

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2022

Bc. Radek Buldra

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Silanizované polyakryláty jako hydrofobní povlaky
Diplomová práce

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Silanized Polyacrylates as Hydrophobic Coatings
Master's Thesis

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Radek Buldra**
Osobní číslo: **C20536**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Téma práce: **Silanizované polyakryláty jako hydrofobní povlaky**
Téma práce anglicky: **Silanized Polyacrylates as Hydrophobic Coatings**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na využití polyakrylátů jako hydrofobních povlaků.
2. Syntéza vybraných silanizovaných akrylátů jako výchozích monomerů.
3. Syntéza silanizovaných polyakrylátů.
4. Aplikace silanizovaných polyakrylátů společně s vybranými aditivami na substrát metodou spin-coating.
5. Stanovení hydrofobity a povrchové energie substrátu modifikovaného jednotlivými formulacemi založených na silanizovaných polyakrylátech.

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

Seznam doporučené literatury:

- 1) S. K. Samal, S. Mohanty, S. Kumar Nayak, Superhydrophobic Polymer Coating: Fundamentals, Design, Fabrication and Application
- 2) J. He, Self-Cleaning Coatings: Structure, Fabrication and Application
- 3) F. Ganachaud, S. Boileau, B. Boury, Silicon Based Polymers

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

Datum zadání diplomové práce: **17. prosince 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

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

Prohlašuji:

Práci s názvem Silanizované polyakryláty jako hydrofobní povlaky 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.

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



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



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

V Pardubicích dne 6. 5. 2022

Bc. Radek Buldra, v.r.

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří se podíleli na vzniku této diplomové práce. Jmenovitě děkuji Ing. Miroslavu Novákovi, PhD. za skvělé vedení a cenné rady při syntézních pracích, a prof. Ing. Romanu Jamborovi, PhD. za umožnění měření NMR spekter a konzultace při přípravě Sn-boroxinových aditiv.

V neposlední řadě děkuji své rodině a svým přátelům, kteří mě podporovali při studiu na Univerzitě Pardubice, a se kterými jsem zde strávil mnoho příjemných chvil.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá syntézou silanizovaných akrylátových polymerů pro použití jako matrice pro hydrofobní povlaky. Dále byly na bázi připravených polymerů vytvořeny formulace hydrofobních povlaků s vybranými aditivami a byla změřena jejich hydrofobita a povrchová energie na polyethylenovém substrátu.

V teoretické části je představen úvod do chemie akrylátových polymerů, dále jsou představeny některé druhy hydrofobních polymerů a aditiv.

V experimentální části byly syntetizovány čtyři hydrofobní polymery poly(trimethylsilyl) metakrylát (**P¹**), poly(decyldimethylsilyl) metakrylát (**P²**), poly(dodecyldimethylsilyl) metakrylát (**P³**) a poly(oktadecyldimethylsilyl) metakrylát (**P⁴**). Dále byly syntetizovány tři heteroboroxiny [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)Sn{[(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃B-O)₂O]} (**B¹**), [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)Sn{[(4-CF₃-C₆H₄B-O)₂O]} (**B²**), a [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)Sn{[(4-tBu-C₆H₄B-O)₂O]} (**B³**). Ze syntetizovaných polymerů byly připraveny formulace hydrofobních povlaků zakomponováním aditiv zvyšující kluznost: saze (carbon black), nanočástice ZnO, hydrofobizovaná silika (HS), a syntetizované boroxiny (**B¹⁻³**). Povlaky byly nanášeny na polyethylenový substrát metodou spin coating a následně byla vyhodnocena jejich hydrofobita a povrchová energie OWRK regresním modelem.

KLÍČOVÁ SLOVA

hydrofobita, silanizovaný akrylát, modifikovaná silika, ZnO, saze, heteroboroxiny

ANNOTATION

This thesis deals with synthesis of silanized polyacrylates, as to provide hydrophobic coatings for polyethylene substrates. Synthesized polymers were used as a basis for preparing superhydrophobic coating formulations. Hydrophobicity and surface energy of these coatings were investigated on polyethylene substrate.

In the experimental part, four hydrophobic polymers were synthesized – poly(trimethylsilyl)methacrylate (**P¹**), poly(decyldimethylsilyl)methacrylate (**P²**), poly(dodecyldimethylsilyl)methacrylate (**P³**) a poly(oktadecyldimethylsilyl)methacrylate (**P⁴**). Three heteroboroxines were synthesized [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)Sn{[(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃B-O]₂O} (**B¹**), [2,6 (Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)Sn{[(4-CF₃-C₆H₄B-O]₂O} (**B²**), a [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃](Ph)Sn{[(4-tBu-C₆H₄B-O]₂O} (**B³**) as hydrophobic additives for organic-inorganic hybrid coatings. Formulations of hydrophobic coatings were prepared, while utilizing various additives: carbon black, nano ZnO, hydrophobized silica (HS), and Sn-heteroboroxines (**B¹⁻³**). The coatings were deponed upon polyethylene substrates using spin-coating method. Hydrophobicity and surface free energy were measured and evaluated using OWRK regression model.

KEYWORDS

hydrophobicity, acrylate, silanized acrylate, boroxine, carbon black, ZnO, silica

OBSAH

| | |
|--|----|
| SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK | 12 |
| ÚVOD | 13 |
| 1. TEORETICKÁ ČÁST | 14 |
| 1.1 Úvod do chemie akrylátů | 14 |
| 1.1.1 Kyselina akrylová a její estery | 14 |
| 1.1.2. Výroba akrylátů | 18 |
| 1.1.3. Polymerizace akrylátových monomerů | 22 |
| 1.2. Akrylátové kopolymery | 24 |
| 1.3. Hydrofobní modifikace akrylátových polymerů..... | 24 |
| 1.3.1. Hydrofobní vlastnosti silikonových a silanizovaných polymerů a kompozitů..... | 26 |
| 1.4. Hydrofobní aditiva | 27 |
| 1.4.1. Elektrovodivé saze (carbon black)..... | 27 |
| 1.4.2. Oxidické a sulfidické materiály | 28 |
| 1.4.3. Speciální druhy aditiv pro hydrofobní aplikace..... | 32 |
| 1.5. Cíle a záměry | 33 |
| 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 34 |
| 2.1. Použité chemikálie | 34 |
| 2.1.1. Použitá rozpouštědla | 34 |
| 2.1.2. Použité výchozí sloučeniny | 34 |
| 2.2. Použité experimentální techniky | 35 |
| 2.2.1. NMR spektroskopie | 35 |
| 2.2.2. FT-IR spektroskopie | 35 |
| 2.2.3. Elementární analýza..... | 35 |
| 2.2.4. Spin-coating | 35 |
| 2.2.5. Měření kontaktních úhlů | 35 |
| 2.3. Přehled připravených sloučenin..... | 36 |
| 2.4. Syntéza akrylátových monomerů..... | 39 |
| 2.4.1. Příprava 2-((trimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylátu (M ¹)..... | 39 |
| 2.4.2. Příprava 2-((decyldimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylátu (M ²)..... | 39 |
| 2.4.3. Příprava 2-((dodecyldimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylátu (M ³)..... | 40 |
| 2.4.4. Příprava 2-((dimethyl(oktadecyl)silyl)oxy)ethyl metakrylátu (M ⁴) | 41 |
| 2.5. Syntéza akrylátových polymerů..... | 41 |
| 2.5.1. Příprava poly(hydroxyethylmetakrylátu)..... | 41 |

| | |
|---|----|
| 2.5.2. Příprava poly(trimethylsilyl) metakrylátu (P ¹) | 42 |
| 2.5.3. Příprava poly(decyldimethylsilyl) metakrylátu (P ²) | 42 |
| 2.5.4. Příprava poly(dodecyldimethylsilyl-metakrylátu) (P ³)..... | 43 |
| 2.5.5. Příprava poly(oktadecyldimethylsilyl-metakrylátu) (P ⁴)..... | 43 |
| 2.6. Syntéza Sn-boroxinů..... | 44 |
| 2.6.1. Příprava [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃](Ph)SnCO ₃ | 44 |
| 2.6.2. Příprava [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃](Ph)Sn{[(3,5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃ B-O) ₂ O} (B ¹) | 45 |
| 2.6.3. Příprava [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃](Ph)Sn{[(4-CF ₃ -C ₆ H ₄ B-O) ₂ O} (B ²) | 45 |
| 2.6.4. Příprava [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃](Ph)Sn{[(4-tBu-C ₆ H ₄ B-O) ₂ O} (B ³)..... | 46 |
| 2.7. Stanovení povrchové energie | 46 |
| 2.7.2. Specifikace použitých aditiv | 47 |
| 2.7.3. Příprava vzorků | 47 |
| 2.7.3. Měření hydrofobity a povrchové energie..... | 47 |
| 3. VÝSLEDKY A DISKUZE | 51 |
| 3.1. Syntéza, hydrofobní vlastnosti a povrchová energie silanizovaných polyakrylátů | 51 |
| 3.1.1. Syntéza, charakterizace a radikálová polymerace silanizovaných akrylátových monomerů | 51 |
| 3.1.2. Silanizace poly(hydroxyethylmetakrylátu)..... | 53 |
| 3.1.3 Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie silanizovaných polyakrylátů..... | 55 |
| 3.2. Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie hybridních organicko-anorganických formulací založených na silanizovaných polyakrylátech | 56 |
| 3.2.1. Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie formulací obsahující saze | 56 |
| 3.2.2. Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie formulací obsahující nano-ZnO..... | 58 |
| 3.2.3. Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie formulací obsahující hydrofobizovanou silíku (HS)..... | 60 |
| 3.2.4. Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie formulací obsahující Sn-boroxiny (B ¹⁻³)..... | 62 |
| 3.2.4.2. Vyhodnocení povlaků obsahujících Sn-boroxiny B ¹⁻³ | 63 |
| 4. ZÁVĚR | 66 |
| 5. SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY | 69 |
| 6. PŘÍLOHY | 75 |

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

HEMA – 2-hydroxyethyl metakrylát

pHEMA – poly(hydroxyethyl)metakrylát

PMMA – polymethylmethakrylát

PET – polyethylentereftalát

PE – polyethylen

PTFE – polytetrafluorethylen

AIBN – azobisisobutyronitryl

DPO – dibenzoylperoxid

OWRK – Owens-Wendt-Rabel-Kaelbleho regresní model

ÚVOD

Hydrofobita materiálů označuje schopnost materiálů odpuzovat vodu. Pro korozní inženýrství je navrhování hydrofobních povlaků klíčovou záležitostí, neboť právě voda a v ní rozpuštěné látky působí jako prostředí pro elektrochemickou korozi. Superhydrofobní povlaky pak nesou další ochranný efekt ve vztahu ke korozi – tyto povlaky vynikají nízkou adhezí, čímž zabraňují usazování nečistot a příměsí v povlaku, čímž zabraňují vzniku korozních center.

Myšlenka hydrofobních a superhydrofobních povlaků je inspirována přírodními jevy – typickým příkladem superhydrofobního samočistícího povrchu je lotosový květ. Jeho povrchová struktura způsobuje minimální adhezi vody k povrchu listu. Voda stékající po povrchu pak odnáší pevné částice zanášející póry a znemožňující fotosyntézu. Právě efekt lotosového listu dal vzniknout myšlence samočistících superhydrofobních povlaků, jejichž vývoj zaznamenal v posledních letech boom. Samočistící bezúdržbové povlaky totiž významně snižují náklady na údržbu a obnovu nátěru.

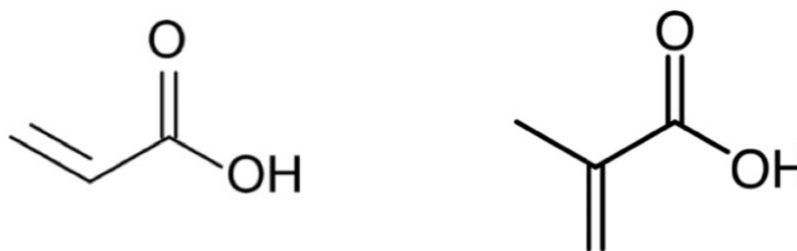
Z dalších aplikací pro hydrofobní a superhydrofobní povlaky můžeme jmenovat například přípravky pro ošetření skel zabraňující mlžení, přípravky ošetřující porézní povrchy vůči působení vody a ledu, samočistící povlaky zabraňující tvorbě usazenin na solárních panelech a další speciální prostředky vyvinuté ke konkrétním aplikacím.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Úvod do chemie akrylátů

1.1.1 Kyselina akrylová a její estery

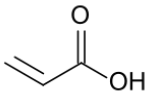
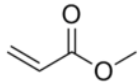
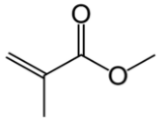
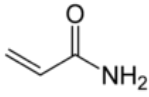
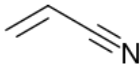
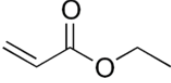
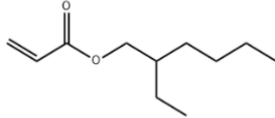
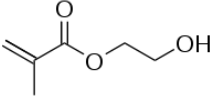
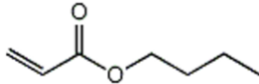
Akrylátové polymery, též nazývány polyakryláty, se řadí mezi vinylové polymery (tj. vychází z monomeru obsahující dva atomy uhlíku spojené dvojnou vazbou) vznikající z akrylátových monomerů. Za akrylátové monomery jsou považovány estery, soli, případně konjugované báze kyseliny akrylové a jejích derivátů, nejčastěji kyseliny methakrylové^[1]. Kyselina akrylová (systematický název kyselina 2-propenová) je nejjednodušší nenasyčená karboxylová kyselina. Vinylová skupina je v ní přímo vázána na karboxylovou skupinu. Právě otevření dvojně vazby vinylové skupiny vede k polymeraci, z čehož vyplývá, že se akryláty řadí mezi dvojfunkční monomery polymerující radikálovým mechanismem^[1, 2]. Dvě základní kyseliny, z nichž vychází ostatní akrylátové monomery jsou uvedeny na Obrázku 1.



Obrázek 1: Kyselina akrylová (vlevo) a kyselina metakrylová (vpravo)

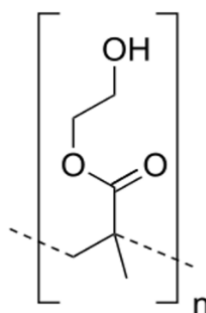
Karboxylová část molekuly je v případě akrylátů nositelem laterálního (vedlejšího) substituentu, který je klíčový pro výsledné vlastnosti polymeru. Substituent může nést celou řadu dalších funkčních skupin (například hydroxylové či aminové skupiny), které mohou dále ovlivňovat fyzikální a chemické vlastnosti připraveného polymeru^[1]. Vzhledem k této variabilitě nalézají polymery a kopolymery na bázi polyakrylátů uplatnění v široké škále technických a medicínských oborů. V Tabulce 1 je uveden základní přehled akrylátových monomerů, které jsou v praxi využívány k výrobě polyakrylátů.

Tabulka 1: Přehled technicky významných akrylátových monomerů

| Název | Zkratka | Strukturní vzorec |
|--|---------|---|
| kyselina 2-propanová (kyselina akrylová) | AA |  |
| methyl-akrylát | MA |  |
| methyl-methakrylát | MMA |  |
| akrylamid | AM |  |
| akrylonitril | AN |  |
| ethyl-akrylát | EA |  |
| 2-ethylhexyl-akrylát | 2-EHA |  |
| 2-hydroxyethyl-methakrylát | HEMA |  |
| butyl-akrylát | BA |  |

Kyselina akrylová je bezbarvá kapalina s typickým štiplavým zápachem. Je-li vystavena zvýšené teplotě, může podléhat spontánní polymeraci. K zabránění nechtěné polymerace při skladování a přepravě je ke kyselině přidáván inhibitor polymerace, například hydrochinon, případně jeho methyl éter^[3]. Polymerací kyseliny akrylové je získána kyselina polyakrylová (PAA, *polyacrylic acid*). Kyselina polyakrylová patří mezi polyolefiny s karboxylovými skupinami na alternujících uhlících. Vzhledem k chiralitě kyseliny polyakrylové je možný výskyt takticity polymeru, ačkoliv produkt radikálové polymerace je považován z hlediska takticity za náhodný. V případě polymethyl-methakrylátu (známý jako plexisklo) je takticita významně ovlivněna polymerační teplotou (běžně vyráběný PMMA je z 54 % syndiotaktický, 37 % ataktický, a 9 % isotaktický; vedení polymerace při -78 °C zvýší syndiotaktický podíl na 78 %)^[9]. Podobný teplotní efekt na takticitu polymeru se předpokládá i v případě PAA, takticita polymeru však zpravidla není technicky významná.

Zajímavou vlastností kyseliny polyakrylové je její schopnost uvolňování H⁺ iontů. Deprotonovaná forma kyseliny polyakrylové se řadí mezi polyelektrolyty (-COOH skupiny působí kysele, pK_a=4.5^[18]), tj. polymery nesoucí náboj, v tomto případě záporný^[6]. Technicky významnější vlastností kyseliny polyakrylové je však schopnost vázat velké množství vody. Hydrogely na bázi kyseliny polyakrylové patří mezi hlavní součást superadsorbujících polymerů, které dokážou zadržet kapalinu až do násobků vlastní hmotnosti polymeru^[7]. Touto schopností disponuje i většina derivátů kyseliny akrylové. Hydrogely na bázi poly(2-hydroxyethylmethakrylátu) (pHEMA) jsou do dnešní doby využívány k výrobě kontaktních čoček. Objevem pHEMA hydrogelů a postupu k výrobě měkkých kontaktních čoček, učiněným v roce 1961, si získal světový věhlas český chemik Otto Wichterle^[10]. Obrázek 2 znázorňuje strukturu hydroxyethylmetakrylátového polymeru.



Obrázek 2: Strukturní vzorec poly(2-hydroxyethylmetakrylátu)

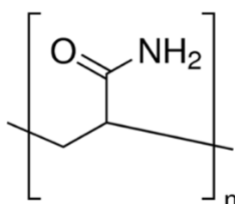
Kyselina akrylová a její estery podléhají reakcím charakteristickým jak pro nenasycené molekuly, tak pro karboxylové kyseliny a jejich estery. Vysoká reaktivita těchto látek vyplývá z konjugované pozice obou nenasycených center. β -uhlík, polarizovaný karbonylovou

skupinou působí elektrofilně; je upřednostněna adice nukleofilů na vinylovou skupinu. Dvojná vazba mezi uhlíky podstupuje radikálově iniciované adiční reakce, Diels-Alderovu cykloadici s dieny, či již zmíněné polymerizační reakce^[8].

Karboxylová funkční skupina podstupuje substituční reakce typické pro alifatické karboxylové kyseliny a jejich estery, jako například esterifikace a trans-esterifikace.

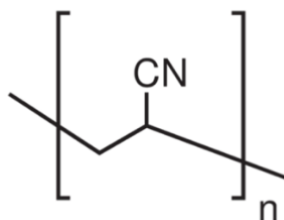
Kyselina polyakrylová a její příbuzné polymery nachází uplatnění ve výrobě plastů, inkontinenčních plen, lepidel, tmelů, laků na nehty, či nátěrových hmot^[2,4]. Relativně moderní aplikací je využití kyseliny polyakrylové jako prostředku pro urychlení hojení tkání při popáleninách a poraněních^[5].

Zvláštními druhy akrylátových monomerů jsou akrylamid a akrylonitril. Polyakrylamid nachází využití jako flokulant (=vločkovač) používaný při čištění odpadních vod. Též se můžeme setkat s polyakrylamidovými gely, které jsou využívány pro separaci proteinů v biologických a analytických laboratořích^[11,12,13]. Strukturální vzorec polyakrylamidu je znázorněn na Obrázku 3.



Obrázek 3: Strukturální vzorec stavební jednotky polyakrylamidu

Polyakrylonitril je dobře známý polyakrylát, široce využívaný především v textilním průmyslu. Vláknenné materiály označené jako "akryl", případně "akrylové vlákno" jsou kopolymery obsahující alespoň 85 % polyakrylonitrilu. Vyjma textilního průmyslu má PAN využití jako prekurzor při výrobě uhlíkových vláken. Uhlíková vlákna, respektive kompozity na bázi uhlíkových vláken, jsou pro jejich extrémní pevnost při zachování nízké hmotnosti využívány například pro výrobu konstrukcí v leteckém a automobilovém průmyslu^[14]. Struktura PAN je znázorněna na Obrázku 4.



Obrázek 4: Strukturální vzorec polyakrylonitrilu

1.1.2. Výroba akrylátů

První připravené deriváty kyseliny akrylové byly methyl, ethyl, a allyl-akrylát již v roce 1873, přičemž u posledního zmíněného byla pozorována polymerace. První zavedení akrylátů do výroby se podařilo až o mnoho let později, v roce 1927, kdy se v Německu začaly vyrábět pod názvy Acryloid a Plexigum. Tyto akryláty byly měkké a pružné, a sloužily k povrchové ochraně ošetřených předmětů^[9]. Výzkum akrylátů tak celkem trvá déle než 100 let, a za tu dobu se technologie výroby a zpracování akrylových derivátů neuvěřitelně vyvinula. V této kapitole jsou popsány nejběžnější a nejvýznamnější moderní výrobní postupy kyseliny akrylové a některých akrylátů.

1.1.2.1. Výroba kyseliny akrylové

V současnosti je většina světové produkce kyseliny akrylové vyráběna parciální katalytickou oxidací propylenu v plynné fázi. Tento postup zahrnuje dva kroky; oxidace propylenu na akrolein (prop-2-enal), a jeho následná oxidace na kyselinu akrylovou^[15]. Reakce a jejich stechiometrie je popsána Schématy 1 a 2.

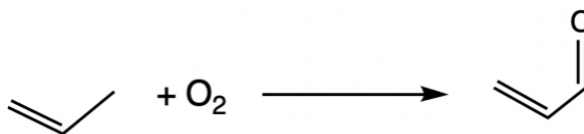


Schéma 1: Přímá oxidace propylenu



Schéma 2: Oxidace akroleinu na kyselinu akrylovou

Při tomto procesu vzniká několik nežádoucích vedlejších reakcí, většinou zahrnující oxidaci reaktantů a produktů. Některé vedlejší reakce jsou popsány Schématy 3, 4 a 5.

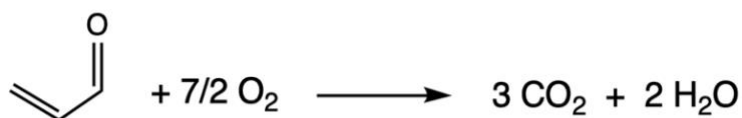


Schéma 3: Totální oxidace akroleinu



Schéma 4: Totální oxidace propylenu

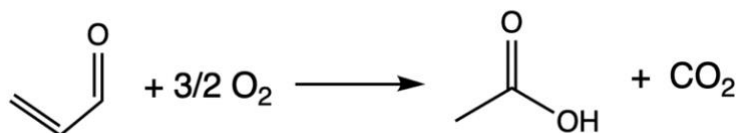


Schéma 5: Oxidace akroleinu za vzniku kyseliny octové

Vzhledem ke vzniku vedlejších produktů je výroba uskutečňována ve dvou reaktorech, přičemž jsou v každém reaktoru jiné reakční podmínky a katalyzátor (molybden, bismut, oxidy železa)^[16] tak, aby byl maximalizován výtěžek kyseliny akrylové. Teplota v prvním reaktoru je zpravidla vyšší než teplota v reaktoru druhém^[15].

Vývoj technologie výroby kyseliny akrylové se v současnosti ubírá směrem hledání efektivních způsobů výroby kyseliny akrylové z levnějšího a dostupnějšího propanu^[17].

1.1.2.2. Výroba methakrylátů (methylmethakrylát, hydroxyethylmethakrylát)

Průmyslová výroba methylmethakrylátu je zpravidla realizována tzv. acetonkyanhydridovou cestou^[19]. V první fázi reaguje aceton s kyanovodíkem na acetonkyanhydrin, viz Schéma 6.

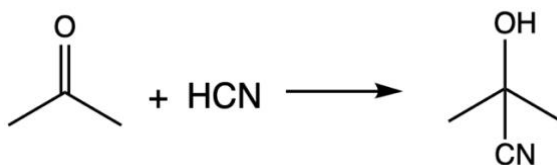


Schéma 6: Reakce acetonu s kyanovodíkem za vzniku acetonkyanhydrinu

Vzniklý kyanhydrin je následně zreagován s 96 % kyselinou sírovou v chlazeném reaktoru. Tato reakce poskytuje síranový ester methakrylamidu, což znázorňuje Schéma 7.

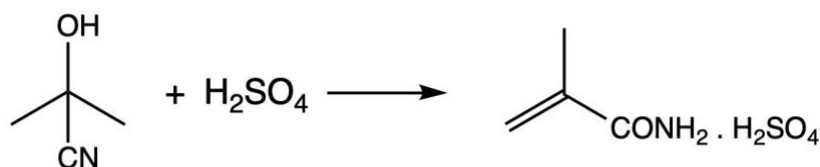


Schéma 7: Reakce acetonkyanhydrinu s kyselinou sírovou, produktem je síranový ester methakrylamidu

Posledním reakčním krokem je methanolýza vzniklého methakrylamidsulfátu, kterou vzniká methylmethakrylát a hydrogensíran amonný. Reakce je popsána Schématem 8.

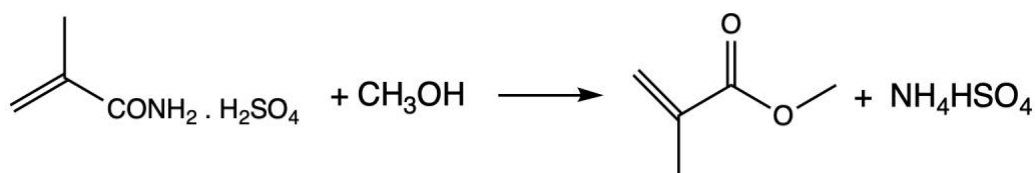


Schéma 8: Methanolýza methakrylamid sulfátu, vzniká methylmethakrylát a hydrogensíran amonný

Z hlediska ekologie výroby a dostupnosti surovin jsou stále hledány nové metody výroby methylmetakrylátu. Jednou z moderních výrobních metod, která v současnosti posiluje svůj podíl na světové výrobě methylmethakrylátu vychází z hydroesterifikace ethylenu, čímž vzniká methylpropionát. Ten v dalším reakčním kroku reaguje s formaldehydem za vzniku methylmethakrylátu. Reakce je katalyzována oxidy cesia^[9, 19]. Schémata 9, a 10 popisují reakce této výroby.

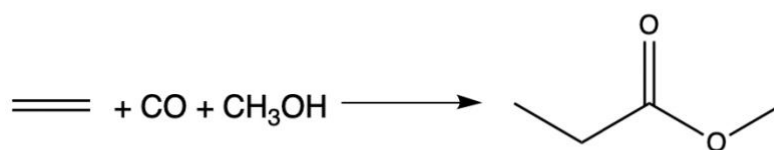


Schéma 9: Hydroesterifikace ethenu za vzniku methyl propionátu

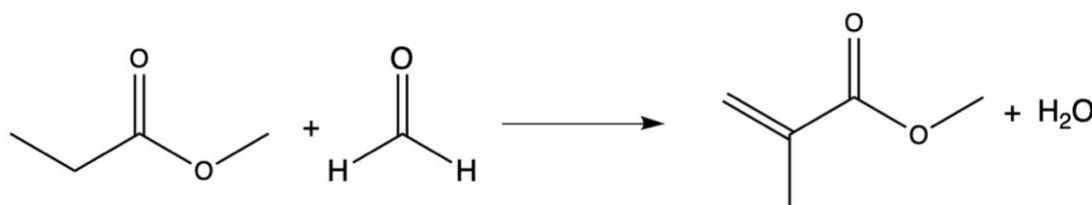


Schéma 10: Reakce methyl propionátu s formaldehydem, vzniká methyl-methakrylát

Existuje několik dalších možných metod výroby methylmethakrylátu, například tzv. C2 cesta vycházející z ethylenu, či C4 cesta založená na dvoustupňové oxidaci isobutylenu. Moderní vývoj se však ubírá cestou pokud možno jednokrokové syntézy methylmethakrylátu, přičemž je dbán důraz na ekologii a efektivitu celého procesu. Mezi zkoumané možnosti výroby methylmethakrylátu tak patří například jeho výroba vycházející z kyseliny itakonové, která reakcí s methanolem za katalýzy hexahlinitanem barnatým poskytuje methylmethakrylát. Schéma této možné výroby je uvedeno ve Schématu 11^[20].

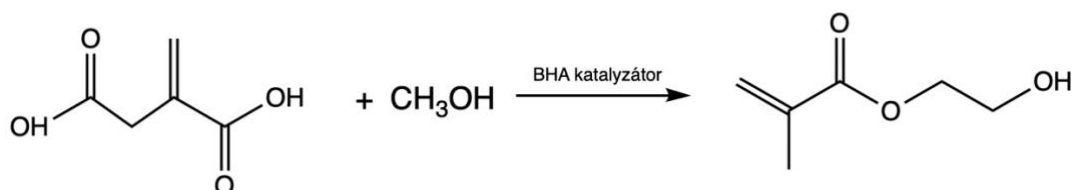


Schéma 11: Výroba MMA katalyzovanou methanolýzou kyseliny itakonové

Jedním z nejvýznamnějších methakrylátů je hydroxyethylmetakrylát, jehož hydrogely jsou hojně využívány v medicínských aplikacích. HEMA je průmyslově vyráběn dvěma způsoby. První způsob je založen na jednokrokové trans-esterifikaci MMA ethylenglykolem^[21]. Mechanismus tohoto postupu je znázorněn Schématem 12.

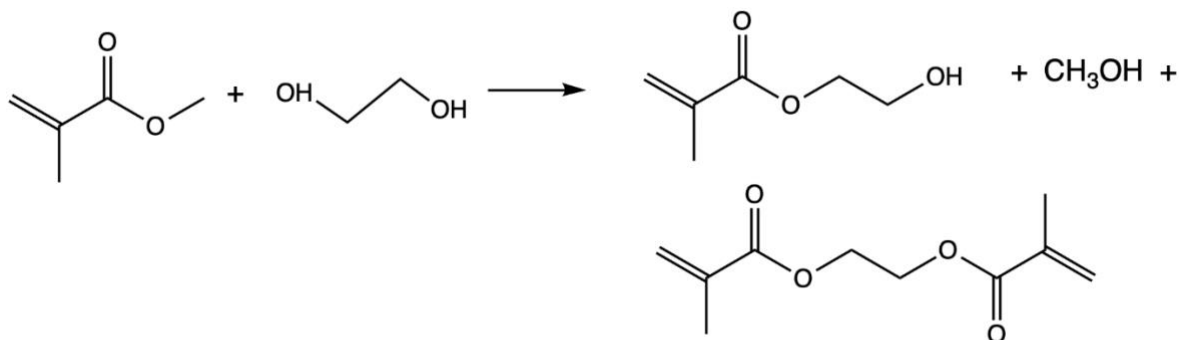


Schéma 12: Trans-esterifikace MMA ethylenglykolem

Při reakci vzniká kromě methanolu i ethylenglykol dimethakrylát (EGDMA). Produkty jsou následně odděleny destilací a dalším čištěním.

Druhý výrobní postup HEMA využívá reakce kyseliny methakrylové s ethylenoxidem^[21]. Reakce je popsána Schématem 13.

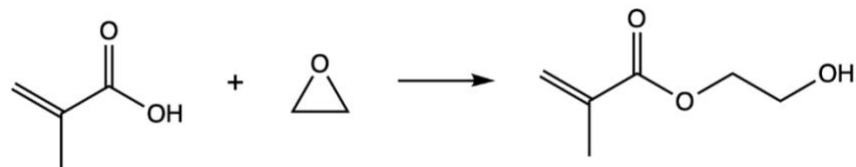


Schéma 13: Reakce kyseliny methakrylové s ethylenoxidem za vzniku HEMA

1.1.3. Polymerizace akrylátových monomerů

Polymerizace (též polymerace) je chemická reakce, případně sled reakcí, při které se z výchozích monomerů stávají vysokomolekulární polymerní produkty. Rozlišujeme několik polymeračních mechanismů – polykondenzační a polyadiční (tzv. stupňovité polymerace), případně radikálové, iontové, a polyinzerce (tzv. řetězové polymerace).

