

Použití funkčních nanočástic v polymerních maticích

Bc. Dušan Navrátil

Diplomová práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Dušan Navrátil**
Osobní číslo: **T18347**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Funkční nanočástice v polymerních maticích**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše-syntéza, charakterizace a aplikace funkčních nanočástic, vybrané polymerní matrice, polymerní nanokompozity s multifunkčními vlastnostmi.
2. Syntéza vybraných funkčních nanočástic, charakterizace dostupnými metodami instrumentální analýzy.
3. Implementace syntetizovaných nanočástic do polymerní matrice-příprava nanokompozitů s funkčními vlastnostmi.
4. Charakterizace připravených nanokompozitů dostupnými metodami instrumentální analýzy, testování vybraných vlastností.
5. Vyhodnocení a shrnutí výsledků, jejich diskuse.
6. Formulace závěru.

Forma zpracování diplomové práce: **Tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Saldanha, P.L.; Lesnyak, V.; Manna, L. Large scale syntheses of colloidal nanomaterials. *Nano Today*, 2017;12:46-63.
2. Oskam, G. Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006;37(3):161-164.
3. Tong, H.; Bi, O.Y.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Advanced Materials*, 2012;24:229-251.
4. Hanemann, T.; Szabo, V.D. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. *Materials*, 2010;3:3468-3517.
5. Pielichowski, T.; Majka, T. *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier, 2019, 1st edition. ISBN: 978-0-12-814064-2; <https://doi.org/10.1016/C2017-0-00517-7>
6. Kaiser, J.P.; Zuin, S.; Wick, P. Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. *Science of Total Environment*, 2013;442:282-289.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Michal Machovský, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomovou práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta: Bc. Dušan Navrátil

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Hlavním cílem práce bylo nalezení vhodného způsobu přípravy funkčních nanočástic oxidu a fosforečnanu zinečnatého a jejich praktické odzkoušení pro modifikaci polymerů používaných v průmyslu nátěrových hmot. Teoretická část je věnována použití nanočástic v průmyslu nátěrových hmot a charakterizaci nanočástic. V praktické části jsou pak řešeny tři hlavní témata. Prvním je příprava a charakterizace jednotlivých vybraných funkčních nanočástic. V této části je také řešena problematika využití odpadních produktů syntézy. Druhým tématem je příprava nanodisperzí a hodnocení mlecích procesů. Poslední část se pak zabývá samotnou modifikací nátěrových hmot vybranými nanočásticemi a jejich hodnocením dle příslušných norem. Praktické výsledky poukazují na výrazné zlepšení vlastností polymerních matric a multifunkční využití těchto materiálů v průmyslové praxi. Zjištěné skutečnosti otevírají nové možnosti modifikace a uplatnění komerčních materiálů v oblastech, kde to doposud nebylo možné.

Klíčová slova: Nanočástice, oxid zinečnatý, fosforečnan zinečnatý, nanomletí, nátěry.

ABSTRACT

The aim of this work was to find a suitable method for preparation of functional zinc oxide and zinc phosphate nanoparticles and their application for coatings and paints modification. The theoretical part is devoted to the use of nanoparticles in the paint industry and methods of their characterization. The practical part follows up solution of three main topics. The first is the preparation and characterization of selected functional nanoparticles. In this part, utilization of synthesis waste by-products is discussed as well. The second topic is the preparation of nanodispersions and evaluation of grinding processes. The last part deals with modification of paints and their evaluation according to relevant standards. Practical results show significant improvement of polymer matrix properties in many physicochemical aspects and highlight potential of multifunctional nanoparticles in industrial application. The findings open up new possibilities for modifying and applying commercial materials in areas where it has not been possible before.

Keywords: nanoparticles, zinc oxide, zinc phosphate, nano grinding process, paint.

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Michalu Machovskému, Ph.D. za konstruktivní kritiku a odborné vedení při vytváření této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Michalu Sedláčkovi, Ph.D. za pomoc při měření viskozitních profilů a thixotropních vlastností nanodisperze v čase a Ing. Milanu Masařovi, Ph.D. za pomoc při charakterizaci připravených vzorků nanočástic. Velký dík patří také pracovníkům CPS UTB za profesionální přístup a cenné rady během vytváření mé práce. Poděkování patří také mé přítelkyni, přátelům a kolegům za jejich podporu během studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYMERY V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH.....	11
1.1 POLYESTERY.....	11
1.1.1 Alkydové pryskyřice	11
1.2 AKRYLÁTY	13
1.2.1 Jedno komponentní	13
1.2.2 Dvou komponentní.....	15
1.3 EPOXIDY.....	16
2 NANOČÁSTICE	19
2.1 POUŽITÍ NANOČÁSTIC V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH	19
2.2 DRUHY POUŽÍVANÝCH NANOČÁSTIC V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH	20
2.3 PŘÍPRAVA NANOČÁSTIC	21
2.3.1 Bottom–Up.....	22
2.3.2 Top-down.....	24
2.4 DISPERGACE NANOČÁSTIC V POLYMERNÍCH MATRICÍCH	28
2.5 ULTRAZVUK	30
2.5.1 Problematika degradace polymerních látek	30
2.6 NANOMLETÍ	31
3 METODY CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC.....	33
3.1 STANOVENÍ VELIKOSTI A DISTRIBUCE VELIKOSTÍ NANOČÁSTIC.....	33
3.1.1 Laserová difrakce (DLS).....	33
3.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	35
3.1.3 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	38
3.1.4 Diferenciální odstředivá sedimentace (DCS)	39
3.1.5 Particle Tracking Analysis (PTA).....	40
3.2 RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE (XRD).....	41
3.3 MĚŘENÍ VELIKOSTI POVRCHU (BET).....	41
4 CÍLE PRÁCE	43
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	44
5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A INSTRUMENTÁLNÍ VYBAVENÍ	45
5.1 CHEMIKÁLIE POUŽITÉ PRO SYNTÉZU NANOČÁSTIC.	45
5.2 MATERIÁLY A POLYMERNÍ MATRICE PRO FORMULACI NANOKOMPOZITŮ	45
5.3 PŘÍSTROJE CPS UTB.....	45
5.4 PŘÍSTROJE ROKOSPOL A.S.....	46
6 PŘÍPRAVA VYBRANÝCH NANOČÁSTIC.....	47

6.1	HYDROTERMÁLNÍ SYNTÉZA NANOČÁSTIC ZNO.....	47
6.1.1	Syntéza s použitím hydroxidu sodného.....	47
6.1.2	Syntéza s použitím močoviny.....	48
6.2	HYDROTERMÁLNÍ SYNTÉZA NANOČÁSTIC ZNHPO ₄	48
6.3	HYDROTERMÁLNÍ SYNTÉZA NANOČÁSTIC CAHPO ₄	49
6.4	ZHODNOCENÍ JEDNOTLIVÝCH ZPŮSOBŮ SYNTÉZY.....	50
7	CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH NANOČÁSTIC	51
7.1	MĚŘENÍ VELIKOSTI POVRCHU (BET).....	51
7.2	RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE (XRD).....	53
7.3	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	54
8	DISPERGACE NANOČÁSTIC	59
8.1	NANOMLETÍ.....	59
8.2	ULTRAZVUK.....	62
9	CHARAKTERIZACE POLYMERNÍCH MATRIC S OBSAHEM NANOČÁSTIC	65
9.1	FYZIKÁLNÍ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	65
9.1.1	Absorpce UV záření.....	65
9.1.2	Stabilita skladování.....	66
9.1.3	Mechanické vlastnosti.....	71
9.2	BARIÉROVÉ VLASTNOSTI.....	72
9.2.1	Antikoroziční účinnost.....	72
9.2.2	Chemická odolnost.....	77
9.2.3	UV odolnost.....	78
9.3	ANTIMIKROBIÁLNÍ VLASTNOSTI.....	81
10	DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	85
	ZÁVĚR.....	87
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	89
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	94
	SEZNAM OBRÁZKŮ	95
	SEZNAM TABULEK.....	98
	SEZNAM ROVNIC	99
	SEZNAM GRAFŮ.....	100

ÚVOD

Použitím nanočástic v polymerních matricích můžeme při minimální aditivaci dosáhnout výrazného zlepšení vlastností. Příkladem může být například zlepšení chemické odolnosti, mechanických vlastností, jako je odolnost otěru a poškrábání. Využitím vhodných typů nanočástic dodáme materiálu matrice i zcela nové vlastnosti jako je například antimikrobiální aktivita, antikorozní vlastnosti, fotokatalytická aktivita, UV stabilita apod.

Pomocí nanočástic lze upravovat vlastnosti širokého spektra polymerních materiálů, a to jak komoditních plastů, tak speciálních polymerů určených například pro konstrukční prvky. Zde mají nanočástice hlavně vyztužující účinek, kdy výrazně zlepšují mechanické vlastnosti polymerních matric. Ovšem, pokud je potřeba dosáhnout například antimikrobiálních vlastností, nebo fotokatalytické aktivity, je nutné dosáhnout modifikace především v povrchové vrstvě. Je tedy podstatně výhodnější daný substrát opatřit nátěrem, který modifikuje pouze vlastnosti povrchu. V tomto případě je možné použít menší množství nanočástic než v případě přímého plnění polymeru, z kterého je výrobek vyroben. U těchto nanokompozitů by byla aktivní pouze povrchová vrstva, a to pouze pokud by bylo dosaženo migrace plniva k povrchu. V opačném případě by většina použitých nanočástic měla pouze funkci vyztužujícího plniva a cíleného efektu by nebylo dosaženo.

Z těchto důvodů se nanočásticemi nejčastěji modifikují nátěrové hmoty a povlaky, jelikož je ekonomicky výhodnější modifikovat pouze povrchovou vrstvu než celou hmotu výrobku. Díky vysoké účinnosti a velkému povrchu, lze dosáhnout požadovaných změn vlastností již při velmi malém dávkování ve srovnání s komerčními produkty, které jsou ve formě mikročástic. Jako příkladem může být použití nanočástic jako antikorozních přísad, kdy je pro zajištění požadované antikorozní účinnosti dostačující dávkování v množství 0,5 až 2 hmotnostních procent. U běžně dostupných antikorozních přísad dosahuje dávkování 10 i více hmotnostních procent. Tím dochází k výraznému ovlivnění dalších vlastností použité matrice.

Díky novým možnostem, které použití nanomateriálů přináší, vznikl úplně nový druh nátěrových hmot tzv. Smart Coating. Ty kromě estetických a ochranných vlastností nabízí ještě další funkce jako indikace koroze, infračervená odrazivost, hydrofobicita povrchů apod.

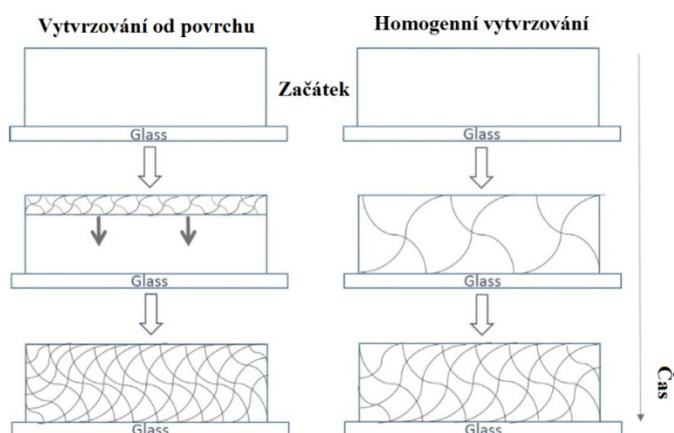
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

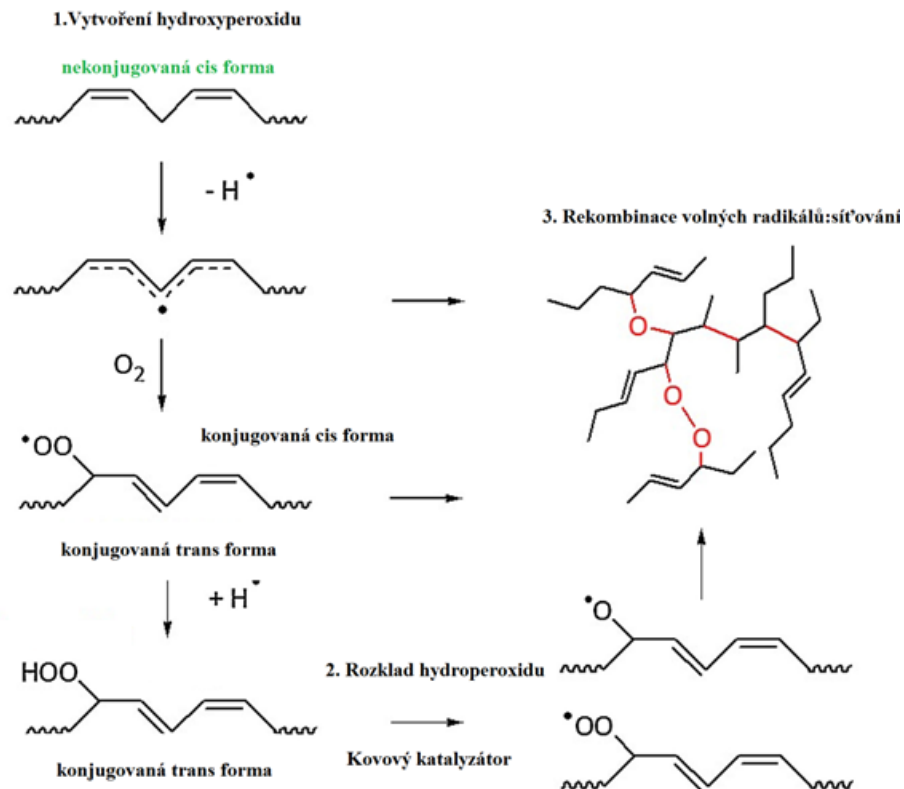
1.1 Polyestery

1.1.1 Alkydové pryskyřice

Jsou nejstarším typem pojiv využívaných při formulaci nátěrových hmot. Všechny alkydové pryskyřice jsou založeny na polyesterové bázi. Nejčastěji se jedná o kopolymeru vícesytného alkoholu, organické poly – karboxylové kyseliny, s níž minimálně jeden reaktant musí být alespoň tří funkční. Dále jsou tyto polyestery modifikovány nenasycenými mastnými kyselinami vyrobenými z rostlinných nebo syntetických olejů. Typ a množství mastné kyseliny pak určuje konečné vlastnosti alkydové pryskyřice. Nejčastěji průmyslově využívanými alkydy jsou reakční produkty glycerolu, kyseliny tereftalové nebo maleinové s mastnými kyselinami lněného, sojového nebo slunečnicového oleje. Díky přítomnosti dvojných vazeb v mastných kyselinách dochází k oxy-polymeraci a síťování celé struktury. Tento proces je samovolný, ale bez použití sikařiv velmi dlouhý. Jako sikařiva jsou nejčastěji používány kovové soli organických kyselin rozpustných v olejích nebo organických rozpouštědlech. Nejčastěji je používán kobalt oktoát jako primární sikařivo v kombinaci s oktoátem vápenatým nebo zirkoničitým. Samotný kobalt oktoát vytváří velmi rychle polymerovanou vrstvu na povrchu filmu a tím zpomaluje prosychání celého objemu filmu, z tohoto důvodu je používán v kombinaci se sekundárními sikařivy.[1]



Obrázek 1. Typy vytvrzování alkydové pryskyřice dle použitého sikařiva.[1]



Obrázek 2. Chemismus vytvrzování alkydových pryskyřic pomocí sikativ.[1]

Tyto pryskyřice jsou velmi často využívány z důvodu jejich nízké ceny a jednoduchosti použití. Pro jejich vytvrzení není potřeba druhá složka a lze vytvořit nátěry vhodné na široké spektrum substrátů. Jejich velkou nevýhodou je malá chemická odolnost, která plyne s řídkého síťování polymerní matrice. Alkydy mají obecně horší odolnost vůči působení organických rozpouštědel a chemikálií i UV záření, které způsobuje jejich rychlé žloutnutí, a je nutné je stabilizovat UV-stabilizátory.[2] V poslední době jsou pro vylepšení vlastností používány různé modifikace alkydových pryskyřic. Mezi tyto modifikace patří zavedení akrylátového řetězce nebo modifikace styrenem. Pro zlepšení UV odolnosti je pak často používána metoda modifikace více funkčním alifatickým izokyanátem. Cílem všech těchto úprav je zvýšení hustoty sítě a zavedení segmentů odolných vůči UV záření. Podobných vlastností lze dosáhnout i přidáním vhodných nanoplniv do matrice nátěrové hmoty. Jelikož alkydové pryskyřice obsahují určité množství nezreagovaných karboxylových skupin, je možné tyto skupiny síťovat pomocí nanočástic.

Jako ideální varianta se jeví použití nano oxidu zinečnatého, který může vytvořit můstky mezi karboxylovými kyselinami a tím zvýšit hustotu sítě.

Díky své vysoké absorpci UV záření funguje zároveň jako UV stabilizátor. Díky dodatečnému síťování se výrazně mění vlastnosti nátěru jako je pevnost v tahu a prodloužení při přetržení.[3]

PVC (%)	Tensile strength (M Pa)	Elongation at break (%)
0.0	38.42	64.20
1.0	72.83	58.58
2.0	76.51	37.56
3.0	50.53	60.80
4.0	41.97	51.14
5.0	35.11	45.16

Obrázek 3. Změna vlastností alkydové pryskyřice v závislosti na dávkování nano oxidu zinečnatého.[3]

1.2 Akryláty

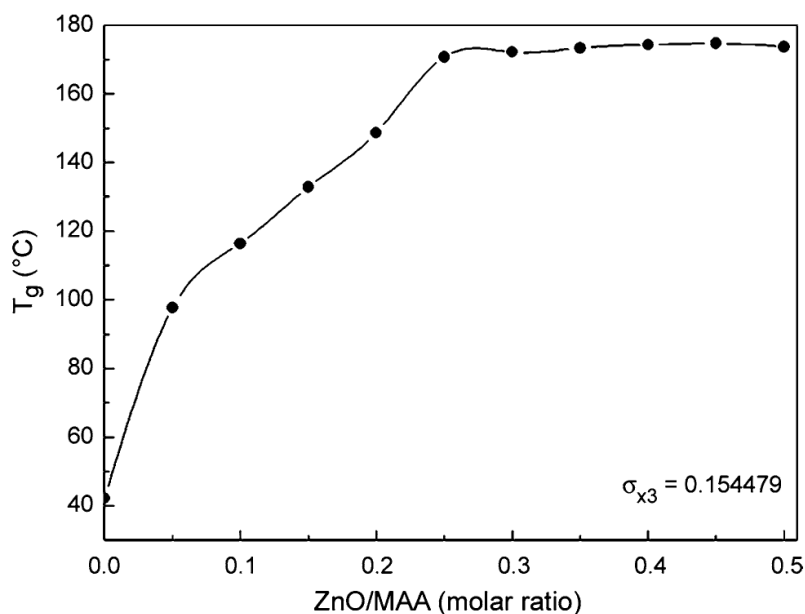
1.2.1 Jedno komponentní

Akrylová pojiva patří mezi nejčastěji používané pryskyřice pro formulaci nátěrových hmot. Většina akrylových pojiv je na vodou-ředitelné bázi, nebo se jedná o roztok polymeru v organickém rozpouštědle. Pojiva jsou připravována jak roztokovou polymerací, tak polymerací emulzní. Většinou se jedná o kopolymery methylmetakrylátu s dalšími estery kyseliny akrylové nebo metakrylové. Kopolymerace se provádí zejména z důvodu snížení teploty skelného přechodu a pro zavedení vhodných funkčních skupin. Pro zlepšení adheze se nejčastěji používá kopolymerace s kyselinou akrylovou, nebo metakrylovou. Zavedení polární karboxylové skupiny na hlavní řetězec výrazně zvyšuje adhezi ke kovovým substrátům. Pro snížení teploty skelného přechodu je nejčastěji použita kopolymerace s butyl akrylátem nebo ethyl-hexyl akrylátem. Běžně je pro získání vhodného pojiva využita kombinace až 5 různých monomerů. Díky širokému množství monomerů, lze připravit materiál vhodný pro konkrétní aplikaci a substrát.

Akrylátové barvy mají všeobecně vynikající stálost barvy a lesku, stejně jako vynikající povětrnostní odolnost a dobrou přilnavost k velkému množství substrátů. Akrylové barvy na bázi rozpouštědel (laky a emailové barvy) mají obecně lepší

odolnost proti povětrnostním vlivům a chemickou odolnost než barvy na vodní bázi. Jsou také méně citlivé k nečistotám povrchu, jako je mastnota na kovových substrátech, nebo aditiva na polymerních materiálech. Pojiva na bázi organických rozpouštědel dosahují vyššího stupně lesku z důvodu mechanismu tvorby filmu. U vodou-ředitelných materiálů snižuje lesk použití povrchově aktivních látek pro emulgaci a také mechanismus tvorby filmu slnutím jednotlivých kapiček emulze. Tato pojiva se však používají převážně pro formulaci malířských a fasádních nátěrů, kde nižší lesk není problém. Hlavním důvodem použití těchto pojiv je trend snižování obsahu těkavých organických látek (VOC). Akrylové emaily na bázi rozpouštědel (pigmentované) vytvářejí ve srovnání s akrylovými barvami na vodní bázi filmy s vysokým leskem a jsou široce používány pro průmyslové lakování ocelových konstrukcí, krytů přístrojů, dopravních kontejnerů apod. Limitní je pro tyto typy chemická odolnost, jelikož vzniklý film je po zaschnutí ve formě termoplastu a je tedy citlivý na působení organických rozpouštědel. U vodou-ředitelných pojiv je pak z důvodu přítomnosti povrchově aktivních látek vyšší citlivost na dlouhodobé zatížení vodou. Hlavním parametrem je pak teplota skelného přechodu, která přímo určuje teplotní rozsah použití.

Díky přítomnosti funkčních skupin lze tyto typy polymerů dodatečně síťovat pomocí nano-částic. Nejčastěji používaným způsobem je použití nano oxidu zinečnatého, který reaguje s karboxylovou skupinou řetězce za vzniku síťovaného ionomeru.[4] Jak je uvedeno v této práci, dodatečným síťováním akrylátových polymerů lze podstatně zvýšit jejich teplotu skelného přechodu, stejně jako mechanickou a chemickou odolnost.



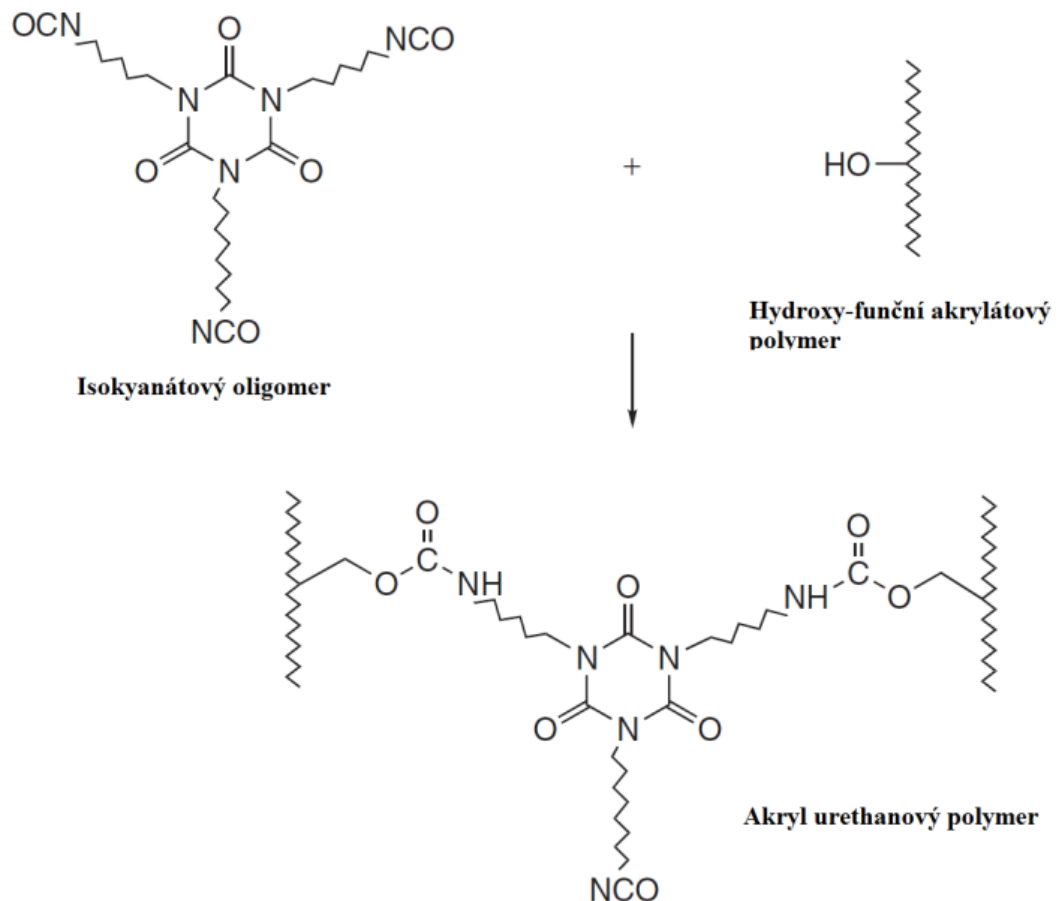
Obrázek 4. Graf závislosti T_g na molárním poměru kyseliny metakrylové a oxidu zinečnatého.[4]

1.2.2 Dvou komponentní

Akrylátové pojivové systémy mohou být formulovány také jako dvou komponentní, kdy akrylát obsahuje reaktivní skupinu schopnou síťování. Toho se dosáhne přidáním použitím funkčního akrylového monomeru jako jednoho z komonomerů. Typické funkční monomery používané pro zavedení funkční skupiny do polymeru jsou 2-hydroxyethylakrylát pro zavedení – OH skupiny, akrylová nebo methakrylová kyselina pro zavedení – COOH skupiny a glycidylmethakrylát pro zajištění reaktivní epoxidové skupiny. Jelikož se tato pojiva používají v kombinaci se síťovadly, je jejich molekulová délka kratší než u jedno komponentních systémů. Díky nižší molekulové délce lze pak dosáhnout nižší viskozity roztoku při zachování vysoké koncentrace, a lze tedy formulovat nátěry s vysokou sušinou a nízkým obsahem VOC. Pro snížení ceny lze jako komonomer použít i styren, ale jeho přítomnost výrazně snižuje odolnost proti UV záření. [5]

Nejčastějším používaným typem pojiva je akrylát s obsahem OH skupin, který je síťován isokyanátovým oligomerem. Pro dosažení vysoké UV odolnosti se používají alifatické izokyanáty nebo izokyanáty cykloalifatické. Tato kombinace pak zajišťuje vysokou stabilitu nátěru na povětrnosti a chemickou odolnost, která je přímo úměrná počtu funkčních skupin na řetězci akrylátu.

U vysoce síťovaných materiálu dochází ke snížení flexibility. Tyto nátěry jsou používány především jako finální vrstva celého nátěrového systému, kdy je plně využita jejich odolnost povětrnosti. Jejich adheze na kovy je obecně nižší než u epoxidů, a proto je většina komerčních nátěrových systémů složena s jejich kombinací. Díky vysoké ceně izokyanátových prepolymerů a akrylátových monomerů, patří tyto typy pojiva mezi nejdražší používané polymery pro formulaci nátěrových hmot.



Obrázek 5. Síťování dvou komponentního akrylátového polymeru isokyanátovým oligomerem.[6]

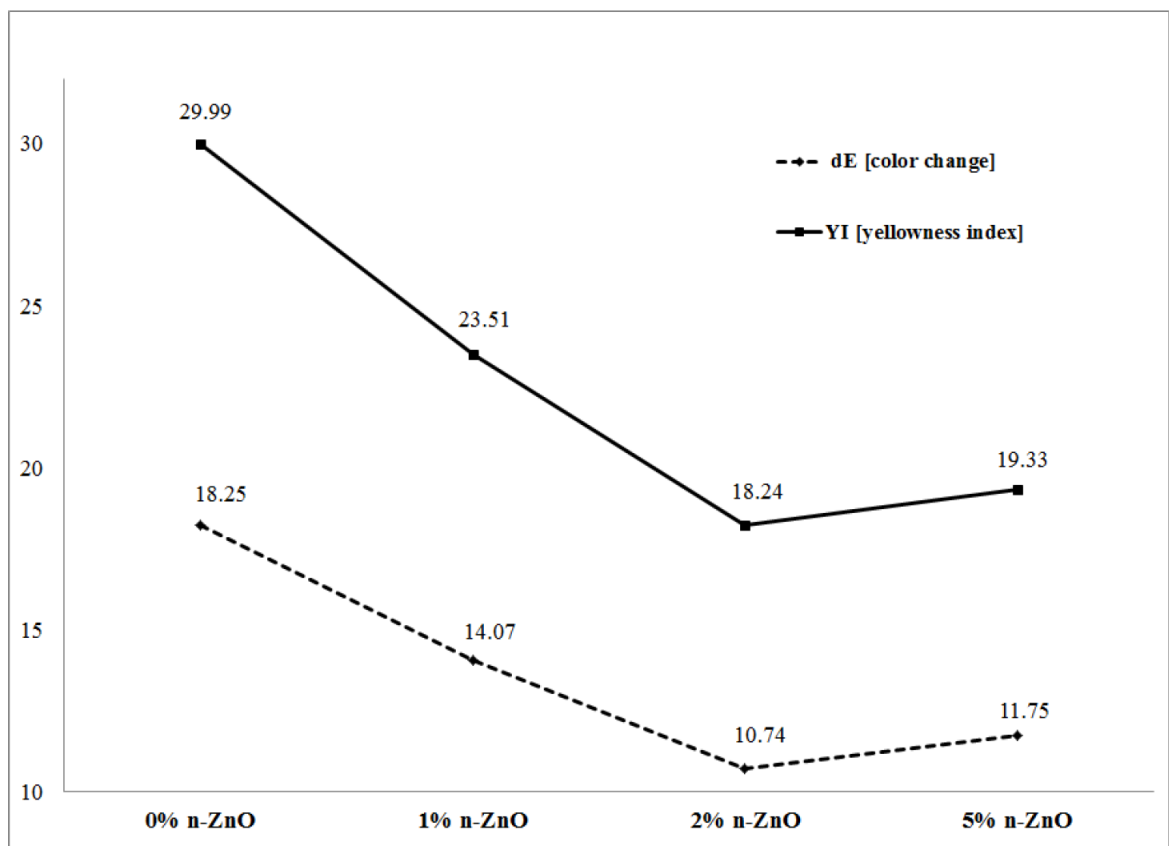
1.3 Epoxidy

Epoxidové pryskyřice jsou velmi často používaným pojivem nátěrových hmot. Hlavním důvodem jejich použití je vysoká chemická a mechanická odolnost a přilnavost na širokou škálu substrátů, zejména na kovy. Nejčastěji jsou používány pryskyřice na bázi DGEBA (diglycidyleterbisfenolu A) a to v různých molekulových délkách. Materiály s vysokou molekulovou délkou jsou pevné látky s teplotou skelného přechodu nad 100 °C, které se používají pro formulaci práškových barev.

