

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2024

Bc. Václav Dobiáš

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

**Voděodolné latexové nátěrové filmy na bázi zesíťovaných akrylátových
kopolymerů**

Diplomová práce

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

**Water-resistant coating films based on crosslinked acrylate latex
copolymers**

Diplomová práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Václav Dobiáš**
Osobní číslo: **C21477**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Vodě odolné latexové nátěrové filmy na bázi zesíťovaných akrylátových kopolymerů**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Připravte modelové kopolymerní disperze strukturovaných latexových částic technikou semi-kontinuální emulzní polymerace. Jako výchozí monomery použijte methylmethakrylát, butylakrylát, kyselinu methakrylovou, glycidylmethakrylát a allylmethakrylát. Pro zajištění iontového zesíťování nátěrových filmů použijte ve fázi syntézy disperze nanostrukturní oxid hořečnatý. Pro zavedení inter-částicového zesíťování nátěrových filmů aplikujte do disperzí funkcionalizovaných glycidyllovými skupinami odpovídající množství polyaminového tvrdidla.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti připravených kopolymerních disperzí.
4. Zhotovte nátěrové filmy a vyhodnoťte jejich vlastnosti s důrazem na stanovení stupně zesíťování a odolnost vůči působení vody.
5. Sledujte vliv podmínek syntézy při kopolymeraci glycidylmethakrylátu, inter-částicového síťování nátěrových filmů pomocí aminového tvrdidla a iontového síťování pomocí nanostrukturního oxidu hořečnatého na lakařské vlastnosti realizovaných nátěrových povlaků a jejich citlivost vůči působení vody.
6. Posuďte možnost využití studovaných vodou ředitelných nátěrových systémů pro aplikace vyžadující zvýšenou odolnost vůči působení vody.
7. Získané informace přehledně zpracujte formou diplomové práce v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

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

Konzultant diplomové práce: **Ing. Roman Svoboda, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce: **22. prosince 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

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

V Pardubicích dne 22. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Voděodolné latexové nátěrové filmy na bázi zesíťovaných akrylátových kopolymerů jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 10.5. 2024

Bc. Václav Dobiáš

PODĚKOVÁNÍ

Především bych rád poděkoval vedoucí mojí diplomové práce doc. Ing. Janě Machotové, Ph.D., bez její pomoci a cenných rad by tato práce nikdy nevznikla. Za podporu nejenom při studiu děkuji i mé rodině.

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 teoretické části této diplomové práce jsou ve formě rešerše zpracována témata zabývající se obecnou problematikou nátěrových hmot se zaměřením na voděodolné latexy. Experimentální část se zaměřuje na přípravu a charakterizaci latexů na bázi zesíťených akrylátových kopolymerů. U připravených disperzí, z nichž některé obsahovaly nanostrukturní oxid hořečnatý a/nebo tvrdidlo, byly vyhodnoceny a porovnány jejich základní vlastnosti. Z nátěrových filmů byly poté posouzeny jejich fyzikální a chemické vlastnosti, zejména se zaměřením na jejich citlivost vůči působení vody. Také byla snaha o zavedení alternativní metody stanovení síťové hustoty.

KLÍČOVÁ SLOVA

emulzní polymerace, latex, síťování, glycidylmethakrylát, hydrofobicita, voděodolnost, oxid hořečnatý

TITLE

Water-resistant coating films based on crosslinked acrylate latex copolymers

ANNOTATION

The theoretical part of this thesis consists of a literature review focusing on the general issues of coatings, with an emphasis on water-resistant latexes. The experimental section is dedicated to the preparation and characterization of latexes based on cross-linked acrylic copolymers. The basic properties of the prepared dispersions, some of which contained nanostructured magnesium oxide and/or a crosslinker, were evaluated and compared. Subsequently, the physical and chemical properties of the coating films were assessed, particularly their sensitivity to water exposure. There was also an attempt to introduce an alternative method for determining the network density.

KEYWORDS

emulsion polymerization, latex, crosslinking, glycidyl methacrylate, hydrophobicity, water resistance, magnesium oxide

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ	11
SEZNAM TABULEK	12
SEZNAM ZKRATEK	14
1 ÚVOD	15
2 TEORETICKÁ ČÁST	16
2.1 Charakterizace emulzní polymerace	16
2.2 Princip radikálové polymerace	17
2.3 Mechanismus emulzní polymerace	18
2.4 Procesy tvorby latexových filmů	19
2.4.1 Fyzikální podstata	21
2.4.2 Fyzikálně-chemická podstata	21
2.4.3 Síťování	21
2.4.4 Síťování pomocí allylmethakrylátu	22
2.5 Hydrofobicita nátěrů	22
2.6 Nanočástice	23
2.6.1 Charakteristika nanočástic	23
2.6.2 Nanočástice oxidu hořečnatého	24
2.7 Termomechanická analýza	24
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1 Přehled použitých chemikálií	25
3.1.1 Monomery	25
3.1.2 Ostatní složky reakčního systému	26
3.2 Postup syntézy latexů a přípravy latexových formulací	28
3.3 Přehled metod při hodnocení latexů a nátěrových filmů	32
3.3.1 Stanovení obsahu koagulátu	32
3.3.2 Stanovení stability latexu vlivem dlouhodobého skladování	33
3.3.3 Stanovení velikosti částic latexu	33
3.3.4 Stanovení zeta potenciálu latexu	34
3.3.5 Stanovení mrazuvzdornosti	34
3.3.6 Stanovení obsahu sušiny	35
3.3.7 Stanovení pH	35
3.3.8 Stanovení zdánlivé viskozity latexu podle Brookfielda	35

3.3.9	Stanovení minimální filmotvorná teploty	35
3.3.10	Stanovení stability vůči elektrolytům	36
3.3.11	Stanovení tvrdosti tlumením kyvadla	36
3.3.12	Stanovení vzhledu	37
3.3.13	Stanovení lesku	37
3.3.14	Stanovení tvrdost tužkami	37
3.3.15	Stanovení přilnavosti mřížkovou zkouškou.....	38
3.3.16	Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou.....	39
3.3.17	Stanovení tloušťky	39
3.3.18	Zkouška odolnosti vůči MEK, toluenu a chloroformu	39
3.3.19	Stanovení odolnosti vůči kapalinám – kloboučková metoda.....	39
3.3.20	Metoda měření zbledání nátěrů vystavených kontaktu s vodou	40
3.3.21	Stanovení obsahu gelu	40
3.3.22	Stanovení síťové hustoty gravimetrickou metodou	41
3.3.23	Stanovení síťové hustoty metodou termomechanické analýze.....	41
3.3.24	Stanovení absorpce vody	42
3.3.25	Stanovení smáčivosti pomocí tenziometrie	42
3.3.26	Stanovení bleskové koroze	43
3.3.27	Stanovení odolnosti vůči vlhkým atmosférám.....	44
3.3.28	Stanovení teploty skelného přechodu	44
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	45
4.1	Vyhodnocení vlastností vodných disperzí	45
4.2	Vyhodnocení stability vodných disperzí.....	48
4.3	Vyhodnocení stability vodných disperzí vůči elektrolytům	50
4.4	Hodnocení vlastností volných filmů	51
4.5	Hodnocení vlastností nátěrových filmů	55
4.6	3.3 Hodnocení chemické odolnosti nátěrových filmů	60
4.7	Hodnocení výskytu bleskové koroze	67
4.8	Hodnocení odolnosti vůči vlhkým atmosférám	77
5	ZÁVĚR	87
	POUŽITÁ LITERATURA	89

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obr. 1: Kroky radikálové polymerace (I – iniciátor, R* – radikál iniciátoru, M – monomer, RMn* – řetězec polymeru o n počtu monomerních jednotek) [4].....	17
Obr. 2: Schéma mechanismu emulzní radikálové polymerace [6]	18
Obr. 3: Ilustrace tvorby latexového filmu [11]	19
Obr. 4: Znázornění před-koalescenčního a po-koalescenčního zesíťování [21]	22
Obr. 5: Reakční aparatura emulzní polymerace: 1 – míchadlo, 2 – zpětný chladič, 3 – přívod monomerů, 4 – přívod inertního plynu (N ₂), 5 – polymerační reaktor, 6 – vodní lázeň, 7 – termostat, 8 – emulgační baňka, 9 – rychloběžné míchadlo	28
Obr. 6: Schéma DLS metody [30]	33
Obr. 7: Znázornění zeta potenciálu [31]	34
Obr. 8: Stupnice ASTM D 610 – korozní chování	43
Obr. 9: Příklad vyhodnocení T_g u vzorku REF.....	51
Obr. 10: Porovnání závislost modulu pružnosti na čase u vzorků bez tvrdidla HMDA (měření L_{GMA} lze považovat za nepřesné)	54
Obr. 11: Porovnání závislost modulu pružnosti na čase vzorků bez a s tvrdidlem HMDA (měření L_{GMA} lze považovat za nepřesné)	54
Obr. 12: Časový vývoj změny absorpce vody nátěrových filmů během 60 dní.....	60
Obr. 13: Přehled naměřených hodnot stupně koroze během 7 dní	77

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Použité monomery	25
Tab. 2: Typické vlastnosti monomerů	26
Tab. 3: Složení polymeračního systému pro latexy syntetizované bez a s přítomností TEA ..	30
Tab. 4: Označení a složení latexů	31
Tab. 5: Stupnice hodnocení vzhledu nátěrů	37
Tab. 6: Sada tužek Hardthmuth KOH-I-NOOR	37
Zkouška byla realizována metodou předepsanou normou ČSN ISO 2409 (67 3085). Bezprostředně po vytvoření mřížky bylo poškození vizuálně vyhodnoceno s použitím parametrů uvedených v Tab. 7	38
Tab. 7: Vyhodnocení mřížkové zkoušky	38
Tab. 8: Stupnice hodnocení pro stanovení odolnosti kapalinám	40
Tab. 9: Výsledné hodnoty naměřené sušiny, obsahu koagulátu, stupně konverze, pH před a po alkalizaci latexů	46
Tab. 10: Hodnoty naměřené viskozity při otáčkách míchadla 100 rpm a MFT	47
Tab. 11: Naměřené hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu před a po alkalizaci latexů	48
Tab. 12: Naměřené hodnoty mrazuvzdornosti latexů	49
Tab. 13: Naměřené hodnoty stability latexů vůči elektrolytům	50
Tab. 14: Naměřené vlastnosti volných filmů	53
Tab. 15: Přehled naměřené tvrdosti, přilnavosti a tloušťky filmu	56
Tab. 16: Přehled naměřených hodnot vzhledu a lesku nátěrových filmů	57
Tab. 17: Hodnoty tenziometrického měření při 23±2 °C a RH 35±2 %	58
Tab. 18: Výsledky měření absorpce vody volných nátěrových filmů během 60 dnů	59
Tab. 19: Naměřené hodnoty odolnosti vůči MEK, toluenu, chloroformu a destilované vodě ..	61
Tab. 20: Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou – porovnání vzorků REF vzorky LGMA, LGMA, LAMA a LGMA_AMA	62
Tab. 21: Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou – přehled vzorků s TEA	63
Tab. 22: Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou – přehled vzorků s HMDA ..	64
Tab. 23: Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou – porovnání vzorků LMgO a LGMA_MgO	65
Tab. 24: Míra zblednutí po expozici H ₂ O – pokles transmitance měřené při λ = 500 nm v čase	66
Tab. 25: Přehled zaznamenaných projevů bleskové koroze před a po urychleném testu	68

Tab. 26: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky REF a LGMA.....	69
Tab. 27: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky L _{AMA} a LGMA_AMA	70
Tab. 28: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky L _{MgO} a REF _{TEA}	71
Tab. 29: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky LGMA _{TEA} a L _{AMA} _{TEA}	72
Tab. 30: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky LGMA_AMA _{TEA} a LGMA _{MgO}	73
Tab. 31: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky ^T LGMA a ^T LGMA_AMA.....	74
Tab. 32: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky ^T LGMA _{TEA} a ^T LGMA_AMA _{TEA}	75
Tab. 33: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorek ^T LGMA _{MgO}	76
Tab. 34: Přehled naměřených hodnot odolnosti vůči vlhkým atmosférám	78
Tab. 35: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky REF a LGMA.....	79
Tab. 36: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky L _{AMA} a LGMA_AMA	80
Tab. 37: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky L _{MgO} a REF _{TEA}	81
Tab. 38: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky LGMA _{TEA} a L _{AMA} _{TEA}	82
Tab. 39: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky LGMA_AMA _{TEA} a LGMA _{MgO}	83
Tab. 40: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky ^T LGMA a ^T LGMA_AMA.....	84
Tab. 41: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky ^T LGMA _{TEA} a ^T LGMA_AMA _{TEA}	85
Tab. 42: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorek ^T LGMA _{MgO}	86

SEZNAM ZKRATEK

AMA	Allylmethakrylát (Allyl methacrylate)
AMP-95	2-amino-2-methyl-1-propanol
BA	Butylakrylát (Butyl acrylate)
DLS	Dynamický rozptyl světla (Dynamic light scattering)
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie (Differential scanning calorimetry)
GMA	Glycidylmethakrylát (Glycidyl methacrylate)
HDMA	Hexamethylendiamin (Hexamethylenediamine)
KMA	Kyselina methakrylová (Methacrylic acid)
MEK	Methylethylketon (Methyl ethyl ketone)
MFT	Minimální filmotvorná teplota (Minimal film forming temperature)
MgO	Oxid hořečnatý (Magnesium oxide)
MMA	Methylmethakrylát (Methyl methacrylate)
RH	Relativní vlhkost vzduchu (Relative Humidity)
rpm	Otáčky za minutu (Revolutions Per Minute)
TEA	Trimethylenamin (Trimethylamine)
T_g	Teplota skleného přechodu (Glass transition temperature)
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Termomechanická analýza (Thermomechanical Analysis)
UV	Ultrafialové (Ultraviolet)
VOC	Těkavá organická látka (Volatile organic compound)

1 ÚVOD

Moderní požadavky na vlastnosti povlaků jsou čím dál tím náročnější. Standardní latexové nátěry často vykazují nedostatečnou odolnost vůči vodě, což omezuje jejich praktické využití. Tento problém obvykle souvisí zbělením, ztrátou přilnavosti a nedostatečnou trvanlivostí. Odolnost nátěru vůči vodě představuje klíčový parametr jeho ochranných vlastností. Z tohoto důvodu má vývoj životaschopných povlakových filmů s vylepšenou odolností vůči vodě významný výzkumný dopad. Tato studie se zaměřuje na síťování akrylátových kopolymerů připravených emulzní radikálovou polymerací a jejich vlastnosti související s odolností vůči vodě.

Síťování představuje jednu z možností, jak zlepšit odolnost latexových povlaků. Hydrofilní složky jsou běžnou součástí komerčních produktů. Po vytvrzení latexových částic a vytvoření souvislého filmu se kapalná voda odpaří, zatímco iontově nabitě složky zůstanou zachyceny v intersticiálních oblastech filmu a způsobují penetraci vody do filmy. Změnou chemické struktury polymeru z hlediska zvýšení síťové hustoty lze zabránit nebo omezit difúzi nízkomolekulárních látek napříč polymerním materiálem, tudíž zvýšit také odolnost vůči vodě.

Tato práce se zaměřuje na latexy využívající kovalentní síťování na bázi epoxidových skupin vnesených do struktury formotvorných latexových polymerů. Zároveň i dopady interčásticového síťování způsobené přidávkem tvrdidla. Paralelně bylo zavedeno také iontové síťování latexových polymerů pomocí inkorporace nanostrukturního oxidu hořečnatého (MgO), který je technologicky nezávadný a neklasifikuje se jako nebezpečná látka pro zdraví a životní prostředí.

Hlavním cílem této práce je zejména posoudit vlivy jednotlivých typů zesíťení a porovnat tyto hodnoty s naměřenými daty odolnosti vůči působení vody. Byly naměřeny vlastnosti kopolymerovaných vodných disperzí, dále nátěrových filmů a tzv. volných nátěrů. Snaha také byla vytvořit alternativní metodu měření síťové hustoty pomocí termomechanické analýzy.

2 TEORETICKÁ ČÁST

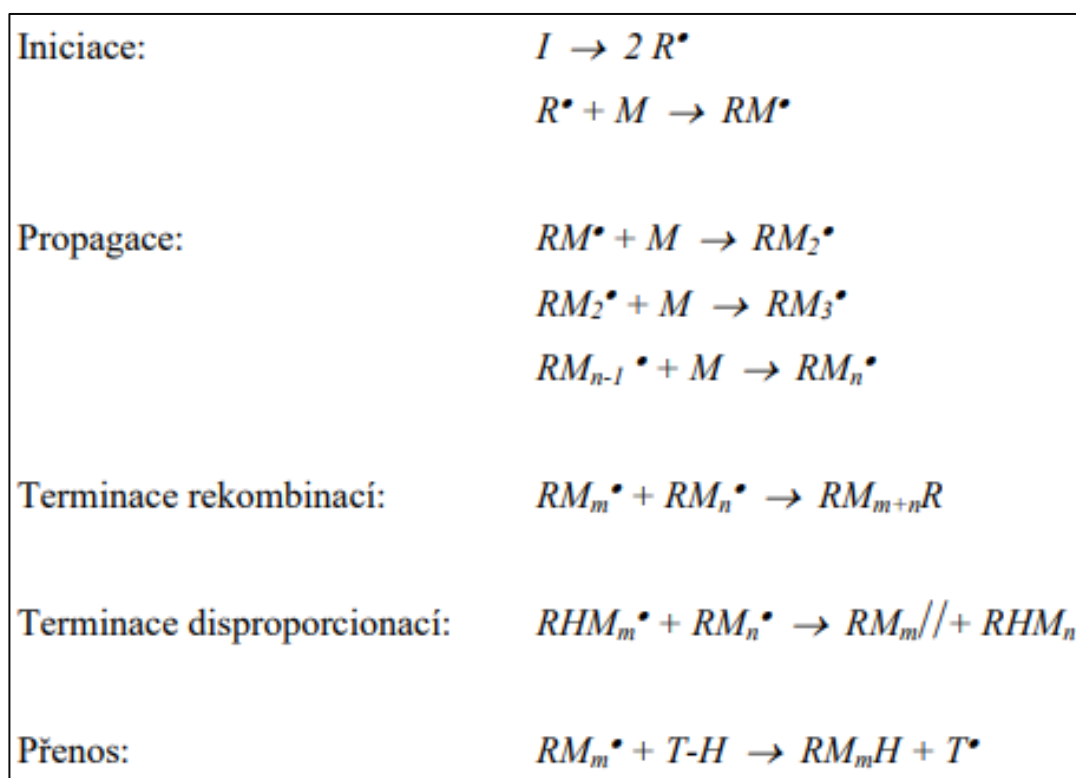
2.1 Charakterizace emulzní polymerace

Emulzní polymerace představuje klíčovou techniku radikálové heterogenní polymerace, která slouží k výrobě polymerních látek ve formě disperzí. Tato metoda využívá vodu jako disperzní médium, umožňující efektivní odvod reakčního tepla. V rámci emulzní polymerace je nerozpustný, popř. málo rozpustný monomer dispergován ve vodné fázi za použití emulgátoru, který funguje jako tenzid. Molekula emulgátoru se skládá z hydrofilní a hydrofobní části, což jí propůjčuje amfifilní charakter. Emulgátory mohou být aniontové, kationtové, zwitteriony či neiontové. Oproti suspenzní polymeraci se emulzní technika liší nejen reakčním mechanismem, ale také velikostí částic a druhem použitých stabilizátorů a iniciátorů. Během emulzní polymerace je možné dosáhnout vysokých molekulových hmotností bez zásadního snížení rychlosti polymerace. V procesu radikálové emulzní polymerace se monomery polymerizují v nabobtnalých polymerních částicích o průměru zhruba 100–1000 nm, nikoli v emulzi kapalina-kapalina, jak by název mohl naznačovat. Tento postup umožňuje zachování emulzní povahy systému a přeměnu monomerů na polymer. [1,2]

Latex, který vzniká jako výsledek emulzní polymerace, představuje disperzi kulovitých částic polymeru s průměrem v desítkách až stovkách nanometrů. Po polymeraci je latex připraven k použití, avšak je též možné provést koagulaci polymeru změnou pH nebo přidávkem elektrolytů. Latex nabízí řadu výhod, včetně snadného ředění vodou, míchání s dalšími aditivy a stabilizátory. Nicméně, hlavní nevýhodou latexů může být jejich kontaminace pomocnými látkami, jako jsou emulgátory a zbytky iniciátoru, které i ve velmi malém množství mohou ovlivnit jejich lakařské vlastnosti při použití ve vodou ředitelných nátěrových hmotách. Latexy se využívají především pro nátěry, lepidla, impregnace papírů, textilu apod. Postup emulzní polymerace je často používán pro kopolymeraci monomerů, jako jsou ethylen, vinylacetát, styren, akrylonitril, akryláty, methakryláty a konjugované dieny. [1,2]

2.2 Princip radikálové polymerace

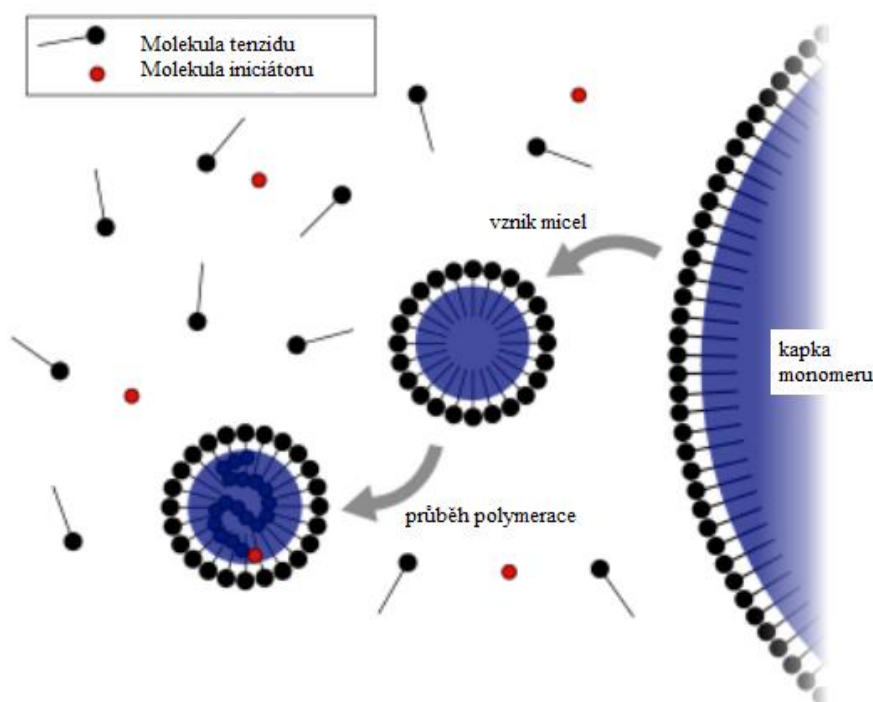
Během procesu radikálové polymerace se částice obsahující volný elektronový pár stávají aktivními centry. Tyto radikály interagují s molekulami monomerů, které mají dvojnou vazbu. Dvojná vazba, která je tvořena nestabilní π -vazbou, slouží jako výchozí bod pro vznik nové σ -vazby, což je klíčový krok v procesu polymerace. Radikálová polymerace probíhá skrze několik definovaných fází, jak je znázorněno na Obr. 1. Prvním krokem je iniciace, během kterého se volný radikál připojuje na konec rostoucí molekuly a interaguje s dalšími molekulami monomeru. Následuje fáze propagace, kdy dochází k postupnému připojování dalších monomerů k rostoucímu řetězci. Celý proces končí v okamžiku, kdy rostoucí polymerní molekula s radikálem na svém konci reaguje s jinou rostoucí molekulou, čímž dochází k ukončení reakce a zániku radikálů. Tato poslední fáze je známá jako terminace. V některých případech může dojít k přesunu radikálu na jinou molekulu, což způsobuje ukončení růstu molekuly. Tento proces je obecně znám jako transfer. [3,4]



Obr. 1: Kroky radikálové polymerace (I – iniciátor, R^* – radikál iniciátoru, M – monomer, RM_n^* – řetězec polymeru o n počtu monomerních jednotek) [4]

