

Příprava polymerních materiálů pomocí řízené radikálové polymerace indukované mechanickou vlnou

Tomáš Porubský

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Tomáš Porubský
Osobní číslo:	T22135
Studijní program:	B0711A130009 Materiály a technologie
Specializace:	Materiálové inženýrství
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Příprava polymerních materiálů pomocí řízené radikálové polymerace indukované mechanickou vlnou

Zásady pro vypracování

- Řízené radikálové polymerace jsou efektivním způsobem jak připravit polymery s říditelnou molekulovou hmotností a velmi úzkou polydisperzitou obvykle menší než 1.5. Polymerace s přenosem atomu (ATRP) je jednou z technik umožňující připravit řízeně polymery samotné nebo polymery modifikovat různé povrchy a tím vytvářet kartáčové struktury. Je mnoho způsobů jak tento typ polymerace nastartovat. Obvyklým způsobem je použití tepla nebo světla o specifické vlnové délce. Oba tyto způsoby však mají svoje výhody a nevýhody. Dalším velmi efektivním způsobem je mechano-ATRP nebo sono-ATRP což jsou případy kdy je polymerace startována mechanickou vibrací a piezo-aktivní materiál působící v polymerační směsi umožňuje poskytnout typické ATRP podmínky.
- Student se bude v rešeršní části zabývat přípravami různých polymerů pomocí tradičních technik ATRP. Pak specificky popíše mechano a sono ATRP techniku její výhody a případné nedostatky. Nakonec rozepíše základní charakteristiky pro hodnocení polymerů a jejich případné reálné aplikace.
- V experimentální části student optimalizuje řízenou radikálovou polymeraci vlivem mechanické vlny v přítomnosti piezo-aktivních částic. Bude sledována kinetika polymerační reakce a charakteristiky výsledného polymeru, jako je molekulová hmotnost a index polydisperzity. Nakonec proběhne porovnání nově připravených systémů s jejich analogy polymerovanými běžnými technikami ATRP, které již byly publikovány.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. KUMAR, ARSS., PADMAKUMAR A., KALITA, U., SAMANTA, S., BARAL, A., SINGHA, NK., ASHOKKUMAR, A., QIAO, GG., Ultrasonics in polymer science: applications and challenges, Progress in Materials Science, 2023, 101113, 10.1016/j.pmatsci.2023.101113.
2. LIU, KX., ZHANG, WJ., ZONG, LX., HE, YJ., ZHANG, XM., LIU, MY., SHI, G., QIAO, XG., PANG, XC., Dimensional Optimization for ZnO-Based Mechano-ATRP with Extraordinary Activity, Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13, 22, 4884-4890, 10.1021/acs.jpclett.2c01106.
3. WANG, ZH., PAN, XC., LI, LC., FANTIN, M., YAN, JJ., WANG, ZY., WANG, ZH., XIA, HS., MATYJASZEWSKI, K., Enhancing Mechanically Induced ATRP by Promoting Interfacial Electron Transfer from Piezoelectric Nanoparticles to Cu Catalysts, Macromolecules, 2017, 50, 20, 7940-7948, 10.1021/acs.macromol.7b01597.
4. WANG, ZH., LORANDI, F., FANTIN, M., WANG, ZY., YAN, JJ., WANG, ZH., XIA, HS., MATYJASZEWSKI, K., Atom Transfer Radical Polymerization Enabled by Sonochemically Labile Cu-Carbonate Species, ACS Macro Letters, 2019, 8, 2, 161-165, 10.1021/acsmacrolett.9b00029.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslav Mrlík, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Petr Smolka, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 20. ledna 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji 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. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – 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);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem 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.

Prohlašuji, že

- jsem na bakalářské práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá optimalizací řízené radikálové polymerace indukované mechanickou vlnou v přítomnosti piezoelektrických částic. V teoretické části jsou popsány mechanismy klasické a řízené radikálové polymerace, přičemž je pozornost dále zaměřena na ATRP indukovanou mechanickou vlnou – mechano-ATRP a sono-ATRP. V praktické části byl sledován vliv množství a velikosti těchto částic, stejně jako vliv typu použitého katalytického systému na celkový průběh polymerace n-butyl akrylátu. Výsledný produkt byl z pohledu molekulové hmotnosti a indexu polydisperzity hodnocen pomocí gelové permeační chromatografie a konverze monomeru byla vypočítána z provedeného měření protonového spektra na nukleární magnetické rezonanci. Bylo potvrzeno, že polymerace za nastavených podmínek neprobíhá termicky, nicméně využitím vhodného katalytického systému probíhá řízeně pouze v případě, že je indukovaná mechanickou vlnou.

Klíčová slova: n-butyl akrylát, řízená radikálová polymerace, mechano-ATRP, titaničitan barnatý

ABSTRACT

This bachelor's thesis focuses on the optimization of controlled radical polymerization induced by mechanical waves in the presence of piezoelectric particles. The theoretical part describes mechanisms of common and controlled radical polymerizations. Particular attention is given to ATRP induced by mechanical wave – mechano-ATRP and sono-ATRP. In the experimental part, the influence of the amount and size of these particles was investigated, as well as the effect of the type of catalytic system on the overall process of n-butyl acrylate polymerization. The resulting polymer was evaluated in terms of molecular weight and polydispersity index using gel permeation chromatography, and monomer conversion was calculated based on proton NMR measurements. It was confirmed that under given conditions, the polymerization does not proceed thermally, however, by using a suitable catalytic system, a controlled polymerization occurs only when it is induced by a mechanical wave.

Keywords: butyl acrylate, controlled radical polymerization, mechano-ATRP, barium titanate

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Miroslavu Mrlíkovi, Ph.D. za jeho vedení a cenné rady při psaní mé bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat Ing. Martinu Cvekovi, Ph.D. za jeho podporu a pomoc při práci v laboratoři. Mé poděkování patří také doc. Mgr. Robertu Víchovi, Ph.D. a Ing. Veronice Stankové za analýzu vzorků.

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

OBSAH

ÚVOD.....	13
I TEORETICKÁ ČÁST	14
1 RADIKÁLOVÉ POLYMERACE.....	15
1.1 TYPY RADIKÁLOVÝCH POLYMERACÍ	15
1.1.1 Bloková polymerace.....	15
1.1.2 Roztoková polymerace.....	15
1.1.3 Suspenzní polymerace.....	15
1.1.4 Emulzní polymerace.....	16
1.2 MONOMERY	16
1.3 MECHANISMUS.....	16
1.3.1 Iniciace	16
1.3.2 Propagace	17
1.3.3 Terminace.....	17
2 ŘÍZENÉ RADIKÁLOVÉ POLYMERACE	19
2.1 POLYMERACE S VRATNÝM ADIČNĚ-FRAGMENTAČNÍM PŘENOSEM ŘETĚZCE	19
2.1.1 Mechanismus.....	19
2.1.2 Terminace.....	20
2.1.3 Modifikace a odstranění koncových skupin.....	21
2.2 POLYMERACE ŘÍZENÁ NITROXIDY	21
2.2.1 Mechanismus.....	21
2.2.2 Terminace.....	22
2.2.3 Modifikace a odstranění koncových skupin.....	22
2.3 POLYMERACE S PŘENOSEM ATOMU	22
2.3.1 Mechanismus.....	22
2.3.2 Terminace.....	23
2.3.3 Modifikace a odstranění koncových skupin.....	24
2.4 SLOŽKY ATRP	24
3 ATRP INDUKOVANÁ MECHANICKOU VLNOU	25
3.1 MECHANO-ATRP.....	25
3.2 SONO-ATRP	26
4 METODY PRO ANALÝZU POLYMERŮ	28
4.1 NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÁ REZONANCE.....	28
4.1.1 Chemický posun.....	28
4.2 GELOVÁ CHROMATOGRRAFIE	29
5 POTENCIÁLNÍ VYUŽITÍ.....	30
5.1 POLYMERY S VYSOKOU MOLEKULOVOU HMOTNOSTÍ	30

5.2	RECYKLOVATELNÉ MATERIÁLY	30
5.3	NANOKOMPOZITY	30
5.4	BIOKONJUGÁTY	31
II	PRAKTICKÁ ČÁST	32
6	EXPERIMENT	33
6.1	MATERIÁLY	33
6.2	PŘÍSTROJE	33
6.3	PŘÍPRAVA POLYMERU	33
6.3.1	Odstranění inhibitoru z butyl akrylátu	33
6.3.2	Příprava reakční směsi pro ATRP	33
6.3.3	Polymerace butyl akrylátu	34
6.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ NA ANALÝZU	34
6.4.1	NMR	34
6.4.2	GPC	34
6.5	ANALÝZA VZORKŮ	35
6.5.1	NMR	35
6.5.2	GPC	35
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	36
	ZÁVĚR.....	43
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	45
	SEZNAM OBRÁZKŮ	48
	SEZNAM TABULEK.....	49
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	50

ÚVOD

Radikálová polymerace s přenosem atomu (ATRP) patří mezi nejrozšířenější metody řízené radikálové polymerace, která umožňuje přípravu polymerů s přesně definovanou molární hmotností, nízkou polydisperzitou a předem určenou strukturou. V posledních letech došlo k významnému posunu směrem k udržitelnějším a energeticky efektivnějším modifikacím této techniky. [1] Zvláštní pozornost je zaměřena na varianty ATRP polymerace, které využívají vnější stimulaci v podobě mechanické síly, nebo elektromagnetického záření. Hlavní nevýhoda stimulace elektromagnetickým zářením (fotoindukovaná ATRP) spočívá v nerovnoměrném ozáření při vysokých konverzích a v heterogenních systémech může navíc docházet k rozptylu světla. Mechano-ATRP (mechanochemicky iniciovaná ATRP) představuje inovativní přístup, kdy se polymerace iniciuje prostřednictvím mechanické síly, typicky pomocí ultrazvuku v přítomnosti piezoelektrických materiálů. [2,3]

V praktické části je pozornost věnována mechano-ATRP polymeraci butyl akrylátu, což je významný monomer, využívaný například při výrobě lepidel, elastomerů nebo povrchových úprav. Byly využity nanočástice a mikročástice titaničitanu barnatého (BaTiO_3), které díky svým piezoelektrickým vlastnostem přeměňují mechanickou energii na lokální elektrické pole schopné generovat redoxní reakce, které jsou potřebné pro iniciaci polymerace a následnou kontinuální redukci katalytického systému. [4]

Cílem této bakalářské práce bylo optimalizovat polymeraci a prozkoumat vliv velikosti a množství BaTiO_3 částic při mechano-ATRP butyl akrylátu s využitím různých katalytických systémů, analyzovat výsledné polymery z hlediska jejich molekulové hmotnosti, distribuce a konverze a posoudit vliv experimentálních podmínek na průběh polymerace.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 RADIKÁLOVÉ POLYMERACE

Radikálovou polymerací je možné připravit širokou škálu syntetických polymerů. Hlavní předností této metody jsou poměrně nízké teploty polymerace a minimální požadavky na čistotu složek. Proto se jedná o jednu z nejvýznamnějších metod k přípravě polymerů. Složky účastnící se radikálové polymerace, jako jsou monomery a rozpouštědla, musí být odkysličeny, jelikož kyslík působí jako inhibitor polymerace. Polymerace radikálovým mechanismem může být provedena blokově, v roztoku, suspenzní, nebo emulzní polymerací. [5]