Materiály se střední molekulovou délkou jsou také pevné látky, ale používají se ve formě roztoku v organických rozpouštědlech. Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice jsou vysoko viskózní kapaliny určené pro formulace bez obsahu organických rozpouštědel. Hlavním použitím těchto pryskyřic jsou kompozitní materiály, pojivový systém litých podlah a formulace speciálních nátěrových hmot.

K dosažení vhodných aplikačních vlastností a odolností je nutný také výběr správného typu síťovacího činidla. Pro účely litých podlah je nejčastěji používaným síťovadlem cyklo alifatický amin, zatímco pro antikoroziční nátěry jsou většinou využívány polyamino-amidová tvrdidla, která vykazují menší citlivost vůči vodě.

Hlavním nedostatkem epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A je jejich malá odolnost UV záření. Po delším vystavení ultrafialovému záření dochází k rychlému žloutnutí těchto materiálů a jejich degradaci. Tato degradace začíná od povrchu, kdy dochází k tzv. křídovatění, kdy se povrch mění v prachové částice a postupně ubývá. Tento problém lze řešit použitím cyklo-alifatických epoxidových pryskyřic, které mají mnohem lepší stálosti na povětrnosti, avšak jejich cena je až trojnásobná oproti konvenčním epoxidům. Proto se tento problém nejčastěji řeší přidavkem komerčních UV-stabilizátorů. Jejich účinnost však není úplná, pouze zpomaluje degradační procesy, a po určité době již k žádné ochraně nedochází a materiál opět degraduje. Tento problém lze ovšem řešit i přidavkem nanočástic s UV absorpcí přímo do polymerní matrice. Mezi nejčastěji používané materiály patří oxid zinečnatý a oxid titaničitý. Oba materiály vykazují vysokou absorpci v UV oblasti, ale pro modifikaci je více použitelný ZnO, jelikož TiO₂ ve formě anatasu má vyšší fotokatalytickou aktivitu a docházelo by k urychlení degradačních procesů. Další nevýhodou TiO₂ je vysoký index lomu a tedy problematické použití v transparentních systémech.



Obrázek 6. Změna barvy (dE) a index žloutnutí (YI) epoxidové pryskyřice s obsahem nano ZnO.[7]

Jak ukazuje obrázek 6, je nutné volit dávkování použitých nanočástic opatrně. Při přidavku větším než 2 hm. % již nedochází k poklesu žloutnutí a vyšší koncentrace tak neposkytují kýžený efekt. Při použití nanočástic je tedy nutné najít optimální dávkování, které přinese maximální efekt a neovlivní jiné vlastnosti materiálu. Jako příklad můžeme uvést použití n-CaCO₃ v epoxidové matrici, kdy při použití plniva do 2 hm. % dochází k výraznému zlepšení mechanických vlastností, ale při překročení této hranice již dochází k výraznému poklesu mechanických vlastností oproti čisté matrici.[8]

2 NANOČÁSTICE

Dle Evropské komise, lze definovat nanočástice jako přírodní nebo syntetický materiál, obsahující částice v nevázaném stavu či jako aglomerát, přičemž minimálně 50 % všech obsažených částic dosahuje velikosti v rozmezí 1 nanometru až 100 nanometrů.[9]

2.1 Použití nanočástic v nátěrových hmotách

Nátěrové hmoty v dnešní době neslouží jen k vytvoření designu výrobku, ale slouží především k ochraně a prodloužení životnosti substrátů a konstrukčních materiálů jako je ocel, beton, polymery a další. Hlavní směr ve vývoji nátěrových hmot je snaha o co nejuniverzálnější formulaci s širokou možností použití, což s použitím běžných materiálů není jednoduchá úloha. Například nátěrový systém s dobrými chemickými vlastnostmi a adhezí, jako je epoxid, může být narušen povětrnostními vlivy a UV zářením. Dalším příkladem může být polyuretan, který má výborné odolnosti i flexibilitu, ale má nižší adhezi a teplotní odolnost. Jelikož většina povlaků dosahuje tloušťky v řádech desítek až stovek mikrometrů je použití nanočástic často jediná možná volba pro dosažení požadovaných vlastností. Velkou výhodou je, že nanočástice mají menší velikost, než je vlnová délka světla, a tedy jejich použitím nedochází k barevné změně polymerních matric ani ke ztrátě průhlednosti. Lze je tedy použít k vylepšení formulací transparentních laků, která s použitím klasických plniv není možná.

Trendem posledních let je nahrazování klasických vícevrstevných nátěrů pouze jedním za účelem snížení počtu technologických kroků a ceny povrchové úpravy. Je tedy nutné dosáhnout bariérových a estetických vlastností pouze v jedné vrstvě, což s použitím klasických plniv a pigmentů není snadná úloha. Například je velmi obtížné zajistit vysokou antikorozi účinnost nátěru a zároveň zachovat jeho lesk, z důvodu nutnosti vysokého plnění antikorozi pigmenty. [10] Obecně lze použitím nanočástic v nátěrech zlepšit mechanické vlastnosti nátěrové hmoty, chemickou odolnost a odolnost vůči korozi. Díky nanočásticím lze dosáhnout i vlastností zcela nových, jako je elektrická a teplotní vodivost a transmitance nebo absorbance záření o různých vlnových délkách. V neposlední řadě lze docílit také odolnosti

vůči bakteriím a plísním, nebo fotokatalytických vlastností.[11] Přehled dosažitelných vlastností při použití nanočástic je uveden v tabulce 1 níže.

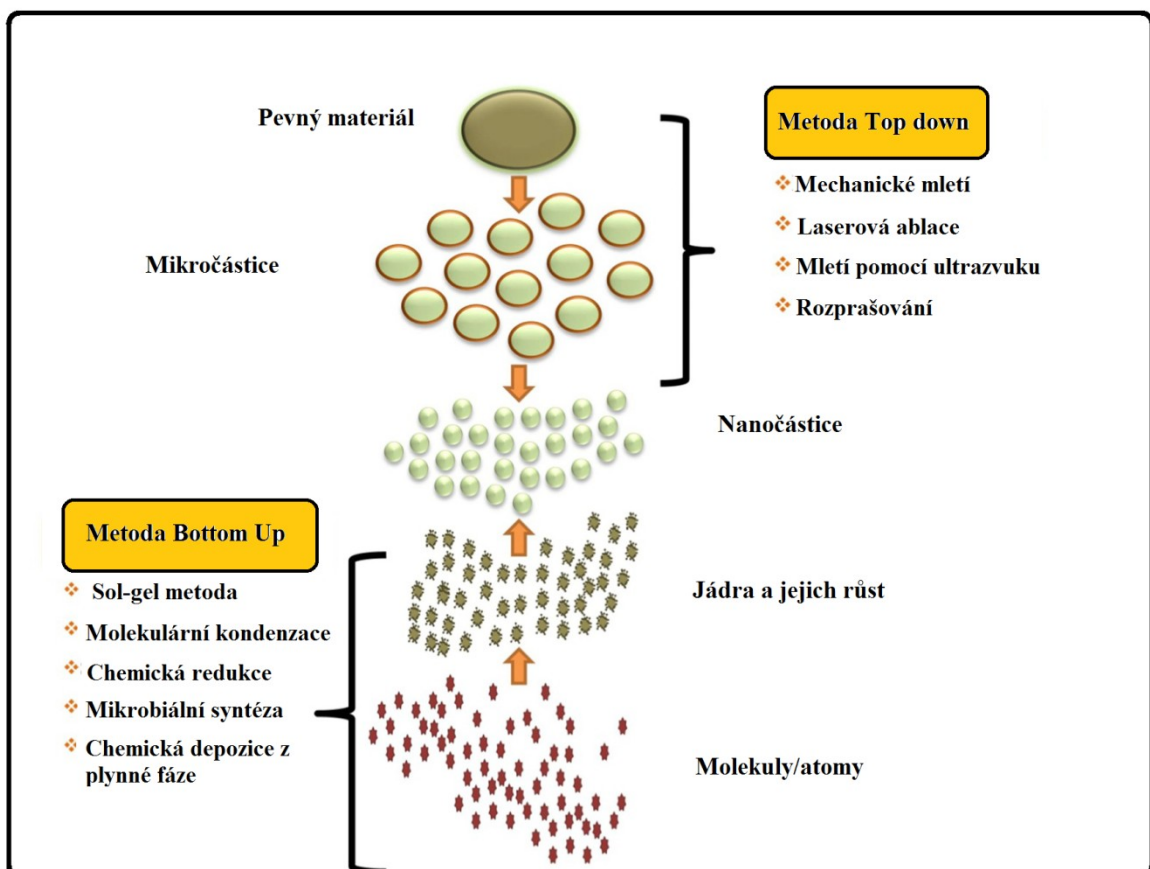
2.2 Druhy používaných nanočástic v nátěrových hmotách

Tabulka 1. Přehled vlastností dosažitelných použitím nanočástic v polymerních matricích.

Funkce	Vhodný nanomateriál	Účinek	Použití
Optimalizace viskozitního profilu	oxidy kovů, SiO ₂	Řízení reologických vlastností	Různé
Vodivé nátěry	Grafen, CNT,	Zvýšení elektrické vodivosti materiálu	Antistatické podlahy, elektrostatické stříkání
Fotokatalytické materiály, antimikrobiální účinnost	TiO ₂ , ZnO, Ag	Odstraňování mastnoty, nečistot, řas, bakterií, plísní, vonných látek a znečišťujících látek, přeměna NO _x a ozonu z atmosféry na neškodné sloučeniny.	Fasádní a interiérové nátěry, filtry, nátěry stěn klimatizací
Retardéry hoření	SiO ₂ , Grafen, Boritany	Při překročení určité teploty se na povrchu dřeva vytvoří tepelně izolační vrstva z uhlíkové pěny a následně keramická vrstva odolná proti plameni.	Požární ochrana polymerních materiálů a dřeva
Antikoroze	ZnO, Al ₂ O ₃ + TiO ₂ , ZnHPO ₄	Antikorozní ochrana kovů	Ocelové konstrukce, automotive, průmyslové nátěry
UV ochrana	ZnO, TiO ₂ , CeO ₂	UV absorpce, ochrana dřeva, polymerů	Dřevo, polymery citlivé na UV,
Odolnost poškrábání	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Zvýšení odolnosti povrchu proti mechanickému poškození	Dřevo, parkety, nábytek, polymerní materiály, optika
Samopravitelné nátěry	Nanoenkapsulované polymery	Po mechanickém poškození se materiál sám opraví	Nátěry plastů a kovů, antikorozní ochrana
Samočisticí materiály	SiO ₂ , TiO ₂ , hybridní polymery	Ochrana proti řasám a plísním; Ochrana proti graffiti: Snadné odstranění nežádoucího nátěru	Fasádní nátěry, sklo
Přepínatelné vrstvy (elektrochromní, termochromní, fotochromní)	WO ₃ (elektrochromní)	Změna optických vlastností vnějším stimulem	Automotive, interiérová skla, okna
Nátěry s biocidními účinky	ZnO, TiO ₂ , CuO, CNT	Zabránění nárůstu biofilmu na materiálu	Lodě, pobřežní stavby, klimatizace
Hydrofobní materiály	SiO ₂ , TiO ₂	Hydrofobizace povrchu	Nátěry střech, betonových konstrukcí, mosty

2.3 Příprava nanočástic

Existuje mnoho způsobů přípravy nanomateriálů, jedná se jak o metody fyzikální, tak metody chemické. Všeobecně lze tyto metody zařadit do dvou základních skupin. Skupina metod Top Down je založena na zmenšování velikosti částic vstupního materiálu přes mikročástice až k nanočásticím. Při tomto způsobu výroby nejčastěji vycházíme z materiálu ve formě prášků, s rozměrem aglomerátů v řádech milimetrů nebo mikrometrů. Mezi tyto metody patří mletí kulovými mlýny, ultrazvukové rozduřování, nebo tryskové mletí. Druhou skupinou metod je Bottom Up, kdy se jako vstupní materiál používají materiály v rozměrech atomů a molekul. Ty jsou následně různými způsoby převáděny do vyšších struktur tvořících samotné nanočástice. Mezi tyto metody patří například srážení v roztoku, redukce solí, sol-gel syntéza a mnoho dalších.



Obrázek 7. Přehled metod přípravy nanočástic.[12]

2.3.1 Bottom–Up

Tato skupina metod je založena na převedení jednoduchých struktur jako jsou molekuly a atomy do podoby nanočástic. Mohou pobíhat jak v plynném, tak kapalném prostředí. Velkou nevýhodou metod probíhajících v kapalině je přítomnost reakčních zbytků nebo rozpouštědel v disperzi nanočástic. Tyto odpadní produkty není vždy snadné odstranit. Dalším problémem je aglomerace nanočástic při odstranění z koloidního prostředí. Vzniká nám tak většinou produkt ve formě prášku, který je složen z aglomerátů primárních částic. Tato metoda je obvykle kombinovaná s metodou Top Down, kdy jsou vzniklé aglomeráty re-dispergovány v požadovaném prostředí pomocí mechanických operací. Díky malému rozměru primárních částic je dispergace podstatně rychlejší a méně energeticky náročná než při použití standardních materiálů.

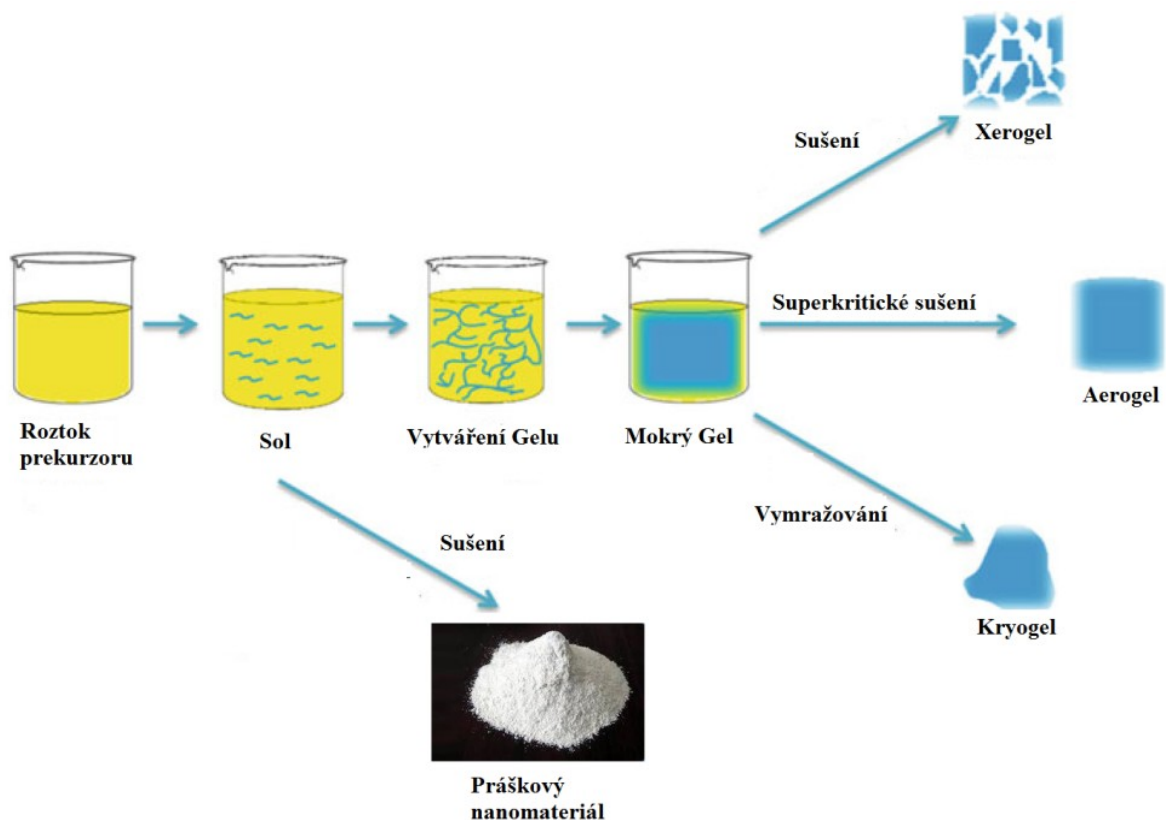
Další výhodou je možnost kontroly velikosti částic reakčními podmínkami, a také možnost řídit morfologii primárních částic. Touto metodou lze tedy vytvářet nanočástice s úzkou distribuční křivkou velikosti částic a uniformní morfologií.

Jako příklad probíhající v plynném prostředí můžeme uvést ekonomickou přípravu uhlíkových nanotrubiček, která probíhá pomocí metody CVD (Chemical Vapour Deposition). Plynný zdroj uhlíku je veden přes katalyzátory, jako je nikl, kobalt nebo železo kde je redukován na čistý uhlík. Uhlíkové nanotrubičky jsou pak utvářeny pomocí částic katalyzátorů.

Nejčastěji jsou používány metody probíhající v kapalném prostředí. V kapalném prostředí lze snadněji řídit morfologii vznikajících částic a je podstatně ekonomičtější než metody přípravy v plynné fázi. Jako nejjednodušší technologie je uváděna metoda elektro - depozice, díky které lze vytvářet nejrůznější tvary nanočástic od kvantových teček před nanotyčinky až po nanofilmy.

Další velmi často používanou metodou je metoda Sol-Gel. V tomto způsobu přípravy jsou jako vstupní materiály používány alkokoxyd kovů nebo anorganické soli organických kyselin. Jako příklad můžeme uvést TEOS (tetra ethyl ortho - silikát). Při této metodě jsou prekurzory podrobeny sérii hydrolýz a polykondenzačních reakcí. V první fázi vzniká takzvaný Sol, což je koloidní disperze nanočástic v použitém rozpouštědle. [13]

Po další sérii polykondenzačních reakcí, dochází ke vzniku Gelu, kdy dojde k zesíťování jednotlivých koloidních částic do formy větveného aglomerátu. Tímto způsobem jsou nejčastěji vyráběny nano oxidy kovů v podobě kulových částic, pokud jsou izolovány již ve formě Solu, nebo materiály podobné keramice, kdy je ze vzniklého Gelu opatrně odstraněno rozpouštědlo.[14,15]. Tímto způsobem je připravován například Aerogel, materiál na bázi oxidu křemičitého ve formě velmi lehké polymerní pěny s obsahem póru až 99 %.



Obrázek 8. Příprava nanomateriálů metodou Sol-Gel. [15]

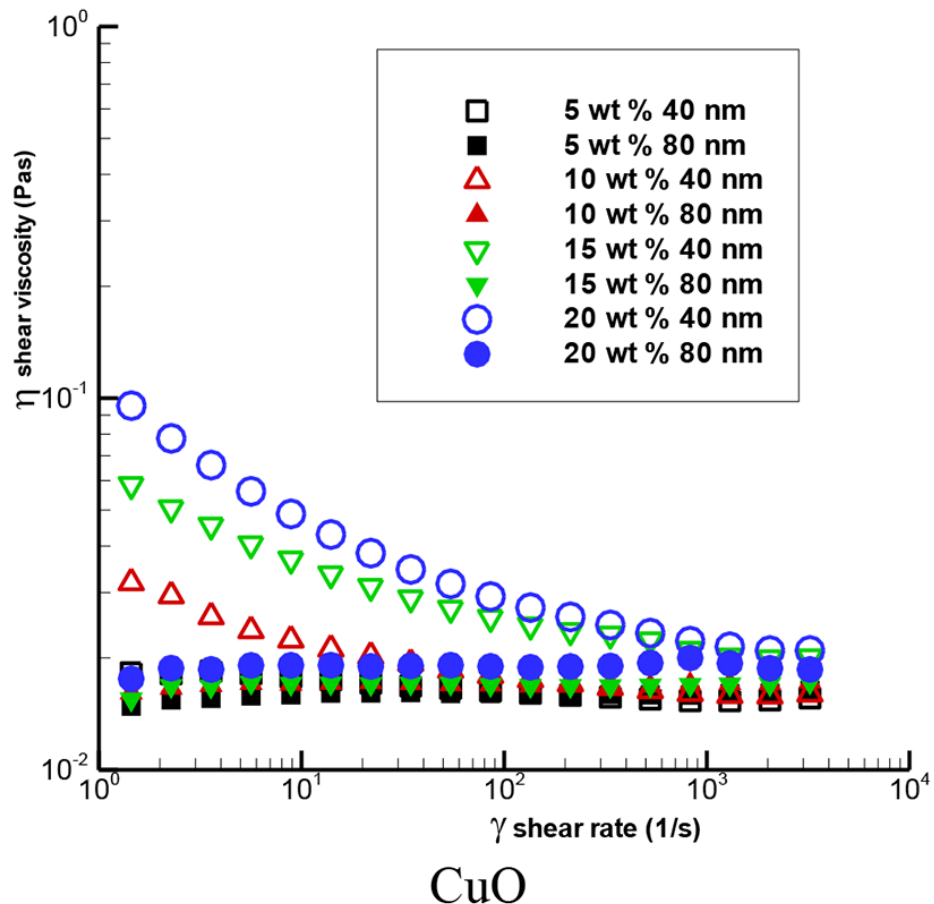
Pro přípravu kovových nanočástic je nejčastěji používaným způsobem chemická redukce rozpustné soli s přidavkem ochranného koloidu. Tímto způsobem lze vyrábět nanočástice zlata, mědi, niklu, nebo stříbra. Volbou ochranného koloidu lze ovlivnit tvar a morfologii vzniklých kovových částic. Tímto způsobem lze například vyrábět nano-vlákna stříbra pomocí redukce etylen glykolem s použitím polyvinylpyrolidonu jako ochranného koloidu.[16]

Velmi využívaným typem přípravy nanočástic je chemická syntéza. V tomto způsobu přípravy se nejčastěji jedná o reakce dvou oddělených roztoků v přítomnosti povrchově aktivních látek pro stabilizaci vzniklých nanostruktur.

Je používána zejména pro syntézu oxidů kovů, nebo málo rozpustných anorganických solí, jako jsou fosfáty. Výběrem prekurzorů a jejich koncentrací lze řídit velikost částic a jejich tvar. Jako příklad můžeme uvést syntézu nano fosforečnanu zinečnatého pomocí vodných roztoků rozpustné zinečnaté soli a alkalického fosfátu nebo kyseliny fosforečné.[17]

2.3.2 Top-down

Tento způsob výroby je ekonomicky velmi výhodný a lze jím připravovat velká množství nanočástic. Průběh a délka přípravy jsou značně závislé na povaze vstupního materiálu a velikosti primárních částic. Pokud má vstupní materiál velké primární částice nad 100 nanometrů je tato metoda značně časově a energeticky náročná, jelikož je v posledním kroku nutné mechanicky rozbít primární částice, což je energeticky podstatně náročnější než rozdužení aglomerátů. Mezi tyto metody patří mletí kulovými mlýny, kdy se průměr mlecích kuliček zmenšuje dle velikosti částic disperze. V první fázi mletí jsou použity mlecí kuličky s průměrem v řádu jednotek milimetrů, v průběhu mletí jsou pak zmenšovány až na průměr v řádech desítek mikrometrů. Při formulaci mlecího média je nutné počítat se značným nárůstem viskozity, který je způsoben zvětšením povrchu materiálu během mletí.[18]

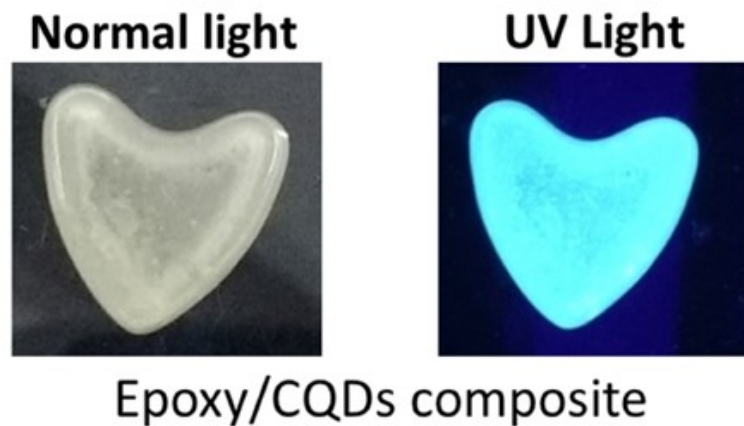


Obrázek 9. Vliv velikosti částic a koncentrace částic CuO na viskozitu nanodisperze. [18]

Další metodou je ultrazvukové rozduřování, kdy dochází k narušování aglomerátů pomocí kavitace. Tato metoda je podstatně rychlejší než použití nanomletí, ovšem je podstatně náročnější na formulaci mlecího média. Při použití vysokých energií a polymerních materiálů s vysokou molekulovou hmotností odchází účinkem kavitace k trhání řetězců a jejich degradaci. Je tedy nutné použití nízkomolekulárních dispergačních činidel a disperze připravovat v prostředí nízkomolekulárních rozpouštědel. Tato metoda je často využívána pro přípravu disperzí nanočástic v organických rozpouštědlech. Použití ultrazvuku můžeme rozdělit do dvou základních skupin. První skupinou je využití kavitace a šokových vln pro snížení velikosti částic v disperzi. V tomto způsobu přípravy je nutné efektivní chlazení, jelikož se kapalina vlivem vysokého přenosu energií velmi rychle zahřívá.

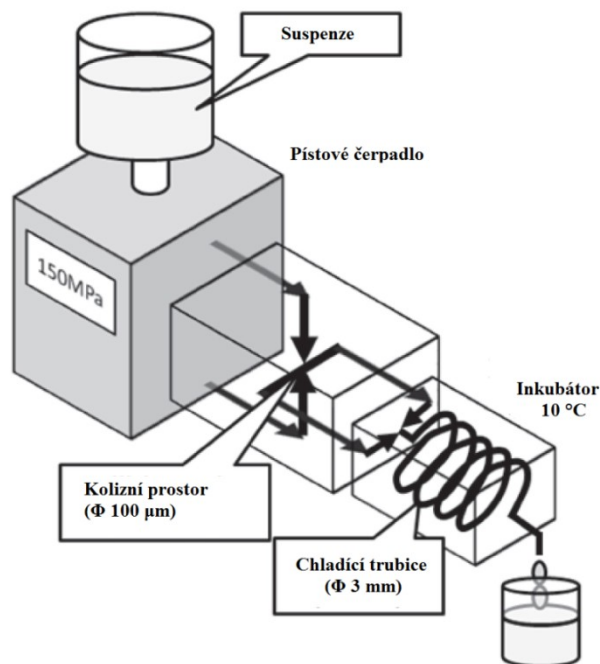
Druhým typem využití ultrazvuku je přímá syntéza nanočástic. V tomto způsobu je ultrazvuk používán jako reakční prostředí, nebo jsou částice připravovány přímo účinkem ultrazvuku. Tímto způsobem lze například syntetizovat nanočástice zlata,

které jsou syntetizovány pomocí roztoku kyseliny chlorozlatité v přítomnosti alkoholů a ultrazvuku. Velikost částic nano-zlata vyrobeného pomocí této syntézy, lze řídit frekvencí použitého ultrazvuku.[19] Dalším příkladem je syntéza kvantových teček na 2D nosičích. Při této syntéze dochází v prvním kroku k exfoliaci vhodného substrátu a v kroku druhém ke vzniku kvantových teček pomocí ultrazvuku. Tyto tečky jsou pak imobilizovány na povrchu 2D nosiče.[20]



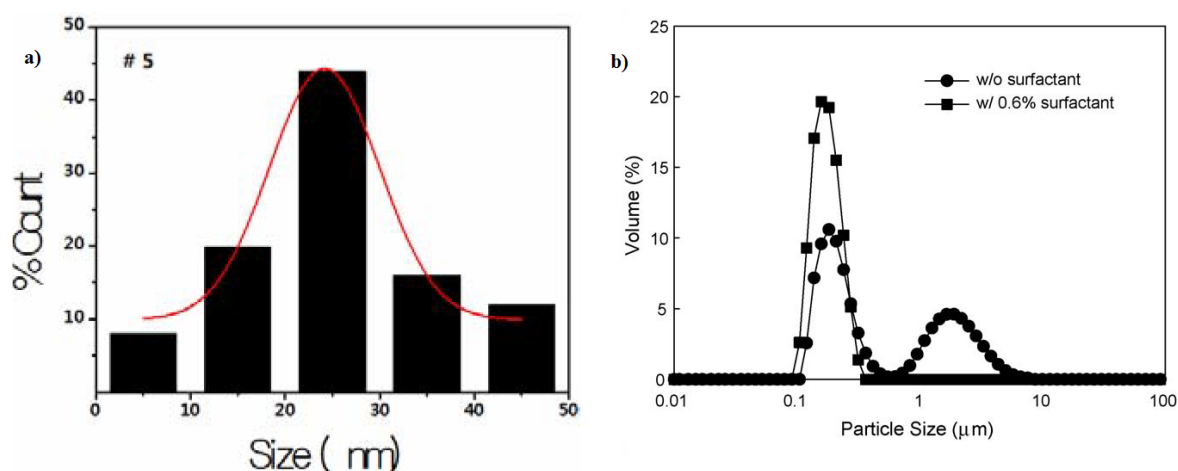
Obrázek 10. Kvantové tečky připravené ultrazvukem a zapracované do epoxidové matrice.[20]

Relativně novým způsobem přípravy nanočástic je takzvané tryskové mletí. Tato metoda je založena na vysokoenergetických srážkách částic v disperzi. Nejčastěji jsou používány disperze v kapalném médiu – wet jet milling, nebo částice v plynném médiu – fluid jet milling. Samotný proces je založen na srážkách dvou vysoce stlačených kapalinových proudů, kdy ke zmenšování částic dochází účinkem nárazů částic na sebe sama při velkých rychlostech a účinkem turbulentních proudů vznikajících mísením těchto proudů. Tlak kapalinových proudů dosahuje běžně hodnot stovek MPa.



