



**UNIVERZITA PARDUBICE**

**FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE**  
**MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK**

**Studium průběhu emulzní polymerace akrylátových monomerů z hlediska  
molekulové hmotnosti**

Josef Jarkovský

Bakalářská práce

2016

**UNIVERSITY OF PARDUBICE**

**FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**OF MACROMOLECULAR SUBSTANCES**

**Study of the emulsion polymerization of acrylate monomers focused on  
molecular weight**

Josef Jarkovský

Bachelor Thesis

2016

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Josef Jarkovský**  
Osobní číslo: **C13454**  
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**  
Název tématu: **Studium průběhu emulzní polymerace akrylátových monomerů z hlediska molekulové hmotnosti**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši, v níž se zaměřte zejména na tyto oblasti: emulzní polymerace akrylátových monomerů a přenosové reakce, molekulová hmotnost polymerů a způsoby jejího stanovení.
2. Připravte modelové latexy technikou semikontinuální emulzní polymerace. Jako výchozí monomery použijte kyselinu methakrylovou, methylmethakrylát a ethylakrylát.
3. Během syntézy průběžně monitorujte konverzi a molekulovou hmotnost vznikajících kopolymerů.
4. Vyhodnoťte vliv obsahu esterů kyseliny akrylové a methakrylové na molekulovou hmotnost vznikajících emulzních polymerů.

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**  
Seznam odborné literatury:


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Machotová, Ph.D.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **23. listopadu 2015**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne:

.....  
Josef Jarkovský

## **Poděkování:**

Zde bych chtěl poděkovat vedoucí své bakalářské práce Ing. Janě Machotové, Ph.D. za odborné vedení, ochotu a cenné rady během tvorby této práce. Dále bych chtěl poděkovat Prof. Ing. Štěpánu Podzimkovi, CSc. za měření a vyhodnocení experimentálních dat metodou A4F-MALS, Ing. Romanu Svobodovi za změřeni a vyhodnocení vzorků metodou DSC a všem ostatním, kteří se na tvorbě této práce podíleli jakýmkoli způsobem.

## **Souhrn**

Součástí této bakalářské práce je literární rešerše na téma emulzní polymerace akrylátových monomerů a přenosové reakce, molekulová hmotnost polymerů a způsoby jejího stanovení. Rešerše se také zabývá gyračním poloměrem makromolekuly a principem experimentální metody A4F-MALS. V experimentální části je popsána příprava sady akrylátových latexů a metody jejich charakterizace: stanovení obsahu sušiny, stanovení obsahu koagulátu, měření pH, měření zdánlivé viskozity dle Brookfielda, stanovení extrahovatelného podílu, výpočet konverze, vyhodnocení experimentálních dat získaných metodou A4F-MALS, vyhodnocení dat teploty skelného přechodu pomocí metody DSC a vyhodnocení vzhledu vyschlých vzorků latexů. V části výsledky a diskuse jsou vyhodnocena data z experimentální části formou tabulek, grafů a komentářů.

### **Klíčová slova:**

emulzní polymerace, konverze, relativní molekulová hmotnost, teplota skelného přechodu, A4F-MALS, DSC



## **Summary**

This bachelor thesis contains literary background research on the topic emulsion polymerization of acrylate monomers and transfer reactions, molecular weight and methods of its determination. The literary background also includes research on the gyration radius of macromolecules and principles of A4F-MALS method. The experimental part includes preparation of the set of acrylic latexes and methods of its characterization: solids content, coagulum content, pH, apparent viscosity with the Brookfield method, determination of extractable part, calculation of conversion, evaluation of the experimental data gained with A4F-MALS method, glass transition temperature gained with DSC method and evaluation of visual state of dry latex samples. The results and discussion part contains evaluation of gained data in form of tables, graphs and comments.

### **Key words:**

emulsion polymerization, conversion, relative molecular weight, glass transition temperature, A4F-MALS, DSC

## Seznam použitých zkratk

A4F-MALS	Frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli s detektorem pro víceúhlový rozptyl světla (Asymmetric flow field flow fractionation with multiangle light scattering detection)
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetric (Differential scanning calorimetry)
EA	Ethylakrylát
KMA	Kyselina methakrylová
MMA	Methylmethakrylát
THF	Tetrahydrofuran
$T_g$	Teplota skelného přechodu (Glass transition temperature)

# Obsah

Úvod.....	12
1 Teoretická část.....	13
1.1 Emulzní polymerace.....	13
1.2 Průběh polymerace.....	13
1.3 Přenosové reakce.....	14
1.4 Molekulová hmotnost.....	16
1.5 Gyrační poloměr makromolekuly .....	17
1.6 Metoda A4F – MALS .....	18
1.7 Více úhlový rozptyl světla .....	19
1.8 Praktické využití A4F-MALS .....	20
2 Experimentální část .....	22
2.1 Přehled použitých chemikálií .....	22
2.2 Příprava latexů .....	23
2.3 Charakterizace polymerních disperzí .....	24
2.4 Použité metody.....	25
2.4.1 Stanovení obsahu koagulátu .....	25
2.4.2 Stanovení obsahu sušiny .....	25
2.4.3 Stanovení pH.....	25
2.4.4 Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda .....	26
2.4.5 Stanovení extrahovatelného podílu.....	26
2.4.6 Stanovení konverze .....	26
2.4.7 Stanovení teploty skelného přechodu .....	27
2.4.8 Stanovení molekulové hmotnosti.....	27
2.5 Výsledky a diskuse.....	28
2.5.1 Obsah sušiny a charakteristické vlastnosti latexů.....	28
2.5.2 Studium průběhu emulzní polymerace .....	30
2.5.3 DSC a vzhled vzorků .....	35
3 Závěr.....	37
4 Literatura: .....	39
5 Přílohy .....	43

## Úvod

Polymery a kopolymery kyseliny akrylové a methakrylové a jejich amidy, estery, nitrily a 2-kyanakryláty se vyrábí jako homopolymery i kopolymery. Souhrnně se nazývají akryláty. Mají výbornou stálost na světle, odolnost vůči povětrnosti a transparentnost. Jejich vlastnosti závisí na typu monomeru či komonomeru, způsobu přípravy nebo molekulové hmotnosti. Používají se jako nátěrové hmoty a pomocné látky do plastů a vláken. Filmy z akrylátů jsou zpravidla měkké až lepivé, zatímco methakrylátové jsou tvrdé. Polymethakryláty mají vyšší tepelnou odolnost a za vysokých teplot depolymerují zpět na výchozí monomery.<sup>[1]</sup>

Při radikálové polymeraci esterů kyseliny akrylové dochází inter- a intramolekulárním přenosovým reakcím, jejichž důsledkem je vznik větvených až zesíťovaných vysokomolekulárních polymerů. Fenomén prudkého nárůstu molekulové hmotnosti může negativně ovlivňovat koloidní stabilitu polymerujícího systému i konečné vlastnosti výsledného polymerního produktu. Cílem této práce bylo sledování vývoje molekulové hmotnosti při emulzní polymeraci modelových kopolymerů na bázi ethylakrylátu a methylmethakrylátu.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Emulzní polymerace

Emulzní polymerace je radikálová polymerace probíhající ve vodném prostředí. Při emulzní polymeraci jsou potřeba následující složky: voda, monomer, iniciátor, emulgátor. Pro iniciaci se nejčastěji používají disociační či redoxní iniciátory, nejčastěji peroxidisíraný<sup>[2]</sup>. Disociační iniciátory jsou látky, jejichž rozklad na radikály je zahájen dodáním tepla.<sup>[3]</sup> Jako emulgátor zpravidla slouží povrchově aktivní tenzid. Tyto látky vytvoří emulzi, ve které probíhá polymerace za vzniku polymerního koloidu. Přeměna monomeru na polymerní částici emulzní polymerací se skládá ze tří fází: nukleace částic, růst částic a dokončení polymerace uvnitř částic.<sup>[2]</sup> Emulzní polymerací polymerují často estery kyseliny akrylové a methakrylové. Jako monomery se nejčastěji využívají ethylakrylát, butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, methylmethakrylát a butylmethakrylát. Velký význam mají také kopolymery se styrenem a vinylacetátem. Kyselina akrylová, popř. methakrylová slouží ke stabilizaci latexů a zlepšení filmotvorných vlastností. Přidává se do směsi monomerů obvykle v množství 1 – 3 %.<sup>[3]</sup>

## 1.2 Průběh polymerace

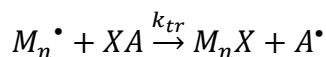
Emulzní polymeraci lze popsat dvěma modely: modelem micelární nukleace a homogenní nukleace.

Emulzní polymerace začíná micelárním systémem rozptýleným ve vodné emulzi. Polymerace je zahájena ve vodě rozpustným iniciátorem, který vstoupí do micel monomeru. Na začátku polymerace micely mizí a současně se v systému vytváří monomerní mikročástice. Tyto částice navazují na částice obsahující rostoucí polymer s navázaným radikálem. Vzniklé částice se nazývají PMP z anglického „polymer monomer particles“. Po dosažení 5-10% konverze monomerů se systém mění z micelární emulze na disperzi skládající se z monomerních částic a PMP. Po zmizení všech micel se již počet PMP nemění, ale jejich průměr vzrůstá. Kolem zhruba 60% konverze monomerů mají průměr okolo 100 nm.<sup>[5]</sup> Tento model průběhu polymerace se nazývá micelární nukleace a byl vytvořen na základě studia kopolymerizace styrenu a butadienu. Podle svého autora se nazývá též Harkinsonova teorie.<sup>[3]</sup>

Druhá teorie nukleace částic při emulzní polymeraci se jmenuje model homogenní nukleace. Tento model byl navržen Fitchem a Tsaiem a později rozšířen Hanesem a Ugelstadem.<sup>[6,7]</sup> Základem tohoto modelu je, že radikál vzniklý z vodorozpustného iniciátoru zahajuje polymeraci ve vodní fázi. Vznikají oligomerní radikály rozpustné ve vodě. Tyto radikály rostou až do své kritické velikosti a poté se terminují za vzniku primárních částic nebo jsou pohlceny jinými již existujícími primárními částicemi. S přibývajícím počtem primárních částic roste pravděpodobnost srážky s oligomerním radikálem. Na konci jsou všechny radikály pohlcované již existujícími částicemi a nové částice nevznikají.<sup>[2,3]</sup>

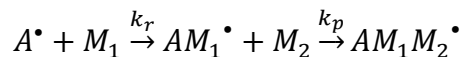
### 1.3 Přenosové reakce

Přenosovou reakcí se rozumí přenos atomu vodíku z látky v okolí na rostoucí polymerní řetězec a ukončení jeho růstu.



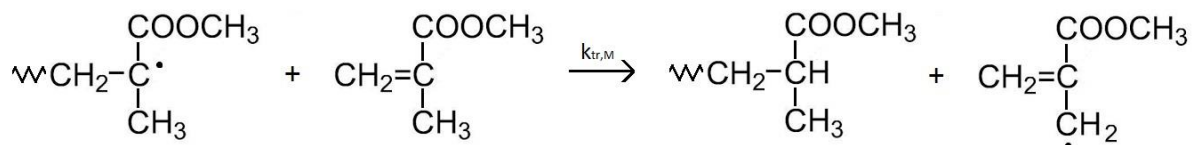
$M_n \cdot$  je rostoucí polymerní radikál,  $XA$  je látka v okolí, např. iniciátor a  $k_{tr}$  je rychlostní konstanta přenosu.

Nový radikál  $A \cdot$  může iniciovat další reakci



$M_1$  a  $M_2$  jsou monomery a  $k_r$  rychlostní konstanta připojení radikálu k monomeru a  $k_p$  rychlostní konstanta propagace.

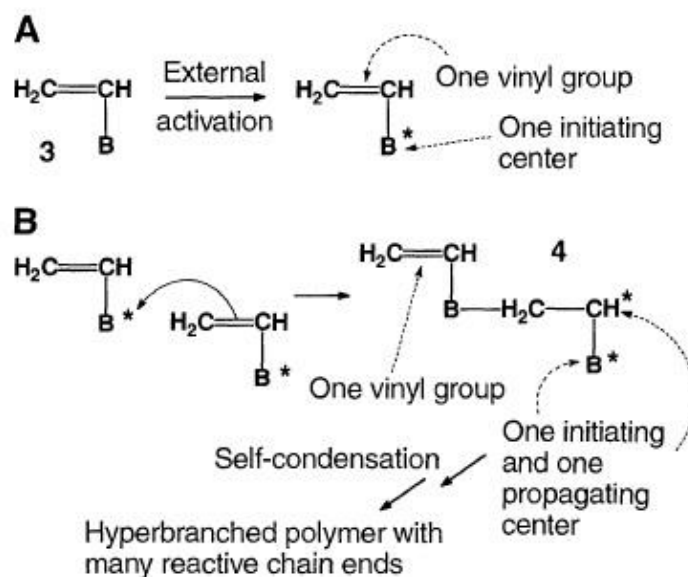
Přenosové reakce na monomer jsou významné pro vinylacetát, vinylchlorid a methylmethakrylát.



Obr. 1: Přenos radikálu z řetězce polymethylmethakrylátu na další molekulu methylmethakrylátu.<sup>[19]</sup>

V této reakci je  $k_{tr,M}$  rychlostní konstanta přenosové reakce na monomer.

Přenos na monomer lze využít k vytvoření hypervětvěných polymerů z vinylických monomerů.



**Obr. 2:** Schéma Fréchetova mechanismu dosažení hyper-rozvětvené molekuly (A - iniciace B skupiny např. Lewisovou kyselinou; B – iniciace dvojně vazby monomeru a vznik dvojice radikálů).<sup>[18]</sup>

Přenosové reakce v řetězci během radikálové polymerizace mohou způsobit vznik vysoce zesíťovaného polymeru což má vliv na jeho mechanické a reologické vlastnosti (viskozita, modul pružnosti aj.).

K přenosovým reakcím dochází například u kopolymerace butylakrylátu s methylakrylátem a kyselinou akrylovou a také u kopolymerací methyl, ethyl a butylakrylátů a při blokové polymeraci vinylacetátu. Přenosové reakce se dají studovat nukleární magnetickou rezonancí (NMR). Pomocí NMR byl objeven přenos radikálu při polymerizaci akrylátů na terciální uhlík akrylátu.<sup>[8]</sup> Methakryláty na rozdíl od akrylátů nevytváří trojrozměrné struktury. Kvůli přenosu na terciální uhlík u akrylátů je často nutné při polymerizaci používat regulátory molekulové hmotnosti, nebo reakci provozovat při nižší teplotě s redoxním iniciátorem, aby nedošlo ke zgelování polymerního systému. Redukující složkou redoxních iniciátorů je thiosíran, nebo hydrogensířičitan<sup>[1]</sup> a oxidující složkou může být peroxidisíran amonný či draselný.<sup>[3]</sup>

Navázání rostoucího radikálu na řetězec způsobí strukturální větvení a z toho vyplývající změnu fyzikálních vlastností polymeru. Takovéto přenosy probíhají s nejvyšší pravděpodobností v místech s vysokou koncentrací polymeru.