V případě akrylátů a methakrylátů budeme nejčastěji hovořit o radikálové polymeraci, ačkoliv alkyl-methakryláty a akrylonitrily jsou schopné polymerizovat i živou aniontovou polymerací^[2, 23].

1.1.3.1. Radikálová polymerace

Radikálová polymerace se řadí mezi tzv. řetězové polyreakce. Řetězové polyreakce jsou typické pro nenasycené sloučeniny – vznik aktivního centra vychází z povahy dvojné vazby. Ta je tvořena dvěma páry elektronů. Vazba σ je pevná a stabilní, zatímco vnější vazba π může snadno podléhat chemickým reakcím^[2].

Polymerizační reakci zahajuje částice s nepárovým elektronem - tzv. volný radikál. Adice radikálu na dvojnou vazbu monomeru způsobí rozštěpení dvojné vazby, přičemž se nepárový elektron přesouvá na konec rostoucí molekuly. Tento krok označujeme jako *iniciaci*. Schémata 14 a 15 znázorňují schéma rozpadu iniciátoru (dibenzoylperoxidu), Schéma 16 pak znázorňuje iniciaci a první krok růstu řetězce^[2, 22, 23].

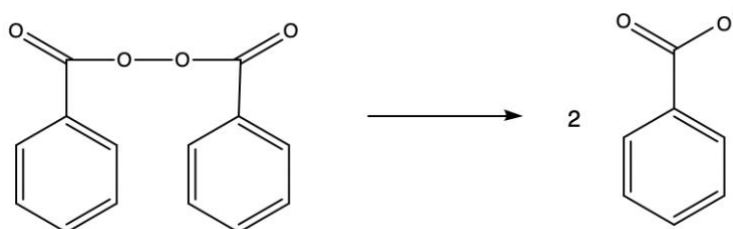


Schéma 14: Rozpad iniciátoru (dibenzoylperoxidu) na radikály

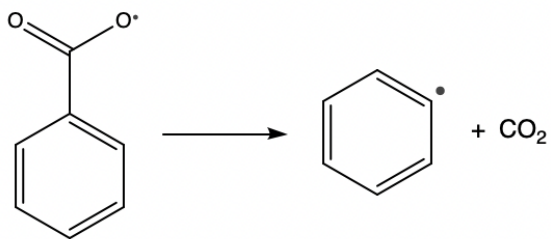


Schéma 15: Vzniklý benzoyloxy radikál se dále rozpadá na fenylový radikál a oxid uhličitý



Schéma 16: Fenylový radikál se aduje na nenasycený monomer, nositelem aktivního centra je nyní monomer; tímto procesem začíná propagační krok

Dalším krokem polymerační reakce je *propagace*. Propagace probíhá opakovanou reakcí monomeru s narůstajícím radikálem. Schéma prvního propagačního kroku znázorňuje Schéma 17^[2, 23].

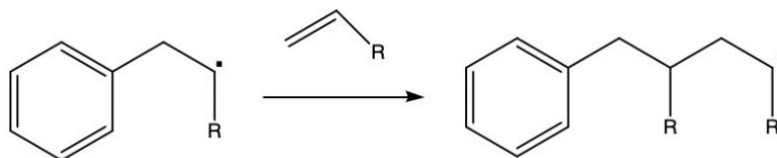


Schéma 17: Schéma propagace

Polymerizace je ukončena *terminací* – vzájemnou reakcí dvou radikálů. V případě, že se dvě růstová centra spojí kovalentní vazbou, hovoříme o *terminaci rekombinací*. Schéma terminace rekombinací znázorňuje Schéma 18^[2, 23].

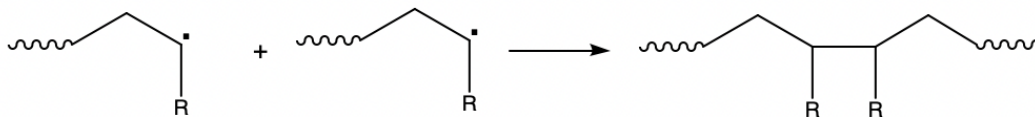


Schéma 18: Terminace rekombinací radikálů

V případě, že nedojde ke vzniku vazby mezi dvěma radikály, dochází k přesunu vodíku mezi molekulami, a tedy vznikem dvojně vazby na jednom z radikálů. V tom případě hovoříme

o *terminaci disproportionací*. Schéma disproportionační terminace znázorňuje Schéma 19^[2,23].

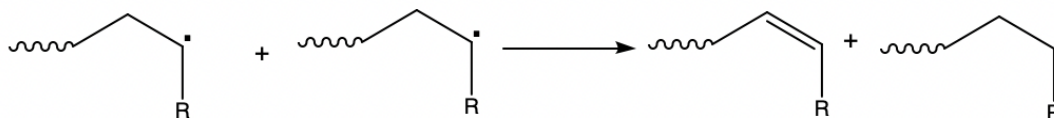


Schéma 19: Terminace disproportionací

1.2. Akrylátové kopolymery

Akrylátové homopolymery disponují širokou škálou vlastností, v závislosti na použitém monomeru. I přesto se v praxi setkáváme s tím, že je třeba některé vlastnosti pro konkrétní účel změnit, či přidat zcela novou vlastnost. Velmi často se tak setkáváme s akryláty vycházejícími z několika různých monomerů (například latexy s násadou AA, 2-EHA, MMA), což vede například k vyšší pružnosti výsledného polymeru.

V případě akrylátů jsou významné též jejich modifikace laterálního řetězce. Setkat se můžeme například s akrylátovými polymery obsahující polární akrylátový ester, a fluorovaný uhlovodík [—(CF₂)_nCF₃], zastupující nepolární složku. Díky přítomnosti polárního akrylátu disponuje film dobrou přilnavostí k substrátu, zatímco fluorovaná složka má tendenci stáčet se směrem k povrchu filmu^[24]. Tyto fluorované akryláty mají vynikající vlastnosti, co se týče hydrofobity a voděodolnosti. Právě hydrofobní vlastnosti polymerů budou dále probrány v následujících kapitolách.

1.3. Hydrofobní modifikace akrylátových polymerů

Navrhování hydrofobních filmů je jedním z klíčových záměrů korozního inženýrství, neboť je právě voděodolnost nátěrových hmot jednou z hlavních předpokladů pro ochranu materiálů před korozi. Hovoříme-li o ochraně oceli, slouží voda a složky v ní rozpuštěné jako elektrolyt umožňující elektrochemickou reakci, v případě porézních materiálů jako je beton nebo dřevo je pak voda jedním z hlavních činitelů eroze a degradace materiálu. V technologických odvětvích je hydrofobizace výrobků klíčová z hlediska jejich odolnosti a snadné udržitelnosti. Speciální aplikace hydrofobních filmů můžeme hledat i při výrobě

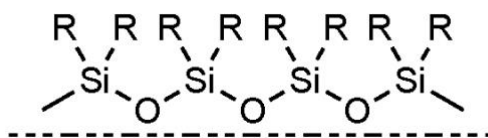
litých výrobků, kde se provádí například nástřik forem nebo přímá úprava lité směsi zabraňující následnému ulpívání ve formách.

Vzhledem k rozsáhlému spektru uplatnění hydrofobních materiálů je jejich vývoj pro konkrétní aplikace hledáním kompromisů, co se týče ostatních vlastností – ořezuvzdornost, UV stabilita, difuzní odpor atd. Při návrhu hydrofobního nátěru je tedy vhodné uvažovat i v rámci těchto vlastností, neboť se často setkáváme s tím, že je nátěr dobře hydrofobní, ale na úkor snížené T_g , což sebou nese i nižší odolnost vůči opotřebení nátěru.

Akrylátové polymery mají zpravidla relativně vysokou T_g (např. pro ataktický PMMA $T_g = 105\text{ }^\circ\text{C}$, pHEMA disponuje T_g okolo $85\text{ }^\circ\text{C}$ ^[25]), disponují výbornou odolností vůči povětrnosti a dobrou chemickou odolností. Akryláty se tedy nabízí jako kvalitní všestranný základ, který je snadno modifikovatelný pro využití jako hydrofobní ochrana stavebních a konstrukčních materiálů.

Existují tři základní přístupy při navrhování hydrofobních polymerních matic. Prvním z nich je dobře popsán hydrofobní efekt fluorovaných sloučenin, jejichž zabudování do polymeru spolehlivě zlepšuje hydrofobitu matrice. Vyjma hydrofobity disponují tyto polymery u zvýšenou tepelnou a chemickou odolností, což je dáno vysokou vazebnou energií C–F (520 kJ/mol; oproti vazbě C–C 327 kJ/mol^[26]). Zabudováním –CF₃ skupin do struktury polymerů a aditiv tak můžeme regulovat kluzné a hydrofobní vlastnosti výsledného materiálu.

Další možností je zabudování siloxanového řetězce do struktury polymeru. Podobně jako vazba C–F má i siloxanová vazba Si–O vyšší energii vazby (373 kJ/mol^[26]) než vazba C–C. Vzhledem k nízkému působení mezimolekulárních sil je řada jejich fyzikálně-chemických vlastností (viskozita, elektroizolační vlastnosti atd.) téměř neměnná s teplotou. Alkyl skupiny vázané na křemíkový atom mají tendenci stáčet se směrem ven od substrátu (viz Obrázek 5), což způsobuje hydrofobitu silikonových sloučenin. Povrch filmů má pak charakter parafínovým filmům.



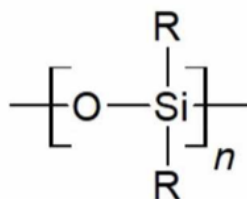
Obr. 5: Stáčení alkylových řetězců silikonu

Třetí nejčastější možností je modifikace nepolárním uhlovodíkovým řetězcem, případně stericky náročnou nepolární skupinou (např. fenyl, cyklohexyl apod.). Tento efekt je dán prudkým odpuzováním vody nepolárními skupinami.

Kombinací výše zmíněných přístupů lze dosáhnout ideálních vlastností polymerních materiálů.

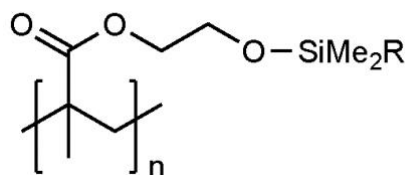
1.3.1. Hydrofobní vlastnosti silikonových a silanizovaných polymerů a kompozitů

Silikony jsou polymerní materiály, které ve své struktuře obsahují siloxanovou vazbu Si-O. Vznikají z reaktivních silanů, které následně podléhají polykondenzačním reakcím za vzniku polysiloxanů (Obrázek 6). Silany však mohou reagovat i s dalšími funkčními skupinami, čímž lze dosáhnout zavedení silanových fragmentů do různých organických struktur. Reakce zavedení silanového fragmentu do molekuly se nazývá silanizace^[9].



Obrázek 6: Obecná struktura polysiloxanu

Vzhledem k povaze siloxanové vazby jsou silikony považovány za univerzální polymerní materiály. Disponují dobrou chemickou odolností, UV a tepelnou stabilitou, jsou považovány za biokompatibilní materiály, což je činí vhodnými materiály k použití v medicíně. Tyto přednosti můžeme částečně převést na modifikovaný polymer, a vytvořit tak hybridní polymer kombinující vlastnosti výchozích polymerů. Zavedením siloxanového řetězce do akrylátové struktury tak může vést ke zvýšení hydrofobity a odolnosti polymeru, zároveň se však sníží jeho T_g a mechanická odolnost původního akrylátu^[27]. Struktura silanizovaného akrylátu je na Obrázku 7.



Obrázek 7: Struktura silanizovaného 2-hydroxyethylmetakrylátu

Jako kvalitní matrice pro hydrofobní povlaky se jeví využití akrylátových polymerů nesoucí silanový fragment na esterovém kyslíku. Příprava monomeru a kopolymerace je známá z literatury^[28], o hydrofobních vlastnostech těchto polymerů však není dostatek průkazných informací. Využití silanizovaných akrylátů jako báze pro superhydrofobní hybridní povlaky se jeví jako nadějná cesta.

1.4. Hydrofobní aditiva

Hydrofobitu polymerních matric lze dále regulovat příměsí vhodných aditiv. Jedná-li se o nátěrové hmoty, jsou jako aditiva často využívány práškové materiály z důvodu snadného zabudování částic do povlaku.

Pro nerozpustná hydrofobní aditiva je zpravidla klíčová maximalizace jejich povrchu, což znamená použití co nejmenších částic. Často se používají různé nanočásticové systémy – např. sférické nanočástice, nanovlákná atd^[29].

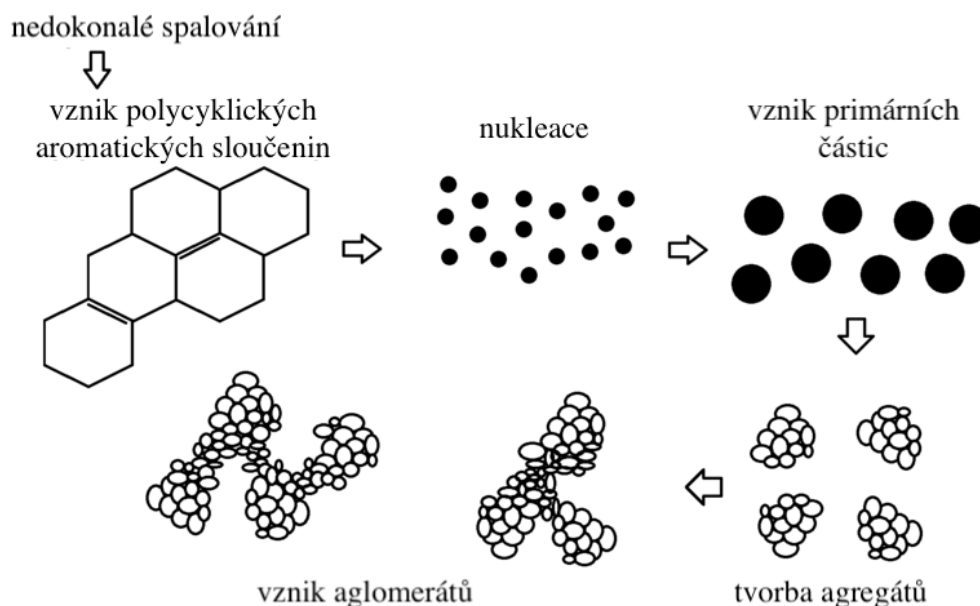
1.4.1. Elektrovodivé saze (carbon black)

Jedním z nejrozšířenějších hydrofobních aditiv je skupina uhlíkových aditiv označovaná jako elektrovodivé saze (v angl. carbon black). Tyto saze nachází uplatnění zejména v gumárenské technologii, kde slouží jako levné a efektivní plnivo do kaučukových směsí a vulkanizátů, kde slouží jako ztužovač směsi a ochrana vulkanizátu před vnějšími vlivy. Při zpracování také zlepšují fyzikálně-mechanické vlastnosti směsi a zlepšují zpracovatelnost^[30].

Vyjma použití v gumárenských a polymerních odvětvích se však můžeme běžně setkat se saze jakožto aditivou do formulací nátěrových hmot. Stejně jako u pryže platí, že saze fungují jako levná ochrana vůči UV záření, disponují zahušťovacím efektem v závislosti na velikosti částic (resp. měrném povrchu) a mění fyzikálně-mechanické vlastnosti povlaků, včetně jejich povrchové energie a hydrofobity. Jejich elektrická vodivost navíc znemožňuje akumulaci elektrického náboje na ošetřeném povrchu^[31].

Výroba sazí probíhá postupem spalování těžkých ropných frakcí obsahujících aromatické uhlovodíky a oleje za omezeného přístupu vzduchu. Saze jsou dále vysušeny a jímány. Tento výrobní postup pokrývá až 90 % produkce sazí. Méně využívaný způsob je výroba sazí vysokoteplotním rozkladem zemního plynu za vzniku plynného vodíku, jehož recyklace udržuje reakční teplotu v druhé fázi výroby. Tento nízkemisní postup pokrývá necelých 10 % výroby. Ostatní speciální postupy výroby jsou považovány za historické a překonané, patří mezi ně například výroba acetylenové a petrolejové černi^[32].

Samotný proces tvorby částic sazí vychází z fyzikálně-chemických interakcí vedoucích k tvorbě agregátů a aglomerátů. Právě ty tvoří strukturu sazí v nátěrových filmech. Vznik sazí znázorňuje Obrázek 8:



Obrázek 8: Schéma vzniku sazí typu carbon black

Konečné saze jsou tvořeny agregáty a aglomeráty vzniklých ze sférických primárních částic. Od ostatních allotropních modifikací uhlíku se liší komplexní konfigurací a kvazigrafitickou strukturou. Vzhledem k výrobnímu procesu lze připravit saze o relativně přesné velikosti částic a čistotě. Právě saze koloidní velikosti (1-100 μm) o čistotě $> 95\%$ jsou nejčastěji používaným typem sazí.

1.4.2. Oxidické a sulfidické materiály

Dalším běžným typem plniv zvyšujících kluznost nátěrových hmot jsou chalkogenidová aditiva, nejčastěji pak kovové oxidy a sulfidy. Často se v praxi setkáváme s bílými pigmenty

titanové a zinkové běloby (TiO_2 a ZnO). Ze sulfidových materiálů vykazujících vynikající kluzné vlastnosti je nejčastěji používaný disulfid molybdenu MoS_2 a příbuzné sloučeniny.

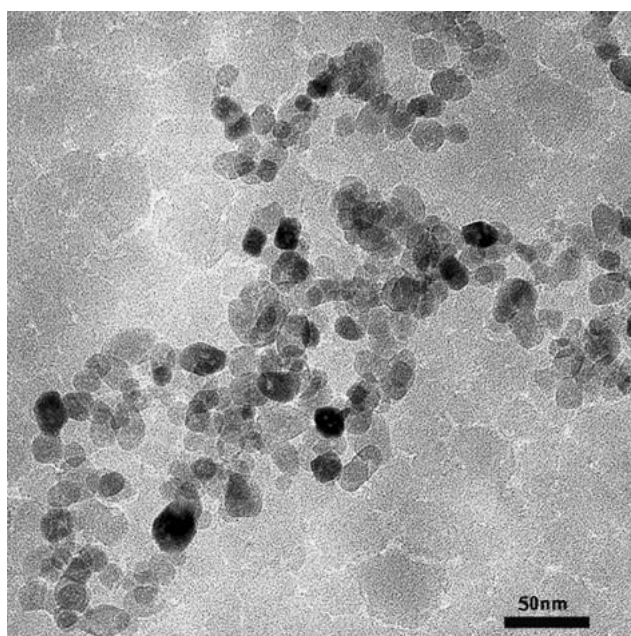
1.4.2.1. Titanová běloba

Titanová běloba je jedním z nejpoužívanějších bílých pigmentů na světě. Z chemického hlediska se jedná o oxid titaničitý TiO_2 v modifikacích anatas a rutil. Vyznačuje se vysokým indexem lomu ($n_D = 2,7$) a výrazným jasem, což jsou vhodné vlastnosti pro pigmentaci bílých nátěrových hmot.

Vzhledem k vysoké opacitě a biokompatibilitě nachází uplatnění i jako účinná složka opalovacích krémů, jako pigment a UV absorbátor pak slouží i v potravinářství.

Metastabilní anatasová forma vykazuje fotokatalytické vlastnosti (vlivem působení UV záření je generován singletový kyslík $^1\text{O}^2$ a další reaktivní formy kyslíku atakující organické sloučeniny), čehož je využíváno v samočisticích ochranných filmech. Vzhledem k elektrickým vlastnostem oxidu titaničitého nachází titanová běloba využití i v elektronice jako polovodič.

TiO_2 je jeden ze tří nejčastěji vyráběných nanomateriálů. Podobně jako v případě sazí je i nano TiO_2 náchylný na vznik agregátů a aglomerátů. Připravené nanočástice tvoří pevně vázané agregáty a aglomeráty, stabilizace připravených nanočástic je náročná^[33]. Obrázek 9 znázorňuje strukturu agregátu TiO_2 ^[34].



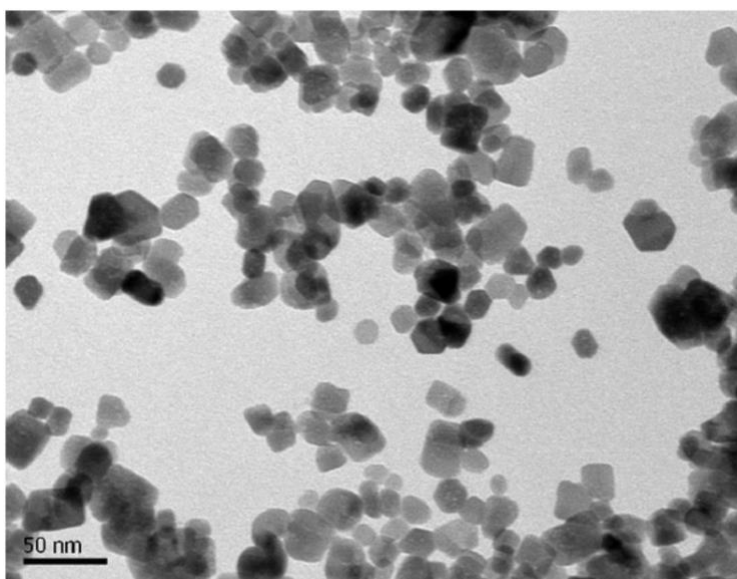
Obrázek 9: TEM mikrofotografie nanočástic TiO_2

1.4.2.2. Zinková běloba

Zinková běloba (oxid zinečnatý) je další z řady široce využívaných bílých pigmentů. Oproti titanové bělobě disponuje nižším indexem lomu ($n_D = 2,029$). Vzhledem k ceně je však využíván jako levnější náhrada TiO_2 . Nanočástice ZnO slouží stejně jako titanová běloba jako fyzikální UV ochrana vzhledem k vysoké absorpci v UVA a UVB oblastech elektromagnetického spektra. Biokompatibilita zinkové běloby umožňuje její používání ve farmakochemii, a jako pigment je tak vhodná pro medicínské aplikace. Vzhledem k podobným vlastnostem s dražší titanovou bělobou je v některých aplikacích výhodné použití kombinace těchto pigmentů^[33].

Z hlediska fyzikálního se jedná o II-VI N-typový polovodič s $E_g = 3,3$ eV. Díky této charakteristice disponuje ZnO zajímavými elektrickými vlastnostmi (např. piezoelectricita).

Podobně jako v případě titanové běloby je i u nanočástic ZnO pozorována náchylnost k formování částic do větších celků. Nano charakter částic tak může v některých případech zaniknout. Stabilizace nanosystému je i v tomto případě obtížná, je třeba počítat se skutečností, že komerčně dostupné nanočástice ZnO nemusí vykazovat některé vlastnosti charakteristické pro nanočástice. Obrázek 10^[35] představuje mikrofotografii aglomerátní struktury ZnO .



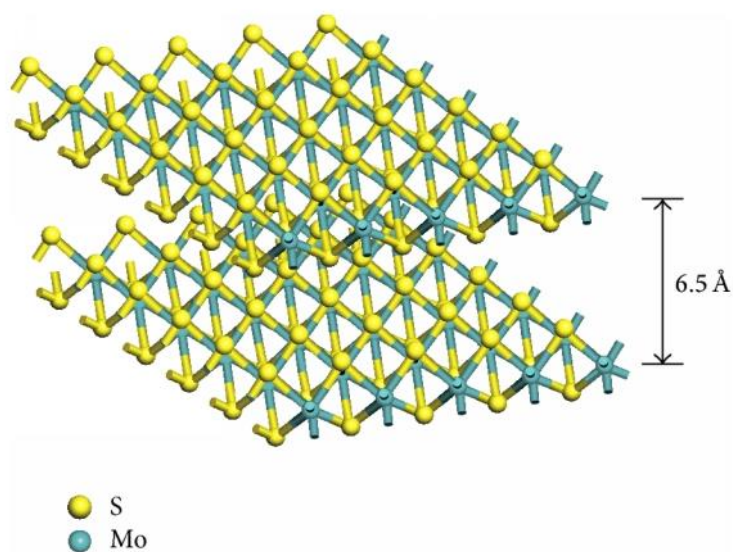
Obrázek 10: TEM mikrofotografie nanočástic ZnO

Hydrofobní vlastnosti ZnO spočívají zejména ve strukturální charakteristice. Nanočástice disponují velkým měrným povrchem, což vede ke snížení povrchové energie ošetřeného vzorku. Ve speciálních případech se podařila in situ syntéza nanočástic ZnO z octanu zinečnatého na upravených PET vláknech. Takto upravená vlákna vykazovala

superhydrofobní vlastnosti spolu se zvýšenou mechanickou odolností vláken^[36]. Použití práškového nano ZnO v nátěrových hmotách za účelem hydrofobizace povlaku není typickým příkladem aplikace, nicméně se předpokládá podobný efekt jako u elektrovedivých sazí.

1.4.3.3. Disulfid molybdenu

Zástupcem hojně využívaných sulfidových sloučenin vykazujících kluzné vlastnosti je MoS_2 . Disulfidy přechodných kovů jsou využívány především pro svoji schopnost tvořit atomové hexagonální 2D vrstvy podobné grafenu. Mezi atomy S a Mo existují silné kovalentní vazby, přičemž mezi vrstvami jsou uplatňovány slabé Van der Waalsovy nevazebné interakce. Tyto 2D vrstvy jsou v současné době zkoumány pro jejich elektrické a mechanické vlastnosti. Uplatnění nachází především v optoelektronice a výzkumu nových typů organických tranzistorů. Další uplatnění by mohly najít při vývoji nové generace solárních panelů^[37]. Vrstevnatou strukturu MoS_2 znázorňuje Obrázek 11^[38].



Obrázek 11: Vrstevnatá struktura MoS_2

Kluzné vlastnosti MoS_2 jsou dány slabými interakcemi mezi vrstvami, které se vůči sobě relativně snadno pohybují (podobně jako vrstvy grafitu). Na rozdíl od grafitových lubrikantů vykazuje molybden disulfid několikanásobně vyšší teplotní odolnost, což je využíváno při výrobě maziv pro vysoce zátěžové aplikace (mazání ložisek a strojních prvků).

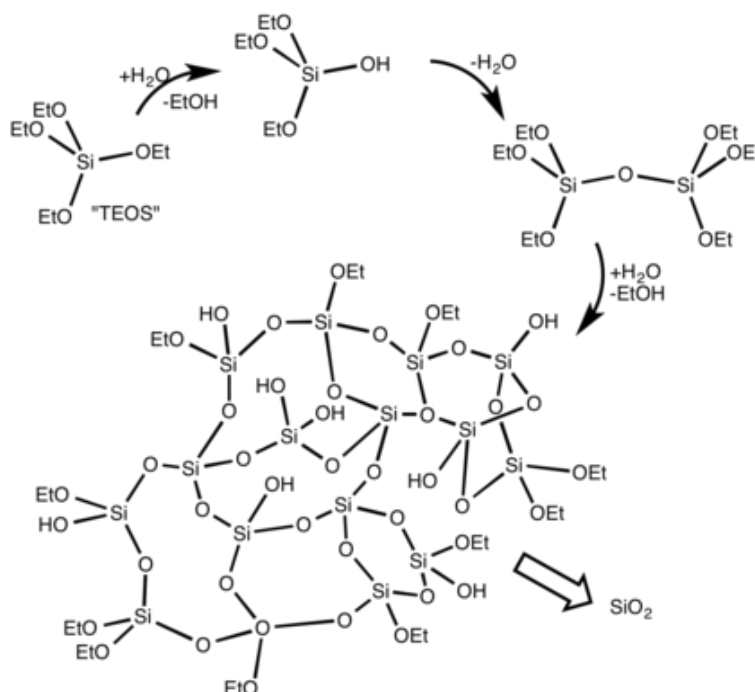
1.4.3. Speciální druhy aditiv pro hydrofobní aplikace

1.4.3.1. Silika a její modifikace

Silika a její modifikované formy jsou běžnými aditivy v polymerním průmyslu. Zatímco se běžná silika (chemicky se jedná o SiO_2) využívá jako plnivo v gumárenském odvětví, její hydrofobizované a jinak modifikované formy nacházejí uplatnění jako aditiva v nátěrových hmotách, například jako odpěňovače.

Příprava siliky probíhá nejčastěji Stöberovým sol-gel procesem přípravy nanočástic siliky, kterým lze poměrně přesně řídit velikost částic připravené siliky v závislosti na podmínkách reakce^[39].

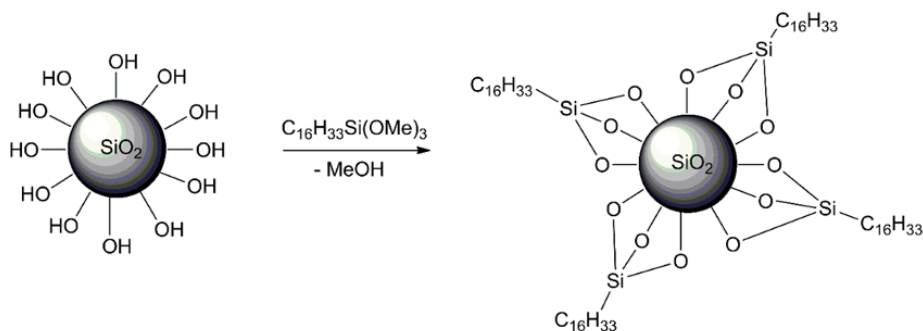
Silika připravená hydrolyzou prekurzoru (tetraethoxysilan $\text{Si}(\text{OEt})_4$) v přítomnosti amoniaku jako katalyzátoru poskytuje směs ethoxysilanolů, které následně kondenzují za odstoupení vody a ethanolu. Tímto postupem jsou připraveny koloidní částice siliky s rozměry od 50 nm do 2000 nm v závislosti na reakčních podmínkách; je-li zvýšena koncentrace vody a amoniaku, jsou získány větší částice za cenu zvýšení disperzity systému. Počáteční koncentrace $\text{Si}(\text{OEt})_4$ je nepřímo úměrná velikosti částic – čím je koncentrace $\text{Si}(\text{OEt})_4$ vyšší, tím menší částice jsou získány. Důvodem je vyšší počet vytvořených nukleačních center^[40]. Schéma tohoto procesu přípravy nanočástic siliky znázorňuje Obrázek 12:



Obrázek 12: Schéma Stöberova sol-gel procesu přípravy nanočástic siliky

Připravená silika je terminována hydroxylovými skupinami. Tuto funkční skupinu lze podrobit různým reakcím, čímž je získána modifikovaná silika. Nahrazením hydroxylových

skupin siloxanovými, případně alifatickými řetězci je připravena vysoce hydrofobní silika. Z interních výzkumů na našem pracovišti bylo zjištěno, že použití hydrofobizované siliky (vzniklou reakcí -OH skupin s $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OMe})_3$) vykazuje kontaktní úhly až 145° , ovšem nedosahuje požadovaných mechanických vlastností. Schéma hydrofobizačního procesu je zobrazeno na Obrázku 13:



Obrázek 13: Hydrofobizace siliky

Použití hydrofobizované siliky jakožto hydrofobizující složky anorganicko-organických formulací povlaků a tenkých vrstev je v posledních letech úspěšně testováno. Testování hydrofobizovanou silikou upravených materiálů pro membránové separační procesy též poskytuje slibné výsledky^[41,42].

1.4.3.2. Teflonová aditiva

Dobře popsáný hydrofobní efekt fluorovaných polymerů lze převést i do formulací nátěrových hmot. Nedávné výzkumy ukazují, že v případě použití PTFE částic jako hydrofobizujícího plniva v methylsilikonové matici nehraje velikost částic PTFE významnou roli^[43]. Teflonové prášky se tak jeví jako univerzální hydrofobní aditiva pro organické povlaky.

