

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko–technologická
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie

Aplikace monomeru na bázi řepkového oleje při syntéze samosítujících
filmotvorných latexů

Bc. Dominik Petrnoušek

Diplomová práce
2024

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Dominik Petrnoušek**
Osobní číslo: **C22305**
Studijní program: **N0531A130054 Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Aplikace monomeru na bázi řepkového oleje při syntéze samosíťujících filmotvorných latexů**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Emulzní polymerací připravte dvě série polyakrylátových latexů lišící se typem anionaktivního emulgátoru (nepolymerizovatelný vs. polymerizovatelný). Jako výchozí monomery použijte akrylovaný derivát řepkového oleje, methylmethakrylát, butylakrylát, diacetonakrylamid a kyselinu methakrylovou. Pro zajištění "samosíťování" přidejte do disperzí po dokončení syntézy odpovídající množství dihydrazidu kyseliny adipové.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti připravených latexů (obsah koagulátu, velikost částic, minimální filmotvornou teplotu, stabilitu při skladování).
4. Detailně se zabývejte strukturou připravených kopolymerů z hlediska jejich molekulové hmotnosti, chemické a fyzikální povahy.
5. Zhotovte nátěrové povlaky a posuďte jejich lakařské vlastnosti v souvislosti s obsahem bio-monomeru a typem použitého emulgátoru. Zaměřte se na povrchové vlastnosti realizovaných nátěrových povlaků a jejich citlivost vůči působení vody.
6. Získané informace přehledně zpracujte formou diplomové práce v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jana Machotová, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant diplomové práce: **Ing. Martin Kolář**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Datum zadání diplomové práce: **22. prosince 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

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

V Pardubicích dne 22. února 2024

Prohlašuji:

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

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

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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10.5.2024

Dominik Petrnoušek

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji doc. Ing. Janě Machotové Ph.D. za vedení práce, cenné rady a připomínky které mi během její realizace poskytovala. Stejně tak Ing. Martinu Kolářovi, který mi byl trpělivým poradcem. Dále také děkuji prof. Ing. Štěpánu Podzimkovi, CSc. a doc. Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. za poskytnutí cenných dat.

Diplomov 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



ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá využitím alternativních monomerů z obnovitelných zdrojů pro syntézu filmotvorných samosíťujících latexů. Teoretická část se mimo samotné náhrady biomonomerů zabývá zejména popisem koloidních systémů, jejich syntézy, struktury a vlastností. Experimentální část se pak věnuje přípravě dvou sérií polyakrylátových latexů lišící se typem anionaktivního emulgátoru. Jejich základní vlastnosti a vliv polymerizovatelného a nepolymerizovatelného emulgátoru byly zkoumány společně s vlivem obsahu kopolymerovaného biomonomeru. U jejich povlaků a filmů pak byly zkoumány lakařské a mechanické vlastnosti.

KLÍČOVÁ SLOVA

Latex, emulzní polymerace, A4F-MALS, kyselina olejová, řepkový olej

ANNOTATION

This master thesis deals with the use of alternative monomers from renewable sources for the synthesis of film-forming self-crosslinking latexes. The theoretical part deals with the off-system substitutes of bio-monomers, mainly describing the colloidal systems, their synthesis, structure and properties. The experimental part is then devoted to the preparation of two series of polyacrylate latexes differing in the type of anionic emulsifier. Their basic properties and the influence of the polymerizable and non-polymerizable emulsifier were investigated together with the effect of the copolymerized bio-monomer content. The paint and mechanical properties of their coatings and films were then investigated.

KEYWORDS

Latex, emulsion polymerization, A4F-MALS, oleic acid, rapeseed oil

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	10
SEZNAM TABULEK	11
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	12
ÚVOD	13
1 TEORETICKÁ ČÁST	14
1.1 EMULZNÍ POLYMERACE	14
1.2 RADIKÁLOVÁ POLYMERACE	16
1.3 EMULGÁTORY	18
1.4 STABILIZÁTORY	20
1.4.1 Polymerizovatelné emulgátory	20
1.5 CORE–SHELL MORFOLOGIE POLYMERNÍCH ČÁSTIC	21
1.6 LATEXOVÉ FILMY	22
1.6.1 Minimální filmotvorná teplota – MFT	23
1.6.2 Tvorba latexových filmů	23
1.6.3 Síťování	24
1.6.4 Druhy sítí	25
1.6.5 Keto–hydrazidové síťování	27
1.7 MONOMERY PRO EMULZNÍ POLYMERACI	28
1.7.1 Alternativní monomery	29
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
2.1 PŘEHLED POUŽITÝCH MONOMERŮ	33
2.2 PŘEHLED POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ	34
2.3 POSTUP EMULZNÍ POLYMERACE	36
2.4 POUŽITÉ METODY	37
2.4.1 Stanovení obsahu koagulátu	38
2.4.2 Stanovení obsahu sušiny	38
2.4.3 Stanovení pH	38
2.4.4 Stupeň konverze a jeho stanovení	38
2.4.5 Stanovení minimální filmotvorné teploty	39
2.4.6 Stanovení velikosti částic	39
2.4.7 Stanovení zeta potenciálu	39
2.4.8 Stanovení molární hmotnosti	40
2.4.9 Stanovení stability při skladování	40
2.4.10 Stanovení mechanické stability	40
2.4.11 Stanovení odolnosti vůči elektrolytům	41
2.4.12 Měření teploty skelného přechodu	41
2.4.13 Stanovení absorpce vody	41
2.4.14 Stanovení obsahu gelu	41
2.4.15 Stanovení síťové hustoty	41
2.4.16 Vzhled nátěru	42
2.4.17 Stanovení lesku	43
2.4.18 Stanovení adheze mřížkovou zkouškou	43
2.4.19 Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou	43
2.4.20 Stanovení tvrdosti dle Persoze	43
2.4.21 Stanovení tvrdosti tužkami	43

2.4.22	Stanovení zbělání	43
2.4.23	Stanovení kontaktního úhlu a povrchové energie	44
2.4.24	Stanovení chemické odolnosti	44
2.4.25	Zkouška hloubením	44
2.4.26	Zkouška padajícím závažím	44
2.4.27	Zkouška ohybem	44
2.4.28	Infračervená spektroskopie	45
3	DISKUZE A VÝSLEDKY	45
	VYHODNOCENÍ VLASTNOSTÍ LATEXŮ	45
3.1		45
3.1.1	Charakteristické vlastnosti	45
3.1.2	Stanovení teploty skelného přechodu	46
3.1.3	Molekulová hmotnost	47
3.1.4	Stanovení stability skladování	50
3.1.5	Stanovení mechanické stability	51
3.1.6	Stanovení odolnosti vůči elektrolytu	52
3.1.7	Obsah gelu a síťová hustota	53
3.1.8	Absorpce vody	54
3.2	VYHODNOCENÍ VLASTNOSTÍ FILMŮ	55
3.2.1	Vzhled	56
3.2.2	Lesk	56
3.2.3	Stanovení adheze	57
3.2.4	Stanovení mechanických vlastností – tvrdost	58
3.2.5	Chemická odolnost	59
3.2.6	Kontaktní úhel	61
3.2.7	Mechanická odolnost	62
3.2.8	Infračervená spektroskopie	63
	ZÁVĚR	64
	PŘÍLOHY	68

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Tři intervaly emulzní polymerace dle Harkinse ¹	15
Obrázek 2: Schématický popis charakteristických fází emulzní polymerace ⁴	16
Obrázek 3: Rozpad dibenzoylperoxidu a jeho následná dekarboxylace na fenylový radikál ⁹	17
Obrázek 4: benzoylperoxid (1) a lauroylperoxid (2)	17
Obrázek 5: Kroky a varianty radikálové polymerace ¹	18
Obrázek 6: Základní princip funkce emulgátoru ¹¹	19
Obrázek 7: Varianty morfologie emulzních core-shell polymerů ¹⁵	22
Obrázek 8: Fáze tvorby filmu ¹⁷	22
Obrázek 9: Popis některých základních elementů síťovaného polymeru ²² : (1) větvicí bod, (2) elasticky aktivní řetězec, (3) visící řetězec, (4) smyčka nebo kruh, (5) vícenásobné spojení mezi dvěma větvicími body a (6) trvalé provázání mezi sousedními sítěmi	25
Obrázek 10: Dihydrazid kyseliny adipové (1) a diacetonakrylamid (2)	27
Obrázek 11: Schéma keto-hydrazidového samosíťování ²⁸	28
Obrázek 12: Metody získávání monomerů z rostlinných olejů ³²	30
Obrázek 13: Epoxidace a následná akrylace kyseliny olejové poskytující akrylovaný methylester kyseliny olejové	30
Obrázek 14: Reakční mechanismus akrylace ³⁴	32
Obrázek 15: Akrylovaný methylester kyseliny olejové z řepkového oleje	34
Obrázek 16: Typické fraktogramy zaznamenané diferenciálním refraktometrem (modrý) a detektorem MALS v poloze 90° (červený) a závislost molární hmotnosti na retenčním času (černá) pro referenční latexový kopolymer A0.	48
Obrázek 17: Typické fraktogramy zaznamenané diferenciálním refraktometrem (modrý) a detektorem MALS v poloze 90° (červený) a závislost molární hmotnosti na retenčním času (černá) pro a latexový kopolymer A20.	49
Obrázek 18: Závislost gyračního poloměru (RMS radius) na molární hmotnosti pro referenční latexový kopolymer A0. Směrnice závislosti v rozsahu $\approx 200\,000 - 5\,000\,000$ g/mol $\approx 0,5$ naznačuje přítomnost rozvětvených makromolekul, pokles směrnice v oblasti nad $\approx 5\,000\,0$	49

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Složení reakčního systému pro sérii „A“ (emulgátor Disponil FES 993)</i>	36
<i>Tabulka 2: Složení reakčního systému pro sérii „B“ (emulgátor ADEKA SR-10)</i>	37
<i>Tabulka 3: Přehled složení monomerní násady a obsahu bio-monomeru pro jednotlivé latexy</i>	37
<i>Tabulka 4: Předdefinovaná stupnice hodnocení povrchu převzatá jako obrázek z normy ČSN ISO EN 4628-8 (637071).</i>	42
<i>Tabulka 5: Přehled charakteristických vlastností latexů</i>	46
<i>Tabulka 6: Přehled hodnot teploty skelného přechodu a specifické tepelné kapacity</i>	47
<i>Tabulka 7: Výsledky měření molekulových hmotností, gyračního poloměru a stanovení zastoupení frakcí pro kopolymery ze série „A“</i>	48
<i>Tabulka 8: Výsledky měření molekulových hmotností, gyračního poloměru a stanovení frakcí série „B“</i>	50
<i>Tabulka 9: Přehled výsledků stanovení stability skladování po 30 dnech</i>	51
<i>Tabulka 10: Hodnocení mechanické stability latexů série „A“ a „B“</i>	52
<i>Tabulka 11: Odolnost jednotlivých latexů vůči elektrolytu s rostoucí koncentrací</i>	53
<i>Tabulka 12: Přehled hodnot obsahu gelu a síťové hustoty</i>	54
<i>Tabulka 13: Přehled hodnot naměřených pro nasákavost filmů</i>	55
<i>Tabulka 14: Přehled vzhledových charakteristik nátěrů na skelném substrátu</i>	56
<i>Tabulka 15: Přehled hodnot pro měření lesku</i>	57
<i>Tabulka 16: Přehled hodnot stanovení adheze</i>	58
<i>Tabulka 17: Měření tvrdosti na kyvadle dle Persoze a jeho tlumení vůči standardu a stanovení tvrdosti tužkami.</i>	59
<i>Tabulka 18: Přehled hodnot naměřených pro double-rub test provedený MEK</i>	60
<i>Tabulka 19: Přehled hodnot transmitance a zbělání vzniklé v důsledku působení vody</i>	61
<i>Tabulka 20: Přehled hodnot měření povrchové energie a kontaktního úhlu s vodou a diiodomethanem</i>	62
<i>Tabulka 21: Přehled výsledků mechanické odolnosti</i>	63

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

A4F-MALS – frakcionace průtokem asymetrickým polem + detektor rozptylu světla

ADH dihydrazid kyseliny adipové

AIBN azobisbutyronitril

AFM mikroskopie atomárních sil

AME akrylovaný methylester řepkového oleje

APE alkylfenoethoxyláty

ATRP radikálová polymerace s transferem atomu

BA butylakrylát

BPO benzoylperoxid

DAAM diacetonakrylamid

DSC diferenciální skenovací kalorimetrie

DLS dynamický rozptyl světla

KMA kyselina methakrylová

MEK methylethylketon

MFT minimální filmotvorná teplota

MMA methylmethakrylát

RI – index lomu

SBR styren–butadienový kaučuk

T_g teplota skelného přechodu

THF tetrahydrofuran

UV ultrafialové záření

ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá aplikací alternativních monomerů z obnovitelných zdrojů při syntéze filmotvorných samosíťujících latexů. To jsou koloidní systémy sestávající z polymerních částic rozptýlených ve vodě. Alternativní bio-monomery zde slouží jakožto náhrada monomerů ropných, běžně využívaných. Mezi konvenční monomerní látky se řadí například butylakrylát, methylmethakrylát nebo kyselina akrylová. Ty však vzhledem ke své chemické povaze nejsou zcela ideální, zejména ve spojitosti s ekologickou zátěží. Zdá se, že nahradit (či zastoupit) by je mohly vhodně funkcionalizované deriváty na bázi rostlinných olejů. V této práci bylo konkrétně testováno využití akrylovaného methylesteru řepkového oleje, jakožto alternativního bio-monomeru při syntéze akrylátových kopolymerů technikou emulzní polymerace. Dále bylo cílem této práce posouzení vlivu obsahu bio-monomeru na vlastnosti syntetizovaných latexů a nátěrových filmů. Zároveň byl také hodnocen vliv konvenčního (nepolymerizovatelného) a polymerizovatelného emulgátoru.

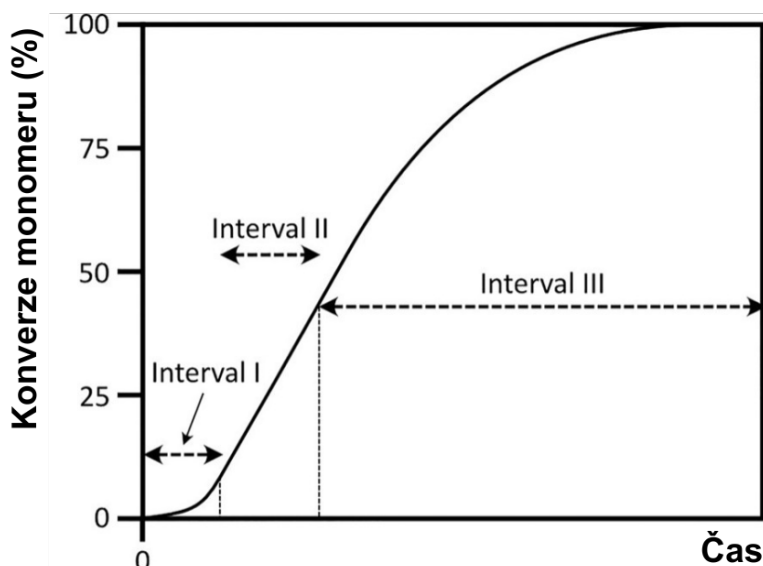
Filmotvorné latexy se vyznačují svou schopností vytvářet pevné a elastické filmy při vysychání na vzduchu při běžné teplotě nebo po tepelném vytvrzení, což je předurčuje k širokému spektru aplikací napříč různými odvětvími. Tyto latexy jsou nezastupitelnou složkou v nátěrových hmotách a povrchových úpravách, kde představují pojivovou část vodou ředitelných barev a ochranných povlaků pro kovové i nekovové substráty. Díky své vynikající přilnavosti a pružnosti nacházejí uplatnění také ve výrobě lepidel a tmelů, které jsou používány jak v domácnostech, tak v průmyslovém měřítku. Ve stavebnictví se filmotvorné latexy přidávají do betonu a maltových směsí, čímž zlepšují jejich mechanické vlastnosti, pružnost a odolnost vůči vodě, což je činí neocenitelnými v moderních stavebních technologiích. V textilním průmyslu slouží k povrchovému zpracování textilií, čímž zvyšují jejich odolnost proti opotřebení, vodě a UV záření. V automobilovém průmyslu jsou latexy důležité pro výrobu a úpravu interiérových částí vozidel, kde přispívají k odolnosti proti opotřebení a zlepšení akustických vlastností interiéru. Široká škála využití ale také znamená to, že jejich masivní výroba z fosilních zdrojů přináší velkou zátěž pro životní prostředí a naši planetu. Nahrazení ropných monomerů bio-monomery, tedy látkami pocházejícími z obnovitelných zdrojů, by však tuto zátěž mohlo snížit, ale zároveň nás nepřipraví o služby těchto nenahraditelných materiálů.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Emulzní polymerace

Emulzní polymerace je proces, který umožňuje vytvářet polymerní částice v koloidní formě rozptýlené ve vodní fázi, a to za použití emulgátoru a vodou rozpustného radikálového iniciátoru.¹ Tento způsob polymerace je široce využíván pro výrobu různorodých polymerů, včetně syntetických kaučuků, plastů a latexů, které nacházejí uplatnění v mnoha aplikacích od nátěrových materiálů po biomedicínské použití. Emulzní polymerace nabízí značné výhody pro výrobu polymerů s dobře definovanými vlastnostmi částic a morfologií. Proces umožňuje efektivní odvod tepla vznikajícího při polyreakci, zachovává nízkou viskozitu latexu při vysokých koncentracích polymeru, umožňuje kontrolu velikosti částic a jejich morfologie.

Historie emulzní polymerace sahá k pokusům člověka napodobit produkci přírodního kaučuku latexu stromem *Hevea brasiliensis*², což bylo během druhé světové války urychleno kvůli nedostatku přírodního kaučuku. Právě tato snaha vedla k rozvoji syntetických kaučukových latexů, jako je styren–butadienový kaučuk (SBR)³, a postupně k rozpoznání univerzálnosti emulzní polymerace pro výrobu široké škály polymerů. Základní princip emulzní polymerace spočívá v emulgaci monomeru (obvykle málo rozpustného ve vodě) do vodního prostředí. Přidáním vodou rozpustného radikálového iniciátoru dochází k iniciaci polymerace, při které se tvoří polymerní částice stabilizované adsorbovanými molekulami emulgátoru. Tento proces umožňuje výrobu polymerů s výrazně vyšší molekulovou hmotností ve srovnání s jinými metodami radikálové polymerace díky situování rostoucích řetězců v malých částicích, což zároveň potlačuje bimolekulární terminaci a umožňuje dosáhnout vysokých rychlostí polymerace. Emulzní polymerace představuje perfektní nástroj pro výrobu polymerů s přesně definovanými vlastnostmi, který nachází uplatnění v mnoha oblastech, kde umožňuje vytváření funkčních polymerních koloidů pro specifické aplikace.¹ Emulzní polymerace je metoda, při které dochází k tvorbě polymerů z monomerů ve vodním prostředí za přítomnosti emulgátorů a iniciátorů. Jak popsal Harkins, tento proces prochází třemi charakteristickými fázemi, označovanými jako Interval I, II a III (Obr. 1).

