

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

Vývoj latexového pojiva pro lakařské aplikace
vyžadující zvýšenou protipožární ochranu

Bc. Barbora Kožená

Diplomová práce

2023

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

Development of latex binder for paint applications
requiring increased fire protection

Bc. Barbora Kožená

Master thesis

2023

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Barbora Kožená**
Osobní číslo: **C20566**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Vývoj latexového pojiva pro lakařské aplikace vyžadující zvýšenou protipožární ochranu**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

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

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **23. prosince 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

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

V Pardubicích dne 22. února 2023

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 1. 5. 2023

Bc. Barbora Kožená

Poděkování

Dovolte mi tímto poděkovat své vedoucí diplomové práce, doc. Ing. Janě Machotové, Ph.D. za její odborné vedení, velkou ochotu, cenné rady a všestrannou pomoc během zpracovávání mé diplomové práce. Velké poděkování si zaslouží i Ústav polymérov Slovenské akademie věd v Bratislavě za provedení zkoušky hořlavosti pomocí kónického kalorimetru a firma MemBrain s.r.o., která má sídlo ve Stráži pod Ralskem za provedení emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem. Dále bych ráda poděkovala i svým příbuzným a kamarádům za jejich podporu a oporu během mého studia.

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



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



ANOTACE

V této diplomové práci byly připraveny modelové polymerní disperze strukturovaných latexových částic technikou semi-kontinuální emulzní polymerace. Jako výchozí monomery byly použity 2,2,2-trifluorethylmethakrylát, methylemethakrylát, butylakrylát, kyselinu methakrylovou, glycidylmethakrylát a 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylát. Do struktury emulzních kopolymerů byly při polymeraci kovalentně zabudovány molekuly hexaamino-*cyclo*-trifosfazenu. Byly vyhodnoceny základní vlastnosti s důrazem na hořlavost. Do připravených latexů bylo přidáno aminové tvrdidlo a byl sledován vliv post-koalescenčního síťování. U takto připravených latexů byla posouzena možnost využití nátěrových systémů pro aplikace vyžadující zvýšenou protipožární ochranu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Emulzní polymerace, latex, retardér hoření, fosfazen, ochranný nátěr, polymerní disperze, síťování latexů

TITLE

Development of latex binder for paint applications requiring increased fire protection

ANOTATION

In this thesis, model polymer dispersions of structured latex particles were prepared using the semi-continuous emulsion polymerization technique. 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, methyl methacrylate, butyl acrylate, methacrylic acid, glycidyl methacrylate and 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate were used as starting monomers. Hexaamino-*cyclo*-triphosphazene molecules were covalently incorporated into the structure of emulsion copolymers during polymerization. Basic properties were evaluated with an emphasis on flammability. Amine hardener was added to the prepared latexes and the effect of post-coalescence cross-linking was monitored. With the latexes prepared in this way, the possibility of using coating systems for applications requiring increased fire protection was assessed.

KEYWORDS

Emulsion polymerization, latex, flame retardant, phosphazene, protective coating, polymer dispersion, latex cross-linking

OBSAH

ÚVOD	17
1. TEORETICKÁ ČÁST	18
1.1. Emulzní polymerace	18
1.2. Latex	19
1.3. Brownův pohyb a difuze	19
1.4. Disperzní systém	20
1.5. Nátěrové hmoty	21
1.6. Ochranné nátěry	21
1.7. Tvorba latexových filmů	22
1.8. Hořlavost polymerů	22
1.9. Retardéry hoření	23
1.10. Fosfazeny	24
1.11. Hexachloro-cyklo-trifosfazen	24
1.12. Akrylátové latexy	25
1.13. 2,2,2-Trifluorethylmetakrylát (TFEMA)	26
1.14. Síťování latexových polymerů	26
1.15. Využití glycidylmethakrylátu (GMA) při síťování latexových polymerů ...	27
1.16. Využití 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylátu (AAEM) při síťování latexových polymerů	27
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
2.1. Souhrn chemikálií	29
2.2. Laboratorní příprava latexů	30
2.3. Charakterizace latexů	34
2.4. Použité metody	36
2.4.1. Obsah sušiny	36

2.4.2.	Obsah koagulátu	36
2.4.3.	Zdánlivá viskozita podle Brookfielda	36
2.4.4.	Velikost částic a zeta potenciál	36
2.4.5.	Stanovení pH	36
2.4.6.	Stanovení dlouhodobé skladovatelnosti latexů.....	36
2.4.7.	Tvrdot natěrů tlumením kyvadla dle Persoze	37
2.4.8.	Stanovení povrchové tvrdosti natěrů zkouškou tužkami.....	37
2.4.9.	Mřížková zkouška přilnavosti	37
2.4.10.	Stanovení transparentnosti a zbělání latexů	37
2.4.11.	Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFT).....	37
2.4.12.	Zkouška padajícím závažím	37
2.4.13.	Zkouška hloubením	38
2.4.14.	Odrhová zkouška přilnavosti	38
2.4.15.	Hodnocení hořlavosti pomocí kónického kalorimetru	38
2.4.16.	Extrahovatelný podíl	38
2.4.17.	Stanovení absorpce vody	39
2.4.18.	Odolnost nátěru vůči methylethylketonu (MEK)	39
2.4.19.	Diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC).....	39
2.4.20.	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem (ICP-OES)	39
2.4.21.	Stanovení síťové hustoty	39
2.4.22.	Stanovení lesku nátěru	40
2.4.23.	Termogravimetrická analýza (TGA)	40
3.	VÝSLEDKY A DISKUSE	41
3.1.	Charakterizace latexů	41
3.2.	Charakterizace emulzních kopolymerů	48
3.3.	Nátěrové vlastnosti latexů.....	63

4. ZÁVĚR.....	85
5. POUŽITÁ LITERATURA	86

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Monomery a jejich chemické vzorce.....	29
Tabulka 2 Fyzikální atributy použitých monomerů	30
Tabulka 3 Latexů lišící se typem funkčního komonomeru a množstvím HACTF v násadě monomerů	31
Tabulka 4 Složení násad monomerů I a II vyjádřené v procentech pro výrobu latexů 1. a 2. řady.	32
Tabulka 5 Složení násad monomerů I a II vyjádřené v procentech pro výrobu latexů 3. a 4. řady.	33
Tabulka 6 Hmotnostně vyjádřené složení násady monomerů I a II pro výrobu latexů 1. a 2. řady	33
Tabulka 7 Hmotnostně vyjádřené složení násady monomerů I a II pro výrobu latexů 3. a 4. řady	33
Tabulka 8 Komponenty polymeračního systému	34
Tabulka 9 Výsledky atributů u latexů 1. a 2. řady.....	43
Tabulka 10 Výsledky atributů u latexů 3. a 4. řady.....	43
Tabulka 11 Výsledky atributů u latexů 1. a 2. řady bezprostředně po úpravě pH, popř. přídavku tvrdidla.....	45
Tabulka 12 Výsledky atributů u latexů 1. a 2. řady po zkoušce dlouhodobé stability	46
Tabulka 13 Výsledky atributů u latexů 3. a 4. řady bezprostředně po úpravě pH	47
Tabulka 14 Výsledky atributů u latexů 3. a 4. řady po zkoušce dlouhodobé stability	48
Tabulka 15 Hodnocení emulzních kopolymerů bez TFEMA pomocí DSC.....	49
Tabulka 16 Hodnocení emulzních kopolymerů s TFEMA pomocí DSC.....	49
Tabulka 17 Vyhodnocení síťové hustoty a míry zesítnění latexových polymerů bez kopolymerovaného TFEMA	52
Tabulka 18 Vyhodnocení síťové hustoty a míry zesítnění latexových polymerů s kopolymerovaným TFEMA.....	53
Tabulka 19 Výsledky charakteristiky latexových filmů bez kopolymerovaného TFEMA pomocí ICP-OES	54
Tabulka 20 Výsledky charakteristiky latexových filmů s kopolymerovaným TFEMA pomocí ICP-OES	55
Tabulka 21 Výsledky zhodnocení hořlavosti latexových polymerů bez kopolymerovaného TFEMA	58

Tabulka 22 Výsledky zhodnocení hořlavosti latexových polymerů s kopolymerovaným TFEMA	58
Tabulka 23 Výsledky lesku nátěrů vytvořených z latexů 1. a 2. řady	64
Tabulka 24 Výsledky lesku nátěrů vytvořených z latexů 3. a 4. řady	65
Tabulka 25 Výsledky měření tvrdosti nátěrových filmů z latexů 1. a 2. řady vyrobených ihned po přípravě latexů	67
Tabulka 26 Výsledky měření tvrdosti nátěrových filmů z latexů 1. a 2. řady vystavených zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti	68
Tabulka 27 Výsledky měření tvrdosti nátěrových filmů z latexů 3. a 4. řady vyrobených ihned po přípravě latexů	69
Tabulka 28 Výsledky měření tvrdosti nátěrových filmů z latexů 3. a 4. řady vystavených zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti	70
Tabulka 29 Výsledky adheze a chemické odolnosti latexových nátěrů 1. a 2. řady	71
Tabulka 30 Výsledky adheze a chemické odolnosti latexových nátěrů 3. a 4. řady	72
Tabulka 31 Hodnocení mechanické odolnosti nátěrových filmů u latexů 1. a 2. řady na ocelových substrátech	74
Tabulka 32 Hodnocení mechanické odolnosti nátěrových filmů u latexů 3. a 4. řady na ocelových substrátech	75
Tabulka 33 Výsledky transmitance nátěrových filmů latexů 1. a 2. řady v závislosti na čase	80
Tabulka 34 Výsledky transmitance nátěrových filmů latexů 3. a 4. řady v závislosti na čase	81

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Vznik latexové částice stabilizované povrchově aktivní látkou	18
Obrázek 2 Vzorec hexachloro-cyklo-trifosfazenu	24
Obrázek 3 Syntéza HCCTF	25
Obrázek 4 Vzorec TFEMA	26
Obrázek 5 Formování latexového filmu	27
Obrázek 6 Mechanismus hydrolyzy AAEM.....	28
Obrázek 7 Aparatura pro emulzní polymeraci	31
Obrázek 8 Znázornění reakce HACTF s: a) GMA, b) AAEM.....	42
Obrázek 9 Průměrná molární hmotnost mezi dvěma uzly v závislosti na obsahu HACTF u latexů 1. a 2. řady bez kopolymerovaného TFEMA.....	51
Obrázek 10 Průměrná molární hmotnost mezi dvěma uzly v závislosti na obsahu HACTF u latexů 1. a 2. řady s kopolymerovaným TFEMA	51
Obrázek 11 Efektivita inkorporace HACTF [hm. %] v závislosti na teoretickém obsahu HACTF [hm. %]. Výsledky platí pro polymery před extrakcí.	57
Obrázek 12 Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 1. řady bez kopolymerovaného TFEMA	59
Obrázek 13 Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 2. řady bez kopolymerovaného TFEMA	60
Obrázek 14 Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 1. řady s tvrdidlem bez kopolymerovaného TFEMA	60
Obrázek 15 Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 2. řady s tvrdidlem bez kopolymerovaného TFEMA	61
Obrázek 16 Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 3. řady s kopolymerovaným TFEMA.....	61
Obrázek 17 Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 4. řady s kopolymerovaným TFEMA.....	62
Obrázek 18 Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 3. řady s tvrdidlem s kopolymerovaným TFEMA	62
Obrázek 19 Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 3. řady s tvrdidlem s kopolymerovaným TFEMA	63
Obrázek 20 Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{5\%}$ pro filmy z latexů 1. a 2. řady v prostředí vzduchu	76

Obrázek 21 Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 3. a 4. řady v prostředí vzduchu	76
Obrázek 22 Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 1. a 2. řady v prostředí vzduchu	77
Obrázek 23 Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 1. a 2. řady v prostředí vzduchu	77
Obrázek 24 Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 1. a 2. řady v prostředí dusíku.....	78
Obrázek 25 Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 3. a 4. řady v prostředí dusíku	78
Obrázek 26 Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 1. a 2. řady v prostředí dusíku.....	79
Obrázek 27 Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 1. a 2. řady v prostředí dusíku.....	79
Obrázek 28 Komparace zbledání latexových nátěrů bez kopolymerovaného TFEMA po 100 minutách	82
Obrázek 29 Komparace zbledání latexových nátěrů bez kopolymerovaného TFEMA po 360 minutách.....	82
Obrázek 30 Komparace zbledání latexových nátěrů bez kopolymerovaného TFEMA po 1380 minutách.....	83
Obrázek 31 Komparace zbledání latexových nátěrů s kopolymerovaným TFEMA po 100 minutách.....	83
Obrázek 32 Komparace zbledání latexových nátěrů s kopolymerovaným TFEMA po 360 minutách.....	84
Obrázek 33 Komparace zbledání latexových nátěrů s kopolymerovaným TFEMA po 1380 minutách.....	84

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAEM	2-(Acetoacetoxy)ethylmethakrylát
BA	<i>n</i> -Butylakrylát
DSC	Diferenciální kompenzační kalorimetrie
GMA	Glycidylmethakrylát
HACCTF	Hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen
HACTF	Hexaamino- <i>cyklo</i> -trifosfazen
ICP-OES	Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
KMA	Kyselina methakrylová
MEK	Methylethylketon
MFT	Minimální filmotvorná teplota
MMA	Methylmethakrylát
TFEMA	2,2,2-Trifluorethylmetakrylát
T _g	Teplota skelného přechodu
THF	Tetrahydrofuran

ÚVOD

V současné době je v průmyslu barev a laků oceňováno použití technologií, eliminujících aplikaci organických rozpouštědel v nátěrových systémech. Akrylátové nátěrové hmoty rozpustné ve vodě patří k nejběžněji uplatňovaným ekologickým barvám a lakům. Latexové povlaky reprezentují dominantní typ technologií založených na vodní bázi. Avšak tyto vodou ředitelné polymerní disperze vykazují nevýhodné mechanické vlastnosti, nízkou odolnost vůči vodě a organickým rozpouštědlům. Zajištění dobrých mechanických vlastností a chemické stability latexového filmu je dosaženo koalescencí termoplastických polymerních částic. Koalescence představuje fyzikální jev, vzešlý ze vzájemné difuze a provázání polymerních molekul, což však není adekvátní náhrada za chemické zesítnění. Pro zlepšení vlastností latexů se používá technologie síťování.^{1,2}

U speciálních aplikací nátěrových hmot je snaha zvýšit stabilitu v plameni. V případě barevných nátěrových hmot lze stabilitu zvýšit přidáním pigmentů a přísad do složení barev. U transparentních nátěrových hmot lze stabilitu v plameni zvýšit přidáním retardérů hoření, kterými mohou být cyklické sloučeniny atomů dusíku a fosforu s navázanými substituenty. Tyto sloučeniny vnášejí do materiálů neobvyklé tepelné vlastnosti, kterými jsou zpomalení hoření a samozhášivost. Mezi nejvýznamnější patří halogeny substituované-cyklo-fosfazeny. Deriváty fosfazenu lze využít i v zemědělství, či lékařství.^{1,3}

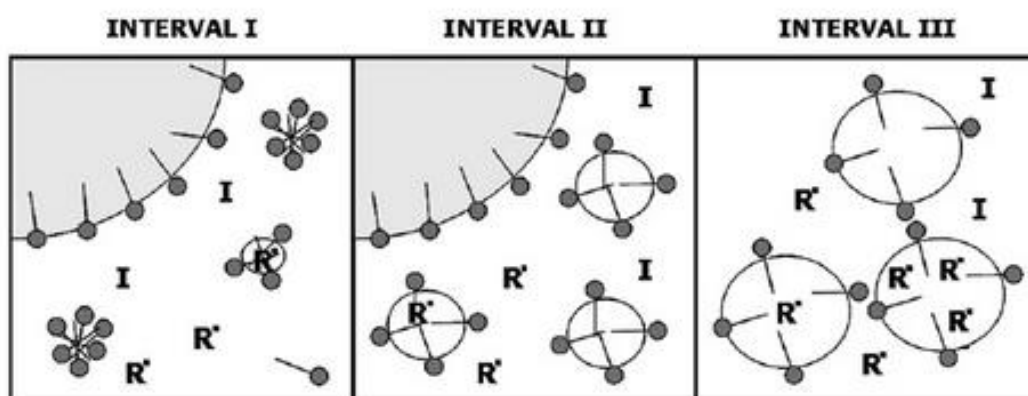
Cílem diplomové práce bylo připravit vodou ředitelné nátěrové hmoty na bázi syntetických latexů, s kovalentně zabudovaným hexaamino-cyklo-trifosfazenem, které umožní vytvořit povrchovou úpravu se zvýšenou odolností ke vzniku požáru. Pro zajištění kovalentního navázání hexaamino-cyklo-trifosfazenu do polymeru byl jako jeden z komonomerů využit glycidylmethakrylát nebo 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylát. V některých kompozicích byl také jako jeden ze základních monomerů použit 2,2,2-trifluorethylmethakrylát. Do latexů bylo následně přimícháno polyaminové tvrdidlo a byl studován vliv obsahu zabudovaného hexaamino-cyklo-trifosfazenu na atributy latexových nátěrových hmot s ohledem na hořlavost nátěrových filmů.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Emulzní polymerace

Emulzní polymerace umožňuje přípravu vysokomolekulárních polymerů s velmi úzkou distribucí velikostí částic a vysokou molární hmotností. Emulzní polymerace nabízí řadu výhod oproti jiným technikám polymerace. Umožňuje polymerizovat široké spektrum monomerů, včetně akrylátů, styrenu, butadienu, vinylacetátu, akrylonitrilu aj., a často vede ke vzniku latexů s vynikajícími mechanickými, optickými a chemickými vlastnostmi. Latex představuje stabilní koloidní disperzi makromolekul v emulzním mediu. Průběh emulzní polymerace lze ovládat pomocí teploty, koncentrace monomeru a iniciátoru, pH emulze, aj. Tyto disperze nacházejí uplatnění např. při výrobě lepidel, nátěrových hmot, těsnících materiálů, oděvů, papíru, syntetické kůže aj. Emulzní polymerací lze tedy připravit vodné disperze širokého spektra polymerů s vysoce kontrolovanými vlastnostmi, což předurčuje tento proces k jejich průmyslové výrobě.⁴⁻⁷

Emulzní polymerace probíhá ve třech krocích. V prvním kroku dochází k nukleaci polymerních částic, v druhém k růstu částic a ve třetím k dokončení polymerace uvnitř částice. Na Obr. 1 jsou zobrazeny tři kroky emulzní polymerace, znázorňující molekuly povrchově aktivní látky (●-), velké kapky monomeru, micely (označené shluky molekul povrchově aktivní látky) v intervalu I, radikály (R'), iniciátor (I) a povrchově aktivní látkou stabilizované latexové částice (v intervalu III).⁴⁻⁷



Obr. 1 – Vznik latexové částice stabilizované povrchově aktivní látkou⁴

1.2. Latex

Původně se termínem „latex“ označovala mléčná šťáva určitých rostlin, například gumovníku. Tyto šťávy jsou koloidy přírodních kaučuků, které jsou suspendované ve vodném médiu, obsahují proteiny a další látky jako stabilizátory. Dnes termín latex také označuje polymerní koloidy známé jako „syntetické latexy“. Polymerní koloidy mají nejčastěji mléčný vzhled. Pokud mají částice jednotnou velikost, mohou vykazovat opalescenci. Latexové částice mají uvnitř kulovitý tvar.⁸

Při výrobě a také při stabilizaci latexů je velmi důležitá adsorpce povrchově aktivní látky, jelikož koncentrovaná suspenze polymerních částic je termodynamicky nestabilní. Částice v latexu jsou podrobovány Brownově pohybu a přitažlivým van der Waalsovým silám, které jsou velmi silné, pokud je vzdálenost mezi částicemi malá. Existují dva hlavní způsoby stabilizace disperzního systému. Prvním je sterická stabilizace adsorpcí polymerů, které jsou snadno rozpustné v disperzním médiu. Druhým způsobem je elektrostatická stabilizace zavedením nabitě skupiny na povrch částic.⁹

K popisu disperze malých částic v roztoku byl v roce 1861 používán Thomasem Grahamem termín koloid. Graham vydedukoval, že nízké rychlosti šíření koloidních částic naznačují, že částice jsou velké v průměru alespoň 1 nm. Pokud částice vlivem gravitace sedimentují pomalu, mají velikost okolo 1 μm . Grahamova definice rozsahu velikostí částic je stále používána. Pro charakterizaci koloidní suspenze lze využít řadu metod, jako například rozptyl světla, nebo mikroskopii. Koloidní systémy se skládají ze dvou nebo více fází a složek. Koloidní částice v disperzním médiu podléhají Brownovu pohybu, což má za následek časté srážky mezi částicemi. Stabilita disperzí je tedy určena povahou interakce mezi částicemi při srážkách.¹⁰

1.3. Brownův pohyb a difuze

Poprvé jej popsal švýcarský fyzik Robert Brown v roce 1827, který sledoval pohyb částic v pylových zrnkách pod mikroskopem. Proto se tento jev nazývá Brownovým pohybem. Podle kinetické teorie mají všechny suspendované částice za nepřítomnosti vnějších sil a bez ohledu na velikost stejnou průměrnou translační kinetickou energii. Každá částice v plynném, nebo kapalném médiu sleduje komplikovanou a nepravidelnou klikatou dráhu, která je označována jako Brownův pohyb. Rychlost pohybu je tím větší, čím menší je velikost suspendovaných částic. Pohyb přetrvává, dokud částice zůstávají suspendovány

v tekutině. Vnější vlivy nemají na Brownův pohyb žádný vliv, výrazný vliv má pouze teplota. Vyšší teplota znamená rychlejší pohyb částic. Brownův pohyb je izotropní v prostoru, částice se pohybují náhodně ve všech směrech. Brownův pohyb je důkazem atomické stavby hmoty. Jeho pozorování umožnilo dokázat existenci atomů a molekul. Má řadu praktických využití, např. v genetice, reologii, astrofyzice apod.^{11,12}

S Brownovým pohybem souvisí také difuze. Brownův pohyb způsobuje neustálý náhodný pohyb molekul a částic v tekutině, což vede k jejich rozšiřování a mísení. Tento náhodný pohyb je základem difuze. Difuze popisuje rozptylování látek v prostoru, které se děje v důsledku náhodného pohybu částic způsobeného Brownovým pohybem. Brownův pohyb zvyšuje entropii roztoku, což je hlavním směrem, kterým se ubírá difuze. Systém se přemísťováním částic přesouvá směrem k větší neuspořádanosti. Brownův pohyb je nezbytnou podmínkou pro difúzi. Bez náhodného pohybu částic způsobeného Brownovým jevem by k difúzi nedocházelo. Látky difundují neustálým nahodilým pohybem z oblastí s vysokou koncentrací do oblastí s nižší koncentrací, až je rozdíl chemických potenciálů vyrovnán. Oba jevy mají široké využití ve fyzice, chemii a biologii. Umožňují smíšení, samovolné rozptýlení a přenos látek v systému.^{11,12}

1.4. Disperzní systém

Disperzní systémy dělíme podle velikosti částic na analytické disperze s velikostí částic do 10^{-9} m, koloidní disperze s velikostí částic od 10^{-9} m do 10^{-6} m a hrubé disperze s velikostí částic 10^{-6} m do 10^{-3} m. Podle distribuce velikosti částic rozeznáváme monodisperzní systémy, které mají úzkou distribuci velikostí částic a polydisperzní systémy, které mají širokou distribuci velikostí částic. Stabilita disperzních systémů závisí na efektivitě odpudivých interakcí mezi částicemi, zabraňujících jejich agregaci. Tyto interakce jsou zprostředkovány stabilizátory adsorbovanými na povrchu částic. V případě, že polymer tvoří částice větší než 10^{-3} m, jedná se makroskopickou disperzi polymeru ve formě suspenze. Charakteristickými vlastnostmi disperzních systémů jsou zvýšená viskozita disperzního média, ovlivněná adsorpcí částic a optické jevy způsobené rozptylem světla na drobných částicích.^{13,14}

Polymerní disperzní systém je koloidní systém sestávající se z makromolekul rozptýlených v disperzním prostředí. Polymerní disperzní systémy se mohou připravovat i emulzní polymerací. Částice v systému jsou povrchově nabitě nebo mají na povrchu

adsorbované molekuly, které zabraňují jejich shlukování. Toto se nazývá stabilizace disperze. K udržení stability disperze je nutné zajistit dostatečnou odpudivou sílu mezi částicemi. To se provádí přidáním stabilizátorů, např. anionaktivních nebo kationaktivních tenzidů. Vlastnosti systému závisí na velikosti, tvaru a koncentraci částic, druhu polymeru a rozpouštědla a přítomnosti stabilizátorů.^{15,16,18}

1.5. Nátěrové hmoty

Nátěrové hmoty jsou materiály určené k vytváření povrchových vrstev na podkladu. Mají za úkol chránit, zdobit, upravovat vlastnosti nebo prodloužit životnost podkladu. Nátěrové hmoty se aplikují na podklad ve formě nátěru pomocí štětců, válečků, stříkacích pistolí nebo ponorem. Vlastnosti nátěrových hmot určují jejich použitelnost a kvalitu nátěru. Hlavními vlastnostmi nátěrových hmot jsou vazkost, vytvrzování, vzhled povrchu, adheze k povrchu, odolnost nátěrového filmu vůči mechanickému poškození a chemickému působení. Vazkost ovlivňuje možnosti aplikace a tvorbu nátěrových filmů, vytvrzování nátěrových hmot zásadně ovlivňuje vlastnosti nátěrových filmů, vzhled povrchu závisí na typu použitého rozpouštědla. Nátěrové hmoty mají široké uplatnění při ochraně a úpravě povrchů různých druhů materiálů ve stavebnictví, průmyslu, dopravě i zemědělství.^{17,18}

