-11,53
PU112-H16	-18,44	PU149-H415	-32,59
PU113-H16	-25,7	PU150-H416	-27,44
PU114-H17	-35,8	PU151-H416	-14,80
PU115-H17	-33,2	PU152-H416	29,74
PU116-H17	-35,02	PU153-H416	64,44
PU117-H17	-41,87	PU154-H426	-15,07
PU118-H18	-16,97	PU155-H426	-16,74

Pokračovanie tabuľky 28

Náter	T_g (°C)	Náter	T_g (°C)
PU119-H18	-16,38	PU156-H426	-14,74
PU120-H18	-15,41	PU157-H426	-17,87
PU121-H18	-17,57	PU158-H428	-34,22
PU122-H20	-22,43	PU159-H428	-24,31
PU123-H20	-36,8	PU160-H428	-10,30
PU124-H20	-34,35	PU161-H428	-29,74
PU125-H20	-32,15	PU162-H4412	-33,93
PU126-H21B	-41,18	PU163-H4412	-29,34
PU127-H21B	-40,89	PU164-H4412	-15,86
PU128-H21B	-41,61	PU165-H4412	-5,74
PU129-H21B	-43,85	-	-
PU130-H3416	-43,15	-	-
PU131-H3416	-41,00	-	-
PU132-H3416	-26,54	-	-
PU133-H3416	-10,47	-	-

Tabuľka 29 Vyhodnotenie teploty T_g u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Náter	T_g (°C)	Náter	T_g (°C)
PU166-H602	25,48	PU186-HV302/4	22,33
PU167-H602	60,60	PU187-HV302/4	14,21
PU168-H602	74,77	PU188/HV302/4	5,41
PU169-H602	78,74	PU189-HV302/4	-10,43
PU170-H611	56,19	PU190-HV602/1	-13,1
PU171-H611	77,49	PU191-HV602/1	-14,25
PU172-H611	-34,33	PU192-HV602/1	-18,24
PU173-H611	79,46	PU193-HV602/1	-27,21
PU174-H613	-3,90	-	-
PU175-H613	11,38	-	-
PU176-H613	63,59	-	-
PU177-H613	73,86	-	-
PU178-H617	-41,79	-	-
PU179-H617	-17,32	-	-
PU180-H617	-12,05	-	-
PU181-H617	-5,44	-	-
PU182-H626	-28,15	-	-
PU183-H626	-25,47	-	-
PU184-H626	-27,53	-	-
PU185-H626	-12,71	-	-

3.5.9 Vyhodnotení mikro tvrdosti náterového filmu na skle

Vyhodnotenie mikro tvrdosti u pripravených náterových filmov je rozdelené do tabuliek 30 – 33 podľa použitého polyolu a typu hviezdy vo formulácii náterového filmu.

Vyhodnotenie mikro tvrdosti pripravených náterových filmov prebehlo po 14 dňoch v temperovanej miestnosti pri stálej vlhkosti 70 % a teplote (23 °C). Pri vyhodnotení bol náter na skle meraný tri krát a v tabuľke je uvedený aritmetický priemer meraní. Bol zvolený hladký jednoliaty povrch náteru na troch rôznych miestach, obvykle na krajoch a v strede. Z experimentálnych dát je viditeľný postupný nárast mikro tvrdosti. Tento nárast je spôsobený postupným nárastom množstva polyolu vo formulácii náterovej hmoty.

Tabuľka 30 Vyhodnotenie mikrotvrdosti u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Náter	HM (N/mm ²)	Náter	HM (N/mm ²)
PU1	193,69	PU37-H402	61,7
PU2-H13	3,91	PU38-H402	132,2
PU3-H13	83,94	PU39-H402	46,7
PU4-H13	156,29	PU40-H402	171,9
PU5-H13	195,88	PU41-H403	1,0
PU6-H14	1,3	PU42-H403	1,9
PU7-H14	3,78	PU43-H403	2,81
PU8-H14	105,84	PU44-H403	153,3
PU9-H14	0,75	PU45-H405	0,90
PU10-H15	4,87	PU46-H405	1,0
PU11-H15	82,67	PU47-H405	32,1
PU12-H15	172,93	PU48-H405	124,0
PU13-H15	183,37	PU49-H415	0,98

Pokračovanie tabuľky 30

Náter	HM (N/mm²)	Náter	HM (N/mm²)
PU14-H16	0,88	PU50-H415	3,6
PU15-H16	23,43	PU51-H415	102,6
PU16-H16	21,97	PU52-H415	183,8
PU17-H16	176,27	PU53-H416	0,95
PU18-H17	1,1	PU54-H416	38,4
PU19-H17	7,37	PU55-H416	117,7
PU20-H17	128,65	PU56-H416	172,6
PU21-H17	174,82	PU57-H426	2,3
PU22-H18	1,4	PU58-H426	42,4
PU23-H18	19,72	PU59-H426	69,5
PU24-H18	104,63	PU60-H426	177,2
PU25-H18	189,37	PU61-H428	0,50
PU26-H20	0,77	PU62-H428	2,0
PU27-H20	14,35	PU63-H428	35,6
PU28-H20	60,34	PU64-H428	161,2
PU29-H20	184,27	PU65-H4412	0,47
PU30-H21B	0,79	PU66-H4412	1,9
PU31-H21B	1,77	PU67-H4412	44,0
PU32-H21B	194,53	PU68-H4412	168,7
PU33-H21B	230,74	-	-
PU34-H3416	11,20	-	-

Pokračovanie tabuľky 30

Náter	HM (N/mm²)	Náter	HM (N/mm²)
PU35- H3416	157,4	-	-
PU36- H3416	175,2	-	-
PU37- H3416	180,0	-	-

Tabuľka 31 Vyhodnotenie mikrotvrdości u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Náter	HM (N/mm²)	Náter	HM (N/mm²)
PU69-H602	112,1	PU89-HV302/4	60,2
PU70-H602	129,4	PU90-HV302/4	160,2
PU71-H602	152,2	PU391-HV302/4	188,9
PU72-H602	175,5	PU92-HV302/4	193,2
PU73-H611	158,8	PU93-HV602/1	0
PU74-H611	168,5	PU94-HV602/1	1,3
PU75-H611	177,9	PU95-HV602/1	28,1
PU76-H611	189,2	PU96-HV602/1	188,0
PU77-H613	2,37	-	-
PU78-H613	104,2	-	-
PU79-H613	153,0	-	-
PU80-H613	175,8	-	-
PU81-H617	180,9	-	-
PU82-H617	0,86	-	-
PU83-H617	29,9	-	-
PU84-H617	193,6	-	-
PU85-H626	0,75	-	-
PU86-H626	2,14	-	-
PU87-H626	104,4	-	-
PU88-H626	164,4	-	-

Tabuľka 32 Vyhodnotenie mikrotvrdości u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Náter	HM (N/mm²)	Náter	HM (N/mm²)
PU97	240,12	PU134-H402	50,1
PU98-H13	83,2	PU135-H402	119,0
PU99-H13	65,1	PU136-H402	152,6
PU100-H13	170,5	PU137-H402	171,5
PU101-H13	172,8	PU138-H403	0,90
PU102-H14	0,93	PU139-H403	66,0
PU103-H14	127,2	PU140-H403	113,2
PU104-H14	129,1	PU141-H403	172,1
PU105-H14	134,3	PU142-H405	0,92
PU106-H15	1,22	PU143-H405	27,7
PU107-H15	1,53	PU144-H405	90,05
PU108-H15	153,3	PU145-H405	154,2
PU109-H15	141,7	PU146-H415	0,72
PU110-H16	0,62	PU147-H415	27,5
PU111-H16	148,5	PU148-H415	107,4
PU112-H16	129,4	PU149-H415	177,8
PU113-H16	150,7	PU150-H416	0,99
PU114-H17	28,0	PU151-H416	1,1
PU115-H17	25,7	PU152-H416	67,9
PU116-H17	124,8	PU153-H416	171,6
PU117-H17	157,0	PU154-H426	0,57

Pokračovanie tabuľky 32

Náter	HM (N/mm²)	Náter	HM (N/mm²)
PU118-H18	0,77	PU155-H426	2,87
PU119-H18	0,79	PU156-H426	99,6
PU120-H18	0,83	PU157-H426	164,1
PU121-H18	179,9	PU158-H428	0,64
PU122-H20	0,57	PU159-H428	26,2
PU123-H20	2,92	PU160-H428	48,4
PU124-H20	52,8	PU161-H428	133,9
PU125-H20	79,2	PU162- H4412	0,76
PU126-H21B	1,22	PU163- H4412	1,88
PU127-H21B	35,0	PU164- H4412	72,1
PU128-H21B	30,2	PU165- H4412	167,5
PU129-H21B	86,6	-	-
PU130- H3416	0,67	-	-
PU131- H3416	25,7	-	-
PU132- H3416	54,8	-	-
PU133- H3416	57,7	-	-

Tabuľka (33) Vyhodnotenie mikrotvrdosti u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Náter	HM (N/mm ²)	Náter	HM (N/mm ²)
PU166- H602	108,7	PU186- HV302/4	99,4
PU167- H602	130,9	PU187- HV302/4	217,5
PU168- H602	146,9	PU188/HV3 02/4	205,3
PU169- H602	179,8	PU189- HV302/4	215,3
PU170- H611	150,6	PU190- HV602/1	0,2
PU171- H611	177,1	PU191- HV602/1	180,5
PU172- H611	174,3	PU192- HV602/1	223,8
PU173- H611	188,9	PU193- HV602/1	213,8
PU174- H613	1,43	-	-
PU175- H613	100,6	-	-
PU176- H613	149,6	-	-
PU177- H613	175,1	-	-
PU178- H617	0,63	-	-
PU179- H617	28,2	-	-
PU180- H617	92,5	-	-
PU181- H617	158,2	-	-
PU182- H626	14,0	-	-
PU183- H626	45,7	-	-
PU184- H626	60,3	-	-
PU185- H626	161,9	-	-

3.6 [Poly(aminoaním)]-(PANAM) dendriméry generácie G-1 a G-2, ako sieťovalo pre vypaľovacie latexy [124]

Pri syntéze dendrimérov sa obvykle používa postupná syntéza, kde jeden krok nadväzuje na druhý krok. Počet krokov sa opakuje až kým, sa nesyntetizuje dendrimér o požadovanej molárnej hmotnosti. Tento prístup použila v rokoch 1978 – 1978 skupina okolo Vögtleho z Univerzity Bonn a Tomalia Laboratories The Dow Chemical Companies. Prvá správa o PANAM dendriméri pochádza z roku 1984 z 1st International Conference, Japan Society of Polymer Science in Kyoto, publikovaná v roku 1985. Publikácia popisuje syntézu, postup ako dosiahnuť vysoké výťažky a molekulové hmotnosti pripravených dendrimérov od niekoľko stoviek až po milióny. Metóda popisuje základný prístup pri syntéze dendrimérov:

- Priamy rast dendródu na dendrimér, s rôznym typom jadra, ale dendrimér obsahuje vždy len jedno jadro
- Jednoduchý prestup na syntézu vo veľkom množstve
- Nízka cena východiskových monomérov používaných pri syntéze
- Postup má byť použiteľný pre syntézu vysokých generácií napr. od generácie G-0 po G-12.

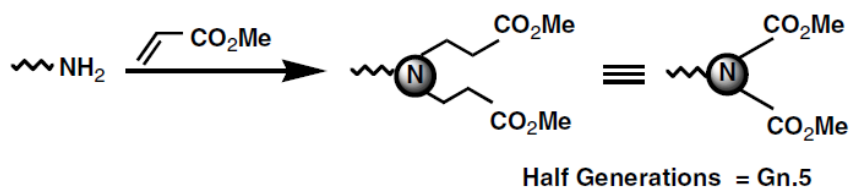
V laboratóriách sa obvykle používajú nasledujúce postupy:

- Príprava in situ
- Vetvenie jadra

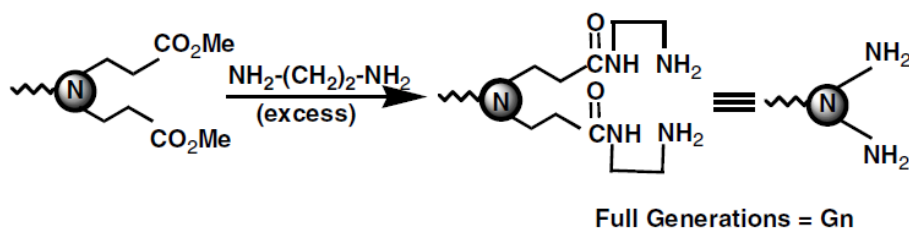
Na obrázku 16. sú znázornené oba prístupy k syntéze. Pri syntéze PANAN dendriméru generácie G-1 a G-2 bola použitá príprava in situ.

(i) In Situ Branch Cell Method

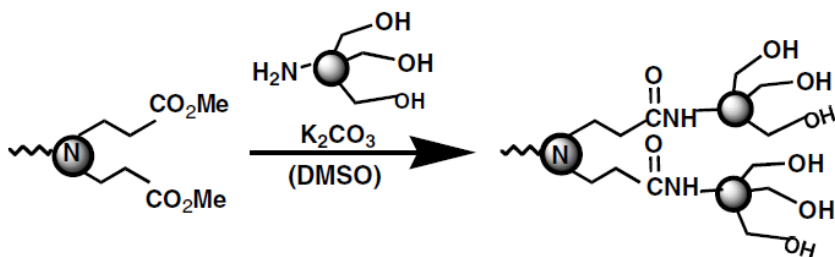
(a) Alkylation Chemistry (Amplification)



(b) Amidation Chemistry



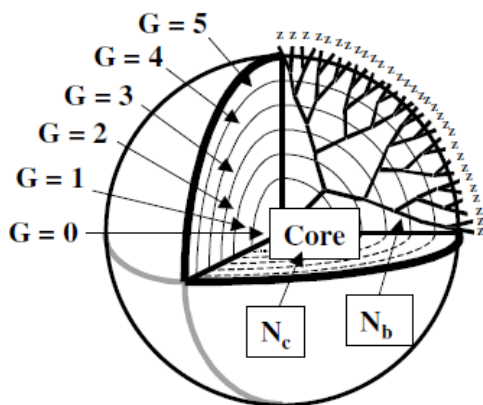
(ii) Preformed Branch Cell Method



Obrázok 16 Schéma prístupov k syntéze dendrimérov [124]

Generácia dendriméru sa obvykle označuje ako G a príslušné číslo. Ako generácia G-0 sa označí, obvykle prvý krok syntézy a východisková látka pre syntézu vyšších generácií. Generácie G-0.5, G-1,5... sa označujú medzi krokmi pri syntéze vyšších generácií. Napr. generácia G-0.5 má R-CO₂H funkčné koncové skupiny, ktoré v nasledujúcom kroku reagujú s R-(NH₂)₂ za vzniku dendriméru generácie G-1.

Obrázok 17 znázorňuje štruktúru dendriméru od generácie G-0 po generáciu G-5. Kde ako Z sú označené koncové skupiny, N_c a N_b označuje počet vetviacich jednotiek. Počet vetviacich jednotiek sa používa pri výpočte teoretickej molárnej hmotnosti dendriméru.



Obrázok 17 Schematické znázornenie dendriméru s označením generácii a koncových funkčných skupín. N_c a N_b ukazuje na vetviace jednotky [124]

3.6.1 Syntéza PANAM dendriméru

3.6.1.1 Syntéza dendriméru G -0.5

Syntéza PANAM dendrimérov bola spravená podľa literatúry. [125] Schéma syntézy a štruktúry pripravených dendrimérov vrátane medzi krokov je znázornená v kapitole 4.1.6, na obrázkoch 16 – 18. Obrázky a reakčné schémy sú prevzaté z publikácie. [124]

Syntéza generácie G -0.5 je dôležitá, pretože je to prekursor pre syntézu PANAM dendriméru generácie G-1 a G-2, ktoré sú použité v tejto práci, ale aj pre iné typy dendrimérov napr. dendrimér generácie G-2.5 s hydroxidovými skupinami na povrchu.

Pre syntézu dendriméru generácie G -0.5 bol použitý 1,2-diaminoetán (5 g, 5,5 ml, 0,083 mol) ktorý bol čerstvo predestilovaný a rozpustený v 20 ml MeOH. Táto zmes bola postupne počas 2 hodín prikvapávaná do zmesi metakrylátu (35 g, 37 ml, 0,407 mol) v 20 ml metanolu pod inertným plynom. Po pridaní celého množstva 1,2-diaminoetánu bola reakčná zmes ochladená na 0 °C a miešaná 30 minút, potom bola nechaná pri laboratórnej teplote ďalších 24 hodín. Rozpúšťadlo bolo vákuovo oddestilované na vákuovej odparke. Bol získaný bezfarebný produkt (32 g, 95 %).



