

UNIVERZITA KARLOVA v PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie

---

KOMICELIZACE POLYSTYREN-*b*-POLYAKRYLOVÉ  
KYSELINY S NÍZKOMOLEKULÁRNÍMI SURFAKTANTY

Comicellization of polystyrene-*block*-poly(acrylic acid) with  
low-molar-mass surfactants

Bakalářská práce  
studijního oboru Chemie v přírodních vědách

Praha 2010

Markéta Paloncýová

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele RNDr. Miroslava Štěpánka, Ph.D. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 2. 6. 2010

## Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu nízkomolekulárních iontových surfaktantů dodecylsulfátu sodného (SDS) a hexadecyltrimethylammonium bromidu (HTAB) na asociační chování blokového kopolymeru polystyren-*b*-polyakrylové kyseliny (PS-*b*-PAA) v alkalických vodných roztocích. Připravené polymerní nanočástice byly charakterizovány pomocí statického a dynamického rozptylu světla, transmisní elektronové mikroskopie a <sup>1</sup>H NMR spektroskopie. Bylo zjištěno, že oba surfaktanty interagují pouze s polyakrylátovými bloky a jejich přítomnost v systému vede ke zhoršení rozpustnosti kopolymeru, která se projevuje tvorbou velkých micelárních agregátů a srážením komplexu polymer-surfaktant.

## Abstract

This B.Sc. thesis deals with the study of the effect of low-molar-mass ionic surfactants sodium dodecyl sulfate (SDS) and hexydecyltrimethylammonium bromide (HTAB) on association behavior of the block copolymer polystyrene-*b*-polyacrylic acid (PS-*b*-PAA) in alkaline aqueous solutions. Prepared polymeric nanoparticles were characterized by static and dynamic light scattering, transmission electron microscopy and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. It was found that both surfactants interact only with PAA blocks and their presence in the system leads to worsening of the copolymer solubility which manifests itself in the formation of large micellar aggregates and in precipitation of the copolymer-surfactant complexes.

# Obsah

Abstrakt .....	3
Obsah.....	4
1. Micely a micelizace – základní charakteristiky a pojmy .....	5
1.1. Micela.....	5
1.2. Micelizace nízkomolekulárních surfaktantů .....	5
1.3. Micely blokových kopolymerů .....	6
1.4. Příprava micel .....	6
1.5. Druhy a tvary micel.....	7
1.6. Charakteristické veličiny micel .....	8
1.7. Kinetika micelizace .....	10
1.8. Termodynamika micelizace .....	10
1.9. Micelizace ve vodném prostředí.....	11
1.9.1. Micelizace neiontových kopolymerů .....	11
1.9.2. Micelizace aniontových kopolymerů .....	12
1.9.3. Micelizace kationtových amfifilních kopolymerů .....	13
1.9.4. Micelizace dvojitě hydrofilních kopolymerů .....	13
1.10. Micelizace blokových kopolymerů v nevodném prostředí .....	14
1.11. Micelizace hydrofobně hydrofilních blokových kopolymerů.....	14
1.11.1. Micelizace v polárních nevodných rozpouštědlech .....	14
1.11.2. Micelizace v nepolárních rozpouštědlech .....	15
1.11.3. Micelizace hydrofobně-hydrofobních kopolymerů.....	15
2. Komicelizace .....	16
3. Techniky studia micel blokových kopolymerů .....	17
3.1. Statický rozptyl světla - SLS .....	17
3.1.1. Rayleighův rozptyl malých částic .....	17
3.2. Dynamický rozptyl světla – DLS .....	21
3.3. Transmisní elektronová mikroskopie – TEM.....	22
3.4. Nukleární magnetická rezonance - NMR.....	22
4. Micelizace PS- <i>b</i> -PAA a komicelizace PS- <i>b</i> -PAA s nízkomolekulárními surfaktanty .....	23
4.1. Popis práce .....	23
4.1.1. Použité techniky micelizace: .....	23
4.2. Měření rozptylu světla.....	25
4.3. Transmisní elektronová mikroskopie - TEM .....	26
4.4. Nukleární magnetická rezonance – NMR .....	26
5. Výsledky a diskuze.....	27
5.1. Zamrzlé micely PS- <i>b</i> -PAA.....	27
5.1.1. Micely vytvořené přímou dialýzou 80% roztoku 1,4-dioxanu do pufru.....	27
5.1.2. Micely vytvořené postupnou dialýzou .....	27
5.2. Vliv přidání surfaktantu na zamrzlé micely .....	29
5.2.1. Dodecylsulfát sodný - SDS .....	29
5.2.2. Hexadecyltrimethylamonium bromid - HTAB .....	30
5.3. Micely připravené s roztokem SDS .....	30
5.3.1. Micely připravené s roztokem SDS v pufru.....	30
5.3.2. Micely připravené v roztoku SDS bez pufru.....	31
6. Závěr.....	33
7. Použité zdroje .....	34

# 1. Micely a micelizace – základní charakteristiky a pojmy

## 1.1. Micela

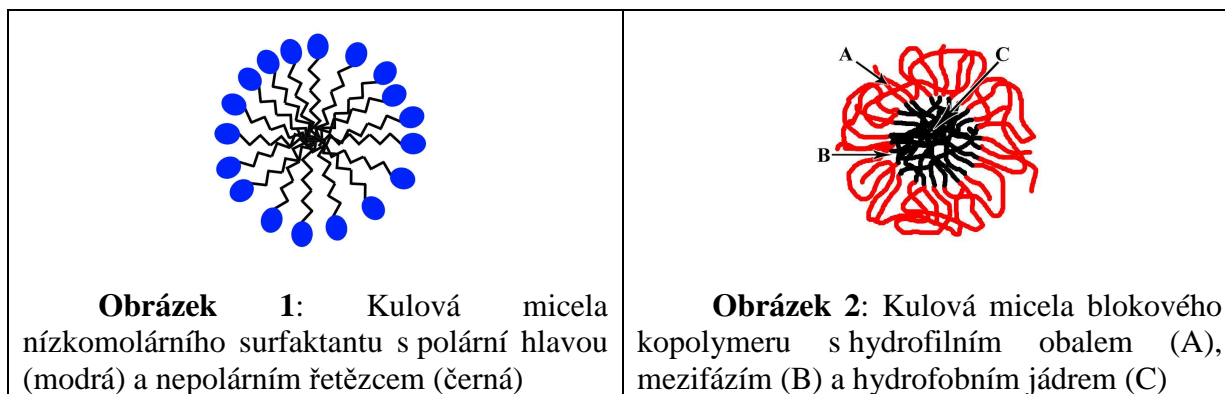
Při rozpouštění hydrofilních látek ve vodném prostředí dochází k tvorbě jejich solvatačního obalu a tedy solvatovaných molekul. Hydrofobní molekuly zase vytváří útvary s nejmenším možným množstvím interakcí molekula – voda, aby snížily své povrchové napětí. Pro silně povrchově aktivní látky se vžily názvy surfaktant (z angličtiny) nebo tenzid (z němčiny).

Micela je energeticky nejúspornějším útvarem látky obsahující hydrofobní i hydrofilní struktury. Od nepaměti byly známy účinky mýdel při odstraňování olejových a tukových zbytků, avšak až James William McBain vyslovil hypotézu o koloidním iontu, posléze nazvaném micela. Palmitan sodný, který studoval, obsahuje uhlíkový nepolární řetězec, který vykazuje silné hydrofobní vlastnosti a karboxylovou polární koncovou skupinu. Molekuly palmitanu tvoří kulový shluk s nepolárním jádrem a polárním povrchem – micelu.

## 1.2. Micelizace nízkomolekulárních surfaktantů

Surfaktanty nazýváme amfifilní molekuly s velkým povrchovým napětím, které se skládají z hydrofilní/polární části nazývané hlava a hydrofobní/nepolární části nazývané ocas. Hlava může být nabitá, dipolární nebo nenabitá, ocas je obvykle dlouhý uhlovodíkový zbytek. Proces micelizace je ovlivněn rovnováhou mezimolekulových sil, jako jsou hydrofobní, sterické a elektrostatické interakce, vodíkové můstky nebo van der Waalsovy síly. Hlavní přitažlivou silou je hydrofobní efekt ocasů surfaktantů, hlavní odpudivou silou jsou sterické a elektrostatické interakce hlav. Micely nízkomolekulárních surfaktantů jsou potom uspořádáním jednotlivých molekul – ve vodném prostředí se ocasy surfaktantů shluknou uprostřed micely a polární hydrofilní hlavy jsou na jejím povrchu (viz Obrázek 1). Tvar micely je pak ovlivněn poměrem  $V_H / l_c a_o$ , kde  $V_H$  je objem hydrofobní části,  $l_c$  je délka hydrofobní části  $a_o$  je povrch hydrofilní skupiny. Na základě hodnoty tohoto poměru předpokládáme tvary micel:

$V_H / l_c a_o$	Tvar
0 – 1/3	Kulová micela ve vodném prostředí
1/3 – 1/2	Cylindrická micela ve vodném prostředí
1/2 – 1	Lamelární micela ve vodném prostředí
> 1	Reverzní micela v nepolárním prostředí



### 1.3. Micely blokových kopolymerů

Micely blokových kopolymerů jsou tvořeny pouze několika molekulami daného kopolymery, které díky mezimolekulovým interakcím vytváří uspořádáním svých řetězců ve zředěném roztoku hydrofobní jádro a hydrofilní obal. Mezi hydrofobním jádrem a hydrofilním obalem je tzv. mezifází (viz Obrázek 2). Micely vznikají asociací při koncentraci kopolymery vyšší, než je kritická micelární koncentrace. v roztoku se utváří rovnováha micel s unimery, pokud nedochází k tvorbě zamrzlých micel.

V následujícím textu se budeme zabývat micelami blokových kopolymerů.

### 1.4. Příprava micel

Micely blokových kopolymerů jsou připravovány obvykle jednou z následujících metod:<sup>1</sup>

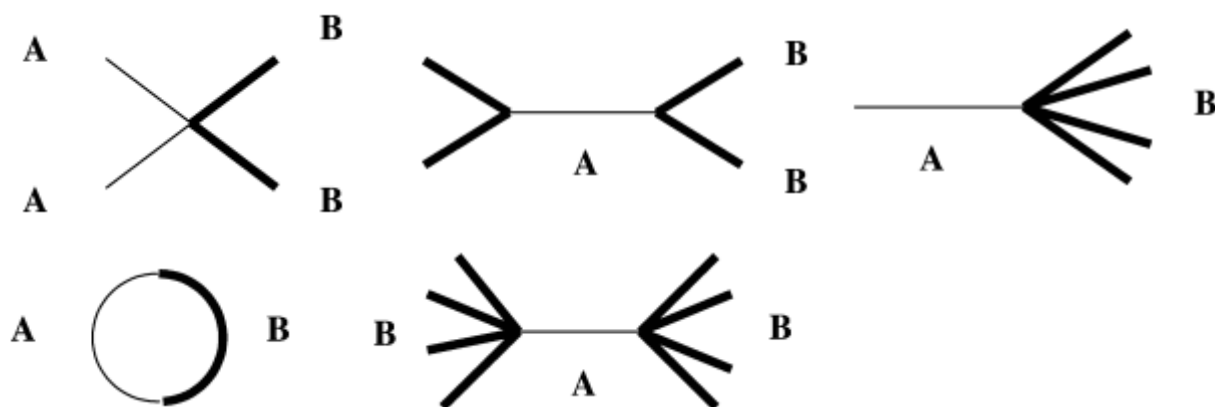
První metodou je přímé rozpuštění pevného vzorku kopolymery v selektivním rozpouštědle a vytvoření micel je dosaženo stáním, případně je tento proces urychlen tepelným či ultrazvukovým ošetřením. Tato metoda není všeobecně moc vhodná pro přípravu micel, jelikož vlastnosti micel jsou poté závislé jak na stavbě polymerního vzorku, tak na vlastnostech selektivního rozpouštědla vzhledem k mikrofázím kopolymery.<sup>2</sup> Abychom dosáhli micel v rozumném čase, je třeba, aby rozpouštědlo značně zbotnalo nerozpustný blok.

Při druhé metodě je kopolymer rozpuštěn v rozpouštědle dobrém pro oba bloky kopolymery a posléze jsou měněny podmínky rozpouštění – teplota nebo složení rozpouštědla – přidáváním „precipitantu“ pro jeden z bloků nebo odstraněním společného dobrého rozpouštědla. Výměnu rozpouštědla lze také provést destilací nebo postupnou dialýzou, kdy ve více krocích měníme společné rozpouštědlo za selektivní pouze pro jeden blok kopolymery. Tato metoda je obzvláště preferována ve vodném prostředí, lze jí dobře eliminovat vznik rozsáhlých micelárních agregátů.