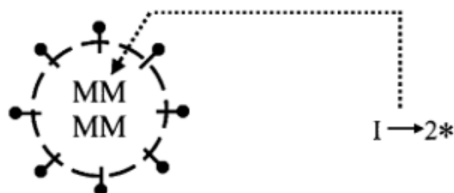


Obrázek 1: Tři intervaly emulzní polymerace dle Harkinse¹

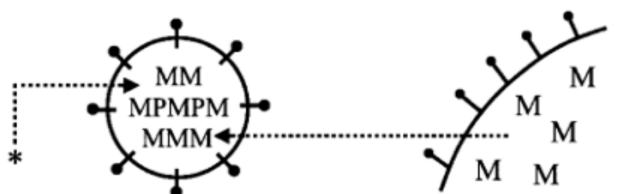
V prvním intervalu, který obvykle zahrnuje 0–5% konverze monomerů, dochází k nukleaci částic. Po nukleaci částice zůstávají koloidně stabilní a jejich růst pokračuje další polymerací monomerů. Tento jev zahajuje iniciace, kde radikály vzniklé rozpadem iniciátoru pronikají do micel a spouštějí polymeraci tím, že reagují s monomery a formují polymerní radikály. Druhý interval je charakterizován téměř konstantní rychlostí polymerace, která se děje v přítomnosti monomerních kapek. V této fázi, intervalu růstu, dochází k rychlému řetězovému přidávání monomerů k již existujícím polymerním radikálům. Prostředí micel umožňuje vysokou koncentraci monomerů, což napomáhá růstu polymerového řetězce. Třetí a závěrečný interval začíná, když systém dosáhne konverze okolo 40%. V této fázi již monomerní kapky chybí, a proto se rychlost polymerace postupně snižuje, jak je spotřebováván zbylý monomer. Tento interval vede k zastavení růstu polymerních řetězců, kde mohou rostoucí řetězce reagovat mezi sebou, což formuje vlastnosti finálního polymeru (Obr. 2). Celkově emulzní polymerace umožňuje

přesné řízení vlastností syntetizovaných polymerů, což je zásadní pro jejich široké spektrum průmyslových aplikací.¹

Interval I: Nukleace micel



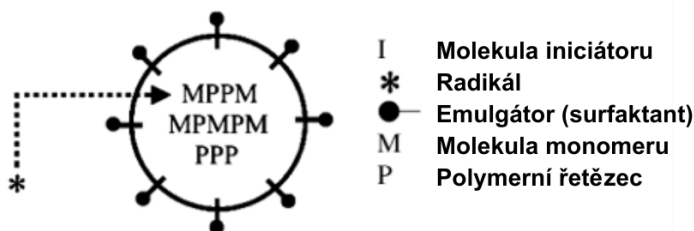
Interval II: Růst částic latexu



Částice latexu

Kapičky monomeru

Interval III: Spotřebování zbylého monomeru



Obrázek 2: Schématický popis charakteristických fází emulzní polymerace⁴

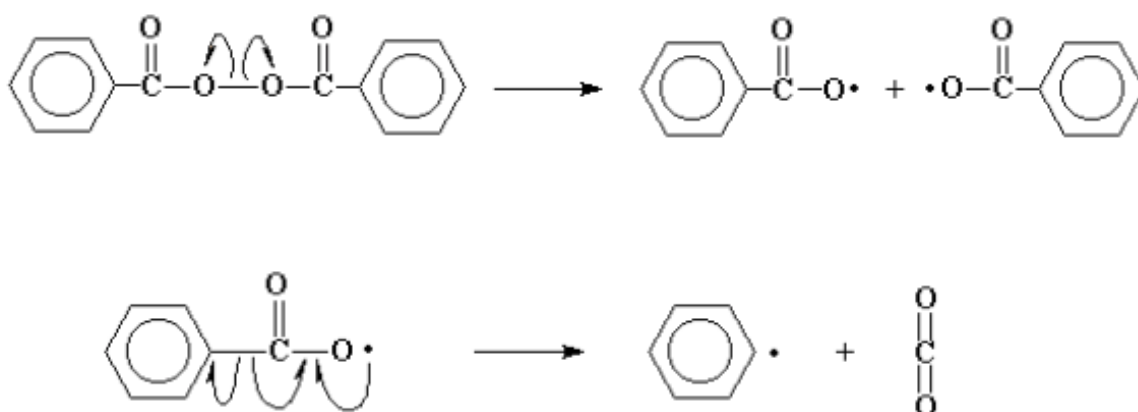
1.2 Radikálová polymerace

Radikálová polymerace je proces, ve kterém se vytvářejí polymery prostřednictvím reakcí volných radikálů. Tento proces se dělí na několik základních kroků: iniciaci, propagaci, terminaci a přenos řetězce. Na začátku, během iniciace, se volné radikály ($R\cdot$) generují z iniciátoru, typicky nestabilní sloučeniny, která se rozpadá na radikály (Obr. 3). K rozpadu iniciátoru dochází nejčastěji termicky, pomocí UV nebo redoxně⁵. Tyto radikály reagují s nenasyceným monomermem, připojí se k němu a vytvoří nový radikál ($R-CH_2-X\cdot$), který může reagovat s další molekulou monomeru a prodlužovat polymerní řetězec.

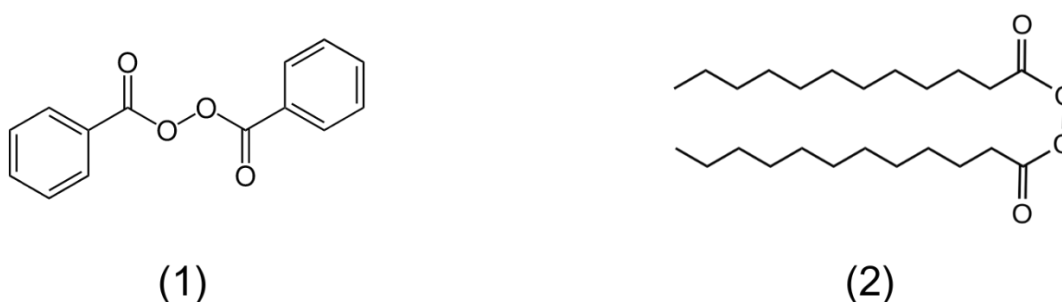
Pro klasickou radikálovou polymeraci jsou běžně používány organické iniciátory.⁶ Mezi nejpoužívanější patří azoiniátory, jako je azobisisobutyronitril (AIBN). AIBN je efektivní při vyšších teplotách, kde se rozkládá na volné radikály, které zahajují polymeraci monomerů, jako jsou akryláty a styreny. Další skupinou jsou peroxidové iniciátory, například benzoylperoxid

(BPO) (Obr. 3 a 4)) a lauroylperoxid (Obr. 4), které se také rozkládají za vzniku radikálů a jsou vhodné pro různé typy monomerů.

V oblasti emulzní polymerace jsou upřednostňovány vodou rozpustné iniciátory, které efektivně fungují ve vodném prostředí. Typickým příkladem jsou peroxodisírany, jako je peroxodisíran draselný, který poskytuje síranové radikály schopné iniciace polymerace ve vodě. Redox systémy, kombinující oxidační a redukční činidla (např. peroxid vodíku a železnaté soli), jsou další možností, které umožňují polymeraci za nízkých teplot a jsou vhodné pro citlivé aplikace. Kromě toho existují vodou rozpustné azoiniciátory, jako je 4,4'-azobis(4-cyanopentanová kyselina), které se uplatňují v situacích, kde jsou požadovány specifické vlastnosti, jako je nízko-
teplotní rozklad ve vodných systémech. Výběr iniciátoru je klíčový pro dosažení optimálních výsledků v polymeraci, ovlivňuje rychlost reakce a konečné vlastnosti polymeru. Proto je důležité zvolit iniciátor, který nejlépe vyhovuje konkrétním podmínkám a požadavkům polymeračního procesu.^{7,8}



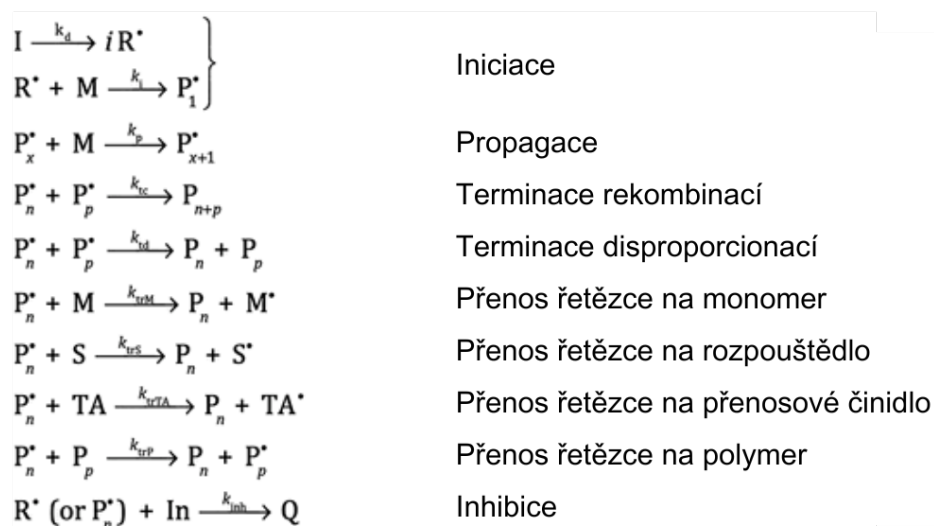
Obrázek 3: Rozpad dibenzoylperoxidu a jeho následná dekarboxylace na fenylový radikál⁹



Obrázek 4: benzoylperoxid (1) a lauroylperoxid (2)

Následuje fáze propagace, kdy se k řetězci přidávají další molekuly monomeru (Obr. 5). Tento proces je značně rychlý, s tím, že každé přidání monomeru trvá v řádech milisekund nebo méně,

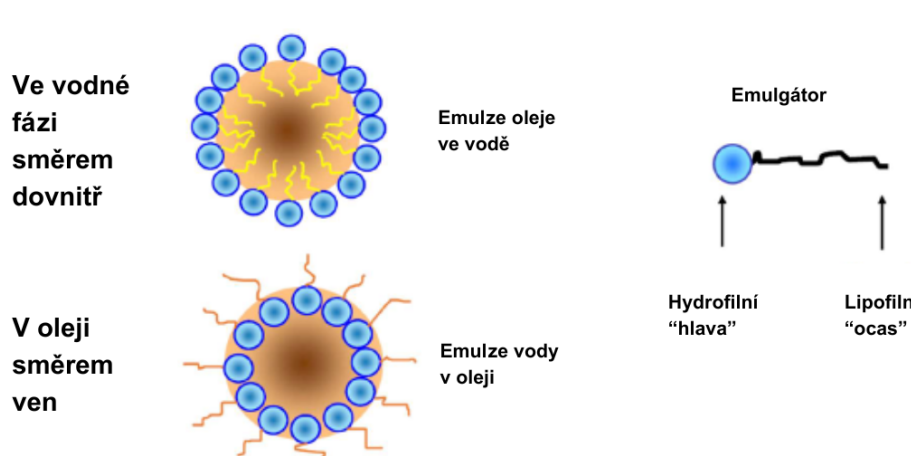
a probíhá tak dlouho, dokud řetězec neztratí svůj aktivní radikálový konec. Ztráta aktivity může nastat buď terminační reakcí s jiným volným radikálem, která může proběhnout rekombinací (spojením dvou řetězců) nebo disproporcionací (kdy jeden radikál odnímá vodíkový atom druhému, čímž oba řetězce "umírají"), nebo přesunem řetězce na jiný druh molekuly, což může zahájit růst nového řetězce.¹⁰ Přenos řetězce je důležitým mechanismem, který umožňuje regulaci molekulové hmotnosti polymeru. Dochází k němu, když propagující radikálový řetězec "předá" svůj aktivní konec jiné molekule, například monomeru, rozpouštědлу nebo přidanému přenosovému činidlu, což vede k vzniku nového radikálu schopného polymerace. V rámci emulzní polymerace, tedy procesu, ve kterém se polymerace odehrává v emulzi monomeru ve vodě s použitím emulgátorů, jednotlivé kroky probíhají jednak ve vodném prostředí, ale i uvnitř monomer–polymerních částic, a jsou zásadní pro tvorbu koloidních polymerů s přesně definovanými vlastnostmi.



Obrázek 5: Kroky a varianty radikálové polymerace¹

1.3 Emulgátory

Emulgátor neboli surfaktant, je povrchově aktivní látka, která je klíčovou složkou v procesu emulzní polymerace a umožňuje vytvoření stabilní emulze mezi monomerem, který je obvykle hydrofobní kapalina, a vodním médiem. Voda a v našem případě monomer se přirozeně nemísí, což vede k separaci do dvou oddělených fází. Zde přichází do hry emulgátor, jenž snižuje povrchové napětí na rozhraní mezi vodou a olejem, což umožňuje rozptýlení monomeru ve vodní fázi ve formě drobných kapiček. Těto stabilizace se dosahuje díky molekulární struktuře emulgátorů, které mají obvykle hydrofilní a hydrofobní části (Obr. 6).



Obrázek 6: Základní princip funkce emulgátoru¹¹

Hydrofilní část molekuly emulgátoru se orientuje směrem k vodní fázi, zatímco hydrofobní část směrem k monomerním kapičkám, což vede k vytvoření stabilní emulze. V procesu emulzní polymerace emulgátor nejenže zajišťuje vznik a stabilitu emulze, ale také hraje zásadní roli v regulaci velikosti a distribuce velikosti polymerních částic. Velikost a stabilita těchto částic mají přímý vliv na vlastnosti finálního polymeru, což z emulgátorů činí nezbytné složky pro dosažení požadovaných charakteristik materiálu. Emulgátory mohou také ovlivnit kinetiku polymerační reakce a mechanismus nukleace částic, což umožňuje vědcům a inženýrům přizpůsobit proces pro výrobu materiálů s přesně definovanými vlastnostmi.

Další důležitou funkcí emulgátorů je jejich vliv na stabilitu finálního produktu. Emulzní polymerace často vyžaduje, aby byly polymerní částice stabilní po dlouhou dobu, aby se předešlo koagulaci nebo agregaci, což by mohlo negativně ovlivnit vlastnosti materiálu. Emulgátory tedy zajišťují, že polymerní částice zůstanou dispergovány a stabilní, což je klíčové pro kvalitu a trvanlivost výsledného polymeru. Ve vědecké a průmyslové praxi se setkáme s různými typy emulgátorů, včetně aniontových, kationtových, neiontových a amfoterních emulgátorů, z nichž každý má specifické vlastnosti a aplikace. Výběr vhodného emulgátoru pro konkrétní proces emulzní polymerace je proto důležitým krokem, který vyžaduje hluboké porozumění jak chemii emulgátorů, tak i dynamice procesu polymerace. Tento výběr ovlivňuje nejen efektivitu a kontrolu procesu, ale také ekonomické aspekty výroby, což činí emulgátory klíčovými složkami v moderním průmyslu výroby polymerů.¹²

V případě této diplomové práce byly využity aniontové emulgátory, jejichž hlavní chemickou strukturou je ethoxylovaná sulfátová sůl. Tyto sloučeniny jsou vytvořeny reakcí ethylenoxidu s alkoholem, čímž vznikne ethoxylát, který je následně sulfátován k vytvoření sulfátové soli.

Tento proces přeměny vede k vzniku molekul s vysokou povrchově aktivní schopností. Jak již z výše uvedeného textu vyplývá, aniontové emulgátory mají negativně nabitou hydrofilní část (hlavu), která je solvatována ve vodném prostředí, a hydrofobní uhlovodíkový řetězec (ocas), který se orientuje k olejovým nebo hydrofobním složkám směsi. Tato dvojí afinita umožňuje aniontovým emulgátorům snižovat povrchové napětí mezi olejovými a vodními fázemi, což usnadňuje tvorbu stabilní emulze. U moderních aniontových emulgátorů je požadováno, aby z environmentálních a zdravotních hledisek neobsahovaly alkylfenoethoxyláty (APE). APE představují skupinu chemikálií známých svými potenciálně škodlivými účinky na životní prostředí, zejména svou schopností narušovat endokrinní systém ve vodních ekosystémech.¹³

1.4 Stabilizátory

V průběhu emulzní polymerace při formování a růstu částic dochází k vytváření velké plochy rozhraní mezi organickou a vodnou fází. S postupující polymerací částice rostou, což vyžaduje účinnou stabilizaci, aby se zabránilo koagulaci interagujících latexových částic. Zde se uplatňují nejen emulgátory, ale také i stabilizátory, jako jsou ochranné koloidy (například hydroxyethylcelulóza a polyvinylalkohol), které mohou být na povrch částic fyzicky adsorbovány nebo chemicky začleněny.

Stabilita koloidů tedy může být zajištěna prostřednictvím elektrostatického stabilizačního mechanismu nebo mechanismu sterické stabilizace, případně kombinací obou. Tyto mechanismy zabráňují vzájemnému slepování částic, což je zásadní pro vytvoření kvalitních latexových produktů.

1.4.1 Polymerizovatelné emulgátory

Polymerizovatelné emulgátory představují unikátní třídu povrchově aktivních látek, které mají schopnost účastnit se polymeračního procesu jako monomery. Tato vlastnost je odlišuje od konvenčních emulgátorů, které obvykle zůstávají ve směsi jako nevázaný komponent po dokončení polymerace. Polymerizovatelné emulgátory mají funkční skupinu, která umožňuje jejich kopolymerizaci s dalšími monomery, což vede ke vzniku polymerů s včleněnými jednotkami emulgátoru přímo v jejich řetězci. Využití polymerizovatelných emulgátorů má několik výhod. Především, jejich přítomnost ve struktuře polymeru pomáhá stabilizovat konečný produkt a zlepšuje jeho vlastnosti, jako je kompatibilita s různými rozpouštědly, povrchová aktivita a schopnost tvořit film. Další výhodou je, že zabudování emulgátoru do polymerního řetězce může zvýšit stabilitu polymeru z důvodu eliminování vymývání nebo migrace emulgátoru

z povrchu polymerních částic, což je běžný problém u konvenčních emulzních polymerací, kde mohou emulgátory být postupně desorbovány z polymerních částic. Použití polymerizovatelných emulgátorů tak umožňuje nejen zlepšení výkonnosti produktů, ale také přispívá k environmentální udržitelnosti tím, že se snižuje potřeba používání dalších surfaktantů a stabilizátorů.¹⁴

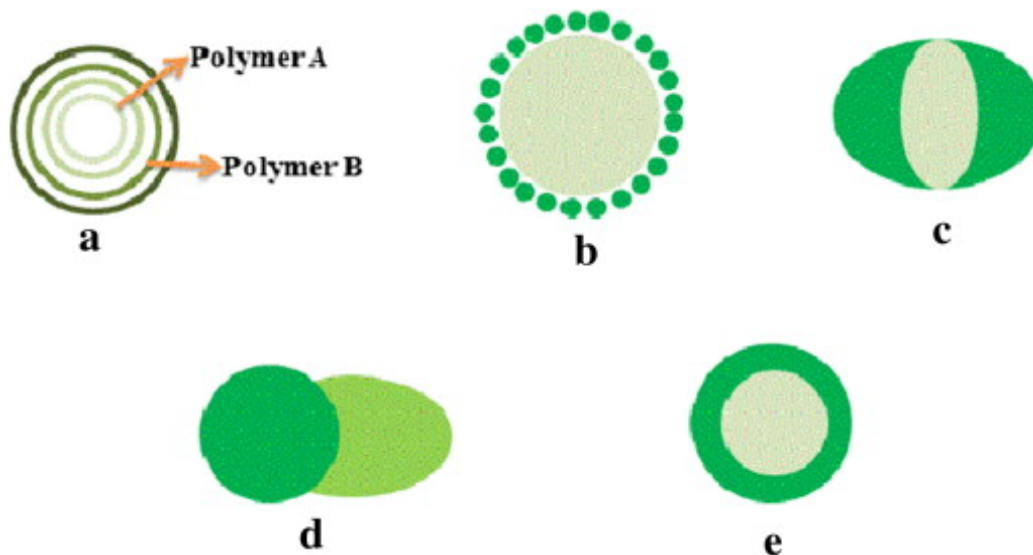
1.5 Core–shell morfologie polymerních částic

Core–shell struktura poskytuje polymery se speciální morfologií, která je typicky složena z vnitřního jádra a vnějšího obalu.¹⁵ Na rozdíl od běžných kopolymerů a směsí polymerů mohou odpovídající polymery připravené jako částice s core–shell strukturou vykazovat zlepšení nej-různějších vlastností, zejména mechanických. Typicky se jedná o odolnost proti opotřebení, pevnost v tahu, rázovou pevnost a přilnavost, jakož i výrazně vyšší odolnost vůči vodě, povětrnostním vlivům, zlepšení filmotvorných nebo optických vlastností (průhlednosti).¹⁶

Vlastnosti odvozené buď z jádra nebo pláště se mohou lišit změnou použitých materiálů nebo poměru fází core/shell. Kromě zlepšení materiálových a aplikačních vlastností jsou core–shell polymerní materiály důležité i z ekonomického hlediska, jelikož je v některých případech možné nahradit dražší chemikálie jejich levnější variantou.

Jádro se zpravidla tvoří konvenčními chemikáliemi, případně chemikáliemi připravenými běžnými chemickými metodami přímo v laboratoři, nebo v prvním kroku emulzní polymerace. Plášť se pak v drtivé většině připravuje metodou emulzní polymerace. Jako jádro se používají různé anorganické a organické látky. Za anorganické budiž uvedeny SiO₂, ZnO, TiO₂, CaCO₃. Z organických pak polymery jako poly(styren), poly(metylmakrylát), poly(butylakrylát), poly(akrylonitril) a polyuretan. Jádro a plášť jsou spojeny chemickými vazbami aktivních skupin na povrchu jádra nebo skupin vytvořených během tvorby pláště. Core–shell polymery mohou mít několik podob (Obr. 7): (a) gradientová struktura; (b) raspberry–shaped („malinová“) struktura; (c) sendvičová struktura; (d) podvojná struktura a (e) single core–shell struktura.

