

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE AKRYLOVÝCH ESTERŮ PVAL
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PVAL ACRYLIC ESTERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

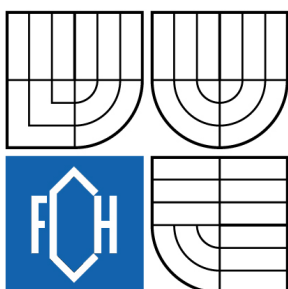
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KAROLÍNA HYNŠTOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE AKRYLOVÝCH ESTERŮ PVAL

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PVAL ACRYLIC ESTERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

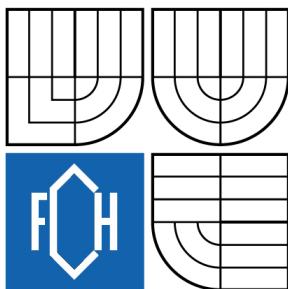
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

KAROLÍNA HYNŠTOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0126/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	Hynštová Karolína	
Studijní program	Spotřební chemie (M2806)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí diplomové práce	Ing. Petr Dzik, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce	doc. Ing. Michal Veselý, CSc.	

Název diplomové práce:

Příprava a charakterizace akrylových esterů PVAI

Zadání diplomové práce:

- 1) Vypracujte literární rešerši na téma zavedení nenasycených polymerizovatelných skupin do makromolekuly PVAI
- 2) Prostudujte esterifikační reakci mezi kyselinami akrylovou a methakrylovou a PVAI
- 3) Prostudujte vlastnosti připravených derivátů PVAI

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Karolína Hynštová
student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Příprava a charakterizace akrylových esterů PVAI

BRNO 2008

KAROLÍNA HYNŠTOVÁ

ABSTRAKT

Práce se zabývá detailním studiem esterifikační reakce mezi polyvinylalkoholem a kyselinami akrylovou a methakrylovou. Cílem je příprava makromerů obsahující boční (meth)akrylové skupiny navázané na páteřní makromolekule PVA. Pozornost bude věnována zejména časovému průběhu esterifikační reakce a vlivu složení reakční směsi na stechiometrii výsledného produktu a jeho vlastnosti.

ABSTRACT

The diploma thesis deals with a detailed study of the esterification reaction between PVAI and acrylic and methacrylic acids. The goal is to prepare PVAI-based macromers bearing (meth)acrylic moieties bound to PVAI macromolecular backbone. Attention will be paid especially to equilibrium establishing times and to the influence of reaction mixture composition on the properties of resulting products.

KLÍČOVÁ SLOVA

PVAI, esterifikace, kyselina akrylová, methakrylová, makromery

KEYWORDS

PVAI, esterification, acrylic, methacrylic acid, macromers

HYNŠTOVÁ, K. Příprava a charakterizace akrylových esterů PVAI. Brno, 2008. 61 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu spotřební chemie. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dzik Ph. D.

Prohlášení

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem ve své práci neporušila autorská práva (ve smyslu Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

.....
podpis diplomanta

Poděkování

Chtěla bych velmi poděkovat Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za vedení při vypracování této diplomové práce. Dále děkuji Doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. za ochotné vedení konzultací týkajících se tématu mé diplomové práce.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Příprava polymerů.....	8
2.1.1 Polymerace	9
2.1.2 Polyadice.....	9
2.1.3 Polykondenzace	10
2.2 Modifikace polymerů	10
2.2.1 Fyzikální modifikace	10
2.2.2 Mechanochemická modifikace	10
2.2.3 Chemická modifikace	11
2.3 Příprava polymerních sítí	11
2.3.1 Sítování	11
2.3.2 Klasifikace výstavby polymerních sítí.....	12
2.4 Polyvinylalkohol (PVAI).....	12
2.4.1 Výroba PVAI	12
2.4.2 PVAI a jeho vlastnosti	13
2.4.3 Použití PVAI.....	15
2.4.4 Modifikovaný PVAI	15
2.5 Termické chování polymerů	19
2.5.1 Teplota skelného přechodu	20
2.6 Analytické metody stanovení.....	22
2.6.1 Ultrafialová a viditelná spektrofotometrie.....	22
2.6.2 Infračervená spektroskopie.....	24
2.6.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC).....	26
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1 Použitá zařízení a chemikálie	28
3.1.1 Chemikálie.....	28
3.1.2 Zařízení a vybavení laboratoře	28
3.1.3 Software.....	28
3.2 Příprava analyzovaných vzorků	29
3.2.1 Modifikace polyvinylalkoholu kys. methakrylovou ve vodném prostředí	29
3.2.2 Modifikace polyvinylalkoholu kyselinou akrylovou ve vodném prostředí.....	31
3.2.3 Modifikace PVAI kyselinou methakrylovou v bezvodém prostředí	32
3.2.4 Modifikace PVAI kyselinou akrylovou v bezvodém prostředí	33
3.2.5 Příprava polymerních filmů pro měření IR	34
3.2.6 Příprava vzorků pro DSC.....	35
3.3 Analýza připravených produktů	35
3.3.1 Stanovení stupně konverze	35
3.3.2 Měření IR spekter	38
3.3.3 Stanovení teploty skelného přechodu	38

4	VÝSLEDKY A DISKUSE	39
4.1	Modifikace polyvinylalkoholu KMA ve vodném prostředí	39
4.1.1	UV-VIS spektrofotometrie	39
4.1.2	Infračervená spektroskopie	41
4.1.3	Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	42
4.2	Modifikace polyvinylalkoholu KA ve vodném prostředí.....	43
4.2.1	UV-VIS spektrofotometrie	43
4.2.2	Infračervená spektroskopie	45
4.2.3	Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	46
4.3	Modifikace polyvinylalkoholu KMA v bezvodém prostředí.....	47
4.3.1	UV-VIS spektrofotometrie	48
4.3.2	Infračervená spektroskopie	50
4.3.3	Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	50
4.4	Modifikace polyvinylalkoholu KA v bezvodém prostředí.....	51
4.4.1	UV-VIS spektrofotometrie	52
4.4.2	Infračervená spektroskopie	54
4.4.3	Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	54
4.5	Srovnání vodného a bezvodého prostředí	55
4.5.1	Esterifikace za použití vody jako rozpouštědla	55
4.5.2	Esterifikace za použití DMSO jako rozpouštědla.....	56
5	ZÁVĚR	58
6	LITERATURA	60

1 ÚVOD

Poly(vinylalkohol) byl objeven v roce 1915 F. Klattem a to zmýdlením polyvinylacetátu žíravou sodou. Získání PVAI bylo poprvé popsáno v roce 1924 W. O. Hermannem a W. Haehnelem a průmyslová výroba byla započata ve letech 1920. Dalším kdo zkoumal vlastnosti tohoto polymeru byl H. Staudinger, který vykonával rozsáhlé vědecké experimenty a nejvíce přispěl k objasnění struktury polyvinylalkoholové makromolekuly a mechanismu polymerních reakcí¹.

PVAI zaujímá mimořádné místo mezi syntetickými polymery. Jedná se o polymer vinyl alkoholu, který ovšem neexistuje ve volné formě a všechny polyvinylalkoholy jsou vyráběny polymerizací vinyl acetátu¹. Je dobře rozpustný v polárních rozpouštědlech. Díky špatné rozpustnosti PVAI v organických rozpouštědlech jsou jeho deriváty připravovány ve vodném prostředí^{2, 3} a to především z ekologických a ekonomických důvodů.

PVAI je využíván v chemickém průmyslu jako ochranný koloid pro suspenzní polymerace, též pro výrobu vláken, papíru, lepidel, aj. Důležitou roli hraje také při výrobě hydrofilních gelů, jež se využívají na implantáty, kontaktní čočky nebo tkáňové náhrady.

Chemická modifikace je důležitým procesem pro získání polymerů s novými vlastnostmi. Vlastnosti modifikovaných polymerních materiálů i jejich struktura se charakterizují analytickými metodami jako je UV spektrofotometrie, infračervená spektroskopie a titrační stanovení počtu acetátových skupin, které umožňují zjistit, zda má vzniklý polymer požadované vlastnosti a k jakým změnám při reakci dochází.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Příprava polymerů

Polymer je látka sestávající z molekul jednoho nebo více druhů atomů nebo skupin spojených navzájem v tak velkém počtu, že řada fyzikálních a chemických vlastností této látky se nezmění přidáním nebo odebráním jedné nebo několika konstitučních jednotek. Typickým příkladem jednoduchého polymeru může být polyethylen, jehož vzorec lze zapsat (Obr. 1).



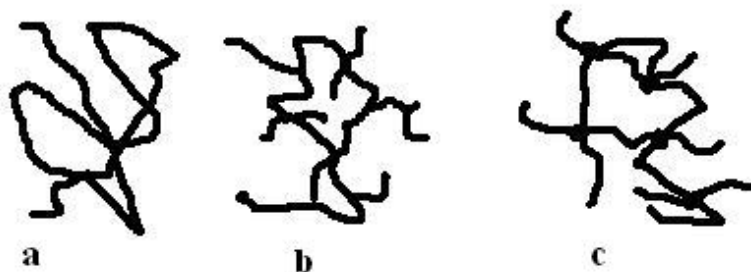
Obr. 1 *Příklad jednoduchého polymeru*

Monomer je výchozí látka používaná k výrobě makromolekulárních látek polymerů, jsou to například ethen a propen. Aby mohlo dojít k vytvoření makromolekuly, musí výchozí monomer (nízkomolekulární látka) obsahovat reaktivní skupiny a musí mít schopnost vytvořit se sousedními skupinami alespoň dvě chemické vazby.

Homopolymer je polymer složený z chemicky stejných jednotek s výjimkou koncových. Příklad: PE, PVC, PMMA.

Kopolymer vzniká syntézou dvou nebo několika odlišných monomerů, kopolymery se rozdělují podle umístění monomerních jednotek v makromolekulách na statistické, alternační, blokové a roubované. Příklad: PA66, reaktoplasty.

Makromolekulární látky vznikají vhodným spojováním malých molekul ve větší. Podmínkou pro vznik makromolekulárních látek je, aby navzájem reagovaly sloučeniny alespoň jednofunkční v případě polyadice a polykondenzace, nebo sloučeniny s alespoň jednou dvojnou vazbou, jak je tomu v případě radikálové polymerace. Reakce jednofunkční sloučeniny s vícefunkční nevede ke vzniku polymeru. Z dvojfunkčních molekul monomerů vznikají makromolekuly s lineárními řetězci, když se na syntéze polymeru podílí také trojfunkční nebo vícefunkční monomer dochází k větvení a ke vzniku zesíťovaných makromolekul (Obr. 2).



Obr. 2 *Znázornění makromolekul lineárního (a), rozvětveného (b) a zesíťovaného (c) polymeru*

Reakce, kterými vznikají makromolekulární látky, lze rozdělit podle různých hledisek. Nejdůležitější je dělení podle mechanismu na stupňové a řetězové polyreakce. V praxi se

polyreakce často dělí fenomenologicky na tři skupiny a to na *polymerace*, *polyadice* a *polykondenzace*⁴.

2.1.1 Polymerace

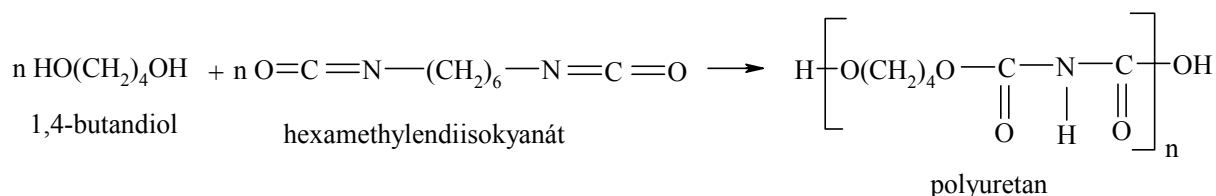
Polymerace je řetězová polyreakce, při které z malých molekul (monomerů) vznikají vysokomolekulární látky (polymery). Chemické složení polymeru je stejné jako chemické složení monomeru. Produktem polymerace je makromolekulární řetězec. Rychlost polymerace a velikost vznikajících makromolekul je dána rychlostmi jednotlivých dílčích dějů, ze kterých se proces polymerace skládá a to iniciací, propagací a terminací. Pro zahájení polymeračního procesu je nutné přivést do systému určité množství energie, tzv. aktivační energie, která převádí částice reagující látky do aktivní formy, v níž jsou schopny příslušné chemické reakce. Molekuly monomeru lze aktivovat účinkem tepla, záření nebo iniciátorem. Označíme-li aktivovanou molekulu iniciátoru I^* a molekulu monomeru M , můžeme jednotlivé děje probíhající při polymeraci vyjádřit následovně:



Podle druhu aktivovaných částic rozlišujeme polymeraci radikálovou, iontovou a koordinační⁶. Podle způsobu provedení se dělí např. na blokovou, roztokovou, suspenzní, emulzní. Stereospecifickou se nazývá polymerace, při níž vznikají prostorově pravidelně uspořádané makromolekuly. Radiační polymerizace je iniciována ozářením monomerů⁵.

2.1.2 Polyadice

Polyadice je stupňová reakce, při které reagují dva různé monomery s různými funkčními skupinami. Jeden monomer musí obsahovat proton (kyselý vodík), který může uvolnit ze své funkční skupiny. Uvolněný proton se přesune na druhý monomer a tím dojde ke spojení obou monomerů. Tento děj se neustále opakuje. Pro polyadici je charakteristický přesun protonu v řetězci. Nevzniká vedlejší produkt, rychlost reakce je malá. Složení konečného produktu se neliší od složení výchozí směsi. Narozdíl od polymerace poskytuje však polyadice strukturu základního článku produktu odlišnou od struktury výchozích látek.



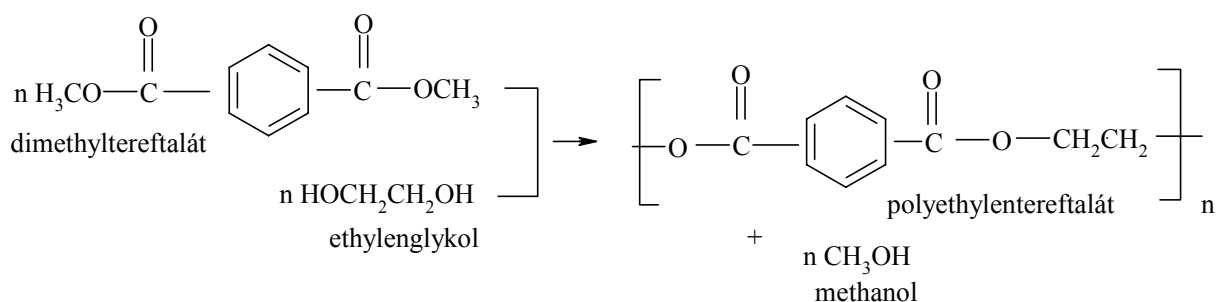
Obr. 3 Vznik polyuretanu

2.1.3 Polykondenzace

Polykondenzace je stupňová reakce, při které reagují dva stejné nebo různé monomery, které obsahují dvě nebo více reakčních funkčních skupin. V průběhu reakce nevzniká jenom polymer, ale i nízkomolekulární produkt (např. voda, methanol, amoniak). Rychlost reakce je malá (i několik hodin). Jednotlivé dílčí děje probíhající při polykondenzaci mají převážně rovnovážný charakter a neliší se aktivační energií ani reakční rychlostí.

Rozdíl mezi polymerací a polykondenzací je v tom, že produkt polymerace má stejné chemické složení jako původní výchozí látka, kdežto produkt polykondenzace má jiné chemické složení než nízkomolekulární látky, ze kterých vznikl⁶.

Významnými produkty polykondenzačních reakcí jsou polyamidy nebo polyestery.



Obr. 4 Vznik polyethylenetereftalátu

2.2 Modifikace polymerů

Modifikace polymerů je velmi široký pojem, který zahrnuje velký počet způsobů fyzikálních a chemických přeměn polymerů. Jedná se o záměrnou přeměnu polymerů prováděnou za účelem získání nového polymerního materiálu s odlišnými vlastnostmi. Vzhledem ke stále stoupajícím nárokům na vlastnosti polymerů v souvislosti se stále se rozšiřujícími oblastmi jejich využití význam modifikace polymerů neustále vzrůstá.

2.2.1 Fyzikální modifikace

Jedná se o nejjednodušší způsob modifikace, který ovšem nabývá stále širšího uplatnění. Mechanickým míšením dvou nebo více polymerů se získají směsi s vynikajícími mechanickými vlastnostmi.

2.2.2 Mechanochemická modifikace

K mechanochemické modifikaci polymerů dochází reakcí aktivních částic, které vznikají při mechanické destrukci makromolekulárních řetězců. Používá se při ní v podstatě dvou základních metod:

- *mechanické degradace směsi polymerů*
- *mechanické degradace polymeru v přítomnosti monomeru.*

V prvním případě vznikají modifikované polymery kombinací makroradikálů, popřípadě reakcí makroradikálů s mechanicky aktivovanými polymerními řetězci.

Ve druhém případě vznikající makroradikály iniciují polymeraci přítomného monomeru.

V obou případech probíhá současně řada reakcí, které vedou mimo jiné ke vzniku roubovaných nebo blokových kopolymerů, které se liší strukturou a délkou bloků. Výsledný produkt není ze strukturního hlediska ani zdaleka jednotný a jednoznačně definovatelný. Obvykle je pro tento druh kopolymeru, obsahujícího různé zastoupení uvedených struktur spolu s homopolymery, používán název interpolymery.

2.2.3 Chemická modifikace

Chemickou modifikací polymerů rozumíme úmyslnou přeměnu chemické struktury působením účinných chemických látek nebo reakčních podmínek. Z hlediska délky makromolekulárních řetězců lze chemické reakce polymerů rozdělit na :

- *reakce probíhající za zachování střední molekulové hmotnosti polymeru, které nazýváme polymer-analogické přeměny*
- *reakce vedoucí ke změnám střední molekulové hmotnosti polymeru, reakce probíhající při mechanochemické modifikaci a reakce probíhající při síťování polymerů⁶.*

Vliv sousedních funkčních skupin způsobuje, že modifikační reakce na polymeru neprobíhá statisticky, nýbrž zipovým mechanismem – postupná reakce, kontrolovaná sousední skupinou⁷.

Chemická modifikace je mocným nástrojem k obdržení polymerů s novými vlastnostmi a proto vzrůstá pole jejích aplikací⁸.

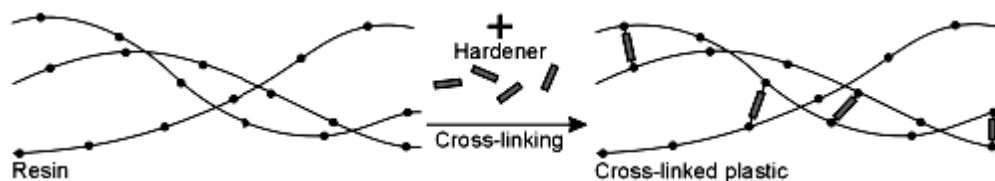
2.3 Příprava polymerních sítí

2.3.1 Síťování

Jde o vzájemné spojování polymerních řetězců za vzniku prostorové sítě (Obr. 5). Polymer obsahující v řetězci reaktivní místa je schopen reagovat se síťovacím činidlem za vzniku chemických příčných vazeb. Příčná vazba spojuje strukturní jednotky různých řetězců. Má-li molekula síťovacího činidla více reaktivních míst, vznikne polyfunkční příčná vazba. Molekuly síťovacího činidla se v některých případech stávají součástí příčné vazby, v jiných případech síťovací činidlo pouze přinutí reaktivní místa strukturních jednotek ke vzájemnému spojení, aniž by se molekula síťovacího činidla stala součástí příčné vazby. Proto také považujeme za příčnou vazbu jakékoliv spojení dvou nebo více strukturních jednotek různých řetězců makromolekul v jednom místě bez ohledu na chemickou povahu vzniklého uzlu.

V prvním stádiu síťovacího procesu vzrůstá nejprve molekulová hmotnost polymeru, aniž by vznikla trojrozměrná polymerní síť. Při jisté koncentraci příčných vazeb se však objeví první stopy trojrozměrné struktury – gelu, systém se nachází ve svém bodě gelování. Při jakékoliv vyšší koncentraci příčných vazeb se pak polymer skládá ze dvou složek a to gelu, který je nerozpustný ve všech rozpouštědlech a solu, který je rozpustný a dá se vyextrahovat. V bodě gelace se vlastnosti polymeru výrazně mění.

Zesíťováním ztrácejí polymery rozpustnost, tavitelnost a termoplasticitu a naopak získávají tvarovou stálost za zvýšených teplot. Čím hustěji je polymer sesíťován, tím obtížněji do něj vnikají nízkomolekulární látky, tím více klesá jeho botnavost a navlhavost⁶. Hydrofobní charakter síťovaného PVAI vzrůstá se stupněm substituce⁹.



Obr. 5 Polymerní síťování

2.3.2 Klasifikace výstavby polymerních sítí

Podle mechanismu vzniku:

- *Stupňové reakce.* Účastní se jich všechny skupiny jak v monomerech, tak i v oligomerech. Typickým příkladem je polykondenzace nebo stupňovitá polyadice.
- *Iniciované řetězové reakce.* Typickým příkladem je řetězová síťovací kopolymerace, patří sem i některé iontové reakce.

Podle funkčnosti výchozích složek:

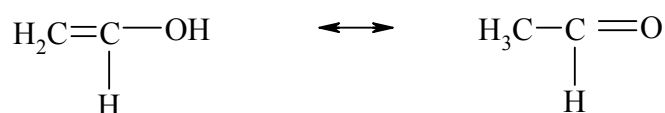
- *Složky s vysokou funkčností.* Síťování (vulkanizace) existujících polymerních řetězců, kde každá monomerní jednotka primárních řetězců může být spojena příčnou vazbou s jinou jednotkou.
- *Jednotky s nízkou funkčností.*

Mechanismus síťovací reakce a charakter výchozích složek určují rozsah intramolekulárních reakcí při vzniku sítě.

