

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE
MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

**Stanovení molekulové hmotnosti akrylátových polymerů
připravených emulzní polymerací pomocí A4F-MALS**

Bc. Lenka Svačinová

Diplomová práce

2021

UNIVERZITY OF PARDUBICE

FACULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

OF MAKROMOLECULAR SUBSTANCE

**Determination of molecular weight of acrylate polymers prepared
by emulsion polymerization using A4F-MALS**

Bc. Lenka Svačinová

Master thesis

2021

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Lenka Svačinová**
Osobní číslo: **C19511**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Stanovení molekulové hmotnosti akrylátových polymerů připravených emulzní polymerací pomocí AAF-MALS**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Technikou emulzní polymerace připravte modelové akrylátové latexy. Jako hlavní výchozí monomery použijte methylmethakrylát, butylakrylát a kyselinu methakrylovou.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti latexů. U připravených akrylátových polymerů stanovte pomocí separačních technik frakcionace tolem v asymetrickém tokovém poli (AAF) v kombinaci s více úhlovým rozptylem světla (MALS) distribuci molekulové hmotnosti. Zaměřte se také na zjištění hodnoty „mass recovery“.
4. Posuďte vliv chemických a fyzikálních parametrů emulzních akrylátových polymerů při analýze metodou AAF-MALS.
5. U vybraných latexů vyhodnoťte lakařské vlastnosti nátěrových filmů.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

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

Konzultant diplomové práce: **prof. Ing. Štěpán Podzimek, CSc.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **18. prosince 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Práci s názvem Stanovení molekulové hmotnosti akrylátových polymerů připravených emulzní polymerací pomocí A4F-MALS jsem 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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 směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 26.7.2021

Bc. Lenka Svačinová

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

**MS
MT**
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala především vedoucí mé diplomové práce paní Ing. Janě Machotové, Ph.D. za její odborné vedení, trpělivost, vstřícnost. a poskytnutí cenných rad při tvorbě této práce. Dále bych chtěla poděkovat prof. Ing. Štěpánu Podzimekovi, CSc., za měření a vyhodnocení experimentálních dat metodou A4F-MALS. Děkuji rovněž paní Dagmar Pitthardové za praktické rady a pomoc v laboratoři. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat rodině za velkou podporu během celého studia.

SOUHRN

Součástí této diplomové práce je literární rešerše zabývající se přípravou vodou ředitelných polymerních disperzí pomocí emulzní polymerace, výčtem metod stanovení molekulové hmotnosti polymerů s důrazem na stanovení molekulové hmotnosti emulzních polymerů pomocí gelové permeační chromatografie s více úhlovým detektorem rozptylu světla, zejména pak na metodu frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli spolu s více úhlovým detektorem rozptylu světla. V experimentální části je popsána příprava akrylátových latexů a hodnocení jejich základních vlastností, molekulové hmotnost a její distribuce. Z latexů, u kterých byl předpoklad použitelnosti v lakařství, byly vytvořeny nátěrové povlaky a sledovány u nich byly fyzikálně-mechanické vlastnosti, chemická odolnost a citlivost vůči působení vody. Výsledky a diskuse se týkají především porovnání chemických a fyzikálních vlivů působících na molekulovou hmotnost a mass recovery (výtěžnost) při separaci metodou frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli. Bylo zjištěno, že separace a tudíž i stanovení molekulové hmotnosti mohou být významně zkresleny při analýze akrylátových latexových polymerů majících vysokou molekulovou hmotnost (polymery s vysokým podílem butylakrylátu jako komonomeru) a zároveň obsahujících vyšší koncentraci ionizovaných karboxylových skupin (alkalizované kopolymery s obsahem od 2–3 hm % kyseliny methakrylové ve výchozí zásadě akrylátových monomerů).

KLÍČOVÁ SLOVA

emulzní polymerace, latex, molární hmotnost, gelová permeační chromatografie, frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli

SUMMARY

This master thesis includes research dealing with water-borne polymeric dispersions prepared by emulsion polymerization, a summary of methods for determining the molecular weight of polymers, with emphasis on determining the molecular weight of emulsion polymers using gel permeation chromatography with multi-angle light scattering detector, especially asymmetric flow field-flow fractionation together with a multi-angle light scattering detector. The experimental part describes the preparation of acrylate latexes and the evaluation of their basic properties: solids content, pH, viscosity, particle size, zeta potential, glass transition temperature and molar mass distribution. Coating films were cast from the latexes, which were expected to be useful in painting, to monitor physical-mechanical properties, chemical resistance and sensitivity to water. The results and discussion mainly concern the comparison of chemical and physical influences causing a change of molecular weight and mass recovery during separation by the method asymmetric flow field-flow fractionation. It has been found that separation and thus determining the molecular weight may be significantly distorted during analysis of acrylic latex polymers, which have a high molecular weight (polymers with a high proportion of butyl acrylate as a comonomer), and also containing higher concentrations of ionized carboxyl groups (alkalized copolymers containing from 2–3 % methacrylic acid in the starting batch of acrylate monomers).

KEY WORDS

emulsion polymerization, latex, molar mass, gel permeation chromatography, asymmetric flow field-flow fractionation

Obsah

ÚVOD.....	16
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	17
1.1 Emulzní radikálová polymerace.....	17
1.1.1 Iniciátory.....	18
1.1.2 Emulgátory	18
1.1.3 Monomery.....	19
1.2 Molekulová hmotnost polymerů.....	20
1.3 Metody stanovení molekulové hmotnosti polymerů.....	21
1.3.1 Ebulliometrie a kryoskopie.....	22
1.3.2 Membránová osmometrie	22
1.3.3 Osmometrie v parní fázi	23
1.3.4 Stanovení koncových skupin	24
1.3.5 Rozptyl světla.....	24
1.3.6 Viskozimetrie	25
1.3.7 Konvenční GPC	25
1.3.8 GPC-MALS.....	27
1.3.9 A4F.....	28
1.3.10 A4F-MALS	29
1.4 Stanovení molekulové hmotnosti u polymerů připravených emulzní polymerací	30
1.5 Membrány pro A4F	31
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
2.1 Výchozí suroviny.....	35
2.1.1 Monomery.....	35
2.1.2 Ostatní chemikálie.....	36
2.2 Syntéza latexů	38
2.2.1 Postup syntézy latexů 1., 2. a 3. série	39
2.2.2 Postup syntézy latexů 4. série	40
2.3 Použité hodnotící metody	44
2.3.1 Stanovení sušiny latexu	44
2.3.2 Stanovení obsahu koagulátu vzniklého při syntéze	44
2.3.3 Určení stupně konverze polymerace.....	45
2.3.4 Stanovení hodnoty pH latexu.....	46
2.3.5 Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda	46

2.3.6	Stanovení velikosti částic latexu pomocí DLS	46
2.3.7	Stanovení zeta potenciálu latexu pomocí DLS	47
2.3.8	Stanovení molekulové hmotnosti a její distribuce metodou A4F-MALS.....	49
2.3.9	Stanovení teploty skelného přechodu.....	49
2.3.10	Stanovení obsahu gelu	50
2.3.11	Stanovení síťové hustoty	51
2.4	Hodnocení nátěrových filmů	52
2.4.1	Stanovení vzhledu nátěru.....	52
2.4.2	Stanovení tloušťky nátěru	53
2.4.3	Stanovení lesku nátěru	53
2.4.4	Stanovení tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle Persoze	53
2.4.5	Stanovení povrchové tvrdosti nátěru tužkami	54
2.4.6	Mřížková zkouška	54
2.4.7	Stanovení odolnosti nátěru vůči methylethylketonu.....	55
2.4.8	Stanovení odolnosti kapalinám – kloboučková metoda	56
2.4.9	Stanovení zbělání nátěrů vystavených kontaktu s vodou	56
2.4.10	Zkouška padajícím závažím	57
2.4.11	Zkouška hloubením	57
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	58
3.1	Charakterizace polymerních disperzí	58
3.1.1	Základní vlastnosti polymerních disperzí	58
3.1.2	Stanovení zeta potenciálu a velikosti částic latexů	61
3.1.3	Stanovení teploty skelného přechodu.....	63
3.1.4	Stanovení obsahu gelu a síťové hustoty.....	64
3.1.5	Stanovení molární hmotnosti a její distribuce metodou A4F-MALS	65
3.2	Charakterizace nátěrových filmů.....	89
3.2.1	Vyhodnocení vizuálních vlastností nátěrových filmů	89
3.2.2	Stanovení tloušťky nátěrových filmů.....	90
3.2.3	Vyhodnocení mechanických vlastností nátěrových filmů	91
3.2.4	Vyhodnocení chemické odolnosti nátěrových filmů	92
	ZÁVĚR	97
	POUŽITÁ LITERATURA.....	99

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přehled použitých monomerů.....	35
Tabulka 2 Fyzikální vlastnosti použitých monomerů	36
Tabulka 3 Složení polymeračního systému pro latexy 1., 2. a 3. série.....	39
Tabulka 4 Složení monomerní násady pro latexy 1. série.....	39
Tabulka 5 Složení monomerní násady pro latexy 2. série.....	40
Tabulka 6 Složení monomerní násady pro latexy 3. série.....	40
Tabulka 7 Složení polymeračního systému pro latexy 4. série s kovalentním síťováním pomocí AMA42	
Tabulka 8 Složení monomerní násady pro latexy 4. série s iontovým síťováním pomocí nanostrukturního ZnO.....	42
Tabulka 9 Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů	52
Tabulka 10 Seznam tužek pro stanovení tvrdosti nátěrů	54
Tabulka 11 Vyhodnocení přilnavosti nátěrů	55
Tabulka 12 Hodnocení chemické odolnosti nátěrů kloboučkovou metodou.....	56
Tabulka 13 Stanovení obsahu koagulátu a sušiny připravených latexů	59
Tabulka 14 Stanovení konverze, pH a viskozity připravených latexů	60
Tabulka 15 Velikost částic a zeta potenciál latexů.....	62
Tabulka 16 Hodnoty T_g připravených latexů.....	64
Tabulka 17 Obsah gelu a síťová hustota	65
Tabulka 18 Hodnoty M_n , M_w a R_z stanovené metodou A4F	68
Tabulka 19 Vizuální vlastnosti nátěrových filmů	90
Tabulka 20 Tloušťka nátěrových filmů	91
Tabulka 21 Tvrdost a pružnost nátěrových filmů	92
Tabulka 22 Odolnost nátěrových filmů vůči MEK.....	93
Tabulka 23 Chemická odolnost nátěrových filmů vůči uvedeným rozpouštědlům	94
Tabulka 24 Hodnoty transmitance a zbledání při působení vodou na nátěr po dobu 2 a 48 hod	96

SEZNAM OBRAZKŮ

Obrázek 1 Schéma emulzní polymerace	17
Obrázek 2 Schéma průběhu emulzní polymerace	19
Obrázek 3 Diferenciální distribuční křivka molekulových hmotností	21
Obrázek 4 Schéma principu membránové osmometrie	23
Obrázek 5 Schéma přístroje pro osmometrii v parní fázi	23
Obrázek 6 Schéma klasického uspořádání pro měření rozptylu světla	24
Obrázek 7 Schéma více úhlového rozptylu světla MALS	25
Obrázek 8 Princip GPC.....	26
Obrázek 9 Schéma přístroje pro GPC-MALS	28
Obrázek 10 Princip A4F	29
Obrázek 11 Rychlost změny intenzity rozptýleného světla podle velikosti částic	47
Obrázek 12 Princip metody DLS.....	47
Obrázek 13 Schéma elektrické dvojvrstvy částic a zeta potenciálu	48
Obrázek 14 Schéma přístroje pro měření DSC.....	50
Obrázek 15 Vzorek 1A: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogamy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	69
Obrázek 16 Vzorek 1B: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogamy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	70
Obrázek 17 Vzorek 1C: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogamy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	70
Obrázek 18 Vzorek 1D: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogamy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	71
Obrázek 19 Vzorky 1A, 1B: Kumulativní distribuční křivky molárních hmotností	72
Obrázek 20 Vzorky 1C, 1D: Kumulativní distribuční křivky molárních hmotností	72
Obrázek 21 Porovnání distribučních křivek molárních hmotností alkalických vzorků 1. série	73
Obrázek 22 Vzorky 1A, 1B: Konformační diagram	74
Obrázek 23 Vzorky 1C, 1D: Konformační diagram	74
Obrázek 24 Vzorek 2A: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogamy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	75
Obrázek 25 Vzorek 2B: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogamy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	76
Obrázek 26 Vzorek 2C: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogamy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	76
Obrázek 27 Vzorek 2D: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogamy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	77
Obrázek 28 Vzorek 2A: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti	78
Obrázek 29 Vzorek 2B: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti	78
Obrázek 30 Vzorek 2C: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti	79
Obrázek 31 Vzorek 2D: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti	79
Obrázek 32 Porovnání kumulativních distribučních křivek molárních hmotností alkalických vzorků 2. série	80
Obrázek 33 Vzorek 3A: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogamy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	81
Obrázek 34 Vzorek 3B: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogamy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	81

Obrázek 35 Vzorek 3C: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	82
Obrázek 36 Vzorek 3D: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	82
Obrázek 37 Vzorek 3A: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti	83
Obrázek 38 Vzorek 3B: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti	84
Obrázek 39 Vzorek 3C: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti	84
Obrázek 40 Vzorek 3D: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti	85
Obrázek 41 Porovnání kumulativních distribučních křivek molárních hmotností alkalických vzorků 3. série	85
Obrázek 42 Vzorek 4A: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	86
Obrázek 43 Vzorek 4B: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	87
Obrázek 44 Vzorek 4C: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)	87
Obrázek 45 Vzorek 4A: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti	88
Obrázek 46 Vzorek 4C: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti	88
Obrázek 47 Porovnání kumulativních distribučních křivek molárních hmotností alkalických vzorků 4. série	89

SEZNAM ZKRATEK

A4F – Frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli

ACOMP – Automatické kontinuální online monitorování polymerací

AMA – Allylmethakrylát

BA – Butylakrylát

DLS – Dynamický rozptyl světla

DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie

GPC – Gelová permeační chromatografie

IgG – Immunoglobulin G

KMA – Kyselina methakrylová

LS – Rozptyl světla

MALS – Víceúhlový rozptyl světla

MEK – Methylethylketon

MMA – Methylmethakrylát

PAN – Polyakrylonitril

PES – Polyethersulfon

THF – Tetrahydrofuran

UV – Ultrafialové záření

ÚVOD

Emulzní polymerace je jednou z předních průmyslových technik pro výrobu polymerů s nižším dopadem na životní prostředí. Používá se k výrobě polymerů běžně nazývaných jako latexy, nejčastěji to jsou kopolymery (meth)akrylátové, vinylacetátové nebo styren-butadienové. Latexy mají širokou škálu průmyslových aplikací, např. jako nátěry, lepidla nebo redispergovatelné prášky na beton, ale také v kosmetice nebo ve farmacii. Latexové polymery jsou náchylné k větvení a zesítní, navíc mají velmi vysokou molární hmotnost (cca 10^6 g/mol), což signalizuje problematické stanovení průměrné molární hmotnosti a její distribuce [1].

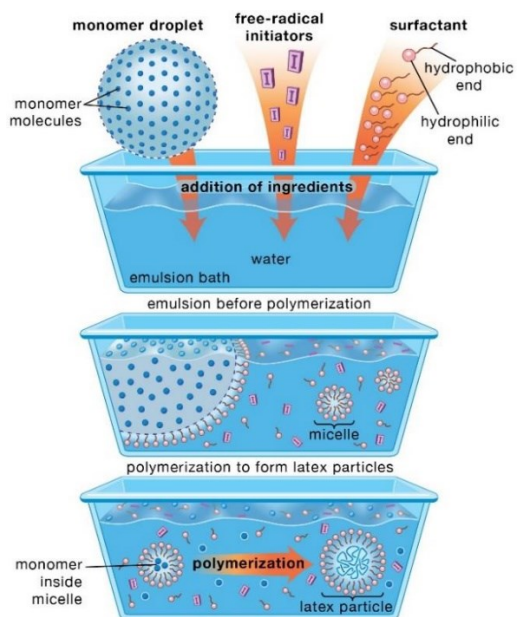
Značně vysoká molekulová hmotnost často vylučuje použití konvenční gelové permeační chromatografie (GPC) pro stanovení molekulové hmotnosti a její distribuce. Navíc při separaci rozvětvených nebo zesítných polymerů metodou GPC může dojít k zablokování kolony nebo k degradaci stříhem během analýzy.

Frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli v kombinaci s více úhlovým rozptylem světla (A4F-MALS) se ukázala jako velmi efektivní nástroj pro stanovení molekulové hmotnosti latexů [2]. Při separaci metodou A4F může ale u určitých typů akrylátových kopolymerů nastávat jev, definovaný jako „adsorpce“ polymeru na celulózní membráně. V důsledku tohoto jevu, který doprovází významný pokles výtěžnosti (mass recovery), dochází k nedokonalé separaci, a tudíž i k chybnému stanovení molekulové hmotnosti. Tato práce je zaměřená na odhalení fyzikálně-chemických parametrů latexových polymerů (monomerní složení kopolymeru, stupeň zesítní, polarita včetně ionizace karboxylových funkčních skupin, teplota skelného přechodu), které toto nežádoucí chování při separaci mohou způsobovat.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Emulzní radikálová polymerace

Emulzní polymerace je speciální případ radikálové heterogenní polymerace. Produkuje koloidní systémy s vysokou molekulovou hmotností se zanedbatelným obsahem organických těkavých složek. Emulzní polymerace se řadí mezi techniky syntézy polymerů, které se provádí v heterogenním prostředí, tzn. vzniklý polymer není rozpustný ve svém monomeru nebo v použitém rozpouštědle [3]. Hlavními složkami, které se účastní polymerace, jsou voda (jako disperzní medium), iniciátor (zahajuje polymeraci), tenzid (zajišťuje koloidní stabilitu systému a tvorbu micel), monomer (obvykle obsahující dvojnou vazbu). Vznikají stabilní disperze polymeru ve vodě, tzv. latexy (viz Obrázek 1).



Obrázek 1 Schéma emulzní polymerace

Reakční medium je obvykle voda umožňující snadné míchání a přenos hmoty a bezpečnost procesu. Tím jsou eliminovány problémy spojené s odvodem tepla, které nastávají například u polymerací blokových, kde v důsledku lokálního přehřátí

uvolněným polymeračním teplem může proběhnout následná degradace. Navíc je proces šetrný k životnímu prostředí díky minimální přítomnosti organických těkavých látek [4].

1.1.1 Iniciátory

Jako iniciátory emulzní polymerace se nejčastěji používají vodorozpustné iniciátory, jako například peroxodisíran amonný, peroxodisíran draselný nebo peroxid vodíku. Lze použít i iniciátory částečně rozpustné ve vodě, například peroxid kyseliny jantarové, t-butylhydroperoxid či azosloučeniny. V praxi jsou používány také redoxní iniciátory, například kumylhydroperoxid, peroxid vodíku s železnatými ionty. Jejich výhodou je, že iniciace často probíhá při teplotě menší než 50 °C [5].

1.1.2 Emulgátory

Další nepostradatelnou součástí reakčního systému jsou tenzidy neboli emulgátory. Snižují povrchové napětí kapalin a také mezifázové napětí mezi dvěma navzájem nemísitelnými kapalinami. Proto jsou velmi důležité pro emulzní polymeraci, kdy umožní reakční pochody mezi vodou a monomery díky snížení povrchového napětí. Při emulzní polymeraci mají dvě funkce: zprostředkovávají interakci radikálů iniciátoru s monomerem a stabilizují vzniklou polymerní disperzi. Specifické vlastnosti emulgátorů vyplývají ze struktury jejich molekul, které jsou složeny ze dvou částí, a to polární (hydrofilní) a nepolární (hydrofobní). Takováto molekula se označuje jako amfifilní. Polární část je více či méně rozpustná ve vodě, zatímco nepolární není ve vodě rozpustná vůbec [6]. Molekuly emulgátoru v polárních kapalinách vytvoří micely při dosažení kritické micelární koncentrace. Nepolární část emulgátoru je polární kapalinou odpuzována, proto vytvoří jádro micely, zatímco polární konce emulgátoru interagují s kapalinou, tudíž se orientují směrem do polární fáze kapaliny [7].

Existuje celá řada emulgátorů, které lze rozdělit do čtyř kategorií:

1. Aniontové – karboxyláty ($C_nH_{2n+1}COO\cdot X^+$), sulfáty ($C_nH_{2n+1}OSO_3\cdot X^+$), sulfonáty ($C_nH_{2n+1}SO_3\cdot X^+$) a fosfáty ($C_nH_{2n+1}OPO(OH)O\cdot X^+$), kde n je nejčastěji v rozsahu 8–16 a X je obvykle Na. Jsou to nejčastěji používané emulgátory.

2. Kationtové – kvartérní amoniové soli, obecně alkylamonium chlorid, kde alkyl obsahuje 8–18 atomů uhlíku; např. dodecyltrimethylamonium chlorid $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+Cl^-$.

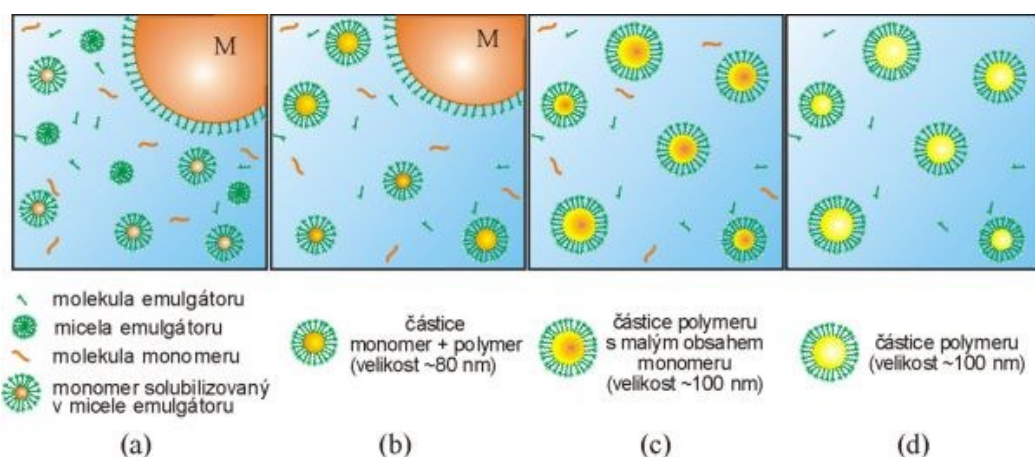
3. Zwitteriony – N-alkyl betainy, deriváty trimethylglycinu $(CH_3)_3NCH_2COOH$. Obsahují aniontovou i kationtovou část.

4. Neiontové – ethoxyláty, alkylfenol ethoxyláty, sorbitan ester ethoxyláty, ethylenoxid/propylenoxid, glykol estery, glycerol estery, glykosidy [8].

1.1.3 Monomery

Monomery pro emulzní polymeraci zpravidla nejsou rozpustné ve vodném disperzním prostředí, nejprve dochází k jejich emulgaci a následně k polymeraci (Obrázek 2). Vhodnými monomery pro použití je většina vinylických monomerů, aldehydy a ketony. Typickými monomery pro emulzní polymerace jsou styren, butadien, akrylonitril, vinylacetát, estery kyseliny akrylové a methakrylové.

Produktem emulzní polymerace je latex, což je stabilní disperze kulovitých částic polymeru. Polymer není rozpustný ve svém monomeru ani v použitém rozpouštědle. Latex je hned po polymeraci připraven k použití. Často ovšem bývá cíleně koagulován změnou pH, přidávkem alkoholu, elektrolytů, vymrazováním nebo kombinací těchto postupů. Díky své nízké viskozitě je snadno mísitelný se stabilizátory i aditivy [9]. Nevýhodou ovšem je, že může být znečištěn vlastními složkami polymeračního systému, např. zbytky iniciátoru, emulgátoru, ochranných koloidů.

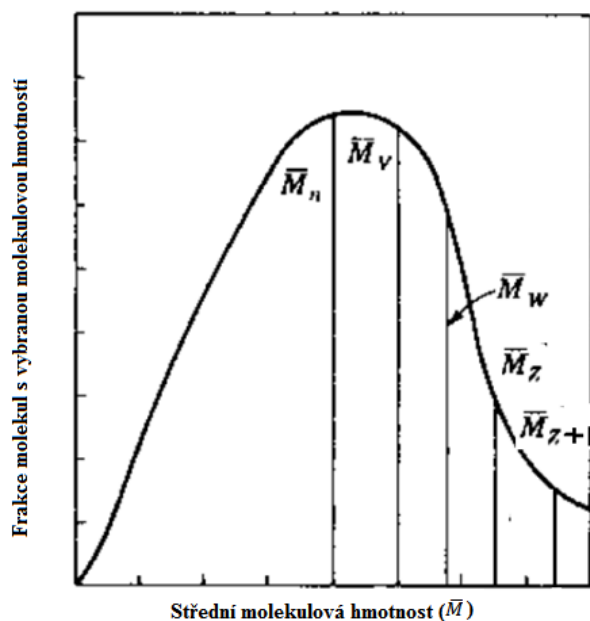


Obrázek 2 Schéma průběhu emulzní polymerace

1.2 Molekulová hmotnost polymerů

Při přípravě polymerů radikálovou polymerací vznikají řetězce o různých délkách. Důvodem je statistické rozdělení energetických poměrů při jejich vzniku, proto nejsou všechny makromolekuly, které vznikly za daných polymeračních podmínek, stejně velké a polymer může být tvořen různě velkým počtem stavebních jednotek. Polymer je tedy množinou makromolekul o různém počtu stavebních jednotek. Polymery připravené radikálovým mechanismem jsou látkami polydisperzními, a proto je polymerační stupeň v jednotlivých frakcích odlišný, tudíž i molekulová hmotnost polymerních látek je v jednotlivých frakcích odlišná [4]. Zastoupení makromolekul o dané molekulové hmotnosti v polymerhomologické směsi je charakterizováno pomocí distribuční křivky. Molekulová hmotnost se obvykle definuje průměrnou hodnotou. Stanovuje se číselný, hmotnostní nebo viskozitní průměr molekulových hmotností. Číselně střední molekulová hmotnost \overline{M}_n je definována jako poměr součtu molekulových hmotností všech molekul k počtu všech molekul. Hodnoty číselně středních molekulových hmotností jsou citlivé na přítomnost malého množství nízkomolekulárních podílů. Hmotnostně střední molekulová hmotnost \overline{M}_w je vztažena k hmotnosti molekul v jednotlivých frakcích. Hodnoty hmotnostně středních molekulových hmotností jsou citlivé na podíly s velkou molekulovou hmotností.

Index polydisperzity (disperzita) vyjadřuje poměr mezi průměry molekulových hmotností $\overline{M}_w / \overline{M}_n$. Se zvětšující se šíří distribuční křivky se zvětšuje i poměr hmotnostního k číselnému průměru, čímž se zvyšuje i index polydisperzity [10]. V praxi se běžně používá i viskozitně střední molekulová hmotnost \overline{M}_v , která se stanoví viskozimetricky. Hodnota viskozitního průměru molekulových hmotností leží mezi číselným a hmotnostním průměrem, blíže \overline{M}_w . Méně běžně se používá i střední sedimentační z-průměr a z+1 průměr molekulových hmotností (M_z a M_{z+1}), který se získá ze sedimentační rovnováhy ultracentrifugací [11].



Obrázek 3 Diferenciální distribuční křivka molekulových hmotností [6]

1.3 Metody stanovení molekulové hmotnosti polymerů

Na molekulové hmotnosti polymeru a její distribuci značně závisí jeho finální vlastnosti. Proto je molekulová hmotnost základním charakteristickým údajem. Existuje více experimentálních metod pro její stanovení, z nichž většina jsou metody absolutní. Avšak různé metody poskytují různé střední hodnoty molekulových hmotností v důsledku polydisperzity vzorku a různých fyzikálních principů [6]. Metody, založené na koligativních vlastnostech souvisejících s počtem molekul v roztoku bez ohledu na jejich velikost, poskytují \overline{M}_n . Mezi takové metody patří ebulliometrie, kryoskopie, membránová osmometrie, osmometrie v parní fázi i stanovení koncových skupin. S výjimkou posledně zmíněné techniky se však tyto metody již v dnešní době nepoužívají. Metody, které poskytují \overline{M}_w , jsou citlivé na skutečnou hmotnost makromolekul. Sem patří zejména metoda rozptylu světla [12].

1.3.1 Ebulliometrie a kryoskopie

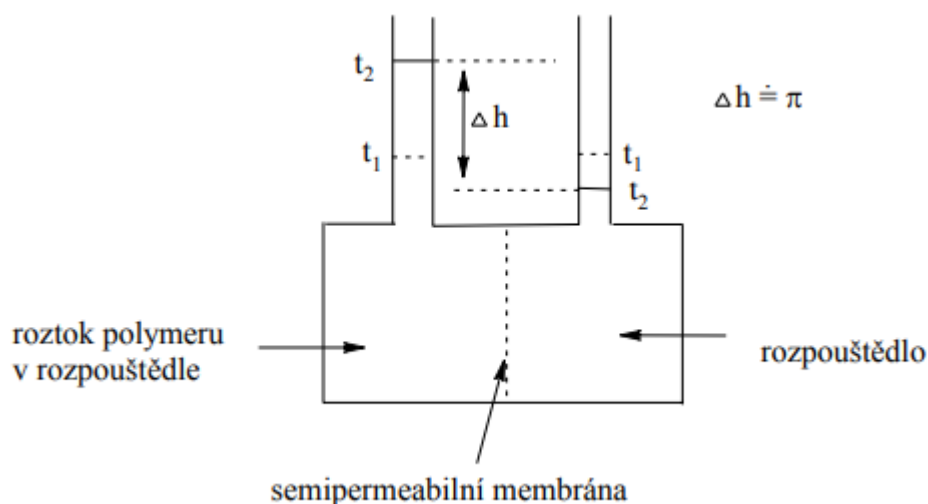
Ebulliometrie je metoda založená na zvýšení bodu varu rozpouštědla v důsledku přítomnosti rozpuštěné látky. Při rozpuštění vzorku dojde vždy ke zvýšení bodu varu rozpouštědla. Bod varu lze měřit ebullioskopem.

Kryoskopie měří snížení bodu tuhnutí rozpouštědla v důsledku přítomnosti rozpuštěné látky. Rozdíl teploty tání čistého rozpouštědla a roztoku se vzorkem je přímo úměrný koncentraci rozpuštěné látky a nepřímo úměrný její molekulové hmotnosti.

Obě metody patří do skupiny měření koligativních vlastností, což znamená, že poskytují \overline{M}_n . Tyto metody se už ale v současné době téměř nevyužívají.

