

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2024

Jakub Horák

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Syntéza nových typů roztokových akrylátových kopolymerů obsahujících  
monomery na bázi methyl esterů mastných kyselin

Diplomová práce

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

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Horák**  
Osobní číslo: **C22304**  
Studijní program: **N0531A130054 Technologie výroby a zpracování polymerů**  
Téma práce: **Syntéza nových typů roztokových akrylátových kopolymerů obsahujících bio-monomery na bázi methyl esterů mastných kyselin**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

## Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše na téma bio-akrylátové monomery.
2. Příprava modelových vzorků poly(methyl methakrylátu) a kopolymeru methyl methakrylátu a butyl akrylátu technikou roztokové radikálové polymerace.
3. Příprava polymerů, ve kterých bude část tradičních monomerů nahrazena stoupající koncentrací akrylovaného methyl esteru rostlinného oleje.
4. Studium získaných kopolymerů z hlediska jejich molárně hmotnostní distribuce a stupně větvení.
5. Hodnocení základních lakařských vlastností.
6. Diskuze možností použití připravených polymerů v technické praxi.

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Štěpán Podzimek, CSc.**  
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

Prohlašuji:

Práci s názvem *Syntéza nových typů roztokových akrylátových kopolymerů obsahujících monomery na bázi methyl esterů mastných kyselin* 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2024

Jméno a příjmení autora v.r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych chtěl vyjádřit velké poděkování prof. Ing. Štěpánu Podzimekovi, CSc. za jeho neocenitelné vedení, odborné znalosti a podporu v oblasti instrumentální analýzy struktury polymerů. Dále děkuji společnosti Synpo a.s. za poskytnutí nejedné konzultační pomoci a laboratorních prostor, které byly nezbytné pro realizaci syntézy studovaných kopolymerů.

V neposlední řadě děkuji ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek na Univerzitě Pardubice za výraznou pomoc v oblasti testování nátěrů (zejména Ing. Martinovi Kolářovi). Tyto příspěvky byly klíčové pro úspěch výzkumu této práce, a za to jsem velmi vděčný.

## **ANOTACE**

Diplomová práce se zabývá syntézou nových typů roztokových akrylátových kopolymerů, které obsahují monomery na bázi methyl esterů mastných kyselin. Cílem práce bylo vyvinout kopolymerační metody pro kombinaci tradičních akrylátových monomerů s nově vyvinutými bio-based monomery a analyzovat vlastnosti takto získaných polymerů. Výzkum se zaměřil na porovnání roztokové a emulzní polymerace a hodnocení potenciálního přínosu nových materiálů pro průmysl nátěrových hmot v souladu s principy udržitelnosti a ekologické bezpečnosti.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Roztokové polymerace, akrylátové kopolymer, bio-based monomery, kyselina olejová, řepkový olej, udržitelnost, nátěrové hmoty.

## **TITLE**

Synthesis of new types of solution acrylate copolymers containing monomers based on fatty acid methyl esters.

## **ANNOTATION**

The thesis deals with the synthesis of new types of solution acrylate copolymers containing monomers based on fatty acid methyl esters. The aim of the work was to develop copolymerization methods for combining traditional acrylate monomers with newly developed bio-based monomers and to analyze the properties of the polymers thus obtained. The research focused on the comparison of solution and emulsion polymerization and the evaluation of the potential contribution of the new materials to the coatings industry in accordance with the principles of sustainability and environmental safety.

## **KEYWORDS**

Solution polymerization, acrylate copolymer, bio-based monomers, oleic acid, rapeseed oil, sustainability, coatings.

# OBSAH

PODĚKOVÁNÍ .....	6
SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	13
ÚVOD.....	14
1. TEORETICKÁ ČÁST .....	15
1.1. Úvod do roztokové polymerace .....	15
1.2. Porovnání s emulzní polymerací.....	15
1.3. Propojení s tématikou Green deal.....	16
1.3.1. Kontrast roztokové a emulzní metody .....	16
1.4. Biopolymery .....	17
1.5. Bio-akrylátové monomery .....	17
1.5.1. Kyselina itakonová .....	18
1.5.2. Kyselina akrylová .....	18
1.5.3. Akrylované methylestery olejů.....	18
1.6. Roztokové polymerace .....	19
1.6.1. Volba monomerů .....	20
1.6.2. Volba rozpouštědla .....	20
1.6.3. Volba iniciátoru .....	21
1.6.4. Volba reakčních podmínek .....	21
1.7. Charakterizace kopolymerů .....	22
1.7.1. Molární hmotnost.....	22
1.7.2. Gelová permeační chromatografie (GPC) .....	22
1.7.3. Víceúhlový rozptyl světla (multi-angle light scattering, MALS).....	23
1.7.4. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) .....	24
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	25
2.1. Použité výchozí látky.....	25
2.1.1. Methylmetakrylát.....	25
2.1.2. Butylakrylát .....	25
2.1.3. Azobisizobutyronitril .....	25
2.1.4. Ethylacetát .....	26

2.1.5.	Akrylovaný methylester rostlinného oleje .....	26
2.2.	Syntézní aparatura.....	27
2.2.1.	Kopolymeru MMA + BA .....	29
2.2.2.	Kopolymer MMA + BA + AME-RO (AME-OA).....	30
2.3.	Charakterizace struktury kopolymerů.....	30
2.4.	Zkoušky roztoku .....	31
2.4.1.	Stanovení sušiny .....	31
2.4.2.	Stanovení $T_g$ pomocí DSC .....	31
2.5.	Zkoušky nátěru .....	32
2.5.1.	Stanovení tvrdosti nátěru dle Perzose .....	32
2.5.2.	Stanovení vzhledu nátěrového filmu .....	32
2.5.3.	Stanovení lesku .....	33
2.5.4.	Stanovení povrchové tvrdosti tužkami .....	33
2.5.5.	Stanovení adheze mřížkovou zkouškou.....	33
2.5.6.	Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou.....	33
2.5.7.	Zkouška hloubením.....	34
2.5.8.	Zkouška ohybem.....	34
2.5.9.	Zkouška padajícím závažím.....	34
2.5.10.	Stanovení odolnosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda).....	34
3.	Výsledky a diskuse .....	35
3.1.	Charakterizace struktury .....	35
3.2.	Obsah sušiny .....	40
3.3.	Výsledky $T_g$ .....	40
3.4.	Zkoušky nátěru .....	43
3.4.1.	Tvrdość dle Persoze .....	43
3.4.2.	Vzhled nátěru .....	44
3.4.3.	Lesk.....	44
3.4.4.	Stanovení povrchové tvrdosti tužkami .....	45
3.4.5.	Stanovení adheze mřížkovou zkouškou.....	45
3.4.6.	Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou.....	46
3.4.7.	Zkouška hloubením, ohybem a padajícím závažím.....	48
3.4.8.	Stanovení odolnosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda).....	48
	ZÁVĚR .....	50

POUŽITÁ LITERATURA .....51

## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Strukturní vzorec MMA a BA.....	25
Obrázek 2: Mechanismus rozkladu AIBN [10] .....	26
Obrázek 3: Akrylovaný methylester kyseliny olejové.....	27
Obrázek 4: Aparatura pro polymeraci .....	28
Obrázek 5: Předpokládaná struktura bio-kopolymeru .....	30
Obrázek 6: Přístroj DSC Q2000 (TA instruments, USA) [20] .....	32
Obrázek 7: Molární hmotnost proti elučnímu objemu (černá) překrytá signály MALS detektoru v poloze 90° (červená) a RI detektoru (modrá) pro vzorek modifikovaný 20 % bio-monomerem. ....	37
Obrázek 8: Molární hmotnost proti elučnímu objemu překrytá signály RI detektoru pro referenční vzorek (červená) a vzorek modifikovaný 30 % bio-monomerem (modrá). ....	38
Obrázek 9: Kumulativní křivky molární hmotnosti pro referenční vzorek (červená) a vzorky obsahující 5 % (modrá), 10 % (tyrkysová), 15 % (zelená), 20 % (černá) a 30 % (magenta) bio-monomerem. ....	38
Obrázek 10: Markovy-Houwinkovy diagramy pro referenční vzorek (červená) a vzorky obsahující 5 % (modrá), 10 % (tyrkysová), 15 % (zelená), 20 % (černá) a 30 % (magenta) bio-monomerem. ....	39
Obrázek 11: Markovy-Houwinkovy diagramy kopolymerů obsahujících 30 % bio-monomerem na bázi řepkového oleje (červená) a technické kyseliny olejové (modrá). ....	39
Obrázek 12: DSC křivka pro vzorek AME_OA 30 %.....	42
Obrázek 13: DSC křivka pro vzorek AME_RO 10 %.....	42
Obrázek 14: DSC křivka pro vzorek AME_RO 30 %.....	42
Tabulka 1: Přehled výchozích surovin pro kopolymeraci [11, 12, 13, 14].....	22
Tabulka 2: výsledky charakterizace methylesterů před a po akrylaci [1].....	27
Tabulka 3: Složení reakční směsi pro syntézy kopolymerů MMA a BA .....	29
Tabulka 4: Přehled výsledků z konvenční GPC s kalibrací pomocí polystyrenových standardů pro kopolymery MMA a BA .....	30
Tabulka 5: Přehled zkratk pro hodnocení vzhledu nátěrového filmu .....	32
Tabulka 6: Klasifikace stupňů přilnavosti .....	33
Tabulka 7: Stupně odolnosti nátěru vůči chemikáliím .....	34
Tabulka 8: Průměry molární hmotnosti a vnitřní viskozity a mass recovery pro modifikované kopolymery MMA-BA stanovené metodou GPC-MALS-visco .....	36
Tabulka 9: Průměry molární hmotnost pro modifikované kopolymery MMA-BA stanovené konvenční GPC s kalibrací kolon polystyrenovými standardy.....	37
Tabulka 10: Výsledky obsahu sušiny a ní vypočítané konverze .....	40
Tabulka 11: Výsledky teploty skelného přechodu vedle polydisperzity stanovené konvenční GPC metodou.....	41
Tabulka 12: Výsledky měření tvrdosti dle Persoze .....	43
Tabulka 13: Výsledky z hodnocení vzhledu nátěrového filmu .....	44
Tabulka 14: Výsledky měření lesku .....	45
Tabulka 15: Výsledky hodnocení povrchové tvrdosti tužkami .....	45
Tabulka 16: Výsledky stanovení adheze mřížkovou zkouškou.....	46
Tabulka 17: Výsledky přilnavosti nátěrového filmu odtrhovou zkouškou.....	47

Tabulka 18: Výsledky odlonosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda) .....	48
Tabulka 19: Pokračování výsledků odlonosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda) .....	49

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

MMA – methylnethakrylát

BA – butylakrylát

DSC – diferenciální skenovací kalorimetrie

GPC (SEC) – gelová permeační chromatografie

MALS – víceúhlový rozptyl světla (multi-angle light scattering)

M<sub>w</sub> – hmotnostní střed molární hmotnosti

M<sub>n</sub> – početní střed molární hmotnosti

IR – infračervená spektroskopie

GC-MS – plynová chromatografie s detektorem hmotnostní spektroskopie

AIBN – azobisisobutyronitril

EtAc – Ethylacetát

AME\_RO – akrylovaný methylester řepkového oleje

AME\_OA – akrylovaný methylester kyseliny olejové

Visco – online viskozimetr

THF – tetrahydrofuran

T<sub>g</sub> – teplota skelného přechodu

RO – řepkový olej

OA – kyselina olejová

## ÚVOD

V současné době, kdy se celosvětově klade důraz na snižování závislosti na fosilních palivech a zdrojích surovin, nabývá na důležitosti vývoj nových, udržitelných materiálů. V této práci jsou zkoumány roztokové akrylátové kopolymerové systémy, které integrují monomery na bázi nenasyčených mastných kyselin, specificky methyl estery, aby se zvýšila obnovitelnost a snížil ekologický dopad tradičních polymeračních procesů. Evropská unie, prostřednictvím iniciativy Green Deal, podporuje výzkum a vývoj, které vedou k ekonomice s nízkými emisemi oxidu uhličitého a zvýšenému využití obnovitelných zdrojů. [3] Tato diplomová práce přispívá k těmto cílům tím, že zkoumá alternativní monomery a jejich kompatibilitu s existujícími akrylátovými systémy, poskytuje tak nový pohled na možnosti syntézy a aplikace v průmyslu nátěrových hmot.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1. Úvod do roztokové polymerace

Roztoková polymerace je základní metodou pro syntézu polymerů, které nacházejí uplatnění zejména v oblasti nátěrových hmot. Tento proces zahrnuje reakci monomerů rozpuštěných v organickém rozpouštědle, které se chová nejen jako médium pro reakci, ale také jako teplotní regulátor. Vlastnosti rozpouštědla významně ovlivňují charakteristiky finálního polymeru, jeho molární hmotnost, strukturu a v konečném důsledku i aplikovatelnost v nátěrových hmotách. [4, 5]