2.3 Mechanismus emulzní polymerace

Jak bylo zmíněno na začátku, pro zahájení polymerace je potřeba, aby byl emulgátor a iniciátor rozpuštěný v disperzním prostředí. Do systému (Obr. 2) se zavádí nerozpustný nebo částečně rozpustný monomer a zároveň je dodána energie potřebná na dispergaci daného monomeru. [5]



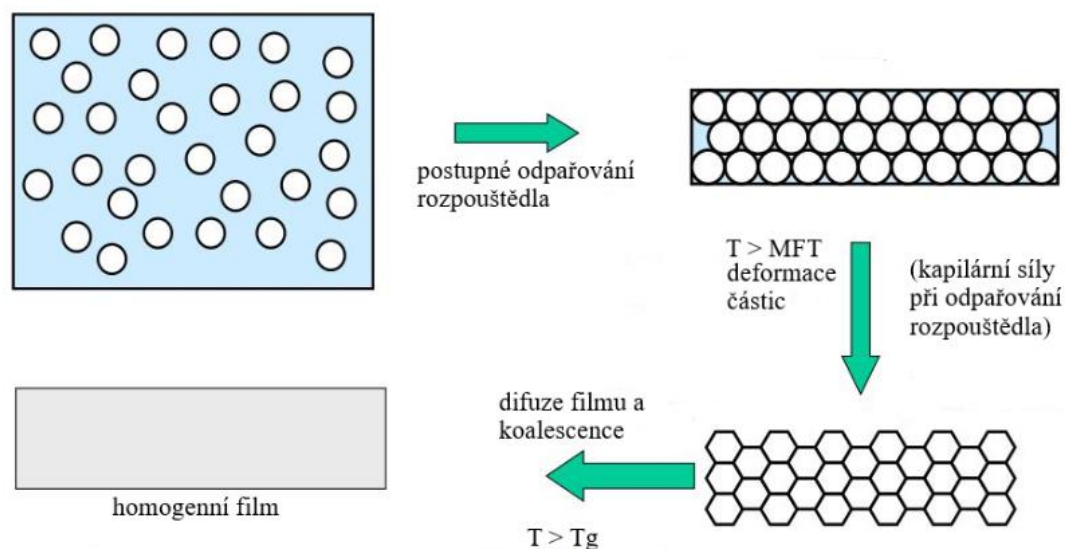
Obr. 2: Schéma mechanismu emulzní radikálové polymerace [6]

V počáteční fázi vykazují micely velmi malý průměr kolem 5–10 nm. Paralelně se v systému nacházejí monomerní kapky, které mají o tři řády větší průměr a o šest řádů nižší koncentraci. K zahájení emulzní polymerace dochází většinou ve vodní fázi, často prostřednictvím tepelného rozkladu peroxodisíranu (amonného nebo draselného). Vznikající primární radikály reagují s molekulami monomeru, čímž se spouští proces propagace. Řetězce oligomerů postupně narůstají ve vodní fázi a tím zvyšují svůj hydrofobní charakter, což usnadňuje jejich difúzi do micel. Micely pak slouží jako místo pro nukleaci, což zahajuje tvorbu latexových částic, proces známý jako micelární nukleace. [6,7]

Druhým typem nukleace částic je homogenní nukleace. Podobně jako u micelární nukleace dosáhnou oligomery rostoucí ve vodní fázi kritické délky. Avšak, místo difuze do micel, oligomery se shluknou do struktury klubka díky svým hydrofobním vlastnostem, což se stane místem nukleace. Vývojem a podrobným zkoumáním vznikly dvě obecné teorie k výkladu emulzní polymerace: model homogenní nukleace částic a micelární model nukleace částic. Nicméně se předpokládá, že tyto dva modely nukleace se doplňují a žádný z nich neprobíhá izolovaně. [7,8]

2.4 Procesy tvorby latexových filmů

Tvorba filmu (Obr. 3) je stěžejním technologickým procesem při aplikaci barev nebo laků. Koalescenční činidla jsou většinou těkavé organické látky (VOC), které přispívají k emisím, a proto se stále více klade důraz na jejich snižování nebo eliminaci. Provádí se to smícháním různých latexů s odlišnými složeními a/nebo velikostmi částic nebo použitím tzv. „core-shell“ latexů. V tomto případě mají částice vnější obaly s nízkou teplotou skelného přechodu (T_g), což umožňuje koalescenci při nízkých teplotách, ale s časem po aplikaci se molekuly polymeru proplétají, což vede k vyšší průměrné hodnotě T_g a podporuje fyzikální odolnost při vyšších teplotách. [9,10]



Obr. 3: Ilustrace tvorby latexového filmu [11]

Vlastnosti daného nátěru jsou předurčeny nejenom vlastním složením, ale i teplotou, při které film postupně schne a rychlostí odpařování rozpouštědla. Rychlost odpařování vody je determinována relativní vlhkostí vzduchu nad vznikajícím filmem. Čím je relativní vlhkost vzduchu (RH) vyšší, tím pomaleji probíhá odpařování. Zvýšení RH tak může vést k lepší kontinuitě filmu i při vyšších teplotách. Vliv rozměrů částic na kvalitu filmu může být v některých případech diskutabilní, nicméně obecně platí, že menší částice mohou vytvořit film s výrazně lepšími vlastnostmi. Regulace povrchového napětí je realizována prostřednictvím emulgátorů, které usnadňují spojení disperzních částic. Avšak jejich nadbytek může negativně ovlivnit stabilitu disperze a způsobit předčasnou flokulaci. Okolní prostředí, zejména teplota, má zásadní vliv na proces vytváření latexového filmu, ovlivňuje totiž rychlost odpařování vody a fyzikální charakteristiky polymeru. Při optimální, avšak solidní struktuře filmu při nižších teplotách sušení se však zvyšuje riziko jeho prasknutí při mechanickém zatížení. Klíčové je nalézt vyváženost mezi tvrdostí filmu a rychlostí odpařování vody pro každý specifický typ polymeru. Pro snížení T_g , a tím minimalizaci křehkosti filmu při nízkých teplotách sušení, jsou využívána aditiva. Zároveň pro každý latex existuje minimální filmotvorná teplota (MFT), čili nejnižší teplota, při které je schopen vytvořit souvislý film. Pouze nad MFT dochází ke slnutí latexových částic do relativně uspokojivého polymerového filmu. U pórovitých substrátů je nezbytné provést předem nasáknutí povrchu vodou a následné řádné naředění latexu, aby byla zajištěna kvalitní tvorba filmu. [9,10,12,13]

Proces tvorby filmu může být pak obecně proveden způsobem fyzikálním či fyzikálně-chemickým. Vzniklo několik teorií zabývajících se těmito procesy. Např. podle Dilonovy teorie [14] k vysychání a koalescenci filmu dochází odděleně v důsledku mezifázového napětí částic a vzduchu. Dle Brownovy teorie [15] ke koalescenci dochází, když kapilární či Van der Waalsovy síly působí ve prospěch filmu více než síly odpuzivé, jako jsou např. elektrostatické. Sheetzova teorie [16] uvádí, že ke koalescenci dochází v místech s rozdílným osmotickým tlakem polymerního filmu. [17,18]

2.4.1 Fyzikální podstata

Proces tvorby filmu fyzikálním mechanismem se skládá z několika etap. Nejdříve dochází ke zahuštění latexové disperze a seskupení částic odpařením vody. Tento proces typicky trvá nejdéle. Jakmile odpařené množství vody klesne pod kritickou hodnotu, dojde ke tvorbě pravidelného uspořádání a vzájemnému kontaktu částic. Nejpomaleji se odpařuje tzv. zbytková voda v intersticiálních místech. Nakonec dochází ke koalescenci. [16,18]

2.4.2 Fyzikálně-chemická podstata

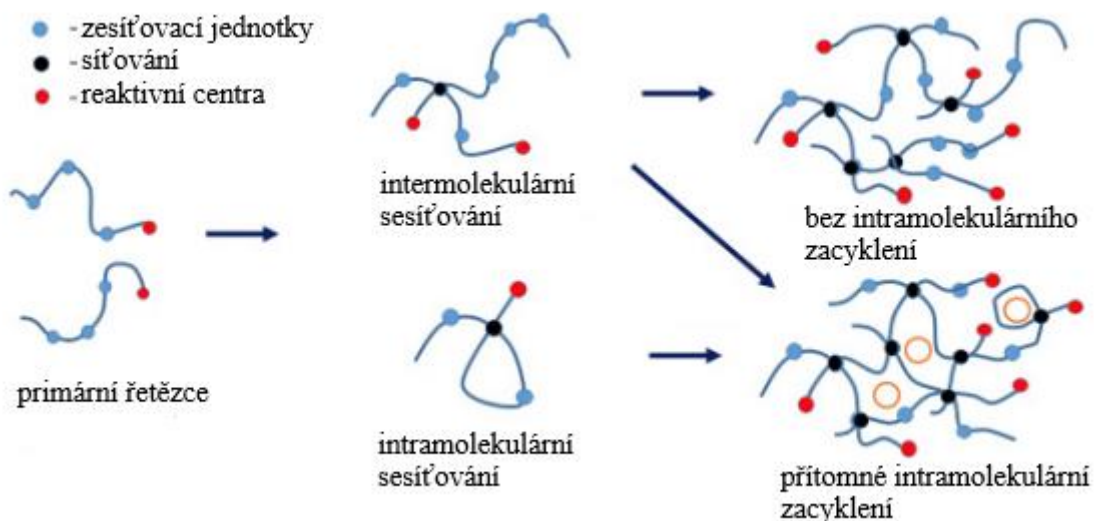
Podobně v předchozím případě dochází k odpaření vody a k vytvoření filmu, avšak těmto procesům předchází nebo současně probíhají chemické reakce vedoucí ke vzniku zesíťovaného filmu. Připravované polymerní disperze na bázi akrylátů jako jsou monomery kyseliny akrylové a methakrylové trpí řadou nevýhod. Mezi tyto nevýhody patří špatná odolnost vůči rozpouštědlům, nízká adheze k povrchům při vyšších teplotách i houževnatost filmů při teplotách nižších. Příčinou těchto nevýhod je termoplastická povaha těchto filmů. Řešením bývá využití síťujících chemických reakcí. [18,19]

2.4.3 Síťování

Síťováním se rozumí proces, při kterém se vytváří pevné kovalentní vazby mezi polymerními řetězci a výsledkem je trojrozměrná makromolekulární síť. Procesy, při kterých dochází k zesíťování latexů můžeme rozdělit na tzv. před-koalescenční (vnitřní, intramolekulární) a po-koalescenční (vnější, intermolekulární) a jsou znázorněny na Obr. 4. [20]

Před-koalescenčně zesíťovaným latexem se míní latex získaný procesem emulzní polymerace monomerů, jakými jsou monoakryláty či methakryláty ve spojení s dvoj-funkčními nebo více-funkčními monomery. Vzájemnou kombinací těchto monomerů se dosáhne určitého způsobu stupně zesíťování uvnitř částic latexu. Průběh celé reakce zesíťování se odehrává před samotnou koalescencí. Jako pre-koalescenční síťovací činidla, která obsahují dvě násobné vazby ve své molekule, jsou například divinylbenzen nebo ethylenglykoldimethakrylát. V této práci se pracuje s allylmethakrylátem (AMA). [20,21]

Post-koalescenčně zesítěnými latexy se rozumí latexy, které jsou zesítěny reakcí funkčních skupin přítomných v emulzním polymeru (např. hydroxylové, karboxylové nebo epoxidové skupiny), s funkčními skupinami vhodného síťovacího činidla, které je přidáno do polymerní disperze, ale není zabudováno v emulzním polymeru. Vlastnosti výsledného latexového filmu jsou výrazně ovlivněny relativními rychlostmi síťující reakce. [20,21]



Obr 4: Znázornění před-koalescenčního a po-koalescenčního zesíťování [21]

2.4.4 Síťování pomocí allylmethakrylátu

Allylmethakrylát (AMA) se dodává do mnoha latexových forem jako síťovadlo ke zlepšení především mechanických vlastností. Obsahuje dva typy dvojných vazeb se značně rozdílnou reaktivitou – reaktivnější konjugovanou metakrylovou, která bývá přednostně během polymerace využívána, a nekonjugovanou allylovou dvojnou vazbu. Postupně začínají reagovat i allylové skupiny, zvyšuje se výskyt intramolekulárních síťujících reakcí, až dojde ke vzniku gelu. U části allylových skupin může dojít i k jejich cyklizaci. [22,23]

2.5 Hydrofobicita nátěrů

Schopnost nátěrů odolávat vodě je jednou z nejdůležitějších a nejžádanějších vlastností filmů a často předurčuje jejich využití v praxi. Klíčové faktory, které omezují použití

hydrofobních materiálů, zahrnují nedostatečně vysokou odolnost proti opotřebení a chemickou nestabilitu hydrofobních vrstev. V některých případech jsou povrchové povlaky, které zajišťují optimální hydrofobní vlastnosti povrchu, charakterizovány nedostatečně vysokou mechanickou pevností. Zvláštní význam pro dlouhodobou trvanlivost hydrofobních materiálů má rozvoj metod pro čištění povrchu od organických znečišťujících látek, které znečišťují povrch materiálů za atmosférických podmínek. Odolnost nátěrů vůči vodě poskytuje zároveň ochranu před korozi. Voda je nejúčinnějším korozním médiem díky své elektrické vodivosti. Odolnost vůči vodě se definuje pomocí smáčivosti. Míra, do níž dochází ke smáčení, je ve většině případů přesně popsána Youngovou rovnicí (1):

$$\gamma_{sg} - \gamma_{ls} = \gamma_{lg} \cos\theta \quad (1)$$

kde γ_{sg} je mezifázové napětí mezi pevným povrchem a plynnou atmosférou, γ_{ls} mezifázové napětí mezi pevným povrchem a kapalinou, γ_{lg} mezifázové napětí mezi kapalinou a atmosférou a θ kontaktní úhel. [24,25]

2.6 Nanočástice

2.6.1 Charakteristika nanočástic

Základním prvkem nanomateriálů jsou nanostruktury neboli nanočástice, jejichž velikost nepřesahuje 100 nm. Nanočástice na bázi kovů přitahují v posledních desetiletích rostoucí zájem díky jejich vynikajícím fyzikálním a chemickým vlastnostem včetně antibakteriálních účinkům. Těchto unikátních vlastností by ve větším měřítku částic nebylo možné docílit. Obecně vylepšují vlastnosti materiálů, jako je mechanická odolnost, tepelná stabilita, odolnost proti UV záření, optické vlastnosti a barvu. Mezi nejpoužívanější nanočástice patří oxid zinečnatý, titaničitý, mědnatý či hořečnatý. Při využití nanočástic bývá obtížné dosáhnouti rovnoměrné disperze částic v latexové disperzi a zabránění aglomerace. Před použitím je zapotřebí zvážit komptabilitu mezi nanočásticemi a latexovými polymery, tedy i možné interakce s dalšími přísadami, aby se předešlo nepříznivým účinkům na vlastnosti materiálu. I přesto že nacházejí široké uplatnění, jejich vliv na lidský, živočišný či rostlinný organismus není příliš znám. Je tady možné, že představují potenciální zdravotní a ekologické riziko. [26,27]

2.6.2 Nanočástice oxidu hořečnatého

Snahy o redukci nanostrukturovaného oxidu zinečnatého v komerčních produktech prostřednictvím efektivních alternativ jsou v současnosti významně podporovány. Mezi tyto vhodné možnosti patří nanočástice oxidu hořečnatého (MgO). Díky svým unikátním fyzikálně-chemickým vlastnostem, jako je vynikající odolnost vůči korozi, tepelná a mechanická pevnost, stabilita a vysoká optická průhlednost. Přestože má MgO vynikající vlastnosti, jeho praktické využití může omezovat jeho velká krystalická velikost. Tento anorganický antibakteriální materiál nachází uplatnění v lékařství, katalýze, likvidace toxických odpadů, žáruvzdorné materiály, antireflexní materiály či supravodivé tenké filmy. [26,27,28]

2.7 Termomechanická analýza

Termomechanická analýza (TMA) měří deformaci materiálu, který je v kontaktu s mechanickou sondou, jako funkci kontrolovaného teplotního programu nebo času při konstantní teplotě. TMA experimenty se obvykle provádějí pod statickým zatížením s různými konfiguracemi sondy při expanzi, kompresi, penetraci, napětí nebo ohybu. Kromě toho jsou k dispozici různé příslušenství umožňující přístroje provozovat v speciálních režimech, jako jsou uvolňování napětí, tahové zatížení filmů a vláken, ohyb či dilatometrie objemu. Typ použité sondy určuje způsob provozu přístroje, způsob, jakým je napětí aplikováno na vzorek, a jeho velikost. [29]

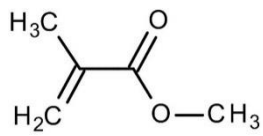
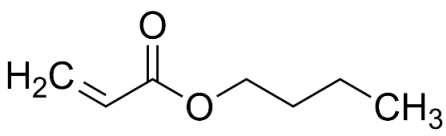
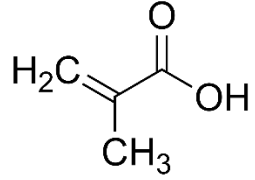
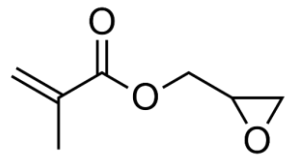
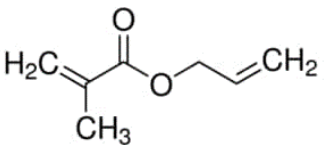
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přehled použitých chemikálií

3.1.1 Monomery

Při syntéze latexů byly použity následující monomery: methylmethakrylát, *n*-butylakrylát, kyselina methakrylová, allylmethakrylát, glycidylmethakrylát. Všechny výchozí monomerní látky byly zakoupeny od Merck (Neměcko) a byly použité v technickém stupni kvality. Jsou charakterizovány v Tab. 1 a 2. Dále byl použit emulgátor Disponil FES 993. Iniciátorem polymerace byl peroxodisíran amonný. Pro zajištění iontového zesílení latexů byl použit nanostrukturní oxid hořečnatý.

Tab. 1: Použité monomery

Monomer	Zkratka	Vzorec
Methylmethakrylát	MMA	
<i>n</i> -Butylakrylát	BA	
Kyselina methakrylová	KMA	
Glycidylmethakrylát	GMA	
Allylmethakrylát	AMA	

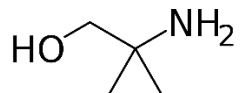
- Alkalizační činidlo: AMP-95 (95% roztok 2-amino-2-methyl-1-propanolu)

molární hmotnost: 89,1 g/mol

CAS číslo: 124-68-5

výrobce: Merck (Neměcko)

vzorec:



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

molární hmotnost: 228,18 g/mol

CAS číslo: 7727-54-0

hustota: 1,98 g/cm³

teplota rozkladu: 120 °C

výrobce: Lach-Ner s.r.o (ČR)

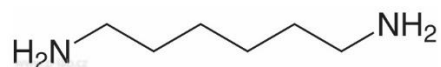
- Síťující látka: Hexamethyldiamin (HMDA)

molární hmotnost: 116,21 g/mol

CAS číslo: 124-09-4

výrobce: Sigma Aldrich (ČR)

vzorec:



- Nanočástice: Oxid hořečnatý (MgO)

molární hmotnost: 40,30 g/mol

CAS číslo: 1309-48-4

velikost částic: >50 nm

výrobce: Xuancheng Jingrui New Materials Co., Ltd (Čína)

- Disperzní prostředí: Destilovaná voda (H₂O)

pH: 4,78

vodivost: 16 μS

výrobce: Univerzita Pardubice (ČR)

3.2 Postup syntézy latexů a přípravy latexových formulací

Technikou dvoustupňové semi-kontinuální emulzní polymerace bylo připraveno celkem 10 typů vodných polymerních disperzí lišících se různými poměry monomerů a ostatních složek reakčního systému. Do reakční nádoby byla předložena destilovaná voda a emulgátor. Bylo zapnuto míchadlo a přívod inertního plynu (N_2) nastaven tak, aby vodním uzávěrem zpětného chladiče procházely bubliny. Reaktor se nechal vyhřát na 85 °C. Reakční aparatura je znázorněna na Obr. 5.



Obr. 5: Reakční aparatura emulzní polymerace: 1 – míchadlo, 2 – zpětný chladič, 3 – přívod monomerů, 4 – přívod inertního plynu (N_2), 5 – polymerační reaktor, 6 – vodní lázeň, 7 – termostat, 8 – emulgační baňka, 9 – rychloběžné míchadlo

Do emulgační baňky byla předložena destilovaná voda, roztok iniciátoru $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, emulgátor Disponil FES 993, monomery tvořící Core a případně TEA (Tab. 3 a 4). Mícháním se vytvořila emulze monomerů. Po ustálení teploty v reakční nádobě na 85 °C a zhomogenizování emulze v emulgační baňce se přidal do reakční nádoby iniciátor a za stálého míchání reakční směsi se spustilo přikapávání emulze monomerů. Doba přikapávání trvala 60 min. Po skončení přikapu se udržovala teplota reakční směsi na 85 °C po dobu 15 min. V průběhu polymerace Core monomerů, byla připravována emulze monomerů tvořících Shell, která byla následně přikapávána po dobu 60 min.

Postup při syntéze polymerních disperzí s nanostrukturním MgO byl následující: Do Erlenmayerovy baňky (250 ml) bylo předložena destilovaná voda, emulgátor, iniciátor a KMA a směs se krátce zamíchala. Do druhé Erlenmayerovy baňky (100 ml) byly naváženy ostatní monomery (bez KMA) a nanočástice MgO a směs se dispergovala po dobu 3 min pomocí dispergátoru Heidolph při otáčkách 20 000 rpm. Poté se baňka opatřila zátkou a vložila do ultrazvukové lázně na stupeň 9, kde se suspenze ponechala po dobu cca 1 h. Teplota ultrazvukové lázně se udržovala do 25 °C. Po vyjmutí z ultrazvuku se suspenze opět krátce dispergovala pomocí dispergátoru a poté se přilila k monomerům s dispergovanými nanočásticemi vodná složka a vzniklá monomerní emulze se 1 až 3 min dispergovala. Ihned nato se začala vzniklá mléčná emulze přikapávat do reakčního kotlíku. Doba přikapávání trvala 60 min.

Po skončení přikapu emulze monomerů Shell se udržovala teplotu reakční směsi na 85 °C po dobu 120 min. Vzniklý latex se za neustálého míchání ochladil v reakční nádobě pod inertní atmosférou na teplotu 25 °C, poté byl přefiltrován a uložen v polyethylenové lahvi. U připravených latexů byly ihned po syntéze odebrány vzorky na stanovení obsahu koagulátu, velikosti částic, zeta potenciálu, sušiny, konverze, pH a viskozity.

Latexy, které vykazovaly kyselé pH, se posléze zalkalizovaly pomocí 10 % vodného roztoku AMP-95 na $\text{pH} = 9,5$. U alkalizovaných latexů byla stanovena znovu viskozita, velikost částic a zeta potenciál. Latexy obsahující kopolymerovaný GMA, jmenovitě vzorky LGMA, LGMA_AMA, LGMA_TEA, LGMA_AMA_TEA a LGMA_MgO, byly rozděleny na 2 poloviny. Jedna polovina byla ponechána pro další testování. Do druhé poloviny latexu bylo přidáno tvrdidlo HDMA. Takto byly připraveny vzorky latexů $^T\text{LGMA}$, $^T\text{LGMA_AMA}$, $^T\text{LGMA_TEA}$, $^T\text{LGMA_AMA_TEA}$ a $^T\text{LGMA_MgO}$. Při určení obsahu HDMA bylo předpokládáno, že nedochází ke kyselé hydrolyze

oxiranových skupin během polymerace a že všechny epoxidové skupiny jsou přítomny na povrchu polymerních částic, ale že se síťování účastní jen primární aminové skupiny, tzn. HMDA funguje jako dvoufunkční síťovadlo. Při výpočtu množství tvrdidla byla zohledněna reálná sušina latexu, tedy odečtena část polymeru, který zůstal ve formě koagulátu, pokud byl přítomen. Čili v ideálním případě 0 g koagulátu bylo třeba přidat dle stechiometrie 2,044 g HDMA. Použil se však 30 % nadbytek tvrdidla, tedy 2,66 g HDMA. HDMA byl aplikován do latexu ve formě 25 % vodného roztoku.