1.5. Cíle a záměry

Cíle této diplomové práce jsou:

- Syntéza silanizovaných akrylátových monomerů nesoucí různé alkylové řetězce
- Syntéza příslušných silanizovaných akrylátových polymerů
- Syntéza vybraných substituovaných metaloboroxinových aditiv
- Příprava povlaků na bázi syntetizovaných polymerů s vybranými aditivami a jejich charakterizace pro použití jako hydrofobní nátěry

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Všechny reakce zahrnující na vzduchu nestabilní reaktanty, meziproducty, či producty byly provedeny pod inertní argonovou atmosférou za využití Schlenkových baněk. Při těchto reakcích byla zároveň použita bezvodá rozpouštědla vysušená pomocí zařízení Pure-Solv Innovative Technology. Reakce sloučenin stabilních na vzduchu, poskytující na vzduchu stabilní meziproducty a producty byly provedeny bez přítomnosti inertní atmosféry. Při těchto reakcích byla použita rozpouštědla čistoty p.a. (pokud není uvedeno jinak).

2.1. Použité chemikálie

2.1.1. Použitá rozpouštědla

Toluen (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Hexan (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Dichlormethan (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Chloroform (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Diethylether (p.a., Penta, s.r.o.)

Methanol (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

Chloroform-D1 ($\geq 99,8$ %, Sigma-Aldrich)

2.1.2. Použité výchozí sloučeniny

Triethylamin (≥ 99 %, Sigma-Aldrich)

n-butyllithium (1,6 M roztok v hexanu, Sigma-Aldrich)

2,2'-azobis(2-methylpropionitril) (ze zásob Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek)

2-hydroxyethyl-metakrylát (ze zásob Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek)

Decyl(dimethyl)chlorsilan (≥ 97 %, Sigma-Aldrich)

Trimethylchlorsilan (≥ 98 %, Sigma-Aldrich)

Dodecyl(dimethyl)chlorsilan (≥ 95 %, Sigma-Aldrich)

Oktadecyl(dimethyl)chlorsilan (≥ 95 %, Sigma-Aldrich)

4-vinylfenylboritá kyselina (≥ 95 %, Sigma-Aldrich)

4-trifluoromethylfenylboritá kyselina (≥ 95 %, Sigma-Aldrich)

4-*t*-butylfenylboritá kyselina (≥ 95 %, Sigma-Aldrich)

3,5-bis(trifluoromethyl)fenylboritá kyselina ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich)

Argon (99,999 %, Linde Gas a.s.)

1,3-bis(dimethylaminomethyl)benzen (ze zásob Katedry obecné a anorganické chemie)

PhSnCl₃ (ze zásob Katedry obecné a anorganické chemie)

KOH (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

CO₂ ($\geq 99,995\%$, Linde Gas a.s.)

Na₂SO₄ (bezvodý) (p.a., Lach-Ner, s.r.o.)

2.2. Použité experimentální techniky

2.2.1. NMR spektroskopie

NMR spektra připravených sloučenin byla měřena v CDCl₃ při laboratorní teplotě na přístroji Bruker Avance 400 MHz a Bruker Avance 500 MHz vybaveném 5 mm širokopásmovou sondou se Z-gradientem v pulzním módu s využitím Fourierovy transformace. Vzorky byly připraveny rozpuštěním zhruba 30 mg sloučeniny v 0,6 ml CDCl₃ v NMR kyvetě. Chemické posuny jsou vztaženy na signál Me₄Si ($\delta = 0$ ppm).

2.2.2. FT-IR spektroskopie

U vzorků polymerů byla měřena IR spektra na infračerveném mikroskopu Nicolet iN10 s Fourierovou transformací a analyzovány v programu Thermo Scientific™ OMNIC™ Series Software.

2.2.3. Elementární analýza

Elementární analýza byla provedena na aparatuře Fisions Instruments. U měřených sloučenin bylo stanoveno zastoupení prvků C a H. Naměřené hodnoty byly porovnány s teoretickým procentuálním zastoupením.

2.2.4. Spin-coating

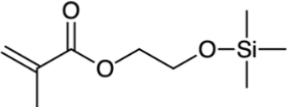
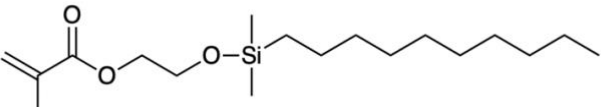
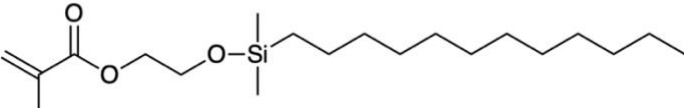
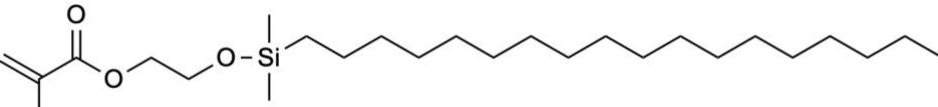
Tenké vrstvy jednotlivých formulací na polyethylenovém substrátu byly připraveny pomocí přístroje Spin Coater AC-200 vybaveným dotykovým displejem umožňující nastavení otáček až do 12000 ot./min.

2.2.5. Měření kontaktních úhlů

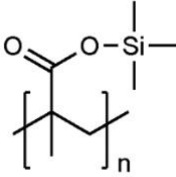
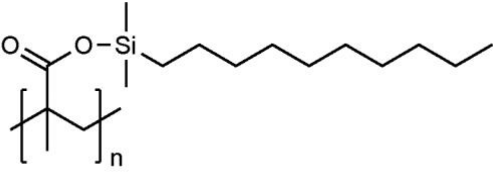
Kontaktní úhly byly měřeny pomocí přístroje Advex Instruments See System E. Jako testovací kapaliny byly použity voda, ethylenglykol a formamid. Vyhodnocení zajišťuje software See System 7.6.

2.3. Přehled připravených sloučenin

Tabulka 2: Přehled připravených monomerů

| Sloučenina | Vzorec |
|----------------|---|
| M ¹ |  |
| M ² |  |
| M ³ |  |
| M ⁴ |  |

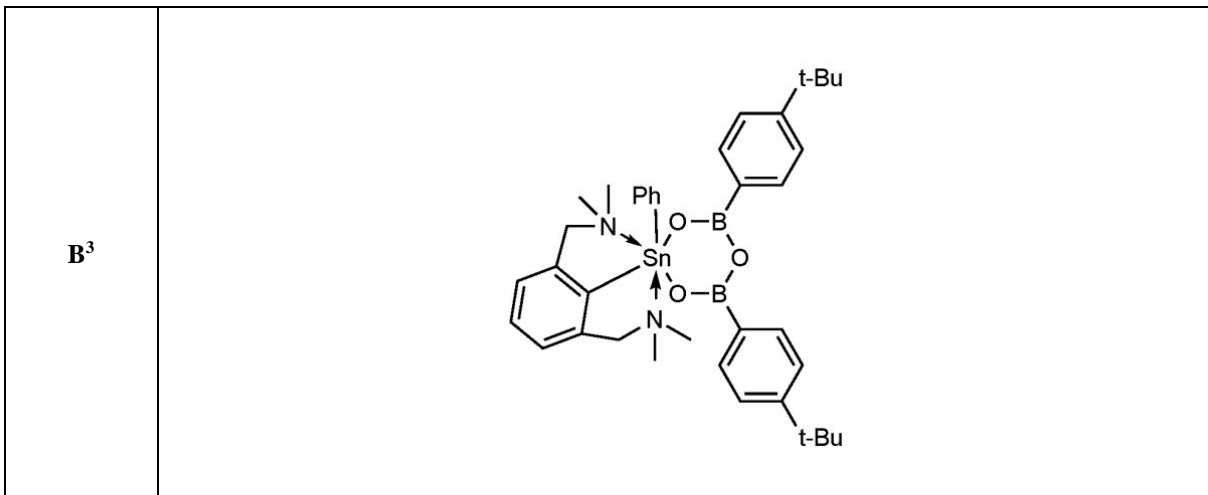
Tabulka 3: Přehled připravených polymerů

| Sloučenina | Vzorec |
|----------------|--|
| P ¹ |  |
| P ² |  |

| | |
|----------------------|--|
| P³ | |
| P⁴ | |

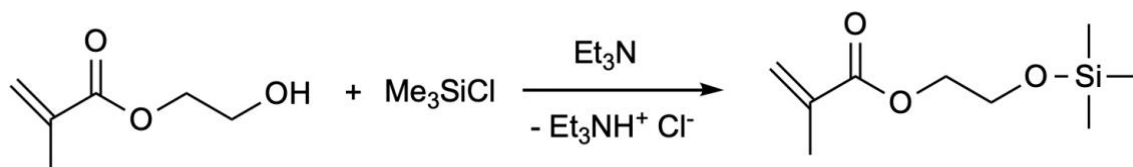
Tabulka 4: Přehled připravených aditiv

| Sloučenina | Vzorec |
|----------------------|--------|
| B¹ | |
| B² | |



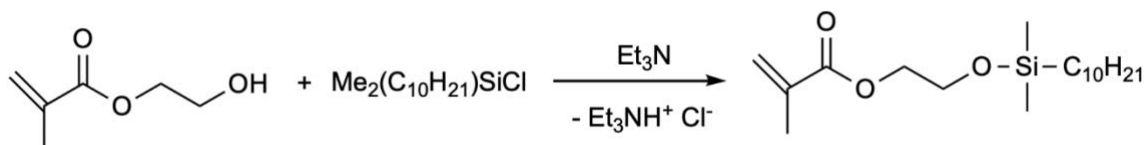
2.4. Syntéza akrylátových monomerů

2.4.1. Příprava 2-((trimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylátu (M¹)



Pracovní postup: Sloučenina byla připravena dle postupu uvedeného v literatuře[zdroj?]. HEMA (2,00 g; 15,40 mmol) byl rozpuštěn v Et₂O (10 ml). Následně byl přidán Et₃N v 20 % nadbytku (2,57 ml; 18,40 mmol) a poté byl roztok zchlazen na teplotu 0 °C. Za intenzivního míchání byl přidán Me₃SiCl (1,95 ml; 15,40 mmol) rychlostí cca 1 ml/min. Reakční směs byla míchána 2,5 hodiny při teplotě 0 °C. Následně byl vzniklý Et₃NH⁺Cl⁻ odfiltrován a filtrát byl promyt demineralizovanou vodou. Po rozdělení byla organická fáze vysušena bezvodým síranem sodným. Po odfiltrování nerozpustného materiálu byl Et₂O odpařen. Produktem byla čirá kapalina charakterizovaná pomocí ¹H NMR spektroskopie jako 2-((trimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylát M¹. Výtěžek reakce: 2,43 g (78 %). Experimentální data jsou shodná s těmi uvedenými v literatuře^[27].

2.4.2. Příprava 2-((decyldimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylátu (M²)



Pracovní postup: HEMA (1,50 g; 11,50 mmol) byl rozpuštěn v Et₂O (10 ml). Následně byl přidán Et₃N v 20 % nadbytku (1,93 ml; 13,80 mmol) a poté byl roztok zchlazen na teplotu 0 °C. Za intenzivního míchání byl přidán Me₂(C₁₀H₂₁)SiCl (3,13 ml; 11,50 mmol) rychlostí cca 1 ml/min. Reakční směs byla míchána 2,5 hodiny při teplotě 0 °C. Následně byl vzniklý Et₃NH⁺Cl⁻ odfiltrován a filtrát byl promyt demineralizovanou vodou. Po rozdělení byla organická fáze vysušena bezvodým síranem sodným. Po odfiltrování nerozpustného materiálu byl Et₂O odpařen. Produktem byla čirá kapalina charakterizovaná pomocí ¹H NMR

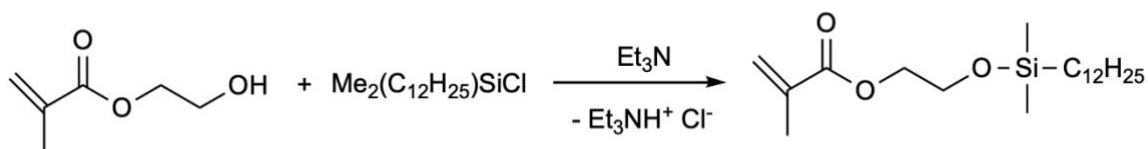
spektroskopie jako 2-((decyldimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylát **M²**. Výtěžek reakce: 2,76 g (73 %).

$M = 328,57$ g/mol

Elementární analýza pro 2-((decyldimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylát: vypočteno: C, 65,8; H, 11,0; naměřeno: C, 65,9; H, 10,2.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 0,01 (s, 6H, SiMe₂), 0,51 (t, 2H, α -C-H alif., ³J_{H-H} = 5,1 Hz), 0,79 (t, 3H, C₁₀-H alif., ³J_{H-H} = 5 Hz), 1,20 (bs, 16H, C₍₂₋₉₎-H alif.), 1,86 (s, 3H, Me-akryl), 3,73 (t, 2H, CH₂), 4,13 (t, 2H, CH₂), 5,48 (s, 1H, =CH₂), 6,04 (s, 1H, =CH₂).

2.4.3. Příprava 2-((dodecyldimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylátu (**M³**)



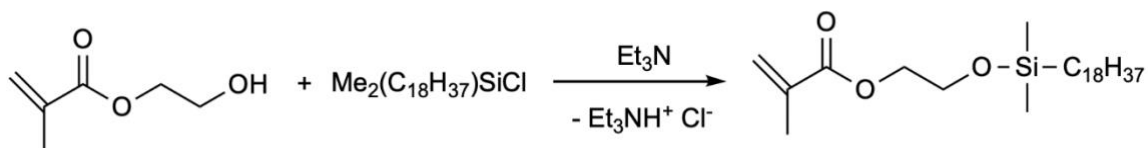
Pracovní postup: HEMA (1,00 g; 7,70 mmol) byl rozpuštěn v Et₂O (5 ml). Následně byl přidán Et₃N v 20 % nadbytku (1,29 ml; 9,20 mmol) a poté byl roztok zchlazen na teplotu 0 °C. Za intenzivního míchání byl přidán Me₂(C₁₂H₂₅)SiCl (2,33 ml; 7,70 mmol) rychlostí cca 1 ml/min. Reakční směs byla míchána 2,5 hodiny při teplotě 0 °C. Následně byl vzniklý Et₃NH⁺Cl⁻ odfiltrován a filtrát byl promyt demineralizovanou vodou. Po rozdělení byla organická fáze vysušena bezvodým síranem sodným. Po odfiltrování nerozpustného materiálu byl Et₂O odpařen. Produktem byla čirá kapalina charakterizovaná pomocí ¹H NMR spektroskopie jako 2-((dodecyldimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylát **M³**. Výtěžek reakce: 2,03 g (74 %).

$M = 356,62$ g/mol

Elementární analýza pro 2-((dodecyldimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylát: vypočteno: C, 67,4; H, 11,3; naměřeno: C, 67,6; H, 11,4.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 0,01 (s, 6H, SiMe₂), 0,72 (t, 2H, α -C-H alif., ³J_{H-H} = 5,1 Hz), 0,90 (t, 3H, C₁₂-H alif., ³J_{H-H} = 4,9 Hz), 1,16 (bs, 20H, C₍₂₋₁₁₎-H alif.), 1,86 (s, 3H, Me-akryl), 3,73 (t, 2H, CH₂), 4,12 (t, 2H, CH₂), 5,47 (s, 1H, =CH₂), 6,04 (s, 1H, =CH₂).

2.4.4. Příprava 2-((dimethyl(oktadecyl)silyl)oxy)ethyl metakrylátu (M⁴)



Pracovní postup: HEMA (1,00 g; 7,70 mmol) byl rozpuštěn v Et₂O (5 ml). Následně byl přidán Et₃N v 20 % nadbytku (1,29 ml; 9,20 mmol) a poté byl roztok zachlazen na teplotu 0 °C. Za intenzivního míchání byl přidán Me₂(C₁₈H₃₇)SiCl (2,33 ml; 7,70 mmol) rychlostí cca 1 ml/min. Reakční směs byla míchána 2,5 hodiny při teplotě 0 °C. Následně byl vzniklý Et₃NH⁺Cl⁻ odfiltrován a filtrát byl promyt demineralizovanou vodou. Po rozdělení byla organická fáze vysušena bezvodým síranem sodným. Po odfiltrování nerozpustného materiálu byl Et₂O odpařen. Produktem byla čirá kapalina charakterizovaná pomocí ¹H NMR spektroskopie jako 2-((oktadecyldimethylsilyl)oxy)ethyl metakrylát M⁴. Výtěžek reakce: 2,64 g (78 %).

M = 440,78 g/mol.

Elementární analýza pro 2-((dimethyl(oktadecyl)silyl)oxy)ethyl metakrylát: vypočteno: C, 70,9; H, 11,9; naměřeno: C, 70,8; H, 11,7.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 0,01 (s, 6H, SiMe₂), 0,51 (t, 2H, α-C-H alif., ³J_{H-H} = 5,2 Hz), 0,83 (t, 3H, C₁₂-H alif., ³J_{H-H} = 5 Hz), 1,16 (bs, 32H, C₍₂₋₁₁₎-H alif.), 1,87 (s, 3H, Me-akryl), 3,73 (t, 2H, CH₂), 4,12 (t, 2H, CH₂), 5,47 (s, 1H, =CH₂), 6,04 (s, 1H, =CH₂).

2.5. Syntéza akrylátových polymerů

2.5.1. Příprava poly(hydroxyethylmetakrylátu)

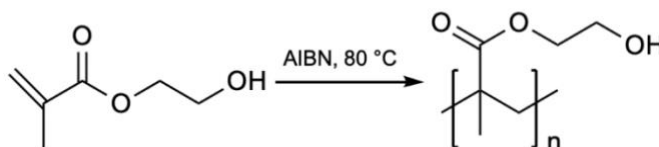


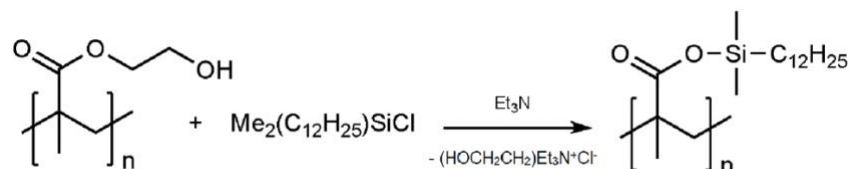
Schéma 20: Rovnice přípravy pHEMA

Pracovní postup: 10,00 g HEMA (76,8 mmol) bylo rozpuštěno v 15 ml toluenu. Po vytemperování roztoku na 80 °C bylo přidáno 0,2 g AIBN (1,2 mmol). Reakce probíhala po dobu 24 hodin. Po odpaření toluenu byl vzniklý pHEMA rozpuštěn v methanolu a přesrážen v ledovém diethyletheru. Přesrážený pHEMA byl následně zfiltrován a vysušen ve vakuové

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 0,07 (m, 6H, SiMe_2), 0,54 (m, 2H, Si α -C-H), 0,81 - 0,83 (m, 3H, C_{10} -H + s, 3H, *Me*-akryl), 1,20 (m, 16H, $\text{C}_{(2-9)}$ -H), 1,79 (m, 2H, - CH_2 -).

FT-IR (cm^{-1}): 2926 (v, C-H), 1734 (v, C=O), 1252 (δ , $\text{Si}(\text{Me})_2$), 1106, 841 (v, $\text{Si}(\text{Me})_2$).

2.5.4. Příprava poly(dodecyldimethylsilyl-metakrylátu) (P^3)

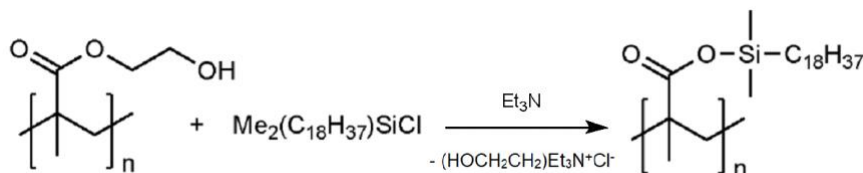


Pracovní postup: pHEMA (1,00 g; 7,70 mmol ekvivalentních -OH skupin) byl rozsuspensován v CH_2Cl_2 (5 ml) a následně byl přidán Et_3N (1,41 ml; 10,00 mmol). Reakční směs byla ochlazena na teplotu 0 °C. Následně byl za intenzivního míchání přidán $\text{Me}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{SiCl}$ (2,57 ml; 8,40 mmol) rychlostí cca 1 ml/min a reakční směs byla míchána po dobu 24 hodin. Po této době byl CH_2Cl_2 odpařen a produkt byl extrahován toluenem (30 ml). Sraženina $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{Et}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ byla odstředěna na centrifuze a dekantovaný kapalný podíl byl zfiltrován. Toluén byl následně odpařen. Produktem byl bezbarvý polymer charakterizovaný pomocí $^1\text{H NMR}$ spektroskopie jako poly(dodecyldimethylsilyl) metakrylát (P^3). Výtěžek reakce: 1,54 g (64 %).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 0,07 (m, 6H, SiMe_2), 0,52 - 0,54 (m, 2H, Si α -C-H), 0,81 - 0,83 (m, 3H, C_{12} -H + s, 3H, *Me*-akryl), 1,20 (m, 20H, $\text{C}_{(2-11)}$ -H), 1,84 (m, 2H, - CH_2 -).

FT-IR (cm^{-1}): 2924 (v, C-H), 1733 (v, C=O), 1251 (δ , $\text{Si}(\text{Me})_2$), 1103, 841 (v, $\text{Si}(\text{Me})_2$).

2.5.5. Příprava poly(oktadecyldimethylsilyl-metakrylátu) (P^4)



Pracovní postup: pHEMA (1,00 g; 7,70 mmol ekvivalentních -OH skupin) byl rozsuspensován v CH_2Cl_2 (5 ml) a následně byl přidán Et_3N (1,41 ml; 10,00 mmol). Reakční směs byla ochlazena na teplotu 0 °C. Následně byl za intenzivního míchání přidán $\text{Me}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{SiCl}$ (2,88 ml; 8,40 mmol) rychlostí cca 1 ml/min a reakční směs byla míchána po dobu 24 hodin. Po této době byl CH_2Cl_2 odpařen a produkt byl extrahován toluenem (30 ml).

Sraženina $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{Et}_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ byla odstředěna na centrifuze a dekantovaný kapalný podíl byl zfiltrován. Toluén byl následně odpařen. Produktem byl bezbarvý polymer charakterizovaný pomocí ^1H NMR spektroskopie jako poly(oktadecyldimethylsilyl) metakrylát **P⁴**. Výtěžek reakce: 1,96 g (64 %).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 0,07 (m, 6H, SiMe_2), 0,54 (m, 2H, $\text{Si } \alpha\text{-C-H}$), 0,81 - 0,83 (m, 3H, $\text{C}_{18}\text{-H}$ + s, 3H, *Me*-akryl), 1,20 (m, 32, $\text{C}_{(2-17)\text{-H}}$), 1,85 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).

FT-IR (cm^{-1}): 2921 (v, C-H), 1732 (v, C=O), 1251 (δ , $\text{Si}(\text{Me})_2$), 1100, 842 (v, $\text{Si}(\text{Me})_2$).

2.6. Syntéza Sn-boroxinů

2.6.1. Příprava $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{SnCO}_3$

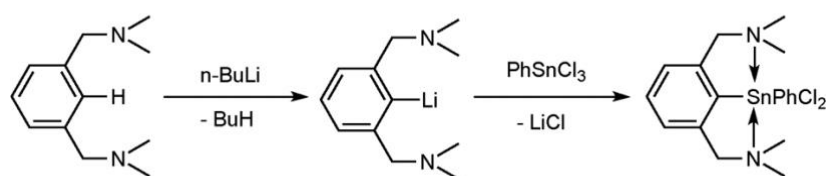


Schéma 21

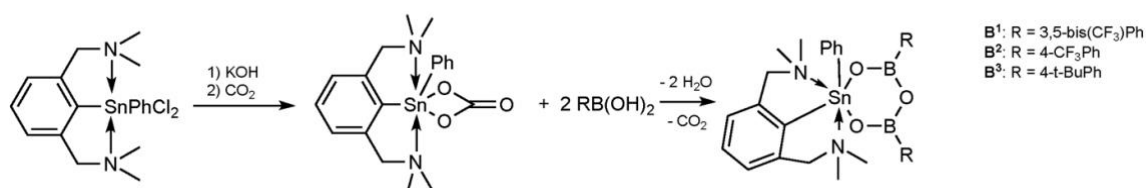
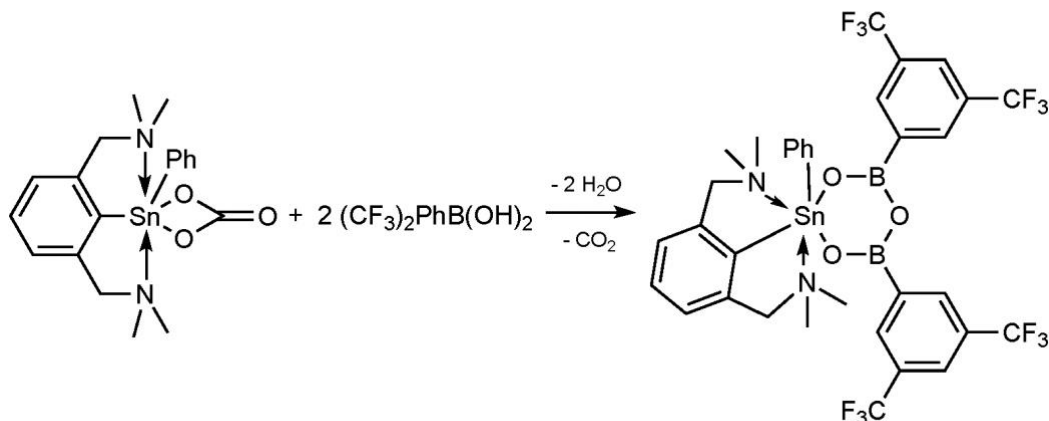


Schéma 22

Pracovní postup: $n\text{-BuLi}$ (6,50 ml; 1,6 M) byl přidán do 1,3-bis(dimethylaminomethyl)benzenu (2,00 g; 10,40 mmol) rozpuštěného v hexanu (30 ml) a reakční směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Po této době byl hexan za sníženého tlaku odpařen a vzniklý organolitný derivát rozpuštěn v toluenu (30 ml). Tento roztok byl následně přidán po kapkách a za stálého míchání do roztoku PhSnCl_3 (3,14 g; 10,40 mmol) v toluenu (30 ml) (Schéma 21). Reakční směs byla míchána po dobu 24 hodin. Po této době byl nerozpustný materiál odfiltrován a do toluenového roztoku $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{SnCl}_2$ byl přidán roztok KOH (5,84 g; 0,10 mol) ve vodě (50 ml). Reakční směs byla míchána 2 hodiny při laboratorní teplotě. Poté byla organická fáze oddělena, vysušena bezvodým Na_2SO_4 a probublána CO_2 po dobu 30 minut (Schéma 22). Vzniklá sraženina byla odfiltrována, vysušena a charakterizována pomocí ^1H NMR spektroskopie jako $[2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{SnCO}_3$.

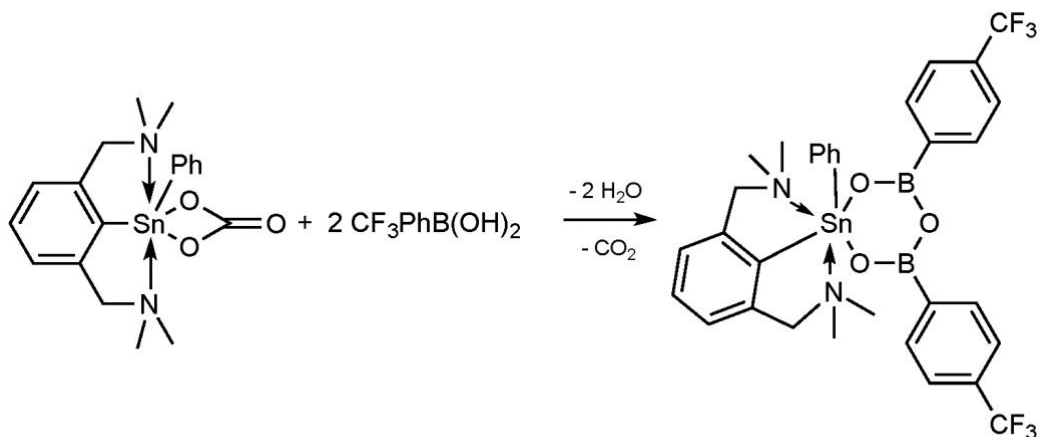
$(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{SnCO}_3$. Výtěžek reakcí: 1,02 g (69 %). Experimentální data jsou shodná s těmi uvedenými v literatuře^[45].

2.6.2. Příprava $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(3,5-(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{B}-\text{O})_2\text{O}]\} (\mathbf{B}^1)$



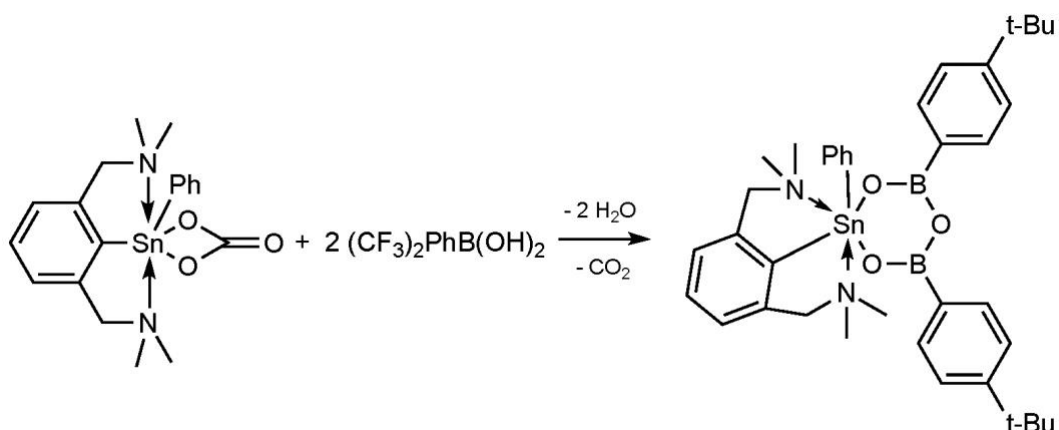
Pracovní postup: K roztoku $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{SnCO}_3$ (0,30 g; 0,68 mmol) v sušeném CH_2Cl_2 (10 ml) byly přidány 2 ekvivalenty 3,5-bis(trifluoromethyl)fenylborité kyseliny (0,35 g; 1,40 mmol). Reakční směs byla míchána 1 týden při laboratorní teplotě. Po této době byl CH_2Cl_2 odpařen a pevný zbytek byl promyt malým množstvím studeného hexanu (3 ml) za poskytnutí bílého práškovitého materiálu charakterizovaného pomocí multinukleární NMR spektroskopie jako sloučenina $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(3,5-(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{B}-\text{O})_2\text{O}]\} (\mathbf{B}^1)$. Výtěžek reakce: 0,52 g (86 %). Experimentální data jsou shodná s těmi uvedenými v literatuře^[46].

2.6.3. Příprava $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(4-\text{CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{B}-\text{O})_2\text{O}]\} (\mathbf{B}^2)$



Pracovní postup: K roztoku $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{SnCO}_3$ (0,31 g; 0,70 mmol) v sušeném CH_2Cl_2 (10 ml) byly přidány 2 ekvivalenty 4-(trifluoromethyl)fenylborité kyseliny (0,26 g; 1,40 mmol). Reakční směs byla míchána 1 týden při laboratorní teplotě. Po této době byl CH_2Cl_2 odpařen a pevný zbytek byl promyt malým množstvím studeného hexanu (3 ml) za poskytnutí bílého práškovitého materiálu charakterizovaného pomocí multinukleární NMR spektroskopie jako sloučenina $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{B-O})_2\text{O}]\}$ (**B²**). Výtěžek reakce: 0,46 g (89 %). Experimentální data jsou shodná s těmi uvedenými v literatuře^[47].

