

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Epoxidace esterů a jejich využití pro další aplikace

Diplomová práce

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

The epoxidation of esters and their use in other applications
Diploma thesis

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Miroslav Douša**
Osobní číslo: **C20494**
Studijní program: **N0531A130035 Fyzikální chemie**
Téma práce: **Epoxidace esterů a jejich využití pro další aplikace**
Téma práce anglicky: **The epoxidation of esters and their use in other applications**
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši o epoxidaci olejů, esterů nebo vyšších mastných kyselin. Zaměřte se na použití různých typů výchozích surovin a typů katalýzy. Popište také možné využití vzniklých produktů.
2. Proveďte epoxidaci za různých podmínek (množství peroxidu vodíku, teplota, čas reakce, ...).
3. Produkty reakce analyzujte různými metodami.
4. Výsledky zhodnoťte a pokuste se najít vztahy mezi podmínkami reakce a kvantitou a kvalitou produktů. Vybrané epoxidy dále použijte pro další reakce.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

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

L.S.

doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem: „Epoxidace esterů a jejich využití pro další aplikace“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 6. 5. 2022

Bc. Miroslav Douša

Poděkování

Velmi rád bych poděkoval doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D., za pomoc a rady při psaní diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Davidu Kociánovi, za pomoc při měření u experimentální části a vyhodnocením dat.

Hlavně bych chtěl poděkovat rodičům za podporu při studiu na vysoké škole.

Anotace

Práce se zabývá epoxidací methylesterů řepkového a lněného oleje pomocí peroxidu vodíku a kyseliny mravenčí za různých reakčních podmínek (čas a teplota reakce, intenzita míchání, ...). V teoretické části jsou popsány vlastnosti olejů, methylesterů a epoxidovaných methylesterů, a zejména samotná epoxidační reakce. V experimentální části je popsána příprava epoxidovaných methylesterů z původního oleje (transesterifikace a epoxidace) a jednotlivá měření sledovaných vlastností (jodové číslo, epoxidový ekvivalent, kinematická viskozita, hustota,...). Byla provedena analýza vlivu jednotlivých proměnných na výsledné vlastnosti. Na finální vlastnosti epoxidovaných methylesterů má největší vliv teplota a reakční čas. Nezanedbatelný vliv mají molární poměry přidané kyseliny mravenčí a peroxidu vodíku. Jako nevýznamné parametry byly určeny intenzita míchání a použití katalyzátoru. V poslední části je popsáno využití epoxidovaných methylesterů v přípravě latexů, kde došlo ke změně vlastností jako lesk, tvrdost, dynamická viskozita, minimální filmotvorná teplota, ale snížil se výtěžek v důsledku většího vzniku nežádoucího koagulátu.

Klíčová slova: Epoxidace, oleje, optimalizace, methylestery, emulzní polymerace

Annotation

This thesis is focused on the epoxidation of methyl esters of rapeseed and linseed oil using hydrogen peroxide and formic acid in various reaction conditions (reaction time and temperature, agitation intensity, etc.). In the theoretical part, properties of vegetable oils, methyl esters and epoxidized methyl esters and mainly the epoxidation reaction is described. In the experimental part, the preparation of epoxidized methyl ester from origin oil and measuring of chosen physical-chemical properties such as iodine value, epoxy equivalent, kinematic viscosity, density, etc. is described. The relation between reaction conditions and properties of formed epoxides was described by statistical analysis. The most important influence on final properties have reaction temperature and time. The molar ratio of formic acid and hydrogen peroxide have also important, but smaller effect. The insignificant parameters are agitation intensity and catalyst usage. In the last part, the formed epoxides were applied for the preparation of latex. Application of oil methyl esters into latex with methyl esters change some properties, but disadvantage is lower yield caused by higher formation of undesirable coagulate.

Keywords: Epoxidation, oils, optimization, methyl esters, emulsion polymerization

Obsah

0. Úvod.....	13
1. Teoretická část.....	15
1.1. Oleje.....	15
1.1.1. Chemická úprava olejů.....	16
1.1.2. Vlastnosti olejů a esterů.....	18
1.2. Epoxidace.....	20
1.2.1. Homogenní epoxidace.....	20
1.2.2. Optimalizace podmínek.....	22
1.2.3. Vlastnosti a využití epoxidovaných ME.....	27
1.2.4. Akrylace epoxidovaných ME a emulzní polymerace.....	28
1.3. Analytické metody.....	29
1.3.1. Jodové číslo.....	29
1.3.2. Epoxidový ekvivalent.....	30
1.3.3. Měření viskozity.....	31
1.3.4. Měření hustoty.....	31
1.3.5. Kapalinová chromatografie.....	32
1.3.6. Infračervená spektrometrie.....	32
2. Experimentální část.....	33
2.1. Použité chemikálie.....	33
2.2. Transesterifikace.....	33
2.3. Epoxidace.....	34
2.4. Analytické metody.....	38
2.5. Využití epoxidů - syntéza latexu.....	41
2.5.1. Měřené vlastnosti latexů.....	42
3. Výsledky a diskuze.....	45
3.1. Vliv času reakce.....	45

3.2.	Infračervená spektra	46
3.3.	Optimalizace reakčních podmínek epoxidace ME.....	48
3.3.1.	Jodové číslo.....	49
3.3.2.	Epoxidový ekvivalent	52
3.3.3.	Viskozita	54
3.3.4.	Hustota	55
3.3.5.	Konverze nenasycených ME (HPLC).....	56
3.3.6.	Celkové zhodnocení.....	58
3.4.	Další měření	59
3.4.1.	Obsah vody	59
3.4.2.	Oxidační stabilita	60
3.4.3.	Simulovaná destilace	60
3.5.	Využití epoxidovaných esterů – akrylace a příprava latexů	62
3.5.1.	Vlastnosti připravených latexů	62
4.	Závěr	65
5.	Seznam literárních zdrojů	67

Seznam obrázků a tabulek

• Seznam obrázků

Obr. 1: Schematický vzorec triacylglycerolu	16
Obr. 2: Reakce triacylglycerolů	17
Obr. 3: Vznik peroxokyseliny [19]	21
Obr. 4: Mechanismus epoxidace dvojné vazby [20].....	21
Obr. 5: Vedlejší reakce epoxidace [19]	22
Obr. 6: Vliv teploty reakce na výtěžek oxiranu [25]	23
Obr. 7: Výtěžek oxiranu různými katalyzátory [26].....	24
Obr. 8: Grafy optimalizace parametrů z článku [27]	25
Obr. 9: Výtěžek oxiranu na teplotě [29]	26
Obr. 10: Schéma reakcí epoxidu ME kyseliny olejové vedoucí ke vzniku polymeru.....	29
Obr. 11: Rotační a Ubbelohdeho viskozimetr [39].....	31
Obr. 12: Reakční aparatura pro epoxidaci	34
Obr. 13: Oxidační stabilita.....	40
Obr. 14: Přístroj pro měření minimální filmotvorné teploty	43
Obr. 15: Graf závislosti IČ, EE a viskozity na čase u epoxidace ME lněného oleje.....	45
Obr. 16: Porovnání IČ spekter ME lněného oleje a ME řepkového oleje	47
Obr. 17: Porovnání IČ spekter ME a epoxidovaného ME z řepkového oleje	47
Obr. 18: Porovnání IČ spekter ME a epoxidovaného ME z lněného oleje.....	48
Obr. 19: Záznam simulované destilace pro X2.....	61

• Seznam tabulek

Tab. 1: Složení vybraných olejů [3].....	15
Tab. 2: Vybrané vlastnosti olejů a ME [8].....	18
Tab. 3: Viskozity vybraných olejů a jejich FAME a jejich epoxidované formy [28]	27
Tab. 4: Minimální a maximální hodnoty proměnných při optimalizaci epoxidace.....	35
Tab. 5: Plánování pokusů PB (normované hodnoty)	35
Tab. 6: Navážky a parametry experimentů epoxidace.....	37
Tab. 7: Navážky jodové číslo	38
Tab. 8: Navážky pro emulzní polymeraci.....	42
Tab. 9: Vzhledové vlastnosti nátěru	44

Tab. 10: Hodnoty JČ, EE a kinematické viskozity u experimentů A1, A2 a A3.....	46
Tab. 11: Normované vstupní parametry	49
Tab. 12: Stanovení jodového čísla	50
Tab. 13: Výsledky analýzy pro úbytek JČ	50
Tab. 14: Zpřesněné výsledky analýzy pro úbytek JČ	51
Tab. 15: Stanovení epoxidového ekvivalentu	52
Tab. 16: Výsledky analýzy pro epoxidový ekvivalent	53
Tab. 17: Stanovení kinematické viskozity	54
Tab. 18: Výsledky analýzy pro kinematickou viskozitu.....	54
Tab. 19: Stanovení hustoty	55
Tab. 20: Výsledky analýzy pro hustotu	56
Tab. 21: Stanovení konverze nenasycených ME	57
Tab. 22: Výsledky analýzy konverze nenasycených ME (HPLC)	57
Tab. 23: Obsah vody ve vzorcích	59
Tab. 24: Hodnoty indukční periody a kinematické viskozity po oxidaci	60
Tab. 25: Výsledky simulované destilace	61
Tab. 26: Porovnání JČ a EE u modifikovaných ME řepkového oleje	62
Tab. 27: Obsah sušiny a koagulátu	63
Tab. 28: Dynamické viskozita a minimální filmotvorná teplota připravených latexů	63
Tab. 29: Hodnoty tvrdosti a lesku nátěrů.....	64
Tab. 30: Vyhodnocení vzhledu latexů	64

Seznam zkratek a značek

ME	methylester
FAME	methylester vyšší mastné kyseliny
FA	kyselina mravenčí
C=C	dvojně vazby mezi uhlíky v uhlíkatém řetězci
IČ	infračervený
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
AMO	akrylovaný methylester řepkového oleje
JČ	jodové číslo [g I ₂ /100 g]
EE	epoxidový ekvivalent [mol oxiran/1 kg]
ν	kinematická viskozita [mm ² /s]
ρ	hustota [g/cm ³]
η	dynamická viskozita [mPa·s]
$J\check{C}_0$	jodové číslo na počátku reakce [g I ₂ /100 g]
MP_{KM}	molární poměr kyseliny mravenčí k C=C
MP_{PV}	molární poměr peroxidu vodíku k C=C
T	teplota reakce [°C]
RPM	počet otáček míchadla za minutu [rpm]
K	katalyzátor 0,6 ml 1 % H ₂ SO ₄
t	čas reakce [hod]

0. Úvod

V dnešní době neustále roste spotřeba surovin ze všech odvětví průmyslu a hlavně produktů z neobnovitelných zdrojů. Ropa patří mezi nejvyužívanější zdroje a vyrábí se z ní celá škála meziproductů, maziv, paliv, plastů a dalších produktů, ale pomalu a jistě zásoby ropy na Zemi docházejí. Postupně se hledají nové alternativní zdroje s vyššími nároky na ekologii a obnovitelnost. V zemích bez přírodních zásob ropy je nahrazení a ovládnutí nových obnovitelných zdrojů zásadním strategickým krokem k dosažení nezávislosti na jiných státech a zvládnutí případných výpadků dodávek ropných produktů.

Jedním z nejvyužívanějších chemických produktů jsou minerální oleje, které můžeme získávat mnoha způsoby. Nejčastěji se minerální oleje získávají z ropy vakuovou destilací, kde ze směsi postupně získáváme oleje s různou viskozitou. Z chemického hlediska se jedná o alkany a cykloalkany s různou délkou uhlíkatého řetězce často obsahující další aditiva pro zlepšení požadovaných vlastností. Polymerací jednoduchých organických látek jako je eten nebo buten získáváme syntetické oleje, u nichž lze zajistit požadované vlastnosti přesně danými podmínkami výroby. Oleje vyrobené z ropy nebo jiných organických prekurzorů mají v dnešní době široké uplatnění a jejich výroba je technologicky zvládnuta, ale vyskytuje se problém s následnou likvidací a vlivem na životní prostředí. [1]

Alternativou jsou různé rostlinné oleje, které se získávají lisováním plodů a semen rostlin, a stávají se tak ekologičtější a obnovitelnější variantou. Přírodní původ rostlinných olejů zaručuje netoxicitu pro živé organismy a snadnější odbouratelnost. Rostlinné oleje se využívají hlavně v potravinářství a kosmetických výrobcích, ale začínají se více využívat v chemickém průmyslu na výrobu bionafty, lubrikantů a jako zdroj různých uhlovodíků.

Oleje jsou směsí esterů chemicky vázaných vyšších mastných kyselin a glycerolu neboli triacylglycerolů, které slouží jako surovina pro výrobu dalších sloučenin například: i) kyselou hydrolyzou se rozkládají na volné mastné kyseliny a glycerol, ii) zásaditou hydrolyzou dochází ke zmýdelnění a vznikají soli vyšších mastných kyselin, které se využívají jako mýdla. Reakcí s NaOH vznikají mýdla tuhá a s KOH mýdla gelovitá. Další reakcí triacylglycerolů je transesterifikace, při které dochází k výměně glycerolu za nižší alkoholy jako metanol nebo etanol. Z řepkového oleje se transesterifikací vyrábí methylestery, které slouží jako biosložka v naftě.

Vyšší mastné kyseliny jako olejová, linolová a linolenová obsahují v uhlíkatém řetězci dvojně vazby, které fungují jako chemická reakční centra. Oleje s relativně vysokým obsahem dvojných vazeb vysychají (tvrdnou), neboť dojde k interakci dvojně vazby se vzdušným kyslíkem a polymerizaci pomocí kyslíkových můstků. Tyto oleje se používají jako základ fermeží, olejů a laků s přídavkem oxopolymeračních katalyzátorů urychlujících zesíťování. Používají se na nátěry dřevěných konstrukcí i díky svému hydrofobnímu charakteru.

Dvojně vazby mají význam pro další úpravu olejů, která často probíhá pomocí epoxidace. Při epoxidaci zanikne dvojná vazba a dojde k navázání kyslíku za vzniku oxiranové skupiny. Vzniklé epoxidy mohou sloužit jako meziprodukt pro navázání dalších funkčních skupin, jelikož jejich reaktivita je vyšší než samotné dvojně vazby. Epoxidací olejů dojde ke zvýšení viskozity a zvýšení oxidační stability, což jsou žádané vlastnosti pro průmyslová maziva.

Různým zpracováními přírodních olejů získáváme přírodní alternativu k mnoha syntetickým produktům, které získáváme z neobnovitelných zdrojů. Postupným nahrazováním můžeme snížit ekologickou zátěž a snížit závislost na ubývajících zásobách ropy a uhlí.

1. Teoretická část

1.1. Oleje

Rostlinné oleje se průmyslově vyrábí lisováním semen a plodů různých rostlin. Hlavní složkou olejů jsou triacylglyceroly, a dále mohou obsahovat diacylglyceroly, monoacylglyceroly, volné mastné kyseliny, vitamíny, barviva a další látky. Složení olejů je různé podle druhu rostliny, ale na složení mají vliv i podmínky pěstování. [2]

Nejvýraznější změny ve složení jsou v obsahu různých vázaných mastných kyselin. Mastné kyseliny dělíme podle obsahu dvojných vazeb na nasycené a nenasycené. Nasycené kyseliny neobsahují v uhlíkatém řetězci žádné dvojně vazby a v olejích se vyskytují kyseliny laurová, myristová, stearová a palmitová. Nenasycené mastné kyseliny se dělí podle počtu dvojných vazeb na mononenasyčené s jednou dvojnou vazbou a polynasyčené s vyšším počtem dvojných vazeb. Nejvíce zastoupené nenasycené kyseliny jsou olejová, linolová a linolenová. Obsah dvojných vazeb v oleji je nejčastěji udáván jodovým číslem (JČ), které je popsáno v kapitole 1.3.1 Jodové číslo. [2] Složení vybraných olejů v tab. 1 je pouze přibližné, protože není pokaždé stejné a zastoupení jednotlivých mastných kyselin se pohybuje v určitém rozmezí. V olejích se vyskytují i další mastné kyseliny, které jsou zastoupeny v minoritním množství.

Tab. 1: Složení vybraných olejů [3]

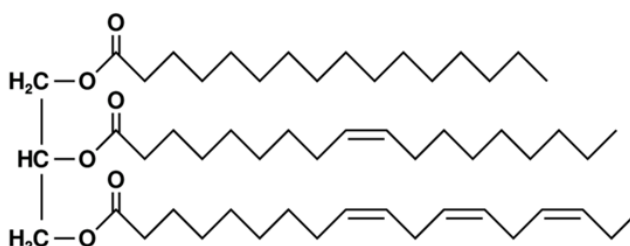
Olej	Mastné kyseliny [hm. %]							
	nasycené				nenasycené			
	laurová 12:0 $C_{12}H_{24}O_2$	myristová 14:0 $C_{14}H_{28}O_2$	palmitová 16:0 $C_{16}H_{32}O_2$	stearová 18:0 $C_{18}H_{36}O_2$	olejová 18:1 $C_{18}H_{34}O_2$	linolová 18:2 $C_{18}H_{32}O_2$	linolenová 18:3 $C_{18}H_{30}O_2$	gondová 20:1 $C_{20}H_{38}O_2$
Palmový	0,36	1,13	42,31	4,27	40,9	10,07	0,28	0,16
Sojový	0,08	0,12	11,5	4,11	23,5	53,33	6,76	0,22
Řepkový	-	0,04	4,06	1,54	62,29	20,65	8,71	1,09
Slunečnicový	-	0,04	6,35	3,92	20,91	67,58	0,17	0,11
Kokosový	46,7	18,75	9,73	2,78	6,86	2,25	0,04	0,03
Olivový	-	0,08	11,26	2,79	74,52	9,82	0,51	0,29
Lněný	0,03	0,04	5,18	3,26	19,04	16,12	54,59	0,07

Nejpěstovanější olejinou v České republice i Evropské unii je řepka olejná, jejíž semena obsahují přibližně 50% oleje. Řepkový olej má vysoký obsah nenasycených mastných kyselin (hlavně olejové) a nízký obsah nasycených mastných kyselin. Obsahuje i vyšší množství kyseliny linolové a linolenové, které mají pozitivní vliv na udržování normální hladiny

cholesterolu v krvi, a proto se často využívá v potravinářském průmyslu a na smažení v domácnostech. Dalším hlavním využitím je výroba ekologických průmyslových maziv a methylesteru (MEŘO), který slouží jako biosložka přidávaná do motorové nafty. [4]

1.1.1. Chemická úprava olejů

Triacylglyceroly mají ve své molekule dvě reaktivní místa, na kterých může jednoduše probíhat chemická reakce. Na obr. 1 je zobrazen heterotriacylglycerol, který má na každé esterové vazbě navázanou jinou mastnou kyselinu, v tomto případě palmitovou, olejovou a linolenovou. Všechny následující zmíněné reakce jsou schematicky znázorněny na obr. 2.



