

Mikroenkapsulace materiálů s fázovým přechodem

Bc. Monika Rudecká

Diplomová práce
2017-2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Příjmení a jméno: MOKIKA LUDECKA¹

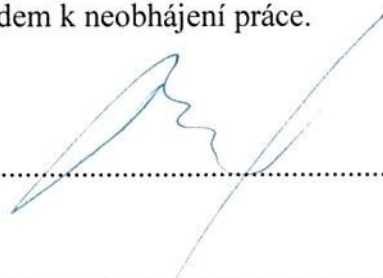
Obor: FI

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 23. 5. 2018



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

Poděkování, motto a čestné prohlášení, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická, nahraná do IS/STAG jsou totožné ve znění:

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

ABSTRAKT

Mikroenkapsulace materiálů schopných fázového přechodu tzv. PCM (Phase change materials) nachází uplatnění v textilních materiálech určených pro lékařské aplikace, sportovní oděvy pro extrémní povětrnostní podmínky a také v oblasti skladování energie. Velmi často se používají látky na bázi parafinových vosků zapouzdřené v PS nebo PMMA. Cílem diplomové práce je pomocí suspenzní polymerace připravit mikrokapsle na bázi polystyrenu. Teplotní vlastnosti, morfologie a distribuce velikosti částic získaných mikroenkapsulací byly sledovány na DSC a SEM.

Klíčová slova:

Materiály s fázovým přechodem (PCM), mikroenkapsulace, suspenzní polymerace, parafin, styren, polyethylenglykol.

ABSTRACT

Phase Change Materials (PCM) microencapsulation is used in textile materials dedicated for medical application, extreme endurance sport cloths and also energy stocking field. Materials based on Paraffin wax encapsulated in PS or PMMA are used very often. My disseration research goal is to introduce microencapsulation based on Polysterene by the suspension polymeration. Thermal characteristics, morphology and particle size distribution incurred by microencapsulation were tracked by DSC and SEM device/equipment.

Keywords:

Phase change materials (PCMs), Microencapsulation, Suspension polymerization, Paraffin wax, Styrene, Poly(ethylene) glycol.

OBSAH

ÚVOD	6
I TEORETICKÁ ČÁST	7
1 MATERIÁLY S FÁZOVÝM PŘECHODEM	8
2 PŘEHLED METOD MIKROENKAPSULACE (PCM)	10
2.1 FYZIKÁLNÍ METODY	11
2.1.1 Potahování („Pan coating“)	12
2.1.2 Potahování vzdušnou suspenzí (Air-suspension coating)	12
2.1.3 Odstředivé vytlačování („Centrifugal extrusion“)	12
2.1.4 Kapková metoda („Vibrational nozzle“)	13
2.1.5 Sušení rozprašováním („Spray drying“)	13
2.1.6 Emulzifikační metoda („solvent evaporation“)	14
2.2 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY	15
2.2.1 Iontové želatinace („ionic gelation“)	15
2.2.2 Koacervace („Coacervation“)	15
2.2.3 Sol-gel	16
2.3 CHEMICKÉ METODY	17
2.3.1 Polymerace na rozhraní fází	18
2.3.2 Suspenzní polymerace	19
2.3.3 Emulzní polymerace	21
2.4 NANOENKAPSULACE	22
3 MIKROENKAPSULACE PCM POLYSTYRENEM .	24
4 VÝVOJ A APLIKACE	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	30
5 MIKROENKAPSULACE POPIS MĚŘENÍ	31
5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, APARATURA A PŘÍSTROJE.....	32
5.1.1 Chemikálie	32
5.1.1.1 Styren	32
5.1.1.2 Dibenzoylperoxid.....	33
5.1.1.3 Polyvinylpyrolidon	34
5.1.1.4 Parafínový vosk	34
5.1.1.5 Polyethylenglykol	35
5.1.1.6 Montmorillonit - jíl	36
5.1.1.7 Methanol	37
5.1.2 Aparatura a přístroje.....	38
5.2 CHEMISMUS A RECEPTURA	39
5.2.1 Chemismus	39
5.2.2 Pracovní postup	39
5.2.3 Receptura	40
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	43

6.1	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	43
6.2	DSC	44
6.3	VÝSLEDKY	44
6.3.1	Série W500 - W2000.....	44
6.3.2	Série P1000 až P1500.....	52
6.3.3	Série se 70 % vosku a PEG	57
6.3.3.1	70%-ní koncentrace vosku vs 34,5%	57
6.3.3.2	70%-ní koncentrace PEG vs 34,5%	59
6.3.4	Mikrokapsle vosk/jíl.....	61
6.3.5	Srovnání vosk/jíl v koncentraci 34,5% a 70% vosku.....	65
6.3.6	Série vosk/jíl a PEG/jíl.....	68
	ZÁVĚR	71
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	73
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	80
	SEZNAM OBRÁZKŮ	81
	SEZNAM TABULEK.....	83

ÚVOD

Materiály s fázovým přechodem (PCM) jsou typy funkčních materiálů, které jsou schopny ukládat a uvolňovat energii při fázových přechodech. Mnoho společností a výzkumných týmů studovalo PCM v aplikacích jako je skladování sluneční energie, inteligentní bydlení, tkaniny, nátěry a pěny. PCM tak představují alternativní systémy pro uchování energie. [1]

Velmi často se jako PCM používají parafinové vosky. Důvodem jsou nízké náklady, vysoká hustota energie, snadné skladování a dostupnosti ve velkém měřítku. Nejvíce využívaným fázovým přechodem je pevná fáze-kapalina. Z tohoto důvodu se používá velmi často metody mikroenkapsulace k zapouzdření PCM. Tímto se zamezí znehodnocení či úniku kapaliny během použití PCM. Zapouzdření PCM uvnitř mechanicky a chemicky stabilní skořepiny v současné době sebou nese řadu technických a vědeckých problémů.

Nejběžnější způsoby mikroenkapsulace PCM jsou polymerace na rozhraní fází, suspenzní a emulzní polymerace, polymerace in-situ, sušení rozprašováním a koacervace. Nicméně, tyto zmíněné techniky mají některé praktické nevýhody. Konkrétně u procesu suspenzní polymerace je nevýhodou přítomnost stabilizátorů ve výsledném polymeru, který nepříznivě ovlivňuje zejména optické vlastnosti polymeru. U ostatních metod je nevýhodou například nedostatečné potažení částic, vysoká teplota a aglomerace částic. [2]

Velmi málo PCM může být zapouzdřeno některou z těchto technik, a pro některé aplikace je také těžké získat dostatečně malou velikost částic. Kromě toho, na rozdíl od běžných aplikací mikrokapslí (např. samopropisovací kopírovací papír, hasicí hmoty, lepidla, parfěmy a vonné látky, insekticidy, kosmetika, hnojiva, musí být jádro uvolněno v daném rozpouštědle, eventuálně za použití tepla nebo tlaku. Mikrokapsle PCM musí být naproti tomu odolné vůči praní, teplotě a tlaku, aniž by byla narušena jejich struktura. [3]

Tato Diplomová práce se zaměřila na přípravu mikrokapslí na bázi PS. Jako PCM byl použit parafinový vosk a polyethylenglykol. Následně byla pomocí DSC a SEM sledována morfologie, distribuce velikosti částic a teplotní charakteristiky získaných mikrokapslí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MATERIÁLY S FÁZOVÝM PŘECHODEM

Latentní akumulace tepla je atraktivní technika pro efektivnější využívání obnovitelných zdrojů energie a zbytkového tepla. Kategorie látek, u kterých se využívá jejich latentního tepla pro výše zmíněné účely, se nazývají „materiály s fázovým přechodem“ (PCM, Phase Change Materials).[60]

Materiály s fázovým přechodem (PCM), jsou obecně látky, které se taví a tuhnou při téměř konstantní teplotě, a jsou schopné ukládat a uvolňovat velké množství energie, když prochází fázovou změnou. PCM má teplotu tání většinou v rozmezí od -10 do 80 °C. PCM musí být tedy materiály s vysokými skupenskými teplotami tání.

Dle chemických a fyzikálních vlastností se PCM dělí na dvě hlavní skupiny: organické, anorganické typy. Do kategorie organických PCM řadíme organické uhlovodíky, mastné kyseliny a jejich deriváty. Do kategorie anorganických PCM pak spadají anorganické solné hydráty, soli a kovy.

Organické PCM mají velmi variabilní teplotu tání, vhodnou pro textilní a stavební aplikace. Jsou chemicky inertní a nevykazují žádnou fázovou separaci. Jsou netoxické a neškodné pro životní prostředí. Nepodporují korozi. Nemají problém s podchlazením. Z materiálů sem patří parafíny (n-alkan), mastné kyseliny, alkoholy, estery a polyethylenglykol (PEG). Nejoblíbenější volbou jsou látky na bázi parafínu.

Anorganické PCM se těžce zapouzdřují a to díky jejich rozpustnosti ve vodě. Hlavní výhodou je vyšší entalpii fázové změny. Velkou nevýhodou je koroze, podchlazení, fázová separace, nedostatečná teplotní stabilita. [8, 69]

V dnešní době jsou už komerčně dostupné různé druhy PCM a jsou dobře známé jejich teplotní parametry. [49]

Nejčastěji se v praktických aplikacích využívá fázový přechod pevná látka – kapalina. V kapalně fázi však mohou PCM dispergované v nosném médiu migrovat k povrchu, a tak může docházet ke ztrátě tohoto média a postupné ztrátě funkčnosti. Některé materiály PCM pak mohou mít korozivní účinky na své okolí. Z těchto důvodů je vhodné zapouzdřit PCM do pláště z přírodního nebo syntetického materiálu.

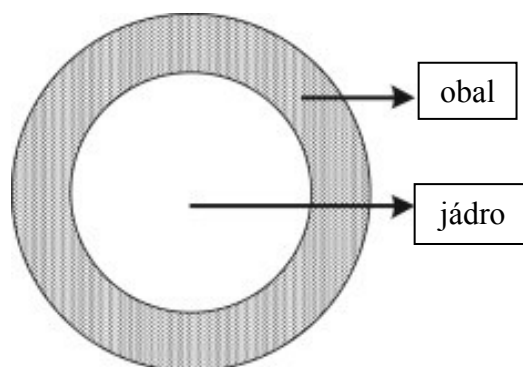
Materiály se fázovým přechodem se stále častěji používají nejen jako řešení pro snížení nesouladu mezi poptávkou a dodávkou energie, ale také jako vhodný nástroj pro řízení

tepla. Z těchto důvodů jsou PCM materiály vyvíjeny pro různé aplikace směřující zejména do stavebnictví, kde se řeší je tepelná pohoda v domě, tepelná ochrana, chlazení, klimatizace. Dále v oblasti uchovávání energií a to zejména pro solární systémy.[4] Další zajímavou aplikační oblastí je elektronika. Značný potenciál představuje také textilní průmysl. Např. hasiči se obvykle setkávají s vysokou expozicí tepla, která může způsobit těžké popáleniny. Přidání vrstvy PCM do protipožárního oděvu může být použito k zmírnění tohoto účinku, čímž se zvyšuje doba do popálenin druhého stupně. [70] Svět je v dnešní době zaplaven širokou škálou znalostí z různých disciplín vědy a designu, které činí budoucnost textilií jedním z nejrozmantějších a nejkompaktnějších průmyslových odvětví na světě. Pokrok mezi vlákny, textilními tkaninami, jejich funkčními úpravami, elektronikou a fyziologií oděvu bude i nadále rozšiřovat lidské životy v mnoha oblastech - v medicíně, v armádě, v boji proti požáru, extrémním sportu a mnoha dalších aplikacích. Příklady takových oděvů představují již dnes ochranné oděvy pro jezdce závodních automobilů, pro letce bojových stíhacích letadel a pro již zmíněné hasiče. [71]

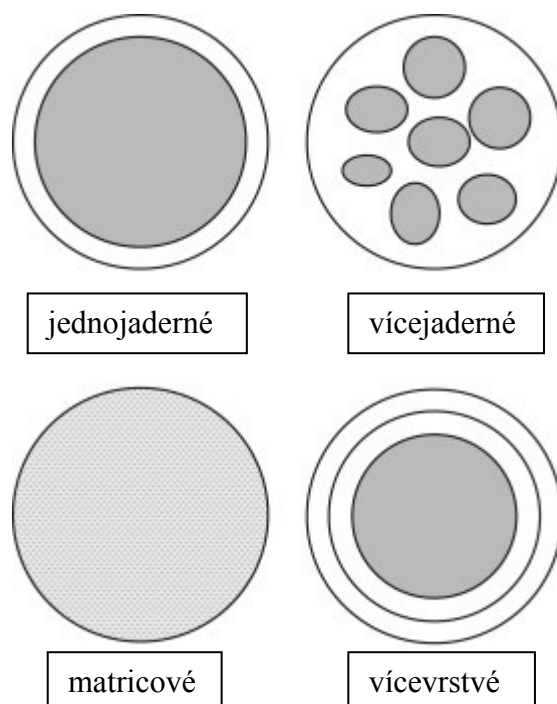
2 PŘEHLED METOD MIKROENKAPSULACE (PCM)

Použití PCM tradičním způsobem má několik nevýhod. Je nutné použít speciální prostředky nebo povrch pro přenos latentního tepla, což zvyšuje náklady. PCM při přechodu pevná látka - kapalina difundují k povrchu výrobku a postupně se ze systému vytrácí. Navíc mohou negativně ovlivnit materiálovou matici, ve které jsou dispergovány. Další riziko souvisí s korozivním účinkem na okolní zařízení. Z tohoto důvodu je vhodné PCM nějakým způsobem oddělit od okolního prostředí. K tomuto účelu se používá nejčastěji metody mikroenkapsulace. [5]

Mikroenkapsulaci si lze představit jako proces „obalování, zapouzdrění“ jednotlivých kapek nebo pevných částic přírodním nebo syntetickým polymerem, kdy výsledkem je tzv. mikrokapsle. Mikrokapsle se skládá ze dvou hlavních částí: 1. z PCM jako jádra a 2. polymeru jako slupky (obrázek 1.). Mikrokapsle mohou mít pravidelný tvar např. kulovité, trubkové a oválné, ale mohou být vyrobeny také v nepravidelném tvaru. Obrázek 2 znázorňuje typické formy mikrokapslí, které jsou závislé zejména na materiálu jádra a procesu vzniku pláště. [6]



Obrázek 1. Schéma mikrokapsle



Obrázek 2. Morfologie mikrokapslí

Vyrobené mikroenkapsle se mohou použít ve formě prášku nebo dispergovat do nosné kapaliny, jako je voda. Tímto se může významně zvýšit účinnost přenosu tepla z nosného média. [7]

Existují určité parametry enkapsulace, které se zkoumají např. velikost mikrokapslí, tloušťka skořepiny, materiál pláště a geometrie kapsle. Bylo zjištěno, že poměr jádro k povlaku hraje důležitou roli při rozhodování o tepelné a strukturální stabilitě zapouzdřeného PCM. Zvýšený poměr jádra k povlaku má za následek slabou stěnu obalu. Tudiž kapacita ukládání tepla klesá se snižujícím se množstvím materiálu jádra k povlaku. [8]

V současnosti existuje několik fyzikálních a chemických metod používaných pro výrobu mikrokapslí. [9]

2.1 Fyzikální metody

Při těchto metodách se stěna mikrokapsle mechanicky vyrobí nebo vykondenzuje kolem jádra.

2.1.1 Potahování („Pan coating“)

Tento proces se široce používá ve farmaceutickém průmyslu. Patří mezi nejstarší průmyslové postupy pro vytváření malých potahovaných částic nebo tablet. Velmi často se uplatňuje ve farmacii. Důvodů k potahování je mnoho. Většinou se jedná o stabilizační důvody, ochranu před povětrnostními vlivy, ochranu před světlem a vlhkostí. Tímto technologickým krokem lze řešit také nepříjemnou chuť účinných látek a také modifikovat průběh uvolňování léčivé látky ve farmaceutických produktech. Samotný proces probíhá následujícím způsobem. Pevné částice jádra jsou smíchány s materiálem obalu za sucha, poté se zvýší teplota. Obalový materiál se taví a obklopuje částice jádra. Následuje tuhnutí ochlazením. V alternativním způsobu výroby se materiál obalu může aplikovat nástřikem na jádra tablet padajících do nádoby. Tím se ušetří čas na zpracování a náklady na energii. [10]

V této technice musí být teplota tání jádra vyšší, než je teplota tavení pláště. V důsledku toho nemůže být použit tento způsob pro zapouzdření PCM.

2.1.2 Potahování vzdušnou suspenzí (Air-suspension coating)

Potahování vzdušnou suspenzí je technika, která poskytuje zlepšenou kontrolu a flexibilitu ve srovnání s prostým potahováním, kdy lze měnit čas, který tráví jádro v „potahovací“ zóně. V tomto procesu jsou pevné částice potaženy a suší se v pohybujiícím se proudu vzduchu. K potahování se zde využívají jak vodné tak organické roztoky a suspenze. Nicméně, tato technika byla vyvinuta pro farmaceutický, potravinářský a kosmetický průmysl a není vhodná pro zapouzdření PCM. [11]

2.1.3 Odstředivé vytlačování („Centrifugal extrusion“)

U odstředivého procesu vytlačování, vyvinutého Jihozápadním výzkumným institutem (SwRI, Southwest Research Institute), materiál jádra v kapalné fázi proudí uvnitř tubusu výtláčného zařízení. Materiál pláště, který by měly být nemísitelný s materiálem jádra, pak proudí kruhovou štěrbinou mezi vnějším a vnitřním tubusem kolem materiálu jádra. Jak se hlava otáčí nebo vibruje, materiál jádra a pláště vystoupí z trysky a rozpadne se do kulových kapek v důsledku působení sil povrchového napětí. Takto vzniklé částice pak tuhnou ve vodní lázni nebo účinkem vhodných chemických reakcí. Tato technika se zdá být použitelná

pro přípravu PCM mikrokapslí, [6,12]

2.1.4 Kapková metoda („Vibrational nozzle“)

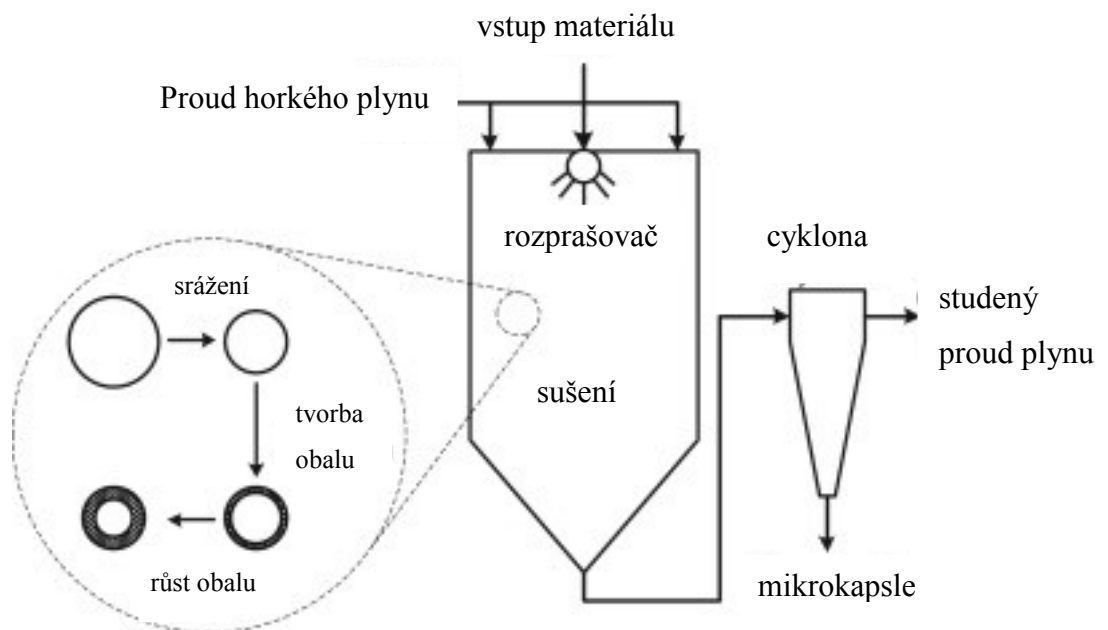
Mikrokapsulace touto metodou se obvykle provádí za použití laminárního proudění skrze trysku s přidavnými vibracemi trysky nebo kapaliny. Vibrace vede ke vzniku velmi uniformních kapek. Tato metoda nebyla dosud použita pro PCM. [13]

2.1.5 Sušení rozprašováním („Spray drying“)

Sušení rozprašováním je výrobní proces zapouzdření vyznačující se nízkými náklady. Při této technice se vstříkuje směs jádra a pláště do vyhřívané komory, kde dochází k rychlému odpařování za vzniku mikrokapslí. Tato technika zahrnuje následující kroky, Obr. 3:

- Nástřik roztoku nebo emulze jádra a pláště v podobě malých kapiček prostřednictvím rozprašovače.
- Úplné odpaření rozpouštědla v proudu horkého plynu.
- Separace pevných částic nesených plynem pomocí cyklonů anebo filtrů [14]

Touto technikou se získávají vícejaderné mikrokapsle a nebo mikrokapsle „matricového“ typu.



Obrázek 3. Schematické znázornění zařízení pro sušení rozprašováním

2.1.6 Emulzifikační metoda („solvent evaporation“)

Emulze polymeru rozpuštěného v organickém rozpouštědle a vody, s následným odstraněním rozpouštědla, se nazývá emulzifikační metoda. Tato technika je opět velmi rozšířena ve farmaceutickém průmyslu, kde zajišťuje řízené uvolňování léčiva, které má mnoho klinických přínosů. [15]

Tabulka 1. Shrnuje výhody a nevýhody fyzikálních metod a jejich použitelnost pro přípravu PCM.

