

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek  
Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků

---

# Vliv nanočástic $\text{La}_2\text{O}_3$ na vlastnosti vodou-ředitelného samo-sítujícího akrylátového latexu



D. Steinerová, A. Kalendová, J. Machotová

14. Konference Pigmenty a Pojiva

15. 11. – 16. 11. 2021

# TEORETICKÁ ČÁST

# ÚVOD DO PROBLEMATIKY

---

- Průmysl nátěrových hmot je jedním z nejvíce regulovaných odvětví na světě, a z tohoto důvodu byli výrobci v posledních 40 letech nuceni zavádět technologie s nízkým obsahem těkavých organických rozpouštědel (VOC) či bez-rozpouštědel.
- Vodou-ředitelné nátěry jsou vhodnou alternativou k nátěrům na bázi rozpouštědel.
- Vodou-ředitelné nátěrové hmoty představují kvalitní, univerzální a ekologicky šetrnou volbu, splňující evropské a americké předpisy, ale podléhají mikrobiální kolonizaci.

# MIKROBIÁLNÍ PROBLEMATIKA

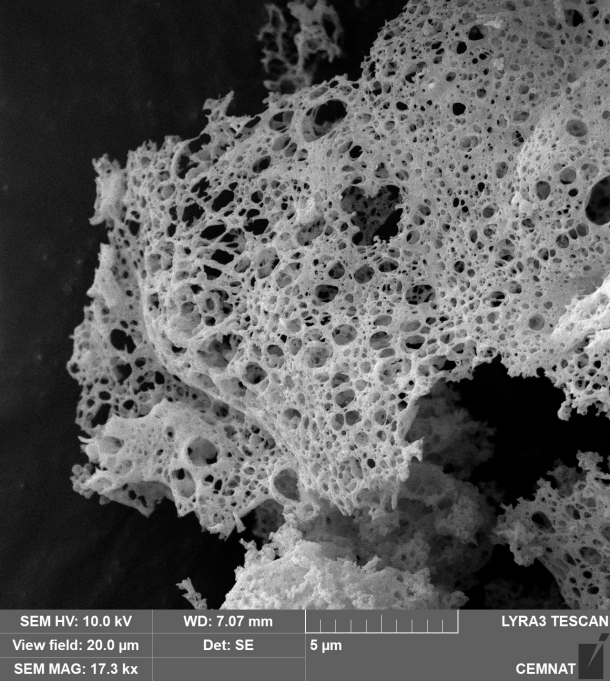
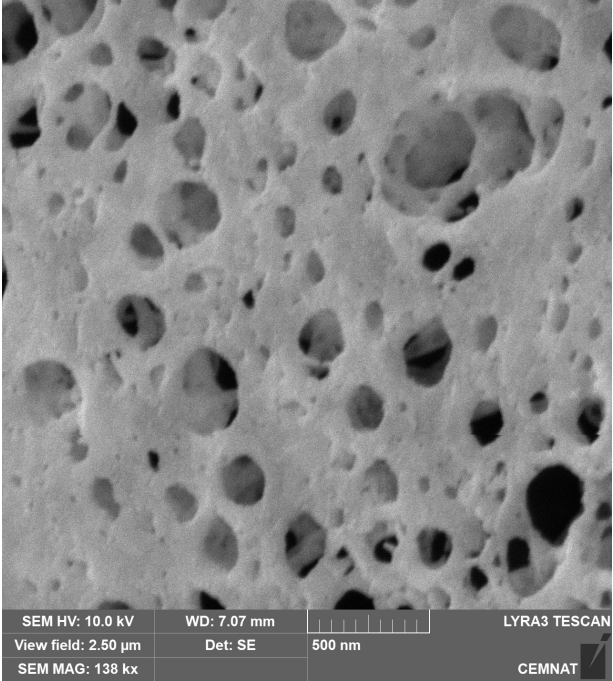
- Mikrobiální infekční nemoci jsou závažným zdravotním a sociálně-ekonomickým problémem, který přitahuje pozornost veřejnosti po celém světě.
- Pro barvy a nátěry existuje široký výběr antimikrobiálních přísad, v minulosti byly používaly různé anorganické a organické sloučeniny, ale mnoho z nich je dnes již zakázáno z důvodu jejich škodlivosti pro lidské zdraví a/nebo životní prostředí.
- Nová zjištění stimulují další omezení množství a počtu látek s antimikrobiálním účinkem, a proto je třeba hledat nové alternativy antimikrobiální ochrany.
- Nanočástice poskytují nové přístupy k vývoji antimikrobiálních materiálů, neboť nanočástice oxidů kovů vykazují potenciál pro snížení mikrobiální kontaminaci a současně mohou příznivě ovlivnit strukturní vlastnosti nátěrového filmu.



# SYNTÉZA AKRYLÁTOVÝCH LATEXŮ

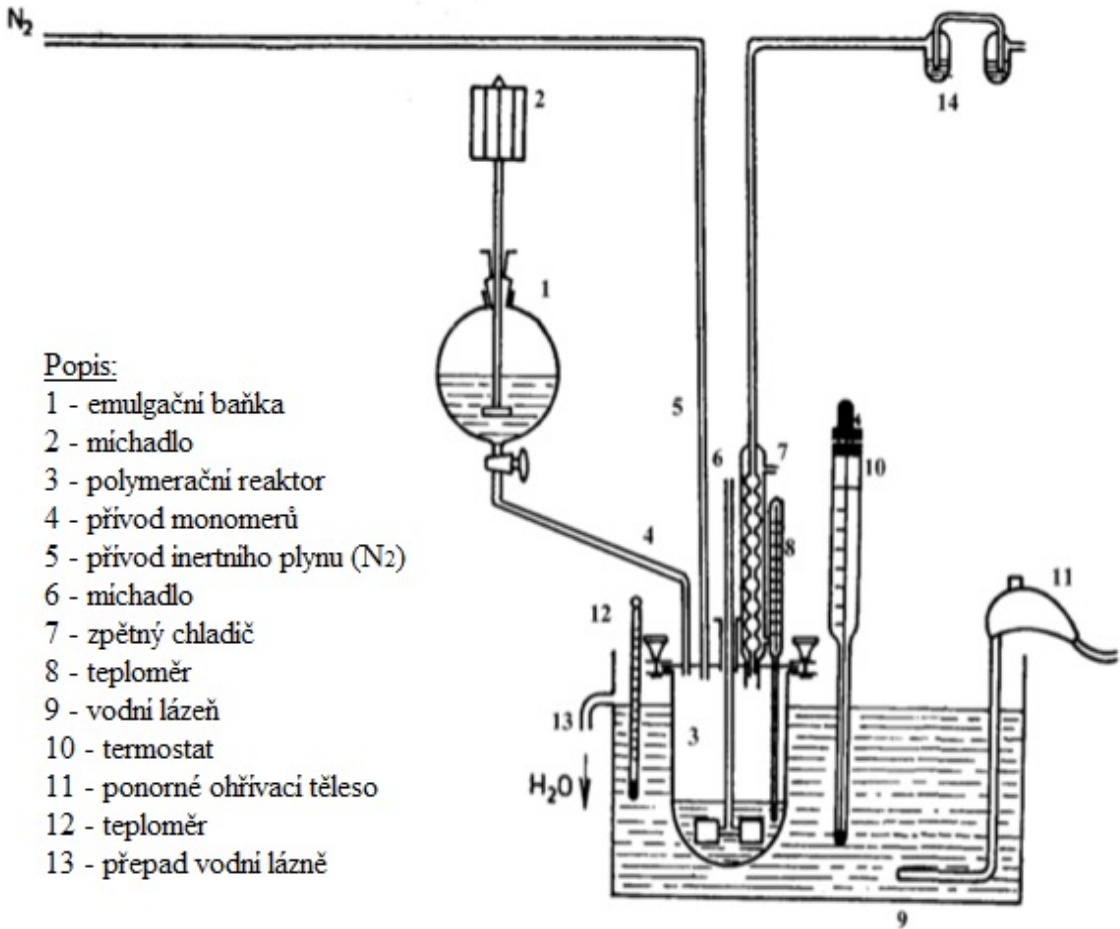
| Monomer               | Zkratka | Chemický vzorec                   | Výrobce                 |
|-----------------------|---------|-----------------------------------|-------------------------|
| Methylmethakrylát     | MMA     | <chem>CC(=O)OC=C</chem>           | Sigma-Aldrich<br>s.r.o. |
| Butylakrylát          | BA      | <chem>CCCCOC(=O)C=C</chem>        | Sigma-Aldrich<br>s.r.o. |
| Kyselina methakrylová | KMA     | <chem>CC(=O)C=C</chem>            | Sigma-Aldrich<br>s.r.o. |
| Diacetonakrylamid     | DAAM    | <chem>CC(=O)NC(C)CC(=O)C=C</chem> | Sigma-Aldrich<br>s.r.o. |

