



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**TESTOVÁNÍ EMULGÁTORŮ PRO KOPOLYMERACI
AKRYLÁTOVÝCH MONOMERŮ**

TESTING OF SURFACTANTS FOR COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Igor Novotný

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. František Kučera, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0955/2015** Akademický rok: **2015/16**
Ústav: **Ústav chemie materiálů**
Student(ka): **Igor Novotný**
Studijní program: **Chemie a chemické technologie (B2801)**
Studijní obor: **Chemie, technologie a vlastností materiálů (2808R016)**
Vedoucí práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Testování emulgátorů pro kopolymeraci akrylátových monomerů

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše - zpracovat přehled emulgátorů, vliv na velikosti micel, na rychlost emulzní polymerace a stabilitu emulzí.
Praktická část - testování vybraných emulgátorů pro kopolymeraci akrylátových monomerů.
Diskuze výsledků a závěr.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Igor Novotný
Student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31. 1. 2016

Vytiskl(a): Eva Šmírová
14.01.2016 09:27

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá testováním vlivu emulgátorů na kopolymeraci akrylátových monomerů methylmethakrylátu s butylakrylátem emulzní technikou. Zkoumán byl vliv koncentrace použitého emulgátoru na rychlost kopolymerace monomerů v průběhu kopolymerace. Charakterizace velikosti micel byla provedena dynamický rozptylem světla a střední relativní viskozitní molekulová hmotnost byla stanovena kapilární viskozimetrií. Naměřená data byla porovnána a vyhodnocena, jaký přínos má emulgátory míchat spolu.

ABSTRACT

The Bachelor thesis deals with testing effect of surfactants for preparing acrylate copolymers of methyl methacrylate and butyl acrylate via emulsion copolymerization. The effect of concentration of surfactant used to rate of copolymerization during copolymerization was investigated. By DLS was measured particle size and relative average molecular weight was determinate via capillary viscometer for characterization of prepared copolymers. Data acquired from measurements were compared and analyzed if it has some contribution when surfactants are mixed together.

KLÍČOVÁ SLOVA

Akrylátové kopolymery, emulzní polymerace, emulgátory, Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada rovnice

KEYWORDS

Acrylic copolymers, emulsion polymerization, surfactants, Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada equation

Novotný, I. *Testování emulgátorů na emulzní kopolymeraci akrylátových monomerů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Děkuji především vedoucímu práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. za věnovaný čas, rady a velkou míru trpělivosti. Dále děkuji Pavlíně Holzerové za vstřícný přístup a trpělivost pro moji laboratorní práci. Děkuji také Tomáši Arvaiovi a Davidovi Chadimovi za konzultaci této problematiky.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Principy a techniky emulzních polymerací	8
2.1.1	Technika emulzní radikálové polymerace	8
2.1.2	Kinetika emulzních radikálových polymerací	10
2.1.3	Emulzní polymerace akrylátových monomerů s „self-heating“ efektem.....	11
2.1.4	Technika inverzní emulzní polymerace na akrylátových monomerech	11
2.2	Kopolymerace akrylátových monomerů	12
2.2.1	Kinetika kopolymerace	12
2.3	Struktura a vlastnosti akrylátových monomerů	15
2.4	Přehled emulgátorů a jejich vlastností	16
2.4.1	Užití iontových emulgátorů při emulzní polymeraci	18
2.4.2	Aplikace neiontových emulgátorů na emulzní polymeraci	19
2.4.3	Průmyslové využití emulgátorů	20
3	CÍL PRÁCE	22
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
4.1	Použité chemikálie.....	23
4.2	Použité přístroje	24
4.3	Použité programy	24
4.4	Metody přípravy a charakterizace vzorků.....	24
4.4.1	Příprava akrylátových kopolymerů emulzní polymerací	24
4.4.2	Stanovení stupně konverze během emulzní polymerace	25
4.4.3	Stanovení velikosti micel dynamickým rozptylem světla (DLS).....	25
4.4.4	Měření viskozity Ubbelohdeho kapilárním viskozimetrem.....	25
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	27
5.1	Stanovení závislost konverze na čase.....	27
5.1.1	Stanovení časové závislosti konverze emulzní kopolymerace pro iontový emulgátor.....	27
5.1.2	Stanovení časové závislosti konverze emulzní kopolymerace pro neiontový emulgátor.....	28
5.1.3	Stanovení časové závislosti konverze emulzní kopolymerace pro směs emulgátorů	30

5.2	Pozorování vlivu koncentrace emulgátoru na distribuci velikosti částic kopolymeru	31
5.3	Stanovení závislosti molekulové hmotnosti na koncentraci emulgátoru	34
5.4	Srovnání směsi emulgátoru s iontovým a neiontovým emulgátorem	36
6	ZÁVĚR.....	39
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	40
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	43

1 ÚVOD

Rozvoj polymerací akrylátových monomerů probíhá od 20. let 20. stol, kdy byl připraven polymethylmethakrylát, až do současnosti. Akryláty a methakryláty jsou schopny kopolymerovat téměř se všemi monomery a emulzní technika umožnila širší uplatnění akrylátových monomerů formou disperze. Disperze se začaly využívat k povrchovým úpravám, konkrétně jako nátěrové hmoty, lepidla, velká část se spotřebovává ve stavebnictví. S objevem akrylátů je spojeno i jejich převedení do průmyslové výroby. K výrobě polyakrylátů lze využít blokovou, suspenzní polymeraci, nicméně emulzní je nejvíce rozšířenou.

Emulzní polymerace patří do skupiny, která na rozdíl od blokové polymerace, částečně řeší problém s odvodem tepla, které vzniká při reakci. Emulzní polymerace má rychlý průběh polymerace a vznikají při nich polymery s vysokou molekulovou hmotností v rozmezí $10^5 - 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Koncentrace polymeru v emulzi obvykle je 25 – 50 %, ale může být až 60 %, polymeru ve vodě. Emulzní technika umožnila širší uplatnění akrylátových monomerů formou disperze. Disperze se začaly využívat k povrchovým úpravám, konkrétně jako nátěrové hmoty nebo lepidla.

Je známo, že spojením dvou složek jsou ovlivněny výrazně fyzikální vlastnosti např. stabilita, tvar nebo povrchové napětí. Proto jsou průmyslové emulze často složeny z iontového emulgátor smíchaný s neiontovým emulgátorem. Jeden emulgátor je silněji adsorbován na rozhraní micel a chrání před desorpcí. Druhý emulgátor, který je více rozpustný, se rozšíří do rozpouštědla a poskytuje účinnou bariéru proti agregaci částic.

Mnohé studie [1, 2, 3, 4], které se zabývaly problematikou emulzní polymerace, se zaměřily na závislost koncentrace emulgátoru a velikosti micel. Avšak málo studií [5] se zabývalo vlivem molekulové hmotnosti na mechanické vlastnosti. Práce je zaměřena na ověření tvrzení, že při rostoucí koncentraci emulgátoru se snižuje velikost micel a krátí se doba, která je potřebná pro přípravu polymerů.

Bakalářská práce se zabývá pozorováním vlivu, např. koncentrací emulgátoru, na průběh emulzní polymerace a dále vlivem parametrů na molekulovou hmotnost, velikost micel a rychlost emulzní polymerace. V práci byla použita směs iontového a neiontového emulgátoru a bylo pozorováno chování v samotném iontovém nebo neiontovém emulgátoru. Práce byla zaměřena na systém kopolymeru methylmethakrylátu s butylakrylátem připravený emulzní polymerací. Srovnávacími prvky byly stupeň konverze pro stanovení rychlosti přípravy kopolymeru, velikost částic, která byla stanovena dynamickým rozptylem světla, a u kopolymeru byla stanovena viskozimetrií molekulová hmotnost.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Principy a techniky emulzních polymerací

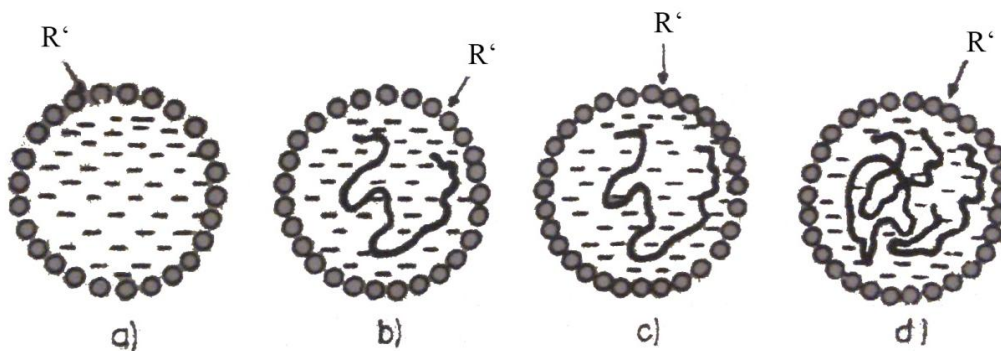
Proces emulzní radikálová polymerace se používá pro monomery, které jsou jen částečně nebo prakticky nerozpustné ve vodě stejně tak jako u suspenzní polymerace. Produkt emulzní polymerace se získává ve formě tzv. polymerního latexu, což je jemná a stabilní disperze polymeru ve vodě, která je přímo použitelná pro další zpracování. Polymer lze získat koagulací polymerního latexu v elektrolytu. Společným znakem pro suspenzní a emulzní polymeraci je velmi dobrý odvod tepla do vodného disperzního prostředí během polymerace [6].

2.1.1 Technika emulzní radikálové polymerace

Reakční systém emulzní polymerace se skládá z vody (kontinuální fáze), micel, monomeru nerozpustného ve vodě a iniciátoru. Pokud by v systému byla pouze voda a nerozpustný monomer nebo jen částečně ve vodě rozpustný, intenzivním mícháním by monomery začaly splývat ve větší celky. Proto se do systému přidává emulgátor, který tvoří micely.

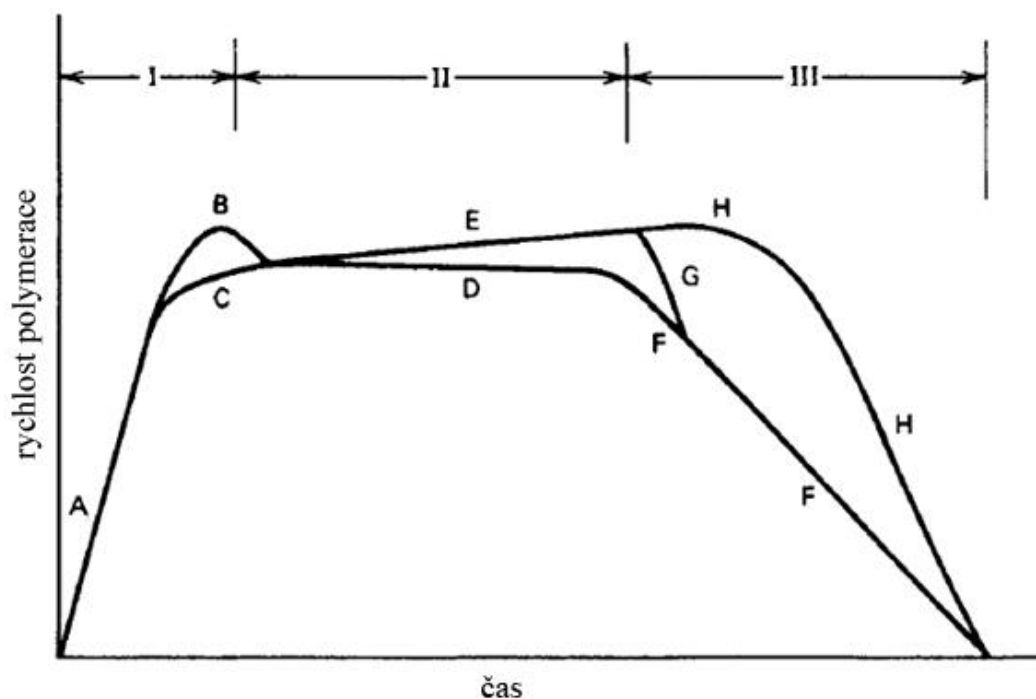
Bylo prokázáno, že emulgátor disperguje malou část monomeru do micel (asi 50 – 100 molekul), micely mají v průměru okolo 50 nm. Ovšem většina monomeru zůstává ve formě kapiček o průměru řádově 10^3 nm. Iniciátor je rozpustný ve vodě, kde vznikají primární radikály, které difundují rychle do micel. V micelách probíhá polymerace a tvoří se zárodky polymerních částic. Postupný růst micel je zajištěn kapičkami monomerů. Z kapiček se dostává monomer difúzí do micel. Velikost částic, které jsou produkovány, jsou často menší než 1 μm , tj. než částice, které jsou tvořeny blokovou polymerací (20 μm) [7].

Průběhu emulzní polymerace spočívá v rozpuštění emulgátoru, vytvoření micel a kapiček, které obsahují monomer nerozpustný nebo jen částečně rozpustný ve vodě. Po přidání iniciátoru, který je rozpustný ve vodě, se iniciátor rozpadne na radikály, které začnou pronikat do micel, kde začne probíhat propagace. Propagace v micelách je ukončena vniknutím dalšího radikálu, který proces zastaví (fáze terminace). Průběh polymerace lze rozdělit z pohledu micely do 4 částí jak je vidět na Obr. 1. Během první části se generuje primární radikál ve vodní fázi. Primární radikál dále náhodně difunduje do vnitřního prostředí micely s monomerem. Ve druhé části se primární radikál naváže na monomer a utvoří aktivní centrum polymerace [8]. Třetí fází je samotná propagace a difúze monomerů z kapiček do micel. V poslední fázi proniká do micel druhý radikál, který reaguje s rostoucím koncem makromolekuly a ukončí růst. Třetí proniknutý radikál iniciuje růst na novém monomeru a další radikál ho opět zastaví. Proto lze tvrdit, že každý lichý radikál uvnitř micely zahajuje růst polymerního řetězce a každý sudý ho ukončuje. Tudíž právě polovina micel je v aktivním stádiu (probíhá propagace) a polovina je neaktivní (je ukončený růst).



Obr. 1: Schéma postupu reakce uvnitř micely: a) difúze radikálu do micely, kde vytvoří aktivní centrum polymerace; b) difúze dalšího radikálu pro ukončení růstu polymeru; c) následující difúze radikálu a vytvoření dalšího aktivního centra polymerace; d) difúze radikálu na terminaci růstu druhého polymeru [8]

Bez ohledu na to, jak závisí rychlost polymerace a stupeň konverze na iniciaci, propagaci a terminaci, které jsou závislé na koncentraci monomeru a reakčních podmínkách (rovnice 1), můžeme v emulzní polymeraci rozeznávat 3 hlavní intervaly založené na počtu částic N (koncentrace částic na jednotku objemu) a existenci oddělené monomerní fáze (kapičky monomeru), jak je znázorněno na Obr. 2 [9].



Obr. 2: Graf závislosti rychlosti polymerace na čase (rozdělený do 3 intervalů. Křivka A-B (A-C) – přechod vysokého počtu micel na micely, připravené k propagaci; přímka D – konstantní rychlost propagace nebo mírný nárůst (E); F, G a H – ukončení polymerace snížením koncentrace monomerů a gelového efektu [9]

V intervalu I a na začátku intervalu II existuje oddělená monomerní fáze, na konci intervalu II už zaniká. Počet částic (N) se zvyšuje v závislosti na čase v intervalu I a dále v intervalech II a III už zůstává konstantní. Reakční systém podléhá velmi výrazným změnám

během intervalu I, kde se počet částic ustálí na určité hodnotě, která tvoří malou část, většinou okolo 0,1% koncentrace původně přítomných micel. N je v rozsahu 10^{16} – 10^{18} částic \cdot dm⁻³. Jak polymerních částic rostou, micely nabývají na objemu a spotřebovávají více emulgátoru, který se nachází v roztoku, aby micely zůstaly stabilní. Emulgátor je spotřebováván do doby, než koncentrace emulgátoru klesne pod hranici kritické micelární koncentrace (CMC). Neaktivní micely se poté stanou nestabilními a rozpadnou se. Na konci intervalu I, v rané fázi intervalu II je emulgátor v systému absorbován. V důsledku toho, při přerušení míchání, dojde k destabilizaci monomerních kapiček, které se začnou shlukovat [9].

Křivka A–B vyplývá z přechodu vysokého počtu micel na podíl micel, obsahující radikály, připravené k propagaci. Experimentálně je obtížně měřitelná, protože není maximem rychlosti polymerace. Maximum rychlosti polymerace lze zaznamenat u monomerů, je-li iniciační rychlost dostatečně vysoká.