Tabulka 1. Fyzikální metody

Technika	Výhody	Nevýhody	PCM
Potahování	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nízké náklady 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Obtížně kontrolovatelné ▪ Zapotřebí vysoká úroveň dovedností 	Ne
Potahování vzdušnou suspenzí	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nízké náklady ▪ Vyšší objem výroby 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Zapotřebí vysoká úroveň dovedností ▪ Aglomerace částic 	Ne
Odstředivé vytlačování	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vhodné pro bio výrobu 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vysoká teplota 	Ano
Kapková metoda	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vysoký výtěžek produkce ▪ Snadné přizpůsobení 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vysoká teplota 	Ano
Sušení rozprašováním	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dostupné zařízení ▪ Univerzální ▪ Snadné přizpůsobení 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vysoká teplota ▪ Aglomerace částic ▪ Zbývají nepotažené částice 	Ano
Emulzifikační metoda	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nízké náklady 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Výroba v laboratorním měřítku 	Ano

2.2 Fyzikálně-chemické metody

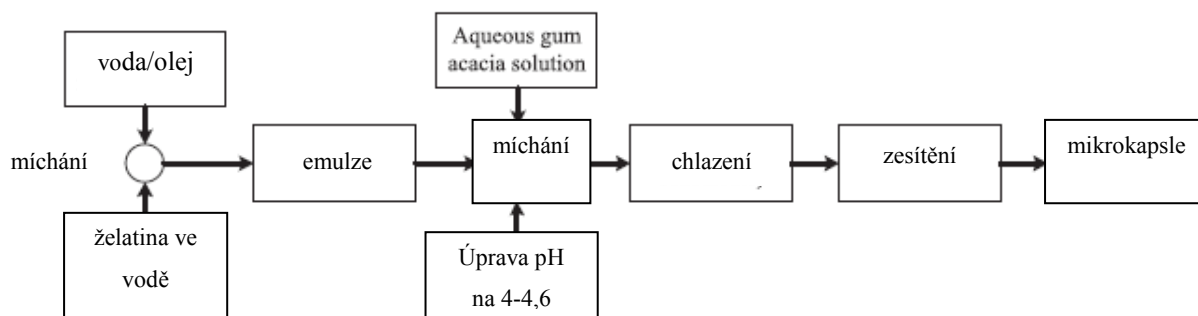
2.2.1 Iontové želatinace („ionic gelation“)

Iontový způsob želatinace se běžně používá ve farmaceutickém průmyslu, zejména v systémech pro dodávání léčiv. Tato metoda je založena na schopnosti polyelektrolytů zesíťovat v přítomnosti vícevalných protikladných iontů, jako je Ca^{2+} , Ba^{2+} a Al^{3+} , za vzniku hydrogelů.[16]

2.2.2 Koacervace („Coacervation“)

Termín koacervace vznikl z latinského slova „acervus“, což znamená „hromada“. Proces koacervace může být buď jednoduchý, nebo komplexní. Jednoduchá koacervace je výsledkem interakce rozpuštěného polymeru s nízkomolekulární látkou. Ke komplexní koacervaci dochází prostřednictvím interakce dvou polymerů, jejichž makromolekuly nesou opačný náboj. Prvním krokem komplexní koacervace je příprava emulze materiálu jádra (obvykle olej) do vodného roztoku polymeru. Obal jádra se objeví po přidavku dalšího vodného roztoku polymeru s přidavkem soli nebo při změně pH či teploty. Posledním krokem je stabilizace mikrokapslí zesíťováním, odpařením rozpouštědla nebo teplem. [6] Tato metoda se v literatuře někdy označuje také jako metoda fázové separace. Separční metody jsou fyzikálně-chemické metody spočívající v oddělení (separování, izolování) složek směsí. Obvykle spočívají na principu rozdílné distribuci dělených látek mezi různé nemísitelné fáze. Jsou využívány chemickou analýzou. Patří sem metody jako: filtrace, srážení, elektrodepozice, krystalizace, sublimace, destilace, dialýza, extrakce, chromatografie. Elektromigrační metody: elektroforéza, chromatografie (plynová, superkritická fluidní, kapalinová, kolonová a plošná) [1]

roztok arabské gumy



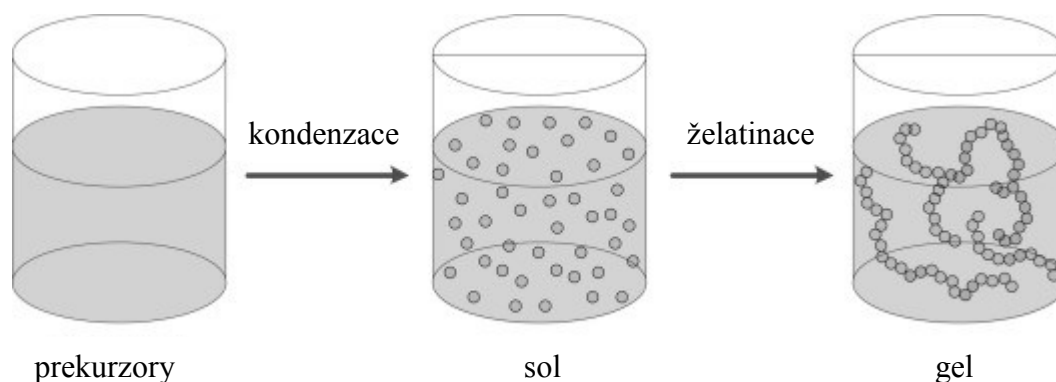
Obrázek 4. Schéma komplexní koacervace pro přípravu PCM

Tato metoda se běžně používá pro přípravu pevných a stabilních PCM mikrokapslí. Touto metodou připravili mikrokapsle např. tým Hawladera [3, 17], když použili jako obalový materiál želatínu/arabskou gumu a jádro na bázi parafínu. Dále stejnou metodu použil tým Bayés-García. [18] Metodu jednoduché koacervace úspěšně aplikoval např. Konuklue-tal [19] při zapouzdření kys. kaprylové.

2.2.3 Sol-gel

Tento proces sol-gel, může být popsán jako polykondenzační reakce s molekulou prekurzoru v kapalně fázi za vzniku koloidního roztoku (sol), který se následně převede na síť (gel), obrázek 4.

Wang a kol. vyrobili PCM se silikou, kde velikosti částice byla 4 - 8 μm . [20] Dále Fang a Zhang metodou sol-gel připravili PCM s parafinovým voskem a SiO_2 . [21]



Obrázek 5. Schéma procesu sol-gel

Výhody a nevýhody fyzikálně-chemických metod jsou shrnuty v tabulce 2. [22]

Tabulka 2 Fyzikálně chemické metody

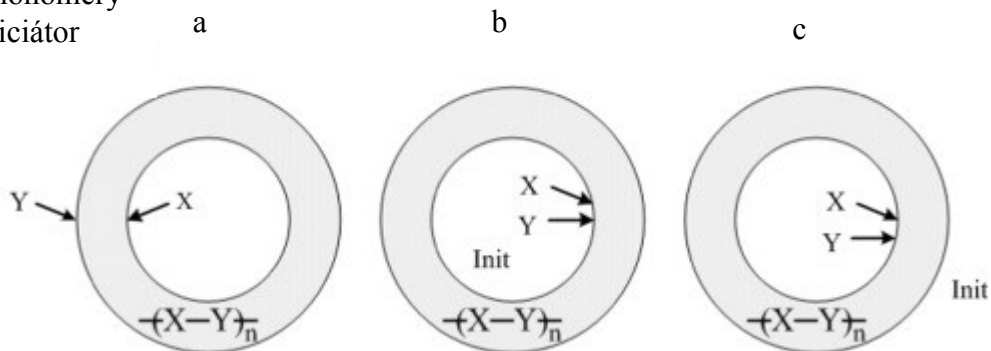
Technika	Výhody	Nevýhody	PCM
Iontová želatinace	<ul style="list-style-type: none"> Nízké náklady Nízká teplota 	<ul style="list-style-type: none"> Vysoká propustnost stěn 	Ano
Koacervace	<ul style="list-style-type: none"> Univerzální Efektivní kontrola velikosti částic 	<ul style="list-style-type: none"> Aldehyd jako síťovací činidla Aglomerace 	Ano
Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> Anorganická skořepina s vysokou tepelnou vodivostí 	<ul style="list-style-type: none"> Stále ve vývoji 	Ano

2.3 Chemické metody

Mezi nejdůležitější chemické metody mikroenkapsulace PCM patří polymerace in-situ, polymerace na rozhraní fází, emulzní a suspenzní polymerace, i když existují některé jiné metody. [23,24] Obrázek 5 ilustruje a porovnává různé typy polymeračních metod používaných pro vytvoření PCM mikrokapslí které jsou popsány níže.

X,Y: monomery

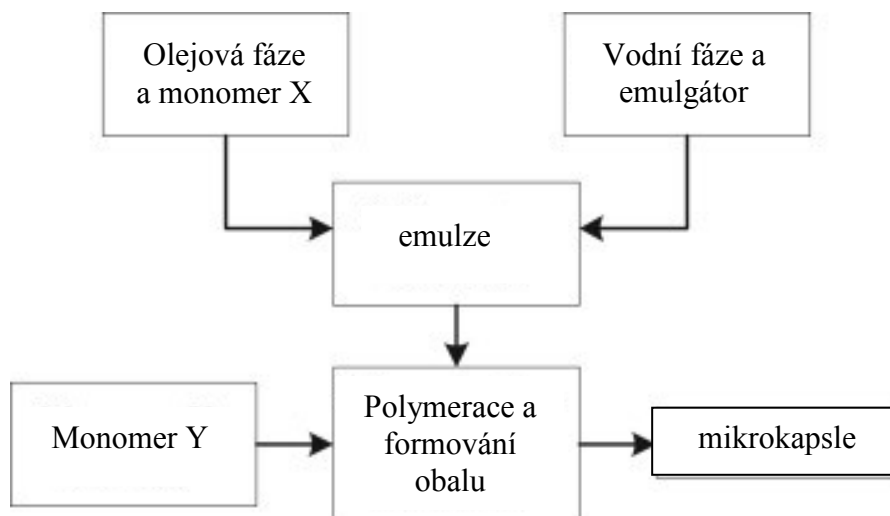
Init: iniciátor



Obrázek 6. Schéma ilustrující rozdíl mezi chemickými metodami přípravy mikrokapslí: (a) polymerace na rozhraní fází, (b) polymerace v suspenzi, (c) emulzní polymerace.

2.3.1 Polymerace na rozhraní fází

Vznik stěny (obalu) v této technice je výsledkem rychlé polymerace hydrofilních a lipofilních monomerů na rozhraní emulze (olej-voda). Jak je znázorněno na obrázku 6, emulze obsahuje lipofilní reakční složku X z materiálu jádra a vodu s emulgátorem. Následně se přidá hydrofilní reakční složka Y do vodné fáze, čímž dojde k polymeraci na rozhraní fází a vznikne stěna mikrokapsle. Vzniklá stěna představuje překážku pro difuzi a tím je omezen stupeň mezifázové polymerace. Tímto je také ovlivněna morfologie a uniformita obalu kapsle. [25]



Jeden z prvních pokusů modelace mikroenkapsulace pomocí polymerace na rozhraní fází provedl Yadav a kol. Jejich model byl založen na difúzi hydrofilního monomeru HMDA (hexamethylen-1,6-diamin) přes polymerní stěnu s následnou polymerací s hydrofobním monomerem HMDI (hexamethylen-1,6-diisokyanát) na vnitřním povrchu. Další studie Yadava ukázala, že tloušťka stěny a propustnost mohou být měněny změnou krystalinity polymeru. [26, 27]

Dále existuje mnoho zpráv, které se zabývají mikroenkapsulací na mezifázovém rozhraní u polyurethanu (PU), který tvoří stěnu, a migrinového oleje, vaječného albuminu, n-octadekanu, n-hexadekanu a butylstearátu jako jádra mikrokapsle. Wei použil výše zmíněnou metodu pro přípravu mikrokapslí PA-vosk. [29]

Yuxia Pang a kol. pomocí polymerace na rozhraní fází syntetizovali lignin-polymočovinné mikrokapsle (LPMC) za použití UV záření, kde fáze byla oleje ve vodě stabilizované částicemi ligninu. Snímací elektronová mikroskopie (SEM) a obrazy z optické mikroskopie (OM) ukázaly, že LPMC mají sférický tvar s dvojitou vrstvou vnějšího obalu o průměru 10-100 μm . Infračervená spektroskopie (FTIR) ukázala, že lignin se úspěšně podílel na polymeraci polymočoviny. LPMC byly použity k zapouzdření avermektinu (AVM), což je druh fotosenzitivního pesticidu. [28]

2.3.2 Suspenzní polymerace

Suspenzní polymerizace, označovaná někdy také jako perličková nebo perlová, je proces, který probíhá od samého počátku v heterogenním prostředí. Monomer obsahující rozpuštěný iniciátor je dispergován v kapalině, s níž se nemísí, nejčastěji ve vodě. Monomery, které nejsou zcela nemísitelné s vodou, lze polymerizovat ve vodných roztocích anorganických solí. Poměrem vodné a monomerní fáze (zpravidla hmotnostně 1 : 1 až 4 : 1), rychlostí míchání a teplotou je určena velikost dispergovaných kapiček monomeru. Jejich průměr se pohybuje obvykle v rozmezí od 0,01 do 1 mm. Každá z kapiček monomeru se stává miniaturním reaktorem, ve kterém probíhá polymerizace v monomerní fázi. Zevně jsou kapičky dobře chlazeny vodou, a tak je zajištěn odvod reakčního tepla. Aglomeraci kapiček monomeru a slepování polymerních částic, ve které se kapičky monomeru v průběhu polymerizace přeměňují, je nutno zabránit přísadou stabilizátorů suspenze. Jako stabilizátory suspenze se používají dva typy látek. Jednak jsou to polymery rozpustné ve vodě, jako např. poly(vinylalkohol), rozpustné deriváty celulosy nebo želatina a jednak ve vodě nerozpustné, jemné práškovité anorganické sloučeniny, např. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$. Jejich koncentrace zpravidla nepřesahuje 0,1 hm% vodné fáze. Funkcí první skupiny stabilizátorů je zvýšení viskozity vodné fáze. Tím se vytvoří hydrodynamická překážka pro koalescenci kapiček (polymerních částic). Přítomnost stabilizátorů druhého typu na rozhraní mezi vodou a organickou fází zabraňuje slepování při srážce kapiček či polymerních částic. Pro udržení stability suspenze se často využívají i regulátory pH. Izolace polymeru, který je při dobře zajištěné stabilizaci suspenze ve formě pravidelných částic – perliček, je velmi snadná. Nevýhodou tohoto způsobu polymerizace je někdy obtížné odstraňování zbytků stabilizátoru z povrchu hotového polymeru. Kontaminací polymeru zbytky stabilizátoru jsou nepříznivě

ovlivněny zejména optické vlastnosti (transparence) polymeru. V praxi má suspenzní polymerizace velký význam. Využívá se pro výrobu Řady polymerů, z nichž nejdůležitější jsou polystyren, poly(vinylchlorid), poly(methylmethakrylát), kopolymery styrenu s divinylbenzenem. Nevhodná je tato technika pro přípravu polymerů s nízkou hodnotou teploty skelného přechodu (T_g), např. elastomerů, kde je značná tendence k aglomeraci polymerních částic. [30]

Průměr výsledných částic \bar{d} [m] je ovlivněn změnou rychlosti míchání N [$m \cdot s^{-1}$], objemovým podílem monomerní fáze R , koncentrací iniciátoru C_s [$kg \cdot m^{-3}$], viskozitou reakční směsi ϑ_d [cP] (cP je jednotka Centipoise) a viskozitou vodní fáze ϑ_m [cP] podle následujícího vzorce (1).

$$\bar{d} = k \cdot \frac{D_v R \vartheta_d \varepsilon}{D_s N^2 \vartheta_m C_s} \quad (1)$$

Kde, k jsou parametry, jako je typ uspořádání zařízení, typ míchadla, samostabilizace. D_v [m] je průměr nádoby; D_s [m] je průměr míchadla a ε [$N \cdot m^{-1}$] je mezifázové napětí mezi dvěma nemísitelnými fázemi. [31]

Tuto metodu úspěšně použil např. Sánchez a spol., když úspěšně zapouzdřil nepolární PCM jako parafín, tetradekan, Rubitherm ® RT27, Rubitherm ® RT20 a nonadekan do pláště z polystyrenu. Studovali také vliv provozních podmínek, jako je reakční teplota, rychlost míchání a hmotnostní poměr parafinového vosku/styrenu na vlastnosti mikrokapslí PCM (tepelná kapacita, distribuce velikosti částic a morfologie). [32-35]

Aleš Dakskobler a spol. předpověděli podle modulu Yodel mezní namáhání koncentrovaných částicových parafinových voskových suspenzí s obsahem pevných látek v rozmezí 47-57 % obj. Empirický model předpovídá výtěžnost v suspenzích parafinových vosků. Takové materiály se používají při nízkotlakém vstřikování (LPIM, Low-Pressure Injection Molding). [36]

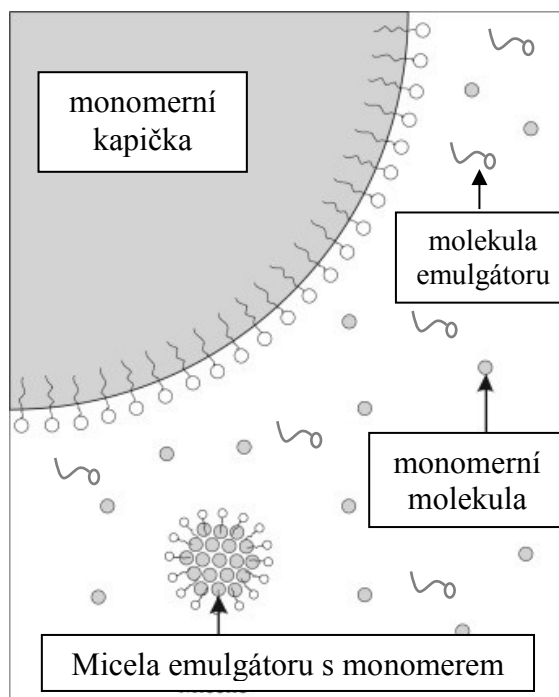
Dong Yong Park navrhl několik teoretických předpokladů pro výpočet vzdálenosti mezi částicemi v suspenzi. Tato metoda umožňuje vypočítat vzdálenosti mezi částicemi bez

ohledu na velikost částic, distribuci a morfologii. Částice měřené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byly odlišeny od pojiva na základě rozdílu intenzity mezi částicemi a pojivem. Pro stanovení vzdálenosti mezi částicemi jako reprezentativní hodnoty byla použita metoda Monte Carlo. [37]

2.3.3 Emulzní polymerace

Při emulzní polymeraci je na rozdíl od suspenzní polymerace iniciátor rozpustný ve vodné fázi a monomer je emulgován v polymerizačním médiu pomocí povrchově aktivní látky. Jak je znázorněno na obrázku 8., monomer je distribuován do kapek stabilizovaných emulgátorem, micel a velmi omezeně do vodní fáze. Monomer přechází do micel emulgátoru, kde působením iniciátoru nastane polymerace. Na jednu rostoucí částici obvykle připadá průměrně jeden radikál. S postupující polymerací do polymerních částic difundují z velkých kapek další molekuly monomeru, molární hmotnost polymeru se zvětšuje a částice rostou. Velikost výsledných částic je ovlivněna hlavně frakcí monomeru rozpuštěného ve vodné fázi. Kromě toho je ovlivněna koncentrací emulgátoru, koncentrací iniciátoru a teplotou polymerace. [32]

Tae Hee Lee a kol. představili nový nátěr, thiol-epoxidový termoset (DSRTET), který reaguje na dvě stimulační faktory a který dokáže odhalit výskyt trhlin a změnu pH. Pro detekci trhliny byla mikročástice obsahující tetrafenylethylen (TPE), připravena pomocí vícestupňové emulzní polymerace a dispergována v DSRTET povlacích. Pro detekci kolísání pH byla do polymerní matrice přidána komerční tymolová modř jako indikátor pH. [38]



Obrázek 8. Schematické znázornění počátečního stadia emulzní polymerace

2.4 Nanoenkapsulace

Technologický vývoj v dnešní době je schopný reálně zapouzdřit PCM o velikosti nanometrů. Velikost PCM kapsle hraje důležitou roli a může rozšířit hranice použitelnosti těchto materiálů. Nanokapsle jsou strukturně stabilnější než mikrokapsle, jak ukázal Sukhorukov a kol. [39] Tento výzkumný tým zaznamenal významně menší deformaci pro nanokapsle o velikosti 10 nm ve srovnání s mikrokapslemi o velikosti 10 μm za použití stejné síly. Mikrokapsle dle jejich zjištění nejsou vhodné pro dlouhodobou cirkulaci, protože mohou být snadno poškozeny během toku a čerpání. Další negativním jevem ze zvyšování viskozity kapaliny. Z těchto důvodů je vývoj v oblasti nanokapslí velmi žádoucí. [40-43]

Existují vědecké práce, které syntetizovaly nanokapsle PCM (NEPCM) pomocí různých metod. Jednou z nejpoužívanějších metod pro výrobu NEPCM je emulzní polymerace. Dle literatury je však možné použít také jiné metody jako např. polymerace na rozhraní fází a metodu sol-gel. [1]

Wang a kol. provedl nanoenkapsulaci kyseliny stearové zapouzdřené v PMMA metodou emulzní polymerace iniciované ultrafialovým zářením. Byl zkoumán vliv různých parametrů na tepelné vlastnosti a distribuci velikosti částic NEPCM. [44]

Behrouz Mohammadi a kol. vyrobili nanoenkapsulovaný PCM produkt pro použití ve sádkartonáži jako zásobní materiál pro tepelnou energii s cílem rozšířit použití z butylpalmitátu v polystyrénu, které jsou vhodné pro použití v kombinaci se sádkou. Testy a výsledky syntézy na základě studie tepelného chování nanoenkapsulovaného butylpalmitátu polymerací v suspenzi vykazují vysokou účinnost zapouzdření se správnou kapacitou tepelné energie v sádkových stěnách.[45]

Závěrem lze shrnout, že nejběžnějšími metodami pro výrobu PCM mikrokapslí popsanými v literatuře jsou polymerace na rozhraní fází, suspenzní a emulzní polymerace, koacervace a sušení rozprašováním. Přehled technik dle důležitosti je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3. Význam mikroenkapsulačních technik pro výrobu PCM

Proces mikroenkapsulace	Rozsah velikost částic [μm]	Poměr zapouzdření [%]	Společný materiál obalu	Typ společného PCM
Sušení rozprašováním	0,1-5000	38-63	LDPE / EVA	parafín
			Želatina /arabská guma	
			Oxid titaničitý	
Koacervace	2-1200	6-68	Želatina /arabská guma	parafín
			SF/CHI	Mastné kyseliny
Sol-gel	0,2-20	30-87	křemen	parafín
Polymerace na rozhraní fází	0,5-1000	15-88	PU	parafín
			Močovina/formaldehyd	parafín
			Melamin/formaldehyd	parafín
Suspenzní polymerace	2-4000	7-75	polystyren	parafín
			PMMA	
			MMA/St	
Emulzní polymerace	0,05-5	14-67	polystyren	parafín
			PMMA	

3 MIKROENKAPSULACE PCM POLYSTYRENEM

Mikroenkapsle materiálů s fázovým přechodem (PCM) jsou uplatnitelné v textilních materiálech s lékařskými požadavky pro teplé a studené terapie nebo ve vysoce technicky vyspělých oděvech pro extrémní povětrnostní podmínky. To jsou ohromné výzvy pro techniky a vědce.

Výběr PCM by měl brát v úvahu konečné použití textilního materiálu. Například pokud jsou textilie používány pro spodní prádlo, měla by být vybrána PCM s fázovou změnou, která se vyskytuje v rozmezí teplot pokožky. Na druhé straně, u zimního sportovního oblečení je potřeba, aby k fázovému přechodu PCM docházelo při mnohem nižší teplotě. Volba vhodného materiálu PCM závisí na teplotních podmínkách použití. Obecně platí, že v textilních aplikacích se PCM materiály, které tají pod 5 °C, používají v chladných povětrnostních podmínkách, zatímco materiály, které tají kolem 30 °C, jsou aplikovatelné na téměř všechny oděvy.

Doposud nebylo lehké vyvinout levný a technicky snadný proces pro přípravu vhodných mikrokapslí. V mnoha aplikacích je jako jádro PCM používán parafinový vosk. K přípravě takových mikrokapslí se nejběžnější používají tyto metody: polymerace na rozhraní fází, emulzní a suspenzní polymerace, polymerace in-situ, sušení rozprašováním a koacervace. Jednou z nejpoužívanějších metod v případě pláště na bázi polystyrenu (PS) je suspenzní polymerace.

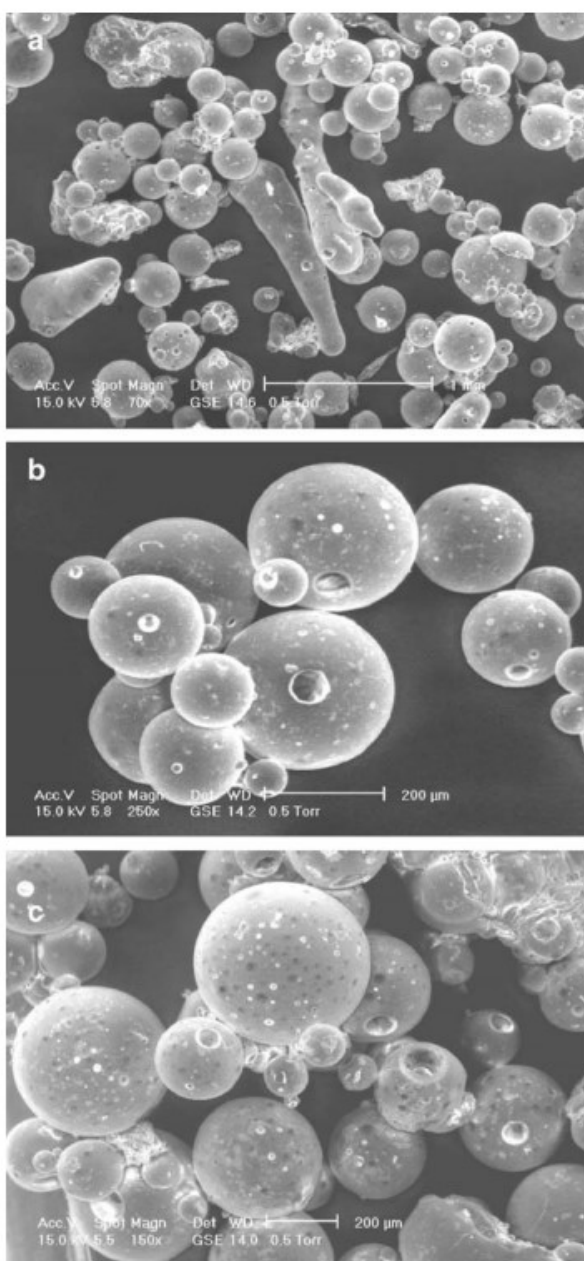
Třebaže PCM je odpovědný nositel absorpce nebo nositel tepelné energie, pro vznik kapsle je potřeba fyzicky a chemicky stálý plášť. Toto je hlavní technický a vědecký problém. Z tohoto důvodu není vývoj snadný a levný. A proto je metoda mikroenkapsulace PCM tak důležitá nejen pro textilní aplikace.

