

Politechnika Śląska w Gliwicach  
Wydział Chemiczny  
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej  
i Petrochemii

Synthos S.A  
Dział Badań i Rozwoju

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

mgr inż. Dariusz Tercki

**Synteza innowacyjnych funkcjonalizowanych  
nanokompozytów styrenowo-butadienowych metodą  
polimeryzacji w emulsji Pickeringa**

Promotor pracy:

**prof. dr hab. inż. Beata Orlińska**

Promotor pomocniczy pracy:

**dr hab. inż. Marcin Sajdak**

Opiekun ze strony przedsiębiorcy:

**dr inż. Dominika Słotwińska**

**Gliwice 2023**

*Pragnę serdecznie podziękować  
Dyrektorowi R&D dr inż. Dominice Slotwińskiej  
za umożliwienie prowadzenia badań, jak również za wsparcie  
w dążeniu do ciągłego rozwoju naukowego.*

*Składam serdeczne podziękowania moim promotorom  
prof. dr hab. inż. Beacie Orlińskiej i dr hab. inż. Marcinowi Sajdakowi  
za opiekę merytoryczną oraz cenne uwagi i sugestie.*

*Pragnę serdecznie podziękować mojej Rodzinie,  
która zawsze wspierała mnie w dążeniu do założonych celów.*



**Politechnika  
Śląska**



**UCZELNIA  
BADAWCZA**  
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

*Niniejszą rozprawę doktorską przygotowano w ramach zrealizowanego doktoratu  
wdrożeniowego na Politechnice Śląskiej i w Synthos S.A.*

**PRACA JEST OBJĘTA TAJEMNICĄ  
PRZEDSIĘBIORSTWA OD STRONY 38**



## **Spis treści**

---

### Spis treści

<b>Spis treści .....</b>	<b>4</b>
<b>Spis stosowanych skrótów .....</b>	<b>7</b>
<b>Rozdział 1: Wstęp.....</b>	<b>8</b>
<b>Rozdział 2: Część literaturowa .....</b>	<b>12</b>
2.1 Polimeryzacja emulsyjna – zastosowanie w przemyśle .....	12
2.2 Elementy polimeryzacji emulsyjnej stabilizowanej surfaktantami .....	14
2.2.1 Faza podstawowa .....	14
2.2.2 Monomery podstawowe .....	15
2.2.3 Monomery funkcjonalizujące.....	15
2.2.4 Emulgatory .....	17
2.2.5 Inicjatory .....	19
2.2.6 Bufory, oraz związki chelatujące metale ciężkie .....	22
2.2.7 Regulatory ciężaru cząsteczkowego .....	23
2.3 Mechanizm klasycznej wolnorodnikowej polimeryzacji emulsyjnej.....	25
2.3.1 Mechanizm polimeryzacji emulsyjnej .....	26
2.4 Polimeryzacja w emulsji Pickeringa .....	31
2.4.1 Cząstki stałe stosowane w stabilizacji emulsji Pickeringa.....	31
2.4.2 Cząstki nieorganiczne stosowane w stabilizacji emulsji Pickeringa.....	33
2.4.3 Cząstki organiczne stosowane w stabilizacji emulsji Pickeringa .....	36
<b>Rozdział 3: Część eksperymentalna .....</b>	<b>38</b>
3.1 Surowce .....	38
3.2 Metody analityczne .....	39
3.3 Charakterystyka krzemionek koloidalnych .....	42
3.4 Procedury polimeryzacji – polimeryzacja periodyczna .....	47

3.5	Procedury polimeryzacji – polimeryzacja półciągła .....	51
3.6	Procedury polimeryzacji – skala pilotowa .....	52
<b>Rozdział 4: Omówienie wyników .....</b>		<b>54</b>
4.1	Cel i zakres pracy .....	54
4.2	Wpływ kationowej soli azonijatora AAPH na anionową krzemionkę koloidalną Levasil CC-301 i Levasil CC 401 .....	55
4.3	Wpływ parametrów procesowych na przebieg polimeryzacji styrenu w emulsji Pickeringa.....	60
4.3.1	Wpływ parametrów procesowych na szybkość polimeryzacji w emulsji Pickeringa w obecności krzemionki koloidalnej o średnicy cząstek 12 nm .....	61
4.3.2	Charakterystyka lateksów otrzymanych w emulsji Pickeringa w obecności krzemionki koloidalnej o średnicy cząstek 12 nm .....	63
4.3.3	Wpływ stężenia krzemionki koloidalnej o średnicy 7 nm na przebieg polimeryzacji w emulsji Pickeringa.....	74
4.3.4	Charakterystyka lateksów otrzymanych w emulsji Pickeringa w obecności krzemionki koloidalnej o średnicy cząstek 7 nm .....	76
4.3.5	Polimeryzacja styrenu w obecności 7 nm krzemionki koloidalnej inicjowanej nadsiarczanem sodu.....	91
4.4	Wnioski z eksperymentów badania wpływu parametrów procesowych na przebieg polimeryzacji styrenu w emulsji Pickeringa .....	95
4.5	Funkcjonalizacja <i>in-chain</i> lateksu otrzymanego w polimeryzacji emulsyjnej Pickeringa.....	98
4.6	Charakterystyka otrzymanych lateksów polistyrenowych funkcjonalizowanych chlorowodorkiem winyloimidazolu (Vi).....	100
4.7	Charakterystyka otrzymanych lateksów polistyrenowych funkcjonalizowanych chlorowodorkiem metakrylanu aminoetylu (AEM).....	107
4.8	Charakterystyka otrzymanych lateksów polistyrenowych funkcjonalizowanych metakrylanem sulfobetainy (SBMA).....	115
4.9	Charakterystyka otrzymanych lateksów polistyrenowych funkcjonalizowanych akrylamidem (AM).....	120

4.10	Charakterystyka otrzymanych lateksów polistyrenowych funkcjonalizowanych <i>N</i> -winyloformamidem (NVF).....	126
4.11	Podsumowanie eksperymentów funkcjonalizacji in-chain wybranymi monomerami .....	132
4.12	Funkcjonalizowany lateks styrenowy i styrenowo-butadienowy: proces półciągły i skalowanie technologii.....	135
4.13	Polimeryzacja półciąгла lateksu funkcjonalizowanego NVF .....	136
4.14	Analiza obrazów otrzymanych w trakcie badania transmisyjnym mikroskopem elektronowym funkcjonalizowanych lateksów otrzymanych w technologii półciąglej .....	138
4.15	Polimeryzacja lateksu styrenowego i styrenowo-butadienowego funkcjonalizowanego <i>N</i> -winyloformamidem. Skalowanie procesu na instalacji pilotowej 10 l.....	144
<b>Rozdział 5: Podsumowanie i wnioski.....</b>		<b>160</b>
<b>Bibliografia .....</b>		<b>164</b>
<b>Spis tabel .....</b>		<b>173</b>
<b>Spis rysunków .....</b>		<b>175</b>
<b>Załączniki: analizy TGA.....</b>		<b>180</b>
<b>Dorobek naukowy .....</b>		<b>192</b>

## Spis stosowanych skrótów

---

- AA- ang. Acrylic acid (kwas akrylowy)
- AAPH-ang. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide)dihydrochloride (dichlorowodorek 2,2'-azobis(2-metylopropionamidyny)
- AEM-ang. Aminoethyl methacrylate (metakrylan aminoetylu)
- ABS- Akrylonitryl-co-Butadien-co-Styren
- AM-akrylamid
- BR- ang. Butyl rubber (kauczuk butylowy)
- CAGR- ang. Compound annual growth rate (skumulowany roczny wskaźnik wzrostu)
- CMC- ang. Critical micelle (micellar) concentration (krytyczne stężenie micelizacji)
- DAAM- ang. Diacetone acrylamide (akrylamid diacetonu)
- DLS- ang. Dynamic light scattering (dynamiczne rozpraszanie światła)
- DSC- ang. Differential scanning calorimetry (skaningowa kalorymetria różnicowa)
- EDLC-ang. Electric double-layer capacitor (elektryczny kondensator dwuwarstwowy)
- EDTA-ang. Ethylenediaminetetraacetic acid (kwas etylenodiaminotetraoctowy)
- HEMA-ang. Hydroxyethyl methacrylate (metakrylan 2-hydroksyetylu)
- HLB- ang. Hydrophilic lipophilic balance (balans hydrofilowo-lipofilowy)
- GLDA-ang. L-glutamic acid *N,N*-diacetic acid (glutaminian *N,N* dioctowy)
- IA- ang. Itaconic acid (kwas itakonowy)
- KA- kwas akrylowy
- KER- kauczuk erytrenowy
- MA- ang. Methacrylic acid (kwas metakrylowy)
- MTTF- minimalna temperatura tworzenia filmu
- NaPS- ang. Natrium persulfate (nadsiarczan sodu)
- NMR- ang. Nuclear magnetic resonance spectroscopy (spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego)
- SBMA- ang. Sulfobetaine methacrylate (metakrylan sulfobetainy)
- SBR- ang. Styrene-co-Butadiene Rubber (kauczuk styrenowo-butadienowy)
- SVOC-ang. Semi-volatile organic compounds (półlotne związki organiczne)
- TGA-ang. Thermogravimetric analysis (analiza termograwimetryczna)
- O/W- olej/woda
- UV- ang. Ultraviolet (promieniowanie ultrafioletowe)
- UV-VIS-ang. UV-visible spectroscopy (Spektroskopia UV-VIS)
- VP- ang. Vinylpyridine (winylopirydyna)
- W/O- woda/olej
- Vi- ang. Vinylimidazole (winyloimidazol)
- VOC- ang. Volatile Organic Compounds (lotne związki organiczne)

## Rozdział 1: Wstęp

---

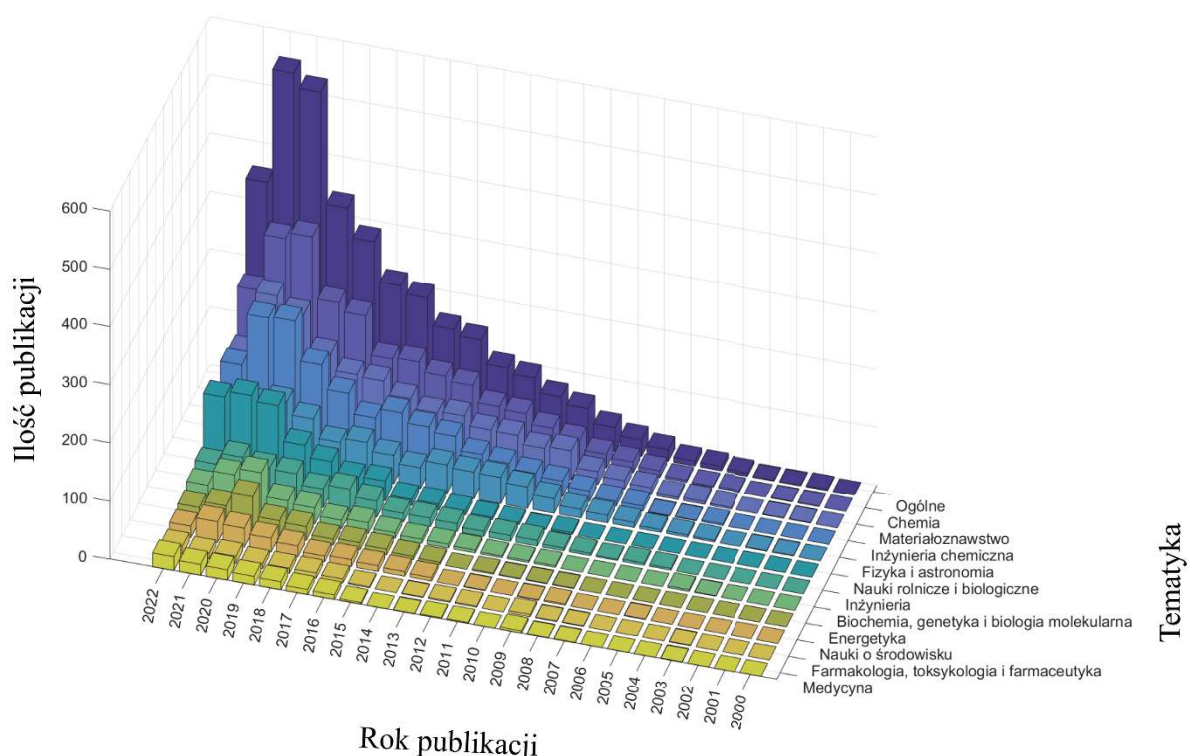
Polimery emulsyjne są często stosowane w wielu różnych gałęziach szeroko pojętego przemysłu powłokowego. Tak szerokie ich zastosowanie dodatkowo wpływa na ciągły rozwój metod syntezy polimerów emulsyjnych w kierunku otrzymania możliwie najbardziej przyjaznego dla środowiska polimeru przy zachowaniu lub poprawieniu dotychczasowej ich funkcjonalności. Producenci konkurują z sobą w tworzeniu formuł, które w swoim składzie są wolne od substancji szkodliwych takich jak formaldehyd, lub innych związków wchodzących w skład tzw. lotnych związków organicznych (Ibrahim, 2022). Jednocześnie kładzie się nacisk na coraz większy udział monomerów i substancji pomocniczych pochodzenia biologicznego, które charakteryzują się wysoką zawartością węgla C14. Skumulowany roczny wskaźnik wzrostu (CAGR ang. Compound annual growth rate) dla polimerów emulsyjnych otrzymanych z surowców opartych o komponenty pochodzenia biologicznego założony dla okresu 2020-2030 wynosi 8% (Transparency Market Research, 2021). Zrównoważony rozwój stanowi więc jedno z głównych kryteriów konkurencyjności na wspomnianym rynku.