2.6.4. Příprava $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(4\text{-tBu-C}_6\text{H}_4\text{B-O})_2\text{O}]\}$ (**B³**)



Pracovní postup: K roztoku $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{SnCO}_3$ (0,31 g; 0,70 mmol) v sušeném CH_2Cl_2 (10 ml) byly přidány 2 ekvivalenty 4-(t-butyl)fenylborité kyseliny (0,25 g; 1,40 mmol). Reakční směs byla míchána 1 týden při laboratorní teplotě. Po této době byl CH_2Cl_2 odpařen a pevný zbytek byl promyt malým množstvím studeného hexanu (3 ml) za poskytnutí bílého práškovitého materiálu charakterizovaného pomocí multinukleární NMR spektroskopie jako sloučenina $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(4\text{-tBu-C}_6\text{H}_4\text{B-O})_2\text{O}]\}$ (**B³**). Výtěžek reakce: 0,46 g (89 %). Experimentální data jsou shodná s těmi uvedenými v literatuře^[47].

2.7. Stanovení povrchové energie

Ze syntetizovaných polymerů (**P¹⁻⁴**) byly připraveny povlaky zlepšující kluzné vlastnosti polyethylenového substrátu. Vlastnosti samotných polymerů byly dále upraveny přidáním hydrofobních aditiv do formulací. Jako ukazatel kluznosti vzorku sloužilo stanovení celkové povrchové energie vzorku metodou analýzy profilu kapky testovací kapaliny přisedlé na povrch

vzorku. Dalším zkoumaným parametrem bylo stanovení kontaktního úhlu kapky vody s povrchem vzorku, čímž byla zjištěna hydrofobita ošetřeného povrchu.

2.7.2. Specifikace použitých aditiv

Saze (*carbon black*) (CS CABOT, spol. s r.o.)

Nano ZnO (BOCHEMIE, a.s., velikost částic 40-100 nm)

Hydrofobizovaná silika (připravena na Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek)

B¹ (připraven v rámci této práce, viz 2.6.2.)

B² (připraven v rámci této práce, viz 2.6.3.)

B³ (připraven v rámci této práce, viz 2.6.4.)

2.7.3. Příprava vzorků

Z připravených polymerů byla jejich rozpuštěním v toluenu připravena koncentrační řada 1 %, 2,5 % a 5 % (m/m). Z této řady byly vybrány koncentrace příslušných polymerů vykazující nejvyšší hydrofobitu (tj. největší kontaktní úhel mezi kapkou vody a povrchem vzorku). Použité koncentrace polymerů a jejich kontaktní úhly jsou uvedeny v kapitole **3.4.1. Vyhodnocení polymerů P¹-P⁴**.

Do připravených roztoků polymerů byla dále přidána uvedená aditiva v koncentračních řadách 0,75 %, 1 % a 1,25 % (m/m). Řádná dispergace aditiv byla zajištěna umístěním lékovek s formulacemi do ultrazvukové lázně (režim Sweep, 30 min). Rozdispergované roztoky byly aplikovány na očištěný polyethylenový substrát o rozměru 1,5 x 1,5 cm metodou spin coating s cílem rovnoměrného nanesení tenké vrstvy (doba rotace = 60 s, rychlost otáčení = 1000 ot./min, zrychlení = 1000 (ot./min)/s). Po řádném odpaření zbytků toluenu (1 den, laboratorní teplota) byly vzorky připraveny k měření hydrofobity a povrchové energie.

2.7.3. Měření hydrofobity a povrchové energie

Hydrofobita vzorku byla hodnocena na základě kontaktního úhlu mezi kapkou vody a pevným vzorkem. Platí, že čím vyšší kontaktní úhel, tím je povrch vzorku hydrofobnější. Za hydrofobní povrch je považován takový, jehož povrch svírá s kapkou vody alespoň 90°. Je-li kontaktní úhel vyšší než 150°, hovoříme o tzv. superhydrofobním povrchu.

Celková povrchová energie vzorku byla stanovena Owens-Wendt-Rabel-Kaelbleho (dále jen OWRK) regresním modelem, založeným na analýze profilu kapky různých testovacích kapalin.

Analýza profilu kapky je založena na Youngově teorii popisující závislost úhlu smáčení na povrchovém mezifázovém napětí (tj. mezi fázemi s-g, s-l, l-g), viz Rovnice 1:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}$$

Rovnice 1: Youngova rovnice

OWRK regresní model vychází z OWRK teorie, která říká, že povrchová energie odpovídá součtu všech přitažlivých sil (tj. Londonovy disperzní síly, interakce dipól-dipól/indukovaný dipól, vodíkové můstky) působících v systému. Tyto síly dělíme na disperzní (σ^d) a polární (σ^p), jejich hodnoty jsou pro řadu kapalin tabelovány. Závislost kontaktního úhlu na velikosti přitažlivých sil v systému popisuje Rovnice 2.

$$\gamma_{lg}(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\sigma_s^d \gamma_{lg}^d} + \sqrt{\sigma_s^p \gamma_{lg}^p})$$

Rovnice 2: Spojení Youngovy rovnice a adhezní práce

Převědeme-li tuto rovnici do tvaru XY souřadného systému, získáváme následující vztah (Rovnice 3):

$$\frac{1 + \cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}} + \sqrt{\sigma_s^d}$$

Rovnice 3: Rovnice přímky pro výpočet povrchové energie

kde $y = \frac{1 + \cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}$, $x = \sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}}$ a směrnice = $\sqrt{\sigma_s^p}$. Dosazením naměřených hodnot

kontaktních úhlů a tabelovaných hodnot povrchového napětí kapalin získáme celkovou povrchovou energii pevného vzorku σ [mJ/m²].

Postup výpočtu:

Průměrné hodnoty ze tří měření kontaktních úhlů zjištěných ve čtvrté sekundě měření (považujeme za ustálený stav) byly zapsány do tabulky (viz. modelová tabulka vzorku **P¹** (1 %) níže – Tabulka 5):

*Tabulka 5: Naměřené kontaktní úhly pro vzorek **P¹** (1 %)*

| | | |
|--------|---------------|----------|
| voda | ethylenglykol | formamid |
| 99,97° | 82,34° | 93,68° |

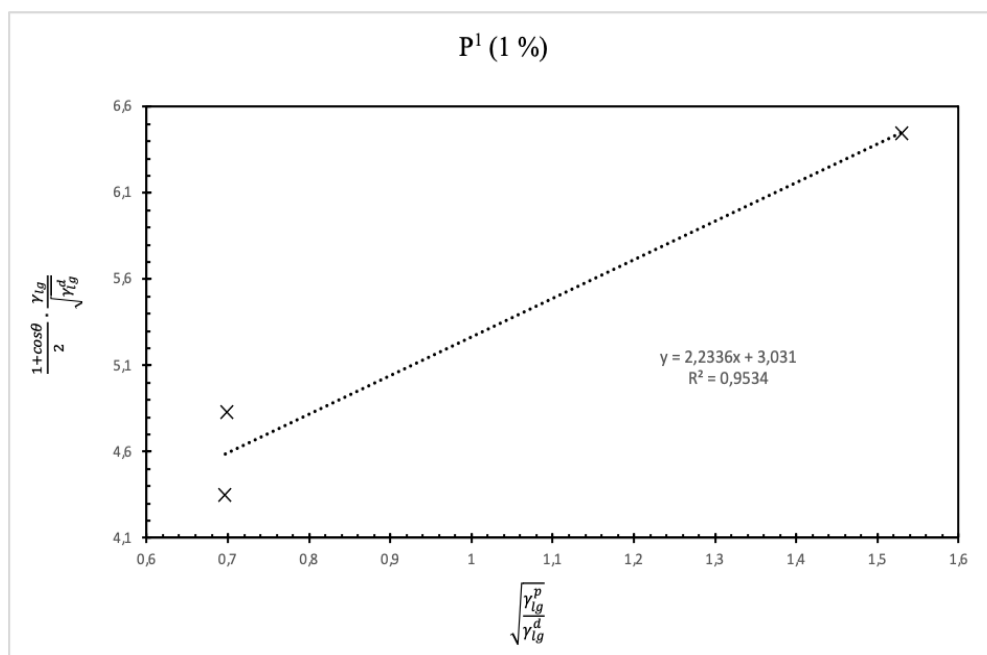
Z tabelovaných hodnot složek povrchového napětí testovacích kapalin byla sestavena pracovní Tabulka 6.

Tabulka 6: Tabelované hodnoty povrchového napětí testovacích kapalin (všchny uvedené hodnoty jsou v jednotkách mJ/m²)

| rozpouštědlo | γ_{lg} | γ_{lg}^d | γ_{lg}^p |
|---------------|---------------|-----------------|-----------------|
| voda | 72,8 | 21,8 | 51 |
| ethylenglykol | 48,8 | 32,8 | 16 |
| formamid | 58,2 | 39,2 | 19 |

Z hodnot uvedených v tabulkách X a Y byl sestrojen graf závislosti $\frac{1+\cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{\gamma_{lg}^d}}$ na

$\sqrt{\frac{\gamma_{lg}^p}{\gamma_{lg}^d}}$, viz. níže sestrojený graf pro vzorek **P¹** (1 %).



Graf 1: OWRK graf vzorku **P1** (1 %)

Ze zjištěné směrnice lineární regrese, jíž odpovídá hodnota výrazu $\sqrt{\sigma_s^p}$ a úseku, kterému odpovídá hodnota $\sqrt{\sigma_s^d}$ byla stanovena hodnota celkové povrchové energie testovaného vzorku:

$$\sigma_s = \sigma_s^p + \sigma_s^d = \sqrt{\sigma_s^p}^2 + \sqrt{\sigma_s^d}^2 = k^2 + q^2$$

$$\sigma_s = 2,2336^2 + 3,031^2 = 14,18 \text{ mJ/m}^2$$

Obdobným způsobem byly stanoveny povrchové energie všech připravených vzorků.

Měření probíhalo na zařízení See System E a vyhodnoceno pomocí softwaru See System 7.0, viz Příloha 8 vyobrazující průběh měření a interface softwaru.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1. Syntéza, hydrofobní vlastnosti a povrchová energie silanizovaných polyakrylátů

3.1.1. Syntéza, charakterizace a radikálová polymerace silanizovaných akrylátových monomerů

Prvním cílem této práce byla příprava silanizovaných akrylátových monomerů vycházejících z HEMA, kdy bylo využito acidobazické reakce dimethylalkylchlorsilanu (alkyl = methyl, decyl, dodecyl a oktadecyl) s hydroxylovou skupinou HEMA (Schéma 23).

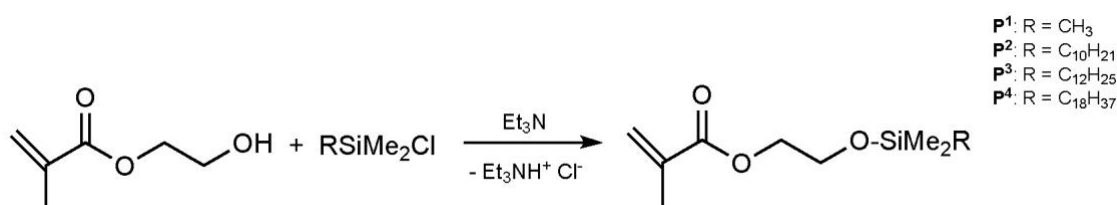


Schéma 23. Rovnice přípravy silanizovaných akrylátových monomerů (M^{1-4}).

Reakcí HEMA s příslušnými dimethylalkylchlorsilany byly získány 4 monomery charakterizované pomocí ^1H NMR spektroskopie jako M^{1-4} . Produkty byly získány ve formě čirých viskózních kapalin charakteristického akrylátového zápachu. V ^1H NMR spektrech monomerů M^{1-4} byl nalezen signál s $\delta \approx 0,01$ ppm dokazující přítomnost SiMe_3 (pro M^1) a SiMe_2 (pro M^{2-4}) skupiny. Alifatická oblast ^1H NMR spekter sloučenin M^{2-4} pak vykazovala další signály typické pro alkylové substituenty (decyl pro M^2 , dodecyl pro M^3 a oktadecyl pro M^4). Absence signálu odpovídající $-\text{OH}$ skupině pak jednoznačně dokazuje úspěšnou syntézu silanizovaných akrylátových monomerů M^{1-4} .

Takto připravené monomery pak sloužily pro následnou radikálovou polymeraci s cílem připravit odpovídající silanizované polyakryláty (Schéma 24). V prvním případě byl jako iniciátor radikálové polymerace použit azobisisobutyronitril (AIBN).

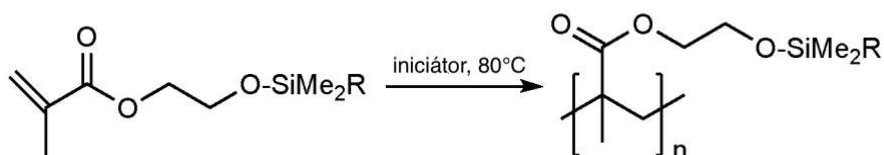


Schéma 24: Rovnice přípravy silanizovaných akrylátů

Reakce byla provedena v toluenu (20 ml), do kterého bylo předloženo vždy 0,5 g odpovídajícího monomeru. Po vyhřátí reakční směsi na polymerizační teplotu (80 °C) bylo přidáno 1 % (5 mg) AIBN. Po 24 h byl toluen odpařen a produkt byl charakterizován ¹H NMR spektroskopii. V případě, že k polymerizaci došlo, bylo předpokládáno vymizení signálů odpovídajících olefinové skupině ($\delta \approx 5,47$ a $6,04$ ppm); tj. došlo by k reakci na dvojně vazbě monomeru. Tyto signály však byly pozorovány v ¹H NMR spektrech i po reakci, z čehož lze usuzovat, že k polymerizaci nedochází. Zároveň byly předpokládány změny v konzistenci produktu, které též nebyly pozorovány. Zmíněným postupem se tedy nepodařilo polymerizovat žádný z monomerů. Z tohoto důvodu byl použit jiný iniciátor radikálové polymerace, a to dibenzoylperoxid (DPO). Bohužel ani v tomto případě nedošlo k úspěšné radikálové polymeraci, a tím pádem k získání odpovídajících silanizovaných polyakrylátů.

Další metodou polymerizace monomerů **M¹⁻⁴** bylo využití radikálové polymerace s přenosem atomu (ATRP). Radikálová polymerace s přenosem atomu je považována za velmi robustní metodu polymerizace obtížně polymerizovatelných monomerů, přičemž lze docílit poměrně přesně definovaných vlastností polymerů (např. disperzita, větvení apod.). Iniciační systém se sestává z alkyhalogenidového iniciátoru (v tomto případě 1-bromoethylbenzen) a katalyzátoru sestávajícího se z halogenidu přechodného kovu schopného reverzibilního redox přechodu o jeden elektron (CuBr·Me₂S) a ligandu ovlivňujícího redoxní potenciál katalyzátoru (2,2'-bipyridin). Rovnice popisující náš konkrétní polymerační systém je uvedena ve Schématu 25.

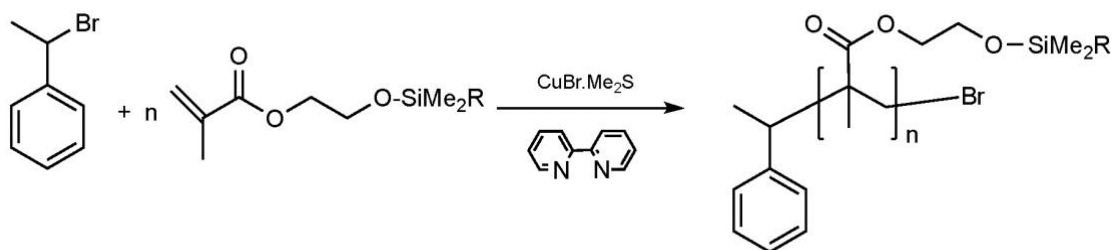


Schéma 25: Rovnice ATRP silanizovaných akrylátových monomerů

Překvapivě, bohužel ani pomocí této velmi robustní radikálové polymerační techniky nebylo možné získat odpovídající silanizované polyakryláty. Z těchto výsledků vyplývá, že dimethylalkylsilylová skupina v připravených monomerech **M¹⁻⁴** pravděpodobně stabilizuje olefinovou vazbu a inaktivuje ji vůči radikálovým polymeracím.

3.1.2. Silanizace poly(hydroxyethylmetakrylátu)

Vzhledem k faktu, že se nepodařilo připravené monomery M^{1-4} zpolymerizovat, byl pro syntézu silanizovaných polyakrylátů zvolen odlišný přístup, který spočívá v post-polymerační chemické transformaci -OH skupin v již připraveném poly(hydroxyethylmetakrylátu) (pHEMA). pHEMA byl připraven roztokovou radikálovou polymerací hydroxyethylmetakrylátu (HEMA za použití AIBN jako iniciátoru (Schéma 26).

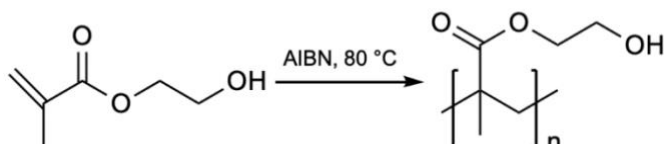


Schéma 26: Rovnice přípravy pHEMA

Připravený pHEMA (viz kapitola 2.5.1. Příprava poly(hydroxyethylmetakrylátu) byl následně využit v acidobazické reakci s dimethylalkylchlorsilany (alkyl = methyl, decyl, dodecyl a oktadecyl) v přítomnosti triethylaminu Et_3N (Schéma 27).

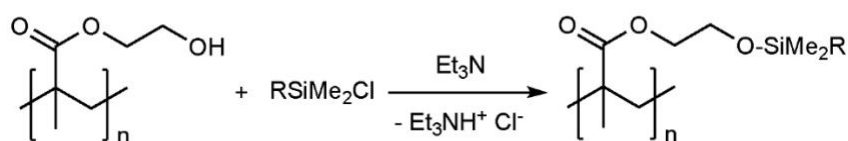


Schéma 27: Rovnice přípravy silanizovaných polyakrylátů

Tímto způsobem byly připraveny polymery P^{1-4} , které byly charakterizovány pomocí 1H NMR spektroskopie a IČ spektroskopií. V 1H NMR spektrech polymerů P^{1-4} byl nalezen signál s $\delta \approx 0,07$ ppm dokazující přítomnost $SiMe_3$ (pro P^1) a $SiMe_2$ (pro P^{2-4}) skupiny. Alifatická oblast 1H NMR spekter sloučenin P^{2-4} pak vykazovala další signály typické pro alkylové substituenty (decyl pro P^2 , dodecyl pro P^3 a oktadecyl pro P^4). Nicméně, absence signálů CH_2 skupin hydroxyethylového fragmentu (předpokládané $\delta = 3-6$ ppm) nepotvrzuje námi navržené reakční schéma, a tudíž strukturu připravených polymerů P^{1-4} .

Vzhledem k výsledkům analýzy bylo navrženo alternativní reakční schéma odpovídající získaným produktům. Z analýzy získaných polymerů se jeví, že reakce dimethylalkylchlorsilanu neprobíhá na hydroxylové skupině hydroxyethylového fragmentu pHEMA, ale přímo na esterovém kyslíku metakrylátu. Vzhledem k této skutečnosti byl navržen nový reakční mechanismus (Schéma 28).

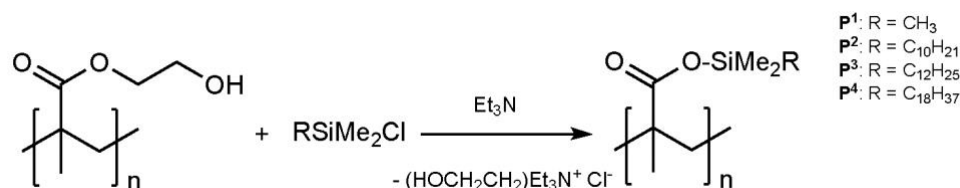
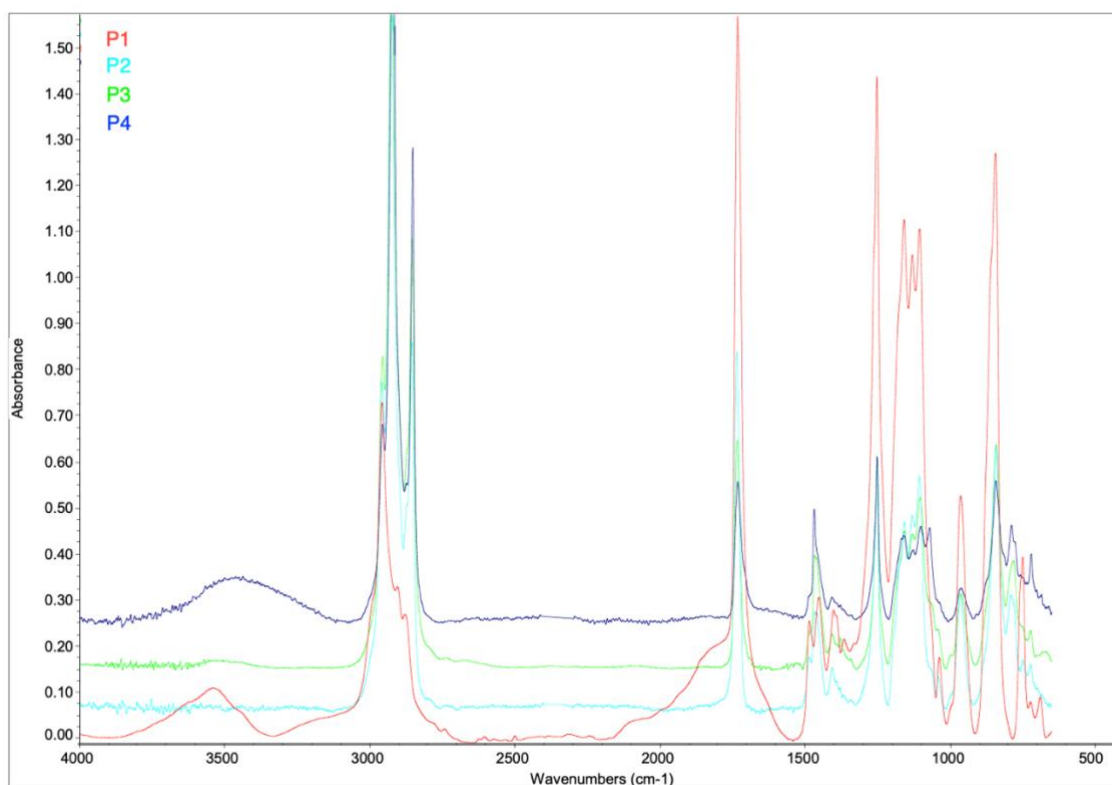


Schéma 28: Navržený mechanismus přípravy silanizovaných akrylátů

Tento mechanismus objasňuje vznik silanizovaných metakrylátových polymerů za odstoupení molekuly 2-chloroethanolu, který byl po reakci s nadbytkem Et₃N z reakční směsi odfiltrován ve formě (HOCH₂CH₂)Et₃N⁺Cl⁻.

Stejný závěr lze usoudit i z interpretace FTIR spekter, kde byla potvrzena přítomnost silanového fragmentu SiMe₂ (1252, 1106, 841 cm⁻¹ pro **P²**; 1251, 1103, 841 cm⁻¹ pro **P³**; 1251, 1100, 842 cm⁻¹ pro **P⁴**). Vlnové číslo siloxanové vazby nebylo jednoznačně určeno, neboť je pík přítomen v oblasti fingerprintu.

FTIR spektroskopie dále zjistila přítomnost píků v oblasti 3500 cm⁻¹ charakteristických pro hydroxylové skupiny u vzorků **P¹** a **P⁴**. Vzhledem k nízké intenzitě těchto píků je předpokládán malý podíl nezreagované pHEMA, který má na výsledné vlastnosti povlaků malý vliv. Přítomnost hydroxylových skupin je zřetelná v následujícím souhrnném spektru (Obrázek 14) a v Příloze 7:



Obrázek 14: Souhrnné IR spektrum sloučenin P¹⁻⁴

Vzhledem k tomu, že nositelem hydrofobního charakteru polymeru je silanový fragment, byly tyto polymery i přes strukturní změny v očekávaných produktech využity jako báze hydrofobních povlaků.

3.1.3 Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie silanizovaných polyakrylátů

Z izolovaných polymerů P^{1-4} byly připraveny toluenové roztoky o koncentracích 1, 2,5 a 5 % (m/m). Tyto roztoky byly nanášeny metodou spin-coating na připravený polyethylenový substrát a byla změřena hydrofobita a povrchová energie. Následující tabulka obsahuje výsledky měření kontaktních úhlů vodní kapky a vypočtenou povrchovou energii studovaného povrchu vzorku metodou OWRK.

Tabulka 7: Srovnání hydrofobity polymerů P^{1-4} s čistým polyethylenovým substrátem

| polymer | hydrofobita polymeru [°] | povrchová energie [mJ/m ²] | hydrofobita PE [°] | změna hydrofobity |
|---------------------------|--------------------------|--|--------------------|-------------------|
| P¹(1) | 99,97 | 14,18 | 82,06 | + 21,8 % |
| P¹(2,5) | 106,54 | 14,22 | | + 29,8 % |
| P¹(5) | 100,15 | 14,25 | | + 22,0 % |
| P²(1) | 96,31 | 15,99 | | + 17,4 % |
| P²(2,5) | 100,95 | 12,80 | | + 23,0 % |
| P²(5) | 110,33 | 10,08 | | + 34,5 % |
| P³(1) | 104,18 | 16,59 | | + 27,0 % |
| P³(2,5) | 96,15 | 16,51 | | + 17,2 % |
| P³(5) | 106,31 | 9,87 | | + 29,6 % |
| P⁴(1) | 94,85 | 18,10 | | + 15,6 % |
| P⁴(2,5) | 104,35 | 11,08 | | + 27,2 % |
| P⁴(5) | 99,50 | 16,96 | | + 21,3 % |

Z uvedených dat je zřejmé, že nelze shledat žádný trend mezi délkou alifatického řetězce vázaného na atom křemíku v polymerech P^{1-4} a hydrofobními vlastnostmi těchto polymerů. Podobně je tomu i v případě koncentrací nanášených roztoků jednotlivých polymerů P^{1-4} , kdy

lze opět pozorovat velmi náhodnou závislost hydrofobity na koncentraci. U polymerů **P¹** a **P⁴** je pozorován mírný pokles hydrofobity při vyšších koncentracích, což může být projevem zbytkových hydroxylových skupin (přítomnosti nezreagované pHEMA). Právě u těchto polymerů byla přítomnost nezreagovaných hydroxylových skupin potvrzena IČ spektroskopií. Pokles hydrofobity je natolik zanedbatelný, že se pohybuje v mezích statistické odchylky, není tedy důvod polymery vyřazovat z měření. Porovnáním kontaktních úhlů vody na površích modifikovaných polymerů **P¹⁻⁴** s čistým polyethylenovým substrátem bylo zjištěno, že všechny polymery **P¹⁻⁴** zvyšují hydrofobitu polyethylenového substrátu až o několik desítek procent (viz Tabulka 7). Nejlepší hydrofobitu vykazuje polymer **P²** (5 %) s kontaktním úhlem 110,33° a zlepšením hydrofobity polyethylenového vzorku o 34,5 %.

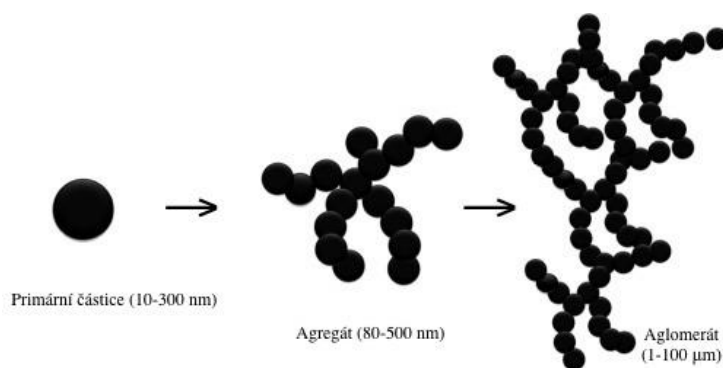
Dále pak byly od každého polymeru vybrány vzorky vykazující nejvyšší hydrofobitu, které byly následně použity jako polymerní matrice pro přípravu hybridních organicko-anorganických formulací. Jedná se tedy o vzorky **P¹** (2,5 %), **P²** (5 %), **P³** (5 %) a **P⁴** (2,5 %).

3.2. Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie hybridních organicko-anorganických formulací založených na silanizovaných polyakrylátech

Hybridní organicko-anorganické materiály jsou zajímavé hlavně tím, že kombinují mechanické vlastnosti a termickou stabilitu anorganické složky s pružností, tažností a zpracovatelností organické (polymerní složky). Proto bylo dalším cílem této diplomové práce připravit hybridní organicko-anorganické formulace, které kombinují připravené silanizované polyakryláty jako polymerní složku s vybranými anorganickými či organokovovými složkami. Jako anorganické složky byly vybrány saze (*carbon black*), nano-ZnO a hydrofobizovaná silika a jako organokovová složka tzv. Sn-boroxin, což je sloučenina odvozená od boroxinu, kdy je jeden z atomů boru nahrazen atomem cínu.

3.2.1. Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie formulací obsahující saze

Elektrovedivé saze je typ sazí (*angl. carbon black*), který je tvořen elementárním uhlíkem tvořícím agregáty a aglomeráty a je využíván zejména v gumárenském a plastikářském průmyslu. Tyto saze jsou produktem nedokonalého spalování a následných fyzikálně-chemických procesů vedoucích k uhlíkovým aglomerátům (Obrázek 15).



Obrázek 15: Schéma tvorby aglomerátů u sazí

Saze byly dávkovány v koncentracích 0,75, 1 a 1,25 % (m/m) (vztaženo na celkovou hmotnost roztoku silanizovaného polyakrylátu) do vzorků **P¹** (2,5 %), **P²** (5 %), **P³** (5 %) a **P⁴** (2,5 %). Takto připravené formulace byly umístěny do ultrazvukové lázně, kde probíhala dispergace. Po ukončení dispergace byly formulace nanoseny metodou spin-coating na polyethylenové substráty a byla změřena jejich hydrofobita a povrchová energie. Následující Tabulka 8 obsahuje výsledky měření kontaktních úhlů vodní kapky a vypočtenou povrchovou energii pevného vzorku metodou OWRK.

Tabulka 8: Výsledky měření kontaktních úhlů a povrchové energie formulací se sazí

| polymerní matrice | hydrofobita bez sazí [°] | koncentrace sazí | hydrofobita se sazí [°] | povrchová energie [mJ/m ²] | změna hydrofobity vůči polymerní matrici | změna hydrofobity vůči PE substrátu |
|---------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|--|--|-------------------------------------|
| P¹(2,5) | 106,54 | 0,75 | 113,99 | 9,30 | + 7,0 % | + 38,9 % |
| P¹(2,5) | | 1 | 124,22 | 6,54 | + 16,6 % | + 51,4 % |
| P¹(2,5) | | 1,25 | 117,95 | 5,78 | + 10,7 % | + 43,7 % |
| P²(5) | 110,33 | 0,75 | 123,42 | 10,31 | + 11,9 % | + 50,4 % |
| P²(5) | | 1 | 119,68 | 6,14 | + 8,5 % | + 45,8 % |
| P²(5) | | 1,25 | 120,16 | 5,80 | + 8,9 % | + 46,4 % |
| P³(5) | 106,31 | 0,75 | 118,34 | 16,31 | + 11,3 % | + 44,2 % |
| P³(5) | | 1 | 120,27 | 9,33 | + 13,1 % | + 46,6 % |
| P³(5) | | 1,25 | 119,26 | 14,38 | + 12,2 % | + 45,3 % |
| P⁴(2,5) | 104,35 | 0,75 | 123,36 | 11,73 | + 18,2 % | + 50,3 % |
| P⁴(2,5) | | 1 | 117,08 | 5,27 | + 12,2 % | + 42,7 % |
| P⁴(2,5) | | 1,25 | 122,02 | 6,22 | + 16,9 % | + 48,7 % |

Z výsledků uvedených v Tabulce 8 lze konstatovat, že elektrovodivé saze významně zvyšují hydrofobní vlastnosti silanizovaných polyakrylátů. Nejlepší hydrofobitu a zároveň nejvyšší změnu hydrofobity vůči čistému PE substrátu vykazuje vzorek **P¹** (2,5 %) s přídatkem 1 % sazí, dosahující kontaktního úhlu 124,22° s nárůstem hydrofobity PE substrátu o 51,4 %. Nejvyšší změnu hydrofobity vykazuje vzorek **P⁴** (2,5 %) + 0,75 % sazí se zvýšením hydrofobity polymeru o 18,2 % (50,3 % oproti PE).

