

Modifikace vlastností biopolymerů

Bc. Pavel Řezníček

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavel Řezníček**
Osobní číslo: **T15393**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Modifikace vlastností biopolymerů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerži na dané téma.
2. Připravte směsi na bázi PLA metodou reaktivní extruze.
3. Zkoumejte vliv nanoplňiv.
4. Vyhodnoťte změnu zejména termálních a mechanických vlastností ve vztahu k čistému materiálu.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Thomas E. Twardowski. **Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization**, 2007, Lancaster: DEStech Publication, 569 p., ISBN 978-1-932078-54-1.
2. Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E. M. Selke, Hideto Tsuji. **Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. Hoboken, New Jersey, USA: 2010, John Wiley & Sons, Print ISBN: 9780470293669, Online ISBN: 9780470649848, DOI: 10.1002/9780470649848.
3. Muralisrinivasan Natamai Subrmanian. **Introduction to Polymer Compounding: Machinery and Technology, Volume 2**, Smithers Rapra Technology Ltd., Shawbury, UK: 2015, ISBN: 978-1-90903-063-3, 978-1-90903-065-7 (ebook)

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Alena Kalendová, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2017

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Řezníček Pavel

Obor: CATM

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 16.5.2017


.....

⁴ 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 nevyjíměčně 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 nahlázení 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 odevzdaním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

⁵ 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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

⁶ 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). Odprá-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 užit 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 vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

V posledních letech je trend nahrazovat syntetické polymery biopolymery. Jedním z nejrozšířenějších biopolymerů je polylaktid (PLA). Přestože PLA nabízí řadu výhod jako je vysoká pevnost a vysoký modul, výborné optické vlastnosti, odolnost vůči vlhkosti a biokompatibilitu, tak se jedná o křehký materiál. Dalšími nevýhodami jsou pak v této souvislosti špatná rázová odolnost a nízká tažnost. Jednou z možností jak vylepšit nevhodné mechanické vlastnosti PLA je modifikace materiálu např. pomocí změkčovadel. V této práci se pozornost soustředí na vliv reaktivního změkčovadla a plniv na změnu mechanických vlastností PLA.

Klíčová slova:

Klíčová slova: polylaktid, PLA, změkčovadlo, silika, jíla

ABSTRACT

In recent years, the trend has been to replace synthetic polymers by biopolymers. One of the most widely used biopolymers is polylactide (PLA). Although PLA offers a number of advantages such as high strength and high modulus, excellent optical properties, moisture resistance and biocompatibility, this is a fragile material. Other disadvantages are poor impact strength and low elongation. One way to improve the unsuitable PLA mechanical properties is to modify the material, for example, with plasticizers. In this work, attention is focused on the influence of reactive plasticizer and fillers to change the mechanical properties of PLA.

Keywords:

Keywords: Polylactide, PLA, Plasticizer, Silica, Cloisite

Poděkování:

Rád bych poděkoval vedoucí mé diplomové práce Ing. Aleně Kalendové Ph.D. za poskytnuté cenné rady a připomínky.

Dále bych chtěl poděkovat mé nejbližší rodině, mé manželce a dětem za podporu a trpělivost během mého studia.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 BIOPOLYMERY	12
1.1 KYSELINA POLYMLÉČNÁ - PLA.....	14
1.1.1 Výroba PLA	15
1.1.1.1 Ring opening polymerization ROP.....	16
1.1.1.2 Přímá polykondenzace.....	17
1.2 VLASTNOSTI PLA	19
2 ZPRACOVÁNÍ PLA	22
2.1 ZPRACOVATELSKÉ VLASTNOSTI PLA.....	22
2.2 VYTLAČOVÁNÍ	23
2.2.1 Reaktivní vytlačování.....	24
2.3 APLIKACE PLA	27
3 MODIFIKACE PLA	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
4 CÍLE PRÁCE	36
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	37
5.1.1 PLA	37
5.1.2 MAPEG.....	37
5.1.3 L 101 (Luperox 101).....	37
5.1.4 Plniva.....	38
5.1.4.1 Silika	38
5.1.4.2 Jíly.....	39
5.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	40
5.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ PRO PŘÍPRAVU VZORKŮ	41
5.3.1 Míchání směsí	41
5.3.2 Příprava materiálu pro další zkoušky	42
5.4 METODY MĚŘENÍ.....	43
5.4.1 Tahová zkouška.....	43
5.4.2 DSC – Diferenciální snímací kalorimetrie	45
5.4.3 GPC- Gelová permeační chromatografie	47
5.4.4 FTIR – Fournierova transformovaná infračervená spektroskopie	48
6 DISKUZE VÝSLEDKŮ	49
6.1 DSC	49
6.2 TAHOVÉ ZKOUŠKY	62
6.3 GPC	77
6.4 FTIR	82
ZÁVĚR	87
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	89
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	94
SEZNAM OBRÁZKŮ	96