Całkowite, lub częściowe zastąpienie monomerów surowcami pochodzenia biologicznego jest jedną z dróg, które umożliwiają tworzenie materiałów przyjaznych środowisku. Inną lub komplementarną ścieżką jest redukcja masy polimeru w gotowym produkcie poprzez wprowadzenie funkcjonalnych materiałów nieorganicznych do kompozycji. Redukcja części organicznej nie tylko może obniżyć negatywny wpływ na środowisko poprzez ograniczenie ilości surowców petrochemicznych użytych do otrzymania materiału, ale również może wyraźnie zredukować obieg mikroplastiku w środowisku. Istotnym problemem we wprowadzaniu materiałów nieorganicznych jest wielkość cząstek substancji nieorganicznej oraz ich skład chemiczny. Polimery o wysokiej zawartości wypełniaczy mogą charakteryzować się obniżonymi parametrami mechanicznymi (Gradin, 1996), a przy określonym poziomie wypełniacza może ujawnić się niepożądany efekt w postaci nadmiernej kruchości kompozytu (Siraj, 2022). Ponadto w klasycznych polimerach emulsyjnych stosowane są substancje pomocnicze w postaci emulgatorów i środków odpieniających, które cechują się różną trwałością i różnym wpływem na środowisko.

Uwzględniając niejednokrotnie negatywny efekt emulgatorów i środków odpieniających na własności przetwórcze polimerów emulsyjnych połączenie stabilizacji

i wypełnienia kompozycji nanocząsteczkami nieorganicznymi jawi się jako atrakcyjna alternatywa w odniesieniu do klasycznych układów emulsyjnych. Połączenie stabilizacji cząstek polimeru i wysokiego wypełnienia całości kompozycji ze znaczną redukcją części petrochemicznej jest możliwe poprzez polimeryzacje w emulsji Pickeringa. Emulsje Pickeringa to układy dyspersyjne, w których stabilizatorami są cząstki stałe przylegające do powierzchni stabilizowanych cząstek (Ortiz, 2020). Polimeryzacja w emulsji Pickeringa umożliwia połączenie możliwości stabilizacji i polimeryzacji monomerów nierozpuszczalnych w fazie ciągłej w obecności nanocząstek organicznych lub nieorganicznych (Bon, 2015). Interesującym przykładem stabilizatora emulsji Pickeringa są nanocząstki krzemionki koloidalnej (Gao, 2022), które posiadają interesujące właściwości zarówno pod względem wpływu na środowisko oraz na potencjalne własności aplikacyjne. Nanocząstki zdeponowane na cząstkach polimeru w wyniku polimeryzacji w emulsji Pickeringa cechują się mniejszym negatywnym wpływem na własności powłokotwórcze w porównaniu do klasycznych polimerów emulsyjnych, do których dodano te same nanocząstki (Fielding, 2011). Ponadto otrzymany nanokompozyt może cechować się własnościami samoograniczającymi palenie matrycy polimerowej (Zhao, 2022). Krzemionka koloidalna jest surowcem powszechnie dostępnym na rynku, a obecnie opracowywane są nowe metody otrzymywania krzemionki koloidalnej, które są bardziej przyjazne dla środowiska (Hu, 2018; Karande, 2021). Obecny trend i wyzwania jakie stawiane są polimerom w tym polimerom emulsyjnym otwierają nowe możliwości układom opartym o polimeryzacje w emulsji Pickeringa. Rosnąca ilość publikacji dotyczących emulsji Pickeringa jest jednym z indykatorów potwierdzających omawiany trend w zakresie nowych metod stabilizacji układów emulsyjnych wolnych od surfaktantów. Wyraźny wzrost ilości publikacji zaobserwowano na przestrzeni ostatnich 10 lat dotyczących właśnie wykorzystania emulsji Pickeringa w wielu dziedzinach, a w szczególności w chemii, materiałoznawstwie, inżynierii, lub naukach biologicznych, co zaprezentowano na rysunku 1. Odnosząc się do tematu pracy, zastosowanie polimeryzacji emulsyjnej Pickeringa do polimerów styrenowo-butadienowych nie było szeroko opisywane w literaturze i nie jest powszechnie stosowane w przemyśle polimerowym. Stanowi to niszę, która może otworzyć nowe możliwości dla kopolimerów styren-butadien przygotowywanych metodą wolnorodnikowej polimeryzacji emulsyjnej. Może to przyczynić się do wprowadzenia na rynek nowych, innowacyjnych produktów do wytwarzania lateksów, w tym lateksów samosieciujących, które charakteryzują się

niską emisyjnością podczas ich przetwórstwa oraz wykazują unikalne właściwości mechaniczne i odporność na różne czynniki środowiskowe.



**Rysunek 1** Wykres trendu ilości publikacji w temacie emulsji Pickeringa na bazie danych Scopus (Tercki, 2022)

## O firmie Synthos

Wpisując się w światowy trend poszukiwania nowych i niestandardowych rozwiązań firma Synthos w swoich głównych obszarach działalności eksploruje możliwości wprowadzania nowych technologii. Jednym z kierunków badań w zakresie polimeryzacji emulsyjnej jest zastosowanie polimeryzacji emulsyjnej Pickeringa i ocena potencjału aplikacyjnego tej metody w opracowaniu nowych dodatków o potencjale wdrożeniowym. Synthos to firma, która za cel stawia sobie dostarczanie na rynek nowych, innowacyjnych produktów i dla której innowacja jest ważnym narzędziem rozwoju. Nowa ścieżka badawcza w kierunku polimeryzacji emulsyjnej Pickeringa wpisuje się również w strategię Evergreen firmy Synthos poprzez wspieranie zrównoważonego projektowania, które w założeniu ma ograniczać negatywny wpływ produktów na środowisko w całym cyklu ich życia. W kontekście zrównoważonego rozwoju Synthos rozwija m.in. kauczuki syntetyczne stosowane w oponach o niskim oporze toczenia

str. 10

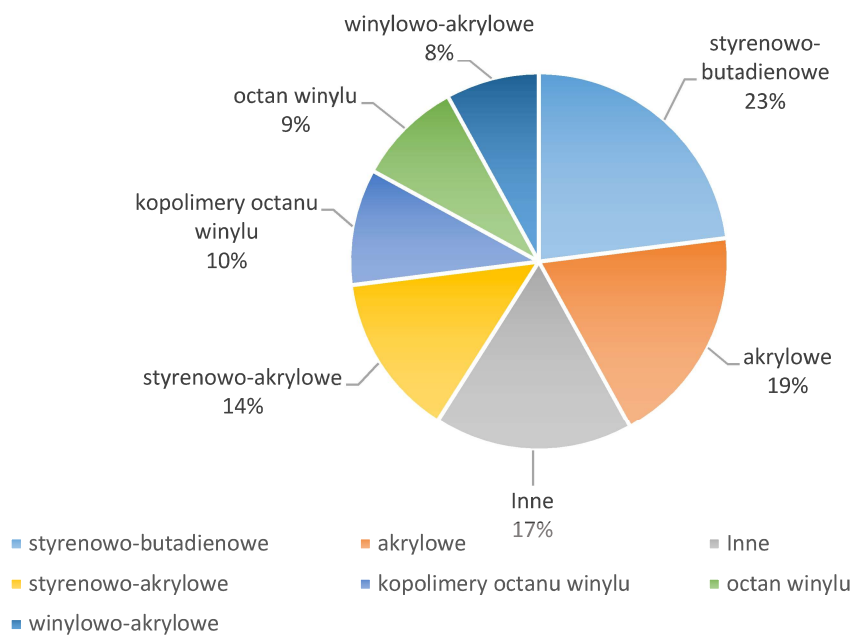
umożliwiają redukcję emisji CO<sub>2</sub> w transporcie. Dodatkowo w 2023 roku firma ogłosiła globalny konkurs badawczy: Nagrodę Synthos Rubber Circularity Award mającą na celu wspieranie innowacyjnych pomysłów i rozwiązań, które doprowadzą do opracowania przełomowej technologii, która znacząco poprawi efektywność środowiskową mieszanek do opon na bazie kauczuku syntetycznego, wspierając jednocześnie cele zrównoważonego rozwoju globalnego sektora motoryzacyjnego i oponiarskiego. Spośród innych grup produktowych wprowadzone do sprzedaży innowacyjne materiały izolacyjne poprawiają efektywność energetyczną budynków przyczyniając się do redukcji ilości wyemitowanego CO<sub>2</sub> do atmosfery oraz w coraz większym stopniu wykorzystują potencjał surowców pochodzących z recyklingu. W ramach przyjętej strategii firma Synthos również bierze aktywnie udział w transformacji energetycznej, w 2020 uruchomiła pierwszą przemysłową farmę fotowoltaiczną na terenie zakładu w Oświęcimiu. W ujęciu globalnym Firma Synthos jest drugim na świecie producentem kauczuków syntetycznych oraz największym europejskim producentem polistyrenu do spieniania (EPS). W strukturze firmy znajdują się 3 centra badawczo-rozwojowe zatrudniające 100 pracowników naukowych. Główna siedziba firmy znajduje się w Oświęcimiu, gdzie zlokalizowana jest produkcja kauczuków syntetycznych, materiałów izolacyjnych, dyspersji, lateksów, klejów oraz środków ochrony roślin. Grupa Synthos posiada zakłady produkcyjne w Polsce, Czechach, Holandii, Niemczech i we Francji.



## Rozdział 2: Część literaturowa

### 2.1 Polimeryzacja emulsyjna – zastosowanie w przemyśle

Polimeryzacja emulsyjna jest jedną z najczęściej spotykanych metod polimeryzacji wolnorodnikowej, których produkty znalazły szerokie zastosowanie w wyspecjalizowanych gałęziach przemysłu wytwarzającego kleje, farby, żywice, izolacje oraz kompozyty (SpecialChem, 2020). Zastosowanie polimerów otrzymywanych w polimeryzacji emulsyjnej można określić również poprzez sektory przemysłu, w których znalazły zastosowanie, a do tych należy: przemysł motoryzacyjny (Bentley, 1999), farmaceutyczny, przemysł budowniczy, oraz szeroko pojęty przemysł powłokotwórczy farb i lakierów (Maximize Market Research PVT.LTI, 2020). Udział w rynku kopolimerów otrzymywanych w polimeryzacji emulsyjnej zaprezentowano na rysunku 2. Kopolimery styrenowo-butadienowe pod względem wielkości ich produkcji są drugie na rynku zakładając, że do jednej rodziny zaliczamy wszystkie homo i kopolimery monomerów akrylowych. Całkowity potencjał w 2021 wyrażony w zapotrzebowaniu na monomery bazowe wynosił 16,4 mln ton (The Freedonia Group, Inc, 2021).



*Rysunek 2 Zapotrzebowanie wyrażone w ilości podstawowych monomerów w roku 2021*

Bardzo szerokie spektrum potencjalnej aplikacji polimerów emulsyjnych wynika wprost z możliwości modyfikacji własności polimeru poprzez odpowiednie kształtowanie morfologii na etapie projektowania szkieletu łańcucha polimeru. Dlatego między innymi polimeryzacja emulsyjna przez wiele lat była niezastąpionym procesem dla produkcji kauczuku styrenowo-butadienowego, a pierwsze próby otrzymania lateksu zwieńczone sukcesem określa się na 1927 (Van Herk, 2015). Proces polimeryzacji lateksu styrenowo-butadienowego został rozpowszechniony w skali globalnej i obecnie do głównych producentów kauczuku styrenowo-butadienowego zaliczyć można polską firmę Synthos z produktami KER (kauczuk-erytrenowy), amerykańską firmę Goodyear sprzedającą kauczuki pod nazwą handlową Plioflex, jak również azjatycką firmę JSR Corporation oferującą w swojej sprzedaży kauczuki JSR. Popularyzacja procesu polimeryzacji emulsyjnej związana jest również z brakiem kosztocłonnych barier technologicznych odnośnie reżimu procesowego. Dobrym przykładem jest wymagana czystość surowców w rodnikowej polimeryzacji emulsyjnej, w której nie wymaga się niskiego poziomu protycznych zanieczyszczeń jak ma to miejsce w przypadku polimeryzacji anionowej. Ponadto, klasyczna polimeryzacja anionowa ze względu na silnie zasadowe własności karboanionów (Bordwell, 1988) w wielu przypadkach ogranicza się do stosowania wąskiego spektrum monomerów, do których można zaliczyć styren, dieny, metakrylany, akrylany, tlenek etylenu i winylopirydynę. W odniesieniu do rodnikowej polimeryzacji emulsyjnej dopiero niedawno opracowano metody polimeryzacji anionowej pozwalające na blokową polimeryzację metakrylanów, izocyjanianów oraz heksametylocyklotrisiloksanu (Pitskalis, 2013). Mnogość możliwych rozwiązań znajdujących zastosowanie w polimeryzacji emulsyjnej przyczyniła się do występowania na rynku szeregu modyfikacji szkieletu kopolimeru styrenowo-butadienowego. Przykładem modyfikacji nadających unikalne własności polimerom styrenowo-butadienowym jest wprowadzenie do szkieletu *N*-winylopirydyny w produktach o poprawionej adhezji do kordów w oponach (Kalafus & Sharma, 1977). Innym przykładem jest wprowadzenie do szkieletu styrenowo-butadienowego polarnych grup takich jak ugrupowania karboksylowe (Diehl & Hayes, 1994), które poprawiają stabilność lateksu i adhezję do włókien celulozowych (Piltonen, 2014) lub włókien szklanych (Rodrigues & Lon, 2004). Emulsje polimerowe w zależności od dedykowanej aplikacji cechują się wysokimi ciężarami cząsteczkowymi przy zachowanej umiarkowanej lepkości gotowego wyrobu. Lepkość układu w zależności od potrzeb i od typu polimeryzowanego kopolimeru można regulować w szerokim zakresie poprzez odpowiedni dobór wielkości cząstek polimeru (Hill & Carrington, 2006), stężenia

polimeru (Schneider i inni, 2002), ilości elektrolitu w fazie ciągłej (Brodnyan & Kelley, 1964) oraz wartości pH otrzymanej dyspersji polimerowej (Rajabi-Abhari i inni, 2020). Wysokie ciężary cząsteczkowe uzyskiwane w procesie polimeryzacji emulsyjnej w połączeniu z wysoką zawartością polimeru przy zachowaniu kontroli nad lepkością całego układu umożliwiają dostosowanie produktu pod konkretne wymagania reologiczne dalszego procesu przetwarzania emulsji do gotowego wyrobu.

