

VODOU ŘEDITELNÉ NÁTĚRY S NOVÝMI KOVALENTNĚ VÁZANÝMI RETARDÉRY HOŘENÍ

ADÉLA RÜCKEROVÁ a JANA MACHOTOVÁ

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek,
Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice
adela.ruckerova@gmail.com

Došlo 11.1.17, přijato 28.4.17.

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

Klíčová slova: emulzní polymerace, retardér hoření,
fosfazeny, samosíťování

Úvod

V dnešní době se rozvíjí technologie nátěrových hmot a laků, při kterých se snižují nebo eliminují organická rozpouštědla, tzv. VOC v nátěrových hmotách. Vodou ředitelné nátěrové hmoty na bázi akrylátových kopolymerů patří k nejčastěji používaným ekologickým nátěrům a lakům. Tvorba filmu z konvenčních latexových nátěrů je primárně založena na koalescenci termoplastických polymerních částic. Kvalita koalescence je určující pro výsledné mechanické vlastnosti a chemickou odolnost nátěrových filmů. Koalescence je výsledkem fyzikálního spojení polymerních částic, ale není adekvátní náhradou v porovnání s chemickým síťováním, jež vede k významnému zlepšení kvality a užitných vlastností nátěrových filmů^{1,2}. V poslední době se věnuje pozornost síťujícím reakcím mezi karbonylovými skupinami obsaženými v diacetonakrylamidu (DAAM) a hydrazidovými skupinami obsaženými v dihydrazidu kyseliny adipové (ADH)^{3,4}. Při reakci dochází k odštěpení vody a k poklesu pH kvůli odpařování amoniaku nebo aminů při samotné tvorbě filmů. Síťující reakce probíhá v blízkosti povrchu částic, což vede k mezičásticovému síťování v průběhu tvorby filmu. Tyto latexy mohou být využity v široké škále odvětví, od nátěrů ve stavebním průmyslu, přes nátěry na dřevo, ochranu kovových materiálů až po dekorativní nátěry^{5,6}.

Pro speciální aplikace nátěrových povlaků je žádoucí snížená hořlavost vzniklých nátěrů. Ta může být zajištěna přidáním anorganických pigmentů a aditiv do nátěrů, však problém může nastat v případě potřeby transparentních nátěrů⁷. Pro oblast polymerů se využívají aditiva na bázi halogenovaných uhlovodíků. Jejich nevýhodou je však možnost uvolňování do okolí^{8,9}. V literatuře se doporučuje pro potřebu transparentních nátěrů přidání organického fosforu. Je zmiňováno využití sloučenin na bázi derivátů

halogen-cyklo-trifosfazenu. Jsou to sloučeniny, které obsahují opakující se atomy fosforu a dusíku v uzavřeném cyklu, přičemž každý atom fosforu má na sobě navázány dva substituenty. Tyto látky vykazují neobvyklé termické vlastnosti, jako zpomalování hoření nebo samozhášení při hoření. Při endotermickém tepelném rozkladu polymerů na bázi fosfazenů jsou generovány sloučeniny jako fosfáty, metafosfáty a polyfosfáty, které tvoří na povrchu polymeru ochrannou bariéru bránící přístupu kyslíku^{10,11}. Mezi nejvýznamnější halogen-cyklo-fosfazeny patří hexachlor-cyklo-trifosfazen (HCCTF), který jako první syntetizoval J. von Liebig v roce 1834. Typickou reakcí HCCTF je nukleofilní substituce^{12,13}.

Tato práce je zaměřena na zabudování hexaallylamino-cyklo-trifosfazenu (HACTF) jako nového retardéru hoření na bázi HCCTF do samosíťujících latexů využívajících keto-hydrazidové síťování.

Experimentální část

Příprava a charakterizace samosíťujících latexů
s kopolymerizovaným HACTF

Semikontinuální emulzní polymerací byly připraveny samosíťující latexy s částicemi typu „core-shell“ obsahujícími různá množství HACTF a variabilní zastoupení akrylátových monomerů. HACTF je rozpustný v použitých monomerech a byl zabudován do jádra (core) a obalu (shell) latexových částic. Zastoupení monomerů tvořících latexové částice bylo zvoleno tak, aby vypočtená hodnota teploty skelného přechodu (T_g) byla přibližně 2 °C. Obal částic obsahoval konstantní množství DAAM, aby byl přítomny funkční keto-skupiny, které se podílí na mezičásticovém síťování reakcí s ADH při formulacích nátěrů. Latexy byly připravovány ve skleněném reaktoru o objemu 700 ml pod atmosférou dusíku při 85 °C. Násada byla vložena do reaktoru a zahřata na polymerační teplotu. Monomerní emulze byla dávkována do reaktoru rychlostí přibližně 2 ml min⁻¹ ve dvou krocích (1. příprava jádra, 2. příprava obalu). Po dopolymeraci, trvající 2 hodiny, byla syntéza ukončena. Přidáním roztoku amoniaku bylo upraveno pH latexů na hodnotu 8,5. Pro získání samosíťujících latexů byl do latexu přidán 10% roztok ADH v množství odpovídajícím molárnímu poměru ADH:DAAM = 1:2. Sušina latexu se pohybovala kolem 45 hm. %.