Obrázek 11. Schéma zařízení *Wet-Type Jet Milling*. [21]

Hlavní výhodou metody *Top Down* je to, že vycházíme s čistého materiálu a můžeme jej zpracovat do široké škály matic. Vždy je nutné brát v úvahu stabilitu polymerů během zpracování. Použité materiály jsou čisté látky, které oproti metodě *Bottom Up* neobsahují žádné reakční zbytky, a nekontaminují tedy použitý polymer. Další výhodou je možnost kontroly velikosti částic nastavením procesních parametrů. Velkou nevýhodou je široká distribuce velikosti částic, ve srovnání s metodami *Bottom Up*.

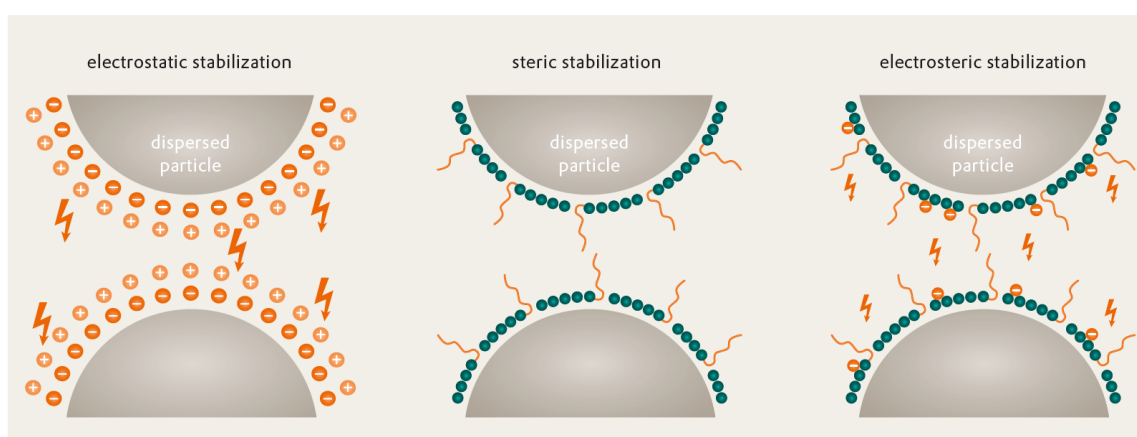


Obrázek 12. a) *Distribuce velikosti částic nano-vápence připraveného srážením* [22] b) *Distribuce velikosti částic nano-vápence připraveného mletím*. [23]

2.4 Dispergace nanočástic v polymerních matricích

Je nejdůležitějším krokem při zpracování nanomateriálů do polymerů. Většina nanočástic, které jsou pro modifikaci používány, mají práškovou formu a jsou ve formě aglomerátů primárních částic. Je tedy zapotřebí vhodným dodáním energie tyto útvary rozbít zpět na primární částice. Po dispergaci je nutné nově vzniklé částice stabilizovat vhodným způsobem, aby nedocházelo k jejich zpětné aglomeraci. Pro tento účel jsou nejčastěji používány speciální polymery tzv. dispergační činidla. Jedná se o polymery, které na svém řetězci obsahují vhodné funkční skupiny, jež interagují se skupinami vyskytujícími se na povrchu částice. Průběh dispergace má tři fáze. První fází je smočení povrchu materiálu a odstranění vzduchových bublin v pórech částic. K usnadnění tohoto procesu se používají smáčedla, popřípadě multifunkční dispergační činidla.[24]

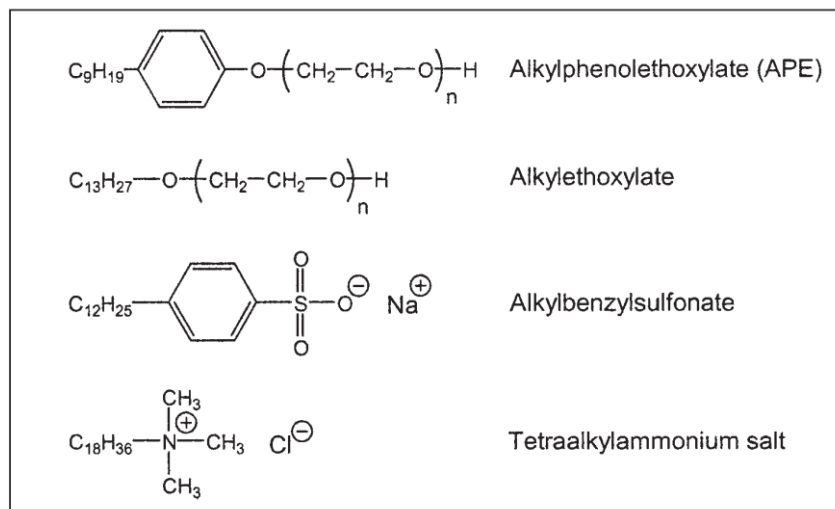
Druhou fází je samotné rozdužení aglomerátů na primární částice. V tomto procesu je nutná rychlá stabilizace nově vzniklého povrchu, aby nedocházelo ke zpětné aglomeraci primárních částic. Výběr vhodného dispergačního činidla je závislý na povaze částic a prostředí, v kterém mají být dispergovány. Množství použitého činidla musí být voleno v závislosti na velikosti nově vzniklého povrchu. Nedostatečným dávkováním dochází k rychlému spojování primárních částic zpět do aglomerátů. Při předávkování dochází ke zhoršení vlastnosti polymerní matrice v důsledku volného dispergačního činidla. Existuje několik typů stabilizace částic.



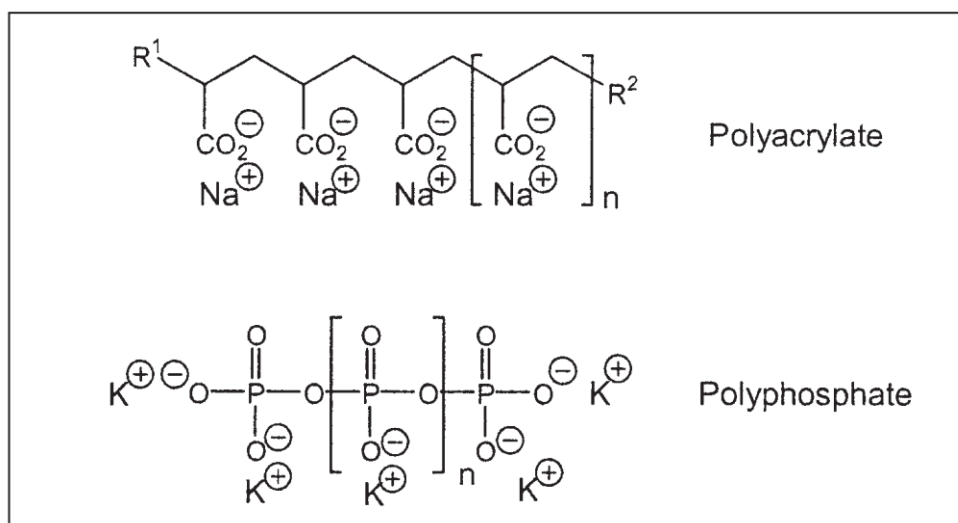
Obrázek 13. *Elektrostatická, stérická a elektrostérická stabilizace částic v disperzi.*

[25]

V praxi se používá několik základních typů dispergačních činidel. Jedná se o nízkomolekulární a vysokomolekulární polymery s řízenou strukturou a typem funkčních skupin.



Obrázek 14. Příklady nízkomolekulárních dispergačních činidel. [26]



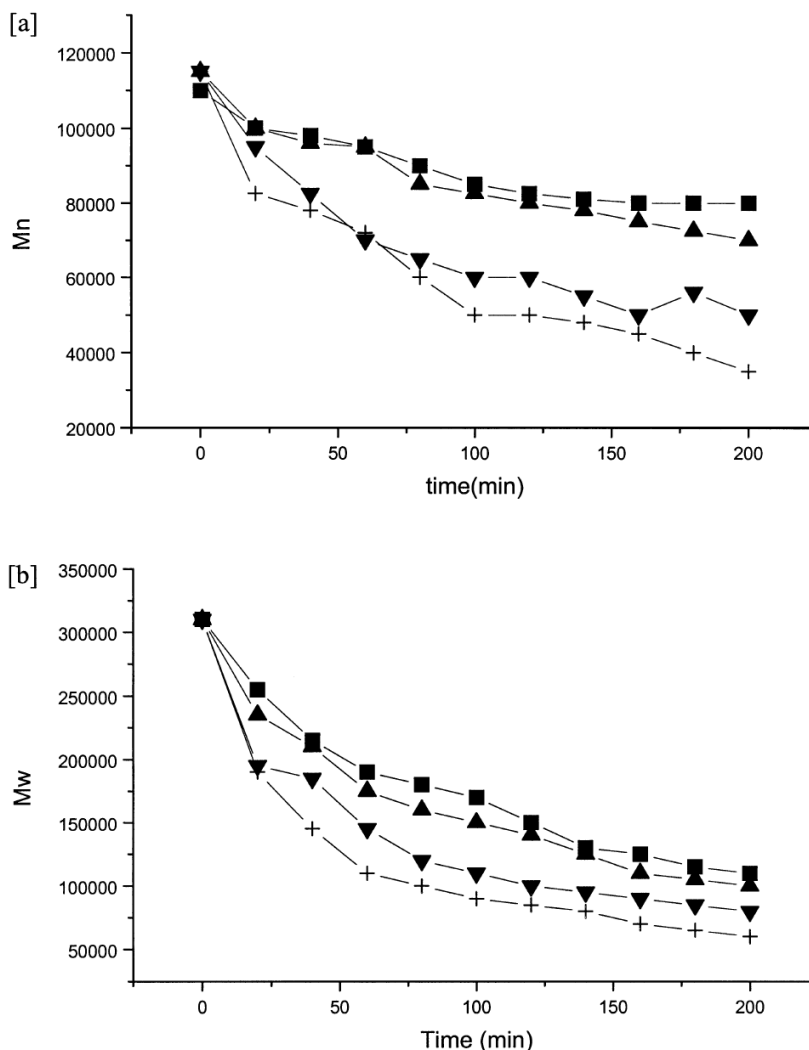
Obrázek 15. Polymery používané pro elektrostatickou stabilizaci. [26]

Poslední fází je dlouhodobá stabilizace částic proti aglomeraci. Této stabilizace je většinou dosaženo již ve druhé fázi dispergačního procesu. Nejvhodnějšími metodami pro hodnocení stability během skladování je měření viskozitních křivek a také měření velikosti částic.

2.5 Ultrazvuk

2.5.1 Problematika degradace polymerních látek

Problémem při použití ultrazvuku pro rozdužení aglomerátů je degradace polymerů používaných jako dispergační a stabilizační činidla a samotné polymerní matrice. Intenzita degradace je přímo závislá na molekulové délce, času, po který je polymer vystaven působení ultrazvuku a jeho intenzitě. Účinkem ultrazvuku dochází ke snižování molekulové délky, což je velký problém například u blokových kopolymerů používaných jako dispergátory. Pro stabilizaci částic je tedy nutné použití nízkomolekulárních látek a rozdužování provádět bez přítomnosti polymerní matrice.



Obrázek 16. Změna M_n a M_w působením ultrazvuku (20 kHz, 50W) na roztok polystyrenu v toluenu. [27]

Jak vyplývá z obrázku 16, dochází k degradaci polymeru již při výkonech okolo 50 W, běžně používané průmyslové ultrazvukové generátory pro přípravu nanočástic dosahují výkonů až 10 kW. Při těchto výkonech dochází k degradaci polymeru v řádu sekund. Je tedy nutné volit dispergátory s nízkou molekulovou hmotností, u kterých není degradace ultrazvukem tak rychlá. Při ultrazvukové dispergaci je také vhodné vytvořit formulaci disperzí, pokud možno bez použití polymerní matrice, popřípadě ji do systému dodat až po provedení samotného rozdružování aglomerátů.

2.6 Nanomletí

Nanomlín je zařízení, které míchá mlecí médium (kuličky) ve válcové nádobě za účelem mletí nebo dispergování drobných částic v suspenzi. Rotor mlýna generuje pohyb kuliček, který vyvolává intenzivní střížnou sílu a přenáší ji na částice. Kuličkový mlýn je aplikován na širokou škálu aplikací, jako je mletí relativně velkých částic až po re-dispergaci nanočástic. Částice o velikosti mikrometrů jsou tak účinně redukovány na jemnější, až do rozměru desítek nanometrů. Hlavním faktorem nanomletí je velikost použitých kuliček. Mlecí kuličky o velikostech 0,5 mm a větší jsou primárně používány pro mletí mikronových částic na submikronové. Pro nanomletí jsou pak používány kuličky s velikostí 0,3 mm a menší. S klesající velikostí klesá i kinetická energie kuličky, ale zároveň roste jejich počet a tím se zvyšuje množství účinných srážek. Velikost kuliček musí korespondovat s velikostí mletého materiálu, v případě použití malých kuliček se snižuje i velikost otvorů separátoru v mlýnu. Při nevhodném poměru velikostí mletého materiálu a mlecích kuliček může docházet k ucpání separátoru, a tedy zastavení celého procesu mletí. Z tohoto důvodu se nejčastěji provádí mletí tak, že se postupně zmenšuje průměr kuliček v závislosti na velikosti částic suspenze. Důležitým faktorem je také materiál kuliček. Je nutné, aby jeho hmotnost a tvrdost byla co nejvyšší. Vysoká hmotnost zajišťuje velkou hybnost, a tedy lepší přenos energie, zatímco vysoká tvrdost zajišťuje pomalé opotřebení materiálu a snížení kontaminace mleté disperze materiálem mlecích kuliček. Nejčastější materiál pro výrobu mlecích kuliček je oxid zirkoničitý, který splňuje obě kritéria. Velmi časté je také použití kuliček s odlišným jádrem a obalem. Příkladem může být povrchová úprava oxidu zirkoničitého oxidu yttria.

Prakticky je mletí prováděno cyklicky, tedy mletý materiál prochází znovu a znovu mlecím procesem, a velikost částic je pak funkcí mlecího času. Mlecí účinnost klesá přímo úměrně velikosti částic. Pokud je velikost částic materiálu menší nebo rovna velikosti prostoru mezi mlecími kuličkami, podstatně se snižuje pravděpodobnost efektivních srážek a dalším mletím dochází pouze k zúžení distribuce velikostí částic.

3 METODY CHARAKTERIZACE NANOČÁSTIC

Existuje mnoho metod pro hodnocení vlastností nanomateriálů. Mezi nejdůležitější patří distribuce velikostí částic, jelikož materiál lze označit jako nano pouze v případě, že alespoň jeden rozměr 50 % všech částic dosahuje velikosti pod 100 nm. Proto je tedy nutné přesně znát distribuci velikostí částic daného materiálu. Mezi další metody, kterým jsem věnoval pozornost, je RTG difrakce, jelikož ta nám určuje chemické složení a krystalografickou strukturu. V neposlední řadě je to pak metoda BET pro určení velikosti aktivního povrchu a velikosti pórů.

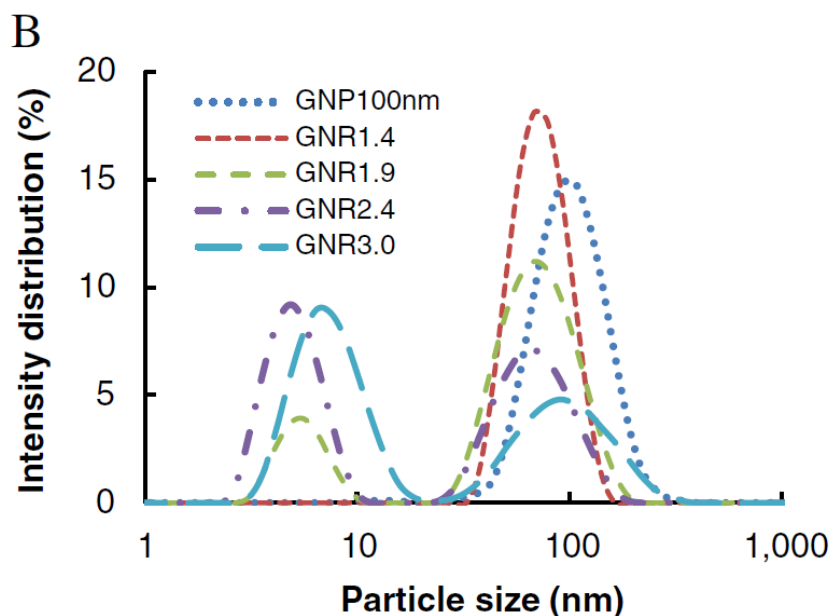
3.1 Stanovení velikosti a distribuce velikostí nanočástic

Měření distribuce velikostí částic je nejdůležitější charakterizací vyráběných nanočástic. Velikost částic lze měřit několika způsoby. Mezi dnes nejčastěji používané metody patří laserová difrakce (Dynamic Light Scattering, DLS) a metoda měření pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), nebo transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Tyto metody jsou používány z důvodu jednoduchosti přípravy vzorků a interpretace naměřených výsledků. Mezi méně využívané pak patří metoda PTA (Particles Tracking Analyses), nebo metoda diferenční odstředivá sedimentace (DCS). Tyto metody jsou častěji využívány v primárním výzkumu z důvodu obtížného nastavení měření. [28] Jednotlivé způsoby charakterizace částic, jejich výhody a nevýhody budou podrobněji popsány v následujících kapitolách.

3.1.1 Laserová difrakce (DLS)

Jedná se o nejrozšířenější metodu měření velikosti částic v průmyslové praxi. Tato metoda je vhodná pro velikosti částic v řádech stovek mikrometrů až jednotek nanometrů. Metoda je založena na difrakci laserového paprsku na povrchu částic, které procházejí měřicí celou. Výsledkem je distribuce velikostí částic, která charakterizuje celý vzorek. Měření je možné provádět jak v kapalných disperzích, tak ve fluidním modu, kdy je práškový vzorek unášen proudem plynu přes měřicí celu. Značným nedostatkem této metody je to, že naměřená velikost je pouze hydrodynamickým průměrem, tedy je aproximována na dokonale sférickou částici. To je problematické, jelikož částice s vyšším aspektním poměrem pak mohou být interpretovány jako směs dvou frakcí, kdy záleží na momentálním natočení částice

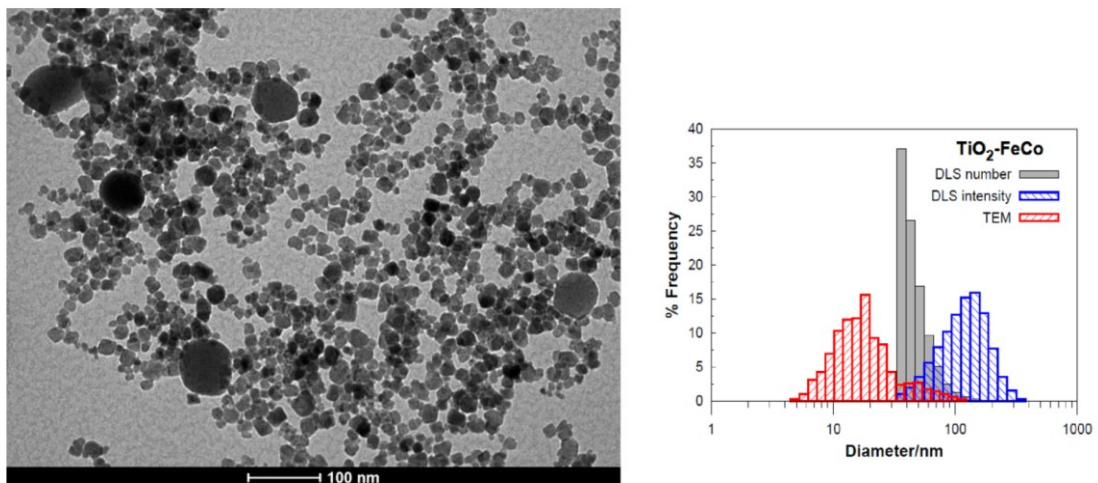
vůči dopadajícímu laserovému paprsku. Tuto nevýhodu však můžeme využít pro měření aspektního poměru částic, kdy lze z bimodálního rozdělení odhadnout poměr délky a šířky částice.[29]



Obrázek 17. Měření velikosti částic zlatých nanotyčinek s různým aspektním poměrem metodou laserové difrakce.[29]

Jak je patrné z obrázku 17, je nutné pro efektivní měření znát tvar částic. Je tedy vhodné tuto metodu kombinovat s vhodnou zobrazovací technikou např. SEM nebo TEM.

Základním výstupem měření je distribuce částic v závislosti na intenzitě rozptylu laserového paprsku. Tento výstup poskytuje dostatečně přesné výsledky, pokud je distribuce velikostí částic úzká a neobsahuje žádné větší frakce. V případě přítomnosti velkých částic, na kterých dochází k intenzivnějšímu rozptylu, jsou menší částice přesvíceny a celé měření je zatíženo velkou chybou. Tento problém je obzvláště viditelný při měření směsí s bimodálním rozdělením distribuce velikosti částic. Pro tyto typy vzorků je přesnější vyjádření ve formě početní distribuce částic. [30]



Obrázek 18. Srovnání přesnosti stanovení velikosti částic použitím číselné distribuce, intenzivní distribuce a metody obrazové analýzy TEM. [30]

3.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

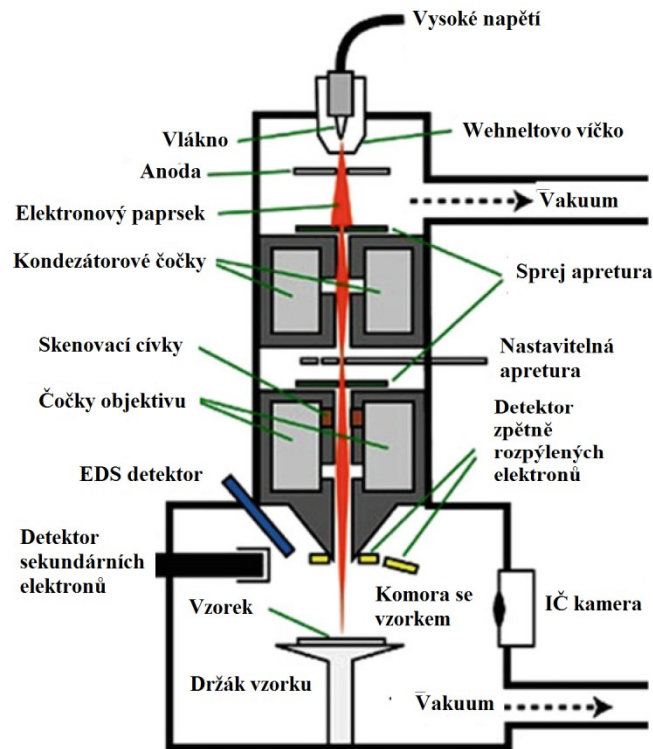
Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) patří v poslední době k nejčastěji využívaným metodám charakterizace povrchu, tvaru a složení nanočástic. Konstrukce elektronového mikroskopu je velmi podobná konstrukci optického mikroskopu. Jako zobrazovací paprsek je ale používán proud elektronů, z důvodu nižší vlnové délky, a tedy lepší zobrazovací schopnosti. V rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM) je svazek elektronů generován zahříváním wolframového vlákna, nebo krystalu hexaboridulantanu (LaB_6). Tento paprsek je zaostřen elektromagnetickými čočkami k vytvoření obrazu. Vlnová délka elektronového paprsku je určena operačním excitačním napětím a je dána rovnicí 1, kde h je Planckova konstanta, m_0 je klidová hmotnost elektronu, e je náboj elektronu a V je excitační napětí.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}}$$

Rovnice 1. Vlnová délka elektronového paprsku

Z rovnice 1 vyplývá, že vlnová délka elektronového paprsku bude tím menší, čím větší bude excitační napětí. [31]

Optické čočky jsou nahrazeny elektrickým polem tvořeným cívkami, které umožňují jak zaostření, tak pohyb elektronového paprsku. Maximální urychlovací napětí u běžně používaných SEM dosahuje hodnoty 30 keV.

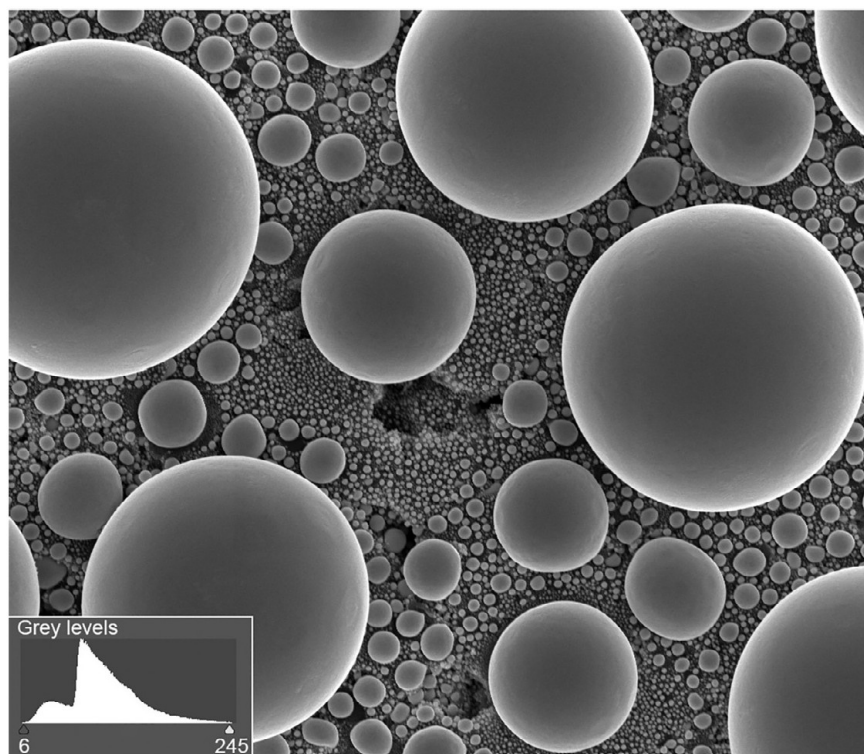


Obrázek 19. Schematické uspořádání SEM mikroskopu s různými detektory.[31]

Limitní rozlišení optického mikroskopu je 200-250 nm. Oproti tomu elektronový mikroskop může dosáhnout až rozlišení 1 nm. Elektronový paprsek interaguje se vzorkem a generuje různé signály, včetně sekundárních elektronů, zpětně rozptýlených elektronů a charakteristických rentgenových paprsků. Tyto signály jsou detekovány detektorem a převedeny na obraz. Výstupem ze SEM mikroskopu je 2D obraz povrchu vzorku. Díky použití elektronů s vysokou energií dochází při vzájemné interakci s atomy vzorku také ke vzniku charakteristických rentgenových paprsků. Rozborem těchto spekter lze určit chemické složení vzorku a koncentrace jednotlivých prvků. Díky tomu, že měření probíhá ve vakuu lze detekovat i lehké prvky. Po zobrazení je také možné s velkou přesností měřit velikosti jednotlivých částic.[32]

Vzorky jsou nejčastěji ve formě prášku, který se nanáší na vodivý terč. V praxi se často používá hliníkový terč, na který se nalepí oboustranná uhlíková samolepící páska. Na povrch pásky je pak nanesen práškový vzorek.

Vzorek musí být ofouknut tlakovým vzduchem, aby nedošlo k uvolnění částic v zobrazovací části mikroskopu. U nedostatečně vodivých vzorků hrozí nebezpečí nabíjení povrchu, což výrazně zhoršuje zobrazovací schopnost mikroskopu. Tento problém je řešen nanesením velmi tenké vrstvy (10-20 nm) vodivého materiálu na povrch vzorku. To se provádí nejčastěji magnetonovým napařováním kovů. Vzorek musí být stabilní ve vakuu a nesmí obsahovat těkavé složky. Zároveň musí být stabilní vůči působení dopadajících elektronů. To je problém zejména u některých polymerů, kdy dochází účinkem elektronů k degradačním reakcím. Tyto vzorky jsou proto zobrazovány při nižších hodnotách urychlovacího napětí, běžně 5 keV.



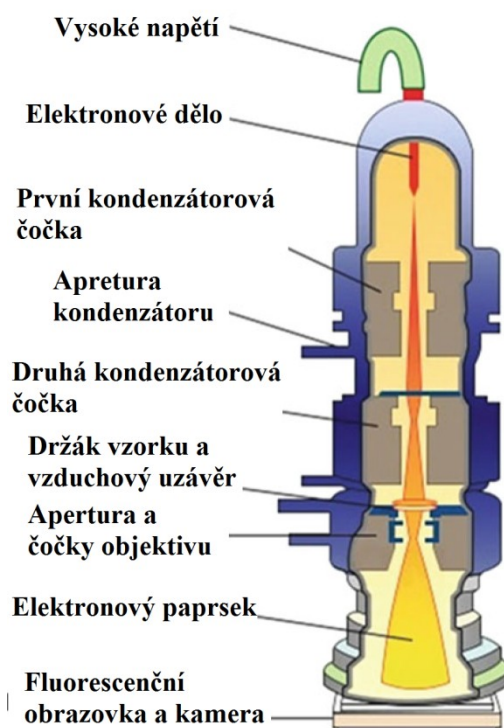
Obrázek 20. *Obrázek pořízený pomocí SEM – kulové částice cínu s různou distribucí velikostí částic.[32]*

Nevýhodou SEM je nutnost použití suchých vzorků, kdy je nutné nanočástice převést z formy koloidní disperze do práškového stavu, kdy dochází ke vzniku aglomerátů. Další nevýhodou je také to, že analyzujeme pouze malou část vzorku a nedostáváme tak informaci o distribuci částic v celém objemu vzorku. Pro zajištění

relevantních výsledků je tedy nutná kombinace s jinou metodou měření distribuce velikostí částic, např. DLS.[33]

3.1.3 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

TEM je mikroskopická metoda, při které prochází paprsek elektronů skrze velmi tenký vzorek. Obvyklá tloušťka vzorku je menší než 100 nanometrů. Elektronový paprsek je zaostřen pomocí magnetického pole a elektrony se pohybují po spirálové trajektorii. Po průchodu vzorkem je paprsek zaostřen čočkami objektivu a přenesen na zobrazovací obrazovku s kamerou. [34] TEM dokáže plně charakterizovat morfologii, velikost, krystalovou strukturu a chemické složení jednotlivých nanočástic ve vzorku. S použitím softwaru pro obrazovou analýzu lze touto metodou získat distribuci velikostí částic zkoumaného vzorku.