## **2.2 Elementy polimeryzacji emulsyjnej stabilizowanej surfaktantami**

Polimeryzacja emulsyjna to proces złożony, do którego niezbędna jest obecność podstawowych składników takich jak faza ciągła (woda), inicjator polimeryzacji rozpuszczony w fazie ciągłej, monomerowa faza praktycznie nierozpuszczalna w wodzie oraz substancja amfifilowa emulgująca w wodzie nierozpuszczalne monomery czyli emulgator. Bez surfaktantu (emulgatora) zdyspergowane monomery w wodzie bardzo szybko połączyłyby się w większe krople prowadząc do dwóch rozdzielonych i niemieszających się z sobą faz. Właściwości otrzymanego produktu są zależne od warunków prowadzenia procesu, a czynniki, które mają istotny wpływ na przebieg procesu polimeryzacji emulsyjnej można podzielić na następujące elementy:

- fazę podstawową (fazę ciągłą),
- fazę monomerową,
- monomery funkcjonalizujące,
- emulgatory (surfaktanty),
- inicjatory,
- bufor i środki chelatujące,
- regulatory ciężaru cząsteczkowego.

### **2.2.1 Faza podstawowa**

Fazę podstawową w emulsjach O/W, zwaną również fazą ciągłą, stanowi woda w ilości od 45-70%. Do procesu polimeryzacji emulsyjnej stosuje się wodę demineralizowaną lub wodę zmiękczoną. Stopień czystości wody jest istotny, ponieważ obecność wapnia, magnezu lub innych jonów wielowartościowych może mieć wpływ na stabilność emulsji (Gardner & Goguen, 2003), a w przypadku obecności żelaza(III) kiedy

proces nie jest prowadzony wobec reduktorów, może dojść do obniżenia szybkości polimeryzacji.

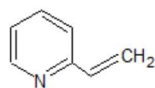
### **2.2.2 Monomery podstawowe**

Monomery, które wykazują bardzo niską rozpuszczalność w fazie ciągłej, stanowią fazę olejową, która w obecności surfaktantów tworzy w całej masie emulsję. Do typowych monomerów podstawowych stosowanych w procesie polimeryzacji emulsyjnej możemy zaliczyć styren, butadien, chlorek winylu, akrylan butylu oraz inne akrylany/metakrylany nierozpuszczalne w wodzie.

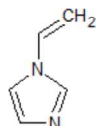
### **2.2.3 Monomery funkcjonalizujące**

Monomery funkcjonalizujące są to dodatkowe monomery wprowadzane są do formulacji kiedy istnieje konieczność modyfikacji szkieletu kopolimeru w kierunku określonych cech produktu takich jak poprawiona adhezja do określonych podłoży, poprawiona stabilność lateksu, lub zdolność do tworzenia trójwymiarowej sieci w wyniku przetwarzania gotowego wyrobu. Hydrofilowe monomery funkcjonalizujące są rozpuszczalne w fazie ciągłej, a do typowych przykładów można zaliczyć 2-winylopirydynę (VP), kwas metakrylowy (MA), kwas akrylowy (AA), kwas itakonowy (IA) lub metakrylan hydroksyetylu (HEMA). Wybrane monomery funkcjonalne sklasyfikowano według ich funkcji na rysunku 3.

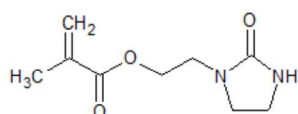
**Monomery hydrofilowe poprawiające adhezję:**



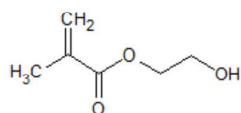
2-winylopirydyna



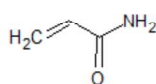
1-winyloimidazol



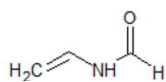
ureido metakrylan



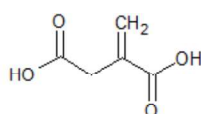
metakrylan hydroksyetylu



akrylamid

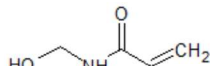


N-winyloformamid

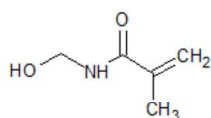


kwasy itakonowy

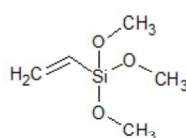
**Monomery wielofunkcyjne tworzące kowalencyjną trójwymiarową sieć:**



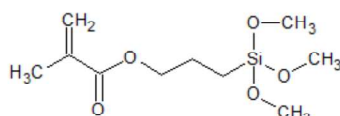
N-metylolakrylamid



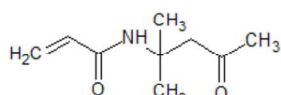
N-metylolmetakrylamid



winylotrimetoksylan



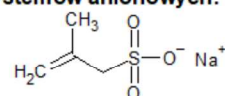
metakrylan propylotrimetoksylanu



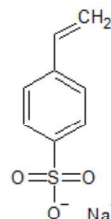
akrylamid diacetonu (DAAM)

**Monomery hydrofilowe stabilizujące lateks:**

**Monomery poprawiające stabilność systemów anionowych:**

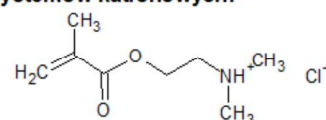


metyloaliliosulfonian sodu

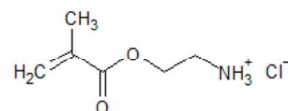


4-winylobenzenosulfonian sodu

**Monomery poprawiające stabilność systemów kationowych:**



metakrylan etyloдимetyloaminy chlorowoderek



metakrylan etyloaminy chlorowoderek

**Rysunek 3 Graficzne zestawienie wybranych monomerów funkcjonalizujących**

#### 2.2.4 Emulgatory

Emulgatory stanowią kluczowy składnik do wytworzenia emulsji monomerów. W klasycznych układach emulsyjnych od doboru emulgatora do procesu polimeryzacji emulsyjnej zależy wielkość cząstek, a tym samym ilość surfaktantu, która będzie niezbędna do uzyskania stabilnej dyspersji polimerowej. Wielkość cząstek zależy od stężenia emulgatora (Mei, 2013), a jego ilość potrzebna do przeprowadzenia polimeryzacji emulsyjnej uzależniona jest od krytycznego stężenia micelnego surfaktantu. Krytyczne stężenie micelarne określa dawkę surfaktantu powyżej, którego powstają micelle potrzebne do przeprowadzenia klasycznej polimeryzacji emulsyjnej (ScienceDirect, 2019). Emulgatory można podzielić na trzy podstawowe klasy związków odnoszące się wprost do ich natury jonowej, dlatego wyróżniamy surfaktanty anionowe, kationowe, niejonowe i amfoteryczne. W każdym z tych przypadków obecny jest w cząsteczce surfaktantu hydrofobowy łańcuch alkilowy lub alkiloarylowy, zakończony określoną grupą lub łańcuchem hydrofilowym, który nadaje amfifilowy charakter całej cząsteczce (McClements & Jafari, 2017). Emulgatory anionowe należą do najczęściej wykorzystywanych środków powierzchniowo-czynnych, których udział w wolumenie wszystkich produkowanych surfaktantów wynosi 70% (Nikola, 2022). W tej klasie związków wyróżniamy sole kwasów tłuszczowych, oraz alkilo i arylosulfoniany, alkilosiarczany, alkilofosforany sodu, potasu lub amonu. Emulgatory niejonowe stanowią drugą klasę emulgatorów pod względem globalnego zapotrzebowania. Surfaktanty te zbudowane są z dwóch łańcuchów, z których wyróżniamy hydrofilowy łańcuch politlenkowy, oraz hydrofobowy łańcuch alkilowy. Emulgatory kationowe to natomiast surfaktanty zakończone grupami aminowymi najczęściej zubożnionymi chlorowodem. Surowce te wykorzystywane są rzadziej i stosowane są m.in. do produkcji preparatów do pielęgnacji włosów (Paez & Howe, 2004) lub do produkcji polimerów emulsyjnych przeznaczonych do mieszanek bitumicznych (Zhdanyuk & Novakovska, 2021). Dobór właściwego układu emulgującego opiera się między innymi na równowadze pomiędzy częścią hydrofobową i hydrofilową w cząsteczce surfaktantu. W tym celu wykorzystuje się parametr liczbowy określający równowagę hydrofilowo-lipofilową (HLB z ang. Hydrophilic Lipophilic Balance) na podstawie którego można określić przydatność określonego surfaktantu w kierunku otrzymania założonej emulsji. Parametr można wyznaczyć przykładowo metodami obliczeniowymi wykorzystując do tego celu metodę Griffina lub metodę Daviesa.

Metodę Griffina opisaną w 1954 dla emulgatorów niejonowych wyraża następujący wzór (Nollet, et al., 2019):

$$HLB = 20 \frac{M_h}{M}$$

$M_h$  - masa molekularna hydrofilowej części cząsteczki

$M$  - masa molekularna całej cząsteczki.

Metoda Daviesa opisana w 1957 uwzględnia różną siłę oddziaływania poszczególnych grup funkcyjnych na charakter chemiczny całej cząsteczki (Scholz, 2017):

$$HLB = 7 + mH_h - nH_l$$

$m$  - liczba grup hydrofilowych w cząsteczce

$H_h$  - wartość grup hydrofilowych w cząsteczce

$n$  - liczba grup lipofilowych w cząsteczce

$H_l$  - wartość grup lipofilowych

Do wyliczenia parametru HLB na podstawie metody Daviesa stosuje się składowe liczbowe zawarte w tabeli 1.

**Tabela 1 Składowe obliczeniowe stosowane w metodzie obliczeniowej Daviesa (Kulawik-Pióro, 2016).**

Rodzaj grupy	$M_h$	Rodzaj grupy	$H_l$
Grupy hydrofilowe		Grupy hydrofobowe	
-SO <sub>4</sub> -Na <sup>+</sup>	38,7	-CH <sub>3</sub>	-0,475
-COO-K <sup>+</sup>	21,1	-CH <sub>2</sub> -	-0,475
-COO-Na <sup>+</sup>	19,1	=CH <sub>2</sub> -	0,475
-N(amina 3°)	9,4	-CF <sub>3</sub>	-0,87
-COO- (sorbitanowy)	6,8	-CF <sub>2</sub> -	-0,87
-COO- (wolny)	2,4	Pierścień benzoesowy	-1,662
-COOH	2,1	Pochodne grup	
-OH (pierścień sorbitanowy)	1,3	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0,33
-OH	1,9	-OCH <sub>2</sub> CCHH <sub>3</sub> -	0,15
-O-	0,5		

Podstawowy podział emulgatorów pod względem własności aplikacyjnych na podstawie parametru HLB zaprezentowano w tabeli 2.

**Tabela 2 Wpływ HLB na własności aplikacyjne surfaktantu (Kulawik-Pióro, 2016)**

HLB	Charakterystyka	Rozpuszczalność w wodzie	Dyspergowalność	Zastosowanie
1-3	Silna lipofilowość	Brak	X	Środki antypieniące
3-6	Umiarkowana lipofilowość	Brak	Mleczne dyspersje	Emulgatory W/O
7-9	Umiarkowana lipofilowość	Brak	Stabilne mleczne dyspersje	Środki zwilżające
8-13	Słaba hydrofilowość	Umiarkowana	Transparentne, klarowne dyspersje	Emulgatory O/W
13-15	Związki hydrofilowe	Dobra rozpuszczalność	Przeźroczyste roztwory	Środki myjące i piorące
15-18	Związki hydrofilowe	Dobra rozpuszczalność	Przeźroczyste roztwory	Solubilizatory

Oprócz metod obliczeniowych do wyznaczania parametru HLB stosowane są również metody doświadczalne do których można zaliczyć metodę emulsyjną, oraz spektroskopię NMR (Kulawik-Pióro, 2016).

