

SÍŤOVÁNÍ VODOU ŘEDITELNÝCH NÁTĚRŮ ZA POUŽITÍ RETARDÉRU HOŘENÍ

ADÉLA RÜCKEROVÁ^a, MICHAELA MEDUNOVÁ^a, JANA MACHOTOVÁ^a, ANDRÉA KALEDOVÁ^a, RADKA BAČOVSKÁ^b a MIROSLAV VEČEŘA^a

^a Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ^b Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kamenice 753/5, 625 00 Brno
adela.ruckerova@gmail.com

Došlo 2.3.18, přijato 28.5.18.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: emulzní polymerace, fosfazen, retardér hoření, latex, nátěrová hmota, kónický kalorimetr

Úvod

V posledních desetiletích vzrůstá snaha o nahrazení tradičních rozpouštědlových nátěrových hmot nátěrovými systémy, které jsou šetrnější k životnímu prostředí. Vodou ředitelné nátěrové hmoty neobsahují organická těkavá rozpouštědla (VOC) a dají se rovněž uplatnit jako interiérové nátěry, exteriérové nátěry, nátěry na dřevo i kovy. Nátěrové hmoty na vodní bázi mohou dosahovat srovnatelných mechanických vlastností, jakož i adheze k podkladovým materiálům i odolnosti vůči působení chemických látek a vody^{1–4}.

Tvorba polymerního filmu z běžných vodných disperzí je primárně založena na koalescenci termoplastických latexových částic. Tento fyzikální jev ovšem není dostatečnou náhradou chemického síťování, a proto se běžně koalescence doplňuje i o síťování latexových částic chemickou reakcí s vhodnými sloučeninami, aby se docílilo jak lepších mechanických vlastností, tak i lepší chemické odolnosti výsledných nátěrových povlaků. K zajištění síťování chemickou reakcí je ovšem nutné do struktury latexových částic zanechat funkcionalizované monomery, obsahující ve své struktuře např. karboxylové, hydroxylové nebo glycidylvé funkční skupiny, které mohou podlehnout chemické reakci s přidaným síťovadlem^{5–7}.

Pro speciální aplikace, jako je např. zvýšená odolnost proti hoření, lze hořlavost nátěrových povlaků ovlivnit zakomponováním aditiv na bázi halogenovaných uhlovdíků nebo derivátů cyklotrifosfazenu do vodou ředitelných nátěrových systémů^{8–10}. Hexahalogenocyklotrifosfazy

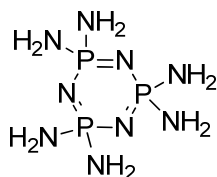
obsahují ve své cyklické struktuře alternující atomy fosforu a dusíku, přičemž každý atom fosforu má navázané dva halogenové substituenty. Tyto druhy sloučenin vykazují neobvyklé termické vlastnosti, např. ztěžují vznícení, popř. vykazují samozhášecí efekt. Hexahalogenocyklotrifosfazy se využívají jako výchozí surovina pro přípravu různých derivátů s výjimečnými vlastnostmi a mnohostranným využitím^{11–13}. Tato práce se zabývá využitím dosud velmi málo studovaného derivátu hexaaminocyklotrifosfazenu (HACTF) v emulzních kopolymerech, kde tento derivát snižuje hořlavost vzniklých nátěrových povlaků a zároveň způsobuje mezičásticové sesítení, čímž se zlepšují jejich výsledné mechanické vlastnosti.

Experimentální část

Příprava latexů

Technikou semikontinuální emulzní polymerace byly z akrylátových monomerů připraveny vodné disperze latexových částic se strukturou „core-shell“. Jako hlavní komonomery byly při syntéze využity methyl-methakrylát (MMA), butyl-akrylát (BA), kyselina methakrylová (KMA) a v případě obalu latexových částic i glycidyl-methakrylát (GMA). Pro přípravu jádra latexových částic bylo zvoleno množství monomerů MMA/BA/KMA v hmotnostním poměru 44/52/4. Složení obalu částic bylo zvoleno v množství MMA/BA/KMA/GMA v hmotnostním poměru 39/52/4/5. Složení monomerní směsi bylo takto zvoleno proto, aby teoretická výsledná teplota skelného přechodu, vypočtená pomocí Foxovy rovnice¹⁴, byla okolo 2 °C. Glycidyl-methakrylát byl zakomponován do obalu latexových částic, aby bylo umožněno následné sesítení nátěrového filmu za použití nízkomolekulárního tvrdidla, v tomto případě hexaaminocyklotrifosfazenu (HACTF). HACTF je zcela rozpustný ve vodě, takže jeho přídavek do výsledné vodné disperze ve formě 10% vodného roztoku je možný.

