

HETEROGENNÍ RADIKÁLOVÉ POLYMERIZACE PRO PŘÍPRAVU POLYMERNÍCH ČÁSTIC – 2. ČÁST

PETR ŠÁLEK

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
salek@imc.cas.cz

Došlo 18.2.21, přijato 10.3.21.

Klíčová slova: heterogenní radikálová polymerizace, polymerní částice, nanočástice

Obsah

1. Úvod
2. Emulzní polymerizace
3. Inverzní emulzní polymerizace
4. Miniemulzní polymerizace
5. Inverzní miniemulzní polymerizace
6. Mikroemulzní polymerizace
7. Inverzní mikroemulzní polymerizace
8. Bezemulgátorová emulzní polymerizace
9. Závěr

1. Úvod

V první části přehledného referátu o heterogenních radikálových polymerizacích pro přípravu polymerních částic byly zmíněny techniky, které jsou běžně využívány pro přípravu polymerních mikročástic. V navazující části bude věnována pozornost emulzním polymerizacím, kterými se běžně získávají polymerní částice s velikostí v řádu nanometrů a lze jimi připravit polymery hydrofobní, hydrofilní, i amfifilní povahy. Emulzní polymerizace nacházejí významné uplatnění v průmyslu zejména pro výrobu nátěrových hmot a inkoustů. Nicméně se také hojně využívají ve výzkumu v rámci nanotechnologií, biotechnologií či biomedicíny. I v rámci druhé části přehledného referátu se zaměříme na základní a praktický popis různých typů emulzní polymerizace a jejich praktického využití.

2. Emulzní polymerizace

Rozvoj emulzní polymerizace souvisí s příchodem druhé světové války, který zapříčinil omezení dodávek přírodního kaučuku z jihovýchodní Asie, na kterém byla závislá německá průmyslová výroba. Přírodní kaučuk, také označovaný jako latex (tento název se běžně používá

k označení polymerních disperzí připravených emulzní polymerizací), je produktem kaučukovníku brazilského a jedná se o vodnou disperzi poly(isoprenových) částic. Právě snaha vypořádat se s nedostatkem přírodního kaučuku a uspokojit průmyslové a vojenské požadavky vedla k významnému rozvoji emulzní polymerizace pro průmyslové účely a výrobu polymerů na bázi polybutadienu, které mají vlastnosti podobné přírodnímu kaučuku¹.

Samotný pojem emulzní polymerizace zahrnuje několik technik. Jedná se o klasickou emulzní polymerizaci (dále jen emulzní polymerizace), miniemulzní polymerizaci, mikroemulzní polymerizaci, jejich inverzní analogie a bezemulgátorovou emulzní polymerizaci. Všechny tyto techniky jsou v přehledném referátu popsány. Z důvodu snadného odvodu reakčního tepla, nízké viskozity výrobných latexů s vysokým obsahem pevného podílu, možnosti kontrolovat výslednou velikost a morfologii polymerních částic, snadné izolace polymeru a přímého využití výrobních latexů v případě výroby nátěrových hmot představuje emulzní polymerizace hojně průmyslově využívanou techniku pro výrobu polymerních latexů. Dále je také nutné zmínit, že v porovnání s ostatními klasickými radikálovými polymerizacemi metoda emulzní polymerizace umožňuje dosáhnout vysokých polymerizačních rychlostí a připravit vysokomolekulární polymery. Technika nachází průmyslové uplatnění při výrobě nátěrových hmot, adheziv, materiálů pro elektroniku, v papírenství, stavebnictví, při výrobě obalových materiálů a v neposlední řadě také v biomedicině a biotechnologiích^{1–3}. Nejčastěji se vyrábějí homo- a kopopolymery na bázi 1,3-butadienu, styrenu, akrylonitrilu, vinylacetátu, či různých monomerů akrylátového typu².

Emulzní polymerizace může být provedena vsádkovým, semikontinuálním a kontinuálním způsobem, kde první uvedený je spíše využíván pro laboratorní účely a další dva způsoby převážně pro účely průmyslové³. Jedná se o metodu k přípravě ve vodě nerozpustných polymerních disperzí o velikosti částic o průměru od 50 do 500 nm. Polymerizační násada se obecně skládá z vody, vodorozpustného surfaktantu, monomeru (ve vodě buď málo rozpustného nebo zcela nerozpustného) a iniciátoru (nejčastěji vodorozpustného) a k tvorbě emulze dochází mícháním. K iniciaci se nejvíce využívá termický rozklad iniciátoru, a jak bylo uvedeno výše, nejběžněji se používají vodorozpustné iniciátory, např. persulfát draselný (KPS) nebo amonný (APS). Nicméně se v některých případech využívají i vodnerozpustné iniciátory (např. AIBN), když je například potřebné minimalizovat polymerizaci ve vodné fázi. Lze také využít redox iniciaci, pokud je nutné provádět polymerizaci při nižších teplotách^{2,4}. V případě emulzních polymerizací ve vodě za využití vodorozpustných iniciátorů klesá velikost výsledných částic s rostoucí koncentrací iniciátoru. Nicméně například přísadky roz-

pouštědla, které snižuje fázové napětí mezi kontinuální vodnou fází a disperzní fází (např. methanolu), má za následek, že s rostoucí koncentrací iniciátoru vzrůstá velikost částic, ale klesá jejich počet⁴. Stabilizátory (v zahraniční literatuře se také používají termíny surfaktant a emulgátor) se využívají ke snížení mezifázového napětí a zajištění koloidní stability disperze v koncentraci obecně vyšší, než je jejich kritická micelární koncentrace. K zajištění koloidní stability emulzních polymerizací se využívá elektrostatická, sterická nebo elektrosterická stabilizace. Pro účely stabilizace existuje velké množství různých stabilizátorů a jejich volba se vždy odvíjí od specifik daného polymerizačního systému. Z běžně používaných stabilizátorů však lze zmínit dodecylsírnan sodný (SDS), hydroxyethylcelulosa, poly(vinylalkohol) (PVA), poly(ethylenoxid) nonylfenylether, poly(akrylovou kyselinu) nebo různé blokované kopolymery schopné tvořit micely. Obecně s rostoucí koncentrací surfaktantu klesá velikost připravených částic. Avšak velmi vysoké koncentrace surfaktantu mohou opět vést k nežádoucí sekundární nukleaci^{1,5}.