### Nanočástice $\text{La}_2\text{O}_3$

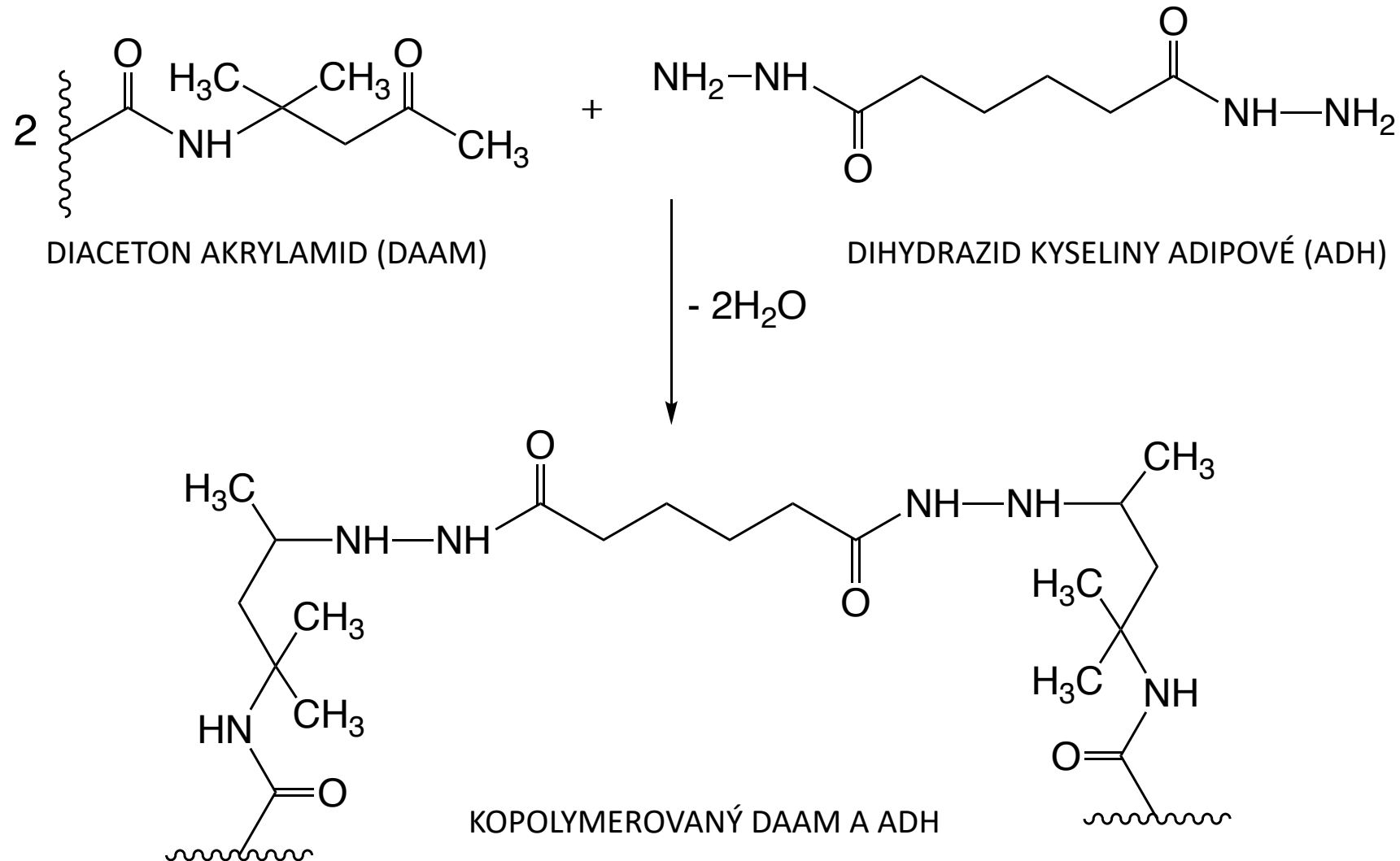


### Poměr monomerů a nanočástic latexových disperzí

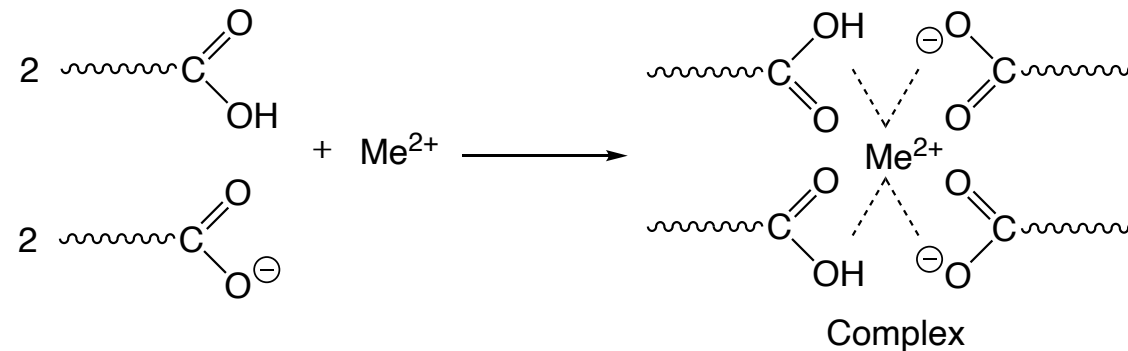
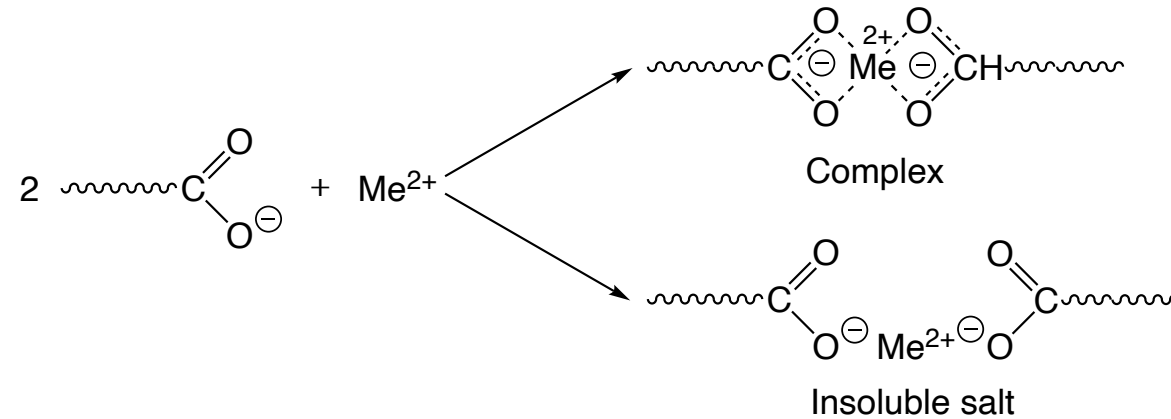
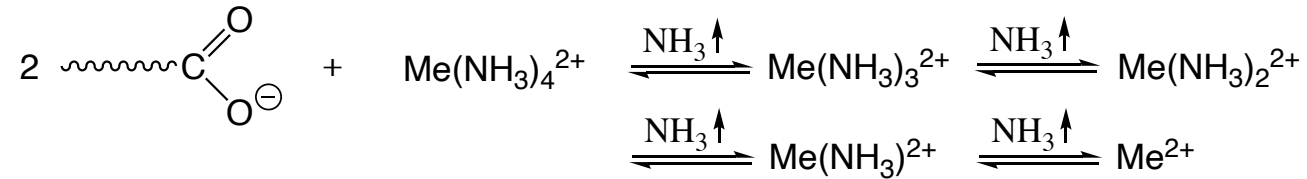
| Latex                              | 1. Fáze [g]<br>MMA/BA/KMA | 2. Fáze [g]<br>MMA/BA/KMA/DAAM/ $\text{La}_2\text{O}_3$ |
|------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------|
| $\text{L}_{\text{La}_2\text{O}_3}$ | 86/106/8                  | 72/104/8/10/2-6                                         |
| $\text{L}_0$                       | 86/106/8                  | 72/104/8/10/0                                           |



