

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Enkapsulace termochromních systémů

Kateřina Hovjacká

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Hovjacká**
Osobní číslo: **C16589**
Studijní program: **N3441 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Název tématu: **Enkapsulace termochromních systémů**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

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

1. Z dostupné literatury nastudujte a popište procesy mikroenkapsulace do polymerní schránky z melamin-formaldehydových pryskyřic.
2. Zaměřte se na přístupy používané pro enkapsulaci termochromních systému, nebo systému obdobných (materiály s fázovou změnou).
3. S využitím dostupných chemikálií navrhnete experimentální postup pro sledování vybraných parametrů enkapsulace.
4. Testované přístupy vyhodnoťte s ohledem na kvalitu mikroenkapsulace.
5. Získané výsledky přehledně zpracujte ve formě závěrečné práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Ondrej Panák, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena 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 § 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnici Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

Souhlasím s prezentačním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 11. 5. 2018

Kateřina Hovjacká

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat společnosti Vertellus Specialties Inc. za poskytnutí vzorku emulzifikátoru Zemac[®] 400. Děkuji také za provedení termogravimetrické analýzy v Centru materiálů a nanotechnologií za finanční podpory MŠMT prostřednictvím projektů LM2015082 a CZ.1.05/4.1.00/11.0251.

Dále bych ráda poděkovala panu Ing. Ondreji Panákovi, Ph.D. za veškerou pomoc a cenné rady při vypracování této diplomové práce. V neposlední řadě bych také ráda poděkovala své rodině a příteli za podporu během mého studia.

ANOTACE

Cílem této práce bylo nalezení optimálního experimentálního postupu mikroenkapsulace tříložkového termochromního systému do melamin-formaldehydové pryskyřice za použití vhodného emulzifikátoru. Sledován byl vliv množství emulzifikátoru a podmínek během mikroenkapsulace na velikost a kvalitu připravených mikrokapsulí. Pro vyhodnocení mikrokapsulí bylo využito měření distribuce velikosti částic, analýza na elektronovém mikroskopu a termogravimetrická analýza.

KLÍČOVÁ SLOVA

mikroenkapsulace, in situ, termochromní systém, melamin-formaldehydová pryskyřice

TITLE

Encapsulation of thermochromic systems

ANOTACE

The aim of this work was to find optimal experimental procedure of microencapsulation of a three-component thermochromic system into melamine-formaldehyde resin using a suitable emulsifier. The effect of the amount of emulsifier and conditions during microencapsulation on the size and quality of prepared microcapsules was monitored. Particle size distribution, electron microscopy analysis and thermogravimetric analysis were used to evaluate microcapsules.

KEY WORDS

microencapsulation, in situ, thermochromic system, melamine-formaldehyde resin

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
	2.1 TERMOCHROMNÍ SYSTÉM.....	7
	2.2 MIKROENKAPSULACE.....	8
	2.2.1 Metody mikroenkapsulace	9
	2.2.1.1 Fyzikálně-chemické metody	10
	<i>Koacervace (Coacervation)</i>	<i>10</i>
	<i>Sol-gel enkapsulace (Sol-gel).....</i>	<i>10</i>
	2.2.1.2 Chemické metody.....	10
	<i>Polymerace na rozhraní.....</i>	<i>10</i>
	<i>Suspenní polymerace</i>	<i>10</i>
	<i>Emulzní polymerace</i>	<i>11</i>
	<i>In situ mikroenkapsulace.....</i>	<i>11</i>
	2.3 PŘEHLED RŮZNÝCH PŘÍSTUPŮ K MIKROENKAPSULACI TERMOCHROMNÍCH SYSTÉMŮ	11
	2.4 MELAMIN FORMALDEHYDOVÉ PRYSKYŘICE.....	12
	2.5 IN SITU MIKROENKAPSULACE DO MELAMIN-FORMALDEHYDOVÝCH PRYSKYŘIC	14
	2.5.1 Faktory ovlivňující proces mikroenkapsulace.....	16
	2.5.2 Metody pro vyhodnocování mikrokapsulí	18
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
	3.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL	20
	3.1.1 Emulzifikátory.....	20
	<i>ZeMac® E400</i>	<i>20</i>
	<i>Poly(ethylen-alt-maleinanhydrid) (Sigma-Aldrich)</i>	<i>20</i>
	3.1.2 Termochromní systém.....	21
	3.1.3 MF prepolymer MELAPRET NF 70/M.....	22
	3.1.4 Sítotiskový lak Polyplast PY383	22

3.2 EXPERIMENTÁLNÍ PŘÍSTROJE	23
3.2.1 Aparatura – emulzifikace a mikroenkapsulace	23
3.2.2 Příklad pro měření distribuce velikosti částic Mastersizer 2000	24
3.2.3 Elektronový mikroskop JEOL JSM-5500LV	24
3.2.4 Rozprašovací sušárna Mini Spray Dryer B-290 (Büchi)	25
3.2.5 Digital Ink Rub Tester 10-18-01	27
3.2.6 Pyris 1 TGA HT	27
3.3 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY	28
3.3.1 Emulzifikace	28
3.3.2 Mikroenkapsulace	28
3.3.3 Sledování vlivu množství emulzifikátoru	29
3.3.4 Sledování podmínek mikroenkapsulace	30
3.3.4.1 Vliv rychlosti míchání na velikost mikrokapsulí	31
3.3.4.2 Ověření vybraných podmínek	31
3.4 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY A DISKUZE	32
3.4.1 Vliv množství emulzifikátoru	32
3.4.2 Sledování podmínek mikroenkapsulace	34
3.4.2.1 Změna pH a teploty	40
3.4.2.2 Vysušení suspenzí na rozprašovací sušárně	45
3.4.2.3 Vliv rychlosti	54
3.4.2.4 Otěr barvové vrstvy	55
3.4.2.5 Ověření vybraných podmínek	59
4 ZÁVĚR	62
Seznam obrázků	69
Seznam grafů	70
Seznam tabulek	71
Seznam zkratk	72

1 ÚVOD

Jako termochromní materiály můžeme označit takové materiály, které při změně teploty mění svou barvu. K výrobě termochromního systému (TS) s reverzibilní barevnou změnou je obvykle zapotřebí tří složek a to barviva, vývojky a rozpouštědla [1]. Zmíněná barevná změna je řízena reakcemi právě mezi těmito třemi složkami. Termochromní systém lze mikroenkapsulovat do polymerní obálky a následně ho ve formě pigmentu zakomponovat do jiného polymerního materiálu. Příkladem může být termochromní tisková barva [2, 3] skládající se z pojiva a termochromního pigmentu. Polymerní obálky mikrokapsulí, do kterých je TS mikroenkapsulován jsou převážně z melamin-formaldehydové pryskyřice [4, 5], především díky její vysoké kompatibilitě, nízké ceně a termální stabilitě. Melamin-formaldehydové (MF) pryskyřice hrají důležitou roli v mnoha aplikacích jako jsou například materiály s fázovou změnou (PCMs, phase change materials) [6–9], textilní materiály určené na ochranu vůči teplu [10] nebo speciální nátěry na dřevo [11]. Mikrokapsule s MF obálkou najdou využití také ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu [12], kde slouží například k maskování pachů či ochraně aktivních látek vůči okolnímu prostředí.

Tato diplomová práce navazuje na předešlou studii [13], která se zabývala mikroenkapsulací termochromního systému metodami, které se lišili v typu a koncentraci použitého emulzifikátoru a metodě míchání. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo použitím polyethylen-alt maleinanhydridu jako emulzifikátoru. Připravené mikrokapsule měly pravidelný kruhový tvar s hladkým povrchem. Cílem této práce je pracovat se zjištěnými poznatky této studie a nalézt optimální experimentální postup a podmínky pro získání menších mikrokapsulí s užší distribucí velikosti částic za použití emulzifikátoru s obdobným chemickým složením.

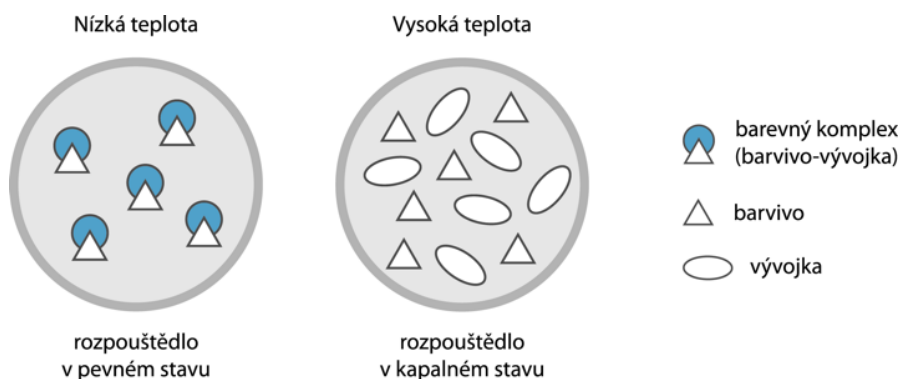
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 TERMOCHROMNÍ SYSTÉM

S termochromními barvami se v polygrafickém průmyslu můžeme setkat například u bezpečnostního tisku [14] nebo tisku obalů a etiket [15]. Tyto barvy mohou plnit funkci nejen estetickou, kdy daný výrobek ozvláštňují efektem změny barevnosti, tak i funkci funkční jako jsou například teplotní ukazatelé.

Termochromní systém se skládá ze tří složek – barviva, vývojky a rozpouštědla. Typicky využívanými barvivy jsou tzv. *leuko barviva*, ze skupiny spirolaktonů, spiropyranů nebo fluoranů. Příkladem je při experimentech často využívaný lakton krystalové violeti (CVL, Crystal Violet Lactone) [16, 17], u něhož dochází k barevné změně z bezbarvé do intenzivně modré barvy. Z vývojek se často používají slabé kyseliny jako jsou bisfenol A, galáty, fenoly atd. Rozpouštědlo slouží v termochromním systému jako prostředí, kde dochází k interakci mezi barvivem a vývojkou. Jedná se o alkoholy, estery, amidy nebo karboxylové kyseliny s dlouhým alifatickým řetězcem. [18]

Reverzibilní barevná změna nastává během dvou současně probíhajících reakcí – první mezi barvivem a vývojkou, k druhé reakci může dojít mezi rozpouštědlem a vývojkou [19]. Reakce mezi barvivem a vývojkou nastává při nižších teplotách, kdy se rozpouštědlo nachází ve své pevné formě a mohou se tak formovat barevné komplexy. Při vyšších teplotách dochází k narušení interakce mezi vývojkou a barvivem, dochází k rozpuštění barevného komplexu a může dojít k reakci mezi vývojkou a rozpouštědlem. Díky tomu jsou barevné komplexy narušeny a systém se stává bezbarvým. Teplota, při níž nastává zabarvení nebo odbarvení systému je kontrolována teplotou tání rozpouštědla. Schéma termochromního systému je znázorněno na Obr. 1.



Obr. 1 – Schéma termochromního systému (upraveno z [20])

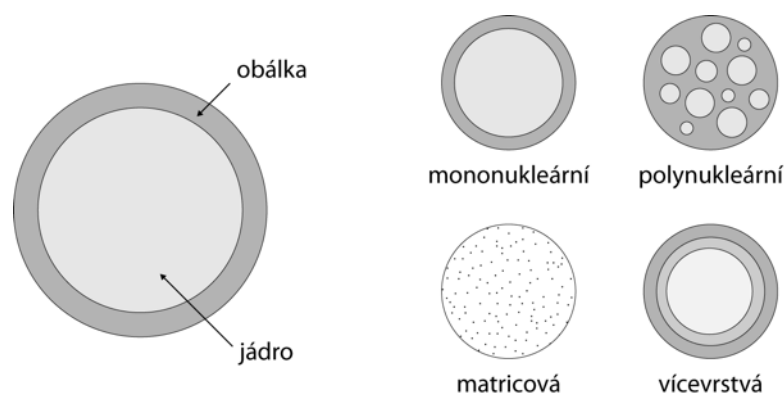
2.2 MIKROENKAPSULACE

Mikroenkapsulace je proces nanášení tenkého filmu na jednotlivé částice nebo kapky za účelem získání mikrokapsule velikosti v rozmezí od nanometrů až po mikrometry [6, 21]. Tato mikrokapsule se skládá ze dvou hlavních částí – z jádra (podle aplikace se využívá široké spektrum materiálů pro jádro mikrokapsule, např. termochromní systém) a polymerní obálky, která uzavírá materiál jádra (viz. Obr. 2). Obálka má za úkol ochránit enkapsulovaný materiál před faktory, které mohou způsobit jeho poškození. Materiál obálky je zvolen na základě fyzikálních vlastností materiálu jádra mikrokapsule.

Mikrokapsule mohou mít pravidelný nebo nepravidelný tvar [22]. Nejběžnější je pravidelná kruhová částice. Morfologie mikrokapsule závisí především na materiálu jádra, materiálu polymerní obálky a procesu formování této obálky. Morfologie mikrokapsule (viz. Obr. 2) může být *mononukleární* – obsahuje jádro a obálku; *polynukleární* – obsahuje více jader v obálce; *matricová* – materiál jádra je homogenně distribuován v obalovém materiálu a *vícevrstvá* – obálka obklopující jádro má více vrstev.

Mezi výhody procesu mikroenkapsulace můžeme zařadit [23, 24]:

- ochrana nestabilních a citlivých materiálů před jejich dalším použitím,
- lepší zpracovatelnost (zlepšení rozpustnosti, dispergovatelnosti, tekutosti),
- zabránění degradačním reakcím,
- maskování zápachu nebo chuti,
- manipulace s kapalinami jako s pevnými látkami.



Obr. 2 – Morfologie mikrokapsule (upraveno z [22])

2.2.1 Metody mikroenkapsulace

Výběr metody mikroenkapsulace závisí na vlastnostech materiálu, který má být enkapsulován a na typu polymerního materiálu obálky mikrokapsule [25, 26]. Existuje mnoho různých průmyslových metod přípravy mikrokapsulí. Tyto metody můžeme obecně rozdělit do tří základních skupin na *fyzikální*, *fyzikálně-chemické* a *chemické* metody. Vybrané metody mikroenkapsulace patřící do těchto tří skupin jsou uvedeny v Tab. 1. V této kapitole budou vysvětleny pouze některé z metod mikroenkapsulace.

Tab. 1 – Metody mikroenkapsulace [22, 23, 27, 28]

Fyzikální metody	Fyzikálně-chemické metody	Chemické metody
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Potahování (Pan coating) ▪ Extruze centrifugou (Centrifugal extrusion) ▪ Enkapsulace vibrační tryskou (Vibrational nozzle) ▪ Sušení rozprašováním (Spray drying) ▪ Odpaření rozpouštědla (Solvent evaporation) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Koacervace (Coacervation) ▪ Sol-gel 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Polymerace na rozhraní (Interfacial polymerization) ▪ Suspenzní polymerace (Suspension polymeration) ▪ Emulzní polymerace (Emulsion polymeration) ▪ In situ

2.2.1.1 Fyzikálně-chemické metody

Koacervace (Coacervation)

Proces koacervace je založen na rozdělení polymerního roztoku na dvě navzájem nemísitelné kapalně fáze – *koacervát* (fáze bohatá na polymer), a *koacervační médium* (fáze chudá na polymer) [23, 29].

Proces koacervace můžeme rozdělit do dvou kategorií – na jednoduchou a komplexní koacervaci [23, 29]. Mechanismus tvorby mikrokapsule je u obou metod koacervace stejný, rozdíl je pouze ve způsobu, jakým dochází k fázovému rozdělení. Jednoduchá koacervace je výsledkem interakce mezi rozpuštěným polymerem s nízkomolekulární látkou. Komplexní koacervace je prováděna smícháním dvou opačně nabitých polymerů v rozpouštědle (nejčastěji ve vodě) a lze ji využít pro tvorbu mikrokapsulí obsahujících vonné oleje, tekuté krystaly, barviva nebo pigmenty. V obou případech dochází k usazování drobných kapek nebo jejich spojení, čímž se vytváří oddělená koacervační fáze.

Sol-gel enkapsulace (Sol-gel)

Tuto metodu můžeme popsat jako polykondenzační reakci, při které dochází k transformaci kapalného systému (koloidní sol) na pevnou fázi (gel). Enkapsulace anorganických materiálů s fázovou změnou byla studována Wangem a spol. [30].

2.2.1.2 Chemické metody

Polymerace na rozhraní (Interfacial polymeration)

Polymerace na rozhraní spočívá v tom, že je monomer polymerizován na rozhraní dvou navzájem nemísitelných látek [31, 32]. Tato metoda zahrnuje dispergaci organické fáze do vodní fáze společně s materiálem, který má být enkapsulován.

Suspenzní polymerace (Suspension polymeration)

Suspenzní polymerace probíhá v heterogenním prostředí [27, 33]. Monomer, který obsahuje rozpuštěný iniciátor, je rozdispergován v kontinuální fázi, v níž se nemísí, nejčastěji ve vodě. Poměrem vodné a monomerní fáze, rychlostí míchání a teplotou se je určena velikost

kapiček. V každé kapičce dochází k polymeraci v monomerní fázi. V minulosti byla suspenzní polymerace využita například pro přípravu částic toneru naimpregnované sazemi [34].

Emulzní polymerace (Emulsion polymeration)

Při emulzní polymeraci dochází k polymeraci ve vodném prostředí za přítomnosti povrchově aktivních látek (tzv. tenzidů) [27, 35]. Emulzní polymerace je iniciována iniciátory, které jsou rozpustné ve vodě, zatímco v dispergovaném monomeru jsou nerozpustné. Lze polymerovat i monomery, které jsou ve vodě nerozpustné nebo velmi omezeně rozpustné. Monomer je přítomný částečně ve formě kapiček a částečně ve formě micel, záleží na povaze a koncentraci emulzifikátoru. Výsledkem emulzní polymerace jsou disperze polymeru ve vodě. Průměr částic se pohybuje v desítkách až stovkách nm.

In situ mikroenkapsulace

Během *in situ* mikroenkapsulace probíhá chemická reakce mezi dvěma nemísitelnými kapalinami v kontinuální fázi, přičemž oproti enkapsulaci na rozhraní je monomer rozpustný v kontinuální fázi, ale vznikající polymer už nikoliv. Obecně lze proces rozdělit do těchto kroků – tvorba emulze, přidání prepolymeru do kontinuální fáze za účelem vytvoření obálky mikrokapsule (tomuto kroku může předcházet příprava samotného prepolymeru), polymerace, dále pak mytí a sušení. Podrobněji bude *in situ* mikroenkapsulace a její využití popsána v následujících kapitolách.

2.3 PŘEHLED PŘÍSTUPŮ K MIKROENKAPSULACI TERMOCHROMNÍCH SYSTÉMŮ

Obálka připravených mikrokapsulí nemusí být jen melamin-formaldehydová, a kromě termochromního systému lze mikroenkapsulovat i jiné materiály. Yuan a spol. [36] jako materiál obálky mikrokapsule využili močovino-formaldehydovou pryskyřici a jako materiál jádra epoxy pryskyřici. Hwang a spol. [37] se zabývali mikroenkapsulací vonných olejů. Yu a spol. [6] využili k přípravě mikromateriálů s fázovou změnou, obsahující v jádru n-dodekanol, i různé typy SMA emulzifikátoru. Setkat se můžeme i s mikroenkapsulací parafínu [7].

Geng a spol. [10] za pomoci in situ mikroenkapsulace připravovali reverzibilní termochromické materiály s fázovou změnou pro aplikaci na oblečení chránící vůči teplu. Mikroenkapsulací tříslložkového termochromního systému s reverzibilní barevnou změnu a schopností skladovat tepelnou energii pomocí emulzní polymerační metody se taktéž zabývali Tözüm a spol. [38]. Ve studii byl studován efekt poměru jádro/obálka na vlastnosti mikrokapsulí. Zjistili také že jimi připravené mikrokapsule uchovávají značné latentní teplo a mohou být použity jako takto připravených mikrokapsulí termochromní materiály schopné skladovat energii, což lze využít například při vývoji chytrých textilií.

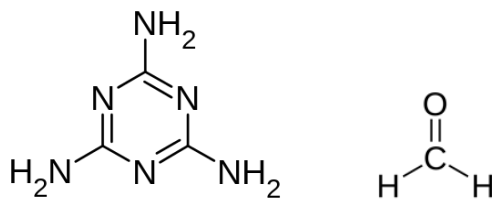
Mikrokapsule obsahující TS se, jak již bylo zmíněno využívají v mnoha odvětvích, poslední dobou i u dřevěných materiálů. Hu a spol. [39] se zabývali vývojem multifunkčního dřevěného materiálu, který obsahoval termochromní mikrokapsule. Přípravě nátěrové hmoty na dřevo obsahující termochromní mikrokapsule pomocí in situ mikroenkapsulace se zabývali i Zhu a spol. [11]. Výsledky jejich studie ukázaly, že mikrokapsule zakomponované do dřeva a povlaků mohou realizovat termochromní vlastnosti a využití takovýchto materiálů má při výrobě chytrých materiálů velký potenciál.

2.4 MELAMIN FORMALDEHYDOVÉ PRYSKYŘICE

Melamin formaldehydové pryskyřice řadíme mezi amino pryskyřice, které vznikají reakcí aminosloučenin s aldehydy [40–42]. Kvůli jejich nízké ceně, vysoké kompatibilitě, termální stabilitě, mechanické pevnosti a chemickému složení jsou vhodným materiálem pro obálku mikrokapsule [4, 5, 9, 37, 43, 44].

Melamin (2,4,6-triamino–1,3,5-triazin) je slabá jednosytná zásada ve formě bílého prášku s bodem tání při teplotě 354 °C [40]. Melamin obsahuje tři aminoskupiny se šesti aktivními vodíky. Ve studené vodě je velmi málo rozpustný, v teplé vodě se rozpouští lépe. Vhodnějšími rozpouštědly jsou vícemocné alkoholy, glykol, glycerin ale také pyridin.

Důležitou druhou komponentou pro přípravu aminoplastů je *formaldehyd*. Čistý formaldehyd je bezbarvý plyn se silným štiplavým zápachem s bodem varu při -19,2 °C [40]. Technický formaldehyd je dostupný v koncentracích 30 % a 37 %. Nejúčinnější látkou k jeho stabilizaci je právě melamin. [40] Vzorce obou sloučenin jsou zobrazeny na Obr. 3.

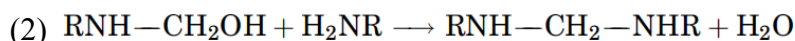
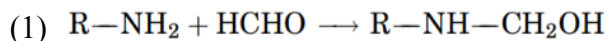


Obr. 3 – Vzorec melaminu (vlevo) a formaldehydu (vpravo)

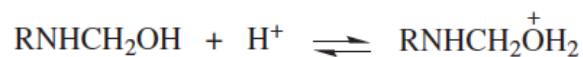
Prvním krokem při přípravě MF pryskyřic je reakce formaldehydu s melaminem za vzniku hydroxymethylové skupiny, tento proces označujeme jako *methylolace* (Obr. 4) [41, 42]. Optimální podmínky pro methylolaci je pH 8–9 při teplotě 60–90 °C. Tato reakce, tedy adice formaldehydu na melaminovou sloučeninu, je katalyzována buď kyselinami nebo bázemi.

Během kondenzační reakce (Obr. 4) dochází k propojení monomerních jednotek s uvolněním vody a vzniká dimer, polymerní řetězec nebo polymerní síť. Tuto reakci označujeme buď jako tvorbu methylenového můstku, polymeraci nebo jednoduše vytvrzování. Dochází k propojení aminoskupin s methylenovými vazbami a reakce je katalyzována kyselinami společně s teplem. Při této reakci je methylolová skupina pravděpodobně protonována a dochází ke ztrátě molekuly vody, čímž vzniká meziprodukt karbonium-imionový iont, který pak reaguje s aminoskupinou a tvoří methylenovou vazbu (Obr. 5).