Tab. 3: Složení polymeračního systému pro latexy syntetizované bez a s přítomností TEA

Násada do reaktoru	Systém bez TEA	Systém s TEA
destilovaná voda [g]	70	55
Disponil FES 993 [g]	0,5	0,5
peroxodisíran amonný [g]	0,4	15,4
Emulze monomerů – Core	Systém bez TEA [g]	Systém s TEA [g]
destilovaná voda [g]	75	60
Disponil FES 993 [g]	7,4	7,4
monomery [g]	100	100
peroxodisíran amonný [g]	0,4	15,4
TEA [g]	0	4,7
Emulze monomerů – Shell	Systém bez TEA [g]	Systém s TEA [g]
destilovaná voda [g]	125	110
Disponil FES 993 [g]	7,4	7,4
monomery [g]	100	100
peroxodisíran amonný [g]	0,4	15,4
TEA [g]	0	4,7

Tab. 4: Označení a složení latexů

Název vzorku	Core [g] / Shell [g]						TEA*	HDMA*
	MMA	BA	KMA	GMA	AMA	MgO		
REF	43 / 43	53 / 53	4 / 4	- / -	- / -	- / -	-	-
LGMA	43 / 33	53 / 53	4 / 4	- / 10	- / -	- / -	-	-
LAMA	42 / 43	53 / 53	4 / 4	- / -	1 / -	- / -	-	-
LGMA_AMA	42 / 33	53 / 53	4 / 4	- / 10	1 / -	- / -	-	-
LMgO	43 / 43	53 / 53	4 / 4	- / -	- / -	- / 2,5	-	-
REF _{TEA}	43 / 43	53 / 53	4 / 4	- / -	- / -	- / -	✓	-
LGMA _{TEA}	43 / 33	53 / 53	4 / 4	- / 10	- / -	- / -	✓	-
LAMA _{TEA}	42 / 43	53 / 53	4 / 4	- / -	1 / -	- / -	✓	-
LGMA_AMA _{TEA}	42 / 33	53 / 53	4 / 4	- / 10	1 / -	- / -	✓	-
LGMA _{MgO}	43 / 33	53 / 53	4 / 4	- / 10	- / -	- / 2,5	-	-
^T LGMA	43 / 33	53 / 53	4 / 4	- / 10	- / -	- / -	-	✓
^T LGMA_AMA	42 / 33	53 / 53	4 / 4	- / 10	1 / -	- / -	-	✓
^T LGMA _{TEA}	43 / 33	53 / 53	4 / 4	- / 10	- / -	- / -	✓	✓
^T LGMA_AMA _{TEA}	42 / 33	53 / 53	4 / 4	- / 10	1 / -	- / -	✓	✓
^T LGMA _{MgO}	43 / 33	53 / 53	4 / 4	- / 10	- / -	- / 2,5	-	✓

* Symbol „✓“ značí přítomnost dané látky, symbol „-“ značí absenci dané látky.

3.3 Přehled metod při hodnocení latexů a nátěrových filmů

U latexů po alkalizaci bylo naměřeno minimální filmotvorná teplota (MFT), stabilita při skladování a stabilita vůči CaCl_2 . Poté byly připraveny nátěrové filmy na 5 skleněných podložek a jedna skleněná podložka opatřená černým nátěrem. Použito se nanášecí pravitko s velikostí štěrbin 120 μm . Nátěry se ponechaly zasychat při laboratorní teplotě. Po 7 dnech byla změřena tvrdost tlumením kyvadla (po 30 dnech), vzhled, lest (na černém skle), tvrdost tužkami, přilnavost mřížkovou metodou, přilnavost odtrhovou zkouškou, tloušťku, odolnost vůči methylethylketonu (MEK), toluenu, chloroformu a destilované vodě, chemická odolnost ve vybraných prostředích (10 % čpavek, destilovaná voda, 60 % ethanol, 60 % aceton, 10 % kyselina sírová, 10 % hydroxid sodný) a odolnost vůči zblednutí.

Od každého latexu byly odlity 2–3 filmy do silikonové formy. Po 30 dnech zasychání filmu při laboratorní teplotě a minimálně 2 týdnech ve vakuové sušárně zhotovená tělíska na stanovení teploty skelného přechodu (T_g), obsahu gelu, síťové hustoty a absorpce vody. Pro tenziometrické měření byly nátěry připraveny na 3 podložní sklička od každého latexu. Také byly aplikovány nátěry na úzké ocelové plechy pro stanovení blesková koroze a nátěry na široké plechy byly použity do kondenzační komory.

3.3.1 Stanovení obsahu koagulátu

Koagulátem se rozumí množství disperze polymeru, které se v průběhu polymerace srazí z důvodu špatné stability disperze. Koagulát, pokud nějaký vznikne, se ihned po syntéze odfiltrává pomocí síťky po dokončení polymerace. Obsah koagulátu se vypočítá podle následující vzorce (2).

$$\text{obsah koagulátu [\%]} = \frac{m_{\text{koagulátu}}}{m_{\text{koagulátu}} + (m_{\text{latex}} \cdot \frac{\text{sušina [\%]}}{100})} \cdot 100 \quad (2)$$

kde $m_{\text{koagulát}}$ [g] představuje hmotnost vysušené sraženiny, která vznikla během reakce, m_{latex} [g] představuje hmotnost připraveného latexu a sušina [%] odpovídá netěkavým polymerním složkám.

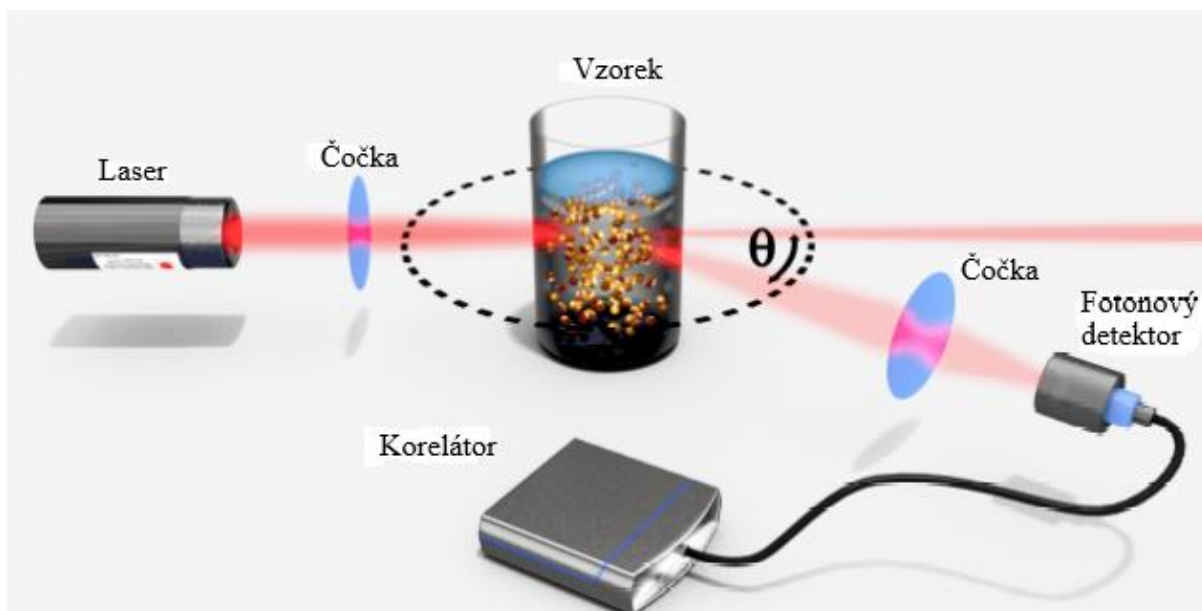
3.3.2 Stanovení stability latexu vlivem dlouhodobého skladování

Stabilita připravených vodných akrylátových disperzí byla stanovena odlitím 50 ml zkoumaného latexu do skleněné lahvičky, která byla uzavřena plastovým víčkem a umístěna do sušárny vyhřáté na 50 °C. Vzorky byly hodnoceny před umístěním do sušárny a po 2 měsících. A poté opět změřena zeta potenciál a velikost částic včetně indexu polydisperzity čili širě distribuční křivky velikosti částic.

3.3.3 Stanovení velikosti částic latexu

Pro stanovení velikosti částic koloidní disperze latexového materiálu byla využita metoda dynamického rozptylu světla (DLS) (Obr. 6). Stanovení velikosti částic bylo prováděno na přístroji Litesizer 500 (Anton Paar, Rakousko).

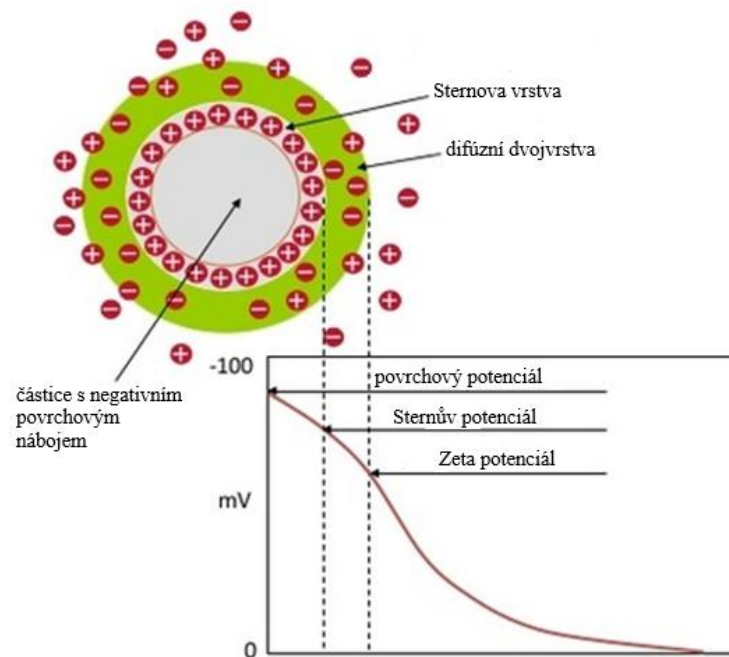
Tato metoda umožňuje určit velikost submikronových částic. Laserový paprsek je směřován do pohybujících se částic koloidní disperze. Částice rozptylují paprsky, což je detekováno příslušným detektorem. Interference mezi rozptýlenými paprsky vytváří na detektoru světlé nebo tmavé oblasti. Fluktuace v intenzitě záření jsou způsobeny pohybem částic (Brownův pohyb), což umožňuje vypočítat velikost částic z rychlosti změny intenzity záření.



Obr. 6: Schéma DLS metody [30]

3.3.4 Stanovení zeta potenciálu latexu

Metoda stanovení zeta potenciálu na přístroji Litesizer 500 využívá princip vytváření elektrické dvojvrstvy mezi koloidními částicemi a disperzním prostředím, kde elektrická dvojvrstva vznikají nábojem částic (Obr. 7), vyvažovaným opačně nabitými ionty v rozpouštědle, typicky vodě. Elektrokinetické jevy se odehrávají na rozhraní mezi Sternovou a difúzní vrstvou. Velikost zeta potenciálu je klíčovým ukazatelem stability koloidních systémů, kde vyšší hodnoty signalizují vzájemné odpuzování částic, což brání srážení a tvorbě koagulátů, zatímco nižší hodnoty naznačují nestabilitu



Obr. 7: Znárodnění zeta potenciálu [31]

3.3.5 Stanovení mrazuvzdornosti

Testování mrazuvzdornosti bylo provedeno vystavením vodných akrylátových disperzí teplotám -5 , -10 a -18 °C. Pro každou teplotu byl proveden jeden cyklus sestávající z mrznutí po dobu 24 h a následné regenerace při laboratorní teplotě 23 ± 2 °C po dobu 48 h. Následně byla vyhodnocena stabilita jednotlivých vzorků na základě vizuálního pozorování případné koagulace latexu.

3.3.6 Stanovení obsahu sušiny

Hodnota sušiny latexů byla stanovena dle normy ČSN EN ISO 3251 (67 3031). Obsah sušiny byl vypočítán podle následujícího vzorce (3).

$$S = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (3)$$

kde S [%] představuje obsah sušiny, m_0 [g] hmotnost vzorku před vysušením a m_1 [g] je hmotnost vzorku po vysušení.

3.3.7 Stanovení pH

Stanovení hodnot pH latexových disperzí popisuje norma ISO 1148. Před vlastním měřením byl pH metr FiveEasy™ (Mettler Toledo, Švýcarsko) kalibrován technickými pufrý. Kombinovaná elektroda byla po každém měření latexu opláchnuta destilovanou vodou a dosucha otřena filtračním papírem. Rozdíl potenciálu mezi oběma elektrodami byl vyjádřen jako pH na stupnici přístroje.

3.3.8 Stanovení zdánlivé viskozity latexu podle Brookfielda

Stanovení zdánlivé viskozity latexů podle Brookfielda je prováděno dle normy ČSN ISO 2555 (nenewtonské kapaliny). Měření je standardně prováděno s využitím rotačního viskozimetru typu Brookfield LVDVE230 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., USA).

3.3.9 Stanovení minimální filmotvorná teploty

Stanovení bylo provedeno na přístroji typu MFFT 60 (RHH s.r.o., ČR). Minimální filmotvorná teplota (MFT – Minimal Film Forming Temperature), která je popsána normou ISO 2115:1996, představuje nejnižší teplotu, při které syntetický latex nebo emulze na vodní bázi vytvoří spojený kontinuální tenký film při aplikaci na podklad. Tato metoda slouží k charakterizaci materiálu, při níž je vzorek aplikován pomocí pravítka na poniklovanou podložku s určitým teplotním spádem. Pro urychlení vysychání filmu se používá proud vzduchu, který prochází vysoušecí soustavou umístěnou pod krytem přístroje společně

s regulátorem průtoku. Interval teplot byl nastaven tak, aby přechodová teplota byla přibližně uprostřed kovové desky. Poté se MFT vyhodnocuje na hranici, kde dochází k přechodu mezi homogenním tenkým filmem a prasklinami.

3.3.10 Stanovení stability vůči elektrolytům

Tato zkouška sloužila k posouzení odolnosti latexů vůči působení elektrolytu chloridu vápenatého (CaCl_2) o různých koncentracích na základě absence nebo tvorby koagulátu v testovaném latexovém vzorku. Pro testování byly použity následující koncentrace elektrolytu: 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 a 5 hm. %. Měření probíhalo v několika zkumavkách, které byly zhruba z poloviny naplněny příslušným roztokem elektrolytu o dané koncentraci. Do těchto zkumavek byl postupně přidán testovaný latexový vzorek pomocí pipety (cca dvě kapky), a následně bylo sledováno, zda dojde k tvorbě koagulátu. V případě, že se koagulát nevytvořil, byl latex považován za odolný vůči elektrolytu CaCl_2 při dané koncentraci.

3.3.11 Stanovení tvrdosti tlumením kyvadla

Stanovení tvrdosti nátěrů pomocí metody tlumení kyvadla dle Persoze bylo provedeno metodou s předepsanou normou ČSN EN ISO 1522 na zařízení TQC SP0500 (výrobce Gamin, ČR). Princip této metody spočívá v měření počtu kyvů kyvadla, které je umístěno na povrchu nátěru za pomoci dvou ocelových kuliček. Kyvadlo je vychýleno na amplitudu 12° a následně spuštěno. Zaznamenává se počet kyvů, při nichž dosáhne amplituda kývání alespoň 4° . Jako referenční standard byla použita skleněná deska, jejíž počet kyvů se pohyboval v rozmezí 420 až 430 sekund, což odpovídá 100 % tvrdosti. Měření bylo opakováno třikrát na různých místech nátěru, a získané hodnoty byly zprůměrovány. Výsledná hodnota tvrdosti nátěru byla vyjádřena relativně k tvrdosti standardu podle vztahu (4).

$$tvrdost[\%] = \frac{\text{počet kyvů na vzorku}}{\text{počet kyvů na standardu}} \cdot 100 \quad (4)$$

3.3.12 Stanovení vzhledu

Vzhled nátěrových filmů byl hodnocen na skleněných deskách. Na nátěrovém filmu byl hodnocen, zákal (Z), bubliny (B), částice (C), povrch (P) podle definované stupnice (Tab. 5).

Tab. 5: Stupnice hodnocení vzhledu nátěrů

Zákal		Bubliny		Částice		Povrch	
Z₁	bez zákalu	B₁	bez bublin	C₁	žádné	P₁	hladký slitý povrch
Z₂	slabý zákal	B₂	ojedinělé bubliny	C₂	3 částice na ploše 1 cm ²	P₂	stopy po štětci
Z₃	silný zákal	B₃	bubliny v celé ploše	C₃	10 částic na ploše 1 cm ²	P₃	dolíčky, krátery, pomerančová kůra
Z₄	zbělení nátěru			C₄	více částic		

3.3.13 Stanovení lesku

Dle normy ISO 2813 pomocí přístroje Micro-TRI GLOSS (BYK-Gardner, USA) bylo provedeno stanovení. Hodnota lesku je vyjádřena jako číslo lesku (Čl) a byla měřena současně pod úhly 20°, 60° a 85°.

3.3.14 Stanovení tvrdost tužkami

Tato zkouška tvrdosti tužkami dle ČSN 67 3075 slouží k určení tvrdosti nátěrového filmu prostřednictvím čísla tužky, která jako první způsobí porušení jeho povrchu. Pro tento účel byla využita sada tužek Hardtmuth, KOH-I-NOOR (Tab. 6). Toto stanovení bylo provedeno třikrát na různých místech nátěru pro zajištění opakovatelnosti výsledků.

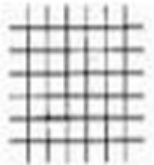
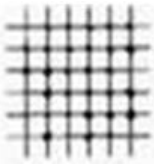
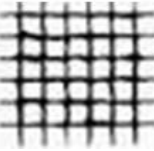
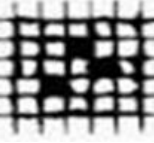

Tab. 6: Sada tužek Hardtmuth KOH-I-NOOR

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

3.3.15 Stanovení přilnavosti mřížkovou zkouškou

Zkouška byla realizována metodou předepsanou normou ČSN ISO 2409 (67 3085). Bezprostředně po vytvoření mřížky bylo poškození vizuálně vyhodnoceno s použitím parametrů uvedených v Tab. 7.

Tab. 7: Vyhodnocení mřížkové zkoušky

Stupeň přilnavosti	Projevy poškození	Vizuální příklady poškození
0	Hladké řezy. Žádný čtverec není poškozený.	
1	Nepatrné poškození v místech křížení řezů. Poškození do 5 %.	
2	Nepatrné poškození podél řezů a při jejich křížení. Poškození 5–15 %.	
3	Částečné poškození podél řezů a při jejich křížení na různých místech. Poškození 15–35 %	
4	Velké změny v rozích řezů a některé čtverečky částečně nebo zcela poškozeny. Poškození 35–50 %	

3.3.16 Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou

Provedena byla odtrhová zkouška přilnavosti dle normy ČSN EN ISO 4624 na přístroji Elcometer 510 Model T Automatic Adhesion Gauge (Elcometer, Anglie).

3.3.17 Stanovení tloušťky

Tloušťka nátěrových vrstev byla posouzena v souladu s normou ČSN ISO 673061. Pro tento účel byly využity dvě různé metody měření. První metodou byl tříbodový hloubkoměr, aplikovaný na skleněný podklad. Druhou metodou byl elektromagnetický tloušťkoměr (BYK-Gardner, Německo), použitý na ocelový podklad.

3.3.18 Zkouška odolnosti vůči MEK, toluenu a chloroformu

Stanovení odolnosti nátěru vůči methylethylketonu (MEK) v souladu s normou ASTM D 4752 je založeno na jeho schopnosti rozpouštět fyzikální shluky polymerních organických řetězců nebo způsobovat botnání polymerní sítě. Zkouška probíhala za použití skleněné tyčinky s vatovým koncem, který byl namočen do roztoku. Tyčinkou bylo prováděno pohyb po nátěru na skleněné podložce, přičemž směr pohybu byl zprava doleva. Tahy byly prováděny s konstantní rychlostí 1 tah za sekundu. Pro stanovení odolnosti vůči toluenu a chloroformu byl použit stejný postup. Výsledkem měření byl čas, který uplynul od zahájení pohybu tyčinky po nátěru do doby, kdy došlo k porušení nátěru.

3.3.19 Stanovení odolnosti vůči kapalinám – kloboučková metoda

Stanovení odolnosti nátěrových filmů vůči různým kapalinám probíhalo na skleněných deskách, na které byl nátěr aplikován a poté nechán zasychat po dobu 10 dnů podle ČSN EN ISO 2812-3. Mezi použité kapaliny patřil: 10 % roztok čpavku, destilovaná voda, 60 % ethanol, 60 % aceton, 10 % kyselina sírová a 10 % hydroxid sodný. Hodnocení odolnosti nátěru vůči těmto kapalinám probíhalo po 1, 2, 4 a 24 hod expozice dle Tab. 8.

Tab. 8: Stupnice hodnocení pro stanovení odolnosti kapalinám

Stupeň odolnosti	Projevy na nátěrovém filmu
0	film beze změny
1	slabý zákal, ztráta lesku, puchýře (<2 mm)
2	zřetelná změna zákalu, puchýře (2–3 mm)
3	silný zákal, puchýře (3–4 mm)
4	ztráta adheze, puchýře (>5 mm)

3.3.20 Metoda měření zbledání nátěrů vystavených kontaktu s vodou

Zbledání nátěrových filmů bylo objektivně hodnoceno měřením transmitance světla při vlnové délce 500 nm, které je blízké zelenému světlu, na které je lidské oko nejvíce citlivé, za použití spektrometru ColorQuest XE– HunterLab a programu EZMQC. Na zvolené místo na vysušeném nátěrovém filmu aplikovaném na skleněné podložce byla položena vata, která byla navlhčena destilovanou vodou při laboratorní teplotě na dobu 1, 4 a 24 h. Následovalo okamžité měření transmitance v místě působení vody na nátěrovém filmu. Rozsah zbledání nátěrového filmu byl dán následujícím vztahem (5):

$$Z = \frac{T_0 - T_t}{T_0} \cdot 100 \quad (5)$$

kde Z [%] je míra zbledání, T_0 je transmitance vzorku před jeho vystavením působení vody a T_t je transmitance vzorku po provedení zkoušky.

Transmitance nátěrových filmů byla paralelně hodnocena i na základě měření transmisního zákalu, což je poměr difúzního světla k celkovému transmitovanému světlu vzorkem. Všechna měření byla prováděna dvakrát. Jako výsledná hodnota byla brána hodnota jejich aritmetického průměru.

3.3.21 Stanovení obsahu gelu

Tato metodika vychází z analýzy extrahovatelného podílu (solu). Extrakce solu probíhala pomocí tetrahydrofuranu (THF) za použití Soxhletova extraktoru podle normy ČSN EN ISO 6427. Extraktor byl spojen s baňkou obsahující 200 ml vybraného rozpouštědla THF. Extrakce probíhala po dobu 24 h při teplotě varu rozpouštědla. Ohřev baňky s cirkulujícím

rozpouštědlem byl zajištěn topným hnízdem. Procentuální obsah gelu vypočten podle následujícího vztahu (6):

$$\text{obsah gelu} = \frac{m_0 + m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (6)$$

kde m_0 [g] je hmotnost suché patrony, m_1 [g] je hmotnost vzorku před extrakcí a m_2 [g] je hmotnost patrony se vzorkem po extrakci.