2.4 Polyvinylalkohol (PVAI)

2.4.1 Výroba PVAI

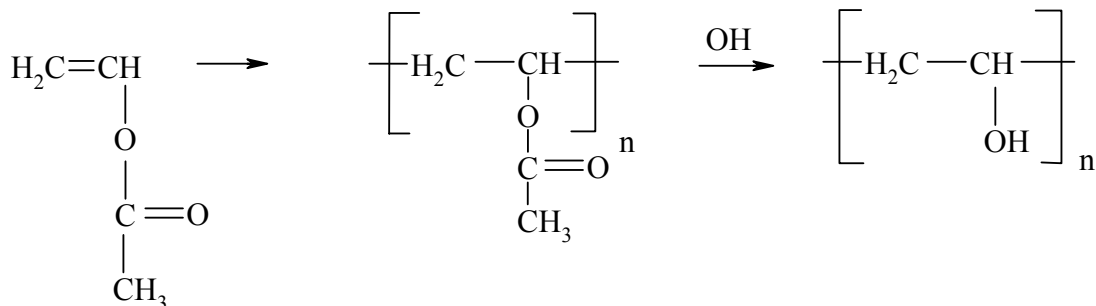
Polyvinylalkohol je polymer, který nelze získat polymerací jeho monomeru vinylalkoholu, z důvodu jeho nízké stability. Ta má za následek spontánní tautomerizaci a to na konstituční formu acetaldehyd (Obr. 6).



Obr. 6 Tautomerizace vinylalkoholu a acetaldehydu

Proto je PVAI připravován hydrolýzou polyvinylesterů, kde jsou jako monomery používány vinylestery, které jsou polymerizovány na poly(vinylestery) a z tohoto důvodu obsahuje vždy jisté množství polyvinylacetátových skupin, které tento polymer modifikují a

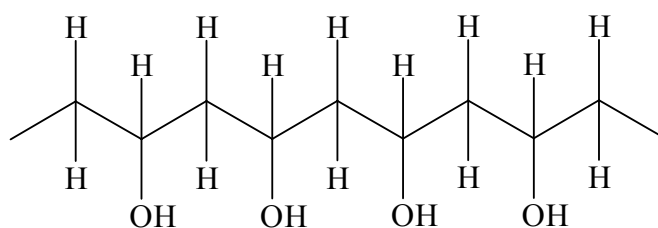
jsou příčinou jeho dosti proměnných vlastností. Tato metoda chrání hydroxylové skupiny před tautomerizací. Pro zmydelnění se také používají: vinylacetát, vinyltrifluoracetát a jiné. Různou koncentrací katalyzátoru, odlišným reakčním časem a teplotou lze přizpůsobit obsah zbylých acetylových skupin.



Obr. 7 Výroba PVal z vinylacetátu

2.4.2 PVal a jeho vlastnosti

Abychom pochopili vztah mezi strukturou a vlastnostmi polyvinylalkoholu, je velmi důležité znát strukturu polymerního řetězce. Za předpokladu, že k polymerizaci vinylacetátu dochází v sekvenci „hlava-pata-hlava-pata“, získáme PVal s 1,3-glykolovou strukturou, proto má pak získaný PVal následující ideální strukturu:



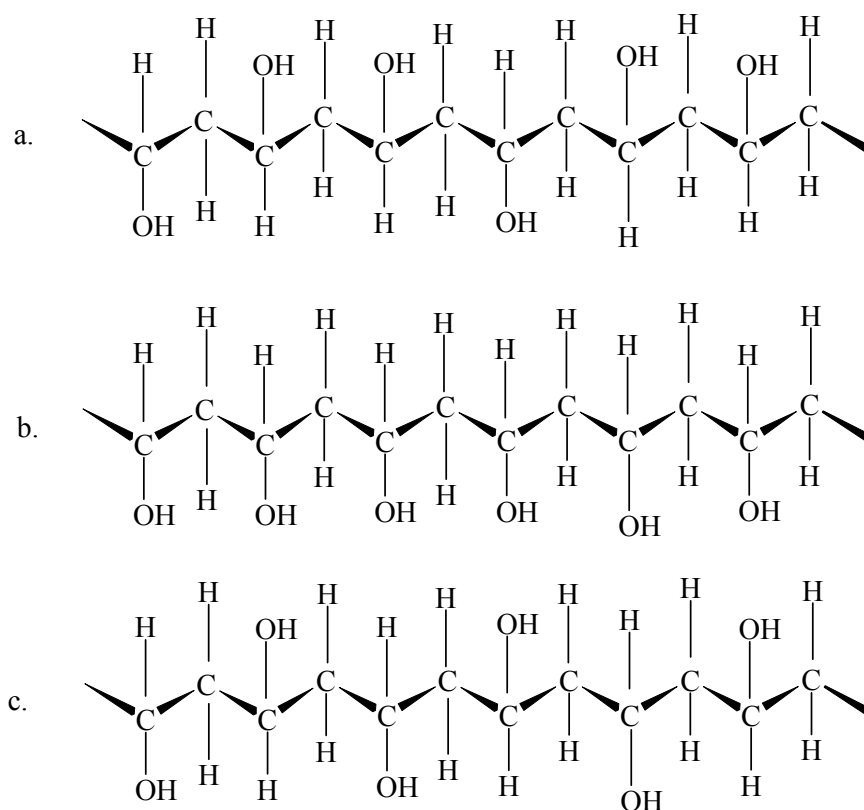
Obr. 8 Část ideální makromolekuly PVal

Lze však zaznamenat mnohé odchylky od ideální makromolekuly, mezi něž patří především tyto:

- *Přítomnost 1,2-glykolové struktury.* Vinylacetát nemusí polymerizovat jen podle vzoru, ale může docházet čas od času k polymeraci v sekvencích „hlava-hlava-pata-pata“, kde po následné hydrolýze získáme PVal s 1,2-glykolovou strukturou.
- *Karbonylové skupiny.* Bylo dokázáno chemickými reakcemi a spektrálními analýzami, že v polyvinylalkoholu mohou být přítomny po skončení reakce aldehydové skupiny. Zejména tam, kde je zaznamenána přítomnost acetaldehydu během polymerizace vinylacetátu, je zvýšený výskyt počtu karbonylových skupin.

- *Větvení.* Při polymerizaci vinylacetátu lze zaznamenat mírné větvení PVAI. Čím větší je rozsah reakce, tím větší je i větvení polymeru. Rozlišujeme dva typy větvení a to: větvení acetylového řetězce a větvení primárního řetězce.
- *Stereoregularita.* Rozlišujeme tři výsledná uspořádání makromolekuly v prostoru viz. (Obr. 9):
- *ataktické uspořádání* – nepravidelné rozmístění skupin po stranách
- *syndiotaktické uspořádání* – střídavé rozmístění skupin po stranách
- *isotaktické uspořádání* – jednostranná orientace.

Stereoregularita PVAI molekuly závisí na podmínkách výroby a má přímý vztah ke krystalinitě, značně ovlivňuje fyzikální vlastnosti výsledného polymeru.



Obr. 9 Ataktický (a), syndiotaktický (c) a isotaktický (b) segment PVAI makromolekuly

Polyvinylalkohol je typický syntetický, ve vodě rozpustný polymer, produkováný v množství přibližně 800 000 t ve světě v roce 1995¹⁰. Jedná se o bílou hmotu, práškovitého nebo šupinkovitého charakteru. Hlavními veličinami ovlivňujícími jeho fyzikální vlastnosti jsou polymerační stupeň a stupeň hydrolýzy. Na trhu můžeme nalézt dva hlavní typy produktů, se stupněm hydrolýzy asi 98 mol. % a se stupněm hydrolýzy 87 až 89 mol. %. Obě skupiny zahrnují produkty s polymeračním stupněm 500 až 2500. Úplně hydrolyzovaný PVAI má bod tání 228 °C a T_g 85 °C. Jeho rozpustnost závisí na polymeračním stupni – čím vyšší je polymerační stupeň, tím hůře se PVAI rozpouští. Rozpustnost je také ovlivněna stupněm hydrolýzy. Úplně hydrolyzovaný PVAI poskytuje při stejném polymeračním stupni viskóznější roztoky než částečně hydrolyzovaný. PVAI se stupněm hydrolýzy pod 88 % je ve

vodě lépe rozpustný za nižších teplot než při zvýšené teplotě. Mnohé anorganické soli srážejí PVAI z vodných roztoků. Alkoholy PVAI botnají. V nepolárních rozpouštědlech a v olejích není PVAI rozpustný ani při zvýšené teplotě. PVAI je použitelný v rozmezí teplot -50 až 130 °C. Je málo termoplastický a nad teplotu 220 °C se rozkládá. Odolává organickým kyselinám, neodolává však vodným roztokům anorganických kyselin a alkalických hydroxidů¹¹.

2.4.3 Použití PVAI

PVAI je syntetický polymer, který se obecně využívá pro průmyslové, zdravotnické a potravinářské aplikace¹². Používá se jako ochranný koloid zajišťující stabilitu polymerních disperzí (je proto vhodný díky své rozpustnosti ve vodě a vysoké viskozitě vodných roztoků), pomáhá stabilizovat emulze proti koagulaci a podstatně přispívá k jejich specifickým vlastnostem. Díky jeho absorpci na povrchu chrání emulze před mechanickým namáháním, před mrazem a nebo naopak vysokými teplotami¹. Dále nachází uplatnění např. jako zahušťovadlo při výrobě inkoustů a razítkovacích barev, k přípravě lepidel, pro impregnaci papíru, kde funguje jako ochranný prostředek proti tukům a rozpouštědlům a zvyšuje vazebnou sílu mezi pigmentem a vláknem. Využívá se jako separační prostředek při zpracování nenasyčených polyesterových pryskyřic, v textilním průmyslu¹¹ k vyztužování vláken, která jsou pak lépe odolná proti mechanickému namáhání, v potravinářském průmyslu (ovocná želé, zahušťování polévek) a ve zdravotnictví (chirurgické nitě, hydrofilní gely). Slouží též jako přísada do detergentů a čistících prostředků, kde funguje jako zahušťovadlo, ze stejných důvodů se využívá i v kosmetice, k přípravě očních linek, krémů na obličej i ruce, pletťových masek apod. Síťovaný PVAI se využívá ve speciálních odvětvích, kde je vyžadována velká mechanická síla, jako vlákna a jako hydrogely, tam kde se vyžaduje velký obsah vody¹².

2.4.4 Modifikovaný PVAI

Modifikované polyvinylalkoholy lze získat několika způsoby. K jejich přípravě můžeme využít karboxylové monomery, sulfonační monomery a také kationtové monomery. Ve všech těchto případech dochází ke vzniku modifikovaných polyvinylalkoholů, které se liší ve svých vlastnostech. Rozdíly jsou zřejmé především v rozpustnosti látek, jejich viskozitě a reaktivitě.

Obecně jsou známy čtyři způsoby přípravy modifikovaných polymerů²⁴:

- *Polymerní směsy, slitiny*
- *Kopolymerizace*
- *Sekundární reakce*
- *Roubování*

2.4.4.1 Sekundární reakce

Jedná se o děj, kdy makromolekula polymeru podléhá chemické reakci a transformuje se na modifikovanou makromolekulu. Pro modifikaci PVAI se využívá jen zřídka, především pro velké náklady²⁴. Využitím optimálních reakčních podmínek lze získat správně modifikovaný PVAI¹².

Mezi sekundární reakce patří především esterifikace, jedná se o rovnovážnou chemickou reakci mezi alkoholem a kyselinou, nebo jejím derivátem, za vzniku esteru a vody. Následkem malé reaktivity karbonylové skupiny reagují karboxylové kyseliny s alkoholy jen pomalu. Esterifikace je urychlována přítomností kyseliny a rovnováha posunována ve prospěch esteru odstraňováním vody. Rychlost esterifikace karboxylové kyseliny je tím vyšší, čím je pozitivnější její karbonylový uhlík, tzn. čím je kyselina silnější. Rychlost esterifikace klesá se zvětšujícím se objemem alkylového zbytku, vázaného na karboxylovou skupinu, a se zvětšujícím se objemem molekuly alkoholu¹³.

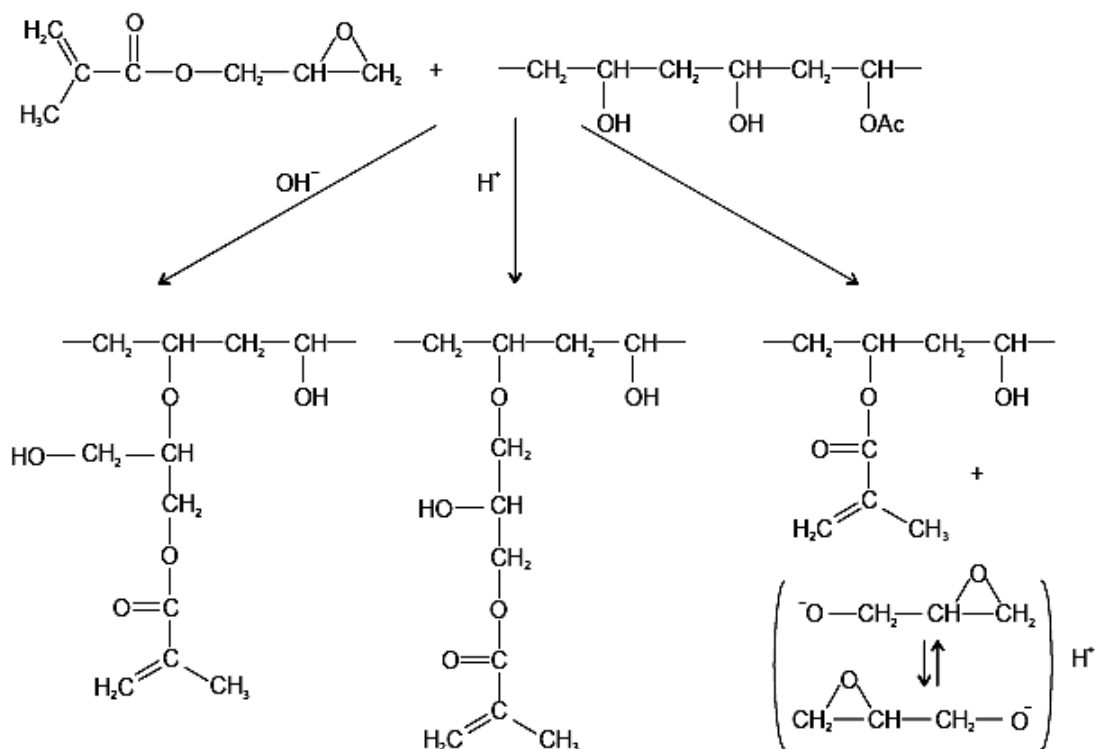
2.4.4.2 Příprava hydrofilních sítí

V historii byly hydrogelové sítě syntetizovány z různých druhů hydrofilních polymerů a různými mechanismy síťování. Zesíťované gely mají často rozdílné vlastnosti založené na typu metody síťování, která je použita (např. chemické nebo fyzikální síťování), stejně tak jako na faktu, že každá metoda s sebou přináší vlastní omezení a přínosy, závisující na požadovaném využití gelu¹⁴.

Polymerizací zesíťované fotoreaktivní systémy založené na PVAI mohou být rozděleny do dvou hlavních skupin, podle typu vazby, kterou je větvičí nenasycená skupina vázána k páteřní makromolekule PVAI. Pokud je tato vazba stálá, jedná se o permanentní kovalentní vazbu a výsledná 3D síť je také permanentního charakteru a nepodléhá stárnutí ani degradaci²². Pokud je vazba snadno hydrolizovatelná, tak síť je degradovatelná.

Sekundární hydroxylová skupina PVAI snadno podstupuje různé druhy esterifikačních reakcí, z nichž většina má jen experimentální význam, bez praktického využití. Není možné syntetizovat ester homogenní esterifikací PVAI a odpovídající kyseliny ve vodném prostředí³.

Glycidyl methakrylát (GMA) je jedinečnou sloučeninou a to díky své dvojí funkčnosti. Kromě aktivované dvojné vazby C=C methakrylátu obsahuje vysoce reaktivní epoxy skupinu. Proto je schopný polymerizovat jak radikálově tak kationtově. Za účelem modifikace PVAI je epoxy skupina využívána k připojení částí k páteři PVAI, zatímco akrylát zůstává nedotčený pro radikálovou síťovací polymerizaci (Obr. 10).



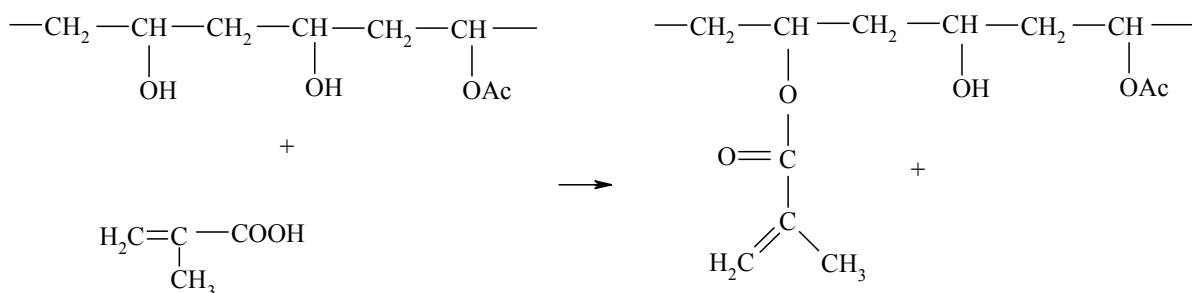
Obr. 10 Reakce PVAI s GMA

Zbylé alkoholové skupiny lze využít pro fyzikální síťování mezi sousedními polymerními řetězci a formovat tak 3D síť značné stability¹⁵.

Postranní alkoholové skupiny na každé opakující se jednotce je možno navázat a esterifikovat akrylovou skupinou a tento produkt pak síťovat fotoiniciovanou polymerací. Tyto polymerace poskytují různé výhody s ohledem na vytváření gelu, zahrnující rychlý průběh za fyzikálních podmínek a časo-prostorovou kontrolu polymerizačního procesu¹⁹.

Akrylová a methakrylová kyselina jsou důležitými monomery a monomerními prekursory pro množství průmyslových procesů. PVAI s navázanou methakrylovou skupinou se osvědčil jako ochotně polymerizací sesíťovatelný, nicméně esterifikační reakce PVAI je dosti obtížná²². Funkcionalizace PVAI přidavkem nenasyčených skupin, má velký význam, neboť lze díky ní získat síťované materiály s vlastnostmi, které závisí na stupni a podmínkách síťování¹². Čas reakce a vstupní teplota jsou velmi důležité pro začlenění methakrylových skupin do PVAI¹⁶.

Esterifikační reakce je popsána na obrázku (Obr. 11):



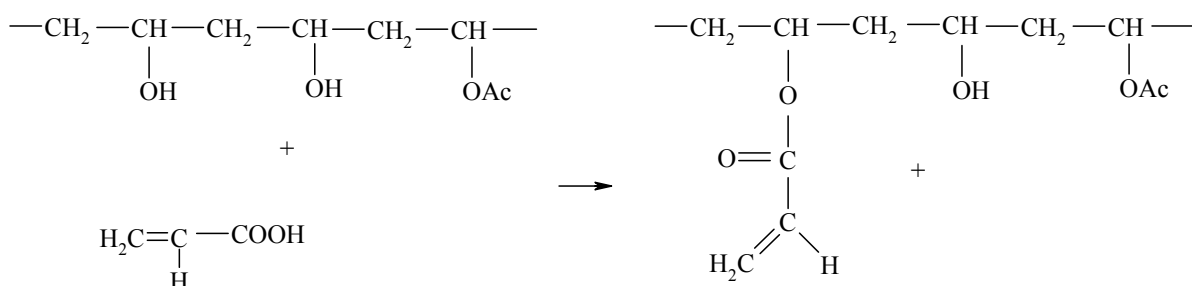
Obr. 11 Esterifikace PVAl kyselinou methakrylovou

Získaný produkt poly(vinyl alkohol)-co-(vinyl methakrylát) je ve vodě rozpustný polymer obsahující rozdílné množství methakrylátových jednotek. Stupeň konverze může být prakticky ovlivněn složením reakční směsi²².

Kyselina methakrylová je nízkomolekulární karboxylová kyselina, která se v malém množství vyskytuje volně přírodě, v oleji heřmánku římského. Je žíravá, dráždivá, s nepříjemně štiplavým zápachem, rozpustná v teplé vodě a mísitelná s většinou organických rozpouštědel.

Za zvýšené teploty ochotně polymerizuje s katalytickým množstvím silné kyseliny, např. s kyselinou chlorovodíkovou. Polymer tvoří hmotu keramického vzhledu, rozpustnou v alkoholu.

Průmyslově se využívá k přípravě esterů, známých jako methakryláty, které mají široké uplatnění a využití, především jako plastické hmoty¹⁷.



Obr. 12 Esterifikace PVAl kyselinou akrylovou

Kyselina akrylová, nebo-li kyselina vinylmravenčí je nejjednodušší nenasycenou karboxylovou kyselinou. V čisté formě je bezbarvou kapalinou, s charakteristickým štiplavým zápachem, dráždivá a žíravá k pokožce. Při kontaktu s očima způsobuje silné popálení rohovky. Při inhalaci par může způsobit bolest hlavy nebo plicní edém.

Je mísitelná s vodou, alkoholy, ethery a chloroformem. Za přítomnosti kyslíku rychle polymerizuje. Vyrábí se průmyslově z propylenu, plynného produktu ropných rafinérií.

Podléhá reakcím typickým pro karboxylové kyseliny, při reakci s alkoholem vytváří odpovídající ester. Estery a soli akrylové kyseliny jsou známy jako akryláty. Akrylové estery ochotně reagují mezi sebou nebo dalšími monomery, reakcí na dvojně vazbě a vytvářejí tak

homopolymery a kopolymery, které se využívají při výrobě plastů, obalů, povlaků, nátěrů, lepidel a gum¹⁸.

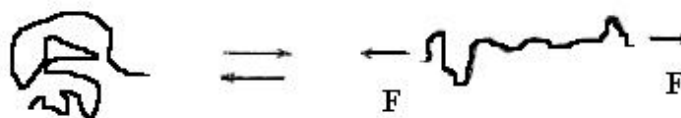
Polyvinylalkoholové deriváty popsané výše mají široký rozsah uplatnění. Všechny mají schopnost rychlého vytvoření pevného, pružného, elastického, permanentního, kovalentně vázaného gelu z kapaliny. K procesu gelace dochází za velmi mírných podmínek.