Při obou druzích rozpouštění je často dosaženo nerovnovážného kineticky zamrzlého stavu, kdy získáváme „zamrzlé“ micely, obzvláště má-li blok tvořící jádro micely vysokou teplotu skelného přechodu. Kineticky zamrzlý stav vzniká tak, že se v dobrém rozpouštědle rozpustí amfifilní kopolymer a převedením do horšího rozpouštědla vznikají micely. Tyto micely jsou ale natolik stabilní, že se jejich vlastnosti dále nemění změnou rozpouštědla, teploty, koncentrace ani iontové síly roztoku. Energie potřebná k vypuzení unimeru z micely je natolik vysoká, že tvoří takřka nepřekonatelnou aktivační bariéru. Kineticky zamrzlé micely je možné rozmělnit přidáním nízkomolekulárního surfaktantu, který pronikne do micely.<sup>3</sup>

### 1.5. Druhy a tvary micel

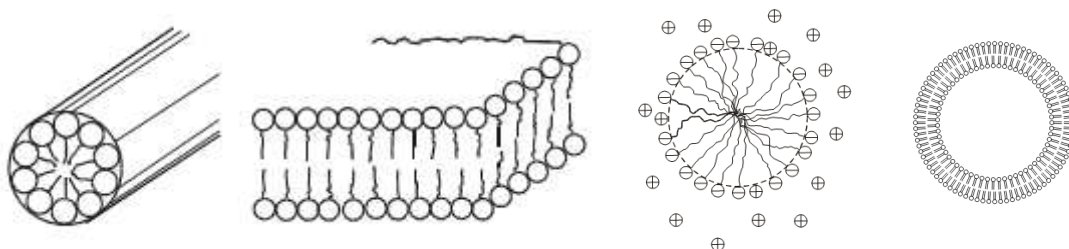
**Druhy** – Micely kopolymerů mohou být tvořeny monomerními jednotkami v lineárním nebo radiálním uspořádání. V tom nejjednodušším případě se diblokový kopolymer AB skládá ze dvou homopolymerů spojených konci. Rozšířením tohoto případu se dostáváme k triblokům ABA a BAB a poté k blokovému kopolymeru  $(AB)_n$ . Při radiálním uspořádání je nejjednodušší představou hvězdicový kopolymer, nebo také různoramenné kopolymery. Složitějšími případy blokových kopolymerů jsou například kopolymery cyklické, do tvaru H nebo hvězdy, víceramenné a palma nebo činka (Obrázek 3)...



**Obrázek 3:**<sup>1</sup> Druhy blokových kopolymerů tvořených dvěma různými monomerními jednotkami (zleva nahoře): 1 – hvězdicový, 2 – tvar H, 3 – palmovitý, (dole zleva): 4 – cyklický, 5 – činka

**Tvary** – Micely lineárních blokových kopolymerů jsou obvykle kulovitého tvaru. Takové micely ale nejsou jedinou vhodnou strukturou pro ochranu lyofobního jádra. Micely

cylindrické (válcové) jsou tyčinky s kruhovým průřezem, laminární micely jsou tvořeny dvouvrstvou. Jednou či více dvouvrstvami zakřivenými do kulové plochy jsou tvořeny vesikly (Obrázek 4). Existují ale i micely tvaru eliptického, tyčinkovitého, „crew-cut“ micely (micely s velmi malou tloušťkou micelárního obalu), květinové micely atd. Tvar micel závisí jak na tvaru původního kopolymeru, tak na koncentraci roztoku.<sup>4</sup>

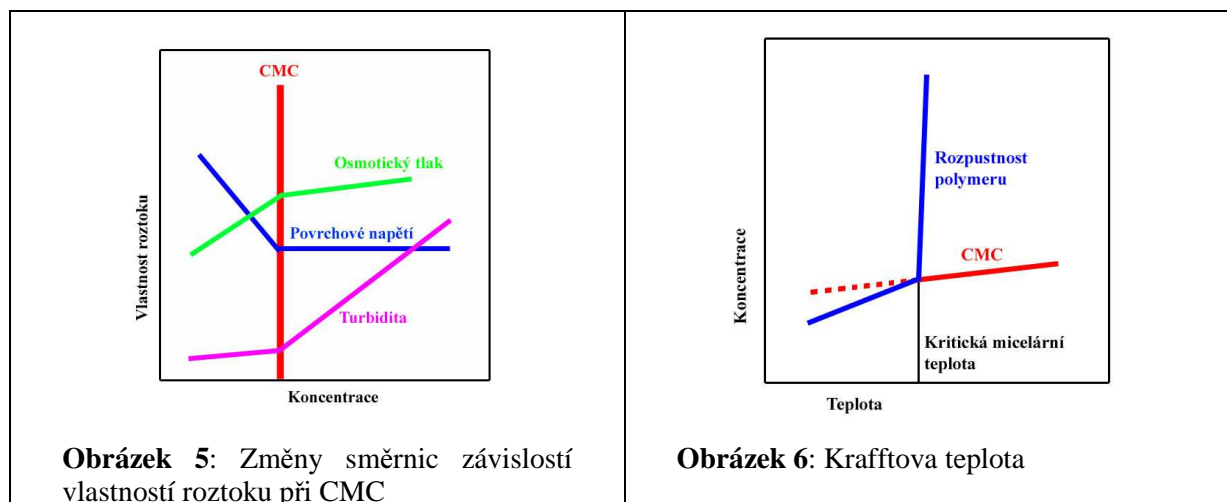


**Obrázek 4:**<sup>4</sup> Tvary micel (zleva):  
1 – cylindrický, 2 – lamela, 3 – kulovitá micela, 4 – vesikula

## 1.6. Charakteristické veličiny micel

**Rovnovážná konstanta systému unimery – micely** – Při rozpuštění kopolymeru a tvorbě micel dochází k ustavení rovnovážného stavu charakterizovaného rovnovážnou konstantou. Často ovšem dochází k vytvoření „zamrzlých“ micel, při tomto stavu nedochází k ustavení rovnováhy.

**Kritická micelární koncentrace (CMC)** – nejnižší koncentrace polymeru v roztoku, při které se již tvoří micely. Při této koncentraci se z pravého roztoku polymerů stává roztok koloidní a závislost osmotického tlaku (a jiných koligativních vlastností) mění svou směrnici (Obrázek 5) – z unimerů se stávají micely. Pokud je koncentrace polymeru nižší než kritická



micelární koncentrace, v roztoku se vyskytují pouze unimery, pokud je vyšší, v roztoku je rovnováha unimery – micely (pokud nedochází k tvorbě zamrzlých micel). Při výrazném překročení kritické micelární koncentrace se v roztoku vyskytují takřka pouze micely.<sup>1</sup>

**Kritická micelární teplota – CMT** – Krafftova teplota – teplota, při níž je koncentrace nasyceného roztoku polymeru (rozpuštnost polymeru) rovna kritické micelární koncentraci (Obrázek 6). Před dosažením této teploty se v roztoku micely nevyskytují, po dosažení Krafftovy teploty rozpuštnost polymeru prudce vzrůstá díky tvorbě micel.<sup>4</sup>

**Molární hmotnost micely** – Hmotnost micel dělená jejich látkovým množstvím. Z homogenních kopolymerů zjistitelná např. pomocí statického rozptylu světla (SLS), viskozimetrie a fluorescenčních metod.

**Asociační číslo Z** – průměrný počet řetězců polymeru v micelle. Micelizaci je možné popsat jako uzavřenou asociaci a micely v roztoku vykazují velkou dávku uniformity. Nejpravděpodobnější hodnota asociačního čísla vychází z nejvhodnějšího povrchu micely – pokud je povrch příliš malý, není dostatečně „kryté“ hydrofobní jádro, pokud je naopak příliš velký, jádro nelze zaplnit dostatečným množstvím hydrofobních řetězců.

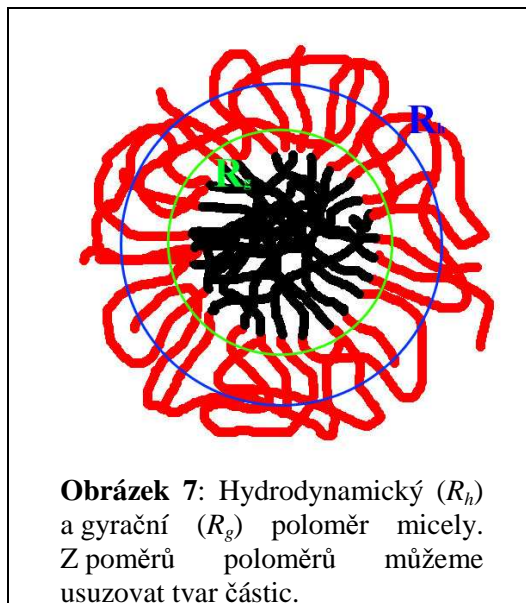
**Gyrační poloměr** – Gyrační poloměr (Obrázek 7) je vzdálenost od osy rotace, ve které by musela být soustředěna veškerá hmotnost micely, aby výsledný útvar (nekonečně tenká stěna duté koule) měl stejný moment setrvačnosti jako micela.<sup>5</sup> Rozdělíme-li micelu na velmi malé díly, je gyrační poloměr  $R_g$  definován jako

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i}}, \quad (1)$$

kde  $m_i$  je hmotnost objemového elementu  $i$  a  $r_i$  je vzdálenost objemového elementu  $i$  od osy rotace. Gyrační poloměr hustotně homogenní koule o poloměru  $R$  poté odpovídá vztahu  $R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R = 0,775R$ .<sup>4</sup>

## Hydrodynamický poloměr

Hydrodynamický poloměr (Obrázek 7) je poloměr hypotetické tuhé koule, která difunduje stejnou rychlostí jako micela. Pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) je změřen difúzní koeficient a z něj poté pomocí Stokesovy-Einsteinovy rovnice spočítán hydrodynamický poloměr  $R_H$  (viz vzorec 19).



## 1.7. Kinetika micelizace

Informace o kinetice micelizace můžeme získat metodami stop-flow, stejně jako „steady state“ (nukleární magnetická rezonance – NMR, elektronová spinová rezonance - ESR) nebo technikami tlakových či teplotních skoků.<sup>1</sup>

Podobně jako v případě nízkomolekulárních surfaktantů je u blokových kopolymerů nutné zohlednit všechny relaxační procesy micelárních systémů:<sup>7,8</sup> Rychlejší ustanování rovnováhy micely-unimery při konstantní koncentraci micel a pomalejší ustanování rovnováhy asociace-disociace doprovázené změnou koncentrace micel. Nezapomeňme ovšem, že nemusí být vždy dosaženo rovnovážného stavu, neboť systémy často tvoří zamrzlé micely.

Hybridizace micelárních systémů odpovídající výměně unimerů mezi dvěma micelárními populacemi tvořícími směsné micely je komplexním dějem řízeným parametry termodynamickými i kinetickými,<sup>1</sup> jako je struktura kopolymeru, molární hmotnost a složení. Výměna unimerů mezi systémy je dějem poháněným zvyšováním entropie při míchání dvou typů unimerů. Tento děj byl velmi intenzivně studován fluorescenčními technikami.<sup>9</sup>

## 1.8. Termodynamika micelizace

Micelizace v nevodném rozpouštědle je enthalpicky řízený proces.<sup>1</sup> Entropie systému při micelizaci klesá, což snižuje ochotu systému micelizovat. Řetězce kopolymerů jsou v micelle méně zbotnalé než volně v nevázaném stavu, je také zmenšeno množství možných konformací díky propojení bloků v mezifází micely jádro-obal. Pokles enthalpie vychází z výměny interakcí polymer/rozpouštědlo za interakce polymer/polymer

a rozpouštědlo/rozpouštědlo, které jsou energeticky výhodnější. Standardní enthalpie  $\Delta H^0$  a volná Gibbsova energie micelizace  $\Delta G^0$  mohou být zjednodušeně vypočítány z rovnic:

$$\Delta G^0 = RT \ln(CMC) \quad (2)$$

$$\Delta H^0 = R \frac{d \ln(CMC)}{d \frac{1}{T}}, \quad (3)$$

kde  $R$  je molární plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $CMC$  (kritická micelární koncentrace) je vyjádřena v jednotkách molárního zlomku. Při předpokladu nezávislosti enthalpie na teplotě platí

$$\ln(CMC) = \frac{\Delta H^0}{RT} + konst. \quad (4)$$

Jiná je situace při micelizaci ve vodném prostředí, a to jak pro hydrofobně-hydrofilní blokové kopolymery, tak pro nízkomolekulární surfaktanty. Zde je micelizace proces řízený entropicky. Tento jev je důsledkem hydrofobních interakcí a změn ve struktuře vody v blízkém okolí polymerních řetězců.<sup>10</sup>