1.6. Ochranné nátěry

Ochranné nátěry mají poskytnout vrstvu ochrany před vlivy, které by mohly poškodit funkci nebo integritu předmětu. Aplikace ochranných nátěrů je běžná u řady různých produktů, jako jsou elektrické rozvody, tištěné štítky, dřevěné či kovové výrobky. Nátěry také pomáhají předcházet korozi nebo zlepšují funkci výrobku. Příkladem může být nádobí s povrchovou úpravou. Mezi nejběžnější příklady využití ochranných nátěrů patří elektrické vedení. Dráty, které vedou elektrický proud, jsou pokryty polymerními povlaky. Povlak chrání vodiče před vnějšími vlivy, které by mohly způsobit zkrat nebo korozi vodičů. Existují dokonce ochranné povlaky využívané pro tištěné produkty. Jedním z příkladů je adresní štítek citlivý na tlak. Tenký povlak slouží k tomu, aby byly informace na štítku během přepravy od prodejce k příjemci jasné a čitelné. Dokumenty, jako jsou jídelní lístky restaurací a další tištěné materiály, se kterými se často manipuluje, budou pravděpodobně potaženy nějakým typem laminovacího prostředku, což usnadňuje čištění šmouh nebo jiných prvků z povrchu. Ve všech případech je hlavní funkcí ochranných povlaků zajistit, aby produkt zůstal v dobrém

stavu po dlouhou dobu. Ačkoli obvykle nejsou nepropustné, ochranné povlaky mají tendenci velmi dobře držet při běžném použití.¹⁹

1.7. Tvorba latexových filmů

Tvorba latexového filmu je proces, kterým se vodná disperze polymerních částic přeměňuje na spojitý materiál. Tento proces má vliv na konečnou morfologii a vlastnosti filmu. Tvorbu latexového filmu ovlivňuje několik faktorů, mezi které patří okolní podmínky, přítomnost povrchově aktivních látek, změkčovadel a pigmentů a v neposlední řadě struktura latexových částic.²⁰

Tvorba filmu začíná po nanesení na povrch. Z povrchu filmu se začne odpařovat voda a částice polymeru se k sobě přibližují. Normálně jsou částice dispergovány a pohybují se ve vodě, jsou od sebe drženy elektrostatickými silami, ale při odpařování jsou přibližovány k sobě, dokud nedojde k rovnováze sil a částice nezůstanou na místě těsně u sebe. Schnutí filmu mohou ovlivnit faktory, které zpomalují či urychlují odpařování. Mezi tyto faktory patří teplota, vlhkost, proudění vzduchu. Rychlost odpařování vody z filmu působí na vzhled a fyzikální vlastnosti filmu. Ve druhé fázi díky kapilárnímu působení vzniká podtlak, který je dostatečně silný, aby překonal schopnost částic polymeru udržet si kulovitý tvar. Částice se deformují a vyplňují prázdná místa po vodě. Faktorem, který řídí deformaci částic je minimální filmotvorná teplota. Kromě kapilárních sil existují další síly, které jsou zodpovědné za deformaci částic. Při suchém slinování působí povrchové napětí mezi vzduchem a polymerem. Při mokřím slinování působí povrchové napětí mezi částicemi a vodou. V konečné fázi mizí hranice mezi částicemi polymeru, což způsobí, že polymerní řetězce v jedné částici difundují směrem k řetězcům druhé částice a začnou se prolínat a tvořit homogenní strukturu. Což je základním mechanismem koalescence. Teplota skelného přechodu je důležitou veličinou, která řídí koalescenci částic. Interdifúzní proces může probíhat pouze při teplotě nad teplotou skelného přechodu. Mezi další důležité faktory patří doba sušení, délka polymerního řetězce, reologie polymeru.^{17,21}

1.8. Hořlavost polymerů

Hořlavost polymerů je dána schopností podléhat zápalu a šíření plamene. Tato vlastnost polymerů závisí na několika faktorech, kterými jsou chemická struktura polymeru,

přítomnost hořlavých přísad, molekulová hmotnost, či přítomnost přísad zpomalujících hoření. Kromě chemického složení ovlivňují hořlavost polymerů také fyzikální faktory. Polymery podléhají hoření v několika stádiích, zahrnujících deformaci, tavení, zapálení a samotné hoření polymeru. Hoření polymerů je doprovázeno dalšími jevy, jako je odkapávání taveniny, tvorba dýmu a toxických produktů rozkladu.²²

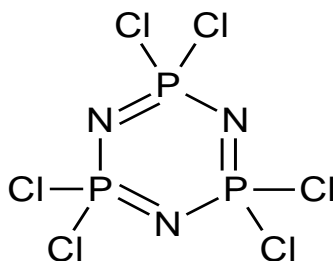
1.9. Retardéry hoření

Retardéry běžně pracují na principu komplexu procesů, které jsou souborem více individuálních fází s jednou fází dominující. Například retardéry hoření na bázi fosforu mohou katalyzovat tvorbu stabilní zuhelnatělé vrstvy na povrchu hořícího polymeru, která posléze chrání polymerní materiál před teplem a kyslíkem. Obecně platí, že účinnost retardérů hoření na bázi fosforu závisí hlavně na vlastnostech zuhelnatělé vrstvy. Ovšem vytvořené zuhelnatělé vrstvy obvykle nejsou dostatečně stabilní, aby chránily podkladové materiály před další degradací. Bylo zjištěno, že také částice křemíku efektivně zpomalují hoření. Po zahřátí materiálu způsobí nízká povrchová energie křemíku to, že částice migrují na povrch polymerních materiálů a vytvoří ochrannou zuhelnatělou vrstvu s vysokou tepelnou odolností vůči další degradaci podkladového materiálu. Proto je možné považovat rovněž křemík za ekologický prvek zpomalující hoření. Retardéry hoření na bázi fosforu či křemíku, uvolňují při spalování méně toxických plynů ve srovnání s retardéry na bázi halogenů.^{23,24}

Některé anorganické látky, jako jsou fosforečnany, síran amonný, kyselina boritá, borax a chlorid zinečnatý, propůjčují vlastnosti zpomalující hoření jinak hořlavým materiálům, když se aplikují jako vodný roztok. Určité ochrany lze také dosáhnout povrchovou aplikací těchto materiálů ve formě jemného prášku, jak bylo prokázáno na lesních porostech a jiném hořlavém odpadu. Spolehlivost a účinnost těchto metod je však omezena skutečností, že anorganické soli jsou rozpustné ve vodě a po prvním dešti tak mizí. Zapouzdření jednotlivých solných částic do ochranných povlaků z vodě nepropustných, nehořlavých, samozhášivých polymerních materiálů by poskytlo pelety, vločky nebo vlákna, které by mohly být distribuovány poprášením na lesní porosty. Po aplikaci by nebyly vyluhovány, a proto by zůstaly účinné po značně dlouhou dobu. Při náhlém působení tepla, jako v případě požáru, by polymerní obaly – samy o sobě nehořlavé a samozhášivé – změkly, praskly pod tlakem rozkládající se soli a přispěly k protipožární činnosti zapouzdřených anorganických látek.²⁵

1.10. Fosfazeny

Fosfazeny se hojně používají v lékařství, např. pro implantáty, systémy pro podávání léčiv či chemoterapii. Další uplatnění mají v zemědělství a průmyslu. Nejznámějším zástupcem cyklických fosfazenů je hexachlor-cyklo-trifosfazen, znázorněný na Obr. 2.



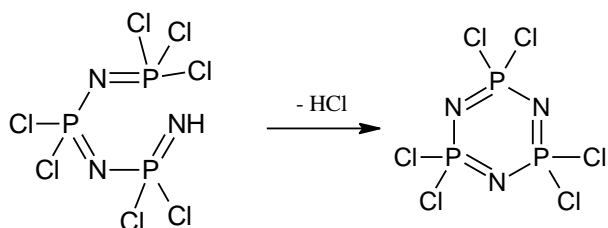
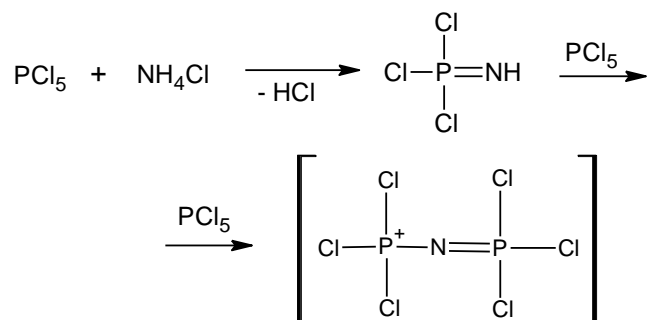
Obrázek 2 - Vzorec hexachloro-cyklo-trifosfazenu

U polymerů obsahujících fosfazeny vkomponované do struktury dochází při hoření k rozkladu fosfazenů. Z fosfazenů vznikají fosfáty a na povrchu polymeru je vytvořen netěkávy ochranný film omezující přístup kyslíku. Dále je uvolňován plyn (CO_2 , N_2), který zředí plynnou atmosféru u hořícího polymeru, což snižuje koncentraci kyslíku u povrchu polymeru. Výsledkem těchto efektů je zpomalení reakce hoření a snížení tvorby energie v plamenu. Výchozí fosfazeny se během hoření rozkládají na stabilnější organické fosfáty, které působí jako bariéra proti oxidaci polymeru. U polymerů ošetřených cyklickými fosfazeny dochází tedy k dramatickému zpomalení šíření plamene a výraznému snížení destrukční rychlosti hoření. Tímto mechanismem cyklické fosfazeny významně zvyšují požární odolnost a bezpečnost polymerních materiálů. Výše uvedené mechanismy působení cyklických fosfazenů, jako účinných retardérů hoření, dokazují jejich synergický účinek zprostředkovaný kombinací fosforu a dusíku.^{23,26–29}

1.11. Hexachloro-cyklo-trifosfazen

Hexachloro-cyklo-trifosfazen (HCCTF) je možné vyrobit tříkrokovou syntézou. V prvním kroku reaguje chlorid fosforečný (PCl_5) s chloridem amonným (NH_4Cl) za tvorby monofosfazenu. Monofosfazen je ve druhém kroku lineárně polymerován a následně je ve třetím kroku cyklizován. Výsledkem syntézy je cyklický HCCTF. Mechanismus reakce je znázorněn na Obr. 3. Přestože se HCCTF nevyznačuje vysokou stabilitou, byl zvolen k charakterizaci a demonstraci schopnosti fosfazenů působit jako retardér hoření.^{30,31}

HCCTF slouží jako prekurzor pro syntézu široké škály stabilnějších substitučních derivátů s potenciálním uplatněním jako efektivní zpomalovače hoření polymerních materiálů. Obsah chlorových atomů v molekule hexachloro-cyklo-trifosfazenu umožňuje jeho snadnou modifikaci, vhodnou pro dosažení požadovaných vlastností. Výměna chlorových atomů za méně reaktivní skupiny vede ke stabilitě *cyklo*-fosfazenu a zachování jeho schopnosti inhibovat hoření, avšak s nižší těkavostí a toxicitou. Substituční deriváty *cyklo*-trifosfazenu tak mají potenciál sloužit jako bezpečné a účinné retardéry hoření.^{22,32}



Obrázek 3 – Syntéza HCCTF

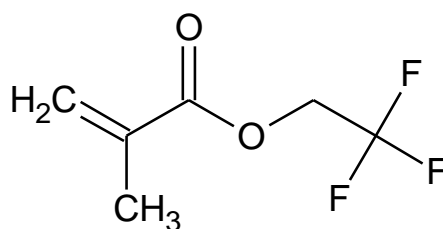
1.12. Akrylátové latexy

Akrylátové latexy jsou syntetické disperze připravené technikou emulzní polymerace z akrylátových monomerů. Mají dobré mechanické vlastnosti, vysokou pružnost a odolnost. Mají také dobrou přilnavost k různým podkladům jako je sklo, kovy, dřevo apod. Akrylátové latexy mají také dobrou chemickou odolnost. Jsou hojně využívány v průmyslu. Akrylátové latexy mají dobrý environmentální profil, protože jsou na vodní bázi a neobsahují těkavé organické sloučeniny. Některé atributy akrylátových latexů lze upravit použitými monomery, síťovadly a katalyzátory. Mezi tyto atributy patří teplota skelného přechodu (T_g), tvrdost, tažnost, pevnost, přilnavost a odolnost proti vodě. Tvorba filmu konvenčních latexových povlaků závisí na koalescenci termoplastických polymerních částic. Pro dosažení lepších vlastností latexových filmů se používá technologie síťování.³³

1.13. 2,2,2-Trifluorethylmetakrylát (TFEMA)

TFEMA je akrylátový monomer, který je kapalný a má bod varu 106–108 °C. Jedná se o bezbarvou kapalinu, která je lipofilní. Tvoří polymery a kopolymery s vysokou tvrdostí, odolností vůči chemikáliím, teplotě a opotřebení. Mezi hlavní aplikace patří nátěrové hmoty, tmely a lepidla s vysokou chemickou odolností. TFEMA lze použít jako prekurzor k výrobě dalších chemicky odolných polymerů.³⁴

TFEMA vykazuje nižší reaktivitu při radikálové polymeraci a kopolymeraci ve srovnání s jinými akrylátovými monomery, jako je např. MMA nebo BA. Ve srovnání s jinými akryláty má TFEMA nižší rychlost polymerace volných radikálů, jelikož trifluormethylová skupina stabilizuje radikálové centrum a zpomaluje propagaci. Což má za následek nižší rychlost polymerace a vyšší molekulovou hmotnost vytvořených polymerů. TFEMA má nižší tendence k vedlejším reakcím díky stabilizačnímu účinku trifluormethylové skupiny. TFEMA má vyšší chemickou stabilitu, zejména vůči oxidaci. Vzorec TFEMA je vyobrazen na Obr. 4.^{35,36}

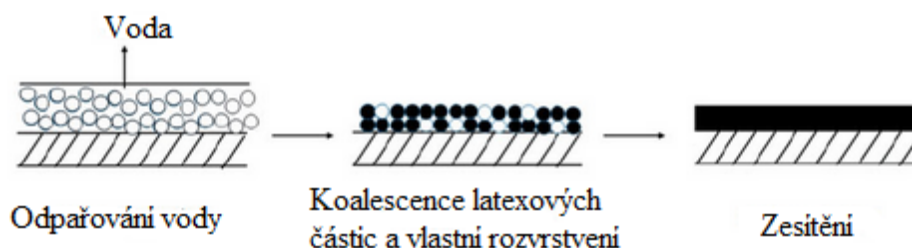


Obrázek 4 – Vzorec TFEMA

1.14. Síťování latexových polymerů

Jsou dva základní typy síťování latexů, které lze uskutečnit formou dvousložkové a jednosložkové kompozice. U dvousložkových je síťující složka přimíchána těsně před aplikací latexu. V tomto případě je nutné latex aplikovat dříve, než proběhne zesítnění. Zesítněné filmy mají vynikající přilnavost, zachovávají si lesk a jsou odolné vůči působení vody, opotřebení a korozi a mají dobrou tepelnou stabilitu. Současně však mají řadu nevýhod, jako je omezená doba zpracovatelnosti, nízká adheze k plastovému podkladu a možnost uvolňování vedlejších produktů po vytvrzení, které mohou znečistit životní prostředí. Jednosložkový systém obvykle nevyžaduje přidání externího síťujícího činidla, protože dochází ke zesítnění mezi dvěma funkčními skupinami polymerních řetězců a následnému trojrozměrnému zesítnění. Tuto reakci obvykle spouští odpařování vody nebo snížení pH. Výsledný film vzniká koalescencí částic, při níž rovněž probíhá chemická reakce síťování.

Proces formování filmu je vyobrazen na Obr. 5. Zavedením síťování do latexového povlaku je zvýšena odolnost proti vodě, tvrdost, či odolnost proti korozi, rozpouštědlům a poškození.³⁷



Obrázek 5 – Formování latexového filmu

1.15. Využití glycidylmethakrylátu (GMA) při síťování latexových polymerů

GMA je monomer, který obsahuje epoxidovou skupinu, která je hydrofilní. Díky tomu jsou polymerní částice latexu stabilnější, protože kyslíkový atom navázaný v epoxidové skupině tvoří s vodou vodíkové můstky, díky čemuž je mnoho molekul vody fixováno na povrchu latexových částic, a dochází k rozšíření elektrické dvojvrstvy a prostorového objemu latexových částic. Kopolymerovaný GMA tedy působí jako elektrostatický i sterický stabilizátor a zajišťuje zlepšení stability latexu.^{38,39}

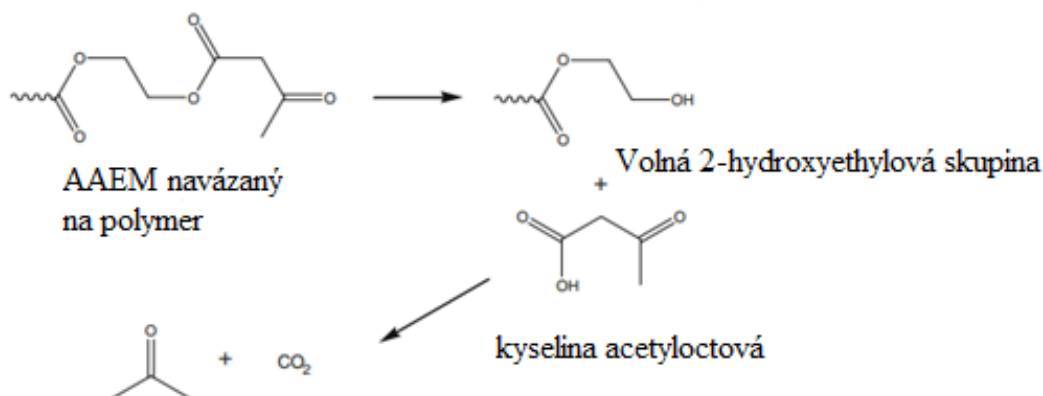
Síťování díky přítomnosti kopolymerovaného GMA, tzv. oxiranové síťování, je vhodné pro aplikace vyžadující vysokou odolnost a pevnost. Síťování různými mechanismy umožňuje dosáhnout vlastností vhodných pro konkrétní aplikaci. Mechanismy síťování díky přítomnosti kopolymerovaného GMA zahrnují síťování s polyaminy, které probíhá mezi epoxidovou skupinou GMA a aminovými skupinami obsaženými v polyaminu. Vlastnosti výsledného materiálu závisí na použitém polyaminu. Obvykle používané polyaminy jsou ethylendiamin, diethylentriamin, tetraethylenpentamin. Dále je síťování možné za pomoci Friedel-Craftsovy reakce, při které epoxidová skupina obsažená v kopolymerovaném GMA reaguje s Lewisovými kyselinami za vytvoření oxoniových iontů.^{39,40}

1.16. Využití 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylátu (AAEM) při síťování latexových polymerů

AAEM je monomer, který po začlenění do latexového polymeru snižuje T_g . Tyto latexy po vytvrzení s aminovým tvrdidlem poskytují nátěry se zlepšenou tvrdostí, odolností

proti skvrnám a nečistotám. Polymery na bázi AAEM jsou polární a mají vynikající adhezní vlastnosti. Acetoacetoxy skupiny jsou však náchylné k hydrolyze. Hydrolyza může probíhat při skladování kvůli nižšímu pH, které je méně než 3, nebo při zpracování při vyšší polymerační teplotě nad 90 °C. Kopolymerovaný AAEM hydrolyzuje na 2-hydroxyethylmethakrylát (HEMA) a b-ketokyselinu. Tato kyselina se rozkládá na aceton a oxid uhličitý, které jsou těkavé, zatímco hydroxylové skupiny jakožto součásti nově vzniklé stavební jednotky HEMA v systému zůstávají a s diaminovými síťujícími činidly nereagují. Tím se snižuje účinnost zesítnění monomeru. Hydrolytická reakce je uvedena na Obr. 6. AAEM lze stabilizovat použitím primárního aminu jako neutralizačního činidla pro akrylové emulze.⁴¹

Mechanismy síťování na bázi funkční skupiny AAEM zahrnují kondenzaci s polyaminy, kdy acetoacetoxy skupina reaguje s aminovou skupinou polyaminu. Vzniká trojrozměrná síť s vysokou molekulovou hmotností. Vlastnosti výsledného materiálu také závisí na použitém polyaminu. Další mechanismem je kondenzace s thioley a fenoly. Dochází k reakci acetoacetoxy skupiny AAEM s thiolovou či hydroxylovou skupinou thiolu či fenolu. Vlastnosti výsledného materiálu závisí na použitém thiolu nebo fenolu. Tímto způsobem lze připravit materiály různé tvrdosti s dobrou chemickou odolností. AAEM umožňuje přípravu široké škály síťovaných polymerních systémů o různých vlastnostech.^{28,42-44}



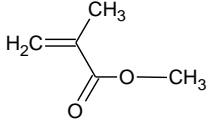
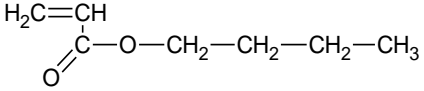
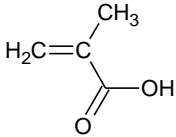
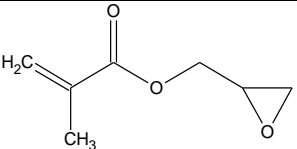
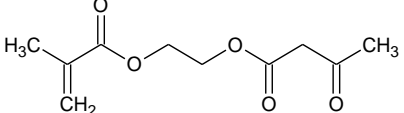
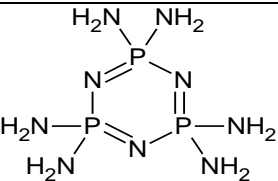
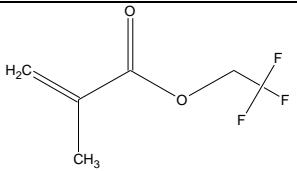
Obrázek 6 – Mechanismus hydrolyzy AAEM

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Souhrn chemikálií

Monomery, které byly použity při emulzní polymeraci k výrobě latexů, jsou zaznamenány a popsány v Tab. 1 a 2. Všechny monomery s výjimkou hexaamino-cyklo-trifosfazenu (HACTF) byly zakoupeny od firmy Sigma Aldrich (Česká republika). HACTF, který sloužil jako reaktivní retardér hoření, byl vyroben v laboratořích Masarykovi univerzity (Brno).

Tabulka 1 – Monomery a jejich chemické vzorce

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

Tabulka 2 – Fyzikální atributy použitých monomerů

Monomer	Bod varu [°C]	Index lomu	Hustota [g/cm ³]	M [g/mol]
MMA	98–100	1,41	0,94	100,1
BA	117–120	1,41	0,88	128,2
KMA	162–163	1,40	1,02	86,1
GMA	189	1,45	1,04	142,2
AAEM	100	1,46	1,12	130,1
TFEMA	59	1,36	1,18	168,1

Reakčním prostředím byla destilovaná voda. Za emulgátor byl zvolen Disponil FES 993 od firmy BASF (Česká republika). Disponil FES 993 obsahuje 30 hm. % netěkavých složek a jeho pH je 7–8,5. Peroxodisíran amonný (NH₄)₂S₂O₈ od firmy Lach-Ner (Česká republika) byl využit jako iniciátor. Uhličitan sodný od firmy Penta (Česká republika) byl nasazen k úpravě pH během polymerace. Hexamethyldiamin od firmy Sigma Aldrich (Česká republika) byl použit jako tvrdidlo přidané po dokončení polymerace. Úprava pH byla provedena pomocí amoniaku od firmy Penta (Česká republika).

2.2. Laboratorní příprava latexů

Byly připraveny latexy, které se lišily typem funkčního monomeru (AAEM, GMA). Během polymerace byl do struktury polymeru inkorporován HACTF a kovalentně navázán TFEMA. Jak je uvedeno v Tab. 3–6.

Postup přípravy latexů byl následující. Nejdříve byla složena aparatura, která byla použita pro syntézu, a je zobrazena na Obr. 7. Do reakčního kotlíku byla vložena násada, obsahující destilovanou vodu, emulgátor a uhličitan sodný viz Tab. 7. Komponenty použité pro emulzní polymeraci jsou zapsány v Tab. 8. Emulze monomerů I a II byly přikapávány po dobu 60 minut za stálého míchání, poté probíhala polymerizace po dobu 120 min při 80 °C. Vzniklý latex se ochladil na 25 °C a zvažil. Přidáním 10% vodného roztoku amoniaku se upravilo pH latexu na hodnotu 9.



Obrázek 7 - Aparatura pro emulzní polymeraci ⁴²

Tabulka 3 – Latexy lišící se typem funkčního komonomeru a množstvím HACTF v násadě monomerů

Označení vzorku latexu	Typ funkčního komonomeru	Množství HACTF [g]
1. Řada		
A 0 %	GMA	0
A 0,5 %	GMA	0,5
A 1 %	GMA	1
A 1,5 %	GMA	1,5
A 2 %	GMA	2

2. Řada		
B 0 %	AAEM	0
B 0,5 %	AAEM	0,5
B 1 %	AAEM	1
B 1,5 %	AAEM	1,5
3. Řada		
FA 0 %	GMA	0
FA 0,5 %	GMA	0,5
FA 1 %	GMA	1
FA 1,5 %	GMA	1,5
FA 2 %	GMA	2
4. Řada		
FB 0 %	AAEM	0
FB 0,5 %	AAEM	0,5
FB 1 %	AAEM	1
FB 1,5 %	AAEM	1,5

Tabulka 4 – Složení násad monomerů I a II vyjádřené v procentech pro výrobu latexů 1. a 2. řady

Monomer	Monomery I [hm. %]	Monomery II [hm. %]	
		1. Řada	2. Řada
MMA	41	21	28
BA	56	56	49
KMA	3	3	3
GMA	-	20	
AAEM	-	-	20

Tabulka 5 – Složení násad monomerů I a II vyjádřené v procentech pro výrobu latexů 3. a 4. řady

Monomer	Monomery I [hm. %]	Monomery II [hm. %]	
		3. Řada	4. Řada
MMA	41	21	28
TFEMA	0	30	30
BA	56	56	49
KMA	3	3	3
GMA	-	20	
AAEM	-	-	20

Tabulka 6 – Hmotnostně vyjádřené složení násad monomerů I a II pro výrobu latexů 1. a 2. řady

Monomer	Monomery I [g]	Monomery II [g]	
		1. Řada	2. Řada
MMA	20,5	10,5	14
TFEMA	0	15	15
BA	28	28	24,5
KMA	1,5	1,5	1,5
GMA	-	10	-
AAEM	-	-	10

Tabulka 7 – Hmotnostně vyjádřené složení násad monomerů I a II pro výrobu latexů 3. a 4. řady

Monomer	Monomery I [g]	Monomery II [g]	
		3. Řada	4. Řada
MMA	20,5	10,5	14
BA	28	28	24,5
KMA	1,5	1,5	1,5
GMA	-	10	-
AAEM	-	-	10

Tabulka 8 – Komponenty polymeračního systému

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

2.3. Charakterizace latexů

Charakterizace latexů proběhla ihned po jejich přípravě pomocí následujících zkoušek: obsah sušiny, hodnota pH, obsah koagulátu. U latexu bylo upraveno pH na hodnotu 9 a bylo zhodnoceno viskozita, velikost částic, zeta potenciál, minimální filmtvorná teplota a dlouhodobá skladovatelnost.