Výzkumy studují vliv hustoty síťování ve vztahu ke stupni bobtnání gelu, termodynamice a propustnosti¹⁹. PVAI je velmi dobře biokompatibilní a díky těmto vlastnostem jsou jeho hydrogely vhodné pro široké využití a to především v oblasti výzkumu kontaktních čoček, tkáňových náhrad, zahušťování enzymů, apod.

2.5 Termické chování polymerů

Vlastnosti polymerů jsou výrazně závislé na teplotě. Polymery se mohou vyskytovat v různých fyzikálních stavech (*krystalickém, sklovitém, kaučukovitém a plastickém*), mezi nimiž existují tzv. *izofázové přechody* (dané teplotou tání T_m , teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tečení T_f)⁴.

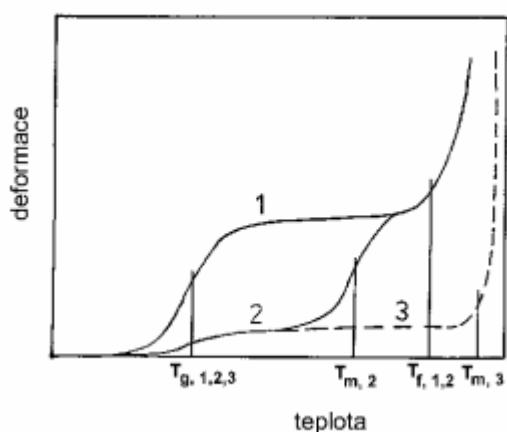
Amorfní polymery jsou neuspořádané soustavy makromolekul, které mají nahodile polosbalenou, klubkovitou konformaci (Obr. 13). Pohyb segmentů a konformační přeměny, které probíhají intenzivně při vyšších teplotách se s klesající teplotou zpomalují. Při teplotě skelného přechodu T_g vnitřní rotace a pohyb segmentů prakticky ustávají a tvar každého řetězce „zamrzne“ v dané konformaci.



Obr. 13 Vliv vnější síly na polosbalené klubko, změna jeho konformace

Uspořádanost makromolekulárních soustav úzce souvisí s pravidelností stavby polymerních řetězců. Geometricky pravidelné řetězce jsou schopny se naskládat do útvarů s geometricky pravidelným uspořádáním. Takové útvary se nazývají *krystality*. Jsou poměrně malé a od sebe oddělené oblastmi amorfními, neuspořádanými⁷. Aby mohly makromolekuly zaujmout konformaci potřebnou ke krystalizaci, musí být řetězce dostatečně pohyblivé a musí mít k tomu dostatek času. Krystalizace je proto závislá na teplotě a času. Rychlé ochlazení taveniny polymeru zvýhodňuje vznik amorfních struktur, tepelná expozice vede u mnohých polymerů ke zvýšení krystalinity. Krystalizace není v polymerech úplná a tzv. krystalické polymery jsou ve skutečnosti *semikrystalické*.

Stupeň krystalinity udává zastoupení krystalických oblastí. Úseky řetězců uložené v krystalické mřížce nemají možnost pohybu, jsou v krystalech „zamrzlé“ v jisté pravidelně utvářené konformaci. Při *teplotě tání* T_m se krystalická mřížka rozpadá a segmenty polymerních řetězců získávají pohyblivost⁷.



Obr. 14 Termomechanická křivka amorfniho (1) a dvou různých krystalických (2,3) polymerů.

T_g – teplota zesklenní, T_m – teplota tání, T_f – teplota toku⁶

Ochlazujeme-li taveninu polymeru s prostorově neuspořádanou strukturou, pak nedochází ke krystalizaci, polymer přechází oblastí izofázového přechodu T_f do kaučukovitě elastického stavu a dalším ochlazováním se dojde až do oblasti, kde polymer sklovitě ztuhne (Obr. 14)⁴.

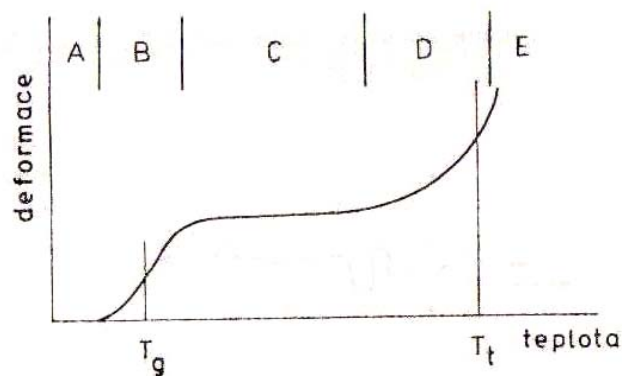
2.5.1 Teplota skelného přechodu

Také nazývaná *teplota zesklenní* T_g je důležitým parametrem amorfních polymerů. Pod touto teplotou jsou polymery sklovité a tvrdé, nad touto teplotou jsou kaučukovité (mají-li vysokou molekulovou hmotnost) nebo kapalné, je-li jejich molekulová hmotnost nízká⁷. Při sklovitém ztuhnutí nejde o náhlý přechod makromolekuly skokem do uspořádání s minimální potenciální energií jako při krystalizaci, ale o omezení stupně volnosti určitých kmitů v segmentech polymerních řetězců. Pohyby segmentů makromolekuly postupně zamrzají. Změna pohyblivosti segmentů polymerních molekul je funkcí teploty a času⁴.

Faktory, které ovlivňují teplotu skelného přechodu jsou: ohebnost řetězců a jejich mezimolekulární soudržnost. Objemné substituenty na řetězci zmenšují ohebnost a zvyšují T_g , polární substituenty přispívají ke zvětšování mezimolekulárních sil a tím i ke zvýšení T_g .

V oblasti skelného přechodu doznávají náhlých změn mnohé fyzikální vlastnosti a to především vlastnosti termodynamické (objem, entalpie, atd.)²⁰.

Na obrázku (Obr. 15) je uvedena závislost deformace polymeru na teplotě. Tuto závislost je možno rozdělit zhruba do pěti oblastí.



Obr. 15 Termomechanická křivka amorfního polymeru⁶

- *A – oblast sklovitá.* Při teplotách nižších než T_g se polymer nachází ve sklovitém stavu. Účinkem vnějšího napětí se konformace jeho řetězců nemění, pouze atomy či krátké úseky řetězců se mírně vychylují ze svých rovnovážných poloh, ve kterých jsou drženy velkými vnitřními silami. Po oddálení napětí se rychle ustavuje původní stav, deformace je z největší části vratná.
- *B – oblast přechodová.* V okolí T_g se začíná uvolňovat segmentový pohyb. Vnitřní rotace, které byly při nízkých teplotách zamrzlé, se začnou s rostoucí teplotou ve vzrůstající míře uplatňovat. Polymerní řetězce začnou na vnější napětí reagovat změnou svého tvaru. Při teplotách málo vzdálených nad T_g probíhají konformační změny ještě pomalu.
- *C – oblast kaučukovitá.* Polymer se při těchto teplotách nachází v kaučukovitém stavu. Polymerní řetězce mění pod vlivem napětí svůj tvar, jejich konformace přechází při deformaci ze stavu nahodile sbaleného klubka do protaženého tvaru. Přestane-li vnější napětí působit, vrací se molekuly opět do klubkovitého tvaru. Konaformační přeměny jsou jen málo brzděny, probíhají již účinkem malých sil. Proto je modul pružnosti v kaučukovité oblasti malý. Teplotní rozmezí, v němž se polymer chová kaučukovitě, je u lineárních polymerů tím širší, čím větší je molekulová hmotnost polymeru.
- *D – oblast elasticko-plastických deformací.* Při zvyšování teploty se nad kaučukovitou oblastí začínají ve vzrůstající míře projevovat nevratné pochody. Polymer se mění z látky kaučukovité na látku, která vedle kaučukovitých projevů vykazuje značné trvalé deformace až posléze na látku, která je již převážně plastická, ale přitom má ještě některé elastické vlastnosti.
- *E – oblast viskózního toku.* Při vysokých teplotách přechází lineární polymer do stavu viskózní taveniny. Elastické projevy jsou již zanedbatelně malé a převažující reakcí na působení vnějších sil je viskózní tok. Přesuny makromolekul probíhají se zvyšující se teplotou stále snadněji a viskozita klesá.

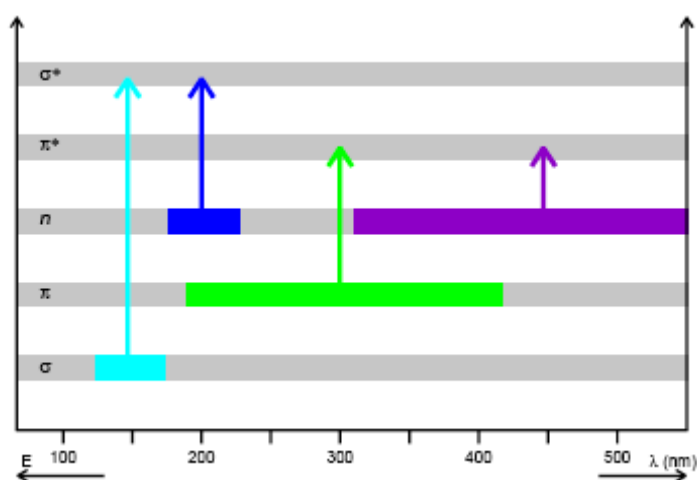
U sesíťovaných polymerů se neobjevuje oblast D a E, neboť příčné vazby zabraňují nevratným přesunům makromolekul a kaučukovitá oblast se rozšiřuje až do vysokých teplot⁷.

Zavedení monomerních jednotek do PVAI modifikuje teplotu skelného přechodu T_g , ta vzrůstá souběžně se vzrůstajícím obsahem vinylalkoholu²¹.

2.6 Analytické metody stanovení

2.6.1 Ultrafialová a viditelná spektrofotometrie

Spektra ve viditelné a ultrafialové oblasti jsou dána přechodem elektronů mezi různými elektronovými stavy molekul. Přijme-li molekula energii, která odpovídá rozdílu mezi jejím základním a excitovaným stavem, projeví se tato skutečnost přechodem elektronu z některého obsazeného orbitalu v základním stavu na některý neobsazený orbital. Tato energie může být dána formou elektromagnetického záření. Každá z obsazených i neobsazených molekulových hladin má svoji vibrační a rotační strukturu. Proto reálné spektrum neodpovídá teoretické představě čárového spektra, ale přechod z rotačně-vibračních hladin základního elektronového stavu do rotačně-vibračních hladin excitovaného elektronového stavu se projeví rozšířením linií a spektrální čáry mají teda tvar absorpčních pásů (Obr. 16).



Obr. 16 Elektronové přechody a jejich typické energie²²

Excitace různých typů elektronů vyžaduje rozdílná energetická kvanta. Obecně řečeno, ne všechny typy elektronových přechodů v molekule jsou možné. Výběrová pravidla, kterými se řídí jsou komplikovaná. Přesto můžeme říci, že pravděpodobnost přechodu elektronu z vazebného orbitalu nebo volného elektronového páru do nevazebného nebo antivazebného orbitalu je dána tzv. přechodovým momentem. Situace u reálných molekul může být složitější. I když některé přechody jsou formálně zakázané, přesto se ve spektru objevují²³.

Různé typy přechodů:

- $n \rightarrow \sigma^*$ přechody jsou typické pro nasycené organické molekuly s heteroatomy vyznačující se volnými elektronovými páry. Jsou charakterizovány absorpcí přibližně kolem 200 nm.
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ přechody se vyskytují v nasycených uhlovodících. Po spojení s vyššími frekvencemi se nacházejí v oblasti 100–200 nm.
- $n \rightarrow \pi^*$ přechody se vyskytují v nenasyčených směsích, některé heteroatomy. Během tohoto přechodu, elektron z volného nevazebného páru je přenesen na protivazebný π molekulární orbital. Tento přenos je typický pro aldehydy a ketony. Absorpce nastává

v oblasti 270–300 nm pro nasycené systémy a 300–350 nm v případě nenasyčených systémů.

- $\pi \rightarrow \pi^*$ přechody se vyskytují ve všech molekulách, které obsahují dvojné vazby. Pozice absorpčních maxim se mění s množstvím násobných vazeb a jejich vzájemnou polohou²⁴.

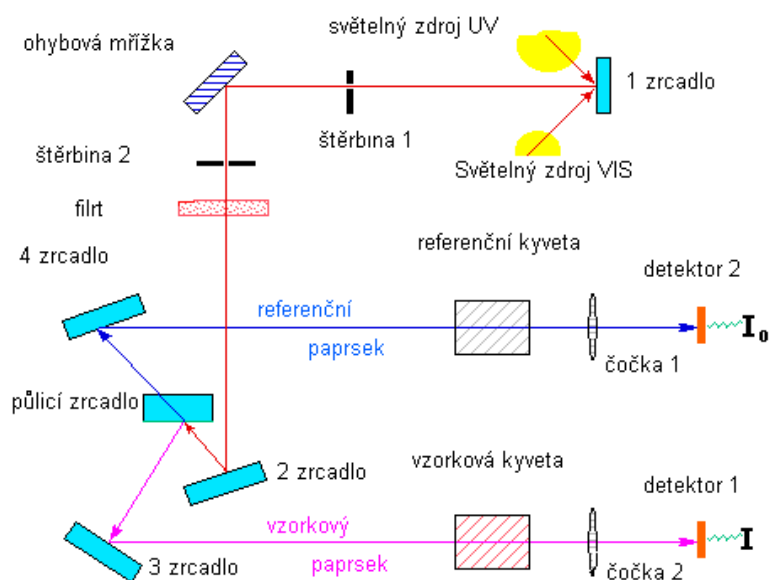
Makroskopické vyjádření intenzity absorpce je charakterizováno absorbancí A a je dáno Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\lambda} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

kde I_0 a I jsou intenzity dopadajícího a procházejícího světla, c je koncentrace studované látky udaná v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, l je tloušťka vrstvy měřeného roztoku, ε je molární absorpční koeficient, který je mírou intenzity absorpce látky při dané vlnové délce λ .

Princip měření je velmi podobný klasickému IR experimentu. Zdrojem světla bývají obvykle dvě různé lampy. První výbojka emituje záření v rozsahu 200 až cca 330 nm a druhá produkuje bílé viditelné světlo v rozsahu 330–700 nm. Světelný paprsek prochází vhodným monochromátorem a posléze je rozdělen na referenční a měřicí. Měřicí paprsek prochází měřeným vzorkem, referenční obvykle kyvetou naplněnou používaným rozpouštědlem. Intenzita obou paprsků je porovnávána v detektoru a zápis její změny oproti plynule se měnící vlnové délce představuje klasický záznam UV-VIS spektra²³ (Obr. 17).

Využití záření k roubování a síťování je důležité pro syntézu různých polymerních materiálů²⁵.



Obr. 17 Konstrukční schéma spektrofotometru



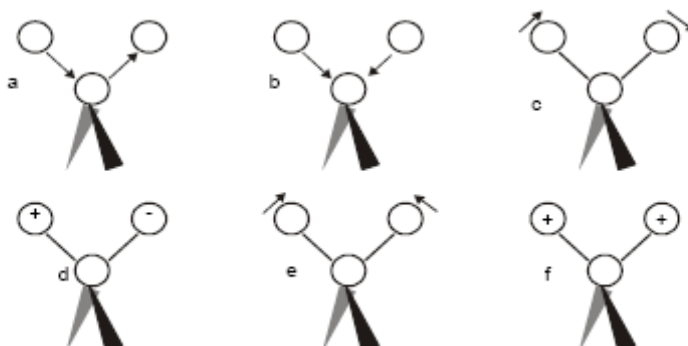
Obr. 18 UV-VIS spektrofotometr²⁶

2.6.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je metodou zkoumání vibračních stavů molekul. Vzhledem k tomu, že vibrační hladiny molekul jsou kvantovány, není spektrum spojitě, ale skládá se ze souboru diskretních pásů.

Infračervené spektrum vděčí za svůj vznik interakci oscilujícího elektrického vektoru infračerveného paprsku s vibračně oscilujícím dipólovým momentem. Z toho vyplývá základní výběrové pravidlo pro IR absorpci – ze všech možných vibračních pohybů molekul mohou být v IR spektru aktivní pouze ty, při nichž se mění dipólový moment molekuly.

Infračervené vibrace lze klasifikovat z hlediska typů pohybů, které molekula vykonává. Podle toho jestli vykonává pohyb jen ve směru vazby nebo pohyb kolmý na směr vazby, který je spojený se změnou vazebného úhlu, dělíme vibrace na valenční a deformační. Valenční vibrace se potom mohou dělit na symetrické a antisymetrické. Deformační vibrace se mohou dělit na rovinné – nůžkové a kyvadlové a mimorovinné – vějířovité a krouživé (Obr. 19).



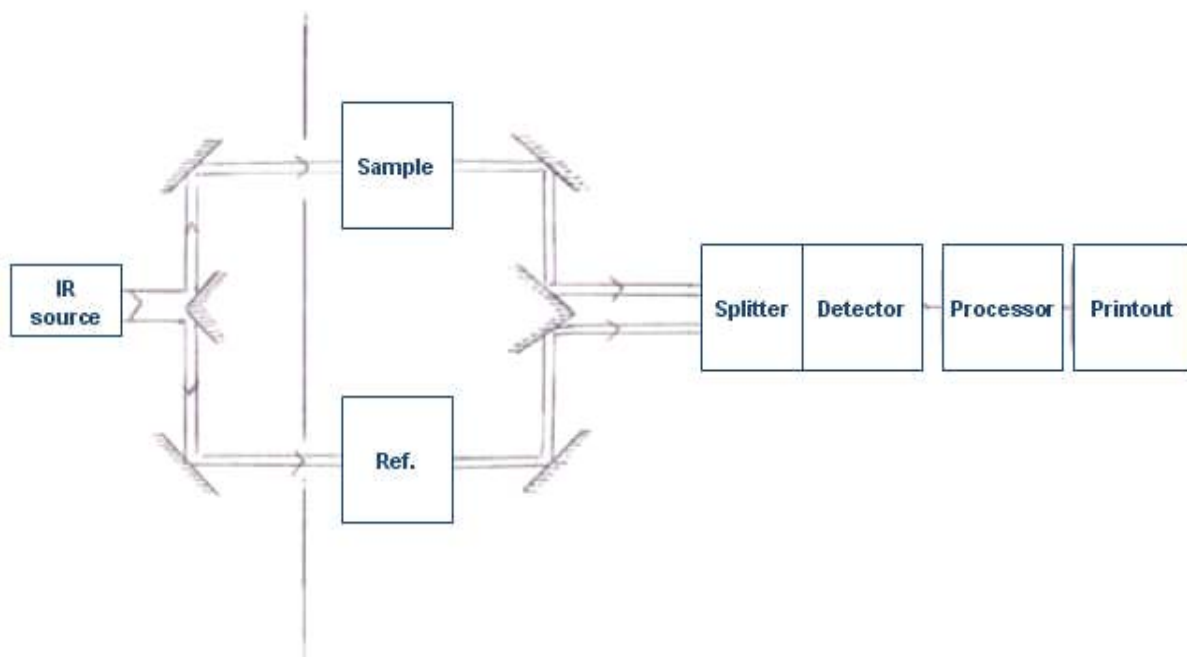
Obr. 19 Infračervené vibrace: a – vazebné antisymetrické, b – vazebné symetrické, c – kyvadlové, d – krouživé, e – nůžkové, f – vějířovité

Důležitou skutečností je relativní nezávislost vibrací jednotlivých částí molekuly na ostatních molekulových vibracích, to je základem použitelnosti IR spektroskopie ve strukturní analýze. IR spektrum je obvykle vyjadřováno jako závislost absorpce na převrácené hodnotě vlnové délky, tj. vlnočtu. IR spektrum pokrývá rozsah 4000 cm^{-1} pro oblast nejvyšších frekvencí až 625 cm^{-1} pro oblast nejnižších frekvencí.

Pro měření IR spekter se užívá IR spektrometr, který se skládá ze zdroje záření poskytující polychromatický infračervený paprsek, který je rozdělen na dva (měřicí a referenční). Měřicí paprsek potom prochází vzorkem, je vhodným způsobem rozkládán na jednotlivé vlnové délky a po opětovném porovnání s referenčním paprskem je detekována absorpce (Obr. 20). IR spektrometry vyjadřují absorpci pomocí absorbance dané vztahem:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

kde I_0 a I jsou intenzity vstupujícího a vystupujícího záření.



Obr. 20 Schéma IR spektrometru²⁷

IR spektra mohou být měřena v kapalně, pevně, dokonce i plynné fázi. IR spektra kapalin jsou měřena v substanci nebo v roztoku vhodného rozpouštědla, spektra pevných látek mohou být získána jednak v roztocích a jednak v pevném stavu jako suspenze v minerálním oleji nebo v tabletě KBr. Pokud víme, o jakou sloučeninu se jedná, znamená interpretace spektra přiřazení charakteristických pásů jednotlivým funkčním skupinám v molekule. Přítomnost absence charakteristického pásu má stejný identifikační význam jako jeho přítomnost. IR spektra navíc poskytují možnost porovnání spektra připravené sloučeniny se spektrem standardu²³.

2.6.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Diferenční kompenzační kalorimetrie DSC (differential scanning calorimetry) je termoanalytická metoda, v níž se měří rozdíl v množství tepla požadovaného pro vzrůst teploty vzorku a reference, jako funkce času. Obojí, vzorek i reference, jsou uchovávány za stejné teploty po dobu celého experimentu. Referenční vzorek by měl mít přesně definovanou tepelnou kapacitu a to v oblasti teplot, ve kterých bude měření prováděno.

Základním principem této technologie je, že vzorek je tepelně namáhán a dochází tak k fázovým přeměnám a je potřeba přivádět více nebo méně tepla ke vzorku, aby jeho teplota byla shodná s teplotou vzorku referenčního. Zda je nutno přivádět více, nebo méně tepla, závisí na tom, zda se jedná o proces exotermní nebo endotermní. Například, když se pevná látka přeměňuje na kapalinu táním, je nutno přivádět více tepla ke vzorku, je to díky absorpci tepla vzorkem a jedná se tudíž o proces endotermní. Naopak prochází-li vzorek exotermním procesem, vyžaduje méně tepla, aby dosáhl stejné teploty, jako vzorek referenční (např. krystalizace). Obdržením rozdílu v množství tepla prošlého vzorkem a referencí, je schopna DSC změřit množství tepla absorbovaného nebo uvolněného během těchto přechodů.