SEZNAM TABULEK.....	100
SEZNAM PŘÍLOH.....	101

ÚVOD

Většina polymerů se získává z ropy a jsou založeny na chemii uhlíku. Některé polymery mají místo uhlíku v hlavním řetězci jiný prvek, například křemík a tyto polymery se potom označují jako silikony. Obvyklé aplikace polymerů synteticky vyrobených z ropy jsou založeny na jejich odolnosti vůči vlivům přirozené degradace, jako jsou např. hydrolýza, fotooxidace, nebo biodegradace. Velký nárůst spotřeby syntetických polymerů v poslední dekádě vedl k problémům spjatých s jejich likvidací. Současně s tím je společností vyvíjen tlak na větší ochranu životního prostředí a částečné nahrazení neekologických materiálů za materiály více šetrné k životnímu prostředí. Pro společnost je proto velmi zajímavá výroba z obnovitelných zdrojů, jako jsou biomasa, kukuřice aj.. [1]

Nabídka biopolymerů je v dnešní době již poměrně široká. Mezi zástupce těchto materiálů patří např. polymer kyseliny mléčné (PLA), polymer kyseliny glykolové (PGA), poly (ϵ -kaprolakton, polydioxan. Jedním z nejvíce rozšířených materiálů z této kategorie je polymer kyseliny mléčné zvaný také jako polylaktid (PLA). Jde o polyester vyrobený ze 100 % obnovitelných zdrojů, jako jsou kukuřice, biomasa, brambory aj. a lze je tedy bez problémů kompostovat a nezatěžuje tak životní prostředí. [2]

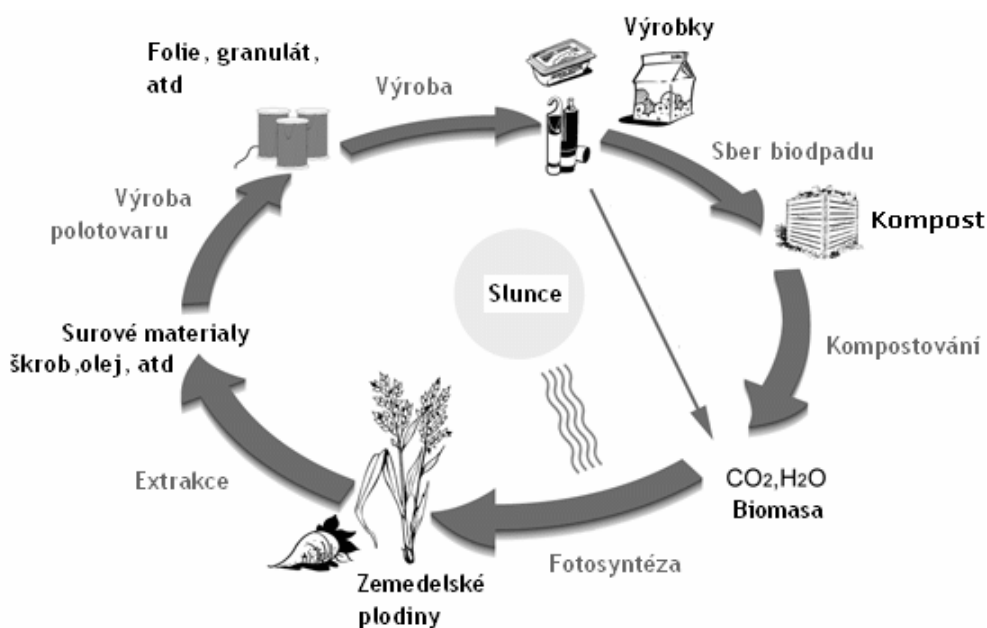
PLA je známý už nějaký čas, ale větší užitek přinesl až teprve nedávno, kdy se zdokonalily metody jeho výroby, čímž se stává cenově přitažlivějším a může tak začít pomalu konkurovat ostatním komoditním polymerům. [2]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIOPOLYMERY

Jeden z nejrychleji rostoucích sektorů v oblasti polymerních materiálů za několik posledních let je výroba polymerů z obnovitelných zdrojů. Hlavní důvody takového zájmu o polymery z obnovitelných zdrojů plynou z omezení fosilních zdrojů, cenových výkyvů ropných produktů a negativního vlivu na životní prostředí. Jejich vývoj je dále poháněn myšlenkou, že tyto polymery mohou jednou nahradit polymery na bázi fosilních zdrojů. [3]

Mezi materiály získané z obnovitelných zdrojů řadíme i biopolymery. Jsou to látky, které snadno podléhají biodegradacím a nepřetrávají v životním prostředí. Tyto biopolymery jsou tak degradovány bakteriemi v půdě, v kompostu nebo v mořském sedimentu a významně tak šetří životní prostředí. Za svou biodegradabilitu vděčí své chemické struktuře, díky níž se mohou po splnění své funkce rozpadnout na částice, které se vrátí zpět do životního cyklu, jak je vidět na Obr.1. [3, 4]



Obr. 1. Recyklační cyklus [4].

Na tyto materiály se soustředí pozornost i díky rostoucímu množství emisí skleníkových plynů, zejména oxidu uhličitého. Například rostliny pěstované pro výrobu biopolymerů spotřebovávají při svém růstu oxid uhličitý, a pokud jsou poté takto získané polymery spalovány ve spalovně, tak uvolňují menší množství oxidu uhličitého než polymery získané z fosilních zdrojů. [3]

Biopolymery lze dělit na ryze přírodní a získané pomocí syntézy z obnovitelných zdrojů. Mezi přírodní biopolymery řadíme proteiny, nukleové kyseliny a polysacharidy. Biopolymery vznikají spojováním stavebních jednotek (monomerů) procesem, který nazýváme kondenzace. Při degradaci biopolymerů, pak probíhá opačná reakce a tu nazýváme hydrolyza.. [5]

Kromě přírodních biopolymerů se můžeme tedy setkat i s biopolymery vyráběných synteticky. Tyto syntetické biopolymery se mohou dále míchat s přírodními biopolymery, aniž by narušily jejich biodegradabilitu. Mezi tyto biopolymery patří například polymer kyseliny mléčné (PLA), polyglykolová kyselina (PGA), poly(ϵ -kaprolakton), polyanhydridy, a jiné. [5]

V současnosti jsou nejvýznamnější zástupci biopolymerů plasty odvozené od škrobu. Škrob se dá získat např. z kukuřice, brambor, pšenice. Tyto materiály patří mezi nejlevnější biopolymery.. Mechanické vlastnosti biopolymerů získaných ze škrobu jsou však horší než mechanické vlastnosti polymerů získaných z fosilních zdrojů. Tyto mechanické vlastnosti se dají obejít vhodnou aplikací a dále použitím přísadky degradovatelných syntetických polymerů, jako jsou např. polyestery, nebo polyvinylalkoholy. Takto vyrobený materiál je na jedné straně hydrofilní škrob a na druhé straně například ve vodě rozpustný PVAL. Tento materiál můžeme poté použít pro výrobu biodegradabilních fólií. [3]

Přínos využití biopolymerů oproti používání synteticky vyrobených plastů:

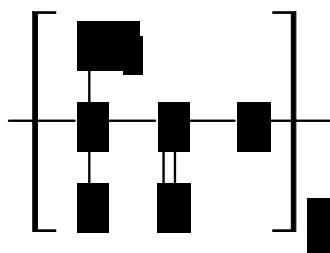
- Výroba z obnovitelných zdrojů
- Na jednotlivé monomery mohou být hydrolyzovány pomocí enzymů, které jsou specifické pro daný typ vazby a monomer [5]
- Biodegradabilita
- Téměř žádný odpad, vše se recykluje
- Snížení tvorby skleníkových plynů, biopolymery sami spotřebovávají při svém růstu CO₂ [3]

Biologicky rozložitelné materiály začínají být populární v mnoha zemích, protože se chovají velmi šetrně k životnímu prostředí a pomáhají řešit problém s odpadem. Zatím mají

stále převahu plasty vyrobené ze syntetických polymerů a to hlavně díky vyšší ceně biopolymerů, toto by se mohlo časem ale změnit. [6]