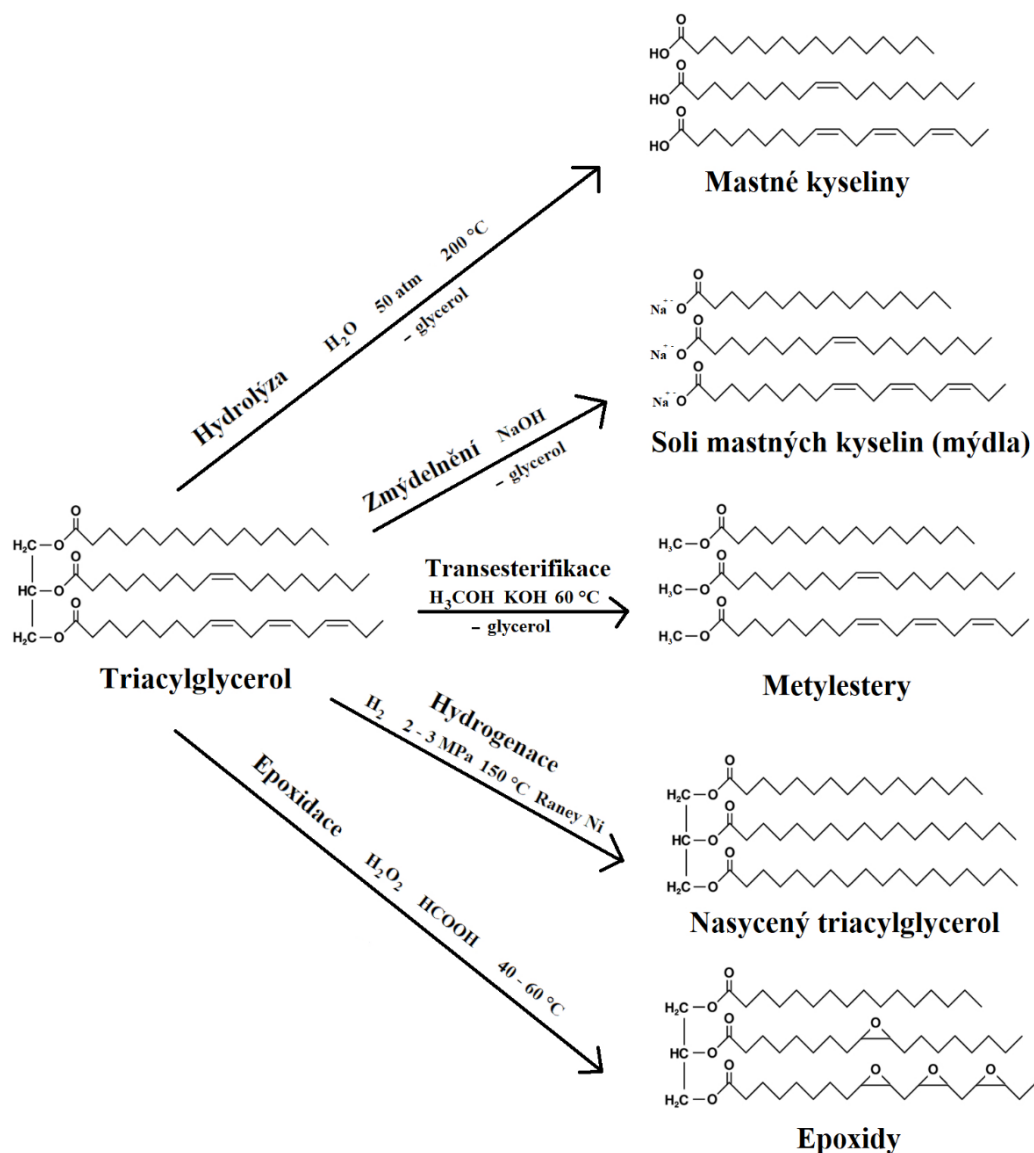
Obr. 1: Schematický vzorec triacylglycerolu

Prvním místem je esterová vazba mezi mastnou kyselinou a glycerolem, která může podléhat hydrolýze nebo transesterifikaci. Kyselá hydrolýza probíhá v kyselém prostředí za přítomnosti vody a dochází k rozštěpení esteru na glycerol a karboxylové kyseliny. Při alkalické hydrolýze neboli zmýdelnění reaguje ester s hydroxidem (KOH, NaOH) za vzniku glycerolu a soli mastné kyseliny, které se využívají jako mýdla. [5]

Glycerol vázaný esterovou vazbou se nahrazuje jednoduchými alkoholy pomocí transesterifikace. Reakce se realizuje vícero způsoby. Homogenně katalyzovaná transesterifikace probíhá buď kysele (H_2SO_4 , HCl) nebo bazicky (KOH, NaOH). Druhý způsob je heterogenní katalýza bazická (směsné oxidy, MgO, ...) nebo kyselá (iontoměniče, zeolity a další). Třetím způsobem je katalýza pomocí enzymů (lipasy). Transesterifikace může probíhat i bez katalyzátoru za použití superkritického metanolu. Při transesterifikaci se uvolní z esterové vazby glycerol a je nahrazen nižším alkoholem, nejčastěji metanolem, etanolem nebo butanolem, za vzniku tří molekul jednoduchých esterů. Hlavní využití mají methylestery řepkového oleje, které se využívají jako biosložka přidávaná do motorové nafty. Methylestery lze dále chemicky upravit například epoxidací pro zlepšení vlastností pro další využití. [6]

Druhým reaktivním místem jsou dvojně vazby v uhlíkatém řetězci mastných kyselin. Dvojná vazba je místem nenasycenosti a může na ní probíhat adiční reakce. U olejů se nejčastěji provádí

hydrogenace. Při hydrogenaci reagují dvojně vazby mastných kyselin s plynným vodíkem za přítomnosti katalyzátoru na bázi niklu. Tento proces se nazývá ztužování tuků a slouží ke snížení nasycenosti oleje, což se projeví zvýšením bodu tání a následným tuhnutím. Hydrogenace má význam v potravinářském průmyslu při výrobě margarínů. Nasycený triacylglycerol může podléhat další hydrogenaci, kde nejdříve dojde k rozštěpení esterové vazby a dále štěpení na směs uhlovodíků označovaných HVO (hydrotreated vegetable oil). [7]



Obr. 2: Reakce triacylglycerolů

Na dvojně vazbě může probíhat oxidace, která je často nežádoucím jevem snižujícím kvalitu oleje. Naopak epoxidací dvojně vazby můžeme kladně zlepšit určité vlastnosti jako viskozitu, oxidační stabilitu a nalézt další využití rostlinných olejů například jako maziva nebo aditiva. Epoxidace bude popsána v kapitole 1.2.

1.1.2. Vlastnosti olejů a esterů

U olejů a vyrobených esterů sledujeme a měříme změnu vlastností v závislosti na budoucím využití. Nejčastěji se měří oxidační stabilita, viskozita, bod zákalu nebo hustota. Různé zastoupení nasycených a nenasycených mastných kyselin v jednotlivých olejích má vliv na jejich vlastnosti. Hodnoty vybraných vlastností řepkového, palmového a slunečnicového oleje a ME v tab. 2.

Tab. 2: Vybrané vlastnosti olejů a ME [8]

	Řepkový		Palmový		Sojový	
	Olej	ME	Olej	ME	Olej	ME
Jodové číslo [g I ₂ /100 g]	116,1		54,0		125,5	
Hustota, 40 °C [kg/cm ³]	0,90	0,87	0,90	0,86	0,91	0,87
Kinematická viskozita, 40 °C [mm ² /s]	35,71	4,53	41,93	4,69	31,74	4,37
Oxidační stabilita, 110 °C [h]	5,64	7,08	0,08	23,56	6,09	4,08
Bod zákalu [°C]	-	-3	-	13	-	1
Bod tečení [°C]	-	-9	-	15	-	1

Oxidační stabilita

Stabilita na vzduchu je jedním z nejdůležitějších parametrů, který je u olejů a následných produktů sledován. Nejnáchylnější na degradaci jsou dvojně vazby v uhlíkatém řetězci, které podléhají rozkladu a oxidaci, ale může docházet i k hydrolyze. Oxidační stabilita se měří při určité teplotě a určí se indukční perioda, která udává čas od počátku měření do okamžiku změny měřené veličiny. [9] Podle obsahu mastných kyselin s násobnými vazbami dělíme oleje na nevysychavé, polovysychavé a vysychavé.

Nevysychavé oleje obsahují nižší množství mastných kyselin s dvojnými vazbami a nedochází na vzduchu k jejich degradaci. Mají jodové číslo nižší než 100 g I₂/100g. Patří mezi ně palmový, olivový nebo kokosový olej a používají se hlavně v potravinářském průmyslu. [10]

U vysychavých olejů je obsah dvojných vazeb vysoký, což zvyšuje nestabilitu na vzduchu a dochází k polymeraci. Jodové číslo má hodnotu vyšší než 170 g I₂/100g. Tyto oleje se používají jako příměs do nátěrových hmot nebo přímo jako samostatné nátěry na dřevo. Po natření vytvoří film, který polymerací během pár dnů vytvrdne. Mezi vysychavé oleje řadíme lněný, konopný a ořechový. [10]

Na pomezí jsou oleje polovysychavé s jodovým číslem mezi 100 a 170 g I₂/100g, které nemají dostatek dvojných vazeb k polymeraci, ale dochází k oxidaci dvojných vazeb pomocí vzdušného kyslíku. Dojde k adici molekuly O₂ na dvojnou vazbu, čímž vznikají nežádoucí produkty jako aldehydy a ketony. Tento proces se nazývá žluknutí a oleje ztrácejí přirozené vlastnosti, mění se jejich vůně i chuť a stávají se zdraví škodlivé. Nejpoužívanějšími polovysychavými oleji jsou řepkový a slunečnicový. [10]

Oxidační stabilitu můžeme zvýšit skladováním v nádobách a místech s nižší teplotou a bez přístupu světla. [11] Další možností jsou aditiva ve formě antioxidantů, která zvyšují oxidační stabilitu, ale mohou měnit jiné vlastnosti a zvyšují finanční nároky. [12]

Viskozita

Viskozita je důležitá fyzikální veličina, pomocí které předpokládáme určité chování kapalin při tečení. Charakterizuje vnitřní tření mezi jednotlivými částicemi kapaliny a vyšší viskozita znamená silnější interakci mezi jednotlivými částicemi a snížení tekutosti. Viskozita kapalin s rostoucí teplotou klesá. [13]

Oleje a výrobky z olejů se často využívají jako maziva a lubrikanty, u nichž jsou vyžadovány specifické mazací vlastnosti. Viskozita má zásadní vliv na mazání, pokud má mazivo nízkou viskozitu, snadno se vypudí a může dojít k poškození zařízení. Naopak vysoká viskozita zabraňuje snadné aplikaci a samovolnému proniknutí do obtížně přístupných prostor. Podle požadavků se vyrábí maziva s širokou škálou viskozit. [14]

Oleje a methylestery olejů jsou směsi mnoha různých mastných kyselin, které se liší svou délkou i nasyceností, což se projevuje i na viskozitě. Větší a složitější molekuly triacylglycerolů v olejích mezi sebou více interagují a dochází k většímu proplétání uhlíkatých řetězců než u jednoduchých methylesterů. Obecně platí, že s rostoucí délkou a rozvětveností uhlíkatého řetězce roste hodnota viskozity. Naopak vyšší nenasycenost (vyšší obsah dvojných vazeb) uhlíkatého řetězce způsobuje snížení viskozity. U dvojných vazeb nemůže docházet k volné rotaci okolo vazby mezi uhlíky a objevují se izomery cis a trans. Izomery s trans uspořádáním vykazují vyšší viskozitu než cis izomery. V rostlinných olejích je z 99,9 % zastoupena forma cis. [13, 15]

Hustota

Hustota vyjadřuje hmotnost látky v objemové jednotce. Hodnota hustoty roste s klesající délkou uhlíkatého řetězce a se vzrůstající nenasyceností. U motorových paliv se jedná

o důležitou vlastnost, protože nádrže jsou objemové, a při větší hustotě máme více uložené energie na jednotku objemu. [16]

Bod zákalu

Při nižších teplotách dochází u směsí esterů vyšších mastných kyselin k zakalování, což je způsobeno tuhnutím a krystalizací složek s vyšší teplotou bodu tání. Bod zákalu je teplota, kdy se začínají při chlazení kapaliny objevovat první viditelné tuhé krystalky. Nejdříve se začínají vylučovat estery s nasyceným dlouhým uhlíkatým řetězcem. Platí, že teplota bodu zákalu roste s délkou uhlíkatého řetězce a klesá s nenasyčeností. Následně se stanovuje bod tečení, což je nejnižší teplota, při které ještě kapalina teče. [8, 17]

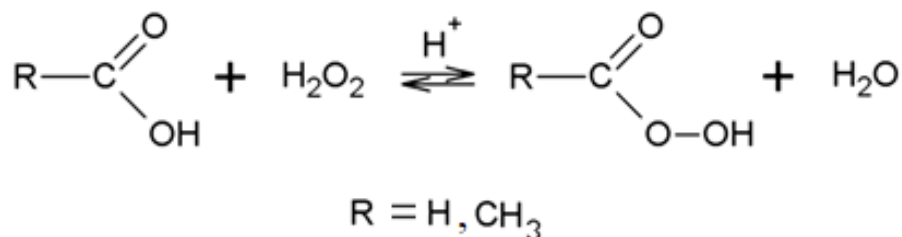
Bod zákalu je důležitý parametr pro bionaftu. Tuhé částice vzniklé nízkou teplotou mohou ucpávat trysky a motor, čímž dochází k horšímu spalování paliva. Aby se zabránilo ucpání, tak se musí využívat filtry, které pevný podíl zachytí a nepustí. [8, 17]

1.2. Epoxidace

Dvojně vazby u vyšších mastných kyselin vázaných v esterech můžeme epoxidací přeměnit na epoxidovou skupinu (oxiran). Reakce probíhá za různých podmínek, ale nejčastěji ji dělíme podle použitého katalyzátoru na homogenní, heterogenní a enzymově katalyzovanou. Epoxidace dvojně vazby je exotermní reakce ($\Delta H = -230,18 \text{ kJ/mol}$) a musí být chlazená. Vzniklé epoxidy mohou být využity jako konečný produkt nebo meziprodukt pro další reakce. Epoxidací se zvyšuje oxidační stabilita a viskozita, což umožňuje lepší využití v průmyslu. [18, 19]

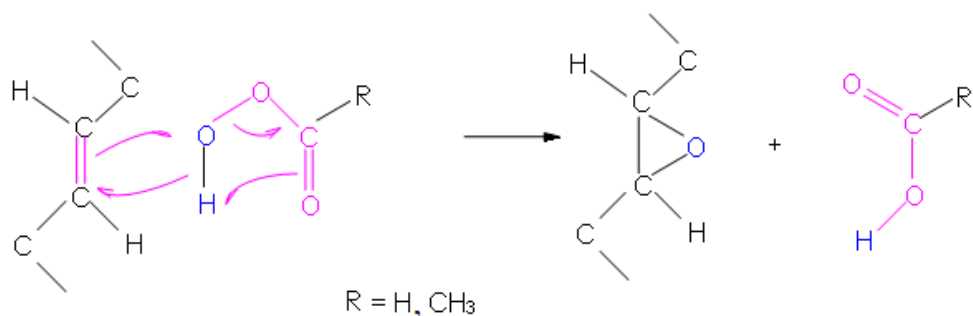
1.2.1. Homogenní epoxidace

U homogenně katalyzované epoxidace je hlavní reakční komponentou peroxokyselina, která reaguje s dvojnou vazbou v uhlíkatém řetězci mastných kyselin. Nejčastěji se používají kyselina peroxomravenčí nebo peroxooctová, které jsou nestabilní a musí se generovat in-situ z příslušné kyseliny a peroxidu vodíku (Obr. 3). Zvýšení produkce peroxokyseliny se podporuje přidáním malého množství minerální kyseliny (H_2SO_4 , HCl) jako katalyzátoru. [19]



Obr. 3: Vznik peroxokyseliny [19]

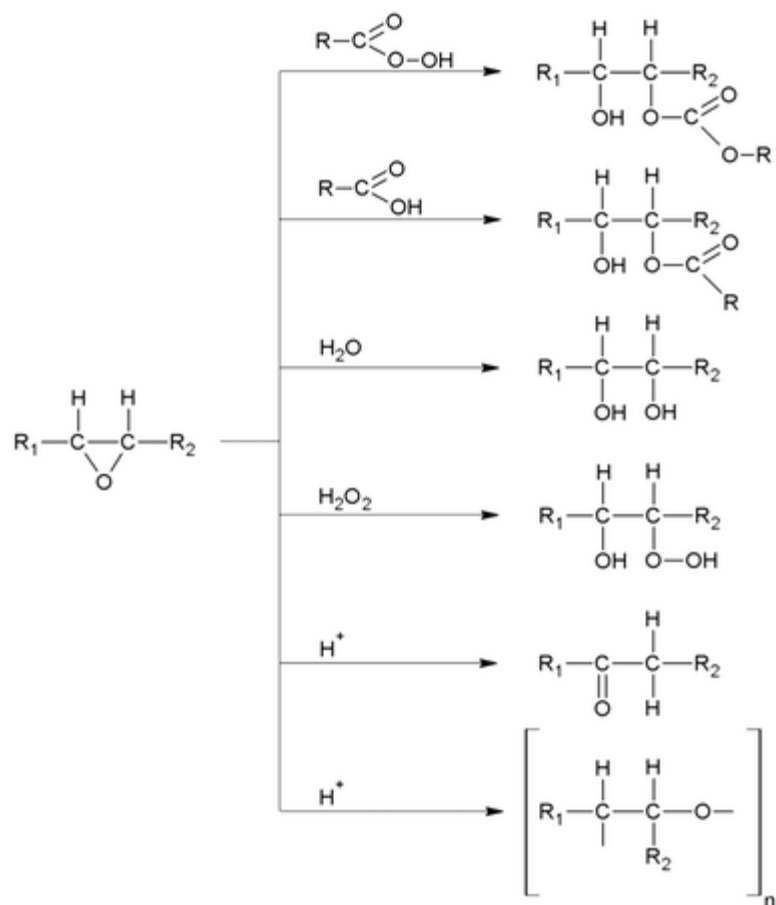
Nestabilita peroxokyseliny spočívá v elektronovém deficitu způsobeném třemi atomy kyslíku a chová se jako elektrofil. Dvojná vazba mezi uhlíky má vysokou elektronovou hustotu a při přiblížení peroxokyseliny dojde k rozštěpení dvojně vazby a navázání kyslíku ve formě oxiranového kruhu. Zároveň dojde k přesmyku vodíku a obnově původní kyseliny, která může po opětovné reakce s peroxidem reagovat znovu. Mechanismus epoxidace dvojně vazby je zobrazen na obr. 4. [20]



Obr. 4: Mechanismus epoxidace dvojně vazby [20]

Problémem u epoxidace prováděné peroxokyselinami je velké množství vedlejších reakcí snižujících výtěžek epoxidů. V první fázi reakce vzniká pouze epoxidová skupina, ale s ubývajícími volnými dvojnými vazbami začíná docházet k otevírání oxiranového kruhu. Kyslík vázaných v oxiranovém kruhu podléhá vysokému pnutí způsobeným trojčlenným cyklem. Tato vazba je nestabilní a stačí mírné podmínky, aby došlo k další reakci. [19, 21, 22]

Epoxidová skupina může v průběhu epoxidace reagovat se všemi komponenty přítomnými v reakční směsi. S vodou, která se do reakce dostane s peroxidem vodíku, dochází k hydrolýze a vzniku hydroxylových skupin stejně jako peroxid vodíku. Všechny kyseliny rozkládají epoxidovou skupinu za vzniku různých produktů a může docházet i k polymeraci. Přehled některých vedlejších reakcí zobrazuje obr. 5. Zabránění degradaci epoxidové skupiny lze včasným zastavením reakce a optimálními reakčními podmínkami. Po ukončení reakce je nutné neutralizovat přebytečné kyseliny například pomocí uhličitanu do neutrálního pH. [21, 22]



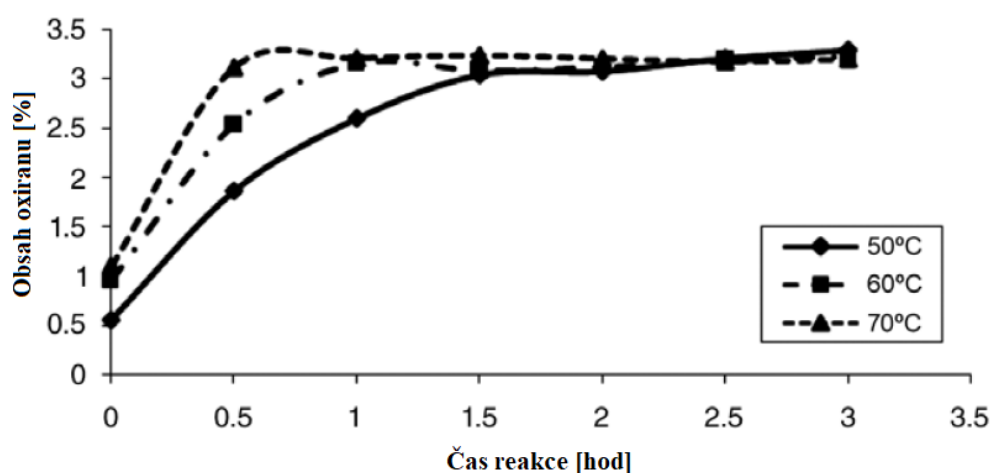
Obr. 5: Vedlejší reakce epoxidace [19]

1.2.2. Optimalizace podmínek

Epoxidace může probíhat a provádí se v široké škále podmínek. Jako oxidant se nejčastěji využívá směs kyseliny mravenčí nebo octové a peroxidu vodíku, ale objevují se i studie s využitím terc-buthydroperoxidu. [23, 24] Teplota reakce se pohybuje od 30 °C po 75 °C a v některých případech i vyšší. V homogenně katalyzované epoxidaci se využívají silné minerální kyseliny H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ a HNO₃. Důležitým faktorem je také čas, po který reakce probíhá. Různorodé podmínky mají vliv na výtěžek epoxidů, a proto je snaha o optimalizace podmínek reakce. [19]