Měřením nebyla pozorována žádná průkazná závislost koncentrace – hydrofobita. Povrchová energie těchto vzorků nevykazuje žádnou korelaci ve vztahu ke koncentraci sazí a hydrofobitě vzorku. Tato skutečnost je patrně způsobena velkými odchylkami měření na hrubém povrchu polyethylenu. Odchylky měření mohou být též způsobeny shluky pevných sazí, které mohly vznikat při nanášení na PE substrát. Měření povrchové energie je v tomto případě neprůkazné a nemá z fyzikálního hlediska význam.

3.2.2. Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie formulací obsahující nano-ZnO

Nanočástice ZnO jsou jedním z nejvíce vyráběných oxidických nanomateriálů. Jeho využití nalézáme především v UV ochraně (např. opalovacích krémech), neboť ZnO vykazuje vysokou absorbanční vlnu v oblasti UVA a UVB. Využití pro hydrofobní povlaky bylo v minulosti několikrát testováno, v této práci je využito vlivu velkého měrného povrchu těchto nanočástic.

nano-ZnO byl dávkován v koncentracích 0,75, 1 a 1,25 % (m/m) (vztaženo na celkovou hmotnost roztoku silanizovaného polyakrylátu) do vzorků **P¹** (2,5 %), **P²** (5 %), **P³** (5 %) a **P⁴** (2,5 %). Takto připravené formulace byly umístěny do ultrazvukové lázně, kde probíhala dispergace. Po ukončení dispergace byly formulace nanášeny metodou spin-coating na polyethylenové substráty a byla změřena jejich hydrofobita a povrchová energie. Následující tabulka obsahuje výsledky měření kontaktních úhlů vodní kapky a vypočtenou povrchovou energii pevného vzorku metodou OWRK.

Tabulka 9: Výsledky měření kontaktních úhlů a povrchové energie formulací s nano ZnO

| polymerní matrice | hydrofobita bez ZnO [°] | koncentrace ZnO | hydrofobita s ZnO [°] | povrchová energie [mJ/m ²] | změna hydrofobity vůči polymerní matrici | změna hydrofobity vůči PE substrátu |
|---------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------|--|--|-------------------------------------|
| P¹(2,5) | 106,54 | 0,75 | 114,80 | 18,06 | + 7,8 % | + 39,9 % |
| P¹(2,5) | | 1 | 113,79 | 9,47 | + 6,8 % | + 38,7 % |
| P¹(2,5) | | 1,25 | 112,40 | 8,32 | + 5,5 % | + 37,0 % |
| P²(5) | 110,33 | 0,75 | 110,08 | 18,06 | - 0,2 % | + 34,1 % |
| P²(5) | | 1 | 116,34 | 9,47 | + 5,4 % | + 41,8 % |
| P²(5) | | 1,25 | 113,90 | 8,32 | + 3,2 % | + 38,8 % |
| P³(5) | 106,31 | 0,75 | 124,66 | 10,46 | + 17,3 % | + 51,9 % |
| P³(5) | | 1 | 128,65 | 16,29 | + 21,0 % | + 56,8 % |
| P³(5) | | 1,25 | 114,98 | 10,03 | + 8,2 % | + 40,1 % |
| P⁴(2,5) | 104,35 | 0,75 | 109,01 | 12,33 | + 4,5 % | + 32,8 % |
| P⁴(2,5) | | 1 | 113,76 | 7,22 | + 9,0 % | + 38,6 % |
| P⁴(2,5) | | 1,25 | 127,99 | 33,85 | + 22,7 % | + 56,0 % |

Z výsledků uvedených v Tabulce 9 lze konstatovat, že nanočástice ZnO významně zvyšují hydrofobní vlastnosti silanizovaných polyakrylátů. V porovnání s vodivými sazemi se však zvýšení hydrofobních vlastností studovaných povrchů projevilo u většiny formulací v menší míře – v případě **P²(5 %)** + 0,75 % dokonce došlo k mírnému poklesu hydrofobity polymerní matrice o 0,2 %. Na druhou stranu, **P³(5 %)** s přídavkem 1 % nano-ZnO vykazuje doposud nejlepší hydrofobitu (128,65°) a zároveň nejvyšší změnu hydrofobity vůči čistému PE substrátu (56,8 %). Nejvyšší změnu hydrofobity pak vykazuje vzorek **P⁴(2,5 %)** + 1,25 % ZnO se zvýšením hydrofobity polymeru o 22,7 % (55,9 % oproti PE).

Podobně jako u formulací obsahujících elektrovodivé saze nebyla měřením pozorována žádná průkazná závislost koncentrace – hydrofobita. Povrchová energie těchto vzorků nevykazuje žádnou korelaci ve vztahu ke koncentraci nano-ZnO a hydrofobitě vzorku. Tato skutečnost je patrně způsobena velkými odchylkami měření na hrubém povrchu polyethylenu. Odchylky měření mohou být též způsobeny shluky pevných agregátů a aglomerátů ZnO, které mohly vznikat při nanášení na substrát. Měření povrchové energie je v tomto případě neprůkazné a nemá z fyzikálního hlediska význam.

3.2.3. Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie formulací obsahující hydrofobizovanou siliku (HS)

Hydrofobizovaná silika (HS) je typ siliky, na jejímž povrchu jsou navázány hydrofobní substituenty. Přípravuje se pomocí Stöberovy sol-gelové metody (Schéma 29)^[41]. Reakcí -OH hydrofilních skupin siliky s $C_{16}H_{33}Si(OMe)_3$ byl získán bílý práškový materiál vykazující velmi dobré hydrofobní vlastnosti.

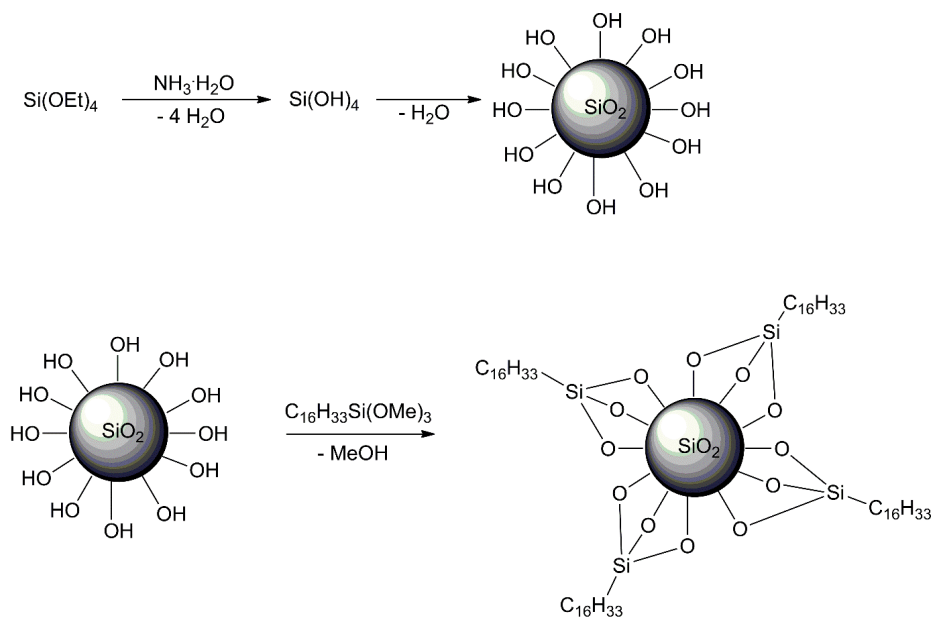


Schéma 29: Příprava hydrofobní siliky

Z interních studií na našem pracovišti bylo zjištěno, že pouhým mechanickým nanesením HS na PE substrát lze docílit kontaktního úhlu až 145° . Nevýhodou takto připraveného povrchu je velmi snadný otěr HS a ztráta vynikajících hydrofobních vlastností studovaného materiálu. Zabudování této siliky do polymerní matrice, v našem případě silanizovaných polyakrylátů, se proto jeví jako vhodná formulace k přípravě povrchů odolných proti otěru.

Hydrofobizovaná silika byla dávkována v koncentracích 0,75, 1 a 1,25 % (m/m) (vztaženo na celkovou hmotnost roztoku silanizovaného polyakrylátu) do vzorků **P¹** (2,5 %), **P²** (5 %), **P³** (5 %) a **P⁴** (2,5 %). Takto připravené formulace byly umístěny do ultrazvukové lázně, kde probíhala dispergace. Po ukončení dispergace byly formulace nanášeny metodou spin-coating na polyethylenové substráty a byla změřena jejich hydrofobita a povrchová energie. Tabulka 10 obsahuje výsledky měření kontaktních úhlů vodní kapky a vypočtenou povrchovou energii pevného vzorku metodou OWRK.

Tabulka 10: Výsledky měření kontaktních úhlů a povrchové energie formulací s HS

| polymerní matrice | hydrofobita bez HS [°] | koncentrace HS | hydrofobita s HS [°] | povrchová energie [mJ/m ²] | změna hydrofobity vůči polymerní matrici | změna hydrofobity vůči PE substrátu |
|---------------------------|------------------------|----------------|----------------------|--|--|-------------------------------------|
| P¹(2,5) | 106,54 | 0,75 | 112,76 | 10,68 | + 5,8 % | + 37,4 % |
| P¹(2,5) | | 1 | 112,56 | 9,57 | + 5,7 % | + 37,2 % |
| P¹(2,5) | | 1,25 | 126,45 | 30,71 | + 18,7 % | + 54,1 % |
| P²(5) | 110,33 | 0,75 | 126,45 | 17,95 | + 14,6 % | + 54,1 % |
| P²(5) | | 1 | 119,83 | 7,62 | + 8,6 % | + 46,0 % |
| P²(5) | | 1,25 | 123,44 | 14,97 | + 11,9 % | + 50,4 % |
| P³(5) | 106,31 | 0,75 | 125,32 | 17,43 | + 17,9 % | + 52,7 % |
| P³(5) | | 1 | 118,81 | 7,93 | + 11,8 % | + 44,8 % |
| P³(5) | | 1,25 | 122,31 | 16,33 | + 15,1 % | + 49,0 % |
| P⁴(2,5) | 104,35 | 0,75 | 123,40 | 11,88 | + 18,3 % | + 50,4 % |
| P⁴(2,5) | | 1 | 126,47 | 14,79 | + 21,2 % | + 54,1 % |
| P⁴(2,5) | | 1,25 | 117,56 | 8,72 | + 12,7 % | + 43,3 % |

Z výsledků uvedených v Tabulce 10 lze konstatovat, že přídavky HS významně zvyšují hydrofobní vlastnosti silanizovaných polyakrylátů – dochází ke zvýšení hydrofobity polymerní matrice o jednotky až desítky procent. **P⁴(2,5 %)** s přídavkem 1 % HS vykazuje z formulací obsahujících HS nejvyšší hydrofobitu (126,47°) a zároveň nejvyšší změnu hydrofobity vůči matrici samotné (zlepšení o 21,2 %) a čistému PE substrátu (o 54,1 %).

Podobně jako u formulací obsahujících elektrovedivé saze a ZnO nebyla měřením pozorována žádná průkazná závislost koncentrace – hydrofobita. Povrchová energie těchto vzorků nevykazuje žádnou korelaci ve vztahu ke koncentraci HS a hydrofobitě vzorku. Tato skutečnost je patrně způsobena velkými odchylkami měření na hrubém povrchu polyethylenu. Odchylky měření mohou být též způsobeny shluky pevných agregátů a aglomerátů HS, které mohly vznikat při nanášení na substrát. Měření povrchové energie je v tomto případě neprůkazné a nemá z fyzikálního hlediska význam.

3.2.4. Hydrofobní vlastnosti a povrchová energie formulací obsahující Sn-boroxiny (\mathbf{B}^{1-3})

V nedávné době byly připraveny sloučeniny odvozené od boroxinu, kdy jeden z atomů boru je nahrazen atomem nepřechodných prvků. Tyto sloučeniny jsou v literatuře označovány jako tzv. heteroboroxiny. Velkou výhodou těchto heteroboroxinů je jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech, která umožňuje snadnou přípravu tenkých vrstev těchto sloučenin snadno dostupnými technikami jako je tisk, spin či dip coating. Vzhledem k tomu, že se boroxiny již úspěšně studují jako hydrofobní aditiva do různých polymerních matric^[48], bylo dalším cílem připravit sérii Sn-boroxinů (\mathbf{B}^{1-3}) s různými substituenty na arylových kruzích. Tyto sloučeniny pak byly využity jako aditiva do polymerů \mathbf{P}^{1-4} a byl studován jejich vliv na hydrofobní vlastnosti jednotlivých formulací.

3.2.4.1. Syntéza Sn-boroxinů (\mathbf{B}^{1-3})

Sn-boroxinová aditiva (\mathbf{B}^{1-3}) byla připravena dle postupů uvedených v literatuře (Schéma 30)^[45].

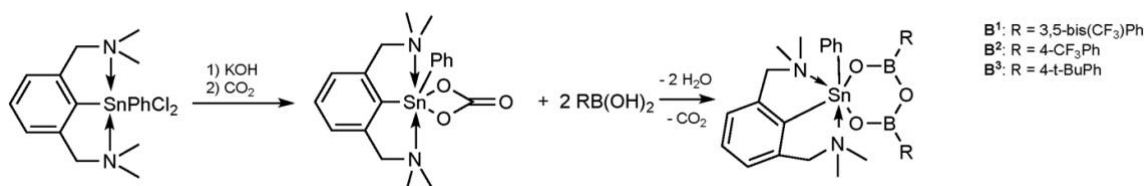


Schéma 30: Příprava Sn-boroxinů

Syntéza Sn-boroxinů spočívá zahrnuje tři kroky. První krok je založen na bazické hydrolyze $L(\text{Ph})\text{SnCl}_2$ ($L = [2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$), čímž je získán organociničitý oxid $L(\text{Ph})\text{SnO}$. Tento organociničitý oxid pak následně poskytuje reakcí s plynným CO_2 odpovídající organociničitý uhličitan $L(\text{Ph})\text{SnCO}_3$. Vlastní syntéza Sn-boroxinů spočívá v reakci $L(\text{Ph})\text{SnCO}_3$ s dvěma ekvivalenty arylborité kyseliny $\text{ArB}(\text{OH})_2$, kdy následnou dehydratací dochází k uzavření šestičlenného kruhu $\text{SnO}_2\text{B}_2\text{O}$. Tímto způsobem byly připraveny tři Sn-boroxiny lišící se substituenty na atomech boru, a to $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(3,5-(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{B}-\text{O})_2\text{O}]\}$ (\mathbf{B}^1), $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(4-\text{CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{B}-\text{O})_2\text{O}]\}$ (\mathbf{B}^2) a $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Ph})\text{Sn}\{[(4-t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_4\text{B}-\text{O})_2\text{O}]\}$ (\mathbf{B}^3). Sn-boroxiny byly izolovány ve formě bílého jemného práškovitého materiálu a byly charakterizovány pomocí ^1H NMR spektroskopie. Experimentální data jsou shodná s těmi uvedenými v literatuře^[47].

Vzhledem k tomu, že jsou dobře rozpustné v rozpouštědle, nepotřebují náročnou dispergaci, a nehrozí u nich vypadávání částic z povlaku. Těchto vlastností bylo využito při navrhování hydrofobních povlaků v této práci.

3.2.4.2. Vyhodnocení povlaků obsahujících Sn-boroxiny B¹⁻³

Sn-boroxiny byly dávkovány v koncentracích 0,75, 1 a 1,25 % (m/m) (vztaženo na celkovou hmotnost roztoku silanizovaného polyakrylátu) do vzorků P¹ (2,5 %), P² (5 %), P³ (5 %) a P⁴ (2,5 %). Takto připravené formulace byly nanášeny metodou spin-coating na polyethylenové substráty a byla změřena jejich hydrofobita a povrchová energie. Následující Tabulky 11 – 13 obsahují výsledky měření kontaktních úhlů vodní kapky a vypočtenou povrchovou energii pevného vzorku metodou OWRK.

Tabulka 11: Výsledky měření kontaktních úhlů a povrchové energie formulací s B¹

| polymerní matrice | hydrofobita bez B ¹ [°] | koncentrace B ¹ | hydrofobita s B ¹ [°] | povrchová energie [mJ/m ²] | změna hydrofobity vůči polymerní matrici | změna hydrofobity vůči PE substrátu |
|----------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|--|--|-------------------------------------|
| P ¹ (2,5) | 106,54 | 0,75 | 126,17 | 12,48 | + 18,4 % | + 53,8 % |
| P ¹ (2,5) | | 1 | 123,84 | 9,85 | + 16,2 % | + 50,9 % |
| P ¹ (2,5) | | 1,25 | 124,61 | 9,66 | + 17,0 % | + 51,9 % |
| P ² (5) | 110,33 | 0,75 | 110,08 | 18,06 | - 0,2 % | + 34,1 % |
| P ² (5) | | 1 | 113,89 | 9,47 | + 3,2 % | + 38,8 % |
| P ² (5) | | 1,25 | 111,79 | 8,32 | + 1,3 % | + 36,2 % |
| P ³ (5) | 106,31 | 0,75 | 131,30 | 4,84 | + 23,5 % | + 60,0 % |
| P ³ (5) | | 1 | 132,52 | 6,96 | + 24,7 % | + 61,5 % |
| P ³ (5) | | 1,25 | 133,46 | 8,26 | + 25,5 % | + 62,6 % |
| P ⁴ (2,5) | 104,35 | 0,75 | 129,01 | 7,27 | + 21,4 % | + 57,2 % |
| P ⁴ (2,5) | | 1 | 125,68 | 7,97 | + 18,2 % | + 53,2 % |
| P ⁴ (2,5) | | 1,25 | 122,10 | 9,25 | + 14,9 % | + 48,8 % |

Tabulka 12: Výsledky měření kontaktních úhlů a povrchové energie formulací s B^2

| polymerní matrice | hydrofobita bez B^2 [°] | koncentrace B^2 | hydrofobita s B^2 [°] | povrchová energie [mJ/m ²] | změna hydrofobity vůči polymerní matrici | změna hydrofobity vůči PE substrátu |
|-------------------|---------------------------|-------------------|-------------------------|--|--|-------------------------------------|
| $P^1(2,5)$ | 106,54 | 0,75 | 122,91 | 9,05 | + 15,4 % | + 49,8 % |
| $P^1(2,5)$ | | 1 | 123,31 | 14,21 | + 15,7 % | + 50,3 % |
| $P^1(2,5)$ | | 1,25 | 120,31 | 12,13 | + 12,9 % | + 46,6 % |
| $P^2(5)$ | 110,33 | 0,75 | 132,83 | 6,74 | + 20,4 % | + 61,9 % |
| $P^2(5)$ | | 1 | 129,33 | 3,55 | + 17,2 % | + 57,6 % |
| $P^2(5)$ | | 1,25 | 128,04 | 9,26 | + 16,1 % | + 56,0 % |
| $P^3(5)$ | 106,31 | 0,75 | 131,95 | 6,91 | + 24,1 % | + 60,8 % |
| $P^3(5)$ | | 1 | 132,25 | 6,95 | + 24,4 % | + 61,2 % |
| $P^3(5)$ | | 1,25 | 129,85 | 4,23 | + 22,1 % | + 58,2 % |
| $P^4(2,5)$ | 104,35 | 0,75 | 122,31 | 12,63 | + 15,1 % | + 49,0 % |
| $P^4(2,5)$ | | 1 | 119,73 | 14,24 | + 12,6 % | + 45,9 % |
| $P^4(2,5)$ | | 1,25 | 117,60 | 9,68 | + 10,6 % | + 43,3 % |

Tabulka 13: Výsledky měření kontaktních úhlů a povrchové energie formulací s B^3

| polymerní matrice | hydrofobita bez B^3 [°] | koncentrace B^3 | hydrofobita s B^3 [°] | povrchová energie [mJ/m ²] | změna hydrofobity vůči polymerní matrici | změna hydrofobity vůči PE substrátu |
|-------------------|---------------------------|-------------------|-------------------------|--|--|-------------------------------------|
| $P^1(2,5)$ | 106,54 | 0,75 | 122,20 | 9,34 | + 14,7 % | + 48,9 % |
| $P^1(2,5)$ | | 1 | 123,28 | 10,70 | + 15,7 % | + 50,2 % |
| $P^1(2,5)$ | | 1,25 | 122,51 | 17,12 | + 15,0 % | + 49,3 % |
| $P^2(5)$ | 110,33 | 0,75 | 128,40 | 7,44 | + 16,4 % | + 56,5 % |
| $P^2(5)$ | | 1 | 121,41 | 3,71 | + 10,0 % | + 48,0 % |
| $P^2(5)$ | | 1,25 | 135,00 | 8,81 | + 22,4 % | + 64,5 % |
| $P^3(5)$ | 106,31 | 0,75 | 129,46 | 8,54 | + 21,8 % | + 57,8 % |
| $P^3(5)$ | | 1 | 127,86 | 8,46 | + 20,3 % | + 55,8 % |
| $P^3(5)$ | | 1,25 | 121,51 | 5,33 | + 14,3 % | + 48,1 % |
| $P^4(2,5)$ | 104,35 | 0,75 | 121,42 | 9,17 | + 14,2 % | + 48,0 % |
| $P^4(2,5)$ | | 1 | 122,90 | 9,39 | + 15,6 % | + 49,8 % |
| $P^4(2,5)$ | | 1,25 | 118,51 | 9,06 | + 11,5 % | + 44,4 % |

Z výsledků uvedených v Tabulce 11 lze konstatovat, že zakomponování **B¹** do povlaku významně zvyšuje hydrofobní vlastnosti silyl-akrylátových polymerů. Nejlepší hydrofobitu a zároveň nejvyšší změnu hydrofobity vykazuje vzorek **P³** (5 %) s přídatkem 1,25 % **B¹**, dosahující kontaktního úhlu 133,46° se zvýšením hydrofobity polymeru o 25,5 % (62,3 % oproti PE). U vzorků na bázi **P²** nedošlo přidáním **B¹** k významnému zlepšení hydrofobních vlastností. Důvody tohoto chování jsou předmětem dalšího výzkumu.

Z výsledků uvedených v Tabulce 12 lze konstatovat, že zakomponování **B²** do povlaku významně zvyšuje hydrofobní vlastnosti silyl-akrylátových polymerů. Nejlepší hydrofobitu vykazuje vzorek **P²** (5 %) s přídatkem 0,75 % **B²**, dosahující kontaktního úhlu 132,83° se zlepšením hydrofobity PE substrátu o 61,9 %. Největší změny hydrofobity vykazuje vzorek **P³** (5 %) s přídatkem 1 % **B²** se zlepšením hydrofobity o 24,4 % (o 61,2 % oproti PE).

Z výsledků uvedených v Tabulce 13 lze konstatovat, že zakomponování **B³** do povlaku významně zvyšuje hydrofobní vlastnosti silyl-akrylátových polymerů. Nejlepší hydrofobitu a zároveň nejvyšší změnu hydrofobity vykazuje vzorek **P²** (5 %) s přídatkem 1,25 % **B³**, dosahující kontaktního úhlu 135° se zlepšením hydrofobity o 22,4 %, tj. o 64,5 % oproti PE substrátu.

Měřením nebyla pozorována žádná průkazná závislost koncentrace – hydrofobita. Povrchová energie těchto vzorků nevykazuje žádnou korelaci ve vztahu ke koncentraci aditiv a hydrofobitě vzorku. Tato skutečnost je patrně způsobena velkými odchylkami měření na hrubém povrchu polyethylenu. Na povrchu nebyly pozorovány viditelné shluky nebo nehomogenity povlaku. Měření povrchové energie je v tomto případě neprůkazné a nemá z fyzikálního hlediska význam.

4. ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla vypracována literární rešerše zabývající se chemií akrylátových polymerů, a aditiv zvyšujících jejich hydrofobní potenciál. První část byla zaměřena na přípravu, výrobu, a reaktivitu běžně používaných akrylátů, v druhé části jsou pak popsány modifikace akrylátů a aditiva zlepšující hydrofobitu povlaků a nátěrů.

Experimentální část se zabývala syntézou silanizovaných akrylátových monomerů, polymerů, a organokovových Sn-boroxinových aditiv. Dále byly ze syntetizovaných polymerů připraveny formulace povlaků obsahující vybraná aditiva. Jedná se o saze (carbon black), nanočástice ZnO, hydrofobizovanou siliku (HS) a syntetizované Sn-boroxiny (**B¹⁻³**).

V první části experimentu byly připraveny akrylátové monomery **M¹⁻⁴** vzniklé reakcí 2-hydroxyethyl metakrylátu s příslušným chlorosilanem (trimethylchlorsilan pro **M¹**, decyldimethylchlorsilan pro **M²**, dodecyldimethylchlorsilan pro **M³**, oktadecyldimethylchlorsilan pro **M⁴**). Produkty byly charakterizovány pomocí ¹H NMR spektroskopie. Monomery byly podrobeny standardním polymerizačním reakcím. Iniciační systémy DPO, AIBN, ani ATRP iniciační systém (CuBr·Me₂S, 2,2' – bipyridin, 1-bromoethylbenzen) však nevedly ke vzniku příslušných polymerů.

Druhá část experimentu se zabývala syntézou silanizovaných akrylátových polymerů vycházejících z poly(hydroxyethyl) metakrylátu. Polymer byl podroben reakcím v heterogenním systému s příslušnými chlorsilany (trimethylchlorsilan pro **P¹**, decyldimethylchlorsilan pro **P²**, dodecyldimethylchlorsilan pro **P³**, oktadecyldimethylchlorsilan pro **P⁴**). Předpokládaný reakční mechanismus této syntézy však nebyl potvrzen, neboť bylo pomocí ¹H NMR spektroskopie a IR spektroskopie prokázáno navázání silanového fragmentu na esterový kyslík metakrylátu. Byl proto navržen nový reakční mechanismus této syntézy, která objasňuje vznik těchto silanizovaných metakrylátů. Vzhledem k tomu, že nositelem hydrofobních vlastností polymeru je silanový fragment (jehož přítomnost ve struktuře byla prokázána), byly tyto polymery použity i přes odlišnosti požadované struktury. Z připravených polymerů byly vytvořeny roztoky o koncentraci 1, 2,5 a 5 % (m/m), které byly nanášeny na polyethylenový substrát a byla testována jejich hydrofobita a povrchová energie. Hydrofobita polyethylenového substrátu byla po ošetření zlepšena o desítky procent, nejlepších výsledky vykazoval vzorek **P²** (5 %) s kontaktním úhlem 110,33° a zvýšením hydrofobity polyethylenu o 34,5 %. Z polymerních roztoků byly vybrány koncentrace vykazující nejvyšší hydrofobitu. Tyto roztoky byly dále použity jako báze pro formulace hydrofobních povlaků. Jedná se o **P¹** (2,5 %), **P²** (5 %), **P³** (5 %) a **P⁴** (2,5 %).

Z připravených polymerů **P¹⁻⁴** byly připraveny formulace hydrofobních povlaků obsahující výše zmíněná aditiva. Tyto povlaky byly nanášeny na polyethylenové substráty metodou spin coating, a byla stanovena jejich hydrofobita a povrchová energie s vyhodnocením OWRK regresí.

Dále byly připraveny tři metaloboroxinová aditiva, u kterých bylo předpokládáno výrazné zlepšení kluzných a hydrofobních vlastností připravených polymerních matric. Tato aditiva byla charakterizována pomocí multinukleární NMR spektroskopie.

Zakomponováním sazí do polymerní matric vedlo k významnému zlepšení hydrofobity. Nejlepší hydrofobitu a zároveň nejvyšší změnu hydrofobity vůči čistému PE substrátu vykazuje vzorek **P¹** (2,5 %) s přidavkem 1 % sazí, dosahující kontaktního úhlu 124,22° s nárustem hydrofobity PE substrátu o 51,4 %. Nejvyšší změnu hydrofobity vykazuje vzorek **P⁴** (2,5 %) + 0,75 % sazí se zvýšením hydrofobity polymeru o 18,2 % (50,3 % oproti PE).

Nanočástice ZnO obecně zvýšily hydrofobitu většiny vzorků vyjma formulace **P²** (5 %) + 0,75 %, kde dokonce došlo k mírnému poklesu hydrofobity polymerní matrice o 0,2 %. Na druhou stranu, **P³** (5 %) s přidavkem 1 % nano-ZnO vykazuje velmi dobrou hydrofobitu (128,65°) a zároveň nejvyšší změnu hydrofobity vůči čistému PE substrátu (56,8 %). Nejvyšší změnu hydrofobity pak vykazuje vzorek **P⁴** (2,5 %) + 1,25 % ZnO se zvýšením hydrofobity polymeru o 22,7 % (55,9 % oproti PE).

Z interních výzkumů na našem pracovišti bylo zjištěno, že přímá aplikace hydrofobizované siliky na substrát vykazuje kontaktní úhly až 145°, povlak je ovšem málo odolný vůči otěru. Použití hydrofobizované siliky jako aditiva do polymerních matric však těchto úhlů nedosahuje, jedná se tak o kompromis mezi hydrofobitou a mechanickou odolností. **P⁴** (2,5 %) s přidavkem 1 % HS vykazuje z formulací obsahujících HS nejvyšší hydrofobitu (126,47°) a zároveň nejvyšší změnu hydrofobity vůči matrici samotné (zlepšení o 21,2 %) a čistému PE substrátu (o 54,1 %).

Syntetizované Sn-boroxiny **B¹⁻³** byly použity jako aditiva, neboť jsou v současné době zkoumány jejich filmotvorné vlastnosti. Z výsledků uvedených v diskuzi vyplývá, že významně zlepšují hydrofobitu polymerních matric vyjma kombinace **P²** – **B¹**, kde nebyl pozorován žádný efekt na hydrofobitu povlaku. Z formulací obsahujících fluorovaný Sn-boroxin **B¹** vykazoval nejlepší hydrofobitu a zároveň nejvyšší změnu hydrofobity vzorek **P³** (5 %) s přidavkem 1,25 % **B¹**, dosahující kontaktního úhlu 133,46° se zvýšením hydrofobity polymeru o 25,5 % (62,3 % oproti PE).

V případě druhého fluorovaného Sn-boroxinu **B²** vykazuje nejvyšší hydrofobitu vzorek **P²** (5 %) s přídatkem 0,75 % **B²**, dosahující kontaktního úhlu 132,83° se zlepšením hydrofobity PE substrátu o 61,9 %. Největší změny hydrofobity vykazuje vzorek **P³** (5 %) s přídatkem 1 % **B²** se zlepšením hydrofobity o 24,4 % (o 61,2 % oproti PE).

Vzhledem ke stále se zpříšňujícím environmentálním opatřením je nutné uvažovat možné budoucí regulace fluorovaných sloučenin. Z tohoto důvodu byl testován Sn-boroxin, který na fenylovém substituentu nese namísto fluorovaných $-CF_3$ skupin stericky objemnou nepolární skupinu (t-Bu). Nejlepší hydrofobitu a zároveň nejvyšší změnu hydrofobity vykazuje vzorek **P²** (5 %) s přídatkem 1,25 % **B³**, dosahující kontaktního úhlu 135° se zlepšením hydrofobity o 22,4 %, tj. o 64,5 % oproti PE substrátu, což je nejlepší výsledek dosažený v této práci. Vzhledem k této skutečnosti předpokládáme, že je budoucí náhrada fluorovaných aditiv pro hydrofobní aplikace možná.