## 1.9. Micelizace ve vodném prostředí

Micelizace ve vodném prostředí je oblastí perspektivní obzvláště díky svému možnému využití v technických a biomedicínských oblastech. První systematické studie produktů známého složení a vlastností přišly s rozvojem aniontové polymerizace.<sup>1</sup> Stejně jako nízkomolekulární surfaktanty mohou být blokové kopolymery rozděleny do tří skupin:

- Neiontové kopolymery – převážně kopolymery s bloky polyethylenoxidu (PEO)
- Aniontové kopolymery – kopolymery s bloky polyakrylové kyseliny (PAA) a polymethakrylové kyseliny (PMAA)
- Kopolymery obsahující kationtové nebo kationizovatelné monomerní jednotky – např. poly-2-vinylpyridin (P2VP), poly-4-vinylpyridin (P4VP)

### 1.9.1. Micelizace neiontových kopolymerů

Do tohoto typu kopolymerů řadíme převážně ty, které jako hydrofilní blok obsahují PEO a jako hydrofobní bloky polypropylenoxid (PPO), polybutylenoxid (PBO), polystyren (PS), polymethylmethakrylát (PMMA), polyestery atd. PEO má tu výhodu, že kromě toho, že jeho rozpustnost lze ovlivnit teplotou, je také netoxický a neimunogenní, což usnadňuje jeho biomedicínské uplatnění.<sup>1</sup>

Kopolymery PEO-PPO, případně PEO-PBO jsou mostem mezi klasickými nízkomolekulárními surfaktanty a polymerními surfaktanty. v závislosti na teplotě a koncentraci mohou tvořit pravé roztoky, micely různých tvarů a fyzikální gely. Tvoří sférické micely, kde jádro tvořené PPO je obklopeno tenkou vrstvou PEO a obalem flexibilních řetězců PEO. Také ale tvoří micely tyčinkovitého tvaru.<sup>11,12</sup>

Asociační číslo kopolymerů PS-PEO se zvyšuje s molární hmotností kopolymeru (při konstantním složení) a snižuje se s obsahem PEO při konstantní molární hmotnosti. Blok PS je silně hydrofobní, takže snižuje kritickou micelární koncentraci, avšak díky své vysoké teplotě skelného přechodu obvykle nedochází k ustavení rovnovážného stavu, ale k tvorbě zamrzlých micel se skelným jádrem micely.<sup>1</sup> S počtem PEO (při konstantním počtu PS) roste gyrační poloměr a hydrodynamický poloměr, pro nízké molární hmotnosti klesá agregační číslo. V případě vyšších molárních hmotností zůstává jeho hodnota takřka konstantní s počtem PEO, z čehož je možno usuzovat na tvorbu zamrzlých micel i při přípravě pomocí víceokrové dialýzy.<sup>13</sup>

### 1.9.2. Micelizace aniontových kopolymerů

Micely blokových kopolymerů s polyelektrolytickou slupkou jsou koloidní částice silně ovlivňované různými parametry, jako jsou stupeň disociace, pH, koncentrace solí, přítomnost ve vodě mísitelných rozpouštědel, polárních interakcí atd.<sup>1</sup> Micely vytvářejí jedinečný koloid, ve kterém mohou být polyelektrolytické vlastnosti studovány ve velkém rozmezí koncentrací. Obzvláště kopolymery s bloky PAA nebo PMAA byly studovány ve velkém rozsahu struktur i molárních hmotností, ve vodném prostředí i ve směsích voda/dioxan a voda/dimethylformamid (DMF).

Micely tohoto typu vykazují typické polyelektrolytické vlastnosti.<sup>14</sup> Bylo prokázáno prudké zvýšení hydrodynamického poloměru a elektroforetické pohyblivosti při pH 7, což odpovídá zvýšení disociace karboxylových skupin, když měníme pH z 5 na 10. Lze také poukázat na posunutí inflexního bodu na křivce této závislosti (pro homopolymer PMAA při pH 5 až pro PS-PMAA při pH 7), což by mohlo znamenat, že řetězce PMAA, obzvláště blízké jádru micely, vykazují snížené efektivní pH, než bylo pH použitého pufru. Stupeň disociace se snižuje od vnějších vrstev obalu k mezifázi jádro-obal.

Změnou pH rozpouštědla jsou ovlivňovány také velikost a tvar micel.<sup>15</sup> Při nízkém pH (okolo 2,5) tvoří PS-*b*-PAA klastry a naměřený gyrační poloměr je velmi velký. Okolo pH 3,5 je poloměr micel nejmenší, s postupným zvyšováním pH až k cca 8 se poloměr micel stále mírně zvyšuje. Vlivem deprotonizace karboxylových skupin a následnému elektrostatickému

odpuzování se velikost micel s dalším zvyšováním pH snižuje. Od pH cca 3,5 je poměr gyračního a hydrodynamického poloměru takřka konstantní (mezi 0,89 a 0,95), z čehož lze usuzovat na sférický tvar micel.

Také bylo ukázáno,<sup>16</sup> že při snižování poměru PAA/PS nebo zvyšování objemu solí se mění morfologie micel. Zprvu kulové částice byly nahrazeny tyčinkami, vesikly nebo dokonce komplexnějšími strukturami. Podobný efekt byl pozorován při změnách poměru voda/rozpouštědlo.

### **1.9.3. Micelizace kationtových amfifilních kopolymerů**

Oblastí micelizace kationtových kopolymerů se zabývá výrazně nižší množství publikací než aniontovými nebo neiontovými. První studie tohoto typu byly prováděny na blokových kopolymerech obsahujících bloky vinylpyridinu připravovaného sekvenční polymerizací.<sup>17</sup> Tento polymer může být přeměněn na kationtové látky rozpustné ve vodě a to kvarternizací polyvinylpyridinu (PQVP) nebo protonací při nízkém pH. Novější studie<sup>18,19,20,21</sup> se zabývaly micelizací blokových kopolymerů založených na aminomethakrylátu. Studie těchto typů kopolymerů byly prováděny ve vodě, methanolu nebo směsích těchto rozpouštědel.<sup>16,22</sup> V případě PS-PQ4VP bylo dosaženo „crew-cut“ micel při vysokém obsahu PS, pokud byly micely připraveny rozpuštěním v DMF a následnou dialýzou do vody. Nejvyšší asociační číslo PS-P4VP bylo zjištěno v methanolu, ve vodě je nižší, ale takřka stejné bez ohledu na přidání elektrolytu (KI). Hustota slupky je nejnižší ve vodě, kde se rozpínají řetězce PQ4VP, přidání elektrolytu (KI) tuto hustotu zvyšuje a snižuje hydrodynamický poloměr micely.

Rozpustnost blokových kopolymerů obsahujících terciární aminomethakrylové skupiny je výrazně ovlivnitelná změnami pH, teploty nebo iontové síly roztoku.<sup>1</sup>

### **1.9.4. Micelizace dvojité hydrofilních kopolymerů**

Dvojitě hydrofilní kopolymery se skládají ze dvou hydrofilních bloků. Každý z těchto bloků je rozpustný ve vodě, avšak má jiné chemické vlastnosti. Ve vodných roztocích se chovají jako unimery, stejně jako klasické polymery nebo polyelektrolyty, avšak jejich amfifilní vlastnosti (povrchové napětí, tvorba micel) se projeví až při vhodných podmínkách – jako je vhodná teplota, pH nebo iontová síla roztoku.<sup>1</sup> Micelizace může být také vyvolána komplexováním jednoho z bloků, elektrostatickou interakcí s opačně nabitým polymerem nebo nerozpustností jednoho z bloků v kovových derivátech. Nejčastěji

studovanými typy dvojitě hydrofilních kopolymerů jsou kopolymery obsahující alespoň jeden neiontový blok. Zde tvoří jeden z bloků obvykle PEO nebo polyvinylmethylether (PVME). Pokud jsou oba bloky neiontové, je tvorba micel obvykle vyvolána změnou teploty, pro kopolymery s iontovým a neiontovým blokem je stimulem micelizace obvykle změna pH nebo přidání elektrolytu.<sup>1</sup> Dalším typem studovaných kopolymerů jsou kopolymery obsahující aniontové nebo kationtové bloky, kde mohou být oba bloky stejného typu (aniontový/aniontový, kationtový/kationtový) nebo je jeden kationtový a druhý aniontový.

## **1.10. Micelizace blokových kopolymerů v nevodném prostředí**

Již v 80. letech minulého století bylo provedeno velké množství experimentů zabývajících se micelizací blokových kopolymerů v nevodném prostředí.<sup>23,24</sup> V pozdějších letech se micelizací v nevodném prostředí zabýval Hamley,<sup>25</sup> obzvláště kopolymery obsahujícími bloky se styrenem, methakryláty a dieny. Micelizace blokových kopolymerů v nevodném prostředí je proces řízený enthalpicky, jak již bylo zmíněno dříve. Hydrofobně-hydrofilní kopolymery tvoří tzv. reverzní micely – tedy micely opačné k micelám tvořeným ve vodném prostředí. Hydrofobně-hydrofobní blokové kopolymery tvoří micely v různých rozpouštědlech, jako jsou alkoholy nebo CO<sub>2</sub> v superkritickém stavu.

## **1.11. Micelizace hydrofobně hydrofilních blokových kopolymerů**

### **1.11.1. Micelizace v polárních nevodných rozpouštědlech**

Micelizace nízkomolekulárních surfaktantů v nevodných rozpouštědlech byla již studována, ovšem micelizaci blokových kopolymerů bylo věnováno velmi málo pozornosti. Přestože je známo, že PEO, PAA a PMAA jsou rozpustné v nevodných rozpouštědlech, jako jsou alkoholy, glykoly, N-methylformamid, formamid atd., jejich první studie byly publikovány až v roce 1990 Samiim a spol.<sup>26,27</sup> Tito autoři se zabývali chováním blokového kopolymeru PEO-PPO v různých formamidech a zjistili, že bod zákalu je vyšší ve formamidu než ve vodném prostředí. Dalšími studiemi,<sup>28,29</sup> zabývajících se PEO-PPO-PEO, bylo zjištěno, že micelizace v nevodném prostředí je endotermickou reakcí stejně jako ve vodném prostředí, avšak entropie a enthalpie micelizace ve formamidu jsou asi třikrát menší než odpovídající hodnoty ve vodném prostředí. Z naměřených hodnot bylo možné usoudit, že formamid je pro PEO-PPO-PEO lepším rozpouštědlem než voda.

### **1.11.2. Micelizace v nepolárních rozpouštědlech**

Hydrofobně-hydrofilní blokové kopolymery s částmi obsahujícími PAA, PMAA nebo PEO mohou v nepolárních rozpouštědlech tvořit takzvané reverzní micely, pokud je nepolární rozpouštědlo výběrovým rozpouštědlem pro hydrofobní blok kopolymeru. V posledním desetiletí bylo studováno obzvláště chování blokových ionomerů, jako jsou PS-PAA nebo PS-PMAA.<sup>16,30</sup> Tyto studie byly zaměřeny převážně na kopolymery obsahující dlouhé PS řetězce. Byly vytvořeny micely kulového tvaru s iontovým jádrem. Pohyblivost PS řetězců v obalu micely výrazně klesala s blízkostí k iontovému jádru a stejně tak se snižovala při zvětšování iontového jádra.

Při tvorbě reverzních micel s kopolymery obsahujícími segmenty PEO je třeba uvážit vliv krystalizace PEO v daném prostředí. Jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících tento děj je množství vody v závislosti na množství PEO. Tento parametr také ovlivňuje vlastnosti vytvořené micely i její tvar.

### **1.11.3. Micelizace hydrofobně-hydrofobních kopolymerů**

Při micelizaci hydrofobně-hydrofobních kopolymerů hraje hlavní roli interakce rozpouštědla s bloky kopolymeru. Při přípravě micel využíváme převážně směsí selektivních a společných rozpouštědel. Stejně tak velkou roli hraje teplota a její vliv na interakce mezi polymerem a rozpouštědlem, což ovlivňuje CMT a CMC a také asociační číslo micelizace při dané teplotě.<sup>31</sup> Bylo prokázáno snížení CMC se zvyšováním teploty při micelizaci polystyren-polyethylen/polypropylen (PS-PE/PP) v alkanech.<sup>31</sup> Při studiu těchto blokových kopolymerů s koncovou iniciační skupinou byly zjištěny různé typy micel – v závislosti na koncentraci. Koncová iniciační skupina výrazně ovlivňovala konečné micelární vlastnosti, čímž se prokázalo možné ovlivnění vlastností studovaných micel při fluorescenčním studiu.<sup>1</sup>

## 2. Komicelizace

Komicelizace je děj, při kterém micela nevzniká pouze z jedné látky, ale na jejíž tvorbě se podílí látek více. Nízkomolekulární surfaktanty jsou samy o sobě schopné tvořit micely – což je také charakterizováno např. kritickou micelární koncentrací. Jejich schopnost tvořit micely je silně závislá na iontové síle roztoku a přítomnosti jiných surfaktantů. V přítomnosti blokových kopolymerů schopných micelizace se tyto molekuly účastní stavby micel.