FTIR (Nujol, KBr, cm^{-1}): 1740vs ($\nu_s(\text{CO})$)

Elementárna analýza ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8$): C 53,3 %, H 8,4 %, N 7,0 %

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz 25°C, δ ppm): 3,68 (12H,s,e), 2,48 (8H,t,b), 2,53 (4H,s,a), 2,48 (8H,t,c)

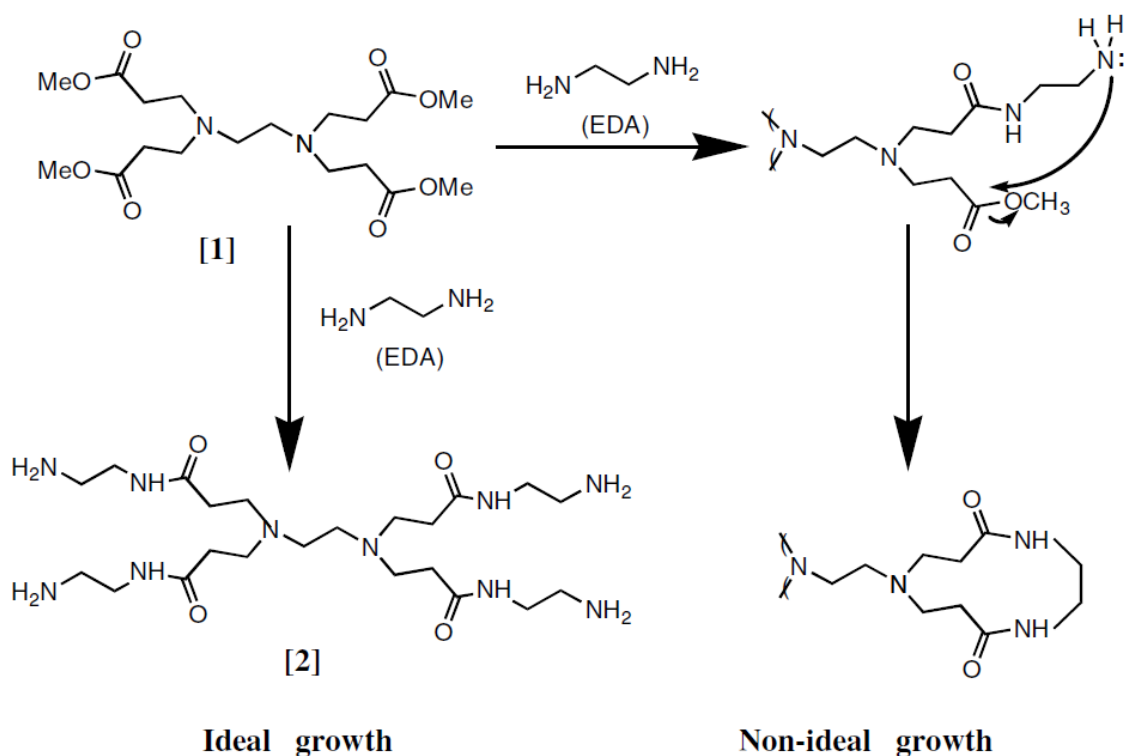
3.6.1.2 Syntéza dendriméru G-0

Bolo navážené (10 g, 0,025 mol) prekursoru G -0.5 a rozpustené v 20 ml MeOH. Tento roztok bol pomaly pridaný k roztoku 1,2-diaminoetánu (75 g, 85 ml, 1,248 mol) v 100 ml MeOH pri teplote 0 °C. Rýchlosť prikvapkávania bola zvolená tak, aby teplota reakčnej zmesi bola do 40 °C. Po pridaní prekursoru bola reakčná zmes miešaná pri laboratórnej teplote po dobu 96 hodín, potom bola odobratá vzorka na ¹H NMR. Ak nie sú v NMR spektre nedetekovateľné esterové skupiny je reakcia ukončená.

Rozpúšťadlo bolo vákuovo oddestilované pri teplote 40 °C. Prebytok 1,2-diaminoetánu bol oddestilovaný azeotropickou destiláciou v zmesi PhMe:MeOH (9:1). Zbytok PhMe bol oddestilovaný azeotropickou destiláciou s MeOH.

Finálny produkt bol ešte destilovaný za vákua pri teplote 40 °C po dobu 48 hodín. Bol získaný dendrimér generácie G-0 (12,5 g, 98%) ako bezfarebná olejovitá kvapalina.

Pri syntéze dendriméru generácie G-0 je potrebné dávať pozor, preto že pri syntéze môže nastať žiadúci rast molekuly (vznik G-0) a nežiadúca tvorba cyklu. Pre obmedzenie tvorby cyklu je vhodný nadbytok 1,2-etyléndiamínu. Jeho prebytok je následne oddestilovaný. Schému ideálnej syntézy a cyklizácie zobrazuje obrázok 18.



Obrázok 18 Schéma ideálnej syntézy G-0 dendriméru a nežiadúcej možnosti tvorby kruhu pri syntéze [124]



FTIR (Nujol, KBr, cm^{-1}): 1700vs ($\nu_s(\text{CO})$), 3200s ($\nu_s(\text{NH}_2)$), 3400s ($\nu_s(\text{NH})$),

Elementárna analýza ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8$): C 51,3 %, H 8,9 %, N 29,5 %

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz 25°C, δ ppm): 8,18 (4H,t,e), 3,27 (8H,m,f), 2,74 (8H,m,b), 2,56 (8H,t,c), 2,40 (8H,t,h), 2,30 (8H,m,g)

3.6.1.3 Syntéza dendriméru G-0.5

Bolo navážené (8 g, 0,015 mol) prekurzoru G-0, a rozpustené v 20 ml MeOH. Tento roztok bol pomaly pridaný k roztoku metakryláru (12,9 g, 13,5 ml, 0,15 mol) v 20 ml MeOH pod inertným plynom počas 1 hodiny. Finálny roztok bol miešaný pri teplote 0 °C 1 hodinu, a následne bol nechaný pozvoľna ohriať na laboratórnu teplotu a miešaný 24 hodín. Rozpúšťadlo bolo vákuovo oddestilované pri teplote 40 °C až do vzniku olejovitej kvapaliny. Vzniknutá olejovitá kvapalina bola ešte vákuovo destilovaná pri teplote 50 °C 1 hodinu. Bol získaný finálny produkt, bezfarebná olejovitá kvapalina (17,5 g 92 %).



FTIR (Nujol, KBr, cm^{-1}): 1740vs ($\nu_s(\text{CO})$), 3400s ($\nu_s(\text{NH})$),

Elementárna analýza ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8$): C 52,3 %, H 8,7 %, N 12,5 %

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz 25°C, δ ppm) : 7,10 (4H,t,e), 3,47 (24H,s,k), 3,15 (8H,m,f), 2,59 – 2,70 (20H,m,a,b,g), 2,50 (16H,t,h), 2,40 (16H,t,i), 2,20 (8H,t,c)

3.6.1.4 Syntéza dendriméru G-1

Bolo navážené (5 g, 0,004 mol) prekurzoru G -0.5 a rozpustené v 20 ml MeOH. Tento roztok bol pomaly pridaný k roztoku 1,2-diaminoetánu (60 g, 65 ml, 0,994 mol) v 100 ml MeOH pri teplote 0 °C. Rýchlosť prikvapkávania bola zvolená tak, aby teplota reakčnej zmesi bola do 40 °C. Po pridaní prekurzoru bola reakčná zmes miešaná pri laboratórnej teplote po dobu 96 hodín, potom bola odobratá vzorka na ^1H NMR. Ak nie sú v NMR spektre nedetekovateľné esterové skupiny je reakcia ukončená.

Rozpúšťadlo bolo vákuovo oddestilované pri teplote 40 °C. Prebytok 1,2-diaminoetánu bol oddestilovaný azeotropickou destiláciou v zmesi PhMe:MeOH (9:1). Zbytok PhMe bol oddestilovaný azeotropickou destiláciou s MeOH.

Finálny produkt bol ešte destilovaný za vákua pri teplote 40 °C po dobu 48 hodín. Bol získaný dendrimér generácie G-1 (5,5 g, 95 %) ako svetlo žltá olejovitá kvapalina.



FTIR (Nujol, KBr, cm^{-1}): 1750vs ($\nu_s(\text{CO})$), 3500s ($\nu_s(\text{NH})$),

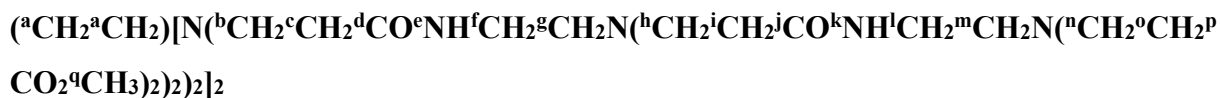
Elementárna analýza ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8$): C 52,9 %, H 8,7 %, N 12,9 %

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz 25°C, δ ppm) : 8,12 (12H,t,e,k), 3,40 – 3,10 (24H, m, f, l), 2,75 (8H,t,g), 2,70 – 2,55 (52H,m,a,b,c,h,i), 2,30 (16H,t,n), 2,10 (16H,m,m)

3.6.1.5 Syntéza dendriméru G-1.5

Bolo navážené (6,5 g, 0,005 mol) prekurzoru G-1, a rozpustené v 20 ml MeOH. Tento roztok bol pomaly pridaný k roztoku metakryláru (6,7 g, 7 ml, 0,077 mol) v 20 ml MeOH pod inertným plynom počas 2 hodiny. Finálny roztok bol miešaný pri teplote 0 °C 1 hodinu, a následne bol nechaný pozvoľna ohriať na laboratórnu teplotu a miešaný 24 hodín. Rozpúšťadlo bolo vákuovo oddestilované pri teplote 40 °C až do vzniku olejovitej kvapaliny. Vzniknutá olejovitá

kvapalina bola ešte vákuovo destilovaná pri teplote 50 °C 9 hodín. Bol získaný finálny produkt, svetlo žltá olejovitá kvapalina (11 g 90 %).



FTIR (Nujol, KBr, cm⁻¹): 1770vs (v_s(CO)), 3620s (v_s(NH)),

Elementárna analýza (C₁₈H₃₂N₂O₈): C 53,0 %, H 8,7 %, N 13,0 %

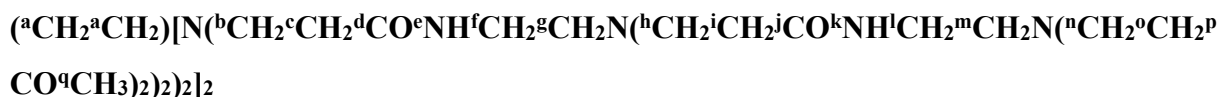
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz 25°C, δ ppm): 7,14 (12H,t,e,k), 3,68 (48H, s, q), 3,33 (24H,m, f, l), 2,88 (8H,t,g), 2,84 – 2,76 (52H,m,a, c, c, h, i), 2,62 (32H,m,o), 2,48 (32H,m,n), 2,40 (16H,t,m)

3.6.1.6 Syntéza dendriméru G-2.0

Bolo navážené (10 g, 0,004 mol) prekurzoru G-1.5 a rozpustené v 30 ml MeOH. Tento roztok bol pomaly pridaný k roztoku 1,2-diaminoetánu (107 g, 118 ml, 1,781 mol) v 150 ml MeOH pri teplote 0 °C. Rýchlosť prikvapkávania bola zvolená tak, aby teplota reakčnej zmesi bola do 40 °C. Po pridaní prekurzoru bola reakčná zmes miešaná pri laboratórnej teplote po dobu 96 hodín, potom bola odobratá vzorka na ¹H NMR. Ak nie sú v NMR spektre nedetekovateľné esterové skupiny je reakcia ukončená.

Rozpúšťadlo bolo vákuovo oddestilované pri teplote 40 °C. Prebytok 1,2-diaminoetánu bol oddestilovaný azeotropickou destiláciou v zmesi PhMe:MeOH (9:1). Zbytok PhMe bol oddestilovaný azeotropickou destiláciou s MeOH.

Finálny produkt bol ešte destilovaný za vákua pri teplote 50 °C po dobu 48 hodín. Bol získaný dendrimér generácie G-2.0 (10,6 g, 94 %) ako svetlo žltá olejovitá kvapalina. Sumárna schéma syntézy PANAM dendrimérov je na obrázkoch 19 – 21.

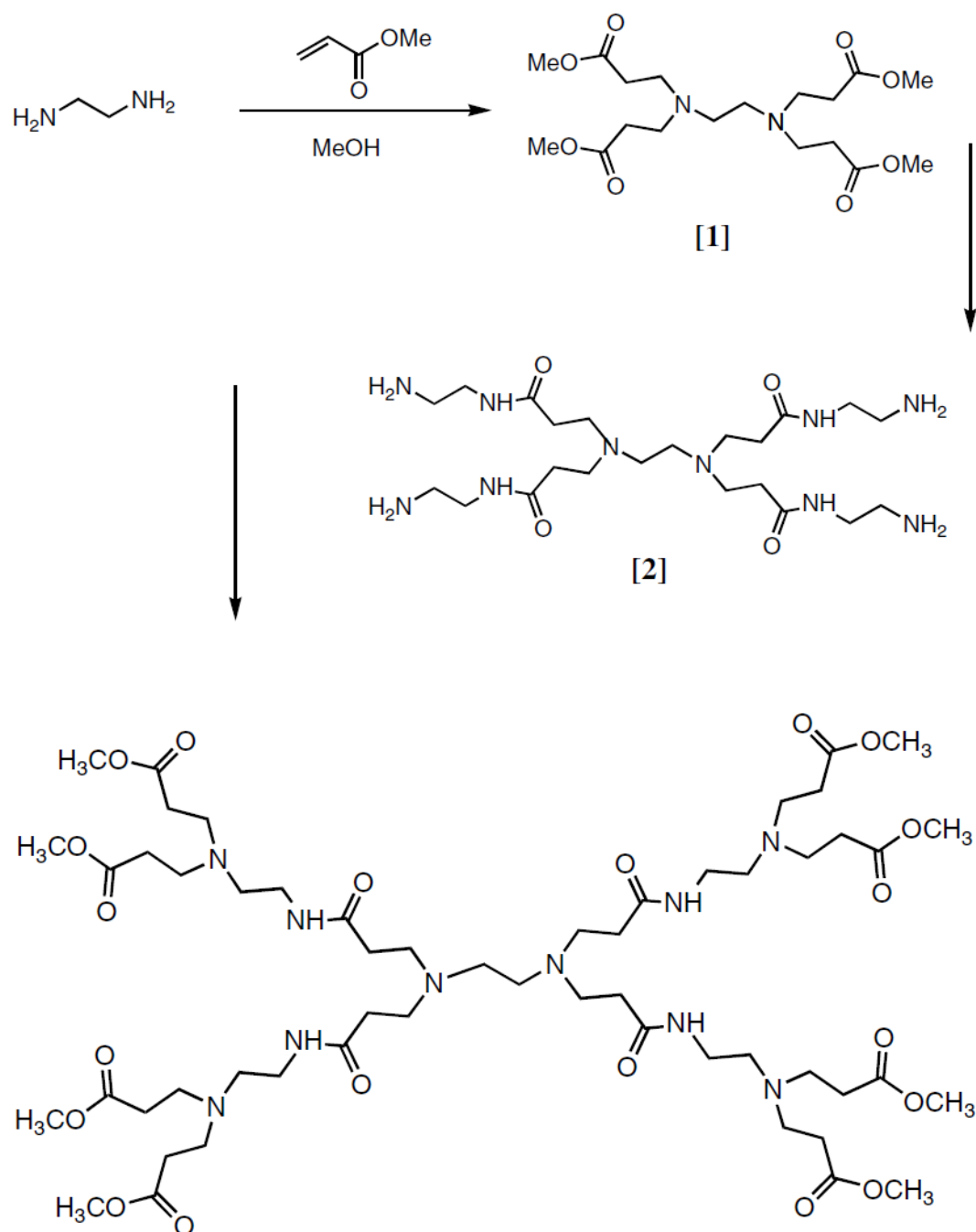


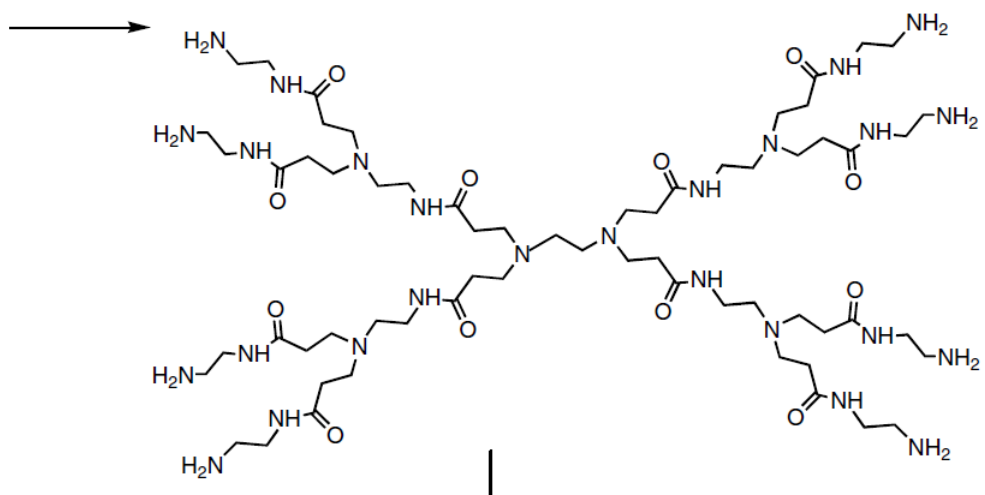
FTIR (Nujol, KBr, cm⁻¹): 3430s (v_s(NH₂)),