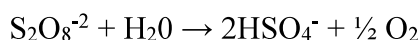
### 2.2.5 Inicjatory

Dobór właściwego inicjatora jest kluczowy w kontekście polimeryzacji emulsyjnej, ponieważ niewłaściwy wybór inicjatora może przyczynić się do znacznej ilości strat w postaci wytworzenia w czasie procesu koagulatu, lub może przyczynić się do przeprowadzenia polimeryzacji w suspensji. Podstawowym kryterium doboru inicjatora jest jego rozpuszczalność w fazie ciągłej. Inicjatory nierozpuszczalne w wodzie, za to rozpuszczalne w fazie olejowej sprawdzają się przeważnie w polimeryzacji suspensyjnej, w której otrzymuje się produkt w postaci perełek polimeru. Inicjatory rozpuszczalne w wodzie można podzielić na inicjatory nieorganiczne i organiczne. Wśród pierwszej

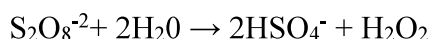


klasy związków wymienić można nadsiarczany sodu, potasu i amonu, natomiast do inicjatorów organicznych można zaliczyć wodoronadtlenki *tert*-butylu, cymenu, *para*-mentanu(1-metylo-1-((4-metylocykloheksylo)etylu wodoronadtlenek), lub chlorowodorki wybranych azoinicjatorów. Oprócz kryterium rozpuszczalności istotne również jest, aby inicjator był kompatybilny jonowo z systemem stabilizującym lateks (Liu i inni, 2016). Dlatego przyjmuje się, że w systemach stabilizowanych anionowo spotyka się sole nadsiarczanów, lub inicjatory niejonowe, natomiast w systemach stabilizowanych kationowo można napotkać chlorowodorki azoinicjatorów, lub inicjatory niejonowe. Sole nadsiarczanów w odpowiednich warunkach kwasowo-zasadowych w wyniku rozkładu mogą dodatkowo zakwaszać środowisko reakcji w myśl następujących reakcji (Peroxychem, 2017):

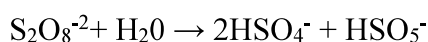
- pH słabo kwaśne do neutralnego od 3 do 7:



- kwaśne środowisko reakcji  $\text{pH} > 0,3$ ;  $[\text{H}^+] < 0,5 \text{ M}$ :



- silnie kwaśne środowisko reakcji  $[\text{H}^+] > 0,5 \text{ M}$ :



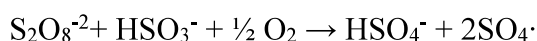
- alkaliczne środowisko reakcji  $\text{pH} > 13$ :



- wpływ jonów dwuwartościowych żelaza na reakcje rozkładu nadsiarczanu (układ redox):

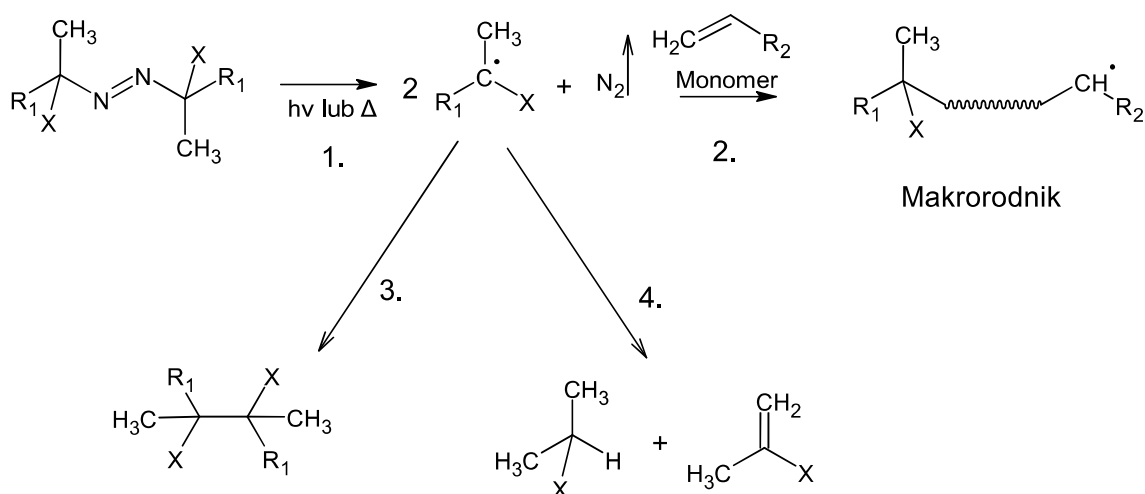


- wpływ jonów siarczynowych na reakcje rozkładu nadsiarczanu:



Powyższe reakcje rozkładu nadsiarczanów w określonych warunkach kwasowo-zasadowych przyczyniają się do konieczności stabilizacji pH poprzez użycie środków buforujących. W innym wypadku wodosiarczany mogą doprowadzić do destabilizacji lateksu i jego koagulacji na etapie polimeryzacji, lub mogą się całkowicie rozłożyć zanim właściwa reakcja polimeryzacji w obecności monomerów zostanie zainicjowana. Chlorowodorki azoinicjatorów są wolne od tej cechy, natomiast nie aktywują się w wyniku działania środków aktywnych układu redoks (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, 2018), dlatego głównie używane są w procesach polimeryzacji, dla których podwyższona temperatura nie wpływa negatywnie na własności produktu. Inicjatory nadtlenkowe lub wodoronadtlenkowe mogą zostać zainicjowane termicznie, radiacyjnie, lub w układzie redoks.

Charakterystyczną cechą azoinicjatorów jest zdolność do generowania rodników alkilowych, które w przeciwieństwie do rodników tlenowych nie przyłączają protonu w takim stopniu jak pozostałe inicjatory, dlatego pomimo wyższych temperatur prowadzenia procesu zjawisko sieciowania lub szczeplenia nie następuje z łatwością charakterystyczną dla nadtlenków i wodoronadtlenków (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, 2018). Reakcja inicjacji azoinicjatorem przebiega według reakcji zaprezentowanej schematycznie na rysunku 4.



**Rysunek 4. Możliwe reakcje następcze wynikające z homolitycznego rozpadu azoinicjatora**

Reakcja rozkładu cząsteczki inicjatora prowadzi do wydzielenia cząsteczki azotu, dlatego podczas procesu inicjacji może być obserwowane spienienie mieszaniny reakcyjnej. Kolejną cechą charakterystyczną azoinicjatorów jest zjawisko stałej szybkości rozkładu niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika, co może mieć kluczowe znaczenie w doborze odpowiednich warunków prowadzenia procesu ze względu na szerokie możliwości doboru właściwego medium reakcyjnego.

### 2.2.6 Bufory, oraz związki chelatujące metale ciężkie

Kolejną ważną grupą związków stosowanych do prowadzenia procesu polimeryzacji emulsyjnej w sposób kontrolowany są bufory regulujące pH fazy wodnej. Kontrola nad odczynem pH fazy wodnej jest potrzebna, aby zapobiec niepożądanemu procesowi koagulacji podczas polimeryzacji. Koagulacja podczas polimeryzacji wpływa negatywnie nie tylko na czas filtracji produktu, ale w wyniku ponadnormatywnego zanieczyszczenia ścianek reaktora może doprowadzić do sytuacji, w której instalacja wymagałaby znacznie częstszej konserwacji. Z drugiej strony, szczególnie w przypadku procesów łączących hydrofilowy kwas akrylowy z hydrofobowymi monomerami takimi jak styren i butadien, kluczowe jest utrzymywanie pH w wąskim zakresie. Określony zakres pH jest konieczny, aby wbudować jak największą ilość kwasu akrylowego w szkielet kopolimeru styrenowo-butadienowego. Schematycznie dystrybucję kwasu akrylowego możemy ująć pod postacią uproszczonego równania (Sławinski, 1999):

$$kwas\ akrylowy(AA) = C_{AA\ w\ wodzie} + C_{AA\ na\ powierzchni\ cząstek} + C_{AA\ wewnątrz\ cząstek}$$

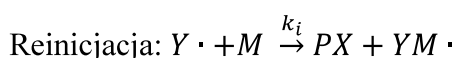
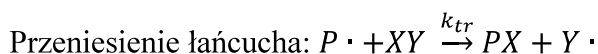
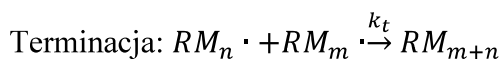
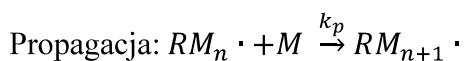
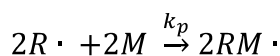
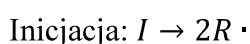
Ujęta w równaniu proporcja pomiędzy homopolimerem kwasu akrylowego, kopolimerem z wbudowanym kwasem na powierzchni tworzących się cząstek kopolimeru, lub wbudowanego wewnątrz tych cząstek, w dużej mierze zależy od pH środowiska reakcji, a więc również od stosowanych do polimeryzacji buforów pH. W praktyce przemysłowej stosowane są różne substancje buforujące, do których można zaliczyć węglany i wodorowęglany sodu, octany i cytryniany sodu, fosforany sodu i potasu. Stosuje się również substancje buforujące, które łączą w swoim działaniu

również inne funkcje pod postacią wiązania i dezaktywacji metali wielowartościowych takich jak jony wapnia, magnezu lub żelaza. Do przykładów substancji buforujących i jednocześnie wiążących metale wielowartościowe można zaliczyć związki z grupy pirofosforanów, które występują pod postacią kwaśną w formie pirofosforanu disodu, lub pod postacią alkaliczną w formie pirofosforanu tetrasodu.

W praktyce przemysłowej oprócz buforów stosuje się również związki chelatujące wiążące jony wielowartościowe. Do związków, które skutecznie wiążą jony żelaza możemy zaliczyć kwas etylenodiamotetraoctowy (EDTA), cytrynian sodu lub diocetowy glutaminian tetrasodu (GLDA) które mogą pełnić rolę zielonej alternatywy w stosunku do EDTA. Ponadto kompleksy żelaza z EDTA stosuje się również jako układ katalizujący polimeryzację redoks w technologii zimnej polimeryzacji emulsyjnej styrenu i butadienu.

### 2.2.7 Regulatory ciężaru cząsteczkowego

Regulator ciężaru cząsteczkowego to kolejny istotny składnik w recepturze ze względu na bazowo wysokie ciężary cząsteczkowe uzyskiwane w polimeryzacji emulsyjnej. Wprowadzenie tego składnika do receptury umożliwia regulację masy i statystycznego rozrzutu masy cząsteczek polimeru (dyspersyjności) według potrzeb określonej aplikacji poprzez przeniesienie rodnika na regulator ciężaru cząsteczkowego (CTA ang. Chain transfer agent). Reakcje przeniesienia rodnika na CTA i dalsze odtworzenie centrum aktywnego w innym miejscu w odniesieniu do poszczególnych etapów reakcji zaprezentowano w następujący sposób:



Matematycznie wpływ regulatora ciężaru cząsteczkowego na masę polimeru został ujęty w równaniu Mayo. Zależność opisująca wpływ CTA ma znaczenie w sytuacji kiedy współczynnik stałej szybkości reakcji przeniesienia łańcucha ( $k_{tr,A}$ ) na CTA w stosunku do stałych szybkości przeniesienia łańcucha na inicjator, rozpuszczalnik, monomer jest wyraźnie większy.

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{n,0}} + C_T \frac{[CTA]}{[M]}$$

$DP_n$  - liczbowo średnia masa cząsteczkowa

$DP_{n,0}$  – analogiczna liczbowo średnia masa cząsteczkowa bez użycia CTA

$[CTA]$  – stężenie regulatora ciężaru cząsteczkowego

$[M]$  – stężenie monomeru

$$C_T = \frac{k_{tr,A}}{k_p}$$

$k_{tr,A}$  – stała szybkości przeniesienia łańcucha

$k_p$  – stała szybkości propagacji

Terminacja makrorodnika w wyniku działania CTA i odtworzenie centrum aktywnego na innej cząsteczce monomeru wpływa na liczbowo średnią i wagowo średnią masę makrocząsteczki przyczyniając się do większego rozrzutu mas cząsteczkowych (dyspersyjności). Wpływ ten wynika z natury matematycznej obu średnich mas cząsteczkowych, w których większy wpływ masy, a nie liczby cząsteczek wyrażony jest w wagowo średniej masie cząsteczkowej.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}$$

Gdzie:

$M_n$  – liczbowo średnia masa cząsteczkowa

$M_w$  – wagowo średnia cząsteczkowa

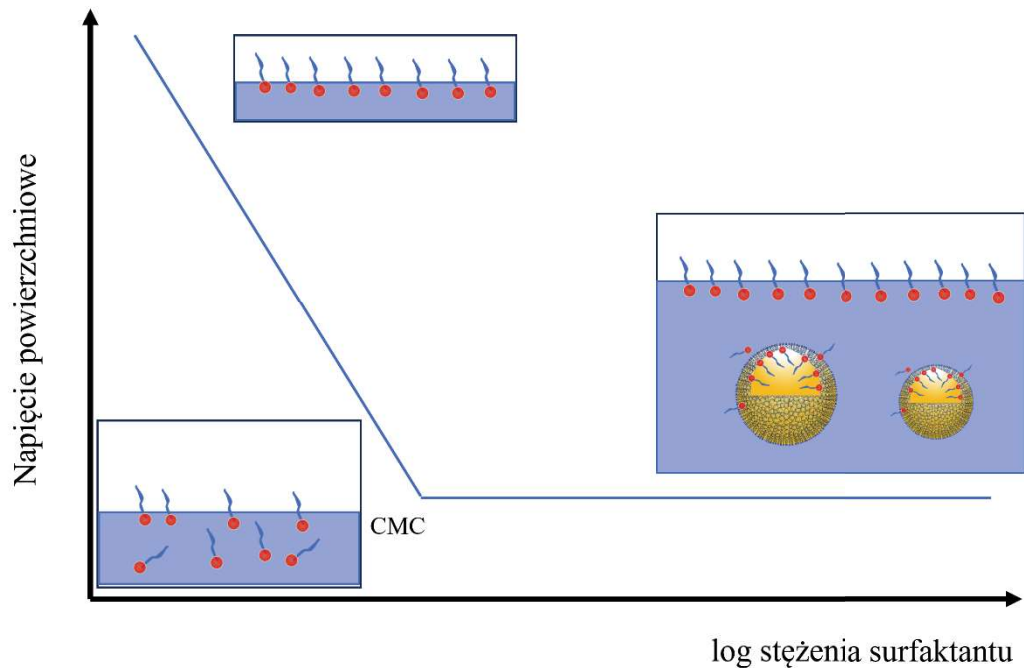
Dyspersyjność masy molowej wyrażona jest wzorem:

$$D_m = \frac{m_w}{m_n}$$

Im większa jest różnica pomiędzy liczbowo i wagowo średnimi masami cząsteczkowymi tym większy jest rozrzut (dyspersyjność) całego spolimeryzowanego układu.