1.1 Typy radikálových polymerací

1.1.1 Bloková polymerace

Bloková polymerace je nejjednodušší metodou radikálové polymerace, která vyžaduje pouze monomer a iniciátor rozpustný v monomeru. Výhodou této metody je vznik vysoce čistých polymerů. Možná nevýhoda spočívá v problematickém odvodu tepla ze směsi, jelikož radikálové polymerace jsou exotermické. Mezi polymery, které je možné připravit blokově, patří polymethylmetakrylát (PMMA), polystyren (PS), nebo polyetylen s nízkou hustotou (LDPE). [6]

1.1.2 Roztoková polymerace

U roztokové polymerace je nutné, aby monomer i iniciátor byly rozpustné v rozpouštědle. Použití rozpouštědla může snížit viskozitu roztoku a napomáhá lepšímu odvodu tepla. Po ukončení polymerace je nutné rozpouštědlo ze systému odstranit. Polymery možné připravit v roztoku jsou polyakrylonitril, kyselina polyakrylová nebo polyakrylamid. [6]

1.1.3 Suspenzní polymerace

Suspenzní polymerace probíhá v heterogenním prostředí, kde je monomer rozptýlen v kapalině, která obsahuje rozpuštěný iniciátor. Suspenzi je nutné neustále míchat a pro zabránění shlukování rozptýleného monomeru je možné přidat do suspenze suspendační činidlo. Jako suspendační činidlo se nejčastěji využívá polyvinylalkohol (PVA). Touto metodou lze připravit polymery o vysoké molekulové hmotnosti z důvodu nízké viskozity suspenze, která napomáhá lepšímu odvodu tepla. Polymery, které je možné připravit suspenzní polymerací jsou polyvinylchlorid (PVC), PS, nebo PMMA. [6]

1.1.4 Emulzní polymerace

U emulzní polymerace se využívá hydrofobní monomer, hydrofilní iniciátor (persíran draselný) rozpuštěný ve vodě a povrchově aktivní látky. Jako povrchově aktivní látka se používá dodecylsíran sodný, nebo sodné a draselné soli mastných kyselin. Ty mají za následek tvorbu micel v roztoku. Monomer, který je rozptýlen ve vodném prostředí, difunduje do micel, kde následně probíhá prodlužování polymerního řetězce. Emulzní polymerací lze připravit polymery s vysokou molekulovou hmotností v krátkých časech. Mezi polymery připravované touto metodou se řadí butadieny, polytetrafluoretylen (PTFE), PS, nebo PVC. [6,7]

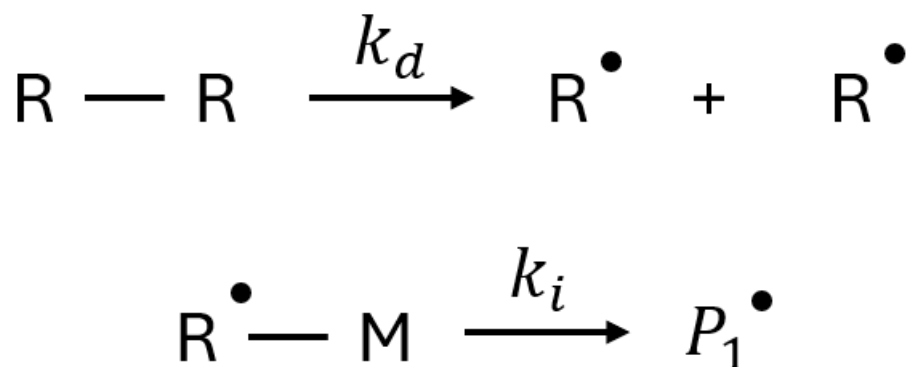
1.2 Monomery

Radikálové polymerace se běžně využívají pro výrobu téměř všech polymerů, jejichž monomery obsahují dvojnou vazbu mezi uhlíky. Typickým příkladem je výroba LDPE, nebo PS. Další skupinou monomerů, které lze radikálově polymerovat jsou monosubstituované a disubstituované alkeny. Aby bylo možné monomer polymerovat, je nutné, aby byl dostatečně reaktivní, jeho vzniklý radikál musí být stabilní a nesmí nedocházet k vedlejším reakcím. [5]

1.3 Mechanismus

1.3.1 Iniciace

Při iniciaci dochází k homolytickému štěpení vazeb, čímž se vytvoří volné radikály. Toho můžeme dosáhnout různými způsoby, jako je tepelný rozklad iniciátoru, fotolýza, působení ultrazvuku, nebo redoxní reakce. Jako iniciátor lze použít organické peroxidy (dibenzoylperoxid, di-terc-butylperoxid), diazosloučeniny (azobisisobutyronitril), nebo redoxní systémy. Stává se, že část vzniklých radikálů neiniciuje nové řetězce, ale podlehnou terminaci. Proto se k popisu účinnosti iniciátoru využívá faktor účinnosti f ($0 < f < 1$). Faktor účinnosti obvykle klesá s rostoucí konverzí z důsledku nižší koncentrace řetězců a rostoucí viskozitě. [5]

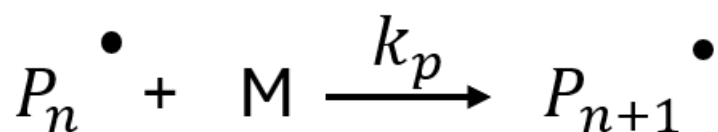


Obrázek 1 - iniciace klasické radikálové polymerace

Některé monomery mohou vlivem teploty podléhat vlastní iniciaci. Typickým příkladem je styren, ze kterého Diels-Alderovou reakcí vznikne derivát dihydronaftalenu, který je schopen dále iniciovat růst řetězce. [5]

1.3.2 Propagace

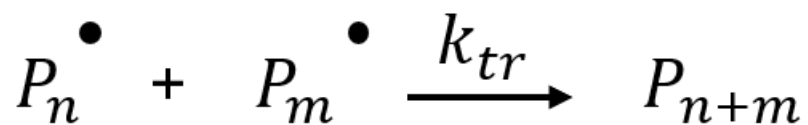
Při propagaci dochází k postupnému prodlužování řetězce. Je to nejdůležitější a nejdéle trvající fáze radikálové polymerace. Vzniklý radikál iniciátoru přijme π elektron z dvojné vazby monomeru, čímž se naváže na monomer. Druhý π elektron se přemístí na opačný uhlík, ze kterého se stane nový radikál, který stejným principem reaguje s dalšími monomery. Tento proces se opakuje více než 1000x, než dojde k terminaci. [5]



Obrázek 2 - propagace klasické radikálové polymerace

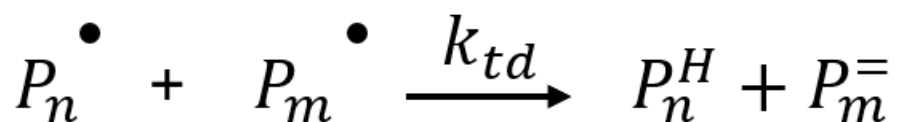
1.3.3 Terminace

K terminaci může dojít rekombinací, nebo disproporcionací. U rekombinace spolu interagují dva rostoucí polymerní řetězce, které se následně spojí do jednoho. Tímto způsobem terminují především monosubstituované alkeny tvořící sekundární radikály.



Obrázek 3 - terminace rekombinací

U disproportionace se atom vodíku na konci propagujícího řetězce přemístí na jiný propagující řetězec. Tím vznikne jeden polymerní řetězec s jednoduchou vazbou na konci řetězce a druhý polymerní řetězec obsahující dvojnou vazbu na konci řetězce. K disproportionaci dochází u disubstituovaných alkenů kvůli jejím sterickým efektům. [5]



Obrázek 4 - terminace disproportionací

2 ŘÍZENÉ RADIKÁLOVÉ POLYMERACE

Řízené radikálové polymerace fungují na principu dynamické rovnováhy mezi aktivním řetězcem, který se v reakční směsi vyskytuje v malé koncentraci a „spícím“ řetězcem, který je ve směsi v majoritním zastoupení. Díky tomu se polymerace jeví jako živá, protože jenom část řetězců (1-10 %) podléhá terminaci. [8,9] Oproti běžné radikálové polymeraci řízená radikálová polymerace představuje efektivní metodu, jak připravit polymerní materiály s nízkou polydisperzitou a dobře kontrolovanými vlastnostmi, jako je molekulová hmotnost, tvar nebo rozvětvení řetězce. [10,11] To je způsobeno možností zpětné aktivace vzniklých polymerních řetězců. Díky tomu se řízená polymerace stává žádoucí, v oblasti zdravotnictví, k cílenému dodávání léků, zemědělství, elektrotechnice a mnoha dalších odvětvích. [12] Možnost řídit polymerace byla objevena v 50. letech 20. století polským vědcem Michaellem Szwarcem při anionické polymeraci styrenu a dienů. V roce 1967 se objevily první záznamy o možnosti kontrolovat i polymerace radikálové. Větší zájem o kontrolovatelnost radikálové polymerace nastal až v roce 1993, kdy Georges et al. úspěšně připravil polystyren s nízkou polydisperzitou v přítomnosti 2,2,6,6-tetramethylpiperidin 1-oxyl (TEMPO) makroiniciátoru. [13] U řízené radikálové polymerace je snaha docílit okamžitého vzniku polymerních řetězců na začátku polymerace, které se následně rovnoměrně rozrůstají až do spotřebování monomeru. [14] Jako metody řízené radikálové polymerace se nejčastěji využívají polymerace s vratným adičně-fragmentačním přenosem řetězce (RAFT), polymerace řízená nitroxidy (NMP) a polymerace s přenosem atomu (ATRP).

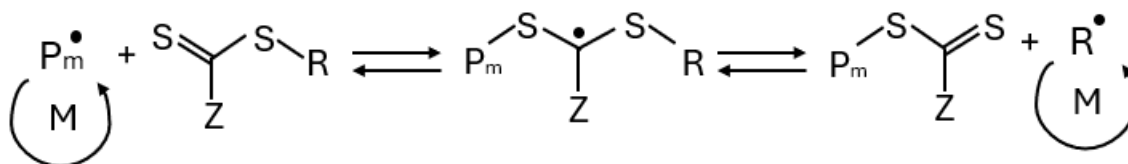
2.1 Polymerace s vratným adičně-fragmentačním přenosem řetězce

Tuto metodu lze využít pro výrobu téměř všech polymerů, které je možné připravit klasickou radikálovou polymerací. Výjimku tvoří především monomery, trpící na vedlejší reakce s thiokarbonyl thio skupinou, která se typicky vyskytuje v RAFT činidlech. Narozdíl od dalších technik řízené radikálové polymerace (NMP, ATRP) nevyžaduje RAFT přerušení polymerace při nízké konverzi syntézy prvního bloku, který je třeba očistit od zbytkového monomeru, aby byla zachována jeho „životaschopnost“. [8]

2.1.1 Mechanismus

Při iniciaci se z monomeru stává radikál. Toho může být dosaženo různými způsoby, jako je tepelná aktivace iniciátorů s azo skupinou (mezi nejběžnější teplem aktivované iniciátory u této metody patří azobisisobutyronitril), foto-iniciace, enzymatická, nebo oxidačně-redukční