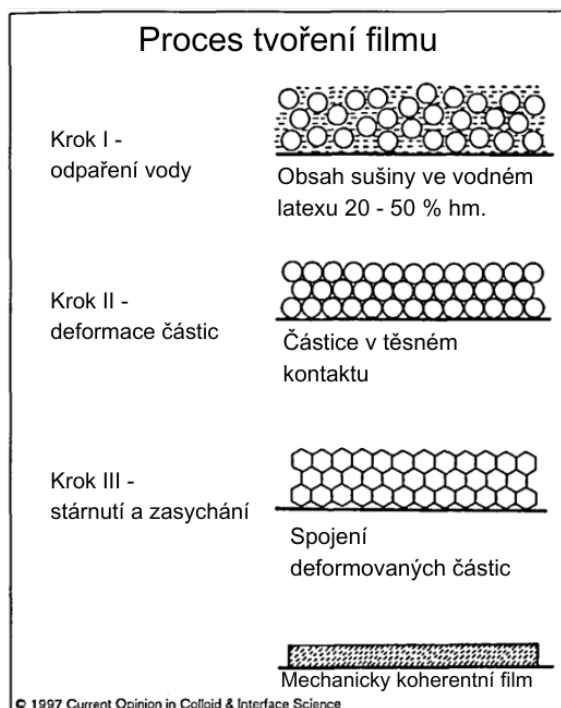
Vlastnosti jádra, jako jsou náboj, funkčnost, reaktivita skupin na povrchu, stabilita skladování a disperzní schopnost, lze upravit pomocí pláště.¹⁵ Výsledný heterogenní produkt má unikátní vlastnosti a širokou škálu potenciálních aplikací v různých oblastech.



Obrázek 7: Varianty morfologie emulzních core-shell polymerů

1.6 Latexové filmy

Latexové filmy se tvoří z latexových disperzí (Obr. 8). Tyto filmy nabízejí ekologicky šetrné alternativy k nátěrům na bázi rozpouštědel. Proces tvorby filmu lze konceptualizovat do několika fází. Zahuštění, deformace částic a inter-difuze polymerních řetězců přes hranice mezi částicemi. Tyto fáze jsou ovlivněny faktory, jako je velikost částic, iontová síla a koncentrace částic. Například při vysokých koncentracích polymerního podílu (blízko nebo nad 50 % obj.) je uspořádání částic ve filmu určeno řádem nebo neuspořádaností disperze.¹⁷



Obrázek 8: Fáze tvorby filmu¹⁷

Pochopení tvorby filmu je náročné vzhledem ke složitosti procesu a variabilitě experimentálních interpretací. Různé experimenty mohou zkoumat různé aspekty procesu, což vede k přílišným zobecněním. Například zatímco mnoho latexových filmů zasychá jako pohybující se fronta v rovině podkladu, zaměření pouze na poslední zasychající místo nemusí poskytnout reprezentativní porozumění, protože první místo zaschlo v jiný čas. Měření pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) také naznačují, že komprese spojená s tímto postupným zasycháním ovlivňuje uspořádání částic a distribuci solí a povrchově aktivních látek ve filmu.¹⁷

1.6.1 Minimální filmotvorná teplota

Minimální filmotvorná teplota (MFT) je nejnižší teplota, při které může latexový film tvořený z polymerních částic, o velikosti cca 50–500 nm,^{18,19} slinovat do neporušeného a spojitého filmu bez aplikace externího tlaku. Tento parametr je klíčový pro aplikace, jako jsou nátěry a lepidla, protože ovlivňuje podmínky, za kterých lze produkty těchto materiálů úspěšně použít. Když je latex aplikován jako povrchový nátěr, voda se postupně odpařuje, což vede k tomu, že se dispergované polymerové částice přibližují. Aby však došlo ke spojení těchto částic do homogenního filmu, musí být teplota dostatečně vysoká, aby umožnila polymerním řetězcům se pohybovat a vzájemně se propojovat (koalescence). MFT je tedy teplotně závislá vlastnost, která je určena kombinací chemického složení polymeru, použitých plastifikátorů nebo změkčovadel a dalších aditiv. Pokud je teplota pod MFT, film zůstává porézní, křehký a nedokáže vyvinout plnou adhezi či mechanickou pevnost, protože polymerní částice nejsou schopny se dostatečně spojit. Na druhé straně, při teplotě nad MFT dochází ke koalescenci částic a vzniká pevný, spojitý a pružný film. MFT lze upravit přizpůsobením složení latexu.²⁰

1.6.2 Tvorba latexových filmů

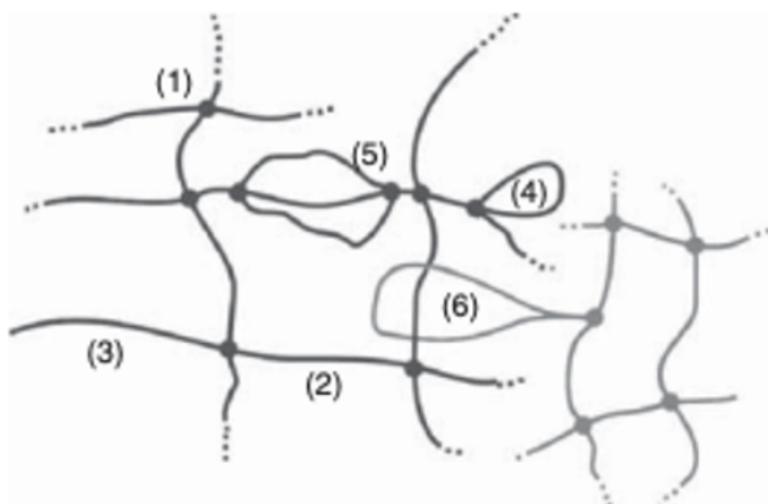
Koalescence a intersticiální síťování hrají klíčovou roli ve vývoji mechanických vlastností latexových filmů, přičemž zesítené filmy vykazují větší tuhost a odolnost v porovnání s filmy, které nebyly zesíteny. Proces zvyšování modulu pružnosti je přímo spojen s hustotou zesítení, což naznačuje, že síťování může být účinným prostředkem pro zlepšení trvanlivosti a funkčnosti nátěrových filmů a lepidel, nabízí cesty k optimalizaci jejich elasticity a přilnavosti.²¹ Zesítení navíc přináší výhodu v podobě zvýšené odolnosti na povětrnosti i chemické odolnosti, jelikož zesítené filmy v dobrých rozpouštědlech nabotnají, ale nejsou schopny se rozpustit. Aby bylo možné efektivně zavést síťování do latexového filmu, lze aplikovat dva přístupy. První z nich zahrnuje použití síťujícího činidla, které je volně přítomno ve vodné fázi a zapojuje se do

reakce s polymerem během procesu vysychání nátěrového filmu. Tento přístup vyžaduje, aby polymerní latexové částice nesly vhodné reaktivní skupiny schopné reagovat s molekulami síťovadla, což vede k vytvoření pevných vazeb mezi sousedními polymerními řetězci. V případě příliš rychlého zesíťování může však dojít k tvorbě slabšího materiálu kvůli předčasnému vzniku gelových částic. Tomu lze obvykle předejít přidáním síťovadla těsně před formováním filmu v takzvaných dvousložkových systémech, kde se síťovací reakce může aktivovat teplem nebo světlem.

Druhý typ síťovacího systému využívá směsi komplementárních reaktivních částic, kde zesíťování probíhá při fyzickém kontaktu mezi dvěma typy polymerů. Zajímavým jevem je, že i v systémech, které by obvykle nebyly mísitelné, může síťovací reakce podporovat jejich vzájemnou mísitelnost. Důležitým aspektem je rovněž rozlišení mezi inter-difuzí volných řetězců pro tvorbu gelových struktur a inter-difuzí mezi již zesíťovanými částicemi, jelikož ve druhém případě jsou možnosti difuze omezeny vazbami na rozsáhlou polymerní síť. Tento proces vyžaduje pečlivou kontrolu, protože příliš rychlé zesíťování může zastavit inter-difuzi a výsledně snížit pevnost materiálu. Pomalejší síťování, například odstraněním katalyzátoru, naopak umožňuje dosáhnout důkladnějšího zapletení řetězců na rozhraní částic, což vede k výraznému zlepšení mechanických vlastností výsledného materiálu.

1.6.3 Síťování

Síťované polymery, významné z obchodního i vědeckého hlediska, které lze považovat za polymery s nekonečnou molekulovou hmotností, vznikají buď během polymerace, nebo po polymeraci chemickým nebo fyzikálním síťováním. Míra zesíťování může výrazně změnit vlastnosti polymeru, ovlivnit jeho hustotu, viskozitu taveniny, krystalinitu a tokové chování. Na rozdíl od termoplastů, které lze tavit a přetvářet, jsou vysoce zesíťované polymery termosety; při zahřátí se netaví ani netečou. Struktura těchto sítí, ať už mírně nebo silně zesíťovaných, přispívá k jedinečným vlastnostem mnoha komerčních polymerů.



Obrázek 9: Popis některých základních elementů síťovaného polymeru²²: (1) větvící bod, (2) elasticky aktivní řetězec, (3) visící řetězec, (4) smyčka nebo kruh, (5) vícenásobné spojení mezi dvěma větvícími body a (6) trvalé provázání mezi sousedními sítěmi

Polymerní síť je v podstatě masivní, vzájemně propojená struktura, kde jsou jednotlivé molekuly propojeny buď chemickými vazbami, nebo fyzikálními propletenci. Je složitější než zjednodušená představa „obyčejné“ sítě, kterou známe z našeho makro světa. Ve skutečnosti je to nerovnoměrná a různorodá síť, kde se síťování v celém rozsahu mění. Výsledkem jsou oblasti s různými vlastnostmi v rámci jedné sítě. Homogenity je obtížné dosáhnout kvůli různým druhům nepravidlostí, které vznikají při tvorbě, jako jsou visící řetězce, které se nespojují na obou koncích, smyčky, které spojují konce řetězce ve stejném bodě, zapletené řetězce, které nejsou součástí formální struktury, a případy, kdy se jeden řetězec spojí se síťujícím uzlem vícekrát (Obr. 9).

1.6.4 Druhy sítí

1.6.4.1 Ideální síť

Jedná se o učebnicové příklady, kdy je každý řetězec na svých koncích dokonale propojen s různými síťujícími uzly, bez výše uvedených nepravidlostí. V takových sítích přispívají všechny řetězce k pružnosti sítě. Ideální síť si lze představit jako dokonale rozloženou síť, kde je každý řetězec pod stejným napětím. Tyto sítě se řídí Gaussovou statistikou, což znamená, že vykazují předvídatelné, normální distribuční chování z hlediska rozměrů řetězců a funkčnosti příčných vazeb.²²

1.6.4.2 Nedokonalé sítě

V kontrastu s ideálními sítěmi jsou nedokonalé sítě, které se ve skutečnosti vyskytují častěji. Zde se délky řetězců a jejich funkčnost značně liší a defekty, jako jsou volné řetězce a neefektivní smyčky, jsou hojné. Tyto nedokonalosti mají hmatatelné důsledky: mohou snižovat schopnost materiálu roztahovat se nebo se zotavovat z deformace, což v podstatě snižuje jeho celkovou odolnost a mechanickou pevnost, jak je patrné z nižších smykových a Youngových modulů, než by se očekávalo v ideálním případě.²³ Složitá povaha těchto sítí má rozsáhlé důsledky pro vlastnosti materiálů, které polymerům propůjčují, a ovlivňuje vše od toho, jak může materiál nabobtnat při působení rozpouštědel, až po jeho mechanickou pevnost a pružnost. Praktická syntéza polymerních sítí, zejména při chemickém síťování, často vede ke směsi těchto ideálních a nedokonalých vlastností.²³

1.6.4.3 Modelové sítě

Modelové sítě představují onu přechodnou strukturu mezi ideálními a nedokonalými polymerními sítěmi a mohou být vytvořeny nelineární polymerací nebo zesíťováním již existujících polymerních řetězců. Cílem těchto sítí je homogenní hustota síťování a známá funkčnost v síťujících uzlech, ale mohou obsahovat nedokonalosti, jako jsou volné konce nebo kruhy.²⁴

1.6.4.4 Prolínající se sítě

Prolínající se polymerní sítě (IPN z anglického označení (interpenetrating polymer network) a částečně prolínající se polymerní sítě (SIPN z anglického názvu (semi-interpenetrating polymer network) jsou složité struktury, kde se jedna polymerní síť prolíná s jinou sítí nebo lineárními polymery. V IPN jsou sítě fyzicky propletené, ale nejsou kovalentně vázané, což může ovlivnit výsledné vlastnosti materiálu. SIPN se liší tím, že obsahují lineární nebo rozvětvené polymery, které nejsou chemicky vázány na síť a lze je oddělit bez porušení chemických vazeb.²⁵

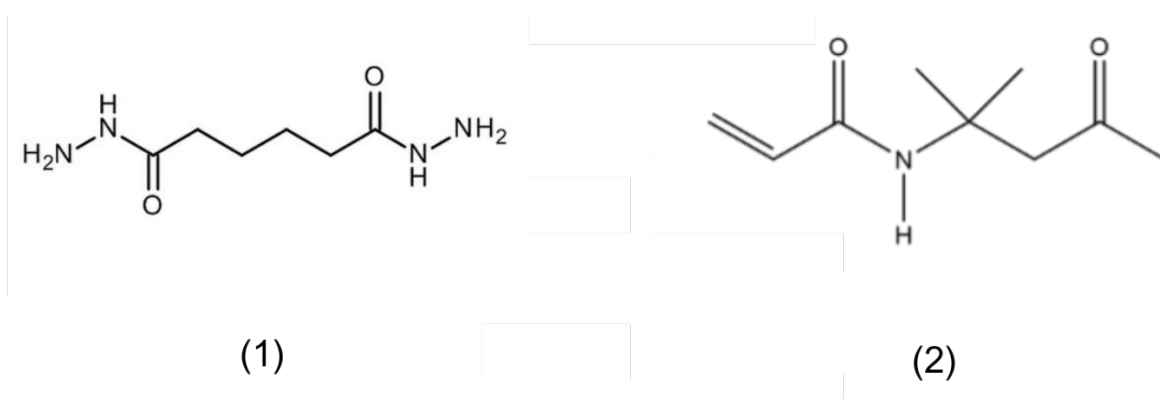
1.6.4.5 Fyzikální a chemické sítě

Fyzikální sítě se vytvářejí prostřednictvím reverzibilních fyzikálních asociací, jako jsou vodíkové vazby nebo iontové interakce, a jejich struktura se může za určitých podmínek, například při změně teploty, měnit nebo obracet. Chemické sítě jsou naproti tomu tvořeny trvalými kovalentními vazbami.

Zesíťování může být buď intermolekulární, kdy se propojí dvě různé molekuly polymeru, nebo intramolekulární, kdy se vytvoří smyčky v rámci jedné molekuly polymeru. Rovnováha mezi těmito dvěma typy síťování závisí na faktorech, jako je koncentrace polymeru a struktura síťovadla, což může vést k různým strukturám sítě. Stupeň síťování a struktura síťovadla jsou rozhodující pro určení vlastností sítě, jako je segmentální pohyblivost a relaxační časy.

1.6.5 Keto–hydrazidové síťování

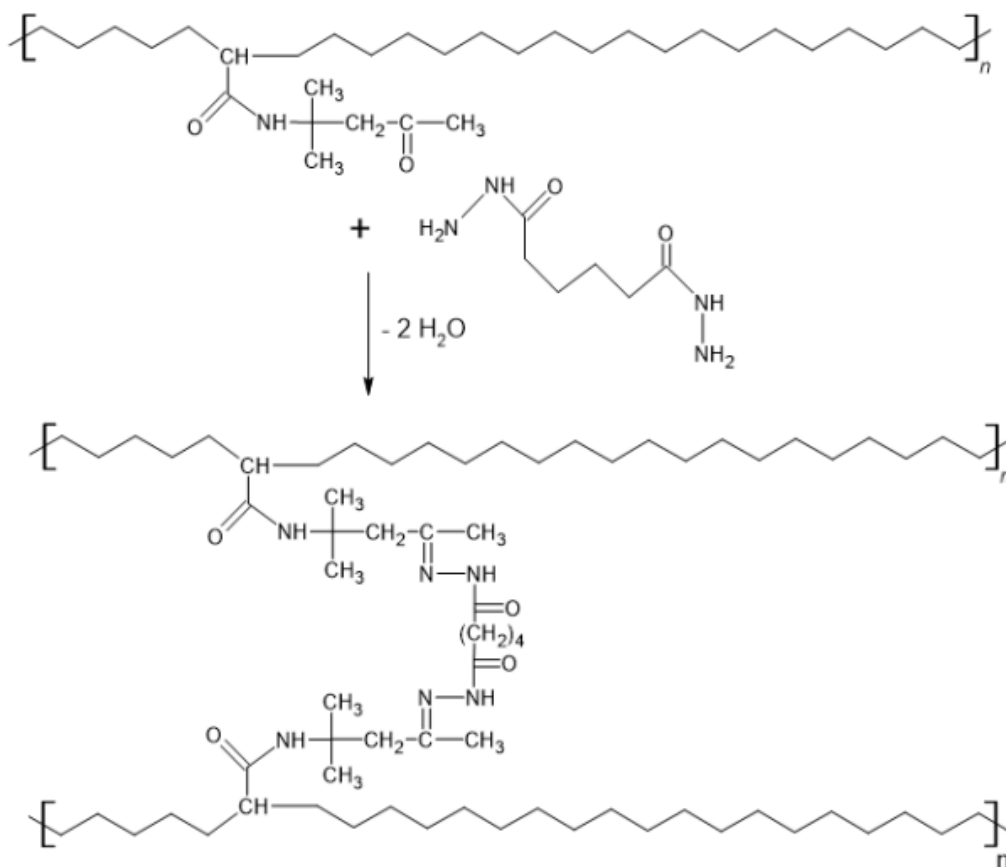
Diacetonakrylamid (DAAM) se používá při emulzní polymeraci k vytváření samosíťujících latexových disperzí, které lze později zesíťovat dihydrazidem kyseliny adipové (ADH) (Obr. 11). V těchto systémech se DAAM obvykle udržuje v množství menším než 5 % směsi monomerů, aby se zabránilo předčasnému zesíťování a zachovala se dobrá skladovací stabilita. Během tvorby filmu se s odpařováním vody odpařuje i alkalizační činidlo, což snižuje pH systému a urychluje proces síťování mezi kopolymerovaným DAAM a ADH (Obr. 10) za vzniku ketimínové vazby. Přídavek alkalizačního činidla zvyšuje mechanickou pevnost a trvanlivost nátěrů a zároveň zajišťuje dobrou stabilitu v nádobě při vyšším pH. Tento mechanismus síťování je zvláště užitečný při výrobě vysoce účinných nátěrů pro různé aplikace.²⁶



Obrázek 10: Dihydrazid kyseliny adipové (1) a diacetonakrylamid (2)

Výzkum akrylového latexu, který byl funkcionalizován kopolymerací s DAAM odhalil, že při síťovací reakci vzniká imin, na rozdíl od dřívějších tvrzení o vzniku enamínu. Síťování probíhalo pomaleji u větších částic, což naznačuje, že limitujícím krokem je pohyb síťovacího činidla. Tato reakce byla rovněž katalyzována kyselinou a byla účinnější při nižším obsahu vody. Načasování síťování ve vztahu ke koalescenci částic bylo možné pochopit sledováním pH a hmotnosti polymeru během tvorby filmu. Kromě toho byla pozorována migrace povrchově aktivní látky na povrch, což ovlivnilo kvalitu povlaku. Kvalita povlaku byla také ovlivněna stupněm zesíťování, pružností částic a rychlostí schnutí, která závisí na okolní vlhkosti. Pohyb

povrchově aktivní látky byl také iniciován, když se částice deformovaly při teplotách mnohem vyšších, než je jejich teplota skelného přechodu (T_g).²⁷



Obrázek 11: Schéma keto–hydrazidového samosíťování²⁸

1.7 Monomery pro emulzní polymeraci

Emulzní polymerace je fascinující proces, který stojí v základu výroby mnoha polymerů s různorodými aplikacemi, od syntetických kaučuků po termoplasty a adheziva. To znamená i širokou škálu vstupních surovin. Nejběžněji používané polyakrylátové disperze jsou často volbou pro výrobu nátěrových hmot a lepidel, díky jejich vynikajícím filmtvorným schopnostem a odolnosti proti UV záření. Styren–akrylátové disperze jsou obzvláště ceněny za jejich přilnavost a odolnost vůči stárnutí a používají se v širokém spektru aplikací v nátěrovém průmyslu. Vinylakrylátové disperze jsou zase preferovány pro aplikace ve vnitřních prostorech kvůli jejich dobrému krycímu účinku a adhezním vlastnostem. Další běžné typy vodných disperzí zahrnují vinylacetátové homopolymery, které jsou užitečné v lepidlech a nátěrech pro jejich ekonomičnost a univerzální použití, a polyvinylacetát–etylenové disperze, které nabízejí lepší