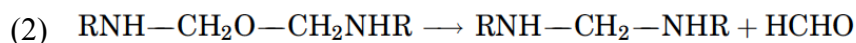
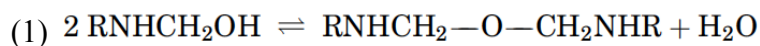
Vedle methylolace a kondenzace existuje řada dalších reakcí, které jsou pro výrobu a použití amino pryskyřic důležité [41, 42]. Například spojení dvou methylolových skupin za vzniku dimethylenetherové vazby a uvolnění vody. Takto vytvořený dimethylenether je méně stabilní a může se uspořádat tak, aby vytvořil methylenovou vazbu a uvolnil molekulu formaldehydu (Obr. 6).



Obr. 4 – Reakční mechanismus tvorby MF pryskyřic – methylolace (1) a kondenzace (2) (převzato z [42])



Obr. 5 – Reakce methylolových skupin za vzniku methylenové vazby
(převzato z [42])

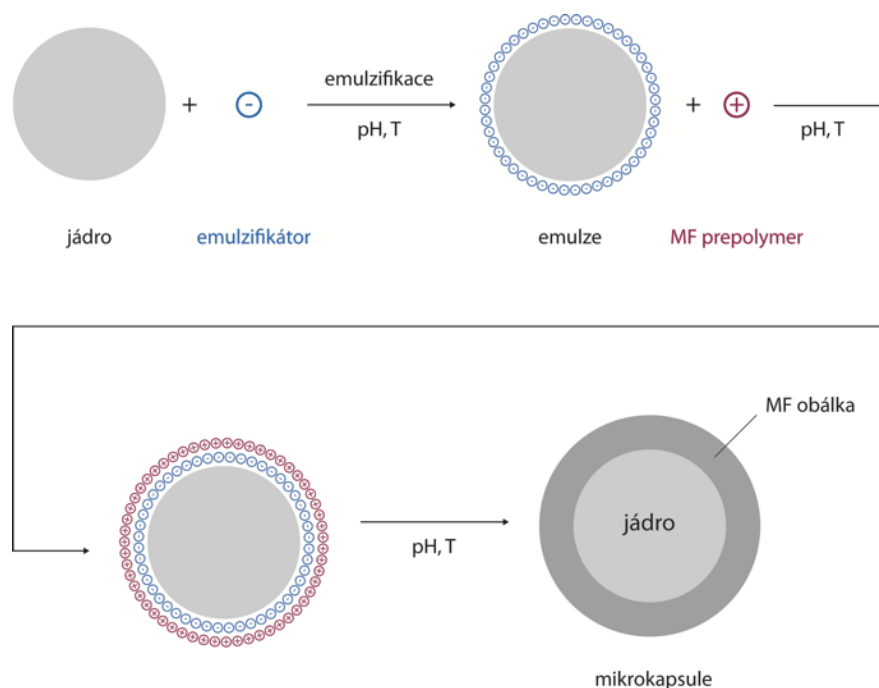


Obr. 6 – Reakce methylolových skupin za vzniku dimethylenetheru (1)
a jeho přeskupení do methylenového můstku (2)
(převzato z [42])

2.5 IN SITU MIKROENKAPSULACE DO MELAMIN-FORMALDEHYDOVÝCH PRYSKYŘIC

Nejčastějším způsobem mikroenkapsulace do amino pryskyřic, jako je melamin-formaldehyd, je *in situ* mikroenkapsulace [4, 6, 8, 21, 25, 45, 46]. *In situ* mikroenkapsulaci MF pryskyřic lze rozdělit do několika kroků. Prvním z nich je příprava emulze, kde je materiál jádra emulgován za vysokých rychlostí míchání spolu s přidavkem emulzifikátoru. Dalším krokem je přidání MF prepolymeru (např. částečně methylovaný trimethylolmelamin nebo hexa-methoxy-methylolmelamin), který se připraví smícháním monomerů v požadovaném poměru při teplotě okolo 65 °C a pH nad 8. MF prepolymer je následně smíchán s emulzí, čímž dochází k okyselení směsi a probíhá polykondenzační reakce, tedy tvorba polymerní obálky okolo jádra mikrokapsule. K ukončení reakce je možné využít zvýšení hodnoty pH na 10. Po ukončení procesu tvorby obálky se získané

mikrokapsule promyjí vodou, přefiltrují a vysuší. Nejkritičtější je proces emulzifikace, který rozhoduje o stabilitě, velikosti a morfologii mikrokapsulí. Schéma procesu in situ mikroenkapsulace je zobrazen na Obr. 7.



Obr. 7 – Schéma in situ mikroenkapsulace (upraveno z [44])

Teplota a rychlost, při kterých je emulze připravována se napříč odbornými články liší [4, 6, 8, 21, 25, 45, 46]. Obecně se teplota při přípravě emulze pohybuje od 30 do 80 °C a rychlost míchání od 1000 do 8000 rpm. Doba přípravy emulze se pohybuje okolo 20–30 minut. Po přípravě emulze může následovat úprava jejího pH na hodnotu 4,8–6. V některých studiích dochází k úpravě pH až v reaktoru. Dalším krokem je přidání prepolymeru (předcházet může i příprava samotného prepolymeru), ten může být přidán do emulze ještě před jejím nalitím do reaktoru nebo až když je emulze v reaktoru. Délka následného míchání směsi, resp. délka polykondenzační reakce je různá, nejčastěji 60, 90 až 180 minut při teplotě 70–85 °C. Ukončení reakce probíhá nejčastěji zvýšením pH na hodnotu 7–8,5. V několika studiích je na konci pro odstranění zbytkového formaldehydu přidáván amoniak.

Podrobný příklad *in situ* mikroenkapsulace s materiály i podmínkami odlišnými od těch se kterými je pracováno v této diplomové práci:

- Yu a spol. [6] připravovali mikrokapsule obsahující n-dodekanol s MF obálkou a SMA (styren maleinanhydrid kopolymer) emulzifikátorem. Prvním krokem byla příprava prepolymeru. Smícháno bylo 20 g melaminu, 43 g 37% vodného roztoku formaldehydu a 20 ml destilované vody a hodnota pH byla upravena dimethylamin ethanolem (MA-95) na 9. Takto připravená směs byla tři hodiny míchána při 70 °C za vzniku 42% vodného roztoku MF prepolymeru. Dalším krokem byla příprava emulze. Dvacet pět gramů n-dodekanolu a 30 ml destilované vody bylo mechanicky emulzifikováno, s různými typy a množstvím SMA emulzifikátoru, po dobu 60 minut při rychlosti 4500 rpm. Hodnota pH výsledné emulze byla upravena na 4 pomocí 36% roztoku kyseliny citrónové. Následujícím krokem byla příprava samotných mikrokapsulí. Pro zahájení *in situ* enkapsulace byl k emulzi pomalu přidáván MF prepolymer při teplotě 70 °C a rychlosti míchání 400 rpm. Poté co byl všechn prepolymer přidán do emulze byla směs míchána po dobu 180 minut při teplotě 70 °C a rychlosti míchání 600 rpm. Nakonec byla suspenze přefiltrována, vymyta jednou 50% vodným roztokem ethanolu při teplotě 50 °C a dvakrát destilovanou vodou, poté vysušena při teplotě 50 °C.

Přehledová tabulka s materiály, které jsou v odborných člancích využívány pro přípravu mikrokapsulí s MF obálkou *in situ* mikroenkapsulací, a experimentálními podmínkami je přiložena jako Příloha 1.

2.5.1 Faktory ovlivňující proces mikroenkapsulace

Existuje řada parametrů, které mohou ovlivnit jak proces samotné mikroenkapsulace, tak i samotné parametry mikrokapsulí (velikost, tloušťka obálky, stabilita atd.). Mezi parametry, kterými lze ovlivňovat proces mikroenkapsulace i parametry mikrokapsule, můžeme zařadit hodnotu pH, teplotu, vhodný výběr emulzifikátoru, složení jádra, koncentraci jednotlivých složek anebo metodologii přidávání prepolymeru.

Změna pH v různých stupních mikroenkapsulace může ovlivnit velikost a distribuci mikrokapsulí. Fei a spol. [43] ve svém článku dospěli ke zjištění, že úpravou pH hodnoty

roztoku prepolymeru (MMF, methanol-melamin formaldehyd), který byl následně přidán do systému, dosáhli menších rozměrů mikrokapsulí, než kdyby bylo pH upraveno před přidáním prepolymeru do systému. Nejmenších rozměrů bylo dosaženo v případě, kdy byla pH hodnota upravena až po přidání prepolymeru do systému, distribuce velikosti částic byla ovšem velmi široká. Tato zjištění potvrzují i Ollier a Alvarez [47], kteří se ve své studii zabývají vlivem změny hodnoty pH na kvalitu, velikost a morfologii mikrokapsulí.

Výběr a množství vhodného emulzifikátoru je také jedním z důležitých faktorů, který může stejně jako změna pH ovlivnit velikost mikrokapsulí. Bylo zjištěno, že kvalita, velikost a morfologie povrchu silně závisí na pH během in situ mikroenkapsulace [47]. Optimální typ a koncentrace emulzifikátoru závisí na fázi ve které bylo pH upraveno.

Vliv rychlosti míchání během emulzifikace na různé parametry, jako jsou průměr a morfologie mikrokapsulí nebo termální stabilita, ve svém článku popsali Zhang a spol. [21]. Zvýšení rychlosti míchání mělo za následek snížení průměru mikrokapsule. Se zvyšující se rychlostí míchání měla mikrokapsule stále více hladší povrch. S ohledem na termální stabilitu bylo zjištěno, že se zvyšující se rychlostí míchání dochází k rychlému růstu termální stability a mikrokapsule jsou formovány s rovnoměrnou tloušťkou obálky. Vliv rychlosti míchání na velikost mikrokapsulí potvrzují ve svých článcích i Zhu a spol. [44] a Hwang a spol. [37].

Důležitou roli hraje také polarita emulzifikátoru, která může ovlivnit afinitu polymeru na jádro mikrokapsule [6]. Zatímco kationtový SMA emulzifikátor tvoří nepravidelné mikrokapsule, které jsou tvořeny agregáty tvořenými malými kruhovými MF částicemi převážně ve vodné fázi, a tudíž nedochází ke tvorbě obálky. Aniontový i neiontový SMA emulzifikátor je pro enkapsulaci vhodnější. V kyselém prostředí MF prepolymer vykazuje kladný náboj a je přitahován k jádru mikrokapsule s negativním nábojem čímž dochází ke tvorbě obálky na povrchu částice jádra.

Po dokončení procesu mikroenkapsulace se můžeme v literatuře setkat také s přidáním amoniaku. Amoniak slouží pro odstranění volného formaldehydu ze suspenze. Volný formaldehyd, který chceme odstranit může pocházet buď z volného formaldehydu obsaženého v MF prepolymeru anebo volného formaldehydu, který se uvolňuje během procesu polykondenzace. Šumiga a spol. [9] porovnávali vzorky s různým množstvím přidávaného amoniaku. Došli k závěru, že se zvyšující se koncentrací amoniaku byly

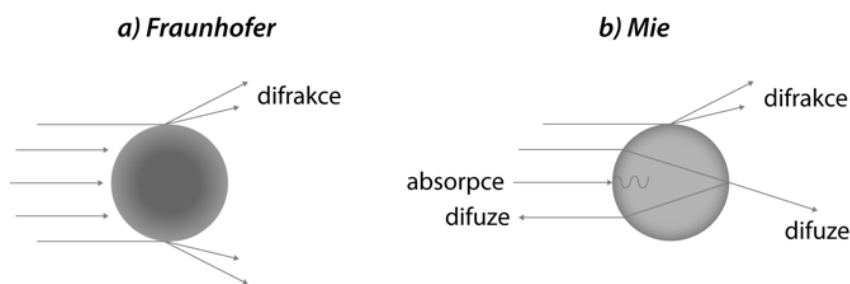
mikrokapsule elastičtější a odolnější, zatímco bez přídavku amoniaku byly mikrokapsule křehké, málo odolné vůči tlaku a náchylnější k prasknutí. Fan a Zhou [46] při přípravě mikrokapsulí s močovino-formaldehydovou obálkou použili pro odstranění volného formaldehydu chlorid amonný.

2.5.2 Metody pro vyhodnocování mikrokapsulí

V odborných člancích zabývajících se problematikou mikroenkapsulace lze najít mnoho různých metod pro hodnocení vlastností získaných mikrokapsulí.

Pro hodnocení morfologie povrchu a tloušťky obálky mikrokapsule se nejčastěji setkáme s metodou Skenovací elektronové mikroskopie (SEM) [6, 48]. Chemickou strukturu mikrokapsulí lze vyhodnotit za pomoci Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).

Ke zjištění distribuce velikosti částic jsou používány spektrometrie založené na laserové difrakci a výsledkem je počet částic nebo jejich objem [49]. Pro opacitní částice s velikostí pod 30 μm je vhodný Fraunhoferův model [49, 50]. Fraunhoferův model (Obr. 8 a) předpokládá že částice interagující s laserovým paprskem jsou kruhovitěho tvaru a laser do částice nevstupuje (částice je neprůhledná). Další metodou je Mieho teorie (Obr. 8 b), která předpokládá průhledné částice, kde je část laserového záření částicí absorbována.



Obr. 8 – Schéma Fraunhoferovi (a) a Mieho (b) metody (upraveno z [49])

Termální analýza mikrokapsulí může zahrnovat Termogravimetrii (TGA) [51, 52] nebo Diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC) [6, 51, 53]. Metodu TGA lze využít pro stanovení hmotnostního poměru materiálu jádra a obálky mikrokapsule a také pro zjištění termální stability. Devallencourt a spol. [52] využili metodu TGA pro analýzu termální

stability MF pryskyřice. Stanovili čtyři rozsahy teploty, při kterých dochází ke ztrátě hmotnosti v důsledku postupného odpaření vody, formaldehydu, methanolu, aminu, a nakonec k termální degradaci melaminu. Metoda DSC je velmi efektivní metodou pro odhad funkčnosti enkapsulovaných termochromních systémů. Umožňuje nám získat informace o množství energie, která může být materiálem absorbována a uvolněna.

U mikrokapsulí lze vyhodnocovat i jejich mechanické a adhezní vlastnosti, které jsou velmi důležité pro jejich stabilitu. Jednou z metod pro studium mechanických vlastností je technika mikromanipulace (micromanipulation technique) [7, 26], která se používá pro měření síly potřebné k prasknutí mikrokapsule, deformace při tomto prasknutí a studiu viskoelastického chování mikrokapsulí. Su a spol. [4] testovali vliv teploty na mechanické vlastnosti mikrokapsulí obsahující parafin v MF obálce. Připravené mikrokapsule umístili mezi dva kusy skla a stlačili. Za pomoci tlakového senzoru pod spodním sklem byla snímána intenzita, přičemž byla měněna teplota při deformaci mikrokapsulí. Mikrokapsule vykazují plastické chování, když působící tlak převyšuje jejich bod tání. Od jakého bodu docházelo k deformaci mikrokapsulí bylo následně zkoumáno elektronovým mikroskopem. Bylo zjištěno, že se stoupající teplotou dochází ke snížení meze pružnosti a po odstranění tlaku nedochází k vrácení mikrokapsule do původního tvaru.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části této diplomové práce bylo zjistit vhodnou kombinaci daných parametrů na distribuci velikosti mikrokapsulí za účelem vytvoření funkční termochromní barvy. Variabilními parametry bylo množství a typ použitého emulzifikátoru, dále pak hodnota pH, teplota a rychlost míchání při mikroenkapsulaci.

3.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL

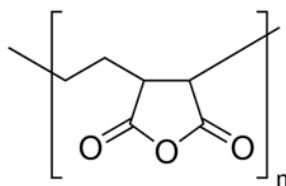
3.1.1 Emulzifikátory

3.1.1.1 ZeMac[®] E400

ZeMac[®] E400 (EMA, ethylen maleinanhydrid kopolymer) od firmy Vertellus LLC (USA) je alternující kopolymer ethylenu a maleinanhydridu se střední molekulovou hmotností $M_w = 400\ 000$ [54–56]. Teplota skelného přechodu T_g je $170\ ^\circ\text{C}$. Obsah maleinanhydridu je $\leq 0,2\ \%$ a obsah vody $\leq 1,5\ \%$. Je dostupný ve formě jemného bílého prášku. Lze ho využít při mikroenkapsulaci, při výrobě skleněných vláken, dále pak jako nositel pigmentu, pojivo nebo povrchově aktivní látka. ZeMac[®] E400 je dostupnou přísadou pro řízení velikosti částic a distribuci velikosti částic mikrokapsulí.

3.1.1.2 Poly(ethylen-alt-maleinanhydrid) (Sigma-Aldrich)

Poly(ethylen-alt-maleinanhydrid) od firmy Sigma-Aldrich (USA, dále značen jako X1) je bílý prášek se střední molekulovou hmotností $M_w = 100\ 000\text{--}500\ 000$. Teplota skelného přechodu T_g je $235\ ^\circ\text{C}$. Obsah maleinanhydridu je $\leq 0,2\ \%$ a obsah vody $\leq 1,5\ \%$, stejně jako u ZeMac[®] E400. Ve vodě vytváří gel. Vodné nebo organické roztoky s poly(ethylen-alt-maleinanhydridem) vytváří filmy s vysokou pevností v tahu a kohezní pevností. Lze ho využít pro úpravu viskozity roztoků, suspenzí nebo emulzí, také jako dispergační pomůcka pro nerozpustné pevné látky. [57, 58] Obecné schéma poly(ethylen-alt-maleinanhydridu) je zobrazeno na Obr. 9.



Obr. 9 – Poly(ethylen-alt-maleinanhidrid)

3.1.2 Termochromní systém

V experimentech byly využity celkem čtyři termochromní systémy s odlišným poměrem a typem jednotlivých látek (viz. Tab. 2). Dva termochromní systémy (TS–A, TS–B) byly dostupné na Katedře polygrafie a fotofyziky (KPF) a zbylé dva systémy (TS–C, TS–D) byly namíchány.

Tab. 2 – Složení TS a poměr jednotlivých látek

TS	Složení TS	Poměr
TS–A	barvivo: lakton krystalové violeti (CVL, (6-(dimethylamino)-3,3-bis[p-(dimethylamino) fenyl] ftalát)) vývojka: bisfenol A (2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan, > 99%) rozpouštědlo: 1-tetradekanol (> 98%)	1:4:100
TS–B (*)	barvivo: lakton krystalové violeti (CVL, (6-(dimethylamino)-3,3-bis[p-(dimethylamino) fenyl] ftalát)) vývojka: bisfenol A, galáty apod. rozpouštědlo: 1-tetradekanol	–
TS–C	barvivo: lakton krystalové violeti (CVL, (6-(dimethylamino)-3,3-bis[p-(dimethylamino) fenyl] ftalát)) vývojka: propylgalát rozpouštědlo: 1-tetradekanol	1:7:100
TS–D	barvivo: lakton krystalové violeti (CVL, (6-(dimethylamino)-3,3-bis[p-(dimethylamino) fenyl] ftalát)) vývojka: bisfenol A (2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan, > 99%) rozpouštědlo: 1-tetradekanol	1:12:100

(*) Přesné složení TS–B nelze uvést, jelikož se jednalo o směs řady TS, které byly v minulosti připraveny na KPF. Tyto systémy obsahovali různá barviva (převážně CVL), vývojky (bisfenol A, galáty apod.) a jako rozpouštědlo byl použit zejména 1-tetradekanol. Ve směsi se nacházeli i malé stopy kyseliny myristové a laurové.

3.1.3 MF prepolymer MELAPRET NF 70/M

Methylolovaný melamin-formaldehydový prepolymer MELAPRET NF 70/M od firmy Melamin (Slovinsko) je vysoce koncentrovaný produkt s obsahem sušiny 71,3 %. Jedná se o kationtový prepolymer s hodnotou pH 9,2 a 0,26 % volného formaldehydu [59].

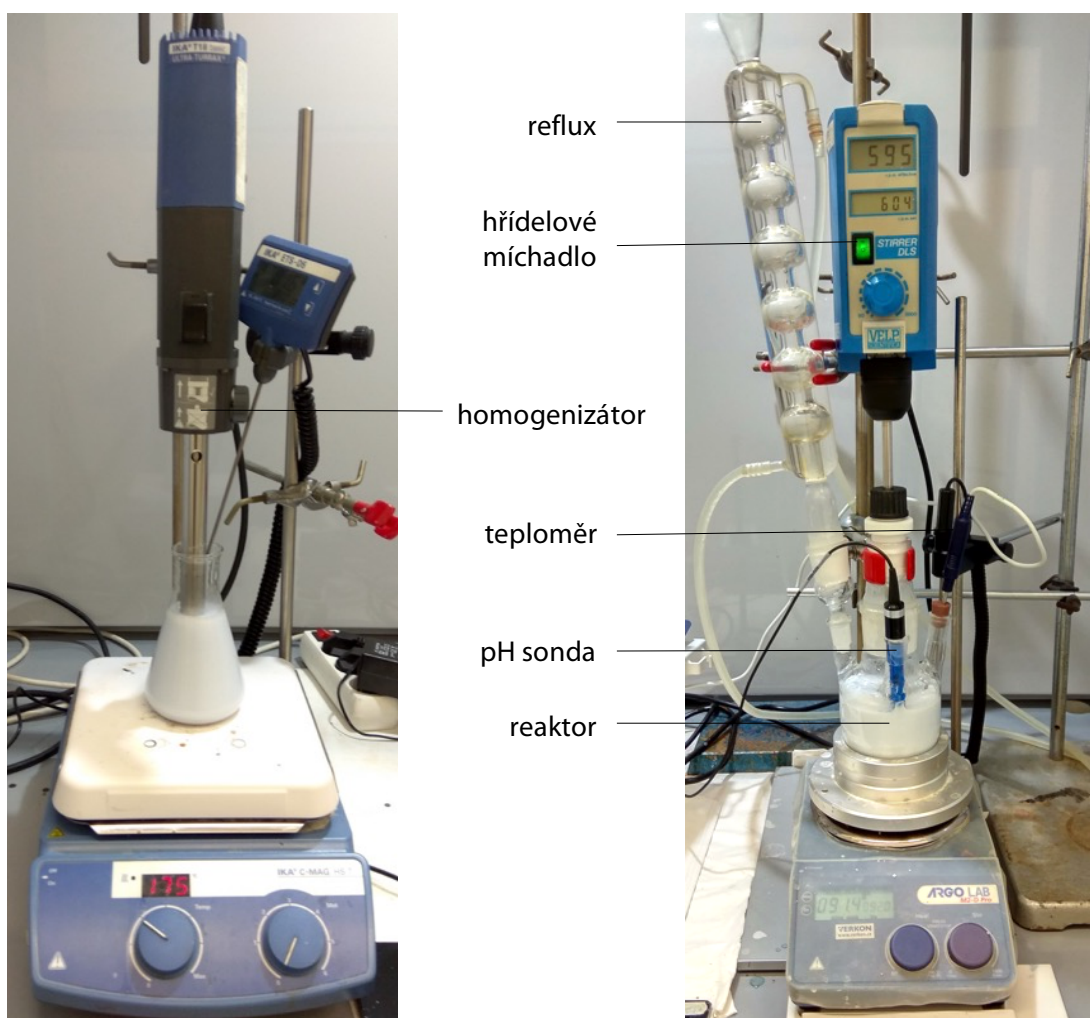
3.1.4 Sítotiskový lak Polyplast PY383

Jedná se o komerčně dostupný sítotiskový lak Polyplast PY383 od firmy Fujifilm Sericol se specifikovaným obsahem rozpouštědla v rozmezí od 15 do 35 %. Lak byl využit jako pojivo pro připravený termochromní pigment.