Obrázek 21. Schematické uspořádání TEM mikroskopu.[31]

Při průchodu elektronů vzorkem dochází k jejich difrakci. K difrakci dochází zejména tehdy, pokud je vzorek krystalický. Díky tomu lze získat obraz v difrakčním módu, pomocí kterého lze určit parametry krystalové mřížky vzorku i identifikovat jednotlivé fáze.

TEM je široce použitelná metoda pro komplexní analýzu nanomateriálů. Příprava vzorků pro měření je ovšem složitější a časově náročnější než u metody SEM. Distribuce částic zjištěná metodou TEM je absolutní, ale reprezentuje pouze malou část materiálu a je tedy vhodné ji kombinovat s jinými metodami.

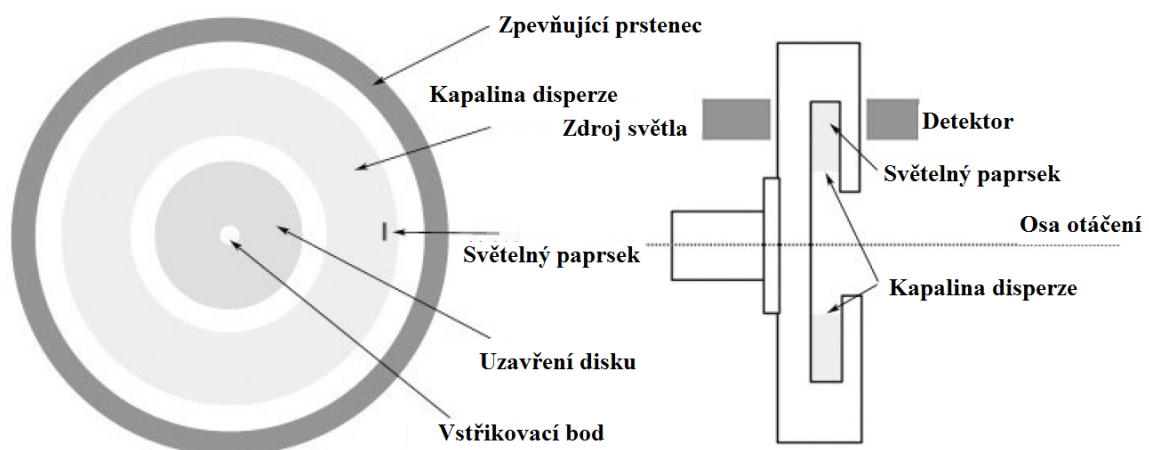
3.1.4 Diferenciální odstředivá sedimentace (DCS)

Diferenciální odstředivá sedimentace (DCS) je založena na rozdělení částic v důsledku odstředivých sil a jejich detekce pomocí laserového paprsku. Rychlost sedimentace částic je dána Stokesovou rovnicí, kde ρ_p je hustota materiálu částic, ρ_f je hustota kapaliny disperze, μ je dynamická viskozita kapaliny disperze, g je gravitační zrychlení a R je poloměr kulovité částice.

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} \cdot g \cdot R^2$$

Rovnice 2. Rovnice Stokesova zákona sedimentace částic.

Měření je prováděno pomocí vstříknutí disperze částic do středu otáčejícího se disku. Částice jsou pak rozděleny dle velikostí pomocí odstředivých sil.



Obrázek 22. Schematické uspořádání při měření diferenciální odstředivé sedimentace.[35]

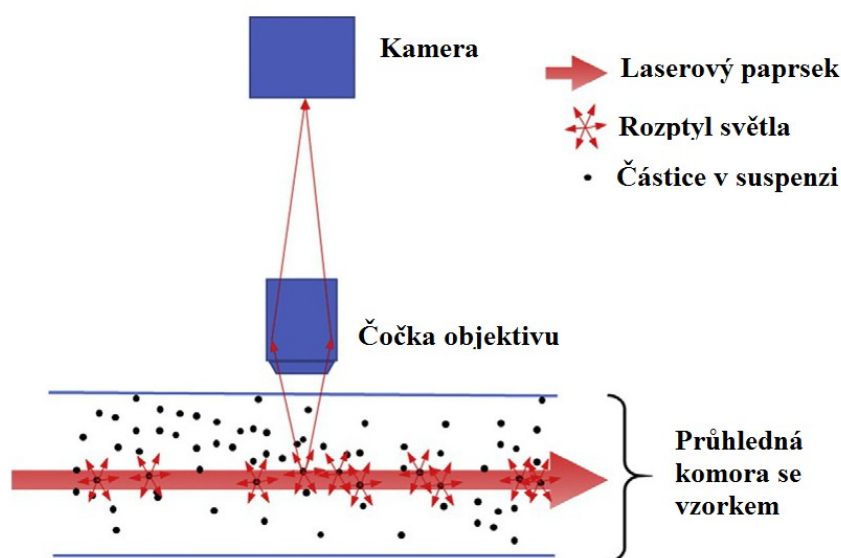
Značnou výhodou této metody je vysoká rozlišovací schopnost, a to v případě, že se jedná o systém tvořený částicemi s multimodální distribucí velikosti částic.

Značnou nevýhodou je to, že pro přesné měření je nutné znát hustotu částic a disperzního prostředí. I přes tyto nevýhody, je DCS jednou z nejpresnějších metod měření distribuce velikostí částic v disperzi.

3.1.5 Particle Tracking Analysis (PTA)

PTA (Particle Tracking Analysis) je relativně novou technikou pro rychlou a levnou charakterizaci nanočástic v kapalně suspenzi. Funguje tak, že detekuje rozptýlené světlo z jedné částice pomocí mikroskopu a lze ji použít pro kvantitativní měření velikosti částic, koncentraci částic v roztoku a jejich zeta potenciál. Může být také použita ke zjištění, zda je konkrétní částice fluorescenční. Tato metoda je použitelná pro částice v rozsahu velikostí kolem 10–1 000 nm. Konkrétní rozlišení ovšem závisí na vlastnostech rozptylu světla materiálem, z něhož je částice vyrobena. Například zlaté nanočástice mohou být detekovány již od rozměru 10 nm, ale částice s indexem lomu blízkým indexu lomu kapaliny, jako jsou částice oxidu křemičitého ve vodě, je obtížné detekovat i rozměr okolo 50 nm. Metoda PTA je založena na sledování Brownova pohybu jednotlivých částic v suspenzi. Z tohoto měření je pak určena velikost částice.

Výsledkem je stejně jako při použití DLS hydrodynamický průměr částice. Toto stanovení má však mnohem větší rozlišovací schopnost. Touto metodou lze také stanovit koncentraci částic v suspenzi. [36]



Obrázek 23. Schematické uspořádání při měření PTA.

3.2 Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Rentgenová difrakce (XRD z angl. X-ray diffraction) je výkonná nedestruktivní technika pro charakterizaci krystalických materiálů. Poskytuje informace o struktuře, krystalických fázích, orientaci krystalů a dalších strukturálních parametrech, jako je průměrná velikost zrn, krystalinita, napětí a krystalové vady. Píky rentgenové difrakce jsou vytvářeny konstruktivní interferencí monochromatického paprsku rentgenových paprsků rozptýlených v konkrétních úhlech na každé sadě mřížkových rovin ve vzorku. Intenzitu píku určuje distribuce atomů v mřížce. V důsledku toho je rentgenový difrakční obrazec otiskem periodického uspořádání atomů v daném materiálu. Tato metoda je využívána v oblasti výroby léčiv, forenzní vědy, geologických aplikací, mikroelektroniky a výrobě skla, a také při analýze koroze kovů.

Interakce dopadajících paprsků se vzorkem vytváří konstruktivní interference (difrakční paprsek), pokud splňují podmínky Braggova zákona:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Rovnice 3. Braggův zákon

Kde n je celé číslo, λ je vlnová délka rentgenových paprsků, d je vzdálenost mřížkových rovin a θ je difrakční úhel.

Tyto difrakční rentgenové paprsky jsou pak detekovány a zpracovány. Skenováním vzorku v rozsahu úhlů 2θ , je možné detekovat všechny možné směry difrakce krystalové mřížky. Zjištění vzdálenosti jednotlivých rovin v krystalu je pak využito k identifikaci dané sloučeniny, jelikož každá látka má tuto konstantu unikátní a je tedy možné ji srovnat s nasnímanými referenčními vzorky.[37]

3.3 Měření velikosti povrchu (BET)

Adsorpce je definována jako adheze atomů nebo molekul plynu k povrchu. Množství adsorbovaného plynu závisí na exponovaném povrchu, ale také na teplotě, tlaku plynu a síle interakce mezi plynem a pevnou látkou. Při analýze velikosti po-

vrchové plochy BET (Brunauer – Emmett – Teller theory) se obvykle používá jako plyn dusík, z důvodu jeho dostupnosti ve vysoké čistotě a jeho silné interakce s většinou pevných látek. U této metody je měřeno množství adsorbovaného plynu na povrchu měřeného vzorku za definovaných tlaků a teplot. Toto měření nám poskytuje velmi důležité informace, jako jsou specifická plocha povrchu v jednotkách $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, nebo distribuci šířek pórů. K výpočtu je používána BET linearizovaná rovnice kde $\frac{p}{p_0}$ je relativní tlak par adsorbátu, v objem adsorbovaného plynu, v_m je objem adsorbovaného plynu v monovrstvě a c je konstanta spojená s energií adsorpce.

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{(c - 1)}{v_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Rovnice 4. *BET linearizovaná rovnice.*[38]

Specifická plocha povrchu práškového materiálu je důležitý údaj, z které je pak možné určit vhodné množství dispergačního činidla potřebného pro smočení a stabilizaci vzorku v připravované disperzi. Čím je tato plocha větší, tím jsou menší primární částice materiálu, nebo vzorek obsahuje velké množství pórů či komplikovanou strukturu a je tedy nutné zvýšit dávkování dispergátoru. Zatímco běžně používané mikročástice dosahují povrchů v rozmezí 0,1 až jednotek $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, u nanočástic je tato hodnota v řádech desítek až stovek $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Tudíž je tento údaj velice potřebný pro jejich další zpracování. V případě funkčních nanočástic je žádoucí, aby vyrobený materiál měl co největší povrch a jeho funkce v polymerní matrici byla využita co možná nejvíce.

4 CÍLE PRÁCE

Jak vyplývá z teoretické části, skýtá použití nanočástic v polymerních matricích širokou škálu možností modifikace nátěrových hmot. V praktické části bude tedy jedním z hlavních úkolů ověření zlepšení vlastností polymerů použitím nanočástic.

Celou praktickou část lze rozdělit do tří samostatných etap. V etapě první je hlavním cílem vybrat způsob přípravy jednotlivých vybraných nanomateriálů a ověřit prakticky jejich použitelnost. Při výběru vhodného způsobu výroby byly úmyslně použity chemikálie s průmyslovou čistotou z důvodu snadnější přenositelnosti do velkého objemu pro velkokapacitní výrobu. Dalším faktorem při výběru syntézy nanočástic bude také to, aby vedlejší produkt reakce nebyl odpadem a bylo možné jej použít pro další zpracování. Z důvodu bezpečnosti při velkokapacitní výrobě byly vybírány pouze reakce probíhající ve vodném prostředí. Z důvodu multifunkčního použití v nátěrových hmotách byl jako hlavní produkt vybrán nano oxid zinečnatý. Jako další byl pak vybrán fosforečnan vápenatý a zinečnatý, což jsou nejčastěji používaný antikorozi pigment při výrobě antikorozi nátěrů.

V druhé etapě praktické části bude cílem vybrat vhodnou metodu pro zpracování nano aglomerátů do formy disperze nanočástic, kterou lze pak snadněji zakomponovat do formulace nátěrových hmot. V této části byl kladen důraz na výběr vhodného rozpouštědla použitého v disperzi, z důvodu co možná největší snášenlivosti s běžně používanými polymery v nátěrových hmotách. Důležitým faktorem byla také správná volba vhodného dispergátoru, který zabrání zpětné aglomeraci částic v disperzi. Je také nutné, aby použitý dispergátor nedegradoval během dispergačních procesů, tento problém lze očekávat hlavně při použití ultrazvukového rozdužování. Další částí je pak měření velikosti částic, což je nutné pro správné nastavení technologie rozdužování. Následně bude provedeno i měření částic disperze po 4 měsících z důvodu ověření stability vzniklé disperze při skladování. V poslední etapě budou provedeny testy použití vzniklých disperzí v konkrétních nátěrových hmotách a polymerních matricích. Provede se testování fyzikálních a mechanických vlastností, i dlouhodobé odolnosti nanokompozitů vzniklých použitím disperze v konkrétních formulacích. Součástí bude také test antikorozi a mikrobiální účinnost těchto materiálů. Testy budou provedeny dle platných českých norem pro testování nátěrových hmot.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A INSTRUMENTÁLNÍ VYBAVENÍ

5.1 Chemikálie použité pro syntézu nanočástic.

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – technická čistota (Brenntag CR s.r.o)
- NaOH – technická čistota (Brenntag CR s.r.o)
- Lauryl sulfát sodný – Hansapon FAS 12 G – technická čistota (Enaspol a.s)
- Močovina – technická čistota (Brenntag CR s.r.o)
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – technická čistota (Fosfa a.s)
- CaCl_2 – technická čistota (Brenntag CR s.r.o)

5.2 Materiály a polymerní matrice pro formulaci nanokompozitů

- Heucophos ZPA – Heubach GmbH
- Disperbyk 180 – BYK CHEMIE GmbH
- Dowanol MPA – © DOW
- CHS Alkyd 401 X 55 – Spolchemie a.s
- Uracron F12 – Synres B.V.
- Pigmenty, plniva, rozpouštědla a aditiva – Rokospol a.s.

5.3 Přístroje CPS UTB

- Skenovací elektronový mikroskop Nova NanoSEM 450 (FEI)
- Volumetrický sorpční analyzátor BELSORP-mini II
- Laserový analyzátor velikosti částic Malvern Mastersizer 3000
- Rotační viskozimetr Anton-Paar MCR 502
- Dvou paprskový spektrometr Lambda 1050 (Perkin Elmer)
- Stolní rentgenový difraktometr Rigaku Mini Flex 600.

5.4 Pístroje Rokospol a.s.

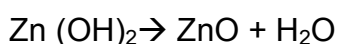
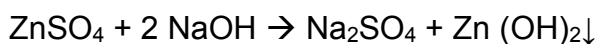
- Laboratorní nanomlýn Longly Lab Nanostar
- Ultrazvukový generátor Hilsher UIP 1000
- Disolver Longly Lab Mixer LBM-1
- Spektrofotometr X-RITE SP 62
- Solná komora Liebisch Constasal Salt Spray Chamber
- QUV accelerated weathering tester
- Kyvadlo König
- Experimentální reaktor
- Mikrobiologická laboratoř

6 PŘÍPRAVA VYBRANÝCH NANOČÁSTIC

6.1 Hydrotermální syntéza nanočástic ZnO

6.1.1 Syntéza s použitím hydroxidu sodného

Syntéza byla z důvodu snazší přenositelnosti do většího objemu provedena s použitím chemikálií technické čistoty. Pro syntézu byl připraven roztok zinečnaté soli v destilované vodě a to rozpuštěním 162,3 gramů $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v 500 mililitrech destilované vody. Tento roztok byl umístěn na magnetickou míchačku. Roztok se zahřál na 80 °C a míchal po dobu 30 minut. V oddělené nádobě byl připraven roztok hydroxidu sodného a to rozpuštěním 45 gramů hydroxidu sodného v 400 mililitrech destilované vody. Roztok byl umístěn na magnetickou míchačku a míchán po dobu 30 minut. Po dokonalém rozpuštění bylo k roztoku zinečnaté soli přidáno 5 gramů dodecyl sulfátu sodného (SDS). Roztok byl dále míchán po dobu 15 minut. Po dokonalé homogenizaci byl postupně přikapáván do roztoku zinečnaté soli se stabilizátorem roztok hydroxidu po dobu 30 minut. Po ukončení příkapu byla vzniklá sraženina za intenzivního míchání zahřívána na teplotu 90 °C po dobu 60 minut. [39]

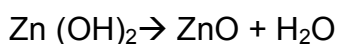
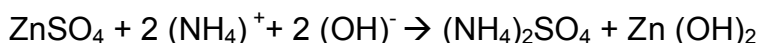
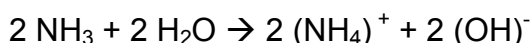
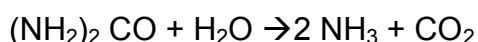


Rovnice 5. Chemická rovnice přípravy ZnO s pomocí NaOH.

Po ukončení reakce byl produkt ochlazen a dekantován. Vzniklá směs pak byla filtrována pomocí vakuové filtrace. Vzniklý filtrační koláč byl proléván destilovanou vodou až do doby, kdy vodivost filtrátu dosáhla hodnoty nižší než 200 μS . Po dokonalém promytí vodou byla vzniklá sraženina umístěna do sušárny vyhřáté na 180 °C po dobu dvou hodin. Takto vzniklý práškový vzorek byl dále analyzován.

6.1.2 Syntéza s použitím močoviny

Syntéza byla z důvodu snazší přenositelnosti do většího objemu provedena s použitím chemikálií technické čistoty. Vzorek nano oxidu zinečnatého byl připraven ve skleněném reaktoru o objemu 6 litrů přidáním 150 gramů močoviny a 50 gramů $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ do 5 litrů destilované vody. Roztok byl následně intenzivně míchán skleněným míchadlem po dobu 30 minut, než došlo k úplnému rozpuštění všech složek směsi. Po rozpuštění byl spuštěn ohřev a směs byla vytemperována na teplotu $95\text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě byl roztok míchán po dobu 6 hodin.[40]

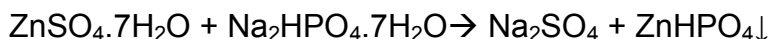


Rovnice 6. Chemická rovnice přípravy ZnO pomocí močoviny.

Po ukončení reakce byla směs ochlazena, dekantována a filtrována pomocí vakuové filtrace. Vzniklý filtrační koláč byl proléván destilovanou vodou až do doby, kdy vodivost filtrátu dosáhla hodnoty nižší než $200\text{ }\mu\text{S}$. Po dokonalém promytí vodou byla vzniklá sraženina umístěna do sušárny vyhřáté na $180\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin. Takto vzniklý práškový vzorek byl dále analyzován.

6.2 Hydrotermální syntéza nanočástic ZnHPO_4

Syntéza byla z důvodu snazší přenositelnosti do většího objemu provedena s použitím chemikálií průmyslové čistoty. Syntéze byla provedena v 2 litrové skleněné kádince umístěné na magnetickém míchadle s ohřevem. Do kádinky bylo nalito 500 mililitrů demineralizované vody a přidáno 53,63 gramů $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Roztok byl míchán 10 minut do úplného rozpuštění zinečnaté soli. Roztok byl zahříván na teplotu $60\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 30 minut. V kádince o objemu 1000 mililitrů byl připraven druhý roztok a to přidáním 50 gramů $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ do 500 mililitrů demineralizované vody. Tento roztok byl pak přikapáván do roztoku zinečnaté soli po dobu 30 minut. Vzniklá bílá suspenze byla dále míchána po dobu 2 hodin při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$. [41]

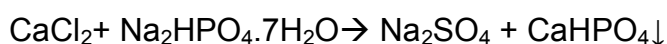


Rovnice 7. Chemická rovnice přípravy ZnHPO_4 .

Po ukončení reakce byl produkt ochlazen a dekantován. Vzniklá směs pak byla filtrována pomocí vakuové filtrace. Vzniklý filtrační koláč byl proléván destilovanou vodou až do doby, kdy vodivost filtrátu dosáhla hodnoty nižší než 200 μS . Po dokonalém promytí vodou byla vzniklá sraženina umístěna do sušárny vyhřáté na 180 °C po dobu dvou hodin. Takto vzniklý práškový vzorek byl dále analyzován.

6.3 Hydrotermální syntéza nanočástic CaHPO_4

Syntéza byla z důvodu snazší přenositelnosti do většího objemu provedena s použitím chemikálií průmyslové čistoty. Syntéze byla provedena v 2 litrovém skleněné kádince umístěné na magnetickém míchadle s ohřevem. Do kádinky bylo nalito 500 mililitrů demineralizované vody a přidáno 20,7 gramů CaCl_2 . Roztok byl míchán 10 minut do úplného rozpuštění zinečnaté soli. Roztok byl zahříván na teplotu 60 °C po dobu 30 minut. V kádince o objemu 1000 mililitrů byl připraven druhý roztok a to přidáním 50 gramů $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ do 500 mililitrů demineralizované vody. Tento roztok byl pak přikapáván do roztoku zinečnaté soli po dobu 30 minut. Vzniklá bílá suspenze byla dále míchána po dobu 2 hodin při teplotě 60 °C.[41]



Rovnice 8. Chemická rovnice přípravy CaHPO_4 .

Po ukončení reakce byl produkt ochlazen a dekantován. Vzniklá směs pak byla filtrována pomocí vakuové filtrace. Vzniklý filtrační koláč byl proléván destilovanou vodou až do doby, kdy vodivost filtrátu dosáhla hodnoty nižší než 200 μS . Po dokonalém promytí vodou byla vzniklá sraženina umístěna do sušárny vyhřáté na 180 °C po dobu dvou hodin. Takto vzniklý práškový vzorek byl dále analyzován.

6.4 Zhodnocení jednotlivých způsobů syntézy

Provedené syntézy byly hodnoceny jak z hlediska časové a energetické náročnosti, tak z hlediska získaného množství požadovaného produktu.

Tabulka 2. *Tabulka výtěžnosti jednotlivých typů syntézy.*

Vzorek	Množství vypočtené z chemické rovnice [g]	Množství získané [g]	Výtěžnost [%]	Čas přípravy [minuty]
ZnO-NaOH	46,94	44,85	95,55	135 minut
NaOH-Urea	14,15	12,15	85,87	390 minut
n-ZnHPO ₄	30,1	29,09	96,64	190 minut
n-CaHPO ₄	25,37	24,65	97,16	190 minut

Jak můžeme vyčíst z tabulky 2 nejlepším způsobem přípravy n-ZnO je syntéza pomocí NaOH. Syntéza z pomocí močoviny je časově a energeticky náročnější a výtěžnost je třikrát nižší. Zároveň je v této syntéze použito velké množství demineralizované vody, což by v případě výroby ve velkém měřítku způsobilo vysoký objem odpadní vody. Co se týče přípravy obou fosfátů, je výtěžnost takřka srovnatelná. Obě tyto přípravy lze realizovat ve velkém měřítku.

Dalším faktorem je zhodnocení odpadních produktů. Ve většině syntéz nám jako odpadní produkt vzniká roztok Na₂SO₄, který lze po odpaření vody použít pro účely papírenského průmyslu. Jedinou výjimkou je syntéza s použitím močoviny, při které nám vzniká roztok (NH₄)₂SO₄, který lze ovšem po odpaření vody použít jako hnojivo v zemědělství. Odpařená voda je pak znovu použitelná pro syntézu a promývání vzniklých produktů. Z tohoto hlediska je možné všechny navržené syntézy provádět v takřka bezodpadovém režimu.

7 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH NANOČÁSTIC

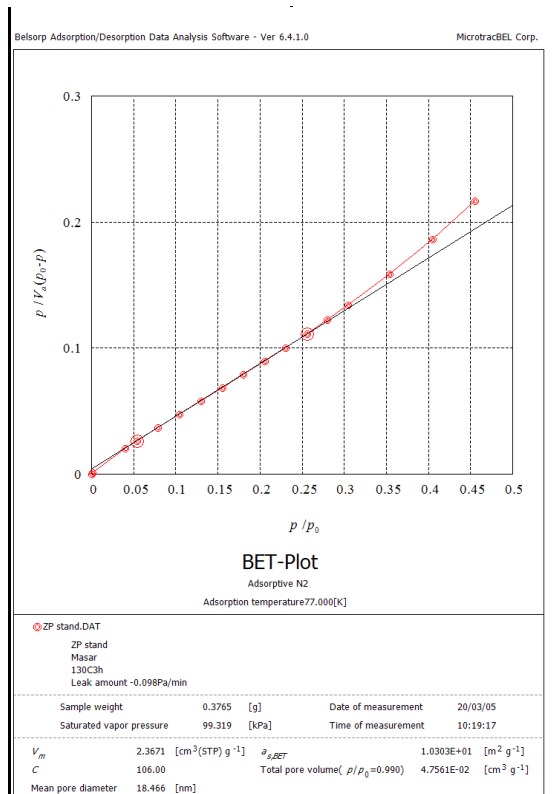
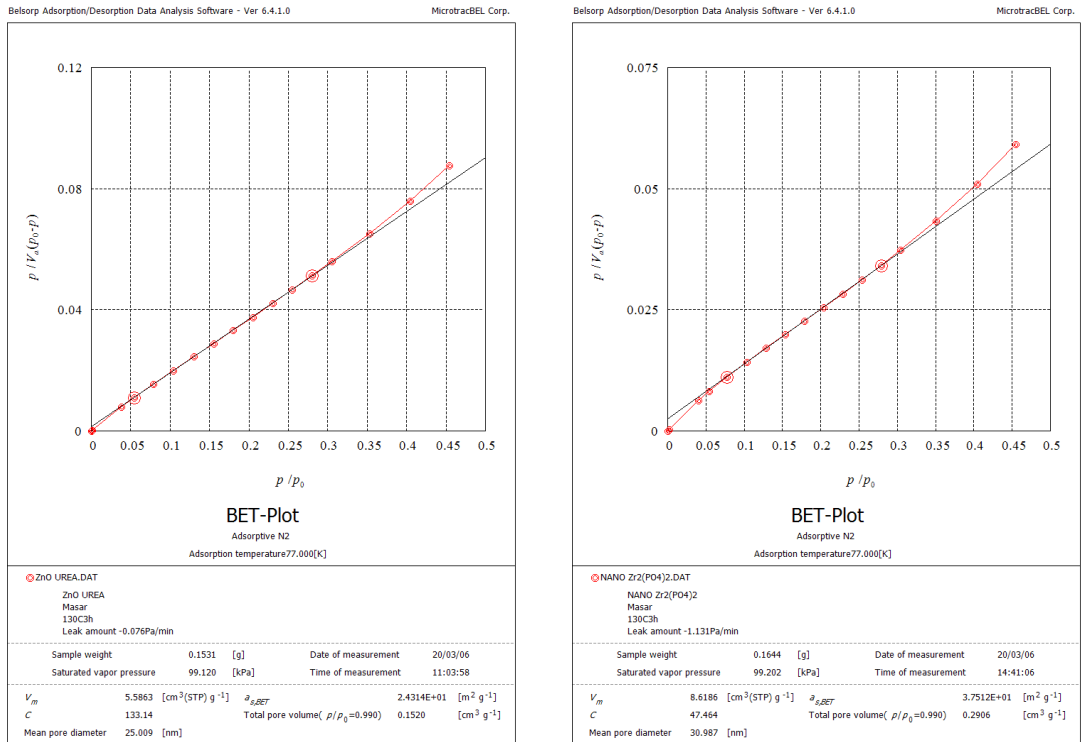
7.1 Měření velikosti povrchu (BET)

U vyrobených vzorků nanočástic v práškové formě bylo provedeno stanovení měrného specifického povrchu metodou BET. Měření velikosti povrchu bylo provedeno u tří vzorků, a to u vzorku oxidu zinečnatého připraveného metodou s pomocí močoviny, n- ZnHPO₄ a komerčně dostupného antikorozičního pigmentu Heucophos ZPA. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3. Naměřené hodnoty měrného povrchu, velikosti a objemu pórů práškových vzorků.

Vzorek	Měrný specifický povrch $a_s[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	Střední průměr pórů $a_p[\text{nm}]$	Celkový objem pórů $V_P[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
ZnO-Urea	24,31	25,01	0,15
n-ZnHPO ₄	37,51	30,99	0,29
Heucophos ZPA	10,30	18,46	0,05

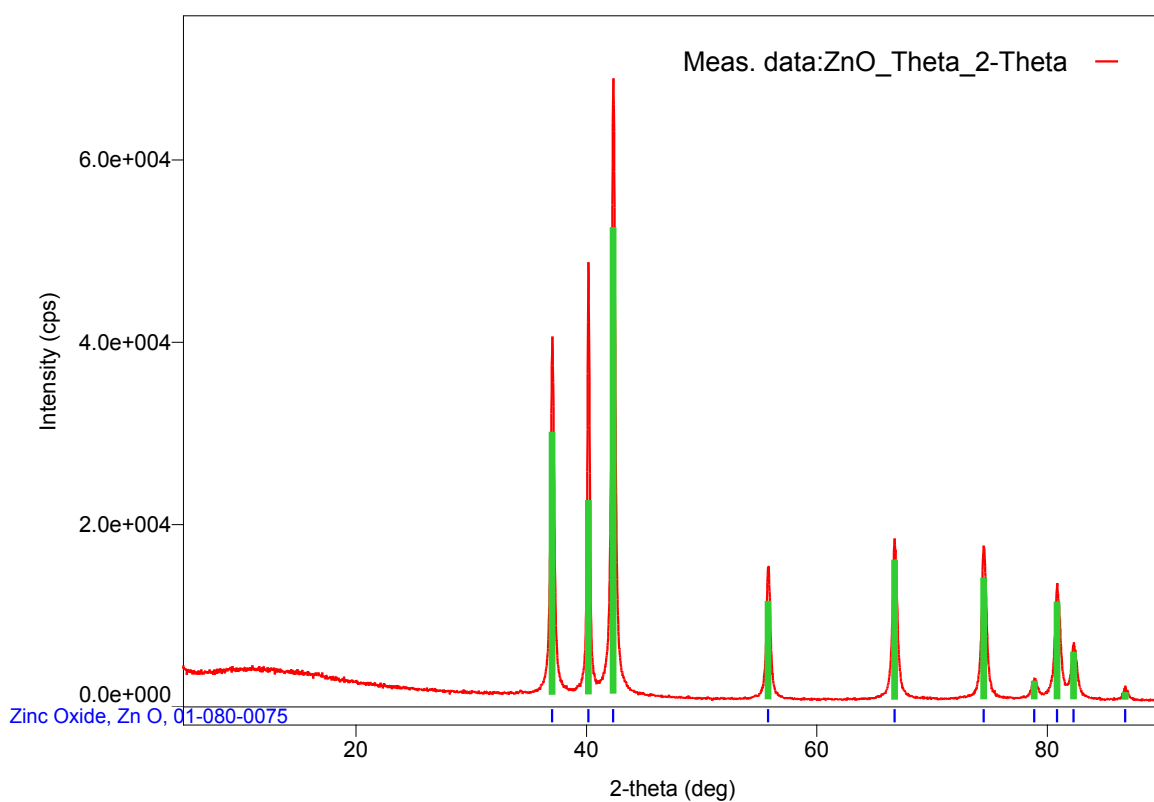
Jak je z naměřených hodnot patrné, měrný povrch vzorku syntetizovaného n – ZnHPO₄ (37,51 m².g⁻¹) dosahuje až 3,7násobku komerčně vyráběného fosforečnanu zinečnatého (10,30 m².g⁻¹). Tento rozdíl je také patrný v hodnotě celkového objemu pórů (0,29 cm³.g⁻¹) oproti (0,05 cm³.g⁻¹). Tyto výsledky jsou důsledkem morfologie a velikosti částic srovnávaných vzorků. Měrný povrch vzorku ZnO-Urea dosahuje hodnoty (24,31 m².g⁻¹) což je až šestinásobek hodnoty běžně udávané pro komerční ZnO (4 m².g⁻¹).