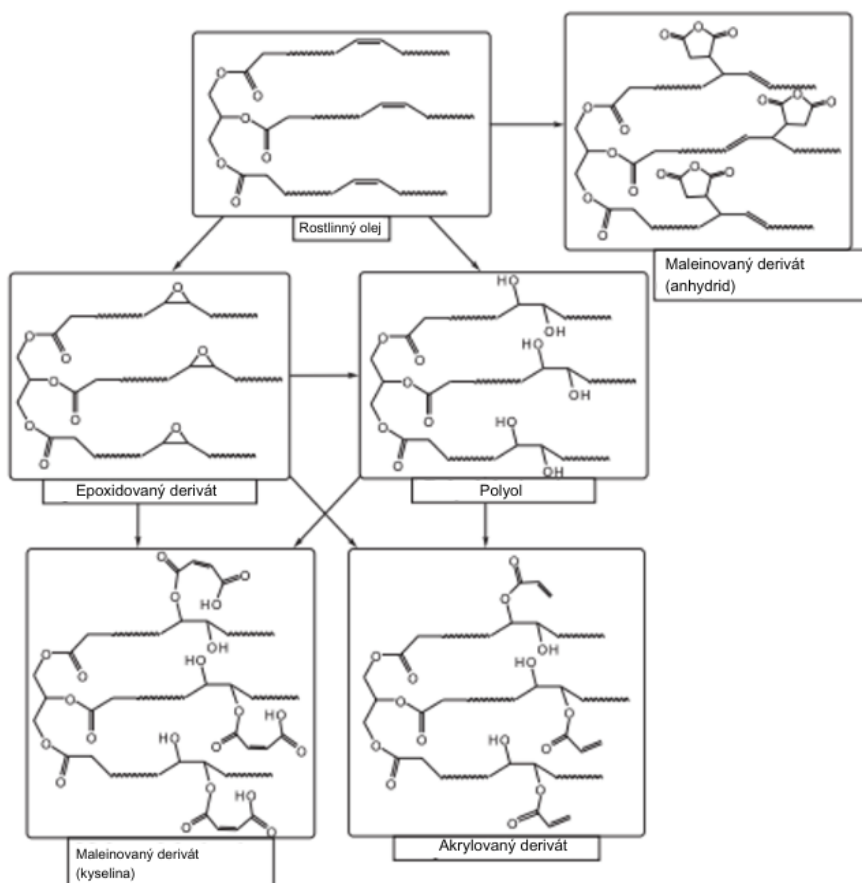
pružnost a odolnost proti vlhkosti. Dále se v průmyslových aplikacích využívají disperze polybutadienové, polybutadien–akrylonitrilové, polybutadien–pyridinové, polyvinylchloridové. Polyvinylidenchloridové, polytetrafluorethylenové, polyvinyletherové, polyisobutylenové, případně dále také disperze alkydové, polyesterové, epoxidové, epoxyesterové a polyurethanové.²⁹

1.7.1 Alternativní monomery

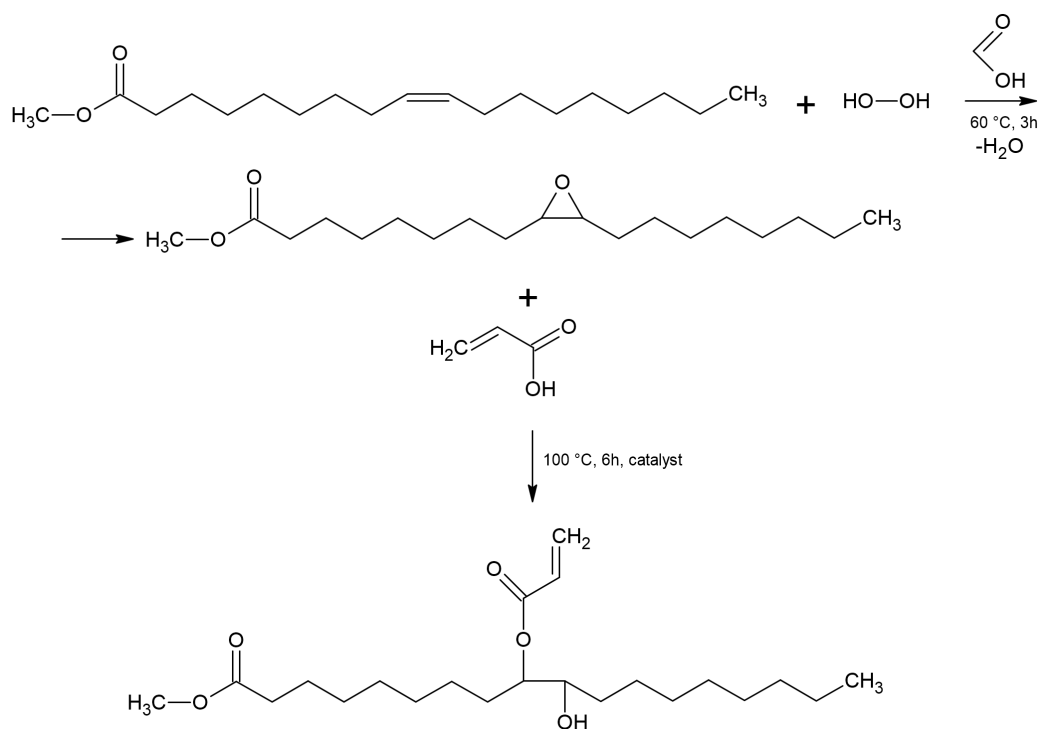
Během posledních 50 let se syntetické polymery odvozené z ropy staly nedílnou součástí různých průmyslových odvětví díky své univerzálnosti a nákladové efektivitě. Jejich dopad na životní prostředí však vede k přechodu na udržitelnější alternativy, jako jsou biologicky odbouratelné polymery a polymery z obnovitelných zdrojů, často označované jako "zelené polymery". Tento přechod je motivován potřebou řešit znečištění polymerním odpadem, šetřit zásoby ropy a zmírnit účinky globálního oteplování.

Z rostlin lze přímo extrahovat oleje, které jsou klíčové pro syntézu environmentálně šetrných polymerů. Rostlinné oleje jsou z chemického hlediska triglyceridy vyšších mastných kyselin, které se liší stupněm nasycení a jsou klasifikovány na základě jejich schopnosti vytvrzovat při kontaktu se vzduchem.³⁰ Rostlinné oleje se spotřebovávají především v potravinářském průmyslu, ale díky své biologické odbouratelnosti a udržitelnosti jsou stále více využívány i pro nepotravinářské účely. Tyto látky mohou být používány jako multifunkční monomery pro polymerace nebo jako činidla pro síťování, často transformované na epoxidy a polyoly. Glycerol, vedlejší produkt výroby mýdla nebo biodieselu, a ricinolejová kyselina z ricinového oleje, jsou příklady monomerů využitelných pro výrobu různých polymerů.

Navzdory svému potenciálu se polymery na bázi rostlinných olejů potýkají s problémy, jako je křehkost a nižší tepelná odolnost ve srovnání se syntetickými alternativami. V současné době probíhá úsilí o zlepšení jejich vlastností pomocí chemických modifikací výchozích rostlinných olejů s cílem vyrovnat se kvalitě syntetických výrobků a zároveň využít jejich ekologických výhod. Tyto zmíněné úpravy jsou zejména epoxidace a akrylace (Obr. 12 a 13).³¹



Obrázek 12: Metody získávání monomerů z rostlinných olejů³²



Obrázek 13: Epoxidace a následná akrylace kyseliny olejové poskytující akrylový methylester kyseliny olejové

Epoxidace přeměňuje rostlinné oleje na reaktivnější formy přidáním epoxidové skupiny za použití různých katalyzátorů čtyřmi hlavními metodami: konvenční (Priležajevova reakce), za použití kyselých iontoměničových pryskyřic, chemoenzymatických a kovem katalyzovaných systémů. Každá metoda má své výhody, přičemž konvenční metoda je nejběžnější díky své jednoduchosti a nízké ceně. Problémy, jako jsou vedlejší reakce, volba katalyzátoru a reakční podmínky, však ovlivňují účinnost a kvalitu produktu, což vede k neustálému úsilí o optimalizaci v průmyslových aplikacích.³³

Mechanismus akrylační reakce zahrnuje reakci mezi epoxidovými skupinami epoxidovaných rostlinných olejů a karboxylovou skupinou kyseliny akrylové (Obr. 14). Je založen na esterifikaci epoxidových skupin v oleji s karboxylovými skupinami kyseliny akrylové. Tato reakce může být katalyzována různými látkami, včetně triethylaminu (TEA) nebo triethylfosfinoxidu. Při akrylační reakci tedy epoxidovaný rostlinný olej, který obsahuje epoxidové skupiny vzniklé reakcí s peroxokyselinami, reaguje s kyselinou akrylovou, čímž dochází k otevření epoxidového kruhu a jeho následné esterifikaci. Tímto způsobem se vytváří akrylovaný epoxidovaný rostlinný olej, který může mít využití při výrobě polymerů a kompozitních materiálů³⁴. Tímto procesem také byly připraveny deriváty oleje modifikované akryloyl skupinami. Během akrylace může být sledován průběh reakce různými analytickými technikami. Například sledováním poklesu epoxidových skupin, protože reagují s kyselinou akrylovou a mění se na estery. Jednou z metod je infračervená spektroskopie (IR), která může detekovat charakteristické absorpční pásy pro epoxidové skupiny a karboxylové skupiny kyseliny akrylové.³⁵

Katalyzátory hrají zásadní roli při urychlování reakce. Běžné katalyzátory, jako je TEA a triethylfosfinoxid, urychlují akrylační proces, ale kvůli své toxicitě vyžadují opatrné zacházení. Alternativní, bezpečnější katalyzátor známý jako AMC-2 (Ampac Fine Chemicals) prokázal účinnost při urychlování reakce a zároveň inhibuje homopolymerizační reakci.³⁶

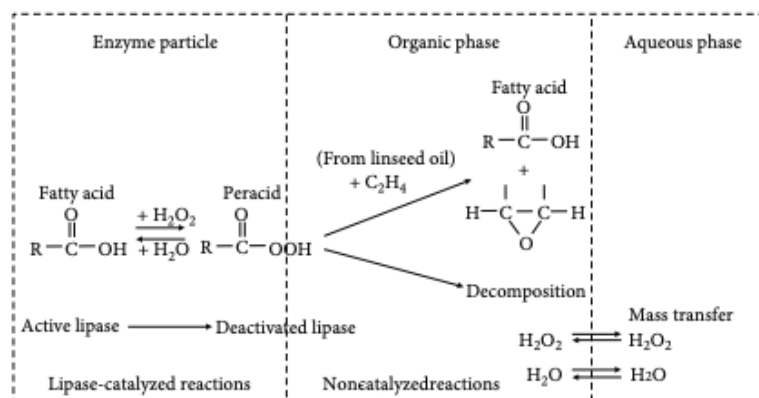
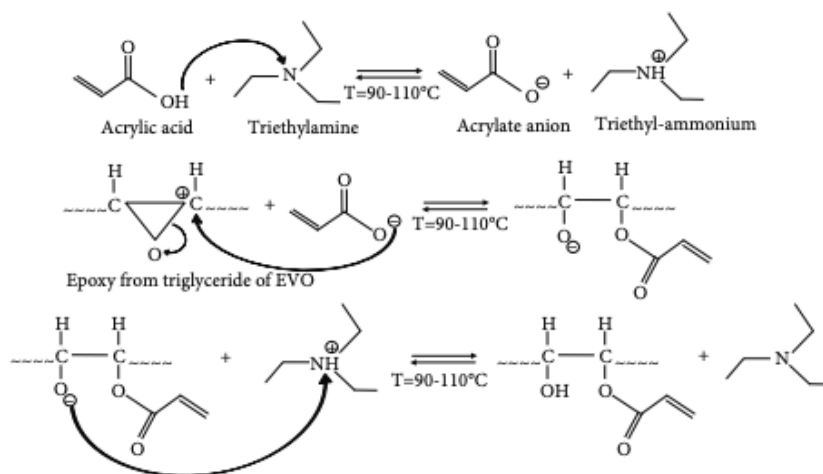


FIGURE 3: Reaction of chemoenzymatic epoxidation [27].



Obrázek 14: Reakční mechanismus akrylace³⁴

Akrylované monomery můžeme charakterizovat několika způsoby. Například je jím metoda jodového čísla. Ta je klíčová nejen pro charakterizaci rostlinných olejů a tuků, ale i jejich akrylovaných derivátů, protože určuje stupeň nenasycenosti, což je důležité pro pochopení jejich potenciálu k chemickým reakcím. Pokud jde o vliv epoxidace na jodové číslo, po epoxidaci by mělo jodové číslo klesnout kvůli tvorbě epoxidových skupin na dvojných vazbách olejů, což snižuje stupeň nenasycenosti. Nicméně, jodové číslo se opět zvýší po procesu akrylace, kdy dojde k otevření kruhu epoxidových skupin pomocí kyseliny akrylové a vzniku dvojných vazeb ve formě akryloyl skupin.³³

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Přehled použitých monomerů

Při syntéze vodných polymerních disperzí byly použity následující monomery:

- **Methylmethakrylát (MMA)**

Molární hmotnost: 100,12 g/mol

Registrační číslo CAS: 80–62–6

Výrobce: Sigma-ldrich s.r.o. (USA)

- **Butylakrylát (BA)**

Molekulová hmotnost: 128,17 g/mol

Registrační číslo CAS: 141–32–2

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)

- **Kyselina methakrylová (KMA)**

Molekulová hmotnost: 86,09 g/mol

Registrační číslo CAS: 79–41–4

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)

- **Diacetonakrylamid (DAAM)**

Molekulová hmotnost: 169,22 g/mol

Registrační číslo CAS: 287–97–4

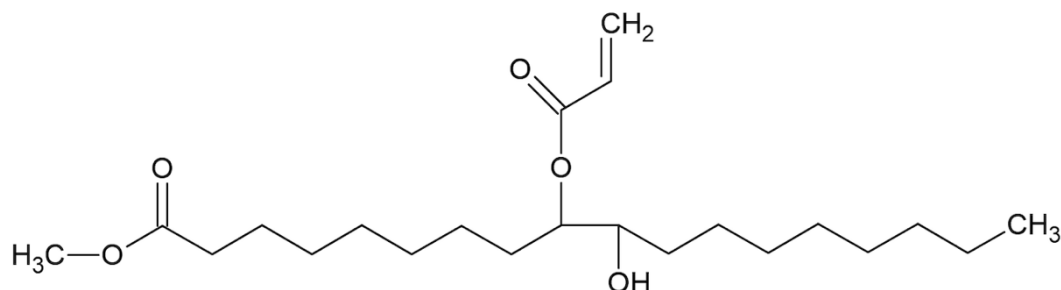
Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)

Dále byly při syntéze latexů použity *akrylovaný methylester řepkového oleje (AME)*. Tato sloučenina byla syntetizována v laboratořích Katedry fyzikální chemie a Ústavu makromolekulárních materiálů Univerzity Pardubice.

E.E. meziproduktu: 2,2 mol/kg

Jodové číslo: 55,7 I₂/100g

Zastoupení mastných kyselin řepkového oleje může mírně kolísat, ale zpravidla vypadá takto: k. olejová (50–70 %), k. linolová (15–30 %), k. alfa-linolenová (5–13 %), k. palmitová (2–6 %), k. stearová (0,5–2%).³⁷



Obrázek 15: Akrylovaný methylester kyseliny olejové z řepkového oleje

2.2 Přehled použitých chemikálií

• *Disponil FES 993*

Registrační číslo CAS: 68891–38–3

Výrobce: BASF Inc. (USA)

Nepolymerizovatelný emulgátor pro sérii „A“

• *Adeka REASOAP SR–10*

Zkratka: SR–10

Výrobce: ADEKA CHEMICALS (Japonsko)

Polymerizovatelný emulgátor pro sérii „B“

• *Methylethylketon (MEK)*

Molekulová hmotnost: 72,11 g/mol

Registrační číslo CAS: 78–93–3

Výrobce: PENTA Chemicals Unlimited (Česká republika)

Činidlo pro test chemické odolnosti

• *2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP 95)*

Molekulová hmotnost: 89,136 g/mol

Registrační číslo CAS: 124–68–5

Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o. (USA)

Alkalizační prostředek

- ***Toluen***

Molekulová hmotnost: 92,14 g/mol

Registrační číslo CAS: 108–88–3

Výrobce: Lach:ner chemicals (Česká republika)

Činidlo pro stanovení síťové hustoty

- ***Tetrahydrofuran***

Molekulová hmotnost: 72,11 g/mol

Registrační číslo CAS: 109–99–9

Výrobce: Lach:ner chemicals (Česká republika)

Činidlo pro extrakci a stanovení obsahu gelu

- ***Chloroform stabilizovaný***

Molekulová hmotnost: 119,38 g/mol

Registrační číslo CAS: 67–66–3

Výrobce: PENTA Chemicals unlimited (Česká republika)

- ***Peroxodisíran amonný***

Molekulová hmotnost: 228 g/mol

Registrační číslo CAS: 7727–54–0

Výrobce: Lach:ner chemicals (Česká republika)

Radikálový iniciátor

- ***Dihydrazid kyseliny adipové***

Zkratka: ADH

Molekulová hmotnost: 174,2 g/mol

Registrační číslo CAS: 1071–93–8

Výrobce: TCI Europe (Švýcarsko)

Síťovadlo

2.3 Postup emulzní polymerace

Byly připraveny dvě série vodných polymerních disperzí. Množství reakčních komponent jsou uvedena v Tab. 1. Série „A“ byla technikou dvou krokové emulzní polymerace syntetizována za použití emulgátoru Disponil FES 993 (Tab. 1), série „B“ pak za použití emulgátoru Adeka SR–10 (Tab. 2). Násada do reaktoru se pak dále sestávala z demineralizované vody, peroxidisíranu amonného jakožto iniciátoru a monomerů. Emulze monomerů byla vždy syntetizována na stejném základu – BA, MMA, KMA a DAAM. Jejich poměry se pak lišily v závislosti na zvyšujícím se množství přidaného AME (0, 10, 15, 20, 25 a 30 hm. %), viz Tab. 3. Jakožto referenční vzorky byly u série „A“ i „B“ syntetizovány dva latexy s nulovým obsahem biomonomeru. Každý latex byl připraven dvakrát pro ověření reprodukovatelnosti. V prvním kroku byla do reakční nádoby předložena destilovaná voda společně s emulgátorem, který se lišil dle série „A“/ „B“ (Tab. 1 a 2). Po vyhřátí reaktoru na 85 °C byl za stálého míchání pod inertní atmosférou (N₂) přidán iniciátor. V následujícím kroku bylo nejprve syntetizováno jádro polymerních částic (core). Při jeho syntéze byla do emulgační baňky předložena destilovaná voda, roztok iniciátoru, příslušný emulgátor a monomery dle poměrů konkrétního latexu (Tab. 1–3). Doba přikapávání emulze činila 60 min a poté byl reakční systém ještě po dobu 15 min ponechán polymerovat.

Tabulka 1: Složení reakčního systému pro sérii „A“ (emulgátor Disponil FES 993)

Komponenta	Reak-tor	Hmotnost (g)	
		Monomerní emulze "CORE"	Monomerní emulze "SHELL"
Voda	16,25	29	29
Disponil FES 993	0,125	1,85	1,85
Peroxodisíran amonný	0,175	0,175	0,175
Monomery	0	25	25

Tabulka 2: Složení reakčního systému pro sérii „B“ (emulgátor ADEKA SR–10)

Komponenta	Reak-tor	Hmotnost (g)	
		Monomerní emulze "CORE"	Monomerní emulze "SHELL"
Voda	16,25	29	29
ADEKA SR–10	0,04	0,61	0,61
Peroxodisíran amonný	0,17	0,17	0,17
Monomery	0	25	25

Poté ihned započalo přikapávání emulze určené pro syntézu obalu (shell) polymerních částic dle Tab. 1–3. Do emulgační baňky byla předložena destilovaná voda, roztok iniciátoru, příslušný emulgátor a monomery. Doba přikapávání činila opět 60 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 polyetylenové láhvi.

Následovalo zalkalizování latexu pomocí AMP 95 na pH = 8. Posléze bylo přidáno ekvimolární množství ADH vzhledem k množství kopolymerovaného DAAM ve formě 10 % vodného roztoku (0,625 g ADH rozpuštěného v 5,9 g vody). Nakonec byl latex doalkalizován na pH 8,5 pomocí AMP 95.

Tabulka 3: Přehled složení monomerní násady a obsahu bio-monomeru pro jednotlivé latexy

Vzorek	Obsah bio-monomeru (hm. %)	Monomer (g)									
		MMA		BA		KMA		DAAM		AME	
		Core	Shell	Core	Shell	Core	Shell	Core	Shell	Core	Shell
A/B0	0	10,75	9,75	13,5	13,25	0,75	0,75	0	1,25	0	0
A/B10	10	9,65	8,70	12,10	11,80	0,75	0,75	0	1,25	2,5	2,5
A/B15	15	9,10	8,15	11,40	11,10	0,75	0,75	0	1,25	3,75	3,75
A/B20	20	8,52	7,62	10,72	10,37	0,75	0,75	0	1,25	5,00	5,00
A/B25	25	7,97	7,1	10,02	9,65	0,75	0,75	0	1,25	6,25	6,25
A/B30	30	7,42	6,57	9,32	8,92	0,75	0,75	0	1,25	7,5	7,5

2.4 Použité metody

Vodné polymerní disperze byly následně testovány nejprve ve formě latexu (obsah koagulátu, sušina, konverze, pH, velikost částic a zeta potenciál), poté bylo upraveno pH na 8,5 pomocí AMP 95 a vzorky znovu analyzovány (viskozita, velikost částic a zeta potenciál, MFT, molární hmotnost). Také byla testována jejich stabilita (při skladování, mechanická, vůči elektrolytům).