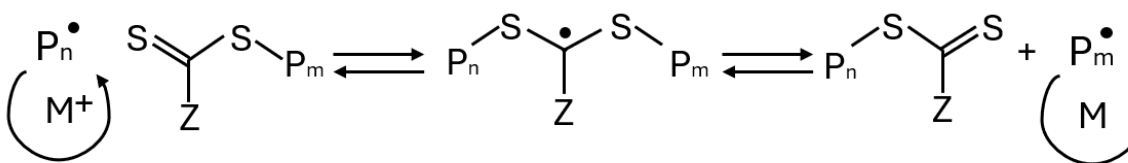
iniciace. Dále nastává propagace, kdy se vzniklý radikál naváže na monomer, čímž vznikne delší řetězec radikálu. [15] Poté nastává prvotní rovnováha, kdy se radikál aduje na RAFT činidlo. Zároveň se z činidla odštěpí radikálový fragment. [16]



Obrázek 5 - iniciace RAFT polymerace

(překresleno podle [17])

Po odštěpení radikálového fragmentu nastává reiniciace, kdy začíná tento fragment reagovat s monomerní jednotkou za vzniku nového řetězce. Poté nastává hlavní rovnováha. Tato část hraje klíčovou roli při procesu polymerace. Je důležité zvolení správného činidla, protože jeho výběr je závislý na použitém monomeru. Během tohoto procesu dochází k radikálové adici na RAFT činidlo a fragmentaci. Při radikálové adici se aktivní řetězec naváže na toto činidlo za vzniku dvou neaktivních řetězců navázaných na činidlo. U fragmentace dochází k odtrhnutí neaktivních řetězců z činidla, čímž se řetězec stane opět aktivním a dále se účastní polymerace. [16]



Obrázek 6 - hlavní rovnováha RAFT polymerace

(překresleno podle [17])

2.1.2 Terminace

Může se stát, že spolu zreagují dva aktivní řetězce. Tím dojde k terminaci polymerace disproportionací a nebude možné tyto řetězce dále polymerovat. Množství terminovaných řetězců závisí na množství použitého iniciátoru. [8]

2.1.3 Modifikace a odstranění koncových skupin

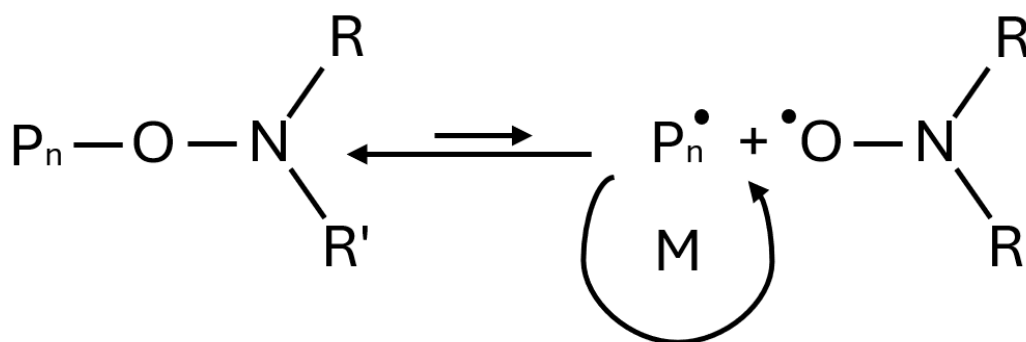
Koncové skupiny u polymerů připravených RAFT metodou lze modifikovat v přítomnosti primárních a sekundárních aminů, hydroxidových iontů, nebo redukčních činidel z thiokarbonylthiolové na thiolové skupiny. Tato skupina se může následně účastnit různých velmi efektivních reakcí (thiol-en, thiol-yn, thiol-halid). Je ale třeba dát pozor na formaci disulfidů kvůli oxidaci. [17]

2.2 Polymerace řízená nitroxidy

Tato metoda je jedna z prvních objevených radikálových polymerací, které je možné kontrolovat. [18] Hlavní výhodou této metody je možnost kontrolování polymerace bez přítomnosti přechodných kovů, které zde běžně vystupují jako katalyzátory, nebo bez přítomnosti thiolových činidel. Z toho důvodu postačuje běžná filtrace pro získání čistého produktu. Oproti ostatním metodám řízené radikálové polymerace je možné připravit polymery s nízkou toxicitou, díky čemuž tato metoda nachází uplatnění v medicíně. Provedení této polymerační techniky většinou vyžaduje použití unimolekulárního iniciátoru s monomermem. [19,20] Schopnost kontrolovat polymeraci spočívá v možnosti vratně zachycovat rostoucí polymerní řetězce na nitroxidové skupiny, čímž se vytvoří neaktivní alkoxyamin. [21] Mezi hlavní nevýhody této metody patří nižší polymerační stupeň, možnost využití jen pro určité monomery a potřebná vysoká teplota. [22]

2.2.1 Mechanismus

Při iniciaci se iniciátor obsahující alkoxyaminovou skupinu vlivem zvýšené teploty homolyticky rozštěpí na nitroxidovou skupinu a aktivní radikál. Pro dobrou řiditelnost již od začátku polymerace je potřebné, aby iniciace probíhala co nejrychleji. [23] Dále následuje propagace. V tomto kroku je důležitá rovnováha mezi rostoucími a neaktivními řetězci, které obsahují alkoxyaminovou skupinu na konci řetězce. [24] Rostoucí řetězce se zachycují na nitroxidovou skupinu za vzniku neaktivních alkoxyaminových skupin, které jsou ve směsi v nadbytku. Díky zvýšené teplotě dojde k homolytickému štěpení C-O vazeb a dojde ke vzniku aktivního radikálu a nitroxidové skupiny. [14]



Obrázek 7 - mechanismus NMP polymerace

(překresleno podle [21])

2.2.2 Terminace

Protože dochází k rekombinaci rostoucích řetězců s nitroxidovými skupinami za tvorby alkoxyaminů, koncentrace aktivních radikálů je nízká. Z toho důvodu je pouze malá šance na nevratnou terminaci. [25]

2.2.3 Modifikace a odstranění koncových skupin

Po ukončení polymerace je možné nahradit alkoxyaminovou skupinu jinou funkční skupinou, například hydroxylovou, halidovou, nebo azidovou. [26]

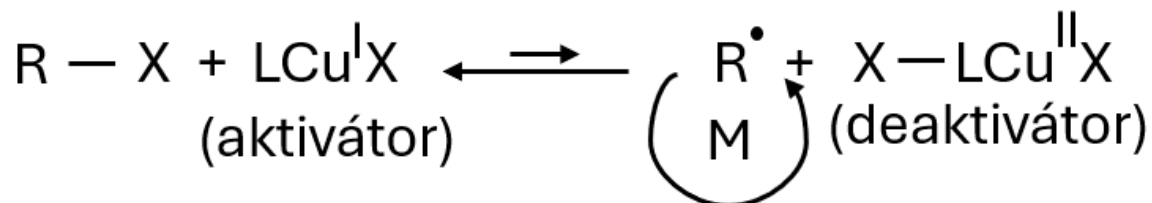
2.3 Polymerace s přenosem atomu

ATRP je metoda, kterou lze aplikovat pro polymeraci široké škály monomerů. Další předností této metody je možnost jejího použití s různými rozpouštědly včetně vody. Díky tomu se jedná o nejvyužívanější techniku řízené polymerace. [27,28] Řiditelnost reakce je možné upravovat změnou koncentrace aktivních a neaktivních radikálů nebo změnou množství a druhem katalyzátoru obsahující přechodný kov. [29] Kontrolu nad růstem řetězce zajišťuje redoxní reakce mezi přechodným kovem a radikálem, který obsahuje halogen na konci řetězce. [30]

2.3.1 Mechanismus

Při iniciaci dochází k odštěpení halogenové skupiny z iniciátoru. Tím se z něho stane radikál schopný iniciovat polymeraci. Odštěpená halogenová skupina se naváže na aktivátor, čímž se z něho stane deaktivátor. Aby bylo dosaženo rovnoměrného růstu řetězců, je nutné, aby radikály iniciátoru reagovaly s molekulami monomeru ještě předtím, než se začnou tvořit

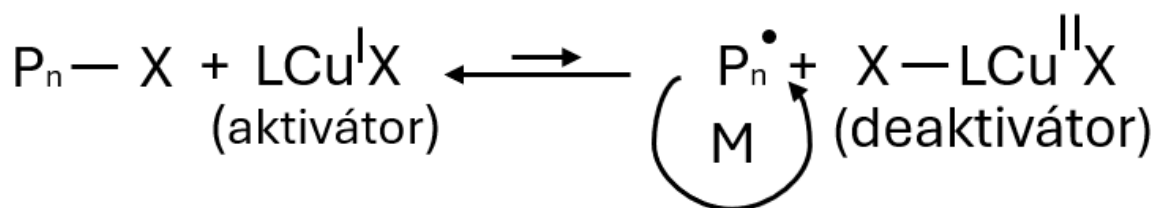
delší řetězce. Toho je docíleno rychlým přechodem halogenové skupiny mezi radikálem iniciátoru a ligandem, která zařizuje, aby se na řetězec během jednoho cyklu nenavázalo příliš mnoho monomerů. [17]



Obrázek 8 - iniciace ATRP polymerace

(překresleno podle [17])

Pro získání rovnováhy musí každý radikál iniciátoru zreagovat alespoň s jedním monomerem. Halogenová skupina se z iniciátoru, na kterém je navázán rostoucí řetězec polymeru, přemístí na aktivátor. Tím se zaktivuje růst polymerního řetězce a z aktivátoru se stane deaktivátor. V tomto momentu se může halogenová skupina z deaktivátoru navázat zpět na radikál, čímž se znovu „uspí“ a zastaví se jeho růst, nebo se na radikál naváže monomer, čímž začne řetězec růst. Růst polymerního řetězce pokračuje až do momentu, ve kterém se halogenová skupina z deaktivátoru naváže zpět na rostoucí polymerní řetězec. Pro docílení rovnoměrného růstu řetězců je třeba, aby proces deaktivace byl dostatečně rychlý. V ideálním případě by se měl rostoucí řetězec „uspat“ po navázání jednoho monomeru. [17]



Obrázek 9 - hlavní rovnováha ATRP polymerace

(překresleno podle [17])

2.3.2 Terminace

Nevratná terminace může nastat při růstu radikálů rekombinací, nebo disproportionací dvou rostoucích radikálů. Obvykle to ale bývá zanedbatelné množství (maximálně 5 %). [29]

2.3.3 Modifikace a odstranění koncových skupin

Po ukončení polymerace zůstává na konci řetězce alkylhalogenová skupina z iniciátoru. To má za následek zbarvení polymeru, nebo nižší stabilitu. Nejvyužívanější metodou pro modifikaci koncové skupiny je nukleofilní substituce. Vysoká reaktivita této skupiny umožňuje rychlé a účinné reakce s thioley. Další možností odstranění koncové skupiny je pomocí azidace, kdy halogen je nahrazen azido skupinou nukleofilním přemístěním s použitím NaN_3 . [17]

2.4 Složky ATRP

Mezi základní složky ATRP se řadí monomer, iniciátor, katalyzátor a ligand.