Graf 1. BET analýza ZnO-Urea (nahore nalevo), n-ZnHPO₄ (nahore napravo) a Heucophos ZPA (dole).

7.2 Rentgenová prášková difrakce (XRD)

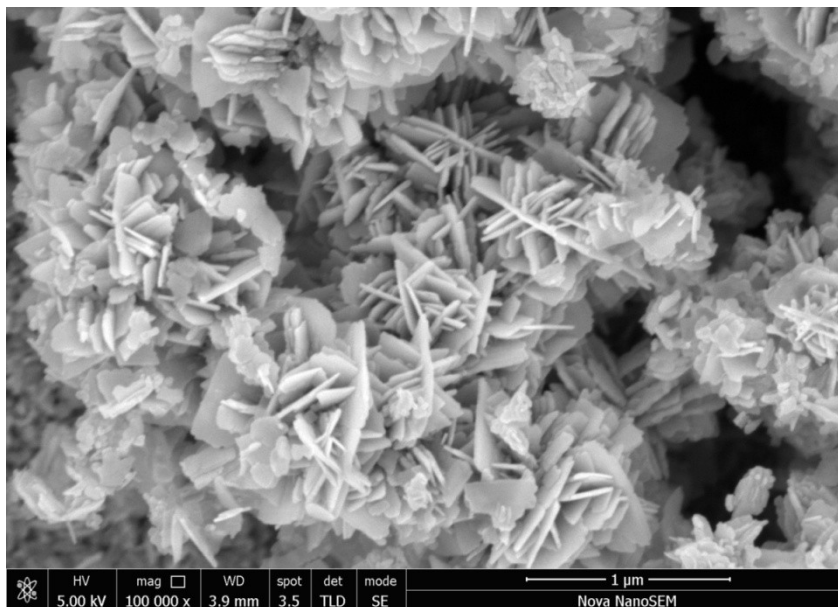
U vzorku ZnO syntetizovaného pomocí NaOH byla provedena rentgenová prášková difrakce XRD za účelem zjištění krystalografické struktury vzorku. Měření bylo prováděno na zařízení Rigaku Mini Flex 600. Jak můžeme vidět v grafu 2, tak charakteristické píky vzorku odpovídají hexagonální krystalografické struktuře. Na základě měření metodou XRD bylo potvrzeno, že se ve vzorku nevyskytují žádné jiné krystalické fázové struktury, testovaný vzorek tedy obsahuje pouze krystalické domény ZnO.



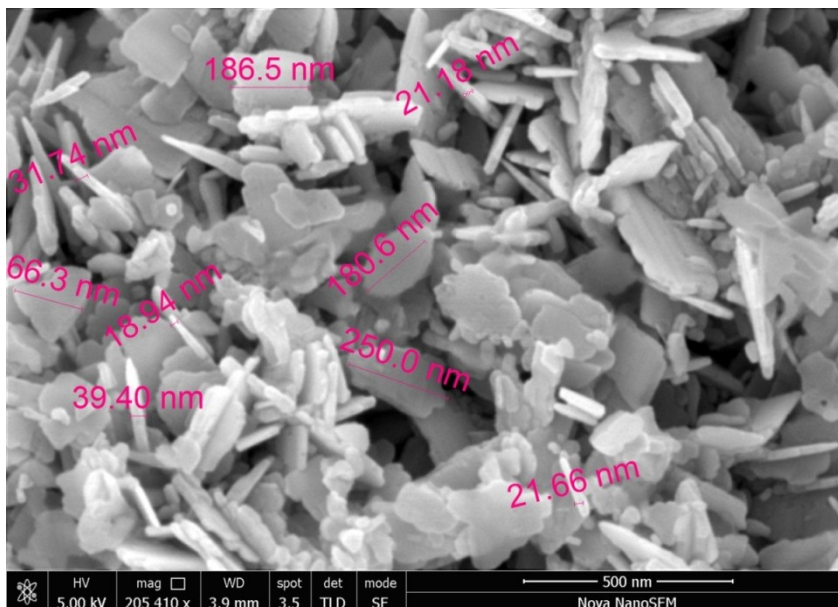
Graf 2. XRD difraktogramn-ZnO syntetizované pomocí NaOH.

7.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Připravené vzorky byly analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu FEI Nova NanoSEM. Pomocí této metody byla zjištěna morfologie a velikost částic připravených vzorků nanočástic.

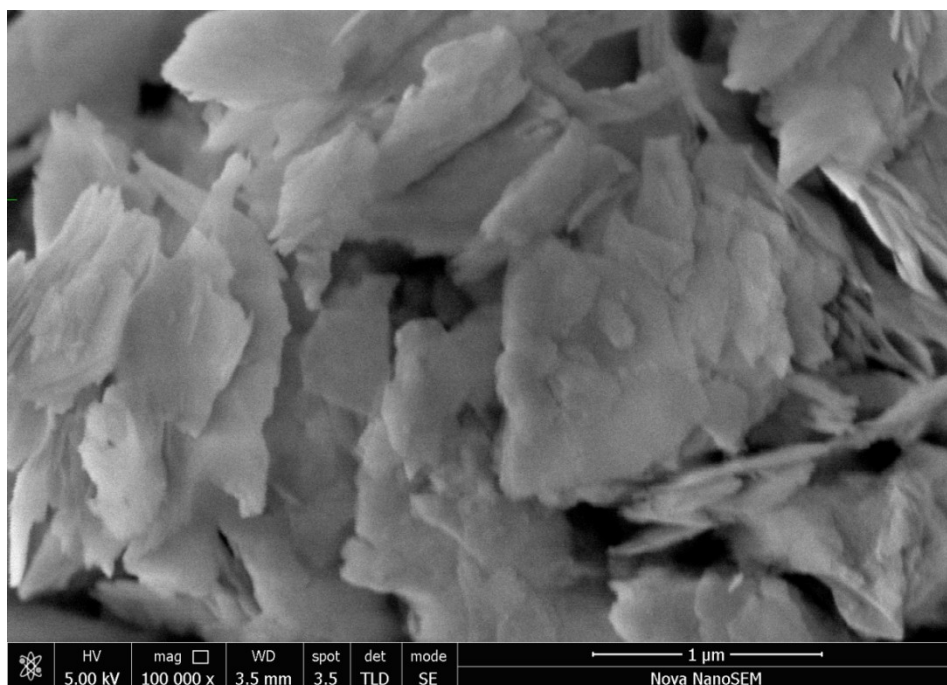


Obrázek 24. SEM analýza vzorku ZnO připraveného hydrotermální syntézou s použitím NaOH.

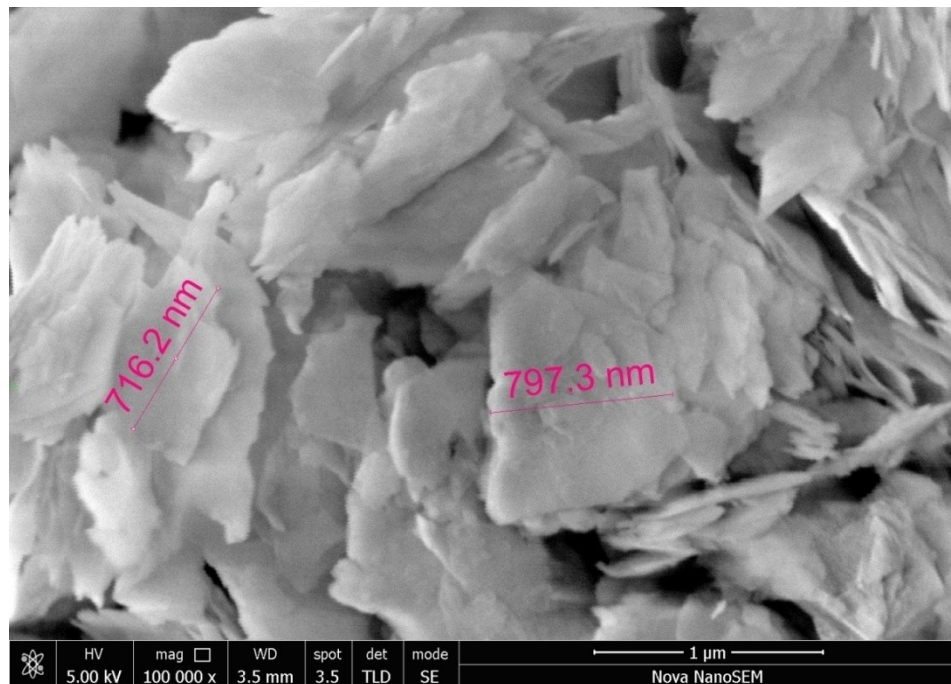


Obrázek 25. Měření velikosti primárních částic ZnO vzniklých hydrotermální syntézou s použitím NaOH.

Jak je vidět z obrázku 24 a 25, pomocí hydrotermální syntézy s použitím NaOH vznikly částice s planárním uspořádáním. Délka vzniklých částic se pohybuje okolo 200 nm a jejich šířka se pohybuje v rozmezí 19 až 40 nm. Tvar částic je dán použitím stabilizačního činidla SDS a také použitím síranu jako rozpustné zinečnaté soli. Vzniklé nanočástice jsou díky svému tvaru velmi vhodné pro nanomletí, jelikož díky malé tloušťce primárních částic jsou velmi křehké a je tedy možné jejich snadné mletí do nano rozměru. Tento tvar ovšem může značně zkreslovat měření pomocí dynamické laserové difrakce, kdy záleží na momentálním natočení částice v měřicím paprsku.

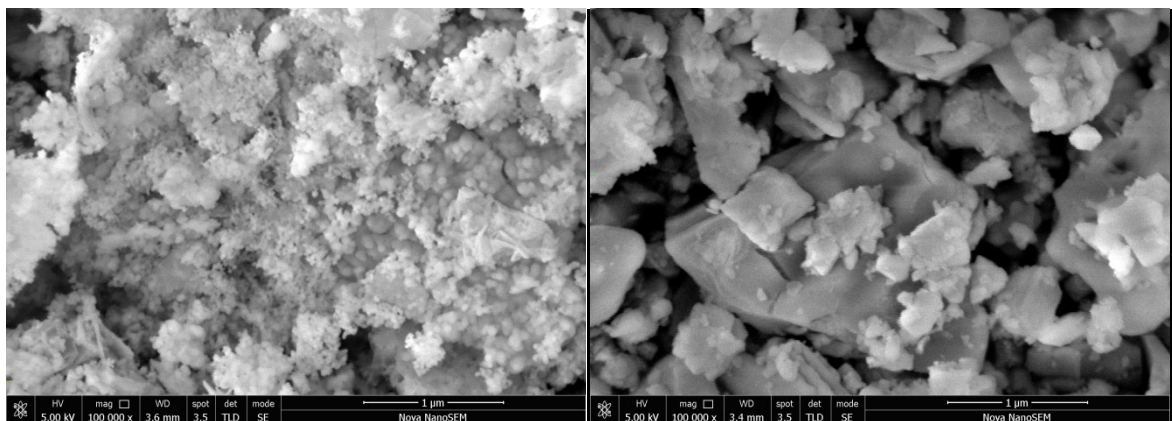


Obrázek 26. SEM analýza vzorku ZnO připraveného hydrotermální syntézou s použitím močoviny.

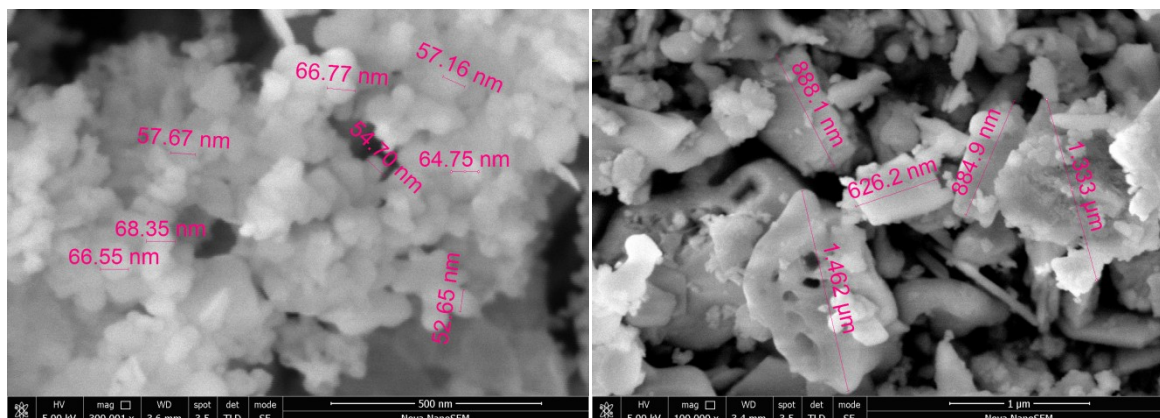


Obrázek 27. Měření velikosti primárních částic ZnO vzniklých hydrotermální syntézou s použitím močoviny.

Jak je patrné z obrázku 26 a 27, vznikly syntézou s pomocí močoviny částice s planární strukturou. Vzniklé částice jsou mnohem větší než při použití NaOH. To je dáno pomalejším průběhem reakce, částice tedy rostou pomaleji a do větších rozměrů.

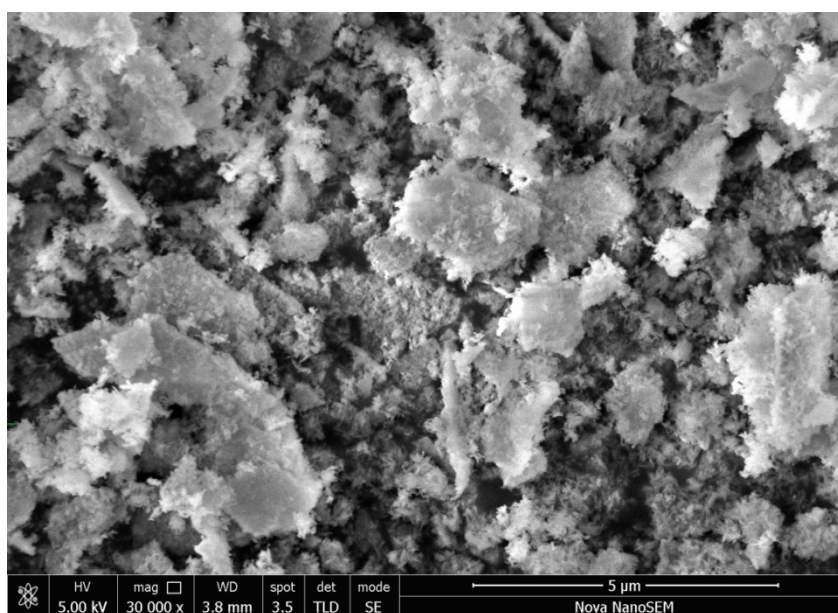


Obrázek 28. SEM analýza vzorku $n\text{-ZnHPO}_4$ (vlevo) a Heucophos ZPA (vpravo).



Obrázek 29. Měření velikosti primárních částic $n\text{-ZnHPO}_4$ (vlevo) a Heucophos ZPA (vpravo)

Jak lze vyčíst z obrázku 28 a 29 dosahuje syntetizovaný vzorek $n\text{-ZnHPO}_4$ podstatně menších rozměrů primárních částic než komerční produkt. Primární částice vzorku mají kulovitý tvar a dosahují velikosti 50-60 nm. U vzorku Heucophos ZPA dosahují primární částice velikosti v jednotkách mikrometrů. Tyto hodnoty plně korespondují s měřením měrného povrchu metodou BET.



Obrázek 30. SEM analýza vzorku $n\text{-CaHPO}_4$

Jak lze vidět na obrázku 30 dosahuje velikost částic připraveného $n\text{-CaHPO}_4$ rozměrů několika mikrometrů. Na snímku lze také vidět i menší částice v nanorozměrech, ale většina vzniklého materiálu je koncentrována do velkých planárních částic. Tato metoda přípravy není tedy zvolena vhodně, a tento materiál již nebude dále testován.

Analýzou pomocí SEM mikroskopu bylo potvrzeno, že primární částice ostatních připravených vzorků mají alespoň jeden rozměr v řádu nanometrů. Tím se tedy potvrdilo, že vybrané způsoby syntézy jsou použitelné pro výrobu těchto materiálů v nano rozměrech. Z důvodu vysokého množství plánovaných testů a zkoušek a také z důvodu multifukčního použití byl pro syntézu ve velkém měřítku vybrán oxid zinečnatý.

Na základě těchto výsledků byl připraven vzorek n-ZnO pomocí NaOH ve velkém množství pro testy nanometří a ultrazvukové dispergace. Tento vzorek byl připraven stejným způsobem syntézy v 1000 litrovém poloprovozním reaktoru firmy Rokospol a.s.

8 DISPERGACE NANOČÁSTIC

Pro zkoušku nanomletí a ultrazvukové dispergace byly připraveny dva stejné vzorky disperze v organickém rozpouštědle. Receptura použité nanodisperze je uvedena v tabulce 4 níže.

Tabulka 4. Receptura nanodisperze ZnO v organickém rozpouštědle.

Název položky	Množství [g]
Dowanol MPA	600
Disperbyk 180	300
n-ZnO	800
Dowanol MPA	300
Celkem	2000

Nanodisperze byla připravena ve dvoulitrové nádobě z nerezové oceli. Nejdříve bylo naváženo 600 gramů rozpouštědla Dowanol MPA a 300 gramů dispergačního činidla Disperbyk 180. Nádoba byla následně umístěna pod laboratorní disolver. Vzorek byl míchán po dobu 5 minut. Po této době bylo postupně přisypáváno 800 gramů n-ZnO. Po dokonalém smočení byla zvýšena rychlost disolveru na 1000 otáček za minutu. Vzorek byl takto dispergován po dobu 30 minut. Po ukončení dispergace byly snížena rychlost disolveru na 500 otáček za minutu a následně doplněno zbývajících 300 gramů rozpouštědla.

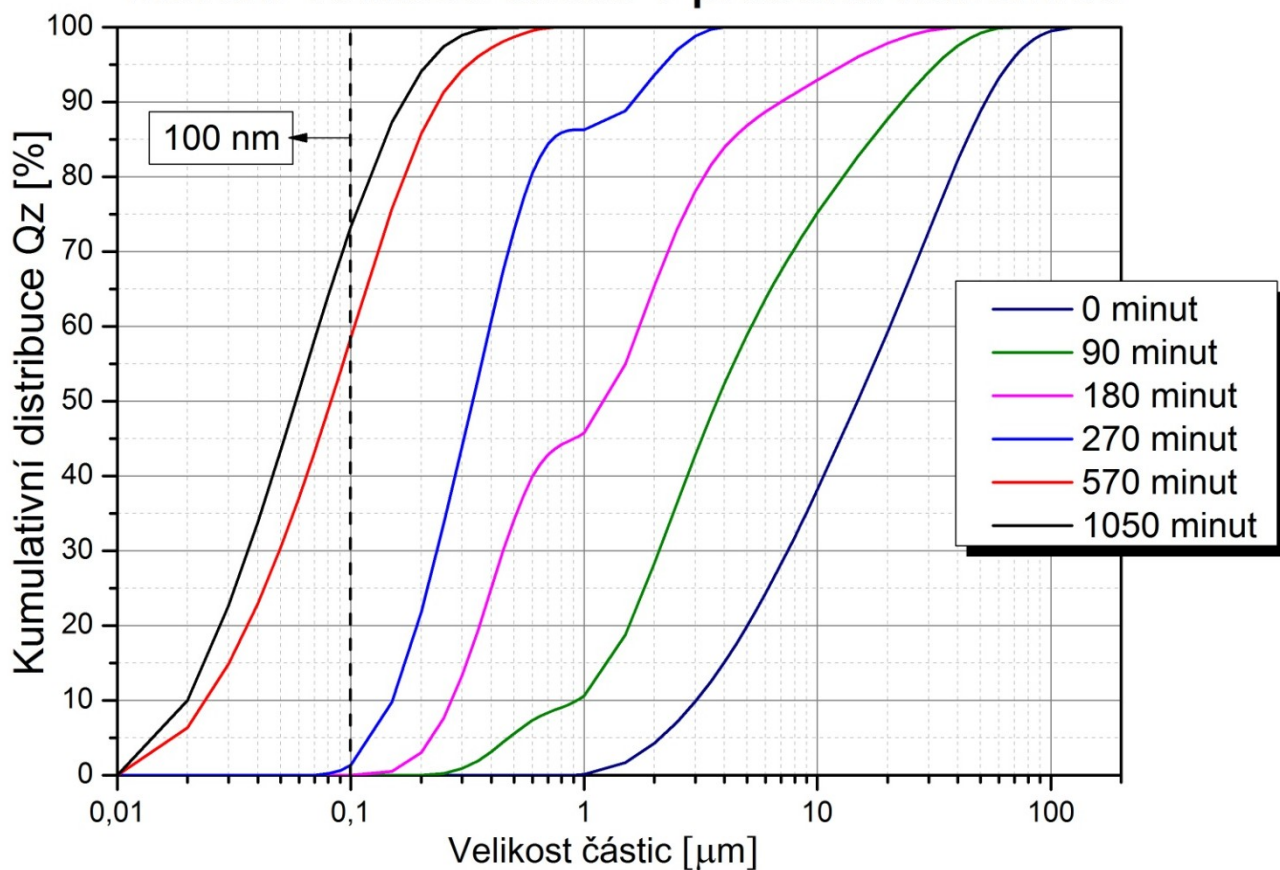
8.1 Nanomletí

Pro zkoušku nanomletí byl použit laboratorní nano-mlýn Longly Lab Nanostar ve firmě Rokospol a.s. Velikost mlecích kuliček byla zvolena 300 μm a rychlost otáčení rotoru byla nastavena na 1500 otáček za minutu. Uspořádání pro nanomletí bylo zvoleno cyklické s dodatečným mícháním materiálu. Uspořádání je uvedeno na obrázku 31. Pro měření velikosti částic byl zvolen přístroj Mastersizer 3000 pracující na principu měření velikosti částic pomocí rozptylu světla (DLS). Pro měření byly vzorky odebírány v časových intervalech. Pro větší přehlednost a vyhodnocení účinnosti mletí byla volena kumulativní distribuce velikostí částic. Grafická závislost distribuce velikostí částic na době mletí je uvedena v grafu 3.

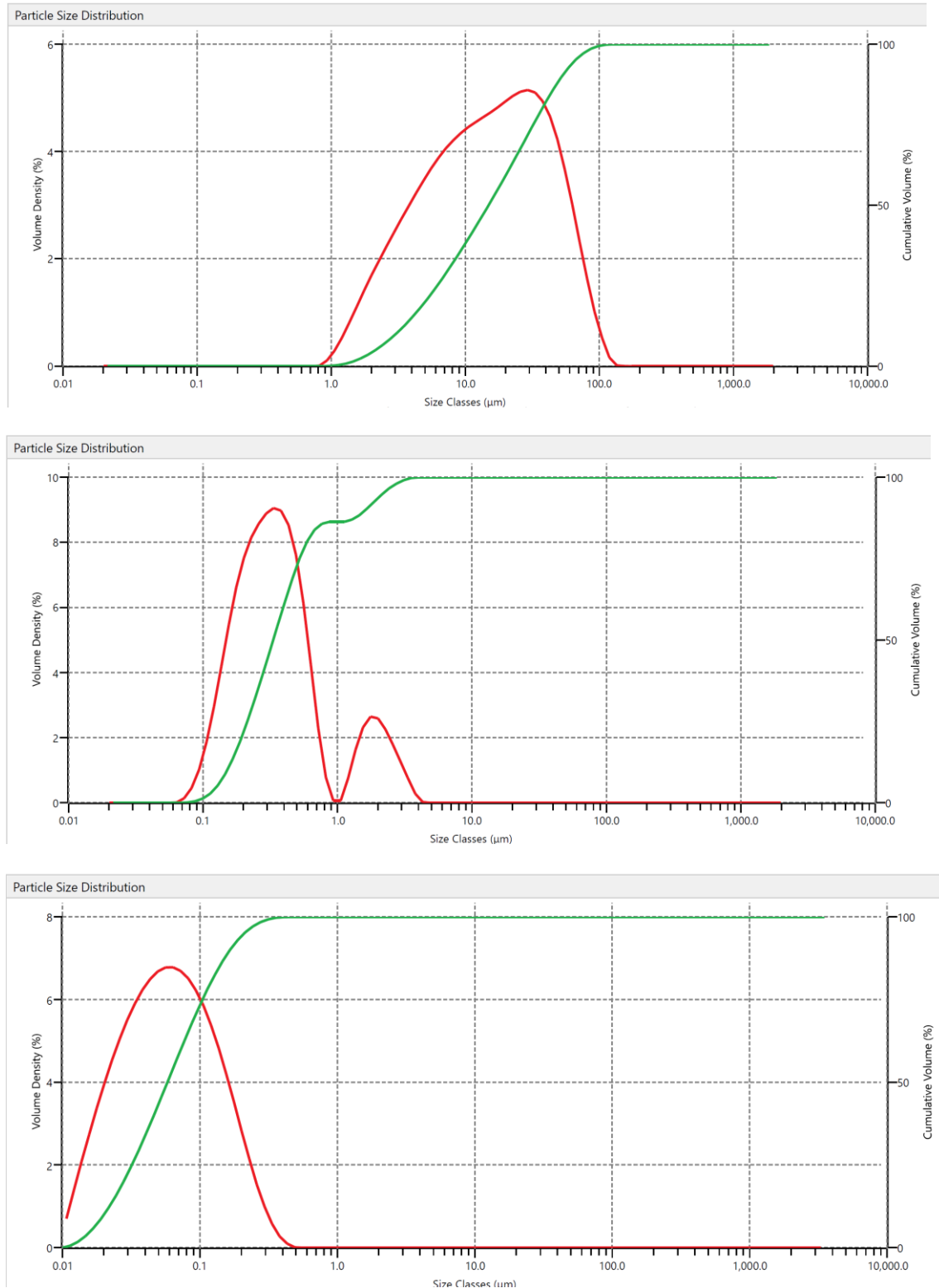


Obrázek 31. Laboratorní nanomlýn Longly Lab Nanostar-cyklické uspořádání

Měření velikosti částic v průběhu nanomletí



Graf 3. Grafická závislost distribuce velikostí částic na době mletí.



Obrázek 32. Grafické znázornění měření distribuce velikostí částic přístrojem Mastersizer 3000, před mletím (nahore), po 270 minutách (uprostřed) a po 1050 minutách mletí (dole).

Jak ukazují výsledky měření velikosti částic, nejvyšší účinnost dosahuje mletí v době, kdy jsou v systému přítomny velké částice. Účinnost mletí klesá úměrně počtu nanočástic ve vzorku. Jak můžeme vidět z průběhu křivek, dochází nejprve k rozpadu největších aglomerátů v rozměrech větších než 10 mikrometrů za vzniku frakce o rozměru cca 700 nanometrů. Tato frakce je pak následně mleta za vzniku částic menších než 100 nanometrů. Průběh mletí a vznik jednotlivých frakcí plně odpovídá složení vzorku zjištěného pomocí SEM analýzy. K vytvoření nano-disperze došlo již po 570 minutách, kdy množství částic menších než 100 nanometrů dosáhlo více než 50 procent všech částic. Z důvodu vyšších účinností menších částic byla doba nanomletí prodloužena až na dobu 1050 minut.