3.2 EXPERIMENTÁLNÍ PŘÍSTROJE

3.2.1 Aparatura – emulzifikace a mikroenkapsulace

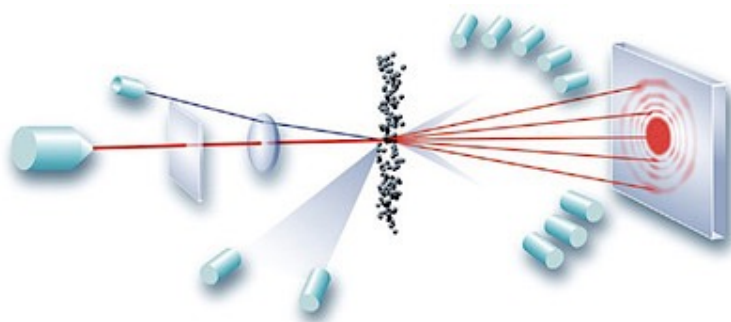
Emulzifikace byla prováděna na aparatuře složené z magnetického míchadla se zahříváním a teplotním čidlem, pH metru s teploměrem a homogénizátoru (IKA T18 Ultra Turrax). Aparatura pro mikroenkapsulaci byla tvořena z vyhřívaného reaktoru (skleněná baňka v kovovém topném tělese), hřídelového míchadla (VELP Scientifica Stirrer DLS), chlazení a pH metru s teploměrem. Obě aparatury jsou zobrazeny na Obrázku 10.



Obr. 10 – Aparatura pro emulzifikaci (vlevo) a mikroenkapsulaci (vpravo)

3.2.2 Přístroj pro měření distribuce velikosti částic Mastersizer 2000

Jedná se o přístroj pro měření distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce od firmy Malvern Panalytical [50]. Měřením je získáno rozložení velikosti částic pro mokré, případně i suché disperze. K měření velikosti částic přístroj využívá techniku laserové difrakce (Obr. 11), tj. měření intenzity rozptýleného světla, k jehož rozptylu dochází v důsledku průchodu laserového paprsku vzorkem. Částice světlo rozptylují v určitém úhlu, který je nepřímo úměrný jejich velikosti. Intenzita rozptýleného světla je pak měřena fotosenzitivními detektory. Primárními zdroji pro výpočet velikosti částic je tedy intenzita rozptýleného světla a jeho úhel. Systém se skládá ze tří hlavních částí – optické lavice, disperzní jednotky a příslušného softwaru. Vzorek prochází přes optickou lavici, kde dochází k osvětlování částic laserovým paprskem. Série detektorů potom měří intenzitu světla rozptýleného částicemi uvnitř vzorku pro červenou i modrou vlnovou délku světla a v širokém rozmezí úhlů. Disperzní jednotka má za úkol dopravit částice do optické lavice. Software potom řídí celý tento proces a analyzuje data o rozptylu světla pro výpočet distribuce velikosti částic.

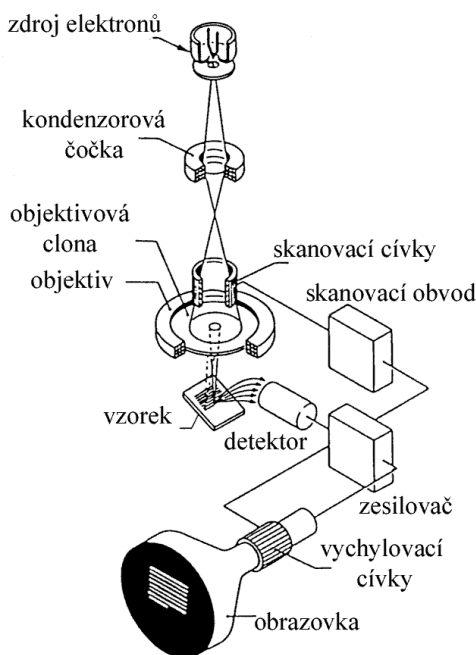


Obr. 11 – Schéma laserové difrakce světla [50]

3.2.3 Elektronový mikroskop JEOL JSM-5500LV

Skenovací elektronový mikroskop od firmy JEOL (USA) je přístroj určený ke sledování topografie povrchu vzorku [60]. Skenovací elektronová mikroskopie pracuje na principu dopadu urychleného svazku elektronů, který dopadá postupně na všechna místa vzorku a odražený svazek elektronů je poté převeden na viditelný obraz. Schéma a popis jednotlivých částí skenovacího elektronového mikroskopu je zobrazeno na Obr. 12. Veškeré

vzorky v této diplomové práci byly fotografovány elektronovým mikroskopem JEOL JSM-5500LV při urychlovacím napětí primárního svazku elektronů 10 kV. Všechny vzorky byly pokoveny tenkou vrstvou zlata, aby se zabránilo případnému nabíjení povrchu těchto vzorků. Pracovalo se při zvětšení 500×, 1 000×, 5 000× a 10 000×.



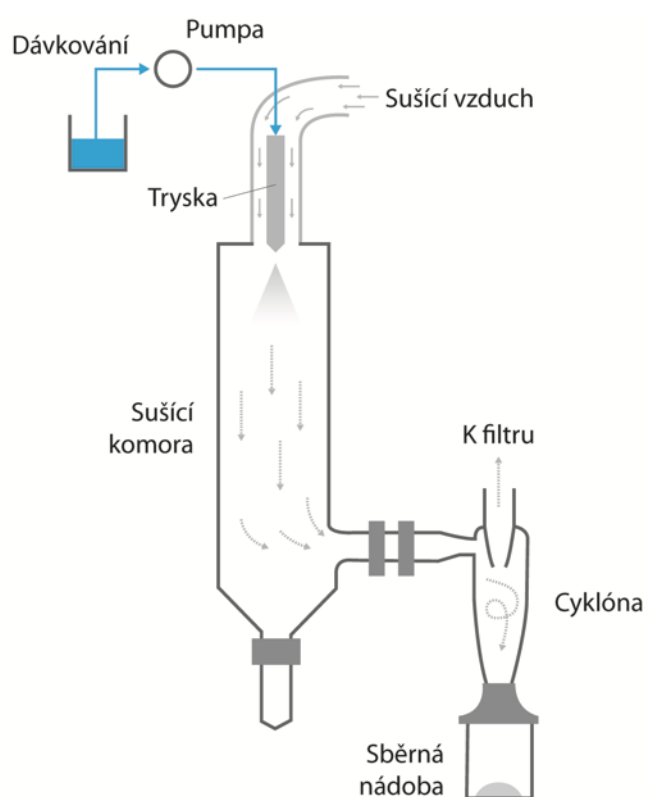
Obr. 12 – Schéma uspořádání SEM (upraveno z [60])

3.2.4 Rozprašovací sušárna Mini Spray Dryer B-290 (Büchi)

Rozprašování zahrnuje následující kroky – přívod kapaliny a její rozprášení do sušící komory společně se sušícím vzduchem, kontakt atomizovaných kapiček se vzduchem, a tedy umožnění odpaření rozpouštědla, a nakonec oddělení vysušených částic od sušícího vzduchu [28, 61]. Stříkání je prováděno atomizátorem, který kapalinu rozstříkne do velkého množství kapiček. Jako rozprašovače jsou využívány různé druhy trysek. V této diplomové práci bylo pracováno s tryskou 1,3 mm. Při sušení jsou kapky v kontaktu s horkým vzduchem, tím získávají teplo, které vede k odpaření rozpouštědla. Vysušené kapky se dostávají do cyklóny, kde dochází k jejich zbrzdění a výsledný prášek končí ve sběrné nádobě. Podmínky, za kterých sušení probíhalo jsou uvedeny v Tabulce 3. Schéma sušení je zobrazeno na Obr. 13.

Tab. 3 – Nastavení rozprašovací sušárny Mini Spray Dryer B-290

Teplota sušícího vzduchu (Inlet) [°C]	Nasávání (Aspirator) [%]	Dávkování (Pump) [%]	Čištění trysky (Nozzle Cleaner)
120	98	6–8	2–3



Obr. 13 – Schéma sušení na rozprašovací sušárně Mini Spray Dryer B-290 (upraveno z [(28)])

3.2.5 Digital Ink Rub Tester 10-18-01

Přístroj Digital Ink Rub Tester (USA) je navržen k měření odolnosti barvových vrstev vůči oděru a otěru. V rámci měření bylo využito 100 otěrů za minutu, dvakrát za sebou (celkem tedy 200 otěrů u každého vzorku) se závažím o hmotnosti 0,9 kg. Přístroj zobrazen na Obr. 14.

3.2.6 Pyris 1 TGA HT

Termogravimetrická analýza probíhala na termogravimetrickém analyzátoru s vysokoteplotní pecí Pyris 1 TGA HT (Perkin Elmer). Jako držák vzorku byl použit platinový kelímek s keramickou vložkou. Teplotní program nastaven na ohřev do teploty 600 °C s rychlostí ohřevu 10 °C za minutu. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře (Linde N₂ 4.6, 20 ml/min). Chyba měření teploty ± 5 °C. Přístroj zobrazen na Obr. 14.



Obr. 14 – Přístroj pro otěr Ink Rub Tester (vlevo) a přístroj pro termogravimetrickou analýzu Pyris 1 TGA HT (vpravo)

3.3 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY

V této kapitole budou popsány jednotlivé experimentální postupy, které byly využity pro přípravu vzorků. Experimentální postup každého z měření se odvíjel vždy od výsledků měření, které mu předcházelo. Využity byly také poznatky získané z odborných článků zabývajících se procesem mikroenkapsulace.

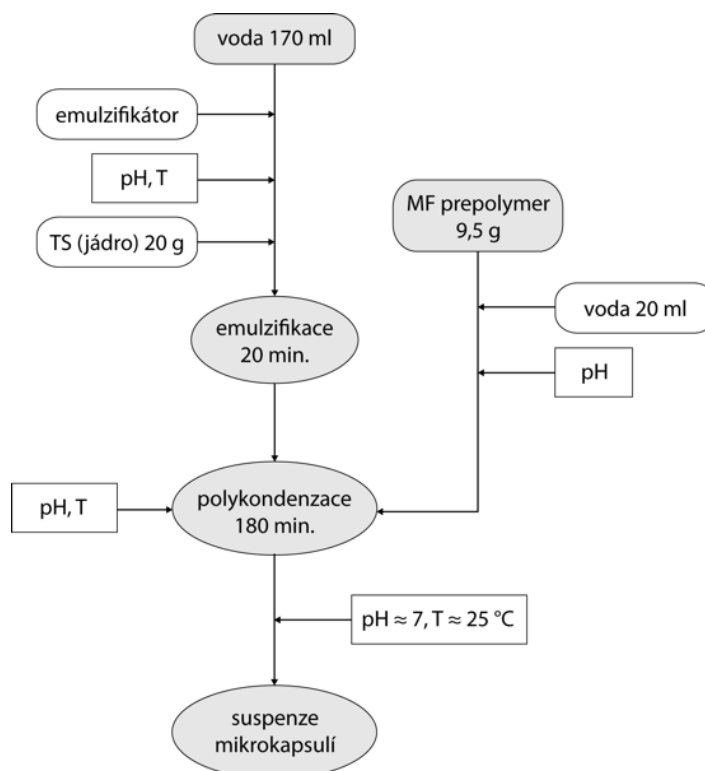
3.3.1 Emulzifikace

Nejdříve byla připravena potřebná aparatura pro emulzifikaci, která obsahovala magnetické míchadlo, teplotní čidlo, pH metr a držák pro umístění homogenizátoru. Do kádinky bylo odměřeno 170 ml destilované vody, vloženo teplotní čidlo a sonda pro měření pH. Při teplotě okolo 80 °C bylo ve vodě rozpuštěno určité množství emulzifikátoru ZeMac[®]. Množství použitého emulzifikátoru je u jednotlivých procesů vždy uvedeno. Po úplném rozpuštění emulzifikátoru bylo pH roztoku upraveno na příslušnou hodnotu pomocí předem připraveného 5 % roztoku NaOH. Následně bylo přidáno termochromní systém a za pomoci homogenizátoru (Ultra Turax T18, IKA) byla směs emulzifikována po dobu 20 minut rychlostí 7000 rpm při teplotě 80 °C.

3.3.2 Mikroenkapsulace

Pro mikroenkapsulaci byla sestavena experimentální aparatura blíže popsaná v kapitole 3.3.2. Před přidáním emulze do reaktoru byl připraven vodný roztok prepolymeru a to smícháním 9,5 g MF prepolymeru s 20 ml destilované vody za laboratorní teploty. Stejně jako v případě emulzí bylo pH upraveno na příslušnou hodnotu. Do předem vyhřátého reaktoru byla přidána daná emulze zahřátá na zhruba 80 °C při rychlosti míchání 600 rpm. K emulzi byl poté kontinuálně přiléván roztok MF prepolymeru za rychlosti 1000 rpm. Po přidání veškerého množství MF prepolymeru byla rychlost míchání vrácena zpět na původní hodnotu a teplota vyhřívání reaktoru byla upravena tak, aby se teplota směsi po celou dobu pohybovala okolo stanovené teploty (70, 80 nebo 90 °C). Za těchto podmínek byla směs míchána po dobu 3 hodin. po uplynutí této doby byla mikroenkapsulace ukončena zvýšením hodnoty pH na hodnotu okolo 7. Mikroenkapsulovaná suspenze byla nakonec ochlazená na laboratorní teplotu a uskladněna k dalšímu měření. Tímto způsobem byly

mikroenkapsulovány všechny z vybraných emulzí. Schéma celého procesu mikroenkapsulace včetně emulzifikace je znázorněno na Obr. 15.



Obr. 15 – Schéma procesu emulzifikace a mikroenkapsulace

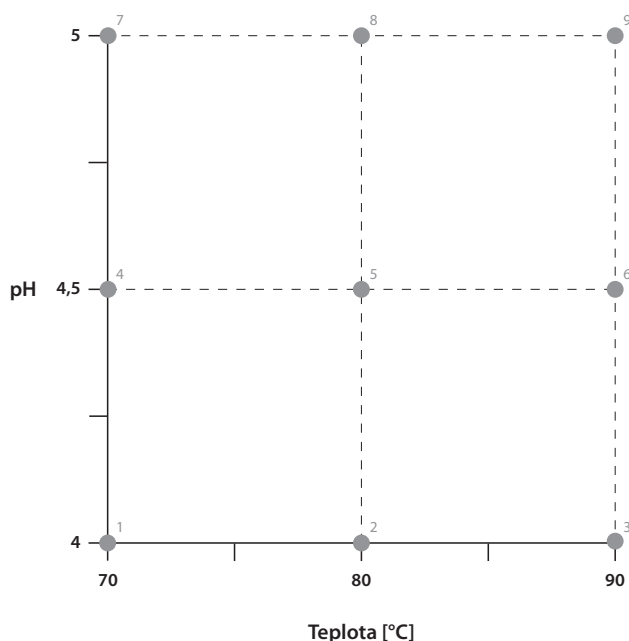
3.3.3 Sledování vlivu množství emulzifikátoru

Prvním krokem byla příprava emulzí s různým množstvím emulzifikátoru. Cílem byl výběr vhodného typu emulzifikátoru a jeho optimální množství. Připravena byla řada vzorků se 2, 4, 6, 8 a 10 gramy emulzifikátoru ZeMac[®], dále vzorky se 2 a 4 gramy emulzifikátoru X1. Jako materiál jádra byl využit termochromní systém TS–A (složení viz. Tab.2). Všechny tyto vzorky byli připraveny při pH 4,5–4,8 a teplotě 80 °C což odpovídá hodnotám použitých ve studii [13], ze které tato práce vychází. Vzorky emulzí byly následně analyzovány na přístroji Mastersizer 2000 (kapitola 3.2.2) pro měření distribuce velikosti částic založené na laserové difrakci. Účelem bylo získání informací o velikosti částic, na jejichž základě bylo vybráno emulze s množstvím 6, 8 a 10 gramů emulzifikátoru, které byly mikroenkapsulovány a dále analyzovány. Výsledky jsou diskutovány v kapitole 3.4.1.

3.3.4 Sledování podmínek mikroenkapsulace

Vybrané emulze s příslušným množstvím daného typu emulzifikátoru byly po emulzifikaci mikroenkapsulovány. Jako materiál jádra byl využit termochromní systém TS–A (složení viz. Tab.2). Po mikroenkapsulaci následovalo měření distribuce velikosti částic a SEM analýza, na jejichž základě byl vybrán vhodný typ emulzifikátoru a jeho optimální množství. Na základě SEM snímků byla rovněž posouzena morfologie povrchu a kvalita připravených mikrokapsulí.

Po určení vhodného typu a množství emulzifikátoru byl stanoven plán experimentu (Obr. 16), podle kterého se dále postupovalo. Připraveno bylo celkem 9 mikroenkapsulací, které se lišily hodnotou pH (4; 4,5; 5) a teplotou při mikroenkapsulaci (70, 80 nebo 90 °C). U všech vzorků byla použita rychlost míchání 600 rpm a termochromní systém TS–B. Vzorky byly opět analyzovány na měření distribuce velikosti částic a na elektronovém mikroskopu. Na základě informací získaných z těchto měření bylo vybráno pět vzorků, které byly vysušeny na rozprašovací sušárně za podmínek uvedených v Tab. 3 (kapitola 3.2.4) a analyzovány na elektronovém mikroskopu. Jeden práškový vzorek (pH 5; 70 °C) byl termogravimetricky analyzován za účelem získání informací o termální stabilitě připravených mikrokapsulí. Výsledky z těchto měření jsou diskutovány v kapitole 3.4.2.



Obr. 16 – Plán experimentu – změna pH a teploty

Vybrané práškové vzorky připravené za daných podmínek byly smíchány se sítotiskovým lakem, nanášecí kostkou nanесeny na natíraný papír a odírány na přístroji Ink Rub Tester. Barvové vrstvy před a po oděru byly analyzovány na elektronovém mikroskopu.

3.3.4.1 Vliv rychlosti míchání na velikost mikrokapsulí

Po zkoumání vlivu pH a teploty následovalo vyhodnocení vlivu rychlosti míchání během mikroenkapsulace na velikost mikrokapsulí. Dosud byly všechny připravené vzorky míchány rychlostí 600 rpm. Pro měření byly stanoveny rychlosti 500, 1 000 a 1 500 rpm. Podmínky při mikroenkapsulaci – pH 5 a teplota 80 °C. Na základě odborných článků [10, 46] lze předpokládat, že se vzrůstající rychlostí míchání dojde ke zmenšení velikosti mikrokapsulí, a tedy i k zúžení distribuce velikosti částic. Výsledky měření jsou diskutovány v kapitole 3.4.2.3.

3.3.4.2 Ověření vybraných podmínek

Pro ověření dosud zjištěných skutečností byly mikroenkapsulovány dva vzorky se dvěma odlišnými termochromními systémy TS–C a TS–D (složení viz. Tab.2). Vzorky byly připraveny za optimálních podmínek, které vzešly z předchozích experimentů (sledování vlivu množství emulzifikátoru, sledování podmínek mikroenkapsulace). Připravené vzorky byly vysušeny a taktéž změřeny na elektronovém mikroskopu. Výsledky měření jsou diskutovány v kapitole 3.4.2.4.

3.4 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY A DISKUZE

3.4.1 Vliv množství emulzifikátoru

Měření distribuce velikosti částic připravených emulzí

Měření distribuce velikosti částic připravených emulzí probíhalo na přístroji Mastersizer 2000. Při měření byl využit Fraunhoferův model. U každého vzorku emulze byla provedena tři měření, přičemž výsledkem každého z těchto tří měření byl průměr ze tří hodnot. Výstupem měření byly křivky distribuce velikosti částic, které udávají závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti. Hodnoty velikosti částic, které byly v emulzi zastoupeny nejvíce, tedy hodnoty z vrcholů jednotlivých křivek distribuce velikosti částic, jsou uvedeny v Tab. 4.

V Grafu 1 jsou znázorněny křivky distribuce velikosti částic pro řadu vzorků s 2, 4, 6, 8 a 10 gramy ZeMac[®]. Největší procento malých částic obsahují emulze s 6, 8 a 10 g ZeMac[®] a podle odečtených hodnot z vrcholů křivky (viz. Tab. 4) se nejmenší částice o velikosti 3,64 μm nacházejí v emulzi s množstvím 8 gramů ZeMac[®]. Křivky distribuce velikosti částic pro emulzifikátor X1 jsou znázorněny v Grafu 2. Během měření se zvyšoval podíl v oblasti nad 20 μm pravděpodobně kvůli agregaci částic vlivem výrazného zředění emulze při přidání vzorku do přístroje. Při porovnání s emulzifikátorem ZeMac[®] je distribuce velikosti částic poměrně široká a částice jsou větší než 10 μm .

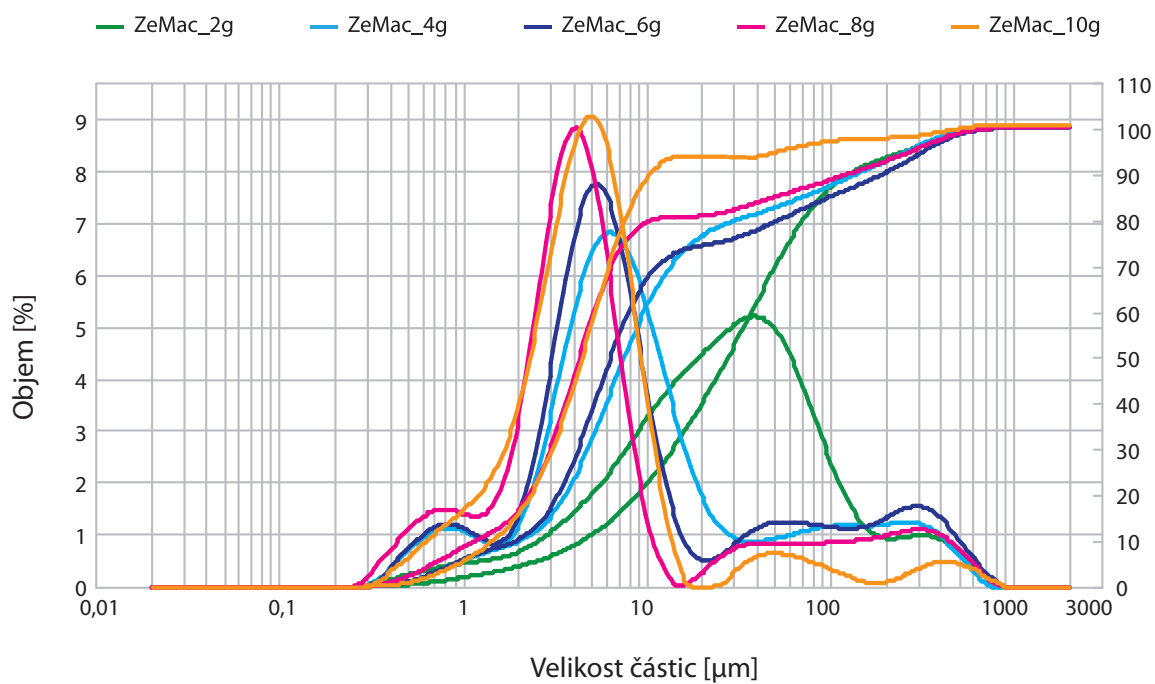
Emulze se 2 gramy emulzifikátoru ZeMac[®] se zdála být nestabilní. Během emulzifikace zůstávalo na hladině velké množství neemulzifikovaného TS („olejové skvrny“). Do druhého dne došlo i k částečné separaci částic což se projevilo ztuhnutím TS systému. Menší množství olejových skvrn bylo možné pozorovat i v případě emulze se 4 gramy emulzifikátoru ZeMac[®] a u vzorků s emulzifikátorem X1. Ve zbylých emulzích se na hladině nevyskytovaly téměř žádné olejové skvrny.

Na základě výsledků a měření velikosti distribuce částic bylo dále pracováno s emulzemi s množstvím 6, 8 a 10 gramů ZeMac[®] a s množstvím 2 a 4 gramů X1, které byly následně mikroenkapsulovány.