# KETO-HYDRAZIDOVÉ POST-SÍŤOVÁNÍ



# MOŽNÁ INTERAKCE KOVOVÝCH IONTŮ S KARBOXYLOVÝMI SKUPINAMI

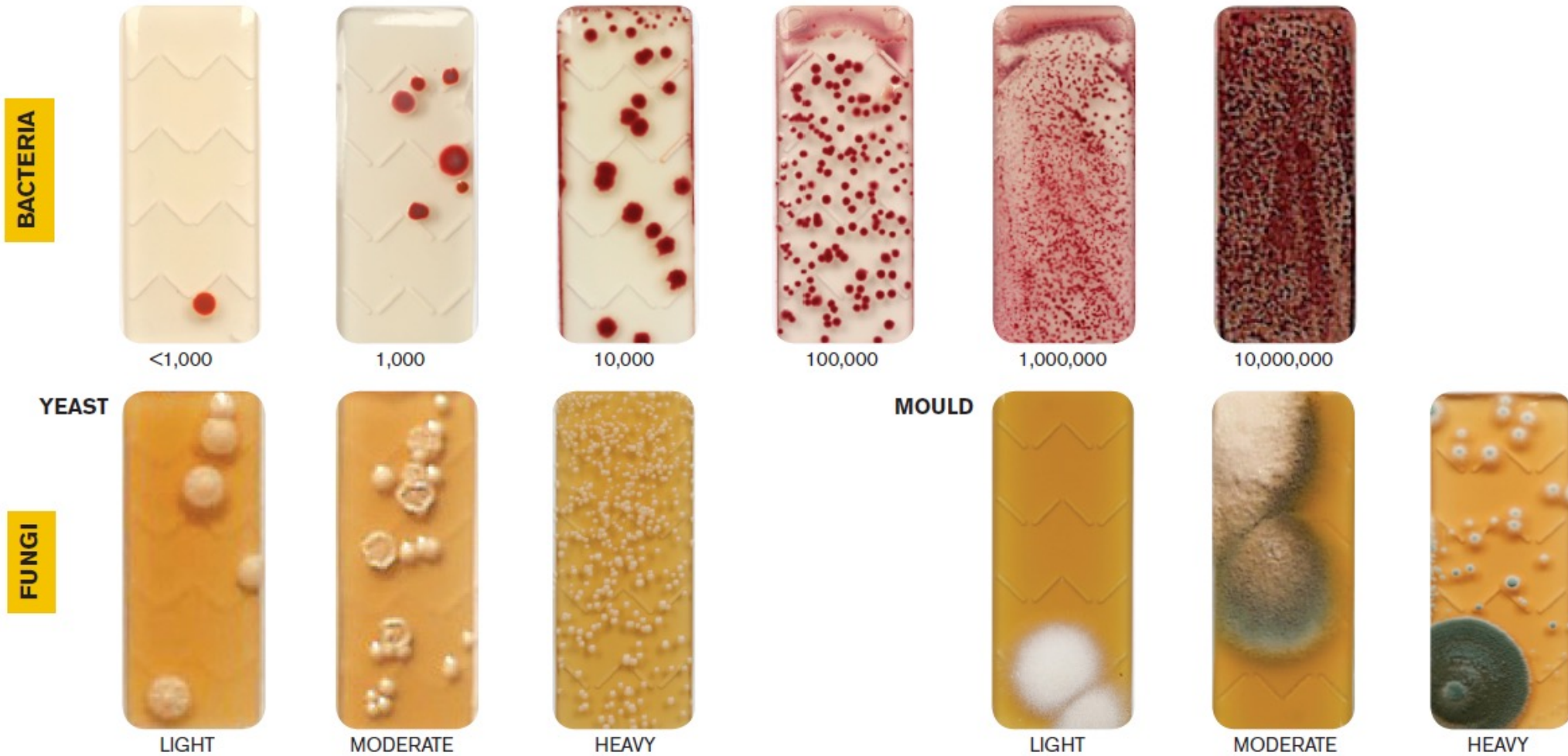


# VÝSLEDKY

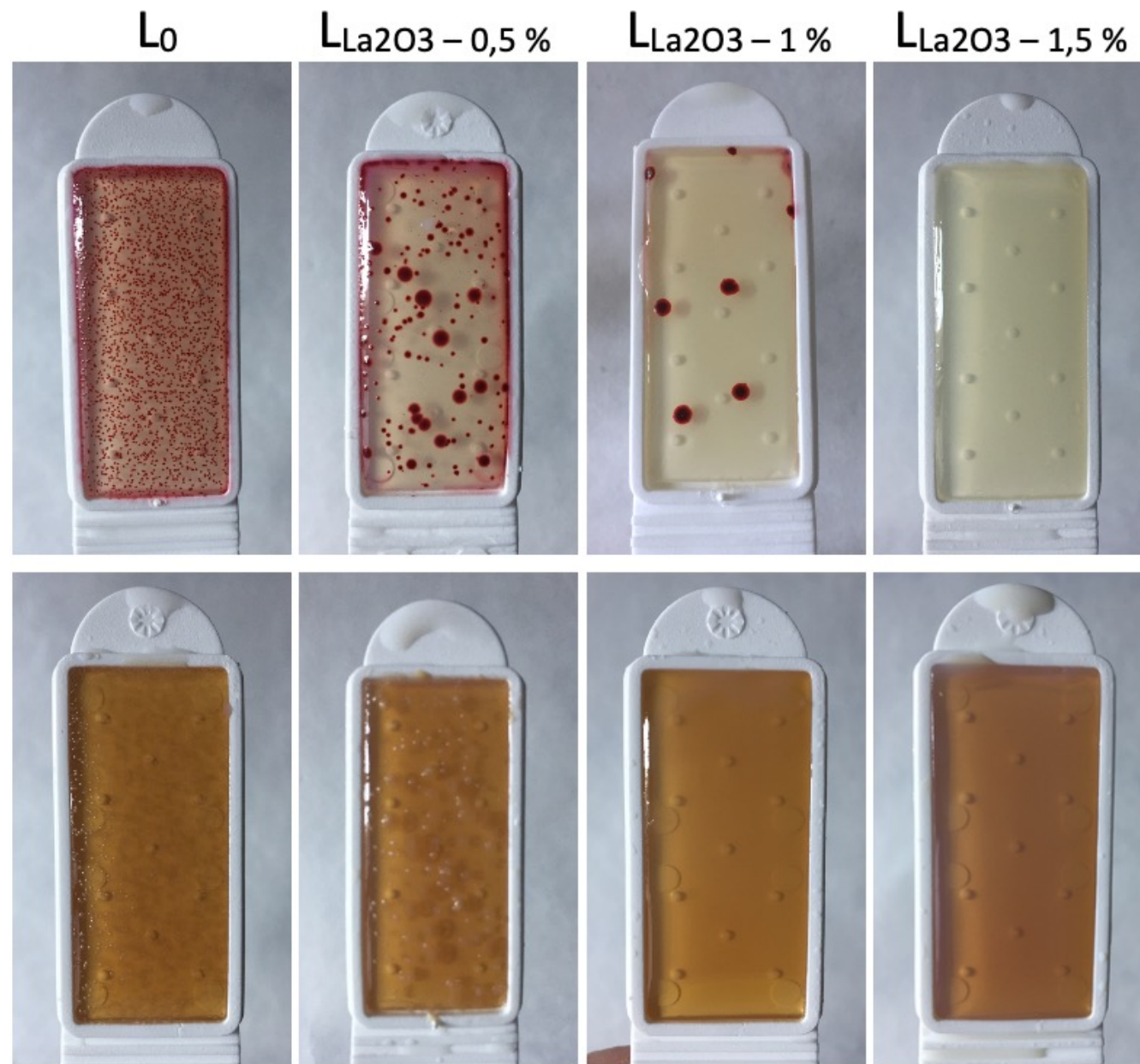


# CHARAKTERIZACE SYNTETIZOVANÝCH LATEXŮ

---







Antimikrobiální účinnost vodných disperzí:  
antibakteriální účinnost (nahore) a antifungální účinnost (dole)

# STABILITA PŘI SKLADOVÁNÍ

| Vzorek                     | V den syntézy     |                      |                     | Po skladování     |                      |                     |
|----------------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------|----------------------|---------------------|
|                            | Viskozita [mPa.s] | Velikost částic [nm] | Zeta-potenciál [mV] | Viskozita [mPa.s] | Velikost částic [nm] | Zeta-potenciál [mV] |
| L <sub>0</sub>             | 19,3              | 105,4 ± 1,9          | -39,0 ± 1,7         | 22,1              | 106,3 ± 1,2          | -37,0 ± 1,3         |
| L <sub>La2O3 – 0,5 %</sub> | 20,9              | 92,7 ± 0,7           | -47,1 ± 1,4         | 21,8              | 92,1 ± 1,2           | -44,3 ± 1,5         |
| L <sub>La2O3 – 1 %</sub>   | 22,4              | 117,6 ± 1,4          | -43,8 ± 0,8         | 24,3              | 118,6 ± 1,1          | -43,3 ± 1,0         |
| L <sub>La2O3 – 1,5 %</sub> | 25,6              | 119,3 ± 1,7          | -39,0 ± 0,8         | 27,9              | 120,6 ± 2,4          | -38,0 ± 1,4         |

Stanovení velikosti částic a zeta-potenciálu bylo provedeno pomocí dynamického rozptylu světla na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, UK).