V práci [25] byl epoxidován methylester destilátu palmového oleje s 39,3 % obsahem ME kyseliny olejové a hodnotou jodového čísla 49,2 g I₂/100g. V rámci práce byly optimalizovány molární poměry peroxidu vodíku a kyseliny mravenčí k obsahu dvojných vazeb a následně i teplota reakce. Do reakční baňky bylo při každém experimentu naváženo 150 g ME a předem vypočítané množství kyseliny mravenčí o čistotě 98 %. Následně byla teplota držena 5 °C pod požadovanou teplotou reakce a byl přidáván po kapkách 50 % peroxid vodíku. Každý experiment probíhal 3 hodiny a vždy po 30 minutách byl odebrán vzorek pro analýzu. Odebrané

vzorky byly neutralizovány 4 % roztokem uhličitanu sodného a následně byla provedena analýza jodového čísla, obsahu oxiranových a hydroxylových skupin. V první sérii pokusů byl molární poměr kyseliny mravenčí ku dvojným vazbám konstantní 1:1 a optimalizoval se poměr peroxidu vodíku k dvojným vazbám od 2:1 do 6:1. Nejvyšší obsah oxiranu 2,97 % (maximální teoretický 3 %) byl zjištěn u molárního poměru 4:1 (peroxid vodíku: dvojně vazby), který byl použit v dalších experimentech. Následně došlo na optimalizaci množství kyseliny mravenčí a proběhly další experimenty s molárními poměry 0,5; 1,0 a 1,5 kyseliny mravenčí k dvojným vazbám. Porovnáním výsledků byl největší obsah oxiranu při poměru 1:1. Nakonec byly provedeny tři experimenty s nejlepším molárním poměrem 1:1:4 (dvojně vazby: kyseliny mravenčí: peroxid vodíku) při teplotách 50 °C, 60 °C a 70 °C. Bylo zjištěno, že při vyšší teplotě je vznik oxiranu rychlejší (Obr. 6), ale dochází k vedlejším reakcím a nárůstu hydroxylového čísla. U nižších teplot byl vliv vedlejších reakcí nižší a nedocházelo k snižování obsahu vzniklého oxiranu. [25]

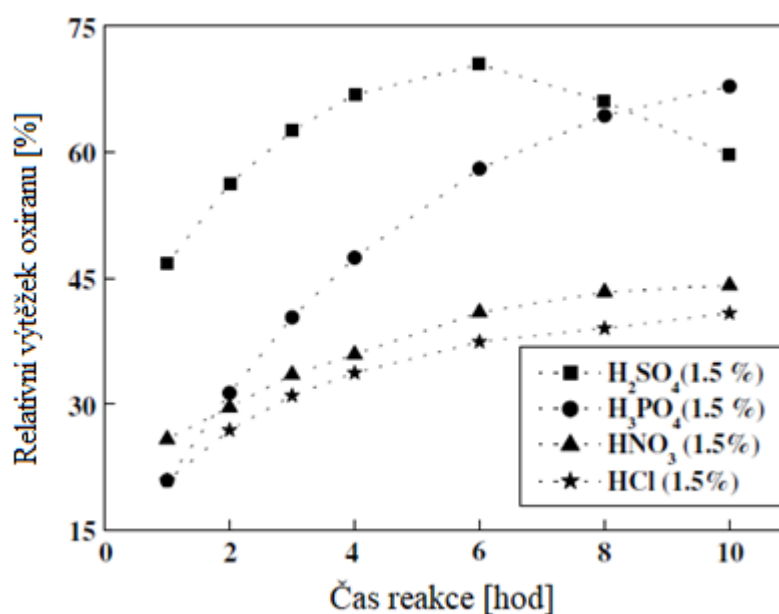


Obr. 6: Vliv teploty reakce na výtěžek oxiranu [25]

Z grafu na obr. 6 můžeme sledovat změnu obsahu oxiranu po čas reakce při různých teplotách. Při teplotě 70 °C je dosaženo 3 % obsahu oxiranu již po 30 minutách a následně dochází k mírnému poklesu. Z grafu také vyplývá, že po 1,5 hodině je obsah oxiranu při všech měřených teplotách skoro stejný a s delším časem se výrazně nemění. Konstantní obsah oxiranu značí, že bylo dosaženo maxima výtěžku a reakce se dostala do rovnováhy.

U epoxidace bavlníkového oleje ($I\check{C} = 105-106 \text{ g I}_2/100\text{g}$) v práci [26] byl sledován vliv reakční teploty, molárního poměru peroxidu vodíku a použité minerální kyseliny jako katalyzátoru na výtěžek oxiranu. Také byl porovnán rozdíl mezi použitou kyselinou mravenčí a octovou. Olej byl nadávkován s karboxylovou kyselinou a katalyzátorem do reakční baňky a za stálého

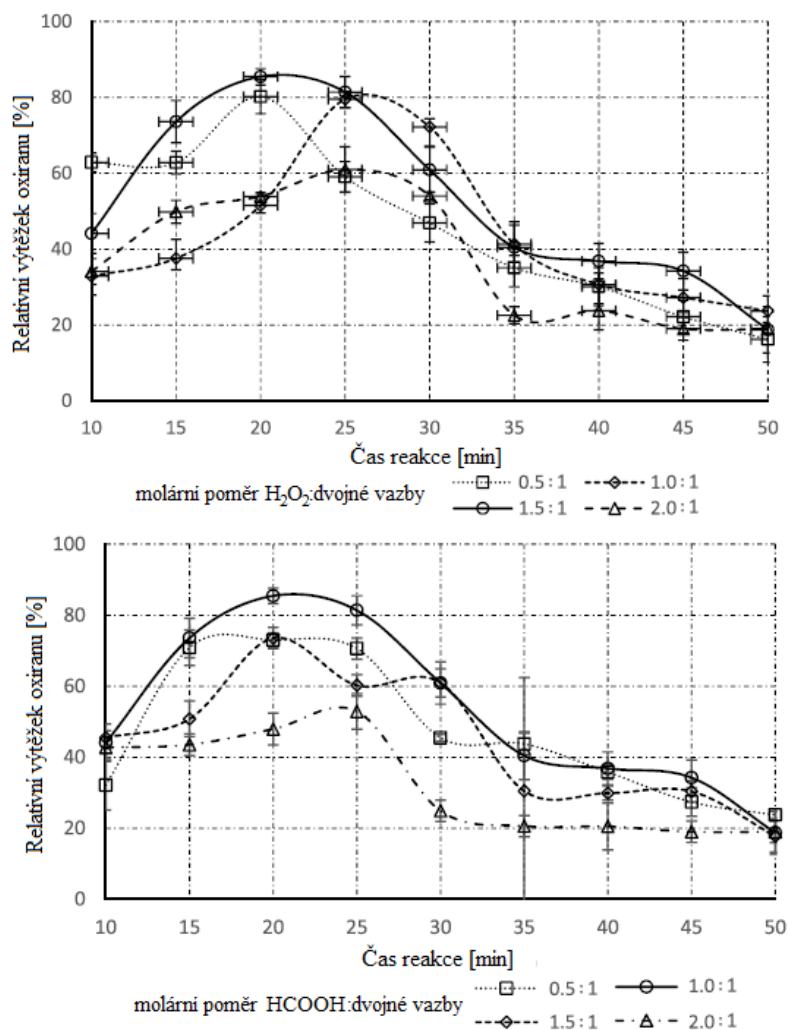
míchání byl přidáván peroxid vodíku. Odebrané vzorky byly extrahovány diethyl etherem a promyty vodou, aby se odstranily zbytky kyselin, následně proběhla analýza jodového a oxiranového čísla. Reakce probíhala za teplot od 30 °C do 75 °C a nejvyšší výtěžek oxiranu byl dosažen při teplotě 60 °C. Z výsledných dat vyplynulo, že při nižších teplotách probíhá konverze dvojných vazeb pomaleji, ale s vyšší selektivitou na oxiran. U vyšších teplot byl maximální výtěžek oxiranu dosažen rychleji, ale zvýšila se i rychlost vedlejších reakcí, hlavně hydrolýzy oxiranového kruhu. Optimální molární poměr peroxidu vodíku k dvojným vazbám vyšel 2:1. Při použití kyseliny mravenčí bylo dosaženo nejvyšší relativního výtěžku oxiranu (67,5 %) po 1 hodině, která následně klesala v důsledku vedlejších reakcí. U kyseliny octové byl maximální výtěžek oxiranu (77,0 %) dosažen až po delším čase (4 h), ale byl vyšší než u kyseliny mravenčí. Následně byl u kyseliny octové optimalizován molární poměr ke dvojným vazbám a nejlepších výsledků se dosáhlo při 0,5:1. Posledním sledovaným kritériem bylo použití různých katalyzátorů – H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 a HNO_3 . Porovnáním relativních výtěžků oxiran (Obr. 7) vyšla nejlépe kyselina sírová. [26]



Obr. 7: Výtěžek oxiranu různými katalyzátory [26]

V práci [27] byla optimalizována epoxidace surové kyseliny olejové získané z palmového oleje pomocí in-situ generované kyseliny mravenčí. Do 500 ml reakční baňky bylo odváženo 100 g oleje, ke kterému byla přidána kyselina mravenčí v molárním poměru k dvojným vazbám od 0,5:1 do 2:1 a k směsi bylo přidáno 0,5 g katalyzátoru (H_2SO_4 , HCl a HNO_3). Poslední byl přidáván peroxid vodíku v molárním poměru 0,5:1 až 2:1 k dvojným vazbám v oleji. U reakcí byly měněny otáčky (50-300 RPM) a teplota (35-95 °C), aby se určil vliv na výtěžek oxiranu.

Reakce probíhala po dobu 1 hodiny s odběrem vzorků po každých 5 minutách, u kterých byla následně provedena analýza jodového a epoxidového čísla. Získaná epoxidová čísla jednotlivých vzorků byla přepočtena na relativní výtěžek oxiranu a porovnána v grafech (Obr. 8). Z vyhodnocení vyšlo, že nejvyšší výtěžek oxiranu byl získán po 20 minutách při teplotě 75 °C a 300 otáčkách za minutu, s molárním poměrem kyseliny mravenčí 1:1 a peroxidu vodíku 1,5:1 za katalýzy kyselinou sírovou. Relativní výtěžek oxiranu za optimálních podmínek byl 85,6 %. [27]

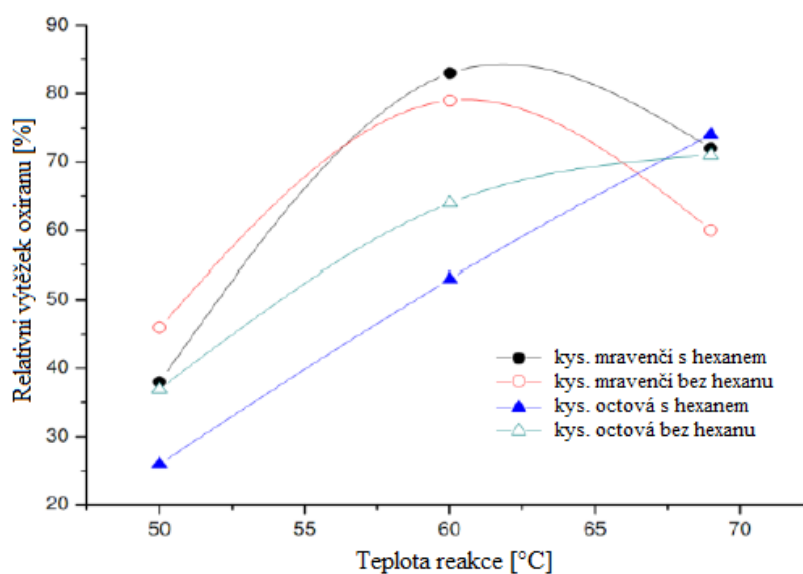


Obr. 8: Grafy optimalizace parametrů z článku [27]

V práci [28] byla zkoumána epoxidace methylesterů sójového oleje ($J\check{C} = 129,6 \text{ g I}_2/100\text{g}$), které byly připraveny transesterifikací. Byl sledován vliv rychlosti míchání, teploty a molárních poměrů na konverzi dvojných vazeb. Do reaktoru byl nadávkován FAME a přesné množství kyseliny mravenčí o čistotě 99,81 %. Následně byl po dobu jedné hodiny přidáván po kapkách 30 % nebo 60 % peroxid vodíku. Reakční směs byla konstantně míchána a udržována při požadované teplotě. V průběhu reakce byly pravidelně odebírány vzorky, u kterých byl

stanoven epoxidový ekvivalent a jodové číslo. Z následné analýzy výsledků bylo zjištěno, že rychlost míchání nemá zásadní vliv na konečnou konverzi dvojných vazeb. Při nižší teplotě je reakce pomalejší, ale selektivita na oxiran je vyšší. Zvyšováním molárního poměru peroxidu vodíku k dvojným vazbám se zvyšovala konverze dvojných vazeb, ale selektivita na oxiran byla nižší, tudíž docházelo více k vedlejším reakcím na dvojných vazbách. U kyseliny mravenčí je vliv složitější, protože je hlavním reakčním činidlem epoxidace, ale má i největší vliv na degradaci oxiranového kruhu. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při molárním poměru $C=C:H_2O_2:FA$ 1:2,0:0,5 a to 83,5 % relativního výtěžku oxiranu a snížení jodového čísla na hodnotu 4,22 g $I_2/100g$. [28]

Epoxidace FAME z oleje *Jatropha* ($JČ = 95$ g $I_2/100g$) byla provedena v práci [29]. Byla srovnávána účinnost kyseliny mravenčí a octové a vlivu spolurozpouštědla hexanu. K reakční směsi FAME, kyseliny a hexanu byl 30 minut po kapkách dávkován peroxid vodíku. Molární poměr reakčních komponent byl 1:3,5:0,45 pro FAME: H_2O_2 :kyselina. Reakce probíhala 5 hodin za stálého míchání (1500 RPM). Byly realizovány 2 sady testů pro každou kyselinu a to s hexanem a druhá bez hexanu při teplotách 50 °C, 60 °C a 69 °C. Na konci reakce byl produkt promyt roztokem uhličitanu sodného a oddestilován hexan. U produktů byl stanoven výtěžek oxiranu. Z výsledků je patrné, že vliv spolurozpouštědla při použití kyseliny mravenčí je zanedbatelný. Bez hexanu při 60 °C byl relativní výtěžek oxiranu 79% a s hexanem 83 %. V porovnání kyselin vyšla lépe kyselina mravenčí než octová, která navíc potřebuje kyselinu sírovou jako katalyzátor. [29] Výsledný graf závislosti relativního výtěžku oxiranu na teplotě je na obr. 9.



Obr. 9: Výtěžek oxiranu na teplotě [29]

Optimální podmínky pro epoxidaci dvojných vazeb u olejů a FAME se u jednotlivých výzkumů liší a často není sledován vliv všech parametrů najednou. U většiny prací se shodují, že zvyšující teplota urychluje epoxidaci, ale zvyšuje i rychlost rozkladu oxiranového kruhu, čímž se snižuje výtěžek. Snížením teploty okolo 40 °C až 50 °C se dosahuje přijatelných výsledků. Dalším poznatkem je vyšší efektivita kyseliny mravenčí a nutnost využití minerální kyseliny jako katalyzátoru u kyseliny octové. Čas reakce se pohybuje od minut až po hodiny s různými výsledky. Molární poměr peroxidu vodíku k dvojným vazbám se také pohybuje v širokém rozmezí. U kyseliny mravenčí má vyšší molární poměr negativní vliv na oxiran, jelikož dochází k rychlejšímu rozkladu.

1.2.3. Vlastnosti a využití epoxidovaných ME

Přeměnou dvojných vazeb na epoxidovou skupinu se zvýší polarita molekuly, což má za následek změnu vlastností. Oproti olejům a FAME mají jejich epoxidované formy vyšší viskozitu a vyšší oxidační stabilitu. Porovnání hodnot viskozit je v tab. 3. Na druhou stranu se u epoxidovaných forem snižuje viskozitní index¹ a zvyšuje bod tečení, což může zkomplikovat použití při nižších teplotách. Díky vyšší polaritě se zvyšuje i adheze ke kovovým povrchům. Vlastnosti se mohou dále upravovat navázáním dalších funkčních skupin přes otevření epoxidové skupiny. [30]

Tab. 3: Viskozity vybraných olejů a jejich FAME a jejich epoxidované formy [28]

Rostlina	Produkt	Viskozita, 40 °C	
		Kinematická [mm ² /s]	Dynamická [Pa·s]
Slunečnice	olej	28	30
	epoxidovaný olej	123	400
Sója	olej	25	32
	epoxidovaný olej	184	330
	FAME	-	4,7
	epoxidovaný FAME	-	13

Epoxidované oleje a ME vyrobené z rostlinných olejů se dají využít jako náhrada různých syntetických složek barev, nátěrů, laků a dalších. Díky dobrým mazacím vlastnostem se využívají v odvětví maziv, kde nahrazují maziva vyráběná z ropy, a při úniku do přírody dochází k jejich snadnějšímu odbourávání. Dále se epoxidované rostlinné oleje využívají v gumárenském a polymerním průmyslu, kde slouží jako stabilizátory nebo změkčovadla. [30]

¹ Viskozitní index označuje závislost viskozity na teplotě. Čím vyšší viskozitní index, tím je menší změna viskozity s teplotou.

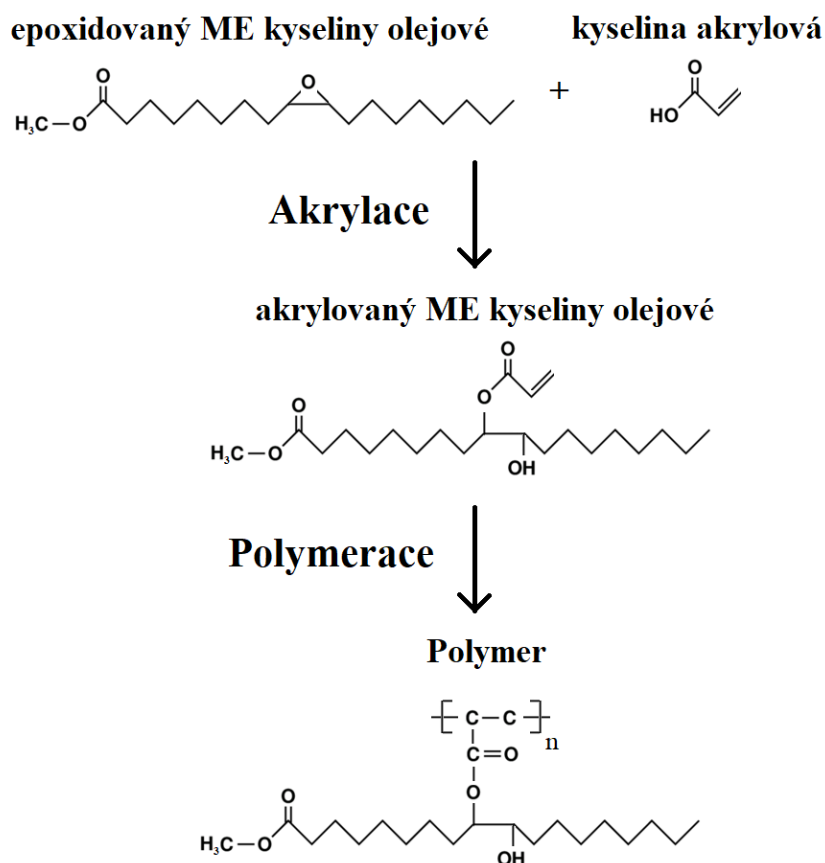
Po vhodné chemické úpravě přes epoxidovou skupinu lze tyto látky využít jako biosložku do makromolekulárních látek pro zlepšení určitých vlastností a snížení ekologické zátěže.