Polymerace probíhá v micelách, kde je koncentrace monomeru udržována v rovnováze difúzí monomeru z kapiček, které musí překonat monomer difúzí bariéru nejprve z kapiček do roztoku a poté z roztoku do micel. Během intervalu II je rychlost polymerace konstantní (D) nebo mírně rostoucí (E). Chování, jak ukazuje Obr. 2, je následkem gelového čili Trommsdorffova efektu. Gelovým efektem je označováno urychlení polymerace vznikajícím polymerem, jehož tvorba zvyšuje viskozitu prostředí. Micely během intervalu II nabývají na objemu, zatímco kapičky monomeru velikost snižují, až na konci intervalu úplně zaniknou. Kombinace vlivů snižování koncentrace monomeru a zároveň snižování gelového efektu v intervalu III určuje chování, která jsou zde pozorována (křivka G–F nebo H). Často je dosaženo na konci konverze 100 %. Vzniklé polymerní částice jsou často kulovitěho tvaru o průměru 50–300 nm [9].

2.1.2 Kinetika emulzních radikálových polymerací

Emulzní polymerace má svůj jedinečný mechanismus způsobený tím, že radikál vzniká ve vodné fázi a propagace probíhá v malých micelách, kde je prakticky přítomen uvnitř jen jediný radikál. Kapičky, které jsou obsaženy v systému a jejich velikost je řádově větší, než micely, mají však menší povrch než je povrch micel. Proto se minimálně podílí na spotřebě volných radikálů a jejich úloha v systému je spíše jako zásobník monomeru. Pro většinu radikálových polymerací platí vztah z rovnice 1 [8].

$$v = k_p \cdot [M] \cdot [R^\bullet] \quad (1)$$

kde k_p je konstanta propagace, $[M]$ je koncentrace monomeru, $[R^\bullet]$ je koncentrace volných radikálů. Emulzní polymerace není výjimkou, ale koncentrace radikálů je při nich dána jejich mechanismem. Rychlost polymerace (v) je dána rychlostí propagace (v_p). Během polymerace se dá říct, že polovina micel je v aktivním a polovina v neaktivním stavu. Proto koncentrace růstových center je rovna polovině koncentrace micel jak může být zapsáno v rovnici 2 [8].

$$v = v_p = k_p \cdot [M] \cdot \frac{[m]}{2} \quad (2)$$

Koncentraci micel $[m]$ lze jednoduše ovlivňovat koncentrací použitého emulgátoru $[E]$. Mnohými experimenty se došlo k závěrům, které poskytují rovnici 3 závislosti koncentrace micel na koncentraci použitého emulgátoru [8].

$$[m] = k_E \cdot [E]^\alpha \quad (3)$$

kde k_E je konstanta charakteristická pro určitý emulgátor, hodnota α se pohybuje v intervalu 0,5 až 0,6, který je omezen dolní hranicí tzv. kritickou micelární koncentrací daného emulgátoru a horní hranicí tzv. koncentrace, při níž se sférické micely spojují ve větší celky: tyčinky nebo lamely [8].

Z rovnice 2 a 3 vyplývá, že konstanty propagace k_p a koncentrace emulgátoru k_E je možné zjednodušit a nahradit celkovou konstantou k_c . Rovnice rychlosti emulzní polymerace se zjednoduší a je patrné, jak rychlost polymerace závisí na koncentraci monomeru a koncentraci použitého emulgátoru.

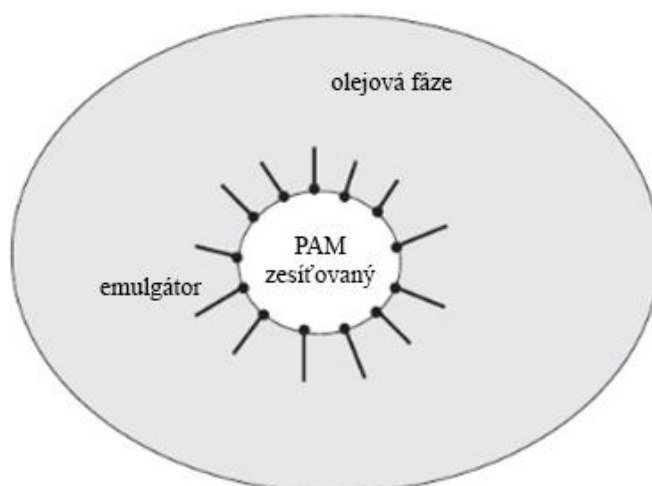
$$v = \frac{1}{2} \cdot k_p \cdot k_E \cdot [M] \cdot [E]^\alpha = k_c \cdot [M] \cdot [E]^\alpha \quad (4)$$

2.1.3 Emulzní polymerace akrylátových monomerů s „self-heating“ efektem

Ruckenstein a kol. [10] se věnují výzkumu polymerací technikou koncentrované emulze, kde dispergovaný podíl tvoří značnou část (téměř 74 %) oproti kontinuální fázi. Diskontinuální fáze je tvořena monomerem a iniciátorem. Emulgátor rozpuštěný ve vodě tvoří kontinuální fázi. Nejdříve se připravily samostatně koncentrované emulze odlišných monomerů a každý byl částečně polymerizován při 40°C. Následně se obě emulze smíchaly a směs byla dále polymerizována. Pro NMR a elektronovou mikroskopii byla využita koncentrovaná emulze polystyrenu, poly(butylmethakrylátu), poly(butylakrylátu) a síťovaného polystyrenu obsahující konverzi menší než 5 %. Od 90. let až do současnosti byly prováděny teoretické výzkumy ohledně koncentrované emulzní polymerace. Výzkumy ukazují, že je nevhodné míchání během polymerace, z důvodu vzhledu „pasty“ emulzní polymerace. V poslední době se začalo přidávat do systému hydroperoxid kumenu a síran železnatý/metabisulfát sodný nebo benzoylperoxid/N,N'-dimethyl fenylamin, aby snížili teplotu polymerace. Ve zkumavkách byla odvozena předběžná pravidla pro systém s redoxním iniciátorem. Nicméně pokud je objem reaktoru větší, teplo, které je generováno systémem, je těžké odvádět (zavedl se pojem „self-heating“) a koncentrovaná emulzní polymerace se destabilizuje.

2.1.4 Technika inverzní emulzní polymerace na akrylátových monomerech

V 80. letech 20. století byla vytvořena nová technika přípravy polyakrylamidu (PAM). Kvůli vlastnostem musel být připraven tzv. inverzní emulzní polymerací. Inverzní emulzní polymerace je tvořena vodou v diskontinuální fázi a organickou složkou v kontinuální fázi (viz Obr. 3). Iniciátory mohou být rozpuštěny v diskontinuální fázi (stejně jako při suspenzní polymeraci) nebo v kontinuální fázi (jako u emulzní polymerace). Dalšími úpravami procesu inverzní emulzní polymerace za posledních 30 let bylo použití aromatických a parafinových kontinuálních fází s různými druhy neiontových emulgátorů [11].



Obr. 3: Schéma inverzní emulze. Diskontinuální fáze je tvořena monomerem rozpustným ve vodě a kontinuální fáze je tvořena organickou složkou [11].

Inchausti I. a kol. [12] se snažili zhodnotit podmínky pro přípravu stabilní inverzní emulzní polymerace použitím minimální koncentrace emulgátoru. Je zde ale mnoho proměnných, jako jsou koncentrace iniciátoru a koncentrace monomeru na celkový stupeň konverze. Jejich experimentální návrhy spočívali ve variaci proměnných (jako jsou koncentrace emulgátoru, koncentrace EDTA, teplota přípravy, atd.) za konstantních podmínek ostatních proměnných.

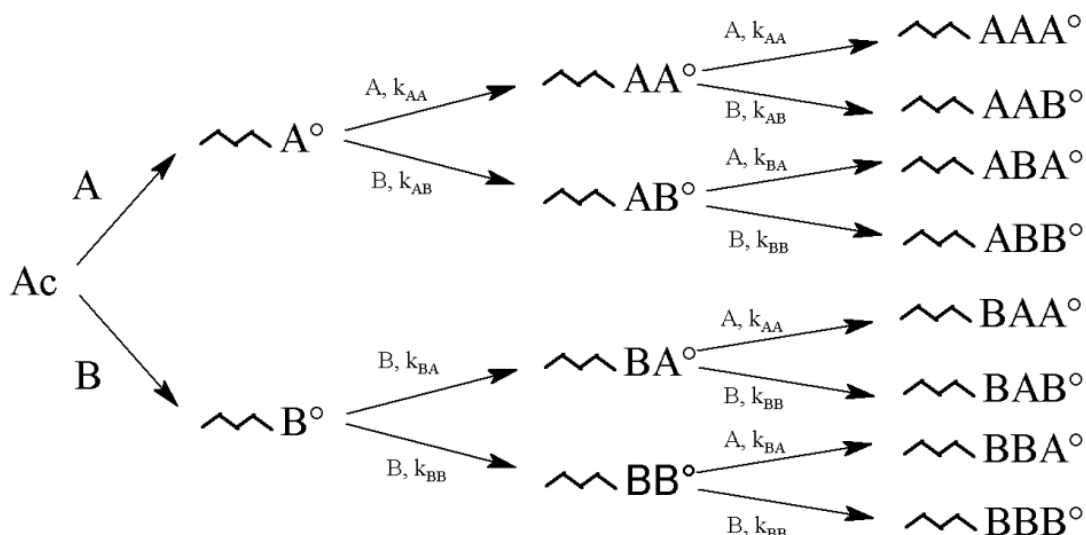
2.2 Kopolymerace akrylátových monomerů

Polymery akrylátových monomerů, které vznikají už blokovou polymerací, mají samotné velmi dobré vlastnosti. Nejznámějšími zástupci jsou polymethylmethakrylát (PMMA), který se používá jako plexisklo nebo polyakrylonitril (PAN) tvořící umělá textilní vlákna.

Polymerací dvou různých akrylátových monomerů (tzv. kopolymerací) vznikne produkt s lepšími vlastnostmi s širokým využitím. Příkladem může být methylmethakrylát s butylmethakrylátem, který lze použít např. jako ochranné nátěry nebo laky. Methylmethakrylát je tuhý monomerem, který v materiálu zvyšuje odolnost vůči UV záření, benzínu a zachovává lesk. Zatímco butylmethakrylát je měkkým monomerem, který materiálu vyšší odolnost vůči vlhkosti u nízkoteplotního spékání [13].

2.2.1 Kinetika kopolymerace

Kinetice kopolymerace v bakalářské práci je zaměřena na propagaci (tzv. kopropagaci), protože pouze kopropagace odpovídá za vznik kopolymerů. Představíme-li si ideální případ dvou monomerů (A a B), které nebudou vzájemně reagovat, je možné průběh vyjádřit podle Obr. 4, ve kterém je aktivní centrum vyznačeno kroužkem).



Obr. 4: Schéma možnosti kopolymerace monomerů a následný vznik kopolymeru [14].

Kopropagace je tvořena adicemi monomeru na aktivní centrum. Budeme-li předpokládat, že nebude záležet na předposlední jednotce aktivního centra (AA° a BA° budou stejné jako AB° a BB°), může být rychlost zapsána dle následujících rovnic 4 a 5 [14].

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[A^\circ] \cdot [A] + k_{BA}[B^\circ] \cdot [A] \quad (4)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{BB}[B^\circ] \cdot [B] + k_{AB}[A^\circ] \cdot [B] \quad (5)$$

Při kopolymeraci s konstantní koncentrací aktivních center, kam patří např. živé polymerace, většina radikálových, je možné vyjádřit rovnicí 6. Zánik A° je doprovázen vznikem B° a naopak (rovnice 7). Přepíše-li se rovnice 7 dle rovnice 1, A zastupuje koncentraci prvního monomeru, A° je koncentrace rostoucího řetězce prvního monomeru, B je koncentrace druhého monomeru a B° označuje koncentraci rostoucího řetězce druhého monomeru [14].

$$\frac{d([A^\circ] + [B^\circ])}{dt} = 0 \quad (6)$$

$$-\frac{d[A^\circ]}{dt} = -\frac{d[B^\circ]}{dt} \quad (7)$$

$$k_{12} \cdot [A^\circ] \cdot [B] = k_{21} \cdot [B^\circ] \cdot [A] \quad (8)$$

$$[B^\circ] = \frac{k_{12}}{k_{21}} \cdot \frac{[A^\circ] \cdot [B]}{[A]} \quad (9)$$

Vyjádřením proměnné B° jako neznámé z rovnice 8, je možné upravit výraz na tvar, který je uveden v rovnici 9. Rovnice 9 umožňuje eliminaci proměnných $[A^\circ]$ a $[B^\circ]$ v podílu rychlostní rovnice a popsat průměrnou rychlost vázání každého z monomerů kopolymerační rovnicí 10 [14].

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1 \cdot [A] + [B]}{r_2 \cdot [B] + [A]} \quad (10)$$

Veličiny r_1 a r_2 , které byly získány v rovnici 10, se nazývají kopolymeračními parametry a jsou definovány rychlostními konstantami. Kopolymerační parametry lze spočítat pomocí rovnice 11 a 12 nebo mohou být neleženy jako tabelované hodnoty pro dvojice monomerů [14].

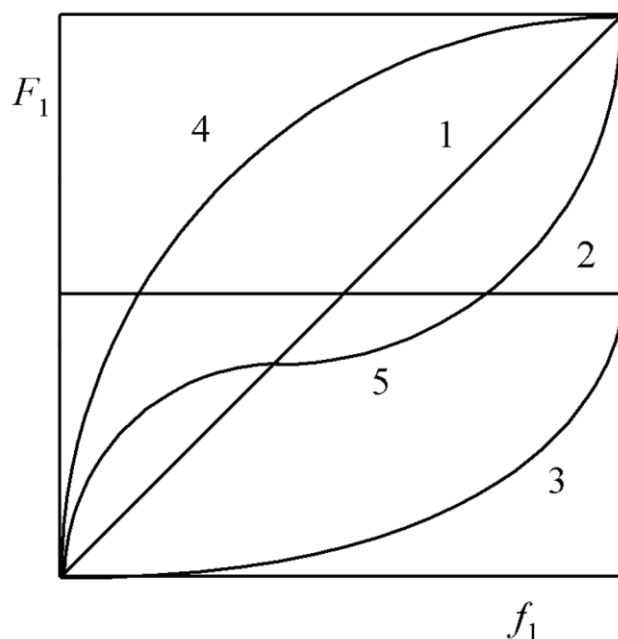
$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (11)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (12)$$

Rovnice 11 a 12 jsou prezentovány v několika formách, podstata však zůstává zachována. Jednou z nejznámějších modifikací je Skeistova úprava. [14] Grafická podoba Skeistovy úpravy je funkční závislostí $F_1 = f(f_1)$, zakreslena kopolymeračním diagramem (Obr. 5). Hodnoty pro výpočet závislosti molárního zlomku monomeru v kopolymeru (F_1) na molárním zlomku monomeru v reakční směsi (f_1) byly získány dosazením molárních zlomků místo koncentrací monomerů $[A]$ a $[B]$. Byla získána rovnici 13 v monomerní násadě a rovnici 14 v kopolymeru [14].

$$f_1 = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad (13)$$

$$F_1 = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} \quad (14)$$



Obr. 5: Kopolymerační diagram závislosti molárního zlomku monomeru v kopolymeru (F_1) na molárním zlomku monomeru v reakční směsi (f_1). Křivka 1 - ideální zastoupení monomerů ve směsi; 2 - alternující charakter kopolymeru; 3 - zastoupení monomerů je dáno molárním zlomkem monomeru; 4 - jeden z monomerů při reakci je rychleji spotřebováván; 5 - reakce příznivá pro delší řetězce jednoho monomerů [14].

