

Optimalizace přípravy a studium abiotické degradace systému na bázi polykondenzátů kyseliny mléčné.

Bc. Alena Pavelková

**Diplomová práce
2012**



**Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická**

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Alena PAVELKOVÁ
Osobní číslo: T10907
Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství polymerů

Téma práce: Optimalizace přípravy a studium abiotické degradace systémů na bázi polykondenzátů kyseliny mléčné

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na téma polymery kyseliny mléčné s bližším zaměřením na metody zvyšování molekulových hmotností jejich polykondenzátů
2. Experimentálně optimalizujte postup přípravy systému polylaktidu/polyuretan s ohledem na typ a koncentraci diizokyanátu a teplotu reakce.
3. Sledujte kinetiku degradace těchto systémů v abiotickém prostředí.
4. Získané poznatky přehledně zpracujte a diskutujte s dostupnými literárními zdroji.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- 1) PENCZEK, S. SLOMKOWSKI, S. (Eds), (Bio)degradable Polymers from Renewable Resources, Macromolecular Symposia 272, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, ISSN 1022-1360
- 2) SCOTT, G, Degradable polymers, Principles and Applications, Boston, Kluwer Academic Publishers, 2002, ISBN 1-4020-0790-6
- 3) Časopisecké a knižní zdroje dostupné prostřednictvím knihovny UTB ve Zlíně

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2012

Příjmení a jméno: PAVELKOVÁ ALENA

Obor: CHTM/IP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 4.5.2012

PAVELKOVÁ ALENA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá optimalizací přípravy vysokomolekulárního polymeru, a následným studiem fyzikálně-chemických, mechanických, tepelných vlastností a míry degradability v abiotickém prostředí modifikovaného materiálu na bázi polykondenzátů kyseliny mléčné. Polykondenzáty kyseliny mléčné nedosahují obvykle vysokých molekulových hmotností. Pro zvýšení tohoto parametru byla aplikována dvojstupňová reakce, která zahrnovala přípravu prepolymeru reakcí kyseliny mléčné s polyetylglykolem a následnou reakcí s vybranými diizokyanáty za vzniku polyester-uretanů na bázi PLA. Tato syntéza přinesla potřebné zvýšení molekulové hmotnosti a zároveň došlo ke zlepšení mechanických vlastností za současného zachování schopnosti hydrolytické degradovatelnosti.

Klíčová slova: polymer kyseliny mléčné, polykondenzace, polyester-uretan, funkcionalizace, extendery, diizokyanáty, abiotická degradace

ABSTRACT

This diploma work deals with optimization of high molecular weight polymers based on lactic acid polycondensates and subsequent investigation of their physic-chemical, mechanical, thermal properties and degradability under abiotic conditions. The lactic acid polycondensates usually do not possess high molecular weight. Two step reaction processes were applied for enhancement of molecular weight of the material which includes prepolymer preparation through reaction of lactic acid and with polyethylene glycol following by reaction with selected diisocyanates. It led to formation of polyester-urethanes based on polylactide. This synthesis brings significant molecular weight enhancement, improvement of mechanical properties of the material, which remains its hydrolytical degradability.

Keywords: polylactide, polycondensation, polyester-urethanes, functionalization, extenders, diisocyanates, degradation

Děkuji vedoucímu své diplomové práce doc. Ing. Vladimíru Sedlaříkovi, Ph.D., za odborné vedení, doporučení a ochotný přístup při poskytování informací a rad, při vypracování závěrečné práce. Stejně tak velice děkuji i Ing. Pavlu Kucharczykovi za pomoc v laboratoři a cenné připomínky.

OBSAH

I. TEORETICKÁ ČÁST	11
1 KYSELINA MLÉČNÁ (LA)	12
1.1 VLASTNOSTI A POUŽITÍ	12
2 POLYLAKTID (PLA)	13
2.1 VÝROBA PLA	13
2.1.1 Přímá polykondenzace	15
2.1.2 Polymerace v roztoku	15
2.1.3 ROP (ring-opening polymerization)	15
2.1.4 Enzymatická polymerace	16
2.2 VLASTNOSTI PLA	17
2.3 MODIFIKACE PLA	19
2.3.1 Polymerní směsi s PLA	21
2.4 ZPRACOVÁNÍ PLA	21
2.5 POUŽITÍ PLA	22
2.5.1 Obalový materiál	22
2.5.2 Biomedicínské aplikace	22
2.5.3 Vlákna	23
2.6 METODY ZVYŠOVÁNÍ MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI PLA	25
2.6.1 Funkcionalizace	26
2.6.2 Funkcionalizace pomocí OH skupin	26
2.6.3 Funkcionalizace pomocí COOH skupin	28
2.7 LÁTKY ZVYŠUJÍCÍ MOLEKULOVOU HMOTNOST PLA - EXTENDERY	29
2.7.1 2,2'-Bis(2-oxazolin) (BOX)	29
2.7.2 Diizokyanáty	30
3 DEGRADACE	34
3.1 ABIOTICKÁ DEGRADACE PLA	34
3.2 DEGRADACE KOPOLYMERŮ PLA	35
II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
4 CÍLE PRÁCE	37
5 POUŽITÝ MATERIÁL, METODY	38
5.1 MATERIÁL	38
5.2 PŘÍPRAVA PREPOLYMERU	38
5.3 PŘÍPRAVA VYSOKOMOLEKULÁRNÍHO PLA	38
5.4 PŘÍPRAVA VZORKŮ	39
5.5 METODY POUŽITÉ K HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ	40
5.5.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	40

5.5.2	Odměrná analýza	40
5.5.3	Gelová permeační chromatografie (GPC)	41
5.5.4	Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC).....	41
5.5.5	Mechanické zkoušky	42
5.5.6	Degradační zkouška.....	42
5.5.7	Statistické hodnocení výsledků	43
6	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ, DISKUZE.....	44
6.1	STRUKTURNÍ VLASTNOSTI POLYKONDENZÁTŮ	44
6.2	ANALÝZA KONCOVÝCH SKUPIN	47
6.3	ZMĚNY MOLEKULOVÝCH HMOTNOSTÍ.....	49
6.4	TEPELNÉ VLASTNOSTI	51
6.5	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	56
6.6	DEGRADAČNÍ ZKOUŠKA	59
6.6.1	Degradace při 37°C	60
6.6.2	Degradace při 55°C	63
7	ZÁVĚR.....	66
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	68
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	75
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	77
	SEZNAM TABULEK	78
	SEZNAM PŘÍLOH	80

ÚVOD

Množství studií a prací věnujících se problematice biologicky rozložitelných polymerů stále narůstá, což souvisí i s rostoucím počtem jejich aplikací, jako jsou obaly, různé rozložitelné filmy, vlákna a vůbec výrobky určené pro jedno použití. Další významnou oblastí, kde se tyto polymerní biomateriály uplatňují ve stále rostoucím měřítku a dnes jsou již neodmyslitelnou součástí, jsou biomedicínské aplikace v podobě vstřebatelných chirurgických šicích materiálů, implantátů a nosičů léčiv s kontrolovatelným uvolňováním.[1,2]

Odvětví vývoje a použití polymerních biomateriálů je obecně charakteristické přísnými požadavky na používané polymery jako takové, a jejich přísady, které musí být pro jejich úspěšnou certifikaci dodrženy. Polymery musí být biologicky rozložitelné, netoxické a biokompatibilní. Na druhou stranu je potřeba, aby měly i dobré mechanické, tepelné, chemické a zpracovatelské vlastnosti. Neopomenutelnou roli zde hrají i ekonomické faktory, je snaha o co nejnižší náklady na výrobní procesy v průmyslovém měřítku.[3]

Mezi vhodné kandidáty splňující tyto požadavky patří i polymer kyseliny mléčné – polylaktid (PLA). Výchozí látka pro přípravu PLA, kyselina mléčná, je relativně netoxická a má široké uplatnění díky svému využití v potravinářském, farmaceutickém, textilním i chemickém průmyslu. Jedním z klíčových poznatků je fakt, že kyselinu mléčnou lze získat jednak jako produkt petrochemického průmyslu, tak pomocí biotechnologických procesů založených na fermentaci sacharidů z obnovitelných zdrojů jako je škrob, glukóza či laktóza.[4]

Literatura popisuje několik způsobů přípravy, z nichž přímá polykondenzace kyseliny mléčné, je technicky nejméně náročná. Její nevýhodou jsou ale nízké hodnoty molekulových hmotností (M) produktů, což se odráží ve zhoršených užitelských vlastnostech. Tento nedostatek lze zmírnit postpolykondenzačními reakcemi, které zahrnují terminaci řetězce PLA vhodnými funkčními skupinami pro následnou reakci např. s dvoufunkčním reaktantem zajišťujícím prodloužení řetězců a zvýšení molekulové hmotnosti PLA. Výsledkem je materiál, který poskytuje výrazně zlepšené vlastnosti ve srovnání s původním nízkomolekulárním PLA.

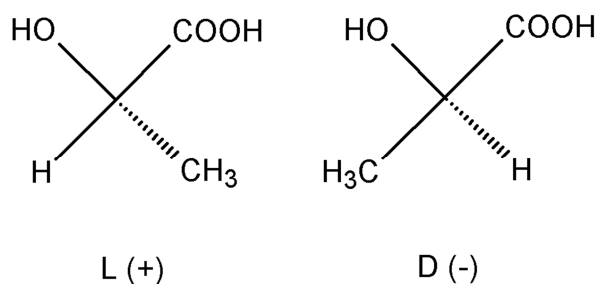
Tato diplomová práce se zabývá optimalizací postpolykondenzačních reakcí mezi kopolykondenzáty kyseliny mléčné a polyetylen glykolu s různými diizokyanáty. Nedílnou součástí práce je také analýza vlivu těchto reakcí na rozložitelnost výsledného materiálu v abiotickém prostředí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KYSELINA MLÉČNÁ (LA)

Kyselina mléčná (2 – hydroxypropanová, Obr. 1) je nejčastěji se vyskytující karboxylovou kyselinou v přírodě. Byla objevena švédským chemikem Scheelem v roce 1780 jako součást kyselého mléka a poprvé byla komerčně produkována Charlesem E. Avery v Massachsetts v USA v roce 1881.[5]

Kyselina mléčná se vyrábí chemickou syntézou nebo fermentací sacharidů. Výchozí surovinou pro chemickou syntézu je laktonitril ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$), který se získává z acetaldehydu (CH_3CHO) a kyanovodíku (HCN). Po přečištění pomocí destilace je laktonitril poté hydrolyzován za vzniku kyseliny mléčné jako racemická směs obsahující D a L formu v poměru 1:1.



Obr. 1: L a D stereoisomer kyseliny mléčné.

V poslední době je kyselina mléčná často zmiňována jako obnovitelný materiálový zdroj, který vzniká fermentací sacharidů obsažených v biomase pocházející z některých zemědělských plodin (pšenice, kukuřice, cukrová řepa atd.). Bakteriální fermentací lze získat vysoce stereospecifickou formu kyseliny mléčné – pouze L nebo D stereoisomer (Obr. č. 1). [6]

1.1 Vlastnosti a použití

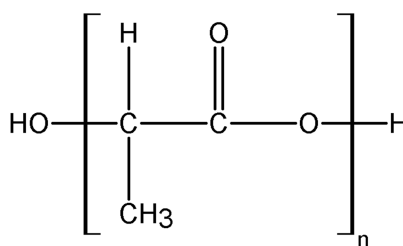
Kyselina mléčná tvoří bezbarvé krystaly, které se rozpouští ve vodě a je součástí mnoha různých biochemických procesů. Molární hmotnost kyseliny mléčné je $90,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, hustota $1,209 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, přechodové teploty závisí na poměru L a D formy, racemát obsahující 50% každého izomeru má teplotu tání kolem $16,4^\circ\text{C}$, u krystalické formy je významně vyšší až $52,7^\circ\text{C}$. Využití nachází zejména v potravinářském, kožedělném, textilním a farmaceutickém průmyslu. Kyselina mléčná se vyznačuje také antiseptickými vlastnostmi, nachází se

v mastech a šampónech.[7] V potravinářském průmyslu se využívá jako konzervační látka pro uchování chuti.

2 POLYLAKTID (PLA)

PLA je v některých ohledech srovnatelný svými vlastnostmi s tradičními termoplasty (např. PET, PP, PS). Zejména díky své nezávadnosti, biorozložitelnosti a dostupnosti výchozí suroviny, je označován jako polymer budoucnosti.

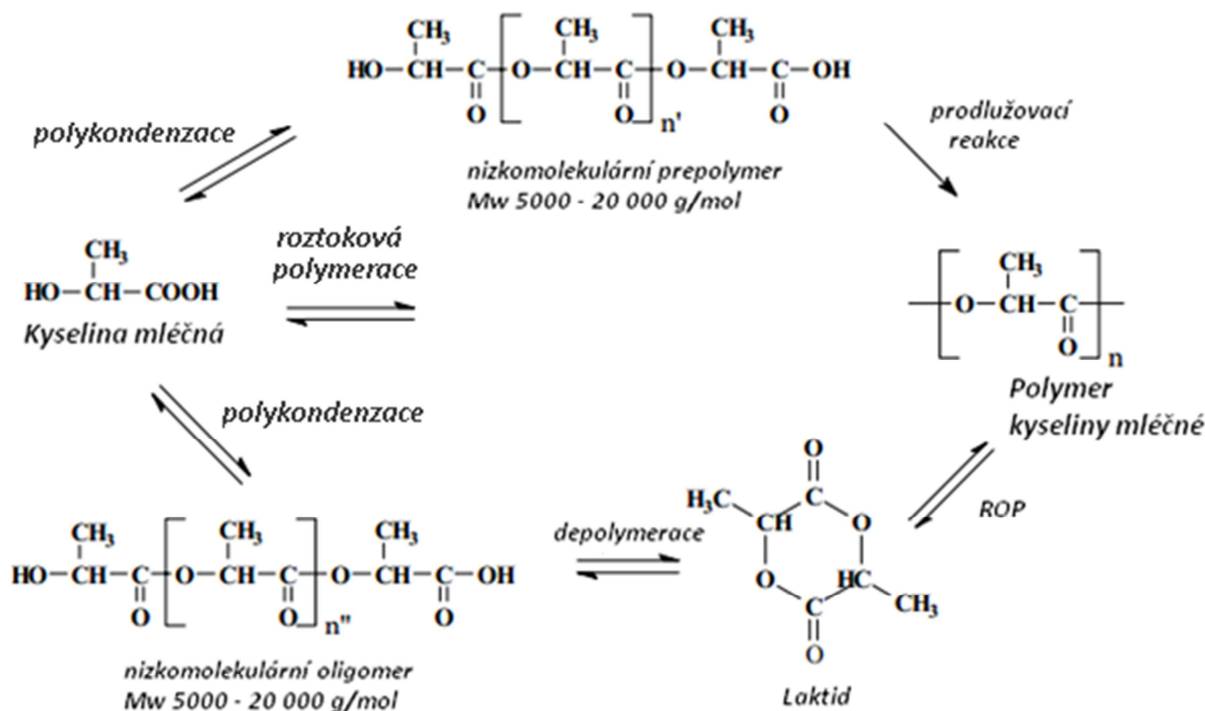
PLA je biodegradabilní, termoplastický polyester, jež je považována za alternativu k polymerům získávaných z ropných frakcí.[8] Na obrázku 2 je zobrazena struktura PLA, ten může existovat ve třech stereoizomerech: poly-L-laktid (PLLA), poly-D-Laktid (PDLA) a poly-DL-Laktid (PDLLA).



Obr. 2: Struktura polymeru kyseliny mléčné.

2.1 Výroba PLA

PLA lze obecně vyrobit třemi hlavními postupy (Obr. 3). Přímou polykondenzací kyseliny mléčné, kdy vzniká nízkomolekulární polymerní produkt, který je křehký a většinou prakticky nepoužitelný pokud není upravena délka jeho řetězců za použití vhodných činidel. Druhou cestou je polymerace kyseliny mléčné v roztoku (xylen), tento způsob přináší dostatečně vysoké molekulové hmotnosti bez nutnosti použití speciálních „extenderů“ molekulárního řetězce. Třetí a zároveň nejvíce komerčně využívaný způsob je založen na otevírání laktidového kruhu – tzv. ROP (ring-opening polymerization), kdy vzniká vysoko molekulární produkt ($M_w > 600\,000$ kg/mol). Metoda zahrnuje dvě fáze. Jako první probíhá polykondenzace vodného roztoku kyseliny mléčné za vzniku nízkomolekulárního prepolymeru, v druhé fázi dochází za sníženého tlaku a přítomnosti katalyzátoru k depolymeraci a vzniku cyklického produktu - laktidu, který je dále čištěn a nakonec polymerován za vzniku vysoce molekulárního produktu.[9]



Obr. 3: Schéma výroby polymeru kyseliny mléčné.[10]

Komerčně se PLA vyrábí nejčastěji polymerací v tavenině, což přináší výhody jako nulový obsah rozpouštědla, menší citlivost na nečistoty a metoda je vhodná pro velkovýrobu. Při polymeraci v tavenině jsou nejčastěji využívány jako katalyzátory komplexy kovů obsahující typické iniciátory (alkoxydy), kdy se charakteristické skupiny vážou na kyslík (ketonovou skupinu) koordinované molekuly L-laktidu, viz obr. č. 4.[11] Pro zajištění vysokých M a zároveň biologicky dobře odbouratelných a bioresorbovatelných produktů, je snaha využívat katalyzátory neobsahující kovy. Jako pokus o nalezení nových nekovových katalyzátorů pro syntézu PLA byly použity soli 1,3 – dialkyl imidazolia. Ukázalo se, že tyto katalyzátory mají sice nižší aktivitu než využívaný binární systém $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{TSA}$ (chlorid cínatý dihydrát/p – toluen sulfonová kyselina), ale poskytují lepší výsledky v oblasti zvýšení výtěžku PLA. Byl získán produkt o $M = 20\,000\text{ g mol}^{-1}$ s optickou čistotou 89 – 95 % a krystalinitou 40 – 55 %. M může být poté dále zvýšena pomocí polykondenzace v pevné fázi.[12]

2.1.1 Přímá polykondenzace

Přímou polykondenzací za přítomnosti katalyzátoru se za sníženého tlaku získá PLA s molekulovou hmotností (M) dosahující pouze několika desítek tisíc. Důvodem je tvorba molekul vody, která se z reakční směsi těžko odstraňuje, a posouvá rovnováhu reakce směrem k hydroxykyselině. Nevýhodou této syntézy je i fakt, že není možno během reakce kontrolovat stereoregularitu, proto má výsledný polymer horší mechanické vlastnosti. PLA o vyšší M lze přímou polykondenzační metodou připravit za použití prepolymerů.[9] Prepolymerů se využívá při polymeraci v pevném stavu (solid state polymerization – SSP). Výchozí prepolymer se zahřívá nad teplotu skelného přechodu a pod teplotu tání, zároveň musí být teplota dostatečně vysoká, aby docházelo k nárůstu polymerního řetězce, ale nedocházelo k tání krystalické fáze, což by mohlo vyvolat různé degradační reakce.[13]

Jak již bylo zmíněno, přímá polykondenzace byla zpočátku považována za proces získávání pouze nízkomolekulárního produktu, který neměl žádné další využití. V dnešní době však lze touto metodou získat také PLA o značně vysoké molekulové hmotnosti. V souvislosti s tím byl například publikován postup přípravy PLA přímou polykondenzací v tavenině o molekulové hmotnosti $120\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ za pomoci systému binárních katalyzátorů např. $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /sukcinanhydrid nebo $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /maleinanhydrid. PLA připravená touto cestou byla využita na výrobu vláken.[14]

2.1.2 Polymerace v roztoku

Je další komerčně využívaná metoda, jak získat PLA o vysoké molekulové hmotnosti až $300\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a vysoké čistě. Při této metodě vzniká PLA v roztoku (xylen, dipfenylether aj.), reakční podmínky jsou podobné jako při přímé polykondenzaci v tavenině (vysoké teploty, dlouhé reakční časy). Další nevýhodou je nutnost odstranění zbytkového rozpouštědla z produktu, což není vždy jednoduché. Také samotná manipulace s často toxickým rozpouštědlem dělá proces poměrně nákladným.[15]

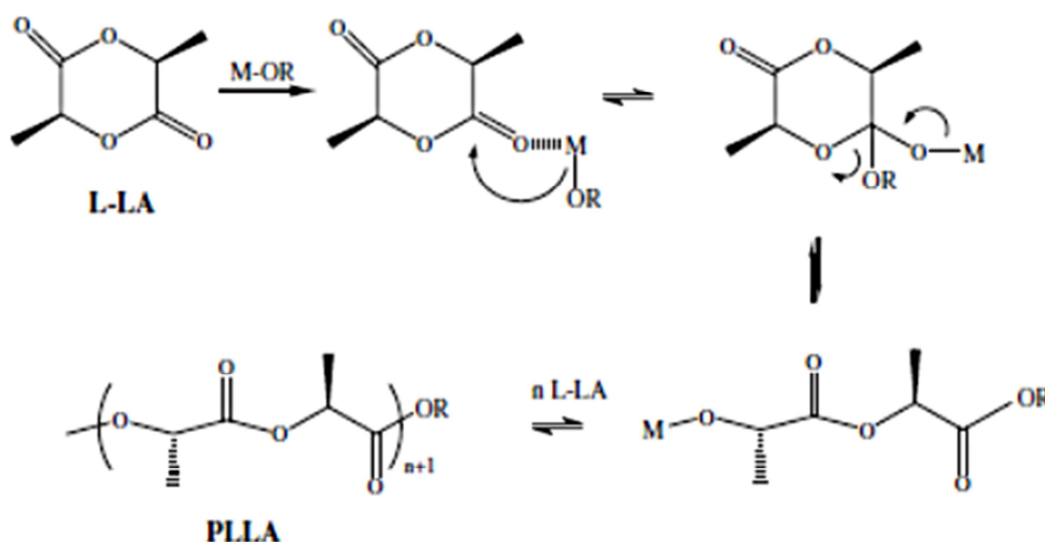
2.1.3 ROP (ring-openingpolymerization)

Polymerace pomocí ROP (Obr. 4) se provádí za vakua, zvýšené teploty ($135 - 180\text{ }^\circ\text{C}$) a v přítomnosti vhodného katalyzátoru. K otevření laktidového cyklu a samotné polymeraci se jako katalyzátor nejčastěji používá etylhexanoát cínatý, samotný mechanismus reakce se pak nazývá koordinačně-inzerční. Nejdůležitější parametry reakce, které ovlivňují výsledné vlastnosti PLA, jsou:

1) Racemizace: Je proces, kdy dochází k tvorbě jiných stereoizomérů v původně opticky čisté směsi. K racemizaci může docházet během tvorby polymeru vlivem teploty a katalyzátoru. Zvýšené množství opakujících se protilehlých strukturních jednotek může mít za následek významné změny v chování, potlačení krystalizace a nepříznivý vliv na mnoho dalších vlastností PLA produktů.

2) Čistota laktidu: laktid může obsahovat nečistoty, jako jsou kyseliny, oligomery či voda. Přítomnost nečistot a jejich množství má vliv zejména na rychlost polymerace a molekulovou hmotnost.

3) Obsah zbytkového monomeru: přítomnost zbytkového laktidu v polymeru a jeho množství může mít nežádoucí účinky během zpracování polymerů (tepelná degradace) a může také způsobit změny ve vlastnostech výsledného produktu.[16]



Obr. 4: Schéma ROP L izomeru laktidu iniciované komplexem kovu.

2.1.4 Enzymatická polymerace

Enzymatická polymerace je jednou z životaschopných alternativ produkce PLA, provádí se za mírných reakčních podmínek, proto je i ekologicky šetrnější. Zároveň tato metoda poskytuje i dostatečnou kontrolu průběhu polymerace. Enzymatickou syntézu poly L – laktidu se podařilo uskutečnit vědeckému týmu kolem Chanfreau (2010). Syntéza byla provedena v přítomnosti iontové kapaliny (1-hexyl-3-etylimidazoliumhexafluorofosfát –

[HMIM] [PF6]) a byla zprostředkována pomocí enzymu lipasy B (Novozyme 435). PLA s největší M ($37,8 \cdot 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) bylo dosaženo při 90°C . [17, 18]

2.2 Vlastnosti PLA

PLA je tuhý termoplastický polymer, může být jak semikrystalický tak zcela amorfní v závislosti na poměru L, D izomeru nebo na tepelné historii. Pro běžné aplikace je žádanější L izomer – PLLA, protože je schopný krystalizace a jelikož kyselina L-mléčná ze které se vyrábí je mnohem dostupnější. Oproti tomu PDLLA a jiné kombinace L a D izomerů jsou žádanější v oblasti medicínálních aplikací a pro výzkumné účely, jelikož rychleji degradují. Čistý D izomer (PDLA) se prakticky nevyužívá, ačkoli jeho vlastnosti jsou totožné s PLLA.

Biokompatibilita

Biokompatibilita, tedy snášenlivost v lidském těle, je jednou z nejvýznamnějších vlastností PLA. Tato vlastnost je nejdůležitější zejména v oblasti biomedicínských aplikací. Biokompatibilní materiál by neměl mít na tkáň toxické nebo karcinogenní účinky. Také jeho degradační produkty by neměly v organismu vyvolávat nežádoucí reakci.