1.2.4. Akrylace epoxidovaných ME a emulzní polymerace

Polymerace je chemická reakce, při které vznikají makromolekuly (polymery) z jednotlivých stavebních molekul (monomerů). Jednotlivé monomery musí mít ve své molekule vhodné reaktivní místo nebo funkční skupinu, které umožňují vzájemné propojování. Mezi vhodné funkční skupiny schopné polymerace patří například skupina karboxylová, aminová, izokyanátová a další. Důležitou vlastností funkční skupiny je funkčnost a pro úspěšnou tvorbu polymeru musí být jednotlivé monomery alespoň dvojfunkční. Mezi vhodná reakční místa patří i dvojná vazba mezi atomy uhlíku, která je zároveň dvojfunkční, což umožňuje navázání dvou dalších monomerů a tvorbu lineárního polymeru. [31]

Epoxidová skupina se může za vhodných podmínek polymerace účastnit, ale je jednofunkční, což vyžaduje použití dalšího vícefunkčního monomeru s vhodnými reaktivními skupinami (např. aminovými). Zároveň je vysoce náchylná k degradaci vlivem kyselá a alkalické hydrolyzy, která je rizikem při řadě syntézních postupů. Z tohoto důvodu se epoxidované FAME zpravidla upravují. Jedna z možností je navázání kyseliny akrylové v místě epoxidové skupiny. Při akrylaci se epoxidový kruh rozštěpí za vzniku hydroxylové skupiny a na vedlejší uhlík se naváže přes esterovou vazbu kyselina akrylová (kyselina prop-2-enová). Kyselina akrylová obsahuje vysoce reaktivní vinylovou dvojnou vazbu mezi uhlíky, která se následně může snadno účastnit radikálových polymerací. [32]

Emulzní polymerace je speciální případ radikálové polymerace, při které vznikají ve vodném prostředí z molekul monomerů polymery. V typickém uspořádání se reakční směs skládá ze 4 základních komponent, kterými jsou voda, monomery, iniciátor a emulgátor. Monomery nejsou většinou ve vodě rozpustné nebo omezeně rozpustné, a proto se přidávají emulgátory neboli tenzidy, což jsou povrchově aktivní látky, které snižují povrchové napětí mezi oběma nemísitelnými kapalinami. Tenzidy jsou molekuly s amfifilním charakterem, což znamená, že mají hydrofobní i hydrofilní část. Mezi povrchově aktivní látky patří například soli mastných kyselin. Emulzní polymerace probíhá radikálovým způsobem a počátek reakce je zpravidla iniciován iniciátory rozpustnými ve vodě, mezi nimiž jsou nejpoužívanější peroxidisířany. Po iniciaci dochází k navazování jednotlivých monomerů a reakce probíhá až do vyčerpání monomerů. Výsledkem reakce je disperze polymeru ve vodě neboli latex. [31] Na obr. 10 je znázorněn postup výroby polymeru z epoxidovaného methylesteru kyseliny olejové.



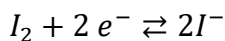
Obr. 10: Schéma reakcí epoxidu ME kyseliny olejové vedoucí ke vzniku polymeru

Syntetické latexy mají různá složení podle použitých monomerů při reakci. Nejvíce se využívají různé druhy akrylátů. U vzniklého latexu se měří různé vlastnosti podle předpokládaného využití. Mezi nejdůležitější měřené vlastnosti u disperze latexu patří dynamická viskozita, množství koagulátu, velikost částic nebo zeta potenciál. Z disperze se vytváří nátěr, u kterého se zkoumá vzhled, tvrdost, lesk, minimální filmotvorná teplota, teplota skelného přechodu a další charakteristické vlastnosti. [33]

1.3. Analytické metody

1.3.1. Jodové číslo

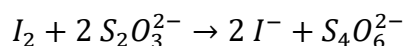
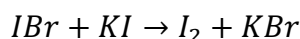
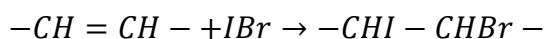
Podle obsahu dvojných vazeb v epoxidovaných ME můžeme porovnáním s původním obsahem dvojných vazeb určit jejich konverzi. Nenasycenost neboli obsah dvojných vazeb se udává pomocí jodového čísla. Stanovuje se pomocí jodometrické titrace, jejímž základem je vratné reakce:



Jodometrickou titrací lze podle potřeby provádět přímo i nepřímou. Přímá titrace využívá roztok jódu pro stanovení oxidovatelných látek. U nepřímé titrace se používá přebytek jodidu

draselného ke stanovení snadno redukovatelných látek, přičemž se uvolní ekvivalentní množství jódu, které se retitruje odměrným roztokem thiosíranu sodného. Jako indikátor bodu ekvivalence se využívá škrobový maz, který se v přítomnosti jódu zabarvuje do modré až modrofialové. [34]

Pro určování jodového čísla olejů a produktů z olejů se využívá Hanušova metoda. Základem Hanušova činidla je roztok bromid jodný v kyselině octové, který se v nadbytku přidává ke stanovovanému vzorku. Při reakci dochází k adici IBr na dvojně vazby a přebytek je převeden pomocí jodidu draselného na jód. Vzniklý jód je titrován pomocí thiosíranu za přítomnosti škrobového mazu do odbarvení. Hanušovu metodu řadíme mezi zpětné titrace, kdy je ke stanovované látce přidán přesný objem činidla v nadbytku a následný přebytek se titruje. Ze spotřeby thiosíranu se následně dopočítá jodové číslo, které se udává v gramech naadovaného jódu na 100 gramů vzorku ($\text{g I}_2/100\text{g}$). Druhou využívanou metodou je Wijsova, která místo bromidu jodného využívá chlorid jodný. [35]



1.3.2. Epoxidový ekvivalent

Pomocí experimentálních hodnot epoxidového ekvivalentu můžeme určit obsah vzniklých epoxidových skupin. Teoretický maximální epoxidový ekvivalent lze spočítat z jodového čísla podle vzorce:

$$EE_{teor} = \frac{10}{2 \cdot M_I} \cdot J\check{c} = 0,0394 \cdot J\check{c}$$

Epoxidový ekvivalent neboli obsah epoxidových skupin se určuje pomocí Jayeovy metody. Pomocí této metody se zjistí, kolik dvojných vazeb zreagovalo na požadovanou epoxidovou skupinu. K analýze se využívá adice bromovodíku na epoxidovou skupinu generovaného in-situ. Bromovodík vzniká reakcí kvartérní amoniové soli (hexadeciltrimethylamoniumbromid), který se přidává v přebytku, a kyselinou chloristou, kterou se titruje. Jako indikátor se využívá krystalová violet a titruje se z fialové do modrozelené. Ze spotřeby kyseliny chloristé se určí epoxidový ekvivalent, který se udává v molech epoxidových skupin obsažených v 1 kg vzorku. [36]

1.3.3. Měření viskozity

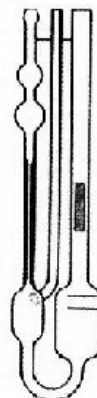
Viskozita je fyzikální veličina, která charakterizuje vnitřní tření mezi částicemi. Z hodnoty viskozity můžeme odhadnout některé specifické chování látek jako je například tekutost, což je vlastně převrácená hodnota dynamické viskozity. Viskozita je ovlivňována přitažlivými silami mezi částicemi, jejich tvarem a velikostí. Organické sloučeniny s delším uhlíkatým řetězcem budou mít větší viskozitu než například jednoduché molekuly metanolu, jelikož může docházet k různým interakcím a proplétání řetězců. Při ponoření tělesa do kapaliny budou klást větší a složitější molekuly vyšší odpor než malé a jednoduché. [37, 38]

Určují se dva druhy viskozity – dynamická a kinematická, které se mezi sebou dají přes hustotu přepočítat. Dynamická viskozita (η) se nejčastěji měří rotačním viskozimetrem a má jednotku $[Pa \cdot s]$. Podělením dynamické viskozity hustotou látky získáme kinematickou viskozitu (ν) s jednotkou $[m^2 \cdot s^{-1}]$. Bez znalosti hustoty kapaliny se kinematická viskozita měří pomocí Ubbelohdeho viskozimetru. U naměřených hodnot viskozit se musí vždy udávat teplota měření, protože s teplotou se viskozita výrazně mění. [37, 38]

Rotační viskozimetr



Ubbelohdeho viskozimetr



Obr. 11: Rotační a Ubbelohdeho viskozimetr [39]

1.3.4. Měření hustoty

Hustota (ρ) vyjadřuje vztah mezi hmotností a objemem látky, tudíž má jednotky $[kg/m^3]$. Principů měření hustoty je velké množství a podle potřebné přesnosti se volí určitý postup. Hustota vychází z objemu, který se mění s teplotou, a tudíž také závisí na teplotě. Při měření musí být kapalina vytemperovaná na přesnou teplotu, která se následně udává s naměřenou hodnotou hustoty.

Mezi nejjednodušší a nejméně přesné se řadí měření pomocí ponorných hustoměrů. Ponorný hustoměr je skleněná trubice se stupnicí a zataveným závažím, který funguje na principu

Archimédova zákona. Ponořením do kapaliny je hustoměr nadnášen vztlakovou silou a podle hloubky ponoření se na stupnici odečte hodnota hustoty kapaliny. [40]

Pro přesnější měření se využívají pyknometry, což jsou malé skleněné baničky s přesně kalibrovaným objemem. Při měření se využívá destilovaná voda o známé hustotě při dané teplotě k určení přesného objemu. Vážení probíhá na analytických vahách a podle přesnosti vážení se odvíjí přesnost určené hodnoty hustoty. [40]

Moderní vibrační hustoměry jsou elektronické přístroje s přesností měření hustoty na 4 až 6 desetinných míst. Do U-trubice je nasáta kapalina, kterou následně rozvibruje excitační systém. Následně přístroj změří rezonanční frekvenci, která je pouze funkcí hustoty, jejíž hodnotu nám přístroj ukáže. [41]

1.3.5. Kapalinová chromatografie

Kapalinová chromatografie je analytická separační metoda, která funguje na principu rozdílné afinity látek v analyzované směsi k mobilní a stacionární fázi. Stacionární fáze je nanášena na kulovitých částicích ze silikagelu nebo aluminy, které jsou umístěny v separační koloně. Mobilní fáze slouží k unášení vzorku skrz kolonu a mezi nejčastější používané patří acetonitril, metanol nebo voda s různými příměsemi. U vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) se používají vysokotlaká čerpadla, která zajišťují kontinuální tok mobilní fáze. Po rozdělení na koloně následuje detektor, který analyzuje procházející látky. Nejvíce se používají detektory spektrofotometrické UV-Vis, hmotnostní, fluorimetrický, refraktometrický, vodivostní a další. Při výběru detektorů se hledí na citlivost, nízký šum, univerzálnost, nízkou cenu, ale musí být vždy použitelný pro analyzované vzorky. [42]

1.3.6. Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie je analytická metoda využívající k měření teplo neboli infračervené záření. IČ záření je část elektromagnetického spektra v intervalu vlnočtů 12500 až 20 cm^{-1} . Nejčastěji se rozděluje na tři IČ oblasti – daleká (12500–4000 cm^{-1}), střední (4000–400 cm^{-1}) a blízká (400–20 cm^{-1}). Energie tepelného záření stačí pouze na rozhýbání a vibrace molekul. Každý pohyb potřebuje určité kvantum energie a dochází tedy ke specifické absorpci. Na záznam se vynáší absorpce nebo transmitance v závislosti na vlnočtu. Pro analýzu funkčních skupin se nejčastěji využívá střední IČ oblast, přičemž v hodnotách vlnočtu 4000–1500 cm^{-1} je oblast charakteristických vibrací a 1500–400 cm^{-1} je oblast otisku palce. Následnou analýzou jednotlivých absorpčních pásů se určují funkční skupiny nebo porovnáním s knihovnou záznamů lze určit přesnou molekulu. [43]

2. Experimentální část

2.1. Použité chemikálie

- Řepkový olej, číslo kyselosti 0,23 mg KOH/g, jodové číslo 110 g I₂/100 g
- Lněný olej – číslo kyselosti 0,34 mg KOH/g, jodové číslo 181 g I₂/100 g
- Methanol – 99,99 % (p.a.) (Lach-Ner s.r.o., Česká republika)
- Hydroxid draselný – 83,4 % (p.a.) (PENTA s.r.o., Česká republika)
- Oxid uhličitý – 99,9 % (Linde Gas a.s., Česká republika)
- Kyselina mravenčí – 98 % (p.a.) (Lach-Ner s.r.o., Česká republika)
- Peroxid vodíku – 30 % (p.a.) (PENTA s.r.o., Česká republika)
- Kyselina sírová – 96 % (p.a.) (Lach-Ner s.r.o., Česká republika)
- Uhličitan sodný bezvodý – 99,8 % (čistý) (Lach-Ner s.r.o., Česká republika)
- Hanušovo činidlo – 0,1 mol IBr/I (CarlRoth GmbH, Německo)
- Chloroform – 99 % (p.a.) (PENTA s.r.o., Česká republika)
- Hexadecyltrimethylamonium bromide – ≥ 98 % (Sigma-Aldrich, U.S.A.)
- Kyselina akrylová – 99 % (Sigma-Aldrich, U.S.A.)
- Hydrochinon – 99,5 % (p.a.) (CarlRoth GmbH, Německo)
- Chromium(III)-2-ethylhexanoát – 50 % (Thermo Scientific Chemicals, U.S.A.)
- Emulgátor Disponil FES 993 IS (BASF Inc., U.S.A.)
- Iniciátor Peroxodisíran amonný – 99,9 % (Sigma-Aldrich, U.S.A.)
- Methylmethakrylát (MMA) (Sigma-Aldrich, U.S.A.)
- Butylakrylát (BA) (Sigma-Aldrich, U.S.A.)
- Kyselina methakrylová (KMA) (Sigma-Aldrich, U.S.A.)

2.2. Transesterifikace

Methylestery používané v epoxidaci byly připraveny homogenně bazicky katalyzovanou transesterifikací (KOH) řepkového a lněného oleje. Do vsádkového reaktoru byl nadávkován olej a metanol v molárním poměru 1:6 a hydroxid draselný v množství okolo 0,85 hm.% ke hmotnosti oleje. Reakce probíhala po 90 minut při teplotě 60 °C a míchání 400 rpm. Reakční podmínky byly zvoleny na základě předchozí studie na katedře [44]. Reakce byla ukončena neutralizací katalyzátoru KOH pomocí plynného CO₂ probubláváním po dobu 15 minut. Následně byl oddestilován nezreagovaný metanol a směs byla převedena do děličky. Do druhého dne došlo k rozdělení na esterovou (vrchní) a glycerolovou fázi (spodní). Esterová

fáze byla následně použita pro epoxidaci. Reakce byla provedena několikrát pro každý olej, aby se získalo dostatečné množství pro provedení všech epoxidových reakcí.

2.3.Epoxidace

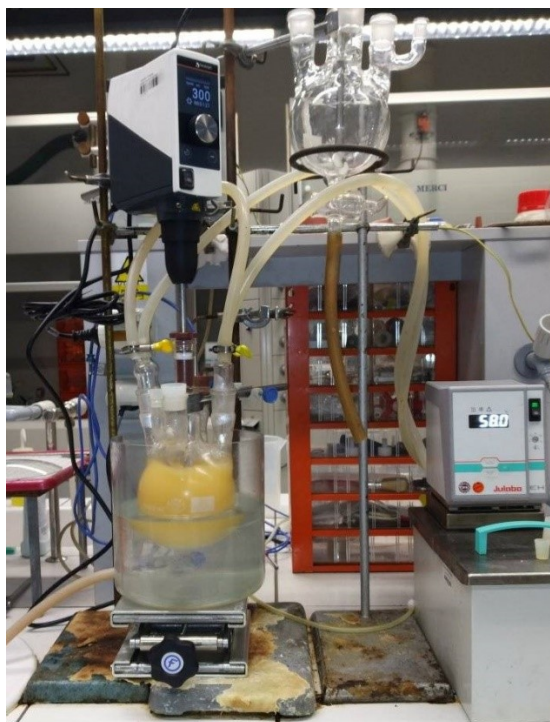
Do vsádkového reaktoru bylo diferenčně naváženo okolo 300 g ME (Obr. 12). Podle navážky bylo dopočteno množství kyseliny mravenčí a peroxidu vodíku podle vzorců, aby bylo dosaženo požadovaných molárních poměrů ke dvojným vazbám:

$$n_{C=C} = \frac{m_{ME} \cdot J\check{C}_0}{100 \cdot M_{I_2}}$$

$$m_{30\% H_2O_2} = n_{H_2O_2} \cdot n_{C=C} \cdot M_{H_2O_2} \cdot \left(\frac{100}{30}\right)$$

$$m_{HCOOH} = n_{HCOOH} \cdot n_{C=C} \cdot M_{HCOOH}$$

$n_{C=C}$ – moly dvojných vazeb v 1 g ME; m_{ME} – navážka ME v g; $J\check{C}_0$ – jodové číslo ME [g I₂/100 g]; M_{I_2} – molární hmotnost molekuly jódu (253,81 g/mol); $m_{30\% H_2O_2}$ – navážka 30 % peroxidu vodíku v g; $n_{H_2O_2}$ – moly 100 % peroxidu vodíku k 1 molu C=C; $M_{H_2O_2}$ – molární hmotnost peroxidu vodíku (34,01 g/mol); m_{HCOOH} – navážka kyseliny mravenčí v g; n_{HCOOH} – moly kyseliny mravenčí k 1 molu C=C; M_{HCOOH} – molární hmotnost kyseliny mravenčí (46,02 g/mol)



Obr. 12: Reakční aparatura pro epoxidaci

Nejprve byly provedeny tři experimenty A1, A2 a A3 s methylestery lněného oleje, pomocí nichž byl stanoven vliv času na hodnotu jodového čísla a epoxidového ekvivalentu. Z vyhodnocení byl následně určen minimální a maximální reakční čas pro optimalizaci (Tab. 4). Parametry experimentů A1, A2 a A3 jsou vypsány v tab. 6.

Pro optimalizaci reakčních podmínek bylo využito Plackett-Burmanovo statistické plánování pokusů (PB), které snižuje počet experimentů na minimum bez ztráty konečných informací. Při počtu 7 proměnných je u PB minimální počet experimentů 8, ale pokud by byl použit faktorový pokus, bylo by nutné udělat 2^7 (128) pokusů. Mezi proměnné pro optimalizaci bylo zahrnuto výchozí jodové číslo (výchozí olej), molární poměr peroxidu vodíku k dvojným vazbám, molární poměr kyseliny mravenčí k dvojným vazbám, reakční teplota, katalyzátor, otáčky míchání a reakční čas. Minimální a maximální hodnoty jednotlivých proměnných byly vybrány podle předchozích experimentů a literární rešerše (Tab. 4).

Tab. 4: Minimální a maximální hodnoty proměnných při optimalizaci epoxidace

	Jodové číslo [g I ₂ /100g]	Molární poměr H ₂ O ₂ k C=C [-]	Molární poměr HCOOH k C=C [-]	Teplota [°C]	Katalyzátor [0,6 ml 1% H ₂ SO ₄]	Otáčky [RPM]	Čas [hod]
Značení	JČ ₀	MP _{PV}	MP _{KM}	T	K	RPM	t
-1 (min)	110 (ME řepka)	1,5	0,5	40	ne	300	1
1 (max)	181 (ME lněný)	3	1	60	ano	600	5

U každé proměnné byla zvolena minimální a maximální hodnota a byl sestaven seznam experimentů X1 až X8 podle PB plánování pro 7 proměnných (Tab. 5), kde 1 znamená maximální hodnota proměnné a -1 minimální hodnota proměnné.

Tab. 5: Plánování pokusů PB (normované hodnoty)

Experiment	Jodové číslo	Molární poměr H ₂ O ₂ k C=C	Molární poměr HCOOH k C=C	Teplota	Katalyzátor [0,6 ml 1% H ₂ SO ₄]	Otáčky	Čas
X1	1	1	1	-1	1	-1	-1
X2	1	1	-1	1	-1	-1	1
X3	1	-1	1	-1	-1	1	1
X4	-1	1	-1	-1	1	1	1
X5	1	-1	-1	1	1	1	-1
X6	-1	-1	1	1	1	-1	1
X7	-1	1	1	1	-1	1	-1
X8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Pro zpřesnění analýzy a výsledků byly přidány další čtyři pokusy X9 až X12, jejichž hodnoty proměnných se pohybovaly mezi maximálními a minimálními hodnotami. Hodnoty proměnných pro experimentů X1 až X12 jsou vypsány v tab. 6.

Kyselina mravenčí byla přidána k ME a případně i 0,6 ml 1 % kyseliny sírové. Směs byla zchlazena na teplotu mezi 6 °C až 10 °C pomocí ledové lázně. Následně za stálého míchání byl přidáván po kapkách peroxid vodíku. Po nadávkování peroxidu byla reakční směs vyhřáta na požadovanou teplotu, která byla v průběhu reakce udržována. Všechny navážky a reakční podmínky jsou vypsány v tab. 6. Po stanoveném reakčním čase byla reakční směs přesunuta do děličky, kde se nejdříve oddělila spodní vodná fáze a následně byla směs několikrát vytřepána pomocí 4,5 % roztoku uhličitanu sodného do neutrálního pH. Po opětovném oddělení vodné fáze byla vrchní epoxidová fáze převedena do odsávací baňky, k níž bylo přidáno 10 ml metanolu. Směs byla ohřáta na teplotu okolo 70 °C a za stálého míchání byl oddestilován přidaný metanol a voda pomocí vakuové pumpy. Nakonec byly epoxidované ME převedeny do lahvíček a byla u nich provedena analýza.