Rozlišují se dva typy přenosu na polymer: intramolekulární přenos, který umožňuje krátké větvení délky přibližně 5 uhlíků, a intermolekulární přenos zodpovědný za dlouhé větvení mající vliv na vznik síťované struktury tedy gelu.<sup>[3]</sup>

Přenosové reakce probíhají např. u syntéz polyvinylchloridu, polyvinylfluoridu, polyvinylacetátu. Dlouhé větvení vzniká u nízkohustotního polyethylenu.<sup>[9]</sup>

## 1.4 Molekulová hmotnost

Pro stanovení relativní molekulové hmotnosti makromolekulárních látek lze použít řadu experimentálních metod jako je ebulliometrie, kryoskopie, membránová osmometrie, osmometrie v parní fázi, stanovení koncových skupin, výčuhový rozptyl světla, ultracentrifugace, viskozimetrie a gelová permeační chromatografie GPC.<sup>[3]</sup>

Na rozdíl od nízkomolekulárních látek, kde je molekulová hmotnost jasně dána chemickou konstitucí, u makromolekul nelze molekulovou hmotnost přesně vyjádřit. Makromolekuly se skládají z velkého počtu konstitučních jednotek, který může být odlišný i u jednoho typu látky. Počet stavebních jednotek v polymerní molekule je polymerační stupeň. Na polymeračním stupni závisí molekulová hmotnost. Makromolekuly mohou mít polymerační stupeň až v řádu desítek tisíc, takže se není možné klasicky dopočítat molekulové hmotnosti jako u nízkomolekulárních sloučenin. Většina polymerních látek se skládá z makromolekul o různém polymeračním stupni a tudíž i o různé relativní molekulové hmotnosti. Tyto směsi se nazývají polymerhomologické. Z toho vyplývá, že polymery jsou polydisperzní látky a množství makromolekul o určité velikosti, nazývané frakce, je vyjádřeno distribuční křivkou.<sup>[2]</sup>

Polymerační stupeň a relativní molekulová hmotnost polymeru jsou potom průměrné hodnoty všech makromolekul v polymeru a značí se: střední polymerační stupeň  $\bar{P}$  a střední molekulová hmotnost  $\bar{M}$

V praxi se nejčastěji používá číselně střední molekulová hmotnost  $\bar{M}_n$ , která vychází z počtu makromolekul v jednotlivých frakcích a hmotnostně střední molekulová hmotnost  $\bar{M}_w$ , která počítá s hmotnostmi makromolekul ve frakcích. Dále existuje viskozitně střední molekulová hmotnost  $\bar{M}_v$  a střední sedimentační molekulové hmotnosti  $\bar{M}_z$ , ze kterých se vypočítá z-průměr.<sup>[2]</sup>

Číselně střední relativní molekulová hmotnost se získá z koligativních vlastností roztoku polymeru. Závisí tak pouze na počtu makromolekul, nikoliv na jejich velikosti. Průměrná hodnota se získá jako součet hmotností všech molekul dělený počtem molekul.<sup>[3]</sup>

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum_x N_x} = \frac{\sum_x N_x M_x}{\sum_x N_x} = \sum_x \frac{N_x M_x}{\sum_x N_x}$$



kde  $\overline{M}_n$  je číselně střední relativní molekulová hmotnost,  $W$  je celková hmotnost všech molekul ve vzorku,  $N_x$  je počet částic o relativní molekulové hmotnosti  $M_x$  a  $\underline{N}_x$  je molární zlomek molekul o molekulové hmotnosti  $M_x$ .<sup>[10]</sup>

Pro stanovení číselně střední relativní molekulové hmotnosti se používají metody, u kterých měřená veličina závisí na počtu molekul, tedy membránová osmometrie, osmometrie v parní fázi a metoda stanovení koncových skupin.<sup>[3]</sup>

Hmotnostně střední relativní molekulová hmotnost se vypočítá podle vztahu:

$$\overline{M}_w = \sum_x w_x M_x = \frac{\sum_x C_x M_x}{\sum_x C_x}$$

kde  $\overline{M}_w$  je hmotnostně střední molekulová hmotnost,  $w_x$  je hmotnostní zlomek molekul o relativní molekulové hmotnosti  $M_x$  a  $C_x$  je hmotnost molekul o relativní molekulové hmotnosti  $M_x$ .<sup>[10]</sup>

Tento údaj lze získat metodami, u kterých je měřená veličina závislá na velikosti částic, například rozptyl světla, kde velké makromolekuly rozptylují světlo více než malé. Podíl velkých částic na rozptylu světla je proto vyšší. Hodnoty podobné  $M_w$  poskytuje také viskozimetrie.<sup>[3]</sup>

## 1.5 Gyrační poloměr makromolekuly

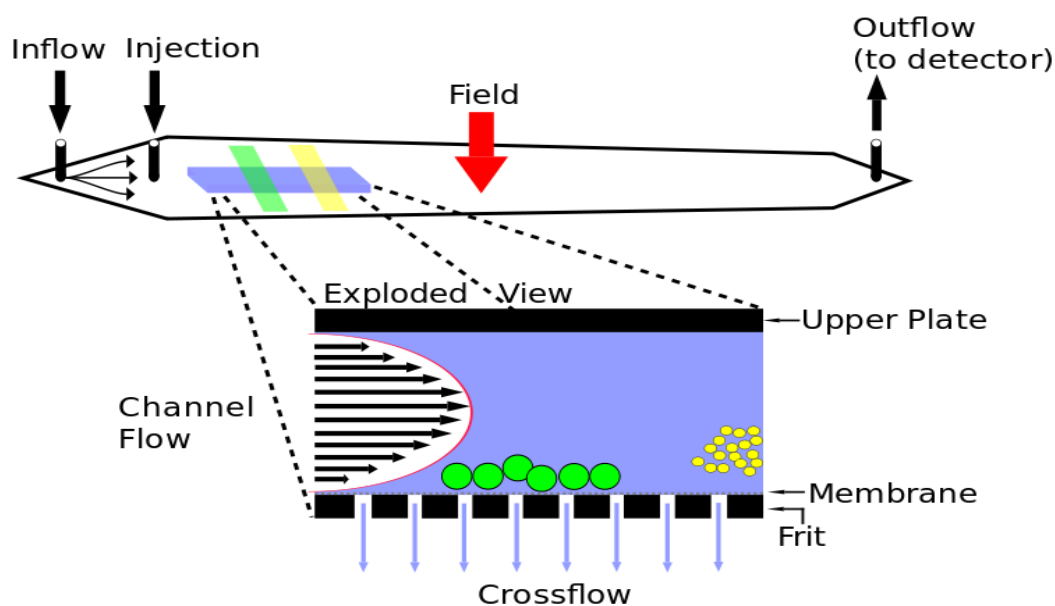
Lineární makromolekuly se v roztoku snaží zaujmout energeticky nejvýhodnější konformaci. Ta se nazývá statistické klubko. Tato klubka se vyskytují ve velmi zředěných roztocích makromolekul, které se snaží zaujmout polohu s maximální entropií. Jedná se o náhodně uspořádané klubko, jehož tvar lze definovat modelem náhodné procházky. Tvar klubka je omezen sterickými možnostmi makromolekuly a závisí také na teplotě a pohybech atomů v řetězci molekuly. Konce makromolekuly se od sebe nachází ve vzdálenosti  $r_0$ . Parametr  $r_0$  se vyjadřuje jako  $(r_0^2)^{1/2}$  tedy odmocnina ze čtverce vzdálenosti konců řetězce. Jedná se o míru pohyblivosti klubka. Nejpravděpodobnější tvar, jaký klubko zaujme je elipsoid s poměry os 1,36 : 0,78 : 0,50.<sup>[4]</sup> Pokud reálné klubko interaguje s rozpouštědlem, lze předpokládat, že řetězec nemůže zkřížit svoji dráhu, protože prostor v roztoku je obsazen jinou makromolekulou nebo určitá část prostoru patří tzv. vyloučenému objemu. Řetězce si konkurují při ustanovování solvatační rovnováhy. Kvůli sterickým zábranám nemohou vazby v řetězci neomezeně rotovat a tak rotují celé segmenty řetězců. Čím je makromolekula ohebnější, tím jsou segmenty kratší. U rozvětvených polymerů nelze určit vzdálenost konců

řetězce. Toto řeší veličina gyrační poloměr  $(R_G^2)^{1/2}$ . Definuje se jako střední vzdálenost segmentů od těžiště polymerního klubka.<sup>[3]</sup>

$$(R_G^2)^{1/2} = 1/6(r_0^2)^{1/2} \text{ [4]}$$

## 1.6 Metoda A4F – MALS

A4F – MALS je zkratka pro metodu frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli (A4F) spojenou s víceúhlovým rozptylem světla (MALS). Chromatografické separační metody v tokovém poli (FFF – fractionation in flow field) se dají klasifikovat podle používaného pole: odstředivé pole v sedimentační FFF, elektrické pole v elektrické FFF, teplotní gradient v tepelné FFF a tok kapaliny v A4F. Separace využívající tyto metody probíhá v prázdném hermeticky uzavřeném prostoru, který nahrazuje stacionární fázi z klasické chromatografie. Horizontálním směrem přitéká mobilní fáze s laminárním prouděním. Laminární proudění má nejvyšší rychlost ve středu kanálu a na okrajích nulovou.<sup>[10]</sup> Podélný tok se nazývá channel-flow. V tomto podélném toku se částice pohybují Brownovým pohybem různými směry a rychlostmi a nebylo by možné je rozlišit. Proto se aplikuje pole orientované kolmo na kanál, tzv. cross-flow. Díky tomuto poli se částice přesouvají do různých vzdáleností od spodní stěny kanálu (akumulační stěny) a jsou odnášeny na detektor na výstupu. Díky laminárnímu proudění mají jednotlivé částice odlišnou rychlost. Ve středu kanálu je rychlost toku nejvyšší, a proto nejlehčí částice opustí kolonu první.<sup>[3]</sup>



Obr. 3: Schéma kanálu A4F s výřezem kanálu.<sup>[3]</sup>

## 1.7 Více úhlový rozptyl světla

Tato metoda poskytuje informace o hmotnostně střední molekulové hmotnosti a u z – průměru gyračního poloměru s hodnotou druhého viriálového koeficientu  $A_2$ . Metoda je založena na měření rozptylu světla mezi makromolekulami v roztoku (Rayleighův rozptyl). Světlo je rozptýleno pod různými úhly  $\theta$ . Rayleighův rozptyl je definován jako:

$$R_\theta = f_{MALS} \frac{[I(\theta) - I_s(\theta)]}{I_0}$$

kde  $I(\theta)$  je intenzita světla rozptýleného částicemi,  $I_0(\theta)$  je intenzita světla rozptýleného čistým rozpouštědlem,  $I_0$  je intenzita nerozptýleného světla a  $f_{MALS}$  je kalibrační konstanta přístroje.<sup>[11]</sup>

Vztah mezi Rayleighovým rozptylem a molekulovou hmotností je:

$$\frac{K_c}{R_\theta} = \frac{I}{M_w P(\theta)} 2A_2 C + \dots$$

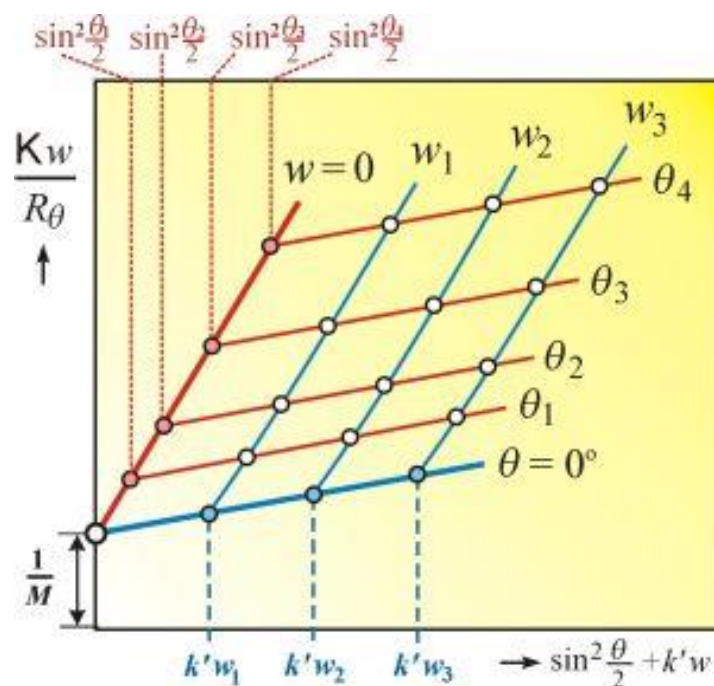
kde  $K_c$  je rozptylová konstanta pro vertikálně polarizovaný tok světla a je definována:

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2$$

kde  $n_0$  je index lomu čistého rozpouštědla,  $N_A$  je Avogadrova konstanta,  $\lambda_0$  vlnová délka primárního záření ve vakuu a  $dn/dc$  přírůstek indexu lomu v roztoku.

$P(\theta)$  ve vztahu mezi Rayleighovým rozptylem a molekulovou hmotností je rozptylová funkce, která vyjadřuje úhlovou závislost rozptýlených světelných toků na segmentech makromolekuly.

Experimentální data se vyhodnocují pomocí Zimmova diagramu. Jedná se o grafické vyjádření závislosti intenzity rozptýleného světla na koncentraci a úhlu pozorování.<sup>[3]</sup>

Obr. 4: Zimmův diagram pro vyhodnocení experimentálních dat.<sup>[3]</sup>

## 1.8 Praktické využití A4F-MALS

Metoda A4F-MALS se používá na stanovení polydispersity lineárních polymerů. Získané hodnoty jsou číselně střední relativní molekulová hmotnost  $\overline{M}_n$ , hmotnostně střední relativní molekulová hmotnost  $\overline{M}_w$  a index polydispersity  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ .

Při analýze větvených polymerů se získají hodnoty číselně střední relativní molekulové hmotnosti  $\overline{M}_n$ , hmotnostně střední relativní molekulové hmotnosti  $\overline{M}_w$ , z-průměru relativní molekulové hmotnosti  $\overline{M}_z$  a indexu polydispersity  $\overline{P}$ .

Větvení polymeru snižuje jeho velikost. Větvený polymer je charakterizován indexem větvení, který se spočítá:

$$g = \left( \frac{R_{br}^2}{R_{lin}^2} \right)_M$$

kde se porovnává střední kvadratický poloměr větveného (*br*) a lineárního (*lin*) polymeru, které mají stejnou molekulovou hmotnost.<sup>[12]</sup>

Konformační křivka popisuje vztah mezi gyračním poloměrem a jeho molekulovou hmotností. Míra větvení se určí z konformační křivky větveného polymeru a jeho lineárního analogu.<sup>[3]</sup>

Pomocí metody A4F-MALS lze detekovat nanočástice kovů nebo organické nanočástice a vyhodnocovat jejich vliv na zdraví a ekologii.<sup>[12]</sup> Také lze detekovat proteiny a stanovit jejich molekulovou hmotnost.<sup>[13]</sup>

Metoda frakcionace v asymetrickém poli se používá jako alternativní separační technika poskytující výhody oproti SEC (size exclusion chromatography) technologii. SEC není vhodný pro polymery s velmi vysokou molární hmotností nebo větvené makromolekuly, které mohou degradovat kvůli stříhovým deformacím v koloně či uniknout detekci kvůli zachycení větvených řetězců v pórech náplně kolony.<sup>[20]</sup> Hlavní rozdíl mezi A4F a SEC spočívá v absenci stacionární fáze a značně nižším operačním tlaku. Ten se pohybuje okolo 10 barů. Nepřítomnost stacionární fáze eliminuje zachytávání větvených makromolekul. V kanále A4F je přítomen pouze nosič a tudíž zde není nic, na čem by se makromolekuly mohly zachytit. Pomocí A4F se podařilo vysvětlit chování větvených makromolekul v SEC. Z toho plyne, že A4F je hlavní nástroj analýzy polymerů interagujících s náplní kolony SEC, polymerů s velmi vysokou molární hmotností a větvených polymerů.<sup>[12,21]</sup> K detekci makromolekul analyzovaných metodou A4F se používá UV detektor, diferenciální refraktometr a MALS detektor.<sup>[22]</sup>

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Přehled použitých chemikálií

- **Monomery:**

methylemethakrylát, ethylakrylát, kyselina methakrylová.

Vzorce, vlastnosti a výrobce jednotlivých monomerů jsou uvedeny v tab. 1 a 2.

Tab. 1: Chemické vzorce a zkratky monomerů

Monomer	Zkratka	Vzorec
<i>Methylmethakrylát</i>	<i>MMA</i>	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_3$
<i>Ethylakrylát</i>	<i>EA</i>	$\text{CH}_2=\text{CH-COO-CH}_2\text{CH}_3$
<i>Kyselina methakrylová</i>	<i>KMA</i>	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$

Tab. 2: Charakteristické vlastnosti monomerů

Monomer	M [g/mol]	Hustota (25 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	Bod varu [°C]	Index lomu $n_D^{20}$	Čistota	Výrobce
<i>MMA</i>	100,1	0,943	98 – 100	1,414	p.a.	Sigma Aldrich
<i>EA</i>	100,12	0,941	99,4	1,404	p.a.	Sigma Aldrich
<i>KMA</i>	86,1	1,018	162 – 163	1,402	p.a.	Sigma Aldrich

- **Emulgátor – Disponil FES 993 IS:**

anionaktivní tenzid na bázi sodné soli mastné kyseliny

hustota: 1,1 g/cm<sup>3</sup>

pH: 7 – 8,5

obsah netěkavých složek: 30,5 %

výrobce: BASF SE

- **Iniciátor – peroxidisíran amonný:**

- vzorec:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

- molární hmotnost: 228,2 g/mol

- čistota: p.a.