Pro stanovení teploty skelného přechodu T_g a obsahu gelu byly připraveny vzorky odlitím samosíťujícího latexu do silikonové formy a tělíska byla ponechána vysychat při laboratorní teplotě po dobu 1 měsíce. Teplota skelného přechodu byla stanovována metodou dynamické kompenzační kalorimetrie s rychlostí ohřevu 10 °C min⁻¹ pod atmosférou N₂ v rozmezí teplot od -80 do 120 °C. Obsah gelu byl stanovován v souladu s normou ČSN EN ISO 6427. Vzorek byl extrahován po dobu 24 hodin v Soxhletově extraktoru v prostředí THF.

Příprava nátěrů a jejich hodnocení

Latexy byly naneseny na skleněné a ocelové podložky pomocí nanášecího pravítka s velikostí štěrby 120 μm , přičemž nebylo použito žádné koalescenční činidlo. Výsledné nátěrové filmy, jejichž latexové částice obsahovaly různá množství HACTF, byly hodnoceny z hlediska lesku, tvrdosti, adheze, rázové odolnosti a odolnosti hoření. Tloušťka nátěrů na skleněných podložkách byla měřena tříbodovým tloušťkoměrem a tloušťka nátěrů na ocelových panelech pomocí digitálního tloušťkoměru. Lesk nátěrů byl stanovován při úhlu 60°. Tvrdost nátěrů byla sledována metodou tlumení kyvadla podle „Persoze“. Adheze nátěrů k podkladovým materiálům byla stanovována pomocí mřížkové zkoušky v souladu s normou ČSN ISO 2409 a rázová odolnost byla sledována v souladu s normou ČSN EN ISO 6272. Všechny zkoušky byly prováděny při laboratorní teplotě (23 \pm 1 °C).

Pro testování stability materiálů při hoření byl použit duální kónický kalorimetr (Fire testing technology, UK). Vzorky o rozměrech přibližně 80 \times 50 \times 4 mm byly připraveny odlitím samosítujícího latexu do silikonových forem. Takto připravené filmy byly sušeny při laboratorní teplotě (23 °C) po dobu 30 dnů. Vzorek byl měřen ve výšce 6 cm nad nejnižší částí kónického výhřevného systému. Rychlost uvolňování tepla se kalibruje při spalování methanu, přičemž tepelný tok 25 kW m⁻² odpovídá teplotě 680 °C (cit.¹⁴).

Výsledky a diskuse

Charakterizace latexových kopolymerů

Latexy s minimálním množstvím koagulátu (0,4–2 %) byly připraveny semikontinuální emulzní polymerací s různým obsahem a umístěním molekul HACTF v polymerních částicích typu „core-shell“. Latexy byly připravovány s ohledem na koncentraci a umístění HACTF v latexových částicích. Zjištěné vlastnosti jsou uvedeny v tab. I. Hodnoty T_g a obsah gelu se ukázaly jako hodnoty ovlivnitelné obsahem HACTF v latexových částicích. I když lze předpokládat, že část allylových funkčních sku-

pin obsažených v HACTF zůstala nezreagovaná z důvodu sterických zábran způsobených nižší reaktivitou allylových skupin v porovnání s vinylovými skupinami akrylátových monomerů, přesto lze usuzovat na síťující schopnost derivátů fosfazenu vzhledem ke zvyšující se T_g a zvyšujícímu se obsahu gelu s rostoucím obsahem HACTF v emulzních kopolymerech. Jelikož fosfazenové jednotky zabudované do polymerního řetězce snižují jeho celkovou ohebnost, dochází tím pádem ke zvýšení T_g výsledného kopolymeru. Tato skutečnost prokazuje tvorbu kovalentních vazeb a lze tedy usuzovat, že při emulzní polymeraci akrylátových monomerů může HACTF působit jako účinná síťující složka přispívající k vytvoření latexových částic s mikrogelovou strukturou.