Z latexů byly připraveny volné filmy litím do silikonových forem o rozměrech 50×100×2 mm. Filmy byly nejprve volně sušeny v laboratoři a poté vakuově sušeny při 25 °C do dosažení stálé hmotnosti. U latexových filmů bylo stanoveno množství extrahovatelné látky, obsah fosforu metodou ICP-OES, teplota skelného přechodu, tepelná stabilita (TGA), síťová hustota, míra absorpce vody.

Z latexů byly dále připraveny volné filmy o rozměrech cca 80×50×4 mm a hmotnosti okolo 10 g, u nichž byla provedena zkouška hořlavosti kónickým kalorimetrem.

Latexy byly nanášeny na skleněné a ocelové substráty stříkáním s velikostí štěrbinou 120 µm. Nátěry zasychaly při pokojové teplotě (23 ± 1 °C) po dobu 14 dní.

Na nátěrech na skleněných substrátech byla stanovena tvrdost dle Persoze po 1 a 14 dnech, povrchová tvrdost grafitovými tužkami, odolnost vůči methylethylketonu (MEK), adheze mřížkovou a lomovou zkouškou, lesk, zblednutí.

Na nátěrech na ocelových substrátech byla stanovena odolnost vůči hloubení, pádu závaží a zkouška přilnavosti.

Paralelně byly z vyrobených latexů připraveny síťující kompozice přidávkou hexamethyldiaminu jako tvrdidla. Z každého vyrobeného latexu bylo odebráno 50 g, do kterého bylo přidáno 10% tvrdidlo. Výpočet použitý pro určení množství tvrdidla pro latexy na bázi GMA a AAEM byl založen na vzorci (1). při výpočtu bylo předpokládáno, že na jednu molekulu tvrdidla se naváže maximálně 2 epoxidové, popř. acetoacetoxy skupiny, a také že nedochází k významné degradaci a úbytku funkčních skupin GMA nebo AAEM během polymerace, případně během následného skladování latexů. Ihned po přidávku tvrdidla do latexů byly zhotoveny nátěrové filmy a zkušební tělíska pro další testování, které byly ponechány zasychat při totožných podmínkách popsaných výše.

U síťujících latexů s přidáním tvrdidlem byla změřena velikost částic, zeta potenciál, minimální filmotvorná teplota, teplota skelného přechodu, obsah gelu, síťová hustota, průměrná molekulová hmotnost mezi dvěma uzly, obsah fosforu v latexu, obsah kovalentně navázaného HACTF, nasákavost polymerního filmu, lesk nátěrového filmu, tvrdost nátěrového filmu podle Persoze, adheze a chemická odolnost nátěrového filmu a mechanická odolnost nátěrového filmu.

$$m_{\text{hexamethyldiamin}} = X \cdot \frac{50}{m_{\text{celk}}} \quad (1)$$

kde $m_{\text{hexamethyldiamin}}$ je množství tvrdidla, které musíme přidat do 50 g latexu, X je koeficient vypočtený (4,086 pro latexy na bázi kopolymerovaného GMA a 2,712 pro latexy na bázi kopolymerovaného AAEM) a m_{celk} je celková hmotnost konkrétního vyrobeného latexu [g].

2.4. Použité metody

2.4.1. Obsah sušiny

Měření obsahu sušiny bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 3251.

2.4.2. Obsah koagulátu

Koagulát představuje agregáty polymerních částic, které se vytvořily během přípravy nebo skladování latexu. Přítomnost koagulátu má nepříznivý vliv na vlastnosti latexu, proto je jeho obsah řízen a sledován.

Latex se filtruje přes membránový filtr s definovaným průměrem pórů. Koagulát zůstane na membráně, zatímco latex projde. Obsah koagulátu byl vypočten dle vzorce (3):

$$\text{obsah koagulátu (\%)} = \frac{m_1}{\frac{\text{sušina (\%)}}{100} \cdot m_0 + m_1} \cdot 100 \quad (3)$$

kde m_0 je hmotnost připraveného latexu [g] a m_1 je hmotnost koagulátu [g]

2.4.3. Zdánlivá viskozita podle Brookfielda

Použit byl rotační viskozimetr Brookfield DV-E (Brookfield Engineering Laboratories, USA) při konstantních otáčkách 100 ot/min včetně a teplotě 25 °C. V souladu s normou ČSN ISO 2555 bylo provedeno měření viskozity.

2.4.4. Velikost částic a zeta potenciál

Ke stanovení velikosti částic latexu byla využita metoda dynamického rozptylu světla (DLS), měření probíhala na přístroji Litesizer 500 (Anton Paar, Rakousko).

2.4.5. Stanovení pH

Použit byl pH metr HANNAH I 8424 (HANNA Instrument, USA).

2.4.6. Stanovení dlouhodobé skladovatelnosti latexů

Dlouhodobá skladovatelnost připravených latexů byla ověřena 60 dní trvajícím skladováním vzorků latexů (50 ml latexu v polyethylenové lahvičce) při teplotě 40 °C. Po 60

dnech proběhla u těchto latexů další stanovení, kterými byla velikost částic a zeta potenciál, tvrdost nátěrů, adheze, lesk, chemická odolnost.

2.4.7. Tvrdost nátěrů tlumením kyvadla dle Persoze

Tvrdost nátěrových filmů byla stanovena metodou předepsanou normou ČSN EN ISO 1522 na tvrdoměru TQC SP0500 (výrobce Gamin, Česká republika).

2.4.8. Stanovení povrchové tvrdosti nátěrů zkouškou tužkami

Stanovení povrchové tvrdosti v souladu s normou ČSN EN ISO 15184 bylo provedeno tužkami značky Hardmuth KOH-I-Nor.

2.4.9. Mřížková zkouška přilnavosti

Zkouška byla realizována metodou předepsanou normou ČSN ISO 2409 (67 3085).

2.4.10. Stanovení transparentnosti a zbledání latexů

Stanovení transparentnosti a zbledání latexů bylo provedeno spektrofotometrickou analýzou na přístroji ColorQuest XE (Hunterlab, USA) sledováním transmittance při vlnové délce 500 nm. Na suchém nátěru, který byl aplikován na skleněném substrátu a následně pak po 100, 360 a 1380 minutách nepřetržitého kontaktu s vodou. Míra zbledání nátěru byla vypočítána podle vztahu (4):

$$Z(\%) = (T_0 - T_t)T_0 \cdot 100 \quad (4)$$

kde Z je míra zbledání nátěru, T_0 je transmittance nátěru na skleněné podložce před kontaktem s vodou, T_t je transmittance nátěru na skleněné podložce po kontaktu s vodou.

2.4.11. Stanovení minimální filmotvorné teploty (MFT)

Stanovení MFT bylo provedeno přístrojem MFFT-90 (Rhopoint Instrument, Anglie) v souladu s normou ČSN 64 9006.

2.4.12. Zkouška padajícím závažím

Zkouška byla provedena v souladu s normou ČSN ISO 6272 (67 3018) na přístroji Impact tester 1615 (Elcometer, Anglie).

2.4.13. Zkouška hloubením

Zkouška byla provedena na přístroji Cupping tester 1620 (Elcometer, Anglie) v souladu s normou ČSN EN ISO 1520 (67 3081).

2.4.14. Odtrhová zkouška přilnavosti

Zkouška byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 4624 na přístroji Elcometer 510 Model T Automatic Adhesion Gauge (Elcometer, Anglie).

2.4.15. Hodnocení hořlavosti pomocí kónického kalorimetru

Hodnocení hořlavosti nátěrových filmů pomocí kónického kalorimetru je analytická metoda určená ke stanovení rychlosti uvolňování spalného tepla (HRR) [$\text{kW}/\text{m}^2 \cdot \text{g}$], efektivního spalného tepla (EHC) [$\text{MJ}/\text{kg} \cdot \text{g}$], maximální hodnoty průměrně uvolněného tepla (MARHE) [$\text{kW}/\text{m}^2 \cdot \text{g}$], množství spotřebovaného kyslíku (TOC) [g], celkové produkce kouře (TSR) [$\text{m}^2/\text{m}^2 \cdot \text{g}$]. Zkušební těleso bylo připraveno z testovaného latexového materiálu a samotné měření bylo provedeno v Ústavu polymérov Slovenské akademie věd v Bratislavě, přičemž latexový odlitek byl vystaven teplotě $680\text{ }^\circ\text{C}$ a tepelnému záření o intenzitě $25\text{ kW}/\text{m}^2$ v kónickém kalorimetru Dual Cone Calorimeter (Fire Testing Technology, Anglie).

2.4.16. Extrahovatelný podíl

Zkouška byla provedena dle normy ČSN EN ISO 6427. Extrahovatelný podíl (sol) je podíl látek, které lze vyloučit z materiálu extrakcí pomocí rozpouštědel, v našem případě byl použit tetrahydrofuran (THF). Vyjadřuje se v procentech hmotnosti extrahovaných látek k hmotnosti extrahovaného materiálu. Stanovení extrahovatelného podílu se provádí extrakcí látek z materiálu rozpouštědly a jejich gravimetrickým stanovením. Díky extrahovatelnému podílu lze v materiálu určit i obsah gelu, který je také vyjádřen v procentech hmotnosti. Obsah gelu byl vypočítán ze vzorce (5).

$$gel (\%) = \left(\frac{m_1}{m_0} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

kde m_0 je původní hmotnost vzorku [g] a m_1 je hmotnost vzorku podrobeného extrakci [g].

2.4.17. Stanovení absorpce vody

Principem zkoušky je umístění vzorku filmu do vody a měření změny hmotnosti po předem definovaném čase, v našem případě po 1, 2, 7, 14 a 90 dnech. Výpočtem ze vzorce (6) byla stanovena absorpce.

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (6)$$

kde A je absorpce vody [hm. %], m_0 je původní hmotnost vzorku [g] a m_1 je hmotnost vzorku po expozici ve vodě [g].

2.4.18. Odolnost nátěru vůči methylethylketonu (MEK)

Zkouška byla provedena v souladu s normou ASTM D 4752.

2.4.19. Diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC)

DSC analýza byla provedena na přístroji Q2000 DSC (Waters, Německo) v rozmezí teplot (−60)–120 °C a při rychlosti ohřevu 10 °C/min.

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

Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem (ICP-OES) je analytická metoda pro stanovení obsahu chemických prvků v látkách. Umožňuje stanovit široký okruh prvků v širokém koncentračním rozmezí. V našem případě byla využita pro stanovení obsahu fosforu. Toto měření provedla společnost MemBrain s.r.o. se sídlem ve Stráži pod Ralskem na Spektrometru Thermo Scientific iCAP 7000 Series (Thermo Fisher Scientific, Německo) při průtokové rychlosti aerosolu vzorku 1,5 ml/min a příkonu argonového plazmatu 1000 W.

2.4.21. Stanovení síťové hustoty

Vzorky o přibližné hmotnosti 0,3 g vyextrahované v Soxhletově extraktoru byly ponechány botnat při teplotě 40 °C do rovnovážného stavu (dosaženého přibližně za 10 dní). Síťová hustota byla spočítána ze vzorců (7–10).

$$M_c = \frac{V_1 \rho_p \left[\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2} \right]}{-[\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2]} \quad (7)$$

kde M_c je průměrná molekulová hmotnost [g/mol] polymerního řetězce mezi jejími síťovacími uzly, ϕ je objemový podíl nabotnaného gelového polymeru, V_1 je molární objem toluenu [cm³/mol], ρ_p je hustota polymeru [g/cm³], která byla vypočítána na 1,108g/cm³ pro BA/MMA/MAA (56/41/3 hmotnostně) kopolymer z 1,06, 1,18 a 1,015 g/cm³ pro poly(BA), poly(MMA) a poly(MAA).

$$\phi = \frac{W_p \rho_s}{W_p \rho_s + W_s \rho_p} \quad (8)$$

kde W_p je hmotnost polymerního gelu, W_s je hmotnost rozpouštědla, ρ_s je hustota toluenu [g/cm³]

$$\chi = 0,34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (9)$$

kde χ je interakční parametr mezi polymerem a toluenem, δ_1 je parametr rozpustnosti polymeru [(cal/cm³)^{1/2}], který byl vypočítán jako 9,147 [(cal/cm³)^{1/2}] pro BA/MMA/MAA (56/41/3 hmotnostně) kopolymer z 9,0, 9,3 a 9,8 [(cal/cm³)^{1/2}] pro poly(BA), poly(MMA) a poly(MAA). δ_2 je parametr rozpustnosti toluenu [(cal/cm³)^{1/2}], R je molární plynová konstanta 8,314 [J·K⁻¹·mol⁻¹], T je teplota v K.

$$\text{Síťová hustota} = \rho_p / M_c \quad (10)$$

2.4.22. Stanovení lesku nátěru

Dle normy ISO 2813 pomocí přístroje Micro-TRI GLOSS (BYK-Gardner, USA) bylo provedeno stanovení.

2.4.23. Termogravimetrická analýza (TGA)

Měření byla provedena v atmosféře vzduchu a dusíku, (průtok plynu byl 5 l/hod) při rychlosti ohřevu 20 °C/min. Za použití tepelného analyzátoru STA 504 (TA Instruments, USA).

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1. Charakterizace latexů

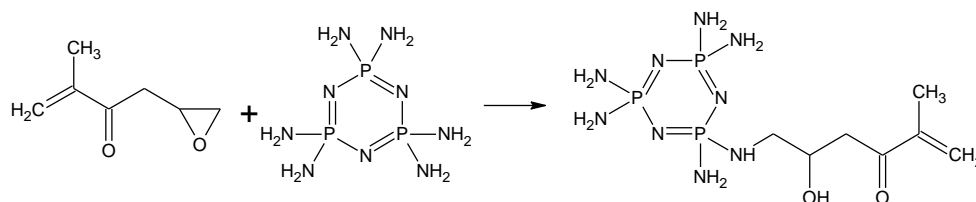
Metodou dvoustupňové emulzní polymerace byly připraveny čtyři řady latexů. První dvě řady latexů byly připraveny bez přídavku TFEMA do monomerní násady. První řada latexů byla připravena s komonomerem GMA, do které byl v průběhu syntézy přidán hexaamin-cyklo-trifosfazen (HACTF) v množstvích 0, 0,5, 1, 1,5 a 2 hm. % (vzhledem k celkové hmotnosti monomerů). Druhá řada latexů obsahovala komonomerem AAEM. I do této řady byl při syntéze zaveden HACTF v množstvích 0, 0,5, 1, 1,5 hm. % (vztaženo na celkovou monomerní násadu). U této řady nebyl vyráběn latex s obsahem HACTF 2 hm. %, jelikož došlo ke ztrátě stability při emulzní polymeraci. Konečné vlastnosti latexů syntetizovaných pomocí emulzní polymerace jsou zaznamenány v Tab. 9. Do dvou řad byl při syntéze přidán komonomer TFEMA, přičemž jako třetí byla připravena řada fluorovaných latexů s kopolymerovaným GMA, do které byl v průběhu syntézy přidán HACTF opět v množstvích 0, 0,5, 1, 1,5 a 2 hm. %. Do čtvrté řady obsahující kopolymerovaný AAEM byl během syntézy přidán HACTF v množstvích 0, 0,5, 1, 1,5 hm. %. Konečné vlastnosti latexů syntetizovaných emulzní polymerací s kopolymerovaným TFEMA jsou zaznamenány v Tab. 10. HACTF byl přidán jako součást monomerní násady latexů s cílem působit jako retardér hoření. Schéma předpokládané reakce HACTF s GMA nebo AAEM, která probíhala zároveň s emulzní polymerací je na Obr. 8.

V 1. řadě latexů s kopolymerovaným GMA bez TFEMA se sušina latexů pohybovala v rozmezí 41,2–42,3 hm. % a obsah koagulátu byl v rozmezí 0–0,7 hm. %. Koagulát obsahovaly latexy s obsahem 0,5 a 2 hm. % inkorporovaného fosfazenu. Sušina latexů 2. řady s kopolymerovaným AAEM se pohybovala v rozmezí 38,2–42,4 hm. % a obsah koagulátu v rozmezí 0–17,7 hm. %. Koagulát obsahovaly latexy s obsahem 1 a 1,5 hm. % inkorporovaného fosfazenu. U 3. řady fluorovaných latexů (s kopolymerovaným TFEMA) se sušina latexů s kopolymerovaným GMA se pohybovala v rozmezí 40,3–41,9 hm. % a nebyl přítomen koagulát. Sušina 4. řady latexů s kopolymerovaným AAEM se pohybovala v rozmezí 38,8–40,6 hm. % a obsah koagulátu v rozmezí 0–10,3 hm. %. Koagulát obsahovaly latexy s obsahem 0,5 a 1,5 hm. % inkorporovaného fosfazenu.

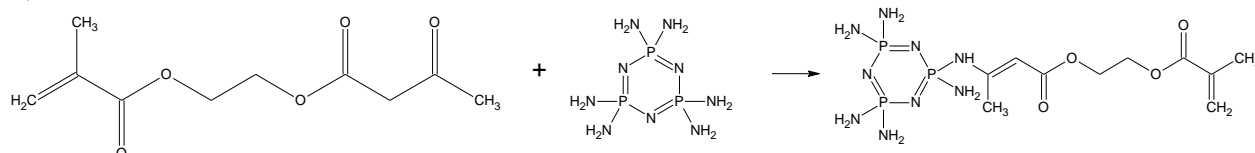
pH vyrobených latexů bylo stanoveno neprodleně po jejich přípravě. pH dosahovalo hodnot 6–8 a rostlo s přídavkem HACTF, což dokazuje přítomnost aminových skupin

v HACTF, které nereagovali s funkčními skupinami GMA nebo AAEM. Tyto funkční skupiny reagovaly během polymerace s vodou za vzniku amoniaku, který pH zvyšoval. Při porovnání disperzí s komonomerem GMA a komonomerem AAEM se stejným obsahem HACTF je vidět, že disperze s komonomerem GMA vykazují vyšší pH. Tato skutečnost může být důsledkem hydrolyzy epoxidových skupin, jejímž výsledkem je hydroxyfunktionalizovaný polymer. Další možné vysvětlení tohoto jevu spočívá ve vyšší koncentraci rozpuštěného CO₂, který je produktem degradace funkčních acetoacetoxy skupin v případě syntézy latexů na bázi AAEM.²⁸ Pokud mezi sebou porovnáváme řady latexů bez TFEMA a s kopolymerovaným TFEMA, pH se příliš nemění. U latexů po úpravě pH byla stanovena viskozita, které dosahovala hodnot 7,2–49,5 mPa·s u polymerů bez kopolymerovaného TFEMA a hodnot u polymerů s kopolymerovaným TFEMA.

a)



b)



Obrázek 8. – Znárodnění reakcí HACTF s: a) GMA, b) AAEM

Tabulka 9 – Výsledky atributů latexů 1. a 2. řady

Označení vzorku latexu	Teoretická sušina [hm. %]	Sušina [hm. %]	Obsah koagulátu [hm. %]	Viskozita [mPa.s]	pH
1. Řada					
A 0 %	42,60	41,68 ± 0,11	~0	9,36 ± 0,10	6,80
A 0,5 %	42,72	41,23 ± 0,20	0,72	7,68 ± 0,19	6,92
A 1 %	42,84	41,46 ± 0,11	0,00	8,16 ± 0,22	7,32
A 1,5 %	42,95	41,61 ± 0,28	0,00	7,44 ± 0,31	7,78
A 2 %	43,07	42,33 ± 0,10	0,12	9,24 ± 0,11	7,95
2. Řada					
B 0 %	42,60	42,44 ± 0,11	~0	49,97 ± 0,48	6,22
B 0,5 %	42,72	40,29 ± 0,05	~0	12,30 ± 0,23	6,39
B 1 %	42,84	38,21 ± 0,29	17,17	11,28 ± 0,21	6,65
B 1,5 %	42,95	38,64 ± 0,42	17,66	8,34 ± 0,20	6,76

Tabulka 10 – Výsledky atributů latexů 3. a 4. řady

Označení vzorku latexu	Teoretická sušina [hm. %]	Sušina [hm. %]	Obsah koagulátu [hm. %]	Viskozita [mPa.s]	pH
3. Řada					
FA 0 %	41,90	41,90 ± 0,06	~0	7,30 ± 0,21	6,61
FA 0,5 %	40,80	40,80 ± 0,06	~0	5,33 ± 0,12	7,16
FA 1 %	40,25	40,25 ± 0,02	~0	6,21 ± 0,40	7,45
FA 1,5 %	40,63	40,63 ± 0,03	~0	4,69 ± 0,11	7,70
FA 2 %	40,87	40,87 ± 0,09	~0	7,52 ± 0,31	7,71
4. Řada					
FB 0 %	40,36	40,36 ± 0,01	~0	16,11 ± 0,11	6,28
FB 0,5 %	38,82	38,82 ± 0,56	7,00	11,20 ± 0,28	6,55
FB 1 %	40,63	40,63 ± 0,01	~0	8,92 ± 0,59	6,56
FB 1,5 %	38,82	38,82 ± 0,04	10,30	6,31 ± 0,10	6,66

Po úpravě pH a po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti latexů byly stanovovány velikosti latexových částic a jejich hodnoty jsou zapsány v Tab. 13–15. U latexů po úpravě pH bez kopolymerovaného TFEMA dosahovaly velikosti latexových částic hodnot 102,89–180,30 nm. Latexy s kopolymerovaným TFEMA po úpravě pH dosahovaly hodnot 121,97–205,80 nm. Latexy obsahující kopolymerovaným TFEMA a bez přidaného HACTF měly největší částice obsažené v disperzi. Vzhledem k tomu, že byly předpokládány stejné výsledky, nebyla velikost latexových částic ihned po přidání tvrdidla měřena. U latexů podrobených zkoušce dlouhodobé stability se velikost částic u latexů s přidaným tvrdidlem příliš nezměnila.

Zeta potenciál byl stanovován bezprostředně po alkalizaci latexů a posléze po zkoušce dlouhodobé stability. Hodnoty zeta potenciálu jsou zapsány v Tab. 13–15. Velikost zeta potenciálu u latexů bez kopolymerovaného TFEMA se pohybovala v rozmezí (–40,5)–(–45,7) mV. Velikost zeta potenciálu u latexů s kopolymerovaným TFEMA se pohybovala v rozmezí (–36,1)–(–47,8) mV. Což jsou hodnoty typické pro stabilní vodné disperze latexového charakteru. Hodnoty zeta potenciálu u latexů měřených ihned po přidání tvrdidla se neměřily, protože byly předpokládány stejné výsledky. Po zkoušce dlouhodobé stability zeta potenciál u latexů s tvrdidlem klesl až na latex FB 1,5 %, u kterého zeta potenciál mírně vzrostl.

Po dvou měsících expozice při zvýšené teplotě se velikosti částic ani hodnoty zeta potenciálu výrazně nezměnily, což nasvědčuje dobré koloidní stabilitě a dlouhodobé skladovatelnosti připravených latexů.

Po úpravě pH i po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti byla stanovována MFT. Data naměřená při této zkoušce jsou uvedena v Tab. 11–14. U latexů bez kopolymerovaného TFEMA a bez přidaného tvrdidla měřených ihned po alkalizaci se výsledky pohybovaly v rozmezí (–3,1)–5,9 °C a hodnoty měřené u latexů bez přidaného tvrdidla a bez kopolymerovaného TFEMA po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti se pohybovaly v rozmezí 0,1–2,2 °C. Hodnoty MFT u latexů bez přidaného tvrdidla a s kopolymerovaným TFEMA měřené ihned po alkalizaci se pohybovaly v rozmezí <0,0–8,8 °C a hodnoty měřené u latexů bez přidaného tvrdidla a s kopolymerovaným TFEMA po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti se pohybovaly v rozmezí 2,4–15,1 °C. U všech latexů s kopolymerovaným GMA bez tvrdidla po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti MFT vzrostlo oproti hodnotám měřeným ihned po alkalizaci latexů. U latexů s AAEM bez tvrdidla po zkoušce dlouhodobé

skladovatelnosti MFT u latexů a s přídavkem 0 a 0,5 % HACTF vzrostlo oproti hodnotám měřeným ihned po alkalizaci latexů, a u latexů s přídavkem 1 a 1,5 % HACTF kleslo MFT k hodnotám měřeným ihned po alkalizaci latexů. Latexy s kopolymerovaným TFEMA mají vyšší MFT než latexy bez kopolymerovaného TFEMA. Ihned po přidavku tvrdidla do latexů MFT nebyla měřena, protože byly předpokládány obdobné výsledky jako u latexů bez přidaného tvrdidla. Hodnoty MFT u latexů s tvrdidlem po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti se výrazně zvýšili oproti původním hodnotám měřeným v latexech bez tvrdidla. To vypovídá o degradaci filmotvorných vlastností latexových kompozic s obsahem tvrdidla, a tudíž o nevhodnosti k využití těchto síťujících systémů jakožto jednosložkových lakařských kompozic.