Elementárna analýza (C₁₈H₃₂N₂O₈): C 49,3 %, H 9,4 %, N 20,9 %

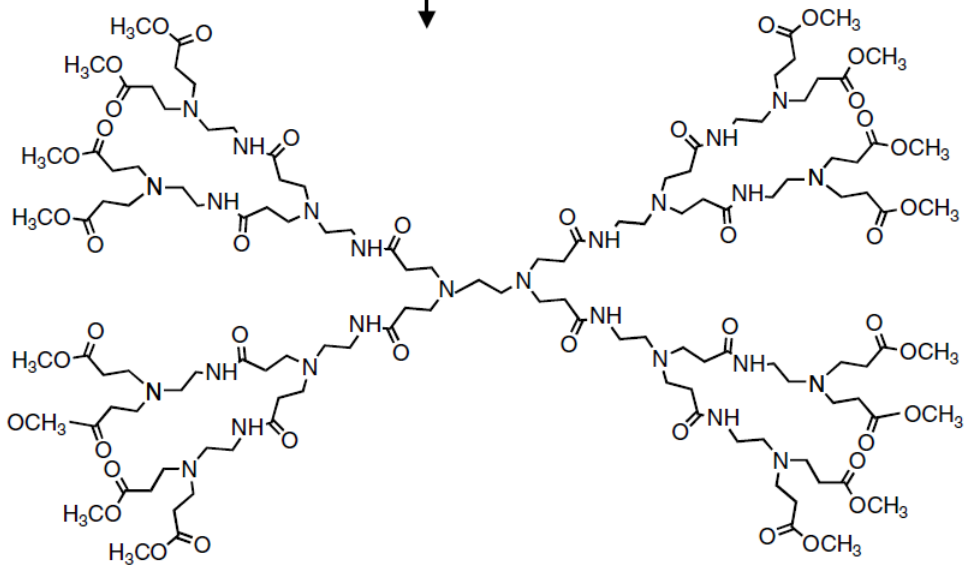
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz 25°C, δ ppm): 8,29 (28H,m,e,k,q) 3,25 – 3,34 (56H,m,f,l,r) 2,76 – 2,66 (116H,m,a,b,c,h,i,n,o) 2,82 – 2,89 (24H,m,g,m) 2,51 (32H,m,t) 2,34 (32H,m,s)

Obrázky 19 – 21 Zobrazenie reakčnej schémy syntézy PANAM dendriméru [124]

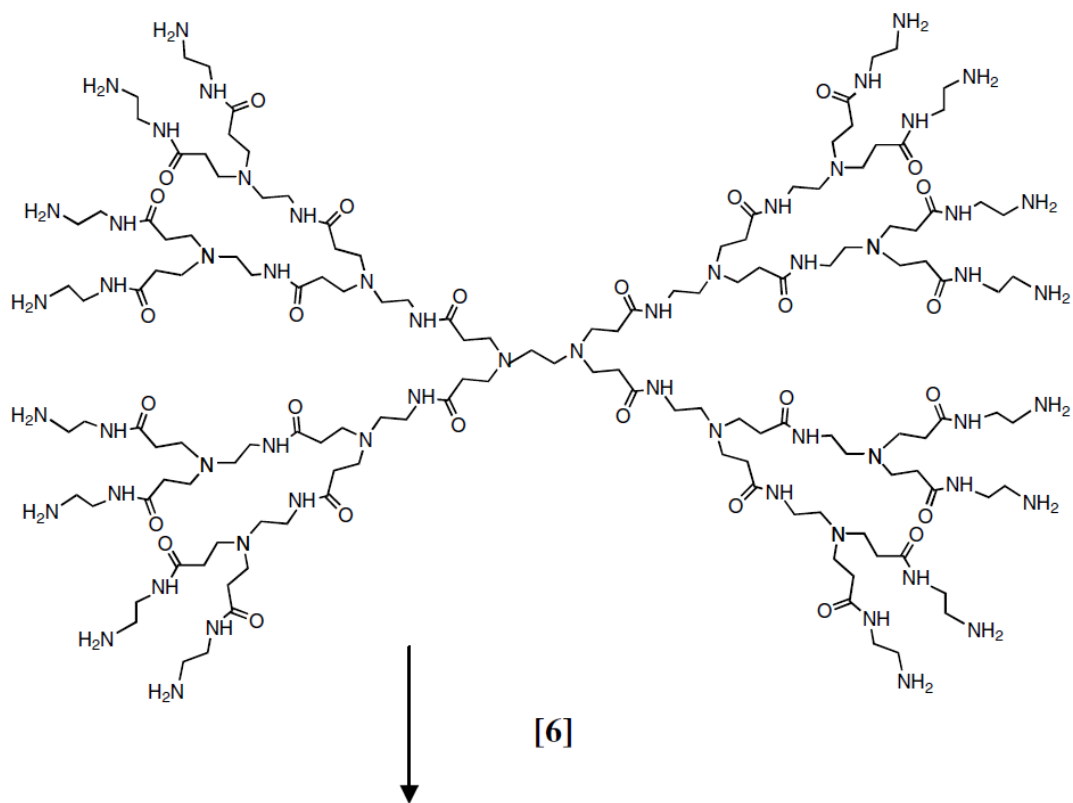




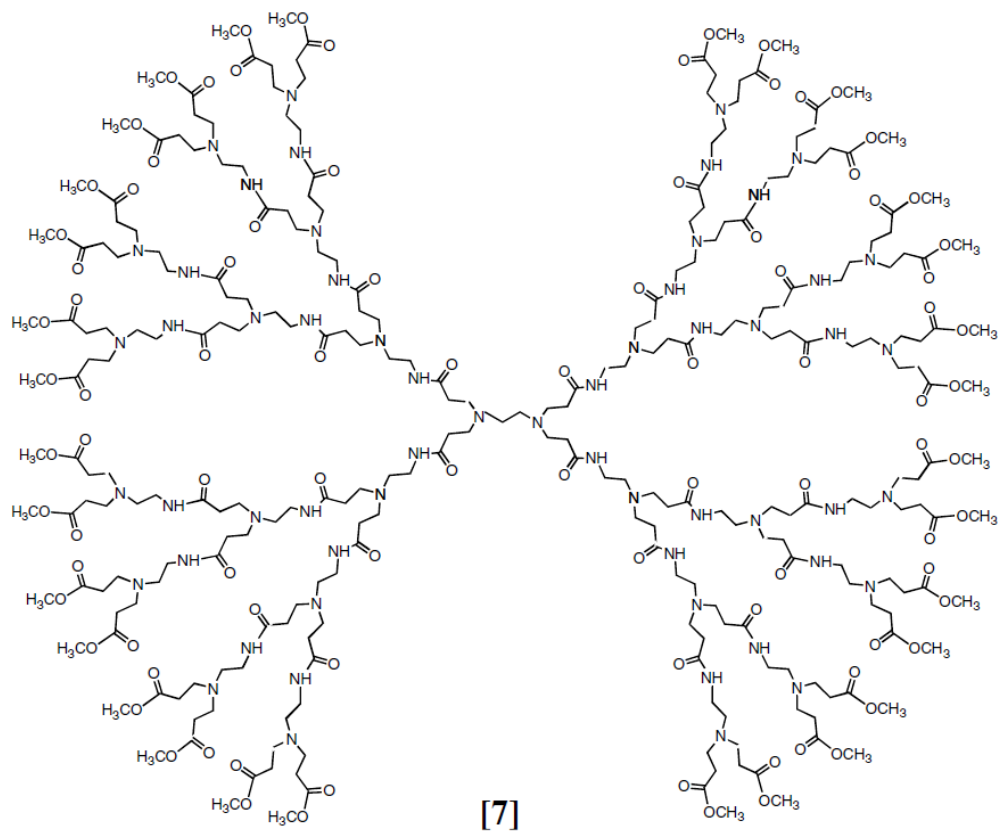
[4]



[5]



[6]



[7]

3.6.2 PANAM dendrimér generácie G-1 a G-2 ako sieťovalo v latexoch

V spolupráci s Ústavom makromolekulárnej chémie Univerzity Pardubice, vznikla štúdia vplyvu PANAM dendriméru na vlastnosti náterových filmov založených na latexoch, a latexoch plnených nano ZnO. Z tejto štúdie boli publikované 2 články v odborných časopisoch.

PANAM bol v tejto štúdii použitý ako sieťovalo a porovnávaný z komerčne dostupným sieťovadlom diacetón akrylamidom (DAAM).

Bol syntetizovaný core-shell latex, založený na MMA a BA v prvej vrstve a v druhej vrstve na MMA, BA, MAA, DAAM s prídavkom malého množstva sieťovadla AMA. Podiel sušiny bol počítaný na 45 %. Prídavok PANAM dendriméru do latexu bol v pomeroch PANAM:DAAM = 1:4/1:8. Overenie zabudovania PANAM dendrimérov do štruktúry latexu bolo overené pomocou DSC, kde bola stanovená teplota skleného prechodu, a reakčná kinetika zosieťenia latexov. Nátery boli natiahnuté na silikónovú podložku a za laboratórnej teploty vysušené, potom vysušené vo vákuovej sušiarňi pre odstránenie zvyšnej vlhkosti. Na základe Floryho a Rehnerovej teórie bola spočítaná stredná molárna hmotnosť medzi sieťovalom a zosieťenou hustotou.

Prídavok PANAM dendriméru u náterov zlepšuje stabilitu latexových filmov vo vode. Stabilita bola testovaná po dobu 50 dní pri 50 °C. Po tejto dobe nebola viditeľná žiadna zmena náterových filmov. Nátery boli hladké, lesklé a neadsorbovali vodu. V porovnaní s filmami, ktoré, neobsahovali prídavok PANAM dendriméru. Tieto filmy boli nasiaknuté vodou a zbeleli.

Takto zosieťované latexy je možné použiť do exteriéru, naplniť pigmentom a testovať ich protikoróznou odolnosť. [126 – 127]

4 Záver

V rámci dizertačnej práce bolo spolu pripravených 30 hviezdicovitých polymérov založených na IBuMA s jadrom EGDMA metódou GTP polymerizácie. Pripravené hviezdicovité polyméry boli charakterizované metódou SEC a SEC-MALS-RI-on line viskozimeter. Tieto hviezdicovité polyméry boli použité v PUR náterových filmoch ako zmäkčovadlá polyolu založeného na TMS-HEMA/IBoMA. Skúšobné nátery z pripraveného pojiva boli tvrdé a krehké, nebolo možné ich charakterizovať základnými lakovacími skúškami. Pripravené pojivo sa nepodarilo dostatočne zmäkčiť prídavkom GTP hviezdicovitého polyméru a hviezdicovitého polyméru syntetizovaného iónovou polymerizáciou. Spolu bolo pripravených 100 náterov na sklo, ktoré z dôvodu krehkosti nebolo možné vyhodnotiť a otestovať základnými lakovacími skúškami. I napriek krehkosti pripravených náterov, boli nátery lesklé, hladké, bez pomarančovej kôry a častíc.

Iónovou polymerizáciou boli pripravené pseudo hviezdicové, hviezdicové a hypervetvené polyméry, ktorých bolo 40. Pripravené hviezdicovité polyméry boli charakterizované metódou SEC a SEC-MALS-RI-on line viskozimeter. Pre potreby modifikácie vlastností náterových filmov z pripravených hviezdicovitých, pseudo hviezdicovitých a hyper vetvených polymérov, boli syntetizované 2 typy polyolu založené na MMA/TMS-HEMA. Pričom pomer východiskových monomérov bol 13/6 a 25/5.

Polyol založený na MMA/TMS-HEMA 13/6 bol po príprave vetvený na hrebeňový polymér iónovou polymerizáciou, kde jeho ramená boli tvorené ϵ -kaprolaktónom. Takto modifikovaný polyol po vytvrdení s IPDI vykazoval zvýšenú odolnosť v testu odolnosti voči lietajúcim kameňom. Jeho testovanie bolo smerované ako náter na nábežné hrany ultra ľahkých lietadiel. Testy a práca na tomto nátere stále pokračuje.

Spolu bolo formulovaných 193 náterov s rôznym pomerom hviezdicovitých, hyper vetvených polymérov a polyolov obidvoch typov. V práci s pseudo hviezdicovitým polymérom sa nepokračovalo, z dôvodu vysokej lepivosti pripraveného náterového filmu po vypálení. Tieto polyméry je možné v praxi využiť ako lepidlá. Náterových filmov založených na pseudo hviezdicovitom polyméri bolo 24.

Nátery založené na hviezdicovitých a hyper vetvených polyméroch vykazovali dobrú adhéziu k povrchu, vypálené PUR nátery boli hladké, lesklé, bez častíc. Najčastejšou chybou boli bubliny na povrchu náteru po vypálení. Niektoré nátery vykazovali zaujímavé vlastnosti, síce boli relatívne mäkké, ale ich povrch sa javil ako protišmykový. Potenciálne využitie týchto náterov je možné napr. v aquaparkoch, sprchách.

Potvrdil sa predpoklad že, tvrdosť pripravených náterov bude stúpať s rastúcim obsahom polyolov vo formulácii náterových hmôt.

Pre overenie, že sa monoméry reagujú kontrolovanou iónovou polymerizáciou boli spravené štúdie kinetiky polymerizácie, ktoré preukázali že, sa jedná kontrolovanú iónovú polymerizáciu.

5 Poznatky a prínosy dizertačnej práce

Pomocou iónovej polymerizácie boli pripravené pseudohviezdicovité polyméry založené na 1,4-BuOH, a hviezdicovité polyméry založené na TMP, PETP a DPETP. Pri syntézach bolo overené, že sa jedná o kontrolovanú polymerizáciu.

Pomocou metódy SEC-MALS-online viskozimeter boli stanovené distribučné krivky molárných hmotností, kde je viditeľný nárast molárnej hmotnosti v radách hviezdicovitých polymérov. Tiež boli stanovené Mark-Houwinkove diagramy, ktoré potvrdili že sa jedná o štruktúrované polyméry. Smernice Mark-Houwinkových diagramov sa blížili k nule, čo tvrdenie o štruktúrovaných polyméroch potvrdilo.

Bol pripravený náhodný lineárny GTP polymér založený na MMA/TMS-HEMA, ktorý bol v nasledujúcom kroku vetvený pomocou ϵ -kaprolaktónu za vzniku hrebeňového polyméru. Tento polymér po vytvrdení vykazoval zvýšenú odolnosť v skúške odolnosti voči lietajúcim kameňom. Jeho aplikácia je smerovaná ako náter na nábežné hrany krídel lietadla. Testy ukazujú sľubné výsledky.

Pseudohviezdicovité polyméry nie sú vhodné pre formuláciu náterových hmôt, pretože po vytvrdení sú filmy lepivé. Ich možné využitie je ako lepidlá. Na druhú stranu PUR nátery z hviezdicovitých polymérov založených na TMP, PETP a DPETP ukazovali dobré mechanické vlastnosti. U vybraných formulácií, ktoré vykazujú dobrú adhéziu, mikro tvrdosť je uvažované o aplikácii ako protišmykové nátery.