Vyhodnocení povrchové energie OWRK regresním modelem nepřineslo fyzikálně relevantní výsledky ve vztahu k hodnocení povlaků. Výsledky jsou zatíženy obrovskými odchylkami, které mohou být způsobeny jak nehomogenitami v nanesených povlacích, tak i drsností samotného polyethylenového substrátu. Měření je proto udáváno jako orientační faktor, není však považováno za směrodatné ve vztahu k hodnocení povlaků.

Z výsledků této práce vyplývá, že povlaky na bázi silanizovaných polyakrylátů významně zlepšují hydrofobní vlastnosti ošetřených polyethylenových substrátů, a jsou tedy vhodné k dalšímu studiu pro jejich využití jako hydrofobní povlaky. Aditiva na bázi hydrofobizované siliky překvapivě neposkytují tak kvalitní výsledky, jak bylo očekáváno. Na druhou stranu, organokovová aditiva připravená v této práci poskytují výborné výsledky. Zejména nefluorovaný Sn-boroxin **B³** má velký potenciál pro budoucí využití jako aditivum do kluzných a hydrofobních formulací.

5. SEZNAM CITOVANÉ LITERATURY

[1] KINGSLEY, Ajekwene Kema. Properties and Applications of Acrylates. První vydání. Intechopen, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.89867

[2] ŠŇUPÁREK, Jaromír. Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů. Druhé vydání, dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2009. ISBN 978-80-7395-166-5

[3] PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 6581, Acrylic acid; [Citováno 2.5.2021]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acrylic-acid>

[4] Dow [Internet]. Technical Data Sheet. Ethyl Acrylate; [Citováno 2.5.2021] Dostupné z: www.dow.com

[5] MOGOSANU, George Dan a GRUMEZESCU, Alexandru Mihai. Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing. Int J Pharm. 2014 Mar 25;463(2):127-36. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2013.12.015.

[6] SWIFT, Thomas, SWANSON, Linda, GEOGHEGAN, Mark a RIMMER, Stephen. The pH-responsive behaviour of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass. Soft Matter. Royal Society of Chemistry, 2016. DOI: 10.1039/C5SM02693H

[7] JABBARI, Esmail a NOZARI, Samyra. Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution, European Polymer Journal, Volume 36, Issue 12, 2000, Pages 2685-2692, ISSN 0014-3057, DOI: 10.1016/S0014-3057(00)00044-6

[8] OHARA, Takashi, SATO, Takahisa, SHIMIZU, Noboru, PRESCHER, Günther, SCHWIND, Helmut, WEIBERG, Otto, MARTEN, Klaus a GREIM, Helmut. (2011). Acrylic Acid and Derivatives. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, DOI:10.1002/14356007.a01_161.pub3

[9] BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999, 920 s. ISBN 0-7506-4132-0.

[10] WICHTERLE, Otto. Method of manufacturing soft and flexible contact lenses. United States. US3496254A. Uděleno 1970-02-17. Zapsáno 1965-07-01.

- [11] HERTH, Gregor, SCHORNICK, Gunnar; BUCHHOLZ, Fredric (2015). "Polyacrylamides and Poly(Acrylic Acids)". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. pp. 1–16. DOI: 10.1002/14356007.a21_143.pub2
- [12] DOBLE, Mukesh a KUMAR, Anil, CHAPTER 9 - Degradation of Polymers, Editor(s): Mukesh Doble, Anil Kumar, Biotreatment of Industrial Effluents, Butterworth-Heinemann, 2005, Pages 101-110, ISBN 9780750678384, DOI:10.1016/B978-075067838-4/50010-5e
- [13] KAŠIČKA, Václav. Electrophoresis, Gel Electrophoresis: Proteins, Editor(s): Paul Worsfold, Colin Poole, Alan Townshend, Manuel Miró, Encyclopedia of Analytical Science (Třetí vydání), Academic Press, 2019, Pages 457-468, ISBN 9780081019849, DOI:10.1016/B978-0-12-409547-2.14446-4
- [14] COOK, Gordon J. (1984). *Handbook of Textile Fibres: Man-Made Fibres*. Woodhead Publishing. p. 393. ISBN 9781855734852
- [15] Separations and Reactors - Acrylic Acid Production via the Catalytic Partial Oxidation of Propylene [online]. [cit. 3.8.2021]. Dostupné z: <https://cbe.statler.wvu.edu/files/d/5cbc81f1-99bc-4736-a0c2-3211a82ddb15/acrylic-d.pdf>
- [16] Process for producing acrylic acid from propylene. United States. US4147885A. Uděleno 1979-04-03.
- [17] LIN, Manhua Mandy. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen, *Applied Catalysis A: General*, Volume 207, Issues 1–2, 2001, Pages 1-16, ISSN 0926-860X, DOI:10.1016/S0926-860X(00)00609-8
- [18] WIŚNIEWSKA, Malgorzata, URBAN, Teresa, GRZADKA, Elżbieta, ZARKO, Vladimir I., & GUN'KO, Vladimir. M. (2014). Comparison of adsorption affinity of polyacrylic acid for surfaces of mixed silica-alumina. *Colloid and polymer science*, 292(3), 699–705. DOI:10.1007/s00396-013-3103-x
- [19] BAUER, William, Jr. (2011). Methacrylic Acid and Derivatives. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Ed.). DOI:10.1002/14356007.a16_441.pub2
- [20] ACS Sustainable Chem. Eng [Online]. 2021, 9, 7, 2902–2911, Publication Date: 10.2. 2021, DOI:10.1021/acssuschemeng.0c08914
- [21] MONTHEARD, Jean-Pierre & CHATZOPOULOS, Michel a CHAPPARD, Daniel. (1992). 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA): Chemical Properties and Applications in

Biomedical Fields. Journal of Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews. 1-34.
DOI:10.1080/15321799208018377

[22] Ind. Eng. Chem. Res. [Online] 2021, 60, 26, 9347–9367, Publication Date: June 28, 2021,
DOI:10.1021/acs.iecr.1c01649

[23] BALLARD, Nicholas, ASUA, Jose M. Radical polymerization of acrylic monomers: An overview, Progress in Polymer Science, Volume 79, 2018, Pages 40-60, ISSN 0079-6700,
DOI:10.1016/j.progpolymsci.2017.11.002

[24] LUI, Xiuseng, WANG, Can a LIU, Lanxuan. *et al.* Properties of low surface energy fluorocarbon polymers with fluoro-acrylic resins. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 23, 285–288 (2008). DOI:10.1007/s11595-007-3285-5

[25] DUCHÁČEK Vratislav. Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6

[26] MLEZIVA, Josef a ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití.* 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.

[27] ASSADI, Mohammad G., MAHKAM, Mehrdad a TAJREZAIY, Zohreh. Synthesis and characterization of some organosilicon derivatives of poly 2-hydroxyethyl methacrylate with cubane as a cross-linking agent, Journal of Organometallic Chemistry, Volume 690, Issues 21–22, 2005, Pages 4755-4760, ISSN 0022-328X,
DOI:10.1016/j.jorganchem.2005.07.068

[28] DOMJÁN, Attila, ERDODI, Gábor, WILHELM, Mandred, NEIDHOFER, Michael, LANDFESTER, Katharina, IVÁN, Béla, and SPIESS, Hans Wolfgang. Structural Studies of Nanophase-Separated Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*l*-polyisobutylene Amphiphilic Conetworks by Solid-State NMR and Small-Angle X-ray Scattering, Macromolecules, 2003, 36 (24), 9107-9114 DOI: 10.1021/ma034891h

[29] SHANG, H. M., WANG, Y., TAKAHASHI, K., CAO, G. Z., LI, D. a XIA, Y.N. Nanostructured superhydrophobic surfaces. Journal Of Materials Science. 2005(40). ISSN 3587– 3591.

[30] DUCHÁČEK, Vratislav a HRDLIČKA, Zdeněk. Gumárenské suroviny a jejich zpracování. VŠCHT Praha (4. vydání, 2009). Praha: VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.

[31] PANTEA, Dana, DARMSTADT, Hans, KALIAGUINE, Serge a ROY, Christian. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology, Applied Surface Science, Volume 217, Issues 1–4, 2003, Pages 181-193, ISSN 0169-4332.

[32] SERTH, R. W. a HUGHES T. W. Source Assessment: Carbon Black Manufacture, EPA-600/2-77-107k, U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, October 1977

[33] TROJAN, Miroslav, KALENDA, Petr a ŠOLC, Zdeněk. Technologie anorganických pigmentů. Pardubice : VŠCHT, 1991. ISBN 80-85113-39-2.

[34] RIHANE, Naima, AMARA, Salem, MRAD, Imen, BEN-SLAMA, Imen, JELJELI, Mustapha, OMRI, K., GHOUL, J., LASSAAD, El Mir, RHOUMA, Khémais, ABDELMELEK, Hafedh a SAKLY, Mohsen. (2015). Subacute toxicity of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles in male rats: emotional behavior and pathophysiological examination. Environmental science and pollution research international. DOI:22. 10.1007/s11356-014-4002-5

[35] ALVARADO, Jose, MALDONADO, A., JUÁREZ, H. a PACIO, Mauricio. (2013). Synthesis of Colloidal ZnO Nanoparticles and Deposit of Thin Films by Spin Coating Technique. Journal of Nanomaterials. 2013. DOI:1-9. 10.1155/2013/903191.

[36] WANG, Minglei, ZHANG, Maojiang, PANG, Lijuan, YANG, Chenguang, ZHANG, Yumei, HU, Jiangtao a WU, Guozhong. Fabrication of highly durable polysiloxane-zinc oxide (ZnO) coated polyethylene terephthalate (PET) fabric with improved ultraviolet resistance, hydrophobicity, and thermal resistance. Journal of Colloid And Interface Science [online]. Elsevier, 2019, 537, 91-100 [cit. 28.11.2021]. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.105. ISSN 0021-9797

[37] LI, Xiao a ZHU, Hongwei, Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications, Journal of Materiomics, Volume 1, Issue 1, 2015, Pages 33-44, ISSN 2352-8478, DOI:10.1016/j.jmat.2015.03.003

[38] WU, Jing-Yuan, LIN, Meng-Na, WANG, Long-De a ZHANG, Tong. (2014). Photoluminescence of MoS₂ Prepared by Effective Grinding-Assisted Sonication Exfoliation. Journal of Nanomaterials. 2014. 1-7. DOI:10.1155/2014/852735.

[39] STOBER, Werner, FINK, Arthur a BOHN, Ernst (January 1968). "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range". Journal of Colloid and Interface Science. 26 (1): 62–69. Bibcode:1968JCIS...26...62S. DOI:10.1016/0021-9797(68)90272-5

[40] VAN HELDEN, A.K.; JANSEN, J.W.; VRIJ, A. (June 1981). "Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents". *Journal of Colloid and Interface Science*. 81 (2): 354–368. Bibcode:1981JCIS.81.354V. DOI:10.1016/0021-9797(81)90417-3

[41] PETCU, Christian, PURCAR, Violeta, SPATARU, Catarin-Ilie, ALEXANDRESCU, Elvira, SOMOGHI, Raluca, TRICA, Bogdan, NITU, Sabina Georgiana, PANAITESCU, Denis Mihaela, DONESCU, Dan a JECU, Maria-Luiza. The Influence of New Hydrophobic Silica Nanoparticles on the Surface Properties of the Films Obtained from Bilayer Hybrids. *Nanomaterials (Basel)*. 2017 Feb 20;7(2):47. DOI:10.3390/nano7020047. PMID: 28336881; PMCID: PMC5333032.

[42] DARMAWAN, Adi, KARLINA, Linda, KHAIRUNNISAK, Ika, SAPTURA, Riza Eka, AZMIYAWATI, Choiril, ASTUTI, Yayuk, SRIATUN, S. a NOORITA, Avior Puspa. Hydrophobic Silica Thin Film derived from Dimethyldimethoxysilane-Tetraethylorthosilicate for Desalination, *Thin Solid Films*, Volume 734, 2021, 138865, ISSN 0040-6090, DOI:10.1016/j.tsf.2021.138865

[43] MORITA, Katsuaki, GONZALES, Joseph a SAKAUE, Hirotaka. Effect of PTFE Particle Size on Superhydrophobic Coating for Supercooled Water Prevention. *Coatings* 2018, 8, 426. DOI:10.3390/coatings8120426

[44] FERBITZ, Jens a MORMANN, Werner. Copolymers from tert-Butyl Methacrylate with Trimethylsilyl Methacrylate or Methacrylic Acid: Models for Resist Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* 204 (2003): 577-583.

[45] MAIRYCHOVÁ, Barbora, DOSTÁL, Libor, RŮŽIČKA, Aleš, BENEŠ, Ludvík a JAMBOR, Roman. Reversible CO₂ fixation by intramolecularly coordinated diorganotin(IV) oxides, *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume 699, 2012, Pages 1-4, ISSN 0022-328X, DOI:10.1016/j.jorganchem.2011.11.006

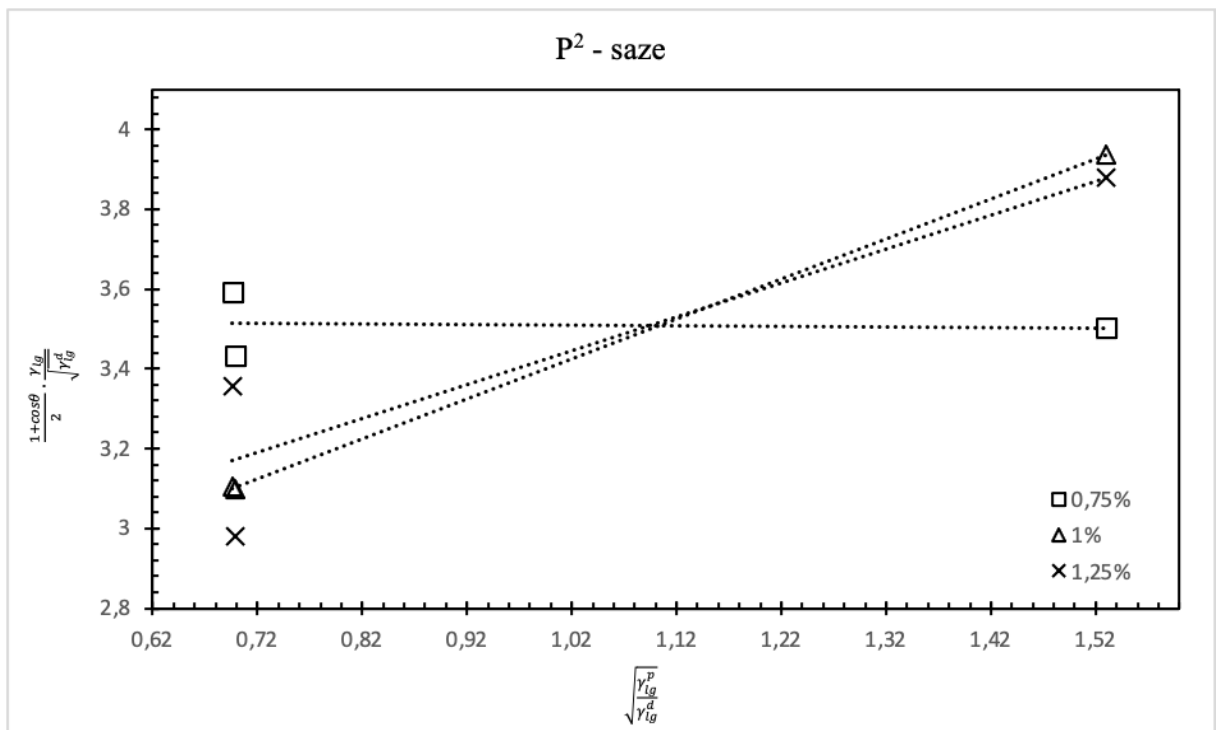
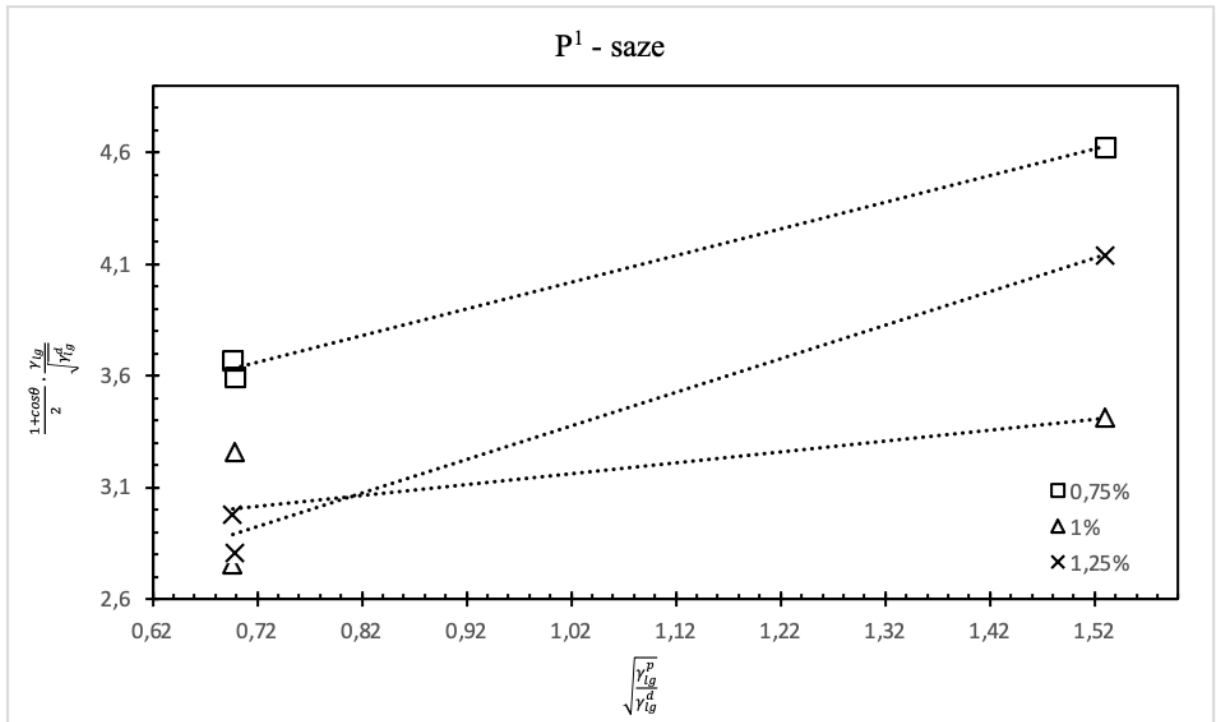
[46] KOŘENKOVÁ, Monika, MAIRYCHOVÁ, Barbora, RŮŽIČKA, Aleš, JAMBOR, Roman a DOSTÁL, Libor. Synthesis of heteroboroxines with MB₂O₃ core (M = Sb, Bi, Sn) —an influence of the substitution of parent boronic acids. *Dalton Trans.*, 2014,43, 7096-7108. DOI:10.1039/C3DT53012D

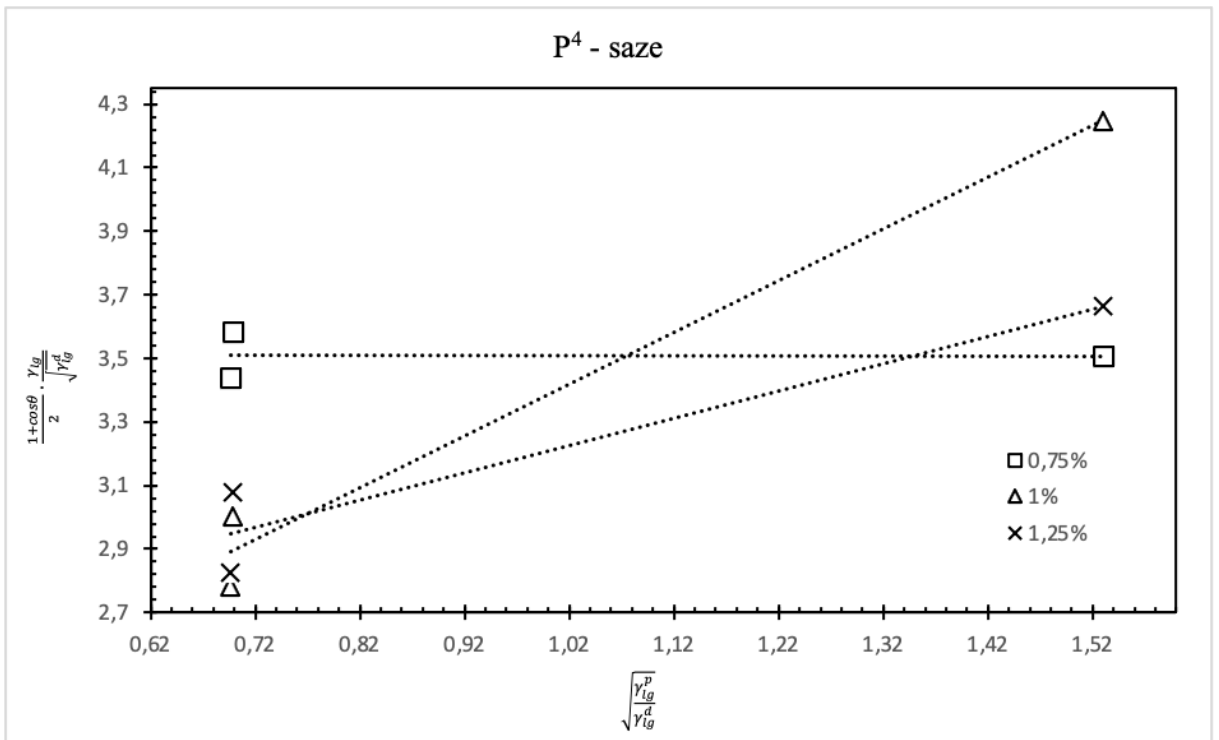
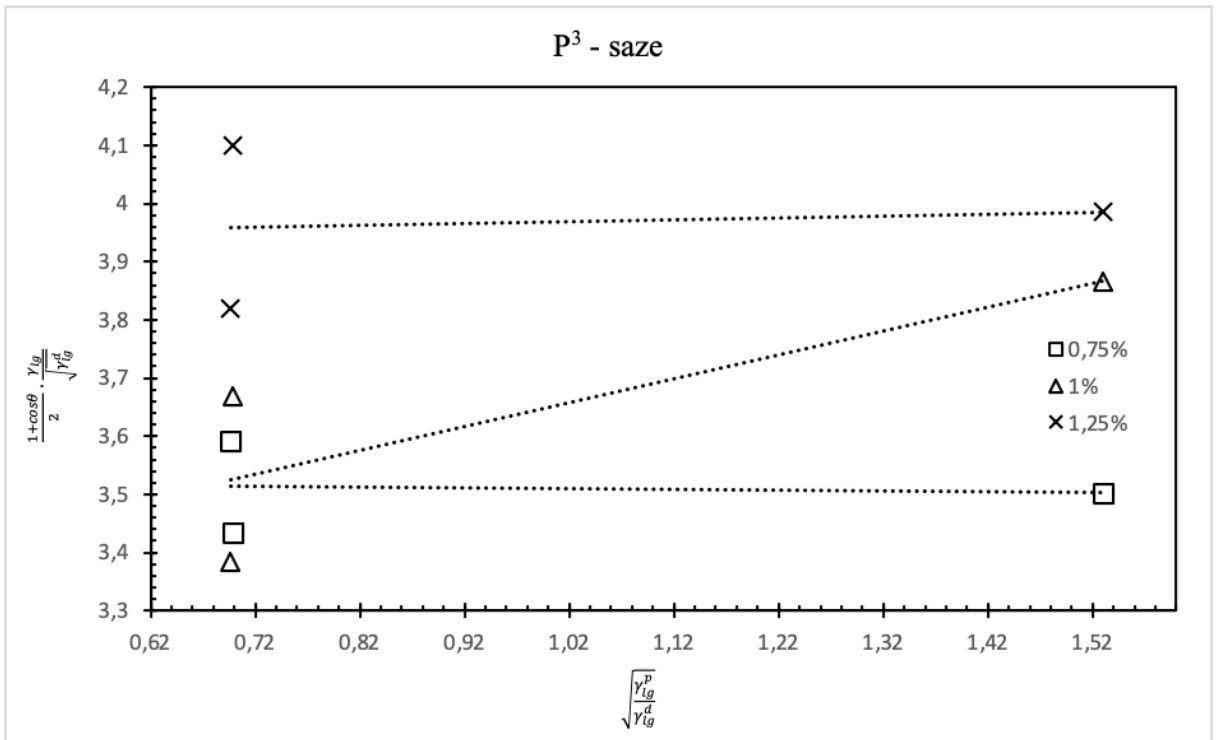
[47] MAIRYCHOVÁ, Barbora. N→Sn Koordinované diorganocínité sloučeniny obsahující vazbu Sn-X (X = prvek 16. skupiny). Pardubice, 2015. Disertační práce. Univerzita Pardubice.

[48] LI, Xiang, LI, Bing, LI, Yang a SUN, Yunqi. Nonfluorinated, transparent, and spontaneous self-healing superhydrophobic coatings enabled by supramolecular polymers. *Chemical Engineering Journal*. 2021(126504). ISSN 1385-8947.
DOI:10.1016/j.cej.2020.126504

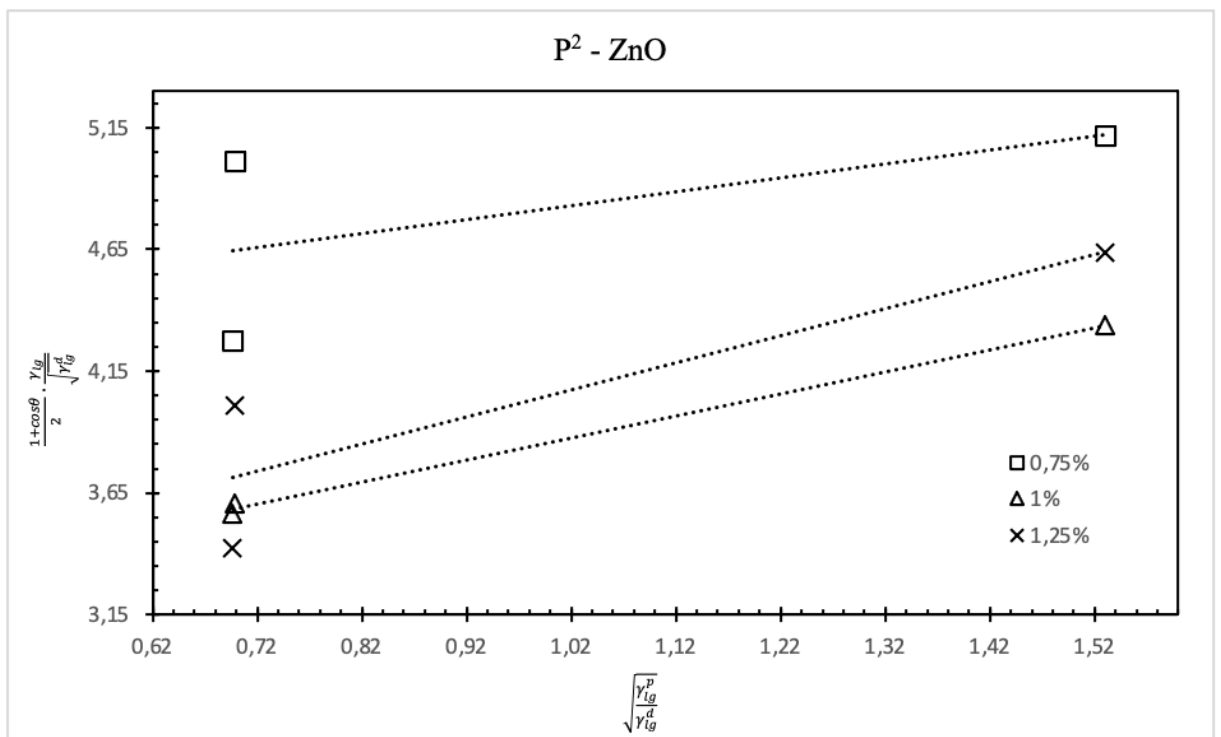
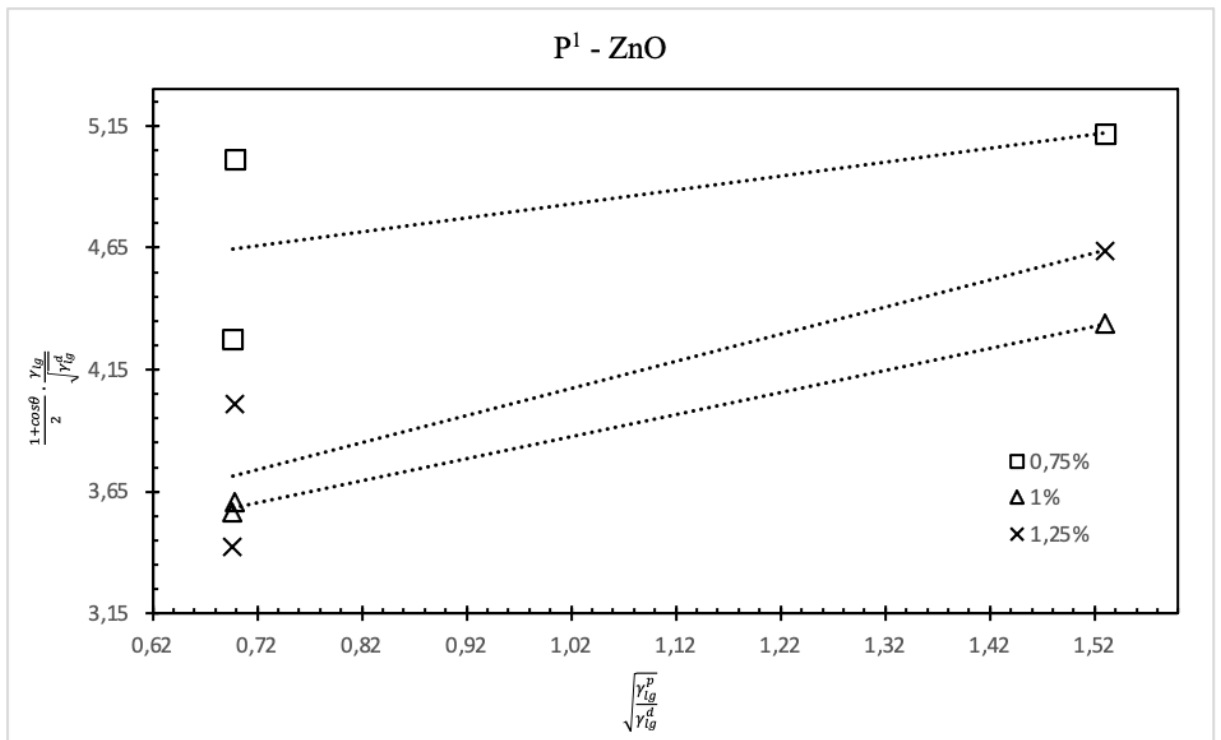
6. PŘÍLOHY