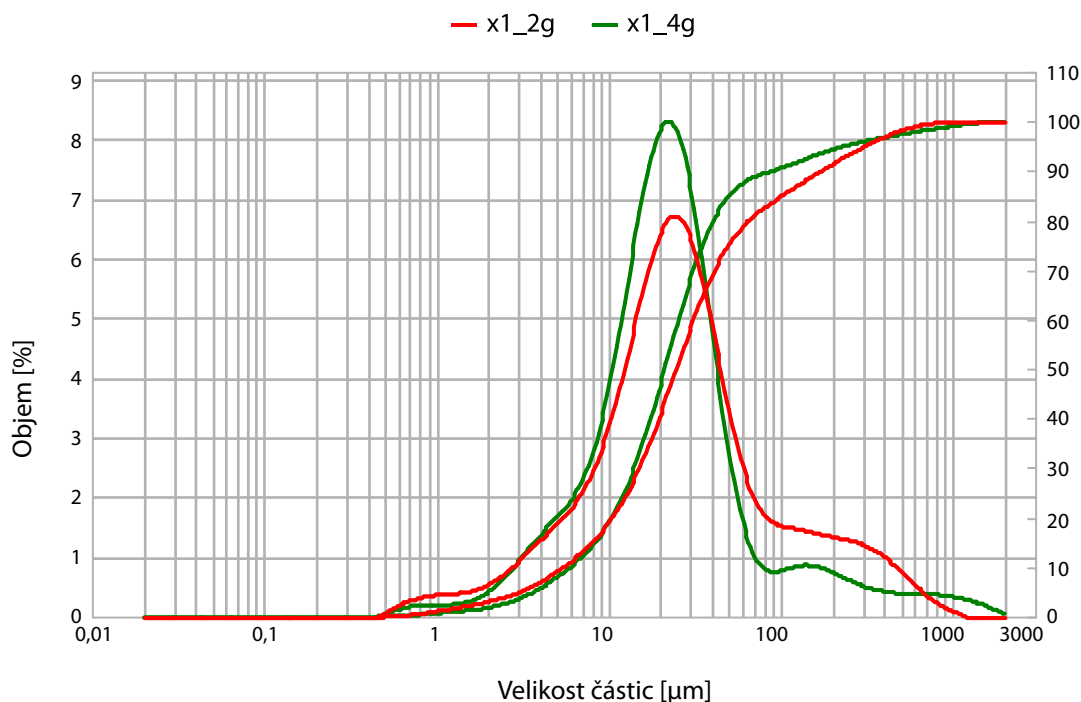
Tab. 4 – Velikost částic pro emulzifikátory ZeMac® a X1

Množství emulzifikátoru ZeMac [g]	Velikost částic [μm]
2	37,07
4	5,88
6	5,05
8	3,64
10	4,68

Množství emulzifikátoru X1 [g]	Velikost částic [μm]
2	23,03
4	21,63



Graf 1 – Závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti pro emulze s 2, 4, 6, 8 a 10 g emulzifikátoru ZeMac®



Graf 2 – Závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti pro emulze s 2 a 4 g emulzifikátoru X1

3.4.2 Sledování podmínek mikroenkapsulace

Na základě předchozích výsledků byly pro mikroenkapsulaci vybrány emulze s množstvím 6, 8 a 10 gramů emulzifikátoru ZeMac[®] a 2 a 4 gramy emulzifikátoru X1. Vzorek s 10 gramy emulzifikátoru ZeMac[®] byl připraven pro ověření opakovatelnosti mikroenkapsulace dvakrát (ZeMac_10g(A), ZeMac_10g(B)). Po mikroenkapsulaci byly vzorky analyzovány za účelem stanovení vhodného typu a množství emulzifikátoru.

Měření distribuce velikosti částic připravených suspenzí

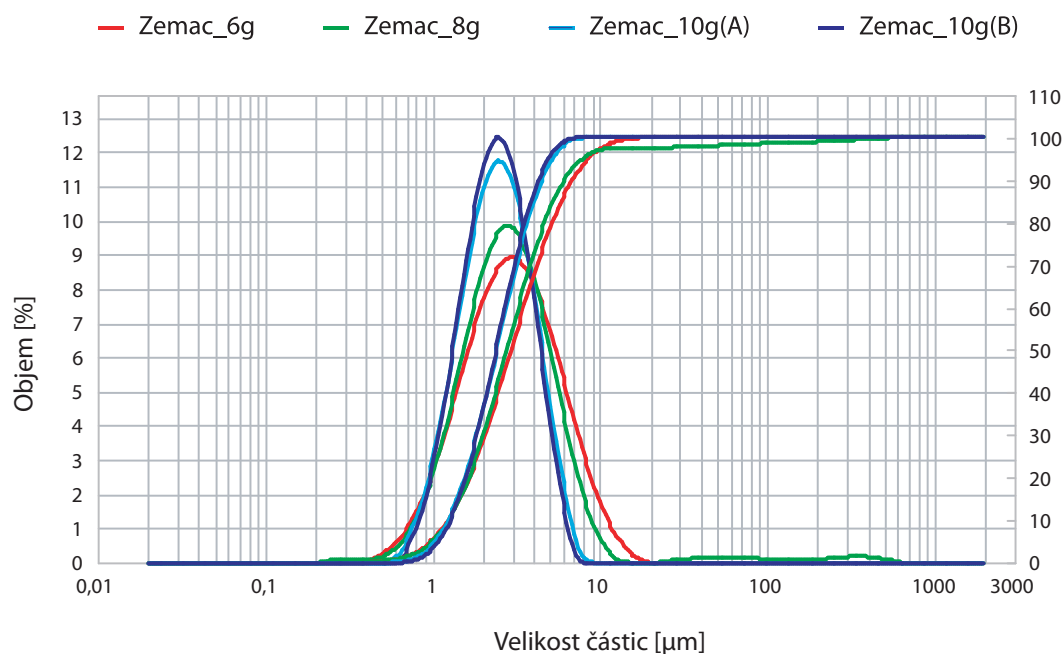
Po mikroenkapsulaci následovala stejně jako v případě připravených emulzí analýza velikosti distribuce částic. V Tab. 5 jsou uvedeny naměřené hodnoty velikosti částic nejčastěji zastoupených v suspenzi (hodnoty z vrcholů křivek distribuce velikosti částic). Ze získaných hodnot je zřejmé, že vzorky obsahující nejmenší částice, které jsou v suspenzi zastoupeny nejvíce, jsou ty s 8 a 10 gramy emulzifikátoru ZeMac[®]. Při porovnání vzorků obsahující emulzifikátor ZeMac[®] jsou v porovnání s rozměry částic v emulzi výsledné

mikrokapsule menší. V případě suspenze s 2 gramy emulzifikátoru X1 dochází k nárůstu rozměrů, u suspenze se 4 gramy X1 naopak ke zmenšení. Křivky distribuce velikosti částic připravených mikroenkapsulovaných suspenzí s emulzifikátory ZeMac[®] a X1 jsou znázorněny na Grafech 3 a 4.

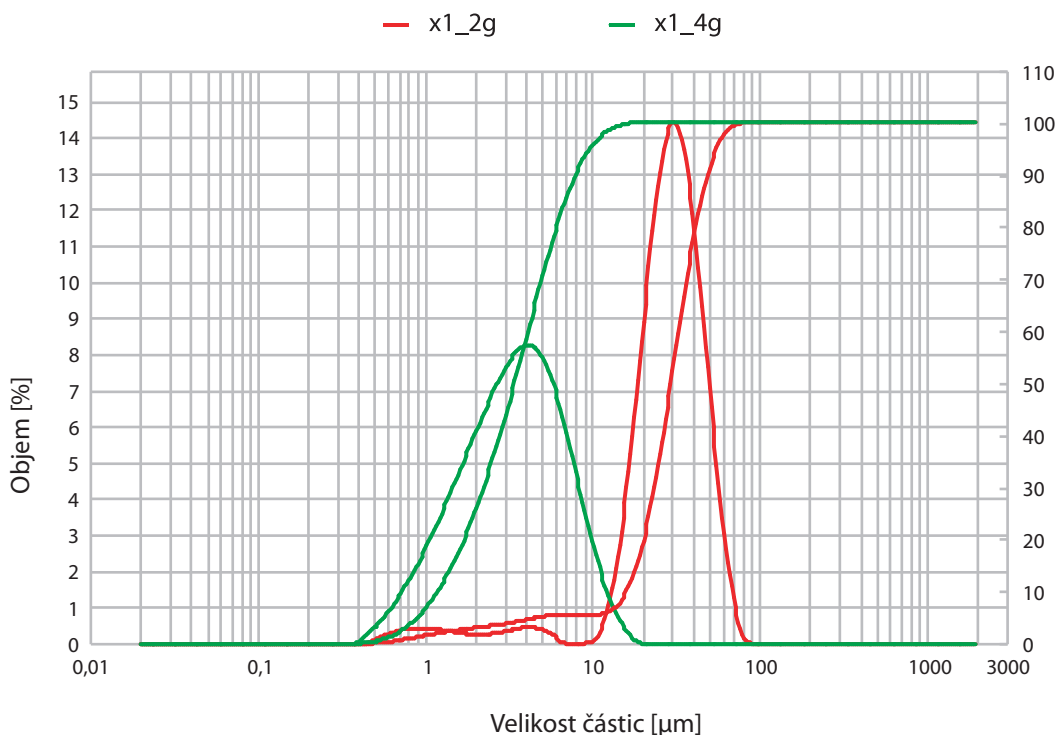
Tab. 5 – Velikost částic nejvíce zastoupených v mikroenkapsulovaných suspenzích s daným množstvím emulzifikátorů ZeMac[®] a X1

Množství emulzifikátoru ZeMac [®] [g]	Velikost částic [μm]
6	2,93
8	2,77
10	2,41

Množství emulzifikátoru X1 [g]	Velikost částic [μm]
2	29,63
4	3,61



Graf 3 – Závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti pro suspenze s 2, 4, 6, 8 a 10 gramy emulzifikátoru ZeMac[®]



Graf 4 – Závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti pro suspenze s 2 a 4 gramy emulzifikátoru X1

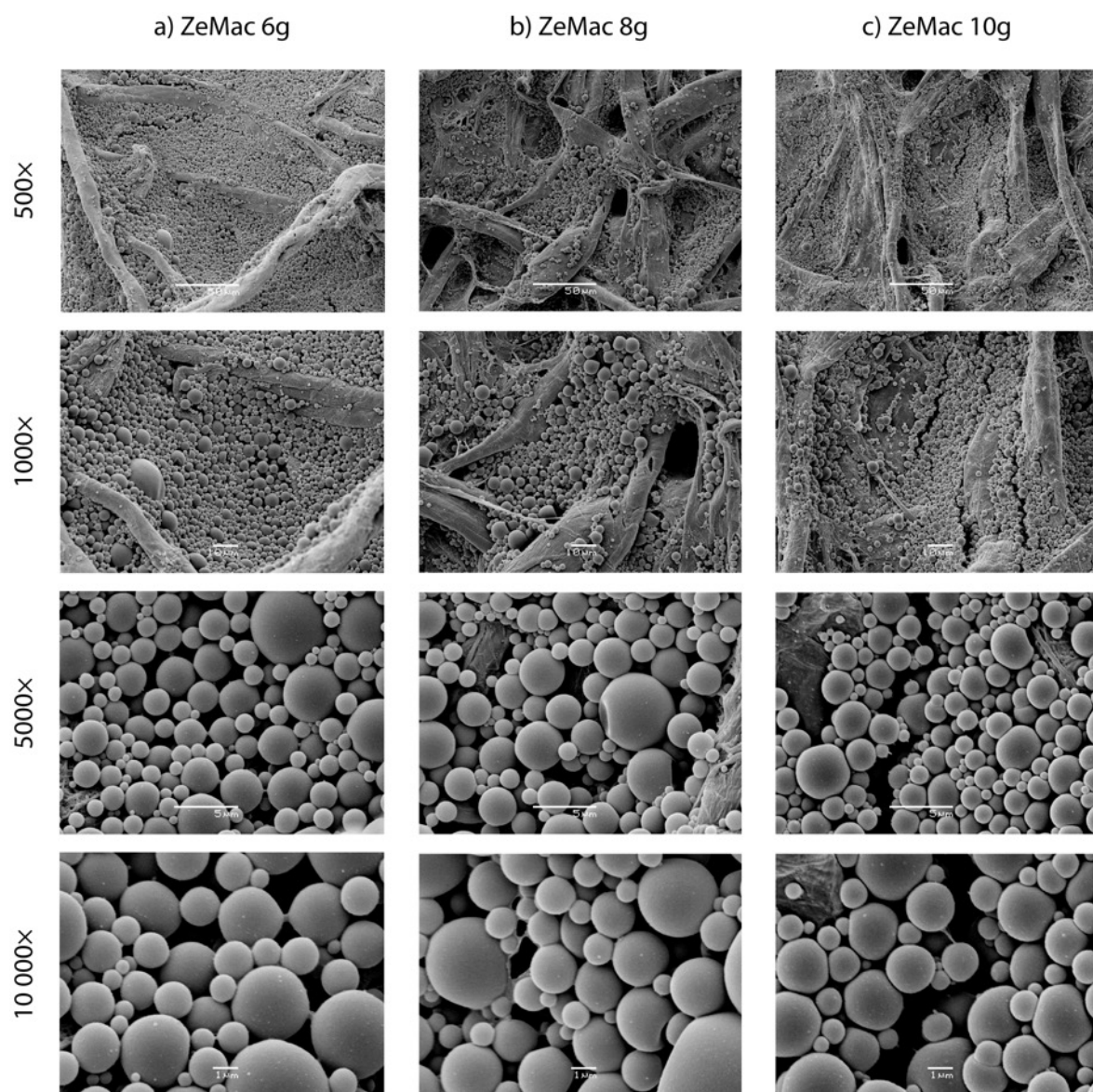
SEM analýza připravených suspenzí

Měření distribuce velikosti částic byla doplněna o snímky z elektronového mikroskopu, ze kterých mohla být potvrzena přítomnost mikrokapsulí v suspenzi a posouzena jejich morfologie. Vzorky pro SEM analýzu byly připraveny nanesením přiměřeného množství suspenze mikrokapsulí na filtrační papír. Po zaschnutí vzorků bylo provedeno jejich pozlacení z důvodu případného nabíjení povrchu vzorku v elektronovém mikroskopu, které by narušilo kvalitu snímaných obrázků.

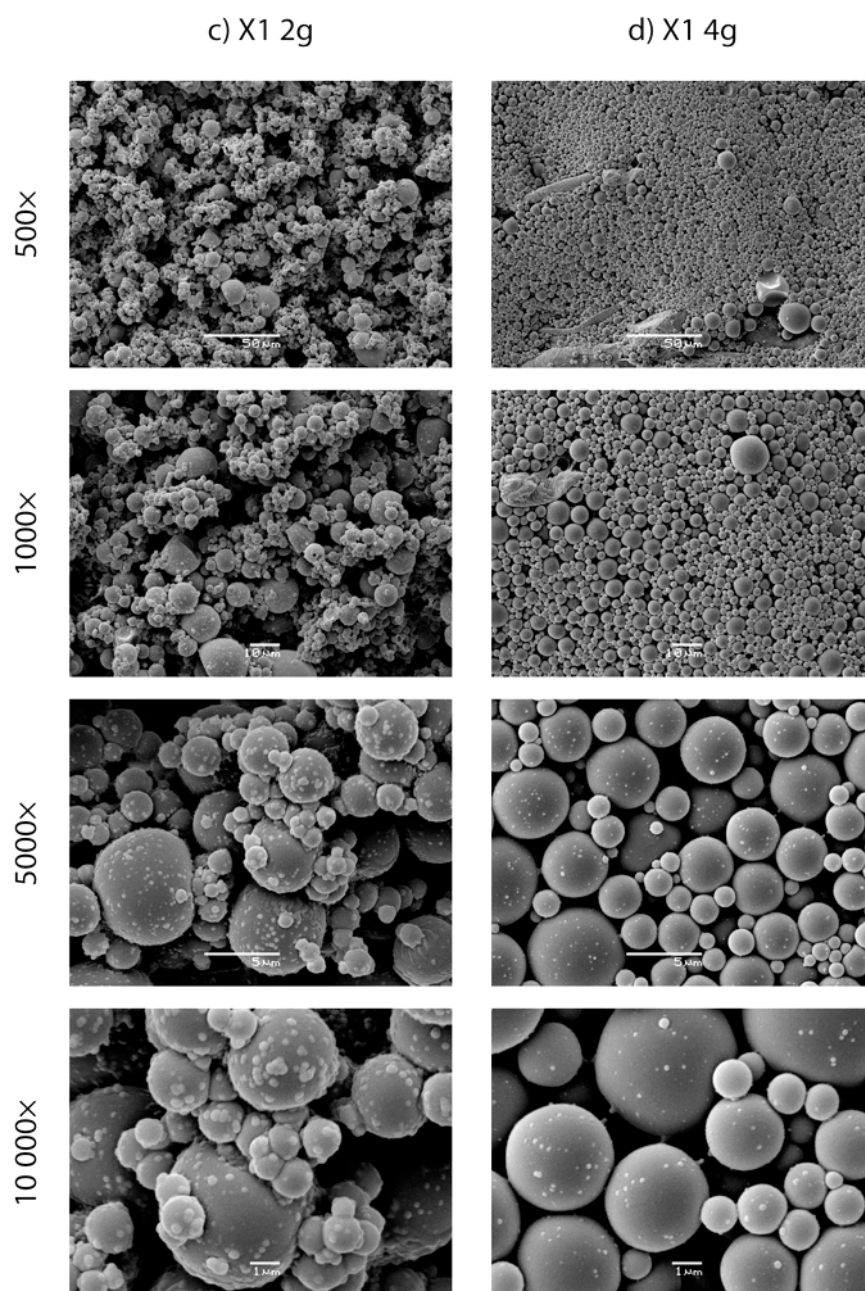
Na Obr. 16 jsou SEM snímky s množstvím 6, 8 a 10 gramů emulzifikátoru ZeMac® a množstvím 2 a 4 gramy emulzifikátoru X1. Snímky byly pořízeny při zvětšení 500×, 1 000×, 5 000× a 10 000×. Na základě snímků lze konstatovat, že mikroenkapsulací připravených emulzí byly získány mikrokapsule, zatímco neenkapsuované částice vidět nejsou. Většina z mikrokapsulí má pravidelný kruhový tvar. Na snímcích je vidět, že

distribuce velikosti částic je stále poměrně široká, což dokazují i výsledky měření distribuce velikosti částic (viz. Graf 3 a 4). Při největším zvětšení (nejvíce patrné např. u 8 gramů ZeMac[®], zvětšení 10 000×) je patrné spojení mikrokapsulí, přičemž se pravděpodobně může jednat o přebytečné množství emulzifikátoru. V případě emulzifikátoru X1 (Obr. 17) lze vidět větší množství částíček na povrchu mikrokapsule, což může být pravděpodobně opět emulzifikátor anebo částičky samotného polymeru.

Po zhodnocení dosud získaných výsledků byl jako vhodný emulzifikátor zvolen ZeMac[®] E400. Na základě výsledků by se mohlo zdát, že množství 10 gramů emulzifikátoru ZeMac[®] je lepší variantou. Rozdíl ve velikosti mikrokapsulí ale není tak výrazný (cca. tři desetiny rozdíl) a při pohledu na SEM snímky je vidět lehká deformace povrchu mikrokapsulí. Proto bylo jako optimální množství emulzifikátoru zvoleno 8 gramů. S tímto množstvím se pracovalo i v další části měření, při kterém byla hledána optimální hodnota pH a teploty.



Obr. 17 – SEM snímky suspenzí mikrokapsulí s příslušným množstvím emulzifikátoru ZeMac®



Obr. 18 – SEM snímky suspenze mikrokapsulí s příslušným množstvím emulzifikátoru X1

3.4.2.1 Změna pH a teploty

Po zhodnocení předešlých dat bylo jako optimální množství emulzifikátoru vybráno 8 gramů ZeMac[®] E400. Úkolem nadále zůstává nalézt takové experimentální podmínky, které povedou k co nejužší distribuci velikosti částic mikrokapsulí. Byl sestaven plán experimentu (Obr. 18), podle kterého se dále postupovalo. Ze tří proměnných – pH, teplota a rychlost míchání – byly prozatím vybrány pH a teplota. Rychlost míchání bude předmětem dalšího měření.

Na základě rozpětí hodnot pH a teploty, které byly používány v odborných člancích, dále také na základě studie, ze které tato diplomová práce vychází byly zvoleny hodnoty pH 4; 4,5; 5 pro emulzi a prepolymer, a teploty při mikroenkapsulaci 70, 80 a 90 °C.

Provedeny byly i pokusy mikroenkapsulace s hodnotou pH nastavenou na 6. Při přidávání vodného roztoku prepolymeru došlo k rozdělení emulze uvnitř reaktoru při teplotě 70 °C. Při teplotě 80 °C došlo také k rozdělení emulze, a i k odbarvení výsledné suspenze z předpokládané modré na krémovou. Mikroenkapsulace při teplotě 90 °C nebyla ani dokončena, protože došlo k okamžitému sražení emulze v reaktoru a nebylo možno dále pokračovat. Lze tedy konstatovat, že pH 6 není vhodné pro podmínky se kterými se v této diplomové práci pracuje.

Navíc byla provedena polykondenzační reakce jen za přítomnosti emulzifikátoru bez jádra v kontinuální fázi a další polykondenzační reakce bez přítomnosti jádra i emulzifikátoru. Oba vzorky byly připraveny při pH 5 a teplotě 80 °C. Tyto podmínky se jevily jako nejpříznivější pro získání kruhovitých hladkých mikrokapsulí (viz. následující kapitola). Vzorky byly připraveny pro účely termogravimetrické analýzy mikrokapsulí.

SEM analýza připravených suspenzí

Devět vzorků připravených podle navrženého plánu experimentu (viz. Obr. 16) bylo následně analyzováno na elektronovém mikroskopu. Vzorky byly stejně jako v předchozím případě SEM analýzy nanoseny na filtrační papír a po zaschnutí pokoveny zlatem.

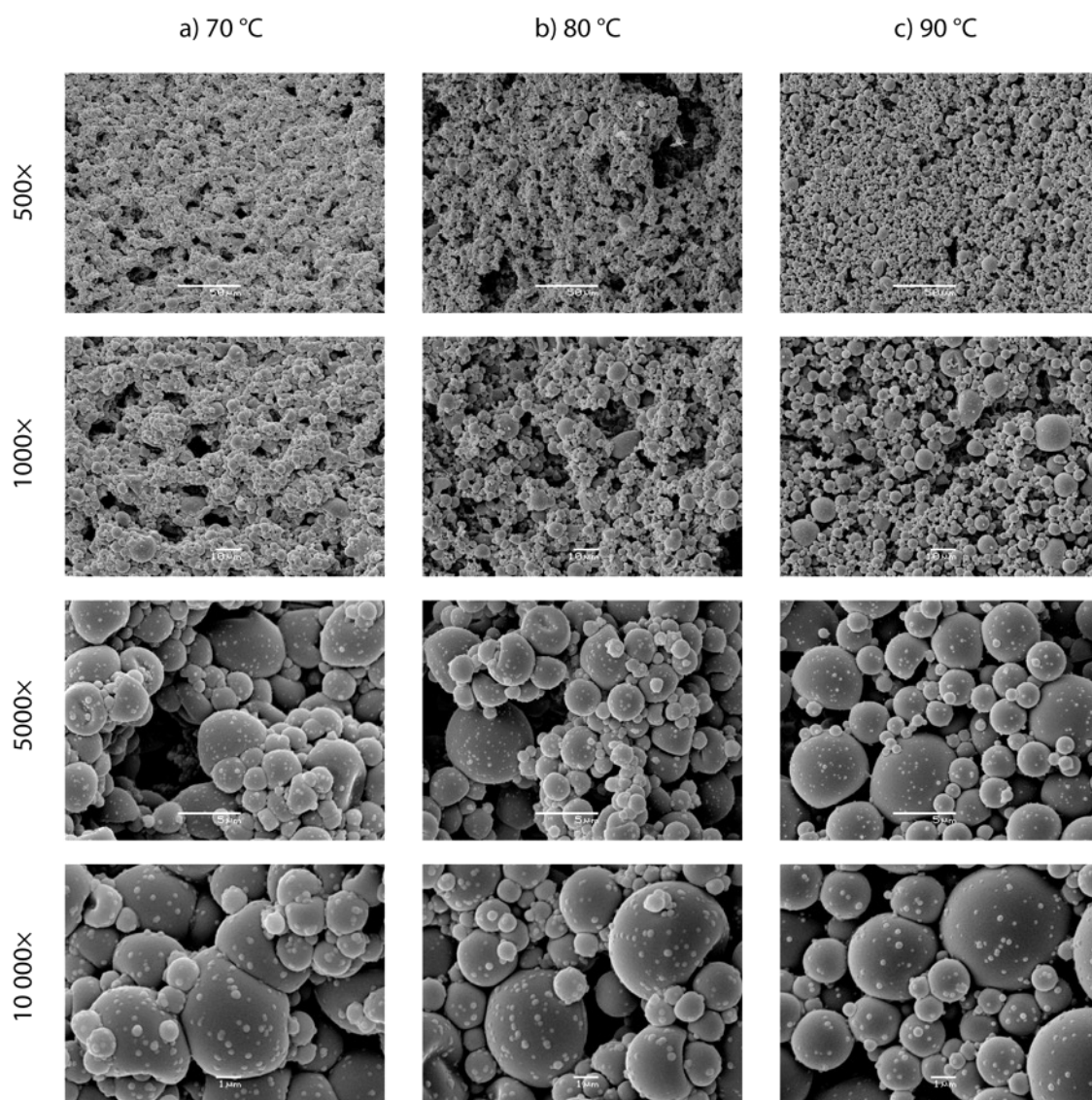
Na Obrázku 19 jsou snímky suspenze mikrokapsulí při hodnotě pH 4 a třech různých teplotách. Ze snímků je patrné, že se vzrůstající teplotou jsou mikrokapsule méně

zdeformované a více kruhovitého tvaru. Na všech snímcích jsou vidět částičky na povrchu mikrokapsulí. Patrné jsou i kapsule s větším průměrem.