V průmyslu nátěrových hmot se uplatňuje roztoková polymerace pro výrobu polymerů, které musí splňovat specifické požadavky na viskozitu a schopnost vytvářet souvislé filmy na různých površích. Tyto polymery jsou často navrhovány tak, aby byly kompatibilní s různými typy pigmentů a plniv, což je nezbytné pro dosažení požadovaného krytí, odolnosti vůči povětrnostním vlivům a estetických vlastností nátěru. Díky možnosti přesné regulace polymeračního procesu lze dosáhnout molekulových struktur, které optimálně interagují s dalšími složkami nátěrových hmot, což zvyšuje jejich adhezní vlastnosti a odolnost proti mechanickému opotřebení. [4, 5]

Produkty roztokové polymerace jsou tedy klíčové pro vývoj nátěrových hmot, které vyžadují specifické vlastnosti jako je flexibilita, chemická rezistence a dlouhodobá stabilita. Polymerace v roztoku umožňuje syntézu široké škály polymerů od akrylátů přes styreny až po vinylové polymery, které se vyznačují funkčními skupinami schopnými reagovat s příslušnými aditivami nebo se samotným substrátem. Tyto polymery jsou následně použity v nátěrech na ochranu a dekoraci vnitřních i vnějších povrchů, kde hrají zásadní roli v zajištění dlouhodobé odolnosti a estetické kvality finálního produktu. [4, 5]

## 1.2. Porovnání s emulzní polymerací

Emulzní tvorba polymerů je technika, která se od roztokové tvorby polymerů liší jak svými mechanismy, tak výslednými aplikacemi. Zatímco roztoková tvorba polymerů zahrnuje rozpouštění monomerů a polymerů v organickém rozpouštědle, emulzní tvorba polymerů využívá vodné fáze, kde jsou monomery emulgovány za pomoci tenzidů. Tento způsob syntézy je využíván zejména k produkci latexových nátěrových hmot. [4, 5]

Emulzní polymerace probíhá ve vodném prostředí, což přináší výhody v podobě nižší toxicity a menších bezpečnostních rizik oproti organickým rozpouštědlům používaným v roztokové

tvorbě. Výsledný polymer v emulzi je stabilizován tenzidy, které zabraňují aglomeraci polymerových částic. Tato metoda je ideální pro tvorbu polymerů s vysokou molární hmotností, což je často požadováno v aplikacích nátěrových hmot pro zajištění odolnosti a trvanlivosti. [4, 5]

Na druhou stranu, roztoková tvorba polymerů poskytuje větší kontrolu nad molární hmotností a strukturou polymeru, což může být kritické pro speciální aplikace, kde jsou vyžadovány specifické vlastnosti materiálu, jako je flexibilita, průhlednost nebo specifické mechanické vlastnosti. Rozpouštědla použitá v roztokové tvorbě mohou být navrácena a recyklována, ale jejich zpracování vyžaduje dodatečné náklady a zařízení. [4, 5]

### **1.3. Propojení s tématikou Green deal**

V souvislosti s tématem této práce, které se zaměřuje na syntézu nových typů roztokových akrylátových kopolymerů obsahujících monomery na bázi methyl esterů mastných kyselin, lze identifikovat několik propojení s cíli "The European Green Deal". Tato práce přispívá k udržitelnosti surovin tím, že používá rostlinné oleje jako obnovitelné zdroje, což je v souladu s cílem Green Dealu podporovat ekonomiku s nízkými emisemi oxidu uhličitého a zvyšovat využití obnovitelných materiálů. Dalším aspektem je potenciál pro snížení emisí skleníkových plynů, jelikož polymerace z rostlinných olejů může mít nižší uhlíkovou stopu ve srovnání s tradičními petrochemickými procesy, což přispívá k ambici na snížení emisí. [3]

#### **1.3.1. Kontrast roztokové a emulzní metody**

Emulzní polymerace se vyznačuje několika klíčovými výhodami, které ji činí více v souladu s cíli Green Dealu než roztoková polymerace. Jedním z hlavních důvodů je použití vodního média namísto organických rozpouštědel, což vede k nižšímu environmentálnímu dopadu a snižuje riziko pro zdraví a bezpečnost. [4, 5]

V oblasti roztokových polymerací existují možnosti pro zlepšení, které by mohly tento proces přiblížit k ekologickým cílům Green Dealu. Primární možností je inovace v používání rozpouštědel. Výzkum a vývoj může směřovat k identifikaci a využití méně toxických, biologicky rozložitelných rozpouštědel nebo takových, které lze efektivněji recyklovat. Tím by se snížil celkový environmentální dopad roztokové polymerace. Další úpravy mohou zahrnovat zlepšení procesních podmínek, jako je teplota iniciace.

V případě obou zmíněných metod je na místě změna výchozích surovin, zejména monomerů, která nabízí významný potenciál pro zlepšení shody s evropskými environmentálními cíli. [3]

Jednou z klíčových strategií je přechod k používání monomerů získaných z obnovitelných zdrojů, jako jsou rostlinné oleje, cukry nebo celulóza. Tyto bio-monomery nejen že snižují závislost na fosilních surovinách, ale často se také vyznačují lepší biodegradabilitou a nižší toxicitou, což minimalizuje negativní dopady na životní prostředí a zdraví. Další důležitý aspekt při výběru monomerů je konečná likvidace a recyklovatelnost výsledných polymerů. Aplikace monomerů, které podporují snadnější biologický rozklad nebo umožňují efektivnější recyklaci, může výrazně přispět k zavírání materiálových cyklů a podpoře principů cirkulární ekonomiky. Rovněž je důležité snižovat toxicitu monomerů a vedlejších produktů polymerace. Žádoucí je také inovace v oblasti méně škodlivých surovin, vývoj nových katalyzátorů a aditiv, které umožňují polymeraci za nižších energetických podmínek.

#### **1.4. Biopolymery**

Je patrné, že jednou s cílových vlastností nových biopolymerů je biodegradabilita. To zahrnuje mimo jiné tradiční biopolymery jako je PLA (Polylaktid), které se mohou efektivně rozkládat ve zvýšených teplotách kompostování, nebo ve vodných prostředích. [6] Tato inovace umožňuje materiálům rychleji se rozkládat, a tím snižovat negativní dopady na životní prostředí.

Dalším důležitým faktorem je zlepšení mechanických a zpracovatelských vlastností těchto biopolymerů, což je nezbytné pro jejich širší průmyslové využití. Vylepšení takových vlastností umožňuje, aby biopolymerové produkty mohly efektivně konkurovat tradičním kopolymerům v aplikacích, jako jsou obalové materiály, automatické komponenty nebo stavební materiály.

Další vlastností, kterou pozorujeme u přírodních polymerů je kompatibilita s živou tkání, zde stojí za zmínku polykaprolakton. Zdrojem takových polymerů mohou být přímo samotné mikroorganismy, jako v případě polyhydroxyalkanoátů. Je zřejmé, že zmíněný příklad nachází uplatnění v medicíně. Neméně zajímavý může být příklad polyamidů vycházejících z přírodních zdrojů (bio-based PA). Stejně jako u jiných polyamidů, tak i zde můžeme očekávat vyšší odolnost při aplikaci. Tento poslední příklad je nejvíce propojitelný s podstatou monomeru studovaného v této práci. [7]

#### **1.5. Bio-akrylátové monomery**

Obecnou definicí akrylátových monomerů je přítomnost karboxylové, případně od ní odvozené esterové, a vinylové funkční skupiny. Vinylová skupina je reakčním centrem pro polymeraci,

zatímco karboxylová skupina (nebo její ester) je více než reakčně, častěji důvodem charakteristických vlastností polyakrylátů.

Mimo syntézy z fosilních zdrojů lze akrylátové monomery získávat i ze zdrojů přírodních. [8, 9]

### **1.5.1. Kyselina itakonová**

Kyselina itakonová se vyrábí fermentačními procesy, kde jako substrát slouží různé zdroje sacharidů, jako je glukóza nebo melasa. Fermentace probíhá pomocí vybraných kmenů plísní rodu *Aspergillus*. Díky své schopnosti polymerace je často využívána jako monomer v produkci polyitakonátů. Tyto polymery mají potenciál díky své biodegradabilitě, biokompatibilitě a vysoké odolnosti proti hydrolytickému rozkladu. Je také významná pro syntézu různých kopolymerů, kde může přispět k unikátním vlastnostem díky svým dvěma karboxylovým funkčním skupinám. Kyselina itakonová je také používána jako surovina ve farmaceutickém průmyslu, k výrobě změkčovadel, lepidel, a jako složka v některých speciálních nátěrech. Dále je pro svou schopnost fungovat jako chelatační činidlo využívána ve vodních systémech a v průmyslu čištění. Je tedy dobrým příkladem jak bio-based, tak biodegradabilním monomerem. [8]

### **1.5.2. Kyselina akrylová**

V současné době je tento monomer znám jako fosilního původu, nicméně nedávné studie ukazují možnosti syntézy z glukózy, nebo glycerolu. Meziproduktem této přípravy je kyselina 3-hydroxypropionová. Nutno podotknout, že dosavadní výsledky výtěžnosti takové syntézy nejsou příliš ekonomické. Je to typický příklad záměny stejného monomeru, ale s jiným původem. [9]

### **1.5.3. Akrylované methylestery olejů**

Tento poznatek opět vychází z nedávné studie na Univerzitě Pardubice, kde rostlinný olej laboratorně modifikovaný v několika krocích. [1]

Rostlinné oleje obsahují směs mastných kyselin. V případě řepkového oleje se jedná o směs nasycených kyselin, které pro účely této úpravy nemají žádný význam, a kyselin nenasycených, které jsou pro danou aplikaci klíčové. Nevyšší zastoupení nachází mononenasyčená kyselina olejová. Podstatně nižší obsah mají polynenasycené kyseliny linolová a linolenová.

Příprava akrylovaného methyl esteru řepkového oleje zahrnuje několik klíčových kroků. Proces začíná transesterifikací, kdy řepkový olej reaguje s methanolem za přítomnosti katalyzátoru

hydroxidu draselného. Vzniká tedy methyl ester řepkového oleje. Ve zmíněné studii byla snaha o analogickou syntézu technické kyseliny olejové, která obsahuje menší množství polynenasycených mastných kyselin. Esterifikace probíhá za rozdílných podmínek oproti řepkovému oleji (katalýza kyselinou sírovou). [1]

Dalším krokem je epoxidace, kde methyl estery jsou dále zpracovány s použitím peroxidu vodíku a kyseliny mravenčí jako katalyzátoru. Nenasycené vazby jsou zde převedeny na epoxidové funkční skupiny. Jedná se o mezistupeň před akrylací. [1]

Posledním krokem je akrylace, kde jsou epoxidované methyl estery akrylovány pomocí kyseliny akrylové. Katalyzátor chromanu ethylhexanoátu a inhibitor hydrochinonu jsou použity k usnadnění této reakce. Po reakci se kyselina akrylová neutralizuje nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Nakonec je produkt extrahován směsí ethylacetátu a vody, organická vrstva se suší pomocí uhličitanu sodného a zbylý ethylacetát se odpařuje při pokojové teplotě. [1]

Úspěšnost přípravy byla prokázána několika instrumentálními analytickými metodami (IR, GC-MS, Ramanova spektroskopie). [1, 2]

Cílem zmíněné studie byla kopolymerace s konvenčními akrylátovými monomery, metodou emulzní polymerace. Dle dostupných analytických výsledků je patrné, že takto syntetizované bio-based monomery se zabudovávají do polymerních řetězců polyakrylátů. Obsah koagulátů činil méně než 10 %, dokud koncentrace akrylovaného metylesteru olejů nestoupala nad 15 %. [1]

## 1.6. Roztokové polymerace

Jedná se o základní radikálový typ polyreakce, která probíhá v následujících krocích: [4]

- Iniclace – Volný radikál, který je vytvořen rozpadem iniciátoru, připojí ke dvojně vazbě monomeru. Iniciátory mohou být tepelně rozložitelné jako peroxidy a azoiniciátory, případně mohou být aktivovány světlem (fotoiniciátory). Rozpad iniciátoru vytváří volné radikály, které jsou vysoce reaktivní a schopné otevřít dvojnou vazbu dalšího monomeru a vytvořit nový radikál.
- Propagace – Nově vytvořený radikál se připojí k dalšímu monomeru, čímž se řetězec prodlouží. Tento krok se opakuje, čímž dochází k růstu polymeračního řetězce. Rychlost této fáze je ovlivněna zejména koncentrací monomeru a teplotou, resp. volbou iniciátoru.

- Terminace – Volný radikál může být inhibován rekombinací, kde se dva volné radikály spojí a tím vytvoří stabilní vazbu. Případně může nastat disproportionace, kde jeden radikál přenáší atom vodíku na jiný, což vytváří stabilní molekulu a ukončuje růst řetězce. Terminace je obvykle náhodný proces, který závisí na pravděpodobnosti setkání dvou volných radikálů.
- Přenosové reakce – Často může pozorovat přenos radikálu z jednoho polymeračního řetězce na jiný, nebo na rozpouštědlo či jiný monomer, což může ovlivnit molární hmotnost, distribuci polymerů, případně i stupeň větvení.

### 1.6.1. Volba monomerů

Použité monomery mají zásadní vliv na charakteristiky a vlastnosti finálního polymeru. Monomery používané v těchto polymeracích obvykle patří mezi vinyl monomery, které zahrnují styreny, akryláty, methakryláty a vinylacetáty. Tyto monomery se vyznačují přítomností dvojnásobné vazby, která umožňuje polymerní reakce.

