

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

**VLIV SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ PŘIPRAVENÝCH EMULZNÍ  
POLYMERACÍ NA JEJICH VLASTNOSTI A APLIKACE**

HABILITAČNÍ PRÁCE

2022

Ing. Jana Machotová, Ph.D.

Prohlašuji:

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

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

V Pardubicích dne 22. 2. 2022

Ing. Jana Machotová, Ph.D.

Na tomto místě bych ráda poděkovala panu profesoru Ing. Jaromíru Šňupárkovi, DrSc. za nasměrování mého vědeckého zájmu do oblasti emulzní polymerace, za cenné rady a osobní vzor. Dále bych chtěla poděkovat spoluautorům odborných publikací za jejich znalosti a ochotu věnovat svůj čas společnému výzkumu, protože bez jejich pomoci a úsilí by výsledky, které jsou v habilitační práci prezentovány, vůbec nevznikly. Osobní poznání mnohých těchto lidí a vzájemná spolupráce pro mě navíc představovaly inspiraci a motivaci pro další práci. Děkuji také řadě svých studentů, jejichž píle a nadšení pro společnou věc přinášelo nejen cenné výsledky, ale i společnou radost z objevování nového. Velký dík patří také mé kolegyni a kamarádce Dáše Pitthardové za oddanou pomoc v laboratoři.

Za podporu, rodinné zázemí a lásku děkuji Jirkovi, Tomovi, Pájovi a svým rodičům. Děkuji Petrovi a také všem dalším lidem, kteří mi ukazovali, že má tato práce smysl.

## **ANOTACE**

Habilitační práce shrnuje výsledky výzkumu zaměřeného na síťování polymerů připravených emulzní polymerací. Byl studován zejména vliv inter-částicového a intra-částicového síťování s ohledem na užité vlastnosti výsledných materiálů, určených zejména pro lakařské aplikace.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Emulzní polymerace, mikrogel, keto-hydrazidové síťování, latexový nátěrový film, citlivost na vodu

## **TITLE**

Effect of crosslinking of polymers prepared by emulsion polymerization on their properties and applications

## **ANNOTATION**

The habilitation thesis summarizes the results of research focused on crosslinking of polymers prepared by emulsion polymerization. In particular, the effect of inter-particle and intra-particle crosslinking was studied with respect to the useful properties of the resulting materials, intended especially for paint applications.

## **KEYWORDS**

Emulsion polymerization, microgel, keto-hydrazide crosslinking, latex coating, water sensitivity

## SEZNAM ZKRATEK

ADH	dihydrazid kyseliny adipové
AFM	mikroskopie atomárních sil
ALMA	allylmethakrylát
A4F	frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli
BA	butylakrylát
BMA	butylmethakrylát
DAAM	diacetonakrylamid
DLS	dynamický rozptyl světla
DRI	diferenciální refraktometr
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
GPC	gelová permeační chromatografie
HACTF	hexaamino-cyklo-trifosfazen
HCCTF	hexachloro-cyklo-trifosfazen
HEMA	2-hydroxyethylmethakrylát
ICP-OES	emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IPN	interpenetrující polymerní síť
KA	kyselina akrylová
KMA	kyselina methakrylová
MALS	více úhlový rozptyl světla
MARHE	střední hodnota uvolněného tepla
MEK	methylethylketon
MFT	minimální filmotvorná teplota
MF	močovino- nebo melamino-formaldehydová pryskyřice
MMA	methylmethakrylát
PAMAM	polyamidoamin
<sup>31</sup> P-NMR	nukleární magnetická rezonanční spektrometrie
RH	relativní vlhkost vzduchu
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TFEMA	2,2,2-trifluorethylmethakrylát
T <sub>g</sub>	teplota skelného přechodu
THF	tetrahydrofuran
XRD	rentgenová difrakční spektroskopie

## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

- Obr. 1. Schématická představa intra-částicového zesíťení v případě nestrukturované (vlevo) a strukturované (vpravo) latexové částice.
- Obr. 2. Schematické znázornění inter-částicového síťování latexového filmu: a) inter-difúze polymerních řetězců ve fázi koalescence; b) inter-částicové zesíťení za vzniku IPN.
- Obr. 3. Síťující reakce probíhající mezi funkcionalizovaným latexovým polymerem a MF pryskyřicí.
- Obr. 4. Síťující samokondenzační reakce latexových polymerů využívající methylolové (a) a alkoxy-methylové (b) funkční skupiny.
- Obr. 5. Iontové síťování karboxy-funkcionalizovaného latexového polymeru pomocí zinečnatých solí.
- Obr. 6. Keto-hydrazidové síťování využívající reakce mezi ADH a karbonylovými skupinami vnesenými do řetězce kopolymerací DAAM.
- Obr. 7. SEM snímek mikrogelů ve formě aglomerátu tvořeného kulovými latexovými částicemi.
- Obr. 8. Vliv obsahu ALMA v kopolymeru na míru zbotnění mikrogelů z hlediska (a) hydroxylového čísla, (b) zádrže rozpouštědla: (●) mikrogely na bázi kopolymeru MMA/HEMA/ALMA v acetonu, (■) mikrogely na bázi kopolymeru BMA/MMA/HEMA/ALMA v acetonu, (⊙) mikrogely na bázi kopolymeru MMA/HEMA/ALMA v methylisopentylketonu, (□) mikrogely na bázi kopolymeru BMA/MMA/HEMA/ALMA v methylisopentylketonu.
- Obr. 9. Vývoj relativní tvrdosti nátěrových filmů na bázi komerčního rozpouštědlového akrylátového pojiva s různým obsahem reaktivních mikrogelů v sušině nátěrové kompozice.
- Obr. 10. Nátěrové povlaky obsahující mikrogely vystavené koroznímu testu v solné mlze. Obsah mikrogelů (vztaženo k celkovému množství pevných látek v nátěru): (a) 0 hmotn. %, (b) 10 hmotn. %, (c) 20 hmotn. %, (d) 30 hmotn. %, (e) 40 hmotn. %.
- Obr. 11. Lom vytvrzených nátěrových filmů na bázi akrylátového pojiva: (a) bez mikrogelů, (b) s obsahem mikrogelů 40 hmotn. %.
- Obr. 12. Znázornění reakce při syntéze HACTF.
- Obr. 13. Srovnání spalování (1) nátěrového filmu tvořeného latexovými částicemi bez zabudovaného HACTF a (2) nátěrového filmu na bázi mikrogelových částic obsahujících 0,4 hmotn. % HACTF v obalové vrstvě polymerních částic.
- Obr. 14. Síťující reakce probíhající mezi hydroxy-funkcionalizovaným latexovým mikrogелеm a MF pryskyřicí.
- Obr. 15. (a) Závislost minimální filmotvorné teploty latexů na hmotnostně střední molární hmotnosti kopolymerů obalové vrstvy latexových částic. (b) Závislost vlastností nátěrových filmů: (1) pevnost v tahu, (2) rázová houževnatost, (3) tvrdost, (4) nasákavost po 3denním ponoření do destilované vody na hmotnostně střední

molární hmotnosti kopolymerů tvořících obalovou vrstvu latexových částic. Vlastnosti vyjádřené v rel. % se vztahují k odpovídajícím vlastnostem nátěrového filmu z latexu, u něhož nebyl při syntéze použit regulátor molekulové hmotnosti.

- Obr. 16. Princip separace A4F.
- Obr. 17. Porovnání kumulativních distribučních křivek molární hmotnosti kopolymerů obalové vrstvy latexových částic získaných pomocí (a) SEC-MALS a (b) A4F-MALS. Obsah isooktyl-3-merkaptopropionátu v kopolymeru: (1) 0 hmotn. %, (2) 0,1 hmotn. %, (3) 0,75 hmotn. %, (4) 1,5 hmotn. %, (5) 2,5 hmotn. %.
- Obr. 18. Závislosti molární hmotnosti na retenčním čase spolu s DRI fraktogramy stanovené pomocí techniky A4F-MALS pro: (a) mikrogelový polymer tvořící jádro latexových částic a core-shell mikrogely obsahující různá množství isooktyl-3-merkaptopropionátu v kopolymeru obalové vrstvy částic: (b) 0 hmotn. %, (c) 0,75 hmotn. %, (d) 2,5 hmotn. %.
- Obr. 19. Závislosti vlastností samosítujících latexů a nátěrových filmů na hmotnostně střední molární hmotnosti latexových kopolymerů: (a) minimální filmotvorná teplota, (b) tvrdost, (c) adheze, (d) absorpce vody po 30denní expozici nátěrového filmu v destilované vodě. (⊙) Série s navrhovanou morfologií částic tvrdé jádro-měkký obal, (■) série s navrhovanou morfologií částic měkké jádro-tvrký obal.
- Obr. 20. Struktura PAMAM dendrimerů nulté a první generace.
- Obr. 21. Fotografie nátěrových povlaků na ocelových panelech připravených z latexových kompozic: (A) bez síťovadla, (B) s PAMAM dendrimery nulté generace, (C) s PAMAM dendrimery první generace, (D) s ADH.
- Obr. 22. Vývoj absorpce vody s časem u nátěrových filmů na bázi latexů využívajících vedle inter-částicového síťování: (a) žádné dodatečné intra-částicové nebo iontové síťování, (b) intra-částicové síťování pomocí ALMA, (c) iontové síťování pomocí ZnO. Typ použitého inter-částicového síťujícího činidla: (A) žádné síťovadlo, (B) PAMAM dendrimer nulté generace, (C) PAMAM dendrimer první generace, (D) ADH.
- Obr. 23. Vliv obsahu TFEMA, kopolymerovaného v obalové vrstvě latexových částic, na smáčivost latexových nátěrových filmů lišících se síťující strategií: (a) bez síťování, (b) inter-částicové keto-hydrazidové síťování, (c) kombinace inter-částicového keto-hydrazidového síťování a intra-částicového síťování pomocí ALMA, (d) kombinace inter-částicového keto-hydrazidového síťování a iontového síťování.
- Obr. 24. Vliv druhu kovalentní síťující strategie, typu emulgátoru a iontového síťování pomocí nanostrukturního ZnO na vlastnosti nátěrových filmů: (a) síťová hustota, (b) adheze ke skleněnému substrátu, (c) absorpce destilované vody po 30denní expozici, (d) zbělení nátěru po 1denní expozici v destilované vodě, vyjádřené jako pokles transmitance při vlnové délce 500 nm. Série 1 - bez síťování, Série 2 - keto-hydrazidové síťování, Série 3 - intra-částicové síťování pomocí ALMA, Série 4 - kombinace intra-částicového síťování pomocí ALMA a inter-částicového keto-hydrazidového síťování.
- Obr. 25. Morfologie nanostrukturního ZnO pomocí SEM při různém zvětšení: (a) 17 300×, (b) 173 000×.

- Obr. 26. SEM snímky kryo-lomů latexových filmů pořízené v režimu sekundárních elektronů (vlevo) a režimu zpětně odražených elektronů (vpravo): (a) referenční vzorek  $L_0$  bez nanočástic; (b) vzorek  $L_{ZnO-2.0}$  obsahující nanočástice na bázi ZnO; (c) vzorek  $L_{MgO-2.0}$  obsahující nanočástice na bázi MgO.
- Obr. 27. AFM snímky vzorků latexových nátěrových povlaků provedené v topografickém (vlevo) a mechanickém režimu (vpravo): (a) referenční vzorek  $L_0$  bez nanočástic; (b) vzorek  $L_{ZnO-2.0}$  obsahující nanočástice na bázi ZnO; (c) vzorek  $L_{MgO-2.0}$  obsahující nanočástice na bázi MgO.
- Obr. 28. AFM topografické profily vzorků latexových nátěrových povlaků: referenční vzorek  $L_0$  (černá křivka); vzorek  $L_{ZnO-2.0}$  obsahující nanočástice na bázi ZnO (červená křivka); vzorek  $L_{MgO-2.0}$  obsahující nanočástice na bázi MgO (modrá křivka).
- Obr. 29. Vliv koncentrace běžného biocidu (pyrithionu zinečnatého) v latexech  $L_0$  (nahore) a  $L_{Mg-1.5}$  (dole) na antibakteriální účinnost výsledných nátěrových filmů proti *S. aureus* dle šíře inhibiční zóny. Pyrithion zinečnatý byl přidán k latexům v množství (vzhledem k celkové hmotnosti latexu): (a) 0 hmotn. %, (b) 0,05 hmotn. %, (c) 0,1 hmotn. %, (d) 0,15 hmotn. %, (e) 0,2 hmotn. %, (f) 0,25 hmotn. %, (g) 0,30 hmotn. %, (h) 0,35 hmotn. %.
- Obr. 30. Vliv koncentrace běžného biocidu (pyrithionu zinečnatého) v latexech  $L_0$  (nahore) a  $L_{Mg-1.5}$  (dole) na antibakteriální účinnost výsledných nátěrových filmů proti *S. aureus* dle nárůstu bakterií na otiscích. Pyrithion zinečnatý byl přidán k latexům v množství (vzhledem k celkové hmotnosti latexu): (a) 0 hmotn. %, (b) 0,05 hmotn. %, (c) 0,1 hmotn. %, (d) 0,15 hmotn. %, (e) 0,2 hmotn. %, (f) 0,25 hmotn. %, (g) 0,30 hmotn. %, (h) 0,35 hmotn. %.
- Obr. 31. Fotografie ocelových panelů opatřených latexovými nátěry před (nahore) a po zrychleném laboratorním testu bleskové koroze (dole).

Tabulka 1: Vliv obsahu isooktyl-3-merkaptopropionátu v kopolymerech obalové vrstvy latexových částic na průměry molárních hmotností ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ) stanovené pomocí technik GPC-MALS a A4F-MALS.

Tabulka 2: Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků.

Tabulka 3: Antibakteriální účinky nátěrových filmů vůči *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* a *Escherichia coli*.

Tabulka 4: Teoretická a skutečná koncentrace anorganických nanočástic ve vysušených nátěrových filmech.

Tabulka 5: Charakteristické vlastnosti latexů lišících se typem a obsahem začleněných anorganických nanočástic.

Tabulka 6: Výsledky XRD analýzy nanostrukturních oxidů před a po vystavení podmínkám emulzní polymerace.

Tabulka 8: Srovnání míry zesítnění a vlastností latexových nátěrových filmů.

Tabulka 9: Výsledky antibakteriální aktivity nátěrových filmů lišících se typem a obsahem anorganických aditiv.



## OBSAH

Úvod .....	10
1. Teoretické zázemí výzkumu .....	12
1.1. Emulzní polymerace .....	12
1.2. Intra-částicové síťování .....	13
1.3. Inter-částicové síťování .....	14
1.3.1. Melamino-formaldehydové a močovino-formaldehydové síťování .....	15
1.3.2. Iontové síťování pomocí zinečnatých solí .....	16
1.3.3. Keto-hydrazidové síťování .....	17
1.3.4. Další typy intra-částicových síťovacích reakcí .....	19
2. Výzkum zaměřený na mikrogelové latexové částice .....	21
2.1. Mikrogely určené do rozpouštědlových pojiv nátěrových hmot .....	21
2.2. Mikrogely síťované derivátem cyklo-trifosfazenu .....	26
3. Výzkum zaměřený na keto-hydrazidové síťování .....	31
3.1. Molekulová hmotnost latexových polymerů .....	31
3.2. Náhrada ADH .....	39
3.3. Iontové síťování .....	44
3.4. Speciální aplikace .....	64
4. Shrnutí .....	67
5. Literatura .....	70
6. Seznam publikací a užitečných vzorů autorky komentovaných v habilitační práci .....	82
7. Přílohy .....	84

## Úvod

Předkládaná habilitační práce, která je zpracována formou komentovaného souboru vybraných publikací, jejichž zastřešujícím tématem je síťování polymerů připravených technikou emulzní polymerace, je shrnutím nejdůležitějších poznatků výzkumu autorky v oboru emulzní polymerace. Převážná většina těchto publikací je primárně zaměřena na využití výsledků v oblasti povrchových úprav na bázi vodou ředitelných nátěrových hmot. (V habilitační práci je však zahrnut pouze výzkum obsažený v již plně citovatelných odborných publikacích dohledatelných přes citační databázi SCOPUS z období 2007–2021.)

Na počátku výzkumné činnosti autorky stála její doktorská práce, zabývající se mikrogely syntetizovanými emulzní polymerací, které posléze nacházely uplatnění v rozpouštědlových lakařských produktech. Vzhledem k tomu, že dnešní doba klade zvýšené nároky nejen na ekonomickou, ale i ekologickou povahu výrobků a technologických procesů, kterými jsou tyto výrobky získávány, jsou polymery připravené emulzní polymerací oblíbenou skupinou syntetických materiálů a jejich vývoj, jehož součástí i studium vhodného způsobu síťování, je v současné době velice podporován. Tato skutečnost se stala motivací pro další výzkumné aktivity autorky, které byly a dosud jsou zaměřeny na vývoj vodných polymerních disperzí, tzv. latexů, určených převážně pro využití v oblasti vodou ředitelných nátěrových hmot.

Habilitační práce je rozdělena do třech základních částí. První část práce je koncipována jako obecný úvod do problematiky latexových polymerních materiálů a způsobů jejich síťování. Tato část práce si neklade za cíl kompletně obsáhnout tuto problematiku jako celek, pouze přiblíží základní stav poznání v oblastech, ze kterých předložený výzkum vychází. Další dvě části práce jsou zaměřeny na výsledky výzkumu autorky, které lze rozdělit do dvou tematických kapitol, zahrnujících několik zpravidla chronologicky seřazených výzkumných témat, která se však obsahově částečně prolínají.

Ve druhé části habilitační práce se objevuje tematika mikrogelových latexových částic spolu s jejich aplikací zejména v oblasti nátěrových hmot. V rámci této tematiky byly studovány mikrogely na bázi akrylátových kopolymerů síťované standardním typem vícefunkčního síťujícího monomeru, které byly využity v rozpouštědlových typech pojmů k zajištění lepších mechanických vlastností a antikorozi odolnosti ochranných povlaků. Dále

byly zkoumány akrylátové mikrogely síťované pomocí derivátu fosfazenu a jejich využití v lakařských povrchových úpravách na vodné bázi se sníženou hořlavostí.

Třetí část habilitační práce se věnuje tématice keto-hydrazidového síťování latexů, určených převážně pro lakařské aplikace, s důrazem na úpravu a zlepšení finálních vlastností latexových filmů, zejména jejich citlivosti vůči vodě. Do této části habilitační práce je rovněž zařazena problematika stanovení molekulové hmotnosti latexových polymerů se zaměřením na separaci a analýzu makromolekul s vysoce molekulární až mikrogelovou strukturou, kde byla k tomuto účelu prvně představena a úspěšně využita separační technika frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli (A4F). V rámci tematiky keto-hydrazidového síťování byly řešeny adekvátní možnosti náhrady tohoto typu síťování pomocí polyamidoaminových dendritických prekurzorů. Také byly studovány kombinace keto-hydrazidového síťování spolu s dalšími konvenčními i netradičními síťujícími strategiemi. Mezi těmito strategiemi byla značná pozornost věnována iontovému síťování pomocí oxidu zinečnatého (ZnO) a oxidu hořečnatého (MgO) v nanostrukturní formě. Jejich začlenění do latexů bylo prováděno v průběhu emulzní polymerace a umožnilo dosažení antibakteriální aktivity výsledných latexových filmů. Posledními výzkumnými tématy s interdisciplinární povahou, které jsou krátce představeny ve třetí části habilitační práce, je využití keto-hydrazidového síťování u latexů v roli pojiv heterogenních iontovýměnných membrán a modifikujících aditiv do betonu a maltovin.

# 1. Teoretické zázemí výzkumu

## 1.1. Emulzní polymerace

Emulzní polymerace představuje speciální případ radikálové polymerace a lze ji definovat jako proces, při kterém je monomer emulgován ve vodné fázi za pomoci emulgátorů a polymerací je přeměněn na polymer, aniž polymerující systém ztrácí povahu emulze [1]. Produktem je latex, což je disperze kulovitých částic polymeru, jejichž průměr se pohybuje v desítkách až stovkách nanometrů [2]. Polymerní částice jsou v dispergovaném stavu stabilizovány ve vodné fázi emulgátory nebo ochrannými koloidy, které jsou adsorbovány na jejich povrchu [3]. Ve srovnání s roztokovou nebo blokovou radikálovou polymerací má emulzní polymerace mnoho výhod. Umožňuje získat polymery v širokém rozmezí molekulových hmotností, vyznačuje se vysokou polymerační rychlostí, dobrým odvodem reakčního tepla vodnou fází a nízkou reakční teplotou [4]. Viskozita latexů je i při vysoké koncentraci polymerní složky v disperzi nízká a nezávislá na molekulové hmotnosti polymeru [5]. Snadná je i izolace polymeru z latexu odpařením vody, koagulací přidavkem elektrolytu nebo vymražením s následným vyčistěním a vysušením [6].

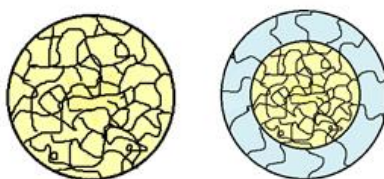
V současné době význam emulzní polymerace neustále roste, což se odráží i v celosvětové produkci syntetických latexů, která se pohybuje v řádu několika milionů tun ročně [7]. Důvodem je zejména sílící tlak na ochranu životního prostředí, zvláště v oblasti nátěrových hmot, lepidel, impregnačních prostředků a tiskařských inkoustů, kde snaha o omezení množství organických rozpouštědel vede k nahrazování rozpouštědlových systémů vodnými výrobky.

Jelikož se výzkum prezentovaný v této habilitační práci týká zejména latexů určených pro lakařské aplikace, je nutné v této souvislosti uvést, že latexové nátěrové filmy tvořené termoplastickými polymery obvykle nedosahují kvalit rozpouštědlových nátěrových povlaků. Konvenční cesta tvorby latexových nátěrových filmů je primárně založena na koalescenci termoplastických polymerních částic, která je výsledkem inter-difúze polymerních řetězců, zajišťující fyzikální spojení (slnutí) polymerních částic [8]. Kvalita koalescence tedy hraje rozhodující roli ve vlastnostech výsledného filmu [9]. Fyzikální slnutí částic latexového nátěrového filmu však nedosahuje vlastností chemického zesílení, které poskytuje nátěrovému filmu podstatně vyšší kvalitu a lepší užité vlastnosti [10–12]. Nátěrové filmy na bázi

termoplastických latexů tedy obecně vykazují špatnou odolnost vůči vodě a organickým rozpouštědlům, nízkou přilnavost k povrchu, lepivost za vyšších teplot a křehkost při nižších teplotách, což významně omezuje jejich použití především v exteriérových aplikacích. Proto se jeví jako vhodné doplnit fyzikální slinutí latexového filmu chemickým síťováním [13,14]. Toto síťování může mít povahu intra-částicovou, kdy k chemickému síťování dochází uvnitř latexových částic zpravidla již při jejich syntéze, a inter-částicovou, pro kterou je charakteristické, že síťující reakce probíhá mezi latexovými částicemi obvykle až ve fázi vzniku nátěrového filmu. Oba typy chemického síťování latexových polymerů budou blíže popsány v následujícím textu.

## 1.2. Intra-částicové síťování

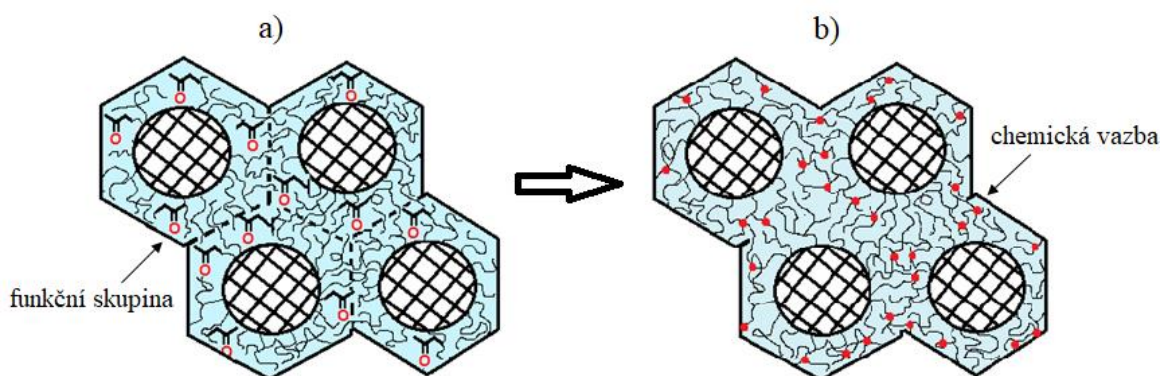
Intra-částicové síťování je způsob síťování, který vede ke vzniku vnitřně zesíťovaných latexových částic, často označovaných jako mikrogely nebo nanogely [15]. Toto síťování zpravidla probíhá v průběhu polymerace a může být uskutečněno tak, aby vznikaly nestruturované latexové částice, mající shodnou hustotu zesíťování v celém svém objemu, nebo strukturované latexové částice, u nichž se hustota polymerní sítě liší napříč průřezem latexové částice. Zesíťovaná může být například jen vnitřní část polymerních částic, tzv. jádro [16], nebo naopak pouze jejich vnější část, tzv. obal [17,18] (viz. Obr. 1). Toto síťování je nejčastěji uskutečňováno kopolymerací monomerů nesoucích dvě a více dvojných vazeb, jako je např. divinylbenzen [19], ethylenglykoldimethakrylát [20,21], allylmethakrylát (ALMA) [22,23] nebo N,N'-methylenbisakrylamid [24,25]. Další z možností zavedení intra-částicového zesíťování latexových polymerů je kopolymerace dvojice monomerů nesoucích včetně dvojných vazby navzájem reaktivní funkční skupiny, které spolu při polymeraci reagují za vzniku příčné chemické vazby mezi polymerními řetězci. Příklady takovýchto dvojic navzájem reaktivních monomerů jsou glycidymethakrylát a kyselina methakrylová (KMA) [26], 2-hydroxyethylmethakrylát (HEMA) a 2-isokyanátoethylmethakrylát [27] nebo HEMA a kyselina akrylová (KA) [28]. Pokud intra-částicové síťování způsobí vznik hustě zesíťovaných latexových částic, je potlačena schopnost jejich deformace, což může vést až ke ztrátě filmotvorných vlastností.



Obr. 1. Schématická představa intra-částicového zesíťení v případě nestrukturované (vlevo) a strukturované (vpravo) latexové částice.

### 1.3. Inter-částicové síťování

Inter-částicové síťování probíhá mezi jednotlivými latexovými částicemi v průběhu tvorby latexového filmu, ideálně až po slinutí filmu, ke kterému dochází v koalescenční fázi díky inter-difúzi polymerních řetězců (viz. Obr. 2). Výsledkem je vznik tzv. inter-penetrující polymerní sítě (IPN). Pokud je však rychlost inter-částicové síťující reakce příliš vysoká, k síťování dochází již v koncentrační nebo zahušťovací fázi tvorby filmu, což může vést k intra-částicovému zesíťení [29]. Vlastnosti výsledného latexového filmu jsou tedy značně ovlivněny relativními rychlostmi síťující reakce a inter-difúze polymerních řetězců v koalescenční fázi [30,31].



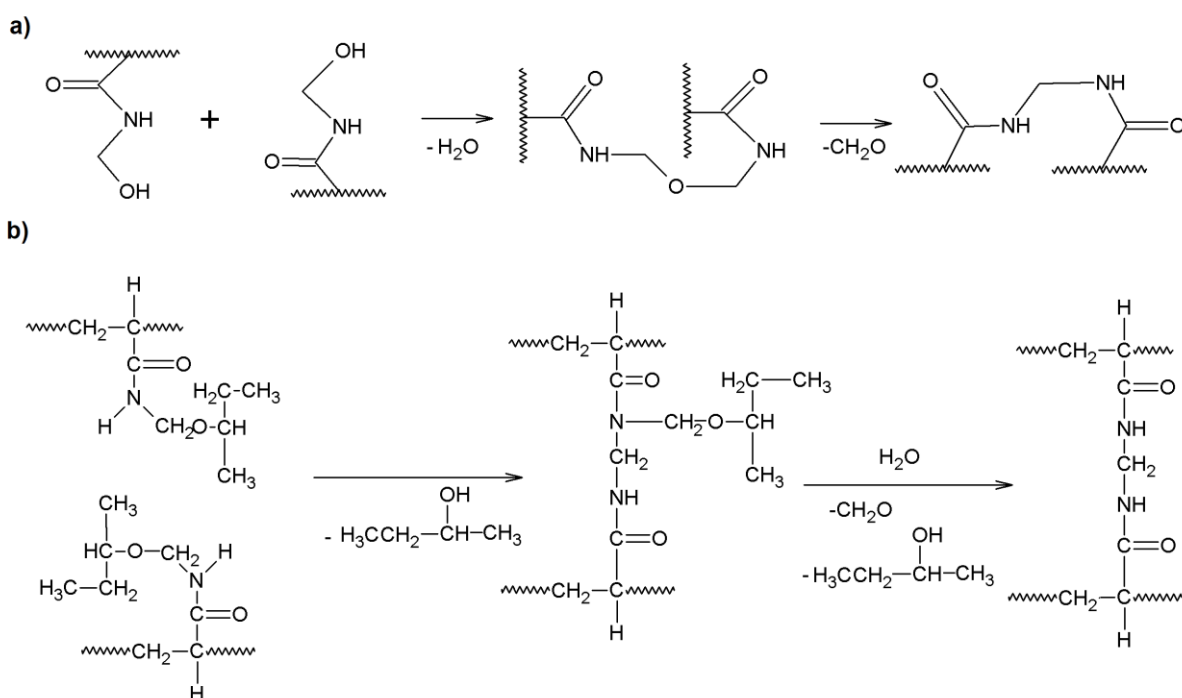
Obr. 2. Schematické znázornění inter-částicového síťování latexového filmu: a) inter-difúze polymerních řetězců ve fázi koalescence; b) inter-částicové zesíťení za vzniku IPN.

Toto síťování může být uskutečňováno dvěma způsoby. Prvním způsobem je aditivní přístup založený na smísení dvou rozdílných latexů, které obsahují odlišně funkcionalizované polymerní částice schopné spolu navzájem za vhodných podmínek reagovat. Příkladem aditivní kompozice je akrylátový latex funkcionalizovaný karbodiimidovými skupinami, které mohou být do polymeru zavedeny kopolymerací s *terc*-butylkarbodiimidoethylmethakrylátem nebo cyklohexylkarbodiimidoethylmethakrylátem, v kombinaci s latexem obsahujícím karboxylové skupiny, které se v latexovém polymeru nachází díky kopolymeraci KA nebo KMA [32]. Dalším příkladem dokumentovaným v literatuře je kombinace latexu obsahujícího acetoacetoxy- funkční skupiny, které byly začleněny do polymerní struktury kopolymerací s 2-acetoacetoxyethylmethakrylátem, a latexu funkcionalizovaného aminovými skupinami díky kopolymeraci s 5-aminopentylmethakrylátem [33].



Obr. 3. Síťující reakce probíhající mezi funkcionalizovaným latexovým polymerem a MF pryskyřicí.

Pokud je síťování uskutečněno způsobem založeným na reaktivním monomeru, vyskytují se na polymerním řetězci methylolové nebo alkoxy-methylové funkční skupiny. Tyto skupiny podléhají v kyselém nebo bazickém prostředí při zvýšených teplotách (70–80 °C) samokondenzační reakci (viz. Obr. 4), při níž se stejně jako v předchozím případě uvolňuje nežádoucí formaldehyd [39,40]. Reaktivní skupiny jsou do polymeru začleněny nejčastěji kopolymerací s N-methylolakrylamidem (NMA) [21] nebo N-(isobutoxymethyl)akrylamidem [41], v obvyklém podílu 2–4 hmotn. % v zásadě monomerů.