Tab. 6: Navážky a parametry experimentů epoxidace

Experiment	Řepka ME 110		Lněný ME 181		Peroxid vodíku		Kyselina mravenčí		Teplota [°C]	Katalyzátor [0,6 ml 1% H ₂ SO ₄]	Otáčky [RPM]	Čas [hod]
	Jodové číslo [g I ₂ /100g]	Navážka [g]	Navážka [g]	Navážka [g]	Molární poměr k C=C [-]	Navážka [g]	Molární poměr k C=C [-]					
A1	181	301,13	457,39	1,88	54,00	0,55	60	ano	300	3		
A2	181	346,20	508,18	1,82	61,29	0,54	60	ano	300	5; 6; 7		
A3	181	300,53	457,00	1,88	54,65	0,55	60	ano	300	24		
X1	110	301,49	425,19	2,87	57,31	0,95	60	ne	300	5		
X2	181	300,19	664,75	2,74	90,27	0,92	40	ne	600	1		
X3	110	301,45	426,78	2,88	28,96	0,48	40	ano	600	5		
X4	110	303,48	215,16	1,44	57,54	0,95	60	ano	600	1		
X5	181	300,45	668,00	2,75	44,92	0,46	60	ano	300	1		
X6	181	300,44	334,73	1,38	45,07	0,46	60	ne	600	5		
X7	181	300,72	332,79	1,37	90,48	0,92	40	ano	300	5		
X8	110	301,30	213,23	1,44	28,74	0,48	40	ne	300	1		
X9	110	286,00	295,00	2,10	38,00	0,67	60	ano	300	3		
X10	181	301,13	457,39	1,88	54,00	0,55	60	ano	300	3		
X11	181	346,20	508,18	1,82	61,29	0,54	60	ano	300	5		
X12	110	301,81	211,00	1,42	57,37	0,95	50	ne	400	3		

2.4. Analytické metody

Jodové číslo

Pomocí jodového čísla určujeme ve vzorku množství dvojných vazeb mezi uhlíky. Při měření jodového čísla bylo do titrační baňky naváženo na analytických vahách množství vzorku podle předpokládaného jodového čísla podle Tab. 1.

Tab. 7: Navážky jodové číslo

Předpokládané jodové číslo [g I ₂ /100 g]	30	50	100	150
Navážka vzorku [g]	0,50	0,30	0,15	0,10

K naváženým vzorkům bylo přidáno 12,5 ml Hanušova činidla a 5 ml chloroformu. Vzorky byly umístěny na 30 minut do skříně bez přístupu světla, aby došlo ke správnému zreagování. Následně bylo ke každému vzorku přidáno 25 ml destilované vody a 7,5 ml 10 % jodidu draselného. Byl přidán škrobový maz a titrovalo se pomocí 0,1 M roztokem thiosíranu sodného do odbarvení. Titrace byla provedena stejným způsobem i u slepého vzorku. Nakonec byla jodová čísla vypočtena podle vzorce:

$$J\check{c} = \frac{(A - B) \cdot f \cdot 0,1 \cdot 12,69}{m_{vz}}$$

Kde $J\check{c}$ je jodové číslo vzorku v g I₂/100 g; A je spotřeba thiosíranu na slepý vzorek a B je titrace vzorku v ml; f je faktor 0,1 M roztoku thiosíranu a m_{vz} je navážka vzorku v g.

Epoxidový ekvivalent

Pomocí epoxidového ekvivalentu určujeme množství epoxidových skupin. Do titrační baňky bylo dováženo 0,2 – 0,5 g vzorku. Následně bylo přidáno 25 ml chloroformu a 1 g hexadecyltrimethylamoniumbromidu. Byl přidán indikátor krystalová violet a vzorek byl titrován pomocí 0,1 M roztokem kyseliny chloristé z fialové do modrozelené barvy. Titrace byla provedena i pro slepý vzorek a epoxidový ekvivalent byl vypočten podle vzorce:

$$EE = \frac{(A - B) \cdot f \cdot 0,1}{m_{vz}}$$

Kde EE je epoxidový ekvivalent vzorku v mol oxiranu/1 kg; A je spotřeba thiosíranu na slepý vzorek v ml; B je spotřeba u titrace vzorku v ml; f je faktor 0,1 M roztoku thiosíranu a m_{vz} je navážka vzorku v g.

Kinematická viskozita

Měření kinematické viskozity kapalin využíval Ubbelohdeho viskozimetr, který se naplnil požadovaným množstvím vzorku. Viskozimetr se vzorkem se ponořil do vodní lázně o teplotě 40 °C a měřil se čas průtoku mezi vyznačenými ryskami. Pro měření byl využit viskozimetr s konstantou $k = 0,4996 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, kterou se vynásobí získaný čas podle vzorce:

$$\nu = k \cdot t$$

Kde ν je kinematická viskozita v mm^2/s , k je konstanta viskozimetru v mm^2/s a t je čas průtoku v s.

Hustota

Hustota vzorků epoxidovaných ME byla měřena pyknometrickou metodou. Pro měření byl využit pyknometr o objemu 25 ml, který se nejdříve zvažil suchý a následně s destilovanou vodou. Měření probíhalo při laboratorní teplotě 23 °C. Pyknometr byl vždy vymyt a vysušen a poté byl naplněn jednotlivými vzorky. Vážilo se na analytických vahách s přesností na 4 desetinná místa. Jednotlivé hustoty vzorků se vypočítaly podle vzorce:

$$\rho_{vz} = \frac{m_{vz} - m_{pykno}}{m_{voda} - m_{pykno}} \cdot \rho_{voda}$$

Kde ρ_{vz} – hustota vzorku v g/cm^3 ; ρ_{voda} – hustota vody v g/cm^3 ; m_{vz} – hmotnost pyknometru se vzorkem v g; m_{voda} – hmotnost pyknometru s destilovanou vodou v g; m_{pykno} – hmotnost suchého pyknometru v g.

Analýza na HPLC

Na chromatografu Ecom EC 2000s (Česká republika) proběhla analýza epoxidovaných vzorků, u nichž se stanovovala konverze ME. Bylo naváženo 0,3 g vzorku na analytických vahách a zředěna 2,7 g metanolu. Separace probíhala na za sebou zapojených kolonách C30 YMC Carotenoid (250 × 3,0 mm s částicemi o průměru 3 μm) a C18 (150 × 4,6 mm s částicemi o průměru 7 μm) při průtoku mobilní fáze metanolu 0,5 ml/min. Detekce látek probíhala pomocí refraktometrického detektoru.

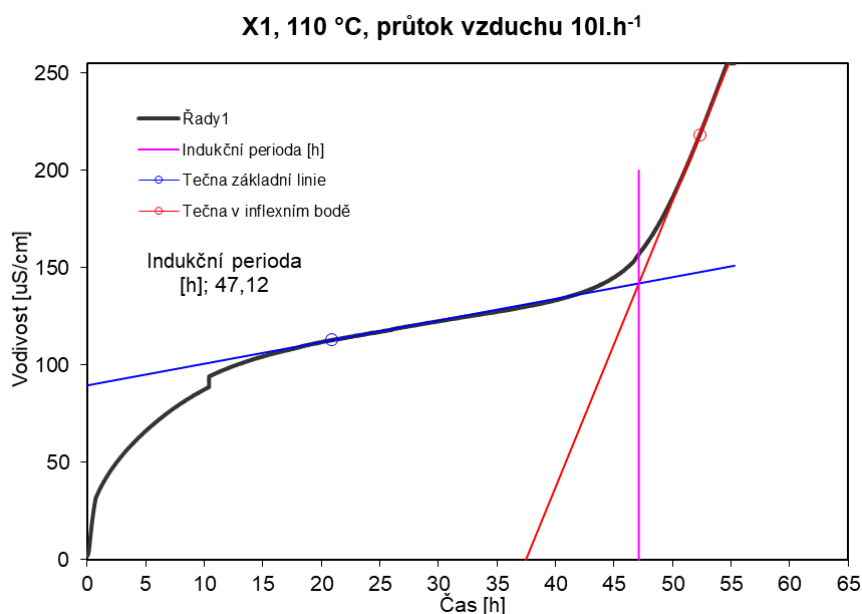
Infračervená spektrometrie

Záznam infračerveného spektra jednotlivých vzorků byl měřen na přístroji Nicolet iS50 FT-IR (ThermoFisher Scientific, U.S.A.). Kapka vzorku byla nanášena na senzor a bylo provedeno

32 skenů s rozlišením 1 cm^{-1} . Měření probíhalo metodou ATR (zeslabená úplná reflektance) na diamantu. V záznamu absorbance na vlnočtu byly určeny jednotlivé absorpční pásy pomocí tabulek.

Oxidační stabilita

Oxidační stabilita byla měřena ve spolupráci s firmou PARAMO a.s. na přístroji RANCIMAT. Byla určena indukční perioda v hodinách, což je doba, po které již dochází k degradaci vzorku. Po vytemperování vzorku na $110 \text{ }^\circ\text{C}$ se začne probublávat vzduchem, který unáší produkty rozkladu vzorku (kyselina mravenčí a octová) a následně prochází destilovanou vodou, kde je měřena vodivost. Měření je ukončeno po vysokém nárůstu vodivosti, což znamená, že došlo k rozkladu vzorku. Ze záznamu změny vodivosti na čase se určí v bodě zlomu indukční perioda. Příklad záznamu je na obr. 13.



Obr. 13: Oxidační stabilita

Simulovaná destilace

Pomocí simulované destilace můžeme rozdělit směs vysokovroucích látek na základě jejich bodu varu. Ze záznamu získáme úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě. Měření simulované destilace bylo provedeno ve spolupráci s ORLEN UniCRE, kde probíhalo na chromatografu Agilent 7890 GC HT/SIMDIS SYSTÉM 8 s chromatografickou kolonou o délce 5 m, průměru $0,53 \text{ mm}$ a tloušťce filmu $0,10 \text{ }\mu\text{m}$ (MXT-1HT SimDis Restek), která dělí uhlovodíky podle bodu varu s limitem do $430 \text{ }^\circ\text{C}$. Jako mobilní fáze se používalo He s průtokem 15 ml/min . Vzorky se analyzují ve formě 2 % roztoku v CS_2 (přibližně 100 mg vzorku a 5 g CS_2 , váženo

s přesností na 0,1 mg). Po dokonalém rozpuštění se převede přibližně 1,5 ml vzorku do vzorkovnice automatického dávkovače a uzavře se hliníkovým víčkem se septem.

Měření obsahu vody

Obsah vody v jednotlivých vzorcích byl stanoven pomocí přístroje Titroline 7750 SI Analytics Titrator metodou Karl Fischer podle normy ČSN ISO 760. Do titrační nádoby s rozpouštědlem (Rozpouštědlo pro odměrnou titraci dle Karl Fischera s dvousložkovými činidly Aquastar®) přístroje byl diferenčně navážen vzorek a následně bylo spuštěno měření. Přístroj vzorek ztitroval pomocí titrantu (Titrant 5 l ml \cong ca. 5 mg H₂O Aquastar®) a zobrazil obsah vody ve vzorku v jednotkách ppm.

2.5. Využití epoxidů - syntéza latexu

Akrylace

Do tříhrdlé baňky bylo na analytických vahách odváženo 50,046 g epoxidovaného ME řepkového oleje, 17,1382 g kyseliny akrylové, 0,1526 g hydrochinonu a 0,5022 g chromium(III)-2-ethylhexanoátu (katalyzátor akrylace). Směs byla po dobu 6 hodin udržována pomocí olejové lázně při teplotě 90 °C pod zpětným chladičem. Následně byla reakční směs zneutralizována pomocí uhličitanu sodného. Směs byla několikrát promyta směsí rozpouštědel voda:ethylacetát (1:1) a v dělicí nálevce byla oddělena vodná fáze. Nakonec byla reakční směs vysušena pomocí síranu sodného a přefiltrována na Büchnerově nálevce. Po odpaření ethylacetátu při laboratorní teplotě (do druhého dne) byla provedena analýza jodového čísla a epoxidového ekvivalentu podle již zmíněných postupů v kapitole 2.4.

Emulzní polymerace

Do reakční baňky byla navážena destilovaná voda a emulgátor, bylo zapnuto míchadlo a byl spuštěn ohřev reaktoru na 85 °C. Do reakční nádoby byl zaveden dusík jako inertní plyn. Do vedlejší emulgační baňky byla navážena destilovaná voda, emulgátor, roztok iniciátoru (NH₄)₂S₂O₈ a monomery methylnmethakrylát (MMA), butylakrylát (BA), kyselina methakrylová (KMA) a akrylát ME oleje (AMO). Po ustálení teploty v reaktoru na 85 °C byl přidán roztok iniciátoru a po dobu 120 minut se nechala přikapávat emulze monomerů z emulgační baňky. Po dokapání reakce probíhala dalších 120 minut a následně byl vzniklý latex ochlazen a přefiltrován. Navážky jednotlivých násad do reaktoru a emulgační baňky jsou v tab. 8. Byly vyrobeny 2 druhy latexů – jeden bez AMO a jeden s AMO. Pro porovnání byly

Obsah koagulátu

Koagulát je množství disperze, které nezreaguje a srazí se. Z konečné emulze polymeru se koagulát odfiltruje pomocí sítky a nechá se vysušit při 105 °C a nakonec se zváží. Stanovení probíhá podle normy ČSN 63 002. Procentuální obsah koagulátu se následně vypočte podle vzorce:

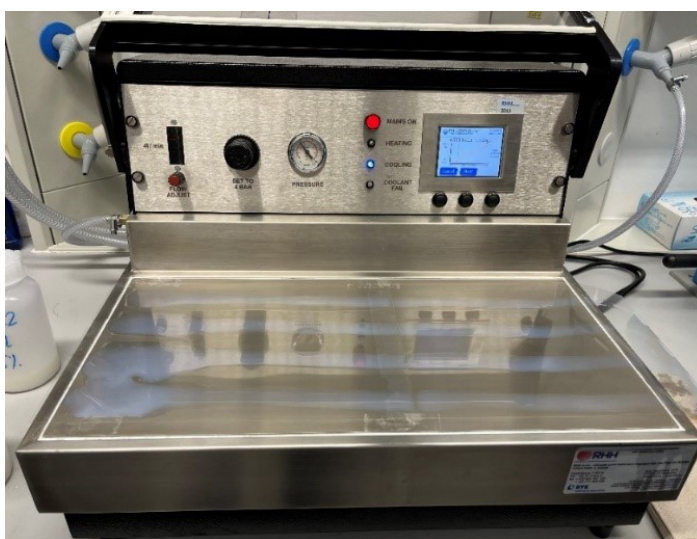
$$\text{koagulát [\%]} = \frac{m_{\text{koagulát}}}{\frac{S}{100} \cdot m_{\text{emulze}} + m_{\text{koagulát}}}$$

Viskozita

U vzorků latexu byla měřena dynamická viskozita pomocí rotačního viskozimetru Brookfield DV-E (U.S.A.) s vřetenem s61 při 100 RPM. Latex byl přelit do měřicí nádoby, vytemperován na 25 °C a ponořením rotujícího vřetena viskozimetru byla naměřena viskozita. Měření probíhalo dle normy ČSN EN ISO 2555.

Minimální filmotvorná teplota

Minimální filmotvorná teplota je teplota, při níž latex vytvoří souvislý film bez trhlin o dostatečné pevnosti. Měření probíhalo na přístroji MFFT-60 (Rhopoint Instrument, Anglie) (Obr. 14), jehož hlavní částí je kovová deska s gradientem teploty, který byl nastaven od 0 °C do 18 °C. Na desku byly pomocí aplikátoru nanесeny nátěry o tloušťce 0,12 mm. Po zaschnutí nátěrů byla určena teplota, při které se vytvořil souvislý film. Stanovení proběhlo v souladu s normou ČSN 64 9006.



Obr. 14: Přístroj pro měření minimální filmotvorné teploty

Tvrдост

Zaschlý nátěr latexu na skle byl podroben zkoušce tvrdosti podle Persoze pomocí přístroje TQC SP0500 (Gamin, Česká republika). Na začátku byla provedena kalibrace přístroje pomocí kontrolního skla. Jednotlivá skla s nátěry byla upevněna do držáku a bylo umístěno kyvadlo, které se nátěru dotýkalo pouze dvěma ocelovými kuličkami. Přístroj měří počet kyvů, než dojde k zastavení kyvadla. Každý vzorek byl proměřen na třech různých místech nátěru a z měření byl stanoven aritmetický průměr. Zkoušky byly prováděny podle normy ČSN EN ISO 1522.

Lesk

Měření lesku probíhalo u nátěrů aplikovaných na sklech opatřených matným černým nátěrem. Byl používán přístroj Micro-TRI GLOSS (BYK-Gardner, U.S.A.), který určuje množství odraženého světla od nátěru. Nejdříve byl proměřen referenční vzorek dodávaný s přístrojem, který je brán jako standart a má hodnotu 100. Následně byly proměřovány jednotlivé nátěry. Měřenou veličinou je číslo lesku v %, což je relativní hodnota vůči naměřenému standartu. Lesk byl proměřen na třech různých místech nátěru a přístroj automaticky vyhodnotil hodnoty i odchylky při úhlech pozorování 20°, 60° a 85°. Měření lesku nátěrů probíhalo v souladu s normou ČSN EN ISO 2813.

Vzhled

Jednotlivé suché nátěry byly vizuálně hodnoceny podle kritérií v tab. 9. Byl vyhodnocen zákal nátěru (Z), viditelné částice (Č), množství bublin (B) a vzhled povrchu (P).

Tab. 9: Vzhledové vlastnosti nátěru

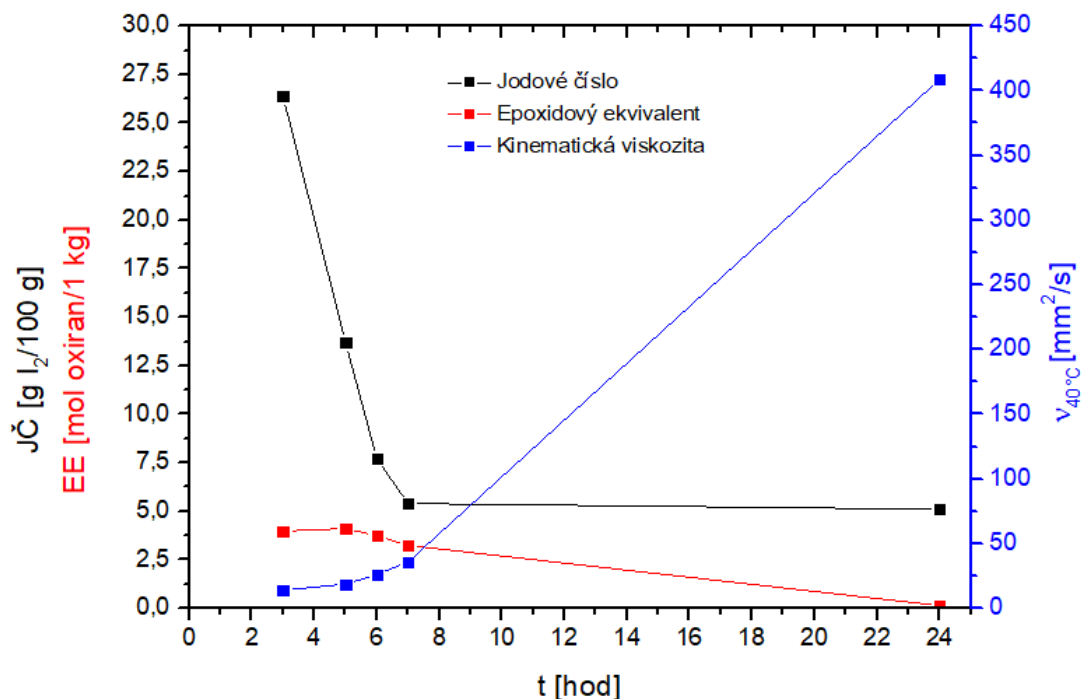
Zákal		Částice	
Z1	Bez zákalu	Č1	0 částic/cm ²
Z2	Slabý zákal	Č2	3 částice/cm ²
Z3	Silný zákal	Č3	10 částic/cm ²
Z4	Zbělení	Č4	>10 částic/cm ²
Bubliny		Povrch	
B1	Bez bublin	P1	Hladký, slitý
B2	Ojedinele bubliny	P2	Stopy po pravitku
B3	Bubliny po celé ploše	P3	Dolíčky, kráter, pomerančová kůra

3. Výsledky a diskuze

Epoxidované ME vyrobené z olejů mohou být konečným produktem nebo meziproduktem pro další chemické výroby. Každé využití bude vyžadovat různé vlastnosti, které by měla vzniklá směs epoxidovaných ME mít. Nejlepší možností by bylo určit si potřebné vlastnosti a podle nich navolit správné reakční podmínky, abychom dosáhli požadovaného výsledku. V této práci proběhla optimalizace reakčních podmínek, aby bylo možné epoxidované ME s požadovanými vlastnostmi vyrábět.