V rámci dizertačnej práce boli pripravené hviezdicovité polyméry GTP technikou, ktoré boli skúšané ako zmäkčovadlo do PUR náterov. Jedna sa o hviezdicovité polyméri bez funkčných skupín. Ich aplikácia bola skúšaná, ale neúspešne.

Ďalej bolo zistené že, poly(amido)amín generácie G0 a G1 je schopný v latexoch vystupovať ako siet'ovadlo, ktoré je ekologickejšie ako komerčné ADH. Siet'ovanie pomocou PANAM kladne ovplyvňuje výsledné vlastnosti náterového filmu.

Je možné konštatovať, že v rámci dizertačnej práce boli pripravené PUR nátery s obsahom štruktúrovaných ko/polymérom ako pojíva. U modifikovaných pojív je sľubná cesta uvedenia do praxe, ako náteru na nábežné hrany ultra ľahkých lietadiel.

6 Použitá literatura

- 1 Dendrimers and other Dendritic Polymers, editors: Jean M. J. Fréchet., Donald A. Tomalia., John Wiley & Sons, Ltd., 2001, ISBN: 0-471-63850-1
- 2 Macromolecular Engineering, Precise Synthesis, Material Properties, Application, Volume 2: Elements of Macromolecular Structural Control, editors: K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler., John Wiley & Sons, Ltd., 2007, ISBN: 978-3-527-31446-1
- 3 Structure and Properties of Polymers, He Pingsheng, Alpha Science International, Ltd., 2014, ISBN:978-1842658512
- 4 K. Matyjaszewski, N. V. Tsaversky., *Nature Chemistry*, 1(4), 276-288, 2009
- 5 Hawker, C.J. *Angew. Chem. Int. ED. Engl.* 1995, 34, 1456-1459, Kolzenburg
- 6 Polymer Bulletin 58, 185-190, 2017, presented at P.M.M. *Microsynposium „Polymer Gels and Networks“*, Prague 10-14 July 2005
- 7 T. K. Georgiou, L. A. Phylactou, C. S. Patrickios, *Biomacromolecules*, 7, 3505, 2006
- 8 K. S. Pafiti, N. P. Mastroiannopoulos, L. A. Phylactou, C. S. Patrickios, *Biomacromolecules*, 12, 1468, 2011
- 9 T. K. Georgiou, M. Vamvakaki, C. S. Patrickios, E. N. Yamasaki, L. A. Phylactou, *Biomacromolecules*, 5, 2221, 2004
- 10 T. K. Georgiou, M. Vamvakaki, L. A. Phylactou, C. S. Patrickios, *Biomacromolecules*, 6, 2990, 2005
- 11 Star polymers: advanced in biomedical appl. *Progres in pol. Sc.*, 46, 2015, 55-85
- 12 O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5706, 1983
- 13 U.S. Patent 4,417,034., 22 November 1983, O. W. Webster
- 14 U.S. Patent 4,414,372., 8 November 1983, W. B. Farnham, D. Y. Sogah
- 15 R. Faust, J. P. Kennedy, *Polym. Bull*, 15, 317, 1986
- 16 M. Myamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, 17, 265, 1984
- 17 R. H. Grubbs, L. R. Gillion, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 733, 1986
- 18 H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4908, 1992
- 19 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, 28, 1721, 1995
- 20 A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 32, 87, 1990

- 21 R. P. Quirk, J. Ren, *Macromolecules*, 25, 6612, 1992
- 22 M. Fevre, J. Vignolle, V. Heroquez, D. Taton, *Macromolecules*, 45, 7711, 2012
- 23 O. W. Webster, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38, 2855, 2000
- 24 O. W. Webster, *Adv. Polym. Sci.*, 167, 1, 2004
- 25 O. W. Webster, *Science*, 251, 887, 1991
- 26 D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, G. M. Cohen, *Macromolecules*, 20, 1473, 1987
- 27 W. R. Hertler, D. Y. Sogah, O. W. Webster, B. M. Trost, *Macromolecules*, 17, 1417, 1984
- 28 D. Y. Sogah, W. B. Farnham, *Seventh International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Kyoto, Japan, Sept. 9, 1984, Ellis Horwood Limited, Chichester, UK, 1985
- 29 M. Elladiou, C. S. Patrickios, *Polym. Chem.*, 3, 3228, 2012
- 30 E. Kassi, M. S. Constantinou, C. S. Patrickios, *Eur. Polym. J.*, 49, 761, 2013
- 31 M. A. Ward, T. K. Georgiou, *Soft Matter*, 8, 2737, 2012
- 32 G. Kali, T. K. Georgiou, B. Iván, C. S. Patrickios, E. Loizou, Y. Thomann, J. C. Tiller, *Macromolecules*, 40, 2192, 2007
- 33 A. I. Triftaridou, M. Vamvakaki, C. S. Patrickios, *Biomacromolecules*, 8, 1615, 2007
- 34 T. K. Georgiou, C. S. Patrickios, *Macromolecules*, 39, 1560, 2006
- 35 S. N. Georgiades, M. Vamvakaki, C. S. Patrickios, *Macromolecules*, 35, 4903, 2002
- 36 D. S. Achilleos, T. K. Georgiou, C. S. Patrickios, *Biomacromolecules*, 7, 3396, 2006
- 37 I. B. Dicker, G. M. Cohen, W. B. Farnham, W. R. Hertler, E. D. Laganis, D. Y. Sogah, *Macromolecules*, 23, 4034, 1984
- 38 M. D. Rikkou, C. S. Patrickios, *Macromolecules*, 41, 5957, 2008
- 39 M. D. Rikkou, E. Loizou, L. Porcar, P. Butler, C. S. Patrickios, *Macromolecules*, 42, 9412, 2009
- 40 Y. Chen, K. Fuchise, A. Narumi, S. Kawaguchi, T. Satoh, T. Kakuchi, *Macromolecules*, 44, 9091, 2011
- 41 T. Kakuchi, Y. Chen, J. Kitakado, K. Mori, K. Fuchise, T. Satoh, *Macromolecules*, 44, 4641, 2011
- 42 J. C. Hsu, Y. Chen, T. Kakuchi, W. C. Chen, *Macromolecules*, 44, 5168, 2011
- 43 K. Fuchise, R. Sakai, T. Satoh, S. Sato, A. Narumi, S. Kawaguchi, T. Kakuchi, *Macromolecules*, 43, 5589, 2010
- 44 R. Kakuchi, K. Chiba, K. Fuchise, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi, *Macromolecules*, 42, 8747, 2009

- 45 Y. Zhang, F. Lay, P. Garcia-Garcia, B. List, E. Y. X. Chen, *Chem. Eur. J.*, 16, 10462, 2010
- 46 Y. Zhang, F. Lay, P. Garcia-Garcia, B. List, E. Y. X. Chen, *Chem. Eur. J.*, 16, 10462, 2010
- 47 J. Raynaud, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules*, 42, 5996, 2009
- 48 J. Raynaud, A. Ciolino, A. Baceiredo, M. Destarac, F. Bonnete, T. Kato, Y. Gnanou, D. Taton, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 5390, 2008
- 49 M. D. Scholten, J. L. Hedric, R. M. Waymouth, *Macromolecules*, 41, 7399, 2008
- 50 W. J. Brittain, *Rubber Chemistry and Technology – Rubber reviews*, 63, 3, 580-600, 1992
- 51 N. A. Hadjiantoniou, A. I. Triftaridou, D. Kafouris, M. Gradzielski, C. S. Patrickios
- 52 T. K. Georgiou, C. S. Patrickios, *Macromolecules*, 39, 1560, 2006
- 53 D. S. Achilleos, T. K. Georgiou, C. S. Patrickios, *Biomacromolecules*, 7, 3396, 2006
- 54 M. Vamvakaki, C. S. Patrickios, P. Linder, M. Gradzielski, *Langmuir*, 23, 10433, 2007
- 55 D. Kafouris, M. Gradzielski, C. S. Patrickios, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 46, 3958, 2008
- 56 D. Kafouris, C. S. Patrickios, *Eur. Polym. J.*, 45, 10, 2009
- 57 Principles of Polymerization 4th Edition, G. Odian, John Wiley & Sons, Ltd., 2004, 372-491, ISBN: 0-471-27400-3
- 58 Materials and methods. Handbook of Polymer Synthesis (in two parts), editors: H. R. Kricheldorf, M. Dekker, 1992, 899-925, ISBN:0-8247-8514-2/0-8247-8515-0
- 59 R. B. Grubbs, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, 50, 6979-6997, 2017
- 60 Principles of Polymerization 4th Edition, G. Odian, John Wiley & Sons, Ltd., 2004, ISBN: 0-471-27400-3
- 61 T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun*, 3, 133-140, 1982
- 62 R. Boukherroub, M. Georges, *Journal of Organometallic Chemistry*, 460(2), 155-161, 1993
- 63 Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology, and Materials, John Wiley & Sons, Inc., 2012, ISBN: 9781119953678
- 64 K. Matyjaszewski, *Israel Journal of Chemistry*, 52(3-4), 2012, 206-220
- 65 J. Jagur-Grodzinski, *Reactive and Functional Polymers* 49(1), 2001, 1-54
- 66 C. Sholz, K. Matyjaszewski, *Polym. Int.*, 63(5), 2014, 801-802
- 67 K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 136(18), 2014, 6513-6533
- 68 E. B. Cernikova, *Vysokomolekulyarne Soedineniya, ser C*, 57, 3-5, 2015

- 69 L. Arnaut, S. Formosinho, H. Burrows, *Chemical Kinetics, From Molecular Structure to Chemical Reactivity*, 2006, 295-320, ISBN: 978-0-444-52186-6
- 70 H. L. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications*, 1996, ISBN: 9780824795238
- 71 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology 4th Edition*, John Wiley & Sons, Inc., vol. 6, 696-720, 2002, ISBN: 9781118633892
- 72 *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation*, S. Podzimek, John Wiley & Sons, Ltd., 99-205, 2015, ISBN: 978-0-470-38617-0
- 73 *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation*, S. Podzimek, John Wiley & Sons, Ltd., 207-257, 2015, ISBN: 978-0-470-38617-0
- 74 S. Fakirov, *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005
- 75 J. D. Nordstrom, A. H. Dervan, *In Proceedings of Waterborne High-Solids Coatings Symposium*, New Orleans, La., pp 3, 1993
- 76 Polyurethanes VI, Skeist Inc., Whippany, N. J., 7-21, 2006
- 77 J. Qing Pan, Wayne W. Y. Lau, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 41(1-2), 95-117, 2001
- 78 R. Herrington, K. Hock, *Dow Polyurethanes: Flexible Foams*, Dow Chemical, Midland, pp 2.1-2.2, 1977
- 79 M. Baker, *MDI World Study*, Tecnom Orbichem, London, UK, 2010
- 80 T. Baba, A. Kobayashi, T. Yamauchi, H. Tanaka, S. Aso, M. Inomata, Y. Kawanami, *Catal. Lett.*, 82, 193-197, 2002
- 81 Y. Wang, Z. Zhao, F. Li, W. Zhang, D. Hao, *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong*, 15, 9-14, 1999
- 82 A. Ryan, T. Bergstrom, W. Willkomm, C. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 1023-1039, 1991
- 83 W. F. Gum, W. Reise, H. Ulrich, *Reaction Polymers*, Hanser, Munich, 1992
- 84 K. Saunders, *Organic Polymer Chemistry*, 2nd ed., Chapman and Hall, London, chap. 16, 1988
- 85 J. Mleziva, J. Šňupárek, *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Europa Sobotáles, 2012
- 86 M. Ionescu, Z. Petrovic, *J. Cell. Plast.*, 46, 223-237, 2010

- 87 E. Steiner, R. Pelletier, R. Trucks, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4678-4786, 1964
- 88 J. Sheth, G. Wilkes, A. Fornof, T. Long, I. Yilor, *Macromolecules*, 38, 5681-5685, 2005
- 89 M. O'Sickey, B. Lawrey, G. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 229-243, 2002
- 90 S. Horstman, H. Gardeler, K. Fisher, F. Koester, J. Gmehling, *J. Chem. Eng. Data*, 46, 337-345, 2001
- 91 M. Billiau-Loreau, G. Durand, G. Tersac, *Polymer*, 43, 21-28, 2001
- 92 P. Vandervoode, A van Gaans, *Eur. Coatings J.*, 9, 22-29, 2005
- 93 Polyurethanes VI, Skeist Inc., Whippany, N. J., 972, 2006
- 94 M. Ferrer, D. Babb, A. Ryan, *Polymer*, 49, 3279-3287, 2008
- 95 C. Saikumar, S. Rajadurai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 651-656, 1987
- 96 W. J. Blank, Z. A. He, E. T. Hessel, *Prog. Org. Coat.*, 35, 19, 1999
- 97 U.S. Patent 5,214,086, 1993, P. J. Mormile and co-workers
- 98 D. Giles, *Proceedings of Waterborne Hight-Solids Powder Coatings Symposium*, New Orleans, La., 167-182, 2003
- 99 H. R. Lucas, K. J. Wu, *J. Coat. Technol.*, 65, 59, 1993
- 100 Z. W. Wicks, *Prog. Org. Coat.*, 3, 73, 1975; *Prog. Org. Coat.*, 9, 3, 1981; *Prog. Org. Coat.*, 36, 148-172, 1999; *Prog. Org. Coat.*, 41, 1-85, 2001
- 101 J. S. Witzeman, *Prog. Org. Coat.*, 27, 269, 1996
- 102 Z. W. Wicks, B. W. Kostyk, *J. Coat. Tech.*, 49, 77, 1977
- 103 F. M. Witte, G. Kieft, W. H. A. van den Elshout, R. Baijards, M. Houweling, *Proceeding of Waterborne Hight-Solids Powder Coatings Symphosium*, New Orleans, La., 32, 1995
- 104 R. M. Guida, *Modern Paint Coat.*, July, 34, 1996
- 105 G. N. Robinson, J. F. Alderman, T. L. Johnson, *J. Coat. Technol.*, 65, 51, 1993
- 106 U.S. Patent 4,304,706, 1981, B. R. Urs
- 107 J. Baghdachi, *J. Coat. Technol.*, 74, 81, 2002
- 108 P. L. Jansse, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 72, 478, 1989
- 109 R. Satguru, *J. Coat. Technol.*, 66, 47, 1994
- 110 U.S. Patent 6,303,189, 2001, R. T. Gray, J. Lee
- 111 D. Kukanja, *J. Polym. Sci.*, 84, 2639, 2002
- 112 U.S. Patent 5,173,526, 1992, B. R. Vijayendran
- 113 U.S. Patent 6,303,189, 2001, R. T. Gray, J. Lee
- 114 M. Gerlitz, R. Awad, *Proceedings of Waterborne Hight-Solids Powder Coatings Symphosium*, New Orleans, La., 187-194, 2001

- 115 W. Reich, *Proceedings of Waterborne High-Solids Powder Coatings Symposium*, New Orleans, La., 448-457, 1999
- 116 C. A. Wall, FSCT Annual Meeting, 2004
- 117 R. A. Caldwell, *JCT Coatings Tech.*, 2(3), 30, 2004
- 118 U.S. Patent 6,559,225, 2003, C. Irle
- 119 U.S. Patent 6,548,588, 2003, R. G. Coogan
- 120 W. J. Blank, *Prog. Org. Coat.*, 20, 235, 1992
- 121 U.S. Patent 5,605,965, 1997, J. W. Rehfuss, D. L. Aubin
- 122 WO 95/29947, 1995, S. V. Barancyk, C. A. Verardi, W. A. Humphrey
- 123 M. L. Green, *J. Coat. Technol.*, 73, 55, 2001
- 124 Dendrimers and other Dendritic Polymers, editors: Jean M. J. Fréchet., Donald A. Tomalia., John Wiley & Sons, Ltd., 2001, ISBN:0-471-63850-1
- 125 Dendrimers and other Dendritic Polymers, editors: Jean M. J. Fréchet., Donald A. Tomalia., John Wiley & Sons, Ltd., 628-688, 2001, ISBN:0-471-63850-1
- 126 J. Machotova, A. Ruckerova, P. Bohacik, K. Pukova, A. Kalendova, J. Palarcik., *J. Coat. Technol. Res.*, 15(5), 1167-1179, 2018
- 127 A. Ruckerova, J. Machotova, R. Svoboda, K. Pukova, P. Bohacik, R. Valka., *Prog. in Org. Coat.*, 119, 91-98, 2018
- 128 J. R. Schaeffgen, P. J. Flory, *Journal of American Chemical Society*, 70(8), 2709-2718, 1948
- 129 A. A. Entezami, M. Abbasian, *Iranian Polymer Journal*, 15(7), 583-611, 2006