1.1 Kyselina polylactonová - PLA

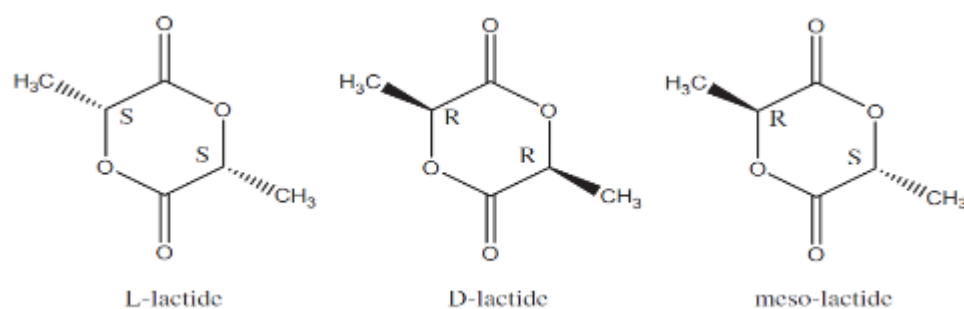
Kyselina polylactonová (PLA) patří do skupiny biodegradabilních lineárních alifatických polyesterů, to znamená, že může být v životním prostředí štěpena působením povětrnostních vlivů a mikrobiálních procesů až na samotný monomer. Na rozdíl od jiných kyselin je netěkavá a bez zápachu. PLA můžeme jako jeden z nemnoha polymerů cíleně chemicky odbourávat zpět na monomer, který lze opětovně použít pro výrobu nového polymeru PLA. Pro aplikace lze využívat PLA ve formě směsi s jinými polymery, jako jsou například komerčně vyráběné polyolefiny, například PE. [7]



Obr. 2. Schéma PLA [1]

Polymer PLA se vyskytuje ve třech různých konfiguracích. Jako isomer L, nebo D a jejich kombinace. Běžně se označují takto:

- PLLA – syntéza z L-kyseliny mléčné (L-laktid)
- PLDA – syntéza z D-kyseliny mléčné (D-laktid)
- PDLLA – syntéza z DL-kyseliny mléčné (Meso-laktid)



Obr. 3. Schéma možných konfigurací laktidu [3]