Latexy byly připravovány ve skleněných reaktorech pod ochrannou atmosférou dusíku v mírně alkalickém prostředí při reakční teplotě 85 °C. Směs vody, iniciátoru a emulgátoru byla vložena do reaktoru, vyhřátá na teplotu polymerace a postupně k ní byla přidávána směs monomerů, iniciátoru, vody, uhličitanu sodného a emulgátoru. Tato směs vytvořila jádra latexových částic. Po dokončení přikapávání byla směs ponechána reagovat po dobu 15 min a následně byla stejným způsobem přidávána směs, tvořící obal latexových částic. Dopolymerování polymerního systému probíhalo 2 hodiny, poté byl latex ochlazen na laboratorní teplotu a jeho pH bylo pomocí 10% vodného roztoku amoniaku upraveno z hodnoty kolem 7,5 na hodnotu 8,5. Receptura byla zvolena tak, aby obsah tuhého podílu v latexu činil přibližně 45 %. Do připraveného latexu byl jako nízkomolekulární tvrdidlo přidáván HACTF ve formě 10% vodného roztoku, a to v množství odpovídajícím molárnímu poměru s glycidyl-methakrylátem 0:1, 1:1, 2:1, 6:1 a 12:1. Struktura HACTF a schéma síťovací reakce



Obr. 1. Struktura hexaaminocyklotrifosfazu

jsou uvedeny na obr. 1. Různé poměry tvrdidla a glycidylmethakrylátu byly testovány pro zjištění optima vzhledem k mechanickým a optickým vlastnostem nátěrových povlaků i snížení jejich hořlavosti.

Příprava a charakterizace nátěrových povlaků

Pro přípravu nátěrových povlaků byly použity akrylátové vodné disperze s přidávkem nízkomolekulárního tvrdidla HACTF ve výše uvedených poměrech. Připravené nátěrové systémy byly odlity do silikonových forem a ponechány vysychat při laboratorní teplotě po dobu 30 dnů. Následně byly vzorky dosušeny ve vakuové sušárně při teplotě 25 °C po dobu 14 dnů. U nátěrových systémů byla sledována změna minimální filmotvorné teploty (MFFT) s přihlédnutím k měnícímu se obsahu nízkomolekulárního tvrdidla. Takto připravené polymerní vzorky byly také hodnoceny pomocí diferenciální kompenzační kalorimetrie s rychlostí ohřevu 10 °C min⁻¹ v rozmezí teplot –80 až 120 °C pro určení teploty skelného přechodu. Tvorba polymerní sítě byla sledována extrakcí v Soxhletově extraktoru. Do extrakční patrony byl navážen přibližně 1 g polymerního vzorku a ponechán působení tetrahydrofuranu po dobu 24 hodin. Poté byla extrakční patrona i se vzorkem opět zvážena a byl vypočten obsah gelu. U vysušených vzorků před a po extrakci v THF byl stanoven obsah fosforu pro důkaz síťovací reakce mezi molekulami HACTF a glycidylolovými skupinami obsaženými v latexových částicích. Stanovení obsahu fosforu bylo prováděno metodou emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-EOS). Měření bylo prováděno

na přístroji ICP spektrometr ThermoScientific iCAP 7000 Series (Thermo Fisher Scientific, Německo). Rychlost průtoku vzorku ve formě aerosolu byla 1,5 ml min⁻¹ a příkon Ar plazmatu 1000 W. Hořlavost nátěrových povlaků, resp. tělísek o přibližné tloušťce 5 mm, připravených odlišným směsí latexu s nízkomolekulárním tvrdidlem do silikonové formy, byla sledována pomocí řízeného spalování v kónickém kalorimetru. Při spalování připravených tělísek o minimální hmotnosti 8 g byla sledována rychlost uvolňování tepla (HRR), výhřevnost (EHC), maximální hodnota středního uvolněného tepla (MARHE) a spotřeba kyslíku (TOC).

Latexové nátěry byly připravovány i na skleněných podložkách pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrbin 120 μm. Nátěrové povlaky zasychaly při laboratorní teplotě po dobu 14 dnů. Po uplynutí této doby byly nátěry hodnoceny z hlediska jejich lesku a tvrdosti. Lesk nátěrů na skleněných podložkách byl měřen při geometrii 60°. Tvrdost byla sledována metodou tlumení kyvadla podle Persoze v souladu s normou ČSN EN ISO 2409.