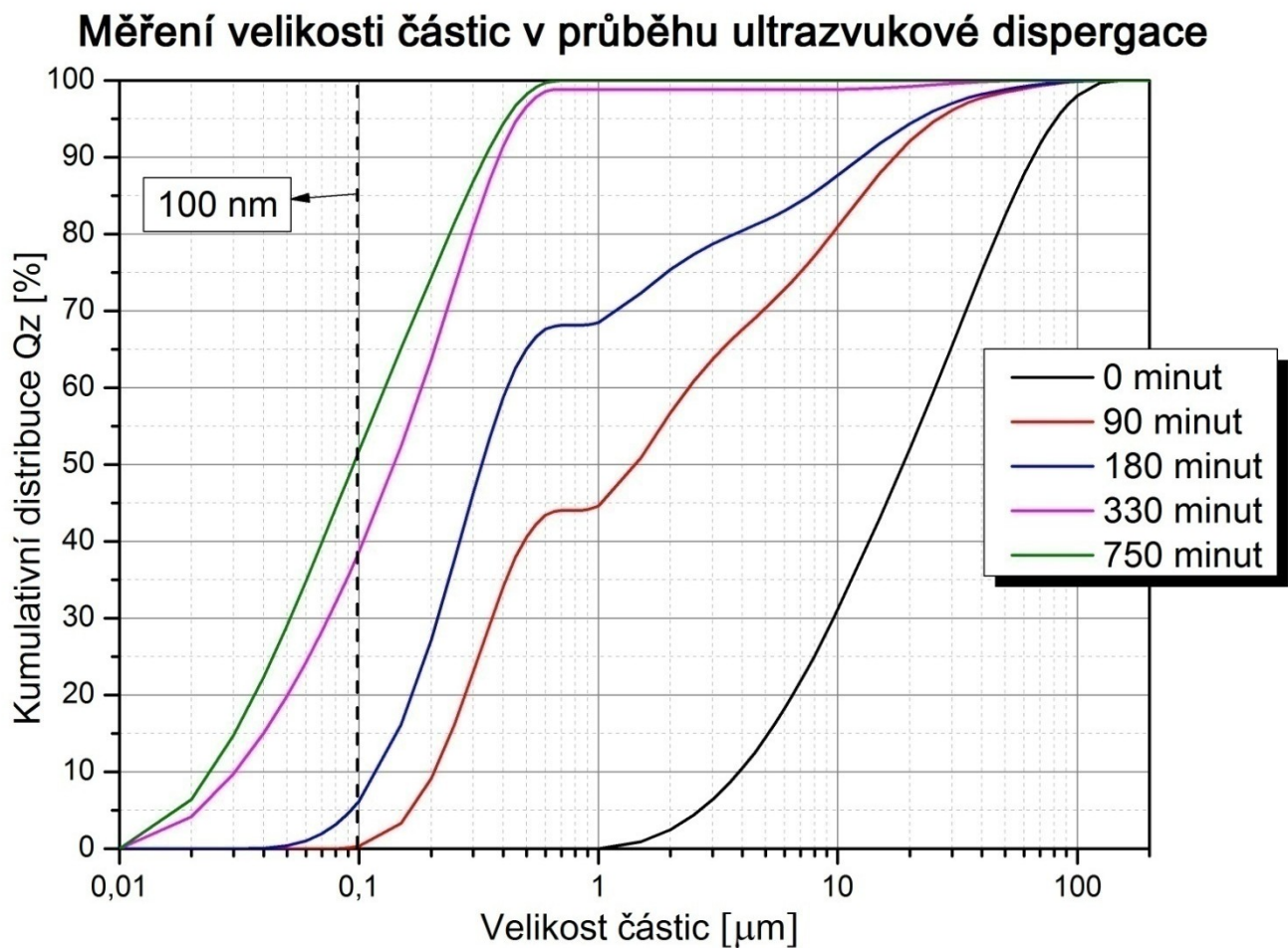
8.2 Ultrazvuk

Pro zkoušku dispergace nanočástic pomocí ultrazvuku byl použit ultrazvukový generátor Hilsher UIP 1000 firmy Rokospol a.s. Uspořádání bylo voleno stejně jako u nanomletí cyklické s mícháním disperze pomocí míchadla. Uspořádání ultrazvuku je uvedeno na obrázku 33. Ultrazvuk pracoval při výkonu 750 W. Měření velikosti částic bylo provedeno na přístroji Mastersizer 3000 pracující na principu měření velikosti částic pomocí rozptylu světla (DLS). Pro měření byly vzorky odebírány v časových intervalech. Pro větší přehlednost a vyhodnocení účinnosti mletí byla volena kumulativní distribuce velikostí částic. Grafická závislost distribuce velikostí částic na době mletí je uvedena v grafu 4.

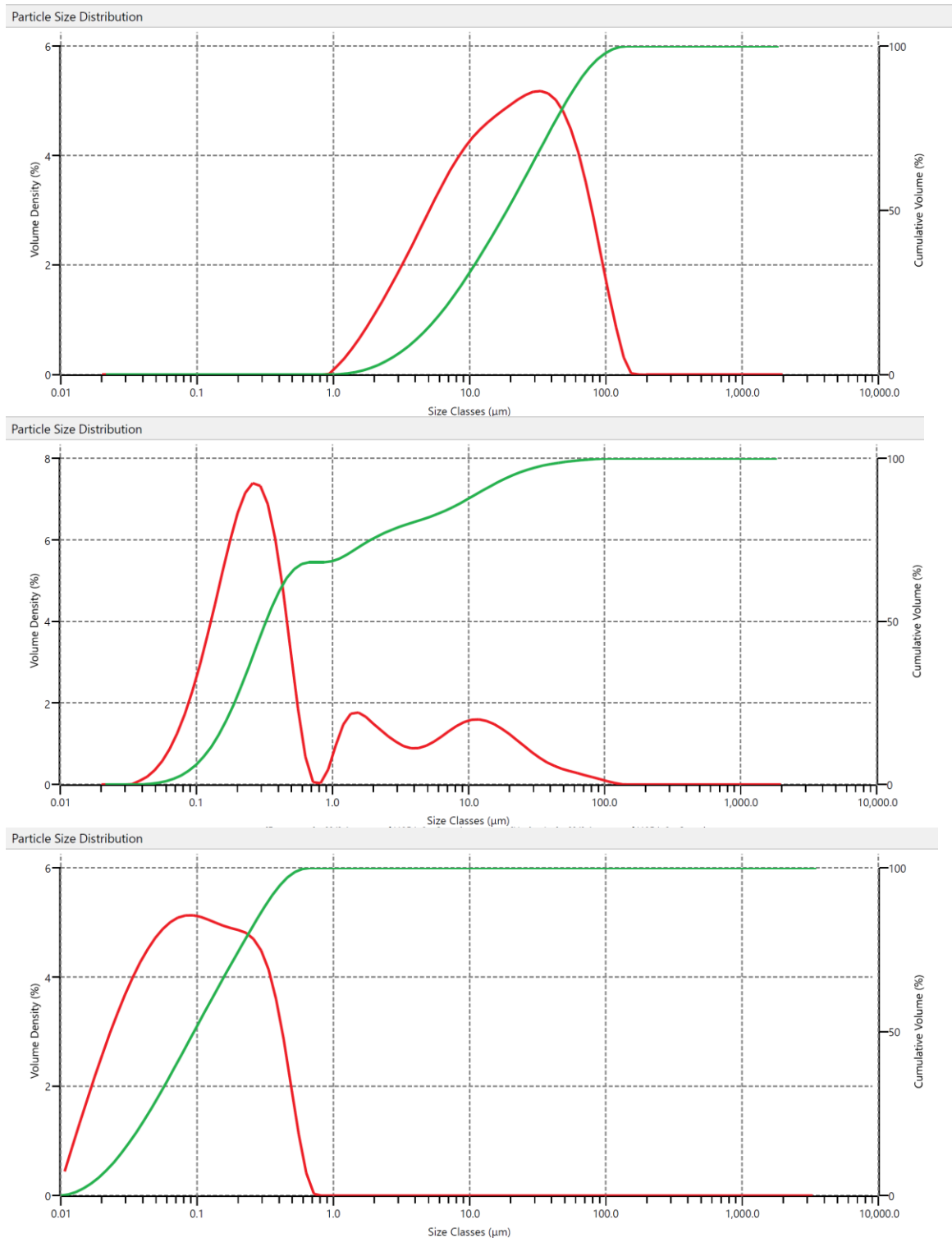
Jak můžeme usoudit z průběhu měření ultrazvuková dispergace dosahuje v první fázi vyšších výkonů než nanomletí. Problematická je až poslední část mlecího procesu, kdy dochází k deaglomeraci za vzniku nanočástic. I tak se podařilo dosáhnout nano rozměru více než padesáti procent částic v čase 750 minut, ovšem dosažená střední velikost částic je podstatně vyšší (95 nm) než v případě nanomletí (58 nm). Z hlediska minimální dosažené velikosti částic a spotřeby energie je nanomletí vhodnější technologií pro přípravu disperzí n-ZnO.



Obrázek 33. Ultrazvuková dispergace Hilsher UIP 1000 - cyklické uspořádání.



Graf 4. Grafická závislost distribuce velikostí částic na čase dispergace ultrazvukem.



Obrázek 34. Grafické znázornění měření distribuce velikostí částic přístrojem Mastersizer 3000, před ultrazvukem (nahore), po 180 minutách (uprostřed) a po 750 minutách dispergace ultrazvukem (dole).

9 CHARAKTERIZACE POLYMERNÍCH MATRIC S OBSAHEM NANOČÁSTIC

9.1 Fyzikální a mechanické vlastnosti

9.1.1 Absorpce UV záření

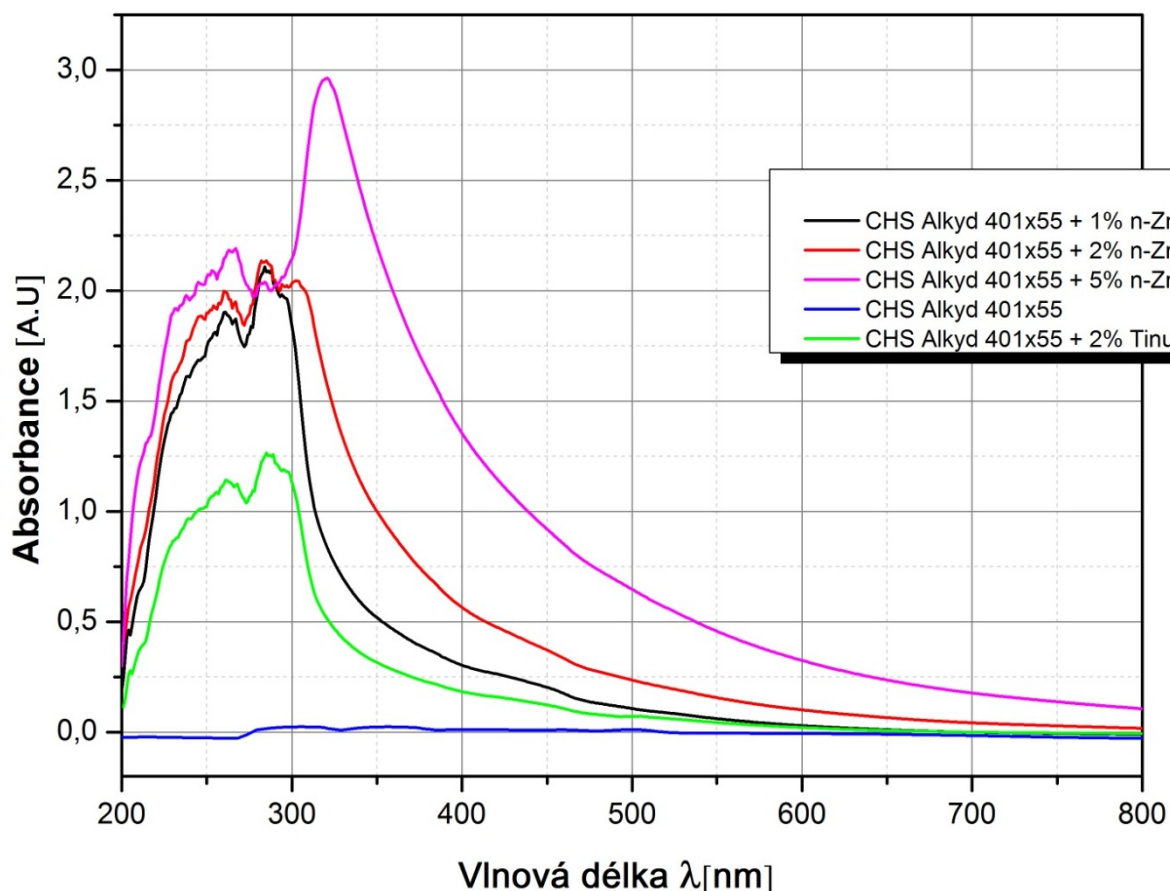
U vzorků alkydové pryskyřice s přidavkem nanodisperze oxidu zinečnatého byla měřena absorpce UV záření. Pro srovnání byl připraven také vzorek s přidavkem komerčního UV stabilizátoru Tinuvin 292 na bázi HALS. Vzorky byly připraveny přidáním nanodisperze oxidu zinečnatého do roztoku alkydové pryskyřice CHS Alkyd 401 X 55 a následným zpracováním na laboratorním disolveru po dobu 15 minut. Stejným způsobem byl připraven vzorek s obsahem komerčního UV stabilizátoru. Vzorky byly po míchání umístěny na 10 minut do ultrazvukové lázně pro odstranění bublin vzduchu vzniklých mícháním. Složení vzorků je uvedeno v tabulce 5.

Tabulka 5. Složení vzorků pro měření UV/VIS absorbance.

Označení vzorku	Obsah disperze n-ZnO	Obsah alkydové Pryskyřice CHS Alkyd 401 X 55	Obsah komerčního UV stabilizátoru Tinuvin 292
	[%]	[%]	[%]
1	0	100	0
2	1	99	0
3	2	98	0
4	5	95	0
5	0	98,5	1,5

Připravené vzorky byly analyzovány na UV/VIS/NIR spektrofotometru Lambda 1050. Měření absorbance probíhalo při vlnových délkách 800-200 nm. Bylo zjištěno, že pod 290 nanometrů již není měření relevantní z důvodu absorpčního spektra použitých rozpouštědel. Pro odečet spektra použité pryskyřice, byla použita kvjeta s alkydovou pryskyřicí bez přidavku UV stabilizátorů. Výsledky měření jsou uvedeny v grafu 5.

Měření UV/VIS absorpance



Graf 5. Graf měření absorpance vzorků alkydové pryskyřice s přidavkem UV stabilizátoru a disperze n-ZnO.

Jak lze vyčíst z grafu 5 dosahuje n-ZnO podstatně vyšší absorpance než komerční stabilizátor, a to již v koncentraci 1 %. Při koncentraci 5 % již pozorujeme silnou absorpaci ve viditelné části spektra, což by v případě použití materiálu jako transparentního laku vedlo k tvorbě zákalu i v tenkém filmu. Vzorek komerčního stabilizátoru Tinuvin 292 vykazuje maximální absorpaci v oblasti spektra UV-B (280-315 nm), vzorky s obsahem n-ZnO také vykazují maximální absorpaci v oblasti UV-B, ale jsou schopné absorbovat také část spektra UV-A (315-400 nm).

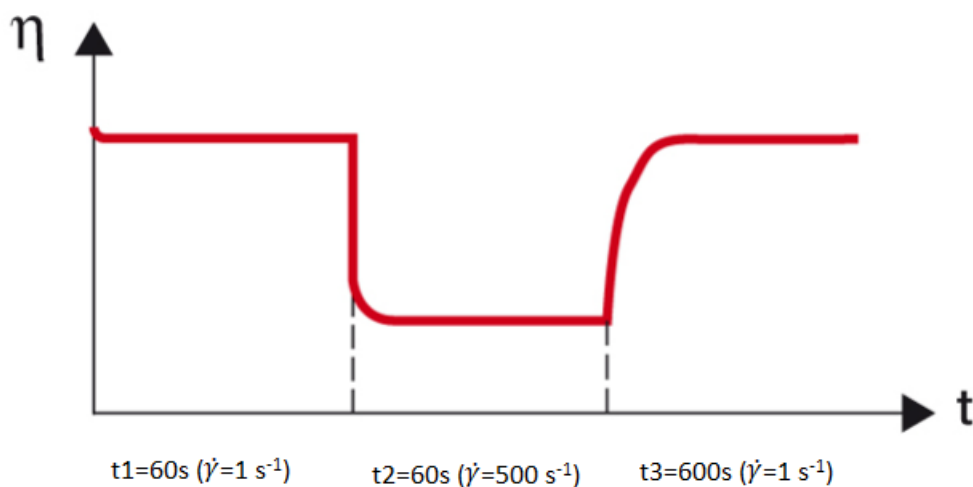
9.1.2 Stabilita skladování

Pro měření stability během skladování byly připraveny dva vzorky. První vzorek byl roztok alkydové pryskyřice CHS Alkyd 401 X 55 bez přidavku aditiv. Druhý vzorek, který byl analyzován, byl roztok alkydové pryskyřice CHS Alkyd 401 X 55

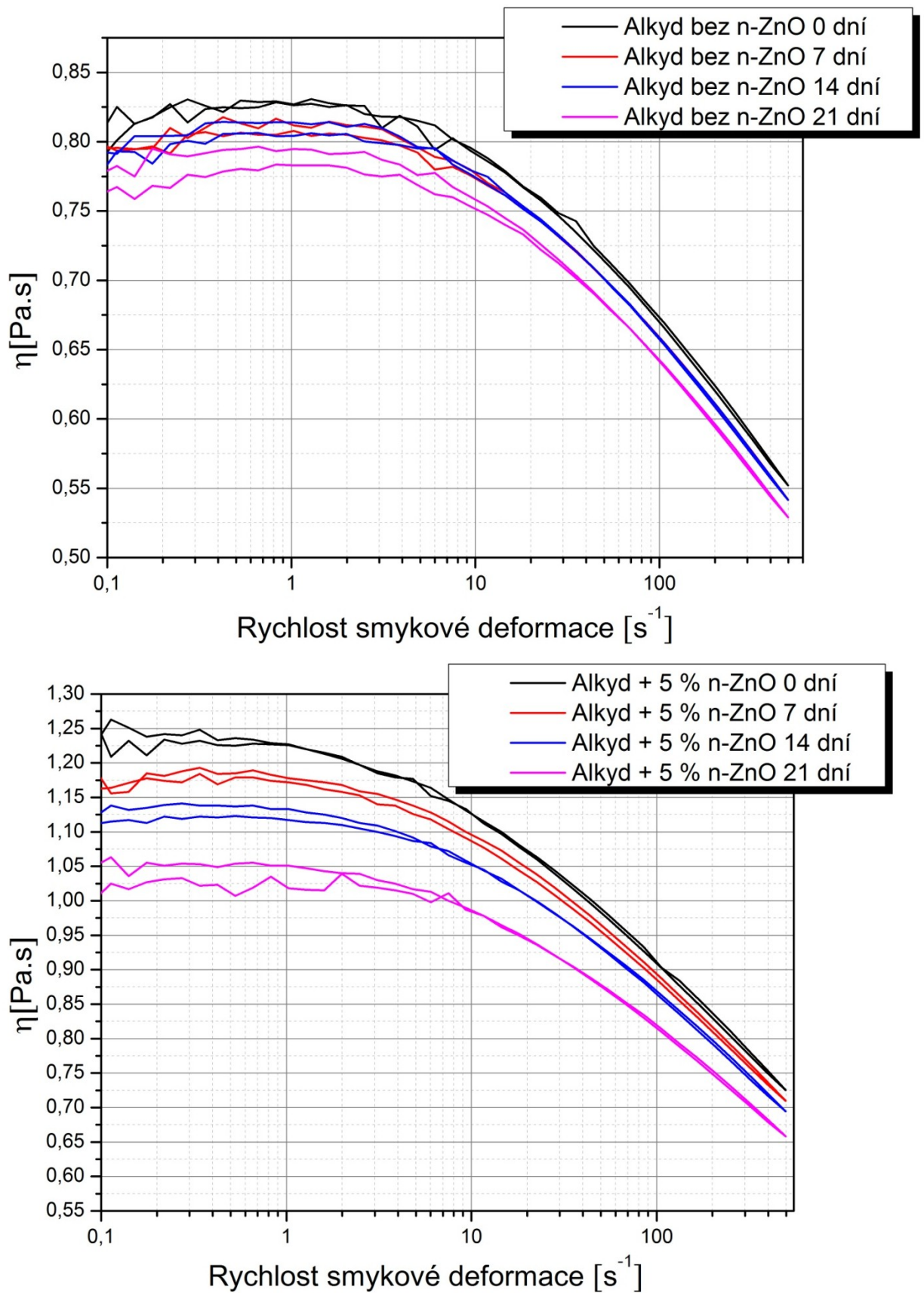
s přidavkem 5 hmotnostních % disperze n-ZnO v MPA. Na připravených vzorcích bylo provedeno měření reologických vlastností v závislosti na čase. Reologické vlastnosti byly měřeny na viskozimetru Anton Paar MCR 502. Měření bylo provedeno v uspořádání zamezující odpaření rozpouštědel. Měření probíhalo ve dvou programech. První měření viskozity bylo provedeno při zvyšující se rychlosti smykové deformace a po dosažení maximální hodnoty měření při snižující se rychlosti smykové deformace. Měření probíhalo z důvodu zjištění změny tokové křivky v čase.

Začátek $\dot{\gamma}(s^{-1})$	Konec $\dot{\gamma}(s^{-1})$	Čas (s)
0	500	150
500	0	150

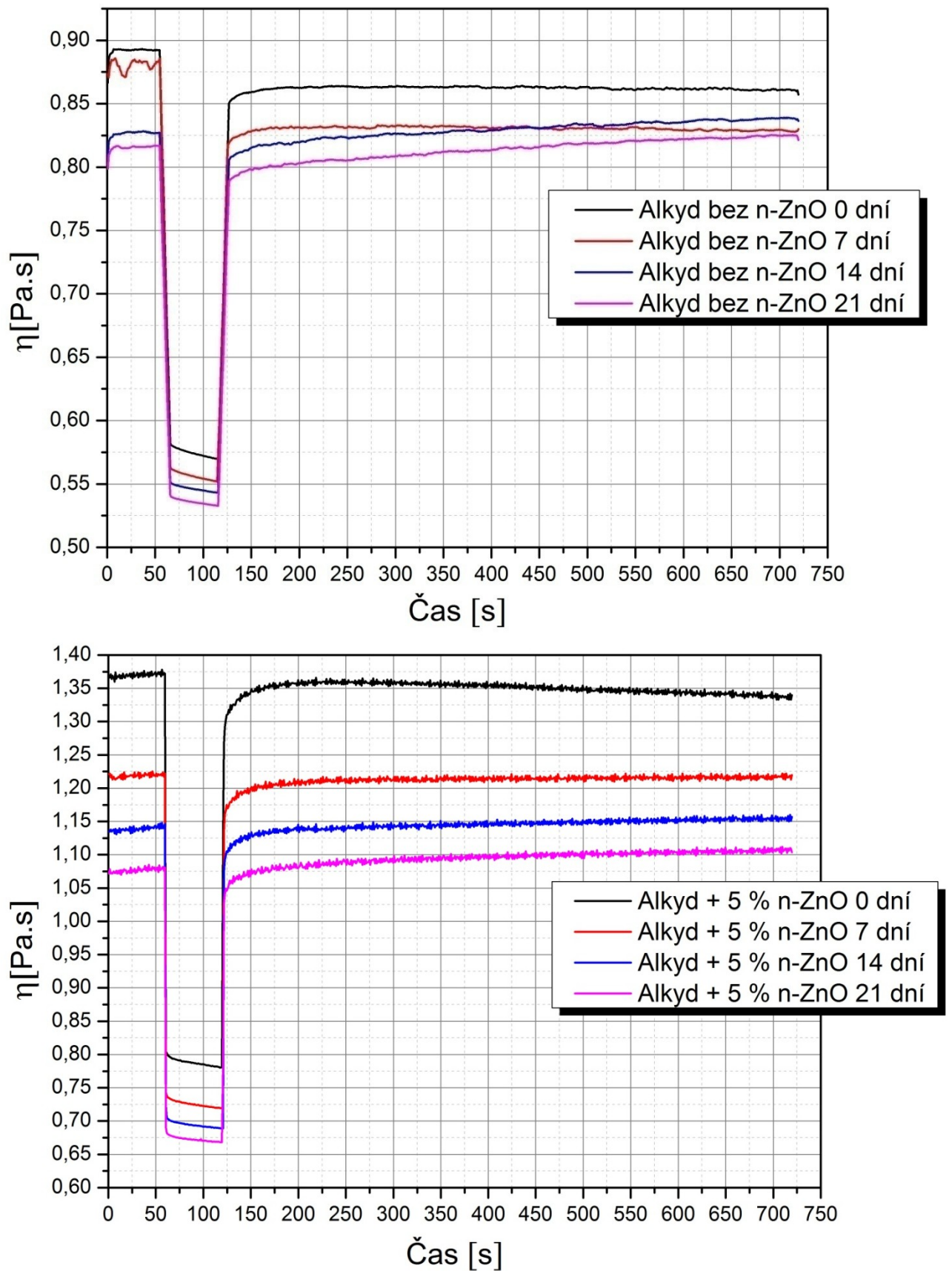
Druhé měření bylo provedeno z důvodu zjištění thixotropního chování v následujícím režimu změny smykové deformace:



Všechny vzorky byly měřeny v časech 0 dní, 3 dny, 7 dní, 14 dní, 21 dní. Všechna měření byla provedena při teplotě 23°C. Vzorky byly skladovány při laboratorní teplotě 23°C.



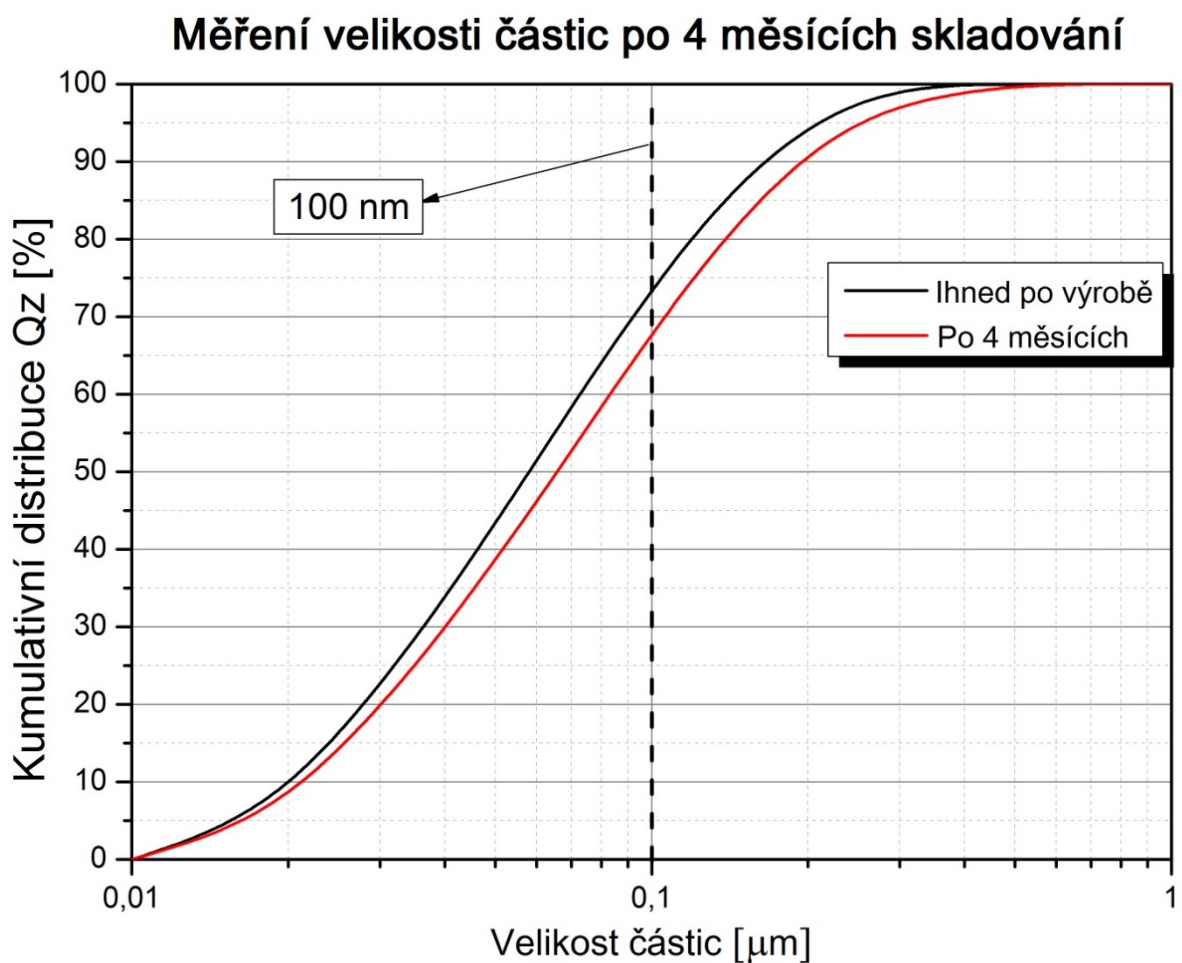
Graf 6. Tokové křivky vzorků alkydové pryskyřice bez aditiv a s 5 % n-ZnO.



Graf 7. Thixotropní křivky vzorků alkydové pryskyřice bez aditiv a s 5 % n-ZnO.

Jak můžeme vidět z naměřených dat přidavek n-ZnO zvyšuje viskozitu alkydové pryskyřice. Toto zvýšení může být způsobeno buď vznikem zinkových můstků vzniklých reakcí s volnými karboxylovými skupinami, nebo je způsobuje imobilizace řetězců vlivem obsahu nanočástic. Ještě větší vliv je pak vidět na thixotropních křivkách. U vzorku čistého pojiva nepozorujeme výrazný rozdíl změny thixotropie během skladování, ovšem u vzorku s obsahem n-ZnO ano. Je patrné, že se thixotropní profil mění v čase skladování, a pro další použití v praxi je nutné s tímto rozdílem počítat.

Dále bylo z důvodu zjištění stability velikosti částic provedeno opakované měření nanodisperze ZnO v MPA připravené pomocí nanomletí. Měření bylo provedeno na zařízení Mastersizer 3000. Naměřené výsledky byly zpracovány do grafu 8 a srovnány s měřením před 4 měsíci.



Graf 8. Srovnání velikostí částic nanodisperze ZnO po 4 měsících skladování.

Po provedení měření bylo zjištěno, že došlo k mírnému nárůstu velikosti částic během skladování. Tato změna však není příliš výrazná a vzorek stále obsahuje 70 % částic menších než 100 nm. Použitý dispergační systém tedy dostatečně stabilizuje částice disperze a je ji možno použít i po 4 měsících skladování.

9.1.3 Mechanické vlastnosti

Pro zjištění vlivu nano oxidu zinečnatého na mechanické vlastnosti alkydové pryskyřice byly připraveny dva vzorky transparentního laku. Vzorky byly připraveny přidáním 2 % nanodisperze oxidu zinečnatého a 1 % sikativa Metalest 123 do roz-toku alkydové pryskyřice CHS Alkyd 401 X 55. Vzorek byl následně míchán na laboratorním disolveru po dobu 15 minut. Stejným způsobem byl připraven vzorek bez obsahu nanodisperze. Vzorky byly po míchání umístěny na 10 minut do ultra-zvukové lázně pro odstranění bublin vzduchu vzniklých mícháním. Po odpěnění byly připraveny filmy pomocí natahovacího pravitka na skleněný substrát. Složení vzorků je uvedeno v tabulce 6.