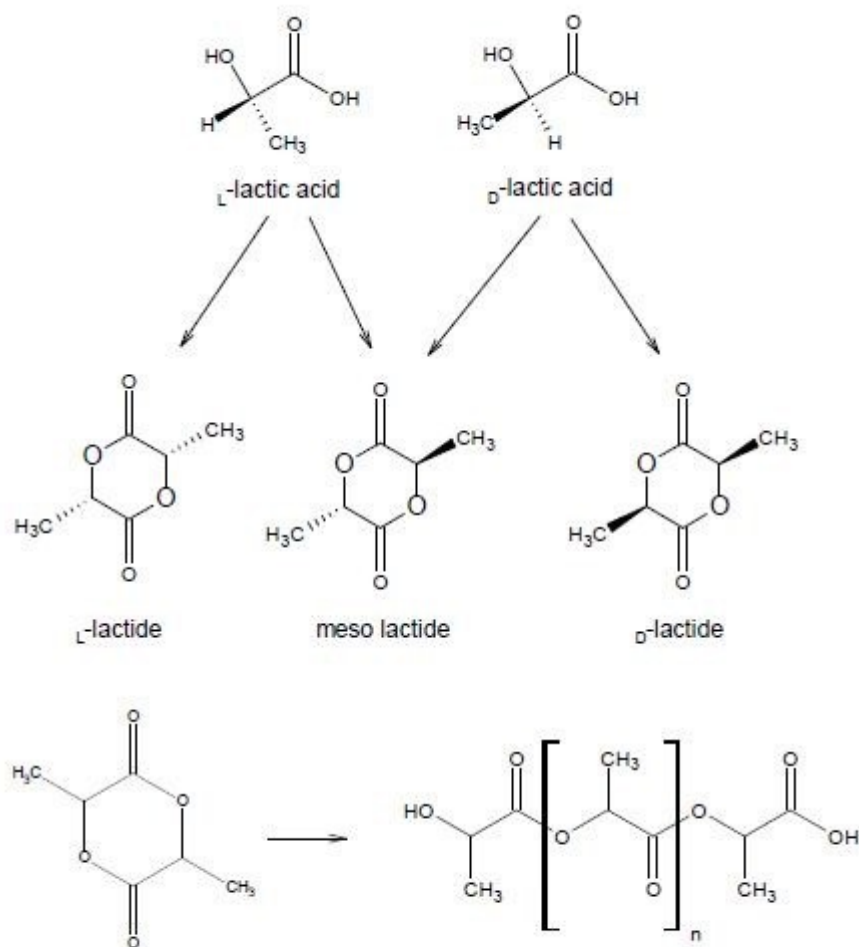
1.1.1 Výroba PLA

Výchozí kyselinu mléčnou pro výrobu polylaktidu můžeme získat fermentačním kvašením glukózy. Surovinu získáme štěpením škrobu extrahovaného z běžných zemědělských plodin, jako jsou například kukuřice, nebo cukrová řepa. Škrob se z rostlin extrahuje a štěpí na stavební jednotky, což jsou molekuly glukózy, které jsou poté bakteriemi mléčného kvašení fermentací změněny na kyselinu mléčnou. V dalším kroku, což je už zmíněná polymerace kyseliny mléčné, vznikne polymer PLA. [7]

Vyráběná kyselina polymléčná (PLA) je termoplastický polymer, který se dá vyrobit dvěma různými způsoby, jednak přímou polykondenzací kyseliny mléčné a druhým způsobem zvaným polymerizace otevíráním laktidového cyklu (Ring opening polymerization, ROP). [10]

Díky tomu, že polykondenzace je reakce rovnovážná, vzniká tak problém s odvodněním, jelikož voda vzniká jako vedlejší produkt polykondenzační reakce. Toto je hlavním příčinou, proč se tato metoda používá jen velmi zřídka, jelikož takto připravený polymer má malou molekulovou hmotnost. Z tohoto důvodu se PLA připravuje více metodou ROP, protože touto metodou lze připravit polymer s vysokou molekulovou hmotností. [10]

Schéma polymerace metodou ROP je znázorněno na Obr. 4. [3, 7]

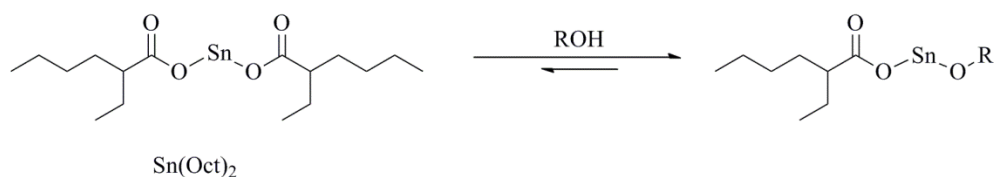


Obr. 4. Schéma polymerace ROP [7]

1.1.1.1 *Ring opening polymerization ROP*

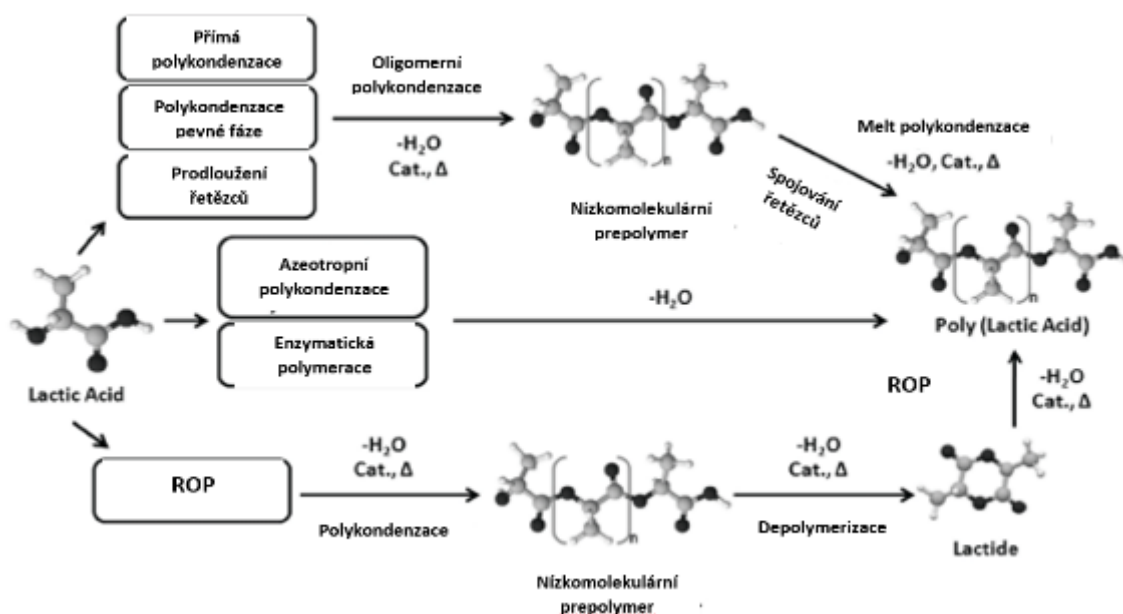
Tato metoda je založena na dimeraci monomeru kyseliny mléčné. Vznikne produkt, který je poté katalyticky při zvýšené teplotě (140 °C - 180 °C) a působením katalytických sloučenin změněn na polymer s vysokou molekulovou hmotností. Tato metoda je v současnosti nejpropracovanější. Při provádění metody ROP je důležité použít katalyzátor pro otevírání kruhů. Jako katalyzátory se hojně využívají systémy na bázi hliníku, zinku a cínu, velmi účinné jsou také alkoxidy kovů, jako jsou sodík, lithium a draslík, ale jejich nevýhodou je příliš velká bazicita, a tak se více využívají i metal-alkoxidy. Nejpoužívanějším katalyzátorem používaným k výrobě PLA je stannum-[bis(2-ethylhexanoát)] a to z důvodu jeho velké katalytické aktivity. [11, 15, 33]