Produkty rozkladu PLA jsou zcela netoxické hydroxykyseliny, které se běžně nachází v organismech, včetně lidského těla. Tyto produkty se začleňují do cyklu trikarboxylových kyselin a poté dochází k jejich vyloučení. Během posledních let probíhaly četné *in vivo* studie, které biokompatibilitu úspěšně prokázaly a PLA byl schválen organizací FDA (The Food and Drug Administration) jako materiál vhodný pro přímé kontaktování s biologickými tekutinami. [19]

Tepelné vlastnosti

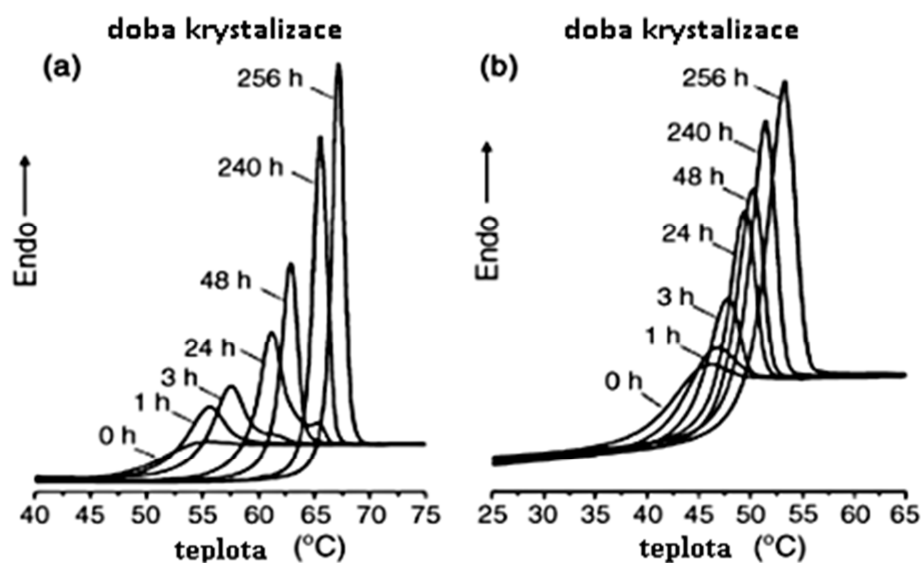
Teplota skelného přechodu je horní teplotou použití pro komerční aplikace, pro PLA se tato teplotní hranice pohybuje mezi $50 - 60^\circ\text{C}$. Teplota tání je od 130°C do 230°C . Tyto přechodové teploty obecně závisí na obsahu krystalické fáze, molekulové hmotnosti, morfologii a obsahu nečistot. U PLA teplota skelného přechodu klesá s rostoucím obsahem D izomeru (snižuje se krystalinita), viz. Tab. 1. [20]

Teplotu skelného přechodu lze velmi dobře vyhodnotit například pomocí DSC (differential scanning calorimetry). Na obrázku č. 5 je znázorněna závislost doby zrání krystalické fáze u PLLA a PDLLA (při 40°C) a posunu T_g – vrcholu píku, směrem k vyšším teplotám. Ohřev byl prováděn rychlostí $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. [16] U PLLA můžeme pozorovat vyšší

teploty skelného přechodu než u PDLA při stejných dobách krystalizace, protože izomer D u PDLA působí jako nečistota a snižuje tak obsah krystalické fáze.

Tab. 1: Teploty skelného přechodu a teploty tání pro PLA. [10]

Poměr (L/D,L) - PLA	T_g (°C)	T_m (°C)
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125



Obr. 5: DSC křivky při ohřevu a) PLLA b) PDLA.[16]

Fyzikální vlastnosti

Jak již bylo výše zmíněno, PLA se svými vlastnostmi může srovnávat s polymerními materiály na bázi ropy. Má poměrně dobré optické (amorfní PLA), mechanické a bariérové vlastnosti. V rozmezí 25 – 45°C byl u poly(98% L-laktidu) zjištěn koeficient propustnosti pro CO₂ vyšší než u poly(94% L-laktidu) a aktivační energie permeace byla zjištěna nižší u poly(98% L-laktidu).[21] PLA koeficienty propustnosti jsou nižší než stanovené hodnoty pro krystalický PS, ale vyšší než u PET, přes to je možné využít tento materiál na výrobu

například biorozložitelných láhví na vodu. Propustnost organických rozpouštědel je srovnatelná s PET.[10] Hustota amorfni PLA v pevném stavu odpovídá $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$, krystalická PLA má hustotu od $1,37 - 1,49 \text{ g.cm}^{-3}$. [20]

Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti obecně velmi významně závisí na molekulové hmotnosti, uspořádání makromolekul a jejich orientaci. PLA se vyznačuje dobrými mechanickými vlastnostmi, které jsou předpokladem pro řadu aplikací, v nichž svoji funkci doposud plní většinou konvenční plasty. PLA má poměrně dobrou tuhost a pevnost (modul pružnosti $3000 - 4000 \text{ MPa}$, pevnost v tahu $50 - 70 \text{ MPa}$)[16], nicméně je křehký a jeho nízká tažnost je limitující pro některé použití. Závislosti mechanických vlastností na M se věnuje celá řada výzkumných prací. Bylo například prokázáno zvýšení pevnosti v tahu až o 20% nárůstem M z $107\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ na $550\,000 \text{ g.mol}^{-1}$. [22] Další možností zlepšení mechanických vlastností PLA je jeho mechanická orientace (Tab.2), kdy dochází k morfologickým změnám krystalové struktury α na β . [23]

Tab. 2: Vliv orientace makromolekul na mechanické vlastnosti PLA, λ je stupeň dloužení (L/L_0). [24]

	neorientovaný	orientovaný	
		$\lambda = 2,5$	$\lambda = 3,4$
Modul pružnosti v tahu (MPa)	3650	4490	3740
Pevnost v tahu (MPa)	47,0	73,3	66,3
Prodloužení při přetržení (%)	1,5	48,2	21,8
Rázová houževnatost (kJ.m^{-2})	12,5	35,9	-
Vrubová houževnatost (kJ.m^{-2})	1,6	5,9	52,0

2.3 Modifikace PLA

PLA je materiál vhodný pro velké množství aplikací, některé z nich však vyžadují další úpravy vlastností, jako jsou propustnost kyslíku či vlhkosti. Další omezení přináší nízká teplota skelného přechodu, nízká tepelná odolnost a již výše zmíněná nízká houževnatost a tažnost. Obecně mají modifikace za cíl zlepšit tuhost při vyšších teplotách, zvýšit tažnost, nebo zvýšit rychlost degradace PLA. Velký počet výzkumných prací se věnuje směrům PLA s dalšími komponenty, kterými jsou například termoplastický škrob, polyetylenoxid,

polyetylen glykol, poly(ϵ -kaprolakton), polyvinylacetát, poly(3-hydroxybutyrát), acetát celulózy a poly(butylen sukcinát) (Tab. 3).[25]

Tab. 3: Přehled výsledků prací věnovaných modifikaci PLA.[25]

Způsob modifikace	Prostředek modifikace	Efekt
Chem. reakce	Estery citrátu	Snížení T_g , zvýšení prodloužení při přetržení
	Triacetin, tributyl citrát	Pokles T_g , zvýšení krystalinity
	Oligomerní malonový esteramid	Snížení T_g , zvýšení napětí při přetržení
	4,4-metylen difenyl diisokyanát	Výhodné nukleační činidlo pro zvýšení krystalinity
	Estery polyglycerolu	Zvýšení prodloužení při přetržení
	Polyethylénglykol, acetyl trietyl citrát	Redukce T_g , zvýšení krystalinity
	Mastek	Snížení tažnosti o víc než 10%
	Poly(1,3-butylen adipat)	Snížení paměťového modulu a T_g , zvýšení prodloužení při přetržení
	Polykarbdiimin	Tepelná odolnost při 210°C, 30 min
	Směsy (blends)	Polyvinylacetát
Polyetylenoxid (PEO)		Prodloužení při přetržení více než 500%
Poly ϵ -caprolakton (PCL)		Výhodné mechanické vlastnosti
Polyetylen glykol (PEG)		Zlepšení biodegradability
Škrob (+ plastifikátor)		Snížení ceny, pokles T_g , zvýšení biodegradability
Polycarbonát		Lepší mechanické vlastnosti,
Kopolymery PLA s:	Etylen-vinyl alkohol (EVOH)	Vylepšení tepelných, mechanických a biodegradčních vlastností
	Poly etylen glycidyl metakrylát (PEGMA)	Příprava super tvrdého PLA materiálu
	D,L-mandlová kyselina	Zvýšení T_g , zlepšení mechanických vlastností
	ϵ - kaprolakton	Zvýšení teploty rozkladu a stupně krystalinity
Fyzikální úprava	Polyvinylchlorid	Zvýšení tvrdosti a pevnosti
	Akrylonitril-butadien-styren	Vylepšení houževnatosti a prodloužení při přetržení, malé snížení pružnosti a pevnosti v tahu
	Vakuové lití, extruze pevné fáze	Pevnost v ohybu, ohybový modul, vzrůst až na 221 MPa a 8,4 GPa
	Orientování	Významné zlepšení charakteristik v tahu
	Temperování	Zvýšení tuhosti materiálu
	Zrání	Zvýšení T_g
Dloužení	Zlepšení tahových vlastností	

Z důvodu vysoké křehkosti je přídavek změkčovadla prakticky vždy nezbytný. Pro tento účel se s výhodou využívají například oligomery kyseliny mléčné, glycerol, glycerin

triacetát a nízkomolekulární citráty. Další možnosti zlepšení vlastností PLA zahrnují jeho kopolymerace. Velmi účinnou metodou za účelem zvýšení houževnatosti se ukázala být kopolymerace s elastomery.[26]

2.3.1 Polymerní směsi s PLA

Polymerní směsi/blends se nejčastěji vyvíjí za účelem snížení ceny výrobku nebo modifikace vlastností materiálu. Největší pozornost je věnována směsím PLA obsahujícím další biodegradabilní komponent(y). Z komerčních plastů (nedegradabilních) byly použity pro směsi s PLA například PC, PP, ABS, HIPS, LDPE, PET, PMMA.[27] Mícháním PLA s LDPE je možné dosáhnout lepší tuhosti a houževnatosti jinak křehkého PLA. Problém u této směsi může být v rozdílné polaritě obou materiálů. Pro zlepšení mísitelnosti je potřeba použít kompatibilizátor. PLA a polyvinylacetát (PVAc) tvoří blend jehož obě složky jsou dobře mísitelné. Kombinací těchto materiálů se zvýší pevnost v tahu o 5 až 30% a prodloužení při přetrhnutí až o 5%.[20]

Mezi nejrozšířenější biodegradabilní polymerní blends PLA patří směsi obsahující škrob, PCL, PHAs. Novinkou v této oblasti je například směs PLA s kyselinou hyaluronovou.

2.4 Zpracování PLA

Volba zpracovatelské metody většinou závisí na tepelných vlastnostech materiálu a formě žádaného produktu (fólie, vlákna, aj.). Výrobky z PLA, které vyžadují dobrou tepelnou odolnost, bývají zpracovány vstřikováním materiálu s obsahem D izomeru menším než 2%. Naproti tomu PLA obsahující 4 - 8% D izomeru jsou vhodné pro vyfukování, vakuové tváření.[28]

Procesní teplota při extruzi musí být vyšší než T_m , aby došlo k dostatečné homogenizaci, ale zároveň by měla být dostatečně nízká, aby se předešlo tepelné degradaci, většinou se pohybuje v rozmezí 40 – 50°C nad T_m . Pro fázi ochlazování – stabilizování tvaru a rozměrů výrobku platí obecná pravidla. Vysoká rychlost ochlazování může mít za následek vznik reziduálních napětí, která se projeví později deformací výrobku. Při pomalém ochlazování se vytváří krystalická struktura, což může představovat ztrátu optických vlastností.

Vlastnosti výrobku mohou být významně ovlivněny přítomností například katalyzátorů nebo vody ve výchozím materiálu. Tyto látky přítomné při zpracovatelském procesu mohou

katalyzovat depolymeraci, účinkem vody dochází k hydrolytickým reakcím. Oba tyto faktory mají za následek snižování M , v literatuře je uvedena například hodnota snížení M o 50 – 88% při vstřikování, což má zásadní vliv na mechanické vlastnosti materiálu.[29] Nejčastějšími způsoby zpracování PLA jsou vstřikování, vytlačování, tvarování za tepla a zvlákňování.

2.5 Použití PLA

PLA polymery se stávají cenově výhodnou alternativou pro komoditní materiály na bázi ropy. Zaváděním tohoto materiálu do nových oblastí využití se tak podpoří a rozšíří využívání i dalších produktů zemědělské výroby. A přesto, že PLA je poměrně nový polymer je možné velmi účinně manipulovat s jeho fyzikálními, mechanickými a bariérovými vlastnostmi modifikacemi jeho chemického složení či změnami jeho molekulárních charakteristik. Některé konkrétní příklady použití jsou zobrazeny na obrázku č. 6 a 7.

2.5.1 Obalový materiál

Využívání polymerů v obalovém průmyslu má jednoznačně prvenství, z celkové produkce PLA je právě 70% využito právě na obaly a jednorázové nádoby. Tato studie popisuje situaci v roce 2003 a podle odborníků se do roku 2020 zvýší hlavně produkce PLA vláken a tkanin.[25]

PLA má ideální vlastnosti (tuhost, čírost, tvarová stálost, bariérové vlastnosti zajišťující uchování chuti, aroma) hlavně pro balení čerstvých potravin, zeleniny, ovoce a salátů. Mezi další PLA výrobky patří: jogurtové kelímky, kontejnery na bylinky, cukroví, poháry na studené nápoje, fólie na potraviny, obaly na bonbóny, láhve na vodu a další.[25]

2.5.2 Biomedicínské aplikace

PLA se využívá při výrobě šicích materiálů, stehů, dialyzačních zařízení, prostředků pro kontrolované uvolňování léčiv a dalších zdravotnických zařízení. Další uplatnění nachází v tkáňovém inženýrství, kde se využívá jako základna nebo dočasná podpora umožňující trojrozměrný růst buněk *in vivo* a *ex vivo*. Tato podpora poskytuje buňkám místo, aby se připojily a byl tak umožněn jejich další růst. Napomáhá difuzi živin a určuje tvar rostoucí tkáně. Tyto aplikace vyžadují pevné, ale zároveň poddajné materiály, které jsou biokompatibilní a zároveň biologicky odbouratelné, takže nemusí být po vytvoření tkáně chirurgicky odstraněny.

Chirurgický šicí materiál

Vlastnosti nemodifikovaného PLA, jako jsou vysoká krystalinita (40%), tuhost a pomalá degradace, omezují jeho použití jako šicí materiál. Z toho důvodu bývá kyselina mléčná kopolymerována s dalšími biologicky rozložitelnými polymery k dosažení přesně definovaných vlastností. Jednotka komonomeru zasahuje do pravidelné struktury a tím brání vzniku vysoce uspořádaných oblastí. Pro tento účel se nejčastěji používá kyselina glykolová. Komerčně je tento produkt známý jako Coated VICRYL^{*} RAPIDE (Polyglactin 910) a je určený k ošetření povrchových zranění, kde je potřeba jenom krátkodobá podpora (7-10 dní).[30, 31]

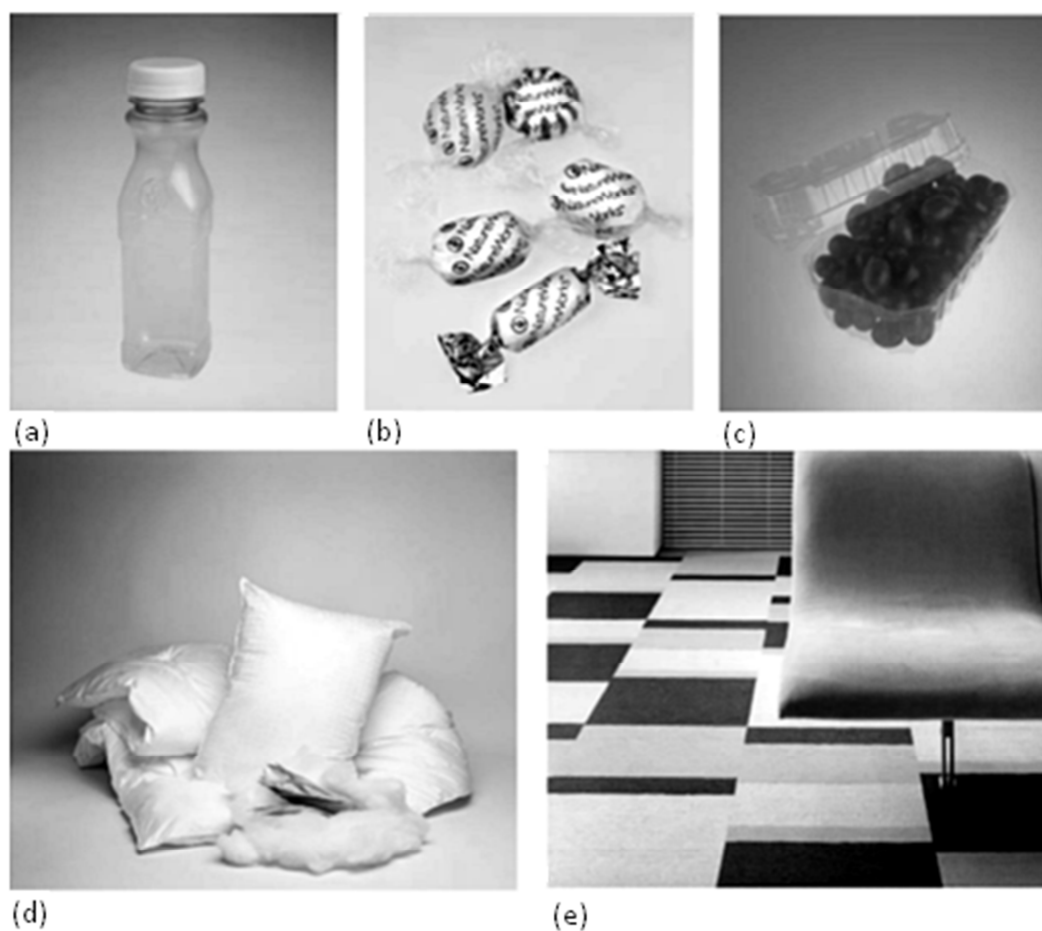
Implantáty

Jak se v poslední době ukázalo, PLA a biologicky rozložitelné materiály celkově nabízí obrovský potenciál například jako prostředky pro uchycení kostí. Doposud nejčastěji využívané kovové materiály jsou nahrazovány biorozložitelnými ve formě čepů, pro uchycení vazů, prutů a šroubů v kostech. V rekonstrukční chirurgii nachází PLA využití ve formě mikročástic, které se aplikují injekčně, jako výplň obličejových částí.

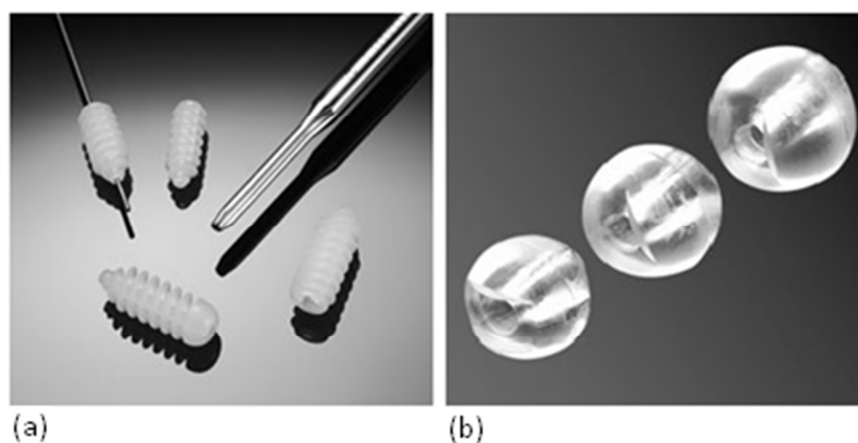
Další úspěšnou aplikací jsou PLA mikrosféry a mikrokapsle, které se využívají v systémech s řízeným uvolňováním aktivní látky (např. antikoncepce, lokální anestetika, vakcíny). Uvolňování je založeno na různých mechanismech, které nejčastěji zahrnují degradaci polymeru.[17]

2.5.3 Vlákna

Mají velký aplikační potenciál. PLA je možné velmi dobře a rychle zvláknovat přímo z taveniny. Mohou být využívány jako výplně do polštářů, na výrobu kobereců, nebo jako vlákna pro výrobu oděvních textilií. Z PLA (35%) vláken v kombinaci s viskózou (65%) se vyrábí například netkané utěrky, které mohou nahradit doposud nejčastěji používaný PET. PLA nabízí v této aplikaci nejenom výhodné uživatelské vlastnosti, jako například odolnost skvrnám, nízká nasákavost, prodyšnost ale hlavní výhodou je rozložitelnost tohoto materiálu. PLA je stabilní vůči UV záření, při hoření vytváří jen malé množství kouře, a lze jej snadno barvit.[20]



Obr. 6: Produkty vyrobené z PLA: a) vyfukované láhve, b) filmy, c) tvarované obaly na potraviny, d) výrobky z vláken, e) koberce.[20]



Obr. 7: Implantáty z PLA: a) bioabsorbovatelné šrouby (7 – 11 mm), b) fixační zařízení určené pro použití ve spojení se šroubem (7 – 9 mm).[32]

Současný největší producent a jednička v technologiích zabývajících se PLA je americká společnost NatureWorks® LLC. Vznikla spojením dvou podniků Cargill, Incorporated a Dow Chemical Co. v listopadu 1997. V roce 2002 rozběhli jako první na světě závod na výrobu PLA schopný produkovat 140 000 tun ročně. Mezi další významné společnosti podílející se na výrobě PLA jsou Hycail, Purac Biomaterials (Nizozemsko), Galactic (Belgie), Cereplast (USA).[25]

2.6 Metody zvyšování molekulové hmotnosti PLA

Jak již bylo zmíněno dříve (kap. 2.1.1) výroba PLA přímo z monomeru hydroxykyseliny (kyseliny mléčné) je sice méně náročná na náklady, ale dosažitelná M je limitována vysokou viskozitou taveniny. Použití PLA je z toho důvodu pro některé aplikace značně omezené. Aby se rozšířilo využívání tohoto biopolymeru, je potřeba zajistit dostatečnou molekulovou hmotnost a tím i mechanické vlastnosti. Jednou z metod pro zvýšení M PLA může být funkcionalizace koncových skupin a jejich následná reakce s reaktanty prodlužujícími molekulární řetězce (extendery). Tomuto způsobu je také věnována tato práce

Postupuje se zpravidla ve dvou fázích. V prvním kroku je připraven relativně nízkomolekulární prepolymer obsahující specifické funkční skupiny (např. hydroxylové, karboxylové, amidické nebo epoxidové) schopné dále reagovat. Prostřednictvím reakce těchto skupin s další sloučeninou dochází ve druhé fázi ke spojování polymerních řetězců.

Jinou významnou metodou zvýšení M je tzv. polymerace v pevné fázi (solid state polymerization – SSP). SSP je ve srovnání například s ROP efektivní a jednoduchý způsob syntézy PLA. Polymeraci lze snadno kontrolovat a provozní teploty jsou oproti reakci v tavenině nižší (130-150 °C). Další výhodou je absence rozpouštědla, což přináší menší zátěž pro životní prostředí. Postupuje se zpravidla tak, že se nejprve polymerací v tavenině vyrobí nízko až středně molekulární PLA, který se pak dále „depolymeruje“ v pevné fázi. Molekulová hmotnost produktu je ve srovnání s hodnotou získanou při běžné polymeraci v tavenině až 20 krát vyšší.[33] Nevýhoda této metody je poměrně dlouhá doba polymerace.

V literatuře se můžeme setkat s různými postupy SSP. Ke zvýšení M bylo například využito směsi stereoizomerů PLLA a PDLA, které byly míchány v poměru 1 : 1. Tento produkt byl poté polymerován při 130 – 160°C po dobu 30 hodin za sníženého tlaku. Některé z výsledných produktů takto dosáhly M až kolem 200 000 g.mol⁻¹. [34]

2.6.1 Funkcionalizace

Prodlužování molekulárních řetězců je metoda, která slouží k získání vyšší molekulové hmotnosti polykondenzátů pomocí tzv. post-polykondenzačních reakcí. Tyto reakce probíhají mezi koncovými skupinami polykondenzátů s bi- nebo multi- funkční reaktivní složkou. V závislosti na použité funkční složce lze spojovat dvě nebo více různých nebo stejných koncových skupin.[35]

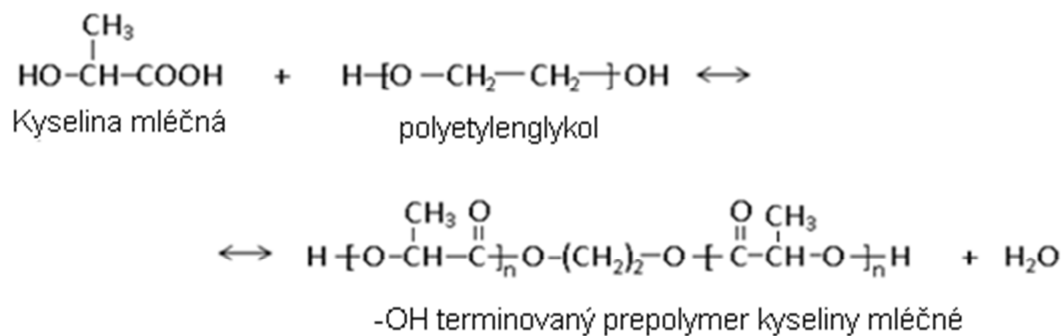
Polykondenzací kyseliny mléčné vzniká nízkomolekulární polymer s ekvimolární koncentrací hydroxylových (OH) a karboxylových (COOH) koncových skupin. Pro dosažení maximální možné M je třeba využít obou typů těchto skupin. Difunkční prepolymer může být modifikován například přidáním malého množství difunkční nebo multifunkční sloučeniny obsahující karboxylové nebo hydroxylové skupiny, vzniká tak PLA s koncovými skupinami pouze karboxylovými nebo hydroxylovými.[36]

2.6.2 Funkcionalizace pomocí OH skupin

Řada vědeckých prací se věnuje funkcionalizaci PLA hydroxylovými skupinami právě za účelem zvýšení jeho následné reaktivity.[37, 38] V některých případech bývá funkcionalizovaný prepolymer PLA získán pomocí ROP, kterou iniciují funkční skupiny kopolymeru, (např. PCL, PEO). Výhodnější než ROP je však přímá polykondenzace. Následující přímé polykondenzace popisují vznik –OH terminovaného prepolymeru z kyseliny mléčné.

Prepolymer PLA – PEG (polyetylglykol)

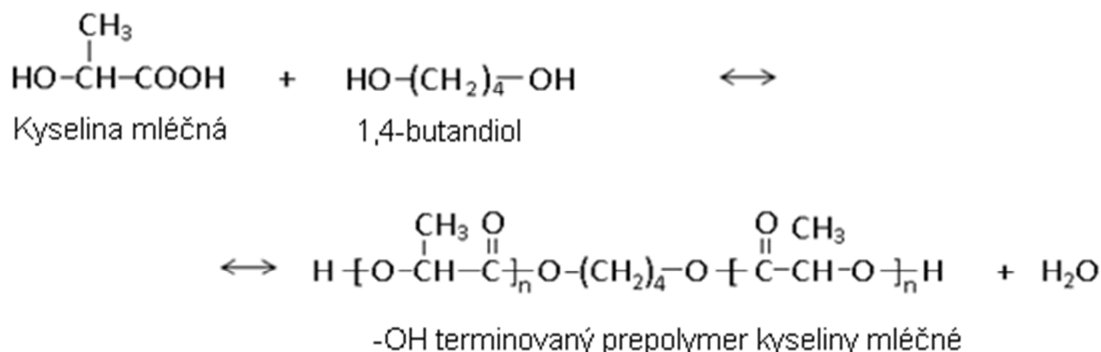
Kopolymerací LA s PEG (obr. 8) nebo PEO (monomerem PEG), je možné získat prepolymer, který obsahuje –OH koncové skupiny. Vědecké práce zabývající se touto syntézou jsou většinou zaměřené na vhodnou modifikaci výchozího materiálu pro aplikace v biomedicíně, kterými jsou biorozložitelné systémy pro kontrolované uvolňování léčiv (PLA-PEG kopolymery vykazují amfifilní vlastnosti). Jako výhodná metoda k získání kopolymeru s dobrými vlastnostmi se ukázala jednostupňová polymerace, kdy byla smíchána D,L-LA s PEG a směs byla následně polymerována 6 hodin při 140°C a 4 kPa za současné dehydratace. Nejvyššího polymeračního stupně, který byl přímo úměrný stoupajícímu viskozitnímu číslu, bylo dosaženo při poměru hmotností D,L-LA/PEG 90/10 $[\eta] = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. [37]



Obr. 8: Příprava LA-PEG prepolymeru.