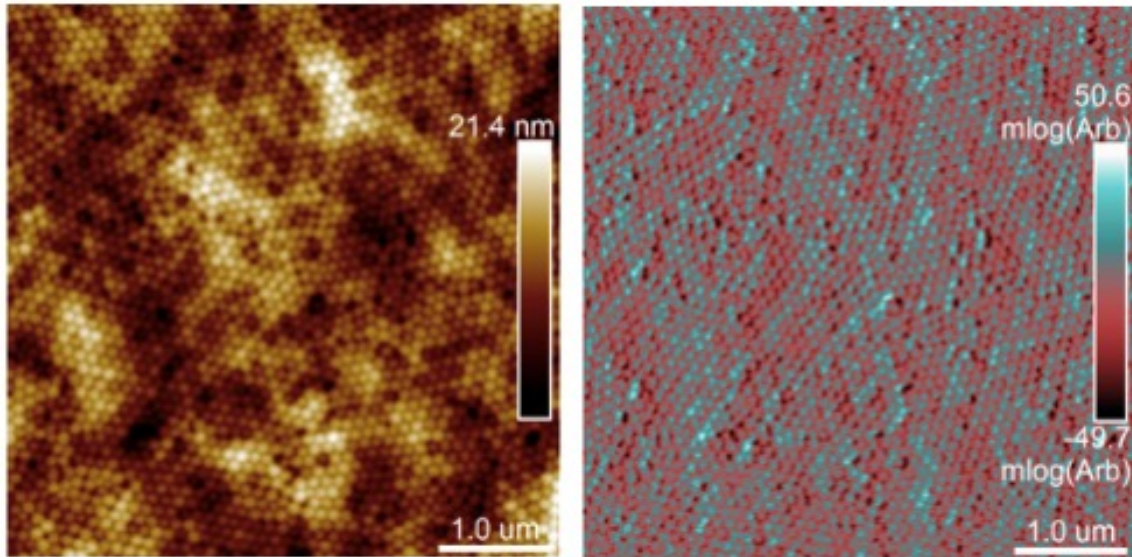
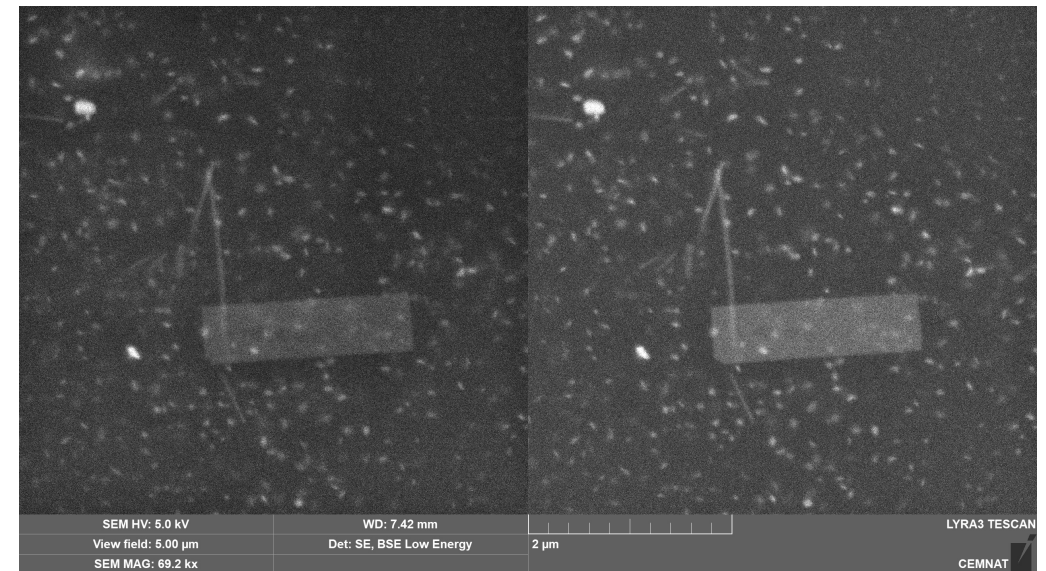
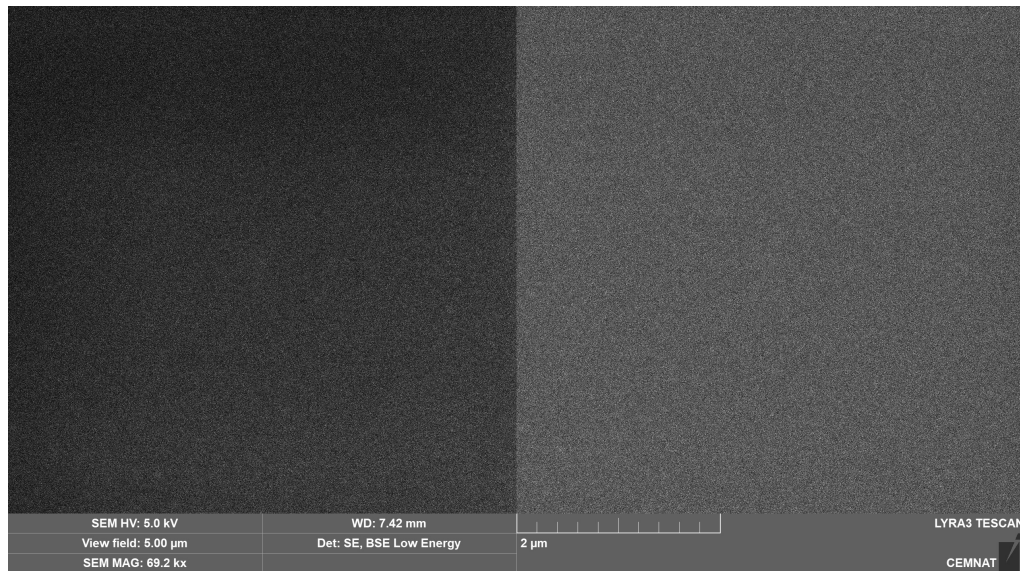
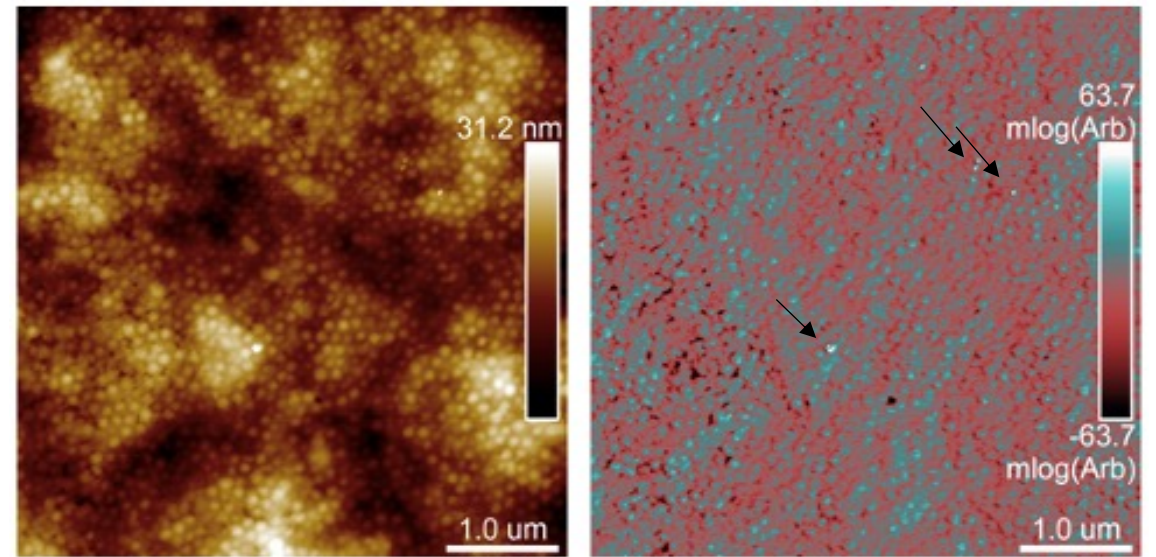
ČSN ISO 2555



# REÁLNÝ OBSAH NANOČÁSTIC

| Vzorek                     | Teoretická koncentrace nanočástic [%] | Obsah popela [%] | Reálná koncentrace nanočástic [%] |
|----------------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| L <sub>0</sub>             | 0                                     | 0,365            | 0                                 |
| L <sub>La2O3 – 0,5 %</sub> | 0,5                                   | 0,815            | 0,45                              |