Pro úspěšnou polymeraci je potřebné, aby radikály vzniklé z monomeru byly stabilizovány svými rezonančními a indukčními efekty. Mezi nejběžněji používané monomery se řadí styren, akrylát, metakrylát, akrylonitril a akrylamid. [31]

Jako iniciátor se nejčastěji využívají alkylhalogenidy. Je třeba vybrat iniciátor, který má aktivitu odpovídající aktivitě monomeru a ligandu. [17]

U katalyzátoru je důležité, aby mohl dosáhnout dvou oxidačních stavů přijmutím, nebo odevzdáním elektronu. Jako typický katalyzátor se využívá měď v oxidačním stavu I a II. Jelikož nezáleží na její celkové koncentraci, ale pouze na poměru těchto dvou oxidačních stavů, je možné snížit její koncentraci až na úroveň částic na milion. Koncentrace katalyzátoru musí být ale dostatečně vysoká, aby ve směsi bylo dostatečné množství deaktivátoru (X-CuII) z důvodu omezení procesu terminace. [32]

Ligand se využívá pro stabilizaci katalyzátoru a regulaci jeho redoxního potenciálu, který má zásadní vliv na proces aktivace a deaktivace rostoucích řetězců. Dusík-donorové ligandy, jako je například tris(2-pyridylmethyl)amin (TPMA) a jeho deriváty mohou zvýšit aktivitu katalyzátoru mědi tím, že sníží svůj redoxní potenciál. To má za následek větší polymerační rychlost. Dále napomáhá rozpuštění přechodného kovu v rozpouštědle nebo monomeru. [17,33]

3 ATRP INDUKOVANÁ MECHANICKOU VLNOU

K polymeraci s využitím mechanických vln často nejsou nutné vysoké polymerační teploty a tlak, a proto je potřebné i nižší množství celkové energie. Polymerace je prováděna v ultrazvukové lázni, nebo sonikátoru. Ty generují vysokofrekvenční zvuk, který způsobuje intenzivní vibrace, díky kterým dochází ke kavitaci. Při kavitaci vznikají v reakční směsi mikroskopické bubliny páry. Velikost vzniklých bublin ovlivňuje frekvence použitého ultrazvuku. Nižší frekvence mají za následek vznik větších bublin. Při jejich smrštění následně dochází ke vzniku extrémních lokálních teplot a tlaků. Při použití vyšších frekvencí nedochází ke tvorbě tak velkých bublin, a proto budou nižší i lokální teploty a tlaky. Celková koncentrace ale bude daleko vyšší a díky tomu bude i vyšší koncentrace radikálů. Při dalším navyšování frekvence na 1 MHz již bude docházet k poklesu koncentrace radikálů, jelikož vzniklé bubliny nebudou dostatečně velké, aby při jejich smrštění docházelo k dostatečně vysokým teplotám a tlakům. Výhoda použití mechanických vln při ATRP spočívá ve výborné kontrolovatelnosti polymerace, protože při zastavení působení mechanických vln dochází k přerušení reakce a při opětovném působení reakce dále pokračuje. [1]

3.1 Mechano-ATRP

Tato metoda využívá piezoelektrických materiálů, které při působení ultrazvuku poskytují elektrony pro redukci deaktivátoru. Působením ultrazvukových vibrací na piezoelektrické částice dojde k jejich deformaci, která vede ke vzniku elektrického náboje potřebného pro redukci deaktivátoru. Redukcí deaktivátoru vznikne aktivátor, který iniciuje radikálovou polymeraci. [4] První záznamy o možnosti využití piezoelektrických částic u ATRP se datují do roku 2016, kdy Mohapatra et al. využili nanočástice BaTiO_3 k redukci měďnatého komplexu (deaktivátor), která vedla k iniciaci polymerace n-butyl akrylátu. [34] Důležitou roli u piezoelektrických materiálů hraje jejich relativní permitivita (ϵ_r). Čím má materiál vyšší hodnotu relativní permitivity, tím efektivněji přechází elektron z piezoelektrické částice na deaktivátor. Další faktory ovlivňující přechod elektronu jsou krystalová struktura materiálu a velikost částic. U tetragonálního BaTiO_3 dochází k silnějšímu piezoelektrickému jevu než u kubického BaTiO_3 kvůli větší centrální nesymetrii krystalové mřížky. Stejně tak menší piezoelektrické částice vedly k efektivnějšímu přenosu elektronu na deaktivátor kvůli většímu poměru povrchu a objemu. Aby se zabránilo shlukování nanočástic BaTiO_3 , je možné modifikovat jejich povrch řetězcí PMMA, což vede i k efektivnějšímu přenosu elektronu na deaktivátor a ke snížení celkového množství potřebného BaTiO_3 . [3]

Dalším vhodným piezoelektrickým materiálem jsou nanočástice oxidu zinečnatého (ZnO). Wang et al. porovnávali účinnost těchto dvou materiálů. Nanočástice ZnO měly ve vodném prostředí negativní zeta potenciál ($-42,7 \pm 4,9$ mV). Při přidání katalyzátoru CuBr₂/TPMA došlo k navýšení zeta potenciálu ($-22,5 \pm 5,7$ mV), zatímco u BaTiO₃ došlo k minimálnímu rozdílu zeta potenciálu. Z toho vyplývá, že nanočástice ZnO mají oproti BaTiO₃ lepší afinitu ke katalyzátoru, a proto dochází i k efektivnějšímu přenosu elektronu z nanočástice na katalyzátor. Při použití 0,6 hm. % ZnO bylo po 8 hodinách docíleno 90 % konverze, zatímco při použití 0,9 hm. % BaTiO₃ bylo po 8 hodinách dosaženo pouze 4 % konverze. 61% konverze byla dosažena až při použití 4,5 hm. %, což naznačuje neefektivní přenos elektronu z BaTiO₃. [35]

3.2 Sono-ATRP

Tuto metodu je možné použít ve vodném prostředí. Oproti mechano-ATRP nevyužívá piezoelektrické materiály ale hydroxylové radikály, které vznikají ve vodném prostředí působením ultrazvuku. Pro zachování kontrolovatelnosti polymerace je možné přidat do roztoku soli halidů, které zabraňují uvolňování aniontů z deaktivátoru. Wang et al. se povedlo ve vodném prostředí polymerovat oligo(ethylen oxid) methyl ether metakrylát při použití ultrazvuku o frekvenci 40 kHz. Jako iniciátor byl použit poly(ethylen oxid)-bromofenylacetát a CuBr₂/TPMA jako katalyzátor z důvodu tvorby stabilních komplexů a minimální disproportionaci ve vodě. Při použití 400 ppm mědi došlo po 2 hodinách k 88 % konverzi. Jestliže nebyl použit katalyzátor, nebo iniciátor, reakce probíhala jako běžná radikálová polymerace bez možnosti ji kontrolovat. Zhoršená kontrolovatelnost probíhala i při absenci bromidu sodného, který zabraňoval disociaci bromu z deaktivátoru. Další možnost, jak docílit efektivnější redukci katalyzátoru, byl přídavek etanolu. Vzniklé hydroxylové radikály dále reagují s etanolem za tvorby uhlíkových radikálů, které vedly k efektivnější redukci katalyzátoru. [36] Dále se Wang et al. zabývali, jaký vliv má přítomnost uhličitánů na rychlost polymerace. Pracovali s teorií, že měďnaté komplexy navázané na kyslíkaté radikály se mohou homolyticky štěpit na měďné komplexy a aniontové radikály. Bylo zjištěno, že v přítomnosti uhličitanu sodného (Na₂CO₃) probíhala polymerace metyl akrylátu daleko rychleji a byla zachována i její kontrolovatelnost. Pro iniciaci polymerace byl použit etyl α -bromoisobutyryl, jako katalyzátor byl použit CuBr₂/TPMA a jako rozpouštědlo dimethylsulfoxid (DMSO). Již při použití 0,01 hm. % Na₂CO₃ bylo dosaženo po 2 hodinách 35% konverze s polydisperzitou 1,18 a při použití 0,05 hm. % Na₂CO₃ bylo po 2 hodinách dosaženo 74% konverze s polydisperzitou 1,13. Bez

použití Na_2CO_3 byla zaznamenána nulová konverze po 2 hodinách působení ultrazvuku. Při použití 0,05 hm. % Na_2CO_3 ale bez přítomnosti ultrazvuku bylo po 2 hodinách míchání docíleno 5% konverze. [37] Zaborniak et al. se následně pokoušeli připravit polymery s rozvětvenou strukturou - tzv. hvězdicové polymery s jádrem na bázi sacharidu. Jako sacharid byla použita sacharóza a laktulóza. Samotná polymerace probíhala v miniemulzi. V prvním kroku byl z těchto cukrů připraven příslušný iniciátor tak, že byl cukr rozpuštěn v N-methyl-2-pyrrolidonu a ke vzniklému roztoku byl po kapkách přidáván roztok 2-bromoisobutyryl bromidu rozpuštěného v N-methyl-2-pyrrolidonu. Na vzniklý makroiniciátor byl při iniciaci úspěšně navázán n-butyl akrylát a s rostoucí dobou polymerace se postupně propagoval. Účinnost iniciátoru na bázi cukru nebyla příliš vysoká a dosahovala pouze 59 %. Byla ale dosažena dobrá kontrola polymerace s využitím sacharózového makroiniciátoru při použití 185 ppm katalyzátoru. Dále bylo zkoumáno množství potřebného katalyzátoru pro zachování kontrolovatelnosti polymerace s využitím laktulózového makroiniciátoru. Při použití 26 ppm katalyzátoru byla zcela ztracena kontrolovatelnost. Až při použití 105 ppm byla opět získána dobrá kontrola. [38]

4 METODY PRO ANALÝZU POLYMERŮ

Existuje několik metod pro analýzu polymerů. Zde budou rozebrány pouze ty metody, které byly použity při praktické části.

4.1 Nukleární magnetická rezonance

Nukleární magnetická rezonance (NMR) je analytická metoda, která byla objevena v roce 1946 dvojicí vědců, Purcellem a Blochem. Funguje na principu, který využívá interakce mezi magnetickým polem a magnetickým momentem jádra atomu. Tyto magnetické momenty vznikají v důsledku jaderného spinu, který představuje moment hybnosti jádra atomu. Aby bylo možné jádra detekovat pomocí NMR, je nutné, aby měla nenulový spin a magnetický moment. Jádra se sudým počtem nukleonů mají spin i magnetický moment nulový, a proto je nelze použít pro tuto metodu. Oproti tomu atomy, které v jádře obsahují lichý počet nukleonů, již vykazují spin i magnetický moment. Mezi ně se řadí ^1H , ^{31}P , ^{13}C nebo ^{15}N . Tato jádra již mají spinové číslo $\frac{1}{2}$, což je pro tuto metodu žádoucí. [39]

Při umístění jádra s nenulovým magnetickým momentem do magnetického pole existují dva spinové stavy $\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$. Tyto hodnoty spinových stavů souvisí s orientací magnetických momentů v magnetickém poli. Hodnota $\frac{1}{2}$ odpovídá orientaci ve směru (paralelně) magnetického pole a hodnota $-\frac{1}{2}$ odpovídá orientaci proti směru (antiparalelně). Tato uspořádání se liší velikostí energie. Paralelní uspořádání je energeticky méně náročné, a proto se tímto způsobem orientuje většina jader. [39]

Dodáním energie dochází ke změně orientace jader z paralelního uspořádání do uspořádání antiparalelního. Energie se dodává ve formě radiofrekvenčních pulzů a je závislá na velikosti magnetického pole a typu jádra. Při následném přerušení se jádra vrací zpět do paralelního uspořádání a při tom uvolňují elektromagnetickou energii, kterou je možné detekovat jako NMR signál. [39]

4.1.1 Chemický posun

Jádra stejného typu mohou mít rozdílné rezonanční frekvence kvůli okolním elektronům. Tyto elektrony generují lokální magnetické pole, které působí proti externímu magnetickému poli. [39]