Hybnou silou tohoto děje jsou elektrostatické interakce mezi opačně nabitými skupinami, i když nesmíme zcela zanedbat hydrofobní interakce.<sup>32</sup> Pokud pracujeme s nenabitými kopolymery, je celý děj výrazně složitější, stejně jako odhad výsledných struktur. Nízkomolekulární surfaktanty dělíme na:

Aniontové	Stearan sodný	$C_{17}H_{35}COO^-Na^+$
	Dodecylsulfát sodný (SDS)	$C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$
Kationtové	Hexadecyltrimethylamonium bromid (HTAB)	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$
Amfoterní	Lecithin	$CH_2OCOC_{17}H_{35}$ $CHOCOC_{15}H_{31}$ $CH_2OPO_2O(CH_2)_2N^+(CH_3)_3$
Neutrální	Dodecylether tetraethylglykolu	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$

Při přidání surfaktantu ovlivňuje tento molekulovou hmotnost a velikost micely. Při studiu systému PS-b-PEO/SDS bylo zjištěno, že postupným přidáváním SDS narůstala frakce micel a současně se snižovala frakce micelárních klastrů a jiných micelárních agregátů.<sup>32</sup> To je možné vysvětlit zabudováváním iontů do systému, což potlačuje tendenci řetězce PEO tvořit micelární klastry.<sup>33,34</sup> Velikost samotných micel narůstá do určité kritické hodnoty a poté, co množství přidaného surfaktantu výrazně překročí svou kritickou micelární koncentraci, se kvůli vysokému osmotickému tlaku a repulzi surfaktantů opět zmenšuje.

Při interakci surfaktantů s blokovými kopolymery mohou teoreticky nastat tři situace:

- 1) Komicelizací kopolymeru a surfaktantu se vytvoří směsné micely
- 2) Proběhne samostatná micelizace blokového kopolymeru a surfaktantu
- 3) Micely blokového kopolymeru se rozloží kvůli interakci surfaktantu a micel.

Zabudovávání surfaktantů do jader micely je také možno využít pro ovlivnění povrchových vlastností micel a tvorbu kovových nanočástic.<sup>33</sup> Při micelizaci v nepolárním prostředí je možné kovové částice umístit do jádra micely koordinací, ale při micelizaci ve

vodném prostředí je jádro nepolární. Vodné prostředí pro micelizaci je ale velmi vhodné z hlediska životního prostředí a katalytických reakcí s vodou rozpustnými substráty. Přidáním iontových surfaktantů do vodného roztoku micel získáme micely, kde surfaktant pronikl do hydrofobního jádra a na jeho povrchu zůstaly polární části surfaktantů. Výměnou protiiontů surfaktantu ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  ...) nacházejících se ve slupce micely za kovové ionty získáme kovové nanočástice pokrývající jádro micely.

### 3. Techniky studia micel blokových kopolymerů

Pro zjišťování hydrodynamického poloměru používáme DLS, pro zjišťování gyračního poloměru a molekulové hmotnosti micely používáme SLS, pro pozorování tvaru micely můžeme využít transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) a pro posouzení např. kineticky zamrzlých stavů micely nukleární magnetickou rezonancí (NMR).

#### *Statický rozptyl světla – SLS*

Využívá závislosti intenzity rozptýleného světla na koncentraci roztoku a/nebo na úhlu měření.

Z výsledků získáváme molekulovou hmotnost a gyrační poloměr částic.

#### *Dynamický rozptyl světla – DLS*

Měří jemné fluktuace intenzity rozptýleného světla.

Z výsledků zjišťujeme difúzní koeficient a hydrodynamický poloměr částic.

### 3.1. Statický rozptyl světla - SLS

#### 3.1.1. Rayleighův rozptyl malých částic

##### 3.1.1.1. Plyny

Světlo jakožto elektromagnetické vlnění je rozptylováno látkami díky indukování elektrických dipólů. Tyto dipóly jsou indukovány polarizací malých částic, které mohou být brány jako bodové zdroje rozptýleného světla, pokud je jejich rozměr menší než dvacetina vlnové délky použitého světla a je-li jejich polarizovatelnost ve všech směrech stejná. Dipóly oscilují se stejnou frekvencí, jako je frekvence rozptylovaného světla.

Intenzita rozptýleného světla  $I_S$  závisí na polarizovatelnosti částic, vzdálenosti detektoru měřícího jeho intenzitu a vlnové délce primárního i rozptýleného záření:

$$\frac{I_S}{I_0} = \frac{1}{r^2} \frac{16\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 N, \quad (5)$$

kde  $I_0$  je intenzita původního paprsku,  $r$  je vzdálenost vzorku a detektoru,  $\alpha$  je polarizovatelnost vzorku a  $\lambda$  je vlnová délka záření. Intenzita rozptýleného světla je nepřímo úměrná čtvrté mocnině vlnové délky použitého záření. Tato závislost je tudíž velmi strmá a menší vlnové délky se rozptylují výrazně více než větší. To je jev dobře známý z každodenního pozorování modré oblohy nebo červeného západu slunce. Rozptýlené světlo má stejný kmitočet a vlnovou délku jako primární paprsek.

Intenzita rozptýleného světla je také závislá na molární hmotnosti částic. Indukované dipólové momenty se sčítají v jednotlivých segmentech rozptylující částice (např. na strukturních jednotkách polymerů) – intenzita rozptýleného světla tudíž není závislá na množství molekul, nýbrž polarizovaných částic – není tedy koligativní vlastností.

Při měření rozptylu světla velmi malých částic nezávisí intenzita rozptylu na úhlu pozorování.

### 3.1.1.2. Kapaliny

Při šíření elektromagnetické vlny prostředím se každá částice prostředí stává novým zdrojem šíření vlnění (Huygensův princip). V opticky homogenním prostředí (např. ideální krystal ...) tyto nově vzniklé vlny interferují tak, že nepozorujeme rozptyl a elektromagnetické vlnění se šíří původním směrem vlnění. Žádné prostředí ovšem není dokonale opticky homogenní, a proto vlivem hustotních fluktuací způsobených tepelným pohybem nebo koncentračních fluktuací rozpuštěných látek pozorujeme rozptyl světla o malé intenzitě. V kapalinách se na rozptyl světla díváme jako na nezávisle rozptylující objemové elementy. Intenzita rozptýleného záření ideálního roztoku závisí na optické konstantě  $K$ , koncentraci  $c$  a molární hmotnosti  $M$  rozpuštěné látky:

$$I_S \propto KcM \quad (6)$$

Optická konstanta  $K$  závisí na rozdílu polarizovatelnosti rozpouštědla a rozpuštěné látky. Je jí také možno definovat jako

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_L} n_{D,0}^2 \left( \frac{\partial n_D}{\partial c} \right)^2, \quad (7)$$

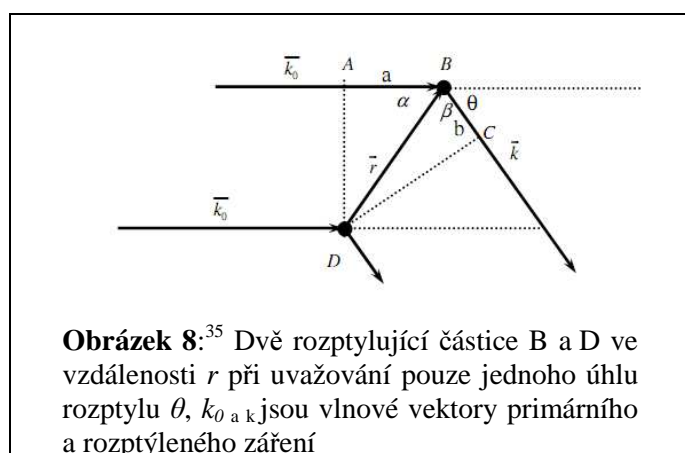
kde  $\lambda_0$  je vlnová délka primárního záření,  $n_{D,0}$  je index lomu rozpouštědla a  $\left(\frac{\partial n_D}{\partial c}\right)$  je inkrement indexu lomu.

Dále je třeba definovat Rayleighův poměr, který je absolutní intenzitou rozptýleného světla normalizovanou podle geometrie měření. Rayleighův poměr  $R$  můžeme zjistit měřením hodnoty intenzity rozptylu standardu (obvykle toluenu)  $I_T$  a intenzity rozptylu analytu (intenzita rozptylu vzorku  $I_{Vz}$  – intenzita rozptylu rozpouštědla  $I_R$ ):

$$R = \frac{I_{Vz} - I_R}{I_T} \frac{n_0^2}{n_T^2} R_T, \quad (8)$$

kde  $n_0$  je index lomu rozpouštědla a  $n_T$  je index lomu toluenu,  $R_T$  je Rayleighův poměr toluenu.

V případě mírně zředěných roztoků již nemůžeme uvažovat pouze fluktuace koncentrace, ale i interference rozptýleného světla od sousedních částic. Představme si nyní dvě částice (Obrázek 8).



Fázový rozdíl dvou původně rovnoběžných paprsků je nyní

$$\varphi = \frac{2\pi(a+b)}{\lambda}, \quad (9)$$

což je možné vyjádřit rozptylovým vektorem  $q$  jako

$$\varphi = -\vec{q} \cdot \vec{r}. \quad (10)$$

Rozptylový vektor v roztoku můžeme vyjádřit jako

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n_0 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda}. \quad (11)$$

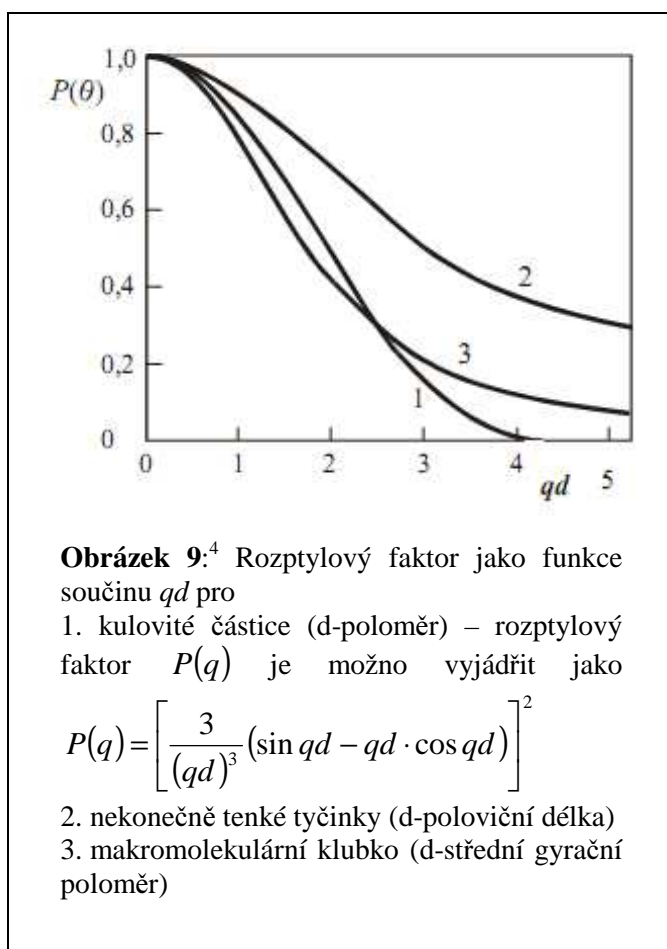
Tyto vztahy jsou odvozené pro jakékoliv dvě rozptylovací jádra. Mohou to být dvě částice v roztoku intermolekulárně interferující – pak mluvíme o strukturním faktoru – nebo to mohou být dva objemové elementy stejné molekuly – pak mluvíme o rozptylovém faktoru.<sup>35</sup>

Máme-li částice o rozměrech větších než dvacetina vlnové délky použitého světla, musíme počítat s interferencí světla na jednotlivých objemových elementech těchto částic. Rozptýlené světlo je poté zeslabené interferencí světelných vln přicházejících z různých částí těchto částic. Toto zeslabení je výrazně závislé na úhlu měření. Paprsky rozptýlené ve směru

dopadajícího záření (nulový úhel) nejsou touto interferencí zeslabené. Zeslabení na větších částicích charakterizujeme rozptylovým faktorem  $P(\theta)$  definovaným jako

$$P(\theta) = \frac{i_\theta}{i_0} = \frac{R(\theta)}{R(0)}, \quad (12)$$

kde  $i_\theta$  je skutečná intenzita rozptýleného záření a  $i_0$  je intenzita, kterou by vykazovaly malé částice. U malých částic je tedy rozptylový faktor roven 1. Ze závislosti rozptylového faktoru částic na úhlu pozorování nebo vlnové délce použitého světla lze odvodit tvar částice.