Prepolymer PLA–BD (1,4-butandiol)

Patent zapsán v roce 2010 popisuje způsob, kterým se připravují polyester-uretany na bázi PLA-polyol-diizokyanát, za účelem zvýšení houževnatosti a tepelné odolnosti PLA. Prepolymer byl připraven zavedením L-LA monomeru do reaktoru společně s 1,4-butandiolem (Obr. 9) v molárním poměru 10:2. K polymeraci došlo během 30 minut při teplotě přibližně 160°C. Prepolymer byl charakterizován pomocí $M_n = 14800$ g/mol a teploty skelného přechodu, která byla 51°C.[38]

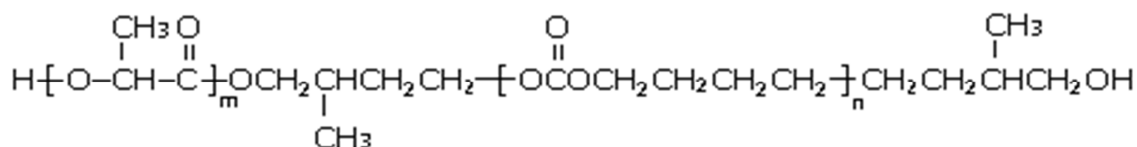


Obr. 9: Příprava prepolymeru PLA - 1,4-butandiol.

PLA – PCD (Alifatický polykarbonát diol)

Kopolymerace s PCD při přípravě prepolymeru byla prováděna také za účelem získání lepších vlastností než u samotného PLA a zároveň zachování biodegradability. LA a PCD byly společně polymerovány v rotační odparce za přítomnosti katalyzátoru $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ při 170°C 20 hodin a tlaku 2 kPa. Roztavený polymer se poté zchladil a rozdrtil. Byla sledována M_n v závislosti na množství (% hm.) PCD. Ukázalo se, že s rostoucím množstvím PCD došlo v rozmezí 4000 – 5300 g.mol⁻¹ k poklesu M_n . Důvodem byl vyšší počet hydroxylových

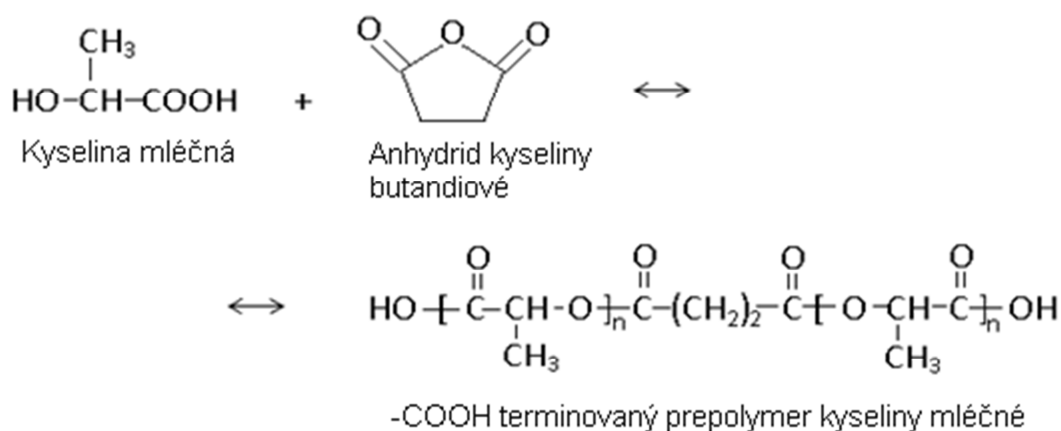
funkčních skupin než karboxylových, čímž došlo ke zpětné hydrolytické reakci a tak k poklesu M . Jako optimální pro syntézu prepolymery (schéma Obr. 10) se ukázal být obsah 10 % hm. PCD.[39]



Obr. 10: Chemická struktura prepolymery PLA-PCD.

2.6.3 Funkcionalizace pomocí COOH skupin

PLA terminovaný karboxylovými skupinami je možné připravit reakcí hydroxy-terminované PLA (např. reakcí s 1,4-butadienem) a anhydridem kyseliny butandiové (Obr. 11) za současné katalýzy 1-methylimidazolem.[40] Funkcionalizaci PLA karboxylovými skupinami, za účelem reakce s diizokyanáty není věnováno mnoho prací, protože terminace –OH se ukázala jako výhodnější ve smyslu reakce s používanými extendery.[41]



Obr. 11: Schéma přípravy –COOH terminovaného prepolymery.

Trikarboxylová kyselina – kyselina citrónová (CA)

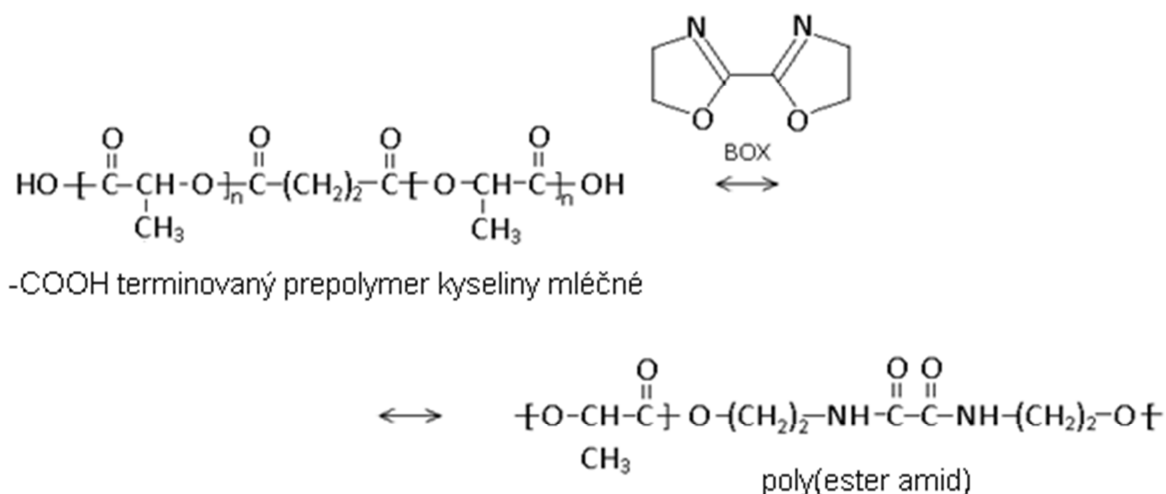
Modifikace pomocí CA byla testována za účelem lepší interakce PLA s živými organismy. Produkt PLA-co-CA byl připraven přímou polykondenzací kyseliny mléčné s kyselinou citrónovou v tavenině. Obecně platí, že přítomnost CA vede k významnému celkovému snížení M polykondenzátu. Studie sledovala, jak množství CA ovlivnilo síťování a M produktu. Zjištěním bylo, že k síťovacím reakcím docházelo přednostně při obsahu do 1% hm. CA, zatímco vyšší koncentrace vedla k terminaci reakcí.[42]

2.7 Látky zvyšující molekulovou hmotnost PLA - extendery

Tyto řetězové extendery, obvykle difunkční nízkomolekulární látky, jsou schopné rychlou reakcí zvýšit M polymeru, bez vzniku vedlejších produktů (takže odpadá krok čištění). Některé mohou reagovat jak s nízkomolekulárním PLA vyrobeným přímou polykondenzací, tak s terminovaným prepolymerem PLA.[43] K prodlužování dochází nejčastěji v tavenině a popřípadě přímo v extruderu, pokud je reakce dostatečně rychlá. Typické extendery pro polyestery, které obsahují $-OH$ nebo $-COOH$ skupiny jsou diisokyanáty, diepoxidy, bis(oxazoly) a bis(keton acetalu).[44]

2.7.1 2,2'-Bis(2-oxazolin) (BOX)

BOX je třída látek, které se využívají k prodloužení lineárních polyesterů zakončených karboxylovou skupinou, polyamidů, a kopolymerů polyamid-block-polyester. Působením karboxyl-reaktivní bifunkční sloučeniny dochází ke spojení polymerních řetězců – růstu M , zároveň se redukuje obsah koncových karboxylových skupin (snížení kyselosti), což se projeví zvýšením tepelné stability. Další důležitou vlastností BOX je skutečnost, že jsou inertní vůči působení alifatických alkoholů, proto jejich reakce s karboxylem probíhají selektivně.[41]



Obr. 12: Schéma přípravy PLA pomocí extenderu BOX.

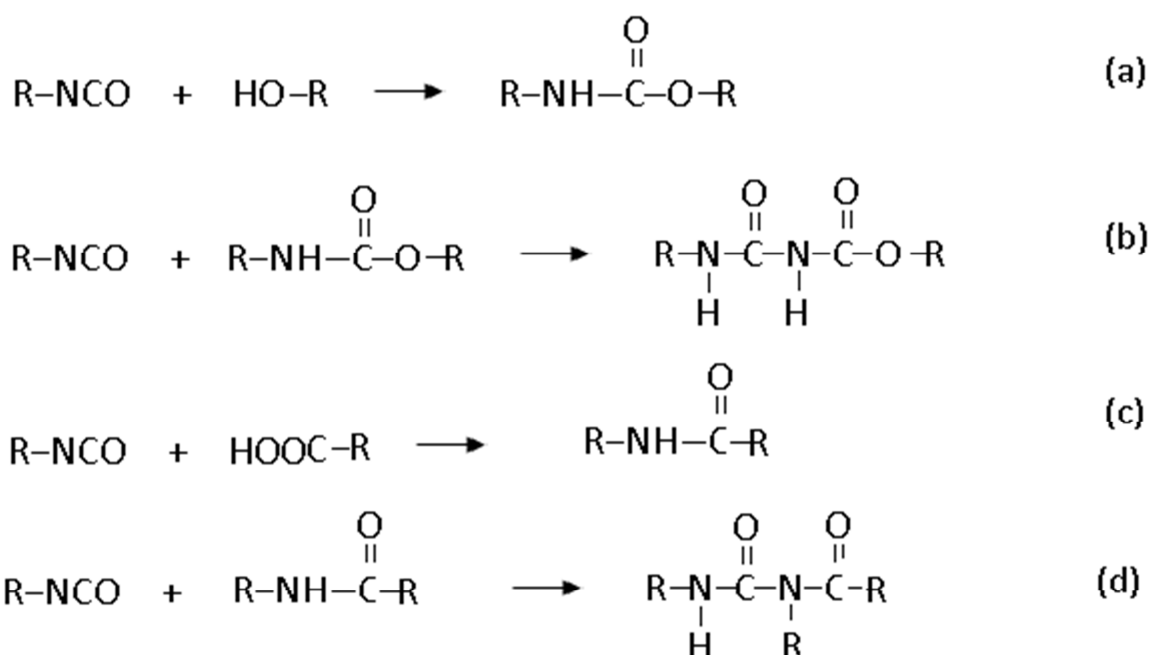
Reakcí oxazolu a karboxylové skupiny vznikají poměrně stabilní ester – amidové vazby (Obr. 12). Největší M poly(ester amidu) (PEAs) na bázi kyseliny mléčné byla získána přes $300\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Reakce probíhala 10 minut při 200°C a molární poměr BOX a

karboxylových koncových skupin byl 1,0 - 1,2. Studium mechanických vlastností tohoto materiálu byly získány hodnoty: pevnosti v tahu odpovídaly 67 MPa, rázová houževnatost byla 34 kJ.m⁻². [45]

BOX lze s výhodou využít společně s HMDI při prodlužování nízkomolekulárního PLA. Reakce probíhá tak, že BOX spojuje řetězce PLA přes karboxylové skupiny, čímž vzniká PLA pouze s karboxylovými koncovými skupinami, se kterými reaguje HMDI. [41]

2.7.2 Diizokyanáty

Diizokyanáty obecně velmi ochotně reagují se sloučeninami obsahující aktivní vodík, čehož se využívá právě při spojování a prodlužování molekulárních řetězců. Reakcí prepolymeru funkcionalizovaného hydroxylovými skupinami s diizokyanáty (Obr. 13a) vzniká uretanová vazba. Pro zvýšení molekulové hmotnosti PLA je určující M prepolymeru a koncentrace diizokyanátu. Pro dosažení co nejvyšší M by měl být počet reagujících skupin přibližně stejný, navíc bylo prokázáno, že nezreagované hydroxylové skupiny mohou zpomalovat polymeraci a vést k tvorbě poly-esteruretanů s nižší M.



Obr. 13: Reakce diizokyanátů s (a) hydroxylovými skupinami; (b) s izokyanáty; (c) karboxylovými skupinami; (d) koncovými amidy.

Přídavkem nadbytku diizokyanátu může docházet ke zvýšení distribuce molekulových hmotností, větvení molekul a síťování během procesu prodlužování řetězců. Důvodem jsou

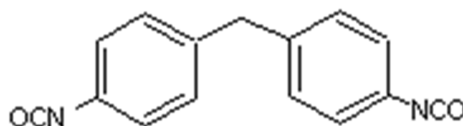
reakce, ke kterým dochází mezi uretanovou vazbou a přítomnými izokyanáty, vedoucí ke vzniku allofanátů (Obr. 13b).[45, 46]

Reakcemi diizokyanátů s karboxylovými skupinami dochází ke tvorbě amidových vazeb (Obr. 13c). Následnou reakcí amidů s izokyanátem dochází ke vzniku acylmočoviny (Obr. 13d).

V praxi je možné se setkat s materiály na bázi polyester-uretanů v medicíně, kde je však pro jejich použití limitující toxicita produktů rozkladu diizokyanátu. Jako alternativní sloučeniny se využívá methylen difenyl diizokyanát (MDI), lysin metylester diisokyanátu (LDI) nebo 1,4 - diisokyanatobutan (BDI). Biodegradčním produktem potom může být, například lysin. Komerčně známý je polyester-uretan DegraPol, který se využívá jako implantovatelný, biologicky odbouratelný stavební prvek podporující růst buněk *in vivo* k léčbě poškozených biologických tkání. [47]

MDI (methylen difenyl diizokyanát)

Metylen difenyl diizokyanát (Obr. 14) lze použít jako extender molekulárního řetězce PLA pro zvýšení M a zároveň zajištění lepší tepelné odolnosti. Zhong W. *et al.* (48) ve své práci popisuje přípravu prepolymeru pomocí přímé polykondenzace s využitím etylhexanoátu cínatého jako katalyzátoru následovanou polyadiční reakcí v přítomnosti MDI při teplotě 175°C a atmosférickém tlaku, po dobu přibližně 40 minut. Touto metodou bylo dosaženo při poměru $\text{NCO}/\text{OH} = 4$ molekulové hmotnosti až $57\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, koeficient polydisperzity (PD) byl 3,8 a T_g se zvýšila na $67,9^{\circ}\text{C}$ oproti původním hodnotám, které byly $M = 9800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PD = 1,7 a $T_g 48,6^{\circ}\text{C}$.



Obr. 14: Vzorec MDI.

Reakcemi obou izokyanátových skupin by se teoreticky měla M PLA zvýšit dvakrát, nicméně bylo prokázáno, že nadměrné množství izokyanátových skupin reaguje i s druhou koncovou $-\text{COOH}$ skupinou PLA za vzniku vazeb způsobujících síťování a větvení makromolekul. To je i důvod růstu polydisperzity oproti původnímu prepolymeru.[48]

HMDI (1,6-hexametylen diizokyanat)**Obr. 15:** Vzorec HMDI.

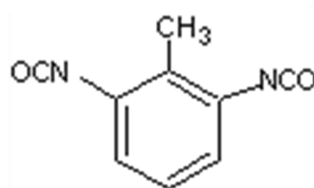
Hexametylen diizokyanát (Obr. 15) se ukázal jako účinný extender pro nízkomolekulární PLA (HMDI lze kombinovat pro lepší efekt s BOX). Například v publikaci prezentované Gu S. *et al.* je podrobně popsán postup přípravy vysokomolekulárního PLA právě s pomocí HMDI jako extenderu. K výrobě prepolymeru terminovaného hydroxylovými skupinami byl v tomto případě použit 1,4 butandiol, přičemž výsledná M se odvíjela od množství zreagovaného diolu a množství přidaného extenderu (HMDI), respektive poměru NCO/OH. Byl studován vliv různého množství extenderu na vlastnosti produktu, přičemž nejvyšší M bylo dosaženo při poměru NCO/OH = 1,2 (~ 116 900 g.mol⁻¹), PD = 4,25.[49]

Jiná studie uvádí přípravu vysokomolekulárního PLA za pomoci HMDI a prepolymeru na bázi PLA-PCD. Polymerace v tomto případě probíhala při 180°C 40 minut a byl opět sledován vliv NCO/OH na M produktu. Nejvyšších M bylo dosaženo při poměru 3 : 1, M_w produktu byla kolem 210 000 g.mol⁻¹ a M_n přibližně 40 000 g.mol⁻¹. [39]

BDI (1,4 – diisokyanatobutan)**Obr. 16:** Vzorec BDI.

BDI (Obr. 16) má mezi extendery PLA zvláštní význam z toho důvodu, že u produktů rozkladu polyester-uretanu na bázi PLA a BDI, nebyla prokázána ekotoxicita oproti například HMDI.

Pro syntézu polyester-uretanu na bázi BDI, byl použit prepolymer připravený polykondenzací kyseliny mléčné s 1,4-butandiolem (4% hm.), který následně reagoval s ekvimolárním množstvím BDI (NCO/OH 1:1). Výsledný produkt byl zcela amorfní, T_g = 45°C, M_w = 180 000 g.mol⁻¹, PD = 3,0.[3]

TDI (toluen diizokyanát)**Obr. 17:** Vzorec TDI.

V případě TDI (Obr. 17) je potřeba pro vznik polyester-uretanů reakce s prepolymerem obsahujícím pouze $-OH$ funkční skupiny. Proto je nutné upravit nízkomolekulární PLA prepolymer reakcí např. s diolem. Ren J *et al.*[50] uvádí přípravu prepolymeru za přítomnosti 1,4-butandiolu, který zajistil terminaci $-OH$ skupinami a následnou polymeraci s TDI při $180^{\circ}C$, kdy byla M sledována v závislosti na době polymerace. Nejvyšší M_w byla přibližně $180\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ při $NCO/OH = 1:1,2$ a době polymerace 120 min.[50]

3 DEGRADACE

Degradace je obecně soubor nevratných dějů, většinou vyvolaných vnějším vlivem (fyzikálním, chemickým, mechanickým), na jejichž konci dochází k destrukci a ztrátě funkčnosti polymeru. V důsledku degradace dochází k fragmentaci – porušení materiálu a rozdělení polymerních segmentů. Tím se zvětšuje plocha a s ní přímo úměrně roste náchylnost k poruchám působením různých prostředí. Povaha prostředí, má velmi významnou úlohu, z toho důvodu, že každé může vykazovat jiný koncentrační profil důležitých faktorů: vlhkost, kyslík, sluneční záření. Od toho se odvíjí efektivita a rychlost degradačních reakcí a podle převažujícího vlivu můžeme tyto děje rozdělit na hydrolýzu, oxidaci, fotodegradaci, biodegradaci. Dalšími ovlivňujícími faktory jsou teplota, tlak, pH, přítomnost mikroorganismů, enzymů a jejich inhibitorů.[51] Část této práce je věnována právě sledování vlivu abiotických činitelů, teploty a vlhkosti, na průběh degradace PLA modifikovaného extendery molekulárního řetězce.

3.1 Abiotická degradace PLA

PLA alifatický polyester, je nejvíce náchylný k degradaci hydrolýzou, na rozdíl od aromatických polyesterů jako například polyetylen tereftalát. Rychlost a mechanismus hydrolytického chování – degradace PLA závisí na materiálových charakteristikách jako M , molekulární struktura – krystalinita, T_g , dále je ovlivněna vnějšími abiotickými vlivy jako jsou hlavně teplota a pH. PLA patří do skupiny polymerů s nízkou tepelnou stabilitou. Degradace probíhá při běžných laboratorních teplotách pomalu. Dojde-li ke zvýšení degradační teploty nad teplotu skelného přechodu, zvýší se i rychlost rozkladu.

Také bylo prokázáno, že rychlost hydrolytické degradace závisí na čistotě polymeru. Čištěním PLA se odstraní monomery, oligomery, nezreagovaný laktid, zbytky katalyzátorů a jiné nečistoty, které podporují hydrolýzu. Výsledkem je snížená absorpce vody v procesu degradace. Ke stejnému efektu – poklesu sorpce vody, dochází u PLA s rostoucím obsahem krystalických domén.

PLA je plně biodegradovatelný a bioresorbovatelný, čehož se využívá v mnoha aplikacích zejména v biomedicínských a farmaceutických oborech, proto je snaha různými způsoby ovlivňovat rychlost degradace. Bylo zjištěno, že rychlost hydrolytické degradace *in vitro* je srovnatelná s rychlostí degradace *in vivo*, proto lze do jisté míry předpovědět rychlost rozkladu a chování *in vivo* na základě výsledků *in vitro* degradace.

Na druhou stranu je zřejmé, že pro průmyslové aplikace, kde se využívá PLA jako náhrada komoditních plastů představuje degradace hydrolyzou problém, z důvodu snížení mechanických vlastností.[16]

V důsledku hydrolytické degradace dochází v PLA k určitým změnám. Za 36 měsíců v prostředí fosfátového pufru při teplotě 37°C byl zjištěn pokles M_n z 10^6 na 10^4 g.mol⁻¹. Nárůst krystalinity původně amorfního PLA byl téměř 25 procentní. V důsledku snížení M_n došlo v konečné fázi experimentu ke zhoršení mechanických vlastností, nicméně tato studie uvádí, že v rané fázi degradace došlo naopak ke zlepšení mechanických vlastností v důsledku ustálení řetězců v amorfních doménách působením nízkých teplot a nejspíš začleněním molekul vody.[16] Změny tepelných vlastností materiálu lze předpovědět ze zjištěných faktů. V důsledku poklesu M a fragmentace řetězců dochází ke zvýšení pohyblivosti segmentů, což způsobuje snížení T_g .

3.2 Degradace kopolymerů PLA

Heteropolymerní systémy, zvláště ty které obsahují v hlavním řetězci atomy kyslíku nebo dusíku jsou obecně více náchylné k hydrolytickým reakcím. Dalším činitelem, podporující hydrolytické reakce jsou hydrofilní vazby: esterové, amidové nebo uretanové. Faktory ovlivňující rychlost hydrolytické degradace kopolymerů PLA jsou stejné jako u čistého PLA.[3]

Co se týká biologického rozkladu a ekotoxicity rozkladných produktů PLA modifikovaného diizokyanáty, má zejména pro biomedicínské aplikace zvláštní význam 1,4-butan diizokyanát, jehož rozkladem vzniká butan-1,4-diamin, známý jako putrescin, který se nachází v buňkách savců.[52]

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Na základě zadaných úkolů a vypracované literární rešerše mohou být cíle této diplomové práce shrnuty do následujících bodů:

1) Příprava nízkomolekulárního oligomeru kyseliny mléčné terminovaného OH skupinami (prepolymer); společnou reakcí kyseliny mléčné a polyetylen glykolu katalyzovanou organometalickým katalyzátorem $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

2) Příprava vysokomolekulárního polymeru kyseliny mléčné reakcí prepolymery s di-izokyanátovou složkou:

- hexametylen diisokyanát - HMDI
- 4,4'-metylen difenyl diisokyanát - MDI

Průběh této reakce bude sledován při dvou různých teplotách:

- 135 °C
- 160 °C

3) Charakterizace všech produktů a meziprojektu (prepolymery) a vyhodnocení optimálních podmínek reakce s di-izokyanáty. Analýza produktů bude zaměřena zejména na:

- Strukturní změny spojené se vznikem nových vazeb (infračervená spektroskopie, titrace koncových skupin)
- Změny v molekulových hmotnostech (gelová permeační chromatografie)
- Tepelné vlastnosti (diferenciální skenovací kalorimetrie)
- Mechanické vlastnosti (tahová zkouška)
- Degradanční vlastnosti (hydrolýza ve vodném prostředí).

4) Diskuze výsledků a jejich prezentace v experimentální části této práce.

5 POUŽITÝ MATERIÁL, METODY

5.1 Materiál

Na přípravu prepolymeru byla použita kyselina mléčná (99% L-izomer) ($C_3H_6O_3$; 90% vodný roztok) (Merck); polyetylen glykol (PEG, $H(OCH_2CH_2)_nOH$, $M_r = 400 \text{ g.mol}^{-1}$, hydroxylové č. 267 – 295) (Sigma Aldrich); etylhexanoát cínatý ($Sn(Oct)_2$) ($C_{16}H_{20}O_4Sn$; 95%) (Sigma Aldrich). Rozpouštědla: aceton (C_3H_6O) (IPL, ČR); chloroform (HPLC) ($CHCl_3$) (Chromservis, ČR); hexametylen diizokyanát (HMDI, $OCN(CH_2)_6NCO$, $M_r = 168,19 \text{ g.mol}^{-1}$); 4,4 – metylen bis(fenyl izokyanát) (MDI, $CH_2(C_6H_4NCO)_2$, $M_r = 250,25 \text{ g.mol}^{-1}$) (Sigma Aldrich); hydrogen fosforečnan sodný dodekahydrát ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $M_r = 177,99 \text{ g.mol}^{-1}$); dihydrogen fosforečnan sodný dihydrát ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $M_r = 156,01 \text{ g.mol}^{-1}$) (Penta); hydroxid sodný (KOH, $M_r = 56,1 \text{ g.mol}^{-1}$), kyselina šťavelová dihydrát ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, $M_r = 126,07 \text{ g.mol}^{-1}$) (IPL, ČR); fenoftalein ($C_{20}H_{14}O_4$).