Je známo, že emulzní polymerizace se skládá ze tří intervalů. První interval je označován jako nukleační fáze a bývá typicky ukončen do 5% konverze monomeru. Ve chvíli, kdy je nukleace ukončena, začíná druhý interval, ve kterém probíhá tvorba zralých částic a následný růst částic v přítomnosti kapek monomeru (velikost kapek okolo 1 až 10 μm). Tyto kapky fungují jako zásobárna monomeru a odtud molekuly monomeru difundují do rostoucích polymerních částic. V této fázi už nedochází ke tvorbě nových částic, jejich počet zůstává konstantní a fáze probíhá téměř konstantní rychlostí. Třetí interval začíná po vyčerpání kapek monomeru (při zhruba 40% konverzi monomeru) a pro růst částic se spotřebovává monomer přítomný v částicích. Z toho vyplývá, že největší část polymeru vzniká až ve třetím intervalu, kdy rychlost polymerizace postupně klesá a interval probíhá až do skončení polymerizace^{1,3}.

V souvislosti s prvním intervalem bylo navrženo a popsáno několik mechanismů nukleace částic; zde jsou uvedeny tři základní: micelární nukleace, homogenní nukleace a nukleace v kapkách monomeru. Tyto tři mechanismy mohou probíhat současně, kdy jeden může převažovat v závislosti na typu monomeru, koncentraci surfaktantu, polymerizační násadě a podmínkách polymerizace⁵. Micelární nukleace byla navržena Williamem D. Harkinsem (cit.⁶) a vyžaduje, aby koncentrace surfaktantu byla vyšší, než je jeho kritická micelární koncentrace. Většina surfaktantu se tedy nachází ve formě micel. Mechanismus předpokládá, že radikál po rozkladu iniciátoru vstupuje do monomerem zbotnalých micel surfaktantu, kde začíná polymerizace a dochází k tvorbě monomerem zbotnalých polymerních částic. K dodatečné stabilizaci těchto vznikajících částic dochází adsorbí molekul surfaktantu z micel, do kterých nevstoupil radikál. Nukleace je ukončena v okamžiku, kdy už v systému neexistují žádné volné micely a tím současně končí první interval. Nové vznikající radikály jsou pak zachytávány rostoucími polymerními částicemi, což už je součástí růstové fáze⁶. Nicméně současně poznatky naznačují, že k reakci mezi radikály inicia-

toru a molekulami monomeru dochází již ve vodné fázi, jelikož každý monomer, i hydrofobní, vykazuje určitou míru rozpustnosti ve vodě^{1,3,7,8}. Radikály iniciátoru tedy reagují s tou částí monomeru, která je rozpustná ve vodě, čímž se zahajuje polymerizace a začíná růst oligomerních radikálů. Jakmile tyto radikály dosáhnou jisté délky (takové oligomery se označují jako *z*-mery), kdy už jsou natolik hydrofobní, že opouštějí vodnou fází, vstupují do monomerem zbotnalých micel (nebo jsou jimi zachytávány), kde pokračují propagační reakce a dochází ke tvorbě nukleí³. V souvislosti s tím se také předpokládá, že rostoucí oligomerní radikál má amfifilní charakter (jeden konec z radikálu iniciátoru, který je hydrofilní a druhý konec z monomerních jednotek, který je hydrofobní). A vznik *z*-merů, okamžik, kdy opouštějí vodnou fází, může souviset také s tím, že rostoucí radikál začne být v určité chvíli natolik povrchově aktivní, že je zachycen monomerem zbotnalou micelou a vstupuje do ní⁹. Tyto monomerem zbotnalé micely se stávají hlavním místem, kde probíhá polymerizace. Vedle toho zde ještě existují kapky monomeru, které slouží jako zásobárna, odkud difundují molekuly monomeru do monomerem zbotnalých micel pro růst částic. V průběhu vzniku nukleí se také zvyšují požadavky na udržení koloidní stability a potřebný surfaktant je postupně spotřebováván z monomerem zbotnalých micel, jejichž počet klesá v průběhu polymerizace, protože z nich postupně vznikají primární nukleace. Jakmile jsou monomerem zbotnalé micely spotřebovány, je nukleační fáze ukončena a polymerizace přechází v růstovou fázi^{1,2,5}.