1.3.2 Membránová osmometrie

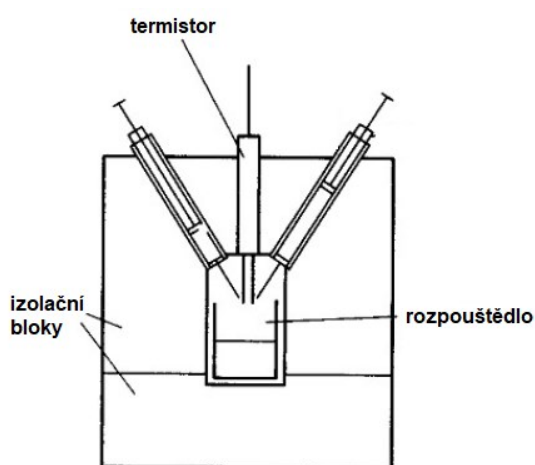
Membránová osmometrie je založena na měření závislosti osmotického tlaku (π) na molekulové hmotnosti (\overline{M}_n). Rozpouštědlo a polymerní roztok jsou odděleny semipermeabilní membránou, propustnou pro molekuly rozpouštědla, ale nikoli pro molekuly měřené látky (Obrázek 4). Rozpouštědlo difunduje do roztoku, čím ho zředí a vzniká měřitelný osmotický tlak. Hnací silou tohoto jevu je snaha systému o vyrovnaní chemických potenciálů v obou komorách osmometru. Existují jistá omezení pro tuto metodu. Je vhodná pro rozmezí \overline{M}_n cca 10 000–10⁶ g/mol. Další problém může nastat, pokud jsou přítomny oligomerní frakce, které mohou pronikat membránou, tím se osmotický tlak snižuje a \overline{M}_n je podhodnoceno.



Obrázek 4 Schéma principu membránové osmometrie

1.3.3 Osmometrie v parní fázi

Metoda využívá Raoultova zákona, tj. snížení tenze par rozpouštědla nad roztokem. Kapka roztoku polymeru a kapka čistého rozpouštědla jsou umístěny ve stejném parním prostoru (Obrázek 5). Protože tenze par nad roztokem je nižší než nad čistým rozpouštědlem, kondenzuje rozpouštědlo na kapce roztoku. Uvolněným kondenzačním teplem stoupá teplota kapky roztoku do té doby, než se vykompenzuje rozdíl tenzí par nad roztokem a rozpouštědlem. Metoda je velmi citlivá na nízkomolekulární nečistoty (rozpouštědlo, voda, zbytkové monomery) a je vhodná pro polymery s \overline{M}_n do 20 000 g/mol.



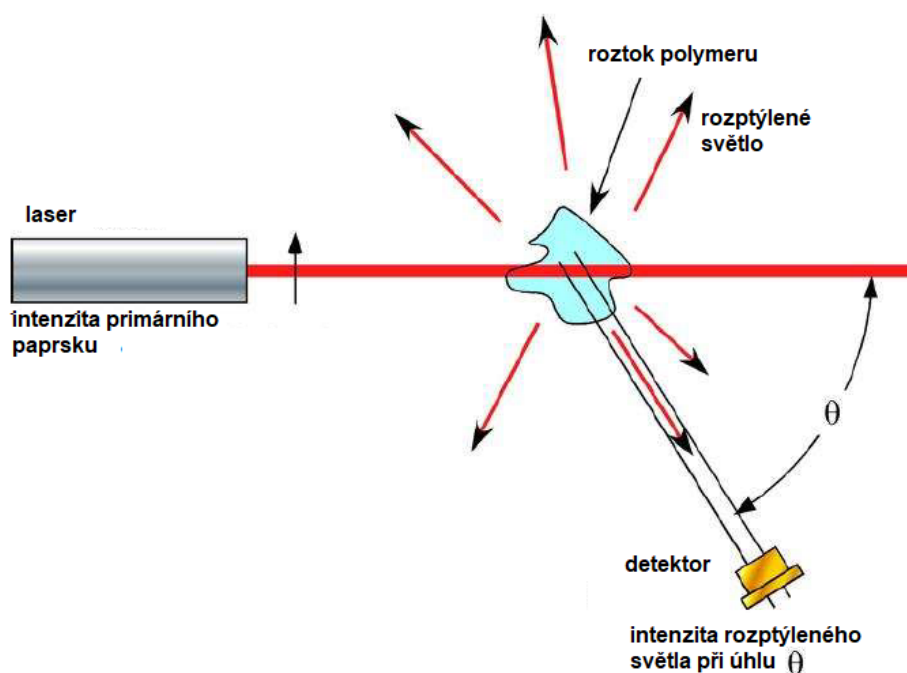
Obrázek 5 Schéma přístroje pro osmometrii v parní fázi [6]

1.3.4 Stanovení koncových skupin

Metoda stanovení koncových skupin využívá možnosti analytického stanovení určitých funkčních skupin, které se nacházejí na jednom nebo obou koncích makromolekuly. Může se stanovit koncentrace např. karboxylových, hydroxylových nebo oxiranových skupin, což umožňuje výpočet celkového počtu molekul ve vzorku a díky tomu i výpočet číselně střední relativní molekulové hmotnosti. Použitelnost této metody je při \overline{M}_n do 10 000 g/mol.

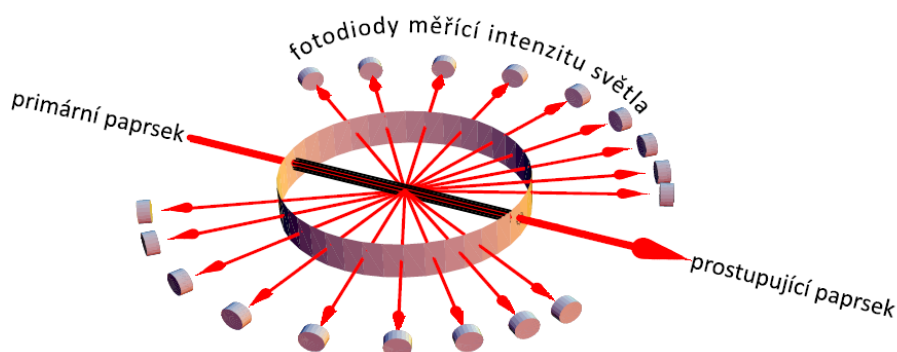
1.3.5 Rozptyl světla

Tato metoda využívá měření intenzity rozptýleného světla při průchodu zředěným roztokem polymeru. Záření se rozptýlí do všech směrů. Při klasickém uspořádání se refraktometrem měří intenzita rozptýleného světla v daném úhlu (Obrázek 6).



Obrázek 6 Schéma klasického uspořádání pro měření rozptylu světla

Dále existuje více úhlový rozptyl světla (MALS), který měří intenzitu rozptýleného světla při více úhlech (Obrázek 7). Intenzita rozptýleného světla je větší pro větší částice, proto metoda poskytuje \overline{M}_w . Často se používá v kombinaci s jinými analytickými metodami.



Obrázek 7 Schéma více úhlového rozptylu světla MALS

1.3.6 Viskozimetrie

Viskozimetrie je velmi jednoduchou, levnou a rychlou metodou stanovení \overline{M}_v . Viskozimetrem, nejčastěji Ubbelohdeho kapilárním viskozimetrem, se měří doba průtoku zředěných roztoků polymeru o různých koncentracích v porovnání s dobou průtoku čistého rozpouštědla. Z naměřených časových údajů lze stanovit limitní viskozitní číslo, z kterého lze pomocí Mark-Houwinkovy rovnice (1) vypočítat \overline{M}_v .

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^\alpha \quad (1)$$

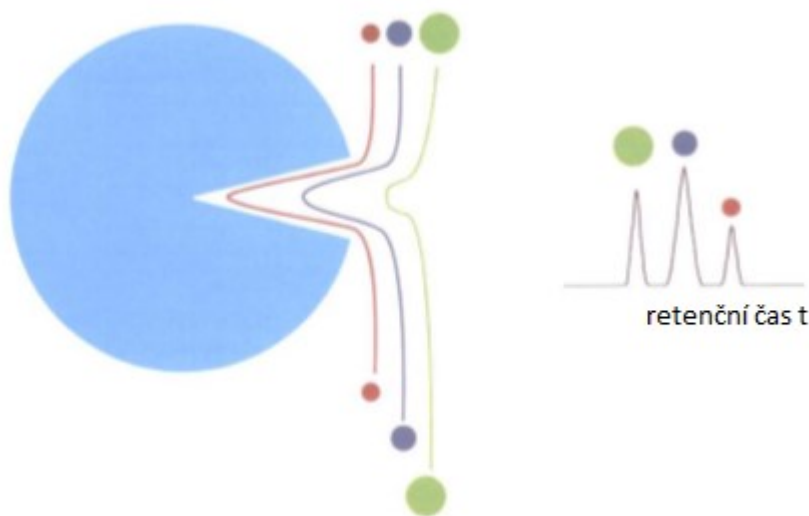
kde $[\eta]$ je limitní viskozitní číslo [cm^3/g],

K, α jsou konstanty charakteristické pro daný systém polymer – rozpouštědlo.

1.3.7 Konvenční GPC

Gelová permeační chromatografie (GPC) je separační metoda používaná především pro analýzu polymerů. Jedná se o vylučovací typ chromatografie, která separuje částice na základě jejich velikosti, čímž lze stanovit molekulovou hmotnost i distribuci molekulových hmotností analyzovaného vzorku po nalezení vztahu mezi elučním objemem a molekulovou hmotností [13].

Separace probíhá v chromatografických kolonách, kam se nadávkuje rozpuštěný vzorek. V koloně protéká mobilní fáze (eluent), která unáší nadávkový vzorek. Kolona je naplněna porézními částicemi gelu (stacionární fází), díky kterým se vzorek separuje. K separaci dojde tak, že menší částice vzorku snadněji a hlouběji vstupují do pórů stacionární fáze, a proto v nich stráví více času, což zvyšuje retenční čas. Nejmenší částice budou proto eluovat jako poslední [14]. Naopak velké částice urazí menší trajektorii, protože se v pórech gelu nezdrží, a vystupují z kolony jako první a mají tedy nejnižší retenční čas (viz Obrázek 8).



Obrázek 8 Princip GPC

Technika GPC neposkytuje absolutní hodnoty molekulové hmotnosti, ale pouze hodnoty relativní, a proto vyžaduje kalibraci pomocí série polymerů se známou molekulovou hmotností (standardů). K dispozici je velmi omezený počet standardů (například polymethylmethakrylát, polystyren). Analýza polymeru s odlišným složením než daný standard nutně vede k chybám. Proto je vhodnější využít hydrodynamického objemu V_h a Mark-Houwinkovy rovnice (1) pro přepočítání kalibrace platné pro daný standard na jiný polymer. Další možností je využití univerzální kalibrace [15], která je platná pro různé polymery. Pokud jsou pro jednotlivé eluční objemy známy hodnoty limitního viskozitního čísla, lze z této kalibrace stanovit molekulovou hmotnost pro měřený vzorek.

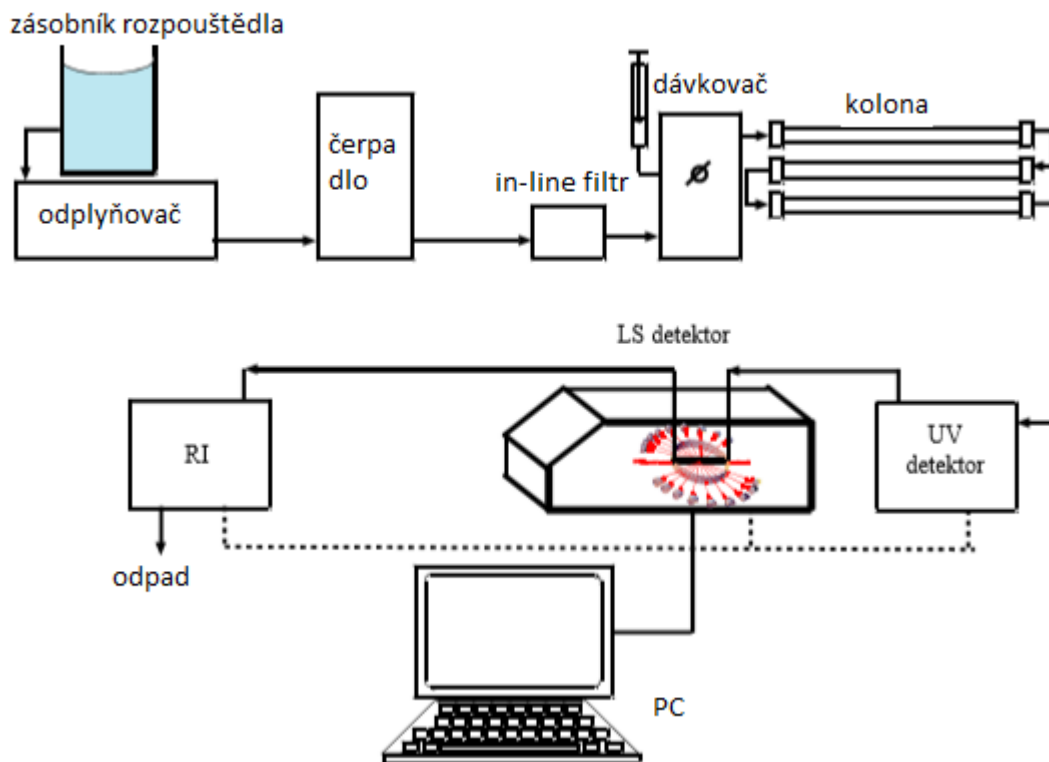
1.3.8 GPC-MALS

GPC-MALS je kombinace separační metody gelové permeační chromatografie (GPC) a detekce separovaných látek víceúhlovým rozptylem světla (MALS).

Základním předpokladem je, že nedochází k interakcím separované látky se stacionární fází. Používají se gely pod komerčními názvy Styragel (zesíťovaný polystyren-divinylbenzen), Bio-Gel (zesíťovaný polyakrylamid), HW-20 a HW-40 (hydroxylovaný methakrylový polymer) podle různých požadavků na separaci.

Eluent musí být dobrým rozpouštědlem pro měřený polymer. Je přítomen v koloně v meziprostoru stacionární fáze, v pórech a zároveň je jím nasáklý i gel. Eluent unáší molekuly vzorku kolonou. Konstantní přísun čerstvého eluentu je rovnoměrně zajišťován čerpadlem. Nejběžněji používané organické mobilní fáze pro separaci polymerů jsou např. tetrahydrofuran (THF), chloroform nebo polární organická rozpouštědla, jako například N,N-dimethyl acetamid [16].

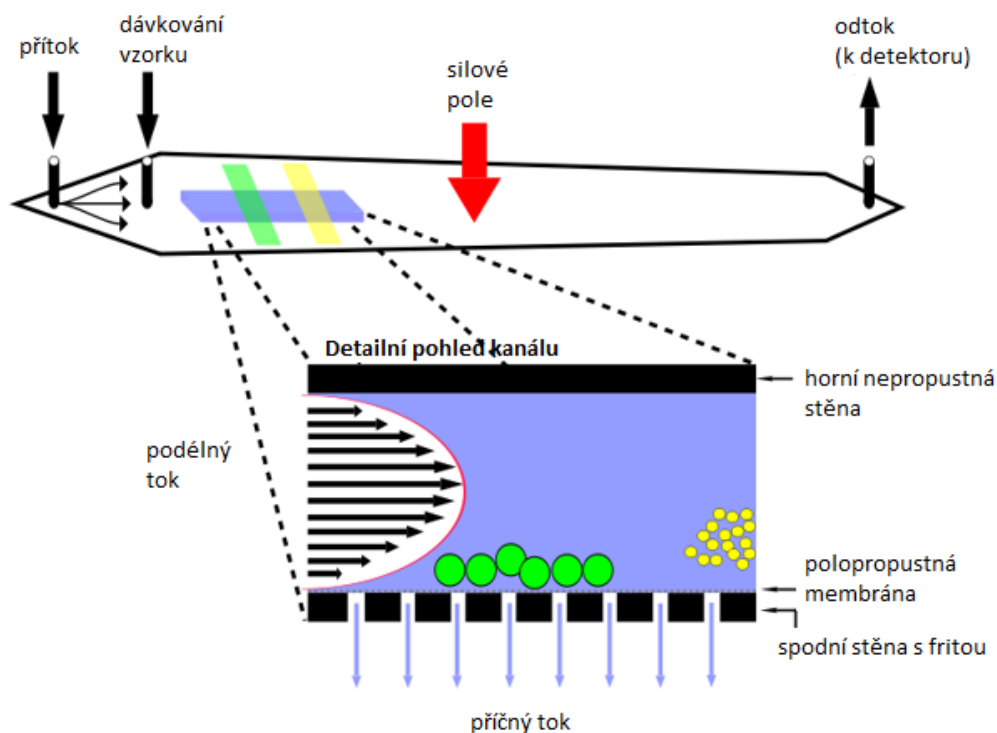
Metoda GPC je sama o sobě metodou relativní, ovšem ve spojení s detektorem MALS poskytuje molekulovou hmotnost i její distribuci. Separovaný vzorek vchází do rozptylového fotometru, který kontinuálně měří úhlovou závislost intenzity rozptýleného světla při dané koncentraci molekul eluujících v různých časech ze separačního systému (Obrázek 9). Extrapolací k nulovému úhlu při nízké koncentraci se získá molekulová hmotnost pro jednotlivé eluční časy. Pomocí GPC-MALS lze stanovit i gyrační poloměr a větvení makromolekul.



Obrázek 9 Schéma přístroje pro GPC-MALS

1.3.9 A4F

Metoda A4F využívá separace molekul v úzkém kanálu, kde kolmo na směr toku působí silové tokové pole. Horizontálním směrem přitéká mobilní fáze s laminárním prouděním. Nejvyšší rychlost laminárního proudění je ve středu kanálu a směrem k okrajům se postupně snižuje. Částice se zároveň pohybují Brownovým pohybem různými směry a rychlostmi, proto vlivem kolmo orientovaného pole difundují do různých vzdáleností od spodní stěny kanálu. Vzorek se nadávkuje do kanálu a po jeho fokusaci následuje vlastní separace [17]. Menší molekuly mají vyšší difúzní koeficient, proto difundují více do středu kanálu, kde jsou unášeny větší rychlostí proudícím podélným tokem a opouští kolonu rychleji než velké molekuly. Naopak velké molekuly se drží u spodní stěny a pohybují se k detektoru pomaleji (viz Obrázek 10). Tímto způsobem se vzorek separuje a pokračuje k detekci.



Obrázek 10 Princip A4F [18]

A4F se využívá jako alternativa k GPC, kdy je například u GPC častým nežádoucím jevem interakce analyzovaného polymeru se stacionární fází. A4F díky nepřítomnosti stacionární fáze tuto interakci vylučuje. A4F má i výrazně vyšší horní separační limit molekulové hmotnosti než GPC. Zpravidla nedochází k degradaci velkých molekul stříhem. Pro stanovení M se téměř výhradně používá detektor MALS.

1.3.10 A4F-MALS

A4F-MALS je kombinace separační metody frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli (A4F) spolu s detekcí více úhlovým rozptylem světla (MALS).

A4F poskytuje velmi efektivní separaci pro mnoho druhů polymerních materiálů, jako jsou lineární nebo rozvětvené polymery, polymery s frakcemi o vysoké molekulové hmotnosti, přírodní polymery nebo polymery připravené emulzní polymerací [19]. Ve spojení s MALS poskytuje absolutní hodnoty molekulové hmotnosti i velikost molekul v roztoku, což je nesporně výhodnější než s použitím kalibrace. Typické pro A4F-MALS je sériové zapojení detektoru rozptylu světla a detektoru koncentrace za frakcionačním zařízením. Jako detektor koncentrace obvykle slouží diferenciální refraktometr (RI detektor).

1.4 Stanovení molekulové hmotnosti u polymerů připravených emulzní polymerací

Metoda A4F-MALS již byla úspěšně použita pro charakterizaci polymerů připravených emulzní polymerací [2, 20]. Oproti GPC má výhody v tom, že polymer nereaguje se stacionární fází, není omezena molekulovou hmotností a nabízí i účinnou separaci rozvětvených polymerů.

A4F poskytuje mj. průměry \overline{M}_n , \overline{M}_w , ale i distribuci molekulových hmotností a rozsah větvení, jak popisují ve své studii Podzimek a kol. [2], kteří se zaměřili na charakterizaci a porovnání molekulové struktury styren-akrylátových a methylmethakrylát-akrylátových kopolymerů připravených emulzní polymerací. Připravili řadu polymerů s různými podíly akrylátového monomeru a styrenu, respektive methylmethakrylátu (MMA), a analyzovali je pomocí A4F s MALS detektorem spolu s RI detektorem. Výsledky doplnili i o vnitřní viskozitu stanovenou Ubbelohdeho kapilárním viskozimetrem. Bylo zjištěno, že přítomnost akrylátového monomeru má za následek zvýšení molekulové hmotnosti a tvorbu rozvětvených makromolekul v důsledku intermolekulárního přenosu řetězce na polymer, i když u styrenových kopolymerů nebyl tento účinek tak výrazný jako ve srovnání s kopolymerem MMA. Směrnice konformačních grafů potvrdila větvení, přičemž kopolymerem na bázi MMA měli strmější průběh křivky než kopolymerem na bázi styrenu, tzn. je lze považovat za více rozvětvené.

V provozních podmínkách je důležité znát okamžitou molekulovou hmotnost, ale při laboratorním testování vzorků dojde vždy k časovému zpoždění. Aby bylo provedeno testování v reálném čase, Altarawneh a kol. [21] se ve své studii zaměřili na online kontrolu molekulové hmotnosti i její distribuce při polokontinuální výrobě polystyrenu emulzní polymerací. Byla použita kalorimetrická analýza, která je založena na monitorování tepla v důsledku polymeračních reakcí, tepelných ztrát a tepla způsobeného kondenzací/odpařováním. Kalorimetrický model poskytuje výhodu kontinuálního monitorování reakčního tepla k určení rychlosti reakce, z které se vypočítá také molekulová hmotnost během několika sekund. Při porovnání hodnot molekulových hmotností zjištěných GPC a kalorimetrickým senzorem, jedná se o přesnou online metodu [21,22].

S využitím více detektorů bylo automatické kontinuální online monitorování polymeračních (ACOMP) reakcí aplikováno na širokou škálu polymerací ve vsádkových, polokontinuálních a kontinuálních reaktorech v průmyslu. Platforma ACOMP kombinuje MALS, UV/VIS spektroskopii, RI, viskozimetrii, případně další metody pro sledování různých vlastností, včetně aktuální molekulové hmotnosti i její distribuce. Principem metody je kontinuální odvádění malého proudu kapaliny z reaktoru (0,01–0,2 ml/min), který se nekonečně zředí a detekuje. Tato metoda by se mohla podle Alb a Reed [23] využít v průmyslu i při emulzní polymeraci pro stanovení \overline{M}_w a její distribuce, pokud by se z reaktoru odváděly dva proudy kapaliny. Jeden by se před vstupem do detektoru nekonečně zředil organickým rozpouštědlem a druhý by se nekonečně ředil vodou pro zachování koloidní struktury. Tuto teorii otestovali při výrobě PMMA, kde jako organické rozpouštědlo pro ředění vzorku bylo použito THF a na druhé straně byla použita jako rozpouštědlo voda. Ukázalo se, že v počátku polymerace se detekovali pouze velké kapičky monomeru ($> 1 \mu\text{m}$), které byly postupně spotřebovávány a přeměňovány na polymerní částice (150 nm). Velikosti částic byly souběžně kontrolovány jak DLS, tak transmisí elektronovou mikroskopií, a byla zjištěna dokonalá shoda [23,24].

Je také snaha o matematický výpočet molekulových hmotností, které by odpovídaly experimentálnímu stanovení. Byl vyvinut matematický model pro emulzní polymerace s přenosem na polymer, který stanoví nejen molekulovou hmotnost, ale i hmotnostní distribuci. Sayer a kol. [25] tento model ověřili s experimentálními údaji při kopolymeraci MMA/BA. Lze jej ale použít pouze za určitých podmínek a předpokladů. V porovnání s experimentálními daty v průběhu polymerace získanými metodou GPC-MALS lze pozorovat shodné výsledky. Ale v případě, že vzorek obsahuje větší množství gelu ($>10 \%$) lze detekovat rozdílné vyhodnocení M matematickým modelem oproti GPC-MALS, protože modelové předpovědi nerozlišují mezi rozpustným polymerem a gelovou frakcí.

1.5 Membrány pro A4F

Při separační metodě A4F se jeví druh použité ultrafiltrační membrány jako akumulární stěny důležitým parametrem, který může ovlivňovat kvalitu separace, proto je správná volba typu a propustnosti (molecular weight cut-off) membrány velice

důležitá. Jedná se o ultrafiltrační membránu pro částice o velikosti jednotek až stovek nanometrů [26]. Ultrafiltrační membrány jsou tvořeny tenkou vrstvou sítě polymerních vláken, která tvoří filtrační prvek. Díky tomu nemají ultrafiltrační membrány všechny póry o stejném průměru a dolní limit rozsahu molekulové hmotnosti je stanoven velikostí pórů [27]. Nejčastěji se používá membrána s mezní hodnotou 10 kDa. Jako polymerní vlákna pro membrány se používají např. regenerovaná celulóza, polyethersulfon (PES) nebo polyakrylonitril (PAN) [26].

Pro charakterizaci komplexů mezi polyakryláty a polyklonálním imunoglobulinem G (IgG) použili Ma a kol. [28] frakcionaci toku v asymetrickém tokovém poli (A4F) spojenou s online UV/VIS spektroskopii a MALS. Tato metoda umožnila frakcionaci vzorků obsahujících volné polyakryláty, přírodní IgG monomer a dimer, polyakryláty IgG jako komplexy tvořené jednou molekulou IgG a několika polymerními řetězci a / nebo většími polyakryláty (aglomeráty IgG). Při tomto stanovení byl separační kanál v A4F vybaven membránou z regenerované celulózy s mezní hodnotou 5 kDa. Byla použita membrána Nadir (Wiesbaden, Německo).

Cílem studie Marioli a Koka [29] bylo ukázat, že kontinuální frakcionace směsi proteinů nebo nanočástic na základě jejich hydrodynamického průměru velikosti částic lze dosáhnout použitím kanálu AF4 s mikrostrukturní ultra filtrační membránou se šikmými a kolmými drážkami na svém povrchu. Pro přípravu mikrostrukturní membrány byla použita křemíková destička (LioniX BV, Enschede, Nizozemsko), na kterou byla za horka nanесena fólie z PES (Sartorius, Göttingen, Německo). Nastavením průtoku na výstupu a rychlosti příčného průtoku byl systém optimalizován s ohledem na přesnost, výtěžnost (mass recovery) a rychlost separace. Tyto membrány byly testovány na proteinech apoferritin (443 kDa) a thyroglobulin (669 kDa) a dvou standardech polystyrenového latexu o průměru 34 a 102 nm. Ukázalo se, že výtěžnost menších proteinů poklesla při použití membrány bez drážek. Selektivita separace se výrazně zvýšila v případě membrány s kolmými drážkami, zatímco v případě membrány s šikmými drážkami zůstala téměř neovlivněna. Autoři demonstrovali, že optimalizací tvaru drážky lze dosáhnout vyšší selektivity, ale i zvýšení retenčního času [30].

Frakcionace koloidních systémů obsahujících velmi malé částice (<1 kDa) je vzhledem k velkému specifickému (měrnému) povrchu částic disperzního podílu s použitím metod FFF značně omezená. Proto se Cuss a kol. [31] zabývali touto

problematikou. Pro svůj experiment použili membránu z PES s mezní hodnotou 300 Da (Postnova Analytics, Salt Lake City, Utah, USA). Ke kalibraci A4F byla použita sodná sůl polystyrenulfonátu. Rychlost příčného toku byla snížena na 1,5 ml/min, čili byl nižší než rychlost podélného průtoku, aby v kanálu A4F nedošlo k poklesu tlaku až na nulu. Byly hodnoceny podmínky separace během stárnutí a optimalizaci mezi rozlišením a obnovou v porovnání s běžně používanými membránami pro A4F. Aby se minimalizovala akumulace materiálu v blízkosti membrány, byla analýza všech vzorků ukončena 5minutovým čisticím cyklem pro usnadnění desorpce materiálu z povrchu membrány. Kanál A4F byl kalibrován na začátku a na konci každého dne. Autoři zjistili, že 300 Da PES membránou lze za těchto podmínek separovat koloidy v nižším rozmezí velikostí (0,3–1 kDa) a určit distribuci jejich velikostí.

A4F má využití i ve farmaceutickém průmyslu. Lee a kol. [32] ve svém experimentu aplikovali A4F pro separaci lipid-DNA komplexu. Separace tohoto komplexu se jeví slibná pro výrobu farmaceutik pro léčbu dědičných nemocí, AIDS a rakovině. V experimentu byly použity tři druhy membrán: membrána z regenerované celulózy (Millipore, Bedford, MA), polykarbonátová membrána (Osmonics, Livermore, CA) a polypropylenová membrána (Celgard 3402, Hoechst Celanese, Charlotte, NC) a testovány byly tři druhy vzorků: DNA, kondenzovaná DNA a kationtový komplex lipid-DNA v různém poměru pro dosažení pozitivního, neutrálního a záporného celkového náboje komplexu. Membrána z regenerované celulózy přinesla dobrou výtěžnost pro záporné komplexy lipid-DNA, kladně nabitě a neutrální vzorky měly výtěžnost méně než 5 %. Polykarbonátová membrána poskytla vysokou výtěžnost pro komplexy s negativním a pozitivním nábojem, ale velké ztráty pro komplex s neutrálním nábojem. U polypropylenové membrány byla pozorována vysoká výtěžnost u všech testovaných komplexů, ovšem pouze za předpokladu, že byl příčný tok 0,5 ml/min. Při vyšší rychlosti příčného toku byla pozorována ztráta vzorku přes póry membrány. Dále byl pro porovnání postupně zapojen UV detektor a MALS. V tomto případě se jevil jako vhodnější MALS detektor, protože odhalil přítomnost frakcí, které UV nedetekoval [32]. Použití polypropylenové membrány v A4F zapojené v sérii s MALS se jeví jako slibná technika pro separaci DNA.

Je známo, že membrány z regenerované celulózy obsahují některé zbytkové záporně nabitě skupiny, které zabraňují separaci kationtových polymerů. Řešením by mohla být chemická modifikace povrchu membrány. Příkladem je silanizace

hydroxylových skupin na celulóзовých membránách za použití chlor-(N,N,N)-dimethylalkylsilanu [33], nebo úprava eluentu. Proto Pitkänen a Tenkanen [34] testovali k maskování aniontových míst na povrchu A4F membrány eluenty s vysokým obsahem solí ke snížení možných iontových interakcí mezi analytem a membránou. Byly použity eluenty: 0,8 M NaNO₃ a 0,135 M NaCl v 0,012 M HNO₃ a membrána z regenerované celulózy (Nadir, Německo) Separované vzorky byly kationtové deriváty amonné soli hydroxyethylcelulózy s různým obsahem kationtů. Následovala analýza detektory MALS a RI. Separace v neutrálním eluentu probíhala s velmi špatnou výtěžností (17 %), což bylo pravděpodobně způsobeno nežádoucími interakcemi s membránou. V těchto podmínkách ukazoval detektor MALS zkreslené vyšší hodnoty molekulové hmotnosti. Při separaci v kyselém eluentu činil výtěžek téměř 100 %, jeví se tedy jako vhodnější pro charakterizaci kationtových derivátů hydroxyethylcelulózy.