5.2 Příprava prepolymeru

Roztok kyseliny mléčné (100 ml) byl zahříván při teplotě $160^\circ C$ a tlaku 20 kPa, po čtyřech hodinách dehydratace se do roztoku přidal katalyzátor $Sn(Oct)_2$ (0,4 hm. %) a PEG (7,5 hm. %) a polymerace pokračovala dalších šest hodin při sníženém tlaku 10 kPa. V další fázi byl tlak snížen na $< 1 \text{ kPa}$, při tomto tlaku probíhala polymerace 10 hodin. Nakonec byla tavenina vylita z baňky, ochlazená při pokojové teplotě a rozemleta ve střížném mlýnu na velikost cca. 3 mm.

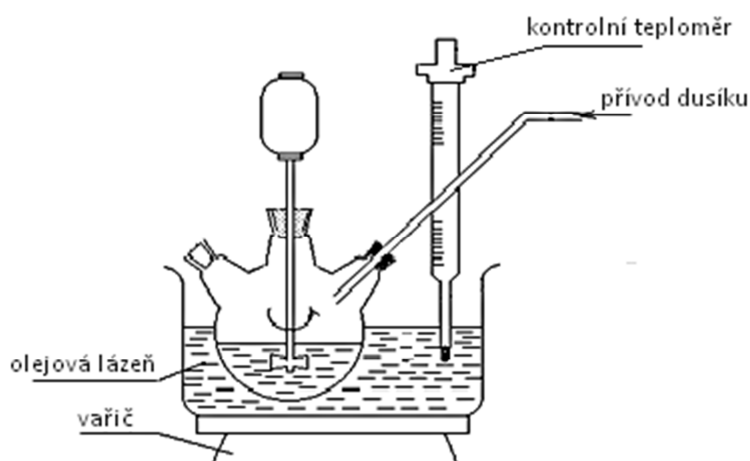
5.3 Příprava vysokomolekulárního PLA

Pro přípravu vysokomolekulárního PLA bylo naváženo 30 g prepolymeru a při každé polymeraci, bylo přidáno jiné množství diizokyanátu. Reakce probíhala v olejové lázni při teplotě $135^\circ C$ a $160^\circ C$ za stálého míchání a přívodu inertního plynu (N_2). Průběh polymerace byl monitorován odečítáním krouticího momentu na míchacím zařízení. Reakce byla ukončena přibližně po dvaceti minutách nebo tehdy, kdy se krouticí moment již dále nezvyšoval; ne však déle než po 30 minutách abychom předešli tepelné degradaci řetězce polyesteru. Vzniklý produkt byl ochlazen na pokojovou teplotu, rozpuštěn v acetonu a vysrážen do směsi destilovaná voda:metanol (1:1). Nakonec byl produkt ve formě bílého prášku sušen ve vakuové sušárně při teplotě $30^\circ C$ a tlaku 3 kPa po dobu 48 hodin.

Tab. 4: Poměry reakčních skupin.

	Absolutní množství (MDI, [g]; HMDI, [ml])	NCO/OH*	hm. %
MDI	3,97	2,3	13,2
	4,67	2,7	15,6
	5,56	3,2	18,5
HMDI	2,50	2,3	8,7
	3,00	2,7	10,5
	3,50	3,2	12,2

* Molární poměry reakčních skupin pocházejících z přidaného diizokyanátu a PEG



Obr. 18: Schéma aparatury pro přípravu PLA.

5.4 Příprava vzorků

Vzorky byly zhotoveny z destiček připravených lisováním. Vypočítané množství materiálu bylo naplněno do formy, která byla po uzavření umístěna do ručního lisu vyhřátého na 140°C (což byla i teplota lisování). Předehřev trval 3 minuty, samotné lisování 2 minuty. Po zalisování byla forma vyjmuta a vložena do hydraulického lisu k chlazení na dobu 8 minut. Z hotového výlisku byly připraveny vzorky pro testování vlastností materiálu. Pro degradační zkoušku se z destiček za pomoci žhavé formy vysekly kolečka o průměru 10 mm, pro tahovou zkoušku byly vyřezány proužky 50 x 7 x 1,5 mm (délka x šířka x tloušťka).

5.5 Metody použité k hodnocení vlastností

5.5.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie je analytická metoda, která se využívá nejčastěji pro charakterizaci struktury a identifikaci funkčních skupin organických sloučenin, využívá se také pro stanovení anorganických látek. Principem metody je absorpce elektromagnetického záření ($\lambda = 0,78 - 1000 \mu\text{m}$) vzorkem, kdy dochází následně ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly, v závislosti na změně dipólu.[53] Analytickým výstupem této metody je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením závislosti transmitance (propustnosti) nebo absorbance na vlnočtu.[54] Vrcholy v intervalu $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ umožňují identifikaci funkčních skupin a vrcholy v oblasti vlnočtů $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ jsou tak zvanou oblastí otisku palce (fingerprint region). Z hlediska kvalitativní analýzy má každá látka charakteristické IR spektrum a lze ji tak identifikovat s využitím knihovny IR spekter. Na druhou stranu se jednotlivé skupiny projevují v IR spektru podobně, můžeme tak potvrdit či vyloučit přítomnost různých funkčních skupin.[55]

Tab. 5: Vlnočty charakteristických píků PLA (98% L-izomer) v IR spektru.[21]

Přiřazená skupina	vlnočet (cm^{-1})
-OH	3571
-CH-	2997 (asym), 2946 (sym), 2877
-C=O	1748
-CH ₃	1456
-C=O	1225
-C-O-	1194, 1130, 1093
-OH	1047
-C-C-	926, 868

Analýza strukturních změn a změn v zastoupení funkčních skupin byla provedena pomocí infračervené spektroskopie v módu ATR (Attenuated Total Reflectance). Rozsah měření byl $525 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, měřicí krystal diamant, počet snímků: 32, rozlišení: 4 cm^{-1} (přístroj Nicolet iS10).

5.5.2 Odměrná analýza

Tato metoda slouží pro kvantitativní analýzu vzorku a je založena na chemické reakci mezi stanovovanou látkou a odměrným roztokem. Byla zvolena pro stanovení koncových karboxylových skupin a následný výpočet čísla kyselosti. Výhodou metody je nenáročnost na

zařízení a poměrně rychlé poskytnutí spolehlivého výsledku. Vzorek byl rozpuštěn v CH_2Cl_2 ($0,01\% \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$). Titrace byla provedena odměrným roztokem KOH, jehož přesná koncentrace byla stanovena $0,0446 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Okamžik, kdy chemická reakce proběhla kvantitativně – bod ekvivalence, byl identifikován pomocí indikátoru fenolftaleinu (změna zbarvení do slabě růžového).

Číslo kyselosti (Acidity Number - AN) je definováno jako množství hydroxidu sodného v mg, které je potřeba k neutralizaci jednoho gramu vzorku, vypočítá se pomocí vzorce (1):

$$AN = \frac{M_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{w \cdot 1000} \quad (1)$$

Kde M_{KOH} je molární hmotnost hydroxidu draselného ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), c_{KOH} koncentrace odměrného roztoku ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), V_{KOH} spotřeba odměrného roztoku (l), w - hmotnost vzorku (g).

5.5.3 Gelová permeační chromatografie (GPC)

GPC je analytická separační metoda, která umožňuje dělení látek v závislosti na jejich molekulové hmotnosti a tvaru molekul (resp. hydrodynamického objemu makromolekuly). Chromatografická kolona obsahuje tzv. stacionární fázi – pórovité gelové částice přesně definovaných rozměrů, kterou kontinuálně protéká rozpouštědlo (mobilní fáze) do něž se před kolonou přivede vzorek. Princip separace je založený na různých dobách setrvání analytů v koloně. Při průchodu vzorku kolonou dochází u molekul, jejichž průměr je menší než průměr pórů v gelu, k difuzním procesům kdy tyto částice pronikají do vnitřních částí gelu, jejich průchod kolonou tedy trvá déle než u větších molekul, které vychází z kolony dříve.[56]

Pro stanovení hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti a stupně polydisperzity byl použit přístroj Waters HPLC System. Postup analýzy byl následující: přibližně 1,5 mg vzorku bylo rozpuštěno v 1 ml CHCl_3 a po důkladném rozpuštění nastříknuto 0,1 ml roztoku na kolonu (PL gel-mixed-D; $300 \times 7.8 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$) při průtoku mobilní fáze $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. K detekci sloužil duální UV detektor nastavený na vlnovou délku 254 nm. Analýza probíhala za teploty $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Systém byl kalibrován na polystyrénový standard $570 - 271 \text{ } 000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.5.4 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

DSC je termoanalytická metoda, která slouží k určení rozdílu množství dodaného tepla mezi zkoumaným a referenčním vzorkem, přičemž teplota obou vzorků je v průběhu měření stejná. Reference by měla mít dobře definovanou tepelnou kapacitu ve skenovaném rozsahu

teplot. Výstupem je DSC křivka, která znázorňuje množství dodané energie v závislosti na teplotě vzorku. Při ohřevu či ochlazování dochází k exotermickým a endotermickým dějům, které směřují křivku nad nebo pod základní linii do záporných hodnot. K exotermickým dějům dochází při oxidaci, krystalizaci a reakci v pevné fázi. Mezi endotermické děje patří termický rozklad, tání, rozpouštění, a další. Pomocí DSC lze tedy určit například: Teplota tání T_m , teplota skelného přechodu T_g , teplota krystalizace T_c , měrné teplo c_p , entalpie H a entropie S . [57]

Pro termickou analýzu byl použit přístroj DSC 1 Star Systém (Mettler Toledo), rychlost ohřevu byla zvolena $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Navážka vzorku byla přibližně 2 mg. Analýza probíhala v rozmezí teplot $0\text{--}200^\circ\text{C}$. Teplotní program byl nastaven na ohřev-chlazení-ohřev. Rychlosti sekvencí ohřevu a chlazení byly vždy stejné.

5.5.5 Mechanické zkoušky

Pro posouzení mechanických vlastností byly provedeny tahové zkoušky. Základními materiálovými charakteristikami, které lze pomocí této metody zjistit jsou: mez pevnosti v tahu, modul pružnosti, prodloužení při přetržení a další.

Zkušební tělíska ve formě pásků 7×50 mm (šířka x délka) byla vyseknuta z desek a následně uchycena do čelistí měřicího zařízení (M350-5 CT Materials Testing Machine). Rychlost protahování byla $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, testování probíhalo při teplotě 22°C . Vzorky byly před zkouškou skladovány v exsikátoru při laboratorní teplotě.

5.5.6 Degradční zkouška

Pro testování degradace byla zvolena zkouška hydrolýzy při zvýšené teplotě. Prostředí tvořil fosfátový pufr, který byl připraven smícháním 360 ml roztoku $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (71,64 g v 1 litru destilované vody) a 140 ml $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27,6 g v 1 litru destilované vody), výsledné pH = 7,4. Zkušební tělíska o rozměrech $10 \times 1,5$ mm (průměr x výška) byly ponořeny do roztoku, zazátkovány a uloženy do trouby nastavené na 55 a 37°C na předem určený časový interval. Poté byly tělíska vyjmuty a vysušeny při teplotě 35°C , tlaku 3 kPa po dobu 24 hodin. Byla sledována hmotnost vzorku a výsledek byl vyjádřen podle vzorce (2), jako zbytková hmotnost tělesa ZH (%):

$$\text{ZH (\%)} = 100 - \frac{m_t}{m_0} 100 \quad (2)$$

kde, m_0 je počáteční hmotnost vzorku a m_t hmotnost v odpovídajícím čase (g). V případě, kdy vzorek dezintegroval do takové míry, že již nebylo dále možno měřit jeho hmotnost, byl úbytek hmotnosti označen jako 100%. Tato metoda byla zvolena na základě prací [41, 45], která byla částečně věnována studiu hydrolytické degradace polyester-uretanů a polyester-amidů na bázi kyseliny mléčné. Pro přípravu prepolymeru byly však použity anhydrid kyseliny butandiové, 1,4-butandiol, jako extendery HMDI, BOX, BDI v různém množství.

5.5.7 Statistické hodnocení výsledků

Statistická analýza byla použita pro zpracování výsledků mechanických zkoušek. Pro správnou analýzu a interpretaci naměřených dat je dobré na začátku vyhodnocování vyloučit ze souboru odlehlé výsledky, které vznikají v důsledku hrubé chyby. Pro tyto účely byl použit neparametrický test podle Deana a Dixona (Q-test), který je vhodný pro soubory s menším počtem výsledků ($n = 30$) a při testování se místo směrodatné odchylky používá rozptyl R (rozdíl mezi největším a nejmenším výsledkem v jedné sérii). Testovací kritérium Q_{min} a Q_{max} se vypočte podle rovnice 3, 4.

$$Q_{max} = \frac{x_n - x_{n-1}}{R} \quad (3)$$

$$Q_{min} = \frac{x_2 - x_1}{R} \quad (4)$$

Vypočítaná hodnota se poté porovnává s kritickou hodnotou Q_0 (tabelováno) pro zvolenou hladinu významnosti α . Jeli $Q_{min/max} \geq Q_0$ výsledek se vyloučí a analýza se opakuje s redukováným souborem dat.[58, 59]

Po vyloučení odlehlých výsledků jsme stanovili z Lordova testu (rovnice 5) interval spolehlivosti ($L_{1,2}$ pro $\alpha = 0,05$) a následně směrodatnou odchylku získaných dat.

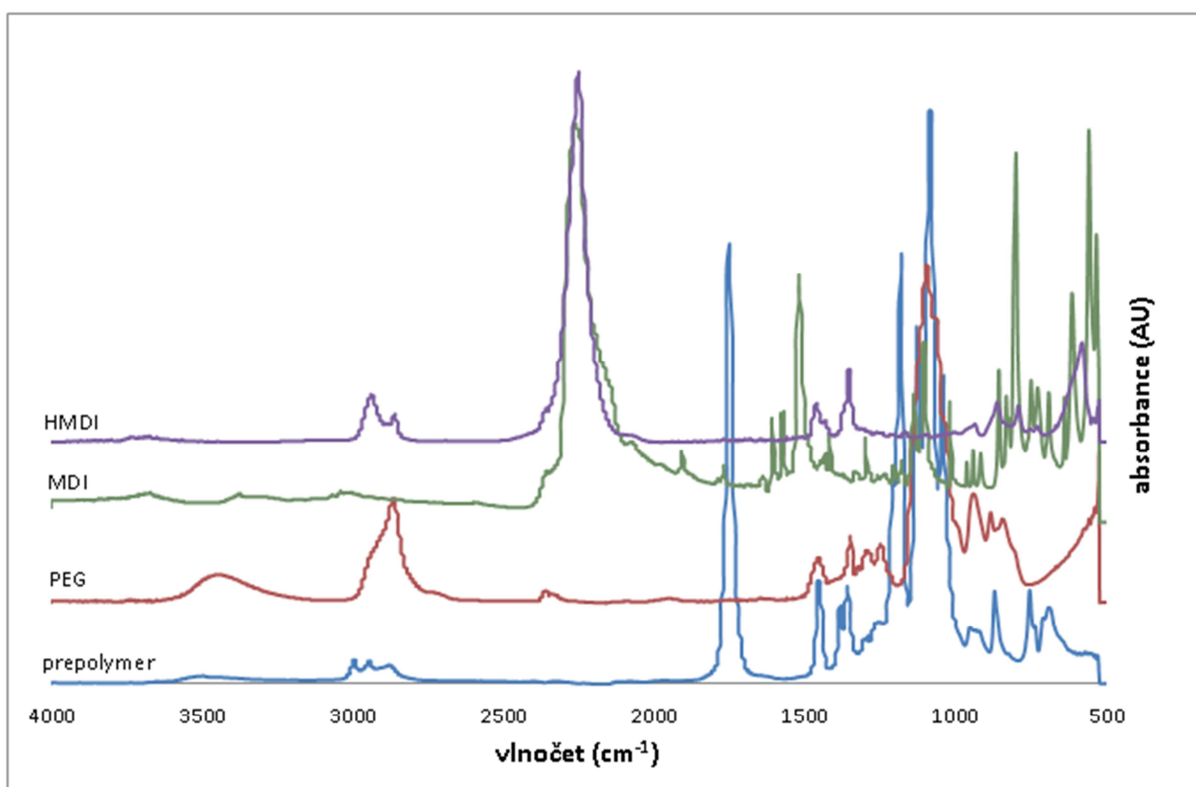
$$L_{1,2} = x \pm K_n R \quad (5)$$

Kde x je průměr z n palarečních stanovení, R rozptyl a K_n kritická hodnota Lordova testu (0,51 pro $n = 5$).

6 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ, DISKUZE

Následující kapitola se zabývá vyhodnocením jednotlivých metod, použitých při studiu produktů polykondenzace PLA a příslušného extenderu, kterým byly diizokyanáty - MDI a HMDI. Experimentální část je zaměřena na kvalitativní a kvantitativní analýzu strukturních změn produktů, hodnocení mechanických a tepelných vlastností v závislosti na koncentraci daného extenderu. Závěr kapitoly popisuje degradaci polykondenzátu PLA s diizokyanáty v abiotickém prostředí, pozornost je věnována sledování rozdílů rychlosti degradace v závislosti na druhu a množství diizokyanátu, podmínkách syntézy a degradační teplotě.

6.1 Strukturní vlastnosti polykondenzátů



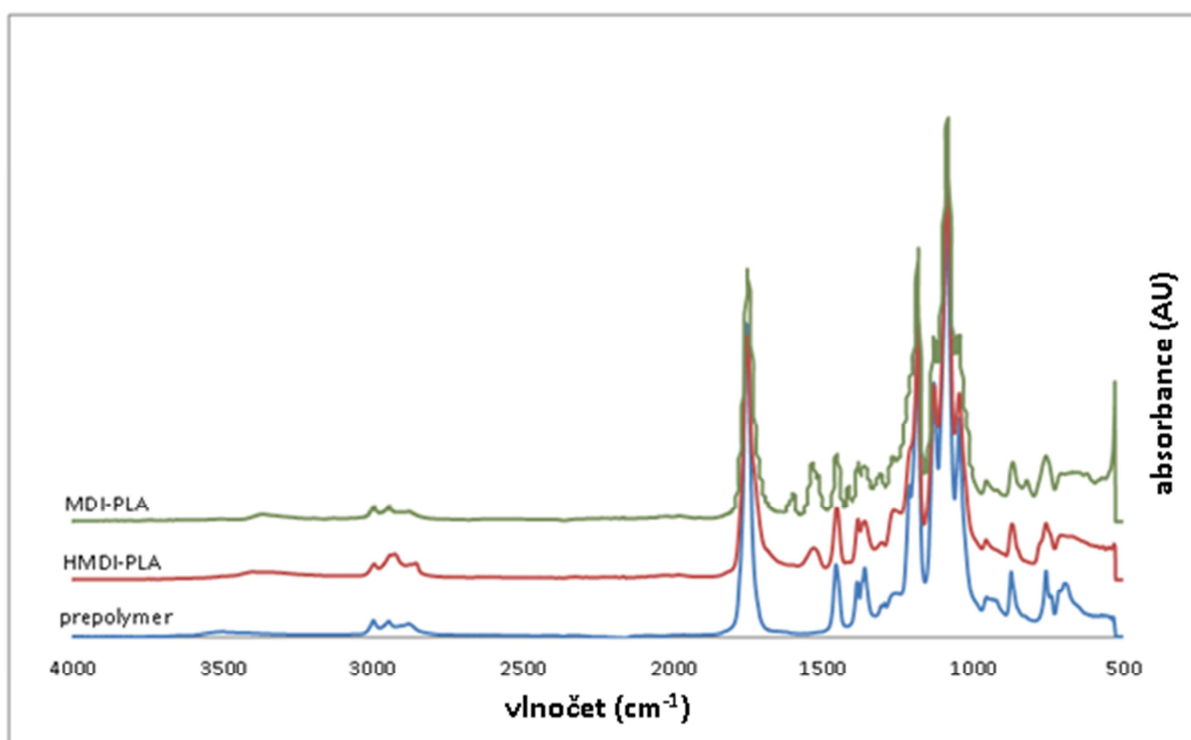
Obr. 19: FTIR-ATR spektrum: prepolymer, PEG, MDI, HMDI.

Spektra výchozích látek meziproductu (prepolymeru) a produktů pořízena metodou FTIR-ATR jsou zobrazena na Obr. 19. V případě prepolymeru je možné rozeznat několik absorpčních pásů typických pro PLA. Kolem 3571 cm^{-1} lze pozorovat pík o nízké intenzitě, který signalizuje volné $-\text{OH}$ skupiny. Přítomnost $-\text{C}-\text{H}-$ skupin prokazují absorpční pásy s maximy v oblasti vlnočtů $2995 - 2944\text{ cm}^{-1}$. Další výrazný pík se nachází při 1759 cm^{-1} , kde elektromagnetické záření interaguje s $-\text{C}=\text{O}$. Pás s vlnočtem 1453 cm^{-1} svědčí o

přítomnosti $-\text{CH}_3$ skupin a další pásy 1382 a 1362 cm^{-1} jsou charakteristické pro deformační vibrace $-\text{CH}-$. Zbylé pásy 1194 , 1130 , 1093 cm^{-1} náleží $-\text{C}-\text{O}-$ vazbám.[60]

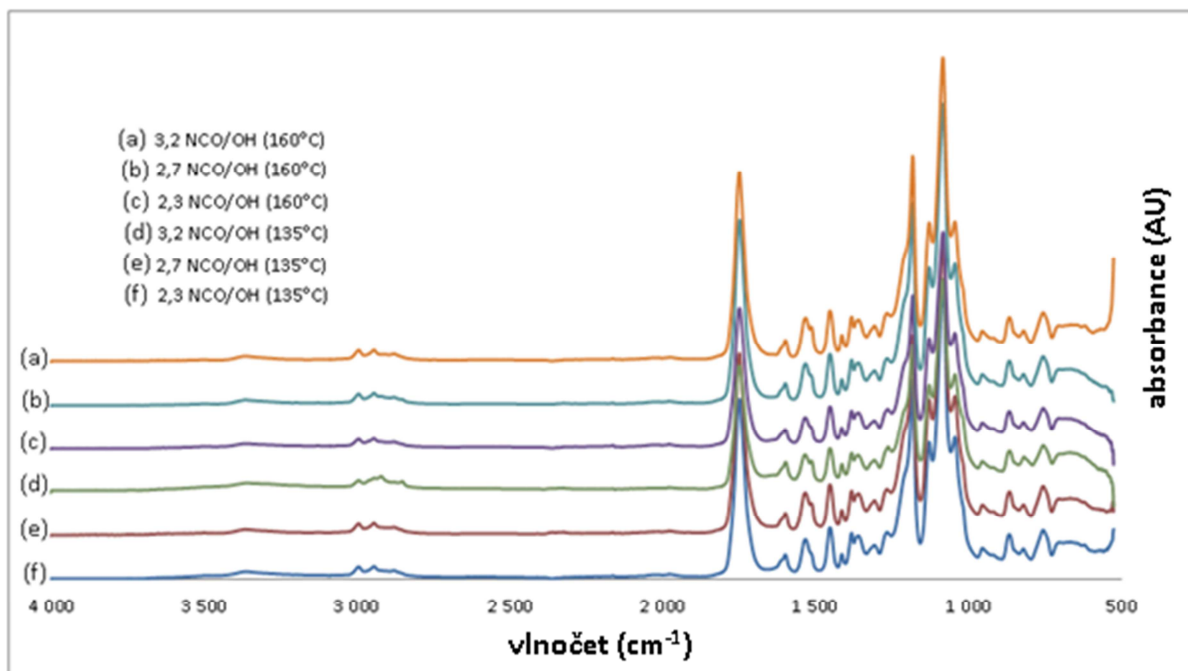
U PEG (Obr. 19) lze předpokládat větší obsah volných $-\text{OH}$ než u prepolymeru, čemuž odpovídá i podstatně intenzivnější absorpční pás 3571 cm^{-1} . Nárůst absorpce je i mezi $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C}-\text{H}-$).

Hlavní charakteristický pík jak pro MDI, tak HMDI (Obr. 19) leží v oblasti $2285-2250\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{NCO}$). V případě spektra MDI se nachází absorpční maximum také mezi $1590 - 1570\text{ cm}^{-1}$, což je způsobeno přítomností benzenového jádra v molekule.[61] Další píky ve spektru HMDI $3000 - 2800$, 1382 a 1362 cm^{-1} jsou spojeny s vibrační deformacemi $-\text{C}-\text{H}$ skupin.

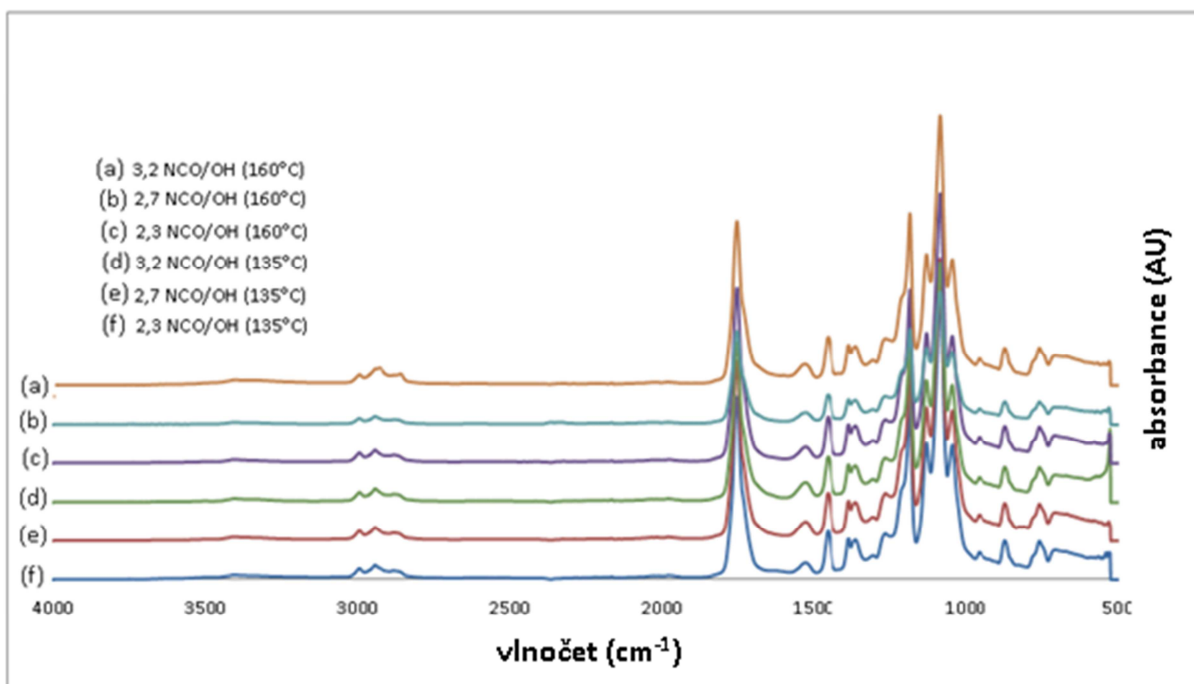


Obr. 20: FTIR spektrum: prepolymer; 3,2 NCO/OH (HMDI, 160°C); 3,2 NCO/OH (MDI, 160°C).