- výrobce: Lach-Ner, s.r.o.

- **Další používané chemikálie:**

tetrahydrofuran (stabilizovaný), hydrochinon, destilovaná voda

## 2.2 Příprava latexů

Latexy byly připraveny semikontinuální emulzní polymerací níže popsaným postupem. Syntéza byla prováděna v aparatuře uvedené na obr. 1.

- Do polymeračního reaktoru bylo předloženo 105 g destilované vody a 0,38 g emulgátoru Disponil FES 993 IS, zapnulo se míchadlo a přívod inertního plynu ( $N_2$ ). Reaktor se vyhřál na  $85^\circ C$ .
- V dalších 10 ml destilované vody se rozpustilo 0,38 g iniciátoru  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Po ustálení teploty v reakční nádobě na  $85^\circ C$  a vytvoření emulze v emulgační baňce se přidal do reakční nádoby roztok iniciátoru a poté za stálého míchání reakční směsi spustilo přikapávání emulze monomerů. Doba přikapávání byla 2 hodiny 35 minut.
- Do emulgační baňky bylo předloženo 225 g destilované vody, 0,75 g iniciátoru  $(NH_4)_2S_2O_8$ , 11,25 g emulgátoru Disponil FES 993 IS a 150 g monomerů ve složení a množství dle uvedené tabulky 3. Mícháním se vytvořila emulze monomerů.
- Po skončení přikapávání emulze monomerů se udržovala teplota reakční směsi na  $85^\circ C$  po dobu 2 hodin. Vzniklý latex byl za neustálého míchání ochlazen v reakční nádobě pod inertní atmosférou na laboratorní teplotu, přefiltrován a uložen v polyethylenové lahvi.

Tab. 3: Složení násady monomerů

Vzorek	Monomery					
	MMA		EA		KMA	
	(mol. %)	(g)	(mol. %)	(g)	(mol. %)	(g)
1L	0	0	98	147,4	2	2,6
2L	5	8,7	93	139,9	2	2,6
3L	10	17,2	88	132,4	2	2,6
4L	25	41,9	73	109,8	2	2,6
5L	50	80,7	48	72,2	2	2,6
6L	75	116,6	23	34,6	2	2,6
7L	98	147,4	0	0	2	2,6

### 2.3 Charakterizace polymerních disperzí

Pro studium průběhu emulzní polymerace byly odebírány vzorky latexu o přibližné hmotnosti 5 g určené ke stanovení molekulové hmotnosti (lékovka označená A4F+GPC), okamžitě a celkové konverze (2 Petriho misky). Vzorky se odebíraly pipetou (kapátkem) do 2 předem zvážených Petriho misek (vždy po cca 2,5 g). První vzorek se odebral po 30 min od zahájení příkapu emulze monomerů, následující odběr vzorku se provedl po dalších 30 min a poté následovaly odběry vzorků v intervalu 60 min. Poslední odběr se uskutečnil 35 min před dokončením příkapu. Celkem tedy byly odebrány 4 várky vzorků během příkapu emulze monomerů, 1 várka vzorků při dopolymeraci a 1 várka po dokončení polymerace. Vzorky odebrané z reaktoru během polymerace se po okamžitém zvážení na analytických vahách inhibovaly pomocí roztoku hydrochinonu (1 kapka).

Po dokončení polymerace byl stanoven u všech připravených latexů obsah koagulátu, sušina, pH, viskozita podle Brookfielda, velikost částic metodou dynamického rozptylu světla (DLS) a extrahovatelný podíl (tzn. obsah frakce gelu).

Pomocí metody frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli spojené s více úhlovým rozptylem světla (A4F-MALS) byla u všech vzorků latexových částic stanovena distribuce molekulové hmotnosti (analýza byla provedena v Synpo a.s.).



## 2.4 Použité metody

### 2.4.1 Stanovení obsahu koagulátu

Koagulát je množství disperze v gramech, která se v průběhu polymerace srazí, a je po polymeraci zfiltrována a následně zvážena. Obsah koagulátu byl stanoven podle vzorce:

$$\text{Obsah koagulátu v \%} = \frac{m_{\text{koagulátu}}}{m_{\text{koagulátu}} + \left(m_{\text{emulze}} \cdot \frac{\text{sušina v \%}}{100}\right)} \cdot 100$$

### 2.4.2 Stanovení obsahu sušiny

Stanovit obsah sušiny znamená stanovit obsah netěkavých podílů v daném množství disperze dle normy ČSN EN ISO 3251 (67 3031). Do Petriho misky bylo na analytických vahách naváženo  $1 \pm 0,2$  g vzorku. Miska byla vložena do sušárny na dobu 60 minut při teplotě 105 °C. Po 60 minutách byla miska vytažena ze sušárny a vložena do exsikátoru. Po vychladnutí na laboratorní teplotu byly vzorky zváženy na analytických vahách a byla vypočítaná sušina v [%] dle vztahu:

$$x = \frac{(m_{Na \text{ konci}} - m_{\text{Petriho misky}})}{(m_{Na \text{ začátku}} - m_{\text{Petriho misky}})} \cdot 100$$

Měření bylo provedeno třikrát a výsledná hodnota byla spočítána jako aritmetický průměr.

### 2.4.3 Stanovení pH

Podle normy ISO 1148 bylo stanoveno pH polymerních disperzí. Před měřením byla provedena kalibrace použitím pufrů o pH 4 a 7. Čistá elektroda byla po opláchnutí destilovanou vodou a osušení vložena do kádinky s řádně promíchaným vzorkem o laboratorní teplotě. Bylo změřeno pH a následně po promíchání obsahu kádinky a ustálení potenciálu bylo změřeno pH podruhé. Celkově byla provedena tři měření pro každou polymerní disperzi a výsledné pH se vypočítalo jako aritmetický průměr ze tří hodnot.

#### 2.4.4 Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda

Tato metoda byla provedena podle normy ČSN ISO 2555, která se používá pro neneutonské kapaliny. K měření byl používán rotační viskozimetr Brookfield LVDV-E (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) vybavený sadou čtyř vřeten LV1 – 4. Principem metody je, že se ve zkoušeném vzorku konstantní rychlostí otáčí vřeteno válcovitého tvaru, které je připojené na kalibrovanou pružinu. Vzniklé smykové síly dané viskozitou kapaliny jsou měřeny deflexí (zkroucením) pružiny.

Zkušební vzorek byl vytemperován na 23 °C. Všechna měření byla prováděna při konstantní rychlosti rotace vřetena 100 ot/min. Vždy byl volen takový typ vřetena, aby měření vykazovalo hodnoty kroutícího momentu v rozsahu 10 – 100 %. Hodnota zdánlivé viskozity (cP = mPa.s) byla odečítána z displeje přístroje po uplynutí doby 30 s od zahájení otáčení vřetena. Byla prováděna tři po sobě následující stanovení a jako výsledná hodnota byl brán aritmetický průměr všech tří měření.

#### 2.4.5 Stanovení extrahovatelného podílu

Extrahovatelný podíl (*sol*) byl stanoven pomocí extrakce v tetrahydrofuranu prováděné podle normy ČSN EN ISO 6427 v Soxhletově extraktoru při teplotě varu rozpouštědla po dobu 8 hodin. Na analytických vahách byl navážen vzorek filmu o celkové hmotnosti  $1 \pm 0,2$  g a vložen do Schleicher & Shuell membrán o velikosti pórů 0,2  $\mu\text{m}$  a průměru 90 mm. Extrakční patrona byla vytvořena složením okrajů membrány, které byly následně uchyceny pomocí kancelářských sponek. Extrahovatelný podíl v [%] byl spočítán podle vztahu:

$$sol = \left[ 1 - \left( \frac{m_{Po\ extrakci} - m_{Extrakční\ patrony}}{m_{Před\ extrakci} - m_{Extrakční\ patrony}} \right) \right] \cdot 100$$

a obsah gelu byl poté přepočítán podle vztahu:

$$gel = 100 - sol$$

#### 2.4.6 Stanovení konverze

Vzorek odebraný z reaktoru během polymerace (cca 5 ml) byl inhibován pomocí 1-2 kapek roztoku hydrochinonu (0,25 g hydrochinonu v 50 ml ethanolu). Okamžitá konverze se stanovila gravimetricky dle vzorce:

$$X_i = \frac{m_{polymer}}{m_{přikapaných\ monomerů}} \cdot 100$$

Celková konverze se vypočítala obdobně:

$$X_0 = \frac{m_{polymer}}{m_{násady\ monomerů\ (=150)}} \cdot 100$$

### 2.4.7 Stanovení teploty skelného přechodu

Stanovení teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) bylo provedeno metodou diferenciální skenovací kalorimetrie. DSC je metoda termické analýzy, která měří rozdíl tepelného toku spotřebovaného nebo uvolněného mezi vzorkem a standardem. Metoda je založená na udržování stejné teploty ve vzorku i v referenční látce a konkrétně v měření energie (elektrického příkonu), která je dodávána buď do vzorku (v případě probíhání endotermního děje) nebo do referenční látky (v případě exotermního děje ve vzorku), aby byl udržen nulový rozdíl teplot. Přechod polymeru ze stavu sklovitého do kaučukovitého, který je charakterizován teplotou skelného přechodu, je endotermický děj, který se na DSC křivce zobrazí jako „vlnka“, protože dochází i ke změně tepelné kapacity vzorku. Teplota skelného přechodu byla určena jako inflexní bod dané vlnky pro každou disperzi. Měření byla provedena na katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice.

### 2.4.8 Stanovení molekulové hmotnosti

Stanovení molekulové hmotnosti bylo provedeno pomocí metody A4F-MALS. Stanovení proběhlo ve společnosti Synpo, a.s., Pardubice. Měření probíhalo na přístroji A4F systém Eclipse 3+ (Wyatt Technology Corporation) s detektory MALS fotometr HELEOS (Wyatt Technology Corporation) vybavený též modulem pro dynamický rozptyl světla a diferenciálním refraktometrem 2410 (Waters). Vzorky emulzních kopolymerů byly rozpuštěny v tetrahydrofuranu za vzniku roztoku o koncentraci 2,5 mg/ml. Objem vzorku vstříknutý do kanálu byl 100  $\mu$ l. Kanál byl vybaven spacerem o šířce 350  $\mu$ m a 10 kDa membránou z regenerované celulosy (Wyatt Technology Corporation). Mobilní fází byl tetrahydrofuran. Byly stanoveny průměry molekulové hmotnosti  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_z$ .

## 2.5 Výsledky a diskuse

### 2.5.1 Obsah sušiny a charakteristické vlastnosti latexů

Pro stanovení sušiny byl každý odběr uskutečněn dvakrát. Z tabulky 4 je patrné, že sušiny latexů jsou v rozsahu od 14,53 – 16,17 % při odběru vzorku po 30 min polymerace až do rozmezí 31,38 – 32,46 % při odběru vzorku po 2 hodinách dopolymerace (konec polymerace). Obsah sušiny se téměř nemění od dokončení přikapávání monomerů ve 155. minutě. Také není výrazný rozdíl mezi jednotlivými latexy, maximálně v rozsahu desetin procenta až procenta sušiny. Složení latexu, podíl ethylakrylátu a methylnmethakrylátu tedy nemá na obsah sušiny vliv.

Z údajů v tabulce 5 vyplývá, že se jednotlivé latexy při polymeraci nesráží. Obsah koagulátu je vždy nižší než 1 g. Nejméně koagulátu obsahuje latex L1, který se skládá čistě z ethylakrylátu a kyseliny methakrylové. Množství koagulátu činilo 0,01 g. Nejvíce koagulátu obsahuje latex L6, který má složení 23 mol. % ethylakrylátu a 75 mol. % methylnmethakrylátu a to 0,62 g.

Všechny latexy jsou silně kyselé bez ohledu na složení. pH se pohybuje v rozmezí 1,99 (L1) – 2,09 (L6). Podíl methylnmethakrylátu a ethylakrylátu tedy nemá vliv na kyselost výsledného latexu.

Z tabulky 5 lze také zjistit hodnoty viskozity. Zdánlivá viskozita dle Brookfielda se pohybuje v rozmezí od 3,12 mPa.s (L6) do 3,86 mPa.s (L3). Hodnoty pro jednotlivé latexy se od sebe liší v řádu desetin mPa.s. V latexové řadě není žádný, jehož viskozita by se výrazně odchylovala od ostatních a složení násady monomerů patrně nemá na viskozitu výrazný vliv.

Obsah gelu se mění, jak je také patrné z tabulky 5, spolu se složením latexů. Podíl gelu je nejvyšší u latexu L1 78,7 %. Gel v latexové řadě velmi výrazně klesá se vzrůstajícím množstvím methylnmethakrylátu. Již při přidavku 5 mol. % methylnmethakrylátu podíl gelu poklesne na 38,9 %. U latexů L3 a L4, které obsahují 10 resp. 25 mol. % methylnmethakrylátu podíl gelu mírně naroste. Po dosažení 50 mol. % podíl gelu opět prudce klesá a u čistě methylnmethakrylátového latexu dosahuje pouze jednotek procent. Z této závislosti vyplývá vliv methylnmethakrylátu na extrahovatelný podíl a jeho úbytek, pokud má latex ve složení rovnoměrný podíl ethylakrylátu a methylnmethakrylátu, nebo přebytek druhé jmenované složky. Výše uvedené má také vliv na filmotvornost latexů (více v hodnocení vzhledu odlitých a vyschlých vzorků).

Tab. 4: Sušiny vzorků latexů [%] odebíraných během polymerace

Vzorek	Čas odběru vzorků [min]					
	30	60	120	155	215	275
L1	14,53	22,26	28,39	30,74	31,39	31,51
L2	15,69	21,41	30,72	31,33	32,21	32,22
L3	14,94	22,31	29,03	31,56	32,12	32,11
L4	13,26	21,07	29,12	31,81	32,19	32,42
L5	14,83	22,15	29,35	32,13	32,41	32,46
L6	16,17	23,4	29,36	31,92	32,05	32,09
L7	14,92	22,08	28,75	31,04	29,8	31,38

Tab. 5: Charakteristické vlastnosti latexů

Vzorek	Koagulát [g]	pH	Zdánlivá viskozita [mPa.s]	Extrahovatelný podíl [%]
L1	0,01	1,99	3,63	78,7
L2	0,11	2,02	3,57	38,9
L3	0,05	2,01	3,86	46,4
L4	0,16	2,00	3,75	43,8
L5	0,14	2,04	3,42	20,9
L6	0,62	2,09	3,12	6,7
L7	0,37	2,07	3,24	4,3

## 2.5.2 Studium průběhu emulzní polymerace

### 2.5.2.1 Vývoj konverze

Okamžitá konverze latexů, jak je uvedeno v tabulce 6, je vždy prakticky 100 %. Jen u prvních vzorků odebraných 30 minut po začátku přikapávání je okamžitá konverze nižší než 90 %. Celková konverze přirozeně vzrůstá s množstvím přikapávaných monomerů. Po první půl hodině se hodnoty konverze nacházejí mezi 16 – 20 %. Nejvyšší celková konverze je u všech latexů při dokončení přikapávání ve 155. minutě. Hodnoty leží mezi 93 – 99 %. Při copolymeraci je celková konverze stejná.

Tab. 6: Vývoj konverze emulzních kopolymerů odebíraných během polymerace

Vzorek	Čas odběru vzorků [min]						
		30	60	120	155	215	275
L1	X <sub>i</sub> [%]	89,97	96,75	96,42	98,01	98,13	98,34
	X <sub>0</sub> [%]	17,61	36,26	71,89	93,32	92,94	94,75
L2	X <sub>i</sub> [%]	88,79	93,01	94,68	96,01	98,93	98,21
	X <sub>0</sub> [%]	19,12	34,75	77,67	94,55	94,42	96,38
L3	X <sub>i</sub> [%]	83,89	97,48	99,38	99,26	99,11	99,73
	X <sub>0</sub> [%]	18,17	36,66	74,19	95,69	96,38	97,12
L4	X <sub>i</sub> [%]	83,01	92,08	99,1	99,5	99,78	99,9
	X <sub>0</sub> [%]	16,07	34,56	74,66	96,33	97,56	98,64
L5	X <sub>i</sub> [%]	83,45	97,17	97,93	98,82	99,74	99,41
	X <sub>0</sub> [%]	18,09	36,5	75,35	95,23	97,5	97,72
L6	X <sub>i</sub> [%]	86,14	95,71	98,83	98,92	99,89	99,25
	X <sub>0</sub> [%]	19,77	38,68	75,5	98,29	97,36	98,56
L7	X <sub>i</sub> [%]	83,5	96,13	97,78	98,04	98,32	99,79
	X <sub>0</sub> [%]	18,1	36,12	72,93	94,18	96,69	96,92

### 2.5.2.2 Vývoj molekulové hmotnosti

Estery kyseliny akrylové a methakrylové mají zásadní vliv na molekulovou hmotnost makromolekul ve výsledné latexové disperzi, což je patrné z tabulky 7. U latexů tvořených pouze ethylakrylátem je průměrná molekulová hmotnost velmi vysoká. Stejně tak u latexů s podílem methylmethakrylátu 5 a 10 mol. %. Podíl methylmethakrylátu 25 a 50 mol. % snižuje průměrnou molekulovou hmotnost na třetinu, respektive polovinu oproti předchozím

hodnotám. 75 mol. % podíl MMA sníží molekulovou hmotnost o dva řády proti předchozí hodnotě a latex tvořený jen methylnmethakrylátem, má výslednou hodnotu molekulové hmotnosti ještě o polovinu nižší.