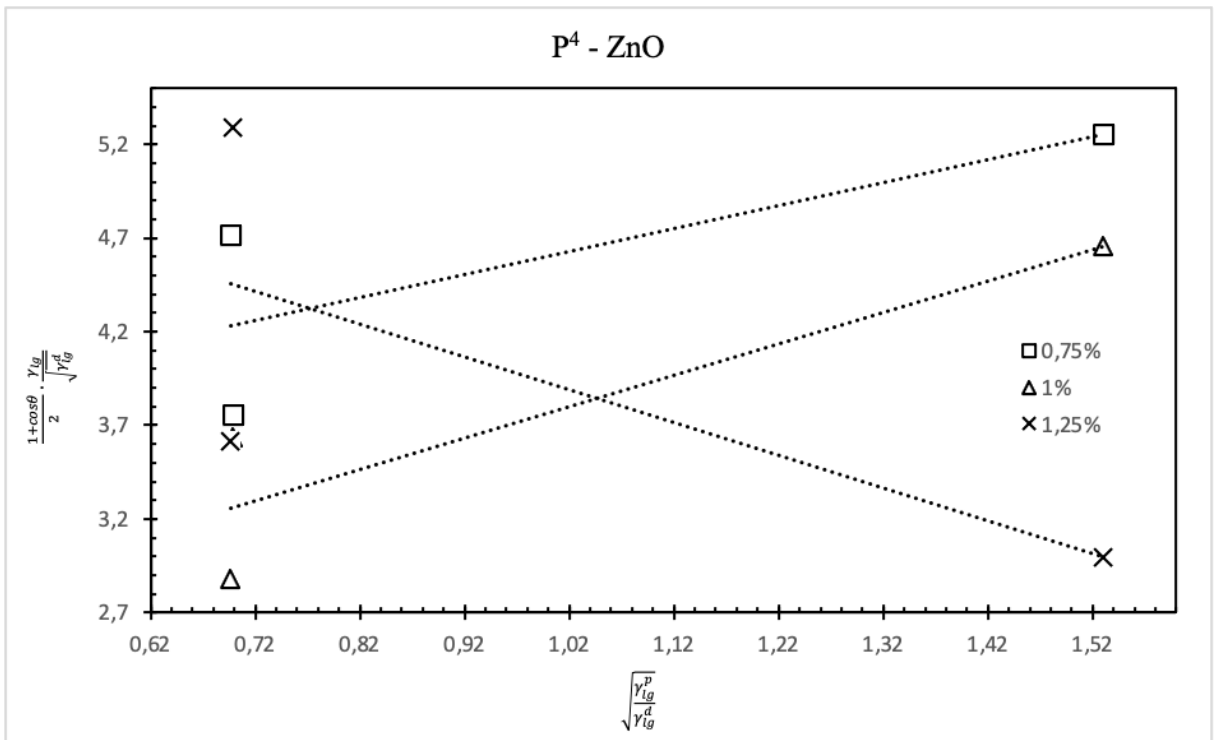
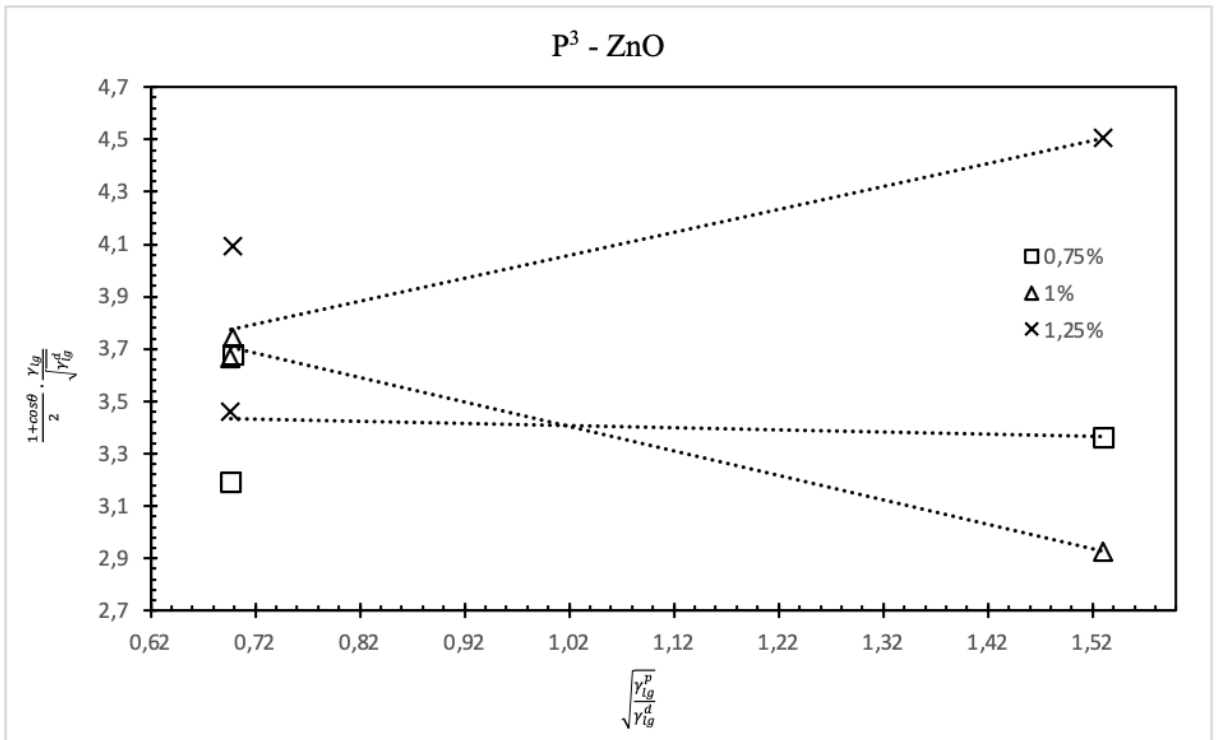
Příloha 1: OWRK grafy vzorků P¹⁻⁴ + saze



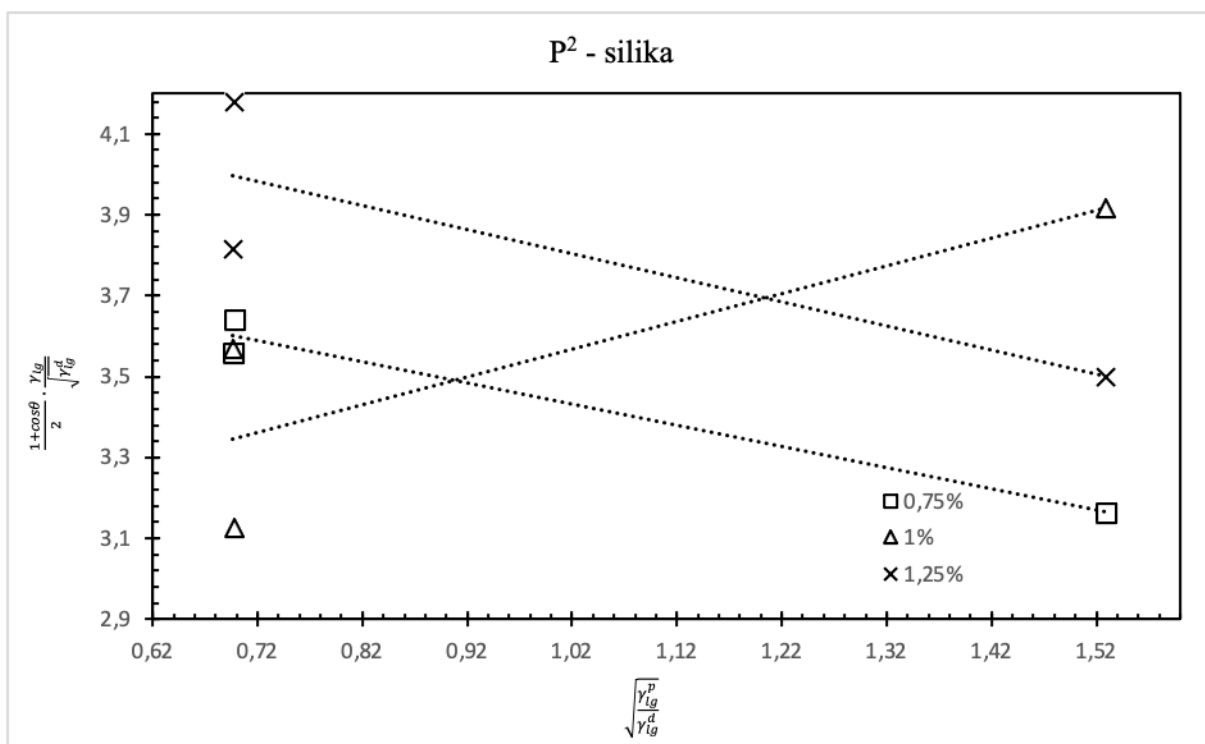
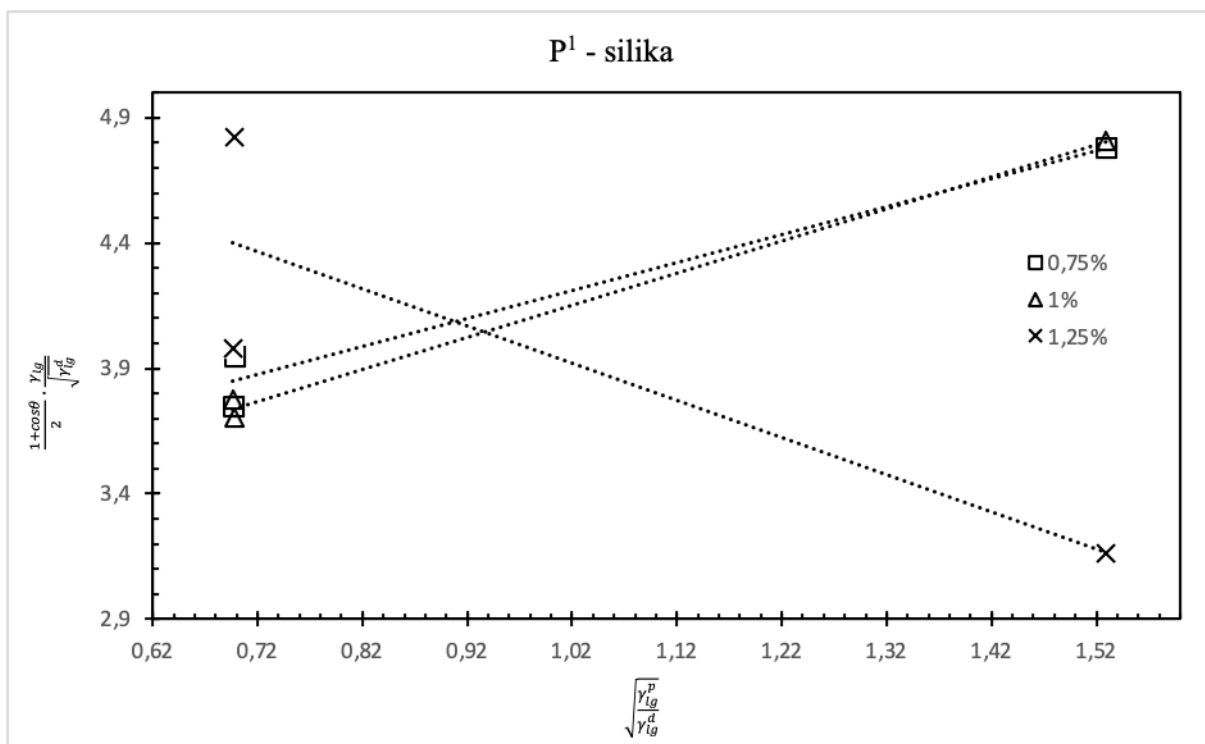


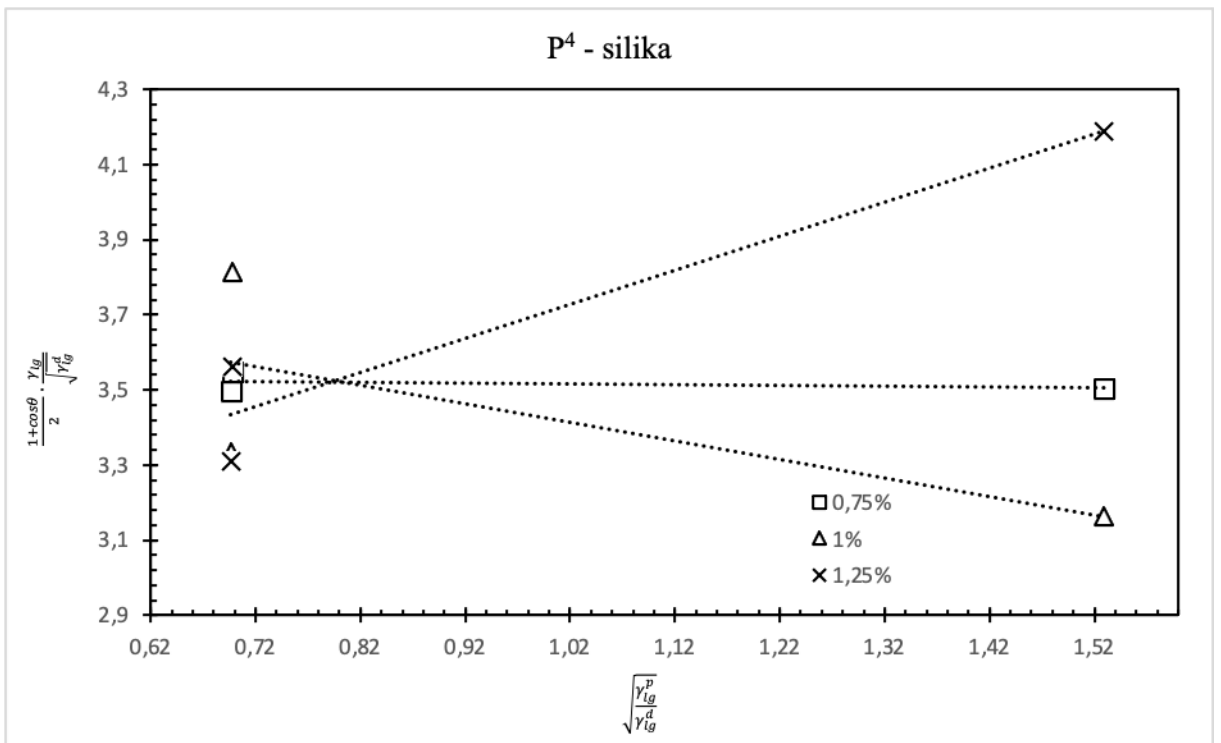
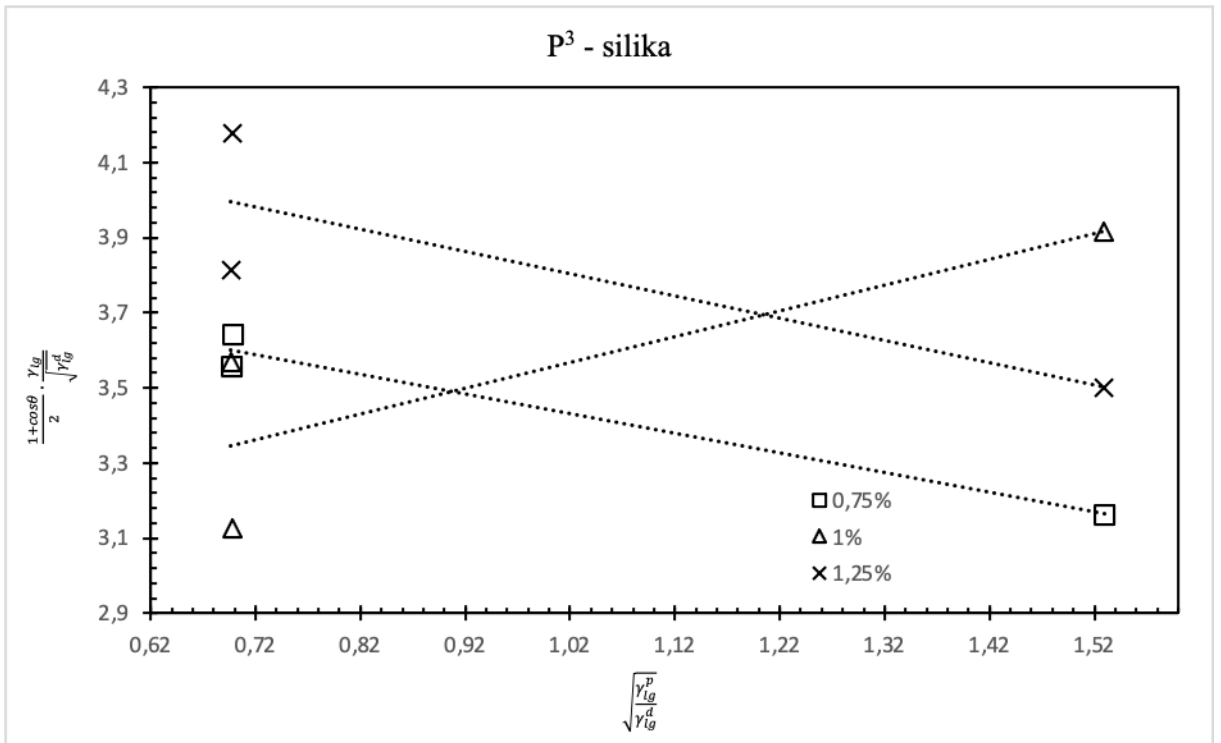
Příloha 2: OWRK grafy vzorků P¹⁻⁴ + ZnO



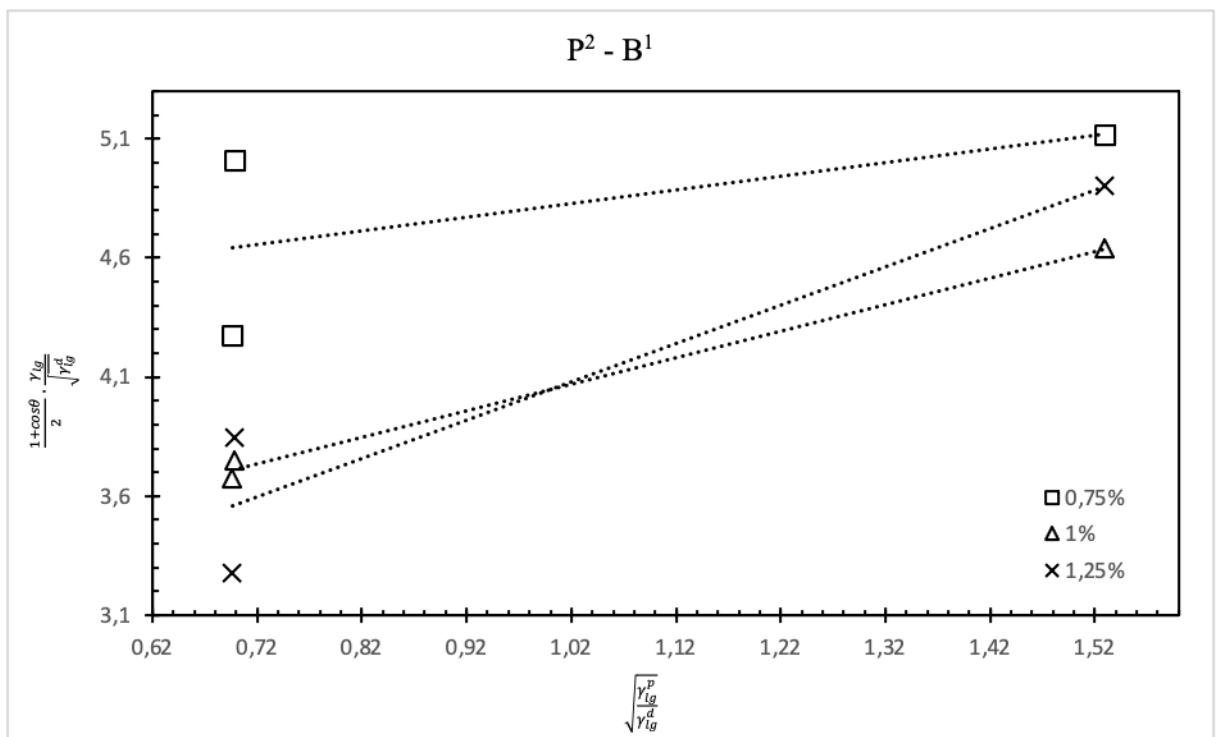
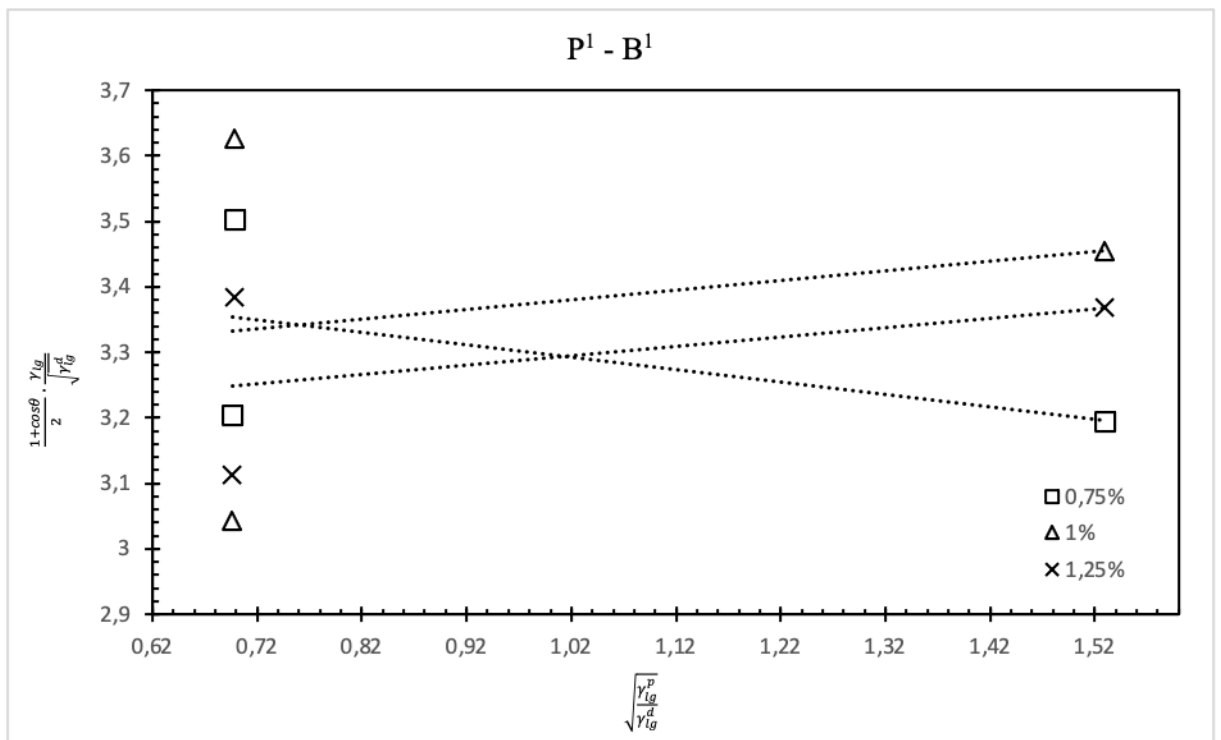


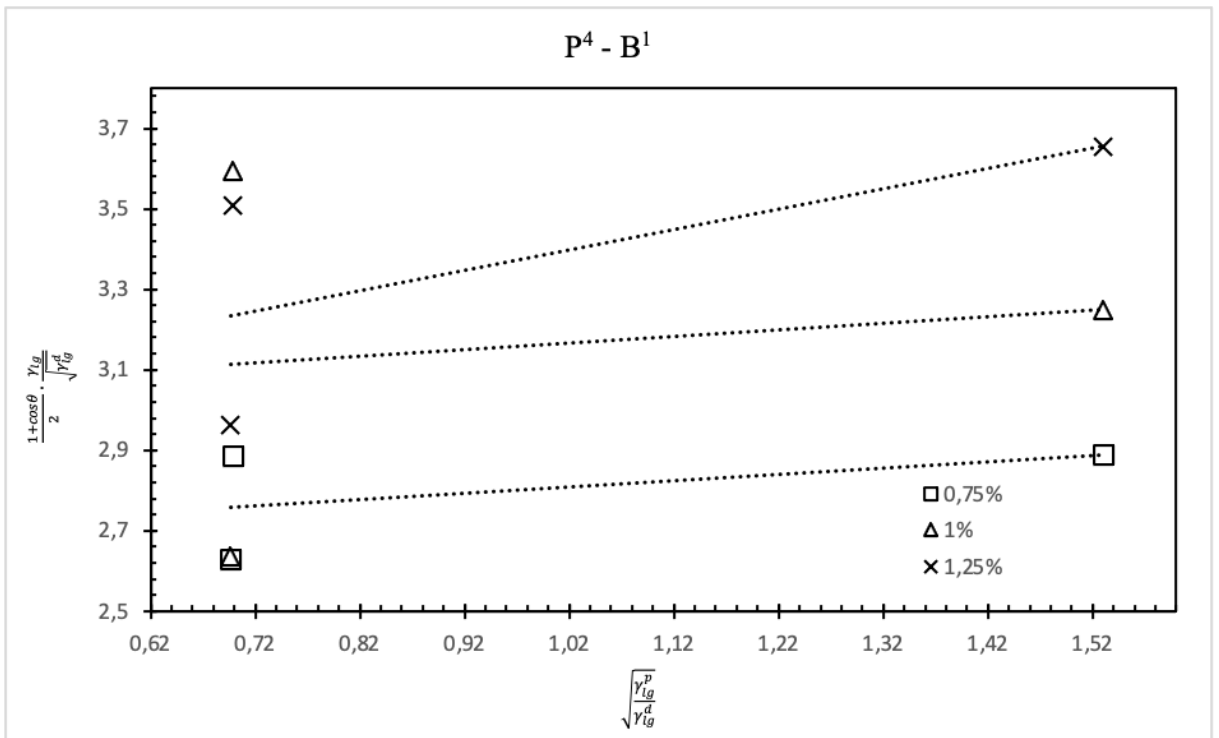
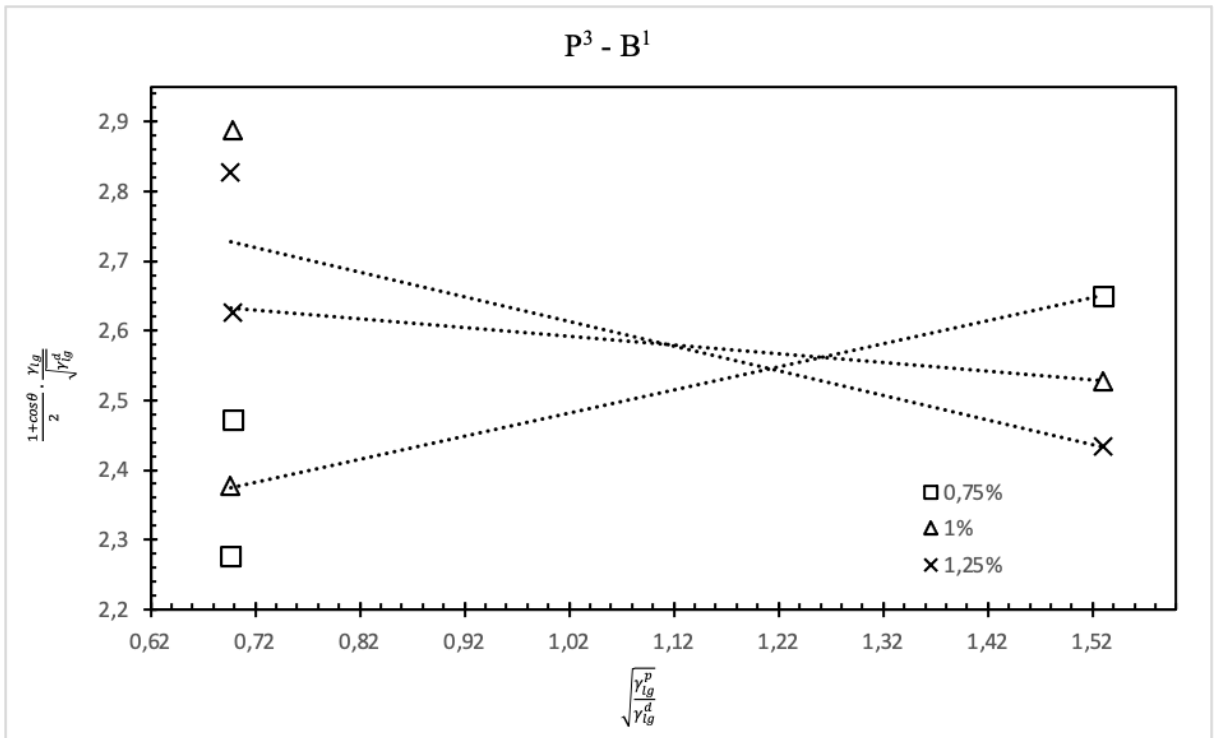
Příloha 3: OWRK grafy vzorků P¹⁻⁴ + hydrofobizovaná silika (HS)



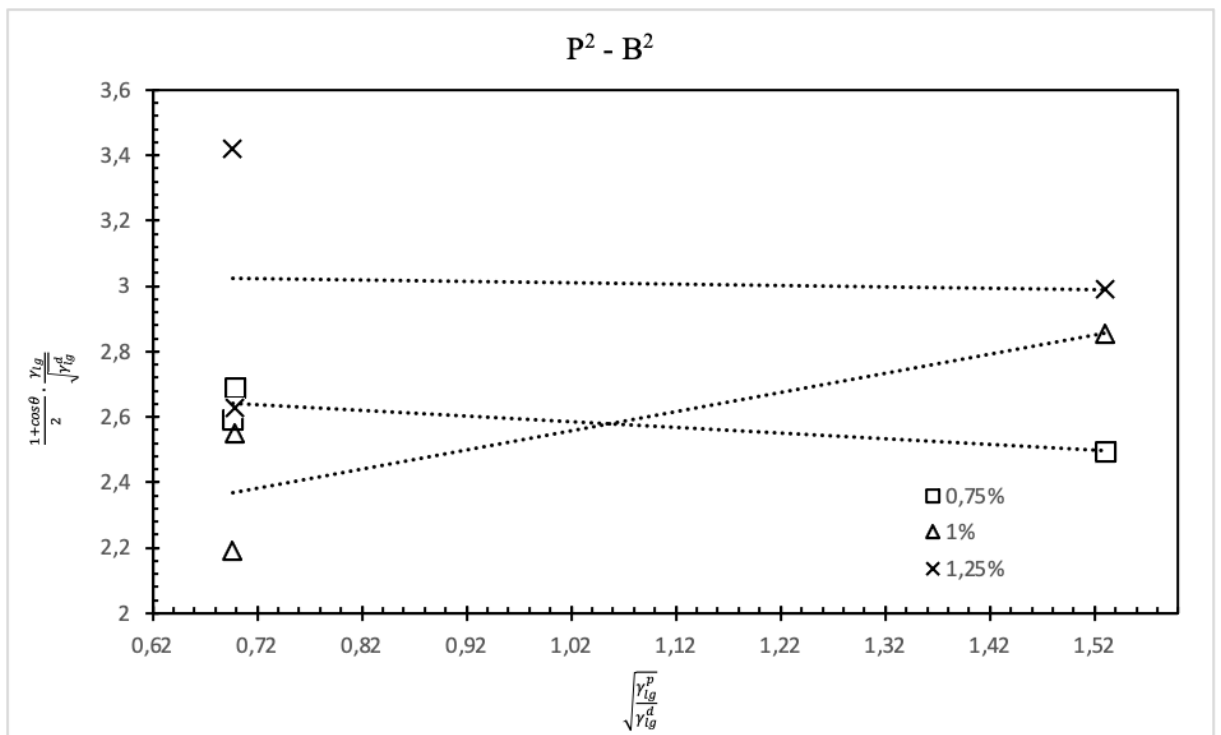
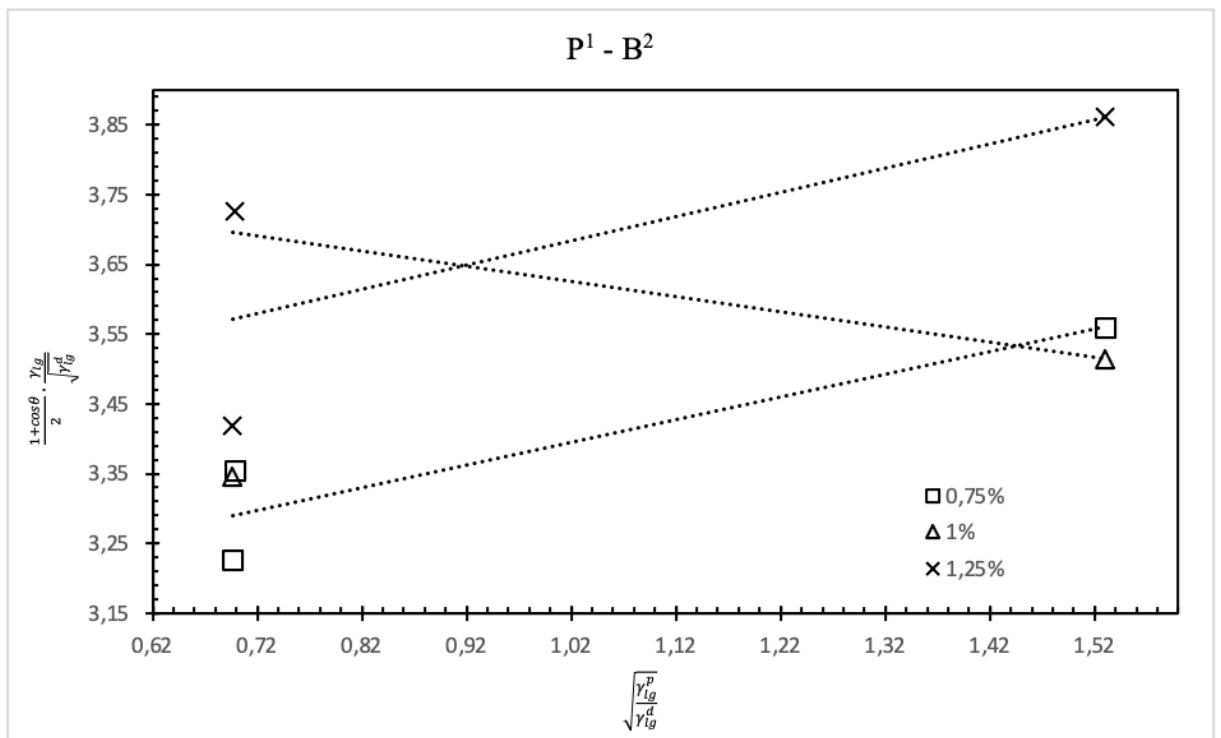