4.2 Gelová chromatografie

Gelová chromatografie, též označována jako gelová permeační nebo filtrační chromatografie je separační metoda, která rozděluje molekuly podle jejich velikosti. Kolona obsahuje mobilní a stacionární fázi. Stacionární fázi tvoří materiál ve formě kuliček s různou porozitou. Molekuly, které jsou větší než póry stacionární fáze, se nebudou schopny dostat do těchto pórů, a proto budou kolonou procházet nejrychleji. Naopak nejmenší molekuly budou schopny difundovat do největšího množství pórů, a tak bude i jejich průchod kolonou trvat nejdéle. U této metody se však předpokládá, že analyzované molekuly mají symetrický tvar. Proto se asymetrické molekuly o stejné molekulové hmotnosti mohou jevit jako by měly větší molekulovou hmotnost než molekuly symetrické. Je také nutné, aby stacionární fáze byla inertní pro analyzovaný materiál. Pokud stacionární fáze inertní nebude, bude docházet k adsorpci analyzovaného vzorku a tím bude docházet k prodloužení času průchodu analyzovaného vzorku kolonou. Stacionární fáze by také měla být schopna odolávat změnám teploty a pH a nesmí u ní docházet k deformacím při působení vyššího tlaku. Mezi materiály, ze kterých může být připravena stacionární fáze, patří dextran, agarosa, celulóza, polyakrylamid, nebo materiály na bázi oxidu křemičitého. Na kvalitu rozdělení molekulových hmotností analyzovaného vzorku má vliv také průtoková rychlost mobilní fáze. Čím vyšší je tato rychlost, tím rychleji bude analýza provedena, ale distribuce molekulových hmotností již nemusí být tak přesná. Optimální rychlost bývá $2 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Další faktor ovlivňující přesnost distribuce jsou samotné rozměry kolony. [40]

5 POTENCIÁLNÍ VYUŽITÍ

5.1 Polymery s vysokou molekulovou hmotností

Polymery s vysokou molekulovou hmotností v řádech milionů nabízejí zcela nové unikátní vlastnosti a vysokou viskozitu i při nízkých koncentracích. To může mít potenciální uplatnění v biologii. Polymery s vysokou molekulovou hmotností se dají také využít pro své mazací vlastnosti a v systémech pro snížení odporu toku. Pro dosažení takto vysokých molekulových hmotností je ale potřebné vyvinout nové katalytické systémy, u kterých nebude docházet terminačním reakcím polymerace. [41]

5.2 Recyklovatelné materiály

Při vyšších teplotách (400–500 °C) je možné polymetakryláty, připravené klasickou radikálovou polymerací, depolymerovat zpět na původní monomery. Jejich analogy připravené řízenou radikálovou polymerací je možné depolymerovat již při teplotách okolo 200 °C, což zásadně snižuje množství potřebné energie. To je způsobeno zachováním funkčního konce řetězce, který napomáhá vytvoření aktivních radikálů při nižších teplotách. U ATRP tyto koncové skupiny tvoří halogenová skupina, nejčastěji brom, nebo chlor. Matyjaszewski et al. provedli tuto depolymeraci katalyzovanou $\text{CuCl}_2/\text{TPMA}$ komplexem, kdy bylo během 15 minut dosaženo 84% konverze. [42] Dále je snaha o recyklaci vinylových monomerů s využitím multifunkčních iniciátorů pro tvorbu hvězdicových nebo hřebenových polymerů s degradabilními segmenty. [41]

5.3 Nanokompozity

Pomocí ATRP je možné docílit spojení syntetizovaného polymeru s anorganickým substrátem. Mezi tyto substráty se řadí wafer, mikro a nanočástice siliky, zlata, pigmenty, ZnO , BaTiO_3 a Fe_3O_4 . Takto připravené nanokompozity tvoří stabilní disperze ve vodě i v organických rozpouštědlech. Vykazují také samoléčivou schopnost, vyšší houževnatost a modul pružnosti. Je také možné ovlivňovat termomechanické a transportní vlastnosti vnějšími faktory, jelikož při vyšší hustotě navázaných řetězců se částice uspořádají do pravidelných struktur, zatímco při nižší hustotě navázaných řetězců se uspořádávají do řetězců nebo malých agregátů. Takové materiály se využívají jako membrány baterií, nebo mohou být vhodné pro jemnou robotiku s výbornými vodivostními a termomechanickými vlastnostmi. [41]

5.4 Biokonjugáty

Biokonjugáty vznikají kovalentním navázáním polymeru na sacharid, nukleovou kyselinu, nebo protein. Vysokou hustotu navázaných řetězců lze docílit transformací lysinových skupin v proteinu na ATRP iniciátor. Polymerací monomerů z povrchu proteinu se docílí zvýšené odolnosti proti nepříznivým podmínkám, jako jsou vysoká teplota nebo pH. Dále je možná modifikace proteinů pro využití v medicíně, kdy si tyto biokonjugáty modifikací zachovají svoji aktivitu, ale dochází k prodloužení doby cirkulace a snížení reakce imunitního systému. Dále je možné využití pro cílené dodávání léků, kdy se léčivo naváže na konce řetězců hřebenového polymeru, které jsou schopné se odštěpovat. Tento polymer je následně navázán na protilátku. [41]

II PRAKTICKÁ ČÁST

6 EXPERIMENT

6.1 Materiály

Butyl akrylát (≥ 99 %, obsahuje inhibitor - 10-60 ppm monomethyl ether, Sigma-Aldrich, USA), Anisol (ReagentPlus, 99 %, Sigma-Aldrich, USA), titaničitan barnatý (50 nm, kubický, 99,9 %, Sigma-Aldrich, USA), titaničitan barnatý (< 2 μm , 99,5 %, Sigma-Aldrich, USA), bromid měďný (99,99 %, Sigma-Aldrich, USA), bromid měďnatý (99 %, Sigma-Aldrich, USA), ethyl α -bromoisobutyryát (98 %, Sigma-Aldrich, USA), tris(2-pyridylmethyl)amin (98 %, Sigma-Aldrich, USA), tris[2-(dimethylomino)ethyl]amin (97 %, Sigma-Aldrich, USA), N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin (99 %, Sigma-Aldrich, USA), oxid hlinitý (aktivovaný, zásaditý, Brockmann I, Sigma-Aldrich, USA), oxid hlinitý (aktivovaný, neutrální, Brockmann I, Sigma-Aldrich, USA), deuterovaný chloroform (99,8 atom. % D, Sigma-Aldrich, USA)

6.2 Přístroje

Oběhové čerpadlo s chladicí lázní pro teploty -25-200 °C Huber CC-K6, Ultrazvuková lázeň Elma ultrasonic T 490 DH, analytické váhy VWR TA Proffesional TA 614i

6.3 Příprava polymeru

6.3.1 Odstranění inhibitoru z butyl akrylátu

Píst byl oddělen od 5 ml injekční stříkačky a na dno stříkačky byl vložen kousek vaty a zásaditý oxid hlinitý. Na stříkačku byl nasazen polytetrafluorethylenový membránový filtr Fisher scientific s porozitou 0,45 μm . Do stříkačky bylo napipetováno přiměřené množství (cca 3 ml) butyl akrylátu. Píst byl vložen zpět do stříkačky a butyl akrylát byl pomalu přečišťován přes oxid hlinitý.

6.3.2 Příprava reakční směsi pro ATRP

Do vialky bylo na analytických vahách naváženo vypočítané množství nanočástic BaTiO₃. K částicím byl mikropipetou (Lasany, rozsah: 100-1000 μl) přidán 1 ml pročištěného butyl akrylátu a 1 ml anisolu. Ke směsi byl dále přidán vypočítaný objem ethyl α -bromoisobutyryátu a jeden ze tří ligandů (tris(2-pyridylmethyl)amin, tris[2-(dimethylomino)ethyl]amin, N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin). Následně bylo na analytických vahách naváženo vypočítané množství katalyzátoru (CuBr, nebo CuBr₂).

Stejný postup byl zopakován pro mikročástice BaTiO_3 . Vialky byly opatřeny víčkem s membránou. Na vialky byla následně nasazena zátka z přírodního kaučuku a spoj byl oblepen parafilmem, aby bylo zabráněno přísunu vzduchu do reakční směsi.

6.3.3 Polymerace butyl akrylátu

Aby byl z reakční směsi odstraněn kyslík, který působí jako inhibitor reakce, byla reakční směs po dobu 15 minut probublávána argonem. Mezitím byla ultrazvuková lázeň nastavena na intenzitu ultrazvuku 140 % a byla naplněna destilovanou vodou. Destilovaná voda byla pomocí oběhového čerpadla vytemperována na 30 °C a na této teplotě byla udržována po celou dobu polymerace. Po 15 minutách byly probublané vialky s reakční směsí umístěny do ultrazvukové lázně. Aby bylo zabráněno změnám pozice vialek během polymerace, byly do tenké polystyrenové desky vyřezány otvory pro tyto vialky a polystyrenová deska byla pomocí jehel uchycena v lázni do otvorů v košíku. Následně bylo po 1, 2, 3 a 5 hodinách injekční stříkačkou odebráno malé množství vzorku (cca 0,2 ml) a toto množství bylo převedeno do 2 malých vialek pro budoucí analýzu. Po ukončení polymerace byly všechny vzorky umístěny do lednice.

6.4 Příprava vzorků na analýzu

6.4.1 NMR

Byly analyzovány vzorky odebrané po 1 a 5 hodinách. Do vialky s odebraným vzorkem byl přidán cca 1 ml deuterovaného chloroformu (99,8 atom. % D, Sigma-Aldrich, USA). Vzniklý roztok byl přefiltrován přes kolonu s oxidem hlinitým. Kolona byla připravena podobně jako při odstraňování inhibitorů z butyl akrylátu. Byl změněn pouze objem stříkačky na 1 ml a byl použit neutrální oxid hlinitý namísto zásaditého. Výsledný filtrát byl odebrán do NMR kyvety a kyveta byla opatřena víčkem.

6.4.2 GPC

Opět byly analyzovány vzorky po 1 a 5 hodinách. Do vialky s odebraným vzorkem byl přidán cca 1 ml tetrahydrofuranu pro GPC analýzu. Roztok byl dále přefiltrován přes kolonu s neutrálním oxidem hlinitým. Postup přípravy kolony byl totožný jako při NMR analýze. Filtrát byl odebrán do vialky a její vrchní část byla oblepena parafilmem.

6.5 Analýza vzorků

6.5.1 NMR

Bylo měřeno ^1H spektrum připravených vzorků butyl akrylátu rozpuštěných v deuterovaném chloroformu. Jako přístroj byl použit JEOL 400 MHz s dvoukanálovou sondou ROYAL HFX 5 mm, supravodivým magnetem JASTEC 400/54 mm a s možným rozsahem pracovních teplot od $-40\text{ }^\circ\text{C}$ do $150\text{ }^\circ\text{C}$. Naše měření byly provedeny při $25\text{ }^\circ\text{C}$.