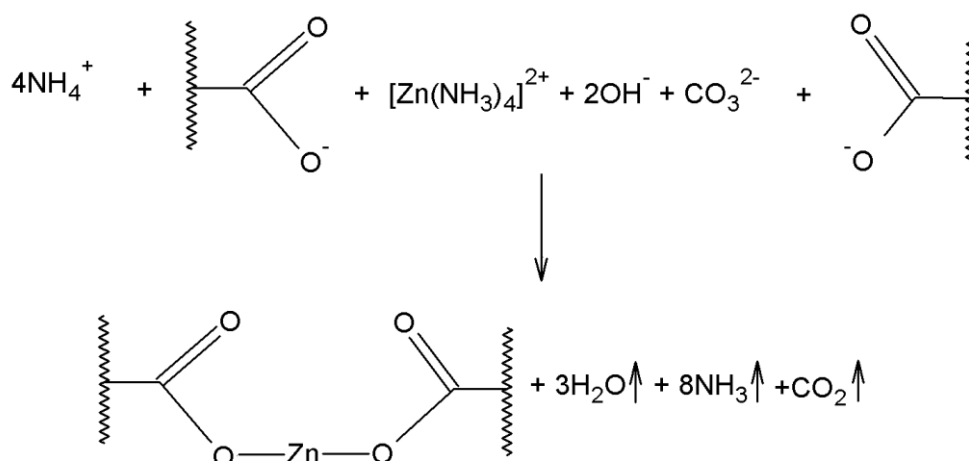


Obr. 4. Síťující samokondenzační reakce latexových polymerů využívající methylolové (a) a alkoxy-methylové (b) funkční skupiny.

### 1.3.2. Iontové síťování pomocí zinečnatých solí

Iontové síťování vyžaduje, aby v latexovém polymeru byly přítomny karboxylové skupiny, které po neutralizaci (tzn. v ionizovaném stavu ve formě karboxylátových skupin) vytvoří s dvojmocnými ionty  $Zn^{2+}$  iontové vazby [42–44]. Výhodou této síťující strategie je, že umožňuje zachování jednosložkové kompozice, v níž síťující reakce probíhá za běžných okolních teplot až po odpaření vody [10,45]. Pro iontové síťování latexových nátěrových hmot jsou v praxi využívána komerční činidla na bázi vodné suspenze ZnO, známá pod obchodním názvem Zinplex 15<sup>®</sup>, kde se ionty  $Zn^{2+}$  nachází ve formě amonného komplexu (viz. Obr. 5).



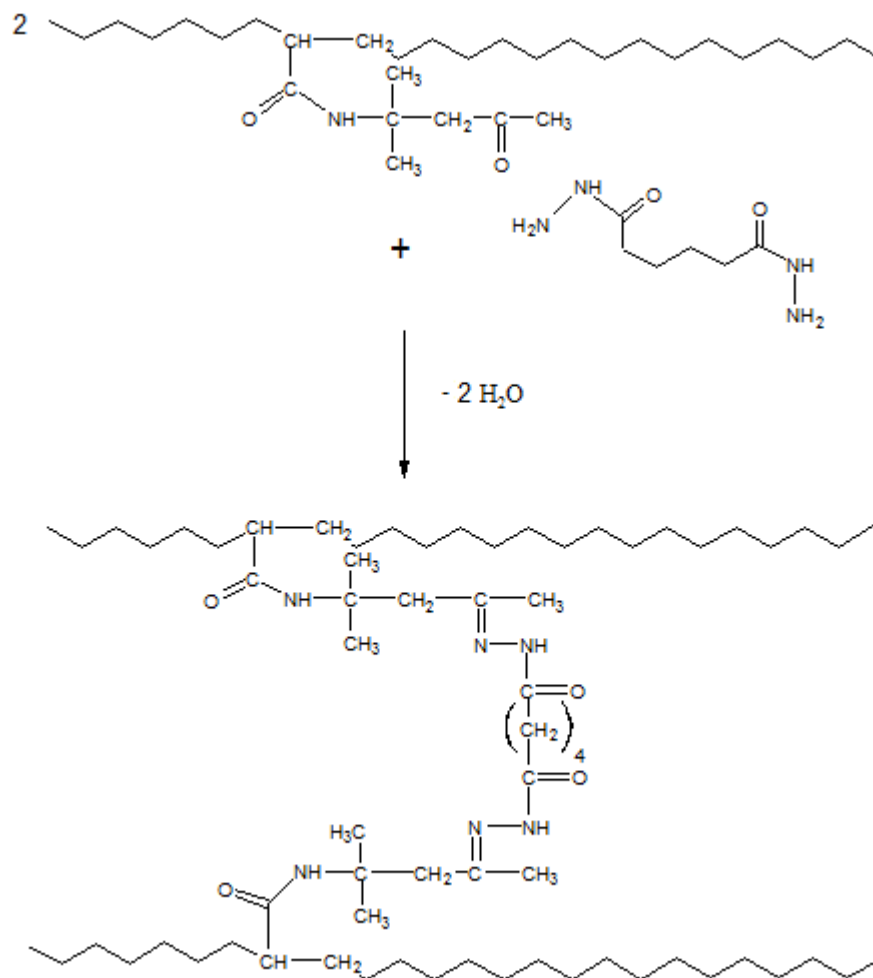


Obr. 5. Iontové síťování karboxy-funkcionalizovaného latexového polymeru pomocí zinečnatých solí.

### 1.3.3. Keto-hydrazidové síťování

Toto síťování, často zmiňované v souvislosti se samosíťujícími latexy, se stalo v poslední době předmětem zvýšeného zájmu. Jeho mechanismus je založen na reakci karbonylové skupiny, která je součástí polymerních latexových částic, a diaminu, rozpuštěného ve vodné fázi latexu [46,47]. Jako monomer nesoucí karbonylovou funkční skupinu je nejvíce používán diacetonakrylamid (DAAM), zatímco diaminem je nejčastěji dihydrazid kyseliny adipové (ADH) (viz. Obr. 6). Nositeli karbonylové skupiny mohou být vedle DAAM také akrolein, formylstyren, vinylalkylketony se 4–7 atomy uhlíku, jako je například vinylmethylketon, vinylethylketon nebo vinylbutylketon, diacetonakrylát, acetonitrilakrylát, diacetonmethakrylát a další. Kromě ADH lze jako síťovadla použít také karbohydrazid, dihydrazid kyseliny malonové, dihydrazid kyseliny jantarové, dihydrazid kyseliny glutarové, nebo trihydrazid kyseliny citronové ryskyřice.

ADH, který je syntetizován reakcí kyseliny adipové s hydrátem hydrazinu, je vodorozpustná sloučenina s nízkou toxicitou pro člověka, avšak v poslední době je řešena jeho toxicita pro vodní organismy. Obvykle se ADH přidává do polymerní disperze jako vodný roztok o koncentraci 10 hmotn. % [48]. Preferovaný poměr množství síťujících hydrazidových skupin ku množství v kopolymeru obsažených karbonylových skupin se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 1,5 [49].



Obr. 6. Keto-hydrazidové síťování využívající reakce mezi ADH a karbonylovými skupinami vnesenými do řetězce kopolymerací DAAM.

Významnou předností keto-hydrazidového síťování je schopnost probíhat velmi rychle i při běžných okolních teplotách [50]. Síťující reakce je kyselé katalyzovaná, tudíž probíhá ve významné míře až po vytěkání alkalizačních činidel přítomných v nátěrovém systému [51]. Úprava pH se většinou provádí přidávkem vodného roztoku amoniaku. Zároveň se jedná o dehydratační reakci, jejíž rovnováha je posunována směrem k výsledným produktům vlivem ztráty vody. Díky tomu je možné připravit stabilní jednosložkový nátěrový systém, kdy síťování začíná probíhat až po aplikaci nátěrového filmu vlivem vytěkání neutralizačních činidel a odpaření velké části vody [52].

Odborná literatura dokazuje, že zavedením keto-hydrazidového síťování lze úspěšně překonat nedostatky běžných vodných polymerních disperzí. Koukiotis a kol. [53] prokázali zlepšení mechanických vlastností nátěrových filmů a pomocí metody dynamické mechanické analýzy zjistili, že se křivka ztrátového úhlu posouvá k nižším teplotám a šířka píku se zvětšuje

s hustotou zesílení latexových filmů. Rovněž se ukázalo se, že u zesílených nátěrových filmů docházelo ke zvýšení reálné i imaginární složky modulu pružnosti v tahu a k poklesu minimální filmotvorné teploty (MFT). Na druhou stranu bylo také zaznamenáno zvýšení citlivosti vůči vodě, způsobené přítomností polárních hydrazidových, karbonylových a iminových skupin, jež jsou produktem keto-hydrazidové reakce [54].

Řada odborných prací se v souvislosti s keto-hydrazidovým síťováním zabývala vlivem množství kopolymerovaného DAAM na konverzi a stabilitu při polymeraci a také na výsledné vlastnosti nátěrů [55]. Například u kopolymerů fluorovaných akrylátů byl zjištěn nárůst konverze až do 9 hmotn. % DAAM v kopolymeru, při vyšším zastoupení DAAM konverze klesala, zatímco ke koagulaci docházelo již od 6 hmotn. % DAAM v kopolymeru. U stejných systémů bylo rovněž zjištěno, že při obsahu DAAM 3 hmotn. % se zvětšila průměrná velikost částic, zatímco s dalším nárůstem zastoupení tohoto komonomeru se velikost částic již zmenšovala [56]. Také bylo zjištěno, že stupeň zesílení nátěrových filmů rostl s obsahem kopolymerovaného DAAM do 3 hmotn. %. Vyšší koncentrace než 5 hmotn. % zhoršovala odpařování vody během síťujícího procesu a také bránila inter-difúzi polymerních řetězců během fáze koalescence, což zabráňovalo kvalitnímu vytvoření filmu [57].

#### *1.3.4. Další typy inter-částicových síťovacích reakcí*

Inter-částicového zesílení latexových nátěrových filmů lze dosáhnout pomocí řady dalších síťovacích strategií využívajících reaktivitu vhodných funkčních skupin. Například aziridinové síťování je založeno na reakci aziridinové skupiny síťujícího činidla s karboxylovou skupinou (obvykle ve formě amonné soli), která je obsažena v latexovém polymeru [58]. Toto síťování má své výhody, kterými jsou vysoká efektivita a dlouhá doba zpracovatelnosti (2–24 h v závislosti na pH latexové formulace a obsahu karboxylových skupin v latexovém polymeru), ale i nevýhody, jako je žloutnutí nátěrových filmů a toxicita aziridinových tvrdidel.

Isokyanátové síťování využívá reakce aminové nebo hydroxylové skupiny, které jsou součástí latexového polymerního řetězce, s isokyanátovým tvrdidlem [59]. Vzhledem k široké škále dostupných tvrdidel umožňuje toto síťování řízení vlastností (např. tvrdosti a elasticity) výsledných materiálů, nicméně představuje také několik nevýhod, jako je krátká doba zpracovatelnosti, citlivost nátěrových povlaků vůči vlhkosti a především toxicita isokyanátových síťujících činidel. V souvislosti s latexovými lakařskými aplikacemi jsou často zmiňovány jako vhodné řešení blokové polyisokyanáty, u nichž dochází k odblokování funkčních skupin až vlivem vyšších teplot (150–200 °C) [60,61].

Oxiranové síťování je vždy uskutečňováno aditivním přístupem vyžadujícím dvousložkovou kompozici. Jednu z možností představuje dvousložkový systém složený z latexu, který je funkcionalizován karboxylovými nebo aminovými skupinami, a epoxidové pryskyřice ve formě vodné emulze [62]. Další možností je dvousložková kompozice, z níž jedna složka je tvořena latexem funkcionalizovaným epoxidovými skupinami, které jsou vneseny do latexového polymeru kopolymerací s vhodným funkčním monomerem, nejčastěji glycidylmethakrylátem, a druhou složkou je běžné polyaminové tvrdidlo, např. hexamethyldiamin [63]. Poslední možností je smísení dvou funkcionalizovaných latexů, přičemž jeden latex obsahuje polymerní částice s karboxylovými skupinami a ve druhém latexu se nachází polymerní částice s epoxidovými skupinami [64]. Nevýhodou latexů nesoucích reaktivní epoxidové skupiny je však ztráta funkčních skupin během polymerace i při skladování, která je dána tendencí epoxidové skupiny hydrolyzovat v kyselém i bazickém prostředí za vzniku diolu [65]. Dalším problémem může být i samotná syntéza těchto latexů, protože v přítomnosti KA, popř. KMA, které jsou při výrobě běžných polymerních latexů ze stabilizačních důvodů nezbytnou součástí monomerní násady, dochází při polymeraci zároveň k reakci mezi epoxidovými a karboxylovými skupinami, jejímž výsledkem je intra-molekulární zesíťení latexových částic, pokles filmtvorných vlastností a úbytek počtu epoxidových skupin [26,66,67].

V případě polykarbodiimidového síťování je nutným předpokladem přítomnost karboxylových skupin v latexovém polymeru [68]. K síťující reakci pak dochází při běžných teplotách mezi těmito funkčními skupinami a polykarbodiimidovým tvrdidlem. Vzhledem k deaktivaci karboxylových skupin je zvýšena voděodolnost nátěrových filmů, nevýhodou je nutnost dvousložkové kompozice [69]. Pro síťování latexových nátěrových filmů lze také využít mechanismus oxopolymeračního zasychání, který je založen na reakci dvojných vazeb nacházejících se v polymerním řetězci se vzdušným kyslíkem. V tomto případě je nutností přítomnost dostatečného počtu dvojných vazeb v latexovém polymeru, což lze zajistit kopolymerací s ALMA [70].

Dalším typem síťování, kterému je často věnována pozornost v relevantní literatuře, avšak nemá dosud průmyslové využití, je reakce založená na přítomnosti kopolymerovaného 2-acetoacetoxyethylmethakrylátu, jakožto netoxického monomeru, který ochotně radikálově polymeruje s akrylátovými a methakrylátovými monomery [71–73]. Tento typ síťování umožňuje jednosložkovou kompozici, probíhá velmi rychle i při běžných teplotách, nicméně latexy vykazují neuspokojivou stabilitu při skladování z důvodu reakce acetoacetoxy-funkčních skupin s vodou za vzniku acetonu a CO<sub>2</sub> [74].

## 2. Výzkum zaměřený na mikrogelové latexové částice

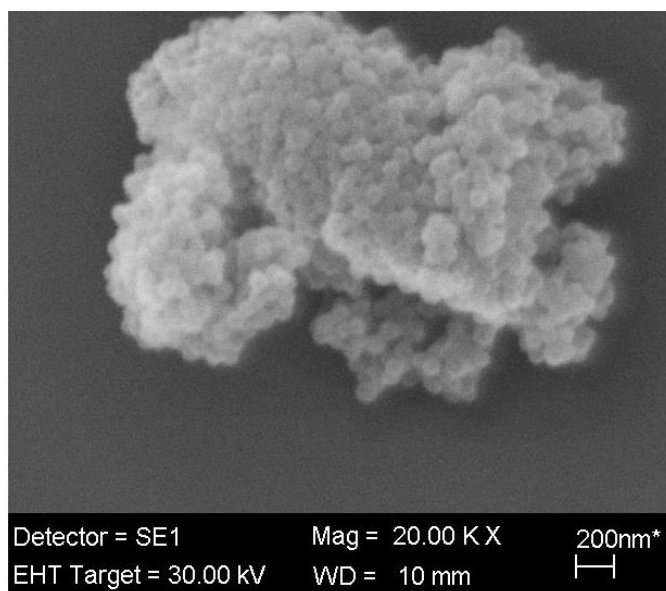
Mikrogely, které jsou předmětem výzkumu prezentovaného v této kapitole, jsou intra-částicově zesítené latexové polymery o velikosti v řádu desítek (v suchém stavu) až stovek nanometrů (ve zbotnalém stavu), jejichž vnitřní struktura se podobá běžným zesíteným polymerům, tzv. makrogelům. V textu jsou v souvislosti s těmito materiály také používány pojmy jako reaktivní mikrogel nebo prekurzor polymerní sítě, což znamená, že polymerní částice obsahují uvnitř své struktury nebo na svém povrchu také reaktivní funkční skupiny, které při kontaktu s vhodným reakčním partnerem umožní vznik chemické vazby a zapojení mikrogelu do struktury výsledného polymerního materiálu.

Tato kapitola shrnuje výsledky výzkumu autorky, v němž byla řešena problematika mikrogelových latexových částic se zaměřením na jejich aplikaci v oblasti nátěrových hmot. Jsou zde představeny výsledky studia reaktivních mikrogelů na bázi hydroxy-funkcionalizovaných akrylátových kopolymerů, které byly využity v rozpouštědlových typech pojiv nátěrových hmot k zajištění lepších mechanických vlastností a antikorozi odolnosti ochranných povlaků. Tyto výsledky jsou předmětem publikací [JM1] a [JM2] a také užitého vzoru [UV1]. Dalším tématem spadajícím do této kapitoly jsou reaktivní mikrogely síťované pomocí derivátu cyklo-trifosfazenu a jejich využití zejména v lakařských povrchových úpravách na vodné bázi se sníženou hořlavostí. Tímto tématem se zabývají publikace [JM3], [JM4], [JM5] a [JM6].

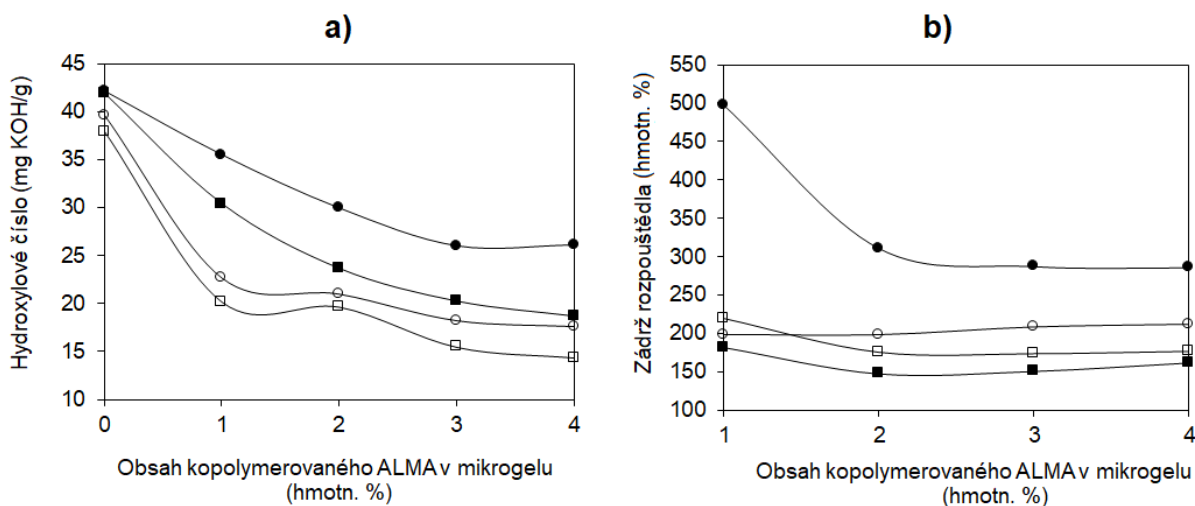
### 2.1. Mikrogely určené do rozpouštědlových pojiv nátěrových hmot

Publikace [JM1], která je zároveň prvním publikovaným příspěvkem autorky, se zabývá v první řadě botnáním latexových mikrogelů funkcionalizovaných hydroxylovými skupinami v alifatických ketonech, které byly pro účely tohoto výzkumu vybrány jako běžně používaná rozpouštědla v lakařských produktech. Ve druhé řadě tato práce cílí na využití zbotnalých mikrogelových částic jako prekurzorů polymerní sítě (reaktivních plniv) v komerčním dvousložkovém reaktoplastickém akrylátovém pojivu na bázi polyolu a polyisokyanátového tvrdidla. V publikaci je představena syntéza vodných disperzí mikrogelových polymerních částic s různým stupněm zesítení, která byla provedena pomocí semi-kontinuální emulzní polymerace obvyklých akrylátových monomerů, jmenovitě methylmethakrylátu (MMA), butylmethakrylátu (BMA) a HEMA jako základních komonomerů a ALMA jako síťujícího monomeru o koncentraci 0–4 hmotn. % v celkové monomerní násadě.

Mikrogely byly z vodné disperze izolovány vysušením na vzduchu při okolní teplotě a poté byly mlety ve vibračním mlýnu. Takto získané aglomeráty, tvořené původními latexovými částicemi, ve formě jemného prášku (viz. Obr. 7) byly podrobeny spontánní deaglomeraci ve vybraných alkylmethylketonech lišících se strukturou alkylového substituentu (C1–C5). Míra zbotnění mikrogelů při procesu deaglomerace byla hodnocena z hlediska průměrné velikosti částic (stanovené pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS)), množství přístupných hydroxylových skupin (určených potenciometrickou titrací) a zádrže zvoleného rozpouštědla (stanovené gravimetricky). Výsledky stanovení míry zbotnění dvou typů mikrogelů lišících se polaritou základního polymerního řetězce díky přítomnosti, popř. absenci stavebních jednotek BMA, v závislosti na obsahu kopolymerovaného ALMA jsou znázorněny na Obr. 8. Bylo potvrzeno, že stupeň zesítnění mikrogelů měl výrazný vliv na efektivitu deaglomerace v organickém rozpouštědle, kdy ochota k deaglomeraci spolu s botnací schopností mikrogelů klesala se zvyšujícím se obsahem kopolymerovaného ALMA. Dalšími závěry této práce bylo, že mezi všemi zkoumanými alifatickými ketony byl shledán neúčinnějším a tedy i nejvhodnějším rozpouštědlem pro deaglomeraci aceton, jakožto rozpouštědlo s nejmenší molekulou, a že mikrogely na bázi méně polárních kopolymerů BMA/MMA/HEMA/ALMA botnaly v použitých alifatických ketonech méně ochotně ve srovnání s mikrogely na bázi kopolymerů MMA/HEMA/ALMA.

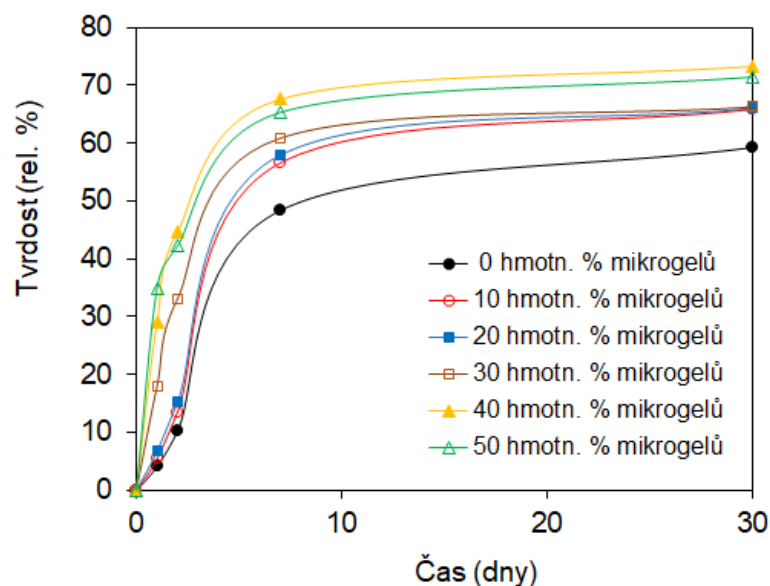


Obr. 7. SEM snímek mikrogelů ve formě aglomerátu tvořeného kulovými latexovými částicemi.



Obr. 8. Vliv obsahu ALMA v kopolymeru na míru zbotnění mikrogelů z hlediska (a) hydroxylového čísla, (b) zadrž rozpouštědla: (●) mikrogely na bázi kopolymeru MMA/HEMA/ALMA v acetonu, (■) mikrogely bázi kopolymeru BMA/MMA/HEMA/ALMA v acetonu, (⊙) mikrogely na bázi kopolymeru MMA/HEMA/ALMA v methyloisopentylketonu, (□) mikrogely bázi kopolymeru BMA/MMA/HEMA/ALMA v methyloisopentylketonu.

V další části této publikace byl hodnocen vliv obsahu mikrogelů na bázi kopolymeru MMA/HEMA/ALMA (s hmotnostním zastoupením jednotlivých komonomerů 89/10/1) v polyuretanových nátěrových filmech na vzhled jejich povrchu a vývoj tvrdosti. Mikrogely byly zavedeny do komerčního rozpouštědlového akrylátového pojiva ve formě disperze zbotnalých částic v acetonu. Ukázalo se, že i vysoký obsah mikrogelů (až 50 hmotn. % v suchém povlaku) neovlivnil vzhled povrchu ani průhlednost nátěrových filmů a že výsledná tvrdost nátěrových filmů rostla s rostoucím obsahem mikrogelů v akrylátovém pojivu. Bylo také prokázáno, že vnesení reaktivních mikrogelů urychlilo proces vytvrzování, neboť nátěry obsahující vysoká množství mikrogelů vykazovaly strmější nárůst tvrdosti v raných fázích vytvrzování filmu (viz. Obr. 9).



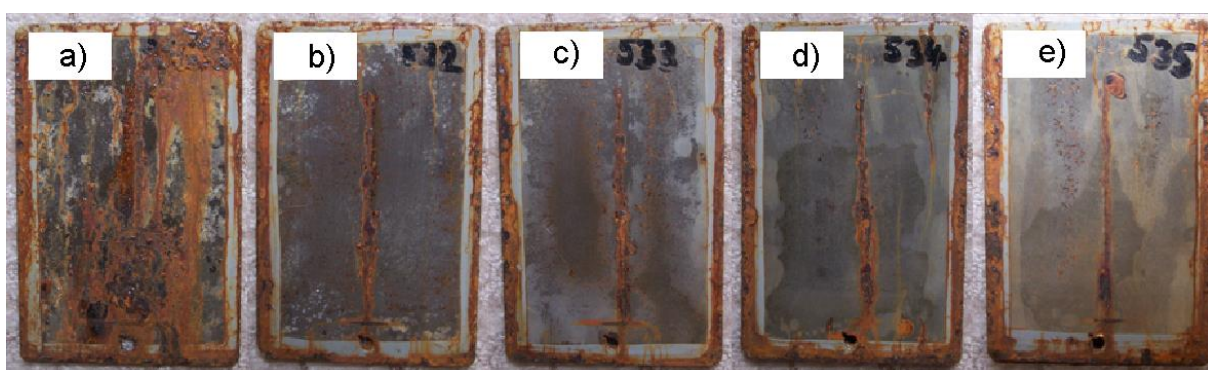
Obr. 9. Vývoj relativní tvrdosti nátěrových filmů na bázi komerčního rozpouštědlového akrylátového pojiva s různým obsahem reaktivních mikrogelů v sušičce nátěrové kompozice.

Na výsledky uvedené v publikaci [JM1] navazuje výzkum prezentovaný v publikaci [JM2], který se stal také předmětem užitém vzoru [UV1]. Hlavní zájem byl soustředěn na zvýšení antikorozi ochranné funkce vytvrzených nátěrových povlaků při zachování jejich dekorativního charakteru z pohledu vysokého lesku a transparentnosti. Tyto práce vycházely ze skutečnosti, že organické povlaky používané pro povrchovou úpravu kovových předmětů zajišťují ochranu proti korozi na základě působení jednoho nebo kombinace několika mechanismů: adhezně-bariérového, inhibičního a elektrochemického [75]. Vedle řady faktorů se na celkových ochranných vlastnostech nátěrových povlaků významně podílí propustnost pro korozi média a adhezně-bariérový mechanismus je v různé míře nezastupitelnou a požadovanou fyzikální vlastností všech druhů ochranných nátěrových povlaků. Mezi využívané způsoby zlepšení ochranných bariérových vlastností nátěrových povlaků patří právě zvýšení síťové hustoty, čehož lze dosáhnout začleněním hustě zesíťovaných mikrogelů do běžných polymerních pojiv [76–78].

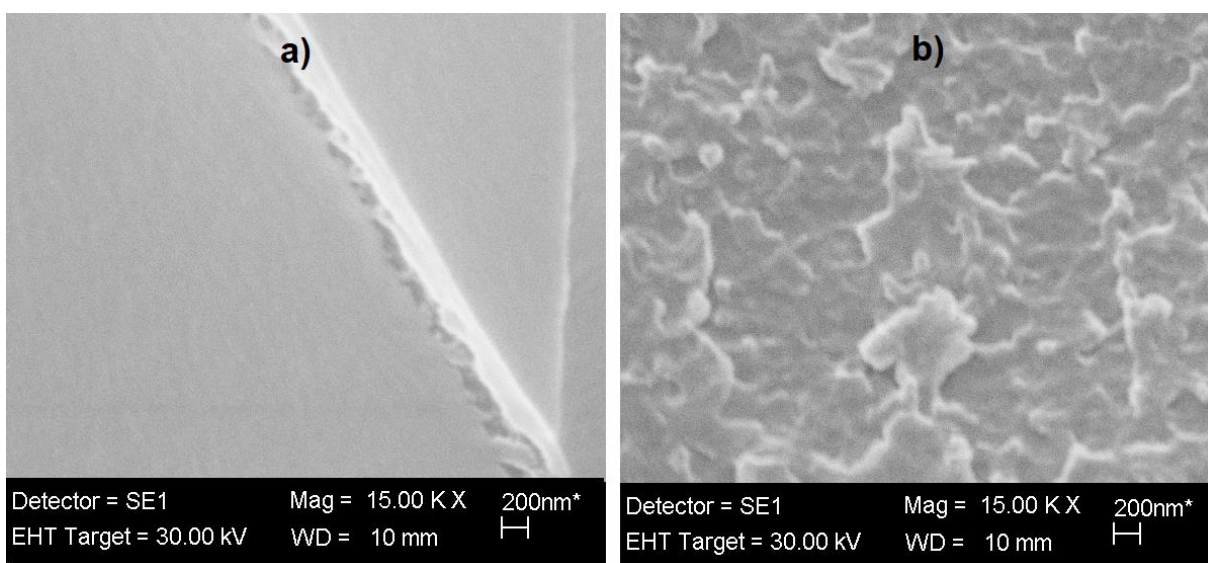
Jako vhodné řešení byly představeny dva typy hydroxy-funkcionalizovaných mikrogelů na bázi kopolymerů MMA/HEMA/ALMA a BMA/MMA/HEMA/ALMA, připravených technikou dvoustupňové semi-kontinuální emulzní polymerace (hmotnostní poměr monomerních násad zaváděných v obou krocích byl roven 1), které byly navrženy jako strukturované částice typu „core–shell“ s odlišným stupněm zesíťování jádra a obalu částic. Mikrogely byly dle povahy svého kopolymerního složení deaglomerovány ve vhodném



rozpouštědle: methylethylketonu (MEK) pro kopolymery typu MMA/HEMA/ALMA a methylpentylketonu pro kopolymery typu BMA/MMA/HEMA/ALMA; a poté byly použity jako prekurzory polymerní sítě v modelovém rozpouštědlovém reaktoplastickém pojivu. Bylo prokázáno, že s rostoucím obsahem mikrogelů se významně zvyšovala antikorozní ochranná účinnost nátěrových povlaků (viz Obr. 10), aniž docházelo k ovlivnění vzhledu a transparentnosti povlaků. Tento fakt ozřejmila skenovací elektronová mikroskopie (SEM), která na povrchu lomu vytvrzených filmů odhalila pravidelné rozmístění mikrogelů, jež se v pojivové matici vyskytovaly jako samostatné kulovité částice o velikosti odpovídající latexovým částicím, jak je patrné z Obr. 11.



Obr. 10. Nátěrové povlaky obsahující mikrogely vystavené koroznímu testu v solné mlze. Obsah mikrogelů (vztaženo k celkovému množství pevných látek v nátěru): (a) 0 hmotn. %, (b) 10 hmotn. %, (c) 20 hmotn. %, (d) 30 hmotn. %, (e) 40 hmotn. %.