Kopolymeračními parametry lze předpovědět, jak se budou monomery na sebe vázat a jaký charakter kopolymerace bude vznikat např. blokový, alternující, statistický.

a) $r_1 = r_2 = 1$

Zastoupení obou monomerů ve směsi a makromolekule je totožné. Následně lze označit kopolymeraci jako „ideální“ (křivka 1)

b) $r_1 = r_2 = 0$

Oba monomery nemohou homopolymerovat, proto vzniklý polymer má alternující charakter. (křivka 2)

c) $r_1 = 0; r_2 \geq 0$

Monomer *B* není schopen homopolymerace, proto vzniklé zastoupení v kopolymeru je dáno relací $F_1 \leq \frac{1}{2}$ (křivka 3)

d) $r_1 > 1 > r_2 > 0$

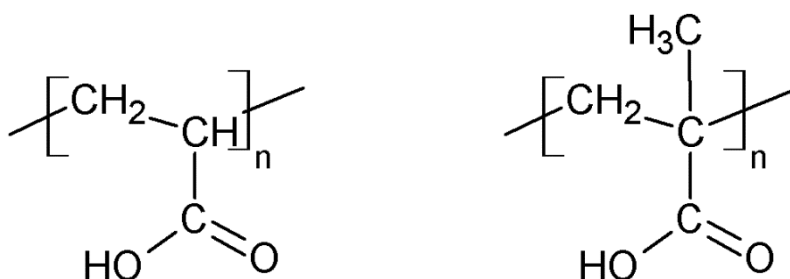
Monomer *A* má větší polymerační rychlost než *B*, proto monomer *A* se bude spotřebovávat rychleji a je nutno jej během reakce doplňovat. Typické chování při většině kopolymerací a je znázorněna křivkou 4.

e) $1 > r_1 > 0; 1 > r_2 > 0$

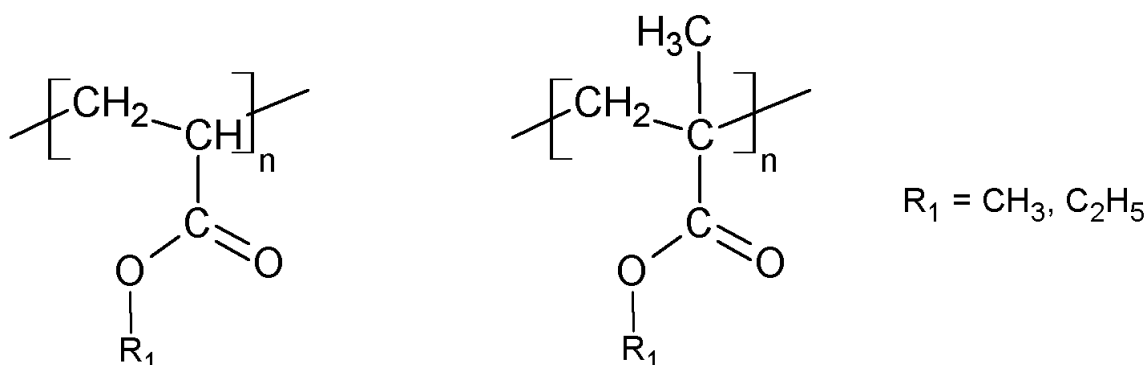
Kopolymerační křivka 5 protne úhlopříčnou křivku 1 v bodě, kde nastává alotropická kopolymerace za podmínek $r_1 > 1, r_2 > 1$. Zmíněná relace se často nevyskytuje, ale hodnoty kopolymeračních parametrů jsou příznivé pro vznik delších řetězců z jednoho druhu monomeru (blokové polymerace) [14].

2.3 Struktura a vlastnosti akrylátových monomerů

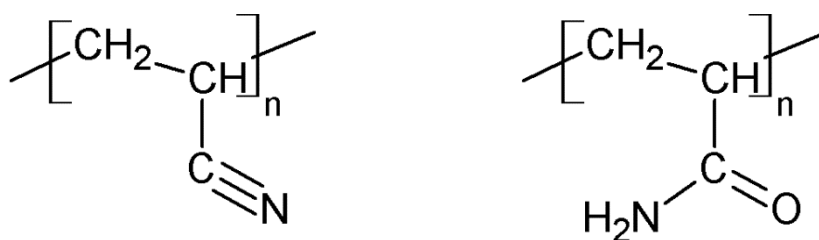
Jak bylo zmíněno v kapitole 2.2, akrylátové monomery jsou nejen velmi známá, ale i velmi rozsáhlá skupina, do které se řadí i kyselina polyakrylová (Obr. 6) a polymethakrylová, společně s jejich estery (Obr. 7), na Obr. 8 jsou znázorněné polyakrylonitril a polyakrylamid, jejichž vzorec tvoří výjimku z obecného schématu na Obr. 6 a 7.



Obr. 6: Vzorec kyseliny polyakrylové (vlevo) a kyseliny polymethakrylové



Obr. 7: Vzorec esterů kyseliny polyakrylové (vlevo) a kyseliny polymethakrylové



Obr. 8: Vzorec polyakrylonitrilu (vlevo) a polyakrylamidu

Polyakryláty se mohou připravovat různými polymeračními technikami, mezi které patří například emulzní, suspenzní, disperzní nebo roztoková polymerace. Avšak pro povrchové úpravy nebo nátěrové hmoty je nejrozšířenější emulzní a roztoková technika [15].

Kopolymerace akrylátových monomerů probíhají na rostoucím řetězci různými rychlostmi. Rychlost je ovlivněna kopolymeračními parametry jednotlivých monomerů. Kopolymerační parametry vybraných monomerů jsou uvedeny v Tabulce 1.

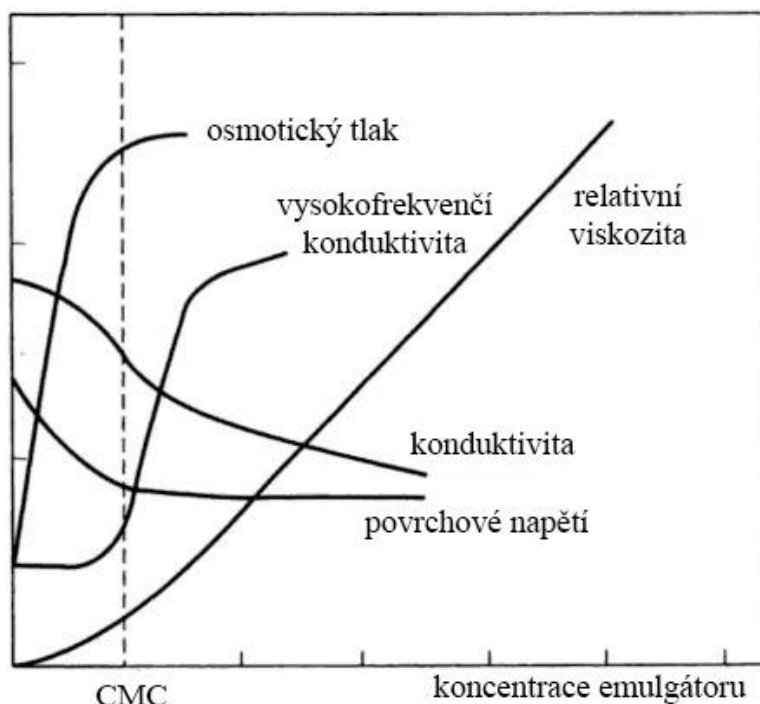
Tabulka 1: Hodnot kopolymeračních parametrů vybraných akrylátových monomerů [16]

Monomer A	Monomer B	r_1	r_2	T [°C]
Methylakrylát	Methylmethakrylát	0,36	2,23	50
Butylakrylát	Methylmethakrylát	0,37	1,80	60
Akrylamid	Kyselina akrylová	0,60	1,43	25
	Methylmethakrylát v EtOH	0,44	2,6	70
	v dioxanu	2,45	2,55	70
Akrylonitril	Butylakrylát	1,003	1,005	60
	Methylmethakrylát	0,15	1,20	60

2.4 Přehled emulgátorů a jejich vlastností

Emulgátory jsou amfifilní látky, které jsou přidávány do emulzních polymerací pro vytvoření disperzní fáze, ve které může probíhat polymerace monomerů nerozpustných nebo jen částečně rozpustných ve vodě. Emulgátory se dělí do dvou hlavních skupin, na iontové a neiontové.

Během přidávání emulgátoru záleží na podmínkách pro tvorbu micel tzv. kritická micelární koncentrace (CMC), určující koncentraci emulgátoru, která je potřebná pro tvorbu micel v roztoku. Nad hodnotou CMC se výrazně mění fyzikálních vlastnosti v závislosti na koncentraci, jak je uvedeno na Obr. 9 [17].

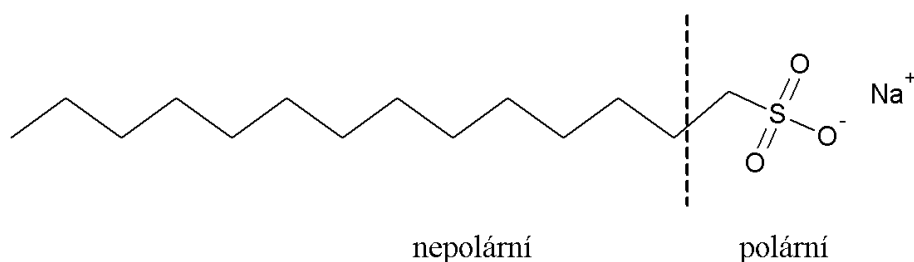


Obr. 9: Graf změn fyzikálních vlastností vody v závislosti na koncentraci emulgátoru (dodecylsírany sodného). CMC – kritická micelární koncentrace [18]

Zdziennická A. a kol. [19] v práci Kritická micelární koncentrace emulgátorů a termodynamické parametry jejich micelizace studovali u vybraných emulgátorů např. dodecylsulfátu sodného, bromid cetyltrimethylamonný, cetylpyridiniumchlorid, Triton X-100, Triton X-165 jejich hustotu, viskozitu, konduktivitu a rozptyl světla, které byly rozpuštěny ve vodě. Hustota byla měřena U-trubicovým denzitometrem, viskozita byla měřena u všech emulgátorů viskozimetrem. Pro měření iontových emulgátorů byl sestaven konduktometr s termostatem. Na základě obdržných dat byla vypočtena CMC, standardní Gibbsova energie, entalpie a entropie. Údaje byly poté porovnány s jinými metodami a literárními zdroji. Ve své práci potvrdili, že CMC není bodovou hodnotou, ale rozsahem koncentrace. V závěru podotkli, že hodnoty entalpie a entropie micel závisí na způsobu stanovení Gibbsovi energie, proto jejich termodynamické hodnoty se částečně lišily od zdrojů, které jsou uváděny v literatuře.

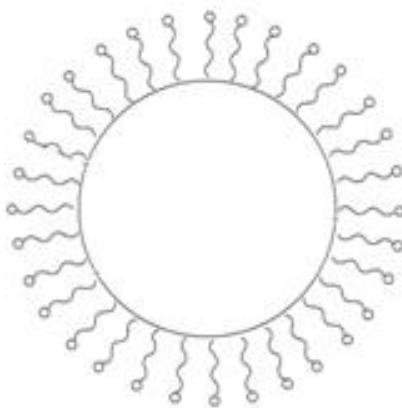
2.4.1 Užití iontových emulgátorů při emulzní polymeraci

Iontové emulgátory jsou tvořeny nepolární částí a polární částí jak je uvedeno na Obr. 10. Dle zakončení polární části je můžeme dělit na kationtové a aniontové.



Obr. 10: Schéma iontového emulgátoru (dodecylsírany sodného)

Emulze s iontovými emulgátory jsou stabilizovány elektrostatickými interakcemi. Iontový emulgátor je schopnost propůjčit elektrostatický stabilizační efekt nově tvořeným částicím během polymerizace. Povrch nabitých částic micel, které je tvořeny iontovým emulgátorem, jak je vidět na Obr. 11, je vyrovnán množstvím opačného náboje ve vodné fázi. Koloidní systém proto je elektricky neutrální. Distribuce opačných iontů u povrchu micely je nestejněměrná. Vrstva nestejněměrně rozptýlených iontů kolem micel je nazývána elektrickou dvojrůstvou a tvoří elektrostatickou stabilizaci mezi micelami v roztoku [20].



Obr. 11: Micela, která je tvořena iontovým emulgátorem

Polární část aniontových emulgátorů záporně nabitý náboj. Protipól tvoří iont opačného náboje. Protipól polární části tvořící emulgátor je většinou iont Na⁺, K⁺ (např. dodecylsírany sodný). Mýdla, která obsahují dlouhé uhlíkaté řetězce, jsou použitelná pouze v alkalickém prostředí (pH musí být vyšší než 8). V kyselém prostředí dochází k rozkladu mýdla na nerozpustné mastné kyseliny. Proto se v polovině 19. století začaly vyrábět syntetické aniontové emulgátory sulfonací rostlinných olejů [21].

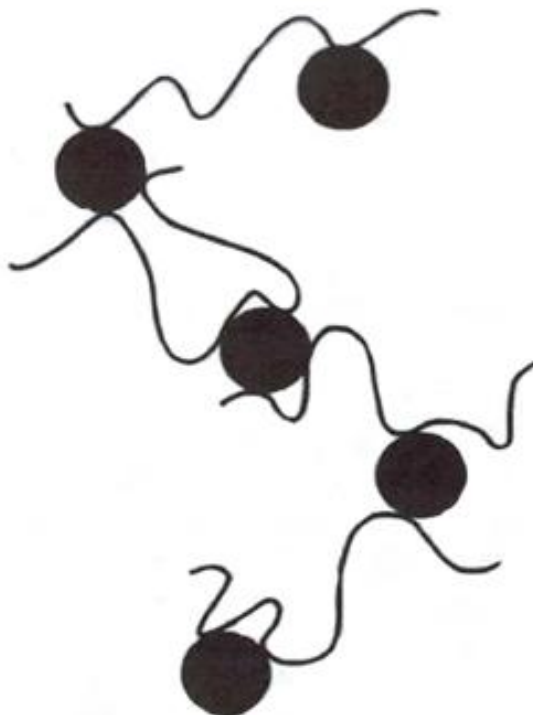
Největší skupina tvořící kationtové emulgátory jsou kvarterní amoniové soli s obecným vzorcem R₁R₂R₃R₄N⁺X⁻, kde X⁻ je často chlorid a R_i je alkylová skupina. Kvarterní amoniové soli jsou tvořeny reakcí vhodného terciálního aminu s organickým halogenidem nebo organickým sulfátem. Nejpoužívanější jsou alkylyl trimethylammonium chlorid, kde alkylyl obsahuje 8-18 uhlíků (např. dodecyl trimethylammonium chlorid). Druhou nejpoužívanější skupinou jsou kationtové emulgátory obsahující 2 dlouhé alkylové řetězce (dialkylyl dimethylammonium chlorid). Dialkylové emulgátory jsou proti monoalkylovým méně rozpustné ve vodě, ale jsou častěji používány jako detergenty (jako průmyslová

změkčovadla). Kationtové emulgátory jsou obecně stabilní v kyselém i alkalickém prostředí [22].

2.4.2 Aplikace neiontových emulgátorů na emulzní polymeraci

Neiontové povrchově aktivní látky tvoří velkou skupinu se širokou oblastní aplikací, od osobní péče až po průmyslové využití. Neiontové povrchově aktivní látky jsou účinné jako smáčedla, emulgátory a pěnicí prostředky. Z ropy se vyrábí látky, které tvoří hydrofilní či hydrofobní část iontového emulgátoru. Proto je výroba úzce souvisí s cenou ropy a to je jedním z důvodů, proč se hledají náhrady. V poslední době je snaha najít neiontové emulgátory, které budou vysoce biologicky odbouratelné, nízko dráždivé, nízko toxické a v budoucnosti zaujmou své místo na „zeleném“ trhu [23].

Neiontový emulgátor obsahuje dlouhé molekulové řetězce s ethoxylovanými skupinami. Latex obsahující neiontový emulgátor není stabilizován elektrostatickými interakcemi, ale sterickými interakcemi, jak je uvedeno na Obr. 12. Sterická stabilizace byla v minulosti mnohokrát studována. Cowel a Vincent [24] prokázali aplikaci jednoduchých modelů na kvalitativní popis pro různé systémy.



Obr. 12: Princip stabilizace micel neiontovým emulgátorem [20].

Griffin [25] navrhl koncept rovnováhy hydrofilní k lipofilní části (hydrofile/lipophile balance, tzv. HLB), když srovnával účinnosti ethoxylovaných emulgátorů. Griffin usoudil, že poměr hydrofobní části k hydrofilní části molekuly emulgátoru se řídí rozpustností emulgátoru ve vodě a účinností jako emulgátor. Stupnice HLB je v rozmezí 0 až 20. Hodnotu HLB je možné počítat z rovnice 15.

$$HLB = \frac{\text{hmotnost polyethoxylované části}}{\text{molekulární hmotnost emulgátoru}} \cdot 20 \quad (15)$$

Dle stupnice HLB lze emulgátory rozdělit:

- a) Hodnoty 0 – 3 značí nepěnicí činidla.
- b) Hodnoty 4 – 6 označuje emulgátory pro W/O emulze.
- c) Hodnoty 7 – 9 značí smáčedla.
- d) Hodnoty 8 – 18 označují emulgátory pro O/W emulze.