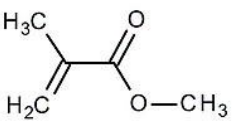
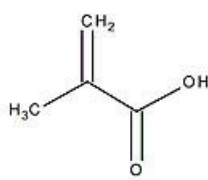
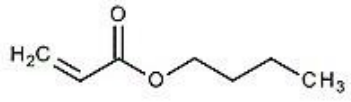
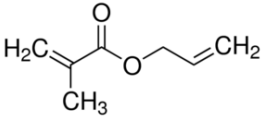
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Výchozí suroviny

Pro přípravu latexů emulzní polymerací byla použita destilovaná voda, jako reakční prostředí, dále byl použit emulgátor Disponil FES 993, roztok peroxodisíranu amonného jako iniciátor a monomery (Tabulka 1, 2) methylnmethakrylát (MMA), kyselina methakrylová (KMA), butylakrylát (BA), allylmethakrylát (AMA) a iontové síťovadlo oxid zinečnatý ZnO.

2.1.1 Monomery

Tabulka 1 Přehled použitých monomerů

Monomer	Zkratka	Vzorec
Methylmethakrylát	MMA	
Kyselina methakrylová	KMA	
<i>n</i> -Butylakrylát	BA	
Allylmethakrylát	AMA	

Tabulka 2 Fyzikální vlastnosti použitých monomerů

Monomer	<i>M</i> [g/ mol]	Hustota (při 20 °C) [g/ ml]	Bod varu [°C]	CAS registrační číslo	Výrobce
MMA	100,1	0,943	101	80-62-6	Sigma Aldrich
KMA	86,1	1,015	161	79-41-4	Sigma Aldrich
BA	128,1	0,900	147	141-32-2	Sigma Aldrich
AMA	126,15	0,938	59-61	96-05-9	Sigma Aldrich

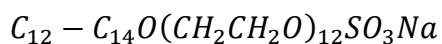
2.1.2 Ostatní chemikálie

Peroxodisíran amonný (NH₄)₂S₂O₈

Iničiační činidlo vytvářející aktivní centra pro růst polymerního řetězce

- CAS číslo: 7727-54-0
- Obsah aktivní složky: 99,9 hm %
- Molární hmotnost: 228 g/mol
- Výrobce: Lach-Ner s.r.o.

Disponil FES 993 (sodná sůl alkylarylpolyethylenglykolether sulfátu)



Emulgátor, který mezifázové napětí na styku dvou či více nemísitelných kapalin.

- CAS číslo: 68891-38-3
- anionaktivní tenzid
- Obsah aktivní složky: 29–31 hm %
- pH: 7,5
- Hustota: 1,1 g.cm⁻³
- Výrobce: BASF Inc.

Nanostrukturní oxid zinečnatý (ZnO)

Pro zavedení iontového zesílení nátěrových filmů byl do latexu při syntéze zabudován nanostrukturní ZnO

- CAS číslo: 1314-13-2
- Čistota látky: 99 hm %
- Velikost primárních částic: <100 nm
- Výrobce: Alfa Aesar (USA)

Tetrahydrofuran

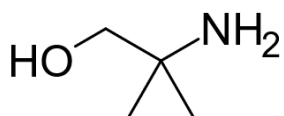
Mobilní fáze pro A4F-MALS



- CAS číslo 109-99-9
- Molární hmotnost: 72,11 g/mol
- Čistota: ≥ 99,5 hm %
- Výrobce: Lach-Ner s.r.o

2-amino-2-methyl-1-propanol

Alkalizační činidlo připravených latexů



- CAS číslo 124-68-5
- Molární hmotnost: 89,14 g/mol
- Výrobce: Sigma Aldrich

2.2 Syntéza latexů

Emulzní polymerací byly připraveny čtyři série latexů, u kterých se předpokládaly odlišné fyzikální i chemické vlastnosti. Toho bylo dosaženo různými poměry výchozích monomerů a ve 4. sérii ještě použitím síťovadla. V každé sérii byl použit Disponil FES 993 jako emulgátor, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ coby iniciátor a KMA jako komonomer pro zlepšení stability, který zároveň významně ovlivňuje polaritu latexového polymeru. V rámci každé série se vzorky lišily obsahem kopolymerované KMA.

Pro první sérii byl použit jako základní monomer MMA s přidavkem 1–4 hm % KMA. Tato série by měla poskytnout polymery s nejvyšší teplotou skelného přechodu (T_g) a nízkou molekulovou hmotností (M) bez větvení. V druhé sérii byl pro přípravu latexu použit monomer BA spolu s 1–4 hm % KMA. Tyto polymery by měly mít nejnižší T_g , vysokou M a větvení. Třetí série byla připravena jako kopolymer BA/MMA v přibližném hmotnostním poměru 60/40 s různým obsahem kopolymerované KMA (1–4 hm %). a poskytuje polymery se středně nízkou T_g . V rámci každé z těchto tří sérií se tedy mění polarita polymeru dle obsahu KMA. Čtvrtá série byla inspirována vzorkem 3B z 3. série poměrem výchozích monomerů MMA, BA a KMA, Struktura latexových částic 4. série byla typu „core-shell“. V rámci této série se mění typ a stupeň zesíťení – kovalentní zesíťení (vzorky 4B, 4D) bylo provedeno kopolymerací s AMA a iontové zesíťení (vzorky 4C, 4D) pomocí nanostrukturálního ZnO.

2.2.1 Postup syntézy latexů 1., 2. a 3. série

Při výrobě latexů bylo postupováno podle Tabulka 3. V prvním kroku byla do reakční nádoby předložena destilovaná voda společně s emulgátorem. Po vyhřátí reaktoru na 85 °C byl za stálého míchání, pod inertní atmosférou (N₂), přidán iniciátor. Do emulgační baňky byla předložena destilovaná voda, roztok iniciátoru, emulgátor a monomery (Tabulky 4–6). Doba čistého přikapávání činila 120 min. Poté byla reakční směs udržována při teplotě 85 °C po dobu 120 min. Vzniklý latex byl poté za neustálého míchání ochlazen v reakční nádobě na 25 °C, přefiltrován a uložen v polyethylenové láhvi.

Tabulka 3 Složení polymeračního systému pro latexy 1., 2. a 3. série

Násada do reaktoru		[g]
Reakční prostředí	Voda	27,50
Emulgátor	Disponil FES 993 ^a	0,25
Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 7,5 ml H ₂ O)	7,7
Emulze monomerů		[g]
Reakční prostředí	Voda	105
Emulgátor	Disponil FES 993 ^a	7,4
Výchozí syntézní látka	Monomery	100,0
Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,4 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 15 ml H ₂ O)	15,4

Tabulka 4 Složení monomerní násady pro latexy 1. série

Monomer	Označení latexu			
	1A	1B	1C	1D
MMA [g]	99	98	97	96
KMA [g]	1	2	3	4

Tabulka 5 Složení monomerní násady pro latexy 2. série

Monomer	Označení latexu			
	2A	2B	2C	2D
BA [g]	99	98	97	96
KMA [g]	1	2	3	4

Tabulka 6 Složení monomerní násady pro latexy 3. série

Monomer	Označení latexu			
	3A	3B	3C	3D
BA [g]	60	60	60	60
MMA [g]	39	38	37	36
KMA [g]	1	2	3	4

2.2.2 Postup syntézy latexů 4. série

a) Návod pro latexy s kovalentním síťováním pomocí AMA

Při syntéze latexů 4. série bylo postupováno podle Tabulka 7. V prvním kroku byla do reakční nádoby předložena destilovaná voda společně s emulgátorem. Po vyhřátí reaktoru na 85 °C byl za stálého míchání, pod inertní atmosférou (N₂), přidán iniciátor. V následujícím kroku byl nejprve syntetizován polymer „Core“. Při jeho syntéze byla do emulgační baňky předložena destilovaná voda, roztok iniciátoru, emulgátor a monomery (viz Tabulka 8). Doba přikapávání monomerní emulze činila 60 min a poté byly částice „Core“ ještě po dobu 15 min ponechány k dokončení před-polymerace.

Poté započalo přikapávání polymeru „shell“. Obdobně jako v případě „Core“, byla do emulgační baňky předložena destilovaná voda, roztok iniciátoru, emulgátor a monomery (viz Tabulka 8). Doba přikapávání monomerní emulze činila opět 60 min. Poté bylo nutné udržovat reakční směs při stejné teplotě 85 °C po dobu 120 min. Vzniklý latex byl následně za neustálého míchání ochlazen v reakční nádobě na 25 °C, přefiltrován a uložen v polyethylenové láhvi.

b) Návod pro latexy s iontovým síťováním pomocí nanostrukturního ZnO

Při syntéze částic polymeru „Core“ bylo postupováno naprosto shodným způsobem jako v předchozím případě kovalentně síťovaných latexů (viz Tabulka 7-8). Rozdíl ve způsobu přípravy iontově zesíťovaných latexů nastal až při přípravě částic polymeru „Shell“.

Časový prostor při syntéze polymeru „Core“ byl využit k přípravě emulze monomerů tvořících polymer „Shell“. Do jedné Ehrlenmayerovy baňky byly předloženy monomery BA, MMA, KMA. Druhé Ehrlenmayerově baňce náležely zbývající složky v podobě vody, příslušného emulgátoru, včetně nanočástic ZnO. Suspenze obsahující práškové nanooxidy byla dispergována po dobu 10 min pomocí dispergátoru Heidolph (Heidolph Instruments GmbH & CO. KG, Německo) při 20 000 rpm. Po opatření baňky zátkou a jejím vložením do ultrazvukové lázně (stupeň 9) následovalo ponechání suspenze v lázni po dobu 1 h při udržování teploty do 25 °C (chlazení kostkovým ledem). Po vyjmutí suspenze z ultrazvuku a opětovném krátkém dispergování byl přidán iniciační systém. Tato suspenze po smíchání se směsí monomerů z první baňky vytvořila mléčnou emulzi a započalo 60 min přikapávání „Shell“. Po udržení reakční směsi po dobu 120 min při 85 °C následovalo ochlazení za stálého míchání latexu na teplotu 25 °C.

Tabulka 7 Složení polymeračního systému pro latexy 4. série s kovalentním síťováním pomocí AMA

Násada do reaktoru		[g]
Reakční prostředí	Voda	27,5
Emulgátor	Disponil FES 993	0,25
Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 7,5 ml H ₂ O)	7,7
Emulze monomerů „core“ – Polymer 1		[g]
Reakční prostředí	Voda	40
Emulgátor	Disponil FES 993	3,7
Výchozí syntézní látka	Monomery	50
Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 7,5 ml H ₂ O)	7,7
Emulze monomerů „shell“ – Polymer 2		[g]
Reakční prostředí	Voda	65
Emulgátor	Disponil FES 993	3,7
Výchozí syntézní látka	Monomery	50
Iniciátor	Roztok peroxodisíranu amonného (0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 7,5 ml H ₂ O)	7,7

Tabulka 8 Složení monomerní násady pro latexy 4. série s iontovým síťováním pomocí nanostrukturního ZnO

Monomer	Označení latexu							
	4A		4B		4C		4D	
	Core	Shell	Core	Shell	Core	Shell	Core	Shell
BA [g]	30	30	30	30	30	30	30	30
MMA [g]	19	19	18,5	19	19	19	18,5	19
KMA [g]	1	1	1	1	1	1	1	1
AMA [g]	-	-	0,5	-		-	0,5	-
ZnO [g]	-	-	-	-		1	-	1

U každého vzorku latexu bylo stanoveno pH, sušina, viskozita, konverze, velikost částic a zeta potenciál. Následně se polovina z každého připraveného latexu alkalizovala 50 % roztokem 2-amino-2-methyl-1-propanolu na hodnotu pH 9. Všechny alkalické latexy byly hodnoceny z hlediska viskozity, velikosti částic a zeta potenciálu.

Kyselé i alkalické vzorky latexů byly analyzovány pomocí A4F-MALS pro zjištění molárních hmotností, distribucí molárních hmotností, gyračních poloměrů a tzv. „mass recovery“ (neboli výtěžnosti). Zároveň byly ze všech kyselých i alkalických latexů připraveny volné filmy odlitím latexů do silikonových forem a vysušením do konstantní hmotnosti. Volné filmy byly použity k testování T_g , obsahu gelu a hustoty zesítní.

U alkalických vzorků 3. a 4. série se předpokládá použitelnost v nátěrových filmech, proto právě z těchto vzorků byly připraveny nátěrové filmy. Na filmech se hodnotily tyto vlastnosti: vzhled, lesk, tloušťka nátěru, tvrdost tlumením kyvadla podle Persoze, povrchová tvrdost tužkami, míra adheze mřížkovou metodou, odolnost nátěrů vůči různým rozpouštědlům (voda, kyselina sírová, hydroxid sodný, chlorid sodný, amoniak, ethanol a methylethylketon), míra zbledání a odolnost proti prasknutí příp. odloupenutí při deformaci padajícími závažími a hloubením.

2.3 Použité hodnotící metody

2.3.1 Stanovení sušiny latexu

Množství sušiny je stanoveno jako obsah netěkavých látek v latexové disperzi dle normy ČSN EN ISO 3251 (67 3031).

Do předem vysušené a zvážené Petriho misky vyložené alobalem bylo naváženo $1 \pm 0,2$ g vzorku a vloženo do sušárny při teplotě $105 \text{ }^\circ\text{C}$ na 120 min. Po vyjmutí a vychladnutí Petriho misky s vysušeným vzorkem byla miska opět zvážena. Výpočet obsahu sušiny [hm. %] byl proveden podle následujícího vztahu (2):

$$\text{Sušina [hm. \%]} = \frac{m_{\text{po vysušení}}}{m_{\text{před vysušením}}} \cdot 100 \quad (2)$$

kde $m_{\text{po vysušení}}$ je hmotnost [g] vysušeného latexu,

$m_{\text{před vysušením}}$ je hmotnost [g] naváženého vzorku latexu před vysušením.

2.3.2 Stanovení obsahu koagulátu vzniklého při syntéze

V průběhu polymerační reakce se může v koloidní disperzi vytvořit sraženina, kterou nazýváme koagulát. Koagulát vzniká kvůli špatné stabilitě latexových disperzí [35].

Přefiltrováním připraveného latexu se na jemném filtračním síti zachytila sraženina, která se vysušila při $100 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti a zvážila na analytických vahách.

Obsah koagulátu byl vypočten dle vzorce (3):

$$\text{Obsah koagulátu [hm \%]} = \frac{m_{\text{koagulát}}}{m_{\text{koagulát}} + \left(m_{\text{latex}} \cdot \frac{\text{sušina [hm \%]}}{100} \right)} \cdot 100 \quad (3)$$

kde $m_{\text{koagulát}}$ je hmotnost [g] vysráženého polymeru,

m_{latex} je celková hmotnost [g] připraveného latexu.

2.3.3 Určení stupně konverze polymerace

Stupněm konverze se rozumí podíl zreagovaných funkčních skupin při polymeraci ku počtu možných. Pokud je dosaženo vysoké konverze, je zpravidla dosaženo i vysokého polymeračního stupně, což má za následek výrazné zvýšení molekulové hmotnosti oproti výchozím látkám. Při emulzní polymeraci se celková konverze blíží 100 %, což znamená zreagování téměř všech monomerů vstupujících do reakce .

Při vlastním stanovení stupně konverze bylo postupováno gravimetricky. Na předem zváženou Petriho misku byl navážen vzorek latexu o hmotnosti $1 \pm 0,2$ g s přísadkou hydrochinonu, který zabránil dalším polymeračním reakcím v průběhu sušení do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C. Stupeň konverze byl opět vypočten jako aritmetický průměr ze tří měření pomocí vzorců (4-6):

$$m_{polymer\ teor.}[g] = \frac{m_{mokrý\ vzorek}}{m_{latex}} \cdot 100 \quad (4)$$

kde $m_{polymer\ teor.}$ odpovídá teoreticky získanému množství [g] polymeru ve vzorku latexu,

$m_{mokrý\ vzorek}$ odpovídá hmotnosti [g] vzorku před jeho vysušením, m_{latex} odpovídá celkové hmotnosti [g] násady (všech složek) do reaktoru koeficient 100 odpovídá hmotnosti [g] monomerů v systému.

$$m_{i+e\ teor.}[g] = \frac{m_{mokrý\ vzorek}}{m_{latex}} \cdot m_{i+e} \quad (5)$$

kde $m_{i+e\ teor.}$ odpovídá teoretickému množství [g] iniciátoru a emulgátoru ve vzorku latexu,

m_{i+e} odpovídá celkové hmotnosti [g] iniciátoru a emulgátoru (jeho aktivní složky) v násadě do reaktoru.

$$x[rel\ \%] = \frac{m_{suchý\ vzorek} - m_{i+e\ teor.}}{m_{polymer\ teor.}} \cdot 100 \quad (6)$$

kde x odpovídá konverzi [rel %] zreagovaných monomerů,

$m_{suchý\ vzorek}$ odpovídá hmotnosti [g] vzorku po jeho vysušení.

2.3.4 Stanovení hodnoty pH latexu

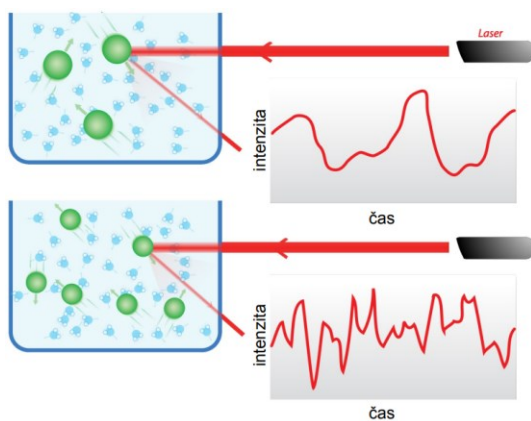
pH polymerních disperzí bylo stanoveno podle normy ISO 1148. Měření pH bylo prováděno pomocí pH metru Mettler-Toledo FiveEasy FE20 (Mettler-Toledo Group, Švýcarsko). Kalibrace byla provedena za použití pufrů o pH 4 a 7. Poté započalo samotné měření. Čistá elektroda byla vložena do kádinky s řádně promíchaným vzorkem o laboratorní teplotě (25 °C) do ustálení hodnoty pH na pH metru. Celkově byla provedena tři měření pro každou polymerní disperzi a výsledné pH se vypočítalo jako aritmetický průměr.

2.3.5 Stanovení zdánlivé viskozity podle Brookfielda

Stanovení viskozity bylo prováděno podle normy ČSN ISO 2555 (64 0346) na rotačním viskozimetru Brookfield LVDVE (Brookfield, USA). Ve zkoušeném vzorku se konstantní rychlostí otáčí vřeteno válcovitého tvaru, jež je připojeno ke kalibrované pružině. Vzniklé smykové síly, dané viskozitou kapaliny, jsou měřeny zkroucením pružiny. Měření bylo provedeno za konstantní rychlosti rotace vřetena 100 ot/min. Vždy bylo nutné zvolit takový typ vřetena, aby měření vykazovalo hodnoty v rozsahu 20–95 % kroutícího momentu. Hodnoty zdánlivé viskozity [$cP = mPa \cdot s$] byly odečteny z displeje přístroje po ustálení, nebo po 30 s od zahájení otáčení vřetena. U každého vzorku byla provedena tři měření a z těchto hodnot byl vypočten aritmetický průměr.

2.3.6 Stanovení velikosti částic latexu pomocí DLS

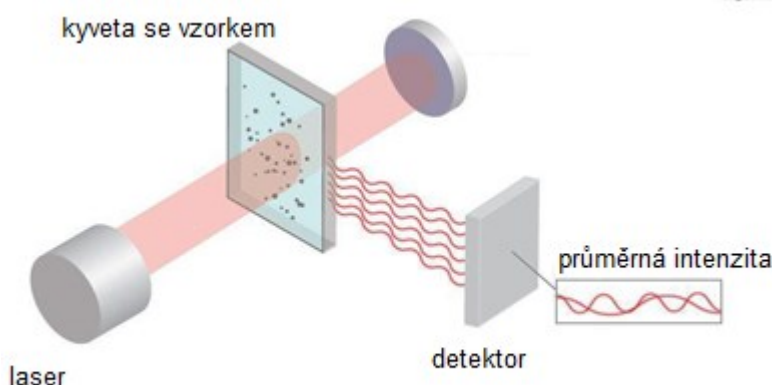
Velikost částic byla stanovena pomocí měření dynamického rozptylu světla (DLS). Principem metody je měření intenzity rozptýleného laserového paprsku (Obrázek 12). Na vzorek koloidní disperze dopadá laserový paprsek, který z větší části vzorkem pouze prochází, ale část paprsků je rozptýlena jednotlivými částicemi v disperzi. Právě tato rozptýlená část paprsků spolu navzájem interferuje a je zachycována detektorem. V důsledku Brownova pohybu se v disperzi částice neustále pohybují a to tak, že čím je částice větší, tím se pohybuje pomaleji. To způsobuje fluktuace intenzity v zachyceném záření (Obrázek 11).



Obrázek 11 Rychlost změny intenzity rozptýleného světla podle velikosti částic

Rychlost změny intenzity rozptýleného záření je právě ovlivněna rychlostí pohybu částice, která daný paprsek rozptýlila. Časový průběh intenzity rozptýleného světla je zaznamenáván ve formě korelační funkce. Z této korelační funkce je následně vypočtena velikost částic.

Stanovení bylo provedeno u vzorků naředěných destilovanou vodou 1:100 na přístroji Litesizer 500 (Anton Paar, Velká Británie) při teplotě 25 °C.



Obrázek 12 Princip metody DLS [36]

2.3.7 Stanovení zeta potenciálu latexu pomocí DLS

Zeta potenciál je označení pro elektrokinetický potenciál v koloidních systémech, který působí na rozhraní mezi povrchovou vrstvou částice a okolní kapalinou.

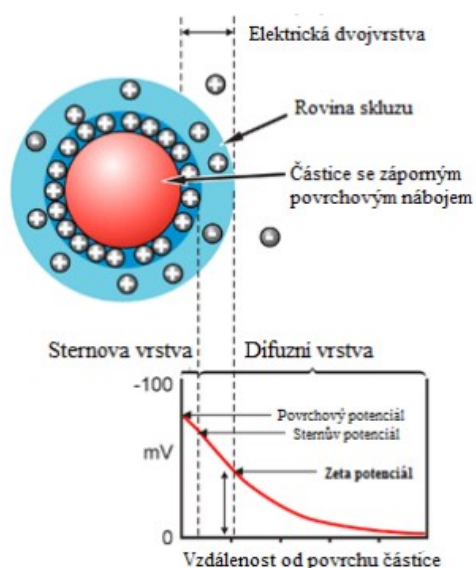
Zeta potenciál je elektrický náboj, který vzniká na povrchu částice, která přijde do kontaktu s polárním rozpouštědlem (vodou). Následkem toho vzniká elektrický

náboj na povrchu jako důsledek lokálních volných elektronů v roztoku, které mají tendenci se přeskupovat do oblastí s nenulovým nábojem, která existuje v blízkosti rozhraní povrchu částice a roztokem. Elektrokinetické jevy si pak můžeme představit jako rozhraní mezi tzv. Sternovou vrstvou, což je vrstva protiiontů přilehající těsně k elektricky nabitě částici, a tzv. difúzní vrstvou, což jsou naopak ionty vzdálené od povrchu částice (Obrázek 13). Ionty Sternovy vrstvy jsou nepohyblivé z důvodu silné elektrostatické přitažlivé síly. Ionty v roztoku mimo tuto vrstvu se volně pohybují. Zeta potenciál je elektrostatický potenciál na pomezí rozdělující kompaktní vrstvu a difuzní vrstvu.

Zeta potenciál disperze je měřen přiložením elektrického pole. Částice s nenulovým zeta potenciálem aplikováním elektrického pole putují k elektrodě o opačném náboji s rychlostí úměrnou velikosti zeta potenciálu.

Pokud systém vykazuje velký kladný či záporný zeta potenciál, jsou částice vzájemně od sebe odpuzovány a nedochází tedy k jejich případné precipitaci za vzniku koagulátu. Naopak malý zeta potenciál není schopen zabránit jejich fluktuaci a částice se stávají nestabilními. Dále platí, že hodnota zeta potenciálu je funkcí pH. Jestliže se zvýší pH přidáním alkálií k disperzi se záporně nabitými částicemi, pak budou částice inklinovat k tomu, aby získaly zápornější náboj, což se jeví jako zápornější zeta potenciál.

Stanovení bylo provedeno u vzorků neředěných destilovanou vodou 1:100 na přístroji Litesizer 500 (Anton Paar, Velká Británie) při teplotě 25 °C.



Obrázek 13 Schéma elektrické dvojevrstvy částic a zeta potenciálu [37]

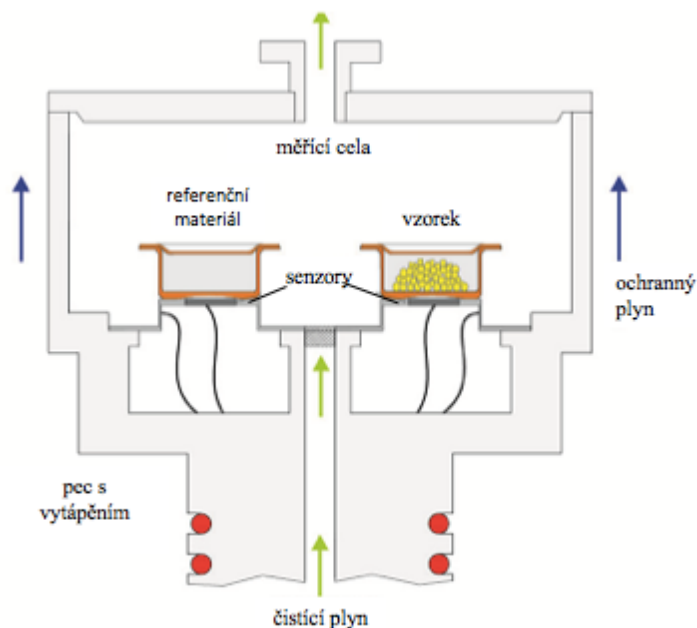
2.3.8 Stanovení molekulové hmotnosti a její distribuce metodou

A4F-MALS

Stanovení bylo provedeno metodou A4F spojenou s detektorem MALS. Instrumentální vybavení se sestávalo z A4F modulu Eclipse 3+ spojeného s MALS detektorem HELEOS II (oba přístroje Wyatt Technology, USA) a diferenciálního refraktometru 2410 (RI detektor) firmy Waters, USA. Vzorky byly připraveny jako roztoky v THF o koncentraci 2,5 mg/ml a dávkovány v množství 100 μ l. Latexy byly rozpuštěny přímo bez jakékoliv úpravy. Připravené roztoky byly ponechány po několik dní stát při laboratorní teplotě a poté zfiltrovány filtry o velikosti pórů 1 μ m. Jako mobilní fáze byl použit THF a lineární gradient příčného toku byl od 3 ml/min do 0 ml/min. Membrána (Nadir, Německo) kanálu byla na bázi regenerované celulózy o nominální propustnosti (cut-off) 5 kDa. Pro separaci byl použit kanál o délce 25 cm a vzdálenosti mezi pevnou a polopropustnou stěnou 350 μ m.

2.3.9 Stanovení teploty skelného přechodu

Teplota skelného přechodu (T_g) hraje velmi důležitou roli z hlediska charakterizace všech makromolekulárních látek. Ke stanovení se obecně používá jedna z metod termické analýzy. Pro toto stanovení bylo využito metody diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), kde je měřen rozdíl spotřebovaného nebo uvolněného tepelného toku mezi vzorkem a standardem (Obrázek 14). Vzorky latexu byly odlity do silikonové formy a vysušeny po dobu 60 dní při laboratorní teplotě. Metoda DSC je založena na udržování stejné teploty ve vzorku i v referenční látce. Při změnách probíhajících při ohřevu se ve vzorku spotřebovává nebo naopak získává teplo, což se musí kompenzovat změnou příkonu energie, která je dodávána buď do vzorku (v případě probíhání endotermního děje) nebo do referenční látky (v případě exotermního děje ve vzorku). Měřicí přístroj je tvořen dvěma symetrickými platinovými nádobkami, kde každá má vlastní teplotní senzor a elektrický mikroohřev pro kompenzaci změny teploty. Měření probíhala v rozsahu teplot -65 až 120 $^{\circ}$ C s rychlostí ohřevu 10 $^{\circ}$ C/min a byla provedena na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice pomocí přístroje DSC Sensys Evo s 3D senzorem (Setaram, USA).



Obrázek 14 Schéma přístroje pro měření DSC [38]

2.3.10 Stanovení obsahu gelu

Metoda slouží k určení míry zesítnění latexových částic disperze. Ta má úzkou souvislost s hodnotou obsahu gelové složky. Platí, že čím více je makromolekulární struktura prosíťována, tím vzniká výrazně větší procento obsahu gelu, který je nerozpustný v příslušném organickém rozpouštědle. Zbývající procento je tvořeno solem, který obsahuje makromolekuly emulzního kopolymeru nezabudované v síti, které tak jsou uvolněny v použitém organickém rozpouštědle.