3.3.22 Stanovení síťové hustoty gravimetrickou metodou

Pro stanovení hustoty sítě byly vzorky ponechány při teplotě 40 °C po dobu 7 dní v toluenu. V tomto rozpouštědle došlo k jejich nabotnutí, následně byly vzorky vyjmuty a osušeny. Vzorky byly zváženy a získané hodnoty nabotnalého filmu byly dosazeny do příslušných rovnic pro výpočet hustoty zesílení. Pro samotný výpočet síťové hustoty [mol uzlů/cm³] byly využity následující vztahy (7–10), které vycházejí z Flory a Rehner teorie:

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

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

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

X odpovídá interakčnímu parametru mezi toluenem a polymerem, δ_1 určuje parametr rozpustnosti polymeru [(cal/cm³)^{0,5}], δ_2 určuje parametr rozpustnosti [(cal/cm³)^{0,5}] toluenu. Výsledným vztahem (10) se určí síťová hustota:

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

3.3.23 Stanovení síťové hustoty metodou termomechanické analýze

Z každého vzorku volného nátěrového filmu byly připraveny alespoň tři vzorky ve tvaru krychličky o přibližné velikosti obsahu 1 mm². Pomocí stroje TMA Q400EM (TA Instruments, USA) se danými parametry zatěžovaly vzorky mechanickou sondou. Z naměřených hodnot se vynesly grafy v programu TA Universal Analysis závislosti E' [MPa] na čase [min].

3.3.24 Stanovení absorpce vody

Každý vzorek nátěru byl zvážen a následně umístěn do kelímků obsahujících destilovanou vodu. Pro každý typ latexového filmu byly provedeny tři vzorky a výsledná hodnota absorpce vody byla určena jako aritmetický průměr hmotnostního přírůstku nebo úbytku vzorku po absorpci vody. Hodnocení absorpce bylo prováděno v průběhu 1, 2, 7, 14 a 30 dnů. Absorpce vody byla stanovena v souladu s následujícím vztahem (11):

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (11)$$

kde A [hm. %] je absorpce vody, m_1 [g] je hmotnost vzorku po absorpci a m_0 [g] je hmotnost suchého vzorku před absorpcí.

3.3.25 Stanovení smáčivosti pomocí tenziometrie

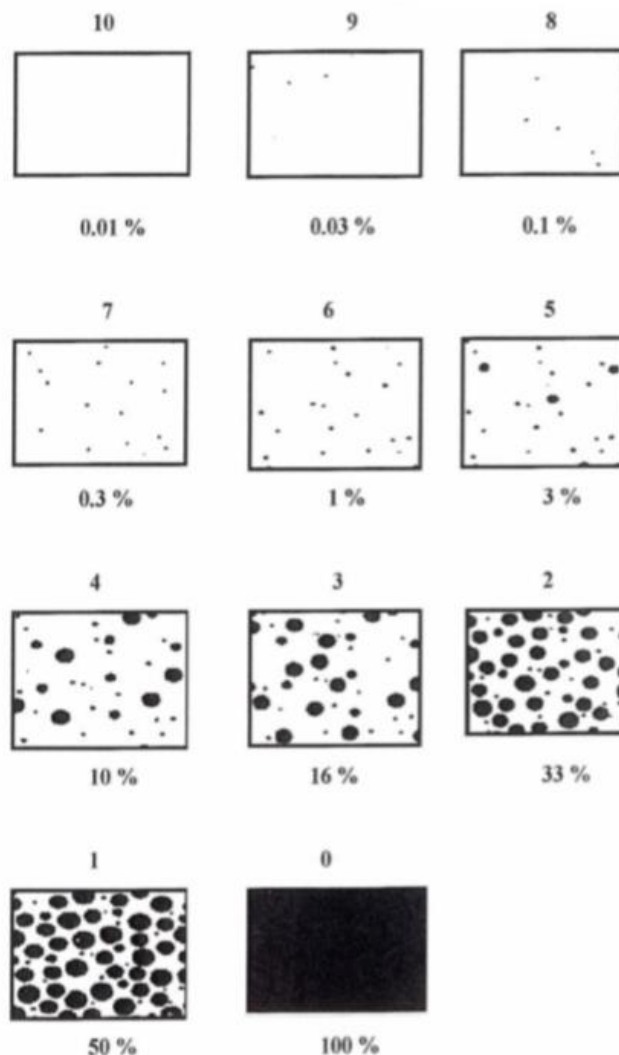
Byly připraveny nátěry na 3 podložní sklíčka. Použilo se nanášecí pravítko s velikostí štěrbiny 120 μm . Nátěry se ponechaly zasychat při 53 % RH v prostředí $\text{Mg}(\text{NO})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ po dobu 7 dní. Poté byl stanoven pomocí tenziometru Attension Theta (Biolion Scientific, Finsko) kontaktní úhel pro vodu a glycerol a byla vypočtena hodnota povrchové energie.

Na výpočet povrchové energie byly použity průměrné hodnoty kontaktních úhlů odečtené po 30 s od aplikování přisedlé kapky o objemu 10 μl . Pro stanovení povrchové energie pevné látky z naměřených kontaktních úhlů byl využit software OneAttension. Povrchové energie byla vypočtena metodou Owens-Wendt-Rable-Kaeble podle rovnice (12):

$$\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\gamma_{sg}^p \gamma_{lg}^p} = 0,5 \gamma_{lg} (1 + \cos\theta) \quad (12)$$

3.3.26 Stanovení bleskové koroze

Pro účely tzv. zrychleného laboratorního testu bleskové koroze byly připraveny nátěrové filmy na dvou ocelových podložkách. Pro nanášení bylo použito nanášecí pravitko se štěrbinou o velikosti 120 μm . Nátěry byly nechány 4 h schnout při laboratorní teplotě. Po zaschnutí bylo korozní chování posouzeno podle standardu ASTM D 610 (Obr. 8). Následně byly nátěry oskenovány. Vzorky byly poté umístěny do lednice při teplotě 5 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 16 až 17 h. Následující den byly vzorky vyjmuty, překryty filtračním papírem navlhčeným destilovanou vodou pomocí stříčky a následně přikryty sklem po dobu 2 h. Poté byly vzorky osušeny a nechány vyschnout po dobu 24 h při laboratorní teplotě. Opět bylo posouzeno korozní chování podle standardu ASTM D 610. Nakonec byly vzorky opět oskenovány.



Obr. 8: Stupnice ASTM D 610 – korozní chování

3.3.27 Stanovení odolnosti vůči vlhkým atmosférám

Pro experiment, stanovení odolnosti vůči vlhkým atmosférám ČSN EN ISO 6270-2,673108, s kondenzační komorou (Kovofiniš Ledeč nad Sázavou, Česká republika) byly připraveny dva nátěrové filmy aplikované na ocelové podložky. Kondenzační komora je tvořena atmosférou o 100% relativní vlhkosti vzduchu s teplotou 38 ± 2 °C. Pro nanášení bylo použito nanášecí pravítko se štěrbinou o velikosti 120 µm. Jako inhibitor bleskové koroze byl použit EMADOX A4. Po zaschnutí první vrstvy, což trvalo přibližně 2 h, byla aplikována druhá vrstva. Nátěry byly nechány zaschnout po dobu 7 dní při laboratorní teplotě. Okraje podložek byly oblepeny izolepou, aby se zabránilo vzniku koroze od náchylného okraje a byl zaručen správný chod zkoušky. Poté byly nátěry umístěny do kondenzační komory. Změny byly sledovány 2., 3. a 7. den. Nakonec byly nátěry vyhodnoceny podle standardu ASTM D 610 (Obr. 8).

3.3.28 Stanovení teploty skelného přechodu

Pro stanovení T_g byla zvolena metoda diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). Tato metoda se zakládá na monitorování tepelných změn, které se odehrávají v materiálu v reakci na změnu teploty, přičemž se sleduje množství energie, které je buď absorbováno nebo uvolněno. Tato metoda vyžaduje, aby rozdíl teplot mezi měřeným vzorkem a referenčním vzorkem byl nulový za podmínek stabilního ohřevu nebo chlazení. Při změnách v testovaném materiálu se spotřebovává nebo uvolňuje teplo, což vyžaduje kompenzaci změnou příkonu energie. Zařízení pro DSC se skládá z dvou symetrických nádobek s teplotními senzory a elektrickými topnými prvky, které udržují konstantní teplotu mezi vzorkem a referenčním materiálem. DSC měření probíhalo na přístroji Q2000 DSC (Waters, Německo) v rozsahu teplot od -60 do 120 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Bylo připraveno celkem 10 různých latexů dvoustupňovou syntézou technikou semi-kontinuální emulzní polymerace. Latexy REF_{TEA}, LGMA_{TEA}, L_{AMA}_{TEA} a LGMA_{AMA}_{TEA} byly syntetizované v přítomnosti TEA. Do latexů L_{MgO} a LGMA_{MgO} byly inkorporovány během jejich syntézy nanočástice MgO. V latexech s označením ^TLGMA, ^TLGMA_{AMA}, ^TLGMA_{TEA}, ^TLGMA_{AMA}_{TEA} a ^TLGMA_{MgO} bylo po dokončení syntézy navíc přidáno tvrdidlo HMDA.

4.1 Vyhodnocení vlastností vodných disperzí

V Tab. 9 jsou zobrazeny některé základní vlastnosti připravených latexů bez přídavku tvrdidla HDMA. Obsah sušiny disperzí se pohyboval v úzkém rozmezí 39,6–42,1 hm. %, což se velmi přibližuje tomu teoretické hodnotě, která činila přibližně 43 hm. %. Konverze byla rovna nebo se blížila ke 100 %, čili se dá předpokládat vysoký podíl zreagování funkčních skupin monomerů do polymerního systému. Některé latexy obsahovaly zanedbatelné množství koagulátu (0–0,5 %), avšak vyšší nárůst můžeme pozorovat především u latexů s nanočásticemi MgO. Lze tedy konstatovat, že přítomnost nanostrukturního MgO vedla k mírnému poklesu koloidní stability disperzí během jejich syntézy.

Hodnoty pH vzorků (Tab. 9) se pohybovaly v rozmezí 1,8–10,5, což naznačuje významné rozdíly v jejich kyselosti či zásaditosti. Latexy bez TEA vykazovaly vysokou kyselost, zatímco latexy s MgO nebo s TEA byly již po syntéze zásadité, přičemž zásaditost byla způsobena bazickou povahou MgO či TEA. U vzorků s MgO se předpokládá hydrolytická reakce MgO vedoucí ke vzniku Mg(OH)₂ a jeho disociace na ionty Mg²⁺ a OH⁻, kde OH⁻ ionty zapříčiňují vysoké hodnoty pH. Po alkalizaci se hodnoty pH pohybovaly v rozmezí pH 9,0–10,5. Latex byl díky zalkalizování stabilní při skladování.

Tab. 9: Výsledné hodnoty naměřené sušiny, obsahu koagulátu, stupně konverze, pH před a po alkalizaci latexů

Název vzorku	Sušina [%]	Obsah koagulátu [%]	Stupeň konverze [%]	pH po syntéze	pH po alkalizaci
REF	41,5±0,1	~0,0	100	1,8±0,1	9,0±0,2
LGMA	41,8±0,1	~0,0	100	1,8~0,0	9,5±0,4
LAMA	41,7±6,8	~0,0	100	1,8~0,0	9,0±0,1
LGMA_AMA	42,1±0,1	~0,0	100	1,9±0,2	9,0±0,2
LMgO	39,9~0,0	0,5	98,6	10,3±0,1	/*
REF _{TEA}	40,3±0,1	~0,0	100	7,5~0,0	9,2±0,2
LGMA _{TEA}	40,4±0,1	0,1	99,6	9,2±0,1	/*
LAMA _{TEA}	40,8~0,0	~0,0	100	7,6 ~0,0	9,2±0,1
LGMA_AMA _{TEA}	41,0±0,1	0,2	98,9	8,7±0,1	9,3±0,1
LGMA _{MgO}	39,6±0,1	0,5	98,4	10,5~0,0	/*

* Nebyla potřeba alkalizace.

Dále byla u latexů hodnocena viskozita (Tab. 10). Z důvodu neneutronovských pseudoplastických vlastností latexů, byly všechny vzorky měřeny při stejné rychlosti otáčení vřetena (100 rpm). Viskozita, která byla změřena ihned po syntéze latexů, se pohybovala v rozmezí 15,5–94,2 mPa·s. Po alkalizaci 50% roztokem AMP-95 došlo u některých vzorků (REF, LGMA, LGMA_AMA) k rapidnímu zvýšení viskozity u kyselých latexů na hodnotu až 456,7 mPa·s. Je možné, toto nastalo z důvodu tzv. jevu „alkali-swelling“, kdy řídce zesítené latexy mohou nabotnat a zvýší se objem částic, a to se projeví navýšením viskozity disperze. Latex LGMA zvýšil svou viskozitu natolik, že nebylo možné hodnotu změřit. Pro další měření bylo potřeba latex naředit destilovanou vodou. Naopak u některých zásaditých vzorků LMgO, LGMA_{TEA}, LGMA_AMA_{TEA} a LGMA_{MgO} došlo k mírnému snížení viskozity. Částice MgO nijak neovlivňovaly viskozitu polymerních disperzí.

MFT latexových vodných disperzí (Tab. 10) vykazovala hodnoty v rozmezí 0–5,7 °C. Provedena byla dvě měření alkalizovaných latexů, která vykazovala téměř identické výsledky. U latexů L_{AMA}, L_{GMA_AMA}, L_{MgO} a L_{GMA_MgO} byla pozorována mírně vyšší hodnota MFT. Tento jev lze přičíst přítomnosti AMA nebo nanočástic MgO, které síťují (zpevňují) polymerní řetězce a zvyšují MFT. Všechny zkoumané polymerní disperze prokazují hodnoty MFT blíží se 0 °C, což znamená, že nátěrové hmoty připravené z těchto disperzí mohou být aplikovány i při nízkých teplotách bez rizika nedostatečné koalescence polymerních částic během procesu vytváření filmu. Nedostatečná koalescence by jinak mohla vést k potenciálním problémům, jako je nedostatečná adheze, praskání nátěru nebo tvorba defektů.

Tab. 10: Hodnoty naměřené viskozity při otáčkách míchadla 100 rpm a MFT

Název vzorku	Typ vřetena	Viskozita [mPa·s]	Typ vřetena po alkalizaci	Viskozita po alkalizaci [mPa·s]	MFT [°C]
REF	S64	16,7±0,1	S64	378,0±4,9	2,3±0,1
L _{GMA}	S64	22,4±0,2	/*	/*	~0,0
L _{AMA}	S64	15,9±0,2	S63	42,0±1,6	4,3±0,1
L _{GMA_AMA}	S64	18,9±0,1	S63	456,7±2,5	5,7±0,1
L _{MgO}	S64	15,5±0,4	S61	15,5±0,4	4,1±0,2
REF _{TEA}	S64	21,5±0,2	S62	24,8±0,1	1,9±0,2
L _{GMA_TEA}	S62	58,8±0,3	S62	58,8±0,3	0,3±0,3
L _{AMA_TEA}	S64	29,6±0,2	S62	33,6±0,2	1,6±0,1
L _{GMA_AMA_TEA}	S62	94,2±0,3	S62	85,0±0,8	1,3±0,3
L _{GMA_MgO}	S64	16,4±0,1	S61	16,4±0,1	3,9±0,7

* Hodnotu nebylo možné stanovit z důvodu vysokého navýšení viskozity latexu po alkalizaci.

4.2 Vyhodnocení stability vodných disperzí

Byla vyhodnocena dlouhodobá skladovatelnost latexů (Tab. 11). Zeta potenciál a velikost částic byly měřeny téměř okamžitě po syntéze a poté po uskladnění v sušárně při teplotě 50 °C po dobu 2 měsíců. U vzorků s TEA a LGMA_MgO lze pozorovat mírný pokles velikostí částic, avšak tyto naměřené hodnoty mohou být ovlivněné chybou měření vzhledem k obecně velkým velikostem částic těchto latexů. U vzorků REF, LGMA, LAMA, LGMA_AMA a LMgO se hodnoty zeta potenciálu a velikosti částic navýšily jen minimálně. Tento stabilní trend naznačuje, že latexy mají schopnost udržet svou strukturální integritu i za zvýšených teplotních podmínek, což naznačuje jejich dlouhodobou stabilitu. Po tomto měření se dá přítomnost „alkali-swelling“ vyloučit. Všechny hodnoty polydisperzity jsou nízké, lze tedy usuzovat unimodální a úzkou distribuci velikostí částic.

Tab. 11: Naměřené hodnoty velikosti částic a zeta potenciálu před a po alkalizaci latexů

Název vzorku	Vzorky ihned po syntéze			Vzorky po 2 měsících		
	Velikost částic		Zeta potenciál [mV]	Velikost částic		Zeta potenciál [mV]
	[nm]	PDI [%]		[nm]	PDI [%]	
REF	118,0±0,7	3,7±1,8	-44,8±2,7	119,3±2,3	5,1±2,1	-45,2±0,6
LGMA	101,0±1,5	3,4±2,4	-44,4±0,7	111,2±0,7	5,9±1,7	-43,4±0,2
LAMA	134,4±2,2	5,9±5,1	-37,2±1,0	135,6±2,0	4,2±2,4	-44,0±0,8
LGMA_AMA	111,5±1,0	3,3±2,4	-41,8±1,6	114,1±1,3	2,3±1,9	-47,0±0,2
LMgO	180,4±3,3	10,2±4,4	-27,4±0,5	183,0±2,3	5,5±3,2	-27,8±0,5
REF _{TEA}	211,8±2,2	4,5±3,4	-44,6±0,8	207,1±3,0	4,7±3,6	-43,5±0,5
LGMA _{TEA}	176,3±3,0	13,3±3,8	-39,4±1,0	175,6±2,5	6,7±2,8	-47,9±0,2
LAMA _{TEA}	190,5±2,4	9,1±4,9	-41,9±0,9	189,8±2,0	4,7±2,3	-45,3±0,5
LGMA_AMA _{TEA}	284,6±6,0	20,3±1,9	-46,1±0,8	268,6±5,0	19,1±2,7	-45,8±0,3
LGMA_MgO	188,0±2,0	10,3±4,5	-27,1±0,6	183,0±2,2	8, ±3,7	-30,3±0,4

Dále byla vyhodnocena mrazuvzdornost (Tab. 12) připravených latexů. Z měření je patrné, že nedostatečná stabilita byla u vzorků L_{AMA}_TEA, L_{GMA}_AMA_TEa a L_{GMA}_MgO a byl u nich pozorován vznik koagulátu a destabilizace latexu už od -10 °C. To by mohlo v praxi způsobovat problém při přepravě nebo aplikaci při nízkých teplotách.

Tab. 12: Naměřené hodnoty mrazuvzdornosti latexů

Název vzorku	Hodnocení vzniku zákalu při sníženích teplotách*		
	-5 °C	-10 °C	-18 °C
REF	✓	✓	✓
L _{GMA}	✓	✓	✓
L _{AMA}	✓	✓	✓
L _{GMA} _AMA	✓	✓	✓
L _{MgO}	✓	✓	✓
REF _{TEA}	✓	✓	✓
L _{GMA} _TEA	✓	✓	✓
L _{AMA} _TEA	✓	X	X
L _{GMA} _AMA_TEa	✓	X	X
L _{GMA} _MgO	✓	X	X

* Symbol „✓“ značí stabilitu daného latexu, symbol „X“ značí koagulaci daného latexu.

4.3 Vyhodnocení stability vodných disperzí vůči elektrolytům

Byl hodnocen dopad dvojmocných iontů Ca^{2+} a jejich koncentrace na agregaci částic latexu (Tab. 13). Připravené latexy prokázaly odolnost vůči roztoku CaCl_2 v koncentraci 0,1 hm. %. Avšak už jen s nepatrně se zvyšující se koncentrací CaCl_2 došlo nejdříve ke vzniku precipitátu u vzorků REF a LGMA. Inkorporace nanočástic MgO pravděpodobně zaručila nejlepší odolnost vůči Ca^{2+} iontům. Při koncentraci CaCl_2 vyšší než 1,5 hm. % již žádný vzorek neodolával elektrolytu a všechny vzorky zkoagulovaly.

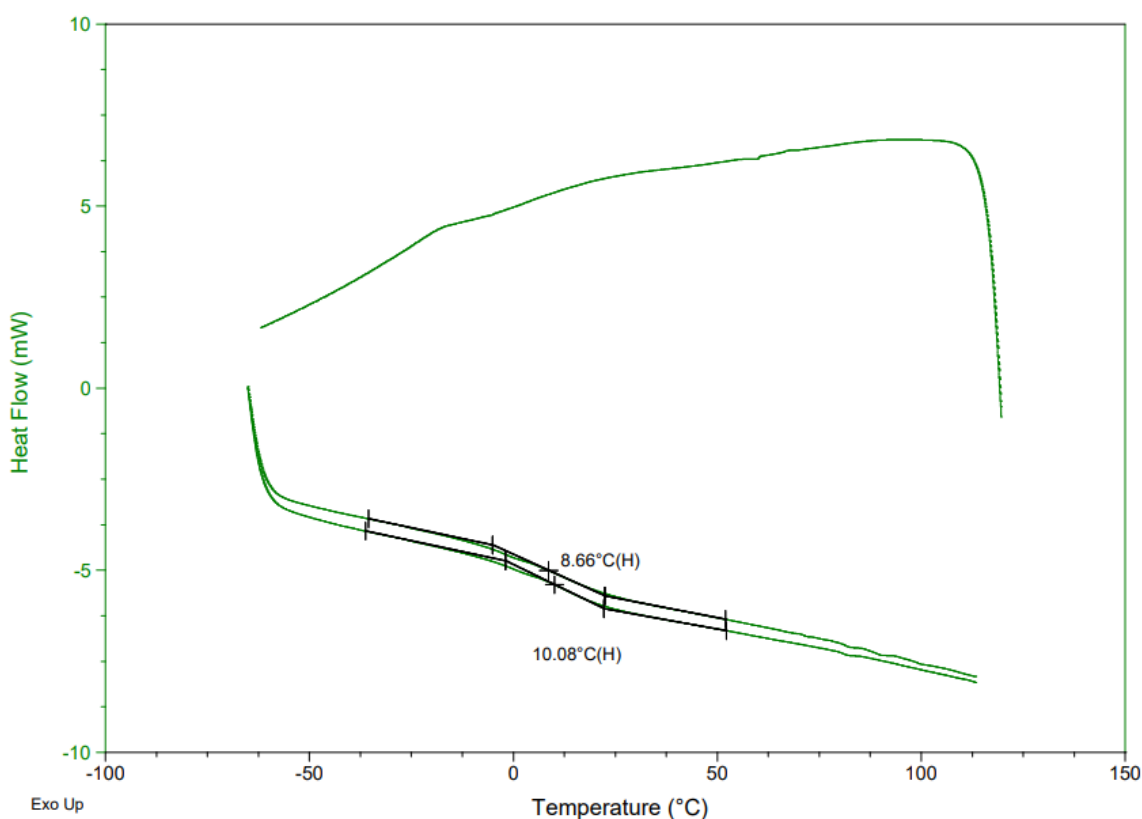
Tab. 13: Naměřené hodnoty stability latexů vůči elektrolytům

Název vzorku	Koncentrace CaCl_2 [hm. %]*						
	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	5
REF	✓	X	X	X	X	X	X
LGMA	✓	X	X	X	X	X	X
L _{AMA}	✓	✓	X	X	X	X	X
L _{GMA_AMA}	✓	✓	X	X	X	X	X
L _{MgO}	✓	✓	✓	✓	X	X	X
REF _{TEA}	✓	✓	✓	X	X	X	X
L _{GMA_TEA}	✓	✓	✓	✓	X	X	X
L _{AMA_TEA}	✓	✓	✓	X	X	X	X
L _{GMA_AMA_TEA}	✓	✓	✓	X	X	X	X
L _{GMA_MgO}	✓	✓	✓	✓	X	X	X

* Symbol „✓“ značí stabilitu daného latexu, symbol „X“ značí koagulaci daného latexu.

4.4 Hodnocení vlastností volných filmů

Metodou DSC byla stanovena hodnota T_g z připravených disperzí (Tab. 14). Reprezentativní příklad vyhodnocení DSC záznamu je uveden na Obr. 9. Hodnoty T_g byly v rozmezí 2,7–17 °C. U všech vzorků s TEA bylo prokázáno snížení T_g , což lze přičíst hydroplastifikaci vlivem alkalizace karboxylových skupin. U všech vzorků s HDMA lze pozorovat zvýšenou T_g , což bylo způsobeno omezenou pohyblivostí polymerních řetězců makromolekul vlivem kovalentního zesílení mezi jednotlivými latexovými částicemi. Nejnížší hodnoty T_g lze nalézt u všech latexů s monomery AMA a TEA. A podobně jako u stanovení MFT toto naznačuje, že polymerní filmy, které z těchto disperzí vznikají, mohou být aplikovány i při nízkých teplotách, aniž by došlo k nedostatečné koalescenci polymerních částic během procesu tvorby filmu.