Homogenní nukleace, kterou popsal Robert M. Fitch, probíhá pod kritickou micelární koncentrací surfaktantu⁵. Oproti předchozímu typu nukleace, který probíhá v monomerem zbotnalých micelách, probíhá homogenní nukleace ve vodné fázi, kde nejprve dochází ke generování radikálů z iniciátoru, které poté reagují s molekulami monomeru rozpuštěnými ve vodě (kontinuální fázi). Během homogenní nukleace rostou oligomerní radikály až do kritické délky, která je větší než délka *z*-merů. Jakmile dosáhnou této kritické délky řetězce, přestávají být oligomerní radikály rozpustné v kontinuální fázi, začínají se srážet a vytvářejí nestabilní primární částice. Tyto primární částice postupně koagulují do zralých nukleí. Jak tyto primární částice, tak i vytvořená nukleace jsou zbotnalé monomerem. V průběhu prvního intervalu dochází k postupnému nárůstu počtu nukleí a v okamžiku, kdy jsou všechny oligomerní řetězce a primární částice zachyceny nukleí a již nedochází k tvorbě nových nukleí, je nukleační fáze u konce a začíná růstová fáze^{1,2}. Homogenní nukleace převažuje u více hydrofilních monomerů (např. methylmethakrylát) v porovnání se silně hydrofobními monomery⁵.

Nukleace částic může dále proběhnout v kapkách monomeru, kdy z vodné fáze do nich vstoupí oligomerní radikál a propagace probíhá až do okamžiku vzniku stabilních nukleí. Nicméně při emulzní polymerizaci má tato nukleace minoritní význam, jelikož monomerní kapky jsou velké a jejich počet je malý, a proto se v porovnání s monomerem zbotnalými micelami nedokážou významně zapojovat do záhytu oligomerních radikálů. Do určité míry

se tento způsob nukleace může uplatňovat během polymerizací při koncentraci surfaktantu pod jeho kritickou micelární koncentrací, a také v případě, kdy je dostatečně snížena velikost kapek monomeru, čímž se tyto malé kapky významněji zapojují do záchytu oligomerních radikálů a při nukleaci částic. To byl například základ pro vytvoření miniemulzní polymerizace^{1,10}.

V okamžiku, kdy je ukončena nukleace, začíná druhý interval, kdy dochází k růstu částic v přítomnosti monomerních kapek. Vytvořená nuklea se stávají místem polymerizace, rostoucí částice by měly být koloidně stabilní a nemělo by docházet k sekundární nukleaci. Přítomné kapky monomeru slouží jako zásobárna pro růst částic a druhý interval probíhá do okamžiku vyčerpání těchto kapek. Rychlost difuze molekul monomeru z kapek je vyšší než rychlost polymerizace v částicích¹.

Třetí interval začíná ve chvíli, kdy jsou spotřebovány kapky monomeru, což odpovídá přibližně 40% konverzi monomeru při vsádkovém uspořádání emulzní polymerizace. Z toho vyplývá, že většina polymeru je vytvořena až v tomto intervalu. Monomer se už nachází pouze v rostoucích částicích a jen velmi nepatrná část molekulárně rozpuštěného monomeru se ještě nachází ve vodné fázi. I v tomto intervalu zůstávají částice hlavním místem průběhu polymerizace a ta probíhá až do vyčerpání monomeru přítomného v částicích a skončení polymerizace. Je navíc známo, že v závislosti na použitém monomeru může během tohoto intervalu docházet k autoakceleraci¹.

Celý popis emulzní polymerizace je však mnohem komplexnější a složitější, což zahrnuje koloidní stabilitu vytvořené emulze, popis kinetických modelů emulzní polymerizace, existenci přenosových reakcí, terminační reakce, desorpce radikálů, vliv charakteru stabilizátoru na kinetiku emulzní polymerizace atd. Nicméně detailní popis emulzní polymerizace je nad rámec tohoto přehledového referátu a vše je možné dohledat v dostupné literatuře.

Emulzní polymerizací se také připravují různé kopolymeru ze dvou a více monomerů a principy uvedené výše platí i pro emulzní kopolymerizaci. Jen je nutné vzít v úvahu, že průběh celé kopolymerizace a vlastnosti výsledného kopolymeru budou významně ovlivněny mírou hydrofobicity, potažmo hydrofilicity, a také reaktivitou použitých monomerů.

3. Inverzní emulzní polymerizace

Emulzní polymerizace může být provedena v inverzním uspořádání, kdy je hydrofilní monomer (většinou vodný roztok monomeru) emulgován v hydrofobní kontinuální fázi. Využívá se pro výrobu vodorozpustných polymerů, protože v porovnání s roztokovou polymerizací poskytuje vyšší produktivitu tím, že umožňuje polymerizovat monomery ve vyšší koncentraci. Další výhodou je skutečnost, že připravené hydrofilní polymery jsou po vysušení velmi dobře rozpustné nebo dispergovatelné ve vodě a není třeba používat nadměrného míchání či zahřívání. Hydrofilní polymery připravené touto technikou nacházejí využití při flokulaci v procesu čištění odpadních

vod, při zpracování kalů, v papírenském průmyslu atd.^{11–13}.

Inverzní emulzní polymerizací je možné připravit polymerní latexy např. z *p*-vinylbenzensulfonátu sodného, akrylamidu, akrylové kyseliny, 2-sulfoethyl-akrylátu atd. K iniciaci se opět nejčastěji využívá termický rozklad iniciátoru za využití jak těch vodorozpustných (např. KPS, APS), tak i vodorozpustných (např. DBP, AIBN, di-lauroylperoxid). Z běžně používaných stabilizátorů (v zahraniční literatuře lze najít pod označením „water-in-oil emulsifier“) je možné zmínit sorbitan monostearát známý pod komerčním názvem SPAN 60, poly(oxyethylen) sorbitan trioleát (komerční název TWEEN 85). Jako kontinuální fázi lze použít *o*-xylen, toluen, cyklohexan^{11,14}.