Struktura monomeru má přímý dopad na vlastnosti výsledného polymeru. Například, delší uhlovodíkové řetězce na monomeru mohou zvýšit hydrofobnost a flexibilitu polymeru, zatímco přítomnost polárních skupin může zlepšit rozpustnost a mezimolekulární interakce. Vlastnosti, jako jsou teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) a teplota tání ( $T_m$ ), jsou rovněž silně ovlivněny strukturou a složením monomeru. Akryláty s krátkými alkylovými skupinami obecně vedou k polymerním řetězcům s nižší  $T_g$ , což je užitečné pro aplikace vyžadující pružnost za pokojové teploty. [5]

Při volbě monomerů je nezbytné zvážit jejich chemickou reaktivitu a kompatibilitu s vybraným rozpouštědlem. Chemická reaktivita monomeru určuje, jak rychle může reagovat a vytvářet dlouhé polymerační řetězce. Některé monomery, jako je methylnmethakrylát, vykazují vyšší reaktivitu, a tedy rychleji polymerují. Kompatibilita s rozpouštědly je důležitá pro zajištění, že monomer je řádně rozpuštěný a dostupný pro iniciaci a propagaci reakce. To je kritické pro dosažení uniformního polymeru s požadovanými vlastnostmi. [4, 5]

### 1.6.2. Volba rozpouštědla

Rozpouštědla nejenže slouží k rozpuštění monomerů a polymerů, ale také ovlivňují viskozitu reakční směsi, rychlost reakce a molární hmotnost vznikajících polymerů. Rozpouštědla používaná v roztokových polymeracích mohou být polární, nepolární, nebo se mohou jednat o směsi různých rozpouštědel. Polarita rozpouštědla by se měla podobat polaritě monomerů.

Polaritu lze kvantifikovat pomocí hodnoty dipól momentu. Mimo schopnost rozpouštět monomery a polymery, má volba rozpouštědla vliv na teplotu polymerace a chemickou inertnost vůči reaktantům a produktům. Zde hraje klíčovou roli hodnota bodu varu, která ovlivňuje maximální teplotu v reakční směsi. Je také důležité, aby rozpouštědlo nezhoršovalo vlastnosti hotového polymeru a bylo kompatibilní s dalším zpracováním. V kontrastu s přechozí kapitolou stojí za opětovnou zmínku toxicita a enviromentální dopad odpařeného rozpouštědla. [4]

### **1.6.3. Volba iniciátoru**

Iniciátory zahajují polymerační reakci vytvořením aktivních center, která započnou vázání monomerů k rostoucímu řetězci. Mezi základní typy iniciátorů lze bezpochyby zařadit peroxidové iniciátory. Ty jsou nejběžněji používány pro svou schopnost rozkládat se na volné radikály za tepla. Příkladem může být benzoylperoxid, který se rozkládají na radikály schopné otevřít dvojnou vazbu monomeru při teplotě kolem 92 °C (poločas rozpadu 1 hodina). [18] Dalším základním typem jsou azoiniciátory, jako je azobisisobutyronitril (AIBN). Ten se rozpadá při teplotách okolo 60 °C, což uvolňuje dva cyanoisobutylové radikály, které zahajují polymeraci. Poločas rozpadu při 80 °C je 1,1 hodiny. [10]

Volba správného iniciátoru ovlivňuje (mimo jiné) základní reakční podmínky jako je čas a teplota. V kontrastu s přechozím odstavcem je dobré zmínit, že rozpustnost iniciátoru ve zvoleném rozpouštědle je velmi žádoucí. Pokud tak není možné, pak musí být iniciátor rozpustný ve směsi monomeru a rozpouštědla.

### **1.6.4. Volba reakčních podmínek**

Teplota reakce ovlivňuje rychlost polymeračních reakcí, ale v extrémních případech vyšší teploty mohou způsobit nežádoucí vedlejší reakce jako je rozklad monomeru nebo iniciátoru. Optimální teplota propagace, resp. terminace závisí na volbě iniciátoru. Zároveň platí, že při teplotě s kratším poločasem rozpadu vzniká v jeden moment vyšší koncentrace volných radikálů, což zpravidla implikuje nižší molární hmotnost polymeru. Naopak nejnižší teplota se opírá o rozmezí teplot, ve kterém je iniciátor efektivní, nebo-li aktivační energie iniciátoru. S teplotou přímo souvisí tlak, který může ovlivnit bod varu, případně rozpustnost. [4]

Atmosféra reakčního prostředí (inertní/vzduch) hraje roli v prevenci nežádoucích oxidací a dalších vedlejších reakcí. Použití inertní atmosféry, jako je dusík nebo argon, může být nezbytné pro udržení stability některých citlivých monomerů a radikálů během reakce.

Doba přidávání monomeru a iniciátoru (doba příkapu) je také důležitá pro dosažení uniformní molární hmotnosti a minimalizaci tvorby oligomerů. Postupné dávkování monomeru může pomoci udržet stálou koncentraci reaktivních složek a zlepšit kontrolu nad růstem polymerových řetězců. Doba reakce po skončení přidávání výchozích složek je důležitá pro dokončení reakce a dosažení maximální konverze monomerů na polymer. Tato doba také umožňuje řetězcům dosáhnout své konečné molární hmotnosti a struktury. [4, 5]

Mezi monitorovací metody patří měření viskozity, spektroskopické techniky, chromatografie a také měření sušiny, což je důležité pro určení konverze.

*Tabulka 1: Přehled výchozích surovin pro kopolymeraci [11, 12, 13, 14]*

Surovina	M [g/mol]	Bod varu [°C]	CAS
<b>MMA</b>	100,1	100	80-62-6
<b>BA</b>	128,2	145	141-32-2
<b>AIBN</b>	164,2	-	78-67-1
<b>EtAc</b>	88,1	77	141-78-6

## 1.7. Charakterizace kopolymerů

### 1.7.1. Molární hmotnost

Polymery jsou zpravidla polydisperzní (neuniformní), tj., obsahují makromolekuly o různé molární hmotnosti. Experimentálně stanovená molární hmotnost je vždy průměr. Nejčastěji používané průměry jsou číselný průměr ( $M_n$ ), hmotnostní průměr ( $M_w$ ) a z-průměr ( $M_z$ ). Liší se od sebe způsobem výpočtu. Číselný průměr je založen na počtu molekul, zatímco hmotnostní průměr přikládá větší váhu molekulám s vyšší hmotností. Polydisperzita, definovaná jako poměr  $M_w$  k  $M_n$ , poskytuje informaci o šíři distribuce molární hmotnosti v polymeru. Nižší hodnota polydisperzity značí užší distribuci. Pod distribucí, resp. distribuční křivkou se rozumí vyjádření množství molekul o určité hmotnosti. Distribuční křivka může být buď integrálního, nebo diferenciálního charakteru. [15]

S rostoucí molární hmotností obecně roste viskozita (exponenciálně),  $T_g$  (pouze v oligomerní oblasti), pevnost, houževnatost a chemická odolnost; a naopak klesá rozpustnost a lepivost. [15]

### 1.7.2. Gelová permeační chromatografie (GPC)

Jedná se o instrumentální metodu stanovení molární hmotnosti založené na principu kapalinové chromatografie. Narozdíl od všedních chromatografických metod je GPC založeno pouze na

separaci dle velikosti molekul (nikoliv dle energetické interakce vzorku a stacionární fáze). Chromatografická kolona je tvořena porézními částicemi gelu. Kolonou tedy nejrychleji projdou částice o větší velikosti molekul. Což bývá často spojováno s vyšší molární hmotností. GPC je nevyrazněji využívána v oblasti polymerních materiálů, jelikož nízkomolekulární frakce jsou z kolony vylučovány v podobném čase jako rozpouštědlo. Tento čas je označován jako dolní exkluzní limit. Pod tímto limitem se ztratí například i nezreagované monomery. Následná detekce eluovaných molekul je prováděna refraktometrickou metodou. Detektor zaznamenává změny indexu lomu v závislosti na změně koncentrace vzorku. Metoda neměří molární hmotnost přímo, ale molární hmotnost v jednotlivých elučních objemech. Je zpravidla stanovována ze závislosti získané polystyrenovými standardy. Pro přepočtení polystyrenové kalibrace na kalibraci platnou pro daný polymer existuje řada technik, které však mají omezenou platnost, například vyžadují konstanty Mark-Houwinkovy rovnice pro standard a měřený polymer. [15]

### **1.7.3. Víceúhlový rozptyl světla (multi-angle light scattering, MALS)**

Detekce pomocí MALS je založena na principu elastického (Rayleigh) rozptylu, který je roven vlnové délce dopadajícího záření. Měří se úhel rozptylu a intenzita dopadajícího záření. Úhlovou intenzitu rozptýleného světla, lze měřit vedle koncentrační řady. Tím se aplikuje tzv. Zimova technika, kterou je možné definovat i gyrační poloměr molekuly a stupeň větvení. [15, 16]

MALS detektor spojený s GPC chromatografem měří úhlovou závislost intenzity rozptýleného světla molekul, které postupně eluují z GPC kolon. Intenzity naměřené v různých úhlech jsou poté extrapolovány k nulovému úhlu. Z intenzity v nulovém úhlu a koncentrace měřené diferenciálním refraktometrem je stanovena molární hmotnost v daném elučním objemu a ze směrnice úhlové závislosti je stanoven gyrační poloměr. Tento proces se v pravidelných časových intervalech (zpravidla 1 sekunda) opakuje a tím je získána distribuce molární hmotnosti i gyračního poloměru. [15, 16]

MALS detektor může být kombinovaný s online viskozimetrem (visco), čímž lze získat detailnější pohled na strukturu měřeného polymeru. Online viskozimetr stanovuje ve stejných časových intervalech vnitřní viskozitu (limitní viskozitní číslo). Kombinace GPC-MALS-visco je velmi účinný nástroj pro detekci a kvantifikaci stupně větvení a z tohoto důvodu byla použita jako klíčová technika pro studium molekulární struktury připravených kopolymerů. Základní princip detekce větvení spočívá ve skutečnosti, že s rostoucím stupněm větvení se při dané

molární hmotnosti zmenšuje velikost polymerního klubka, a tak klesá jak gyrační poloměr, tak vnitřní viskozita. [15, 16]

#### **1.7.4. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)**

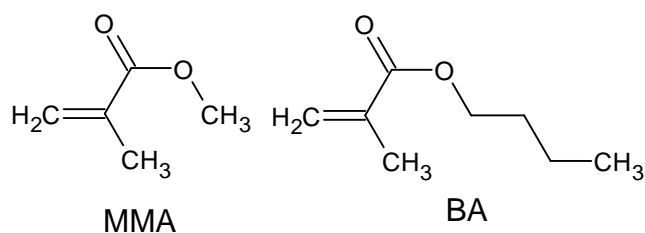
Pozoruje se tepelný tok mezi prostředím vzorku a standardu (případně prostředí bez vzorku). Instrument kompenzuje ztráty teploty mikropřihřevy, tak aby rozdíl teplot v obou systémech byl nulový. Eventuálně přístroj zaznamenává rozdílné tepelné chování vzorku a porovnávacího prostředí. DSC Tato změna tepelného toku je viditelná i oblasti teploty skelného přechodu ( $T_g$ ). [17]

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1. Použité výchozí látky

#### 2.1.1. Methylmetakrylát

Volba methylmethakrylátu (MMA) je v první řadě spojená s dobrou reaktivitou dvojné vazby, což umožňuje efektivní kopolymeraci s různými monomery. Druhým důvodem je výborná průhlednost a odolnost proti UV záření polymerů na bázi MMA. Pro následné aplikace a hodnocení (například měření lesku) nebude monomer MMA rušivý. Třetím důvodem je kompatibilita MMA s širokou škálou aditiv a dalších monomerů, což umožňuje syntézu kopolymerů s různými vlastnostmi. Čtvrtým důvodem je dostupnost a udržitelnost MMA jako monomeru. S výhledem na možný vývoj bio-based MMA. Vzhledem k těmto důvodům je MMA vhodným monomerem na vývoji nových kopolymerů. [12]



Obrázek 1: Strukturální vzorec MMA a BA

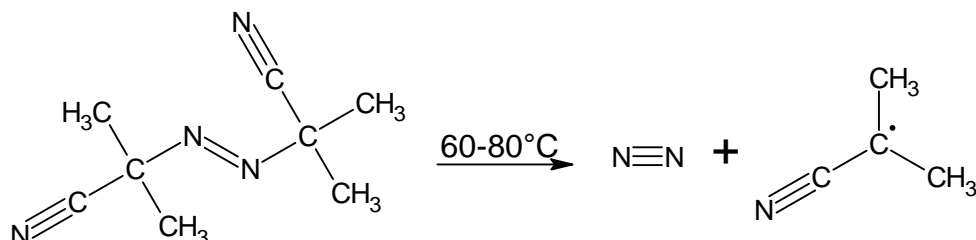
#### 2.1.2. Butylakrylát

Butylakrylát (BA) je známý tím, že zvyšuje pružnost a flexibilitu, což je žádoucí v syntéze nátěrové hmoty. Mimo jiné faktory, podobné MMA, je BA dobrou volbou, jelikož má díky své delší struktuře nižší reaktivitu než MMA. Tím bude nepřímo zabraňovat předpokládané tendenci vzniku gelu při syntéze s akrylovaným methylesterem rostlinného oleje. Spolu s MMA by měl výsledný produkt vykazovat známky hydrofobního chování. [13]

#### 2.1.3. Azobisisobutyronitril

Zkráceně, AIBN je efektivní radikálový iniciátor. Lze ho aktivovat tepelně už při 60 °C. Naopak při teplotách vyšších než 100 °C dochází k rozkladu. Optimální teplota pro použití AIBN je do 80 °C. V takovém rozmezí teploty je poločas rozpadu tohoto iniciátoru odhadem 10 hodin při teplotách kolem 60 °C, a na druhé straně kolem jedné hodiny při teplotě kolem 80 °C. Tento fakt dokonale koresponduje s teplotou varu rozpouštědla. V souvislosti s rozpustností v ethylacetátu se nepředpokládá komplikace ani při vyšších koncentracích vůči monomeru. Koncentrace monomeru v reakční směsi ovlivňuje množství vznikajících aktivních center.