Skupina vědců vedená Ma GH, Su ZG, Omi S, Sundberg se pokusila provést suspenzním procesem polymerace mikroenkapsulaci hexadekanu (HD) do pláště tvořeného směsí N,N - dimethylaminoethyl metakrylát a styrénu jako monomeru. Během experimentu řešili mnoho problémů týkajících se vzniku kvalitní mikrokapsle. Bylo pozorováno, že při použití malé množství monomeru není HD zcela zapouzdřený. Stejný jev se objevil při rostoucí koncentraci PCM. Na obrázku 9., kde a) Rubitherm 27, b) tetradekan, c) Parafinový vosk

PRS®) můžeme vidět srovnání některých typů PCM připravených suspenzní polymerací PS. [51]

Jiná skupina vědců Berg J, Sundberg D, Kronberg zkoumala emulzní systémy voda/polymer/olej a zjistila, že zapouzdření organického vosku prostřednictvím radikálové polymerace je kriticky závislé na typu použitého emulgátoru. Zdá se, že to souvisí s mezifázovou energií částic rozptýlených ve vodě. [52]

Později Sundberg et al. studoval další emulzní systémy a zjistil, že termodynamické vlastnosti částic byly nezávislé na velikosti částic a metodách zpracování emulze. Experimentální důkazy ukázaly, že morfologie částic je hlavně kontrolována mezifázovým napětím. [53]



Obrázek 9. SEM mikrokapsle PS/PCM

4 VÝVOJ A APLIKACE

Jednu z velmi perspektivních oblastí uplatnitelnosti PCM představuje stavebnictví. Nejčastějšího zástupce materiálů s fázovým přechodem v reálných aplikacích představuje sférický mikroenkapsulovaný parafin. Hydráty solí však mohou být levnou alternativou v kombinaci s vhodnou makroenkapsulací. Taková makroenkapsulace umožňuje instalaci různých tvarů a poloh v rámci stavebního materiálu. Makroenkapsulace představuje jednu z dalších možností zapouzdření. Jedná se v podstatě o uzavření materiálu jádra PCM do velkoobjemového obalu/pláště. Tato metoda však vyžaduje více prostoru a někdy i dodatečná technická řešení, což zvyšuje náklady stavby. Z tohoto pohledu je mnohem vhodnější použití mikroenkapsulovaného PCM. Tak např. L. Erlbeck a spol. řešili úpravu tepelného chování obytných prostor změnou konstrukce s použitím PCM. Použitím efektu tepelného stínění pomocí PCM, které jsou rovnoměrně rozloženy v betonovém bloku, zajistili pomalé zvýšení teploty bloku a tím i nižší tok tepla do vnitřních prostor.[46]

Lorenza Bianco a kol. řešili PCM z karnaubského vosku v nátěrových hmotách. Karnaubský vosk (CW) má vysokou entalpii a relativně vysokou teplotu tání, která může být žádoucí pro proces potahování. Obalené částičky karnaubského vosku odolaly alespoň 1 hodinu při 100 ° C bez volumetrických změn. [48]

Další zajímavou oblastí aplikací PCM jsou elektronická zařízení. Bendong Liu a kol. zavedli nový mikroaktuátor pro elektronická zařízení s kompozitním PCM s indukčním ohřevem. PCM kompozit se skládá z parafinového vosku, expandovaného grafitu a částice niklu, který byl použit jako elektrický vodivý materiál PCM se zlepšenou magnetickou permeabilitou. Nový mikroaktuátor má některé výhody, jako je jednoduchost výroby, malá velikost, nízké náklady a snadná integrace do mikroelektro-mechanických systémů (MEMS).[47]

PCM jsou uplatnitelné rovněž v textilních materiálech určených do extrémních podmínek (ochranné oděvy, kosmonautika, sportovní oblečení). To jsou ohromné výzvy pro techniky a vědce. Alicja Nejman a kol. řešili problém tepelné bilance textilních materiálů modifikovaných směsí PCM mikrokapslí. Zjistili, že enkapsulační proces snižuje absorbované teplo o 20 % během tání. DSC ukázalo, že využívání tepla PCM v modifikovaném úpletu, stanovené koeficientem účinnosti K činí 31 %. [72]

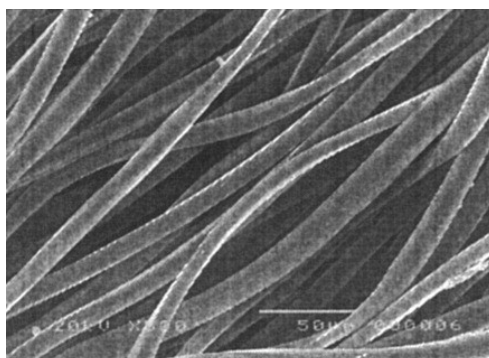
Tým vědců Shin, Y., Yoo, D. I., Son, K studoval vliv mikrokapslí s jádrem eikosan a pláštěm z melamin-formaldehydu, které byly připraveny in-situ. Vlastnosti těchto mikrokapslí jsou shrnuty v tabulce 6. Vyrobené mikrokapsle smíchané s polyurethanovým pojivem (Snotex P110, Dae Young Chemical Co., Ltd., Soul, Jižní Korea) se následně aplikovaly na polyesterovou pletenou tkaninu metodou suché vulkanizace. Postupy jsou podrobně popsány jinde. [56]

Tabulka 4. ukazuje teplotu tání a měrné skupenské teplo získaných materiálů pro přídavek mikrokapslí. Lze pozorovat, že se zvyšující se koncentrací mikrokapslí, se zvyšuje měrné skupenské teplo textilie. Ošetřená látka s přídávkem 22,9 % je schopna absorbovat 4,44 J/g tepla, při fázovém přechodu do kapalné fáze. Pohlčené teplo mikrokapslemi zpomaluje zvyšování teploty pod oblečením a brání tak změně mikroklimatu oblečení. S tím souvisí i snížené uvolňování potu z kůže. Tato fakta pak vedou k celkovému zvýšenému termofyziologickému komfortu oděvu. Vzhledem k teplotě tání mikrokapslí na bázi eikosanu, by ošetřené tkaniny byly vhodné pro použití v teplém prostředí. [58]

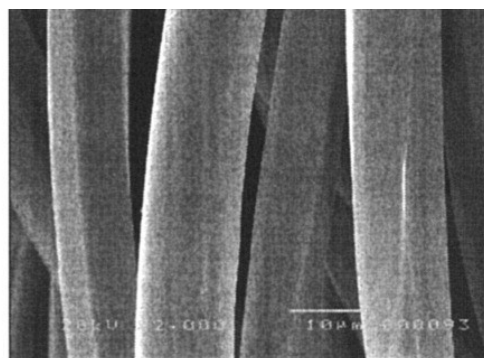
Tabulka 4. Parametry tkanin s přídávkem PCM. Měrné skupenské teplo (ΔH_f) a teplota tání (T_m)

Mikrokapsle [%]	T_m [°C]	ΔH_f [J/g]
5,3	35,31	0,91
11,1	34,85	2,15
18,1	35,33	4,1
22,9	34,91	4,44

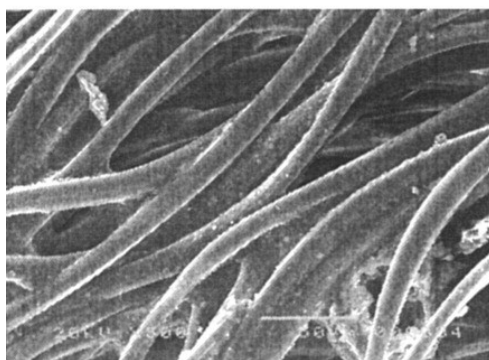
Morfologie ošetřené tkaniny pomocí PCM je na Obrázku 10. Důležitým poznatkem je fakt, že morfologie povrchu tkaniny se výrazně změní úpravou s mikrokapslemi a tato změna ovlivňuje celkové vlastnosti tkaniny. Např. propustnost vzduchu a propustnost vodní páry se snížila o 28 % u plnění a 20 % u plnění 22,9% PCM. [59]



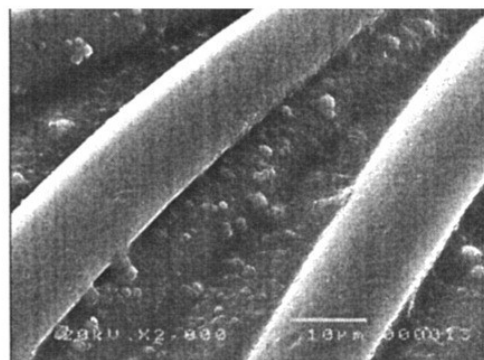
(A)



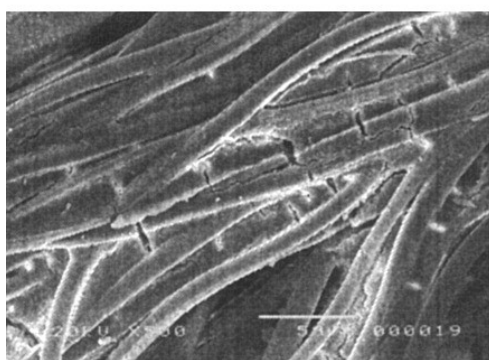
(B)



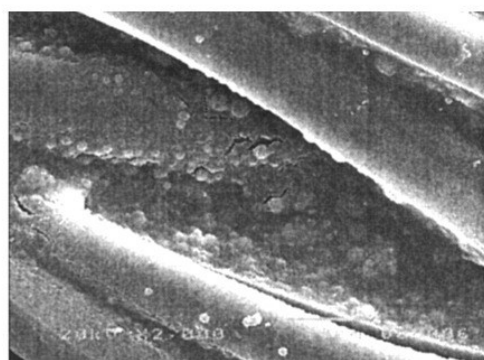
(C)



(D)



(E)



(F)

Obrázek 10. Fotografie SEM neošetřeného vzorku při (A) 500x a (B) 2000x, vzorek s přídavkem 5,3 % PCM při (C) 500x a (D) 2000x a vzorek s přídavkem 22,9% PCM při (E) 500x a (F) 2000x.

Většina PCM mikrokapslí, včetně komerčně vyráběných, však není v současnosti důkladně testována. Testování vyrobených PCM však bude do budoucna nezbytné pro zajištění jejich dobré kvality.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 MIKROENKAPSULACE POPIS MĚŘENÍ

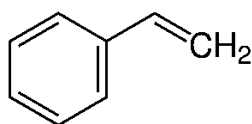
Hlavním cílem diplomové práce bylo pomocí suspenzní polymerace připravit mikrokapsle na bázi polystyrenu. V dalším kroku byla u připravených materiálů sledována teplota tání materiálu jádra (DSC), morfologie mikrokapsle a distribuce velikosti částic získaných mikroenkapsulací pomocí SEM analýzy. Výzkum se zaměřil na systém PCM, který směřoval k využití ve prospěch textilií.

Suspenzní polymerace byla zvolena z toho důvodu, že patří mezi nejčastěji používané metody mikroenkapsulace PCM. Při suspenzní polymerizaci monomer s rozpuštěným iniciátorem vytváří hrubou disperzi v nemísitelné kapalině, nejčastěji ve vodě. Poměrem vodné a monomerní fáze (zpravidla hmotnostně 1:1 až 10:1), rychlostí míchání, geometrií míchadla a teplotou je určena velikost dispergovaných kapiček monomeru, která se pohybuje v rozmezí od 0,01 do 2 mm. Velikost částic lze ovlivnit i tzv. modulátory polymerizace, jejichž funkce v systému není mnohdy plně objasněna. V každé takto dispergované částici pak probíhá bloková polymerizace a obklopující voda umožňuje dobrý odvod reakčního tepla. V určité fázi polymerace mají polymerující částice tendenci k aglomeraci (slepování). Tomu se zabráňuje přidáním stabilizátorů suspenze. Jejich koncentrace obvykle nepřesahuje 0,1 hm% vodné fáze. Stabilizační účinky mají zejména polymery rozpustné ve vodě jako polyvinylalkohol, rozpustné deriváty celulosy a želatina. Stejně účinky mají ve vodě nerozpustné, jemněpráškovité anorganické sloučeniny, např. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSO_4 a MgSO_4 . Stabilizátory na bázi polymerů zvyšují viskozitu vodné fáze, tím se vytváří hydrodynamická překážka pro koalescenci kapiček. Anorganické stabilizátory na fázovém rozhraní mezi vodou a organickou fází zabráňují slepování kapiček při jejich vzájemných srážkách. Isolace polymeru při suspenzní polymerizaci je snadná a provádí se filtrací nebo odstředěním. Nevýhodou tohoto procesu je přítomnost stabilizátorů ve výsledném polymeru, který nepříznivě ovlivňuje zejména optické vlastnosti polymeru. Suspenzní polymerizace se využívá pro výrobu polyvinylchloridu, polystyrenu a polymethylmethakrylátu. Tento postup je využíván i pro výrobu lehčeného (expandovatelného) polystyrenu. [61]

5.1 Použité chemikálie, aparatura a přístroje

5.1.1 Chemikálie

5.1.1.1 Styren



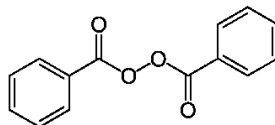
Obrázek 11. Styren

Tabulka 5. Vlastnosti styrenu

Vlastnosti	Hodnota
Molární hmotnost (g/mol)	104,15
Teplota tání (°C)	-30,6
Teplota varu (°C)	145,2
Hustota (g/cm ³)	0,909
Rozpustnost ve vodě	< 1 %

Zkratka St, vzorec C₈H₈, obrázek 11., firmy Sigma-Aldrich. Vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 5. Čistý styren je bezbarvá olejovitá kapalina se sladkým zápachem. Páry jsou těžší než vzduch. Je špatně rozpustný ve vodě (300 mg.l⁻¹). Dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech, jako jsou alkoholy, ethery, aceton a sirouhlík. Patří mezi těkavé organické látky (VOC), tenze par při 25 °C je 867 Pa. Styren podléhá procesu oxidace za vzniku peroxidů, které rovněž působí jako katalyzátor jeho polymerace. Polymeraci katalyzují i další činitelé jako teplota, tlak, světlo, silné kyseliny, rez apod. Proto se styren běžně stabilizuje přidávkem inhibitorů (např. 4-tercbutylcatecholem nebo hydrochinonem).[62] Použit jako hlavní surovina pro výrobu pláště mikrokapsle.

5.1.1.2 Dibenzoylperoxid



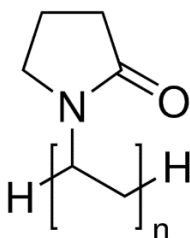
Obrázek 12. PBO

Tabulka 6. vlastnosti dibenzoylperoxidu

Vlastnosti	Hodnota
Molární hmotnost (g/mol)	242,23
Teplota tání (°C)	103
Teplota varu (°C)	-
Hustota (g/cm ³)	1,33
Rozpustnost ve vodě	nepatrná

Zkratka PBO, vzorec C₁₄H₁₀O₄, firmy Fluka AG, obrázek 12. Bílý amorfni nebo granulovaný prášek. Vlastnosti v tabulce 6. V průmyslu se používá jako iniciační látka při polymerizaci plastů, nebo jako oxidační látka při bělení mouky, těsta a olejů. Hydratovaný dibenzoyl peroxid se používá v dermatologii pro svůj keratolytický účinek v léčbě akné, převážně ve formě gelu, v roztoku často irituje kůži. Má i slabší bakteriocidní vlastnosti. Rozpustný v benzenu, chloroformu, éteru a v acetonu. Nerozpustný ve vodě a v etanolu. [63] V našem měření sloužil jako iniciátor polymerace.

5.1.1.3 Polyvinylpyrolidon



Obrázek 13. PVP

Tabulka 7. Vlastnosti polyvinylpyrolidonu

Vlastnosti	Hodnota
Molární hmotnost (g/mol)	40 000
Teplota tání (°C)	neurčena
Teplota vzplanutí (°C)	>100
Hustota (g/cm ³)	neurčena
Rozpustnost ve vodě	rozpustný
pH při 10 g/l při 20 °C	5,0 - 8

Zkratka PVP, vzorec (C₆H₉NO)_n, obrázek 13., firmy Sigma-Aldrich. Vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 7. PVP je rozpustný ve vodě a jiných polárních rozpouštědlech. Ve vodě má užitečnou newtonovskou viskozitu. Zasychá v podobě vločkovitého prášku, který snadno absorbuje atmosférickou vlhkost až do 40 % své hmotnosti. V roztoku má výtečné smáčivé vlastnosti a snadno tvoří film. Proto je dobrý pro tvorbu povlaků na materiálech nebo jako aditivum do povlaků.[64] Hlavní role této chemikálie byla stabilizace suspenze proti slepování.

5.1.1.4 Parafinový vosk

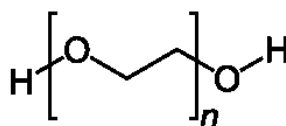
Tabulka 8. Vlastnosti parafinového vosku

Vlastnosti	Hodnota
Molární hmotnost (g/mol)	neuvedena

Teplotá tání (°C)	52-54
Teplota varu (°C)	>300
Hustota (g/cm ³) při 20°C	0.90
Rozpustnost ve vodě	nerozpustný

Těž parafín, je bílá, v surovém stavu spíše nažloutlá až nahnědlá, amorfni směs vyšších nasycených alifatických uhlovodíků (alkanů). Je bez chuti a zápachu, ve vodě nerozpustný. Vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 8. Získává se při destilaci ropy nebo z hnědouhelného dehtu, popřípadě se vyrábí katalytickou syntézou. Poprvé jej z dehtu izoloval Karel Ludwig von Reichenbach v Blansku v roce 1833, teplota tání se pohybuje od 42 °C (parafín měkký) do 65 °C (parafín tvrdý) i výše, teplota varu je zhruba 300 °C. Parafín je směs pevných alifatických uhlovodíků řady C_nH_{2n+2}. Relativní permitivita ε_r parafínu je 2 až 2,3 F·m⁻¹. [65] V diplomové práci byl použit parafinový vosk s teplotou tání 52 – 54 °C od firmy Lachema Brno. V textu značen jako WAX. Tento materiál má hrát roli jádra PCM.

5.1.1.5 Polyethylenglykol



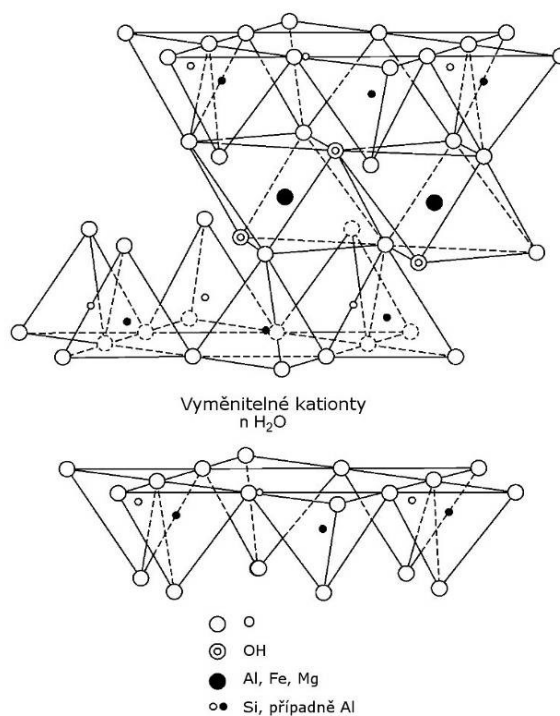
Obrázek 14. PEG 1000

Tabulka 9. Vlastnosti PEG

Vlastnosti	Hodnota
Molární hmotnost (g/mol)	1000
Teplotá tání (°C)	33 - 40
Teplota vznícení (°C)	260
Hustota (g/cm ³) při 20°C	1.2
Rozpustnost ve vodě	750 g/l
pH při 100 g/l, H ₂ O při 20 °C	4 - 7

Zkratka PEG, vzorec $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, firmy Sigma-Aldrich, obrázek 14. Vlastnosti v tabulce 9. PEG je tvořen reakcí ethylenoxidu a vody pod tlakem v přítomnosti katalyzátoru. PEG je rozpustný ve vodě a mísitelný ve všech poměrech s jiným druhem PEG (po roztavení, je-li to nutné). Pevné PEG jsou rozpustné v acetonu, dichlormethanu, ethanolu (95%) a methanolu; jsou lehce rozpustné v alifatických uhlovodících a éteroch, ale nerozpustné v tucích, pevných olejích a minerálním oleji. [66] Pro naše měření byl použit pevný PEG s molární hmotností 1000. Materiál použit jako jádro PCM.

5.1.1.6 Montmorillonit - jíl



Obrázek 15. Struktura jílu

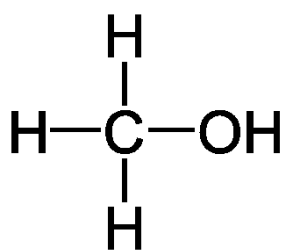
Tabulka 10. Vlastnosti montmorillonitu

Vlastnosti	Hodnota
Mezirovinná vzdálenost (Å)	7,2 – 13,6
Hustota (g/cm ³) při 20°C	2 – 2,7

Jemnost částic (μm)	< 2
Tvrdost (Mohsovy stupnice)	1.0 – 2.0
Enkapsulační kapacita (%)	25 - 30

Montmorillonit, obrázek 15., vzorcem $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, je minerál spadající do rozsáhlé skupiny tzv. jílových minerálů. Je součástí skupiny smektitů. Tato představuje jednu z nejdůležitějších skupin fylosilikátů. Jsou součástí prachu zvířeného ve vzduchu, součástí půd a horninotvorným minerálem. Struktura smektitu je složena ze dvou tetraedrických sítí, které mezi sebou uzavírají jednu dioktaedrickou, nebo trioktaedrickou síť. Podle typu mezivrstevné sítě se rozdělují na dioktaedrické a trioktaedrické smektity. Důležitá je vysoká aktivita $\text{Si}(\text{OH})_4$, Mg^{2+} , Ca^{2+} a pH nad 6,5, naopak je důležitá minimální aktivita K^+ a Al^{3+} (při nižším pH než 6 vzniká vermikulit a následně kaolinit). Smektity mají na povrchu přebytek záporných nábojů, které mezi sebou vytvářejí van der Waalsovy síly (slabě přitažlivé prostředí, které je schopné adsorbovat cizí kationty z okolního prostředí). [67] V diplomové práci byl použitý jíl Cloisite® Na^+ od firmy Rockwood Clay Additives. Vlastnosti v tabulce 10.

5.1.1.7 Methanol



Obrázek 16. Methanol

Tabulka 11. Vlastnosti methanolu

Vlastnosti	Hodnota
Molární hmotnost (g/mol)	32,04
Teplota tání (°C)	-98
Teplota varu (°C)	64.7

Hustota (g/cm ³) při 25°C	0.791
Rozpusťnost ve vodě	neomezeně mísitelné

Vzorcem CH₃OH, jednoduchý alifatický alkohol. Vlastnosti v tabulce 11., obrázek 16., jde o bezbarvou kapalinu. Je těkavý, hořlavý a silně jedovatý, což je problém při záměně s ethanolem. Methanol vzniká i při alkoholovém kvašení, avšak nikoliv v množství ohrožujícím život (povolené množství je 12 gramů na litr). [68] V našem měření slouží jako prostředek pro očištění mikrokapslí od zbytku materiálu jádra..