Zvyšování průměrné molekulové hmotnosti s rostoucím podílem ethylakrylátu v kopolymeru lze vysvětlit existencí intermolekulárních přenosových reakcí, které vedou ke vzniku výšemolekulární větvené (nebo až zesítněné) polymerní struktury.

Je známo, že při polymeraci alkylakrylátů dochází k inter- i intramolekulárním přenosům na polymerní řetězec. Většina přenosů na polymer je typu „back-biting“. To znamená, že se jedná o intramolekulární přenosy. Tyto přenosy poskytují krátké větve a nepřispívají ke vzniku gelu a nárůstu molekulové hmotnosti. Vznik gelu je podmíněn existencí dlouhých polymerních větví, které vznikají intermolekulárními přenosy na polymer.

Tento jev je v polymeru způsoben přítomností opakujících se jednotek s terciárními C-H vazbami, u nichž přenosová reakce probíhá odtržením vodíkového atomu z terciárního uhlíku alkylakrylátových jednotek.<sup>[14-17]</sup> V případě alkylmethakrylátů z tohoto důvodu k přenosovým reakcím na polymer nedochází. Podle výsledků uvedených v tabulce 8 se molekulová hmotnost makromolekul latexu snižuje po dokončení příkapu a to nejzřetelněji u latexů 1L, 2L, 3L, 4L a 5L. To jsou latexy, které obsahují pouze ethylakrylát, nebo jeho velký podíl (do 48 mol. %). Při měření pomocí A4F-MALS se analyzují v tetrahydrofuranu rozpuštěné polymery, které tvoří latexovou částici. Lze předpokládat, že maximální molekulová hmotnost emulzních kopolymerů se po dokončení příkapávání monomerů nemění, ani nedochází k degradaci polymeru doprovázené úbytkem molekulové hmotnosti, ale uvnitř latexových částic doreagovávají zbylé monomery a vznikají další polymery. Tyto nově vzniklé polymery již při separaci neprocházejí membránou v A4F kanálu, a jsou tudíž detekovány a přispívají ke snížení průměrné molární hmotnosti polymeru.

V grafech 1 - 3 je znázorněn vývoj středních molárních hmotností emulzních kopolymerů během polymerace.

Tab. 7: Vývoj číselného, hmotnostního a z-průměru molární hmotnosti emulzních kopolymerů během polymerace

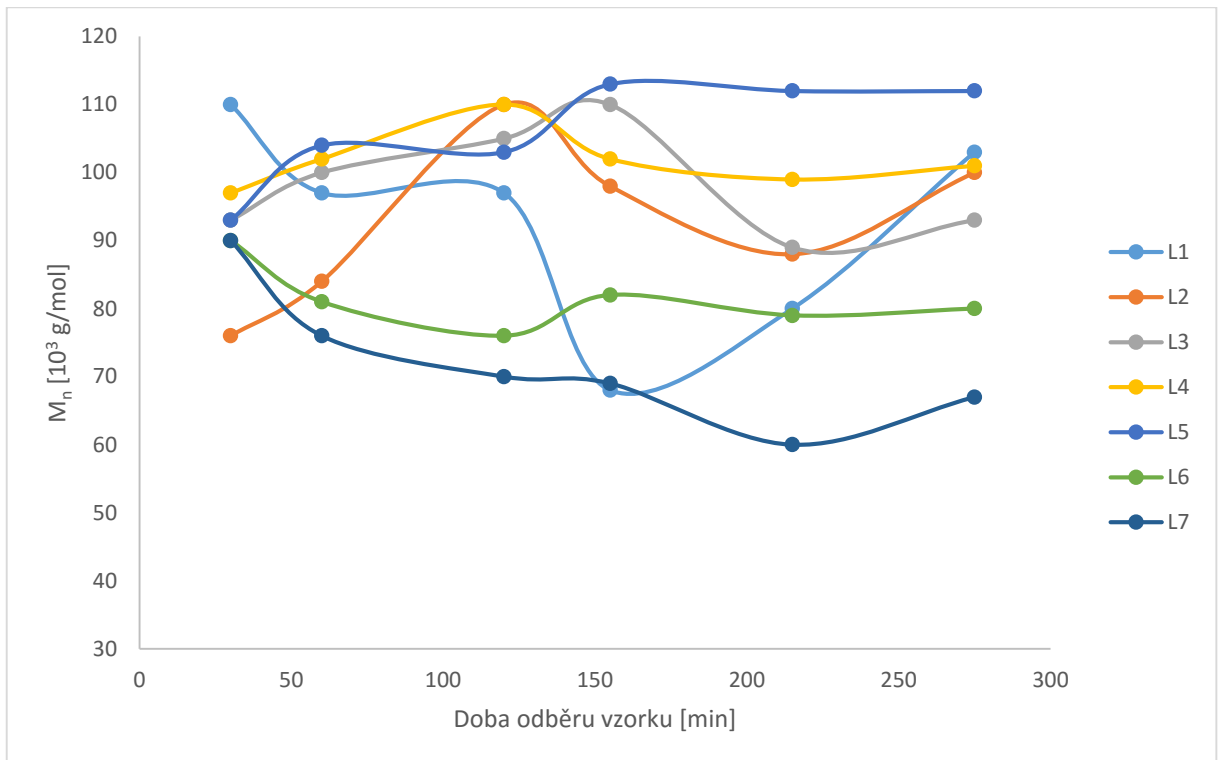
Vzorek/čas odběru [min]	$\overline{M}_n$ ( $10^3$ g/mol)	$\overline{M}_w$ ( $10^3$ g/mol)	$\overline{M}_z$ ( $10^3$ g/mol)
L1/30	110	1120	4080
L1/60	97	2620	11590
L1/120	97	14390	47780
L1/155	68	29370	92550
L1/215	80	27130	85480
L1/275	103	16600	52200
L2/30	76	910	3640
L2/60	84	2410	9470
L2/120	110	12780	38820
L2/155	98	28070	76880
L2/215	88	26040	78640
L2/275	100	19800	61480
L3/30	93	790	2810
L3/60	100	2180	8860
L3/120	105	14320	43900
L3/155	110	33300	90840
L3/215	89	27320	79940
L3/275	93	22470	69730
L4/30	97	670	2280
L4/60	102	1140	4260
L4/120	110	5280	20350
L4/155	102	14660	43030
L4/215	99	12290	39290
L4/275	101	10250	35260
L5/30	93	430	1100
L5/60	104	910	2450
L5/120	103	3510	17920
L5/155	113	11650	44520
L5/215	112	10740	42100
L5/275	112	8910	36560
L6/30	90	249	472
L6/60	81	239	517
L6/120	76	262	662
L6/155	82	301	763
L6/215	79	278	747
L6/275	80	278	722
L7/30	90	163	241
L7/60	76	135	210
L7/120	70	119	180
L7/155	69	121	206
L7/215	60	114	170
L7/275	67	118	186



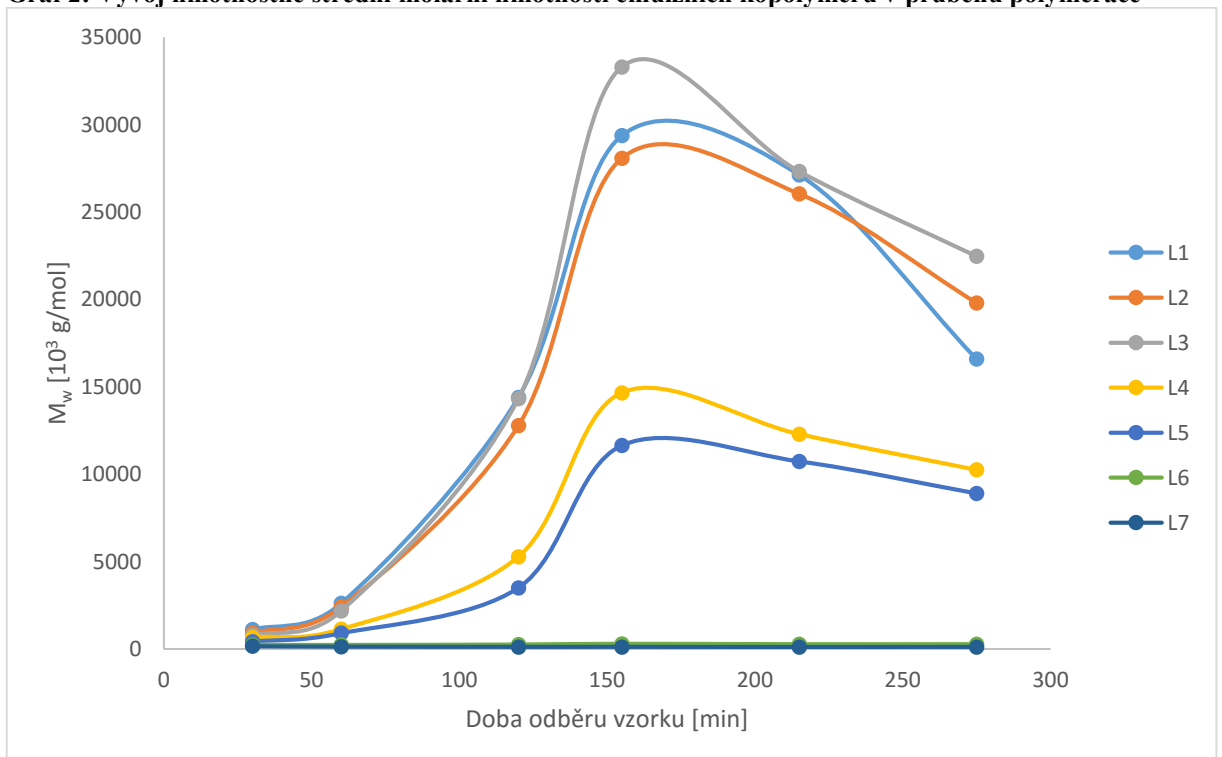
Tab. 8: Změny hmotnostně střední molární hmotnosti emulzních kopolymerů po dokončení příkapu monomerů a při dopolymeraci

	Čas odběru [min]	$\overline{M}_w$ [ $10^3$ g/mol]	Úbytek $\overline{M}_w$ [%]
L1-4	155	29370	0
L1-5	215	27130	7,63
L1-6	275	16600	43,48
L2-4	155	28070	0
L2-5	215	26040	7,23
L2-6	275	19800	29,46
L3-4	155	33300	0
L3-5	215	27320	17,96
L3-6	275	22470	32,52
L4-4	155	14660	0
L4-5	215	12290	16,17
L4-6	275	10250	30,08
L5-4	155	11650	0
L5-5	215	10740	7,81
L5-6	275	8910	23,52
L6-4	155	301	0
L6-5	215	278	7,64
L6-6	275	278	7,64
L7-4	155	121	0
L7-5	215	114	5,79
L7-6	275	118	2,48

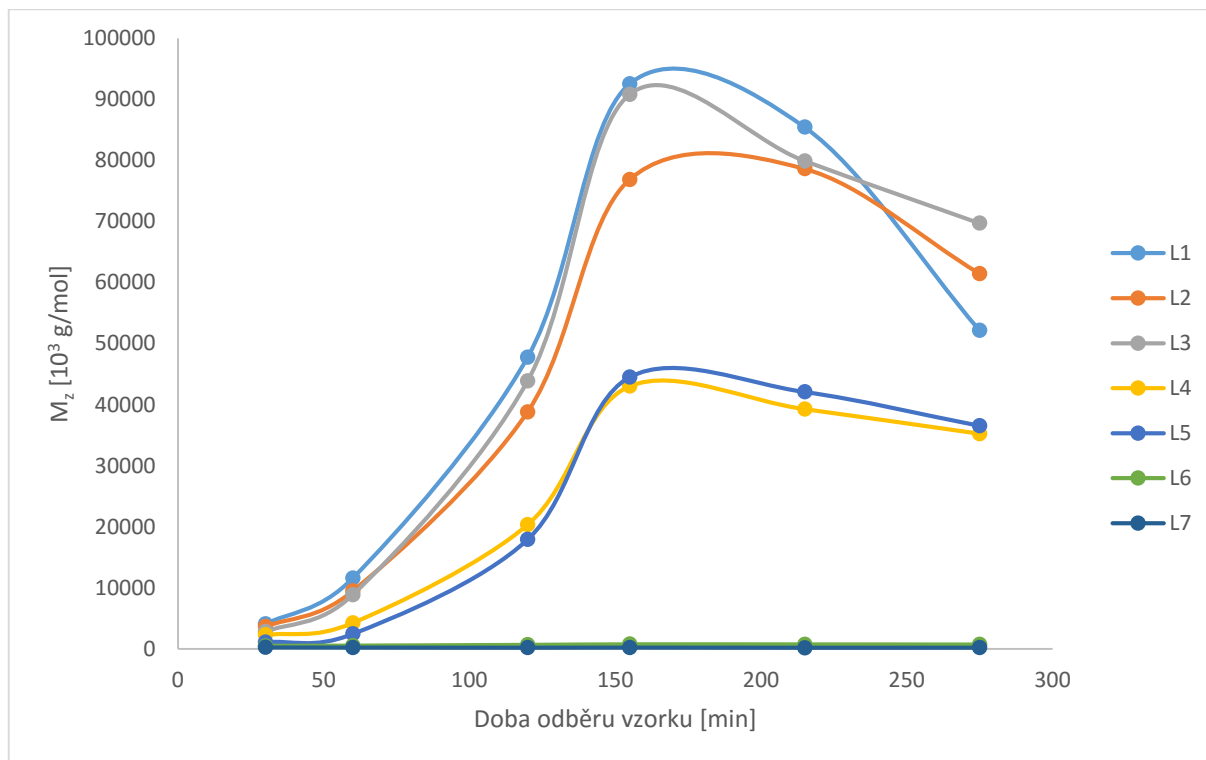
Graf 1: Vývoj číselně střední molární hmotnosti emulzních kopolymerů v průběhu polymerace



Graf 2: Vývoj hmotnostně střední molární hmotnosti emulzních kopolymerů v průběhu polymerace



Graf 3: Vývoj z-průměru střední molární hmotnosti emulzních kopolymerů v průběhu polymerace



### 2.1.1 DSC a vzhled vzorků

Teploty skelného přechodu se u jednotlivých latexů výrazně liší a jejich hodnoty uvedené v tabulce 9 souvisí se vzhledem vzorků. Platí, že čím větší podíl methylmethakrylátu v latexu, tím vyšší  $T_g$  a tím nižší filmotvornost. Ethylakrylátový polymer má hodnotu  $T_g$   $-11,9$  °C, zatímco polymer methylmethakrylátový  $105,2$  °C. Z fotografií vzorků je patrné, že latexy 1 - 4L tvoří dobře slinutý adhezivní film. Jejich teplota skelného přechodu se nachází v rozmezí  $-11,9$  °C –  $7,4$  °C, tedy pod běžnou pokojovou teplotou (cca  $22$  °C), za které byly ponechány vysychat. Z naměřených  $T_g$  i z fotografií vyplývá, že latex obsahující více než 25 mol. % MMA již nemá filmotvorné vlastnosti za standartních podmínek a jeho povrch praská a drolí se. Střepiny latexového filmu s 50 mol. % MMA jsou průhledné, poslední dva latexy s vysokým, respektive úplným podílem methylmethakrylátu jsou čistě bílé s lesklým hladkým povrchem.