Experimentálně bylo prokázáno, že výše popsané modely průběhu emulzní polymerizace platí s drobnými odlišnostmi i pro inverzní emulzní polymerizaci. Například u inverzní emulzní polymerizace jsou také monomerní kapky vedle monomerním zbotnalých micel hlavním místem polymerizace, protože v tomto uspořádání jsou monomerní kapky až o dva řády menší, čímž se při nukleaci částic dokáží efektivně účastnit záchytu rostoucích oligomerních radikálů^{11,15}. Navíc bylo zjištěno, že velikost výsledných částic se významně neliší od velikosti monomerních kapek a je tudíž velmi závislá na rychlosti míchání polymerizace, která spolu s koncentrací surfaktantu předurčuje velikost kapek monomeru. Oproti tomu velikost micel rychlostí míchání významně ovlivněna není¹⁵. V porovnání s emulzní polymerizací má průběh polymerizace v kapkách za následek vyšší rychlost polymerizace, což je také důsledkem vyšší míry autoakcelerace, která dále přispívá k větší míře agregace částic v průběhu polymerizace. Tuto nežádoucí agregaci je možné potlačit použitím vyšší koncentrace iniciátoru, což vede k potlačení autoakcelerace a následně přípravě polymerů s nižší molární hmotností^{12,13}. V porovnání s latexy připravenými klasickou emulzní polymerizací jsou inverzní latexy méně koloidně stabilní a mají tendenci rychleji sedimentovat z důvodu termodynamické nestability. Hydrofilní polymerní produkt má vyšší hustotu než hydrofobní kontinuální fáze, proto rychleji sedimentuje. Tato nevýhoda se může projevit při skladování polymerních disperzí nebo při jejich přepravě¹³.

4. Miniemulzní polymerizace

Miniemulzní polymerizace je do jisté míry podobná emulzní polymerizaci. Nicméně oproti emulzní polymerizaci je pro miniemulzní polymerizaci charakteristické, že je založena na vytvoření vysoce stabilní emulze obsahující velmi malé kapky monomeru ve velikosti od 30 do 500 nm (odtud název „miniemulze“). K vytvoření miniemulze nestačí běžná míchací zařízení, jako je tomu v případě emulzní polymerizace, ale využívají se ultrazvuková zařízení, vysokoúčinné dispergátory, vysokotlaké homogemizátory a mikrofluidní zařízení. Také je nezbytné zajistit, aby vytvořená miniemulze byla dlouhodobě stabilní, zabránilo se její degradaci molekulární difuzí (Ostwaldovo zrání) a koalescenci kapek. Toho lze docílit pomocí míchá-

ní v průběhu polymerizace, volbou vhodného stabilizátoru (např. SDS, poly(oxetylen)-*terc*-oktylfenyletheru známého pod komečným názvem Triton X405, neionogenního nonylfenoethoxylátu, poly(oxetylen)-hexadecyletheru známého pod komečným názvem Lutensol AT-50) a dále přidávkem kostabilizátoru, který také vykazuje povrchovou aktivitu (např. cetylalkohol). Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací stabilizátoru klesá velikost připravených částic. Degradaci miniemulze se navíc zabráňuje přidávkem vysoce hydrofobní látky k dispergované fázi. V zahraniční literatuře se tato hydrofobní látka označuje jako „hydrofób“ a používá se například hexadekan, hydrofobní barviva, komonomery, iniciátory. Minimální požadovaný molární poměr hydrofób/monomer je 1/250, aby byl vytvořen požadovaný osmotický tlak v kapkách, který převyší vliv vznikajících polymerních řetězců, a nedocházelo k Ostwaldovu zrání. Všemi těmito kroky se navíc docílí toho, že výsledný latex se významně neliší svou velikostí od velikosti miniemulze vytvořené na začátku polymerizace^{16–18}. Pro účely miniemulzní polymerizace se využívají hydrofobní iniciátory, např. AIBN (cit.¹⁹).

Klasicky se polymerizují monomery nerozpustné v kontinuální fázi (styren, akryláty, methakryláty, fluorované monomery apod.) a lze také připravit různé kopolymery, například na bázi styrenu, methylmethakrylátu, butylakrylátu či vinylacetátu. Nukleace částic primárně probíhá v emulgovaných monomerních kapkách, což už samo o sobě vyplývá z charakteristických rysů této techniky a jde o další typický aspekt této metody⁵. Tím se potlačuje průběh polymerizace ve vodné (kontinuální) fázi. Nicméně při nedostatečně intenzivní dispergaci kapek monomeru do miniemulze, která tak obsahuje větší kapky, může v systému zůstat volné množství surfaktantu, ze kterého vzniknou volné micely. To může vést k tomu, že se také během polymerizace začne významněji uplatňovat micelární nukleace. Homogenní nukleace se může výrazněji projevit při použití vodorozpustných iniciátorů nebo při kopolymerizaci hydrofobních monomerů s monomery, které vykazují vyšší rozpustnost ve vodě. Proto je v případě miniemulzní polymerizace potřeba minimalizovat přítomnost micel díky vhodné koncentraci surfaktantu a intenzitě dispergace, aby byla opravdu vytvořena miniemulze a ideálně veškerý surfaktant pokrýval povrch emulgovaných kapek monomeru. To lze ověřit z poměru počtu finálních částic ($N_{p,f}$) a počátečního počtu emulgovaných kapek monomeru ($N_{m,i}$); poměr $N_{p,f}/N_{m,i}$ by měl mít hodnotu kolem jedné v případě, že nukleace proběhla převážně v monomerních kapkách. Monomerní kapky jsou tedy primárním místem pro nukleaci částic a následné propagační reakce související s růstem polymerních částic. Proto miniemulzní polymerizace vykazují velmi vysokou polymerizační rychlost z důvodu velmi intenzivní nukleace a autoakcelerace^{17,19,20}.