### **2.3 Mechanizm klasycznej wolnorodnikowej polimeryzacji emulsyjnej**

Proces polimeryzacji emulsyjnej jest procesem heterofazowym (Montoya-Goñi, 1999), w którym w przeważającej części do wodnego roztworu surfaktantu dodaje się monomery charakteryzujące się marginalną rozpuszczalnością w fazie ciągłej (wodnej). W wyniku rozpoczęcia mieszania w układzie reakcyjnym mikrometryczne krople monomeru zmniejszają swój rozmiar tworząc emulsje monomerów. Podczas reakcji oprócz stabilizowanych kropeł monomeru obecne są również kuliste agregaty surfaktantu o typowej średnicy 10 nm. Wspomniane kuliste agregaty nazywane micelami, zwrócone są do wewnątrz łańcuchem alkilowym lub alkiloarylowym, natomiast w stosunku do fazy wodnej zwrócone są polarnymi grupami nadającymi surfaktantowi amfifilowy charakter. Na rysunku 5 zaprezentowano schematycznie zależność napięcia powierzchniowego od stężenia surfaktantu, przy którym rozpoczyna się tworzenie micel. (DataPhysics Instruments GmbH). Właściwy proces polimeryzacji emulsyjnej zachodzi wewnątrz micel, z których tworzone są następnie cząstki polimeru stabilizowane emulgatorem.



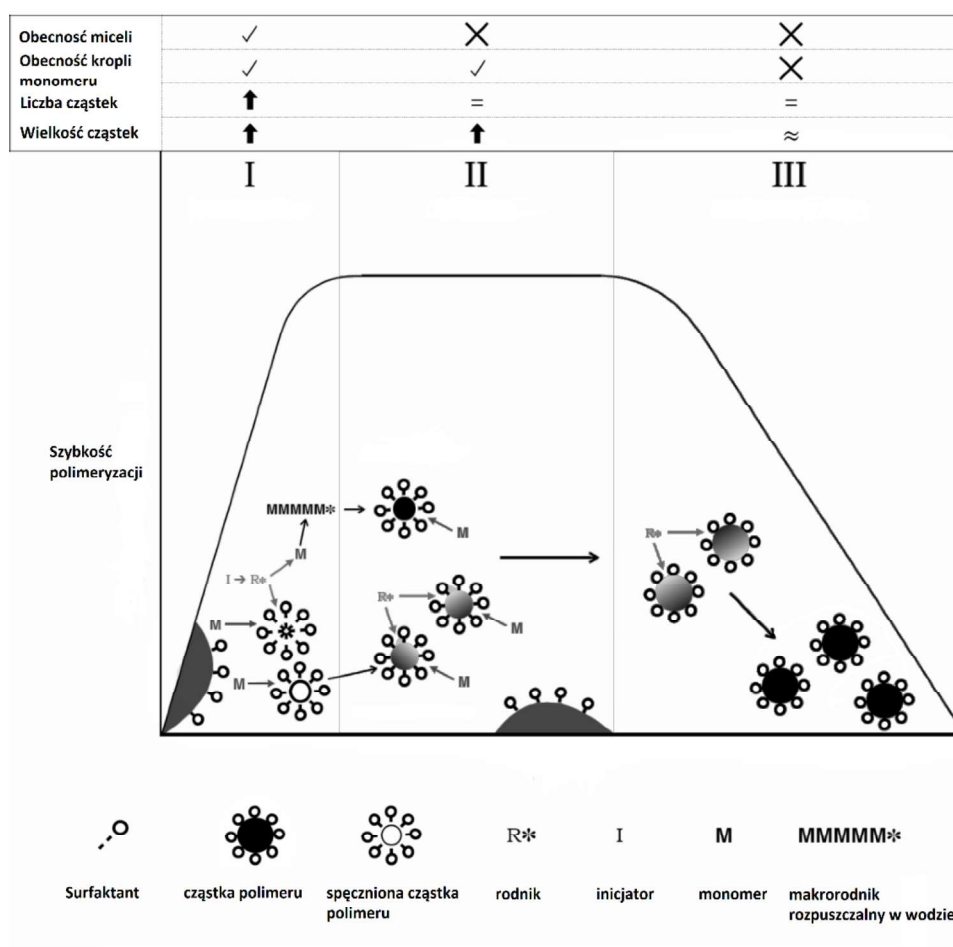
*Rysunek 5 Wykres obrazujący proces tworzenia się micel w wyniku wzrostu stężenia surfaktantu w fazie ciągłej – na podstawie (DataPhysics Instruments GmbH)*

### 2.3.1 Mechanizm polimeryzacji emulsyjnej

Polimeryzację wolnorodnikową można scharakteryzować poprzez wyróżnienie etapu inicjacji, propagacji, reakcje przeniesienia łańcucha i terminacje. Wymienione etapy charakteryzują wszystkie polimeryzacje wolnorodnikowe na wysokim stopniu ogólności, dlatego w polimeryzacji emulsyjnej stosuje się dodatkowy podział na etapy charakteryzujący proces tworzenia i zanikania określonych mikrostruktur (Lovell & Schork, 2020):

- Etap 1: nukleacja cząstek,
- Etap 2: wzrost cząstek w obecności kropeł monomeru,
- Etap 3: dalszy wzrost cząstek bez obecnych kropeł monomeru.

Wymienione etapy w odniesieniu do szybkości polimeryzacji emulsyjnej oraz do zachodzących podczas jej trwania zjawisk zaprezentowano na rysunku 6.



**Rysunek 6 Schematyczna prezentacja etapów polimeryzacji emulsyjnej (rysunek w ramach licencji CC BY 4.0) (Cummings, 2019)**

### 2.3.1.1 Etap 1 – Nukleacja cząstek

#### *Nukleacja homogeniczna:*

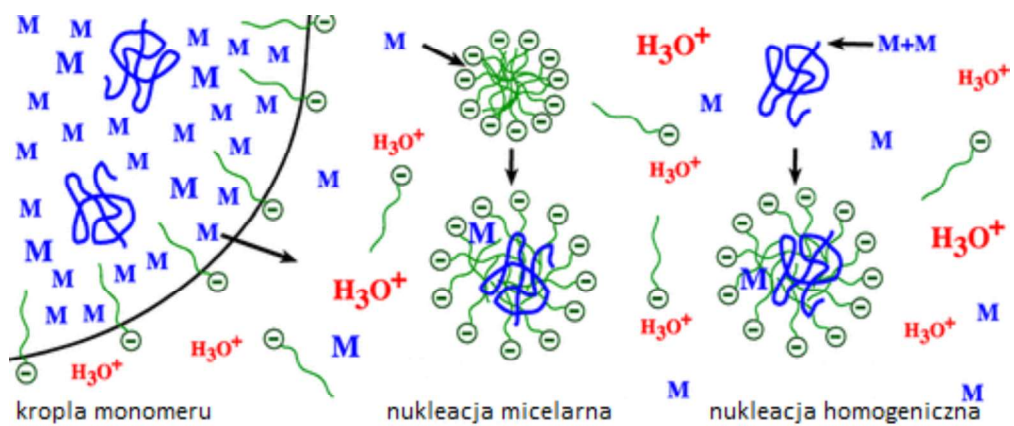
Proces zarodkowania, w wyniku którego powstaje cząstka polimeru w obecności surfaktantu o stężeniu poniżej krytycznego stężenia micelnarnego. W układzie nie ma micel, a proces inicjacji w wyniku rozkładu inicjatora w fazie ciągłej odbywa się poprzez reakcje rodnika z monomerem w wodzie. Hydrofilowy rodnik pochodzący od inicjatora szybko przylega do kolejnych cząsteczek hydrofobowego monomeru tworząc związek powierzchniowo-czynny. Proces dalszego przylegania kolejnych molekuł monomeru biegnie do momentu terminacji utworzonego oligomeru utrwalaając właściwości powierzchniowo-czynne, lub przebiega dalej do uzyskania masy, powyżej której rodnik przestaje być rozpuszczalny w fazie wodnej. W wyniku przekroczenia krytycznego



stopnia polimeryzacji, dla którego makrorodnik przestaje być rozpuszczalny w wodzie, dochodzi do agregacji skoagulowanych cząstek, które tworzą zarodek w postaci większej cząstki polimeru. Utworzona większa cząstka polimeru może zostać spęczniona wnikałym do niej monomerem, oraz może adsorbować molekuły surfaktantu wraz z kolejnymi wytrąconymi nierozpuszczalnymi łańcuchami polimeru. Rola surfaktantu w nukleacji homogenicznej sprowadza się do stabilizacji tworzących się cząstek polimeru ograniczając proces dalszej ich agregacji w kierunku większych cząstek zarodka polimeryzacji. W wyniku zarodkowania polimeryzacji w środowisku wolnym od emulgatora uzyskuje się znacznie niższe stężenie zarodków, które stanowią bazę do uzyskania znacznie większych cząstek na końcowym etapie polimeryzacji emulsyjnej.

#### *Nukleacja micelarna*

Nukleacja micelarna występuje kiedy zarodkowanie odbywa się w obecności surfaktantu w stężeniu większym od krytycznego stężenia micelnego. Inicjacja procesu odbywa się w fazie wodnej, a utworzony makrorodnik może zostać zaabsorbowany do wnętrza miceli, w której dalej przebiega proces polimeryzacji. Micele mogą być zarodkiem dalszej polimeryzacji, lub mogą rozpaść się poprzez desorpcję emulgatora w kierunku stabilizacji już utworzonych cząstek polimeru. Rola stabilizowanych surfaktantem kropeł monomeru sprowadza się do dostarczania surowca do polimeryzacji w wyniku dyfuzji monomeru z kropeł do fazy wodnej i następnie do centrum aktywnego makrorodnika znajdującego się w miceli. Wraz ze wzrostem stężenia zarodków obserwuje się spadek stężenia micel w układzie do momentu, w którym obecne są wyłącznie polimerowe zarodki polimeryzacji i stabilizowane surfaktantem krople monomeru. Etap nukleacji micelarnej kończy się więc na etapie kiedy nie ma już w układzie spęcznionych monomerami micel. Schematycznie porównanie procesu nukleacji micelarnej i homogenicznej zaprezentowano na rysunku 7.



**Rysunek 7 Graficzne porównanie nukleacji micelarnej i homogenicznej – za zgodą ACS Publications (Jönsson i inni., 2013)**

### *Nukleacja kropelkowa*

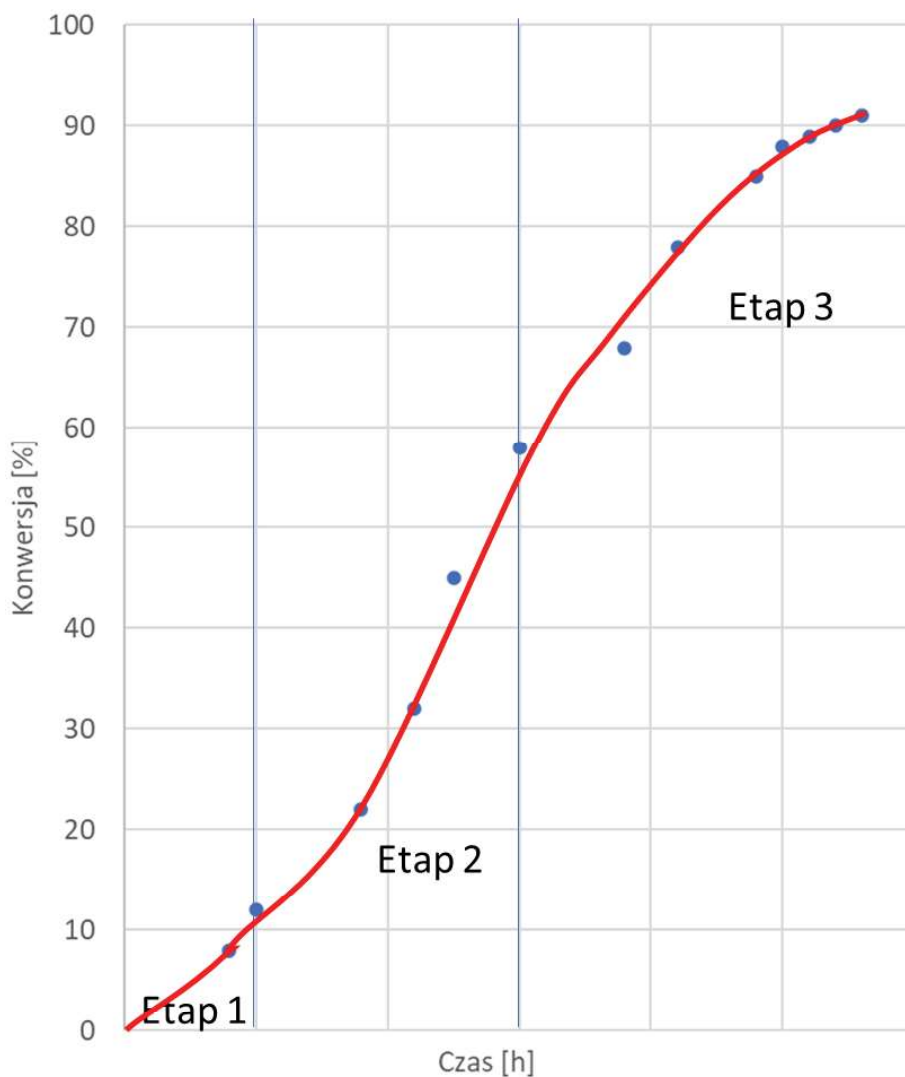
Istnieje potencjalnie możliwy mechanizm nukleacji w wyniku absorpcji makrorodnika do wnętrza kropli monomeru. Nukleacja kropelkowa w większości przypadków nie stanowi znaczącego mechanizmu nukleacji, ponieważ liczba stabilizowanych w emulsji kropelek monomerów jest niewielka w odniesieniu do obecnych w układzie nanometrycznej wielkości micel. Istnieje jednak możliwość uczynienia tego typu nukleacji bardziej znaczącą, w sytuacji kiedy krople monomeru są znacznie mniejsze, a przy tym liczniejsze. Nukleacja kropelkowa jest dominującym typem nukleacji w polimeryzacji mikroemulsyjnej.