Tab. 9: Teplota skelného přechodu emulzních kopolymerů

Vzorek	$T_g$ [°C]
L1	-11,9
L2	-7,6
L3	-4,4
L4	7,4
L5	32,7
L6	68,3
L7	105,2

### 3 ZÁVĚR

Emulzní radikálovou polymerací bylo připraveno 7 latexů. Latexy se skládaly z ethylakrylátu, methylmethakrylátu a kyseliny methakrylové. Sada latexů byla řazena podle rostoucího podílu methylmethakrylátu od nulového podílu po 98% podíl. Souběžně s navyšováním podílu MMA klesal podíl EA od 98 % k nule. Všechny latexy obsahovaly 2 % KMA.

U všech latexů byl zvážen koagulát vzniklý během polymerace, byl stanoven obsah sušiny ve vzorcích, změřeno pH, změřena zdánlivá viskozita dle Brookfielda a pomocí extrakce stanoveno množství extrahovatelného podílu. Během polymerace byly z reaktoru odebírány vzorky v předem určených časech. Tyto vzorky se použily jak k výpočtu aktuální a celkové konverze, tak ke stanovení vývoje relativní molekulové hmotnosti pomocí metody A4F-MALS.

Bylo zjištěno, že připravené disperze se během polymerace prakticky vůbec nesrážely. Sušiny měly konstantní hodnoty nezávislé na složení monomerů výchozí emulze, a to jak u vzorků odebraných během polymerace, tak u vzorků hotových latexů. Hodnoty pH byly opět u všech latexů prakticky shodné. Stejně tak se u jednotlivých disperzí výrazně nelišila zdánlivá viskozita. Množství extrahovatelného podílu klesalo s poklesem EA v emulzi monomerů. Zde se jednoznačně prokázal vliv složení latexu na obsah gelu.

Stupně konverze byly vypočítány ze vzorků odebíraných během polymerace a po jejím skončení. Okamžitá konverze byla s výjimkou prvního vzorku odebraného krátce po začátku přikapávání monomerní emulze téměř 100 %. Celková konverze rostla s množstvím přikapávaných monomerů a postupně dosáhla rovněž na téměř 100 %.

Metodou A4F-MALS byl zjištěn vývoj relativních molekulových hmotností latexů. Ke stanovení posloužily vzorky, které byly rovněž odebírány z reaktoru během přikapávání monomerů a během dopolymerace. Stanoveny byly hodnoty  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$  a  $\overline{M}_z$ . Vyhodnocení dat ukázalo vliv esterů kyseliny akrylové a methakrylové na relativní molekulovou hmotnost makromolekul v latexových disperzích. Prokázal se vliv intermolekulárních přenosů během polymerace latexů s vysokým podílem EA a tedy vznik velkých větvených makromolekul. Tento jev je také příčinou velkého podílu gelu u disperzí se značným obsahem EA v kopolymeru.

U každého latexu byla změřena teplota skelného přechodu metodou diferenční skenovací kalorimetrie. Zde se opět prokázal velký vliv složení latexu. Hodnoty  $T_g$  se nacházely z rozmezí od  $-11,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  u EA po  $105,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  u MMA emulzního polymeru.

## 4 LITERATURA:

- [1] MLEZIVA, Josef a ŠŇUPÁREK Jaromír. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití 2.* přeprac. Vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN: 80-85920-72-7.
- [2] ŠŇUPÁREK Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů.* Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014, 187 s. ISBN:978-80-7395-761-2
- [3] BOHÁČIK Peter. *Vliv obsahu esterů kyseliny akrylové na vlastnosti kopolymerů na bázi styrenu připravených emulzní polymerací.* Pardubice, 2014. 128 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Jana Machotová.
- [4] KVASNIČKA Pavel. *Studium vlivu molekulové hmotnosti na filmotvorné vlastnosti samosíťujících latexů na bázi strukturovaných mikrogelových částic.* Pardubice, 2014. 156 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce Jana Machotová.
- [5] HOVHANNISYAN, Arnos Arshaki, Mishal KHADDAZH, Gayane Karlosi GRIGORYAN a Narine Gevork GRIGORYAN. On the mechanism of latex particles formation in polymerization in heterogeneous monomer-water system. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* [online]. 2015, 9(5), s. 363-368 [cit. 2016-06-17]. DOI: 10.17265/1934-7375/2015.05.009. ISSN 1934-7375. Dostupné z: <http://www.davidpublisher.org/index.php/Home/Article/index?id=17865.html>
- [6] FITCH, R. M., TSAI, C. H. Particle Formation in Polymer Colloids, III. Prediction of the Number of Particles By a Homogenous Nucleation Theory *Polymer Colloids*, Plenum Press, New York, 1971, ISBN: 978-1-4684-1922-1. Dostupné z: <http://www.springer.com/de/book/9781468419221>
- [7] HANSEN, F. K. a UGELSTAD J. Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A Theory for Homogeneous Nucleation. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* [online]. 16(8), s. 1953-1979 [cit. 2016-06-17]. DOI: 10.1002/pol.1978.170160814. ISSN 0360-6376. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1978.170160814>

- [8] HEATLEY, Frank, LOVELL, Peter A. a YAMASHITA, Tsuyoshi. Chain transfer to polymer in free-radical solution polymerization of 2-ethylhexyl acrylate Studied By NMR Spectroscopy. *Macromolecules* [online]. 2001, 34(22), s. 7636-7641 [cit. 2016-06-17]. DOI: 10.1021/ma0101299. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma0101299>
- [9] PLATZER, Norbert. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Volume 6, by Mark, Bikales, Overberger, and Menges, Interscience, New York, 1986, 839 pp. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* [online]. 25(6), s. 268-268 [cit. 2016-06-17]. DOI: 10.1002/pol.1987.140250612. ISSN 0887-6258. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1987.140250612>
- [10] SU, Wei-Fang. Polymer size and polymer solutions. In: *Principles of Polymer Design and Synthesis* [online]. Berlin: Springer, 2013, s. 9-26 [cit. 2016-06-17]. DOI: 10.1007/978-3-642-38730-2\_2. ISBN: 978-3-642-38730-2. Dostupné z: [http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-38730-2\\_2](http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-38730-2_2)
- [11] WYATT, Philip J. Mean square radius of molecules and secondary instrumental broadening. *Journal of Chromatography A* [online]. 1993, 648(1), s. 27-32 [cit. 2016-06-18]. DOI: 10.1016/0021-9673(93)83285-Z. ISSN 00219673. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002196739383285Z>
- [12] PODZIMEK Š., Asymmetric Flow Field Flow Fractionation. *Encyclopedia of Analytical chemistry* [online]. John Wiley & Sons, 2012, [cit. 2016-06-18] DOI: 10.1002/9780470027318.a9289. ISBN: 9780470027318. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470027318.a9289/full>
- [13] MES, E.P.C., H. DE JONGE, T. KLEIN, R.R. WELZ a D.T. GILLESPIE. Characterization of high molecular weight polyethylenes using high temperature asymmetrical flow field-flow fractionation with on-line infrared, light scattering, and viscometry detection. *Journal of Chromatography A* [online]. 2007, 1154(1-2), s. 319-330 [cit. 2016-06-18]. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.03.116. ISSN 00219673. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967307006322>
- [14] PLESSIS, Christophe, ARZAMENDI, Gurutze, ALBERDI, Juan M., AGNELY, Mathias, LEIZA, Jose R. a ASUA, Jose M. Intramolecular chain transfer to polymer in the emulsion polymerization of 2-ethylhexyl acrylate. *Macromolecules* [online]. 2001, 34, s. 6138 – 6143 [cit. 2016-06-17]. DOI: 10.1021/ma0018190. ISSN 00249297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021%2Fma0018190>

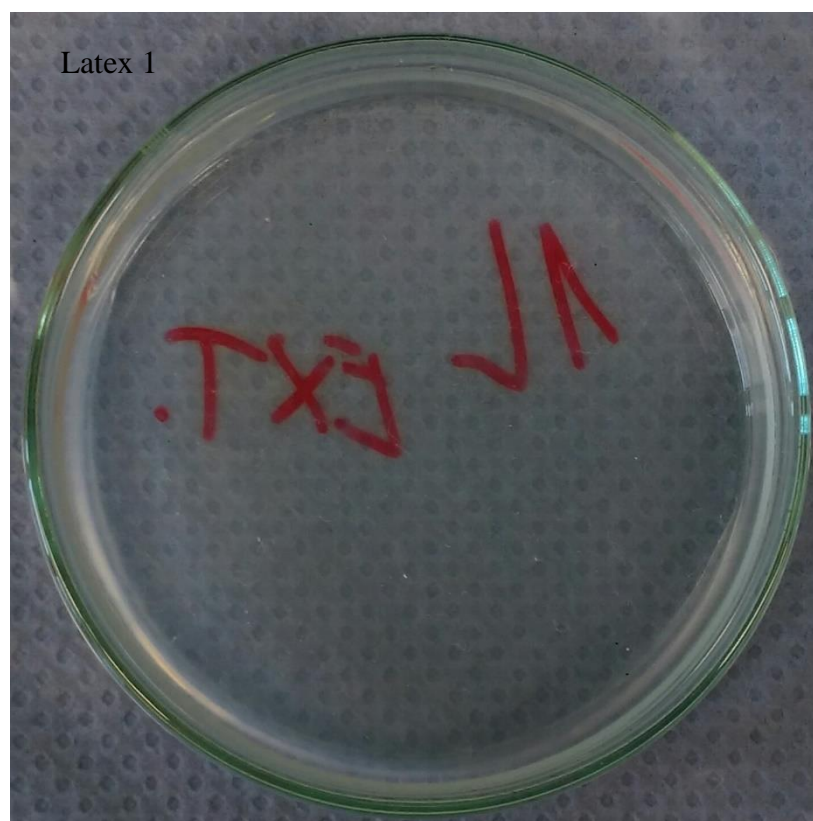


- [15] LOVELL, Peter A., SHAH, Tahir H., HEATLEY, Frank Chain transfer to polymer in emulsion polymerization of n-butyl acrylate studied by  $^{13}\text{C}$  n.m.r. spectroscopy and g.p.c. *Polymer Communications*, [online]. 1991, 32(4), s. 98 – 103, ISSN 02636476. Dostupné z: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=19474614>
- [16] ASUA, Jose M. Emulsion polymerization: From fundamental mechanisms to process developments. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2004, 42(5), s. 1026 – 1032 [cit. 2016-06-17]. DOI: 10.1002/pola.11096. ISSN 0887624X. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.11096/full>
- [17] PLESSIS, Christophe, ARZAMENDI, Gurutze, LEIZA, Jose R., SCHOONBROOD, Harold A. S., CHARMOT, Dominoque, ASUA, Jose M. Kinetics and polymer microstructure of the seeded semibatch emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and styrene. *Macromolecules* [online]. 2001, 34, s. 5147 – 5157 [cit. 2016-06-17]. DOI: 10.1021/ma0020382. ISSN 08885885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma0020382>
- [18] JIANG, Qimin, Wenyan HUANG, Hongjun YANG, et al. Radical emulsion polymerization with chain transfer monomer: An approach to branched vinyl polymers with high molecular weight and relatively narrow polydispersity. *Polymer Chemistry* [online]. 2014, 5(6), s. 1863-1873 [cit. 2016-06-18]. DOI: 10.1039/c3py01437a. ISSN 1759-9954. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3py01437a>
- [19] FRECHET, J. M. J., M. HENMI, I. GITSOV, S. AOSHIMA, M. R. LEDUC a R. B. GRUBBS. Self-condensing vinyl polymerization: An approach to dendritic materials. *Science* [online]. 1995, 269(5227), s. 1080-1083 [cit. 2016-06-18]. DOI: 10.1126/science.269.5227.1080. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.269.5227.1080>
- [20] PODZIMEK, Š., VLČEK, T., JOHANN, C. Characterization of branched polymers by size exclusion chromatography coupled with multiangle light Scattering detector. I. Size exclusion chromatography elution behavior of branched polymers. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2001, 81, s. 1588-1594 [cit. 2016-06-18]. DOI: 10.1002/app.1589. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1589/full>

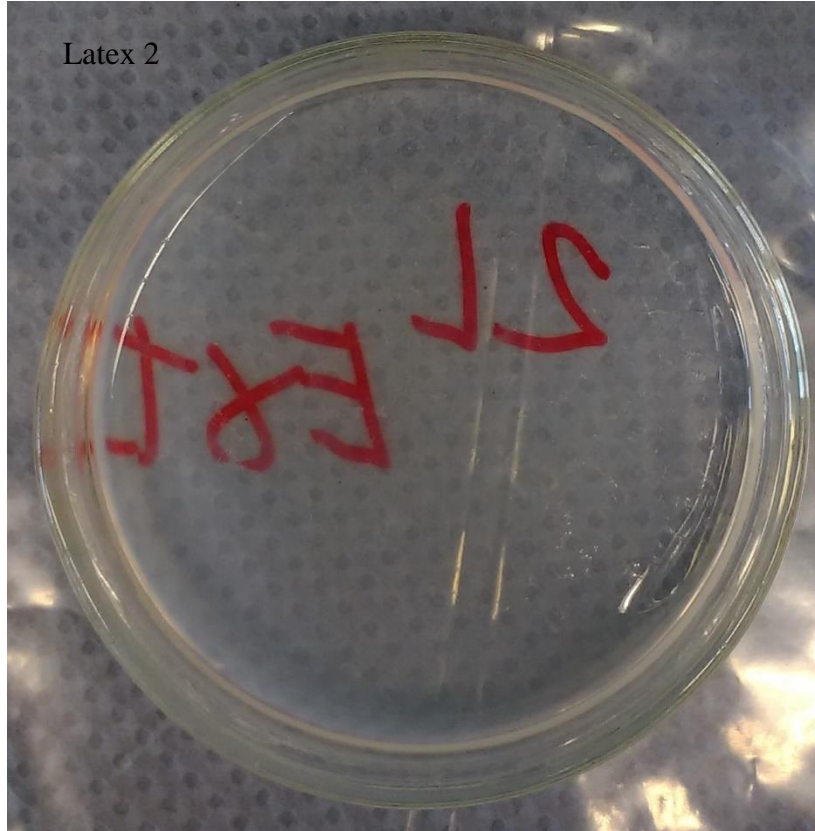
- [21] MACHOTOVÁ, J., ZGONI, H., PODZIMEK, Š., STRÁNSKÁ, E., PUKOVÁ, K.  
Characterization of molecular structure of emulsion acrylic microgels: Exploring the impact of molar mass on coating properties of self-crosslinkable latexes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [online]. 2016, s. 5-6 [cit. 2016-06-18]. DOI: 10.1080/03602559.2016.1185662.  
Dostupné z: <http://mc.manuscriptcentral.com/lpte>
- [22] MESSAUD F. A., SANDERSON R. D., RUNYON J. R., OTTE T., PASCH H., WILLIAMS S. K. R. An overview on field-flow fractionation techniques and their applications in the separation and characterization of polymers. *Progress in Polymer Science* [online]. 2009, 34(4), s. 351 – 368 [cit. 2016-06-18]. ISSN 00796700  
DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.11.001. Dostupné z:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008001251>

## 5 PŘÍLOHY

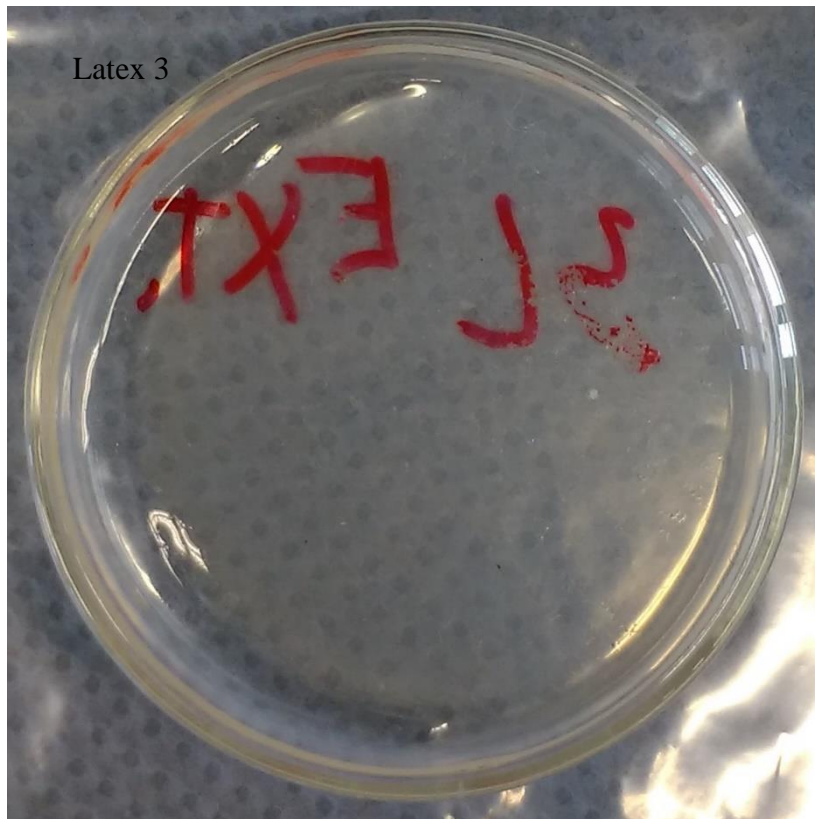
Snímky usušených vzorků latexů a aparatury