V praxi, nejlepší emulgace pro většinu systému je tvořena smíšenými emulgátory s hodnotou HLB v rozmezí od 10 do 15. Ačkoliv už komerční ethoxylované emulgátory jsou směsi s relativně vysokou HLB pro optimální výsledky [25].

2.4.3 Průmyslové využití emulgátorů

Kong L a kol. [1] studovali efekt směsi neiontového emulgátoru ethoxylovaného nonylphenolu s iontovým emulgátorem SDS na emulze hexadekanu ve vodě. Emulze hexadekanu ve vodě byla vytvořena homogenizérem za přítomnosti směsi emulgátoru SDS s neiontovým emulgátorem, který obsahoval různé délky řetězce. Velikost byla měřena přístrojem AcustoSizer při průtoku měřící celou. Bylo pozorováno, že emulgátory obsahující delší řetězce, tvoří větší průměry částic, které se pevněji adsorbovaly na povrch, kde utvořily silnější vrstvu, než částice, které byly připraveny emulgátorem SDS.

Zhang H a kol [2] se zaměřili na koncentrovanou emulzi kopolymeru methylmethakrylátu s butylakrylátem připravenou pomocí kompozitního emulgátoru SDS/cetyl alkoholu a polyvinylalkoholu pro výztuž vrstvy filmu. Tenkovrstvá kopolymerace koncentrované emulze byla následně provedena za použití směs benzoylperoxidu/N,N'-dimethylfenylaminu (BPO/DMA) jako redoxního iniciátoru. Emulze byla rovnoměrně nanášena na povrch, kde byla zkoumána venkovní teplota a prostředí na množství odpařené vody ze systému. Velikost částic, jejich distribuce a morfologie vzniklého latexu byly stanoveny pomocí elektronového mikroskopu. Bylo zjištěno, že polyvinylalkohol a prostředí, kterému je vrstva vystavena, jsou odpovědní za stabilitu polymeru. Na tenké vrstvě nemohlo být přesně zjištěno, zda je stupeň konverze rychlejší než ve zkumavce, protože je plocha vrstvy velká a je zde proto menší koncentrace monomeru. Elektronový mikroskop ukázal, že s vyšší teplotou se tvoří větší micely. Monomery se těžko přenáší do micel při nízké teplotě, ale s vyšší teplotou klesá stabilita systému.

Vilasau J. a kol. [27] se zaměřili na vliv účinku směsi iontového emulgátoru s neiontovým na přípravu a vlastnosti emulze parafinu. Parafínové emulze jsou důležité jako povrchové úpravy pro balení potravin v průmyslu nebo na nepromokavé vlastnosti dřevotřískových panelů. Pro aplikaci je potřeba, aby velikost částic byla přibližně 1 μm . Pro přípravu emulze byl použit vysokotlaký homogenizátor a následná charakteristika vzniklé emulze byla provedena optickým mikroskopem, laserovou difrakcí a elektroforetickou mobilitou. Byl využit jednoduchý teoretický model na předpověď nejmenších velikostí částic za předpokladu, že emulgátor je na rozhraní olej-voda nebo je ve vnější fázi s monomerem. Výsledky z elektroforézy ukázaly, že mobilita emulze při hmotnostní koncentraci 1,8 % emulgátoru a 270 atm začali být konstantní. Při zvyšující se hmotnostní koncentraci emulgátoru se snižovala velikost částic.

Unzueta E s Forcadu J. [4] se zaměřily na vliv směsi emulgátoru na polymeraci, ve které byly zárodky monomeru (seed emulsion copolymerization). Směs emulgátorů obsahovala laurylsulfát sodný (aniontový emulgátor) a jednoho zástupce neiontového emulgátoru (Brij 35, Glytanox 1001). V prvním části při kopolymeraci se vytvořil roztok se zárodky. Reakce proběhla při 80 °C za přítomnosti iontového emulgátoru a peroxodisíranu

sodného ($K_2S_2O_8$). Směs, která vznikla, se nechala přes noc při $90^\circ C$, kdy se rozložily zbytky iniciátoru. Ve druhé části byla do reakční baňky přidána směs se zárodky, emulgátor a iniciátor. Do reakční baňky byla přidána směs monomerů s rychlostí přidávání $1,37 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Rychlost přidávání byla nastavena tak, aby se vytvořily tzv. vyhladovělé podmínky (monomer-starved feed condition). Velikost částic byla měřena dynamickým rozptylem světla. Od výsledků byla odečtena velikost zárodků, které byly vytvořeny v první části přípravy. Všechny výsledky studie ukázaly, že distribuce velikosti částic se rozšířila během druhé části reakce. S rostoucí koncentrací emulgátoru se snižovala velikost částic.

Hammond A. a kol. [26] studovali přípravu n-butylakrylátu a methylmethakrylátu pomocí emulgátoru nebo směsí emulgátorů. Použité emulgátory byly např. ethoxylovaný nonylfenol/1-pentanol, dodecylsulfátu sodný/1-pentanol. Kopolymery byly připraveny dvěma postupy. Reakcí, kdy se přidávala směs monomerů do reakční směsi anebo semi-kontinuální kopolymerací, kde methylmethakrylát byl přidán do reakční směsi, která obsahovala zárodky butylakrylátu. Při semi-kontinuální kopolymeraci byl použit lipofilní iniciátor BPO s hydrofilním iniciátorem $(NH_4)_2S_2O_8$. Poloměry částic produktů mikroemulze byly stanoveny v rozsahu 8 – 50 nm dynamickým rozptylem světla a transmisivním elektronovým mikroskopem. Bylo pozorováno, že při mikroemulzní kopolymeraci se zárodky butylakrylátu velikost částic zvyšovala s molovým poměrem monomeru k emulgátoru.

Chen L. a Wi F. [3] se věnovali přípravě a charakterizaci čistých polyakrylátových koloidů emulzní polymerací za použití iniciátorů. Po reakce byly použity iniciátor AIBN nebo $K_2S_2O_8$. Kopolymer methylmethakrylátu s butylakrylátem byl připraven semi-kontinuální emulzní polymerací (semi-continuous polymerization). Pomocí FTIR spektra identifikovali strukturu, jestli je kopolymer tvořený methylmethakrylátem a butylakrylátem. Výsledky ukázaly, že při použití AIBN více jak 0,75 g pro polymeraci methylmethakrylátu s butylakrylátem v hmotnostním poměru 14:16 g byl stupeň konverze téměř konstantní a při použití 0,75 g AIBN byla velikost částic nejmenší (89,6 nm). Teplota polymerace $70^\circ C$ je nižší než teplota potřebná pro emulzní polymeraci za použití $K_2S_2O_8$ jako iniciátoru.

Moriss E. a kol. [5] studovali vlastnosti vysokomolekulárního polymeru poly(akrylonitril-co-methylakrylátu) jako vysoce odolný prekurzor pro uhlíková vlákna. Připravili kopolymer s vysokou molekulovou hmotností (téměř $1,7 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) emulzní polymerací. Vývojem hybridního suchého tryskového gelu (hybrid dry-jet gel solution) je možné kopolymer kontinuálně zvláknovat. Stovky metrů vláken byly analyzovány a testovány pevností v tahu. Vlákná (o průměru $5 \mu\text{m}$), která byla vytvořena z vysokomolekulárního kopolymeru, měla skvělé mechanické vlastnosti např. pevnost 954 MPa) a modul pružnosti 15,9 GPa. Výsledky ukázaly závislost mezi klesajícím průměrem vlákná a exponenciálně rostoucími pevností v tahu za použití hybridního suchého tryskového gelu.

3 CÍL PRÁCE

Cílem práce v teoretické části bylo shrnout dosavadní poznatky o technice emulzní polymerace. Jak ovlivňuje koncentrace emulgátoru mechanismus a kinetiku průběhu polymerace. Byla zmíněna skupina akrylátů, jejich struktura a jejich chování při průběhu kopolymerace. Bylo popsáno i rozdělení emulgátorů do skupin a rozdíly mezi jednotlivými typy emulgátorů. Z literární rešerše bylo využito tvrzení o vlivu rostoucí koncentrace emulgátoru na velikost micel a rychlost polymerace.

Cílem experimentální části je rozšířit poznatky o rychlosti emulzní polymerace, molekulové hmotnosti na koncentraci emulgátoru. Pro experimentální část byl zvolen systém dvou monomerů, konkrétně methylmethakrylát a butylakrylát v hmotnostním poměru 1:1 a v uvedeném systému bude pozorován vliv:

- a) Koncentrace emulgátoru na stupeň konverze monomerů
- b) Koncentrace emulgátoru na velikost částic
- c) Koncentrace emulgátoru na molekulovou hmotnost

Pro stanovení stupně konverze bude využito hmotnostního podílu sušiny v čase odběru při přípravě. Pro stanovení velikosti částic bude využito dynamického rozptylu světla (DLS). Pro stanovení molekulové hmotnosti bude využito viskozimetrie, a výpočtu dle Mark–Houwink–Kuhn–Sakuradovi rovnice.

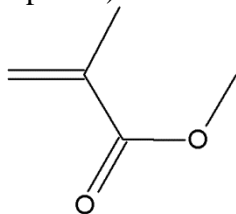
Srovnáním chování systémů iontového, neiontového a směsi iontového s neiontovým emulgátorem bude vyhodnoceno, jaký vliv má směs emulgátorů z pohledu molekulové hmotnosti, velikosti micel a doby přípravy kopolymeru.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

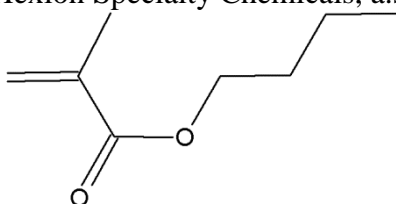
- 1) Methylmethakrylát

$M_w=100,121 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; CAS 80-62-6; distributor: PLISKA-PODLAHY s.r.o. (Czech Republic)



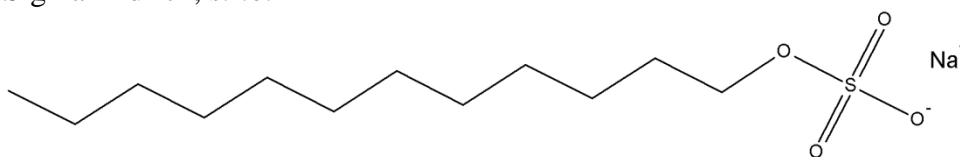
- 2) N-butylakrylát

$M_w=128,169 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; CAS 141-32-2; číslo šarže: 51 001 838; čistota $\geq 99\%$; výrobce: Hexion Specialty Chemicals, a.s. (Czech Republic)



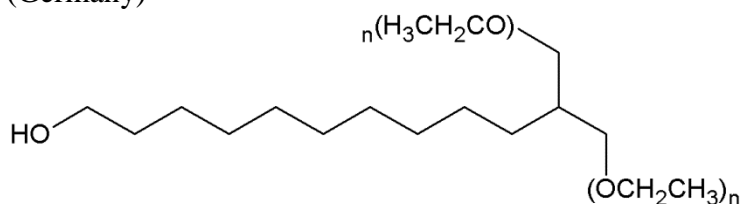
- 3) Dodecylsíran draselný

$M_w=288,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; CAS 151-21-3; číslo šarže: 1289268 23707145; distributor: Sigma-Aldrich, s.r.o.



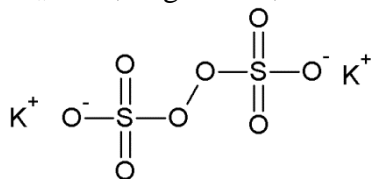
- 4) Emulan[®] TO 40 Flakes,

Chemická charakteristika: rozvětvený ethoxylovaný isotridecanol; výrobce BASF SE (Germany)



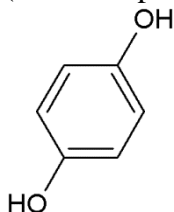
- 5) Peroxodisíran draselný

$M_w=270,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; CAS 7727-21-1; čistota $\geq 98\%$; výrobce: Fluka (Switzerland)



6) Dusík 4.0 (N₂)
M_w=28,00 g · mol⁻¹; CAS 7727-37-9; výrobce: Linde Gas, a.s. (Czech Republic)

7) Hydrochinon
M_w=110,11 g · mol⁻¹; CAS 123-31-9; čistota ≥ 99 %; výrobce: Lach-Ner, s.r.o.
(Czech Republic)



8) Chlorid sodný (NaCl)
M_w=58,44 g · mol⁻¹; CAS 7647-14-5; čistota ≥ 99 %; výrobce: Lach-Ner, s.r.o.
(Czech Republic)

4.2 Použité přístroje

- 1) Analytické váhy METTLER TOLEDO, Pharmacy, AB 204-S/PH
- 2) Fotonový cross-korelační spektrometr Zetasizer NanoStar, Malvern Instruments Ltd.
- 3) Laboratorní míchačka IKA EUROSTAR 20
- 4) Sušárna BMT Ecocell
- 5) Ubbelohdeho kapilární viskosimetr 0a; výrobce: Technosklo s.r.o.

4.3 Použité programy

- 1) ACD/ChemSketch Freeware 10.00
- 2) Dynamics 7.1.9
- 3) MS Office 2007

4.4 Metody přípravy a charakterizace vzorků

4.4.1 Příprava akrylátových kopolymerů emulzní polymerací

V digestoři byla sestavena aparatura (Obr. 13) skládající se z trojhrdlé baňky (250 cm³) opatřené míchadlem, přikapávací nálevkou a zpětným chladičem. Celá aparatura byla zahřívána na vodní lázni. Do trojhrdlé baňky, která byla propláchnuta inertním N₂ plynem, byl přidán roztok 80 cm³ vody s příslušnou hmotnostní koncentrací emulgátoru. Testováním byly zvoleny hmotnostní koncentrace, které se blížily hranici CMC. Kritická micelární koncentrace emulgátoru SDS je 8 mM (= 2,3 g · dm⁻³). Obsah baňky byl temperován na teplotu 75 °C a směs byla míchána rychlostí 450 RPM. Po dosažení 75 °C byl do reakční baňky přidán roztok 0,15 g peroxidisíranu draselného v 20 cm³ vody a po dobu 3 minut byl obsah baňky homogenizován rychlostí 750 RPM za pod inertní N₂ atmosférou. Po homogenizování směsi byly sníženy otáčky na 450 RPM, byl vyměněn nástavec s inertním N₂ plynem za přikapávací nálevku s 50 g směsí methylmethakrylátu a n-butylakrylátu v hmotnostním poměru 1:1. Rychlost přikapávání byla volena tak, aby celý obsah 50 g byl přidán během 33 minut. Následně byla vyměněna přikapávací nálevka zpět za přívod s inertním plynem N₂ a reakce probíhala pod inertní atmosférou 120 minut při teplotě 75 °C a otáčkách 450 RPM.



Obr. 13: Aparatura sestavená pro emulzní polymeraci

4.4.2 Stanovení stupně konverze během emulzní polymerace

Ke stanovení stupně konverze bylo využito stanovení obsahu sušiny v reakční směsi. Z reakční směsi byly odebrány 3 cm³ směsi po 15; 30; 45; 60; 90 a 120 minutách. Směs byla převedena do plastové misky společně s několika cm³ 1% roztoku hydrochinonu. Přebytná voda společně s nezreagovaným monomerem byla odpařena do dalšího dne při laboratorní teplotě.

4.4.3 Stanovení velikosti micel dynamickým rozptylem světla (DLS)

Z připravené emulze byl odebrán vzorek 1 cm³, který byl zředěn 25 000 krát deionizovanou vodou nebo ředěn do doby než byl roztok průhledný. Objem 80 μm³ byl nepipetován do PMMA květy. Ta byla vložena do fotonového cross-korelačního spektrometru Zetasizer NanoStar s laserem o vlnové délce 663,22 nm. Naměřené hodnoty velikosti částic byly zpracovány a vyhodnoceny programem Dynamics 7.1.9.

4.4.4 Měření viskozity Ubbelohdeho kapilárním viskozimetrem

Po přípravě kopolymeru emulzní polymerací byla směs ochlazená na laboratorní teplotu a polymer vyseparován. Pro latex připravený iontovým emulgátorem bylo využito ζ-potenciálu, který klesl po přidání silného elektrolytu a kopolymer mohl být vyseparován.

Byl připraven 20% roztok elektrolytu chloridu sodného a za stálého míchání byly přidávány kapičky emulze. Vzniklý kopolymer se vysrážel ve formě bílých částic, zfiltrován a promyt 50 cm³ vody.