5.1.2 Aparatura a přístroje

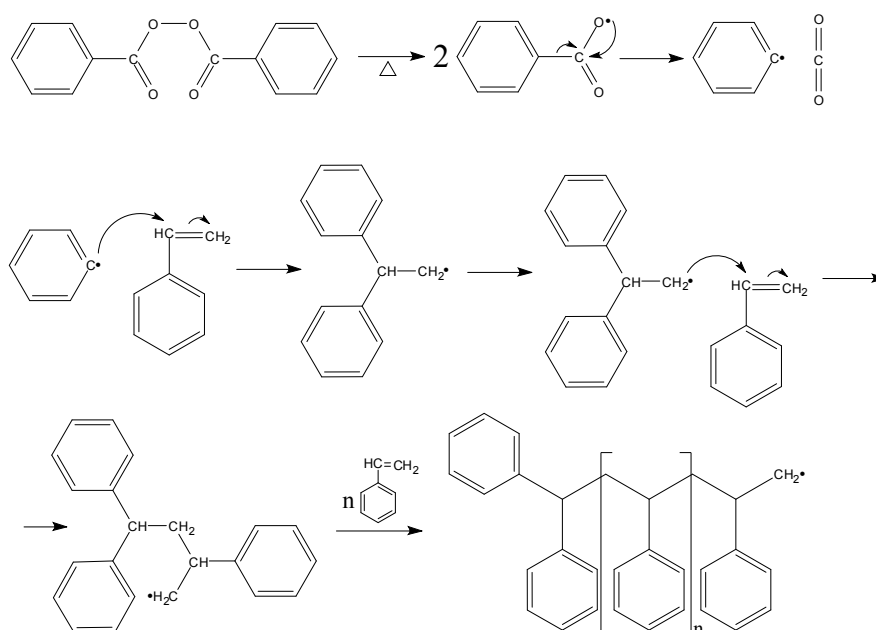


Obrázek 17. Fotka aparatury

K sestavení aparatury (obrázek 17.) bylo použito: tříhrdlá baňka o objemu 500 cm³, chladič, teploměr s regulací teploty do 100 °C, míchadlo s regulací otáček (velikost dvoulopatkového míchadla je 2,5 cm), varná plotýnka s nádobou a přívod dusíku. Dále byla použita váha Kern, pomocné sklo (kádinka, odměrný válec) a filtrační aparatura (filtrační papír, Büchnerova nálevka, odsávací baňka a vodní vývěva).

5.2 Chemismus a receptura

5.2.1 Chemismus



Obrázek 18. Chemismus suspenzní polymerace

Radikálovým iniciátorem, této suspenzní polymerace, byl dibenzoylperoxid C₁₄H₁₀O₄. Peroxidická vazba se za zvýšené teploty homolyticky rozpadá na dva radikály, které následně reagují s monomerem a zahajují tak růst řetězce. Obrázek 18.

5.2.2 Pracovní postup

Do tříhrdlé 500 ml baňky se vložilo stanovené množství vosku či polyethylenglykolu a přidalo se 250 ml destilované vody, vložil se chladič, spustilo se míchadlo a za teploty 60

°C se vyčkalo na rozpuštění jádra PCM. K této směsi se bočním hrdlem baňky přidal v kádince připravený roztok 22 ml styrenu (monomer) a 0,5 g dibenzoylperoxidu. Celá syntéza probíhala v inertní atmosféře. Průtok inertního plynu (N₂) byl zpočátku rychlejší (rychlý sled bublinek v kontrolním průtokoměru), aby se vytěsnil vzdušný kyslík nad reakční směsí, a asi za 10 min se snížil, tak aby se udržovala inertní atmosféra nad násadou. Přebytečný inertní plyn odcházel chladičem uzavřeným jen vatou. Vlastní polymerace probíhala po postupném vyhřátí až při 95 °C za stálého míchání za přívodu dusíku. Doba reakce byla 3 hodiny a jeden vzorek byl syntetizován 6 hodin. Reakce se ukončila vypojením topení, míchání a rozebráním aparatury. Baňka se vyjmula z aparatury a nechala se vychladit na pokojovou teplotu. Vzorek by poté filtrován přes filtrační aparaturu a několikrát promyt metanolem. Důvodem byla snaha odstranit nezapouzdřený zbytek vosku.

5.2.3 Receptura

V rámci diplomové práce bylo celkem připraveno 23 směsí. Tabulka 12. podává přehled o všech připravených materiálech. V rámci přípravy mikrokapslí byl sledován vliv otáček na jejich velikost, vliv koncentrace PCM. Jako jádro PCM byly vybrány 2 materiály a to parafín a PEG. Dále byl sledován vliv minerálního plniva motnmorillonitu na kvalitu mikrokapslí. Příklad receptury je uveden v tabulce 13.

Tabulka 12. Poměry otáček míchání a značení vzorků

Chemikálie	Koncentrace	Otáčky [otáčky/min]	Čas [hod]	Značení vzorku
WAX	34,5% = 6,9g	500	3	W500
		1000		W1000
		1250		W1250
		1500		W1500
		1750		W1750
		2000		W2000
	70% = 14g	1000		W70%1000
		1250		W70%1250
PEG	34,5% = 6,9g	1000	3	P1000
		1250	6	P1250-6
		1500	3	P1250-3
	1000	P1500		
	70% = 14g	1000		P70%1000

		1250		P70%1250
WAX 34,5%	+ 3% jíl	1250	3	W+3%JÍL
	+ 1% jíl			W+1%JÍL
	+ 5% jíl			W+5%JÍL
PEG 34,5%	+ 3% jíl			P+3%JÍL
	+ 1% jíl			P+1%JÍL
	+ 5% jíl			P+5%JÍL
WAX 70%	+ 3% jíl			W70%+3%JÍL
	+ 1% jíl			W70%+1%JÍL
	+ 5% jíl			W70%+5%JÍL

Tabulka 13. Příklad receptury W500

	Materiály	Množství
Disperzní fáze:	PVP	1g
	voda	250ml
Kontinuální fáze:	PBO	0,5g
	Styren	22ml
	PRS parafin wax	6,9g
Reaktivní teplota [°C]		95
Rychlost míchání [ot/min]		500
Čas reakce [h]		3

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Jako jedna ze stěžejních hodnotících metod byla zvolena mikroskopie. Obecně se tyto techniky využívají k zobrazení struktur, které nejsou viditelné pouhým okem. V našem případě byl výsledný produkt pozorován pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM).

Jako další charakterizační metoda byla zvolena diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC). DSC je metoda sloužící ke studiu tepelných vlastností materiálů. Oba přístroje patří Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně, konkrétně Centru polymerních systémů a Fakultě technologické.

6.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pro svou neocenitelnou schopnost maximálního zvětšení 250 000krát má široké uplatnění. Používá se v biologii, fyzice i chemii, metalurgii a v paleontologii. První elektronový mikroskop zhotovili v roce 1933 němečtí fyzici E. Rusk a M. Knoll. Skenovací elektronová mikroskopie se v polymerní oblasti velmi často využívá ke studiu struktury materiálů. Tato technika využívá oproti optické mikroskopii namísto světla proud elektronů. Při konstrukci elektronového mikroskopu se využil poznatek, že proud elektronů procházející elektromagnetickou nebo elektrostatickou čočkou podléhá stejným zákonům jako světelný paprsek procházející optickou čočkou. V elektronovém mikroskopu jsou tedy optické čočky nahrazeny elektromagnetickými čočkami.

Pozorování připravených mikrokapslí probíhalo na přístroji VEGA II LMU firmy TESCAN. Povrch vzorků byl upraven pokovením.

SEM snímky při větším rozlišení sloužily také k určení distribuce velikosti částic. Byla snaha o programové spočítání distribuce části, ale nakonec bylo nutné distribuci stanovit ručně. Pro tento účel bylo náhodně zvoleno 100 částí. U těchto částic byl vyhodnocen jejich poloměr pomocí kružnic. Poté jsem si určila stupnici po 10 μm a přiřazovala vygenerované hodnoty poloměru, podle počtu kusů. Například do skupiny 10 - 20 μm patřily 3% částic.

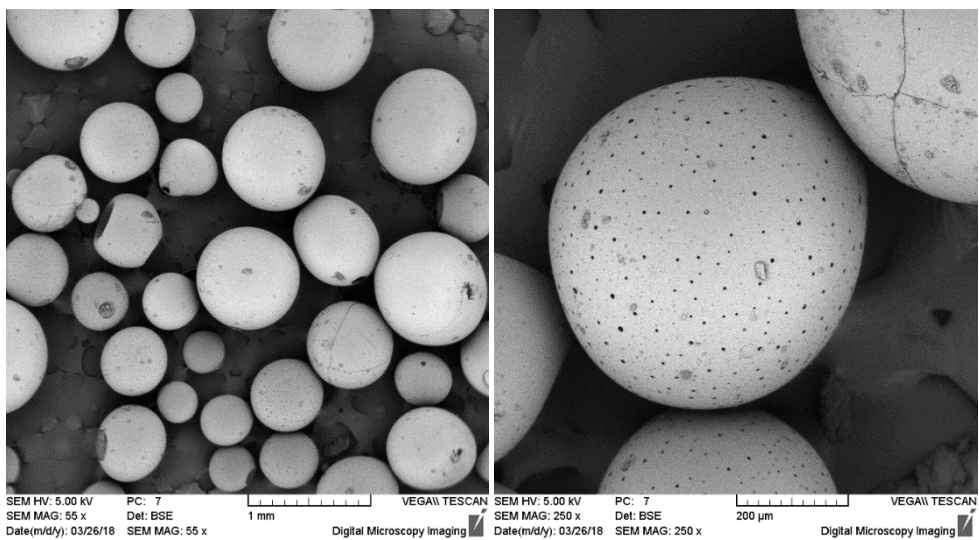
6.2 DSC

Tato metoda se široce využívá pro určení teplot tání, skelných přechodů a krystalizací nejrůznějších materiálů. Konkrétní aplikace nachází ve studiu polymerů, emulzí, kinetiky reakcí či tepelné vodivosti materiálů. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je metoda, při níž jsou zkoumány tepelné vlastnosti vzorku nastaveného teplotního programu. Jak napovídá název, vzorek je ohříván nebo chlazen definovanou rychlostí spolu se vzorkem kontrolním, což bývá vybraný referenční materiál. Signál související s fázovou změnou ve vzorku je pak zapříčiněn momentální rozdílnou teplotou vzorku a reference, kterou se přístroj snaží okamžitě kompenzovat. Takto tedy může být vyhodnocena teplota tání, teplota skelného přechodu, různé druhy krystalizací, tepelná kapacita a teplota degradace. Konkrétní aplikace nachází DSC při studiu fázových přechodů a testování kvality polymerních a biopolymerních materiálů, skel, při stanovení stabilit emulzí či hydratace materiálu (množství volné a vázané vody). Komplikovanější experimenty umožňují studovat vytvrzování pryskyřic, kinetiku chemických reakcí nebo i tepelnou vodivost některých materiálů. Měří se obvykle v inertní atmosféře, rozsah teplot v závislosti na typu přístroje od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. [73]. K vyhodnocení bylo použito zařízení firmy Mettler Toledo, DSC 700. Měřicí cyklus byl následovný -20 až 110°C s rychlostí ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, chlazení 110 až -20°C $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, přičemž se tento cyklus dvakrát zopakoval. V mezních bodech byla 3 min výdrž při izotermní teplotě.

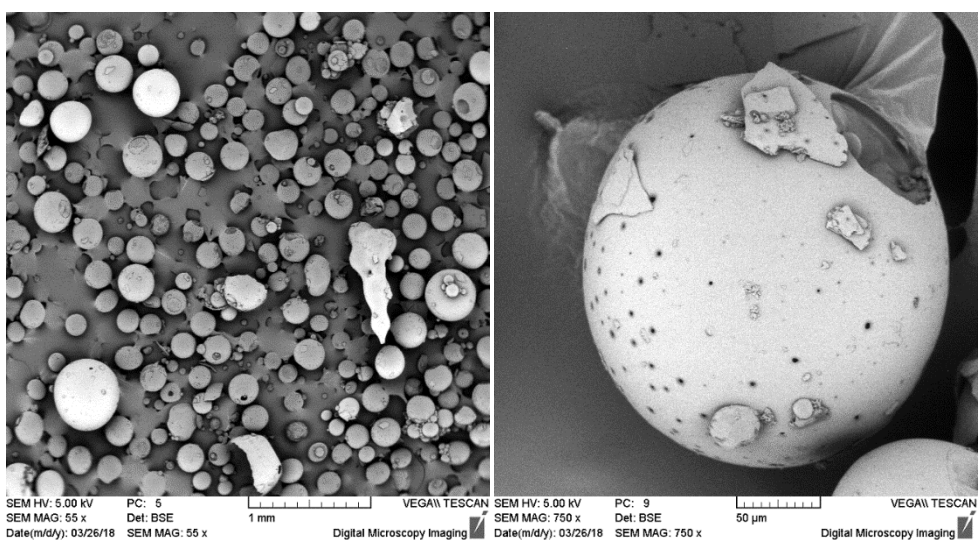
6.3 Výsledky

6.3.1 Série W500 - W2000

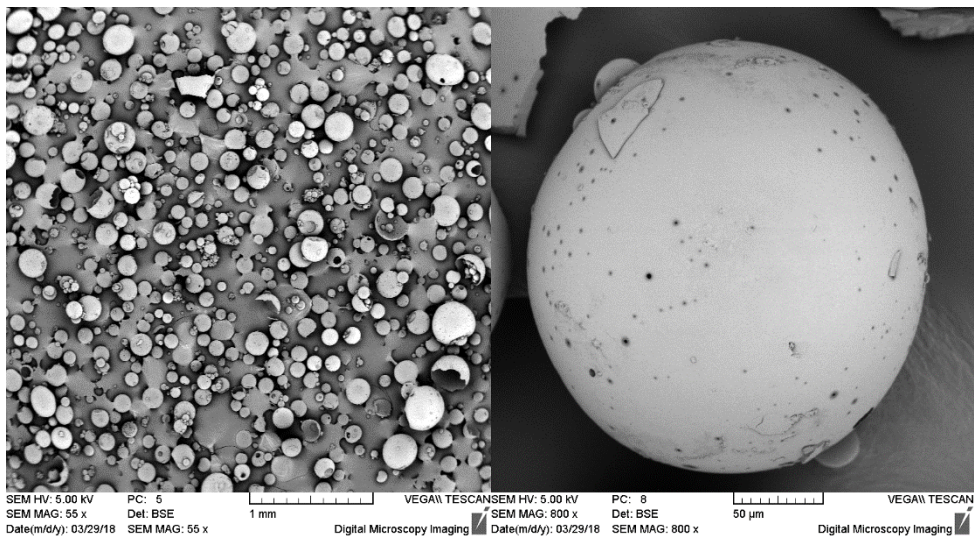
Cílem syntézy bylo vyrobit co nejmenší částice, ale také rovnoměrného vzhledu s co nejpodobnější distribucí částic. Na tomto místě jsou srovnávány materiály s reakčním časem 3 hodiny, koncentrací vosku 34,5% a rozdílnými otáčkami.



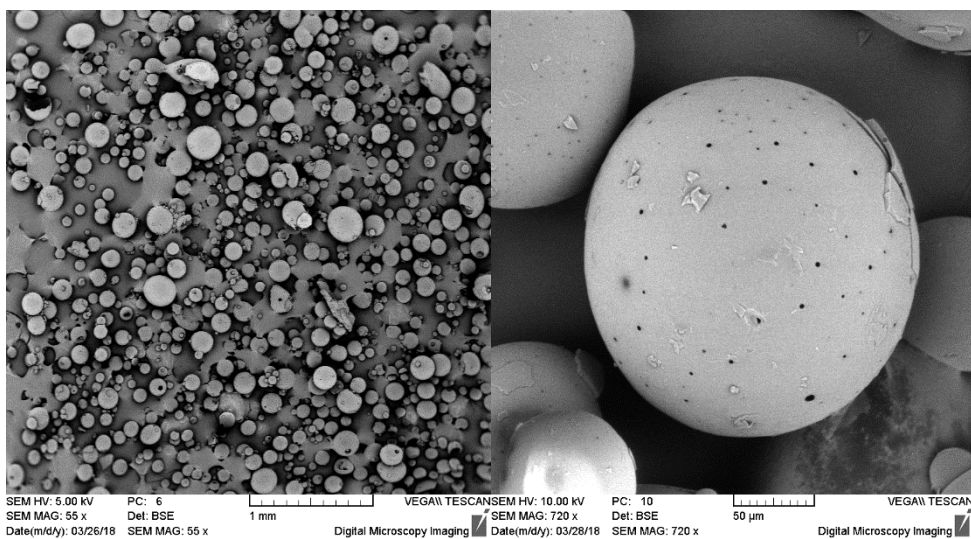
Obrázek 19. W500



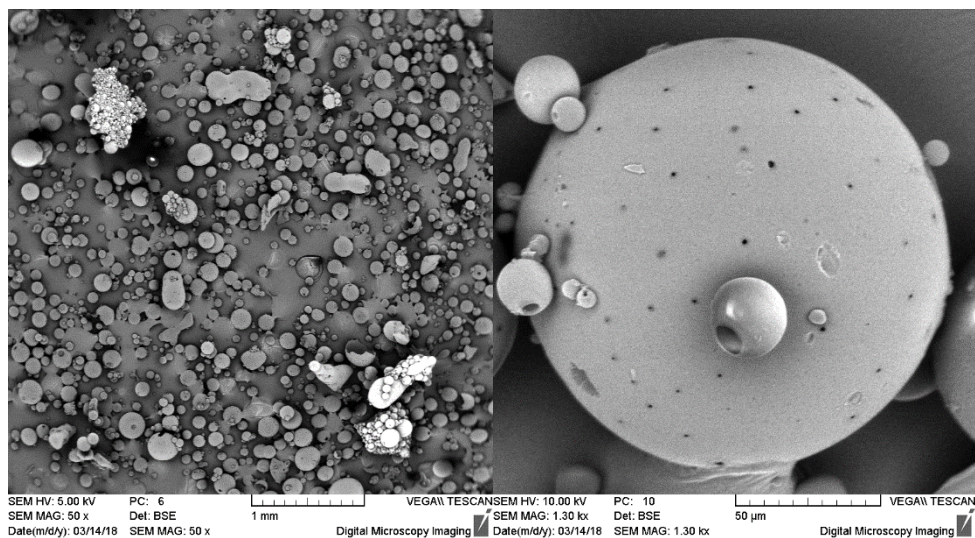
Obrázek 20. W1000



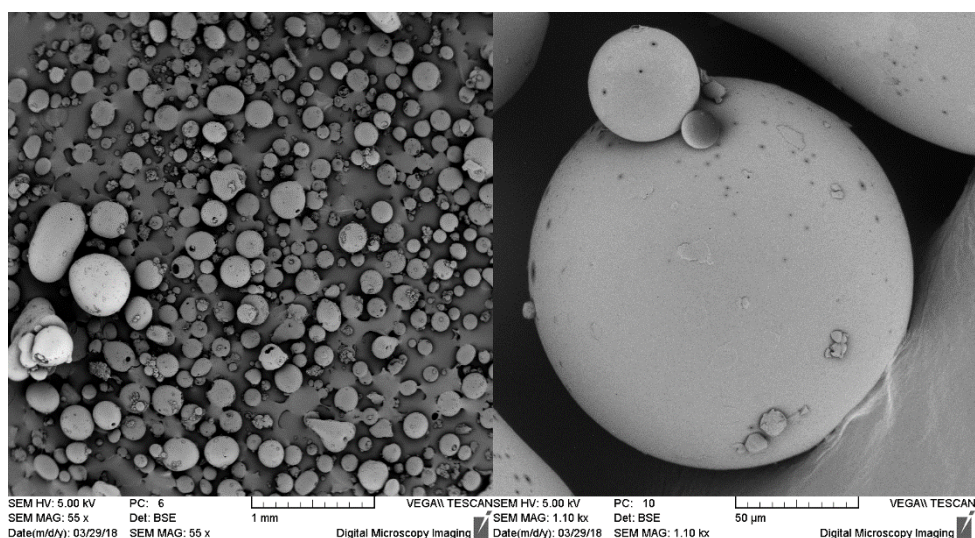
Obrázek 21. W1250



Obrázek 22. W1500



Obrázek 23.W1750



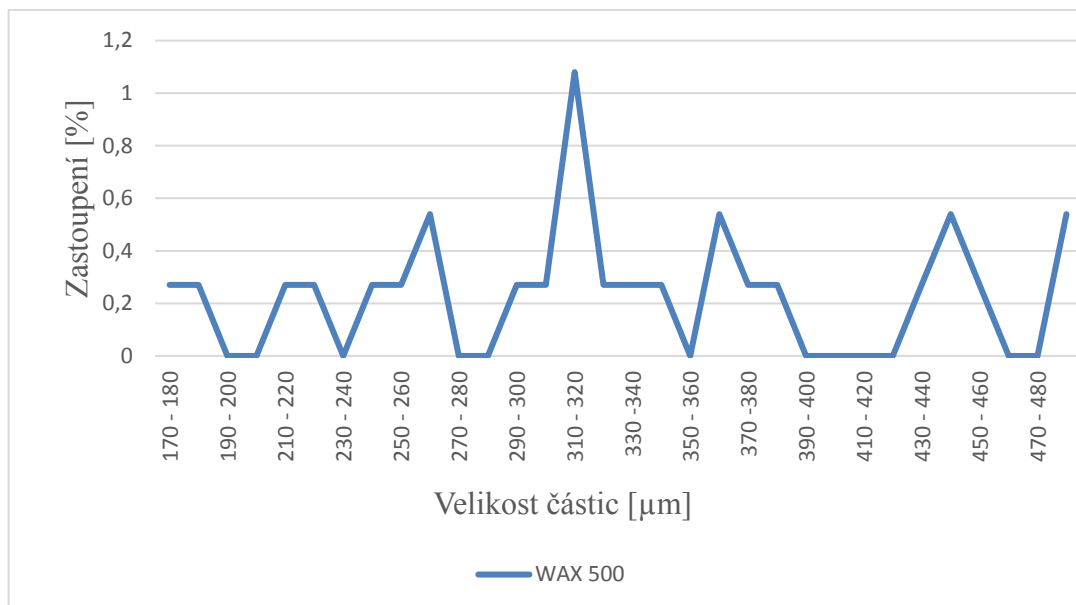
Obrázek 24.W2000

Pozorováními optickým mikroskopem a následně SEM potvrzeno, že rychlost otáček míchadla měla vliv na velikost a kvalitu mikrokapslí. Lze pozorovat, že nejmenší otáčky W500 (obrázek 19.) poskytovaly největší částice. Je to způsobeno tím, že polymerační reakce při malých otáčkách měla dostatečný prostor na průběh polymerace. Při vyšších otáčkách, konkrétně W1000, W1250 a W1500 (obrázky 20, 21, 22), začaly vznikat relativně kulaté částice, ale menšího průměru, což bylo vyhovující pro předpokládanou aplikaci. Tyto

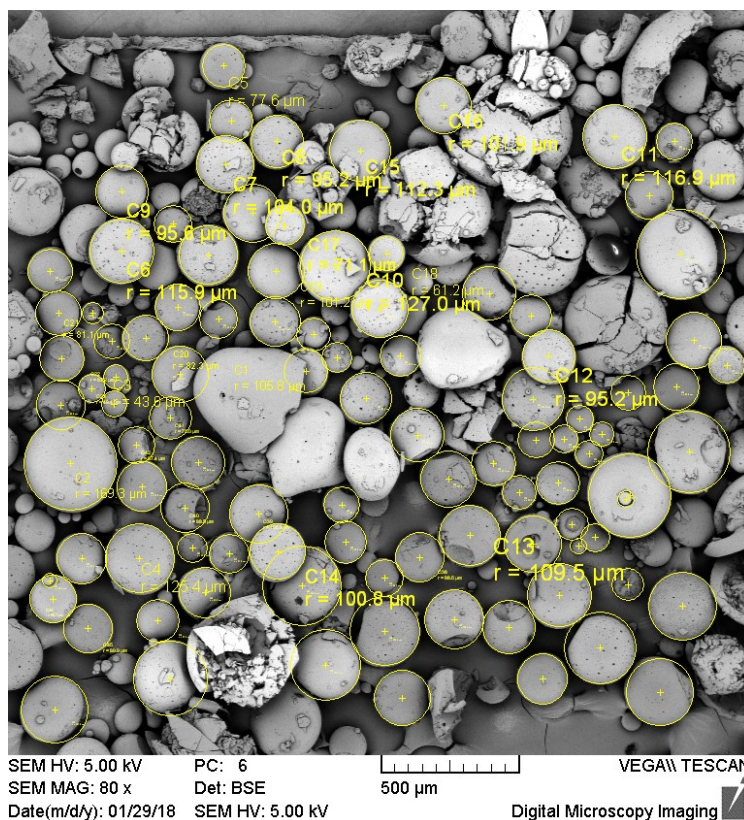
materiály byly posléze také vyhodnoceny jako jedny z nejlepších. Od vyšších rychlostí otáček se už částice hůře syntetizovaly. W1750 (obrázek 23) zde jsou částice nesouměrné a částečně rozbité a u W2000 (obrázek 24) už začaly vznikat místo kuliček malé ovály. Rychlost otáček byla tak velká, že částice se v určité fázi polymerace pravděpodobně slepovaly vlivem srážek a deformovaly. Na povrchu částic byly také pozorovány malé dutinky, které na snímku vypadají jako malé černé tečky. Tento jev pravděpodobně souvisí se snahou vosku zapouzdřit se. Vlivem tření a nárazů také mohlo docházet k poruchám stěny formujícího se pláště.

