

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

Bc. Vojtěch Nejman

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE
MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

FOTOEMISIVNÍ POLYMERY PŘIPRAVENÉ
EMULZNÍ POLYMERACÍ

Bc. Vojtěch Nejman

Diplomová práce

2023

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF MACROMOLECULAR MATERIALS

PHOTOEMISSIVE POLYMERS PREPARED
BY EMULSION POLYMERIZATION

Bc. Vojtěch Nejman

Master thesis

2023

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Vojtěch Nejman
Osobní číslo: C21482
Studijní program: N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Technologie výroby a zpracování polymerů
Téma práce: Fotoemisivní polymery připravené emulzní polymerací
Zadávající katedra: Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Emulzní polymerací připravte filmotvorné latexy na bázi kopolymerů styren/butylakrylát a methylmethakrylát/butylakrylát, do jejichž struktury zabudujte emisivní sloučeniny na bázi derivátu trifenylamin-pyridinu.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti připravených fotoemisivních polymerů a latexů.
4. Ověřte kovalentní navázání emisivní sloučeniny do kopolymerního řetězce.
5. Zhotovte nátěrové filmy a posuďte jejich fotoemisivní a senzorické vlastnosti v souvislosti s obsahem a typem zabudované emisivní sloučeniny.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Školitel specialista diplomové práce: **Ing. Jiří Tydlitát, Ph.D.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce: **23. prosince 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

LS.

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

Prohlašuji:

Práci s názvem Fotoemisivní polymery připravené emulzní polymerací 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 5. 5. 2023

Vojtěch Nejman v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především vedoucí své práce doc. Ing. Janě Machotové, Ph.D. a rovněž konzultantovi práce Ing. Jiřímu Tydlitátovi, Ph.D. za jejich ochotu, trpělivost, zkušenosti a příkladné vedení. Velký dík také patří paní Dagmar Pitthardové za důležitou pomoc a rady v laboratoři. Za proměření mnoha výsledků a dat děkuji prof. Ing. Štěpánu Podzimkovi, CSc. a vůbec celé společnosti SYNPO, a. s.

Obrovský dík však patří rovněž mé přítelkyni a rodině. Bez jejich podpory by nejen zhotovení této práce, ale i celé studium bylo mnohem složitější.

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



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

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

ANOTACE

Tato diplomová práce obsahuje literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem, která byla zásadní pro realizaci provedeného experimentu. Dále se zabývá polymerními senzory a jejich využitím a rovněž matricemi polymerních scintilátorů. V experimentální části je pak popsána syntéza fotoemisivních polymerů s využitím emulzní polymerace a jejich následná charakterizace. Charakterizace zhotovených polymerů je zaměřena na typické vlastnosti polymerů, jako např. molární hmotnosti, ale také na jejich luminiscenční a senzorké vlastnosti.

KLÍČOVÁ SLOVA

fotoemisivní polymery, emulzní polymerace, polymerní senzor, polymerní scintilátor

TITLE

Photoemissive polymers prepared by emulsion polymerization

ANNOTATION

This master thesis contains literature research related to the given topic which was essential for performing of the following experiment. This literature research also deals with polymer-based sensors and their applications and polymer-based scintillator matrices. In the experimental part, the synthesis of photoemissive polymers using emulsion polymerization and their characterization were described. The characterization of produced polymers focused on typical polymer properties, such as molar mass, and luminescent and sensor properties.

KEYWORDS

photoemissive polymers, emulsion polymerization, polymer-based sensor, polymer-based scintillator

OBSAH

1. ÚVOD.....	16
2. TEORETICKÁ ČÁST	17
2.1. Emulzní polymerace.....	17
2.2. Technologie emulzní polymerace	18
2.2.1.4. Mechanismus emulzní polymerace	20
2.3. Fotoemisivní polymery	22
2.3.1. Poly(<i>p</i> -fenylenvinyleny) (PPV).....	22
2.3.2. Polyfluoreny (PF).....	23
2.3.3. Polythiofeny (PT).....	23
2.3.4. Push-pull systémy.....	24
2.4. Senzory a detektory na polymerní bázi.....	25
2.4.1. Přírodní polymery pro senzory.....	25
2.4.2. Syntetické polymery pro senzory	27
2.5. Scintilační materiály na polymerní bázi.....	33
2.5.1. Polymethakryláty a polyakryláty.....	34
2.5.2. Polystyren.....	35
2.5.3. Polyvinyltoluen	36
2.5.4. Polysiloxany	36
2.5.5. Ostatní typy polymerních matic	37
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
3.1. Použité chemikálie.....	38
3.2. Vlastnosti a charakterizace použitých chemikálií.....	38
3.3. Syntéza latexů.....	42
3.4. Hodnocení latexů a odlitých tělísek.....	43
3.5. Stanovení obsahu koagulátu v připraveném latexu ^[65]	43
3.6. Stanovení sušiny latexu	44
3.7. Určení stupně konverze ^[65]	44

3.8.	Stanovení hodnoty pH latexu ^[65]	45
3.9.	Stanovení zdánlivé viskozity latexu podle Brookfielda	46
3.10.	Stanovení molární hmotnosti a její distribuce metodou AF4-MALS ^[66]	46
3.11.	Stabilita z hlediska dlouhodobého skladování latexu	47
3.12.	Mechanická stabilita latexů.....	48
3.13.	Stanovení minimální filmotvorné teploty latexu ^[65]	48
3.14.	Stanovení velikosti částic latexu pomocí dynamického rozptylu světla.....	49
3.15.	Stanovení zeta potenciálu latexu metodou DLS ^[69]	50
3.16.	Stanovení odolnosti vůči elektrolytům ^[65]	51
3.17.	Stanovení teploty skelného přechodu zhotovených kopolymerů.....	51
3.18.	Stanovení obsahu gelu.....	52
3.19.	Stanovení optických vlastností zhotovených latexů	52
3.20.	Popis sensorických vlastností zhotovených latexů	53
3.21.	Objektivní stanovení barevnosti ^[72]	53
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	55
4.1.	Vlastnosti připravených polymerních disperzí	55
4.2.	Stabilita připravených latexů při skladování za zvýšené teploty.....	58
4.3.	Mechanická stabilita připravených latexů	58
4.4.	Odolnost připravených latexů vůči působení elektrolytů	59
4.5.	MFT připravených latexů	60
4.6.	Teploty skelného přechodu připravených latexů	60
4.7.	Obsah gelu u připravených latexových kopolymerů a důkaz zabudování TPA komonomerů	61
4.8.	Molární hmotnost připravených latexových kopolymerů.....	62
4.9.	Objektivní stanovení barevnosti připravených latexových polymerů	63
4.10.	Popis sensorických vlastností připravených latexových polymerů	64
4.11.	Optické vlastnosti použitých komonomerů.....	66

4.12. Optické vlastnosti připravených latexových polymerů.....	68
5. ZÁVĚR	71
POUŽITÁ LITERATURA	73
PŘÍLOHY	78

SEZNAM ILUSTRACÍ

<i>Obrázek 1.</i> Obecná struktura poly(p-fenylenvinylenů).	23
<i>Obrázek 2.</i> Obecná struktura polyfluorenů s očíslovanými pozicemi.	23
<i>Obrázek 3.</i> Obecná struktura polythiofenů.	23
<i>Obrázek 4.</i> Struktura kopolymeru PLGA.	27
<i>Obrázek 5.</i> Příklad struktury PHA.	27
<i>Obrázek 6.</i> Struktura EVOH.	29
<i>Obrázek 7.</i> Struktura polyanilinu.	30
<i>Obrázek 8.</i> Struktura polypyrollu.	31
<i>Obrázek 9.</i> Obecná struktura polyakrylátu (vlevo) a polymethakrylátu (vpravo), kde R je nejčastěji alifatický uhlovodík.	35
<i>Obrázek 10.</i> Struktura polystyrenu.	35
<i>Obrázek 11.</i> Struktura polyvinyltoluenu.	36
<i>Obrázek 12.</i> Struktury použitých TPA komonomerů: TPA 1 a TPA 2.	40
<i>Obrázek 13.</i> Syntéza komonomeru TPA 1.	41
<i>Obrázek 14.</i> Syntéza komonomeru TPA 2.	41
<i>Obrázek 15.</i> Princip metody AF4. ^[67]	47
<i>Obrázek 16.</i> Princip metody DLS. ^[68]	49
<i>Obrázek 17.</i> Popis a znázornění zeta potenciálu. ^[70]	50
<i>Obrázek 18.</i> Zjednodušené schéma instrumentace pro DSC. ^[71]	52
<i>Obrázek 19.</i> Barvový prostor CIE. ^[73]	54
<i>Obrázek 20.</i> Znázornění pozic sloučenin pro test sensorických vlastností.	65
<i>Obrázek 21.</i> Absorpční spektra komonomerů 1 (TPA 1) a 2 (TPA 2) v a) DCM and b) THF. Normalizovaná emisní spektra monomerů v DCM a THF c) 1 (TPA 1) d) 2 (TPA 2) doplněná o fotografie emise roztoků při 254 nm.	67
<i>Obrázek 22.</i> Emisní spektra připravených latexových volných filmů: a) MB_NX, b) SB_NX, c) MB_N a d) SB_N.	70

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1.</i> Popis použitých základních monomerů včetně systematického názvu a chemického vzorce.....	39
<i>Tabulka 2.</i> Vybrané vlastnosti použitých základních monomerů.....	39
<i>Tabulka 3.</i> Finální receptura připravovaných latexů.....	43
<i>Tabulka 4.</i> Vyhodnocení základních vlastností připravených vzorků.....	56
<i>Tabulka 5.</i> Vyhodnocení velikosti částic a zeta potenciálu připravených vzorků. Hodnoty a) byly stanoveny po syntéze, hodnoty b) po 30denní expozici při teplotě 50 °C.....	57
<i>Tabulka 6.</i> Údaje o odolnosti připravených vzorků vůči roztokům CaCl ₂ o určitých koncentracích. Hodnoty a) popisují okamžitou odolnost, hodnoty b) odolnost po 48 hodinách.	59
<i>Tabulka 7.</i> Hodnoty minimální filmotvorné teploty (MFT) a teploty skelného přechodu (T _g) připravených vzorků.....	60
<i>Tabulka 8.</i> Obsah gelu u připravených vzorků.....	62
<i>Tabulka 9.</i> Průměry molární hmotnosti připravených vzorků a dispersita.....	63
<i>Tabulka 10.</i> Veličiny popisující barevnost připravených latexových filmů.....	64
<i>Tabulka 11.</i> Numerické značení a seznam sloučenin pro test sensorických vlastností.....	65
<i>Tabulka 12.</i> Optické vlastnosti komonomerů TPA 1 a TPA 2.....	66
<i>Tabulka 13.</i> Optické vlastnosti připravených latexových filmů.....	69

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

E-SBR	Emulzní styren-butadienový kaučuk
CTA	Chain transfer agent (regulátor molekulové hmotnosti)
CMC	Kritická micelární koncentrace
LED	Světlo-emitující dioda
PLED	Polymerní světlo-emitující dioda
OFET	Tranzistory řízené elektrickým polem
PPV	Poly(<i>p</i> -fenylenvinylem)
PF	Polyfluoren
PT	Polythiofen
D- π -A	Donor elektronů- π můstek-akceptor elektronů
ICT	Intramolekulární přenos náboje
ISE	Iontově selektivní elektroda
PVC	Polyvinylchlorid
PLGA	Kopolymer kyseliny mléčné a glykolové
PET	Polyethylentereftalát
PHAs	Polyhydroxyalkanoáty
MMA	Methylmethakrylát
BA	Butylakrylát
KMA	Kyselina methakrylová
AMA	Allylmethakrylát
TEA	Triethylamin
PAA	Kyselina polyakrylová
EVOH	Kopolymery ethenu a vinylalkoholu
HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulový orbital
PANI	Polyanilin
PPy	Polypyrrol
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
UV	Ultrafialové záření
PVT	Polyvinyltoluen
PMMA	Polymethylmethakrylát
PPO	2,5-Difenyloxazol
POPOP	1,4-Bis(5-fenyl-2-oxazolyl)benzen
PEN	Polyethylnaftalát
DMF	Dimethylformamid
<i>t</i> BuOK	Terc-butoxid draselný
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	Bis(trifenylfosfin)palladium chlorid
MePPh ₃ Br	Methyltriphenylphosphonium bromide
MFT	Minimální filmotvorná teplota
A4F	Frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli
MALS	Víceúhlový rozptyl světla
SEC	Rozměrově vylučovací chromatografie
DLS	Dynamický rozptyl světla
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
CIE	Commission internationale de l'éclairage
DCM	Dichlormethan
THF	Tetrahydrofuran
rpm	Otáčky za minutu

1. ÚVOD

Polymery jsou v dnešní době klíčovými materiály v mnoha odvětvích. Setkáváme se s nimi jak v běžném životě ve formě obalových materiálů, předmětů běžného každodenního použití nebo i např. hraček či sportovních potřeb. V průmyslu a stavebnictví nachází uplatnění jako nejrůznější konstrukční materiály, prvky automobilů a jako mnoho dalších technických prvků. Neopomenutelné uplatnění však zaznamenávají i v „high-tech“ oblastech, a to např. jako nejrůznější senzory a detektory. Právě těmto odvětvím je věnována literární rešerše, která je součástí této práce. V literární rešerši je stručně popsána historie, význam a technologie provedení emulzní polymerace, která je nejen v dnešní době poměrně atraktivním typem syntézy polymerních materiálů. Dále je zde pozornost věnována už zmiňované oblasti polymerních senzorů, a to se stručným přihlédnutím jak k přírodním, tak i k čistě syntetickým polymerům používaným pro sensorické či detekční účely. Poslední kapitolou literární rešerše je pak krátké zhodnocení historie a popis nejpoužívanějších a nejvýznamnějších polymerních matic scintilátorů, tedy zařízení sloužících k detekci obecně ionizujícího záření.

Samotný výzkum popsáný v této práci byl věnován syntéze fotoemisivních polymerů technikou emulzní polymerace. Zhotovené polymery byly založeny na běžných akrylátových či methakrylátových monomerech či styrenu. Luminiscenční vlastnosti pak zajišťovaly fotoemisivní organické sloučeniny. Konkrétně se jednalo o deriváty trifenylaminu s periferní dvojnou vazbou, která zajišťovala kovalentní navázání do výsledného polymeru. Bylo připraveno několik sérií polymerních disperzí (tzv. latexů) o různých hmotnostních podílech zmíněných trifenylaminových derivátů, které se od sebe lišily složením monomerů. U zhotovených polymerních disperzí byly hodnoceny typické vlastnosti polymerů, jako molární hmotnost a jejich distribuce, teplota skelného přechodu a další charakteristické vlastnosti.

Cílem této práce bylo rovněž ověření kovalentního navázání trifenylaminových derivátů do výsledného polymeru. Zásadní pozornost však byla věnována právě cíleným luminiscenčním vlastnostem zhotovených filmů a rovněž vlastnostem sensorickým. Výsledkem je ucelený soubor prvotních dat, na který je možné navázat dalším výzkumem, který povede k ověření a rozšíření dosud zjištěných poznatků a informací.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Emulzní polymerace

Emulzní polymerace je jednou z technik radikálové polymerace, jejímž produktem jsou vodné disperze polymerních částic, tzv. latexy. Zmíněné polymerní částice zde dosahují velikostí přibližně desítek až nižších stovek nanometrů. Technika je založena na polymeraci v heterogenním systému, podobně jako např. polymerace suspenzní. Z dnešního pohledu, který klade významný důraz na ekologii výrobních procesů a výsledných produktů, je emulzní polymerace považována za velmi výhodnou. Zásadní zájem a vývoj zaznamenala technika emulzní polymerace během druhé světové války, nicméně uplatnění našla již před ní. Během druhé světové války však bylo nezbytné nahradit přírodní kaučuk, tedy nepostradatelný materiál, jehož dovoz byl válkou značně komplikován, vhodným syntetickým produktem s obdobnými vlastnostmi.^[1] Takovouto alternativou se stal syntetický styren-butadienový kaučuk, vyvinutý původně již před válkou Walterem Bockem a vyráběný již ve třicátých letech německými firmami Buna-Werke GmbH a IG Farben.^[2] Vzhledem k použité technice emulzní polymerace a monomerům, ze kterých se skládá, je zmiňovaný kaučuk označován zkratkou E-SBR.^[1] Kromě E-SBR se dnes touto technikou připravuje celá řada dalších polymerů, a to jak samotných termoplastů či elastomerů, tak i nátěrových hmot. Mezi časté produkty, se kterými se dnes setkáváme, patří např. polytetrafluorethylen, polyvinylchlorid, polyvinylacetát, nejrůznější polyakryláty či další syntetické kaučuky. Ze zmíněného je patrné, že výsledný produkt emulzní polymerace, tedy disperzi polymerních částic ve vodě, je možné využít v této podobě jako nátěrovou hmotu. Je ale rovněž možné tyto polymerní částice oddělit z vodného média pomocí koagulace (např. změnou pH, přidáním elektrolytu či vymražením) a získat tak práškový polymer (v literatuře často označován jako tzv. „drt“^[2]), který je možné dále zpracovávat běžnými zpracovatelskými technologiemi.^[3]

2.2. Technologie emulzní polymerace

2.2.1.1. Složení polymeračního systému

Nezbytnými složkami polymeračního systému emulzní polymerace jsou monomery, iniciátor, emulgátor, voda a případné další složky.^[4]

Jako monomery pro emulzní polymeraci lze teoreticky využít všechny látky, které obsahují dvojnou vazbu a lze je polymerovat volnou radikálovou polymerací. Tyto monomerní látky jsou zpravidla nerozpustné, nebo jen velmi málo rozpustné ve vodě a jsou schopny za podmínek reakce tvořit polymery, případně kopolymery, rovněž nerozpustné ve vodě. Za nejčastější monomery jsou považovány styren a butadien, které slouží k získání syntetických kaučuků. Dále pak vinylacetátové monomery a estery kyseliny akrylové či methakrylové.^[4]

Jako iniciátory se zde nejčastěji používají ve vodě rozpustné peroxidisířany. Lze rovněž použít i redoxní systémy na bázi solí přechodných kovů, zpravidla železa ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) či peroxid vodíku.^[3,4]

Emulgátory, či tenzidy jsou obecně povrchově aktivní látky amfifilního charakteru. Jejich molekula tedy obsahuje jak hydrofilní, tak i hydrofobní část. Obecně slouží ke snižování povrchového napětí kapalin. Zde mají za úkol solubilizovat, ve vodě zpravidla nerozpustné, monomery, udržovat je ve formě kapek uzavřených do micel a stabilizovat vznikající koloidní systém. Volba emulgátoru je zásadní, jelikož ovlivňuje počet a velikost vznikajících částic, stabilitu vznikajícího systému a obecně vlastnosti připraveného latexu.^[3,4]

2.2.1.3. Techniky emulzní polymerace

U polymerů připravených emulzní polymerací je hodnocena celá řada výsledných vlastností. Je to především velikost připravených polymerních částic a koloidní stabilita připraveného systému. Pro produkty emulzní polymerace s využitím jako nátěrové hmoty je typická i minimální filmotvorná teplota. Výsledné vlastnosti polymerů připravených emulzní polymerací se mohou značně lišit v závislosti na způsobu, jakým je polymerace vedena. Samotnou polymeraci je možné vést třemi způsoby, a to jako emulzní „batch“ polymeraci, kontinuální emulzní polymeraci a semi-kontinuální emulzní polymeraci.^[1]

Emulzní „batch“ polymerace je v podstatě nejjednodušším případem, kdy je do reakční nádoby umístěna připravená emulze monomerů a ta je poté vyhřáta na reakční teplotu. Do vyhřátého systému je poté dávkován příslušný roztok iniciátoru a následně dochází k polymeraci. Použití tohoto typu polymerace je však značně limitované, a to především z důvodu vysokých rychlostí polymerace, které znesnadňují odvod polymeračního tepla. Nelze rovněž kontrolovat složení případných kopolymerů.^[1]

Proces kontinuální emulzní polymerace je specifický v kontinuálním dávkování reakčních složek i v kontinuálním odvádění získávaného polymeru. Je ho využíváno především při výrobě větších objemů jednoho typu latexu.^[1]

Proces semi-kontinuální emulzní polymerace je nejvyužívanější. Zde je do reakční nádoby umístěna pouze část emulze monomerů, včetně iniciátoru (rovněž lze umístit pouze směs vody, iniciátoru a emulgátoru). Zmíněná reakční směs je ponechána reagovat po určitý časový úsek až do dosažení tzv. „seed stage“. Poté je zpravidla zahájeno kontrolované dávkování zbývajících monomerů, a to ve formě čistých monomerů, nebo častěji jako jejich emulze. Je zde rovněž možné dodatečné dávkování iniciátoru či emulgátoru. Většina polymerací tohoto typu je vedena pod tzv. „starved“ podmínkami. Rychlost dávkování monomerů je zde menší než rychlost polymerace. Tyto podmínky ovlivňují jednak výslednou velikost částic, ale především složení případných vznikajících kopolymerů.^[1]

2.2.1.4. Mechanismus emulzní polymerace

Jak již bylo řečeno, emulzní polymerace je technikou radikálové polymerace. Samotná radikálová polymerace je komplexní proces, který lze rozdělit do několika vzájemně probíhajících reakcí, tedy iniciace, propagace, terminace a transferu. Během iniciace dochází zpravidla k rozpadu iniciátoru a následnému ataku příslušného, rozpadem vzniklého, radikálu na přítomný vinylický monomer. Dojde k porušení dvojně vazby monomeru a vzniku aktivního centra s radikálem. Na tomto aktivním centru pak během propagace dochází k opakované adici, a tedy k samotnému růstu polymerního řetězce. Proces terminace je ukončení zmíněného růstu. Může probíhat dvěma způsoby, a to rekombinací, či disproporcionací. Terminace rekombinací probíhá jako spojení dvou radikálů, resp. dvou aktivních center rostoucích makromolekul. Během terminace disproporcionací však dochází k transferu vodíku z jedné narůstající molekuly na druhou. Vzniknou tak tedy dvě molekuly s ukončeným růstem, z nichž jedna je zakončena jednoduchou a druhá dvojnou vazbou. Za transfer se považuje reakce aktivního centra s molekulami rozpouštědla, iniciátoru, monomeru či polymeru. K cílenému transferu je zde možné použít i regulátory molární hmotnosti (CTA, zkratka odvozena od „chain transfer agent“), které se do reakční směsi přidávají za účelem snížení výsledné molární hmotnosti.^[3]

Samotnou přeměnu monomeru na polymer během emulzní polymerace však můžeme chápat i jako sled tří postupných period, a to nukleace částic, růst částic a dokončení polymerace uvnitř částic. Pro nukleaci částic jsou v podstatě uvažovány tři, vzájemně probíhající, mechanismy. Konkrétně jsou to micelární model nukleace částic, model homogenní nukleace částic a model kapkové nukleace.^[1]

Nezbytnou podmínkou pro uskutečnění micelárního modelu nukleace částic je koncentrace emulgátoru nad tzv. kritickou micelární koncentrací (CMC). Nad touto koncentrací je totiž většina emulgátoru přítomna ve formě micel. V polymeračním systému se pak tedy vyskytují větší kapky monomeru, které zde vystupují jako určité „zásobníky“ monomeru, ze kterých monomer difunduje do okolního vodného prostředí. Kromě těchto větších kapek je zde i velký počet menších monomerních micel, ve kterých dochází k samotné propagační reakci a růstu polymerního řetězce. V okolním vodném prostředí pak postupně dochází k tvorbě oligomerních radikálů, tedy oligomerů o polymeračním stupni z (tzv. povrchově aktivních z-merů). Tyto z-mery pak vstupují do zmíněných monomerních micel a zde dochází k jejich růstu. Jak polymerace postupuje, micely se postupně mění na polymer-monomerní částice. Vzhledem k tomu, že dochází ke zvětšování jejich povrchu, je nutné, aby byla na jejich rostoucím povrchu doplňována povrchově aktivní látka, jejímž

zdrojem jsou zbývající monomerní micely v systému. Postupně tak tedy dochází k vymizení monomerních micel a polymerace probíhá pouze v narůstajících polymer-monomerních částicích.^[1]

Model homogenní nukleace částic je založen opět na vzniku, již zmíněných, *z*-merů. Ty jsou rozpustné v okolním vodném prostředí. Tyto narůstající oligomery tedy mohou buď terminovat svůj růst ještě ve vodném prostředí, kdy zanechávají krátký ukončený řetězec ve vodné fázi, nebo mohou narůstat až do určitého kritického stupně polymerace (tzv. *j*-mer). Tyto *j*-mery již ve vodě nejsou rozpustné a dochází tak k jejich precipitaci za vzniku primárních částic. Vzniklé primární částice nejsou koloidně stabilní a podléhají částečné koagulaci až do zformování většího, již koloidně stabilního, jádra. Zmíněné jádro je pak schopno přijímat další molekuly monomeru či oligomeru a dochází v něm zpravidla k dalšímu růstu.^[1]

Model kapkové nukleace pak spočívá ve vstupu narůstajících oligomerních řetězců do přítomných kapek monomeru. Vzhledem k tomu, že jsou tyto kapky relativně velké a v malých počtech, zaujímá tento model spíše minoritní postavení.^[1]

2.3. Fotoemisivní polymery

Fotoemisivní polymery jsou v současné době velmi významnými a atraktivními materiály. Kombinují totiž příznivé vlastnosti polymerů, jako jsou relativně dostupná výroba a zpracování spolu s luminiscenčním efektem. Existuje celá řada těchto materiálů, které v současnosti nachází uplatnění, a to nejčastěji v oblastech fotovoltaiky, LED, optoelektroniky či nejrůznějších senzorů. Pro fotoemisivní polymery je zpravidla uvažována i elektrická vodivost, avšak pro existenci luminiscenčního efektu zde není podmínkou. Lze se setkat i s polymery, které vykazují fotoemisivitu, avšak elektrickou vodivost nikoliv. Samotný luminiscenční efekt polymerů může být totiž zajištěn jednak jejich molekulární strukturou, ale i zabudováním vhodné, např. chromoforní sloučeniny přímo do polymerního řetězce, či pouze jejím dopováním do připraveného materiálu. Nespornou výhodou těchto materiálů je možnost relativně přesného definování výsledných vlastností vhodnou volbou struktury a případného dopantu.^[5]

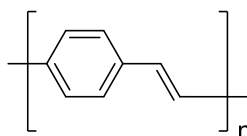
Za jedny z prvních polymerů, u kterých byly v roce 1990 významněji popsány jejich elektroluminiscenční vlastnosti, můžeme považovat konjugované poly(*p*-fenylenvinyleny). Již několik let předtím však byly připraveny elektroluminiscenční materiály na bázi poly(*N*-vinylkarbazolu). Tyto materiály však byly dopovány luminiscenčními barvami.^[5] Pokud bychom se však chtěli zabývat čistě vodivými vlastnostmi polymerů, je nutné zmínit, že tyto vlastnosti byly popsány již v roce 1977 u chemicky dopovaného polyacetyleny.^[6,7] Za tento objev byli vědci Shirakawa, Heeger a MacDiarmid v roce 2000 oceněni Nobelovou cenou.^[8] Bližší popis dopování a vlastností vodivých polymerů je uveden v kapitole 2.4.2.4 v souvislosti s vodivými polymery pro senzorické aplikace.