Po přidavku elektrolytu nebylo možné kopolymer, připravený neiontovým emulgátorem, koagulovat, proto celá emulze musela být vymrazena přes noc při -10 °C. Kopolymer poté byl vysrážen a následně zfiltrován a promyt 50 cm³ vody.

V odměrných baňkách (25cm^3) byly připraveny roztoky o koncentraci kopolymeru 1; 1,5; 2; $3\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$. Odměrná baňka byla doplněna tetrahydrofuranem (THF) po rysku a vložena do vodní lázně, kde byla temperována na teplotu 30°C a kopolymer byl zcela rozpuštěn. Poté byl roztok nalit do Ubbelohdeho viskozimetru 0a, který byl umístěn také v temperační lázni. Kapalina byla nasáta nad značku označenou na viskozimetru a měřil se čas průchodu kapaliny mezi dvěma značkami.

Byla sledována změna rychlosti průtoku roztoku kopolymeru kapilárou oproti čistému rozpouštědlu. Každé měření bylo 3 krát opakováno pro každý roztok, aby se snížila odchylka stanovení.

Ze stanoveného času byla vypočtena dynamická viskozita kalibračních roztoků (η_{kop}) na základě známé kinematické viskozity rozpouštědla a následně známé dynamické viskozity rozpouštědla (η_0) rovnicí 16.

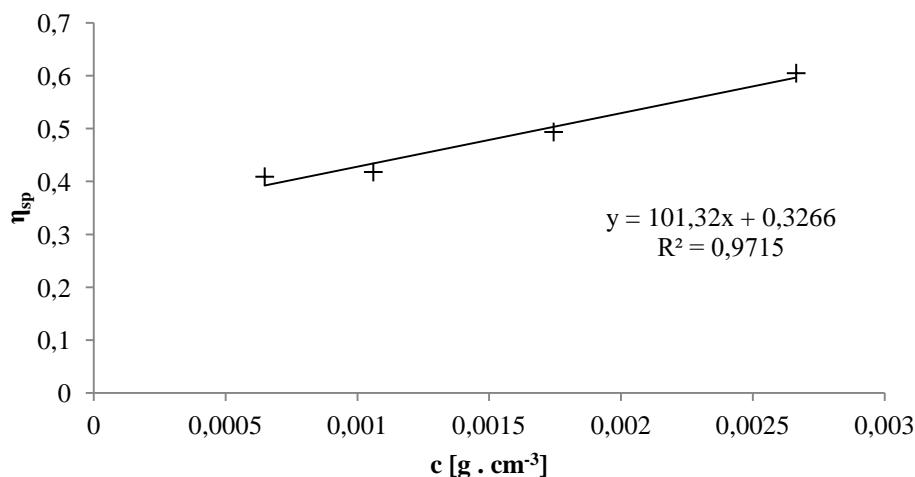
$$\eta_{kop} = \frac{t}{t_0} \cdot \eta_0 \quad (16)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{kop} - \eta_0}{\eta_0} \quad (17)$$

Následně byla vypočtena specifická viskozita η_{sp} dle rovnice 17. Závislost specifické viskozity na koncentraci kopolymeru byla extrapolována k nulové koncentraci (Obr. 14) a byla získána hodnota tzv. limitní viskozitní číslo $[\eta]$. Limitní viskozitní číslo bylo možné dosadit do Mark–Houwink–Kuhn–Sakuradovi rovnice 18.

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (18)$$

koeficienty $K = 0,153\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a $\alpha = 0,703$ pro kopolymer methylnmethakrylátu s n-butylakrylátem v tetrahydrofuranu při 30°C byly nalezeny a dosazeny do rovnice 18 [28]



Obr. 14: Graf závislosti specifické viskozity na koncentraci kopolymeru methylnmethakrylátu-co-butylakrylátu připraveného pomocí SDS o hmotnostní koncentraci $3\text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Stanovení závislost konverze na čase

Byly navrhnuty 3 systémy kopolymeru methylnmethakrylátu s butylakrátem, pro každý systém byl použit jiný typ emulgátoru. Jedná se o emulgátory SDS; Emulan[®] TO 40 a směs SDS s Emulanem TO 40. Stupeň konverze byl sledován množstvím sušiny při odběru, které bylo dosaženo do rovnice 19. Všechny kopolymerace probíhaly za tzv. vyhladovělých podmínek (monomer-starved feed condition), kdy se přidaný monomer okamžitě začal spotřebovávat na reakci, díky kterým jsme dosahovali v krátkém čase vysokých hodnot.

$$\alpha(\%) = \frac{\frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_0} - A}{B} \cdot 100 \quad (19)$$

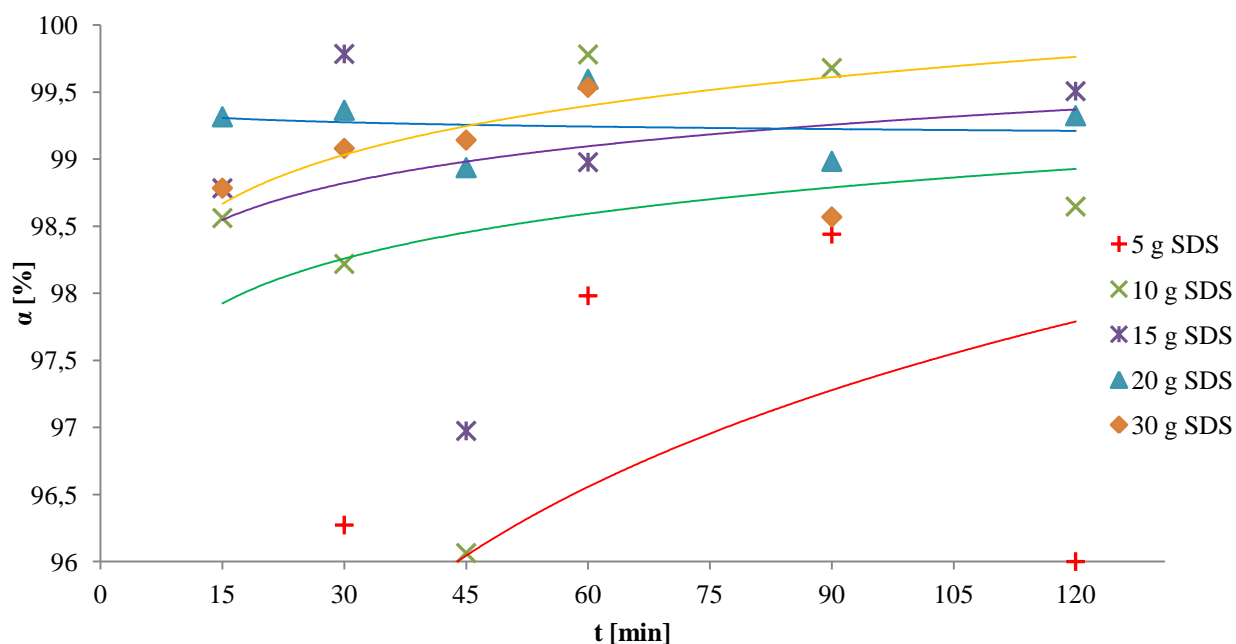
kde w_2 je hmotnost sušiny kopolymeru s miskou, w_0 je hmotnost čisté misky, w_1 je hmotnost misky s odebraným množstvím z reakční baňky, A je hmotnostní procento všech složek, které jsou rozpustné v kontinuální fázi a B značí hmotnostní procento monomeru v reakční směsi.

5.1.1 Stanovení časové závislosti konverze emulzní kopolymerace pro iontový emulgátor

Na Obr. 15 je znázorněn graf závislosti stupně konverze na čase při použití hmotnostní koncentrace 5; 10; 15; 20 a 30 g · dm⁻³ dodecylsírany sodného (SDS) jako iontového emulgátoru. U vzorků, které mají stupeň konverze nad 100%, je chyba způsobena tím, že odebraný vzorek obsahoval větší podíl kopolymeru. Je patrné, že se zvyšující se koncentrací emulgátoru je dosaženo vyšších konverzí v kratším časovém úseku. Nejvyšších hodnot konverze 99 % bylo dosaženo po 15 minutách s koncentrací emulgátoru 15; 20 a 30 g · dm⁻³. Kdyby pro vyšší koncentrace emulgátoru byl volen na začátku kratší interval odběru, byl by zřetelnější vliv emulgátoru. Systém, ve kterém byl obsah 30 g · dm⁻³ dodecylsírany sodného měl vysokou viskozitu a proto musely být zvýšeny otáčky míchání. Souhrn všech konverzí s iontovým emulgátorem je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2: Stupně konverze monomerů v časech odběru při různé koncentraci emulgátoru SDS.

c [g · dm ⁻³]	α₁₅ [%]	α₃₀ [%]	α₄₅ [%]	α₆₀ [%]	α₉₀ [%]	α₁₂₀ [%]
5	93,3	96,3	95,1	98,0	98,4	96,0
10	98,6	98,2	96,1	99,8	99,7	98,6
15	98,8	99,8	97,0	99,0	100,1	99,5
20	99,3	99,4	98,9	99,6	99,0	99,3
30	98,8	99,1	99,1	99,5	98,6	100,6



Obr. 15: Graf časové závislosti stupně konverze monomerů při emulzní kopolymeraci pro různé koncentrace emulgátoru SDS.

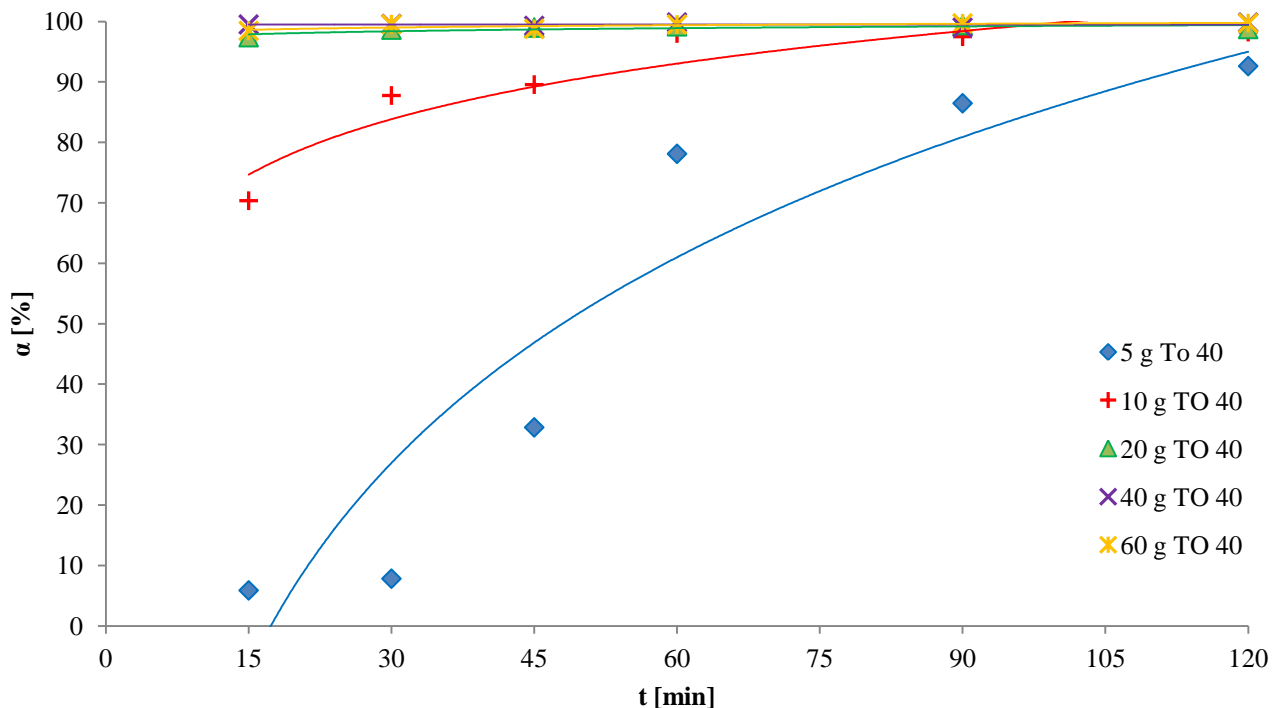
Z naměřených dat je vidět, že při všech volených koncentracích je již po 15 minutách stupeň konverze nad 90 %. Kritická micelární koncentrace emulgátoru SDS je $2,3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zvolená koncentrace emulgátoru $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ je dvojnásobná než CMC, proto je dosaženo vysokého stupně konverze již po 15 minutách. Z grafu na Obr. 15 je patrný větší nárůstek rychlosti mezi hmotnostní koncentrací 5 a $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Vyšší koncentrace emulgátoru tvoří dostatečné množství micel, a proto mají minimální vliv na rychlost kopolymerace. Po 120 minutách všechny reakce vykazovali téměř 100 %.

5.1.2 Stanovení časové závislosti konverze emulzní kopolymerace pro neiontový emulgátor

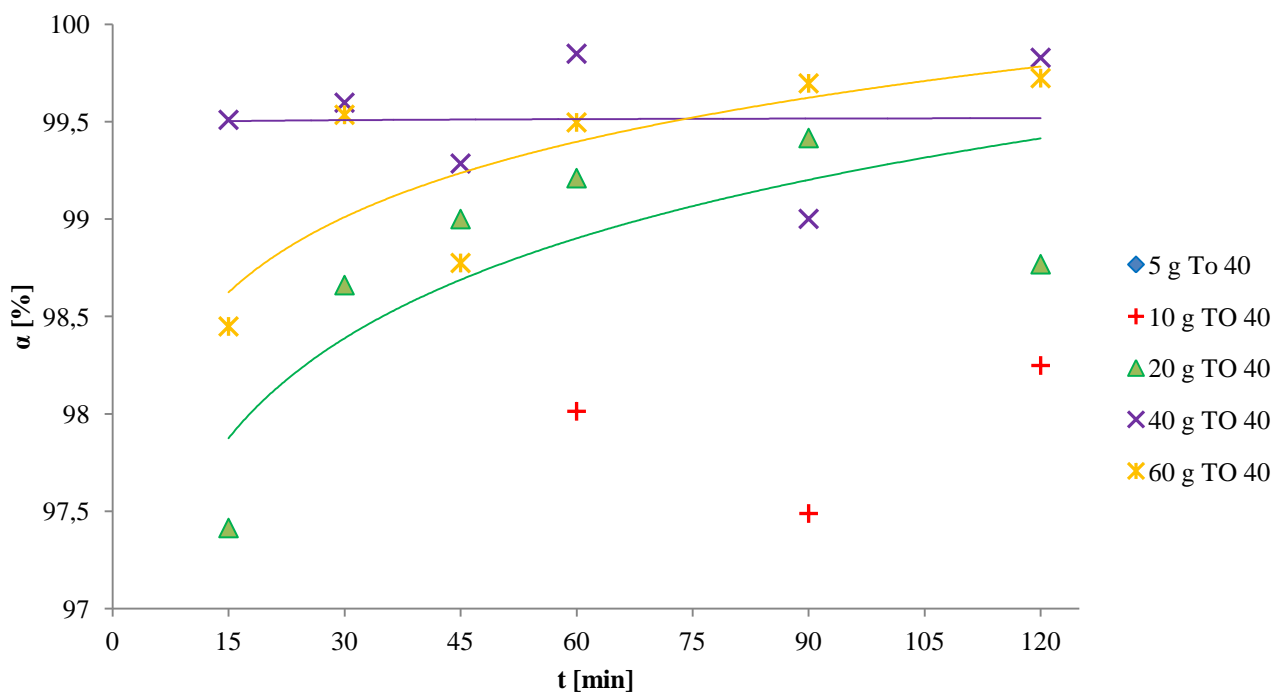
Graf znázorňující závislost stupně konverze na čase při použití hmotnostní koncentrace 5; 10; 20; 40 a $60 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ neiontového emulgátoru Emulanu TO 40 je uveden na Obr. 16. Graf na Obr. 17 je uveden pro interval 97 – 100 % stupně konverze. Přehled dosažených konverzí při různé koncentraci neiontového emulgátoru v časech odběru je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3: Stupně konverze monomerů v časech odběru při různé koncentraci emulgátoru Emulanu TO 40.

c [g · dm ⁻³]	α ₁₅ [%]	α ₃₀ [%]	α ₄₅ [%]	α ₆₀ [%]	α ₉₀ [%]	α ₁₂₀ [%]
5	5,9	7,8	32,8	78,1	86,5	92,6
10	70,3	87,8	89,6	98,0	97,5	98,2
20	97,4	98,7	99,0	99,2	99,4	98,8
40	99,5	99,6	99,3	99,8	99,0	99,8
60	98,4	99,5	98,8	99,5	99,7	99,7



Obr. 16: Graf časové závislosti stupně konverze monomerů pro různé koncentrace emulgátoru Emulanu TO 40.