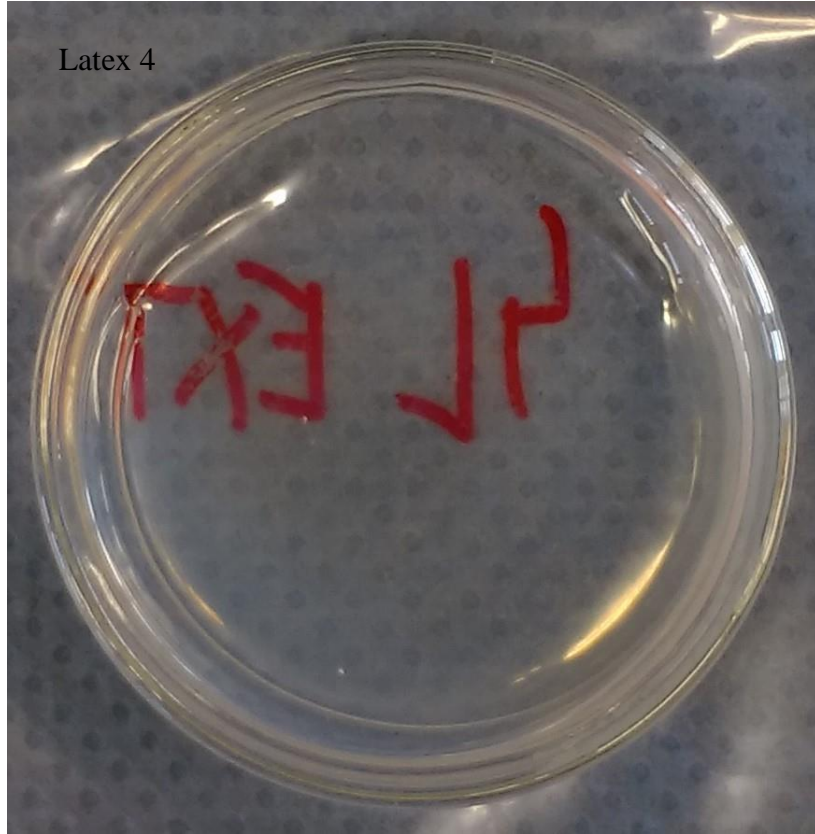
Latex 2



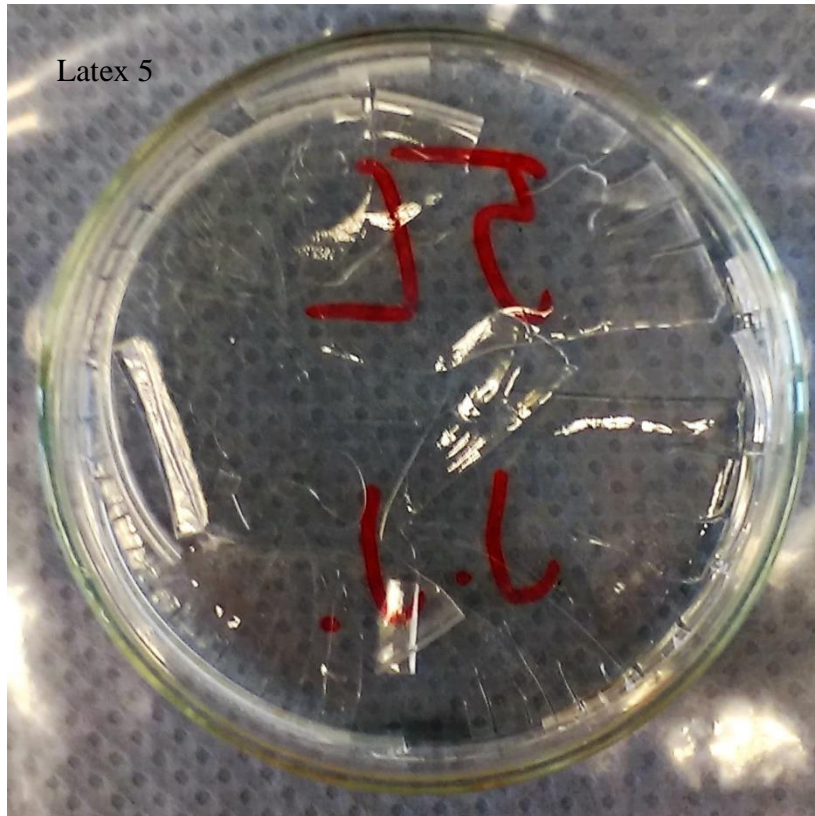
Latex 3



Latex 4



Latex 5



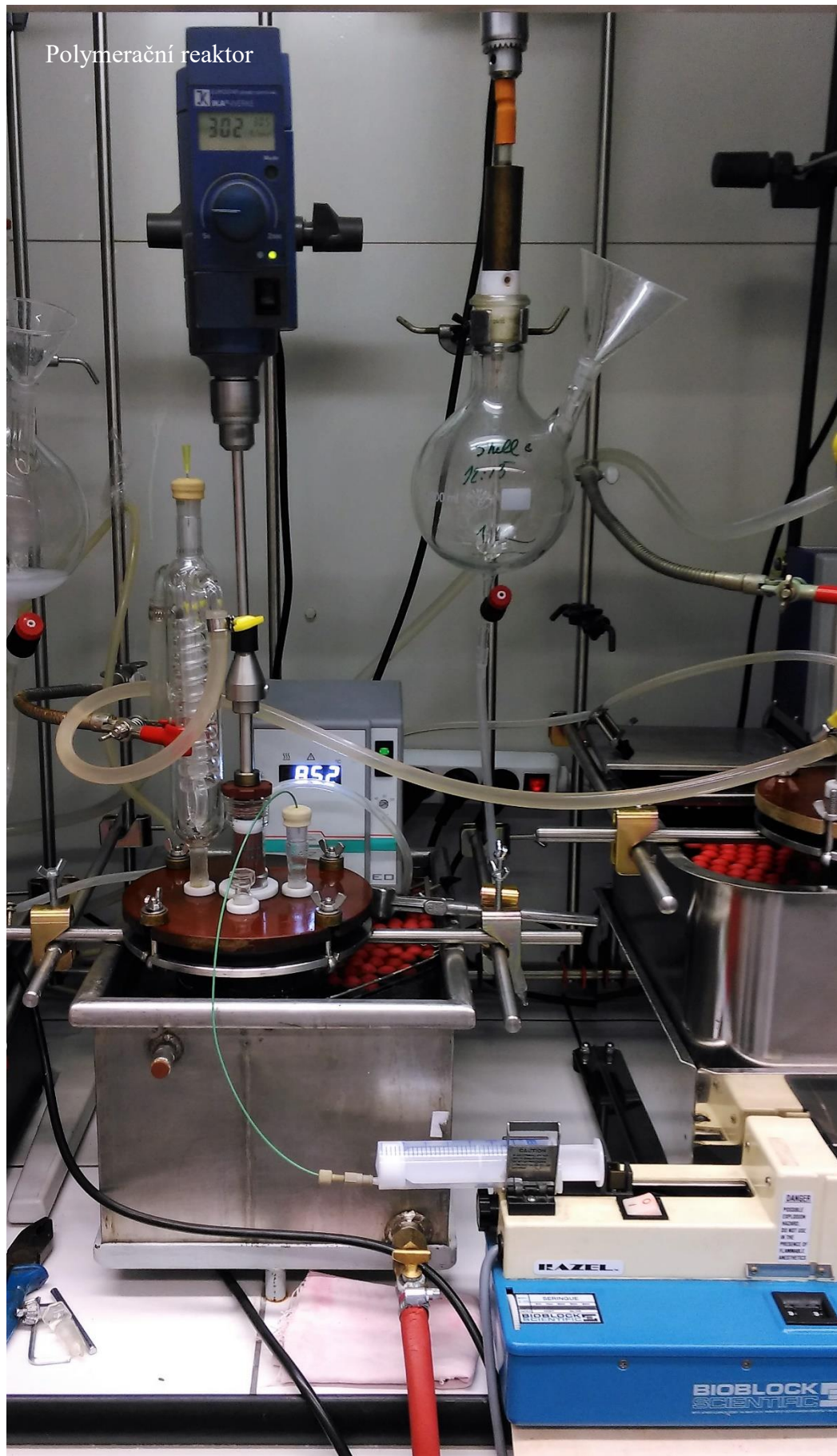
Latex 6



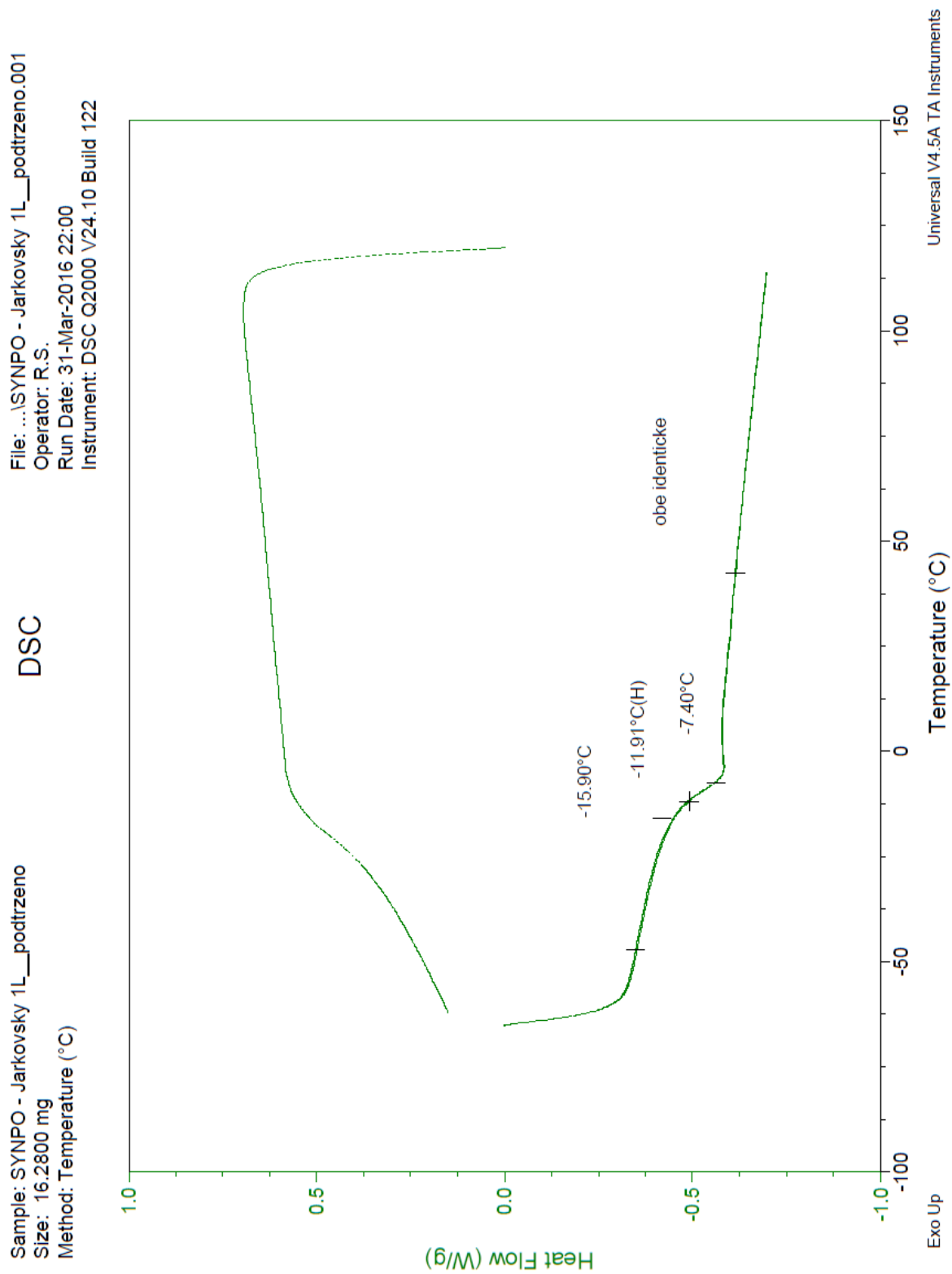
Latex 7



Polymerační reaktor



# Grafy diferenční skenovací kalorimetrie

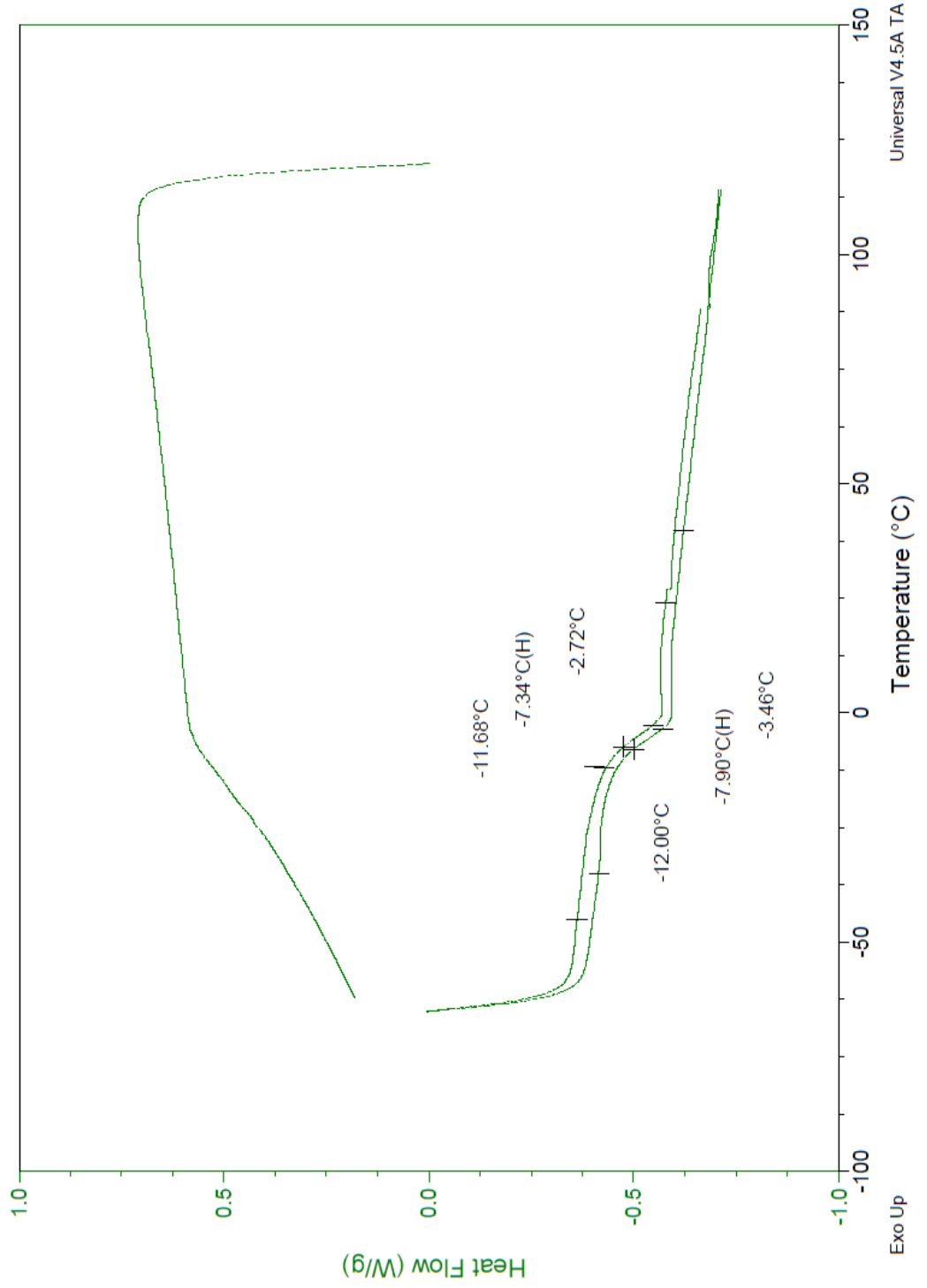




Sample: SYNPO - Jarkovsky 2L  
Size: 9.2700 mg  
Method: Temperature (°C)