Z připravených latexů pak byly do forem ze silikonového kaučuku odlity filmy s tloušťkou v mokřém stavu přibližně 1 mm, které byly ponechány vysychat po dobu 2 měsíců při laboratorní teplotě (22 ± 2 °C). Na nich byl testováno T_g , absorpce vody, obsah gelu, síťová hustota a další hodnoty stanoveny pomocí IČ. Dále byly zhotoveny filmy na ocelovém a skleněném substrátu. Na nátěrech na skleněném podkladu byl hodnocen po 14 dnech zasychání při laboratorní teplotě vzhled, lesk, tvrdost, adheze, kontaktní úhel s vodou, zbledání a odolnost proti MEK. Na nátěrech na ocelovém podkladu byl pak hodnocen ohyb, pád závaží a hloubení.

2.4.1 Stanovení obsahu koagulátu

Stanovení obsahu koagulátu začalo izolací koagulované frakce z celkového objemu vzorku. Toho bylo dosaženo filtrací přes jemné síto ihned po syntéze. Po separaci byl koagulát vysušen v sušárně, což zajistilo odstranění veškeré vlhkosti. Vysušený koagulát byl následně zvážen na analytických vahách.

2.4.2 Stanovení obsahu sušiny

Obsah sušiny byl vyhodnocen v souladu s normou ČSN EN ISO 3251.

2.4.3 Stanovení pH

pH bylo vyhodnoceno v souladu s normou ČSN EN ISO 787–9.

2.4.4 Stupeň konverze a jeho stanovení

Stupeň konverze monomerů je indikátorem efektivity polymeračního procesu. Pro účely měření byl tento proces zahájen navážením vzorku polymerní disperze na Petriho misku, jejíž předchozí hmotnost byla pečlivě zaznamenána. Byl přidán hydrochinon a následně byla miska vložena do sušárny nastavené na teplotu 100 °C a vzorek se sušil po dobu 24 h. Po uplynutí této doby byla miska se vzorkem vyjmuta ze sušárny, uchována v exikátoru a po dosažení pokojové teploty opět zvážena. Pro zajištění reprezentativnosti výsledků bylo měření provedeno ve třech opakováních. Na základě získaných dat a výpočtu byl určen stupeň konverze. Výsledek je vyjádřen jako procentuální podíl teoreticky možné hmotnosti polymeru, která byla skutečně dosažena, a odráží tak množství monomerů, které bylo během reakce účinně přeměněno na makromolekulární látky.

$$m_{\text{polymer teor}} = \frac{m_{\text{mokrý vzorek}}(g) * (m_{\text{mopnomerní násada}}(g) - m_{\text{koagulát}}(g))}{(m_{\text{celý reakční systém}}(g) - m_{\text{koagulát}}(g))}$$

$$\text{stupeň konverze (\%)} = \frac{m_{\text{suchý vzorek}}(g) * 100}{m_{\text{polymer teor.}}}$$

2.4.5 Stanovení minimální filmotvorné teploty

Minimální filmotvorná teplota (MFT) byla vyhodnocena v souladu s normou ISO 2115:1996. Jako měřicí přístroj byl použit MFFT 60 (RHH s.r.o., Česká republika). Vzorek nátěru se aplikuje na panel, který má jednotlivé sekce nastavené na různé teploty. Jak vzorek chladne a přechází různými teplotami, je sledováno, na kterém bodě přestává vytvářet spojitý film a začíná projevovat diskontinuity nebo trhliny. Tato teplota je pak zaznamenána jako MFT.

2.4.6 Stanovení velikosti částic

Stanovení velikosti částic polymerních disperzí bylo provedeno za použití metody dynamického rozptylu světla (Dynamic Light Scattering, DLS). Metoda DLS je schopná detekovat velikost částic v rozmezí submikronových rozměrů. Měření byla realizována s využitím analyzátoru Litesizer 500 (Anton Paar, Rakousko), jenž je vybaven laserovým zdrojem. Během měření prochází koherentní laserové záření vzorkem disperze, přičemž dochází k jeho rozptylu na částicích. Detektor zachytí změny v intenzitě rozptýleného světla, které jsou přímo proporcionální Brownově pohybu částic. Rychlost Brownova pohybu je inverzně proporcionální k velikosti částic, což umožňuje, na základě změn intenzity světla a aplikace Stokes–Einsteinovy rovnice, vypočítat hydrodynamický poloměr částic. Výsledné hodnoty jsou prezentovány ve formě distribuce velikosti částic. Měření probíhalo při 25°C.

2.4.7 Stanovení zeta potenciálu

Stanovení zeta potenciálu polymerních disperzí bylo realizováno s cílem posoudit stabilitu disperzního systému. Zeta potenciál, reprezentující velikost elektrického náboje na rozhraní částice a disperzního média, slouží jako indikátor elektrostatické stability. Při vysokých hodnotách zeta potenciálu dochází k repulsi mezi částicemi, čímž se zabraňuje koagulaci a zajišťuje se tak stabilní suspenze. Naopak nízké hodnoty zeta potenciálu jsou spojeny s redukovanou odpuzující silou, což může vést k aglomeraci a následné sedimentaci částic. Zeta potenciál byl měřen

aplikací vnějšího elektrického pole na vzorek polymerní disperze umístěný v elektroforetické kyvetě. Elektroforetický pohyb nabitých částic směrem k elektrodě s opačným nábojem byl kvantifikován pomocí elektroforetické laserové Dopplerovy anemometrie, která poskytuje údaje o rychlosti a směru pohybu. Rychlost pohybu částic je přitom přímo úměrná zeta potenciálu. Měřicí přístroj byl opět Litesizer 500 (Anton Paar, Rakousko).

2.4.8 Stanovení molární hmotnosti

Měření molární hmotnosti bylo provedeno metodou frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli (asymmetric flow field flow fractionation, AF4) na přístroji Eclipse firmy Wyatt Technology (Německo) a následnou detekcí pomocí RI (refraction index detector) a MALS (multi-angle light scattering) detektoru. Byl použit dlouhý kanál, tloušťka 350 μm , membrána Ultracel PLCCC 5 kDa, mobilní fáze tetrahydrofuran (THF). Detektor víceúhlového rozptylu světla (multi-angle light scattering, MALS) DAWN firmy Wyatt Technology a diferenciální refraktometr (RI detektor) Optilab od téže firmy. Koncentrace vzorků $\approx 2,5 \text{ mg/ml}$ v THF, nástřik 100 μl . Vyhodnocení MALS dat bylo provedeno následovně: První pík polymeru: formalismus dle Zimma; pík nanogelů: formalismus dle Berryho.

2.4.9 Stanovení stability při skladování

Stabilita skladování byla ověřena měřením velikosti částic a zeta potenciálu po 30 dnech skladování latexu při teplotě 40 $^{\circ}\text{C}$. V případě, že došlo k výrazné změně (nad 10 %) jednoho z těchto parametrů, bylo zřejmé, že částice aglomerují a disperze tak není vhodná k dlouhodobému skladování.

2.4.10 Stanovení mechanické stability

Hodnocení mechanické stability polymerních disperzí bylo provedeno na odstředivce MPW 351e od firmy MPW Med. Instruments (Polsko). Analyzátor byl osazen nádobkami, do nichž bylo aplikováno 10 ml zkoumané disperze. Následovala fáze testování trvající 15 min při odstředivé rychlosti 4000 otáček/min, čímž došlo k aplikaci zvýšené odstředivé síly na vzorky a potenciálnímu sesedání částic. Kritériem pro stanovení adekvátní mechanické stability byla absence koagulátu ve vzorcích po odstředění, což bylo ověřeno filtrace přes síto s jemnou mřížkou.

2.4.11 Stanovení odolnosti vůči elektrolytům

Ověření stability polymerních disperzí vůči zvýšené iontové síle bylo provedeno s použitím roztoku chloridu vápenatého ve vodě. Pro tento účel byla připravena série roztoků různých koncentrací CaCl_2 , konkrétně 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 a 5 hm. %. Tato koncentrační řada byla použita k naplnění zkumavek, do nichž bylo poté aplikováno několik kapek testované disperze. Pozorování bylo zaměřeno na detekci vzniku sraženin, jež by svědčily o nízké stabilitě disperze vůči přítomnosti elektrolytu dané koncentrace. Proces hodnocení byl zahájen s roztokem nejnižší koncentrace a postupoval směrem k vyšším koncentracím.

2.4.12 Měření teploty skelného přechodu

Vzorek byl zvážen a následně umístěn do DSC kelímku. Následně byl kelímek pečlivě uzavřen, aby se zabránilo úniku plynů a kontaminaci během měření. Vzorek byl poté vložen do DSC přístroje, kde se provedlo skenování. Během měření byl vzorek systematicky zahříván a ochlazován podle předem stanoveného teplotního programu. Měření byla prováděna na přístroji DSC Q2000 od TA Instruments (USA). Měření probíhalo rychlostí ohřevu $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.4.13 Stanovení absorpce vody

Stanovení absorpce vody bylo prováděno na vzorcích ve formě latexových odlitých filmů. Pro tento účel byly připraveny tři vzorkové čtverečky o rozměrech přibližně $2 \times 2\text{ cm}$. Tyto vzorky byly nejprve zváženy na analytických vahách, adekvátně označeny a následně umístěny do nádoby s destilovanou vodou. V průběhu experimentu byly vzorky v určených časových intervalech, konkrétně po 1, 5, 7 a 30 dnech, vyjímány z vody, pečlivě osušeny k odstranění přebytečné vody na povrchu, znovu zváženy a vráceny zpět do nádoby s vodou.

2.4.14 Stanovení obsahu gelu

Obsah gelu byl vyhodnocen v souladu s normou ČSN EN ISO 6427. Pro měření byl použit Soxhletův extraktor a THF jako rozpouštědlo.

2.4.15 Stanovení síťové hustoty

Stanovení síťové hustoty bylo provedeno pomocí vzorků volných filmů s hmotností mezi 0,2 a 0,3 g, které byly umístěny do lékovek naplněných toluenem. Tyto lékovky byly následně umístěny do sušárny na dobu 7 dní při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$. Po uplynutí této doby byly vzorky nabobtnalého

filmu extrahovány z rozpouštědla, opatrně osušeny pomocí filtračního papíru a váženy na analytických vahách. Síťová hustota byla vypočítána podle vztahu:

$$\text{síťová hustota} = \frac{\rho_p}{M_c}$$

kde ρ_p je hustota polymeru (g/cm^3) a M_c je průměrná molekulová hmotnost polymerního řetězce mezi dvěma uzly sítě (g/mol). Průměrná molekulová hmotnost polymerního řetězce mezi dvěma uzly sítě byla vypočítána podle vztahu:

$$M_c = \frac{V_1 \rho_p \left(\phi^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi}{2} \right)}{-(\ln(1 - \phi) + \phi + \kappa \phi^2)}$$

Kde V_1 je molární objem toluenu (cm^3/mol), ρ_p je hustota polymeru (g/cm^3), ϕ je objemový podíl nabotnaného gelového polymeru a χ je interakční parametr mezi toluenem a polymerem. A ϕ je pak:

$$\phi = \frac{W_p \rho_s}{W_p \rho_s + W_s \rho_p}$$

Kde m_p je hmotnost polymerního gelu (g), m_s je hmotnost rozpouštědla (g) a ρ_s je hustota toluenu (g/cm^3) a ρ_p je hustota polymeru (g/cm^3).³⁸

2.4.16 Vzhled nátěru

Vzhled nátěru každé polymerní disperze na skle byl vyhodnocen podle předdefinované stupnice v tabulce uvedené v Tab. 4.

Tabulka 4: Předdefinovaná stupnice hodnocení povrchu převzatá jako obrázek z normy ČSN ISO EN 4628-8 (637071).

Zákal (Z)	Bubliny (B)	Částice (C)	Povrch (P)
Z1 - bez zákalu	B1 - bez bublin	C1 - žádné	P1 - hladký, slitý
Z2 - slabý zákal	B2 - ojedinělé bubliny	C2 - 3 částice na ploše 1 cm^2	P2 - stopy po štětcí
Z3 - silný zákal	B3 - bubliny v celé ploše	C3 - 10 částic na ploše 1 cm^2	P3 - d'olíčky, krátery
Z4 - zbledání nátěru		C4 - více částic	

2.4.17 Stanovení lesku

Lesk latexových nátěrů na černém skleněném podkladu byl stanoven podle normy ISO 2813. Pro měření byl využit leskoměr Micro-TRI-9/gloss od společnosti BYK – Gardner (USA). Hodnoty lesku byly získány pro úhly incidenci 20°, 60° a 85°.

2.4.18 Stanovení adheze mřížkovou zkouškou

Adheze mřížkovou zkouškou byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN ISO 2409.

2.4.19 Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou

Přilnavost nátěrového filmu byla měřena odtrhovou zkouškou podle normy ČSN EN ISO 4624. Pro měření byl použit odtrhoměr Elcometr 510 od společnosti Elcometer Instruments (Velká Británie). K nátěrovému filmu byly pomocí dvousložkového epoxidového lepidla BISON Epoxy Universal připevněny ocelové terčíky o průměru 20 mm.

2.4.20 Stanovení tvrdosti dle Persoze

Tvrдость nátěrového filmu byla stanovena pomocí metody tlumení kyvadla dle Persoze v souladu s normou ČSN EN ISO 1522. Pro měření byl využit přístroj TQC SP0500 od společnosti Gamin, (Nizozemsko). Počet kyvů kyvadla na nátěrovém filmu byl zaznamenán a následně přepočítán na relativní tvrdost nátěru.

2.4.21 Stanovení tvrdosti tužkami

Povrchová tvrdost tužkami byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 15184.

2.4.22 Stanovení zbledání působením vody

Transparentnost a míra zbledání nátěrového filmu byly hodnoceny pomocí měření transmitance při vlnové délce 500 nm. Pro měření byl využit spektrometr ColorQuest XE od firmy Hunterlab (USA). Metodika měření zahrnovala aplikaci vatového tamponu namočeného ve vodě na nátěr umístěný na skleněném podkladu, který byl následně překryt Petriho miskou. Tento postup zajistil konstantní vliv vody na nátěr. Transmitance byla změřena po 4 a 24 h vystavení vodě. Z této hodnoty bylo pak vypočítáno zbledání dle vztahu:

$$Z = \frac{(T_0 - T_t)}{T_0} * 100$$

Kde T_0 je transmitance nátěru na skleněném substrátu před zbledáním a T_t je po zbledání.

2.4.23 Stanovení kontaktního úhlu a povrchové energie

Pro měření kontaktního úhlu s vodou a diiodmethanem byl použit latexový nátěr aplikovaný na podložním sklíčku. Vzorek byl na plochu měřicího přístroje OCA15EC – Dataphysics Instruments GmbH. (Německo) umístěn tak, aby byl vodorovný. Pomocí mikropipety byla na povrch nátěru nanášena mikropipeta testovacích kapalin o objemu 10 μ l. Voda a diiodmethan byly zvoleny kvůli jejich rozdílným polárním a disperzním složkám povrchového napětí. Kontaktní úhel byl změřen při laboratorní teplotě. Použita byla kamera k zachycení profilu kapky. Osvětlení a optické systémy zajistily jasný obraz kapky pro analýzu. Pro měření byl následně použit video systém nebo softwarový program, který umožnil sledování změn kontaktního úhlu v čase. Snímky kapky byly analyzovány k určení kontaktního úhlu na rozhraní kapalina-povrch. Z naměřených hodnot kontaktního úhlu s vodou a diiodmethanem byla pomocí Youngovy rovnice a Owens, Wendt, Rabel, Kaelble modelu vypočtena povrchová energie latexového nátěru.³⁹

2.4.24 Stanovení chemické odolnosti

Chemická odolnost nátěru byla vyhodnocena v souladu s normou ASTM D 4752. Stanovení bylo provedeno pomocí methylethylketonu (MEK).

2.4.25 Zkouška hloubením

Odolnost proti deformaci hloubením nátěrového filmu byla určena dle ČSN EN ISO 1520 využitím hloubicího přístroje TESTER 102004007 značky Elcometer (Velká Británie).

2.4.26 Zkouška padajícím závažím

Zkouška padajícím závažím byla vyhodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 6272. Jako měřicí přístroj byl použit Elcometer 1615 (Elcometer, Německo).

2.4.27 Zkouška ohybem

Zkouška ohybem byly vyhodnocena v souladu s normou ČSN EN ISO 1519. Ohnutí nátěrového filmu na ocelovém podkladu bylo provedeno do úhlu 180 ° přes válcový trn o průměru 2 mm.

2.4.28 Infračervená spektroskopie

Ke zjištění začlenění monomerů na bázi rostlinných olejů do latexových kopolymerů byla použita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR). Infračervená spektra vzorků byla zaznamenána na FTIR spektrometru Nicolet iS50 – Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA) pomocí vestavěného diamantového ATR (attenuated total reflection) krystalu v oblasti 4000–400 cm^{-1} (rozteč dat = 0,5 cm^{-1}).

3 DISKUZE A VÝSLEDKY

3.1 Vyhodnocení vlastností latexů

3.1.1 Charakteristické vlastnosti

Dvě série latexů s různými obsahy bio-monomeru byly syntetizovány vždy ve dvou vzorcích pro zajištění reprodukovatelnosti. Stejně tak byl syntetizován A0 a B0 latex bez obsahu bio-monomeru pro obě série. Série „A“ byla syntetizována za použití nepolymerizovatelného emulgátoru Disponil FES 993, Série „B“ pak za použití polymerizovatelného emulgátoru ADEKA SR-10. V obou sériích se vzorky latexů lišily procentuálním zastoupením bio-monomerní složky v monomerní násadě. Tyto koncentrace byly 0 (referenční), 10, 15, 20, 25, 30 (hm. %). Názvy vzorků jsou tedy v této práci uváděny jako spojení názvu série a číselné přípony znázorňující obsah biosložky.

Jak je patrné z Tab. 5, charakteristické vlastnosti latexů se oproti nulovému latexu lišily. Zejména stupeň konverze, který se již prvním přidavkem bio-monomeru (10 hm. %) výrazně snížil. Stupeň konverze však i přesto u všech vzorků dosahoval velmi vysokých hodnot – pro tento typ polymerace typických. To, že se blížil k hodnotě 100 % znamená, že došlo ke zrea-gování téměř všech monomerů za vzniku polymerního řetězce. Přídavek bio-monomeru konverzi polymerace drasticky nesnižoval, což je podstatné pro další aplikace latexů na bio-monomerní bázi.

Rovněž lze pozorovat pokles MFT, která byla pro A0 a B0 latex téměř 3,5 °C. Její pokles je opět znatelný hned s prvním přidavkem bio-monomeru, se kterým klesá na 1,3 °C. V případě polymerizovatelného emulgátoru ještě rapidněji, a to na 0,3 °C. U obou sérií pak s dalším přidavkem bio-monomeru klesá pod 0 °C. Důvodem je, že bio-monomery mohou zvyšovat

flexibilitu a pohyblivost polymerních řetězců, což umožňuje lepší tvorbu filmu při nižších teplotách. To může vést ke zlepšené adhezi, pružnosti a trvanlivosti nátěru či filmu.

Zároveň je v Tab. 5 zaznamenán obsah koagulátu, z jehož hodnot můžeme sledovat spojitost mezi rostoucím množstvím bio-monomeru a přímo úměrně se zvyšujícím množstvím koagulátu. Zároveň je možné z tabulky vyčíst fakt, že polymerizovatelný emulgátor zvyšuje obsah koagulátu, jelikož celá série „B“ dosahuje vyšších hodnot, co se tohoto údaje týče.

Tabulka 5: Přehled charakteristických vlastností latexů

Vzorek	Obsah sušiny (hm. %)	Stupeň konverze (hm. %)	MFT (°C)	Obsah koagulátu (hm. %)
<i>Série "A" – Disponil FES 993</i>				
A0	40,8 ± 2,4	98,6 ± 2,8	3,2 ± 0,3	2,1 ± 0,2
A10	37,2 ± 1,1	93,9 ± 1,6	1,4 ± 0,1	2,3 ± 1
A15	36,0 ± 1,2	93,2 ± 4,7	<0	5,8 ± 2,2
A20	36,6 ± 0,7	93,2 ± 1,3	<0	3,8 ± 0,7
A25	35,4 ± 0,9	95,2 ± 0,7	<0	8,1 ± 1,1
A30	36,4 ± 0,5	93,7 ± 5,6	<0	5,1 ± 0,4
<i>Série "B" – ADEKA SR-10</i>				
B0	36,4 ± 2,9	95,0 ± 1,0	3,3 ± 0,3	7,6 ± 1,5
B10	34,4 ± 0,6	89,6 ± 5,3	0,3 ± 0,2	6,8 ± 2,3
B15	34,5 ± 2,1	90,8 ± 6,7	<0	8,1 ± 0,3
B20	31,6 ± 2,0	82,8 ± 0,4	<0	7,7 ± 1,7
B25	34,1 ± 0,5	90,2 ± 8,5	<0	8,7 ± 2,1
B30	32,1 ± 1,5	84,9 ± 3,4	<0	9,3 ± 1,4

3.1.2 Stanovení teploty skelného přechodu

Dle Tab. 6 je patrné, že vyšší obsah bio-monomeru u série „B“ snižoval T_g . Pravděpodobným důvodem je možný plastifikační účinek dlouhých řetězců polymeru s vyšším obsahem bio-monomeru, které mohou oddalovat jednotlivé molekuly, snižovat mezimolekulární interakce a tím snížit T_g . U specifické tepelné kapacity byly stanoveny hodnoty typické pro skelný přechod polymerů. Teplota skelného přechodu se u všech vzorků pohybovala pod hodnotami 10 °C, v některých dokonce silně se blíží 0 °C, což znamená, že nátěrové hmoty z nich připravené mohou být aplikovány i při nižších teplotách, aniž by docházelo k problémům s tím spojeným (nedostatečná koalescence, praskání, tvorba zákalu, špatná adheze). Zároveň je možné pozorovat závislost T_g na použitém emulgátoru, protože série A má celkově průměrnou hodnotu T_g o několik stupňů Celsia nižší než série B (Série „A“ \cong 6,5 °C a série „B“ \cong 9,0 °C).