Tabulka 11 – Výsledky atributů latexů 1. a 2. řady bezprostředně po úpravě pH, popř. přidavku tvrdidla

Označení vzorku latexu	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	MFT [°C]
1. Řada			
A 0 %	120,7 ± 2,0	-44,6 ± 0,9	-1,5 ± 0,1
A 0,5 %	180,3 ± 2,7	-44,7 ± 1,0	-1,5 ± 0,1
A 1 %	137,7 ± 2,5	-44,0 ± 1,1	-3,1 ± 0,1
A 1,5 %	113,3 ± 1,4	-45,1 ± 0,7	-2,5 ± 0,1
A 2 %	143,0 ± 1,8	-45,7 ± 0,4	-2,7 ± 0,7
A 0 % TV	-*	-*	-*
A 0,5 % TV	-*	-*	-*
A 1 % TV	-*	-*	-*
A 1,5 % TV	-*	-*	-*
A 2 % TV	-*	-*	-*
2. Řada			
B 0 %	144,3 ± 2,5	-44,6 ± 2,8	5,9 ± 0,6
B 0,5 %	155,4 ± 1,2	-40,5 ± 1,0	4,3 ± 0,6
B 1 %	109,1 ± 1,8	-43,7 ± 0,4	-1,4 ± 0,3
B 1,5 %	102,9 ± 2,6	-40,5 ± 1,0	-2,5 ± 0,0
B 0 % TV	-*	-*	-*

B 0,5 % TV	-*	-*	-*
B 1 % TV	-*	-*	-*
B 1,5 % TV	-*	-*	-*

*Hodnota nebyla stanovena

Tabulka 12 – Výsledky atributů latexů 1. a 2. řady po testu dlouhodobé stability

Označení vzorku latexu	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	MFT [°C]
1. Řada			
A 0 %	117,9 ± 0,8	-37,7 ± 1,9	2,2 ± 0,3
A 0,5 %	177,2 ± 4,4	-41,8 ± 0,4	2,1 ± 0,1
A 1 %	135,9 ± 1,9	-40,6 ± 1,8	0,7 ± 0,2
A 1,5 %	118,2 ± 1,6	-40,6 ± 0,8	0,5 ± 0,2
A 2 %	143,0 ± 1,8	-45,7 ± 0,4	0,1 ± 0,2
A 0 % TV	118,2 ± 2,5	-27,2 ± 1,1	> 60,00
A 0,5 % TV	178,7 ± 3,9	-26,9 ± 0,6	> 60,00
A 1 % TV	136,6 ± 3,0	-30,5 ± 1,4	> 60,00
A 1,5 % TV	112,2 ± 2,7	-29,0 ± 0,7	> 60,00
A 2 % TV	141,4 ± 1,8	-29,7 ± 0,7	> 60,00
2. Řada			
B 0 %	139,6 ± 1,8	-42,6 ± 0,5	0,3 ± 0,1
B 0,5 %	153,9 ± 1,9	-43,1 ± 1,1	1,7 ± 0,2
B 1 %	112,7 ± 1,5	-42,1 ± 1,4	0,7 ± 0,1
B 1,5 %	103,0 ± 1,1	-43,7 ± 1,0	0,5 ± 0,1
B 0 % TV	139,4 ± 1,9	-31,8 ± 0,4	54,2 ± 0,0
B 0,5 % TV	153,5 ± 2,6	-35,0 ± 0,5	48,8 ± 0,0
B 1 % TV	108,3 ± 1,7	-30,4 ± 1,0	45,0 ± 0,9
B 1,5 % TV	97,1 ± 1,2	-32,0 ± 0,8	25,3 ± 0,0

Tabulka 13 – Výsledky atributů latexů 3. a 4. řady bezprostředně po úpravě pH, popř. přidavku tvrdidla

Označení vzorku latexu	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	MFT [°C]
3. Řada			
FA 0 %	168,6 ± 3,21	-38,2 ± 0,6	8,8 ± 0,3
FA 0,5 %	142,7 ± 2,18	-36,1 ± 1,1	4,3 ± 0,7
FA 1 %	153,8 ± 2,20	-42,9 ± 1,7	3,0 ± 0,2
FA 1,5 %	145,2 ± 3,06	-42,2 ± 0,5	3,2 ± 0,4
FA 2 %	136,4 ± 2,60	-42,1 ± 0,1	2,4 ± 0,5
FA 0 % TV	-*	-*	-*
FA 0,5 % TV	-*	-*	-*
FA 1 % TV	-*	-*	-*
FA 1,5 % TV	-*	-*	-*
FA 2 % TV	-*	-*	-*
4. Řada			
FB 0 %	205,8 ± 2,70	-40,2 ± 1,4	4,2 ± 0,5
FB 0,5 %	122,0 ± 2,05	-48,2 ± 1,4	2,0 ± 0,2
FB 1 %	144,6 ± 2,65	-43,9 ± 1,3	<0,0
FB 1,5 %	185,1 ± 4,43	-47,8 ± 1,3	<0,0
FB 0 % TV	-*	-*	-*
FB 0,5 % TV	-*	-*	-*
FB 1 % TV	-*	-*	-*
FB 1,5 % TV	-*	-*	-*

*Hodnota nebyla stanovena

Tabulka 14 – Výsledky atributů u latexů 3. a 4. řady po testu dlouhodobé stability

Označení vzorku latexu	Velikost částic [nm]	Zeta potenciál [mV]	MFT [°C]
3. Řada			
FA 0 %	168,2 ± 2,82	-40,9 ± 1,51	10,2 ± 0,24
FA 0,5 %	139,7 ± 2,7	-40,9 ± 0,5	6,1 ± 0,3
FA 1 %	153,9 ± 2,3	-36,7 ± 1,4	6,0 ± 0,5
FA 1,5 %	144,6 ± 2,0	-41,6 ± 1,2	5,6 ± 0,1
FA 2 %	143,0 ± 2,5	-45,1 ± 0,2	15,1 ± 0,2
FA 0 % TV	166,8 ± 2,5	-28,0 ± 0,4	> 60,00
FA 0,5 % TV	138,9 ± 1,4	-33,1 ± 0,2	> 60,00
FA 1 % TV	148,5 ± 4,6	-30,2 ± 0,9	> 60,00
FA 1,5 % TV	140,2 ± 1,3	-30,2 ± 0,3	> 60,00
FA 2 % TV	133,6 ± 0,5	-30,8 ± 0,4	> 60,00
4. Řada			
FB 0 %	202,0 ± 3,8	-44,6 ± 0,7	4,89 ± 0,5
FB 0,5 %	119,2 ± 2,2	-44,1 ± 1,3	6,91 ± 0,4
FB 1 %	146,7 ± 2,3	-42,0 ± 0,5	5,23 ± 0,2
FB 1,5 %	186,0 ± 3,2	-42,5 ± 0,5	2,04 ± 0,1
FB 0 % TV	197,2 ± 2,9	-43,2 ± 0,9	23,30 ± 0,2
FB 0,5 % TV	117,8 ± 1,8	-40,7 ± 2,5	24,03 ± 0,3
FB 1 % TV	142,8 ± 2,3	-37,4 ± 1,0	21,74 ± 0,3
FB 1,5 % TV	184,1 ± 2,6	-43,8 ± 0,4	17,05 ± 0,1

3.2. Charakterizace emulzních kopolymerů

Hodnoty T_g provedené DSC analýzou uvádí Tab. 15 a 16. T_g emulzních kopolymerů všech řad se pohybují v rozpětí 1,8–6,6 °C. Z naměřených dat je patrné, že přídavek HACTF do emulzních kopolymerů významně neovlivňuje jejich teplotu skelného přechodu. Přidáním tvrdidla do emulzních kopolymerů se T_g zvýšilo a pohybovalo se v rozmezí 5,6–23,0 °C. Zvýšení T_g je důkazem zesílení pomocí aminového tvrdidla. Latexy s kopolymerovaným TFEMA mají ve většině případů vyšší T_g než latexy bez kopolymerovaného TFEMA, výjimkou je pouze vzorek B 1,5 %, který má vyšší T_g než FB 1,5 %.

Tabulka 15 – Hodnocení emulzních kopolymerů bez TFEMA pomocí DSC

Označení vzorku latexu	T _g [°C]	Název latexu	T _g [°C]
1. Řada			
A 0 %	4,3	A 0 % TV	9,6
A 0,5 %	2,3	A 0,5 % TV	8,6
A 1 %	1,8	A 1 % TV	11,6
A 1,5 %	3,5	A 1,5 % TV	8,8
A 2 %	3,7	A 2 % TV	5,6
2. Řada			
B 0 %	4,2	B 0 % TV	8,9
B 0,5 %	4,3	B 0,5 % TV	9,0
B 1 %	5,1	B 1 % TV	8,5
B 1,5 %	6,5	B 1,5 % TV	8,0

Tabulka 16 – Hodnocení emulzních kopolymerů s TFEMA pomocí DSC

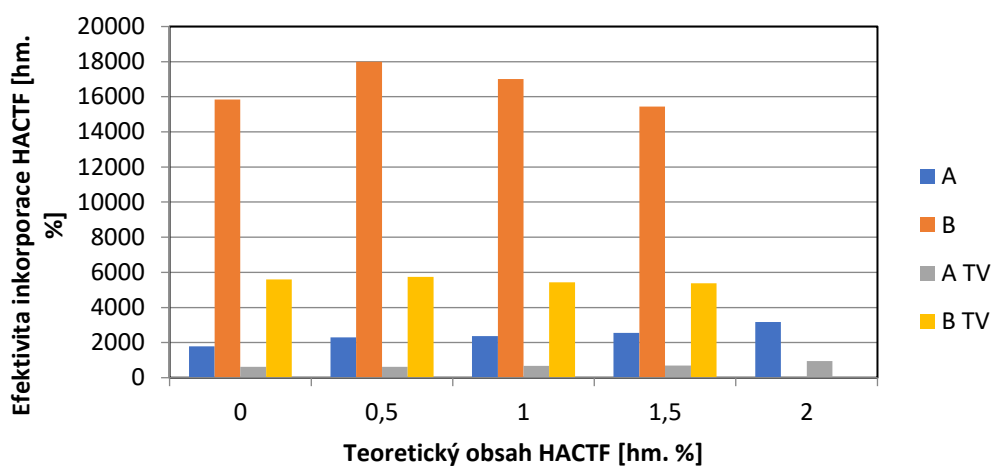
Označení vzorku latexu	T _g [°C]	Název latexu	T _g [°C]
3. Řada			
FA 0 %	5,0	FA 0 % TV	19,1
FA 0,5 %	4,9	FA 0,5 % TV	23,0
FA 1 %	2,8	FA 1 % TV	13,7
FA 1,5 %	6,6	FA 1,5 % TV	11,8
FA 2 %	4,2	FA 2 % TV	7,0
4. Řada			
FB 0 %	5,5	FB 0 % TV	15,3
FB 0,5 %	6,5	FB 0,5 % TV	16,5
FB 1 %	5,6	FB 1 % TV	13,7
FB 1,5 %	5,5	FB 1,5 % TV	10,4

Dále byla dle výsledků stanovení obsahu gelu a síťové hustoty hodnocena míra zesíťení, která byla latexových kopolymerů zaváděna pomocí inkorporace HACTF a také

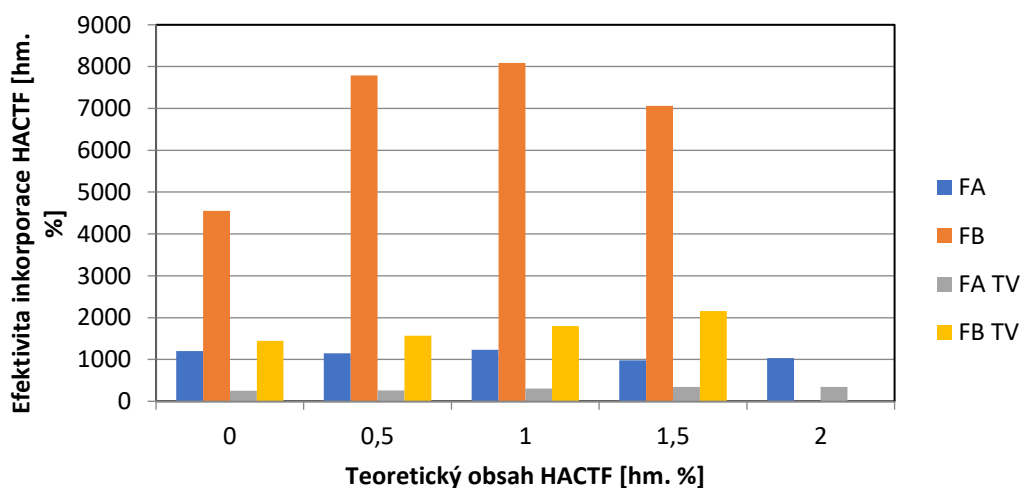
dodatečným síťováním pomocí aminového tvrdidla, jak je uvedeno v Tab. 17 a 18. Obsah gelu u latexů s GMA, bez kopolymerovaného TFEMA a bez přidaného tvrdidla se pohyboval v rozmezí 96,9–98,8 hm. %. Obsah gelu u latexů s AAEM, bez kopolymerovaného TFEMA a bez přidaného tvrdidla se pohyboval v rozmezí 83,3–89,1 hm. %. Obsah gelu u latexů s GMA, s kopolymerovaným TFEMA a bez přidaného tvrdidla se pohyboval v rozmezí 97,3–97,7 hm. %. Obsah gelu u latexů s AAEM, s kopolymerovaným TFEMA a bez přidaného tvrdidla se pohyboval v rozmezí 83,3–89,1 hm. %. Z toho plyne, že polymery s GMA měly větší obsah gelu než polymery s AAEM. Přídavkem tvrdidla, ani kopolymerací s TFEMA se obsah gelu výrazně nezměnil.

Síťovou hustotu lze vyjádřit také pomocí průměrné molekulové hmotnosti mezi dvěma uzly (M_c). Čím je M_c vyšší, tím je výsledná síť méně hustá. Z výsledků zapsaných v Tab. 17, 18 a na Obr. 9, 10 je patrné, že emulzní polymery byly hustě zesítěné. Hodnoty M_c u latexů s GMA, bez kopolymerovaného TFEMA a bez přidaného tvrdidla se pohybovaly v rozmezí 1793–3169 g/mol a hodnoty síťových hustot se pohybovaly v rozmezí $3,51\text{--}6,21\cdot 10^{-4}$ mol/cm³. Hodnoty M_c u latexů s AAEM, bez kopolymerovaného TFEMA a bez přidaného tvrdidla se pohybovaly v rozmezí 15442–18002 g/mol a hodnoty síťových hustot se pohybovaly v rozmezí $0,64\text{--}0,73\cdot 10^{-4}$ mol/cm³. Hodnoty M_c u latexů s GMA, s kopolymerovaným TFEMA a bez přidaného tvrdidla se pohybovaly v rozmezí 981–1234 g/mol a hodnoty síťových hustot se pohybovaly v rozmezí $9,03\text{--}11,32\cdot 10^{-4}$ mol/cm³. Hodnoty M_c u latexů s AAEM, s kopolymerovaným TFEMA a bez přidaného tvrdidla se pohybovaly v rozmezí 4555–8088 g/mol a hodnoty síťových hustot se pohybovaly v rozmezí $1,35\text{--}2,43\cdot 10^{-4}$ mol/cm³. S narůstajícím obsahem HACTF klesá hustota zesíťování. Z tab. 17 a 18 plyne, že polymery s komonomerem GMA byly hustěji zesítěné než polymery s komonomerem AAEM. To mohly způsobit vedlejší síťující reakce oxiranových a karboxylových skupin. Také to mohlo být způsobeno kyselou hydrolyzou epoxidových skupin, vedoucí ke vzniku hydroxylových skupin schopných vedlejších síťujících reakcí. Což je zřejmě příčinou vzniku gelu uvnitř latexových částic během polymerace. Přídavek hydrogenuhličitanu sodného však zajišťoval alkalické pH během emulzní polymerace, a tudíž bylo očekáváno potlačení kyselé hydrolyzy oxiranových skupin. Zvýšenou alkalitu rovněž zajišťoval bazický HACTF použitý při polymeraci. Po přidání tvrdidla do latexů se hodnoty M_c výrazně snížily a hodnoty síťových hustot vzrostly. Z výsledků tedy vyplývá, že přidáním aminového tvrdidla se síť stává hustší u všech připravených vzorků. Také se ukázalo, že

výsledná síť polymerů s kopolymerovaným TFEMA je hustší než síť u polymerů bez kopolymerovaného TFEMA.



Obrázek 9 – Průměrná molární hmotnost mezi dvěma uzly v závislosti na obsahu HACTF a přidaném tvrdidle u latexů 1. a 2. řady bez kopolymerovaného TFEMA



Obrázek 10 – Průměrná molární hmotnost mezi dvěma uzly v závislosti na obsahu HACTF a přidaného tvrdidla u latexů 3. a 4. řady s kopolymerovaným TFEMA

Tabulka 17 – Vyhodnocení síťové hustoty a míry zesítnění latexových polymerů bez kopolymerovaného TFEMA

Označení vzorku latexu	Obsah gelu [hm. %]	M_c [g/mol]	Síťová hustota [$\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot 10^{-4}$]
1. Řada			
A 0 %	$98,8 \pm 0,2$	1793 ± 11	$6,21 \pm 0,02$
A 0,5 %	$97,4 \pm 0,4$	2302 ± 20	$4,79 \pm 0,01$
A 1 %	$97,0 \pm 0,2$	2375 ± 29	$4,73 \pm 0,11$
A 1,5 %	$97,7 \pm 1,8$	2555 ± 12	$4,30 \pm 0,04$
A 2 %	$96,9 \pm 0,1$	3169 ± 34	$3,51 \pm 0,01$
A 0 % TV	$96,7 \pm 0,1$	624 ± 73	$17,85 \pm 2,22$
A 0,5 % TV	$95,8 \pm 0,2$	620 ± 16	$17,87 \pm 0,51$
A 1 % TV	$98,3 \pm 2,4$	673 ± 3	$16,52 \pm 0,12$
A 1,5 % TV	$98,0 \pm 1,0$	692 ± 29	$16,01 \pm 0,72$
A 2 % TV	$97,3 \pm 0,5$	956 ± 28	$11,64 \pm 0,30$
2. Řada			
B 0 %	$87,9 \pm 0,9$	15846 ± 398	$0,71 \pm 0,01$
B 0,5 %	$83,3 \pm 0,8$	18002 ± 649	$0,64 \pm 0,02$
B 1 %	$89,1 \pm 3,9$	17014 ± 964	$0,73 \pm 0,04$
B 1,5 %	$86,9 \pm 1,9$	15442 ± 426	$0,71 \pm 0,01$
B 0 % TV	$94,9 \pm 0,1$	5603 ± 1380	$2,11 \pm 0,50$
B 0,5 % TV	$95,2 \pm 1,0$	5739 ± 134	$1,90 \pm 0,02$
B 1 % TV	$97,8 \pm 1,1$	5440 ± 235	$2,14 \pm 0,13$
B 1,5 % TV	$95,7 \pm 0,0$	5376 ± 890	$2,12 \pm 0,42$

Tabulka 18 – Vyhodnocení síťové hustoty a míry zesítnění latexových polymerů s kopolymerovaným TFEMA

Označení vzorku latexu	Obsah gelu [hm. %]	M_c [g/mol]	Síťová hustota [mol/cm ³ ·10 ⁻⁴]
3. Řada			
FA 0 %	97,7 ± 0,3	1203 ± 137	9,33 ± 1,03
FA 0,5 %	97,4 ± 0,2	1145 ± 81	9,71 ± 0,67
FA 1 %	97,4 ± 0,4	1234 ± 14	9,03 ± 0,73
FA 1,5 %	97,3 ± 0,3	981 ± 65	11,32 ± 0,71
FA 2 %	97,3 ± 0,1	1034 ± 47	10,69 ± 0,54
FA 0 % TV	96,2 ± 0,5	248 ± 21	45,02 ± 4,13
FA 0,5 % TV	96,9 ± 1,2	257 ± 6	43,24 ± 1,02
FA 1 % TV	97,7 ± 0,3	308 ± 4	36,01 ± 0,51
FA 1,5 % TV	97,4 ± 0,7	344 ± 7	32,28 ± 0,73
FA 2 % TV	96,8 ± 1,2	345 ± 21	32,17 ± 2,12
4. Řada			
FB 0 %	94,9 ± 0,2	4555 ± 155	2,43 ± 0,11
FB 0,5 %	94,1 ± 0,2	7790 ± 161	1,41 ± 0,02
FB 1 %	94,8 ± 0,2	8088 ± 192	1,35 ± 0,03
FB 1,5 %	94,1 ± 0,1	7060 ± 391	1,61 ± 0,11
FB 0 % TV	97,5 ± 0,4	1448 ± 59	7,69 ± 0,30
FB 0,5 % TV	96,7 ± 0,2	1570 ± 48	7,12 ± 0,24
FB 1 % TV	97,2 ± 0,9	1800 ± 531	6,40 ± 1,91
FB 1,5 % TV	97,1 ± 0,6	2156 ± 419	5,24 ± 1,02

Polymerní materiály byly podrobeny zkoušce na přístroji ICP-OES. Při této zkoušce bylo stanoveno množství fosforu ve vzorcích před extrakcí a po extrakci v THF. Záměrem zkoušky bylo zjistit, množství kovalentně navázaného HACTF v jednotlivých emulzních kopolymerech. V Tab. 19 a 20 jsou zapsány výsledné hodnoty. Obsah fosforu v polymerech byl tím vyšší, čím více bylo do monomerní násady při emulzní polymeraci přidáno HACTF. Vzorky s GMA bez kopolymerovaného TFEMA měly ve většině případů obsah fosforu, tedy kovalentně navázaného HACTF nižší než vzorky s GMA a s kopolymerovaným TFEMA. Pouze u vzorku A 1 % byl obsah fosforu a kovalentně navázaného HACTF vyšší než u

vzorku FA 1 %. Vzorky s AAEM bez kopolymerovaného TFEMA měly ve většině případů obsah fosforu a kovalentně navázaného HACTF nižší než vzorky s AAEM a s kopolymerovaným TFEMA. Pouze u vzorku B 1 % byl obsah fosforu a kovalentně navázaného HACTF vyšší než u vzorku FB 1 %. Vzorky s komonomerem GMA mají vyšší obsah fosforu a kovalentně navázaného HACTF než vzorky s komonomerem AAEM. Vzorky po extrakci měli ve většině případů vyšší obsah fosforu i kovalentně navázaného HACTF, což vypovídá o přednostním navázání HACTF do struktury gelu. Z Tab. 19 a 20 vyplývá, že po přidání tvrdidla do všech latexů se množství fosforu ani HACTF kovalentně navázaného ve vzorcích příliš nezměnilo. Na Obr. 11 je vyobrazena efektivita inkorporace obsahu HACTF. Je patrné, že nejvyšší efektivitu inkorporace vykazovaly latexy s kopolymerovaným TFEMA a obsahem HACTF 0,5 hm. % pro latex s komonomerem AAEM a obsahem HACTF 2 hm. % pro latex s komonomerem GMA.

Tabulka 19 – Výsledky charakteristiky latexových filmů bez kopolymerovaného TFEMA pomocí ICP-OES

Označení vzorku latexu	Na začátku		Po provedené extrakci		
	Teoretický obsah HACTF* [hm. %]	Obsah P [mg/kg]	Reálný obsah HACTF* [hm. %]	Obsah P [mg/kg]	Reálný obsah HACTF* [hm. %]
1. Řada					
A 0 %	0,00	2,60 ± 0,00	0,00 ± 0,00	15,03 ± 0,00	0,00 ± 0,00
A 0,5 %	0,50	1272,00 ± 12,00	0,32 ± 0,00	1389,20 ± 21,10	0,35 ± 0,01
A 1 %	1,00	3308,00 ± 35,50	0,82 ± 0,01	2454,50 ± 75,50	0,61 ± 0,02
A 1,5 %	1,50	4708,00 ± 10,00	1,17 ± 0,00	5064,70 ± 95,60	1,26 ± 0,02
A 2 %	2,00	5854,50 ± 344,50	1,46 ± 0,09	7000,00 ± 93,80	1,74 ± 0,02
A 0 % TV	0,00	34,10 ± 1,90	0,01 ± 0,01	39,40 ± 7,30	0,01 ± 0,00
A 0,5 % TV	0,50	1203,00 ± 29,00	0,30 ± 0,01	1528,78 ± 36,70	0,38 ± 0,01
A 1 % TV	1,00	2631,50 ± 9,90	0,65 ± 0,00	3463,50 ± 51,50	0,86 ± 0,01

A 1,5 % TV	1,50	2454,50 ± 75,50	0,61 ± 0,02	3308,00 ± 35,50	0,82 ± 0,01
A 2 % TV	2,00	5233,00 ± 10,50	1,30 ± 0,00	6524,90 ± 318,80	1,62 ± 0,08
2. Řada					
B 0 %	0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	15,54 ± 0,00	0,00 ± 0,00
B 0,5 %	0,50	1175,00 ± 43,00	0,29 ± 0,01	1491,40 ± 31,40	0,37 ± 0,01
B 1 %	1,00	3176,70 ± 157,70	0,79 ± 0,04	3469,00 ± 43,00	0,86 ± 0,01
B 1,5 %	1,50	5325,50 ± 99,50	1,32 ± 0,03	6902,70 ± 123,80	1,72 ± 0,03
B 0 % TV	0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	8,70 ± 5,60	0,00 ± 0,00
B 0,5 % TV	0,50	1165,00 ± 3,50	0,29 ± 0,00	1256,90 ± 99,40	0,31 ± 0,01
B 1 % TV	1,00	2626,50 ± 58,50	0,65 ± 0,01	2829,40 ± 124,30	0,70 ± 0,03
B 1,5 % TV	1,50	4991,00 ± 42,00	1,24 ± 0,01	5836,80 ± 31,90	1,45 ± 0,01

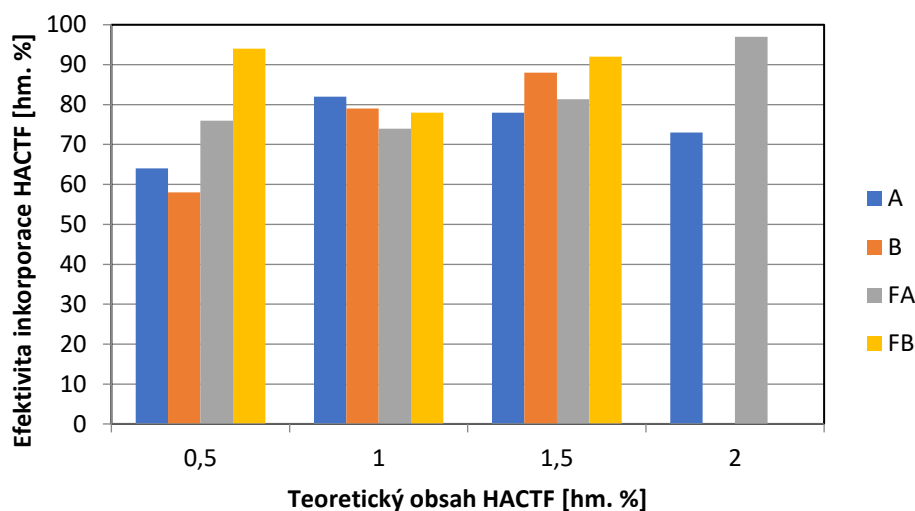
*Data jsou vztažena na polymer.