Z toho vyplývá jak rychlost reakce, tak hodnota molární hmotnosti výsledného produktu. Obecně je vhodné začínat na molárním poměru od 1:100 až po 2:100 (iniciátor:monomer). AIBN je chemicky stabilní za běžných skladovacích podmínek. Tato stabilita minimalizuje riziko nečekané iniciace, přesto byl během této experimentální práce AIBN uschováván v prostředí se sníženou teplotou. Důvodem je snaha o konzistentní účinek během syntéz. [10]



Obrázek 2: Mechanismus rozkladu AIBN [10]

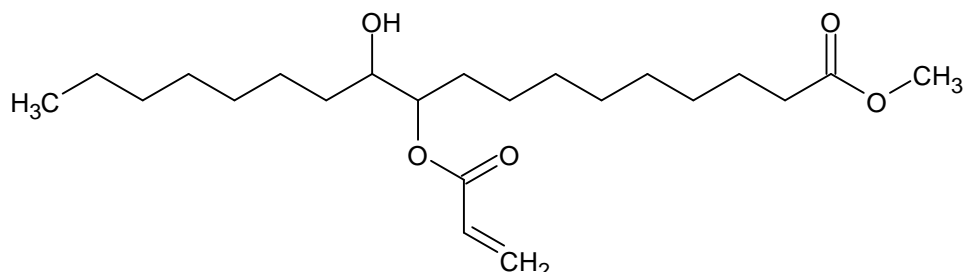
#### 2.1.4. Ethylacetát

Je důležité najít rozpouštědlo, které bude neomezeně, nebo vysoce, mísitelné s monomery. Zároveň je potřeba, aby zvolený iniciátor byl taktéž rozpustný v použitém množství. Ethylacetát je neomezeně mísitelný s methylmethakrylátem i butylakrylátem. Jelikož je v oblasti roztokových polymerů běžná teoretická sušina kolem 40%, tak ani rozpustnost výsledného polymeru nebude narážet na limity Ethylacetátu. Druhým klíčovým faktorem je nízká bod varu (77 °C), což umožňuje nejen snadnou odpařitelnost po dokončení polymerního procesu. Ale také možnost syntetizovat polymerní řetězec za bodu varu. Pakliže to dovoluje použitý iniciátor. Třetí důvod spočívá v nízké toxicitě ethylacetátu ve srovnání s jinými organickými rozpouštědly (xylen, toluen, tetrahydrofuran, aj.). Vzhledem k rostoucím regulacím v oblasti bezpečnosti a ochrany životního prostředí je výběr méně toxických rozpouštědel stále důležitější. Mimo jiné ethylacetát nepřispívá k přenosovým reakcím v roztokových polymeracích. [14]

#### 2.1.5. Akrylovaný methylester rostlinného oleje

Tento monomer je klíčovým parametrem této práce, proto bude jeho změna koncentrace v reakční směsi hlavním předpokládaným zdrojem rozdílných vlastností. Primární výzkum bude zaměřen na syntézu koncentrační řady, takto modifikovaného řepkového oleje (RO), stoupající po 5 %, na úkor výchozí monomerní směsi. Tento monomer má za cíl zabudovat se do základního polymerního řetězce. V případě vzniku gelu bude monomer nahrazen stejně modifikovanou technickou kyselinou olejovou (OA), která obsahuje menší množství polynenasycených mastných kyselin (před celým procesem modifikace). [1]

Jelikož se nejedná o komerčně dostupný produkt, byly oba druhy tohoto monomeru syntetizovány na Univerzitě Pardubice. Výsledný monomer byl totožný s monomerem použitým pro emulzní polymeraci. Proto charakteristika těchto monomerů citačně vychází z dřívější studie. [1]



Obrázek 3: Akrylovaný methylester kyseliny olejové

Největší nejistota panuje v souvislosti s akrylovanými polyneenasycenými mastnými kyselinami, které mohou větvit vznikající kopolymer. Což znamená riziko vzniku gelu.

Tabulka 2: výsledky charakterizace methylesterů před a po akrylaci [1]

	ME-RO	AME-RO	ME-OA	AME-OA
C18:1 [hm.%]	57,4	8,3	76,2	8,8
C18:2 [hm.%]	26,4	0,9	13,9	0,2
C18:3 [hm.%]	6,2	0,1	Bez detekce	Bez detekce
Jodové číslo [g I <sub>2</sub> /100 g]	108,2	54,1	85,1	49,2

## 2.2. Syntézní aparatura

Reakční tříhrdlá baňka o objemu 250 ml byla napojena středovým ústím na kotvové míchadlo. Na jedno z vedlejších ústí byl napojen zpětný chladič. Poslední zábrus sloužil na dávkování směsi monomerů a iniciátoru. Reakční směs byla dávkována pomocí dvou lineárních injekčních dávkovačů. Jeden pro směs monomerů, druhý pro rozpuštěný iniciátor. Reakční baňka byla zahřívána pomocí vodní lázně udržované elektrickým regulátorem. Vzhledem k nižší teplotě syntézy a absenci kyseliny akrylové, nebylo třeba použití inertní atmosféry. Reakce tedy byla provedena za atmosférického tlaku, a za přístupu vzduchu.

V prvé řadě byl proveden pokus syntézy homopolymeru MMA. Následně byla testována stejná reakce pro syntézu kopolymeru MMA a BA. Reakce byla provedena za varu rozpouštědla, tj. 77 °C. Doba příkapu byla zvolena jako 2,5 h. Následné ukončení reakce trvalo další 2 h.



*Obrázek 4: Aparatura pro polymeraci*

Výsledné polymery vykazovali nižší hodnotu sušiny, a tedy i nižší hodnotu konverze monomerů. Proto byla doba příkapu prodloužena na 4 h. Zároveň byl přidán krok pro doreagování zbytkových monomerů. Ten spočíval v dodatečném dodání dalšího iniciátoru. Z předem vypočítaného množství iniciátoru bylo 10 hm.% přidáno, na úkor příkapu, až hodinu po skončení příkapové fáze. Tímto krokem bylo dosaženo nevyšší možné konverze

s dostupnými surovinami. V logické návaznosti musela být i doba ukončení reakce (po skončení příkapu) prodloužena na 2 h. Hodnota sušiny tímto krokem výrazně stoupla k teoretickému obsahu. Následně byly testovány koncentrace iniciátorů, z nich byl vybrán molární poměr 1,5 : 100 (iniciátor : monomer). Při této koncentraci měl kopolymer MMA a BA hodnotu  $M_w$  podobnou hodnotám stanoveným ve společnosti SYNPO při podobných projektech v minulosti (stanoveno konvenční GPC metodou). Zároveň vyšší koncentrace iniciátoru je žádoucí, vzhledem k neprozkoumané reaktivitě bio-based monomeru, a vzhledem k možnosti vzniku gelu.

Za těchto podmínek byly syntetizovány kopolymery s rostoucí koncentrací akrylovaného methylesteru řepkového oleje (AME\_RO). Koncentrace monomeru už se nadále nepřepočítávala na molární poměr. Jelikož veškeré syntézy probíhaly bez vzniku gelu, byla na závěr testována koncentrace 30 % akrylovaného methylesteru kyseliny olejové (AME-OA).

### 2.2.1. Kopolymeru MMA + BA

Ze základních monomerů byla připravena směs o hmotnostním poměru 55:45 (MMA:BA). Reakční směs byla počítána na 50 gramů monomeru. Což v případě iniciátoru znamenalo množství 0,72 g (molární poměr 1:100), 1,08 g (molární poměr 1,5:100) a 1,44 g (molární poměr 2:100). S hmotnostním přepočtem bylo vypočítáno množství potřebného ethylacetátu. Ten byl většinou převeden do reakční baňky, ale část byla použita na oplach hadiček, použitých k dávkování monomeru a iniciátoru. A část byla použita, pro rozpuštění iniciátoru. Množství potřebného ethylacetátu bylo počítáno na teoretickou sušinu 40 hm.%. Zde je nutné počítat i s hmotností iniciátoru, proto je množství rozpouštědla měnilo v závislosti na změně koncentrace AIBN (navážka monomerů byla vždy stejná). Vzhledem k těkavosti výchozích složek bylo vážení prováděno diferenčně.

Tabulka 3: Složení reakční směsi pro syntézy kopolymerů MMA a BA

	Monomery [g]	AIBN [g]	Ethylacetát [g]	Čas syntézy	Sušina [%]
1	50	0,72	76,1	4 (2,5)	33,6
2	50	0,72	76,1	6 (2,5)	38,3
3	50	0,72	76,1	6 (4)	37,8
4	50	1,44	77,2	6 (4)	37,6
<b>5</b>	<b>50</b>	<b>1,08</b>	<b>76,6</b>	<b>6 (4)</b>	<b>38,3</b>



autosampleru Agilent Series 1200; MALS detektoru HELEOS II, online viskozimetru ViscoStar II a diferenciálního refraktometru (RI detektor) Optilab T-rEX. Řídící a vyhodnocovací software byl ASTRA 7 a HPLC SERVICE. Všechny detektory a software byly od firmy Wyatt Technology. Pro separaci byly použity dvě kolony PLgel Mixed-C 300 × 7,5 mm od firmy Agilent. Mobilní fáze byl tetrahydrofuran (THF) při průtoku 1 ml/min. Vzorky byly připraveny v THF o koncentraci přibližně 5 mg/ml, filtrovány filtrem 0,45 μm a dávkovány v množství 100 μl. Specifický inkrement indexu lomu ( $dc/dc$ ) byl spočítán z hodnot  $dc/dc$  homopolymerů MMA a BA a jeho možná změna způsobená přidávkem bio-monomeru byla zanedbána. Spočítaná hodnota  $dc/dc$  byla 0,072 ml/g. Kalibrace kolon pro konvenční GPC byla provedena 12 polystyrenovými standardy pokrývajícími rozsah molárních hmotností 162 – 6 000 000 g/mol.

## **2.4. Zkoušky roztoku**

### **2.4.1. Stanovení sušiny**

Stanovení obsahu netěkavých látek vycházelo z normy ČSN EN ISO 3251. Navážka s teplotní podmínky odpovídali normě. Vážen byl 1 gram roztoku do Petriho misky. Teplota sušení byla 105 °C po dobu 1 hodiny. Ke vzorku bylo během vážení přidáno zanedbatelné množství inhibitoru hydrochinonu (1 kapka, 1% roztoku v ethanolu). Inhibitor byl přidán pro větší přesnost měření sušiny, a tedy konverze.

### **2.4.2. Stanovení $T_g$ pomocí DSC**

Stanovení teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) pomocí metody diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Zařízení je v tzv. Heat flux, kde je hlavním ukazatelem změna tepelného toku ve vzorku. Měření bylo prováděno na přístroji DSC Q2000 (TA instruments, USA). Vzorek byl porovnáván s prázdným prostředím (bez standardu). Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku. Analýza byla prováděna dle normy ISO 19935.



Obrázek 6: Příklad přístroje DSC Q2000 (TA instruments, USA) [20]

## 2.5. Zkoušky nátěru

### 2.5.1. Stanovení tvrdosti nátěru dle Perzose

Tato metoda byla provedena dle normy ČSN EN ISO 1522. Měření byla prováděna kyvadlovým přístrojem Persoz NF T 30-016. Přístroj zaznamenávala počet kyvů kyvadla, které bylo v kontaktu se zkoušeným nátěrovým filmem dvěma ocelovými kuličkami. Výsledek měření byl vztažen vůči skleněnému standardu. Před vlastním měřením nátěru byl měřen standard (počet kyvů brán jako maximální – 100 %). Výsledkem měření je průměr ze tří měření, včetně směrodatné odchylky.

$$rel. tvrdost = \frac{\text{počet kyvů}_{\text{nátěr}}}{\text{počet kyvů}_{\text{standard}}} \cdot 100 [\%]$$

### 2.5.2. Stanovení vzhledu nátěrového filmu

Vzhled nátěru každé polymerní disperze byl vyhodnocen podle předdefinované stupnice:

Tabulka 5: Přehled zkratk pro hodnocení vzhledu nátěrového filmu

<b>Zákal (Z)</b>	<b>Bubliny (B)</b>
Z1 – bez zákalu	B1 – bez bublin
Z2 – slabý zákal	B2 – ojedinělé bubliny
Z3 – silný zákal	B3 – bubliny v celé ploše
Z4 – zbledlý nátěr	
<b>Částice (C)</b>	<b>Povrch (P)</b>
C1 – žádné	P1 – hladký, slitý povrch
C2 – 3 částice na ploše 1 cm <sup>2</sup>	P2 – stopy po štětcí
C3 – 10 částic na ploše 1 cm <sup>2</sup>	P3 – d'olíčky, krátery, pomerančová kůra
C4 – více částic	

### 2.5.3. Stanovení lesku

Lesk byl vyhodnocen v souladu s normou ISO 2813. Jako měřicí přístroj byl použit leskoměr Micro-TRI-9/gloss (BYK – Gardner, USA). Lesk akrylového nátěrů na černém skleněném podkladu byl změřen pod úhly 20°, 60° a 85°.