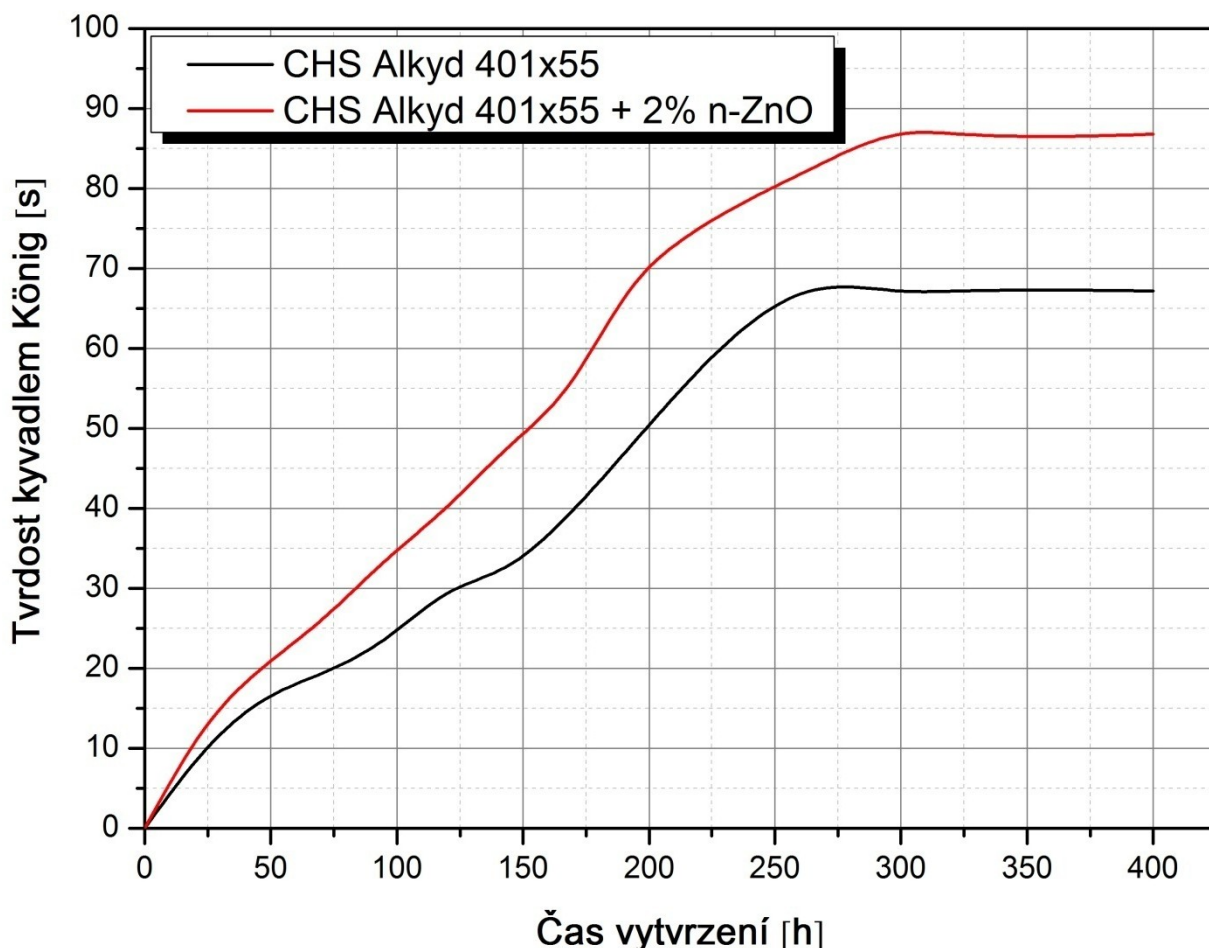
Tabulka 6. Složení laků pro testování mechanických vlastností.

Označení vzorku	Obsah disperze n-ZnO	Obsah alkydové Pryskyřice CHS Alkyd 401 X 55	Obsah sikativa Metalest 123
	[%]	[%]	[%]
1	0	99	1
2	2	97	1

Na takto připravených vzorcích bylo provedeno měření celkové tvrdosti pomocí kyvadla König dle normy ČSN EN ISO 1522. Měření bylo prováděno po dobu 400 hodin od aplikace, až do ustáleného stavu. Jak je patrné z výsledného grafického znázornění vývoje tvrdosti v čase, vzorek s obsahem nanoplniva dosahuje výrazně vyšších tvrdostí již od počátku měření. Tento nárůst může být způsoben vznikem sekundárního síťování, kdy oxid zinečnatý reaguje s volnými karboxylovými skupinami, nebo katalyzuje účinek sikativa.

Tímto měřením bylo prokázáno, že lze vylepšit mechanické vlastnosti alkydové pryskyřice, urychlit její vytvrzování bez ovlivnění jiných vlastností, jako je transparence.

Měření tvrdosti kyvadlem König dle ČSN EN ISO 1522



Graf 9. Vliv obsahu nanočástic na vývoj tvrdosti alkydové pryskyřice v čase.

9.2 Bariérové vlastnosti

9.2.1 Antikorozní účinnost

Pro testy antikorozní účinnosti byly připraveny vzorky dvou modelových nátěrových hmot. Jako pojivo byl použit roztok alkydové pryskyřice CHS Alkyd 401 X 55 s obsahem mastných kyselin sójového oleje. Obsah mastných kyselin v této pryskyřici dosahuje 40 hm. %. Jako druhé srovnávané pojivo byl použit roztok hydroxyakrylátové pryskyřice Uracron F12.

Jedná se termoplastický akrylátový kopolymer s obsahem volných karboxylových a hydroxylových skupin. Formulace modelových nátěrových hmot je uvedena v tabulce 7 a tabulce 8.

Tabulka 7. Formulace modelové nátěrové hmoty hydroxy – akrylátového pojiva.

Surovina	Hm. [%]	Popis
Synocure F12	40	Hydroxy-akrylátové pojivo
Disperbyk 180	0,6	Dispergační činidlo
Pretiox RGU	10	Bílý pigment
Talek	8	Plnivo
Vápenec VA5	28,25	Plnivo
Xylen	0,55	Ředidlo
Dowanol MPA	10	Ředidlo
BENTONE SD2	0,5	Thixotropní činidlo
Xylen	1	Ředidlo
Celkem	100	

Tabulka 8. Formulace modelové nátěrové hmoty s použitím alkydového pojiva.

Surovina	Hm. [%]	Popis
CHS-Alkyd S 401 X 55	32	Alkydová pryskyřice
Disperbyk 108	0,6	Dispergační činidlo
Pretiox RGU	10	Bílý pigment
Talek	8	Plnivo
Vápenec VA5	37	Plnivo
Isobuthylalkohol	0,55	Ředidlo
Benzín lakový	10	Ředidlo
BENTONE SD1	0,5	Thixotropní činidlo
Methyletylketoxime	0,5	Anti-skin aditivum
Metalest 123	0,6	Sikativum
Benzín lakový	1	Ředidlo
Celkem	100	

Tyto vzorky byly dále modifikovány přidavkem antikoročních aditiv. Byly připraveny vzorky s obsahem disperze 40 % n-ZnO v MPA v dávkování 1 a 3 hmotnostních procent. Pro srovnání byl připraven i vzorek s obsahem 4 hmotnostních procent komerčního antikoročního činidla Heucophos ZPA.

U všech vzorků byl antikoroziční přípravek zapracován pomocí laboratorního mlýna. Vzorky byly mlety po dobu 30 minut. Pro úplné srovnání byl připraven také vzorek bez antikorozičních přísad. Vzorky byly po nanesení stříkací pistolí na ocelové panely kondicionovány po dobu 28 dní při laboratorní teplotě. Po kondicionaci nátěrových systémů se provedla urychlená korozní zkouška v solné komoře dle normy ČSN EN ISO 9227. Testování probíhalo po dobu 500 hodin, vyhodnocení proběhlo pomocí normy ČSN EN ISO 4628-2, 3, 4, 5 – Hodnocení degradace nátěru.

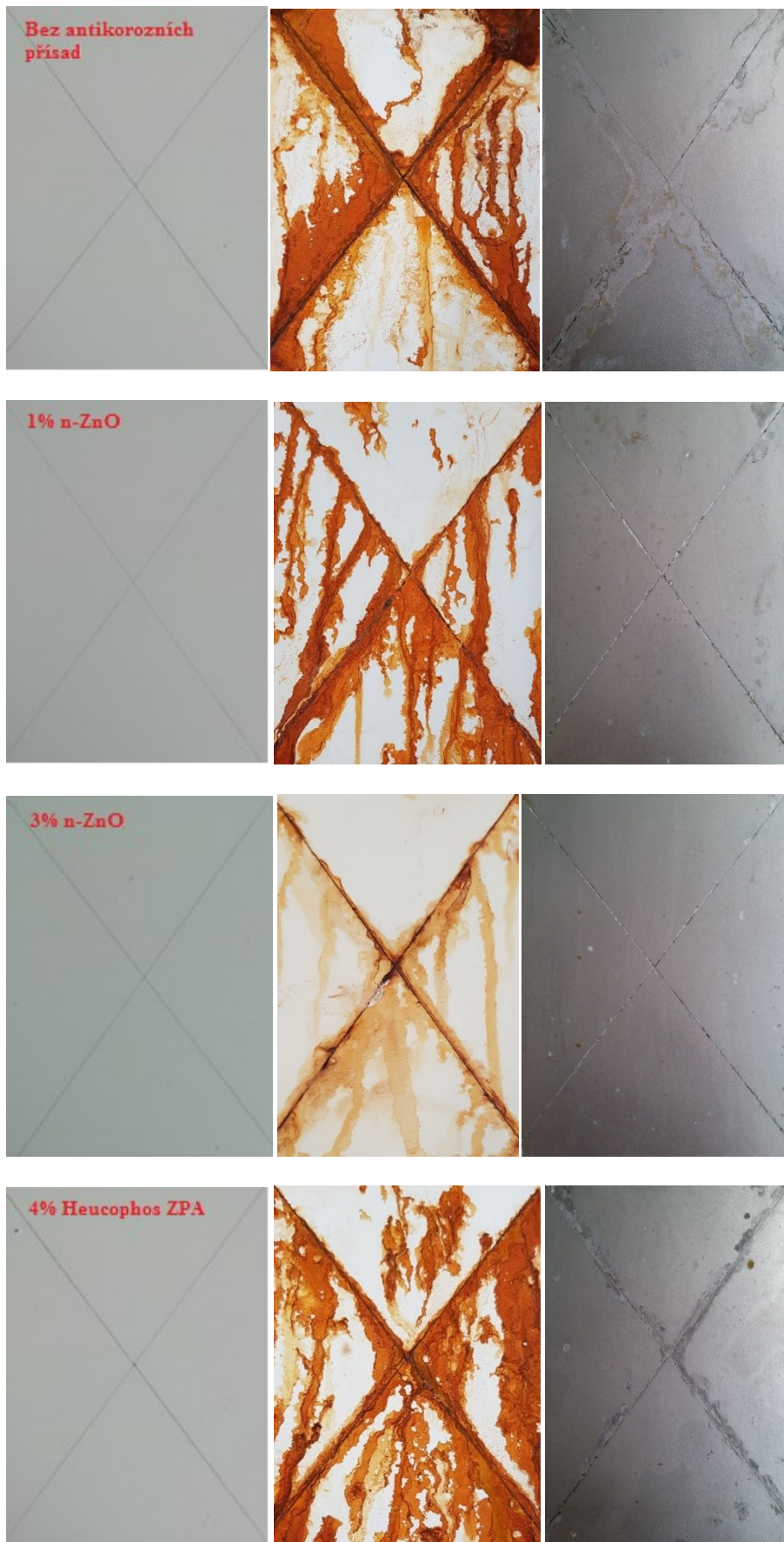
Tabulka 9. Vyhodnocení degradace testovaných vzorků dle ČSN EN ISO 4628-2, 3, 4, 5 po 500 hodinách v solné komoře.

Název vzorku	Akryl bez antikoroze	Akryl + 1 % n-ZnO	Akryl + 3 % n-ZnO	Akryl + 4 % Heucophos ZPA
Tloušťka filmu	102μm	100μm	99μm	102μm
Puchýřkování	3(S2)	0(S0)	0(S0)	2(S2)
Prorezavění	Ri 3	Ri 1	Ri 0	Ri 2
Praskání	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
Odlupování	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
Koroze podél řezu	12 mm	2 mm	1 mm	8 mm
Koroze po odstranění nátěru	10 %	0,05 %	0 %	1,00 %
Název vzorku	Alkyd bez antikoroze	Alkyd + 1 % n-ZnO	Alkyd + 3 % n-ZnO	Alkyd + 4 % Heucophos ZPA
Tloušťka filmu	95μm	96μm	98μm	97μm
Puchýřkování	3(S3)	1(S1)	0(S0)	2(S2)
Prorezavění	Ri 3	Ri 1	Ri 0	Ri 2
Praskání	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
Odlupování	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
Koroze podél řezu	10 mm	1 mm	1 mm	6 mm
Koroze po odstranění nátěru	8 %	0,10 %	0,05 %	0,80 %

Jak ukazuje tabulka 9 u všech vzorků s obsahem disperze n-ZnO došlo k výraznému zlepšení antikoroziční účinnosti. Již při použití 1% disperze bylo dosaženo lepších výsledků než při použití 4 % komerčního antikorozičního pigmentu. Z těchto výsledků vyplývá, že připravená nanodisperze je použitelná pro modifikaci alkydových a akrylátových nátěrových hmot. Důvodem tohoto zlepšení může být vznik sekundárního síťování, které zvyšuje chemickou odolnost, nebo lepší rozpustnost ZnO oproti komerčnímu $ZnHPO_4$ ve vodném prostředí. ZnO může snáze tvořit Zn^{2+} ionty, které jsou velmi důležité pro vznik antikorozičního účinku. Fotografie jednotlivých testů jsou uvedeny na dalších dvou stranách.



Obrázek 35. Výsledky vzorků akrylového pojiva po provedení testu solnou mlhou.



Obrázek 36. Výsledky vzorků alkydového pojiva po provedení testu solnou mlhou.

9.2.2 Chemická odolnost

Pro testování chemické odolnosti byla použita komerční alkydová nátěrová hmota Rokoemail S 2029 v černém odstínu. Černý odstín byl volen úmyslně pro zvýraznění kontrastu během měření. Do této barvy byly přidány tři hmotnostní procenta 40 % disperze n-ZnO v MPA. Disperze se zapracovala do nátěrové hmoty pomocí laboratorního disolveru. Následně byly pomocí stříkací pistole připraveny vzorky na ocelových testovacích panelech. Vzorky kondicionovaly po dobu 28 dní při laboratorní teplotě. Po této době byl proveden MEK test chemické odolnosti dle normy ASTM D 4752. Princip zkoušky spočívá v chemické odolnosti materiálu vůči působení metyletyl ketonu. Provádí se pomocí vatové kuličky namočené v tomto rozpouštědle, kterou jsou vykonávány dvou tahy po povrchu vzorku.



Obrázek 37. Výsledky po provedení MEK testu dle ASTM D 4752.

Provedenou zkouškou bylo potvrzeno, že přídavek nanodisperze ZnO zvyšuje chemickou odolnost alkydových pryskyřic. Bez aditivace došlo k poškození nátěru již po 20 dvou tazích, kdežto po přídavku ZnO až po 80 dvou tazích. Tento efekt může být vysvětlen vznikem sekundárního síťování pomocí volných karboxylových skupin pojiva, nebo imobilizací řetězců a výstužným efektem použitého nanoplniva.

9.2.3 UV odolnost

Pro testování odolnosti proti UV záření byla použita nátěrová hmota na bázi alkydové pryskyřice CHS Alkyd 401 X 55 s obsahem mastných kyselin sójového oleje. Obsah mastných kyselin v této pryskyřici dosahuje 40 hm. %. Pro modifikaci byla použita disperze nano oxidu zinečnatého v metoxy-propyl acetátu připravená pomocí nanomletí. Celkový obsah čistého oxidu zinečnatého v nátěrové hmotě byl 0,8 hm. %. Pro porovnání účinnosti byl použit komerční UV stabilizátor složený ze dvou složek. Jako první byl použit UV absorbér Tinuvin 384-2, který je na bázi hydroxy-propylbenztriazolu, jako druhá aktivní složka byl použit Tinuvin 292, který je na bázi směsi HALS (Hindred Amine Light Stabilizer). Množství jednotlivých složek bylo zvoleno dle doporučení výrobce a to 1,5 hmot. % Tinuvin 292 a 2 hmot. % Tinuvin384-2. Nátěrová hmota byla pigmentována červeným pigmentem na bázi diketopyrolopyrolu (PR 254). Tento pigment byl zvolen z důvodu vysoké stability proti UV záření. Receptura modelové nátěrové hmoty je uvedena v tabulce 10.

Tabulka 10. Receptura modelové nátěrové hmoty pro testy v UV komoře.

Surovina	Hm. %	Popis
CHS-Alkyd S 401 X 55	31,5	Alkydová pryskyřice
Efka 4300	0,52	Dispergační činidlo
PR 254	4	Červený pigment
Síran barnatý-srážený	16	Plnivo
Talek	12	Plnivo
Bentone SD-1 10% v xylenu	3	Thixotropní činidlo
Isobutylalkohol	1,8	Ředidlo
Xylen	4	Ředidlo
CHS-Alkyd S 401 X 55	21,73	Alkydová pryskyřice
Methyletylketoxime	0,52	Anti-skin aditivum
Xylen	3,3	Ředidlo
Metalest 123	1,63	Sikativum
Celkem	100	

Vzorky byly vystaveny urychlenému stárnutí v UV komoře QUV Accelerated Weathering Tester. Vzorky byly vystaveny cyklickému namáhání dle normy ČSN EN ISO 11997-2.

V průběhu měření byla sledována změna odstínu pomocí spektrofotometru X-RITE SP 62. Z naměřených koloristických hodnot $L^*a^*b^*$ byla vypočtena celková odchylka odstínu dle rovnice:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2}$$

Rovnice 9 Výpočet barevné odchylky dle CIE 76.

Naměřené hodnoty změny barevného odstínu jsou uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11. Naměřené koloristické údaje po urychleném stárnutí dle ČSN EN ISO 11997-2

Čas v UV panelu	0 hodin				330 hodin			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
Vzorek								
Alkyd bez úpravy	42,16	48,04	26,95	-	41,84	46,53	26,65	1,57
Alkyd + 1,5 %Tinuvin 292 + 2 %Tinuvin 384-2	42,17	48,25	27,06	-	42,05	47,35	26,46	1,09
Alkyd + 0,8 % n – ZnO	42,28	48,23	27,01	-	42,14	47,95	27,28	0,41

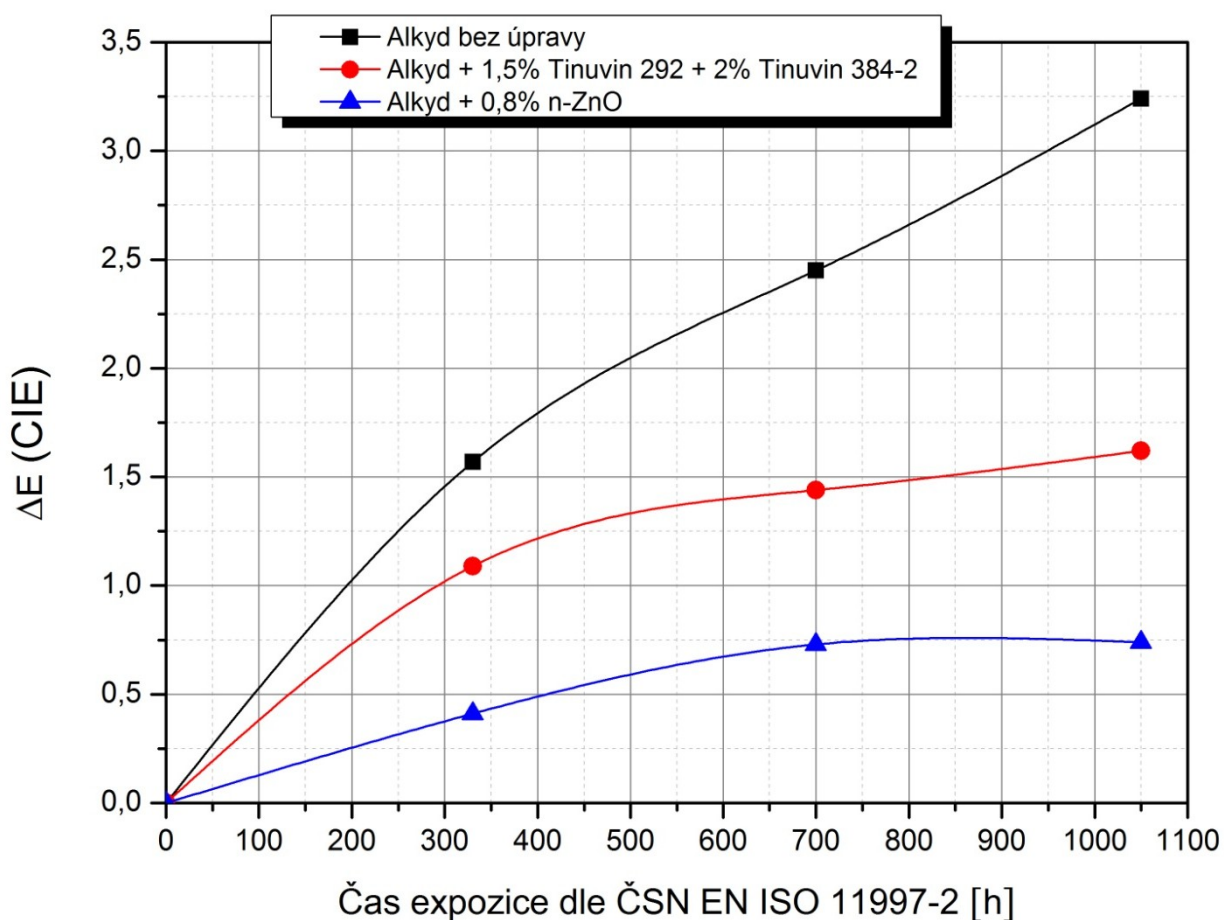
Čas v UV panelu	700 hodin				1028 hodin			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
Vzorek								
Alkyd bez úpravy	41,23	46,02	25,92	2,45	42,31	46,39	26,24	3,24
Alkyd + 1,5 %Tinuvin 292 + 2 %Tinuvin 384-2	41,81	47,09	26,29	1,44	42,01	46,82	26,32	1,62
Alkyd + 0,8 % n – ZnO	42,3	47,59	27,36	0,73	42,32	47,57	27,34	0,74

Jak je patrné z měření odstínu před testováním, použitím disperze n-ZnO nedošlo u nátěrové hmoty k viditelné změně odstínu. Po provedení urychleného stárnutí byla vypočtena odchylka barevného odstínu. Míra viditelnosti barevné odchylky je určena tabulkou 12.

Tabulka 12. Míra vnímání barevných odchylek dle hodnoty ΔE .

ΔE (CIE)	Viditelná změna
0-0,5	Žádný barevný rozdíl
0,5-1	Viditelný rozdíl pouze pro zkušené pozorovatele
1-2	Minimální barevný rozdíl
2-4	Rozeznatelný barevný rozdíl
4-5	Významný barevný rozdíl
> 5	Jiný barevný odstín

Odolnost alkydové nátěrové hmoty urychlenému stárnutí



Graf 10. Grafické vyhodnocení změny barevného odstínu po urychleném stárnutí v UV komoře.



Obrázek 38. Vzorky po ukončení urychleného stárnutí dle ČSN EN ISO 11997-2, 1) Vzorek bez aditiv, 3) Vzorek s komerčním stabilizátorem 5) Vzorek s n-ZnO.

Jak ukazují výsledky měření barevné změny, nejlepší UV odolnosti bylo dosaženo při použití nanodisperze ZnO. Výsledná účinnost absorpce UV záření je u tohoto vzorku až dvojnásobná oproti komerčnímu stabilizačnímu systému. Připravená nanodisperze ZnO je tedy komerčně použitelná pro zvýšení odolnosti alkydové nátěrové hmoty. Díky této modifikaci lze značně navýšit odolnost vůči povětrnostnímu stárnutí.

9.3 Antimikrobiální vlastnosti

Antimikrobiální aktivita ZnO spočívá ve vzniku volných kyslíkových a hydroxylových radikálů a tvorbě peroxidů pomocí fotokatalytické aktivity materiálu. Tyto látky při zvýšené koncentraci poškozují buněčnou strukturu a způsobují nevratné změny na DNA mikroorganismů. Koncentrace nutná k mikrobicidním účinkům se udává mezi 100 až 1000 ppm (miligramů na litr). Účinek uvolněných Zn^{2+} iontů a jejich antibakteriální aktivity vůči grampozitivní bakterii *Staphylococcus aureus* je založen na principu, že Zn^{2+} ionty degradují lipidy a proteiny bakteriální buněčné membrány, což vede ke smrti bakteriální buňky.[42] Pro potřeby testování byly připraveny vzorky akrylátového pojiva s přídatkem disperze n-ZnO v množství 3 hmotnostních procent a vzorek čisté akrylátové pryskyřice Synocure F12.

Připravené vzorky byly naneseny na testovací plechy z nerezavějící oceli pomocí stříkání. Kondicionace vzorků probíhala po dobu 28 dní při laboratorní teplotě. Testování bylo provedeno dle normy ČSN EN 13697 vhodné pro testování materiálů na neporézních površích. Testování bylo provedeno následujícím postupem: nanesení 150 μl bakteriální suspenze (koncentrace 1×10^7 CFU/ml) na nosič s kondicionovaným nátěrem, po dané době působení oplach v neutralizátoru, stanovení přežívajících mikroorganismů plotnovou metodou. Experimentální podmínky jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13. *Experimentální podmínky testování antimikrobiální účinnosti.*

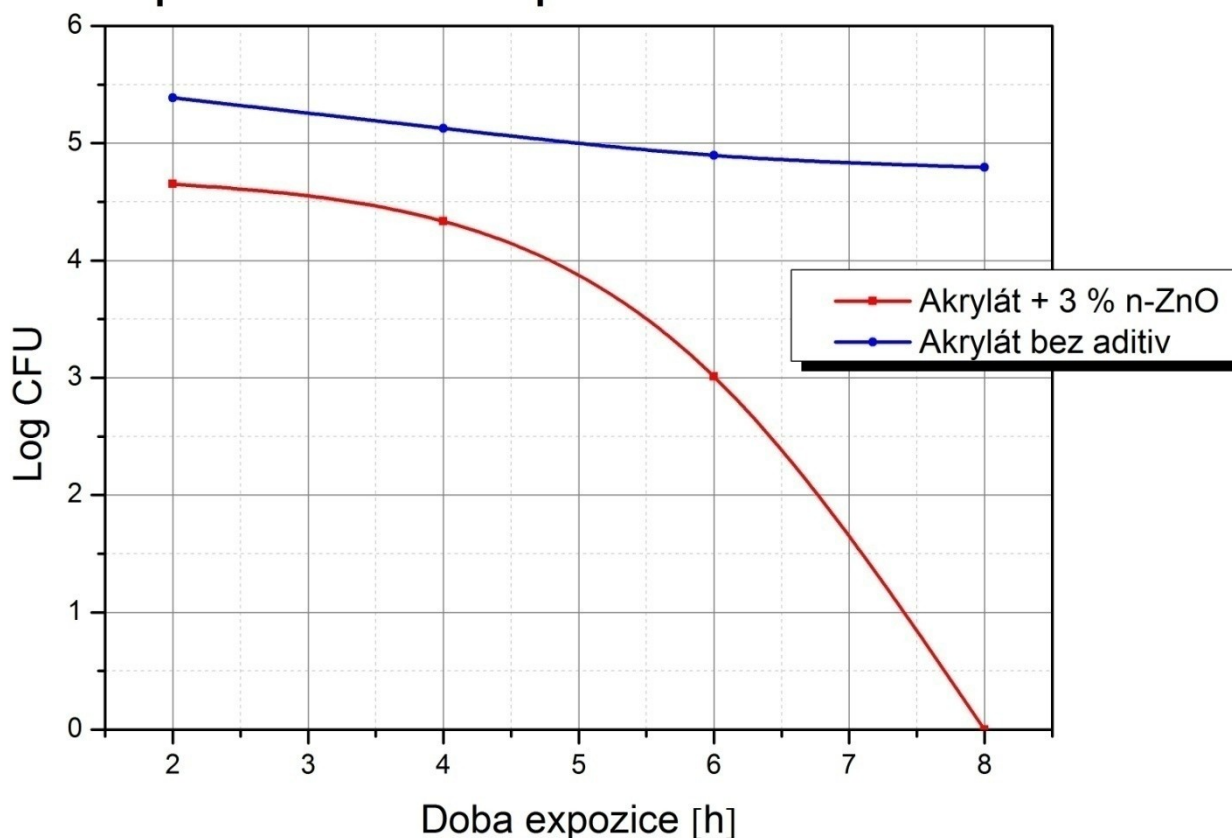
Doba kondicionace nátěru:	28 dní
Doba působení přípravku:	2, 4, 6, 8 hodin
Doba kultivace přežívajících organismů:	24 hodin
Testovací teplota:	$24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$
Teplota kultivace přežívajících organismů:	$36\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$
Živná média:	Nutrient Broth, Tryptone Soya Agar
Požítý neutralizátor:	Fyziologický roztok + Tween 80
Použité mikroorganismy:	Staphylococcus aureus CCM 2022

Tabulka 14. *Výsledky provedeného testu antimikrobiální účinnosti.*

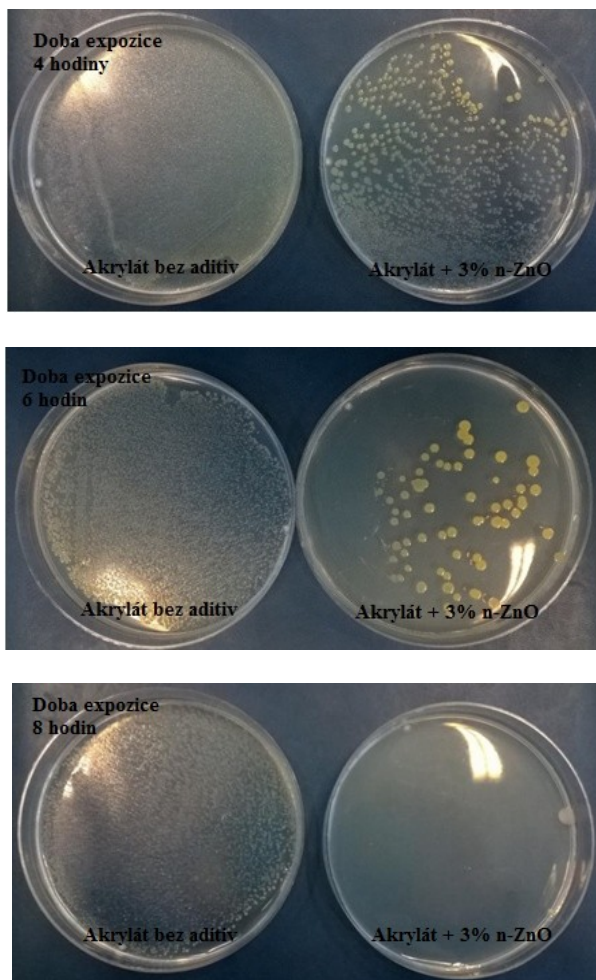
Doba expozice	Vzorek	\emptyset CFU/ml	Nc/Nd	ME
2 hod	Akrylát + 3 % n-ZnO	$4,48 \times 10^4$	4,65	0,74
	Akrylát bez aditiv	$2,43 \times 10^5$	5,39	
4 hod	Akrylát + 3 % n-ZnO	$2,16 \times 10^4$	4,33	0,8
	Akrylát bez aditiv	$1,34 \times 10^5$	5,13	
6 hod	Akrylát + 3 % n-ZnO	$1,02 \times 10^3$	3,01	1,89
	Akrylát bez aditiv	$7,86 \times 10^4$	4,90	
8 hod	Akrylát + 3 % n-ZnO	<1	0	4,79
	Akrylát bez aditiv	$6,22 \times 10^4$	4,79	

Výsledky testování antimikrobiální účinnosti jsou shrnuty v tabulce 14. Mikrobicidní efekt ME testovaného přípravku se vypočítá podle vztahu $ME = (N_c - N_d)$ Kde \emptyset CFU/ml je průměrný počet mikroorganismů schopných tvorby kolonií (přežívajících organismů) v 1 ml oplachu. N_c je logaritmus průměrného počtu přežívajících mikroorganismů na nosičích s aktivní látkou. N_d je logaritmus průměrného počtu přežívajících organismů na nosičích. ME je mikrobicidní efekt testovaného přípravku ($ME = N_c - N_d$).