Tabulka 20 – Výsledky charakteristiky latexových filmů s kopolymerovaným TFEMA pomocí ICP-OES

Označení vzorku latexu	Na začátku			Po provedené extrakci	
	Teoretický obsah HACTF* [hm. %]	Obsah P [mg/kg]	Reálný obsah HACTF* [hm. %]	Obsah P [mg/kg]	Reálný obsah HACTF* [hm. %]
3. Řada					
FA 0 %	0,00	2,66 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,82 ± 0,00	0,00 ± 0,00
FA 0,5 %	0,50	1545,00 ± 110,00	0,38 ± 0,03	1767,50 ± 17,50	0,44 ± 0,00
FA 1 %	1,00	2971,50 ± 7,50	0,74 ± 0,00	3285,00 ± 0,00	0,82 ± 0,00

FA 1,5 %	1,50	4887,00 ± 161,00	1,22 ± 0,04	5077,00 ± 541,00	1,26 ± 0,13
FA 2 %	2,00	8516,50 ± 417,50	1,94 ± 0,05	7816,00 ± 213,00	2,12 ± 0,10
FA 0 % TV	0,00	7,84 ± 1,14	0,00 ± 0,00	4,78 ± 0,00	0,00 ± 0,00
FA 0,5 % TV	0,50	1551,50 ± 23,50	0,39 ± 0,01	1559,00 ± 53,00	0,39 ± 0,01
FA 1 % TV	1,00	3277,50 ± 29,50	0,82 ± 0,01	3123,00 ± 10,00	0,78 ± 0,00
FA 1,5 % TV	1,50	5283,00 ± 0,00	1,31 ± 0,00	4695,00 ± 0,00	1,17 ± 0,00
FA 2 % TV	2,00	7453,00 ± 288,00	1,85 ± 0,07	6470,00 ± 211,00	1,61 ± 0,05
4. Řada					
FB 0 %	0,00	4,37 ± 0,00	0,00 ± 0,00	2,89 ± 0,00	0,00 ± 0,00
FB 0,5 %	0,50	1897,50 ± 160,50	0,47 ± 0,04	1745,50 ± 16,50	0,43 ± 0,00
FB 1 %	1,00	3122,00 ± 63,00	0,78 ± 0,02	3763,50 ± 269,50	0,94 ± 0,07
FB 1,5 %	1,50	5536,00 ± 592,00	1,38 ± 0,15	6939,50 ± 72,50	1,73 ± 0,02
FB 0 % TV	0,00	9,40 ± 0,90	0,00 ± 0,00	1,71 ± 0,00	0,00 ± 0,00
FB 0,5 % TV	0,50	1701,00 ± 46,00	0,42 ± 0,01	1759,00 ± 41,00	0,44 ± 0,01
FB 1 % TV	1,00	3068,00 ± 0,00	0,76 ± 0,00	3012,50 ± 30,50	0,75 ± 0,01
FB 1,5 % TV	1,50	4687,00 ± 70,0	0,17 ± 0,02	5024,50 ± 180,50	1,20 ± 0,04

*Data jsou vztažena na polymer.



Obrázek 11 – Efektivita inkorporace HACTF [hm. %] v závislosti na teoretickém obsahu HACTF [hm. %]. Výsledky platí pro kopolymery před extrakcí.

Z latexů byly připraveny filmy, u kterých byl proveden test hořlavosti v kónickém kalorimetru. V Tab. 21 jsou uvedeny výsledky. Inkorporovaný HACTF měl působit jako retardér hoření. Toto tvrzení mělo být dokázáno snižujícími se hodnotami HRR, EHC a MARHE a zvyšující se hodnotou TOC se zvyšujícím se obsahem inkorporovaného HACTF. Tab. 23 ovšem dokazuje skutečnost, že u polymerů bez kopolymerovaného TFEMA HACTF neplnil úlohu retardéru hoření, jelikož zvyšování množství přidaného HACTF tyto veličiny příliš nemění. Uvedené veličiny s narůstajícím množstvím HACTF v některých případech stoupají a v jiných klesají. Rychlost uvolňování spalného tepla se snížila pouze u vzorku B 0,5 % inkorporovaného HACTF, zatímco při vyšším obsahu inkorporovaného HACTF v polymeru se rychlost uvolňování spalného tepla zvýšila. Obdobný průběh je pozorovatelný u veličiny TOC.

Výsledky uvedené v Tab. 22 ukazují, že přidáním HACTF do polymerů s kopolymerovaným TFEMA se všechny veličiny kromě TSR a TOC snížily oproti hodnotám bez přídavku HACTF. Koncentrace přidaného HACTF má vliv na snížení hořlavosti, ale neplatí, že čím je větší koncentrace přidaného HACTF, tím více se sníží hořlavost daného polymeru. Hodnoty HRR, EHC, MARHE nejvíce klesly u polymerních filmů FA 0,5 % a FB 1,5 %, lze tedy předpokládat, že nejlépe budou fungovat právě tyto koncentrace přidaného HACTF. Lze tedy konstatovat, že v případě latexových polymerů s kopolymerovaným TFEMA se projevil HACTF jako účinný retardér hoření.

Tabulka 21 – Výsledky zhodnocení hořlavosti latexových polymerů bez kopolymerovaného TFEMA

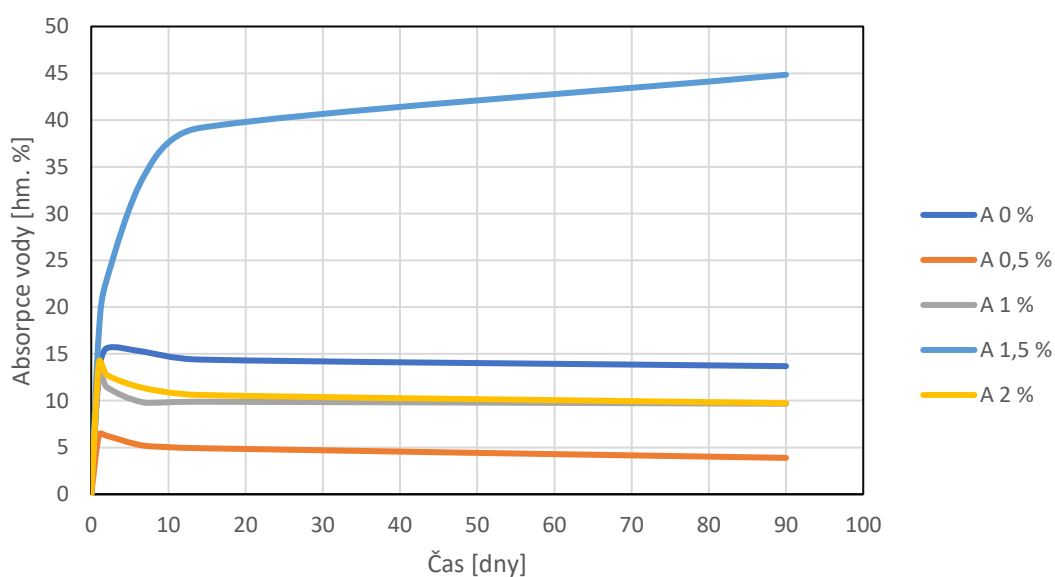
Označení vzorku latexu	HRR [kW/m ² .g]	EHC [MJ/kg.g]	TOC [g/g]	TSR [m ² /m ² .g]	MARHE [kW/m ² .g]
1. Řada					
A 0 %	62,41	1,74	1,41	111,61	19,90
A 0,5 %	74,84	2,12	1,53	114,84	22,32
A 1 %	86,89	2,63	1,91	118,92	29,33
A 1,5 %	77,11	2,71	2,12	118,50	32,41
A 2 %	71,04	2,62	1,91	123,91	29,22
2. Řada					
B 0 %	102,52	3,01	1,92	103,01	29,63
B 0,5 %	75,51	2,64	1,94	124,52	28,81
B 1 %	76,83	2,51	1,83	130,31	26,82
B 1,5 %	-*	-*	-*	-*	-*

* Pokažené měření

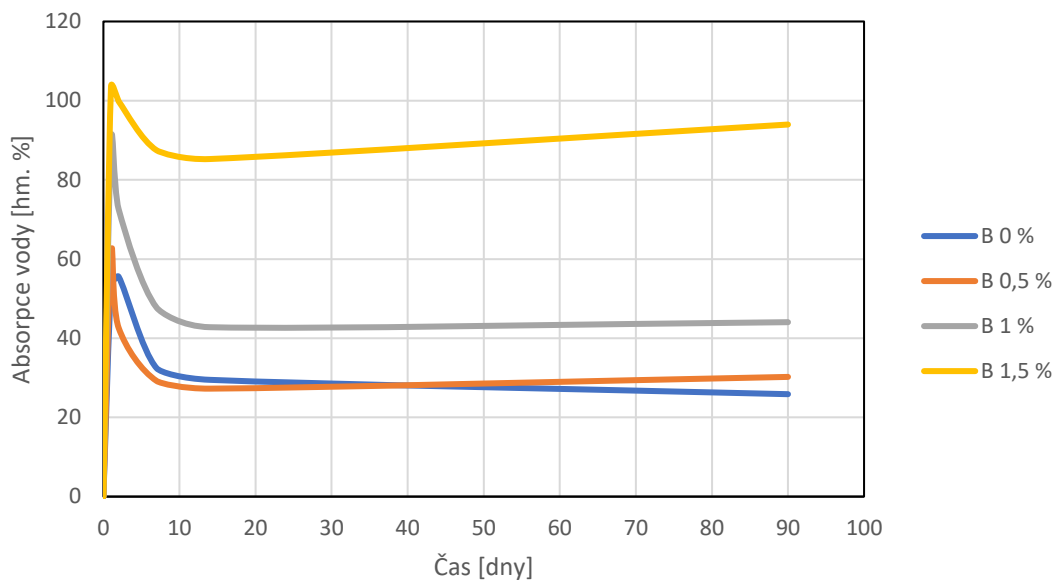
Tabulka 22 – Výsledky zhodnocení hořlavosti latexových polymerů s kopolymerovaným TFEMA

Označení vzorku latexu	HRR [kW/m ² .g]	EHC [MJ/kg.g]	TOC [g/g]	TSR [m ² /m ² .g]	MARHE [kW/m ² .g]
3. Řada					
FA 0 %	76,11	7,12	1,21	111,31	26,12
FA 0,5 %	38,32	4,23	1,23	111,73	18,51
FA 1 %	45,91	5,21	1,21	109,81	19,83
FA 1,5 %	45,24	5,03	1,22	109,22	20,60
FA 2 %	44,82	5,22	1,21	120,33	20,12
4. Řada					
FB 0 %	93,00	7,22	1,23	87,61	26,41
FB 0,5 %	61,32	6,73	1,21	97,10	23,70
FB 1 %	71,03	6,71	1,10	92,02	21,51
FB 1,5 %	58,61	5,90	1,22	96,11	19,73

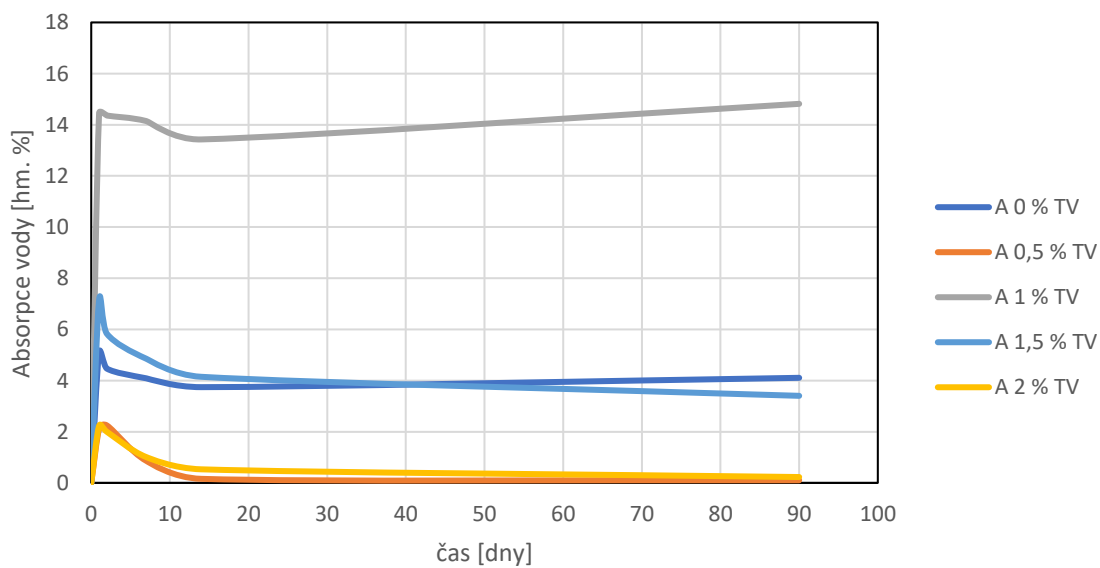
Nasákavost polymerních filmů byla testována pomocí množství absorbované vody filmem. Film byl vážen po 1, 2, 7, 14 a 90 dnech expozice ve vodném prostředí. Z výsledků znázorněných na Obr. 12-19 vyplývá, že nátěrové filmy s komonomerem AAEM bez kopolymerovaného TFEMA lépe absorbují vodu než filmy s komonomerem GMA bez kopolymerovaného TFEMA. A filmy s komonomerem GMA a s kopolymerovaným TFEMA lépe absorbují vodu než filmy s komonomerem AAEM a kopolymerovaným TFEMA. Většina filmů absorbuje více za krátký časový úsek a poté absorpce vody klesá. Toto chování je typické pro hustě zesítené nátěrové filmy, u nichž slinování polymerních částic a inter-difúze polymerních řetězců mezi sousedními částicemi nejsou dostačující a dochází k rychlé penetraci vody do filmu následované extrakcí vodo-rozpustných látek z filmu. Pokles osmotického tlaku jakožto hnací síly absorpce vody do filmu se projevuje poklesem absorbované vody do filmu po delších obdobích expozice ve vodě.



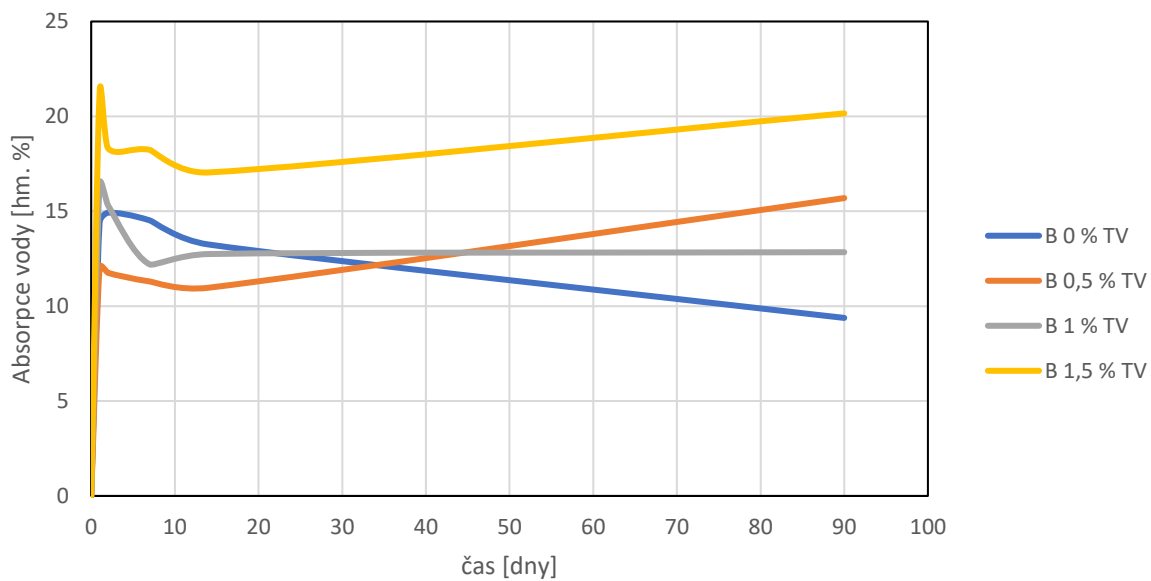
Obrázek 12 – Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 1. řady bez kopolymerovaného TFEMA



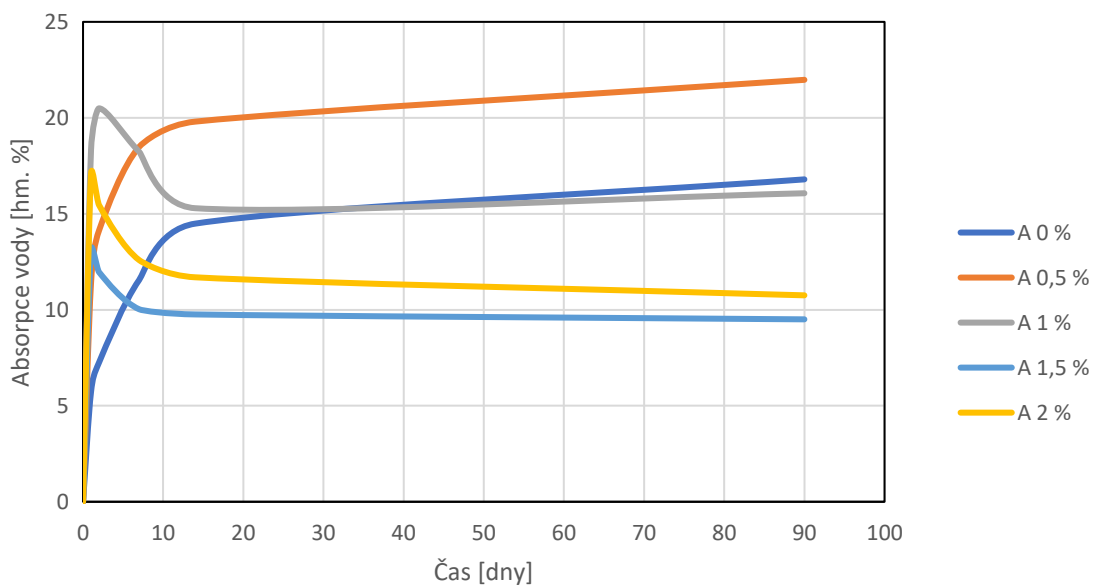
Obrázek 13 – Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 2. řady bez kopolymerovaného TFEMA



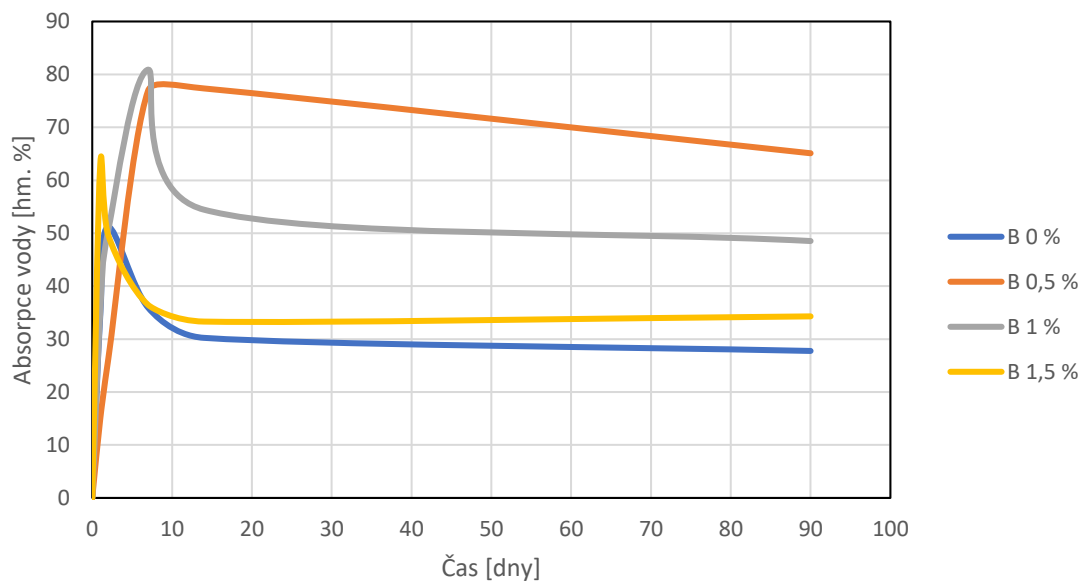
Obrázek 14 – Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 1. řady s tvrdidlem a bez kopolymerovaného TFEMA



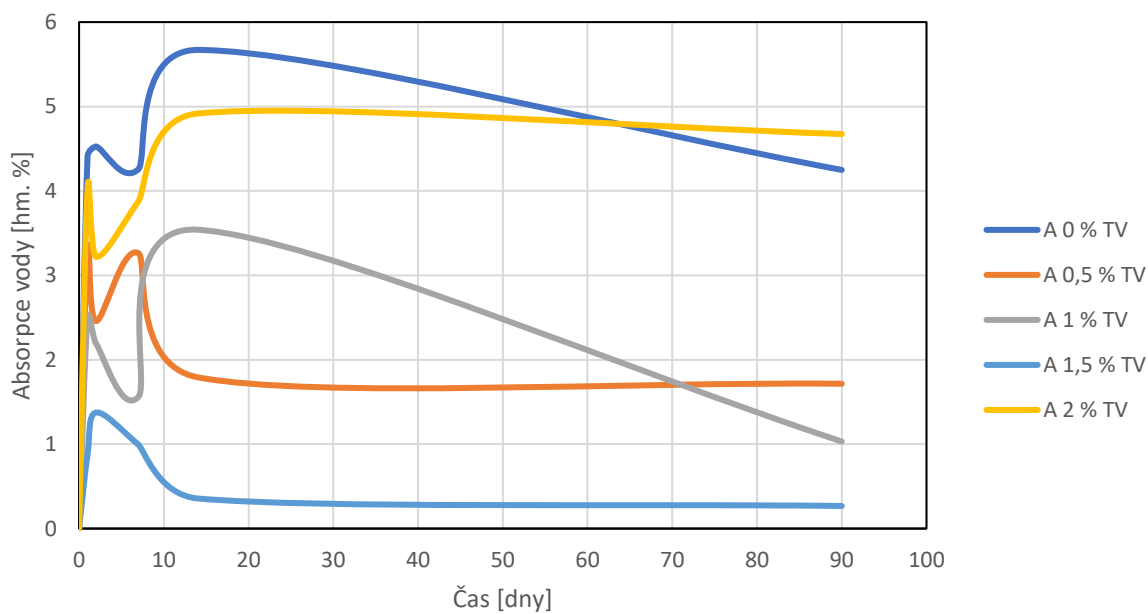
Obrázek 15 – Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 2. řady s tvrdidlem a bez kopolymerovaného TFEMA



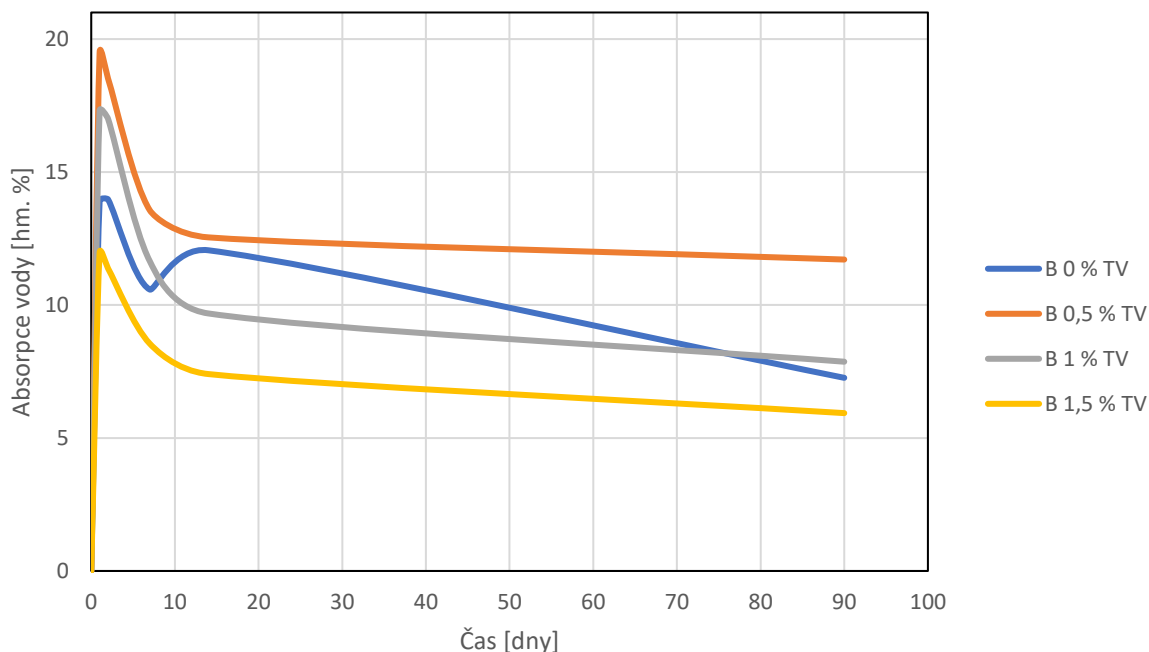
Obrázek 16 – Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 3. řady s kopolymerovaným TFEMA



Obrázek 17 – Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 4. řady s kopolymerovaným TFEMA



Obrázek 18 – Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 3. řady s tvrdidlem a s kopolymerovaným TFEMA



Obrázek 19 – Absorpce destilované vody v čase nátěrovými filmy z latexů 4. řady s tvrdidlem a s kopolymerovaným TFEMA

3.3. Nátěrové vlastnosti latexů

Byly provedeny zkoušky latexových nátěrů aplikovaných na skleněných podložkách. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 23 a 24. Jak vyplývá z Tab. 23, nátěrové filmy bez kopolymerovaného TFEMA, kromě vzorků A 1,5 % a B 1,5 %, byly matné. U nátěrů bez kopolymerovaného TFEMA s přidaným tvrdidlem měly vzorky matný vzhled, kromě vzorků A 0,5 % TV, A 1,5 % TV a B 1,5 % TV. Stejně tak i nátěry z latexů po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti. Všechny nátěrové filmy bez kopolymerovaného TFEMA neobsahovaly povrchové vady, bubliny, částice ani defekty. Z Tab. 23 je také patrné, že lesk nátěrů A 0 %, A 0,5 %, A 2 % TV a B 1,5 % se po dvou měsících expozice latexového pojiva zvýšené teplotě mírně zvýšil, u ostatních se naopak snížil. Z Tab. 24 je zřejmé, že nátěrové filmy s kopolymerovaným TFEMA, kromě vzorků FA 0,5 %, FA 1,0 % a FB 1 %, měly lesklý vzhled. Vzorky s přidaným tvrdidlem, kromě FB 1,0 % TV, byly také lesklé. Nátěry latexů bez tvrdidla po expozici při zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti byly ve většině případů matné, kromě FB 0 % TV, FB 0,5 % TV a FB 1,5 % TV. Nátěry z latexů s kopolymerovaným TFEMA neobsahovaly povrchové vady, bubliny, částice ani defekty. Nátěry z latexů 3. řady s tvrdidlem a nátěr z latexů FB 0 % TV po expozici zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti obsahovaly povrchové vady a defekty. Z Tab. 24 je také patrné,

že lesk vzorků FA 0,5 % a FA 1 % se po dvou měsících expozice latexového pojiva zvýšené teplotě mírně zvýšil, u ostatních se snížil.