Obr. 9: Příklad vyhodnocení T_g u vzorku REF.

Dále byl hodnocen a porovnáván stupeň zesílení, který byl vnesen do latexových kopolymerů pomocí různých síťujících strategií. Výsledky stanovení síťové hustoty a obsahu

gelu (Tab. 14) spolu korelují. Vzorky s kopolymerovaným GMA vždy dosahují vysokých hodnot obsahu gelu. U těchto vzorků tedy předpokládáme, že probíhá vedlejší reakce mezi oxiranovou skupinou obsaženou v molekule GMA a karboxylovou skupinou, která je součástí KMA. Tato vedlejší reakce má za následek intra-částicové síťování. V případě absence vedlejší reakce by došlo pouze ke kopolymeraci GMA přes vinylovou skupinu a glycidyllová skupina by zůstala nereaktivní, což by se projevilo nulovým (nízkým) obsahem gelu v latexovém kopolymeru. U L_{AMA} se předpokládá reakce méně reaktivních allylových skupin, které mohou být spojeny s ostatními monomery během síťování. Z měření lze usuzovat, že obsah gelu u vzorků s kopolymerovaným AMA je nižší, než je tomu u vzorků s GMA, a tedy zřetelně nižší míru zesílení polymerních řetězců. Obsah TEA neměl výrazný vliv na stupeň zesílení. Pravděpodobně vlivem TEA nedošlo ke blokaci karboxylových skupin a opět došlo k vedlejším reakcím s epoxidovými skupinami kopolymerovaného GMA. Latexy s MgO dosahovaly nižších hodnot obsahu gelu. Předpokládá se, že MgO se v určité míře rozpouští na Mg^{2+} ionty, které interagují s karboxylovými skupinami a dojde k iontovému zesílení. Vliv tvrdidla nehrál v případě stupně zesílení žádnou roli.

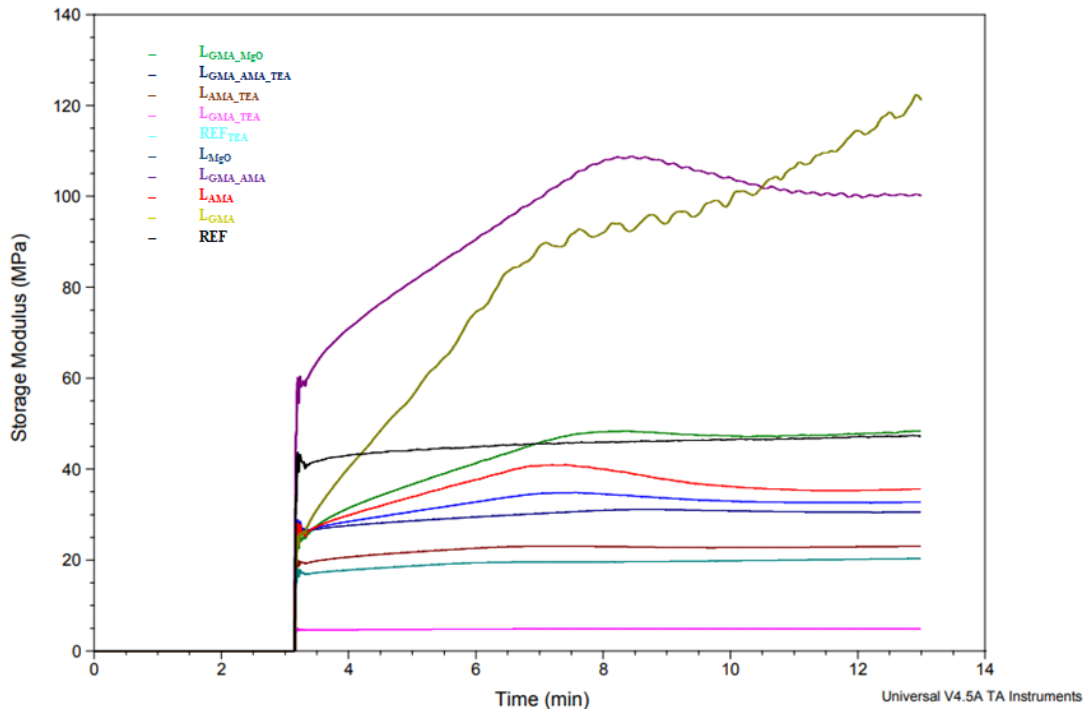
Alternativně lze také vyjádřit síťovou hustotu pomocí průměrné molekulové hmotnosti mezi dvěma uzly (M_c) (Tab. 14). Čím je M_c vyšší, tím je výsledná síť méně hustá. Vzorky, které nebylo možné změřit měly zdaleka nejméně hustou síť. Mezi měřitelnými vzorky bylo zjištěno, že nejméně hustou síť tvořil vzorek L_{MgO} s $M_c = 72\,100$ g/mol, což mohlo být způsobeno přítomným iontovým zesílením. A naopak nejhustší síť vykazoval vzorek ${}^T L_{GMA_AMA_TEA}$ s 429,7 g/mol. Všechny typy síťování zafungovaly, avšak z naměřených dat lze usuzovat, že kombinací AMA a GMA jde dosáhnout nejvyššího stupně zesílení, jak je vidět u vzorků L_{GMA_AMA} , $L_{GMA_AMA_TEA}$, ${}^T L_{GMA_AMA}$ a ${}^T L_{GMA_AMA_TEA}$.

V této práci byla snaha o vytvoření dalšího způsobu, jakým lze stanovit síťovou hustotu latexových polymerů. Pro každý vzorek byla metodou TMA stanovena průměrná hodnota reálné složky modulu pružnosti (E') (Tab. 14) v závislosti na čase (Obr. 10 a 11). Korelací s výsledky M_c a síťové hustoty se však došlo k závěru, že tato metoda není vhodná a nepodařilo se najít požadované hodnoty, které by správně souvisely se síťovou hustotou.

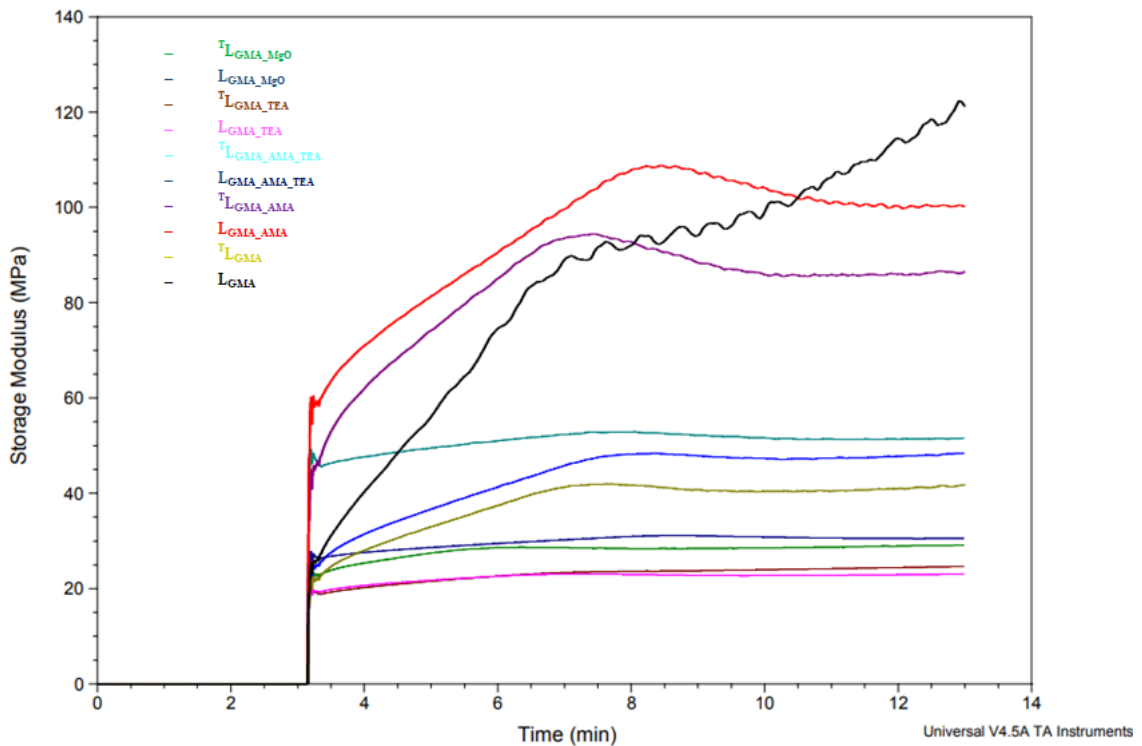
Tab. 14: Naměřené vlastnosti volných filmů

Název vzorku	T_g [°C]	Obsah gelu [%]	M_c [g/mol]	Sít'ová hustota [mol uzlů/cm ³]	E' [MPa]
REF	9,4±0,7	30,4±11,8	/*	/*	47,4±0,1
LGMA	8,6±0,4	94,0±1,2	3433	3,30×10 ⁻⁴	121,1~0,0
LAMA	10,6±0,4	83,0±2,8	/*	/*	35,6±0,2
LGMA_AMA	2,7±0,2	98,0±1,3	1024	1,10×10 ⁻³	100,4±0,1
LMgO	10,3±0,5	77,2±2,2	72115	1,57×10 ⁻⁵	32,8~0,0
REF _{TEA}	2,9±0,2	8,7±3,2	/*	/*	20,3±0,1
LGMA _{TEA}	2,4±0,3	96,8±3,0	1234	9,20×10 ⁻⁴	23,0±0,1
LAMA _{TEA}	4,4±0,5	82,3±0,6	/*	/*	4,9~0,0
LGMA_AMA _{TEA}	3,2±0,4	96,5±3,6	1076	1,06×10 ⁻³	20,3±0,1
LGMA _{MgO}	8,5±0,3	87,2±6,3	6212	1,82×10 ⁻⁴	48,4~0,0
^T LGMA	17,0±0,4	91,5±3,8	4961	2,29×10 ⁻⁴	41,5~0,0
^T LGMA_AMA	16,6±1,7	95,1±3,0	1294	1,27×10 ⁻³	86,3~0,0
^T LGMA _{TEA}	8,9±8,0	92,3±0,8	4853	2,34×10 ⁻⁴	24,6±0,1
^T LGMA_AMA _{TEA}	11,5±1,2	98,8±0,1	430	2,63×10 ⁻³	51,5±0,1
^T LGMA _{MgO}	13,9±0,9	89,7±0,9	4958	2,28×10 ⁻⁴	29,1±0,1

* Stanovení nebylo provedeno z důvodu nabotnutí vzorku.



Obr. 10: Porovnání závislost modulu pružnosti na čase u vzorků bez tvrdidla HMDA (měření L_{GMA} lze považovat za nepřesné)



Obr. 11: Porovnání závislost modulu pružnosti na čase vzorků bez a s tvrdidlem HMDA (měření L_{GMA} lze považovat za nepřesné)

4.5 Hodnocení vlastností nátěrových filmů

Z výchozích připravených latexů byly vytvořeny nátěry na skleněných a ocelových podložkách. Kromě tenziometrického měření jsou do těchto měření již zahrnuty disperze s tvrdidlem HMDA.

Tvrdość podle Persoze (Tab. 15) má nejvyšší hodnoty $32,5 \pm 10,1$ % u vzorku L_{GMA} a nejnižší $6,6 \pm 4,8$ % u REF_{TEA} . Očekávalo se, že hodnoty tvrdosti budou vyšší u vzorků s vyšším stupněm zesíťení. Zatímco síťovadla zvyšují hustotu sítě a tím i tvrdost, současně mohou docházet k ionizaci karboxylových skupin, což zvyšuje polaritu polymeru a vede ke zvýšené absorpci vzdušné vlhkosti do nátěrových filmů, což naopak snižuje jejich tvrdost. S menší výjimkou vzorků ${}^T L_{GMA}$ a ${}^T L_{GMA_AMA}$ vykazují zesíťované vzorky obecně vyšší tvrdost než ty bez přířavku HMDA. Lze tedy usuzovat, že HMDA zvyšuje tvrdost nátěrových filmů s obsahem TEA.

Při měření povrchové tvrdosti pomocí tužek (Tab. 15) byly pozorovány obdobné trendy jako v předchozích experimentech. Tvrdość stanovená tužkami se pohybovala v rozmezí 2–7. Zdá se, že vytvrzené vzorky ${}^T L_{GMA_TEA}$, ${}^T L_{GMA_AMA_TEA}$ a ${}^T L_{GMA_MgO}$ s přířavkem TEA či MgO vykazovaly významné zvýšení tvrdosti oproti ostatním vzorkům. Nicméně při srovnání vzorků L_{GMA} a L_{GMA_AMA} s odpovídajícími vzorky ${}^T L_{GMA}$ a ${}^T L_{GMA_AMA}$ nebyl vyhodnocen výrazný rozdíl v hodnotách povrchové tvrdosti. Tento výsledek naznačuje, že obsah tvrdidla automaticky nemá signifikantní vliv na finální povrchovou tvrdost u všech nátěrů.

Adheze nátěrových filmů byla zhodnocena prostřednictvím odtrhové a mřížkové zkoušky (Tab. 15). Hodnoty se pohybovaly v rozmezí od 0–2 a u odtrhové zkoušky 1,9–5,8 MPa. Během této analýzy bylo zjištěno, že latex L_{GMA} vykazuje drobné odchylky v porovnání s ostatními vzorky, a to ve formě mírného odloupení. Výsledky naznačují, že nátěrové filmy obsahující TEA vykazují nejvyšší úroveň adheze, zejména když je použito AMA. I přes tato zjištění lze celkově konstatovat, že všechny testované nátěry dosáhly vynikající adheze k substrátu, což naznačuje jejich schopnost účinně přilnout k povrchu.

U nátěrů aplikovaných na kovový podklad byly zaznamenány variace v tloušťce filmu (Tab. 15), které se lišily v závislosti na složení každého individuálního vzorku. Hodnoty se pohybovaly od 26–83 μm na kovu a 20–40 μm na skle. Tyto rozdíly mohly negativně ovlivnit mechanickou i chemickou odolnost nátěrových filmů.

Tab. 15: Přehled naměřené tvrdosti, přilnavosti a tloušťky filmu

Název vzorku	Tvrdość dle Persoze [rel. %]	Tvrdość tučkami	Přilnavosti mřířkovou metodou	Odrhová zkouška [MPa]	Tloušťka filmu na kovu [μm]	Tloušťka filmu na skle [μm]
REF	23,2±2,2	2	0	3,0±0,8	34,4±3,2	0,2±0,1
LGMA	32,5±10,1	7	2	3,5±0,7	62,6±11,5	0,2~0,0
L _{AMA}	21,6±2,9	2	0	2,0±0,3	76,8±5,0	0,4±0,1
LGMA _{AMA}	27,4±2,5	5	1	2,7±0,4	25,5±5,7	0,4~0,0
L _{MgO}	19,2±7,0	5	0	4,8±0,3	62,4±13,3	0,4±0,1
REF _{TEA}	6,6±4,8	4	0	5,8±0,7	71,0±6,2	0,3±0,1
LGMA _{TEA}	11,6±3,7	2	0	4,8±0,6	71,2±13,3	0,3~0,0
L _{AMA} _{TEA}	7,4±1,7	4	0	4,0±0,2	61,4±19,1	0,3±0,1
LGMA _{AMA} _{TEA}	11,6±5,9	2	1	4,6±0,2	76,2±3,0	0,3±0,1
LGMA _{MgO}	15,1±2,1	4	1	3,5±0,9	78,6±4,6	0,4±0,1
^T LGMA	21,9±3,6	7	1	2,6±0,4	67,6±6,7	0,2±0,1
^T LGMA _{AMA}	21,2±4,3	5	0	1,9±0,4	44,7±7,7	0,3±0,1
^T LGMA _{TEA}	11,7±0,8	5	0	3,9±0,1	65,0±7,9	0,3~0,0
^T LGMA _{AMA} _{TEA}	12,8±0,5	7	0	3,1±0,1	82,5±7,2	0,2~0,0
^T LGMA _{MgO}	18,8±3,6	7	1	3,4±0,1	81,4±6,9	0,3±0,1

Vizuálně se od sebe jednotlivé latexové filmy příliš neliřily (Tab. 16). Vřechny vzorky vykazovaly řirost, absenci zákalu a minimální přítomnost bublin, s výjimkou vzorku ^TLGMA_{MgO}, který měl jen minimální počet bublin. Nicméně, povrch nátěrů nebyl zcela homogenní a některé řásti projevovaly matný povrch. Hodnoty Č_{120°} se pohybovaly v rozmezí 29,8–77,0 %, při Č_{60°} v rozmezí 66,6–84,3 % a při Č_{85°} až 92,6–97,1 %. Vřechny nátěry měly

vysoký lesk, i když vzorky REF_{TEA} a L_{AMA_TEA} jevíly mírně nižší hodnoty lesku než ostatní. Ani přítomnost MgO nikterak neovlivnila charakteristické vzhledové vlastnosti nátěrových filmů.

Tab. 16: Přehled naměřených hodnot vzhledu a lesku nátěrových filmů

Název vzorku	Vzhled				Číslo lesku [%]		
	Z	Č	B	P	Č _{120°}	Č _{160°}	Č _{185°}
REF	1	1	1	1	77,0±0,3	84,3±0,5	97,0±0,6
LGMA	1	1	2	2	62,2±5,0	81,6±1,3	92,6±2,0
LAMA	1	1	1	1	66,5±7,0	81,6±0,8	97,0±0,8
LGMA_AMA	1	1	1	2	75,2±1,0	83,3±0,4	97,1±0,6
LMgO	1	1	1	2	76,3±0,3	84,3±0,2	95,5±0,7
REF _{TEA}	2	1	1	3	29,8±1,2	66,6±0,6	93,9±1,2
LGMA_TEA	1	1	1	2	65,3±4,4	82,7±0,8	94,6±0,7
LAMA_TEA	2	1	1	2	55,6±5,5	79,3±1,4	96,4±1,0
LGMA_AMA_TEA	1	1	1	1	74,4±2,4	82,5±0,7	97,1±0,1
LGMA_MgO	1	1	1	2	71,5±1,3	82,2±0,8	94,8±0,7
^T LGMA	1	1	1	2	76,2±1,6	84,0±0,5	93,9±0,1
^T LGMA_AMA	1	1	1	2	75,1±0,2	82,9±0,4	94,9±0,2
^T LGMA_TEA	1	1	1	1	76,6±0,2	84,0±0,2	96,7±0,1
^T LGMA_AMA_TEA	1	1	1	2	70,4±0,8	81,3±0,3	96,1±0,4
^T LGMA_MgO	1	1	3	2	61,9±2,8	80,7±0,9	94,1±1,2

Dle tenziometrického měření (Tab. 17) byly naměřeny hodnoty povrchové energie v rozmezí 32,8–107,6 mJ/m². Nejvyšší hodnoty jsou nalezeny u vzorků s MgO, kde probíhalo iontové síťování a u vzorků LGMA_AMA a LGMA_AMA_TEA. Zde se dá také očekávat, že kapalina dobře smáčí povrch nátěrového filmu. V podstatě všechny vzorky obsahující GMA mají vysoké hodnoty povrchové energie, což může značit např. vyšší afinitu k povrchu pevného materiálu a lépe se rozprostírá na povrchu. Vzorky obsahují TEA a MgO měly nejnižší hodnoty kontaktního úhlu. Kontaktní úhel pro glycerol měl vyšší hodnoty než u vody ve všech případech. Nejvyšší hodnoty nad 60° kontaktního úhlu s vodou a většinou i glycerolem mají vzorky REF, L_{AMA} a LGMA_TEA. v rozmezí 60,1–80,5°. Stále se však jedná o hydrofilní nátěry. Byla předpokládána korelace výsledků hustoty zesíťení s měřením kontaktních úhlů, avšak hodnoty tomu neodpovídají.

Tab. 17: Hodnoty tenziometrického měření při 23±2 °C a RH 35±2 %

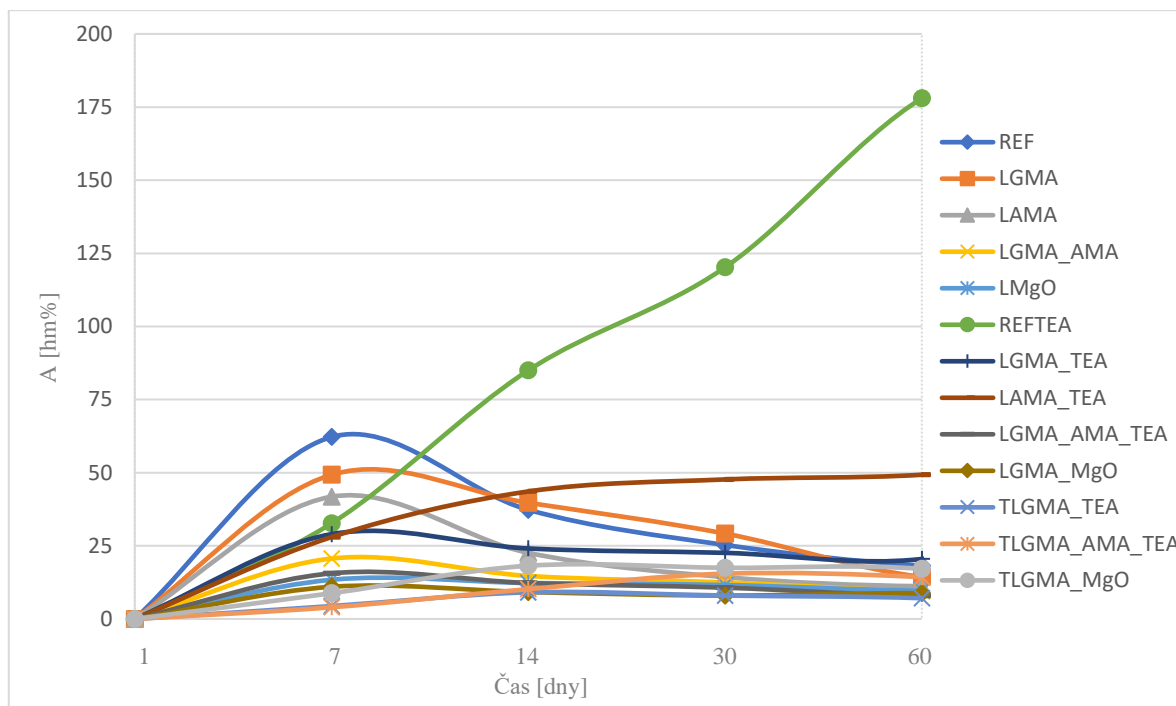
Název vzorku	Kontaktní úhel [°]		Povrchová energie [mJ/m ²]	S _g ⁻	S _g ⁺
	Voda	Glycerol			
REF	80,5±5,0	85,1±1,8	32,8	10,6	28,8
LGMA	58,2±3,4	75,5±3,2	74,5	27,6	38,8
L _{AMA}	63,2±5,2	74,0±1,6	53,4	20,8	26,3
LGMA_AMA	46,6±1,1	72,0±1,3	107,6	14,1	13,2
L _{MgO}	38,3±1,8	61,5±1,3	98,1	14,5	13,6
REF _{TEA}	32,5±2,1	34,7±3,2	58,9	2,2	12,8
LGMA_TEA	60,1±1,4	78,3±1,7	76,6	13,8	14,8
L _{AMA_TEA}	43,4±2,2	62,5±6,6	85,3	26,8	39,2
LGMA_AMA_TEA	53,4±0,9	78,8±1,5	107,5	14,0	16,8
LGMA_MgO	34,7±2,1	58,1±1,0	97,9	13,1	13,7

Zkouška absorpce vody (Tab. 18) byla provedena za účelem zjištění citlivosti nátěrového filmu vůči působení vody. Výsledky měření jsou vyneseny na Obr 12. Vzorky filmů z latexů ${}^T\text{L}_{\text{GMA}}$ a ${}^T\text{L}_{\text{GMA_AMA}}$ nebylo možné změřit z důvodu rozpadnutí vzorku v průběhu zkoušky. U filmu REF_{TEA} byl nárůst hmotnosti na konci pokusu (6 dní expozice ve vodě) skoro šestinásobný. Z experimentálních dat je patrné, že vzorky REF_{TEA} , $\text{L}_{\text{AMA_TEA}}$ a $\text{L}_{\text{GMA_TEA}}$ jako jediné vodu absorbovaly ve vyšší míře a jejich hmotnost postupně narůstala. Předpokládá se, že přítomnost alkalického TEA zvýšila polaritu vůči H_2O . U vzorku $\text{L}_{\text{GMA_AMA_TEA}}$ lze však pozorovat vyšší odolnost díky přítomnému GMA zesílení. Jak bylo předpokládáno, všechny ostatní vzorky, včetně těch iontově zesílovaných, díky zvýšené hustotě polymerní sítě potlačovaly penetraci vody do nátěrového filmu v podstatě po celou dobu měření a vykazovaly velmi nízkou absorpci vody. Lze konstatovat, že vzorek ${}^T\text{L}_{\text{GMA_MgO}}$ z pohledu dlouhodobé absorpce vody vychází nejlépe (podíl absorbované vody cca 3,5 hm. %). Tyto výsledky jsou poněkud netypické a velice pozitivní pro latexové filmy a mohou v tomhle ohledu představovat potenciální uplatnění v praxi.