Za nejvýznamnější skupiny fotoemisivních polymerů lze považovat samozřejmě již zmíněné poly(*p*-fenylenvinyleny), ale dále i polyfluoreny či polythiofeny. Kromě těchto nejzastoupenějších skupin však můžeme uvažovat i mnoho dalších, a to např. substituované polyacetyleny, dusík obsahující heterocyklické polymery (polypyrroly, polykarbazoly a další), polyaniliny či polymery obsahující bor, či fosfor.^[5]

2.3.1. Poly(*p*-fenylenvinyleny) (PPV)

První ze značně zastoupených skupin polymerů s luminiscenčními vlastnostmi jsou poly(*p*-fenylenvinyleny) (*Obrázek 1*). Jedná se o poměrně stabilní konjugované látky, které nabízí relativně snadnou substituovatelnost na svém aromatickém kruhu. Právě to, v kombinaci se značnou variabilitou substituentů, umožňuje přípravu velkého množství nejrůznějších

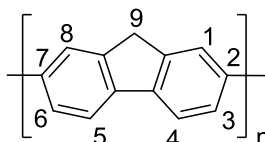
derivátů, které je možné využít především, jako LED (PLED). Jako poměrně dobré donory elektronů mohou být PPV chemicky dopovány silnými oxidačními činidly či kyselinami. Tento proces poskytuje „p-dopovanou formu“ PPV, která vykazuje značnou vodivost až k hodnotám 10^4 S.cm^{-1} . Právě jejich objev v roce 1990 vedl k rostoucímu zájmu o tyto materiály.^[5]



Obrázek 1. Obecná struktura poly(p-fenylenvinylenů).

2.3.2. Polyfluoreny (PF)

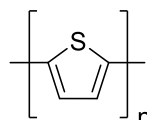
Další významnou skupinou emisivních polymerů jsou polyfluoreny (*Obrázek 2*). Fluorenová monomerní jednotka umožňuje polymeraci především v pozicích 2,7. Ty jsou nejnáchylnější k elektrofilní substituci, která je využívána pro tvorbu plně konjugovaného polyfluorenového systému. Substituenty jsou následně umisťovány do pozice 9. Do této pozice je zpravidla umístěna vždy dvojice totožných substituentů. PF nabízí značnou tepelnou a chemickou odolnost v kombinaci s vynikajícími optickými a elektrickými vlastnostmi. Z tohoto důvodu nachází uplatnění především jako PLED.^[5]



Obrázek 2. Obecná struktura polyfluorenů s očíslovanými pozicemi.

2.3.3. Polythiofeny (PT)

Poslední skupinou emisivních polymerů, která je značně zastoupena, jsou polythiofeny (*Obrázek 3*).



Obrázek 3. Obecná struktura polythiofenů.

PT makromolekuly mají elektronově bohatý charakter a je tedy možné je poměrně snadno, a především reverzibilně, oxidovat za vzniku *p*-dopované formy, která nabízí značnou vodivost. Takto *p*-dopované PT však již nevykazují luminiscenci, jako je tomu u nedopované formy. Při srovnání s PPV a PF vykazují PT slabší luminiscenci, což limituje jejich použití

v PLED aplikacích. Značné uplatnění však nachází v oblasti polem řízených tranzistorů (OFET).^[5]

2.3.4. Push-pull systémy

Jak již bylo zmíněno výše, je možné zajistit luminiscenční vlastnosti polymerů i zabudováním vhodné chromoforní sloučeniny. Jako chromofory je možné označovat i tzv. push-pull systémy, které jsou schopné, za předpokladu vhodné volby funkčních skupin, emitovat viditelné světlo díky excitaci elektronů.

Organické push-pull systémy jsou molekuly, které ve své struktuře nesou zabudované jak elektrondonorní (D), tak i elektronačceptorní (A) skupiny. Obě zmíněné skupiny jsou pak spojeny π -konjugovaným systémem. Tyto sloučeniny je tedy obecně možné označovat jako D- π -A sloučeniny. Donorem jsou zde funkční skupiny s kladným mezomerním efektem. Poskytují volný elektronový pár, který pak druhá ze zmíněných skupin, tedy akceptor, přijímá. Jako typické elektrondonorní skupiny lze považovat např. $-R$, $-OR$, $-NH_2$, $-NR_2$, $-OH$ či některé heterocyklické skupiny, typicky thiofen. Na druhou stranu, typickými elektronačceptorními skupinami jsou substituenty, které se vyznačují záporným mezomerním efektem, tedy zejména $-NO_2$, $-CN$, $-CHO$, $-COOH$, $-COOR$ či $-COR$. Je možné sem zařadit i elektronefektivní heterocyklické sloučeniny, jakými jsou např. imidazoly, benzothiazoly či pyridin.^[9] Donorní a akceptorní část molekuly je pak spojena konjugovaným systémem střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb, tzv. π -můstkem. Popisovaná struktura následně umožňuje přímou interakci mezi donorem a akceptorem ve formě tzv. intramolekulárního přenosu náboje (ICT). Díky této interakci je umožněn vznik nového molekulového orbitalu a rovněž polarizace molekuly.^[10]

Zásadní výhodou D- π -A sloučenin je poměrně snadná syntéza, při které je možné zajistit přesně definovanou strukturu s očekávanými vlastnostmi. Díky dnešní široké paletě syntetických přístupů, jako jsou např. cross-couplingové reakce^[11], je možné relativně snadno připravit i poměrně složité molekuly. I samotné organické push-pull molekuly jsou v současné době velmi atraktivní. Využití nachází především v pokročilých funkčních materiálech v oblastech optoelektroniky, organické elektroniky, fotovoltaiky a mnoha dalších.^[9]

2.4.Senzory a detektory na polymerní bázi

Velké množství dnes vyvíjených materiálů jsou polymery. Díky svým specifickým vlastnostem nachází využití v mnoha oblastech jak běžného každodenního života, tak i v oblastech speciálních, popř. high-tech aplikacích. V dnešní době je jich často využíváno jako nejrůznějších senzorů, a to jak v oblasti medicíny, tak i v oblastech kontroly životního prostředí, potravinářství či detekce specifických látek. Pro senzory se využívá polymerů schopných změny vlastností (reverzibilní i ireverzibilní) na základě vnějších vlivů. Za vnější vlivy zde lze pokládat např. přítomnost specifické látky (např. iontu či bioaktivní látky), změnu pH či teploty, působení specifického typu světelného záření nebo přítomnost elektrického či magnetického pole. Polymerní materiály určené pro tyto aplikace je možné připravit a používat v nejrůznějších formách, a to jako pevné látky, roztoky, filmy, nanočástice apod. Na základě určitých požadavků na výslednou aplikaci je tedy do určité míry možné nadefinovat a připravit vhodný polymerní materiál, ve vhodné formě, který bude mít požadované vlastnosti a bude tedy schopen plnit danou funkci.^[12,13]

Polymery využívané jako senzory, resp. detektory, lze rozdělit do mnoha nejrůznějších skupin na základě řady parametrů. V následujícím textu je však zvoleno základní rozdělení dle původu používaných materiálů, a to na přírodní a syntetické polymery.

2.4.1. Přírodní polymery pro senzory

Za přírodní polymery lze považovat polymerní látky, které jsou získány ze zvířat či rostlin. Nachází využití v oblastech farmacie, kosmetiky, ale i např. v potravinářství. Jejich zásadní výhodou je jejich zpravidla nízká cena a dostupnost. Obvykle se jedná o látky biodegradovatelné, biokompatibilní a modifikovatelné. Zmíněná biodegradovatelnost však může být v určitých situacích rovněž značnou nevýhodou. Za určitý nedostatek lze považovat i jejich buď komplikovanou, či zcela nemožnou syntézu. Syntetickou cestou je velmi problematické velkou část přírodních polymerů reprodukovat a je tedy nutné využívat přírodní zdroje těchto látek. Za nejvyžívanější přírodní polymery můžeme považovat celulózu, hemicelulózu, agar, pektin, inulin, škrob, chitin apod. Jedná se tedy velmi často o polysacharidy.^[14]

2.4.1.1. Celulóza

Nejvyžívanějším přírodním polymerem, který nachází využití v oblasti polymerních senzorů, je bezpochyby celulóza. Jedná se o biopolymer složený z molekul glukosy, které jsou v polohách 1,4 spojeny β -glykosidickou vazbou. Získává se primárně ze dřeva.^[15]

Velmi častou formou, ve které se celulóza jakožto senzor vyskytuje, je papír. Díky jasnosti a bezbarvému pozadí se právě celulóza ve formě papíru (zpravidla s dalšími úpravami) používá pro kolorimetrické senzory. Např. celulózu funkcionalizovanou deferoxaminem lze využít pro detekci Fe^{3+} či V^{5+} iontů díky schopnosti tohoto materiálu poskytovat se zmíněnými kationty stabilní barevné komplexy.^[16] Celulózové materiály rovněž využívali Biesuz a kol.^[17] Ti jako výchozí substrát využili komerčně dostupný produkt Colour Catcher® (CC), který je založen právě na celulóze a využívá se při praní jako prevence nežádoucího obarvení prádla. Zmíněný substrát vědci funkcionalizovali nejružněji barvami, např. eriochromovou černí. Takto zhotovené senzory jsou schopny detekce některých kovových iontů, sloučenin síry a dalších.

2.4.1.2. Chitosan

Další látkou, která se ve zmiňované oblasti hojně využívá, je chitosan. Jedná se o biopolymer, který se získává deacetylací chitinu, tedy polysacharidu vyskytujícího se v exoskeletech členovců. Vedle celulózy se jedná o nejhojněji se vyskytující polysacharid na světě. Díky vhodným vlastnostem, jako je dobrá filmotvornost, relativně dobrá mechanická odolnost či biokompatibilita a díky přítomným aminoskupinám se používá k tvorbě aniontových senzorů.^[18]

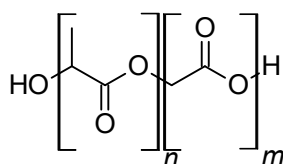
Konkrétní příklady využití jsou např. chitosanem modifikovaná voltametrická elektroda sloužící k detekci bromidů v kyselých roztocích.^[19] Dále potenciometrické senzory založené na chitosan-jílovém nanokompozitu sloužící k detekci CH_3COO^- , NO_3^- , SCN^- a dalších látek a funkčních skupin.^[20] Chitosan byl použit rovněž jako dopravní medium v PVC membránách iontově selektivní elektrody (ISE) pro chromany.^[21] Vědci se rovněž věnují testování senzorů založených na chitosanu pro hodnocení kvality potravin během jejich skladování. Předměty hodnocení zde mohou být např. hodnota pH, přítomnost příslušných enzymů či přítomnost plynných látek vytvořených během stárnutí a degradace potravin. Filmy, založené např. právě na chitosanu, mohou být ideálními kandidáty pro použití v této oblasti. Mohou být totiž malé, lehké, bezpečné, s vysokou citlivostí na konkrétní látky či jevy a především levné.^[22]

2.4.2. Syntetické polymery pro senzory

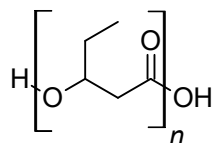
2.4.2.1. Biokompatibilní polymery

Potenciální využití v oblastech senzorů mají biokompatibilní polymery. Vyznačují se zpravidla minimální toxicitou, značnou stabilitou v tělních tekutinách a biodegradabilitou. Musí rovněž vykazovat specifické mechanické vlastnosti, které se odvíjí od konkrétní aplikace. Nárůst zájmu o tyto materiály je v posledních letech takřka exponenciální. V oblastech medicíny a farmacie se v současné době využívají zejména jako nosiče léčiv, biodegradabilní implantáty a další. Velmi často zde nachází využití již zmíněné polymery přírodního původu, jako je celulóza či chitosan, avšak ani syntetické polymery zde nejsou opomíjeny.^[13]

Za jeden z možných biokompatibilních polymerů je možno považovat kopolymer kyselin mléčné a glykolové (PLGA) (*Obrázek 4*). Senzory na bázi této látky jsou v současnosti zkoumány jako, zpravidla tištěné, senzory vlhkosti. To je velmi důležitý faktor nejen v medicíně, ale i v průmyslu, zemědělství či potravinářství. Konkrétním příkladem testované medicíně aplikace PLGA je např. senzor lidského dýchání na bázi Ag elektrody tištěné na polyethylentereftalátu (PET). PLGA zde bylo nanášeno pomocí metody spin-coating. Takto zhotovený materiál, pokud byl umístěn pod nosem pacienta, byl schopen adsorbovat vlhkost dechu pacienta a docházelo tak ke znatelnému poklesu impedance.^[23] Dalším ze zkoumaných materiálů jsou polyhydroxyalkanoáty (PHAs) (*Obrázek 5*).



Obrázek 4. Struktura kopolymeru PLGA.



Obrázek 5. Příklad struktury PHA.

Obecně jsou tyto látky v přírodě produkovány řadou mikroorganismů jako zásobní polymer, ze kterého jsou tyto organismy schopny čerpat energii v případě jejího nedostatku. Jeví se jako potenciální náhrada některých konvenčních plastů, a to především díky udržitelnému procesu jejich výroby, který může být zajištěn z odpadních látek a materiálů ze zemědělství, mlékárenství či z oblasti výroby kosmetiky.^[24] Předními charakteristikami

těchto látek jsou jejich termoplasticita, hydrofobita a biodegradovatelnost. Využití tak mohou nacházet jako obalové materiály, nátěrové hmoty a další. I tyto látky tedy mohou do budoucna nalézt využití v oblasti biokompatibilních polymerních senzorů.^[13]

2.4.2.2. Akrylátové polymery

Akrylátové polymery, a především kopolymery, jsou pro aplikace v oblasti senzorů velmi výhodné, a to zejména díky možnostem široké funkcionalizace své struktury příslušnými funkčními skupinami. Právě vhodné funkční skupiny a látky umístěné na polyakrylátový řetězec poté slouží k detekci a sledování určitých žádaných parametrů, jako např. změna pH či koncentrace specifických látek. Většina těchto látek je připravena z esterů kyseliny akrylové či methakrylové, akrylamidu, popř. dalších derivátů. I tyto látky postupně nachází využití jako polymerní senzory.^[13]

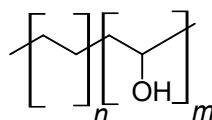
Garcia a kol.^[25] se věnovali přípravě fluorescenčních a kolorimetrických senzorů právě na bázi akrylátových polymerů. Jejich strategie byla založena na přípravě tenkých filmů z několika monomerů, a to nejčastěji methylmethakrylátu (MMA) jako hydrofobního monomeru, 1-vinyl-2-pyrrolidonu jako hydrofilní složky a monomeru s příslušnými sensorickými vlastnostmi, kterým byla látka na bázi ninhydrinu. Takto připravený senzor byl testován pro studium vývoje chronických zranění, a to na základě detekce množství aminokyselin, produkovaných v ráně. Existuje zde totiž korelace mezi koncentrací aminokyselin a aktivitou proteázy v průběhu hojení příslušného zranění

Využití polyakrylátů, konkrétně kyseliny polyakrylové (PAA) zkoumali Chowdhury a kol.^[26] Pomocí volné radikálové polymerace ve vodném roztoku s využitím ultrazvuku připravili PAA. Ta byla poté využita během přípravy Ag-nanočástic. Získaný Ag-PAA sol bylo poté možno využít ke zjišťování hodnoty pH.

Řešením přípravy senzorů na bázi polyakrylátů může být i zavedení difenylaminových či karbazolových push-pull systémů polymer-analogickými reakcemi na akrylátové polymery. Připravené senzory projevily dle autorů zhášení fluorescence v přítomnosti nitroaromátů a nachází tedy možnost využití pro detekci výbušnin obsahujících dusík.^[27]

2.4.2.3. EVOH polymery

EVOH polymery jsou ve své podstatě kopolymery ethenu a vinylalkoholu (*Obrázek 6*). Tyto látky obecně nabízejí značnou transparentnost a rovněž velmi malou propustnost pro vlhkost a plyny, proto nachází využití v obalových materiálech a farmacii. Kvůli keto-enol tautomerii však není možné tyto látky připravit jejich přímou kopolymerací. Řešením je kopolymerace ethenu s vinylacetátem s následnou hydrolyzou.^[28] Výsledné mechanické vlastnosti EVOH polymerů lze modifikovat i přidávkou anorganických plniv, např. TiO₂. Vlastnosti těchto polymerů, jako zmíněná propustnost plynů či rozpustnost v organických rozpouštědlech, však rovněž závisí na poměru použitých monomerů. Větší podíl ethenu vede ke značně hygrokopickým produktům, u kterých zpravidla klesá schopnost bránit průchodu plynů skrze materiál.^[29]



Obrázek 6. Struktura EVOH.

Na základě EVOH polymeru byl připraven senzor pro sledování Cu²⁺ iontů v roztoku. Zhotovená nanovlákna EVOH byla modifikována 4-aminobenzoovou kyselinou a 1-pyrenkarbaldehydem. Principem detekce pak bylo zhášení přítomné luminiscence v přítomnosti Cu²⁺ iontů. Testování probíhalo rovněž v přítomnosti iontů Fe³⁺ a Hg²⁺, ty však projevíly zhášení luminiscence jen minimálně, proto se tedy zmíněná metoda ukázala být selektivní vůči Cu²⁺ iontům.^[30]

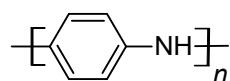
Magnaghi a kol.^[31] vyvinuli senzor k pozorování úrovně znehodnocení potravin o vysokém obsahu bílkovin na základě změny pH. Modifikovali EVOH polymer nejrůznějšími barvami, jako např. Ellmanovým činidlem či thymolovou modří. Zhotovený senzor byl poté schopen změny barvy na základě okolního pH. Na obdobném principu pracuje i senzor na bázi methylenové modře, glycerolu, TiO₂ a EVOH jako matrice, který slouží k detekci O₂. V přítomnosti O₂ docházelo ke změně barvy senzoru z původní modré na bílou.^[32]

2.4.2.4. Vodivé polymery

Vodivé polymery byly již stručně popsány v kapitole 2.3, která pojednávala o fotoemisivních polymerech. Pokud bychom se zaměřili čistě na vodivé polymery, jednalo by se o polymerní látky schopné delokalizace elektronů díky π -konjugované struktuře. Právě přítomnost elektronově bohatých π -vazeb, polarizace a současná delokalizace elektronů nabízí zpravidla polovodivé vlastnosti v kombinaci s dalšími výhodnými vlastnostmi polymerů. Toho pak lze významně využít v oblasti senzorů. Díky možnému redoxnímu chování těchto látek se objevuje možné využití pro elektrochemickou detekci plyných látek. Toto redoxní chování se obecně projevuje poklesem, nebo naopak nárůstem elektrického odporu. Pokud je tedy zoxidovaný polymer (P-typ) v přítomnosti látky s redukčními vlastnostmi, typicky NH_3 , CO , CH_4 či H_2S , dojde k nárůstu elektrického odporu. Respektive pokud je v přítomnosti látky s oxidačními vlastnostmi, jako jsou oxidy NO_x či SO_2 , elektrický odpor poklesne.^[13]

Pro vodivé polymery je typické, dopování. To může být v zásadě dvojího typu, a to typu P a typu N. U P-typu dopování přechází elektrony polymeru z orbitalu HOMO do orbitalu LUMO elektronakceptorního dopantu. V elektronově chudém polymeru tak dochází k tvorbě tzv. děr. Při N-typu je situace odlišná. Zde dochází k přechodu elektronů z orbitalu HOMO elektrondonorního dopantu do orbitalu LUMO polymeru, který se tak stává elektronově bohatým. Polymery mohou být rovněž oxidovány, či redukovány elektrochemickými technikami. To může rovněž zajišťovat úroveň určitých požadovaných vlastností.^[8]

Pravděpodobně nejčastěji studovanými senzory na bázi vodivých polymerů jsou senzory NH_3 . Jedním z nich je např. senzor vyvinutý v roce 2021 Korentem a kol.^[33] Jednalo se o poměrně levný a dostupný senzor na bázi sítotiskem zhotovené elektrody. Ta byla funkcionalizována polyanilinem (PANI) (Obrázek 7), jenž byl elektrochemicky polymerován v přítomnosti HCl . Příslušný signál pak poskytovala redox reakce mezi oxidovaným povrchem PANI a NH_3 . Výměna elektronů poskytovala elektrický proud.

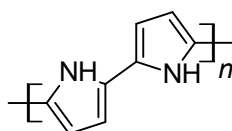


Obrázek 7. Struktura polyanilinu.

Kromě toho mohou být vodivé polymery použity i jako biosenzory. Práce Forzaniho a kol.^[34] se zabývala vývojem elektrochemického biosenzoru pro zjišťování obsahu glukózy na základě přítomnosti enzymu glukózo-oxidázy (GOx). Hlavní součástí senzoru byl elektrochemicky polymerovaný PANI. Na povrchu polymeru byl umístěn enzym GOx.

Zmiňovaný enzym následně oxiduje přítomnou glukózu na glukonolakton a sám se redukuje, jeho redukováná forma poté reaguje se vzdušným kyslíkem. Při této reakci vzniká mj. H_2O_2 , který oxiduje povrch polymeru. To se následně projeví zaznamenanatelným poklesem odporu.

Za velmi významné vodivé polymery, které nachází uplatnění v oblasti elektrochemických senzorů a biosenzorů, jsou kromě PANI považovány i polypyrroly (PPy) (Obrázek 8).



Obrázek 8. Struktura polypyrrollu.

Velký zájem je v posledních letech např. o PPy DNA senzory. Nabízí totiž vysokou selektivitu, citlivost a rovněž relativně nízkou cenu. Slouží pak k detekci vybraných DNA sekvencí, případně mutovaných genů spojených s lidskými chorobami. Díky nim je potenciálně možné poměrně přesně a levně stanovit diagnózu pacienta. Kromě takovýchto DNA senzorů jsou však vyvíjeny např. i PPy imunosenzory.^[35]

Spain a kol.^[36] představili ve své práci DNA senzor na bázi PPy a nanočástic zlata. Právě kombinace obou zmíněných materiálů vedla k velmi citlivé a selektivní detekci příslušných DNA patogenů *Staphylococcus Aureus*. Povlak tohoto nanokompozitního materiálu, který byl nanesen na Au diskovou elektrodu, vykazoval až 64× vyšší citlivost než elektroda samotná.

Další příklad možného budoucího využití PPy popsali Chahma a kol.^[37] Zde se jednalo o elektrochemickou detekci oligonukleotidů. Autoři zde využili několik elektrochemicky připravených derivátů PPy, které nanесли na Pt elektrody. Takto nanesené PPy povlaky pak byly modifikovány příslušnými funkčními skupinami, na které poté bylo možné kovalentně navázat specifické řetězce DNA. Samotná elektrochemická detekce pak byla prováděna metodou cyklické voltametrie či diferenciální pulzní voltametrie. Úspěšně tak byly vyvinuty biosenzory pro detekci DNA západonilské horečky, tuberkulózy či E-coli. Určitým problémem však zde může být stabilita naneseného PPy povlaku na Pt elektrodě.

2.4.2.5. Polymerní nanokompozity

Poslední uváděnou kapitolou polymerních senzorů jsou polymerní nanokompozity. Obecně se jedná o látky, které jsou složeny z polymerní matrice, tedy spojitě okolní fáze a nespojitě výplně ve formě nanočásticových materiálů. Tyto materiály jsou díky svým příznivým mechanickým, optickým a často také elektrickým vlastnostem velmi atraktivní, a to nejen v oblasti senzorů, ale i v dalších aplikacích, jako např. nosiče léčiv či katalyzátory. Konkrétně pro oblast senzorů se nejčastěji využívají matrice z již zmiňovaných vodivých polymerů v kombinaci s příslušnými anorganickými plnivými nebo s plnivými na bázi grafenu či nanotrubiček.^[13]

Příkladem použití polymerních nanokompozitů jako senzorů může být např. voltametrický senzor pro sledování přítomnosti kyseliny močové a epinefrinu. Zmiňovaný senzor se skládal z elektrody ze skelného uhlíku, na které byl nanesen polymerní nanokompozit. Ten se skládal z PANI jako polymerní matrice a nanočástic zlata jako plniva.^[38]

Jako zásadní se však nabízí použití polymerních nanokompozitů v oblasti „nositelných senzorů“. Díky příznivým mechanickým vlastnostem, kterých lze dosáhnout vhodnou volbou použité polymerní matrice, lze tyto materiály použít jako senzory pro monitoring zdraví, a to jak ve sportu, tak i pro diagnostiku v oblasti medicíny. Kromě toho je však lze využít i např. v robotice, a to ve formě nejrůznějších pásků a tělísek, které lze připevnit k substrátu za účelem snímání pohybu.^[39] Konkrétním příkladem z této oblasti je použití termoplastického kopolymeru styren-butadien-styren jako matrice. Tato matrice byla vyplněna uhlíkovými nanotrubičkami, které zde zajišťovaly požadované vodivé vlastnosti. Tento zmíněný nanokompozit fungoval jako piezorezistentní senzor.^[40]

2.5.Scintilační materiály na polymerní bázi

Samostatnou kapitolou polymerů, které mají funkci senzoru, respektive detektoru, jsou scintilátory. Jako scintilátory obecně označujeme materiály schopné detekce ionizujícího záření.^[41] Prvotní zájem o detektory tohoto záření vznikl po objevu rentgenového záření Wilhelmem Röntgenem roku 1895. V posledních několika desítkách let je výzkumu (nejen) scintilačních detektorů věnována velká pozornost. Existuje široké spektrum jak anorganických, tak i organických či polymerních materiálů, které v této oblasti nachází uplatnění.^[42] Anorganické materiály a nejrůznější komplexy těžkých kovů zde však mohou mít dvě zásadní nevýhody, kterými jsou toxicita některých používaných materiálů, která je např. v biologických aplikacích zásadní, a rovněž značná cena některých používaných materiálů, zejména vzácných kovů.^[43]

Moderní detektory ionizujícího záření lze obecně rozdělit na základě jejich mechanismu konverze energie a zpracování do několika nejvyužívanějších typů. Prvním typem jsou detektory založené na polovodičích, jež jsou schopny přímo převádět dopadající radiaci na elektrický proud („photon-to-current conversion“). Druhým typem jsou pak samotné scintilátory, které jsou založeny na spojení scintilačního materiálu s citlivým fotodetektoem („X-ray to UV-visible photon down-conversion“). Oba typy lze považovat za rovnocenné z hlediska četnosti využívání, avšak každý typ nabízí jisté výhody, ale i určité limity. Uvedené mechanismy detekce ionizujícího záření však nejsou jediné.^[42] Velmi důležité je zmínit rovněž detektory plynové, tedy především detektory proporcionální či Geiger-Müllerovy. Ty pracují na základě průchodu ionizujícího záření oblakem plynu, kde se vlivem působení tohoto záření tvoří nabitě částice, a to elektrony a kladně nabitě ionty plynu. V prostředí bez působení elektrického napětí by tyto částice rekombinovaly a obnovila by se elektroneutralita. Pokud je však přítomno elektrické napětí, jsou nabitě částice přitahovány příslušnými elektrodami (elektrony k anodě, kladně nabitě částice plynu ke katodě). Na základě toho je možné zjišťovat přítomnost ionizujícího záření.^[44] V této práci je však dále pozornost věnována pouze detektorům scintilačním, a to na polymerní bázi.