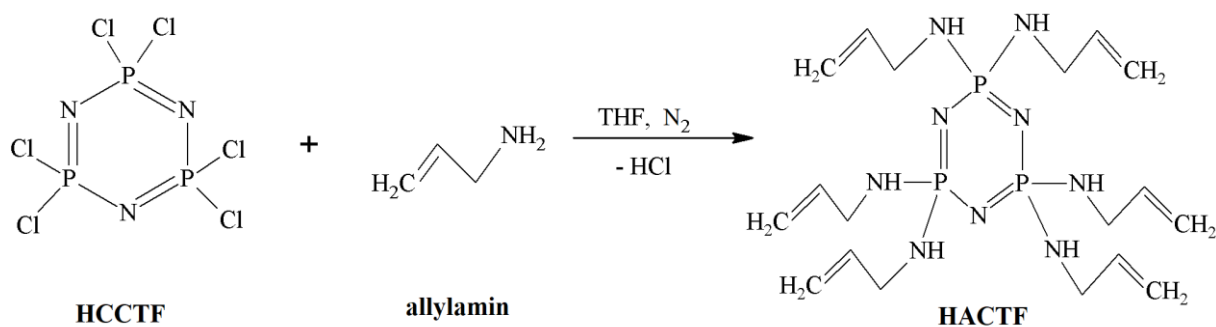
Obr. 11. Lom vytvrzených nátěrových filmu na bázi akrylátového pojiva: (a) bez mikrogelů, (b) s obsahem mikrogelů 40 hmotn. %.

## 2.2. Mikrogely síťované pomocí derivátu cyklo-trifosfazenu

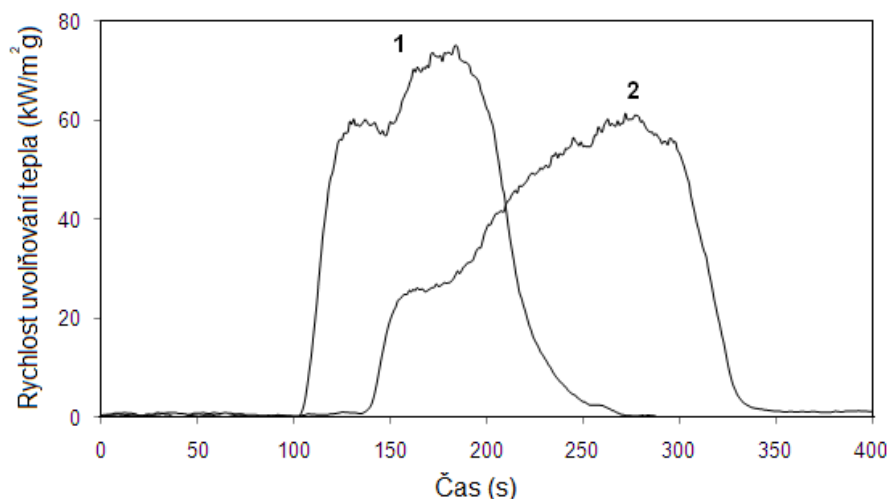
Výzkumné aktivity autorky v této oblasti byly motivovány všeobecným zájmem o vývoj ekologických ochranných povlaků se sníženou hořlavostí na bázi vodou ředitelných nátěrových hmot. Je známo, že sníženou hořlavost nátěrových povlaků lze účinně zajistit vhodnými anorganickými pigmenty, které však nelze využít u transparentních laků [79]. V těchto případech jsou často aplikována aditiva na bázi halogenovaných uhlovodíků, jejichž nevýhodou je však toxicita a s ní spojená rizika při uvolňování do okolí [80]. Jako jedno z možných řešení snížení hořlavosti transparentních nátěrů jsou v literatuře zmiňovány sloučeniny na bázi derivátů cyklo-polyfosfazenů. Jsou to látky, které obsahují opakující se atomy fosforu a dusíku v uzavřeném cyklu, přičemž každý atom fosforu má na sobě navázány dva substituenty. Tyto sloučeniny vykazují neobvyklé termické vlastnosti, např. prodlužují dobu vznícení, zpomalují hoření, popř. vykazují samozhášivý efekt. Při jejich tepelném rozkladu jsou generovány fosfáty, metafosfáty a polyfosfáty, které tvoří na chráněném povrchu ochrannou bariéru bránící přístupu kyslíku [81]. Jako dosud nejvýznamnější derivát je uváděn hexachloro-cyklo-trifosfazen (HCCTF), který je využíván jako výchozí surovina pro přípravu dalších derivátů cyklo-trifosfazenu s výjimečnými vlastnostmi včetně retardace hoření při zabudování do různých polymerních materiálů [82–84]. Rešerše dostupné literatury odhalila, že využití těchto sloučenin v latexových polymerech a latexových nátěrových hmotách pro nehořlavé aplikace nebylo dosud zkoumáno, což nasměrovalo zájem autorky do této oblasti s cílem navázat vhodný derivát cyklo-trifosfazenu do struktury latexového polymeru pomocí kovalentních vazeb. V několika příspěvcích, které jsou předmětem této kapitoly, se vedle intra-částicového síťování pomocí derivátu cyklo-trifosfazenu (zodpovědného za vznik mikrogelové struktury), které bylo ústředním tématem výzkumu, zároveň objevuje i zapojení keto-hydrazidového inter-částicového síťování latexů. Keto-hydrazidové síťování však nebylo v této souvislosti považováno za klíčové, a proto nebude výraznou měrou komentováno.

Publikace [JM3] představuje syntézu nového retardéru hoření na bázi derivátu HCCTF s allylovými funkčními skupinami a také se zaměřuje na jeho zabudování do samosíťujících akrylátových latexů využívajících keto-hydrazidové inter-částicové síťování. V této práci byl prvně popsán postup syntézy hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu (HACTF), který byl založen na nukleofilní substituci HCCTF allylaminem (viz. Obr. 12). Semi-kontinuální emulzní polymerací běžných akrylátových monomerů, jmenovitě butylakrylátu (BA), MMA, KMA, DAAM, a HACTF, jako součásti monomerní násady, byly připraveny dvě řady vodných disperzí strukturovaných latexových částic typu core–shell lišících se koncentrací

HACTF v jádru a obalu částic (0; 0,1; 0,2 a 0,4 hmotn. % v monomerní násadě pro syntézu jádra, popř. obalu polymerních částic, přičemž hmotnostní poměr obou monomerních násad byl 1/1). Pomocí nukleární magnetické rezonanční spektrometrie ( $^{31}\text{P}$ -NMR) a emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) bylo prokázáno, že při emulzní polymeraci došlo ke kovalentnímu navázání HACTF do makromolekulární struktury akrylátových polymerů a že HACTF plnil funkci účinného intra-částicového síťovadla vedoucího k tvorbě latexových částic mikrogelové struktury. Cílem této práce bylo také zhodnotit efektivitu retardace hoření v závislosti na koncentraci a lokalizaci HACTF v mikrogelových částicích. Pomocí kónického kalorimetru bylo zjištěno, že přítomnost HACTF způsobila snížení množství produkovaného kouře a pomalejší šíření plamene během spalování polymerního materiálu (viz. Obr. 13), přičemž neovlivnila transparentnost, pružnost a adhezivní vlastnosti výsledných nátěrových povlaků.



Obr. 12. Znárodnění reakce při syntéze HACTF.



Obr. 13. Srovnání spalování (1) nátěrového filmu tvořeného latexovými částicemi bez zabudovaného HACTF a (2) nátěrového filmu na bázi mikrogelových částic obsahujících 0,4 hmotn. % HACTF v obalové vrstvě polymerních částic.

Výsledky uvedené v publikaci [JM3], týkající se samosíťujících akrylátových latexů na bázi strukturovaných mikrogelů s různým obsahem kovalentně vázaného HACTF, byly ověřeny a rozšířeny v publikacích [JM4] a [JM5]. V publikaci [JM4] byl prezentován výzkum zabývající vnesením vyšších obsahů HACTF (0; 0,5; 0,75 a 1 hmotn. % v makromolekulární struktuře jádra nebo obalu latexových polymerů) do akrylátových mikrogelů. I v této práci byla pozornost soustředěna na hodnocení procesu spalování a retardace hoření připravených nátěrových povlaků vzhledem k množství a umístění HACTF v latexových částicích. Hořlavost nátěrů byla opět posuzována na základě měření prováděných v kónickém kalorimetru. Bylo potvrzeno, že nátěry obsahující HACTF vykazovaly nižší hodnoty střední rychlosti uvolňování tepla, celkového uvolněného tepla a uvolněného kouře. Tato skutečnost se projevila výrazněji s rostoucím obsahem HACTF, což ukazuje na pomalejší šíření plamene v případě zabudování HACTF do latexového polymeru. Snižující se hodnoty celkového uvolněného kouře při spalování vzorků s obsahem HACTF nasvědčují účinnější oxidaci uhlovodíkových řetězců obsahujících sloučeniny fosforu. Jako jeden z nejdůležitějších parametrů při hodnocení hořlavosti byla považována střední hodnota uvolněného tepla (MARHE), která u testovaných nátěrových povlaků výrazně klesala s rostoucím obsahem HACTF (až do obsahu 0,75 hmotn. % v polymerním jádru, popř. obalu částic). Tyto výsledky opět jednoznačně potvrdily, že HACTF působí v latexových nátěrech jako retardér hoření. Dále se ukázalo, že odolnost proti hoření byla ovlivněna především obsahem HACTF, ale nikoliv jeho lokalizací v latexových částicích, přičemž jako efektivní se ukázaly obsahy 0,2–0,75 hmotn. % HACTF vázaného v polymerní struktuře jádra nebo obalu latexových částic.

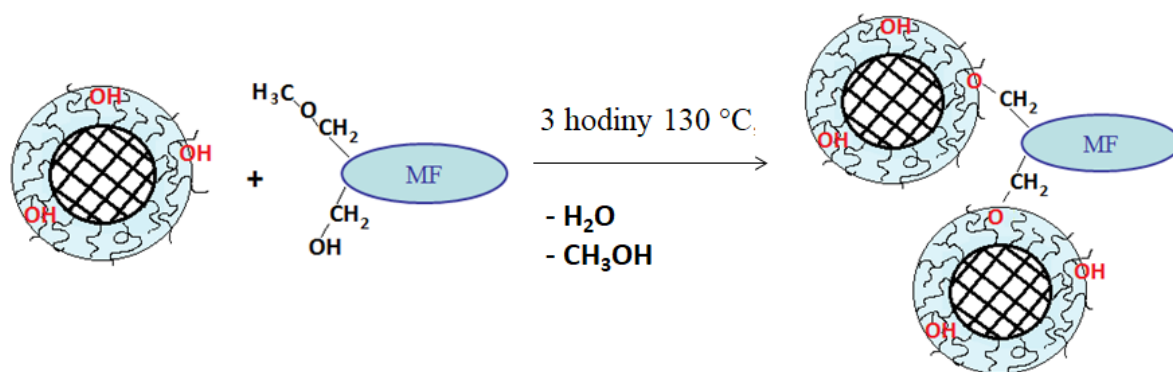
V publikaci [JM5], kde jsou opět předmětem studia samosíťující akrylátové latexy na bázi strukturovaných mikrogelů síťovaných pomocí HACTF, byla představena možnost využití těchto materiálů jako pojiv heterogenních iontovýměnných separačních membrán. Heterogenní iontovýměnné membrány sestávající z iontovýměnné polymerní pryskyřice a inertního polymerního pojiva, se v dnešní době hojně používají v různých průmyslových procesech, jako je např. elektrodialytické zahušťování mořské vody při výrobě jedlé soli, oddělování iontových materiálů nebo znovuzískání kyselin a zásad z odpadních roztoků. Jsou obvykle vyráběny vysokoteplotními technologickými operacemi, jako je extruze, lisování a kalandrování, které vyžadují finančně a prostorově náročné přístrojové vybavení. Při použití latexu jako inertního polymerního pojiva se výroba membrán, jež spočívá ve smísení latexu a iontovýměnné pryskyřice za použití jednoduchých dispergačních technik, odlití směsi do forem požadovaných tvarů a odpaření vody z membránových folií, významně zjednoduší, což bylo jednou z průvodních myšlenek této studie. Dalším důvodem pro výběr tohoto tématu

byl fakt, že při elektrochemických separačních procesech, zejména při vysokých proudtech a napětích, může docházet k místnímu zahřívání membrány, což může vést k tvorbě jisker a vznícení [85,86].

Výzkum představený v této publikaci byl v první části zaměřen na posouzení vlivu kovalentně vázaného HACTF a kopolymerace fluorovaného monomeru 2,2,2-trifluorethylmethakrylátu (TFEMA) na hořlavost výsledných polymerních materiálů a v druhé části na aplikaci syntetizovaných latexů jako alternativních pojivových materiálů s dostatečnou ohnivzdorností pro snadno vyrobitelné heterogenní iontovýmenné membrány. Semi-kontinuální dvoustupňovou emulzní polymerací TFEMA, MMA, BA, KMA, DAAM a HACTF byly syntetizovány samosíťující vodné disperze core–shell latexových částic lišících se přítomností jednotek TFEMA a HACTF v jádru a obalu částic (hmotnostní poměr monomerních násad pro syntézu jádra a obalu byl 1/1), z nichž byly následně jednoduchým způsobem připraveny heterogenní kationvýmenné membrány. Laboratorní příprava membrán obsahujících 50 hmotn. % komerční kationvýmenné polymerní pryskyřice (vztaženo na celkovou hmotnost suché membrány) spočívala v dispergování jemně mleté pryskyřice v latexovém pojivu, odlití směsi a následném vysušení při běžné teplotě, doprovázeném keto-hydrazidovou síťovací reakcí. Fyzikálně-chemické a elektrochemické vlastnosti připravených membrán byly porovnány s komerční heterogenní kationvýmennou membránou Ralex®. Bylo zjištěno, že zvýšená koncentrace stavebních jednotek TFEMA a HACTF v makromolekulární struktuře mikrogelů vedla u výsledných latexových materiálů k výraznému zvýšení ohnivzdornosti a tvarové stálosti ve vodném prostředí. Navíc bylo prokázáno, že kationvýmenné membrány na bázi mikrogelů s vyšším množstvím fluorových a fosfazenových jednotek vykazují fyzikálně-chemické a elektrochemické vlastnosti srovnatelné s komerční membránou.

Využití HACTF jakožto polymerizovatelného retardéru hoření v akrylátových latexových nátěrových povlácích se také stalo předmětem publikace [JM6], v níž byly studovány strukturované reaktivní mikrogely zesíťené pomocí HACTF a funkcionalizované hydroxylovými skupinami, které byly ve formě latexu testovány jako dvousložkový reaktoplastický nátěrový pojivový systém tvrditelný za vyšších teplot (130 °C) komerční MF pryskyřicí (viz. Obr. 14). Obdobně jako v předešlých pracích byly semi-kontinuální dvoustupňovou emulzní polymerací MMA, BA, KMA, HEMA a HACTF připraveny dvě řady vodných disperzí strukturovaných latexových částic s morfologií core–shell lišících se koncentrací HACTF v jádru a obalu částic (0–0,4 hmotn. % v monomerní násadě pro syntézu

jádra nebo obalu latexových částic, hmotnostní poměr obou monomerních násad byl roven 1). Výsledky tohoto výzkumu opět potvrdily, že při emulzní polymeraci došlo ke kovalentnímu začlenění HACTF do makromolekulární struktury latexových kopolymerů a že HACTF plnil funkci účinného intra-částicového síťovadla latexových polymerů a retardéru hoření, kdy byl během hoření nátěrových filmů zaznamenán pokles množství produkovaného kouře a také docházelo k pomalejšímu šíření plamene.



Obr. 14. Síťující reakce probíhající mezi hydroxy-funkcionalizovaným latexovým mikrogelem a MF pryskyřicí.

### 3. Výzkum zaměřený na keto-hydrazidové síťování

Společným a stěžejním tématem výzkumu, který je představen v této kapitole, je keto-hydrazidové inter-částicové síťování latexů, určených převážně pro lakařské aplikace. V rámci řešení této tematiky byl kladen důraz na úpravu a zlepšení finálních vlastností latexových filmů, zejména zvýšení jejich odolnosti vůči působení vody. Tuto kapitolu zahajuje téma stanovení molekulové hmotnosti latexových kopolymerů s vysoce molekulární až mikrogelovou strukturou za využití metod gelové permeační chromatografie (GPC) a A4F ve spojení s detektorem více úhlového rozptylu světla (MALS), jež je předmětem publikací [JM7], [JM8] a [JM9]. Dále jsou v rámci problematiky keto-hydrazidového síťování představeny v publikacích [JM10] a [JM11] výsledky výzkumu zabývajícího se náhradou ADH, jakožto ekologicky nevyhovujícího síťujícího činidla, polyamidoaminovými dendrimery. Další oblastí výzkumných aktivit autorky, spadajících do této kapitoly, je studium kombinace keto-hydrazidového síťování spolu s dalšími konvenčními i netradičními síťujícími strategiemi. Mezi těmito strategiemi byla značná pozornost věnována iontovému síťování pomocí ZnO a MgO v nanostrukturální formě, jejichž začlenění do latexů bylo prováděno již v průběhu emulzní polymerace a umožnilo dosažení mimořádných vlastností včetně antibakteriální aktivity výsledných latexových filmů. Výsledky tohoto výzkumu jsou předmětem publikací [JM12], [JM13], [JM14], [JM15], [JM16], [JM17], [JM18] a užitných vzorů [UV2], [UV3] a [UV4]. Posledními výzkumnými tématy s interdisciplinární povahou, které jsou také krátce popsány v této kapitole, je využití keto-hydrazidového síťování u latexů určených jako pojiva heterogenních iontovýměnných membrán nebo modifikující aditiva do betonu a maltovin. Výsledky těchto výzkumných aktivit jsou uvedeny v publikacích [JM19] a [JM20] a užitných vzorech [UV5] a [UV6].

#### 3.1. Molekulová hmotnost latexových polymerů

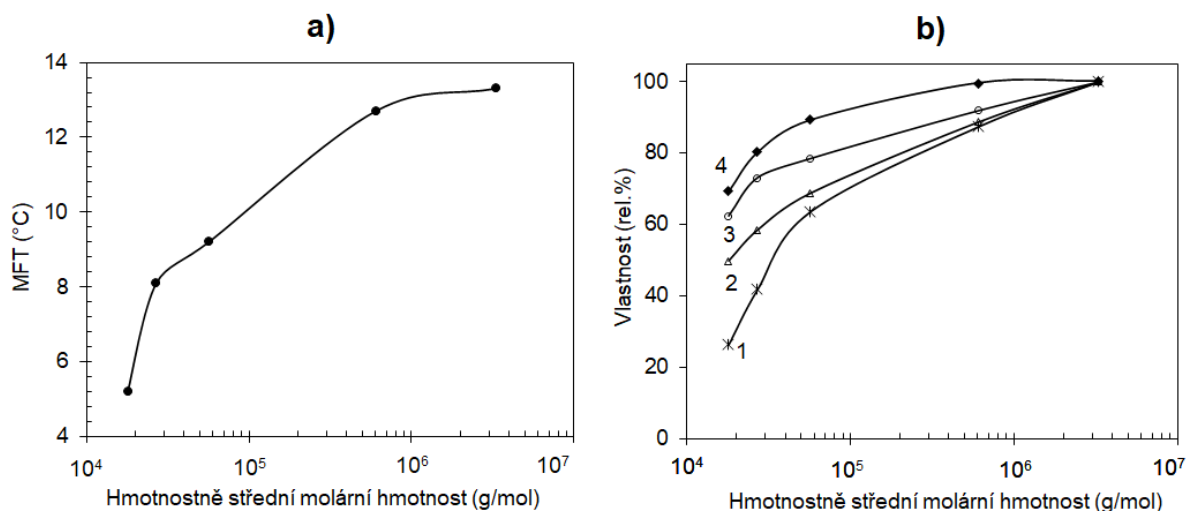
Průměrná molární hmotnost a její distribuce (v textu bude dále pro zjednodušení používán v tomto významu pouze pojem molekulová hmotnost) v latexovém polymeru může významně ovlivnit mnoho fyzikálních a užitných vlastností výsledných materiálů, např. teplotu skleného přechodu ( $T_g$ ), rozsah inter-difúze polymerních řetězců během koalescence, MFT, tvrdost, kohezi a adhezi. Aby bylo v případě latexových nátěrových filmů dosaženo optimálních vlastností, musí být zachována rovnováha mezi chemickým zesíťením a pohyblivostí makromolekul, která zajišťuje inter-penetraci polymerních řetězců a provázání

latexových částic během koalescenční fáze [29]. Zavedením inter-částicového síťování do latexových polymerů se tedy může proces tvorby filmu značně zkomplikovat. V případě akrylátových polymerů, které jsou syntetizované emulzní polymerací, může být problémem i skutečnost, že tyto polymery mají obvykle charakter vysoce molekulárních rozvětvených řetězců nebo dokonce mikrogelů, vznikajících jako důsledek přenosových reakcí na polymer, jež probíhají při kopolymeracích monomerů na bázi KA a jejích esterů, jako je např. BA [87–89]. Možné problémy spojené s využitím těchto latexů tedy občas souvisí s nedostatečnými filmotvornými vlastnostmi, protože koalescence vysoce rozvětvených nebo mikrogelových latexových částic je z důvodu snížené pohyblivosti polymerních řetězců a omezené deformovatelnosti latexových částic výrazně znevýhodněna [31]. Obvyklou a jednoduchou strategií pro zajištění požadovaných vlastností polyakrylátových filmů je použití regulátorů molekulové hmotnosti [90–92]. Nicméně z rešerše dostupné literatury vyplynulo, že v případě akrylátových latexů nebyly vytvořeny relevantní studie týkající se popisu vlivu molekulové hmotnosti na jejich lakařské vlastnosti.

Na tyto skutečnosti reagoval výzkum prezentovaný v publikaci [JM7], který byl zaměřen na studium filmotvorných a finálních lakařských vlastností samosíťujících akrylátových latexů využívajících keto-hydrazidové síťování ve vztahu k molekulové hmotnosti kopolymerů tvořících obalovou vrstvu strukturovaných mikrogelových latexových částic. Pro účely této studie byly syntetizovány modelové latexy tvořené core–shell latexovými částicemi na bázi kopolymerů MMA/BA/KMA, které byly tvořeny zesítěným jádrem (pro potlačení migrace polymerů mezi strukturami jádra a obalu byl polymer jádra zesítěn pomocí ALMA) a nezesítěnou obalovou vrstvou obsahující kopolymerovaný DAAM (k zajištění inter-částicové síťující reakce s ADH). Molekulová hmotnost kopolymerů tvořících obalovou vrstvu byla systematicky snižována pomocí regulátoru molekulové hmotnosti (isooktyl-3-merkaptopropionátu), který byl zahrnut do monomerní násady určené pro syntézu polymerní obalové vrstvy. Hmotnostní poměr monomerních násad určených pro syntézu jádra a obalu latexových částic byl 1/3. Průměrná molární hmotnost a její distribuce v polymerní obalové vrstvě latexových částic byla stanovena pomocí GPC v kombinaci s detektorem MALS a diferenciálním refraktometrem (DRI). Výstupem této studie je zejména empirický popis vlivu molekulové hmotnosti kopolymeru tvořícího obal latexových částic na MFT latexů,  $T_g$ , obsah gelu a řadu užitečných vlastností finálních latexových filmů včetně citlivosti vůči vodě (viz. Obr. 15). Studie se také zaměřuje na vysvětlení pozorovaných jevů, které se opírají o plastifikační efekt nízko molekulárních polymerních frakcí, zvýšenou pohyblivost



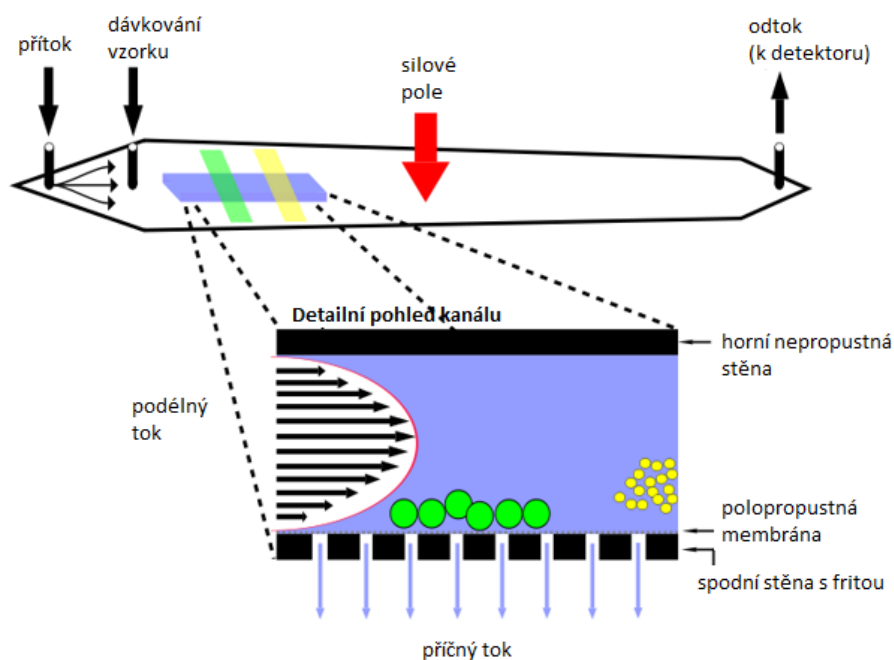
polymerních řetězců s menší molekulovou hmotností, nárůst počtu volných konců polymerních řetězců (neboli volného objemu) ve struktuře polymeru obalové vrstvy se sníženou molekulovou hmotností a pokles počtu inter-částicových zapletení polymerních řetězců s nedostatečně vysokou molekulovou hmotností.



Obr. 15. (a) Závislost minimální filmotvorné teploty latexů na hmotnostně střední molární hmotnosti kopolymerů obalové vrstvy latexových částic. (b) Závislost vlastností nátěrových filmů: (1) pevnost v tahu, (2) rázová houževnatost, (3) tvrdost, (4) nasákavost po 3denním ponoření do destilované vody na hmotnostně střední molární hmotnosti kopolymerů tvořících obalovou vrstvou latexových částic. Vlastnosti vyjádřené v rel. % se vztahují k odpovídajícím vlastnostem nátěrového filmu z latexu, u něhož nebyl při syntéze použit regulátor molekulové hmotnosti.

Separáční technika GPC v kombinaci s detektory MALS a DRI se sice ukazuje jako účinná metoda pro stanovení molekulové hmotnosti u řady syntetických a přírodních polymerů, selhává však v případě polymerů obsahujících frakce s ultra-vysokou molekulovou hmotností nebo v případě rozvětvených makromolekul. Tyto polymery mohou být při separaci GPC degradovány střížnými silami nebo mohou být abnormálně eluovány v důsledku zachycení v pórech náplně kolony [93,94]. K entalpickým interakcím mezi makromolekulami a náplní kolony mohou také přispívat karboxylové skupiny, které jsou typickou součástí latexových polymerů a slouží ke stabilizaci vodných disperzí. Na tyto skutečnosti reagoval výzkum popsáný v publikaci [JM8], kde jako alternativní separáční technika při stanovení molekulové hmotnosti latexových polymerů byla použita A4F, při níž k separaci dochází v úzkém kanále, jehož dolní propustná stěna je opatřena semipermeabilní membránou (viz Obr. 16) [95]. Hlavní rozdíl separace pomocí A4F oproti GPC spočívá v absenci stacionární fáze a výrazně sníženém

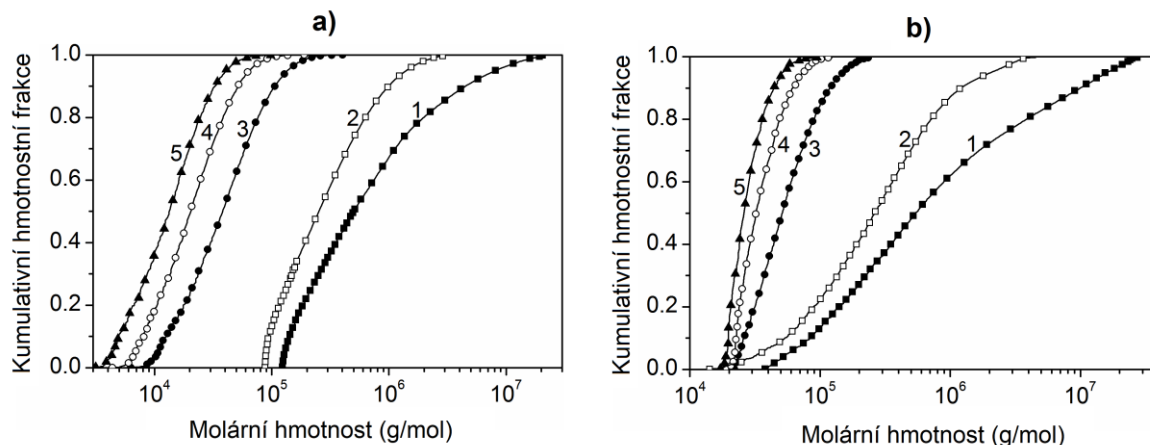
provozním tlaku (typicky kolem 10 barů), což zcela eliminuje abnormální eluci rozvětvených polymerů a výrazně snižuje možnost entalpických interakcí, protože povrch semipermeabilní membrány je o několik řádů menší než u náplně kolony v GPC [96]. Na rozdíl od konvenční A4F za použití vody jako mobilní fáze se tyto publikace jako jedny z prvních odborných prací zaměřují na tzv. organickou A4F, kde je mobilní fází organické rozpouštědlo, v případě tohoto výzkumu tetrahydrofuran (THF).



Obr. 16. Princip separace A4F [97].

Cílem studie popsané v publikaci [JM8] bylo porovnání stanovení molekulové hmotnosti akrylátových latexových polymerů s různou molekulovou hmotností pomocí analytických systémů SEC-MALS a A4F-MALS. Pro účely tohoto výzkumu byly semi-kontinuální emulzní polymerací připraveny modelové samosíťující latexy tvořené strukturovanými latexovými částicemi, které se skládaly z jádra intra-částicově zesítěného pomocí ALMA a obalu obsahujícího v nezesítěných polymerních řetězcích stavební jednotky DAAM. Molekulová hmotnost kopolymerů tvořících obalovou vrstvu byla opět postupně snižována pomocí isooktyl-3-merkaptopropionátu. Hmotnostní poměr monomerních násad pro syntézu jádra, popř. obalu latexových částic byl opět nastaven 1/3. Bylo prokázáno, že metoda SEC-MALS je vhodná pro charakterizaci nezesítěných polymerů obalové vrstvy s nízkou molekulovou hmotností, které v případě separace pomocí A4F procházely semi-permeabilní membránou, což se projevilo významným snížením hodnot tzv. mass recovery (viz. Obr. 17 a Tabulka 1). A4F-MALS se naopak ukázala jako velmi účinná technika

pro charakterizaci polymerů obalové vrstvy s vysokou molekulovou hmotností a také umožnila stanovení molekulové hmotnosti mikrogelů (viz. Obr. 18), jejichž úspěšná separace a analýza nebyly dle literární rešerše dosud úspěšně provedeny žádnou z experimentálně dostupných metod.