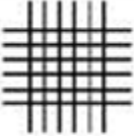
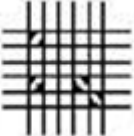



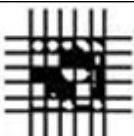
### 2.5.4. Stanovení povrchové tvrdosti tužkami

Povrchová tvrdost tužkami byla vyhodnocena dle normy ČSN EN ISO 15184.

### 2.5.5. Stanovení adheze mřížkovou zkouškou

Adheze mřížkovou zkouškou byla vyhodnocena dle normy ČSN ISO 2409.

Tabulka 6: Klasifikace stupňů přilnavosti

<b>stupeň 0</b> - řezy jsou hladké	
<b>stupeň 1</b> - nepatrné poškození v místech, kde se řezy kříží	
<b>stupeň 2</b> - nátěr je nepatrně poškozen podél řezů a jejich křížení	
<b>stupeň 3</b> - nátěr je poškozen v rohách řezů, podél řezných hran částečně, nebo celý, na různých místech mřížky	
<b>stupeň 4</b> - na nátěru jsou velké změny v rozích řezů a některé čtverečky jsou částečně nebo zcela poškozeny	
<b>stupeň 5</b> - změny, které jsou větší než u stupně 4	

### 2.5.6. Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou

Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou bylo vyhodnoceno dle normy ČSN EN ISO 4624. Jako měřicí přístroj byl použit odtrhoměr Elcometr 510 (Gamin, Česká republika). Ocelové

terčíky byly připevněny na nátěrový film prostřednictvím dvousložkového epoxidového lepidla BISON Epoxy Universal.

### **2.5.7. Zkouška hloubením**

Zkouška hloubením byla vyhodnocena dle normy ČSN EN ISO 1520. Jako měřicí přístroj byl použit hloubící aparát TESTER 102004007 (Elcometer, Velká Británie).

### **2.5.8. Zkouška ohybem**

Zkouška ohybem byla vyhodnocena dle normy ČSN EN ISO 1519. Ohnutí nátěrového filmu na ocelovém podkladu bylo provedeno do úhlu 180 ° přes válcový trn o průměru 4 mm.

### **2.5.9. Zkouška padajícím závažím**

Zkouška padajícím závažím byla vyhodnocena dle normy ČSN EN ISO 6272. Jako měřicí přístroj sloužil Elcometer 1615 (Elcometer, Německo).

### **2.5.10. Stanovení odolnosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda)**

Odolnost vůči chemikáliím byla vyhodnocena dle normy ČSN EN ISO 2812-3. Na nátěrové filmy byla vložena vrstva vaty nasáklé roztoky amoniaku (10 %), ethanolu (60 %), kyseliny sírové (10 %) a hydroxidu draselného (10 %). Mimo roztoky byla použita i čistá destilovaná voda. Takto chemicky namáhaná místa byla překryta skleněným kloboučkem, aby těkavost roztoků nepřerušila působení jednotlivých chemikálií. Vyhodnocení proběhlo po 1, 2 a 4 h a po 1, 3 a 5 dnech dle stupnice v Tabulce 7.

*Tabulka 7: Stupně odolnosti nátěru vůči chemikáliím*

<b>Stupeň odolnosti</b>	<b>Projevy na nátěru</b>
0	film beze změny
1	slabý zákal, ztráta lesku, puchýře <2 mm
2	zřetelná změna zákalu, puchýře 2–3 mm
3	silný zákal, puchýře 3–4 mm
4	ztráta adheze, puchýře >5 mm

### 3. Výsledky a diskuse

Veškerá analýza a charakterizace byla prováděna na koncentrační řadě obsahující rostoucí množství bio-monomeru na bázi řepkového oleje. Dále byl vždy měřen jeden vzorek referenčního kopolymeru (MMA+BA) a kopolymer obsahující 30% bio-monomeru na bázi technické kyseliny olejové. Celkem bylo tedy analyzováno 8 vzorků, které byly mezi sebou porovnávány v rámci diskuzní části této kapitoly.

#### 3.1. Charakterizace struktury

V tabulce 1 jsou pro hodnocené vzorky uvedeny číselné průměry ( $M_n$ ), hmotnostní průměry ( $M_w$ ) a z-průměry ( $M_z$ ) molární hmotnosti, polydisperzita ( $M_w/M_n$ ), hmotnostní průměry vnitřní viskozity ( $[\eta]_w$ ) a tzv. mass recovery, tj. poměr mezi dávkovaným množstvím vzorku a množstvím spočítaným z odezvy detektoru pro integrovanou oblast píku. Příklad závislosti molární hmotnosti na elučním objemu je uveden na obrázku 7; porovnání těchto závislostí pro referenční kopolymer neobsahující bio-monomer a modifikovaný kopolymer obsahující 30 % bio-monomeru je uveden na obrázku 8. Integrální distribuční křivky jsou pro většinu hodnocených vzorků uvedeny v obrázku 9 a Markovy-Houwinkovy diagramy jsou na obrázku 10. Průměry molární hmotnosti byly stanoveny též konvenční GPC s kalibrací kolon polystyrenovými standardy. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 9 a názorně ilustrují, že konvenční GPC není nejenom schopna poskytnout skutečnou molární hmotnost, ale též poskytnout jakékoliv informace o uspořádání polymerních řetězců. Vzrůstající rozdíl hodnot  $M_w$  a  $M_z$  stanovenými metodami GPC a GPC-MALS s rostoucím obsahem bio-monomeru je způsoben vzrůstajícím stupněm větvení a tím kompaktností makromolekul obsahujících bio-monomer. Tato skutečnost je dobře vidět z obrázku 8, který ukazuje, jak je při daném elučním objemu, tj. daném hydrodynamickém objemu makromolekul, molární hmotnost modifikovaného více větveného kopolymeru posunuta k vyšším hodnotám. Vzhledem k tomu, že číselný průměr  $M_n$  zobrazuje především frakce o nižší molární hmotnosti, které jsou obecně málo větvené, jsou hodnoty tohoto průměru pro všechny hodnocené polymery téměř stejné.

Nárůst stupně větvení s rostoucím obsahem bio-monomeru je nejlépe vidět z porovnání Markových-Houwinkových diagramů uvedených na obrázku 10. Při dané molární hmotnosti je patrný pokles vnitřní viskozity, tj. pokles hydrodynamické velikosti, v důsledku větší kompaktnosti rozvětvených makromolekul. Diagramy modifikovaných polymerů jsou též zakřivené s klesající směrnici směrem k vysokým hodnotám molárních hmotností. To je typické chování větvených polymerů. Markův-Houwinkův diagram referenčního

nemodifikovaného polymeru je lineární se směrnici 0,608. Tato směrnice je nižší než typická směrnice lineárních polymerů v termodynamicky dobrých rozpouštědlech (kolem hodnoty 0,7). To znamená, že i makromolekuly referenčního polymeru jsou pravděpodobně mírně rozvětvené v důsledku přenosu řetězce na polymer. Jelikož bio-monomer obsahuje též jistý podíl akrylovaných methyl esterů kyseliny linolové a linolenové, dochází vedle přenosu řetězce na polymer též k větvení v důsledku přítomnosti čtyř-funkčních a šesti-funkční monomerů. Na rozdíl od kopolymerů připravených emulzní polymerací [1, 2] nedochází ani při vysoké koncentraci bio-monomeru ke gelaci. To je důsledek polymerace v roztoku, kdy jsou makromolekuly od sebe více oddělené než při polymeraci v micelách. Dle očekávání je polymer připravený z bio-monomeru na bázi technické kyseliny olejové, která obsahuje v porovnání s řepkovým olejem výrazně méně kyseliny linolové a žádnou kyselinu linolenovou, znatelně méně rozvětvený – viz obrázek 11. Rovněž hodnoty  $M_w$  a  $M_z$  jsou pro polymer obsahující 30 % bio-monomeru na bázi kyseliny olejové výrazně nižší než v případě stejného množství monomeru na bázi řepkového oleje, a to  $M_w = 49\,000$  g/mol a  $M_z = 115\,000$  g/mol.

*Tabulka 8: Průměry molární hmotnosti a vnitřní viskozity a mass recovery pro modifikované kopolymery MMA-BA stanovené metodou GPC-MALS-visco*

<b>Koncentrace AME_RO (%)</b>	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_z$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$[\eta]_w$ (ml/g)	<b>Recovery (%)</b>
0	12 900	30 000	54 000	2,2	17,0	99,2
5	19 600	54 000	130 000	2,8	21,9	96,9
10	16 900	50 000	135 000	3,0	18,8	98,3
15	17 500	73 000	255 000	4,2	20,6	95,8
20	17 300	80 000	313 000	4,7	19,8	98,9
25	17 400	81 000	301 000	4,7	19,8	96,2
30	17 500	98 000	402 000	5,6	19,9	97,0

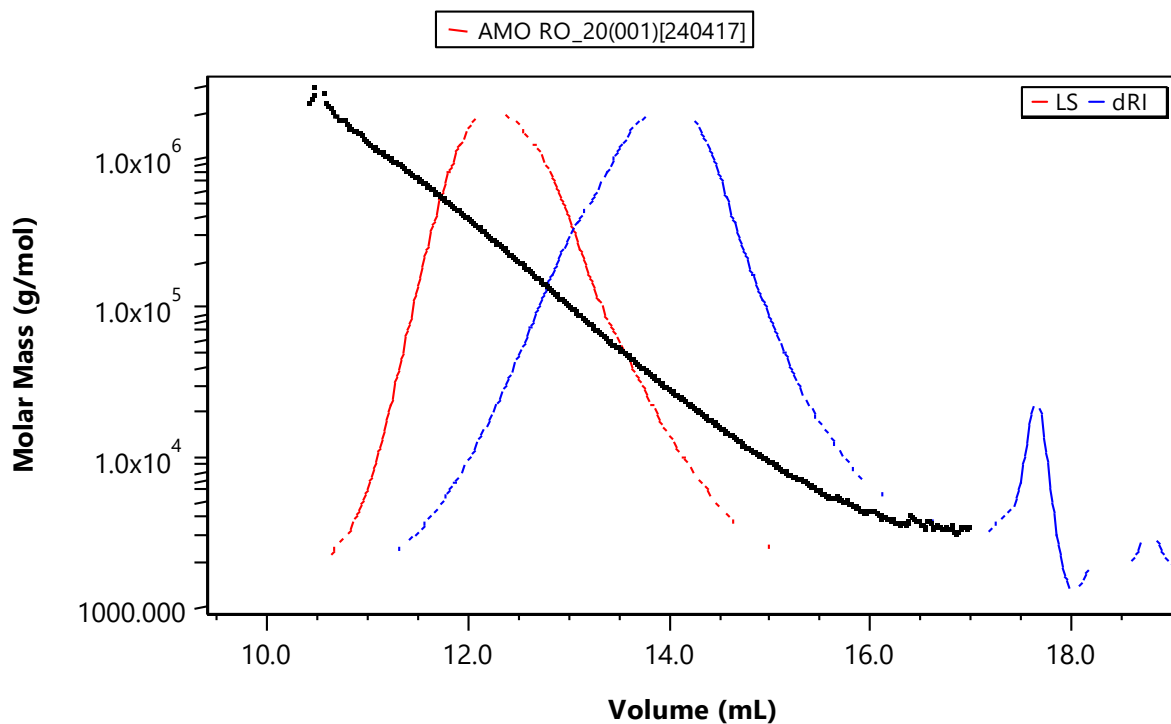
Relativní směrodatná odchylka ze 4 měření je ve všech případech menší než 3 %.