Scintilační detektory na bázi polymerů jsou v podstatě tuhými roztoky příslušných dopantů, které se zpravidla označují jako tzv. fluory, v polymerní matici. Za fluory zde lze označit látky, které nabízejí luminiscenční (fluorescenční) vlastnosti. Materiály přítomné v polymerním scintilačním detektoru lze rozdělit do tří kategorií, a to na primární absorbéry, jejichž úkolem je absorpce primárního ionizujícího záření a jeho, alespoň částečná, přeměna na excitovanou molekulární energii. Tuto excitovanou energii poté obdrží druhý přítomný

materiál, tzv. primární fluor, který ji převede na formu UV záření. Zmíněné UV záření pak absorbuje třetí materiál, tzv. sekundární fluor či „wavelength shifter“, který takto získanou energii přemění na viditelné světlo o určité vlnové délce. Fotony viditelného světla pak zpravidla dopadají na fotonásobič, kde jsou detekovány. Vzhledem k tomu, že scintilační světlo, které vzniká uvnitř scintilačního materiálu, je vyzařováno z jeho povrchu, je nutné, aby byl použitý scintilační detektor plně transparentní. Splněním této podmínky je zamezeno nežádoucímu rozptylu či absorpci vznikajícího scintilačního světla.^[41,45]

Polymerní scintilátory obecně nabízí velmi krátkou odezvu a vysokou radiační odolnost. Na druhou stranu se vyznačují nízkou rozlišovací schopností mezi neutronovým a γ -zářením, nižším scintilačním výtěžkem a obecně nižším rozlišením. V těchto ohledech tedy nedosahují kvalit a předností anorganických scintilačních materiálů.^[41]

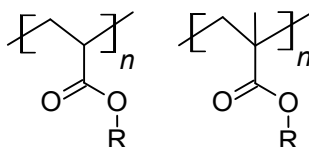
Díky relativně snadné výrobě a zpracování jsou polymery jako matrice scintilátorů považovány za velmi atraktivní materiál. Nezanedbatelná je rovněž jejich nižší cena. Při použití polymerních tenkých vrstev nabízí detekci protonů, elektronů a β -částic. Pokud jsou použity ve větších objemech, je možné detekovat i neutrony a γ -záření. Polymerní scintilátory jsou vhodné k využití jak v laboratořích, tak i v terénu, a to např. při radiační ochraně životního prostředí. Příprava polymerních matric je v největší míře zajišťována pomocí radikálové blokové polymerace, která rovněž nabízí i dobrou kontrolu zavádění dopantů s luminiscenčními vlastnostmi.^[41] Nicméně existují i jiné typy příprav. Zpracování pak může být zajištěno různými způsoby, např. technikou extruze.^[46]

Za nejčastěji využívaný materiál pro polymerní matrice lze považovat polyvinyltoluen (PVT), avšak využití nachází i další polymery, jako např. polymethakryláty či polyakryláty, polystyren, polysiloxany, polyimidy, polyestery či epoxidové pryskyřice.

2.5.1. Polymethakryláty a polyakryláty

Prvním, dnes již spíše historickým, typem polymerních matric scintilátorů jsou polymethakryláty a polyakryláty (*Obrázek 9*), které byly jedny z vůbec prvních polymerních materiálů využitých pro oblast scintilačních detektorů. Pro tuto skupinu polymerních matric je typické, že nemají ve své struktuře prakticky žádná aromtická jádra, která u ostatních polymerních matric fungují jako primární absorbéry dopadajícího ionizujícího záření. Na druhou stranu však tyto materiály nabízí vysokou transparentnost v blízké UV oblasti. Zásadní postavení zde měl polymethylmethakrylát (PMMA), jehož monomer je podobně jako styren relativně dostupný a snadno polymeruje. Nicméně vzhledem k tomu,

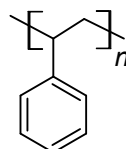
že lineární charakter řetězce PMMA v kombinaci s přítomným karbonylovým kyslíkem působí jako zhášecí scintilačního efektu, bylo vyhodnoceno, že tyto materiály nejsou vhodné pro další využití jako matrice scintilačních detektorů.^[47]



Obrázek 9. Obecná struktura polyakrylátu (vlevo) a polymethakrylátu (vpravo), kde R je nejčastěji alifatický uhlovodík.

2.5.2. Polystyren

Ačkoliv bylo v oblasti scintilátorů postupem času dosaženo mnoha zdokonalení, velká část komerčně využívaných polymerních matric je založena na materiálech, jež jsou známy již od 50. a 60. let 20. století. Jedním z těchto polymerů využívaných pro tvorbu matric scintilačních detektorů je polystyren (*Obrázek 10*). Absorpce dopadajícího ionizujícího záření je zde zajištěna aromatickými skupinami, které jsou vázány na hlavní polymerní řetězec. Absorbovaná energie dopadajícího záření je poté předána primárním fluorům, které zajišťují emisi záření v UV oblasti. Toto záření následně absorbují sekundární fluory a zajistí následnou emisi záření v oblasti viditelné. Samotný monomerní styren je relativně dostupný, umožňuje snadné přečištění a poměrně snadnou polymeraci.^[48]



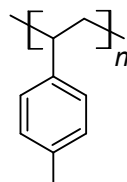
Obrázek 10. Struktura polystyrenu.

Jako primární fluor zde nachází využití především 2,5-difenyloxazol, zkráceně PPO (maximum emise při $\lambda = 303$ nm) a jako sekundární fluor bývá používán 1,4-bis(5-fenyl-2-oxazolyl)benzen, známý pod zkratkou POPOP (maximum emise při $\lambda = 410$ nm).^[49] Aby však byly scintilátory s polystyrenovou matricí schopny účinné detekce neutronového záření, je vyžadována přítomnost prvků s vysokým účinným průřezem absorpce tepelných neutronů, tedy např. gadolinia.^[50] Pro zavádění příslušných fluorů (dopantů) do polystyrenu je využíváno několik metod, a to např. rozpuštění fluoru v tavenině polystyrenu, kopolymerace roztoků fluorů v monomerním styrenu za nízkých teplot (50 °C) s použitím iniciátoru nebo kopolymerace za středních (125–140 °C) či vysokých teplot (200 °C) bez použití katalyzátoru a iniciátoru. Při každém z uvedených postupů je však nutné přečistit

monomerní styren technikou vakuové destilace, dávkovat příslušný fluor, odstranit přítomné plyny a vést polymeraci pod inertní atmosférou.^[51]

2.5.3. Polyvinyltoluen

Jak již bylo zmíněno výše, nejčastěji využívaným polymerním materiálem pro tvorbu matric scintilačních detektorů je PVT (*Obrázek 11*). Podobně jako při přípravě scintilátorů na bázi styrenu, je zde zásadní přečištění výchozího monomeru. Poté následuje rozpuštění primárních a sekundárních fluorů, odstranění kyslíku a následná polymerace pod inertní atmosférou. Ta probíhá za teplot 50–160 °C zpravidla několik dní. K úspěšné detekci neutronů je i zde nutné vložit do polymerní matrice sloučeniny, které mají vysoký účinný průřez absorpce tepelných neutronů.^[52]



Obrázek 11. Struktura polyvinyltoluenu.

2.5.4. Polysiloxany

Na rozdíl od ostatních tradičních polymerů využívaných pro výrobu polymerních matric scintilátorů, nabízí polysiloxany zcela odlišné mechanické vlastnosti vycházející z jejich struktury. Polysiloxany jsou zde totiž považovány za elastomery vykazující značnou flexibilitu svých řetězců a mimo jiné také značnou teplotní stabilitu a odolnost proti ionizujícímu záření.^[53] Předmětem zájmu se však polysiloxany staly až poměrně pozdě, a to 80. a 90. letech 20. století.^[54]

Jak již bylo řečeno, zásadní výhodou matric na bázi těchto materiálů je jejich odolnost vůči ionizujícímu záření, která je zhruba pěti až desetinásobná oproti matricím založeným na polystyrenu či polyvinyltoluenu. Výhodnější je i jejich teplotní odolnost, která dosahuje až 250 °C (u polystyrenových či PVT matric pouze 80–90 °C).^[55] Za určitý nedostatek lze považovat nutnost ochrany polysiloxanů proti oděru a mechanickému poškození dalšími materiály, a to zpravidla polykarbonáty či polystyrenem. Zajištění této ochrany však nepůsobí větší komplikace, jelikož zmíněné ochranné materiály nijak nereagují se silikonovými prekurzory. Je tedy možné vést samotnou polymeraci v nádobách zhotovených z těchto materiálů. Jejich syntéza je oproti syntéze polystyrenu či PVT jednodušší. Nevyžaduje se zde relativně komplikované vybavení a může probíhat za nižších teplot a v přítomnosti vzduchu.

U některých typů polysiloxanových matric je však pozorována značná citlivost vůči γ -záření. V posledních letech se vývoji těchto materiálů hojně věnuje Quaranta a kol.^[56]

2.5.5. Ostatní typy polymerních matric

Dalšími možnými polymerními matricemi jsou matrice polyimidové. Oproti nejčastěji využívaným polystyrenovým a PVT matricím nabízí vyšší radiační a tepelnou odolnost. Díky hexafluoropropylidenovým vazbám, které se v polyamidových matricích často vyskytují, je zajištěna dostatečná transparentnost ve viditelné oblasti a rovněž nízká dielektrická konstanta. Obecně však tyto materiály nevykazují dostatečnou scintilační účinnost. Dostatečného scintilačního výtěžku je zde tedy dosahováno dispergací vhodných luminiscenčních látek do polymerních matric. Rovněž touto skupinou materiálů se v posledních 20 letech zabývá Quaranta a kol.^[57,58]

Polymerní matrice scintilátorů lze rovněž zhotovit i z polyesterů, polyethyltereftalátu (PET) a polyethylnaftalátu (PEN).^[59,60] Oba materiály zajišťují i bez přítomnosti luminiscenční látky určitou radioluminescenci. Samotný PEN nabízí luminiscenční výtěžek až 10500 phMeV^{-1} a rovněž dobré mechanické a tepelné vlastnosti a odolnost na povětrnosti.^[61] Intenzita radioluminescence je však u tohoto materiálu závislá na kvalitě polymeru a úpravě povrchu.^[62]

Dalším typem polymeru, který se však již primárně nepoužívá přímo na výrobu scintilačních matric, jsou epoxidové pryskyřice. Ty nachází využití v této oblasti především jako opticky vhodná lepidla. K získání zesíťného polymerního epoxidu je zpravidla použito oligomerní epoxid zakončený epoxidovými skupinami a zesíťnění se pak provede příslušným síťovadlem (nejčastěji pomocí přítomných $-\text{NH}_2$ skupin). I přes určité nevýhody, jako jsou nízká propustnost UV záření či špatná možnost rozpouštění luminiscenčních látek^[63], jsou epoxidové pryskyřice nadále zkoumány i jako potenciální materiály pro tvorbu scintilačních matric. Nabízí totiž velmi jednoduchou syntézu a manipulaci.^[64]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

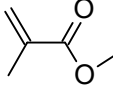
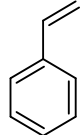
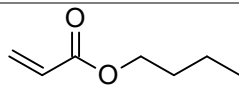
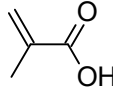
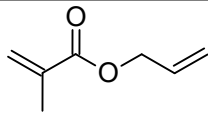
3.1. Použité chemikálie

Pro přípravu dále uvedených latexů byly použity následující monomery: *n*-butylakrylát (BA), methylmethakrylát (MMA), styren (St), kyselina methakrylová (KMA) a allylmethakrylát (ALMA). Tyto látky byly zakoupeny od Sigma-Aldrich (ČR). Jako emulgátor byl použit Disponil FES 993, získaný od BASF (ČR). Jako iniciátor byl použit peroxodisíran amonný, zakoupený od PENTA (ČR). Triethylamin a uhličitan sodný, použité pro úpravu pH reakčního prostředí, byly zakoupeny rovněž od PENTA (ČR). Jako fotoemisivní komonomery byly použity 4-(pyridin-4-yl)-*N*-(4-(pyridin-4-yl)fenyl)-*N*-(4-vinylfenyl)benzenamin (TPA 1) a 4-(pyridin-4-yl)-*N,N*-bis(4-vinylfenyl)benzenamin (TPA 2) připravené na Ústavu organické chemie a technologie Univerzity Pardubice.

3.2. Vlastnosti a charakterizace použitých chemikálií

Pod pojmem monomer rozumíme zpravidla nízkomolekulární látku, která je schopná vzájemného spojování opakovanou chemickou reakcí za vzniku polymeru. Aby byl monomer schopen opakovaných reakcí spojených s tvorbou makromolekulárního řetězce, musí obecně obsahovat minimálně dvě reaktivní skupiny, násobnou vazbu či kruh schopný otevření. Platí tedy, že monomer, který prodlužuje, či větví řetězec, musí tvořit minimálně dvě kovalentní vazby s dalšími monomery. Pro syntézu látek popisovaných v této práci byly jako základní monomery zvoleny látky obsahující dvojnou, tedy násobnou vazbu (*Tabulka 1*). Konkrétně se jednalo o monomery odvozené od kyseliny akrylové a methakrylové a dále o styren.

Tabulka 1. Popis použitých základních monomerů včetně systematického názvu a chemického vzorce.

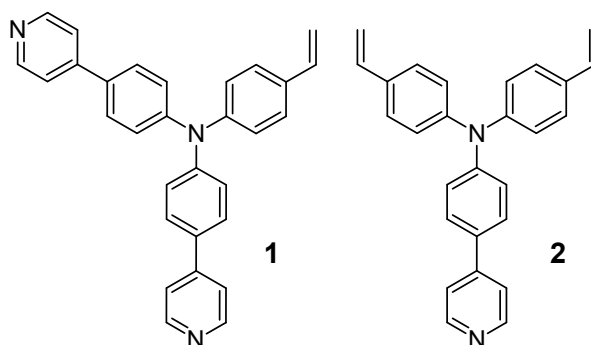
Název monomeru	Zkratka monomeru	Název monomeru dle IUPAC	Chemický vzorec
Methylmethakrylát	MMA	Methyl-2-methylprop-2-enoát	
Styren	St	Ethenylbenzen	
Butylakrylát	BA	Butylprop-2-enoát	
Kyselina methakrylová	KMA	2-Methylprop-2-enová kyselina	
Allylmethakrylát	ALMA	Prop-2-enyl-2-methylprop-2-enoát	

Uvedené monomery je dále možné charakterizovat celou řadou vlastností. Zásadní je molární hmotnost, ale i např. bod tání, bod varu či očekávaná teplota skelného přechodu odpovídajícího homopolymeru (*Tabulka 2*).

Tabulka 2. Vybrané vlastnosti použitých základních monomerů.

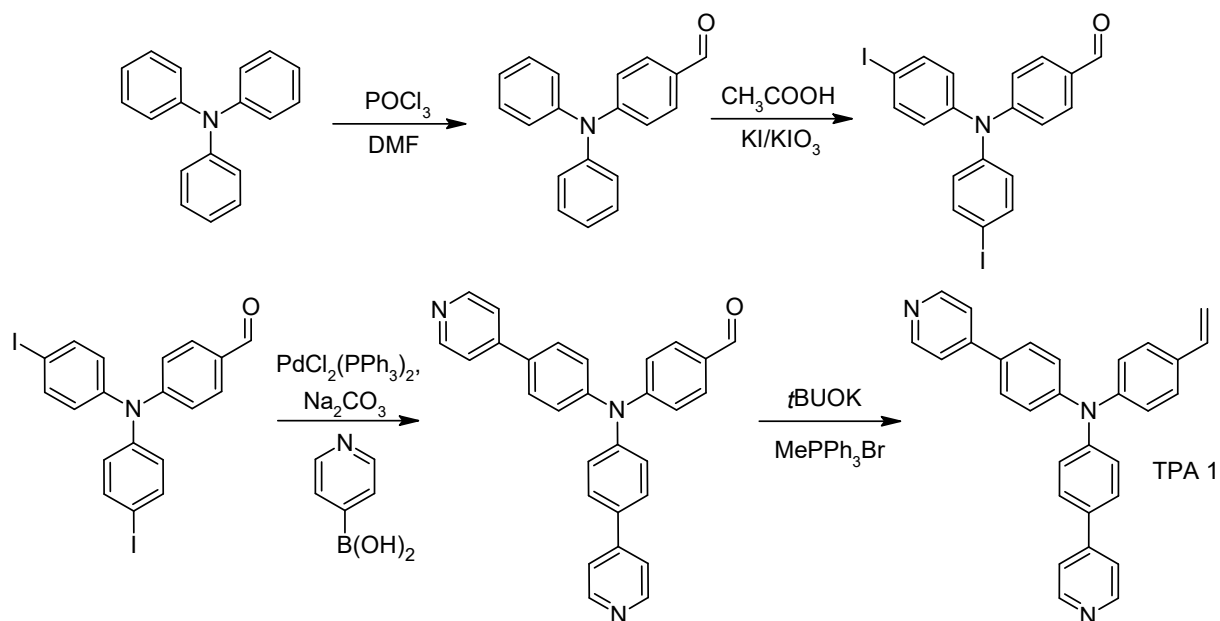
Název monomeru	CAS číslo	M [g.mol ⁻¹]	T _t [°C]	T _v [°C]	T _g [°C]
Methylmethakrylát	80-62-6	100,12	-48,0	100,5	115
Styren	100-42-5	104,15	-30,0	145,0	100
Butylakrylát	141-32-2	128,17	-64,6	147-148	-54
Kyselina methakrylová	79-41-4	86,09	16,1	163,0	228
Allylmethakrylát	96-05-9	126,15	-65,0	59-61	X

Kromě těchto základních monomerů byly použity i komonomery s funkčními vlastnostmi. V našem případě se jednalo o fotoemisivní deriváty trifenylaminu (TPA). Konkrétně šlo o derivát TPA 1 s jednou dvojnou vazbou sloužící ke kovalentnímu zabudování do struktury výsledného kopolymeru a derivát TPA 2 opatřený dvěma dvojnými vazbami, který sloužil ke kovalentnímu zabudování a případnému zesílení struktury výsledného kopolymeru. Oba TPA komonomery vykazovaly po osvětlení UV zářením luminiscenční chování. Strukturu těchto látek představuje *Obrázek 12*.

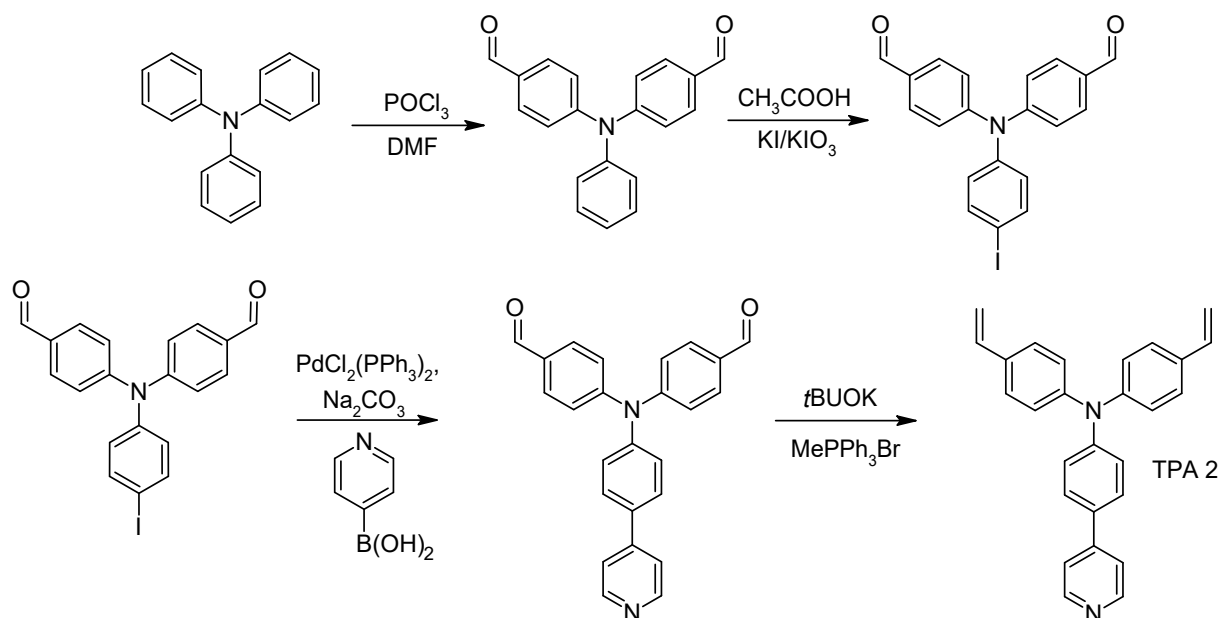


Obrázek 12. Struktury použitých TPA komonomerů: TPA 1 a TPA 2.

Syntéza TPA komonomerů probíhala na Ústavu organické chemie a technologie Ing. Jiřím Tydlitátem, Ph. D. Jednotlivé kroky syntézy, která vycházela z trifenylaminu, jsou uvedeny dále (*Obrázek 13* a *Obrázek 14*).



Obrázek 13. Syntéza komonomeru TPA 1.



Obrázek 14. Syntéza komonomeru TPA 2.

3.3.Syntéza latexů

Do reaktoru opatřeného míchadlem byl vložen iniciátor, emulgátor Disponil FES 993, Na_2CO_3 a demineralizovaná voda. Do emulgační baňky umístěné nad reaktorem byl vložen iniciátor, emulgátor Disponil FES 993, Na_2CO_3 , demineralizovaná voda, triethylamin, směs monomerů a případně chromoforní TPA sloučenina. Konkrétní složení reakční směsi viz *Tabulka 3*. Do reaktoru, který se nacházel v topné lázni, byl následně připojen přívod inertu (N_2) a přívod z emulgační baňky. Lázeň byla vyhřáta na teplotu $85\text{ }^\circ\text{C}$. Tato teplota pak byla udržována po celou dobu reakce. Poté bylo spuštěno dávkování z emulgační baňky, které trvalo 100 minut. Po ukončení dávkování byla reakční směs ponechána reagovat ještě dalších 100 minut. Po uplynutí této doby byl výsledný latex za stálého míchání ochlazen. Zchlazený latex byl poté z reaktoru přelit do polyethylenové lahve.

Takto popsaným způsobem byla provedena syntéza čtyř základních sérií filmotvorných latexů, lišících se typem „tvrdého“ komonomeru (MMA a styren), s teoretickým obsahem polymerní složky 50 g. Latexy byly označovány MB_0 (MMA/BA/KMA), SB_0 (St/BA/KMA), MB_N (MMA/BA/KMA/TPA 1), SB_N (St/BA/KMA/TPA 1), MB_NX (MMA/BA/KMA/TPA 2), SB_NX (St/BA/KMA/TPA 2), kde N představuje konkrétní zastoupení TPA komonomeru ve směsi monomerů v hmotnostních procentech. Písmeno X reprezentuje sérii, kde byl využit „síťovací“ TPA komonomer, tedy TPA 2.

Pro ověření, zda došlo ke kovalentnímu navázání (zapolymerování) TPA komonomerů, byly zhotoveny i dva latexy označené jako MB_0,1 AMA a SB_0,1 AMA, u kterých byl do monomerní násady začleněn TPA 1 (0,1 hmotn. %) a ALMA (1 hmotn. %), díky němuž byl v latexových kopolymerech předpokládán vysoký obsah gelové (zesítěné) struktury. Důkaz byl založen na předpokladu, že v případě dostatečné reaktivity, a tudíž kovalentního navázání TPA, bude luminiscenční sloučenina navázána v gelové struktuře, což se po extrakci pomocí Soxhletova extraktoru projeví absencí luminiscence roztoku solu (nízkomolekulární frakce).

Tabulka 3. Finální receptura připravovaných latexů.

Komponenta	Reaktor [g]	Emulgační baňka [g]
Demineralizovaná voda	38,3	75
Disponil FES 993	0,127	3,75
Peroxodisíran amonný	0,127	0,25
Uhličitan sodný	0,15	0,35
Triethylamin	0	2,1
MMA	0	21-X ^a
BA	0	27,5
KMA	0	1,5
TPA	0	X ^a
ALMA	0	0,5 ^b

^a X je hmotnost daného TPA komonomeru: 0; 0,0025; 0,005; 0,025 a 0,05 g, což odpovídá teoretickému obsahu TPA v kopolymeru 0; 0,005; 0,01; 0,05 a 0,1 hmotn. %. (V případě vzorků MB_0,1 AMA a SB_0,1 AMA je X rovno 0,55 g jakožto součet navážek 0,05 g TPA 1 a 0,5 g ALMA).

^b Pouze u vzorků MB_0,1 AMA a SB_0,1 AMA.

3.4. Hodnocení latexů a odlitých tělísek

U každého připraveného latexu byl ihned po polymeraci stanoven obsah koagulátu, pH, stupeň konverze a sušina. S možným odstupem času pak byly stanoveny hodnoty minimální filmotvorné teploty (MFT), byla hodnocena stabilita koloidních disperzí, velikost částic, zeta potenciál a odolnost vůči elektrolytům.

Z připravených latexů byla rovněž odlita tělíska do silikonových forem. Tloušťka nanesené „mokré“ vrstvy byla přibližně 1,2–1,5 mm. Takto odlitá tělíska byla ponechána schnout za laboratorní teploty minimálně 31 dnů. U vysušených volných filmů byly poté stanoveny příslušné optické vlastnosti, teplota skelného přechodu a u některých z nich rovněž podíl extrahovatelných látek a obsah gelu.

3.5. Stanovení obsahu koagulátu v připraveném latexu^[65]

Za koagulát je považováno množství dispergované fáze, zpravidla ve formě sraženiny, v jednotkách hmotnosti. Koagulát může vzniknout během syntézy, a to z důvodu špatné stability latexové disperze.

Stanovení obsahu koagulátu probíhalo v podstatě ihned po syntéze latexu, a to zachycením veškeré vzniklé sraženiny na jemném filtračním sítu během přelévání vzniklého latexu z reaktoru do příslušných lahví. Veškerý takto zachycený koagulát byl

následně sušen po dobu minimálně 5 dnů v horkovzdušné sušárně za teploty 50–70 °C. Po uplynutí této doby byl zvážen na analytických vahách. Pro stanovení obsahu koagulátu [%] byl použit následující vztah (1):

$$\text{Obsah koagulátu} = \frac{m_{\text{koagulát}}}{m_{\text{koagulát}} + (m_{\text{latex}} \cdot \frac{\text{sušina [\%]}}{100})} \cdot 100 \quad (1)$$

kde $m_{\text{koagulát}}$ představuje hmotnost [g] v sušárně vysušené sraženiny, která vznikla během reakce, m_{latex} představuje hmotnost [g] připraveného latexu a sušina [%] odpovídá netěkavým polymerním složkám.

3.6. Stanovení sušiny latexu

Hodnota sušiny každého latexu byla stanovena dle normy ČSN EN ISO 3251 (67 3031). Jedná se v podstatě o obsah netěkavých složek v určitém množství latexové disperze.