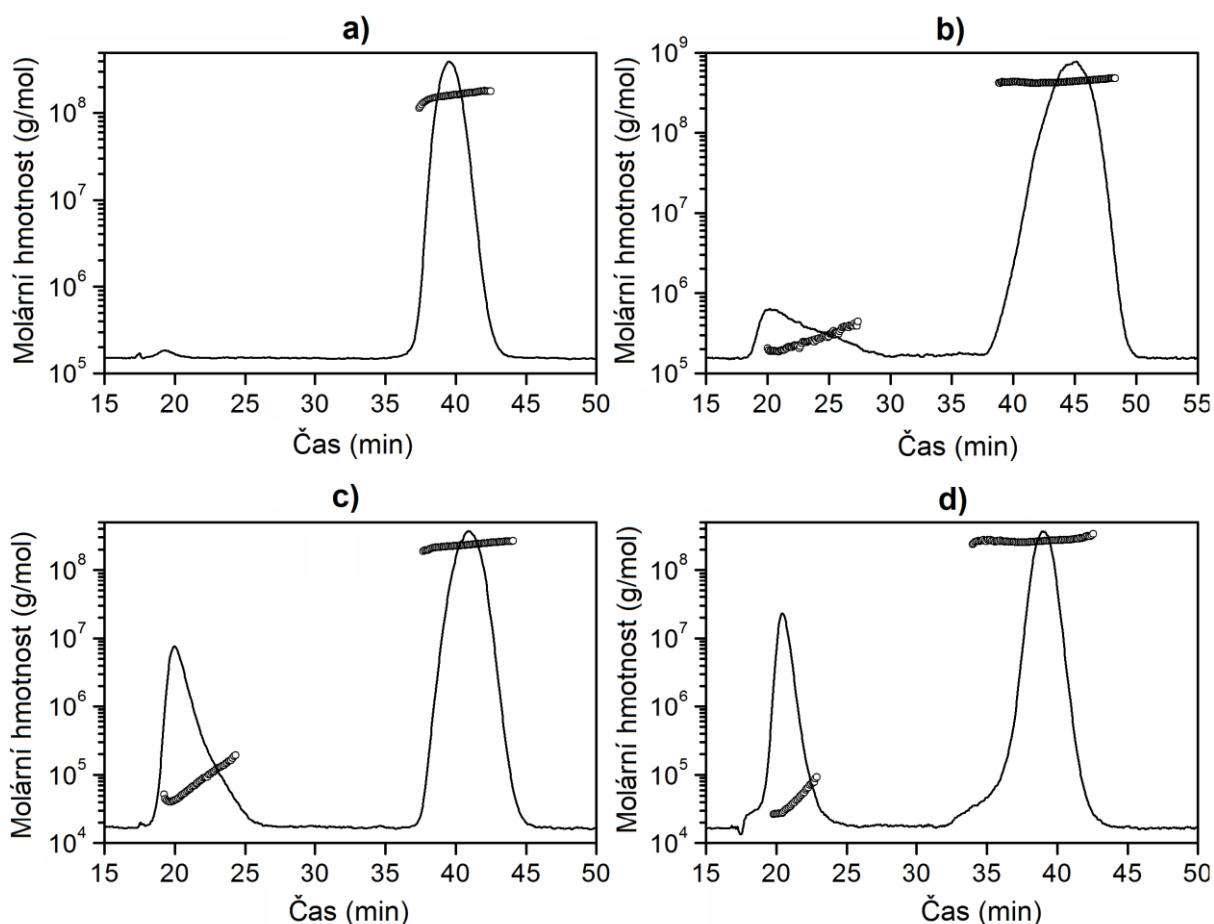


Obr. 17. Porovnání kumulativních distribučních křivek molární hmotnosti kopolymerů obalové vrstvy latexových částic získaných pomocí (a) SEC-MALS a (b) A4F-MALS. Obsah isooktyl-3-merkaptopropionátu v kopolymeru: (1) 0 hmotn. %, (2) 0,1 hmotn. %, (3) 0,75 hmotn. %, (4) 1,5 hmotn. %, (5) 2,5 hmotn. %.

Tabulka 1: Vliv obsahu isooktyl-3-merkaptopropionátu v kopolymerech obalové vrstvy latexových částic na průměry molárních hmotností ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ) stanovené pomocí technik GPC-MALS a A4F-MALS.

Obsah isooktyl-3-merkaptopropionátu (hm. %)	$M_n$ ( $10^3$ g/mol)	$M_w$ ( $10^3$ g/mol)	$M_z$ ( $10^3$ g/mol)	$M_w/M_n$	Mass recovery (%)
<i>Výsledky získané pomocí GPC-MALS</i>					
0	356	1 704	7 519	4,8	90,5
0,1	206	433	952	2,1	99,8
0,75	28	52	89	1,9	99,9
1,5	16	26	41	1,6	99,3
2,5	11	17	26	1,5	99,9
<i>Výsledky získané pomocí A4F-MALS</i>					
0	237	2 917	12 852	12,3	99,8
0,1	132	516	955	3,9	98,7
0,75	47	64	90	1,4	73,8
1,5	33	38	46	1,2	53,9
2,5	27	30	34	1,1	34,6

<sup>a</sup> Poměr množství vzorku polymeru eluovaného z kolony (kanálu) k množství vzorku polymeru vstříkovaného do kolony (kanálu).



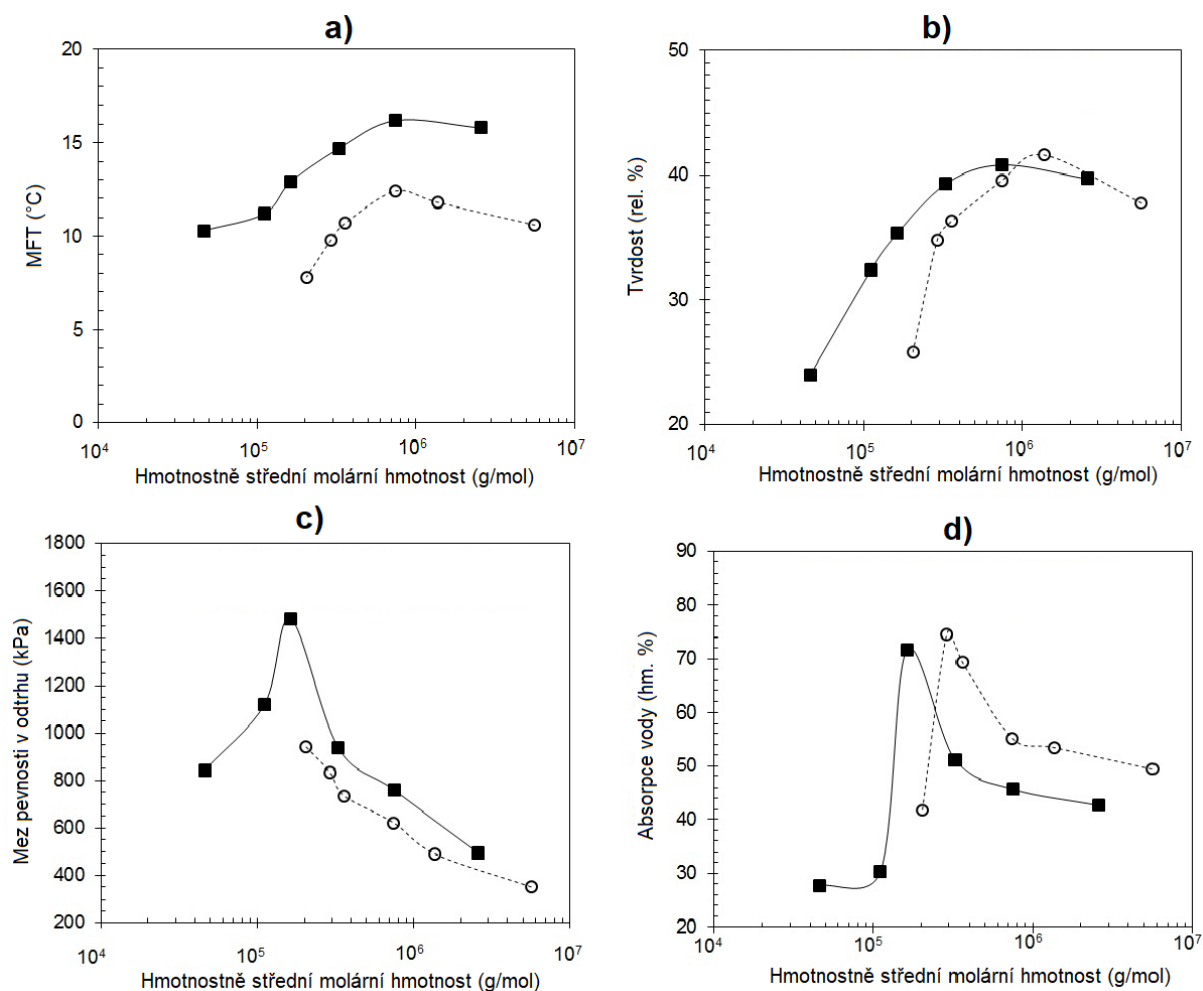
Obr. 18. Závislosti molární hmotnosti na retenčním čase spolu s DRI fraktogramy stanovené pomocí techniky A4F-MALS pro: (a) mikrogelový polymer tvořící jádro latexových částic a core-shell mikrogely obsahující různá množství isooktyl-3-merkaptopropionátu v kopolymeru obalové vrstvy částic: (b) 0 hmotn. %, (c) 0,75 hmotn. %, (d) 2,5 hmotn. %.

Téma stanovení molekulové hmotnosti latexových polymerů uzavírá výzkum prezentovaný v publikaci [JM9], který využívá a navazuje na poznatky předešlých příspěvků uváděných v této kapitole. Samosíťující latexy využívající keto-hydrazidovou síťující chemii jsou zpravidla tvořeny strukturovanými polymerními částicemi s core-shell morfologií, kde reaktivní karbonylové skupiny, které zajišťují inter-částicové síťování, jsou situovány pouze v obalové vrstvě částic. Vzhledem k tomuto faktu byla pro optimalizaci vlastností výsledných materiálů zaměřena pozornost na studium různých strategií využívaných v souvislosti s core-shell morfologií latexových částic. Obecně platí, že v latexové částici s core-shell strukturou koexistují dva různé polymery, což umožňuje kombinaci vlastností obou polymerních složek [98,99]. Tyto latexové částice jsou obvykle navrženy tak, že jádro obsahuje tvrdý polymer (vyšší  $T_g$ ) a obal je naopak tvořen měkkým polymerem (s nízkou  $T_g$ ).

[49,100]. V takovéto morfologii usnadňuje měkký polymerní obal tvorbu filmu, zatímco tvrdé jádro zlepšuje mechanické vlastnosti filmu. Pokud je tradiční morfologie částic převrácena, tzn. tvrdý polymer tvoří obal kolem měkkého polymerního jádra, zpravidla jsou dosaženy horší vlastnosti filmů [101,102].

Publikace [JM9] byla zaměřena na studium vlivu odlišné povahy polymerů tvořících jádro a obal core-shell latexových částic z hlediska  $T_g$  a současně i molekulové hmotnosti na lakařské vlastnosti latexů. Byly připraveny dvě série samosíťujících latexů na bázi kopolymerů BA/MMA/KMA/DAAM, přičemž u jedné série byly navrženy latexové částice s morfologií „tvrdé jádro-měkký obal“ a v druhé sérii byla naopak dodržována morfologie „měkké jádro-tvrdý obal“. Zastoupení monomerů bylo zvoleno tak, aby byla  $T_g$  v případě „měkkého“ polymeru cca 5 °C a u „tvrdého“ polymeru cca 25 °C (vypočteno pomocí Foxovy rovnice [103]). V obou sériích byla postupně snižována molekulová hmotnost měkkého polymeru pomocí isooktyl-3-merkaptopropionátu. (Hmotnostní poměr monomerní násady určené pro syntézu tvrdého polymeru ku monomerní násadě určené pro syntézu měkkého polymeru byl 1/3). Průměrná molární hmotnost a její distribuce v latexových kopolymerech byla u níže molekulárních vzorků stanovena pomocí techniky GPC-MALS a u výše molekulárních vzorků pomocí techniky A4F-MALS. Výsledky odhalily, že při stejném obsahu regulátoru molekulové hmotnosti vznikaly v případě série s morfologií částic tvrdé jádro-měkký obal latexové polymery s vyšší molekulovou hmotností, zjevně kvůli snadnější vzájemné penetraci polymerních řetězců mezi fázemi jádra a obalu. Uvažováno také bylo kovalentní navázání nově vznikajících flexibilních polymerních řetězců obalové vrstvy na tuhé makromolekuly jádra v průběhu syntézy obalové vrstvy. Jelikož u všech připravených latexových kopolymerů byla pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) detekována pouze jedna hodnota  $T_g$ , byl v této studii učiněn závěr, že i při dvoustupňové syntéze tzv. core-shell polymerních částic, vedené způsoby popsány v dosud publikovaných pracích autorky, vznikají nestrukturované latexové částice. Polymerní složení sice pravděpodobně vykazuje určitý koncentrační gradient napříč latexovou částicí, který odráží charakter navržených polymerů dle pořadí jejich syntézy, ale stále se jedná o jedinou polymerní fázi. (Jinými slovy lze vyjádřit, že latexové částice pravděpodobně mají ve vnitřní struktuře čteněji zastoupeny makromolekuly syntetizované v prvním polymeračním kroku, naopak na periferii jsou více zastoupeny makromolekuly syntetizované ve druhém kroku polymerace. Nedochozí však k zachování dvou chemicky odlišných polymerních fází v podobě jádra a obalu latexové částice.) Také bylo zjištěno, že kopolymery ze série s navrhovanou morfologií částic tvrdé jádro-měkký obal vykazovaly nižší  $T_g$  než kopolymery ze série s morfologií měkké jádro-tvrdý

obal. Podobně se ukázalo, že hodnoty MFT samosít'ujících latexů byly ovlivněny navrhovanou morfologií částic a molekulovou hmotností latexových kopolymerů (viz. Obr. 19). Latexy ze série koncipované s morfologií částic tvrdé jádro-měkký obal vykazovaly nižší hodnoty MFT než latexy ze série s morfologií měkké jádro-tvrký obal, což opět naznačuje značnou nehomogenitu chemického složení napříč latexovou částicí, replikující navrženou morfologii.



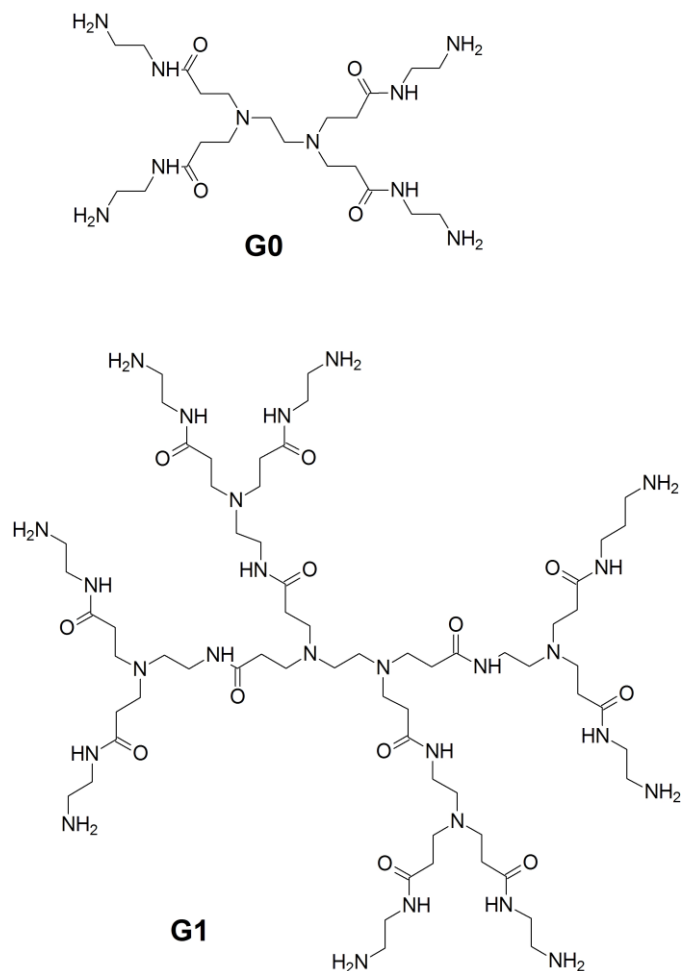
Obr. 19. Závislosti vlastností samosít'ujících latexů a nátěrových filmů na hmotnostně střední molární hmotnosti latexových kopolymerů: (a) minimální filmotvorná teplota, (b) tvrdost, (c) adheze, (d) absorpce vody po 30denní expozici nátěrového filmu v destilované vodě. (○) Série s navrhovanou morfologií částic tvrdé jádro-měkký obal, (■) série s navrhovanou morfologií částic měkké jádro-tvrký obal.

Součástí této práce bylo také studium lakařských vlastností samosít'ujících latexů (viz. Obr. 19). Navzdory předpokladům bylo zjištěno, že mírné snížení molekulové hmotnosti latexových polymerů poskytuje zvýšení tvrdosti, lepší adhezi a vyšší odolnost proti zablokování

nátěrových povlaků. Tento efekt koreluje se zvýšenou  $T_g$  těchto polymerů a jeho možné vysvětlení pravděpodobně spočívá v kompaktnějším molekulárním uspořádání vedoucím k méně flexibilním polymerním řetězcům. Výsledky také překvapivě ukázaly, že při srovnatelné molekulové hmotnosti latexových polymerů vykazovaly nátěrové filmy z latexů, které byly syntetizovány za účelem získání morfologie měkké jádro-tvrký obal, nižší citlivost na vodu, lepší přilnavost a odolnost proti zablokování na rozdíl od nátěrů z latexů s navrhovanou morfologií tvrdé jádro-měkký obal. Toto chování bylo přisouzeno vyšší koncentraci tvrdých polymerů v horní vrstvě latexových částic.

### 3.2. Náhrada ADH

Jelikož nízkomolekulární ADH byl zařazen mezi chemické látky nebezpečné pro životní prostředí, je v současné době za toto účinné síťovací činidlo intenzivně hledána ekologická náhrada. Tento fakt reflektují příspěvky [JM10] a [JM11], které se zaměřují na využití polyamidoaminových (PAMAM) dendrimerů jako adekvátních síťovadel pro samosíťující (jednosložkové) latexové nátěrové kompozice využívající inter-částicovou síťující reakci na karbonylových funkčních skupinách kopolymerovaného DAAM. Tyto sloučeniny jsou specifickou skupinou dendritických makromonomerů založených na ethylendiaminovém jádru a amidoaminové opakující se větvené struktuře [104,105]. Jsou syntetizovány z levných surovin a jejich velikost a charakter funkčních skupin (aminové, karboxylové, methylesterové) se může měnit dle počtu řízených přídavek stavebních jednotek, které vedou ke vzniku různých generací PAMAM sloučenin [106–108]. Díky svým jedinečným vlastnostem, včetně dobře definované molekulární struktury, kulovitého tvaru a rozpustnosti ve vodě, našly PAMAM dendrimery četné využití v chemických, biologických a fyzikálních procesech [109–111]. Zejména PAMAM dendrimery nízké generace (třetí generace nebo nižší) mají požadované biologické vlastnosti, jako je netoxicity a neimunogenicita, nezbytné pro *in vivo* aplikace [112,113]. Pozornost v těchto výzkumných pracích byla soustředěna na vodorozpustné amino-funkcionalizované PAMAM dendrimery nulté (G0) a první generace (G1), znázorněné na Obr. 20.



Obr. 20. Struktura PAMAM dendrimerů nulté a první generace.

Z důvodu ověření efektivity síťování pomocí PAMAM dendrimerů v latexových kompozicích byl v tomto výzkumu kladen důraz na stanovení stupně zesíťení latexových filmů, kde vedle tradičně měřeného obsahu gelu (zjišťovaného extrakcí polymerního vzorku v THF) byla poprvé v práci [JM10] stanovována síťová hustota  $v_e$  (mol uzlů/cm<sup>3</sup>) pomocí gravimetrické metody založené na botnání zesíťeného polymerního filmu ve vhodném rozpouštědle (v případě těchto prací toluenu). Metoda spočívá ve stanovení množství rozpouštědla zachyceného v nabotnalém polymerním vzorku a výpočtu podle rovnic (1–4) na základě teorie Floryho a Rehnera [114].

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

$$\phi = \frac{W_p \rho_s}{W_p \rho_s + W_s \rho_p} \quad (2)$$



$$\chi = 0.34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

$$v_e = \rho_p / M_c \quad (4)$$

kde  $M_c$  je průměrná molární hmotnost mezi uzly (g/mol),  $V_1$  je molární objem rozpouštědla ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $\rho_p$  je hustota polymeru ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\varphi$  je objemová frakce polymeru v nabitelném polymerním vzorku,  $W_p$  a  $W_s$  jsou hmotnostní frakce polymeru a rozpouštědla v nabitelném polymerním vzorku,  $\rho_s$  je hustota rozpouštědla ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\chi$  je interakční parametr dvojice polymer-rozpouštědlo,  $\delta_1$  je parametr rozpustnosti polymeru ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup> a  $\delta_2$  je parametr rozpustnosti rozpouštědla ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>.

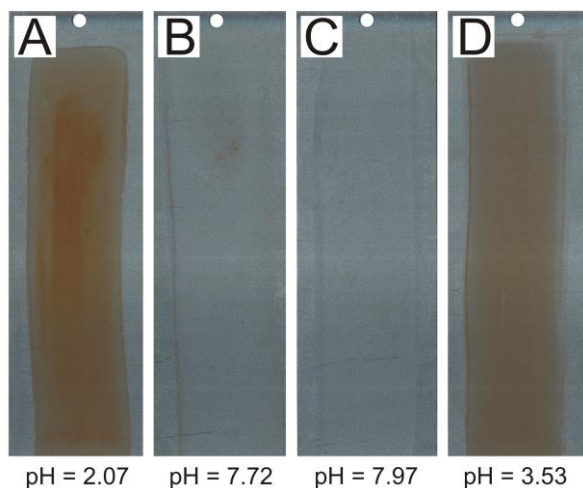
Pro účely tohoto výzkumu byl dvoustupňovou emulzní polymerací připraven latex na bázi kopolymeru MMA/BA/KMA, který byl pro zajištění inter-částicové síťující reakce funkcionalizován karbonylovými skupinami, zavedenými do makromolekulární struktury ve druhém polymeračním kroku kopolymerací DAAM (v množství 5 hmotn. % v monomerní násadě druhého syntézního kroku, hmotnostní poměr monomerních násad v obou syntézních krocích byl 1/1). Ve studii představené v publikaci [JM10] byl zároveň dvoustupňovou emulzní polymerací syntetizován latex, který byl v prvním syntézním kroku intra-částicově zesíťován pomocí kopolymerace ALMA (v množství 1 hmotn. % v monomerní násadě prvního syntézního kroku), zatímco ve studii uvedené v publikaci [JM11] byl připraven latex uplatňující iontové síťování, které bylo zavedeno pomocí nanostrukturálního ZnO, začleněného do latexu v průběhu druhého syntézního kroku (koncentrace ZnO byla 1,5 hmotn. % vzhledem k celkové monomerní násadě druhého polymeračního kroku). V obou pracích byly využity komerční amino-funcionalizované PAMAM dendrimery nulté a první generace, jejichž síťovací schopnosti byly porovnány s tradičním ADH. V popředí zájmu bylo také hodnocení stability a skladovatelnosti jednosložkových latexových kompozic. Značná pozornost také byla věnována hodnocení nátěrových povlaků z hlediska jejich citlivosti na vodu.

Bylo prokázáno, že všechny latexové kompozice obsahující PAMAM dendrimery vykazovaly dlouhodobou stabilitou při skladování, srovnatelnou s kompozicemi s přítomností ADH. Navíc se ukázalo, že latexy obsahující PAMAM dendrimery vykazují výrazně snížené hodnoty MFT a poskytují nátěrové filmy s vysokým leskem, transparentností, síťovou hustotou a mechanickými vlastnostmi srovnatelnými se samosíťujícími latexy na bázi ADH. Pokles hodnot MFT v případě latexů obsahujících dendrimery nulté nebo první generace, naznačující dobré aplikační vlastnosti, byl přisouzen hydroplastifikaci latexového polymeru v důsledku přítomnosti vysoce bazických amidoaminových dendrimerů. PAMAM dendrimery způsobily

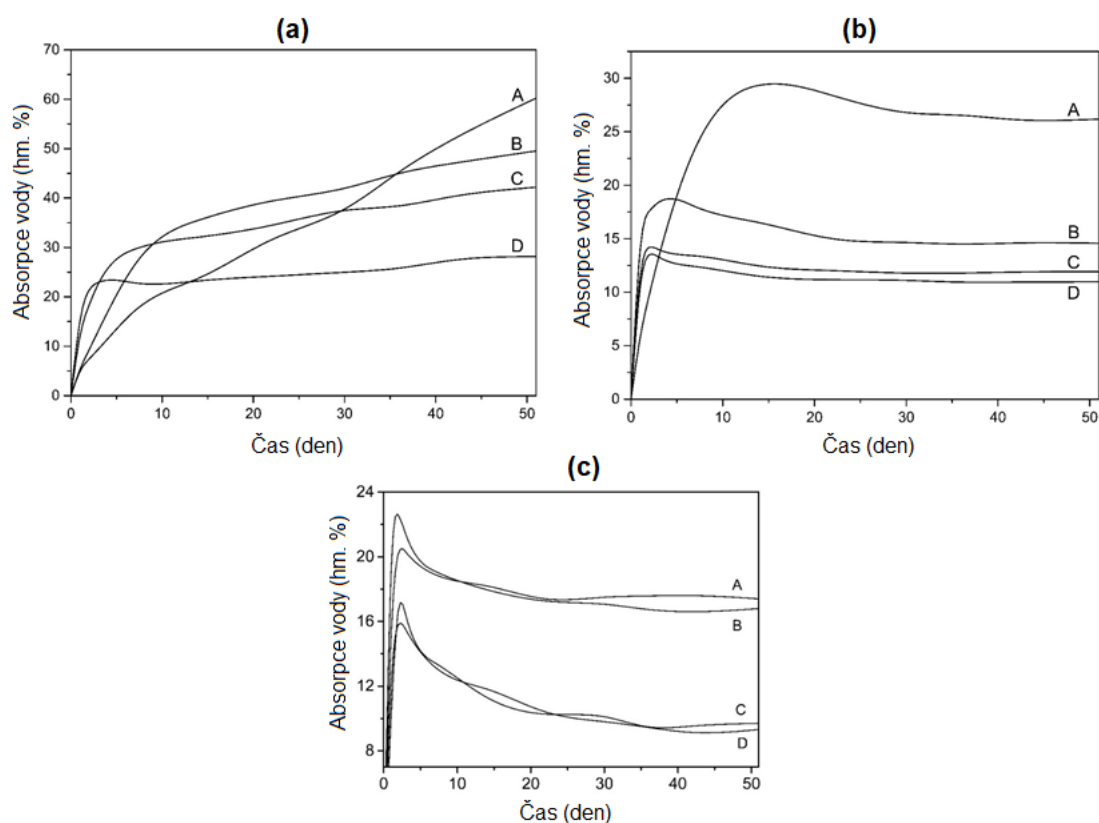
trvalou neutralizaci karboxylových skupin během tvorby filmu ve srovnání s latexovými kompozicemi obsahujícími ADH, jejichž pH po odpaření amoniaku přešlo do kyselé oblasti, což vedlo k protonovanému stavu karboxylových skupin. Rozdíly mezi hodnotami pH latexových kompozic po odpaření amoniaku jsou uvedeny jako součást Obr. 21. V důsledku přítomnosti PAMAM síťovadel tedy bylo během celého procesu tvorby filmu dosaženo změkčení polymerů obsahujících ionizované karboxylové skupiny, přičemž byl tento efekt výraznější v případě více bazických dendrimerů první generace.

Dalším pozitivním výsledkem bylo, že nátěrové filmy zesítěné PAMAM dendrimery poskytovaly na rozdíl od nátěrových povlaků zesítěných pomocí ADH výrazně zlepšenou odolnost vůči působení vody z pohledu absorpce vody (viz. Obr. 22) a zblednutí nátěru, ačkoli nebyly mezi nátěry prokázány významné rozdíly v síťové hustotě. Vysvětlení tohoto jevu se opírá o poznatky relevantní literatury [115], která dokládá, že latexové polymery vycházející z akrylátových monomerů na bázi amidů nebo aminů vytvářejí nátěrové povlaky se zvýšenou odolností vůči vodě. Lze tedy usuzovat, že vyšší množství aminových a/nebo amidových funkčních skupin ve výsledné polymerní struktuře zajišťuje zlepšenou odolnost nátěrových filmů vůči vodě. V této souvislosti bylo rovněž zjištěno, že vynikající odolnost vůči vodě, vyjádřená minimální absorpcí a absencí zblednutí, lze získat zavedením kombinace interčásticového síťování pomocí PAMAM dendrimerů a intra-částicového síťování (pomocí kopolymerace ALMA) nebo iontového síťování pomocí nanostrukturního ZnO.

Poslední významné zjištění se týkalo inhibice bleskové koroze v případě přítomnosti PAMAM síťovadel v latexech. Charakter projevu a průběh vzniku bleskové koroze, vznikající po aplikaci vodou ředitelné nátěrové hmoty na kovový substrát, je ovlivněn řadou faktorů, jako je relativní vlhkost vzduchu a teplota během procesu tvorby filmu, ale i typ a hodnota pH nátěrové kompozice, které mohou vykazovat synergické působení. Z literatury je známo, že mezi těmito faktory hraje významnou roli právě hodnota pH nátěrové hmoty. V případě ocelového substrátu je zajištěna inhibice bleskové koroze v alkalických oblastech [116]. Bazická povaha PAMAM dendrimerů zajišťuje tedy inhibici bleskové koroze po aplikaci latexu na ocelový substrát. Výsledky tohoto výzkumu naznačují, že PAMAM dendrimery nulté a první generace mohou nalézt uplatnění jako efektivní a účinná náhrada ADH v samosíťujících latexových pojivech a nátěrových hmotách, které by mohly být využívány pro transparentní i pigmentované povrchové úpravy v interiéru i exteriéru, např. při konsolidaci a ochraně kamenných povrchů budov a historických objektů, kde je vyžadována vysoká odolnost vůči působení vody a vlhkosti.



Obr. 21. Fotografie nátěrových povlaků na ocelových panelech připravených z latexových kompozic: (A) bez síťovadla, (B) s PAMAM dendrimery nulté generace, (C) s PAMAM dendrimery první generace, (D) s ADH.



Obr. 22. Vývoj absorpce vody s časem u nátěrových filmů na bázi latexů využívajících vedle inter-částicového síťování: (a) žádné dodatečné intra-částicové nebo iontové síťování, (b) intra-částicové síťování pomocí ALMA, (c) iontové síťování pomocí ZnO. Typ použitého inter-částicového síťujícího činidla: (A) žádné síťovadlo, (B) PAMAM dendrimer nulté generace, (C) PAMAM dendrimer první generace, (D) ADH.

### 3.3. Iontové síťování

Jak již bylo uvedeno v textu výše, výrazné zlepšení vlastností latexových filmů bylo zaznamenáno při současném zavedení inter-částicového a intra-částicového síťování. Klíčovým záměrem výzkumu, který zahajuje tuto kapitolu, bylo zvýšení voděodolnosti latexových nátěrových povlaků. Nízká voděodolnost, jež je obvykle spojená se ztrátou přilnavosti a vznikem zbělení nátěru, je jednou z hlavních nevýhod latexových povrchových úprav. Při tvorbě latexového filmu zůstávají iontově nabitě složky, jako jsou povrchově aktivní látky, iniciátory a pufrý, zachyceny v intersticiálních oblastech a stávají se hnací silou pro migraci vody do těchto oblastí. Je známým faktem, že voděodolnost latexových filmů lze výrazně zvýšit zavedením síťování, protože zvýšená tuhost zesíťovaného polymeru omezuje penetraci vody a zároveň zabraňuje růstu vodních domén [11,12,117,118]. V případě zbělení nátěrů se má za to, že pouze vodní domény přesahující určitou velikost ve filmu jsou zodpovědné za efekt zbělení (světlo delších vlnových délek se silněji rozptyluje se zvětšující se velikostí domén) [119,120]. Z tohoto důvodu vykazují latexové filmy tvořené hustě zesíťovanými polymery nízkou absorpci vody a jeví se jako méně zakalené.