Výsledky a diskuse

Charakterizace připravených latexů a hodnocení nátěrů

Latexy s reálnou sušinou cca. 42 hm.% vykazovaly při syntéze množství koagulátu odpovídající maximálně 0,2 hm.%. Nátěrové povlaky, připravené z latexů s částicemi typu core-shell obsahující ve svém obalu glycidylolové skupiny, které jsou schopny reakce s aminovými skupinami obsaženými v HACTF, byly sledovány z hlediska jejich mechanických a optických vlastností. Přidavek HACTF se projevil na vlastnostech nátěrových povlaků již při jejich přípravě, avšak neovlivnil jejich transparentní povahu. Výsledky jednotlivých stanovení jsou uvedeny v tab. I. S narůstajícím množstvím tohoto nízkomolekulárního tvrdidla mírně vzrostla minimální filmotvorná teplota. U nátěrového systému, jehož latexové částice nebyly mezi sebou kovalentně vázány pomocí molekul fosfazu, se minimální filmotvorná teplota vyskytovala při 9,0 °C. Při dvanáctinásobném molárním přebytku tvrdidla vzrostla tato teplota o 3,2 °C na hodnotu 12,2 °C, což naznačuje

Tabulka I

Mechanické a filmotvorné vlastnosti nátěrových povlaků s různým molárním poměrem hexaaminocyklotrifosfazu (HACTF) jako nízkomolekulárního tvrdidla ku glycidylmethakrylátu (GMA)

Kód vzorku	HACTF : GMA molární poměr	MFFT [°C]	T_g [°C]	Obsah gelu [hm.%]	Lesk [rel.%]	Tvrdost [rel.%]
L0	0:1	9,0	15,8	90,7	82,9	12,2
L1	1:1	9,2	17,9	90,2	82,7	12,8
L2	2:1	10,0	18,1	93,5	82,5	15,0
L6	6:1	10,4	18,5	93,3	80,9	22,6
L12	12:1	12,2	19,3	93,8	83,5	23,2

Tabulka II

Výsledky spalování nátěrů, s rostoucím množstvím HACTF, v kónickém kalorimetru z hlediska uvolněného tepla (HRR), výhřevnost (EHC), spotřebovaného kyslíku (TOC) a maximální střední hodnoty uvolněného tepla (MARHE)

Název	HRR [kW m ⁻² g ⁻¹]	EHC [MJ kg ⁻¹ g ⁻¹]	TOC [g g ⁻¹]	MARHE [kW m ⁻² g ⁻¹]
L0	40,5	3,9	1,7	40,2
L1	39,1	3,8	1,7	38,8
L2	36,7	3,2	1,8	38,2
L6	33,3	2,9	1,8	34,4
L12	27,7	2,7	1,9	32,2

vznik mezičásticového síťování, avšak rozdíl teplot není velký, takže výrazně neovlivní výsledné aplikační vlastnosti. Obsah polymerního gelu po extrakci v tetrahydrofuranu se u studovaných systémů zvyšoval se zvyšujícím se množstvím přidaného nízkomolekulárního tvrdidla až o 3 hm.%. Nátěrové povlaky bez použití tvrdidla obsahují relativně vysoký podíl polymerního gelu. Tato skutečnost je zapříčiněna možnou reakcí glycidylových skupin se skupinami karboxylovými, které jsou taktéž v systému obsaženy, a proto přidáním tvrdidla obsah gelu roste již jen pozvolna¹⁵. Metodou ICP-EOS byl stanovován obsah fosforu obsaženého v polymerním systému před a po extrakci v THF. Se zvyšujícím se množstvím HACTF přidaného ve formě síťovadla do systému se zvyšoval obsah detegovaného fosforu v polymeru po extrakci, což dokazuje kovalentní navázání HACTF k latexovým částicím. Zjištěný obsah fosforu koresponduje s navázkou HACTF. Obsah gelu je veličina, která koresponduje s teplotou skelného přechodu. Mezičásticové síťování ovlivňuje pohyblivost polymerních řetězců i jejich segmentů, proto se vyšší hustota polymerní sítě projeví i nárůstem teploty skelného přechodu, jak je uvedeno v tab. I. V případě lesku se se změnou množství tvrdidla výkyvy neprojevily. S přibývajícím množstvím HACTF došlo ovšem k nárůstu tvrdosti polymerních povlaků na skleněných podložkách. V případě systému L12, kdy byl použit nejvyšší přebytek nízkomolekulárního tvrdidla, došlo k nejvyššímu nárůstu tvrdosti.