U větších částic lze vliv zeslabení interferencí eliminovat extrapolací měření na nulový úhel. Také je možné opět uvažovat rozptylový vektor, kterým přizpůsobujeme, jak velké charakteristické intramolekulové vzdálenosti „vidíme“. Stejnou intenzitu vykazují „malé“ částice pozorované s velkým rozptylovým vektorem a „velké“ částice pozorované s malým rozptylovým vektorem. Rozptylový vektor můžeme zvýšit zvětšením úhlu pozorování nebo snížením vlnové délky použitého světla.

Budeme-li mít roztok velmi zředěný, nemusíme uvažovat strukturní faktor, ale pouze rozptylový faktor. Jeho závislost bude mít poté tvar

$$P(q) = 1 - \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 + \dots, \quad (13)$$

kde  $\langle R_g^2 \rangle$  je střední kvadratická hodnota gyračního poloměru.

Termodynamická teorie fluktuací potom ukazuje, že absolutní intenzita rozptylu závisí na rozptylovém faktoru jako

$$\frac{Kc}{R} = \frac{1}{MP(q)} + 2A_2c + \dots, \quad (14)$$

kde  $k$  je optická konstanta,  $c$  je koncentrace roztoku,  $R$  je Rayleighův poměr roztoku,  $M$  je molární hmotnost rozpuštěné látky a  $P$  je rozptylový faktor roztoku. Ve vztahu (14) zanedbáváme další členy rozvoje, jelikož uvažujeme velmi zředěné roztoky. Dosazením vztahu (13) a následnou aproximací dostáváme Zimmovu rovnici

$$Kc/R = 1/M (1 + 1/3 \langle R_g^2 \rangle q^2) + 2A_2c. \quad (15)$$

Rozptylový faktor u větších částic (cca  $\lambda/2$ ) vykazuje také charakteristickou závislost, pro tuhé koule přichází první minimum v bodě  $qd=4,49$ . Z této závislosti je možné získat poloměr této koule.

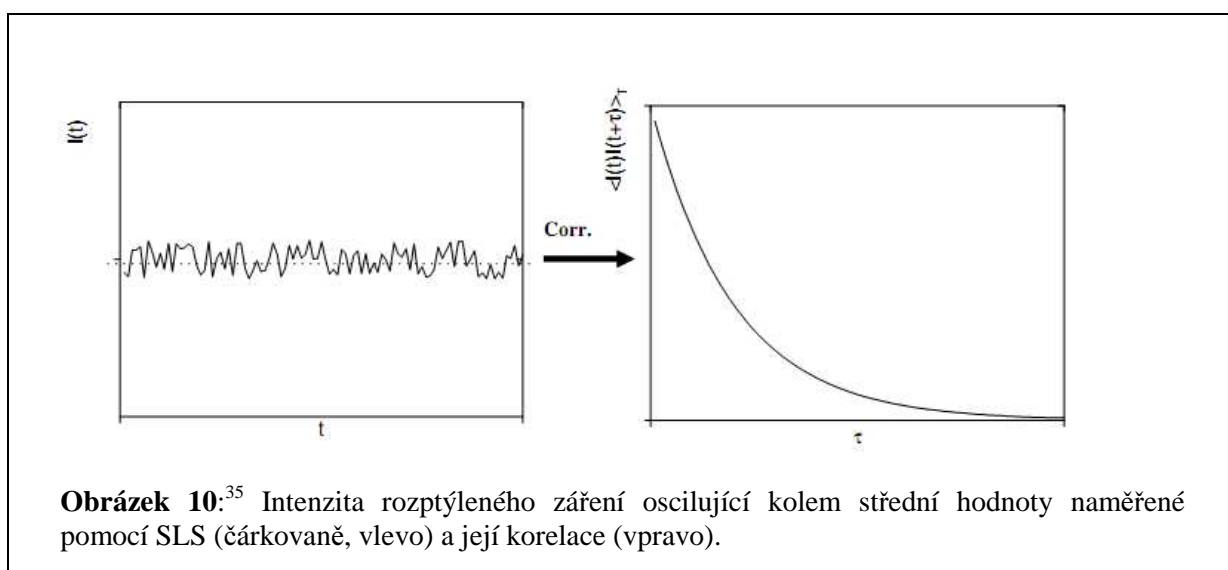
### 3.2. Dynamický rozptyl světla – DLS

Při měření dynamického rozptylu světla se nezanedbává Brownův pohyb – tepelně indukovaná difúze. Částice se náhodně pohybují prostorem a jejich pohyb je možné nazvat tzv. „náhodnou procházkou.“ Charakteristickým pro tento pohyb je to, že střední kvadratická hodnota odchylky polohy částic  $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$  je přímo úměrná době pohybu:

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = 6D_s t \quad (16)$$

kde  $D_s$  je difúzní koeficient. Brownův pohyb tedy způsobuje jemné fluktuace intenzity  $i(t, q)$  rozptýleného světla kolem střední hodnoty intenzity (měřené při SLS). Tato data jsou posléze zkorelována do časové autokorelační funkce (Obrázek 10):

$$g(\tau, q) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T i(t, q) i(t + \tau, q) dt. \quad (17)$$



Čím rychleji hodnota funkce  $g(\tau, q)$  s časem klesá, tím rychleji se mění fluktuační rozptýleného záření a tím rychleji se částice pohybují.

Autokorelační funkci získáme z experimentálních dat a poté jí proložíme funkci

$$g^{(2)}(\tau, q) = A \left[ 1 + \beta e^{-2Dq^2\tau} \right], \quad (18)$$

z čehož zjistíme difúzní koeficient částic  $D$  a poté pomocí Stokesovy-Einsteinovy rovnice i hydrodynamický poloměr:

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D}, \quad (19)$$

kde  $D$  je difúzní koeficient částice,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $\eta_0$  je viskozitní koeficient rozpoštědla.

### 3.3. Transmisní elektronová mikroskopie – TEM

Při práci se světelným mikroskopem narážíme na limity rozlišení částic vlnami světla. Viditelné světlo má vlnovou délku 400 – 700 nm, což neumožňuje v mikroskopu vidět skutečnou atomovou strukturu. Při využití korpuskulárně-vlnového charakteru elektronů získáváme výrazně kratší de Broglieho vlnovou délku, která také výrazně zvyšuje rozlišení výsledného obrazu. Elektronovým dělem se špičkou širokou pouze několik atomů (tvořeným např.  $\text{LaB}_6$ ) jsou pod vysokým napětím vystřelovány elektrony. Ty poté interagují s tenkou vrstvou měřeného vzorku na mřížce. Při průchodu elektrostatickým polem jsou elektrony odchylovány ze svého původního směru, a proto se místa s největší elektronovou hustotou v TEM jeví jako nejtmavší.

### 3.4. Nukleární magnetická rezonance - NMR

Jádra atomů s lichým počtem protonů nebo neutronů mají nenulový spin a při vložení do magnetického pole se orientují svými spiny rovnoběžně s magnetickým polem. Tato orientace může být paralelní (ve směru vloženého pole) nebo antiparalelní (proti směru pole). Paralelní orientace má mírně nižší energii. Pokud tato jádra ozáříme elektromagnetickým zářením o vhodné frekvenci, dojde k překlopení spinu – dochází k rezonanci. V praxi pro měření NMR používáme nejčastěji měření rezonančních frekvencí  $^1\text{H}$  nebo  $^{13}\text{C}$ . Magnetické pole v nejbližším okolí daného atomu ovšem není zcela shodné s magnetickým polem vloženým. Efektivní magnetické pole je od magnetického pole vloženého oslabené o hodnotu lokálního magnetického pole.<sup>36</sup>

Toto oslabení je při měření NMR vyjadřováno v jednotkách chemického posunu. Dle své pozice v molekule jsou jednotlivé atomy odstíněny od vloženého magnetického pole různou intenzitou. Jako standard je používán tetramethylsilan (TMS), vzdálenost signálu jádra od signálu TMS dělená frekvencí spektrometru je potom chemickým posunem  $\delta$  (v jednotkách ppm). Poměry ploch píků vzniklých měřením vzorku odpovídají poměru počtu daných chemicky ekvivalentních atomů přiřazených k těmto píkům. V případě  $^1\text{H}$  spektra jsou dále štěpeny spin-spinovou interakcí s vodíky na sousedních atomech a vytvářejí multiplety.

V případě využití  $^1\text{H}$  NMR spektra při zjišťování vlastností micel se využívá např. signálu jádra tvořeného PS, kdy jádro v zamrzlé micelle je ve skelném stavu, a proto je v takovém případě signál prakticky nezřetelný. Přidáváním surfaktantu můžeme zvýšit pohyblivost řetězců PS a tím i zvýšit viditelnost PS na NMR spektru. Další možností je pozorování ovlivnění spektra nízkomolekulárního surfaktantu, kde komicelizací získáváme výrazně širší píky než při pozorování samotného surfaktantu.<sup>32</sup>

## 4. Micelizace PS-*b*-PAA a komicelizace PS-*b*-PAA s nízkomolekulárními surfaktanty

### 4.1. Popis práce

#### Použitý materiál:

PS-*b*-PAA byl zakoupen od firmy Aldrich, molekulová hmotnost 8300 g/mol: 6200 g/mol PS (60 monomerních jednotek), 2100 g/mol PAA (30 monomerních jednotek), inkrement indexu lomu 0,228 l/mg. Inkrement indexu lomu byl spočítán jako hmotnostní průměr inkrementů indexu lomu bloků PS (0,257 l/mg) a PAA (0,142 l/mg).

Dodecylsulfát sodný ( $M=288,4$  g/mol) a hexadecyltrimethylamonium bromid ( $M=364,5$  g/mol) byly zakoupeny od firmy Sigma.

Látky byly použity bez dalšího přečišťování.

#### 4.1.1. Použité techniky micelizace:

*4.1.1.1. Pro přípravu micel PS-*b*-PAA byly použity dvě techniky:*

1) **Přímá dialýza:** 20,1 mg PS-*b*-PAA bylo třepáním rozpuštěno v 2x3ml 80% 1,4-dioxanu ve vodě. Po kapkách bylo za stálého míchání magnetickým míchadlem přidáno 6 ml vody a poté byl celý obsah přímou dialýzou převeden do 0,5 M vodného roztoku

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Takto byl získán bíle zakalený roztok. Ten byl poté na centrifuze odstředěn, přefiltrován skrz membránový mikrofiltr Acrodisc 0,45 μm a naředěn v poměrech 1:10 a 1:20 s pufrem z dialyzačního roztoku a připraven pro měření rozptylu světla.

2) **Postupná dialýza:** 30,1 mg PS-*b*-PAA bylo třepáním rozpuštěno v 10 ml 80% 1,4-dioxanu ve vodě. Roztok byl postupnou dialýzou převáděn do 60% roztoku 1,4-dioxanu, 40% roztoku, 20% roztoku a poté do vodného 0,5 M roztoku pufru Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Získaný roztok (10 ml) vykazoval namodralé zbarvení (koloidní roztok) a byl přefiltrován skrz membránový mikrofiltr a naředěn borátovým pufrem z dialyzačního roztoku v poměrech 1:10, 1:20, 1:40 a 1:80 pro měření rozptylu světla.

#### 4.1.1.2. Pro přípravu micel PS-*b*-PAA-SDS byly použity dvě techniky:

1) **Micelizace v borátovém pufre:** Byly připraveny roztoky 1,4-dioxanu dle následujícího složení

	Roztok 1	Roztok 2	Roztok 3	Roztok 4
1,4-dioxan (ml)	80	60	40	20
Voda (ml)	20	40		
0,5 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (ml)			60	80
SDS (mg)	76	152	232	308

30,3 mg PS-*b*-PAA bylo rozpuštěno v roztoku 1 a poté dialýzou převedeno postupně do roztoků 2, 3 a 4 a poté do roztoku pufru 0,5 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Takto byl získán bíle zakalený roztok. Pro měření rozptylu světla byl odstředěn na centrifuze a naředěn borátovým pufrem v poměru 1:20.

2) **Micelizace v neutrálním prostředí s přidáním pufru na konci micelizace:** Byly připraveny roztoky 1,4-dioxanu dle následujícího složení:

	Roztok 1	Roztok 2	Roztok 3	Roztok 4	Roztok 5
1,4-dioxan (ml)	80	60	40	20	
Voda (ml)	20	40	60		
0,5 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (ml)				80	100
SDS (mg)		294	292	288	288

30,3 mg PS-*b*-PAA bylo rozpuštěno v roztoku 1 a poté dialýzou převedeno postupně do roztoků 2, 3, 4 a 5. Roztok byl naředěn v poměrech 1:10, 1:20, 1:40 a 1:80, při měření rozptylu světla vykazoval příliš vysoký rozptyl, a proto byl znovu naředěn v poměru 1:100,

1:200, 1:400 a 1:800 s pufrem z dialyzačního roztoku. Takto byl připraven pro měření rozptylu světla.