6.5.2 GPC

Byla měřena distribuce molární hmotnosti pomocí přístroje Waters HPCL systém e2695 s Waters differential refractometer 2414. Pro analýzu byly použity následující kolony:

PL gel MIXED-A (300 x 7,5 mm, 20 μm), PL gel MIXED-B (300 x 7,5 mm, 10 μm) a PL gel MIXED-D (300 x 7,5 mm, 5 μm). Analýza byla provedena při teplotě $40\text{ }^\circ\text{C}$, jako mobilní fáze byl zvolen THF. Objem nástriku byl 100 μl s průtokovou rychlostí 1 ml/min. Pro detekci byl použit diferenciální detektor indexu lomu. Systém byl kalibrován pomocí polystyrenových standardů s molekulovou hmotností v rozsahu 580 – 492500 g/mol. Zpracování naměřených hodnot bylo provedeno v programu Empower 3software.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

Byla provedena mechano-ATRP n-butyl akrylátu s využitím různých ligandů a rozdílné velikosti BaTiO₃ částic. První 2 reakce probíhaly bez udržování teploty na 30 °C. Jako iniciátor byl zvolen EBiB a jako rozpouštědlo byl použit anisol. Navážka BaTiO₃ částic tvořila 0,5 hm. % výsledného reakčního systému bez rozpouštědla. Objem monomeru a rozpouštědla byl v poměru 1:1. Výsledné hodnoty jsou sumarizovány v tabulce 1.

Tabulka 1: Mechano-ATRP butyl akrylátu s využitím CuBr jako přechodového kovu při použití 0,5 hm. % BaTiO₃

Číslo reakce	Ligand	M/I/L/Cu	Velikost BaTiO ₃ [nm]	Čas [h]	Konverze [%]	M _n [g/mol]	PDI [-]
1	PMDETA	100:1:1:1	50	5	3	900	1,09
2	PMDETA	100:1:1:1	>2000	5	2	600	1,11
3	PMDETA	100:1:1:1	50	5	-	-	-
4	PMDETA	100:1:1:1	>2000	5	-	-	-
5	PMDETA	200:1:1:1	50	5	-	-	-
6	PMDETA	200:1:1:1	>2000	5	-	-	-
7	TPMA	200:1:1:1	50	5	12	3 300	1,07
8	TPMA	200:1:1:1	>2000	5	12	3 200	1,07
9	Me6TREN	200:1:1:1	50	5	-	-	-
10	Me6TREN	200:1:1:1	>2000	5	-	-	-

První čtyři reakce byly provedeny v molárním poměru 100:1:1:1 (monomer/iniciátor/ligand/přechodový kov). Při dalších reakcích již byl tento poměr upraven na 200:1:1:1 z důvodu možné nízké konverze monomeru vedoucí k nízkým molekulovým hmotnostem, kdy v oblasti pod 1000 g/mol má GPC omezenou citlivost.

Při prvních dvou reakcích nedocházelo k regulaci teploty, a proto je vysoce pravděpodobné, že polymerace probíhala termicky.

V případě, že při polymeraci byla udržována teplota na 30 °C, vycházelo nejlépe použití ligandu TPMA, u kterého došlo po 5 hodinách polymerace ke 12% konverzi a k nárůstu molární hmotnosti přes 3000 g/mol s indexem polydisperzity (PDI) 1,07. Velikost částic zde nehraje roli protože v obou případech jak mikro tak nanočástic je molekulová hmotnost i polydisperzita přibližně stejná (Tabulka 1). Protože byl ale použit CuBr, nebylo potřebné jej na začátku polymerace redukovat, takže vliv mechanické vlny je zde nepravděpodobný. Významná změna nebyla pozorována ani za použití ligandů PMDETA, nebo Me6TREN a dá se shrnout, že až na tuto výjimku byly kontrolní reakce neaktivní.

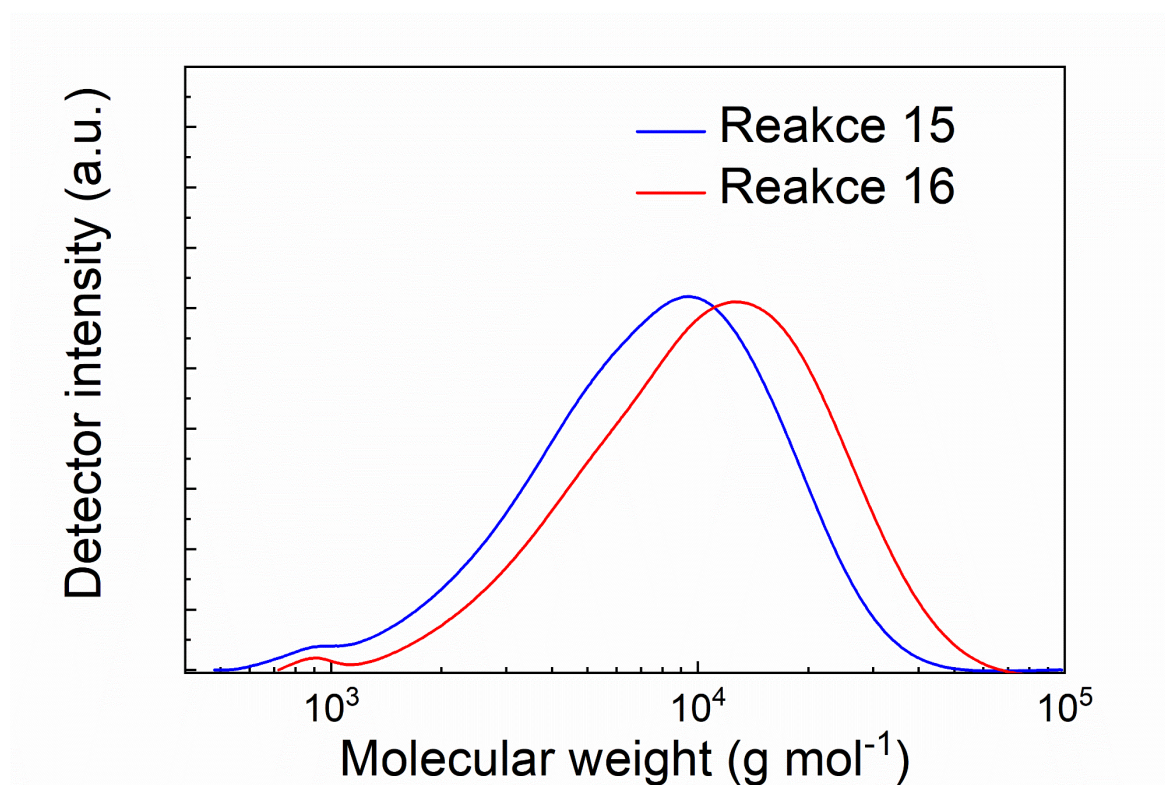
Následně byly provedeny totožné polymerační reakce, u kterých byl změněn CuBr na CuBr₂. U takto nastaveného systému je jasné, že pouze mechanická vlna může způsobit dostatečnou reakční aktivitu vlivem redukce CuBr₂ na CuBr a tím řídit radikálovou polymeraci. Výsledky takto nastavených reakcí pro různé množství částic, různé velikosti částic a různých katalytický systémů byly sumarizovány v Tabulce 2 a 3.

Tabulka 2: Mechano-ATRP butyl akrylátu s využitím CuBr₂ jako katalyzátoru při použití 0,5 hm. % BaTiO₃

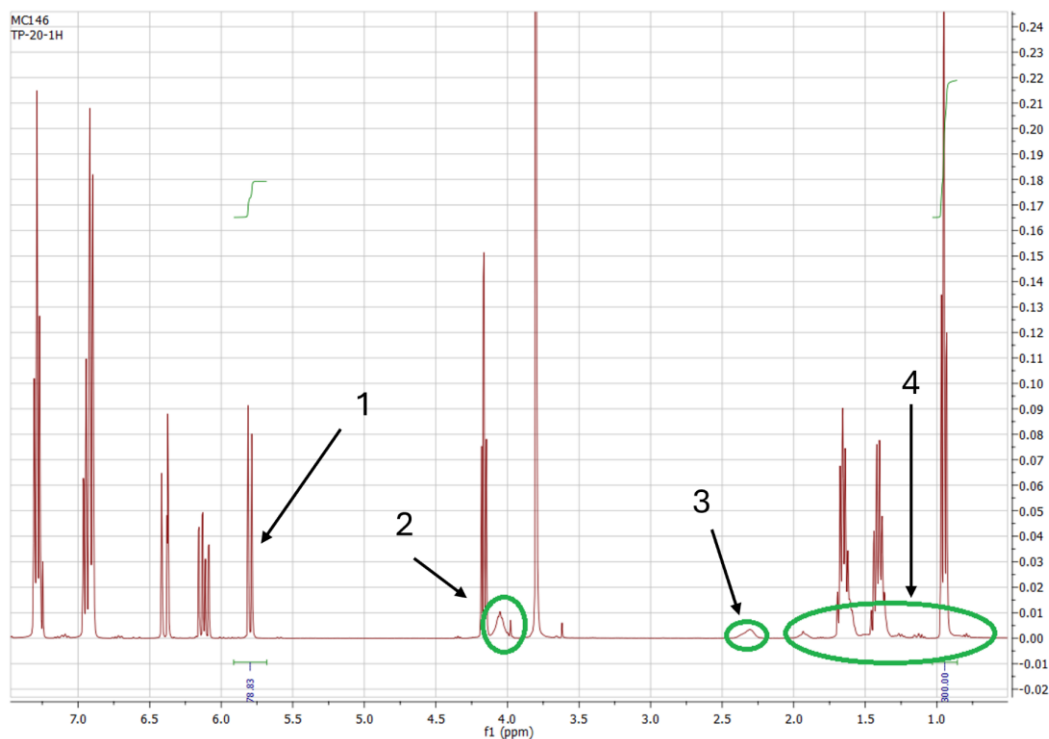
Číslo reakce	Ligand	M/I/L/Cu	Velikost BaTiO ₃ [nm]	Čas [h]	Konverze [%]	M _n [g/mol]	PDI [-]
11	TPMA	200:1:1:1	50	5	-	-	-
12	TPMA	200:1:1:1	>2000	5	-	-	-
13	PMDETA	200:1:1:1	50	5	-	-	-
14	PMDETA	200:1:1:1	>2000	5	-	-	-
15	Me6TREN	200:1:1:1	50	1	16	7 600	1,75
16	Me6TREN	200:1:1:1	50	5	22	9 300	1,49
17	Me6TREN	200:1:1:1	>2000	1	21	5 500	2,19
18	Me6TREN	200:1:1:1	>2000	5	26	9 200	1,42

V případě že se pro reakci použije 0,5 hm. % BaTiO₃ polymerace n-butyl akrylátu nebyla aktivní ani pro ligand TPMA jenž je hojně využíváný v literatuře [4] ani pro PMDETA. Reakce byla aktivní pouze v případě, že byl použit Me6TREN jako ligand. Zde se ukazuje,

že velikost částic nemá vliv na výslednou velikost poly(butylakrylátu) protože M_n je pro obě velikosti částic po 5 hodinách přibližně stejné. Nicméně, po 1 hodině reakce je rozdíl významný kdy nanočástice mají M_n 7600 g/mol, PDI 1,75 (reakce 15) a mikročástice pouze 5500 g/mol, PDI 2.19. Co se týče indexu polydisperzity, tak v obou případech byl po 5 hodinách nižší než 1.5, což se obecně považuje za hodnoty ukazující, že polymerace byla řízená. Na Obrázku 10 jsou znázorněny GPC křivky pro reakci 15 a 16. Zde je patrné, že s rostoucí dobou polymerace roste i molekulová hmotnost samotného polymeru. Reakce 15 znázorňuje distribuci molekulových hmotností po 1 hodině polymerace, zatímco Reakce 16 odpovídá distribuci molekulových hmotností po 5 hodinách polymerace. U reakce 15 je vidět, že má v nízkých molekulových hmotnostech ramínko, což má za následek vyšší PDI, ten se z důvodu kontroly reakce dále snižuje až na 1,49.