| L <sub>La2O3 – 1 %</sub>   | 1                                     | 1,279            | 0,91                              |
| L <sub>La2O3 – 1,5 %</sub> | 1,5                                   | 1,602            | 1,24                              |

- Obsah vložených anorganických nanočástic ve vysušených latexových povlakových filmech byl stanoven pomocí obsahu popela dle normy ČSN EN ISO 3451-1.

$L_0$  $L_{\text{La}_2\text{O}_3}$ 

Přítomnost a rozmístění nanočástic: na povrchu nátěrového filmu pomocí AFM (nahore) a uvnitř nátěrového filmu pomocí SEM (dole)

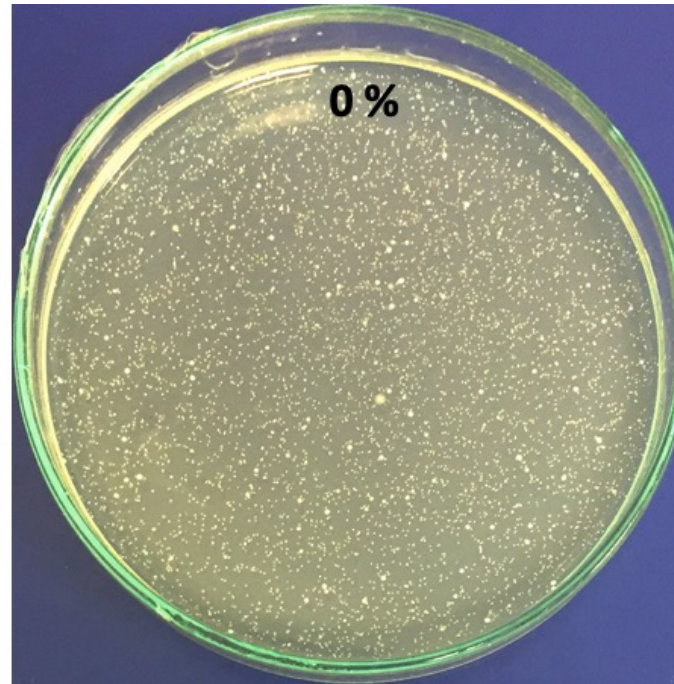
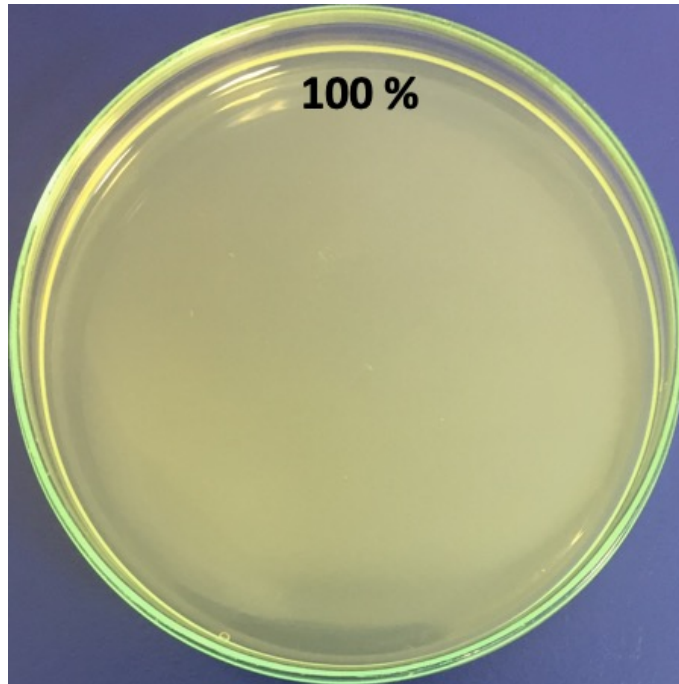