Tabulka 6: Přehled hodnot teploty skelného přechodu a specifické tepelné kapacity

Vzorek	T_g (°C)	$cp(A1)$ (J/g·°C)
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>		
A0	9,22±0,54	0,34±0,01
A10	7,21±0,72	0,37±0,01
A15	5,37±1,07	0,38±0,01
A20	6,27±2,30	0,38±0,04
A25	8,43±0,80	0,38±0,01
A30	2,40±2,04	0,41±0,01
<i>Série „B“ – Adeka SR – 10</i>		
B0	14,31±2,11	0,34±0,01
B10	11,09±0,52	0,30±0,01
B15	9,09±0,45	0,30±0,02
B20	6,74±2,44	0,31±0,01
B25	6,85±2,23	0,31±0,01
B30	5,93±0,34	0,29±0,10

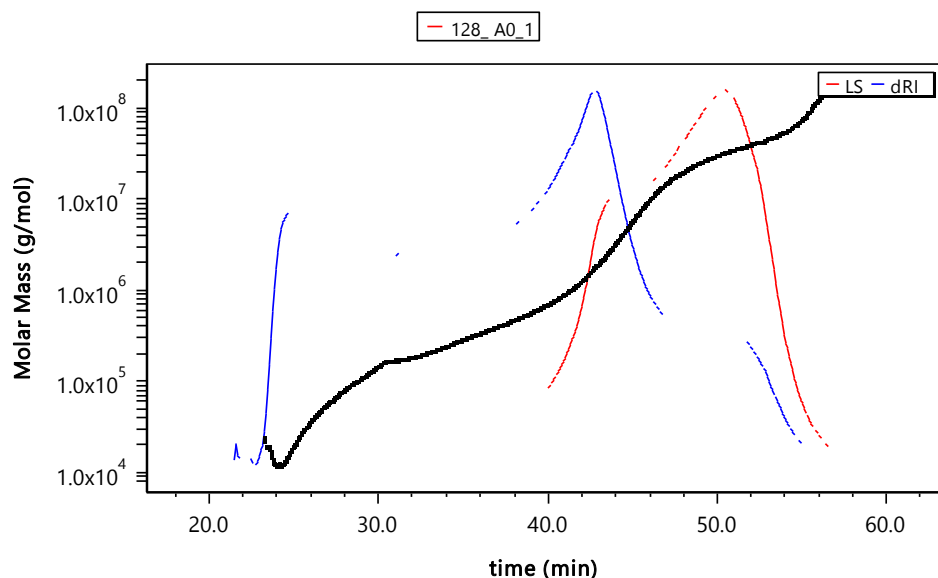
3.1.3 Molární hmotnost

Molární hmotnost byla měřena pomocí metody A4F-MALS. Molárně hmotnostní distribuce referenčního latexového kopolymery je spojitá (viz Obr. 16) a pokrývá rozsah molárních hmotností 10^4 – 10^8 g/mol. Frakce s molární hmotností řádově desítky miliónů g/mol byly zjevně tvořeny přenosem řetězce na polymer a jsou silně větvené. Větvenou strukturu vysokomolekulárních frakcí potvrzuje závislost gyračního poloměru (RMS radius) na molární hmotnosti zobrazený v Obr. 17. Fraktogram modifikovaného latexu odpovídá směsi dvou zcela odlišných struktur – rozpuštěným makromolekulám eluujícím jako první pík a pravděpodobně celým zesíťovaným zbotnalým latexovým částicím (nanogelům), které jsou od první frakce odděleny na základní linii. Vzhledem k úplné separaci jednotlivých frakcí jsou výsledky udávány pro každou frakci zvlášť, a to jako hmotnostní průměr molární hmotnosti (M_w), polydisperzita (M_w/M_n) a procentické zastoupení dané frakce; u nanogelů je ještě uveden z–průměr gyračního poloměru (R_z) – výsledky jsou shrnuty v Tab. 7 a Tab. 8. Značná část nanogelů se jeví jako monodisperzní ($M_w/M_n \approx 1,01$). Není zcela jasné, zdali jsou nanogely opravdu uniformní nebo zdali je AF4 nedokáže separovat.

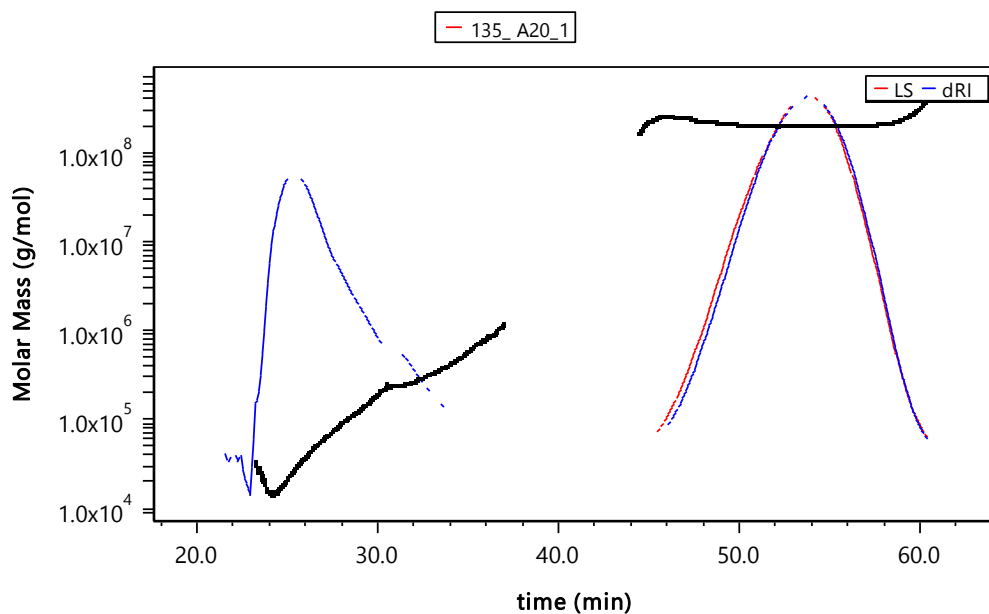
Tabulka 7: Hodnoty M_w , M_w/M_n , gyračního poloměru a stanovení zastoupení frakcí pro kopolymery ze série „A“

Vzorek*	Polymer			Nanogel			
	M_w (10^3 g/mol)	M_w/M_n	Frakce (%)	M_w (10^6 g/mol)	M_w/M_n	Frakce (%)	R_z (nm)
A0-1	5210	46,90	–	–	–	–	–
A0-2	5390	56,80	–	–	–	–	–
A10-1	193	4,10	45,4	136	1,01	54,60	114
A10-2	151	3,70	40,7	144	1,03	59,30	123
A15-1	127	3,40	34,1	178	1,02	65,90	105
A15-2	146	3,10	39,6	121	1,03	60,40	102
A20-1	106	2,70	35,8	199	$\approx 1,00$	64,20	100
A20-2	100	3,10	35,5	201	$\approx 1,00$	64,50	102
A25-1	85	1,90	28,5	236	1,07	71,50	124
A25-2	81	2,00	32,4	137	1,04	67,60	102
A30-1	61	1,60	23,2	106	$\approx 1,00$	76,80	69
A30-2	80	2,40	28,8	107	1,02	71,20	73

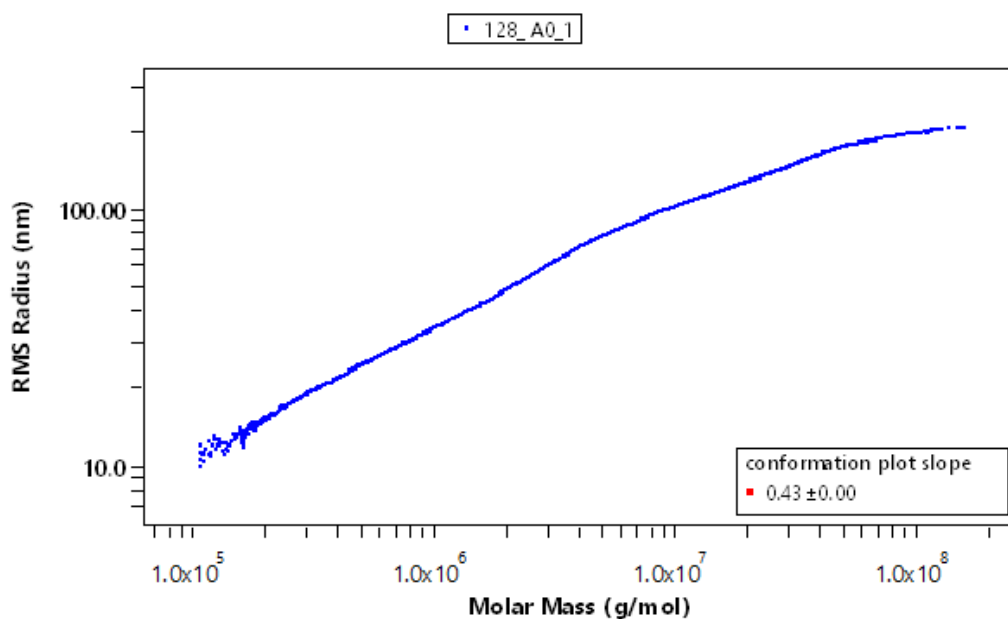
*Koncové značení vzorků „-1“ a „-2“ označuje šarži latexu. (Latex daného složení byl vždy syntetizován dvakrát pro zajištění reprodukovatelnosti.)



Obrázek 16: Typické fraktogramy zaznamenané diferenciálním refraktometrem (modrý) a detektorem MALS v poloze 90° (červený) a závislost molární hmotnosti na retenčním čase (černá) pro referenční latexový kopolymer A0.



Obrázek 17: Typické fraktogramy zaznamenané diferenciálním refraktometrem (modrý) a detektorem MALS v poloze 90° (červený) a závislost molární hmotnosti na retenčním času (černá) pro latexový kopolymer A20.



Obrázek 18: Závislost gyračního poloměru (RMS radius) na molární hmotnosti pro referenční latexový kopolymer A0. Směrnice závislosti v rozsahu $\approx 200\,000 - 5\,000\,000$ g/mol $\approx 0,5$ naznačuje přítomnost rozvětvených makromolekul, pokles směrnice v oblasti nad $\approx 5\,000\,000$ g/mol prokazuje rostoucí stupeň větvení.

Tabulka 8: Výsledky měření molekulových hmotností, gyračního poloměru a stanovení frakcí série „B“

Vzorek	Polymer			Nanogel			
	M_w (10^3 g/mol)	M_w/M_n	Frakce (%)	M_w (10^6 g/mol)	M_w/M_n	Frakce (%)	R_z (nm)
B01	160	2,50	36,6	321	$\approx 1,00$	63,40	135
B02	339	3,10	56,8	234	1,01	43,20	156
B10–1	114	1,90	37,4	196	$\approx 1,00$	62,60	114
B10–2	149	2,40	34,9	170	$\approx 1,00$	65,10	104
B15–1	138	2,50	28,5	168	$\approx 1,00$	71,50	113
B15–2	110	2,40	33,1	191	$\approx 1,00$	66,90	122
B20–1	107	2,40	34,1	409	$\approx 1,00$	65,90	136
B20–2	106	2,30	35,3	353	$\approx 1,00$	64,70	130
B25–1	86	2,30	27,6	326	$\approx 1,00$	72,40	107
B25–2	81	1,80	39,1	175	1,01	60,90	102
B30–1	68	1,70	25,9	217	$\approx 1,00$	74,10	97
B30–2	85	1,70	25,9	114	1,04	74,10	86

*Koncové značení vzorků „–1“ a „–2“ označuje šarži latexu. (Latex daného složení byl vždy syntetizován dvakrát pro zajištění reprodukovatelnosti.)

3.1.4 Stanovení stability při skladování

Stanovení stability při skladování latexu proběhlo měřením velikosti částic a zeta potenciálu. Tyto hodnoty byly stanoveny po syntéze a poté po 30 dnech vystavení zvýšené teplotě v sušárně (40 °C). Stanovení velikosti částic polymerních disperzí bylo provedeno za použití metody DLS. Ta ukázala, že až na jednu výjimku (A20) nedošlo žádnému drastickému skoku ve velikosti částic, jenž by indikoval koagulaci latexových částic a tím pádem zhoršoval skladovatelnost výsledného produktu.

Stanovení zeta potenciálu polymerních disperzí bylo taktéž realizováno s cílem posoudit stabilitu disperzního systému. Zeta potenciál, reprezentující velikost elektrického náboje na rozhraní částice a disperzního média, slouží jako indikátor elektrostatické stability. Ani tyto hodnoty se nikterak zásadně nelišily a lze tak konstatovat, že latexy sérií „A“ i „B“ jsou dobře skladovatelné a ani po delší době nebude docházet ke shlukování částic.

Tabulka 9: Přehled výsledků stanovení stability skladování po 30 dnech

Vzorek	Počáteční		Po skladování	
	Velikost částic (nm)	Zeta potenciál (mV)	Velikost částic (nm)	Zeta potenciál (mV)
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>				
A0	125,3±4,4	-36,1±0,7	125,6±2,6	-39,1±0,9
A10	112,3±1,7	-35,7±0,4	112,1±2,3	-35,4±3,7
A15	112,2±3,1	-40,5±4,2	112,8±1,7	-45,6±1,2
A20	122,1±2,4	-28,7±4,8	187,2±23,0	-40,7±2,4
A25	107,7±2,5	-45,1±1	112,8±4,0	-35,2±2
A30	98,0±4,3	-34,7±4,4	97,2±0,9	-25,5±4,9
<i>Série „B“ – ADEKA – SR10</i>				
B0	114,2±1,4	-38,50	125,9±2,2	-30,7±0,8
B10	97,9±1,8	-37,3±0,7	100,2±2,3	-34,1±0,6
B15	94,2±2,3	-38,4±0,7	90,6±2,2	-31,8±0,9
B20	132,2±1,5	-42,2±1	101,8±2,5	-33,2±0,4
B25	123,5±1,1	-41,8±0,8	104,8±2,9	-31,5±3
B30	88,5±1,7	-43,2±2	94,8±4,9	-26,9±1,4

3.1.5 Stanovení mechanické stability

Stanovení mechanické stability mělo za úkol zjistit, zda u latexů dochází k destabilizaci při mechanickém namáhání. Pokud by potenciálně došlo k sedimentaci a koagulaci částic, byl by latex považován za mechanicky nestabilní. Při testování však k ničemu takovému u žádného z latexů nedošlo. Jak je vidno v Tab. 10, žádný z latexů nevykazoval po filtraci přes jemné síto ulpění agregovaných částic a tím pádem lze konstatovat, že všechny testované vzorky jsou mechanicky stabilní.

Tabulka 10: Hodnocení mechanické stability latexů série „A“ a „B“

Vzorek	Výsledek
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>	
A0	✓
A10	✓
A15	✓
A20	✓
A25	✓
A30	✓
<i>Série „B“ – Adeka SR-10</i>	
B0	✓
B10	✓
B15	✓
B20	✓
B25	✓
B30	✓

✓ = vzorek prošel hodnocením mechanické stability jako stabilní

3.1.6 Stanovení odolnosti vůči elektrolytu

Odolnost vůči elektrolytu byla stanovována pomocí koncentrační řady vodného roztoku CaCl_2 . U série „A“ lze pozorovat trend s jedním drobným výkyvem. Byla naznačena klesající odolnost se vzrůstajícím obsahem bio-monomeru v obsazích 15, 25 a 30 hm. %, která však byla narušena výkyvem vzorku s obsahem 20 hm. %. U série „B“ pak ale je možné sledovat zřejmou souvislost mezi rostoucím podílem biosložky a odolností vůči elektrolytu. Vyšší obsah odolal nižším koncentracím elektrolytu, byť je také nutné podotknout, že celá série „B“ je očividně dle Tab. 11 obecně odolnější.

Tabulka 11: Odolnost jednotlivých latexů vůči elektrolytu s rostoucí koncentrací

Vzorek	Koncentrace elektrolytu CaCl ₂ (hm. %)								
	0,05 %	0,01 %	0,10 %	0,20 %	0,50 %	1 %	1,50 %	2 %	5 %
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>									
A0	✓	✓	✓	✓	✓	X	X	X	X
A10	✓	✓	✓	✓	✓	X	X	X	X
A15	✓	✓	✓	✓	X	X	X	X	X
A20	✓	✓	✓	✓	✓	X	X	X	X
A25	✓	✓	✓	✓	X	X	X	X	X
A30	✓	✓	✓	✓	X	X	X	X	X
<i>Série „B“ – Adeka SR-10</i>									
B0	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X	X
B10	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X	X	X
B15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X	X	X
B20	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X	X	X
B25	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X	X	X
B30	✓	✓	✓	✓	✓	X	X	X	X

✓ = latex je stabilní a nebyla přítomna sraženina; X = latex není vůči dané koncentraci elektrolytu odolný

3.1.7 Obsah gelu a síťová hustota

Měření A4F-MALS prokázalo, že přidavek AME způsobuje vznik nanogelových struktur a větvených řetězců o vysokých molekulových hmotnostech. Stejný výsledek ukazuje i měření síťové hustoty (Tab. 12), která se u A0 pohybuje kolem $18,6 \times 10^{-6} \text{ mol uzlů/cm}^3$, ale již s prvním přidavkem AME prudce stoupá a v růstu pokračuje se zvyšující se koncentrací bio-monomeru. Série „A“ v tomto případě vykazuje obecně mírně vyšší síťovou hustotu, což může souviset s faktem, že na rozdíl od série „B“ nezabudovává do své struktury emulgátor, což je proces, který ovlivňuje následnou strukturu polymeru. M_c (průměrná molární hmotnost polymerního řetězce mezi uzly) přímo koresponduje se síťovou hustotou. Tedy čím vyšší obsah AME (a tím pádem vyšší síťová hustota), tím nižší M_c , protože se zvyšuje hustota uzlů na jednotku objemu a zkracuje se délka řetězců mezi nimi, čímž klesá jejich molární hmotnost.