Abychom zjistili obsah gelu, tak bylo nutné nejprve vzorek i patronu z celulózy vysušit po dobu 48 hodin při 70 °C a neprodleně vložit obsah do exikátoru s předem vysušeným silikagelem na dobu 24 hodin. Následovalo zvážení a zaznamenání první hodnoty na analytických vahách. Poté byla patrona se vzorkem umístěna do Soxhletova extraktoru, kde za pomoci rozpouštědla tetrahydrofuranu započalo 8 hod extrahování solu latexového vzorku. Po skončení extrakce byl opět vzorek s patronou umístěn do sušárny na teplotu 70 °C po dobu 48 hodin a po 24 hod chlazení v exikátoru následovalo opětovné vážení. Výpočet obsahu gelu [hm %], který nebyl vyextrahován rozpouštědlem, byl proveden dle následujícího vzorce (7):

$$\text{obsah gelu}[\text{hm \%}] = \frac{m_{\text{po extrakci}} - m_{\text{patrona}}}{m_{\text{vzorku}}} \quad (7)$$

kde $m_{\text{po extrakci}}$ je hmotnost [g] patrony s vysušeným vzorkem po provedení extrakce,
 m_{patrona} je hmotnost [g] prázdné vysušené patrony,
 m_{vzorku} je hmotnost [g] naváženého vysušeného vzorku před extrakcí

2.3.11 Stanovení síťové hustoty

Pro zjištění skutečného stupně zesílení makromolekul polymerní disperze slouží metoda stanovení síťové hustoty. Základem této zkoušky bylo gravimetrické měření botnavosti příslušné sítě vzorku v toluenu, ve kterém byl umístěn po dobu jednoho týdne v sušárně při teplotě 50 °C. V rámci této metody byly využity vzorky volných filmů o přibližné hmotnosti 0,2 g vyextrahované v Soxhletově extraktoru podle normy ČSN EN ISO 6427 a následně byl měřen přírůstek jejich hmotnosti po uplynutí expoziční doby tělíska v rozpouštědle. Pro samotný výpočet síťové hustoty [mol uzlů/cm³] byly využity následující vzorce (8-11), které vycházejí z Flory a Rehner teorie.

$$\text{Síťová hustota} = \frac{\rho_p}{M_C} \quad (8)$$

kde ρ_p odpovídá hustotě polymeru [g/cm³],

M_C odpovídá průměrné molární hmotnosti [g/mol] polymerního řetězce mezi dvěma síťovacími uzly.

$$M_C = \frac{V_1 \rho_P \left[\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2} \right]}{-[\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2]} \quad (9)$$

kde V_1 [cm³/mol] odpovídá molárnímu objemu toluenu,

ϕ odpovídá objemovému podílu nabitného polymerního gelu,

χ odpovídá interakčnímu parametru mezi toluenem a polymerem.

$$\phi = \frac{m_p \rho_s}{m_p \rho_s + m_s \rho_p} \quad (10)$$

kde m_p odpovídá hmotnosti [g] polymerního gelu,

m_s odpovídá hmotnosti [g] rozpouštědla,

ρ_s odpovídá hustotě toluenu [g/cm³].

$$\chi = 0,34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_p - \delta_s) \quad (11)$$

kde δ_p je parametr rozpustnosti polymeru [(cal/cm³)^{1/2}].

2.4 Hodnocení nátěrových filmů

2.4.1 Stanovení vzhledu nátěru

Nátěry byly aplikovány na skleněnou desku nanášecím pravítkem o tloušťce štěrbin 120 mm. Po zaschnutí nátěru po dobu 7 dní při laboratorní teplotě byl vyhodnocen vzhled nátěru dle Tabulky 9.

Tabulka 9 Vyhodnocení vzhledu nátěrových filmů

Zákal		Částice		Bubliny		Vzhled povrchu	
Označení	Vzhled nátěru	Označení	Vzhled nátěru	Označení	Vzhled nátěru	Označení	Vzhled nátěru
Z1	Bez zákalu	Č1	0 částic na 1 cm ²	B1	Bez bublin	P1	Hladký, slitý
Z2	Slabý zákal	Č2	3 částice na 1 cm ²	B2	Ojedinele bubliny	P2	Stopy po pravítku
Z3	Silný zákal	Č3	10 částic na 1 cm ²	B3	Bubliny po celé ploše	P3	Dolíčky, krátery, pomerančová kůra
Z4	Zbělání	Č4	10 a více částic na 1 cm ²				

2.4.2 Stanovení tloušťky nátěru

Pro zjištění tloušťky nátěrového filmu na skleněné desce byl použit tříbodový hloubkoměr, který uvádí rozdíl výšky středního bodu umístěného na podkladu a okrajových bodů dotýkajících se filmu. Pro vyšší přesnost měření bylo provedeno měření na třech různých místech nátěru a vypočítán průměr.

Na ocelových podložkách byl pro měření tloušťky nátěru použit digitální elektromagnetický tloušťkoměr, kde byla elektroda reagující na železný povrch přiložena na film a hodnota tloušťky odečtena z přístroje. Opět bylo měření provedeno třikrát na různých místech nátěru.

2.4.3 Stanovení lesku nátěru

Schopnost odrážet dopadající světlo umožňuje zkouška měření lesku. Změna lesku v nátěrovém filmu signalizuje destruktivní pochody v nátěru. Stanovení těchto optických vlastností bylo provedeno dle normy ISO 2813 (67 3066) pomocí leskoměru Micro-TRI-9/gloss (BYK – Gardner, USA). Principem měření je stanovení intenzity odraženého elektromagnetického záření, které dopadá na vzorek pod daným úhlem. Měření lesku je metodou relativní, proto je hodnota vztažena na standard, čímž byla lesklá černá skleněná deska s definovaným indexem lomu 1,567. Hodnotící veličinou je číslo lesku (Čl) vyjádřené v relativních procentech. Leskoměr udává průměr ze tří měření při úhlech 20°, 60° a 85° společně s příslušnou směrodatnou odchylkou.

2.4.4 Stanovení tvrdosti nátěru tlumením kyvadla podle Persoze

K této zkoušce byl využit kyvadlový přístroj TQC SP0500 (Gamin, Česká republika) a byla provedena dle normy ČSN EN ISO 1522. Principem stanovení relativní tvrdosti nátěru je tlumení amplitudy kyvadla spočívajícího na povrchu vzorku. Je tlumena tím více, čím je zkoušený vzorek měkčí. Kyvadlo je na vzorek vždy spuštěno ze základní pozice, které odpovídá výchylka (amplituda) 12° a zaznamenává se počet kyvů, kterými se amplituda sníží na hodnotu 4°.

Kyvadlo dle Persoze je vhodné pro měkké povrchy, mezi které patří právě filmy na bázi latexových polymerů. Stanovení tvrdosti je relativní metodou, proto se v první

řadě proměří standard (čistá skleněná deska), ke kterému je vždy vztažena naměřená hodnota počtu kyvů na vzorku a vypočítá se dle vztahu (12):

$$\text{Relativní tvrdost}[\text{rel \%}] = \frac{\text{počet kyvů na vzorku}}{\text{počet kyvů na standardu}} \cdot 100 \quad (12)$$

Měření byla provedena při laboratorní teplotě, a to na každém vzorku na třech různých místech a výsledná hodnota relativní tvrdosti je jejich průměr.

2.4.5 Stanovení povrchové tvrdosti nátěru tužkami

Stanovení povrchové tvrdosti nátěrů zkouškou tužkami bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 15184 (67 3075). Tato metoda určuje číslo tužky, která jako první poruší nátěrový film, použité v pořadí od nejměkčí směrem k nejtvrďší (Tabulka 10). Stanovení bylo provedeno sadou ořezaných tužek značky Hardtmuth, KOH-I-NOOR, kdy na každý nátěrový film byla nakreslena asi 5 cm dlouhá vlnovka pod úhlem 30° konstantním zatížením. Tužka, která ve filmu zanechala trvalý nesmazatelný vryp, určuje povrchovou tvrdost materiálu


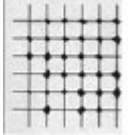
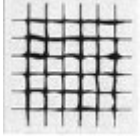

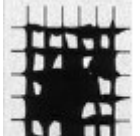
Tabulka 10 Seznam tužek pro stanovení tvrdosti nátěrů

Číslo použité tužky	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tvrdost tužky	3B	2B	B	HB	F	H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H

2.4.6 Mřížková zkouška

Stanovení adheze nátěrových filmů ke skleněné desce mřížkovou metodou bylo provedeno dle normy ČSN ISO 2409 (67 3085). Slouží ke stanovení odolnosti filmu k oddělení od podkladu při jeho proříznutí ve dvou na sebe kolmých směrech řezu do tvaru mřížky. Byl použit nůž se vzdáleností řezů 2 mm (Elcometer, Německo). Vyhodnocení zkoušky proběhlo vizuálně podle stupnice přilnavosti (Tabulka 11).

Tabulka 11 Vyhodnocení přilnavosti nátěrů

Stupeň přilnavosti	Popis vzhledu zhotovené mřížky	
0	Kraje řezů jsou hladké, žádný čtvereček nevykazuje stopy odloupenutí.	
1	Nepatrné odloupenutí nátěru v místech průsečíků řezů mřížky. Porušení nátěru není větší než 5 % povrchu mřížky.	
2	Částečné nebo úplné odloupenutí nátěru podél řezů nebo v průsečících řezů. Povrch mřížky smí být poškozen v rozmezí 5–15 % celkové plochy.	
3	Částečné nebo úplné odloupenutí nátěru podél řezů nebo v průsečících řezů. Povrch mřížky smí být poškozen v rozmezí 15–35 % celkové plochy.	
4	Úplné nebo částečné odloupenutí nátěru. Povrch mřížky smí být poškozen v rozmezí 35–65 % celkové plochy.	
5	Poškození nátěru je větší než u stupně 4.	

2.4.7 Stanovení odolnosti nátěru vůči methylethylketonu

Metoda je založena na schopnosti methylethylketonu (MEK) účinně rozpouštět fyzikální shluky polymerních organických řetězců nebo způsobovat botnání zesíťované struktury polymerů. Zkouška byla provedena za laboratorní teploty pomocí tyčinky, omotané vatou a ponořené do MEK. Byly prováděny tahy tyčinkou po nátěru při konstantní rychlosti pohybů (cca 1 tah/s). Výsledkem měření byl čas, který odpovídal porušení nátěrového filmu.

2.4.8 Stanovení odolnosti kapalinám – kloboučková metoda

Stanovení odolnosti kapalinám bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 2812-3. Tato metoda umožňuje zjistit účinky zkoušené látky na nátěr. Film natáhnutý na skle je vystaven zkušební kapalině pomocí svého materiálu, který se zakryje skleněným kloboučkem bránícím odpařování. Byla sledována odolnost vůči těmto kapalinám: 10% H₂SO₄, 10% NaOH, 10% NaCl, 10% NH₃, 20% C₂H₅OH a destilovaná H₂O. Vyhodnocení vizuálních změn (Tabulka 12) působením chemikálii probíhalo v intervalech 1 h, 2 h, 4 h, 1 den, 2 dny, 4 dny a 7 dní.

Tabulka 12 Hodnocení chemické odolnosti nátěrů kloboučkovou metodou

Stupeň degradace	Popis stupně
0	film beze změny
1	slabý zákal, ztráta lesku, puchýře (velikost <2 mm)
2	zřetelná změna zákalu, puchýře (velikost 2–3 mm)
3	silný zákal, puchýře (velikost 3–4 mm)
4	ztráta adheze, puchýře (velikost >5 mm)

2.4.9 Stanovení zbledání nátěrů vystavených kontaktu s vodou

Zbledání nátěrů bylo stanoveno pomocí ColorQuest XE Spektrometru (Hunterlab, USA). Stálé působení vody bylo zajištěno nasáknutou vatou umístěnou na vysušeném nátěru aplikovaném na skleněné podložce (pomocí nátěrového pravítka s tloušťkou štěrbinou 120 μm), přičemž vata byla po celou dobu působení přiklopena Petriho miskou pro zabránění vypařování vody. Měření bylo provedeno po 2 h a 48 h kontaktu vody s filmem. Míra zbledání nátěru vlivem působení vody byla hodnocena stanovením transmittance při vlnové délce 500 nm a vypočítána následujícím vztahem (13):

$$Z[\text{rel \%}] = \frac{(T_0 - T_t)}{T_0} \cdot 100 \quad (13)$$

kde Z je zbledání [rel.%],

T_0 je transmittance [rel.%] nátěrového filmu před kontaktem s vodou,

T_t je transmittance [rel.%] nátěrového filmu po kontaktu s vodou.

2.4.10 Zkouška padajícím závažím

Měření se provádí na nátěrových filmech na kovovém podkladu dle normy ČSN EN ISO 6272 (673018). Metoda stanoví odolnost nátěru vůči praskání nebo odlupování od podkladu při jeho deformaci padajícím závažím. Je sledována maximální výška, z jaké je závaží o hmotnosti 1000 g spuštěno na film, aniž by způsobilo praskliny či odloupení. Měření bylo provedeno na přístroji Elcometer 1615 (Elcometer, Německo).

2.4.11 Zkouška hloubením

Norma ČSN EN ISO 1520 (67 3081), podle které byla provedena zkouška hloubením, hodnotí odolnost nátěru proti prasknutí nebo odloupení od kovového podkladu po vystavení postupné deformaci hloubením. Deformace se zvětšuje do předepsané hloubky 10 mm nebo do hloubky, kdy dojde k prasknutí nebo odloupení nátěrového filmu. Měření bylo provedeno na přístroji Elcometer 1620 (Elcometer, Německo).

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Charakterizace polymerních disperzí

3.1.1 Základní vlastnosti polymerních disperzí

Základní vlastnosti připravených latexů zobrazuje Tabulka 13.

Hodnoty experimentálně stanovené sušiny (Tabulka 13) se pohybují v rozmezí 37,6–41,1 hm %, což přibližně odpovídá teoreticky vypočítanému obsahu sušiny. V případě 2. série, kde se jedná o téměř homopolymer BA, se obsah sušiny snížil až na 25,9 hm %. Lze předpokládat, že to je z důvodu vysokého obsahu koagulátu, protože i v případě 3. série, kde je taktéž vysoký obsah BA jako komonomeru a vyšší obsah koagulátu, je vidět pokles stanovené sušiny. Po alkalizaci byl opět stanoven obsah sušiny a u všech vzorků se hodnota vždy přibližně o dvě desetiny procenta zvýšila právě z důvodu přítomnosti alkalizačního činidla (bod varu 165 °C). Pro porovnání přesnosti byl stanoven obsah sušiny samotných vzorků, a poté i s přidavkem hydrochinonu, který zabrání dalším polymeračním reakcím v průběhu sušení při teplotě 105 °C v sušárně. Hodnoty sušiny se s použitím hydrochinonu opravdu snížily přibližně o jednu desetinu procenta, což dokazuje, že při sušení dochází k dodatečným polyreakcím, které nepatrně zvyšují obsah sušiny.

Konverze (Tabulka 14) polymerace se blíží ke 100 %, což značí zreagování téměř všech předložených monomerů.

Hodnoty pH (Tabulka 14) byly u připravených latexů nízké v rozmezí 1,83–2,11, což je dáno zejména přítomností sulfátových skupin, které se vyskytují ve vodné fázi díky reakci iniciátoru s vodou, při níž vzniká kyselina sírová, ale také na povrchu latexových částic díky reakci iniciátoru s monomery. Pokud se do emulze přidaly nanočástice ZnO, pH připravených latexů se znatelně zvýšilo, a to až na hodnoty 6,00–6,14. To je způsobeno rozpuštěním malého podílu ZnO ve vodě, kde vznikly ionty Zn^{2+} a OH^- , které zvyšují hodnotu pH.

Tabulka 13 Stanovení obsahu koagulátu a sušiny připravených latexů

Vzorek latexu	Sušina [hm %]		Sušina s hydrochinonem [hm %]	Obsah koagulátu [hm %]
	před alkalizací	po alkalizaci	před alkalizací	
1A	37,61±0,02	38,41±0,04	37,81±0,04	X
1B	38,83±0,01	39,18±0,03	38,80±0,0š	X
1C	37,95±0,07	38,33±0,06	38,12±0,05	X
1D	37,64±0,15	38,79±0,11	38,06±0,06	X
2A	25,86±0,13	26,15±0,02	25,95±0,09	18,11
2B	35,94±0,05	35,96±0,09	36,06±0,10	12,65
2C	34,16±0,04	34,18±0,14	34,22±0,07	9,45
2D	38,27±0,03	38,46±0,07	38,33±0,04	6,21
3A	38,06±0,05	38,29±0,13	37,89±0,06	11,40
3B	36,72±0,05	36,87±0,02	36,80±0,04	6,39
3C	40,61±0,08	40,69±0,10	40,49±0,08	0,35
3D	41,11±0,06	41,51±0,15	40,84±0,11	X
4A	39,78±0,09	40,44±0,07	40,27±0,08	1,56
4B	38,68±0,03	38,82±0,02	38,65±0,07	1,54
4C	38,32±0,06	38,43±0,02	38,28±0,03	X
4D	38,50±0,04	38,66±0,03	38,57±0,08	2,07

X – koagulát se v průběhu polymerace nevytvořil

Zdánlivá viskozita stanovená podle Brookfielda u kyselých vzorků se pohybuje v rozmezí 8,9 – 14,4 mPa.s. U 1. série se viskozita po zalkalizování nepatrně snížila, pravděpodobně vlivem naředění vodným roztokem alkalizačního činidla. Ve všech ostatních případech se však viskozita po alkalizaci zvýšila pravděpodobně díky botnání latexových částic způsobenému alkáliemi, kdy dojde k ionizaci karboxylových skupin a nabotnání latexových částic vodou. Největší nárůst viskozity po alkalizaci byl podle očekávání pozorován u vzorků obsahujících kopolymerovaný BA s nejvyšším

podílem KMA (4 hm. % v monomerní násadě). Stavební jednotky kopolymerovaného BA v polymerním řetězci jsou totiž dle literatury zodpovědné za vznik polymeru s velmi vysokou molekulovou hmotností a také inter-molekulárního větvení, které společně vedou ke vzniku řídce zesíťovaných latexových částic (tzv. mikrogelů), majících vyšší tendenci k výše uvedenému bobtnání vodou (tzv. alkali-swelling).

Tabulka 14 Stanovení konverze, pH a viskozity připravených latexů

Vzorek latexu	Konverze [rel %]	pH	Viskozita [mPa.s]	
	před alkalizací	před alkalizací	před alkalizací	po alkalizaci
1A	98,41±0,27	2,10	11,76±0,10	10,5±0,09
1B	98,94±0,13	2,19	14,4±0,10	13,1±0,10
1C	99,21±0,67	2,11	11,98±0,09	11,8±0,11
1D	99,01±0,93	1,96	10,72±0,10	10,58±0,10
2A	99,17±0,72	1,90	4,8±0,02	5,22±0,03
2B	98,95±0,59	1,90	10,9±0,07	11,53±0,09
2C	99,26±0,41	1,83	8,88±0,05	11,18±0,07
2D	98,74±0,37	1,84	13,28±0,03	45,38±0,21
3A	98,62±0,53	1,96	13,12±0,03	13,20±0,08
3B	98,84±0,52	1,90	11,02±0,07	12,84±0,05
3C	99,25±0,61	1,97	12,64±0,09	21,67±0,14
3D	99,14±0,56	1,92	13,04±0,07	48,77±0,04
4A	99,69±0,23	1,84	12,62±0,12	14,7±0,10
4B	98,56±0,94	1,85	12,04±0,03	13,45±0,11
4C	99,23±0,62	6,00	11,06±0,09	12,58±0,08
4D	98,97±0,48	6,14	10,32±0,09	15,34±0,06

3.1.2 Stanovení zeta potenciálu a velikosti částic latexů

V Tabulce 15 je vidět, že v 1. sérii zeta potenciál s přibývajícím množstvím zabudovaných stavebních jednotek KMA v kopolymeru rostl. Naopak v rámci každé další série se stával méně záporný s přibývajícím množstvím KMA v poměru k výchozím monomerům. To značí, že latexy složené pouze z kopolymeru MMA/KMA se stávají stabilnějšími s přibývajícím množstvím KMA, kdežto u ostatních připravených latexů z dalších sérií je s přibývajícím množstvím KMA stabilita latexu spíše oslabována. Po alkalizaci připravených latexů byl u každého vzorku naměřen zápornější zeta potenciál, což potvrzuje závislost zeta potenciálu na hodnotě pH, kdy zvýšením pH částice inklinují k tomu, aby získaly zápornější náboj. Pokud porovnáme jednotlivé série z hlediska zeta potenciálu, nabývají hodnot 27,7 až 51,3 mV s výjimkou vzorků 4C a 4D, které ovšem měly již po přípravě i vyšší hodnotu pH (6,0 a 6,1) než ostatní vzorky, což se zeta potenciálem značně souvisí.

Co se velikosti latexových částic týče, opět je vidět, že je závislá na hodnotě pH. Vždy došlo k nárustu velikosti částic po alkalizaci latexu. Tento jev značí typické chování karboxylátových latexů upravených na alkalické pH, tzv. „alkali-swelling“ latexových částic (tj. bobtnání způsobené alkálií), který se objevuje více výrazně u řídce zesíťovaných emulzních polymerů, kdy dochází k ionizaci karboxylových skupin, jehož důsledkem je nabobtnání latexových částic vodou [39].

V 1. sérii byly naměřené hodnoty velikosti částic v rozmezí 111,1 – 119,7 nm a v 2 sérii se pohybovaly mezi 79,6 a 95,7 nm. V rámci těchto dvou sérií nebyl u vzorků ve stavu před alkalizací pozorován vliv obsahu komonomeru KMA, tudíž lze předpokládat, že polarita polymeru nesouvisí s velikostí částic.

Nejmenší částice byly zjištěny u latexů 3. série se složením kopolymerů BA/MMA/KMA. Je zajímavé, že v porovnání se 4. sérií, která byla složením inspirována právě vzorkem 3B, ale připravena postupem „core-shell“, se velikost částic značně zvýšila (3B 74,2 nm, 4A 120,0 nm). Lze tedy říct, že dvoustupňovou polymerací vznikaly větší latexové částice.

Dle hodnot indexu polydisperzity lze usuzovat, že byly připraveny latexy s úzkou distribucí velikosti částic.

Tabulka 15 Velikost částic a zeta potenciál latexů

Vzorek	Zeta potenciál [mV]		Velikost částic [nm]		Index polydispersity [%]	
	před alkalizací	po alkalizaci	před alkalizací	po alkalizaci	před alkalizací	po alkalizaci
1A	-29,4±1,6	-42,7±0,3	119,71±2,77	122,86±2,37	3,9±3,5	3,2±2,9
1B	-35,5±0,8	-36,0±0,4	111,05±0,76	113,75±2,12	11,5±1,9	10,7±3,9
1C	-36,7±0,6	-38,5±0,4	114,87±1,64	116,19±1,68	4,7±2,8	3,9±3,1
1D	-37,4±0,4	-41,5±0,6	111,05±1,94	112,56±1,44	4,0±3,0	4,0±3,2
2A	-51,3±0,2	-60,5±1,2	95,73±2,17	96,47±2,91	14,0±3,9	10,6±3,6
2B	-44,9±0,3	-47,7±1,8	91,56±1,44	93,11±1,65	3,2±2,1	4,5±3,9
2C	-36,7±1,7	-42,0±1,6	79,55±1,23	83,58±1,31	3,4±1,8	3,4±2,7
2D	-27,7±0,8	-38,7±0,1	89,33±1,88	95,2±1,45	4,2±2,4	5,6±2,6
3A	-39,2±1,4	-40,6±1,4	71,87±0,89	72,96±0,68	6,7±3,0	5,2±1,5
3B	-33,8±0,3	-35,8±0,3	74,16±1,98	75,72±0,8	5,9±2,2	5,3±1,6
3C	-35,0±1,0	-36,6±3,7	82,28±0,95	87,52±0,57	6,4±2,1	4,3±2,6
3D	-34,7±0,2	-34,7±0,4	114,08±2,03	128,88±1,87	4,0±2,5	5,6±3,2
4A	-35,7±2,2	-36,2±0,7	120,04±1,58	120,76±2,62	4,2±3,3	4,6±2,7
4B	-31,6±0,3	-34,5±1,2	100,69±1,37	102,83±1,7	6,9±3,9	3,3±3,5
4C	-16,7±0,7	-30,2±1,7	113,92±1,21	115,94±1,99	4,1±2,7	6,4±3,4
4D	-14,5±0,2	-28,7±0,7	106,39±1,28	108,83±1,03	3,4±2,2	3,9±1,4

3.1.3 Stanovení teploty skelného přechodu

Teplota skelného přechodu je jedna z nejdůležitějších charakteristik pro použitelnost polymerů v různých aplikacích. Hodnoty T_g jsou uvedeny v Tabulce 16. Jak se předpokládalo, hodnoty teploty T_g jsou nejnižší v případě 2. série, tj. u vzorků obsahujících téměř homopolymer BA ($-45,8^\circ\text{C}$ až $-38,8^\circ\text{C}$). Oproti tomu vzorky 1. série, kde je stavebními jednotkami převážně MMA, dosahují nejvyšší T_g (nad 104°C). V 3. sérii, kde je různý podíl monomerů BA, MMA a KMA, se T_g pohybovala v rozmezí $-0,8^\circ\text{C}$ až $16,4^\circ\text{C}$. Co se týče 4. série, bylo zaznamenáno zvýšení T_g v důsledku zesíťení jak kovalentního pomocí AMA, tak iontového se ZnO. Tento jev je způsoben snížením pohyblivosti řetězců makromolekul vlivem zesíťení mezi částicemi latexu. V každé sérii je přítomný zřetelný zvyšující se trend nárůstu hodnoty T_g se zvyšujícím se podílem KMA. Dále je také patrné u všech vzorků, že alkalizované latexy mají vždy nižší T_g nežli ty kyselé – je to způsobeno ionizací karboxylových skupin, která vede k hydroplastifikaci (změkčení vodou) latexového polymeru. Hydroplastifikace je tím výraznější, čím více karboxylových skupin je v polymeru přítomno.

Z teplot skelného přechodu je patrné, že pro lakařské účely se z těchto vzorků nejvíce hodí latexy 3. a 4. série. Jako nátěrové hmoty se používají alkalizované latexy, které obvykle vykazují vyšší stabilitu a také lepší filmotvorné vlastnosti díky již zmíněné hydroplastifikaci.

Tabulka 16 Hodnoty T_g připravených latexů

Vzorek	T_g [°C] kyselý	T_g [°C] alkalický	Vzorek	T_g [°C] kyselý	T_g [°C] alkalický
1A	105,5	105,1	3A	-0,8	-1,2
1B	108,4	105,8	3B	2,0	-0,2
1C	110,3	106,2	3C	8,4	3,1
1D	114,6	107,0	3D	16,4	5,3
2A	-45,3	-45,8	4A	0,0	-0,2
2B	-43,2	-44,0	4B	2,3	1,6
2C	-38,8	-41,5	4C	2,2	0,5
2D	-34,3	-38,6	4D	1,8	0,9

3.1.4 Stanovení obsahu gelu a síťové hustoty

Jak je patrné z Tabulky 17, gel se v 1. sérii vůbec nevyskytoval, zatímco v 2. sérii byl obsah gelu stanoven v rozmezí cca 75–91 hm %. U těchto kopolymerů (BA/KMA) je vyšší obsah gelu způsoben intermolekulárními přenosy na polymer, které vedou k větvení až zesítnění latexového polymeru. Dále se ukázalo, že obsah gelu i síťová hustota byly zpravidla vyšší u filmů z kyselých latexů. Možným vysvětlením je ionizace karboxylových skupin vlivem alkalizace, což způsobilo vyšší míru pohyblivosti a rozpustnosti latexových polymerů. Díky tomu mohlo u nízemolekulárních polymerních frakcí docházet k jejich migraci a uvolnění z latexových částic. Tyto polymerní frakce mohly být posléze snáze extrahovány ze slinutého latexového filmu, což vedlo k poklesu hodnot obsahu gelu a síťové hustoty. Značně nižší je obsah gelu v případě 3. série latexů na bázi kopolymeru BA/MMA/KMA (cca 3–34 hm %), kde je opět znatelný trend zvýšení obsahu gelu s přibývajícím podílem KMA u kyselých vzorků. U latexů 4. série, zejména u vzorků 4B, 4C a 4D, které byly záměrně zesítněny, se velmi vysoký obsah gelu také předpokládal. Obsah gelu této série byl stanoven v rozmezí cca 82–96 hm %.

Tabulka 17 Obsah gelu a síťová hustota

Vzor ek	Obsah gelu [hm.%]		M_c [g/mol]		Síťová hustota [mol uzlů/cm ³]	
	před alkalizací	po alkalizaci	před alkalizací	po alkalizaci	před alkalizací	po alkalizaci
1A	X	X	X	X	X	X
1B	X	X	X	X	X	X
1C	X	X	X	X	X	X
1D	X	X	X	X	X	X
2A	75,3±1,2	87,8±2,3	X	X	X	X
2B	81,4±3,3	78,1±2,6	X	X	X	X
2C	88,2±1,7	85,7±2,0	X	X	X	X
2D	90,9±1,9	82,7±3,1	X	X	X	X
3A	2,9±1,6	3,3±1,1	X	X	X	X
3B	3,7±1,5	2,7±1,4	X	X	X	X
3C	4,7±2,5	4,0±1,8	X	X	X	X
3D	33,9±2,2	2,9±0,6	X	X	X	X
4A	19,8±1,4	25,7±2,5	X	X	X	X
4B	96,1±1,5	92,2±2,7	17300±630	23400±90	6,36×10 ⁻⁵	4,72×10 ⁻⁵
4C	81,8±0,5	59,9±3,2	486800±7880	X	2,26×10 ⁻⁶	X
4D	91,7±2,3	91,4±1,6	9000±80	9800±190	1,23×10 ⁻⁴	1,12×10 ⁻⁵⁴

X – Hodnota nebyla stanovena, protože ve vzorku buď nebyl přítomen gel, nebo byl gel zachycen v extrakční patroně.

3.1.5 Stanovení molární hmotnosti a její distribuce metodou

A4F-MALS

V Tabulce 18 jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny průměry molární hmotnosti, a to číselný průměr (\overline{M}_n), hmotnostní průměr (\overline{M}_w), gyrační poloměr (R_z) a mass recovery, tj. poměr mezi množstvím vzorku dávkovaným do kanálu a množstvím z kanálu eluujícím a počítaným z koncentrace měřené RI detektorem (Obrázky 15–47).

Hodnoty \overline{M}_w se v rámci 1. série pohybovaly v rozmezí $188 \cdot 10^3$ – $246 \cdot 10^3$ g/mol a hodnoty \overline{M}_n byly $94 \cdot 10^3$ – $118 \cdot 10^3$ g/mol. Dále se ukázalo, že hodnoty mass recovery u separace vzorků 1. série jsou lehce přes 100 %, což je sice nereálné, ale může být způsobeno malou chybou v sušině, specifickém inkrementu indexu lomu nebo kalibrační konstantě diferenciálního refraktometru. Tyto hodnoty lze tedy považovat za 100 %, tj. veškerý vzorek dávkovaný do kanálu z něj též eluuje. Je tedy vidět, že ani polarita, ani alkalizace u vzorků na bázi kopolymeru MMA/KMA nemá vliv na molární hmotnost a efektivitu separace pomocí A4F. Disperzita (index polydisperzity vyjadřující šíři distribuční křivky) se pohybuje v rozmezí 1,90–2,13, což značí úzkou distribuční křivku u všech vzorků 1. série. Ani gyrační poloměr se v rámci série příliš neliší se zvyšující se polaritou ani vlivem alkalizace latexu a nabývá hodnot 21–25 nm.