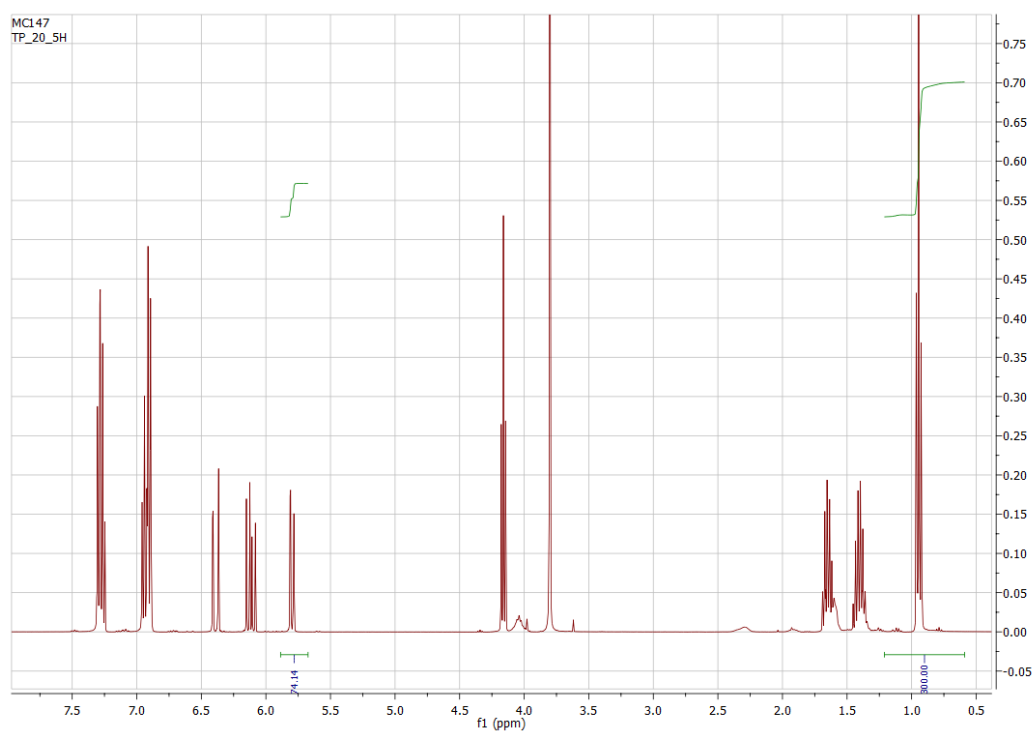
Obrázek 10 – GPC spektra pro různé reakce v čase.



Obrázek 11 - ^1H NMR spektrum n-butyl akrylátu připraveného pomocí mechano-ATRP po 1 hodině (reakce 17).

Pro zjištění konverze monomeru bylo provedeno ^1H NMR měření a byla vyhodnocena reakční směs, kdy byl proveden první odběr po 1 hodině reakce (Obrázek 11). Oblast 1 označuje ^1H NMR signál monomeru použitý pro stanovení konverze. Oblasti 2, 3 a 4 odpovídají signálům vzniklého polymeru poly(butylakrylátu), čímž je potvrzena jeho přítomnost v tomto odběru. Zbývající signály náleží monomeru a rozpouštědлу ve kterém je reakce prováděna a také deuterovaného chloroformu.

V případě odběru po 5 hodinách se množství monomeru významně snížilo, což odpovídá vyšší konverzi uvedené v Tabulce 3. Opět je patrná přítomnost polymeru v reakční směsi, intenzity NMR signálu jsou nižší, což může být způsobeno nižší koncentrací reakční směsi v připraveném vzorku pro analýzu (Obrázek 12). Konverze monomeru pro reakci 18 není v dobré korelaci s výsledky s GPC. Toto může být způsobeno faktem, že vzorek nebyl změřen hned po odebrání ale s několikadenní prodlevou a část monomeru se vypařila a mohla zkreslit výpočet konverze monomeru.



Obrázek 12 - ^1H NMR spektrum připraveného n-butyl akrylátu pomocí mechano-ATRP po 5 hodinách (reakce 18).

Při dalším měření byl sledován vliv množství použitých částic na průběh polymerace. Složení reakční směsi bylo totožné s předchozími reakcemi, bylo pouze navýšeno množství částic titaničitanu barnatého na 10 hm. %. Výsledné hodnoty byly sumarizovány v tabulce 3.

Tabulka 3: Mechano-ATRP butyl akrylátu s využitím CuBr_2 jako katalyzátoru při použití 10 hm. % BaTiO_3

Číslo reakce	Ligand	M/I/L/Cu	Velikost BaTiO_3 [nm]	Čas [h]	Konverze [%]	M_n [g/mol]	PDI [-]
19	PMDETA	200:1:1:1	50	5	-	-	-
20	PMDETA	200:1:1:1	>2000	5	-	-	-
21	TPMA	200:1:1:1	50	5	-	-	-
22	TPMA	200:1:1:1	>2000	5	-	-	-
23	Me6TREN	200:1:1:1	50	1	23	6 200	1,79
24	Me6TREN	200:1:1:1	50	5	N/A	7 300	1,60
25	Me6TREN	200:1:1:1	>2000	1	16	5 400	1,60
26	Me6TREN	200:1:1:1	>2000	5	20	6 300	1,51

Při použití 10 hm. % BaTiO_3 opět reakce nebyli aktivní pro ligandy TPMA a PMDETA. Podobně jako u reakce s 0,5 hm.% částic reakce proběhla pouze pro ligand Me6TREN. Při použití tohoto ligandu již bylo možné účinně redukovat Cu^{II} na Cu^{I} pomocí částic BaTiO_3 . Výsledný polymer poly(butylakrylát) byl úspěšně připraven za použití tohoto katalytického systému a 10 hm. % piezoelektrických částic BaTiO_3 .

Po jedné hodině bylo v přítomnosti nanočástic BaTiO_3 dosaženo 23% konverze s PDI 1,79 a molekulovou hmotností 6 200 g/mol. Vzorek odebraný po pěti hodinách nebylo možné změřit kvůli vadné NMR kyvetě. Při převedení vzorku do jiné kyvety došlo k jeho rozliti. PDI tohoto vzorku byl 1,60 s molekulovou hmotností 7 300 g/mol. A konverzi nebylo možné stanovit.

V přítomnosti mikročástic BaTiO_3 bylo po jedné hodině dosaženo 16% konverze s PDI 1,60 a molární hmotností 5 400 g/mol. Po pěti hodinách bylo dosaženo 20% konverze s PDI 1,51 a molekulovou hmotností 6 300 g/mol.

Rovněž bylo zjištěno, že samotná velikost BaTiO_3 má významný vliv na průběh polymerace. Menší částice byly schopny efektivnějšího generování elektrického náboje potřebného pro redukci Cu^{II} na Cu^{I} z důvodu vyššího měrného povrchu. Z důvodu rozlité poměrně důležitého vzorku nejde zcela jednoznačně říct jaký vliv má množství piezoelektrických částic na průběh polymerace n-butyl akrylátu.

ZÁVĚR

Teoretická část bakalářské práce se zabývala popisem radikálových polymerací - nejprve je popsán princip klasické radikálové polymerace a její druhy. V další části byla pozornost zaměřena na řízené radikálové polymerace, které představují významný pokrok pro syntézu polymerů s přesně definovanou molekulovou hmotností, nízkou polydisperzitou a přesně definovanou strukturou. Podrobněji je poté popsána polymerace s přenosem atomu (ATRP), zejména s využitím externí stimulace v podobě mechanických vln - konkrétně mechano-ATRP a sono-ATRP. Dále jsou popsány použité metody pro charakterizaci polymerů – NMR a GPC, které umožňují analýzu struktury a molekulové hmotnosti připravených polymerů. V poslední části bylo zmíněno potenciální využití polymerů připravených ATRP polymerací.

V praktické části byla provedena optimalizace mechano-ATRP polymerace při použití různých katalytických systémů (CuBr/PMDETA, CuBr/TPMA, CuBr/Me6TREN, CuBr₂/PMDETA, CuBr₂/TPMA a CuBr₂/Me6TREN). Byl také sledován vliv množství a velikosti (nanočástice a mikročástice) piezoelektrických částic BaTiO₃.

Jako nejvhodnější katalytický systém se jeví CuBr₂/Me6TREN, který byl jako jediný schopen polymerace butyl akrylátu při použití 0,5 hm. % i 10 hm. %. Při použití 0,5 hm. % BaTiO₃ bylo dosaženo 16% konverze (PDI = 1,75; M_n = 7 600 g/mol) po jedné hodině a 22% konverze (PDI=1,49; M_n=9 300 g/mol) po pěti hodinách při použití nanočástic BaTiO₃. V případě, že byly použity mikročástice, bylo po jedné hodině dosaženo 21% konverze (PDI = 2,19; M_n = 5 500 g/mol) a po pěti hodinách 26% konverze (PDI = 1,42; M_n = 9 200 g/mol). Při použití 10 hm. % BaTiO₃ bylo u nanočástic dosaženo 23% konverze (PDI = 1,79; M_n = 6 200 g/mol) a po pěti hodinách byl PDI = 1,60 s M_n = 7 300 g/mol. Konverzi nebylo možné zjistit z důvodu vadné NMR kyvety. Při využití mikročástic bylo po jedné hodině dosaženo 16% konverze (PDI = 1,60; M_n = 5 400 g/mol) a po pěti hodinách 20% konverze (PDI = 1,51; M_n = 6 300 g/mol)

Vliv velikosti částic BaTiO₃ nebylo možné z provedených reakcí jasně prokázat. Při použití nanočástic bylo dosaženo vyšší molekulové hmotnosti poly(butylakrylátu) než v případě mikročástic. To je způsobeno tím, že menší částice mají větší specifický povrch, který napomáhá efektivnější tvorbě náboje potřebného pro redukci Cu^{II} na Cu^I.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] A.R.S. Santha Kumar, A. Padmakumar, U. Kalita, S. Samanta, A. Baral, N.K. Singha, M. Ashokkumar, G.G. Qiao, Ultrasonics in polymer science: applications and challenges, *Prog Mater Sci* 136 (2023) 101113. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101113>.
- [2] S. Li, C. Bian, Z. Liu, Y. Zhou, Z. Luo, Identifying the essential roles of light and sonication in dual-stimuli regulated bulk atom transfer radical polymerization by multiscale simulation, *AIChE Journal* 69 (2023). <https://doi.org/10.1002/aic.18155>.
- [3] Z. Wang, X. Pan, J. Yan, S. Dadashi-Silab, G. Xie, J. Zhang, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski, Temporal Control in Mechanically Controlled Atom Transfer Radical Polymerization Using Low ppm of Cu Catalyst, *ACS Macro Lett* 6 (2017) 546–549. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00152>.
- [4] M. Cvek, J. Kollar, M. Mrlik, M. Masar, P. Suly, M. Urbanek, J. Mosnacek, Surface-initiated mechano-ATRP as a convenient tool for tuning of bidisperse magnetorheological suspensions toward extreme kinetic stability, *Polym Chem* 12 (2021) 5093–5105. <https://doi.org/10.1039/D1PY00930C>.
- [5] K. MATYJASZEWSKI, S.G. GAYNOR, FREE RADICAL POLYMERIZATION, in: *Applied Polymer Science: 21st Century*, Elsevier, 2000: pp. 929–977. <https://doi.org/10.1016/B978-008043417-9/50046-5>.
- [6] Z. Wang, F. Cui, Y. Sui, J. Yan, Radical chemistry in polymer science: an overview and recent advances, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 19 (2023) 1580–1603. <https://doi.org/10.3762/bjoc.19.116>.
- [7] C.S. Chern, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, *Prog Polym Sci* 31 (2006) 443–486. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001>.
- [8] S. Perrier, *50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide*, *Macromolecules* 50 (2017) 7433–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>.
- [9] P. Bilalis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, Controlled nitroxide-mediated and reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization of *N*-vinylpyrrolidone: Synthesis of block copolymers with styrene and 2-vinylpyridine, *J Polym Sci A Polym Chem* 44 (2006) 659–665. <https://doi.org/10.1002/pola.21198>.
- [10] M.F. Cunningham, Living/controlled radical polymerizations in dispersed phase systems, *Prog Polym Sci* 27 (2002) 1039–1067. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00008-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00008-4).
- [11] K. Matyjaszewski, Controlling polymer structures by atom transfer radical polymerization and other controlled/living radical polymerizations, *Macromol Symp* 195 (2003) 25–32. <https://doi.org/10.1002/masy.200390131>.
- [12] Y.-N. Zhou, J.-J. Li, T.-T. Wang, Y.-Y. Wu, Z.-H. Luo, Precision polymer synthesis by controlled radical polymerization: Fusing the progress from polymer chemistry and reaction engineering, *Prog Polym Sci* 130 (2022) 101555. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101555>.
- [13] T.G. Ribelli, F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization: Billion Times More Active Catalysts and New Initiation Systems, *Macromol Rapid Commun* 40 (2019). <https://doi.org/10.1002/marc.201800616>.
- [14] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gimes, B. Charleux, Nitroxide-mediated polymerization, *Prog Polym Sci* 38 (2013) 63–235. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002>.