#### *2.3.1.2 Etap 2 - Wzrost cząstek w obecności kropelek monomeru*

Proces nukleacji cząstek kończy etap, w którym zawartość ilości cząstek polimeru w środowisku reakcyjnym rośnie. W mieszaninie reakcyjnej wciąż są obecne krople monomeru, a średnica cząstek rośnie wraz ze wzrostem konwersji. Proces polimeryzacji jest kontynuowany w wyniku dyfuzji monomerów z kropelek mieszaniny monomerowej do cząstek polimeru. Szybkość dyfuzji monomerów jest wyraźnie większa w stosunku do szybkości reakcji propagacji polimeryzacji wolnorodnikowej, dlatego w większości przypadków proces dyfuzji nie jest czynnikiem limitującym szybkość procesu polimeryzacji.

### 2.3.1.3 Etap 3 - Dalszy wzrost cząstek bez obecnych kropeł monomeru

Etap ten rozpoczyna się w okolicy 40-50% konwersji i wraz ze wzrostem stopnia przereagowania monomerów obserwowalny jest spadek szybkości reakcji. Na tym etapie szybkość procesu polimeryzacji zaczyna zwalniać, a proces dopolimeryzowania monomerów od 90% konwersji stanowi najwolniejszy etap reakcji jak zaprezentowano to na rysunku 8.



**Rysunek 8** Etapy polimeryzacji emulsyjnej w odniesieniu do konwersji – na podstawie danych z (Rudin & Choi, 2013)

## 2.4 Polimeryzacja w emulsji Pickeringa

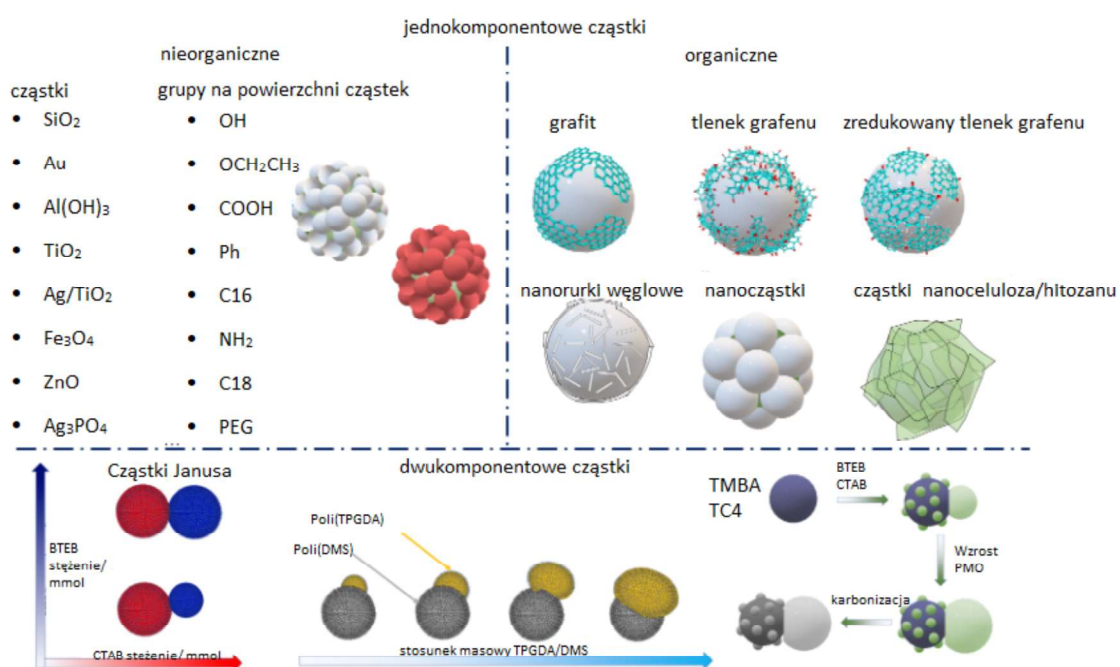
Jednym z najszybciej rozwijających się obszarów badawczych o znaczącym wpływie na gospodarkę jest nanotechnologia, której zakres sięga szeroko od przemysłu mikroprocesorowego po przemysł biotechnologiczny. Liczba artykułów publikowanych w czasopismach na przestrzeni lat świadczy o tym zainteresowaniu. W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania zastosowaniem emulsji Pickeringa, a do dziedzin, w których pojawiły się one po raz pierwszy, takich jak inżynieria chemiczna i chemia, dołączyły nowe dziedziny, takie jak fizyka i biologia, biochemia, energetyka i inżynieria środowiska, farmakologia i medycyna. W wyniku zastosowania nanotechnologii powstają nowe metody syntezy nanomateriałów o precyzyjnie regulowanych strukturach i funkcjonalizacjach, pozwalające na dokładniejszą kontrolę końcowych właściwości kompozycji. Produkty takie mogą być tworzone zarówno z substratów organiczno-nieorganicznych, polimerowych, jak i biologicznych, co nadaje otrzymanym materiałom różne właściwości elektromechaniczne i termomechaniczne. Najczęściej stosowanymi materiałami są kompozyty złożone z dwóch lub więcej materiałów, które w przypadku materiałów polimerowych zawierających związki nieorganiczne mają ulepszone właściwości. Do takich właściwości można zaliczyć sztywność gotowego kompozytu, a także jego wytrzymałość, właściwości barierowe, odporność na ogień i zapłon czy właściwości optyczne. Biorąc pod uwagę charakter chemiczny związków nieorganicznych wkomponowanych w matryce polimerowe, metale, ich tlenki, krzemionka koloidalna oraz naturalne materiały ilaste zostały opisane jako najczęściej stosowane materiały nieorganiczne do modyfikacji polimerów (Schwarz, 2013). Ze względu na rosnące zainteresowanie przemysłowym wykorzystaniem emulsji Pickeringa, istotne stało się określenie innych właściwości cząstek (oprócz ich właściwości stabilizujących emulsję), takich jak ich zwiększona odporność na czynniki środowiskowe, promieniowanie UV oraz właściwości elektromagnetyczne (Yiang, 2020). Różnorodne właściwości cząstek, które mogą być wykorzystane podczas przygotowania emulsji, pozwoliły przypuszczać, że zakres ich możliwych zastosowań jest znacznie szerszy niż obecnie obserwowany.

### 2.4.1 Cząstki stałe stosowane w stabilizacji emulsji Pickeringa

Właściwości emulsji Pickeringa zależą nie tylko od użytych do syntezy składników fazy organicznej (np. monomerów głównych i funkcyjnych, inicjatorów), ale także w znacznie większym stopniu od nanocząstek użytych do stabilizacji emulsji. Nadają one

emulsjom specyficzne właściwości, a tym samym decydują o możliwości ich zastosowania. Materiały te można podzielić na dwie podstawowe grupy: nanocząstki nieorganiczne oraz nanocząstki organiczne, które przedstawiono na rysunku 9. Obecnie do najczęściej stosowanych materiałów stabilizujących emulsje Pickeringa należy SiO<sub>2</sub> (Zhang, 2014; Zhang, 2009; Wang, 2019; Lee & Weitz, 2009; Li & Stöver, 2010; Radulova, 2018; Wang, 2011; Zhao, 2014; Jiang, 2018; Li, 2013), CaCO<sub>3</sub> (Chen, 2020; Wang, 2012; Leong, 2015), TiO<sub>2</sub> (Chen, 2007; Demina, 2017; Strohm & Löbmaan, 2004), ZnO (Chen, 2010), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Huo, 2019), Perowskity (Popadyuk, 2016; Popadyuk, 2015), nanoceluloza (Marquis, 2016; Zhang, 2018; Tang, 2019), chitozan (Mwangi, 2016), lignina (Yi, 2015), tlenek grafitu (GO) (Luo, 2019; Luo, 2018; Wu, 2016), nanorurki węglowe (In Het Panhuis & Paunov, 2005) oraz nanocząstki polimetakrylanu metylu (PMMA) (Bon, 2007). Nanomateriały takie stabilizują układy O/W oraz umożliwiają otrzymanie mikrokapsulek tworzących się na granicy faz O/W, co dodatkowo rozszerza możliwe zastosowania otrzymanych materiałów. Nanocząstki nieorganiczne, takie jak SiO<sub>2</sub> (Duncan, 2015; Li, 2015) czy CaCO<sub>3</sub>, ze względu na brak toksyczności dla człowieka mogą być stosowane w farmaceutyce, żywności i kosmetyce, ale nie wyklucza to ich zastosowania w innych dziedzinach, w systemach przeznaczonych do oczyszczania wody. W farmacji emulsje Pickeringa cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze względu na możliwość otrzymania wydrążonych sfer (kapsuł), które mogą być wykorzystane jako nośniki substancji aktywnych leków (Lu, 2008).

## Cząstki stałe stosowane w stabilizacji emulsji Pickeringa



Rysunek 9 Cząstki stałe stosowane w stabilizacji emulsji Pickeringa (Tercki, 2022)

### 2.4.2 Cząstki nieorganiczne stosowane w stabilizacji emulsji Pickeringa

Ze względu na nietoksyczność, nieorganiczne nanocząstki, takie jak SiO<sub>2</sub> lub CaCO<sub>3</sub>, mogą być stosowane w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i spożywczym, ale nie wyklucza to ich potencjalnego zastosowania w innych dziedzinach, takich jak przykładowo technologie oczyszczania wody. W przemyśle farmaceutycznym emulsje Pickeringa cieszą się rosnącym zainteresowaniem ze względu na możliwość uzyskania pustych w środku sfer (kapsulek), które mogą być stosowane jako nośniki aktywnych substancji leczniczych (Lu, 2008; Caruso, 2001). Badania przeprowadzone przez Zhang i wsp. (Zhang, 2009) wykazały, że przy użyciu emulsji Pickeringa można otrzymać kapsułki składające się z dwóch wzajemnie wzmacniających się warstw i wykorzystać je jako nośniki do przedłużonego uwalniania ibuprofenu. W innym artykule Zhang przedstawił natomiast możliwość wykorzystania odpowiednich kapsulek w systemach oczyszczania wody lub ścieków. Kapsułki otrzymano w emulsji Pickeringa stabilizowanej nanocząstkami SiO<sub>2</sub> (Zhang, 2014). W swoich badaniach autorzy wykorzystali akrylamid, *N,N*-metylenobis(akrylamid) jako wodną mieszaninę monomerów, które spolimeryzowano przy użyciu nadsiarczanu amonu. Nanocząstki SiO<sub>2</sub> zdyspergowano w ciekłej parafinie pełniącej rolę fazy olejowej. Otrzymano w ten

sposób emulsję Pickeringa charakteryzującą się wysoką zdolnością absorpcyjną, która pozwoliła im usunąć 90% jonów Hg(II) z roztworu w zaledwie 30 minut. Kapsułki te mogły być również regenerowane poprzez ekstrakcję zaabsorbowanego Hg(II) kwasem octowym i mogły być ponownie użyte do 5 razy. Marquis i wsp. (Marquis, 2016) przedstawili zastosowanie nanokrystalicznej celulozy i CaCO<sub>3</sub> w celu uzyskania mikrokapsulek, które mogłyby absorbować związki lipofilowe. Potencjalnym obszarem, w którym opisywane rozwiązanie mogłoby zostać zastosowane jest przemysł spożywczy, kosmetyczny i medyczny. Kapsułki zawierające mikrozele alginianowe zostały przygotowane przy użyciu metody mikroprzepływowej, a początkowa emulsja O/W została przygotowana z heksadekanu i fazy wodnej zawierającej nanokryształy celulozy i cząstki CaCO<sub>3</sub>. Nanokrystaliczna celuloza i CaCO<sub>3</sub> działały jako stabilizatory cząstek, a cząstki CaCO<sub>3</sub> były adsorbowane na warstwie cząstek celulozy. W ten sposób otrzymano monodispersyjne mikrozele alginianowe o średnicy około 85 μm. Jak wskazują autorzy, te alginianowe mikrozele z hydrofobowymi rdzeniami mogą być stosowane do enkapsulacji związków lipofilowych, takich jak witaminy, związki aromatyczne lub leki przeciwnowotworowe.