Tabulka 9: Průměry molární hmotnost pro modifikované kopolymery MMA-BA stanovené konvenční GPC s kalibrací kolon polystyrenovými standardy

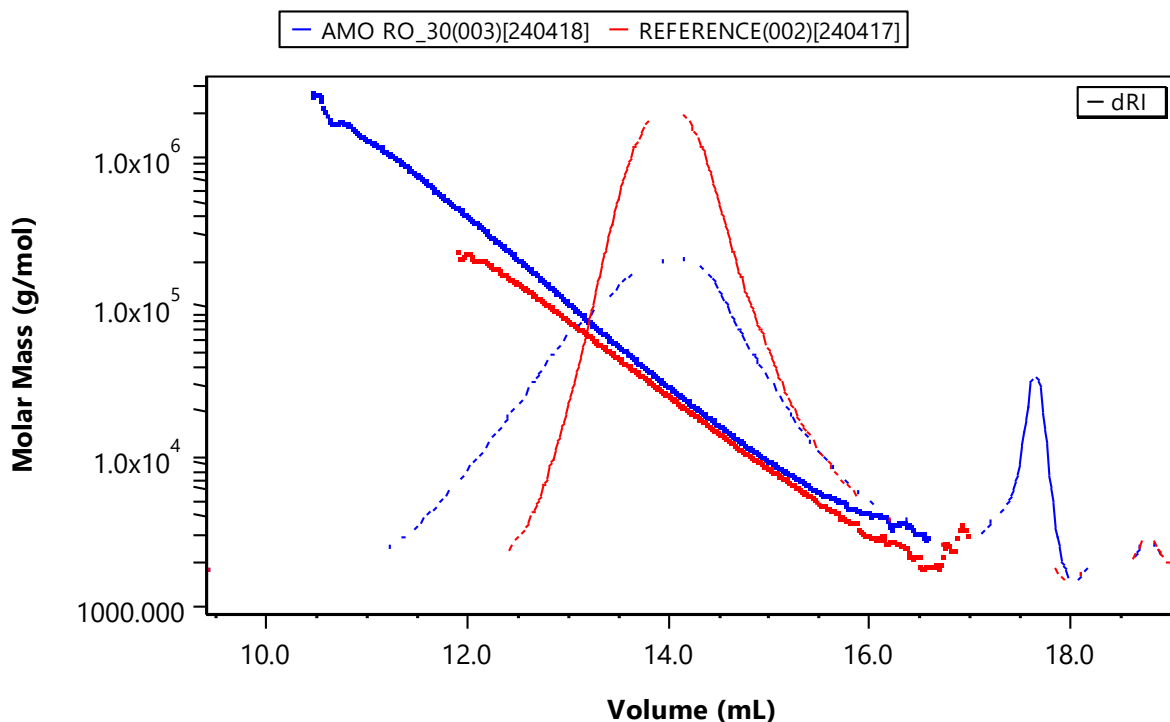
Koncentrace AME_RO (%)	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_z$ [g/mol]	$M_w/M_n$
0	13 200	47 800	90 400	3,63
5	12 400	47 000	103 300	3,79
10	11 600	41 800	99 000	3,60
15	13 000	56 700	167 300	4,36
20	11 800	59 200	176 000	5,02
25	13 900	58 300	331 000	4,20
30	12 000	64 500	212 700	5,37

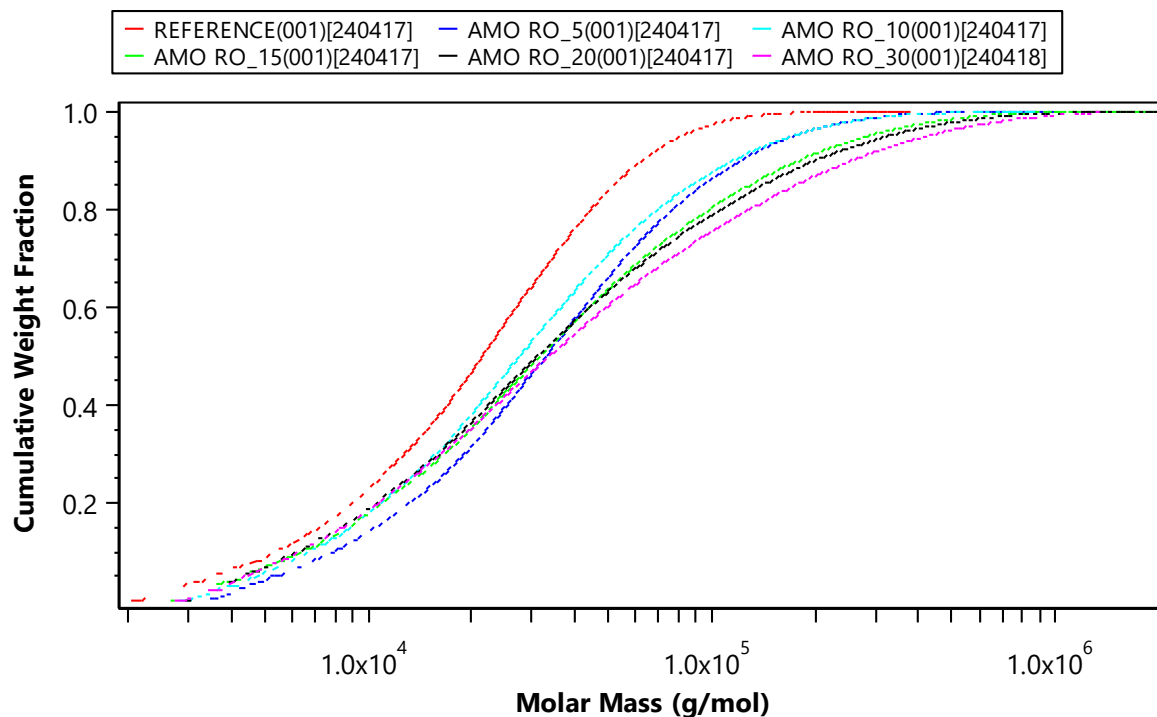
Koncentrace AME_OA (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_z$ (g/mol)	$M_w/M_n$
30	13 000	40 800	88 700	3,15



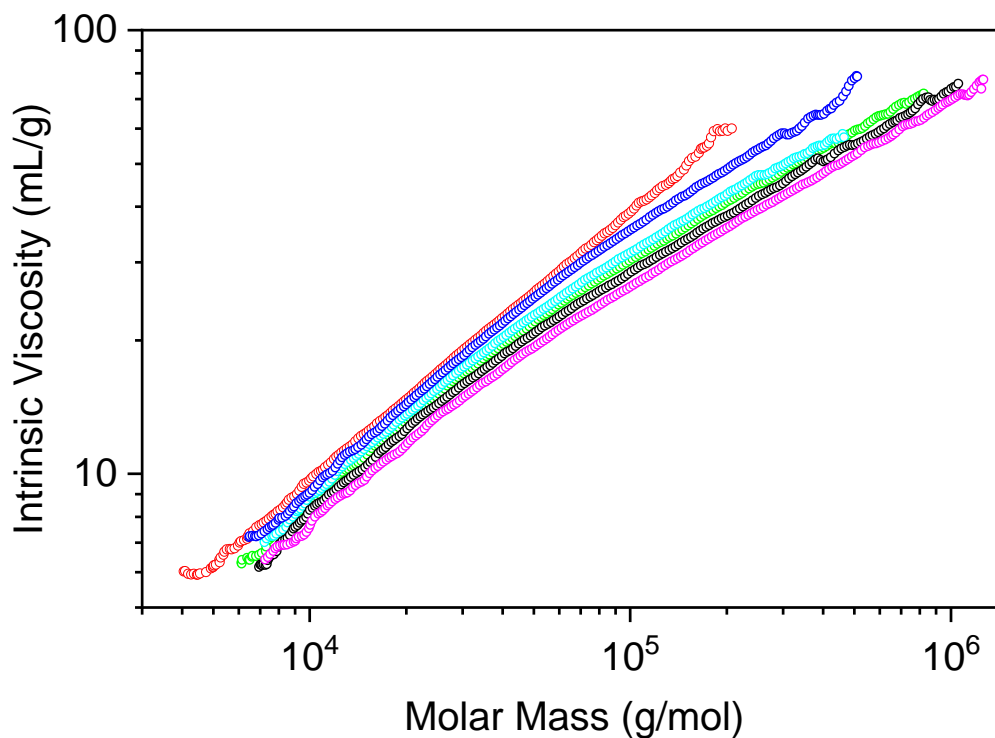
Obrázek 7: Molární hmotnost proti elučnímu objemu (černá) překrytá signály MALS detektoru v poloze  $90^\circ$  (červená) a RI detektoru (modrá) pro vzorek modifikovaný 20 % bio-monomerem.



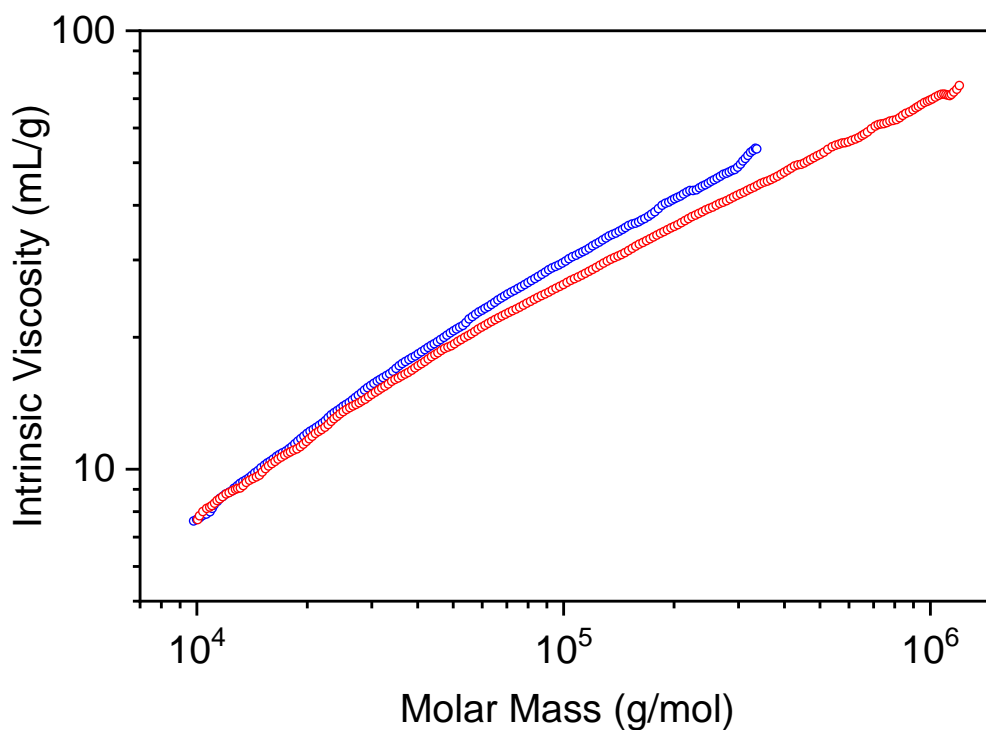
Obrázek 8: Molární hmotnost proti elučnímu objemu překrytá signály RI detektoru pro referenční vzorek (červená) a vzorek modifikovaný 30 % bio-monomerem (modrá).



Obrázek 9: Kumulativní křivky molární hmotnosti pro referenční vzorek (červená) a vzorky obsahující 5 % (modrá), 10 % (tyrkysová), 15 % (zelená), 20 % (černá) a 30 % (magenta) bio-monomerem.



Obrázek 10: Markovy-Houwinkovy diagramy pro referenční vzorek (červená) a vzorky obsahující 5 % (modrá), 10 % (tyrkysová), 15 % (zelená), 20 % (černá) a 30 % (magenta) bio-monomeru.



Obrázek 11: Markovy-Houwinkovy diagramy kopolymerů obsahujících 30 % bio-monomeru na bázi řepkového oleje (červená) a technické kyseliny olejové (modrá).

### 3.2. Obsah sušiny

Jelikož měření sušiny bylo prováděno v prostředí inhibitoru lze vyloučit dodatečnou polymeraci během měření. Přihlédne-li se k bodu varu monomerů a rozpouštědla je logickým závěrem, že obsah sušiny je roven obsahu polymerů a případných oligomerů. Jelikož předpokládaná hodnota sušiny byla vždy 40 %, lze snadno dopočítat konverzi vztaženou na obsah sušiny. Jak je z tabulky níže vidno, rostoucí koncentrací bio-monomeru klesá konverze. Z pohledu průmyslového odvětví je sice taková konverze nedostatečná, ale z pohledu laboratorního testování reaktivity bio-monomeru je tento závěr dostatečný. Při určitých koncentracích je takto počítaná konverze i o několik procent vyšší než u samotného kopolymeru. Tedy samotná přítomnost monomeru nesnižuje reaktivitu. Spíše se nabízí uvažovat nad přidavkem další látky před ukončením reakce. V praxi se na místo opakovaného přídatku stejného iniciátoru přidává Iniciátor s nižším poločasem rozpadu, který na kratší čas výrazně zvýší reaktivitu systému. Tím se zajistí úplná konverze a nižší obsah oligomerů.