Pro přidavek surfaktantu do systému zamrzlých micel byly připraveny roztoky hexadecyltrimethylamonium bromidu a SDS, každý o koncentraci 0,013 M.

## 4.2. Měření rozptylu světla

Přístroj pro měření rozptylu světla (ALV, Langen, Německo) se skládá z 22 mW He-Ne laseru s vlnovou délkou 632,8 nm, goniometru ALV CGS/8F, detektoru ALC High QE APD a korelátoru ALV 5000/EPP. Rozptyl světla byl měřen při teplotě 25°C.

Statický rozptyl světla byl vyhodnocen pomocí programu ALV Stat pomocí Guinerovy metody založené na vztahu:

$$\ln \frac{\Delta R_{\theta}(0)}{\Delta R_{\theta}(q)} = \frac{1}{3} R_g^2 q^2, \quad (20)$$

kde do grafu pro extrapolaci měření na nulový úhel a nulovou koncentraci vynášíme

$\ln \frac{Kc}{\Delta R(q)}$  proti  $q^2 + kc$ , kde  $K$  je optická konstanta,  $c$  je koncentrace roztoku,  $q$  je rozptylový

vektor,  $\Delta R$  je Rayleighův poměr (Rayleighův poměr vzorku – Rayleighův poměr rozpouštědla) a  $k$  je libovolná konstanta. Aproximace na nulový úhel byla proložena polynomem 3. stupně a aproximace na nulovou koncentraci byla proložena polynomem prvního stupně.

Dynamický rozptyl světla byl vyhodnocen pomocí Siegertovy rovnice a naměřené normalizované autokorelační funkce intenzity rozptýleného záření  $g^{(2)}(t)$ :

$$g^{(2)}(t) = 1 + \beta |g^{(1)}(t)|^2, \quad (21)$$

kde  $\beta$  je koherenční faktor a  $g^{(1)}(t)$  je autokorelační funkce elektrického pole.

Data byla proložena pomocí programu CONTIN, který poskytuje distribuci  $A(\tau)$  relaxačních časů  $\tau$ :

$$g^{(1)}(t) = \int_0^{\infty} A(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau. \quad (22)$$

Z autokorelační funkce a z ní získaného difúzního koeficientu je možné v případě monodisperzního roztoku zjistit hydrodynamický poloměr Stokesovou-Einsteinovou rovnicí (vzorec 19). Pro mírně polydisperzní roztoky využíváme kumulantový rozvoj druhého řádu:

$$\ln g^{(1)}(t) = -\Gamma_1 t + \frac{\Gamma_2}{2} t^2 \quad (23)$$

kde  $\Gamma_1$  a  $\Gamma_2$  jsou první a druhý moment distribuční funkce relaxačních časů. Difúzní koeficient  $D$  můžeme poté získat extrapolací z rovnice:

$$\frac{\Gamma_1(q, c)}{q^2} = D(1 + C\langle S^2 \rangle q^2 + k_D c), \quad (24)$$

kde  $q$  je rozptylový vektor,  $C$  je parametr zohledňující tvar, polydisperzitu a vnitřní dynamiku rozptylujících částic<sup>37</sup> a  $k_D$  je hydrodynamický viriální koeficient.

Pro vyhodnocení zastoupení jednotlivých velikostí micel byl použit zjednodušující předpoklad pokládající micely za tuhé koule.

Pro měření statického rozptylu světla byla intenzita rozptylu snímána v rozmezí 30° – 150° po krocích 2,5°. Autokorelační funkce byla měřena po dobu 10 s.

Pro měření hydrodynamického poloměru při postupném přidávání surfaktantu byl DLS měřen při 90°.

### 4.3. Transmisní elektronová mikroskopie - TEM

Pro TEM byl použit mikroskop Tecnai G2 Spirit Twin při napětí 120 kV. Malé množství roztoku bylo nastříkáno na měděnou mřížku pokrytou uhlíkovým filmem a necháno odpařit při pokojové teplotě. Vzorky byly pozorovány bez dalšího barvení, dostatečného rozlišení bylo docíleno použitím citlivého TEM CCD čipu (Morada, Olympus) a objektivu s úzkou clonovou štěrbinou (20 a 40  $\mu\text{m}$ ). Elektronové fotografie micel byly pořízeny RNDr. Miroslavem Šlufem Ph.D.

### 4.4. Nukleární magnetická rezonance – NMR

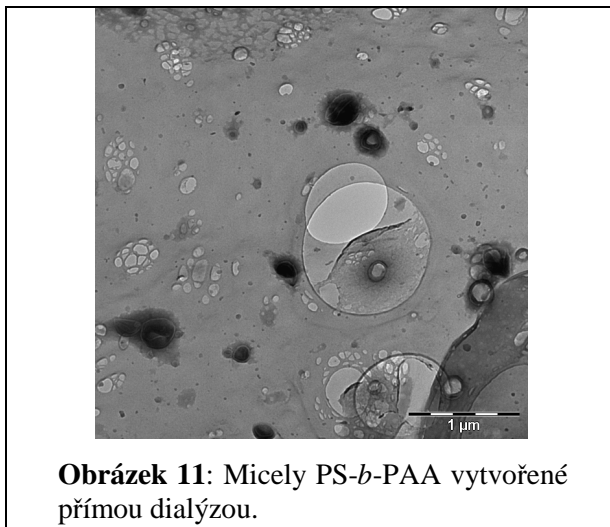
Spektrum  $^1\text{H}$  NMR bylo získáno na přístroji Varian 300 při 25°C. Spektrum naměřil RNDr. Miroslav Štěpánek Ph.D.

## 5. Výsledky a diskuze

### 5.1. Zamrzlé micely PS-*b*-PAA

#### 5.1.1. Micely vytvořené přímou dialýzou 80% roztoku 1,4-dioxanu do pufru

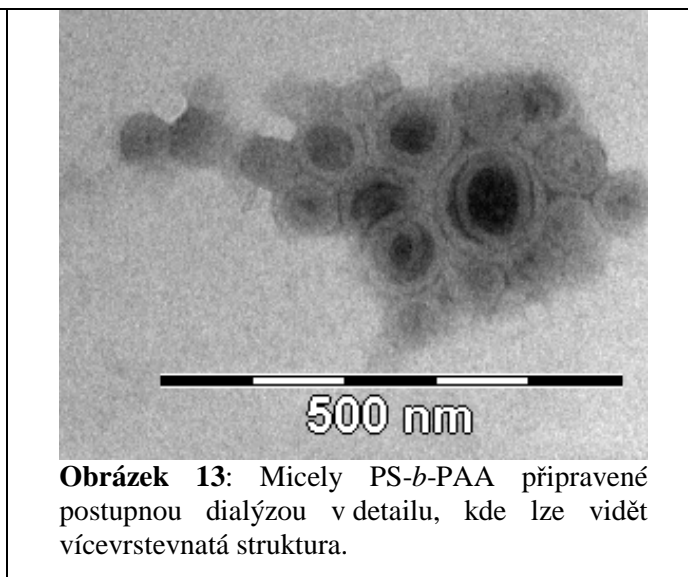
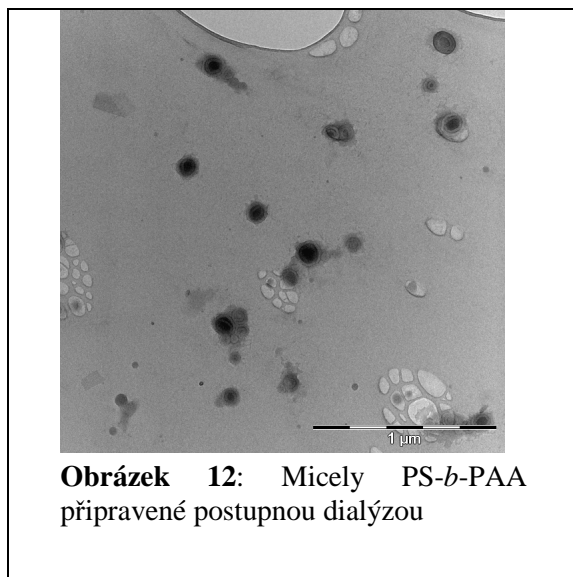
Ve vzorku jsem pozorovala částice o hydrodynamickém poloměru 420 nm a gyračním poloměru 247 nm. Z fotografií TEM jde vidět, že se jedná o částice nepravidelného tvaru a hustoty (Obrázek 11).



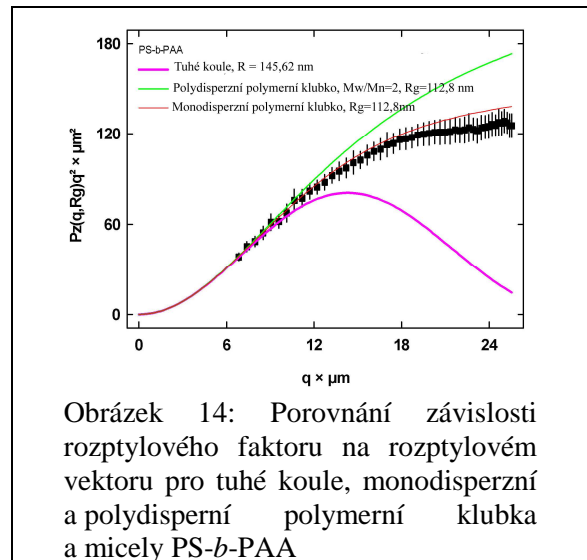
#### 5.1.2. Micely vytvořené postupnou dialýzou

Ve vzorku jsem pozorovala částice o hydrodynamickém poloměru 111 nm a gyračním poloměru 113 nm. Dle poměru

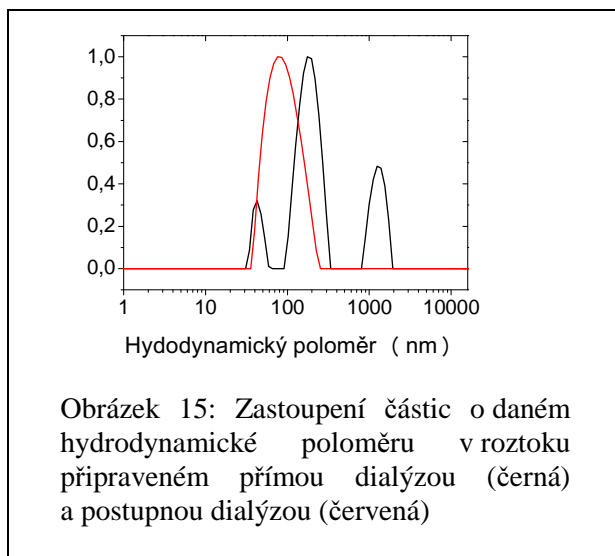
gyračního a hydrodynamického poloměru bychom mohli očekávat vesikulu, ovšem nedokonalá monodisperzita znemožňuje potvrzení tohoto předpokladu. Při porovnání rozptylového faktoru možných tvarů se získané micely velmi blízce blíží monodisperznímu polymernímu klubku (Obrázek 14). Z fotografií TEM (Obrázek 12, 13) je vidět, že micely tvoří vesikuly, avšak vícevrstevnaté.