Tabulka 23 – Výsledky stanovení lesku nátěrů vytvořených z latexů 1. a 2. řady

Označení vzorku latexu	Ihned po syntéze latexu			Po zkoušce dlouhodobé stability			Změna lesku při 60 ° [GU]
	Lesk při 20° [GU]	Lesk při 60° [GU]	Lesk při 85° [GU]	Lesk při 20° [GU]	Lesk při 60° [GU]	Lesk při 85° [GU]	
1. Řada							
A 0 %	4,6 ± 0,2	27,7 ± 1,8	67,0 ± 4,1	5,6 ± 3,7	30,4 ± 6,5	49,7 ± 5,3	0,10
A 0,5 %	3,8 ± 0,1	26,0 ± 1,7	59,2 ± 6,2	4,7 ± 6,6	31,1 ± 12,1	53,1 ± 5,4	0,20
A 1 %	6,6 ± 0,1	40,1 ± 0,3	85,6 ± 0,3	6,0 ± 0,4	34,6 ± 3,8	77,1 ± 8,2	-0,14
A 1,5 %	78,7 ± 0,0	84,7 ± 0,1	97,1 ± 0,3	62,8 ± 6,6	73,8 ± 4,0	75,4 ± 7,0	-0,13
A 2 %	4,9 ± 0,2	28,5 ± 1,3	68,2 ± 3,1	4,8 ± 0,7	22,4 ± 1,6	27,8 ± 4,1	-0,21
A 0 % TV	11,1 ± 0,9	50,7 ± 1,1	87,2 ± 2,3	3,0 ± 2,4	13,7 ± 2,1	22,8 ± 4,2	-0,73
A 0,5 % TV	70,1 ± 0,8	80,3 ± 1,3	85,7 ± 5,7	63,3 ± 24,1	78,2 ± 21,5	81,4 ± 24,9	-0,03
A 1 % TV	7,0 ± 0,7	36,8 ± 3,7	58,8 ± 1,2	12,1 ± 6,4	22,4 ± 8,0	24,1 ± 2,7	-0,39
A 1,5 % TV	82,4 ± 4,2	86,1 ± 2,7	94,9 ± 0,5	45,5 ± 7,1	61,2 ± 2,8	54,9 ± 2,1	-0,29
A 2 % TV	8,0 ± 0,3	40,0 ± 1,3	81,5 ± 1,0	25,4 ± 4,1	49,3 ± 7,9	61,1 ± 11,3	0,23
2. Řada							
B 0 %	4,2 ± 0,2	26,9 ± 0,7	64,1 ± 1,7	2,8 ± 0,7	21,4 ± 1,4	40,2 ± 2,2	-0,20

B 0,5 %	5,3 ± 0,3	30,9 ± 0,7	70,2 ± 0,8	2,4 ± 0,2	17,7 ± 0,9	35,4 ± 1,5	-0,43
B 1 %	12,4 ± 0,2	49,6 ± 1,7	82,4 ± 0,9	5,6 ± 0,2	32,8 ± 0,8	62,8 ± 1,2	-0,34
B 1,5 %	63,5 ± 0,5	80,1 ± 0,2	94,5 ± 0,3	77,4 ± 3,8	84,0 ± 0,6	95,7 ± 2,3	0,05
B 0 % TV	5,2 ± 0,4	30,5 ± 0,6	68,9 ± 3,3	4,3 ± 0,5	25,1 ± 1,6	36,4 ± 1,1	-0,18
B 0,5 % TV	5,0 ± 0,4	28,8 ± 0,7	71,5 ± 2,6	3,4 ± 0,2	22,7 ± 0,1	42,3 ± 3,5	-0,21
B 1 % TV	10,6 ± 0,2	46,4 ± 0,3	85,9 ± 0,4	9,8 ± 0,4	41,9 ± 0,1	74,3 ± 1,9	-0,10
B 1,5 % TV	78,6 ± 0,1	85,0 ± 0,0	96,9 ± 0,7	72,1 ± 2,0	84,5 ± 0,2	96,3 ± 0,5	-0,01

Tabulka 24 – Výsledky stanovení lesku nátěrů z filmů 3. a 4. řady

Označení vzorku latexu	Ihned po syntéze latexu			Po zkoušce dlouhodobé stability			Změna lesku při 60 °C
	Lesk při 20° [GU]	Lesk při 60° [GU]	Lesk při 85° [GU]	Lesk při 20° [GU]	Lesk při 60° [GU]	Lesk při 85° [GU]	
3. Řada							
FA 0 %	72,8 ± 0,5	81,8 ± 0,1	96,0 ± 0,5	63,3 ± 2,0	77,6 ± 0,9	92,1 ± 1,8	-0,05
FA 0,5 %	5,1 ± 0,3	30,8 ± 1,0	70,9 ± 2,4	6,1 ± 0,6	32,4 ± 2,1	63,9 ± 4,1	0,05
FA 1 %	5,5 ± 0,3	32,5 ± 1,1	74,1 ± 1,0	6,5 ± 0,3	36,2 ± 2,2	79,9 ± 2,0	0,11
FA 1,5 %	75,8 ± 1,1	82,7 ± 0,3	96,0 ± 0,2	72,7 ± 0,9	80,6 ± 0,6	93,0 ± 1,1	-0,02
FA 2 %	68,0 ± 4,2	80,9 ± 1,1	96,4 ± 0,7	63,2 ± 3,0	80,9 ± 3,2	83,6 ± 9,2	0,00
FA 0 % TV	66,0 ± 1,7	78,2 ± 1,0	96,4 ± 0,5	10,7 ± 7,2	34,0 ± 13,0	60,4 ± 17,6	-0,57

FA 0,5 % TV	63,2 ± 2,2	80,2 ± 0,3	95,8 ± 0,3	7,7 ± 2,1	21,5 ± 1,1	40,9 ± 7,4	-0,73
FA 1 % TV	73,7 ± 1,2	80,2 ± 0,3	95,8 ± 0,3	10,6 ± 3,6	24,3 ± 5,2	36,8 ± 7,7	-0,70
FA 1,5 % TV	64,6 ± 4,8	71,1 ± 5,3	93,7 ± 1,3	8,1 ± 1,8	23,4 ± 0,6	30,9 ± 1,3	-0,67
FA 2 % TV	71,6 ± 2,8	83,0 ± 0,1	97,5 ± 0,1	19,2 ± 2,2	22,3 ± 2,1	22,7 ± 3,3	-0,73
4. Řada							
FB 0 %	62,8 ± 14,5	80,2 ± 2,7	91,0 ± 4,1	67,7 ± 5,1	80,0 ± 1,9	93,1 ± 0,6	-0,01
FB 0,5 %	51,4 ± 5,5	80,6 ± 1,2	95,2 ± 0,9	57,1 ± 7,7	80,0 ± 1,2	92,1 ± 1,2	-0,01
FB 1 %	6,1 ± 0,5	35,0 ± 1,5	68,4 ± 4,1	6,1 ± 0,5	33,1 ± 1,7	59,3 ± 3,7	-0,05
FB 1,5 %	78,5 ± 0,3	83,9 ± 0,2	97,6 ± 0,2	75,2 ± 1,6	82,4 ± 0,4	94,1 ± 0,3	-0,02
FB 0 % TV	58,3 ± 1,7	74,1 ± 0,9	89,8 ± 2,4	30,9 ± 4,2	52,8 ± 4,1	68,7 ± 7,2	-0,29
FB 0,5 % TV	67,5 ± 7,0	80,8 ± 1,1	95,5 ± 1,0	33,7 ± 5,5	68,8 ± 3,0	89,1 ± 1,0	-0,15
FB 1 % TV	8,6 ± 2,7	34,6 ± 2,7	48,6 ± 2,5	5,4 ± 0,8	20,3 ± 2,1	39,8 ± 4,9	-0,41
FB 1,5 % TV	73,5 ± 0,4	81,5 ± 0,4	97,0 ± 0,2	74,5 ± 1,1	81,2 ± 1,2	93,8 ± 1,7	-0,01

Tvrdość nátěrů byla měřena na skleněných substrátech dvěma způsoby. Prvním způsobem bylo měření dle Persoze po 1 a 7 dnech od aplikace nátěrového povlaku, způsobem druhým bylo měření povrchové tvrdosti pomocí grafitových tužek po 7 dnech. Jak je uvedeno v Tab. 25 a 26, vzrůstající obsah inkorporovaného HACTF v latexech, tvrdost filmů příliš neovlivňuje. U nátěrů z latexů 1. řady se přidáním tvrdidla tvrdost nezvýšila, ale u nátěrů z latexů 2. řady tvrdost stoupla. V případě nátěru z latexu A 0,5 % TV byla hodnota tvrdosti dle Persoze velmi vysoká a je to pravděpodobně způsobeno tím, že se nátěr v určitých místech slil

a bylo měřeno téměř čisté sklo. Dále se ukázalo, že tvrdost podle Persoze u nátěrů z latexů 1. řady, které byly vystaveny zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti, stoupla. Naopak u nátěrů z latexů 2. řady klesla. Dále u obou řad platí, že tvrdost nátěru po 7 dnech je vyšší než tvrdost nátěru po jednom dni zasychání. Tvrdost pomocí grafitových tužek se u nátěrů z latexů s přídavkem aminového tvrdidla většinou zvýšila, ale po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti se u některých latexů zvýšila a u jiných naopak klesla. Z Tab. 27 a 28 je patrné, že obsah HACTF obsaženého v latexech neměl ani v tomto případě vliv na tvrdost nátěru. Přidáním tvrdidla do latexů se v tomto případě tvrdost nátěrů zvýšila. U některých latexů se po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti hodnota tvrdosti velmi zvýšila, což bylo pravděpodobně také způsobeno tím, že se nátěr v určitých místech slil a bylo měřeno téměř čisté sklo. Tvrdost pomocí grafitových tužek se po přidání tvrdidla i po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti u některých latexů zvýšila a u jiných naopak klesla.

Tabulka 25 – Výsledky měření tvrdosti nátěrových filmů 1. a 2. řady vyrobených ihned po přípravě latexů

Označení vzorku latexu	Tvrdost podle Persoze po 1 dni [%]	Tvrdost podle Persoze po 7 dnech [%]	Tvrdost tužkami [číslo tužky]
1. Řada			
A 0 %	34,7 ± 1,3	41,3 ± 0,5	7
A 0,5 %	28,5 ± 0,5	30,0 ± 1,0	7
A 1 %	34,0 ± 0,8	39,0 ± 1,4	7
A 1,5 %	31,3 ± 1,7	36,0 ± 1,6	2
A 2 %	31,0 ± 0,8	38,0 ± 0,8	6
A 0 % TV	49,0 ± 0,0	52,5 ± 0,5	7
A 0,5 % TV	375,0 ± 0,0	378,0 ± 0,0	9
A 1 % TV	28,0 ± 1,0	42,0 ± 0,0	7
A 1,5 % TV	28,5 ± 0,5	44,0 ± 0,1	7
A 2 % TV	28,5 ± 0,5	35,1 ± 0,1	7
2. Řada			
B 0 %	30,7 ± 2,9	37,0 ± 0,8	9
B 0,5 %	35,7 ± 0,5	39,0 ± 0,8	5
B 1 %	40,0 ± 1,6	45,0 ± 0,8	4

B 1,5 %	42,3 ± 0,5	45,0 ± 0,8	5
B 0 % TV	73,5 ± 0,5	78,0 ± 0,0	7
B 0,5 % TV	75,5 ± 0,5	77,5 ± 0,5	8
B 1 % TV	99,0 ± 2,0	101,0 ± 3,0	7
B 1,5 % TV	79,5 ± 0,5	80,0 ± 0,0	5

Tabulka 26 – Výsledky měření tvrdosti nátěrových filmů 1. a 2. řady vyrobených z latexů vystavených zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti

Označení vzorku latexu	Tvrdość podle Persoze po 1 dni [%]	Tvrdość podle Persoze po 7 dnech [%]	Tvrdość tučkami [číslo tučky]
1. Řada			
A 0 %	33,1 ± 0,5	33,0 ± 0,0	5
A 0,5 %	76,0 ± 3,0	93,5 ± 3,5	5
A 1 %	41,5 ± 1,5	47,0 ± 2,0	7
A 1,5 %	36,0 ± 1,6	39,5 ± 1,5	7
A 2 %	24,5 ± 0,5	27,5 ± 0,5	7
A 0 % TV	74,0 ± 10,7	69,8 ± 10,1	7
A 0,5 % TV	98,5 ± 7,5	70,5 ± 4,5	6
A 1 % TV	113,0 ± 3,0	115,3 ± 7,6	6
A 1,5 % TV	93,7 ± 9,0	95,0 ± 4,0	7
A 2 % TV	87,0 ± 5,0	71,0 ± 11,0	7
2. Řada			
B 0 %	23,7 ± 0,5	26,0 ± 0,0	7
B 0,5 %	24,0 ± 0,0	28,0 ± 0,8	7
B 1 %	26,5 ± 0,5	30,0 ± 0,8	8
B 1,5 %	39,0 ± 2,0	39,5 ± 1,5	2
B 0 % TV	56,3 ± 3,1	50,0 ± 4,3	7
B 0,5 % TV	57,0 ± 0,0	54,0 ± 2,0	7
B 1 % TV	71,0 ± 2,0	82,0 ± 1,0	7
B 1,5 % TV	77,0 ± 2,0	73,0 ± 1,0	7

Tabulka 27 – Výsledky měření tvrdosti nátěrových filmů 3. a 4. řady vyrobených ihned po přípravě latexů

Označení vzorku latexu	Tvrdość podle Persoze po 1 dni [%]	Tvrdość podle Persoze po 7 dnech [%]	Tvrdość tučkami [číslo tučky]
3. Řada			
FA 0 %	43,01 ± 0,00	42,01 ± 1,00	7
FA 0,5 %	40,73 ± 0,54	37,71 ± 1,31	7
FA 1 %	31,04 ± 1,69	26,00 ± 0,00	7
FA 1,5 %	32,72 ± 1,30	34,52 ± 0,51	7
FA 2 %	26,34 ± 0,95	25,04 ± 1,00	7
FA 0 % TV	75,71 ± 2,52	70,51 ± 3,52	7
FA 0,5 % TV	67,00 ± 4,00	64,56 ± 2,51	12
FA 1 % TV	382,67 ± 6,33	394,52 ± 1,58	14
FA 1,5 % TV	40,45 ± 0,55	52,00 ± 1,02	7
FA 2 % TV	130,45 ± 6,51	52,03 ± 2,21	6
4. Řada			
FB 0 %	41,02 ± 1,00	38,45 ± 1,52	7
FB 0,5 %	54,67 ± 2,91	46,67 ± 2,34	8
FB 1 %	39,73 ± 1,35	26,33 ± 0,91	7
FB 1,5 %	36,69 ± 1,32	23,33 ± 0,92	5
FB 0 % TV	161,03 ± 7,00	84,00 ± 5,00	4
FB 0,5 % TV	159,00 ± 3,00	132,72 ± 2,41	5
FB 1 % TV	138,02 ± 1,61	92,67 ± 0,45	5
FB 1,5 % TV	132,03 ± 4,00	78,72 ± 3,72	5

Tabulka 28 – Výsledky měření tvrdosti nátěrových filmů 3. a 4. řady vyrobených z latexů vystavených zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti

Označení vzorku latexu	Tvrdość podle Persoze po 1 dni [%]	Tvrdość podle Persoze po 7 dnech [%]	Tvrdość tučkami [číslo tučky]
3. Řada			
FA 0 %	315,45 ± 18,51	332,00 ± 20,00	4
FA 0,5 %	60,52 ± 0,52	76,71 ± 9,82	5
FA 1 %	246,00 ± 1,00	284,32 ± 9,51	6
FA 1,5 %	249,52 ± 10,53	292,54 ± 1,51	5
FA 2 %	191,00 ± 9,81	249,51 ± 11,52	5
FA 0 % TV	58,53 ± 3,58	104,53 ± 10,54	1
FA 0,5 % TV	49,54 ± 2,52	62,45 ± 0,51	1
FA 1 % TV	82,00 ± 1,00	68,52 ± 2,57	1
FA 1,5 % TV	51,01 ± 7,00	101,00 ± 1,00	1
FA 2 % TV	47,53 ± 3,52	122,52 ± 15,52	6
4. Řada			
FB 0 %	290,00 ± 10,00	321,51 ± 0,52	8
FB 0,5 %	75,51 ± 0,51	84,03 ± 3,00	5
FB 1 %	281,04 ± 5,62	314,00 ± 0,00	5
FB 1,5 %	27,52 ± 0,54	78,02 ± 0,00	5
FB 0 % TV	130,54 ± 2,51	144,01 ± 2,00	5
FB 0,5 % TV	78,0 ± 2,06	88,00 ± 7,00	7
FB 1 % TV	123, 5 ± 14,45	152,52 ± 4,52	6
FB 1,5 % TV	102,5 ± 0,55	140,51 ± 1,54	4

Výsledky mřížkové zkoušky pro posouzení adheze nátěrů k podkladu jsou zapsány v Tab. 29 a 30. Výsledky uvedené v Tab. 29 dokazují, že nátěry připravené z latexů po testu skladovatelnosti bez kopolymerovaného TFEMA, dosahovaly lepší adheze než nátěry připravené ihned po syntéze latexů. Po přidání tvrdidla do latexů dosahovaly některé nátěry horších, nebo stejných výsledků při mřížkové zkoušce než nátěry provedené ihned po syntéze. Pouze u nátěru z latexu B 0 % TV bylo po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti dosaženo lepšího výsledku. Tab. 30 poukazuje na horší nebo stejné výsledky nátěrů s

kopolymerovaným TFEMA bez tvrdidla i s tvrdidlem z dlouhodobě skladovaných latexů oproti čerstvě vyrobeným.

Další test hodnotil odolnost vůči působení MEK. Nátěry s komonomerem AAEM a bez kopolymerovaného TFEMA, měli mimořádně vysokou odolnost působení MEK. U latexů 1. řady s komonomerem GMA, bez kopolymerovaného TFEMA a bez tvrdidla se MEK odolnost snížila u vzorků A 0 %, A 0,5 % a naopak u vzorků A 1 %, A 1,5 %, A 2 % se MEK odolnost zvýšila. U latexů 1. řady s tvrdidlem se MEK odolnost snížila u vzorků A 0,5 % TV a A 1 % TV, u zbylých vzorků se MEK odolnost zvýšila. U všech latexů 2. řady s komonomerem AAEM, bez kopolymerovaného TFEMA se MEK odolnost snížila. Stejně tak u všech latexů 3. řady s komonomerem GMA a s kopolymerovaným TFEMA se MEK odolnost snížila. U latexů 4. řady s komonomerem AAEM, s kopolymerovaným TFEMA a bez tvrdidla se MEK odolnost zvýšila u všech vzorků a u latexů 4. řady s tvrdidlem se MEK odolnost snížila u všech vzorků. Odolnost vůči působení MEK se u většiny nátěrů z latexů, které byly vystaveny zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti, snížila. Pouze u nátěrů z latexu A 2 % se zvýšila a u nátěrů z latexu A 1,5 % zůstala téměř neměnná. V případě nátěrů vyrobených z latexů bez kopolymerovaného TFEMA se po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti odolnost vůči působení MEK většinou snížila. Ke zvýšení došlo u nátěrů z latexů A 0 % TV, A 1,5 % TV a A 2 % TV odolnost vůči působení MEK vzrostla. U nátěrů z latexů s komonomerem GMA a kopolymerovaným TFEMA vystaveným zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti se odolnost vůči MEK působení snížila. U stejně vyrobených nátěrů z latexů s komonomerem AAEM a kopolymerovaným TFEMA se odolnost vůči působení MEK zvýšila, ale naopak po přidání tvrdidla vždy klesla.

Tabulka 29 – Výsledky adheze a chemické odolnosti latexových nátěrů 1. a 2. řady

Označení vzorku latexu	Ihned po syntéze		Po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti	
	Adheze [stupeň]	MEK [s]	Adheze [stupeň]	MEK [s]
1. Řada				
A 0 %	2	14,51 ± 0,51	0	13,31 ± 1,89
A 0,5 %	3	38,74 ± 6,89	0	6,02 ± 0,78
A 1 %	2	16,33 ± 0,52	1	24,01 ± 2,93

A 1,5 %	2	17,31 ± 2,14	1	17,34 ± 3,66
A 2 %	2	22,72 ± 1,21	0	28,72 ± 6,89
A 0 % TV	2	15,53 ± 0,54	2	42,03 ± 6,74
A 0,5 % TV	0	15,01 ± 0,05	4	9,51 ± 0,51
A 1 % TV	1	23,54 ± 0,51	2	4,03 ± 0,04
A 1,5 % TV	2	17,52 ± 0,53	4	18,52 ± 1,52
A 2 % TV	2	13,54 ± 0,51	2	47,51 ± 1,53
2. Řada				
B 0 %	2	> 300,00	0	52,52 ± 2,52
B 0,5 %	1	> 300,00	0	97,51 ± 6,54
B 1 %	2	259,03	1	90,04 ± 3,31
B 1,5 %	2	169,01	0	38,31 ± 3,32
B 0 % TV	2	24,31 ± 1,33	0	12,52 ± 2,51
B 0,5 % TV	2	22,04 ± 0,01	2	19,67 ± 1,74
B 1 % TV	2	28,51 ± 1,54	2	25,03 ± 1,03
B 1,5 % TV	2	26,53 ± 0,52	2	15,01 ± 1,01

Tabulka 30 – Výsledky adheze a chemické odolnosti latexových nátěrů 3. a 4. řady

Označení vzorku latexu	Ihned po syntéze		Po zkoušce dlouhodobé skladovatelnosti	
	Adheze [stupeň]	MEK [s]	Adheze [stupeň]	MEK [s]
3. Řada				
FA 0 %	0	40,42 ± 2,34	1	21,78 ± 2,72
FA 0,5 %	0	31,67 ± 0,62	2	13,82 ± 0,78
FA 1 %	0	22,81 ± 0,22	2	9,31 ± 0,13
FA 1,5 %	1	37,34 ± 13,54	2	9,14 ± 0,45
FA 2 %	1	30,41 ± 0,31	1	3,43 ± 0,22
FA 0 % TV	5	8,03 ± 0,22	5	1,02 ± 0,04
FA 0,5 % TV	5	17,52 ± 0,93	5	2,13 ± 0,43
FA 1 % TV	5	8,01 ± 0,62	5	4,33 ± 0,45
FA 1,5 % TV	5	35,73 ± 2,93	5	13,22 ± 0,13

FA 2 % TV	5	46,02 ± 2,91	5	12,67 ± 0,52
4. Řada				
FB 0 %	0	32,22 ± 2,11	1	69,89 ± 3,93
FB 0,5 %	1	17,14 ± 0,42	1	46,63 ± 0,22
FB 1 %	0	15,45 ± 0,11	1	65,42 ± 2,74
FB 1,5 %	0	13,67 ± 1,03	1	36,03 ± 0,11
FB 0 % TV	1	3,62 ± 0,14	2	1,82 ± 0,22
FB 0,5 % TV	2	30,41 ± 0,10	2	9,13 ± 2,67
FB 1 % TV	1	41,32 ± 0,62	2	3,62 ± 1,62
FB 1,5 % TV	1	23,41 ± 2,14	1	17,42 ± 0,78

Přilnavost k ocelovým substrátům byla hodnocena pomocí odtrhové zkoušky, zkoušky hloubením a pádem závaží. V Tab. 31 a 32 jsou zaznamenána naměřená data. Odtrhová zkouška dokázala vyšší přilnavost nátěrů 2. řady latexů oproti nátěrům 1. Řady. Což odhaluje souvislost se složením monomerů a obsahem kopolymeru. Kromě toho nátěry 3. řady vykazovaly nižší přilnavost než nátěry 4. řady, vyjma určitých latexů. Zkouška hloubením neidentifikovala poškození žádného z nátěrů, což odpovídá pevnosti všech nátěrových systémů. Test pádem poukázal na porušení hlavně nátěrů 1. řady. Nátěry 2. řady nevykazovaly žádné poškození. Nátěry 3. řady nebyly měřeny pro jejich nízkou přilnavost ke substrátu. Výsledky potvrdily lepší adhezi nátěrů 2. řady v porovnání s ostatními skupinami. Přídavek tvrdidla negativně ovlivnil přilnavost nátěrů 3. řady. Žádný z nátěrů nevykázal poškození při testu hloubením. Odolnost nátěrů vůči pádu byla závislá na typu latexu. Latexové nátěry byly hodnoceny z hlediska přilnavosti k podkladu v závislosti na typu monomerů, jejich poměru a přítomnosti kopolymeru, respektive tvrdidla. Odtrhová zkouška a test pádem prokázaly rozdíly v pevnosti adheze mezi skupinami nátěrů. Zkouška hloubením neodhalila žádnou nedostatečnou přilnavost žádného z nátěrových systémů, což dokládá jejich vhodnost pro daný účel.