FTIR spektrum na Obr. 20 popisuje chemické změny, ke kterým došlo během reakce mezi NCO extendery a koncovými skupinami prepolymeru, viz. rovnice Obr. 13 a-d. Na rozdíl od předešlého spektra, se již neobjevuje pík $2285-2250\text{ cm}^{-1}$, což dokazuje, že všechny NCO skupiny zreagovaly. Naopak můžeme pozorovat slabý absorpční pás v oblasti $3450-3300\text{ cm}^{-1}$, který patří nově vzniklým N-H vazbám, v důsledku reakce NCO s OH případně COOH.[62] Pík v oblasti 1530 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{H}$) je důkazem vzniku uretanové vazby. Na Obr. 20 je zároveň vidět širší absorpční pík $1670-1650\text{ cm}^{-1}$, který je typický pro amidovou vazbu a dokazuje přítomnost CONH vzniklých reakcí NCO s COOH.



Obr. 21: FTIR spektrum produktu reakce s MDI.



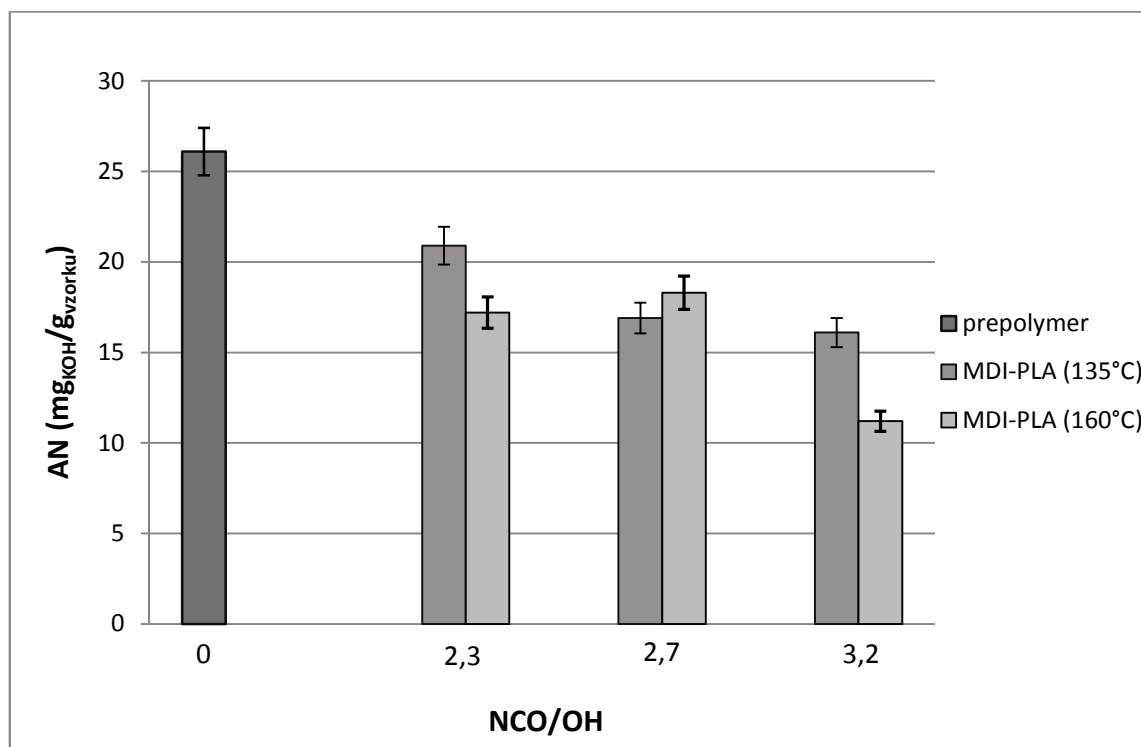
Obr. 22: FTIR spektrum produktu reakce s HMDI.

Bylo tedy naznačeno, že prepolymer není zakončen výhradně OH skupinami, ale pravděpodobně obsahuje i jistý podíl koncových COOH skupin. Podle šířky píku (1700 – 1680 cm^{-1}), který vykazuje produkt reakce s HMDI, lze usuzovat větší ochotu této chemické reakce s prepolymerem (vznik většího počtu amidových vazeb) než v případě reakce s MDI,

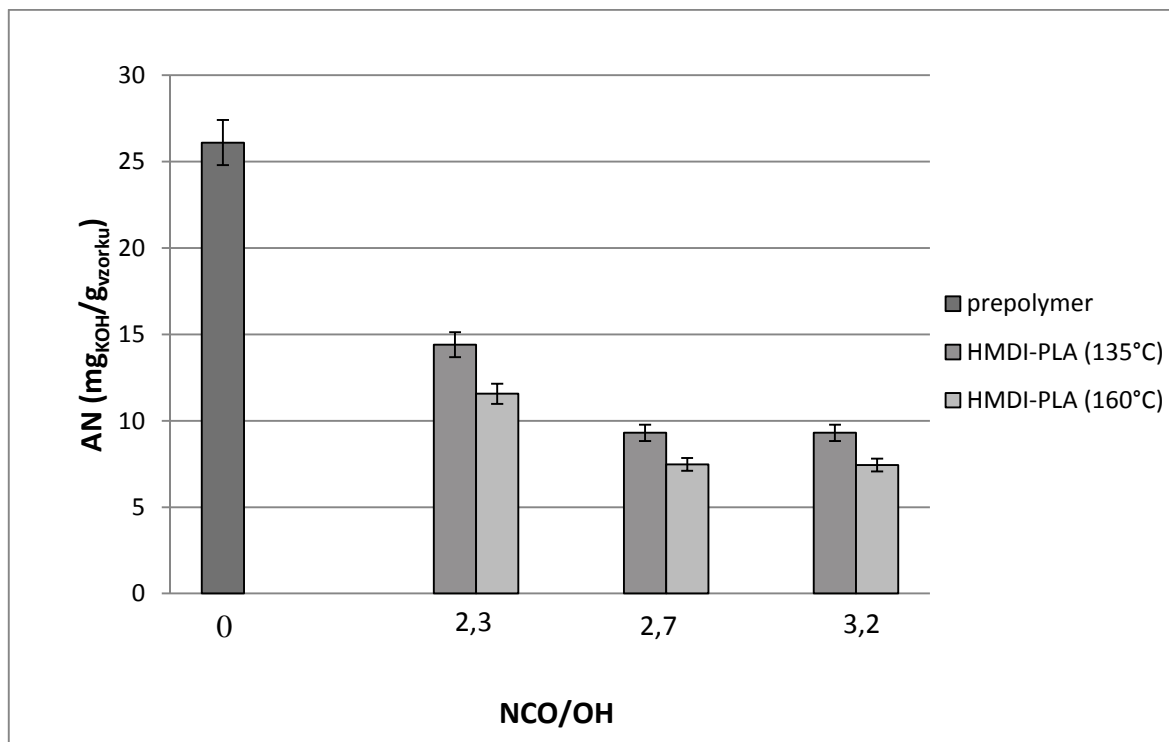
kde mimo jiné zůstávají zachovány zřetelné absorpční pásy benzenového jádra (1590 – 1570, 1465-1415 cm^{-1}).[55]

6.2 Analýza koncových skupin

Jako další vhodná metoda pro studium strukturních změn, ke kterým došlo reakcemi prepolymeru s extendery byla zvolena odměrná analýza pro výpočet čísla kyselosti (AN), respektive množství nezreagovaných karboxylových skupin prepolymeru. Nejvyšší spotřeba a tedy i číslo kyselosti byly u prepolymeru (Obr. 23). To vypovídá o skutečnosti, že ne všechny COOH skupiny zreagovaly s PEG a prepolymer tedy nebyl terminovaný výhradně hydroxylovými skupinami, jak již bylo naznačeno FTIR-ATR analýzou. Dále bylo zjištěno, že s rostoucím poměrem NCO/OH dochází k poklesu AN, způsobeným úbytkem nezreagovaných –COOH, protože izokyanátové skupiny reagují i s COOH (i když reakce je řádově pomalejší než s OH) Z grafů na Obr. 23 a 24 je také zřejmé, že ve většině případů mají vzorky syntetizované při vyšší teplotě nižší AN s výjimkou MDI NCO/OH = 2,7 kdy naopak AN mírně vzrostlo. Tento trend vychází už z předpokladu, že reakce mezi COOH a NCO probíhá při zvýšené teplotě ve větším rozsahu.



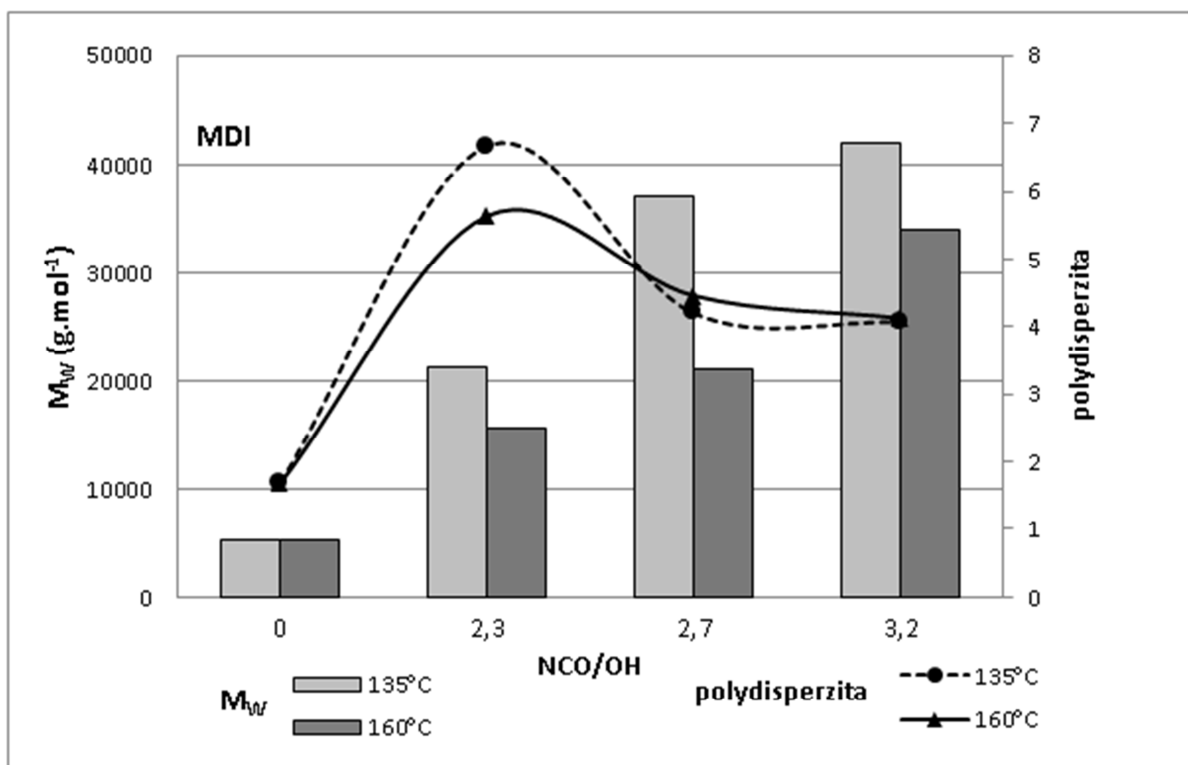
Obr. 23: Závislost AN na poměru NCO/OH u MDI-PLA vzorku.



Obr. 24: Závislost AN na poměru NCO/OH u HMDI-PLA vzorku.

V porovnání vzorků MDI-PLA (Obr. 23) a HMDI-PLA (Obr. 24) došlo k nejvýznamnějšímu poklesu AN u vzorku připraveného při 160°C v přítomnosti HMDI s nejvyšší koncentrací, a to více než o polovinu oproti prepolymeru. Ve vzorcích obsahujících nižší koncentrace extenderu byl také zaznamenán pokles AN, které však dosáhlo u HMDI celkově nižších hodnot než u MDI. Z toho lze usoudit, že HMDI má větší schopnost reagovat s $-\text{COOH}$ než MDI, což dokazují i naměřené hodnoty M_w (viz. dále).

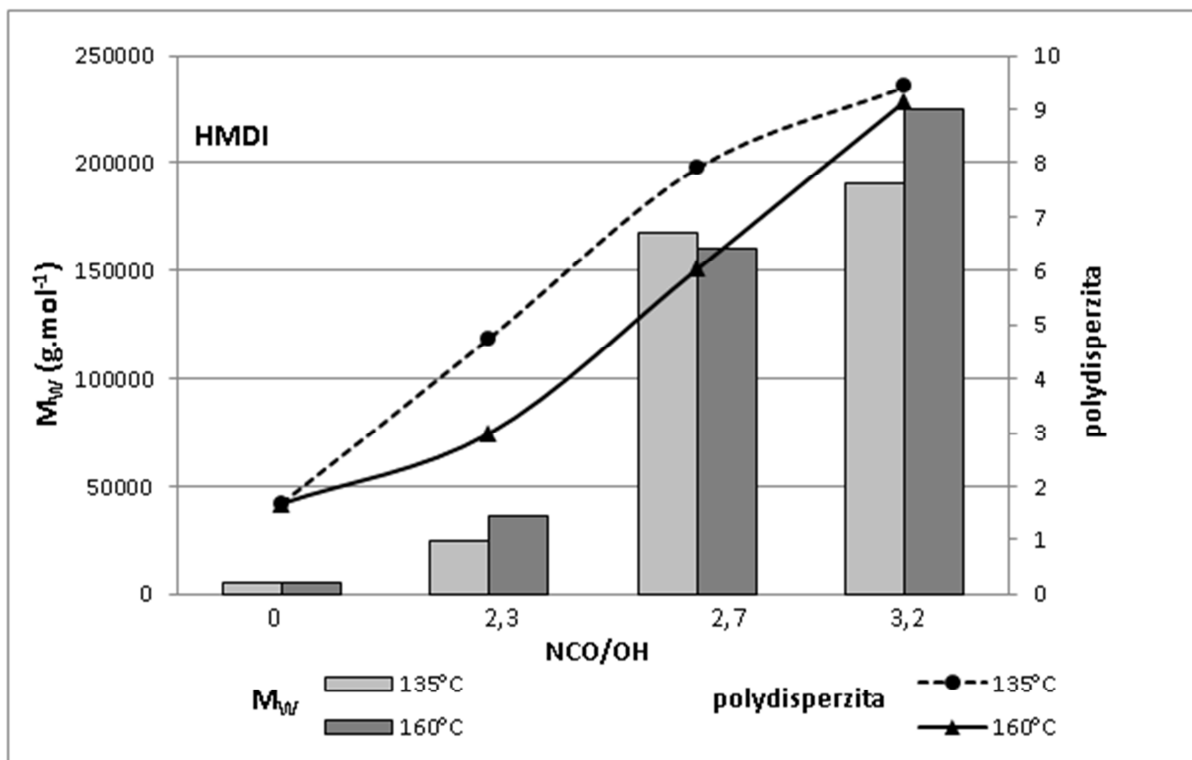
6.3 Změny molekulových hmotností



Obr. 25: Závislost M_w a indexu polydisperzity na množství přidaného extenderu MDI a teplotě polymerace.

Na Obrázku 25 je graficky znázorněn vliv extenderu (MDI) na M_w . Na první pohled je možné vidět určitý trend, kdy se zvyšujícím se obsahem NCO skupin roste i hodnota molekulové hmotnosti produktu. Nejvyšší M_w bylo dosaženo pro poměr 3,2 a to 40 000 g/mol. Vyšší M_w byly také zaznamenány u produktů připravených polymerací prepolymeru s MDI extenderem při nižších teplotách (135°C). To může být způsobeno částečnou degradací esterových vazeb vzorků připravených za vyšších teplot.

Na rozdíl od M_w není průběh změn v polydisperzitě tak jednoznačný. Největší koeficient polydisperzity byl pozorován u vzorku s nejnižším poměrem reakčních skupin. Při tomto poměru měla polydisperzita hodnotu 6,7 u vzorku připraveného polymerací při 135°C. S dalším přidáním extenderu došlo v tomto případě k poklesu polydisperzity.



Obr. 26: Závislost M_w a indexu polydisperzity na množství přidaného extenderu a teplotě polymerace.

Obr. 26 představuje grafickou závislost M_w a polydisperzity na množství použitého extenderu HMDI. S rostoucím poměrem NCO/OH docházelo jednoznačně k nárůstu M_w i polydisperzity ovšem ve srovnání s použitým extenderem MDI, vykazovala M_w řádově vyšší hodnoty. Nejvyšší molekulovou hmotnost měl konkrétně vzorek s poměrem 3,2 polymerovaný při 160°C kde $M_w = 225\,300\text{ g.mol}^{-1}$. Vlivem zvyšujícího se obsahu extenderu byl zjištěn i nárůst polydisperzity, důvodem je nadbytek reagujících –NCO skupin, které mohou způsobovat vznik různě větvených makromolekul.

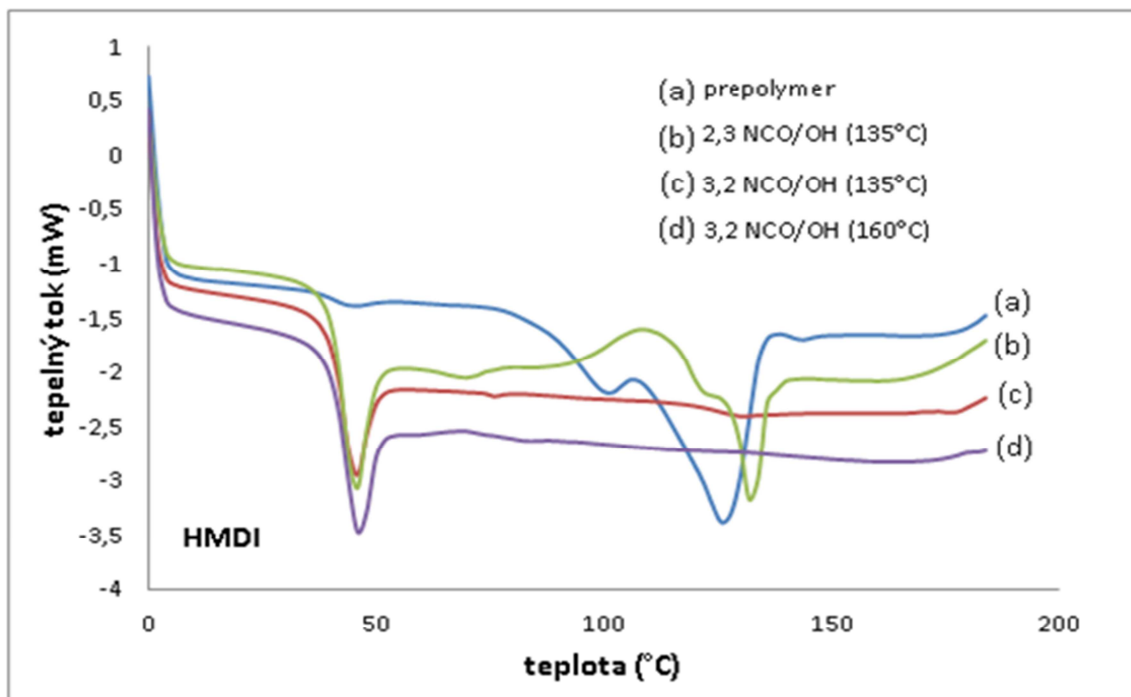
Obecně u vzorků připravených v přítomnosti MDI, byly pozorovány vyšší M_w při nižších polymeračních teplotách a vyšším obsahu extenderu. U vzorků s HMDI jsme pozorovali podstatně rapidnější vzrůst M_w s rostoucí koncentrací extenderu než v případě MDI. Vliv teploty zde nebyl tak patrný jako v předchozím případě, nicméně obecně lze říci, že vyšší M_w měly vzorky polymerované při vyšší teplotě (160 °C). To je pravděpodobně spojeno s menší mírou tepelné degradace HMDI extendovaných vzorků, protože jak ukázalo titrační stanovení, koncentrace COOH koncových skupin (Obr. 23 a 24), které bezpochyby akcelerují degradaci esterových vazeb je podstatně menší v případě HMDI než MDI. Při

stejných podmínkách a obsahu extenderu je tedy zřejmé, že HMDI poskytuje několikanásobně vyšší M_w než MDI. Polydisperzita byla celkově vyšší u vzorků s HMDI, což by mohlo mít v praxi vliv hlavně na mechanické a zpracovatelské vlastnosti produktů.

6.4 Tepelné vlastnosti

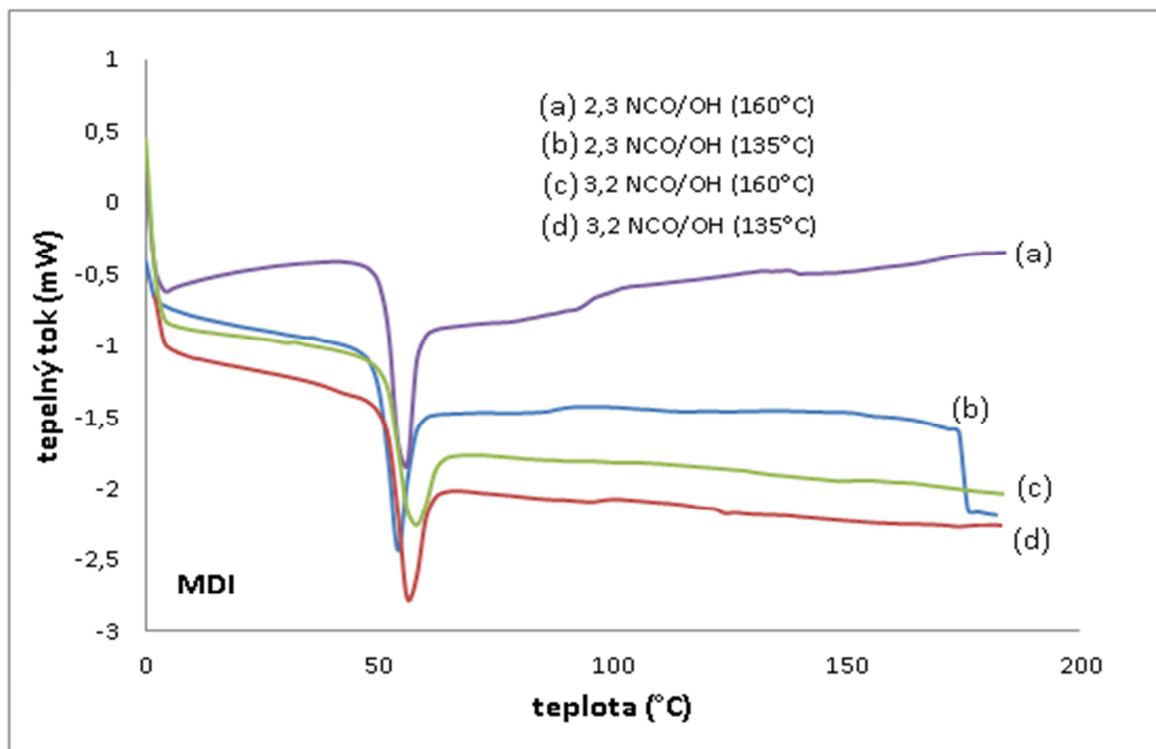
Tepelné vlastnosti extendovaného PLA i prepolymery byly analyzovány pomocí DSC (Obr. 27-32 a příloha I.) Z grafu prvního ohřevu prezentovaného na Obrázku 27 je vidět, že prepolymer vykazoval obě přechodové teploty typické pro termoplasty. Teplota skelného přechodu byla zaregistrována v okolí 39 °C, zatímco tání nastalo v rozmezí teplot 80-140 °C. Dva píky tání jsou pravděpodobně důsledkem přítomnosti krystalických fází s odlišnou tloušťkou lamel, z nichž jedna taje při teplotě cca 101 °C a druhá cca 130 °C.

Po reakci s HMDI je možno pozorovat zásadní změny v tepelném chování produktu. Zatímco vzorek s nejnižším obsahem extenderu (NCO/OH = 2,3) (b) vykazoval jak T_g , tak studenou krystalizaci následovanou táním krystalických struktur, s rostoucím obsahem HMDI už bylo možno pozorovat jen T_g a pouze v jednom případě T_m (NCO/OH = 3,2 při 135 °C). Nutno však podotknout, že i v tomto případě byla hodnota entalpie spoje s táním krystalických struktur jen minimální v porovnání s prepolymerem nebo se vzorky obsahující nízký podíl HMDI. Výše popsané výsledky jasně naznačují, že s přidavkem HMDI extenderu produkty ztrácejí svou schopnost vytvářet nadmolekulární struktury. Jedním z důvodů tohoto jevu může být vznik větvení, které snižuje pravidelnost řetězců.

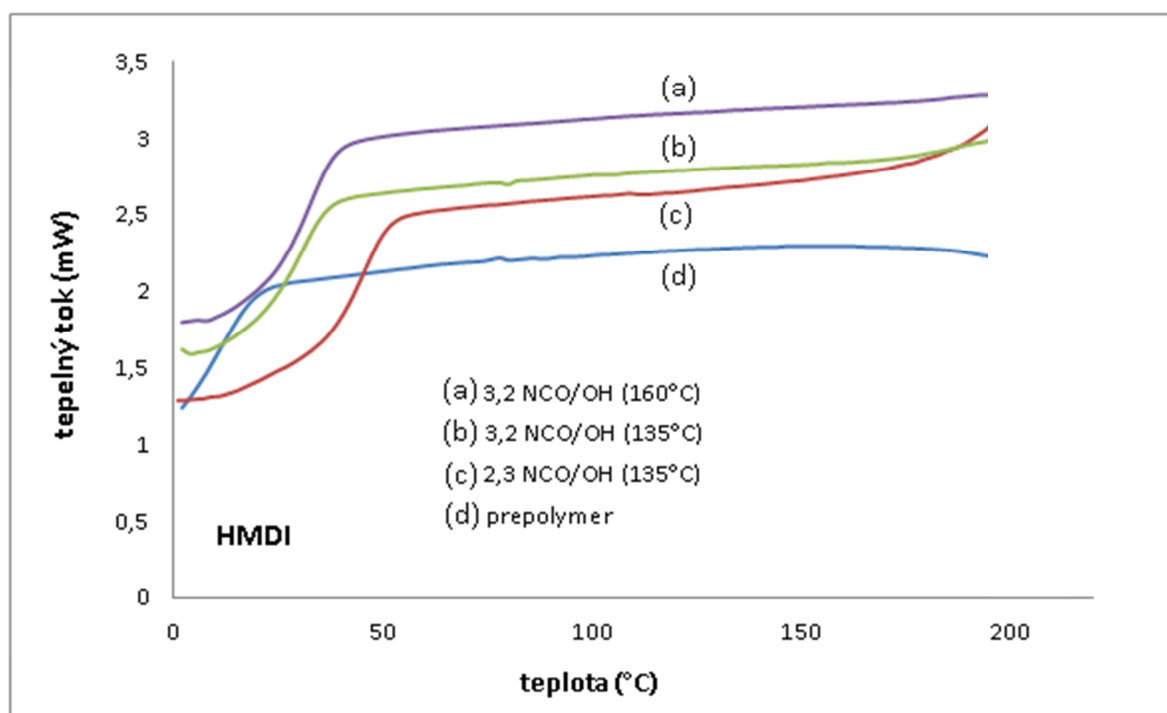


Obr. 27: DSC křivky prepolymeru a produktů reakce prepolymeru s HMDI - první ohřev.