7 Zoznam obrázkov

Obrázok 1 Štruktúry hviezdicovitých polymérov

Obrázok 2 Možný disociatívny mechanizmus GTP polymerizácie

Obrázok 3 Štruktúry GTP iniciátorov

Obrázok 4 Štruktúry GTP katalyzátorov, od prvej generácie po tretiu najnovšiu generáciu

Obrázok 5 a 6 Kinetika iónovej polymerizácie, kde obrázok 5 znázorňuje kinetiku iónovej polymerizácie a obrázok 6 znázorňuje závislosť iniciácie na konverzii

Obrázok 7 Základné reakcie izokyanátovej skupiny

Obrázok 8 Overenie kinetiky iónovej polymerizácie

Obrázok 9 Kumulatívne molárne distribúcie hviezdicovitých polymérov založených na TMP

Obrázok 10 Kumulatívne molárne distribúcie hviezdicovitých polymérov založených na PETP

Obrázok 11 Kumulatívne molárne distribúcie hviezdicovitých polymérov založených na DPETP

Obrázok 12 Mark-Houwinkov diagram hviezdicovitých polymérov založených na PETP

Obrázok 13 Závislosť teploty a času vytvrdenia na tvrdosť náterového filmu

Obrázok 14 Mikrotvrdosť pripravených náterových filmov na skle

Obrázok 15 Vplyv tvrdosti náteru na odolnosť proti abrázii

Obrázok 16 Schéma prístupov k syntéze dendrimérov

Obrázok 17 Schematické znázornenie dendriméru s označením generácií a koncových funkčných skupín. N_c a N_b ukazuje na vetviace jednotky

Obrázok 18 Schéma ideálnej syntézy G-0 dendriméru a nežiadúcej možnosti tvorby kruhu pri syntéze

Obrázok 19-21 Zobrazujú reakčné schémy syntézy PANAM dendriméru

8 Zoznam tabuliek

Tabuľka 1 Prehľad možných monomérov a rozpúšťadiel pre GTP polymerizáciu a ich výsledné štruktúry

Tabuľka 2 Vyhodnotenie vzhľadu náterov na skle

Tabuľka 3 Šesť stupňová klasifikačná tabuľka vyhodnotenia mriežkovej skúšky

Tabuľka 4 Získané experimentálne dáta pomocou metódy SEC-RI u pripravených hviezdicovitých polymérov

Tabuľka 5 Získané experimentálne dáta pomocou metódy SEC-MALS u pripravených hviezdicovitých polymérov

Tabuľka 6 Obsah OH skupín u pripravených hviezdicovitých polymérov

Tabuľka 7 Viskozita hviezdicovitých a pseudo hviezdicovitých polymérov podľa Brookfielda

Tabuľka 8 Výsledky závislosti mikro tvrdosti na teplote a čase vytvrdenia náterov založených na čistej hviezde s IPDI na skle

Tabuľka 9 Závislosť tvrdosti náteru na obsahu IPDI, kde číslo 1 znamená štandardný prídavok a číslo 2 10%-ný nadbytok IPDI

Tabuľka 10 Vlastnosti čistých náterových filmov založených na TMP

Tabuľka 11 Vlastnosti čistých náterových filmov založených na 1,4-BuOH

Tabuľka 12 Vlastnosti čistých náterových filmov založených na PETP

Tabuľka 13 Vlastnosti čistých náterových filmov založených na DPETP

Tabuľka 14 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s TMP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Tabuľka 15 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s PETP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Tabuľka 16 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s DPETP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Tabuľka 17 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s hypervetveným hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Tabuľka 18 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s TMP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Tabuľka 19 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s PETP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Tabuľka 20 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s DPETP hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Tabuľka 21 Vyhodnotenie základných vlastností pripravených PUR náterov na skle, s hypervetveným hviezdicovitým polymérom a polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Tabuľka 22 Vyhodnotenie mriežkovej skúšky u náterov s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Tabuľka 23 Vyhodnotenie mriežkovej skúšky u náterov s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Tabuľka 24 Vyhodnotenie mriežkovej skúšky u náterov s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Tabuľka 25 Vyhodnotenie mriežkovej skúšky u náterov s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Tabuľka 26 Vyhodnotenie teploty T_g u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Tabuľka 27 Vyhodnotenie teploty T_g u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Tabuľka 28 Vyhodnotenie teploty T_g u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Tabuľka 29 Vyhodnotenie teploty T_g u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Tabuľka 30 Vyhodnotenie mikrotvrdoosti u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Tabuľka 31 Vyhodnotenie mikrotvrdoosti u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (13/6)

Tabuľka 32 Vyhodnotenie mikrotvrdoosti u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

Tabuľka 33 Vyhodnotenie mikrotvrdoosti u pripravených náterov na skle s polyolom založenom na MMA/TMS-HEMA (25/5)

9 Publikačná činnosť

Peter Boháčik, Jana Machotová, Štěpán Podzimek, Vplyv kopolymerizovaného metylakrylátu na vlastnosti emulzne pripravených kopolymérov na bázi styrénu, Studentská vědecká konference Přírodovědecká fakulta Ostravská Univerzita 6.5.2014, Ostrava, ISBN:978-80-7464-359-0

Štěpán Podzimek, Jana Machotová, Eva Černošková, Peter Boháčik, Vplyv obsahu kopolymerizovaného etylakrylátu na vlastnosti emulzne pripravených kopolymérov na bázi styrénu, 16. Študentská vedecká konferencia STU Bratislava Fakulta Chemickej a potravinárskej technológie, 12. 11. 2014 Bratislava, strana 395-396, ISBN: 978-80-227-4268-9

Štěpán Podzimek, Jana Machotová, Eva Černošková, Peter Boháčik, Studium molekulové hmotnosti emulzně připravených kopolymerů styrenu v závislosti na obsahu akrylátového komonomeru, MMK 2014 Mezinárodní Masarykova konference pro doktorandy a mladé vědecké pracovníky, 15. – 19. 12. 2014, strana: 3544-3553, ISBN: 978-80-87952-07-8

Štěpán Podzimek, Jana Machotová, Lucie Zárybnicka, Peter Boháčik, Polyfunkčné monomery na bázi hexachlóro-*cyklo*-trifosfazénu, 3. Mezinárodní chemicko-technologická konference, Mikulov 13. – 15. 4. 2015, ISBN: 978-80-86238-73-9

Boháčik Peter, Podzimek Štěpán, Špaček Vladimír, Syntéza akrylátových hviezdicovitých polymérov jako modifikátory vlastností roztokových nátěrových hmot, Konference pigmenty a pojiva, Seč 2. – 3. listopad 2015, str., 132-134, ISBN: 978-80-906269-0-4

Boháčik Peter, Podzimek Štěpán, Špaček Vladimír, Syntéza hvězdicovitých polymérov pomocí GTP polymerizácie, 12. Mezinárodní odborný seminár, Progresívni a netradiční technologie povrchových úprav, Hotel Myslivna Brno, 18. – 19. 11. 2015, str., 103-104, ISBN: 978-80-87583-14-2

Podzimek Štěpán, Machotová Jana, Boháčik Peter, Zgoni Hedvika, Šňupárek Jaromír, Application of A4F-MALS for the Characterization of Polymers Prepared by Emulsion Polymerization: Comparison of the Molecular Structure of Styrene-Acrylate and Methyl Methacrylate-Acrylate Copolymers, Polymer-Plastic Technology and Engineering, Published online: 01 Mar 2016

Boháčik Peter, Podzimek Štěpán, Špaček Vladimír, Kadlecová Michaela, Characterization of star-like Polymers by SEC Coupled Multi-angle Light Scattering Photometer and On-line Viscometer, The 24th Annual World Forum on Advanced Materials, May 9 – 13, 2016, Poznan, Poland, POLYCHAR Poznan 2016, str., 172-175

Podzimek Štěpán, Zgoni Hedvika, Machotová Jana, Boháčik Peter. Characterization of the Molecular and Chemical Structure of Acrylic Emulsion Polymers by Asymmetric Flow Field Flow Fractionation Coupled with a Multi-Angle Light Scattering Detector, 18th International Symposium on Field- and Flow-Based Separations, May 22- 26, 2016, Dresden, Book of Abstracts, O5

Boháčik Peter, Podzimek Štěpán, Špaček Vladimír. Syntéza styren-akrylátových polymérov ako modifikátory vlastností roztokových náterových hmôt metódou RAFT, Konference pigmenty a pojiva, Seč 7. – 8. listopad 2016, str., 86-88, ISBN: 978-80-906269-1-1

Boháčik Peter, Podzimek Štěpán, Špaček Vladimír, Bandžuch Jan. Syntéza hvězdicovitých polymerů připravených iontovou polymerací jako pojiva pro polyuretanové nátěrové hmoty, 5. Mezinárodní chemicko-technologická konference, Mikulov 10. – 12. 4. 2017, ISBN:978-80-86238-63-3

Boháčik Peter, Podzimek Štěpán, Špaček Vladimír, Bandžuch Jan, Kadlecová Michaela, Polyurethane Coatings Based on Star Polymers Prepared by Ionic Polymerization, ETCC 2018 European Technical Coatings Congress, Amsterdam, The Netherlands, 26 – 29 June 2018

Král Michal, Boháčik Peter, Kruml Josef, Uher Ondřej, Experimental Testing of the effect of PEEK Surface Treatments on the Shear Strength of Glued Joints, EAN 2020, 58th Conference on experimental stress analysis, Zámecký resort Sobotín, Czech Republic, 19 – 22 October 2020

Boháčik Peter, Bárta Jiří, Advanced Surface for Controlled Optical Properties, METAL 2020, 29th Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, pp. 858-861, 20 -22 May 2020

Súpis navštívených konferencií

1. Studentská vědecká konference, Přírodovědecká Fakulta Univerzity Ostrava, 2014
2. Študentská vedecká konferencia STU Bratislava Fakulta Chemickej a potravinárskej technológie, 2014
3. MMK 2014 Mezinárodní Masarykova konference pro doktorandy a mladé vědecké pracovníky, 15. – 19. 12. 2014,
4. 3. Mezinárodní chemicko-technologická konference, Mikulov 13.-14.5.2015
5. Konference pigmenty a pojiva, Seč 2. – 3. listopad 2015
6. 12. Mezinárodní odborný seminár, Progresívni a netradiční technologie povrchových úprav, Hotel Myslivna Brno, 18. – 19. 11. 2015
7. The 24th Annual World Forum on Advanced Materials, May 9 – 13, 2016, Poznan, Poland, POLYCHAR Poznan 2016
8. Konference pigmenty a pojiva, Seč 7. – 8. listopad 2016
9. 5. Mezinárodní chemicko-technologická konference, Mikulov 10. – 12. 4. 2017
10. ETCC 2018 European Technical Coatings Congress, Amsterdam, The Netherlands, 26 – 29, 2018 June
11. METAL 2020, 29th Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic
Konferencia bola z dôvodu pandemickej situácie bez osobnej účasti.

Súpis publikácii v časopisoch s impakt faktorom

Adela Ruckerova, Jana Machotova, Roman Svoboda, Katerina Pukova, Peter Bohacik, Roman Valka, *Ambient temperature self-crosslinking latices using low generation PAMAM dendrimers as inter-particle crosslinking agent*, Progress in Organic Coatings, 119, 91-98, 2018. (IF=3,420)

Jana Machotova, Adela Ruckerova, Peter Bohacik, Katerina Pukova, Andrea Kalendova, Jiri Palarcik, *Hight-performance one-pack ambient cross-linking latex binders containing low-generation PAMAM dendrimers and ZnO nanoparticles*, J. Coat. Technol. Res., 15 (5), 1167-1179, 2018. (IF=1,584)

10 Prílohy

A: Zloženie pripravených náterov na skle

Značenie náteru	Polyol (g)	Hviezda (g)	1 % DBTL v MEK (g)	IPDI (g)
PUR 1	4,17	0	0,40	0,83
PUR 2	0	7,72	0,40	2,28
PUR 3	2,88	5,79	0,40	2,28
PUR 4	5,76	3,86	0,40	2,28
PUR 5	8,64	1,93	0,40	2,28
PUR 6	0	8,43	0,40	1,57
PUR 7	3,14	6,32	0,40	1,57
PUR 8	6,29	4,22	0,40	1,57
PUR 9	9,43	2,11	0,40	1,57
PUR 10	1,57	8,43	0,40	1,57
PUR 11	0	6,32	0,40	1,57
PUR 12	6,20	4,22	0,50	1,57
PUR 13	9,43	2,11	0,50	1,57
PUR 14	1,46	8,54	0,20	1,46
PUR 15	3,18	6,41	0,20	1,46
PUR 16	0	4,27	0,20	1,46
PUR 17	9,55	2,14	0,20	1,46
PUR 18	1,75	4,38	0,10	0,62
PUR 19	2,55	3,29	0,10	0,62

PUR 20	4,19	2,19	0,10	0,62
PUR 21	5,73	1,1	0,10	0,62
PUR 22	1,42	4,33	0,20	0,61
PUR 23	2,57	3,24	0,20	0,61
PUR 24	3,85	2,17	0,20	0,61
PUR 25	5,67	1,1	0,20	0,61
PUR 26	0	4,31	0,50	0,69
PUR 27	2,56	3,24	0,50	0,69
PUR 28	4,12	2,16	0,50	0,69
PUR 29	5,68	1,1	0,50	0,69
PUR 30	0	4,66	0,50	0,34
PUR 31	2,18	3,49	0,50	0,34
PUR 32	3,86	2,33	0,50	0,34
PUR 33	0	0,84	0,50	4,16
PUR 34	0,21	0,63	0,50	4,16
PUR 35	0,42	0,42	0,50	4,16
PUR 36	0,63	0,21	0,50	4,16
PUR 37	0	3,40	0,50	1,60
PUR 38	2,45	2,55	0,50	1,60
PUR 39	1,70	1,70	0,50	1,60
PUR 40	2,55	0,85	0,50	1,60
PUR 41	1,19	3,81	0,50	1,19
PUR 42	2,14	2,86	0,50	1,19
PUR 43	3,09	1,91	0,50	1,19

PUR 44	4,05	0,95	0,50	1,19
PUR 45	0	4,18	0,50	0,82
PUR 46	3,14	1,0	0,50	0,82
PUR 47	3,48	2,9	0,50	0,82
PUR 48	4,55	1,45	0,50	0,82
PUR 49	0	4,36	0,50	0,64
PUR 50	2,88	3,27	0,50	0,64
PUR 51	3,63	2,18	0,50	0,64
PUR 52	5,45	1,1	0,50	0,64
PUR 53	0	4,36	0,50	0,64
PUR 54	2,88	3,27	0,50	0,64
PUR 55	3,60	2,18	0,50	0,64
PUR 56	5,40	1,1	0,50	0,64
PUR 57	0	4,45	0,50	0,55
PUR 58	3,56	3,34	0,50	0,55
PUR 59	3,65	2,26	0,50	0,55
PUR 60	5,56	1,11	0,50	0,55
PUR 61	0	4,62	0,50	0,38
PUR 62	2,55	3,47	0,50	0,38
PUR 63	3,85	2,31	0,50	0,38
PUR 64	5,77	1,16	0,50	0,38
PUR 65	0	4,70	0,50	0,30
PUR 66	1,95	3,53	0,50	0,30
PUR 67	3,91	2,35	0,50	0,30

PUR 68	5,87	1,18	0,50	0,30
PUR 69	0	3,44	0,50	0,86
PUR 70	1,43	2,58	0,50	0,86
PUR 71	2,86	1,72	0,50	0,86
PUR 72	4,3	0,86	0,50	0,86
PUR 73	0	3,57	0,50	1,43
PUR 74	1,48	2,67	0,50	1,43
PUR 75	2,98	1,79	0,50	1,43
PUR 76	4,46	0,90	0,50	1,43
PUR 77	0	4,1	0,50	0,95
PUR 78	1,75	3,15	0,50	0,95
PUR 79	3,5	2,1	0,50	0,95
PUR 80	5,25	1,1	0,50	0,95
PUR 81	0	4,41	0,50	0,59
PUR 82	1,85	3,3	0,50	0,59
PUR 83	3,66	2,2	0,50	0,59
PUR 84	5,51	1,1	0,50	0,59
PUR 85	0	4,44	0,50	0,56
PUR 86	1,85	3,33	0,50	0,56
PUR 87	3,7	2,22	0,50	0,56
PUR 88	5,55	1,11	0,50	0,56
PUR 89	3,0	1,99	0,50	1,99
PUR 90	1,25	2,26	0,50	1,99
PUR 91	2,5	1,5	0,50	1,99