V tabulce 14. je ukázáno, jaké velikosti částic byly získány. Dále byla vyhodnocena distribuce velikosti částic. Postup popsán v kapitole 6.1.. W500 má tak velké částice, že do grafu distribuce částic nebyl uveden. (obr. 25.) Vzorový snímek s ukázkou vyhodnocení lze pozorovat na obr. 26. Následující graf (obr. 27) zachycuje distribuci u materiálů W500-W2000. Nejlepší distribuční křivku má dle záznamu W2000, ale jak bylo zmíněno, částice jsou už deformované.

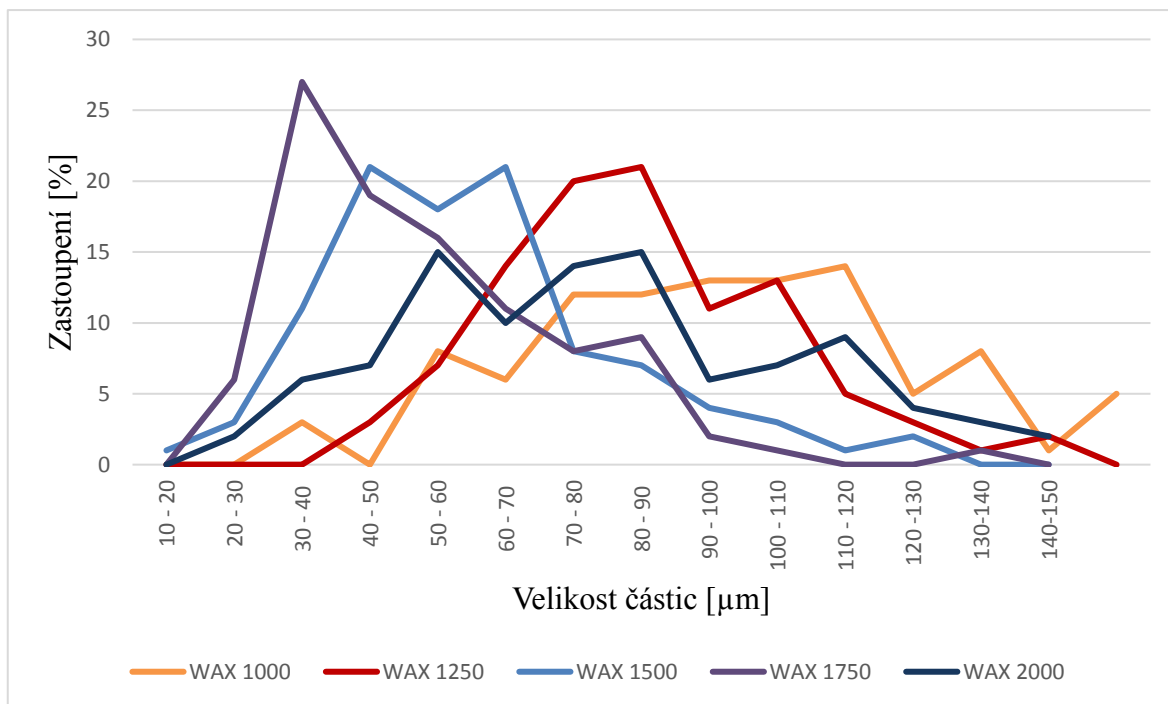
Následně byly materiály hodnoceny pomocí metody DSC, která měla sloužit k ověření enkapsulace jádra PCM do pláště PS. Pro lepší přehled byly čisté chemikálie vyhodnoceny zvlášť, obrázek 28. Tabulka 14. pak ukazuje T_m vosku u získaných mikrokapslí. Záznamy jsou zachyceny na obr.29 . Z DSC grafu lze vyčíst, že čistý vosk má vyšší teplotu tání, než všechny zapouzdřené částice s voskem. Dle záznamů DSC se zdá, že zapouzdření bylo v tomto případě úspěšné.



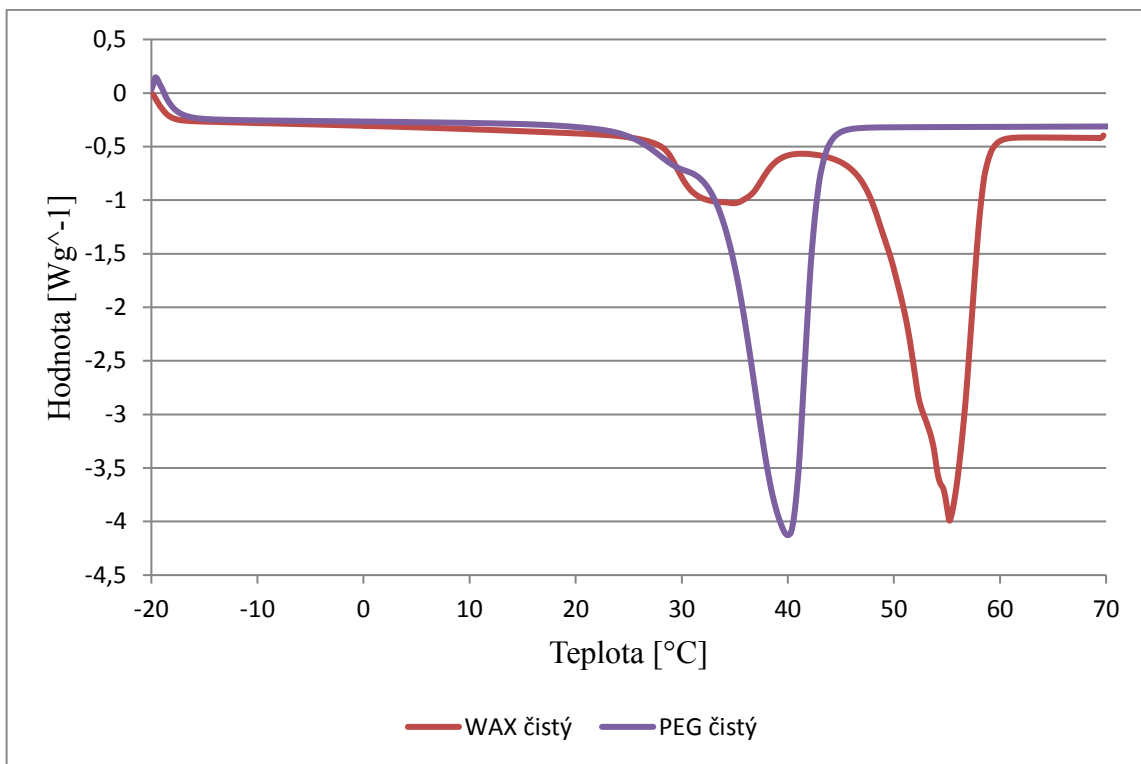
Obrázek 25. Distribuce částic W500



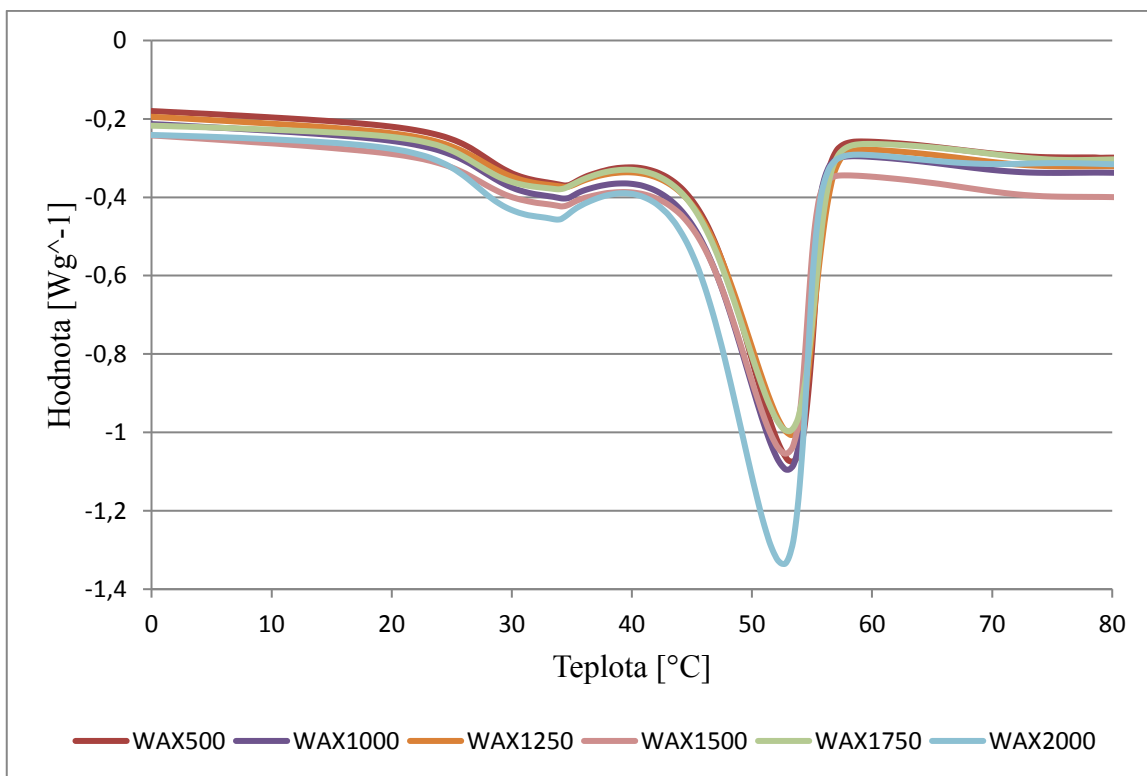
Obrázek 26. W1000 a distribuce částic



Obrázek 27. Graf distribuce částic vosku se změnou otáček



Obrázek 28. DSC graf čistého vosku a PEG



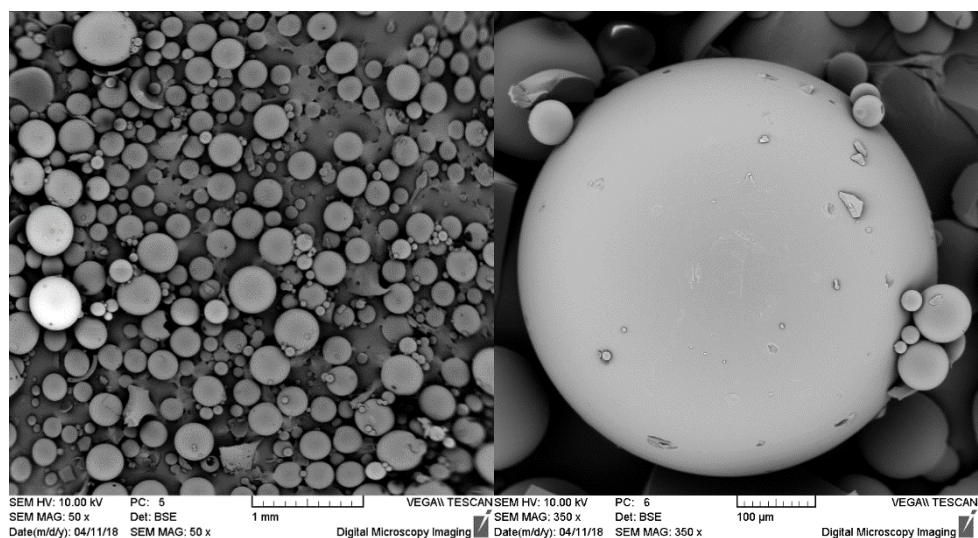
Obrázek 29. DSC W500 až W2000

Tabulka 14. Vyhodnocení DSC a rozsah velikosti částic.

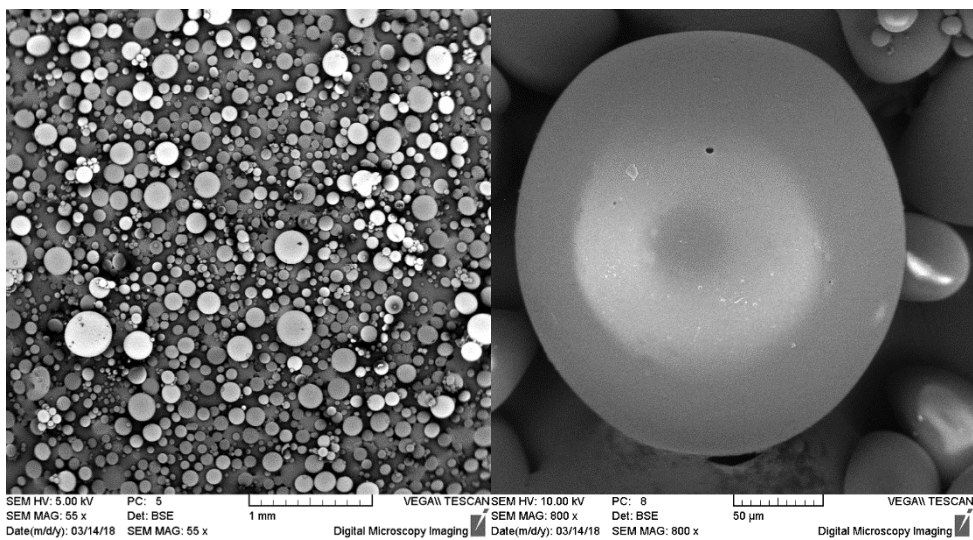
Chemikálie	T _{m1} [°C]	T _{m2} [°C]	Velikosti částic [μm]
Čistý vosk	34,82	55,23	-
W500	34,44	53,32	177 - 488
W1000	34,26	52,95	25 - 169
W1250	34,41	53,24	31 - 140
W1500	34,12	52,87	19 - 130
W1750	33,94	53,16	26 - 130
W2000	33,76	52,60	22 - 168

6.3.2 Série P1000 až P1500

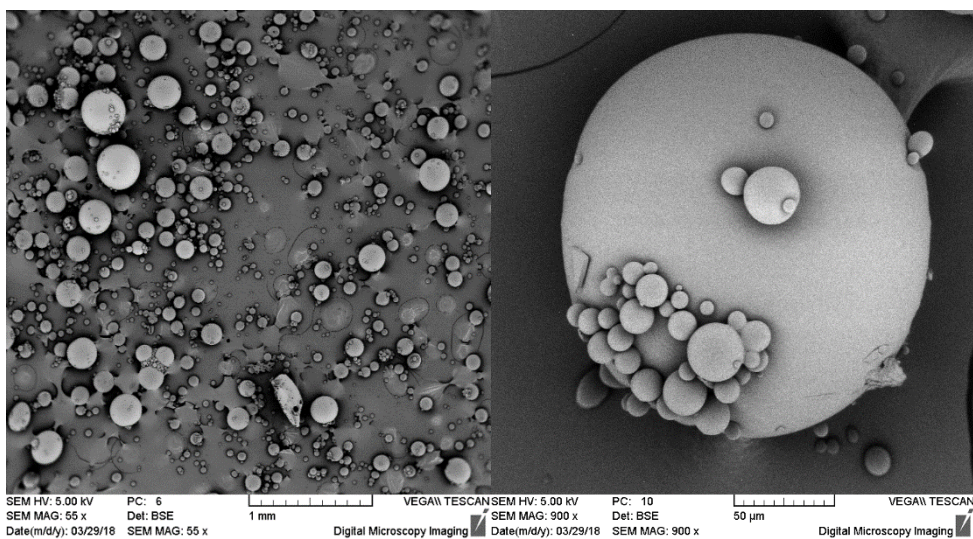
V dalším kroku byly hodnoceny materiály s jádrem PEG v PS obalu. Výsledky jsou prezentovány v tabulce 15. Pro přípravu těchto materiálů byly použity rychlosti otáček ty, které vyhověly u měření s voskem a to 1000, 1250 a 1500 otáček za minutu.



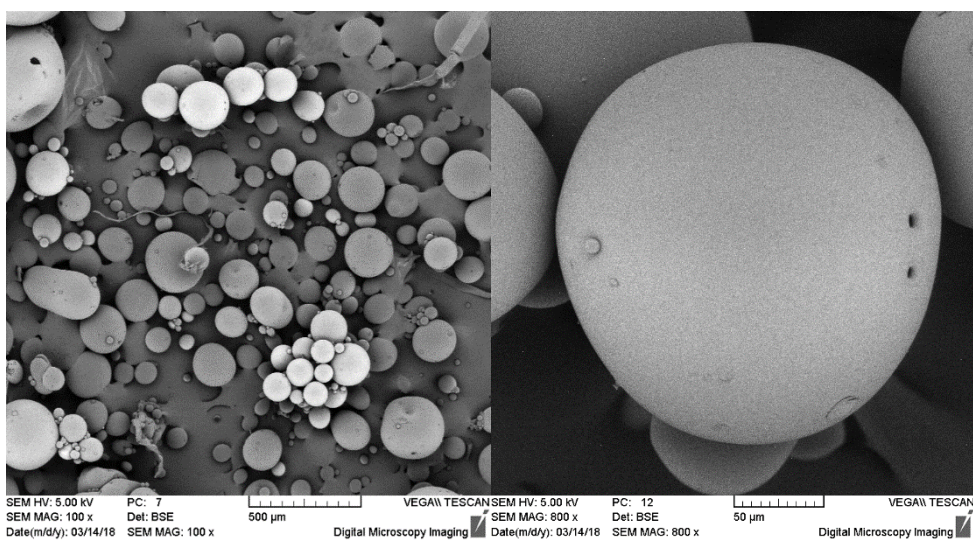
Obrázek 30. P1000



Obrázek 31. P1250-3

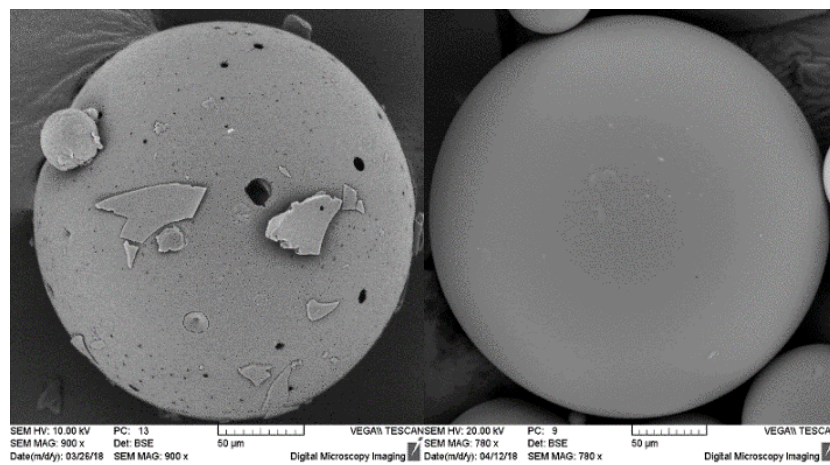


Obrázek 32. P1250-6

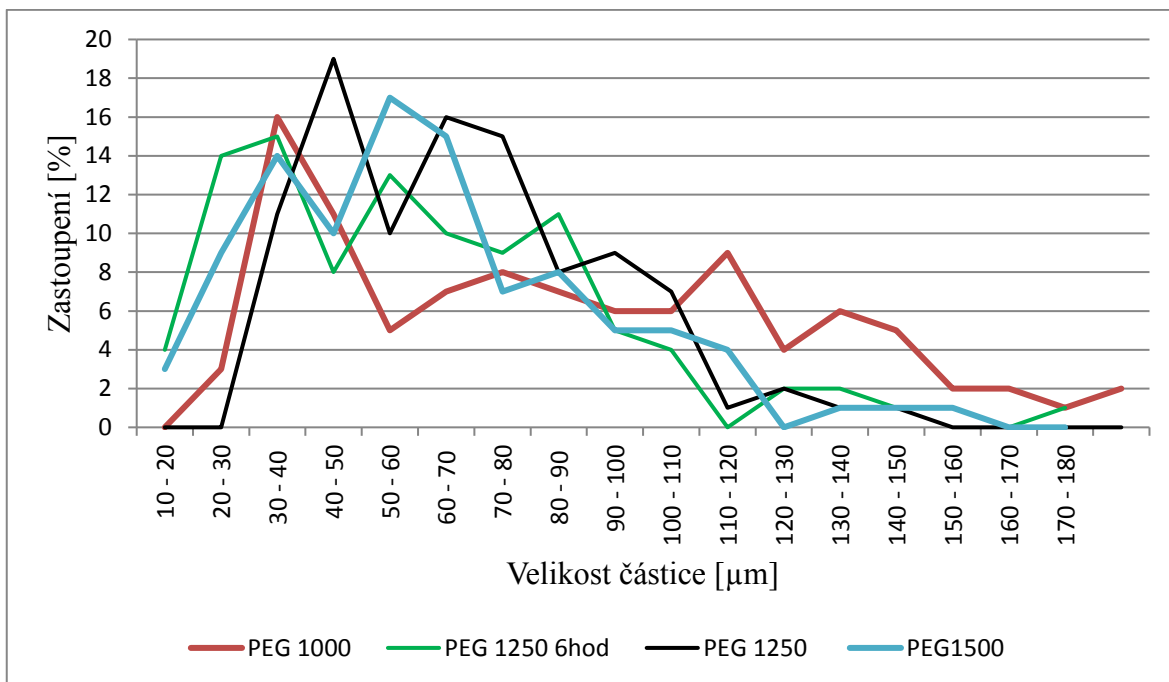


Obrázek 33. P1500

U materiálu P1000 (obrázek 30) vznikly téměř dokonalé částice, které oproti W1000 měly hladký povrch. Nejlepší výsledek zdá se poskytl materiál připravený rychlostí 1250 otáček za minutu. Částice byly kulaté a jejich distribuce vykazovala přibližně největší počet stejných částí. Byly provedeny pokusy s 3 hod. reakčním časem a 6-ti hod. reakčním časem, vzorky P1205-3 a P1250-6, obrázek 31, 32. Rozdíl mezi těmito dvěma vzorky spočíval v nedokonalé distribuci. Podle studií, by delší čas reakce měl vést k 90 % konverzi, což by mělo poskytovat pevnější částice. U materiálu P1500 (obrázek 33) se začaly částice slepovat a vykazovat menší deformace z kruhového do elipsovitého tvaru.



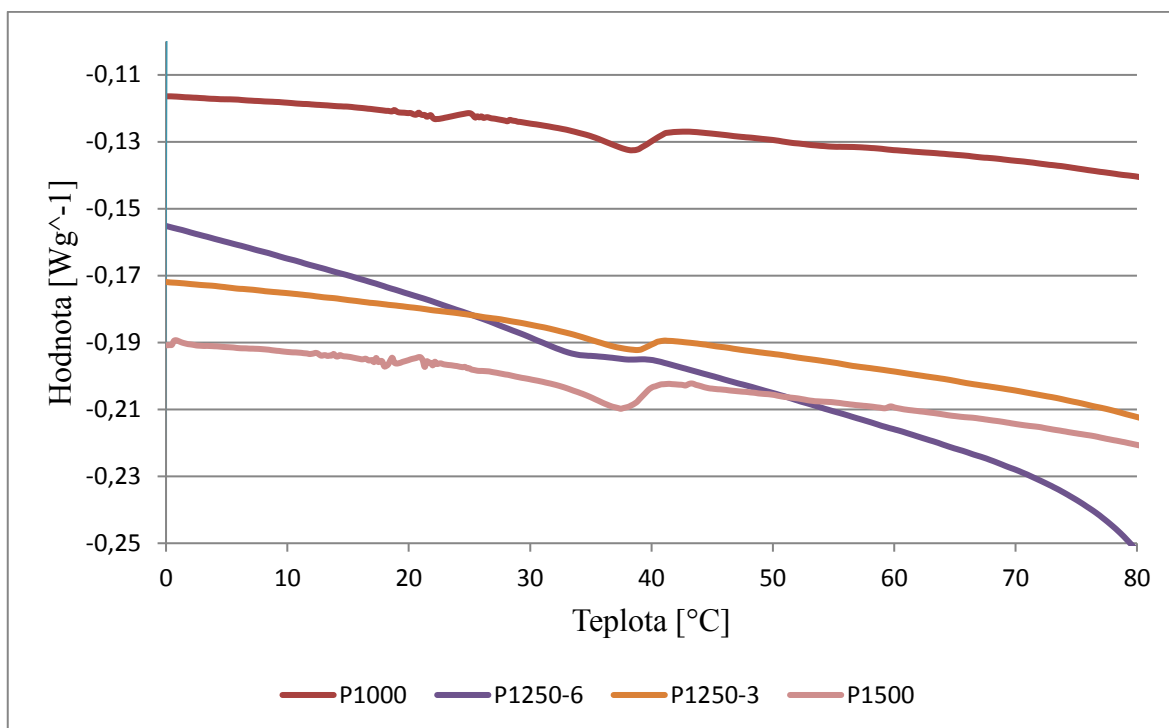
Obrázek 34. W1000 vlevo a P1000 vpravo



Obrázek 35. Graf distribuce částic PEG se změnou otáček

Nejlepší distribuci částic měl vzorek P1250-3, obrázek 35. Částice byly pravidelně kulaté a nerozbité, měl největší částice. Z grafu DSC lze vyčíst, že zapouzdření proběhlo jen částečně, neboť intenzita maxima je poměrně malá. Tomuto faktu může napomáhat i menší zastoupení porušených částic vlivem manipulace, což nasvědčuje faktu, že tyto materiály mají tlustší stěnu pláště. I zde došlo k mírnému poklesu T_m oproti čistému PEG.