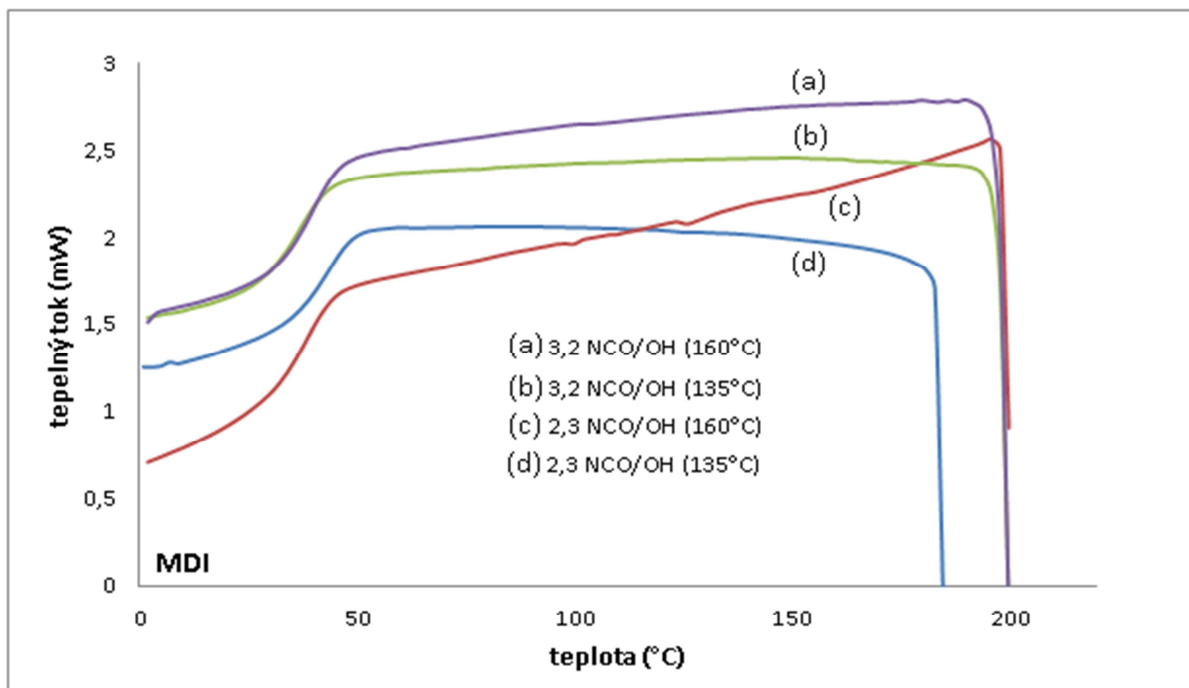
DSC křivky vzorků s obsahem MDI (Obr. 28) měly nejvýraznější přechod – T_g kolem 50 °C, která se mírně zvyšovala s rostoucím obsahem extenderu. Ve srovnání s HMDI měly vzorky obsahující MDI T_g o něco vyšší, což je způsobeno strukturou extenderu obsahujícího benzenové jádro, které obecně zvětšuje tuhost řetězce v porovnání s lineárním a dobře „ohybným“ HMDI. To se projevilo i ve schopnosti krystalizace polymeru. Všechny produkty připravené v přítomnosti MDI byly zcela amorfní bez přítomnosti T_m .



Obr. 28: DSC křivka produktu reakce PLA prepolymeru s MDI – první ohřev.



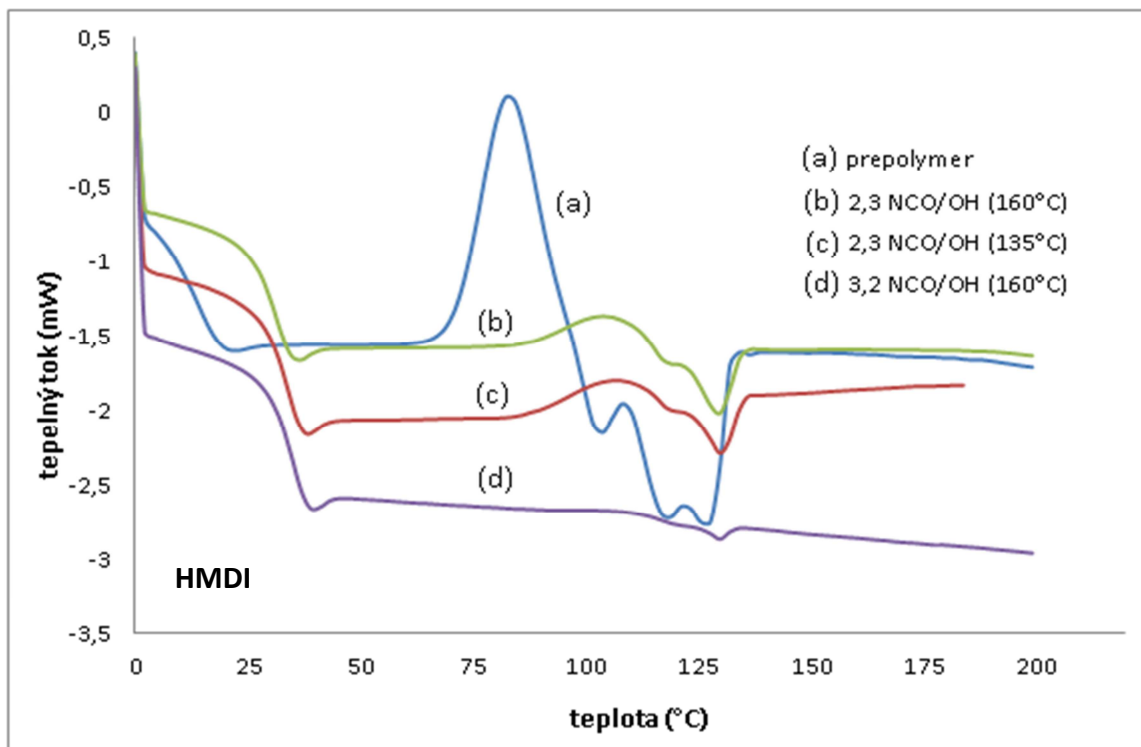
Obr. 29: DSC křivky prepolymeru a produktů reakce prepolymeru s HMDI – chlazení.



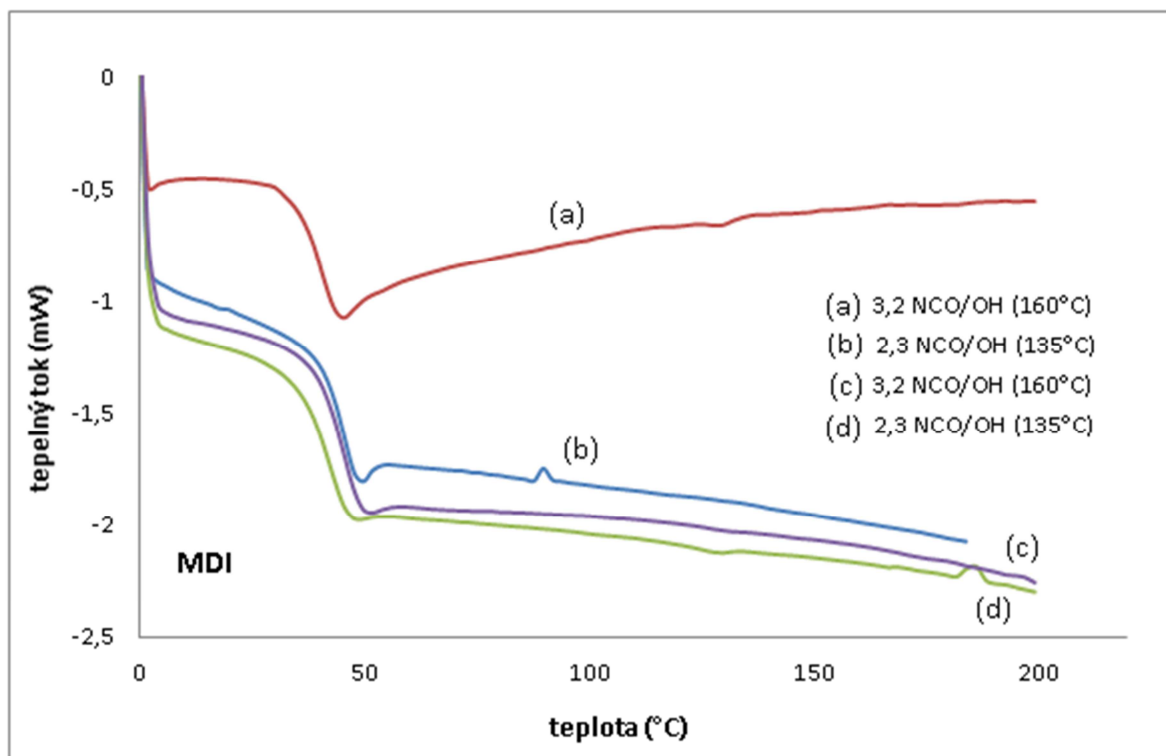
Obr. 30: DSC křivka produktu reakce prepolymeru s MDI – chlazení.

DSC křivky na obrázcích 29, 30 znázorňují průběh tepelného toku při ochlazování vzorků. Obecně při ochlazování dochází k zamrznání pohybu segmentů a snížení ohebnosti řetězců, při pravidelnému uspořádání těchto řetězců - krystalizaci, se uvolněná energie projeví v termografu jako exotermický pík, ten ale nebyl zjištěn u žádného vzorku, což signalizuje amorfní strukturu. Pro amorfní stav je jedním z nejdůležitějších parametrů T_g , která se zde nachází v rozmezí teplot 28 – 43°C.

Grafy na obrázcích 31, 32 popisují tepelné vlastnosti vzorků při druhém ohřevu. V důsledku tepelné historie, došlo ke změnám uspořádání makromolekul, které se projevily u prepolymeru (Obr. 31) výrazným krystalizačním píkem. Ke krystalizaci došlo i u většiny vzorků PLA-HMDI, hodnoty entalpií však byly velmi malé. Teploty skelného přechodu při druhém ohřevu byly u vzorků HMDI-PLA nižší (v rozmezí 30°C až 35°C) v porovnání s MDI-PLA (39-44°C). To, je to způsobeno lineární strukturou extenderu HMDI (jak bylo popsáno výše).



Obr. 31: DSC křivky prepolymeru a produktů reakce prepolymeru s HMDI - druhý ohřev.

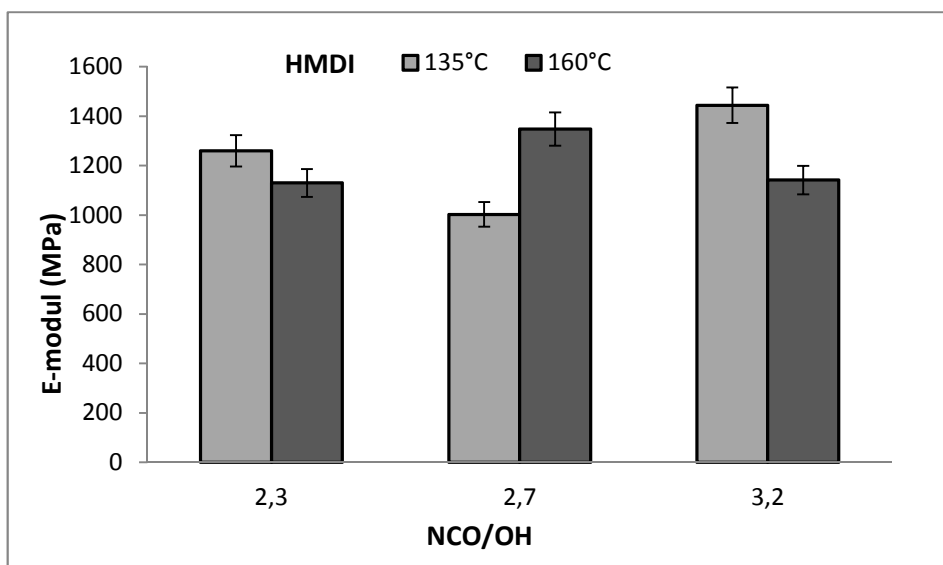


Obr. 32: DSC křivka produktu reakce PLA prepolymeru s MDI – druhý ohřev.

Co se týče hodnot T_g (porovnávaných ze druhého ohřevu) v závislosti na teplotě reakce, tak v případě HMDI nebyla patrná žádná výrazná závislost těchto dvou parametrů. Na druhou stranu MDI-PLA produkty vykazovaly mírně vyšší T_g (cca o 3 °C) při teplotě reakce 160 °C (s výjimkou nejnižší koncentrace MDI).

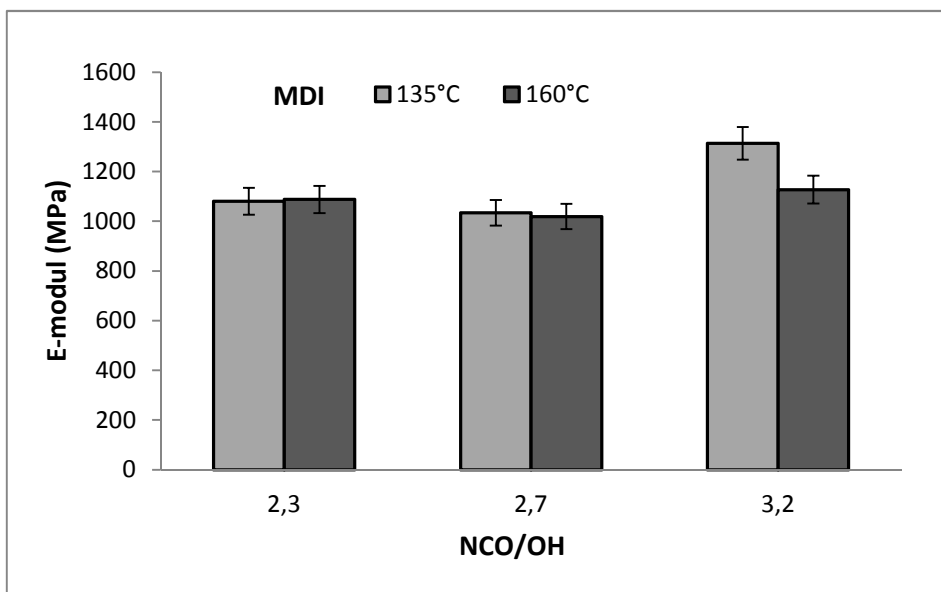
6.5 Mechanické vlastnosti

Výsledky mechanických zkoušek včetně statistické analýzy jsou shrnuty v obrázcích 33 – 38 a v příloze II. Pomocí tahové zkoušky byly zjištěny průměrné hodnoty E-modulu, prodloužení při přetržení a napětí při přetržení. Výsledky byly získány vždy z pěti měření u každého vzorku. Po vyloučení odlehlých hodnot byla dále zjištěna směrodatná odchylka (SO) a interval spolehlivosti ($L_{1,2}$). Při provádění tahové zkoušky bylo cílem porovnat vliv množství a druhu použitého extenderu a teploty polymerace na mechanické vlastnosti při namáhání materiálu tahem. Srovnání s prepolymerem nebylo možné z důvodu jeho vysoké křehkosti, kdy se jej nepodařilo upnout do čelistí zařízení.



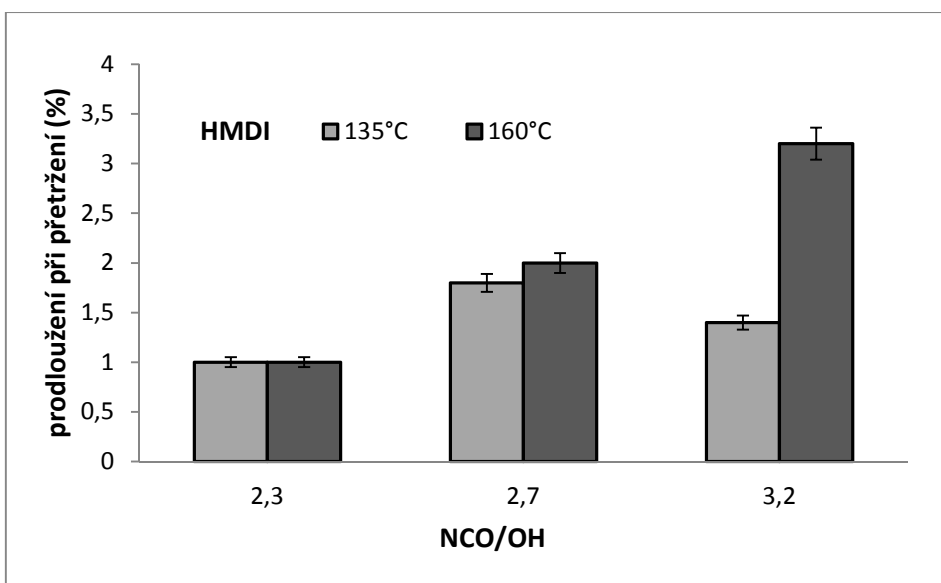
Obr. 33: Graf hodnot modulu pružnosti tahu (MPa) HMDI-PLA vzorků.

Z grafů na obrázcích 33, 34 není možné usuzovat na žádný trend u modulu pružnosti v tahu v závislosti na množství použitého extenderu. Nejvyšší hodnoty byly zaznamenány u vzorků HMDI-PLA (135°C) při poměru NCO/OH 3,2 a to 1444,1 MPa a vzorku MDI-PLA (135°C) při NCO/OH 3,2 činila hodnota E-modulu 1314,0 MPa.

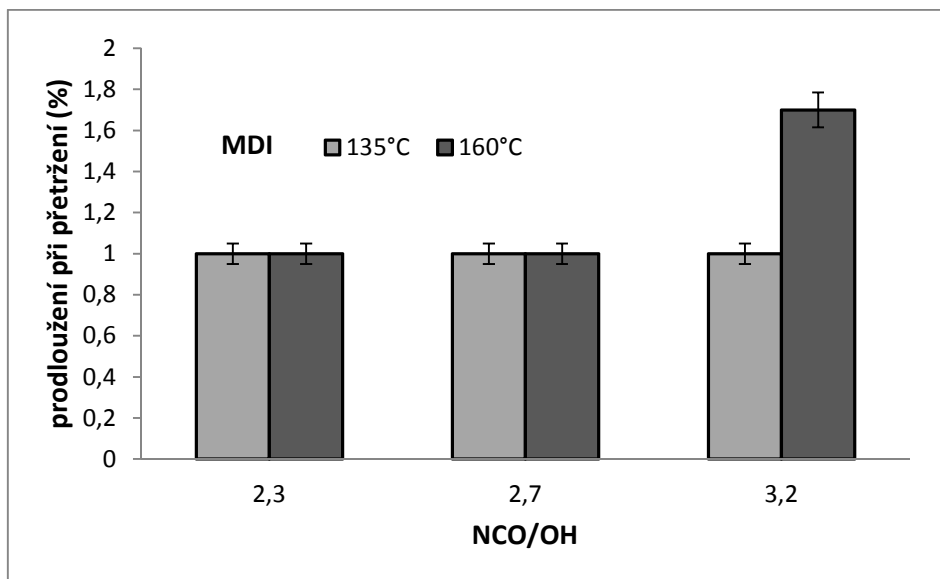


Obr. 34: Graf hodnot modulu pružnosti v tahu (MPa) MDI-PLA vzorků.

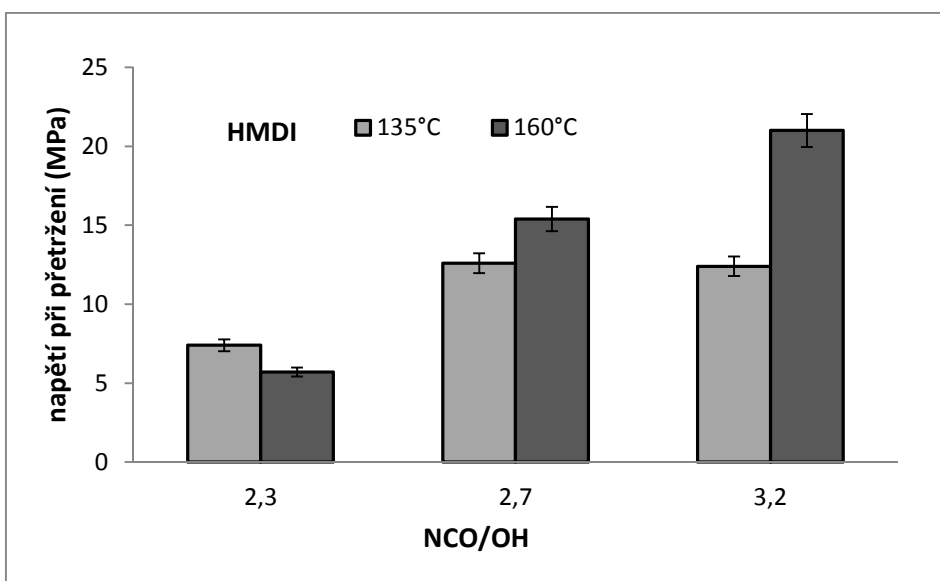
Následující grafy, obr. 35, 36 korespondují se zjištěnými hodnotami modulů. Vzorky s vyšším modulem dosáhly menšího protažení a opačně. HMDI-PLA připravený při 160°C měl vůbec nejlepší tahové vlastnosti, při zvyšující se koncentraci extenderu byl pozorován rostoucí trend prodloužení při přetržení a nejvyšší hodnoty 3,2% bylo dosaženo při NCO/OH 3,2. Podobně dosáhl největšího protažení 1,7 % i vzorek MDI-PLA připravovaný při 160°C a poměru NCO/OH 3,2 (obr. 36).



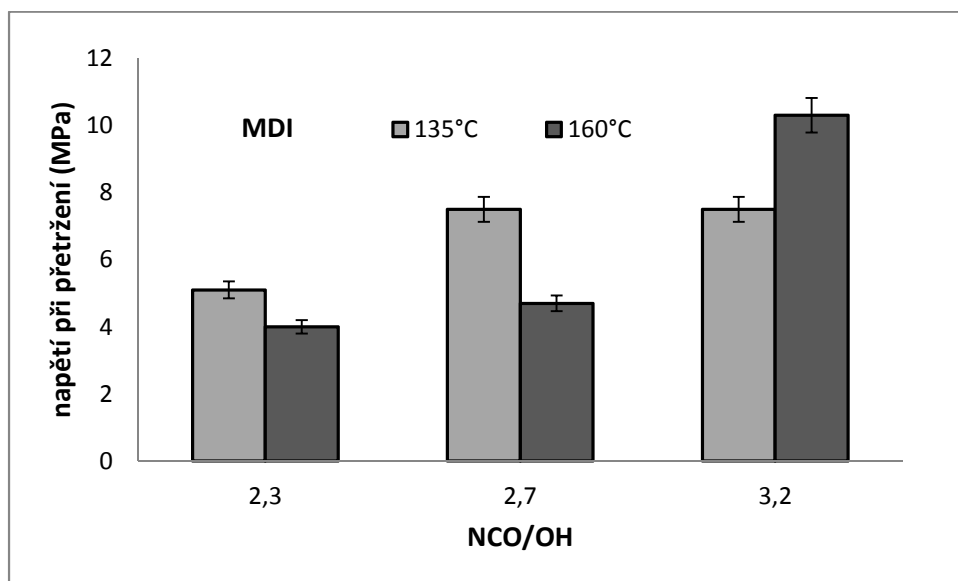
Obr. 35: Graf hodnot prodloužení při přetržení (%) HMDI-PLA vzorků.



Obr. 36: Graf hodnot prodloužení při přetržení (%) MDI-PLA vzorků.



Obr. 37: Graf hodnot napětí při přetržení (MPa) HMDI-PLA vzorků.



Obr. 38: Graf hodnot napětí při přetržení (MPa) HMDI-PLA vzorků.

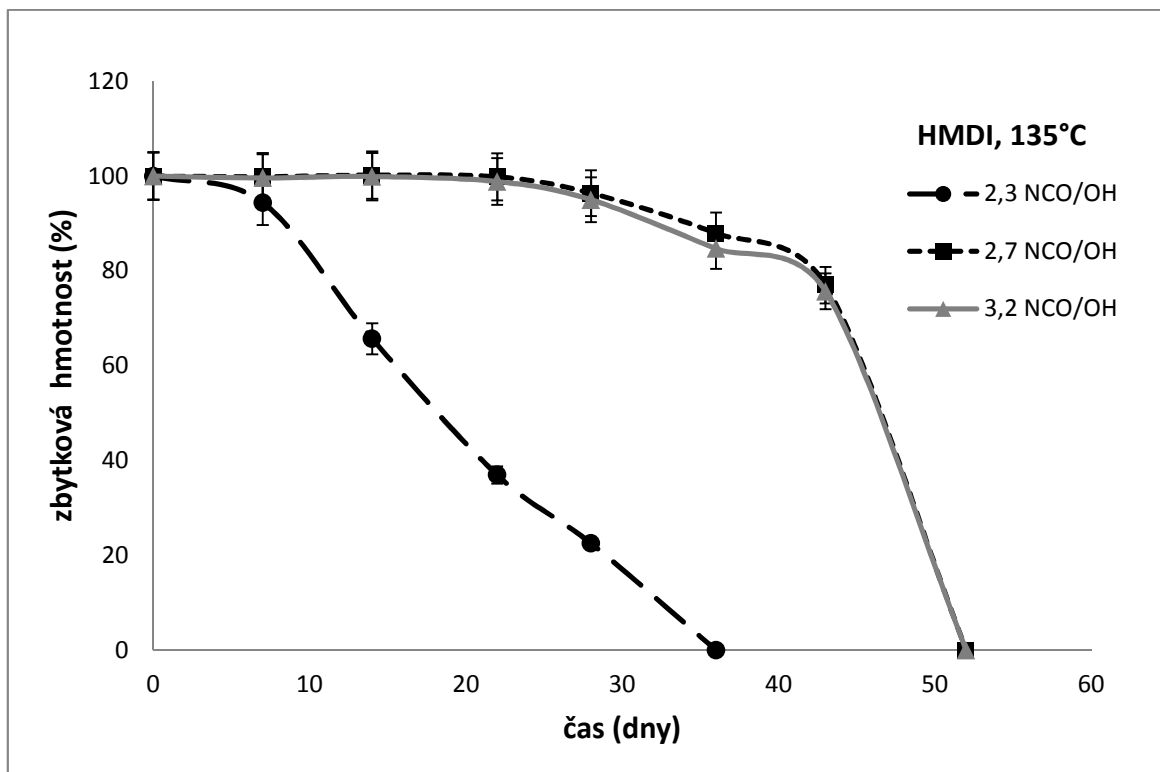
Při porovnání hodnot byl u vzorků s vyšším obsahem extenderu pozorován ve většině případů nárůst sledovaných vlastností. Vzorky HMDI-PLA se oproti MDI-PLA ukázaly jako odolnější při působení napětí. Nejvyšších hodnot napětí při přetržení 21,0 MPa dosáhl HMDI-PLA syntetizovaný při 160°C, NCO/OH 3,2.