Závislost odumírání mikroorganismů na době expozice aktivnímu povrchu.



Graf 11. Graf závislosti odumírání mikroorganismů v závislosti na čase expozice aktivnímu povrchu.



Obrázek 39. Srovnání nárůstu kolonií *S. aureus* v závislosti na čase expozice.

10 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Pomocí navržených postupů byly úspěšně syntetizovány vzorky n-ZnO, n-ZnHPO₄ a n-CaH PO₄. U vzorku n-ZnO byly provedeny dva způsoby syntézy, první s použitím NaOH a druhý s použitím močoviny. Z důvodu rychlosti syntézy, menšího množství odpadních produktů a lepší morfologie vzniklých částic byl jako lepší způsob syntézy vybrán postup s použitím NaOH. Při tomto způsobu přípravy byl získán práškový materiál obsahující planární částic s velikostí 100 - 250 nm a šířkou 20 - 30 nm. V případě použití močoviny měli částice větší velikost a to až 750 nm. Syntéza fosfátů byla úspěšná pouze v případě n-ZnHPO₄, který se podařilo připravit ve formě kulatých primárních částic s velikostí 50 - 60 nm.

Pomocí rentgenové práškové analýzy bylo zjištěno, že materiál obsahuje pouze hexagonální krystalovou fázovou strukturu čistého ZnO bez přítomnosti jiných látek. Pomocí měření velikosti povrchu metodou BET bylo zjištěno, že měrný povrch vzorku ZnO-Urea dosahuje hodnoty (24,31 m².g⁻¹) což je až šestinásobek hodnoty běžně udávané pro komerční ZnO (4 m².g⁻¹). Měrný povrch vzorku syntetizovaného n-ZnHPO₄ (37,51 m².g⁻¹) dosahuje až 3,7násobku komerčně vyráběného fosforečnanu zinečnatého (10,30 m².g⁻¹). Na základě těchto výsledků byl úspěšně připraven vzorek n-ZnO pomocí NaOH ve velkém množství pro testy nanomletí a ultrazvukové dispergace v poloprovozním reaktoru firmy Rokospol a.s. Bylo tedy potvrzeno, že tento způsob syntézy lze bez úprav převést do průmyslového měřítka. Dispergace n-ZnO do formy disperze v organickém rozpouštědle probíhala jak na nanomlýnu tak s pomocí ultrazvuku. Z provedených testů jasně vyplývá, že vhodnější metodou přípravy je nanomletí, jelikož se podařilo dosáhnout nižší velikosti částic a je i energeticky méně náročná. Po provedení opakovaného měření distribuce velikostí částic disperze vzniklé nanomletím bylo zjištěno, že dochází k malému nárůstu velikostí částic, tato změna však není příliš výrazná a disperze je tedy stabilní.

Disperze n-ZnO v organickém rozpouštědle pak byla použita pro modifikování polymery používané v nátěrových hmotách. Jako hlavní byl vybrán levný alkyd CHS 401 X 55 a akrylát Synocure F12. U vzorku alkydové pryskyřice bylo provedeno měření reologických vlastností v čase. Bylo zjištěno, že přídavek n-ZnO disperze zvyšuje viskozitu pryskyřice i když obsahuje velké množství rozpouštědla.

Dále jsme pozorovali změnu tixotropních vlastností. U vzorku s přídávkem 5 % n-ZnO je změna velmi výrazná a vlastnosti systému se mění i po 21 dnech. Pro průmyslové použití je potřebné s tímto chováním počítat a provést měření v širším časovém horizontu.

U alkydové pryskyřice bylo modifikací dosaženo výrazné zvýšení odolnosti vůči UV záření díky absorpci n-ZnO. Ta byla potvrzena měřením UV/VIS spektrometrem a byla srovnána s komerčním stabilizátorem na bázi HALS. Bylo zjištěno, že n-ZnO poskytuje absorpci v širší oblasti spektra než komerční produkt. Tyto výsledky pak byly podpořeny urychleným testem stárnutí v konkrétní formulaci. U alkydového polymeru bylo dále zjištěno zvýšení celkové tvrdosti vzniklého filmu a to o 13 %. U vzorku akrylátového i alkydového pojiva byly provedeny testy antikoroziční účinnosti. Disperze n-ZnO zde byla srovnávána s komerčním antikorozičním pigmentem na bázi ZnHPO_4 . Výsledek testu ukazuje mnohem větší antikoroziční účinnost disperze n-ZnO, jelikož bylo u všech vzorků dosaženo lepších výsledků a to i při minimálním dávkování.

Pomocí disperze jsme upravily i komerční nátěrovou hmotu S 2029 za účelem vylepšení chemických odolností. Po kondicionaci byl proveden MEK test, a bylo potvrzeno, že n-ZnO výrazně vylepšuje odolnost alkydových pojiv vůči působení chemikálií.

U vzorku akrylátové pojiva byla také testována antimikrobiální účinnost. Po provedení testu bylo zjištěno, že po 8 hodinách došlo k usmrcení všech bakterií na povrchu takto modifikované polymerní matrice.

ZÁVĚR

Hlavním tématem práce bylo nalezení vhodné metody přípravy nanočástic oxidu a fosforečnanu zinečnatého. Vybrané metody byly prakticky odzkoušeny. Pro přípravu nano oxidu zinečnatého byla jako nejlépe proveditelná a přenositelná technologie vybrána syntéza s pomocí hydroxidu sodného. Při tomto způsobu přípravy jsou produktem planární nanočástice s tloušťkou 30-40 nm. Druhý způsob přípravy pomocí močoviny poskytuje částice podstatně větší, je energeticky náročnější a produkuje také mnohem více odpadní vody. Není tedy příliš vhodný pro provedení v průmyslovém měřítku. Syntéza fosforečnanu zinečnatého produkuje nanočástice kulatého tvaru o velikosti primárních částic okolo 50nm, množství a typ odpadních produktů je srovnatelný se syntézou ZnO pomocí NaOH. Je tedy vhodná pro průmyslovou přípravu. Syntéza fosforečnanu vápenatého nebyla úspěšná, jelikož většina materiálu má rozměry primárních částic v řádech mikrometrů a její další zpracování by bylo komplikované a energeticky náročné. Rentgenovou difrakcí bylo zjištěno, že vzorek ZnO má hexagonální krystalovou fázovou strukturu a neobsahuje žádné jiné domény.

Syntéza ZnO pomocí NaOH byla provedena ve velkém měřítku v pokusném reaktoru firmy ROKOSPOL a.s. Tento materiál byl pak úspěšně redispergován do disperze v organickém rozpouštědle. Po zhodnocení dvou způsobů dispergace byl jako vhodnější zvolen zpracování pomocí nanomlýnu. Částice této disperze vykazovaly širokou distribuční křivku velikostí, ovšem více než 70 % všech částic má velikost 10-100 nm. Při opakovaném měření velikosti částic bylo zjištěno, že se velikost částic v čase zvětšuje, ale ne výrazně a tuto disperzi lze použít i po 4 měsících skladování.

Nanodisperzí ZnO v MPA byly modifikovány pojiva běžně používané pro formulaci nátěrových hmot. Na připravených vzorcích byly provedeny standardní testy odolností dle platných českých norem. Bylo zjištěno, že tato nanodisperze dokáže zlepšit UV odolnost levných alkydových pryskyřic a také výrazně zvyšuje antikoroziční účinnost. Díky vzájemné interakci nanočástic a polymerních matic dochází k výraznému zlepšení mechanických a chemických odolností. V neposlední řadě bylo také dosaženo antimikrobiální účinnosti proti gram pozitivním bakteriím.

Jak je z výsledků práce patrné, použití nanodisperze ZnO v polymerních matricích přináší multifunkční zlepšení řady vlastností. Výrazně vylepšuje odolnosti běžných levných pojivových systémů a umožňuje jejich použití v aplikacích, kde to dříve nebylo možné. Pro antikoroziní nátěry přináší možnost snížení dávkování aktivních složek při zachování dostatečné účinnosti. Při použití disperze jako UV stabilizátoru je potřebné dávkování nižší než u komerčních aditiv a její účinek je trvalejší.

Použití multifunkčních nanočástic v polymerech používaných v nátěrových hmotách otevírá celou řadu nových možností. Z důvodu širokého portfolia používaných pojivových systémů je nutné dlouhodobější a hlubší zkoumání vlivu nanočástic na polymerní filmy, jejich stabilitu a vylučování nanočástic s polymerní matrice. Tento způsob modifikace vlastností se jeví jako vhodná cesta vývoje tohoto průmyslového odvětví.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Ö. Gezici-Koç, C.A.A.M. Thomas, M.E.B. Michel, S.J.F. Erich, et al., In-depth study of drying solvent-borne alkyd coatings in presence of Mn- and Fe-based catalysts as cobalt alternatives, *Mater. Today Commun.* **7** (2016) 22–31. doi:10.1016/j.mtcomm.2016.03.001.
- [2] S.M. Cakić, I.S. Ristić, J.M. Vladislav, J. V. Stamenković, D.T. Stojiljković, IR-change and colour changes of long-oil air drying alkyd paints as a result of UV irradiation, *Prog. Org. Coatings.* **73** (2012) 401–408. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.12.002.
- [3] A.R.N. Azimi, R. Yahya, S.N. Gan, Investigating effect of conventional and Nano Zinc pigments on Air-Drying property of palm-stearin-based alkyd Resin Paints, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **62** (2013) 199–202. doi:10.1080/00914037.2011.641630.
- [4] W. Yan, X. Zhang, Y. Zhu, H. Chen, Synthesis and characterization of self-crosslinkable zinc polyacrylate latices at room temperature, *Iran. Polym. J.* **21** (2012) 631–639. doi:10.1007/s13726-012-0068-4.
- [5] V. Mannari, C.J. Patel, *Understanding Coatings Raw Materials*, Vincentz Network, Hannover, Germany, (2019). doi:10.1515/9783748600374.
- [6] H. Streitberger, K. Dössel, eds., *Automotive Paints and Coatings*, Wiley, (2008). doi:10.1002/9783527622375.
- [7] N.R. & A.S. Khanna, Effect of nano-ZnO in lowering yellowing of aliphatic amine-cured DGEBA-based epoxy coatings on UV exposure, *Int. J. Sci. Res. Publ.* **3**, (2013), 1–10.
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.300.4198&rep=rep1&type=pdf>.
- [8] H.B. Kaybal, H. Ulus, A. Avci, Influence of Nano-CaCO₃ Particles on Shear Strength of Epoxy Resin Adhesives, *Int. J. Eng. Res. Dev.* (2017) 7.
- [9] K. Kejlová, V. Kašpárková, D. Krsek, D. Jírová, et al., Characteristics of silver nanoparticles in vehicles for biological applications, *Int. J. Pharm.* **496** (2015), 878–885. doi:10.1016/j.ijpharm.2015.10.024.

- [10] E.R. Sadiku, O. Agboola, O. Agboola, I.D. Ibrahim, et al., Nanotechnology in Paints and Coatings, in: *Adv. Coat. Mater.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **(2018)**: pp. 175–233. doi:10.1002/9781119407652.ch7.
- [11] J.-P. Kaiser, S. Zuin, P. Wick, Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion, *Sci. Total Environ.* 442 **(2013)** 282–289. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.10.009.
- [12] P. Khanna, A. Kaur, D. Goyal, Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and applications, *J. Microbiol. Methods.* 163 **(2019)** 105656. doi:10.1016/j.mimet.2019.105656.
- [13] T.. M. Pielichowski, *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, 1st editio, Elsevier, **(2019)**. doi:10.1016/C2017-0-00517-7.
- [14] V.M. Arole, S. V Munde, Fabrication of Nanomaterials Top-Down and Bottom-Up Approaches - An Overview, *JAASMaterial Sci. (Special Issue)*. 1,**(2014)**,2–89.
<https://pdfs.semanticscholar.org/34f8/921434fb256c9c8cca886722b5c920a1e4d2.pdf>.
- [15] S.G. Ullattil, P. Periyat, *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, Springer International Publishing, Cham, **(2017)**. doi:10.1007/978-3-319-50144-4.
- [16] Y. Sun, Y. Yin, B.T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone), *Chem. Mater.* 14 (2002) 4736–4745. doi:10.1021/cm020587b.
- [17] X. Zhou, H. Bai, H. Ma, H. Li, W. Yuan, H. Du, P. Zhang, H. Xin, Synthesis of zinc phosphate and zinc ammonium phosphate nanostructures with different morphologies through pH control, *Mater. Charact.* 108 **(2015)** 22–28. doi:10.1016/j.matchar.2015.08.012.
- [18] K. Yapici, O. Osturk, Y. Uludag, Dependency of nanofluid rheology on particle size and concentration of various metal oxide nanoparticles, *Brazilian J. Chem. Eng.* 35 **(2018)** 575–586. doi:10.1590/0104-6632.20180352s20160172.

- [19] K. Okitsu, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: Effects of ultrasound frequency, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 20673–20675. doi:10.1021/jp0549374.
- [20] S.K. Das, R. Gawas, S. Chakrabarty, G. Harini, et al., An Unexpected Transformation of Organic Solvents into 2D Fluorescent Quantum Dots during Ultrasonication-Assisted Liquid-Phase Exfoliation, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 25412–25421. doi:10.1021/acs.jpcc.9b03975.
- [21] E. Fujii, M. Furutani, Fabrication of Silver Nanoparticles Using High-Pressure Wet-Type Jet Mill, *Mater. Trans.* 59 (2018) 1483–1486. doi:10.2320/matertrans.M2018036.
- [22] M. Ghiasi, A. Malekzadeh, Synthesis of CaCO₃ nanoparticles via citrate method and sequential preparation of CaO and Ca (OH) 2 nanoparticles, 478 (2012) 471–478. doi:10.1002/crat.201100240.
- [23] K. Cho, H. Chang, D.S. Kil, B. Kim, H.D. Jang, Synthesis of dispersed CaCO₃ nanoparticles by the ultrafine grinding, *J. Ind. Eng. Chem.* 15 (2009) 243–246. doi:10.1016/j.jiec.2008.10.005.
- [24] S.H. Soytaş, O. Oğuz, Y.Z. Menciloğlu, Polymer Nanocomposites With Decorated Metal Oxides, in: *Polym. Compos. with Funct. Nanoparticles*, Elsevier, (2019): pp. 287–323. doi:10.1016/B978-0-12-814064-2.00009-3.
- [25] EVONIK, Wetting and Dispersing Additives, (n.d.) 1–12. <https://www.coating-additives.com/product/coating-additives/downloads/wetting-and-dispersing-additives.pdf>.
- [26] F.O.H. Pirrung, P.H. Quednau, C. Auschra, Wetting and Dispersing Agents, *Chim. Int. J. Chem.* 56 (2002) 170–176. doi:10.2533/000942902777680496.
- [27] F. Kanwal, J.J. Liggat, R.A. Pethrick, Ultrasonic degradation of polystyrene solutions, *Polym. Degrad. Stab.* 68 (2000) 445–449. doi:10.1016/S0141-3910(00)00034-3.
- [28] W. Anderson, D. Kozak, V.A. Coleman, et al., A comparative study of submicron particle sizing platforms: Accuracy, precision and resolution analysis of, *J. Colloid Interface Sci.* (2013). doi:10.1016/j.jcis.2013.02.030.

- [29] H. Liu, N. Pierre-Pierre, Q. Huo, Dynamic light scattering for gold nanorod size characterization and study of nanorod–protein interactions, *Gold Bull.* 45 (2012) 187–195. doi:10.1007/s13404-012-0067-4.
- [30] T.G.F. Souza, V.S.T. Ciminelli, N.D.S. Mohallem, A comparison of TEM and DLS methods to characterize size distribution of ceramic nanoparticles, *J. Phys. Conf. Ser.* 733 (2016) 12039. doi:10.1088/1742-6596/733/1/012039.
- [31] P. Rambabu, N.E. Prasad, V. V Kutumbarao, *Aerospace Materials and Material Technologies*, Springer Singapore, Singapore, (2017). doi:10.1007/978-981-10-2143-5.
- [32] A.E. Vladár, V.-D. Hodoroaba, Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy, in: *Charact. Nanoparticles*, Elsevier, (2020): pp. 7–27. doi:10.1016/B978-0-12-814182-3.00002-X.
- [33] S.L. Pal, U. Jana, P.K. Manna, G.P. Mohanta, R. Manavalan, Nanoparticle: An overview of preparation and characterization, *J. Appl. Pharm. Sci.* 1 (2011) 228–234.
- [34] M. Asadi Asadabad, M. Jafari Eskandari, Transmission Electron Microscopy as Best Technique for Characterization in Nanotechnology, *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 45 (2015) 323–326. doi:10.1080/15533174.2013.831901.
- [35] H. Vegad, An introduction to particle size characterisation by DCS: Do you know the real size of your nanoparticles?, 44 (2010) 1–7. www.analytik.co.uk.
- [36] P. Hole, Particle Tracking Analysis (PTA), in: *Charact. Nanoparticles*, Elsevier, (2020): pp. 79–96. doi:10.1016/B978-0-12-814182-3.00007-9.
- [37] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289–299. doi:10.1080/10408347.2014.949616.
- [38] L. Clausen, I. Fabricius, BET Measurements: Outgassing of Minerals, *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2000) 7–15. doi:10.1006/jcis.2000.6880.

- [39] P. Gharbani, A. Mehalizadeh, Facile Preparation of Novel Zinc Oxide Nano Sheets and Study of Its Optical Properties, *Asian J. Nanosci. Mater.* 2 (2018) 27–36. doi:10.26655/ajnanomat.2019.1.2.
- [40] D. Schelonka, J. Tolasz, V. Štengl, Doping of Zinc Oxide with Selected First Row Transition Metals for Photocatalytic Applications, *Photochem. Photobiol.* 91 (2015) 1071–1077. doi:10.1111/php.12469.
- [41] P. Horky, S. Skalickova, L. Urbankova, D. Baholet, et al., Zinc phosphate-based nanoparticles as a novel antibacterial agent: in vivo study on rats after dietary exposure, *J. Anim. Sci. Biotechnol.* 10 (2019) 17. doi:10.1186/s40104-019-0319-8.
- [42] Z. Huang, X. Zheng, D. Yan, G. Yin, X. Liao, Y. Kang, Y. Yao, D. Huang, B. Hao, Toxicological Effect of ZnO Nanoparticles Based on Bacteria, *Langmuir.* 24 (2008) 4140–4144. doi:10.1021/la7035949.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV	Ultrafialové záření
VOC	Volatile Organic Compound –těkavé organické látky
DGEBA	Diglycidyl ether bisfenolu A
ΔE	Barevná změna dle CIE 2000
YI	Yellowing Index – index žloutnutí
DLS	Dynamic Light Scattering – dynamický rozptyl světla
SEM	Scanning Electron Microscopy – skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmission Electron Microscopy-transmisní elektronová mikroskopie
DCS	Differential Centrifugal Sedimentation– diferenciální odstředivá sedimentace
PTA	Particle Tracking Analysis – analýza sledování částic
HALS	Hindered amine light stabilizers –stabilizátory na bázi stíněných aminů
MPA	Methoxy – propyl acetát

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. <i>Typy vytvrzování alkydové pryskyřice dle použitého sikativa.[1]</i>	11
Obrázek 2. <i>Chemismus vytvrzování alkydových pryskyřic pomocí sikativ.[1]</i>	12
Obrázek 3. <i>Změna vlastností alkydové pryskyřice v závislosti na dávkování nano oxidu zinečnatého.[3]</i>	13
Obrázek 4. <i>Graf závislosti Tg na molárním poměru kyseliny metakrylové a oxidu zinečnatého.[4]</i>	15
Obrázek 5. <i>Síťování dvou komponentního akrylátového polymeru isokyanátovým oligomerem.[6]</i>	16
Obrázek 6. <i>Změna barvy (dE) a index žloutnutí (YI) epoxidové pryskyřice s obsahem nano ZnO.[7]</i>	18
Obrázek 7. <i>Přehled metod přípravy nanočástic.[12]</i>	21
Obrázek 8. <i>Příprava nanomateriálů metodou Sol-Gel. [15]</i>	23
Obrázek 9. <i>Vliv velikosti částic a koncentrace částic CuO na viskozitu nanodisperze. [18]</i>	25
Obrázek 10. <i>Kvantové tečky připravené ultrazvukem a zapracované do epoxidové matrice.[20]</i>	26
Obrázek 11. <i>Schéma zařízení Wet-Type Jet Milling. [21]</i>	27
Obrázek 12. <i>a) Distribuce velikosti částic nano- vápence připraveného srážením [22] b) Distribuce velikosti částic nano-vápence připraveného mletím. [23]</i>	27
Obrázek 13. <i>Elektrostatická, stérická a elektrostérická stabilizace částic v disperzi. [25]</i>	28
Obrázek 14. <i>Příklady nízkomolekulárních dispergačních činidel. [26]</i>	29
Obrázek 15. <i>Polymery používané pro elektrostatickou stabilizaci.[26]</i>	29
Obrázek 16. <i>Změna M_n a M_w působením ultrazvuku (20 kHz, 50W) na roztok polystyrenu v toluenu. [27]</i>	30
Obrázek 17. <i>Měření velikosti částic zlatých nanotyčinek s různým aspektním poměrem metodou laserové difrakce.[29]</i>	34
Obrázek 18. <i>Srovnání přesnosti stanovení velikosti částic použitím číselné distribuce, intenzivní distribuce a metody obrazové analýzy TEM. [30]</i>	35

Obrázek 19. Schematické uspořádání SEM mikroskopu s různými detektory.[31].....	36
Obrázek 20. Obrázek pořízený pomocí SEM – kulové částice cínu s různou distribucí velikostí částic.[32]	37
Obrázek 21. Schematické uspořádání TEM mikroskopu.[31]	38
Obrázek 22. Schematické uspořádání při měření diferenciální odstředivé sedimentace.[35].....	39
Obrázek 23. Schematické uspořádání při měření PTA.....	40
Obrázek 24. SEM analýza vzorku ZnO připraveného hydrotermální syntézou s použitím NaOH.....	54
Obrázek 25. Měření velikosti primárních částic ZnO vzniklých hydrotermální syntézou s použitím NaOH.	54
Obrázek 26. SEM analýza vzorku ZnO připraveného hydrotermální syntézou s použitím močoviny.	55
Obrázek 27. Měření velikosti primárních částic ZnO vzniklých hydrotermální syntézou s použitím močoviny.....	56
Obrázek 28. SEM analýza vzorku $n\text{-ZnHPO}_4$ (vlevo) a Heucophos ZPA (vpravo).....	56
Obrázek 29. Měření velikosti primárních částic $n\text{-ZnHPO}_4$ (vlevo) a Heucophos ZPA (vpravo).....	57
Obrázek 30. SEM analýza vzorku $n\text{-CaHPO}_4$	57
Obrázek 31. Laboratorní nanomlýn Longly Lab Nanostar-cyklické uspořádání	60
Obrázek 32. Grafické znázornění měření distribuce velikostí částic přístrojem Mastersizer 3000, před mletím (nahore), po 270 minutách (uprostřed) a po 1050 minutách mletí (dole).	61
Obrázek 33. Ultrazvuková dispergace Hilsher UIP 1000 - cyklické uspořádání.....	63
Obrázek 34. Grafické znázornění měření distribuce velikostí částic přístrojem Mastersizer 3000, před ultrazvukem (nahore), po 180 minutách (uprostřed) a po 750 minutách dispergace ultrazvukem (dole).	64
Obrázek 35. Výsledky vzorků akrylového pojiva po provedení testu solnou mlhou.	75

Obrázek 36. <i>Výsledky vzorků alkydového pojiva po provedení testu solnou mlhou.</i>	76
Obrázek 37. <i>Výsledky po provedení MEK testu dle ASTM D 4752.</i>	77
Obrázek 38. <i>Vzorky po ukončení urychleného stárnutí dle ČSN EN ISO 11997-2, 1) Vzorek bez aditiv, 3) Vzorek s komerčním stabilizátorem 5) Vzorek s n-ZnO.</i>	81
Obrázek 39. <i>Srovnání nárůstu kolonií S. aureus v závislosti na čase expozice.</i>	84

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. <i>Přehled vlastností dosažitelných použitím nanočástic v polymerních matricích.</i>	20
Tabulka 2. <i>Tabulka výtěžnosti jednotlivých typů syntézy.</i>	50
Tabulka 3. <i>Naměřené hodnoty měrného povrchu, velikosti a objemu pórů práškových vzorků.</i>	51
Tabulka 4. <i>Receptura nanodisperze ZnO v organickém rozpouštědle.</i>	59
Tabulka 5. <i>Složení vzorků pro měření UV/VIS absorbance.</i>	65
Tabulka 6. <i>Složení laků pro testování mechanických vlastností.</i>	71
Tabulka 7. <i>Formulace modelové nátěrové hmoty hydroxy – akrylátového pojiva.</i>	73
Tabulka 8. <i>Formulace modelové nátěrové hmoty s použitím alkydového pojiva.</i>	73
Tabulka 9. <i>Vyhodnocení degradace testovaných vzorků dle ČSN EN ISO 4628-2, 3, 4, 5 po 500 hodinách v solné komoře.</i>	74
Tabulka 10. <i>Receptura modelové nátěrové hmoty pro testy v UV komoře.</i>	78
Tabulka 11. <i>Naměřené koloristické údaje po urychleném stárnutí dle ČSN EN ISO 11997-2</i>	79
Tabulka 12. <i>Míra vnímání barevných odchylek dle hodnoty ΔE.</i>	80
Tabulka 13. <i>Experimentální podmínky testování antimikrobiální účinnosti.</i>	82
Tabulka 14. <i>Výsledky provedeného testu antimikrobiální účinnosti.</i>	82

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1. <i>Vlnová délka elektronového paprsku</i>	35
Rovnice 2. <i>Rovnice Stokesova zákona sedimentace částic</i>	39
Rovnice 3. <i>Braggův zákon</i>	41
Rovnice 4. <i>BET linearizovaná rovnice</i> . [38]	42
Rovnice 5. <i>Chemická rovnice přípravy ZnO s pomocí NaOH</i>	47
Rovnice 6. <i>Chemická rovnice přípravy ZnO pomocí močoviny</i>	48
Rovnice 7. <i>Chemická rovnice přípravy ZnHPO₄</i>	49
Rovnice 8. <i>Chemická rovnice přípravy CaHPO₄</i>	49
Rovnice 9 <i>Výpočet barevné odchylky dle CIE 76</i>	79

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. <i>BET analýza ZnO-Urea (nahore nalevo), n-ZnHPO₄ (nahore napravo) a Heucophos ZPA (dole)</i>	52
Graf 2. <i>XRD difraktogramn-ZnO syntetizované pomocí NaOH</i>	53
Graf 3. <i>Grafická závislost distribuce velikostí částic na době mletí</i>	60
Graf 5. <i>Grafická závislost distribuce velikostí částic na čase dispergace ultrazvukem</i>	63
Graf 7. <i>Graf měření absorpance vzorků alkydové pryskyřice s přidavkem UV stabilizátoru a disperze n-ZnO</i>	66
Graf 8. <i>Tokové křivky vzorků alkydové pryskyřice bez aditiv a s 5 % n-ZnO</i>	68
Graf 9. <i>Thixotropní křivky vzorků alkydové pryskyřice bez aditiv a s 5 % n-ZnO</i>	69
Graf 10. <i>Srovnání velikostí částic nanodisperze ZnO po 4 měsících skladování</i>	70
Graf 11. <i>Vliv obsahu nanočástic na vývoj tvrdosti alkydové pryskyřice v čase</i>	72
Graf 12. <i>Grafické vyhodnocení změny barevného odstínu po urychleném stárnutí v UV komoře</i>	80
Graf 13. <i>Graf závislosti odumírání mikroorganismů v závislosti na čase expozice aktivnímu povrchu</i>	83