Na obrázku 36. a tabulce 15 jsou zachyceny výsledky DSC. V grafu je zanesen 1. ohřev, protože při 2. ohřevu nebyly zaznamenány žádné změny.



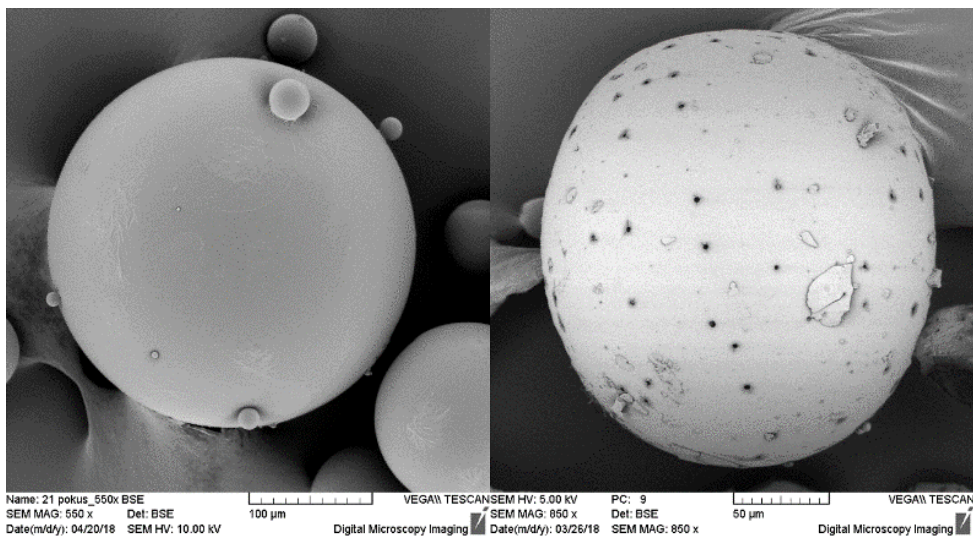
Obrázek 36. DSC P1000 až P1500

Tabulka 15. Vyhodnocení DSC mikrokapslí s PEG a rozsah velikosti

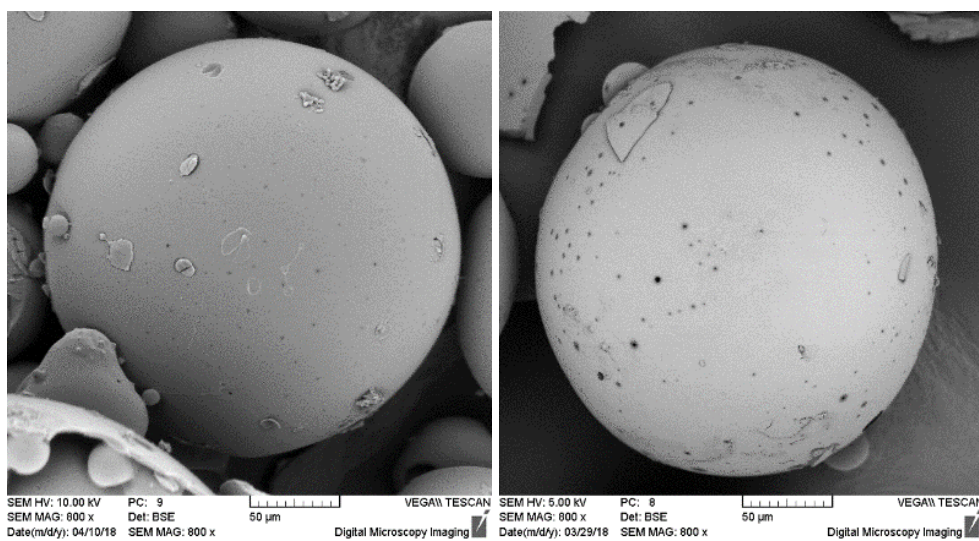
Chemikálie	T_m [°C]	Velikost částic [μm]
Čistý PEG	39,96	-
P1000	38,31	16 - 204
P1250-3	38,80	20,6 - 135
P1250-6	38,13	16,3 - 185
P1500	37,48	16 - 153

6.3.3 Série se 70 % vosku a PEG

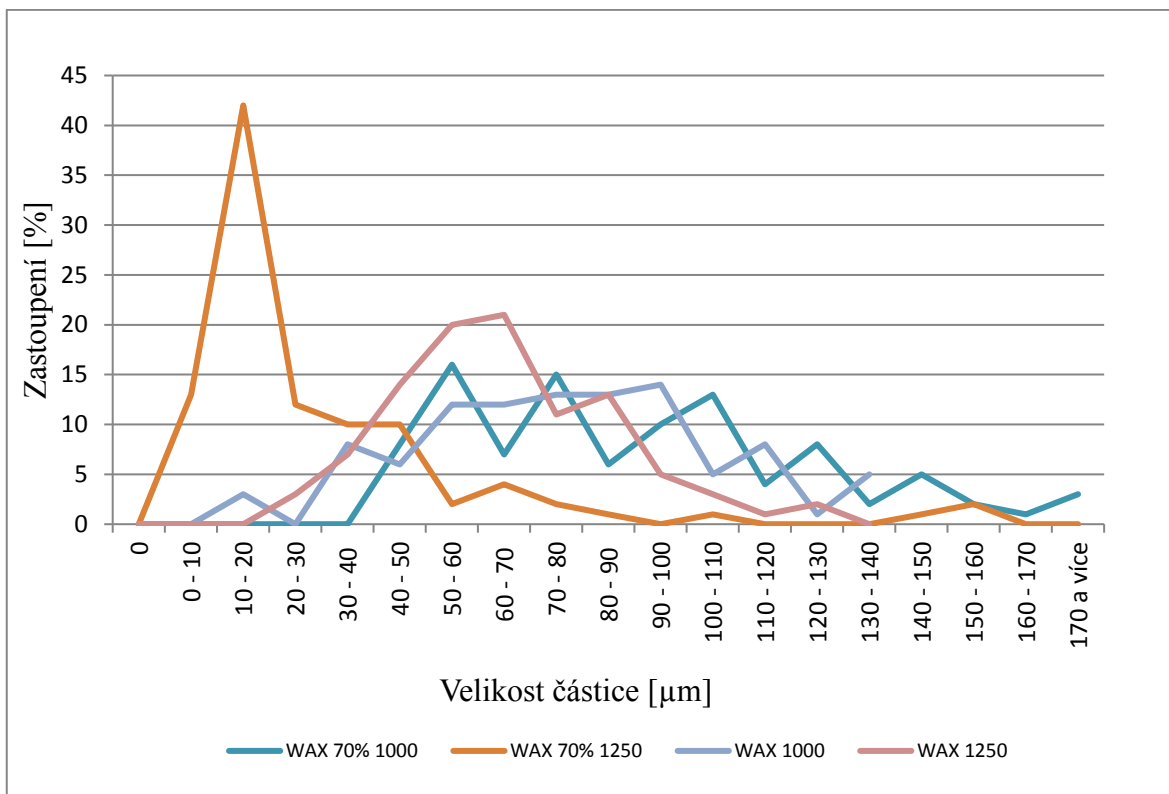
6.3.3.1 70%-ní koncentrace vosku vs 34,5%



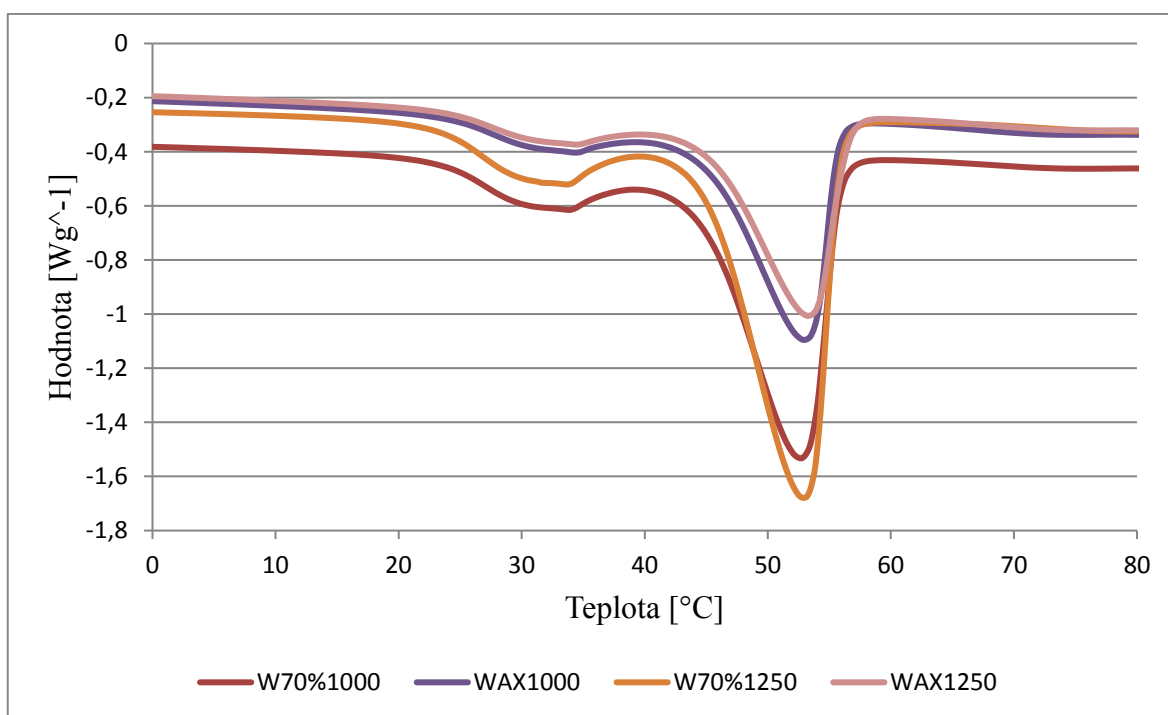
Obrázek 37. W70%1000 vlevo W1000 vpravo



Obrázek 38. W70%1250 vlevo a W1250 vpravo



Obrázek 39. Graf distribuce mikrokapslí s koncentrací 34,5% a 70% vosku, 1250 ot/min.



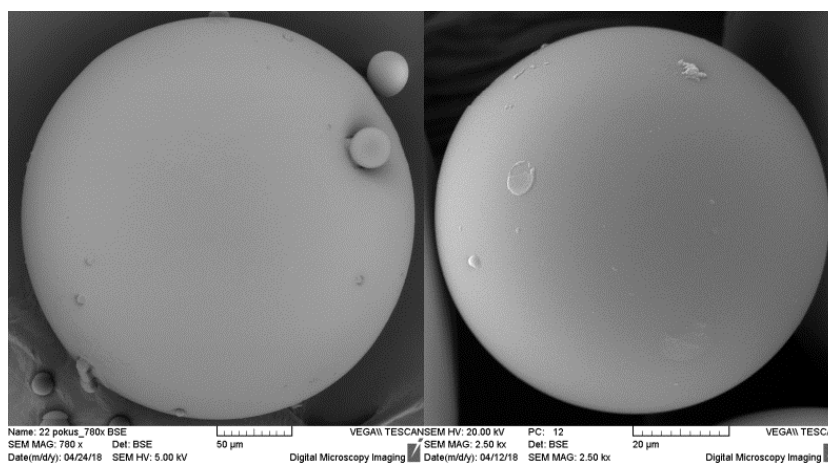
Obrázek 40. DSC záznam vosku v koncentraci 34,5 a 70%

Tabulka 16. Vyhodnocení DSC: 34,5 a 70% vosku, rozsah velikosti částic

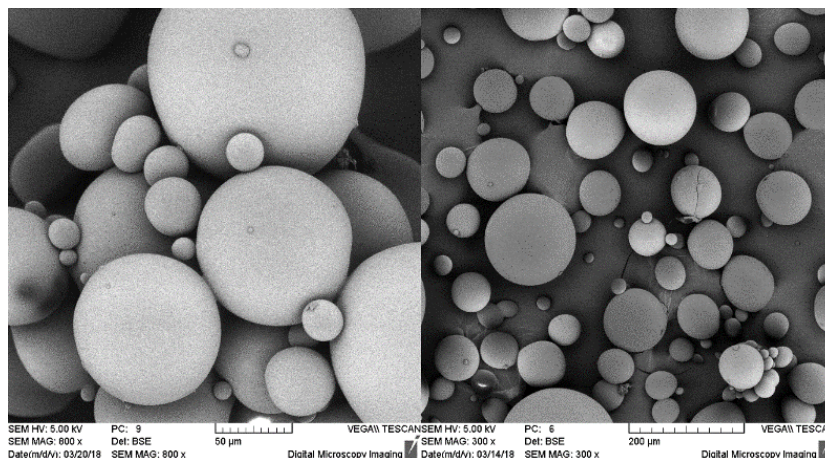
Chemikálie	T _{m1} [°C]	T _{m2} [°C]	Velikost částic [μm]
Čistý vosk	34,82	55,23	-
W70%1250	33,57	52,83	6,3 – 156,5
W1250	34,41	53,24	31 - 140
W70%1000	33,90	52,73	45,2 – 241,5
W1000	34,26	52,95	25 - 169

U vosku mělo zvýšení koncentrace za následek téměř vymizení poruch (dírek) na povrchu pláště. Lze pozorovat, že u W70%1000 poruchy téměř zmizely. Podle distribuce části byl vyhodnocen jako nejlepší vzorek W70%1250, obrázek 39. Vyšší koncentrace měla za následek pokles teploty tání.

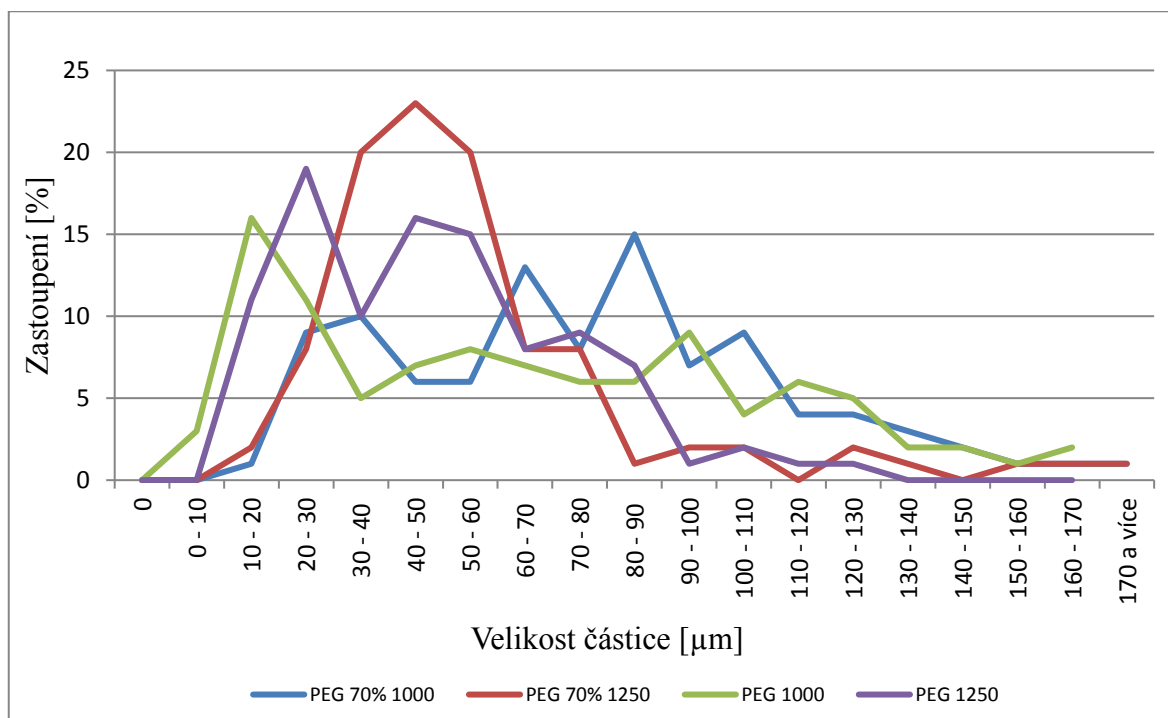
6.3.3.2 70%-ní koncentrace PEG vs 34,5%



Obrázek 41. P70%1000 vlevo a P1000 vpravo

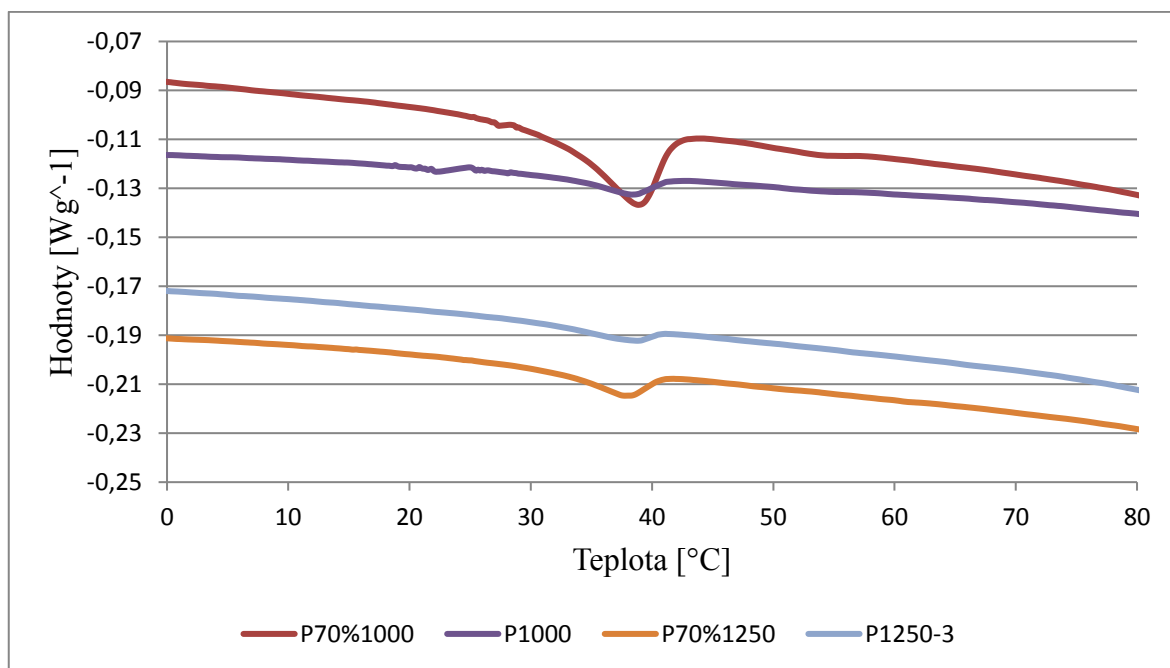


Obrázek 42. P70%1250 vlevo a P1250 vpravo



Obrázek 43. Graf distribuce mikrokapslí s koncentrací 70% a 34,5% PEG, 1250 ot/min.

Z pohledu SEM není mezi těmito dvěma materiály pozorován rozdíl. Z hlediska distribuce se jeví jako nejlepší P70%1250.



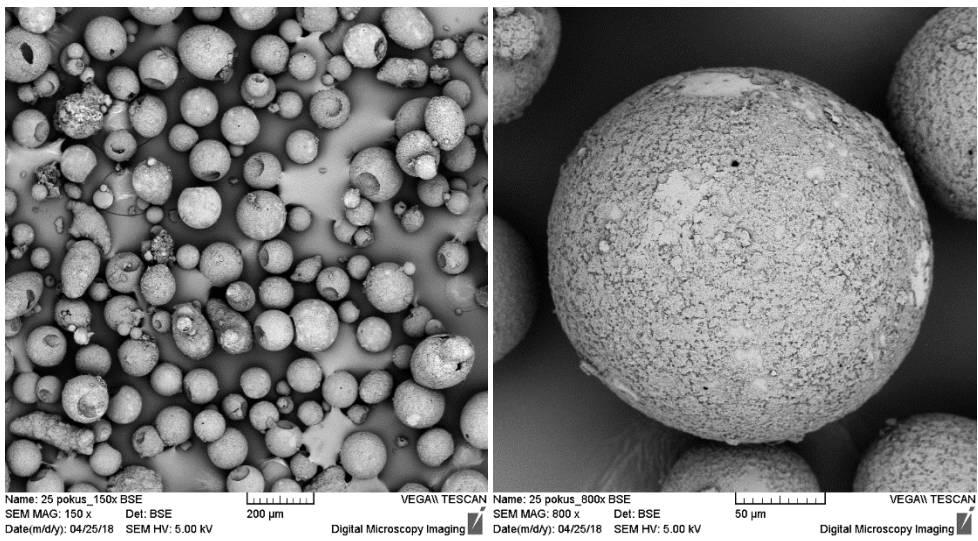
Obrázek 44. Vyhodnocení DSC: 34,5 a 70% PEG

Tabulka 17. Vyhodnocení DSC: 34,5 a 70% PEG, rozsah velikosti částic

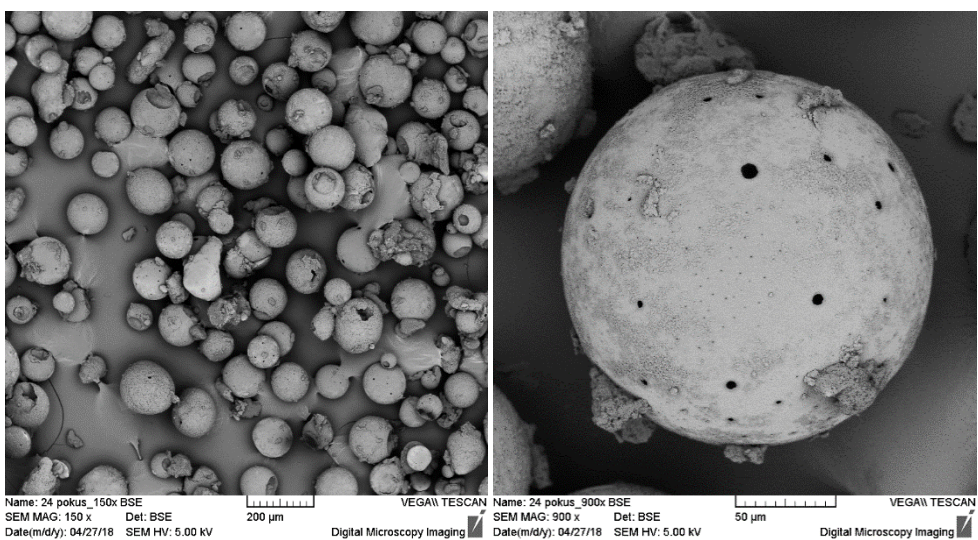
Chemikálie	T _m [°C]	Velikost částic [μm]
Čistý PEG	39,96	-
P70%1250	37,79	18,7 - 245
P1250	41,13	20,6 - 135
P70%1000	38,81	19,4 - 188
P1000	38,31	16 - 204

Zvýšení koncentrac na 70% PEG způsobilo pokles teploty tání uvnitř mikrokapsle o 3,3 °C oproti P1250 s koncentrací 34,5%. Což by mohlo naznačovat, že se PEG lépe zapouzdřil. U P70%1000 a P1000 nebyl pozorován téměř žádný rozdíl. U P70%1250 byla zjištěna nejlepší distribuce částí.