Při hodnocení mechanických vlastností je možné vycházet z M_w , které měly vzorky s vyšším obsahem HMDI extenderu větší, v důsledku toho by se dal očekávat přiměřený nárůst pevnosti v tahu (napětí při přetržení). Hodnoty napětí však byly relativně malé, což je připisováno poměrně vysoké MWD, kdy přítomnost krátkých řetězců způsobuje neschopnost vzniku zapletenin mezi polymerními klubky a tedy menší mechanické vlastnosti.

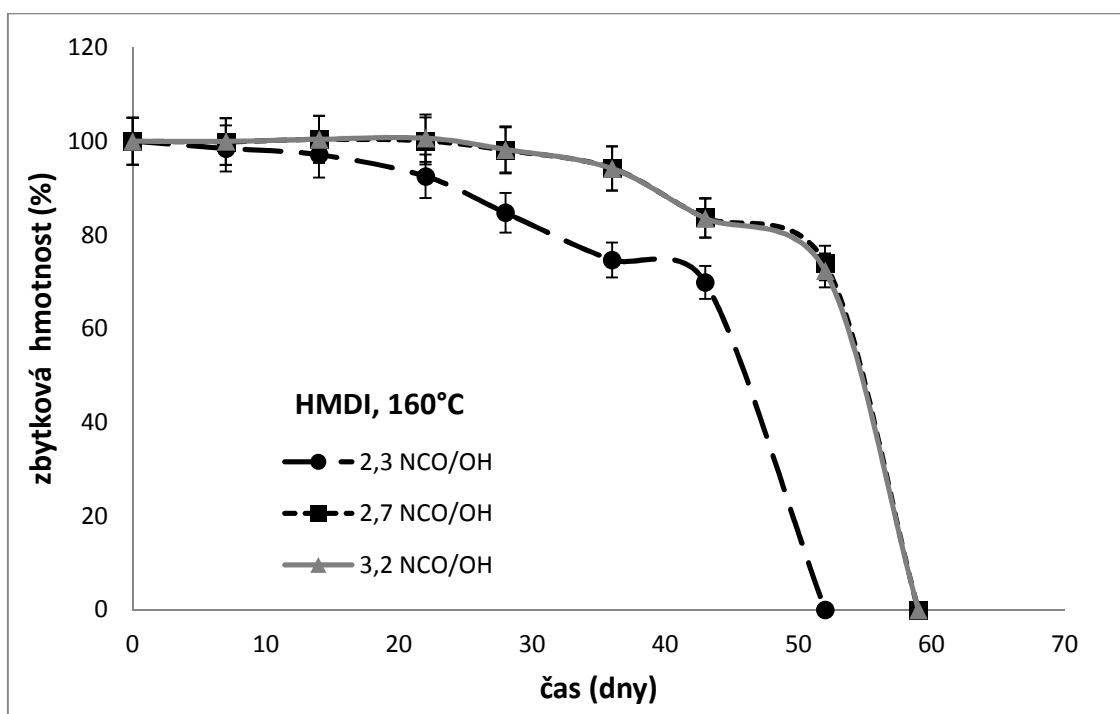
6.6 Degradční zkouška

Předmětem degradace, bylo studium hydrolytické degradace polyester-uretanů na bázi PLA v prostředí fosfátového pufru při teplotách 37 a 55°C. Vliv teploty byl jednoznačně prokázán zjištěním velmi rychlého nástupu desintegrace vzorků degradovaných při 55°C. Dále byl pozorován vliv druhu a koncentrace použitého extenderu na průběh degradace. Hodnocení vychází z měření zbytkové hmotnosti vzorku, který byl stanovován v určitých časových intervalech. Před každým vážením byly vzorky umístěny do vakuové sušárny po dobu 24 hodin (při teplotě 35 °C a tlaku 3 kPa).

6.6.1 Degradace při 37°C



Obr. 39: Zbytková hmotnost vzorků HMDI-PLA (135°C), při 37°C.

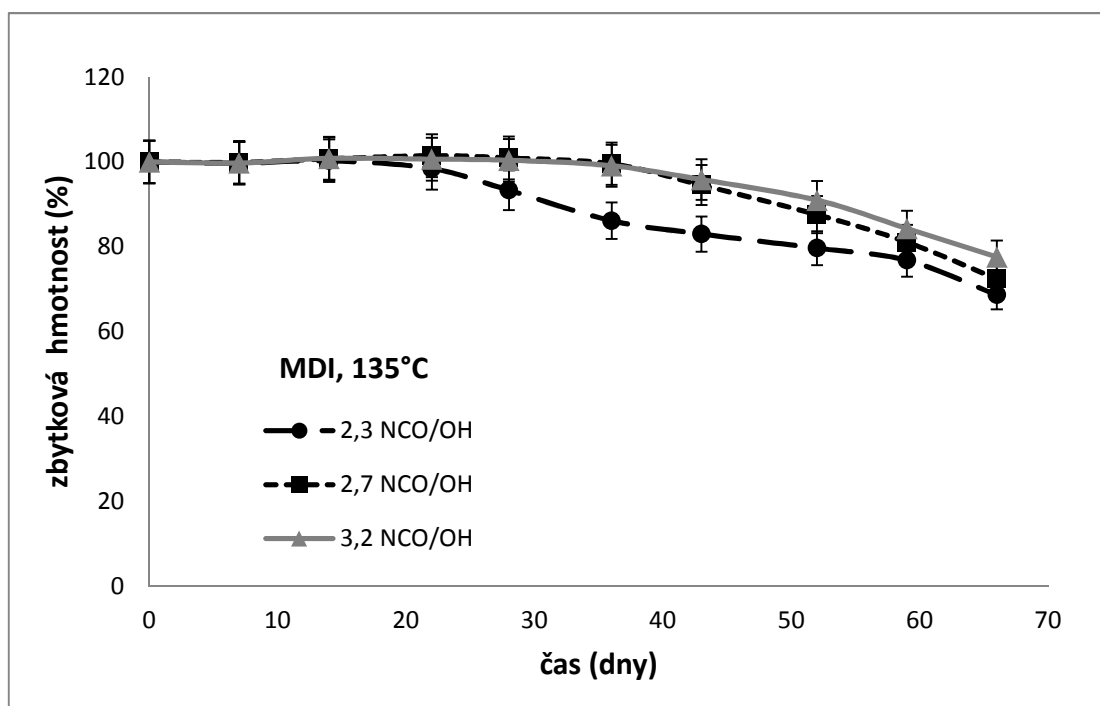


Obr. 40: Zbytková hmotnost vzorků HMDI-PLA (160°C), při 37°C.

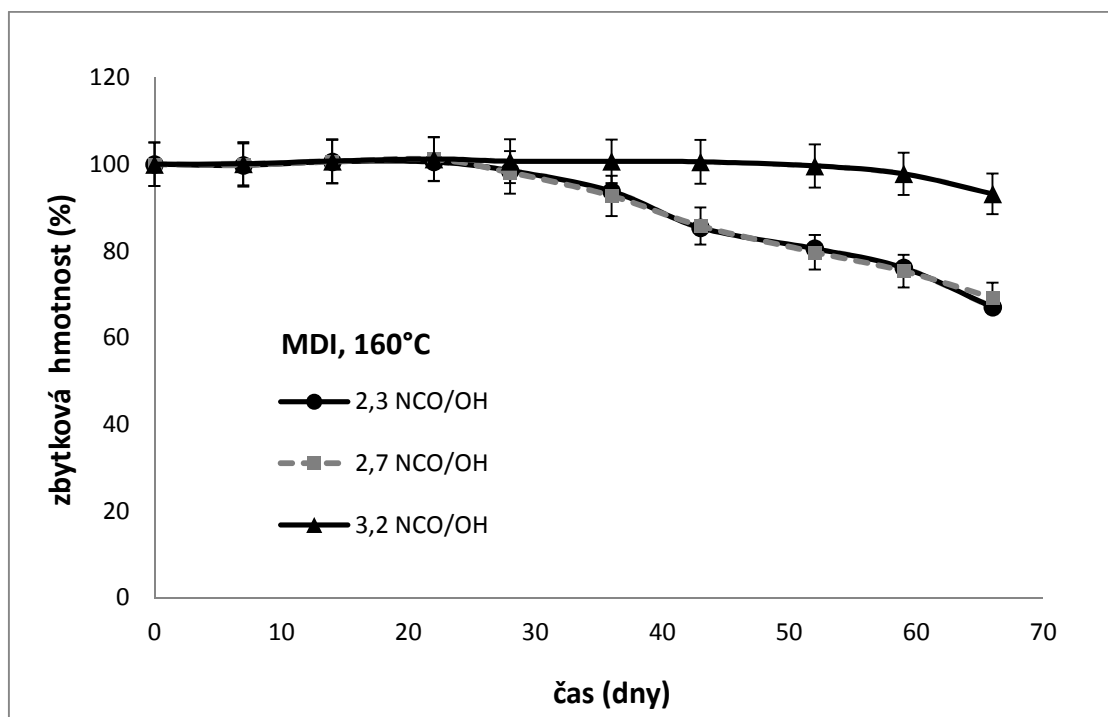
Grafy na obrázcích 39, 40 zobrazují průběh degradace při 37 °C u vzorků HMDI-PLA. V obou případech docházelo k poklesu hmotnosti. V případě vzorků syntetizovaných při 135°C byl ovšem nástup a průběh degradace významně rychlejší. Už po dvou týdnech byla u vzorku s nejnižším obsahem HMDI hmotnost redukována na 35 % oproti počáteční. K úplnému rozpadnutí vzorku došlo zhruba po 36 dnech. U dalších dvou vzorků z této série byl průběh degradace o poznání pomalejší a k celkové desintegraci došlo až 52. den.

Stejně vzorky, ale polymerované při 160 °C se ukázaly jako odolnější vůči hydrolytické degradaci. Vzorek s nejnižší koncentrací extenderu v tomto případě degradoval stejnou rychlostí jako vzorky s vyšším obsahem extenderu v předešlém případě (Obr. 39). U vzorků HMDI-PLA (160 °C), 2,7 a 3,2 NCO/OH (Obr. 40), bylo v průběhu degradace možné pozorovat nízký nárůst hmotnosti, to mohlo být způsobeno tím, že bylo za mírně zvýšené teploty zabudováno do polymerní matrice více molekul vody, které se nepodařilo za 24 hodin sušení odstranit. Degradace těchto vzorků, vedoucí k jejich rozpadu trvala přibližně 59 dní.

Pomalejší hydrolyza u vzorků s vyšší koncentrací extenderu, je pravděpodobně způsobena jejich mnohem vyšší M, je možné že svou úlohu zde má i krystalinita, která zpravidla zpomaluje rychlost degradace, jelikož krystalické domény jsou hůře přístupné molekulám vody.



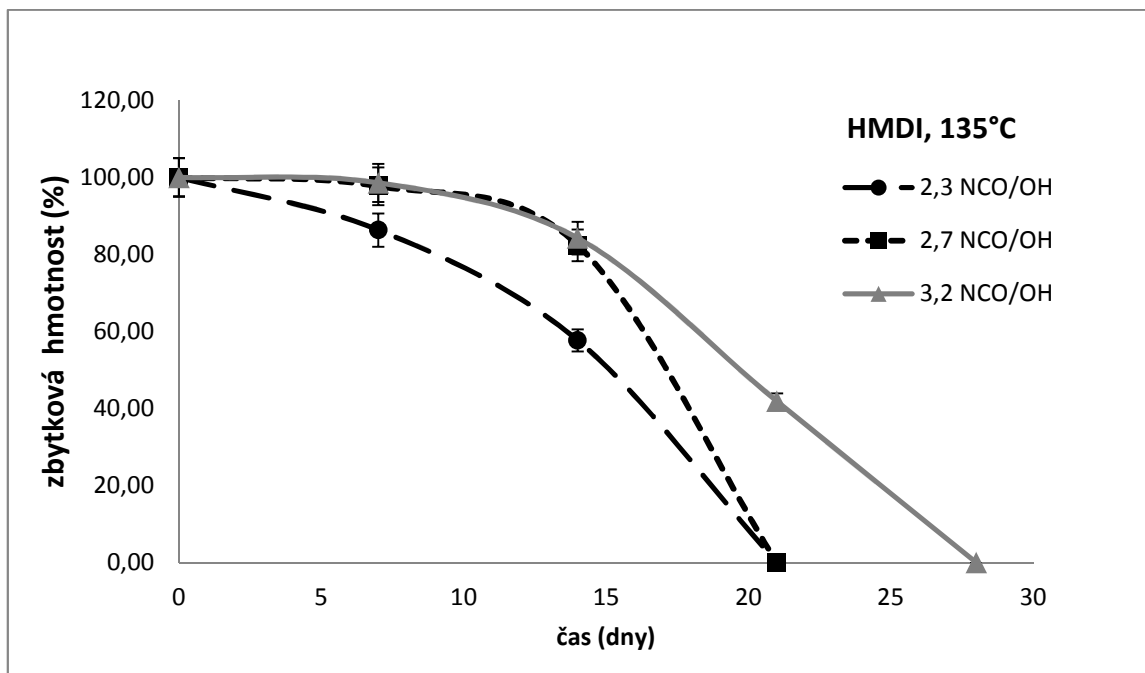
Obr. 41: Zbytková hmotnost vzorků MDI-PLA (135°C), při 37°C.



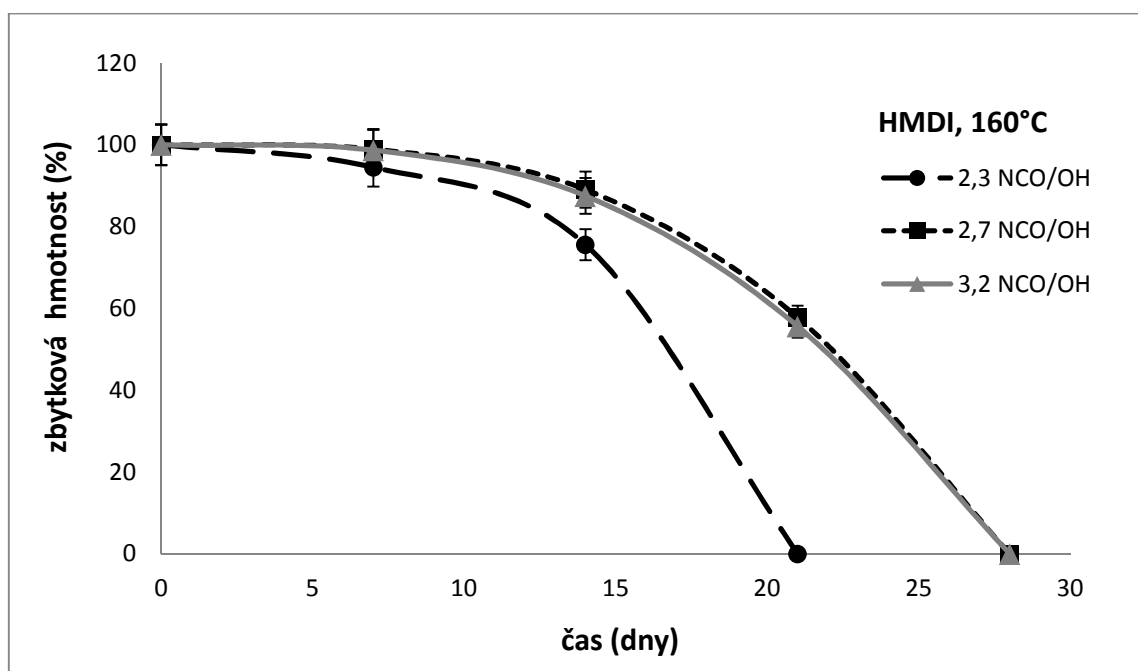
Obr. 42: Zbytková hmotnost vzorků MDI-PLA (160°C), při 37°C.

Na obrázcích 41 a 42 je naznačen průběh hydrolyzy při 37°C MDI-PLA vzorků. Opět došlo ve výsledku k poklesu hmotnosti, proces degradace však nebyl zaznamenán z časových důvodů do úplné desintegrace. Je zřejmé, že rychlost hydrolyzy se zpomaluje s rostoucí M vzorků. V obou případech je opět mírný nárůst hmotnosti v počátečních stádiích degradace, způsobený difuzí molekul vody do polymerní matrice. Vzorek MDI-PLA (160°C) 3,2 NCO/OH se v konečném výsledku ukázal být ze všech vzorků vůbec nejodolnější hydrolyze při 37°C. I po uplynutí testovací doby byl na pohled kompaktní a nedrolil se při manipulaci jako ostatní vzorky. Hmotnostní úbytek tohoto vzorku po 66 dnech vystavení degradačním podmínkám činil asi 6%. Je zajímavé, že ačkoliv molekulová hmotnost vzorků připravených v přítomnosti MDI byla podstatně nižší než v případě HMDI, jejich degradace probíhala podstatně pomaleji. Důvodem tohoto jevu je pravděpodobně fakt, že teplota, při které experiment probíhal (37 °C) byla nižší než teplota skelného přechodu MDI-PLA vzorků, zatímco všechny HMDI-PLA měly T_g velmi blízko teplotě experimentu. Je dobře známo, že nad T_g probíhá degradace lépe z důvodu rychlejší hydrolyzy esterové vazby.

6.6.2 Degradace při 55°C



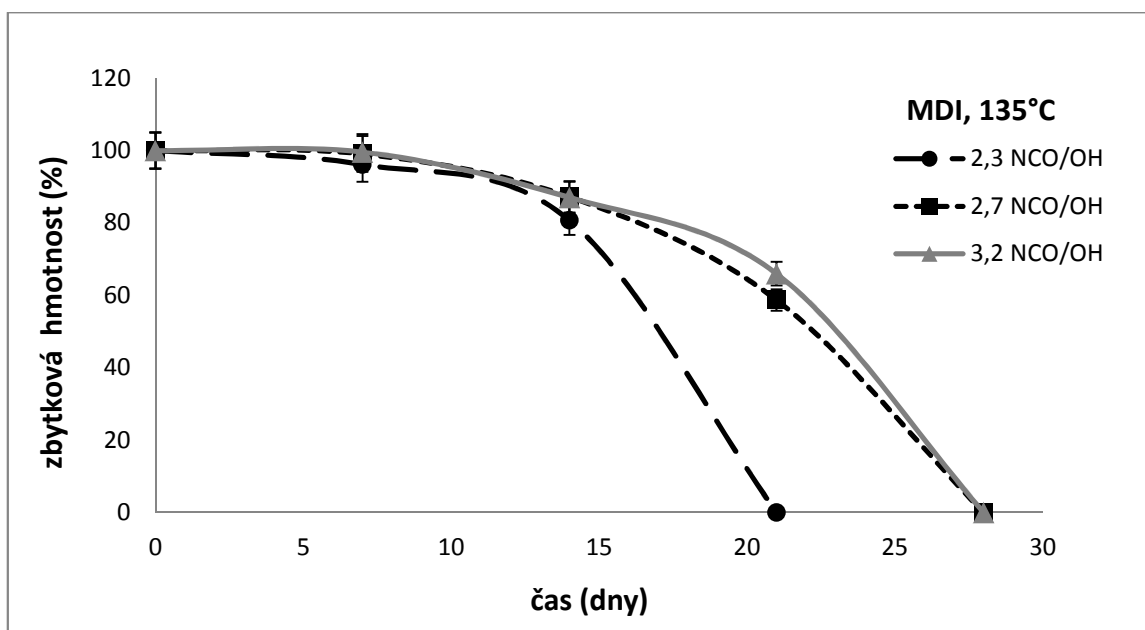
Obr. 43: Zbytková hmotnost vzorků HMDI-PLA (135°C), při 55°C.



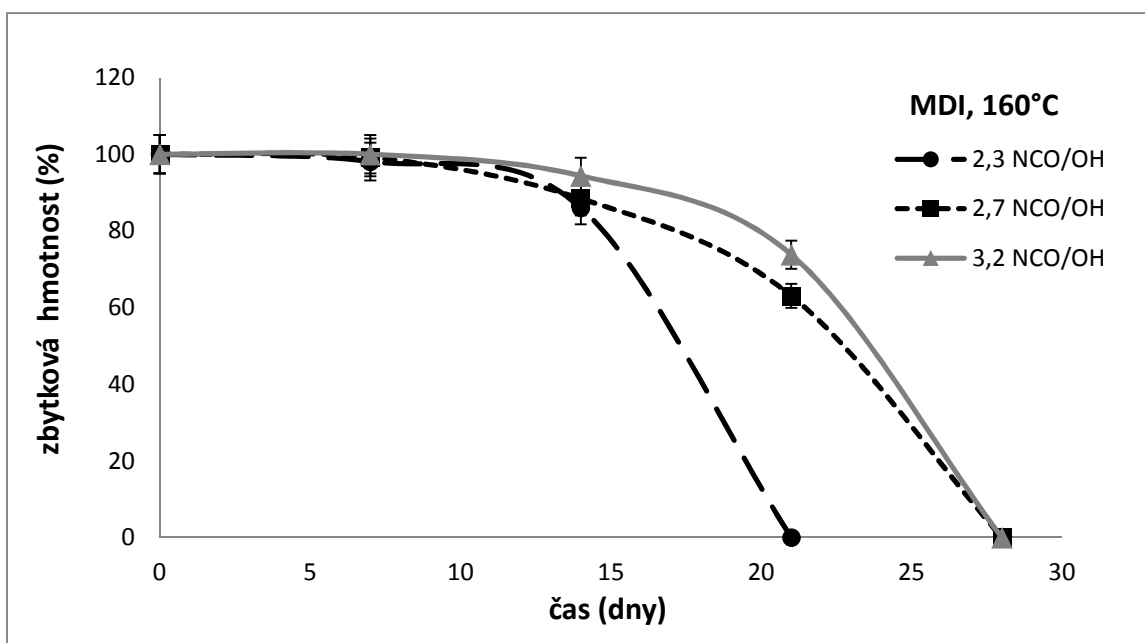
Obr. 44: Zbytková hmotnost vzorků HMDI-PLA (160°C), při 55°C.

Hydrolýza při teplotě 55°C probíhala v souladu s tepelnými vlastnostmi materiálu mnohem rychleji (degradace nad T_g je rychlejší). Opět se potvrdil vliv vzrůstající M na zpomalení procesu degradace, ovšem nejdelší čas potřebný pro desintegraci byl více než o polovinu kratší než při teplotě 37°C. Zatímco vzorky s nižším obsahem HMDI (Obr. 43) (NCO/OH

= 2,3 a 2,7) zcela dezintegrovaly během 21 dnů, vzorek NCO/OH = 3,2 zůstal kompaktní až do 28. dne experimentu. Zcela patrný je i mnohem rychlejší nástup degradace při nejnižší koncentraci HMDI (téměř 20 % ztráta hmotnosti již po 14 ti dnech). Na základě grafů v Obr. 44 můžeme usoudit že HMDI-PLA vzorky připravené při 160°C se ve vyšších koncentracích extenderu (2,7; 3,2) projeví jako odolnější hydrolyze a k jejich rozpadu došlo ke 28. dni, zatímco vzorek s NCO/OH 2,3 se rozpadl během 21 dní.



Obr. 45: Zbytková hmotnost vzorků MDI-PLA (135°C), při 55°C.



Obr. 46: Zbytková hmotnost vzorků MDI-PLA (160°C), při 55°C.

Obrázky 45 a 46 popisují průběh hydrolýzy u MDI-PLA vzorků. Degradace obou druhů kopolymerů, syntetizovaných při 135°C i 160°C probíhala velmi podobně. Přibližně do 14. dne nebyly zaznamenány výrazně odlišné hmotnostní úbytky u žádného vzorku, avšak během dalšího týdne došlo k úplnému rozpadu vzorků s nejnižší koncentrací extenderu (21. den).

Průběh degradace jednoznačně prokázal závislost na teplotě, kdy vzorky vystavené teplotě 55°C dezintegrovaly rychleji než stejné vzorky vystavené teplotě 37°C. Dalším významným činitelem byla koncentrace extenderu. Bylo zjištěno, že větší obsah diizokyanátu prodloužil dobu degradace. Vysvětlení spočívá v nárůstu molekulové hmotnosti u jednotlivých vzorků a svou úlohu zde pravděpodobně sehrála i krystalinita, která se mohla měnit i během degradace. U vzorků HMDI, MDI-PLA při koncentraci 2,3 a teplotě degradace 55°C byl pro úplný rozpad potřeba nejkratší časový interval, přibližně 21 dní. Také se ukázalo, že na rychlost hydrolýzy měla vliv i teplota polymerace. Vzorky připravené při teplotě 160°C pro oba extendery prokázaly pomalejší nástup degradace i její průběh. Je třeba připomenout, že hodnocení hydrolýzy pomocí prostého měření úbytku hmotnosti je sice hojně používané i v literatuře, nicméně je to jen orientační stanovení (jakmile vzorky začnou dezintegrovat, je obtížné měřit jejich hmotnost). Mnohem zajímavější by bylo např. sledování změn přímo molekulových hmotností a jejich distribucí během degradace.

7 ZÁVĚR

V souladu s rostoucími požadavky na materiály, za současné snahy o ekologickou udržitelnost, je důležitý vývoj stále nových technologií ve výrobě a zpracování.

Biorozložitelné polymerní systémy z obnovitelných zdrojů, jejichž zástupcem je i polymer kyseliny mléčné, představují možné řešení v aplikacích, kde se doposud používají plasty z ropy. PLA vyniká také svou schopností bioresorpce, čehož se široce využívá ve farmacii a medicíně. Problémem jsou však některé důležité vlastnosti, zejména tepelné a mechanické, ve kterých PLA zaostává.