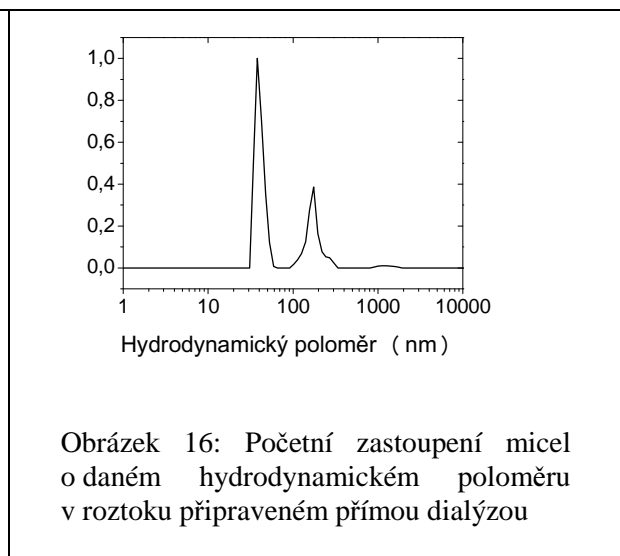
Při postupné dialýze jsem získala roztok micel s největším zastoupením micel o hydrodynamickém poloměru 90 nm. Při přímé dialýze jsem získala polydisperzní roztok micel s třemi druhy částic a hydrodynamickými poloměry cca 40, 180 a 1270 nm (Obrázek 15). Při nevážené distribuci mají největší zastoupení micely s poloměrem 180 nm (67%), ovšem při početně vážené distribuci (Obrázek 16) převládají nejmenší, 40nm micely, což se výrazně projeví v úhlové závislosti rozptylu světla, kde při uvažování pouze velkých úhlů „vidíme“ micely o gyračním poloměru 66 nm a při uvažování pouze malých úhlů „vidíme“ micely s gyračním poloměrem 212 nm (Obrázek 17). Tato aproximace nemůže podat přesné



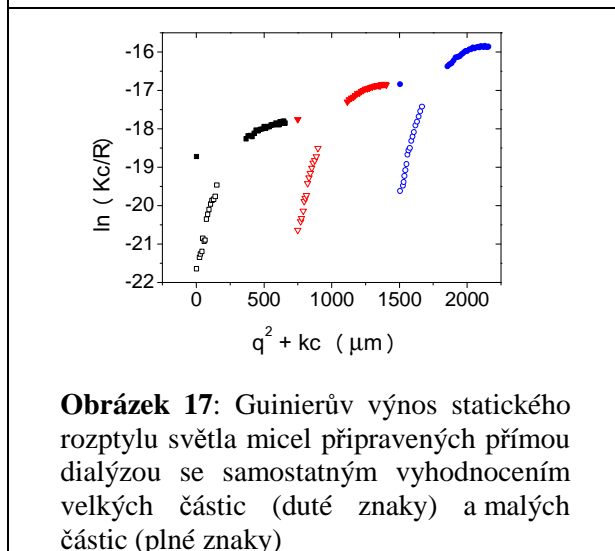
Obrázek 14: Porovnání závislosti rozptylového faktoru na rozptylovém vektoru pro tuhé koule, monodisperzní a polydisperzní polymerní klubka a micely PS-b-PAA



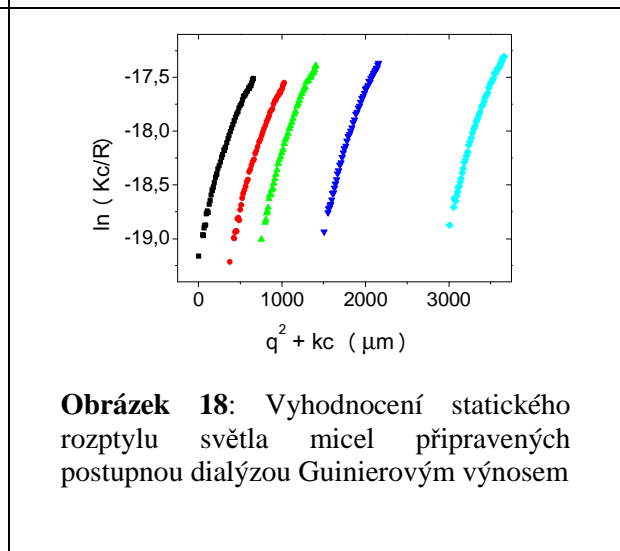
Obrázek 15: Zastoupení částic o daném hydrodynamickém poloměru v roztoku připraveném přímou dialýzou (černá) a postupnou dialýzou (červená)



Obrázek 16: Početní zastoupení micel o daném hydrodynamickém poloměru v roztoku připraveném přímou dialýzou



Obrázek 17: Guinierův výnos statického rozptylu světla micel připravených přímou dialýzou se samostatným vyhodnocením velkých částic (duté znaky) a malých částic (plné znaky)



Obrázek 18: Vyhodnocení statického rozptylu světla micel připravených postupnou dialýzou Guinierovým výnosem

výsledky, ovšem podporuje teorii o polydisperzním složení vytvořených micel. Z Guinierova výnosu (Obrázek 18) také vidíme výrazně monodisperznější charakter micel vytvořených postupnou dialýzou.

Při přímé dialýze se tvoří útvary nevhodné k dalšímu zpracování, zatímco postupnou dialýzou získáváme micely vhodné pro měření i další práci. Srovnání vlastností získaných micel je v tabulce 1.

	$R_{g(app)}/nm$	$R_h/nm$	$R_g/R_h$	$M_{w(app)}/\cdot 10^8$ (g/mol)	$D_{z(app)}/$ ( $\mu m^2/s$ )	$\langle S^2 \rangle (app) /$ $\cdot 10^{-2} \mu m^2$	$C \langle S^2 \rangle (app) /$ $\cdot 10^{-2} \mu m^2$
A	247	420	0,59	3,86	0,54	6,09	1,18
B	113	111	1,02	2,09	2,02	1,27	0,23

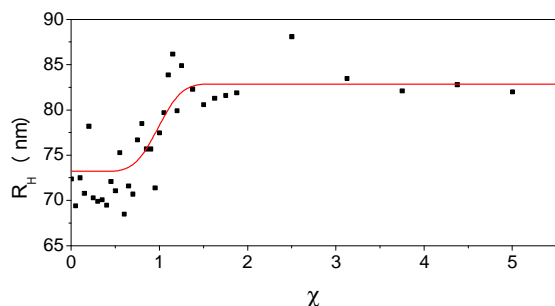
**Tabulka 1** – Srovnání vlastností micel získaných přímo (A) a postupnou dialýzou (B).  $R_{g(app)}$ -gyrační poloměr,  $R_h$ -hydrodynamický poloměr,  $R_g/R_h$  poměr gyračního a hydrodynamického poloměru,  $M_{w(app)}$ -molární hmotnost,  $D_{z(app)}$ -difúzní koeficient,  $\langle S^2 \rangle$ -střední kvadratický gyrační poloměr (získaný ze statického rozptylu světla),  $C \langle S^2 \rangle$  - střední kvadratický gyrační poloměr násobený konstantou získaný z dynamického rozptylu světla (viz vztah 24)

## 5.2. Vliv přidání surfaktantu na zamrzlé micely

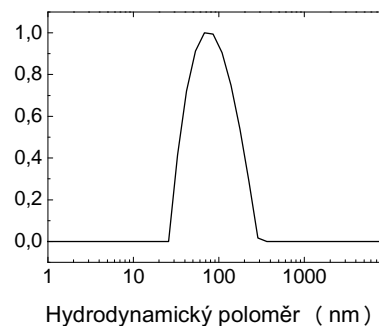
### 5.2.1. Dodecylsulfát sodný - SDS

Přidáváním SDS do systému zamrzlých micel docílíme zvětšení poloměru micel o asi 20%. V souladu se závěry skupiny Bronsteinové a spol.<sup>32</sup> poté, co koncentrace SDS dosáhne přibližně dvojnásobku koncentrace PAA skupin, již nedochází ke zvyšování hydrodynamického poloměru, ten si udržuje konstantní hodnotu cca 83 nm (Obrázek 19). Při podrobnějším prozkoumání vzniklých micel zjistíme, že nevznikají oddělené frakce micel různých velikostí, ale že velikost micel se pohybuje v rozmezí 30 – 290 nm (Obrázek 20). SDS se zabudovává do micelárního obalu a tím zhoršuje pohyblivost micely v roztoku.

Micela tak při měření DLS vykazuje větší hydrodynamický poloměr.



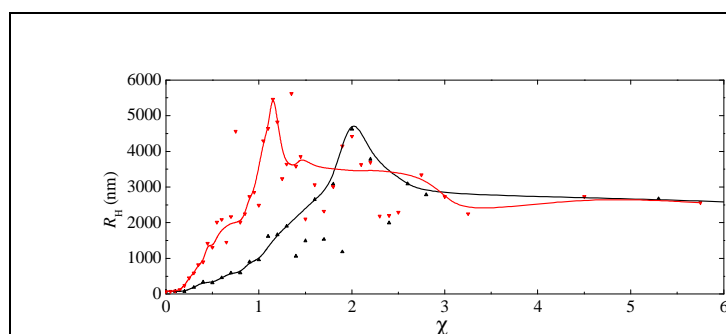
**Obrázek 19:** Závislost velikosti hydrodynamického poloměru micel na  $\chi$ , kde  $\chi = \frac{N_{SDS}}{N_{PAA}}$ .



**Obrázek 20:** Distribuce hydrodynamických poloměru v systému micel při přidavku SDS.

### 5.2.2. Hexadecyltrimethylamonium bromid - HTAB

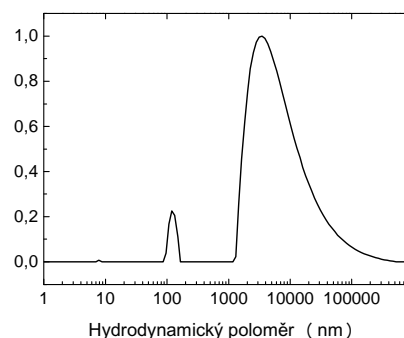
Při přidavku hexadecyltrimethylamonium bromidu ( $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$ ) do systému zamrzlých micel dochází ihned k prudkému zvýšení hydrodynamického poloměru micel. Mezi 100 – 200 % ekvivalence koncentrace hexadecyltrimethylamonium bromidu ke koncentraci PAA skupin jsou útvary nacházející se v roztoku největší – hydrodynamický poloměr je 3 – 5  $\mu m$ . Při přidavku 300 a více procent ekvivalentního množství hexadecyltrimethylamonium bromidu se velikost hydrodynamického poloměru ustálí na hodnotě asi 2,6  $\mu m$  (Obrázek 21). Při podrobnějším zkoumání rozložení velikostí částic



**Obrázek 21:** Závislost velikost micel na  $\chi$ , kde

$$\chi = \frac{N_{C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-}}{N_{PAA}} \quad \text{pro naředění PS-}b\text{-PAA}$$

v poměru 1:40 (červená) a 1:80 (černá), data byla proložena křivkou ukazující trend změny velikostí, avšak neopovídající matematicky vyjádřitelné funkci.



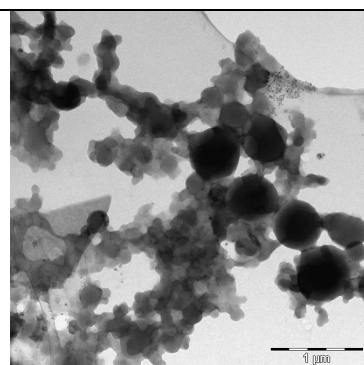
**Obrázek 22:** Distribuce velikostí micel při přidání výrazného nadbytku  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$ .

zjistíme, že při přidavku hexadecyltrimethylamonium bromidu v roztoku zůstává malá frakce mírně zvětšených původních micel, avšak velká frakce mnohomicelárních agregátů (Obrázek 22). Kationtový surfaktant zde způsobuje nerozpustnost polymeru v roztoku.

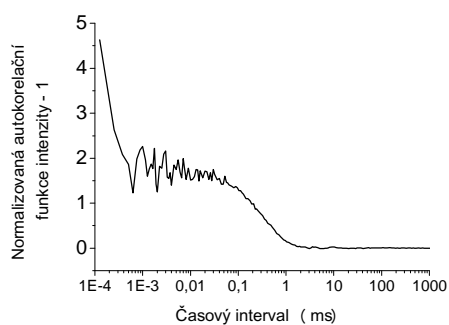
### 5.3. Micely připravené s roztokem SDS

#### 5.3.1. Micely připravené s roztokem SDS v pufru

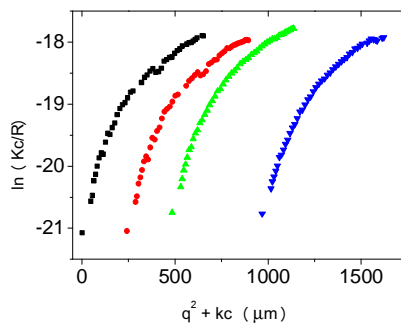
Přidáním pufru již v průběhu micelizace jsem získala zakalený roztok micel o hydrodynamickém poloměru 401 nm a gyračním poloměru 239 nm, který při pozorování TEM ukazuje několikanásobné micelární agregáty (Obrázek 23).



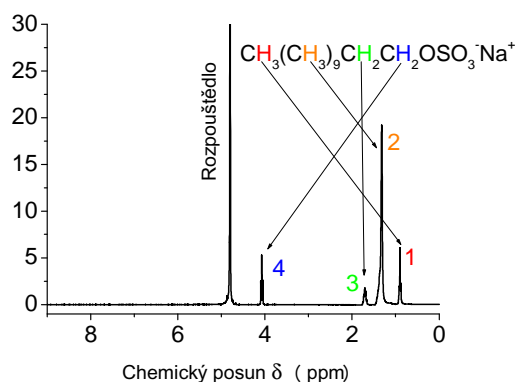
**Obrázek 23:** Vícemicelární agregáty v roztoku micel PS-*b*-PAA-SDS připravených v borátovém pufru.