Obr. 17: Graf časové závislosti stupně konverze monomerů v intervalu 97 – 100 % pro různé hmotnostní koncentrace emulgátoru Emulanu TO 40.

Z grafu na Obr. 16 je vidět, že hmotnostní koncentrace $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ emulgátoru Emulanu TO 40 má spíše postupně rostoucí průběh. Průběh je nejspíše způsoben tím, že množství micel je relativně malý a methylnmethakrylát rychleji polymeruje. Butylakrylát začne kopolymerovat

s methylmethakrylátem až mezi 30 a 45 minutami. Po 120 minutách však dosahuje stupeň konverze nad 90 %. Hmotnostní koncentrace 20; 40 a 60 g · dm⁻³ emulgátoru má minimální vliv na rychlost kopolymerace. V grafu na Obr. 17 je zřetelněji vidět rozdíl při vyšších koncentracích, že i při vyšších hmotnostních koncentracích emulgátoru se zvyšuje počet micel, kde je možné, aby se vytvořilo více aktivních center pro kopolymeraci a stále se tak zvyšoval stupeň konverze. Po 120 minutách reakce dosahoval stupeň konverze téměř 100 %. Na konci kopolymerace je rozdíl minimální ve stupni konverze kopolymeru, který byl připraven emulgátorem Emulanem TO 40 s hmotnostní koncentrací 5 g · dm⁻³ (92,6%) a kopolymeru, který byl připraven emulgátorem SDS s hmotnostní koncentrací 5 g · dm⁻³ (96 %).

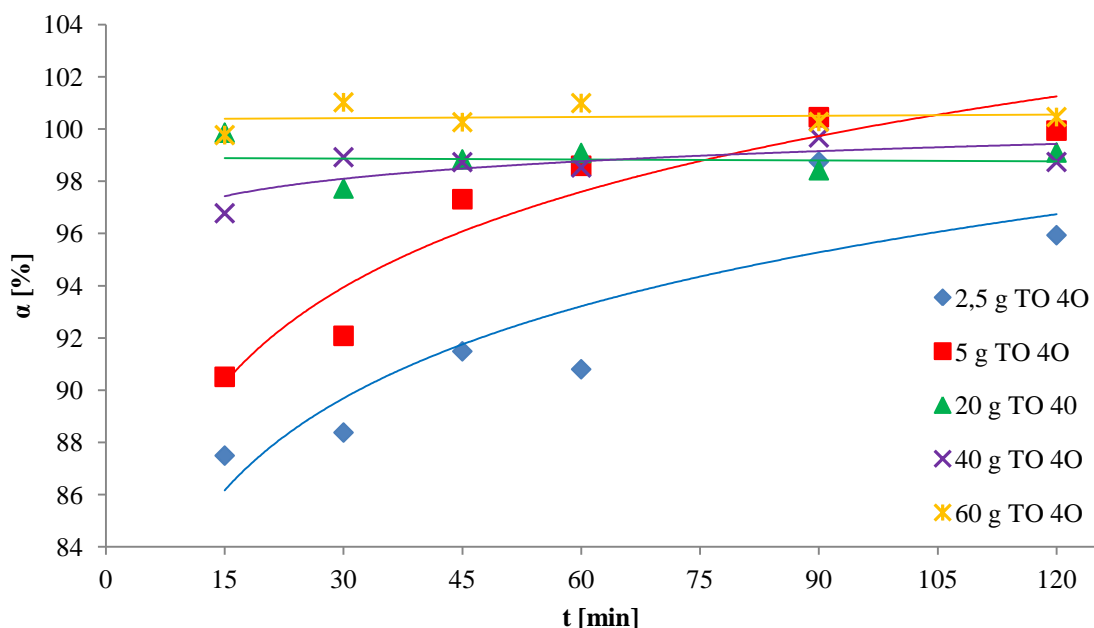
5.1.3 Stanovení časové závislosti konverze emulzní kopolymerace pro směs emulgátorů

Zvolený systém methylmethakrylátu-co-butylakrylátu obsahoval směs iontového s neiontovým emulgátorem. Iontovým emulgátorem byl zvolen SDS a neiontovým emulgátorem Emulan[®] TO 40. Vzorky byly zvoleny tak, aby hmotnostní koncentrace emulgátorů byly v poměru 2,5:2,5; 5:5; 5:20; 5:40; 5:60 g · dm⁻³. Zvyšující se hmotnostní koncentrace náležela neiontovému emulgátoru.

Stupně konverze v závislosti na čase při různé koncentraci použité směsi emulgátoru vztažená na hmotnostní koncentraci Emulanu TO 40 jsou uvedeny v grafu na Obr. 18. Vzorky, které mají stupeň konverze nad 100%, mají chybu způsobenou tím, že odebraný vzorek obsahoval větší podíl kopolymeru. Po 15 minutách je u všech vzorků stupeň konverze nad 85%. Z naměřených hodnot je vidět, že s vyšší koncentrací směsi emulgátoru se doba pro dosažení konverze nad 90 % snižuje. Konečné stupně konverze jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Stupně konverze monomerů v časech odběru při různé koncentraci směsi emulgátoru SDS s Emulanem TO 40.

c [g · dm⁻³]	α₁₅ [%]	α₃₀ [%]	α₄₅ [%]	α₆₀ [%]	α₉₀ [%]	α₁₂₀ [%]
2,5:2,5	87,5	88,4	91,5	90,8	98,7	95,9
5:5	90,5	92,1	97,3	98,6	100,4	99,9
5:20	99,9	97,7	98,8	99,1	98,4	99,1
5:40	96,8	98,9	98,7	98,5	99,7	98,7
5:60	99,8	101,0	100,3	101,0	100,3	100,5

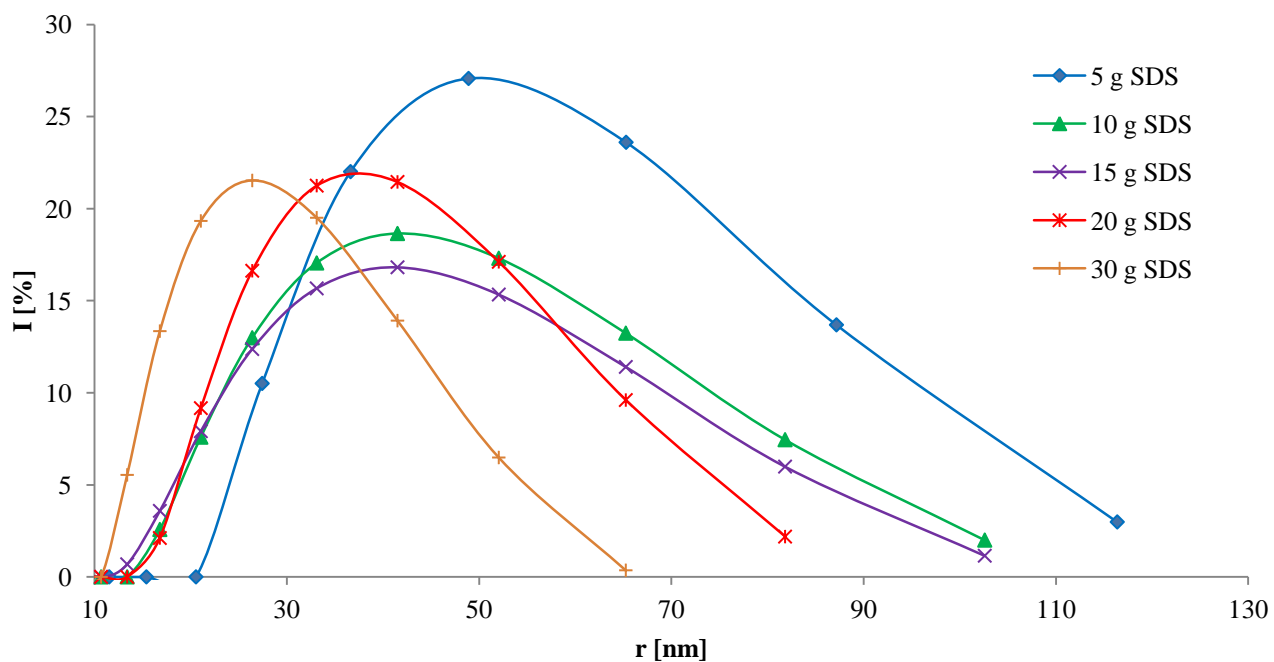


Obr. 18: Graf časové závislosti stupně konverze monomerů pro směs emulgátoru SDS s Emulanem TO 40. Zvyšující se hmotnostní koncentrace byla emulgátoru Emulanu TO 40. U prvního vzorku byla zvolena hmotnostní koncentrace $2,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS, u ostatních byla hmotnostní koncentrace konstantní $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

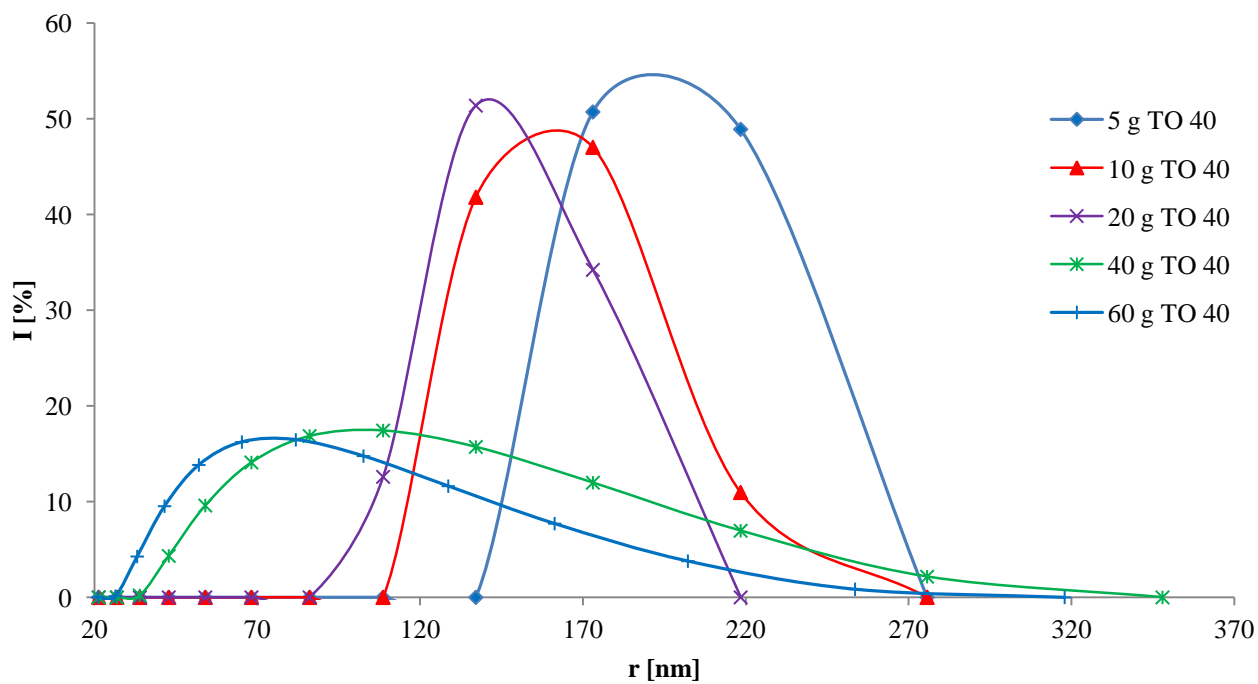
Směs emulgátorů nemá prokazatelný vliv na rychlost kopolymerace, protože systém kopolymerace s emulgátorem SDS dosahuje vysokého stupně konverze již po 15 minutách. Protože CMC SDS je $2,3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ může být vysoký stupeň konverze 87,5 %, při hmotnostní koncentraci $2,5:2,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, po 15 minutách zapříčiněný pouze emulgátorem SDS bez interakce Emulanu TO 40. Proto je směs emulgátorů s hmotnostním poměrem $2,5:2,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ je spíše zvolena pro následné měření DLS a molekulovou hmotnosti. I když nebyly voleny koncentrace v hmotnostním poměru tak, aby celková hmotnostní koncentrace odpovídala koncentracím jako při měření v kapitolách 5.1.1 a 5.1.2, ale hmotnostním poměrem sloučením použitých množství, výsledná rychlost kopolymerace je srovnatelná s jednotlivými emulgátory.

5.2 Pozorování vlivu koncentrace emulgátoru na distribuci velikosti částic kopolymeru

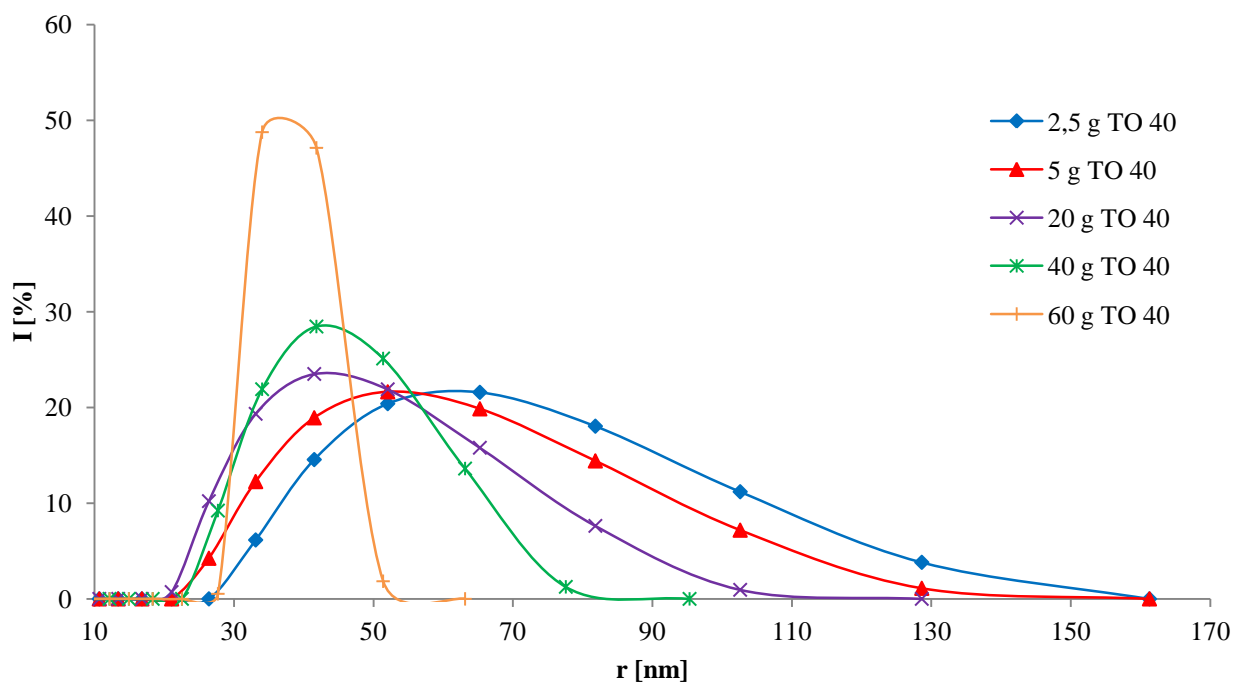
Se zvyšující se koncentrací emulgátoru nedochází jen ke snížení doby času přípravy latexu (viz stanovení stupně konverze), které je způsobeno zvýšením počtu micel, kde může reakce probíhat, ale i ke zmenšování velikosti micel. Zůstává-li objem zachován, zmenšuje se velikost micel, proto dochází k tvorbě částic kopolymeru s menším poloměrem. Ověření je možné při měření na fotonovém cross-korelačním spektrometru. Výsledná závislost relativní intenzity rozptylu světla na poloměr částic latexu je znázorněna v grafech na Obr. 19 – 21.



Obr. 19: Graf distribuce částic latexu relativní intenzitou rozptylu světla pro hmotnostní koncentraci SDS.



Obr. 20: Graf distribuce částic latexu relativní intenzitou rozptylu světla pro hmotnostní koncentraci Emulanu TO 40.