3.1. Vliv času reakce

Nejprve byl sledován vliv času na snížení JČ, zvýšení hodnoty EE a na hodnotu kinematické viskozity. Výchozí ME lněného oleje měl JČ 181 g I₂/100 g, EE 0 mol oxiranu/1 kg a viskozitu 4,2 mm²/s. Byly provedeny tři experimenty A1, A2 a A3 za stejných podmínek jen s různě dlouhým reakčním časem (podmínky v experimentální části v Tab. 6). Po ukončení reakce byly u vzorků změřeny hodnoty jodového čísla, epoxidového ekvivalentu a viskozity. Byl sestaven graf závislosti JČ, EE a kinematické viskozity na čase (Obr. 15).



Obr. 15: Graf závislosti JČ, EE a viskozity na čase u epoxidace ME lněného oleje

Z grafu je vidět, že jodové číslo klesá do 7 hodiny reakce (5,4 g I₂/100 g), ale delší reakční čas již hodnotu výrazně nemění a zůstává přibližně konstantní. Epoxidový ekvivalent dosahuje mezi 3 až 5 hodinou reakce svého maxima a následně pomalu klesá, což značí rozpad oxiranové

skupiny na další produkty, pravděpodobně hydroxylové skupiny vznikající hydrolyzou oxiranu. U vzorků byla změřena i kinematičká viskozita, která se reakčním časem stoupala až na hodnotu 408,7 mm²/s. Vysoká hodnota viskozity po delším reakčním čase opět značí vznik hydroxylových skupin, které mohou vytvářet vodíkové můstky mezi jednotlivými molekulami, což zvyšuje viskozitu. Naměřené hodnoty jsou zaznamenány v tab. 10.

Tab. 10: Hodnoty JČ, EE a kinematičké viskozity u experimentů A1, A2 a A3

Experiment	Reakční čas [hod]	JČ [g I ₂ /100 g]	EE [mol oxiran/1 kg]	v _{40°C} [mm ² /s]
A1	3	26,4	4,0	14,1
A2	5	13,7	4,1	18,7
A2	6	7,7	3,8	26,1
A2	7	5,4	3,2	35,9
A3	24	5,1	0,1	408,7

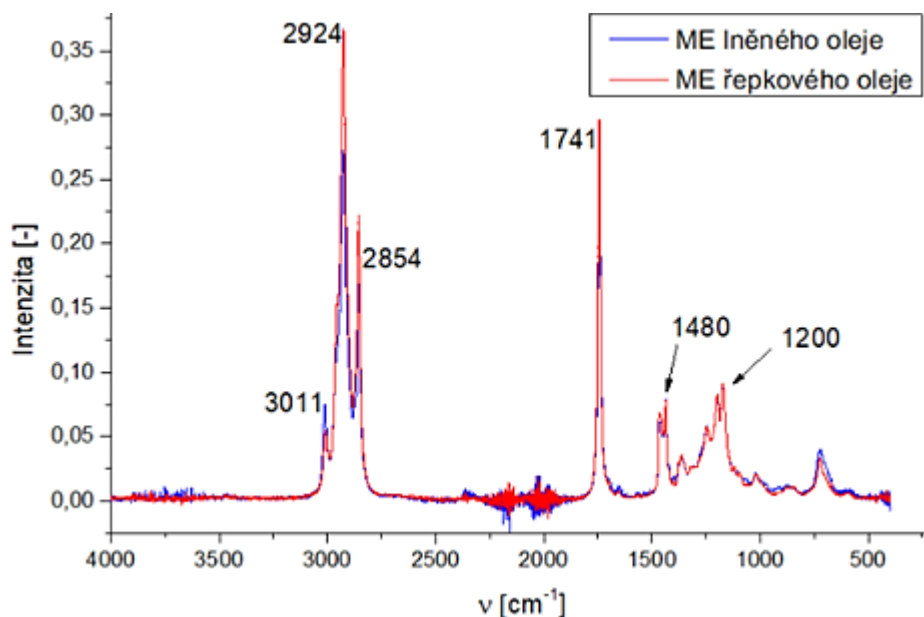
Největší hodnota epoxidového ekvivalentu byla dosažena mezi 3 až 6 hodinách reakce, která následně klesala pravděpodobně příčinou hydrolyzy. Rozmezí reakčního času, při kterém byla dosažena nejvyšší hodnota EE, odpovídá i hodnotám nalezeným v literatuře. Pro potřeby následné optimalizace byl proto vybrán maximální reakční čas 5 hodin a minimální 1 hodina.

3.2. Infračervená spektra

Pomocí infračervené spektroskopie byly porovnány spektra čistých ME lněného a řepkového oleje a následně s epoxidovanými ME.

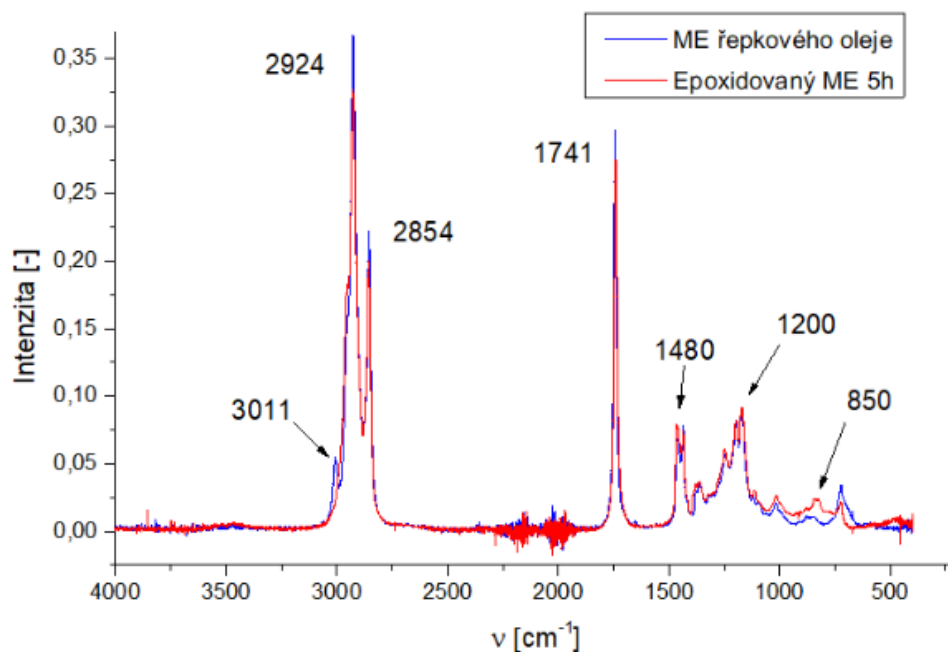
Na obr. 16 je vidět porovnání spekter ME z lněného a řepkového oleje. První pás s vlnočtem 3011 cm⁻¹ náleží valenčním vibracím dvojných vazeb CH=CH v uhlíkatém řetězci mastných kyselin. Je vidět, že u ME lněného je intenzita vyšší, což je způsobeno vyšším obsahem dvojných vazeb, který potvrzuje i JČ. Následují dva intenzivní pásy 2924 cm⁻¹ a 2854 cm⁻¹, které patří valenčním vibracím CH₂-CH₂ skupin v uhlíkatém řetězci. Intenzivní pás 1741 cm⁻¹ (valenční vibrace karbonylové skupiny) ukazuje na přítomnost C=O vazby u esterové skupiny. Absorpční pásy okolo 1480 cm⁻¹ patří deformačním vibracím uhlíkatého řetězce. Pásy okolo 1200 cm⁻¹ patří vazbě C-O v esterové skupině. Rozptyl základní linie v oblasti nad 3500 cm⁻¹ a v oblasti mezi 2400 až 1800 cm⁻¹ je způsoben neustálými změnami vlhkosti a koncentrace oxidu uhličitého ve vzduchu.

Připravené methylestery mají víceméně stejné absorpční spektra, až na vyšší obsah dvojných vazeb u ME lněného. Nejsou vidět žádné absorpční pásy odpovídající volným mastným kyselinám ani vodě.



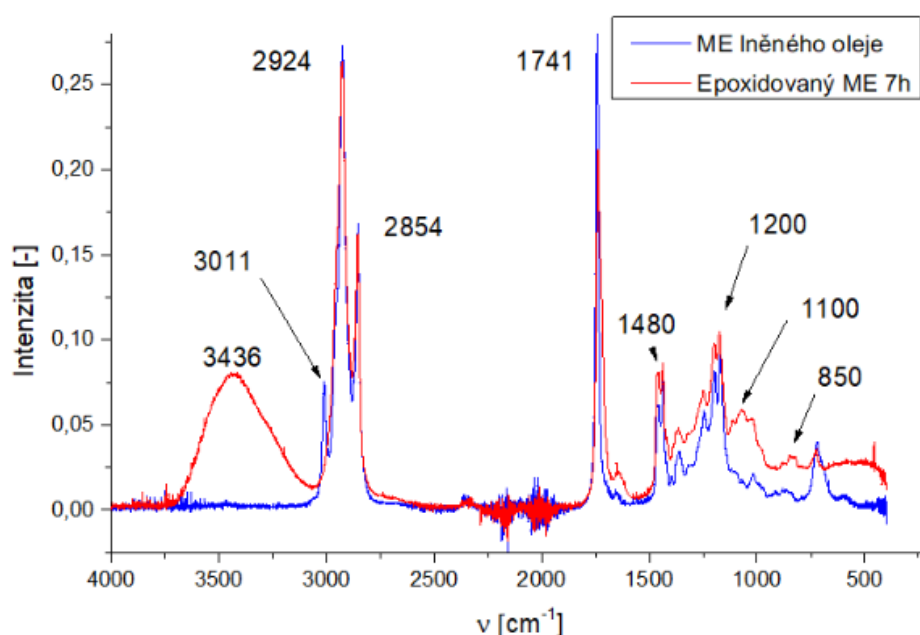
Obr. 16: Porovnání IČ spekter ME lněného oleje a ME řepkového oleje

Na obr. 17 je porovnání IČ spekter ME a epoxidovaného ME řepkového oleje. Na první pohled je vidět, že zmizel absorpční pás 3011 cm^{-1} , který patří dvojným vazbám a došlo tedy k jejich zreagování. Pásky 2924 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} , 1741 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} zůstaly stejné, protože jednoduché vazby ani esterová skupina se epoxidace neúčastní. Málo intenzivní pás 850 cm^{-1} patří deformačním vibracím oxiranového kruhu a potvrzuje vznik epoxidové skupiny. Další slabší pásy epoxidové skupiny by měly být v oblasti 1280–1230 cm^{-1} , ale nejsou vidět, protože je překrývají silnější pásy uhlíkatého řetězce a další skeletární vibrace.



Obr. 17: Porovnání IČ spekter ME a epoxidovaného ME z řepkového oleje

Nakonec byly porovnány spektra ME a epoxidovaného ME lněného oleje (Obr. 18). Na první pohled je vidět široký pás okolo vlnočtu 3436 cm^{-1} , který je způsobován valenčními vibracemi OH skupin. Tento pás potvrzuje tvrzení z předchozí kapitoly 3.1, kde docházelo po delším reakčním čase k poklesu epoxidového ekvivalentu neboli rozpadu epoxidové skupiny na hydroxylovou, ale může značit i vyšší obsah vody ve vzorku. Opět jsou vidět beze změny stejné pásy pro uhlíkatý řetězec a esterovou skupinu. Objevil se pás okolo 1100 cm^{-1} , který je způsobován deformačními vibracemi sekundárních alkoholů a je dalším potvrzením OH skupin. U epoxidovaného ME zmizely pásy dvojných vazeb a objevil se pás epoxidové skupiny okolo 850 cm^{-1} .



Obr. 18: Porovnání IČ spekter ME a epoxidovaného ME z lněného oleje

U obou epoxidovaných ME je na IČ záznamu vidět vzniklá epoxidová skupina. Pásky OH skupin u epoxidovaného ME lněného značí, že delší reakční čas a vyšší obsah dvojných vazeb v původním ME zvyšuje pravděpodobnost vzniku hydroxylových OH skupin, které nejsou žádoucím produktem. Oproti tomu u epoxidovaného ME řepky po 5 hodinách není obsah OH skupin ze záznamu viditelný.

3.3. Optimalizace reakčních podmínek epoxidace ME

U připravených epoxidovaných ME byly sledovány jodové číslo, epoxidový ekvivalent, kinematická viskozita, hustota a oxidační stabilita. Pomocí analýzy na HPLC byla určena konverze ME. Pro každou sledovanou vlastnost byla následně provedena analýza vlivu jednotlivých vstupních parametrů pomocí vícenásobné lineární regrese. Pro analýzu byly

vstupní parametry (tab. 6) normovány v mezích -1 (minimum) až 1 (maximum). Normované hodnoty jsou v tab. 11.

Tab. 11: Normované vstupní parametry

	Experiment	Jodové číslo	Molární poměr H ₂ O ₂ k C=C	Molární poměr HCOOH k C=C	Teplota	Katalyzátor [0,6 ml 1% H ₂ SO ₄]	Otáčky	Čas
	Značení	JČ ₀	MP _{PV}	MP _{KM}	T	K	RPM	t
Plackett-Burman experimenty	X1	-1	0,985	1,000	1	-1	-1	1
	X2	1	0,812	0,852	-1	-1	1	-1
	X3	-1	1,000	-0,895	-1	1	1	1
	X4	-1	-0,902	0,990	1	1	1	-1
	X5	1	0,826	-1,000	1	1	-1	-1
	X6	1	-0,988	-0,994	1	-1	1	1
	X7	1	-1,000	0,854	-1	1	-1	1
	X8	-1	-0,905	-0,909	-1	-1	-1	-1
	X9	-1	-0,034	-0,153	1	1	-1	0
	X10	1	-0,326	-0,635	1	1	-1	0
	X11	1	-0,409	-0,663	1	1	-1	1
	X12	-1	-0,929	1,000	0	-1	-0,33	0

Pomocí programu QC expert 2.5 byla provedena analýza vlivu jednotlivých vstupních proměnných na výslednou měřenou vlastnost. Z programu byly získány koeficienty se směrodatnou odchylkou pro jednotlivé proměnné. Podle koeficientu se určí vliv dané proměnné na výslednou hodnotu. Kladná hodnota koeficientu nezávisle proměnné zvyšuje hodnotu závislé proměnné (výsledku). Naopak u záporného koeficientu nezávisle proměnné dochází ke snižování hodnoty závislé proměnné. Program vyhodnotil, které vstupní proměnné jsou významné a nevýznamné. Nakonec byla pro jednotlivé měřené vlastnosti sestavena rovnice s významnými proměnnými.

3.3.1. Jodové číslo

U všech vzorků X z PB plánování bylo stanoveno jodové číslo finálního produktu a byl vypočten úbytek JČ v % podle vzorce (JČ₀ je jodové číslo původního ME v g I₂/100 g):

$$\text{úbytek \%} = \frac{J\check{C}}{J\check{C}_0}$$

Naměřené hodnoty JČ a vypočtené úbytky jsou uvedeny v tab. 12.

Tab. 12: Stanovení jodového čísla

Experiment	Původní ME [g I ₂ /100g]	Po reakci [g I ₂ /100g]	Úbytek JČ [%]
X1	110,0	1,5	98,6
X2	181,0	58,8	67,5
X3	110,0	55,2	49,8
X4	110,0	30,9	71,9
X5	181,0	60,7	66,4
X6	181,0	18,1	90,0
X7	181,0	34,7	80,8
X8	110,0	88,8	19,3
X9	110,0	20,7	81,2
X10	181,0	26,4	85,4
X11	181,0	13,7	92,4
X12	110,0	26,2	76,2

Získaná data z programu QC expert 2.5 pro úbytek JČ jsou zobrazena v tab. 13.

Tab. 13: Výsledky analýzy pro úbytek JČ

Analýza úbytek jodového čísla			
Proměnná	Koeficient	Směrodatná odchylka	Závěr
Absolutní člen	68,7	1,8	Významný
Jodové číslo ME	6,8	1,7	Významný
Molární poměr H ₂ O ₂ k C=C	1,6	2,1	Nevýznamný
Molární poměr HCOOH k C=C	12,4	2,0	Významný
Teplota	14,8	1,9	Významný
Katalyzátor [0,6 ml 1% H ₂ SO ₄]	-0,2	1,8	Nevýznamný
Otáčky	0,6	1,9	Nevýznamný
Čas	12,0	1,9	Významný
Koeficient determinace R ²	0,9739		

Výsledná rovnice pro úbytek JČ s normovanými proměnnými:

$$\text{úbytek JČ [\%]} = 68,7 + 6,8 \cdot J\check{C}_0 + 12,4 \cdot MP_{KM} + 14,8 \cdot T + 12,0 \cdot t$$

kde $J\check{C}_0$ je hodnota jodového čísla výchozího ME; MP_{KM} je hodnota molárního poměru kyseliny mravenčí k C=C; T je hodnota teploty reakce a t je hodnota času reakce.

Všechny proměnné z rovnice mají kladné koeficienty, což znamená, že jejich zvýšením dojde ke zvýšení úbytku JČ. Podle velikosti koeficientů je patrné, že největší vliv na výsledný úbytek

JČ má teplota následovaná molárním poměrem kyseliny mravenčí k C=C, časem a jodovým číslem výchozího ME. Jako statisticky nevýznamné byly určeny molární poměr peroxidu vodíku k C=C, použití katalyzátoru a otáčky, a proto nejsou ani ve výsledné rovnici.

Pro zpřesnění a zvýšení hodnoty koeficientu determinace byl z analýzy vyloučen experiment X4 a byla získána data (Tab. 14).

Tab. 14: Zpřesněné výsledky analýzy pro úbytek JČ

Analýza úbytek jodového čísla (bez X4)			
Proměnná	Koeficient	Směrodatná odchylka	Závěr
Absolutní člen	70,8	1,0	Významný
Jodové číslo ME	4,7	1,0	Významný
Molární poměr H ₂ O ₂ k C=C	-1,4	1,2	Nevýznamný
Molární poměr HCOOH k C=C	15,5	1,2	Významný
Teplota	17,6	1,1	Významný
Katalyzátor [0,6 ml 1% H ₂ SO ₄]	3,3	1,2	Nevýznamný
Otáčky	4,9	1,4	Významný
Čas	8,8	1,2	Významný
Koeficient determinace R ²	0,9957		

Byla získána nová rovnice pro úbytek JČ s normovanými proměnnými:

$$\text{úbytek JČ [\%]} = 70,8 + 4,7 \cdot J\check{C}_0 + 15,5 \cdot MP_{KM} + 17,6 \cdot T + 4,9 \cdot RPM + 8,8 \cdot t$$

kde RPM je hodnota otáček míchadla za minutu.

Po vyřazení experimentu X4 se v rovnici staly významné i otáčky. Opět jsou všechny koeficienty kladné, tudíž zvýšením hodnoty proměnné dojde ke zvýšení úbytku JČ. Teplota má nejvyšší koeficient (17,6), což znamená, že se nejvíce podílí na výsledném úbytku. Velký vliv teploty byl očekávaný, protože podle Arrheniovy rovnice s teplotou roste rychlostní konstanta reakce, a tudíž i samotná rychlost reakce. Velký vliv má také molární poměr kyseliny mravenčí k C=C (15,5), protože vytváří s peroxidem vodíku peroxokyselinu, která reaguje s dvojnými vazbami. Zvýšení poměru tudíž zvyšuje pravděpodobnost účinných srážek. Čas je pro úbytek JČ také významný (8,8), protože delší čas reakce zajistí dostatečnou dobu ke zreagování (platí ve zkoumaném rozmezí 1 až 5 hodin). Otáčky mají koeficient 4,9, ale jde o zásadní proměnnou, protože mícháním dochází k homogenizaci reakční směsi, jelikož se jedná o nemísitelné

kapaliny. Vliv má také jodové číslo původního ME (4,7), což je logické, protože se jedná o hlavní reakční komponentu. Nevýznamné pro úbytek JČ vyšly molární poměr peroxidu vodíku k C=C a použití katalyzátoru. Peroxid má malý vliv na úbytek, protože sám s dvojnými vazbami nereaguje a v poměru ke kyselině mravenčí je ho velký přebytek. Katalyzátor v podobě kyseliny sírové nemá vliv, protože vznikající kyselina peroxomravenčí ke svému vzniku katalyzátor nepotřebuje, což bylo nalezeno i v literatuře [29].