Tabulka 10: Výsledky obsahu sušiny a ní vypočítané konverze

Koncentrace AME_RO [%]	Sušina [%]	Konverze [%]
0	38,3	95,8
5	38,9	97,3
10	38,1	95,3
15	38,1	95,3
20	37,5	93,8
25	36,4	91,0
30	37,1	92,8

Koncentrace AME_OA [%]	Sušina [%]	Konverze [%]
30	38,7	96,8

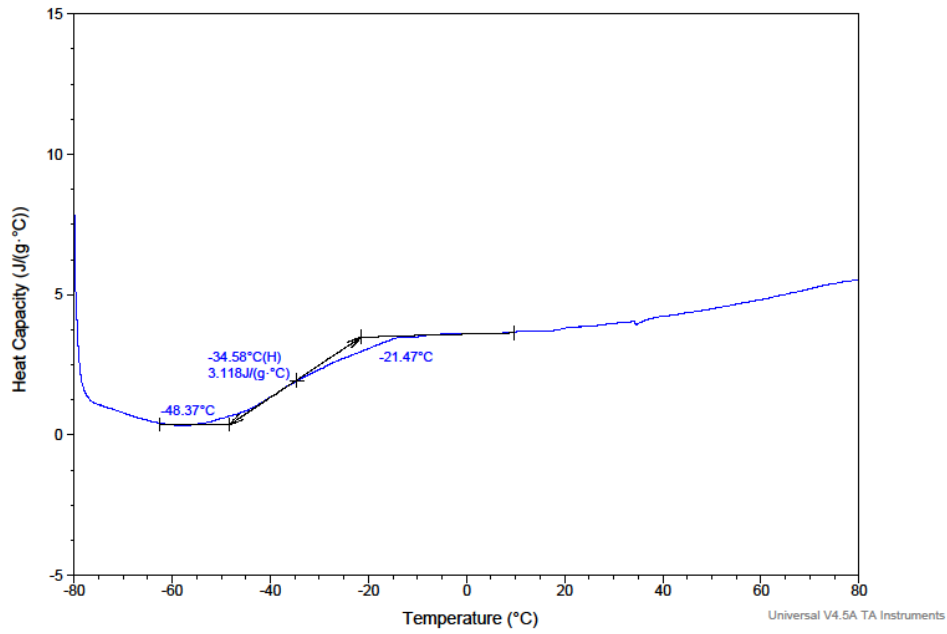
### 3.3. Výsledky $T_g$

Výsledky měření DSC jsou vidět v tabulce 11. Z dostupných výsledků lze říci, že s rostoucí koncentrací bio-monomeru do 20 %, klesá teplota skleného přechodu. Při vyšší koncentraci se naopak projevuje  $T_g$  ve vyšších hodnotách než u referenčního materiálu. Tento jev je, z dostupných výsledků, vázán k polydisperzitě kopolymeru. Vzhledem k hodnotám polydisperizty u vyšších koncentrací bio-monomeru je na místě předpokládat možnost zhoršení mísitelnosti mezi jednotlivými oligomerními a polymerními frakcemi v nátěru. Z toho důvodu

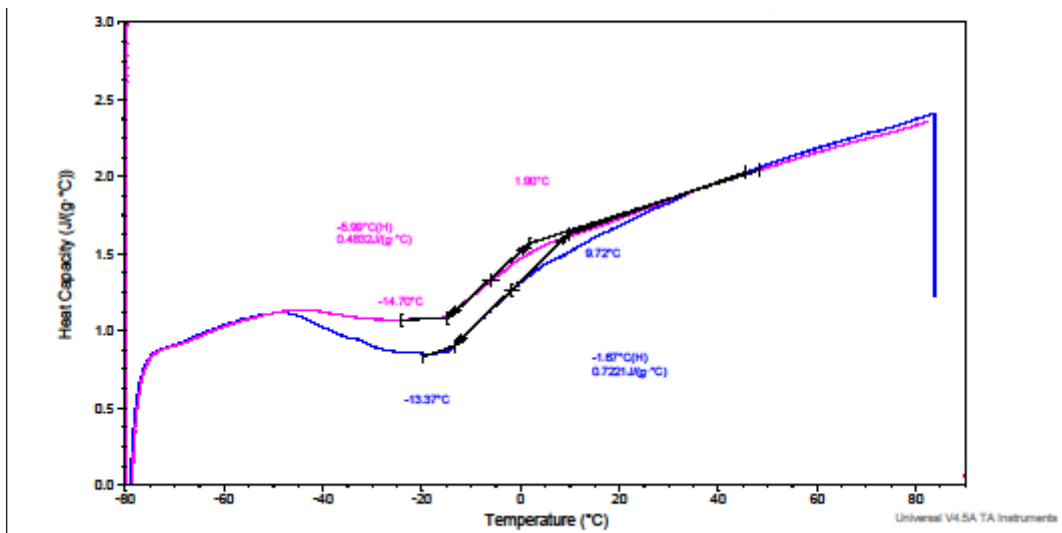
je DSC křivka výrazně zkreslena a obtížněji se vyhodnocuje. Na obrázku níže je patrný rozdíl v rozpoznatelnosti změny teplotní kapacity. Zde může kromě zmíněné mísitelnosti kopolymeru se sebou samým, hrát dále roli samotná polydisperzita, a tedy širší oblast  $T_g$  vlivem větší množství frakcí. Třetím důvodem může být rostoucí molární hmotnost větveného polymeru. Kde tedy s rostoucí molární hmotností roste  $T_g$ . Tento jev se mohl u vyšší koncentrace monomerů projevit více, jelikož síťující charakter bio-monomeru překonal jeho změkčující účinky. Opět je zde nutné vyzdvihnout výsledky bio-monomeru na bázi kyseliny olejové. Nízká hodnota  $T_g$  potvrzuje předpoklad, že objemnější struktura bio-monomeru slouží jako vnitřní změkčovadlo (mimo jiné).

*Tabulka 11: Výsledky teploty skelného přechodu vedle polydisperzity stanovené konvenční GPC metodou*

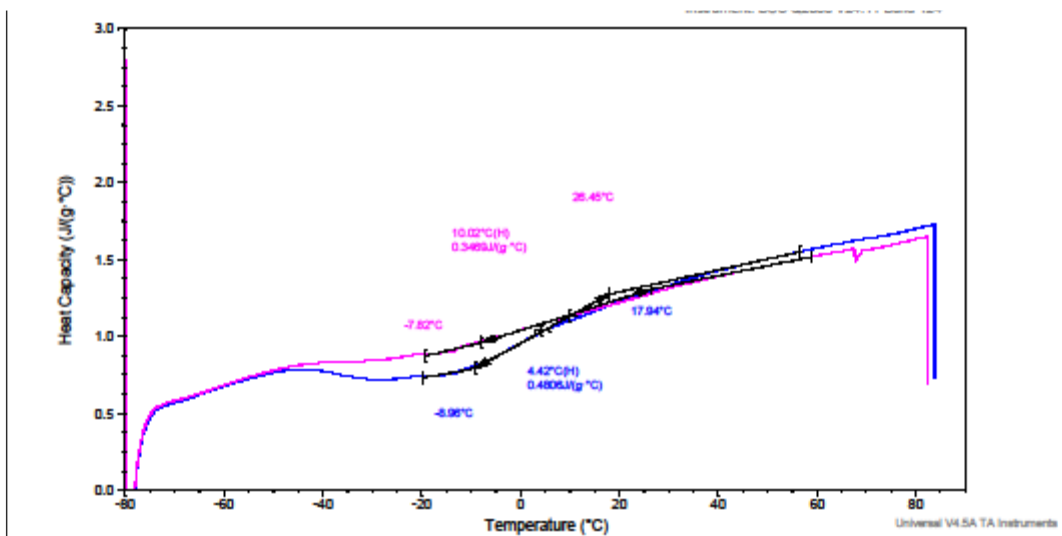
<b>AME-RO</b>	<b><math>T_g</math> (DSC) [°C]</b>	<b><math>M_w/M_n</math></b>
0 %	0,46	3,63
5 %	4,65	3,79
10 %	-3,83	3,60
15 %	-7,86	4,36
20 %	-12,86	5,02
25 %	11,33	4,20
30 %	7,22	5,37
<b>AME-OA</b>	<b><math>T_g</math> (DSC) [°C]</b>	<b><math>M_w/M_n</math></b>
30 %	-34,6	3,15



Obrázek 12: DSC křivka pro vzorek AME\_OA 30 %



Obrázek 13: DSC křivka pro vzorek AME\_RO 10 %



Obrázek 14: DSC křivka pro vzorek AME\_RO 30 %

### 3.4. Zkoušky nátěru

Pokud normované zkoušky nevyžadovaly specifickou tloušťku nátěru, tak bylo pro všechny analýzy zvoleno natírací pravítko s tloušťkou filmu 150  $\mu\text{m}$ .

#### 3.4.1. Tvrdost dle Persoze

Z níže uvedených dat je patrná nepřímá úměra mezi relativní tvrdostí vůči skleněnému standardu a rostoucí koncentrací bio-monomeru v kopolymeru.

Tabulka 12: Výsledky měření tvrdosti dle Persoze

Standard	1	2	3
Počet kyvů	418	425	424
Průměr	422		
Vzorek	Počet kyvů	Relativní tvrdost [%]	Ø Relativní tvrdost [%]
AME_RO 0 %	32	8	8 ( $\pm 0$ )
	32	8	
	32	8	
AME_RO 5 %	18	4	4 ( $\pm 0,1$ )
	18	4	
	19	4	
AME_RO 10 %	13	3	3 ( $\pm 0,1$ )
	13	3	
	12	3	
AME_RO 15 %	12	3	3 ( $\pm 0,1$ )
	13	3	
	13	3	
AME_RO 20 %	12	3	3 ( $\pm 0,2$ )
	11	3	
	10	2	
AME_RO 25 %	11	3	2 ( $\pm 0,2$ )
	10	2	
	9	2	
AME_RO 30 %	13	3	3 ( $\pm 0$ )
	13	3	
	13	3	
AME_OA 30 %	6	1	2 ( $\pm 0,2$ )
	8	2	
	7	2	

### 3.4.2. Vzhled nátěru

Vizuální pozorování nátěrů nevykazovalo žádné výrazné defekty. Jedinou odchylku, od běžných nátěrových hmot, skýtá vyšší obsah bublin (opět u zvyšující se koncentrace bio-monomeru). Kromě měřených parametrů mají nátěry s vyšší koncentrací bio-monomeru lepivý charakter.

Tabulka 13: Výsledky z hodnocení vzhledu nátěrového filmu

Vzorek	Zákal	Bubliny	Částice	Povrch
AME_RO 0 %	Z1	B1	Č1	P1
AME_RO 5 %	Z1	B1	Č1	P1
AME_RO 10 %	Z1	B1	Č1	P1
AME_RO 15 %	Z1	B1	Č1	P1
AME_RO 20 %	Z1	B2	Č1	P1
AME_RO 25 %	Z1	B2	Č1	P1
AME_RO 30 %	Z1	B2	Č1	P1
AME_OA 30 %	Z1	B2	Č1	P1

### 3.4.3. Lesk

V tabulce 14 jsou uvedeny veškeré výsledky měření lesku. Lesk byl měřen pod třemi úhly. Nátěry s bio-monomerem vykazují jen mírné odchylky ke změně lesku. V tomto případě byl předpokládán pokles hodnot lesku, z důvodu hnědého odstínu bio-monomeru. Vyšší koncentrace akrylovaného methylesteru řepkového oleje vykazují obdobné hodnoty lesku jako i nižší koncentrace stejného monomeru. Závěrem tohoto měření je, že až na výjimky (koncentrace AME\_R0 25 % a 30 % při 60°) nemá přítomnost bio-monomerů vliv na výslednou hodnotu lesku.

Tabulka 14: Výsledky měření lesku

Vzorek	Číslo lesku		
	Úhel měření		
	20°	60°	85°
AME_RO 0 %	78,4 (±0,3)	84,4 (±0)	99,7 (±0,1)
AME_RO 5 %	78,2 (±0,2)	84,4 (±0,1)	99,8 (±0,3)
AME_RO 10 %	77,2 (±1,3)	84,2 (±0,2)	99,5 (±0,2)
AME_RO 15 %	75,5 (±1,2)	84,0 (±0,4)	99,9 (±0,1)
AME_RO 20 %	77,7 (±0,5)	84,1 (±0,2)	98,4 (±1,9)
AME_RO 25 %	72,6 (±8,0)	80,9 (±4,7)	99,7 (±0,2)
AME_RO 30 %	73,9 (±4,8)	84,1 (±0,5)	96,4 (±4,2)
AME_OA 30 %	77,5 (±0)	84,0 (±0,1)	99,8 (±0,1)

#### 3.4.4. Stanovení povrchové tvrdosti tužkami

V tabulce níže je zaznamenána tvrdost tužek, které jako první způsobí poškození filmu. Jak je patrné, tvrdost tužek způsobujících poškození se s rostoucí koncentrací bio-monomeru snižovala. Resp. klesala povrchová tvrdost nátěrů.

Tabulka 15: Výsledky hodnocení povrchové tvrdosti tužkami

Vzorek	Tužka (číslo/typ)
AME_RO 0 %	9/5H
AME_RO 5 %	6/H
AME_RO 10 %	5/F
AME_RO 15 %	5/F
AME_RO 20 %	4/HB
AME_RO 25 %	2/2B
AME_RO 30 %	2/2B
AME_OA 30 %	2/2B

#### 3.4.5. Stanovení adheze mřížkovou zkouškou

Z tabulky 16 je patrné, že bio-monomer zlepšuje adhezi ke skleněnému podkladu a stejně tak kohezi. Stupeň 1 odpovídá poškození do 5 % povrchu mřížky, zatímco stupeň 2 odpovídá poškození od 5 % do 15 % povrchu mřížky.