Obr. 21: Graf distribuce částic latexu relativní intenzitou rozptylu světla pro hmotnostní koncentraci směsi emulgátorů SDS s Emulanem TO 40. Zvyšující se hmotnostní koncentrace emulgátorů byla Emulanu TO 40. U prvního vzorku byla zvolena hmotnostní koncentrace $2,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS, u ostatních byla hmotnostní koncentrace konstantní $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

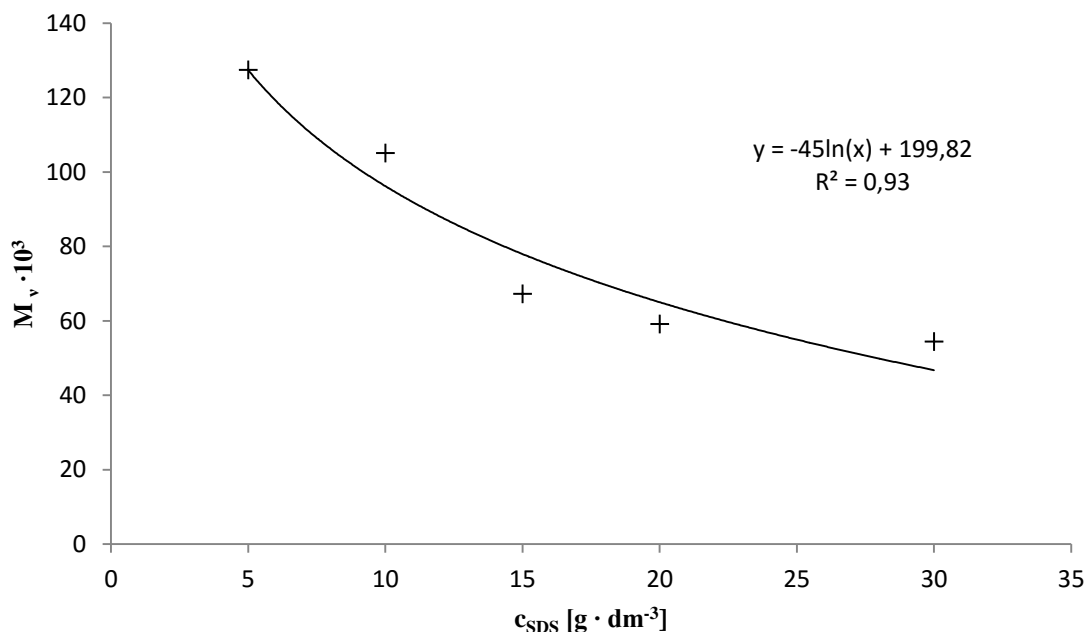
Z grafů na Obr. 19 – 21 jsou patrné stejné závěry jako ze studií [1; 2; 3; 4; 26] ohledně koncentrace emulgátoru, že se zvyšující koncentrací emulgátoru se snižuje poloměr velikosti částic. V tabulce 5 jsou uvedeny mediány poloměru velikosti částic. Směs byla míchána vytvořena kvůli předpokladu, že molekuly iontového emulgátoru se vyplní mezi dlouhé molekulové řetězce neiontového emulgátoru. Tvrzení je částečně potvrzeno při hmotnostní koncentraci $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, kde částice připravené směsí emulgátorů (63 nm) jsou větší než částice připravené samotným emulgátorem SDS (54 nm). Avšak Emulan TO 40 tvrzení vyvrací, protože při stejné hmotnostní koncentraci tvoří větší částice (163 nm) než částice připravené směsí emulgátorů. Graf na Obr. 20 ukazuje, že distribuce částic je větší než u částic, které byly připravené SDS. Příčinou může být, že emulgátor SDS částečně interagoval s Emulanem TO 40, tzn. menší počet molekul SDS utvořil micely s menším počtem molekul neiontového emulgátoru. Tvrzení proto vysvětluje, proč jsou molekuly menší než při použití Emulanu TO 40, ale zároveň je distribuce větší než při použití SDS.

Tabulka 5: Naměřené mediány poloměrů částic

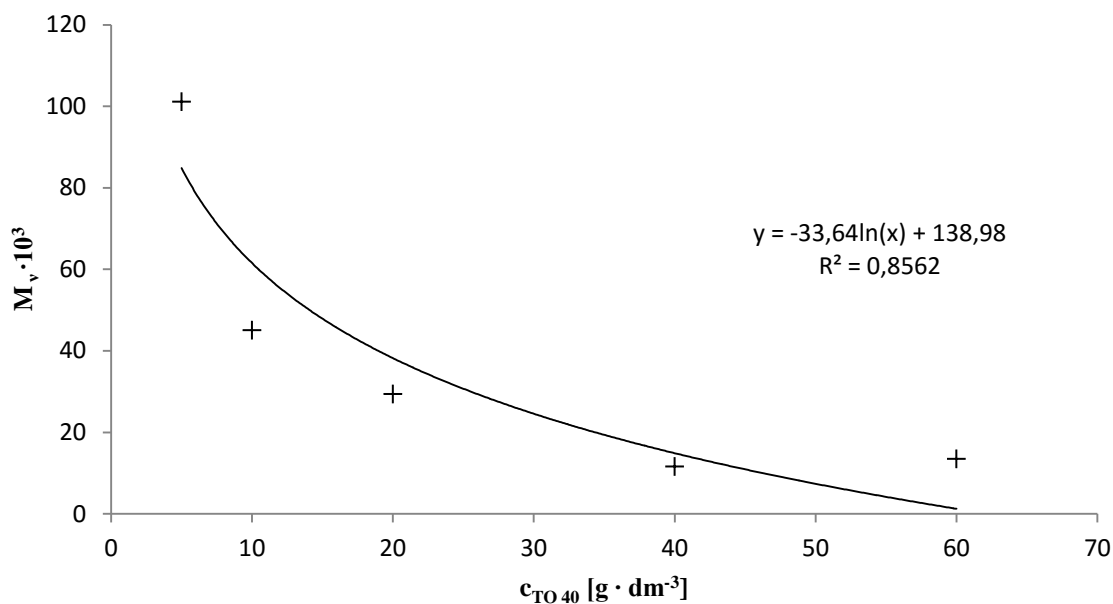
SDS		Emulan® TO 40		směs	
c [g · dm ⁻³]	r ₅₀ [nm]	c [g · dm ⁻³]	r ₅₀ [nm]	c [g · dm ⁻³]	r ₅₀ [nm]
5	54	5	195	2,5:2,5	67
10	45	10	163	5:5	63
15	43	20	146	5:20	48
20	40	40	114	5:40	42
30	29	60	90	5:60	38

5.3 Stanovení závislosti molekulové hmotnosti na koncentraci emulgátoru

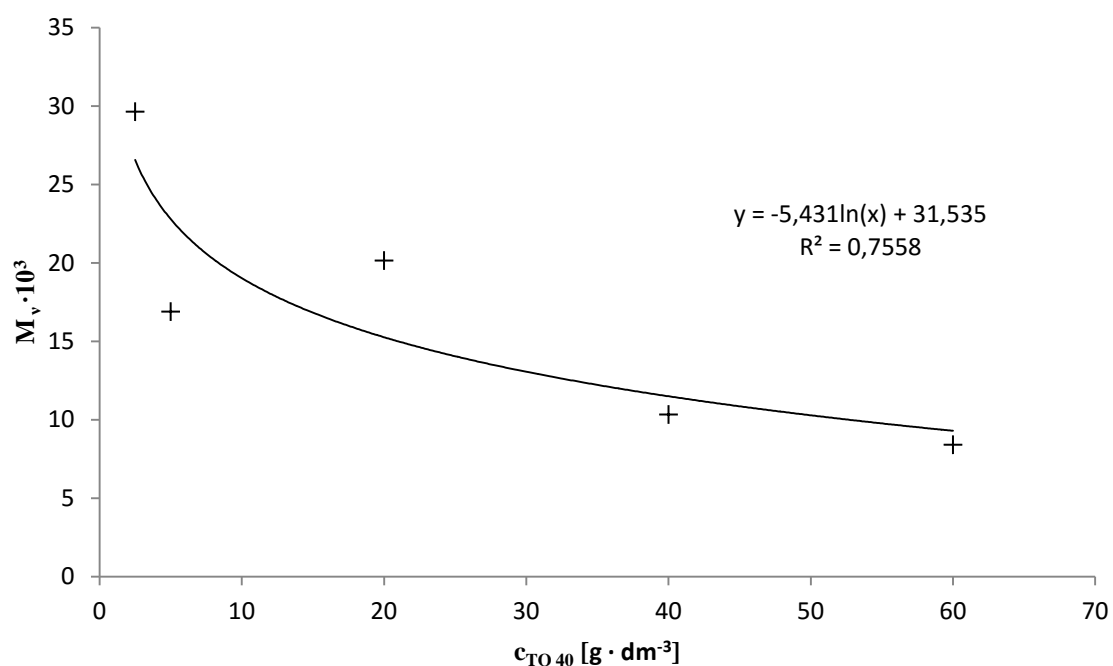
Z grafů na Obr. 22 – 24 lze vypočítat klesající závislost relativní střední viskozitní molekulové hmotnosti kopolymeru na hmotnostní koncentraci emulgátoru. Se zvýšením koncentrace emulgátoru, klesá velikost micel, a proto se zmenšuje prostor pro kopolymeraci monomerů. Při porovnání hmotnostní koncentrace 5 g · dm⁻³ emulgátoru použitého při přípravě vyplývá, že neúčinnější emulgátor je SDS, který tvoří částice o velikosti 54 nm s relativní viskozitní molekulovou hmotností 127 · 10³. Emulan TO 40 tvoří částice o velikosti 195 nm s relativní viskozitní molekulovou hmotností 101 · 10³. Nejméně účinný je směs emulgátorů, která tvoří velikost částic 63 nm s relativní viskozitní molekulovou hmotností 29 · 10³. V tabulce 6 jsou uvedeny molekulové hmotnosti pro různé koncentrace emulgátorů.



Obr. 22: Graf závislosti relativní střední viskozitní molekulové hmotnosti kopolymeru na koncentraci SDS.



Obr. 23: Graf závislosti relativní střední viskozitní molekulové hmotnosti kopolymeru na koncentraci Emulanu TO 40.



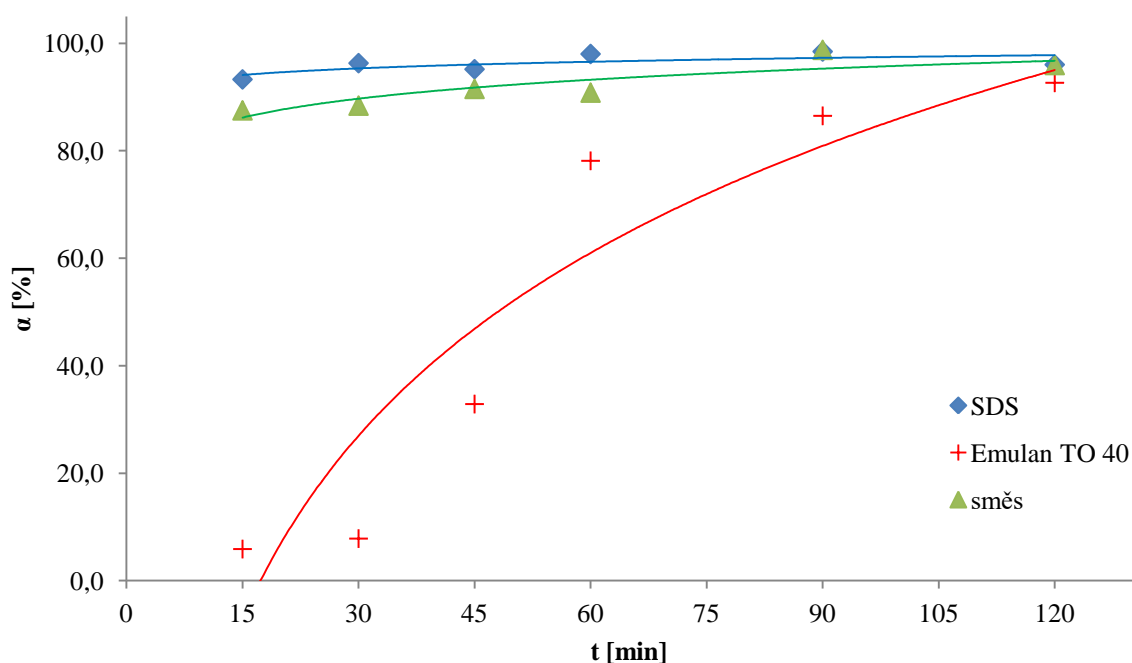
Obr. 24: Graf závislosti relativní střední viskozitní molekulové hmotnosti kopolymeru na koncentraci směsi SDS a Emulanu TO 40. Zvyšující se hmotnostní koncentrace emulgátoru byla Emulanu TO 40. U prvního vzorku byla zvolena hmotnostní koncentrace $2,5 g \cdot dm^{-3}$ SDS, u ostatních byla hmotnostní koncentrace konstantní $5 g \cdot dm^{-3}$.

Tabulka 6: Střední relativní viskozitní molekulová hmotnost pro různé druhy a koncentrace emulgátorů. Koncentrace směsi je zde vyjádřena rostoucí koncentrací Emulanu TO 40.

SDS		Emulan [®] TO 40		směs	
c [g · dm ⁻³]	M _v · 10 ³	c [g · dm ⁻³]	M _v · 10 ³	c [g · dm ⁻³]	M _v · 10 ³
5	127	5	101	2,5:2,5	30
10	105	10	45	5:5	17
15	67	20	29	5:20	20
20	59	40	12	5:40	10
30	54	60	13	5:60	8

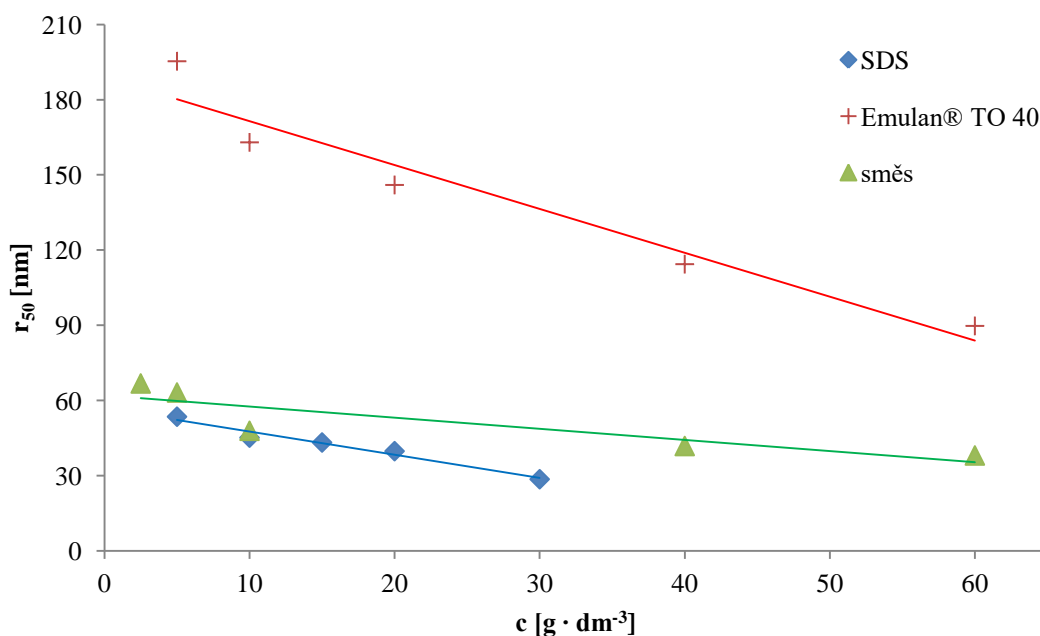
5.4 Srovnání směsi emulgátoru s iontovým a neiontovým emulgátorem

Z pozorování závislosti stupně konverze na čase je vidět, že SDS s hmotnostní koncentrací 5 g · dm⁻³ dosahuje ke konci reakce vyššího stupně konverze (96 %) než neiontový emulgátor Emulan[®] TO 40 (92,6 %) a směs emulgátorů SDS:Emulan TO 40 v hmotnostním poměru 2,5:2,5 g · dm⁻³ (95,9 %). Vyšších stupňů konverze dosahuje na začátku kopolymerace také SDS (93,3 %) než při použití Emulanu TO 40 (5,9 %) nebo směsi emulgátorů (90,5 %). Srovnání závislosti stupně konverze na čase je na Obr. 25. Z grafu vyplývá, že směs emulgátorů je výhodnější než použít samotný Emulan TO 40, avšak musí být voleny jiné směsi emulgátorů, protože při směsi SDS s Emulanem TO 40 je mnohem výhodnější použít samotný SDS. Snížená rychlost konverze může být důsledkem sterického bránění neiontového emulgátoru, který brání k rychlému utvoření micel, kde by mohla probíhat kopolymerace.