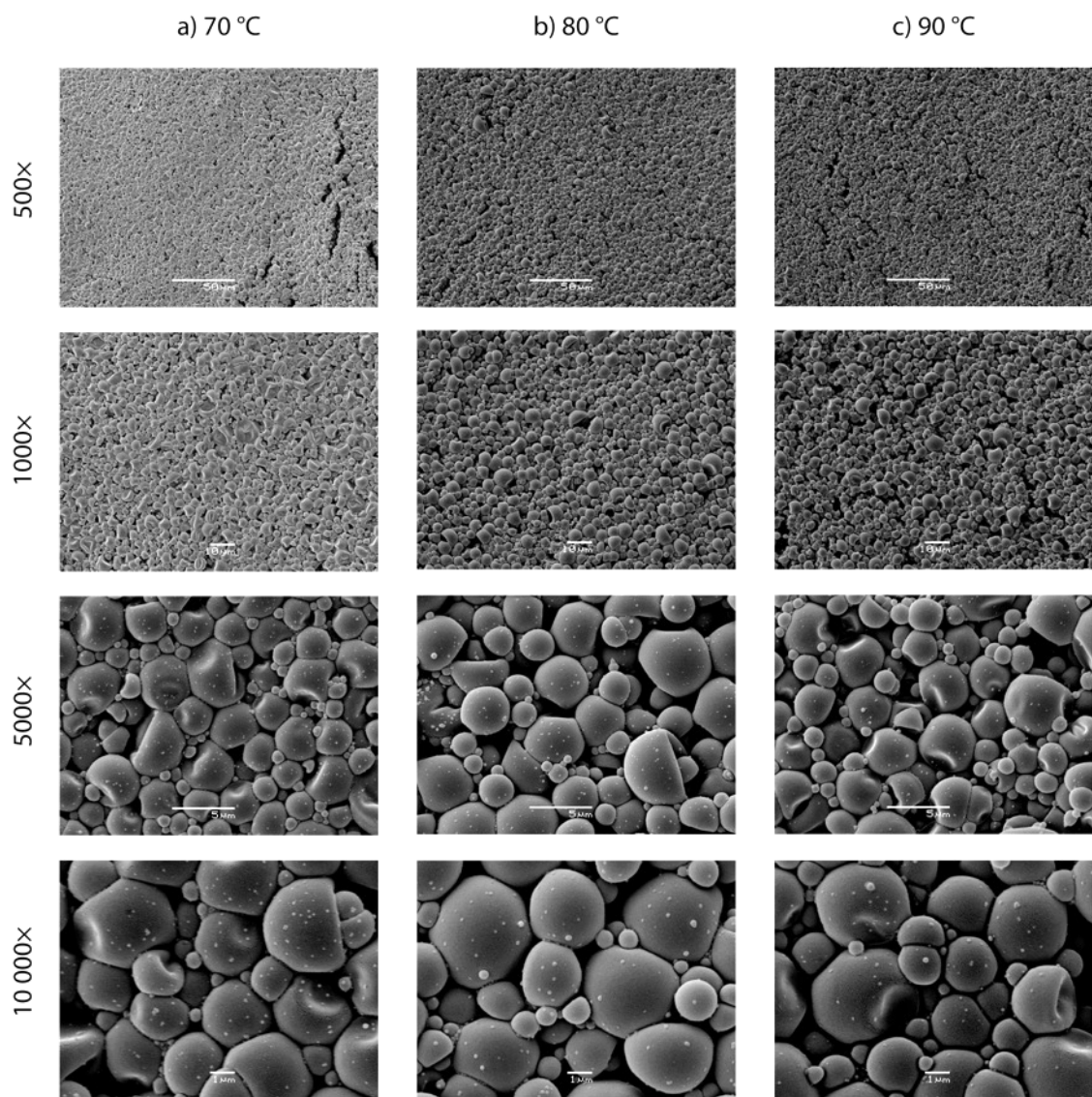
V případě Obr. 20 jsou na snímcích suspenze mikrokapsulí při hodnotě pH 4,5 a třech různých teplotách. V tomto případě jsou mikrokapsule viditelně zdeformované, nejméně při teplotě 80 °C (Obr. 20 b). Stejně jako u suspenzí s hodnotou pH 4, ale v menší míře, jsou na povrchu mikrokapsulí částičky. Na snímcích převažují velké mikrokapsule, mezi nimiž jsou nahromaděny malé mikrokapsulky.

Snímky suspenzí při hodnotě pH 5 a třech různých teplotách jsou na Obr. 21. Ze všech tří hodnot pH (4; 4,5; 5) bylo při pH 5 dosaženo nejlepších výsledků s ohledem na kvalitu mikrokapsulí. Mikrokapsule vykazují hladší povrch a také méně částiček zachycených na jejím povrchu, zejména při teplotě 80 °C (Obr. 21 b). Tyto malé částičky mohou nasvědčovat tomu, že se v kontinuální fázi vytvoří nerozpustný polymer částečně i v podobě malých částiček a jejich následnému uchycení na povrchu mikrokapsulí. Nízká hodnota pH nebo i vyšší teplota mohou zrychlit polykondenzační reakci (viz. Obr.7).

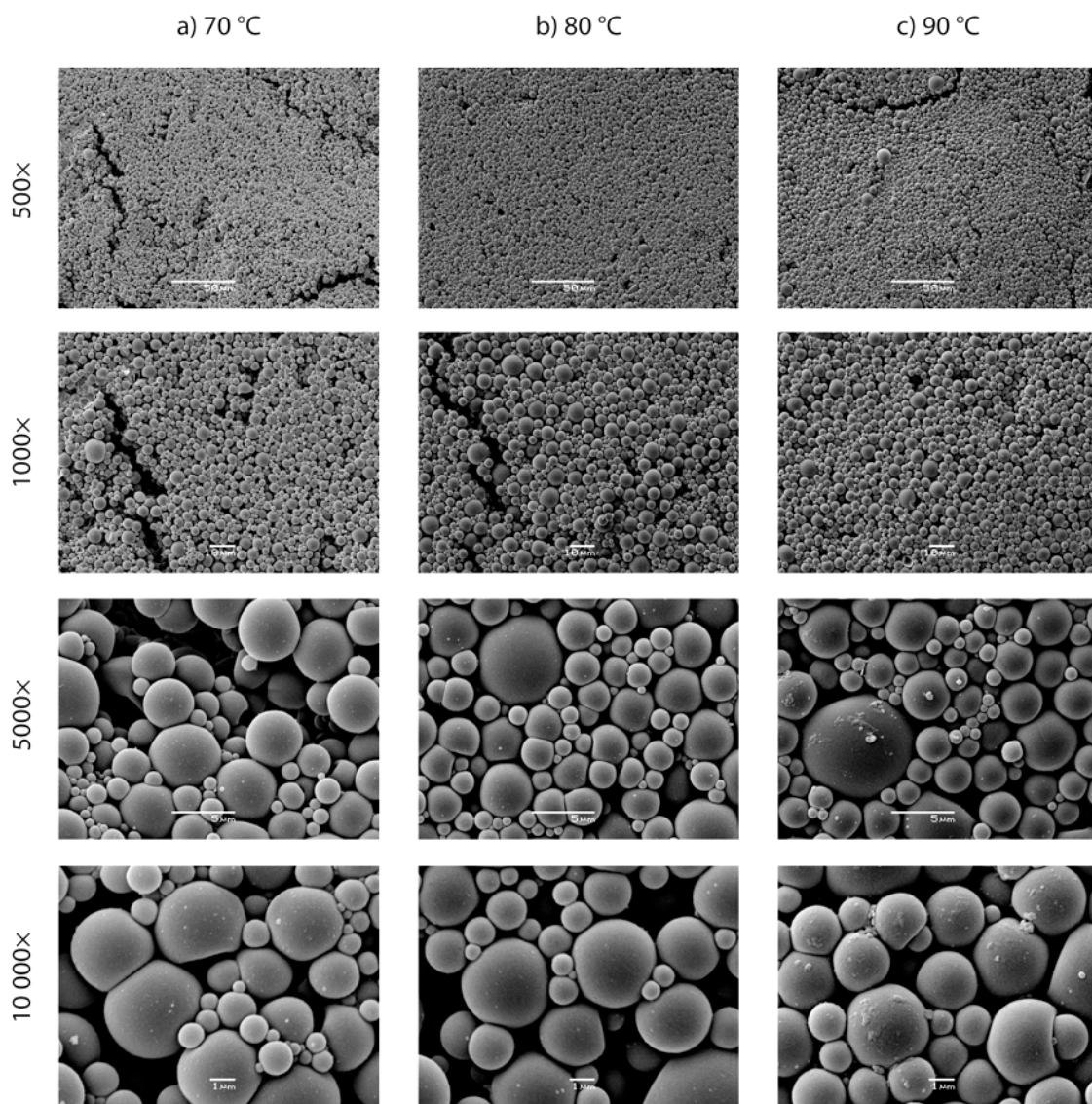
Zkušenosti při přípravě vzorků byly takové, že suspenze s hodnotou pH 5 při teplotě 80 °C se připravovali nejlépe, což spočívalo v menší spotřebě látek pro úpravu pH a bezproblémový průběh mikroenkapsulace. SEM snímky tuto skutečnost potvrzují. Ze všech snímků (Obr. 19–21) vychází jako nejlepší právě ty při pH 5.



Obr. 19 – SEM snímky suspenzí mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac® při pH 4 a teplotě 70, 80 a 90 °C



Obr. 20 – SEM snímky suspenzí mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac® při pH 4,5 a teplotě 70, 80 a 90 °C



Obr. 21 – SEM snímky suspenzí mikrokapsulí s 8 g emulzifikátoru ZeMac®
při pH 5 a teplotě 70, 80 a 90 °C

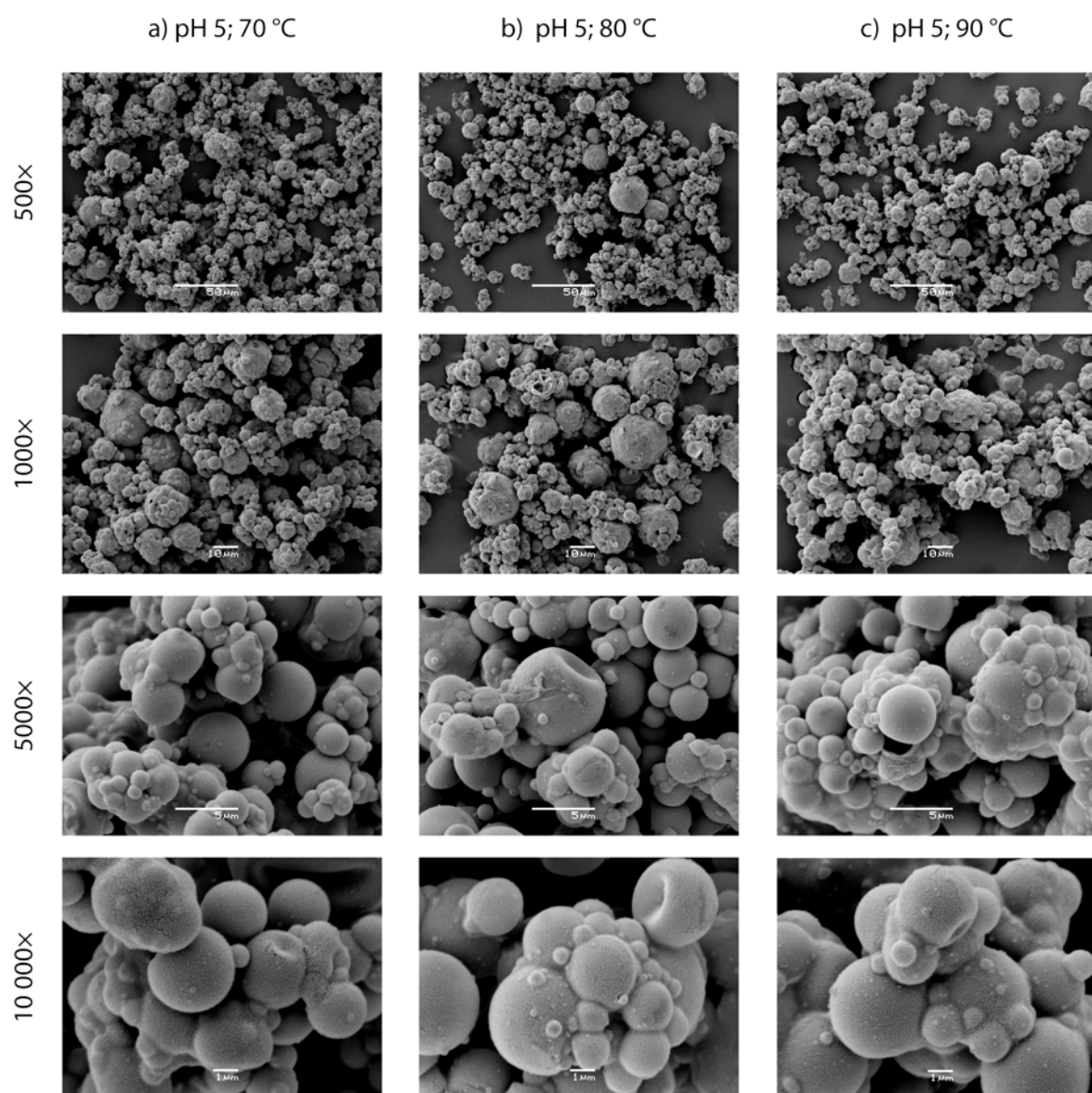
3.4.2.2 Vysušení suspenzí na rozprašovací sušárně

Pro sušení na rozprašovací sušárně Mini Spray Dryer B-290 (Büchi) byly vybrány vzorky číslo 1, 2, 3, 5 a 8 (podle plánu experimentu Obr. 16). Navíc k těmto vzorkům byl vysušen i připravený vzorek suspenze částic bez jádra, tj. bez TS (připraven při teplotě 80 °C a pH 5). Nastavení parametrů rozprašovací sušárny (viz. kapitola 3.2.4). Následovala analýza na elektronovém mikroskopu a termogravimetrická analýza.

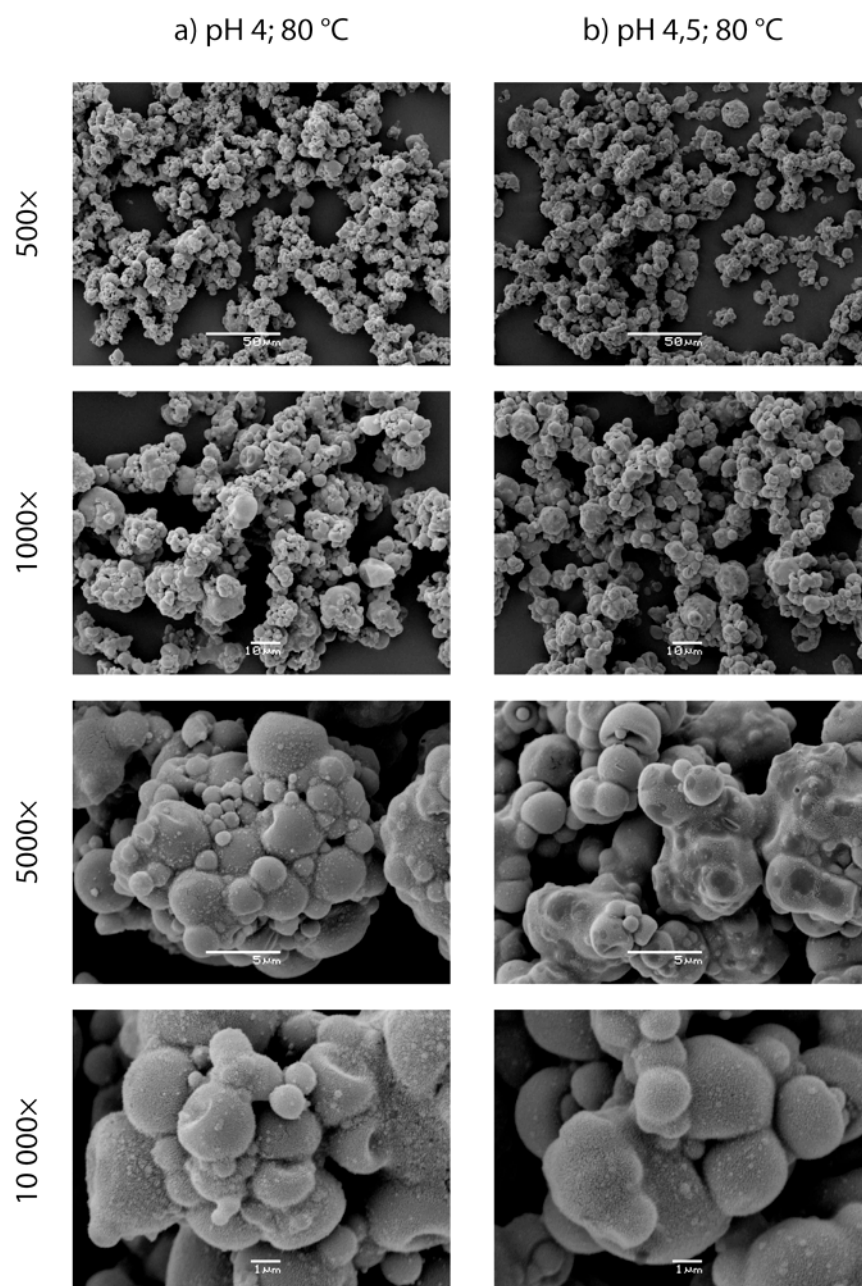
SEM analýza vysušených suspenzí

Pře samotnou SEM analýzou byly vzorky vysušených mikrokapsulí pozlaceny. Na Obr. 22 jsou nasnímány prášky odebrané ze sběrné nádoby rozprašovací sušárny, které byly připraveny při pH 5 a teplotách 70, 80 a 90 °C. Ze snímků je zřejmé, že i po vysušení jsou zde přítomny mikrokapsule. Tyto mikrokapsule jsou poslepované k sobě a místy zdeformované. Povrch mikrokapsulí není hladký, což lze pravděpodobně přisoudit nadměrnému množství vysušeného emulzifikátoru, který předtím nebylo možné ze suspenze odfiltrovat. Obdobně je tomu na Obr. 23, kde jsou snímky prášků odebrané ze sběrné nádoby rozprašovací sušárny, které byly připraveny při pH 4 a 4,5 při teplotě 80 °C. Lze říci, že v tomto případě jsou mikrokapsule poslepovány více než při pH 5. Povrch mikrokapsulí není hladký a v případě některých mikrokapsulí zdeformovaný. Kruhovitý tvar mikrokapsulí není tak patrný jako v předchozím případě. Obr. 24 a 25 zachycuje snímky prášků odebraných ze sušícího válce připravených při pH 5 a teplotách 70, 80 a 90 °C. Na těchto snímcích jsou pěkně patrné kruhové mikrokapsule, které nejsou poslepované jako u vzorků odebraných z cyklóny. V případě zvětšení 500× (Obr. 24) je při teplotách 80 a 90 °C vidět, že část mikrokapsulí je popraskaná, což mohlo být způsobeno mechanickým a tepelným namáháním vzorků v rozprašovací sušárně.

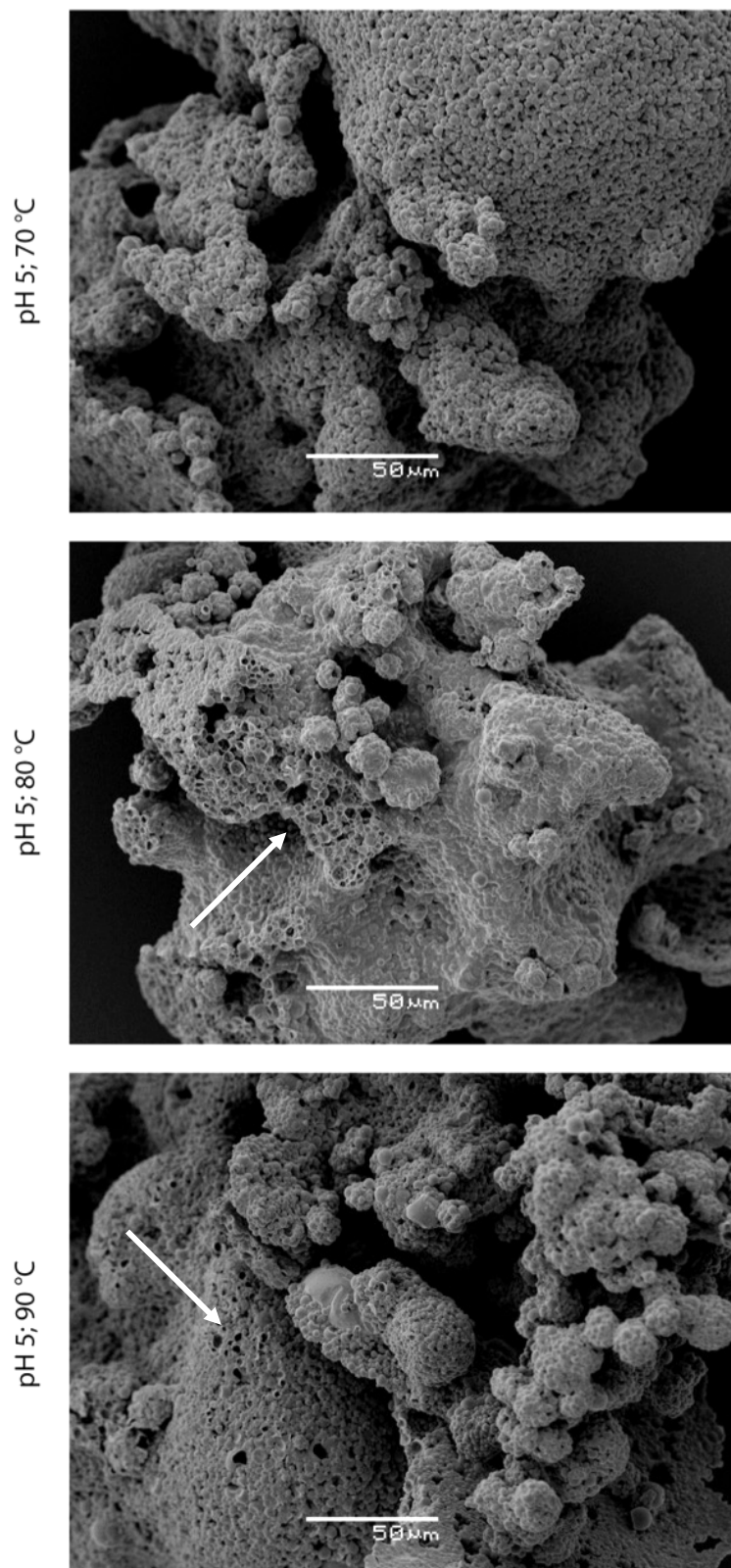
Snímky prášků odebraných ze sušící komory připravených při hodnotách pH 4 a 4,5 při teplotě 80 °C jsou na Obr. 26. Mikrokapsule jsou spleené a místy zdeformované. Destičku patrnou u zvětšení 1000× při pH 4 lze identifikovat jako neenkapsulovaný termochromní systém.