Hodnocení nátěrů

Byly připraveny a testovány nátěry na bázi emulzních kopolymerů modifikovaných HACTF, přičemž všechny nátěrové systémy tvořily transparentní filmy. Tloušťka nátěrových filmů ve vysušeném stavu byla přibližně 60 μm . U testovaných nátěrů byl prokázán vysoký lesk (při geometrii měření 60° přes 80 %). Mírný nárůst lesku byl zaznamenán v případě zvyšujícího se množství HACTF zakomponovaného do jádra i obalu latexových částic. Tyto představené nátěrové povlaky vykazovaly srovnatelné nebo dokonce vyšší hodnoty lesku než nátěry, u nichž do struktury latexových částic nebyl zakomponován HACTF. Ke zvýšení lesku mohlo dojít v důsledku zvýšení hustoty polymerní sítě způsobené přítomností molekul HACTF.

Dále bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem HACTF v latexových částicích došlo k nárůstu tvrdosti, která byla výraznější u latexových částic se zakomponovaným HACTF v jádře. Tuto skutečnost je možné přisuzovat zvýšení hustoty polymerní sítě, která koresponduje se zvyšující se hodnotou T_g latexových kopolymerů (viz tab. I). Také bylo prokázáno, že všechny testované nátěrové povlaky obsahující kopolymer s obsahem HACTF vykazovaly vynikající rázovou houževnatost i adhezi, což naznačuje tvorbu elastických a zesíťovaných polymerních materiálů, u nichž bylo dosaženo dostatečné koalescence latexových

Tabulka I

Vliv HACTF a postsítování pomocí ADH na T_g a obsah gelu emulzních kopolymerů

Vzorek	Obsah HACTF [hm.%]		Kopolymery bez ADH		Kopolymery s ADH	
	jádro	obal	T_g [°C]	obsah gelu [%]	T_g [°C]	obsah gelu [%]
C ₀ S ₀	0	0	12,4	9,2	17,2	75,1
C _{0,5} S ₀	0,5	0	17,3	57,8	19,5	89,7
C _{0,75} S ₀	0,75	0	18,4	78,7	19,7	90,1
C ₁ S ₀	1	0	18,6	80,8	20,8	98,7
C ₀ S _{0,5}	0	0,5	16,1	71,7	18,3	80,7
C ₀ S _{0,75}	0	0,75	17,3	72,4	19,5	81,7
C ₀ S ₁	0	1	18,2	77,9	20,7	88,4

částic i po přidavku ADH. Navzdory tomu, že běžně používaná mřížková zkouška neumožňuje rozlišit malé rozdíly v adhezi nátěrových povlaků, přesto bylo pozorováno, že kopolymery obsahující ve struktuře latexových částic zakomponovaný HACTF vykazovaly mírně vyšší adhezi k podkladovým materiálům než nátěry bez HACTF. Příčinou této skutečnosti může být zvýšená polarita emulzního kopolymeru v důsledku přítomnosti derivátu fosfazenu obsahujícího polární aminoskupiny a cykly dusík-fosfor. Tato skutečnost byla zřetelná při vyšších koncentracích zakomponovaného HACTF.

Pozornost byla také soustředěna na vývoj retardace hoření připravených nátěrových povlaků s deriváty fosfazenu, jakožto vlivu množství a umístění HACTF v latexových částicích na proces spalování. Výsledky vlivu HACTF na hořlavost nátěrů byly získány měřením v kónickém kalorimetru a jsou uvedeny v tab. II. Nátěry obsahující HACTF vykazovaly nižší hodnoty střední rychlosti uvolňování tepla, celkového uvolněného tepla a uvolněného kouře. Tato skutečnost se projevila výrazněji s rostoucím obsahem HACTF, což ukazuje na pomalejší šíření plamene kvůli zapolymerovanému HACTF. Snižující se hodnoty celkového uvolněného kouře při spalování vzorků s obsahem HACTF mohou ukazovat na účinnější oxidaci uhlovodíkových řetězců obsahujících sloučeniny fosforu. Nicméně jedno z nejdůležitějších kritérií při hodnocení hořlavosti je vývoj maximální střední hodnoty uvolněného tepla (MARHE), která výrazně poklesla s rostoucím obsahem HACTF v testovaných nátěrových povlacích. Tyto výsledky nás vedly k závěru, že HACTF působil jako retardér hoření studovaných nátěrů. Odolnost proti hoření byla ovlivněna především obsahem HACTF, ale nikoliv tolik umístěním HACTF v emulzních kopolymerech.