V 2. sérii se závislosti molární hmotnosti na retenčním čase, distribuční křivky i průměry molární hmotnosti výrazně liší od 1. série, což odpovídá tomu, že vzorky jsou kopolymery BA/KMA (téměř homopolymery BA), u kterých lze na rozdíl od polymerů na bázi MMA předpokládat výrazný přenos řetězce na polymer. Vzorky obsahují rozpustné makromolekuly o molární hmotnosti v rozmezí 10^4 – 10^6 g/mol, a pravděpodobně zbotnalé zesíťované latexové částice (nanogely) o molární hmotnosti 10^8 g/mol i více. Z toho vyplývá i extrémně vysoká polydisperzita (220,0–289,0). Hodnoty \overline{M}_n jsou v rámci jednotlivých vzorků vždy vyšší u kyselých polymerů. Hodnoty \overline{M}_w jsou naopak u kyselých polymerů vždy nižší, pravděpodobně proto, že po alkalizaci latexu se molekuly alkalizačního činidla navázaly na karboxylové skupiny v polymerním řetězci a tím bylo zaznamenáno zvýšení průměru \overline{M}_w . V této sérii se vyskytuje mass recovery menší než 100 %. Ztrátu lze přisoudit nerozpustným frakcím, které se při filtraci vzorků odfiltrují nebo frakcím, které zůstanou v kanálu adsorbované na povrchu polopropustné membrány. Adsorpce analyzovaného vzorku je předpokládána na základě sterických a iontových interakcí mezi analyzovaným vzorkem a membránou, která má na svém povrchu polární hydroxylové skupiny. Proto lze očekávat, že míra adsorpce bude vyšší v případě stericky objemných makromolekul, které zároveň obsahují polární skupiny ve formě soli karboxylové kyseliny. Co se týče distribučních křivek, je zde vidět extrémně vysoká polydisperzita, která je u alkalických vzorků výrazně vyšší než u kyselých. Gyrační poloměr vykazuje podobný trend jako \overline{M}_w , kdy je vždy u alkalických vzorků vyšší hodnota.

Pro latexy 3. série opět platí, že \overline{M}_w alkalických vzorků je vždy vyšší než u vzorků kyselých. Stejně tak tomu je i v případě R_z , až na výjimku vzorku 3D, kde je R_z alkalického vzorku nepatrně nižší než u vzorku kyselého. V případě vzorků 3A a 3B je mass recovery 96 % a 99 %, což vyznačuje výrazné snížení afinity polymeru vůči celulózové membráně oproti latexům 2. série. V případě vzorku 3C, stejně jako u vzorku 3D, je ale znatelné zvýšení \overline{M}_w i R_z oproti předchozím vzorkům 3. série. Polydisperzita se oproti předchozí sérii značně snížila. U latexu 3A je distribuční křivka poměrně úzká, ovšem s přibývajícím podílem KMA se zvětšuje, pravděpodobně až do bodu, kdy se polarita latexu zvýší natolik, že se distribuce molární hmotnosti sníží jak u kyselých tak u alkalických vzorků, jako tomu je u vzorku 3D. U vzorků 3C a 3D se výtěžnost snížila shodně na 85 % u alkalických a 92 % u kyselých vzorků, lze tedy předpokládat jistou adsorpci na membránu. 3. série dokazuje, že kopolymery BA/MMA/KMA značně ovlivňuje podíl KMA. Při zvyšujícím se množství KMA v latexu se zvyšuje \overline{M}_w , R_z , ale mass recovery naopak klesá. Polarita u tohoto latexu tedy zřejmě hraje roli při adsorpci na membránu, stejně tak jako na velikost gyračního poloměru.

Ze 4. série byly analyzovány pouze vzorky 4A, 4B a 4C. Vzorek 4D byl do značné míry nerozpustný, tím i neměřitelný. To bylo způsobeno vysokým stupněm zesíťení AMA spolu se ZnO. Vzorek 4A je složením monomerů shodný s vzorkem 3B, rozdíl je v postupu polymerace, kdy 3B je připraven jednostupňovou technikou, zatímco 4A je připraven dvoustupňovou polymerací „core-shell“. U těchto polymerů lze pozorovat jak změnu v hodnotách \overline{M}_w , R_z , ale i indexu polydisperzity. U částic typu „core-shell“ se všechny tyto parametry násobně zvýšily. Zcela odlišně se jevil vzorek 4B, a to nejen od předchozích sérií, ale i od vzorků 4A a 4C. Jedná se téměř pouze o nanogely s minimálním obsahem rozpustných polymerních frakcí. Zesíťení zde bylo provedeno kovalentně pomocí kopolymerace AMA. Jeho \overline{M}_w po alkalizaci roste, a to až na hodnoty $252 \cdot 10^6$ g/mol u kyselého a $379 \cdot 10^6$ g/mol u alkalického vzorku. Zesíťením se pochopitelně snížil R_z oproti vzorku 4A více než o polovinu. Ale snížil se i mass recovery na hodnotu 91 % (kyselý), respektive až na 78 % (alkalický). Polydisperzita u vzorku 4A se značně zvýšila oproti 3B obdobně jako i ostatní parametry. Polydisperzita vzorku 4B je extrémně malá (<1,05), což může být způsobeno tím, že se jedná o zbotnalé latexové částice přibližně shodné velikosti i „molární“ hmotnosti a/nebo se tyto částice nedělí. I vzorek 4C díky iontovému zesíťení

pomocí ZnO vykazoval relativně nízký index polydisperzity oproti vzorku 4A. Hodnoty \overline{M}_w u latexu 4C se značně snížily v porovnání se síťováním s AMA, ale snížil se i mass recovery, a to až na 59 %. V důsledku nízkého mass recovery lze předpokládat, že dochází k adsorpci polymeru na membránu, čímž může být separace a stanovení ovlivněno chybou.

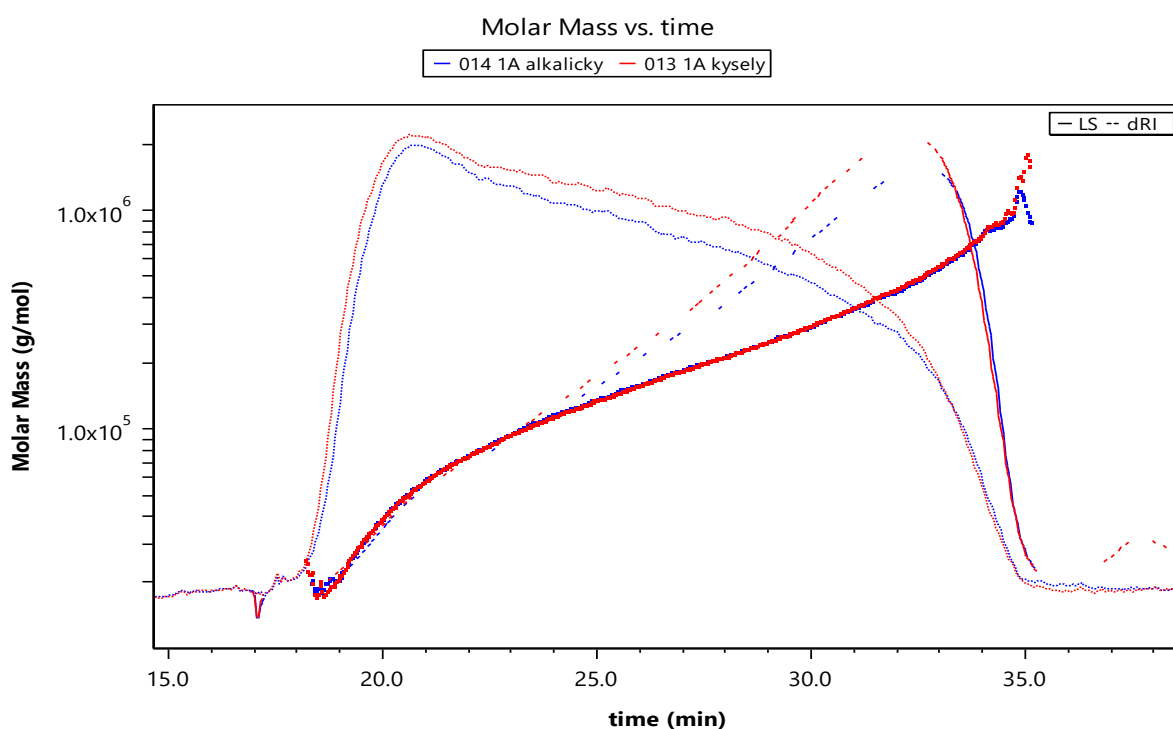
Tabulka 18 Hodnoty \overline{M}_n , \overline{M}_w a R_z stanovené metodou A4F

Vzor ek	\overline{M}_n [10 ³ g/mol]		\overline{M}_w [10 ⁶ g/mol]		$\overline{M}_w/\overline{M}_n$		R_z [nm]		Mass recovery [hm %]	
	před alkalizací	po alkalizaci	před alkalizací	po alkalizaci	před alkalizací	po alkalizaci	před alkalizací	po alkalizaci	před alkalizací	po alkalizaci
1A	94	97	0,188	0,190	2,00	1,96	21	21	104	103
1B	114	118	0,242	0,246	2,12	2,08	25	24	104	106
1C	100	102	0,202	0,207	2,02	2,03	24	23	104	105
1D	110	113	0,213	0,214	1,94	1,89	21	21	105	107
2A	219	183	50,9	61,0	232,4	333,3	133	149	89	85
2B	173	155	50,0	119,6	289,0	771,6	123	236	89	76
2C	180	155	39,6	111,5	220,0	719,4	116	236	94	67
2D	221	216	57,6	77,4	260,6	358,3	147	199	89	84
3A	183	161	5,7	7,4	31,1	46,0	112	119	97	96
3B	175	165	5,2	10,9	29,7	66,1	110	157	97	99
3C	169	223	20,1	38,4	118,9	172,2	140	206	92	85
3D	184	228	12,3	13,3	66,8	58,3	178	172	92	85
4A	144	143	29,4	39,5	204,2	276,2	240	245	110	102
4B	X	X	252,3	378,7	<1,05	<1,05	69	115	91	78
4C	172	143	4,9	3,2	28,5	22,4	142	128	59	60

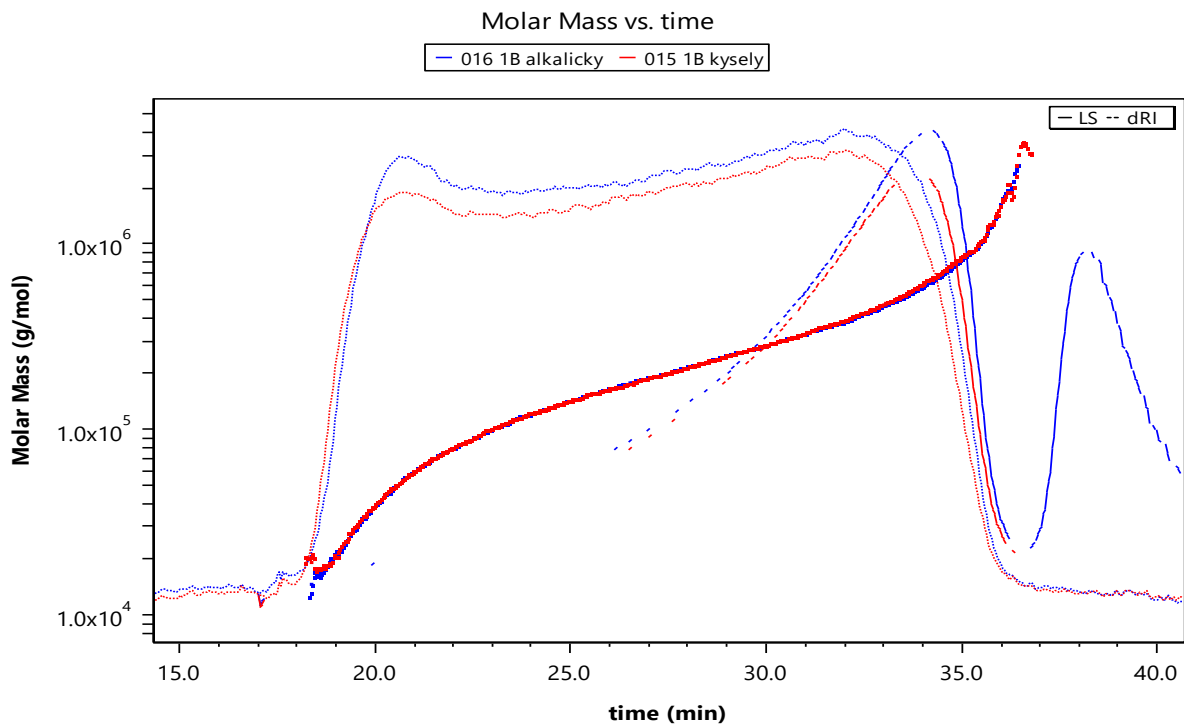
X – hodnota nebyla stanovena

Průběhy separace a analýzy vzorků jsou znázorněny dále jako grafy závislosti molární hmotnosti na retenčním čase spolu s fraktogramy z MALS detektoru zaznamenané při úhlu 90° a RI detektoru, kde odezva RI detektoru je přímo úměrná koncentraci frakce a odezva MALS detektoru je úměrná součinu koncentrace a molární hmotnosti.

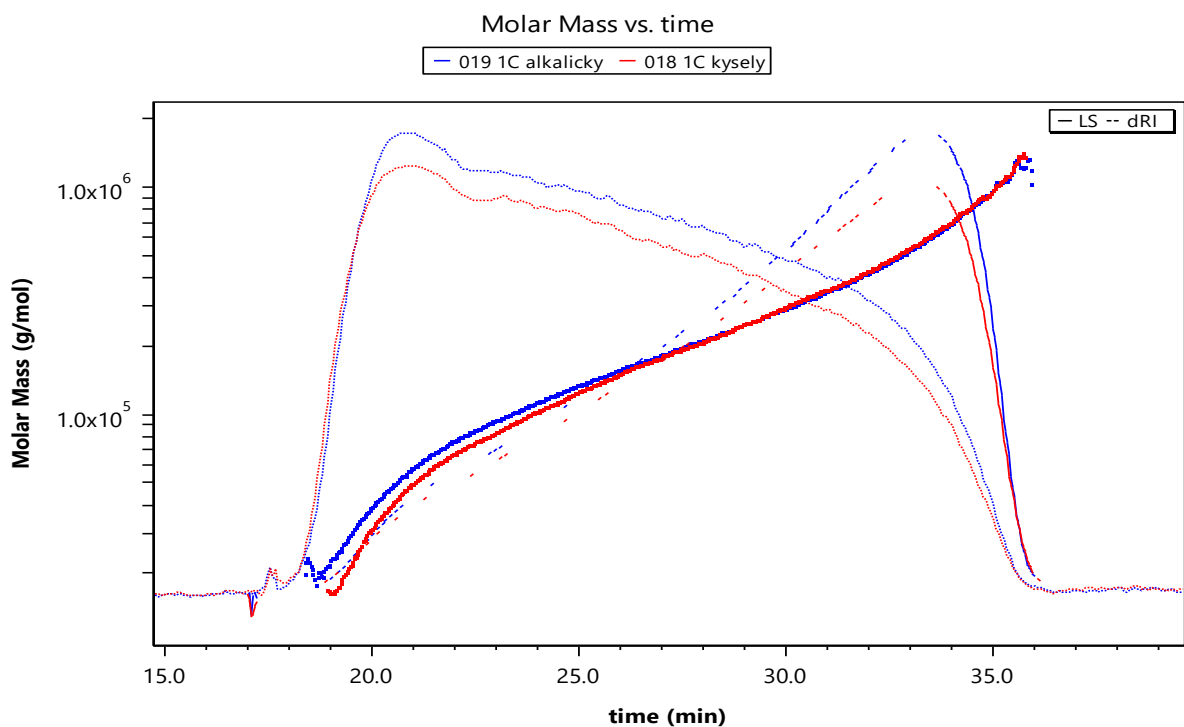
Průběh molární hmotnosti vzorků 1. série (Obrázky 15 - 18) odpovídá polydisperznímu polymeru s unimodální molárně hmotnostní distribucí. Distribuční křivky i průměry molární hmotnosti před a po alkalizaci jsou u všech vzorků 1. série téměř identické.



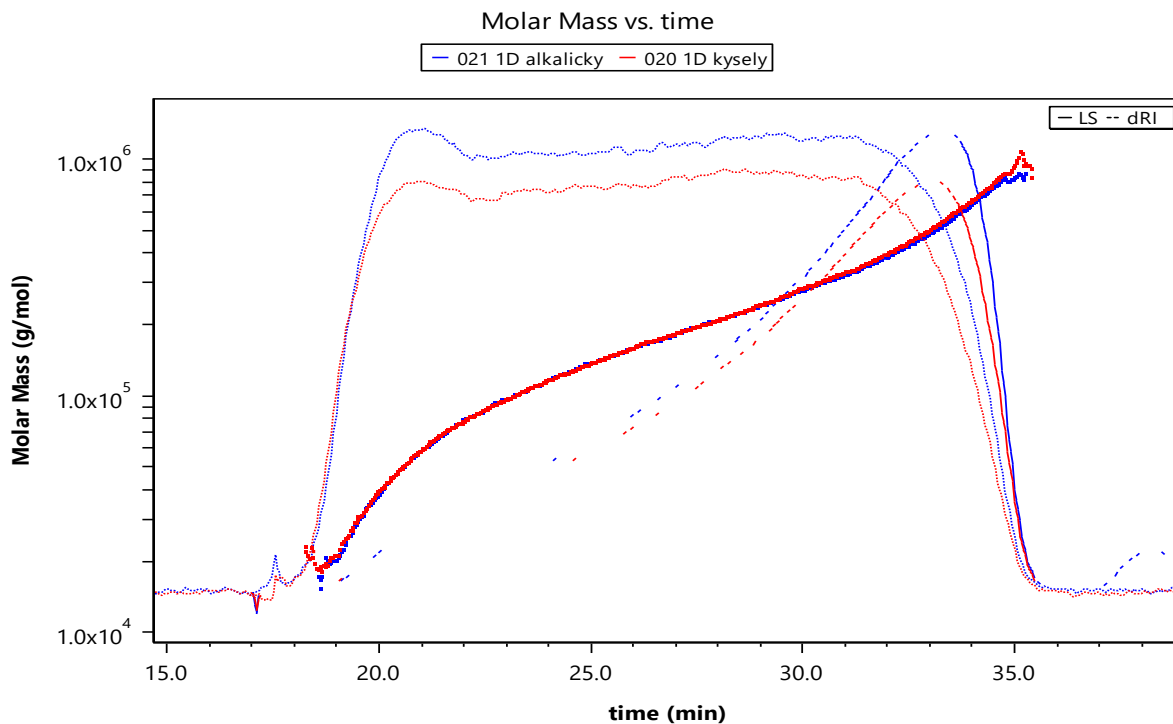
Obrázek 15 Vzorek 1A: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)



Obrázek 16 Vzorek 1B: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)

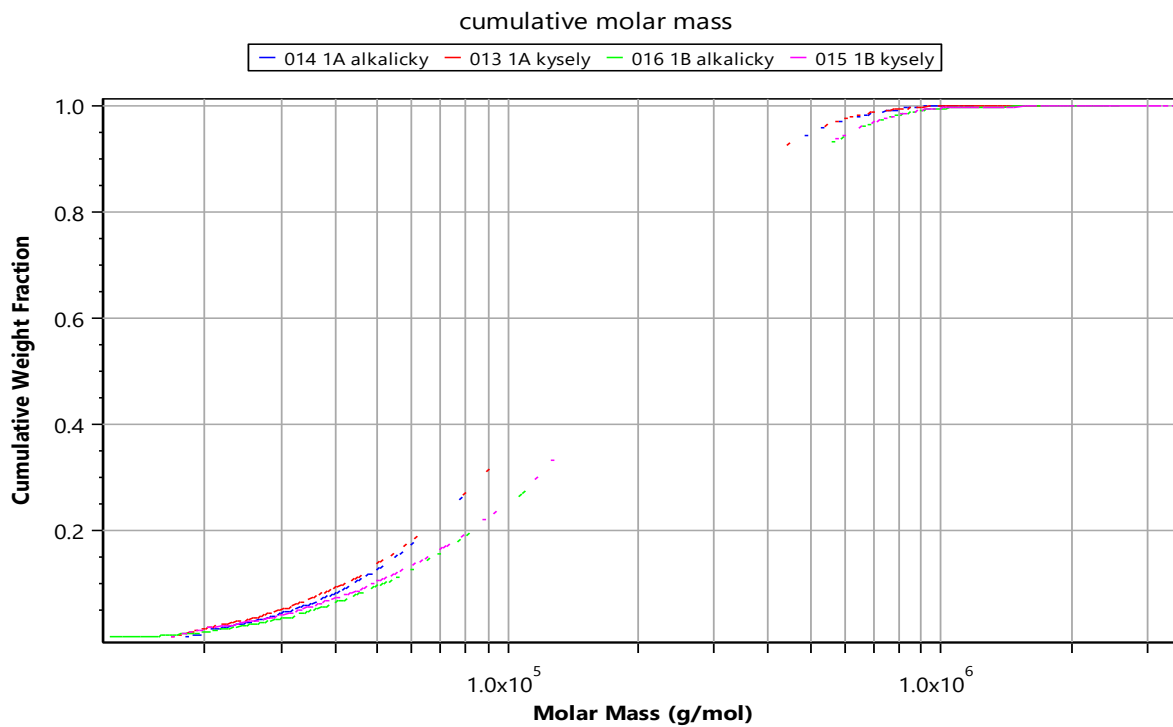


Obrázek 17 Vzorek 1C: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)

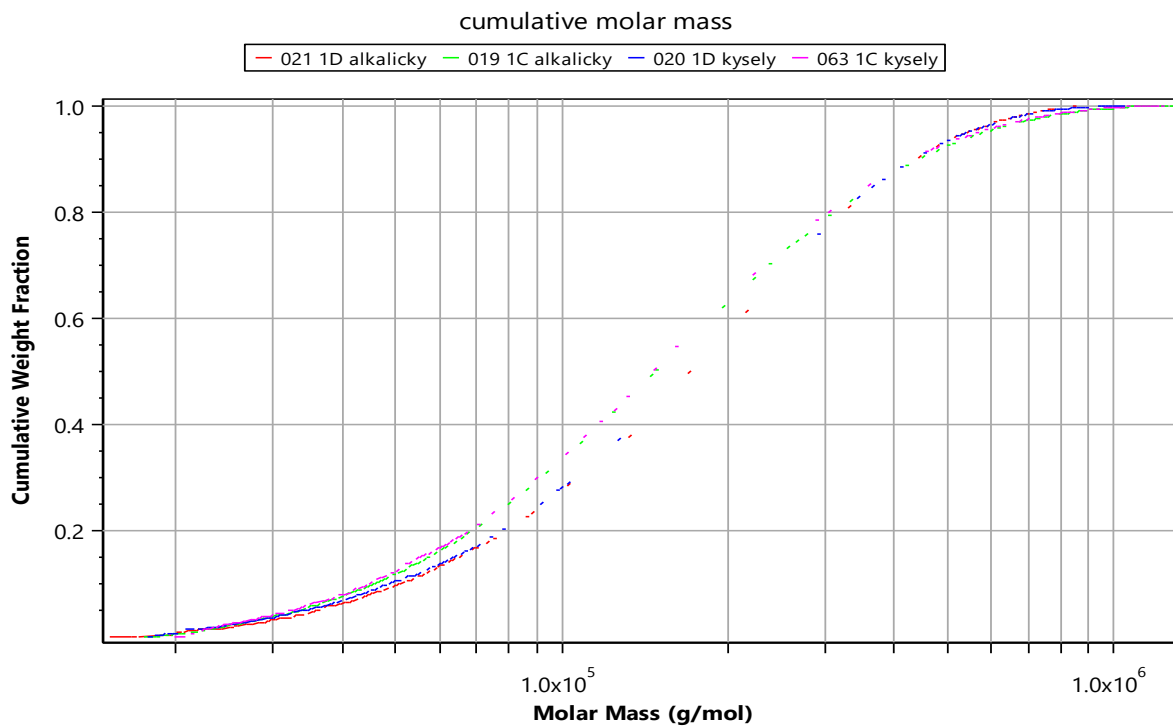


Obrázek 18 Vzorek 1D: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)

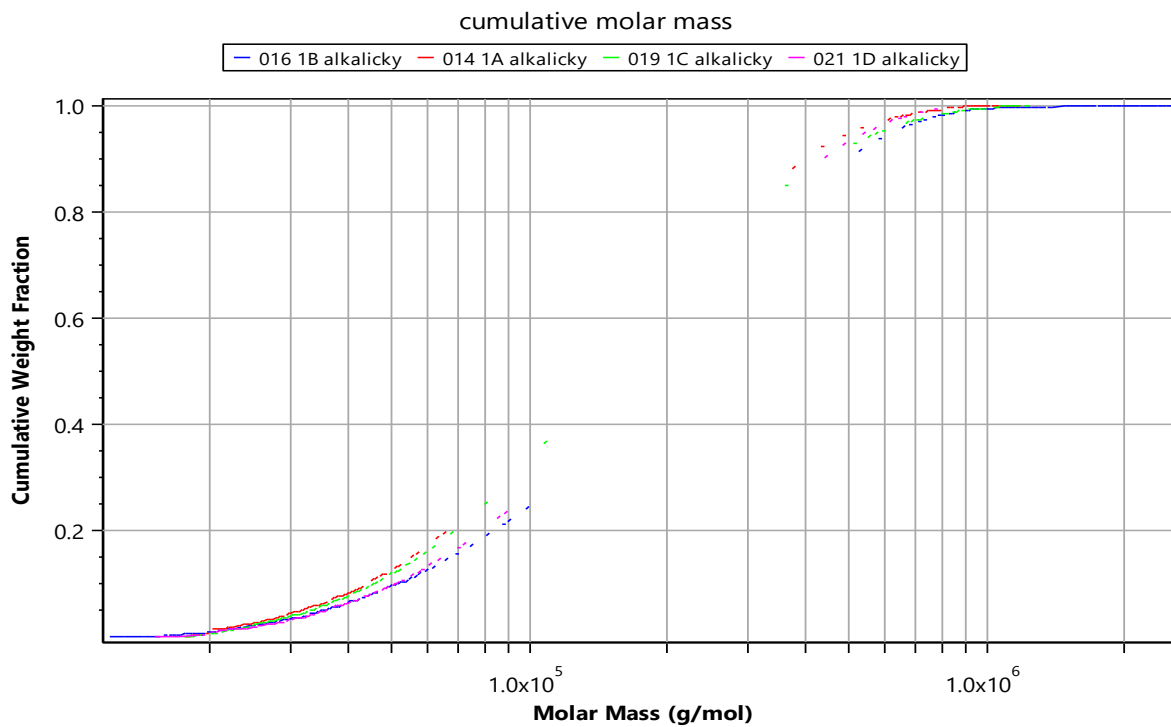
Distribuce molární hmotnosti vzorků 1. série je znázorněn na Obrázcích 19, 20 jako kumulativní distribuční křivky molárních hmotností. Pro porovnání distribuce alkalických vzorků 1. série jsou na Obrázku 21 vyznačeny jejich distribuční křivky. Je vidět, že si jsou velice blízké, což znamená minimální vliv polarity na jejich distribuci molární hmotnosti.



Obrázek 19 Vzorky 1A, 1B: Kumulativní distribuční křivky molárních hmotností

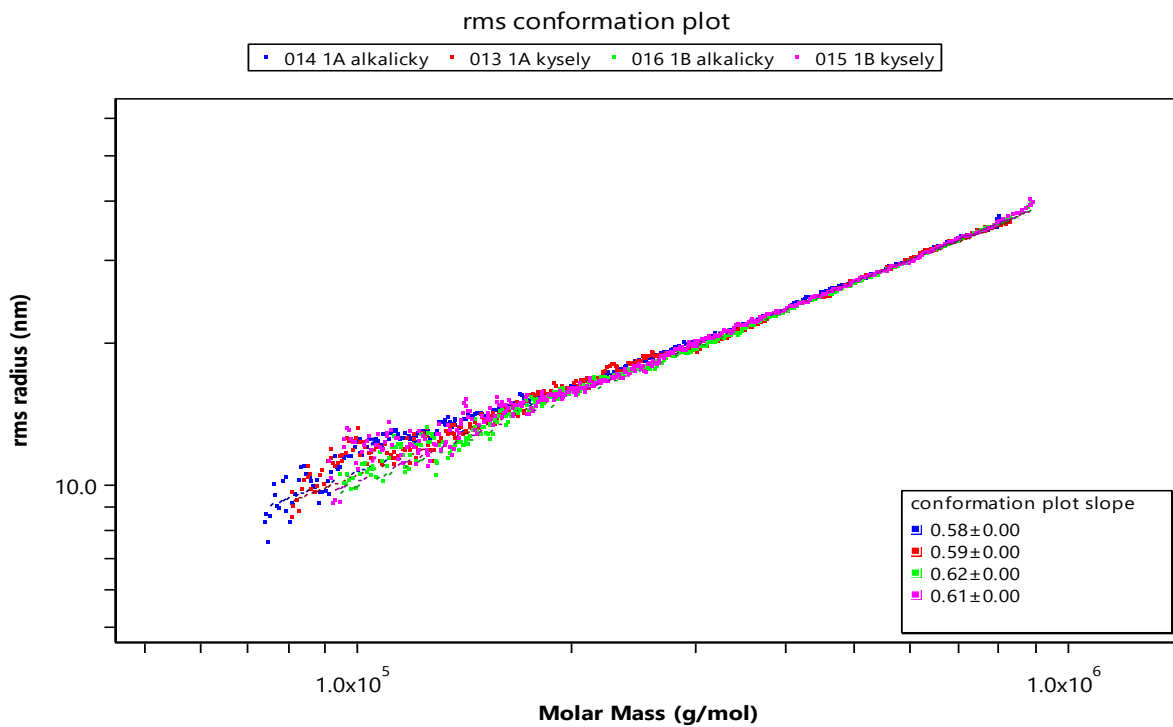


Obrázek 20 Vzorky 1C, 1D: Kumulativní distribuční křivky molárních hmotností

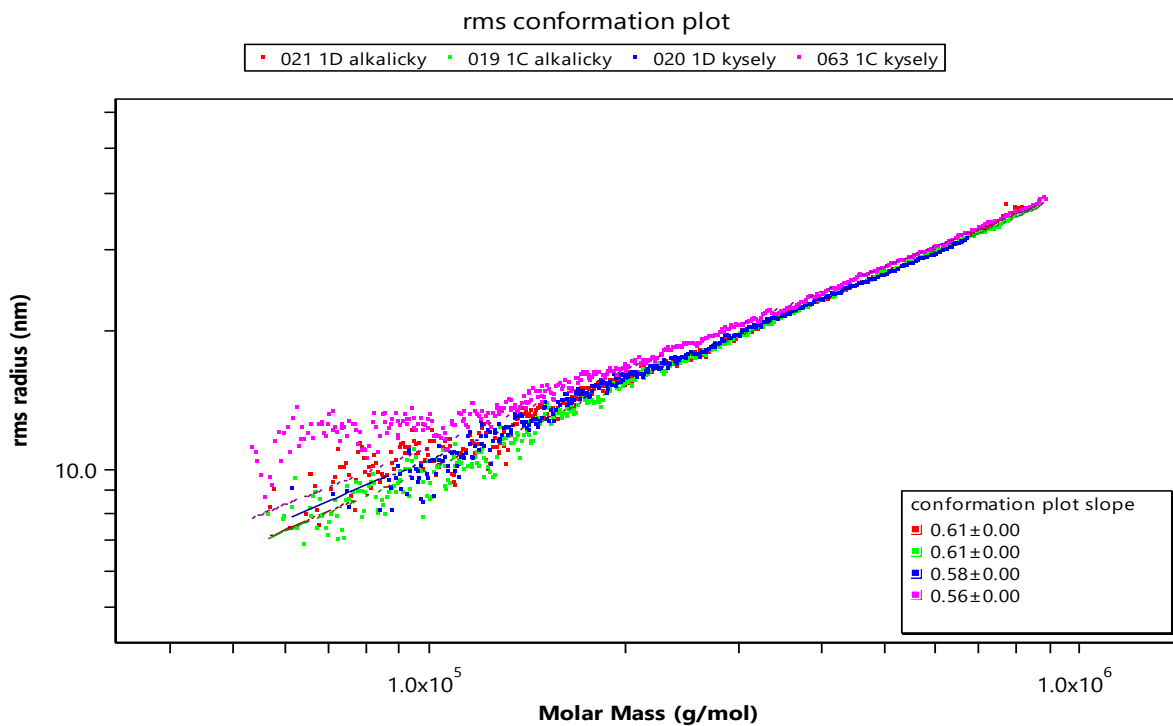


Obrázek 21 Porovnání distribučních křivek molárních hmotností alkalických vzorků 1. série

Závislost gyračního poloměru na molární hmotnosti vyjadřuje konformační diagram a ze směrnice této závislosti lze určit větvení polymeru. V případě 1. série je směrnice kolem 0,6 (Obrázky 22, 23), což potvrzuje lineární strukturu polymeru.