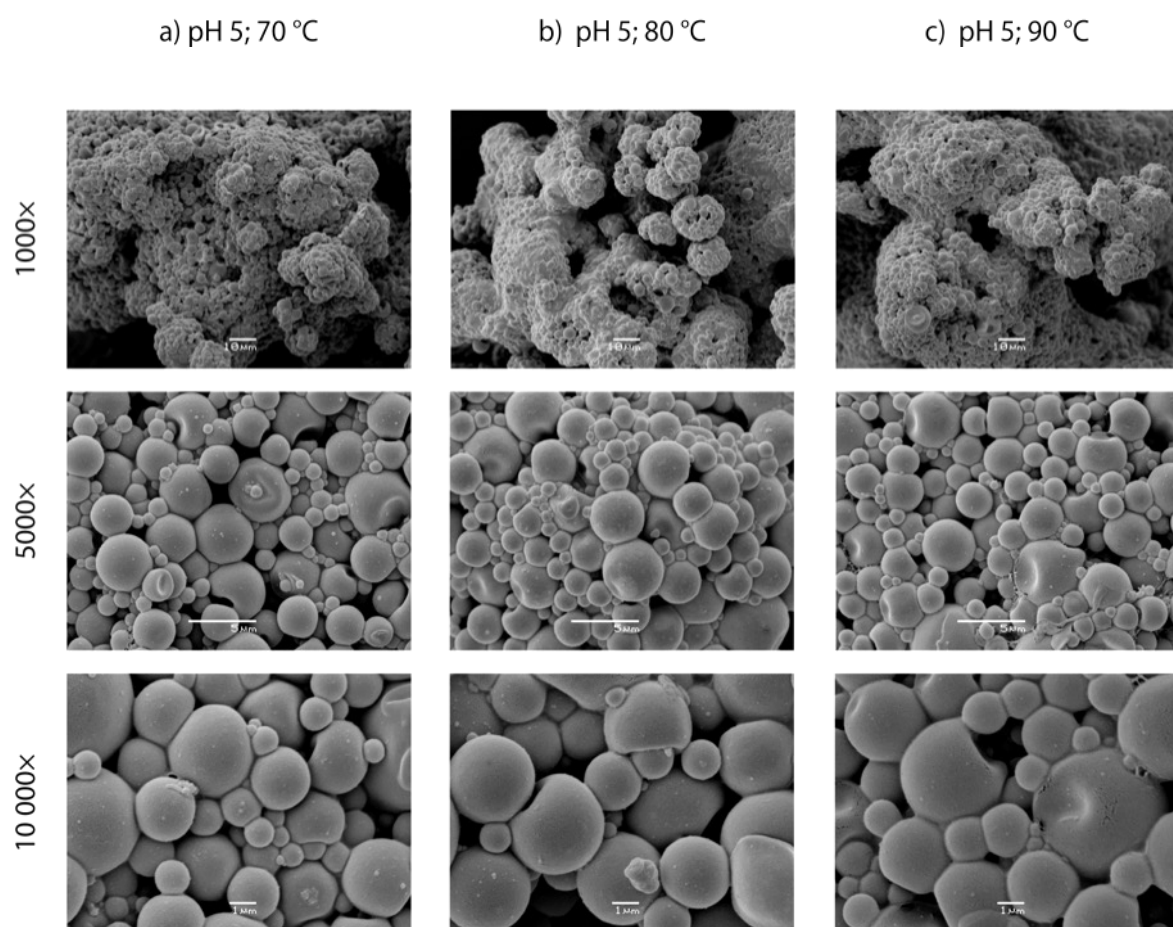
Obr. 22 – SEM snímky vysušených mikrokapulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac[®] při pH 5 a teplotě 70, 80 a 90 °C (sběrná nádoba)



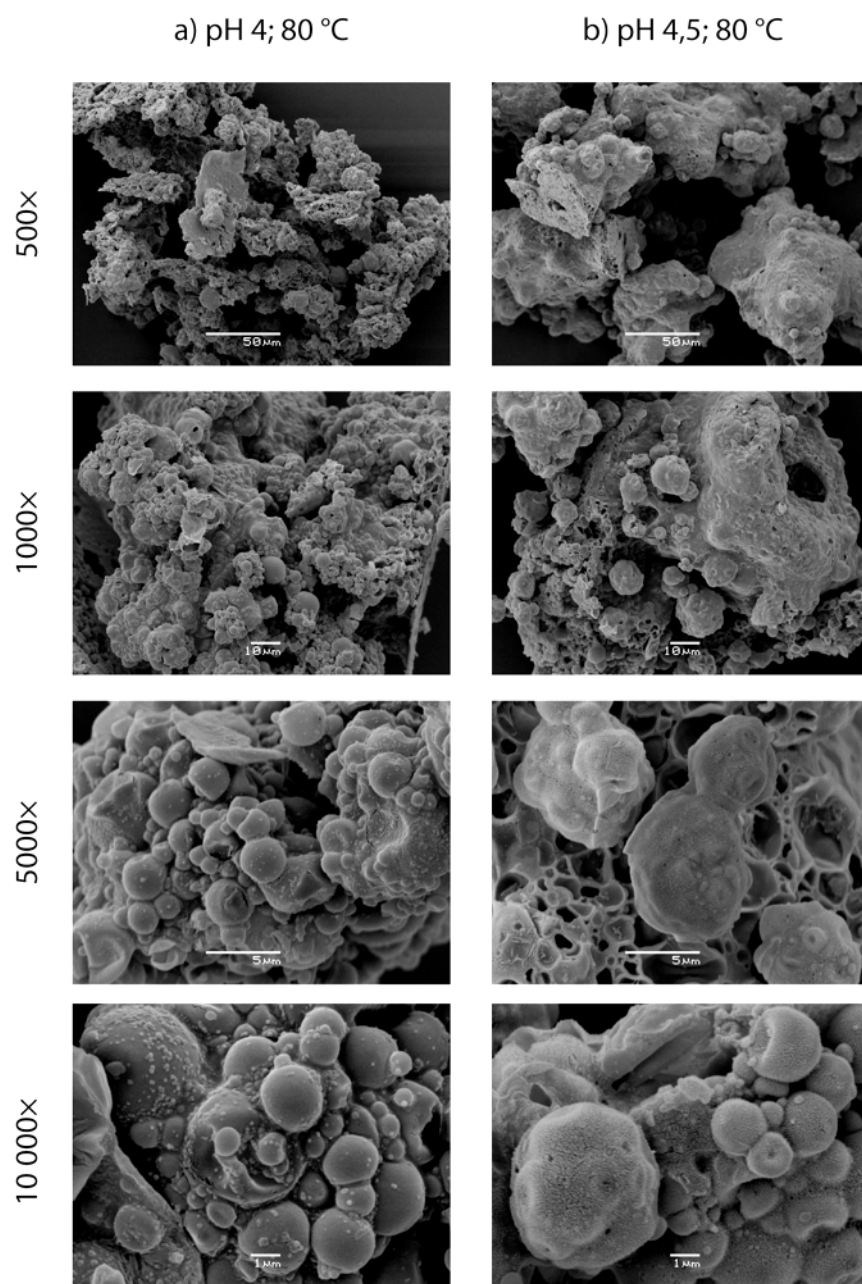
Obr. 23 – SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac[®] při pH 4 a 4,5 a teplotě 80 °C (sběrná nádoba)



Obr. 24 – SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac® při pH 5 a teplotě 70, 80 a 90 °C (sušící komora) při zvětšení 500×



Obr. 25 – SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac® při pH 5 a teplotě 70, 80 a 90 °C (sušící komora)



Obr. 26 – SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac® při pH 4 a 4,5 a teplotě 80 °C (sušící komora)

Po zhodnocení všech snímků (Obr. 22–25) lze určit jako nejlepší podmínky – hodnotu pH 5 a teplotu 70 °C. Mikrokapsule odebrané ze sběrné nádoby se zdají být spojeny více, což je dost pravděpodobně způsobeno větším množstvím přítomného emulzifikátoru a jehož podíl se suší společně s mikrokapsulemi. U vzorků odebraných ze sušicí komory je podíl emulzifikátoru vidět méně. V případě nejmenšího zmenšení (500×) na Obr. 24 je v případě teplot 80 a 90 °C nasnímáno velké množství prasklých mikrokapsulí, zatímco u teploty 70 °C nejsou patrné popraskané mikrokapsule.

Termogravimetrická analýza

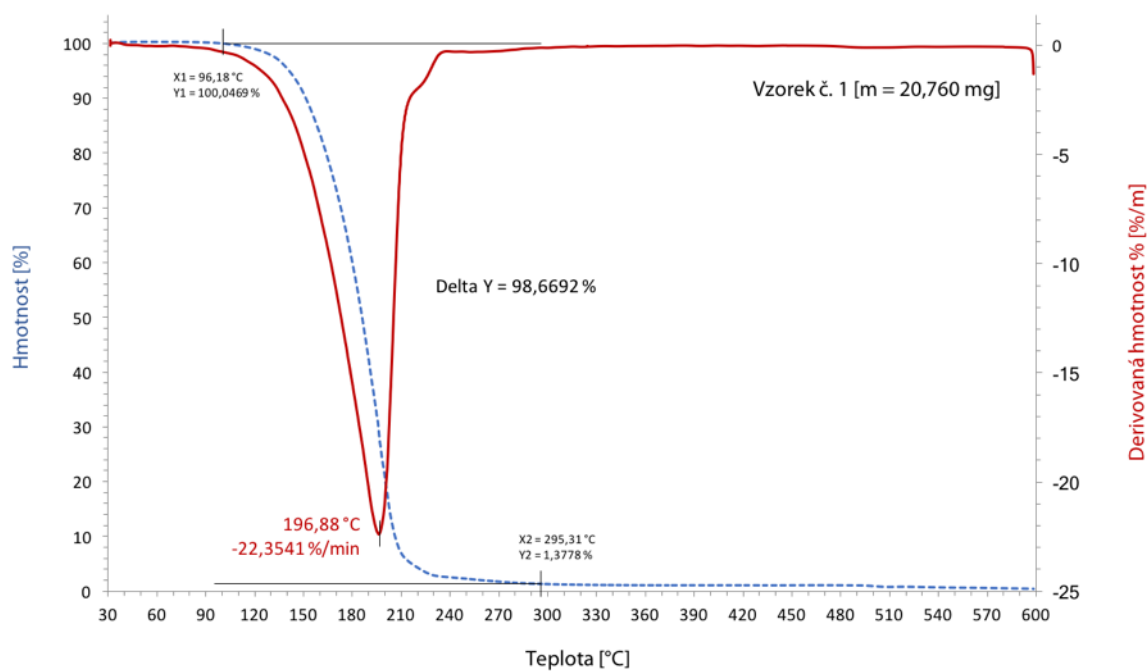
Pro získání představy o termální stabilitě připravených mikrokapsulí byla provedena termogravimetrická analýza. Pro analýzu byl vybrán práškový vzorek mikrokapsulí vzorku s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac[®] připravený při podmínkách pH 5, teploty 70 °C, rychlosti míchání 600 rpm a s termochromním systémem TS–B (složení viz. Tab. 2) odebraný ze sběrné nádoby rozprašovací sušárny. Dalším byl práškový vzorek připravený za stejných podmínek pouze bez jádra (tedy obálka mikrokapsule) a posledním vzorkem byl samotný vzorek TS–B. V následujících grafech jsou modrou barvou vyznačeny TGA křivky udávající změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a červenou barvou DTG křivky udávající rychlost hmotnostní změny na teplotě.

TGA/DTG křivka pro vzorek samotného termochromního systému je zobrazena na Grafu 5. Na základě TGA křivky lze usuzovat, že v intervalu teplot cca. 96–295 °C dochází k tepelnému rozkladu TS. Na Grafu 6 je zobrazena TGA/DTG křivka pro vzorek samotné MF obálky. Výsledky byly podpořeny informacemi ze studie [52], která se zabývala termální stabilitou MF pryskyřic. K úbytku hmotnosti dochází ve třech fázích, první z nich lze pravděpodobně přisoudit odpaření vody (teplota okolo 92 °C), druhý zřejmě tepelnému obálky mikrokapsule a u třetího lze jen spekulovat. Pro lepší interpretaci výsledků z TGA/DTG křivek by bylo vhodné termogravimetricky změřit ještě vzorky samotného emulzifikátoru a samotného prepolymeru. Při porovnání s předchozím grafem lze potvrdit, že vzorek TS neobsahuje, protože v teplotním rozmezí jeho tepelného rozkladu nedochází ke srovnatelnému úbytku hmotnosti. Na Grafu 7 je zobrazena TGA/DTG křivka pro vzorek práškového pigmentu obsahující termochromní jádro. TGA křivka obsahuje opět tři fáze úbytku hmotnosti vzorku. V porovnání s DTG křivkou samotného TS došlo k posunu tepelného rozkladu k vyšším teplotám, což lze interpretovat tak, že nejdříve dochází

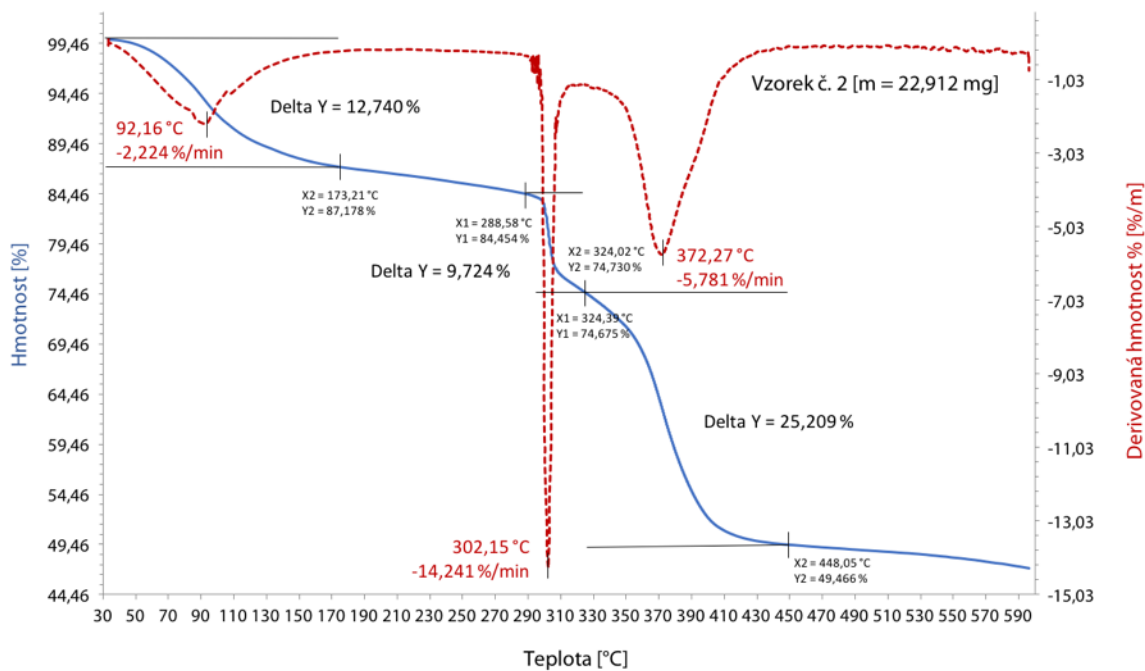
k tepelnému rozkladu MF obálky a až poté k rozkladu TS. Výsledky termogravimetrické analýzy jako zbytková hmotnost vzorku při teplotě 550 °C a celkový úbytek hmotnosti jsou uvedeny v Tab. 6.

Tab. 6 – Výsledky TGA analýzy

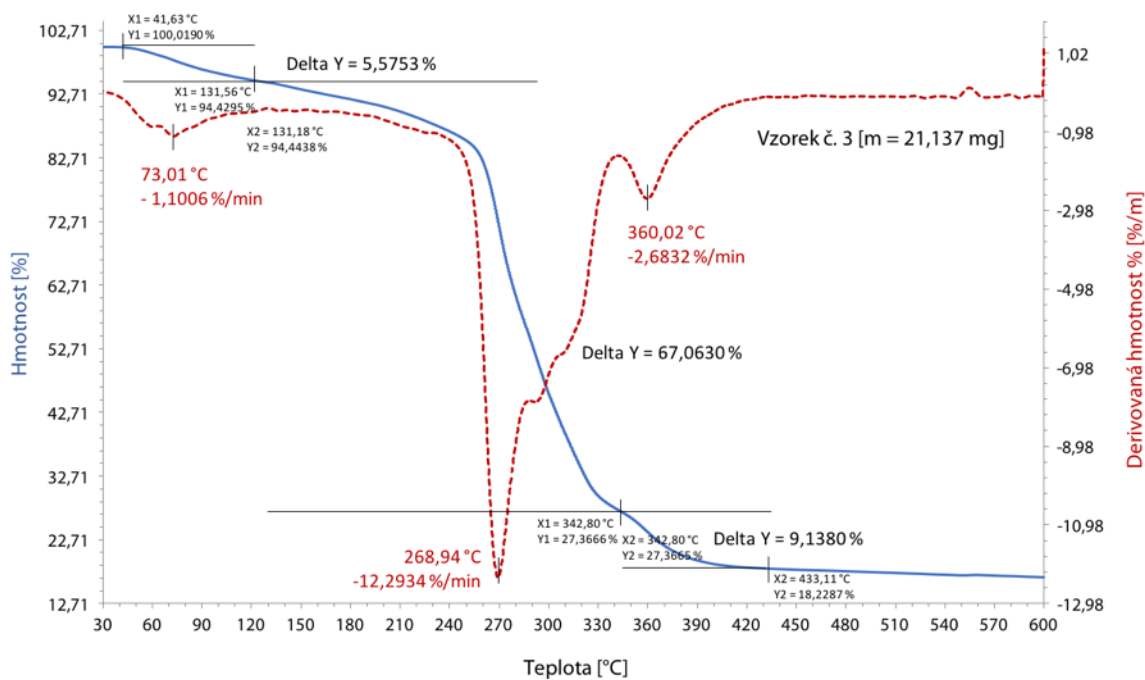
	Počáteční hmotnost (mg)	Zbytková hmotnost při teplotě 550 °C (%)	Celková změna hmotnosti (%)
Vzorek č. 1	20,760	0,7	-99,3
Vzorek č. 2	20,912	48,2	-51,8
Vzorek č. 3	21,370	17,2	-82,8



Graf 5 – TGA křivka –Termochromní systém TS–B



Graf 6 – TGA křivka – MF obálka mikrokapsule (ZeMac® 8 g; pH 5, 70 °C, 600 rpm)



Graf 7 – TGA křivka – Vysušené mikrokapsule (ZeMac® 8 g, TS-B; pH 5, 70 °C, 600 rpm)

3.4.2.3 Vliv rychlosti

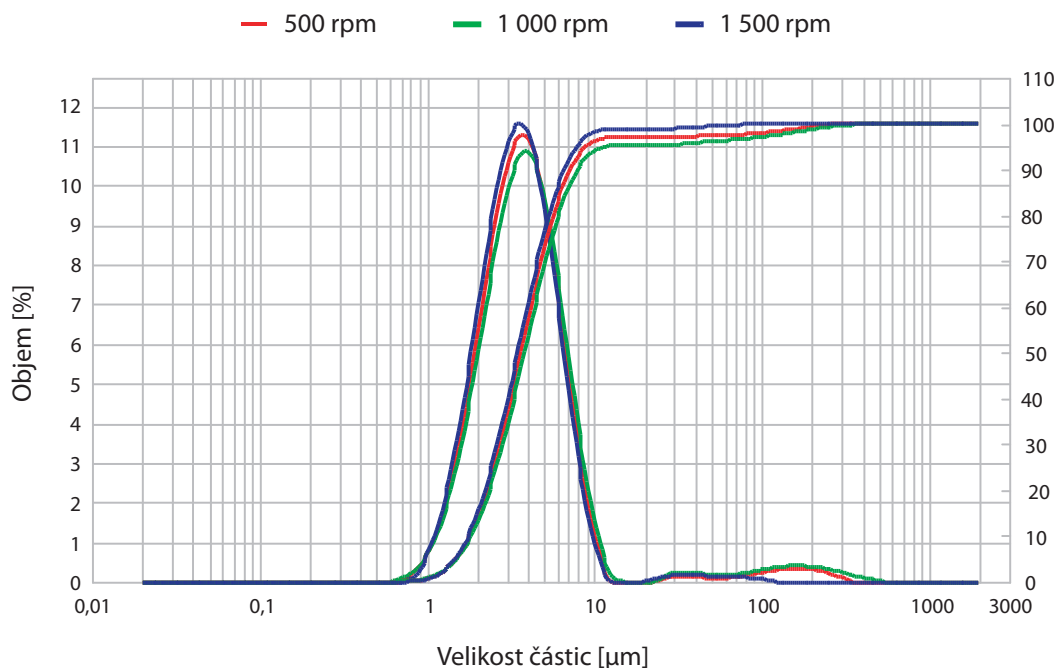
Všechny dosud připravené vzorky byly míchány na hřídelovém míchadle Stirrer DLS (Velp Scientifica) při rychlosti 600 rpm. Pro tyto mikroenkapsulace byly vybrány rychlosti 500, 1 000 a 1 500 rpm. Výsledné suspenze mikrokapsulí byly dále analyzovány na distribuci velikosti částic za účelem zjištění vlivu změny rychlosti míchání na velikost mikrokapsulí.

Měření distribuce velikosti částic připravených suspenzí

Křivky distribuce velikosti částic pro vzorky připravené při různých rychlostech míchání jsou zobrazeny v Grafu 8. Rozdíl mezi velikostmi mikrokapsulí připravených při různých rychlostech míchání není nijak výrazný a v tomto experimentálním postupu nemá rychlost míchání během mikroenkapsulace významný vliv na rozměry mikrokapsulí. V porovnání s rozměrem mikrokapsulí v Tab. 5, které byly připraveny při rychlosti míchání 600 rpm, jsou tyto zhruba o jeden mikron větší. Rychlost 600 rpm tedy lze označit jako nejvhodnější pro tento experimentální postup i s ohledem na stabilitu experimentální aparatury, která se při rychlostech nad 1000 rpm třásla. Rozměry mikrokapsulí nejvíce zastoupených v suspenzi jsou uvedeny v Tab. 7.