# ANTIBAKTERIÁLNÍ ÚČINNOST FILMŮ

---

- Stanovení antibakteriální účinnosti nátěrových filmů (ISO 22196)

Příklady účinnosti



**Použité bakterie:**

*Staphylococcus aureus*

*Escherichia coli*

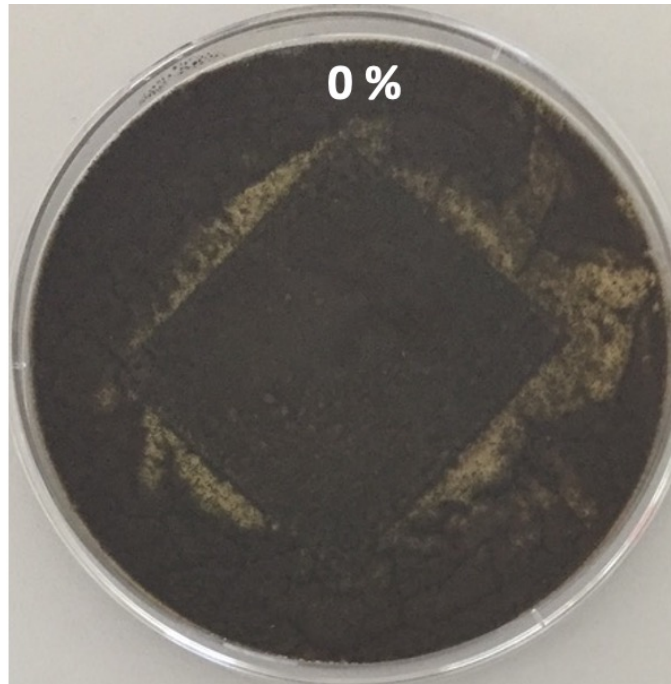
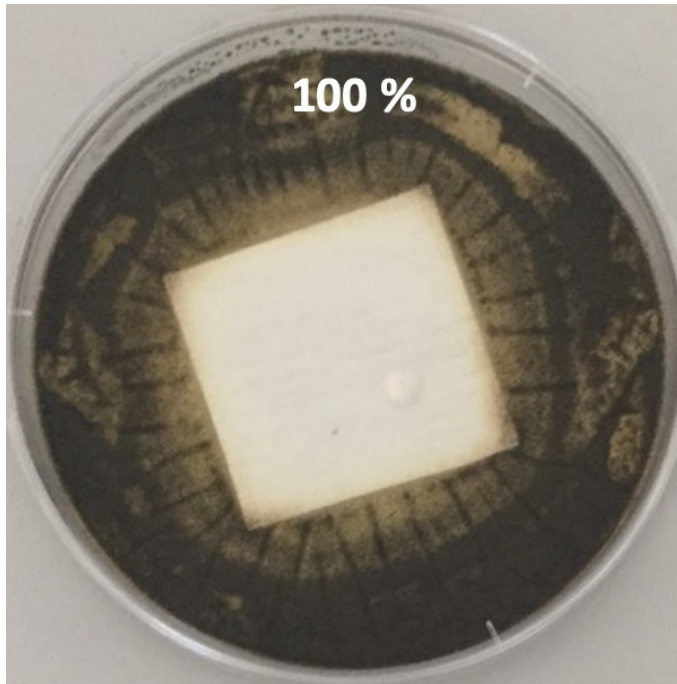
*Klebsiella pneumoniae*

# ANTIFUNGÁLNÍ ÚČINNOST FILMŮ

---

- Stanovení antifungální účinnosti nátěrových filmů (na základě ASTM D5590)

Příklady účinnosti



**Použité plísně:**

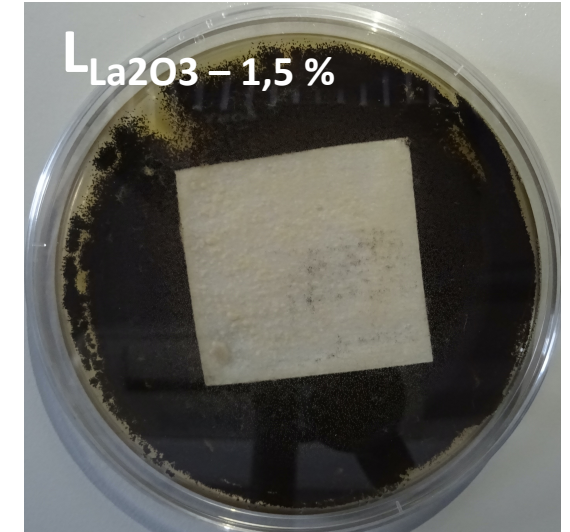
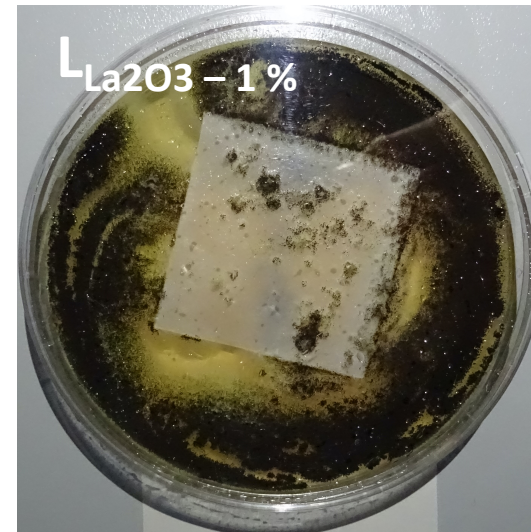
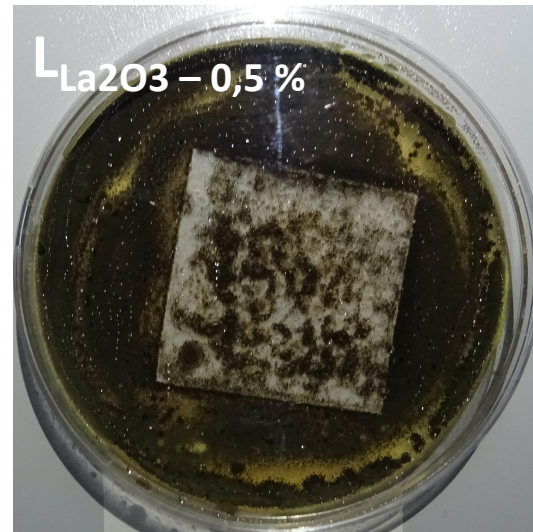
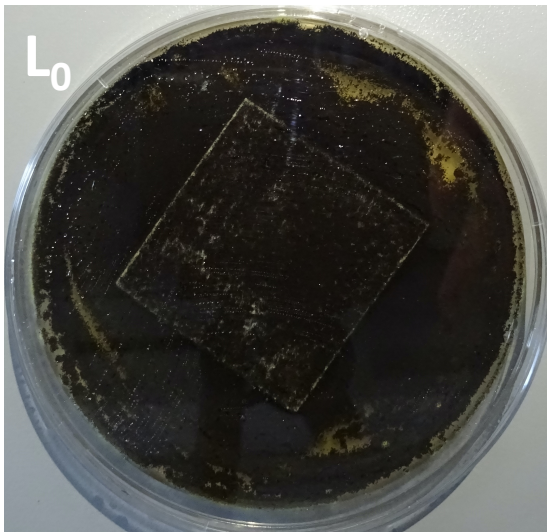
*Penicillium chrysogenum*