Tabulka 12: Přehled hodnot obsahu gelu a síťové hustoty

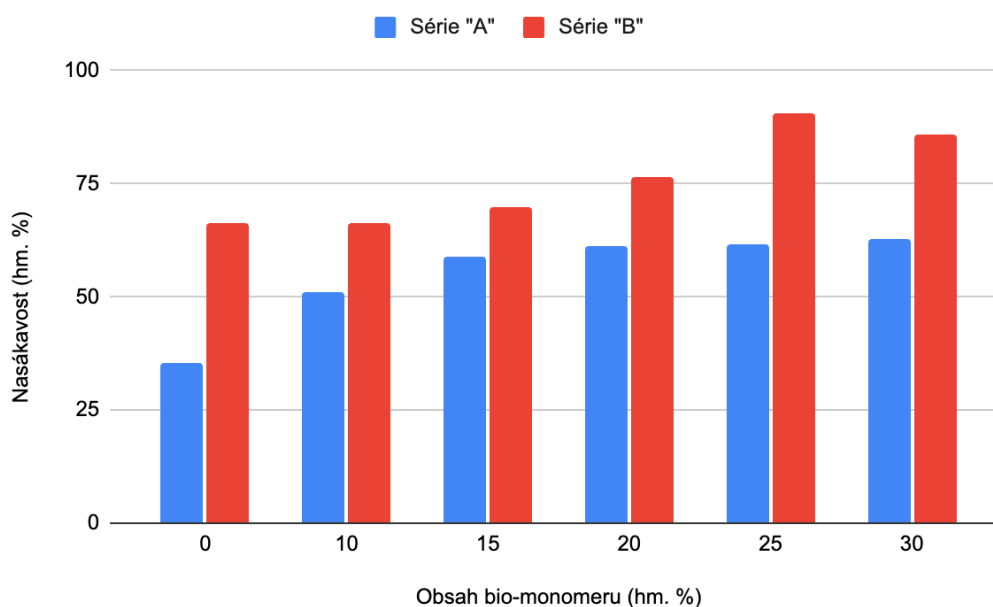
Vzorek	Obsah gelu (hm. %)	M_c (g/mol)	Síťová hustota ($\cdot 10^{-6}$ mol uzlů/cm ³)
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>			
A0	79,63	60 600±5 100	1,86±0,16
A10	82,31	30 800±4 400	3,71±0,50
A15	87,49	26 000±5 100	4,46±0,87
A20	86,89	22 600±2 800	5,04±0,55
A25	85,64	19 700±2 800	5,78±0,75
A30	78,23	19 300±2 600	5,92±0,87
<i>Série „B“ – Adeka SR-10</i>			
B0	79,33	62 700±1 900	1,79±0,05
B10	85,45	37 000±12 000	3,17±0,77
B15	80,05	34 800±3 300	3,66±0,28
B20	80,50	30 300±3 800	3,75±0,54
B25	77,67	23 000±2 900	4,93±0,58
B30	79,74	18 800±350	5,97±0,12

3.1.8 Absorpce vody

Dle Tab. 13 je zřejmé, že vyšší obsah AME způsoboval vyšší hodnoty absorpce vody. Je zajímavé, že nejvyšších hodnot u série „B“ dosahoval latex s 25 hm. % bio-monomeru. To je jediná nepravidelnost v jinak velice zřejmé korelaci nasákavosti a obsahu AME. Maximální změny ve své hmotnosti dosáhly vzorky B25 po 7 dnech, když absorbovaly 115 % své původní hmotnosti. Také je nutné podotknout, že je opět možné pozorovat rozdíly mezi sérií „A“ a „B“, protože série obsahující emulgátor SR-10 byla již od nejnižších koncentrací náchylnější na absorpci vody. Naopak série „A“ odolávala v tomto případě lépe. Z tohoto směru jsou vlastnosti vzorků obsahujících AME ztelně horší než u vzorku bez bio-monomeru, což může být považováno za negativní vlastnost bio-monomerem modifikovaných latexů.

Tabulka 13: Přehled hodnot naměřených pro nasákavost filmů

Vzorek	Nasákavost (hm. %)			
	Doba expozice			
	1 den	5 dní	7 dní	30 dní
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>				
A0	38,5±1,1	35,6±4,5	27,8±4,8	35,4±7,6
A10	38,7±1,7	40,2±7,4	28,8±5,5	51,2±6,4
A15	55,6±3,8	53,7±3,6	45,7±11,9	59,0±23,2
A20	63,5±3,8	61,2±2,9	76,1±6,8	61,3±11,1
A25	63,5±0,8	91,3±1,6	79,3±2,8	61,7±7,4
A30	66,9±2,2	94,8±3,5	85,1±4,5	62,9±6,6
<i>Série „B“ – Adeka SR-10</i>				
B0	45,5±1,8	53,4±1,9	58,7±2,3	66,4±3,8
B10	43,5±3,6	60,7±4,6	64,3±6,1	66,4±6,6
B15	49,7±0,7	70,9±1,9	77,3±12,3	70,7±4,1
B20	60,2±0,5	79,7±2,3	84,7±4,7	76,3±6,1
B25	85,0±8,7	95,6±5,6	115,7±5,5	90,4±9,6
B30	51,4±2,1	80,6±2,9	105,9±2,7	85,9±9,4



Obrázek 19: Graf absorpce vody po 30 dnech vůči obsahu bio-monomeru

3.2 Vyhodnocení vlastností nátěrových filmů

3.2.1 Vzhled

Dle Tab. 14 lze usuzovat, že až na několik drobnějších výjimek, které mohly být způsobeny i změnou v rychlosti aplikace či nevhodnou manipulací, nedošlo u série „A“ k žádným větším nedokonalostem. U série „B“ se u všech třech vzorků vyskytl výrazný zákal v podobě zbledání společně se zhoršením kvality povrchu.

Tabulka 14: Přehled vzhledových charakteristik nátěrů na skelném substrátu

Vzorek	Vzhled			
	Zákal	Bubliny	Částice	Povrch
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>				
A0	Z1	B1	C1	P1
A10	Z1	B1	C1	P1
A15	Z1	B1	C1	P1
A20	Z1	B1	C1	P1
A25	Z1	B1	C1	P2
A30	Z1	B1	C1	P1
<i>Série „B“ – Adeka SR-10</i>				
B0	Z1	B1	C1	P1
B10	Z1	B1	C1	P1
B15	Z1	B1	C1	P1
B20	Z3	B1	C1	P2
B25	Z1	B1	C1	P1
B30	Z1	B1	C1	P1

3.2.2 Lesk

S přechozími výsledky hodnocení vzhledu koresponduje i podobný propad u měření lesku. Měření ukázala (Tab. 15) pokles lesku u vzorku B20, který byl způsoben zákalem a zvrásněním povrchu. Všechny ostatní vzorky vykazovaly vysoký lesk.

Tabulka 15: Přehled hodnot pro měření lesku

Vzorek	Číslo lesku (GU)		
	Úhel měření		
	20°	60°	85°
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>			
A0	75,8±0,5	83,8±0,3	95,6±1,5
A10	78,4±0,3	83,9±0,1	93,2±1,9
A15	77±0,4	83,6±0,9	95,1±0,7
A20	78,2±0,1	84,4±0,1	95,5±0,3
A25	76,6±0,5	84,4±0,1	95,9±0,4
A30	78,4±0,3	85,2±0	96,5±0,2
<i>Série „B“ – Adeka SR-10</i>			
B01	77±0,2	83,2±0,3	93,2±1,3
B10	76,7±1	83,9±0,2	95,6±0,9
B15	75,9±0,5	83,5±0,2	96,1±0,3
B20	77,2±0,5	84,2±0,2	94,2±1,7
B25	12,4±0,5	52,7±0,8	82,7±3,1
B30	78,4±0,1	84,3±0,1	96,1±4

3.2.3 Stanovení adheze

Stanovení adheze bylo provedeno mřížkovou zkouškou a odtrhoměrem. Z Tab. 16 je zřejmé, že obsah AME neměl na adhezi žádný dramatický vliv. Jak mřížková zkouška, tak odtrhová zkouška nevykazují žádné anomálie ani trendy, které by naznačovaly změnu adheze spojenou se změnou koncentrace bio-monomeru.

Tabulka 16: Přehled hodnot stanovení adheze

Vzorek	Stupeň	Odrhová zkouška (MPa)
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>		
A01	0	2,67±0,15
A10	1	2,61±0,24
A15	1	2,67±0,31
A20	1	2,19±0,05
A25	1	2,39±0,22
A30	1	2,61±0,01
<i>Série „B“ – Adeka SR–10</i>		
B01	1	2,75±0,10
B10	1	2,66±0,33
B15	1	2,89±0,01
B20	1	2,91±0,11
B25	1	2,96±0,04
B30	1	2,57±0,32

0 = nejnižší stupeň zkoušky, nedošlo k žádnému narušení filmu na okrajích čtverců při mřížkové zkoušce

1 = stupeň zkoušky, u kterého došlo k mírnému až neznatelnému narušení filmu na okrajích čtverců při mřížkové zkoušce

3.2.4 Stanovení tvrdosti

Tvrдость nátěrů byla stanovena dvěma metodami. Tlumením kyvadla dle Persoze a tužkami. Prvotní hypotéza byla taková, že s rostoucím obsahem AME bude docházet k poklesu tvrdosti kvůli plastifikačnímu efektu. To se u prvních třech vzorků potvrdilo. Pak ale došlo k opětovnému nárůstu. To vybízí k další hypotéze, která tvrdí, že začne převažovat intračasticové síťování spojené s vyšším obsahem AME a tvrdost naopak růst začne. V tomto případě k tomuto jevu docházelo od koncentrace 25 hm. % a více, jak je vidno v Tab. 17.

Dále byla stanovena povrchová tvrdost tužkami, která ukázala nevýrazné rozdíly v povrchové tvrdosti nezávisle na obsahu bio-monomeru i typu použitého emulgátoru. Stanovení tvrdosti tužkami je však zatíženo značnou nepřesností a velkou možnou odchylkou mezi jednotlivými stupni. Je proto nutné ho brát pouze jako doplňující informaci.

Tabulka 17: Měření tvrdosti na kyvadle dle Persoze a jeho tlumení vůči standardu a stanovení tvrdosti tužkami.

Vzorek	Tvrdost dle Persoze (%)	Povrchová tvrdost tužkami	
		Číslo tužky	Tvrdost
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>			
A0	20,39±1,12	7	3H
A10	20,49±2,31	7	3H
A15	18,25±21,74	7	3H
A20	13,88±3,69	6	3H
A25	18,61±1,24	7	H
A30	16,73±1,05	7	3H
<i>Série „B“ –Adeka SR-10</i>			
B0	19,84±0,98	7	3H
B10	15,65±4,40	7	3H
B15	12,32±2,21	7	3H
B20	8,38±1,98	6	3H
B25	11,24±1,96	7	3H
B30	11,93±0,72	7	3H

3.2.5 Chemická odolnost

Ke stanovení odolnosti vůči organickým rozpouštědlům byly nátěrové filmy podrobeny tzv. „double-rub“ testu, v tomto případě prováděném pomocí MEK. Jak je z Tab. 18 patrné, žádný z nátěrů nebyl vůči MEK nikterak odolný, odolnost vždy dosahovala maximálně desítek vteřin. Obě série pak byly obdobně odolné, pouze s jedinou výjimkou v podobě vzorku B30, který dosáhl průměrného času přes 40 s. Ostatní výsledky jsou poměrně konzistentní a nelze sledovat žádnou konkrétní spojitost mezi chemickou odolností a obsahem bio-monomeru.

Tabulka 18: Přehled hodnot naměřených pro double-rub test provedený MEK

Vzorek	Double-rub odolnost vůči MEK (s)
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>	
A0	20,2±3,5
A10	21,8±30,6
A15	19±1,9
A20	23,8±1,6
A25	28,8±5,4
A30	25,8±0,7
<i>Série „B“ – Adeka SR-10</i>	
B0	20,8±2,1
B10	25,5±3,5
B15	19,3±1,4
B20	29,3±4,7
B25	17,5±1,6
B30	41,3±1,9

3.2.6 Transmittance a zbledání po kontaktu s vodou

Měřením transmittance při 500 nm byl zkoumán vliv obsahu kopolymerovaného bio-monomeru na penetraci vody do nátěru a jeho následné zbledání. Jak ukazuje Tab. 19, spojitost mezi obsahem AME a odolností vůči zbledání není zřetelná. Zřetelný je však rozdíl mezi obsahy s kopolymerovaným bio-monomerem a mezi nulovými vzorky. Ty s bio-monomerem vykazují obecně nižší hodnoty zbledání než vzorky A0 a B0 – s výjimkou vzorku A25, který se z tohoto trendu vymyká. Délka expozice vodě přináší zjevné zhoršení optických vlastností a s ním spojené zbledání. U všech vzorků došlo k nárůstu hodnot zbledání po 24 hodinách vůči vzorkům zkoumaným po 4 hodinách. Rozdíl mezi 4 hodinami a 24 hodinami však nebyl tak velký, jako rozdíl mezi 0 a 4 hodinami.

Tabulka 19: Přehled hodnot zbledání vzniklého v důsledku působení vody

Vzorek	Zbledání (% T_0)	
	Po 4 hodinách	Po 24 hodinách
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>		
A0	8,2±2,1	13,1±2,3
A10	6,1±1,3	11,1±1,9
A15	7,3±0,9	7,6±0,8
A20	6,5±0,9	7,0±1,1
A25	15,5±1,6	15,8±1,2
A30	3,01±0,4	3,4±0,8
<i>Série „B“ – Adeka SR-10</i>		
B0	8,6±1,2	9,1±1,6
B10	4,7±1,1	4,9±0,8
B15	5,2±0,8	6,4±0,9
B20	6,3±0,9	6,6±1,0
B25	2,2±0,5	2,8±0,2
B30	3,4±0,6	6,4±0,6

3.2.7 Kontaktní úhel

Jak lze pozorovat v Tab. 20, u obou sérií jsou přítomny klesající hodnoty povrchové energie do obsahu 20 hm. % AME, po kterém přichází opět růst pro 25 a 30 hm. %. Stejný trend bylo možné pozorovat např. u stanovení tvrdosti, což může naznačovat vliv intramolekulárního síťování při vyšších koncentracích bio-monomeru. Kontaktní úhly nevykazují žádný zřejmý trend a v případě diiodometanu oscilují kolem hodnoty 56 až 81° u série „A“ a mezi hodnotami 59 až 66° u série „B“.

Tabulka 20: Přehled hodnot měření povrchové energie a kontaktního úhlu s vodou a diiodomethanem

Vzorek	Povrchová energie (mJ/m ²)	Kontaktní úhel (°)	
		S diiodomethanem	S vodou
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>			
A0	30,9±2,0	66,1±1,8	75,1±2,8
A10	24,9±2,3	67,4±20,3	73,0±20,0
A15	24,6±0,5	76,6±1,6	84,2±4,1
A20	23,0±5,6	81,0±0,7	87,7±10,9
A25	35,6±0,1	56,6±4,2	70,7±0,8
A30	31,9±2,5	58,6±1,9	78,1±5,2
<i>Série „B“ – Adeka SR-10</i>			
B0	29,3±1,6	61,2±3,1	82,5±0,1
B10	28,7±0,9	60,5±3,0	86,7±5,2
B15	26,7±0,5	66,4±2,5	84,4±2,3
B20	26,0±4,7	66,5±11,7	87,7±1,0
B25	30,0±3,4	59,0±4,0	84,0±4,6
B30	26,8±0,2	64,7±1,4	64,7±1,2

3.2.8 Mechanická odolnost

Z Tab. 21 je patrné, že zvyšující se obsah AME neměl vliv na mechanickou odolnost nátěrů na ocelovém substrátu a ani přídavek bio-monomeru neovlivnil vlastnosti modifikovaných latexů v porovnání s latexem bez bio-monomeru. Filmy v plném rozsahu odolaly veškerému mechanickému namáhání v podobě vtačování tělesa do hloubky 10 mm, ohybu na vřetenu o průměru 2 mm pádu tělesa z výšky 100 cm, což je ve všech případech maximální možné zatížení dané normou. Ve všech případech filmy vykazovaly perfektní vlastnosti, co se týče adheze a rázové odolnosti. Ke ztrátě koheze nedošlo u žádného ze vzorků.

Tabulka 21: Přehled výsledků mechanické odolnosti

Vzorek	Pád závaží (cm)	Hloubení (mm)	Ohyb (mm)
<i>Série „A“ – Disponil FES</i>			
A0	>100	>10	<2
A10	>100	>10	<2
A15	>100	>10	<2
A20	>100	>10	<2
A25	>100	>10	<2
A30	>100	>10	<2
<i>Série "B" – ADEKA SR-10</i>			
B0	>100	>10	<2
B10	>100	>10	<2
B15	>100	>10	<2
B20	>100	>10	<2
B25	>100	>10	<2
B30	>100	>10	<2

3.2.9 Infračervená spektroskopie

Struktura latexových kopolymerů a obsah zabudovaných bio-monomerů v polymeru byly sledovány pomocí FT-IR spektroskopie. Pro obě série latexů byla získána podobná infračervená spektra pro odpovídající koncentrace bio-monomeru (Příloha 1, 2). Nelze pozorovat žádné výrazné rozdíly mezi chemickým složením odpovídajících kopolymerů lišících se typem emulgátoru. Všechna spektra vykazovala slabý absorpční pás při 620 cm^{-1} , který je charakteristický pro sulfátové skupiny (SO_4^{2-}) a naznačuje v obou případech přítomnost daného emulgátoru. Spektra všech polymerů dále vykazovala absorpční pásy při 2963 a 2866 cm^{-1} odpovídající asymetrickým a symetrickým vibracím skupiny CH_3 ; slabý absorpční pás při 2928 cm^{-1} , který lze přiřadit vibracím skupiny CH_2 ; a silný absorpční pás skupiny C=O při 1728 cm^{-1} , který je charakteristický pro esterovou skupinu kyseliny karboxylové. O kopolymerizaci DAAM svědčí absorpční pás při 1535 cm^{-1} , který lze přiřadit vazbě N-H . Všechny kopolymery také vykazovaly slabý absorpční pás při 1640 cm^{-1} odpovídající vazbě N=C , což dokazuje, že v latexech probíhala keto-hydrazidová reakce. Přílohy 3 a 4 podrobněji dokumentují zvyšující se intenzitu pásů methylenových skupin při 2931 a 2855 cm^{-1} , což dobře koreluje se zvyšujícím se obsahem bio-monomeru použitého pro syntézu latexů. Tato vlastnost podporuje teorii úspěšného zabudování bio-monomeru do polymeru.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce zhodnotila využití akrylovaného methylesteru kyseliny olejové pro přípravu polymerních vodních disperzí a z nich připravovaných nátěrů a filmů. Byly připraveny dvě série latexů, které se lišily využitým emulgátorem. Tyto série obsahovaly vždy referenční latex bez obsahu bio-monomeru, a poté pět latexů se zvyšujícím se obsahem bio-monomeru (0 až 30 hm. % v monomerní násadě). Již při syntéze se ukázalo, že vyšší obsah bio-monomeru způsobil vyšší množství koagulátu. Toto množství pak bylo celkově vyšší u série latexů, která obsahovala polymerizovatelný emulgátor. Konverze se však blížila 100 %, což znamená, že naprostá většina monomerů byla využita pro růst polymerního řetězce.

Dále byla stanovena hodnota T_g a MFT, což jsou klíčové parametry pro aplikaci nátěrových hmot a finálních produktů postavených na základech těchto latexů. Obě tyto hodnoty (T_g pod 10 °C a MFT vždy pod 3,3 °C a ve většině případů i pod 0 °C) umožňují aplikaci potenciálně dále připravovaných nátěrových hmot i za poměrně nízkých teplot. Latexy s obsahem bio-monomeru tedy v tomto případě obstály velice dobře a lze konstatovat, že v tomto ohledu nejsou jejich vlastnosti přidavkem biosložky nikterak zhoršeny. Snižují totiž T_g a MFT. To lze přičíst plastifikujícímu efektu bio-monomeru, který zde byl několikrát potvrzen a podložen různými stanoveními. Absorpční pásy methylenových skupin při 2931 a 2855 cm^{-1} potvrzené při FT-IR také podporují teorii úspěšného zabudování bio-monomeru do polymeru. Všechny kopolymery také vykazovaly slabý absorpční pás při 1640 cm^{-1} odpovídající vazbě N=C, což dokazuje, že v latexech probíhala keto–hydrazidová reakce. Větvenou strukturu vysokomolekulárních frakcí potvrzuje závislost gyračního poloměru zjištěná při A4F-MALS. Tato metoda dodala i fraktoqram modifikovaného latexu, který odpovídá směsi dvou zcela odlišných struktur – rozpuštěným makromolekulám eluujícím jako první pík a pravděpodobně celým zesíťovaným zbotnalým latexovým částicím (nanogelům).

Dále byla zkoumána stabilita syntetizovaných latexů, což je další důležitý parametr pro jejich reálnou využitelnost. Pokud by latexy při skladování aglomerovaly či špatně odolávaly elektrolytu, bylo by to z hlediska jejich aplikace a komerčního potenciálu nevhodné. V žádném z těchto případů však ale nedošlo k zásadnímu zhoršení vlastností přidavkem bio-monomeru. Také mechanická stabilita byla u latexů s bio-monomery výborná. Stejně tak potom stabilita při skladování. Ani zde nedošlo ke znatelnému zvýšení hodnot velikosti částic, které by indikovaly aglomeraci částic a s tím spojenou zhoršenou stabilitu. Odolnost vůči elektrolytu však byla obsahem bio-monomeru poznamenána. Zvyšující se koncentrace stavebních jednotek

kopolymerovaného bio-monomeru v kopolymeru přinesla dřívější vznik sraženiny a s tím spojenou nižší odolnost.

Přítomnost kopolymerovaného bio-monomeru nikterak neovlivnila ani chemickou odolnost nátěru. Chemické začlenění bio-monomeru však vedlo ke zvýšení míry absorpce vody do nátěrových filmů. Pozitivní výsledky přineslo stanovení mechanických vlastností nátěrů, které nevykazovaly vady ve vzhledu, které by byly způsobené přítomností zabudovaného bio-monomeru. Vzhledem k přechozím zjištěním lze konstatovat, že latexy syntetizované s využitím bio-monomeru mají teoretický potenciál k využití jako alternativy konvenčních syntetických disperzí.