V této souvislosti se ukázalo jako výhodné využít u latexových polymerů, které obsahují jako součást polymerní struktury karboxylové skupiny, vedle keto-hydrazidového kovalentního síťování také síťování pomocí iontových vazeb. Tyto elektrostatické dipólové interakce, vznikající neutralizací volných karboxylových skupin ionty kovů, vytváří vratně síťovaný polymer (ionomer), kde, na rozdíl od struktury polymerní sítě s kovalentními vazbami, není každé iontové skupině přiřazen určitý protiion a tím i určitá iontová vazba. Iontovou vazbu si lze představit jako jakýsi multiplet nebo klastr, tvořený větším shlukem asociovaných ionizovaných karboxylových skupin, kterým jsou statisticky přiřazeny kovové protiionty [121,122]. V případě latexů si lze představit, že k iontovému síťování dochází v intersticiálních oblastech mezi sousedními latexovými částicemi, kde se v přítomnosti solí a oxidů vícemocných kovů generují iontové příčné vazby mezi karboxylovými skupinami na povrchu latexových částic [43,45]. Jako vhodné síťovací činidlo latexových polymerů je v relevantní literatuře [10,44] obvykle uváděn ZnO ve formě vodné suspenze nebo roztoku. Protože ZnO je v malé koncentraci rozpustný ve vodě za vzniku hydroxylových a zinečnatých iontů, v mokřem stavu neutralizuje (ionizuje) karboxylové skupiny v latexovém polymeru a po vysušení je vytvrzuje. V poslední době vzbudil značný zájem ZnO ve formě svých nanočástic v souvislosti se zlepšením ochranných a užitných vlastností latexových povlaků. Výsledné materiály

vynikaly antikoroziční účinností, mechanickou odolností, UV absorpcí a antibakteriálními vlastnostmi [123,124].

Stěžejním tématem publikací [JM12] a [JM13] bylo studium voděodolnosti latexových nátěrových filmů s využitím různých síťovacích strategií (kovalentní intra-částicové, zavedené pomocí kopolymerace ALMA, kovalentní inter-částicové keto-hydrazidové a iontové inter-částicové), přičemž v publikaci [JM12] bylo pro zajištění iontového zesílení použito komerční aditivum na bázi vodné suspenze ZnO (nZ-Boch 202, Bochemie, Česká republika) a v publikaci [JM13] byl zaveden do latexů v průběhu emulzní polymerace práškový nanostrukturní ZnO bez povrchové úpravy (NanoGard®, Alfa Aesar, Německo). Tyto studie se také dotýkaly dalších faktorů a jejich vzájemné interakce. Konkrétně v publikaci [JM12] byl současně posuzován vliv obsahu fluorovaného komonomeru TFEMA, který byl pro zajištění zvýšené koncentrace fluorovaných skupin v obalové vrstvě latexových částic zaváděn do struktury polymeru až ve druhém syntézním kroku (v koncentracích 0, 15, 30 a 45 hmotn. % v monomerní násadě určené pro druhý syntézní krok) a také vliv vnějších podmínek doprovázejících tvorbu filmu. Pro tyto účely byly nastaveny hraniční reprezentativní podmínky z pohledu teploty a relativní vlhkosti vzduchu (RH), které se mohou při aplikaci latexových nátěrů běžně vyskytovat: teplota 23 °C a 33% RH, teplota 23 °C a 84% RH, teplota 40 °C a 33% RH, teplota 40 °C a 84% RH. V publikaci [JM13] byl vedle vlivu síťovací strategie zkoumán také vliv typu emulgátoru, kdy byl vedle tradičního anioaktivního produktu (Disponil 993 IS, BASF, Německo), zajišťujícího elektrostatickou stabilizaci latexu mechanismem fyzikální adsorpce na povrchu částic, použit anionaktivní polymerizovatelný emulgátor (Hitenol AR, DSK, Japonsko), jehož molekuly jsou kovalentně navázány do polymerní struktury latexových částic.

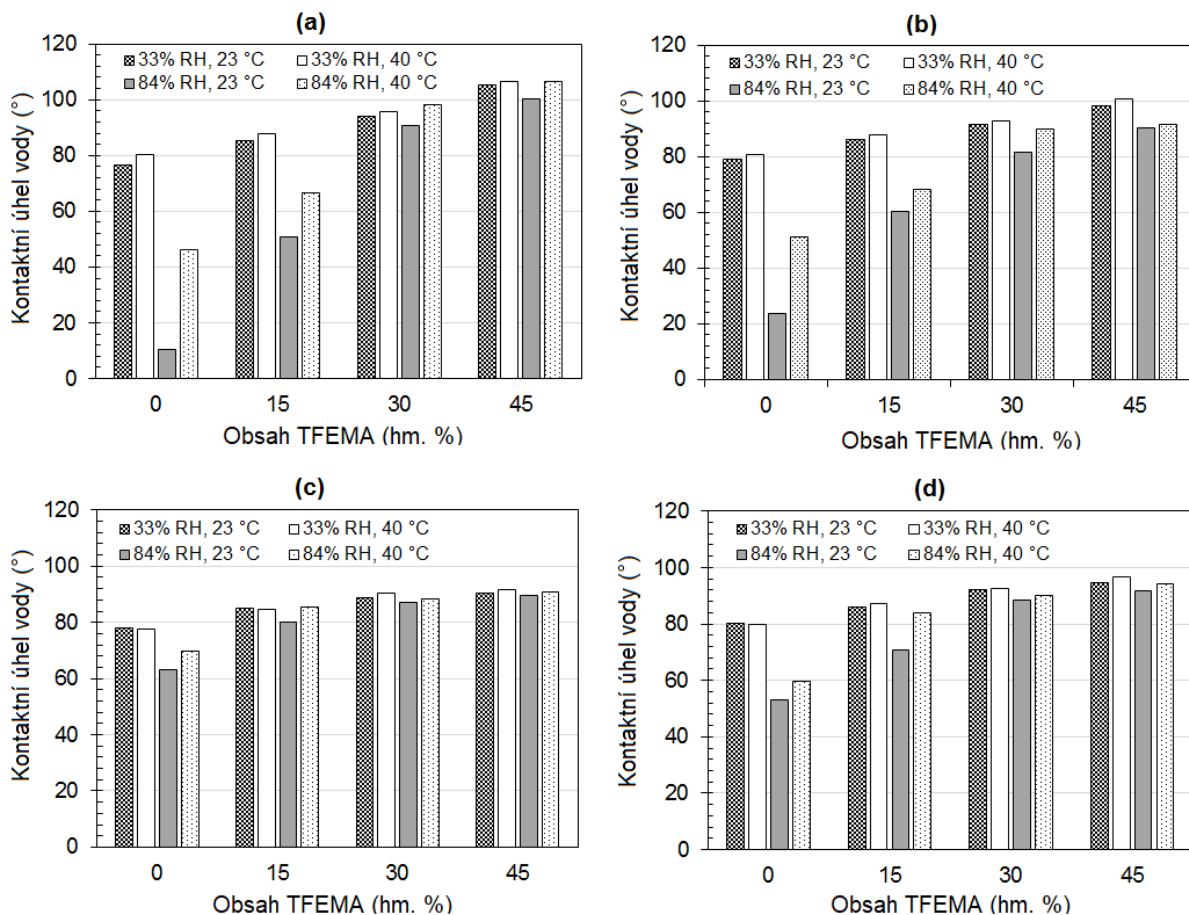
Výzkum popisovaný v publikaci [JM12] reaguje na skutečnost, že zvýšení voděodolnosti akrylátových latexových povlaků je často uváděno v souvislosti s hydrofobicitou, které je dosahováno pomocí začlenění atomů fluoru do struktury polymerních řetězců [125–129]. Relativně vysoká tržní cena fluorovaných monomerů však omezuje jejich použití ve větším měřítku. Jednou z možných strategií, jak dosáhnout nákladové efektivity a zároveň hydrofobicity latexových materiálů, je využití dvoustupňové syntézy, při níž jsou produkovány core–shell částice, sestávající z polymerního jádra bez atomů fluoru a obalu bohatého na fluorované skupiny [130–132]. Tyto skupiny mají tendenci se během tvorby latexového filmu orientovat směrem k fázovému rozhraní vzduch–film, což vede k materiálům se zvýšenou hydrofobicitou [133]. Když se změní polarita okolního prostředí, jako je tomu

například při ponoření latexového filmu do vody, mohou fluorované skupiny migrovat naopak do vnitřní struktury nátěrového filmu, což posléze vede ke zhoršení některých vlastností, zejména voděodolnosti [134,135]. Pokud však jsou fluorované skupiny fixovány na povrchu latexových částic pomocí síťování, může být tento problém vyřešen [136].

V rámci studie prezentované v publikaci [JM12] bylo tenziometrickými měřeními kontaktních úhlů vody u nátěrových filmů zjištěno, že při stejném množství kopolymerovaného TFEMA byla nejnižší smáčivost dosažena v případě nezesíťených latexových filmů (hodnoty kontaktního úhlu vody převyšovaly 100 °), zatímco zavedení síťování jakéhokoli typu omezilo dosažení minimální smáčivosti (hydrofobicity) nátěrových povlaků při daném obsahu kopolymerovaného TFEMA (viz. Obr. 23). Tento jev byl připisován fixaci latexového polymeru síťováním, které bránilo orientaci většího množství fluorovaných skupin směrem k fázovému rozhraní vzduch-film během tvorby filmu. Pokud jde o vnější podmínky (teplotu a RH) doprovázející vysychání latexových filmů bylo prokázáno, že zásadní roli hraje RH, zejména v případě nátěrů na bázi latexů obsahujících nulový nebo nízký obsah kopolymerovaného TFEMA, u nichž byl zaznamenán významný pokles kontaktních úhlů vody, pokud k jejich vysychání docházelo při 84% RH. Při těchto podmínkách podporuje polární prostředí (vzduch nasycený molekulami vody) orientaci hydrofilních segmentů polymerních řetězců směrem k fázovému rozhraní vzduch-film. Bylo rovněž prokázáno, že zesíťené nátěrové filmy z latexů s nulovým nebo nízkým obsahem TFEMA (15 hmotn. %), které byly připraveny za nepříznivých podmínek zasychání (84% RH) z hlediska hydrofobicity výsledných nátěrů, vykazovaly vyšší kontaktní úhly vody oproti odpovídajícím nezesíťeným filmům. Tento jev opět souvisí s fixací polymeru, která potlačuje orientaci polárních polymerních segmentů vůči rozhraní vzduch-film a má za následek menší citlivost ke změnám vlhkosti během tvorby filmu.

Výsledky této studie rovněž potvrdily dříve zjištěný poznatek, že latexové kompozice kombinující keto-hydrazidové síťování s intra-částicovým kovalentním síťováním nebo iontovým síťováním poskytují nátěrové povlaky více odolné vůči absorpci vody a zblednutí. Zároveň však bylo zjištěno, že voděodolnost nátěrových filmů je nejvýrazněji ovlivněna hustotou zesíťení nátěrů, zatímco obsah kopolymerovaného TFEMA ve struktuře latexových polymerů nejevil z tohoto pohledu významný vliv. Z této práce byl také vyvozen praktický závěr, že je výhodné zavádět do struktury latexových polymerů zvýšený obsah finančně nákladných fluorovaných monomerů pouze v případě nezesíťených nátěrových produktů, které budou pravděpodobně vykazovat hydrofobicitu, ale nebudou příliš voděodolné. Naopak při výrobě zesíťených latexových nátěrových pojjiv je výhodná úspora fluorovaných monomerů.

V těchto případech lze spotřebu fluorovaného monomeru významně minimalizovat (nebo dokonce vynechat) za předpokladu, že se připraví vysoce zesítené materiály, využívající současné kombinace alespoň dvou typů síťujících strategií.



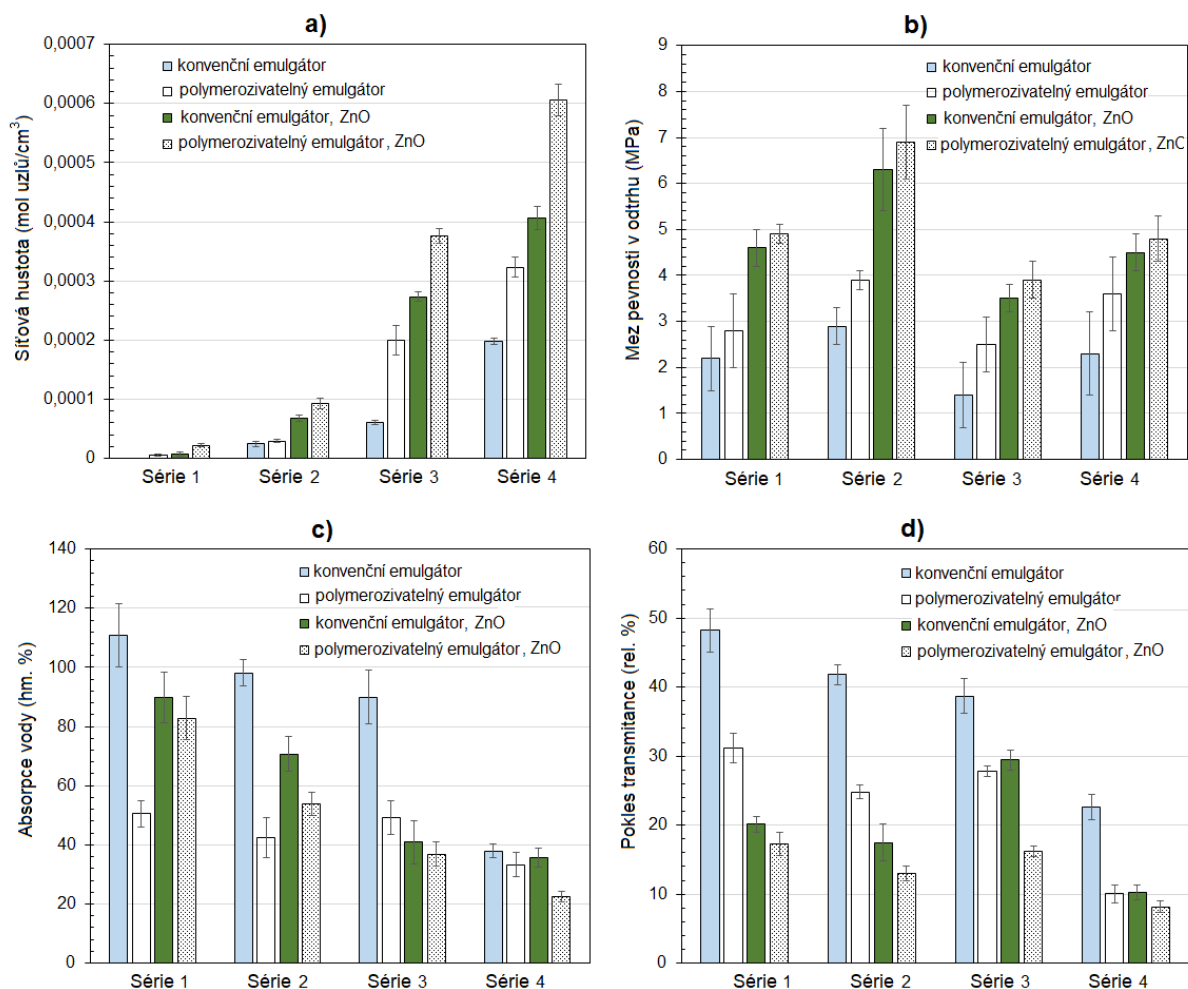
Obr. 23. Vliv obsahu TFEMA, kopolymerovaného v obalové vrstvě latexových částic, na smáčivost latexových nátěrových filmů lišících se síťující strategií: (a) bez síťování, (b) inter-částicové keto-hydrazidové síťování, (c) kombinace inter-částicového keto-hydrazidového síťování a intra-částicového síťování pomocí ALMA, (d) kombinace inter-částicového keto-hydrazidového síťování a iontového síťování.

Studie prezentovaná v publikaci [JM13] je věnována vývoji voděodolných akrylátových latexových nátěrů vhodných pro tzv. „high-performance“ aplikace. Jejím záměrem také bylo verifikovat a doplnit výsledky předešlého výzkumu. Tato studie si klade za cíl popsat a zhodnotit použití polymerizovatelného (reaktivního) emulgátoru, jakožto dalšího nástroje, který je uváděn jako účinné řešení nízké voděodolnosti latexových nátěrů [137–139]. V případě nátěrových filmů vyrobených z latexů syntetizovaných pomocí konvenčních emulgátorů se tyto molekuly, adsorbované na povrchu latexových částic, mohou snadno desorbovat, migrovat

v polymerním filmu a utvářet mezi latexovými částicemi nanoskopické silně polární domény, které jsou příčinou zvýšení osmotického tlaku, jakožto hnací síly penetrace vody do latexového nátěru [140]. Desorbované molekuly emulgátorů mohou také migrovat na fázové rozhraní vzduch-film, čímž může dojít ke zhoršení lesku nátěru, nebo na rozhraní film-substrát a způsobit tak zhoršení adheze [141]. Použitím polymerizovatelných emulgátorů, které jsou kovalentně navázány na latexové částice, lze zabránit nebo alespoň minimalizovat desorpci a migraci povrchově aktivních látek [142,143] a zároveň zvýšit stabilitu latexu a zlepšit vlastnosti nátěrových filmů [144,145].

Výsledky výzkumu uvedeného v příspěvku [JM13] potvrdily, že použití polymerizovatelného emulgátoru sice snížilo citlivost nátěrů vůči vodě a zlepšilo jejich adhezi ke skleněnému substrátu (viz. Obr. 24), ale nebylo samo o sobě schopno zajistit vysokou voděodolnost. Vysoce voděodolné nátěrové povlaky byly získány v případě současného použití tří síťovacích strategií, jmenovitě kovalentní intra-částicové zajišťované kopolymerací ALMA, kovalentní inter-částicové zavedené pomocí keto-hydrazidové reakce a iontové vlivem přídavku nanostrukturního ZnO, které byly společně zodpovědné za vznik hustě zesítených latexových filmů. Přídavek nanostrukturního ZnO byl prováděn během vlastního procesu emulzní polymerace a spočíval v dispergování práškového ZnO ve vodné fázi monomerní emulze určené pro přípravu obalu latexových částic a následném řízeném dávkování do reakční nádoby jako součásti monomerní emulze. Tento způsob inkorporace nanostrukturního ZnO do latexů se ukázal jako účinný nástroj pro zavedení iontového zesítení latexových polymerů, aniž by došlo ke zhoršení koloidní stability latexů během jejich syntézy a skladování a ke ztrátě lesku a průhlednosti povlaků. Stanovení síťové hustoty odhalilo, že k iontovému síťování prostřednictvím karboxylových funkčních skupin, vázaných na polymerních řetězcích, a iontů  $Zn^{2+}$  dochází nejen při tvorbě nátěrového filmu, kdy vznikají inter-částicové příčné iontové vazby, ale i v průběhu syntézy latexových částic za vytvoření intra-částicového iontového zesítení. Navíc bylo prokázáno, že nátěrové filmy obsahující nanostrukturní ZnO vykazovaly významnou antibakteriální aktivitu a výrazně zlepšenou odolnost vůči organickým rozpouštědlům.





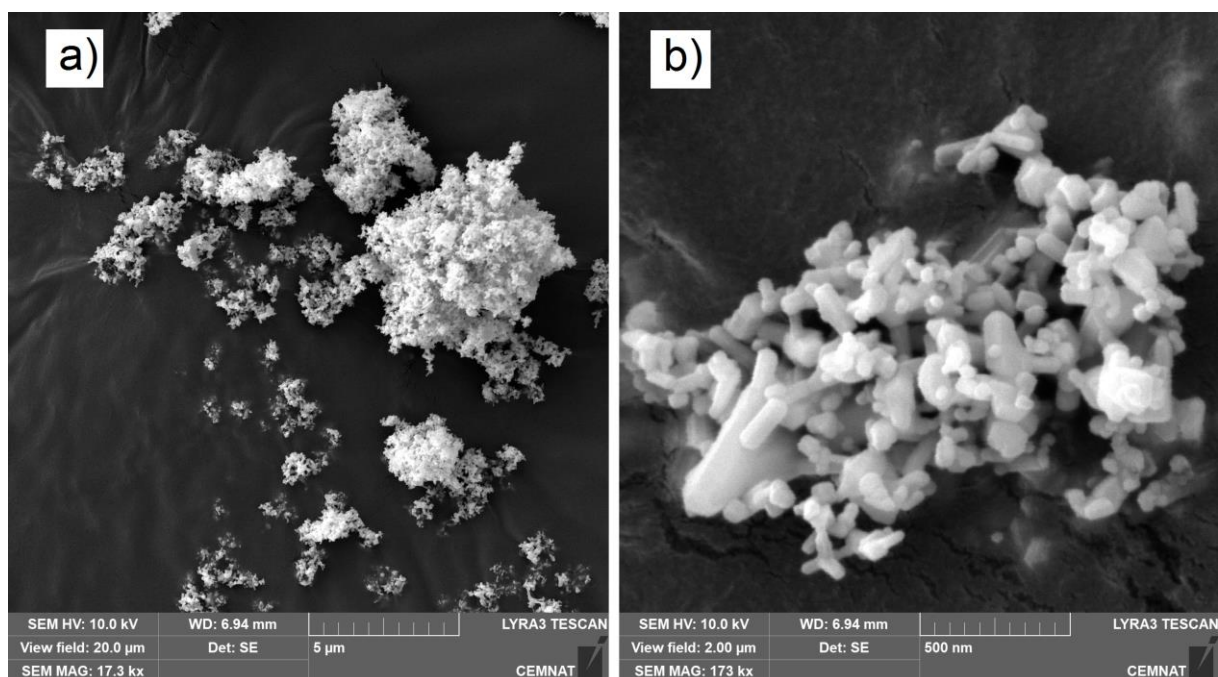
Obr. 24. Vliv druhu kovalentní síťující strategie, typu emulgátoru a iontového síťování pomocí nanostrukturního ZnO na vlastnosti nátěrových filmů: (a) síťová hustota, (b) adheze ke skleněnému substrátu, (c) absorpce destilované vody po 30denní expozici, (d) zblednutí nátěru po 1denní expozici v destilované vodě, vyjádřené jako pokles transmitance při vlnové délce 500 nm. Série 1 - bez síťování, Série 2 - keto-hydrazidové síťování, Série 3 - intra-částicové síťování pomocí ALMA, Série 4 - kombinace intra-částicového síťování pomocí ALMA a inter-částicového keto-hydrazidového síťování.

Výsledky publikace [JM13] naznačují, že latexy využívající nanostrukturní ZnO v roli iontového síťovačla a antibakteriálního aditiva mohou nalézt uplatnění jako ekologická pojiva transparentních nebo pigmentovaných nátěrových hmot, poskytujících vodě a rozpouštědlům odolné hygienické nátěry. Antibakteriálnímu působení ZnO byla v relevantní literatuře věnována značná pozornost [146–148], avšak podle nynějších znalostí jsou pro zachování hygienického účinku používány v nátěrových hmotách značně vysoké koncentrace ZnO (více než 2,5 hmotn. % vzhledem k celkové hmotnosti nátěrové hmoty) [149], což představuje značné

riziko ekologické zátěže [150]. Nadějně se jeví použití ZnO ve formě nanočástic, který za předpokladu dosažení vysoké kvality dispergace v nátěrové hmotě bude díky velkému specifickému povrchu zajišťovat biocidní aktivitu i při snížených koncentracích. Tyto poznatky byly dále ověřovány jako součást výzkumu prezentovaného v publikacích [JM14] a [JM15] a užitných vzorech [UV2] a [UV3].

Publikace [JM14] a užitný vzor [UV2] se týkají vývoje jednosložkových poživ vodou ředitelných nátěrových hmot na bázi samosíťujícího latexu, využívajícího keto-hydrazidovou síťující reakci, a nanostrukturního ZnO, u nichž bylo záměrem i při výrazně sníženém obsahu ZnO zajistit hygienický účinek, ale také vysokou chemickou odolnost, lesk a transparentní charakter realizovaných nátěrových povlaků. Začlenění práškového nanostrukturního ZnO bez povrchové úpravy (NanoTek®, Alfa Aesar, Německo, s průměrnou velikostí sekundárních částic, tvořených aglomerovanými nanočásticemi, v řádu jednotek  $\mu\text{m}$  a průměrnou velikostí primárních částic 40–200 nm, viz. Obr. 25) do latexových poživ probíhalo stejným postupem jako v publikaci [JM13], tzn. v průběhu syntézy latexu ve fázi dávkování a polymerace obalové vrstvy latexových částic. Testování dlouhodobé stability (simulované skladováním latexu při 50 °C po dobu 60 dní) na základě měření průměrné velikosti částic a zeta potenciálu ukázalo, že inkorporace nanostrukturního ZnO ve všech testovaných obsazích (0,5; 1; 1,5 a 2 hmotn. % ZnO vzhledem k celkové násadě akrylátových monomerů) nezpůsobovala ztrátu koloidní stability. Dále bylo metodou ICP-OES na základě stanovení obsahu zinku potvrzeno, že s rostoucím množstvím nanostrukturního ZnO, zavedeným do polymeračního systému, se sice zvyšoval v nátěrových filmech obsah zinečnatých sloučenin, nicméně efektivita inkorporace ZnO s rostoucí násadou ZnO klesala, tzn. podíl ZnO ve formě nanočástic stabilně začleněných do disperzního prostředí latexů se snižoval (viz. Tabulka 2). Významným závěrem této práce rovněž bylo, že bez ohledu na obsah inkorporovaného nanostrukturního ZnO poskytovaly připravené samosíťující latexy transparentní a vysoce lesklé nátěrové filmy, které při výchozí násadě ZnO v rozmezí 1–2 hmotn.% (vzhledem k akrylátovým monomerům), odpovídající koncentraci ZnO ve výsledném pojivu přibližně 0,3–0,45 hmotn. %, vynikaly vysokou chemickou odolností (viz. Tabulka 2) a vykazovaly antibakteriální účinek (viz. Tabulka 3). V případě hodnocení nárůstu bakterií na ploše nátěru bylo s rostoucím obsahem nanostrukturního ZnO zaznamenáno zvýšení antibakteriálního působení, kdy u koncentrace zinečnatých sloučenin v suchém nátěru odpovídající 0,47 hmotn. % ZnO byl zjištěn částečný inhibiční účinek a od koncentrace 0,76 hmotn. % ZnO v nátěru již nátěrové povlaky zcela inhibovaly růst všech tří kmenů bakterií. Nicméně i u těchto vzorků byl po otisku

testovaného nátěru na sterilní živnou půdu po 24hodinové inkubaci zjištěn nárůst bakterií v místě otisku, přičemž plocha nárůstu bakteriálních kolonií se s rostoucí koncentrací nanostrukturního ZnO snižovala, což svědčí o bakteriostatickém účinku, který se zvyšuje s rostoucí koncentrací nanočástic na bázi ZnO v latexovém pojivu.



Obr. 25. Morfologie nanostrukturního ZnO pomocí SEM při různém zvětšení: (a) 17 300×, (b) 173 000×.

Tabulka 2: Charakteristické vlastnosti nátěrových povlaků.

Vzorek	Násada ZnO (hmotn. %) <sup>a</sup>	Obsah Zn (mg/kg)	Efektivita začlenění ZnO (hmotn. %) <sup>b</sup>	Tvrdost (rel. %)	MEK odolnost (s)
A	0,0	0	-	29,5±0,2	23
B	0,5	3752	93,4	28,7±0,3	201
C	1,0	6120	76,2	27,2±0,5	>300
D	1,5	7122	59,1	27,6±0,4	>300
E	2,0	8741	54,4	27,4±0,3	>300

<sup>a</sup> Vztaženo na celkovou násadu akrylátových monomerů.

<sup>b</sup> Efektivita začlenění ZnO např. 93,4 hmotn. % vyjadřuje, že 0,934 g z 1 g násady nanostrukturního ZnO bylo stabilně přítomno v připraveném latexu a 0,066 g bylo zachyceno v koagulátu.

Tabulka 3: Antibakteriální účinky nátěrových filmů vůči *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* a *Escherichia coli*.

Vzorek	Obsah ZnO (hmotn. %) <sup>a</sup>		Nárůst bakterií na ploše nátěru (rel. %)			Nárůst bakterií na živné půdě po otisku nátěru (rel. %)		
	Pojivo	Povlak	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>
A	0	0	100	100	100	100	100	100
B	0,19	0,47	55	85	75	90	100	100
C	0,30	0,76	0	0	0	75	100	95
D	0,36	0,89	0	0	0	55	95	75
E	0,44	1,09	0	0	0	50	90	70

<sup>a</sup> Reálná koncentrace ZnO v pojivu, popř. v suchém nátěrovém povlaku, na základě výsledků ICP-OES za zjednodušujícího předpokladu, že stanovený Zn je přítomen pouze ve formě ZnO.

Publikace [JM15] a užitiný vzor [UV3] jsou věnovány vývoji pigmentovaných nátěrových hmot, určených primárně pro interiérové dekorativní hygienické nátěry, u nichž je pojivem samosíťující akrylátový latex, využívající keto-hydrazidovou síťující reakci, a biocidním aditivem nanostrukturní ZnO. Obdobně jako v případě dříve zmiňovaného výzkumu byl nanostrukturní ZnO (v množství 1,5 hmotn. % vzhledem k násadě monomerů) začleněn do pojiva během syntézy latexu. Pro účely výzkumu popsaného v publikaci [JM15] byly formulovány a připraveny modelové barvy s různými antikorozními pigmenty, plnivy a přísadami. Výsledky testování těchto barev prokázaly, že samosíťující latex s inkorporovaným nanostrukturním ZnO je vhodným pojivem pro antikorozní nátěrové hmoty, které mohou být použitelné do prostředí se střední korozní zátěží i pro interiérové dekorativní hygienické aplikace se sníženým obsahem biocidů.

Pozitivní účinky nanostrukturního ZnO v samosíťujících latexech, které se projevovaly již při nízkých koncentracích tohoto aditiva spolu s možností snadného a stabilního začlenění do latexu, nasměrovaly výzkumný zájem autorky také na další typ anorganické nanostrukturní látky, konkrétně na MgO. MgO je důležitý anorganický materiál, který se používá v mnoha aplikacích, jako je katalýza, sanace toxického odpadu, žáruvzdorné materiály, reflexní a antireflexní povlaky, supravodivé tenké filmy atd. [151]. V lékařství se MgO používá k úlevě od pálení žáhy, bolestech žaludku a k regeneraci kostí [152,153]. V poslední době se nanostrukturní MgO ukázal jako nadějný prostředek v léčbě nádorů [154] a má značný potenciál jako antibakteriální činidlo [155,156]. Na rozdíl od ZnO, který je považován za látku toxickou pro vodní organismy a ve formě svých nanočástic také projevuje toxické účinky

na potkanech a potenciální škodlivé účinky na buňkách savců [157–160], nanostrukturní MgO je dosud považován za netoxickou látku. Zároveň nebyly v relevantní literatuře nalezeny žádné studie zabývající se latexovými materiály obsahujícími nanočástice na bázi MgO.

Vzhledem k výše uvedeným faktům byl nanostrukturní MgO studován zejména v roli antibakteriálního a síťujícího aditiva s cílem účinně nahradit nanostrukturní ZnO v akrylátových latexových nátěrových materiálech využívajících keto-hydrazidové síťování, což je předmětem publikací [JM16] a [JM17]. V těchto příspěvcích byly zejména porovnávány účinky typu a obsahu nanostrukturních oxidů (0,5; 1; 1,5 a 2 hmotn. % ZnO, popř. MgO, vzhledem k celkové násadě akrylátových monomerů) na stabilitu latexů při skladování a vlastnosti nátěrových povlaků s důrazem na antibakteriální aktivitu. Inkorporace povrchově neupravených nanostrukturních oxidů do latexů byla prováděna během dvoustupňové syntézy latexů prováděné technikou semi-kontinuální emulzní polymerace (v prvním stupni probíhala syntéza jádra latexových částic, ve druhém stupni byl syntetizován polymerní obal částic, hmotnostní poměr monomerních násad zaváděných v obou krocích byl opět 1/1). V případě ZnO byl zachován postup založený na dispergování práškového ZnO do vodné fáze určené pro syntézu obalu částic, zatímco nanostrukturní MgO byl disperzgován do monomerní fáze určené pro syntézu obalu polymerních částic. Dle výsledků ICP-OES bylo stanoveno, že v případě obou typů nanooxidů byly připraveny latexy obsahující dispergované anorganické nanočástice v rozmezí koncentrací cca 0,5–1,1 hmotn. % (vzhledem k obsahu nětěkavých složek), viz Tabulka 4.

Tabulka 4: Teoretická a skutečná koncentrace anorganických nanočástic ve vysušených nátěrových filmech.