*Aspergillus brasiliensis*



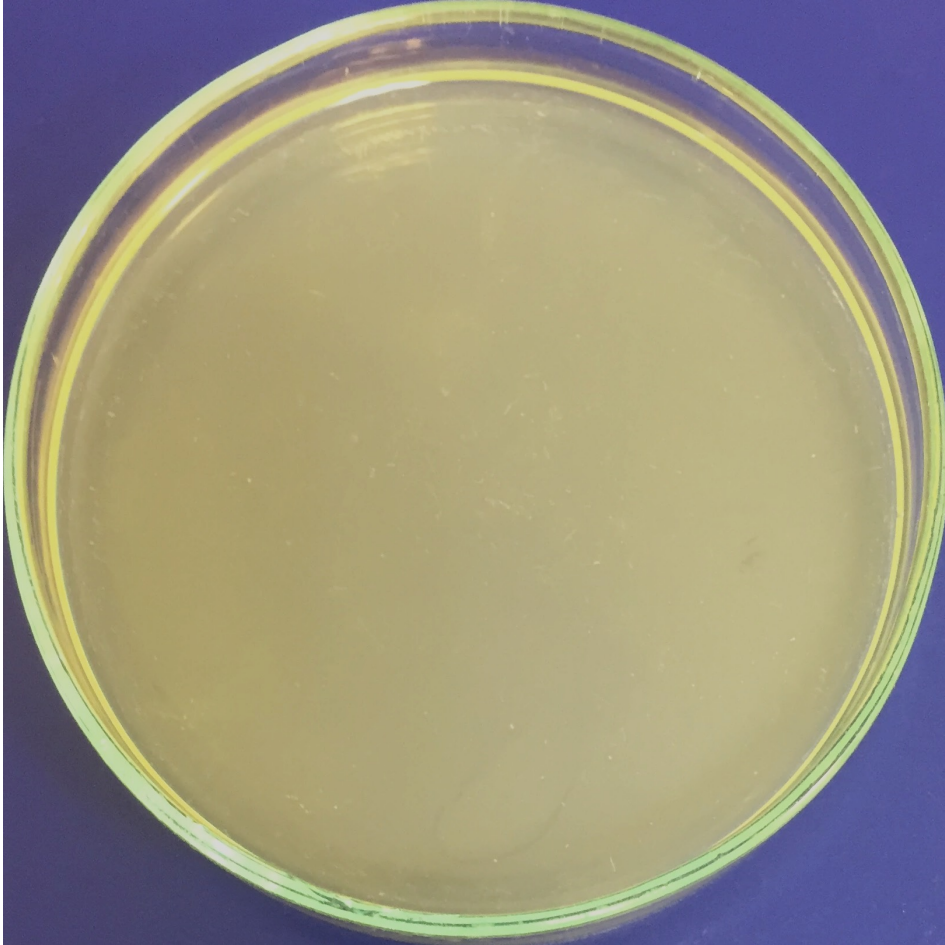
# ANTIMIKROBIÁLNÍ ÚČINNOST FILMŮ

| Vzorek                     | Antimikrobiální účinnost [%] |                |                      |                       |                        |
|----------------------------|------------------------------|----------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
|                            | <i>S. aureus</i>             | <i>E. coli</i> | <i>K. pneumoniae</i> | <i>P. chrysogenum</i> | <i>A. brasiliensis</i> |
| L <sub>0</sub>             | 0                            | 0              | 0                    | 0                     | 0                      |
| L <sub>La2O3 – 0,5 %</sub> | 20                           | 20             | 0                    | 20                    | 20                     |
| L <sub>La2O3 – 1 %</sub>   | 50                           | 80             | 30                   | 80                    | 80                     |
| L <sub>La2O3 – 1,5 %</sub> | 100                          | 100            | 100                  | 100                   | 100                    |