Jako zajímavost lze uvést, že metoda miniemulzní polymerizace nachází uplatnění pro přípravu semikrystalického poly(akrylonitrilu). Tento homopolymer je nerozpustný ve svém monomeru, a proto je téměř nemožné jej připravit klasickou emulzní polymerizací (nukleované

částice nemohou růst při bobtnání monomerem). U miniemulzní polymerizace tento problém nenastává, protože každá kapka monomeru představuje místo polymerizace, čímž je možné připravit koloid na bázi poly(akrylonitrilu). Miniemulzní polymerizace je také vhodnou metodou pro přípravu amfifilních kopolymerů, kdy je hydrofilní část tvořena například z monomerních jednotek akrylové nebo methakrylové kyseliny²¹. Miniemulzní polymerizace přináší výhodu vysokých konverzí polymerizace a možnosti připravit polymery s vysokou molární hmotností, což je výhodou pro průmyslová využití²².

5. Inverzní miniemulzní polymerizace

Také miniemulzní polymerizace může proběhnout v inverzním uspořádání, kdy se pro vytvoření dostatečného osmotického tlaku v monomerních kapkách používá látka, která není rozpustná v hydrofobní kontinuální fázi. Tato látka se nazývá „lipofób“ a nejběžněji se používají vodorozpustné soli nebo nízkomolekulární elektrolyty, například 1 M NaCl a 5 M NaOH. Polymerizují se hydrofilní monomery, resp. jejich vodné roztoky, které jsou nejprve emulgovány podle stejného principu v nepolárních organických rozpouštědlech. Už samotná voda zde funguje jako „lipofób“, protože snižuje rozpustnost některých monomerů (např. akrylové kyseliny), které vykazují určitou rozpustnost v kontinuální fázi. Jako ta se nejčastěji používá cyklohexan nebo hexadekan. Z monomerů lze vyjmenovat 2-hydroxyethyl-akrylát, akrylamid, akrylovou kyselinu, *N*-isopropylakrylamid atd. Používají se surfaktanty, které jsou více rozpustné v kontinuální fázi. Nejběžněji používanými jsou Span 80, bis(2-ethylhexyl)-sulfosukcinát sodný (komerční název AOT) nebo blokový kopolymer poly[(ethylen-*co*-butylen)-*b*-poly(ethylenoxid)] a opět zde klesá velikost výsledných částic s rostoucí koncentrací surfaktantu. Inverzní miniemulzní polymerizace umožňuje použití jak vodorozpustných, tak vodonezpustných iniciátorů. Z toho pak vyplývá, že se reaktivní radikály generují v monomerních kapkách nebo v kontinuální fázi, odkud pak vstupují do monomerních kapek. Druhý případ má za následek, že se také může při polymerizaci projevit homogenní nukleace. Princip provedení inverzní miniemulzní polymerizace je totožný s přímou miniemulzní polymerizací. Výhodou inverzní miniemulzní polymerizace je skutečnost, že velikost výsledných částic je téměř totožná s velikostí emulgovaných kapek monomeru na začátku polymerizace, dále homogenní struktura a složení připravených koloidů, což se uplatňuje při přípravě kopolymerů nebo síťovaných částic při kopolymerizaci s vícefunkčním komonomerem (např. ethylendimethakrylát – EDMA, *N,N'*-metylenbisakrylamidem – MBA). Takto připravené polymery nacházejí uplatnění při výrobě papíru, při úpravě pitné vody, pro výrobu surfaktantů, kompatibilizátorů atd.^{21,22}.

6. Mikroemulzní polymerizace

Mikroemulze obecně představuje systém dvou nemísitelných kapalin v přítomnosti vhodného surfaktantu, vzniká samovolně za určitých podmínek a obsahuje velmi malé kapky (~ 10–30 nm). Je pro ni charakteristické, že je transparentní a termodynamicky a kineticky stabilní. Tyto unikátní vlastnosti daly základ pro vznik a rozvoj mikroemulzní polymerizace a odlišují ji od výše uvedených typů emulzní polymerizace. Aby byla vytvořena mikroemulze, systém musí obsahovat hydrofobní monomer (dispergovaná fáze) a vodu (kontinuální fáze) ve správném poměru. Iniciátor a surfaktant musí být přítomny v množství větším, než bylo uvedeno u předchozích typů emulzní polymerizace, tedy vysoko nad kritickou micelární koncentrací (~ 10 hm.%, vztaženo na celou polymerizační násadu), protože je potřeba stabilizovat větší mezifázovou plochu. Mikroemulzní polymerizaci se připravují polymery o vysoké molekulové hmotnosti a lze připravit latexy ze styrenu, methyl-methakrylátu, butyl-akrylátu atd. Oproti předchozím typům emulzní polymerizace se mikroemulzní polymerizaci připravují velmi malé částice s velikostí do 50 nm. Pro tuto techniku je typické, že výsledné částice mají velikost přibližně srovnatelnou s výchozími kapkami monomeru^{23,24}.