POUŽITÁ LITERATURA

- (1) Lovell, P. A.; Schork, F. J. Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules* **2020**, *21* (11), 4396–4441. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>.
- (2) Yamashita, S.; Mizuno, M.; Hayashi, H.; Yamaguchi, H.; Miyagi-Inoue, Y.; Fushihara, K.; Koyama, T.; Nakayama, T.; Takahashi, S. Purification and Characterization of Small and Large Rubber Particles from *Hevea Brasiliensis*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2018**, *82* (6), 1011–1020. <https://doi.org/10.1080/09168451.2017.1401913>.
- (3) Brydson, J. A. Styrene—Butadiene Rubber. In *Developments in Rubber Technology—2: Synthetic Rubbers*; Whelan, A., Lee, K. S., Eds.; The Developments Series; Springer Netherlands: Dordrecht, 1981; pp 21–49. https://doi.org/10.1007/978-94-009-8108-9_2.
- (4) Chern, C. S. Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (5), 443–486. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001>.
- (5) Seo, E. J.; Jung, H.; Jeong, J.-E.; Lee, S.-H.; Kim, J. C.; Kim, D. Y.; Kim, S.; Lee, K. C.; Park, Y. I. Development of Radical Initiator Based on O-Imino-Isourea Capable of Photo/Thermal Polymerization. *RSC Adv.* *13* (51), 36364–36372. <https://doi.org/10.1039/d3ra07296g>.
- (6) Mijangos, I.; Navarro-Villoslada, F.; Guerreiro, A.; Piletska, E.; Chianella, I.; Karim, K.; Turner, A.; Piletsky, S. Influence of Initiator and Different Polymerisation Conditions on Performance of Molecularly Imprinted Polymers. *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *22* (3), 381–387. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.05.012>.
- (7) *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. ScienceDirect. <http://www.sciencedirect.com:5070/referencework/9780080878621/polymer-science-a-comprehensive-reference> (accessed 2024-04-15).
- (8) Coates, G. W.; Sawamoto, M. 3.01 - Introduction and Overview: Chain Polymerization of Vinyl Monomers. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matyjaszewski, K., Möller, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2012; pp 1–2. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00060-1>.
- (9) Vojáček, J. Vliv iniciace na blokovou polymeraci styrenu [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. 2012. Bakalářská práce. Dostupné z: <https://dspace.vut.cz/items/32cc8a68-a212-409a-85e5-fc8694d526d9>
- (10) Gibian, M. J.; Corley, R. C. Organic Radical-Radical Reactions. Disproportionation vs. Combination. *Chem. Rev.* **1973**, *73* (5), 441–464. <https://doi.org/10.1021/cr60285a002>.
- (11) jessicawieland. *Principles of Emulsification*. Lankem. <https://www.lankem.com/post/principles-of-emulsification> (accessed 2024-03-14).

- (12) Eliseeva, V. I.; Ivanchev, S. S.; Kuchanov, S. I.; Lebedev, A. V. *Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry*; Springer Science & Business Media, 2012.
- (13) FOR SYNTHETIC RESIN EMULSION AND COATINGS / FUNCTIONAL SURFACTANTS / ADEKA. https://www.adeka.co.jp/en/chemical/products/surface/pro152_1c.html (accessed 2024-03-15).
- (14) Mekki, S.; Saïdi-Besbes, S.; Elaïssari, A.; Valour, J.-P.; Derdour, A. Novel Polymerizable Surfactants: Synthesis and Application in the Emulsion Polymerization of Styrene. *Polym. J.* **2010**, *42* (5), 401–405. <https://doi.org/10.1038/pj.2010.8>.
- (15) Ma, J.; Liu, Y.; Bao, Y.; Liu, J.; Zhang, J. Research Advances in Polymer Emulsion Based on “Core–Shell” Structure Particle Design. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2013**, *197–198*, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.04.006>.
- (16) Wang, G. J.; Kang, C. S.; Jin, R. G. Synthesis of Acrylic Core–Shell Composite Polymers and Properties of Plastisol–Gels. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *50* (1), 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.01.001>.
- (17) Winnik, M. A. Latex Film Formation. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2* (2), 192–199. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(97\)80026-X](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(97)80026-X).
- (18) *Emulsion Polymerization - an overview | ScienceDirect Topics*. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/emulsion-polymerization> (accessed 2024-04-15).
- (19) Reyes-Ortega, F. 3 - pH-Responsive Polymers: Properties, Synthesis and Applications. In *Smart Polymers and their Applications*; Aguilar, M. R., San Román, J., Eds.; Woodhead Publishing, 2014; pp 45–92. <https://doi.org/10.1533/9780857097026.1.45>.
- (20) Tracton, A. A. COATINGS TECHNOLOGY HANDBOOK. **2006**.
- (21) Sotta, P.; Albouy, P.-A.; Abou Taha, M.; Moreaux, B.; Fayolle, C. Crosslinked Elastomers: Structure–Property Relationships and Stress-Optical Law. *Polymers* **2022**, *14* (1), 9. <https://doi.org/10.3390/polym14010009>.
- (22) *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing | Wiley*. Wiley.com. <https://www.wiley.com/en-br/Handbook+of+Polymer+Synthesis%2C+Characterization%2C+and+Processing-p-9780470630327> (accessed 2024-03-15).
- (23) Mayumi, K.; Liu, C.; Yasuda, Y.; Ito, K. Softness, Elasticity, and Toughness of Polymer Networks with Slide-Ring Cross-Links. *Gels* **2021**, *7* (3), 91. <https://doi.org/10.3390/gels7030091>.
- (24) Horkay, F.; McKenna, G. B. Polymer Networks and Gels. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: New York, NY, 2007; pp 497–523.

https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_29.

(25) Gu, Y.; Zhao, J.; Johnson, J. A. Polymer Networks: From Plastics and Gels to Porous Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (13), 5022–5049. <https://doi.org/10.1002/anie.201902900>.

(26) Gantrade. *Self Crosslinkable Acrylic Emulsions Based on DAAM/ADH*. <https://www.gantrade.com/blog/daam-vs-adh> (accessed 2024-03-15).

(27) Kessel, N.; Illsley, D.; Keddie, J. The Diacetone Acrylamide Crosslinking Reaction and Its Influence on the Film Formation of an Acrylic Latex. *J. Coat. Technol. Res.* **2008**, *5*, 285–297. <https://doi.org/10.1007/s11998-008-9096-6>.

(28) Zarybnicka, L.; Machotová, J.; Macova, P.; Machova, D.; Viani, A. Design of Polymeric Binders to Improve the Properties of Magnesium Phosphate Cement. *Návrh polymerních pojiv zlepšujících vlastnosti hořečnatofosfátového cementu* **2021**. <https://doi.org/10.1016/j.conbuidmat.2021.123202>.

(29) Avion, A. *Vodné disperze syntetických polymerů - Jaromír Šňupárek, Leopold Formánek (1979, Státní nakladatelství technické literatury)*.

(30) Seniha Güner, F.; Yağcı, Y.; Tuncer Erciyes, A. Polymers from Triglyceride Oils. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (7), 633–670. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001>.

(31) (a) *Modification of unsaturated fatty acid moiety via epoxidation and...* ResearchGate. https://www.researchgate.net/figure/a-Modification-of-unsaturated-fatty-acid-moiety-via-epoxidation-and-acrylation-b_fig2_370791030 (accessed 2024-04-15).

(32) *A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis, Degradation and Applications*; The Royal Society of Chemistry, 2011. <https://doi.org/10.1039/9781849733458>.

(33) Ho, Y. H.; Parthiban, A.; Thian, M. C.; Ban, Z. H.; Siwayanan, P. Acrylated Biopolymers Derived via Epoxidation and Subsequent Acrylation of Vegetable Oils. *Int. J. Polym. Sci.* **2022**, *2022*, e6210128. <https://doi.org/10.1155/2022/6210128>.

(34) Nurchi, C.; Buonvino, S.; Arciero, I.; Melino, S. Sustainable Vegetable Oil-Based Biomaterials: Synthesis and Biomedical Applications. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24* (3), 2153. <https://doi.org/10.3390/ijms24032153>.

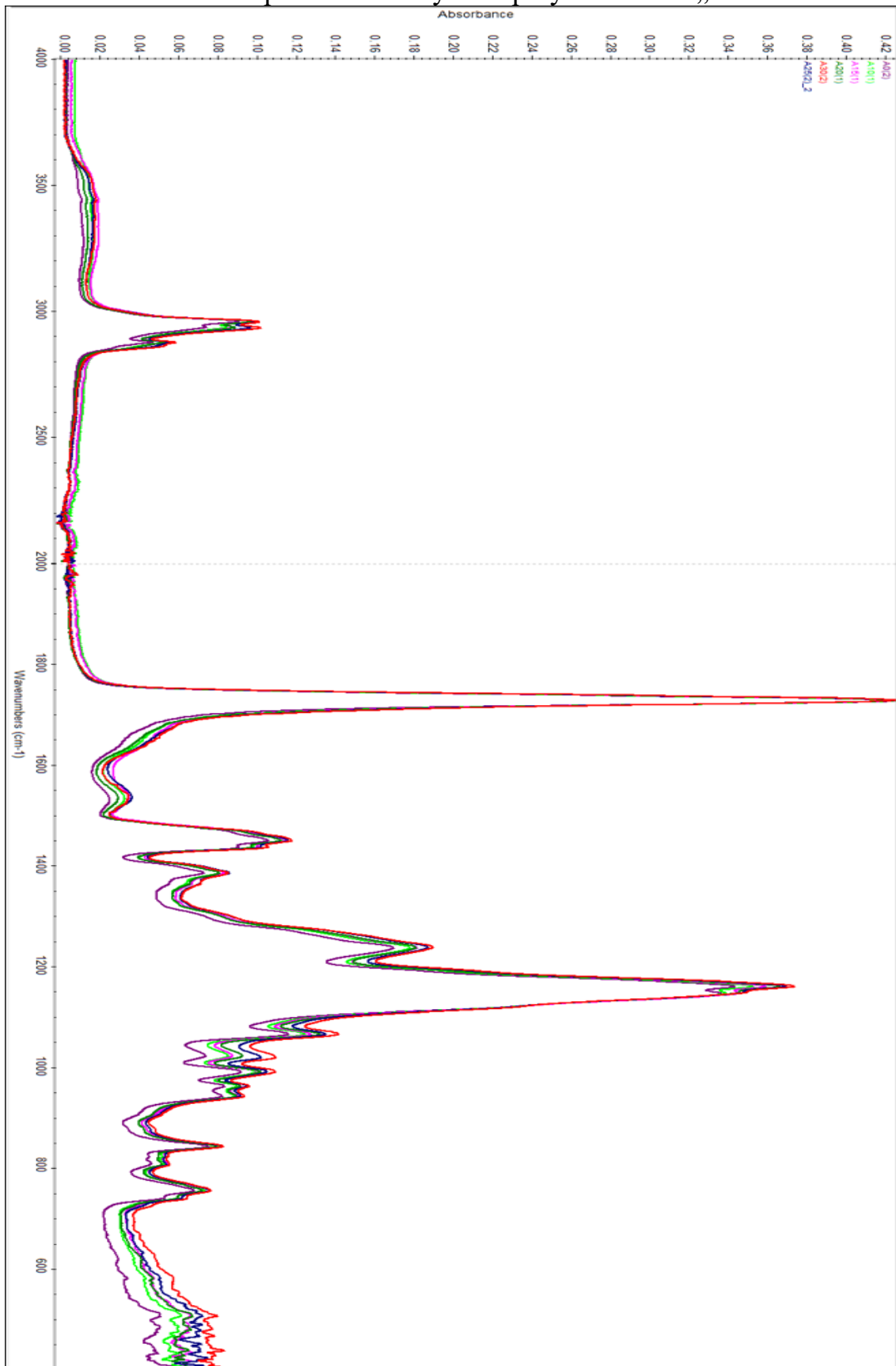
(35) Chu, X. M.; Liu, S. J.; Zhao, F. Q. Preparation of Acrylated Epoxidized Soybean Oil with Excellent Properties. *Appl. Mech. Mater.* **2014**, *662*, 7–10. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.662.7>.

(36) Ni, F.; Ren, J.-W.; Tong, M.-N.; Zhao, Y.-F. Racemization-Free Synthesis of Dipeptide, Amide and Ester by Oxalyl Chloride and Catalytic Triphenylphosphine Oxide. ChemRxiv August 6, 2021. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-gvm5c-v2>.

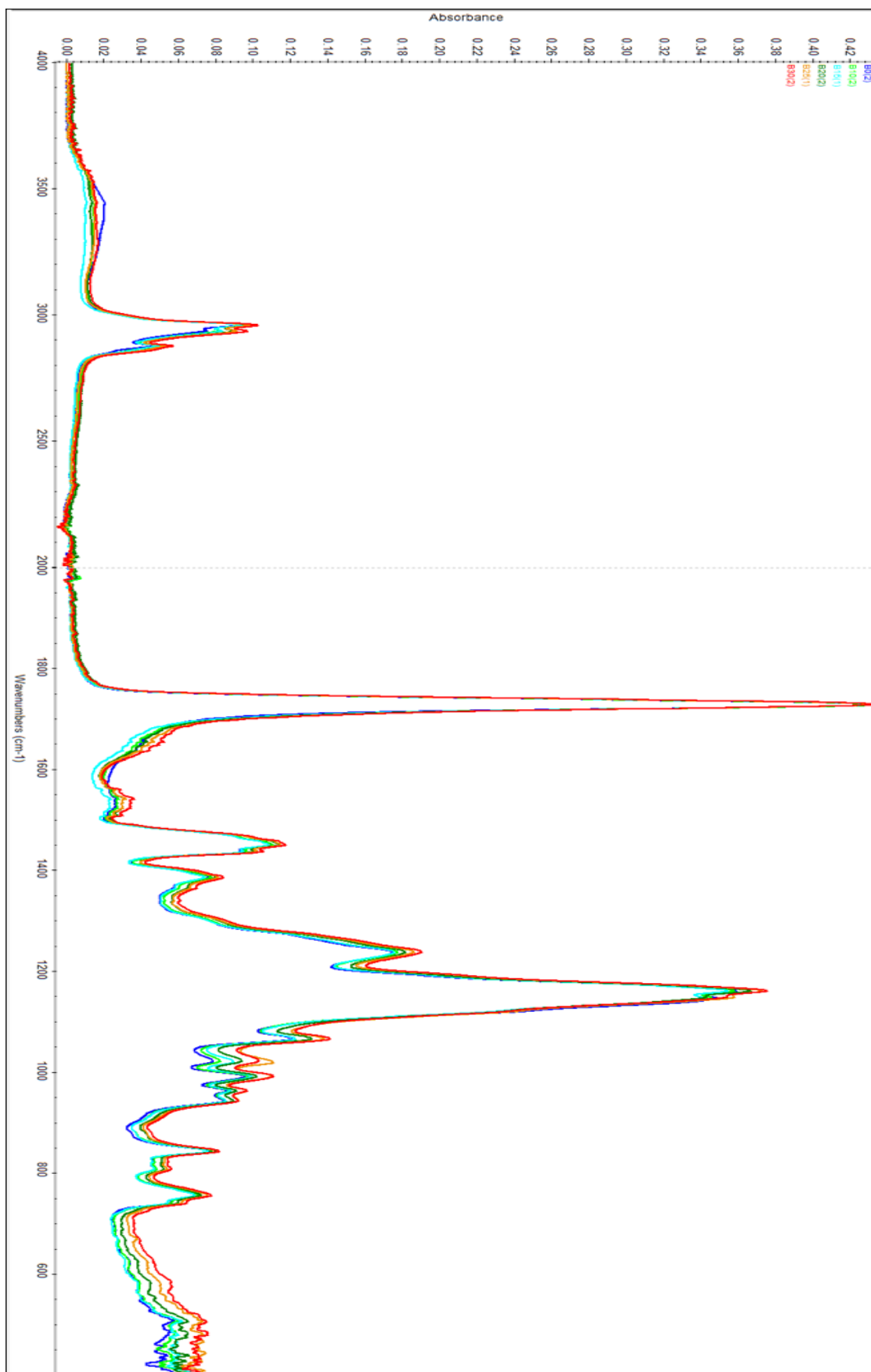
- (37) Matthaus, B.; Özcan, M. M.; Al Juhaimi, F. Some Rape/Canola Seed Oils: Fatty Acid Composition and Tocopherols. *Z. Naturforschung C J. Biosci.* **2016**, *71* (3–4), 73–77. <https://doi.org/10.1515/znc-2016-0003>.
- (38) Tázlar, M. Inkorporace nanostrukturního ZnO při emulzní polymeraci. *Incorporation of nanostructured ZnO during emulsion polymerization* **2023**. Diplomová práce. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/78138/TazlarM_VlivObsahu_JM_2021.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- (39) Kusano, R.; Kusano, Y. Symmetric Expressions of Surface Tension Components. *J. Adhes.* **2023**, *99* (16), 2381–2401. <https://doi.org/10.1080/00218464.2023.2185142>.
- (40) *Keto-Hydrazide Crosslinking of Water-Borne Polymers Prepared by Emulsion Polymerisation* - *ProQuest*. <https://www.proquest.com/open-view/658087cfcdd9e58f1f697387c0b9e123/1?pq-origsite=gscholar&cbl=51922&diss=y> (accessed 2024-05-07).

PŘÍLOHY

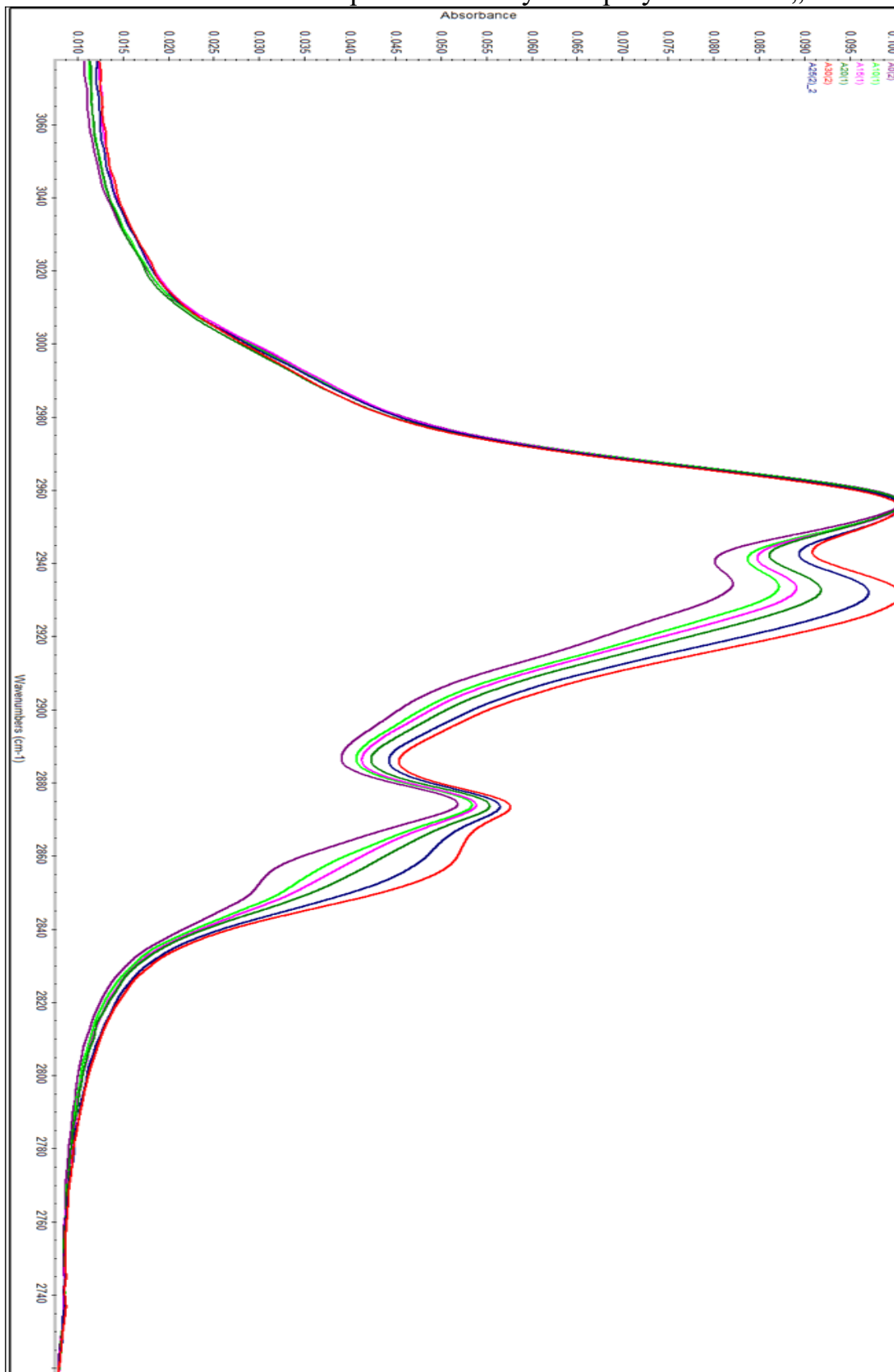
PŘÍLOHA 1: FT-IR spektra latexových kopolymerů série „A“.



PŘÍLOHA 2: FT-IR spektra latexových kopolymerů série B“.



PŘÍLOHA 3: Detail FT-IR spektra latexových kopolymerů série „A“.



PRÍLOHA 4: Detail FT-IR spektra latexových kopolymerů série „B“.