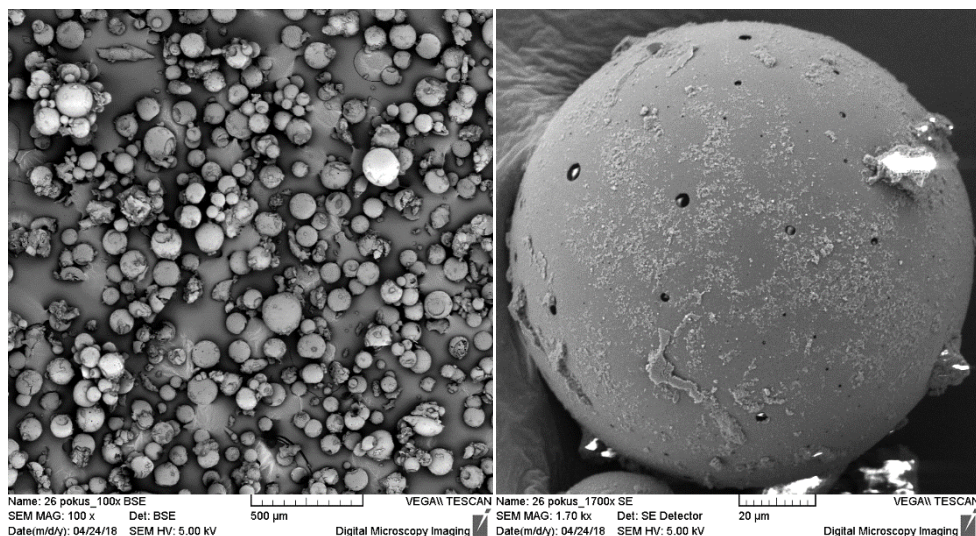
6.3.4 Mikrokapsle vosk/jíl



Obrázek 45. W+1%J

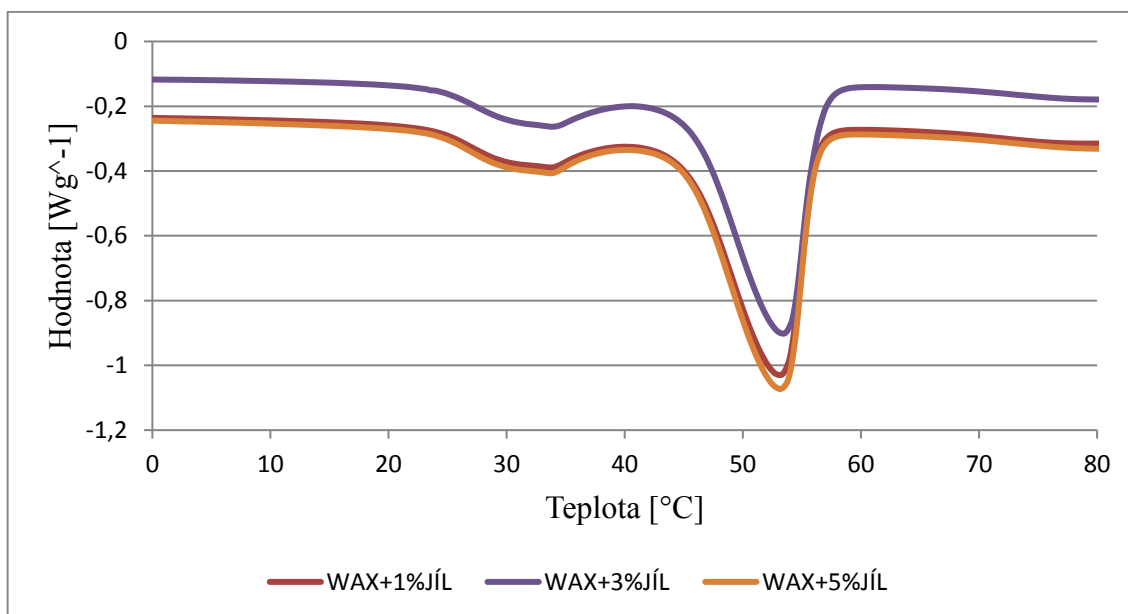


Obrázek 46. W+3%J



Obrázek 47. W+5%J

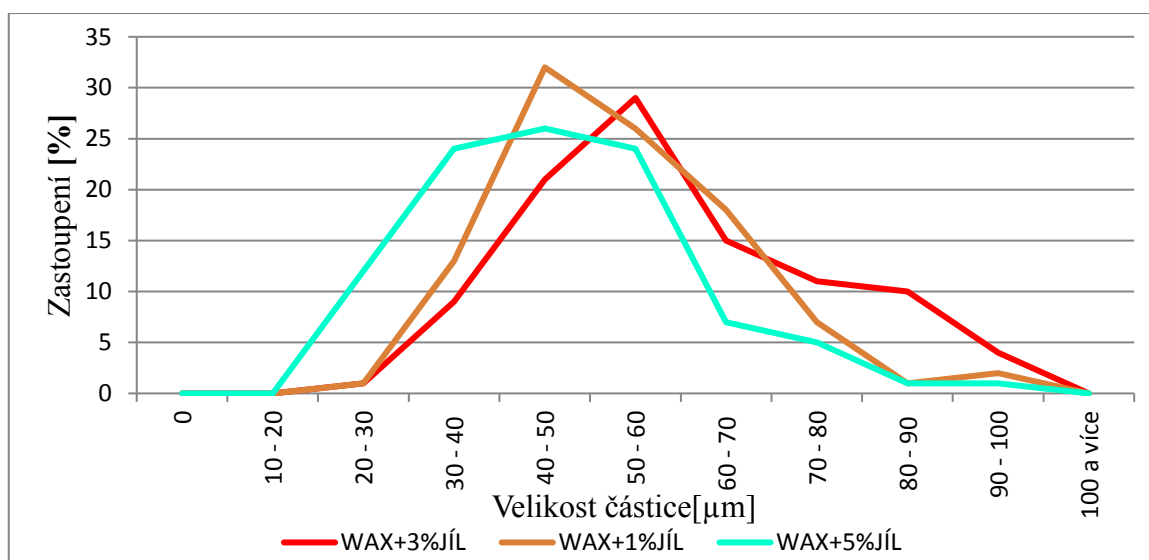
Jíl (montmorillonit Na⁺) způsobil na povrchu pláště vrásčitou strukturu. Kvalita povrchu může být ovlivněna změnou viskozity prostředí polymerace, kdy vosk s jílem vytvořil kašovitou suspenzi. Jíl mohl také částečně eliminovat stabilizátor suspenze, což by se však mělo projevit spojováním mikrokapslí, či jinak nepravidelným tvarem. To se nepotvrdilo. Také promytí výsledné suspenze bylo obtížnější díky zbytkům jílových částic. Čím vyšší koncentrace jílu, tím se obtížněji filtroval vzorek, tudíž bylo těžší promývat ho metanolem. Malé útvary na povrchu kapslí, tak pravděpodobně souvisí se špatným promytím výsledného produktu. Na snímcích 45 - 47 je patrné, že některé částice mají na svém povrchu propadliny, které mohou souviset s nedokonalou enkapsulací.



Obrázek 48. DSC vosku s jílem (montmorillonit Na+)

Tabulka 18. DSC: vosk/jíl, rozsah velikosti částic

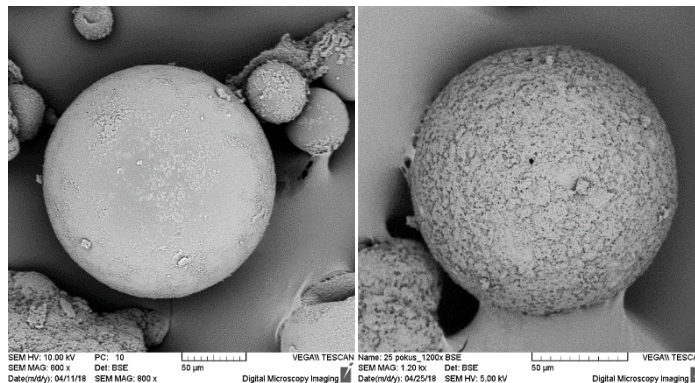
Chemikálie	T _{m1} [°C]	T _{m2} [°C]	Velikost částic [μm]
Čistý vosk	34,82	55,23	-
W+5%JÍL	33,77	53,15	20,3 – 92,0
W+3%JÍL	33,80	53,36	24,9 – 99,3
W+1%JÍL	33,76	53,13	21,3 – 98,4



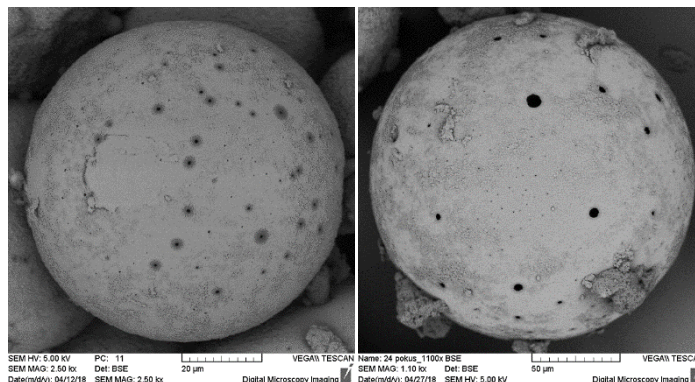
Obrázek 49. Vosk a jíl v různé koncentraci

Záznamy DSC jsou v tabulce 19. Bod tání oproti čistému vosku byl o 2 °C nižší. Nejlepší distribuci částic měl vzorek WAX+5%JÍL.

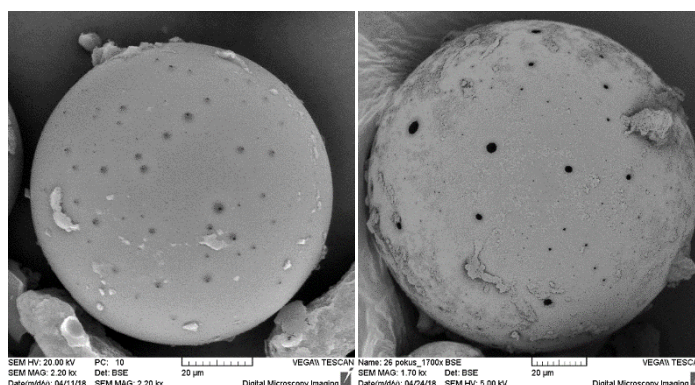
6.3.5 Srovnání vosk/jíl v koncentraci 34,5% a 70% vosku



Obrázek 50. SEM: W70%+1%J vpravo a W+1%J vlevo



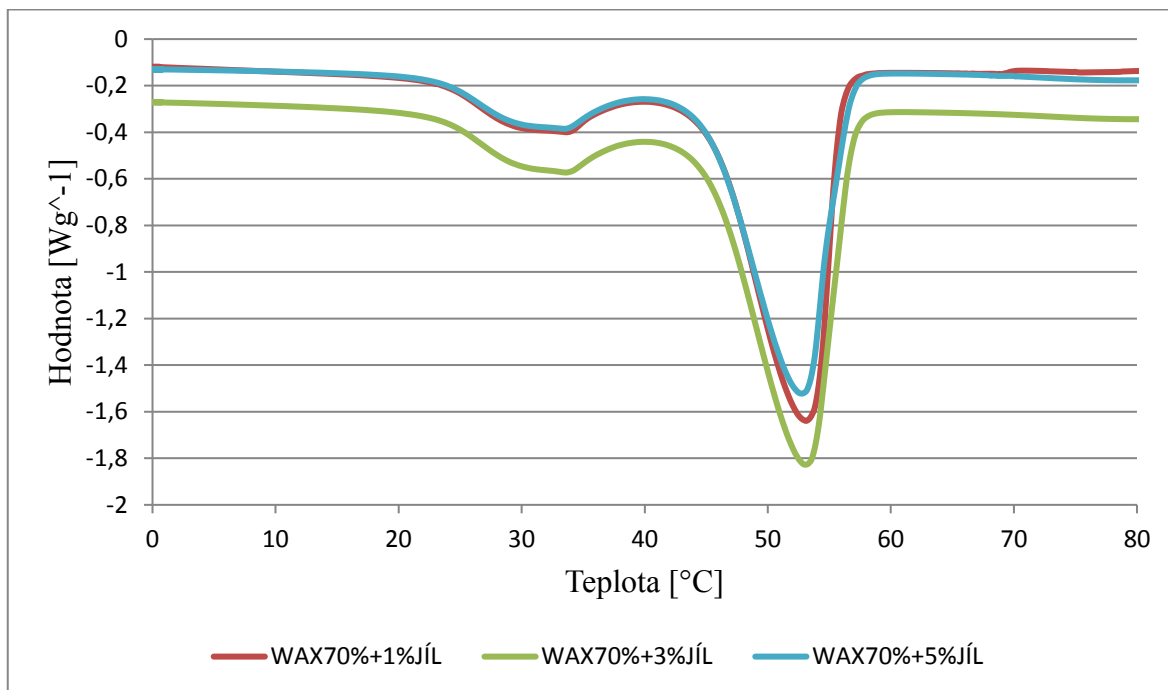
Obrázek 51. SEM: W70%+3%J vpravo a W+3%J vlevo



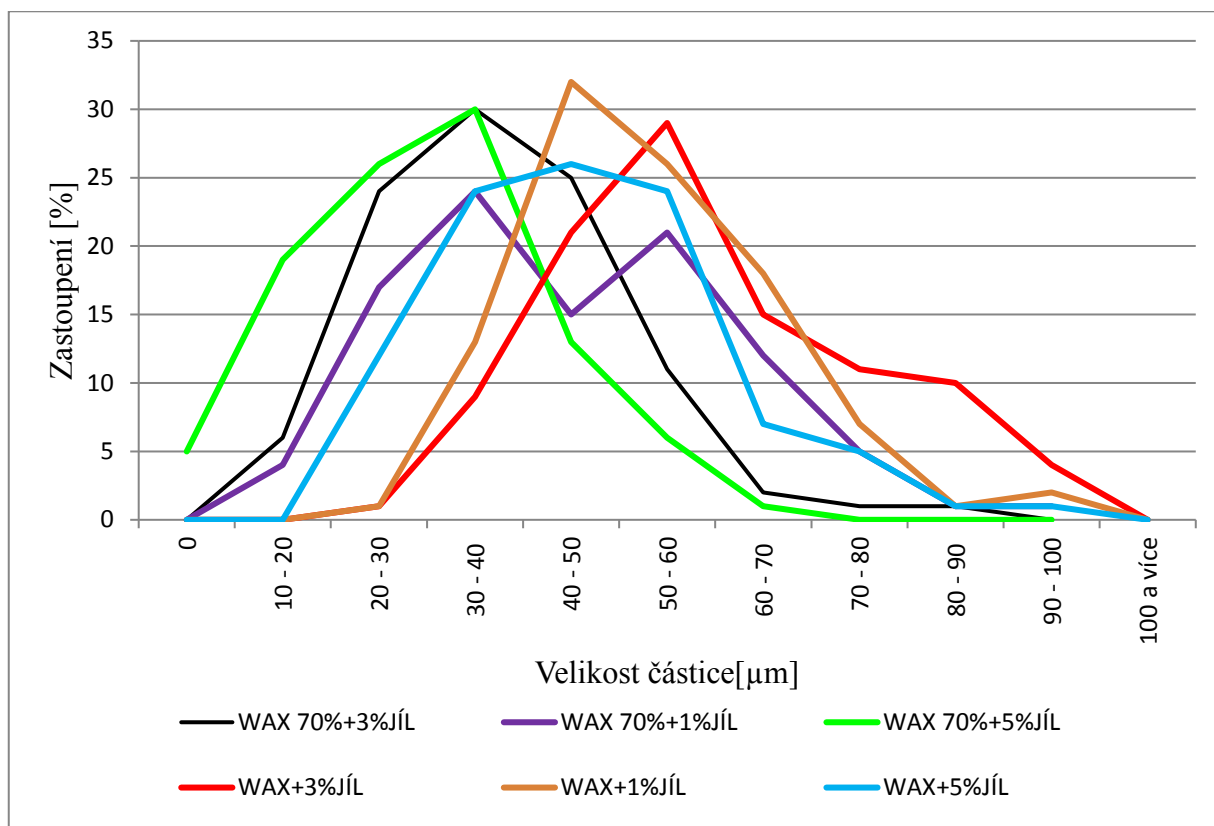
Obrázek 52. SEM: W70%+5%J vpravo a W+5%J.

Vyšší koncentrace vosku způsobila lepší zapouzdření vosku a jílu do skořepiny polystyrenu. Povrch mikrokapslí je mnohem lepší kvality než u koncentrace 34,5%. Srovnání

bodů tání je téměř totožné se vzorky vosk/jíl 34,5%. Podle distribuce částic, má největší zastoupení nejmenších částic vzorek W+5%JÍL, obrázek 50 - 52.



Obrázek 53. DSC vosk/jíl o koncentraci 70% vosku

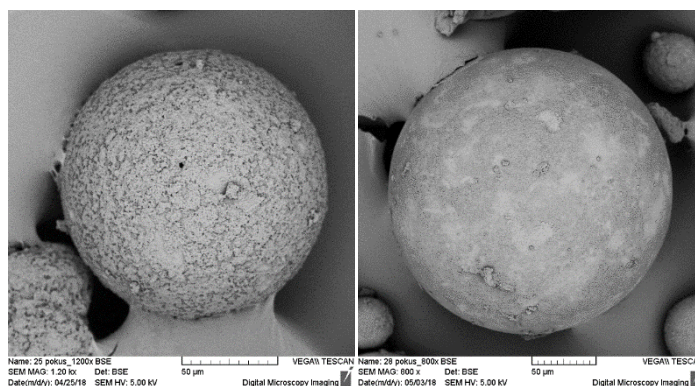


Obrázek 54. Graf distribuce mikrokapslí vosk/jíl o koncentraci 70% vosku

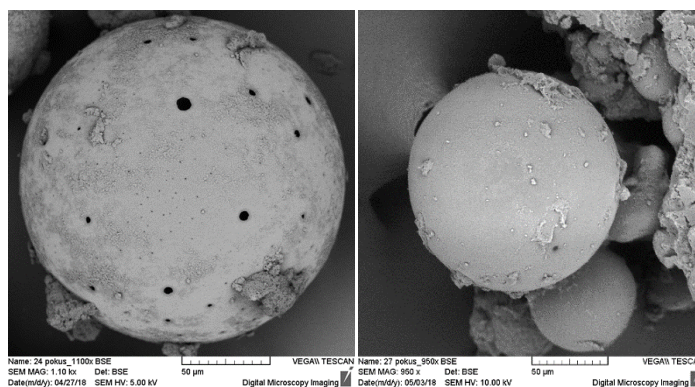
Tabulka 19. DSC: Vosk/jíl v koncentraci 70% vosku, rozsah velikosti částic

Chemikálie	T _{m1} [°C]	T _{m2} [°C]	Velikost částic [μm]
Čistý vosk	34,82	55,23	-
W70%+1%JÍL	33,62	53,13	26,5 – 119,8
W70%+3%JÍL	33,59	53,04	23,0 – 91,9
W70%+5%JÍL	33,46	52,82	17 – 74,5

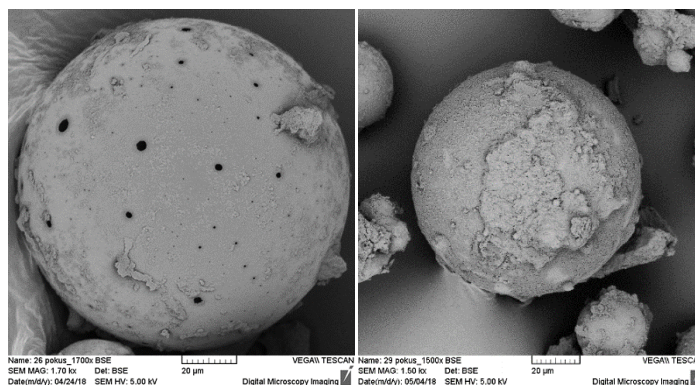
6.3.6 Série vosk/jíl a PEG/jíl



Obrázek 55. W+1%J vlevo a P+1%J vpravo



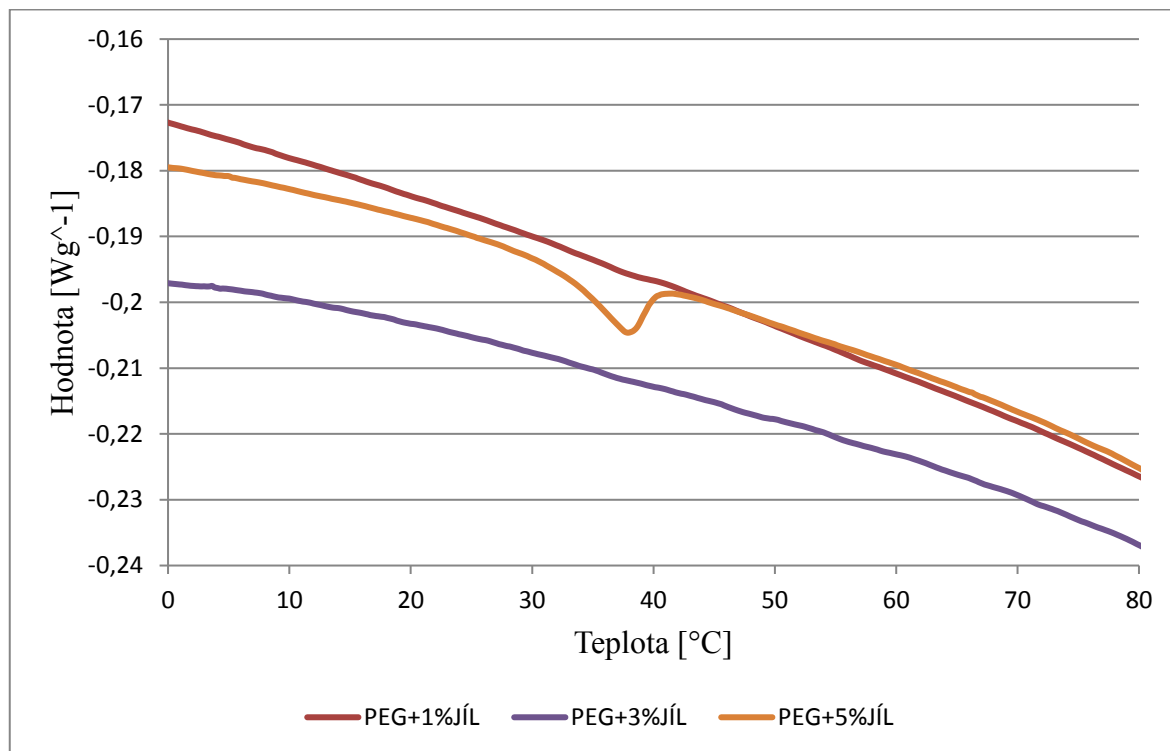
Obrázek 56. W+3%J vlevo a P+3%J vpravo



Obrázek 57. W+5%J vlevo a P+5%J vpravo

Dle mikroskopických pozorování materiály s PEG poskytují ve většině případů lepší kvalitu povrchu. Dle záznamů DSC se však při kombinaci PEG/jíl nepodařilo PEG do PS zapouzdřit. Teplotu tání PEG lze pozorovat pouze u materiálu s 5% plnění, což by nasvědčovalo mikroenkapsulaci, ale vzhledem k obtížnosti vymytí zbytků výchozích chemikálií

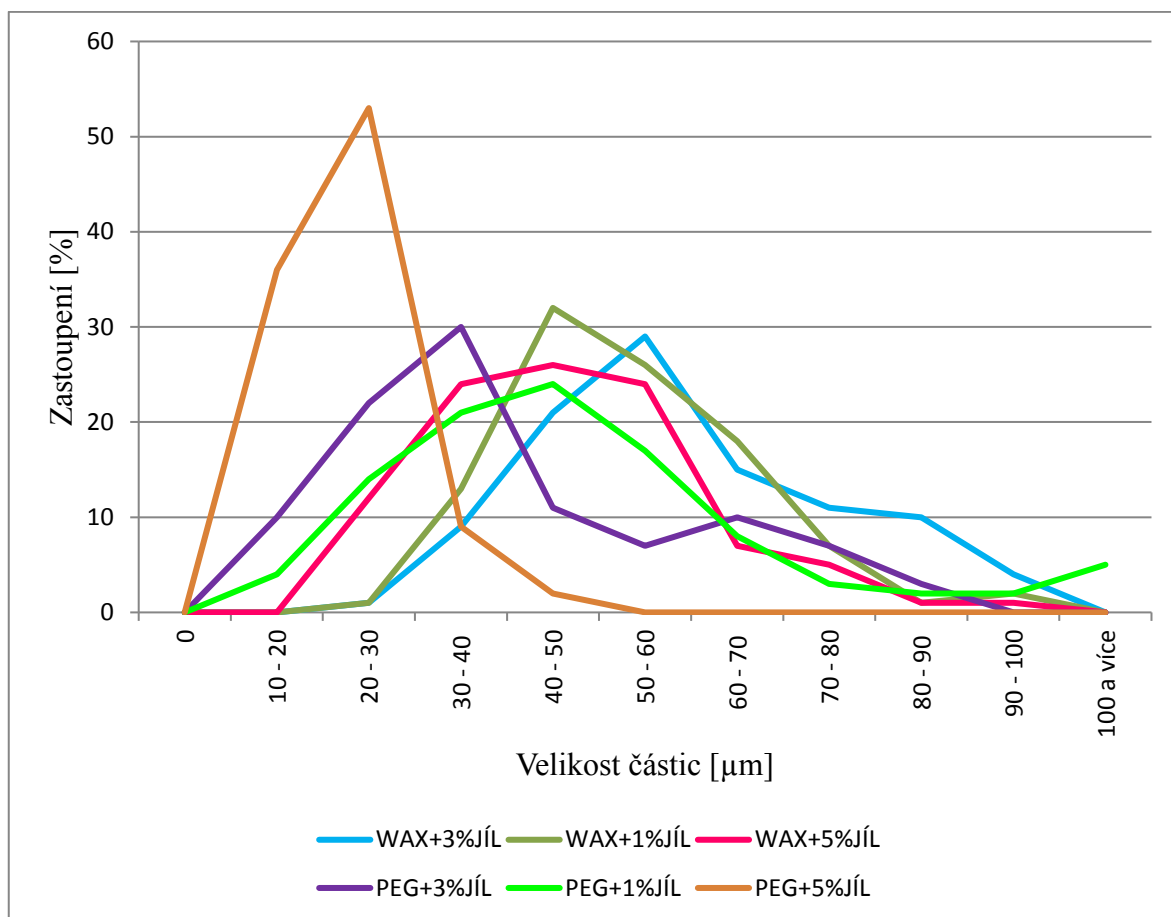
z výsledné suspenze, což je viditelné i na SEM snímcích, to nelze s jistotou tvrdit. Podle distribuce částic, má největší zastoupení nejmenších částic vzorek P+5%JÍL, obrázek 58.