Stanovení samotné bylo provedeno navážením vzorku latexové disperze na analytických vahách (přibližně 1–1,5 g) na Petriho misky opatřené alobalem. Takto připravené Petriho misky se vzorkem pak byly vloženy na přibližně 60 minut do horkovzdušné sušárny, vyhřáté na 105 °C. Po uplynutí této doby byly misky ze sušárny vyjmuty a ponechány vychladnout. Po vychladnutí byly znovu na analytických vahách zváženy. Pro každý latex bylo toto stanovení provedeno třikrát. Výsledná hodnota pak byla vypočtena jako aritmetický průměr, včetně odchylky. Sušina [%] byla vypočtena dle následujícího vztahu (2):

$$\text{Sušina} = \frac{(m_{\text{konec}} - m_{\text{Petriho misky}})}{(m_{\text{počátek}} - m_{\text{Petriho misky}})} \cdot 100 \quad (2)$$

kde m_{konec} odpovídá množství [g] vzorku latexu vysušeného v sušárně a $m_{\text{počátek}}$ odpovídá hmotnosti [g] vzorku latexu před vysušením v sušárně.

3.7. Určení stupně konverze^[65]

Hodnota stupně konverze vyjadřuje reakční proměny monomerů na vznikající makromolekulární látky. S růstem stupně konverze je zpravidla spojen i růst polymeračního stupně, a tedy i molekulové hmotnosti, oproti výchozím nízkomolekulárním látkám. V případě emulzních polymerací se zpravidla může stupeň konverze blížit 100 %. Dochází zde tedy zpravidla ke zreagování téměř všech výchozích monomerních látek za tvorby polymeru.

Samotné stanovení hodnot stupně konverze bylo provedeno následujícím způsobem. Do 10 ml latexu bylo předloženo 1–2 kapky 0,005% ethanolického roztoku hydrochinonu.

Na předem zvážené a alobalem opatřené Petriho misky byl navážen vzorek inhobované latexové disperze, a to v hmotnosti 1–1,5 g. Takto připravené Petriho misky se vzorkem pak byly vloženy na přibližně 60 minut do horkovzdušné sušárny, vyhřáté na 105 °C. Po uplynutí této doby byly misky ze sušárny vyjmuty a ponechány vychladnout. Po vychladnutí byly znovu na analytických vahách zváženy. Pro každý latex bylo toto stanovení provedeno třikrát. Výsledné hodnoty stupně konverze pak byly vypočteny jako aritmetický průměr, včetně odchylky. K výpočtům byly použity následující vztahy (3, 4 a 5):

$$m_{polymer (teor.)} = \frac{m_{mokrý vzorek}}{m_{celý systém}} \cdot 50 \quad (3)$$

kde $m_{polymer (teor.)}$ vyjadřuje teoreticky získané množství [g] disperzního podílu v odebraném vzorku latexové disperze, $m_{mokrý vzorek}$ vyjadřuje hmotnost [g] vzorku před vysušením v sušárně, $m_{celý systém}$ vyjadřuje hmotnost všech složek vsazených do reaktoru a koeficient 50 odpovídá celkové hmotnosti [g] monomerů použitých v reakčním systému.

$$m_{iniciátor a emulgátor (teor.)} = \frac{m_{mokrý vzorek}}{m_{celý systém}} \cdot m_{iniciátor+emulgátor (bez H_2O)} \quad (4)$$

kde $m_{iniciátor a emulgátor (teor.)}$ vyjadřuje teoreticky obsažené množství [g] iniciátoru a emulgátoru v odebraném vzorku latexové disperze, $m_{iniciátor+emulgátor (bez H_2O)}$ vyjadřuje hmotnost [g] iniciátoru a emulgátoru použitých v reakčním systému (hmotnost emulgátoru zde byla násobena koeficientem 0,3, který odráží obsah sušiny použitého emulgátoru).

$$x = \frac{m_{suchý vzorek} - m_{iniciátor+emulgátor teor.}}{m_{polymer teor.}} \cdot 100 \quad (5)$$

kde x odpovídá množství [%] zreagovaných monomerů.

3.8. Stanovení hodnoty pH latexu^[65]

Stanovení hodnot pH latexových disperzí popisuje norma ISO 1148. Před zahájením samotného měření latexových vzorků bylo nezbytné provést kalibraci pH sondy pH metru FiveEasy™ (Mettler Toledo, Švýcarsko) za použití příslušných pufrů, konkrétně o hodnotách pH 4 a 7. Po úspěšném provedení kalibrace pH sondy bylo provedeno samotné měření. Před každým měřením byla pH sonda řádně opláchnuta demineralizovanou vodou, vysušena a poté vložena do nádoby s daným vzorkem latexové disperze. Po ustálení potenciálu a zobrazení konkrétní ustálené hodnoty pH, byla tato hodnota zapsána. Stanovení hodnoty pH bylo pro každý vzorek provedeno celkem třikrát a výsledná hodnota pak byla vypočtena jako aritmetický průměr, včetně odchylky.

3.9. Stanovení zdánlivé viskozity latexu podle Brookfielda

Stanovení zdánlivé viskozity latexů podle Brookfielda je prováděno dle normy ČSN ISO 2555, která je využívána pro neneutonské kapaliny. Měření je standardně prováděno s využitím rotačního viskozimetru typu Brookfield LVDVE230 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., USA).

Zdánlivá viskozita latexových vzorků byla měřena za konstantní rychlosti rotace válcového vřetena, a to konkrétně 100 ot.min^{-1} . Pro každé měření musel být vybrán takový typ vřetena, aby hodnoty krouticího momentu byly v rozsahu 10–90 %. Hodnota zdánlivé viskozity [$\text{cP} = \text{mPa.s}$] byla vždy odečtena z displeje viskozimetru po uplynutí doby 30 s od zahájení měření, tedy od počátku otáčení vřetena. Pro každý latexový vzorek byla měření provedena vždy třikrát a výsledná hodnota pak byla vypočtena jako aritmetický průměr z těchto naměřených hodnot.

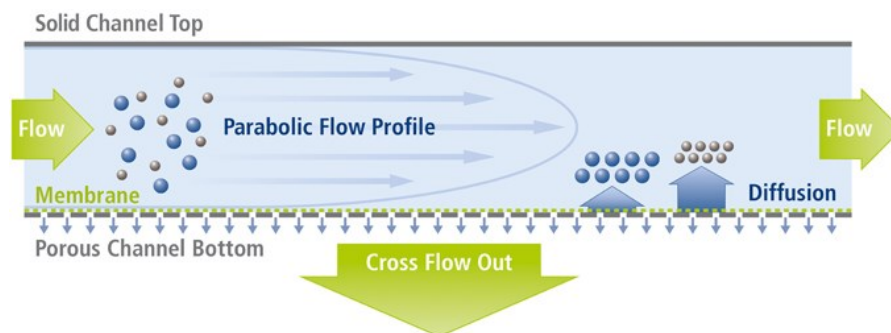
3.10. Stanovení molární hmotnosti a její distribuce metodou

AF4-MALS^[66]

Metoda frakcionace tokem v asymetrickém tokovém poli (AF4, zkratka odvozena od Asymmetric Flow Field Flow Fractionation) v kombinaci s víceúhlovým rozptylem světla (MALS, zkratka odvozena od Multi-angle Light Scattering) je ideální metodou pro stanovení molární hmotnosti a její distribuce u latexových polymerů. Samotná metoda AF4 je, podobně jako např. gelová permeační chromatografie (SEC, zkratka odvozena od Size Exclusion Chromatography), separační analytickou technikou, ve které dochází k rozdělení (frakcionaci) jednotlivých molekul dle jejich velikosti. Ty je pak možné, takto rozdělené do jednotlivých frakcí, charakterizovat dalšími metodami. Ke zjištění molární hmotnosti je využíván primárně MALS a pro zjištění koncentrace diferenciální refraktometr (RI) či UV detektor. Separace je zde založena na úzkém kanálu, kde kolmo na směr toku působí silové pole a horizontálně přitéká mobilní fáze s charakterem laminárního proudění. Tento typ proudění má obecně nejvyšší rychlost ve střední části kanálu, a naopak ve směru k okrajům se jeho rychlost postupně snižuje. Jednotlivé molekuly se rovněž pohybují díky Brownově pohybu, a to různými směry a rychlostmi. Vlivem kolmo orientovaného působícího silového pole pak molekuly difundují do různých vzdáleností od spodní části kanálu. Obecně platí, že menší molekuly mají vyšší difúzní koeficient. To je důvodem, proč difundují do větších vzdáleností od spodní části kanálu, blíže jeho střední části. U větších molekul je tomu naopak. V kanálu tedy dochází k rozvrstvení jednotlivých molekul dle jejich velikosti a následné separaci díky

odlišným rychlostem laminárního proudění v různých částech separačního kanálu. Princip separace technikou AF4 (*Obrázek 15*).

AF4 je vhodnou alternativou právě k výše zmiňované SEC. Nedochozí zde k potenciální interakci studované látky se stacionární fází separační kolony, kterou AF4 na rozdíl od SEC neobsahuje. AF4 rovněž nabízí vyšší horní separační limit molární hmotnosti. Nedochozí zde ani k degradaci velkých molekul tzv. stříhem.



Obrázek 15. Princip metody AF4.^[67]

Samotné stanovení molárně hmotnostní distribuce akrylátových kopolymerů bylo provedeno metodou AF4-MALS. Přístrojové vybavení se skládalo z čerpadla a autosampleru Infinity II firmy Agilent (USA), přístroje pro AF4 NEON Eclipse od firmy Wyatt Technology (USA), MALS detektoru HELEOS a diferenciálního refraktometru (RI detektor). Oba detektory byly též od Wyatt Technology (USA). Pro separaci byl použit dlouhý kanál tloušťky 350 μm a membrána z regenerované celulózy Ultracel 5 (Merck, Německo). Jako mobilní fáze byl použit tetrahydrofuran (THF). Vzorokly byly připraveny jako roztoky v THF o koncentraci $\approx 2,5$ mg/ml. Připravené vzorky byly ponechány minimálně 24 hodin kvůli dokonalému rozpuštění a poté byly zfiltrány filtrem 0,45 μm . Dávkované množství bylo 100 μl .

3.11. Stabilita z hlediska dlouhodobého skladování latexu

U každého připraveného latexu byla zhodnocena jeho stabilita při dlouhodobém skladování za zvýšené teploty. Vzorokly jednotlivých latexů (10 ml) byly převedeny do lékovek. Ty byly následně vloženy do sušárny vyhřívané na teplotu 50 $^{\circ}\text{C}$. Po uplynutí doby 30 dní následovalo filtrování latexových disperzí skrze jemné síto. Na okách sítky byl sledován případný záchyt vzniklého koagulátu, který má přímou souvislost se špatnou stabilitou použitého emulgátoru. Před a po vystavení působení zvýšené teploty byla rovněž pomocí metody dynamického rozptylu světla měřena velikost částic a stanoven zeta potenciál.

3.12. Mechanická stabilita latexů

Stanovení mechanické stability latexů bylo provedeno na centrifugačním zařízení MPW 351e (země?nedostala jsem se ke štítku , tak musíte dohledat). Vzorek každého latexu o hmotnosti 10 g byl vložen do 15ml centrifugačních nádobek. Ty byly poté proti sobě vloženy do zmíněného centrifugačního zařízení. Nádobky umístěné naproti sobě vždy musely být dokonale vyváženy. Samotné testování probíhalo za otáček 5000 rpm po časový úsek 15 minut. Během této doby došlo v centrifugačním zařízení k vytvoření odstředivého pole, které je schopné od sebe oddělit látky s větší a menší hustotou. Po uplynutí zmíněné doby byly nádobky vyjmuty a jejich obsah byl filtrován skrze jemné síto. Na sítu bylo sledováno případné zachycení vzniklého precipitátu. Pokud k žádnému zachycení nedošlo, byla prokázána dostatečná mechanická stabilita daného latexu.

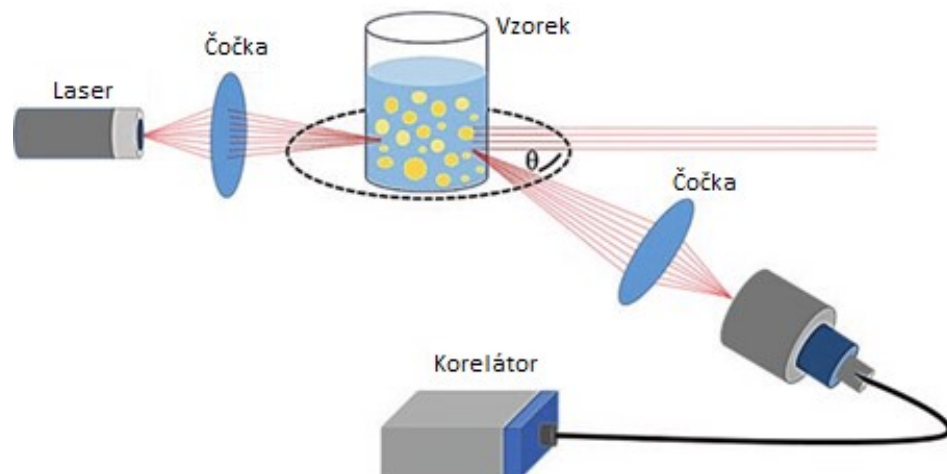
3.13. Stanovení minimální filmotvorné teploty latexu ^[65]

Za minimální filmotvornou teplotu (MFT) je označena teplota, kterou je možné odečíst z přístroje na hranici mezi částí nátěrového filmu se vzniklými trhlinkami a defekty a oblastí filmu, kde tyto trhlinky a další defekty nejsou patrné. Její stanovení je popsáno normou ISO 2115:1996.

Vlastní stanovení bylo provedeno na přístroji typu MFFT 60 (RHH s.r.o., ČR), jehož hlavní součástí je kovová deska tvořící klíčovou podstatu celého procesu měření. Na zmíněné kovové desce je vytvořen teplotní spád. Na ovládacím panelu přístroje byl nastaven daný teplotní interval, a to od teploty T_1 ($-3\text{ }^{\circ}\text{C}$) do teploty T_2 ($13\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tyto uvedené mezní teploty jsou nastaveny na jednotlivé okraje kovové desky. Poté, co byl přístroj vytemperován, byla na desku vložena PET folie ($100\text{ }\mu\text{m}$). Na tuto folii byl poté s využitím nanášecího pravítka nanesen latexový film, a to rovnoměrně po celé délce folie. Po úplném zaschnutí naneseného filmu byla MFT odečtena s využitím příslušného teplotního pravítka na výše zmíněném rozhraní. Pro každý latexový vzorek byla měření provedena vždy třikrát a výsledná hodnota pak byla vypočtena jako aritmetický průměr, včetně odchylky.

3.14. Stanovení velikosti částic latexu pomocí dynamického rozptylu světla

Ke zjištění velikosti částic koloidní disperze latexového materiálu bylo využito metody dynamického rozptylu světla (DLS) (Obrázek 16). Jedná se o metodu, která umožňuje určit velikost částic v submikronové oblasti. Princip metody spočívá ve vytvoření laserového paprsku, který ze zdroje dopadá do systému pohyblivých částic koloidní disperze. Většina světla, která dopadá do zmíněného systému, se nerozptýlí a prochází tak systémem v podstatě bez detekce. Část dopadajícího záření je však rozptýlena částicemi vzorku a toto záření je pak zachyceno příslušným detektorem. Paprsky, které jsou takto rozptýleny, spolu mohou navzájem interferovat a na detektoru tak vytváří buďto světlé, či tmavé oblasti. Pro metodu DLS je však zásadní také to, že v důsledku Brownova pohybu neustále dochází k pohybu přítomných částic. Platí, že větší částice se pohybují pomaleji, respektive malé částice rychleji. Díky pohybu částic a rozdílům rychlosti jejich pohybu jsou pak pozorovány určité fluktuace intenzity zachyceného záření. Rychlost změny intenzity je přímo ovlivněna právě rychlostí pohybu částice, která daný paprsek rozptýlila, jelikož právě s rychlostí pohybu této částice koreluje rychlost změny intenzity záření dopadajícího na detektor. Z této korelační funkce poté přístroj dokáže vypočítat velikost částic. Stanovení bylo prováděno na přístroji Litesizer 500 (Anton Paar, Rakousko).

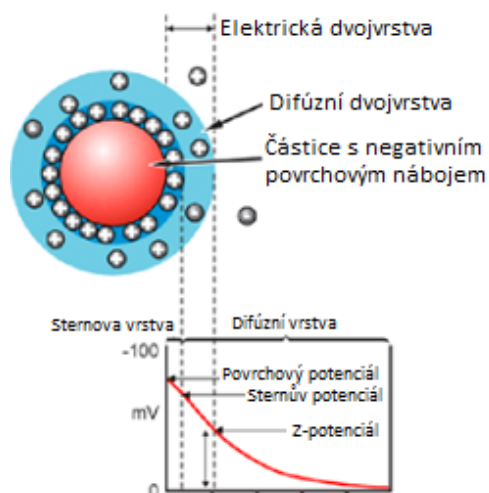


Obrázek 16. Princip metody DLS.^[68]

3.15. Stanovení zeta potenciálu latexu metodou DLS^[69]

Další metodou, kterou lze stanovit na již zmiňovaném přístroji Litesizer 500, je velikost elektrokinetického potenciálu (zeta potenciálu). Princip této metody je založen na vytváření elektrické dvojvrstvy mezi částicemi koloidu a disperzním prostředím. Zmíněná nabitá elektrická dvojvrstva je vytvářena v podstatě nábojem koloidní částice, který je vyvážen opačně nabitými ionty okolního polárního rozpouštědla, a to typicky vody. K elektrokinetickým jevům pak dochází na rozhraní mezi Sternovou vrstvou, tedy vrstvou skládající se z protiiontů, které přiléhají těsně k elektricky nabitým částicím, a difúzní vrstvou, což jsou naopak ionty vzdálené od povrchu částice koloidu.

Právě zmiňovaná velikost elektrokinetického potenciálu (*Obrázek 17*) je zásadním ukazatelem předpovědi případné stability koloidního systému polymerních částic ve vodě. Obecně platí, že vysoké hodnoty zeta potenciálu, a to jak kladné, tak i záporné, poukazují na vzájemné odpuzování částic. Díky tomuto vzájemnému odpuzování pak nemůže docházet k precipitaci, a tedy vzniku koagulátu. Pokud je však hodnota zeta potenciálu malá, pak je koloidní systém nestabilní. Vliv na zeta potenciálu má rovněž hodnota pH.



Obrázek 17. Popis a znázornění zeta potenciálu.^[70]

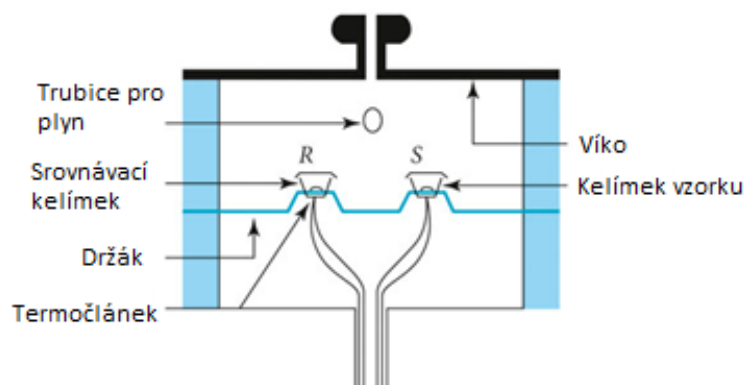
Přístroj Litesizer 500, který byl použit pro měření zeta potenciálu, zde pracuje na základě laserové Dopplerovy elektroforézy. Jedná se tedy o metodu, která využívá jak prvky elektroforetické, tak i prvky laserové dopplerovské velocimetrie. Právě díky elektroforéze jsou v koloidním systému uskutečněny elektrokinetické jevy. Aplikací elektrického pole na systém částic v roztoku dojde k tomu, že částice s těsně přiléhajícími opačnými náboji se pohybují společně k jedné příslušné elektrodě, zatímco vzdálené ionty jsou nuceny přejít k druhé opačně nabitě elektrodě.

3.16. Stanovení odolnosti vůči elektrolytům^[65]

Stanovení odolnosti latexu vůči elektrolytům je založeno na sledování případné precipitace latexových polymerních částic při kontaktu s určitým elektrolytem o určité koncentraci. Jako elektrolyt byl použit chlorid vápenatý, a to o koncentracích 0,5; 1; 1,5; 2 a 5 hmotn. %. Samotné stanovení pak probíhalo v borosilikátových zkumavkách. Do každé zkumavky byl předložen zmiňovaný elektrolyt o určité koncentraci a poté byly kapátkem přikapávány příslušné vzorky latexu. Následně pak byl pozorován případný vznik precipitátu. Pokud ke vzniku precipitátu nedošlo, byla prokázána odolnost daného latexu proti elektrolytu o dané koncentraci. Bylo také provedeno stanovení dlouhodobé odolnosti vůči elektrolytům, a to rovněž v elektrolytu chloridu vápenatém o koncentraci 0,5 hm. %. To spočívalo v předložení daného vzorku latexu do borosilikátové zkumavky a následném přilítí zmiňovaného elektrolytu. Zkumavky byly takto ponechány nejméně dva dny. Po této době byl opět vyhodnocen vznik precipitátu ve zkumavce.

3.17. Stanovení teploty skelného přechodu zhotovených kopolymerů

Teplota skelného přechodu (T_g) je jednou ze zásadních charakteristik v podstatě všech makromolekulárních látek. K jejímu stanovení se v praxi používají některé metody termické analýzy, nejčastěji však metoda diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC z anglického differential scanning calorimetry) (*Obrázek 18*). Obecně se jedná o metodu, díky které je možné sledovat tepelné projevy fyzikálních a chemických dějů probíhajících v materiálu. Tyto děje jsou zpravidla spojeny se změnou entalpie. Pokud je záporná, jedná se o exotermický děj, při kterém se uvolňuje teplo. Pokud kladná, jedná se o endotermický děj, při kterém se naopak teplo spotřebovává. Princip metody je založen na udržování stejné teploty ve vzorku a referenční (srovnávací) látce při jejich vzájemném ohřevu či chlazení. Měřenou hodnotou zde tedy není teplota, ale zpravidla elektrický příkon neboli množství energie dodané za časovou jednotku. Pokud tedy ve vzorku dochází k exotermickému ději, pak je energie dodávána srovnávací látce. Pokud k endotermickému, pak je energie dodávána naopak vzorku. Teplotě skelného přechodu odpovídá endotermní pík na grafu závislosti elektrického příkonu a teploty.



Obrázek 18. Zjednodušené schéma instrumentace pro DSC.^[71]

3.18. Stanovení obsahu gelu

Tato metoda je prováděna pro určení míry zesítnění polymerů. Obecně platí, že čím více je makromolekula zesítněna, tím větší je procentuální obsah tzv. gelu, tedy složky, která je nerozpustná v příslušných organických rozpouštědlech. Makromolekuly, které nejsou tak hustě zesítněny a netvoří gel, se nazývají sol. Ty tvoří zbývající procentuální obsah a jsou rozpustné v příslušných rozpouštědlech.

Samotné stanovení probíhalo v aparatuře opatřené Soxhletovým extraktorem. Do Soxhletova extraktoru byla umístěna předem vysušená a zvážená patrona z celulózy, do které bylo naváženo přibližně 0,3–0,5 g vzorku (odlité tělísko). Sušení patrony probíhalo v horkovzdušné peci za teploty 70 °C po dobu nejméně 24 hodin. Po umístění patrony se vzorkem do extraktoru byla zahájena samotná extrakce, která trvala 8 hodin. Jako extrakční činidlo byl použit THF. Po uplynutí této doby byla patrona vyjmuta z extraktoru a byla umístěna zpět do horkovzdušné sušárny k vysušení. Zde byla ponechána za teploty 70 °C minimálně 24 hodin, poté opět následovalo vážení. Obsah gelu byl vypočten dle následujícího vztahu (6):

$$\text{obsah gelu} = \frac{m_{\text{patrona+vzorek po extrakci}} - m_{\text{patrona}}}{m_{\text{vzorek před extrakci}}} \cdot 100 \quad (6)$$

3.19. Stanovení optických vlastností zhotovených latexů

Z připravených latexových disperzí byla v silikonových formách odlita tělíška. Z těchto tělíšek pak byly připraveny vzorky o velikosti 1,5×2,5 cm. Pro takto zhotovené vzorky byla měřena absorpční a emisní spektra na fluorescenčním a absorpčním spektrometru Duetta™ HORIBA (Horiba, Japonsko). Emisní spektra byla zaznamenána po excitaci při vlnové délce odpovídající maximu nejdélkovlnějšího absorpčního pásu.

3.20. Popis senzorických vlastností zhotovených latexů

Jednou z testovaných vlastností zhotovených latexů byly i jejich potenciální senzorické vlastnosti, a to na specifické aromatické nitro- či amino- látky a vybrané ionty kovů. Chua a kol.^[27] provedli studii senzorických vlastností polyakrylátů, součástí jejichž struktury byly fotoemisivní deriváty karbazolu či difenylaminu. Dle nich tyto látky byly schopné detekce nitroaromatických sloučenin, a to na základě zhášení své emise těmito sloučeninami. Z vybraných připravených latexů byla připravena detekční tělíska. Jednalo se o skelný filtrační papír namočený v příslušných vybraných latexech s určitou koncentrací TPA derivátu.

Látkami, jejichž detekce byla studována, byly z organických nitro- a amino- látek 2-amino-4-nitrotoluen, benzen-1,2-diamin, 4-nitrotoluen, 2,6-dinitrotoluen, 3-aminocrotonitril, butanamin a glycin. Kritériem pro výběr těchto sloučenin byla primárně přítomnost nitro- či amino- skupin. Dále pak byly vybrány rovněž kovové ionty Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} a Hg^{2+} . Z uvedených látek byly připraveny 1% roztoky ve vodě či THF. Tyto roztoky byly kapilárou nanášeny na připravená detekční tělíska a byla pozorována případná detekční schopnost, a to jak na viditelném světle, tak i pod UV světlem o vlnových délkách 254 a 365 nm.

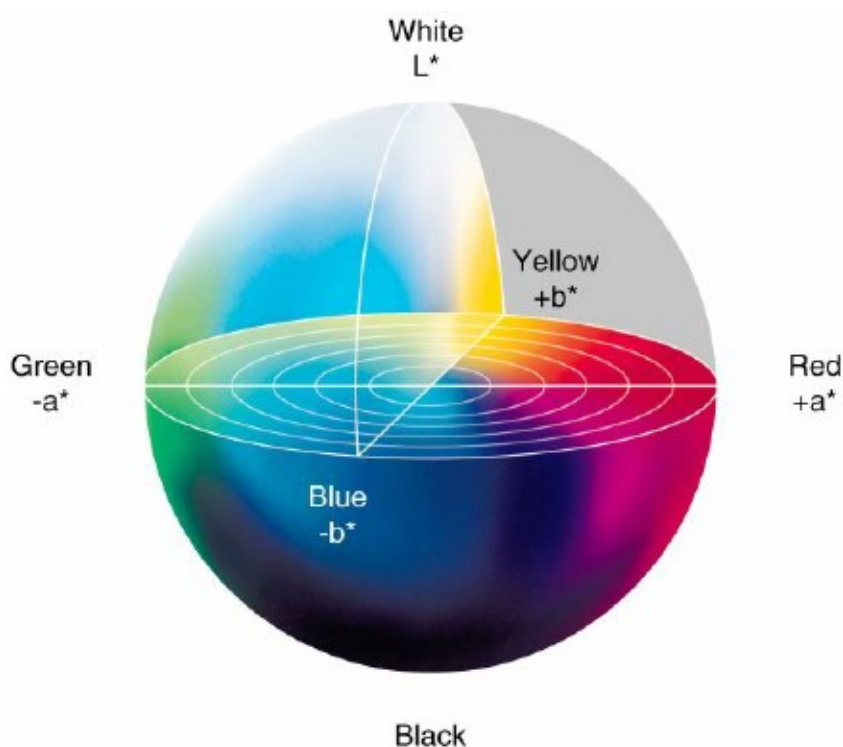
3.21. Objektivní stanovení barevnosti^[72]

Aby bylo možné objektivně hodnotit barevnost materiálů, je zapotřebí definovat tři základní elementy, a to osvětlení, pozorovatele a samozřejmě vzorek, tedy pozorovaný objekt. K objektivnímu popisu barev je obecně využívána kolorimetrie, která se snaží barvu popsat na základě určitých spojitostí a parametrů, které lze poté vzájemně porovnávat. Pro kolorimetrické vyhodnocování je využíváno tabelovaných hodnot standardizovaných zdrojů osvětlení, dle komise CIE (Commission internationale de l'éclairage). Jednotlivé zdroje jsou charakterizovány parametrem spektrální intenzity vyzařování. V praxi tento parametr říká, jak který zdroj vyzařuje, při jaké vlnové délce. Pro denní osvětlení se např. využívá označení zdrojů světla D50, D65 či D75. Dalším důležitým parametrem je tzv. pozorovatel. Vjem barvy vzniká díky analýze určitých podnětů v mozku. Tyto podněty jsou obecně signály z fotoreceptorů, k jejichž stimulaci dochází díky dopadajícímu světlu. Ne každý člověk však vnímá barvy stejně, a proto byl komisí CIE definován tzv. dvoustupňový (2°) a desetistupňový (10°) pozorovatel. Každý z těchto pozorovatelů byl popsán trojicí funkcí, které jsou označeny jako trichromatičtí členitelé a vyjadřují citlivost pozorovatele. Byly získány experimentálně.