Mikroemulzní polymerizaci lze iniciovat jak fotochemicky, tak γ -zářením, ale nejběžnějším způsobem iniciace opět bývá termický rozklad iniciátoru, kdy lze využít jak vodorozpustné (např. APS, KPS, 2,2-azobis(2-amidinopropan) dihydrochlorid), tak i vodонераzpustné iniciátory (např. AIBN, DBP). Z běžně používaných surfaktantů lze zmínit cetyltrimethylamoniumchlorid, docecyltrimethylamoniumbromid, didodecylmethylamoniumbromid a SDS. V některých případech je nutné použít i kostabilizátor (např. hexanol, pentanol), jehož přítomnost má za následek snížení mezifázové energie a tvorbu menších kapek^{23–26}. Na začátku polymerizace se v polymerizační násadě nachází kontinuální fáze, iniciátor, emulgované kapky monomeru, volné micely a malá část volných kapek monomeru. Z dostupných informací je patrné, že neexistuje jednotný pohled na to, jakým mechanismem přesně probíhá mikroemulzní polymerizace. Každý systém má svá specifika a rozhodujícími faktory jsou zejména míra hydrofobicity monomeru, typ iniciátoru a poměry mezi kontinuální a dispergovanou fází. Existuje však shoda, že po iniciaci probíhá tato polymerizace současně ve všech fázích systému a těmi jsou kontinuální fáze, kapky monomeru a vznikající polymerní částice²⁷. Dále že by k nukleaci částic mělo primárně docházet v kapkách mikroemulze, a to zejména při použití vodонераzpustných iniciátorů a při polymerizaci vysoce hydrofobních monomerů. Avšak při použití vodorozpustných iniciátorů a u monomerů, které vykazují více než zanedbatelnou rozpustnost ve vodě (kontinuální fázi), se projevuje také homogenní nukleace. Nukleace v kapkách monomeru nebyla v případě mikroemulzní polymerizace potvrzena. Z experimentálních výsledků navíc plyne, že nukleace probíhá kontinuálně až do vysokých konverzí polymerizace a může probíhat i po dosažení maximální reakční rych-

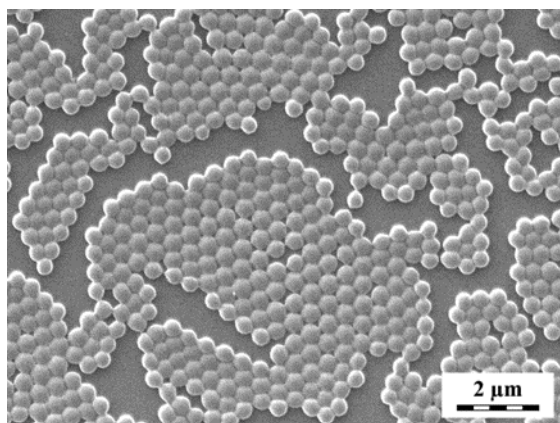
losti. Vyplyvá to ze skutečnosti, že se mikroemulze skládá z velmi vysokého počtu emulgovaných kapek monomeru, jejichž přítomnost redukuje transport monomeru, a tím se prodlužuje délka nukleační fáze^{23,25,26,28}. Navíc v průběhu polymerizace ztrácejí kapky mikroemulze svou termodynamickou stabilitu v důsledku přítomnosti vznikajícího polymeru a růst částic souvisí s rychlostí polymerizace a rychlostí transportu monomeru mezi různými micelami²⁹. Z dostupné literatury není patrný vliv koncentrace iniciátoru na velikost výsledných částic. Jsou případy, kdy nebyl zjištěn žádný vliv nebo – například při použití KPS – klesala velikost výsledných částic s jeho rostoucí koncentrací v polymerizační násadě. Bylo zjištěno, že rychlost polymerizace při použití vodorozpustných iniciátorů je vyšší. Rychlost polymerizace také roste s rostoucí koncentrací monomeru^{23,25,26}.

7. Inverzní mikroemulzní polymerizace

Inverzní mikroemulzní polymerizace se využívá zejména pro přípravu vodorozpustných vysokomolekulárních polymerů nebo kopolymerů, například na bázi akrylamidu nebo akrylátů. Tyto polymery nacházejí uplatnění jako flokulanty, adheziva a pro výrobu nátěrových hmot atd. Princip polymerizace je totožný s provedením mikroemulzní polymerizace, jen musí být proveden v inverzním uspořádání. To znamená, že dispergovanou fází je hydrofilní monomer nebo směr hydrofilních monomerů, resp. jejich vodný roztok, a kontinuální fází je hydrofobní kapalina, např. toluen, heptan, hexan. Iniciovat lze fotochemicky, nebo opět nejběžněji termickým rozkladem iniciátoru. Opět se využívají jak vodorozpustné (např. APS, KPS), tak vodонераzpustné iniciátory (např. AIBN)^{30–32}. Z běžně užívaných surfaktantů lze zmínit AOT, poly(ethylenoxid) laurylether (komerční název Brij30) atd. V případě inverzní mikroemulzní polymerizace se nevyžaduje přidavek kosurfaktantu³³. Výhodou této polymerizace je příprava hydrofilních polymerů, které jsou po vysušení velmi dobře rozpustné nebo dispergovatelné ve vodě.

8. Bezemulgátorová emulzní polymerizace

Jedná se o typ emulzní polymerizace, kdy se ke stabilizaci částic nepoužívá žádný surfaktant, což lze považovat za výhodu této polymerizace. Koloidní stabilita částic je v průběhu polymerizace zajištěna díky přítomnosti nabitě hydrofilní koncové skupiny polymeru, která pochází z ionizovatelného iniciátoru (např. KPS, APS) nebo také prostřednictvím polymerizace či kopolymerizace s monomery obsahující iontovou skupinu (např. styrenulfonát sodný, sulfoethylmethakrylát sodný). Bezemulgátorovou emulzní polymerizaci se připravují monodisperzní částice (obr. 1) o průměrné velikosti typicky 0,5–1 μm na bázi styrenu a jeho derivátů, glycidyl-methakrylátu, vinylacetátu, butylakrylátu. Polymery připravené touto technikou nacházejí opět uplatnění například pro výrobu adheziva a termoplastů^{34,35}.