Označení vzorku	Teoretická koncentrace nanočástic (hmotn. %)	Koncentrace kovu (mg/kg)	Skutečná koncentrace nanočástic (hmotn. %)
L <sub>0</sub>	0	0	0
L <sub>Zn-0.5</sub>	0,5	3755±29	0,47±0,003
L <sub>Zn-1.0</sub>	1,0	6307±75	0,78±0,009
L <sub>Zn-1.5</sub>	1,5	7336±27	0,91±0,003
L <sub>Zn-2.0</sub>	2,0	8741±74	1,09±0,009
L <sub>Mg-0.5</sub>	0,5	2850±23	0,47±0,004
L <sub>Mg-1.0</sub>	1,0	4927±29	0,82±0,005
L <sub>Mg-1.5</sub>	1,5	6471±40	1,07±0,007
L <sub>Mg-2.0</sub>	2,0	6574±99	1,09±0,017

Všechny připravené latexové kompozice obsahující anorganické nanočástice vykazovaly stabilitu při skladování, tzn. ani po dlouhodobé expozici při 50 °C nedocházelo k agregaci a významným změnám v průměrné velikosti částic, zeta potenciálu a viskozity. V souvislosti se stabilitou latexů však také bylo zjištěno, že při syntézách s vyššími koncentracemi inkorporovaných nanostrukturních oxidů obou typů docházelo k nárůstu obsahu koagulátu (viz. Tabulka 5), což svědčí o poklesu koloidní stability latexů v průběhu syntézy. Zároveň bylo s rostoucím obsahem začleněných nanostrukturních oxidů zaznamenáno zvýšení pH disperzí. Tyto jevy lze přičíst hydratační reakci anorganických oxidů ve vodném disperzním mediu, jejímž výsledkem je vznik disociovaných iontů  $\text{OH}^-$  a iontů  $\text{Zn}^{2+}$  nebo  $\text{Mg}^{2+}$ , což způsobilo zvýšení iontové síly aglomeraci (koagulaci) latexových částic. Při srovnání obou typů nanooxidů se výše uvedené skutečnosti projevily výrazněji v případě přídavku  $\text{MgO}$  v důsledku jeho vyšší rozpustnosti ve vodě ( $8,6 \times 10^{-3}$  g/100 ml pro  $\text{MgO}$  a  $1,6 \times 10^{-4}$  g/100 ml pro  $\text{ZnO}$ ). Rentgenovou difrakční spektroskopií (XRD) bylo rovněž potvrzeno, že se původní oxidický charakter nanočástic v reakčních podmínkách syntézy latexů změnil (viz. Tabulka 6): v případě nanostrukturního  $\text{ZnO}$  byla jeho větší část přeměněna na  $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  vlivem přítomnosti  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nacházející se v disperzním prostředí latexu jako produkt reakce iniciátoru  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  s vodou, zatímco nanostrukturní  $\text{MgO}$  se téměř úplně přeměnil na  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Dále bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem inkorporovaného nanostrukturního  $\text{ZnO}$  došlo u latexů k nárůstu hodnot MFT jako důsledek probíhajícího iontového interčásticového síťování, zatímco u latexů na bázi  $\text{MgO}$  byl pozorován s rostoucím obsahem začleněného nanostrukturního  $\text{MgO}$  naopak pokles MFT (viz. Tabulka 5). Ani v tomto případě nelze popřít existenci iontového síťování, ale výrazný pokles MFT lze připsat hydroplastifikaci latexového polymeru. Je známo, že neutralizované (ionizované) karboxylové skupiny jsou zodpovědné za dodání vyššího množství molekulárně vázané (hydroplastifikující) vody do latexových polymerů [119,161]. Proto vyšší rozpustnost  $\text{MgO}$  (na rozdíl od  $\text{ZnO}$ ) v disperzním mediu, vedoucí k výraznému zvýšení pH díky rozpuštěnému  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , způsobila trvalou neutralizaci velkého počtu karboxylových funkčních skupin ve fázi tvorby filmu. Naproti tomu u latexů na bázi  $\text{ZnO}$ , jejichž pH se při vysychání filmu vlivem odpaření amoniaku opět vracelo do slabě kyselé oblasti (předpokládané hodnoty pH jsou uvedeny v Tabulce 5), docházelo k nárůstu podílu protonovaných karboxylových skupin. (Pro odhad podílu neutralizovaných a protonovaných karboxylových skupin, necht' slouží tabelovaná hodnota disociační konstanty polymerní KMA  $\text{p}K_a = 4,8$ .)

Tabulka 5: Charakteristické vlastnosti latexů lišících se typem a obsahem začleněných anorganických nanočástic.

Vzorek	Nasáda naoxidů (hmotn. %) <sup>a</sup>	Obsah koagulátu (hmotn. %) <sup>b</sup>	pH <sup>b</sup>	MFT (°C) <sup>c</sup>
L <sub>0</sub>	0	0,4	2,21	8,2
L <sub>Zn-0.5</sub>	0,5	0,5	5,70	10,4
L <sub>Zn-1.0</sub>	1,0	0,6	6,03	11,2
L <sub>Zn-1.5</sub>	1,5	0,8	6,11	12,6
L <sub>Zn-2.0</sub>	2,0	1,1	6,24	13,8
L <sub>Mg-0.5</sub>	0,5	1,0	7,20	4,7
L <sub>Mg-1.0</sub>	1,0	2,4	8,38	2,8
L <sub>Mg-1.5</sub>	1,5	5,0	9,85	2,0
L <sub>Mg-2.0</sub>	2,0	9,1	10,19	1,5

<sup>a</sup> Vztaženo na celkovou násadu akrylátových monomerů.

<sup>b</sup> Stanoveno před přidavkem čpavku a ADH do latexu.

<sup>c</sup> Stanoveno po přidavku čpavku a ADH do latexu.

Tabulka 6: Výsledky XRD analýzy nanostrukturálních oxidů před a po vystavení podmínkám emulzní polymerace. Obsahy jednotlivých sloučenin jsou udány v hmotn. %.

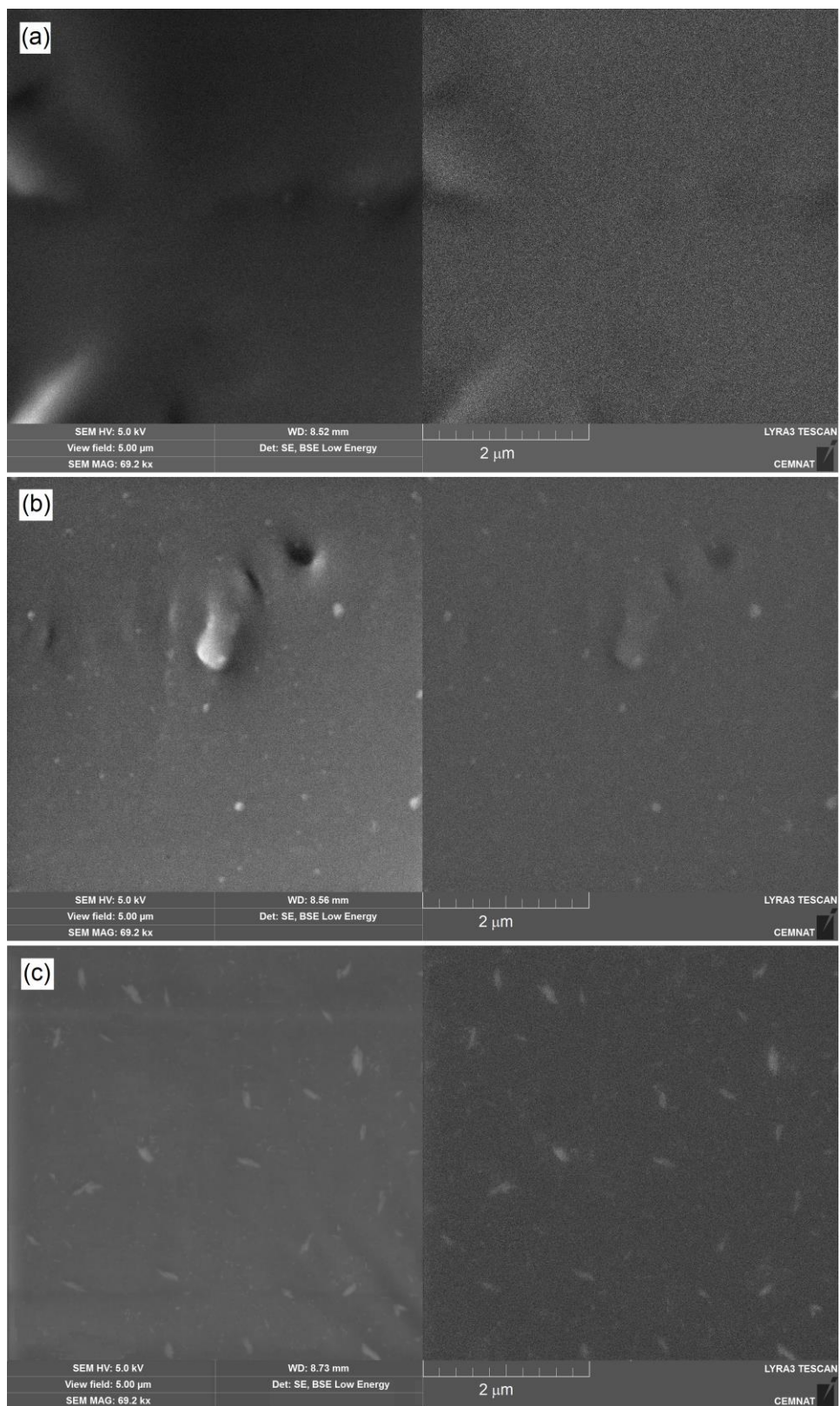
Typ nanooxidu	Sloučenina				
	ZnO	ZnSO <sub>4</sub> ·3Zn(OH) <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
ZnO před	97,4±1,4	-	-	-	-
ZnO po	28,4±1,2	71,6±0,8	-	-	-
MgO před	-	-	78,5±0,3	7,7±0,3	4,9±0,2
MgO po	-	-	-	100±0,3	-

Všechny připravené latexy bez ohledu na obsah a typ nanočástic poskytovaly vysoce lesklé a transparentní nátěrové filmy bez povrchových vad a defektů, což nasvědčuje nano-rozměrům anorganických částic v latexové matrici. Tento předpoklad byl ověřován pomocí SEM a mikroskopie atomárních sil (AFM) na základě sledování morfologie a umístění anorganických nanočástic na povrchu i ve vnitřní struktuře vysušených latexových filmů. Bylo dokázáno, že při syntéze latexů docházelo k účinné deaglomeraci shluků nanostrukturálních oxidů. Anorganická aditiva byla přítomna ve formě primárních nanočástic (viz. Obr. 26), které byly pravidelně rozmístěny uvnitř polymerní matrice. Nanočástice na bázi ZnO byly sférické a nanočástice na bázi MgO vykazovaly lamelární morfologii, která dobře koreluje

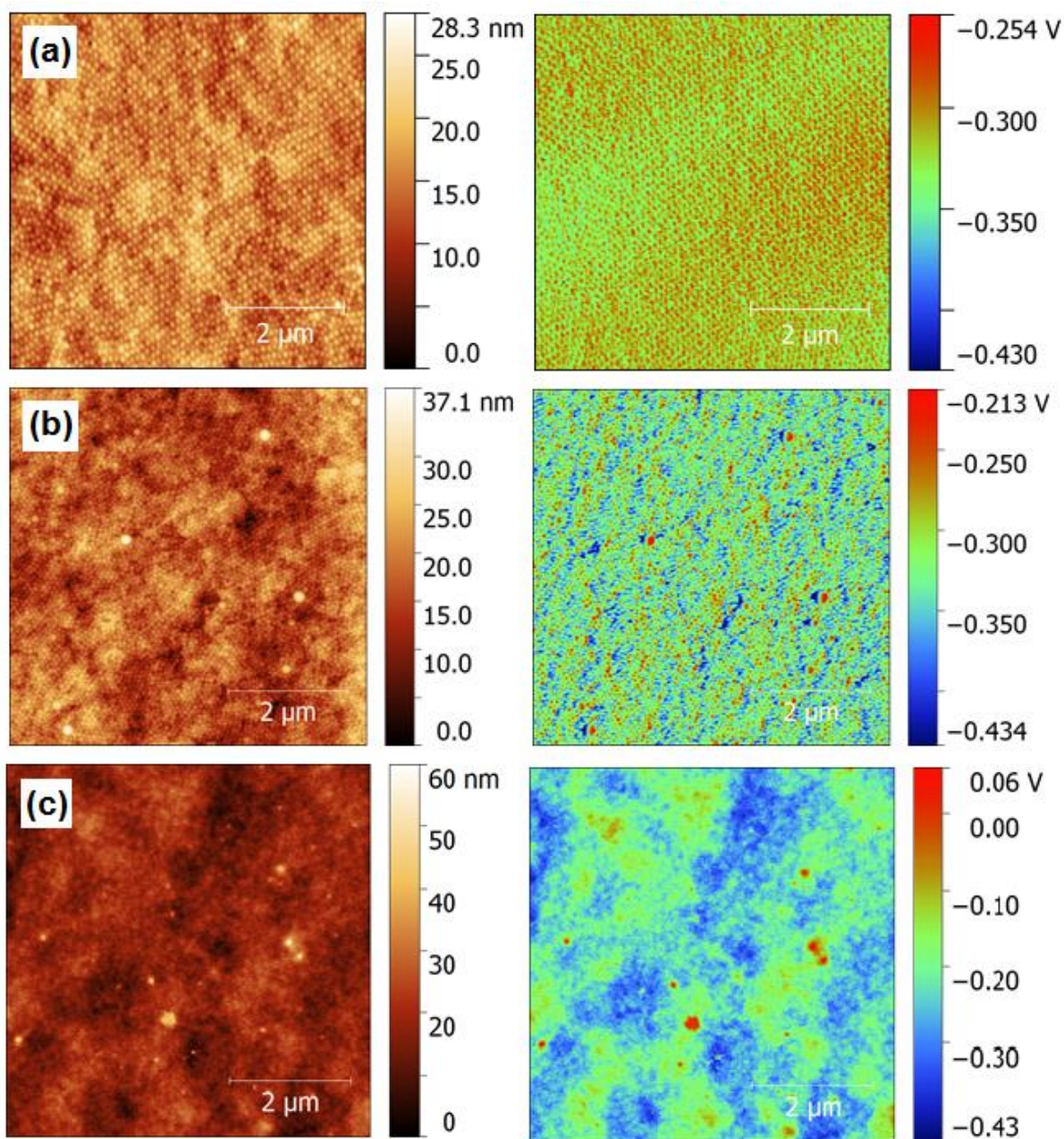
s typickou morfologií nanostrukturního  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [162]. S přítomností anorganických nanočástic docházelo také ke změně charakteru povrchu nátěrových filmů (viz. Obr. 27), kde byly detekovány chemicky odlišné částice, v případě inkorporace  $\text{ZnO}$  se v latexové matrici objevily sférické částice o výšce asi 20 nm a průměru 150 nm, zatímco u nátěrových filmů obsahujících nanostrukturní  $\text{MgO}$  byly v latexové matrici přítomny velikostně polydisperzní částice o průměru 250–300 nm a maximální výšce asi 50 nm vyčnívající nad latexovým filmem (viz. Obr. 28).

S rostoucím obsahem začleněných anorganických nanočástic bylo potvrzeno zvýšení obsahu gelu a síťové hustoty (viz. Tabulka 8), což svědčí o tvorbě iontových příčných vazeb. Při porovnání obou typů nanostrukturních oxidů se v roli iontového síťujícího činidla projevil jako účinnější  $\text{MgO}$ . Důvod opět souvisí s jeho vyšší rozpustností ve vodě, která poskytuje vyšší koncentraci jak disociovaných  $\text{Mg}^{2+}$  iontů, tak neutralizovaných karboxylových skupin, podílejících se na vzniku iontových vazeb. Lze předpokládat, že díky výrazné hydroplastifikaci latexových polymerů se do iontového síťování zapojují nejen karboxylové skupiny na povrchu, ale i uvnitř latexových částic. V latexových filmech je tedy přítomno nejen inter-částicové iontové zesílení, vznikající při vysychání nátěru, ale také intra-částicové iontové zesílení, které se tvořilo již během syntézy latexu při dávkování nanostrukturního  $\text{MgO}$  do reaktoru. Příznivým důsledkem inkorporace nanooxidů, fungujících jako účinná iontová síťovadla, je vynikající odolnost vůči MEK a snížená citlivost vůči vodě nátěrových filmů (viz. Tabulka 8), daná kombinací kovalentního a iontového zesílení. Velice pozitivně lze hodnotit, že latexy syntetizované za použití vyšších výchozích obsahů  $\text{MgO}$  (1; 1,5 a 2 hmotn. % vzhledem k celkové násadě monomerů) vytvářely nátěrové povlaky vysoce odolné proti zblednutí vodou.

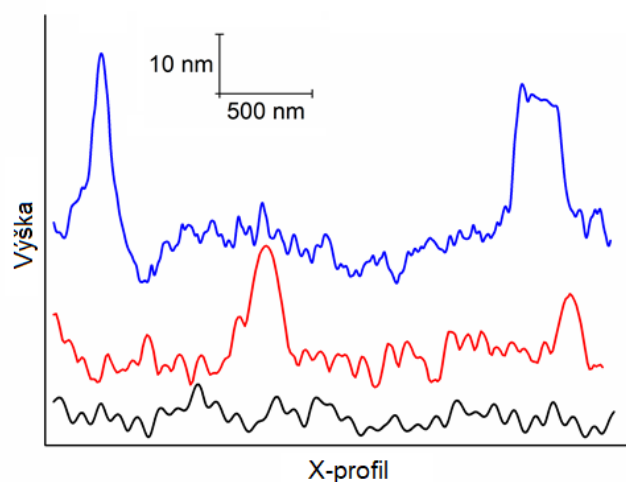




Obr. 26. SEM snímky kryo-lomů latexových filmů pořízené v režimu sekundárních elektronů (vlevo) a režimu zpětně odražených elektronů (vpravo): (a) referenční vzorek  $L_0$  bez nanočástic; (b) vzorek  $L_{\text{ZnO-2.0}}$  obsahující nanočástice na bázi ZnO; (c) vzorek  $L_{\text{MgO-2.0}}$  obsahující nanočástice na bázi MgO.



Obr. 27. AFM snímky vzorků latexových nátěrových povlaků provedené v topografickém (vlevo) a mechanickém režimu (vpravo): (a) referenční vzorek L<sub>0</sub> bez nanočástic; (b) vzorek LZnO-2.0 obsahující nanočástice na bázi ZnO; (c) vzorek LMgO-2.0 obsahující nanočástice na bázi MgO.



Obr. 28. AFM topografické profily vzorků latexových nátěrových povlaků: referenční vzorek  $L_0$  (černá křivka); vzorek  $L_{ZnO-2.0}$  obsahující nanočástice na bázi ZnO (červená křivka); vzorek  $L_{MgO-2.0}$  obsahující nanočástice na bázi MgO (modrá křivka).

Tabulka 8: Srovnání míry zesítnění a vlastností latexových nátěrových filmů.

Vzorek	Obsah gelu (hmotn. %)	Síťová hustota (mol ulzlů/cm <sup>3</sup> )	MEK odolnost (s)	Absorpce vody (hmotn. %)	Zbělení (rel. %) <sup>b</sup>
$L_0$	75,0	$1,00 \times 10^{-5}$	26	69,6	35,1
$L_{Zn-0.5}$	88,8	$4,04 \times 10^{-5}$	195	42,1	31,5
$L_{Zn-1.0}$	90,6	$4,57 \times 10^{-5}$	>300 <sup>a</sup>	39,4	28,5
$L_{Zn-1.5}$	91,1	$4,78 \times 10^{-5}$	>300	34,4	26,7
$L_{Zn-2.0}$	92,2	$5,02 \times 10^{-5}$	>300	32,9	25,5
$L_{Mg-0.5}$	90,1	$6,79 \times 10^{-5}$	210	34,7	27,7
$L_{Mg-1.0}$	92,9	$1,13 \times 10^{-4}$	>300	8,7	6,6
$L_{Mg-1.5}$	94,7	$1,16 \times 10^{-4}$	>300	6,4	6,7
$L_{Mg-2.0}$	95,6	$1,21 \times 10^{-4}$	>300	4,4	6,4

<sup>a</sup> Maximální hodnota (vyjadřující nejlepší vlastnost).

<sup>b</sup> Zbělení nátěrového povlaku po kontaktu s vodou bylo hodnoceno dle poklesu transmitance pro nátěrové filmy po jejich ponoření do destilované vody po dobu 24 h. Hodnoty transmitance byly měřeny při 500 nm.

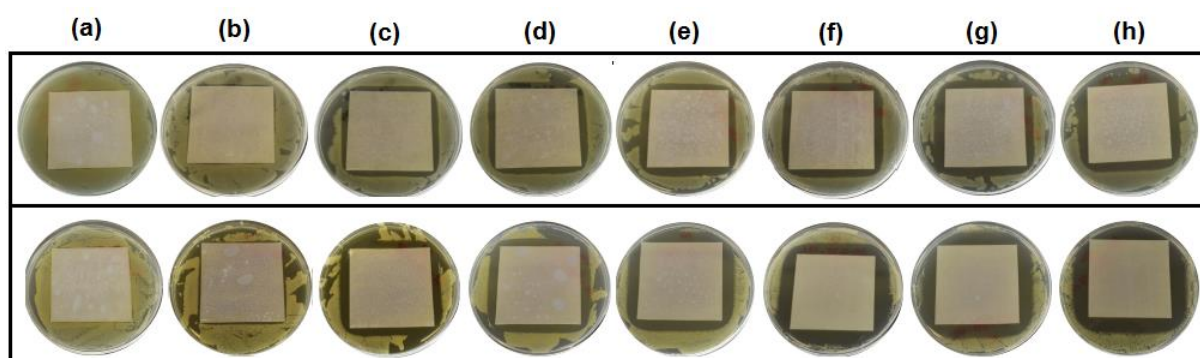
Důležitou fází výzkumu bylo testování antibakteriální aktivity latexových nátěrových filmů proti hlavním potravinovým a nemocničním patogenům, jmenovitě *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* (grampozitivní bakterie), *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* (gramnegativní bakterie) za použití modifikované metody ISO 22196. Nanostrukturní ZnO i MgO, dokonce i ve formě příslušné vodné suspenze, vykazují dle dostupné literatury i bez fotoaktivace výraznou antibakteriální aktivitu proti gram-pozitivním i gram-negativním bakteriím [148,163–166]. Příčina jejich antibakteriálního účinku

nebyla dosud zcela objasněna, ačkoli je v literatuře navrhováno několik mechanismů: přímý kontakt nanočástic s buněčnými stěnami, což vede k destrukci integrity bakteriální buňky [167], uvolnění antimikrobiálních iontů (hlavně ionty  $Zn^{2+}$  nebo  $Mg^{2+}$ ) [146] a tvorba reaktivních forem kyslíku včetně peroxidu vodíku [168,169]. V případě MgO bylo publikováno, že silná antibakteriální aktivita se objevuje v alkalických podmínkách při hodnotách pH nad 10. Za jeden z primárních faktorů inhibice růstu bakterií byl považován aktivní kyslík ( $O^{2-}$ ) generovaný z povrchu suspenze MgO, který je stabilní v alkalické oblasti [170]. Výsledky antimikrobiálních testů potvrdily (viz. Tabulka 9), že oba typy nanostrukturních oxidů poskytují nátěrovým filmům antibakteriální účinnost, která se zvyšuje s jejich rostoucím obsahem. Nátěrové filmy připravené z latexů obsahujících vyšší množství nanočástic na bázi MgO (vzorky latexů připravené s použitím 1,5 a 2 hmotn. % nanostrukturního MgO vzhledem k celkové násadě monomerů) dokonce vykazovaly v případě všech testovaných bakteriálních kmenů inhibiční aktivitu, kterou lze vysvětlit bazicitou latexových filmů. Bylo také prokázáno, že inkorporace nanostrukturního MgO umožnila dosáhnout významné úspory běžného biocidního aditiva (pyrithionu zinečnatého) při zachování vysoké antibakteriální účinnosti nátěrů. K tomuto účelu byla pro antimikrobiální hodnocení použita metoda na živném agaru, při níž byla hodnocena šířka inhibiční zóny a růst bakterií *Staphylococcus aureus* na otiscích při různém obsahu pyrithionu zinečnatého (0,05–0,4 hmotn. % vztaženo na celkovou hmotnost latexu). Bylo pozorováno zřetelné zvětšení inhibiční zóny při stejné koncentraci pyrithionu zinečnatého v případě nátěrových filmů obsahujících nanočástice na bázi MgO ve srovnání s referenčními filmy bez inkorporace MgO (viz Obr. 29). Rovněž bylo od koncentrace pyrithionu zinečnatého 0,1 hmotn. % dosaženo úplné inhibice růstu bakterií na otiscích (viz Obr. 30) na rozdíl od nátěrových filmů na bázi referenčního latexu, které neposkytovaly úplnou inhibici růstu bakterií ani při nejvyšších testovaných koncentracích pyrithionu zinečnatého. Tento jev potvrzuje antibakteriální aktivitu nanočástic na bázi MgO v latexových povlacích, které vykazují synergický účinek s běžným biocidním aditivem.

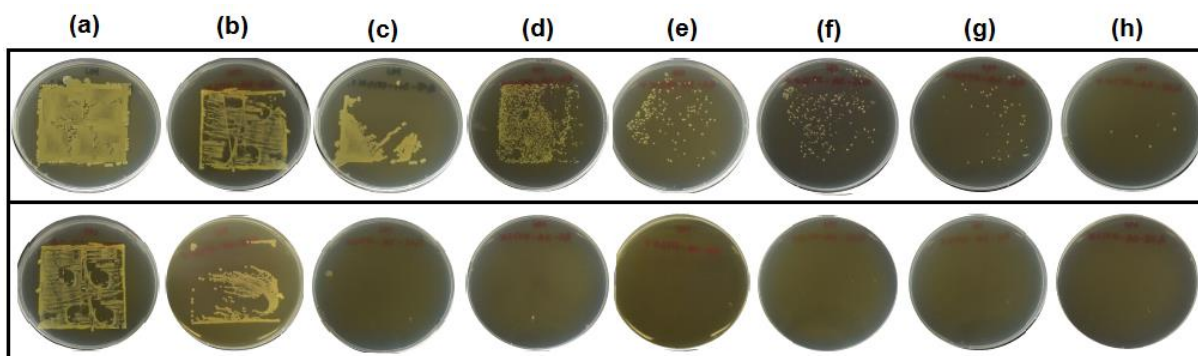
Tabulka 9: Výsledky antibakteriální aktivity nátěrových filmů lišících se typem a obsahem anorganických aditiv.

Vzorek	Nárůst bakteriálních kolonií <sup>a</sup>			
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>K. pneumoniae</i>
L <sub>0</sub>	5,5,5	5,5,5	4,4,5	5,5,5
L <sub>Zn-0.5</sub>	3,3,2	0,0,0	3,3,3	0,0,0
L <sub>Zn-1.0</sub>	1,0,1	0,0,0	3,3,3	0,0,0
L <sub>Zn-1.5</sub>	0,0,0	0,0,0	3,3,3	0,0,0
L <sub>Zn-2.0</sub>	1,0,0	0,0,0	3,3,3	0,0,0
L <sub>Mg-0.5</sub>	4,4,3	4,5,5	3,4,4	0,0,0
L <sub>Mg-1.0</sub>	2,2,1	5,4,5	2,3,2	1,0,0
L <sub>Mg-1.5</sub>	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0
L <sub>Mg-2.0</sub>	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0

<sup>a</sup> Stupnice pro hodnocení růstu bakteriálních kolonií: 0–bez růstu; 1–detekovatelné množství (jediná kolonie); 2–detekovatelné množství (kombinované kolonie); 3–druhý otisk, lze detekovat rozlišitelné kolonie; 4–třetí otisk, rozlišitelné kolonie; 5–souvislý porost.



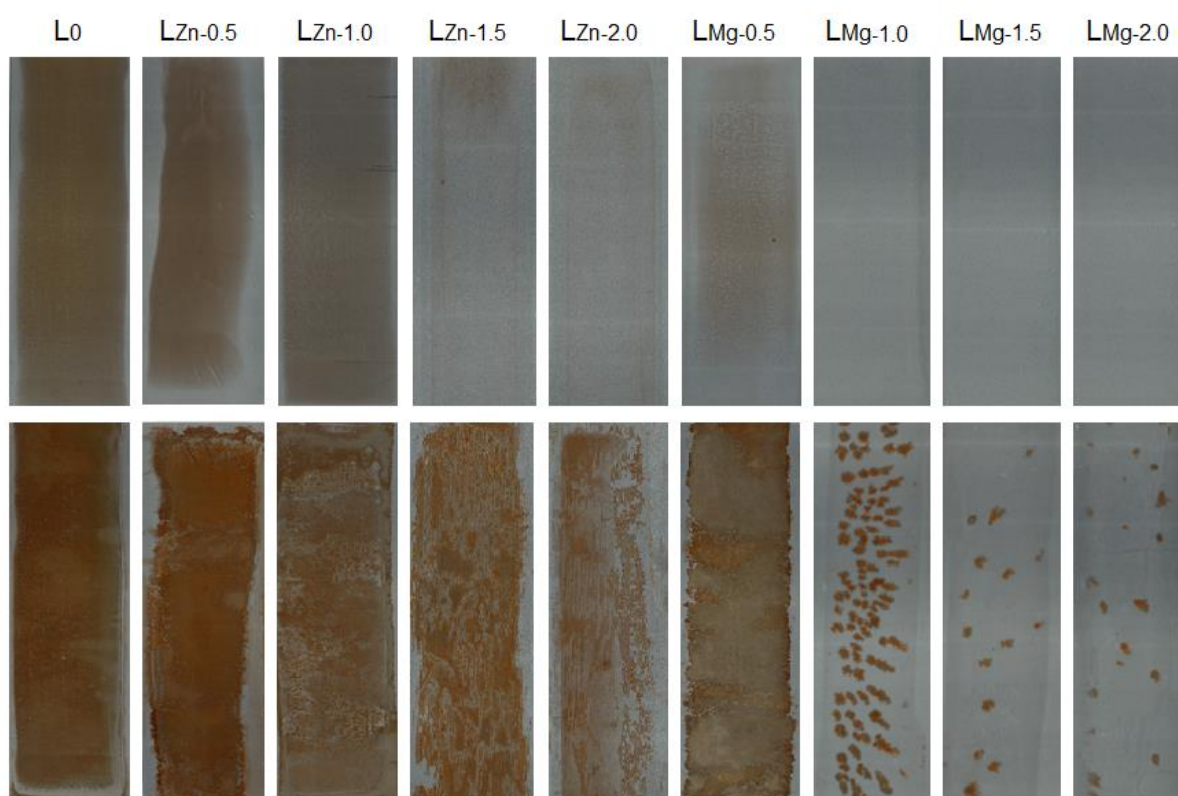
Obr. 29. Vliv koncentrace běžného biocidu (pyrithionu zinečnatého) v latexech L<sub>0</sub> (nahore) a L<sub>Mg-1.5</sub> (dole) na antibakteriální účinnost výsledných nátěrových filmů proti *S. aureus* dle šíře inhibiční zóny. Pyrithion zinečnatý byl přidán k latexům v množství (vzhledem k celkové hmotnosti latexu): (a) 0 hmotn. %, (b) 0,05 hmotn. %, (c) 0,1 hmotn. %, (d) 0,15 hmotn. %, (e) 0,2 hmotn. %, (f) 0,25 hmotn. %, (g) 0,30 hmotn. %, (h) 0,35 hmotn. %.



Obr. 30. Vliv koncentrace běžného biocidu (pyrithionu zinečnatého) v latexech  $L_0$  (nahore) a  $L_{Mg-1,5}$  (dole) na antibakteriální účinnost výsledných nátěrových filmů proti *S. aureus* dle nárůstu bakterií na otiscích. Pyrithion zinečnatý byl přidán k latexům v množství (vzhledem k celkové hmotnosti latexu): (a) 0 hmotn. %, (b) 0,05 hmotn. %, (c) 0,1 hmotn. %, (d) 0,15 hmotn. %, (e) 0,2 hmotn. %, (f) 0,25 hmotn. %, (g) 0,30 hmotn. %, (h) 0,35 hmotn. %.