Díky DSC lze také zaznamenat nepatrné fázové změny, jako jsou skelné přechody, může být využita k měření charakteristických vlastností vzorku a ke studování oxidace a dalších chemických reakcí. Je neocenitelná v produkci fázových diagramů, pro různé chemické systémy. Je využívána ve farmaceutickém a polymerním průmyslu, pro kontrolu kvality přístrojů, lze díky ní sledovat čistotu vzorků a studovat chování polymerů.

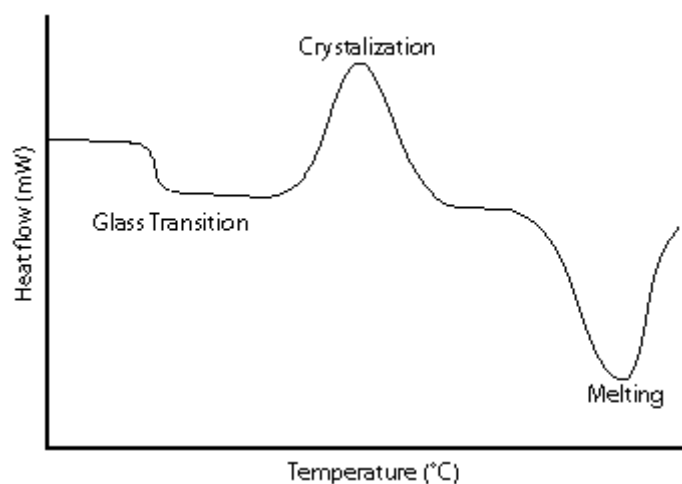


Obr. 21 DSC kalorimetr²⁸

Výstupem DSC jsou křivky závislosti tepelného toku na teplotě, nebo na čase, tzv. *DSC křivky* (Obr. 22). Tyto křivky slouží k určení entalpie přechodů. Toho lze dosáhnout integrací píku, shodného s daným přechodem. Entalpie přechodu může být vyjádřena následující rovnicí:

$$\Delta H = KA \quad (3)$$

kde ΔH je entalpie přechodu, K je kalorimetrická konstanta a A je plocha pod křivkou. Kalorimetrická konstanta se liší od přístroje k přístroji a může být stanovena analýzou dobře charakterizovaného vzorku se známou entalpií přechodu.



Obr. 22 Schématické znázornění DSC křivek, dokazující objevení několika běžných znaků

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité zařízení a chemikálie

3.1.1 Chemikálie

- Polyvinylalkohol "Mowiol" 10-98, Fluka, Sigma-Aldrich s. r. o., Německo
- Polyvinylalkohol "Sloviol" 10-98, Fluka, Sigma-Aldrich s. r. o., Německo
- Kyselina Methakrylová, 98%, Fluka, Sigma-Aldrich s. r. o., Německo
- Kyselina Akrylová, 99%, Fluka, Sigma-Aldrich s. r. o., Německo
- Acetone, 99,5%, Penta, Česká republika
- Ethanol, 99,88%, Penta, Česká republika
- Kyselina chlorovodíková, 35%, Lachema a. s., Česká republika
- Manganistan draselný, 99,5%, Lachema a. s., Česká republika
- Hydrochinon, Lachema a. s., Česká republika
- Dimethylsulfoxid, Lachema a. s., Česká republika

3.1.2 Zařízení a vybavení laboratoře

- UV-VIS spektrofotometr Spektronik[®] Hélios
- FTIR spektrofotometr NICOLET[®] Impact 400 D, USA
- DSC Q200, TA Instruments
- Digitální váhy Scaltec SPB32
- Magnetické míchadlo Merci s. r. o.
- Termostat HUBER
- Laboratorní mixér MOULINEX
- Skleněné kádinky
- Odměrné baňky
- Křemenné kyvety
- Pipety
- Petriho misky (skleněné, polystyrenové)
- Pinzety, stříčky, skleněné tyčinky

3.1.3 Software

- Microsoft Office[®]
- Microsoft Word[®]
- Microcal Origin[®]

3.2 Příprava analyzovaných vzorků

Vzorky byli připraveny esterifikační reakcí polyvinylalkoholu s kyselinou methakrylovou a kyselinou akrylovou a to buď ve vodném nebo bezvodém prostředí za použití dimethylsulfoxidu jako rozpouštědla.

3.2.1 Modifikace polyvinylalkoholu kys. methakrylovou ve vodném prostředí

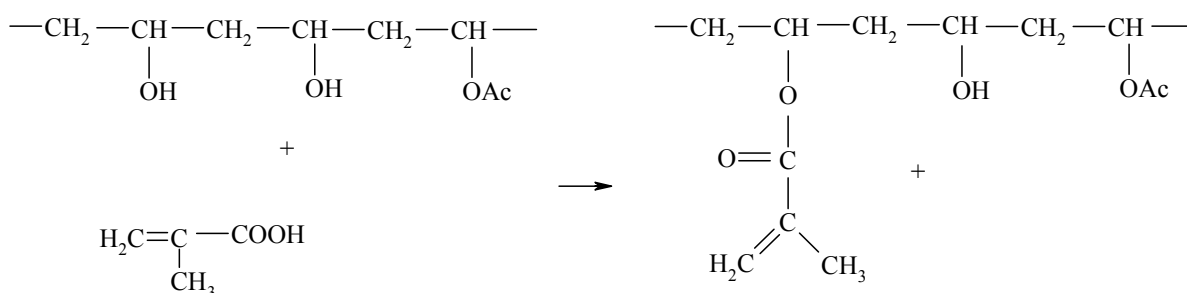
3.2.1.1 Esterifikace

K esterifikační reakci byl použit polyvinylalkohol Mowiol 10-98 a to o koncentraci 15,0 % hm. Byly připraveny 4 vzorky, v nichž byl poměr PVAI a kyseliny methakrylové obměňován (Tabulka 1). Navážka Mowiolu činila 66,7 g, což odpovídá 0,2156 molům základních monomerních jednotek a byla rozpuštěná v daném množství vody. Reakční směs byla vytemperována v termostatu na teplotu 50 °C a byla umístěna na magnetická míchadla. Následně bylo přidáno modifikační činidlo kyselina methakrylová, v molárním poměru 0,5:1; 1:1; 2:1 a 4:1 k vinylalkoholovým monomerním jednotkám a 5 ml kyseliny chlorovodíkové jako katalyzátor reakce. Během reakce, která probíhala 65 hodin, bylo z každého vzorku odebráno 15 ml v různých časových intervalech, abychom mohli sledovat nárůst stupně konverze v čase. Teplota termostatu byla udržována na 50 °C a vzorky byly neustále míchány.

Tabulka 1 Přehled daných množství pro přípravu jednotlivých modifikačních směsí

Vzorek	1A	2A	3A	4A
PVAI [g]/[mol]	66,7/0,22	66,7/0,22	66,7/0,22	66,7/0,22
Kyselina methakrylová [ml]/[mol]	9,1/0,11	18,3/0,22	36,6/0,44	73,2/0,88
Voda [ml]	69,2	60,0	41,7	5,1
Kyselina chlorovodíková [ml]	5,0	5,0	5,0	5,0
KMA:PVAI [mol:mol]	0,5:1	1:1	2:1	4:1

Esterifikační reakce je popsána následující rovnicí (Obr. 23).



Obr. 23 Esterifikace PVAI kyselinou methakrylovou

3.2.1.2 Srážení

Po každém odběru bylo nutno vzorky modifikovaného PVAI vysrážet v ethanolu. Vzorek byl nalit do kádinky s přibližně 100 ml ethanolu za stálého míchání. Získaný produkt byl rozmixován v laboratorním mixeru spolu s dalším množstvím ethanolu na jemnější strukturu, promyt acetonem a sušen při laboratorní teplotě. Ke ztrátám docházelo při samotném srážení a následné manipulaci se vzorkem.



Obr. 24 Čistý PVAI



Obr. 25 Získaný produkt modifikace PVAI kyselinou methakrylovou

Reakce byla provedena jak po dobu 65 hodin, kdy byly vzorky odebírány v časových intervalech, tak po dobu 46 hodin, kdy poměr daných reakčních složek ve směsi zůstal zachován (viz. Tabulka 1) a ze vzorků nebyly prováděny časové odběry, pouze byly po

ukončení reakce vysráženy viz. předchozí postup a ponechány k usušení za laboratorní teploty. Získali jsme tak větší množství produktů pro další experimenty.

Celý proces probíhal v digestoři při zapnutém odsávání par a to díky vysoké hořlavosti acetonu a silnému, štiplavému zápachu KMA.

3.2.2 Modifikace polyvinylalkoholu kyselinou akrylovou ve vodném prostředí

3.2.2.1 Esterifikace

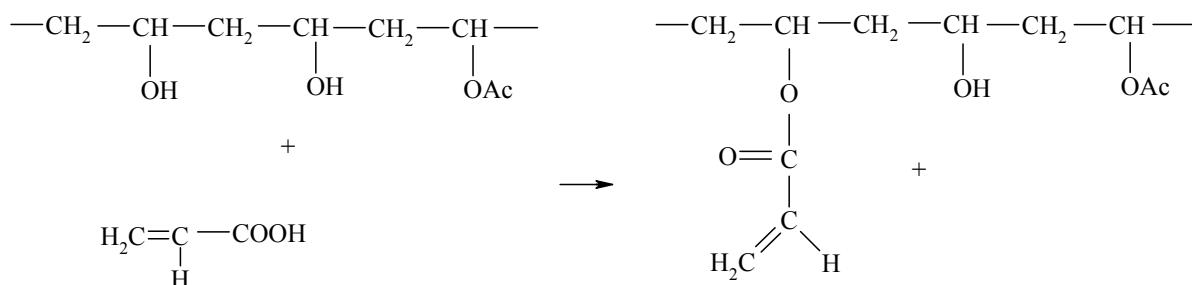
K esterifikační reakci byl použit polyvinylalkohol Sloviol 10-98, díky jeho lepší rozpustnosti a to opět o koncentraci 15,0 % hm. Byly připraveny 4 vzorky, v nichž byl poměr reakčních složek obměňován (Tabulka 2). Navážka Sloviolu činila 66,7 g, které odpovídají 0,2156 molům základních monomerních jednotek a byla rozpuštěna v daném množství vody.

Reakční směs byla vytemperována v termostatu na 50° C a byla umístěna na magnetická míchadla. Následně bylo přidáno modifikační činidlo kyselina akrylová, v molárním poměru 0,5:1; 1:1; 2:1 a 4:1 k vinylalkoholovým monomerním jednotkám a 5 ml HCl jako katalyzátoru reakce. Během reakce, která probíhala 76 hodin bylo z každého vzorku odebíráno 15 ml v různých časových intervalech, abychom mohli opět sledovat nárůst stupně konverze v čase. Teplota termostatu byla udržována na 50 °C a vzorky byly neustále míchány.

Tabulka 2 Přehled daných množství pro přípravu jednotlivých modifikačních směsí

Vzorek	1B	2B	3B	4B
PVAI [g]/[mol]	66,7/0,22	66,7/0,22	66,7/0,22	66,7/0,22
Kyselina akrylová [ml]/[mol]	7,4/0,11	14,8/0,22	48,7/0,44	19,1/0,88
Voda [ml]	70,9	63,5	29,6	59,2
Kyselina chlorovodíková [ml]	5,0	5,0	5,0	5,0
KA:PVAI [mol:mol]	0,5:1	1:1	2:1	4:1

Esterifikační reakce je popsána následující rovnicí (Obr. 26)



Obr. 26 Esterifikace PVAI kyselinou akrylovou

3.2.2.2 Srážení

Srážení bylo prováděno stejným způsobem jako v části 3.2.1.2. Vzorky připravené ze Sloviolu 10-98 se ovšem hůře srážely než vzorky připravené z Mowiolu, proto bylo nutné provádět srážení ve směsi ethanol:aceton – 50:50 ml.

Reakce byla prováděna jak po dobu 76 hodin, kdy byly vzorky odebírány v časových intervalech, tak po dobu 48 hodin, kdy poměr daných reakčních složek ve směsi zůstal zachován viz. Tabulka 2 a ze vzorků nebyly prováděny časové odběry, pouze byly po ukončení reakce vysráženy viz. předchozí postup a ponechány k usušení za laboratorní teploty. Získali jsme tak větší množství produktů pro další experimenty.



Obr. 27 Získaný produkt modifikace PVAI kyselinou akrylovou

3.2.3 Modifikace PVAI kyselinou methakrylovou v bezvodém prostředí

3.2.3.1 Esterifikace

K esterifikaci byl opět použit polyvinylalkohol Sloviol 10-98 o koncentraci 15 % hm. Byly připraveny 4 vzorky, s různými poměry reakčních složek (Tabulka 3). Navážka Sloviolu činila 66,7 g, které odpovídají 0,2156 molům a byla rozpuštěna v daném množství dimethylsulfoxidu.

Reakční směs byla vytemperována na 50 °C a byla umístěna na magnetická míchadla. Následně bylo přidáno modifikační činidlo kyselina methakrylová, v molárním poměru 0,125:1; 0,25:1; 0,5:1 a 1:1 k vinylalkoholovým monomerním jednotkám a 5 ml HCl. Během reakce, která probíhala 26 hodin bylo z každého vzorku odebíráno 15 ml v různých časových intervalech. Teplota termostatu byla udržována na 50 °C a vzorky byly neustále míchány.

Tabulka 3 *Přehled daných množství pro přípravu jednotlivých modifikačních směsí v bezvodém prostředí*

Vzorek	1/8C	1/4C	1C	2C
PVAI [g]/[mol]	66,7/0,22	66,7/0,22	66,7/0,22	66,7/0,22
Kyselina methakrylová [ml]/[mol]	2,29/0,028	4,57/0,055	9,1/0,11	18,3/0,22
DMSO [ml]	76,0	73,7	69,2	60,0
Kyselina chlorovodíková [ml]	5,0	5,0	5,0	5,0
KMA:PVAI [mol:mol]	0,125:1	0,25:1	0,5:1	1:1

3.2.3.2 Srážení

Srážení bylo prováděno u všech 4 vzorků po každém odběru. Vzorky vykazovaly rozdílné zabarvení a hustotu, narozdíl od vzorků připravovaných ve vodném prostředí.

Srážení bylo nutné provádět v acetonu, neboť v ethanolu se vzorky téměř nesrážely a před srážením byly vzorky naředěny polovičním množstvím vody, než činil objem odebraného vzorku. Získaný produkt byl rozmixován v laboratorním mixeru spolu s ethanolom na jemnější strukturu, promyt acetonem a sušen při laboratorní teplotě. Při samotném srážení docházelo k velkým ztrátám a to především díky špatné srážlivosti.

3.2.4 Modifikace PVAI kyselinou akrylovou v bezvodém prostředí

3.2.4.1 Esterifikace

Esterifikační reakce byla prováděna stejným způsobem jako v části 3.2.3.1. Jako modifikační činidlo byla použita kyselina akrylová v molárním poměru 0,125:1; 0,25:1; 0,5:1 a 1:1 k vinylalkoholovým monomerním jednotkám a byly připraveny 4 vzorky viz. Tabulka 4.

Vzorky příliš rychle polymerizovaly, bylo nutno přidat 0,03 g hydrochinonu ke každému vzorku, jako inhibitoru polymerizace. Reakce probíhala 25 hodin.

Tabulka 4 *Přehled množství složek pro přípravu jednotlivých modifikačních směsí v bezvodém prostředí*

Vzorek	1/8D	1/4D	1D	2D
PVAI [g]/[mol]	66,7/0,22	66,7/0,22	66,7/0,22	66,7/0,22
Kyselina akrylová [ml]/[mol]	1,9/0,028	3,7/0,055	7,4/0,11	14,8/0,22
DMSO [ml]	76,5	74,6	70,9	63,5
Kyselina chlorovodíková [ml]	5,0	5,0	5,0	5,0
KA:PVAI [mol:mol]	0,125:1	0,25:1	0,5:1	1:1

3.2.4.2 Srážení

Srážení bylo prováděno stejným způsobem jako v části 3.2.3.2.

Tabulka 5 Přehled jednotlivých modifikovaných vzorků ve vodném i bezvodém prostředí

Rozpouštědlo	Modifikační činidlo	Vzorek	Molární poměr [činidlo/PVAI]
VODA	KMA	1A	0,5:1
		2A	1:1
		3A	2:1
		4A	4:1
	KA	1B	0,5:1
		2B	1:1
		3B	2:1
		4B (X) ¹	4:1
DMSO	KMA	1/8C	0,125:1
		1/4C	0,25:1
		1C	0,5:1
		2C	1:1
	KA	1/8D	0,125:1
		1/4D	0,25:1
		1D	0,5:1
		2D	1:1

3.2.5 Příprava polymerních filmů pro měření IR

K přípravě polymerních filmů byl použit jak čistý PVAI o koncentraci 15 % hm., tak produkty esterifikace PVAI s kyselinou methakrylovou nebo akrylovou, ve vodném nebo bezvodém prostředí. Z připravených polymerů bylo naváženo 1,25 g a rozpuštěno v destilované vodě do výsledného množství 25 ml, takže koncentrace polymerních roztoků činila 5,0 % hm. Roztoky bylo nutno ponechat k rozpuštění v susárně na teplotu 80 °C a po dokonalém rozpuštění polymeru a ochlazení na laboratorní teplotu se použily k ovrstvení polystyrenových Petriho misek. Byly zvoleny dvě tloušťky filmů a to 50 a 200 µm, takže misky byly ovrstveny buď 1 ml nebo 5 ml roztoku a vzorky byly ponechány k usušení za laboratorní teploty.

Za nejvhodnější pro měření IR spekter byla nakonec zvolena tloušťka 50 µm.

¹ Vzorek 4B se nepodařilo rozpustit, proto nebyl použit k další analýze



Obr. 28 *Filmy pro IR spektroskopii*

3.2.6 Příprava vzorků pro DSC

Stejným způsobem jako pro IR byly připraveny polymerní filmy PVAI pro diferenční kompenzační kalorimetrii. Byl použit již připravený 5,0 % hm. roztok a jím byly ovrstveny polystyrenové Petriho misky tak, aby vznikla vrstva o tloušťce 200 μm , což znamenalo ovrstvit misky 5 ml roztoku. Po uschnutí za laboratorní teploty byly filmy nastříhány do předem zvážených pánviček tak, aby navážka byla v rozmezí 4–5 mg. Pánvičky byly hermeticky uzavřeny a byly do nich provrtány otvory, aby mohlo docházet k odpařování v průběhu měření.

3.3 Analýza připravených produktů

3.3.1 Stanovení stupně konverze

Při nižším obsahu dvojných vazeb se využívá metoda UV-spektrofotometrie. Je založená na oxidaci organických sloučenin manganistanem draselným²², který ve vodném roztoku reaguje jako silné oxidační činidlo, které oxidaže většinu organických sloučenin. Reakce s dvojnými vazbami je rychlejší, než rozštěp nasycených systémů.

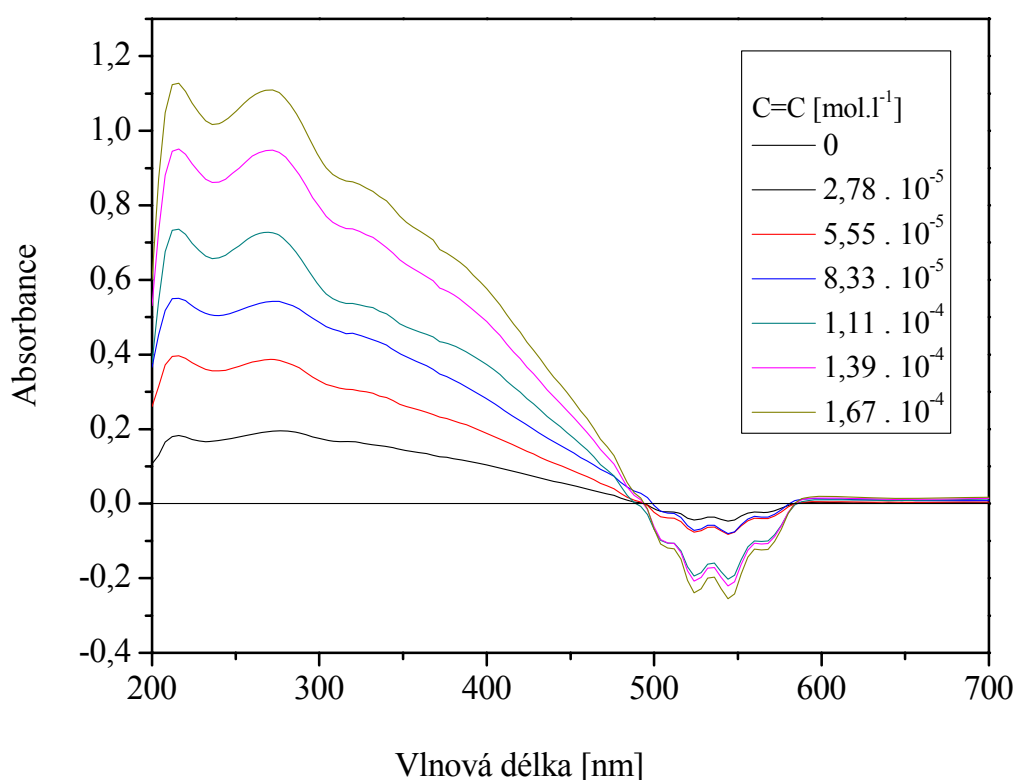
Pro měření bylo nutné připravit zásobní roztoky PVAI čistého o koncentraci ($4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) a manganistanu draselného ($0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$). Taktéž byly připraveny zásobní roztoky modifikovaného PVAI o koncentraci ($4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) z již připravených namodifikovaných vzorků, které byly naváženy do odměrných baněk 25 ml, doplněny destilovanou vodou po rysku a rozpuštěny při 80 °C v sušárně.