Pozornost byla kromě schopnosti síťování také upřena na schopnost zabraňovat popřípadě zpomalovat proces hoření v případě zabudování HACTF do latexového nátěru. V tab. II jsou uvedeny hodnoty naměřené kónickým kalorimetrem. Jak je patrné z výsledků, s narůstajícím množstvím tohoto nízkomolekulárního tvrdidla, které mělo rovněž působit jako retardér hoření, došlo v těchto studovaných případech k poklesu uvolněného tepla (HRR) při procesu spalování. Rovněž výhřevnost (EHC) takovýchto materiálů je nižší, je-li HACTF přidán do polymerních nátěrů tvořených z emulzních kopolymerů. V souvislosti s postupným snižováním uvolněného tepla a maximální střední hodnoty uvolněného tepla (MARHE) se stoupajícím množstvím HACTF v nátěrových systémech dochází také k vyšší spotřebě kyslíku (TOC) potřebného pro spalování těchto materiálů.

Závěr

Bylo nalezeno vícenásobné využití pro derivát cyklotrifosfazu. Hexaaminocyklotrifosfazen se projevil jako účinné nízkomolekulární tvrdidlo akrylátových latexových kopolymerů. V případě, kdy byl do latexu jako jeden z komonomerů zabudován glycidylmethakrylát, koncové aminoskupiny použitého derivátu fosfazu zreagovaly se skupinami glycidyllovými. Tento způsob mezičásticového síťování pozitivně ovlivnil mechanické vlastnosti a projevil se zároveň jako retardér hoření. Přítomnost hexaaminocyklotrifosfazu v těchto jednosložkových kompozicích snížila množství tepla uvolněného při procesu hoření. Vzhledem k transparentní povaze a relativně nízké minimální filmotvorné teplotě tohoto materiálu se nabízí jeho použití pro podkladový nátěr i vrchní interiérový lak.

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu Technologické agentury České republiky (projekt TE02000011).

LITERATURA

- Steward P. A., Hearn J., Wilkinson M. C.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 86, 195 (2000).
- Bal A., Güçlü G., İyim T. B., Özgümüş S.: *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 50, 990 (2011).
- Liu J., Ma J., Bao Y., Zhu Z.: *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 51, 1460 (2012).
- Xu H., Yang D., Guo Q., Wang Y., Wu W., Qiu F.: *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 51, 50 (2012).
- Zhang J. D., Yang M. J., Zhu Y. R., Yaung H.: *Polym. Int.* 55, 951 (2006).
- Holub P.: *Eur. Coat. J.* 10, 21 (2004).
- Ferrell P. E., Gummeson J. J., Hill L. W.: *J. Coat. Technol.* 67, 63 (1995).
- Rückerová A., Machotová J.: *Chem. Listy* 111, 541 (2017).
- Ocelka T., Oceánský J., Kurková R., Mičaník T., Kačer P.: *Chem. Listy* 111, 149 (2017).
- Ocelka T., Oceánský J., Kotlík B., Kačer P.: *Chem. Listy* 111, 156 (2017).
- Zárybnická L., Bačovská R., Večeřa M., Šňupárek J.,

- Alberti M., Rychlý J., Kalenda P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 133, 42917 (2016).
12. Allen C. W.: *Chem. Rev.* 91, 119 (1991).
13. Kubota S., Ito O.: *Adhesion Science and Technology, Japan, 6-10 November 1994*, Proceedings of the International Adhesion Symposium (Mizumachi H., ed.), str. 578.
14. Fox T. G., Flory P. J.: *J. Appl. Phys.* 21, 581(1950).
15. Bakhshi H., Zohuriaan-Mehr M. J., Bouhendi H., Kabiri K.: *J. Mater. Sci.* 46, 2771 (2011).

A. Růckerová, M. Medunová, J. Machotová, A. Kalendová, R. Bačovská, and M. Večeřa (*University Pardubice, Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Pardubice*): **Crosslinking of Water Based Coatings Using Flame Retardant**

The paper deals with phosphazene derivatives used to ensure the chemical crosslinking of water-based coatings and, simultaneously, to increase their flame stability. Functionalized emulsion copolymers were prepared by the technique of semi-continuous emulsion polymerization. Resulting one-component coating compositions were formed by a combination of latex and low molecular weight hardener agent. The transparency, gloss and flexibility of resulting coatings were not affected by the presence of hexaaminocyclotriphosphazene. In contrast, the presence of hexaaminocyclotriphosphazene positively influenced flame stability of coatings in terms of heat release rate, effective heat of combustion and maximum rate of average heat emission during the process of material combustion.

Keywords: emulsion polymerization, phosphazene, flame retarder, latex, coating, cone calorimeter