Tab. 7 – Velikost částic v suspenzích s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac[®] při různých rychlostech míchání během mikroenkapsulace

Rychlost míchání [rpm]	Velikost částic [μm]
500	3,59
1 000	3,84
1 500	3,53



Graf 8 – Závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti pro suspenze s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac® (pH 5, 70 °C, 600 rpm) a termochromním systémem TS–B

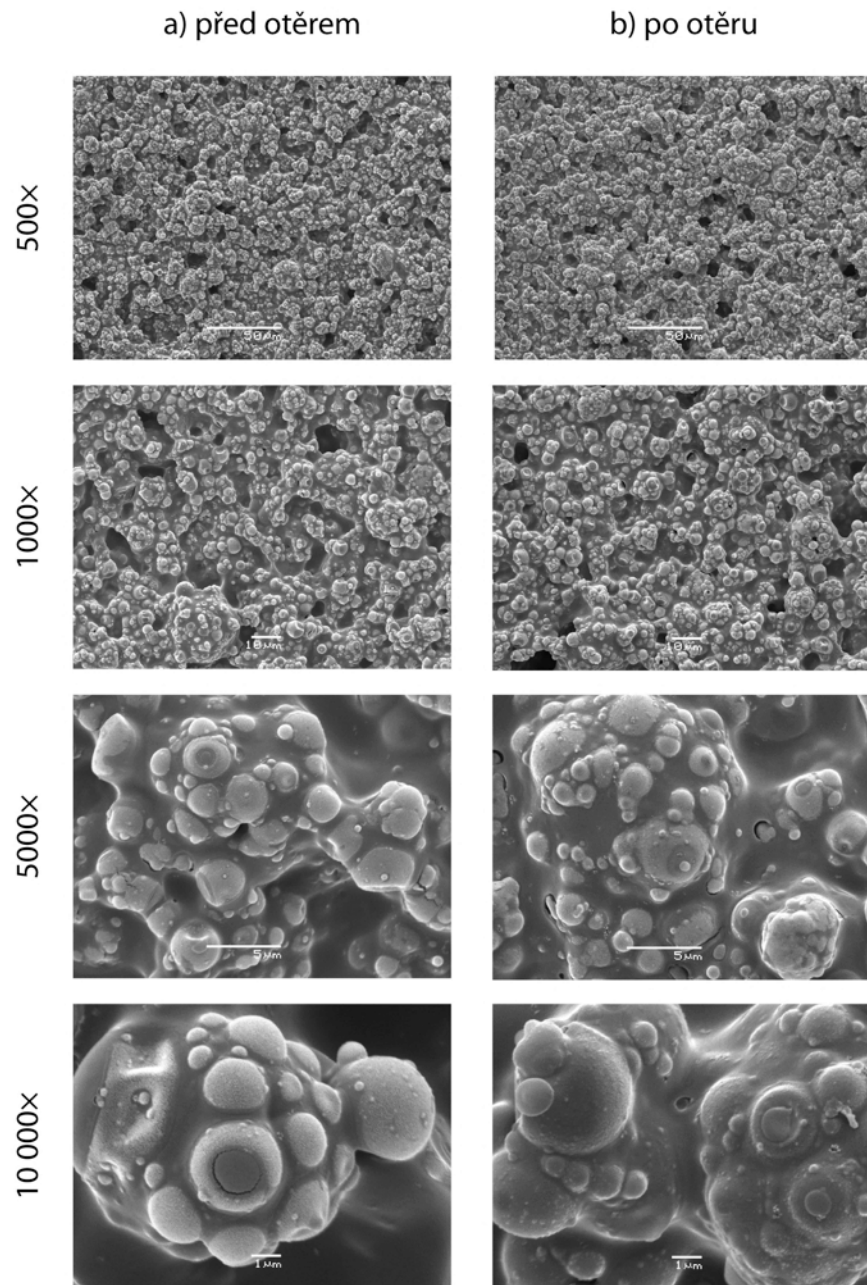
3.4.2.4 Otěr barvové vrstvy

Práškové vzorky připravené za podmínek – pH 5 a teplotách 70, 80 a 90 °C, byly smíchány se sítotiskovým lakem, nanášecí kostkou (30 μm) nanесeny na natíraný papír a otírány na přístroji Ink Rub Tester pro zhodnocení mechanické odolnosti mikrokapsulí. Otěr každého vzorku probíhal rychlostí 100 otěrů za minutu, a to celkem dvakrát – celkem tedy 200 otěrů. Po úplném zaschnutí byly vzorky před otěrem a po otěru analyzovány na elektronovém mikroskopu za účelem zjištění mechanické odolnosti mikrokapsulí.

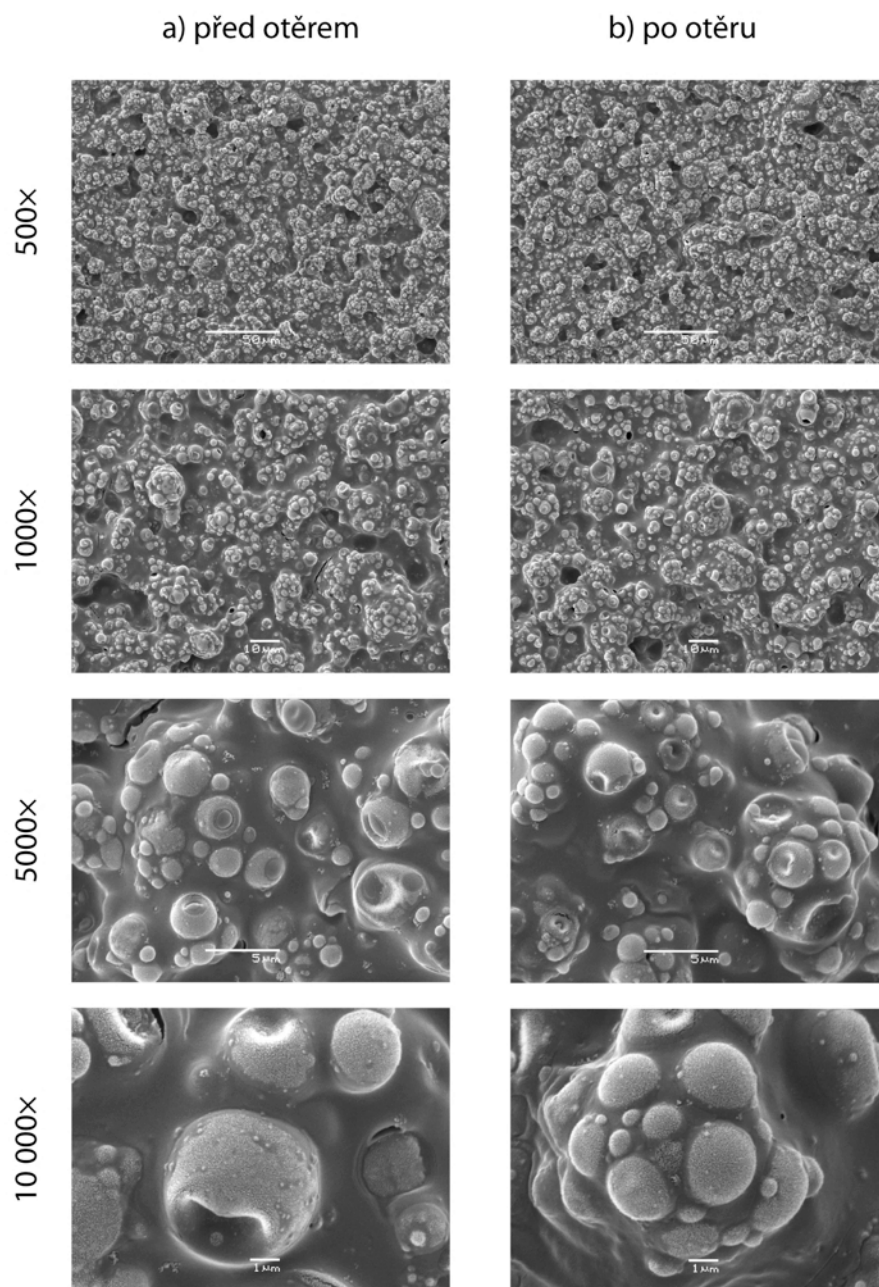
SEM analýza připravených vzorků

Na Obr. 27–29 jsou zobrazeny SEM snímky barvových vrstev před a po otěru na přístroji Ink Rub Tester. Na všech snímcích před i po otěru lze vidět velmi podobnou strukturu mikrokapsulí zamíchaných do sítotiskového laku. Na vybraných snímcích po otěru (Obr. 27 nebo 28 – zvětšení 5000×) lze vidět velmi malý posun mikrokapsule, čímž se jemně obnažila její hrana. Popraskané ani nijak narušené mikrokapsule nejsou na snímcích vidět a lze

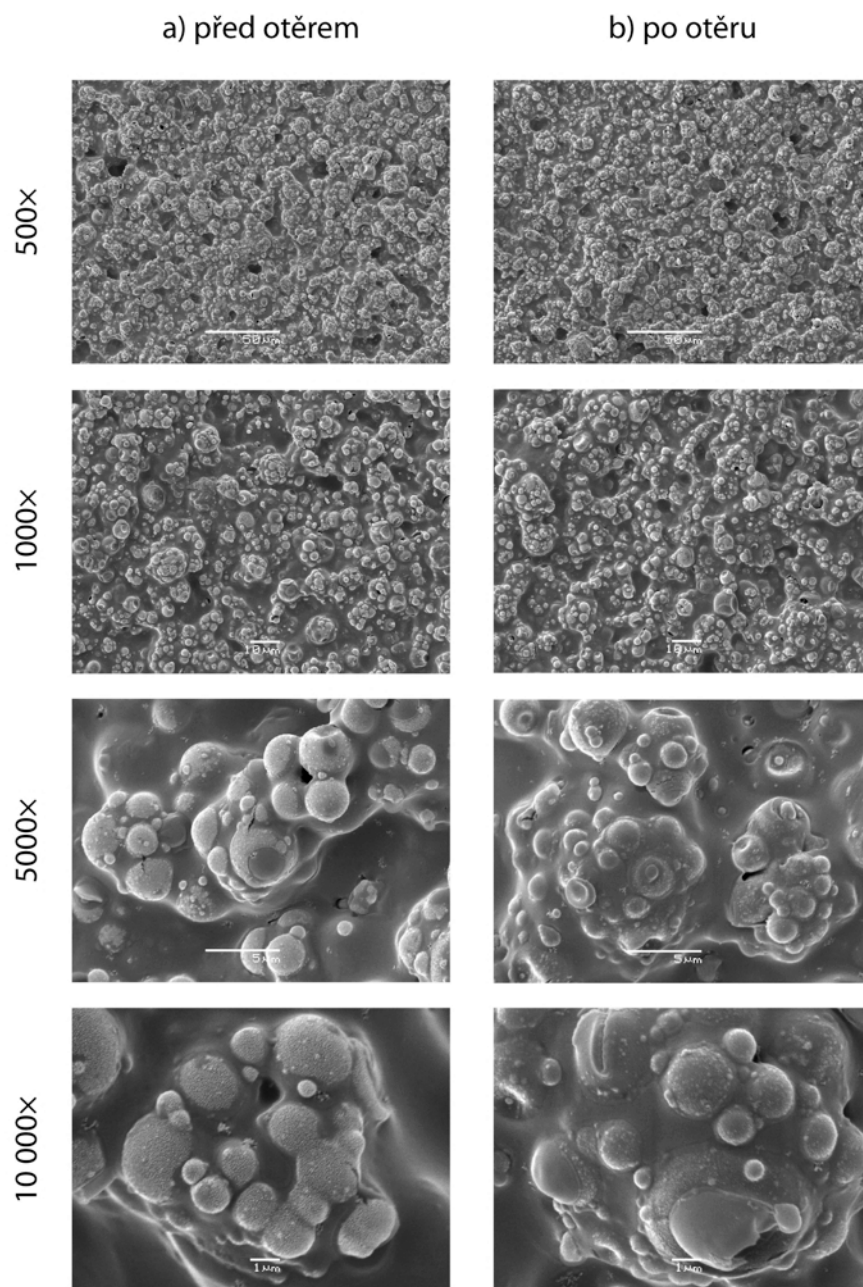
konstatovat, že otěrem nedošlo k jejich poničení, který by narušilo jejich funkčnost. Otázkou však zůstává, zda je 200 otěrů dostatečným ukazatelem mechanické pevnosti mikrokapsulí, a proto by bylo vhodné provést měření s větším množstvím otěrů.



Obr. 27 – SEM snímky barvové vrstvy před a po otěru
(pH 5, 70 °C, TS-B)



Obr. 28 – SEM snímky barvové vrstvy před a po otěru
(pH 5, 80 °C, TS-B)



Obr. 29 – SEM snímky barvové vrstvy před a po otěru
(pH 5, 90 °C, TS-B)

3.4.2.5 Ověření vybraných podmínek

Na základě předchozích měření byly stanoveny optimální podmínky pro mikroenkapsulaci a to pH 5, teplota 70 °C a rychlost míchání 600 rpm. Pro ověření byly za stejných podmínek připraveny další dva vzorky, které se lišili pouze typem použitého termochromního systému. Použity byly termochromní systémy TS–C a TS–D (složení viz. Tab.2). Takto připravené vzorky byly vysušeny na rozprašovací sušárně (vzorek odebírán jak ze sušící komory, tak ze sběrné nádoby) a dále analyzovány na elektronovém mikroskopu.

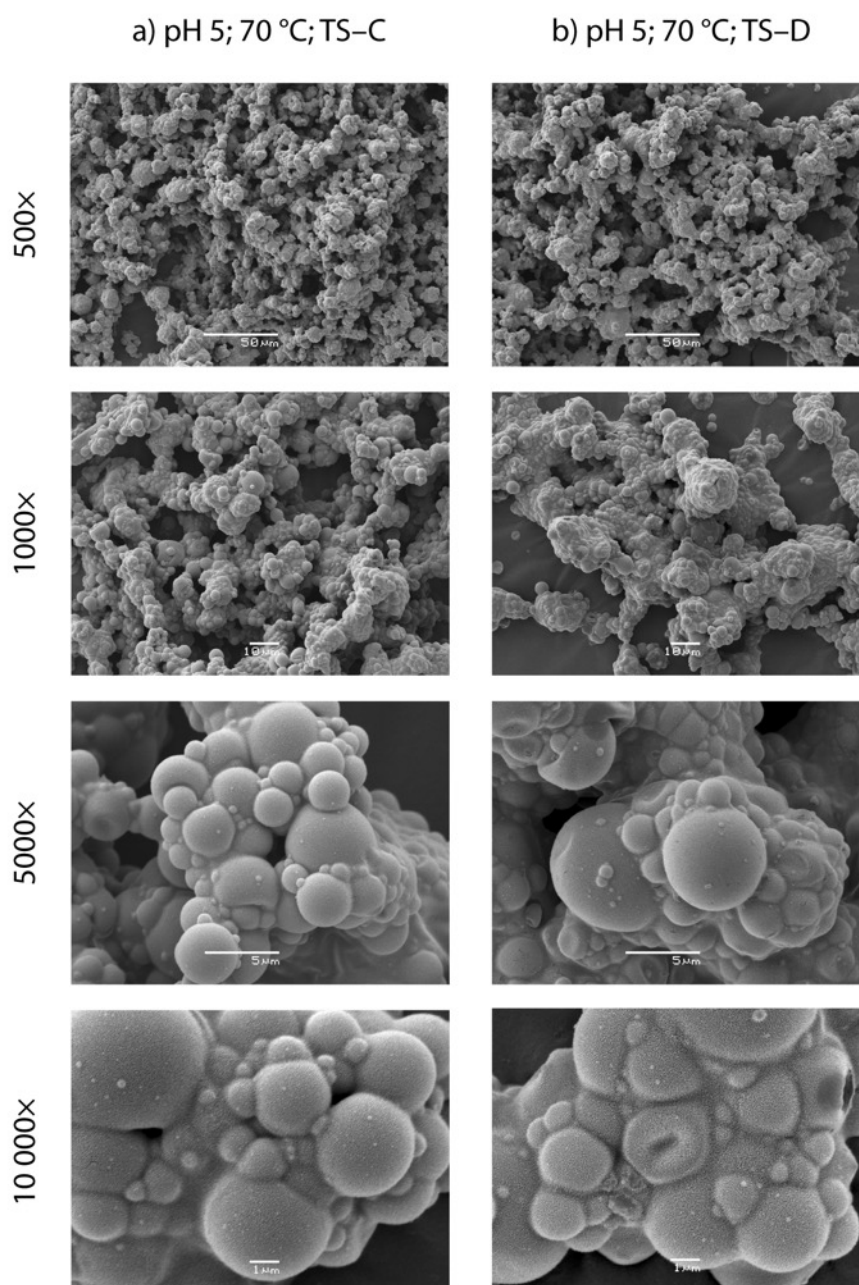
SEM analýza připravených vzorků

Vzorky suspenzí ve formě prášků byly stejně jako v předchozím případě pozlaceny a následně analyzovány na elektronovém mikroskopu. Prášek byl odebírán ze dvou částí rozprašovací sušárny – ze sběrné nádoby a sušící komory.

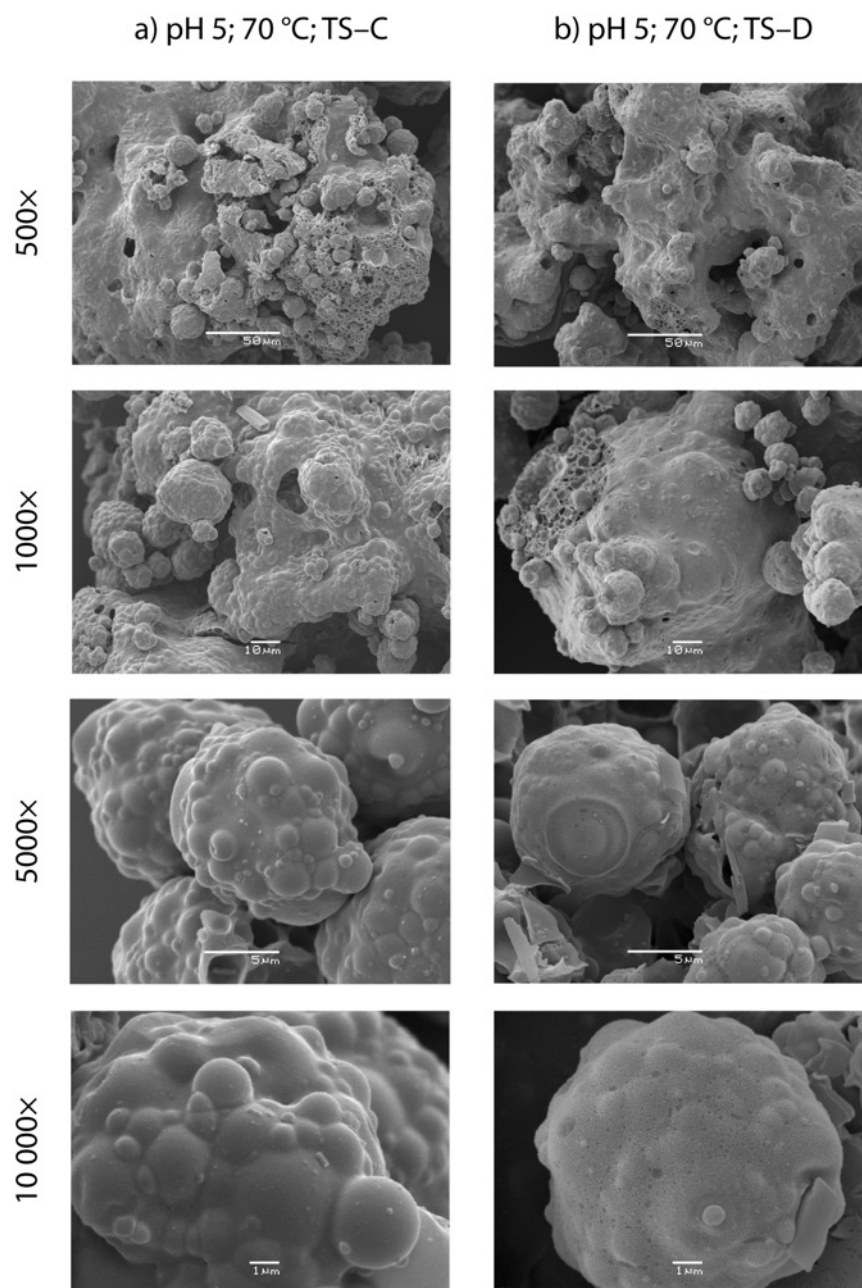
Na Obr. 30 jsou zobrazeny SEM snímky vysušených mikrokapsulí s termochromním systémem TS–C a TS–D. odebraných ze sběrné nádoby. Povrchová struktura mikrokapsulí je srovnatelná s práškovým vzorkem na Obr. 22, což lze očekávat vzhledem k tomu, že postup mikroenkapsulace i sušení byl u těchto vzorků stejný a jediný rozdíl byl v typu použitého TS. Na snímcích lze rozlišit jednotlivé mikrokapsule, větších i menších rozměrů. Jejich povrchová struktura je, jak již bylo zmíněno pravděpodobně způsobena přebytečným množstvím emulzifikátoru a toto může být i důvodem jejich shlukování a slepení k sobě.

U snímků vysušených mikrokapsulí odebraných ze sušící komory na Obr. 31 došlo v porovnání s těmi na Obr. 24 ke změně jejich struktury. Je vidět že většina mikrokapsulí spojeny do jedné hmoty a některé jsou i kompletně popraskané a zničené. Rozdíl byl také v odebírání vzorků ze sušící komory. U vzorku zobrazeném na Obr. 24a se vysušené mikrokapsule odlupovaly z vnitřních stěn sušící komory a šel poměrně dobře sundat. V tomto případě se vzorek od vnitřních stěn vůbec neodlupoval a vytvořil kompaktní „zapečenou“ vrstvu, která šla obtížně seškrábat. To nasvědčuje tomu, že se připravené mikrokapsule během tepelného namáhání chovají jinak a s ohledem na stejný postup by v budoucnu bylo vhodné otestovat, jak dlouho od výroby prepolymeru se dají podmínky zachovat. Prepolymer byl vyroben 6. 11. 2017, přičemž experimenty se změnou pH a teploty byly provedeny zhruba 4 měsíce od výroby a ověřovací experiment zhruba 6 měsíců od výroby.

Primárně je pro odebrání vzorku určena sběrná nádoba. Vysušené mikrokapsule z ní odebrané mají v tomto případě (Obr. 30) i v tom předchozím (Obr. 24) stejnou povrchovou strukturu a celkově jsou si velmi podobné, což potvrzuje opakovatelnost procesu mikroenkapsulace a následného sušení.



Obr. 30 – SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac® při pH 5, teplotě 70 °C, TS-C a TS-D (sběrná nádoba)



Obr. 31 – SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac[®] při pH 5, teplotě 70 °C, TS-C a TS-D (sušící komora)

4 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo najít optimální experimentální postup při mikroenkapsulaci termochromního systému do MF obálky. A to zejména z hlediska kvality, rozměrů a funkčnosti připravených termochromních mikrokapsulí. Experimentální postup lze rozdělit do několika kroků. Prvním z nich bylo sledování vlivu množství emulzifikátoru na velikost částic v emulzi. Dalším krokem byla mikroenkapsulace připravených emulzí a sledování jejich podmínek, jako je změna hodnoty pH, teploty a rychlosti míchání během mikroenkapsulace. Posledním krokem bylo ověření informací z předešlých experimentálních kroků. Pro analýzu vzorků bylo využito měření distribuce velikosti částic, SEM analýza a termogravimetrická analýza.

V experimentální práci byl využit poly(ethylen-alt maleinanhydrid) jako emulzifikátor, jeden značky ZeMac[®] E400 od firmy Vertellus LLC a obdobný od firmy Sigma Aldrich. Nejdříve byla připravena sada vzorků s příslušným množstvím emulzifikátoru ZeMac[®] a X1. Měření distribuce velikosti částic ukázalo nevhodnost použití 2 a 4 gramů ZeMac[®], kvůli nestabilitě jejich emulzí a neúplnému zaemulgování TS. Na základě měření distribuce velikosti částic bylo vyloučeno použití 2 gramů emulzifikátoru X1 vzhledem k velkým rozměrům mikrokapsulí. Mikrokapsule připravené s použitím ZeMac[®] mají hladší povrch a pravidelnější tvar. Jako optimální množství bylo vybráno 8 gramů emulzifikátoru ZeMac[®], se kterým bylo pracováno až do konce experimentální práce. Jádro mikrokapsule tvořil termochromní systém TS–A.