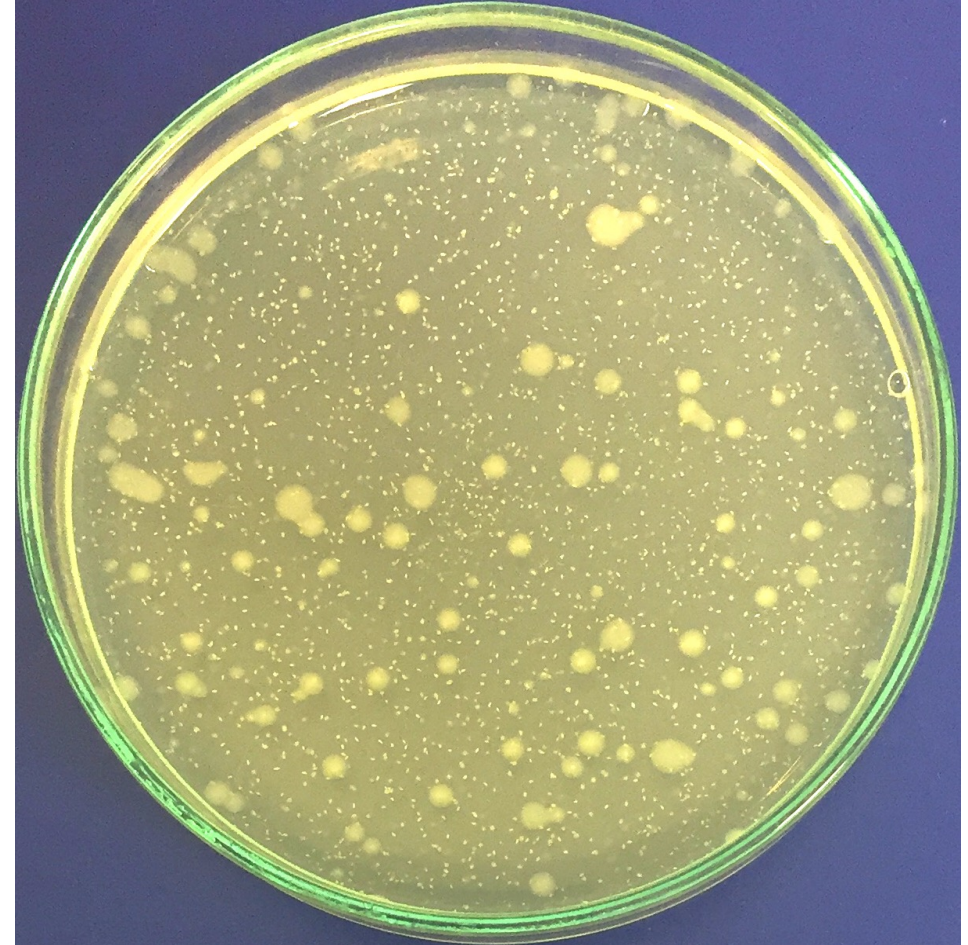




$L_{\text{La}_2\text{O}_3} - 1,5 \%$



$L_0$



Antibakteriální účinnost nanočástic  $\text{La}_2\text{O}_3$  vůči *E. coli*

# FYZIKÁLNĚ-MECHANICKÉ VLASTNOSTI A CHEMICKÁ ODOLNOST FILMŮ

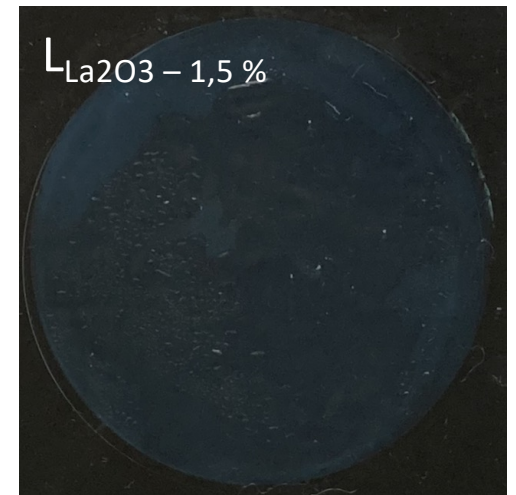
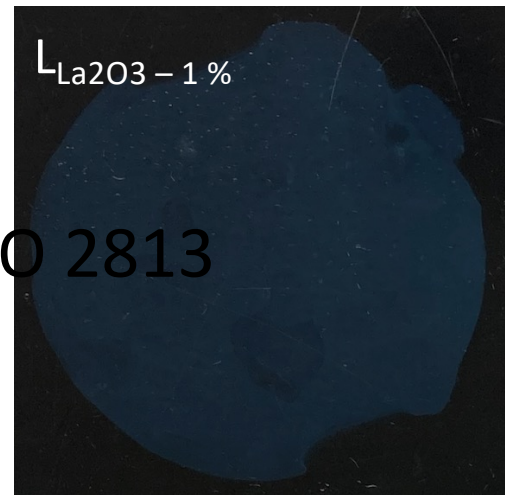
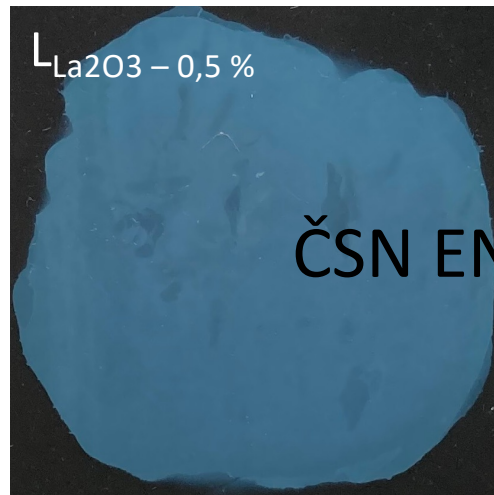
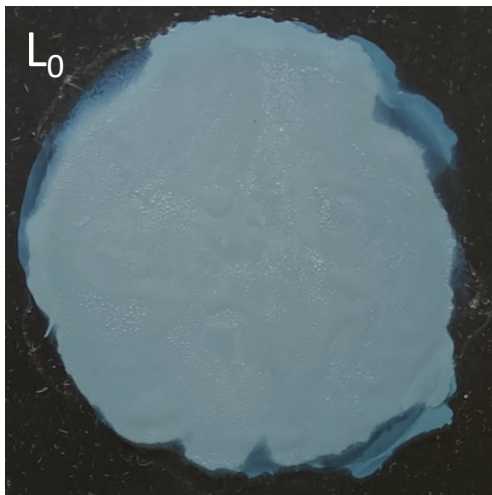
| Vzorek               | Hustota zesítnění –<br>$M_c$ [g/mol] | Povrchová tvrdost<br>[%] | Odolnost proti<br>úderu [-] | MEK<br>[s]   |
|----------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------|
| $L_0$                | $76.532 \pm 845$                     | $27,0 \pm 0,6$           | >100                        | $28 \pm 5$   |
| $L_{La2O3 - 0,5 \%}$ | $26.186 \pm 725$                     | $36,5 \pm 0,6$           | 50                          | $53 \pm 9$   |
| $L_{La2O3 - 1 \%}$   | $20.459 \pm 273$                     | $39,3 \pm 0,8$           | 60                          | $178 \pm 14$ |
| $L_{La2O3 - 1,5 \%}$ | $12.836 \pm 445$                     | $40,8 \pm 1,0$           | 75                          | $223 \pm 17$ |

Pro výpočet hustoty zesítnění byla využita teorie Floryho a Rehnera, která je vyjádřena jako  $M_c$  ČSN EN ISO 7612-2  
- průměrná molekulová hmotnost mezi síťovacími uzly.



# FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI FILMŮ

| Vzorek               | Lesk [GU]      | Transparence [%] | Bělení vodou [rel. %] |
|----------------------|----------------|------------------|-----------------------|
| $L_0$                | $79,2 \pm 0,3$ | $90,5 \pm 0,4$   | 45,5                  |
| $L_{La2O3 - 0,5 \%}$ | $77,9 \pm 0,2$ | $90,1 \pm 0,3$   | 39,5                  |
| $L_{La2O3 - 1 \%}$   | $77,6 \pm 0,3$ | $90,6 \pm 0,4$   | 13,0                  |
| $L_{La2O3 - 1,5 \%}$ | $77,7 \pm 0,4$ | $90,3 \pm 0,2$   | 2,2                   |



ČSN EN ISO 2813

# ZÁVĚR



# ZÁVĚREČNÉ SHRNUÍ

---

- Tato studie se zbývá hygienickými povlaky na bázi akrylátových latexů využívající jako antibakteriálního aditivum nanočástic  $\text{La}_2\text{O}_3$ .
- Ukázalo se, že práškové nanočástice lze začlenit do latexu již během procesu emulzní polymerace a takto připravené latexy jsou dlouhodobě stabilní.
- Bylo prokázáno, že nanočástice  $\text{La}_2\text{O}_3$  poskytují antibakteriální účinnost, a to jak nátěrových filmů, tak kapalných polymerních disperzí, přičemž antimikrobiální účinnost rostla s rostoucí koncentrací nanočástic  $\text{La}_2\text{O}_3$ .
- Dále bylo zjištěno, že nanočástice  $\text{La}_2\text{O}_3$  fungují jako účinná iontová zesíťovadla poskytující vynikající odolnost vůči MEK a bělení vodou a to bez snížení lesku a průhlednosti povlaku.



Děkuji za  
pozornost 😊



# CHARAKTERIZACE LATEXŮ

---

- Stanovení obsahu koagulátů a hrubých nečistot pomocí síťové analýzy (ČSN 64 9008)
- Stanovení obsahu netěkavých látek – sušiny (ČSN EN ISO 3251)
- Stanovení pH (ČSN EN ISO 787-9)
- Stanovení minimální filmotvorné teploty – MFFT (ISO 2115)
- Stanovení stability během skladování (koagulát, viskozita, velikost částic, Zeta-potenciál)

# HODNOCENÍ NÁTĚROVÝCH FILMŮ

---

- Stanovení reálného obsahu nanočástic v nátěrovém filmu (ICP-OES)
- Stanovení hustoty zesíťení
- Zkouška tlumení kyvadla – kyvadlo typu Persoz (CSN EN ISO 1522)
- Zkouška rychlou deformací – odolnost proti úderu (CSN EN ISO 6272-2)
- Stanovení odolnosti vůči methylethylketonu (ASTM D 4752-10)