PUR 92	3,76	0,75	0,50	1,99
PUR 93	0	4,70	0,50	0,30
PUR 94	1,95	3,53	0,50	0,30
PUR 95	3,91	2,35	0,50	0,30
PUR 96	5,88	1,18	0,50	0,30
PUR 97	4,43	0	0,50	0,57
PUR 98	0	3,86	0,50	1,14
PUR 99	1,6	2,9	0,50	1,14
PUR 100	3,21	1,93	0,50	1,14
PUR 101	4,8	0,97	0,50	1,14
PUR 102	0	4,1	0,50	0,91
PUR 103	1,7	3,1	0,50	0,91
PUR 104	3,40	2,1	0,50	0,91
PUR 105	5,11	1,0	0,50	0,91
PUR 106	0	4,22	0,50	0,78
PUR 107	1,7	3,2	0,50	0,78
PUR 108	3,2	2,11	0,50	0,78
PUR 109	4,52	1,0	0,50	0,78
PUR 110	0	4,27	0,50	0,73
PUR 111	1,65	3,2	0,50	0,73
PUR 112	3,28	2,14	0,50	0,73
PUR 113	4,9	1,1	0,50	0,73
PUR 114	0	4,38	0,50	0,62
PUR 115	1,7	3,29	0,50	0,62

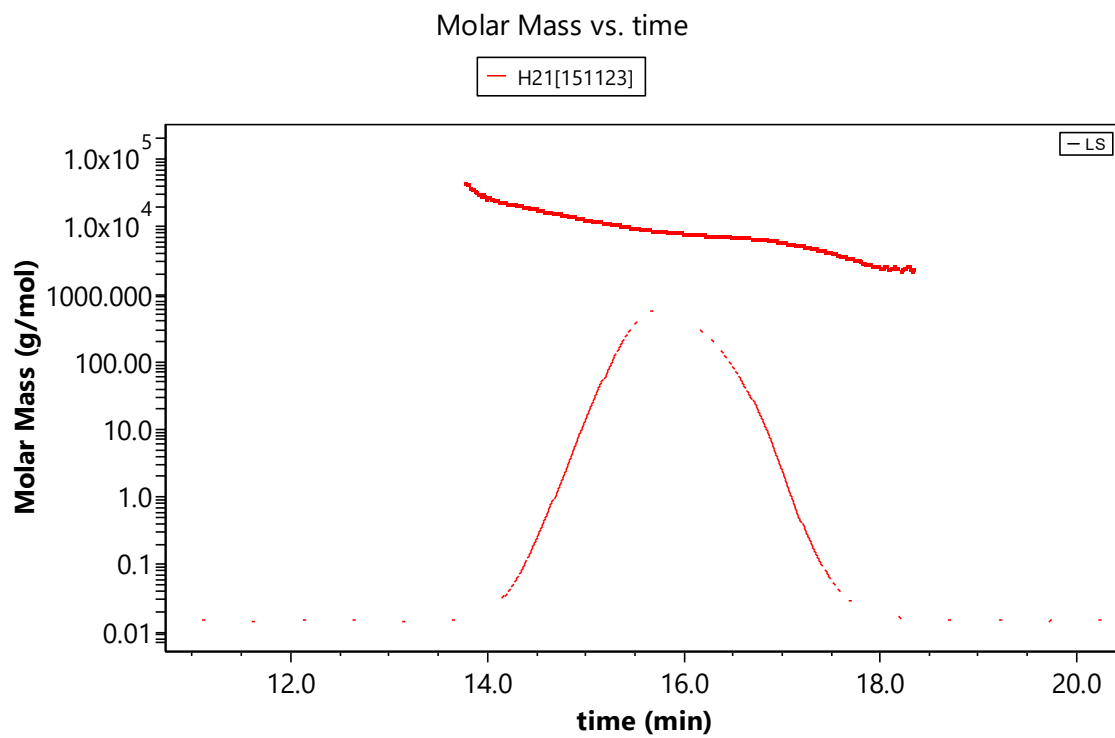
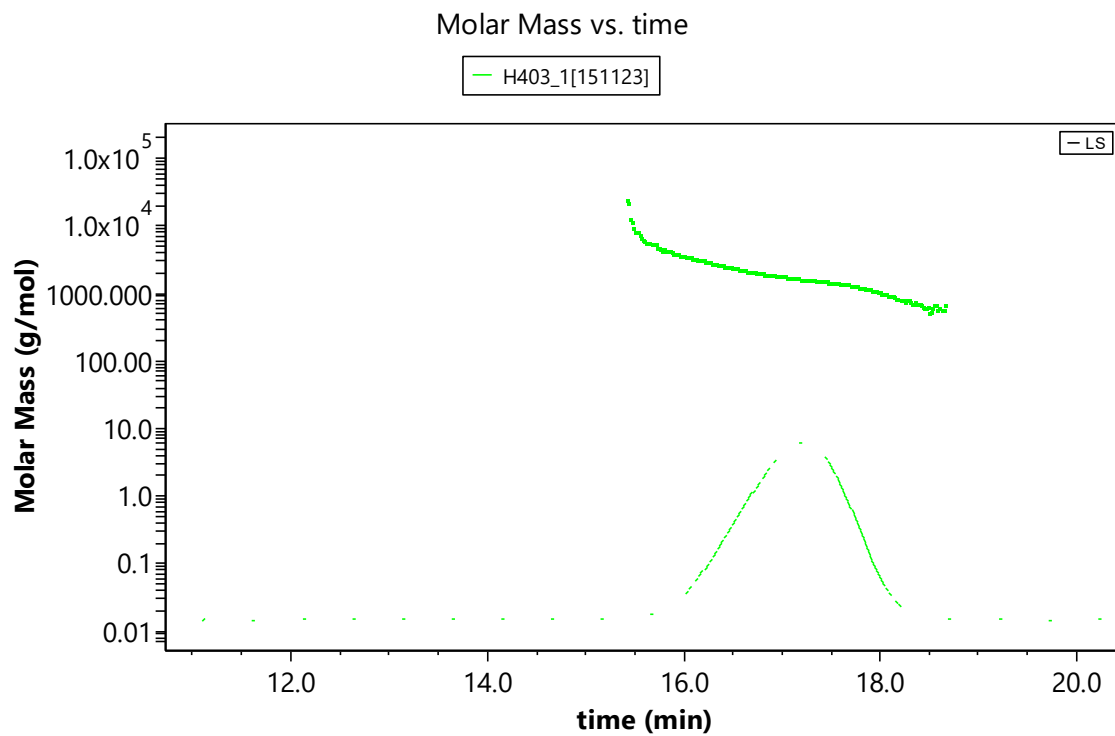
PUR 116	3,4	2,19	0,50	0,62
PUR 117	5,1	1,0	0,50	0,62
PUR 118	0	4,39	0,50	0,61
PUR 119	1,68	3,3	0,50	0,61
PUR 120	3,4	2,2	0,50	0,61
PUR 121	5,06	1,1	0,50	0,61
PUR 122	0	4,53	0,50	0,47
PUR 123	1,75	3,4	0,50	0,47
PUR 124	3,5	2,27	0,50	0,47
PUR 125	5,22	1,4	0,50	0,47
PUR 126	0	4,66	0,50	0,34
PUR 127	1,8	3,49	0,50	0,34
PUR 128	3,8	2,33	0,50	0,34
PUR 129	5,4	1,17	0,50	0,34
PUR 130	0	4,74	0,50	0,26
PUR 131	1,82	3,55	0,50	0,26
PUR 132	3,65	2,37	0,50	0,26
PUR 133	5,5	1,19	0,50	0,26
PUR 134	0	3,44	0,50	1,60
PUR 135	1,32	2,58	0,50	1,60
PUR 136	2,65	1,72	0,50	1,60
PUR 137	4	0,86	0,50	1,60
PUR 138	0	3,81	0,50	1,19
PUR 139	1,46	2,85	0,50	1,19

PUR 140	2,93	1,9	0,50	1,19
PUR 141	4,4	0,95	0,50	1,19
PUR 142	0	4,18	0,50	0,82
PUR 143	1,6	3,14	0,50	0,82
PUR 144	3,21	2,1	0,50	0,82
PUR 145	3,33	1,0	0,50	0,82
PUR 146	0	4,32	0,50	0,68
PUR 147	1,66	3,24	0,50	0,68
PUR 148	3,32	2,16	0,50	0,68
PUR 149	5	1,1	0,50	0,68
PUR 150	0	4,36	0,50	0,64
PUR 151	1,68	3,27	0,50	0,64
PUR 152	3,35	2,18	0,50	0,64
PUR 153	5	1,1	0,50	0,64
PUR 154	0	4,45	0,50	0,55
PUR 155	1,7	3,33	0,50	0,55
PUR 156	3,42	2,23	0,50	0,55
PUR 157	5,13	1,11	0,50	0,55
PUR 158	0	4,62	0,45	0,38
PUR 159	1,77	3,47	0,45	0,38
PUR 160	3,55	2,31	0,45	0,38
PUR 161	5,33	1,55	0,45	0,38
PUR 162	0	4,70	0,50	0,30
PUR 163	1,80	3,53	0,50	0,30

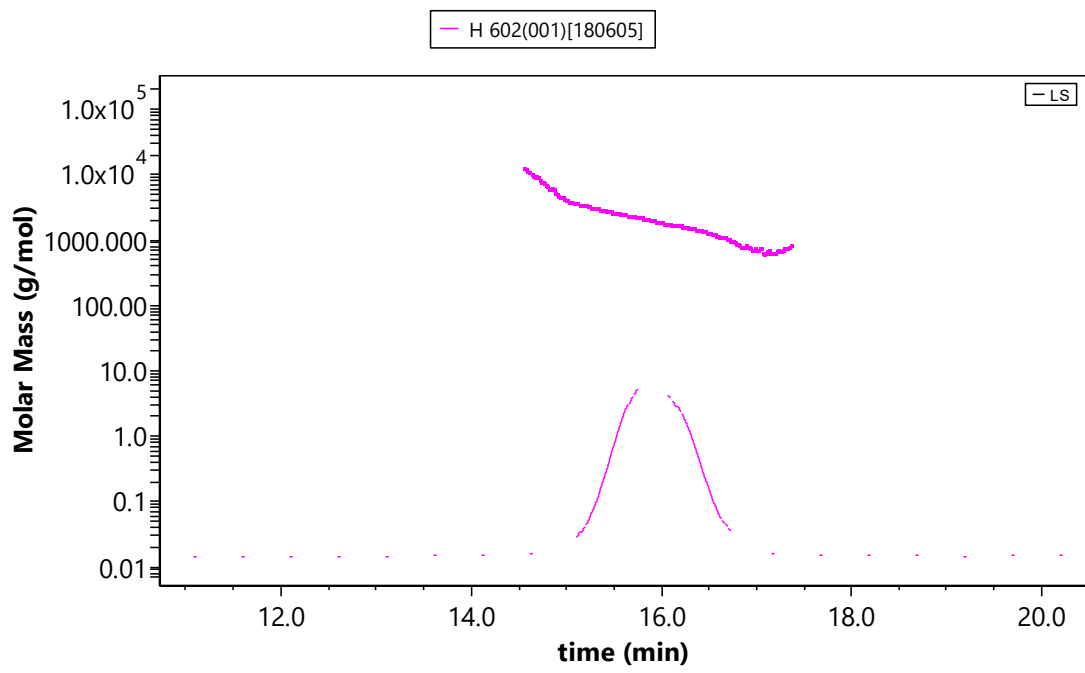
PUR 164	3,61	2,35	0,50	0,30
PUR 165	5,42	1,18	0,50	0,30
PUR 166	0	3,44	0,55	1,56
PUR 167	1,32	2,58	0,55	1,56
PUR 168	2,64	1,72	0,55	1,56
PUR 169	3,96	0,86	0,55	1,56
PUR 170	0	3,57	0,55	1,43
PUR 171	1,4	2,67	0,55	1,43
PUR 172	2,75	1,8	0,55	1,43
PUR 173	4,11	0,9	0,55	1,43
PUR 174	0	4,05	0,58	0,95
PUR 175	1,54	3,0	0,58	0,95
PUR 176	3,0	2,0	0,58	0,95
PUR 177	4,61	1,0	0,58	0,95
PUR 178	0	4,41	0,58	0,59
PUR 179	1,7	3,3	0,58	0,59
PUR 180	3,4	2,2	0,58	0,59
PUR 181	5	1,1	0,58	0,59
PUR 182	0	4,44	0,58	0,56
PUR 183	1,7	3,33	0,58	0,56
PUR 184	3,41	2,22	0,58	0,56
PUR 185	5,12	1,11	0,58	0,56
PUR 186	0	3,01	0,62	1,99
PUR 187	3,47	2,25	0,62	1,99

PUR 188	2,30	1,50	0,62	1,99
PUR 189	3,46	0,75	0,62	1,99
PUR 190	0	4,44	0,56	0,60
PUR 191	5,12	3,33	0,56	0,60
PUR 192	3,41	2,22	0,56	0,60
PUR 193	5,12	1,11	0,56	0,60

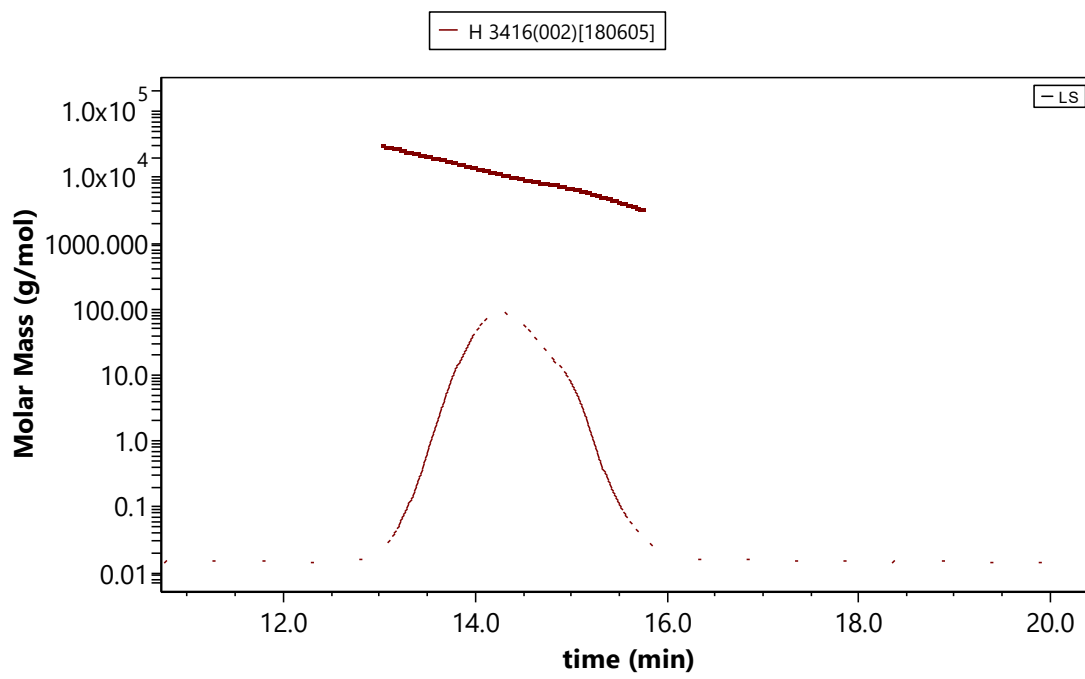
B: SEC-MALS chromatogramy, kumulatívne molárne distribúcie hviezdicovitých polymérov a Mark-Houwinkove diagramy hviezdicovitých polymérov