Po definování pozorovaného objektu pomocí reflexního spektra, spektrální intenzity vyzařování zdroje a pozorovatele díky trichromatickým členitelům, přichází na řadu výpočet kolorimetrických parametrů X, Y a Z. Tyto parametry definují odezvu světla odraženého od pozorovaného objektu v pozorovateli. Dále je lze převést pomocí složitějších funkcí do souřadnic barvového prostoru CIE $L^*a^*b^*$ (Obrázek 19). Parametr L zde popisuje měrnou světlost, tedy zda jde o barvu světlou, či tmavou. Osa a^* poté popisuje barvy od zelené ($-a$) po červenou ($+a$) a osa b popisuje barvy od modré ($-b$) po žlutou ($+b$).

Pro zhodnocení rozdílů barevnosti jednotlivých vzorků je možné vypočítat barvou odchytku. Jedná se v podstatě o vzdálenost souřadnic dvou vzorků v uvedeném barvovém prostoru. Lze ji vypočítat dle vztahu (7):

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (7)$$



Obrázek 19. Barvový prostor CIE.^[73]

Pro samotné měření byl použit spektrometr Datacolor 500UV (Datacolor AG, Švýcarsko) v transmisním uspořádání. Nastaven byl na hodnotu 10° pozorovatele a hodnotu zdroje osvětlení D65. Pro hodnocení byly zaznamenány hodnoty ΔL , Δa a Δb . Byla rovněž vypočtena barvová odchytky, a to vždy od čistého skla (standardu) a od příslušných latexových filmů „nulté“ série, tedy MB_0 a SB_0.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Vlastnosti připravených polymerních disperzí

Jak již bylo zmíněno výše, nejprve byly připraveny základní latexy, které neobsahovaly komonomer TPA. Po této fázi následovala příprava sérií s použitím komonomeru TPA 1, a to nejprve série s MMA, poté se styrenem. Po úspěšném zhotovení série s TPA 1 byla provedena totožná syntéza s komonomerem TPA 2. Každá série se skládala ze čtyř latexů s lišícími se hmotnostními podíly komonomerů TPA. Tyto hmotnostní podíly činily 0,005; 0,01; 0,05 a 0,1 %. Byly připraveny také dva latexy, kde byl jako jeden z monomerů použit ALMA sloužící jako síťovadlo. Tyto latexy sloužily především pro ověření kovalentního zabudování TPA komonomerů do vzniklých makromolekul, nicméně i u nich byly popsány vlastnosti stejně jako u ostatních latexů.

Dále (*Tabulka 4*) jsou zobrazeny hodnoty konverze, sušiny, obsahu koagulátu a pH. Bylo prokázáno, že nejlepších výsledků dosahovaly latexy sérií s použitím MMA, a to jak série s použitím lineárního TPA 1, tak i síťujícího TPA 2, označené písmenem X. Obecně tyto dvě série dosahovaly konverzí okolo 90 %, což poukazuje na to, že zhruba 10 % výchozích monomerů nezreagovalo a není tedy součástí vzniklých makromolekul. Co se týče sušiny, zde obě série dosahovaly hodnot kolem 27 %. Obecně měly relativně malé hodnoty vzniklého koagulátu, a to maximálně 1,77 %.

Pro obě série, kde byl použit místo MMA styren, byla prokázána velmi špatná reprodukovatelnost výsledků. Při syntéze docházelo ve srovnání se sériemi s MMA k tvorbě velmi vysokého množství koagulátu. Jeho obsah se v určitých případech pohyboval i nad 25 %. Méně příznivých výsledků bylo dosaženo rovněž v oblasti konverze a sušiny. Dosažené konverze se pohybovaly od přibližně 80 do maximálně 88 %. Pro sušiny pak platilo, že se pohybovaly od 20,7 do výjimečně 26,9 %. Přítomnost síťujícího TPA 2 obecně neměla, oproti lineárnímu TPA 1, zásadní vliv na konverzi, sušinu ani obsah koagulátu. Zásadní vliv však měla přítomnost styrenu, jako tzv. „tvrdého“ komonomeru.

Z naměřených hodnot zdánlivé viskozity (*Tabulka 4*) připravených latexů vyplývá, že vyšších hodnot dosahovaly latexy sérií s použitím styrenu. Hodnoty zdánlivé viskozity těchto sérií se pohybovaly vždy nad 10 mPa·s. Dále platí, že vyšších hodnot dosahovaly latexy sérií s použitím síťujícího TPA 2 komonomeru, a to pro série s použitím MMA výrazně. Dalším pozorovatelným údajem byl trend nárůstu hodnoty zdánlivé viskozity v závislosti na zvyšujícím se hmotnostním podílu komonomerů TPA, a to jak lineárního TPA 1, tak i síťujícího TPA 2.

Nejvyšších hodnot obecně dosáhly latexy s použitím síťujícího monomeru ALMA, a to nad 14 mPa·s.

Tabulka 4. Vyhodnocení základních vlastností připravených vzorků.

Vzorek	konverze [%]	sušina [%]	koagulát [%]	pH	viskozita [mPa·s]
MB_0	89,4±0,1	27,1±0,03	0,2	8,7	7,8
SB_0	88,7±0,2	26,7±0,08	0,6	7,4	10,2
MB_0,005	90,1±0,1	27,3±0,03	0,8	9,5	7,3
MB_0,01	91,2±0,2	27,9±0,07	0,4	9,6	7,6
MB_0,05	88,6±0,2	26,8±0,08	1,5	9,3	8,4
MB_0,1	90,0±0,2	27,4±0,07	0,8	8,8	8,9
SB_0,005	86,7±0,1	24,0±0,04	14,8	8,7	11,0
SB_0,01	80,3±0,6	21,3±0,30	29,7	8,7	11,3
SB_0,05	88,1±1,0	21,6±0,35	28,5	8,2	11,6
SB_0,1	84,3±0,8	22,7±0,26	18,0	8,8	11,9
MB_0,005X	86,6±0,2	26,1±0,07	1,8	9,1	11,1
MB_0,01X	90,5±0,1	27,5±0,04	0,4	8,9	11,6
MB_0,05X	88,7±0,3	26,8±0,09	1,7	8,6	11,8
MB_0,1X	89,4±0,1	27,1±0,02	1,1	9,3	12,7
SB_0,005X	85,3±0,2	25,9±0,08	0,4	8,7	11,3
SB_0,01X	79,6±0,2	20,7±0,07	24,2	8,9	11,6
SB_0,05X	80,8±0,1	24,5±0,03	0,7	8,6	12,2
SB_0,1X	87,6±0,2	24,4±0,06	13,1	8,3	12,6
MB_0,1 AMA	92,3±0,1	28,1±0,03	0,4	8,5	14,4
SB_0,1 AMA	87,6±0,1	26,2±0,03	3,6	7,8	14,8

Připravené latexy byly hodnoceny rovněž z hlediska velikosti polymerních částic a zeta potenciálu (*Tabulka 5*). Hodnota velikosti částic byla víceméně nahodilá. Jako průměrně největší se ukázaly být částice latexů série MMA s lineárním TPA 1 komonomerem. Naopak nejmenší částice poskytovala série s použitím styrenu a rovněž lineárního TPA 1 komonomerem. V případě elektrokinetického zeta potenciálu se jako nejméně stabilní ukázala být série s použitím styrenu a síťujícího TPA 2 komonomerem. I zde se však absolutní hodnoty zeta potenciálu pohybovaly nad 34 mV a jednalo se tak alespoň o mírnou stabilitu. U všech ostatních latexů se absolutní hodnoty zeta potenciálu pohybovaly kolem a nad hodnotu 40 mV. Zde už se tedy jednalo o dobrou stabilitu.

Tabulka 5. Vyhodnocení velikosti částic a zeta potenciálu připravených vzorků. Hodnoty a) byly stanoveny po syntéze, hodnoty b) po 30denní expozici při teplotě 50 °C.

	velikost částic [nm]		zeta potenciál [mV]	
	a)	b)	a)	b)
MB_0	103,5±1,3	103,0±0,8	-40,0±0,5	-43,1±3,5
SB_0	97,1±1,9	99,9±1,7	-40,0±1,5	-44,7±2,2
MB_0,005	131,5±1,8	136,9±6,0	-39,2±2,5	-49,7±1,5
MB_0,01	132,2±3,5	131,3±2,1	-41,7±1,1	-42,1±2,7
MB_0,05	123,5±3,0	124,7±2,7	-40,9±1,0	-46,7±1,3
MB_0,1	134,8±2,1	134,3±3,5	-37,6±3,0	-43,5±1,2
SB_0,005	100,0±2,5	99,8±1,1	-37,3±1,2	-40,2±0,6
SB_0,01	109,0±2,4	108,2±2,0	-42,1±2,9	-40,7±3,9
SB_0,05	91,5±2,4	92,1±1,6	-39,7±0,3	-41,8±1,5
SB_0,1	101,0±1,1	100,3±1,2	-40,4±1,7	-43,0±4,7
MB_0,005X	119,6±3,5	119,4±3,1	-39,7±0,8	-34,1±1,1
MB_0,01X	119,2±3,0	125,3±2,8	-41,1±0,9	-35,3±4,3
MB_0,05X	132,9±3,1	132,6±2,6	-38,2±2,9	-41,5±1,3
MB_0,1X	124,8±3,9	119,4±2,2	-42,2±0,5	-42,4±2,2
SB_0,005X	138,1±3,7	138,6±3,0	-34,9±1,2	-40,9±3,7
SB_0,01X	107,1±1,9	105,9±1,1	-35,3±0,3	-45,9±1,3
SB_0,05X	121,8±1,6	124,9±3,1	-34,9±2,1	-39,7±1,0
SB_0,1X	137,7±2,1	137,9±2,5	-34,2±3,2	-41,0±3,0
MB_0,1 AMA	88,4±1,2	87,6±1,5	-41,9±3,9	-50,2±1,3
SB_0,1 AMA	104,7±2,1	104,6±2,7	-39,4±1,3	-43,0±4,9

4.2. Stabilita připravených latexů při skladování za zvýšené teploty

Všechny připravené latexy byly testovány z hlediska tvorby koagulátu při vystavení působení teploty 50 °C po dobu 30 dní. Bylo prokázáno, že prakticky všechny latexy projevíly stabilitu při skladování za zvýšené teploty a že přítomnost TPA komonomerů nijak neovlivnila vlastnosti ani stabilitu připravených latexů. Ta se projevila zachováním původní viskozity a rovněž absencí koagulátu.

Zároveň bylo prokázáno, že 30denní expozice za teploty 50 °C neměla zásadní vliv na velikosti částic ani na změřenou hodnotu zeta potenciálu (*Tabulka 5*). Hodnoty velikostí částic byly naměřeny prakticky stejné. Hodnoty zeta potenciálu, až na několik výjimek, spíše vzrostly. Nejzásadnější nárůst byl pozorován u latexů série s použitím styrenu a síťujícího TPA 2 komonomeru, která vykazovala po syntéze nejnižší hodnoty. Po zmíněné 30denní expozici zvýšené teplotě však byl pozorován nárůst hodnoty zeta potenciálu u jednoho ze vzorků až o více než 10 mV. Z tohoto jevu lze usoudit, že všechny latexové disperze vykazují dobrou stabilitu z hlediska dlouhodobého skladování.

4.3. Mechanická stabilita připravených latexů

Kromě teplotní stability byly připravené latexy sledovány i z hlediska odolnosti vůči mechanickému namáhání. Tomu byl každý připravený latex vystaven v odstředivce, a to při rychlosti otáčení 5000 rpm po časový úsek 15 minut. Případná nestabilita byla pozorována na základě vzniku koagulátu aglomerovaných částic latexu po vyjmutí vzorku z odstředivky a jeho následné filtraci skrze jemné síto. U žádného z připravených latexů však tato nestabilita pozorována nebyla. Všechny připravené vzorky prokázaly stabilitu proti mechanickému namáhání.

4.4. Odolnost připravených latexů vůči působení elektrolytů

Připravené latexy prokázaly okamžitou odolnost vůči roztoku CaCl_2 v koncentracích 0,5; 1; 1,5 a 2 hmotn. %. Pro koncentraci 5 hmotn. % byl prakticky u všech testovaných latexů pozorovatelný vznik malého množství precipitátu. U latexů s použitím MMA bylo toto množství obecně spíše menší než u latexů s použitím styrenu. Při testování odolnosti po 48 hodinách v 0,5% roztoku CaCl_2 byl pozorován vznik precipitátu, a tedy slabá odolnost, u latexů série s použitím styrenu a lineárního TPA 1 komonomeru. Nízká odolnost byla prokázána rovněž u latexu s použitím styrenu a síťujícího TPA 2 komonomeru o hmotnostním podílu 0,1 %. U ostatních testovaných latexů byla prokázána odolnost i po 48 hodinách. Všechny zjištěné údaje o odolnosti připravených latexů vůči elektrolytům viz *Tabulka 6*.

Tabulka 6. Údaje o odolnosti připravených vzorků vůči roztokům CaCl_2 o určitých koncentracích. Hodnoty a) popisují okamžitou odolnost, hodnoty b) odolnost po 48 hodinách.

	CaCl_2 [hmotn. %]					
	a)					b)
	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0	0,5
MB_0	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
SB_0	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
MB_0,005	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
MB_0,01	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
MB_0,05	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
MB_0,1	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
SB_0,005	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
SB_0,01	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
SB_0,05	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
SB_0,1	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
MB_0,005X	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
MB_0,01X	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
MB_0,05X	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
MB_0,1X	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
SB_0,005X	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
SB_0,01X	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
SB_0,05X	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
SB_0,1X	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	NE
MB_0,1 AMA	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO
SB_0,1 AMA	ANO	ANO	ANO	ANO	NE	ANO

4.5. MFT připravených latexů

U připravených latexů byly stanoveny rovněž hodnoty MFT (*Tabulka 7*). Obecně nižších hodnot dosahovaly latexy sérií s použitím MMA, a to zpravidla hodnot nižších než 0 °C. Pouze výjimečně hodnot 0,2 a 0,3 °C. Pro latexy s použitím styrenu se tyto hodnoty pohybovaly obecně výše, a to od 4,4 do 8,6 °C. Použití TPA komonomerů a jejich hmotnostní podíl ve vzorku neprokázalo významný vliv na hodnoty MFT. Lze tedy konstatovat, že všechny připravené latexy vykazovaly za běžných teplot příznivé filmotvorné vlastnosti.

Tabulka 7. Hodnoty minimální filmotvorné teploty (MFT) a teploty skelného přechodu (T_g) připravených vzorků.

	MFT [°C]	T_g [°C]
MB_0	<0	-5,3
SB_0	7,0±0,5	2,9
MB_0,005	0,4±0,1	-3,2
MB_0,01	0,1±0,1	-1,6
MB_0,05	<0	-6,9
MB_0,1	<0	-4,9
SB_0,005	6,7±0,4	0,3
SB_0,01	5,9±0,2	-1,3
SB_0,05	5,8±0,4	2,1
SB_0,1	3,9±0,6	1,2
MB_0,005X	0,5±0,5	-3,6
MB_0,01X	0,5±0,3	-5,8
MB_0,05X	0,3±0,3	-8,2
MB_0,1X	0,3±0,1	-4,2
SB_0,005X	6,2±0,7	0,4
SB_0,01X	7,5±0,6	-0,9
SB_0,05X	8,0±0,3	2,7
SB_0,1X	8,1±0,5	-1,6
MB_0,1 AMA	<0	-7,1
SB_0,1 AMA	6,6±0,1	3,3

4.6. Teploty skelného přechodu připravených latexů

U všech připravených latexových polymerů byly rovněž změřeny teploty skelného přechodu (T_g) (*Tabulka 7*). Přítomnost TPA komonomerů neměla na jejich hodnotu prakticky žádný zásadní vliv. Obecně je možné konstatovat, že kopolymery s použitím styrenu dosahovaly vyšších hodnot T_g . Oproti tomu kopolymery s použitím MMA byly z hlediska T_g zpravidla v záporných hodnotách.

4.7. Obsah gelu u připravených latexových kopolymerů a důkaz zabudování TPA komonomerů

Stanovení obsahu gelu (*Tabulka 8*) bylo provedeno u latexových filmů bez použití TPA komonomerů, tj. u série „nula“ a rovněž u sérií s použitím vícefunkčního TPA 2 komonomeru a síťujícího monomeru ALMA. Obsah gelu u „nulté“ série byl dle očekávání velmi nízký, a to 2,2 a 5,2 %. U série s použitím styrenu již bylo pozorováno v případě kopolymerace TPA 2 zesítnění. Byl prokázán nárůst obsahu gelu v závislosti na koncentraci síťujícího TPA 2 komonomeru. To, samo o sobě, je pravděpodobně důkazem zabudování TPA 2 komonomeru do polymerů této série. Překvapující výsledek však byl zaznamenán pro kopolymery s použitím MMA. Stanovený obsah gelu napovídá, že k zesítnění nedošlo vůbec, nebo jen velmi málo. Možným důvodem mohou být „nevhodné“ kopolymerační parametry MMA vůči síťujícímu TPA 2 komonomeru. Zmíněný komonomer byl kovalentně zabudován pravděpodobně pouze jen jednou ze svých dvou vinylových vazeb.

Pro latexové kopolymery s použitím lineárního (tzn. nesíťujícího) TPA 1 komonomeru, které byly zesítněny ALMA (1 hmotn. %), byl zjištěn obsah gelu nad 90 %. Tato dvojice latexů však sloužila především pro důkaz kovalentního zabudování TPA 1 komonomeru. Důkaz byl založen na velmi intenzivních luminiscenčních vlastnostech používaných TPA komonomerů. Po extrakci byl odebrán vzniklý gel a také vzorek solu (extrahovaného nízkomolekulárního podílu) ve formě roztoku v THF. V případě obou testovaných vzorků byly u gelu pozorovány pod zdrojem UV záření velmi intenzivní luminiscenční vlastnosti, zatímco u solu nebyly tyto vlastnosti sledovány jak v kapalném stavu ve formě roztoku, tak ani po natření na filtrační papír. Tento fakt lze tedy považovat za důkaz kovalentního zabudování TPA 1 komonomeru do výsledných polymerů. Fotografie tohoto důkazu jsou uvedeny v kapitole PŘÍLOHY (*Příloha 1*).

Tabulka 8. Obsah gelu u připravených vzorků.

	obsah gelu [%]
MB_0	2,2
SB_0	5,2
MB_0,005X	1,8
MB_0,01X	9,7
MB_0,05X	6,8
MB_0,1X	4,0
SB_0,005X	38,6
SB_0,01X	73,9
SB_0,05X	82,0
SB_0,1X	86,0
MB_0,1 AMA	93,2
SB_0,1 AMA	92,4

4.8. Molární hmotnost připravených latexových kopolymerů

U připravených kopolymerů byly stanoveny hodnoty průměrů molárních hmotností a jejich distribuce. *Tabulka 9* obsahuje číselné (M_n), hmotnostní (M_w) a z-průměry (M_z) střední molární hmotnosti spolu s dispersitou (D , dříve označované jako polydispersita M_w/M_n). Z uvedených výsledků je patrné, že přítomnost TPA komonomerů a jejich hmotnostní podíl v polymeru neměly prakticky žádný zásadní vliv na molární hmotnost, ani její distribuci. Hodnoty těchto zmiňovaných veličin byly obecně spíše nahodilé, lze však konstatovat, že průměrně vyšších hodnot průměrů molárních hmotností dosahovaly spíše kopolymery s použitím styrenu. Není to však striktním pravidlem. Tyto polymery dosahovaly během analýzy hodnot „mass recovery“, tedy v podstatě množství hmoty eluované ze separačního kanálu, zpravidla více než 85 %. *Tabulka 9* obsahuje rovněž výsledky pro kopolymery zesítěné ALMA. Hodnoty jejich průměrů molárních hmotností a jejich dispersity dosahují značně vyšších hodnot, než je tomu u vzorků ostatních. Je to z důvodu relativně hustého zesítění těchto polymerů. Mass recovery vzorků MB_0,1 AMA dosahovalo pouze 60 % a SB_0,1 AMA pouze 10 %. Tyto vzorky tedy bylo možné jen částečně rozpustit a pravděpodobně značná část vzorku neprošla skrze filtrační síto před analýzou, nebo byla zachycena v separačním kanálu během analýzy. Výsledky těchto kopolymerů jsou tedy spíše orientační. Spíše nižších hodnot mass recovery v důsledku problémů s filtrací před analýzou dosahovaly rovněž vzorky série SB_NX, což naznačuje rovněž přítomnost zesítěných frakcí s vysokou molární hmotností.

Tabulka 9. Průměry molární hmotnosti připravených vzorků a dispersita.

	M_n [10^3 g.mol $^{-1}$]	M_w [10^6 g.mol $^{-1}$]	M_z [10^6 g.mol $^{-1}$]	\bar{D}
MB_0	50	748	12000	15,6
SB_0	170	880	16300	5,1
MB_0,005	100	560	3200	5,8
MB_0,01	70	390	3000	5,5
MB_0,05	140	863	4200	6,1
MB_0,1	200	950	5000	4,7
SB_0,005	160	860	17100	5,4
SB_0,01	200	930	9800	4,7
SB_0,05	200	1030	15200	5,3
SB_0,1	160	610	4000	3,7
MB_0,005X	100	750	4400	7,7
MB_0,01X	140	820	3900	5,8
MB_0,05X	340	1220	2900	3,6
MB_0,1X	150	950	5500	6,4
SB_0,005X	170	620	3200	3,6
SB_0,01X	210	1080	9900	5,1
SB_0,05X	190	760	5800	4,0
SB_0,1X	190	1950	29300	10
MB_0,1 AMA	326000	384000	429000	1,2
SB_0,1 AMA	110	368000	1242000	3373

4.9. Objektivní stanovení barevnosti připravených latexových polymerů

Vzhledem k tomu, že zabudované TPA komonomery jsou samy o sobě intenzivně žluté, bylo vhodné provést objektivní stanovení barevnosti připravených latexových polymerů. Jednotlivé veličiny, viz *Tabulka 10*, jsou blíže popsány v kapitole 3.21. Kromě hodnot ΔL , Δa a Δb byly vypočteny rovněž hodnoty barvových odchylek. Konkrétně ΔE_{CMC1} , která reprezentuje barvovou odchylku od standardu, tedy v tomto případě čistého čirého skla. ΔE_{CMC2} pak reprezentuje barvovou odchylku od latexových filmů „nulté série“, tedy MB_0 a SB_0. Tyto hodnoty však samy o sobě vykazují spíše nahodilé výsledky, daleko důležitější jsou z tohoto pohledu hodnoty ΔL a Δb . Hodnoty ΔL obecně popisují světlost vzorku. Je patrné, že světlejší byly vzorky s použitím MMA. Hodnoty Δb obecně popisují osu barev od modré ($-b$) po žlutou ($+b$). Zde je tedy patrné, že latexy s použitím styrenu poskytovaly obecně intenzivnější žluté zbarvení nátěrových filmů než latexy s MMA. Rovněž je patrný nárůst žlutého zbarvení s rostoucím hmotnostním podílem TPA komonomerů ve vzorku. Jedinou výjimkou je latex SB_0,05, jehož nátěrový film poskytoval intenzivnější žlutou barvu, než latex SB_0,1.

Tabulka 10. Veličiny popisující barevnost připravených latexových filmů.

	CIE ΔL	CIE Δa	CIE Δb	ΔE_{CMC1}	ΔE_{CMC2}
sklo (standard)	96,12	-0,33	0,17	X	X
MB_0	90,65	-0,03	1,67	5,68	X
SB_0	82,20	0,48	7,67	15,83	X
MB_0,005	82,69	0,18	2,13	13,58	7,98
MB_0,01	84,75	0,01	3,34	11,81	6,13
MB_0,05	84,23	-0,38	3,85	12,45	6,79
MB_0,1	80,59	-0,74	6,99	16,97	11,40
SB_0,005	46,16	5,42	14,85	52,39	37,08
SB_0,01	33,51	5,15	16,72	64,99	49,74
SB_0,05	55,87	3,11	22,13	45,98	30,15
SB_0,1	42,93	4,42	19,67	56,85	41,25
MB_0,005X	88,04	-0,02	2,05	8,30	2,64
MB_0,01X	87,72	0,23	2,10	8,64	2,97
MB_0,05X	84,16	0,13	2,14	12,13	6,51
MB_0,1X	82,44	0,14	2,43	13,87	8,25
SB_0,005X	58,54	1,55	8,67	38,58	23,71
SB_0,01X	22,29	6,52	13,62	75,36	60,51
SB_0,05X	43,18	3,90	17,19	55,77	40,31
SB_0,1X	50,43	4,36	21,97	50,84	35,06
MB_0,1 AMA	89,42	-1,19	5,75	8,76	4,42
SB_0,1 AMA	84,76	-4,62	20,25	23,47	13,81

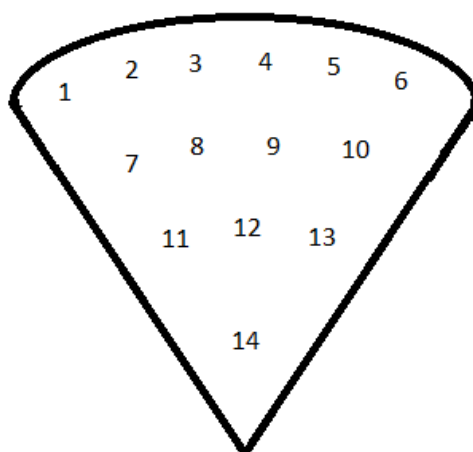
4.10. Popis senzorických vlastností připravených latexových polymerů

Jak již bylo krátce zmíněno v kapitole 3.20, hodnocení senzorických vlastností připravených latexů bylo inspirováno prací Chua a kol.^[27] *Tabulka 11* a *Obrázek 20* znázorňují pozice na skelném filtračním papíru, na které byly kapilárou aplikovány příslušné sloučeniny. Fotografická dokumentace se nachází na v sekci PŘÍLOHY (*Príloha 2–9*). Prakticky u všech testovaných vzorků bylo možné pozorovat detekci sloučenin 1–4, tedy sloučenin aromatického charakteru (interakce aromatického systému s UV zářením). Pod UV 254 nm bylo možné u všech vzorků detekovat i sloučeninu č. 5. U všech vzorků, které byly založeny na monomeru MMA, bylo možné pozorovat rovněž detekci iontů 8, 10, 11 a 13, a to především při vlnové délce 254 nm. V rámci tohoto experimentu se však objevil zcela zásadní problém. Zmiňované detekce totiž byly schopny i vzorky čistého skelného filtračního papíru a rovněž vzorky tohoto papíru nasyceného latexy „nulté série“, tzn. bez použití TPA komonomerů. Z tohoto pohledu má proto i práce Chua a kol.^[27] zcela zásadní nedostatky, a to především v nezohlednění

senzorických vlastností čistého filtračního papíru, který byl stejně jako v této diplomové práci použit jako nosič látek s očekávanými senzorickými vlastnostmi, a rovněž tohoto filtračního papíru, na který by byl umístěn příslušný polyakrylát, také bez použití látky se senzorickými vlastnostmi, tedy určitého „blanku“. Je evidentní, že sloučeniny zvolené k testování senzorických vlastností v této práci a rovněž sloučeniny použité v práci Chua a kol.^[27] jsou detekovatelné pod zdrojem UV záření i bez použití látek s luminiscenčními vlastnostmi. Je zde samozřejmě možné nalézt zásadní rozdíly v provedení této diplomové práce a uváděného článku, nicméně princip samotné detekce uváděných látek je v podstatě totožný.