Obr. 25: Graf časové závislosti stupně konverze monomerů pro emulgátory s hmotnostní koncentrací 5 g · dm⁻³.

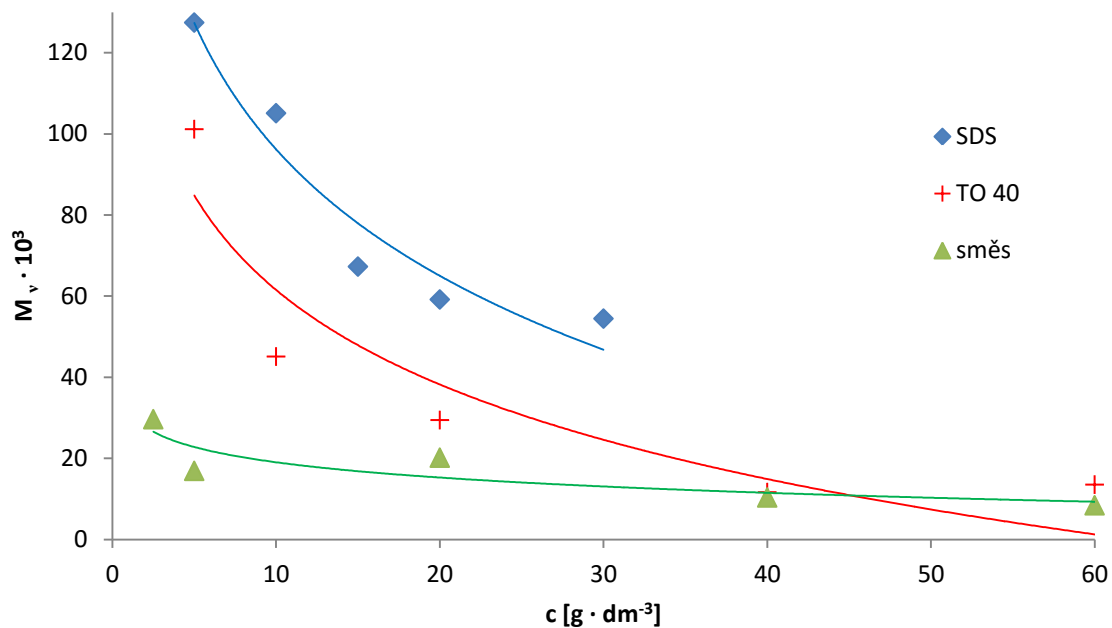
Dynamickým rozptylem světla bylo naměřeno, že při hmotnostní koncentraci $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS emulgátor tvoří částice o poloměru 53,5 nm. Neiontový emulgátor tvoří částice o velikosti 195,3 nm při hmotnostní koncentraci $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Směs emulgátorů při stejné koncentraci ($2,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS a $2,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Emulanu TO 40) obsahuje částice o velikosti 66,8 nm. Emulan[®] TO 40 nejspíše není dobře kompatibilní s SDS, který byl použit jako iontový emulgátor. Částečně spolu interagovali za vzniku větších částic, než částic připravených emulgátorem SDS. Srovnání závislosti poloměru částic na hmotnostní koncentraci použitých emulgátorů je na Obr. 26. Se správnými emulgátory, které by vzájemně interagovali, by mohlo dojít k tomu, že velikost částic bude větší než při použití neiontového emulgátoru. Velikost částic kopolymeru připravené směsí emulgátorů se pohybuje mezi velikostí částic připravených iontovým emulgátorem a připravených neiontovým emulgátorem, má ale širší distribuci částic (viz kapitola 5.2.). Směs emulgátorů má také nejmenší závislost velikosti částic na koncentraci použitého emulgátoru. Důvodem může být, že vyšší koncentrace neiontového emulgátoru stericky brání molekuly emulgátorů, ať už neiontového nebo iontového natolik, že množství molekul pro vytvoření micel se zvyšuje minimálně.



Obr. 26: Graf závislosti poloměru částic na hmotnostní koncentraci použitého emulgátoru. Směs emulgátorů je zde zastoupena zvyšující se koncentrací Emulanu TO 40.

Z grafu na Obr. 27 je vidět, že nejvyšší střední relativní viskozitní molekulovou hmotnost má kopolymer připravený SDS emulgátorem. Emulgátor SDS s hmotnostní koncentrací $60 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ by měl relativní viskozitní molekulovou hmotnost podobnou jako kopolymer připravený Emulanem TO 40 nebo směsí emulgátorů. Kopolymer, který byl připraven směsí emulgátorů, má nejen nejmenší molekulovou hmotnost, ale také nejmenší závislost úbytku molekulové hmotnosti se zvyšující se hmotností koncentrací použitého emulgátoru při přípravě. Důvod může být stejný jako u velikosti částic, kdy vyšší obsah neiontového

emulgátoru brání stericky molekuly emulgátorů pro tvoření dalších micel, kde by mohla probíhat kopolymerace.



Obr. 27: Graf závislosti střední viskozitní molekulové hmotnosti na hmotnostní koncentraci emulgátoru, který byl použit při přípravě kopolymeru. Směs emulgátorů je zde zastoupena zvyšující se hmotnostní koncentrací Emulanu TO 40.

6 ZÁVĚR

V experimentální části byly srovnány závislosti stupně konverze, velikost částic a střední molekulová hmotnost na zvýšení hmotnostní koncentrace emulgátoru a srovnány data mezi jednotlivými emulgátory. Při zvyšování koncentrace iontového a směsi iontového s neiontovým emulgátorem se rychlost kopolymerace mění nepatrně. Jediná výjimka byl neiontový emulgátor s hmotnostní koncentrací $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, který začal zvyšovat rychlost kopolymerace až po 30 minutách. Velikost částic se zmenšovala s rostoucí koncentrací emulgátoru. Emulgátor SDS tvořil částice o velikosti 29 – 54 nm, směs SDS s Emulanem TO 40 tvořil částice 38 – 67 nm a při použití pouze Emulanu TO 40 byla velikost částic 90 – 195 nm. Střední relativní viskozitní molekulová hmotnost také klesala s přidáním koncentrace emulgátoru. Molekulová hmotnost je spojena s velikostí částic, protože při zmenšování velikosti částic, se zmenšuje i prostor pro kopolymeraci. Střední relativní viskozitní molekulová hmotnost kopolymeru připravený emulgátorem SDS byla $54 - 127 \cdot 10^3$, připravený emulgátorem Emulan[®] TO 40 byla $13 - 101 \cdot 10^3$ a kopolymer připravený směsí SDS s Emulanem TO 40 měl střední relativní viskozitní molekulovou hmotnost $8 - 30 \cdot 10^3$.

Z dat vyplývá, že z pohledu přípravy je nejlepší volbou iontový emulgátor SDS s hmotnostní koncentrací $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, který po 60 minutách přípravy dosahoval stupně konverze 99,8 %. Poměrem velikosti částic k molekulové hmotnosti je také nejvhodnější použít SDS jako emulgátor. V částicích o velikosti 45 nm se tvořil kopolymer s největší střední relativní viskozitní molekulovou hmotností okolo $127 \cdot 10^3$.

Pro další práci bych navrhoval rozšířit testování na směsi iontového emulgátoru s neiontovým emulgátorem, popřípadě dvou neiontových emulgátorů, které by spolu lépe interagovali a tvořili větší micely než při použití jednoho emulgátoru. Sledovat jaký vliv má rychlost přidávání monomerů na vniklý kopolymer nebo sledovat vliv emulgátoru na mechanické vlastnosti kopolymeru.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. KONG, L., J. K. BEATTIE a R. J. HUNTER. *Effects of nonionic surfactant and sodium dodecyl sulfate layers on electroacoustics of hexadecane/water emulsions*. DOI: 10.1007/s003960000471. ISBN 10.1007/s003960000471. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s003960000471>.
2. ZHANG, Hongtao, Li CHEN, Lingli DUAN a He HUANG. *Thin Layer Copolymerization of Methyl methacrylate and Butyl acrylate in Concentrated Emulsion*. DOI: 10.1007/s00289-006-0573-8. ISBN 10.1007/s00289-006-0573-8. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00289-006-0573-8>.
3. CHEN, Lijun a Fengqin WU. Preparation and characterization of pure polyacrylate polymer colloid through emulsion polymerization using a novel initiator. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.10.008. ISBN 10.1016/j.colsurfa.2011.10.008. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775711006431>.
4. UNZUETA, Elias a Jacqueline FORCADA. Semicontinuous emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate: 1. Effect of mixed emulsifiers in seeded polymerization. DOI: 10.1016/0032-3861(95)93606-M. ISBN 10.1016/0032-3861(95)93606-M. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003238619593606M>.
5. MORRIS, E. Ashley, Matthew C. WEISENBERGER, Stephanie B. BRADLEY, Mohamed G. ABDALLAH, Sue J. MECHAM, Priya PISIPATI a James E. MCGRATH. *Synthesis, spinning, and properties of very high molecular weight poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) for high performance precursors for carbon fiber*. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.10.029. ISBN 10.1016/j.polymer.2014.10.029. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386114009276>.
6. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995, 354 s. ISBN 80-708-0241-3.
7. BUNSELL, edited by A.R. *Handbook of tensile properties of textile and technical fibres*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing in association with the Textile Institute, 2009. ISBN 978-184-5693-879.
8. VOHLÍDAL, Jiří. *Makromolekulární chemie*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 1995, 273 s. ISBN 80-718-4101-3.
9. ODIAN, George. *Principles of polymerization*. New Jersey: A John Wiley & Sons, inc., 2004. Fourth Edition. ISBN 0-471-27400-3.
10. RUCKENSTEIN, E. a J.S. PARK. Concentrated emulsions pathways to polymer blending. *Polymer*. 1990, 31(12), 2397-2401. DOI: 10.1016/0032-3861(90)90330-2. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386190903302>.

11. SHENG, James J. *Modern chemical enhanced oil recovery theory and practice* [online]. Amsterdam: Gulf Professional Pub, 2011 [cit. 2016-01-28]. ISBN 978-008-0961-637. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpMCEORTP2/viewerType:toc/root_slug:modern-chemical-enhanced/url_slug:kt008RHJB2?b-q=inverse%20emulsion&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default.
12. INCHAUSTI, Irune, Pedro M. SASIA a Issa KATIME. Copolymerization of dimethylaminoethylacrylate-methyl chloride and acrylamide in inverse emulsion. *Journal of Materials Science*. 2005, **40**(18), 4833-4838. DOI: 10.1007/s10853-005-2003-y. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-005-2003-y>.
13. LAMBOURNE, R a T STRIVENS. *Paint and surface coatings: theory and practice*. 2nd ed. / . Cambridge, Eng.: Woodhead Pub. Ltd., 1999, xii, 784 p. ISBN 18-557-3348-X.
14. KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2003, 172 s. ISBN 80-214-2127-4
15. LAMBOURNE, R. STRIVENS, T.A.. (1999). *Paint and Surface Coatings - Theory and Practice* (2nd Edition). Woodhead Publishing. Online verze dostupná z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPSCTPE03/paint-surface-coatings/paint-surface-coatings>.
16. VOHLÍDAL, Jiří, Alois JULÁK a Karel ŠTULÍK. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada, 1999. ISBN 978-80-7169-855-5.
17. ROSEN, MILTON J. DAHANAYAKE, MANILAL. (2000). *Industrial Utilization of Surfactants - Principles and Practice*. AOCS Press. Online verze dostupná z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIUSPP002/industrial-utilization/industrial-utilization>.
18. KUMAR, Anil a Rakesh K. GUPTA. *Fundamentals of Polymer Engineering*. New York: Marcel Dekker, 2003. Second edition: Revised and Expanded. ISBN 0-8247-0867-9. Dostupné také z: <http://www.scribd.com/doc/28306602/Fundamentals-of-Polymer-Engineering-2nd-Edition>.
19. ZDZIENNICKA, Anna, Katarzyna SZYMCZYK, Joanna KRAWCZYK a Bronisław JAŃCZUK. *Critical micelle concentration of some surfactants and thermodynamic parameters of their micellization*. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.03.018. ISBN 10.1016/j.fluid.2012.03.018. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381212001318>.
20. CHORNG-SHYAN CHERN. *Principles and applications of emulsion polymerization*. Hoboken, N.J: Wiley, 2008. ISBN 978-0-470-12431-4.
21. HARGREAVES, TONY. (2003). *Chemical Formulation - An Overview of Surfactant-Based Preparations Used in Everyday Life*. Royal Society of Chemistry. Online verze dostupná z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCFAOSBP1/chemical-formulation/chemical-formulation>.

22. TADROS, THARWAT F.. (2014). Introduction to Surfactants. De Gruyter. Online verze dostupná z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIS000035/introduction-surfactants/introduction-surfactants>.
23. HAYES, DOUGLAS G. KITAMOTO, DAI SOLAIMAN, DANIEL K.Y. ASHBY, RICHARD D.. (2009). Biobased Surfactants and Detergents - Synthesis, Properties, and Applications. AOCS Press. Online verze dostupná z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBSDSPA01/biobased-surfactants/biobased-surfactants>.
24. LAZARIDIS, N., A.H. ALEXOPOULOS, E.G. CHATZI a C. KIPARISSIDES. Steric stabilization in emulsion polymerization using oligomeric nonionic surfactants. *Chemical Engineering Science*. 1999, **54**(15-16), 3251-3261. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00336-4. ISSN 00092509. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250998003364>.
25. REIGER, MARTIN M. (2000). Harry's Cosmeticology, Volumes I-II (8th Edition). Chemical Publishing Company Inc.. Online verze dostupná z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHCVIIIIEH/harrys-cosmeticology/harrys-cosmeticology>.
26. HAMMOND, A., P. M. BUDD a C. PRICE. *Microemulsion polymerization of butyl acrylate and methyl methacrylate*. DOI: 10.1007/3-540-48703-4_20. ISBN 10.1007/3-540-48703-4_20. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/3-540-48703-4_20.
27. VILASAU, J., C. SOLANS, M.J. GÓMEZ, J. DABRIO, R. MÚJICA-GARAI a J. ESQUENA. *Influence of a mixed ionic/nonionic surfactant system and the emulsification process on the properties of paraffin emulsions*. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.09.026. ISBN 10.1016/j.colsurfa.2011.09.026. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775711005899>.
28. HUTCHINSON, Robin A., John H. MCMINN, Donald A. PAQUET, Sabine BEUERMANN a Christian JACKSON. A Pulsed-Laser Study of Penultimate Copolymerization Propagation Kinetics for Methyl Methacrylate/ n -Butyl Acrylate. *Industrial*. 1997, **36**(4), 1103-1113. DOI: 10.1021/ie9604031. ISSN 0888-5885. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie9604031>.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

N	počet částic
CMC	kritická micelární koncentrace
[M]	koncentrace monomeru
[R [*]]	koncentrace radikálu
v_p	rychlost propagace
[m]	koncentrace micel
k_E	konstanta charakteristická pro určitý emulgátor
α	empirický koeficient
NMR	nukleární magnetická rezonance
PAM	polyakrylamid
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová
PMMA	polymethylmethakrylát
PAN	polyakrylonitril
UV	ultra fialové
[A]	koncentrace monomeru A
[B]	koncentrace monomeru B
[A [°]]	koncentrace rostoucího řetězce s monomerem A
[B [°]]	koncentrace rostoucího řetězce s monomerem B
k_{AA}	konstanta rychlosti vázání monomeru A na řetězec s monomerem A
k_{AB}	konstanta rychlosti vázání monomeru B na řetězec s monomerem A
k_{BB}	konstanta rychlosti vázání monomeru B na řetězec s monomerem B
k_{BA}	konstanta rychlosti vázání monomeru A na řetězec s monomerem B
k_{12}	konstanta rychlosti vázání monomeru 1 na monomer 2
k_{21}	konstanta rychlosti vázání monomeru 2 na monomer 1
f_1	molární zlomku monomeru v reakční směsi
F_1	molární zlomku monomeru v kopolymeru
r_1	kopolymerační parametr monomeru 1
r_2	kopolymerační parametr monomeru 2
SDS	dodecylsírán sodný
HLB	rovnováha hydrofilní/lipofilní části
BPO	benzoylperoxid
FTIR	infračervená spektroskopie (Fourier transform infrared)
RPM	otáčky za minutu (revolutions per minute)
THF	tetrahydrofuran
$\alpha(\%)$	stupeň konverze
α_{15}	stupeň konverze po 15 minutách reakce