Tabulka 16: Výsledky stanovení adheze mřížkovou zkouškou

Vzorek	Stupeň
AME_RO 0 %	2
AME_RO 5 %	1
AME_RO 10 %	0
AME_RO 15 %	0
AME_RO 20 %	0
AME_RO 25 %	0
AME_RO 30 %	0
AME_OA 30 %	0

#### 3.4.6. Stanovení přilnavosti odtrhovou zkouškou

Z tabulky 17 je patrné, že množství bio-monomeru působí opět jako změkčující monomerní skupina. Síla potřebná pro odtrh lepeného terčíku klesala s rostoucí koncentrací. Během měření bylo zjištěno, že veškeré odtrhy měly charakter hraniční lomu (odtrhu) nátěru. Vzhledem k výsledkům z mřížkové zkoušky lze soudit, že přilnavost ke skleněnému podkladu je v případě bio-akrylátových kopolymerů běžná v souvislosti s jinými latexovými nátěry. Nicméně změkčující účinky bio-monomerní složky snižují i přilnavost nátěru. Opět stojí za zmínku výsledky s použitím akrylované kyseliny olejové, které vykazují mírně vyšší odolnost při odtrhu.

Tabulka 17: Výsledky přilnavosti nátěrového filmu odtrhovou zkouškou

Vzorek	Síla odtrhu [MPa]	Ø Síla odtrhu
AME_RO 0 %	2,63	2,42 (± 0,19)
	2,17	
	2,40	
	2,48	
AME_RO 5 %	2,23	2,20 (± 0,07)
	2,21	
	2,26	
	2,09	
AME_RO 10 %	1,76	1,80 (± 0,03)
	1,81	
	1,82	
	1,80	
AME_RO 15 %	1,73	1,74 (± 0,02)
	1,74	
	1,76	
	1,71	
AME_RO 20 %	1,61	1,61 (± 0,02)
	1,59	
	1,63	
	1,61	
AME_RO 25 %	1,67	1,59 (± 0,06)
	1,54	
	1,58	
	1,55	
AME_RO 30 %	1,32	1,39 (± 0,07)
	1,34	
	1,44	
	1,46	
AME_OA 30 %	1,62	1,59 (± 0,04)
	1,62	
	1,53	
	1,59	

### 3.4.7. Zkouška hloubením, ohybem a padajícím závažím

V rámci těchto testů byly nátěry namáhány třemi různými způsoby. V tomto případě se jedná o pozorování měkkosti nátěru. V první řadě byly veškeré nátěry podrobeny zkoušce hloubení, kde veškeré měřené nátěry nevytvářeli defekt ani při hloubení 10 mm (maximální hodnota v rámci metody). V případě zkoušky ohybu byly veškeré filmy od referenčního po maximální koncentraci bio-monomeru ohnuty bez jakéhokoliv náznaku popraskání filmu. Během dopadu závaží na rubou ani lícovou stranu nebyl evidován defekt na žádném z bio-akrylátových nátěrů. A to i za použití maximální výšky pádu (1 metr). Jedinou výjimkou byl referenční vzorek, který odolával závaží puštěným z výšky 84 cm (maximálně). Tento poznatek koresponduje s předchozím zjištěním, že samotný kopolymer methylnmethakrylátu a butylakrylátu je tvrdší než bio-akrylátové kopolymery.

### 3.4.8. Stanovení odolnosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda)

Z tabulek 18 a 19 je patrné, že modifikace novým typem monomeru je vhodná pro tvorbu bazicky odolnějších nátěrů. Naopak větší náchylnost mají nátěry ke kyselému prostředí.

Tabulka 18: Výsledky odolnosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda)

Vzorek	Prostředí	1 h	2 h	4 h	1 den	3 dny	5 dní
AME_RO 0 %	10% NH <sub>3</sub>	1	1	1	3	3	4
	Voda	0	0	0	1	3	3
	Ethanol	4	4	4	4	4	4
	10% NaOH	1	1	1	3	3	4
	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	2	2	2	2	2
AME_RO 5 %	10% NH <sub>4</sub>	1	1	1	3	3	4
	Voda	1	1	1	2	3	3
	Ethanol	2	2	2	3	4	4
	10% NaOH	0	0	0	3	3	4
	10% H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	1	1	2	2	2	2
AME_RO 10 %	10% NH <sub>5</sub>	0	0	1	3	3	4
	Voda	1	1	1	2	3	3
	Ethanol	2	2	2	3	4	3
	10% NaOH	0	0	0	3	3	4
	10% H <sub>2</sub> SO <sub>6</sub>	1	1	1	2	3	3
AME_RO 15 %	10% NH <sub>6</sub>	0	1	1	3	3	4
	Voda	1	1	1	2	3	3
	Ethanol	2	2	2	3	3	3
	10% NaOH	0	0	0	3	3	4
	10% H <sub>2</sub> SO <sub>7</sub>	1	2	2	3	3	3

Tabulka 19: Pokračování výsledků odlonosti vůči chemikáliím (kloboučková metoda)

Vzorek	Prostředí	1 h	2 h	4 h	1 den	3 dny	5 dní
AME_RO 20 %	10% NH <sub>7</sub>	1	1	2	3	4	4
	Voda	1	1	1	3	3	3
	Ethanol	2	2	2	3	3	3
	10% NaOH	0	0	0	3	4	4
	10% H <sub>2</sub> SO <sub>8</sub>	1	2	2	3	3	3
AME_RO 25 %	10% NH <sub>8</sub>	1	1	2	3	4	4
	Voda	1	1	1	3	3	3
	Ethanol	2	2	2	3	3	4
	10% NaOH	0	0	0	3	4	4
	10% H <sub>2</sub> SO <sub>9</sub>	1	2	2	3	3	3
AME_RO 30 %	10% NH <sub>9</sub>	1	1	2	3	4	4
	Voda	1	1	1	3	3	3
	Ethanol	2	2	2	3	3	4
	10% NaOH	0	0	0	3	4	4
	10% H <sub>2</sub> SO <sub>10</sub>	1	2	2	3	3	3
AME_OA 30 %	10% NH <sub>10</sub>	0	0	0	4	4	4
	Voda	1	1	1	3	3	3
	Ethanol	2	2	2	3	3	4
	10% NaOH	0	0	0	4	4	4
	10% H <sub>2</sub> SO <sub>11</sub>	1	2	2	3	3	3

## ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla provedena syntéza roztokových akrylátových kopolymerů s přídavkem bio-based monomerů na bázi methyl esterů mastných kyselin. Výsledky experimentů ukázaly, že přidání bio-monomerů významně ovlivňuje charakteristiky syntetizovaných kopolymerů, zejména jejich molární hmotnost a větvení. Bylo zjištěno, že s rostoucím podílem bio-monomeru dochází ke zvýšení větvení polymerních řetězců, což má za následek zvýšení molární hmotnosti a snížení vnitřní viskozity. Tento efekt byl obzvláště patrný u kopolymerů s vyššími koncentracemi bio-monomeru. Z experimentů dále vyplývá, že přestože vysoká koncentrace bio-monomerů zvyšuje molární hmotnost, nevede to ke gelaci, což je příznivý výsledek pro průmyslové aplikace, kde je důležitá stabilita a zpracovatelnost materiálu. Výsledky ukázaly, že s rostoucí koncentrací bio-monomeru klesá  $T_g$ , tvrdost, přilnavost a kvalita vzhledu nátěru. Naopak se zvyšuje plastifikace a odolnost vůči chemikáliím (bázím). Téměř žádné změny nebyly registrovány u hodnot lesku. Při stejných koncentracích (30 %) u akrylovaných methylesterů řepkového oleje a pouze kyseliny olejové jsou výsledky z charakterizace struktury i výsledných nátěrů odlišné. Z dostupných výsledků vykazuje akrylovaný methylester kyseliny olejové nepatrně lepší vlastnosti pro běžnou aplikaci. Přesto je nutné dodat, že oba bio-monomery zvyšovali lepivost nátěru a vykazovali funkci vnitřního změkčovadla. Klíčovým poznatkem je reaktivita i za vyšší koncentrace. Zde metoda roztokové polymerace probíhá efektivněji oproti emulznímu systému, který u koncentrací nad 15 % bio-monomeru tvoří vysoké procento koagulátu.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KOLÁŘ, Martin, Jan HONZÍČEK, Štěpán PODZIMEK, Petr KNOTEK, Martin HÁJEK, Lucie ZÁRYBNICKÁ a Jana MACHOTOVÁ, 2023. Derivatives of linseed oil and camelina oil as monomers for emulsion polymerization. *Journal of Materials Science* [online]. **58**(39), 15558–15575. ISSN 0022-2461, 1573-4803. Dostupné z: doi:[10.1007/s10853-023-08969-4](https://doi.org/10.1007/s10853-023-08969-4)
- [2] KOLÁŘ, Martin, Jana MACHOTOVÁ, Martin HÁJEK, Jan HONZÍČEK, Tomáš HÁJEK a Štěpán PODZIMEK, 2023. Application of Vegetable Oil-Based Monomers in the Synthesis of Acrylic Latexes via Emulsion Polymerization. *Coatings* [online]. **13**(2), 262. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:[10.3390/coatings13020262](https://doi.org/10.3390/coatings13020262)
- [3] CRADDOCK, Henry, 2014. The development and application of green chemistry in the upstream oil and gas industry. Norwich, N.Y.: Knovel. ISBN 978-1-68015-082-7.
- [4] ŠŇUPÁREK, Jaromír, 2022. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vydání čtvrté, upravené a doplněné. Pardubice: Univerzita Pardubice. ISBN 978-80-7560-404-0.
- [5] MLEZIVA, Josef a ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2., přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [6] SAMIR, Aya, Fatma H. ASHOUR, A. A. Abdel HAKIM a Mohamed BASSYOUNI, 2022. Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. *npj Materials Degradation* [online]. **6**(1), 68. ISSN 2397-2106. Dostupné z: doi:[10.1038/s41529-022-00277-7](https://doi.org/10.1038/s41529-022-00277-7)
- [7] OKOLIE, Obinna, Anuj KUMAR, Christine EDWARDS, Linda A. LAWTON, Adekunle OKE, Seonaidh MCDONALD, Vijay Kumar THAKUR a James NJUGUNA, 2023. Bio-Based Sustainable Polymers and Materials: From Processing to Biodegradation. *Journal of Composites Science* [online]. **7**(6), 213. ISSN 2504-477X. Dostupné z: doi:[10.3390/jcs7060213](https://doi.org/10.3390/jcs7060213)
- [8] BLAGA, Alexandra Cristina, Lenuta KLOETZER, Dan CASCAVAL, Anca-Irina GALACTION a Alexandra TUCALIUC, 2024. Studies on Reactive Extraction of Itaconic Acid from Fermentation Broths. *Processes* [online]. **12**(4), 725. ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:[10.3390/pr12040725](https://doi.org/10.3390/pr12040725)
- [9] RODRIGUES, Joana L., 2022. Heterologous Production of Acrylic Acid: Current Challenges and Perspectives. *SynBio* [online]. **1**(1), 3–32. ISSN 2674-0583. Dostupné z: doi:[10.3390/synbio1010002](https://doi.org/10.3390/synbio1010002)

- [10] ANDROVIČ, Ladislav, Jan BARTÁČEK a Miloš SEDLÁK, 2016. Recent advances in the synthesis and applications of azo initiators. *Research on Chemical Intermediates* [online]. 42(6), 5133–5145. ISSN 0922-6168, 1568-5675. Dostupné z: doi:[10.1007/s11164-015-2351-4](https://doi.org/10.1007/s11164-015-2351-4)
- [11] Anon., [b.r.]. *Chemical Identifier Search / 78-67-1* [online] [vid. 2024-05-06]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Search.aspx?q=78-67-1>
- [12] Anon., 2024. *Methyl methacrylate* [online]. [vid. 2024-05-15]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Methyl\\_methacrylate&oldid=1219454184](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Methyl_methacrylate&oldid=1219454184)
- [13] Anon., 2023. *Butyl acrylate* [online]. [vid. 2024-05-15]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Butyl\\_acrylate&oldid=1190717137](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Butyl_acrylate&oldid=1190717137)
- [14] Anon., 2024. *Ethyl acetate* [online]. [vid. 2024-05-15]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Ethyl\\_acetate&oldid=1214586974](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Ethyl_acetate&oldid=1214586974)
- [15] BARTH, Howard G. a Jimmy W. MAYS, ed., 1991. *Modern methods of polymer characterization*. New York: Wiley. Chemical analysis, v. 113. ISBN 978-0-471-82814-3.
- [16] PODZIMEK, Stepan, 2010. Light scattering, size exclusion chromatography, and asymmetric flow field flow fractionation: powerful tools for the characterization of polymers, proteins, and nanoparticles. Hoboken, N.J: Wiley. ISBN 978-0-470-87797-5.
- [17] Anon., 2008. *Characterization analysis of polymers*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience. ISBN 978-0-470-23300-9.
- [18] BRANDRUP, Johannes, ed., 1999. *Polymer handbook*. 4. ed. New York Weinheim: Wiley. A Wiley-Interscience publication. ISBN 978-0-471-16628-3.