Obrázek 58. DSC záznam PEG a jílu

Tabulka 20. DSC: PEG/jíl 34,5%

Chemikálie	T _m [°C]	Velikost částic [μm]
PEG	39,96	-
P+1%JÍL	-	18,3 - 125
P+3%JÍL	37,7	12,7 - 84
P+5%JÍL	-	10 - 47



Obrázek 59. Srovnání distribuce velikosti mikrokapslí vosk/jí a PEG/jíl

ZÁVĚR

Materiály s fázovým přechodem (PCM) představují relativně novou kategorii materiálů aplikačně související s uchováváním energie. Jako materiál jádra se často využívají materiály na bázi parafínového vosku, uzavřené v přírodním nebo syntetickém polymeru (plášť). Jedním ze stěžních bodů přípravy je právě enkapsulace jádra v obalu. Možnosti přípravy těchto materiálů jsou široké. Nejběžnější způsoby zapouzdření PCM jsou polymerace na rozhraní fází, suspenzní a emulzní polymerace, polymerace in-situ, sušení rozprašováním a koacervace.

V rámci diplomové práce byly cílem enkapsulovat vosk a polyethylenglykol v polystyrenu pomocí suspenzní polymerace a pokusit se charakterizovat připravené mikrokapsle pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a skenovací elektronové mikroskopie.

V rámci procesu enkapsulace byl sledován vliv otáček na velikost částic a vliv koncentrace materiálu jádra na výsledné mikrokapsle, dále byla studována možnost přípravy mikrokapslí s vrstevnatým jílovým minerálem – montmorillonitem Na⁺.

Bylo zjištěno, že při nejmenších otáčkách míchání byly vyrobeny největší částice, to se týká například rychlosti 500 otáček za minutu. Naopak u vysokých otáček byly pozorovány malé částice, ale neměly vyhovující kulovitý tvar. Tvar částic se začal deformovat z kruhového průřezu do elipsovitého.

U PCM na bázi vosku mělo zvýšení koncentrace pozitivní vliv na kvalitu povrchu. Povrch pláště byl hladší a bez větších defektů. Podle distribuce části byl vyhodnocen jako nejlepší vzorek mirkoenkapsulovaný vosk v koncentraci 70% (W70%1250). Jeho distribuce částic v oblasti 10 - 20 μm měla 42%-ní zastoupení. Dále bylo zjištěno, že vyšší koncentrace vosku obecně měla za následek pokles teploty tání.

Částice s PEG neměly takovou úspěšnost zapouzdření. Nejlepší výsledek byl pozorován u P+5%jíl. Vzhledem k obtížnosti vymytí zbytků výchozích chemikálií z výsledné suspenze, což je viditelné i na SEM snímcích, to nelze s jistotou tvrdit. P+5%jíl také poskytoval nejlepší distribuci částic v rámci materiálů s PEG., když distribuce částic v oblasti 20 – 30 μm měla 50%-ní zastoupení.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] A.Jamekhorshid, S.M.Sadrameli, M.Farid: *A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, vydání 31, str. 531-542
- [2] Jiří Brožek, Ing. Jana Kredatusová, Jan Merna, Irena Prokopová: *Laboratoř oboru Chemie a technologie materiálů*, VŠCHT Praha, 2009, <https://pol.vscht.cz/files/uzel/0009783/navody.pdf>
- [3] M.N.A. Hawlader, M.S. Uddin, M. Khin.: *Microencapsulated PCM thermal-energy storage systém*, Appl. Energy, 2003, vydání 74, str. 195-202
- [4] FaridMM, KhudhairAM, RazackSAK, Al-HallajS: *A review on phase change energy storage: materials and applications*, Energy Convers Manag, 2004, vydání 45, str. 1597-1615
- [5] G. Fang, Z. Chen, H. Li: *Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO₂ shell as heat energy storage materials*, Chem Eng J, 2010, vydání 163, str. 154-159
- [6] SK Ghosh: *Functional Coatings and microencapsulation: a general perspective*, Functional coatings, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, str. 1-28
- [7] R. Sabbah , MM Farid , S. Al-Hallaj: *Microchannel water-cooled condenser with micro-encapsulated phase change: 3D-numerical study*, Appl Therm Eng, 2009, vydání 29, str. 445-454
- [8] PB Salunkhe , PS Shembekar: *An overview of the influence of the phase change of the encapsulation material on the thermal performance of the system*, Renew Udržení energie Rev, 2012, vydání 16, str. 5603-5616
- [9] VV Tyagi , SC Kaushik , SK Tyagi , T. Akiyama: *Development of phase change microcapsule technology for buildings: overview*, Renew Sustain Energy Rev , 2011, vydání 15, str. 1373-1391
- [10] D. Poncelet: *Microencapsulation: basics, methods and applications*, Surface chemistry in biomedical and environmental science, Springer, Nizozemsko, 2006, str. 23-34

- [11] P. Venkatesan , R. Manavalan , K. Valliappan: *Microencapsulation: A vital technique in the new drug distribution system*, J Pharm Sci, 2009, str. 26-35
- [12] Stefania Marano, Susan Anne Barker, Bahijja Tolulope Raimi-Abraham, Shahrzad Missaghi, Ali Rajabi-Siahboomi, Duncan Q.M.Craig: *Development of micro-fibrous solid dispersions of poorly water-soluble drugs in sucrose using temperature-controlled centrifugal spinning*, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vydání 103, 2016, str. 84-94
- [13] C. Heinzen , A. Berger , I. Marison: *The use of vibration technology for dividing nozzles for encapsulating cells, microbes and liquids into monodisperse microcapsules*, Landbauforsch Volkenrode , 2002, vydání 241, str. 19
- [14] AM Borreguero , JL Valverde, JF Rodríguez, AH Barber , JJ Cubillo , M. Carmona: *Synthesis and characterization of microcapsules containing Rubitherm® RT27 obtained by spray-drying*, Chem Eng J, 2011, vydání 166, str. 384-390
- [15] M. Li , O. Rouaud , D. Poncelet: *Microencapsulation by solvent evaporation: state-of-the-art technology for process engineering approaches*, Int J Pharm , 2008, vydání 363, str. 26-39
- [16] H.-J. Huang , W.-K. Yuan , XD Chen: *Microencapsulation based on emulsification for the manufacture of pharmaceutical products*, Dev Chem Eng Miner proces , 2006, vydání 14, str. 515-544
- [17] Hawlader MNA,Uddin MS,Zhu HJ: *Preparation and evaluation of a novel solar storage material: Microencapsulated paraffin*. Int J Sol Energy 2000:20.
- [18] Bayés-García L, Ventolà L, Cordobilla R, Benages R, Calvet T, Cuevas-Diarte MA: *Phase change materials (PCM) microcapsules with different shell compositions: preparation, characterization and thermal stability*, Sol Energy Mater Sol Cells, 2010, vydání 94, str. 1235-1240
- [19] Konuklu Y, Unal M, Paksoy HO: *Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage*, Sol Energy Mater Sol Cells B, 2014, vydání 120, str. 536-542

- [20] Wang L Y, Tsai P S, Yang Y M: *Preparation of silica microspheres encapsulating phase change material by sol-gel method in O/W emulsion*, J Microencapsul, 2006, vydání 23, str. 3-14
- [21] Zhang H, Wang X, Wu D: *Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: a novel microencapsulated phase change material with enhanced thermal conductivity and performance*, J Colloid Interf Sci, 2010, vydání 343, str. 246-55
- [22] Y. Yeo , N. Baek , K. Park: *Microencapsulation methods for the administration of protein drugs*, Biotechnol bioproc Eng , 2001, vydání 6, str. 213-230
- [23] S. Yu , X. Wang , D. Wu: *Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calcium carbonate shell to increase thermal conductivity and durability: synthesis, microstructure and performance evaluation*, Appl energie, 2014, vydání 114, str. 632-643
- [24] D. Platte , U. Helbig , R. Houbertz , G. Sextl: *Microencapsulation of alkaline salt hydrates for phase change applications by surface addition polymerization*, Macromol Mater Eng, 2013, vydání 298, str. 67-77
- [25] C. Thies: *Microencapsulation*, Kirk-Othmerová encyklopedie chemické technologie, John Wiley & Sons, Inc 2000
- [26] SK Yadav , AK Suresh , KC Khilar: *Microencapsulation in polyurethane shell by interfacial polycondensation*, AIChE J, 1990, vydání 36, str. 431-438
- [27] SK Yadav , KC Khilar , AK Suresh: *Release velocity from semi-crystalline polymer microcapsules formed by interfacial polycondensation* J. Membr Sci, 1997, vydání 125, str. 213-218
- [28] Yuxia Pang, Xin Li, Shengwen Wang, Xueqing Qiu, Dongjie Yang, Hongming Lou: *Lignin-polyurea microcapsules with anti-photolysis and sustained-release performances synthesized via pickering emulsion template*, Reactive and Functional Polymers, 2018, vydání 123, str. 115-121
- [29] Wei J, Li Z, Liu L, Liu X: *Preparation and characterization of novel polyamide paraffin MEPCM by interfacial polymerization technique*, J Appl Polym Sci, 2013, vydání 127, str. 4588-93.

- [30] Prokopová I., *Makromolekulární chemie*, VŠ Chemicko-technologická v Praze, 2007, ISBN 978-80-7080-662-3
- [31] R. Arshady: *Suspension, emulsion and dispersion polymerization: methodological survey*, Colloid Polym Sci., 1992, vydání 270, str. 717-732
- [32] L. Sánchez , P. Sánchez , A. de-Lucas , M. Carmona , J. Rodríguez: *PCM microencapsulation with polystyrene wrapping*, Colloid Polym Sci., 2007, vydání 285, str. 1377-1385
- [33] L. Sánchez , P. Sánchez , M. Carmona , A. de Lucas , J. Rodríguez: *Influence of operation conditions on the microencapsulation of PCMs by means of suspension-like polymerization*, Colloid Polym Sci., 2008, vydání 286, str. 1019-1027
- [34] L. Sánchez, E. Lacasa , M. Carmona, JF Rodríguez, P. Sánchez: *Applying an Experimental design to improve the characteristics of microcapsules containing phase change materials for fabric uses*, Ind Eng Chem Res, 2008, vydání 47, str. 9783-9790
- [35] L. Sánchez-Silva, M. Carmona , A. de Lucas , P. Sánchez , JF Rodríguez: *Scale-up of a suspension-like polymerization process for the microencapsulation of phase change materials*, J Microencapsul, 2010, vydání 27, str. 583-593
- [36] Aleš Dakskobler, Andraž Kocjan, Paul Bowen: *Predicting the yield stress of paraffin-wax suspensions*, Powder Technology, 2016, vydání 291, str. 1-6
- [37] Dong Yong Park, *Direct calculation of inter-particle distance in suspension by image processing*, Powder Technology, 2018, vydání 330, str. 252-258
- [38] Tae Hee Lee, Young Kyu Song, Sun Hee Park, Young Il Park, Seung Man Noh, Jin Chul Kim: *Dual stimuli responsive self-reporting material for chemical reservoir rating*, Applied Surface Science, 2018, vydání 434, str. 1327-1335
- [39] Sukhorukov G, Fery A, Möhwald H: *Intelligent micro-and nanocapsules*, Prog Polym Sci, 2005, vydání 30, str. 885-97
- [40] G. Sukhorukov , A. Fery , H. Möhwald: *Intelligent micro and nanocapsules*, Prog Polym Sci., 2005, vydání 30, str. 885-897

- [41] Y. Fang, H. Yu , W. Wan, X. Gao, Z. Zhang: *Preparation and thermal efficiency of polystyrene / n-tetradecane composite nano-encapsulated materials for the replacement of the cold energy storage phase*, *Energie Convers Manag*, 2013, vydání 76 str. 430-436
- [42] S. Tahan Latibari , M. Mehrali , M. Mehrali , TM Indra Mahlia , HS Cornelis Metselaar: *Synthesis, characterization and thermal properties of nano-encapsulated sol-gel phase change materials*, *Energie*, 2013, vydání 61, str. 664-672
- [43] Y. Fang, S. Kuang, X. Gao , Z. Zhang: *Preparation and characterization of new materials of nano-encapsulated phase ganges*, *Energy Convers Manag*, 2008, vydání 49, str. 3704-3707
- [44] Y. Wang, Y. Zhang , T. Xia , W. Zhao , W. Yang: *Effects of particle size distribution technology produced and thermal properties of stearic-eicosanoic / polymethylmethacrylate nanocapsules*, *Sol Energy Mater Sol.*, 2014, vydání 120, str. 481-490
- [45] Behrouz Mohammadi, Fardin Seyyed Najafi, Heydar Ranjbara, Jalal Mohammadi, Mohsen Zakaryazadeh: *Nanoencapsulation of butyl palmitate in polystyrene-co-methyl methacrylate shell for thermal energy storage application*, *Energy and Buildings*, 2016, vydání 118, str. 99-105
- [46] L. Erlbeck, P. Schreiner, K. Schlachter, P. Dörnhofer, F. Fasel, F. J. Methner, M. Rädle: *Adjustment of thermal behavior by changing the shape of PCM inclusions in concrete blocks*, *Energy Conversion and Management*, 2018, vydání 158, str. 256-265
- [47] Bendong Liu, Jiechao Yang, Zhen Zhang, Jiahui Yang, Desheng Li: *A phase change microactuator based on paraffin wax/expanded graphite/nickel particle composite with induction rating*, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, vydání 275, str. 129-136
- [48] Bruna Barbon Paulo, Kaciane Andreola, Osvaldir Taranto, Almerindo D. Ferreira, Ana Silvia Prata: *Coating approach for a Phase Change Material (PCM)*, *Powder Technology*, 2018
- [49] Maruoka N, Akiyama T: *Thermomechanical Analysis of Ceramic Encapsulated Phase Change Material (PCM)*, *J Chem Eng Jpn*, 2003, vydání 36, str. 794-798.

- [50] Anna Laura Pisello Veronica Lucia Castaldo Franco Cotana: *Dynamic analysis of the thermal and energy performance of a prototype building with integrated phase replacement materials*, Appl Energy, 2003, vydání 74, str. 195-202
- [51] Ma GH, Su ZG, Omi S, Sundberg D, Stub J: *Colloid*, Interface Sci 266, 2003, str. 282-294
- [52] Berg J, Sundberg D, Kronberg B: *J Microencapsul* 6, 1989, str. 327-337
- [53] Sundberg D, Casassa AP, Pantazopoulos J, Muscato, MR J Appl Polym Sci, 1990, vydání 41, str. 1425-1442
- [54] Zhang X, Tao X, Yick K, Wang X: *Colloid Polym Sci*, 2004, vydání 282, str. 330-336
- [55] Luz Sánchez, Paula Sánchez, Antonio de Lucas, Manuel Carmona, Juan F. Rodríguez: Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell, *Colloid Polym Sci*, 2007, vydání 285, str. 1377-1385
- [56] Shin, Y., Yoo, D. I., Son, K. J: *Appl Polym Sci*, 2005, str. 96
- [57] Kawabata, S.: *Standardization and analysis*, Textile Machinery Society of Japan: Osaka, 1980
- [57] Pause, B. *Tech Text Int* 2001, vydání 11, str. 23
- [59] Younsook Shin ,Dong-Il Yoo , Kyunghye Son: *Development of Thermoregulatory Textile Materials with Microencapsulated Phase Changes (PCM). IV.*, Performance features and fabrics treated with PCM microcapsules, 2004, vydání 97, str. 910-915
- [60] Qiu, X., Lu, L. Han, P. a kol. J: *Therm Analysis Calorim*, 2016, vydání 124, str. 1291
- [61] Jiří Brožek, Jana Kredatusová, Jan Merna, Irena Prokopová: *Laboratorní úlohy*, VŠCHT Praha; 2009
- [62] Harte J., Holdren C., Schneider R., Shirley Ch.: *Toxics A to Z*, A Guide to Everyday Pollution Hazards, University of California Press, 1991
- [63] František Kratochvíl - *Im-Bio-Pharm Consult*, Příční 19, 602 00 Brno www.epitesty.cz
- [64] <https://www.sigmaaldrich.com>
- [65] Zpracování ropy [online]. [cit. 2012-07-31]

- [66] J. Brady, T. Dürig, PI Lee, J.-X. Li: *Developing solid oral dosage forms*, Properties and characterization of polymers, 2017, vydání 7, str. 181-223
- [67] Weiss, Zdeněk: *Jílové minerály*. Jejich struktura a využití. Praha 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [68] MIKA, O. J.: *Zákeřný zabiják: Methanol*. Brno: Moravská hasičská jednota, o.s., 2012.
- [69] G. Alva, Y. Lin, L. Liu, and G. Fang: *Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review*, Energy Build., vol. 144, pp. 276–294, 2017
- [70] A. Fonseca, T.S. Starosta, J.BLM Campos: *Guidelines for the specification of a PCM layer in firefighting protective clothing ensembles*, Applied Thermal Engineering, 2018, vydání 133, str. 81-96
- [71] J. McLoughlin, Roshan Paul: 11 – Future textiles for high-performance apparels, High-Performace Spparel, 2018, 223-244
- [72] Alicja Nejman, Bogna Goetzendorf-Grabowska: *Heat balance of textile materials modified with the mixtures of PCM microcapsules*, Thermochemica Acta, Volume 569, 10 October 2013, Pages 144-150
- [73] Jiří Kučerík: *Termická analýza – Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)*, Vysoké učení technické v Brně (Fakulta chemická), 2011

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

°C	Stupeň Celsia
μm	Mikrometr
%	Procento
Ca ²⁺	Vápenatý kationt
Ba ²⁺	Barnatý kationt
Al ³⁺	Hliničitý kationt
®	Ochranná známka
Mn	Molární hmotnost
hm%	Hmotnostní procento
J/g	Joule na gram
g/mol	Gram na mol
PSD	Fotodokumentace, snímek
cP	Centipoise
m	Metr
s	Sekunda
cm	Centimetr
N	Newton
kg	Kilogram
a kol.	A kolektiv
např.	Například
str.	Stránka
Å	Angstrom

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Schéma mikrokapsle	10
Obrázek 2. Morfologie mikrokapslí.....	11
Obrázek 3. Schematické znázornění zařízení pro sušení rozprašováním	14
Obrázek 4. Schéma komplexní koacervace pro přípravu PCM.....	16
Obrázek 5. Schéma procesu sol-gel.....	16
Obrázek 6. Schéma	17
Obrázek 7. Schéma typické polymerace na rozhraní fází.....	18
Obrázek 8. Schematické znázornění počátečního stadia emulzní polymerace.....	22
Obrázek 9. SEM mikrokapsle PS/PCM.....	26
Obrázek 10. Fotografie SEM.....	29
Obrázek 11. Styren	32
Obrázek 12. PBO	33
Obrázek 13. PVP.....	34
Obrázek 14. PEG 1000	35
Obrázek 15. Struktura jílu.....	36
Obrázek 16. Methanol.....	37
Obrázek 17. Fotka aparatury.....	38
Obrázek 18. Chemismus suspenzní polymerace.....	39
Obrázek 19. W500	45
Obrázek 20. W1000	45
Obrázek 21. W1250	46
Obrázek 22. W1500	46
Obrázek 23. W1750	47
Obrázek 24. W2000	47
Obrázek 25. Distribuce částic W500	49
Obrázek 26. W1000 a distribuce částic	50
Obrázek 27. Graf distribuce částic vosku se změnou otáček.....	50
Obrázek 28. DSC graf čistého vosku a PEG	51
Obrázek 29. DSC W500 až W2000	52
Obrázek 30. P1000.....	52
Obrázek 31. P1250-3	53
	81

Obrázek 32. P1250-6	53
Obrázek 33. P1500.....	54
Obrázek 34. W1000 vlevo a P1000 vpravo	54
Obrázek 35. Graf distribuce částic PEG se změnou otáček.....	55
Obrázek 36. DSC P1000 až P1500	56
Obrázek 37. W70%1000 vlevo W1000 vpravo	57
Obrázek 38. W70%1250 vlevo a W1250 vpravo	57
Obrázek 39. Graf distribuce mikrokapslí s koncentrací 34,5% a 70% vosku, 1250 ot/min.	58
Obrázek 40. DSC záznam vosku v koncentraci 34,5 a 70%.....	59
Obrázek 41. P70%1000 vlevo a P1000 vpravo	60
Obrázek 42. P70%1250 vlevo a P1250 vpravo	60
Obrázek 43. Graf distribuce mikrokapslí s koncentrací 70% a 34,5% PEG, 1250 ot/min.	60
Obrázek 44. Vyhodnocení DSC: 34,5 a 70% PEG.....	61
Obrázek 45. W+1%J	62
Obrázek 46. W+3%J	62
Obrázek 47. W+5%J	63
Obrázek 48. DSC vosku s jílem (montmorillonit Na+).....	64
Obrázek 49. Vosk a jíl v různé koncentraci.....	64
Obrázek 50. SEM: W70%+1%J vpravo a W+1%J vlevo.....	65
Obrázek 51. SEM: W70%+3%J vpravo a W+3%J vlevo.....	65
Obrázek 52. SEM: W70%+5%J vpravo a W+5%J.	65
Obrázek 53. DSC vosk/jíl o koncentraci 70% vosku.....	67
Obrázek 54. Graf distribuce mikrokapslí vosk/jíl o koncentraci 70% vosku	67
Obrázek 55. W+1%J vlevo a P+1%J vpravo	68
Obrázek 56. W+3%J vlevo a P+3%J vpravo	68
Obrázek 57. W+5%J vlevo a P+5%J vpravo	68
Obrázek 58. DSC záznam PEG a jíl	69
Obrázek 59. Srovnání distribuce velikosti mikrokapslí vosk/jí a PEG/jíl	70

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Fyzikální metody	14
Tabulka 2 Fyzikálně chemické metody	17
Tabulka 3. Význam mikroenkapsulačních technik pro výrobu PCM.....	23
Tabulka 4. Parametry tkanin.....	28
Tabulka 5. Vlastnosti styrenu	32
Tabulka 6. vlastnosti dibenzoylperoxidu	33
Tabulka 7. Vlastnosti polyvinylpyrolidonu	34
Tabulka 8. Vlastnosti parafinového vosku	34
Tabulka 9. Vlastnosti PEG.....	35
Tabulka 10. Vlastnosti montmorillonitu.....	36
Tabulka 11. Vlastnosti methanolu	37
Tabulka 12. Poměry otáček míchání a značení vzorků	40
Tabulka 13. Příklad receptury W500	41
Tabulka 14. Vyhodnocení DSC a rozsah velikosti částic.....	52
Tabulka 15. Vyhodnocení DSC mikrokapslí s PEG a rozsah velikosti.....	56
Tabulka 16. Vyhodnocení DSC: 34,5 a 70% vosku, rozsah velikosti částic.....	59
Tabulka 17. Vyhodnocení DSC: 34,5 a 70% PEG, rozsah velikosti částic	61
Tabulka 19. DSC: vosk/jíl, rozsah velikosti částic	64
Tabulka 19. DSC: Vosk/jíl v koncentraci 70% vosku, rozsah velikosti částic.....	67
Tabulka 20. DSC: PEG/jíl 34,5%	69