### DSC

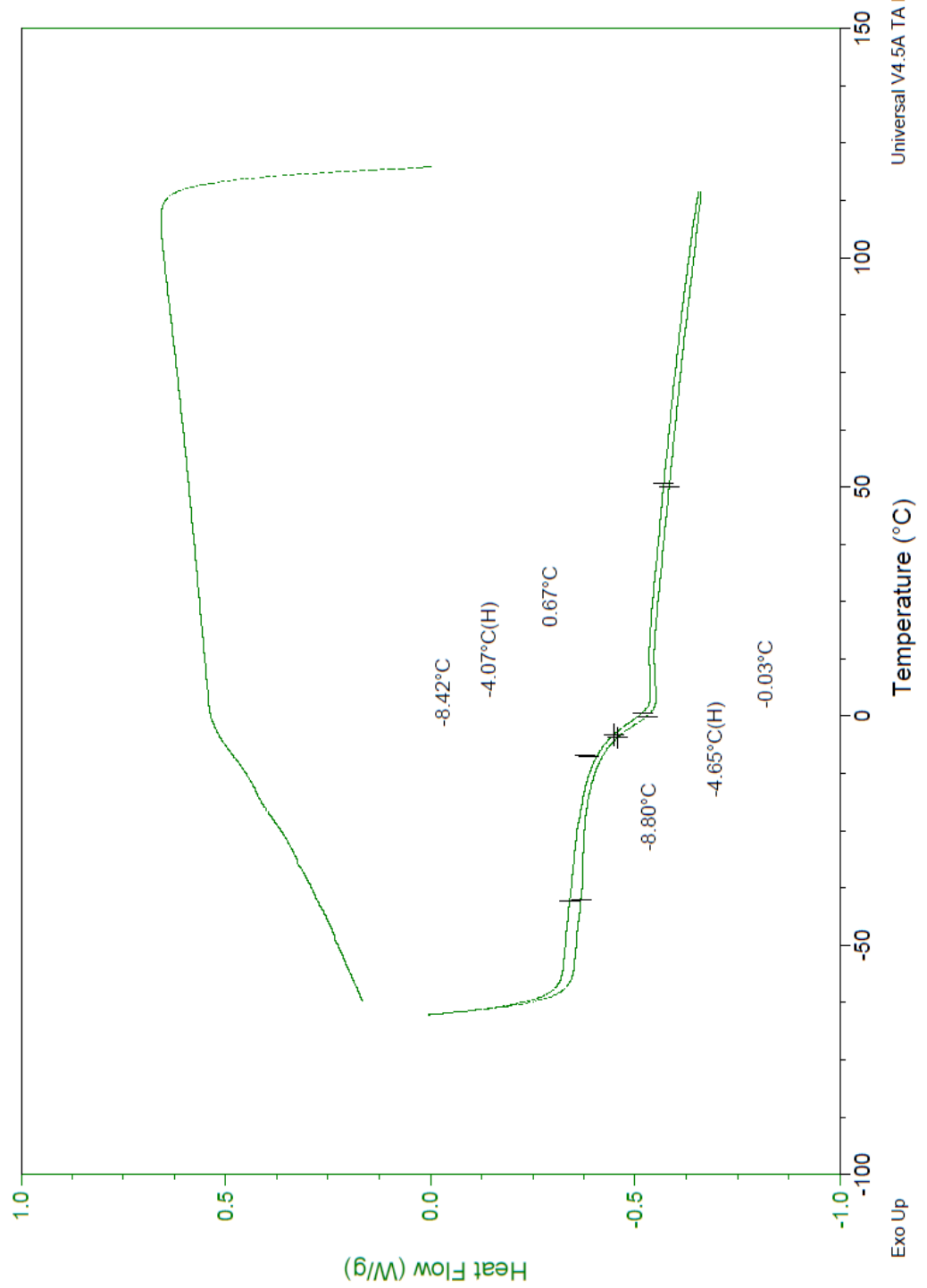
File: H:\... \SYNPO - Jarkovsky 2L.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 31-Mar-2016 20:32  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - Jarkovsky 3L  
Size: 8.7700 mg  
Method: Temperature (°C)

### DSC

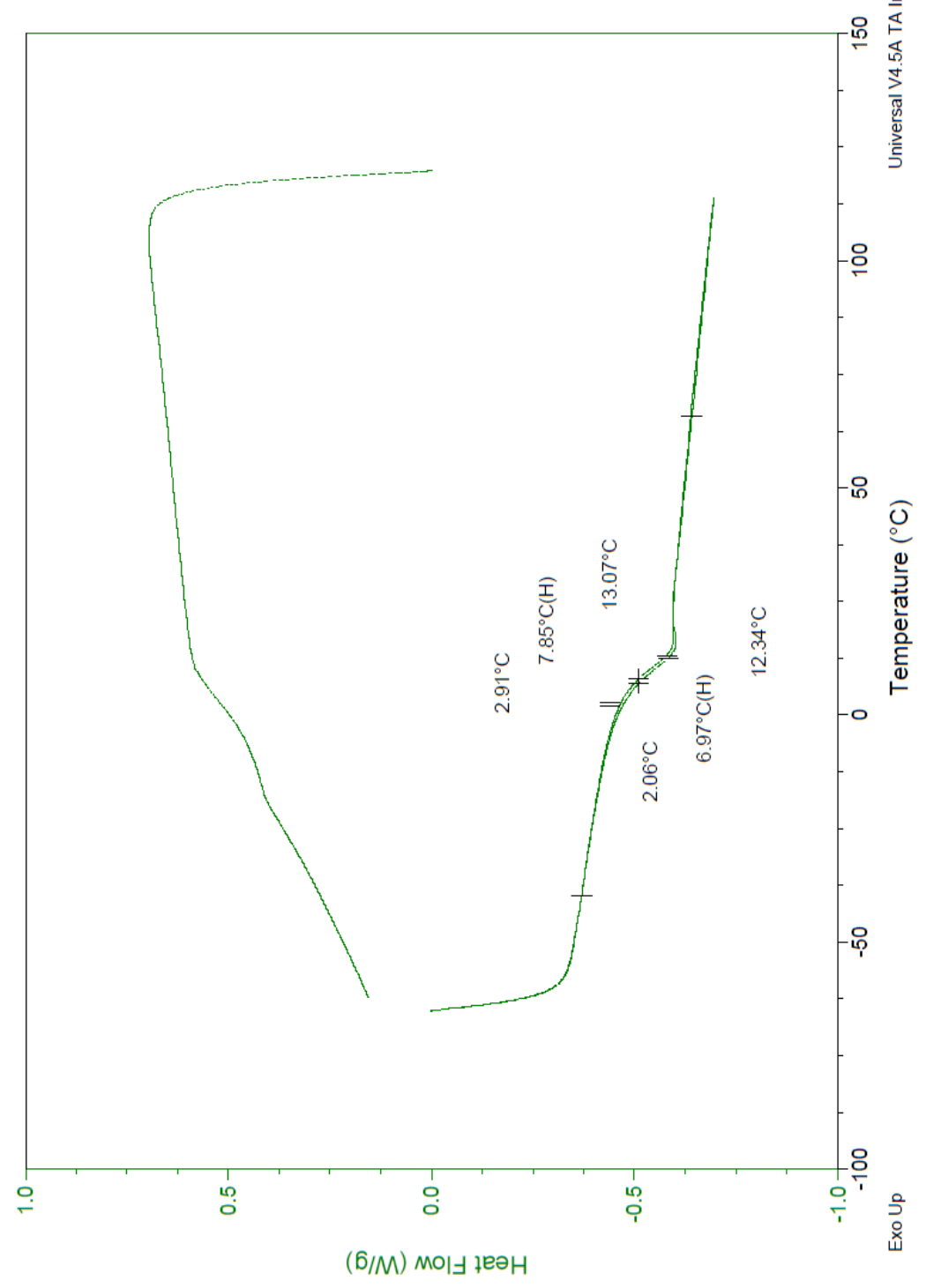
File: H:\...\SYNPO - Jarkovsky 3L.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 31-Mar-2016 19:48  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - Jarkovsky 4L  
Size: 17.6100 mg  
Method: Temperature (°C)

### DSC

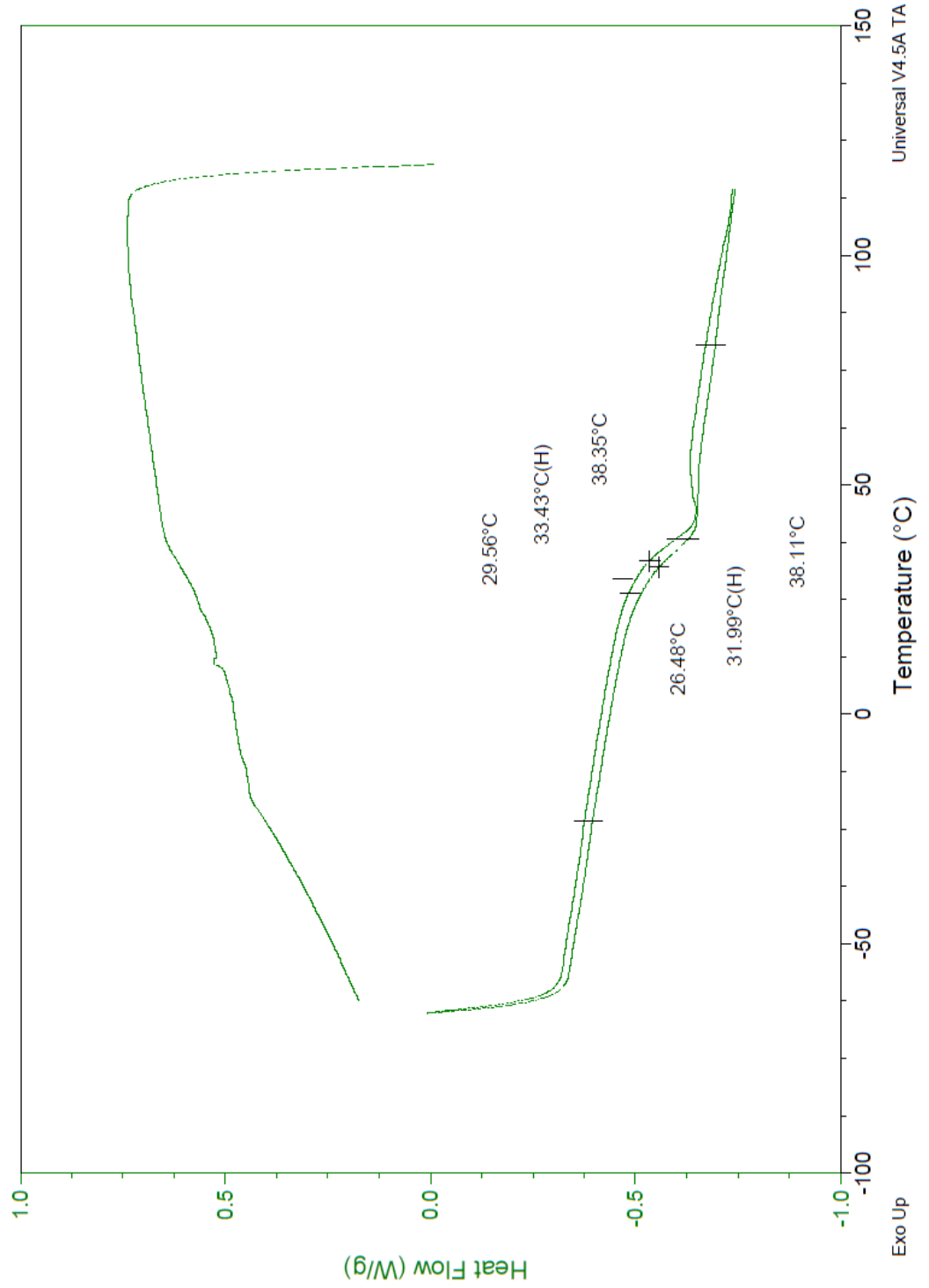
File: H:\...\SYNPO - Jarkovsky 4L.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 31-Mar-2016 19:04  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - Jarkovsky 5L  
Size: 4.6600 mg  
Method: Temperature (°C)

### DSC

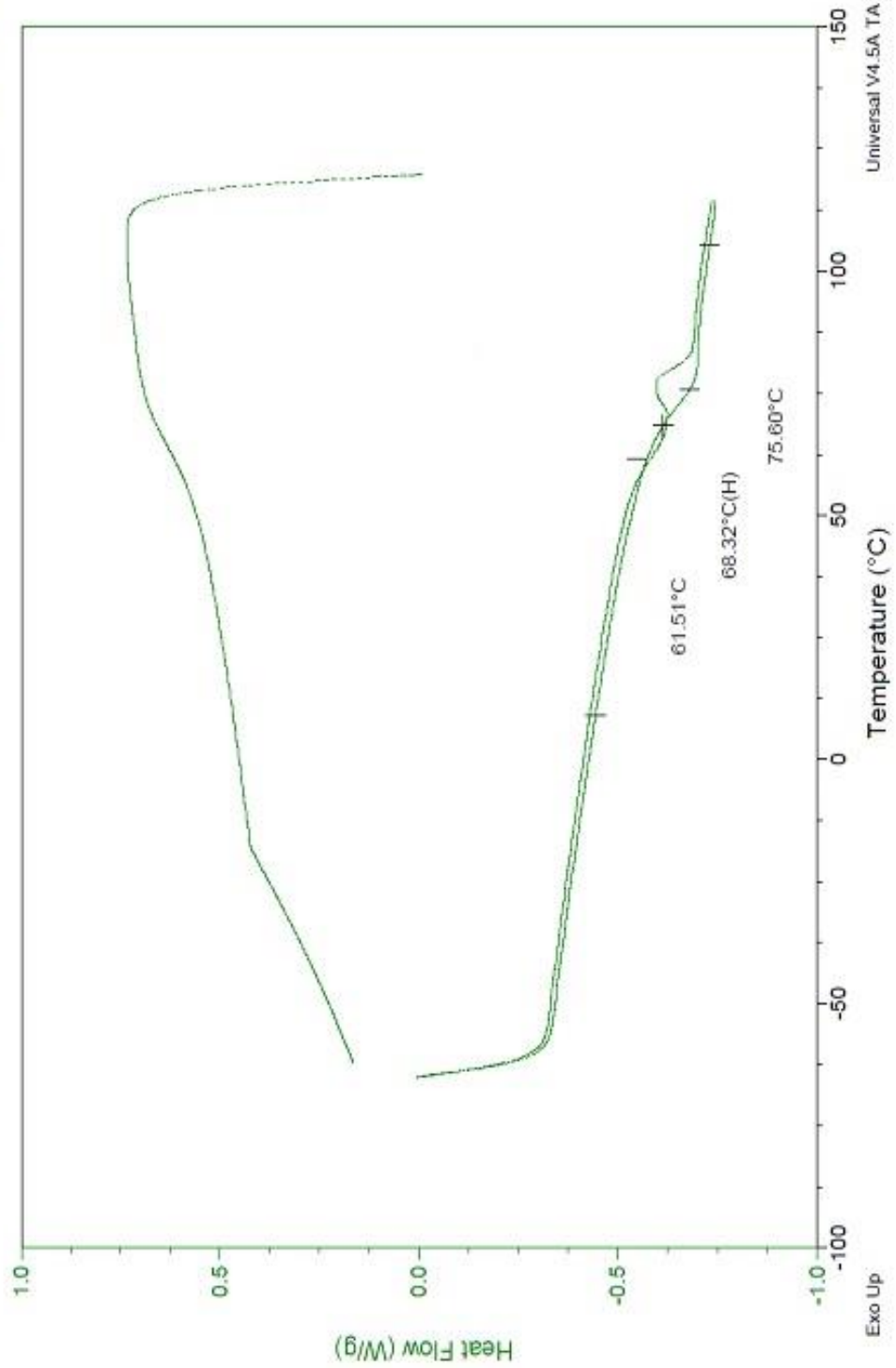
File: H:\... \SYNPO - Jarkovsky 5L.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 31-Mar-2016 18:21  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - Jarkovsky 6L  
Size: 7.6700 mg  
Method: Temperature (°C)