Oprócz zastosowania emulsji Pickeringa w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym lub przemyśle spożywczym, omawiane emulsje mogą być również wykorzystywane do opracowywania nowych materiałów o właściwościach katalitycznych lub fotokatalitycznych. Przykład zastosowania niedrogich emulsji Pickeringa został opisany przez Strohma i Löbmann (Strohm & Löbmann, 2004), którzy wykorzystali do swoich badań otrzymane z fazy ciekłej cząstki TiO<sub>2</sub>. Po procesie oczyszczania i kalcynacji autorzy otrzymali puste sfery składające się z TiO<sub>2</sub>, które wykazywały aktywność fotokatalityczną. Następnie wykorzystano otrzymane cząstki do degradacji kwasu dichlorooctowego (DCA) jako substancji modelowej pełniącej rolę zanieczyszczenia chloroorganicznego ścieków. Ustalono, że materiał fotokatalityczny degradował DCA i wiązał chlorki, które były uwalniane podczas procesu fotokatalitycznego. W innej pracy opublikowanej przez Deminę i zespół (Demina i inni, 2017) opisano metodę otrzymywania w emulsji Pickeringa materiału o podobnych właściwościach, który można zakwalifikować jako kapsułki składające się z nanocząstek dwutlenku tytanu i polielektrolitów. Podobnie jak Strohm i Löbmann, wykorzystali TiO<sub>2</sub> do syntezy sfer o właściwościach fotokatalitycznych, które zostały wykorzystane do oczyszczania ścieków zawierających zanieczyszczenia rozpuszczalne w fazie hydrofobowej. Związki te były podatne na degradację fotokatalityczną w obecności TiO<sub>2</sub>,

do których można zaliczyć nadtlarki, chloroform i inne związki chlorowcoorganiczne, które mogły być rozkładane pod wpływem promieniowania słonecznego UV.

Innym interesującym materiałem, który jest obecnie szeroko badany, jest tlenek grafitu i jego zredukowana forma, rGO (Muzyka, 2021), a zainteresowanie tym materiałem nie słabnie od czasu odkrycia grafenu w 2004 roku (Dreyer, 2010). Badania potwierdziły, że tlenek grafitu zarówno w postaci arkuszy (Kim, 2010), jak i cząstek (Gudarzi & Sharif, 2011) może stabilizować emulsje Pickeringa. Właściwości te zostały wykorzystane przez Luo i wsp. (Luo, 2018) do opracowania przewodzących kapsulek rGO, które mogą mieć zastosowanie w elektrycznych kondensatorach dwuwarstwowych (EDLC). Materiał ten został spreparowany w wyniku utworzenia emulsji cieczy jonowej z diizocyjanianem heksametylenu i wodą (IL/W), do której dodano roztwór  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zawierający nanoarkusze GO (GO). Po polimeryzacji w obecności heksametylenodiaminy, powstałe kapsułki IL w powłoce polimocznikowej/GO zostały odfiltrowane, przemyte, wysuszone i zredukowane termicznie w temperaturze 200 °C w celu uzyskania przewodzącego prądu elektrycznego GO (rGO). Według autorów tego badania, kapsułki kompozytowe przygotowane tą metodą poprawiły wydajność dwuwarstwowych kondensatorów elektrycznych EDLC. Zastosowanie tlenku grafitu do stabilizacji emulsji Pickeringa również umożliwia otrzymanie wytrzymałych i przewodzących materiałów kompozytowych. Yang i wsp. (Yang, 2018) wykorzystali tlenek grafitu (w fazie wodnej) i lateks naturalny w celu uzyskania trójwymiarowej struktury otrzymanej w emulsji Pickeringa, w której GO znajdował się w przestrzeni międzyfazowej W/O między cząsteczkami emulsji. Po liofilizacji, a następnie prasowaniu wysuszonego materiału w temperaturze 160 °C przez 25 minut pod ciśnieniem 13 MPa, uzyskano termicznie zredukowany tlenek grafitu o strukturze 3D, który wykazywał znacznie lepszą przewodność elektryczną i właściwości mechaniczne oraz niższy próg perkolacji niż kompozyty przygotowane przy użyciu kauczuku naturalnego (NR) z równomiernie rozproszonym grafenem. Zauważyli również, że niewielka ilość grafenu (1,9%) poprawiła przewodność elektryczną i wytrzymałość na rozciąganie opracowanego materiału. Końcowy materiał wykazywał przewodność elektryczną wyższą o siedem rzędów wielkości, a moduł Younga i wytrzymałość na rozciąganie były o odpowiednio 480% i 85% wyższe niż odpowiednio w przypadku materiału przygotowanego przy użyciu samego grafenu. Jak podkreślają autorzy, emulsje Pickeringa stabilizowane GO można wykorzystać do selektywnego rozprowadzania nanorurek węglowych i łączenia ich w połączone ze sobą sieci, co przyczyniło się do poprawy przewodnictwa uzyskanych kompozytów.



Materiały węglowe, takie jak sadza, są ważnym składnikiem do produkcji akumulatorów litowo-jonowych, w których elektrody kompozytowe zazwyczaj składają się z aktywnej cząstki, spoiwa polimerowego i przewodzącego materiału węglowego. Właściwości elektryczne i mechaniczne takich kompozytów naturalnie wpływają na wydajność elektrody; jednak najczęściej stosowane spoiwa polimerowe oparte na poli(difluorku winylidenu) (PVDF) zawierają toksyczne rozpuszczalniki organiczne, które mogą powodować znaczne problemy środowiskowe po ich usunięciu. Dlatego Hu i wsp. (Hu, 2019) wykorzystali karboksymetylocelulozę sodową (CMCNa) i lateks styrenowo-butadienowy (SBR) do przygotowania emulsji Pickeringa, w których przewodząca sadza (o wielkości cząstek do 40 nm) działała zarówno jako środek stabilizujący emulsję, jak i składnik aktywny. Ilość sadzy testowana w cytowanych badaniach wahała się od 0-60%. Emulsję otrzymano przez zmieszanie CMCNa i SBR (1:1) z wodą destylowaną w temperaturze 80 °C przez 3 godziny stosując mieszanie z prędkością 90 obrotów na minutę. Następnie do mieszaniny dodano sadze, a dalsze mieszanie przeprowadzono w temperaturze 50 °C. Cały proces emulgowania wspomagano ultradźwiękami. Po utwardzeniu próbek (7 dni w temperaturze 25 °C i wilgotności 50%) przeanalizowano ich wytrzymałość. Zastosowanie emulsji Pickeringa w powyższym układzie pozwoliło uzyskać materiał o wyższym stosunku wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do sztywności, materiał ten ponadto cechował się wyższymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu w porównaniu do polimerów bez dodatków. Uzyskane wartości były wprost proporcjonalne do ilości użytej sadzy. Ponadto czas relaksacji uległ skróceniu, a wytrzymałość na ścinanie przy rozciąganiu klejów kompozytowych z 50% zawartością sadzy podwoiła się. Autorzy podkreślili, że spoiwo otrzymane w emulsji Pickeringa nie uzyskało najwyższego stosunku wytrzymałości do sztywności, ale cechowało się właściwościami adhezyjnymi, które były niezależne od stosunku CMCNa do SBR.

### **2.4.3 Cząstki organiczne stosowane w stabilizacji emulsji Pickeringa**

Cząstki nieorganiczne, grafit i nanorurki nie są jedynymi cząstkami, które można wykorzystać do stabilizacji emulsji Pickeringa. Materiały pochodzenia naturalnego (biomateriały), takie jak lignina i celuloza, mogą być również wykorzystywane do tego celu. Biomateriały, oprócz właściwości stabilizujących emulsje Pickeringa, mogą

nadawać powłokom własności samoregenerujące (lignina) i mogą zostać wykorzystane do otrzymywania biodegradowalnych kapsulek (celuloza) o potencjalnym zastosowaniu w rolnictwie. Yi et al. (Yi, 2015) wykorzystali wodną zawiesinę ligniny do stabilizacji emulsji Pickeringa, których faza olejowa składała się z diizocyjanianu izoforonu (IPDI) i modyfikowanego diizocyjanianu metylenodifenyłu (MDI). MDI szybko reagował z grupami hydroksylowymi ligniny lub wody na granicy kropeł emulsji, tworząc cienką membranę poliuretanową. Przygotowaną emulsję wstępnie polimeryzowano *in situ* żywicą melaminowo-formaldehydową (FM), a następnie poddano sieciowaniu FM poprzez dodanie alkoholu poliwinylowego (PVA). W rezultacie otrzymali kapsułki składające się z trzech powłok: poliuretanowej, polimocznikowej i melaminowo-formaldehydowej. Przygotowane mikrokapsułki zostały następnie zmieszane z żywicą epoksydową i nałożone na stalową płytkę. Po utwardzeniu żywicy, płytki (w tym płytkę kontrolną bez dodanych kapsulek) zarysowano skalpelem i zanurzono w roztworze NaCl. Po 120 godzinach zarysowane obszary próbek kontrolnych były poważnie skorodowane, podczas gdy próbki zawierające kapsułki nie wykazywały żadnych uszkodzeń powierzchni. W ten sposób autorzy wykazali, że otrzymany produkt wykazywał się właściwościami antykorozyjnymi i samoregenerującymi. Zespół Tanga (Tang, 2019) wykorzystał modyfikowane nanocząstki naturalnego materiału, nanokrystaliczną celulozę (modyfikowaną chlorkiem cynamoilu). Modyfikowana nanokrystaliczna celuloza została użyta do stabilizacji emulsji Pickeringa składającej się z oleju terpentynowego, kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) i butanolu. Ich celem było uzyskanie kapsulek zawierających herbicyd w postaci 2,4-D o przedłużonym i kontrolowanym uwalnianiu. Osiągnęli to poprzez osadzanie polidopaminy na cząstkach emulsji Pickeringa poprzez utleniającą polimeryzację dopaminy w wodzie. Grubość powłoki wzrosła wraz z ilością użytej polidopaminy, podczas gdy szybkość uwalniania herbicydu zmniejszała się wraz ze wzrostem grubości powłoki.

## **Bibliografia**

---

Bentley, J., 1999. *www.sciencedirect.com*.

<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/polymer-emulsion>

Bon, S. A. F., 2015. *www.link.springer.com*.

[https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-642-36199-9\\_264-1](https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-642-36199-9_264-1)

Bon, S., Cauvin, S., Colver, P., 2007. Colloidosomes as micron-sized polymerisation vessels to create supracolloidal interpenetrating polymer network reinforced capsules. *Soft Matter*, 3, 194-199.

Bordwell, F. G., 1988. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution. *Accounts of Chemical Research*, 21, 456-463.

Brodnyan, J. G., Kelley, L. E., 1964. The effect of electrolyte content on synthetic latex flow behavior. *Journal of Colloid Science*, 20, 7.

Caruso, F., Spasova, M., Susha, A., Giersig, M., Caruso, R. A., 2001. Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach. *Chemistry of Materials*, 13, 109-116.

Chen, T., Colver, P., Bon, S., 2007. Organic-inorganic hybrid hollow spheres prepared from TiO<sub>2</sub>-stabilized Pickering emulsion polymerization. *Advanced Materials*, 19, 2286-2289.

Chen, W., Liu, X., Liu, Y., Kim, H., 2010. Synthesis of microcapsules with polystyrene/ZnO hybrid shell by Pickering emulsion polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 288, 1393-1399.

Chen, W., Luan, J., Yu, X., Wang, X., Ke, X., 2020. Preparation of core-shell polystyrene @ graphene oxide composite microspheres with high adsorption capacity and its removal of dye contaminants. *Environmental Technology*, 24, 3840-3851.

Cummings, S., Zhang, Y., Smeets, N., Cunningham, M., Dube, M. A., 2019. On the Use of Starch in Emulsion Polymerizations. *Processes*, 3, 140.

DataPhysics Instruments GmbH, *www.dataphysics-instruments.com*.

<https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/surfactants-cmc>

Demina, P., Grigoriev, D., Kuz'micheva, G., Bukreeva, T., 2017. Preparation of Pickering-emulsion-based capsules with shells composed of titanium dioxide nanoparticles and polyelectrolyte layers. *Colloid Journal*, 79, 198-203.

Diehl, D. F., Hayes, P. C., 1994. Latex binder compositions. Stany Zjednoczone, Patent US5623015A.

Dreyer, D., Park, S., Bielawski, C., Ruoff, R., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39, 228-240.

Duncan, B. Li, X., Landis, R., Kim, S. T., Gupta, A., Wang, L. S., Ramanathan, R., Tang, R., Boerth, J. A., Rotello, V. M., 2015. Nanoparticle-Stabilized Capsules for the Treatment of Bacterial Biofilms. *ACS Nano*, 8, 7775-7782.

Eco Textile, 2015. [www.ecotex.tistory.com](http://www.ecotex.tistory.com)

<https://ecotex.tistory.com/category/?page=9>

Fielding, L. A., Tonnar, J., Armes, S. P., 2011. All-Acrylic Film-Forming Colloidal Polymer/Silica Nanocomposite Particles Prepared by Aqueous Emulsion Polymerization. *Langmuir*, 17, 11129-11144.

FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, 2018. Azo Polymerization Initiators Comprehensive Catalog.

Gao, J. Bu, X., Zhou, S., Wang, X., Bilal, M., Hassan, F. U., Hassanzadeh, A., Xie, G., Chelgani, S. C., 2022. Pickering emulsion prepared by nano-silica particles - A comparative study for exploring the effect of various mechanical methods. *Ultrasonic Sonochemistry*, 83, 105928.

Gardner, J., Goguen, S., 2003. Calcium ion stable emulsion polymers and uses thereof. Stany Zjednoczone, Patent US20050019509A1.

Gradin, P., Howgate, P. G., Selden, R., Brown, R. A., 1996. The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers. W: *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 533-569.

Gudarzi, M., Sharif, F., 2011. Self assembly of graphene oxide at the liquid-liquid interface: a new route to the fabrication of graphene based composites. *Soft Matter*, 7, 3432-3440.

Hill, A., Carrington, S., 2006. Understanding the Links Between Rheology and Particle Parameters. *Surface Coatings International*, 4, 1-4.

Hu, H., Tao, B., He, Y., Zhou, S., 2019. Effect of Conductive Carbon Black on Mechanical Properties of Aqueous Binders for Secondary Battery Electrode. *Polymers*, 11, 1500.