Obr. 1. Poly(glycidyl-methakrylátové) částice připravené bez-emulgátorovou emulzní polymerizací ve vodě za použití iniciátoru persulfátu draselného

Polymerizační násada se skládá z vody (kontinuální fáze), vodorozpustného iniciátoru a vodnerozpustného monomeru, který je do podoby kapek dispergován mícháním. Absence stabilizátoru má za následek, že je možné polymerizovat jen omezené množství monomeru (maximálně do 10 hm.%), aby nedošlo k nežádoucí agregaci částic. Z předchozího odstavce vyplývá, že k iniciaci se opět nejvíce využívá termický rozklad iniciátoru. Jelikož i používané hydrofobní monomery vykazují jistou rozpustnost ve vodě, opět začíná polymerizace v kontinuální fázi a nukleační fáze probíhá dle mechanismu homogenní nukleace. Radikály iniciátoru reagují s monomerem a vznikají rostoucí oligomerní radikály. Od jisté délky svého řetězce se stávají nerozpustnými v kontinuální fázi a postupně koagulují a dochází k postupnému vzniku koloidně stabilních primárních částic. Samotná stabilní částice je vytvořena v okamžiku, kdy dosáhne dostatečného povrchového náboje díky dostatečnému množství iontových skupin na polymerním řetězci. V literatuře se uvádí, že v případě této polymerizace mohou v určité fázi rostoucí oligomerní radikály vytvářet micely, které díky své povrchové aktivitě přispívají ke stabilizaci systému při vzniku primárních nestabilních částic. Tyto micely jsou však stále složeny z rostoucích polymerních řetězců a ty v průběhu polymerizace a s prodlužující se délkou hydrofobního řetězce ztrácejí svůj stabilizační účinek a také následně koagulují do primárních nestabilních částic. Proto se lze domnívat, že jde o jakousi metafázi rostoucího polymeru. Po ukončení nukleace částic dochází k jejich růstu, který probíhá v monomerem zbotnalých částicích až do okamžiku vyčerpání monomeru^{34–37}. Velikost a výsledné vlastnosti částic jsou regulovány zejména koncentrací iniciátoru, iontovou silou kontinuální fáze a koncentrací monomeru. Vzrůstající koncentrace monomeru má za následek vznik menšího počtu větších částic. Naopak s rostoucí koncentrací iniciátoru klesá velikost výsledných částic, kterých je ale více z důvodu většího počtu radikálů po rozkladu iniciátoru na

začátku polymerizace. Navíc při vyšších koncentracích iniciátoru probíhá polymerizace rychleji. Je zde však důležité zmínit, že velmi nízká koncentrace iniciátoru vede k nežádoucí agregaci částic, protože není zajištěna dostatečná koncentrace iontových skupin na polymerních řetězcích pro potřebnou stabilizaci polymerizace. Proto i v tomto případě je nezbytné, aby nukleace částic proběhla dostatečně rychle a bez narušení, aby vznikly monodisperzní a kulovité částice. Bezemulgátorová polymerizace je velmi citlivá na rychlost otáček a teplotu polymerizace. Experimentálně bylo zjištěno, že jak při nadměrně vysokých otáčkách, tak při nízkých polymerizačních teplotách dochází ke zpomalení polymerizace, rozšíření distribuce velikosti výsledných částic nebo dokonce k nežádoucí agregaci částic³⁵. Přídavkem anorganických solí do kontinuální fáze lze regulovat iontovou sílu média. S nárůstem iontové síly média vzrůstá velikost výsledných částic. Nicméně dochází ke zpomalení polymerizace a při velmi vysoké koncentraci solí může dojít k nežádoucí agregaci částic³⁶. Technika dále umožňuje připravit síťované polymerní částice, kdy však lze provádět kopolymerizaci jen s velmi malým množstvím bifunkčního komonomeru, aby nedošlo k narušení přípravy uniformních individuálních částic. Jako bifunkční komonomer se nejčastěji využívá EDMA (cit.³⁸).

9. Závěr

Z druhé části přehledného referátu o radikálových polymerizacích pro přípravu polymerních částic vyplývá, že emulzní polymerizace jsou velmi širokým oborem polymerní chemie a skupinou metod, které lze využít pro přípravu velké škály různých polymerů. Nespornou výhodou emulzních polymerizací je možnost docílit vysokých konverzí polymerizace, přípravy vysokomolekulárních polymerů, částic s velikostí v řádech nanometrů a koloidně velmi stabilních disperzí. Jak již bylo několikrát zmíněno, emulzní polymerizace se běžně používají pro průmyslovou výrobu polymerů. Jejich využití v základním výzkumu polymerní chemie a pro rozvoj dalších výzkumných oborů hraje velmi významnou roli zejména v oblasti biomedicíny a nanotechnologií.

Celkově lze tedy shrnout, že příprava polymerních částic pomocí různých heterogenních polymerizací dopomohla a stále dopomáhá k rozvoji různých vědních oborů a průmyslu, a představuje tak velmi zajímavou, důležitou a nepostradatelnou oblast polymerní chemie.

Rád bych poděkoval kolegům Ing. Haně Mackové, Ph.D. a Mgr. Vladimíru Proksovi, Ph.D. za pomoc při editaci přehledného referátu.