Dalším krokem bylo určení vhodné hodnoty pH a teploty během mikroenkapsulace. Na základě postupů v odborné literatuře a studie, ze které tato práce vychází byly vybrány hodnoty pH 4; 4,5 a 5 a teploty 70, 80 a 90 °C. Pro přípravu hladkých a kruhovitých mikrokapsulí je ideální pH 5 a teplota 80 °C. Při nižším pH bylo vidět velké množství malých částíček na povrchu mikrokapsulí, pravděpodobně částíčky vytvrzeného polymeru. Po SEM analýze vysušených mikrokapsulí byla vybrána jako optimální teplota 70 °C. Při termogravimetrické analýze byl stanoven rozsah teplot termální degradace samotného TS a oblast rozkladu MF obálky. Byl zjištěn teplotní rozdíl mezi termálním rozkladem samotného TS a TS enkapsulovaného v MF obálce, čímž bylo prokázáno, že MF obálka chrání enkapsulovaný termochromní systém a k jeho degradaci dochází při vyšších teplotách. Pro přesnější interpretaci dat získaných z TGA analýzy by bylo ještě vhodné

termogravimetricky změřit i samotný prepolymer a emulzifikátor. Pro ověření mechanické pevnosti vysušených mikrokapsulí byl proveden otěr barvových vrstev připravených jejich smícháním se sítotiskovým lakem. Ukázalo se, že při 200 otěrech nedochází k poškození mikrokapsule. Do budoucna by bylo vhodné zjistit mechanickou odolnost mikrokapsulí i při vyšším počtu otěrů, příp. za pomoci jiných metod (např. mikromanipulace). Dalším sledovaným parametrem byl vliv rychlosti míchání na rozměry mikrokapsulí. Od začátku experimentu byla mikroenkapsulováno při rychlosti 600 rpm. Připraveny byly vzorky při rychlostech 500, 1000 a 1500 rpm. Měření suspenzí mikrokapsulí na distribuci velikosti částic ukázalo, že došlo k nepatrnému zvětšení. Rychlost míchání 600 rpm je tedy pro tento experimentální postup dostačující. Jádrem tvořil termochromní systém TS–B.

Na základě všech dosud zmíněných výsledků byly jako optimální podmínky pro mikroenkapsulaci TS do MF obálky stanoveny – 8 gramů ZeMac[®], pH 5, teplota 70 °C a rychlost míchání 600 rpm. Posledním experimentálním krokem bylo ověření procesu mikroenkapsulace za stanovených optimálních podmínek. V případě vzorků odebraných ze sběrné nádoby se potvrdil předešlý vzhled a kvalita připravených mikrokapsulí a opakovatelnost experimentu. Struktura povrchu mikrokapsulí dobře patrná při největším zvětšení je pravděpodobně způsobena přebytečným množstvím emulzifikátoru v suspenzi. Do jádra využity termochromní systémy TS–C a TS–D.

Dalším experimentálním postupem, jak navázat na tuto diplomovou práci a pokračovat ve studiu *in situ* mikroenkapsulace termochromních systémů do MF obálky může být změna koncentrace použitých. Množství použitého emulzifikátoru ZeMac[®] je i přes dobré dosažené výsledky stále poměrně velké. Proto by stálo za úvahu se zabývat možnou kombinací s jiným emulzifikátorem a nalezení jejich vhodného poměru pro zajištění co nejmenšího přebývajícího množství v suspenzi a následně po vysušení na povrchu mikrokapsulí.

Je také nutno zmínit, že výsledky této diplomové práce jsou platné pro experimentální podmínky, při kterých bylo pracováno. To se týká i experimentálních materiálů nebo přístrojů a jejich nastavení, při použití jiných látek, podmínek a vybavení lze očekávat jiné výsledky. Proces mikroenkapsulace může být ovlivněn mnoha faktory mezi něž patří například čerstvost a trvanlivost použitých látek, správná kalibrace experimentální aparatury, zvolené podmínky během experimentu, posloupnost jednotlivých kroků během experimentu atd.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. WHITE, M. A. a LEBLANC, M. *Thermochromism in Commercial Products*. 76 (9), 1999, Journal of Chemical Education, str. 1201. DOI: 10.1021/ed076p1201.
2. FRIŠKOVEC, M., KULČAR, R. a GUNDE, M. K. *Light fastness and high-temperature stability of thermochromic printing inks*. 129, 2012, Coloration technology, stránky 214–222. DOI: 10.1111/cote.12020.
3. SMALL, L. D. a HIGHBERGER, G. *Thermochromic Ink Formulations, Nail Laquer and Methods of Use*. 5997849 USA, 7. Prosinec 1999.
4. SU, J.-F., WANG, X.-Y. a DONG, H. *Influence of temperature on the deformation behaviors of melamine–formaldehyde microcapsules containing phase change material*. 84, 2012, Material Letters, stránky 158–161. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.06.074.
5. SU, J.-F., WANG, X.-Y. a DONG, H. *Micromechanical properties of melamine-formaldehyde microcapsules by nanoindentation: Effect of size and shell thickness*. 89, 2012, Materials Letters. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.08.072.
6. YU, F., CHEN, Z.-H. a ZENG, X.-R. *Preparation, characterization, and thermal properties of microPCMs containing n-dodecanol by using different types of styrene-maleic anhydride as emulsifier*. 287 (5), 2009, Colloid and Polymer Sciences, stránky 549–560. DOI: 10.1007/s00396-009-2001-8.
7. SU, J.-F., a další. *Physicochemical properties and mechanical characters of methanol-modified melamine-formaldehyde (MMF) shell microPCMs containing paraffin*. 289 (2), 2011, Colloid and Polymer Science, stránky 111–119. DOI: 10.1007/s00396-010-2328-1.
8. KHAKZAD, F., a další. *Optimization of parameters in preparation of PCM microcapsules based on melamine formaldehyde through dispersion polymerization*. 292 (2), 2013, Colloid and Polymer Science, stránky 355–368. DOI: 10.1007/s00396-013-3076-9.
9. ŠUMIGA, B., a další. *Production of Melamine-Formaldehyde PCM Microcapsules with Ammonia Scavenger used for Residual Formaldehyde Reduction*. 58 (1), 2011, Acta Chimica Slovenica, stránky 14–25. ISSN: 1318-0207.
10. GENG, X., a další. *Reversible thermochromic microencapsulated phase change materials for thermal energy storage application in thermal protective clothing*. 217, 2018, Applied Energy, stránky 281–294. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.150.
11. ZHU, X., a další. *Thermochromic microcapsules with highly transparent shells obtained through in-situ polymerization of urea formaldehyde around thermochromic cores for smart wood coatings*. 2018, Scientific Reports. DOI: 10.1038/s41598-018-22445-z.
12. PAULO, F. a SANTOS, L. *Design of experiments for microencapsulation applications: A review*. 77, 2017, Materials Science and Engineering: C, stránky 1327-1340. DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.219.
13. PANÁK, O., DRŽKOVÁ, M. a SYROVÝ, T. *Dynamic colour change of thermochromic inks containing custom made thermochromic pigments*.
14. PHILLIPS, G. K. *Combining Thermochromics and Conventional Inks to Deter Document Fraud*. 2000, Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques III.
15. KERRY, J. a BUTLER, P. *Smart Packaging Technologies For Fast Moving Consumer Goods*. místo neznámé : John Wiley & Sons, 2008. ISBN: 9780470753682.
16. BURKINSHAW, S. M., GRIFFITS, J. a TOWNS, A. D. *Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive spirolactone-derived functional dyes*. 8, 1998, Journal of Material Chemistry, stránky 2667–2683.

17. ZHU, C. F. a WU, A. B. *Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes*. 425(1–2), 2005, str. 7–12.
18. NAKASUJI, N., a další. *Thermochromic materials*. US 4028118 A 1977.
19. MACLAREN, D. C. a WHITE, M. A. *Competition between dye–developer and solvent–developer interactions in a reversible thermochromic system*. 7, 2003, Journal of Material Chemistry, 13, str. 1701–1704. DOI: 10.1039/B302250A.
20. KULČAR, R., GUNDE, M. K. a KNEŠAUREK, N. *Dynamic Colour Possibilities and Functional Properties of Thermochromic Printing Inks*. 23(1–2), 2012, Acta Graphica, str. 25–36.
21. ZHANG, X., a další. *Fabrication and properties of microcapsules and nanocapsules containing n-octadecane*. 2004, Materials Chemistry and Physics. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.06.043.
22. GIRO-PALOMA, J., a další *Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): A review*. 53, 2015, Renewable and Sustainable Energy Reviews, str. 1059–1075. DOI: 10.1016/j.rser.2015.09.040.
23. GHOSH, S. K. *Functional Coatings: By Polymer Microencapsulation*. Weinheim : Wiley-VCH, 2006. ISBN 3-527-31296-X.
24. PONCELET, D. *Microencapsulation: Fundamentals, methods and applications*. 2006, Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science, str. 23–34. DOI: 10.1007/1-4020-4741-X_3.
25. SU, J., WANG, L. a REN, L. *Fabrication and Thermal Properties of MicroPCMs: Used Melamine-Formaldehyde Resin as Shell Material*. 101, 2006, Journal of Applied Polymer Science, str. 1522–1528. DOI: 10.1002/app.23151.
26. SUN, G. a ZHANG, Z. *Mechanical strength of microcapsules made of different wall materials*. 242 (1-2), 2002, International Journal of Pharmaceutics, str. 307–311. DOI: 10.1016/S0378-5173(02)00193-X.
27. ARSHADY, R. *Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey*. 270 (8), 1992, Colloid & Polymer Science, str. 717–732. DOI: 10.1007/BF00776142. ISSN 0303-402x.
28. COTABARREN, I. M., a další. *Modelling of the spray drying process for particledesign*. 132, 2018, Chemical Engineering Research and Design, str. 1091–1104. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.01.012.
29. LUZZI, L. A. *Microencapsulation*. 59 (10), 1970, Journal of Pharmaceutical Sciences, str. 1367–1376. DOI: 10.1002/jps.2600591002. ISSN 00223549.
30. WANG, L.-Y., TSAY, P.-S. a YANG, Y.-M. *Preparation of silica microspheres encapsulating phase-change material by sol-gel method in O/W emulsion*. 23 (1), 2006, Journal of Microencapsulation, str. 3–14. DOI: 10.1080/02652040500286045.
31. JAMEKHORSHID, A., SADRAMELI, S. M. a FARID, M. *A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium*. 31, 2014, Renewable and Sustainable Energy Reviews, str. 531–542. DOI: 10.1016/j.rser.2013.12.033.
32. CHEN, Z. a FANG, G. *Preparation and heat transfer characteristics of microencapsulated phase change material slurry: A review*. 15 (9), 2011, Renewable and Sustainable Energy Reviews, str. 4624–4632. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.090. ISSN 13640321.
33. PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. 2. vydání. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.

34. BAKHSHAEI, M., a další. *Triboelectric charging of carbon-black impregnated suspension-polymerized copolymers*. 28 (9), 1987, *Polymer*, str. 1605–1611.
DOI: 10.1016/0032-3861(87)90367-3.
35. ŠŇUPÁREK, J. *Makromolekulární chemie: Úvod do chemie a technologie polymerů*. Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
36. YUAN, L., a další. *Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins*. 47, 2006, *Polymer*, str. 5338–5349.
DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.051.
37. HWANG, J.-S., a další. *Factors affecting the characteristics of melamine resin microcapsules containing fragrant oils*. 11 (5), 2006, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, str. 391–395. DOI: 10.1007/BF02932304.
38. M. S., AKSOY, S. A. a ALKAN, C. *Microencapsulation of Three-Component Thermochromic System for Reversible Color Change and Thermal Energy Storage*. Tüzüm, 19 (3), 2018, *Fibers and Polymers*, stránky 660–669. DOI 10.1007/s12221-018-7801-3.
39. HU, L., a další. *Preparation and properties of multifunctional thermochromic energy-storage wood materials*. 51, 2015, *Journal of Materials Science*, str. 2716–2726.
DOI: 10.1007/s10853-015-9585-9.
40. ŠŇUPÁREK, J. a ČERNÝ, J. *Aminoplasty*. Praha. 1963. Sv. 15. ISBN 04-626-63.
41. BINDERS, W. H. a DUNKY, M. *Melamin-Formaldehyde Resins*. 2004.
DOI: 10.1002/0471440264.pst498.
42. WILLIAMS, L. L. *Amino Resins and Plastics*. 2000, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. DOI: 10.1002/0471238961.0113091423091212.a01.
43. FEI, X., a další. *Microencapsulation mechanism and size control of fragrance microcapsules with melamine resin shell*. 2015, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, str. 300–306. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.01.033.
44. ZHU, K., a další. *Preparation and Characterization of Melamine-Formaldehyde Resin Micro- and Nanocapsules Filled with n-Dodecane*. 51 (10), 2012, *Journal of Macromolecular Science*, str. 1976–1990. DOI: 10.1080/00222348.2012.661663.
45. SU, J.-F., WANG, S.-B. a ZHANG, Y.-Y. *Physicochemical properties and mechanical characters of methanol-modified melamine-formaldehyde (MMF) shell microPCMs containing paraffin*. 289 (2), 2011, *Colloid and Polymer Science*, str. 111–119.
DOI: 10.1007/s00396-010-2328-1.
46. FAN, CH. a ZHOU, X. *Influence of operating conditions on the surface morphology of microcapsules prepared by in situ polymerization*. 363, 2010, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, str. 49–55.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.012.
47. OLLIER, R. P. a ALVAREZ, V. A. *Synthesis of epoxy-loaded poly(melamine-formaldehyde) microcapsules: Effect of pH regulation method and emulsifier selection*. 2017, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, str. 872–882.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.02.053.
48. STAREŠINIČ, M., ŠUMIGA, B. a BOH, B. *Microencapsulation for Textile Applications and Use of SEM Image Analysis for Visualisation of Microcapsules*. 54 (4), 2011, *Original Scientific Paper*, str. 80–103.
49. DE BOER, G. B. J., a další. *Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering*. 4 (1–4), 1987, *Particle and Particle System Characterization*, str. 14–19.
DOI: 10.1002/ppsc.19870040104.

50. Mastersizer 2000 Manual. *LabMakelaar: Documents*. [Online] [Citace: 13. 3. 2018.] https://www.labmakelaar.com/fjc_documents/mastersizer-2000-2000e-manual-eng1.pdf.
51. SALAUN, F. a VROMAN, I. *Influence of core materials on thermal properties of melamine-formaldehyde microcapsules*. 44, 2008, *European Polymer Journal*, str. 849–860. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.11.018.
52. DEVALLENCOURT, C., a další. *Thermogravimetry/Fourier transform infrared coupling investigations to study the thermal stability of melamine formaldehyde resin*. 259, 1995, *Thermochimica Acta*, str. 143–151. DOI: 10.1016/0040-6031(95)02262-Z.
53. ALIČ, B., ŠEBENIK, U. a KRAJNC, M. *Differential Scanning Calorimetric Examination of Melamine-Formaldehyde Microcapsules Containing Decane*. 119, 2011, *Journal of Applied Polymer Science*, str. 3687–3695. DOI: 10.1002/app.33077.
54. ZeMac E400 Technical Data Sheet. [Online] [Citace: 13. 3. 2018.] [http://www.guanshinyeh.com.tw/upload/ZeMac%20E400%20Technical%20Data%20Sheet%20V4%20\(2\).pdf](http://www.guanshinyeh.com.tw/upload/ZeMac%20E400%20Technical%20Data%20Sheet%20V4%20(2).pdf).
55. ZeMac 400 Safety Data Sheet. [Online] [Citace: 13. 3. 2018.] <http://www.vertellus.com/Documents/msds/ZeMac%20E400%20English.pdf>.
56. Products: Plastics and Polymers – ZeMac Copolymers. *Vertellus*. [Online] [Citace: 13. 3. 2018.] <http://www.vertellus.com/products/plastics-polymers/zemac-copolymers/zemac-e400>.
57. 188050 ALDRICH Poly(ethylene-alt-maleic anhydride). *Sigma-Aldrich*. [Online] [Citace: 13. 3. 2018.] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/188050?lang=en®ion=CZ>.
58. Poly(ethylene-alt-maleic anhydride) Product Specification. [Online] [Citace: 13. 3. 2018.] https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/18/188050/188050-BULK_____ALDRICH_.pdf.
59. Melamin: Certificate of Analysis – MELAPRET NF 70/M. 2017.
60. Scanning Electron Microscope A to Z. *JEOL*. [Online] [Citace: 18. 4. 2018.] https://www.jeolusa.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?EntryId=598&Command=Core_Download&language=en-US&PortalId=2&TabId=320.
61. JACOBS, I. C. Chapter 5: Atomization and Spray-Drying Processes. *Microencapsulation in the Food Industry*. 2014, str. 47–56. DOI: 10.1016/B978-0-12-404568-2.00005-4.
62. TYAGI, V. V., a další. *Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review*. 15 (2), 2011, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, str. 1373–1391. ISSN 13640321.
63. KRUPA, I., a další. *Phase change materials based on high-density polyethylene filled with microencapsulated paraffin wax*. 87, 2014, *Energy Conversion and Management*, str. 400–409. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.06.061
64. KAGE, H., a další. *Effects of core material, operating temperature and time on microencapsulation by in situ polymerization method*. 13 (4), 2002, *Advanced Powder Technology*, str. 377–394. DOI: 10.1163/156855202320536025
65. LIU, G., a další. *Preparation of nearly monodisperse microcapsules with controlled morphology by in situ polymerization of a shell layer*. 19, 2009, *Journal of Materials Chemistry*, str. 6605–6609. DOI: 10.1039/B901102A
66. ALIČ, B., ŠEBENIK, U. a KRAJNC, M. *Microencapsulation of butyl stearate with melamineformaldehyde resin: Effect of decreasing the pH value on the composition and thermal stability of microcapsules*. 6 (10), 2012, *eXPRESS Polymer Letters*, str. 826–836. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2012.88

Seznam obrázků

Obr. 1	Schéma termochromního systému	8
Obr. 2	Morfologie mikrokapsule.....	9
Obr. 3	Vzorec melaminu a formaldehydu.....	13
Obr. 4	Reakční mechanismus tvorby MF pryskyřic – methylolace a kondenzace	13
Obr. 5	Reakce methylolových skupin za vzniku methylenové vazby.....	14
Obr. 6	Reakce methylolových skupin za vzniku dimethylenetheru a jeho přeskupení do methylenového můstku.....	14
Obr. 7	Schéma in situ mikroenkapsulace	15
Obr. 8	Schéma Fraunhoferovi a Mieho metody	18
Obr. 9	Poly(ethylen-alt-maleinanhydrid)	21
Obr. 10	Aparatura pro emulzifikaci a mikroenkapsulaci	23
Obr. 11	Schéma laserové difrakce světla	24
Obr. 12	Schéma uspořádání SEM	25
Obr. 13	Schéma sušení na rozprašovací sušárně Mini Spray Dryer B-290	26
Obr. 14	Přístoje pro otěr Ink Rub Tester a přístroj pro termogravimetrickou analýzu Pyris 1 TGA HT	27
Obr. 15	Schéma procesu emulzifikace a mikroenkapsulace	29
Obr. 16	Plán experimentu – změna pH a teploty	30
Obr. 17	SEM snímky suspenzí mikrokapsulí s příslušným množstvím emulzifikátoru ZeMac [®]	38
Obr. 18	SEM snímky suspenze mikrokapsulí s příslušným množstvím emulzifikátoru X1	39
Obr. 19	SEM snímky suspenzí mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] při pH 4 a teplotě 70, 80 a 90 °C.....	42
Obr. 20	SEM snímky suspenzí mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] při pH 4,5 a teplotě 70, 80 a 90 °C.....	43
Obr. 21	SEM snímky suspenzí mikrokapsulí s 8 g emulzifikátoru ZeMac [®] při pH 5 a teplotě 70, 80 a 90 °C.....	44
Obr. 22	SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] při pH 5 a teplotě 70, 80 a 90 °C (sběrná nádoba).....	46
Obr. 23	SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] při pH 4 a 4,5 a teplotě 80 °C (sběrná nádoba).....	47

Obr. 24	SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] při pH 5 a teplotě 70, 80 a 90 °C (sušící komora).....	49
Obr. 25	SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] při pH 5 a teplotě 70, 80 a 90 °C (sušící komora) při zvětšení 500×.....	48
Obr. 26	SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] při pH 4 a 4,5 a teplotě 80 °C (sušící komora).....	50
Obr. 27	SEM snímky barvové vrstvy před a po otěru (pH 5, 70 °C, TS–B)	56
Obr. 28	SEM snímky barvové vrstvy před a po otěru (pH 5, 80 °C, TS–B)	57
Obr. 29	SEM snímky barvové vrstvy před a po otěru (pH 5, 90 °C, TS–B)	58
Obr. 30	SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] při pH 5, teplotě 70 °C, TS–C a TS–D (sběrná nádoba).....	60
Obr. 31	SEM snímky vysušených mikrokapsulí s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] při pH 5, teplotě 70 °C, TS–C a TS–D (sušící komora)	61

Seznam grafů

Graf 1	Závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti pro emulze s 2, 4, 6, 8 a 10 g emulzifikátoru ZeMac [®]	33
Graf 2	Závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti pro emulze s 2 a 4 g emulzifikátoru X1	34
Graf 3	Závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti pro suspenze s 2, 4, 6, 8 a 10 gramy emulzifikátoru ZeMac [®]	35
Graf 4	Závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti pro suspenze s 2 a 4 gramy emulzifikátoru X1	36
Graf 5	TGA křivka –Termochromní systém TS–B	52
Graf 6	TGA křivka – MF obálka mikrokapsule (ZeMac [®] 8 g; pH 5, 70 °C, 600 rpm)	53
Graf 7	TGA křivka – Vysušené mikrokapsule (ZeMac [®] 8 g, TS–B; pH 5, 70 °C, 600 rpm)	53
Graf 8	Závislost objemu částic daného rozměru na jejich velikosti pro suspenze s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] (pH 5, 70 °C, 600 rpm) a termochromním systémem TS–B	55

Seznam tabulek

Tab. 1	Metody mikroenkapsulace [(23; 27; 28; 22)].....	9
Tab. 2	Složení TS a poměr jednotlivých látek.....	21
Tab. 3	Nastavení rozprašovací sušárny Mini Spray Dryer B-290.....	26
Tab. 4	Velikost částic pro emulzifikátory ZeMac [®] a X1	33
Tab. 5	Velikost částic nejvíce zastoupených v mikroenkapsulovaných suspenzích s daným množstvím emulzifikátorů ZeMac [®] a X1	35
Tab. 6	Výsledky TGA analýzy	52
Tab. 7	Velikost částic v suspenzích s 8 gramy emulzifikátoru ZeMac [®] při různých rychlostech míchání během mikroenkapsulace.....	54

Seznam zkratek

CVL	lakton krystalové violeti (z angl. crystal violet lactone)
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTG	derivační termogravimetrie
EMA	ethylen maleinanhydrid
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
KPF	Katedra polygrafie a fotofyziky
MF	melamin-formaldehyd
MMF	methylol-melamin formaldehyd
PCM	materiál s fázovou změnou (z angl. phase change material)
SDS	sodiumdodecylsulfát
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SLS	sodiumlaurylsulfát
SMA	styren maleinanhydrid
TGA	termogravimetrie
TS	termochromní systém

Příloha 1

Přehled materiálů využívaných v literatuře pro přípravu MF mikrokapsulí pomocí in situ mikroenkapsulace

Reference	Materiál jádra	Materiál obálky	Emulzifikátor	Teplota [°C]	Rychlost [rpm]	Čas [min]	pH
[4]	parafin	MF prepolymer	styren-maleinanhydrid (SMA)	60–75	1000	240	4–5
[21]	n-oktadekan	Melamin (98%) Formaldehyd (37%)	sodná sůl styren-maleinanhydridu (19%)	–	600	120	9
[63]	parafin	MF prepolymer	styren-maleinanhydrid (SMA)	55–85	–	90	5,5–7
[64]	skleněné perly	Melamin Formaldehyd (37%)	polystyren sulfonát sodný (20,8%)	60	–	60	–
[37]	vonné oleje	Melamin Formaldehyd (37%)	arabská guma, sodiumlaurylsulfát (SLS)	50	–	120	8–6,5
[6]	n-dodekanol	Melamin Formaldehyd (37%)	styren-maleinanhydrid (SMA)	70	600	180	–
[65]	n-oktadekan	Melamin (98%) Formaldehyd (37%)	polyoxyethylensorbitanmonooleát (Tween 80)	75	–	180	4–5
[66]	butylstearát	MF prepolymer (70%)	sodiumdodecylsulfát (SDS)	70	500	180	6