Do 25 ml odměrné baňky byl pipetován 1 ml modifikovaného PVAI a 2 ml roztoku manganistanu draselného, baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku. Ve stejné době byl připraven srovnávací roztok, stejným postupem, který ovšem obsahoval čistý PVAI.

Po 10 minutách byly proměřeny dva srovnávací vzorky a tím byla nastavena nulové linie. Do vzorkové části byl pak umístěn připravený vzorek modifikovaného PVAI, v referenční části byl ponechán blank.

Měření bylo prováděno při fixní vlnové délce 276 nm pro kyselinu methakrylovou a 268 nm pro kyselinu akrylovou, neboť při těchto vlnových délkách vykazovaly vzorky největší absorpční hodnoty (Obr. 29). Reakce byla prováděna po 10 min od přidání roztoku manganistanu draselného, neboť je časově závislá a po 10 minutách se objevují výrazné změny v koncentracích oxidovaných produktů.

Byla zaznamenána absorbance, díky níž pak bylo možné vypočítat stupeň konverze. Měření absorbance pro každý vzorek bylo provedeno třikrát, abychom minimalizovali případné chyby měření.

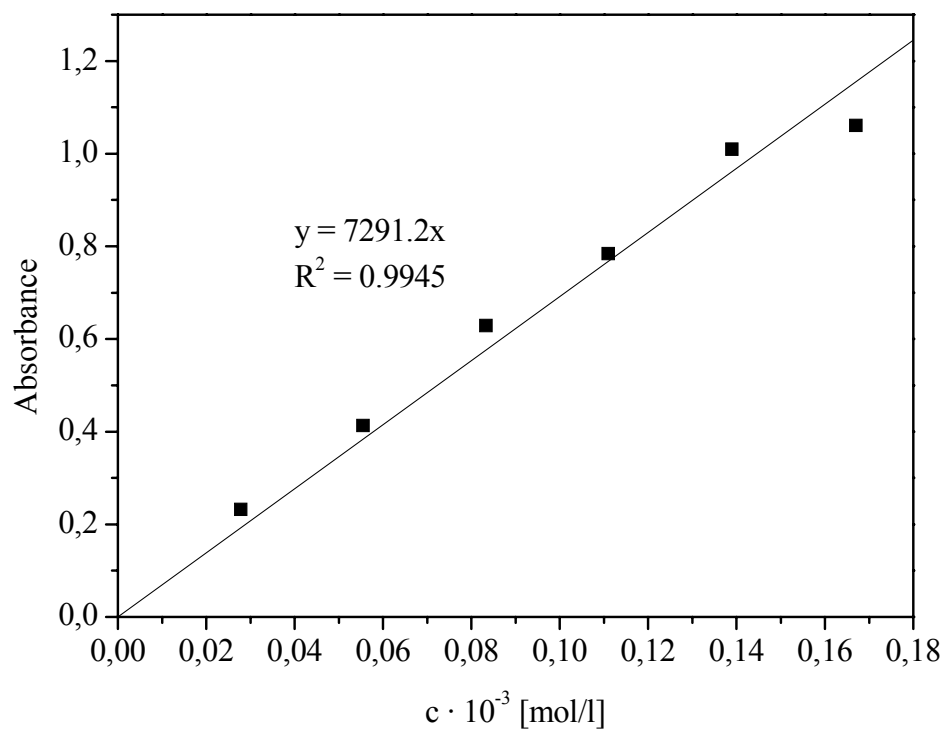


Obr. 29 UV-VIS absorpční spektrum kyseliny akrylové pro různé koncentrace akrylátů

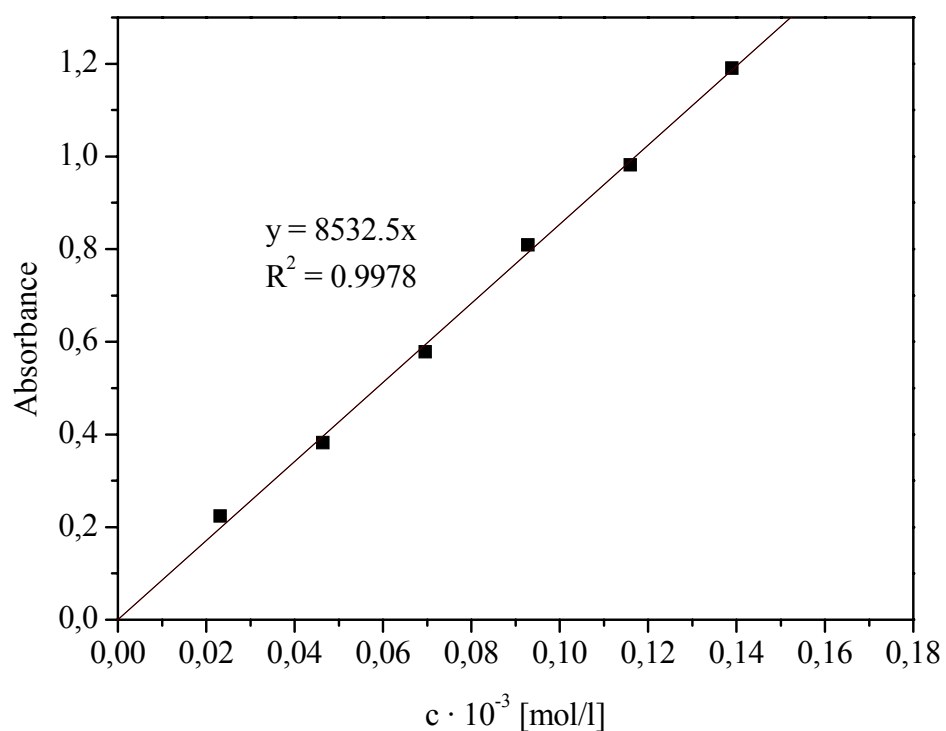
Při měření absorpčního spektra kyseliny akrylové i methakrylové byly zaznamenány dvě hlavní změny a to :

- Nárůst absorbance v oblasti 276 nm, dochází zde k silné absorpci UV záření.
- Pokles absorbance v oblasti 550 nm do záporných hodnot a to díky spotřebovávání manganistanových iontů při oxidaci dvojných vazeb.

Následující obrázky zobrazují kalibrační křivky PVAI s kyselinou akrylovou (Obr. 30) a methakrylovou (Obr. 31) a to při 276 nm pro KMA a 268 nm pro KA. Při těchto vlnových délkách byla zaznamenán největší nárůst absorbance.



Obr. 30 Kalibrační křivka pro akrylát-manganistanový komplex



Obr. 31 Kalibrační křivka pro methakrylát-manganistanový komplex

Díky hodnotám směrnice kalibrační křivky lze spočítat koncentraci dvojných vazeb ve vzorcích a to pomocí následujících vztahů.

$$c_{c=c} = \frac{A}{8533} \quad (4)$$

Jako příklad nám poslouží PVAI 10-98 modifikovaný kyselinou methakrylovou (KMA).

Modifikovaný PVAI obsahuje tři různé typy opakujících se monomerních jednotek a to: vinyl alkoholové ($M_r = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), acetátové ($M_r = 86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) a vinyl-methakrylátové ($M_r = 86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Jeden gram modifikovaného PVAI pak bude obsahovat:

$$1 = 44 \cdot n_{PVAI} + 86 \cdot n_{PVAc} + 112 \cdot n_{PVMA} \quad (5)$$

Jelikož pouze monomerní jednotky PVAI mohou reagovat s KMA, pak součet PVAI a PVMA monomerních jednotek v modifikovaném produktu se musí rovnat počtu PVAI jednotek v nemodifikovaném PVAI. Použitý PVAI 10-98 obsahuje 98 % vinylalkoholových jednotek a 2 % vinyl-acetátových jednotek:

$$\frac{n_{PVAI} + n_{PVMA}}{n_{PVAc}} = \frac{98}{2} \quad (6)$$

Řešením soustavy rovnic (5) a (6) dostaneme vztah pro množství vinylalkoholových jednotek v polymeru. Ze spektrofotometrického stanovení absorbance získaných modifikovaných vzorků můžeme určit n_{PVMA} a vypočítat n_{PVAI} a n_{PVAc} . Jakmile získáme všechny tři proměnné, lze vyjádřit stupeň konverze a to:

$$s.k. = \frac{n_{PVMA}}{n_{celk}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$n_{celk} = n_{PVMA} + n_{PVAI} + n_{PVAc} \quad (8)$$

3.3.2 Měření IR spekter

IR spektra byla měřena na spektrofotometru od firmy Nicolette. Jako vzorky byly použity tenké polymerní filmy, jejichž příprava je popsána v části 3.2.5. a to o tloušťce jak 50 μm , tak o tloušťce 200 μm , při vyhodnocení se ale filmy tloušťky 200 μm neosvedčily.

Byl proměřen jak modifikovaný tak čistý PVAI a porovnáním získaných spekter byly zjištěny rozdíly mezi nimi, způsobené především zavedením dvojné vazby do struktury PVAI a obsahem acetátových skupin.

3.3.3 Stanovení teploty skelného přechodu

Teplota skelného přechodu byla stanovena metodou diferenční kompenzační kalorimetrie. Příprava vzorků je popsána v části 3.2.6. Připravené hliníkové pánvičky byly umístěny na píčky, pod nimiž se nachází detektory, které snímají teplotu vzorku, který je tepelně namáhán a dochází tak k fázovým přeměnám v jeho struktuře. Dno pánvičky musí být co nejvíce ploché a co nejvíce se dotýkat detektorů.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

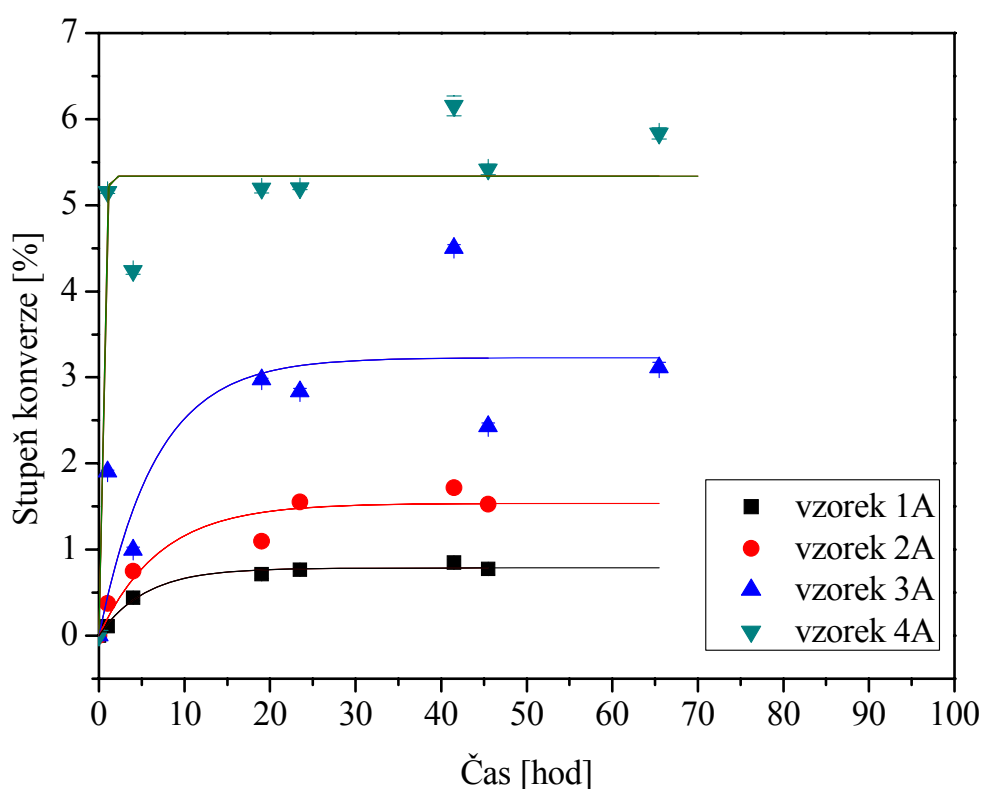
4.1 Modifikace polyvinylalkoholu KMA ve vodném prostředí

Při modifikaci PVAI bylo obměňováno množství modifikačního činidla, to je kyseliny methakrylové a byl sledován její vliv na danou modifikaci a na vlastnosti získaných produktů a to UV-VIS spektrofotometrií, IR spektroskopii a Diferenční kompenzační kalorimetrií.

Při samotné esterifikaci bylo důležité udržet teplotu reakce na 50 °C a vzorky neustále míchat pomocí magnetického míchadla, aby nedošlo k jejich ztuhnutí. Vzorky s největší koncentrací KMA vykazovaly náchylnost k rychlému zpolymerování, ale na druhou stranu se lépe srážely než vzorky s nižší koncentrací KMA. Vzorky s nižší koncentrací KMA se naopak velmi dobře rozpouštěly ve vodě a to již za laboratorní teploty, narozdíl od vzorků s vyšším obsahem KMA, které bylo nutné rozpouštět v sušárně nebo termostatu při teplotě kolem 80 °C a to po dobu několika hodin.

4.1.1 UV-VIS spektrofotometrie

U všech čtyřech vzorků s různým obsahem modifikačního činidla kyseliny methakrylové (KMA) byly prováděny časové odběry, a bylo zjišťováno, jak se mění stupeň konverze v závislosti na čase (Obr. 32). Pomocí UV-VIS spektrofotometrie byla naměřena absorbance jednotlivých modifikovaných vzorků. Ze získaných hodnot absorbance byla vypočítána koncentrace dvojných vazeb a byl stanoven stupeň konverze produktů.



Obr. 32 Závislost stupně konverze na čase reakce pro různá množství přidaného modif. činidla

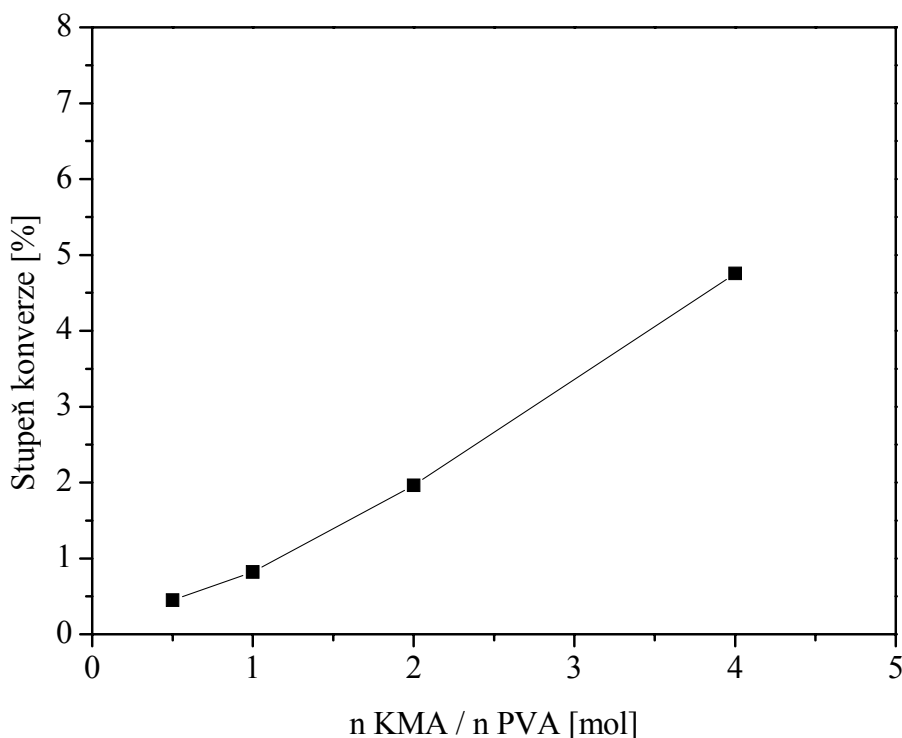
Absorbance byla proměřena vždy po 10 minutách, při vlnové délce 276 nm. Tato vlnová délka byla vybrána podle absorpčního spektra KMA, protože vzorky při ní vykazovaly největší absorbanci. Pro zmiňovanou hodnotu byla též proměřena kalibrační křivka.

Reakce probíhala po dobu 65 hodin. Z naměřených dat bylo patrné, že po 45 hodinách už nedochází k výrazným změnám v hodnotách absorbance, proto byla spuštěna nová reakce, nebyly již prováděny časové odběry a po uplynutí 46 hodin byla reakce zastavena a u výsledných produktů byla opět proměřena absorbance.

V tabulce (Tabulka 6) je přehled vypočtených hodnot koncentrace dvojných vazeb, látkového množství methakrylátů a stupně konverze pro PVA modifikovaný KMA po 46 hodinách reakce.

Tabulka 6 Souhrn vypočtených hodnot pro PVA modifikovaný KMA ve vodném prostředí

Vzorek	1A	2A	3A	4A
Absorbance	0,1247	0,2267	0,5340	1,2540
Koncentrace (C=C) [mol·l ⁻¹]	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	$6,26 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$
n_{PVMA} v 1 g [mol]	$9,13 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$	$9,19 \cdot 10^{-4}$
n_{PVAc} v 1 g [mol]	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$	$2,39 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-3}$
n_{PVAI} v 1 g [mol]	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$
Stupeň konverze [%]	0,45	0,82	1,96	4,76



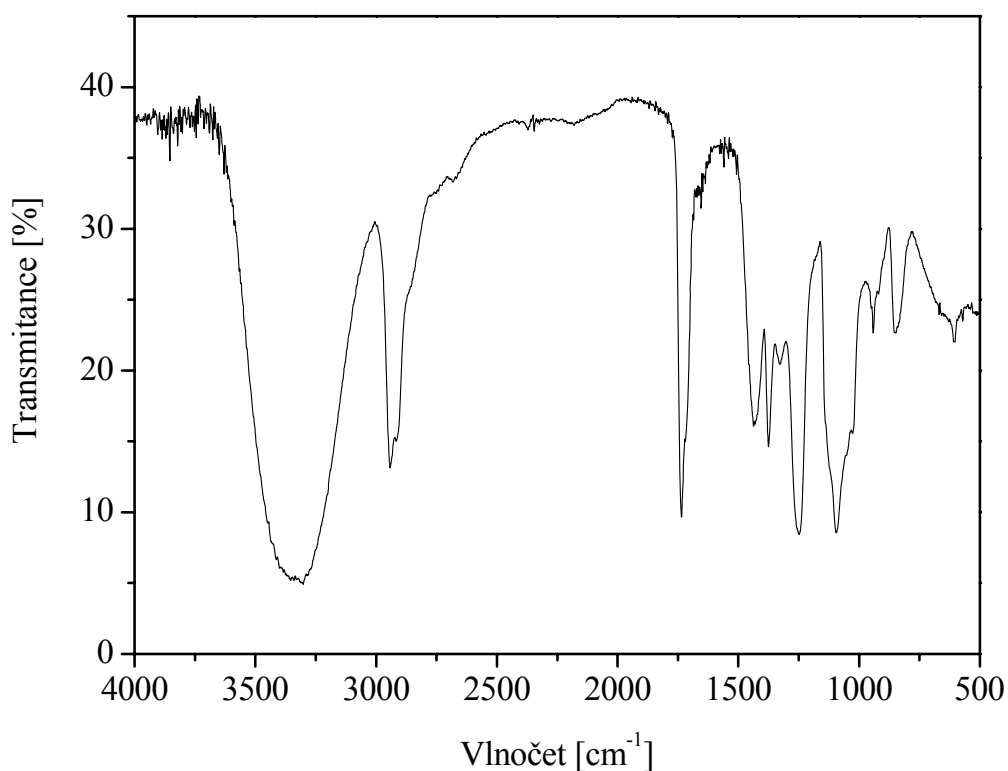
Obr. 33 Závislost získaného stupně konverze na množství přidaného modifikačního činidla

Jak je patrné z grafu (Obr. 33) přidavek modifikačního činidla (viz. Tabulka 1) značně ovlivňuje stupeň konverze, který roste téměř lineárně s přidavkem KMA. Výsledné stupně konverze dosahovaly hodnot v rozmezí 0,5 až 5 % (při nejnižším a nejvyšším obsahu KMA).

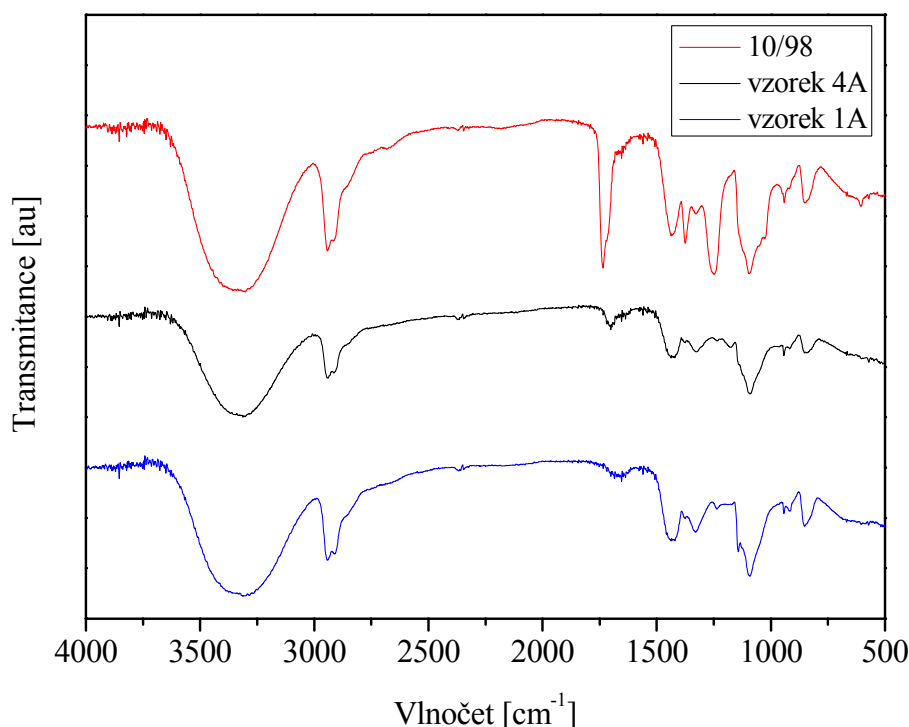
4.1.2 Infračervená spektroskopie

Filmy pro infračervenou spektroskopii byly připraveny postupem, který je popsán v části 3.2.5. Měření IR spekter průchodem je popsáno v části 3.3.2.