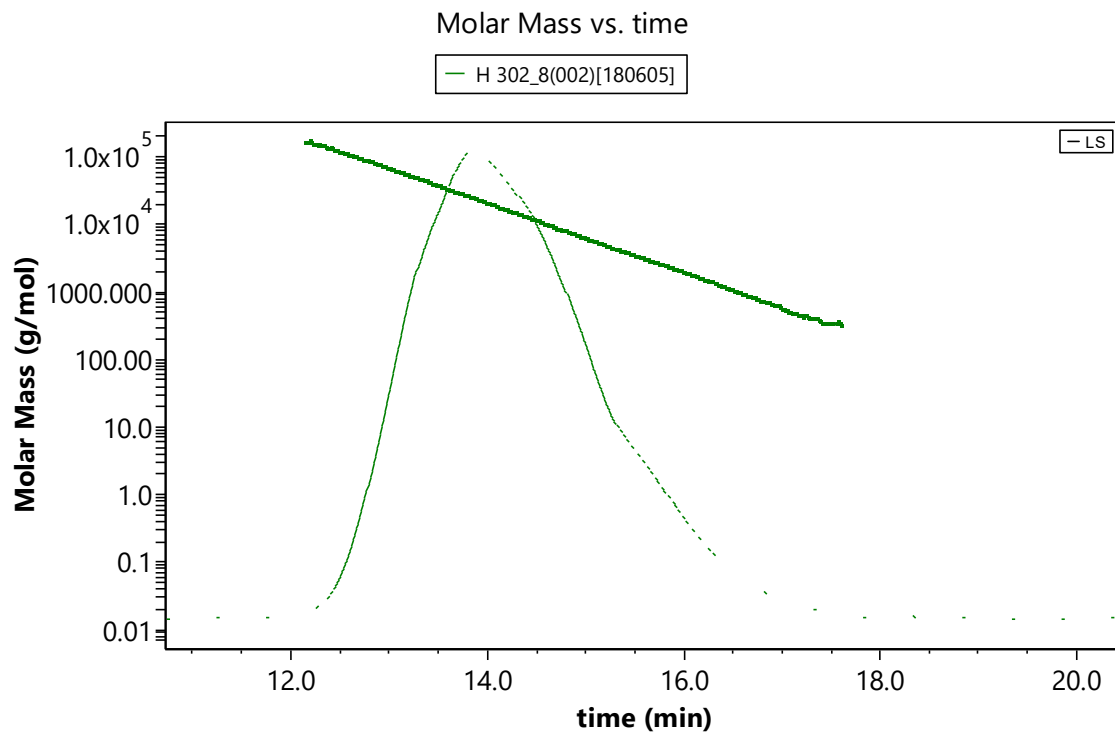


Molar Mass vs. time

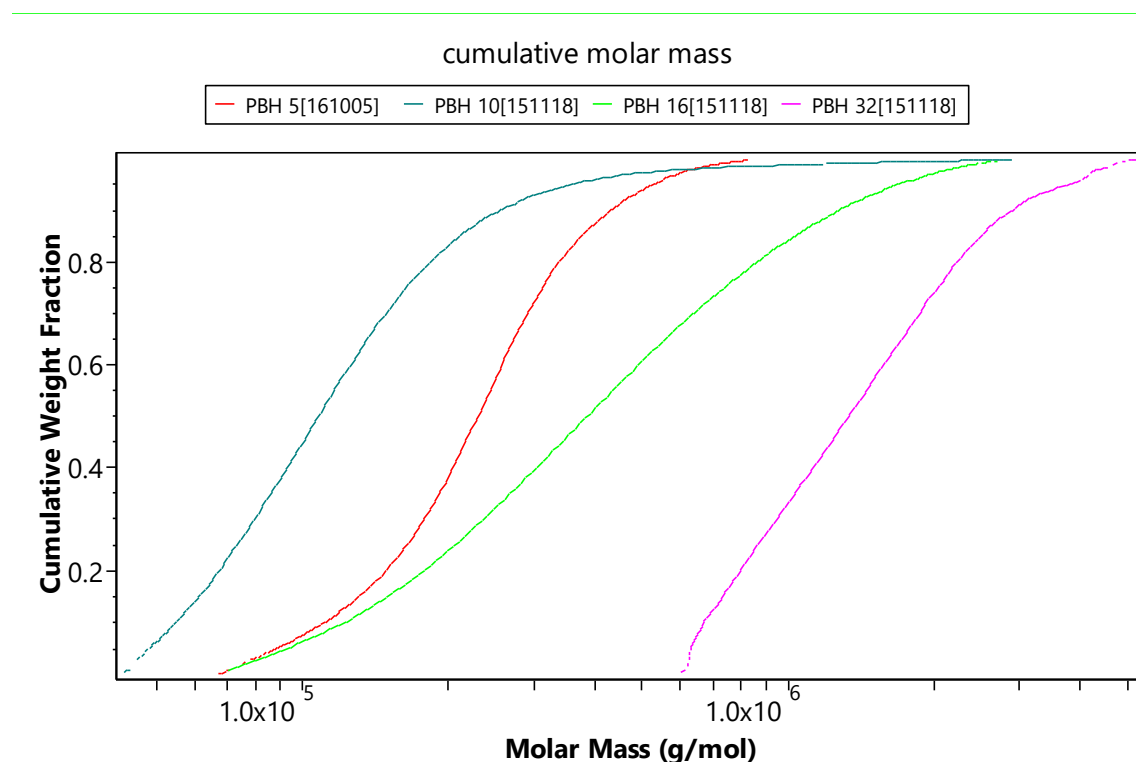


Molar Mass vs. time

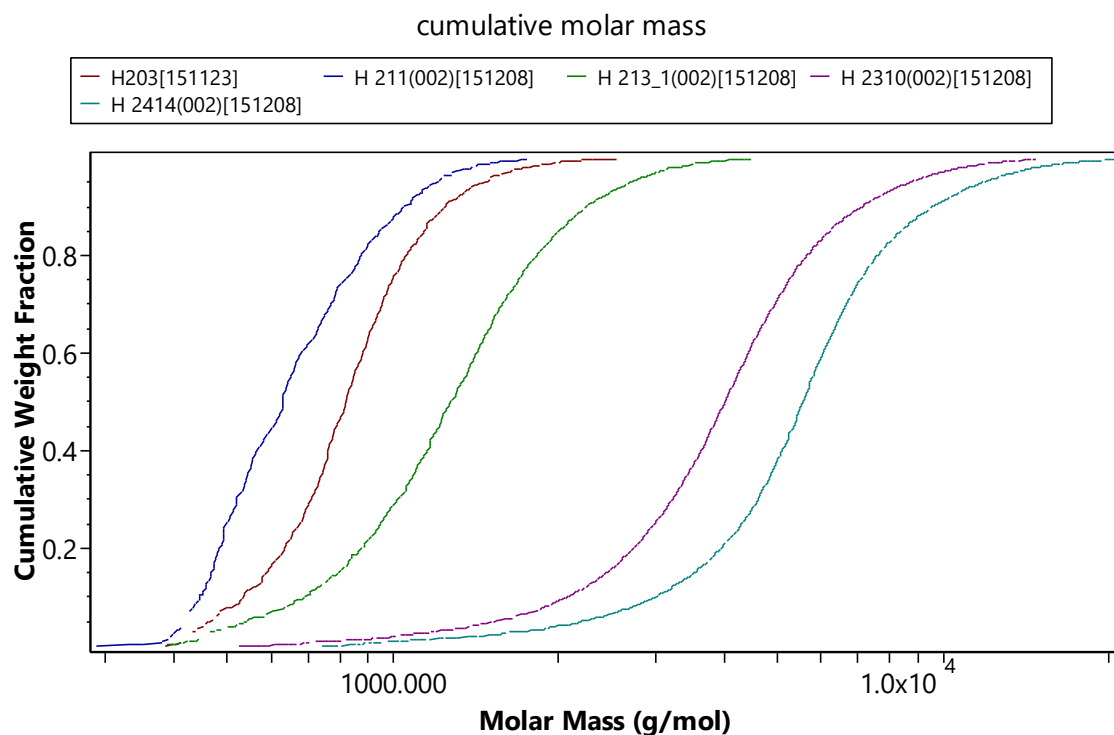




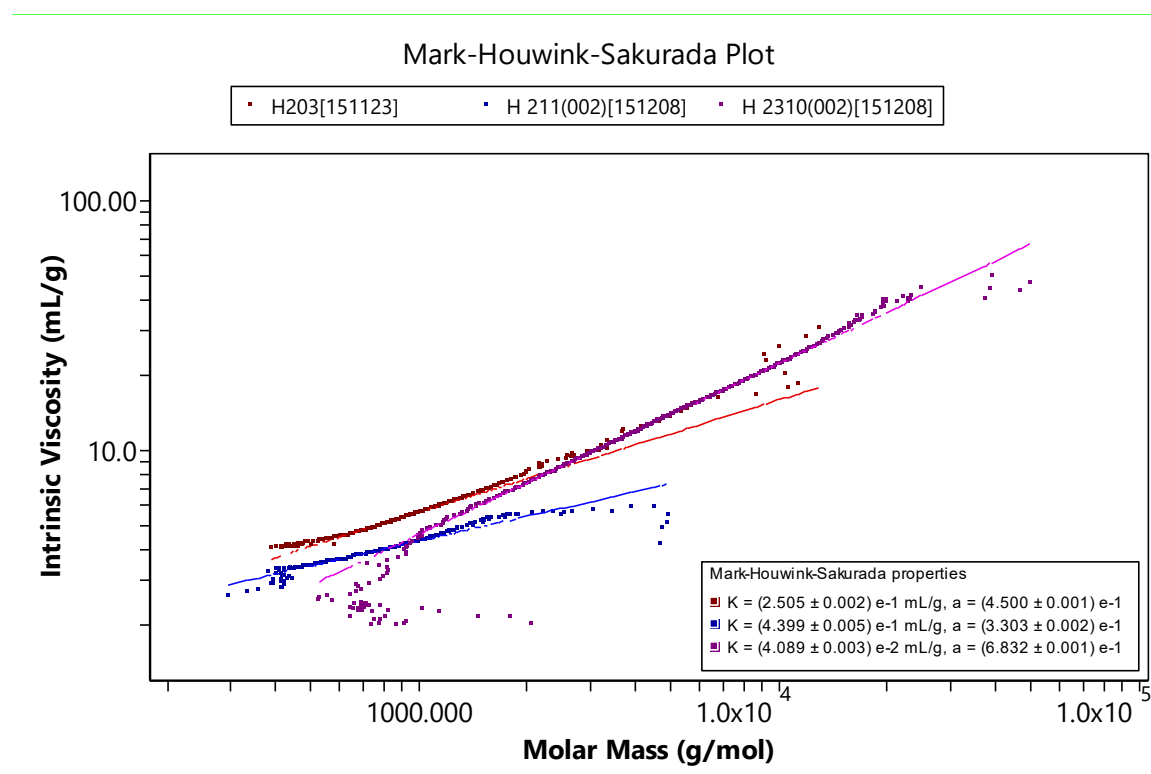
Kumulatívne molárne distribučné krivky u GTP hviezdovitých polymérov založených na iBuMA.



Kumulatívne molárne distribúcie pseudohviezdicovitých polymérov založených na 1,4-BuOH



Mark-Houwinkove diagramy pseudohviezdicovitých polymérov

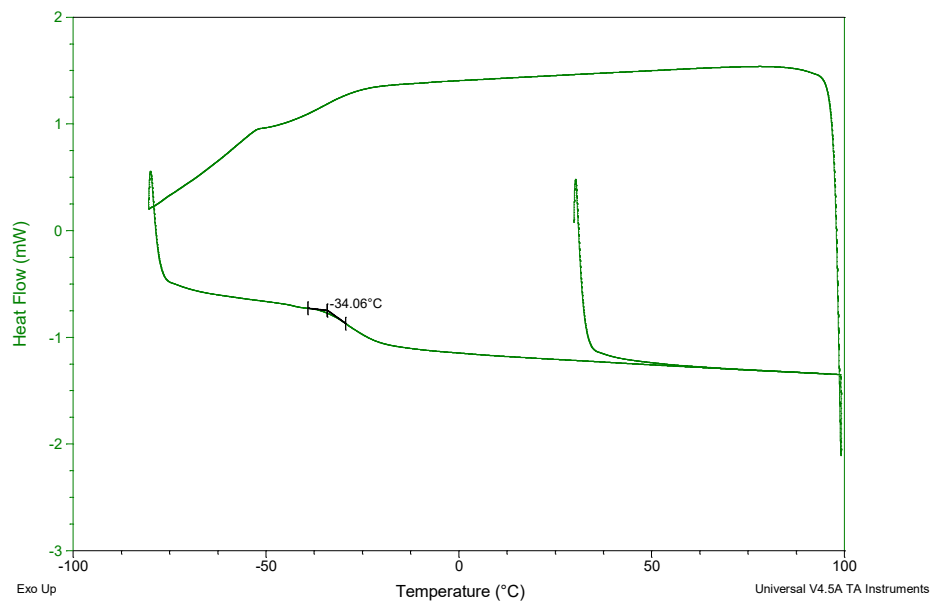


D: DSC připravených náterov na sklo

Sample: SYNPO - Spacek 172
Size: 0.0000 mg

DSC

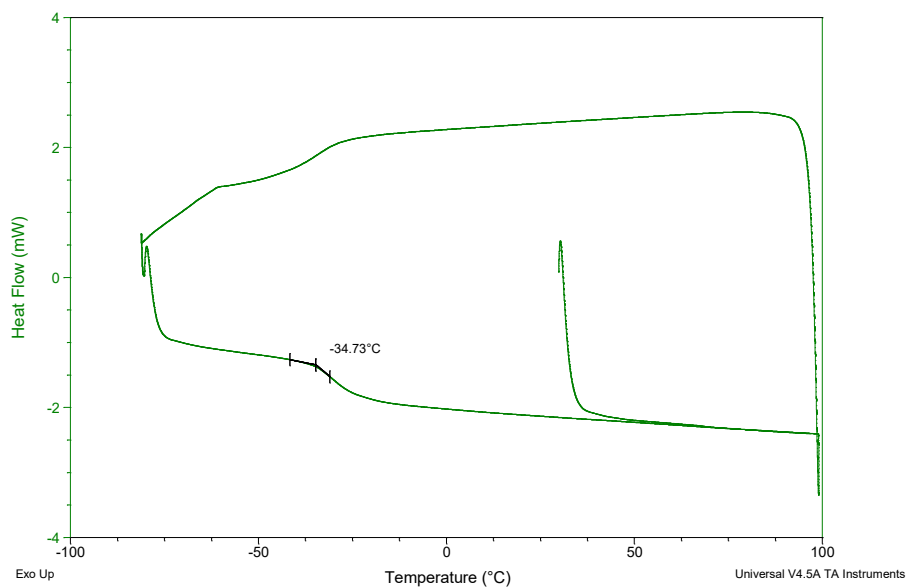
File: C:\...\SYNPO - Spacek 172.001
Operator: R.S.
Run Date: 16-Feb-2018 10:18
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - Spacek 162
Size: 0.0000 mg

DSC

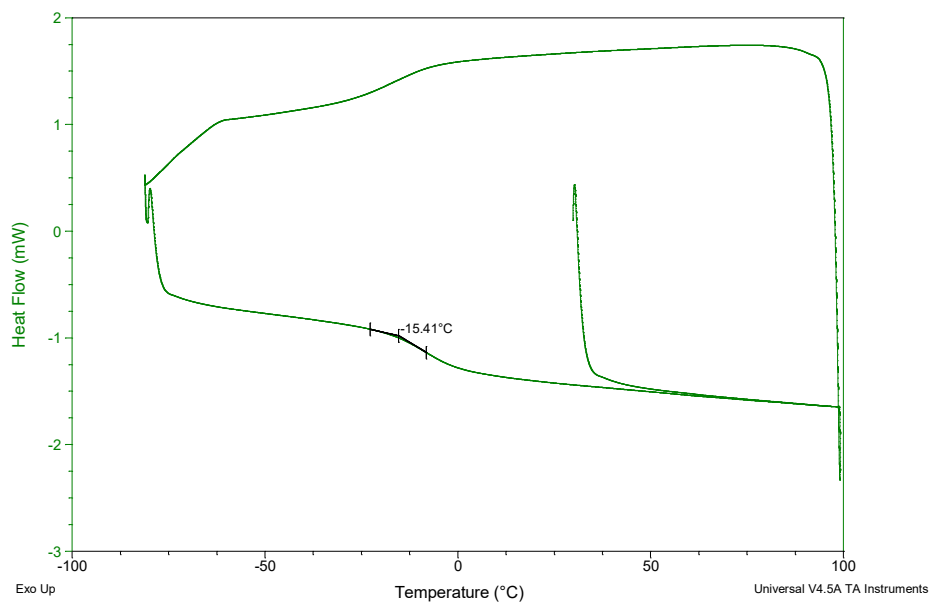
File: C:\...\SYNPO - Spacek 162.001
Operator: R.S.
Run Date: 15-Feb-2018 21:59
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - Spacek 119
Size: 0.0000 mg