Tabulka 11. Numerické značení a seznam sloučenin pro test senzorických vlastností.

1	2-amino-4-nitrotoluen
2	benzen-1,2-diamin
3	p-nitrotoluen
4	2,6-dinitrotoluen
5	3-aminocrotonitril
6	butanamin
7	glycin
8	Zn ²⁺
9	Ni ²⁺
10	Pb ²⁺
11	Co ²⁺
12	Cd ²⁺
13	Hg ²⁺
14	THF



Obrázek 20. Znázornění pozic sloučenin pro test senzorických vlastností.

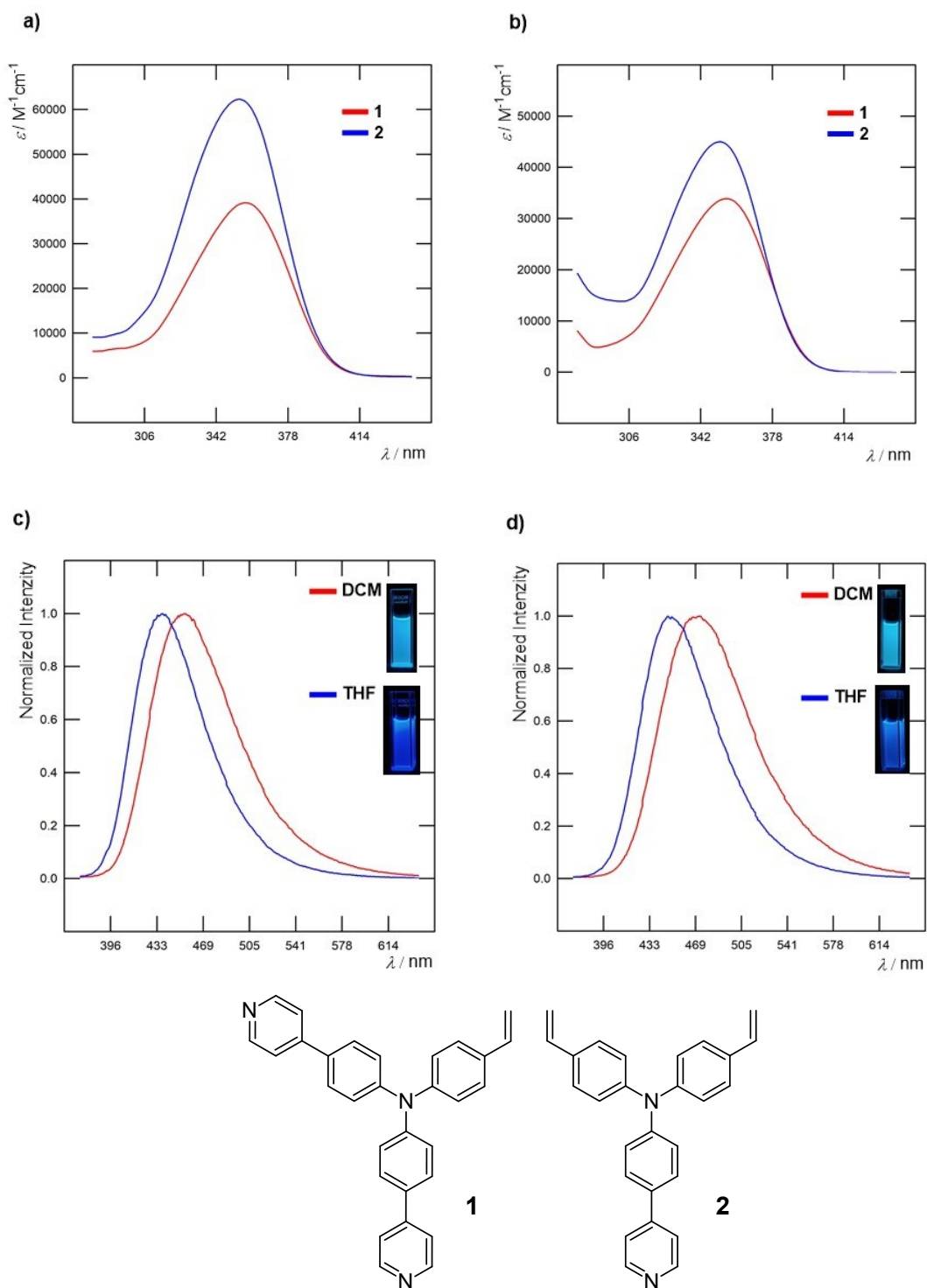
4.11. Optické vlastnosti použitých komonomerů

Kromě optických vlastností připravených latexových polymerů byly tyto vlastnosti testovány rovněž pro samotné vinylové komonomery TPA 1 a TPA 2 v roztocích dichlormethanu (DCM) a tetrahydrofuranu (THF) (*Tabulka 12* a *Obrázek 21*). Oba typy komonomerů jsou založeny na centrální trifenylaminové (TPA) jednotce, která působí jako elektron donorní část molekuly. Komonomery TPA 1 a TPA 2 se liší ve své struktuře na periférii, kdy TPA 1 nese jednu polymerující vinylovou skupinu a dvě elektron akceptorní pyridinové jednotky, zatímco TPA 2 nese dvě vinylové skupiny a jednu pyridinovou. Lze tak očekávat že počet pyridinových jednotek bude nejsilněji ovlivňovat optické vlastnosti obou komonomerů. Absorpční pásy pro oba typy komonomerů zasahují do viditelné oblasti jen velmi okrajově a absorpční maxima pro oba komonomery TPA 1 a TPA 2 se v obou typech rozpouštědel nalézají v úzkém rozmezí od 352 do 357 nm. Roztoky obou komonomerů tak mohou být při vyšších koncentracích lehce nažloutlé.

Oba komonomery dále vykazovaly emisi modrého světla v roztoku DCM (TPA 1 při 455 nm a TPA 2 při 472 nm) a roztoku THF (TPA 1 při 437 nm a TPA 2 při 447 nm). Komonomer TPA 2 oproti TPA 1 vykazoval bathochromní posun emisního maxima o 17 nm v DCM a 10 nm v THF. To lze vysvětlit lepším přenosem náboje v rámci molekuly TPA 2 s jedním periferním elektron akceptorem oproti molekule TPA 1 nesoucí dvě elektron akceptorní skupiny. Emisní vlastnosti sloučenin v roztoku jsou dále ovlivněny polaritou použitého rozpouštědla, kdy je s rostoucí polaritou rozpouštědla (polarity index $P' = 3,1$ pro DCM resp. $4,0$ pro THF) emisní maximum posunuto hypsochromně o 18 resp. 25 nm pro TPA 1 a TPA 2. Stokesův posun popisuje rozdíl mezi energií fotonu odpovídajícího maximu absorpčního pásu a fotonu s nižší energií odpovídajícího maximu příslušného emisního pásu. Molární absorpční koeficient ϵ popisuje schopnost látky absorbovat elektromagnetické záření. Vyšší hodnoty obou uvedených veličin vykazoval komonomer TPA 2.

Tabulka 12. Optické vlastnosti komonomerů TPA 1 a TPA 2.

Monomer	Rozp.	λ_{max}^A [nm (eV)]	ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{max}^E [nm]	Stokesův posun [cm^{-1}]
TPA 1	DCM	357 (3,47)	33,3	455	6033
	THF	355 (3,49)	34,0	437	5286
TPA 2	DCM	354 (3,50)	62,5	472	7062
	THF	352 (3,52)	45,2	447	6037



Obrázek 21. Absorpční spektra komonomerů **1** (TPA 1) a **2** (TPA 2) v a) DCM and b) THF. Normalizovaná emisní spektra monomerů v DCM a THF c) **1** (TPA 1) d) **2** (TPA 2) doplněná o fotografie emise roztoků při 254 nm.

4.12. Optické vlastnosti připravených latexových polymerů

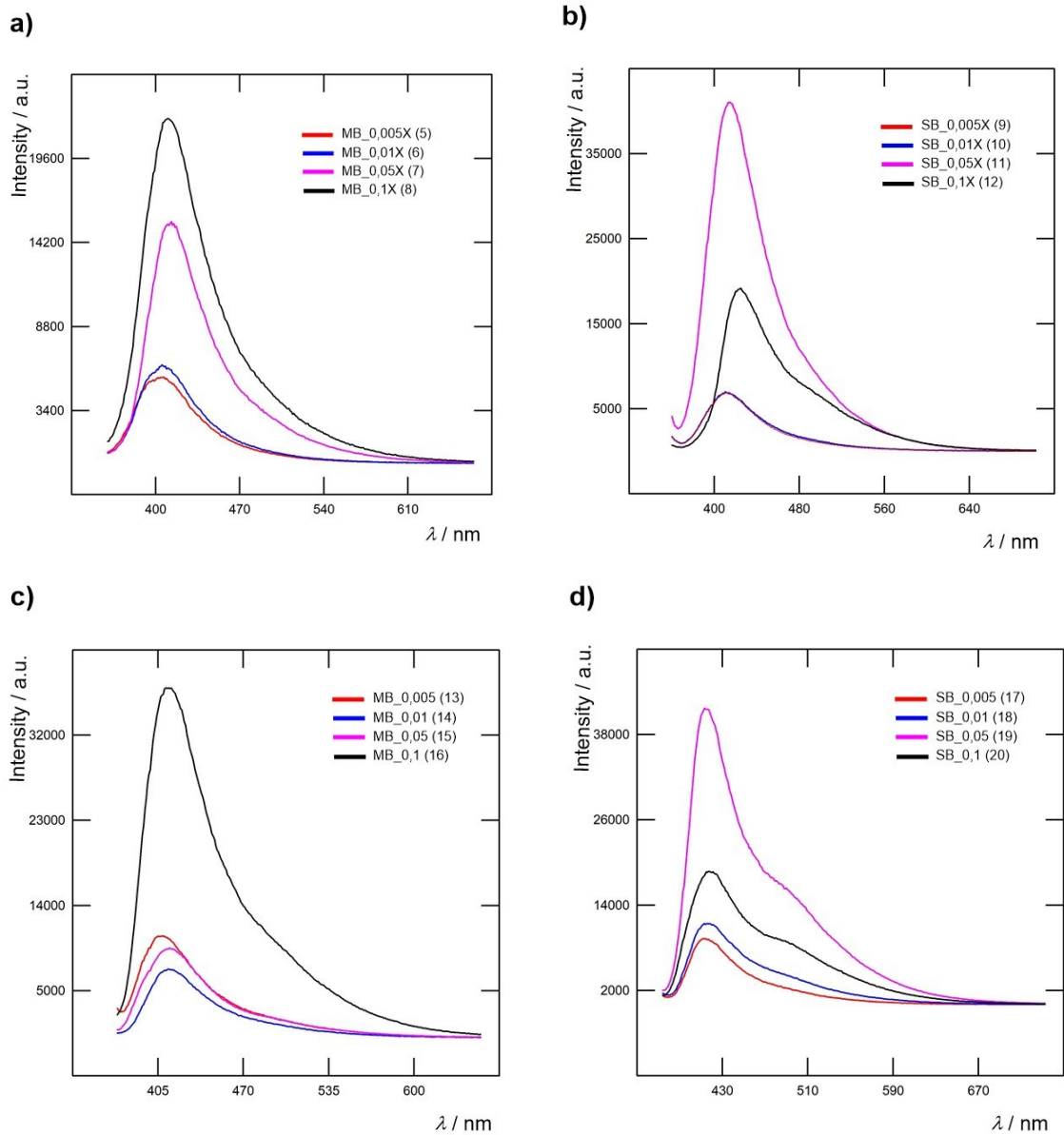
Dále jsou popsány optické vlastnosti polymerních filmů (*Tabulka 13* a *Obrázek 22*). S cílem vyloučit zkreslení optických vlastností dalším materiálem (např. nanesením na skleněnou destičku s ohledem na emisi skla po ozáření UV) bylo nutné připravit za tímto účelem volné filmy (nejedná se však o zamýšlenou aplikaci připravených latexů), jejichž absorpční a emisní vlastnosti jakož i transmittance budou dále diskutovány.

Obdobně jako pro komonomery TPA 1 a TPA 2 zasahují absorpční pásy filmů do viditelné oblasti a absorpční maxima byla nalezena v oblasti cca 340–370 nm. Při nízkých či nulových koncentracích zmíněných komonomerů nebylo možné tato absorpční maxima najít. Konkrétně se jednalo o latexy „nulté série“ a dále o SB_0,005X; MB_0,005; MB_0,01; SB_0,005; SB_0,01 a SB_0,1. S ohledem na vzhled filmů (viz *Příloha 10–14*) byla absorpční spektra měřena orientačně, především za účelem zjištění absorpčního maxima, resp. vlnové délky potřebné pro excitaci. Jak je patrné z fotografií, získané filmy vykazovaly při vyšších koncentracích komonomerů TPA 1 a TPA 2 nažloutlé zbarvení (viz kapitola 4.9). Vzhled filmů byl zároveň ovlivněn základním typem „tvrdého komonomeru“. Vzorky s použitím MMA vykazovaly obecně vyšší transmittanci než vzorky s použitím styrenu. Ty projevovaly, již při nižších koncentracích, silný zákal. Vyšších hodnot transmittance bylo prakticky u všech vzorků dosaženo při použité vlnové délce záření 700 nm (T^{700}). Při této vlnové délce zaznamenaly všechny vzorky na bázi MMA transmittanci nad 78 %. Vzorky na bázi styrenu nedosahovaly ani při této vlnové délce vyšších hodnot T^{700} než 69 % a naopak klesaly až k hodnotě 24 %. Pro transmittanci při vlnové délce 400 nm (T^{400}) platilo, že vzorky na bázi MMA vykazovaly transmittanci nad 63 %. Jedinou výjimku představoval vzorek MB_0,1 s hodnotou T^{400} 19 %. Vzorky s použitím styrenu i zde zaznamenaly obecně výrazně nižší hodnoty. Lze rovněž konstatovat, že vyšších hodnot transmittance dosahovaly vzorky s použitím síťovacího TPA 2 komonomeru. Transmittance obecně vykazovala v závislosti na rostoucí koncentraci TPA komonomerů spíše klesající trend.

Všechny připravené filmy vykazovaly emisi modrého světla a emisní spektra všech polymerních materiálů vykazují jedno emisní maximum v rozmezí 403–424 nm. V případě zesíťovaných MMA filmů můžeme pozorovat nárůst intenzity emise s narůstající koncentrací komonomeru TPA 2. Naopak v případě polystyrenových filmů je patrné, že zvyšující se zákal filmů negativně ovlivňoval změřenou intenzitu emise, kdy absorpce excitačního záření způsobila, že nejvyšší intenzita byla naměřena pro materiály s obsahem 0,05 % komonomerů TPA 1 a TPA 2.

Tabulka 13. Optické vlastnosti připravených latexových filmů.

	λ_{max}^A [nm]	λ_{max}^E [nm]	T^{400} [%]	T^{700} [%]
MB_0 (1)	X	337	72	82
SB_0 (2)	X	341	74	86
MB_0,1 AMA (3)	362	424	35	84
SB_0,1 AMA (4)	365	508 (413)	33	83
MB_0,005X (5)	342	406	74	86
MB_0,01X (6)	346	405	78	87
MB_0,05X (7)	345	413	65	80
MB_0,1X (8)	345	410	65	82
SB_0,005X (9)	X	403	40	57
SB_0,01X (10)	345	411	11	42
SB_0,05X (11)	346	414	20	62
SB_0,1X (12)	349	419	12	55
MB_0,005 (13)	X	408	74	84
MB_0,01 (14)	X	413	68	86
MB_0,05 (15)	361	420	63	83
MB_0,1 (16)	365	424	19	78
SB_0,005 (17)	X	413	27	69
SB_0,01 (18)	X	414	7	29
SB_0,05 (19)	353	419	25	67
SB_0,1 (20)	X	423	2	24



Obrázek 22. Emisní spektra připravených latexových volných filmů: a) MB_NX, b) SB_NX, c) MB_N a d) SB_N.

5. ZÁVĚR

V rámci experimentu byla provedena syntéza několika sérií polymerních vodných disperzí (tzv. latexů) pomocí emulzní polymerace. Byly připraveny čtyři základní série latexů založené na „tvrdých komonomerech“ methylnmethakrylátu a styrenu. Dalšími monomery byly butylakrylát a kyselina methakrylová. Jako jeden z použitých komonomerů byly také použity deriváty trifenylaminu (TPA) s funkčními luminiscenčními vlastnostmi. Konkrétně se jednalo o derivát s jednou periferní dvojnou vazbou a o derivát se dvěma periferními dvojnými vazbami, který měl umožňovat zároveň zesílení latexového polymeru. Kromě těchto čtyř sérií byly připraveny i dva referenční latexy bez použití TPA komonomerů a rovněž dva referenční latexy zesílené allylmethakrylátem pro důkaz kovalentního zabudování TPA komonomerů.

U připravených latexů byla charakterizována celá řada vlastností. Jednalo se o vlastnosti zásadní pro lakařské polymerní vodné disperze, jako je molární hmotnost a její distribuce, velikost částic, zeta potenciál, MFT a stabilita. Zásadní pozornost však byla věnována hodnocení optických a potenciálních senzoričských vlastností.

Ukázalo se, že na vlastnosti výsledných latexů a latexových polymerních filmů měl zásadní vliv výběr tzv. „tvrdých komonomerů“, tedy methylnmethakrylátu a styrenu. Rovněž bylo zjištěno, že lepších výsledků a reprodukovatelnější syntézy dosáhly latexy s použitím methylnmethakrylátu. Vliv TPA komonomerů byl významný pouze u optických vlastností. Jak již bylo zmíněno výše, kromě standardních sérií latexů byly zhotoveny rovněž latexy s použitím TPA 1 komonomeru zesílené allylmethakrylátem. Na těchto latexech byl proveden zcela zásadní důkaz kovalentního navázání TPA 1 komonomeru do polymerního řetězce.

Z hlediska optických vlastností bylo dokázáno, že připravené latexy s použitím komonomerů TPA poskytovaly nátěrové filmy, které byly schopny absorpce části spektra UV záření (maximum absorpce cca 340–370 nm) a emise viditelného světla (maximum emise cca 403–424 nm). Zhotovené filmy byly při nižších koncentracích TPA monomerů transparentní, avšak s jejich rostoucí koncentrací se objevovalo lehké zažloutnutí a obecně spíše pokles transparentnosti. Testování senzoričských vlastností připravených latexů vůči primárně aromatickým, ale i alifatickým organickým látkám obsahujícím -nitro či amino skupiny nepřineslo očekávané výsledky.

Lze konstatovat, že cíle práce byly splněny. Podařilo se připravit několik sérií fotoemisivních polymerních disperzí, které splnily očekávání v oblasti svých optických vlastností. Zmíněné polymerní disperze poskytovaly při koncentracích emisivního derivátu

0,005–0,1 hmotn. % alespoň částečně transparentní nátěry emitující viditelné záření při osvětlení UVA i UVB zářením (o vlnových délkách 254 nm a 365 nm). Pro tyto polymerní disperze může být uvažováno využití např. v oblasti scintilátorů. V kombinaci s konvenčním primárním fluorem (např. 2,5-difenyloxazolem) nebo kvantovými tečkami může být předpokládána scintilační aktivita těchto materiálů. V oblasti senzorických vlastností se však tyto látky nejeví jako ideální volba.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Lovell, P. A., Schork, F. J., *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 4396–4441.
- [2] Kittel, H., Marelová, J., Novák, M., Ottis, I., Podrazil, M., Pokorný, J., Souček, I., Soukup, A., Vörös, F., V knize: *Kaučuk, plasty a ropa*, VŠCHT Praha, Praha, **2021**.
- [3] Mleziva, J., Kálal, J., V knize: *Základy makromolekulární chemie*, SNTL – Nakladatelství Technické Literatury, N. P., Praha, **1986**.
- [4] Distler, D., Neto, W. S., Machado, F., Kapitola v knize: in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, **2017**.
- [5] Perepichka, D., Perepichka, I. F., V knize: *Light-Emitting Polymers*, **2006**.
- [6] Audenaert, M., Gusman, G., Deltour, R., *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 7380–7382.
- [7] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., *J Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578–580.
- [8] Namsheer, K., Rout, C. S., *RSC Adv.* **2021**, *11*, 5659–5697.
- [9] Bureš, F., *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
- [10] Klikar, M., Solanke, P., Tydlitát, J., Bureš, F., *Chem. Rec.* **2016**, 1886–1905.
- [11] Hocek, M., *Chemické Listy* **2003**, *97*, 1145–1150.
- [12] Cichosz, S., Masek, A., Zaborski, M., *Polym. Test.* **2018**, *67*, 342–348.
- [13] Alberti, G., Zanoni, C., Losi, V., Magnaghi, L. R., Biesuz, R., *Chemosensors* **2021**, *9*, DOI 10.3390/chemosensors9050108.
- [14] Gajre, V. (, Kulkarni,), *Article in Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.* **2012**.
- [15] Qiu, X., Hu, S., *Materials* **2013**, *6*, 738–781.
- [16] Alberti, G., Quattrini, F., Colleoni, R., Nurchi, V. M., Biesuz, R., *Chem. Pap.* **2015**, *69*, 1024–1032.
- [17] Alberti, G., Zanoni, C., Magnaghi, L. R., Biesuz, R., *Int. J. Environ. Res. Public Health.* **2020**, *17*, 1–23.
- [18] Petri, D. F. S., Donegá, J., Benassi, A. M., Bocangel, J. A. J. S., *Dent. Mater. J.* **2007**, *23*, 1004–1010.

- [19] Xin, Y., Guanghan, L., Xiaogang, W., Tong, Z., *Electroanalysis*, **2001**, 13, 11, 923-926.
- [20] Darder, M., Colilla, M., Ruiz-Hitzky, E., *Appl. Clay. Sci.* **2005**, 28, 199–208.
- [21] Kurniasih, D., Sulistyarti, H., *J. Pure App. Chem. Res.* **2012**, 2012, 33–40.
- [22] Wang, H., Qian, J., Ding, F., *J. Agric. Food Chem.* **2018**, 66, 395–413.
- [23] Soomro, A. M., Jabbar, F., Ali, M., Lee, J. W., Mun, S. W., Choi, K. H., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, 30, 9455–9465.
- [24] Koller, M., Maršálek, L., de Sousa Dias, M. M., Braunegg, G., *N. Biotechnol.* **2017**, 37, 24–38.
- [25] Guembe-García, M., Santaolalla-García, V., Moradillo-Renuncio, N., Ibeas, S., Reglero, J. A., García, F. C., Pacheco, J., Casado, S., García, J. M., Vallejos, S., *Sens. Actuators B. Chem.* **2021**, 335, DOI 10.1016/j.snb.2021.129688.
- [26] Chowdhury, P., Hazra, A., Kr. Mondal, M., Roy, B., Roy, D., Prasad Bayen, S., Pal, S., *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure Appl. Chem.* **2019**, 56, 773–780.
- [27] Chua, M. H., Zhou, H., Lin, T. T., Wu, J., Xu, J. W., *J Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **2017**, 55, 672–681.
- [28] Paradinha, M. M., Gonzalez Dias, F. T., Wanke, C. H., de Lima Novello, J. C., Tondo, E. C., De Nardi Martins, J., Bianchi, O., *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134, DOI 10.1002/app.44558.
- [29] Kim, D., Kwon, H., Seo, J., *Polym. Compos.* **2014**, 35, 644–654.
- [30] Cui, X., Li, T., Li, J., An, Y., An, L., Zhang, X., Zhang, Z., *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, 207, 173–182.
- [31] Magnaghi, L. R., Alberti, G., Milanese, C., Quadrelli, P., Biesuz, R., *ACS Food Sci. Technol.* **2021**, 1, 165–175.
- [32] López-Carballo, G., Muriel-Galet, V., Hernández-Muñoz, P., Gavara, R., *Sensors (Switzerland)* **2019**, 19, DOI 10.3390/s19214684.
- [33] Korent, A., Soderžnik, K. Ž., Šturm, S., Rožman, K. Ž., Redon, N., Wojkiewicz, J. L., Duc, C., *Sensors (Switzerland)* **2021**, 21, 1–19.

- [34] Forzani, E. S., Zhang, H., Nagahara, L. A., Amlani, I., Tsui, R., Tao, N., *Nano. Lett.* **2004**, *4*, 1785–1788.
- [35] Jain, R., Jadon, N., Pawaiya, A., *TrAC - Trends Analyt. Chem.* **2017**, *97*, 363–373.
- [36] Spain, E., Keyes, T. E., Forster, R. J., *Electrochim. Acta.* **2013**, *109*, 102–109.
- [37] Chahma, M., Carruthers, C., *Sensors and Actuators Reports* **2021**, *3*, DOI 10.1016/j.snr.2021.100039.
- [38] Zou, L., Li, Y., Cao, S., Ye, B., *Talanta* **2013**, *117*, 333–337.
- [39] Lu, Y., Biswas, M. C., Guo, Z., Jeon, J. W., Wujcik, E. K., *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *123*, 167–177.
- [40] Costa, P., Carvalho, M. F., Correia, V., Viana, J. C., Lanceros-Mendez, S., *ACS Appl. Nano. Mater.* **2018**, *1*, 3015–3025.
- [41] Moser, S. W., Harder, W. F., Hurlbut, C. R., Kusner, M. R., *Radiat. Phys. Chem.* **1993**, 31–36.
- [42] Birowosuto, M. D., Cortecchia, D., Drozdowski, W., Brylew, K., Lachmanski, W., Bruno, A., Soci, C., *Sci. Rep.* **2016**, *6*, DOI 10.1038/srep37254.
- [43] Wei, J., Jiang, Y., Liu, C., Duan, J., Liu, S., Liu, X., Liu, S., Ma, Y., Zhao, Q., *Advanced Photonics* **2022**, *4*, DOI 10.1117/1.AP.4.3.035002.
- [44] Buchtela, K., *HANDBOOK OF RADIOACTIVITY ANALYSIS* **2003**, DOI 10.1016/B978-0-12-436603-9.50007-7.
- [45] Zhu, J., Deng, C., Jiang, H., Zheng, Z., Gong, R., Bi, Y., Zhang, L., Lin, R., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2016**, *835*, 136–141.
- [46] Pla-Dalmau, A., Bross, A. D., Mellott, K. L., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2001**, 482–491.
- [47] Salimgareeva, V. N., Kolesov, S. V., *Instrum. Exp. Tech.* **2005**, *48*, 273–282.
- [48] Whittaker, C. A., Santos, A. M. C., Kalnins, C. A. G., Ebendorff-Heidepreim, H., Ottaway, D., Spooner, N. A., *Radiat. Meas.* **2019**, *122*, 57–62.
- [49] Xu, Y., Deng, H., Lei, H., Chang, G., *J. Polym. Res.* **2019**, *26*, DOI 10.1007/s10965-019-1838-x.