Pro srovnání byly vybrány vzorky s nejnižším a nejvyšším obsahem kyseliny methakrylové a jejich spektra byla porovnána se získaným spetrem čistého PVAI (Obr. 34).



Obr. 34 IR spektrum čistého PVAI Sloviolu 10–98



Obr. 35 Porovnání IR spekter: čistý PVAI 10–98 s modifikovaným PVAI kyselinou methakrylovou

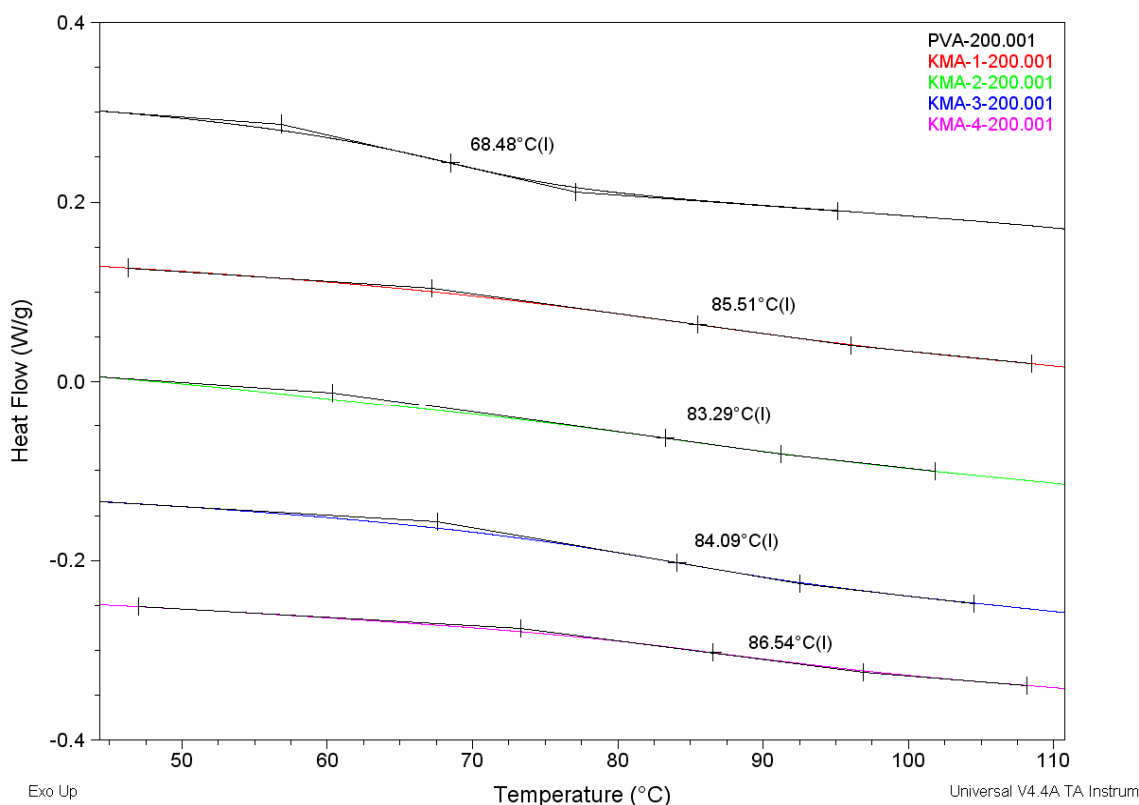
Ze spekter Obr. 35 vyplývá že:

- Dochází v vymizení píku při 1740 cm^{-1} . Tento pík odpovídá esterovým vibracím v acetátu a je nahrazen esterovými vibracemi methakrylátu. Během modifikace PVAI došlo k hydrolyze v nadbytku vody a to díky přidanému katalyzátoru reakce HCl.
- Objevují se píky v oblasti $1650\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$, nejsou ovšem příliš znatelné, neboť jsou překryty šumem. Oblast odpovídá vzniku dvojné vazby $\text{C}=\text{C}$, z čehož lze usoudit, že v průběhu esterifikační reakce došlo k úspěšné modifikaci PVAI kyselinou methakrylovou, která byla též prokázána pomocí UV-VIS spektrofotometrie.
- Můžeme také zaznamenat vymizení píku při 1263 cm^{-1} . Ten odpovídá pravděpodobně C-H vibracím v krystalické oblasti. Z toho lze usoudit, že při modifikaci došlo k redukci krystalické frakce polymeru.

4.1.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Příprava vzorků na DSC je popsána v části 3.2.6. a samotné měření teploty skelného přechodu v části 3.3.3.

Graf (Obr. 36) je převzatým výstupem z programu pro spracování DSC dat a tudíž se nachází v jiném formátu, než grafy předchozí.



Obr. 36 Teplota skelného přechodu pro čistý PVAI 10–98 a pro PVAI modifikovaný KMA

Jak je patrné z Obr. 36, teplota skelného přechodu (T_g) pro čistý PVAI se značně liší od T_g PVAI modifikovaného. T_g čistého PVAI byla naměřena 68 °C, zatímco T_g modifikovaného PVAI se pohybuje v rozmezí 83 až 87 °C. To lze vysvětlit tím, že při modifikaci PVAI dochází k poklesu obsahu acetátu, jehož úbytek má za následek zvýšení T_g . Po nahrazení odhydrolizovaného acetátu methakrylátem, ke snížení teploty skelného přechodu již nedochází.

4.2 Modifikace polyvinylalkoholu KA ve vodném prostředí

PVAI byl kromě kyseliny methakrylové modifikován též kyselinou akrylovou. Obměňováním množství modifikačního činidla se získaly produkty, jejichž vlastnosti byly zkoumány stejně jako u KMA analytickými metodami.

K esterifikaci byl namísto Mowiolu 10–98 použit Sloviol 10–98 a to díky jeho lepší rozpustnosti. Teplota reakce byla udržována na 50 °C a vzorky bylo nutné neustále míchat, aby se zabránilo fyzikální gelaci reakční směsi. Namodifikované vzorky vykazovaly co se rozpustnosti a srážlivosti týče podobné vlastnosti jako vzorky modifikované KMA.

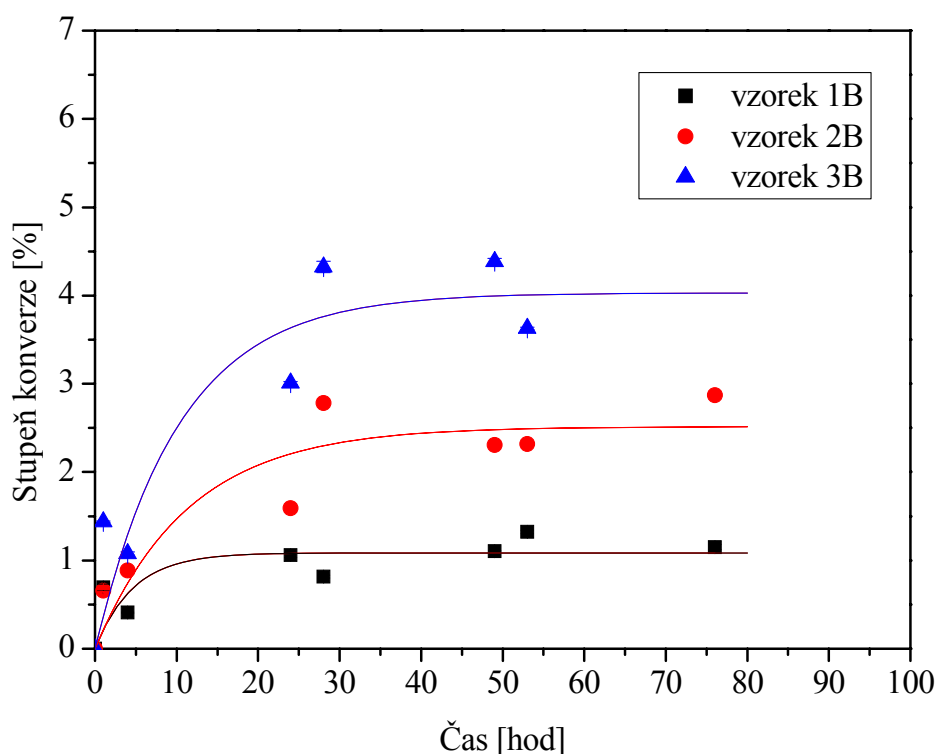
4.2.1 UV-VIS spektrofotometrie

Byly připraveny čtyři vzorky s různým obsahem modifikačního činidla kyseliny akrylové (viz. Tabulka 2). Během reakce, která probíhala 76 hodin byly prováděny časové odběry a určovala se závislost stupně konverze na čase (Obr. 37). Vzorek s největším množstvím

přidaného činidla (vzorek č. 4B) se nepodařilo rozpustit, proto u něj nebylo možné provést analýzu.

Pomocí UV-VIS spektrofotometrie byla naměřena absorbance a ze získaných hodnot byla vypočítána koncentrace dvojných vazeb a byl stanoven stupeň konverze produktů.

Absorbance byla proměřena vždy po 10 minutách, při vlnové délce 268 nm. Tato vlnová délka byla vybrána podle absorpčního spektra KA, protože vzorky při ní vykazovaly největší absorbanci. Pro zmiňovanou hodnotu byla též proměřena kalibrační křivka.



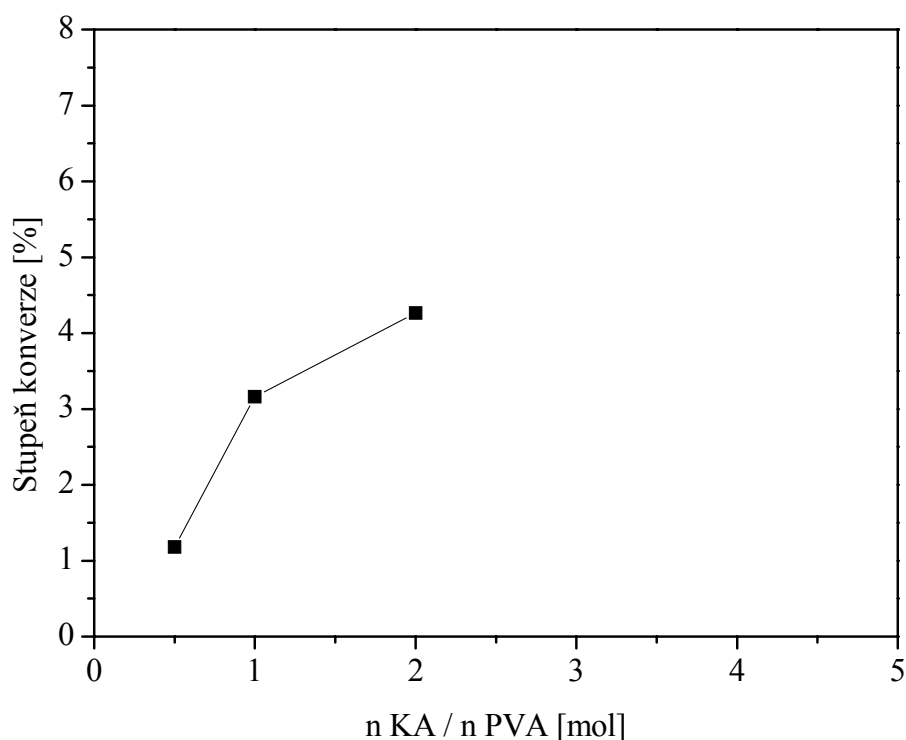
Obr. 37 Závislost stupně konverze na čase reakce pro různá množství přidaného modif. činidla

Z této závislosti vyplývá, že po přibližně 49 hodinách již nedochází k výrazným změnám v hodnotách absorbance a tudíž byla provedena další esterifikace, se stejným složením reakční směsi a to po dobu 48 hodin. Nebyly zde ovšem prováděny časové odběry a u výsledného produktu byla opět proměřena absorbance.

V tabulce (Tabulka 7) je přehled vypočtených hodnot koncentrace dvojných vazeb, látkového množství akrylátů a stupně konverze pro PVA modifikovaný KA po 48 hodinách reakce.

Tabulka 7 Souhrn vypočtených hodnot pro PVAI modifikovaný KA ve vodném prostředí

Vzorek	1B	2B	3B
Absorbance	0,2767	0,7243	0,9657
Koncentrace (C=C) [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	$3,79\cdot 10^{-5}$	$9,93\cdot 10^{-5}$	$1,32\cdot 10^{-4}$
$n_{\text{PVA}} \text{ v } 1 \text{ g} [\text{mol}]$	$2,37\cdot 10^{-4}$	$6,21\cdot 10^{-4}$	$8,28\cdot 10^{-4}$
$n_{\text{PVAc}} \text{ v } 1 \text{ g} [\text{mol}]$	$2,41\cdot 10^{-3}$	$2,35\cdot 10^{-3}$	$2,33\cdot 10^{-3}$
$n_{\text{PVAI}} \text{ v } 1 \text{ g} [\text{mol}]$	$1,75\cdot 10^{-2}$	$1,67\cdot 10^{-2}$	$1,63\cdot 10^{-2}$
Stupeň konverze [%]	1,18	3,16	4,26

**Obr. 38** Závislost získaného stupně konverze na množství přidaného modifikačního činidla

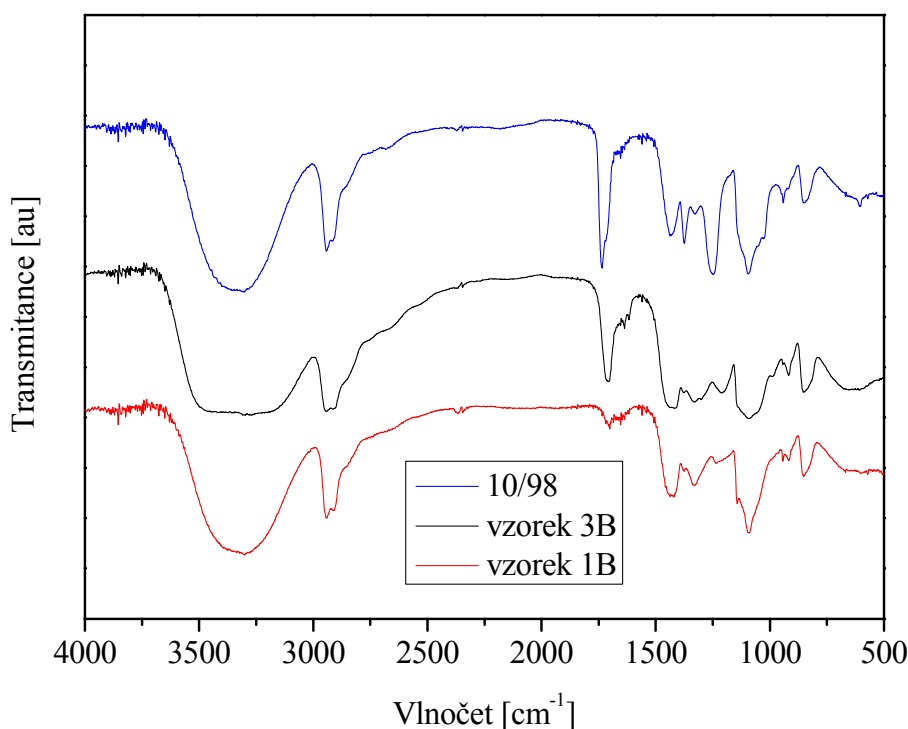
Z grafu (Obr. 38) je patrné, že přidavek modifikačního činidla (viz. Tabulka 2) ovlivňuje stupeň konverze, který roste s přidavkem KA stejně tak jako i koncentrace dvojných vazeb. Výsledné stupně konverze dosahovaly hodnot v rozmezí 1 až 4 % (při nejnižším a nejvyšším obsahu KA).

4.2.2 Infračervená spektroskopie

Příprava filmů pro infračervenou spektroskopii a jejich proměření je popsáno v části 3.2.5. a 3.3.2. Ze získaných spekter byla vybrána ta s nejnižší a nejvyšší koncentrací kyseliny akrylové a byla porovnána se spektrem čistého PVAI (Obr. 39).

Ze získaných spekter vyplývá že:

- Pík při 1740 cm^{-1} vymizel. Tento pík odpovídá esterovým vibracím v acetátu. Během modifikace PVAI došlo k hydrolýze v nadbytku vody a to díky přidanému katalyzátoru reakce HCl. Lze též zaznamenat objevení píku v blízké oblasti, který odpovídá esterovým vibracím akrylátu a to především u vzorku 3B, který obsahoval více modifikačního činidla než vzorek 1B. Tímto lze potvrdit úspěšnost modifikace.
- Objevují se píky při $1640\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$, které jsou dobře rozeznatelné především u vzorku 3B, neboť zde již nedochází k překrytí píků šumem. Tato oblast odpovídá vzniku dvojně vazby $\text{C}=\text{C}$, z čehož lze usoudit, že v průběhu esterifikační reakce došlo k úspěšné modifikaci PVAI kyselinou akrylovou.
- Došlo k vymizení píku při 1265 cm^{-1} . Ten odpovídá pravděpodobně C-H vibracím v krystalické oblasti. Z toho lze usoudit, že při modifikaci došlo k redukci krystalické frakce polymeru.



Obr. 39 Porovnání IR spekter: čistý PVAI 10–98 s modifikovaným PVAI kyselinou akrylovou

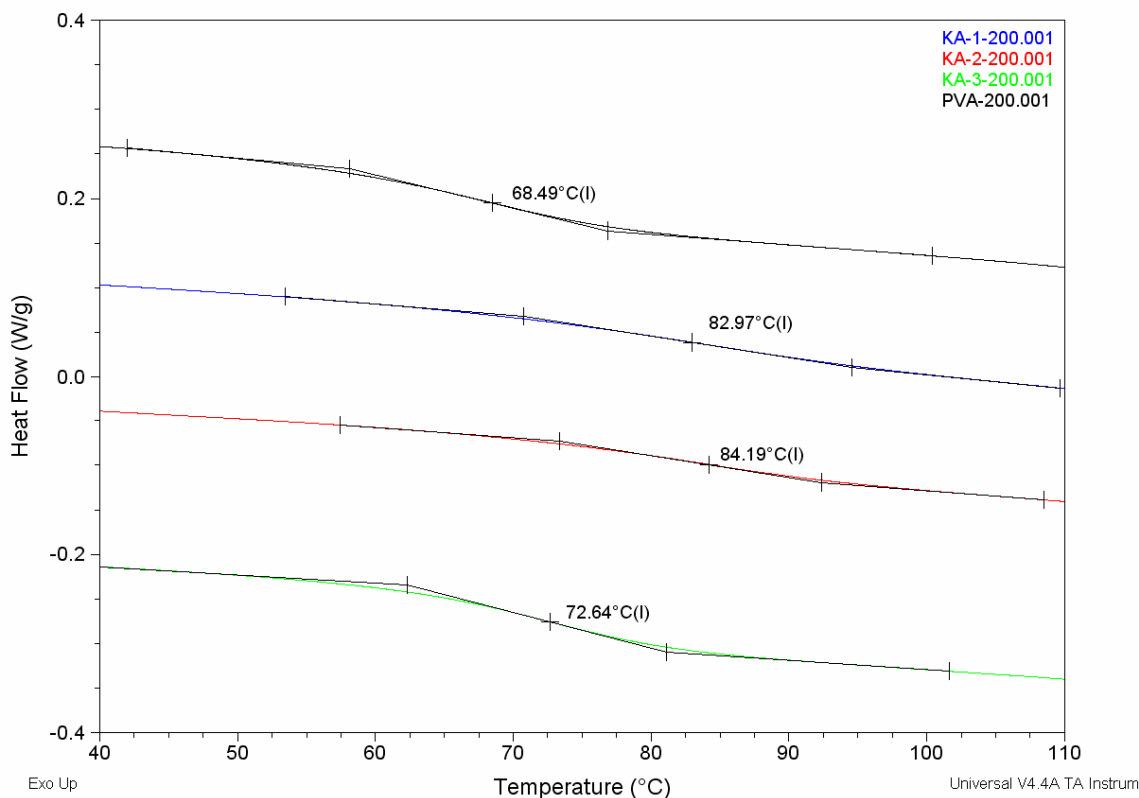
4.2.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Vzorky na DSC byly připraveny stejným postupem, jako vzorky pro kyselinu methakrylovou a taktéž i jejich proměření proběhlo tím samým způsobem.

Na Obr. 40 lze zaznamenat teplotu skelného přechodu čistého PVAI, která dosahuje hodnoty $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teploty skelného přechodu všech tří modifikovaných vzorků kyselinou akrylovou, které se pohybují v rozmezí $73\text{ až }83\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z toho lze usoudit, že modifikace ovlivňuje T_g , posouvá ji k vyšším hodnotám a to díky odhydrolizování acetátu, jehož

nahrazení akrylátem má pak za následek pokles T_g , jak je zřejmé z teploty skelného přechodu vzorku 3B, která má menší hodnotu než u vzorku s nižším obsahem modifikačního činidla.

Graf (Obr. 40) je převzatým výstupem z programu pro spracování DSC dat a tudíž se nachází v jiném formátu, než grafy předchozí.



Obr. 40 Teplota skelného přechodu pro čistý PVAI 10–98 a pro PVAI modifikovaný KA

4.3 Modifikace polyvinylalkoholu KMA v bezvodém prostředí

Při těchto modifikačních reakcích byl jako rozpouštědlo použit dimethylsulfoxid (DMSO). Esterifikace byly prováděny bez přítomnosti vody a byl sledován vliv rozpouštědla na vlastnosti získaných produktů, které byly zkoumány opět spektrofotometrickým, infračerveným a DSC stanovením.

Snahou bylo vytvořit PVAI s optimálním množstvím modifikačního činidla, při kterém bude probíhat esterifikační proces podle stanovených podmínek. Bylo důležité udržet teplotu reakce na 50 °C a vzorky neustále míchat elektromagnetickým míchadlem.