Závěr

Připravený derivát fosfazenu byl úspěšně začleněn do makromolekulární struktury akrylátových kopolymerů pomocí techniky emulzní polymerace. HACTF byl přidán do polymerního systému v průběhu emulzní polymerace spolu s ostatními komonomery a plnil funkci síťovadla při

přípravě latexových částic s mikrogelovou strukturou. Kromě toho bylo cílem práce zjištění, že derivát fosfazenu obsažený v samosíťujících vodných nátěrech má vliv na snížení hořlavosti nátěrů v případě modifikace emulzních mikrogelů tímto derivátem fosfazenu. Přítomnost HACTF snižovala množství uvolněného kouře a způsobila pomalejší šíření plamenů při procesu spalování, přičemž ale přítomnost HACTF neměla vliv na transparentnost, flexibilitu a adhezní vlastnosti výsledných nátěrů. Lze tedy shrnout, že HACTF působí jako retardér hoření jednosložkových reaktoplastických transparentních nátěrových systémů, které lze použít jako podkladový i vrchní nátěr.

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

Seznam použitých zkratk

ADH	dihydrazid kyseliny adipové
DAAM	diacetonakrylamid
HACTF	hexaallylamino-cyklo-trifosfazen
HCCTF	hexachlor-cyklo-trifosfazen
MARHE	maximální střední hodnota uvolněného tepla
T_g	teplota skelného přechodu

LITERATURA

- Hellgren A. C., Wallin M., Weissenborn P. K., McDonald P. J., Glover P. M., Keddie J. L.: *Prog. Org. Coat.* 43, 85 (2001).
- Winnik M. A.: *J. Coat. Technol.* 74, 49 (2002).
- Zhang J. D., Yang M. J., Zhu Y. R., Yang H.: *Polym. Int.* 55, 951 (2006).
- Li M., Lin X., Li X., Wang H.: *Appl. Mech. Mater.* 469, 3 (2014).
- Zhang S. F., He Y. F., Wang R. M., Wu Z. M., Song P. F.: *Iran Polym. J.* 22, 447 (2013).
- Zhang S. F., Liu F. R., He Y. F., Wang R. M., Song P. F.: *Arab. J. Sci. Eng.* 39, 23 (2014).
- Huang W.-K., Chen K.-J., Yeh J.-T., Chen K.-N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 85, 1980 (2002).

Tabulka II

Výsledky spalování samosíťujících nátěrů v kónickém kalorimetru

Parametry	C_0S_0	$C_{0,5}S_0$	$C_{0,75}S_0$	C_1S_0	$C_0S_{0,5}$	$C_0S_{0,75}$	C_0S_1
Střední rychlost uvolňování tepla, $\text{kW m}^{-2} \text{g}^{-1}$	54,3	34,0	24,6	32,4	42,0	25,8	35,56
Celkové uvolněné teplo, $\text{MJ m}^{-2} \text{g}^{-1}$	16,0	7,8	6,8	8,4	8,4	6,6	8,4
Uvolněný kouř, $\text{m}^{-2} \text{g}^{-1}$	147,8	76,7	75,7	96,5	88,4	92,8	69,3
Maximální střední hodnota uvolněného tepla, $\text{kW m}^{-2} \text{g}^{-1}$	46,2	31,9	29,9	27,5	32,3	26,4	29,7

8. Ocelka T., Oceánský J., Kurková R., Míčánek T., Kačer P.: Chem. Listy 111, 149 (2017)
9. Ocelka T., Oceánský J., Kotlík B., Kačer P.: Chem. Listy 111, 156 (2017).
10. Huang W.-K., Chen K.-J., Yeh J.-T., Chen K.-N.: J. Appl. Polym. Sci. 79, 662 (2001).
11. Gu J. W., Zhang G. C., Dong S. L., Zhang Q. Y., Kong J.: Surf. Coat. Technol. 201, 7835 (2007).
12. Gu X. J., Wei H., Huang X. B., Tang X. Z.: J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl.Chem. 47, 828 (2010).
13. You G., Cheng Z., Hao P., He H.: Chin. J. Appl. Chem. 31, 993 (2014).
14. Rychlý J., Hudáková M., Rychlá R.: J. Therm. Anal. Calorim. 115, 527 (2014).

A. Růckerová and J. Machotová (*Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, University Pardubice*): **Water Based Coatings with Covalently Linked Novel Flame Retardant**

The paper is focused on water based coatings with improved flame stability. Self-crosslinking latexes were prepared using the technique of semi-continuous emulsion polymerization and they contained microgel particles of the core-shell structure. The flame retardant based on a phosphazene derivate was copolymerized in the microgel structure with acrylic comonomers (methyl methacrylate, butyl acrylate, methacrylic acid and diacetone acrylamide). Diacetone acrylamide was copolymerized in the shell structure of microgel particles because of interparticle crosslinking of latex particles to provide the reaction of adipic acid dihydrazide. It was found that the presence of hexaallylamino-*cyclo*-triphosphazene affects neither optical nor mechanical properties of latex coatings but it can function as a crosslinking agent in microgel particles and has a positive effect on flame retardation.