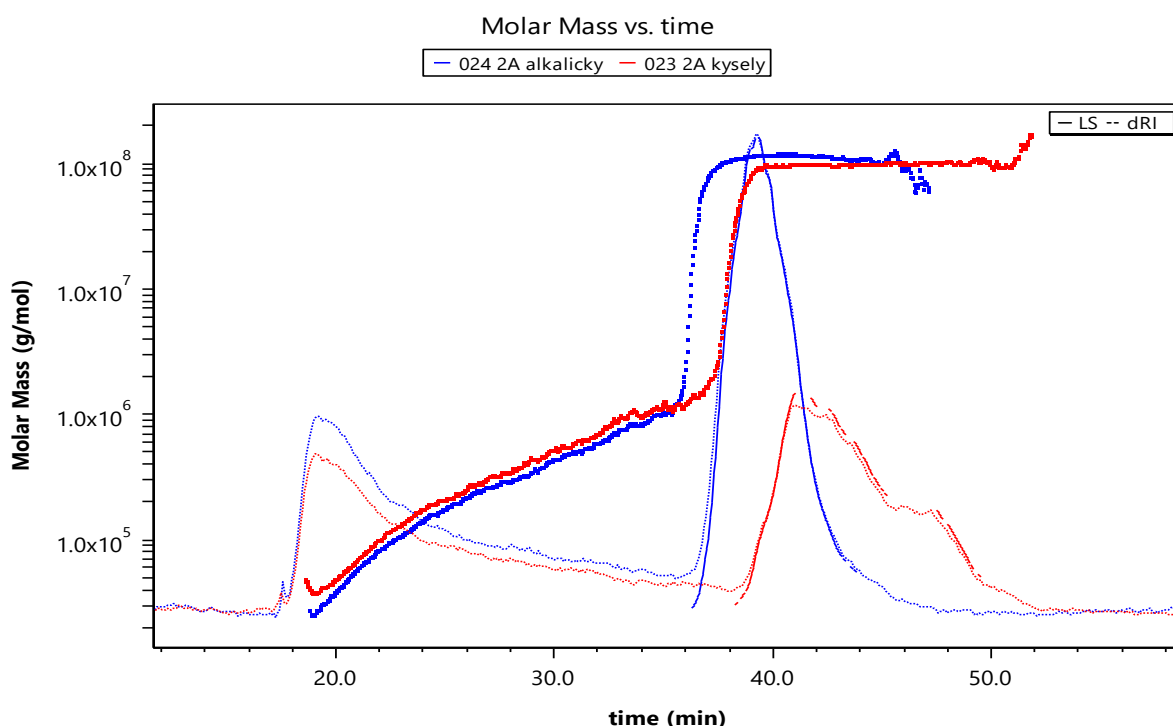


Obrázek 22 Vzorky 1A, 1B: Konformační diagram

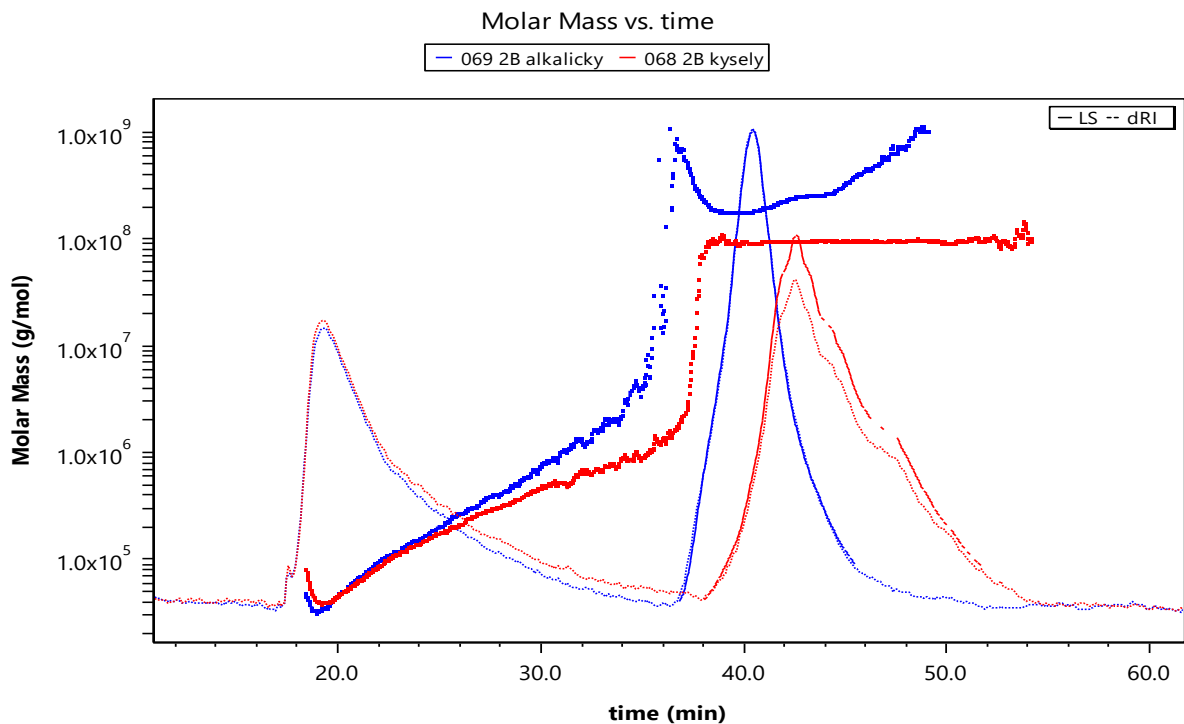


Obrázek 23 Vzorky 1C, 1D: Konformační diagram

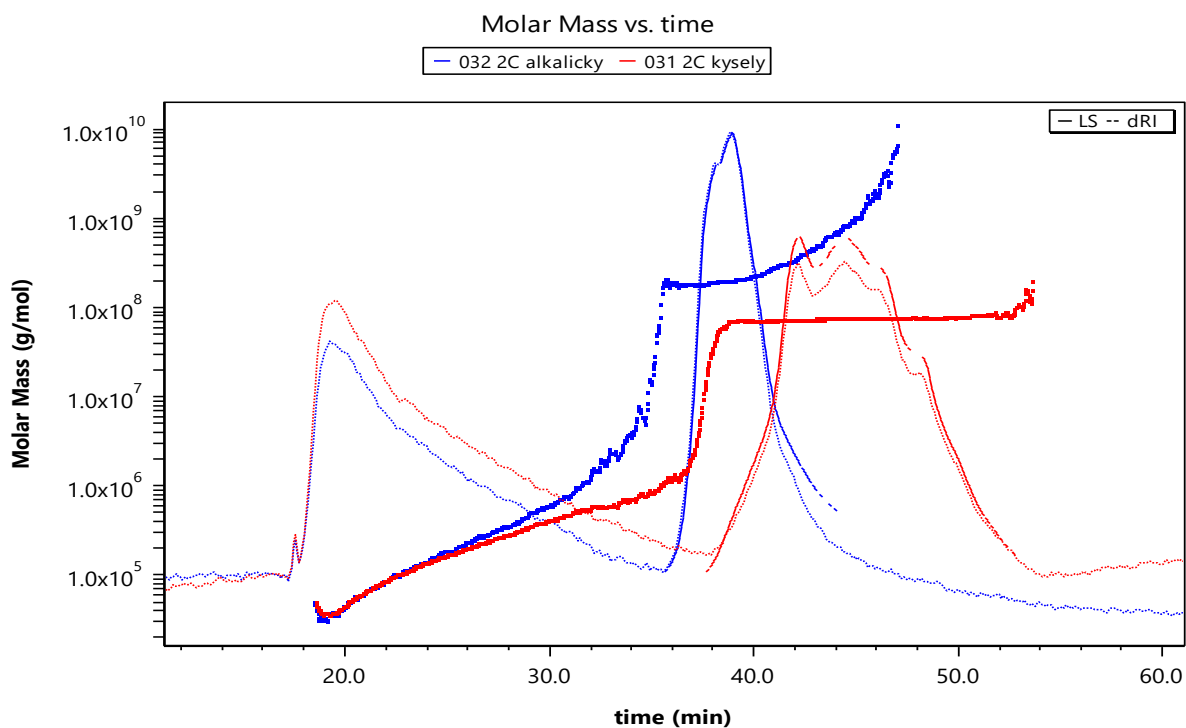
V 2. sérii je ze signálu RI detektoru (Obrázky 24 - 27) vidět, že se rozpustné makromolekuly a nanogely separují až na základní linii. Z průběhu závislosti molární hmotnosti na retenčním čase je zřejmé, že frakce o molární hmotnosti 10^8 g/mol metodou A4F již téměř neseperují. Posun v retenčním čase k vyšším hodnotám u kyselých polymerů, ke kterému dochází u každého vzorku v rámci 2. série i přesto, že mají kyselé vzorky nižší \overline{M}_w oproti příslušným alkalickým vzorkům, by mohl být způsoben iontovými interakcemi mezi polymerem a membránou, které se díky neionizovaným karboxylovým skupinám na v polymerním řetězci u kyselých vzorků mohly projevit adsorpcí s reverzibilním charakterem. Tzn. na rozdíl od silnějších a pravděpodobně ireverzibilních interakcí v případě alkalizovaných polymerů s ionizovanými funkčními skupinami, mohl být v případě kyselých vzorků určitý podíl ultra-vysokomolekulárních frakcí zadržován v koloně po delší dobu, avšak nakonec byl analyzován příslušnými detektory. v. Této hypotéze odpovídá i fakt, že kyselé vzorky vykazovaly také vyšší hodnoty mass recovery v porovnání s odpovídajícími vzorky po alkalizaci (viz Tabulka 18).



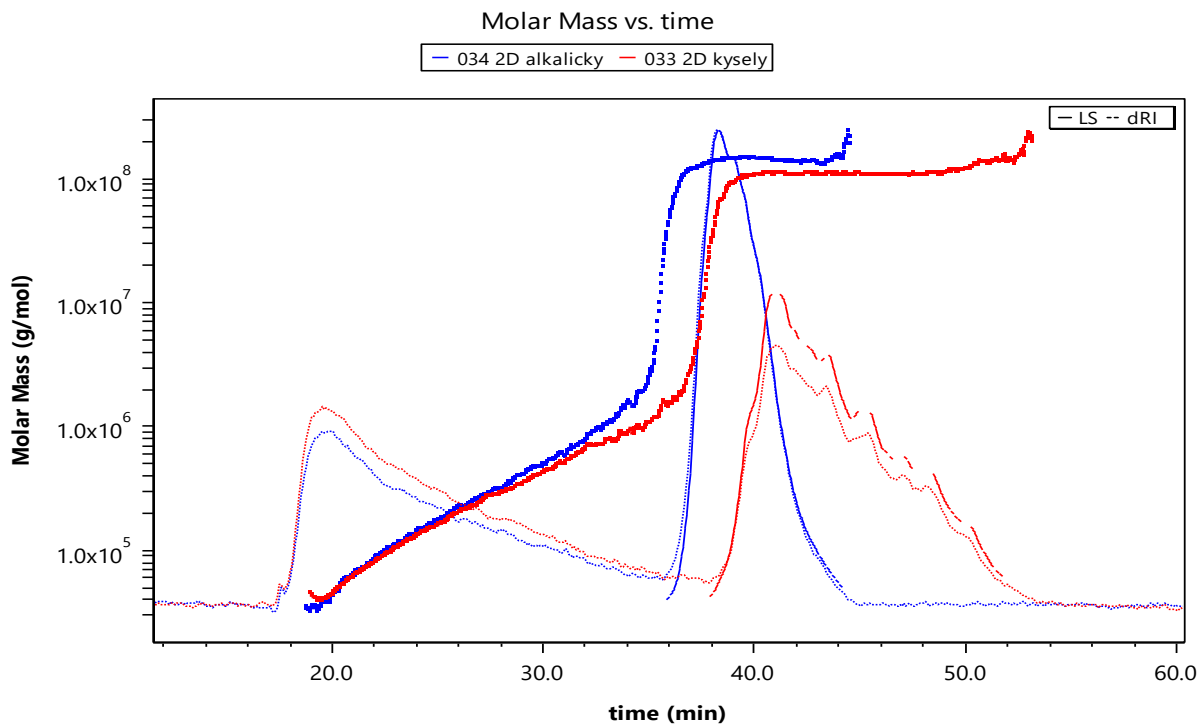
Obrázek 24 Vzorek 2A: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)



Obrázek 25 Vzorek 2B: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)

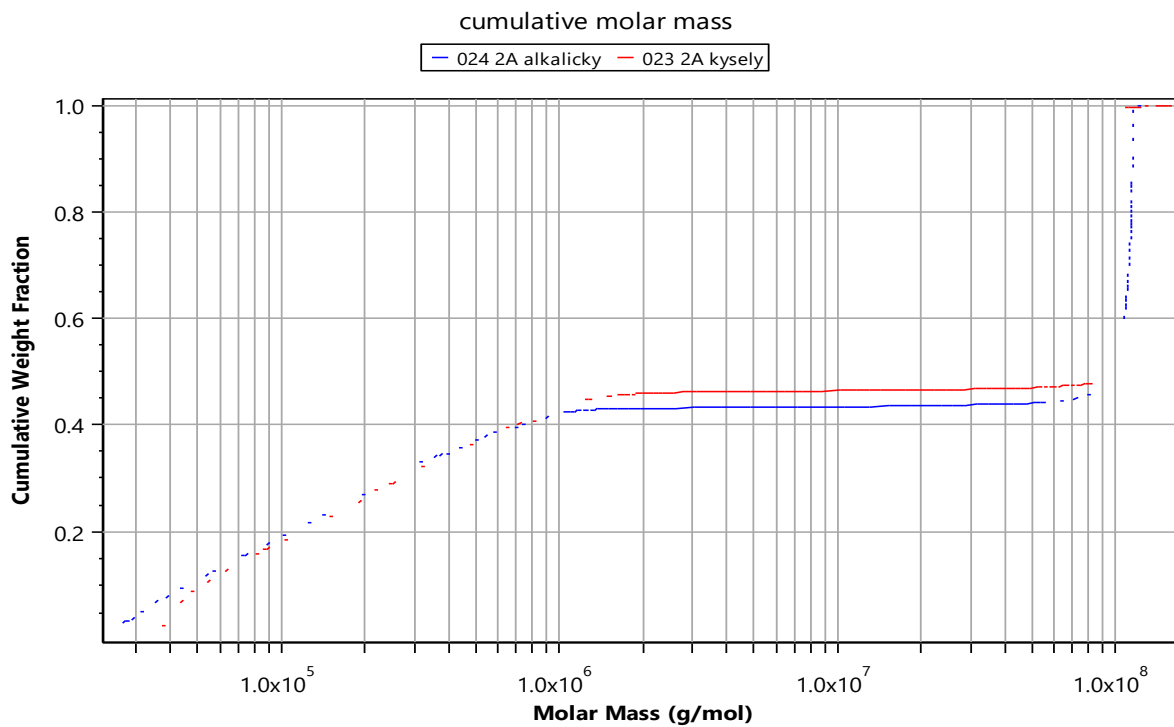


Obrázek 26 Vzorek 2C: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)

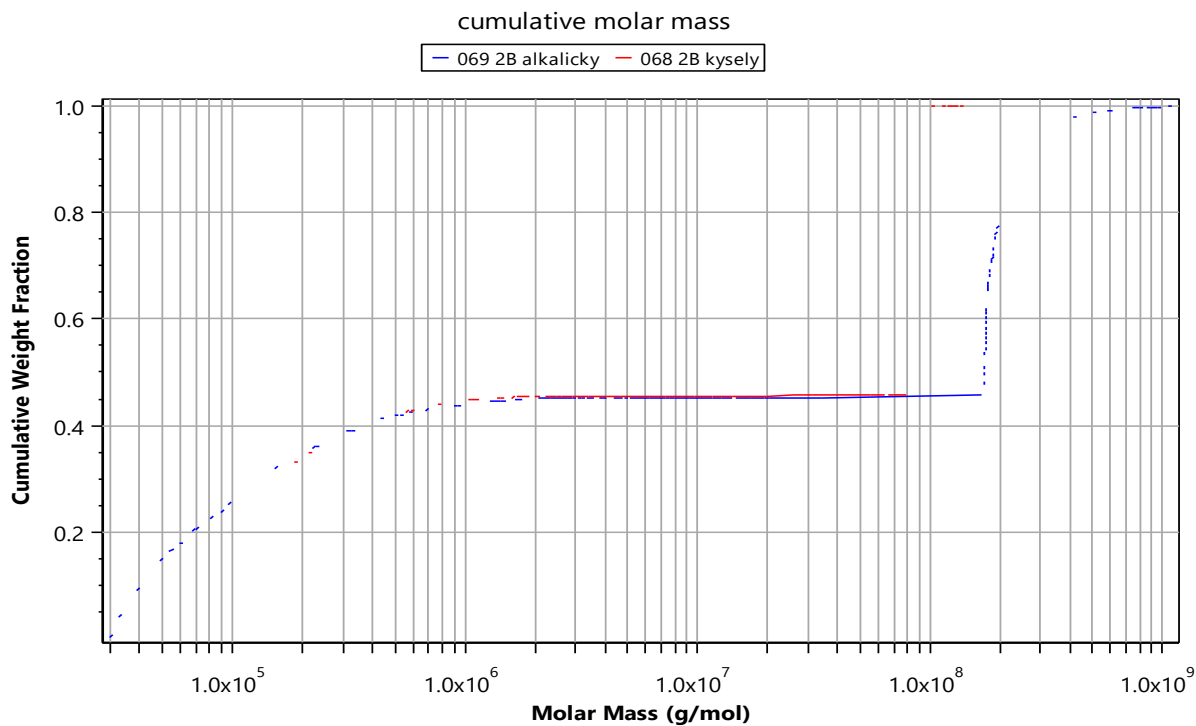


Obrázek 27 Vzorek 2D: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)

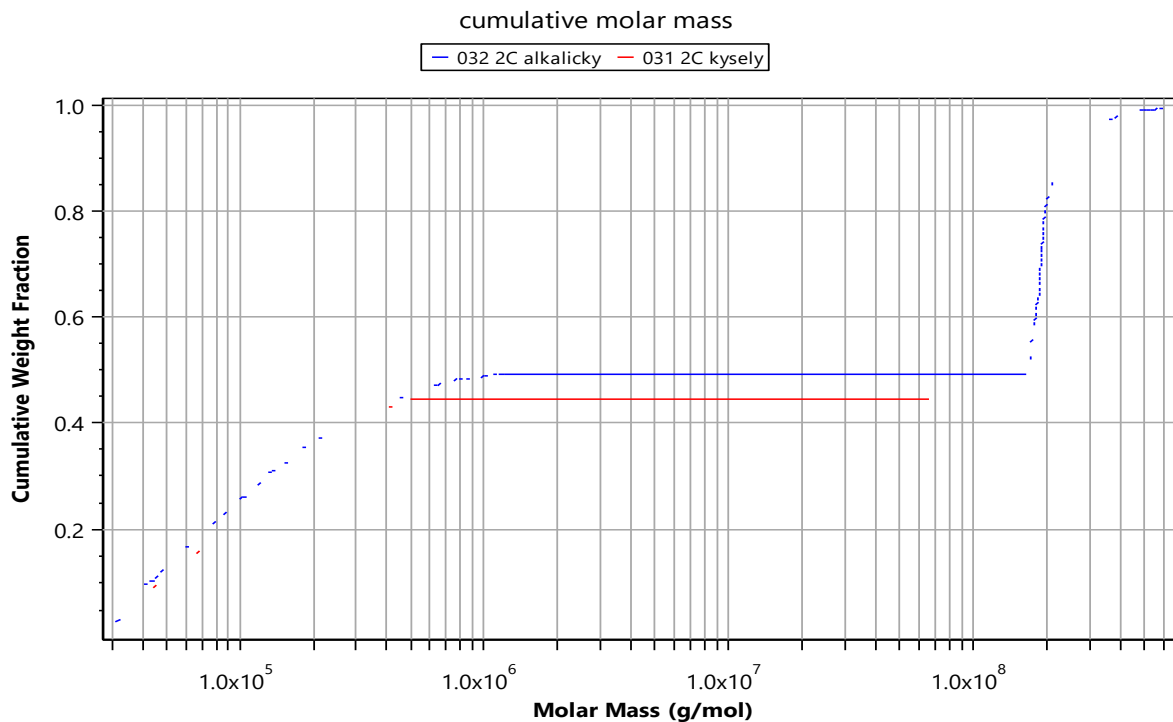
Na kumulativních distribučních křivkách (Obrázek 28 – 31), je vidět extrémně vysoká polydisperzita, která je u alkalických vzorků vždy vyšší než u kyselých. Porovnání kumulativních distribučních křivek alkalických vzorků 2. série je zobrazeno na Obrázku 32, kde je zřetelný i vysoký podíl nízkomolekulárních látek ve všech vzorcích.



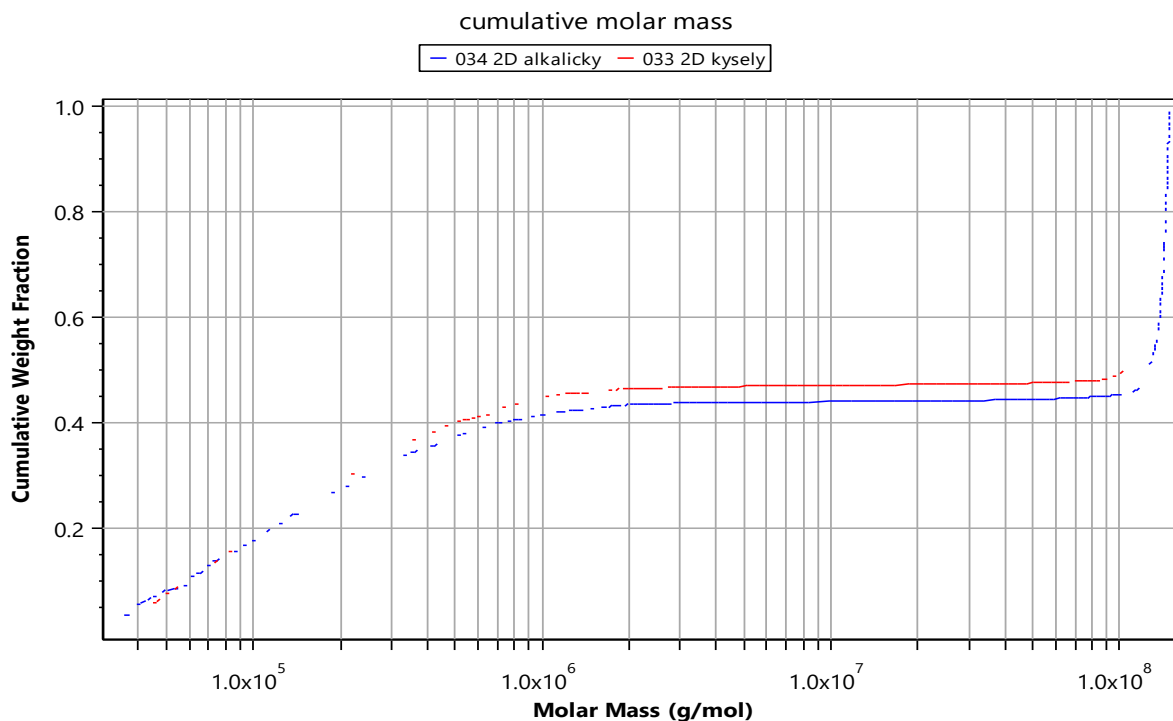
Obrázek 28 Vzorek 2A: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti



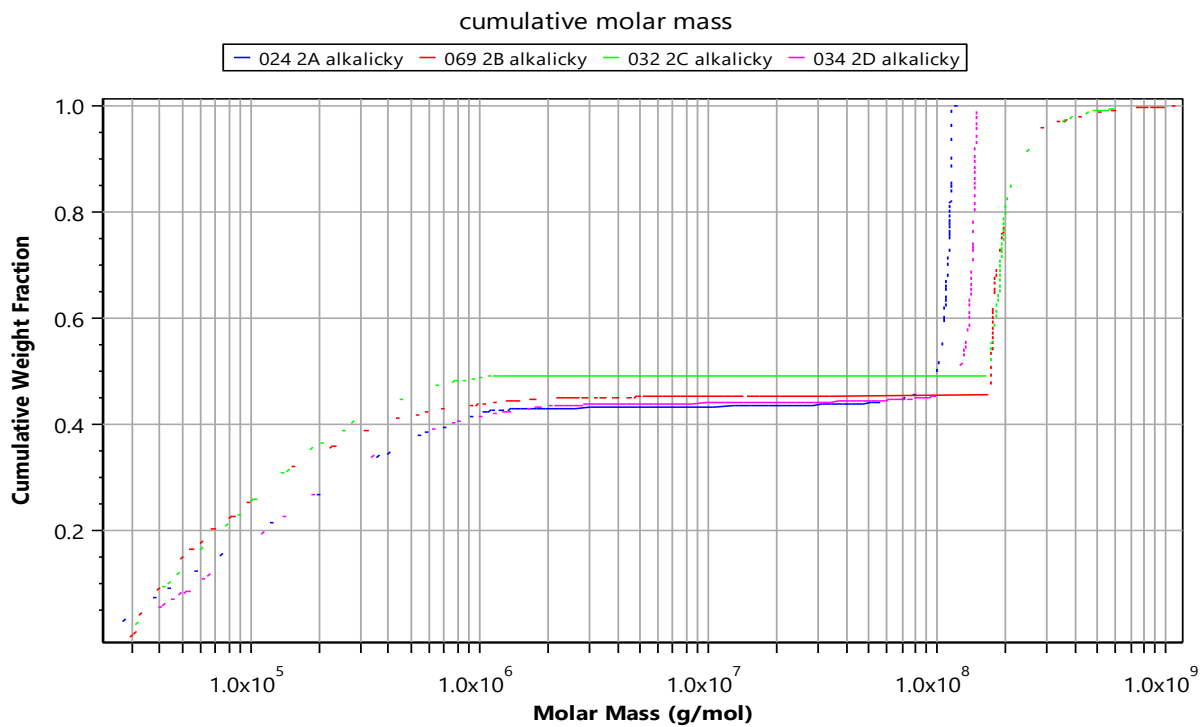
Obrázek 29 Vzorek 2B: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti