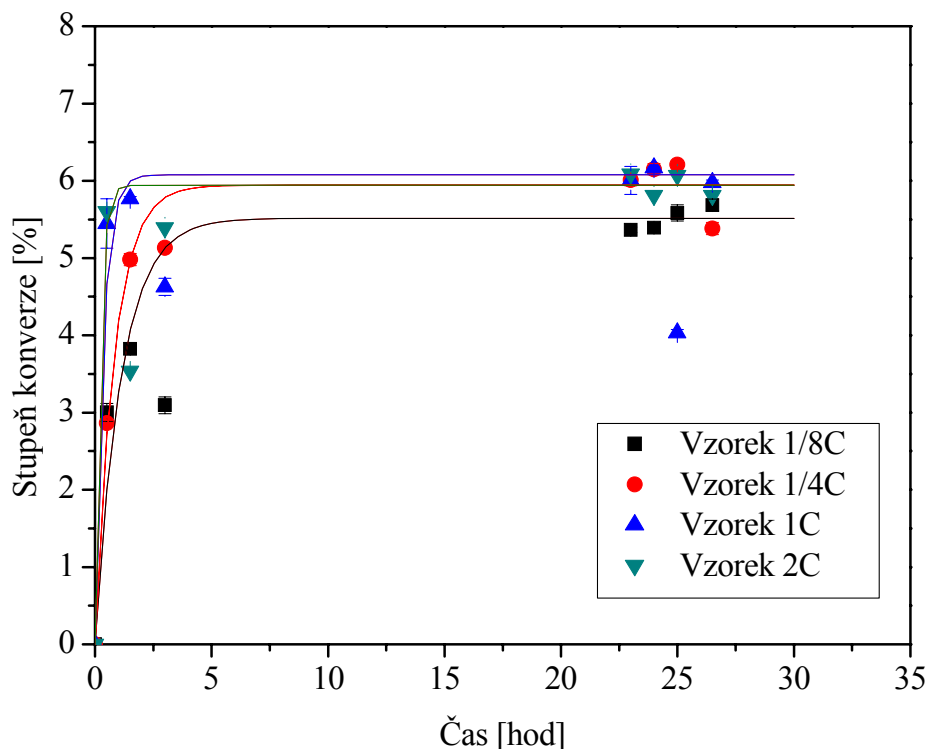
Vzorky připravené v DMSO jako rozpouštědle vykazovaly odlišné chování než vzorky modifikované ve vodném prostředí. Ke zpolymerizování docházelo již brzy po spuštění reakčního procesu, proto reakce probíhaly kratší dobu než v předchozích případech.

Odebrané vzorky se velmi špatně srážely, proto bylo nutné srážení provádět v acetonu, narozdíl od předchozích vzorků, které byly sráženy v ethanolu. Došlo ovšem ke zlepšení rozpustnosti získaných produktů ve vodě.

4.3.1 UV-VIS spektrofotometrie

Podle tabulky (Tabulka 3) byly připraveny 4 vzorky, které byly modifikovány KMA za použití DMSO jako rozpouštědla a to po dobu 26 hodin, kdy byly průběžně prováděny časové odběry, z nichž pak bylo zjišťováno, jak se mění stupeň konverze v závislosti na čase (Obr. 41).

Absorbance byla proměřena při vlnové délce 276 nm, vždy po 10 minutách.



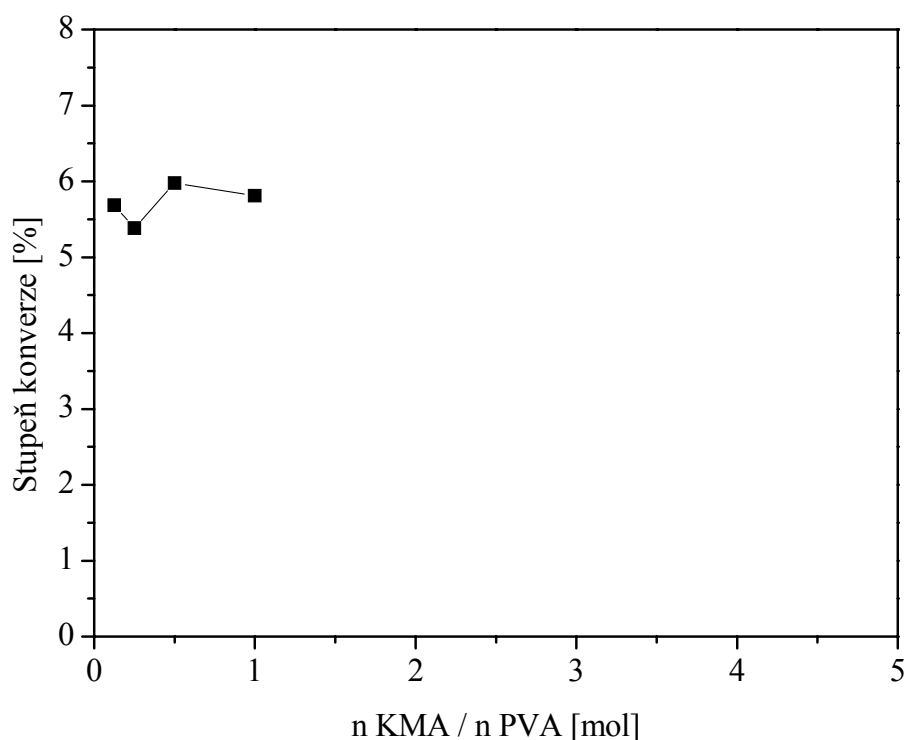
Obr. 41 Závislost stupně konverze na čase reakce pro různá množství přidaného modif. Činidla

Jelikož se nepodařilo reakci zopakovat bez provádění časových odběrů, protože vzorky příliš rychle polymerovaly na nerozpustnou látku, byla koncentrace dvojných vazeb a stupeň konverze stanovena z posledních odběrů.

V tabulce (Tabulka 8) je přehled vypočtených hodnot koncentrace dvojných vazeb, látkového množství methakrylátů a stupně konverze pro poslední časové odběry PVA1 modifikovaného KMA po 26 hodinách reakce.

Tabulka 8 Souhrn vypočtených hodnot pro PVAI modifikovaný KMA v bezvodém prostředí

Vzorek	1/8C	1/4C	1C	2C
Absorbance	1,4835	1,4095	1,5547	1,5135
Koncentrace (C=C) [mol·l ⁻¹]	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$
n _{PVMA} v 1 g [mol]	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$
n _{PVAc} v 1 g [mol]	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-3}$
n _{PVAI} v 1 g [mol]	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$
Stupeň konverze [%]	5,69	5,38	5,98	5,81

**Obr. 42** Závislost získaného stupně konverze na množství přidaného modifikačního činidla

Z grafu (Obr. 42) lze vyčíst, že množství přidaného modifikačního činidla při esterifikaci v bezvodém prostředí, kdy je jako rozpouštědlo namísto vody použit v našem případě DMSO, stupeň konverze neovlivňuje, ten dosáhl hodnot v rozmezí od 5,38 do 5,98 %. I přes změnu koncentrace modifikačního činidla nedošlo ke změně konverze. O stupni konverze rozhodují jiné vlivy, je možné předpokládat sterické bránění v omezeně expandovaném klubku.

Měřitko grafu bylo záměrně zvoleno stejné jako v případě esterifikací ve vodném prostředí, aby bylo patrné, že molární poměry jsou o mnoho menší a že získané stupně konverze se téměř neliší.

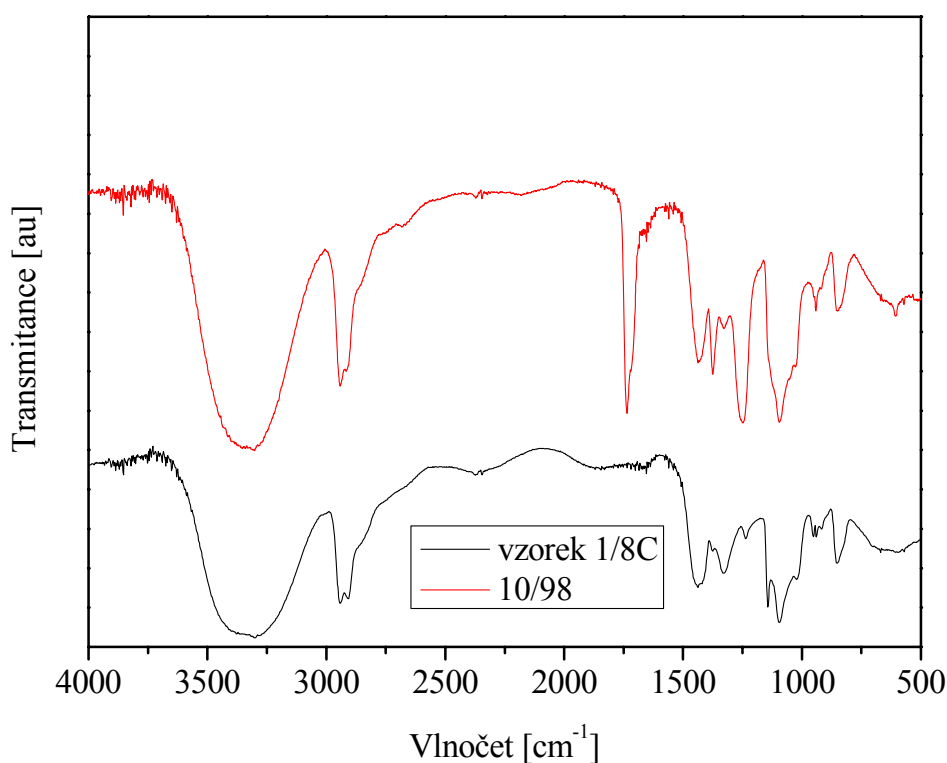
4.3.2 Infračervená spektroskopie

Filmy pro infračervenou spektroskopii byly připraveny a proměřeny stejným postupem, jako při modifikaci ve vodném prostředí.

Pro srovnání byl vybrán vzorek s nejnižším obsahem kyseliny methakrylové a jeho spektrum bylo porovnáno se spetrem čistého PVAI (Obr. 43).

Ze spekter vyplývá že:

- Dochází v vymizení píku při 1740 cm^{-1} . Tento pík odpovídá esterovým vibracím v acetátu. Během modifikace PVAI došlo k hydrolýze v nadbytku vody a to díky přidanému katalyzátoru reakce HCl.
- Objevují se píky v oblasti $1645\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$. Tato oblast odpovídá vzniku dvojné vazby $\text{C}=\text{C}$, z čehož lze usoudit, že v průběhu esterifikační reakce došlo k úspěšné modifikaci PVAI kyselinou methakrylovou.
- Můžeme také zaznamenat výrazné zmenšení píku při 1264 cm^{-1} . Ten odpovídá C-H vibracím v krystalické oblasti. Z toho lze usoudit, že při modifikaci došlo k redukci krystalické frakce polymeru.



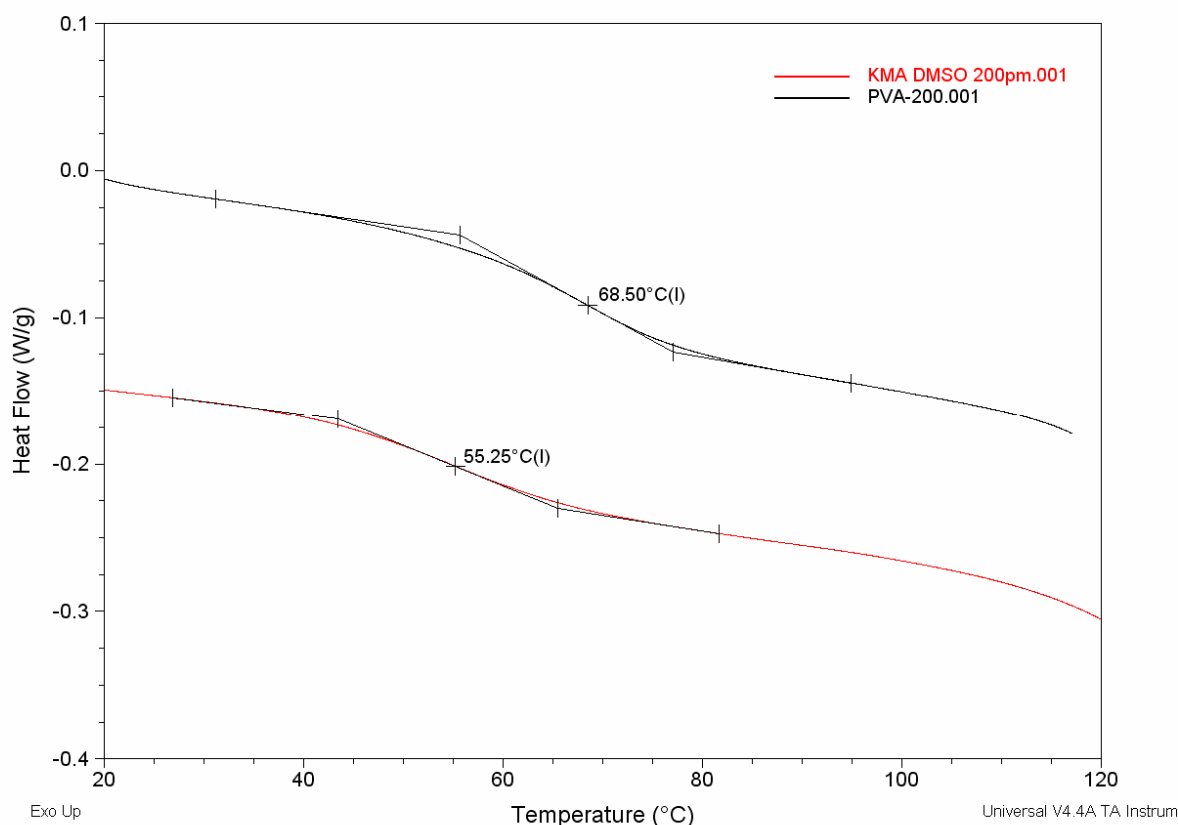
Obr. 43 Porovnání IR spekter: čistý PVAI 10–98 s modifikovaným PVAI kyselinou methakrylovou

4.3.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Příprava vzorků na DSC a jejich proměření je stejné jako při modifikaci ve vodném prostředí.

Z grafu závislosti tepelného toku na teplotě (Obr. 44) lze vyčíst teplotu skelného přechodu, která je pro čistý PVAI 69 °C a pro PVAI modifikovaný KMA v bezvodém prostředí 55 °C. Narozdíl od modifikace za použití vody jako rozpouštědla zde dochází k poklesu hodnoty T_g , který může být způsoben tím, že se nepodařilo odstranit DMSO, který má nízkou tenzi par a působí pak jako změkčovadlo.

Graf (Obr. 43) je převzatým výstupem z programu pro spracování DSC dat a tudíž se nachází v jiném formátu, než grafy předchozí.



Obr. 44 Teplota skelného přechodu pro čistý PVAI 10–98 a pro PVAI modifikovaný KMA

4.4 Modifikace polyvinylalkoholu KA v bezvodém prostředí

Opět byl jako rozpouštědlo použit DMSO, reakce byla provedena bez přítomnosti vody a byl sledován vliv rozpouštědla na vlastnosti produktů.

Teplota esterifikační reakce byla udržována na 50 °C a vzorky byly míchány elektromagnetickým míchadlem po celou dobu reakce.

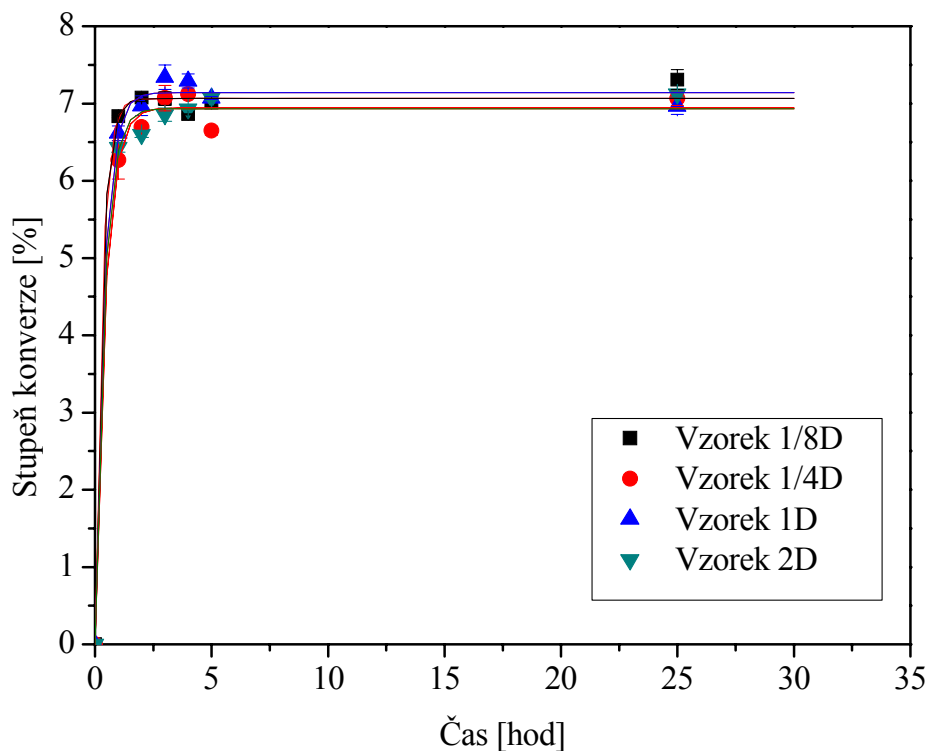
Stejně tak jako u KMA vykazovaly vzorky odlišné vlastnosti a to především díky rychlému polymerizování a špatnému srážení, které bylo nutné provádět v acetonu, v digestoři při zapnutém odvětrávání.

Aby se zamezilo příliš rychlému polymerování vzorků, bylo nutné použít hydrochinon, jako inhibitoru polymerizace.

4.4.1 UV-VIS spektrofotometrie

Znovu byly připraveny 4 vzorky, které byly modifikovány různým množstvím KA za použití DMSO jako rozpouštědla (Tabulka 4). Esterifikace probíhala 25 hodin a byly při ní průběžně prováděny časové odběry, z nichž pak bylo zjišťováno, jak se mění stupeň konverze v závislosti na čase (Obr. 45).

Absorbance byla proměřena při vlnové délce 268 nm, vždy po 10 minutách.



Obr. 45 *Závislost stupně konverze na čase reakce pro různá množství přidaného modif. činidla*

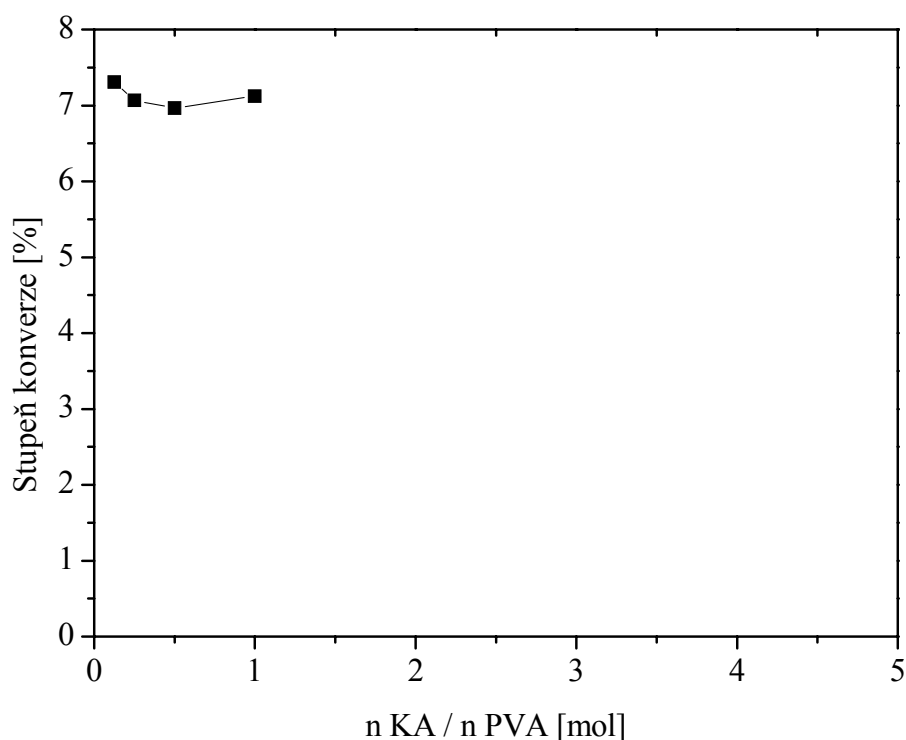
Esterifikaci se taktéž nepodařilo zopakovat bez provádění časových odběrů, neboť vzorky příliš rychle polymerovaly na nerozpustnou látku.

Koncentrace dvojných vazeb a stupeň konverze byly stanoveny z posledních časových odběrů.

V tabulce (Tabulka 9) je přehled vypočtených hodnot koncentrace dvojných vazeb, látkového množství akrylátů a stupně konverze pro poslední časové odběry PVA1 modifikovaného KA po 25 hodinách reakce.

Tabulka 9 Souhrn vypočtených hodnot pro PVAI modifikovaný KA v bezvodém prostředí

Vzorek	1/8D	1/4D	1D	2D
Absorbance	1,6010	1,5520	1,5310	1,5633
Koncentrace (C=C) [mol·l ⁻¹]	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$
n _{PVA} v 1 g [mol]	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$
n _{PVAc} v 1 g [mol]	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$
n _{PVAI} v 1 g [mol]	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$
Stupeň konverze [%]	7,31	7,07	6,96	7,12

**Obr. 46** Závislost získaného stupně konverze na množství přidaného modifikačního činidla

Ze závislosti stupně konverze na množství přidaného činidla (Obr. 46) lze vyčíst, že množství přidané kyseliny akrylové při esterifikaci v bezvodém prostředí, kdy je jako rozpouštědlo použit DMSO, stupeň konverze neovlivňuje ve studovaném rozsahu koncentrací. Stupeň konverze dosáhl hodnot v rozmezí od 6,96 do 7,31 %. I přes změnu koncentrace modifikačního činidla nedošlo ke změně konverze. O stupni konverze rozhodují jiné vlivy, je možné předpokládat sterické bránění v omezeně expandovaném klubku.

Měřítka grafu bylo opět záměrně zvoleno stejné jako v případě esterifikací ve vodném prostředí, aby bylo patrné, že molární poměry jsou o mnoho menší a že získané stupně konverze se téměř neliší.