Huo, W., Zhang, X., Ke, G., Li, H., 2019. Ceramic particle-stabilized foams/emulsions with UV light response and further synthesis of ceramic capsules. *Chemical Engineering Journal*, 360, 1459-1467.

Hu, T.-M., Chou, H.-C., Lin, C.-Y., 2018. Facile green synthesis of organosilica nanoparticles by a generic "salt" route". *Journal of Colloid and Interface Science*, 539, 634-645.

Ibrahim, B. Helwani, Z., Wiranata, A., Fadhillah, I., Miharyono, J., Nasruddin., 2022. Properties of Emulsion Paints with binders Based on Natural Latex Grafting Styrene and Methyl Methacrylate. *MDPI*, 24, 12802.

In Het Panhuis, M., Paunov, V., 2005. Assembling carbon nanotubosomes using an emulsion-inversion technique. *Chemical Communications*, 13, 1726-1728.

Jiang, H., Hong, L., Li, Y., Ngai, T., 2018. All-Silica Submicrometer Colloidosomes for Cargo Protection and Tunable Release. *Angewandte Chemie - International Edition* 57, 11662-11666.

Jönsson, J. B., Müllner, M., Piculell, L., Karlsson, O. J., 2013. Emulsion Condensation Polymerization in Dispersed Aqueous Media. Interfacial Reactions and Nanoparticle Formation. *Macromolecules*, 22, 9104-9113.

Kalafus, E. F., Sharma, S. C., 1977. Vinyl pyridine latex stabilized with a resorcinol - formaldehyde novolak. Stany Zjednoczone, Patent US4134869A.

Karande, S. D. Jadhav, S. A., Garud, H. B., Kalantre, V. A., 2021. Green and sustainable synthesis of silica nanoparticles. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6, 29.

Kulawik-Pióro, A., 2016. [www.biotechnologia.pl](http://www.biotechnologia.pl)  
<https://biotechnologia.pl/kosmetologia/rownowaga-hydrofilowo-lipofilowa-hlb-i-metody-jej-wyznaczenia.16616>

- Lee, D., Weitz, D. A., 2009. Nonspherical Colloidosomes with Multiple Compartments from Double Emulsions. *Small*, 17, 1932-1935.
- Leong, J., Tey, B., Tan, C., Chan, E., 2015. Nozzleless Fabrication of Oil-Core Biopolymeric Microcapsules by the Interfacial Gelation of Pickering Emulsion Templates. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 30, 16169-16176.
- Li, J., Stöver, H. H., 2010. Pickering Emulsion Templated Layer-by-Layer Assembly for Making Microcapsules. *Langmuir*, 19, 15554-15560.
- Li, M., Harbron, L. R., Weaver J. V. M., Binks, B. P., Mann, S., 2013. Electrostatically Aided Membrane Permeability in Inorganic Protocells. *Nature Chemistry*, 5, 529-536.
- Li, S., Moosa, B., Croissant, J. G., Khashab, N. M., 2015. Electrostatic Assembly/Disassembly of Nanoscaled Colloidosomes for Light-Triggered Cargo Release. *Angewandte Chemie - International Edition* 54, 23, 6804-6808.
- Liu, B., Wang, Y., Zhang, M., Zhang, H., 2016. Initiator Systems on Particle Coagulation and Particle Size Distribution in One-Step Emulsion Polymerization of Styrene. *Polymers*, 2, 55.
- Lovell, P. A., Schork, F. J., 2020. Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*, 11, 4396-4441.
- Luo, Q. Wang, Y., Chen, Z., Wei, P., Yoo, E., Pentzer, E., 2019. Pickering Emulsion-Templated Encapsulation of Ionic Liquids for Contaminant Removal. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11, 9612-9620.
- Luo, Q. Wei, P., Huang, Q., Gurkan, B., Pentzer, E., 2018. Carbon Capsules of Ionic Liquid for Enhanced Performance of Electrochemical Double-Layer Capacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 19, 16707-16714.
- Lu, Y. Gao, Y., Yue, X., Liu, S., Dai, Z., 2008. Novel hollow microcapsules based on iron-heparin complex multilayers. *Langmuir*, 24, 13723-13729.
- Marquis, M. Alix, V., Capron, I., Cuenot, S., Zykwinska, A., 2016. Microfluidic Encapsulation of Pickering Oil Microdroplets into Alginate Microgels for Lipophilic Compound Delivery. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 2, 535-543.

Maximize Market Research PVT.LTI, 2020. [www.maximizemarketresearch.com](http://www.maximizemarketresearch.com).  
<https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-styrene-acrylic-emulsion-polymer-market/64553/>

McClements, D. J., Jafari, S. M., 2017. Improving Emulsion Formation, Stability and Performance using Mixed Emulsifiers: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 251, 55-79.

Mei, L., Xiao, X., Li, Y., Sun, Y., 2013. Effects of Emulsifier Concentration on Polymer Particle Size in Emulsion Polymerization of Styrene. *Applied Mechanics and Materials*, 395, 403-406.

Montoya-Goñi, A., Sherrington, D. C., Schoonbrood, H. A. S., Asua, J. M., 1999. Reactive surfactants in heterophase polymerization. XXIV. Emulsion polymerization of styrene with maleate and succinate-containing cationic surfactans. *Polymer*, 40, 1359-1366.

Muzyka, R., Drewniak, S., Pustelny, T., Chrubasik, M., Gryglewicz, G., 2021. Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy Statistical Analysis. *Materials*, 7, 1-14.

Mwangi, W., Ho, K.-W., Wei, O. C., Tey, B. T., 2016. Facile method for forming ionically cross-linked chitosan microcapsules from Pickering emulsion templates. *Food Hydrocolloids*, 55, 26-33.

Nikola, S., Madinić-Caćić, D. Marković, D., Hok, L., Vianello, R., Vrcek, V., Sarkanj, B. Durin, B., Della Ventura, B., Velotta, R. Jozanović, M., 2022. Potentiometric Surfactant Sensor for Anionic Surfactants Based on 1-3-dioctadecyl-1H-imidazol-3-ium tetraphenylborate. *Chemosensors*, 12, 523.

Nollet, M., Boulghobra, H., Calligaro, E., Rodier, J. D., 2019. An efficient method to determine the Hydrophile-Lipophile Balance of surfactants using the phase inversion temperature deviation of CiEj/n-octane/water emulsions. *International Journal of Cosmetic Science*, 2, 99-108.

Ortiz, D. G, Pochat-Bohatier, C., Cambedouzou, J., Bechelany, M., Miele, P., 2020. Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications. *Research Material Science and Engineering- Review*, 4, 468- 482.

Paez, A., Howe, A., 2004. Skin deep: the role of cationic emulsifiers in the development of modern skin care. High lipophile systems offer enhanced consumer benefits without sacrificing aesthetics. *Canadian Chemical News*.

Peroxychem, 2017. [www.peroxychem.com](http://www.peroxychem.com).

[https://www.peroxychem.com/media/241528/pxc089\\_persulfates\\_brochure\\_pdf\\_fnl.pdf](https://www.peroxychem.com/media/241528/pxc089_persulfates_brochure_pdf_fnl.pdf)

Piltonen, P., Karinkanta, P., Niinimaki, J., 2014. The effect of styrene-butadiene latex carboxylation on adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Październik, 54, 82-85.

Pitskalis, M., 2013. Ionic Polymerization. W: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*.

Popadyuk, A., Popadyuk, N., Tarnavchyk, I., Voronov, S., Voronov, A., 2015. Colloidosomes from Peroxidized Pickering Emulsions. *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology*, 3, 20-27.

Popadyuk, N., Popadyuk A., Tarnavchyk, I., Budishevskaya, O., Kohut, A., Voronov, A., Voronov, S., 2016. Synthesis of Covalently Cross-linked Colloidosomes from Peroxidized Pickering Emulsions. *Coatings*, 4, 52.

Radulova, G. M., Slavova, T. G., Kralchevsky, P. A., Basheva, E. S., Marinova, K. G., Danov, K. D., 2018. Encapsulation of Oils and Fragrances by Core-in-Shell Structures from Silica Particles, Polymers and Surfactants: The Brick-and-Mortar Concept. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 559, 351-364.

Rajabi-Abhari, A., Shen, Z., Oh, K., Wanhee, I., 2020. Development and Application of Nanosized Polymer-Stabilized Cobinders and Their Effect on the Viscoelastic Properties and Foaming Tendencies of Coating Colors. *ACS Omega*, 16, 9291-9300.

Rodrigues, K. A., Lon, J. C., 2004. Glass adhesion promoter. Stany Zjednoczone, Patent US8106118B2.

Rudin, A., Choi, P., 2013. *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Third Edition, 3, 435.

Schneider, M., Claverie, J., Graillat, C., McKenna, T. F., 2002. High solids content emulsions. I. A study of the influence of particle size distribution and polymer concentration on viscosity. *Journal of Applied Science*, 10, 1878-1896.



Scholz, C., 2017. Polymer for Biomedicine: Synthesis, Characterization, and Applications. *John Wiley & Sons*, 531.

Schwarz, J. A., Lyshevski, S. E., Contescu, C. I., 2013. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 1534.

ScienceDirect, 2019. [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).

<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/critical-micelle-concentration>

Siraj, S., Al-Marzougi, A. H., Iqbal, M. Z., Ahmed, W., 2022. Impact of Micro silica Filler Particle Size on Mechanical Properties of Polymeric Based Composite Material. *Polymers*, 22, 4830.

Slawinski, M., 1999. Strategic aspects of the incorporation of acrylic acid in emulsion polymers. 10-31.

SpecialChem, 2020. [www.coatings.specialchem.com](http://www.coatings.specialchem.com).

<https://coatings.specialchem.com/selection-guide/emulsion-polymers-selection-for-paints-and-coatings/key-applications>

Strohm, H., Löbmaan, P., 2004. Porous TiO<sub>2</sub> hollow spheres by liquid phase deposition on polystyrene latex-stabilised Pickering emulsions. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 2667-2673.

Tang, C., Li, Y., Pun, J., Osman, A. S. M., 2019. Polydopamine microcapsules from cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsions for essential oil and pesticide encapsulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 570, 403-413.

Tercki, D., Orlińska, B., Słotwińska, D., Sajdak, M., 2022. Pickering emulsions as an alternative to traditional polymers: trends and applications. *Reviews in Chemical Engineering*.

The Freedonia Group, Inc, 2021. *Market Share of Main Polymer Types*.

Transparency Market Research, 2021. [www.transparencymarketresearch.com](http://www.transparencymarketresearch.com).

<https://www.transparencymarketresearch.com/europe-bioemulsion-polymers-market.html>

Van Herk, A. M., 2015. Emulsion (homo)polymerization, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, 688-695.

- Wang, H., Zhu, X., Tsarkova, L., Pich, A., Möller, M., 2011. All-Silica Colloidosomes with a Particle Bilayer Shell. *ACS Nano* 5, 5, 3937-3942.
- Wang, X., Chen, L., Sun, G., Liu, R., 2019. Hollow Microcapsules with Controlled Mechanical Properties Templated from Pickering Emulsion Droplets. *Macromolecular Chemistry and Physics* 220, 4.
- Wang, X. Zhou, W., Cao, J., Liu, W., Zhu, S., 2012. Preparation of core-shell CaCO<sub>3</sub> capsules via Pickering emulsion templates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 372, 24-31.
- Wu, Y., Shen, J., Larcinese-Hafner, V., Erni, P., Ouali, L., 2016. Hybrid microcapsules with tunable properties: via Pickering emulsion templates for encapsulation of bioactive volatiles. *RSC Advances*, 104, 102595-102602.
- Yang, Z., Liu, H., Wu, S., Tang, Z., 2018. A green method for preparing conductive elastomer composites with interconnected graphene network via Pickering emulsion templating. *Chemical Engineering Journal*, 342, 112-119.
- Yiang, H., Hong, L., Li, Y., Ngai, T., 2020. Pickering emulsions: Versatility of colloidal Particles and Recent Applications. *Current Opinion in Colloidal and Interface Science* 49, 1-15.
- Yi, H., Yang, Y., Gu, X., Huang, J., Wang, C., 2015. Multilayer composite microcapsules synthesized by Pickering emulsion templates and their application in self-healing coating. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 13749-13757.
- Zhang, K., Wang, Q., Meng, H., Wang, M., Wu, W., Chen, J., 2014. Preparation of Polyacrylamide/Silica Composite Capsules by Inverse Pickering Emulsion Polymerization. *Particology*, 12-18.
- Zhang, K., Wu, W., Guo, K., Chen, J. F., Zhang, P. Y., 2009. Magnetic Polymer Enhanced Hybrid Capsules Prepared from a Novel Pickering Emulsion Polymerization and Their Application in Controlled Drug Release. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Październik, 3, 110-116.
- Zhang, Z., Tam, K., Wang, X., Sèbe, G., 2018. Inverse Pickering Emulsions Stabilized by Cinnamate Modified Cellulose Nanocrystals as Templates to Prepare Silica Colloidosomes. *ACS*, 6, 2583-2590.

Zhao, Y., Gao, J., Dong, C., Ning, K., He, Y., 2022. Microencapsulation of bisphenol A-bis(diphenyl phosphate) by Pickering emulsions polymerization and its application in waterborne polyacrylic acid coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 37.

Zhao, Y., Li, Y., Demco, D. E., Zhu, X., Möller, M., 2014. Microencapsulation of Hydrophobic Liquids in Closed All-Silica Colloidosomes. *Langmuir* 30, 15, 4253-4261.

Zhdanyuk, V., Novakovska, V., 2021. Estimating the effect of aqueous cationic latex from the class of thermal elastic plastics on the properties of bitumen emulsions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6, 14-22.