Obrázek 30 Vzorek 2C: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti

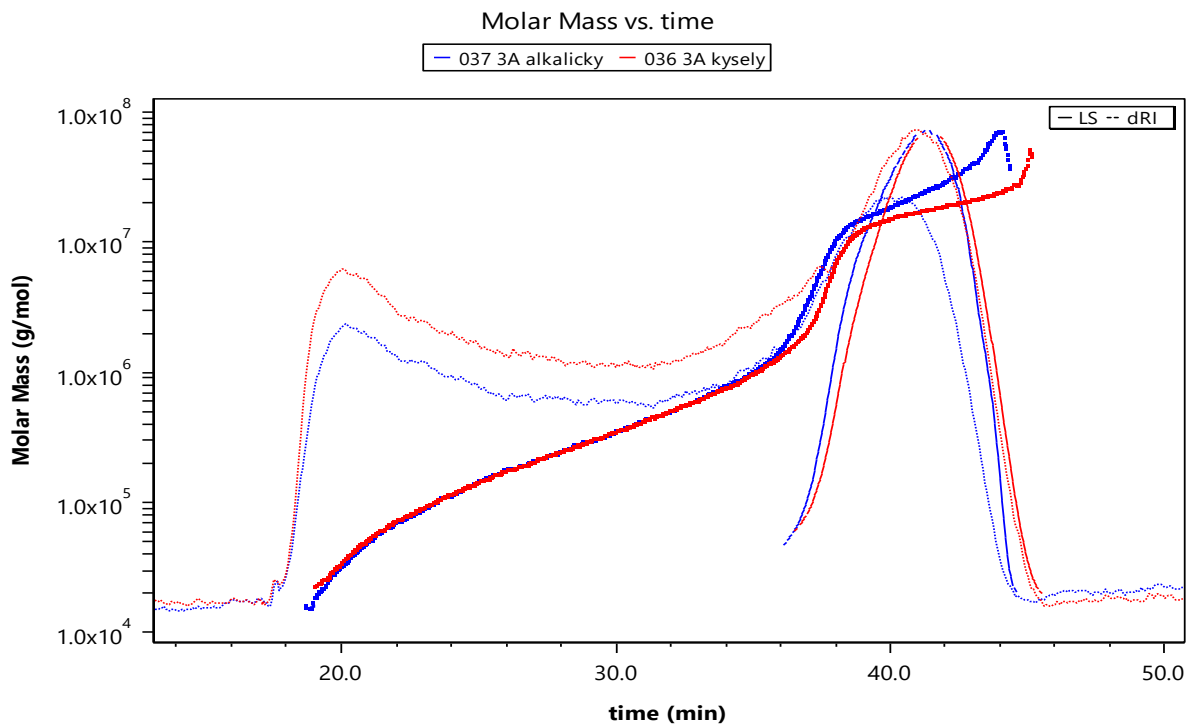


Obrázek 31 Vzorek 2D: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti

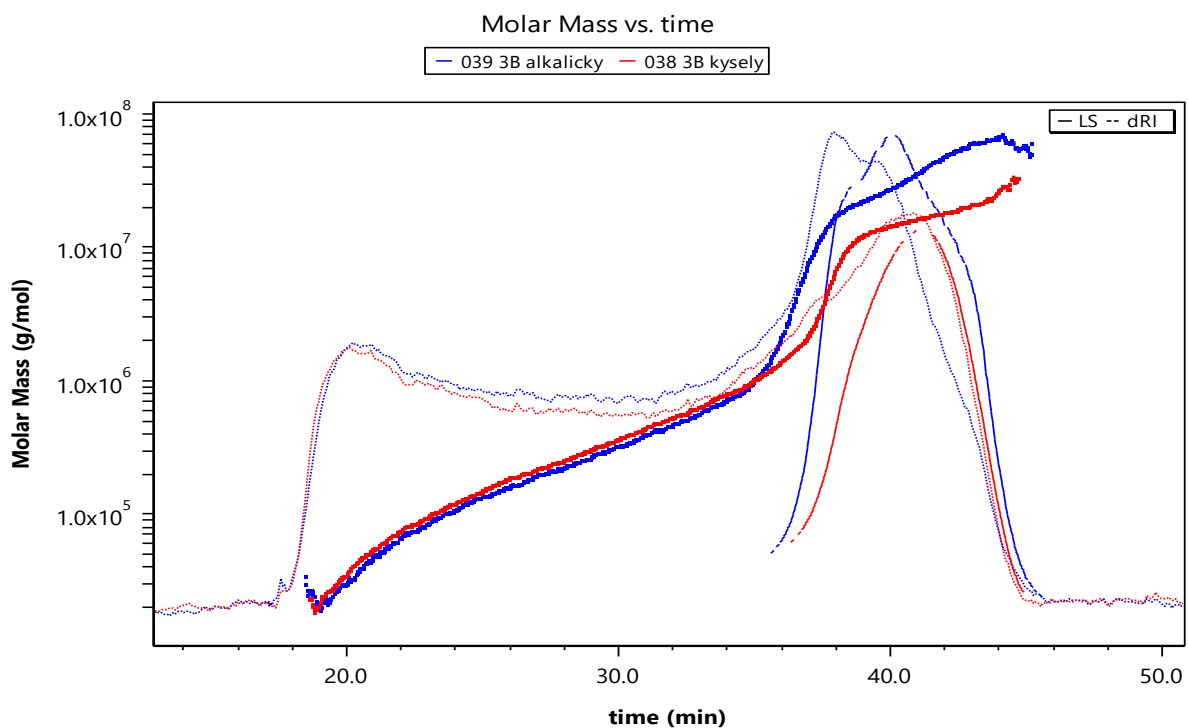


Obrázek 32 Porovnání kumulativních distribučních křivek molárních hmotností alkalických vzorků 2. série

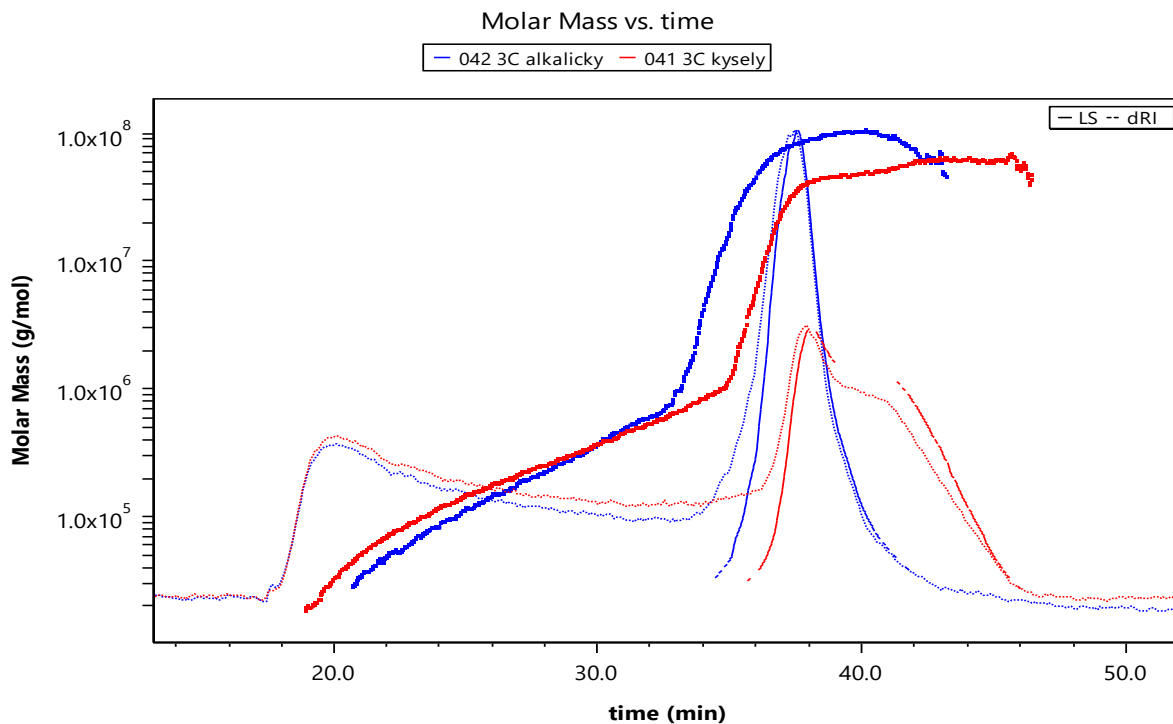
Obrázky 33 – 36 ukazují, že u vzorků 3A a 3B není znatelný rozdíl retenčních časů pro kyselý a alkalický, ale u vzorků 3C a 3D obsahující více KMA jsou fraktogramy kyselých vzorků opět posunuty směrem k vyšším hodnotám.



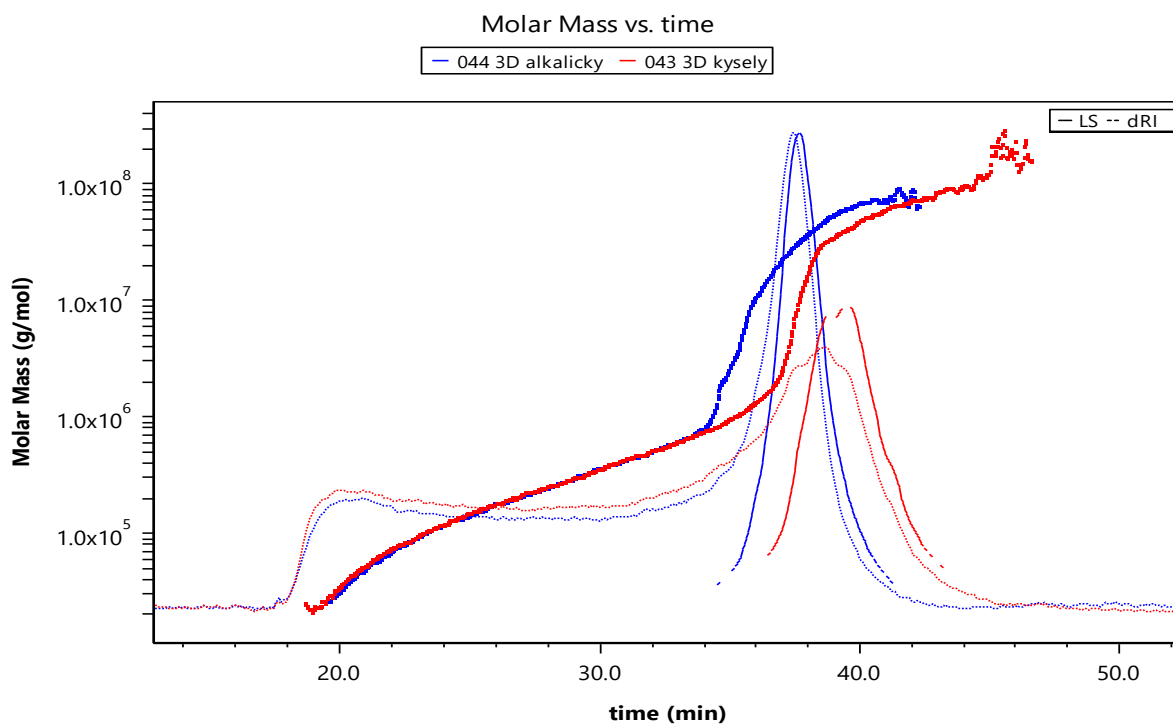
Obrázek 33 Vzorek 3A: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)



Obrázek 34 Vzorek 3B: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)

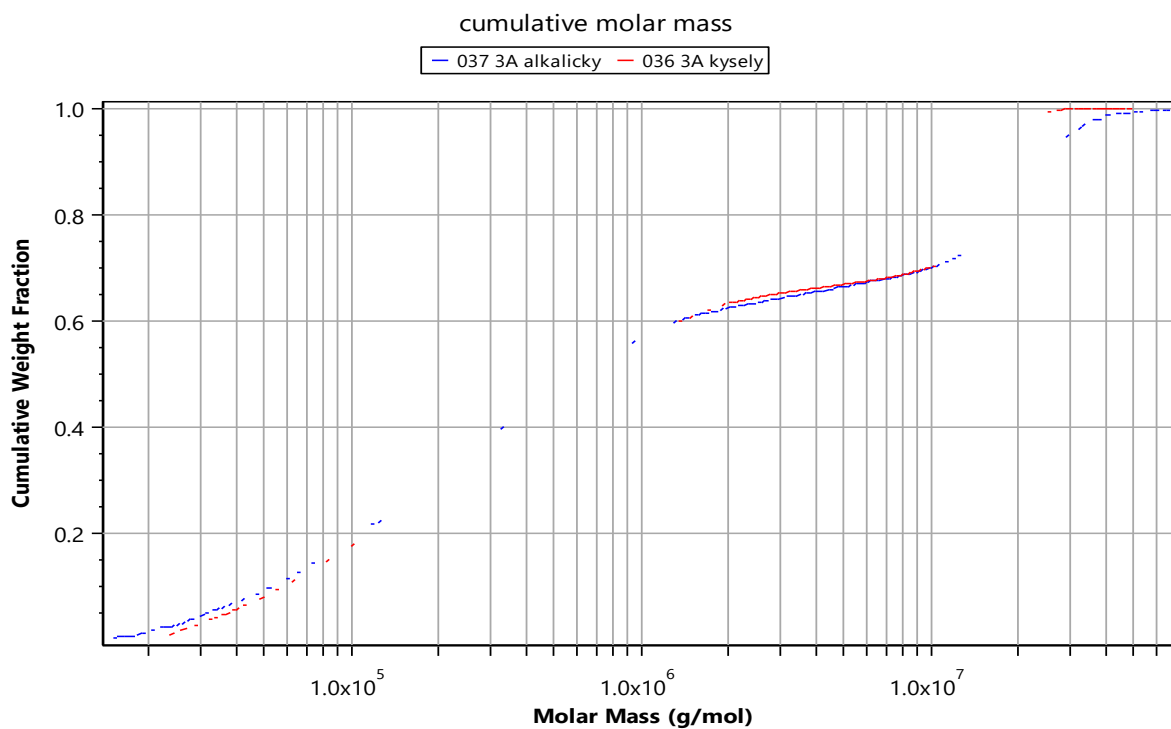


Obrázek 35 Vzorek 3C: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)

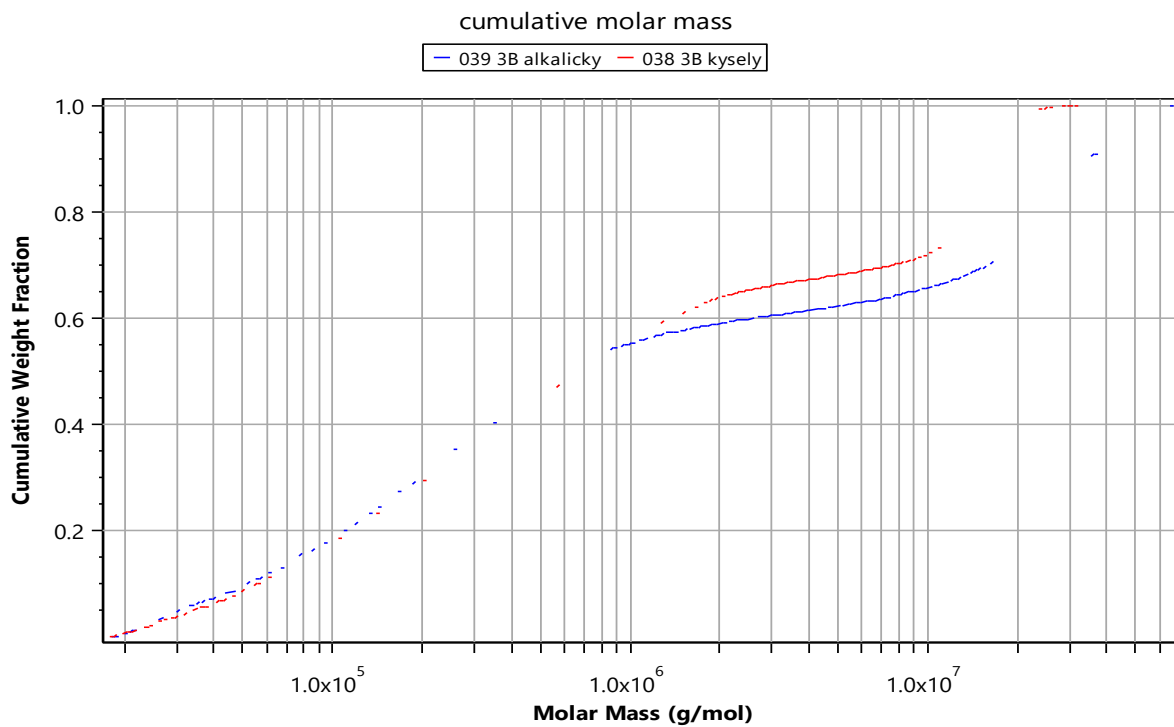


Obrázek 36 Vzorek 3D: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)

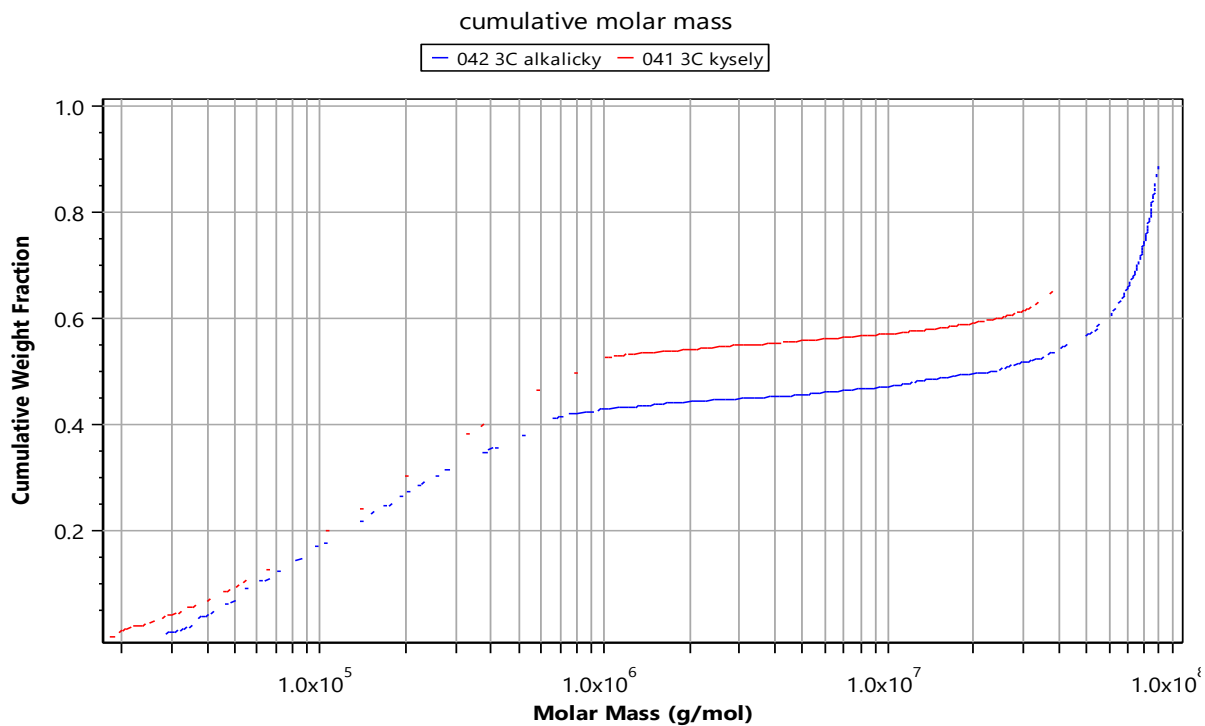
Distribuce vzorků 3. série (Obrázky 37 – 40) není rozdělena na rozpustné makromolekuly a zesíťované částice. Pro porovnání distribučních křivek je vložen Obrázek 41, který zobrazuje distribuční křivky alkalických vzorků celé 3. série.



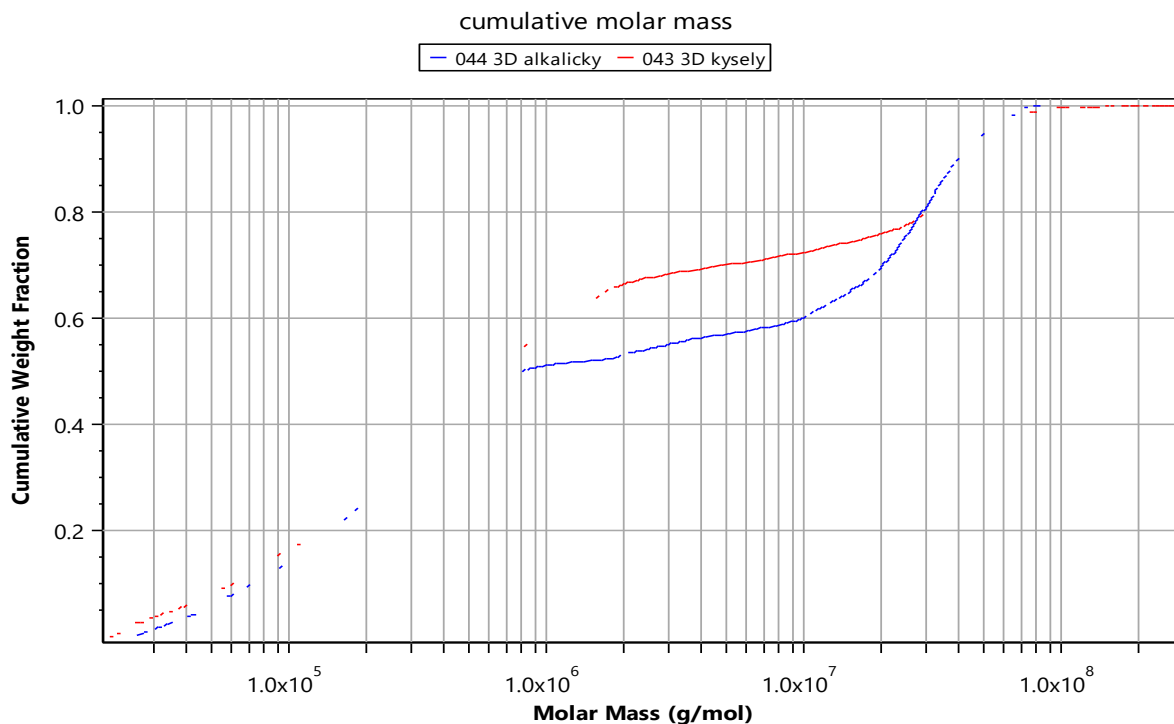
Obrázek 37 Vzorek 3A: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti



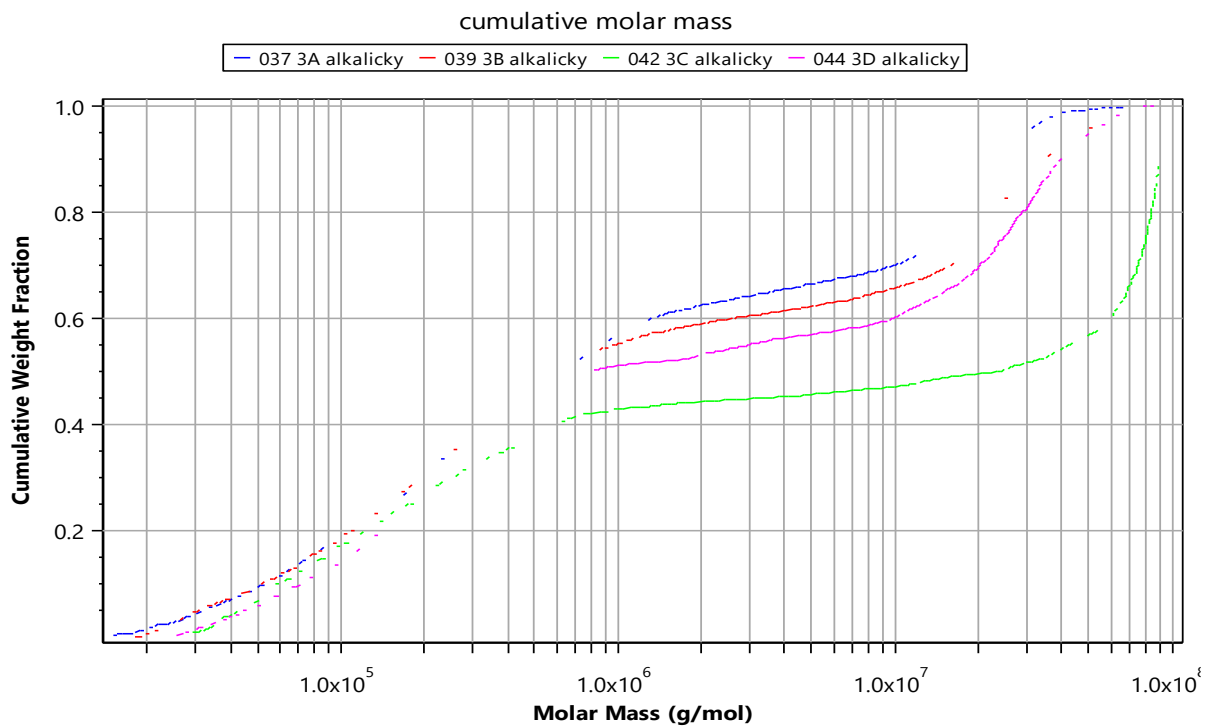
Obrázek 38 Vzorek 3B: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti



Obrázek 39 Vzorek 3C: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti

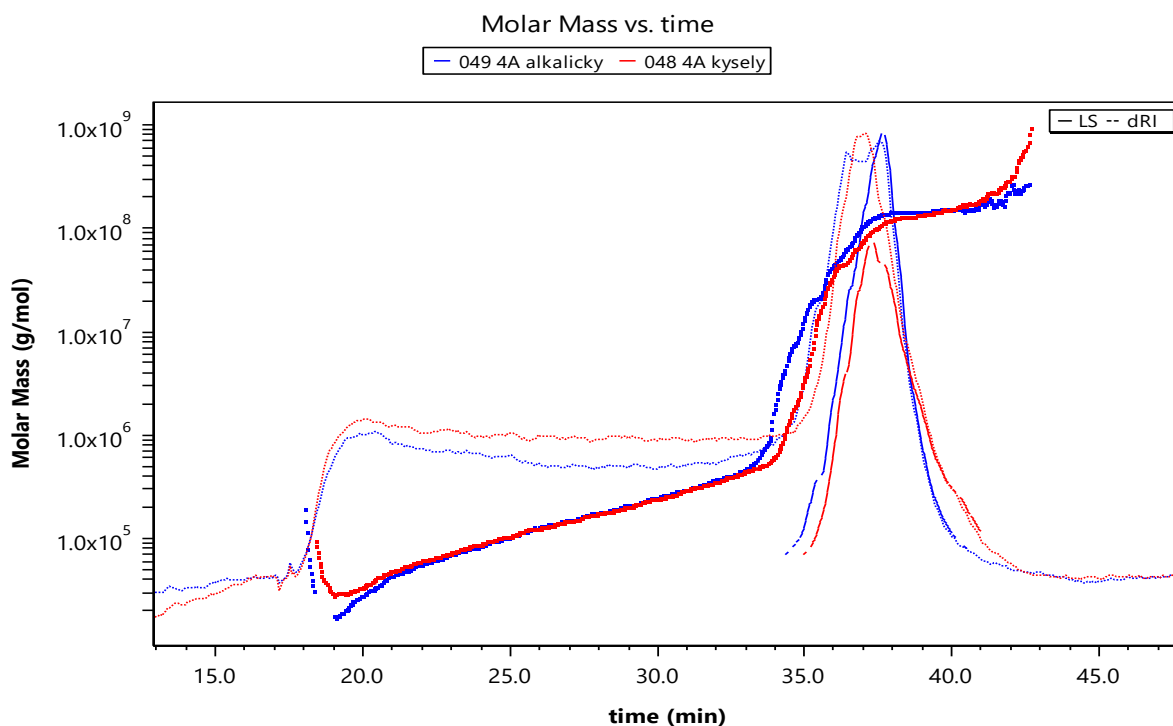


Obrázek 40 Vzorek 3D: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti

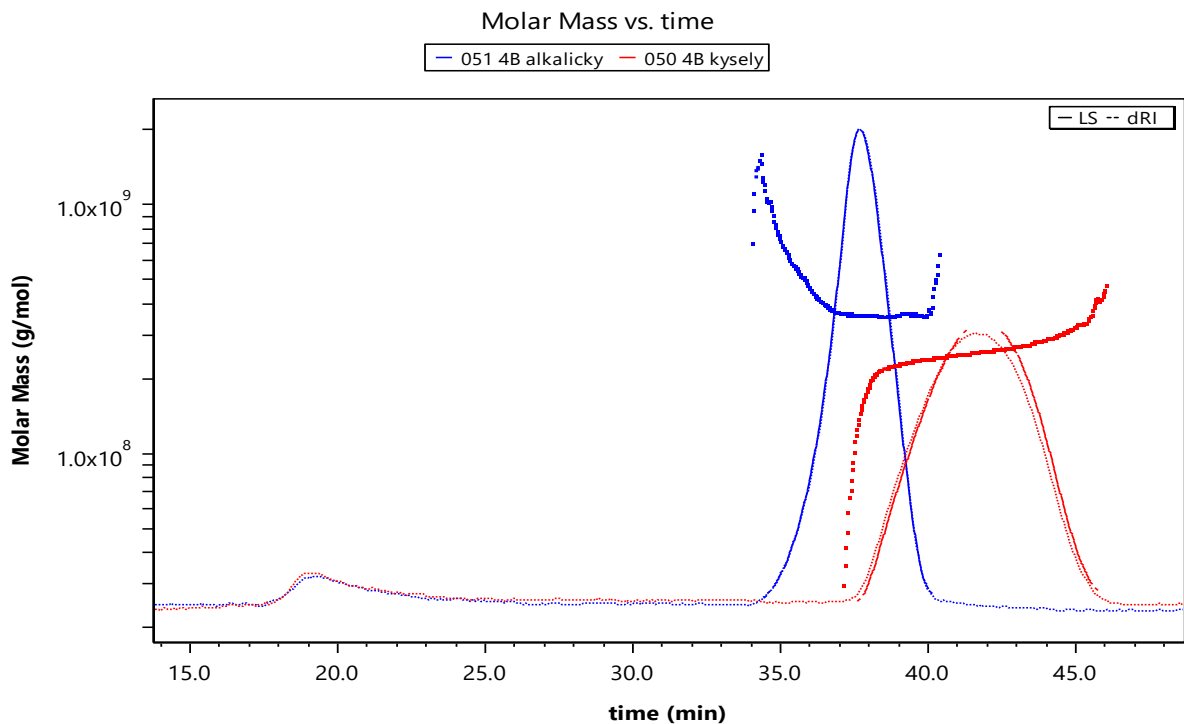


Obrázek 41 Porovnání kumulativních distribučních křivek molárních hmotností alkalických vzorků 3. série

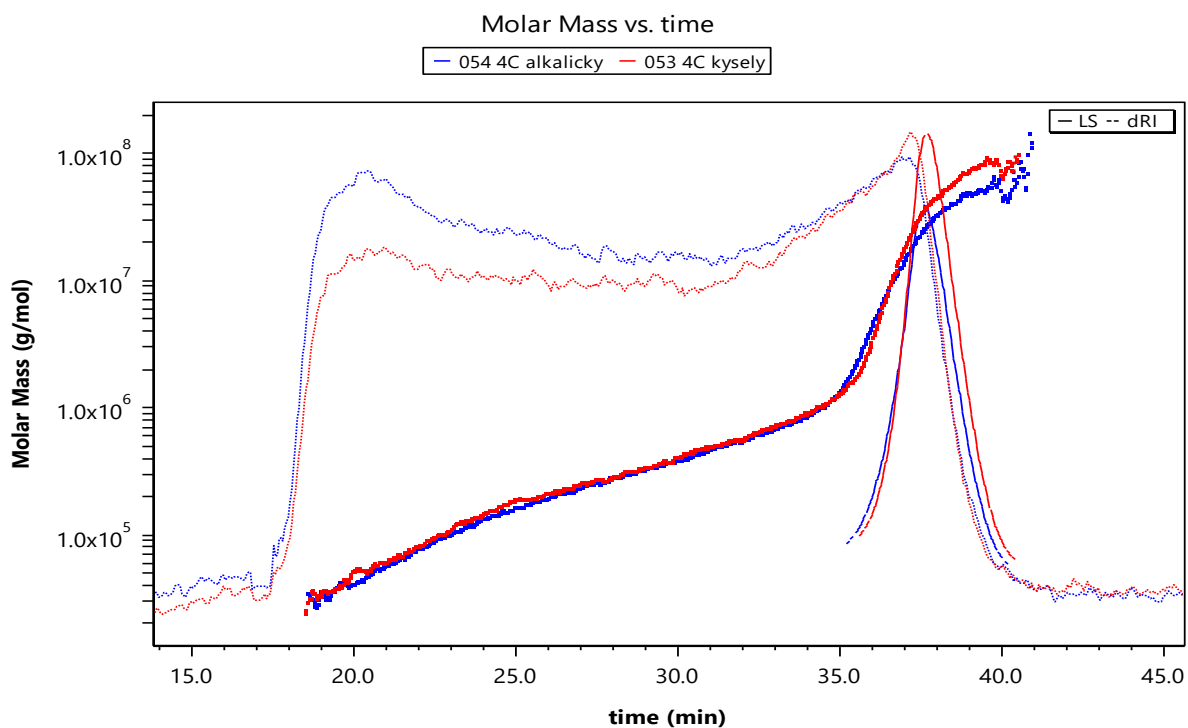
Na Obrázcích 42 – 44 je vidět, že retence kyselého vzorku 4B je opět posunuta k vyšším retenčním časům vůči alkalickému vzorku, zatímco u 4A ani u 4C tento posun není znatelný. Distribuční křivky vzorků 4A a 4C jsou znázorněny na Obrázcích 45–47. Distribuce molární hmotnosti vzorku 4B je extrémně malá (<1,05), proto není dostupný její graf.