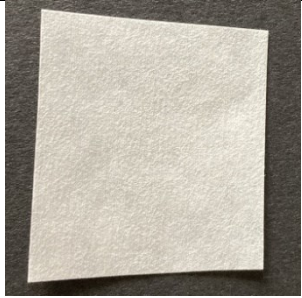
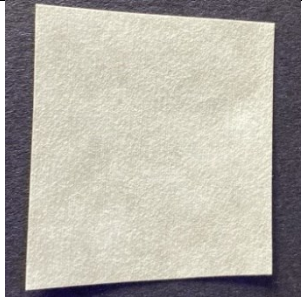
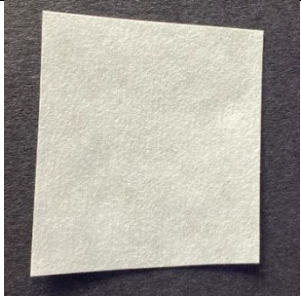
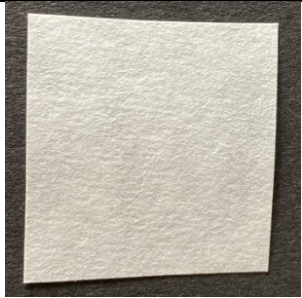
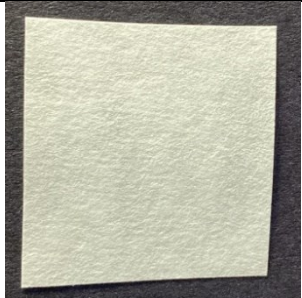
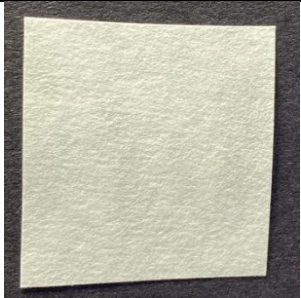
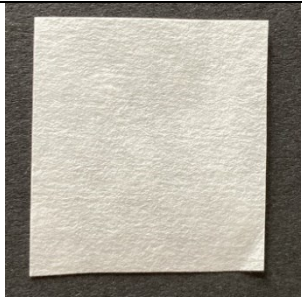
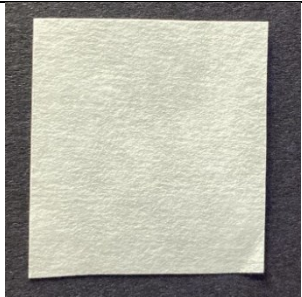
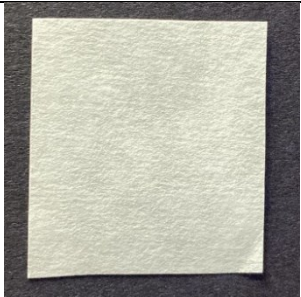
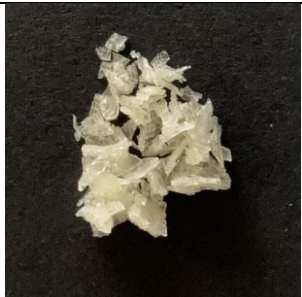
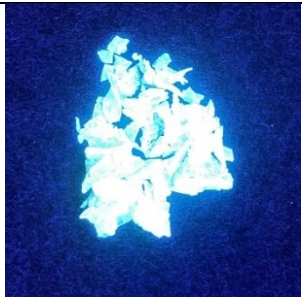
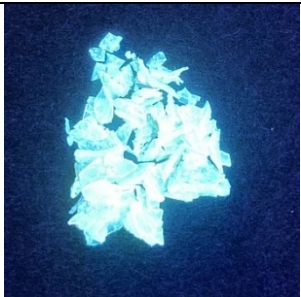

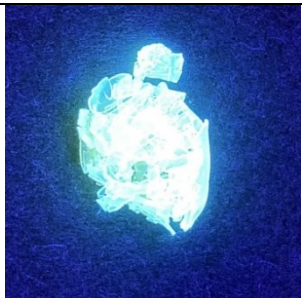
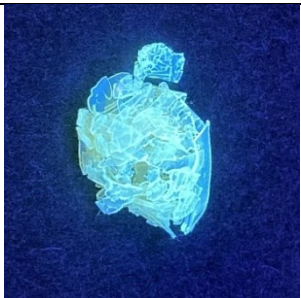
- [50] Ovechkina, L., Riley, K., Miller, S., Bell, Z., Nagarkar, V., Kapitola v knize: in *Phys Procedia*, Elsevier B.V., **2009**, pp. 161–170.
- [51] Bross, A. D., Mellott, K. L., Pla-Dalmau, A., Patent: *American Patent Application*, **2004**, US 2004/0104500 A1.
- [52] Rahmanifard, R., Katebi, F., Zahedi, A. R., Gholipour-Peyvandi, R., *J Lumin* **2018**, *194*, 456–460.
- [53] Deshpande, G., Rezac, M. E., *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *76*, 17–24.
- [54] Bowen, M., Majewski, S., Pettey, D., Walker, J., Wojcik, R., Zorn, C., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1989**, *562*.
- [55] Patel, M., Murphy, J. J., Skinner, A. R., Powell, S. J., Smith, P. F., *Polym. Test.* **2003**, *22*, 923–928.
- [56] Quaranta, A., Carturan, S., Marchi, T., Cinausero, M., Scian, C., Kravchuk, V. L., Degerlier, M., Gramegna, F., Poggi, M., Maggioni, G., Kapitola v knize: in *Opt. Mater. (Amst)*, Elsevier B.V., **2010**, pp. 1317–1320.
- [57] Carturan, S., Quaranta, A., Vomiero, A., Bonafini, M., Maggioni, G., Della Mea, G., *IEEE Trans Nucl. Sci.* **2005**, *52*, 748–751.
- [58] Quaranta, A., Carturan, S., Maggioni, G., Milazzo, P. M., Abbondanno, U., Della Mea, G., Gramegna, F., Pieri, U., *IEEE Trans Nucl. Sci.* **2001**, *48*, 219–224.
- [59] Nakamura, H., Kitamura, H., Hazama, R., *Proc. Math. Phys. Eng. Sci. P ROY SOC A-MATH PHY* **2010**, *466*, 2847–2856.
- [60] Nakamura, H., Shirakawa, Y., Kitamura, H., Yamada, T., Shidara, Z., Yokozuka, T., Nguyen, P., Takahashi, T., Takahashi, S., *Radiat. Meas.* **2013**, *59*, 172–175.
- [61] Nakamura, H., Shirakawa, Y., Takahashi, S., Shimizu, H., *EPL* **2011**, *95*, DOI 10.1209/0295-5075/95/22001.
- [62] Nakamura, H., Yamada, T., Shirakawa, Y., Kitamura, H., Shidara, Z., Yokozuka, T., Nguyen, P., Kanayama, M., Takahashi, S., *Appl. Radiat. Isot.* **2013**, *80*, 84–87.
- [63] Markley, F., *Mol. Cryst.* **1968**, *4*, 303–317.

- [64] Kang, Z., Barta, M., Nadler, J., Wagner, B., Rosson, R., Kahn, B., *J. Lumin.* **2011**, *131*, 2140–2143.
- [65] Milič, R., V knize: *Laboratorní příručka pro technologii polymerů*, VŠCHT, Pardubice, **1990**. ISBN 80-85113-23-6.
- [66] Podzimek, S., Kapitola v knize: in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
- [67] Müller, D., Cattaneo, S., Meier, F., Welz, R., de Mello, A. J., *Front. Chem.* **2015**, *3*, DOI 10.3389/fchem.2015.00045.
- [68] Choudhary, R. C., Kumari, S., Kumaraswamy, R. V., Pal, A., Raliya, R., Biswas, P., Saharan, V., Kapitola v knize: in *Nanotechnology in the Life Sciences*, Springer Science And Business Media B.V., **2019**, pp. 103–116.
- [69] Lu, G. W., Gao, P., Kapitola v knize: in *Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems* (Ed.: V.S. Kulkarni), William Andrew Publishing, Boston, **2010**, pp. 59–94.
- [70] Amran Tengku Mohd, T., Zaidi Jaafar, M., Anugerah Ali Rasol, A., Fauzi Hamid, M., **2017**, DOI 10.1051/mateconf/20178703002.
- [71] El Hallaoui, Z., Moudakkar, T., Vaudreuil, S., Bounahmidi, T., Abderafi, S., *Math. Probl. Eng.* **2020**, *2020*, DOI 10.1155/2020/4163206.
- [72] Panák, I. O., **2020**, Věda pro papírové artefakty (VEPA), CZ.1.07/2.3.00/20.0236.
- [73] Agudo, J. E., Pardo, P. J., Sánchez, H., Pérez, Á. L., Suero, M. I., *Sensors (Switzerland)* **2014**, *14*, 11943–11956.

PŘÍLOHY

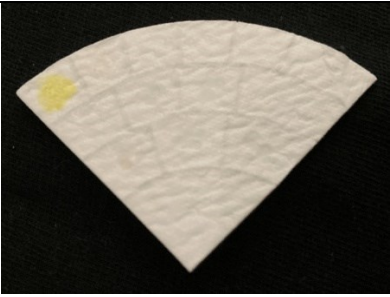
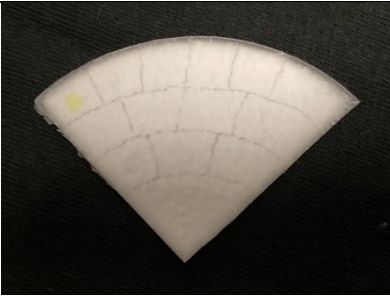

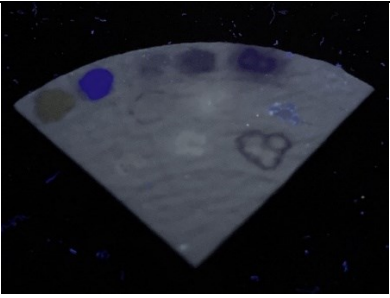
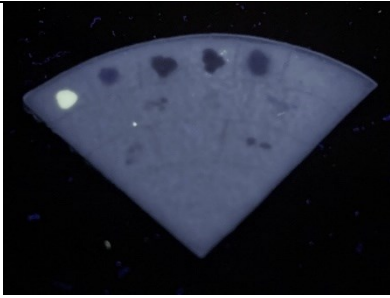
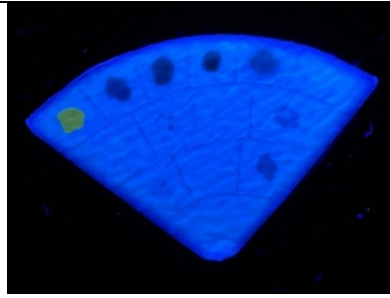
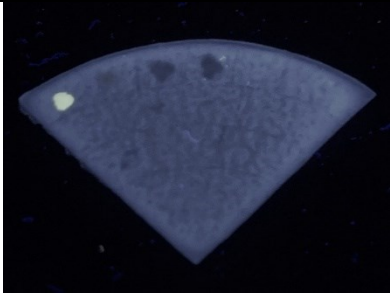
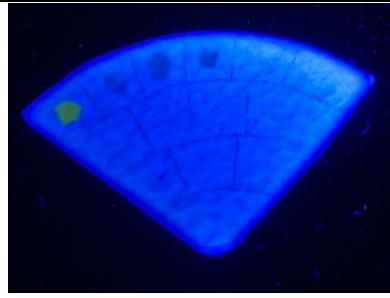
SEZNAM PŘÍLOH

<i>Příloha 1.</i> Důkaz kovalentního zabudování TPA 1 komonomeru: a) čistý filtrační papír, b) filtrační papír nasycený extrakčním THF ze Soxhletova extraktoru pro MB _{0,1} AMA, c) filtrační papír nasycený extrakčním THF ze Soxhletova extraktoru pro SB _{0,1} AMA, d) gel MB _{0,1} AMA odebraný z extrakční patrony, e) gel SB _{0,1} AMA odebraný z extrakční patrony.	79
<i>Příloha 2.</i> Hodnocení sensorických vlastností latexu MB _{0,005}	80
<i>Příloha 3.</i> Hodnocení sensorických vlastností latexu MB _{0,1}	81
<i>Příloha 4.</i> Hodnocení sensorických vlastností latexu SB _{0,005}	82
<i>Příloha 5.</i> Hodnocení sensorických vlastností latexu SB _{0,1}	83
<i>Příloha 6.</i> Hodnocení sensorických vlastností latexu MB _{0,005X}	84
<i>Příloha 7.</i> Hodnocení sensorických vlastností latexu MB _{0,1X}	85
<i>Příloha 8.</i> Hodnocení sensorických vlastností latexu SB _{0,005X}	86
<i>Příloha 9.</i> Hodnocení sensorických vlastností latexu SB _{0,1X}	87
<i>Příloha 10.</i> Fotografie odlitých tělísek z připravených latexů. Zleva MB ₀ , SB ₀ , MB _{0,1} AMA a SB _{0,1} AMA. Dále a) pod viditelným světlem (bílé pozadí), b) pod viditelným světlem (černé pozadí), c) pod UV lampou 254 nm a d) pod UV lampou 365 nm.	88
<i>Příloha 11.</i> Fotografie odlitých tělísek z připravených latexů. Zleva MB _{0,005X} ; MB _{0,01X} ; MB _{0,05X} a MB _{0,1X} . Dále a) pod viditelným světlem (bílé pozadí), b) pod viditelným světlem (černé pozadí), c) pod UV lampou 254 nm a d) pod UV lampou 365 nm.	89
<i>Příloha 12.</i> Fotografie odlitých tělísek z připravených latexů. Zleva SB _{0,005X} ; SB _{0,01X} ; SB _{0,05X} a SB _{0,1X} . Dále a) pod viditelným světlem (bílé pozadí), b) pod viditelným světlem (černé pozadí), c) pod UV lampou 254 nm a d) pod UV lampou 365 nm.	90
<i>Příloha 13.</i> Fotografie odlitých tělísek z připravených latexů. Zleva MB _{0,005} ; MB _{0,01} ; MB _{0,05} a MB _{0,1} . Dále a) pod viditelným světlem (bílé pozadí), b) pod viditelným světlem (černé pozadí), c) pod UV lampou 254 nm a d) pod UV lampou 365 nm.	91
<i>Příloha 14.</i> Fotografie odlitých tělísek z připravených latexů. Zleva SB _{0,005} ; SB _{0,01} ; SB _{0,05} a SB _{0,1} . Dále a) pod viditelným světlem (bílé pozadí), b) pod viditelným světlem (černé pozadí), c) pod UV lampou 254 nm a d) pod UV lampou 365 nm.	92

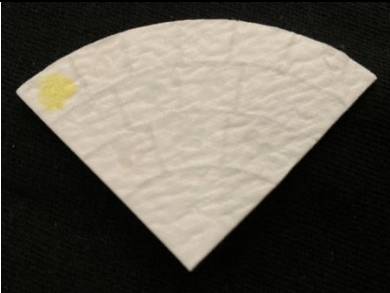


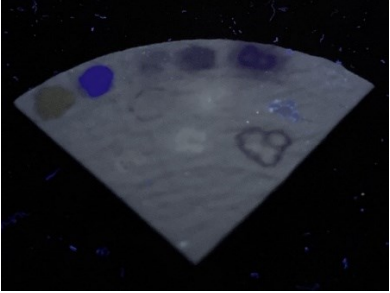
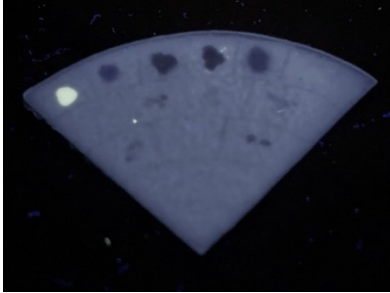
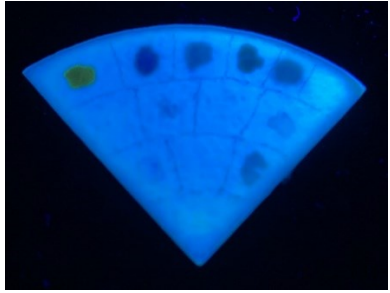
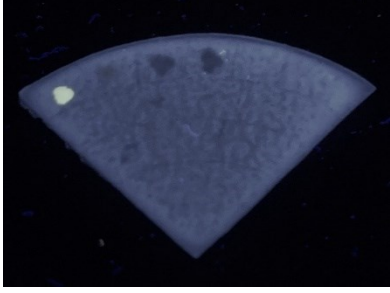
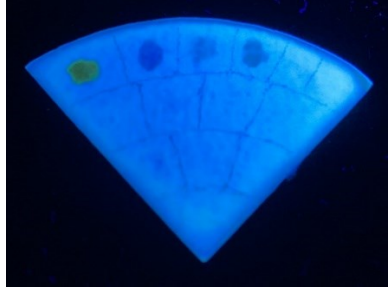
	VIS	254 nm	365 nm
a)			
b)			
c)			
d)			
e)			

Příloha 1. Důkaz kovalentního zabudování TPA 1 komonomeru: a) čistý filtrační papír, b) filtrační papír nasycený extrakčním THF ze Soxhletova extraktoru pro MB_0,1 AMA, c) filtrační papír nasycený extrakčním THF ze Soxhletova extraktoru pro SB_0,1 AMA, d) gel

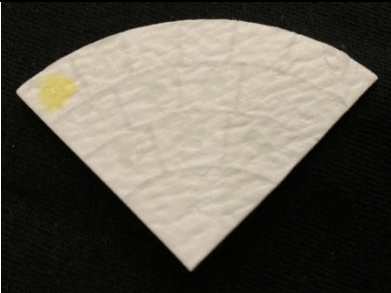


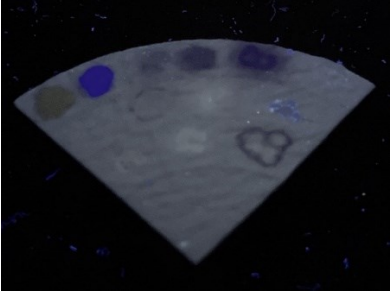
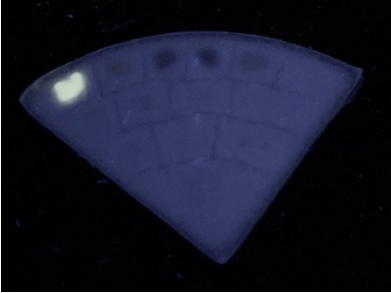
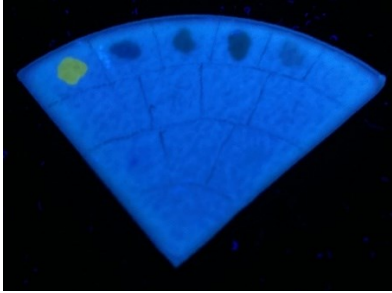
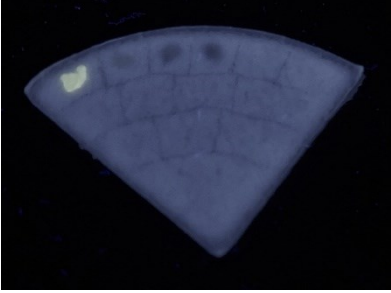
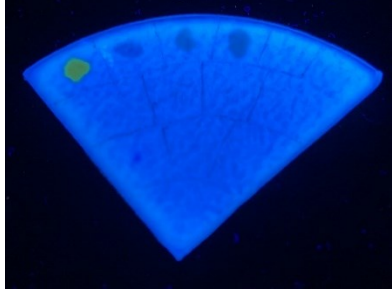
MB_0,1 AMA odebraný z extrakční patrony, e) gel SB_0,1 AMA odebraný z extrakční patrony.

	Čistý skelný papír	S naneseným MB 0	S naneseným MB_0,005
VIS			
254 nm			
365 nm	X		

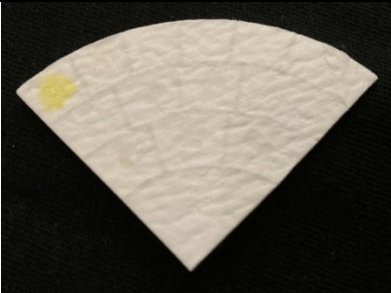


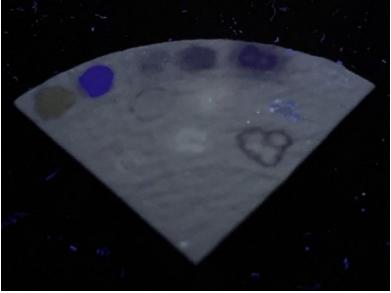
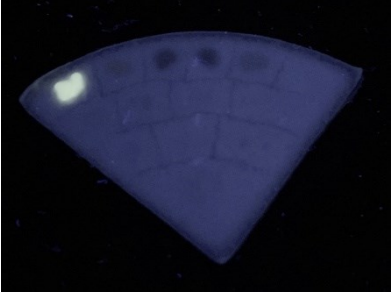
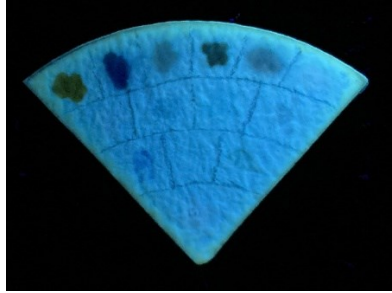
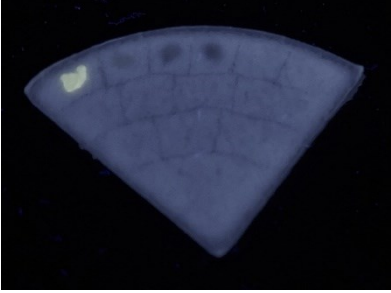
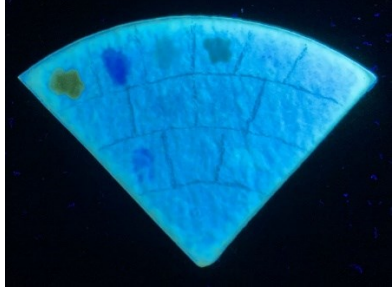
Příloha 2. Hodnocení senzoričských vlastností latexu **MB_0,005**.

	Čistý skelný papír	S naneseným MB 0	S naneseným MB_0,1
VIS			
254 nm			
365 nm	X		

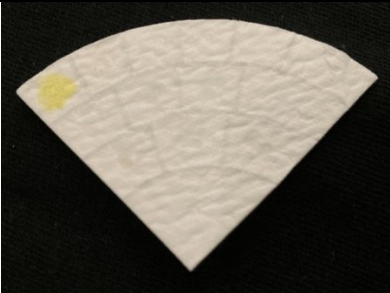

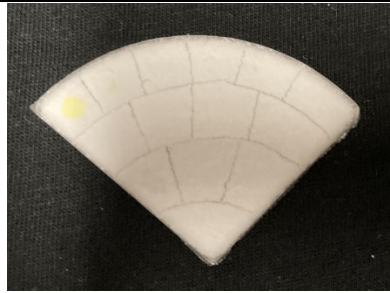
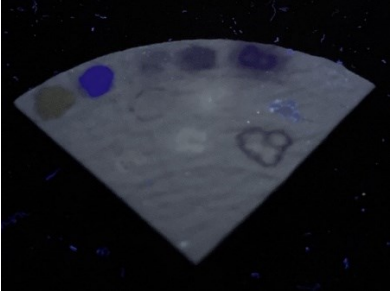
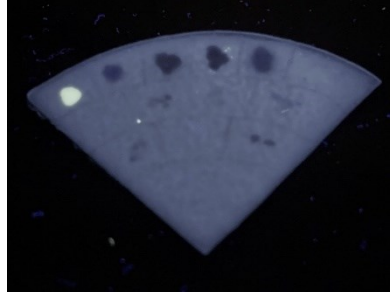
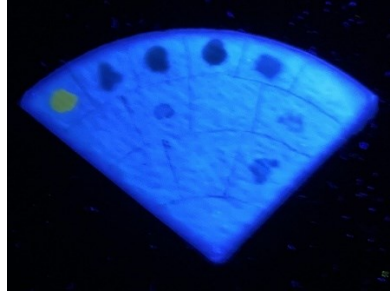
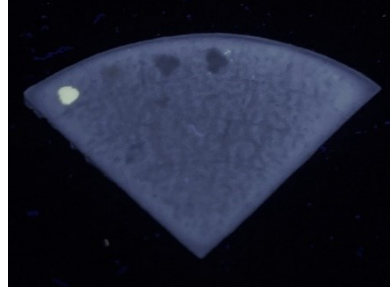
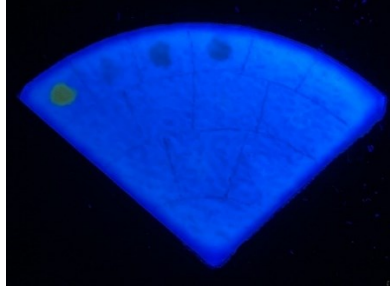
Příloha 3. Hodnocení sensorických vlastností latexu **MB_0,1**.

	Čistý skelný papír	S naneseným MB 0	S naneseným SB_0,005
VIS			
254 nm			
365 nm	X		

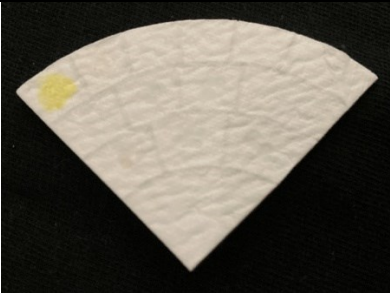


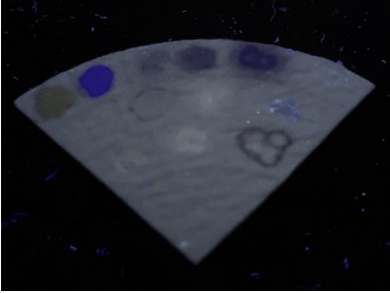
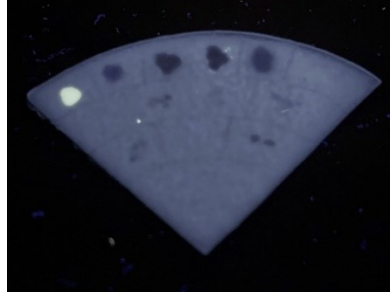

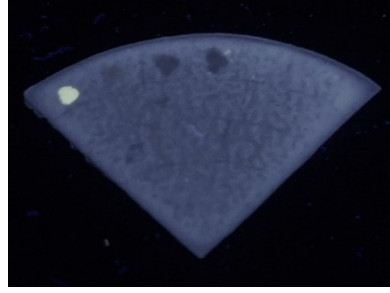

Příloha 4. Hodnocení senzoričských vlastností latexu SB_0,005.