Tab. 18: Výsledky měření absorpce vody volných nátěrových filmů během 60 dnů

Název vzorku	Doba expozice				
	1. den	7. den	14. den	30. den	60. den
	A_1 [hm. %]	A_7 [hm. %]	A_{14} [hm. %]	A_{30} [hm. %]	A_{60} [hm. %]
REF	67,2±2,7	37,3±0,4	25,3±2,1	18,2±1,5	16,6±1,4
L_{GMA}	49,3±1,7	39,7±0,8	29,2±1,13	14,4±0,5	13,9±1,2
L_{AMA}	41,8±2,0	22,6±1,4	14,3±0,8	11,2±0,7	12,9±2,3
$\text{L}_{\text{GMA_AMA}}$	20,6±1,1	14,7±0,3	12,5±0,5	9,5±0,7	9,1±1,5
L_{MgO}	13,4±0,4	12,3±0,2	11,6±0,2	9,7±0,2	10,3±0,7
REF_{TEA}	32,7±1,0	85,0±2,9	120,2±3,03	178,0±2,7	204,0±5,5
$\text{L}_{\text{GMA_TEA}}$	29,0±0,4	24,1±0,3	22,6±0,1	20,5±0,4	37,4±20,2
$\text{L}_{\text{AMA_TEA}}$	28,0±4,1	43,6±2,0	47,7±1,1	49,3±1,5	55,7±2,8
$\text{L}_{\text{GMA_AMA_TEA}}$	15,6±0,1	12,3±0,2	10,7±0,5	8,0±0,2	9,3±1,3
$\text{L}_{\text{GMA_MgO}}$	11,0±0,6	9,2±1,1	8,0±0,8	8,8±4,1	6,9±0,4
${}^T\text{L}_{\text{GMA}}$	80,2±0,5	96,7±3,1	/*	/*	/*
${}^T\text{L}_{\text{GMA_AMA}}$	43,9±1,6	58,0±0,3	/*	/*	/*
${}^T\text{L}_{\text{GMA_TEA}}$	4,4±0,4	9,1±0,4	8,0±2,3	7,1±0,0	3,5±1,5
${}^T\text{L}_{\text{GMA_AMA_TEA}}$	4,0±1,3	10,2±0,1	15,5±12,2	14,3±13,2	9,2±9,2
${}^T\text{L}_{\text{GMA_MgO}}$	8,8±0,4	18,2±0,8	17,5±1,0	17,1±1,1	7,0±2,1

* Stanovení nebylo provedeno z důvodu rozpadnutí vzorku v průběhu zkoušky.



Obr. 12: Časový vývoj změny absorpce vody nátěrových filmů během 60 dní

4.6 3.3 Hodnocení chemické odolnosti nátěrových filmů

Chemická odolnost nátěrů byla zkoumána vůči chemikáliím MEK, toluenu a chloroformu a destilované vodě (Tab. 19). Hodnoty u MEK se pohybovaly okolo 9,9–95,5 s, u toluenu 17,0–88,2 s, chloroformu 16,3–46,7 s a destilované vody 16,1–600 s. Získaná data naznačují, že přítomnost nanočástic MgO zvyšuje odolnost vůči všem testovaným chemikáliím. Tento jev pravděpodobně souvisí s vytvořením iontových vazeb mezi Mg^{2+} ionty a karboxylovými skupinami, což vede k vyššímu zesílení systému. Vzorky bez přidaného HMDA projevily nejlepší odolnost vůči destilované vodě. Vytvrzené nátěry projevily relativně rychlou ztrátu koheze a adheze k podkladu. Tvrdidlo HMDA výrazně snížilo odolnost vůči vodě. Vzorky REF a LAMA prokázaly nejlepší odolnost vůči destilované vodě, vydržely dokonce i po dobu 10 minut. Vzorky LGMA a LGMA_AMA vykázaly nejnižší odolnost vůči MEK, která činila pouze 9,9–10,2 s. Odolnost vůči toluenu projevily vzorky LGMA_TEA a LGMA_AMA_TEA, avšak po vytvrzení došlo k výraznému snížení jejich odolnosti. Pokud jde o odolnost vůči chloroformu, nebyly pozorovány významné rozdíly s výjimkou vzorků $^{T}LGMA_{TEA}$ a $^{T}LGMA_{MgO}$.

Tab. 19: Naměřené hodnoty odolnosti vůči MEK, toluenu, chloroformu a destilované vodě

Název vzorku	Čas [s]			
	MEK	Toluen	Chloroform	H ₂ O
REF	27,4±2,2	59,2±2,8	26,1±4,8	≥600
L _{GMA}	10,2±0,4	22,6±4,6	20,0±0,5	68,7±2,1
L _{AMA}	18,1±1,2	31,1±1,0	36,8±3,0	≥600
L _{GMA_AMA}	9,9±1,0	46,4±2,8	35,1±2,5	121,7±1,7
L _{MgO}	31,8±1,0	37,7±1,5	38,7±3,4	382±11,5
REF _{TEA}	25,6±1,2	25,7±3,4	32,1±4,0	156,3±9,9
L _{GMA_TEA}	14,4±0,9	88,2±13,6	24,9±0,3	385,3±10,4
L _{AMA_TEA}	31,8±1,2	24,9±3,2	35,0±2,3	386,3±20,0
L _{GMA_AMA_TEA}	40,0±1,1	81,5±10,6	46,7±3,0	166,3±3,7
L _{GMA_MgO}	33,0±1,2	35,9±2,4	39,2±7,0	410,3±19,9
T _{L_{GMA}}	21,6±0,7	35,3±0,8	31,4±1,0	28,6±1,8
T _{L_{GMA_AMA}}	17,9±0,5	28,6±3,5	33,5±0,7	27,3±2,3
T _{L_{GMA_TEA}}	16,2±2,8	17,0±1,0	16,3±1,0	33,5±2,7
T _{L_{GMA_AMA_TEA}}	30,0±2,5	31,2±2,2	21,4±1,9	16,1±1,1
T _{L_{GMA_MgO}}	95,5±1,2	78,5±9,3	17,0±1,2	61,9±3,0

V Tab. 20–23 jsou prezentovány výsledky chemické odolnosti nátěrových filmů aplikovaných na skleněné podložky, které byly testovány pomocí metody nazývané kloboučková metoda. Jak se předpokládalo, všechny zalkalizované nátěrové filmy vykázaly vysokou odolnost vůči 10% roztoku kyseliny sírové po celou dobu sledování (Stupeň 0). Nicméně většina zkoumaných vzorků nedosáhla dostatečné odolnosti vůči ostatním chemikáliím během 24 hodin expozice (Stupeň 4). U většiny vzorků bylo pozorováno výrazné snížení odolnosti až po uplynutí 4 h. Výsledky naznačují, že latexové polymerní disperze projeví lepší odolnost vůči roztoku hydroxidu sodného. Zkoumané vzorky REF_{TEA} a L_{AMA_TEA} vykazovaly rychlejší vznik zákalu a puchýřů (Stupeň 2). Více polární vzorky jako REF_{TEA} a L_{AMA_TEA} vykazovaly zhoršenou odolnost vůči H₂O, zejména kvůli přítomnosti alkalického TEA. Přítomnost nanočástic MgO nebo HMDA neměla výrazný vliv na výsledky těchto testů.

Tab. 20: Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou – porovnání vzorků REF
vzorky LGMA, LGMA, LAMA a LGMA_AMA

Název vzorku	Kapalina	1 h	2 h	4 h	24 h
REF	H ₂ O	1	1	1	4
	Aceton	1	1	4	4
	Ethanol	1	1	4	4
	NaOH	1	1	3	4
	NH ₃	1	1	1	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
LGMA	H ₂ O	1	1	2	2
	Aceton	1	1	4	4
	Ethanol	1	1	3	3
	NaOH	1	1	3	4
	NH ₃	1	1	3	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
LAMA	H ₂ O	1	1	2	4
	Aceton	1	1	4	4
	Ethanol	1	1	3	4
	NaOH	0	0	1	2
	NH ₃	1	1	4	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
LGMA_AMA	H ₂ O	1	1	2	2
	Aceton	1	1	4	4
	Ethanol	1	1	3	3
	NaOH	1	1	2	3
	NH ₃	1	1	3	3
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0

Tab. 21: Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou – přehled vzorků s TEA

Název vzorku	Kapalina	1 h	2 h	4 h	24 h
REF _{TEA}	H ₂ O	2	2	3	4
	Aceton	2	3	4	4
	Ethanol	2	2	4	4
	NaOH	0	0	1	3
	NH ₃	1	2	3	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
LGMA _{TEA}	H ₂ O	0	1	1	2
	Aceton	1	1	4	4
	Ethanol	1	1	3	3
	NaOH	1	1	2	4
	NH ₃	1	1	1	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
LAMA _{TEA}	H ₂ O	2	2	2	4
	Aceton	2	3	4	4
	Ethanol	2	3	3	4
	NaOH	0	0	1	1
	NH ₃	2	4	4	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
LGMA _{AMA} _{TEA}	H ₂ O	1	1	1	2
	Aceton	1	1	3	4
	Ethanol	1	1	4	4
	NaOH	1	1	2	4
	NH ₃	1	1	3	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0

Tab. 22: Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou – přehled vzorků s HMDA

Název vzorku	Kapalina	1 h	2 h	4 h	24 h
T_{LGMA}	H ₂ O	1	1	1	2
	Aceton	1	1	4	4
	Ethanol	1	1	4	4
	NaOH	1	1	4	4
	NH ₃	1	1	4	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
$T_{\text{LGMA_AMA}}$	H ₂ O	1	1	3	4
	Aceton	1	1	4	4
	Ethanol	1	1	4	4
	NaOH	1	1	3	4
	NH ₃	1	1	2	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
$T_{\text{LGMA_TEA}}$	H ₂ O	1	1	2	4
	Aceton	1	1	3	4
	Ethanol	1	1	3	4
	NaOH	0	1	3	4
	NH ₃	1	1	3	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
$T_{\text{LGMA_AMA_TEA}}$	H ₂ O	1	1	3	4
	Aceton	1	1	4	4
	Ethanol	1	1	3	4
	NaOH	1	1	3	4
	NH ₃	0	1	3	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
$T_{\text{LGMA_MgO}}$	H ₂ O	1	1	3	4
	Aceton	1	1	4	4
	Ethanol	1	1	4	4
	NaOH	0	1	4	4
	NH ₃	1	1	3	4
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0

Tab. 23: Chemická odolnost stanovená kloboučkovou metodou – porovnání vzorků L_{MgO} a L_{GMA_MgO}

Název vzorku	Kapalina	1 h	2 h	4 h	24 h
L_{MgO}	H ₂ O	1	1	3	4
	Aceton	1	1	3	4
	Ethanol	2	2	3	4
	NaOH	0	1	1	3
	NH ₃	1	1	2	3
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0
L_{GMA_MgO}	H ₂ O	1	1	2	4
	Aceton	1	1	4	4
	Ethanol	1	1	3	4
	NaOH	1	1	2	4
	NH ₃	1	1	3	3
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0

U latexových nátěrů byla testována jejich transmitance při vlnové délce 500 nm na skleněných podložkách na začátku (T_0) a poté po 1, 4 a 24 h působení vody. Výsledkem této analýzy byla míra zbledání Z [%], která indikuje změnu transmitance v průběhu času (Tab. 24). Vzorky REF_{TEA} , ${}^T L_{GMA}$ a ${}^T L_{GMA_AMA}$ nebylo možné plně změřit z důvodu rozpuštění či úplného zbledání nátěru. REF_{TEA} a L_{AMA_TEA} vykazovaly zdaleka nejvyšší hodnoty zbledání. Předpokládaným důvodem je vysoká polarita polymeru díky přítomnosti TEA. Z toho plyne, že molekuly vody pronikaly do latexových filmů s větší intenzitou.

Tab. 24: Míra zbledání po expozici H₂O – pokles transmitance měřené při $\lambda = 500$ nm v čase

Název vzorku	Míra zbledání [%]		
	Z ₁	Z ₄	Z ₂₄
REF	2,8±0,4	0,4±0,5	4,2±0,2
LGMA	2,5±0,4	3,5±0,4	3,5±0,2
L _{AMA}	1,5±0,5	3,2±0,7	3,5±0,1
LGMA _{AMA}	1,8±0,3	2,9±0,5	3,3±0,1
L _{MgO}	4,0±1,0	4,6±0,5	4,9±0,8
REF _{TEA}	18,9±1,6	23,7±4,8	/*
LGMA _{TEA}	4,4~0,0	4,2±3,9	3,8±0,2
L _{AMA} _{TEA}	18,6±2,8	14±3,9	14±2,0
LGMA _{AMA} _{TEA}	5,1±1,2	4,5±1,4	4,2±1,2
LGMA _{MgO}	4,8±0,2	4,4±0,6	3,8±0,9
^T LGMA	2,1±0,5	/*	/*
^T LGMA _{AMA}	2,3±1,0	/*	/*
^T LGMA _{TEA}	3,3±0,9	3,7±0,8	3,9~0,0
^T LGMA _{AMA} _{TEA}	6,2~0,0	6,1±0,2	5,9±0,2
^T LGMA _{MgO}	4,5±2,5	7,7±0,2	8,2±0,4

* Hodnotu nebylo možné stanovit.


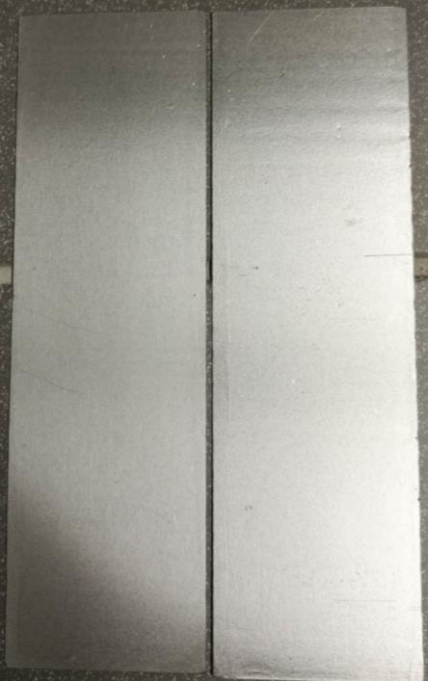


4.7 Hodnocení výskytu bleskové koroze

Výsledky hodnocení projevů bleskové koroze jsou shrnuty v Tab. 25 a zobrazeny v Tab. 26–33. Během první fáze měření bylo zjištěno, že latexy, aplikované a následně ponechané zasychat po dobu 2 h na ocelových panelech, vlastní aplikací nezpůsobily viditelný vznik bleskové koroze, kromě vzorků L_{AMA} a L_{GMA_TEA}, kde byl pozorován nízký výskyt bleskové koroze. Blesková koroze vzniká právě tam, kde nátěry mají charakter neutrálního nebo slabě kyselého prostředí, popř. jejich disperzního média. Ve druhé fázi měření, provedené v rámci urychleného testu, byl zaznamenán výrazný výskyt bleskové koroze u všech testovaných vzorků. Nicméně, nejmenší výskyt vzniku koroze byl pozorován u vzorků L_{MgO} a ^TL_{GMA_MgO}, podobně jako u vzorků s HMDA. Toto měření naznačuje, že integrování nanočástic MgO nebo přítomnost bazického tvrdidla může částečně minimalizovat tvorbu bleskové koroze na povrchu ocelových plechů. Možné vysvětlení inhibičních účinků MgO na bleskovou korozi spočívá v potlačení katodické reakce, která se obvykle vyskytuje během elektrochemického korozního procesu. Disociované kationty Mg²⁺ mohou interagovat s kationty korodujícího kovu, vytvářejíce ochrannou vrstvu smíšených hydroxidů, které mohou ztlumit průběh katodické reakce.



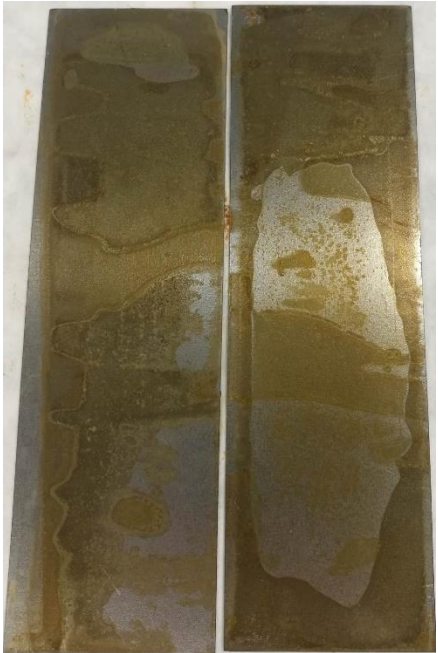

Tab. 25: Přehled zaznamenaných projevů bleskové koroze před a po urychleném testu

Název vzorku	Stupeň korozního projevu			
	1. fáze		2. fáze	
	ASTM 610	Stupeň koroze [%]	ASTM 610	Stupeň koroze [%]
REF	8	0,1	0	100
LGMA	10	0,01	3	16
LAMA	7	0,3	1	50
LGMA_AMA	9	0,03	2	33
LMgO	10	0,01	4	10
REF _{TEA}	10	0,01	0	100
LGMA _{TEA}	8	0,1	0	100
LAMA _{TEA}	9	0,03	0	100
LGMA_AMA _{TEA}	10	0,01	0	100
LGMA _{MgO}	9	0,03	4	10
^T LGMA	10	0,01	3	16
^T LGMA_AMA	9	0,03	6	1
^T LGMA _{TEA}	9	0,03	2	33
^T LGMA_AMA _{TEA}	9	0,03	3	16
^T LGMA _{MgO}	10	0,01	6	1


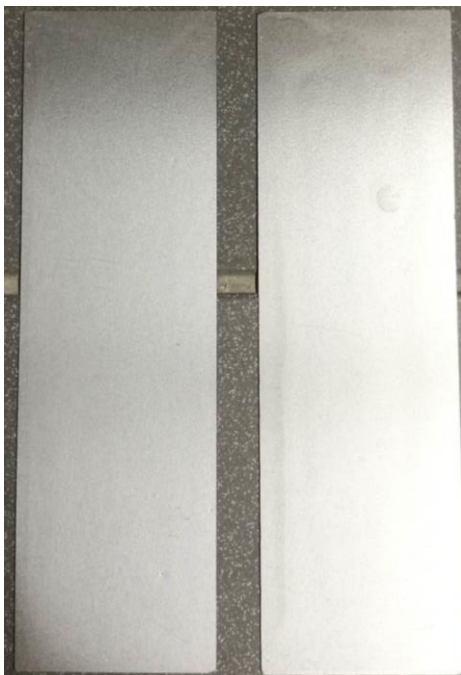
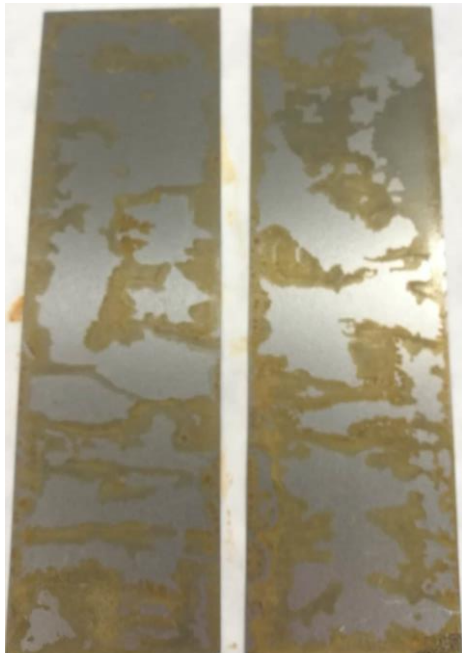

Tab. 26: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky REF a LGMA

Fáze testu	Název vzorku	
	REF	LGMA
1. fáze		
2. fáze		



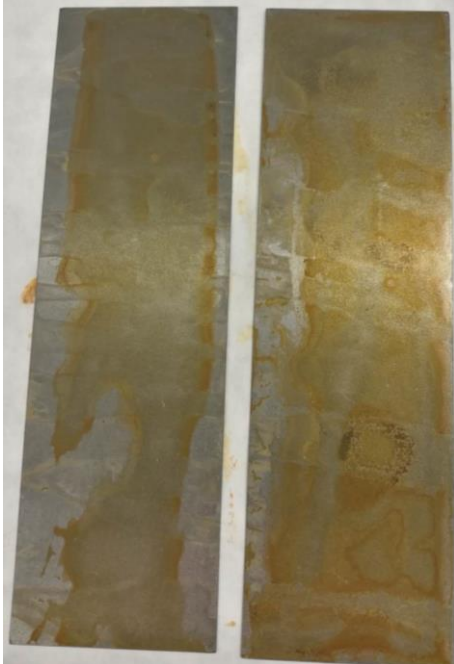

Tab. 27: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky L_{AMA} a LGMA_AMA

Fáze testu	Název vzorku	
	L _{AMA}	LGMA_AMA
1. fáze		
2. fáze		




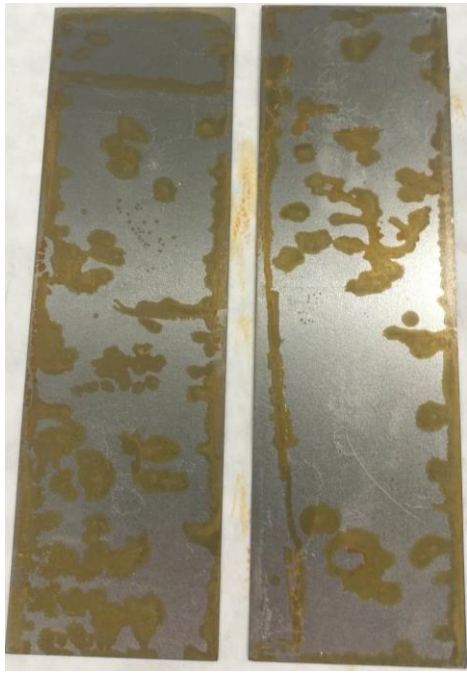
Tab. 28: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky L_{MgO} a REF_{TEA}