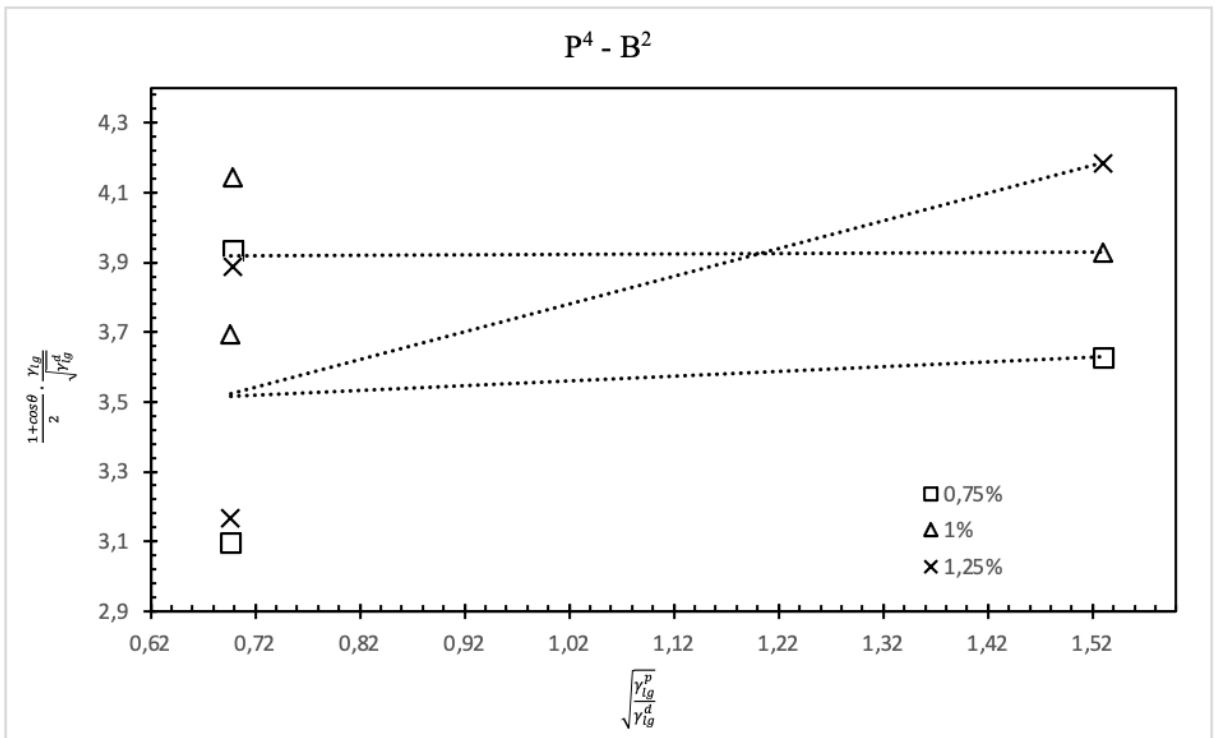
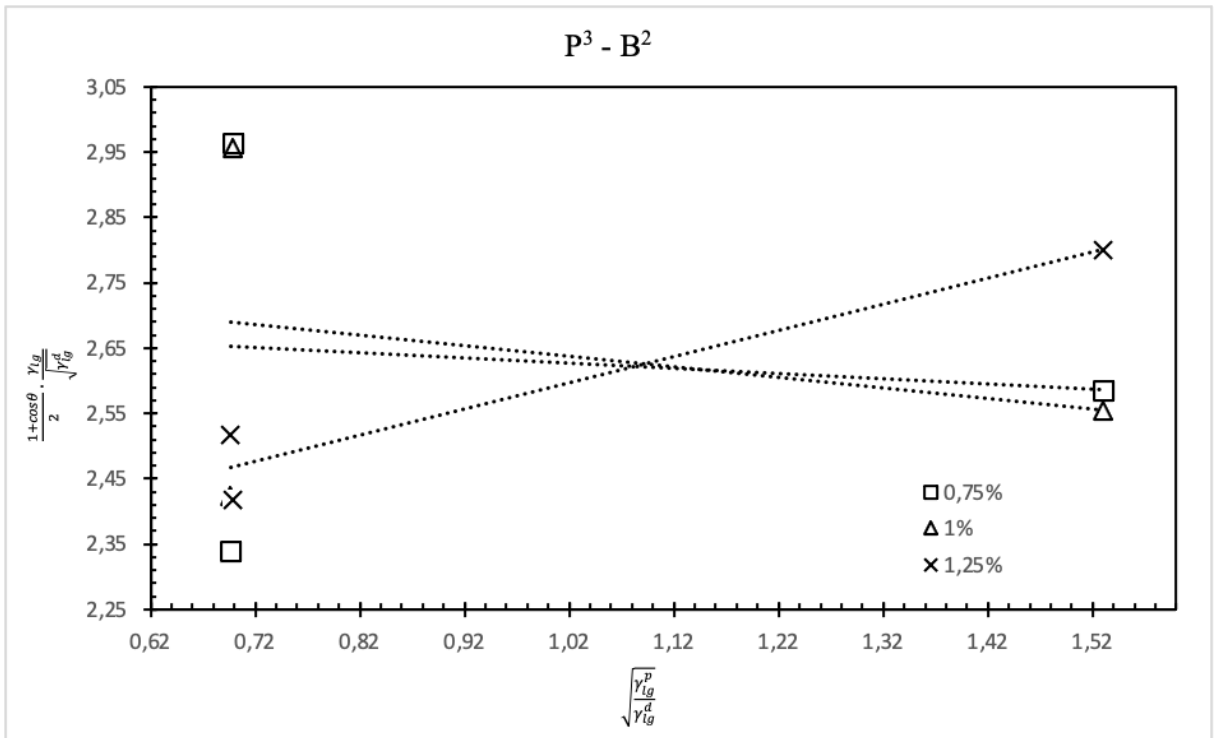
Příloha 4: OWRK grafy vzorků $P^{1-4} + B^1$



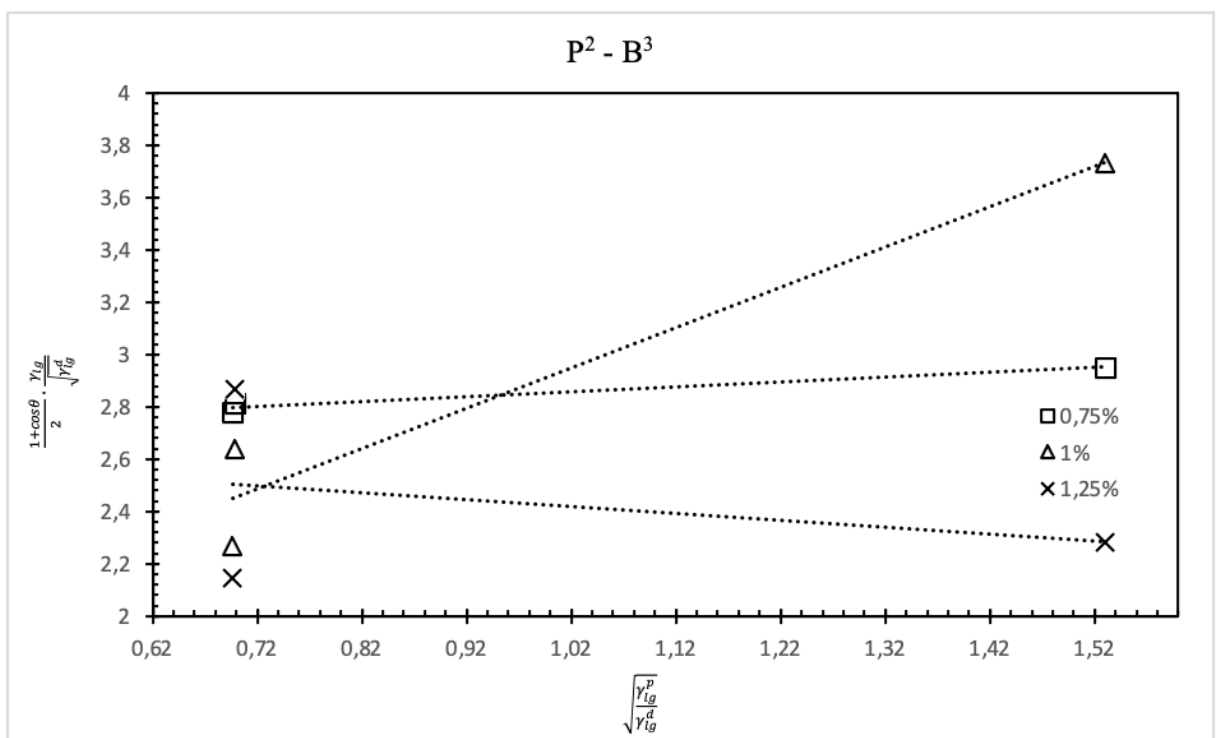
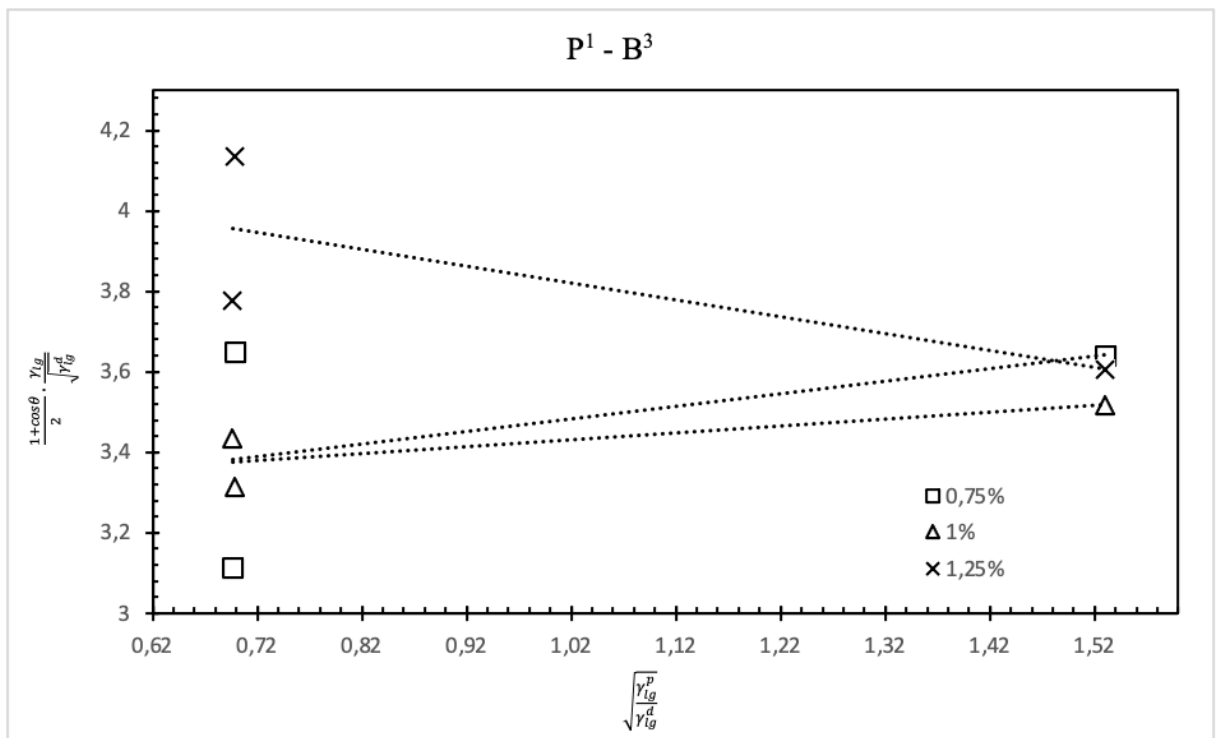


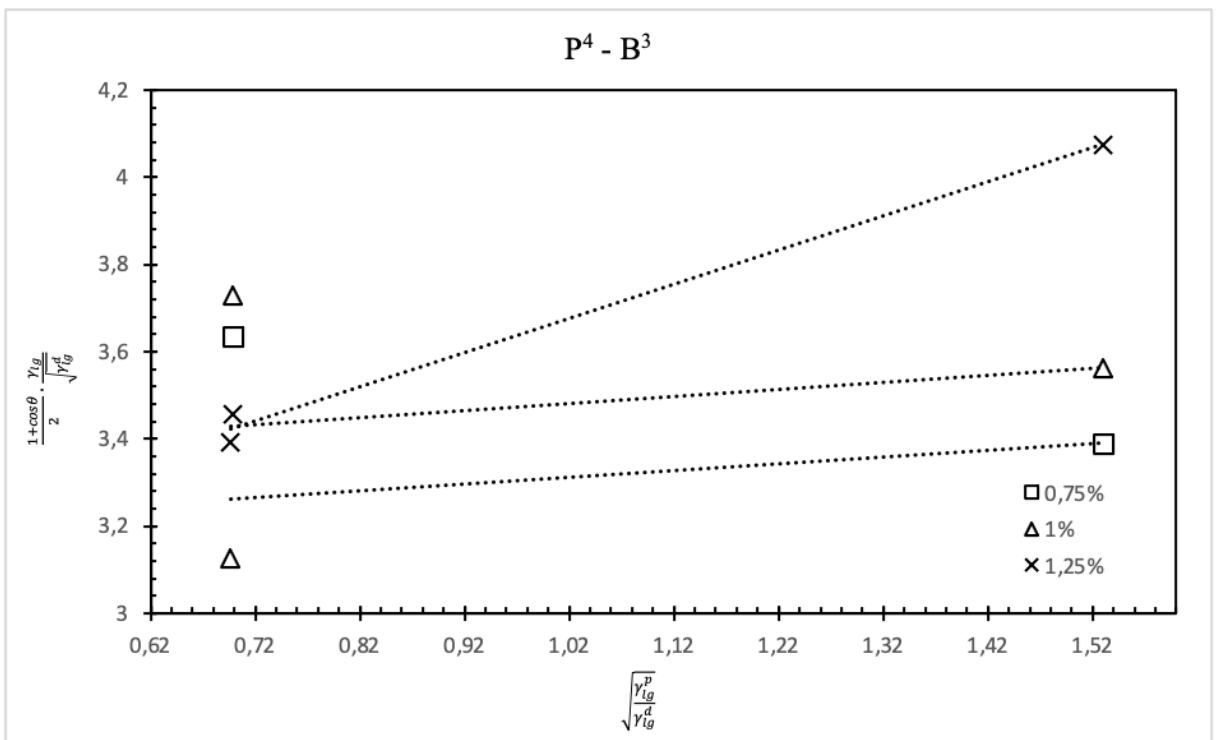
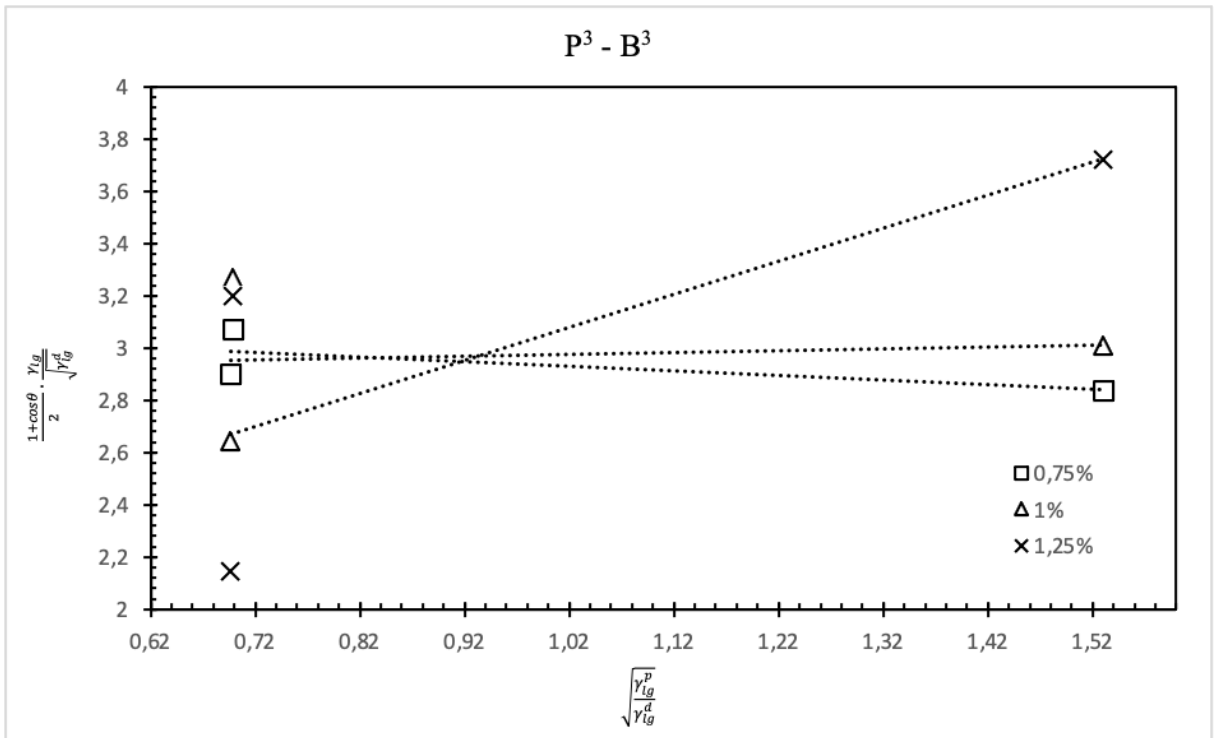
Příloha 5: OWRK grafy vzorků $P^{1-4} + B^2$



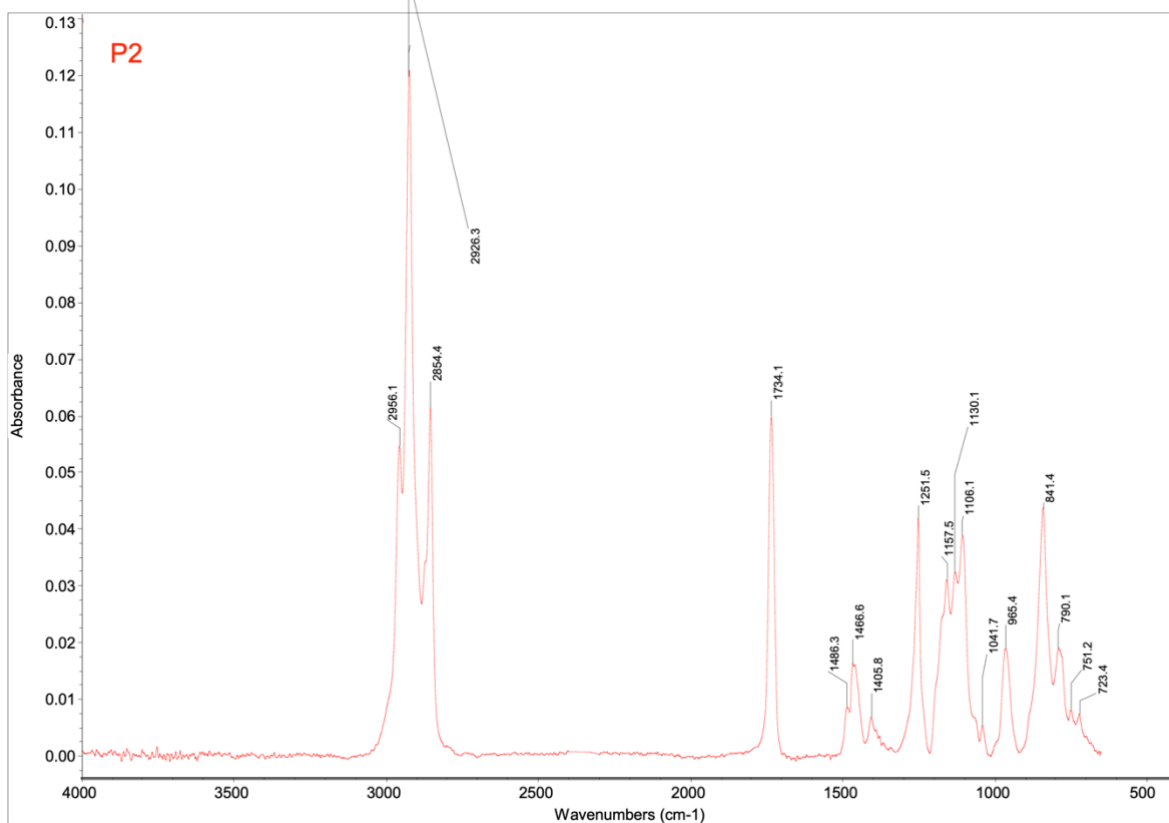
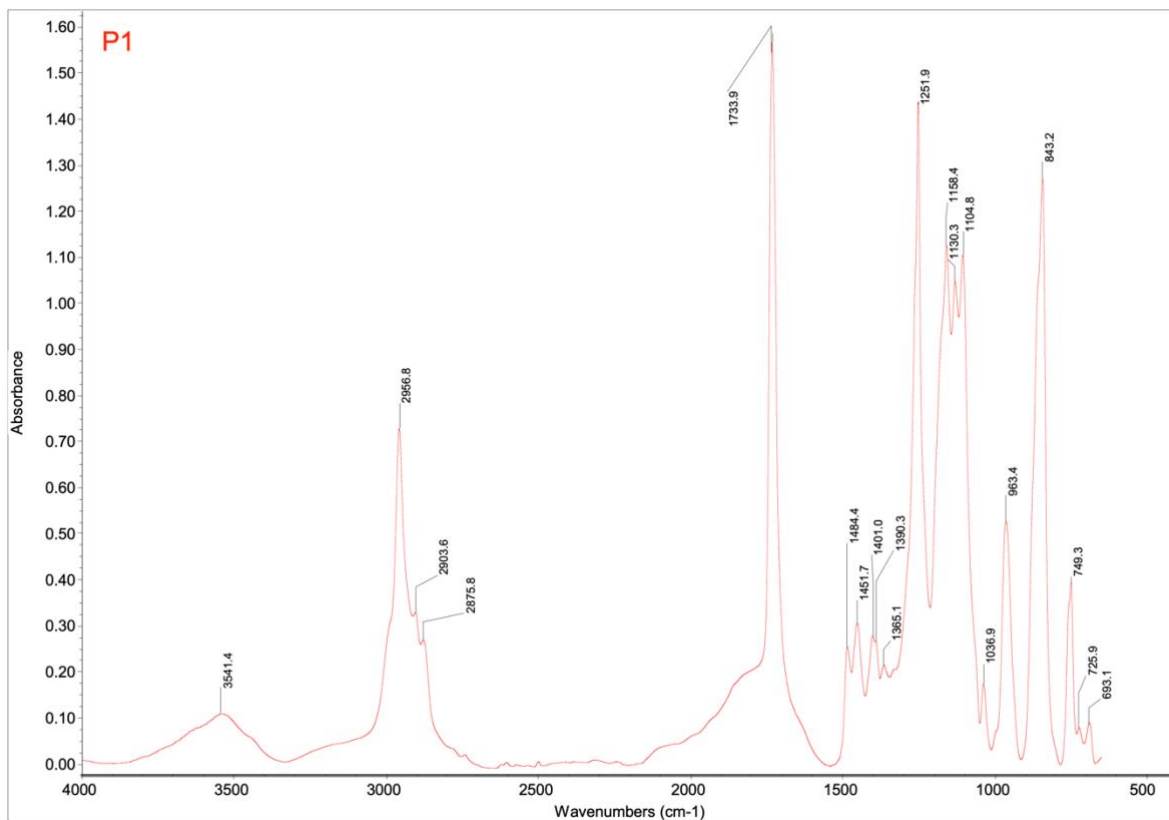


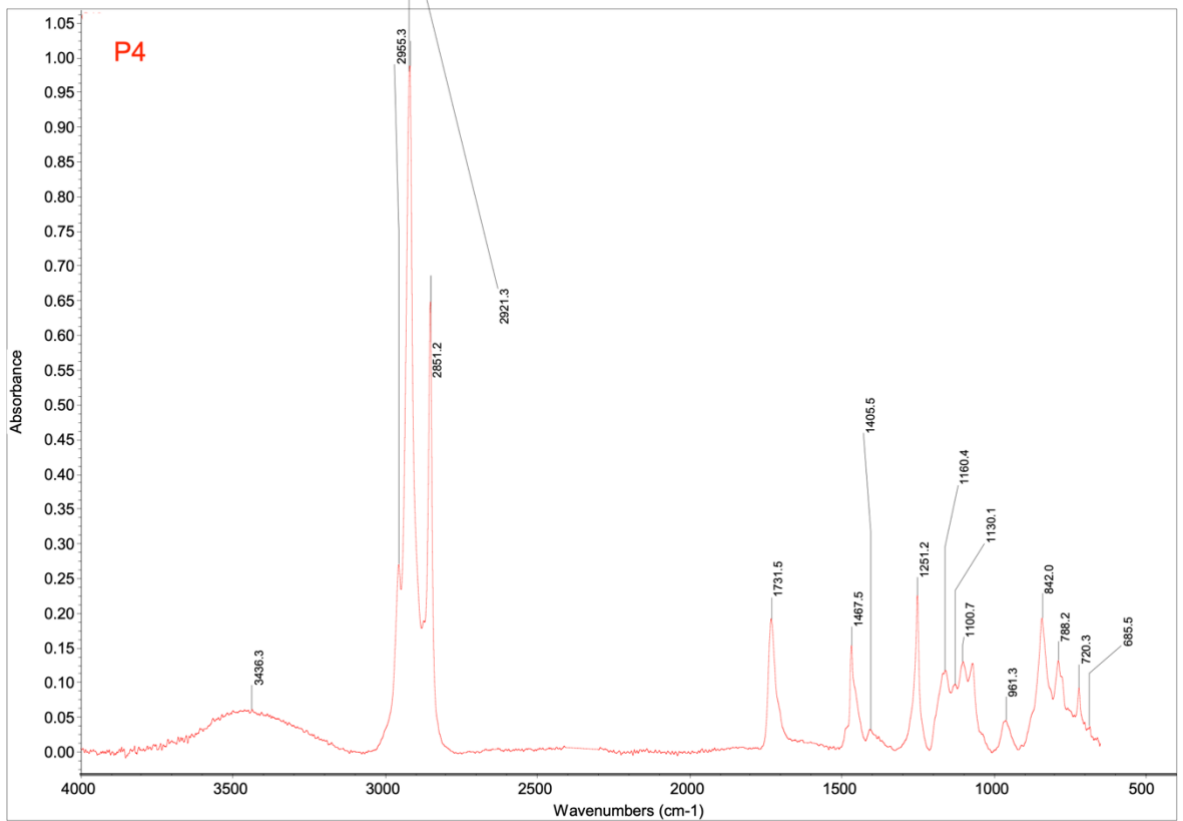
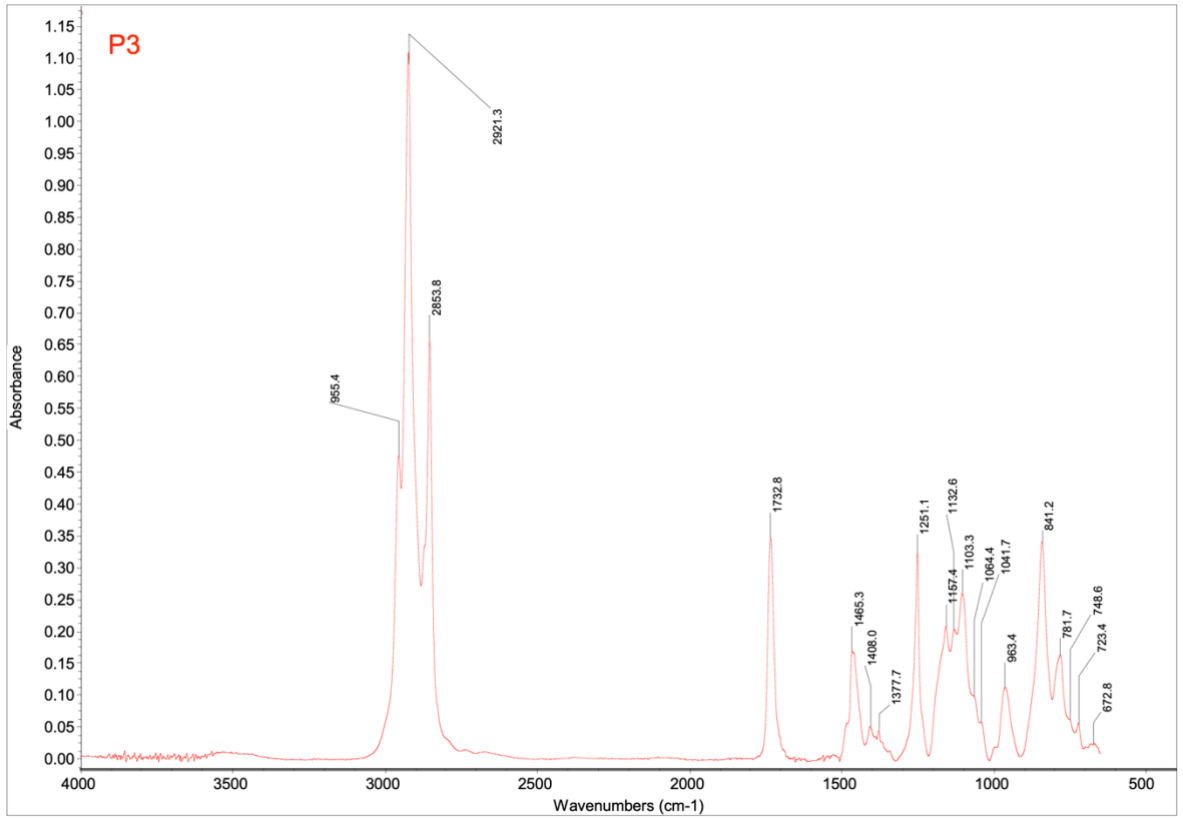
Příloha 6: OWRK grafy vzorků $P^{1-4} + B^3$





Příloha 7: IR spektra polymerů P1-4





Příloha 8: Zařízení pro měření kontaktních úhlů See System E a interface softwaru See System 7.0