DSC

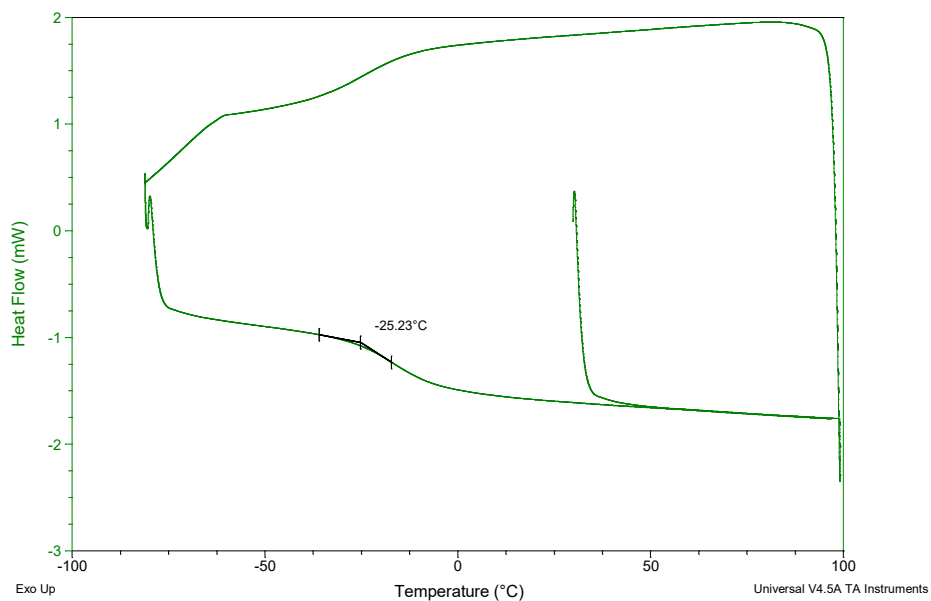
File: C:\...\SYNPO - Spacek 119.001
Operator: R.S.
Run Date: 15-Feb-2018 21:08
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - Spacek 85
Size: 0.0000 mg

DSC

File: C:\...\SYNPO - Spacek 85.001
Operator: R.S.
Run Date: 15-Feb-2018 23:40
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122

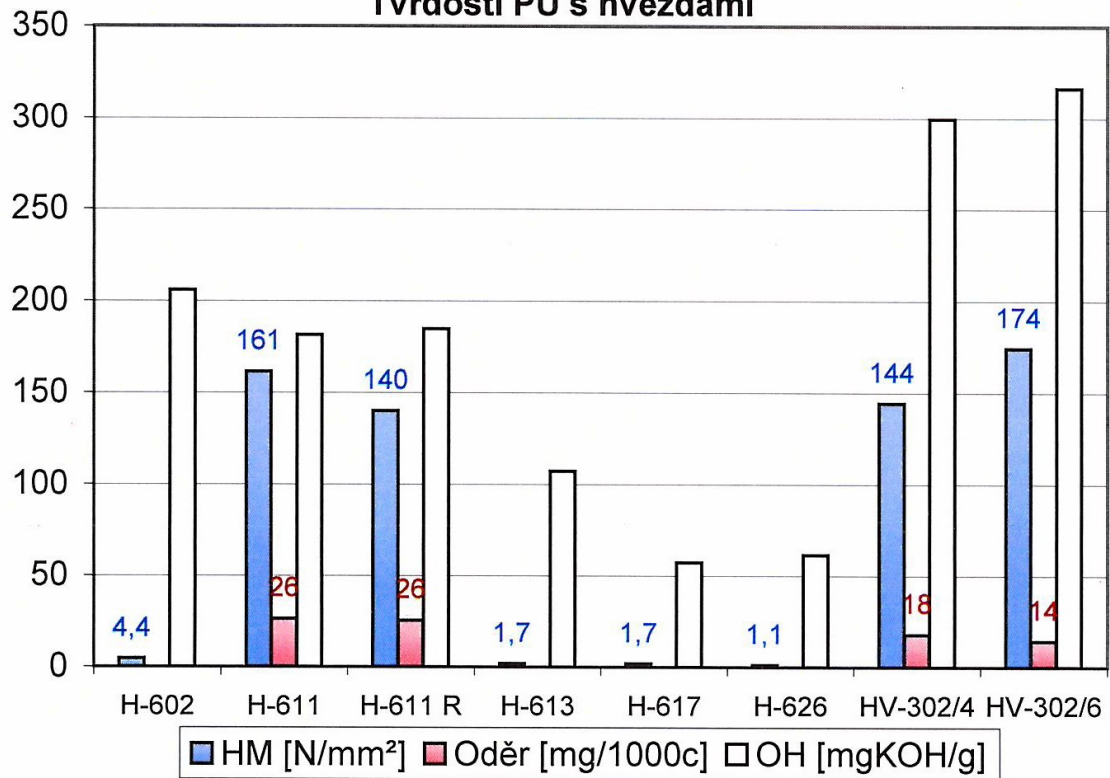


E: Ukážka výsledkov a formulácie náterových hmôt založených na hypervetvených hviezdach (HV) a hviezdach založených na pentaerytritole (H415) s prídavkom GTP hviezdy bez funkčných skupín

Hviezda (H _x)	H _x zmesi (% mol)	OH (mgKOH/g)	HM (N/mm ²)	E (GPa)	Oder (mg/1000c)	Ohyb (mm)
HV-302/4	100	299,5	144,3	3,4	17,8	< 2
HV-302/4	66,6	299,5	215,0	4,5	t	0
HV-302/4	33,3	299,5	217,8	4,5	t	0
HV-302/4	0	299,5	221,1	4,5	t	0
HV-302/6	100	316,4	174,2	3,8	14,1	< 2
HV-302/6	66,6	316,4	209,3	4,4	t	0
HV-302/6	33,3	316,4	220,3	4,6	t	0
HV-302/6	0	316,4	221,1	4,5	t	0
HV-415	100	71,6	2,0	0,0	-	< 2
HV-415	66,6	71,6	1,5	0,0	t	0
HV-415	33,3	71,6	4,3	0,2	t	0
HV-415	0	7,6	221,1	4,5	t	0

Bola pridaná GTP hviezda s jadrom z EGDMA a ramenami z i-BuMA, o M_n 1.004×10^6 , M_w 1.970×10^6 , M_z 3.962×10^6 , M_w/M_n 1.96, $[\eta]$ 44.23 ml/g

Tvrlosti PU s hvězdami



F: Receptúry a charakteristika pripravených pseudo hviezdovitých (lineárnych) a hviezdovitých polymérov

Hviezdicovité polyméry založené na trimetylolpropáne (TMP)

Značenie vzorky	H-12	H-13	H-14	H-15	H-16
Model	1 + 3	1 + 3 + 6	1 + 3 + 9	1 + 3 + 12	1 + 3 + 15
Zloženie	TMP Puralact B3 TIB KAT 129	TMP Puralact B3 TIB KAT 129	TMP Kapolaktón Puralact B3 TIB KAT 129	TMP Kapolaktón Puralact B3 TIB KAT 129	TMP Kapolaktón Puralact B3 TIB KAT 129
Vzhľad (2. deň)	číre	číre	číre	číre	číre 5. deň kalné
Sušina (%)	98,1	98,0	98,9	98,0	98,8
Viskozita (25°C mPa.s)	6 842	6 365	5 675	5 515	6 170
Viskozita (60°C mPa.s)	-	-	-	-	-
Podmienky	5h/130°C+0.5h/160°C	5h/130°C+0.5h/160°C	5h/130°C+0.5h/160°C	6h/130°C+0.5h/160°C	6h/130°C+0.5h/160°C

Značenie vzorky	H-17/1	H-18	H-19	H-20	H-21/B
Model	1 + 3 + 18	1 + 6 + 15	1 + 6 + 18	1 + 6 + 24	1 + 3 + 36
Zloženie	TMP Kaprolaktón Puralact B3 TIB KAT 129	TMP Kaprolaktón Puralact B3 TIB KAT 129	TMP Kaprolaktón Puralact B3 TIB KAT 129	TMP Kaprolaktón Puralact B3 TIB KAT 129	TMP Kaprolaktón Puralact B3 TIB KAT 129
Vzhľad (2. deň)	tuhé, kalné	číre	číre	číre, počas dna sa kalí	kalné
Sušina (%)	97,5	97,5	98,9	98,7	98,8
Viskozita (25°C mPa.s)	-	21 900	20 285	22 800	-
Viskozita (60°C mPa.s)	1 290	1 480	1 630	2 080	100 800
Podmienky	7h/130°C+0.5h/160°C	6h/130°C+0.5h/160°C	6h/130°C+0.5h/160°C	7h/130°C+0.5h/160°C	7h/140°C+0.5h/170°C

Značenie vzorky	H-3416
Model	1 + 12 + 48
Zloženie	TMP Kapolaktón Puralact B3 TIB KAT 129
Vzhľad (2. deň)	kalné
Sušina (%)	99,2
Viskozita (25°C mPa.s)	19 422
Viskozita (60°C mPa.s)	3 705
Podmienky	7h/130°C+0.5h/170°C

Hviezdicovité polyméry založené na Pentaerytritole (PETP)

Značenie vzorky	H-402	H-403	H-405	H-415	H-416
Model	1 + 8	1 + 12	1 + 20	1 + 4 + 20	1 + 4 + 24
Zloženie	PETP Kaprolaktón TIB KAT 129	PETP Kaprolaktón TIB KAT 129	PETP Kaprolaktón TIB KAT 129	PETP Kaprolaktón Puralact B3 TIB KAT 129	PETP Kaprolaktón Puralact B3 TIB KAT 129
Vzhľad (2. deň)	číre	kalné	kalné	číre	kalné
Sušina (%)	99,4	99,6	99,5	99,4	99,4
Viskozita (25°C mPa.s)	2 020	2 500	3 215	11 285	12 145
Viskozita (60°C mPa.s)	-	-	-	-	-
Podmienky	6h/130°C+0.5h/180°C	6h/130°C+0.5h/180°C	5h/130°C+0.5h/180°C	6h/130°C+0.5h/180°C	6h/130°C+0.5h/180°C

Značenie vzorky	H-426	H-428	H-4310	H-4412
Model	1 + 8 + 24	1 + 8 + 32	1 + 3 + 40	1 + 16 + 48
Zloženie	PETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	PETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	PETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	PETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129
Vzhľad (2. deň)	číre	mierny zákal	číre, jemná opalescencia	jemná opalescencia
Sušina (%)	99,2	99,3	99,2	98,4
Viskozita (25°C mPa.s)	36 070	37 950	87 700	nemerateľné
Viskozita (60°C mPa.s)	-	-	-	14 095
Podmienky	6h/130°C+0.5h/180°C	6h/130°C+0.5h/180°C	5h/130°C+0.5h/180°C	6h/130°C+0.5h/180°C

Hviezdicovité polyméry založené na Dipentaerytritole (DPETP)

Značenie vzorky	H-611	H-611/R	H-613	H-617	H-624
Model	1 + 6 + 6	1 + 6 + 12	1 + 6 + 8	1 + 6 + 42	1 + 12 + 24
Zloženie	DPETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	DPETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	DPETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	DPETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	DPETP Kaprolaktón Puralact B3 TIB KAT 129
Vzhľad (2. deň)	číre	číre	číre	číre	kalné
Sušina (%)	98,9	98,6	99,3	99,4	99,0
Viskozita (25°C mPa.s)	78 900	76 650	16 125	19 285	61 950
Viskozita (60°C mPa.s)	-	-	-	-	-
Podmienky	5h/130°C+0.5h/180°C	5h/130°C+0.5h/180°C	5h/130°C+0.5h/180°C	5h/130°C+0.5h/180°C	5h/130°C+0.5h/180°C

Značenie vzorky	H-626	H-628	H-602
Model	1 + 12 + 36	1 + 12+ 48	1 + 0 + 12
Zloženie	DPETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	DPETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	DPETP Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129
Vzhľad (2. deň)	číre	číre	číre
Sušina (%)	99,3	98,6	99,3
Viskozita (25°C mPa.s)	49 690	52 160	46 105
Viskozita (60°C mPa.s)	-	-	-
Podmienky	5h/130°C+0.5h/180°C	5h/130°C+0.5h/180°C	5h/130°C+0.5h/180°C

Hviezdicovité polyméry založené na 1,4-Butándiole (1,4-BuOH)

Značenie vzorky	H-203	H-211	H-213	H-215	H-2310
Model	1 + 6	1 + 2+ 2	1 + 2 + 6	1 + 2 + 10	1 + 6 +20
Zloženie	1,4-BuOH Kaprolaktón TIB KAT 129	1,4-BuOH Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	1,4-BuOH Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	1,4-BuOH Puralact B3 Kaprolaktón TIB KAT 129	1,4-BuOH Kaprolaktón Puralact B3 TIB KAT 129
Vzhľad (2. deň)	kalné	číre	číre	slabý zákal	číre 4. deň kalné
Sušina (%)	99,0	96,9	98,3	98,4	99,0
Viskozita (25°C mPa.s)	523	1 022	1 800	2 740	32 810
Viskozita (60°C mPa.s)	-	-	-	-	-
Podmienky	6h/130°C+0.5h/160°C	6h/130°C+0.5h/180°C	6h/130°C+0.5h/180°C	6h/130°C+0.5h/180°C	6h/130°C+0.5h/180°C

Značenie vzorky	H-2414
Model	1 + 8 + 28
Zloženie	1,4-BuOH Kapolaktón Puralact B3 TIB KAT 129
Vzhľad (2. deň)	mierny zákal
Sušina (%)	98,8
Viskozita (25°C mPa.s)	76 350
Viskozita (60°C mPa.s)	-
Podmienky	6h/130°C+0.5h/160°C

Hypervetvené hviezdicovité polyméry

Značenie vzorky	H-302-1	H-302-2	H-302-4	H-602-1
Model	1 + 6 + 1	1 + 6 + 1	1 + 6 + 1	1 + 0 + 12 + 6
Zloženie	TPM Kapolaktón TIB KAT 129 Trimethylolpropanoxetan	TMP Kapolaktón TIB KAT 129 Trimethylolpropanoxetan p-TsOH	TMP Kapolaktón TIB KAT 129 Trimethylolpropanoxetan Eterát flouridu boritého	DPETP Kapolaktón TIB KAT 129 Trimethylolpropanoxetan Eterát flouridu boritého
Vzhľad (2. deň)	kalné	číre	slabý zákal	kalné
Sušina (%)	77,2	73,8	97,8	79,9
Viskozita (25°C mPa.s)	350	377	12 560	8 840
Viskozita (60°C mPa.s)	-	-	-	-
Podmienky	5h/130°C+0.5h/160°C	5h/130°C+0.5h/180°C	5h/130°C+0.5h/180°C	5h/130°C+0.5h/180°C

Značenie vzorky	H-302-5	H-302-6
Model	1 + 6 + 1	1 + 6 + 1
Zloženie	TPM Kaprolaktón TIB KAT 129 Glycidol TIB KAT 129	TMP Kaprolaktón TIB KAT 129 Glycidol Eterát fluoridu boritého
Vzhľad (2. deň)	hrudky na začiatku nepoužiteľné	číre
Sušina (%)	-	98,8
Viskozita (25°C mPa.s)	-	7 200
Viskozita (60°C mPa.s)	-	-
Podmienky	5h/130°C+0.5h/160°C	5h/130°C+0.5h/180°C

Údaje pre knihovnícku databázu:

Názov práce	Štruktúrované kopolyméry ako pojivá pre polyuretánové náterové hmoty
Autor práce	Ing. Peter Boháčik
Rok obhajoby	2021
Vedúci práce	Prof. Ing. Štěpán Podzimek., CSc..
Anotácia	V práci je popísaná príprava a vplyv štruktúrovaných kopolymérov na vlastnosti polyuretánových náterov pripravených na sklo a oceľový podklad. Možnosti využitia PANAM dendrimérov ako ekologického sietovadla v latexoch.
Kľúčové slová	Štruktúrované kopolyméry, polyuretánové nátery, GTP polymerizácia, iónová polymerizácia, dendriméry,