Cílem této diplomové práce bylo připravit materiál na bázi polykondenzátů kyseliny mléčné se zvýšenou molekulovou hmotností a dále studium vlastností nového materiálu včetně jeho schopnosti degradace v abiotickém prostředí.

V první fázi byl připraven prepolymer polykondenzační reakcí kyseliny mléčné s polyetylglykolem. Produktem reakce byl PLA terminovaný hydroxylovými skupinami. Druhá fáze zahrnovala polyadiční reakci prepolymeru, se zvolenými extendery molekulárního řetězce, kterými byly 1,6-hexametylen diizokyanat (HMDI) a methylen difenyl diizokyanát (MDI). Reakce probíhaly s různým poměrem extenderu při dvou teplotách: 135°C a 160°C. V další části experimentu byly tyto produkty podrobeny analýze, zaměřené na změny v molekulových hmotnostech, strukturní změny, mechanické, tepelné vlastnosti a degradační zkoušky v prostředí fosfátového pufru při teplotách 37 a 55°C.

Pomocí odměrné analýzy bylo stanoveno číslo kyselosti, což prokázalo, že prepolymer kromě OH koncových skupin obsahoval i skupiny COOH, jejichž množství se snižovalo s rostoucí koncentrací diizokyanátu. Vznik nových struktur byl identifikován pomocí FTIR spektroskopie. Pozorováním spekter byla prokázána přítomnost uretanových a amidových vazeb. Byla také prokázána závislost M na množství a druhu použitého extenderu. Nejvyšší nárůst byl zaznamenán u vzorku HMDI-PLA, 3,2 NCO/OH a teplotě polymerace 160°C, z původních 5200 g.mol⁻¹, které měl prepolymer na 225 000 g.mol⁻¹. Polydisperzita měla u stejného vzorku na rozdíl od MDI-PLA vzrůstající trend. U tepelných vlastností nebyla jednoznačně prokázána závislost na množství extenderu, i když T_g všech výsledných produktů byla vyšší než u prepolymeru a všechny produkty extendované pomocí MDI vykazovaly vyšší T_g než ty obsahující HMDI. Při mechanických zkouškách byly vzorky testovány namáháním v tahu. Největších modulů pružnosti bylo dosaženo při NCO/OH 3,2 u obou extenderů, kromě

vzorku HMDI-PLA (160°), závislost na koncentraci tedy nebyla jednoznačná. U stejného vzorku bylo však při NCO/OH 3,2 zaznamenáno největší prodloužení při přetržení a to 3,2% a napětí při přetržení 21,0 MPa. Celkově lepší testované mechanické vlastnosti prokázaly vzorky HMDI-PLA, (zejména ty polymerované při 160°C), které měly i větší M. Hodnoty napětí byly nižší z důvodu vysoké MWD, kdy dochází k menšímu vzniku zapletenin. Vyšší obsah diizokyanátů, vyšší molekulové hmotnosti a s určitou pravděpodobností i krystalinita měli ve výsledku zásadní vliv na dobu degradace vzorků. Degradční zkouška prokázala, že vzorky s vyšší molekulovou hmotností degradovali pomaleji, zároveň se ukázalo, že při teplotě 37°C nejlépe odolává vzorek s nejvyšší koncentrací MDI, zatímco vzorky HMDI-PLA do 60. dne všechny dezintegrovaly. Velmi rychlý nástup a průběh degradace byl zaznamenán při 55°C u vzorku HMDI-PLA, 2,3 NCO/OH, syntetizovaném při 135°C, kdy došlo k rozpadu již po čtrnácti dnech. Obecně rychlejší průběh hydrolyzy při 37 i 55°C byl zaznamenán u vzorků s obsahem HMDI připravených při 135°C.

V rámci této práce bylo dosaženo stanovených cílů. Reakcí PLA prepolymeru s molekulárními extendery ze skupiny diizokyanátů se zvýšila molekulová hmotnost, což přineslo zlepšení uživatelských vlastností při současném zachování degradability. Z hlediska dalšího studia by bylo vhodné sledovat změny molekulových hmotností vzorků při degradaci. Dále například příprava vzorků ve větším rozsahu koncentrací extenderu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] AMASS, W., AMASS, A., TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies, *Polymer International*, 1998, 47, s. 89-144.
- [2] IKADA, Y., TSUJI, H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular Rapid Communication*, 2000, 21, s. 117-132.
- [3] TUOMINEN, J., KYLMÄ, J., KAPANEN, A., VENELAMPI, O., ITÄVAARA, M., SEPPÄLÄ, J. Biodegradation of Lactic Acid Based Polymers under Controlled Composting Conditions and Evaluation of the Ecotoxicological Impact, *Biomacromolecules*, 2002, 3, (3), s. 445-455.
- [4] GAO, C., MA, C., XU, P. Biotechnological routes based on lactic acid production from biomass. *Biotechnology Advances*, 2011, 29, s. 930–939.
- [5] LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59, s. 145.
- [6] RUDNIK, E. *Compostable Polymer Materials*. 1. Ed. Elsevier, 2008. ISBN: 978-0-08 045371-2.
- [7] GALACTIC. *History of Lactic Acid* [online]. 2012 [cit. 2012-02-10]. Dostupné z: <http://www.lactic.com/index.php/lacticacid>
- [8] NAMPOOTHIRIN, K. ET AL. .An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 2010, 101, s. 8493-8501.
- [9] ŠNEJDROVÁ, E., DITTRICH, M. Poly(α -hydroxydyseliny) jako nosiče léčiv. *Chemické listy*, 2011, 105, s. 27-33.
- [10] DESPHANDE, A., P. *Poly lactic acid, Properties and processing* [online]. [cit. 2012-02-25]. Dostupné z: http://203.199.213.48/1560/1/pla_apd_nagarjuna.pdf
- [11] DING L., JIN W., CHU Z., CHEN L., LÜ X., YUAN G., SONG J., FAN D., BAO F. Bulk solvent-free melt ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide catalyzed by Ni(II)

- and Ni(II)-Ln(III) complexes based on the acyclic Salen-type Schiffbase ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, 14, s. 1274 -1278.
- [12] WANG, W., WU, L., HUANG, Y., LI, B. G. Melt polycondensation of L-lactic acid catalyzed by 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids. *Polymer International*. 2008, 57, s. 872 – 878.
- [13] MOON, S. I., LEE, C. W., TANIGUCHI, I., MIYAMOTO, M., KIMURA, Y. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight. *Polymer*, 2001, 42, s. 5059.
- [14] ZHANG W., WANG, Y. Synthesis and properties of high molecular weight poly(lactic acid) and its resultant fibers. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2008, 26(4), s. 425-432.
- [15] AJIOKA, M., ENOMOTO, K., SUZUKI, K., YAMAGUCHI, A. The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. *Journal of Polymers and the Environment*. 1995, 3(4), s. 225-234.
- [16] AURAS, R., LIM, L. T., SELKE, S., TSUJI, H. *Poly (lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing and application*. John Wiley&Sons, 2010, ISBN 978-0-470-29366-9
- [17] LASPRILLA, A., MARTINEZ, G. A., LUNELLI, B. H., JARDINI, A. L., FILHO, R. M. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices – A review. *Biotechnology Advances*. 2012, 30, s. 321 – 328.
- [18] CHANFREAU, S., MENA, M., PORRAS/DOMÍNGUES, J., RAMÍREZ-GILLY, M., GIMEO, M., ROQUERO, P., TECANTE, A., BARZANA, E. Enzymatic synthesis of poly-L-lactide and poly-L-lactide-co-glycolide in an ionic liquid. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2010, 33, s. 629 – 638.
- [19] RASAL, R., JANORKAR, A., HIRT, D. Poly(lactic acid) modification. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35, s. 338 – 356.
- [20] HENTON, D., GRUBER, P., LUNT, J., RANDALL, J. Polylactic acid technology. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. 2005, s. 527- 578.

- [21] AURAS, R., HARTE, B., SELKE, S. An Overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*. 2004, 4, s. 635 – 864.
- [22] ENGELBERG, I., KOHN, J. Physico/mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study. *Biomaterials*, 1991, 12, s. 292 – 304.
- [23] LIM, T. L., AURAS, R., RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. 2008, 33, s. 820 – 852.
- [24] GRIJPMAN, D., ALTPETER, H., BEVIS, M., FEIJEN, J. Improvement of the mechanical properties of poly(D,L – lactide) by orientation. *Polymer International*. 2002, 51, s. 845 – 851.
- [25] JAMSHIDIAN, M., TEHRANY, E., IMRAN, M., JACQUOT, M., Desobry, S. Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2010, 9, s. 552 – 571.
- [26] SOTEGARD, A., STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science* 2002, 27, s. 1123-1163
- [27] PLASTEMART. *Blends of PLA being developed to improve viability of PLA*. [online] 2010 [cit. 2012-03-05]. Dostupné z: <http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1359&Paper=Blends-PLA-durable-biopolymer-improve-viability-of-PLA>
- [28] DRUMRIGHT, E., GRUBER, P., HENTON, D. *Polylactic acid technology*. Advanced Materials. 2000, 12, s. 1841 – 1846.
- [29] GOGOLEWSKI, S., JOVANOVIĆ, S., PERREN, S. M. The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates. *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 40, s. 313 – 322.
- [30] ETHICON PRODUCT CATALOG Sutures: Absorbable/VICRYL RAPIDE Suture [online]. 2009 [cit. 2012-03-20] Dostupné z: <http://www.ecatalog.ethicon.com/sutures-absorbable/view/vicryl-rapide-suture>

- [31] GUPTA, B., REVAGADE, N., HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science*. 2007, 32, s. 455 – 482.
- [32] CONMED Corporation. *Fixation implants*[online]. 2012 [cit. 2012-04-10]. Dostupné z: http://www.conmed.com/products_knee_fixation.php
- [33] MAHARANA, T., MOHANTY, B., NEGI, Y., Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in Polymer Science*. 2009, 34, s. 99 – 124.
- [34] FUKUSHIMA, K., KIMURA, Y., An efficient solid-state polycondensation method for synthesizing stereocomplexed poly(lactic acid)s with high molecular weight. *Journal of Polymer Science*. 2008, 46, s. 3714 – 3722.
- [35] FRENZ, V., SCHERZER, D., VILLALOBOS, M., AWOJULU, A., EDISON, M. Multifunctional polymers as chain extenders and compatibilizers for polycondensates and biopolymers. SPE ANTEC Conference Proceedings, 2008, s. 1862 – 1706.
- [36] GUPTA, A., DEV, A., KUMAR, V. Studied of novel chain linked biodegradable polymers. *Journal of Polymers and the environment*. 2011, 10, s. 1007.
- [37] WANG, Z., ZHAO, Y., WANG, F. Syntheses of poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol) serial biodegradable polymer materials via direct melt polycondensation and their characterization. *Journal of applied polymer science*, 2006, 102, s. 577-587.
- [38] DUBOIS, P., COSZACH, P., VENDRELL, G., DEGEE, P., ALEXANDRE, M., BARAKAT, I., RAQUEZ, J. M. Polylactide-urethane copolymers. IPC: AC08G1834FI
Užitný vzor: 528 80. 01/21/2010. Dostupné z:
<http://www.faqs.org/patents/app/20100016538#b>
- [39] YU, T., REN, J., GU, S., YANG, M., Synthesis and characterization of poly(lactic acid) and aliphatic polycarbonate copolymers. *Polymer International*, 2009, 58, s. 1058-1064.
- [40] COOPER, T., Block copolymers based on poly(lactide and aromatic-aliphatic polyesters of the AA/BB type and acid functionalized poly(lactide) and poly(ester-urethane)s therefrom. A dissertation. The university of Southern Mississippi. 2007. UMI: 3289728.

- [41] KYLMÄ, J., TUOMINEN, J., HELMINEN, A., SEPPÄLÄ, J., Chain extending of lactic acid oligomers. Effect of 2,2'-bis(2-oxazoline) on 1,6-hexamethylene diisocyanate linking reaction. *Polymer*. 2001, 42, s. 3333 – 3343.
- [42] KUCHARCZYK, P., SALAKOVA, A., POLJANSEK, I., DRBOHLAV, J., SEDLARIK, V., CVELBAR, U., KASPARKOVA, V., SAHA, P. Functionalization of polylactic acid through direct melt polycondensation in the presence of tricarboxylic acid. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, 122, s. 1275-1285.
- [43] ZHONG, W., GE, J., GU, Z, LI, W., CHEN, X., ZANG, Y., YANG, Y. Study on biodegradable polymer materials based on poly(lactic acid). Chain Extending of low molecular weight poly(lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of applied polymer science*. 1999, 74, s. 2546 – 2551.
- [44] GU, SY., YANG, M., YU, T., REN, TB., REN, J. Synthesis and characterization of biodegradable lactic acid-based polymers by chain extension. *Polymer International*. 2008. 57, s. 982 – 986.
- [45] SEPPÄLÄ, J., HELMINEN, A., KORHONEN, H., Degradable polyesters through chain linking for packaging and biomedical applications. *Makromolekular Bioscience*. 2004, 4, s. 208 – 217.
- [46] KYLMÄ, J. Lactic Acid Based Poly(ester-urethane) – Modification via Copolymerization, Chain Linking and Blending. Dissertation. Helsinki, Department of chemical technology, Polymer technology, 2001. ISBN 951-666-570-5.
- [47] SIVAN, A. New perspectives in plastic biodegradation. *Current Opinion in Biotechnology*. 2011, 22 (3), s. 422-426
- [48] ZHONG, W., GE, J., GU, Z., LI, W., CHEN, X., ZANG, Y., YANG, Y. Study on biodegradable polymer materials based on poly(lactic acid). Chain extending of low molecular weight poly(lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of applied polymer science*, 1999, 74, s. 2546-2551.
- [49] GU, S., YANG, M., YU, T., REN, T., REN, J. Synthesis and characterization of biodegradable lactic acid-based polymers by chain extension. *Polymer International*, 2008, 57, s. 982-986.

- [50] REN, J., WANG, Q., GU. S., ZHANG, N., REN, T., Chain-Linked lactic acid polymers by benzene diisocyanate. *Journal of applied polymer science*, 2006, 99, s. 1045-1049.
- [51] KROISOVÁ, D. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. 1. vydání. Technická univerzita v Liberci (2009) ISBN 978-80-7372-468-9
- [52] dokument [online]. [cit. 2012-03-25] Dostupné z:
<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2004/r.g.j.c.heijkants/c1.pdf>
- [53] OTYEPKOVÁ, E., OTYEPKA, M. *Základa fyzikálně chemických metod. IR/RAMAN* [online]. Olomouc, 2010 [cit. 2012-04-02]. Dostupné z:
http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/index.html
- [54] *Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2012-04-02]. Dostupné z:
<http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>
- [55] KANIA, P. *Infračervená spektrometrie* [online]. [cit. 2012-04-02]. Dostupné z:
http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [56] ŠEBELA, M. *Bioanalytické metody: Chromatografické metody v biochemii* [online]. Olomouc [cit. 2012-04-02]. Dostupné z:
<http://biochemie.upol.cz/vyuk.php?lang=cs>
- [57] ŠTARHA, P., TRÁVNÍČEK, Z. *Termická analýza*. [online]. Olomouc, 2011 [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [58] KOTOUČEK, M., SKOPALOVÁ, P., ADAMOVSÝ, P. *Příklady z analytické chemie: Hodnocení analytických výsledků* [online]. Olomouc, 2011, [cit. 2012-04-03]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/ucebnice/hodnoceni2.htm>
- [59] OTYEPKA, M., BANÁŠ, P., OTYEPKOVÁ, E. *Základy zpracování dat* [online]. Olomouc, 2007, [cit. 2012-04-02]. Dostupné z:
<http://fch.upol.cz/skripta/zzd/chemo/chemo.pdf>
- [60] GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). *Journal of polymers and the environment*. 2001, 9, s. 63 – 84.

- [61] VOLLAND, W. Organic compound identification using infrared spectroscopy [online]. Washington, 1999 [cit. 2012-04-05]. Dostupné z:
<http://www.800mainstreet.com/irsp/eir.html>
- [62] BOUCHEMAL, K., BRIANÇON, S., PERRIER, E., FESSI, H., BONNET, I., ZYDOWICZ, N. Synthesis and characterization of polyurethane and poly(etherurethane) nanocapsules using a new technique of interfacial polycondensation combined to spontaneous emulsification. *International Journal of Pharmaceutics*. 2004, 269, s. 89-100.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS	Akrylonitrýl butadien styren
AN	Číslo kyselosti (Acidity Number)
ATR	Zeslabený úplný rozsah (Attenuated Total Reflectance)
BD	1,4-butandiol
BDI	1,4 - diisokyanatobutan
BOX	2,2'-Bis(2-oxazolin)
CA	Kyselina citrónová (Citric Acid)
C_p	Měrná tepelná kapacita
DSC	Diferenční snímací kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
EVOH	Etylen-vinyl alkohol
FDA	Správa potravin a léčiv (The Food and Drug Administration)
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GPC	Gelová permeační chromatografie
HIPS	Houževnatý polystyren
HMDI	1,6-hexametylen diizokyanat
dH_c	Entalpie krystalizace
dH_m	Entalpie tání
KOH	Hydroxid sodný
K_n	Kritická hodnota Lordova testu
LA	Kyselina mléčná (Lactic Acid)
LDI	Lysin metylester diisokyanát
LDPE	Nízkohustotní polyetylén (Low density polyethylene)
$L_{1,2}$	Interval spolehlivosti
M	Molekulová hmotnost
MDI	Metylen difenyl diizokyanát
MWD	Molecular weight distribution
M_n	Početně průměrná molekulová hmotnost
M_w	Hmotnostně průměrná molekulová hmotnost
PCD	Polykarbonát diol
PCL	Polykaprolakton

PDLA	D-forma polylaktidu
PDLLA	DL-forma polylaktidu
PEAs	poly(ester amid)
PEGMA	Polyetylen glycidyl metakrylát
PEO	Polyetylenoxid
PEG	Polyetylenglykol
PET	Polyethylentereftalát
PHAs	Polyhydroxyalkanoát
PLA	Polylaktid
PLLA	L-forma polylaktidu
PMMA	Polymethylmetakrylát
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PVAc	Polyvinylacetát
R	Rozptyl
ROP	Polymerace otevřením kruhu (Ring opening polymerization)
Sn(Oct) ₂	Etylhexanoát cínatý
SO	Směrodatná odchylka
SSP	Polymerace v tuhém skupenství (Solid state polymerization)
TDI	Toluen diizokyanát
T	Termodynamická teplota
T _c	Teplota krystalizace
T _g	Teplota skelného přechodu
T _m	Teplota tání
x	Aritmetický průměr
λ	Stupeň dloužení
[η]	Limitní viskozitní číslo

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: L a D stereoisomer kyseliny mléčné.....	12
Obr. 2: Struktura polymeru kyseliny mléčné.....	13
Obr. 3: Schéma výroby polymeru kyseliny mléčné.....	14
Obr. 4: Schéma ROP L izomeru laktidu iniciované komplexem kovu	16
Obr. 5: DSC křivky při ohřevu a) PLLA b) PDLLA	16
Obr. 6: Produkty vyrobené z PLA	24
Obr. 7: Implantáty z PLA	24
Obr. 8: Příprava LA-PEG prepolymeru	27
Obr. 9: Příprava prepolymeru PLA - 1,4-butandiol.....	27
Obr. 10: Chemická struktura prepolymeru PLA-PCD.....	28
Obr. 11: Schéma přípravy –COOH terminovaného prepolymeru	28
Obr. 12: Schéma přípravy PLA pomocí extenderu BOX	29
Obr. 13: Reakce diizokyanátů s (a) hydroxylovými skupinami; (b) s izokyanáty; (c) karboxylovými skupinami; (d) koncovými amidy	30
Obr. 14: Vzorec MDI.....	31
Obr. 15: Vzorec HMDI.....	32
Obr. 16: Vzorec BDI.....	32
Obr. 17: Vzorec TDI.....	33
Obr. 18: Schéma aparatury pro přípravu PLA	39
Obr. 19: FTIR-ATR spektrum: prepolymer, PEG, MDI, HMDI.....	44
Obr. 20: FTIR spektrum: prepolymer; 3,2 NCO/OH (HMDI, 160°C); 3,2 NCO/OH (MDI, 160°C).....	45
Obr. 21: FTIR spektrum produktu reakce s MDI	46
Obr. 22: FTIR spektrum produktu reakce s HMDI	46
Obr. 23: Závislost AN na poměru NCO/OH u MDI-PLA vzorku.....	47
Obr. 24: Závislost AN na poměru NCO/OH u HMDI-PLA vzorku.....	48
Obr. 25: Závislost M_w a indexu polydisperzity na množství přidaného extenderu a teplotě polymerace.....	49
Obr. 26: Závislost M a indexu polydisperzity na množství přidaného extenderu a teplotě polymerace.....	50
Obr. 27: DSC křivky prepolymeru a produktů reakce prepolymeru s HMDI - první ohřev.....	52

Obr. 28: DSC křivka produktu reakce PLA prepolymeru s MDI – první ohřev	53
Obr. 29: DSC křivky prepolymeru a produktů reakce prepolymeru s HMDI – chlazení....	53
Obr. 30: DSC křivka produktu reakce prepolymeru s MDI – chlazení	54
Obr. 31: DSC křivky prepolymeru a produktů reakce prepolymeru s HMDI - druhý ohřev	55
Obr. 32: DSC křivka produktu reakce PLA prepolymeru s MDI – druhý ohřev	55
Obr. 33: Graf hodnot modulu pružnosti v tahu (MPa) HMDI-PLA vzorků.....	56
Obr. 34: Graf hodnot modulu pružnosti v tahu (MPa) MDI-PLA vzorků.....	57
Obr. 35: Graf hodnot prodloužení při přetržení (%) HMDI-PLA vzorků	57
Obr. 36: Graf hodnot prodloužení při přetržení (%) MDI-PLA vzorků	58
Obr. 37: Graf hodnot napětí při přetržení (MPa) HMDI-PLA vzorků	58
Obr. 38: Graf hodnot napětí při přetržení (MPa) HMDI-PLA vzorků	59
Obr. 39: Zbytková hmotnost vzorků HMDI-PLA (135°C), při 37°C.....	60
Obr. 40: Zbytková hmotnost vzorků HMDI-PLA (160°C), při 37°C.....	60
Obr. 41: Zbytková hmotnost vzorků MDI-PLA (135°C), při 37°C.....	61
Obr. 42: Zbytková hmotnost vzorků MDI-PLA (160°C), při 37°C.....	62
Obr. 43: Zbytková hmotnost vzorků HMDI-PLA (135°C), při 55°C.....	63
Obr. 44: Zbytková hmotnost vzorků HMDI-PLA (160°C), při 55°C.....	63
Obr. 45: Zbytková hmotnost vzorků MDI-PLA (135°C), při 55°C.....	64
Obr. 46: Zbytková hmotnost vzorků MDI-PLA (160°C), při 55°C.....	64

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Teploty skelného přechodu a teploty tání pro PLA.....	18
Tab. 2: Vliv orientace makromolekul na mechanické vlastnosti PLA, λ je stupeň dloužení (L/L_0)	19
Tab. 3: Přehled výsledků prací věnovaných modifikaci PLA	20
Tab. 4: Poměry reakčních skupin	39
Tab. 5: Vlnočty charakteristických píků PLA (98% L-laktid) v IR spektru.....	40

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: DSC charakteristické teploty PLA prepolymeru a vzorků s exterdery HMDI, MDI.

	VZOREK	1. ohřev						2. ohřev					
		T_g (°C)	C_p (J.gK ⁻¹)	T_c (°C)	dH_c (J.g ⁻¹)	T_m (°C)	dH_m (J.g ⁻¹)	T_g (°C)	C_p (J.gK ⁻¹)	T_c (°C)	dH_c (J.g ⁻¹)	T_m (°C)	dH_m (J.g ⁻¹)
	Prepolymer	38,9	0,064			101,1	-32,33	15,3	0,504	83,2	13,11		
H	2,3 NCO/OH	40,3	0,497	101,6	5,90	132,7	-3,50	31,2	-0,56			130,6	-1,38
	2,7 NCO/OH	41,5	0,448					32,2	-0,546			131,4	-0,35
M	3,2 NCO/OH	40,4	0,390	117,0	0,11	130,7	-0,11	28,2	-0,571	106,4	2,14	129,9	-0,94
	2,3 NCO/OH	39,0	0,423	112,1	1,03	131,1	-1,26	28,9	-0,558	105,1	3,17	129,6	-1,12
I	2,7 NCO/OH	39,5	0,452					30,2	-0,55	108,2	0,70	129,7	-0,51
	3,2 NCO/OH	40,8	0,492					31,9	-0,603	110,1	0,23	129,7	-0,15
M	2,3 NCO/OH	51,6	0,449					43,0	-0,517				
	2,7 NCO/OH	52,3	0,453					36,8	-0,487				
	3,2 NCO/OH	52,3	0,428					36,5	-0,422				
D	2,3 NCO/OH	50,8	0,424					37,8	-0,596				
	2,7 NCO/OH	54,6	0,513					41,0	-0,611				
I	3,2 NCO/OH	52,8	0,477					39,1	-0,515				

Příloha P II: Mechanické vlastnosti připravených polyester-uretanů.

		NCO/OH	E- modul (MPa)	L _{1,2}	SO	Prodloužení při přetržení (%)	L _{1,2}	SO	Napětí při přetržení (MPa)	L _{1,2}	SO
HMDI	135°C	2,3	1259,8	45,1	39,0	1,0	0,4	0,1	7,4	4,2	1,4
		2,7	1002,8	283,4	177,5	1,8	0,7	0,5	12,6	3,9	1,8
		3,2	1444,1	161,7	106,9	1,4	0,4	0,3	12,4	1,3	0,5
	160°C	2,3	1130,2	57,8	46,8	1,0	0,3	0,2	5,7	1,6	1,1
		2,7	1347,9	211,7	140,2	2,0	0,3	0,2	15,4	3,5	2,5
		3,2	1141,5	140,9	140,0	3,2	0,2	0,1	21,0	1,6	1,1
MDI	135°C	2,3	1080,9	148,5	114,2	1,0	0,1	0,1	5,1	1,1	0,7
		2,7	1033,9	107,0	79,3	1,0	0,1	0,1	7,5	1,8	1,4
		3,2	1314,0	106,1	48,4	1,0	0,4	0,1	7,5	2,5	1,1
	160°C	2,3	1087,6	322,5	128,4	1,0	0,3	0,1	4,0	2,8	1,1
		2,7	1018,9	376,2	135,5	1,0	0,2	0,1	4,7	2,8	1,0
		3,2	1127,1	92,0	74,2	1,7	0,1	0,1	10,3	1,6	1,1