- [15] A. Reyhani, T.G. McKenzie, Q. Fu, G.G. Qiao, Redox-Initiated Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Aust J Chem* 72 (2019) 479. <https://doi.org/10.1071/CH19109>.
- [16] C. Aydogan, G. Yilmaz, A. Shegiwal, D.M. Haddleton, Y. Yagci, Photoinduced Controlled/Living Polymerizations, *Angewandte Chemie International Edition* 61 (2022). <https://doi.org/10.1002/anie.202117377>.
- [17] N.P. Truong, G.R. Jones, K.G.E. Bradford, D. Konkolewicz, A. Anastasaki, A comparison of RAFT and ATRP methods for controlled radical polymerization, *Nat Rev Chem* 5 (2021) 859–869. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00328-8>.
- [18] M. Maric, Application of Nitroxide Mediated Polymerization in Different Monomer Systems, *Curr Org Chem* 22 (2018) 1264–1284. <https://doi.org/10.2174/1385272822666180404144327>.
- [19] H.R. Lamontagne, B.H. Lessard, Nitroxide-Mediated Polymerization: A Versatile Tool for the Engineering of Next Generation Materials, *ACS Appl Polym Mater* 2 (2020) 5327–5344. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00888>.
- [20] X. Qiao, X. Dong, G. shi, Y. He, X. Pang, Enzyme assisted oxygen tolerance nitroxide-mediated miniemulsion polymerization, *Eur Polym J* 197 (2023) 112380. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112380>.
- [21] J.L. Hodgson, L.B. Roskop, M.S. Gordon, C.Y. Lin, M.L. Coote, Side Reactions of Nitroxide-Mediated Polymerization: N–O versus O–C Cleavage of Alkoxyamines, *J Phys Chem A* 114 (2010) 10458–10466. <https://doi.org/10.1021/jp1064165>.
- [22] S.A. Kedzior, J.O. Zoppe, R.M. Berry, E.D. Cranston, Recent advances and an industrial perspective of cellulose nanocrystal functionalization through polymer grafting, *Curr Opin Solid State Mater Sci* 23 (2019) 74–91. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.11.005>.
- [23] G. Audran, E. Bagryanskaya, M. Edeleva, S.R.A. Marque, T. Yamasaki, Dual-initiator alkoxyamines with an N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl) nitroxide moiety for preparation of block co-polymers, *RSC Adv* 7 (2017) 4993–5001. <https://doi.org/10.1039/C6RA27231B>.
- [24] W. Huang, R. Chiarelli, B. Charleux, A. Rassat, J.-P. Vairon, Unique Behavior of Nitroxide Biradicals in the Controlled Radical Polymerization of Styrene, *Macromolecules* 35 (2002) 2305–2317. <https://doi.org/10.1021/ma0116856>.
- [25] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gimes, B. Charleux, Nitroxide-mediated polymerization, *Prog Polym Sci* 38 (2013) 63–235. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002>.
- [26] R.B. Grubbs, Nitroxide-Mediated Radical Polymerization: Limitations and Versatility, *Polymer Reviews* 51 (2011) 104–137. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.566405>.
- [27] D. Nedeljkovic, Polystyrene-b-Poly(2-(Methoxyethoxy)ethyl Methacrylate) Polymerization by Different Controlled Polymerization Mechanisms, *Polymers (Basel)* 13 (2021) 3505. <https://doi.org/10.3390/polym13203505>.
- [28] J. Yang, S. Lu, T. Xing, G. Chen, Preparation, Structure, and Properties of Silk Fabric Grafted with 2-Hydroxypropyl Methacrylate Using the HRP Biocatalyzed ATRP Method, *Polymers (Basel)* 10 (2018) 557. <https://doi.org/10.3390/polym10050557>.
- [29] K. Matyjaszewski, J. Xia, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem Rev* 101 (2001) 2921–2990. <https://doi.org/10.1021/cr940534g>.
- [30] N. Ayres, Atom Transfer Radical Polymerization: A Robust and Versatile Route for Polymer Synthesis, *Polymer Reviews* 51 (2011) 138–162. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.566402>.

- [31] V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, Functional polymers by atom transfer radical polymerization, *Prog Polym Sci* 26 (2001) 337–377. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00003-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00003-X).
- [32] H. He, D. Luebke, H. Nulwala, K. Matyjaszewski, Synthesis of Poly(ionic liquid)s by Atom Transfer Radical Polymerization with ppm of Cu Catalyst, *Macromolecules* 47 (2014) 6601–6609. <https://doi.org/10.1021/ma501487u>.
- [33] T. Rösener, O. Bienemann, K. Sigl, N. Schopp, F. Schnitter, U. Flörke, A. Hoffmann, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, A Comprehensive Study of Copper Guanidine Quinoline Complexes: Predicting the Activity of Catalysts in ATRP with DFT, *Chemistry – A European Journal* 22 (2016) 13550–13562. <https://doi.org/10.1002/chem.201602223>.
- [34] H. Mohapatra, M. Kleiman, A.P. Esser-Kahn, Mechanically controlled radical polymerization initiated by ultrasound, *Nat Chem* 9 (2017) 135–139. <https://doi.org/10.1038/nchem.2633>.
- [35] Z. Wang, X. Pan, L. Li, M. Fantin, J. Yan, Z. Wang, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski, Enhancing Mechanically Induced ATRP by Promoting Interfacial Electron Transfer from Piezoelectric Nanoparticles to Cu Catalysts, *Macromolecules* 50 (2017) 7940–7948. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01597>.
- [36] Z. Wang, Z. Wang, X. Pan, L. Fu, S. Lathwal, M. Olszewski, J. Yan, A.E. Enciso, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski, Ultrasonication-Induced Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization, *ACS Macro Lett* 7 (2018) 275–280. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00027>.
- [37] Z. Wang, F. Lorandi, M. Fantin, Z. Wang, J. Yan, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization Enabled by Sonochemically Labile Cu-carbonate Species, *ACS Macro Lett* 8 (2019) 161–165. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00029>.
- [38] I. Zaborniak, K. Surmacz, P. Chmielarz, Synthesis of sugar-based macromolecules via <scp>sono-ATRP</scp> in miniemulsion, *Polym Adv Technol* 31 (2020) 1972–1979. <https://doi.org/10.1002/pat.4921>.
- [39] V. Mlynárik, Introduction to nuclear magnetic resonance, *Anal Biochem* 529 (2017) 4–9. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2016.05.006>.
- [40] C. Ó’Fágáin, P.M. Cummins, B.F. O’Connor, Gel-Filtration Chromatography, in: 2017: pp. 15–25. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6412-3_2.
- [41] K. Matyjaszewski, Future Directions for Atom Transfer Radical Polymerizations, *Chemistry of Materials* 36 (2024) 1775–1778. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c03213>.
- [42] F. De Luca Bossa, G. Yilmaz, K. Matyjaszewski, Fast Bulk Depolymerization of Polymethacrylates by ATRP, *ACS Macro Lett* 12 (2023) 1173–1178. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.3c00389>.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - iniciace klasické radikálové polymerace.....	17
Obrázek 2 - propagace klasické radikálové polymerace.....	17
Obrázek 3 - terminace rekombinací	18
Obrázek 4 - terminace disproportionací	18
Obrázek 5 - iniciace RAFT polymerace	20
Obrázek 6 - hlavní rovnováha RAFT polymerace	20
Obrázek 7 - mechanismus NMP polymerace.....	22
Obrázek 8 - iniciace ATRP polymerace	23
Obrázek 9 - hlavní rovnováha ATRP polymerace	23
Obrázek 10 – GPC spektra pro různé reakce v čase.	38
Obrázek 11 - ^1H NMR spektrum n-butyl akrylátu připraveného pomocí mechano-ATRP po 1 hodíně (reakce 17)	39
Obrázek 12 - ^1H NMR spektrum připraveného n-butyl akrylátu pomocí mechano-ATRP po 5 hodinách (reakce 18)	40

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Mechano-ATRP butyl akrylátu s využitím CuBr jako přechodového kovu při použití 0,5 hm. % BaTiO ₃	36
Tabulka 2: Mechano-ATRP butyl akrylátu s využitím CuBr ₂ jako katalyzátoru při použití 0,5 hm. % BaTiO ₃	37
Tabulka 3: Mechano-ATRP butyl akrylátu s využitím CuBr ₂ jako katalyzátoru při použití 10 hm. % BaTiO ₃	41

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

hm. %	hmotnostní procento
BaTiO ₃	titaničitan barnatý
ATRP	radikálová polymerace s přenosem atomu
Mechano-ATRP	mechanicky indukovaná polymerace s přenosem atomu
Sono-ATRP	sonochemicky indukovaná polymerace s přenosem atomu
PMMA	polymethylmetakrylát
PS	polystyren
LDPE	nízko hustotní polyethylen
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
PTFE	polytetrafluorethylen
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidin 1-oxyl
RAFT	polymerace s vratným adičně fragmentačním přenosem řetězce
NMP	polymerace řízená nitroxidy
NaN ₃	azid sodný
TPMA	tris(2-pyridylmethyl)amin
ZnO	oxid zinečnatý
CuBr ₂	bromid měďnatý
ppm	částice na milion
Na ₂ CO ₃	uhličitan sodný
DMSO	dimethylsulfoxid
NMR	nukleární magnetická rezonance
GPC	gelová permeační chromatografie
CuCl ₂	chlorid měďnatý
Fe ₃ O ₄	oxid železnato-železitý

CuBr	bromid měďný
PMDETA	N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin
Me6TREN	tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
EBiB	ethyl α -bromoisobutyrát
PDI	index polydisperzity