Kromě nízké voděodolnosti je vážným nedostatkem latexových nátěrů blesková koroze, což je rychlý vznik rzi po nanesení a během zasychání nátěru na kovový povrch (zvláště ocel) [116]. Projevy bleskové koroze jsou v komerčních, vodou ředitelných nátěrových hmotách účinně potlačovány použitím inhibitorů bleskové koroze [49,171], nicméně mnohé přípravky proti bleskové korozi (např. na bázi dusitanu sodného nebo boritanů) jsou považovány za zdraví škodlivé. Nedávno bylo publikováno, že také nanočástice ZnO mohou v nátěrech působit proti vzniku bleskové koroze [172,173]. Jelikož byl součástí výzkumu i záměr vyvinout latexové nátěry nejen s hygienickým účinkem, ale i s univerzálním využitím, tzn. i pro ochranu kovových podkladů včetně oceli, byl také zkoumán rozsah bleskové koroze objevující se po aplikaci latexového filmu na ocelový substrát (viz. Obr. 31). Bylo zjištěno, že latexové kompozice poskytovaly zlepšenou odolnost proti bleskové korozi se zvyšujícím se množstvím zabudovaných anorganických nanočástic, přičemž v případě nátěrů syntetizovaných za použití vyšších obsahů MgO (1; 1,5 a 2 hmotn. %, vztaženo na celkovou násadu monomerů) se neobjevila žádná rozpoznatelná blesková koroze. Zrychlený laboratorní test určený pro detekování bleskové koroze v mikroskopickém měřítku však odhalil, že série latexů obsahujících nanočástice na bázi ZnO nevykazovala žádný významný vliv na inhibici bleskové koroze, ale u série latexů obsahujících nanočástice na bázi MgO došlo k poklesu počtu mikroskopických center bleskové koroze s rostoucím obsahem inkorporovaného nanostrukturního MgO z důvodu zajištění alkality v blízkosti ocelového substrátu během vysychání latexového filmu. (Hodnoty pH jednotlivých latexových kompozic jsou uvedeny v Tabulce 5.) Vysvětlení fenoménu inhibice bleskové koroze v důsledku alkalického

pH poskytují Pourbaixovy diagramy [57,171,174], v nichž jsou vyznačeny charakteristické oblasti korozního chování příslušného kovu včetně těch oblastí pH, kde koroze neprobíhá (oblast imunity) nebo je kov v pasivním stavu (vznik ochranné vrstvy oxidu nebo hydroxidu). V případě klasických vodou ředitelných nátěrových hmot určených pro ochranu ocelových materiálů lze dle Pourbaixova diagramu pro železo očekávat při pH vodného prostředí vyšším než 8,5 výskyt kovu zpravidla pouze v oblasti imunity, nicméně pokud v průběhu zasychání nátěrového filmu dojde k vytěkání bazických činidel, následuje vznik bleskové koroze. Ukázalo se, že toto nežádoucí chování lze v případě latexových nátěrových hmot snadno eliminovat inkorporací nanostrukturního MgO, což z této látky činí multifunkční aditivum pro latexové kompozice.



Obr. 31. Fotografie ocelových panelů opatřených latexovými nátěry před (nahore) a po zrychleném laboratorním testu bleskové koroze (dole).

Z výsledků výzkumu publikovaného v příspěvcích [JM16] a [JM17] vyplynulo, že nanostrukturní MgO představuje perspektivní náhradu nanostrukturního ZnO v roli antibakteriálního a síťujícího aditiva v latexových kompozicích, které mohou být využity pro ekologicky nezávadné hygienické nátěry vhodné pro ochranu různých podkladů včetně oceli, kde zamezují vzniku bleskové koroze. Na tyto skutečnosti navázaly výzkumné aktivity

publikované formou užitečného vzoru [UV4] a také příspěvku [JM18], které se týkají vývoje dlouhodobě stabilního vodou ředitelného pojiva nátěrových hmot na bázi samosíťujícího akrylátového latexu, využívajícího keto-hydrazidové síťování, a nanostrukturního MgO, které vyniká odolností proti bleskové korozi a vykazuje bakteriostatický účinek. Obdobně jako v případě dříve zmiňovaného výzkumu byl nanostrukturní MgO (v množství 1,5 hmotn. % vzhledem k zásadě monomerů) začleněn do pojiva během syntézy latexu. Pro účely výzkumu popsaného v publikaci [JM18] byly rovněž formulovány a připraveny modelové barvy s různými antikorozními pigmenty a plnivý. Výsledky testování barev potvrdily antibakteriální i antifungální účinek začleněných nanočástic na bázi MgO a také dokázaly, že samosíťující latex s inkorporovaným nanostrukturním MgO je vhodným pojivem pro univerzální nátěrové hmoty, poskytující mechanicky a chemicky odolné nátěry, u nichž nedochází ke vzniku bleskové koroze.

### 3.4. Speciální aplikace

V této kapitole jsou stručně popsána dvě výzkumná témata interdisciplinárního charakteru, ve kterých se objevuje keto-hydrazidové síťování latexů jako jeden z klíčových prvků výzkumu. První téma, týkající se polymerních pojiv heterogenních iontovýměnných membrán, již bylo zmíněno v rámci příspěvku [JM5] v souvislosti s intra-částicovým síťováním latexů pomocí derivátu fosfazenu (kapitola 2.2), kde pro zajištění kohezních vlastností a tvarové stálosti membránových těles bylo do latexových pojiv zavedeno také keto-hydrazidové inter-částicové síťování. Na výsledky publikace [JM5], které již nebudou v této kapitole znovu komentovány, navázal výzkum prezentovaný v publikaci [JM19] a užitečných vzorech [UV5] a [UV6]. Druhým výzkumným tématem jsou polymerní aditiva cementových stavebních materiálů. V tomto výzkumu, prezentovaném v publikaci [JM20], byly studovány latexy využívající keto-hydrazidové síťování jako modifikující aditiva horečnato-fosfátových cementů.

Heterogenní iontovýměnné membrány jsou obvykle tvořeny dvěma polymerními fázemi, z nichž jedna je inertní stavební pojivový polymer, který musí být pevný, elastický a zároveň houževnatý, zatímco druhá je iontovýměnná polymerní pryskyřice, která nemusí splňovat vysoké požadavky na mechanické vlastnosti, je však nositelem elektrochemických vlastností. Většina komerčních heterogenních iontovýměnných membrán je vyráběna z polymerního pojiva, jímž je polyethylen nebo polypropylen. Konvenční metody výroby těchto membrán, založené na lisování, kalandrování a extruzi, však vyžadují náročné přístrojové



vybavení a rovněž vedou k degradaci určitého podílu iontovýměnných skupin vlivem zvýšených teplot a tlaků, jimž je membránový materiál během svého zpracování vystavován. Tyto zápory mohou být snadno eliminovány v případě přístrojově nenáročné technologie výroby membrán na bázi latexového pojiva, která spočívá ve smísení latexu a iontovýměnné pryskyřice, odlití směsi do forem požadovaných tvarů a vysušení membránových folií při běžné teplotě [175,176]. Tímto jednoduchým technologickým postupem mohou snadno vznikat heterogenní iontovýměnné membrány s geometrickou rozmanitostí, houževnatostí, nízkými výrobními náklady a minimálním dopadem na životní prostředí. Oproti konvenčním pojivům heterogenních membrán má však latexový polymer více hydrofilní povahu, takže výsledné membrány mohou vykazovat zvýšenou nasákavost ve vodě a s ní související pokles rozměrové stálosti. Vzhledem k tomu, že síťování je jednoduchý způsob, jak zvýšit voděodolnost a tvarovou stálost hydrofilních polymerních materiálů, bylo do latexů, které se staly předmětem níže uvedeného výzkumu, zavedeno keto-hydrazidové síťování.

Předmětem výzkumu publikovaného formou příspěvku [JM19] byla příprava účinných heterogenních kationvýměnných membrán za využití latexů jako alternativních pojivových materiálů a komerční kationvýměnné pryskyřice jako iontovýměnné složky. Pomocí techniky semi-kontinuální emulzní polymerace byly připraveny latexy na bázi styrenu, BA a DAAM lišící se obsahem kopolymerované KMA (6, 9, 12 a 18 hmotn. % v polymeru). Byl sledován vliv chemického složení latexového polymeru z hlediska obsahu kopolymerované KMA na fyzikální a elektrochemické vlastnosti membrán. Rovněž byl hledán optimální poměr latexového pojiva a komerční kationvýměnné pryskyřice. Bylo zjištěno, že při obsahu komerční kationvýměnné pryskyřice 45 a 60 hmotn. % dosahovaly heterogenní membrány v případě všech typů latexových pojiv výborných elektroseparačních vlastností z hlediska iontovýměnné kapacity, plošného a specifického odporu, avšak v porovnání s komerční membránou Ralex® vykazovaly nižší permselektivitu a vyšší botnavost ve vodě. Navzdory tomuto nedostatku se samosíťující latexy funkcionalizované 9–12 hmotn. % KMA jeví jako nadějně pojivové materiály pro technologicky nenáročnou výrobu kationvýměnných heterogenních membrán, proto byla jejich příprava popsána v užitém vzoru [UV5], který je zaměřen na syntézu latexového pojiva, a v užitém vzoru [UV6], který se týká přípravy armované kationvýměnné heterogenní membrány.

Posledním tématem, které patří mezi nově se rozvíjející výzkumné aktivity autorky, je oblast polymerních aditiv (příměsí) modifikujících strukturu cementových kompozitů určených pro stavebnictví, kde byly dosud publikovány výsledky výzkumu na hořečnato-fosfátových cementech modifikovaných latexovými pojivy. Hořečnato-fosfátové cementy

v poslední době vzbudily zájem jako alternativní pojiva ve stavebnictví, využívají se také při chemické imobilizaci nebezpečných odpadů [177–179]. Tyto materiály vznikají reakcí mezi MgO a dihydrogenfosforečnanem draselným ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ve vodě za vzniku vysoce krystalického K-struvitu ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Jejich použití ve stavebních aplikacích je však limitováno krátkou dobou zpracovatelnosti, křehkostí a nízkou voděodolností, což vyžaduje použití aditiv. Latexy, obvykle styren-butadienového kaučuku nebo kopolymeru ethylen-vinylacetát, byly testovány jako aditiva pro zlepšení adheze a reologických vlastností v případě portlandského cementu [180–182], nicméně v případě hořečnato-fosfátových cementů nebylo jejich použití dle relevantní literatury dosud zkoumáno. Předmětem studie představené v publikaci [JM20] jsou dva modelové filmotvorné latexy na bázi kopolymeru MMA, BA a KMA (2 hmotn. % v kopolymeru), z nichž jeden latex obsahoval také kopolymerovaný DAAM (5 hmotn. % v obalové polymerní vrstvě latexových částic) pro umožnění keto-hydrazidové síťující reakce. Latexy byly použity jako polymerní aditiva do hořečnato-fosfátového cementu (v množství 5 hmotn. % latexového polymeru vzhledem k anorganické složce cementového kompozitu) s cílem zlepšit vlastnosti cementu a zpomalit reakci tvrdnutí cementu (vznik K-struvitu). Pomocí izotermické vodivostní kalorimetrie byl sledován vliv latexových aditiv na dobu zpracovatelnosti cementu a vznik krystalického K-struvitu, přičemž výsledné kompozitní cementové materiály byly charakterizovány mechanickým testováním a SEM. Výsledky prokázaly, že přítomnost latexových aditiv s keto-hydrazidovým síťováním vnesla do cementových materiálů lepší elastické chování s až dvojnásobnou rázovou houževnatostí (oproti referenčnímu neaditivovanému cementu a cementu aditivovanému komerčním styren-butadienovým kaučukovým latexem). Latexová aditiva obou typů také snižovala poréznost, podporovala krystalizaci K-struvitu, upravovala velikost a tvar krystalů a prodlužovala dobu zpracovatelnosti.

## 4. Shrnutí

Předkládaná habilitační práce shrnuje výsledky výzkumu autorky zaměřeného na síťování polymerů připravených technikou emulzní polymerace. Byl studován zejména vliv inter-částicového a intra-částicového síťování s ohledem na užité vlastnosti výsledných materiálů. Nejdůležitější poznatky získané v letech 2007–2021 jsou rekapitulovány v následujících bodech:

- Hydroxy-funkcionalizované reaktivní mikrogely na bázi akrylátových kopolymerů, intra-částicově síťované standardním typem vícefunkčního síťujícího monomeru (allylmethakrylátem), mohou být použity jako prekurzory polymerní sítě v rozpouštědlových reaktoplastických typech lakařských povlaků, kde zajistí zlepšení mechanických vlastností, rychlejší zasychání a zvýšenou antikorozi odolnost ochranných nátěrových povlaků, aniž způsobí vznik povrchových vad, popř. ztrátu transparentního charakteru nátěrů.
- Jako intra-částicové síťovadlo lze při syntéze akrylátových latexů, určených pro lakařské aplikace, použít hexaallylamino-cyklo-trifosfazen, který v obsazích 0,2–0,75 hmotn. % v kopolymeru plní zároveň funkci účinného retardéru hoření. Intra-částicové síťování pomocí hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu neovlivňuje transparentnost, pružnost a adhezivní vlastnosti výsledných nátěrových povlaků.
- Latexové polymery s vysoce molekulární až mikrogelovou strukturou je možné analyzovat z hlediska molekulové hmotnosti a její distribuce pomocí separační techniky frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli, používající jako mobilní fázi tetrahydrofuran, ve spojení s detektorem více úhlového rozptylu světla a diferenciálním refraktometrem.
- Polyamidoaminové dendrimery nulté a první generace lze využít jako náhradu konvenčního síťujícího činidla (dihydrazidu kyseliny adipové), které je zařazeno mezi látky škodlivé životnímu prostředí. Tyto látky se ukázaly být účinnými síťovadly a zajišťují dlouhodobě stabilní jednosložkové (tzv. samosíťující) latexové nátěrové kompozice, které využívají inter-částicovou síťující reakci na karbonylových funkčních skupinách kopolymerovaného diacetonakrylamidu. Oproti latexovým kompozicím síťovaným dihydrazidem kyseliny adipové navíc kompozice s polyamidoaminovými dendrimery zabraňují vzniku bleskové koroze při aplikaci na ocelový substrát a poskytují vysoce voděodolné nátěrové povlaky.

- Pro zajištění výrazného zlepšení finálních vlastností latexových nátěrových filmů, včetně zvýšení voděodolnosti, je nutné zavést do latexového polymeru současně alespoň dva typy síťování. Jako účinné se ukázaly kombinace těchto typů síťování: (i) inter-částicového keto-hydrazidového (kovalentního) a intra-částicového (kovalentního) zajištěného pomocí kopolymerace allylmethakrylátu, (ii) inter-částicového keto-hydrazidového a inter-částicového iontového, (iii) inter-částicového keto-hydrazidového, inter-částicového iontového a intra-částicového pomocí kopolymerace allylmethakrylátu.
- Pokud je pro zvýšení voděodolnosti latexových nátěrových filmů využíván vedle síťování také přístup založený na kopolymeraci fluorovaného monomeru, jakožto finančně nákladné komponenty, bylo prokázáno, že voděodolnost latexových filmů je ovlivněna zejména hustotou zesílení nátěrů, zatímco obsah kopolymerovaného fluorovaného monomeru (2,2,2-trifluorethylmethakrylátu) ve struktuře latexových polymerů nejeví z tohoto pohledu významný vliv. Také bylo zjištěno, že je výhodné zavádět zvýšený obsah fluorovaného monomeru pouze v případě nezesílených nátěrových materiálů, které budou pravděpodobně vykazovat hydrofobicitu, ale nebudou příliš voděodolné. Naopak při zavedení síťování lze spotřebu fluorovaného monomeru významně minimalizovat (nebo dokonce vynechat) za předpokladu, že se připraví vysoce zesílené materiály, využívající současné kombinace alespoň dvou typů síťujících strategií.
- V případě, že je pro zvýšení voděodolnosti latexových nátěrových povlaků využíván polymerizovatelný emulgátor, bylo prokázáno, že tento přístup sice vede ke snížení citlivosti nátěrů vůči vodě, ale sám o sobě nezajistí vysokou voděodolnost nátěrů, které je docíleno opět pouze zajištěním vysoké síťové hustoty latexového nátěru.
- Iontové síťování latexových polymerů lze uskutečnit pomocí ZnO nebo MgO v nanostrukturní formě. Začlenění povrchově neupravených nanostrukturních oxidů do latexů je výhodné provádět v průběhu emulzní polymerace, přičemž tento postup nevede k selhání koloidní stability latexů během syntézy. Bylo prokázáno, že tímto způsobem je možné připravit dlouhodobě stabilní latexy využívající keto-hydrazidové a iontové síťování, které obsahují dispergované anorganické nanočástice v množství až 0,45 hmotn. %. Bylo zjištěno, že přítomnost anorganických nanočástic poskytuje nátěrovým filmům sníženou citlivost vůči vodě, vynikající odolnost vůči organickým rozpouštědlům a antibakteriální aktivitu, aniž způsobí ztrátu vysokého lesku a transparentní povahy. Při porovnání obou typů nanostrukturních oxidů v roli iontového síťovadla se jako účinnější projevuje MgO, který, pokud je v suchém nátěrovém filmu zastoupen v obsahu více než 1 hmot. % (zajištěno

výchozí násadou MgO 1,5–2 hmotn. % vzhledem k monomerům), díky své rozpustnosti ve vodě způsobující bazicitu latexů i realizovaných nátěrů, zamezuje po aplikaci latexu na ocelový substrát vzniku bleskové koroze a také zajišťuje silnou antibakteriální účinnost výsledných nátěrových filmů i při absenci běžného biocidního aditiva, s nímž vykazuje synergický účinek.

- Keto-hydrazidové inter-částicové síťování kladně ovlivňuje vlastnosti latexových materiálů, které byly využity jako polymerní matrice heterogenních iontovýměnných membrán, kde zajišťuje tvarovou a rozměrovou stálost membránových těles, nebo jako modifikující aditiva do maltovin na bázi hořečnato-fosfátového cementu, kde prodloužuje dobu zpracovatelnosti a způsobuje zvýšení mechanické odolnosti výsledných kompozitů.

V budoucím výzkumu v oblasti síťování latexových polymerů budou studovány další typy síťujících reakcí s cílem zachovat dlouhodobě stabilní jednosložkovou (samosíťující) latexovou kompozici, síťující při běžných okolních teplotách. Dále bude zkoumáno využití nových retardérů hoření na bázi derivátů cyklo-trifosfazenu jako intra-částicových síťovadel a také začlenění dalších typů anorganických nanostrukturních aditiv pro zavedení iontového zesílení latexových polymerů. Pozornost bude také zaměřena na aplikaci síťujících latexových materiálů nejen v oblasti nátěrových hmot, ale také ve stavebnictví a dalších odvětvích (3D-tisk, adheziva).

## 5. Literatura

- [1] Asua, J. M. (2004). Emulsion polymerization: from fundamental mechanisms to process developments. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(5), 1025-1041.
- [2] Gonzalez-Ortiz, L. J., & Asua, J. M. (1995). Development of particle morphology in emulsion polymerization. 1. Cluster dynamics. *Macromolecules*, 28(9), 3135-3145.
- [3] Capek, I. (2002). Sterically and electrosterically stabilized emulsion polymerization. Kinetics and preparation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 99(2), 77-162.
- [4] Lovell, P. A., & Schork, F. J. (2020). Fundamentals of emulsion po5]
- [5] Chauvet, J., Asua, J. M., & Leiza, J. R. (2005). Independent control of sol molar mass and gel content in acrylate polymer/latexes. *Polymer*, 46(23), 9555-9561.
- [6] Fowler, C. I., Muchemu, C. M., Miller, R. E., Phan, L., O'Neill, C., Jessop, P. G., & Cunningham, M. F. (2011). Emulsion polymerization of styrene and methyl methacrylate using cationic switchable surfactants. *Macromolecules*, 44(8), 2501-2509.
- [7] Gorton, T. (2018). Latex product manufacturing technology. In *Rubber Products Manufacturing Technology* (pp. 823-844). Routledge.
- [8] Keddie, J. L. (1997). Film formation of latex. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 21(3), 101-170.
- [9] Steward, P. A., Hearn, J., & Wilkinson, M. C. (2000). An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 86(3), 195-267.
- [10] Lee, D. I. (2005). The effects of latex coalescence and interfacial crosslinking on the mechanical properties of latex films. *Polymer*, 46(4), 1287-1293.
- [11] Pinenq, P., Winnik, M. A., Ernst, B., & Juhué, D. (2000). Polymer diffusion and mechanical properties of films prepared from crosslinked latex particles. *Journal of Coatings Technology*, 72(903), 45-61.
- [12] Winnik, M. A. (2002). Interdiffusion and crosslinking in thermoset latex films. *Journal of Coatings Technology*, 74(925), 49-63.
- [13] Tillet, G., Boutevin, B., & Ameduri, B. (2011). Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. *Progress in Polymer Science*, 36(2), 191-217.
- [14] Taylor, J. W., & Winnik, M. A. (2004). Functional latex and thermoset latex films. *Jct Research*, 1(3), 163-190.
- [15] Murray, M. J., & Snowden, M. J. (1995). The preparation, characterisation and applications of colloidal microgels. *Advances in Colloid and Interface Science*, 54, 73-91.
- [16] Serrano-Medina, A., Cornejo-Bravo, J. M., & Licea-Claverie, A. (2012). Synthesis of pH and temperature sensitive, core-shell nano/microgels, by one pot, soap-free emulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369(1), 82-90.
- [17] Fujii, S., Randall, D. P., & Armes, S. P. (2004). Synthesis of Polystyrene/Poly [2-(Dimethylamino) ethyl Methacrylate-s tat-Ethylene Glycol Dimethacrylate] Core- Shell Latex Particles by Seeded Emulsion Polymerization and Their Application as Stimulus-

- Responsive Particulate Emulsifiers for Oil-in-Water Emulsions. *Langmuir*, 20(26), 11329-11335.
- [18] Guo, T. Y., Tang, G. L., Hao, G. J., Song, M. D., & Zhang, B. H. (2003). Toughening modification of PS with n-BA/MMA/styrene core-shell structured copolymer from emulsifier-free emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(5), 1290-1297.
- [19] Pusch, J., & van Herk, A. M. (2005). Emulsion polymerization of transparent core-shell latices with a polydivinylbenzene styrene and vinyl acetate. *Macromolecules*, 38(16), 6909-6914.
- [20] Tanrisever, T., Okay, O., & Sönmezoğlu, I. Ç. (1996). Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(3), 485-493.
- [21] Šňupárek Jr, J. (1981). Some features of semicontinuous emulsion polymerization of acrylic monomers. *Acta Polymerica*, 32(7), 368-375.
- [22] Kohut-Svelko, N., Pirri, R., Asua, J. M., & Leiza, J. R. (2009). Redox initiator systems for emulsion polymerization of acrylates. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(11), 2917-2927.
- [23] Tobita, H., Kumagai, M., & Aoyagi, N. (2000). Microgel formation in emulsion polymerization. *Polymer*, 41(2), 481-487.
- [24] McPhee, W., Tam, K. C., & Pelton, R. (1993). Poly (N-isopropylacrylamide) latices prepared with sodium dodecyl sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 156(1), 24-30.
- [25] Quadrat, O., Mrkvičková, L., Walterova, Z., Štern, P., Bradna, P., & Šňupárek, J. (2003). Thickening of acrylic lattices with dispersions of crosslinked ethyl acrylate-methacrylic acid copolymers. *Progress in Organic Coatings*, 46(1), 1-7.
- [26] Xu, Z., Lu, G., Cheng, S., & Li, J. (1995). Study on copolymer emulsion containing an epoxy group. *Journal of Applied Polymer Science*, 56(5), 575-580.
- [27] Maurya, S. D., Kurmvanshi, S. K., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2018). A review on acrylate-terminated urethane oligomers and polymers: synthesis and applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(7), 625-656
- [28] Quadrat, O., Horský, J., Bradna, P., Šňupárek, J., & Baghaffar, G. A. (2001). Thickening of butyl acrylate/styrene/2-hydroxyethyl methacrylate/acrylic acid lattices with dispersion of crosslinked ethyl acrylate/methacrylic acid copolymer. *Progress in Organic Coatings*, 42(3-4), 188-193.
- [29] Deplace, F., Carelli, C., Langenfeld, A., Rabjohns, M. A., Foster, A. B., Lovell, P. A., & Creton, C. (2009). Controlled sparse and percolating cross-linking in waterborne soft adhesives. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(9), 2021-2029.
- [30] Zosel, A., & Ley, G. (1993). Influence of crosslinking on structure, mechanical properties, and strength of latex films. *Macromolecules*, 26(9), 2222-2227.
- [31] Aradian, A., Raphael, E., & De Gennes, P. G. (2002). A scaling theory of the competition between interdiffusion and cross-linking at polymer interfaces. *Macromolecules*, 35(10), 4036-4043.
- [32] Taylor, J. W. (1992). *U.S. Patent No. 5,081,173*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- [33] Geurts, J. M., Van Es, J. J. G. S., & German, A. L. (1996). Latexes with intrinsic crosslink activity. *Progress in Organic Coatings*, 29(1-4), 107-115.
- [34] Huang, Y., & Jones, F. N. (1996). Synthesis of crosslinkable acrylic latexes by emulsion polymerization in the presence of etherified melamine-formaldehyde (MF) resins. *Progress in Organic Coatings*, 28(2), 133-141.
- [35] Ferrell, P. E., Gummesson, J. J., Hill, L. W., & Truesdell-Snyder, L. J. (1995). The reactions of amines with melamine formaldehyde crosslinkers in thermoset coatings. *JCT, Journal of Coatings Technology*, 67(851), 63-69.
- [36] Winnik, M. A., Pinenq, P., Krüger, C., Zhang, J., & Yaneff, P. V. (1999). Crosslinking vs. interdiffusion rates in melamine-formaldehyde cured latex coatings: A model for waterborne automotive basecoat. *Journal of Coatings Technology*, 71(892), 47-60.
- [37] Harakawa, H., Kasari, A., Tominaga, A., & Yabuta, M. (1998). The rheological properties of an aqueous acrylic dispersion suitable for automotive waterborne basecoats. *Progress in Organic Coatings*, 34(1-4), 84-90.
- [38] Dutt, W., & King, J. G. (2013). *U.S. Patent No. 8,512,802*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [39] Volfova, P., Chrastova, V., Cernakova, L., Mrenica, J., & Kozankova, J. (2001, June). Properties of polystyrene/poly (butyl acrylate) core/shell polymers modified with N-methylol acrylamide. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 170, No. 1, pp. 283-290). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.
- [40] Černáková, L. U., Chrástová, V., & Volfová, P. (2005). Nanosized Polystyrene/Poly (Butyl Acrylate) Core-Shell Latex Particles Functionalized with Acrylamides. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 42(4), 427-439.
- [41] Hidalgo, M., Cavailé, J. Y., Guillot, J., Perez, J., & Zanetto, J. E. (1995). High strain thermomechanical properties of IBMA-functionalized poly (butyl acrylate) films. *Polymers for Advanced Technologies*, 6(5), 285-290.
- [42] Matsuda, H., & Minoura, Y. (1979). Ionic crosslinking of carboxyl-terminated liquid rubbers with metal oxides. *Journal of Applied Polymer Science*, 24(3), 811-826.
- [43] Kan, C. S., & Blackson, J. H. (1996). Effect of ionomeric behavior on the viscoelastic properties and morphology of carboxylated latex films. *Macromolecules*, 29(21), 6853-6864.
- [44] Pinprayoon, O., Saiani, A., Groves, R., & Saunders, B. R. (2009). Particulate ionomer films prepared from dispersions of crosslinked polymer colloids: A structure–property study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(1), 73-81.
- [45] Zosel, A. (1995). Mechanical properties of films from polymer latices. *Polymers for Advanced Technologies*, 6(5), 263-269.
- [46] Pi, P., Wang, W., Wen, X., Xu, S., & Cheng, J. (2015). Synthesis and characterization of low-temperature self-crosslinkable acrylic emulsion for PE film ink. *Progress in Organic Coatings*, 81, 66-71.
- [47] Nakayama, Y. (2004). Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-conscious society: novel cross-linking system based on the carbonyl–hydrazide reaction and its applications. *Progress in Organic Coatings*, 51(4), 280-299.



- [48] Zhang, S. F., Liu, F. R., He, Y. F., Wang, R. M., Song, P. F., & Ma, L. J. (2014). Waterborne polyurethane–polyacrylic ester hybrid emulsion for humidity-controlling coatings. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 39(1), 23-30.
- [49] Li, M., Lin, X. S., Li, X. Y., & Wang, H. Q. (2014). Preparation and property study of core-shell ambient-temperature crosslinkable polyacrylate binder. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 469, pp. 3-6). Trans Tech Publications Ltd.
- [50] Wang, R. M., Wang, J. F., Wang, X. W., He, Y. F., Zhu, Y. F., & Jiang, M. L. (2011). Preparation of acrylate-based copolymer emulsion and its humidity controlling mechanism in interior wall coatings. *Progress in Organic Coatings*, 71(4), 369-375.
- [51] Guo, T. Y., Liu, J. C., Song, M. D., & Zhang, B. H. (2007). Effects of carboxyl group on the ambient self-crosslinkable polyacrylate latices. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(6), 3948-3953.
- [52] Kessel, N., Illsley, D. R., & Keddie, J. L. (2008). The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex. *Journal of Coatings Technology and Research*, 5(3), 285-297.
- [53] Koukiotis, C. G., Karabela, M. M., & Sideridou, I. D. (2012). Mechanical properties of films of latexes based on copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEOVA-10/DAAM and the corresponding self-crosslinked copolymers using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent. *Progress in Organic Coatings*, 75(1-2), 106-115.
- [54] Koukiotis, C. G., Karabela, M. M., & Sideridou, I. D. (2012). Mechanical properties of films of latexes based on copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEOVA-10/DAAM and the corresponding self-crosslinked copolymers using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent. *Progress in Organic Coatings*, 75(1-2), 106-115.
- [55] Zhang, J. D., Yang, M. J., Zhu, Y. R., & Yang, H. (2006). Synthesis and characterization of crosslinkable latex with interpenetrating network structure based on polystyrene and polyacrylate. *Polymer International*, 55(8), 951-960.
- [56] Chen, Y., & Du, L. (2007). Study of room temperature crosslinking fluorinated acrylate copolymer latex. *Polymer Preprints*, 48(1).
- [57] Zhang, X., Liu, Y., Huang, H., Li, Y., & Chen, H. (2012). The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its control of core-shell polyacrylate latices at ambient temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(3), 1822-1832.
- [58] Roesler, R. R., & Danielmeier, K. (2004). Tris-3-(1-aziridino) propionates and their use in formulated products. *Progress in Organic Coatings*, 50(1), 1-27.
- [59] Ma, G., Guan, T., Hou, C., Wu, J., Wang, G., Ji, X., & Wang, B. (2015). Preparation, properties and application of waterborne hydroxyl-functional polyurethane/acrylic emulsions in two-component coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(3), 505-512.
- [60] Wicks Jr, Z. W., Wicks, D. A., & Rosthauser, J. W. (2002). Two package waterborne urethane systems. *Progress in Organic Coatings*, 44(2), 161-183.
- [61] Puchkov, A. F., Spiridonova, M. P., Kablov, V. F., & Kozlova, O. V. (2012). Optimising the regimes for preparation of blocked polyisocyanate BKPITs-DBSP. *International Polymer Science and Technology*, 39(10), 11-14.
- [62] Wu, S., & Soucek, M. D. (1997). Model compound study for acrylic latex crosslinking reactions with cycloaliphatic epoxides. *Journal of Coatings Technology*, 69(869), 43-49.