3.3.2. Epoxidový ekvivalent

U obou ME byla spočítána teoretická maximální hodnota EE podle vzorce:

$$EE_{teor} = \frac{10}{2 \cdot M_I} \cdot J\check{C}_0 = 0,0394 \cdot J\check{C}_0$$

Pro ME lněný (181 g I₂/100g) vyšel teoretický maximální EE 7,1 mol oxiran/1 kg a pro ME řepka (110 g I₂/100g) vyšel 4,3 mol oxiran/1 kg.

U všech vzorků X byl určen epoxidový ekvivalent a hodnoty jsou vypsány v tab. 15.

Tab. 15: Stanovení epoxidového ekvivalentu

Experiment	EE _{exp} [mol oxiran/1 kg]
X1	3,46
X2	1,38
X3	1,49
X4	2,73
X5	2,21
X6	3,93
X7	3,91
X8	0,46
X9	3,25
X10	3,98
X11	4,11
X12	2,92

Z analýzy byl opět vyřazen experiment X4, aby bylo dosaženo vyšší přesnosti vyhodnocení. Získaná data jsou v tab. 16.

Tab. 16: Výsledky analýzy pro epoxidový ekvivalent

Analýza epoxidový ekvivalent (bez X4)			
Proměnná	Koeficient	Směrodatná odchylka	Závěr
Absolutní člen	2,59	0,08	Významný
Jodové číslo ME	0,29	0,08	Významný
Molární poměr H₂O₂ k C=C	-0,48	0,10	Významný
Molární poměr HCOOH k C=C	0,59	0,10	Významný
Teplota	0,79	0,09	Významný
Katalyzátor [0,6 ml 1% H ₂ SO ₄]	0,31	0,10	Nevýznamný
Otáčky	0,08	0,12	Nevýznamný
Čas	0,59	0,10	Významný
Koeficient determinace R ²		0,9908	

Pro hodnotu epoxidového ekvivalentu byla získána rovnice s normovanými proměnnými:

$$EE_{exp} \left[\frac{\text{mol oxiran}}{1 \text{ kg}} \right] = 2,59 + 0,29 \cdot J\check{C}_0 - 0,48 \cdot MP_{PV} + 0,59 \cdot MP_{KM} + 0,79 \cdot T + 0,59 \cdot t$$

Kde MP_{PV} je hodnota molárního poměru peroxidu vodíku k C=C.

Nejvyšší koeficient byl získán pro teplotu (0,79), což lze opět vysvětlit Arrheniovou rovnicí, která říká, že se zvyšující se teplotou roste rychlostní konstanta reakce. Čas reakce (0,59) je významný, protože s delším časem je delší doba na zreagování. Kladný vliv mají také molární poměr kyseliny mravenčí k C=C (0,59) a jodové číslo ME (0,29), jelikož se jedná o hlavní reakční komponenty. Se zvyšujícím JČ roste počet dvojných vazeb, které mohou zreagovat na epoxid. Vyšší poměr kyseliny mravenčí zvyšuje koncentraci kyseliny peroxomravenčí, která zajišťuje vznik epoxidové skupiny. Z analýzy vyšel významný i poměr peroxidu vodíku k C=C, ale se záporným koeficientem -0,48, což znamená, že při vyšším poměru klesá epoxidový ekvivalent. S větším množstvím peroxidu vodíku se do reakční směsi dostane více vody, což zvyšuje objem a snižuje koncentraci reakčních komponent a pravděpodobnost účinných srážek. Dalším možným vysvětlením záporného koeficientu je, že epoxidová skupina je více reaktivní a ve styku s peroxidem vodíku může docházet k jejímu zreagování na hydroxylovou skupinu OH, což se již potvrdilo objevením absorpčních pásů u IČ spektra. Nevýznamné jsou v tomto případě katalyzátor a otáčky.

3.3.3. Viskozita

Viskozita původních ME lněného a ME řepky se pohybuje mezi 4,1 až 4,2 mm²/s. U epoxidovaných ME se viskozita zvyšuje pravděpodobně vlivem zvýšení polárnosti molekul, které mezi sebou následně více interagují. Naměřené hodnoty kinematické viskozity jednotlivých vzorků jsou v tab. 17.

Tab. 17: Stanovení kinematické viskozity

Experiment	$\nu_{40^\circ\text{C}}$ [mm ² /s]
X1	9,81
X2	4,86
X3	5,81
X4	7,41
X5	6,04
X6	17,92
X7	12,33
X8	4,78
X9	8,56
X10	14,07
X11	18,69
X12	8,27

Z analýzy byl pro větší přesnost vyrazen experiment X5. Výsledky jsou v tab. 18.

Tab. 18: Výsledky analýzy pro kinematickou viskozitu

Analýza kinematická viskozita (bez X5)			
Proměnná	Koeficient	Směrodatná odchylka	Závěr
Absolutní člen	9,17	0,36	Významný
Jodové číslo ME	2,25	0,35	Významný
Molární poměr H₂O₂ k C=C	-1,62	0,45	Významný
Molární poměr HCOOH k C=C	-0,64	0,40	Nevýznamný
Teplota	2,25	0,37	Významný
Katalyzátor [0,6 ml 1% H ₂ SO ₄]	-0,18	0,34	Nevýznamný
Otáčky	-0,19	0,37	Nevýznamný
Čas	2,51	0,44	Významný
Koeficient determinace R ²		0,9856	

Pro kinematickou viskozitu při 40 °C byla získána rovnice s normovanými proměnnými:

$$\nu_{40^{\circ}\text{C}} \left[\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] = 9,17 + 2,25 \cdot J\check{C}_0 - 1,62 \cdot MP_{PV} + 2,25 \cdot T + 2,51 \cdot t$$

U viskozity vyšel nejvyšší koeficient pro čas (2,51), při delším čase dojde k vyššímu zreagování na produkty způsobující vyšší viskozitu. Jodové číslo ME a teplota mají stejný koeficient 2,25. Vyšší JČ znamená více dvojných vazeb, které mohou zreagovat na epoxid a alkoholy, čímž se zvýší viskozita. Teplota má stejný efekt jako u předcházejících, při vyšší je reakce rychlejší. Poslední významná proměnná je molární poměr peroxidu vodíku k C=C s koeficientem -1,62. Vyšší obsah peroxidu vodíku způsobuje snížení EE, což znamená, že vzniká z epoxidové skupiny alkohol a měla by viskozita stoupat, ale z analýzy vyplývá, že s více peroxidu vodíku ovlivňuje viskozitu negativně. Pravděpodobné vysvětlení je, že vyšší obsah vzniklých alkoholů váže více vody (peroxid vodíku je 30 %, tudíž obsahuje 70 % vody), která snižuje hodnotu viskozity. Z analýzy vyšly nevýznamné molární poměr kyseliny mravenčí k C=C, katalyzátor a otáčky.

3.3.4. Hustota

Hustota připravených methylesterů olejů se pohybuje okolo 0,88 g/cm³ při laboratorní teplotě 23 °C. Naměřené hodnoty všech připravených vzorků jsou vyšší než u původních methylesterů, což značí, že vznikající epoxidované ME a případné alkoholy mají větší hustotu než samotné methylestery olejů. Hodnoty jsou vypsány v tab. 19.

Tab. 19: Stanovení hustoty

Experiment	$\rho_{23^{\circ}\text{C}}$ [g/cm ³]
X1	0,933
X2	0,904
X3	0,896
X4	0,917
X5	0,922
X6	0,983
X7	0,968
X8	0,881
X9	0,925
X10	0,974
X11	0,985
X12	0,921

Výsledná data z analýzy jsou v tab. 20. Pro vyšší přesnost byl vyrazen vzorek X10.

Tab. 20: Výsledky analýzy pro hustotu

Analýza hustota (bez X10)			
Proměnná	Koeficient	Směrodatná odchylka	Závěr
Absolutní člen	0,926	0,001	Významný
Jodové číslo ME	0,019	0,001	Významný
Molární poměr H₂O₂ k C=C	-0,013	0,001	Významný
Molární poměr HCOOH k C=C	0,005	0,001	Významný
Teplota	0,014	0,001	Významný
Katalyzátor [0,6 ml 1% H ₂ SO ₄]	0,001	0,001	Nevýznamný
Otáčky	-0,001	0,001	Nevýznamný
Čas	0,020	0,001	Významný
Koeficient determinace R ²		0,9976	

Pro hustotu při 23 °C byla získána rovnice s normovanými proměnnými:

$$\rho_{23\text{ }^{\circ}\text{C}} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] = 0,926 + 0,019 \cdot J\check{C}_0 - 0,013 \cdot MP_{PV} + 0,005 \cdot MP_{KM} + 0,014 \cdot T + 0,020 \cdot t$$

Vlivy jednotlivých proměnných na výslednou hustotu jsou podobné jako u úbytku jodového čísla a epoxidového ekvivalentu, protože výsledná hustota závisí na vzniku nových produktů z původního ME. Největší vliv na hodnotu hustoty má podle analýzy čas (0,020). S delším časem reakce vzniká více produktů, což zvyšuje výslednou hustotu. Jodové číslo původního ME má koeficient 0,019. JČ udává počet dvojných vazeb, které mohou následně zreagovat, tudíž má zásadní vliv na výsledek. Teplota má opět kladný vliv (0,014), protože s teplotou roste rychlost reakce. Kladný, ale menší vliv má také molární poměr kyseliny mravenčí k C=C (0,005), která zajišťuje vznik epoxidové skupiny. Negativní vliv má molární poměr peroxidu vodíku k C=C (-0,013), což znamená, že s větším poměrem klesá hustota. Z předchozí analýzy také vyšlo, že molární poměr peroxidu vodíku k C=C snižuje hodnotu epoxidového ekvivalentu, což by mohlo znamenat, že vznikající hydroxyly z epoxidové skupiny snižují hodnotu hustoty výsledné směsi. Jako nevýznamné vyšly katalyzátor a otáčky.

3.3.5. Konverze nenasycených ME (HPLC)

Pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) byla určena konverze nenasycených methylesterů obsažených v původních ME olejů, což znamená, že v analýze nejsou započteny nasycené ME, které nejsou schopny epoxidace. Nejedná se, ale o stejnou hodnotu jako úbytek

jodového čísla, protože některé methylestery obsahují v uhlíkatém řetězci více dvojných vazeb (např. kyselina olejová, linolová, linolenová), a pokud zreaguje i pouze jedna z nich, tak dojde k posunu v retenčním čase a je brána jako epoxidovaný ME. Bylo tedy stanoveno množství nenasycených ME vyšších mastných kyselin bez epoxidové skupiny. Získané hodnoty jsou v tab. 21.

Tab. 21: Stanovení konverze nenasycených ME

Experiment	Konverze [%]
X1	99,80
X2	40,37
X3	47,84
X4	82,36
X5	65,76
X6	99,80
X7	98,45
X8	12,29
X9	99,80
X10	99,80
X11	99,80
X12	89,62

Pro zpřesnění výsledků analýzy byl opět vyřazen experiment X4. Výsledky jsou v tab. 22.

Tab. 22: Výsledky analýzy konverze nenasycených ME (HPLC)

Analýza konverze nenasycených ME (HPLC) (bez X4)			
Proměnná	Koeficient	Směrodatná odchylka	Závěr
Absolutní člen	74,37	2,07	Významný
Jodové číslo ME	1,10	1,97	Nevýznamný
Molární poměr H₂O₂ k C=C	-12,16	2,54	Významný
Molární poměr HCOOH k C=C	20,07	2,54	Významný
Teplota	24,57	2,33	Významný
Katalyzátor [0,6 ml 1% H₂SO₄]	11,63	2,52	Významný
Otáčky	6,61	2,89	Nevýznamný
Čas	10,63	2,50	Významný
Koeficient determinace R ²		0,9906	

Pro konverzi nenasycených ME byla získána rovnice s normovanými proměnnými:

$$\text{konverze}[\%] = 74,37 - 12,16 \cdot MP_{PV} + 20,07 \cdot MP_{KM} + 24,57 \cdot T + 11,63 \cdot K + 10,63 \cdot t$$

Kde K je hodnota katalyzátoru.

Největší vliv na výslednou konverzi má teplota s koeficientem 24,57, což je opět dáno zvýšením rychlostní konstanty se zvyšující teplotou. Velký vliv má molární poměr kyseliny mravenčí k C=C (20,07), protože vyšší obsah zvyšuje koncentraci kyseliny peroxomravenčí, která reaguje s dvojnými vazbami. Poprvé je významný vliv katalyzátoru kyseliny sírové (11,63), který by měl usnadňovat vznik kyseliny peroxomravenčí. Přítomnost kyseliny sírové by, ale také mohla usnadňovat rozštěpení dvojných vazeb napadáním pomocí vodíkového kationtu H^+ . Kladný vliv má opět čas (10,63), s delším reakčním časem může zreagovat více dvojných vazeb. Jediný negativní vliv má molární poměr peroxidu vodíku k C=C s koeficientem -12,16. Peroxid vodíku slouží ke generování peroxokyseliny, ale sám s dvojnou vazbou nereaguje. Možný negativní vliv by mohl být způsoben, že při větším množství peroxidu vodíku se do reakční směsi dostane více vody a celkově se zvětší objem, což snižuje koncentraci peroxokyseliny a je menší šance ke kontaktu s dvojnou vazbou. Jako nevýznamné vyšly otáčky a jodové číslo původního ME. Důvod nevýznamnosti jodového čísla ME je pravděpodobně způsoben, tím že stačí pouze zreagování jedné dvojných vazby, aby byl ME brán jako epoxidovaný.

3.3.6. Celkové zhodnocení

Pro všechny zkoumané vlastnosti byly z analýzy zjištěny důležité teplota a čas reakce mající kladné koeficienty. Obě tyto proměnné ovlivňují samotnou reakci (přeměnu dvojných vazeb na epoxidovou skupinu, či následnou hydroxylovou skupinu): teplota zvýšením rychlostní konstanty a čas dostatečnou dobou na zreagování. Významné pro většinu vlastností byly nalezeny jodové číslo původního ME a molární poměr kyseliny mravenčí k C=C, obě s kladným koeficientem. Jedná se o hlavní reakční komponenty, které se účastní samotné reakce a vliv je tedy samozřejmý. Naopak záporný koeficient neboli negativní vliv na zkoumané vlastnosti vyšel u molárního poměru peroxidu vodíku k C=C (kromě úbytku JČ, tam vyšel nevýznamný). Peroxid vodíku slouží ke generování kyseliny peroxomravenčí in-situ, ale velký přebytek vůči kyselině mravenčí snižuje výtěžek oxiranu z důvodů: (i) snížení koncentrace kyseliny peroxomravenčí v důsledku většího objemu reakční směsi, tudíž snížení pravděpodobnosti účinných srážek s dvojnou vazbou pro vznik epoxydové skupiny, (ii) následnou reakcí epoxydových skupin na hydroxylové skupiny (více peroxidu vodíku znamená více vody). Nevýznamné vyšlo ve vybraném rozmezí katalyzátor a otáčky. U katalyzátoru (0,6 ml 1% H_2SO_4) se nevýznamnost předpokládala, protože již z literatury bylo známo, že pro vznik kyseliny peroxomravenčí není příliš potřebný. Jediný vliv byl u konverze

nenасыčených ME, kde by mohla samotná kyselina sírová napadat dvojnou vazbu. Otáčky vyšly kromě úbytku JČ nevýznamné, tudíž lze přepokládat, že i nejnižší hodnota (300 RPM) stačí k dostatečnému promíchání reakční směsi dvou nemísitelných kapalin.

3.4. Další měření

U připravených vzorků epoxidovaných ME byly změřeny další vlastnosti, které nemohly být vyhodnoceny analýzou, a jedná se tedy pouze o naměřené hodnoty.

3.4.1. Obsah vody

Voda byla oddestilována pomocí vakuové pumpy, ale odtah neprobíhal za stejných podmínek – různá teplota a čas, a tudíž nemohla být provedena analýza. Dalším důvodem je i jiné obsah vody na samotném počátku reakce a výsledné množství vody je tedy nezávislé na podmínkách reakce. Výsledné hodnoty jsou v tab. 23.

Tab. 23: Obsah vody ve vzorcích

Experiment	voda [ppm]
X1	803
X2	423
X3	678
X4	618
X5	953
X6	2278
X7	2154
X8	619
X9	771
X10	670
X11	3215
X12	1056

Největší obsah vody byl zaznamenán u vzorků X6, X7 a X11, které jsou připraveny z ME lněného a reakčním časem 5 hodin. Vyšší obsah vody u těchto vzorků může být způsoben vyšším obsahem epoxidových a hydroxylových skupin, které pomocí vodíkových můstků a vyšší polárností zadržují více vody. Vzorky s reakčním časem 1 hodina X2, X4, X5 a X8 mají znatelně nižší obsah vody, přičemž mají i nižší naměřené hodnoty epoxidového ekvivalentu. Na vyšší obsah vody má pravděpodobně vliv vyšší počáteční jodové číslo, protože může vznikat více epoxidových a hydroxylových skupin, a delší čas reakce. Vliv ostatních proměnných nelze jednoznačně posoudit a byla by nutná provést další experimenty.

3.4.2. Oxidační stabilita

Oxidační stabilita byla měřena ve spolupráci s firmou PARAMO a.s., kde byla určena indukční perioda a následně i kinematičká viskozita. Bohužel z velké vytíženosti přístroje nebylo možné změřit všechny vzorky, a tudíž nemohla být provedena analýza vlivu jednotlivých proměnných na výslednou hodnotu indukční periody. Naměřené hodnoty některých vzorků jsou v tab. 24.

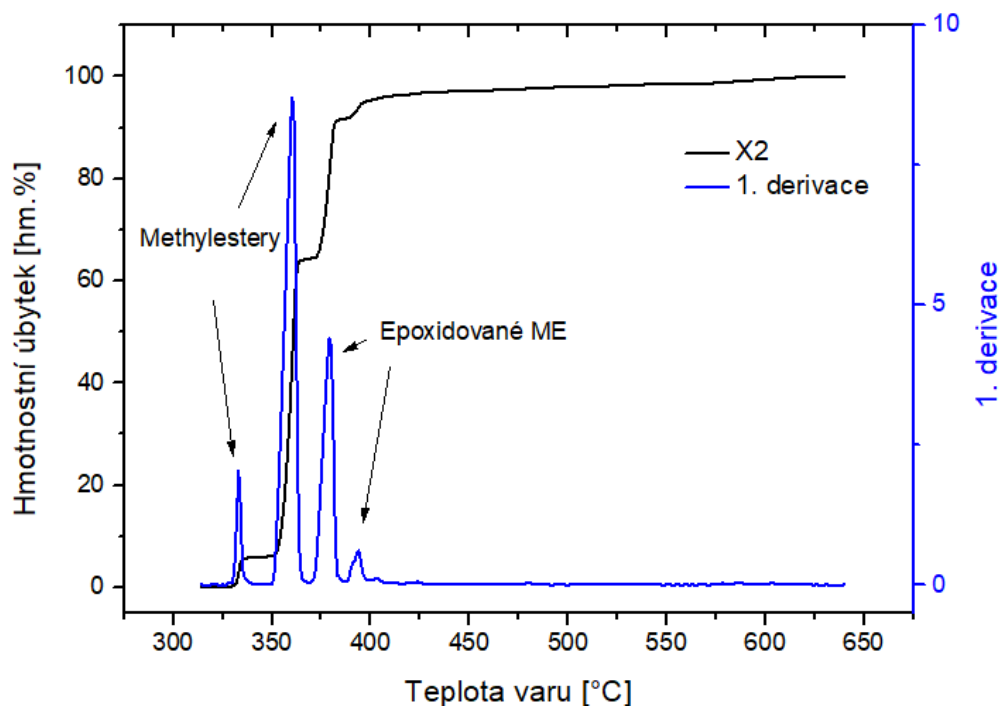
Tab. 24: Hodnoty indukční periody a kinematičké viskozity po oxidaci

Experiment	Oxidační stabilita [hod]	$v_{40^{\circ}\text{C}}$ po oxidaci [mm^2/s]
X1	47,12	12,45
X2	5,29	29,64
X3	25,38	8,08
X4	15,7	9,35
X5	3,09	30,33
X6	0,17	18,68
X7	6,37	31,13
X8	22,83	6,77
X9	5,14 (120 °C)	
X10		
X11		
X12	6,33 (120 °C)	

Z dosud naměřených vzorků si lze všimnout, že vzorky X1, X3, X4 a X8 mají vyšší indukční periodu (15,7 až 47,12 hodiny) a jedná se o vzorky připravené z ME řepkového oleje. Vzorky X2, X5, X6 a X7 připravené z ME lněného oleje mají indukční periodu o poznání nižší (0,17 až 5,29 hodiny). Vzorky X9 a X12 (z ME řepkového oleje) nevykazovaly při teplotě 110 °C nárůst vodivosti a lze konstatovat, že indukční perioda těchto vzorků je vyšší než 90 hodin. Následně byla pro tyto dva vzorky zvýšena teplota měření na 120 °C, při které již mohla být indukční perioda stanovena. Lze tedy konstatovat, že vzorky připravené z ME řepkového oleje jsou stabilnější než vzorky z ME lněného oleje. Řepkový olej má nižší jodové číslo a tedy méně dvojných vazeb, což souvisí s vyšší stabilitou, protože dvojně vazby a následně epoxidové skupiny patří mezi reaktivní místa. U epoxidovaného ME lněného se mohou více vyskytovat i hydroxylové OH skupiny (vzniklé hydrolyzou epoxidové skupiny), které mohou podléhat rychlejší oxidaci až na karboxylové kyseliny. Produkty oxidace musí být těkavé do 105 °C, což jsou jediné kyselina mravenčí a octová, které vznikají oxidací alkoholů.