	Čistý skelný papír	S naneseným MB 0	S naneseným SB_0,1
VIS			
254 nm			
365 nm	X		

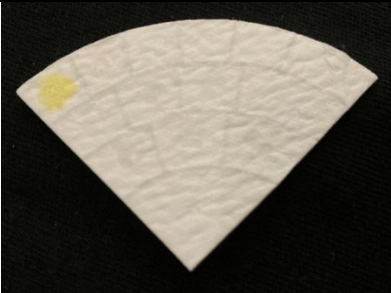


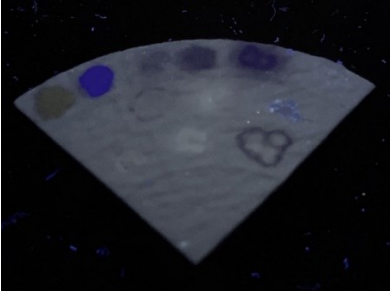
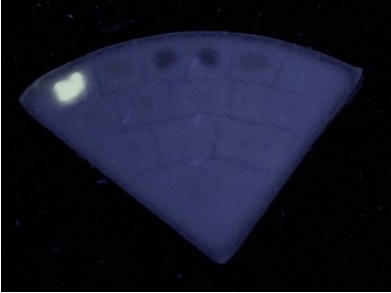
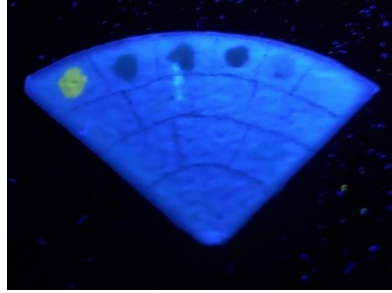
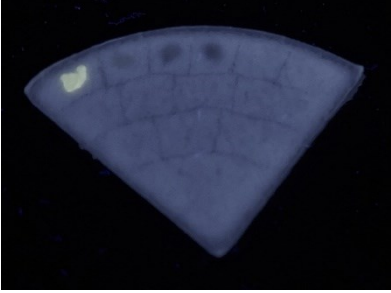
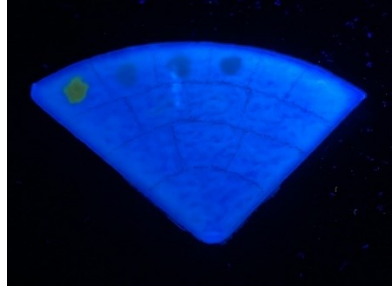
Příloha 5. Hodnocení senzoričkých vlastností latexu SB_0,1.

	Čistý skelný papír	S naneseným MB 0	S naneseným MB_0,005X
VIS			
254 nm			
365 nm	X		

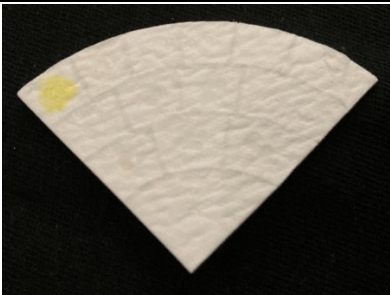


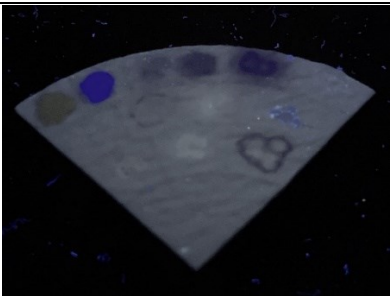
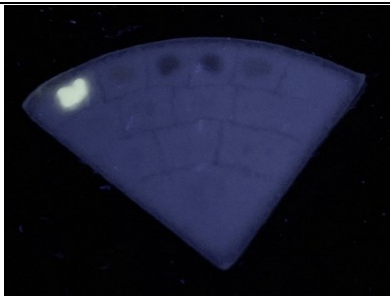
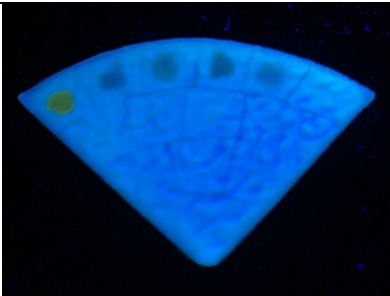
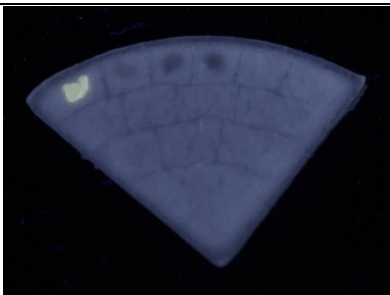
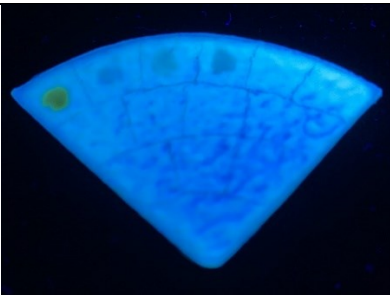
Příloha 6. Hodnocení sensorických vlastností latexu MB_0,005X.

	Čistý skelný papír	S naneseným MB 0	S naneseným MB_0,1X
VIS			
254 nm			
365 nm	X		

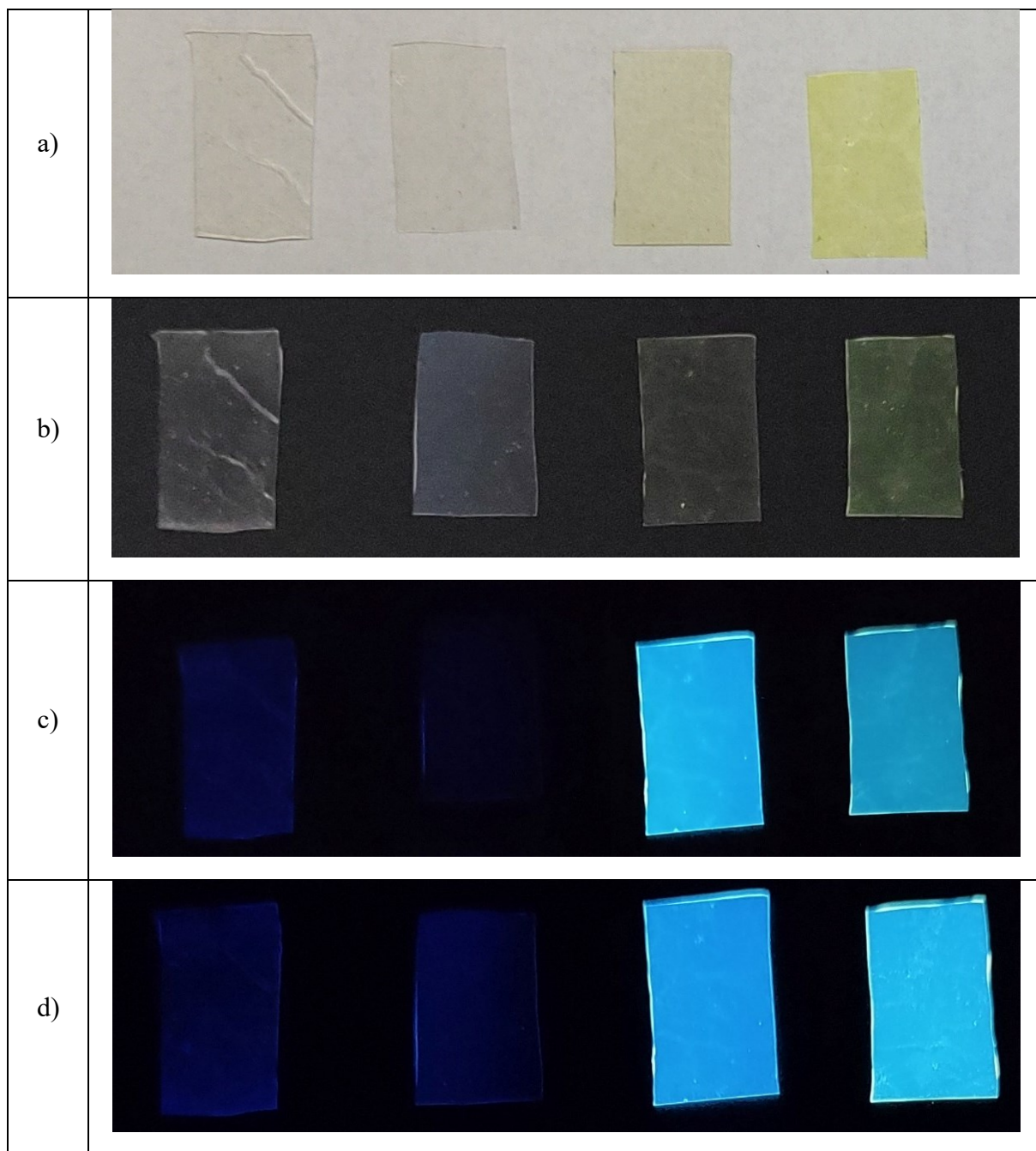
Příloha 7. Hodnocení sensorických vlastností latexu **MB_0,1X**.

	Čistý skelný papír	S naneseným MB 0	S naneseným SB_0,005
VIS			
254 nm			
365 nm	X		

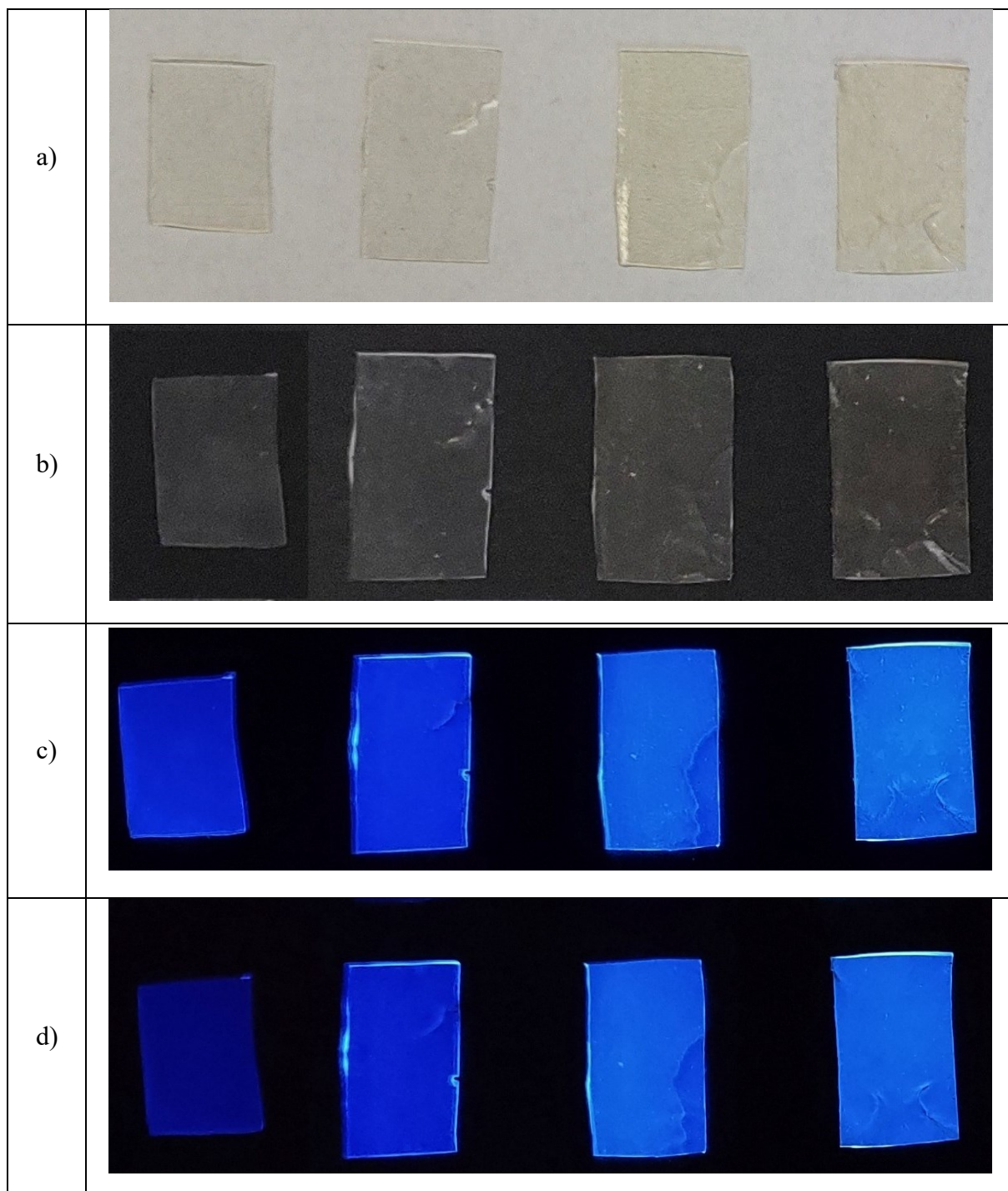
Příloha 8. Hodnocení senzoričkých vlastností latexu SB_0,005X.

	Čistý skelný papír	S naneseným MB 0	S naneseným SB_0,1X
VIS			
254 nm			
365 nm	X		

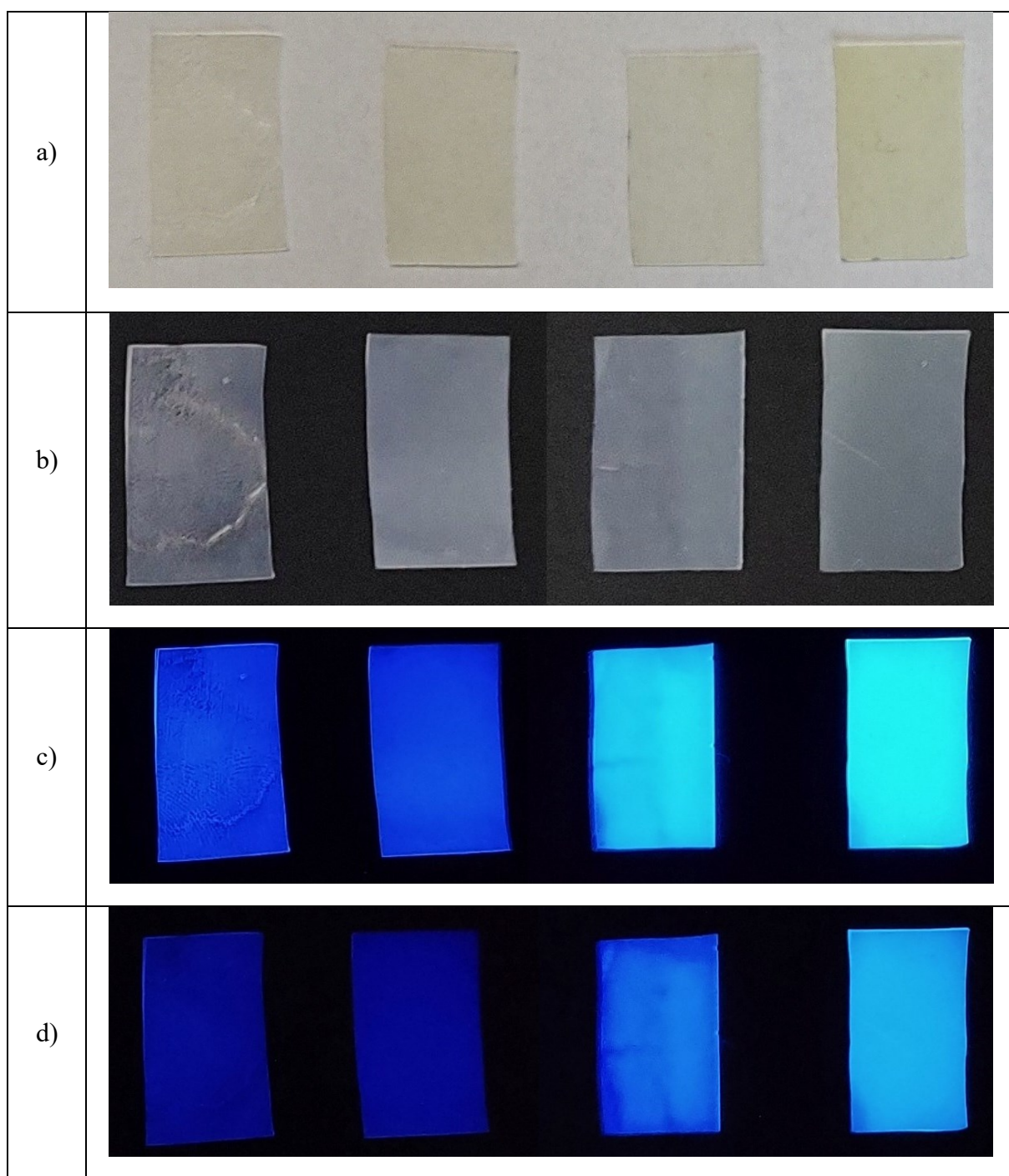
Příloha 9. Hodnocení senzoricích vlastností latexu SB_0,1X.



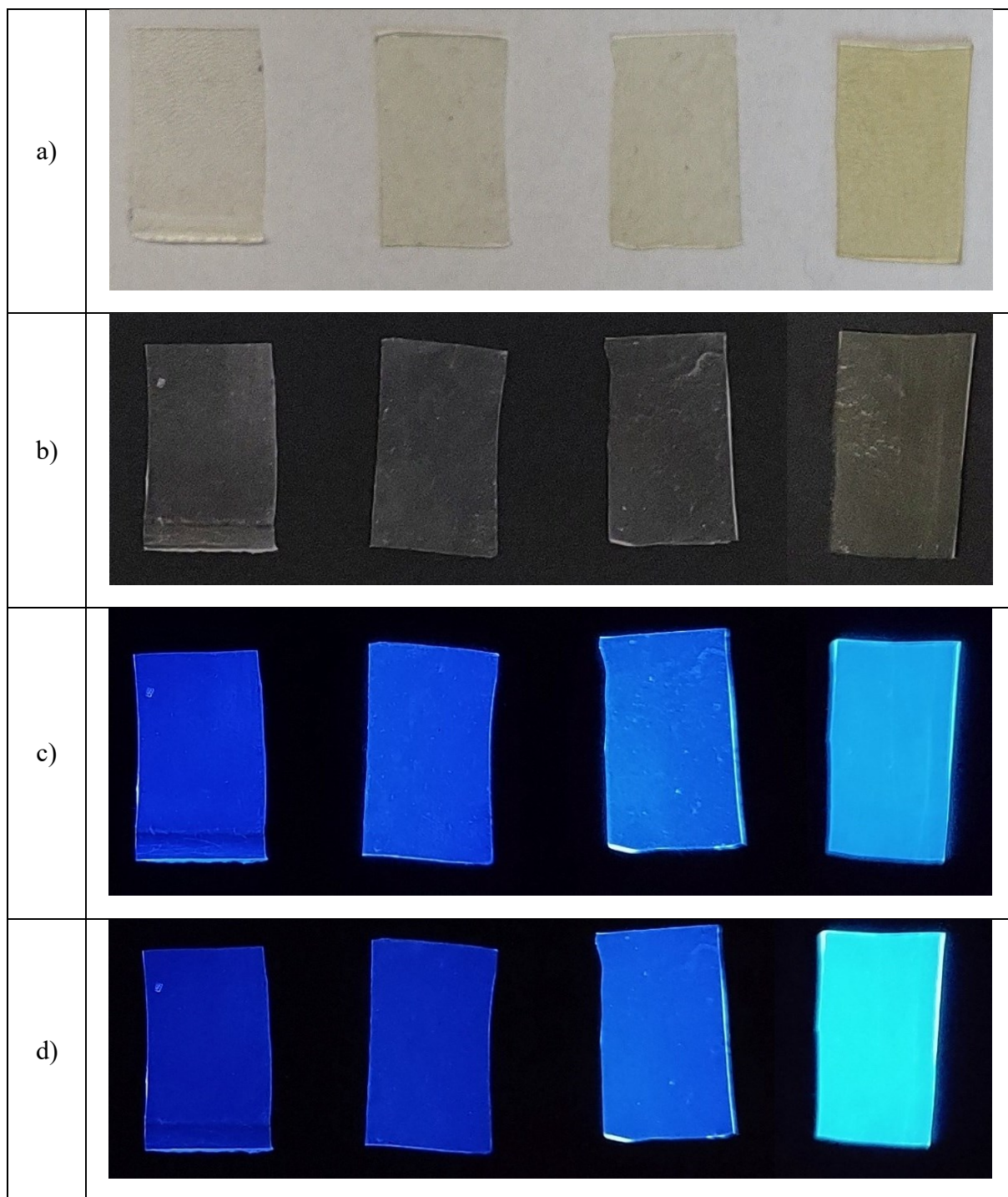
Příloha 10. Fotografie odlitých tělísek z připravených latexů: Zleva MB_0, SB_0, MB_0,1 AMA a SB_0,1 AMA. Dále a) pod viditelným světlem (bílé pozadí), b) pod viditelným světlem (černé pozadí), c) pod UV lampou 254 nm a d) pod UV lampou 365 nm.



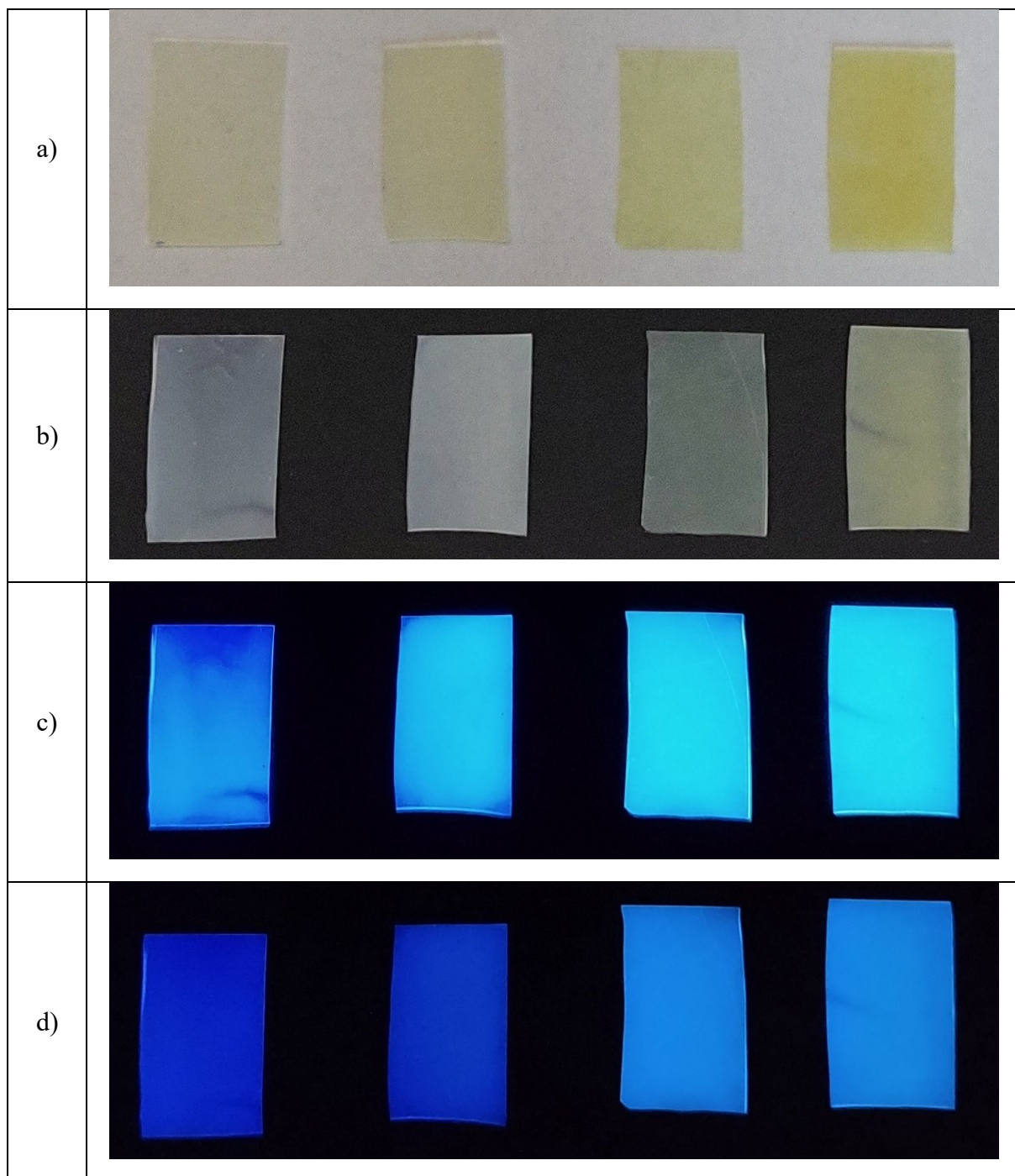
Příloha 11. Fotografie odlitých tělísek z připravených latexů: Zleva MB_0,005X; MB_0,01X; MB_0,05X a MB_0,1X. Dále a) pod viditelným světlem (bílé pozadí), b) pod viditelným světlem (černé pozadí), c) pod UV lampou 254 nm a d) pod UV lampou 365 nm.



Příloha 12. Fotografie odlitých tělísek z připravených latexů: Zleva SB_0,005X; SB_0,01X; SB_0,05X a SB_0,1X. Dále a) pod viditelným světlem (bílé pozadí), b) pod viditelným světlem (černé pozadí), c) pod UV lampou 254 nm a d) pod UV lampou 365 nm.



Příloha 13. Fotografie odlitých tělísek z připravených latexů: Zleva MB_0,005; MB_0,01; MB_0,05 a MB_0,1. Dále a) pod viditelným světlem (bílé pozadí), b) pod viditelným světlem (černé pozadí), c) pod UV lampou 254 nm a d) pod UV lampou 365 nm.



Příloha 14. Fotografie odlitých tělísek z připravených latexů: Zleva SB_0,005; SB_0,01; SB_0,05 a SB_0,1. Dále a) pod viditelným světlem (bílé pozadí), b) pod viditelným světlem (černé pozadí), c) pod UV lampou 254 nm a d) pod UV lampou 365 nm.

ÚDAJE PRO DATABÁZI KNIHOVNY

Název práce	Fotoemisivní polymery připravené emulzní polymerací
Autor práce	Vojtěch Nejman
Obor	Technologie výroby a zpracování polymerů
Rok obhajoby	2023
Vedoucí práce	doc. Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Konzultant práce	Ing. Jiří Tydlitát, Ph.D.
Anotace	Tato diplomová práce obsahuje literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem, která byla zásadní pro realizaci provedeného experimentu. Dále se zabývá polymerními senzory a jejich využitím a rovněž matricemi polymerních scintilátorů. V experimentální části je pak popsána syntéza fotoemisivních polymerů s využitím emulzní polymerace a jejich následná charakterizace. Charakterizace zhotovených polymerů je zaměřena na typické vlastnosti polymerů, jako např. molární hmotnosti, ale také na jejich luminiscenční a senzorické vlastnosti.
Klíčová slova	fotoemisivní polymery, emulzní polymerace, polymerní senzory, polymerní scintilátory