Fáze testu	Název vzorku	
	L_{MgO}	REF_{TEA}
1. fáze		
2. fáze		

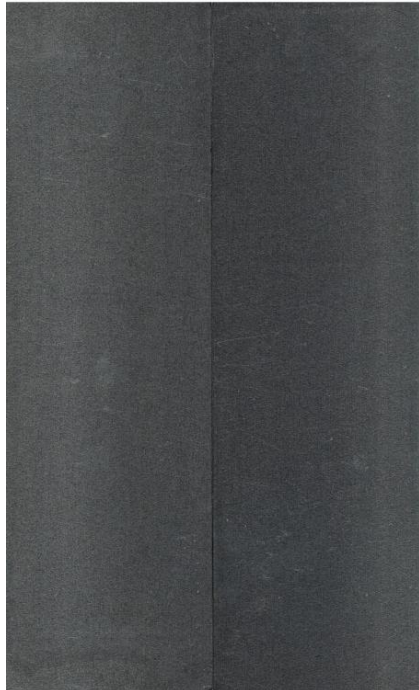
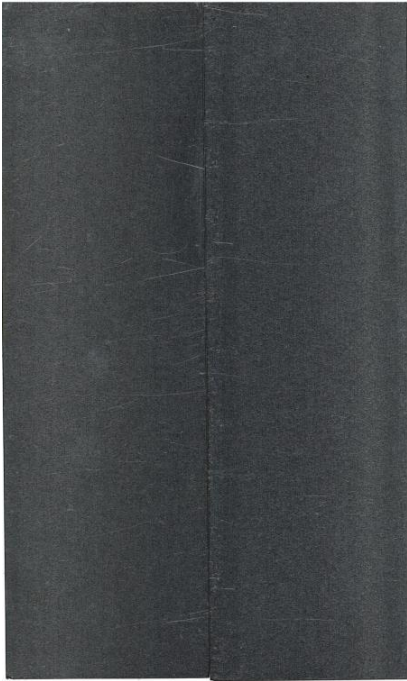
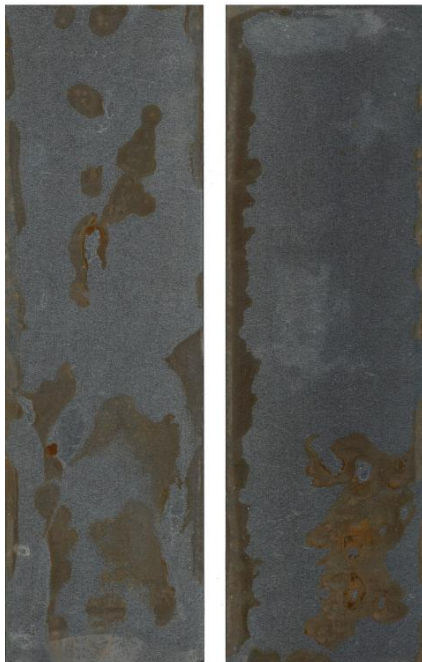

Tab. 29: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky LGMA_TEA a LAMA_TEA

Fáze testu	Název vzorku	
	LGMA_TEA	LAMA_TEA
1. fáze		
2. fáze		

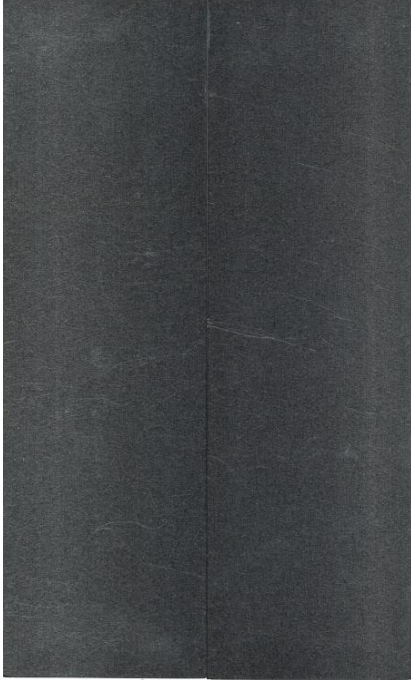
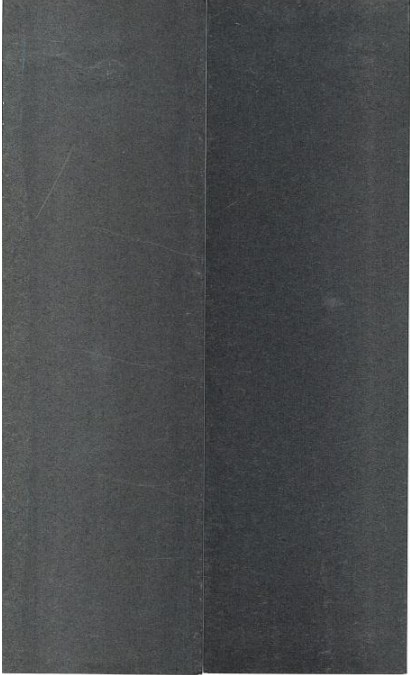
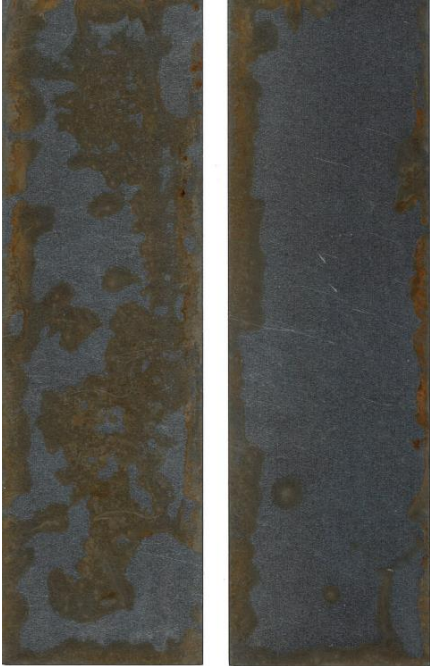
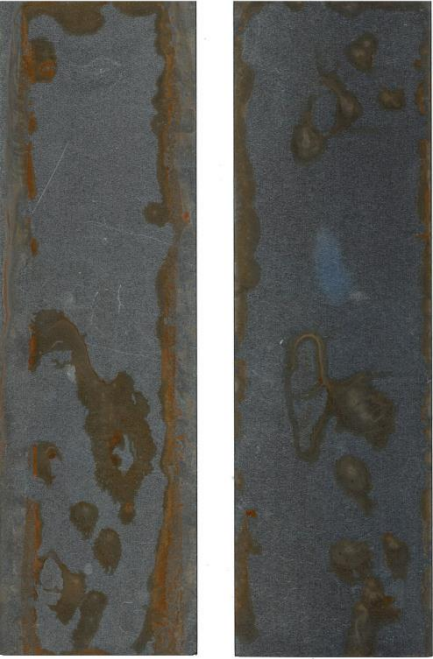
Tab. 30: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky LGMA_AMA_TEA a LGMA_MgO

Fáze testu	Název vzorku	
	LGMA_AMA_TEA	LGMA_MgO
1. fáze		
2. fáze		

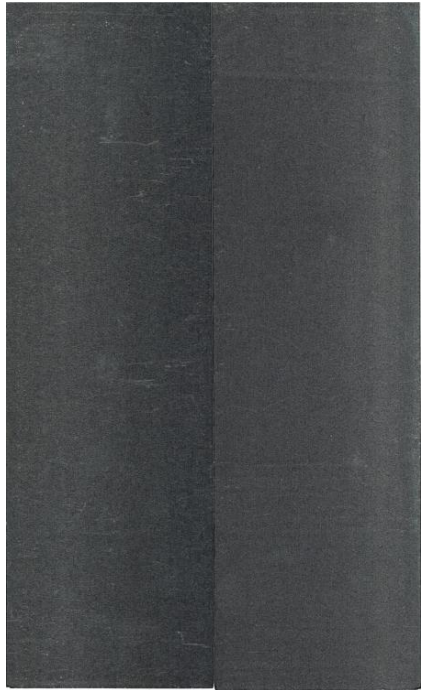

Tab. 31: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky T_{LGMA} a T_{LGMA_AMA}

Fáze testu	Název vzorku	
	T_{LGMA}	T_{LGMA_AMA}
1. fáze		
2. fáze		

Tab. 32: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorky T_{LGMA_TEA} a $T_{LGMA_AMA_TEA}$

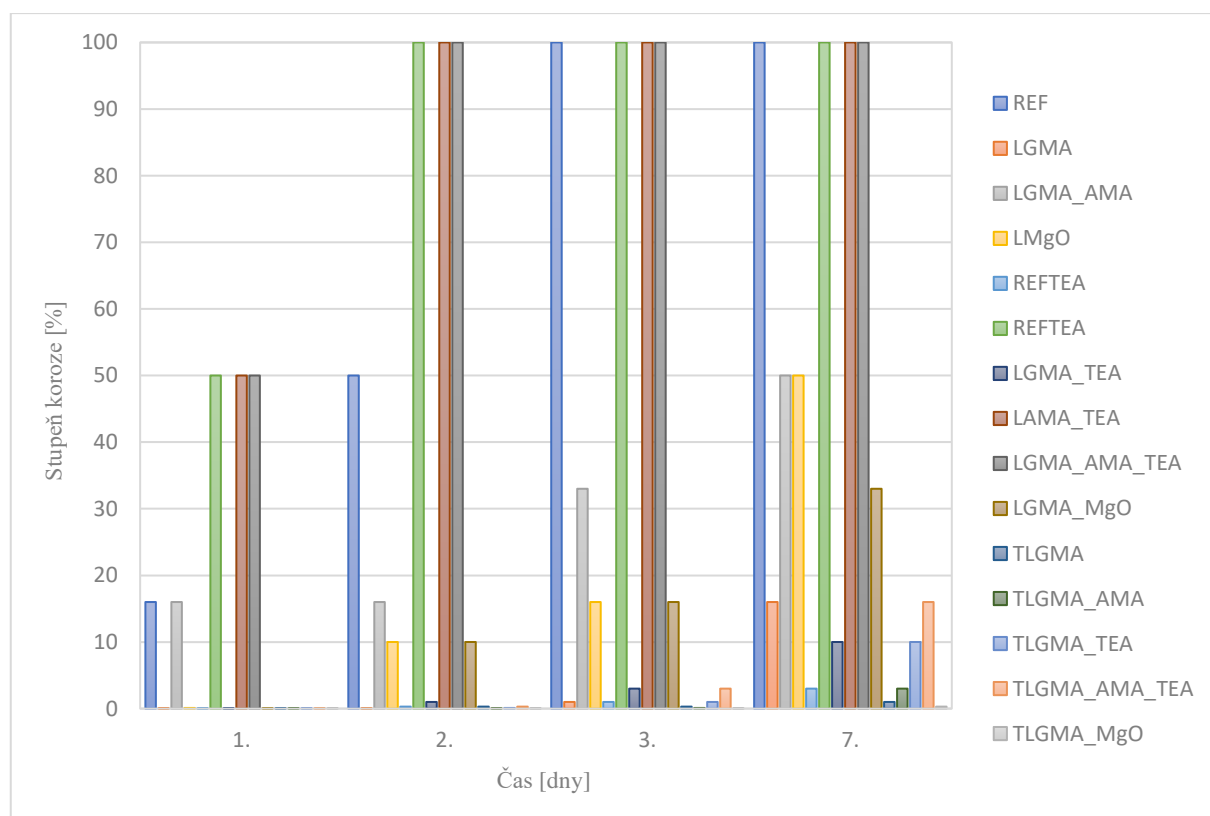
Fáze testu	Název vzorku	
	T_{LGMA_TEA}	$T_{LGMA_AMA_TEA}$
1. fáze		
2. fáze		

Tab. 33: Přehled výskytu bleskové koroze před a po urychleném testu pro vzorek T_{LGMA_MgO}

Fáze testu	Název vzorku
	T_{LGMA_MgO}
1. fáze	
2. fáze	

4.8 Hodnocení odolnosti vůči vlhkým atmosférám

Připravené nátěry, opatřené inhibitorem bleskové koroze Emadox A4, na širokých ocelových podložkách byly testovány po dobu 1, 2, 3 a 7 dní v kondenzační komoře (Tab. 34). Výsledky měření jsou také shrnuty na Obr. 35–42. U nátěrů s obsahem GMA, MgO či vytvrzených HDMA došlo ke téměř ke 100 % zamezení vzniku okamžité koroze na ocelových podložkách. Vzorky REF a REF_{TEA} způsobily korozi nejrychleji. Vzhledem k REF, vzorek zesíťovaný L_{AMA} vykazoval o trochu lepší zamezení geneze koroze. Ostatní vzorky s TEA téměř okamžitě způsobily zkorodování oceli a zároveň došlo ke zblednutí filmu. Nátěry v tomto případě nesplnily svou funkci. Příčinou je pravděpodobně vysoká polarita TEA, která má tendenci přitahovat molekuly vody. Kromě vody se však může jednat i o další hydrofilní látky, jako jsou polární karboxylové skupiny či, zbytky iniciátoru a emulgátoru. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u obou vzorků s MgO, předpokládáme díky iontovému zesíťování.

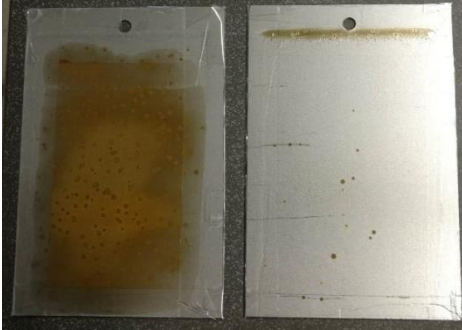

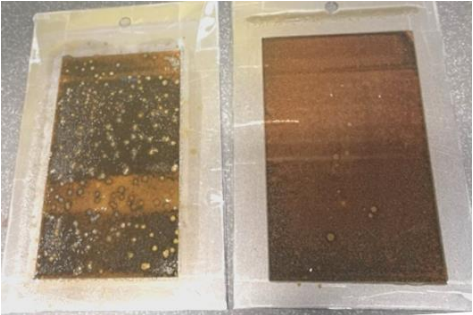

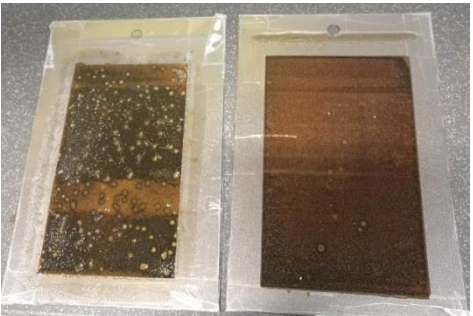
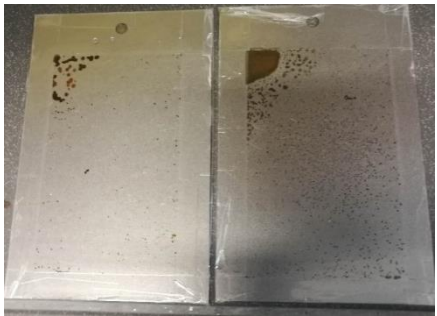
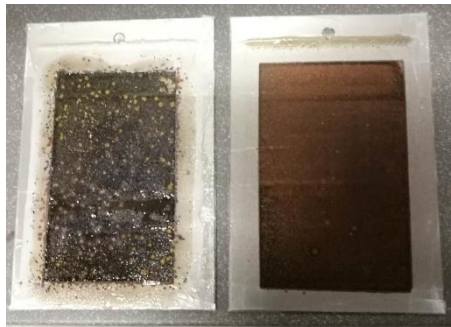
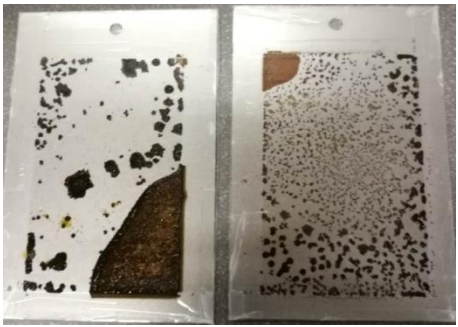


Obr. 13: Přehled naměřených hodnot stupně koroze během 7 dní

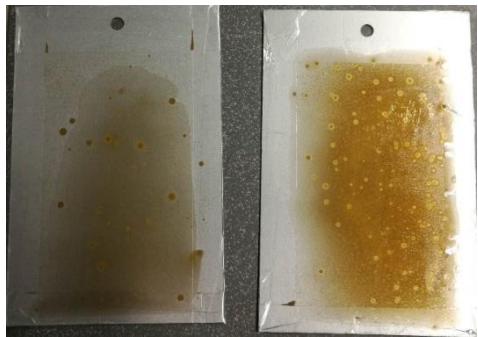

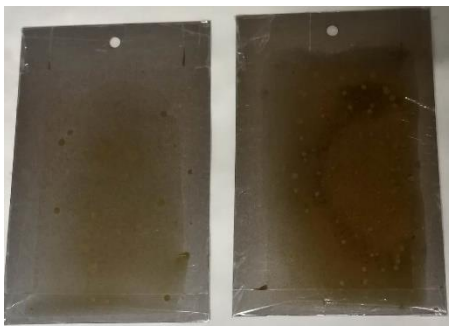
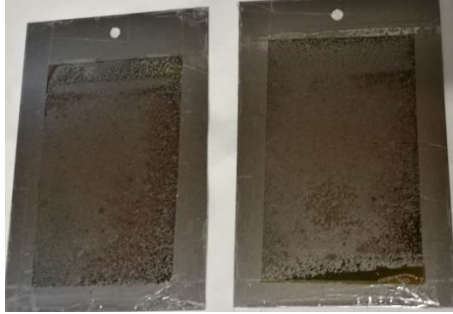
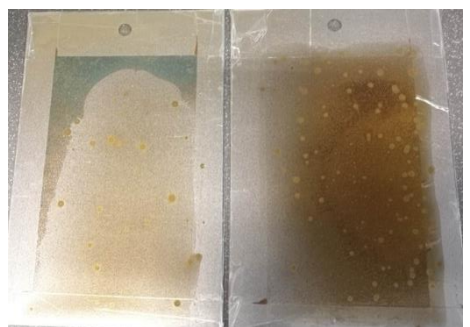
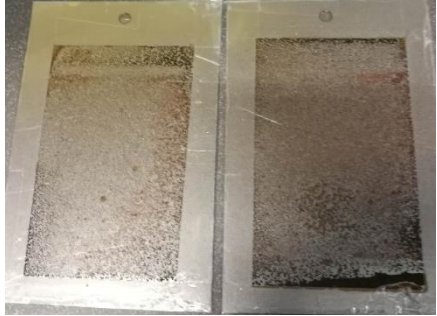
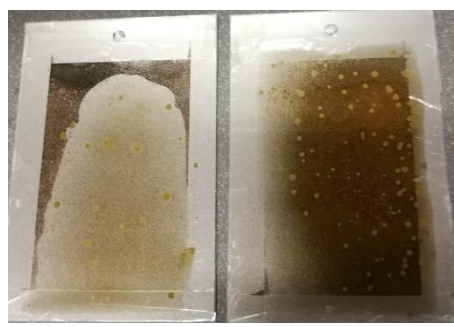

Tab. 34: Přehled naměřených hodnot odolnosti vůči vlhkým atmosférám

Název vzorku	Doba expozice							
	1. den		2. den		3. den		7. den	
	ASTM 610	Stupeň koroze [%]	ASTM 610	Stupeň koroze [%]	ASTM 610	Stupeň koroze [%]	ASTM 610	Stupeň koroze [%]
REF	3	16	1	50	0	100	0	100
LGMA	9	0,03	9	0,03	6	1	3	16
L _{AMA}	3	16	3	16	2	33	1	50
LGMA _{AMA}	8	0,1	4	10	3	16	1	50
L _{MgO}	10	0,01	7	0,3	6	1	5	3
REF _{TEA}	1	50	0	100	0	100	0	100
LGMA _{TEA}	9	0,03	6	1	5	3	4	10
L _{AMA} _{TEA}	1	50	0	100	0	100	0	100
LGMA _{AMA} _{TEA}	1	50	0	100	0	100	0	100
LGMA _{MgO}	9	0,03	4	10	3	16	2	33
^T LGMA	9	0,03	7	0,3	7	0,3	6	1
^T LGMA _{AMA}	9	0,03	9	0,03	8	0,1	5	3
^T LGMA _{TEA}	9	0,03	8	0,1	6	1	4	10
^T LGMA _{AMA} _{TEA}	9	0,03	7	0,3	5	3	3	16
^T LGMA _{MgO}	10	0,01	10	0,01	9	0,03	7	0,3


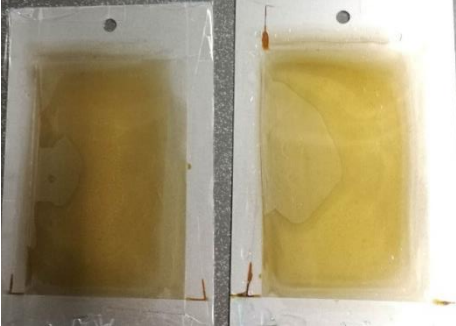


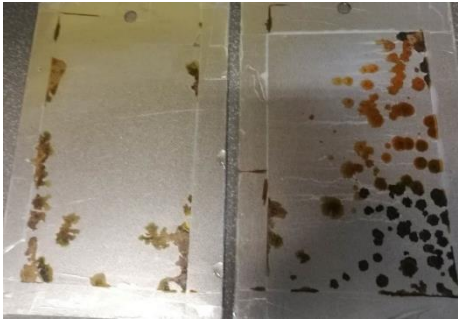
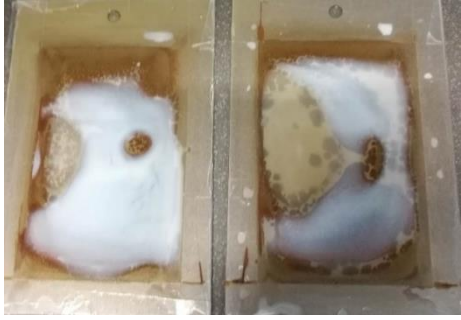
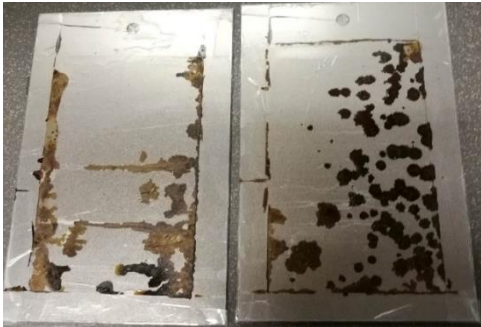
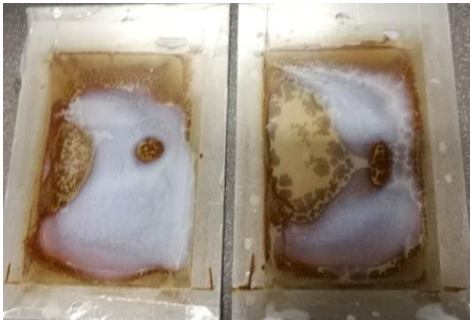
Tab. 35: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky REF a LGMA

Doba expozice	Název vzorku	
	REF	LGMA
1.den		
2.den		
3.den		
7.den		

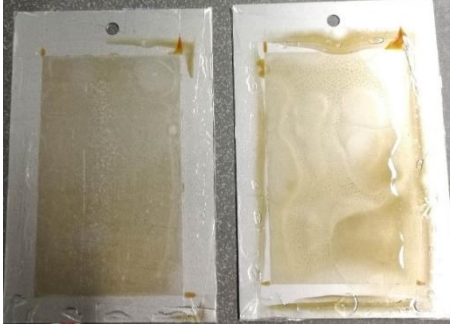
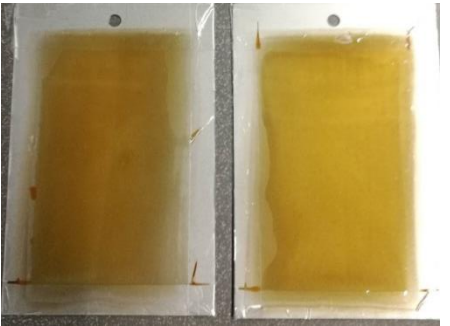