3.4.3. Simulovaná destilace

Simulovaná destilace byla provedena ve spolupráci s ORLEN UniCRE. Z předchozí práce z naší laboratoře [45] bylo určeno, že píky do 365 °C patří čistým ME olejům a píky nad 365 °C již patří epoxidovaným ME olejům. Ukázka záznamu ze simulované destilace je na obr. 19.



Obr. 19: Záznam simulované destilace pro X2

Byla určena koncentrace metylesterů ve vzorku (píky do 365 °C) (zde jsou zahrnuty i nasycené ME, které nemohou být epoxidovány) a následně koncentrace epoxidovaných ME (píky v rozmezí teplot 365 až 460 °C). Kvůli vytíženosti přístroje a délce měření (desítky hodin) byly výsledky získány těsně před odevzdáním a nebyl již čas provést statistickou analýzu vlivu jednotlivých proměnných na výsledek. Naměřené hodnoty jsou v tab. 25.

Tab. 25: Výsledky simulované destilace

Experiment	Koncentrace methylesterů [hm.%]	Koncentrace epoxidovaných ME [hm.%]
X1	7,25	91,19
X2	64,06	33,23
X3	55,43	42,69
X4	24,99	73,24
X5	42,67	53,66
X6	12,68	82,48
X7	13,75	81,70
X8	83,69	14,74
X9	14,40	82,73
X10	13,47	80,69
X11	13,45	81,62
X12	17,86	79,02

3.5. Využití epoxidovaných esterů – akrylace a příprava latexů

V rámci práce byl použit epoxidovaný ME a sledován jeho vliv na základní vlastnosti připravených latexů. Pomocí akrylace vycházející z postupů popsanych v literatuře [46, 47] byl připraven akrylovaný ME řepkového oleje, u něhož bylo stanoveno jodové číslo a epoxidový ekvivalent (Tab. 26).

Tab. 26: Porovnání JČ a EE u modifikovaných ME řepkového oleje

	ME	Epoxidovaný ME	Akrylovaný ME
Jodové číslo [g I ₂ /100 g]	110,0	15,2	42,1
Epoxidový ekvivalent [mol oxiran/1 kg]	0	3,55	0,12

U čistého ME řepkového oleje bylo naměřeno jodové číslo 110 g I₂ /100 g a nulová hodnota epoxidového ekvivalentu, což odpovídá předpokládaným hodnotám. Epoxidací ME došlo ke snížení jodového čísla na 15,2 g I₂ /100 g (na místě dvojnásobné vazby vznikla epoxidová skupina) a zvýšení epoxidového ekvivalentu z 0 na 3,55 mol oxiran/1 kg. Akrylací epoxidovaného ME došlo ke snížení epoxidového ekvivalentu, jelikož došlo k navázání kyseliny akrylové. Zároveň se zvýšilo jodové číslo na 42,1 g I₂ /100 g, protože kyselina akrylová obsahuje ve své molekule dvojnásobnou vazbu, která se následně účastní polymerace.

3.5.1. Vlastnosti připravených latexů

Byly připraveny 2 druhy latexů: latexy bez zabudovaného akrylovaného ME řepkového oleje (AMO) (vzorky s označením Latex I (a) a Latex I (b)) a latexy obsahující zabudovaný AMO v teoretické koncentraci 15 hm.% v akrylátovém kopolymeru (vzorky označené Latex II (a) a Latex II (b)).

Obsah sušiny a obsah koagulátu

Obsah sušiny byl u Latexů I naměřen v průměru o procento vyšší než u Latexů II. Zároveň i obsah koagulátu byl u Latexů I nižší než u Latexů II. Z výsledků vyplývá, že přítomnost AMO v polymeračním systému způsobuje vznik vyššího podílu koagulátu neboli dochází k poklesu koloidní stability v průběhu emulzní polymerace, čímž se snižuje výtěžek polymeru. Výsledné hodnoty jsou v tab. 27.

Tab. 27: Obsah sušiny a koagulátu

Vzorek	Sušina [%]	Emulze [g]	Koagulát [g]	Koagulát [%]
Latex I (a)	37,64	114,96	1,16	2,61
Latex I (b)	37,95	115,38	2,18	4,74
Latex II (a)	37,03	106,44	2,79	6,61
Latex II (b)	36,47	109,81	2,83	6,60

Dynamická viskozita

U Latexů I byla naměřena dynamická viskozita v průměru 14,03 mPa·s, což je nižší než u Latexů II, kde byla v průměru 18,63 mPa·s. Vyšší viskozita může souviset se vznikem menších polymerních částic, nicméně hodnoty viskozity pro latexy s kopolymerovaným AMO stále vypovídají o dobrých aplikačních vlastnostech těchto disperzí. Výsledné hodnoty jsou v tab. 28.

Tab. 28: Dynamické viskozita a minimální filmotvorná teplota připravených latexů

Vzorek	η [mPa·s]	MFFT [°C]
Latex I (a)	13,92	1,7
Latex I (b)	14,14	1,9
Latex II (a)	18,66	0,6
Latex II (b)	18,60	0,7

Minimální filmotvorná teplota

Nižší filmotvorná teplota byla naměřena pro Latexy II, tedy se zabudovaným AMO, což naznačuje, že přítomnost oleje v makromolekulární struktuře zlepšuje filmotvorné vlastnosti polymerních disperzí a umožňuje vznik filmu při nižších teplotách. Výsledné naměřené hodnoty jsou v tab. 28.

Tvrdość dle Persoze

Tvrdość nátěrů byla stanovena po 7 dnech od nanesení na skleněný podklad. U Latexů I byla naměřena relativní tvrdość okolo 6 % a u Latexů II přibližně 2 %. Z výsledků vyplývá, že začleněním AMO do struktury latexových polymerů vede ke snížení tvrdości nátěrů, tzn. k plastifikaci (změkčení) polymeru. Výsledné hodnoty tvrdości jsou v tab. 29.

Tab. 29: Hodnoty tvrdosti a lesku nátěrů

Vzorek	Relativní tvrdost [%]	Lesk [-]		
		20°	60°	85°
Latex I (a)	5,73	71,2 ± 0,7	82,6 ± 0,2	98,1 ± 1,3
Latex I (b)	6,11	72,1 ± 0,4	82,7 ± 0,1	99,8 ± 0,6
Latex II (a)	2,67	77,9 ± 0,1	84,5 ± 0,0	99,7 ± 0,1
Latex II (b)	1,30	74,4 ± 1,2	83,3 ± 0,2	99,9 ± 0,3

Lesk

Všechny latexové filmy vykazovaly vysoký lesk. Naměřené hodnoty lesku vyšly ve všech případech vyšší pro nátěry připravené z Latexů II s AMO, což znamená, že přidaný olej pravděpodobně díky změkčení polymeru zároveň zlepšuje koalescenci (slnutí) latexového filmu, který následně vykazuje vyšší lesk. Největší rozdíly lesku byly naměřeny při úhlu 20°, kde Latex I (a) měl 71,2 a Latex II (a) měl hodnotu lesku 77,9. Při úhlu 85° se lesk všech latexů blížil k hodnotě 100. Všechny naměřené hodnoty lesku při jednotlivých úhlech jsou v tab. 29.

Vzhled

Vzhledově se nátěry latexů nijak zvlášť nelišily. Všechny nátěry byly bez zákalu a většinou bez obsažených částic a bublin. Povrch byl hladký, kromě Latexu II (b), kde se objevil velký kráter uprostřed nátěru. Celkově lze konstatovat, že na vzhled nátěru nemá zabudování AMO vliv. Vyhodnocení vzhledu jednotlivých nátěrů je v tab. 30.

Tab. 30: Vyhodnocení vzhledu latexů

Vzorek	Zákal	Částice	Bubliny	Povrch
Latex I (a)	Z1	Č1	B1	P1
Latex I (b)	Z1	Č2	B1	P1
Latex II (a)	Z1	Č1	B1	P1
Latex II (b)	Z1	Č1	B2	P3

Zabudováním AMO do makromolekulární struktury latexu se mění určité vlastnosti, u disperze dochází k mírnému zvýšení dynamické viskozity a poklesu minimální filmotvorné teploty. U výsledných nátěrů nemá začlenění AMO vliv na vzhled, ale zvyšuje lesk a snižuje tvrdost. Nevýhodou použití AMO je větší tvorba koagulátu, což snižuje výtěžek polymeru v latexové disperzi.

4. Závěr

Práce se zabývá přípravou epoxidovaných methylesterů olejů a analýzou vlivu jednotlivých vstupných proměnných na výsledné vlastnosti. Součástí práce je i jejich využití v emulzní polymeraci.

V teoretické části jsou nejdříve popsány vlastnosti a složení vybraných rostlinných olejů. Následně jsou popsány jednotlivé možné reakce triacylglycerolu a podrobněji je popsána příprava methylesterů transesterifikací. Methylestery olejů se využívají jako bionafta, ale i jako výchozí látky pro další chemické reakce, mezi které patří i epoxidace. Při epoxidaci se k methylesterům přidává v různých množstvích kyselina mravenčí a peroxid vodíku za různých reakčních podmínek, které jsou popsány v teoretické části. Podmínky se v jednotlivých publikacích liší a nejsou ani získávány stejné výsledky, např. teploty od 30 do 75 °C, molární poměr peroxidu vodíku k C=C od 0,5:1 až do 6:1, čas od 0,5 do 10 hodin a jiné. Nakonec je popsáno využití epoxidovaných methylesterů v polymerní chemii a také jednotlivé analytické metody pro stanovení požadovaných vlastností.

V experimentální části byla nejdříve popsána příprava methylesterů řepkového a lněného oleje, které byly zvoleny z důvodů rozdílných obsahů dvojných vazeb. Následně byl sledován vliv reakčního času epoxidace na výsledný úbytek jodového čísla a hodnotu epoxidového ekvivalentu. Bylo změřeno infračervené spektrum (4000 cm^{-1} až 400 cm^{-1}) jednotlivých methylesterů a epoxidovaných methylesterů, které byly následně porovnány. Byl sestaven plán pokusů podle Plackett-Burmana pro 7 nezávisle proměnných – jodové číslo původního ME, molární poměr kyseliny mravenčí k dvojným vazbám, molární poměr peroxidu vodíku k dvojným vazbám, teplota reakce, použití katalyzátoru 0,6 ml 1 % H_2SO_4 , otáčky míchadla (intenzita míchání) a reakční čas. Pro lepší vyhodnocení byly přidány navíc 4 experimenty. U všech připravených epoxidovaných methylesterů bylo analyzováno jodové číslo, epoxidový ekvivalent, kinematická viskozita, hustota a konverze nenasycených methylesterů na HPLC a následně byla provedena analýza vlivu jednotlivých proměnných pomocí vícenásobné lineární regrese v programu QC expert 2.5. Navíc byl změřen u všech vzorků obsah vody. U některých vzorků byla ve spolupráci s PARAMO a.s. změřena oxidační stabilita a ve spolupráci s ORLEN UniCRE byla provedena simulovaná destilace.

Z analýzy bylo zjištěno, že na výsledné hodnoty připravených epoxidovaných methylesterů mají největší vliv teplota a čas reakce, které se nejvíce ovlivňují výsledek. Vyšší teplota reakce zvyšuje hodnotu rychlostní konstanty a tím zvyšuje i rychlost reakce, tedy vznik epoxydové

skupiny. Delší reakční čas zvyšuje počet účinných srážek a vzniká více produktu. Nezanedbatelný vliv má jodové číslo reagujícího methylesteru oleje, jehož dvojně vazby jsou hlavním místem epoxidace. Molární poměr kyseliny mravenčí k C=C ovlivňuje všechny měřené vlastnosti pozitivně, ale naopak molární poměr peroxidu vodíku k C=C negativně. Nevýznamné z analýzy vyšly intenzita míchání a použití katalyzátoru, které neměly na výsledek skoro žádný vliv.

V rámci práce byla také provedena akrylace epoxidovaného methylesteru řepkového oleje (AMO) a následně byly připraveny vzorky latexů s a bez AMO, u kterých byl stanoven obsah sušiny a koagulátu, dynamická viskozita a minimální filmotvorná teplota. Z latexů byly připraveny nátěry, u kterých byla změřena tvrdost a lesk a byl stanoven vzhled.

Zabudováním akrylovaného methylesteru oleje do makromolekulární struktury latexu zlepšuje filmotvorné vlastnosti za nižších teplot, ale zvyšuje hodnotu dynamické viskozity. Připravené nátěry se zabudovaným AMO měly výrazně měkčí a měly vyšší hodnotu lesku, ale vzhledově se od latexů bez AMO nijak nelišily.

5. Seznam literárních zdrojů

1. Vlk, F., *Paliva a maziva motorových vozidel*. 2006: František Vlk.
2. Dostál, J., et al., *Lékařská chemie II. Bioorganická chemie*. 2012: Masarykova univerzita.
3. Giakoumis, E.G., *Analysis of 22 vegetable oils' physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation*. *Renewable Energy*, 2018. **126**: p. 403-419.
4. *BIOENERGO-KOMPLEX*. 2022; Available from: <http://www.bioenergo-komplex.cz/>.
5. Pisarello, M.L. and C.A. Querini, *Catalyst consumption during one and two steps transesterification of crude soybean oils*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **234**: p. 276-283.
6. Meher, L.C., D. Vidya Sagar, and S.N. Naik, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006. **10**(3): p. 248-268.
7. Šimáček, P., et al., *Motorová paliva vyráběná hydrogenací rostlinných olejů a živočišných tuků*. *Chemické listy*, 2017. **111**(3): p. 206-212.
8. Atabani, A.E., et al., *A comparative evaluation of physical and chemical properties of biodiesel synthesized from edible and non-edible oils and study on the effect of biodiesel blending*. *Energy*, 2013. **58**: p. 296-304.
9. Yamane, K., et al., *Oxidation stability of biodiesel and its effects on diesel combustion and emission characteristics*. *International Journal of Engine Research*, 2007. **8**(3): p. 307-319.
10. Honary, L. and E. Richter, *Biobased lubricants and greases: Technology and products*. 2011: John Wiley & Sons.
11. Sheehan, J., et al., *Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus. Final report*. 1998, National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
12. Das, L., et al., *Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil*. *Fuel*, 2009. **88**(11): p. 2315-2318.
13. Knothe, G. and K.R. Steidley, *Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components*. *Fuel*, 2005. **84**(9): p. 1059-1065.
14. ČAPPO. Available from: <https://www.cappo.cz/pohonne-hmoty-a-energie-promobilitu/mazaci-oleje>.
15. Hoekman, S.K., et al., *Review of biodiesel composition, properties, and specifications*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012. **16**(1): p. 143-169.
16. Refaat, A., *Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties*. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2009. **6**(4): p. 677-694.
17. Folayan, A.J., et al., *Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass*. *Energy Reports*, 2019. **5**: p. 793-806.
18. Santacesaria, E., et al., *Biphasic Model Describing Soybean Oil Epoxidation with H₂O₂ in Continuous Reactors*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. **51**(26): p. 8760-8767.
19. Danov, S.M., et al., *Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective*. *Catalysis Science & Technology*, 2017. **7**(17): p. 3659-3675.
20. *11.3.6 Epoxidation of Alkenes*. 2019/6/5/ 2022/4/4/]; Available from: <https://chem.libretexts.org/@go/page/22909>.

21. Petrović, Z.S., et al., *Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids—kinetics and side reactions*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2002. **104**(5): p. 293-299.
22. Campanella, A. and M.A. Baltanás, *Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems*. Chemical Engineering Journal, 2006. **118**(3): p. 141-152.
23. Miao, Y.X., *Epoxidation of Soybean Oil under Acid-Free Condition*. Advanced Materials Research. **881-883**: p. 140-143.
24. Farias, M., M. Martinelli, and D.P. Bottega, *Epoxidation of soybean oil using a homogeneous catalytic system based on a molybdenum (VI) complex*. Applied Catalysis A: General, 2010. **384**(1): p. 213-219.
25. Lee, P., et al., *Optimization of the epoxidation of methyl ester of palm fatty acid distillate*. J. Oil Palm Res, 2009. **21**: p. 675-682.
26. Dinda, S., et al., *Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids*. Bioresource Technology, 2008. **99**(9): p. 3737-3744.
27. Jalil, M.J., A. Hadi, and I.S. Azmi, *Catalytic epoxidation of palm oleic acid using in situ generated performic acid—Optimization and kinetic studies*. Materials Chemistry and Physics, 2021. **270**: p. 124754.
28. Campanella, A., C. Fontanini, and M.A. Baltanas, *High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ*. Chemical Engineering Journal, 2008. **144**(3): p. 466-475.
29. Mushtaq, M., et al. *Epoxidation of fatty acid methyl esters derived from jatropha oil*. in *2011 National Postgraduate Conference*. 2011. IEEE.
30. Hájek, M., et al., *The Catalysed Transformation of Vegetable Oils or Animal Fats to Biofuels and Bio-Lubricants: A Review*. Catalysts, 2021. **11**(9): p. 1118.
31. Šňupárek, J., *Úvod do makromolekulární chemie*. 2003: Univerzita Pardubice.
32. Bunker, S.P. and R.P. Wool, *Synthesis and characterization of monomers and polymers for adhesives from methyl oleate*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002. **40**(4): p. 451-458.
33. Medunová, M., *Studium vlivu hexaamino-cyklo-trifosfazenu na vlastnosti latexových nátěrů*. 2018.
34. Švancara, I., *Laboratorní cvičení z Analytické chemie*.
35. Imming, P. and O. Germershaus, *Products of the determination of the iodine value with iodine monobromide*. Archiv der Pharmazie: An International Journal Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, 2002. **335**(9): p. 449-451.
36. Milič, R. and M. Večeřa, *Laboratorní příručka pro technologii polymerů*. 1. vyd ed. 1991, Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická.
37. Holubová, R., *Základy reologie a reometrie kapalin*. 2014.
38. Majer, P., *Viskozita*. 2008, Technická Univerzita v Liberci.
39. Janalík, J., *Viskozita tekutin a její měření*. Ostrava: VŠB-TUO, 2010.
40. *Měření hustoty*. Vyšší odborná škola zdravotnická a Střední zdravotnická škola Hradec Králové; Available from: <https://lat.zshk.cz/vyuka/mereni-hustoty.aspx>.
41. Kadlec, K., *Provozní snímače hustoty kapalin*. Automa: časopis pro automatizační techniku, 2011: p. 44-48.
42. Štulík, K., *Analytické separační metody*. 2004: Karolinum.
43. Kania, P., *Infračervená spektrometrie*. PRAHA: VŠCHT PRAHA [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: [https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra% C4% 8Derven% C3% A1+ spektrometrie.pdf](https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%20C4%208Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf), 2007.
44. Hájek, M., F. Skopal, and J. Kwiecien, *Biodiesel preparation in a batch emulsification reactor*. European journal of lipid science and technology, 2009. **111**(10): p. 979-984.

45. Straková, A., *Epoxidace olejů a produktů vzniklých z olejů-vyšších masných kyselin a jejich esterů*. 2021.
46. Neves, J.S., L.F. Valadares, and F. Machado, *Tailoring acrylated soybean oil-containing terpolymers through emulsion polymerization*. *Colloids and Interfaces*, 2018. **2**(4): p. 46.
47. Jensen, A.T., et al., *Emulsion copolymerization of styrene and acrylated methyl oleate*. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2014. **116**(1): p. 37-43.