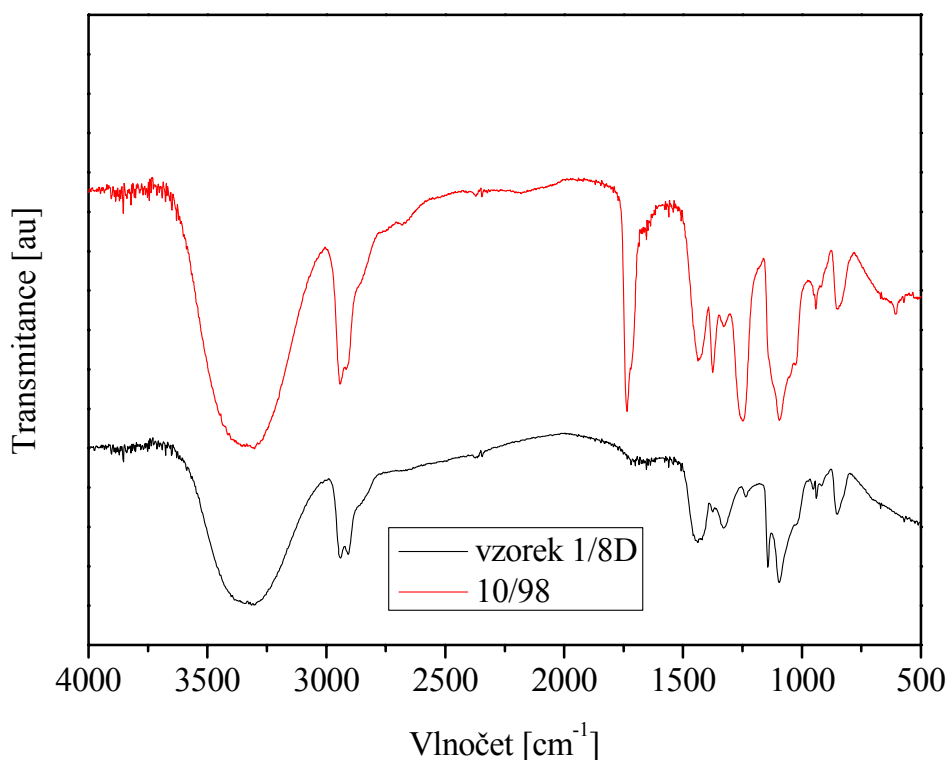
4.4.2 Infračervená spektroskopie

Filmy pro IČ byly připraveny a proměřeny stejným postupem, jako při modifikaci ve vodném prostředí.

Pro srovnání byl opět vybrán vzorek s nejnižším obsahem kyseliny akrylové a jeho spektrum bylo porovnáno se spetrem čistého PVAI (Obr. 47).

Ze spekter vyplývá že:

- Dochází k vymizení píku při 1740 cm^{-1} . Tento pík opět odpovídá esterovým vibracím v acetátu a je nahrazen píky esterových vibrací akrylátu. Během modifikace PVAI došlo k hydrolýze v nadbytku vody a to díky přidanému katalyzátoru reakce HCl.
- Objevení píků v oblasti $1630\text{--}1675\text{ cm}^{-1}$ odpovídá vzniku dvojné vazby $\text{C}=\text{C}$, z čehož lze usoudit, že v průběhu esterifikační reakce došlo k úspěšné modifikaci PVAI kyselinou akrylovou.
- Můžeme také zaznamenat výrazné zmenšení píku při 1264 cm^{-1} , který odpovídá C-H vibracím v krystalické oblasti. Z toho lze usoudit, že při modifikaci došlo k redukci krystalické frakce polymeru.



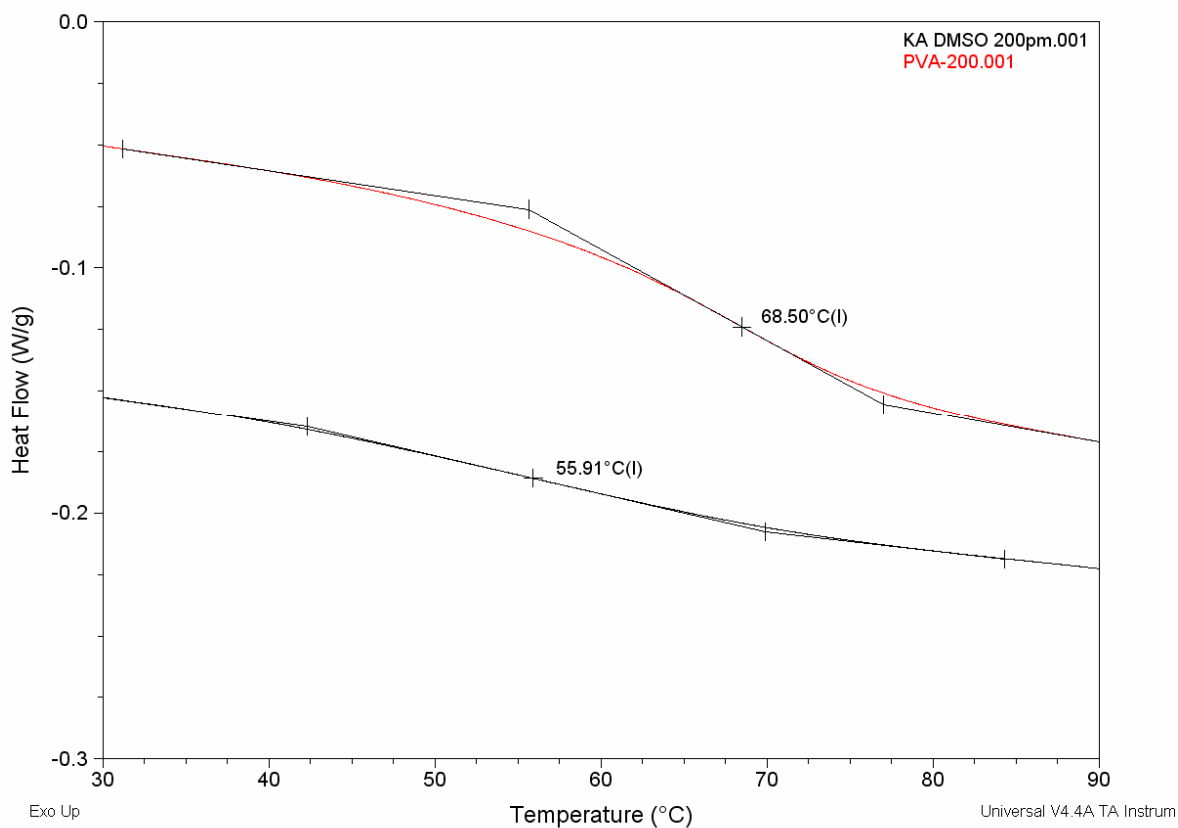
Obr. 47 Porovnání IR spekter: čistý PVAI 10–98 s modifikovaným PVAI kyselinou akrylovou

4.4.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Příprava vzorků na DSC a jejich proměření je stejné jako při modifikaci ve vodném prostředí.

Ze závislosti tepelného toku na teplotě (Obr. 48) lze vyčíst teplotu skelného přechodu, která je pro čistý PVAI 69 °C a pro PVAI modifikovaný KA v bezvodém prostředí 56 °C. Opět je zde znatelný pokles hodnoty T_g , způsobený pravděpodobně působením DMSO jako změkčovadla.

Graf (Obr. 48) je převzatým výstupem z programu pro spracování DSC dat a tudíž se nachází v jiném formátu, než grafy předchozí.

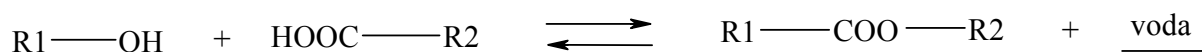


Obr. 48 Teplota skelného přechodu pro čistý PVAI 10–98 a pro PVAI modifikovaný KA

4.5 Srovnání vodného a bezvodého prostředí

4.5.1 Esterifikace za použití vody jako rozpouštědla

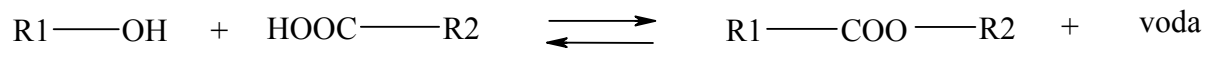
Ve vodném prostředí působí voda proti syntéze esteru, proto je zde nutný nadbytek kyseliny, z toho vyplývá potřeba přidat větší množství modifikačního činidla, pro dosažení stejných hodnot stupně konverze jako v bezvodém prostředí.



Obr. 49 Rovnovážná esterifikační reakce ve vodném prostředí

4.5.2 Esterifikace za použití DMSO jako rozpouštědla

V bezvodém prostředí probíhá reakce jiným mechanismem. Je zde málo vody, rovnováha je posunuta ve prospěch esteru. V našem případě ho vzniká konstantní množství, což lze přičíst statistické přístupnosti reaktivních míst.

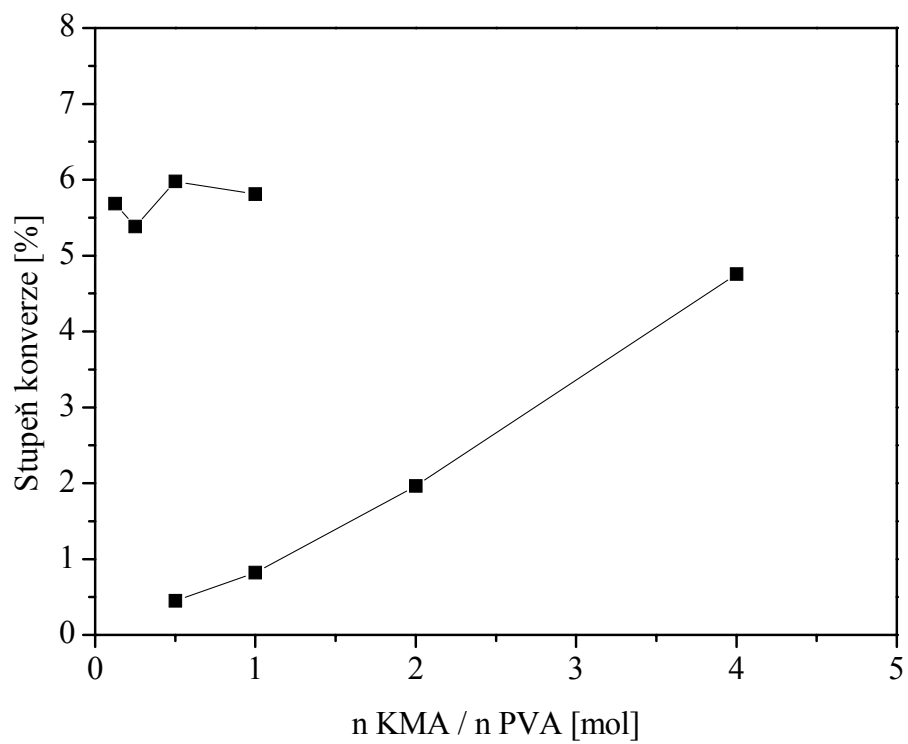


Obr. 50 Rovnovážná esterifikační reakce v bezvodém prostředí

Tabulka 10 Přehled jednotlivých modifikovaných vzorků ve vodném i bezvodém prostředí, spolu se získanými stupni konverze

Rozpouštědlo	Mod. činidlo	Vzorek	Mol. poměr [činidlo/PVAI]	Stupeň konverze
VODA	KMA	1A	0,5:1	0,45
		2A	1:1	0,82
		3A	2:1	1,96
		4A	4:1	4,76
	KA	1B	0,5:1	1,18
		2B	1:1	3,16
		3B	2:1	4,26
		4B ²	4:1	X
DMSO	KMA	1/8C	0,125:1	5,69
		1/4C	0,25:1	5,38
		1C	0,5:1	5,98
		2C	1:1	5,81
	KA	1/8D	0,125:1	7,31
		1/4D	0,25:1	7,07
		1D	0,5:1	6,96
		2D	1:1	7,12

² Vzorek 4B se nepodařilo rozpustit, proto nebyl použit k další analýze



Obr. 51 Závislost získaného stupně konverze na množství přidaného modifikačního činidla ve vodném i bezvodém prostředí

5 ZÁVĚR

Cílem mé diplomové práce bylo provést esterifikační reakci mezi PVAI, kyselinou methakrylovou a akrylovou ve vodném i bezvodém prostředí, optimalizovat reakční podmínky a charakterizovat získané produkty analytickými metodami.

• Vodné prostředí

- Esterifikací PVAI modifikačním činidlem kyselinou methakrylovou byly získány produkty se stupněm konverze v rozmezí 0,5 až 5 mol% za použití vody jako rozpouštědla.
- Dostatečná reakční doba modifikace byla stanovena na 46 hodin. Tato doba byla určena jako nejvhodnější, neboť po delším čase již nedocházelo k výrazným změnám v naměřených hodnotách absorbance a tudíž ani ve stupni konverze.
- Srážení vzorků bylo bezproblémové, za použití ethanolu, problémy nastaly až při rozpouštění, které bylo nutno provádět za vysokých teplot, přibližně 80 °C.
- Při modifikaci PVAI kyselinou akrylovou ve vodném prostředí, byly získány produkty se stupněm konverze v rozmezí 1 až 4 mol%.
- Jako dostatečná byla zvolena doba reakce 48 hodin, po delším čase již nedocházelo k významným změnám v naměřených hodnotách.
- Srážení bylo prováděno ve směsi ethanolu a acetonu, problémy nastaly až při rozpouštění vzorků. Vzorek s největším množstvím modifikačního činidla se nepodařilo rozpustit ani při teplotě 90 °C nebo za použití ultrazvuku.
- Úspěšnost modifikace byla prokázána UV-VIS spektrofotometrií a potvrzena infračervenou spektroskopií.
- IR spektra prokázala v obou případech přítomnost dvojné vazby. Dochází k objevení piků v oblasti kolem $1640\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$, které odpovídají vzniku dvojné vazby $\text{C}=\text{C}$ a dokazují úspěšnost modifikace.
- Diferenční kompenzační kalorimetrií (DSC) byla proměřena teplota skelného přechodu, která pro čistý PVAI dosahovala hodnot 68 °C, zatímco pro modifikované vzorky se pohybovala v rozmezí 83 až 87 °C pro KMA a 73 až 83 °C pro KA. To lze vysvětlit tím, že při modifikaci PVAI dochází k poklesu obsahu acetátu, jehož úbytek má za následek zvýšení T_g .

• Bezvodé prostředí

- Modifikací PVAI kyselinou methakrylovou v bezvodém prostředí za použití dimethylsulfoxidu (DMSO) jako rozpouštědla bylo dosaženo stupně konverze od 5,38 do 5,98 mol%. Toto zjištění svědčí o tom, že množství přidané KMA stupeň konverze neovlivňuje ve studovaném rozsahu koncentrací.

- Dostatečná doba reakce byla stanovena na 26 hodin, po delším čase již docházelo k polymeraci přítomného methakrylátu.
- Problémy nastaly při srážení vzorků, které bylo nutné provádět v acetonu. Rozpustnost však naopak byla o poznání lepší, než při modifikaci ve vodném prostředí.
- Esterifikační reakcí PVAI s KA v bezvodém prostředí, kdy byl jako rozpouštědlo použit DMSO, byly získány produkty se stupněm konverze od 6,96 do 7,31 mol%, z čehož opět vyplývá, že množství přidaného modifikačního činidla neovlivňuje získaný stupeň konverze ve studovaném rozsahu koncentrací.
- Doba esterifikace byla 25 hodin.
- Srážení bylo opět prováděno v acetonu, rozpustnost vzorků byla velmi dobrá, narozdíl od vzorků připravených ve vodném prostředí.
- Úspěšnost modifikace byla prokázána UV-VIS spektrofotometrií a potvrzena infračervenou spektroskopií.
- IR spektra i v těchto dvou případech potvrdila přítomnost dvojné vazby a to objevením píků v oblasti kolem $1630\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$.
- Pomocí DSC byla naměřena teplota skelného přechodu, která pro vzorky modifikované KMA a KA v bezvodém prostředí činila $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Narozdíl od modifikace za použití vody jako rozpouštědla zde dochází k poklesu hodnoty T_g , který může být způsoben tím, že se nepodařilo odstranit DMSO, který má nízkou tenzi par a působí pak jako změkčovaadlo.

6 LITERATURA

- ¹ Mowiol Polyvinyl Alcohol. Sulzbach / Hessen: Clariant GmbH, 1999
- ² Prafulla, Ch. – Narendra, D.: Synthesis and characterization of poly vinyl acrylate from polyvinyl alcohol. *Journal of Polymer Materials*, 1998, pp. 151–156.
- ³ Prafulla, Ch. – Narendra, D. – Neelotpal, S.: Synthesis and characterization of poly vinyl propionate from poly vinyl alcohol in nonaqueous medium using ethyl nitrate dimethyl sulfoxide as a catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 102, pp. 5675–5679.
- ⁴ Mleziva, J. – Kálal, J.: *Základy makromolekulární chemie*. 1. vydání, Praha: SNTL, 1986. 10134 p.
- ⁵ Wikipedia: *Polymerizace* [online]. Poslední revize 20.10.2007 [cit. 2007-26-11]. Dostupné z: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Polymerace>>.
- ⁶ Ducháček, V.: *Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Ediční a audiovizuální centrum VŠCHT Praha, 1995.
- ⁷ Švorčík, V.: *Struktura a vlastnosti speciálních polymerů*. 1. vydání, VŠCHT v Praze, 1992, ISBN 80-7080-139-5.
- ⁸ Giménez, V. – Reina, J. – Mantecon, A. – Cádiz, V.: Unsaturated modified poly(vinyl alcohol). Crosslinking through double bonds. *Polymer*, 1999, vol. 40, no. 10, pp. 2759–2767.
- ⁹ Cavalieri, F. – Miano, F. – D'Antona, P. – Paradossi, G.: Study of gelling behavior of poly(vinyl alcohol)-methacrylate for potential utilizations in tissue replacement and drug delivery. *Biomacromolecules*, 2004, vol. 5, no. 6, pp. 2439–2446.
- ¹⁰ Moritani, T. – Kajitani, K.: Functional modification of poly(vinylalcohol) by copolymerization: 1. Modification with carboxylic monomers. *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 12, pp. 2933–2945. ISSN 0032-3861.
- ¹¹ Mleziva, J. – Šňupárek, J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání, Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- ¹² Crispim, E. – Piai, J. – Schüquel, I. – Rubira, A. – Muniz, E.: Functionalization of poly(vinyl alcohol) by addition of methacryloyl groups: characterization by FTIR and NMR and optimization of reaction conditions by RSM. *E-Polymers*, 2006, no. 062. ISSN 1618-7229.
- ¹³ Křivská, M.: *Chemie a chemické technologie* [online]. Poslední revize 16.12.2007 [cit. 2008-27-3]. Dostupné z: <<http://www.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/labchcht-001/n150013-b9.pdf>>.
- ¹⁴ Martens, P. – Holland, T. – Anseth, K.: Synthesis and characterization of degradable hydrogels formed from acrylate modified poly(vinyl alcohol) macromers. *Polymer*, 2002, no. 43, pp. 6093–6100.
- ¹⁵ Mühlebach, A. – Müller, B. – Pharisa, C. – Hofmann, M. – Seiferling, G.: New Water-Soluble Photo Crosslinkable Polymers Based on Modified Poly (vinyl alcohol). *Journal of Polymer Science*, 1997, vol. 35, pp. 3603–3611.
- ¹⁶ Crispim, E. – Piai, J. – Muniz, E. – Rubira, A.: Addition of methacryloyl groups to poly(vinyl alcohol) in DMSO catalyzed by TEMED: Optimization through response surface methodology. *Polymer Testing*, 2006, vol. 25, pp. 377–383.
- ¹⁷ Wikipedia: *Methacrylic acid* [online]. Poslední revize 15.11.2007 [cit. 2008-27-3]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Methacrylic_acid>.
- ¹⁸ Wikipedia: *Acrylic acid* [online]. Poslední revize 15.11.2007 [cit. 2008-27-3]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Acrylic_acid>.

-
- ¹⁹ Martens, P. – Anseth, K.: Charakterization of hydrogels formed from acrylate modified poly(vinyl alcohol) macromers. *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 7715–7722.
- ²⁰ Bíroš, J.: *Termodynamika pevných polymerů*. 1. vydání, Praha: EDICE MACRO, 1987.
- ²¹ Finch, C. A.: *Polyvinyl Alcohol – Properties and Applications*. 1st edition, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992, 598p., ISBN 0-471-25892-X.
- ²² Dzik, P.: *Modifikace PVAL*. Disertační práce. Brno: VUT, FCH, 2006. 140 s.
- ²³ Bohm, S. – Voltrová, S.: *Strukturní analýza organických sloučenin*. 1. vydání, VŠCHT v Praze, 1995.
- ²⁴ Durdáková, L.: *Příprava světlocitlivých derivátů polyvinylalkoholu*. Diplomová práce. Brno: VUT, FCH, 2006. 48 s.
- ²⁵ Mubarak, K. – Bhattacharia, S. – Kader, M. – Bahari, K.: Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 63, pp. 500–506.
- ²⁶ Wikipedia: *Spectrophotometry* [online]. Poslední revize 25.1.2008 [cit. 2008-12-2]. Dostupné z: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry>> .
- ²⁷ Wikipedia: *Infrared spectroscopy* [online]. Poslední revize 26.1.2008 [cit. 2008-12-2]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy> .
- ²⁸ Wikipedia: *Differential scanning calorimetry* [online]. Poslední revize 25.1.2008 [cit. 2008-12-2]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry> .

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	absorbance
c	koncentrace
cm	centimetr
DSC	differential scanning calorimetry
FTIR	Fourier transformation infrared
g	gram
GMA	glycidyl methakrylát
HCl	kyselina chlorovodíková
I	intenzita záření
IR	infračervené
KA	kyselina akrylová
KBr	bromid draselný
KMA	kyselina methakrylová
l	litr
mg	miligram
ml	mililitr
nm	nanometr
PVAI	polyvinylalkohol
t	tuna
T _f	teplota tečení
T _g	teplota skelného přechodu
T _m	teplota tání
UV	ultrafialové
VIS	viditelné
μm	mikrometr
ε	molární absorpční koeficient
λ	vlnová délka