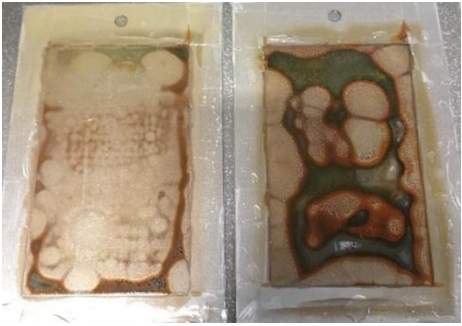
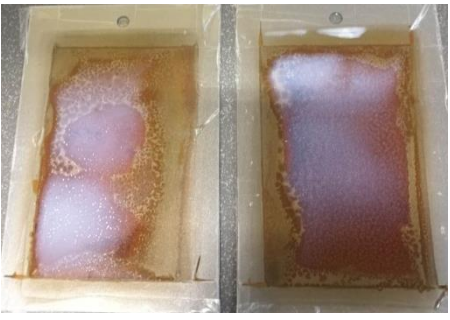

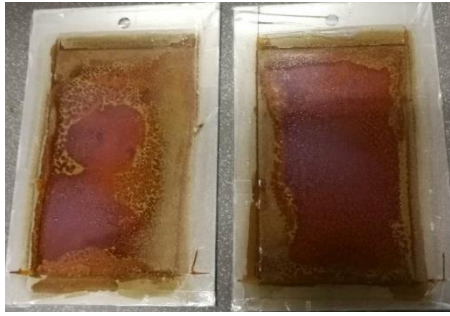
Tab. 36: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky L_{AMA} a L_{GMA_AMA}

Doba expozice	Název vzorku	
	L _{AMA}	L _{GMA_AMA}
1.den		
2 den		
3.den		
7.den		

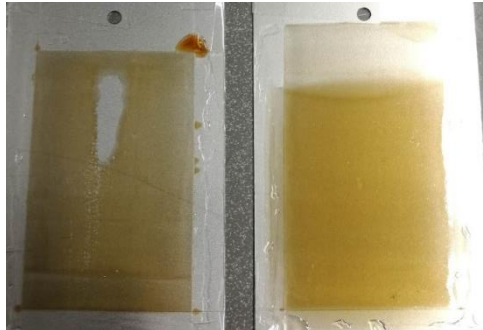

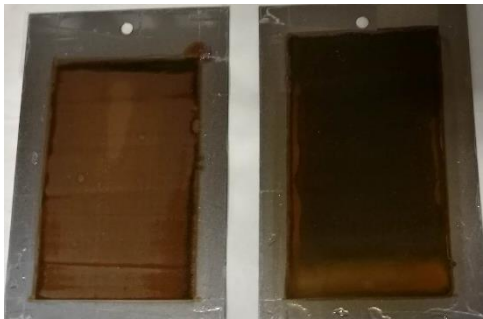
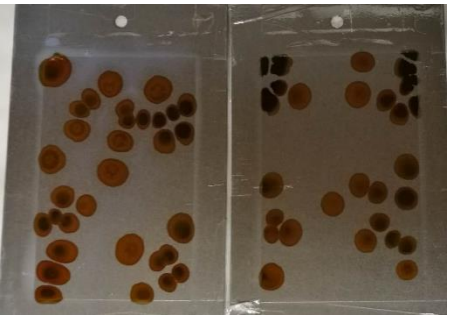
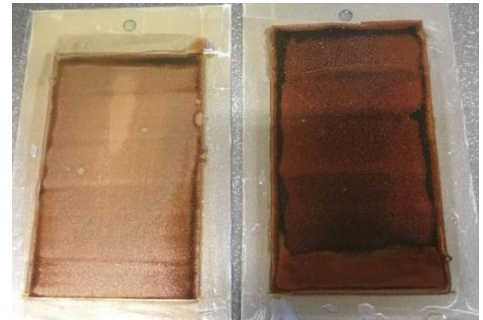
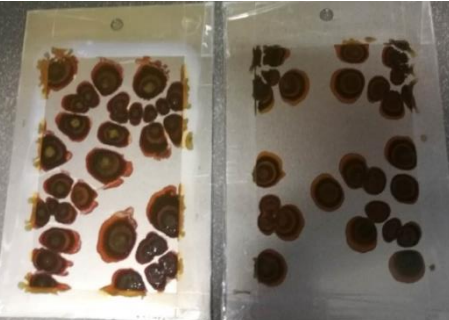
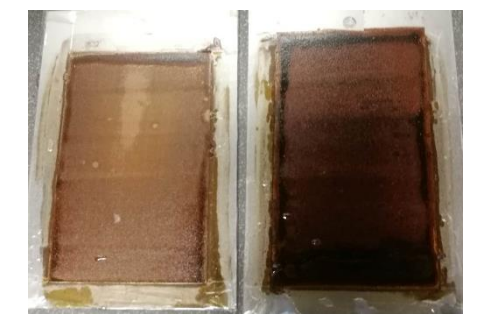
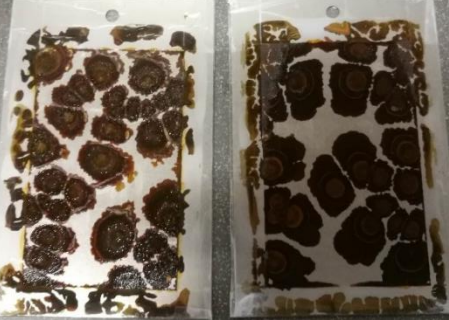
Tab. 37: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky L_{MgO} a REF_{TEA}

Doba expozice	Název vzorku	
	L_{MgO}	REF_{TEA}
1.den		
2.den		
3.den		
7.den		



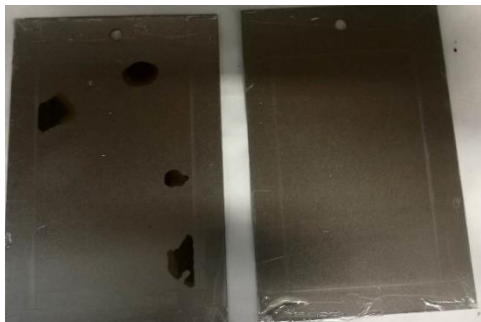

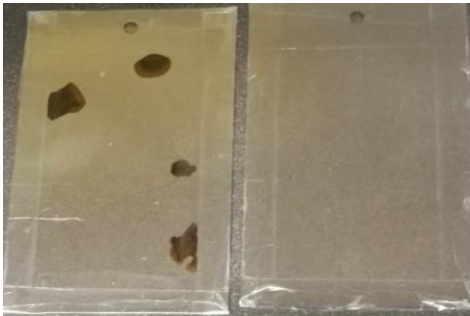
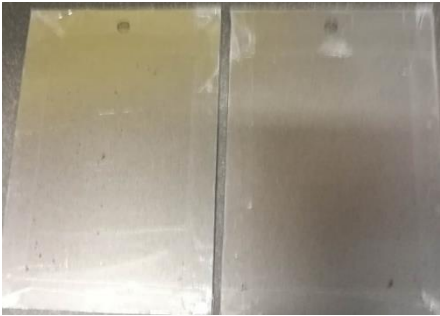
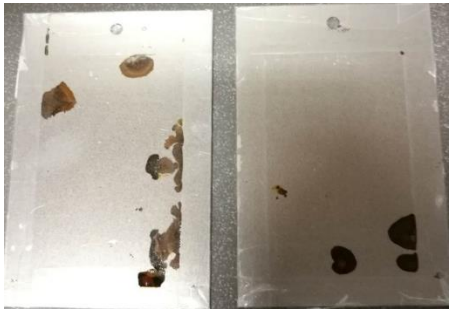

Tab. 38: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky LGMA_TEA a LAMA_TEA

Doba expozice	Název vzorku	
	LGMA_TEA	LAMA_TEA
1.den		
2.den		
3.den		
7.den		



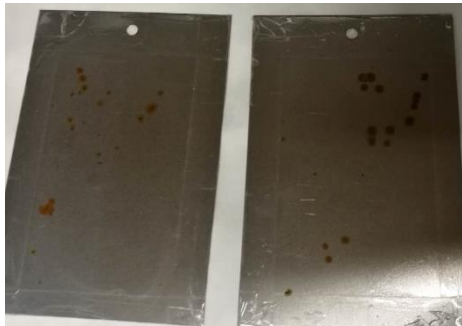
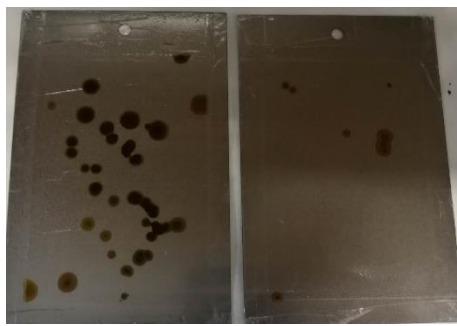
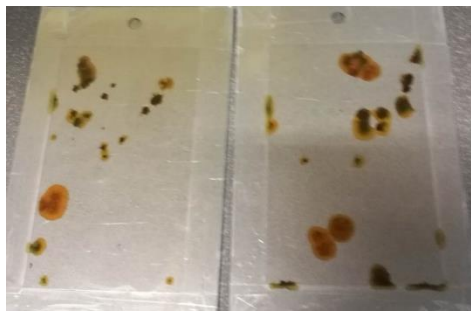
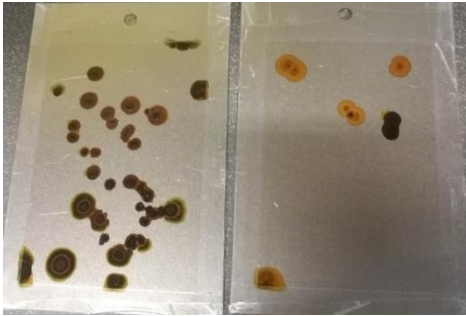
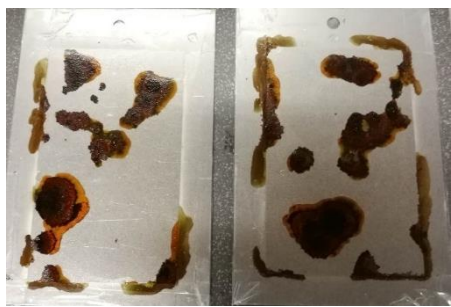
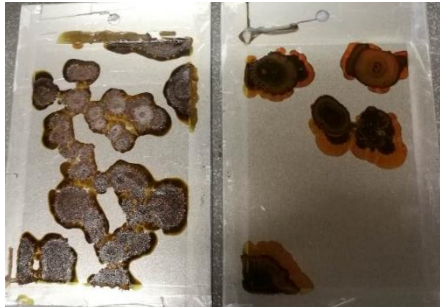
Tab. 39: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky LGMA_AMA_TEA a LGMA_MgO

Doba expozice	Název vzorku	
	LGMA_AMA_TEA	LGMA_MgO
1.den		
2.den		
3.den		
7.den		


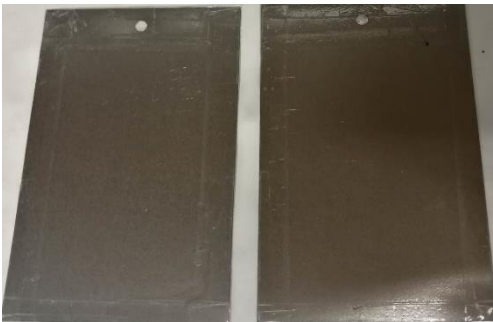
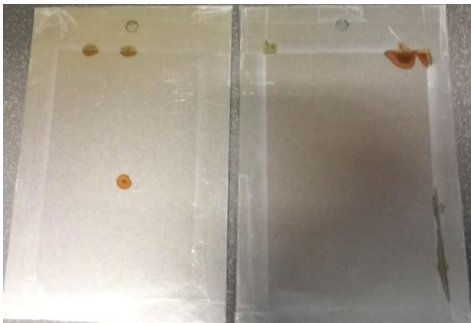

Tab. 40: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky T_{LGMA} a T_{LGMA_AMA}

Doba expozice	Název vzorku	
	T_{LGMA}	T_{LGMA_AMA}
1.den		
2 den		
3.den		
7.den		

Tab. 41: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorky T_{LGMA_TEA} a $T_{LGMA_AMA_TEA}$

Doba expozice	Název vzorku	
	T_{LGMA_TEA}	$T_{LGMA_AMA_TEA}$
1.den		
2.den		
3.den		
7.den		

Tab. 42: Přehled odolnosti vůči vlhkým atmosférám pro vzorek T_{LGMA_MgO}

Doba expozice	Název vzorku
	T_{LGMA_MgO}
1.den	
2 den	
3.den	
7.den	

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá přípravou a studiem voděodolných latexových nátěrových filmů na bázi zesíťovaných akrylátových kopolymerů. Emulzní radikálovou polymerací byly připraveny akrylátové latexy využívající různé typy síťování.

Projevy intra-částicového síťování a současně i vliv inter-částicového síťování za pomoci polyaminového tvrdidla, byly testovány vlastnosti vodných disperzí se hlavním zaměřením na voděodolnost nátěrových filmů. Předpokládají se síťující kovalentní reakce karboxylových skupin vycházející z monomeru KMA s epoxidovými skupinami z GMA. Dalším typem síťování je kovalentní síťování pomocí allylových skupin AMA. Přídavkem TEA do syntézy byla předpokládána blokáce karboxylových skupin, aby nedošlo k síťující reakci s epoxidovými skupinami. Ale z výsledků měření síťové hustoty vyplývá, že obsah TEA neměl výrazný vliv na stupeň zesíťování. Zároveň byly do vybraných latexů inkorporovány nanočástice MgO, kde se očekávalo iontové síťování za pomoci sekundárních vazeb. Nanočástice MgO se v určité míře rozpouští na Mg^{2+} ionty, které interagují s karboxylovými skupinami a dochází k iontovému zesíťování.

Nejprve byly vyhodnoceny základní vlastnosti latexů a jejich stabilita při nižší a vysoké teplotě. Poté byla zhodnocena velikost částic a zeta potenciál. Lze usuzovat, že mají schopnost udržet svou strukturální integritu i za zvýšených teplotních podmínek. Z tohoto měření bylo také posouzeno, že latexy nevykazují tzv. „alkali swelling“. Všechny hodnoty polydisperzity vyšly nízké, lze tedy usuzovat unimodální a úzkou distribuci velikostí částic latexů. Pomocí MFT a T_g lze usuzovat, že latexy mají vhodné vlastnosti při aplikaci během nízkých teplot. Latexy s inkorporovanými nanočásticemi MgO vykazovaly téměř u všech zkoušek oproti ostatním vzorkům velmi dobré výsledky, zejména L_{MgO} . Měly i nejlepší výsledky co se týče měřené stability vůči elektrolytům (Ca^{2+}).

Dále byly vyhodnoceny výsledky vlastností volných filmů. Hodnoty stanovení síťové hustoty a obsahu gelu spolu korelují. Byly porovnány průměrné molekulové hmotnosti mezi dvěma uzly. Z měření lze předpokládat, že kombinací AMA a GMA jde dosáhnout nejvyššího stupně zesíťování, jak bylo pozorováno např. u $T_{LGMA_AMA_TEA}$.

Nakonec byly vyhodnoceny vlastnosti nátěrových filmů. Vizually měly všechny nátěry podobný charakter. Byla předpokládána korelace výsledků hustoty zesílení s měřením kontaktních úhlů, avšak hodnoty tomu neodpovídají. Ze zkoušky absorpce vody bylo zjištěno, že v podstatě všechny vzorky, kromě těch s alkalickým TEA, díky zvýšené hustotě polymerní sítě potlačovaly penetraci vody do nátěrového filmu v podstatě po celou dobu měření a vykazovaly velmi nízkou absorpci vody. Tyto výsledky jsou celkem atypické a velice pozitivní pro latexové filmy a mohou v tomto ohledu představovat potenciální uplatnění v praxi. Zkouškou chemické odolnosti nátěrů bylo vyzorováno, že přítomnost nanočástic MgO zvyšuje chemickou odolnost vůči všem testovaným chemikáliím. Více polární latexy jako např. L_{AMA}_TEA vykazovaly zhoršenou odolnost vůči vodě a zdaleka nejvyšší hodnoty míry zbledání.

Stěžejními zkouškami byly mimo jiné stanovení vzniku bleskové koroze a odolnosti vůči vlhkým atmosférám. Bylo zjištěno, že latexy s TEA nejsou vhodnou volbou pro tvorbu nátěrových filmů tohoto typu. Při testování vykazovaly zdaleka nejhorší antikorozi ochrannou účinnost. Naopak vzorky s přídavkem nanostrukturního MgO a polyaminového tvrdidla zabránily ve velké míře zkorodování oceli.

Na základě těchto zjištění lze konstatovat, že připravené polymerní akrylátové latexy s inkorporovaným nanostrukturním MgO mají ze všech testovaných vzorků největší potenciál se uplatnit v praxi jako voděodolné latexové nátěrové filmy.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie* [online]. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007 [cit. 2024-05-09]. ISBN 978-80-7080-662-3. Dostupné z: https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-662-3
- [2] M. ASUA, José. *Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments* [online]. Volume 42, Issue 5. *Sci. A Polym. Chem.*, 2004, 1025-1041 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.11096>
- [3] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014, 76–82. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [4] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [5] PRIESTLEY. *Polymer Colloids - Formation, Characterization and Applications* [online]. Royal Society of Chemistry, 2020 [cit. 2024-05-09]. ISBN 978-1-78801-417-5. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:undefined/cid:kt012VSIH5/viewerType:khtml//root_slug:introduction/?page=3&view=collapsed&zoom=1
- [6] RIZVI. *Surfactants and Detergents - Chemistry and Applications* [online]. ASTM International. 2021 [cit. 2024-05-09]. ISBN 978-0-8031-7131-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012WT2F2/surfactants-detergents/emulsion-polymerization>
- [7] ODIAN, George. *Principles of Polymerization* [online]. New Jersey: John Wiley & Sons, 350 s. [cit. 2024-05-09]. ISBN 0-471-27400-3. Dostupné z: [https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Properties/Books/George%20Oodian%20-%20Principles%20of%20Polymerization-Wiley-Interscience%20\(2004\).pdf](https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Properties/Books/George%20Oodian%20-%20Principles%20of%20Polymerization-Wiley-Interscience%20(2004).pdf)
- [8] MOORE. *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry* [online]. Volumes 1 - 3. Taylor & Francis, 2001 [cit. 2024-05-09]. ISBN 978-0-7503-0313-2. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpECPPCV08/cid:kt0138F1G2/viewerType:khtml//root_slug:encyclopedia-chemical/url_slug:micellar-microemulsion?b-content-type=encyclopedia&b-q=Mechanism%20of%20emulsion%20polymerization&include_synonyms=no&sort_on=default&view=collapsed&zoom=1&page=23&q=Mechanism%20of%20emulsion%20polymerization

- [9] N. JONES, Frank. *Coatings*. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. 2013 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/0471238961.0315012023090311.a01.pub3>
- [10] WYPYCH. *Encyclopedia of Polymer and Rubber Additives* [online]. ChemTec Publishing, 2024 [cit. 2024-05-09]. ISBN 978-1-77467-028-6. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpEPRA000I/cid:kt013HK2I3/viewerType:khtml//root_slug:encyclopedia-polymer/url_slug:coalescent-mechanism-s?b-content-type=encyclopedia&b-q=latex%20film%20formation&include_synonyms=no&sort_on=default&view=collapsed&zoom=1&page=3&q=latex%20film%20formation
- [11] Film Formation of Waterborne Coatings. In: *Slideserve* [online]. 2014 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://www.slideserve.com/yaakov/film-formation-of-waterborne-coatings>
- [12] ROUETTE. *Encyclopedia of Textile Finishing* [online]. Woodhead Publishing, 2001 [cit. 2024-05-09]. ISBN 978-3-540-65031-7. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:undefined/cid:kt003VVY43/viewerType:khtml//root_slug:minimum-film-formation/?view=collapsed&zoom=1&page=22
- [13] FRANK N. *Organic Coatings - Science and Technology* [online]. 4th Edition. John Wiley, 2017 [cit. 2024-05-09]. ISBN 978-1-119-02689-1. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:undefined/cid:kt011JH951/viewerType:khtml//root_slug:film-formation-by-coalescence/?view=collapsed&zoom=1&page=19
- [14] LAMBOURNE, R. *Paint and Surface Coatings - Theory and Practice* [online]. 2nd Edition. Woodhead Publishing, 1999 [cit. 2024-05-09]. ISBN 978-1-884207-73-0. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpPSCTPE03/cid:kt005C7SL2/viewerType:khtml//root_slug:paint-surface-coatings/url_slug:crosslinking-vs-non-crosslinking?b-q=dillon%20theory%20of%20film%20formation&include_synonyms=no&s_page_no=0&sort_on=default&view=collapsed&zoom=1&page=24&q=dillon
- [15] BROWN, GEORGE L. *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE* [online]. Rohm and Haas Company, 1956 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: <http://kinampark.com/PL/files/Brown%201956%2C%20Formation%20of%20films%20from%20polymer%20dispersion.pdf>
- [16] ROUTH, Alexander F. a William B. RUSSEL. *Deformation Mechanisms during Latex Film Formation: Experimental Evidence* [online]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:10.1021/ie001070h

- [17] LUDWIG, I. *Drying and film formation of industrial waterborne latices* [online]. Volume 53, Issue 3. 549-560 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aic.11098>
- [18] ZHAO, Ruoyun. *Synthesis and cross-linking properties of MMA/BA/DAAM copolymer emulsion* [online]. Volume 1971, Issue 1. Hangzhou, China, 2018 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1063/1.5041111>
- [19] RAWLINS, James W. *In Coatings, Adhesives, and Laminates* [online]. 2008 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/9780470414811.ch11>
- [20] JOSHI, R. *Thermoanalytical and morphological studies of cross-linked latex films by advanced techniques* [online]. Volume 93. 2008 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-007-8682-7>
- [21] POLANOWSKI, Piotr. *Influence of intramolecular crosslinking on gelation in living copolymerization of monomer and divinyl cross-linker. Monte Carlo simulation studies* [online]. Volume 79. 2015 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.10.018>
- [22] MATSUMOTO, Akira. *Emulsion Crosslinking Polymerization of Allyl Methacrylate* [online]. 35(9). *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1998, 1459–1472 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1080/10601329808007310>
- [23] PARÍS, Rodrigo. *Synthesis of crosslinkable ABA triblock copolymers based on allyl methacrylate by atom transfer radical polymerization* [online]. Volume 44, Issue 5. *European Polymer Journal*, 2008 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.02.005>
- [24] BOINOVICH, L. B. a A. M. EMELYANENKO. *Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications* [online]. *Russian Chemical Reviews*, 2008 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1070/rc2008v077n07abeh003775>
- [25] LÓPEZ, Ana B. *Highly Hydrophobic Coatings from Waterborne Latexes* [online]. *Langmuir*, 2016 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:DOI: [10.1021/acs.langmuir.6b01072](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01072)
- [26] HORNAK, Jaroslav. *Properties, and Selected Technical Applications of Magnesium Oxide Nanoparticles: A Review* [online]. 22. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/ijms222312752>
- [27] MACHOTOVA, Jana a Andréa KALEDOVÁ. *Waterborne hygienic coatings based on self-crosslinking acrylic latex with embedded inorganic nanoparticles: a comparison of nanostructured ZnO and MgO as antibacterial additives, Progress in*

- Organic Coatings* [online]. Volume 147. 2020 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105704>.
- [28] ABINAYA, S. *Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and its applications: A review, Sustainable Chemistry and Pharmacy* [online]. Volume 19. 2021 [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100368>
- [29] CLAVIER, Ron. *Characterization and Analysis of Polymers* [online]. John Wiley, 2008 [cit. 2024-05-09]. ISBN 978-0-470-23300-9. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpCAP00001/cid:kt00AD69I1/viewerType:khtml//root_slug:24-thermal-analysis-of-polymers/url_slug:thermal-analysis-polymers?b-toc-cid=kpCAP00001&b-toc-title=Characterization%20and%20Analysis%20of%20Polymers&b-toc-url-slug=thermal-analysis-polymers&view=collapsed&zoom=1&page=34&q=Thermomechanical
- [30] Dynamic Light Scattering DLS. In: *LS Instruments* [online]. [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://lsinstruments.ch/en/theory/dynamic-light-scattering-dls/introduction>
- [31] ZETA POTENTIAL – WHAT IS IT AND HOW CAN IT BE CHARACTERISED?: What? Why? And How? In: *Analytik* [online]. [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://analytik.co.uk/zeta-potential-what-is-it-and-how-can-it-be-characterised/>