Tabulka 31 – Hodnocení mechanické odolnosti nátěrových filmů u latexů 1. a 2. řady na ocelových substrátech

Označení vzorku latexu	Pád [cm]	Hloubení [mm]	Odtrhová zkouška [MPa]
1. Řada			
A 0 %	90	Nad 10	1,51 ± 0,07
A 0,5 %	Nad 100	Nad 10	1,16 ± 0,21
A 1 %	85	Nad 10	1,46 ± 0,11
A 1,5 %	95	Nad 10	1,54 ± 0,16
A 2 %	Nad 100	Nad 10	1,91 ± 0,17
A 0 % TV	90	Nad 10	0,43 ± 0,02
A 0,5 % TV	Nad 100	Nad 10	0,47 ± 0,02
A 1 % TV	85	Nad 10	0,41 ± 0,05
A 1,5 % TV	95	Nad 10	0,82 ± 0,02
A 2 % TV	Nad 100	Nad 10	0,37 ± 0,02
2. Řada			
B 0 %	Nad 100	Nad 10	2,76 ± 0,24
B 0,5 %	Nad 100	Nad 10	2,71 ± 0,15
B 1 %	Nad 100	Nad 10	2,30 ± 0,07
B 1,5 %	Nad 100	Nad 10	2,51 ± 0,25
B 0 % TV	Nad 100	Nad 10	1,14 ± 0,07
B 0,5 % TV	Nad 100	Nad 10	1,25 ± 0,08
B 1 % TV	Nad 100	Nad 10	0,97 ± 0,11
B 1,5 % TV	Nad 100	Nad 10	0,39 ± 0,00

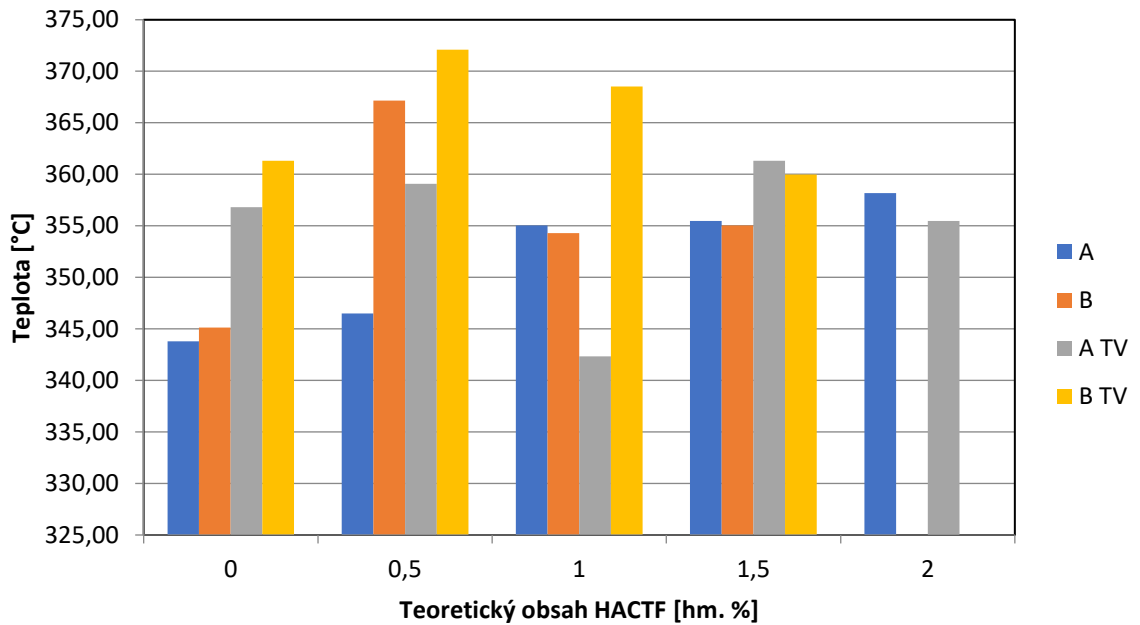
Tabulka 32 – Hodnocení mechanické odolnosti nátěrových filmů u latexů 3. a 4. řady na ocelových substrátech

Označení vzorku latexu	Pád [cm]	Hloubení [mm]	Odtrhová zkouška [MPa]
3. Řada			
FA 0 %	Nad 100	Nad 10	0,90 ± 0,00
FA 0,5 %	Nad 100	Nad 10	1,37 ± 0,00
FA 1 %	Nad 100	Nad 10	1,20 ± 0,00
FA 1,5 %	Nad 100	Nad 10	0,58 ± 0,00
FA 2 %	Nad 100	Nad 10	1,08 ± 0,00
FA 0 % TV	-*	-*	0,87 ± 0,00
FA 0,5 % TV	-*	-*	0,80 ± 0,00
FA 1 % TV	-*	-*	0,52 ± 0,00
FA 1,5 % TV	-*	-*	1,06 ± 0,00
FA 2 % TV	-*	-*	0,48 ± 0,00
4. Řada			
FB 0 %	Nad 100	Nad 10	0,23 ± 0,01
FB 0,5 %	Nad 100	Nad 10	0,26 ± 0,00
FB 1 %	Nad 100	Nad 10	1,43 ± 0,06
FB 1,5 %	Nad 100	Nad 10	0,54 ± 0,00
FB 0 % TV	Nad 100	Nad 10	0,37 ± 0,00
FB 0,5 % TV	Nad 100	Nad 10	0,74 ± 0,00
FB 1 % TV	Nad 100	Nad 10	0,91 ± 0,00
FB 1,5 % TV	Nad 100	Nad 10	0,94 ± 0,00

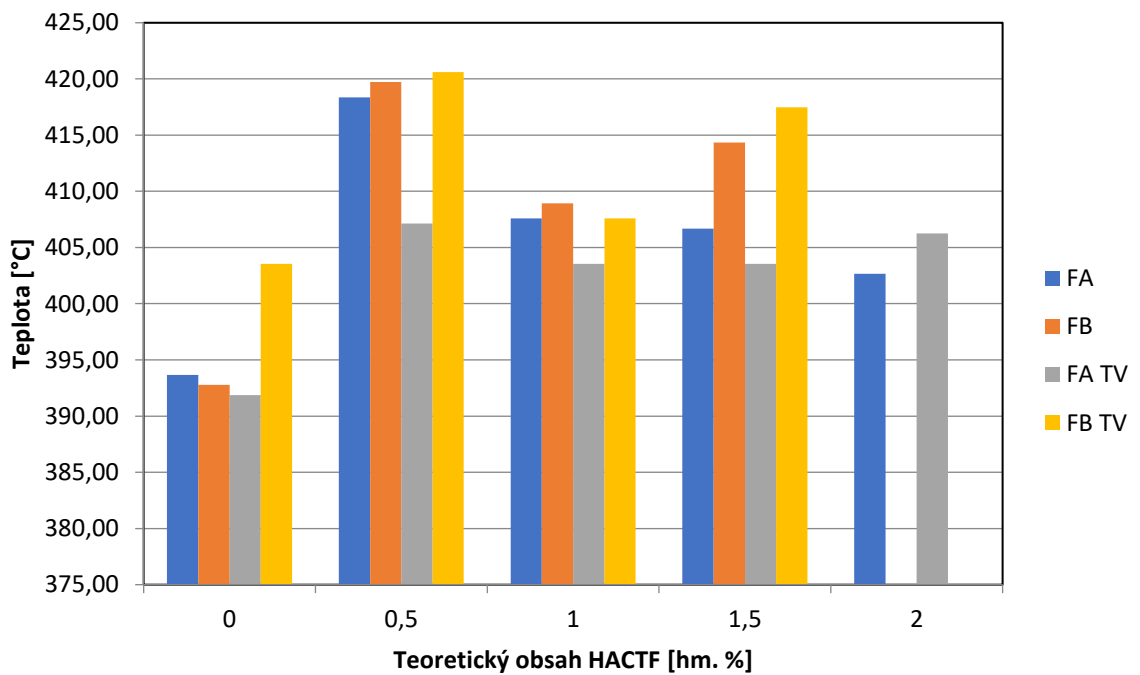
* Neměřeno z důvodu nízké adheze nátěru k povrchu

Výsledky TGA analýzy latexových filmů jsou zaznamenány na Obr. 20–27, kde jsou porovnávány teploty při 5% ztrátě hmotnosti ($T_{5\%}$) a teploty při 50% ztrátě hmotnosti ($T_{50\%}$). Na obrázcích jsou srovnávány vždy latexové filmy s komonomerem GMA a latexové filmy s komonomerem AAEM. Při měření prováděném v prostředí vzduchu měly odpovídající polymerní filmy bez kopolymerovaného TFEMA, hodnoty $T_{5\%}$ zpravidla vyšší než filmy s kopolymerovaným TFEMA, v případě hodnot $T_{50\%}$ se neprokázal významný vliv přítomnosti zabudovaného TFEMA. Dále se ukázalo, že v přítomnosti dusíku se při TGA analýze neprojevíly mezi odpovídajícími vzorky významné rozdíly. Je tedy zřejmé, že

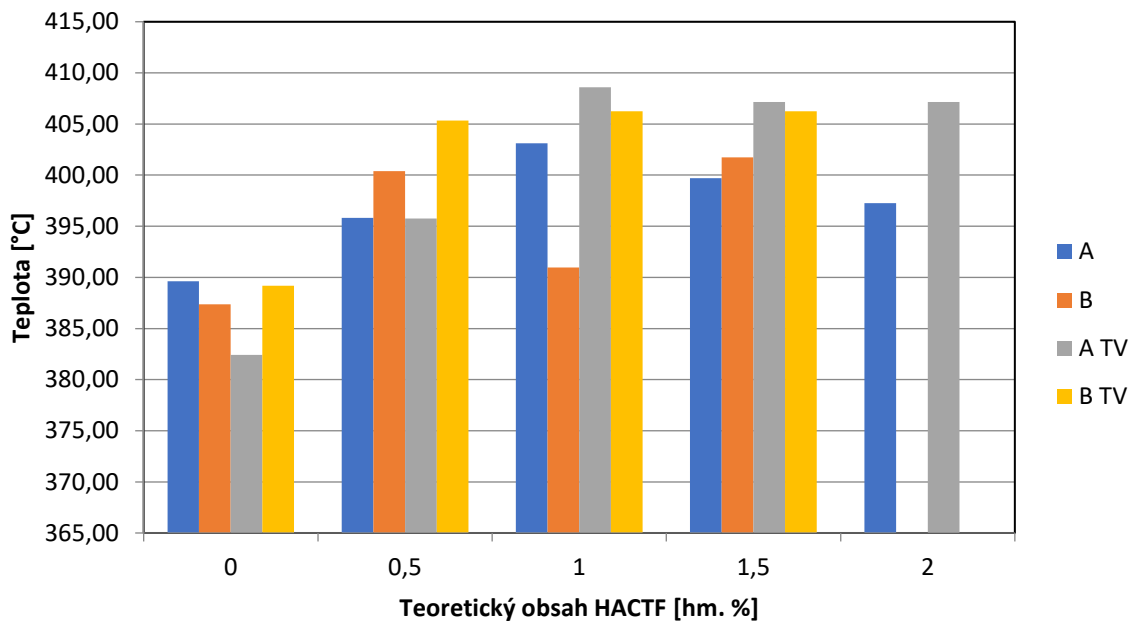
kopolymerace TFEMA nevedla ke zvýšení teploty rozkladu latexových filmů jak v přítomnosti vzduchu, tak dusíku. Přidaný HACTF do latexů příliš neovlivnil teploty rozkladu latexových filmů.



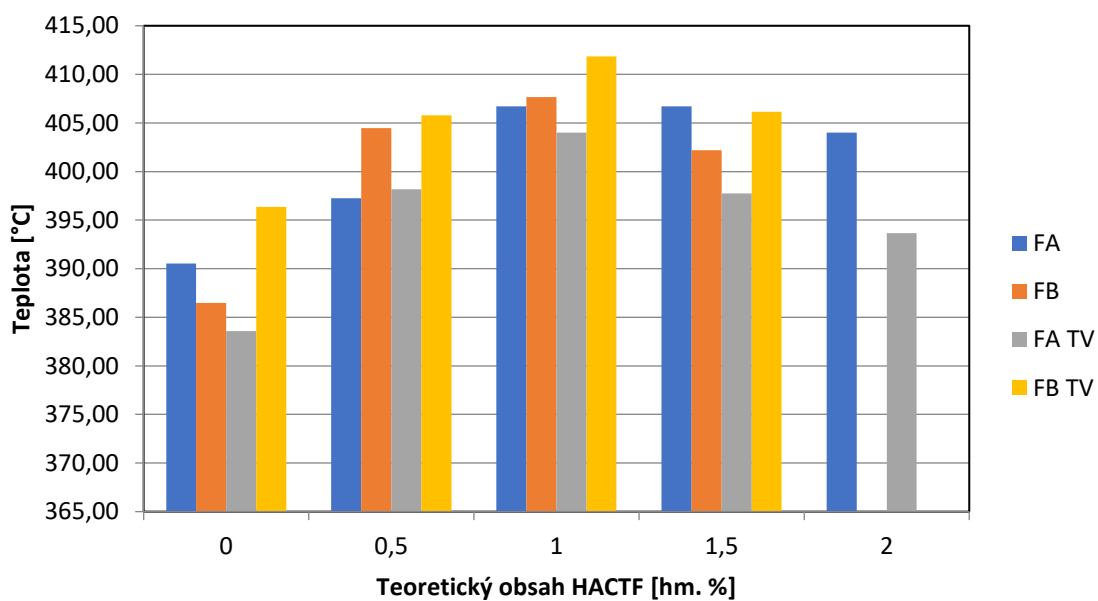
Obrázek 20 – Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{5\%}$ pro filmy z latexů 1. a 2. řady v prostředí vzduchu



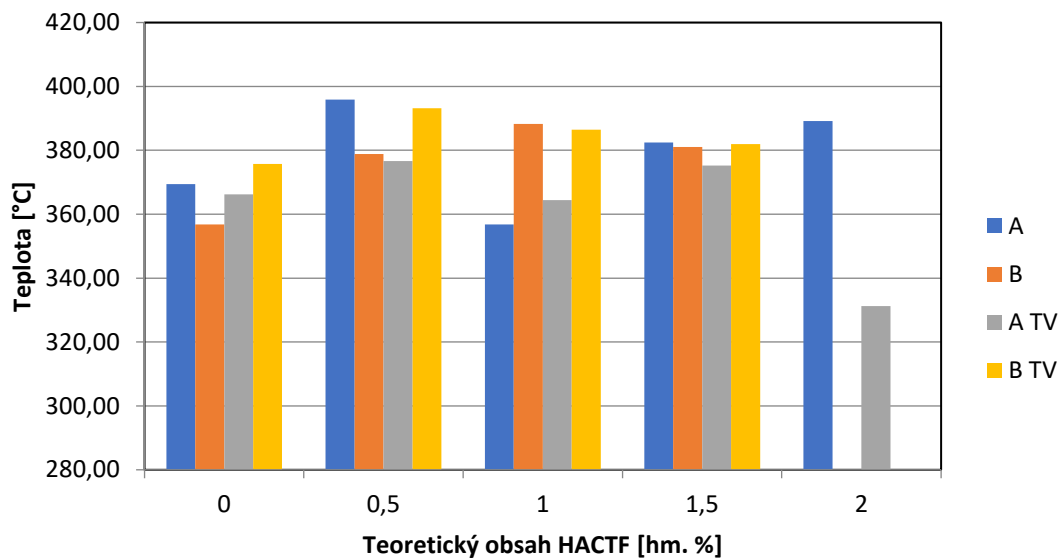
Obrázek 21 – Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{5\%}$ pro filmy z latexů 3. a 4. řady v prostředí vzduchu



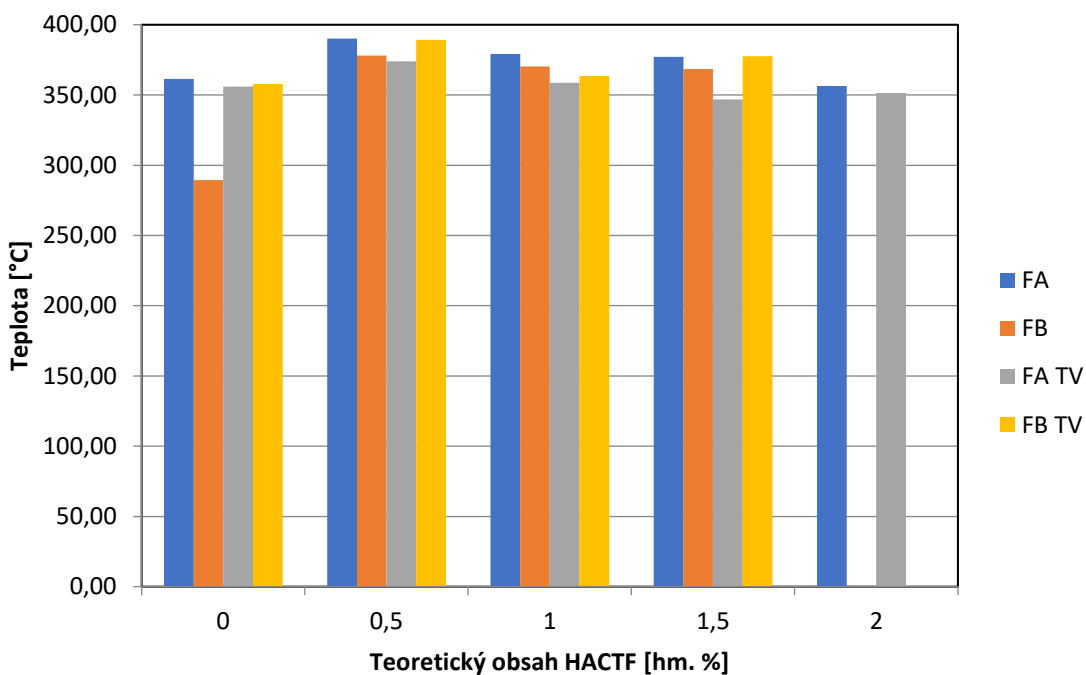
Obrázek 22 – Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 1. a 2. řady v prostředí vzduchu



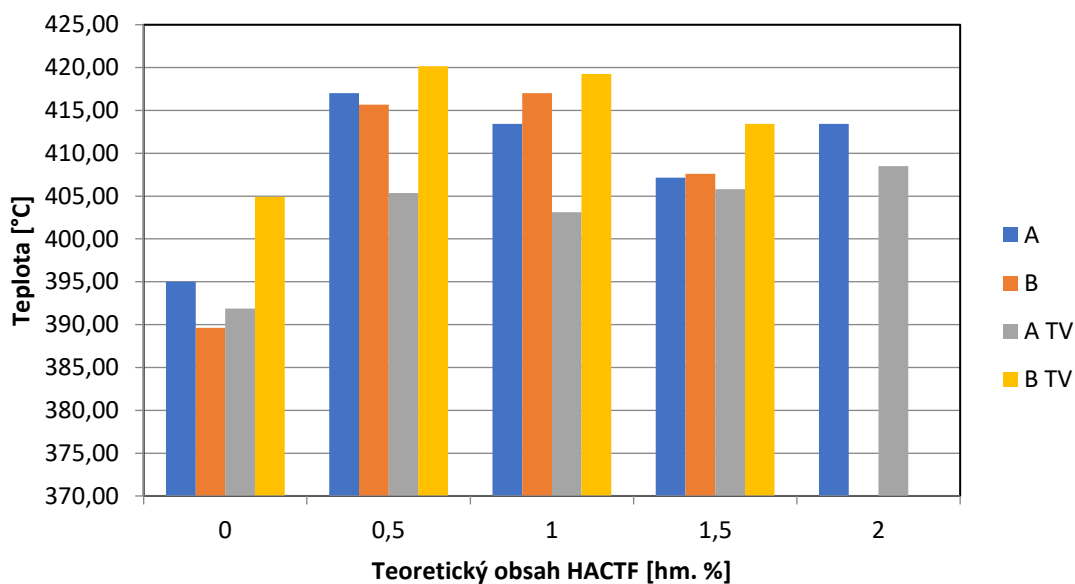
Obrázek 23 – Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 3. a 4. řady v prostředí vzduchu



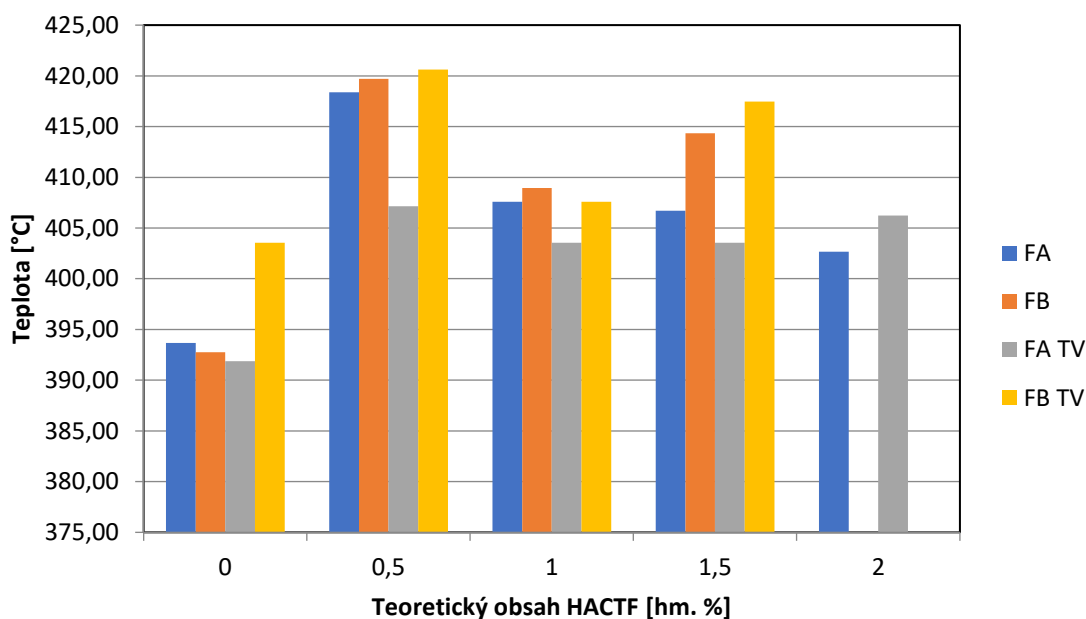
Obrázek 24 – Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{5\%}$ pro filmy z latexů 1. a 2. řady v prostředí dusíku



Obrázek 25 – Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{5\%}$ pro filmy z latexů 3. a 4. řady v prostředí dusíku



Obrázek 26 – Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 1. a 2. řady v prostředí dusíku



Obrázek 27 – Vliv obsahu HACTF na hodnoty $T_{50\%}$ pro filmy z latexů 3. a 4. řady v prostředí dusíku

U latexových nátěrů byla testována jejich transmittance na skleněných podložkách na začátku a poté po 100, 360 a 1380 min působení vody. Hodnoty transmittance jsou zapsány v Tab. 33 a 34. Velký vliv na nátěrů má obsah kopolymerovaného HACTF. U latexů s GMA a AAEM bez kopolymerovaného TFEMA a bez přidaného tvrdidla dochází k snížení transmittance nátěrů se zvyšujícím se obsahem HACTF. Změny transmittance latexových

nátěrů v závislosti na obsahu HACTF byly zkoumány u čtyř typů latexů s odlišnou kombinací monomerů a přítomností kopolymerovaného TFEMA a tvrdidla. U latexů bez kopolymerovaného TFEMA s přidaným tvrdidlem docházelo ke smíšenému vlivu obsahu HACTF na transmitanci, s růstem i poklesem pro jednotlivé proměnné. Latex bez tvrdidla s kopolymerovaným TFEMA vykazoval snížení nebo zvýšení transmitance se zvyšujícím se obsahem HACTF v závislosti na typu nátěru. Latex s TFEMA a přidaným tvrdidlem projevoval u různých nátěrů pokles transmitance. U jiných docházelo k růstu transmitance se zvyšujícím se obsahem HACTF v polymerech. Porovnání výsledků zbělání nátěrů po různé době působení vody je ilustrováno na Obr. 28–33. Nátěrové filmy, které mají ve své struktuře komonomer GMA podléhaly menší míře zbělání, než nátěry obsahující ve své struktuře komonomer AAEM. Zvyšující se obsah inkorporovaného HACTF nemá příliš velký vliv na zbělání nátěrových filmů. Nátěrové filmy z latexů s přidaným tvrdidlem nezbělaly, na rozdíl od nátěrových filmů z latexů bez přidaného tvrdidla.