Seznam použitých zkratk

AIBN	2,2'-azo-bis(isobutyronitril)
AOT	bis(2-ethylhexyl)-sulfosukcinát sodný
APS	persulfát amonný
DBP	dibenzoylperoxid
EDMA	ethylendimethakrylát

KPS	persulfát draselný
MBA	<i>N,N'</i> -metylenbisakrylamid
$N_{m,i}$	počáteční počet emulgovaných kapek monomeru
$N_{p,f}$	počet finálních částic
PVA	poly(vinylalkohol)
SDS	dodecylsírán sodný

LITERATURA

- Lovell P. A., Schrock F. J.: *Biomacromolecules* 21, 4396 (2020).
- Thickett S. C., Gilbert R. G.: *Polymer* 48, 6965 (2007).
- Asua J. M.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42, 1025 (2004).
- Liu B., Wang Y., Zhang M., Zhang H.: *Polymers* 8, 55 (2016).
- Chern C. S.: *Prog. Polym. Sci.* 31, 443 (2006).
- Nazaran P., Tauer K.: *Macromol. Symp.* 259, 264 (2007).
- Tauer K., Hernandez H., Kozempel S., Lazareva O., Nazaran P.: *Colloid Polym. Sci.* 286, 499 (2008).
- Chern C. S.: *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken 2008.
- Goicoechea M., Barandiaran M. J., Asua J. M.: *Macromolecules* 39, 5165 (2006).
- Hansen F. K., Ugelstad J.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 17, 3069 (1979).
- Vanderhoff J. W., Bradford E. B., Tarkowski H. L., Shaffer J. B., Wiley R. M., v knize: *Polymerization and Polycondensation Processes* (Platzer N. A. J., ed.), kap. Inverse Emulsion Polymerization. American Chemical Society, Washington 1962.
- Capek I., Fialová L., Berek D.: *Des. Monomers Polym.* 11, 123 (2008).
- Zhang J. M., Dong S. Q., Dong Y. Q.: PCT WO 2016/187177 A1.
- Capek I.: *Polym. J.* 36, 793 (2004).
- Vanderhoff J. W., DiStefano F. V., El-Aasser M. S., O'Leary R., Shaffer O. M., Visioli D. L.: *J. Dispersion Sci. Technol.* 5, 323 (1984).
- Landfester K.: *Annu. Rev. Mater. Res.* 36, 231 (2006).
- Asua J. M.: *Progress Polym. Sci.* 27, 1283 (2002).
- Landfester K., Schrock F. J., Kusuma V. A.: *C. R. Chimie* 6, 1337 (2003).
- Musyanovych A., Rossmannith R., Tontsch C., Landfester K.: *Langmuir* 23, 5367 (2007).
- Capek I., Chern C. S., v knize: *New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies* (Dušek K., ed.), kap. Radical Polymerization in Direct Mini-Emulsion Systems. Springer-Verlag, Berlin 2001.
- Landfester K., v knize *Colloid Chemistry II* (Antonietti A., ed.), kap. Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis. Springer-Verlag, Berlin 2003.
- Capek I.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 156, 35 (2010).
- Bléger F., Murthy A. K., Pla F., Kaler E. W.: *Macromolecules* 27, 2559 (1994).
- Pavel F. M.: *J. Dispersion Sci. Technol.* 25, 1 (2004).
- Antonietti M., Bremser W., Müschenborn D., Rosenauer C., Schupp B., Schmidt M.: *Macromolecules* 24, 6636 (1991).
- Capek I.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 253 (1999).
- Tauer K., Ramírez A. G., López R. G.: *C. R. Chimie* 6, 1245 (2003).
- Capek I., Janíčková S., Donescu D., Sarov Y., Rangelow W.: *Polym. J.* 38, 264 (2006).
- Al-Sabagh A. M., Kabel K. I., El-Din M. R. N., Elsharaky E. A.: *Egypt. J. Pet.* 21, 81 (2012).
- Candau F., Zekhnini Z., Heatley F., Franta E.: *Colloid Polym. Sci.* 264, 676 (1986).
- McAllister K., Sazani P., Adam M., Cho M. J., Rubinstein M., Samulski R. J., DeSimone J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 124, 15198 (2002).
- Lebon F., Grandfils C., Jérôme R., Barakat I., Sartore L.: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 703, 1 (2001).
- Candau F., Leong Y. S., Pouyet G., Candau S.: *J. Colloid Interface Sci.* 101, 167 (1984).
- Wang Y. M., Pan C. Y.: *Colloid Polym. Sci.* 277, 658 (1999).
- Song Z., Poehlein G. W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 28, 2359 (1990).
- Juang M. S. D., Krieger I. M.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 14, 2089 (1976).
- Telford A. M., Pham B. T. T., Neto C., Hawkett B. S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 51, 3997 (2013).
- Zasoňka B. A., Šálek P., Procházková J., Müllerová S., Svoboda J., Petrovský E., Proks V., Horák D., Šafařík I.: *Sci. Rep.* 9, 1543 (2019).

P. Šálek (*Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Prague*): **Heterogeneous Radical Polymerization for Preparation of Polymer Particles – Part II**

Heterogeneous radical polymerizations include several polymerization techniques allowing to prepare polymer particles from various vinyl monomers. These polymerizations, namely suspension, dispersion, precipitation, and emulsion polymerization, as well as swelling techniques, have been widely used for the lab- and industrial-scale preparation of important polymers, for example polystyrene, poly(styrene-co-divinylbenzene), poly(vinyl acetate), poly(vinyl chloride), polymethacrylates. Typical characteristics of each of the polymerizations predetermine a selection of monomer, initiator, solvent, stabilization, and define the final particle size, particle size distribution, and particle morphology. On the other hand, they also limit the utilization of the given polymerization. In the first part of the review, the basic polymerization techniques for the preparation of microparticles were described. The second part of the review is dedicated to the fundamental theoretical and practical features and specific aspects of emulsion polymerizations, which are used for the preparation of various polymer particles having their size in the nanometer range.

Keywords: heterogeneous radical polymerization, polymer particles, nanoparticles