### DSC

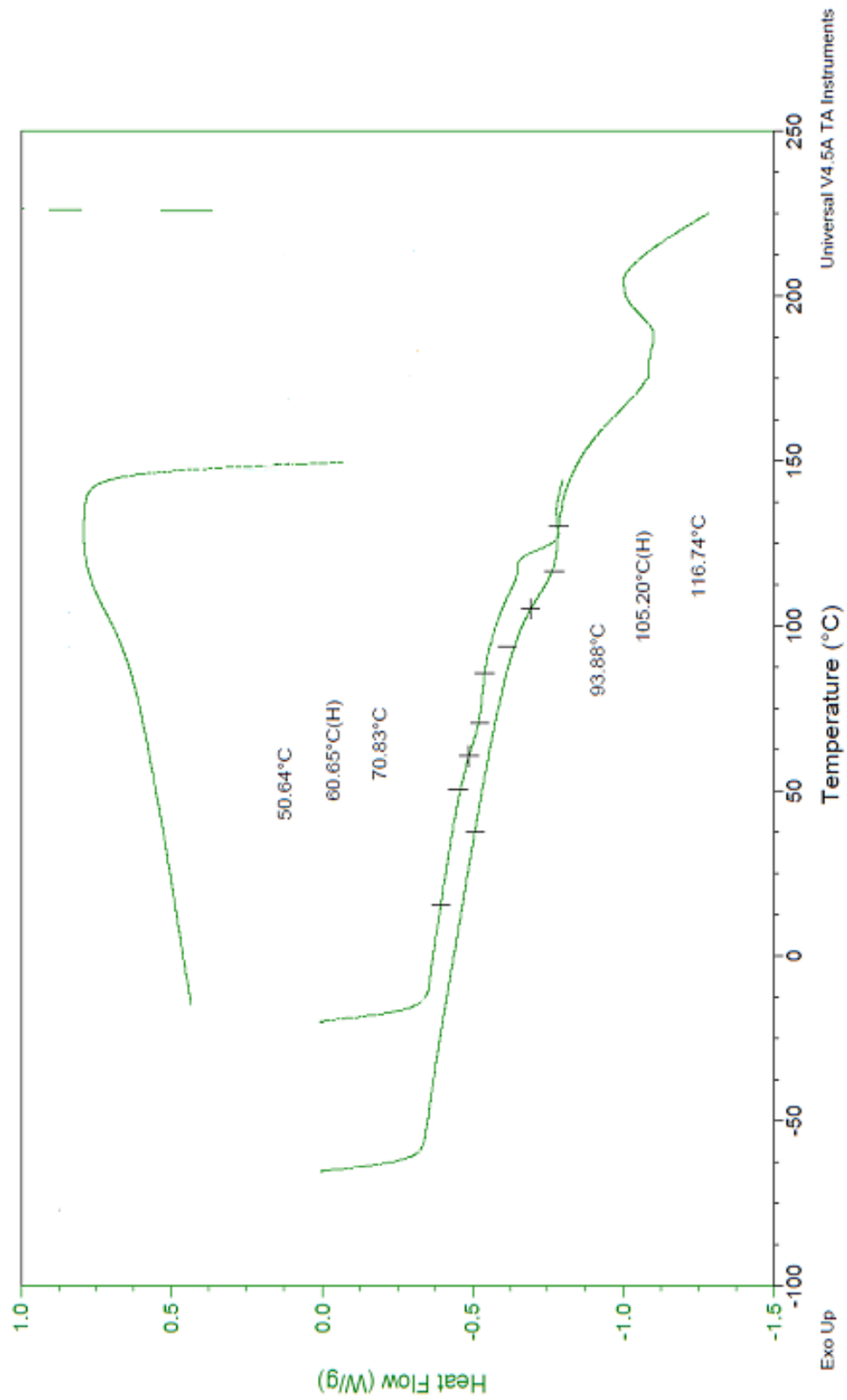
File: H:\... \SYNPO - Jarkovsky 6L.001  
Operator: R.S.  
Run Date: 31-Mar-2016 17:37  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Sample: SYNPO - Jarkovsky 7L  
Size: 5.9400 mg  
Method: Temperature (°C)

### DSC

File: H:\... \SYNPO - Jarkovsky 7L.002  
Operator: R.S.  
Run Date: 01-Apr-2016 07:46  
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122



Hmotnosti odebraných vzorků latexů pro analýzu MALS a výpočet stupně konverze

Latex 1						
Čas odběru [min]	30	60	120	155	215	275
Vzorky pro analýzu MALS						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
Hmotnost lékovky [g]	13,0988	10,8274	13,9309	13,0108	13,6936	13,1080
Hm. se vzorkem [g]	20,3885	17,3120	20,3373	19,5283	21,6335	19,7908
Vzorek [g]	7,2897	6,4846	6,4064	6,5175	7,9399	6,6828
Vzorky pro výpočet stupně konverze v petriho miskách (A, B)						
A samotná [g]	17,1376	17,9205	14,4508	14,8324	12,4711	14,1298
B samotná [g]	12,3779	8,6873	12,5764	17,5963	8,9442	9,3628
A se vzorkem [g]	19,5090	20,1921	16,3339	17,7767	14,8332	16,6766
B se vzorkem [g]	14,8555	10,9328	14,4139	19,9514	11,4303	11,8844
A po vysušení [g]	17,4793	18,4241	14,9862	15,7363	13,2136	14,9324
B po vysušení [g]	12,7409	9,1889	13,0973	18,3214	9,7267	10,1586
Čisté hmotnosti vzorků latexů						
A před vysušením [g]	2,3714	2,2716	1,8831	2,9443	2,3621	2,5468
B před vysušením [g]	2,4776	2,2455	1,8375	2,3551	2,4861	2,5216
A po vysušení [g]	0,3417	0,5036	0,5354	0,9039	0,7425	0,8026
B po vysušení [g]	0,3630	0,5016	0,5209	0,7251	0,7825	0,7958

Latex 2						
Čas odběru [min]	30	60	120	155	215	275
Vzorky pro analýzu MALS						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
Hmotnost lékovky [g]	13,1385	12,7981	10,9487	11,0349	10,8337	10,8882
Hm. se vzorkem [g]	20,7745	20,8888	17,8896	18,3477	16,8698	17,2596
Vzorek [g]	7,6359	8,0907	6,9409	6,9409	6,0361	6,3714
Vzorky pro výpočet stupně konverze v petriho miskách (A, B)						
A samotná [g]	11,7333	12,0569	12,3104	17,8157	17,9509	18,1339
B samotná [g]	8,8428	9,0663	17,4716	17,9952	17,3520	18,0798
A se vzorkem [g]	14,5139	14,0750	14,5512	20,9253	19,5399	20,3421
B se vzorkem [g]	11,7611	11,5779	20,0951	21,4274	19,4839	20,6889
A po vysušení [g]	12,1629	12,4835	13,0370	18,7777	18,4614	18,8413
B po vysušení [g]	9,3093	9,6106	18,2328	19,0835	18,0404	18,9252
Čisté hmotnosti vzorků latexů						
A před vysušením [g]	2,7806	2,0181	2,2408	3,1096	1,5890	2,2082
B před vysušením [g]	2,9263	2,5116	2,6235	3,4322	2,1319	2,6091
A po vysušení [g]	0,4296	0,4266	0,7266	0,9620	0,5105	0,7074
B po vysušení [g]	0,4665	0,5443	0,7612	1,0883	0,6884	0,8454

Latex 3						
Čas odběru [min]	30	60	120	155	215	275
Vzorky pro analýzu MALS						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
Hmotnost lékovky [g]	10,9346	11,0163	10,9702	10,9702	13,0792	10,8432
Hm. se vzorkem [g]	17,6465	18,1567	17,5544	18,3998	20,8440	18,1412
Vzorek [g]	6,7119	7,1404	6,5842	7,4296	7,7648	7,2980
Vzorky pro výpočet stupně konverze v petriho miskách (A, B)						
A samotná [g]	11,5353	11,9706	11,9223	11,8198	12,3337	12,2890
B samotná [g]	11,6940	11,7916	12,1672	8,1756	12,2339	12,2754
A se vzorkem [g]	13,5446	13,8223	14,1136	13,9849	14,4280	14,3747
B se vzorkem [g]	13,8386	14,1069	14,2559	10,3663	14,4564	14,4772
A po vysušení [g]	11,8335	12,3855	12,5590	12,5064	13,0059	12,9589
B po vysušení [g]	12,0165	12,3059	12,7748	8,8636	12,9482	12,9822
Čisté hmotnosti vzorků latexů						
A před vysušením [g]	2,0093	1,8517	2,1913	2,1651	2,0943	2,0857
B před vysušením [g]	2,1446	2,3153	2,0887	2,1907	2,2225	2,2018
A po vysušení [g]	0,2982	0,4149	0,6367	0,6866	0,6722	0,6699
B po vysušení [g]	0,3225	0,5143	0,6076	0,6880	0,7143	0,7068

Latex 4						
Čas odběru [min]	30	60	120	155	215	275
Vzorky pro analýzu MALS						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
Hmotnost lékovky [g]	11,0532	10,9953	10,9855	11,0288	10,9425	10,9227
Hm. se vzorkem [g]	17,9809	16,8094	17,1628	17,9668	17,2227	16,7771
Vzorek [g]	6,9277	5,8141	6,1773	6,938	6,2802	5,8544
Vzorky pro výpočet stupně konverze v petriho miskách (A, B)						
A samotná [g]	8,7531	17,7912	17,2255	17,1941	17,7967	8,9016
B samotná [g]	11,5816	17,6008	17,9693	17,9201	12,0695	8,6776
A se vzorkem [g]	11,1240	20,0282	19,7078	19,4882	20,2797	11,2332
B se vzorkem [g]	13,9170	19,8624	20,5860	20,4532	14,4149	10,9342
A po vysušení [g]	9,0662	18,2609	17,9530	17,9227	18,5823	9,6547
B po vysušení [g]	11,8925	18,0790	18,7261	18,7269	12,8246	9,4116
Čisté hmotnosti vzorků latexů						
A před vysušením [g]	2,3709	2,2370	2,4823	2,2941	2,4830	2,3316
B před vysušením [g]	2,3354	2,2616	2,6167	2,5331	2,3454	2,2566
A po vysušení [g]	0,3131	0,4697	0,7275	0,7286	0,7856	0,7531
B po vysušení [g]	0,3109	0,4782	0,7568	0,8068	0,7551	0,7340



Latex 5						
Čas odběru [min]	30	60	120	155	215	275
Vzorky pro analýzu MALS						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
Hmotnost lékovky [g]	11,0117	10,9841	12,9119	10,9349	10,8050	10,9712
Hm. se vzorkem [g]	17,8156	17,3062	19,9312	16,9530	17,4168	17,4386
Vzorek [g]	6,8039	6,3221	7,0193	6,0181	6,6118	6,4674
Vzorky pro výpočet stupně konverze v petriho miskách (A, B)						
A samotná [g]	14,2618	8,9442	14,7265	8,6869	17,5965	14,4508
B samotná [g]	12,4710	12,3799	14,1297	9,3628	12,5762	14,8329
A se vzorkem [g]	16,4420	11,3922	17,0266	11,0598	19,9481	16,8514
B se vzorkem [g]	14,8395	14,6933	16,1960	10,9355	14,9232	17,1241
A po vysušení [g]	14,5832	9,4848	15,4017	9,4487	18,3582	15,2292
B po vysušení [g]	12,8241	12,8936	14,7357	9,8685	13,3371	15,5770
Čisté hmotnosti vzorků latexů						
A před vysušením [g]	2,1802	2,4480	2,3001	2,3729	2,3516	2,4006
B před vysušením [g]	2,3685	2,3134	2,0663	1,5727	2,3470	2,2912
A po vysušení [g]	0,3214	0,5406	0,6752	0,7618	0,7617	0,7784
B po vysušení [g]	0,3531	0,5137	0,6060	0,5057	0,7609	0,7441

Latex 6						
Čas odběru [min]	30	60	120	155	215	275
Vzorky pro analýzu MALS						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
Hmotnost lékovky [g]	10,8863	8,8891	10,9669	8,7772	8,8140	14,1026
Hm. se vzorkem [g]	16,6343	14,3972	16,3773	13,9175	14,3767	21,6417
Vzorek [g]	5,7480	5,5081	5,4104	5,1403	5,5627	7,5391
Vzorky pro výpočet stupně konverze v petriho miskách (A, B)						
A samotná [g]	12,1275	11,5021	8,0656	12,1249	9,1374	8,6004
B samotná [g]	12,0818	11,7196	11,8010	8,2017	8,6085	17,0171
A se vzorkem [g]	14,4697	13,7780	10,6277	14,5008	11,3543	10,6348
B se vzorkem [g]	14,4204	14,0605	14,2426	10,8263	10,9798	19,2948
A po vysušení [g]	12,5033	12,0322	8,8171	12,8834	9,8481	9,2533
B po vysušení [g]	12,4628	12,2697	12,5186	9,0394	9,3683	17,7481
Čisté hmotnosti vzorků latexů						
A před vysušením [g]	2,3422	2,2759	2,5621	2,3759	2,2169	2,0344
B před vysušením [g]	2,3386	2,3409	2,4416	2,6246	2,3713	2,2777
A po vysušení [g]	0,3758	0,5301	0,7515	0,7585	0,7107	0,6529
B po vysušení [g]	0,3810	0,5501	0,7176	0,8377	0,7598	0,7310

Latex 7						
Čas odběru [min]	30	60	120	155	215	275
Vzorky pro analýzu MALS						
Vzorek	1	2	3	4	5	6
Hmotnost lékovky [g]	12,8069	13,0225	8,8844	10,9029	8,9125	11,0072
Hm. se vzorkem [g]	19,0205	19,9006	14,8176	17,2435	14,3717	18,0566
Vzorek [g]	6,2136	6,8781	5,9332	6,3406	5,4592	7,0494
Vzorky pro výpočet stupně konverze v petriho miskách (A, B)						
A samotná [g]	8,6771	8,9013	12,0148	12,0692	8,7494	17,2253
B samotná [g]	11,5813	11,6657	11,8115	12,0686	11,3553	17,1940
A se vzorkem [g]	11,2732	11,2203	14,4574	14,2912	11,1721	19,5294
B se vzorkem [g]	13,9049	13,9686	14,3376	14,3959	13,7414	19,3741
A po vysušení [g]	9,0624	9,4120	12,7198	12,7577	9,5129	17,9526
B po vysušení [g]	11,9296	12,1759	12,5389	12,7921	12,0015	17,8739
Čisté hmotnosti vzorků latexů						
A před vysušením [g]	2,5961	2,3190	2,4426	2,2220	2,4227	2,3041
B před vysušením [g]	2,3236	2,3029	2,5261	2,3273	2,3861	2,1801
A po vysušení [g]	0,3853	0,5107	0,7050	0,6885	0,7635	0,7273
B po vysušení [g]	0,3483	0,5102	0,7274	0,7235	0,6462	0,6799

## Údaje pro databázi knihovny

Název práce	Studium průběhu emulzní polymerace akrylátových monomerů z hlediska molekulové hmotnosti
Autor práce	Josef Jarkovský
Obor	Polymerní materiály a kompozity
Rok obhajoby	2016
Vedoucí práce	Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Anotace	Součástí této bakalářské práce je literární rešerše na téma emulzní polymerace akrylátových monomerů a přenosové reakce, molekulová hmotnost polymerů a způsoby jejího stanovení. Rešerše se také zabývá gyračním poloměrem makromolekuly a principem experimentální metody A4F-MALS. V experimentální části je popsána příprava sady akrylátových latexů a metody jejich charakterizace: stanovení obsahu sušiny, stanovení obsahu koagulátu, měření pH, měření zdánlivé viskozity dle Brookfielda, stanovení extrahovatelného podílu, výpočet konverze, vyhodnocení experimentálních dat získaných metodou A4F-MALS, vyhodnocení dat teploty skelného přechodu pomocí metody DSC a vyhodnocení vzhledu vyschlých vzorků latexů. V části výsledky a diskuse jsou vyhodnocena data z experimentální části formou tabulek, grafů a komentářů.
Klíčová slova	emulzní polymerace, konverze, relativní molekulová hmotnost, teplota skelného přechodu, A4F-MALS, DSC