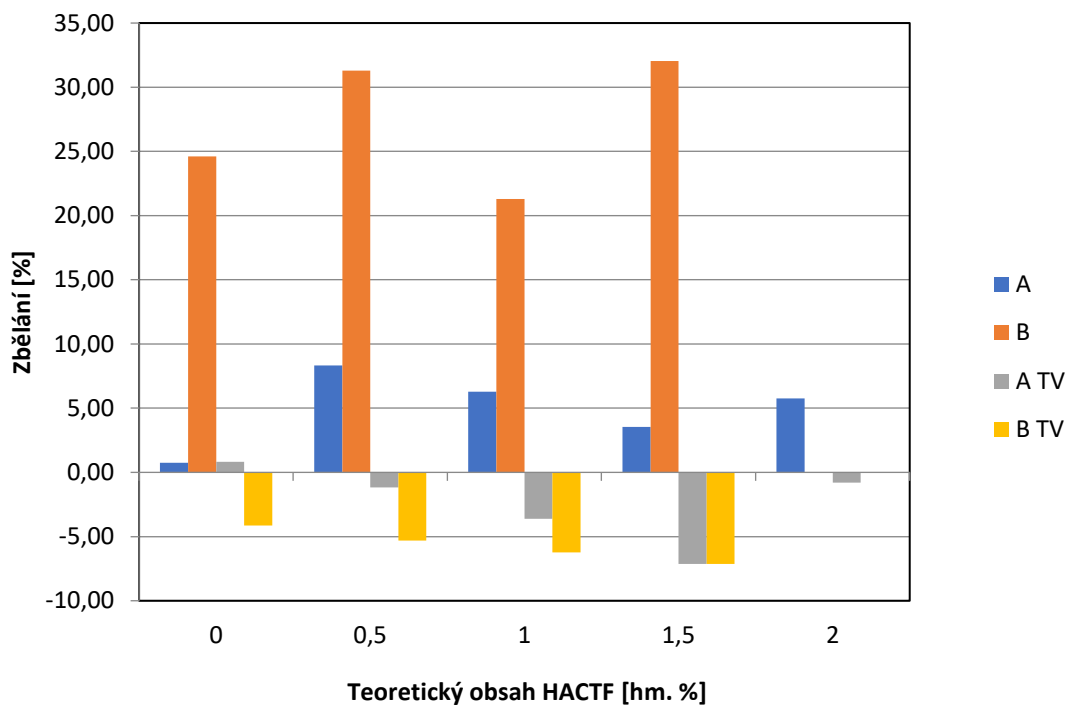
Tabulka 33 – Výsledky transmitance nátěrových filmů z latexů 1. a 2. řady v závislosti na čase

Označení vzorku latexu	Transmitance na začátku	Transmitance po 100 min.	Transmitance po 6 h.	Transmitance po 23 h.
1. Řada				
A 0 %	90,98	90,30	90,12	89,83
A 0,5 %	91,18	83,59	90,75	89,68
A 1 %	90,66	84,97	90,75	89,86
A 1,5 %	90,37	87,18	88,73	89,21
A 2 %	93,30	87,93	91,32	89,84
A 0 % TV	83,78	83,08	88,85	88,92
A 0,5 % TV	85,25	86,24	90,88	90,94
A 1 % TV	85,78	88,88	89,84	89,72
A 1,5 % TV	85,54	91,63	88,71	88,32
A 2 % TV	84,19	84,86	94,24	89,44
2. Řada				
B 0 %	87,05	65,63	59,68	59,20
B 0,5 %	85,47	58,72	56,61	54,30
B 1 %	84,00	66,11	70,86	61,71
B 1,5 %	88,25	59,98	66,27	56,92

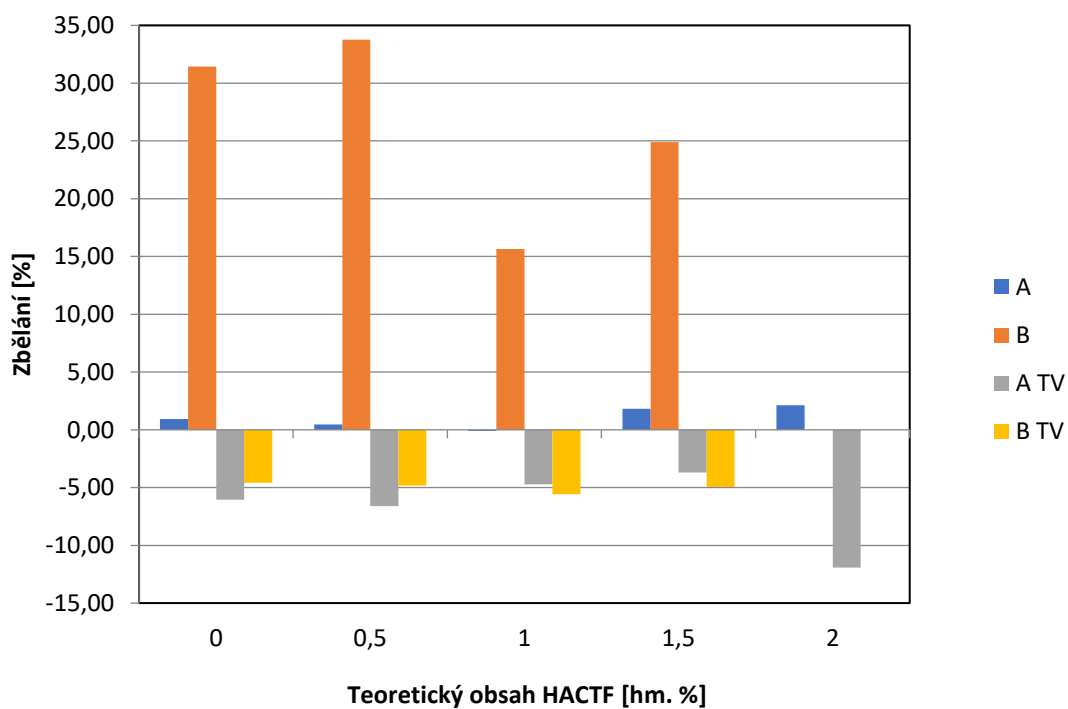
B 0 % TV	86,63	90,22	90,60	90,07
B 0,5 % TV	86,16	90,74	90,33	88,28
B 1 % TV	85,58	90,91	90,35	89,11
B 1,5 % TV	85,54	91,63	89,76	88,21

Tabulka 34 – Výsledky transmitance nátěrových filmů z latexů 3. a 4. řady v závislosti na čase

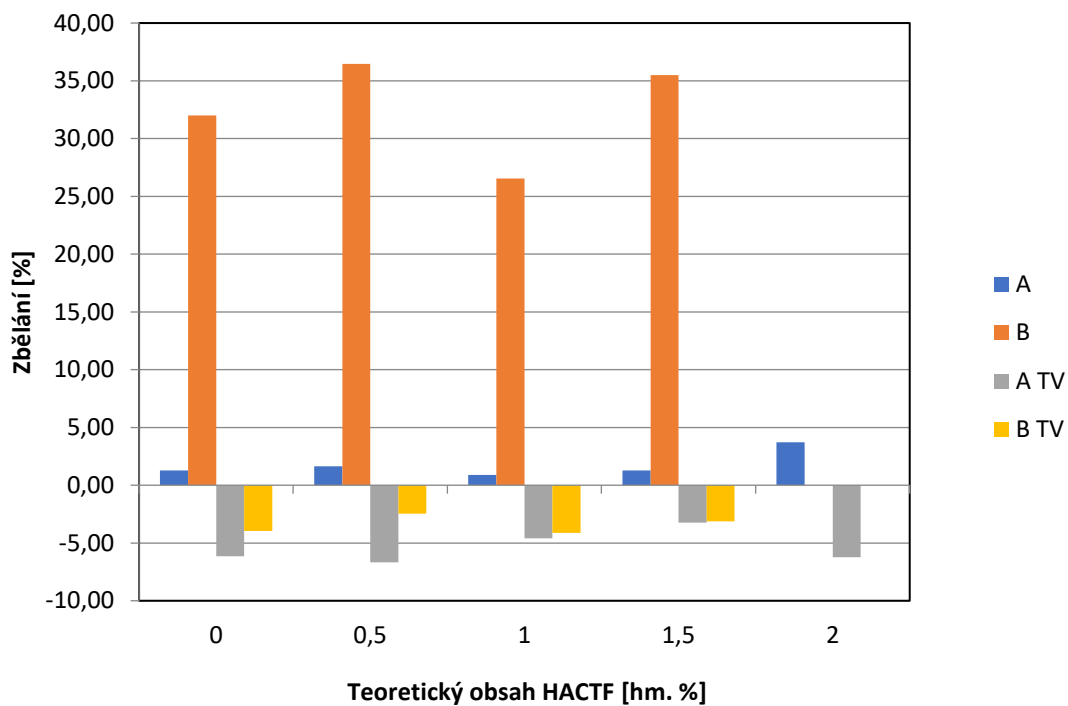
Označení vzorku latexu	Transmitance na začátku	Transmitance po 100 min.	Transmitance po 6 h.	Transmitance po 23 h.
3. Řada				
FA 0 %	92,14	88,01	85,67	84,14
FA 0,5 %	91,89	88,20	88,46	89,19
FA 1 %	92,12	93,38	93,99	92,14
FA 1,5 %	91,86	91,99	90,66	90,61
FA 2 %	91,78	91,49	91,32	91,67
FA 0 % TV	91,49	92,68	93,31	91,19
FA 0,5 % TV	89,80	90,78	90,32	89,73
FA 1 % TV	91,22	90,33	89,93	90,07
A 1,5 % TV	91,71	90,80	90,44	90,64
FA 2 % TV	91,25	90,35	89,66	89,33
4. Řada				
FB 0 %	92,06	86,76	74,64	48,45
FB 0,5 %	92,00	87,89	83,36	76,53
FB 1 %	92,21	84,93	79,13	77,88
FB 1,5 %	91,50	72,69	62,90	59,68
FB 0 % TV	92,23	85,44	85,25	81,95
FB 0,5 % TV	91,47	96,34	95,43	91,88
FB 1 % TV	91,66	91,97	92,96	92,06
FB 1,5 % TV	92,28	94,82	94,87	92,27



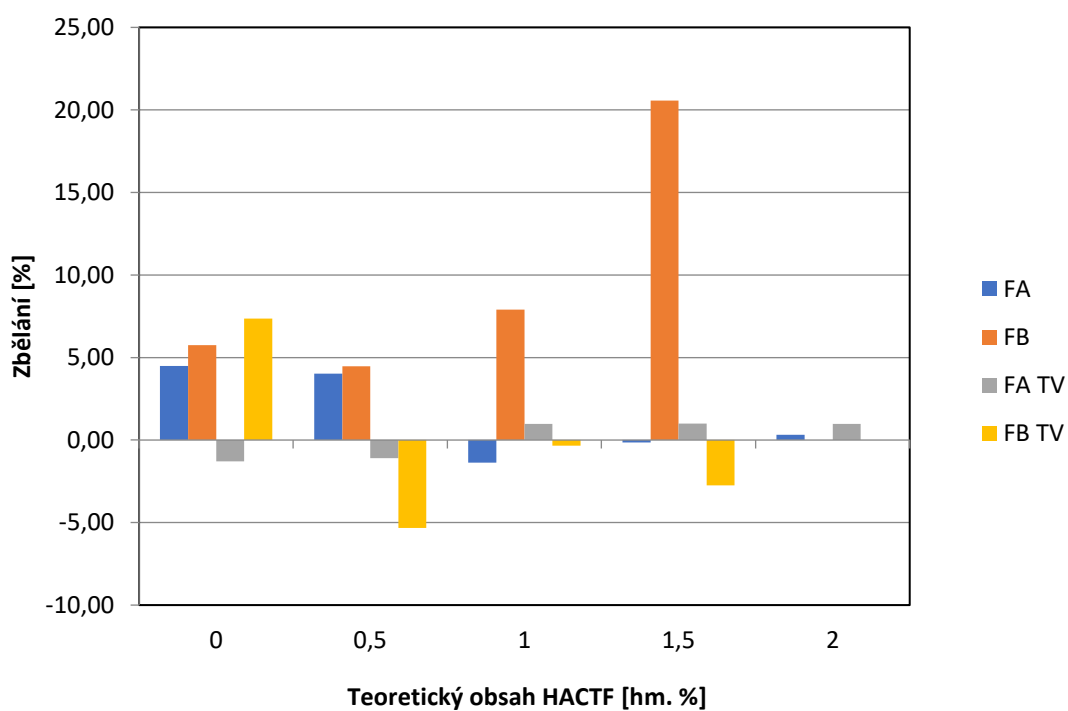
Obrázek 28 – Komparace zbělání latexových nátěrů bez kopolymerovaného TFEMA po 100 minutách



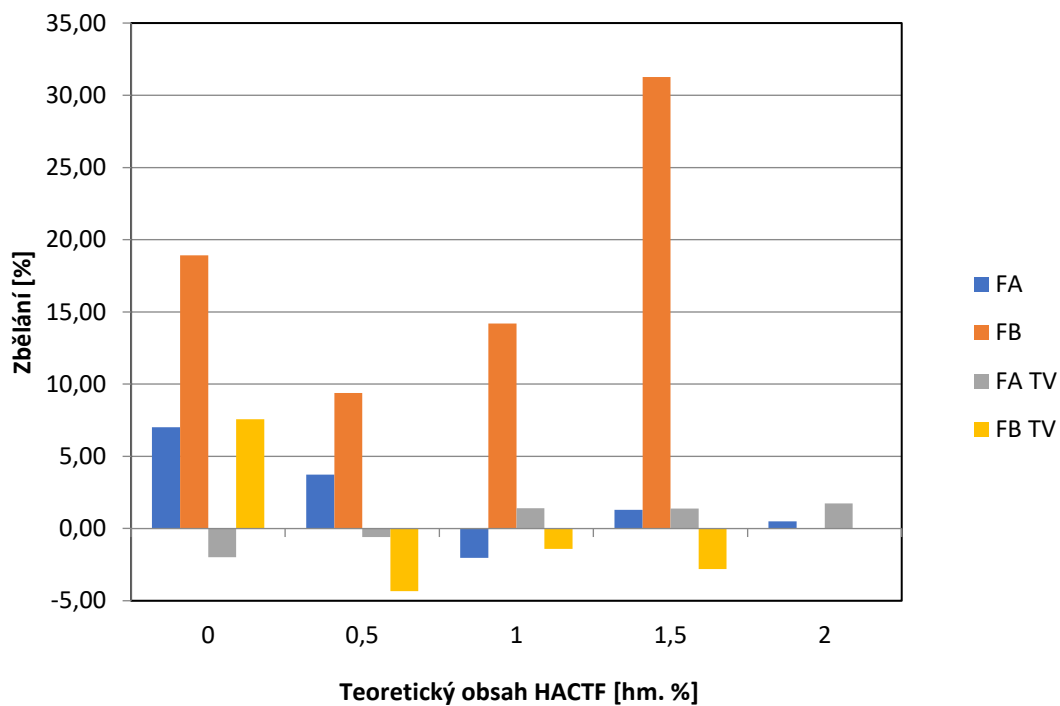
Obrázek 29 – Komparace zbělání latexových nátěrů bez kopolymerovaného TFEMA po 360 minutách



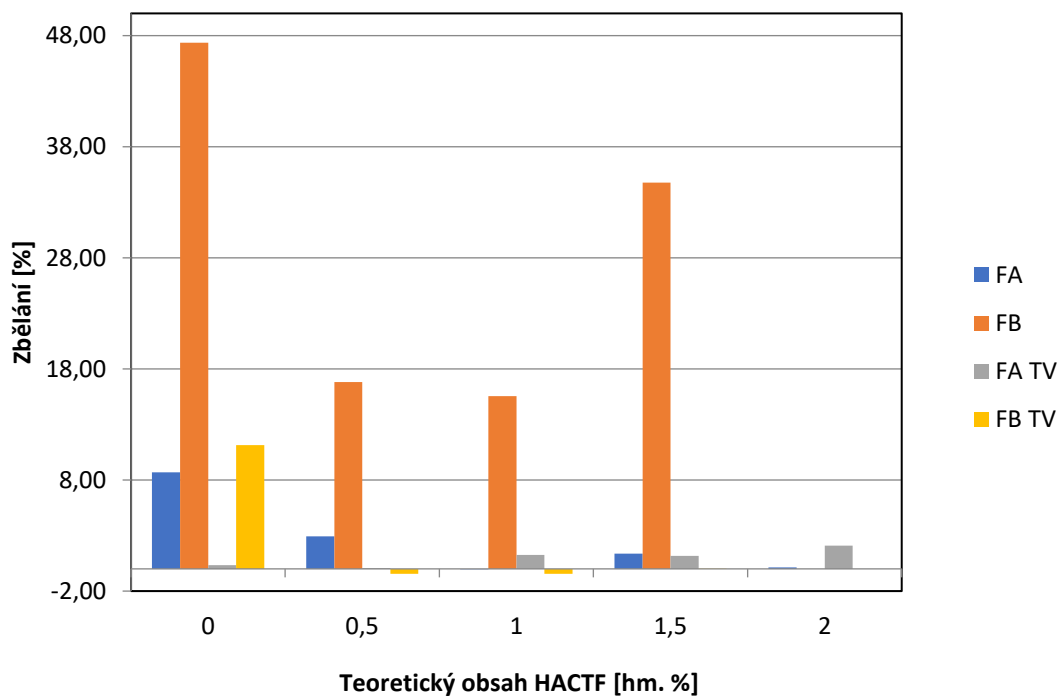
Obrázek 30 – Komparace zbledání latexových nátěrů bez kopolymerovaného TFEMA po 1380 minutách



Obrázek 31 – Komparace zbledání latexových nátěrů s kopolymerovaným TFEMA po 100 minutách



Obrázek 32 – Komparace zbledání latexových nátěrů s kopolymerovaným TFEMA po 360 minutách



Obrázek 33 – Komparace zbledání latexových nátěrů s kopolymerovaným TFEMA po 1380 minutách

4. ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá možnostmi ovlivňování vlastností latexových ochranných povlaků, zejména jejich požární bezpečností, kopolymerací s retardéry hoření a vlivem různých monomerů. Cílem bylo získání latexů s vysokou účinností retardéru hoření, kterým byl hexaamino-*cyklo*-trifosfazen.

Byly syntetizovány a charakterizovány čtyři řady latexů s rozdílnými komonomery a rozdílným obsahem kopolymerovaného hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu. Dvě řady obsahovaly glycidylmethakrylát a dvě další 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylát jako funkční komonomer pro navázání hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu. Další dvě řady obsahovaly kopolymerovaný 2,2,2-trifluorethylmetakrylát.

Přídavek hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu ovlivňoval tvorbu koagulátu, zejména u latexů s 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylátem. Analýza potvrdila, že hexaamino-*cyklo*-trifosfazen byl ve značné míře zabudován do polymerního řetězce. Latexové filmy bez kopolymerovaného 2,2,2-trifluorethylmetakrylátu nevykazovaly dostatečnou účinnost hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu jako retardéru hoření, a to ani při vyšších obsazích v polymerech. U latexových filmů s kopolymerovaným 2,2,2-trifluorethylmetakrylátem byla prokázána účinnost hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu jako retardéru hoření. Účinnost se nejvíce projevila u nátěrového filmu z latexu s kopolymerovaným glycidylmethakrylátem a obsahem inkorporovaného hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu 0,5 hm. % a u nátěrového filmu z latexu s kopolymerovaným 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylátem a obsahem inkorporovaného hexaamino-*cyklo*-trifosfazenu 1,5 hm. %. Nátěrové filmy z latexů, do kterých bylo přidáno tvrdidlo, nezbělaly na rozdíl od nátěrových filmů z latexů bez přidaného tvrdidla, což znamená, že přidané tvrdidlo má pozitivní vliv na zbělání nátěrových filmů. Dále je také vidět, že vzrůstající obsah inkorporovaného HACTF v latexech, příliš neovlivňuje tvrdost filmů. Nátěry obsahující ve své struktuře komonomer 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylát a bez kopolymerovaného 2,2,2-trifluorethylmetakrylátu, měli mimořádně vysokou odolnost vůči působení methylethylketonu.

5. POUŽITÁ LITERATURA

1. MACHOTOVA, Jana, et al. Self-crosslinking acrylic latexes with copolymerized flame retardant based on halogenophosphazene derivative. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 322-330.
2. MACHOTOVA, Jana, et al. Synthesis and application of hexaallylamino-cyclo-triphosphazene as flame retardant in latex coatings. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56: 563-571.
3. KASHIWAGI, Takashi, et al. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nature Materials*, 2005, 4.12: 928-933.
4. THICKETT, Stuart C., et al. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, 2007, 48.24: 6965-6991.
5. ŠŇUPÁREK JR, Jaromír. Particle coagulation at semicontinuous emulsion polymerization. I. Some factors affecting the process. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 24.4: 909-914.
6. ŠŇUPÁREK JR, Jaromír. The effectiveness of some commercial emulsifiers in emulsion polymerization I. "Soap-free" systems, ethoxylated nonylphenols. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1980, 88.1: 61-68.
7. ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Univerzita Pardubice, 2014.
8. FITCH, Robert M. (ed.). *Polymer colloids II*. Springer Science & Business Media, 2012.
9. BRANDER, James; et al. *Surface application of paper chemicals*. Springer Science & Business Media, 1997.

10. EVANS, Fennell D., et al. *The colloidal domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology meet*. 2nd Ed. New York: Wiley-VCH, 1999. ISBN 978-0-471-24247-5.
11. SHAW, Duncan J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4th Ed. New York: Butterworth Heinemann, 1992. ISBN 9780750611824.
12. MAZO, Robert M. *Brownian motion: fluctuations, dynamics, and applications*. OUP Oxford, 2008.
13. KYMPLOVÁ, J. *Katalog metod v biofyzice*. Multimediální podpora výuky klinických a zdravotnických oborů: Portál 1. lékařské fakulty Univerzity Karlovy. ISSN 1803-6619.
14. ScienceDirect *ScienceDirect* [online]. Copyright © [cit. 24-04-2023]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818026576?via%3Dihub>
15. PARKER, Greg. *Encyclopedia of materials: science and technology*. 2001.
16. ŠŇUPÁREK, Jaromír; et al. *Vodné disperze syntetických polymeru*. Nakl. techn. lit., 1979.
17. MLEZIVA, Jaroslav. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles, 2000.
18. TÁZLAR, Martin. *Digitální knihovna UPCE* [online].
19. TATUM, Malcolm. What are Protective Coatings? *AboutMechanics* [online].
20. KEDDIE, J. L. Latex film formation. *Mater. Sci. Eng*, 1997, 21: 101-170.
21. Film Formation of Latex Binders: What You Need To Know. *Water Based Polymers for All Markets | Mallard Creek Polymers* [online]. Copyright © 2007

22. ČAUČÍK, P. et al., *Prísady do plastov*, Bratislava: Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, 1985.
23. Chemické listy: *Redirect* [online]. Copyright ©D. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2015_09_679-686.pdf
24. LU, Lingang, et al. Thermal degradation and combustion behavior of flame-retardant epoxy resins with novel phosphorus-based flame retardants and silicon particles. *Polymer Bulletin*, 2019, 76: 3607-3619.
25. RAFF, R. A. V., et al. Water-resistant flame retardants for preventing forest fires. *Fire Technology*, 1967, 3: 33-37.
26. LAOUTID, Fouad, et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials science and engineering: R: Reports*, 2009, 63.3: 100-125.
27. DUFTON, P., *Flame Retardants for Plastics*, Rapra Technology Limited, 2003, ISBN 1859573851, 9781859573853
28. GLERIA, M., et al. *Phosphazenes: A Worldwide Insight*. New York: Nova Publishers, (2004).
29. ALLCOCK, H. *Phosphorus-nitrogen compounds: cyclic, linear, and high polymeric systems*. Elsevier, 2012.
30. BRAUER, Georg (ed.). *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry V2*. Elsevier, 2012.
31. NIELSEN, Morris L.; CRANFORD, Garland; QUIMBY, Oscar T. Trimeric Phosponitrile Chloride and Tetrameric Phosponitrile Chloride. *Inorganic Syntheses*, 1960, 6: 94-97.

32. ALLEN, Ch. W. Regio-and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. *Chemical Reviews* [online]. 1991, 91(2), 119-135. DOI: 10.1021/cr00002a002. ISSN 0009-2665.
33. WU, S.; SOUCEK, M. D. Crosslinking of acrylic latex coatings with cycloaliphatic diepoxide. *Polymer*, 2000, 41.6: 2017-2028
34. LI, Guanghan, et al. Synthesis and characterization of fluorinated diblock copolymer of 2, 2, 2-trifluoroethyl methacrylate and methyl methacrylate based on RAFT polymerization. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2014, 165: 132-137.
35. YAO, Wenqiang, et al. Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties. *Polymer* [online]. 2014, 55(24), 6197-6211. ISSN 00323861.
36. XU, An-hou, et al. Preparation and surface properties of poly (2, 2, 2-trifluoroethyl methacrylate) coatings modified with methyl acrylate. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, 13: 795-804.
37. PARVATE, Sumit; MAHANWAR, Prakash. Advances in self-crosslinking of acrylic emulsion: What we know and what we would like to know. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 40.4: 519-536.
38. QIN, Guofeng, et al. Effects of glycidyl methacrylate content and addition sequence on the acrylic latexes with carboxyl groups. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, 13: 973-980.
39. BAKHSHI, Hadi, et al. Effect of functional monomer GMA on the physical-mechanical properties of coatings from poly (BA-MMA) latexes. *Journal of Materials Science*, 2011, 46: 2771-2777.
40. WU, Guangfeng, et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the stability of acrylic latex. *e-Polymers*, 2008, 8.1.

41. BOYKO, Volodymyr, et al. Preparation and Characterization of Acetoacetoxyethyl Methacrylate-Based Gels. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, 204.16: 2031-2039.
42. BESHAN, Kebede; DEVONPORT, Wayne. A study of acetoacetoxyethyl methacrylate hydrolysis in acrylic latex polymers as a function of pH. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2013, 10: 821-828.
43. WU, S.; SOUCEK, M. D. Crosslinking of acrylic latex coatings with cycloaliphatic diepoxide. *Polymer*, 2000, 41.6: 2017-2028.
44. GONZALEZ, Inigo; et al. Crosslinking in acetoacetoxy functional waterborne crosslinkable latexes. In: *Macromolecular Symposia*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2006. p. 53-62.

45. Údaje pro databázi knihovny

Název práce	Vývoj latexového pojiva pro lakařské aplikace vyžadující zvýšenou protipožární ochranu
Autor práce	Bc. Barbora Kožená
Obor	Technologie výroby a zpracování polymerů
Rok obhajoby	2023
Vedoucí práce	doc. Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Anotace	V této diplomové práci byly připraveny modelové polymerní disperze strukturovaných latexových částic technikou semi-kontinuální emulzní polymerace. Jako výchozí monomery byly použity 2,2,2-trifluorethylmethakrylát, methylmethakrylát, butylakrylát, kyselinu methakrylovou, glycidylmethakrylát a 2-(acetoacetoxy)ethylmethakrylát. Do struktury emulzních kopolymerů byly při polymeraci kovalentně zabudovány molekuly hexaamino-cyklo-trifosfazenu. Byly vyhodnoceny základní vlastnosti s důrazem na hořlavost. Do připravených latexů bylo přidáno aminové tvrdidlo a byl sledován vliv post-koalescenčního síťování. U takto připravených latexů byla posouzena možnost využití nátěrových systémů pro aplikace vyžadující zvýšenou protipožární ochranu.
Klíčová slova	Emulzní polymerace, latex, retardér hoření, fosfazen, ochranný nátěr, polymerní disperze, síťování latexů