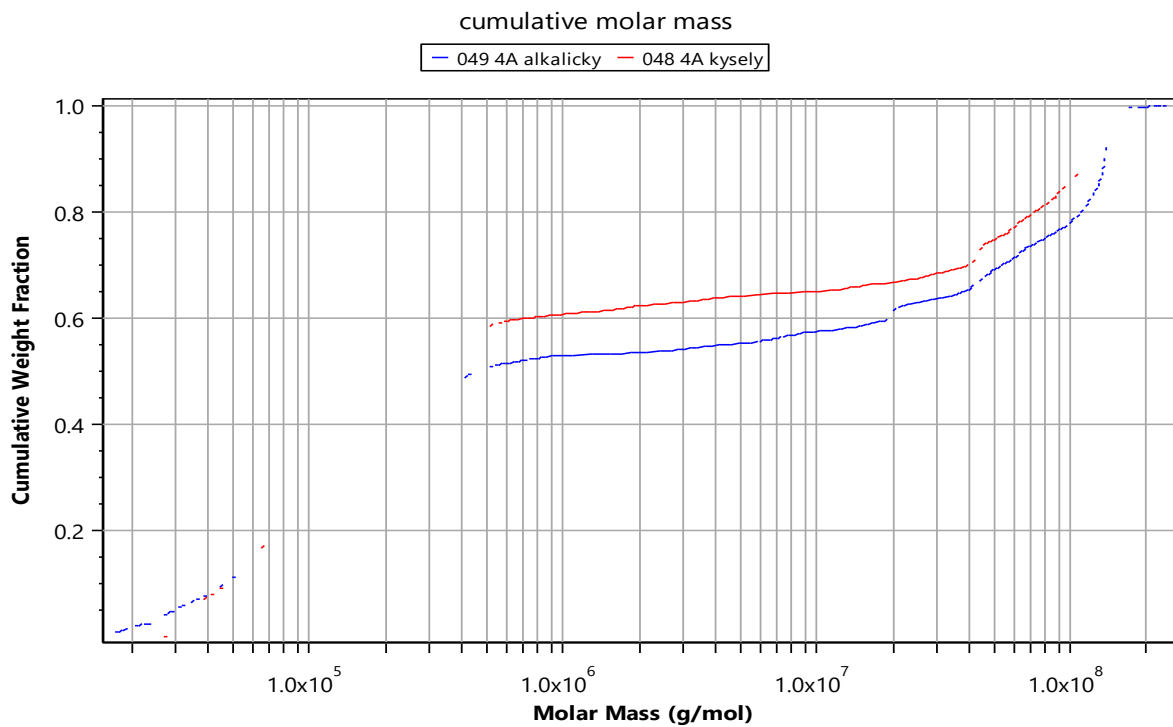
Obrázek 42 Vzorek 4A: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)



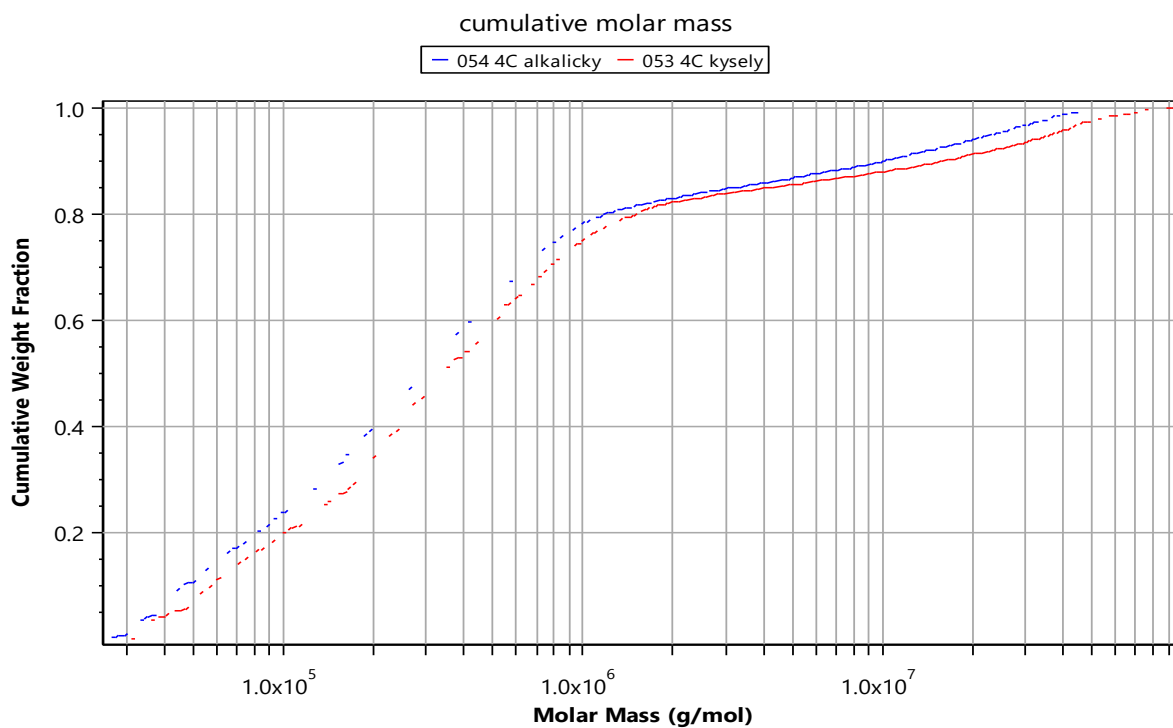
Obrázek 43 Vzorek 4B: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)



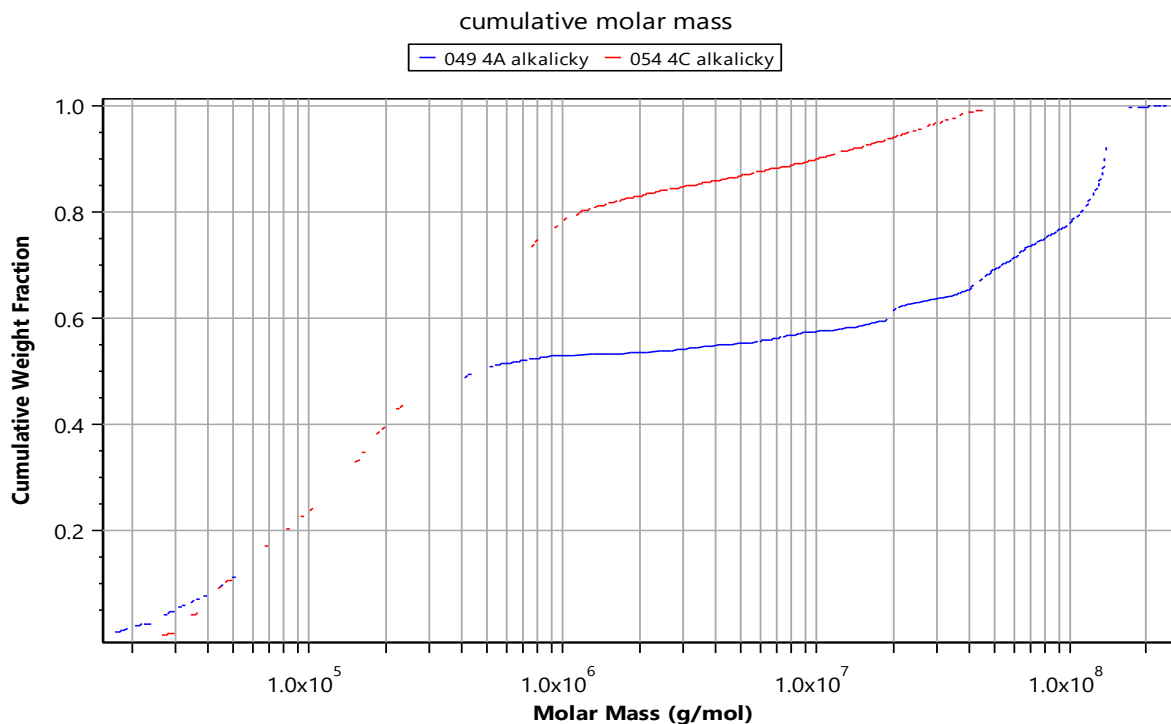
Obrázek 44 Vzorek 4C: Závislost molární hmotnosti na retenčním čase s fraktogramy z MALS detektoru (plná čára) a RI detektoru (čárkovaná čára)



Obrázek 45 Vzorek 4A: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti



Obrázek 46 Vzorek 4C: Kumulativní distribuční křivka molární hmotnosti



Obrázek 47 Porovnání kumulativních distribučních křivek molárních hmotností alkalických vzorků 4. série

3.2 Charakterizace nátěrových filmů

3.2.1 Vyhodnocení vizuálních vlastností nátěrových filmů

Z alkalizovaných disperzí 3. a 4. série byly zhotoveny nátěrové filmy na skleněné i ocelové desky. Vzhled latexových nátěrů je zobrazen v Tabulce 20. Všechny filmy byly transparentní bez zákalu, neobsahovaly žádné částice ani bubliny. Povrch filmů byl u 3. série vždy hladký slitý a bez defektů. U 4. série nebyl povrch nátěrů zcela hladký, objevovaly se na něm stopy po natahování pravítkem.

Pro stanovení lesku byly zhotoveny nátěry na skleněných deskách opatřených matným černým nátěrem pro lepší odraz světla při měření. Nátěry všech testovaných vzorků vykazovaly vysoký lesk při všech měřených geometriích (viz Tabulka 20). Podle normy ČSN EN ISO 2813 (67 3066) se jedná o velmi lesklé nátěry, jelikož při geometrii 60° nebyla dosažena nižší hodnota čísla lesku než 84,3. To znamená,

že na lesk nátěru nemá zásadní vliv ani poměr KMA k monomerům ve 3. sérii, ani typ zesíťení ve 4. sérii.

Tabulka 19 Vizualní vlastnosti nátěrových filmů

Vzorek	Zákal	Bublíny	Částice	Povrch	Lesk 20° [GU]	Lesk 60° [GU]	Lesk 85° [GU]
3A	Z1	B1	C1	P1	77,7±0,7	84,3±0,2	98,1±0,2
3B	Z1	B1	C1	P1	77,2±0,6	84,6±0,1	98,4±0,1
3C	Z1	B1	C1	P1	79,1±0,0	84,9±0,0	98,7±0,2
3D	Z1	B1	C1	P1	79,0±0,3	84,8±0,3	98,8±0,2
4A	Z1	B1	C1	P2	76,6±1,4	84,4±0,3	97,2±0,7
4B	Z1	B1	C1	P2	76,8±1,3	84,3±0,1	98,1±0,4
4C	Z1	B1	C1	P2	72,1±4,1	84,1±0,4	97,9±0,7
4D	Z1	B1	C1	P1	78,2±0,2	84,5±0,1	97,8±0,8

3.2.2 Stanovení tloušťky nátěrových filmů

Stanovení tloušťky nátěrů bylo provedeno na skleněných i ocelových deskách. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 21 a jsou nepatrně nižší než předpokládané hodnoty s ohledem na jejich sušinu a tloušťku nanášené vrstvy.

Tabulka 20 Tloušťka nátěrových filmů

Vzorek	Tloušťka sklo [μm]	Tloušťka plech [μm]
3A	26,7 \pm 2,4	35,1 \pm 1,3
3B	23,3 \pm 2,4	34,9 \pm 0,9
3C	33,3 \pm 2,4	37,4 \pm 1,0
3D	33,3 \pm 2,4	39,2 \pm 0,5
4A	21,7 \pm 2,4	32,2 \pm 0,8
4B	38,3 \pm 2,4	39,6 \pm 0,9
4C	30,0 \pm 1,0	32,0 \pm 0,9
4D	30,0 \pm 0,8	32,6 \pm 0,7

3.2.3 Vyhodnocení mechanických vlastností nátěrových filmů

Mechanické vlastnosti charakterizují chování materiálu při působení vnějších sil. Tabulka 22 zobrazuje výsledky přilnavosti tvrdosti a pružnosti zkoušených nátěrů. Přilnavost ke skleněnému podkladu byla provedena mřížkovou zkouškou a je vidět, že adheze byla velmi dobrá. V porovnání nátěrů 4. série ovšem byla lepší adheze nátěru k podkladu u latexů iontově zesíťovaných nanostrukturním ZnO. Dále se ukázalo, že tvrdost stanovená tužkami se v rámci 3. série snižovala se zvyšujícím se podílem KMA. Z toho lze vyvodit, že při zvyšující se polaritě latexu dochází k snížení tvrdosti nátěru. V případě 4. série se projevila nejnižší tvrdost stanovená tužkami u vzorku 4D, který byl zesíťován jak iontově (pomocí ZnO), tak kovalentně (kopolymerací s AMA). Co se tvrdosti dle Persoze týče, všechyn nátěry vykazovaly velice nízké hodnoty, kde nejvyšší tvrdost byla stanovena u vzorku 4D. K odlupování ani prasknutí filmu na ocelové desce nedošlo ani při maximálním možném zatížení, tj. při pádu tělesa z výšky 100 cm, ani při vtlačování tělesa do hloubky 10 mm.

Tabulka 21 Tvrdost a pružnost nátěrových filmů

Vzorek	Stupeň adheze	Číslo tužky	Tvrdost dle Persoze [%]	Odolnost pádu závaží [cm]	Odolnost hloubení [mm]
3A	1	5	3,57±0,21	>100	>10
3B	0	4	3,49±0,13	>100	>10
3C	0	2	4,52±0,17	>100	>10
3D	0	1	4,92±0,09	>100	>10
4A	1	3	4,76±0,18	>100	>10
4B	1	3	3,65±0,11	>100	>10
4C	0	2	3,49±0,08	>100	>10
4D	0	1	5,39±0,14	>100	>10

3.2.4 Vyhodnocení chemické odolnosti nátěrových filmů

3.2.4.1 Chemická odolnost vůči MEK

Odolnost nátěrů vůči MEK byla jednoznačně vyšší u zesíťovaných latexů, jak je patrné z Tabulky 23. Slabá chemická odolnost vůči MEK u nátěrů 3. série je dána kopolymerním složením latexů, jelikož akrylátové polymery jsou polární stejně jako MEK. Vzorek 4A, který je složením shodný s vzorkem 3B, jen byl připraven dvoustupňovým postupem, vykazoval jen slabě vyšší odolnost vůči MEK. Zásadně se ale zvýšila chemická odolnost u kovalentně zesíťovaných latexů pomocí AMA, kdy nejdříve došlo k nabotnutí a zpuchýřování filmu, ale k porušení až na sklo došlo po značně delším provádění zkoušky. Samozřejmě i iontové síťování nanostrukturním ZnO pozitivně ovlivnilo výsledek zkoušky ve smyslu zvýšení odolnosti na MEK, ale ne tak výrazně.

Tabulka 22 Odolnost nátěrových filmů vůči MEK

	3A	3B	3C	3D	4A	4B	4C	4D
Kovalentní síťování	ne	ne	ne	ne	ne	ano	ne	ano
Iontové síťování	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ano	ano
Odolnost MEK [s]	13±1,6	14,3±0,9	19,7±1,2	22,7±2,1	20,7±0,9	90±4,1	39,7±3,9	70±3,3

3.2.4.2 Chemická odolnost vůči různým rozpouštědlům kloboučkovou metodou

Dále byla provedena zkouška chemické odolnosti nátěrových filmů vůči různým rozpouštědlům kloboučkovou metodou. Z výsledků (viz Tabulka 24) se dá vyčíst, že všechny nátěry byly vysoce odolné vůči H₂SO₄. Nejméně odolné však byly vůči vodě, 10 % NH₃ a 60 % C₂H₅OH, ať už se jedná o nezesíťované či zesíťované latexy. Ovšem je patrné, že filmy zesíťovaných latexů 4. série lépe odolávaly působení NaOH i NaCl. Jako nejlépe hodnocený latexový nátěr této zkoušky lze hodnotit vzorek 4C, který nejdéle odolával působení vody, amoniaku i ethanolu, díky iontovému zesíťování nanostrukturním ZnO.

Tabulka 23 Chemická odolnost nátěrových filmů vůči uvedeným rozpouštědlům

Vzorek	Prostředí	1.h	2.h	4.h	1.den	2.den	4.den	7.den
3A	H ₂ O	0	1	1	3	3	4	4
	10% H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaOH	0	0	0	0	0	0	4
	10% NaCl	0	0	0	0	0	0	0
	10% NH ₃	1	1	1	4	4	4	4
	60% EtOH	3	3	4	4	4	4	4
3B	H ₂ O	0	2	2	2	2	4	4
	10% H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaOH	0	1	1	2	2	4	4
	10% NaCl	0	1	1	1	2	4	4
	10% NH ₃	1	1	1	4	4	4	4
	60% EtOH	3	3	4	4	4	4	4
3C	H ₂ O	0	2	2	3	4	4	4
	10% H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaOH	0	1	1	1	1	1	4
	10% NaCl	0	0	0	0	0	0	0
	10% NH ₃	1	2	2	3	4	4	4
	60% EtOH	3	3	4	4	4	4	4
3D	H ₂ O	0	2	3	3	4	4	4
	10% H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaCl	0	0	0	0	0	0	0
	10% NH ₃	2	2	3	3	4	4	4
	60% EtOH	3	4	4	4	4	4	4

Vzorek	Prostředí	1.h	2.h	4.h	1.den	2.den	4.den	7.den
4A	H ₂ O	0	2	2	2	4	4	4
	10% H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaCl	0	0	0	0	0	0	0
	10% NH ₃	1	1	2	3	4	4	4
	60% EtOH	4	4	4	4	4	4	4
4B	H ₂ O	0	3	3	4	4	4	4
	10% H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaCl	0	1	2	2	3	4	4
	10% NH ₃	3	3	4	4	4	4	4
	60% EtOH	2	3	3	4	4	4	4
4C	H ₂ O	0	1	1	3	4	4	4
	10% H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaCl	0	0	0	0	0	0	0
	10% NH ₃	2	3	3	3	4	4	4
	60% EtOH	2	3	3	4	4	4	4
4D	H ₂ O	0	1	1	3	4	4	4
	10% H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaOH	0	0	0	0	0	0	0
	10% NaCl	0	0	0	0	0	0	0
	10% NH ₃	3	4	4	4	4	4	4
	60% EtOH	3	4	4	4	4	4	4

3.2.4.3 Zbělání nátěrů vystavených kontaktu s vodou

Zbělání nátěrů po kontaktu s vodou po dobu expozice 2 a 48 hodin bylo měřeno jako pokles transmitance. Narůstající intenzita zákalu, a tím i pokles transmitance, charakterizuje snížení odolnosti latexových nátěrů vůči penetraci vody do intersticiálních prostor i do vnitřní struktury částic. Míra zbledání byla vypočtena jako procentuální pokles transmitance oproti neexponovanému nátěru (viz Tabulka 25) a hodnotí snížení vizuálních vlastností filmu i náchylnost k poškození vlivem botnavosti při kontaktu s vodou. Míra zesítnění má velký vliv na intenzitu zákalu, potažmo zbledání zejména z dlouhodobého hlediska. Naopak zdali se jedná o strukturu „core-shell“ či jednostupňově připravený polymer příliš neovlivnilo míru zbledání. V rámci 3. série je ale patrný vliv polarit, kdy s přibývajícím množstvím kopolymerované KMA klesá relativní hodnota zbledání.

Tabulka 24 Hodnoty transmitance a zbledání při působení vodou na nátěr po dobu 2 a 48 hod

Vzorek	2 h		48 h	
	<i>T</i> [rel %]	Zbledání [rel %]	<i>T</i> [rel %]	Zbledání [rel %]
3A	85,57	6,87	57,48	37,44
3B	85,88	6,53	57,18	37,77
3C	89,42	2,68	72,59	20,99
3D	90,65	1,34	76,96	16,24
4A	81,29	11,53	59,23	35,54
4B	84,58	7,95	76,45	22,24
4C	72,51	21,08	55,72	39,36
4D	78,35	14,73	66,42	27,71

ZÁVĚR

Emulzní polymerací byly připraveny čtyři série latexů s různými poměry výchozích monomerů. V rámci každé série se vzorky lišily obsahem kopolymerované KMA. 1. série, kde byly použity monomery MMA s 1–4 hm % KMA, poskytla dle předpokladu polymery bez větvení s nejvyšší teplotou skelného přechodu (T_g). V 2. sérii, připravené jako komonomery BA s 1–4 hm % KMA, měly polymery nejnižší T_g . 3. série, která byla připravena jako kopolymer BA/MMA s 1–4 hm % kopolymerované KMA, poskytla polymery se středně nízkou T_g . Čtvrtá série byla inspirována vzorkem 3B z 3. série poměrem výchozích monomerů MMA, BA a KMA, Struktura latexových částic 4. série byla typu „core–shell“ a v rámci série se měnil typ a stupeň zesíťení – kovalentní zesíťení kopolymerací s AMA a iontové zesíťení pomocí nanostrukturního ZnO.

Hlavní náplní této diplomové práce bylo odhalit chemické a fyzikální parametry emulzních polymerů, které způsobují adsorpci polymeru na celulósovou membránu při separaci metodou A4F. V 1. sérii, jak se předpokládalo, byly připraveny vzorky s nejnižší molární hmotností a nejmenším gyračním poloměrem. Mass recovery byl v tomto případě vždy 100 %, lze tedy předpokládat, že u kopolymerů MMA/KMA nedochází k adsorpci na celulósovou membránu při separaci.

V 2. sérii kopolymerů BA/KMA lze tušit interakci mezi polymerem a celulósovou membránou, jednak na základě snížení hodnot mass recovery, ale i kvůli posunu retenčních časů kyselých vzorků k vyšším hodnotám. Dá se předpokládat, že díky stericky objemným makromolekulám se interakce s membránou projeví při separaci mnohem zřetelněji, než u výrazně menších makromolekul 1. série.

V 3. sérii se projevil vliv polarit polymeru na mass recovery, ale i molární hmotnost a gyrační poloměr. S přibývajícím množstvím kopolymerované KMA ve vzorku se zvyšovala molární hmotnost i gyrační poloměr, ale naopak mass recovery klesala. Pravděpodobně lze tedy říct, že čím objemnější molekula se separuje, tím dochází k více iontovým interakcím mezi polymerem a membránou a tím se snižuje mass recovery.

4. série zesíťovaných latexů celkově prokázala velmi nízké hodnoty mass recovery, kdy latex zesíťený iontově a zároveň kovalentně nelze vůbec metodou A4F

separovat. Lze tedy předpokládat vysokou afinitu ultra-vysocemolekulárních emulzních polymerů k celulóзовé membráně při separaci metodou A4F.

Nátěrové filmy alkalických vzorků 3. a 4. série prokazovaly vysoký lesk bez zákalu i bublin s nízkými hodnotami tvrdosti a vysokou pružností. Chemická odolnost vůči MEK se prokázala výrazně vyšší u zesíťovaných latexů než u nezesíťovaných, přičemž iontově zesíťované latexy odolávaly nejlépe. Míra zbledání a tím i náchylnost k poškození při kontaktu s vodou klesá při zvyšující se polaritě u vzorků 3. série. Ve 4. sérii se projevil pozitivní vliv na zbledání při kovalentním zesíťování latexu, a to zejména při dlouhodobém působení vody na nátěr.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] A. Barquero, A. Agirre a J. R. Leiza, „Asymmetric-Flow Field-Flow Fractionation of complex waterborne polymer dispersions: Effect of the concentration of water in the measurement of molar mass distributions,“ *Journal of Chromatography A*, sv. 1652, 2021.
- [2] Š. Podzimek, J. Machotová a H. Zgoni, „Application of A4F-MALS for the Characterization,“ *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, sv. 55, č. 13, pp. 1365-1372, 2016.
- [3] C. Chern, „Emulsion polymerization mechanisms and kinetics,“ *Progress in Polymer Science*, sv. 31, pp. 443-486, 2006.
- [4] I. Prokopová, Makromolekulární chemie, Praha: VŠCHT, 2007.
- [5] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J. Asua a R. Leiza, „Redox initiator systems for emulsion polymerization of acrylates,“ *Journal of Polymer Science*, č. 47, 2009.
- [6] J. Šňupárek, Makromolekulární chemie, Úvod do chemie a technologie polymerů, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014.
- [7] D. Chadima, „Technologie emulzní polymerace,“ Vysoké učení technické v Brně, 2016.
- [8] M. Voleská, „Samosíťující polymerní disperze s biocidním účinkem,“ Univerzita Pardubice, 2018.
- [9] B. Lucká, „Transparentní vodou ředitelné laky s řízenými povrchovými,“ Univerzita Pardubice, 2016.
- [10] R. Válka, „Studium průběhu emulzní polymerace styren-akrylátových a methylnmethakrylát-akrylátových kopolymerů,“ Univerzita Pardubice, 2017.
- [11] B. Meissner a B. Zilvar, Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů, Praha: STNL Praha, 1987, p. 306.
- [12] A. Seidel, Characterization and Analysis of Polymers, Wiley, 2008.
- [13] H. Barth a J. Mays, Modern methods of polymer characterization, sv. 113, John Willey & son, 1991.
- [14] A. Ouano, „Gel-permeation chromatography - Molecular weight detection of GPC effluents,“ *Journal of Polymer Science*, sv. 10, č. 7, 1972.
- [15] Z. Grubisic, P. Rempp a H. Benoit, „A universal calibration for gel permeation chromatography,“ *Journal of Polymer Science Part B*, sv. 5, č. 9, pp. 753-759, 1967.
- [16] „Wikipedia,“ [Online]. Available: https://cs.xcv.wiki/wiki/Gel_permeation_chromatography. [Přístup získán červen 2021].

- [17] K. Wahlund a A. Zattoni, „Size separation of supermicrometer particles in asymmetrical flow field-flow fractionation. Flow conditions for rapid elution,“ *Analytical Chemistry*, sv. 74, č. 21, pp. 5621-5628, 2002.
- [18] „Wikipedie,“ [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Asymmetric_flow_field_flow_fractionation. [Přístup získán červen 2021].
- [19] Š. Podzimek a C. Johann, *Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation: Current Status, Possibilities, Analytical Limitations and Future Trends*, Springer-Verlag GmbH Germany, 2021.
- [20] Podzimek Štěpán, J. Machotová a J. Šňupárek, „Characterization of molecular structure of acrylic copolymers prepared via emulsion polymerization using A4F-MALS technique,“ *Journal of Applied Polymer Science*, sv. 21, č. 131, 2014.
- [21] I. Altarawneh a V. Gomes, „Online polymer molecular weight and conversion monitoring via calorimetric measurements in RAFT emulsion polymerization,“ *Polymer International*, sv. 58, č. 12, pp. 1427-1434, 2009.
- [22] M. Vincente, S. BenAmor a L. Gugliotta, „Control of Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization Using On-Line Reaction Calorimetry,“ *American Chemical Society*, sv. 40, č. 1, pp. 218-227, 2001.
- [23] A. Alb a W. Reed, „Recent Advances in Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerization Reactions (ACOMP),“ *Macromolecular Symposia*, sv. 271, č. 1, pp. 15-25, 2008.
- [24] A. Alb, *Monitoring Polymerization Reactions: From Fundamentals to Applications*, John Wiley & Sons, Inc. , 2013.
- [25] C. Sayer, H. Araújo a G. Arzamendi, „Modeling molecular weight distribution in emulsion polymerization reactions with transfer to polymer,“ *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, sv. 39, č. 20, pp. 3513-3528, 2001.
- [26] K. G. Wahlund, „Flow field-flow fractionation: Critical overview,“ *Journal of Chromatography A*, sv. 1287, pp. 97-112, 2013.
- [27] K. Giddings a J. C. Giddings, *Field-flow fractionation handbook*, New York: A John Wiley and Sons, Inc., Publication, 2000.
- [28] D. Ma, N. Martin a C. Tribet, „Quantitative characterization by asymmetrical flow field-flow fractionation of IgG thermal aggregation with and without polymer protective agents,“ *Journal of Chromatography A*, sv. 406, pp. 7539-7547, 2014.
- [29] M. Marioli a W. T. Kok, „Continuous asymmetrical flow field-flow fractionation for the purification of,“ *Separation and Purification Technology*, sv. 242, 2020.
- [30] J. C. Giddings, L. K. Smith a M. N. Myers, „Surface barriers for retention enhancement,“ *Sci. Technol.*, sv. 13, pp. 367-385, 1978.

- [31] C. W. Cuss, I. G. Weaver a W. Shotyk, „AF4-ICPMS with the 300 Da Membrane To Resolve Metal-Bearing “Colloids” < 1 kDa: Optimization, Fractogram Deconvolution, and Advanced Quality Control,“ *Analytical chemistry*, sv. 89, č. 15, pp. 8027-8035, 2017.
- [32] H. Lee, W. Ratanathanawongs a S. Allison, „Analysis of self-assembled cationic lipid-DNA gene carrier complexes using flow field-flow fractionation and light scattering,“ *Analytical Chemistry*, sv. 73, č. 4, pp. 837-843, 2001.
- [33] L. Nilsson, Williams a K. Caldwell, *Field-Flow Fractionation in Biopolymer Analysis*, New York: Springer-Verlag, 2012, p. 165.
- [34] L. Pitkänen a M. Tenkanen, *Chromatographia*, č. 82, pp. 1827-1832, 2019.
- [35] K. Feráková, „Vliv síťování a polymerizovatelných surfaktantů na vlastnosti latexových pojiv,“ Univerzita Pardubice, 2019.
- [36] „Particle technology labs,“ The Particle Experts, [Online]. Available: <https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/particle-size-distribution-analyses/dynamic-light-scattering>. [Přístup získán duben 2021].
- [37] Zetasizer Nano, Příručka pro uživatele, 3. vydání, Spojené království: Malvern instruments Ltd., 2007, p. 191.
- [38] „Netzsch thermal analysis,“ NETZSCH-Gerätebau GmbH, [Online]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry/dsc-214-polyma/>. [Přístup získán květen 2021].
- [39] J. Šňupárek, O. Quadrat a J. Horský, „Effect of styrene and methyl methacrylate comonomers in ethyl acrylate/methacrylic acid latex on particle alkali-swellability, film formation and thickening with associative thickeners,“ *Progress in Organic Coatings*, č. 54, pp. 99-103, 2005.