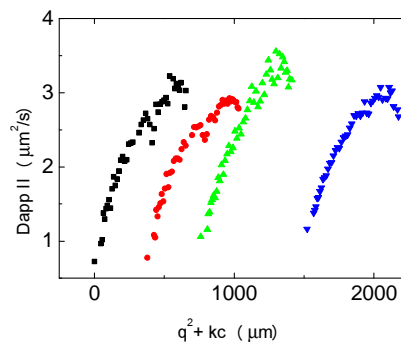
**Obrázek 24:** Normalizovaná autokorelační funkce měřená při 117,5°. Teoreticky by autokorelační funkce měla klesat od 1 do 0, vyšší hodnoty při velmi krátkých časových intervalech jsou způsobeny pomalou odezvou detektoru



**Obrázek 25:** Guinierův výnos statického rozptylu světla pro systém micel PS-*b*-PAA-SDS připravený postupnou dialýzou v neutrálním prostředí



**Obrázek 26:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum roztoku micel PS-*b*-PAA-SDS. Ze spektra je patrné, že PS jádro není vidět ( $\delta \approx 7-8$ ), tudíž do něj SDS pravděpodobně neproniká a nezvyšuje tak jeho pohyblivost



**Obrázek 27:** Výnos DLS dle rovnice kumulantů druhého řádu pro systém micel PS-*b*-PAA-SDS připravených v neutrálním prostředí

### 5.3.2. Micely připravené v roztoku SDS bez pufru

Micelizací PS-*b*-PAA v roztoku SDS jsem získala micely s gyračním poloměrem 206 nm a hydrodynamickým poloměrem 307 nm (Obrázky 24, 25 a 27).

Micelizací PS-*b*-PAA se surfaktantem SDS získáváme micely vhodné pro další zkoumání postupnou dialýzou v neutrálním prostředí, až v předposledním kroku dialýzy je přidáno prostředí borátového pufru.

Na základě studia spektra NMR (Obrázek 26) můžeme předpokládat, že SDS se při micelizaci s PS-*b*-PAA nezabudovává do jádra micely na rozdíl od PS-*b*-PEO,<sup>32-34</sup> jelikož na NMR spektru není zřetelný pás PS. SDS vniká do micelárního obalu a výrazně tak zvětšuje velikost micely.

	$R_{g(app)}/\text{nm}$	$R_h/\text{nm}$	$R_g/R_h$	$M_{w(app)}/\cdot 10^8$ (g/mol)	$D_{z(app)}/$ ( $\mu\text{m}^2/\text{s}$ )	$\langle S^2 \rangle_{(app)}/$ $\cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$	$C\langle S^2 \rangle_{(app)}/$ $\cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$
A	206	307	0,67	1,38	7,28	4,24	1,22
B	239	401	0,60	2,42	5,75	5,73	0,75

**Tabulka 2** – Srovnání vlastností micel získaných přímo (A) a postupnou dialýzou (B).  $R_{g(app)}$ -gyrační poloměr,  $R_h$ -hydrodynamický poloměr,  $R_g/R_h$  poměr gyračního a hydrodynamického poloměru,  $M_{w(app)}$ -molární hmotnost,  $D_{z(app)}$ -difúzní koeficient,  $\langle S^2 \rangle$ -střední kvadratický gyrační poloměr (získaný ze statického rozptylu světla),  $C\langle S^2 \rangle$  - střední kvadratický gyrační poloměr násobený konstantou získaný z dynamického rozptylu světla (viz vztah 24)

## 6. Závěr

Vodný roztok PS-*b*-PAA je možné připravit postupnou dialýzou PS-*b*-PAA z roztoku 1,4-dioxanu, při přímé dialýze dochází k tvorbě nepravidelných micel s gyračním poloměrem cca 250 nm a hydrodynamickým poloměrem 420 nm. Micely PS-*b*-PAA vytvořené postupnou dialýzou tvoří vícevrstevnaté vesikulární agregáty o hydrodynamickém i gyračním poloměru cca 110 nm.

Přídavkem aniontového sufraktantu (SDS) k systému zamrzlých micel PS-*b*-PAA dochází k nárůstu hydrodynamického poloměru micel o asi 20 %. Při přídavku kationtového surfaktantu (hexadecyltrimethylamonium bromidu) dochází ke srážení polymeru.

Komicelizaci PS-*b*-PAA s SDS je možné provádět v neutrálním prostředí, při micelizaci v prostředí borátového pufru dochází k tvorbě micel o hydrodynamickém poloměru 400 nm a gyračním poloměru 240 nm. Micelizace v neutrálním prostředí vede k tvorbě velkých nepravidelných micelárních agregátů (hydrodynamický poloměr 310 nm a gyrační poloměr 210 nm) a nevede ke zvýšení pohyblivosti PS jádra micely.

## 7. Použité zdroje

- (1) G. Riess, Micellization of block copolymers, *Progress in Polymer Science* 28, 2003, str. 1107 – 1170
- (2) P. Munk, Equilibrium and nonequilibrium polymer micelles; V: S.E. Webber, P. Munk, Z. Tuzar: Solvents and self-organization of polymer; NATO ASI series, serie E: applied sciences, vol. 327, Dordrecht - Kluwer Academic Publisher; 1996, str. 19-32
- (3) M. Jacquin, P. Muller, H. Cottet, R. Crooks, O. Théodoly, Controlling the melting of kinetically frozen poly(butyl acrylate-*b*-acrylic acid) micelles via addition of surfactant, *Langmuir*, 2007, 23, str. 9939-9948.
- (4) J. Pouchlý, Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2008
- (5) [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/motor/index.CS.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/motor/index.CS.html)
- (6) [www.silver-colloids.com/Papers/hydrodynamic-radius.pdf](http://www.silver-colloids.com/Papers/hydrodynamic-radius.pdf)
- (7) Z. Tuzar, P. Kratochvíl, Micelles of block and graft copolymers in solution, V: E. Matijevic, *Surface and colloid science*, vol. 15, New York, Plenum press, 1993, str. 1-83,
- (8) M.J. Kositzka, C. Bohne, T.A. Hatton, J.F. Holzwarth, Micellization dynamics of PEO-PPO-PEO block copolymers measured by stopped flow. *Progress in Polymer Science* 1999, str. 146 – 151
- (9) S.E. Weber, Use of fluorescence methods to characterize the interior of polymer micelles V: S.E. Webber, P. Munk, Z. Tuzar, Solvents and self-organization of polymer. NATO ASI series, serie E: applied sciences, vol. 327. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; 1996, str. 457–78
- (10) T. Liu, L.Z. Liu, B. Chu, Formation of amphiphilic block copolymer micelles in nonaqueous solution. V: P. Alexandridis, B. Lindman, *Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications*. Amsterdam: Elsevier; 2000, str. 115 - 149
- (11) M. Almgren, W. Brown, S. Hvidt, Self-aggregation and phase behavior of PEO-PPO-PEO block copolymers in aqueous solution, *Colloid Polymer Science* 1995, 273, str. 2-15
- (12) B. Chu, Z. Zhou, Physical chemistry of polyoxyalkylene block copolymer surfactants. V: V.M. Nace, *Nonionic surfactants: polyoxyalkylene block copolymers*. Surfactant science series 60, New York: Marcel Dekker; 1996. str. 67–143
- (13) A. Jada, G. Hurtrez, B. Siffert, G. Riess, Structure of polystyrene –block-poly(ethylene oxide) diblock copolymer micelles in water, *Macromolecular chemistry and physics* 1996, 197, str. 3697-3710
- (14) Z. Tuzar, K. Procházka, I. Zuzková, P. Munk, Some properties of polyelectrolyte micelles, *ASC Polymer Preprints*, 1993, 34, str. 1038-1039
- (15) L. Gao, L. Shi, W. Zhang, Y. An, X. Jiang, Expulsion of unimers from polystyrene-block-poly(acrylic acid) micelles, *Macromolecular chemistry and physics*, 2006, 207, str. 521-527
- (16) L. Zhang, k Khougaz, M. Moffitt, A. Eisenberg, Self assembly of block polyelectrolytes, V: P. Alexandridis, B. Lindman, *Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications*. Amsterdam: Elsevier; 2000. str. 87–114
- (17) J. Selb, Y. Gallot, Ionic block copolymers, V: I. Goodman, *Developments in block copolymers 2*. Amsterdam: Elsevier; 1985. str. 27–96
- (18) M. Save, S.P. Armes, Atom transfer radical polymerization of 2,3-dihydroxypropyl methacrylate, *Polymer Symposium, září 2001, Abstract PI07*
- (19) M. Schwarc, Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block copolymers, *Journal of American chemical society*, 1956, 78, str. 2656-2657
- (20) V. Bütün, M. Vamvakaki, N.C. Billingham, S.P. Armes, Synthesis and aqueous solution properties of novel neutral/acidic block copolymer, *Polymer* 2000, 41, str. 3173-3182
- (21) S. Liu, S.P. Armes, Recent advances in the synthesis of polymeric surfactants, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 2001, 6, str. 249-256
- (22) Z. Gao, S.K. Varshney, S. Wong, A. Eisenberg, Block copolymer crew-cut micelles in water, *Macromolecules*, 1994, 27, str. 7923-7927

- (23) G. Riess, G. Hurtez, P. Bahadur, Block copolymers, Encyklopedia of polymer science Wiley, 1985
- (24) C. Price, Colloidal properties of block copolymers, V: I. Goodman, Developments in block copolymers 1. London: Applied Science; 1982. str. 39–79.
- (25) I.W. Hamley, The physics of block copolymers, 4, Oxford science publication, 1998
- (26) A.A. Samii, B. Lindman, G. Karlson, Phase Behavior of some nonionic polymers in nonaqueous solvents, Progress in colloidal science 1990, 82, str. 280 – 284
- (27) A.A. Samii, G. Karlson, B. Lindman, Phase behavior of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) block copolymers in non-aqueous solution, Langmuir 1991, 7, str. 1076-1071
- (28) P. Alexandridis, L. Yang, Micellization of polyoxyalkylene block copolymers in formamide. Macromolecules 2000, 33, str. 3382-3391
- (29) L. Yang, P. Alexandridis, Polyoxyalkylene block copolymers in formamide-water mixed solvents: micelle formation and structure studied by SANS, Langmuir, 2000, 16, str. 4819-4829
- (30) M. Moffitt, L. Zhang, K. Khougaz, A. Eisenberg, Micellization of ionic block copolymers in three dimensions, V: S.E. Webber, P. Munk, Z. Tuzar, Solvents and self-organization of polymer. NATO ASI series, serie E: applied sciences, vol. 327. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; 1996. str. 53–72
- (31) J.R. Quintana, R.A. Salazar, I. Katime, Micelle formation and polyisobutylene solubilization by PS-poly(ethylene-co-butylene)-PS block copolymers. Macromolecular chemistry and physics, 1995, 196, str. 1625-1634
- (32) L.M. Bronstein, D.M. Chernyshov, E. Vorontsov, G.L. Timofeeva, L.V. Dubrovina, P.M. Valetsky, S. Kazakov, A.R. Khokhlov, Comicellization of polystyrene-block-poly(ethylene oxide) with cationic and anionic Surfactants in Aqueous Solutions: Indications and Limits, Journal of Physical chemistry, 2001, 105, str. 9077 – 9082
- (33) L.M. Bronstein, D.M. Chernyshov, G.L. Timofeeva, L.V. Dubrovina, P.M. Valetsky, A.R. Khokhlov, The hybrids of polystyrene-block-poly(ethylene oxide) micelles and sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions: Interaction with Rh ions and Rh nanoparticle formation, Journal of Colloid and interface science, 2000, 230, str. 140 – 149
- (34) L.M. Bronstein, D.M. Chernyshov, G.L. Timofeeva, L.V. Dubrovina, P.M. Valetsky, E.S. Obolonkova, A.R. Khokhlov, Interaction of polystyrene-block-poly(ethylene oxide) micelles with cationic surfactant in aqueous solutions. Metal colloid formation in hybrid systems, Langmuir, 2000, 16, str. 3626 – 3632
- (35) P.Lindner, T. Zemb, Neutrons, X-rays and Light: Scattering methods applied to soft condensed matter, Eds. Elsevier, Amsterdam, 2002
- (36) J. McMurry, Organická chemie, VUTIUM 2007, 1. vydání
- (37) M. Štěpánek, P. Košovan, K. Procházka, M. Janata, M. Netopilík, J. Pleštil, M. Šlouf – Self-assembly of poly(4-methylstyrene)-g-poly(methacrylic acid) graft copolymer in selective solvents for Grafts: Scattering and molecular dynamics simulation study, Langmuir, DOI:10.1021/1a1001682