- [63] Magnet, S., Guillot, J., Guyot, A., & Pichot, C. (1992). Crosslinking ability of styrene— butyl acrylate copolymer latices functionalized with glycidyl methacrylate. *Progress in Organic Coatings*, 20(1), 73-80.
- [64] Ivanchev, S. S., Pavlyuchenko, V. N., Byrdina, N. A., Skrifvars, M., & Koskinen, J. (2001). Water-resistant films and coatings based on cross-linking styrene-acrylate latex copolymers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(2), 309-315.
- [65] Geurts, J. M., Jacobs, P. E., Muijs, J. G., Van Es, J. S., & German, A. L. (1996). Molecular mass control in methacrylic copolymer latexes containing glycidyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(1), 9-19.
- [66] Qin, G., Ma, G., Hou, C., Wu, J., Yi, T., Zhang, R., & Hao, X. (2016). Effects of glycidyl methacrylate content and addition sequence on the acrylic latexes with carboxyl groups. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13(6), 973-980.
- [67] Bakhshi, H., Zohuriaan-Mehr, M. J., Bouhendi, H., & Kabiri, K. (2011). Effect of functional monomer GMA on the physical–mechanical properties of coatings from poly (BA–MMA) latexes. *Journal of Materials Science*, 46(8), 2771-2777.
- [68] Hesselmans, L. C. J., Derksen, A. J., & Van Den Goorbergh, J. A. M. (2006). Polycarbodiimide crosslinkers. *Progress in Organic Coatings*, 55(2), 142-148.
- [69] Von Trentini, M. C. (1995). Formaldehyde-free waterborne acrylic wood coatings. *European Coatings Journal*, (5), 362-367.
- [70] Taylor, J. W., Collins, M. J., & Clark, M. D. (1996). *U.S. Patent No. 5,539,073*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [71] Gonzalez, I., Asua, J. M., & Leiza, J. R. (2006, November). Crosslinking in acetoacetoxy functional waterborne crosslinkable latexes. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 243, No. 1, pp. 53-62). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- [72] Park, Y. J., Monteiro, M. J., van Es, S., & German, A. L. (2001). Effect of ambient crosslinking on the mechanical properties and film morphology of PSTY-P (BA-co-AAEMA) reactive composite latexes. *European Polymer Journal*, 37(5), 965-973.
- [73] Feng, J., Pham, H., Macdonald, P., Winnik, M. A., Geurts, J. M., Zirkzee, H., & German, A. L. (1998). Formation and crosslinking of latex films through the reaction of acetoacetoxy groups with diamines under ambient conditions. *Journal of Coatings Technology*, 70(881), 57-68.
- [74] Esser, R. J., Devona, J. E., Setzke, D. E., & Wagemans, L. (1999). Waterbased crosslinkable surface coatings. *Progress in Organic Coatings*, 36(1-2), 45-52.
- [75] Kalendová, A., Veselý, D., & Stejskal, J. (2008). Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors. *Progress in Organic Coatings*, 62(1), 105-116.
- [76] Bakhtiary-Noodeh, M., Moradian, S., & Ranjbar, Z. (2017). Improvement of the edge protection of an automotive electrocoating in presence of a prepared epoxy-amine microgel. *Progress in Organic Coatings*, 103, 111-125.
- [77] Kim, Y. B., Kim, H. K., & Hong, J. W. (2002). Epoxy-acrylic microgels in electrodeposition coating films. *Surface and Coatings Technology*, 153(2-3), 284-289.
- [78] Shengshu, S., Baohua, Z., & Qing, Y. (2007). Synthesis and Applications of Acrylate Reactive Microgels for Coatings. *J. Paint & Coatings Industry*, 9.

- [79] Huang, W. K., Chen, K. J., Yeh, J. T., & Chen, K. N. (2002). Curing and combustion properties of a PU-coating system with UV-reactive phosphazene. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(9), 1980-1991.
- [80] Ocelka, T. O. M. Á. Š., Oceánský, J. I. Ř. Í., Kurková, R. O. M. A. N. A., Mičaník, T. O. M. Á. Š., & Kačer, P. E. T. R. (2017). Zhášeče hoření, jejich výskyt v prostředí a metody měření. *Chemické listy*, 111(2), 149-155.
- [81] Huang, W. K., Yeh, J. T., Chen, K. J., & Chen, K. N. (2001). Flame retardation improvement of aqueous-based polyurethane with aziridinyl phosphazene curing system. *Journal of applied polymer science*, 79(4), 662-673.
- [82] You, G., Cheng, Z., Hao, P. E. N. G., & He, H. (2014). Research progress on synthesis and application of cyclotriphosphazene-based flame retardants. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 31(09), 993.
- [83] Gu, X., Wei, H., Huang, X., & Tang, X. (2010). Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47(8), 828-832.
- [84] Zarybnicka, L., Bacovska, R., Vecera, M., Snuparek, J., Alberti, M., Rychly, J., & Kalenda, P. (2016). Synthesis of curing agent for epoxy resin based on halogenophosphazene. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(4).
- [85] Benziger, J. B., Chia, E. S., De Decker, Y., & Kevrekidis, I. G. (2007). Ignition and front propagation in polymer electrolyte membrane fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(5), 2330-2334.
- [86] Iwai, Y., & Yamanishi, T. (2009). Thermal stability of ion-exchange Nafion N117CS membranes. *Polymer Degradation and Stability*, 94(4), 679-687.
- [87] Gower, M. D., & Shanks, R. A. (2005). Comparison of styrene with methyl methacrylate copolymers on the adhesive performance and peeling master curves of acrylate pressure sensitive adhesives. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(10), 1015-1027.
- [88] Podzimek, S., Machotova, J., Snuparek, J., Vecera, M., & Prokupek, L. (2014). Characterization of molecular structure of acrylic copolymers prepared via emulsion polymerization using A4F-MALS technique. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(21).
- [89] Podzimek, S., Machotova, J., Zgoni, H., Bohacik, P., & Snuparek, J. (2016). 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-Plastics Technology and Engineering*, 55(13), 1365-1372.
- [90] Foster, A., Lovell, P. A., & Rabjohns, M. (2008). Design and synthesis of structured latex particles for enhancing the performance of water-borne pressure-sensitive adhesives. *PMSE Preprints*, 99, 788-789.
- [91] Gower, M. D., & Shanks, R. A. (2004). The Effect of Chain Transfer Agent Level on Adhesive Performance and Peel Master-Curves for Acrylic Pressure Sensitive Adhesives. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(16), 2139-2150.
- [92] Tobing, S. D., & Klein, A. (2001). Molecular parameters and their relation to the adhesive performance of acrylic pressure-sensitive adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(12), 2230-2244.

- [93] Podzimek, S., Vlcek, T., & Johann, C. (2001). Characterization of branched polymers by size exclusion chromatography coupled with multiangle light scattering detector. I. Size exclusion chromatography elution behavior of branched polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(7), 1588-1594.
- [94] Podzimek, S. (2011). Light scattering, size exclusion chromatography and asymmetric flow field flow fractionation: powerful tools for the characterization of polymers, proteins and nanoparticles. John Wiley & Sons.
- [95] Wahlund, K. G., & Zattoni, A. (2002). Size separation of supermicrometer particles in asymmetrical flow field-flow fractionation. Flow conditions for rapid elution. *Analytical Chemistry*, 74(21), 5621-5628.
- [96] Podzimek, S. (2006). Asymmetric flow field flow fractionation. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*.
- [97] Podzimek, S., & Johann, C. (2021). Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation: Current Status, Possibilities, Analytical Limitations and Future Trends. *Chromatographia*, 84(6), 531-534.
- [98] Yan, C. E., Xu, Z., Cheng, S., & Feng, L. (1998). Effect of amount of emulsifier added in the second stage on morphology of composite latex particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 68(6), 969-975.
- [99] Chen, Y. C., Dimonie, V. L., Shaffer, O. L., & El-Aasser, M. S. (1993). Development of morphology in latex particles: the interplay between thermodynamic and kinetic parameters. *Polymer International*, 30(2), 185-194.
- [100] Juhue, D., & Lang, J. (1995). Film formation from dispersion of core-shell latex particles. *Macromolecules*, 28(4), 1306-1308.
- [101] Lee, D. I., & Ishikawa, T. (1983). The formation of "inverted" core-shell latexes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 21(1), 147-154.
- [102] Rajatapiti, P., Dimonie, V. L., El-Aasser, M. S., & Vratsanos, M. S. (1997). Effects of compatibilizing agents in poly (n-butyl acrylate)/poly (methyl methacrylate) composite latexes. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(2), 205-219.
- [103] Fox Jr, T. G., & Flory, P. J. (1950). Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, 21(6), 581-591.
- [104] Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., ... & Smith, P. (1985). A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules. *Polymer Journal*, 17(1), 117-132.
- [105] Tomalia, D. A. (2005). Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry. *Progress in Polymer Science*, 30(3-4), 294-324.
- [106] Bosman, D. A., Janssen, H. M., & Meijer, E. W. (1999). About dendrimers: structure, physical properties, and applications. *Chemical Reviews*, 99(7), 1665-1688.
- [107] Yang, H., Morris, J. J., & Lopina, S. T. (2004). Polyethylene glycol-polyamidoamine dendritic micelle as solubility enhancer and the effect of the length of polyethylene glycol arms on the solubility of pyrene in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1), 148-154.

- [108] Torigoe, K., Suzuki, A., & Esumi, K. (2001). Au (III)–PAMAM interaction and formation of Au–PAMAM nanocomposites in ethyl acetate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 241(2), 346-356.
- [109] Liu, M., Kono, K., & Fréchet, J. M. (2000). Water-soluble dendritic unimolecular micelles: Their potential as drug delivery agents. *Journal of Controlled Release*, 65(1-2), 121-131.
- [110] Endo, T., Yoshimura, T., & Esumi, K. (2005). Synthesis and catalytic activity of gold–silver binary nanoparticles stabilized by PAMAM dendrimer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(2), 602-609.
- [111] Milhem, O. M., Myles, C., McKeown, N. B., Attwood, D., & D’Emanuele, A. (2000). Polyamidoamine Starburst® dendrimers as solubility enhancers. *International Journal of Pharmaceutics*, 197(1-2), 239-241.
- [112] Roberts, J. C., Bhalgat, M. K., & Zera, R. T. (1996). Preliminary biological evaluation of polyamidoamine (PAMAM) Starburst™ dendrimers. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*, 30(1), 53-65.
- [113] Kesharwani, P., Jain, K., & Jain, N. K. (2014). Dendrimer as nanocarrier for drug delivery. *Progress in Polymer Science*, 39(2), 268-307.
- [114] Flory, P. J., & Rehner, J. (1943). Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling, *The Journal of Chemical Physics*, 11, 521-526.
- [115] Xu, J., Zhang, T., & Liu, H. (2014). *U.S. Patent No. 8,772,386*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [116] Kalendová, A. (2002). Methods for testing and evaluating the flash corrosion. *Progress in Organic Coatings*, 44(3), 201-209.
- [117] Bakhshi, H., Zohuriaan-Mehr, M. J., Bouhendi, H., & Kabiri, K. (2011). Effect of functional monomer GMA on the physical–mechanical properties of coatings from poly (BA–MMA) latexes. *Journal of Materials Science*, 46(8), 2771-2777.
- [118] Tian, Y., Du, E., Abdelmola, F., Qiang, Y., & Carlsson, L. A. (2020). Rapid Characterization of water diffusion in polymer specimens using a droplet-based method. *Langmuir*, 36(26), 7309-7314.
- [119] Jiang, B., Tsavalas, J. G., & Sundberg, D. C. (2017). Water whitening of polymer films: Mechanistic studies and comparisons between water and solvent borne films. *Progress in organic coatings*, 105, 56-66.
- [120] Liu, Y., Gajewicz, A. M., Rodin, V., Soer, W. J., Scheerder, J., Satgurunathan, G., ... & Keddie, J. L. (2016). Explanations for water whitening in secondary dispersion and emulsion polymer films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 54(16), 1658-1674.
- [121] Schuman, T., Wikström, M., & Rigdahl, M. (2004). Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene–butadiene latices. 1. Effect of some polymer characteristics on film properties. *Progress in organic coatings*, 51(3), 220-227.
- [122] Richard, J., & Maquet, J. (1992). Dynamic micromechanical investigations into particle/particle interfaces in latex films. *Polymer*, 33(19), 4164-4173.
- [123] Morsi, R. E., Labena, A., & Khamis, E. A. (2016). Core/shell (ZnO/polyacrylamide) nanocomposite: In-situ emulsion polymerization, corrosion inhibition, anti-microbial and

- anti-biofilm characteristics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 512-522.
- [124] Tang, E., Cheng, G., Pang, X., Ma, X., & Xing, F. (2006). Synthesis of nano-ZnO/poly (methyl methacrylate) composite microsphere through emulsion polymerization and its UV-shielding property. *Colloid and Polymer Science*, 284(4), 422-428.
- [125] Ma, M., & Hill, R. M. (2006). Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(4), 193-202.
- [126] He, L., Liang, J., Zhao, X., Li, W., & Luo, H. (2010). Preparation and comparative evaluation of well-defined fluorinated acrylic copolymer latex and solution for ancient stone protection. *Progress in Organic Coatings*, 69(4), 352-358.
- [127] Wei, Z., Ling, H., Junyan, L., Gang, C., & Na, W. (2011). Preparation and properties of core-shell nanosilica/poly (methyl methacrylate-butyl acrylate-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) latex. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(2), 1152-1161.
- [128] Ling, H., & Junyan, L. (2008). Synthesis, modification and characterization of core-shell fluoroacrylate copolymer latexes. *Journal of Fluorine Chemistry*, 129(7), 590-597.
- [129] Xu, W., An, Q., Hao, L., & Huang, L. (2012). Synthesis, film morphology, and performance of cationic fluorinated polyacrylate emulsion with core-shell structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(3), 2376-2383.
- [130] Xiao, X., & Xu, R. (2011). Preparation and surface properties of core-shell polyacrylate latex containing fluorine and silicon in the shell. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(3), 1576-1585.
- [131] Cheng, S., Chen, Y., & Chen, Z. (2002). Core-shell latex containing fluorinated polymer rich in shell. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(6), 1147-1153.
- [132] Ha, J. W., Park, I. J., Lee, S. B., & Kim, D. K. (2002). Preparation and characterization of core-shell particles containing perfluoroalkyl acrylate in the shell. *Macromolecules*, 35(18), 6811-6818.
- [133] Anton, D. (1998). Surface-fluorinated coatings. *Advanced Materials*, 10(15), 1197-1205.
- [134] Zhang, C., & Chen, Y. (2005). Investigation of fluorinated polyacrylate latex with core-shell structure. *Polymer International*, 54(7), 1027-1033.
- [135] Morita, M., Ogisu, H., & Kubo, M. (1999). Surface properties of perfluoroalkylethyl acrylate/n-alkyl acrylate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(9), 1741-1749.
- [136] Cui, X., Zhong, S., & Wang, H. (2007). Emulsifier-free core-shell polyacrylate latex nanoparticles containing fluorine and silicon in shell. *Polymer*, 48(25), 7241-7248.
- [137] Xu, G., Deng, L., Wen, X., Pi, P., Zheng, D., Cheng, J., & Yang, Z. (2011). Synthesis and characterization of fluorine-containing poly-styrene-acrylate latex with core-shell structure using a reactive surfactant. *Journal of Coatings Technology and Research*, 8(3), 401-407.
- [138] Aramendia, E., Barandiaran, M. J., Grade, J., Blease, T., & Asua, J. M. (2002). Polymerization of high-solids-content acrylic latexes using a nonionic polymerizable surfactant. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(10), 1552-1559.
- [139] Yang, S. F., ting Xiong, P., Gong, T., & Guan, R. (2005). St-BA copolymer emulsions prepared by using novel cationic maleic dialkyl polymerizable emulsifier. *European Polymer Journal*, 41(12), 2973-2979.

- [140] Filet, A., Guillot, J., Hamaide, T., & Guyot, A. (1995). Emulsion copolymerization of styrene with a nonionic styrenic polymerizable surfactant. *Polymers for Advanced Technologies*, 6(7), 465-472.
- [141] Chern, C. S., & Chen, Y. C. (1996). Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate by a Polymerizable Surfactant Stabilized. *Polymer Journal*, 28(7), 627-632.
- [142] Schoonbrood, H. A., & Asua, J. M. (1997). Reactive surfactants in heterophase polymerization. 9. Optimum surfmer behavior in emulsion polymerization. *Macromolecules*, 30(20), 6034-6041.
- [143] Guyot, A. (2004). Advances in reactive surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108, 3-22.
- [144] Xiao, X., & Wang, Y. (2009). Emulsion copolymerization of fluorinated acrylate in the presence of a polymerizable emulsifier. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348(1-3), 151-156.
- [145] Wu, Z., Zhong, C. Z., Song, Y., & Zhang, Y. Q. (2014). Preparation and characterization of novel acrylate emulsions with ketone-hydrazide crosslinking structure based on application of reactive emulsifier. In *Advanced Materials Research* (Vol. 833, pp. 335-338). Trans Tech Publications Ltd.
- [146] Pasquet, J., Chevalier, Y., Pelletier, J., Couval, E., Bouvier, D., & Bolzinger, M. A. (2014). The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 263-274.
- [147] Liu, Y. J., He, L. L., Mustapha, A., Li, H., Hu, Z. Q., & Lin, M. S. (2009). Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157: H7. *Journal of Applied Microbiology*, 107(4), 1193-1201.
- [148] Stoimenov, P. K., Klinger, R. L., Marchin, G. L., & Klabunde, K. J. (2002). Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir*, 18(17), 6679-6686.
- [149] Hochmannova, L., & Vytrasova, J. (2010). Photocatalytic and antimicrobial effects of interior paints. *Progress in Organic Coatings*, 67(1), 1-5.
- [150] Blinova, I., Ivask, A., Heinlaan, M., Mortimer, M., & Kahru, A. (2010). Ecotoxicity of nanoparticles of CuO and ZnO in natural water. *Environmental Pollution*, 158(1), 41-47.
- [151] Ouraipryvan, P., Sreethawong, T., & Chavadej, S. (2009). Synthesis of crystalline MgO nanoparticle with mesoporous-assembled structure via a surfactant-modified sol-gel process. *Materials Letters*, 63(21), 1862-1865.
- [152] Bertinetti, L., Drouet, C., Combes, C., Rey, C., Tampieri, A., Coluccia, S., & Martra, G. (2009). Surface characteristics of nanocrystalline apatites: effect of Mg surface enrichment on morphology, surface hydration species, and cationic environments. *Langmuir*, 25(10), 5647-5654.
- [153] Martinez-Boubeta, C., Balcells, L., Cristòfol, R., Sanfeliu, C., Rodríguez, E., Weissleder, R., ... & Martínez, B. (2010). Self-assembled multifunctional Fe/MgO nanospheres for magnetic resonance imaging and hyperthermia. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6(2), 362-370.
- [154] Di, D. R., He, Z. Z., Sun, Z. Q., & Liu, J. (2012). A new nano-cryosurgical modality for tumor treatment using biodegradable MgO nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 8(8), 1233-1241.

- [155] Jin, T., & He, Y. (2011). Antibacterial activities of magnesium oxide (MgO) nanoparticles against foodborne pathogens. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 6877-6885.
- [156] Blinova, I., Ivask, A., Heinlaan, M., Mortimer, M., & Kahru, A. (2010). Ecotoxicity of nanoparticles of CuO and ZnO in natural water. *Environmental Pollution*, 158(1), 41-47.
- [157] Abbasalipourkabir, R., Moradi, H., Zarei, S., Asadi, S., Salehzadeh, A., Ghafourikhosroshahi, A., ... & Ziamajidi, N. (2015). Toxicity of zinc oxide nanoparticles on adult male Wistar rats. *Food and Chemical Toxicology*, 84, 154-160.
- [158] Sharma, V., Singh, P., Pandey, A. K., & Dhawan, A. (2012). Induction of oxidative stress, DNA damage and apoptosis in mouse liver after sub-acute oral exposure to zinc oxide nanoparticles. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 745(1-2), 84-91.
- [159] Xiao, L., Liu, C., Chen, X., & Yang, Z. (2016). Zinc oxide nanoparticles induce renal toxicity through reactive oxygen species. *Food and Chemical Toxicology*, 90, 76-83.
- [160] Sharma, V., Shukla, R. K., Saxena, N., Parmar, D., Das, M., & Dhawan, A. (2009). DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells. *Toxicology Letters*, 185(3), 211-218.
- [161] Tsavalas, J. G., & Sundberg, D. C. (2010). Hydroplasticization of polymers: model predictions and application to emulsion polymers. *Langmuir*, 26(10), 6960-6966.
- [162] Balducci, G., Diaz, L. B., & Gregory, D. H. (2017). Recent progress in the synthesis of nanostructured magnesium hydroxide. *CrystEngComm*, 19(41), 6067-6084.
- [163] Yamamoto, O., Sawai, J., & Sasamoto, T. (2000). Change in antibacterial characteristics with doping amount of ZnO in MgO–ZnO solid solution. *International Journal of Inorganic Materials*, 2(5), 451-454.
- [164] Jiang, W., Mashayekhi, H., & Xing, B. (2009). Bacterial toxicity comparison between nano-and micro-scaled oxide particles. *Environmental Pollution*, 157(5), 1619-1625.
- [165] Jiang, W., Mashayekhi, H., & Xing, B. (2009). Bacterial toxicity comparison between nano-and micro-scaled oxide particles. *Environmental Pollution*, 157(5), 1619-1625.
- [166] He, Y., Ingudam, S., Reed, S., Gehring, A., Strobaugh, T. P., & Irwin, P. (2016). Study on the mechanism of antibacterial action of magnesium oxide nanoparticles against foodborne pathogens. *Journal of Nanobiotechnology*, 14(1), 1-9.
- [167] Brayner, R., Ferrari-Iliou, R., Brivois, N., Djediat, S., Benedetti, M. F., & Fiévet, F. (2006). Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Letters*, 6(4), 866-870.
- [168] Sawai, J., Shoji, S., Igarashi, H., Hashimoto, A., Kokugan, T., Shimizu, M., & Kojima, H. (1998). Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 86(5), 521-522.
- [169] Sawai, J. (2003). Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *Journal of Microbiological Methods*, 54(2), 177-182.
- [170] Sawai, J., Kojima, H., Igarashi, H., Hashimoto, A., Shoji, S., Sawaki, T., ... & Shimizu, M. (2000). Antibacterial characteristics of magnesium oxide powder. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16(2), 187-194.



- [171] Génin, J. M., Olowe, A. A., Refait, P., & Simon, L. (1996). On the stoichiometry and pourbaix diagram of Fe (II)-Fe (III) hydroxy-sulphate or sulphate-containing green rust 2: An electrochemical and Mössbauer spectroscopy study. *Corrosion Science*, 38(10), 1751-1762.
- [172] Chimenti, S., Vega, J. M., Aguirre, M., García-Lecina, E., Díez, J. A., Grande, H. J., ... & Leiza, J. R. (2017). Effective incorporation of ZnO nanoparticles by miniemulsion polymerization in waterborne binders for steel corrosion protection. *Journal of Coatings Technology and Research*, 14(4), 829-839.
- [173] El Saeed, A. M., Abd El-Fattah, M., & Azzam, A. M. (2015). Synthesis of ZnO nanoparticles and studying its influence on the antimicrobial, anticorrosion and mechanical behavior of polyurethane composite for surface coating. *Dyes and Pigments*, 121, 282-289.
- [174] Townsend Jr, H. E. (1970). Potential-pH diagrams at elevated temperature for the system Fe-H<sub>2</sub>O. *Corrosion Science*, 10(5), 343-358.
- [175] Philamore, H., Rossiter, J., Walters, P., Winfield, J., & Ieropoulos, I. (2015). Cast and 3D printed ion exchange membranes for monolithic microbial fuel cell fabrication. *Journal of Power Sources*, 289, 91-99.
- [176] Lin, R. Y., Chen, B. S., Chen, G. L., Wu, J. Y., Chiu, H. C., & Suen, S. Y. (2009). Preparation of porous PMMA/Na<sup>+</sup>-montmorillonite cation-exchange membranes for cationic dye adsorption. *Journal of Membrane Science*, 326(1), 117-129.
- [177] Buj, I., Torras, J., Rovira, M., & de Pablo, J. (2010). Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 789-794.
- [178] Ibrahim, W. A., Sibak, H. A., & Abadir, M. F. (2011). Preparation and characterization of chemically bonded phosphate ceramics (CBPC) for encapsulation of harmful waste. *The Journal of American Science*, 7(9), 543-548.
- [179] He, X., Lai, Z., Yan, T., Wu, J., Lu, Z., Lv, S., ... & Fan, X. (2019). Hydration characteristics and microstructure of magnesium phosphate cement in presence of Cu<sup>2+</sup>. *Construction and Building Materials*, 225, 234-242.
- [180] Jin, Y., & Stephan, D. (2019). Colloidal interaction between vinylacetate ethylene latex stabilized by polyvinyl alcohol and portland cement. *SN Applied Sciences*, 1(1), 1-9.
- [181] Zhang, X., Li, G., & Song, Z. (2019). Influence of styrene-acrylic copolymer latex on the mechanical properties and microstructure of Portland cement/Calcium aluminat cement/Gypsum cementitious mortar. *Construction and Building Materials*, 227, 116666.
- [182] Sun, K., Wang, S., Zeng, L., & Peng, X. (2019). Effect of styrene-butadiene rubber latex on the rheological behavior and pore structure of cement paste. *Composites Part B: Engineering*, 163, 282-289.

## 6. Seznam publikací a užitečných vzorů autorky komentovaných v habilitační práci

- [JM1] **Machotová, J.**, Šňupárek, J., Černošek, Z., & Svoboda, L. (2008). Swelling of acrylic microgels in aliphatic ketones. *Progress in Organic Coatings*, 62(1), 71-78.
- [JM2] **Machotová, J.**, Šňupárek, J., Prokůpek, L., Rychlý, T., & Vlasák, P. (2008). Effect of functionalised core-shell microgels prepared by emulsion polymerisation on acrylic coatings properties. *Progress in Organic Coatings*, 63(2), 175-181.
- [JM3] **Machotova, J.**, Zarybnicka, L., Bacovska, R., Vrstil, J., Hudakova, M., & Snuparek, J. (2016). Self-crosslinking acrylic latexes with copolymerized flame retardant based on halogenophosphazene derivative. *Progress in Organic Coatings*, 101, 322-330.
- [JM4] Růckerová, A., & **Machotová, J.** (2017). Vodou ředitelné nátěry s novými kovalentně vázanými retardéry hoření. *Chemické listy*, 111(8), 541-544.
- [JM5] **Machotova, J.**, Stranska, E., Skornok, J., Zarybnicka, L., Melanova, K., Rychly, J., & Ruckerova, A. (2017). Fluorine containing self-crosslinking acrylic latexes with reduced flammability and their application as polymer binders for heterogeneous cation-exchange membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(43), 45467.
- [JM6] **Machotova, J.**, Zarybnicka, L., Ruckerova, A., Bacovska, R., Rychly, J., & Imramovsky, A. (2017). Synthesis and application of hexaallylamino-cyclo-triphosphazene as flame retardant in latex coatings. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(5), 563-571.
- [JM7] **Machotova, J.**, Podzimek, S., Kvasnicka, P., Zgoni, H., Snuparek, J., & Cerny, M. (2016). Effect of molar mass on film-forming properties of self-crosslinking latexes based on structured acrylic microgels. *Progress in Organic Coatings*, 92, 23-28.
- [JM8] **Machotová, J.**, Podzimek, Š., Zgoni, H., Šňupárek, J., & Růckerová, A. (2016). Determination of molar mass of structured acrylic microgels: effect of molar mass on coating properties of self-crosslinking latexes. *Journal of Polymer Research*, 23(2), 1-10.
- [JM9] **Machotova, J.**, Zgoni, H., Podzimek, S., Svoboda, R., Palarcik, J., & Snuparek, J. (2017). Property study of structured self-crosslinking acrylic latex binder: Effect of molar mass and particle design. *Progress in Organic Coatings*, 111, 258-266.
- [JM10] Ruckerova, A., **Machotova, J.**, Svoboda, R., Pukova, K., Bohacik, P., & Valka, R. (2018). Ambient temperature self-crosslinking latices using low generation PAMAM dendrimers as inter-particle crosslinking agents. *Progress in Organic Coatings*, 119, 91-98.
- [JM11] **Machotova, J.**, Ruckerova, A., Bohacik, P., Pukova, K., Kalendova, A., & Palarcik, J. (2018). High-performance one-pack ambient cross-linking latex binders containing low-generation PAMAM dendrimers and ZnO nanoparticles. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15(5), 1167-1179.
- [JM12] **Machotová, J.**, Černošková, E., Honzíček, J., & Šňupárek, J. (2018). Water sensitivity of fluorine-containing polyacrylate latex coatings: Effects of crosslinking and ambient drying conditions. *Progress in Organic Coatings*, 120, 266-273.

- [JM13] **Machotová, J.**, Kalendová, A., Steinerová, D., Mácová, P., Šlang, S., Šňupárek, J., & Vajdák, J. (2021). Water-Resistant Latex Coatings: Tuning of Properties by Polymerizable Surfactant, Covalent Crosslinking and Nanostructured ZnO Additive. *Coatings*, 11(3), 347.
- [JM14] **Machotová, J.**, Kalendová, A., Pejchalová, M., Danková, M., & Palarčík, J. (2020). Samosíťující latexy s antibakteriálním účinkem a chemickou odolností nátěrových povlaků. *Chemické listy*, 114(4), 285-290.
- [JM15] Danková, M., Kalendová, A., & **Machotová, J.** (2020). Waterborne coatings based on acrylic latex containing nanostructured ZnO as an active additive. *Journal of Coatings Technology and Research*, 17(2), 517-529.
- [JM16] **Machotová, J.**, Kalendová, A., Voleská, M., Steinerová, D., Pejchalová, M., Knotek, P., & Zárýbnická, L. (2020). Waterborne hygienic coatings based on self-crosslinking acrylic latex with embedded inorganic nanoparticles: A comparison of nanostructured ZnO and MgO as antibacterial additives. *Progress in Organic Coatings*, 147, 105704.
- [JM17] **Machotová, J.**, Kalendová, A., Zlámaná, B., Šňupárek, J., Palarčík, J., & Svoboda, R. (2020). Waterborne coating binders based on self-crosslinking acrylic latex with embedded inorganic nanoparticles: A comparison of nanostructured ZnO and MgO as crosslink density enhancing agents. *Coatings*, 10(4), 339.
- [JM18] Steinerová, D., Kalendová, A., **Machotová, J.**, & Pejchalová, M. (2020). Environmentally friendly water-based self-crosslinking acrylate dispersion containing magnesium nanoparticles and their films exhibiting antimicrobial properties. *Coatings*, 10(4), 340.
- [JM19] **Machotová, J.**, Stránska, E., & Škorňok, J. (2018). Heterogenní kationvýměnné membrány na bázi samosíťujících latexových pojiv. *Chemické listy*, 112(9), 620-623.
- [JM20] Zárýbnická, L., **Machotová, J.**, Mácová, P., Machová, D., & Viani, A. (2021). Design of polymeric binders to improve the properties of magnesium phosphate cement. *Construction and Building Materials*, 290, 123202.
- [UV1] **J. Machotová**, J. Šňupárek, Akrylátové polymerní pojivo modifikované mikrogelem, UV 32 363, 26.11.2018.
- [UV2] **J. Machotová**, A. Růckerová, A. Kalendová, L. Hochmannová, Vodou ředitelné samosíťující pojivo s antibakteriálním účinkem, UV 30 998, 5.9.2017.
- [UV3] L. Hochmannová, **J. Machotová**, A. Kalendová, Vodou ředitelné interiérové nátěrové hmoty pro hygienické aplikace, UV 32 364, 26.11.2018.
- [UV4] **J. Machotová**, A. Kalendová, L. Hochmannová, Vodou ředitelné pojivo s bakteriostatickým účinkem a odolností proti bleskové korozi, UV 31 885, 2.7.2018.
- [UV5] **J. Machotová**, E. Stránská, Latexové polymerní pojivo heterogenních kationvýměnných membrán, UV 32 639, 05.03.2019.
- [UV6] **J. Machotová**, E. Stránská, Armovaná heterogenní kationvýměnná membrána se samosíťujícím latexovým pojivem, UV 32 638, 05.03.2019.