PLA. Pro aplikace lze využívat PLA ve formě směsí s jinými polymery, jako jsou například komerčně vyráběné polyolefiny, například PE. [7]



Obr. 5. Schéma katalytické reakce s použitím katalyzátoru na bázi cínu. [33]

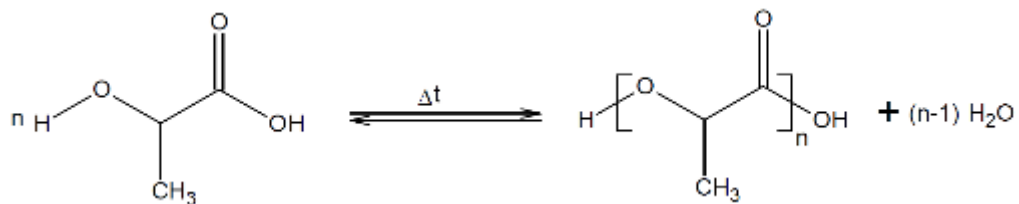
Polymerace ROP se dá provádět v roztoku, jako emulzní i suspenzí polymerace, ale nejvíce se využívá polymerace v tavenině. Jako reakční mechanismus se dají využít kationtový, aniontový i koordinační. [12]



Obr. 6. Schéma možných příprav PLA [13]

1.1.1.2 Přímá polykondenzace

Přímá polykondenzace je levnějším způsobem přípravy PLA, ale bohužel touto metodou nelze připravit polymer s vyšší molekulovou hmotností, tak jako v případě metody ROP. Hlavním důvodem je velmi nesnadné odstranění vody, která vzniká jako vedlejší produkt. [9]



Obr. 7. Přímá polykondenzace PLA [15]

Příprava PLA přímou polykondenzací se dá rozdělit do tří fází:

- 1) odstranění vody - když surová kyselina mléčná (LA) je dodávána jako vodný roztok. Pro přeměnu LA na PLA musí být odstraněna voda, tato volná voda se odstraňuje pomocí běžných odparek, jako je např. expanzní. [14]
- 2) polykondenzace na oligomer - proběhne polykondenzace na nízkomolekulární PLA. Reakční směs má ještě stále nízkou viskozitu a proto odstranění vody není problematickým krokem. Hlavním krokem v této fázi je chemická reakce a na ni mají velký vliv použité katalyzátory. [14]
- 3) polykondenzace na vysokomolekulární PLA - v poslední, třetí fázi dojde k samotné polykondenzaci v tavenině a vzniká polymer. Tady je už odstranění vody v reakci problematickým krokem. Hlavním krokem v této části je rychlost odvodu vody. Pro vylepšení této reakce se tak děje za sníženého tlaku a v inertní atmosféře.[14]

Polymer získaný přímou polykondenzací vykazuje nižší optickou čistotu a to i v případě použití vysoce čistých monomerů. Optickou čistotou rozumíme v tomto případě zastoupení L a D stereoisomerů, které zásadně ovlivňují vlastnosti vzniklého polymeru. Dalšími nedostatky této metody jsou nižší molekulová hmotnost a nižší výtěžek, které lze vylepšit relativně novou metodou a to následnou polykondenzací PLA. [9]

1.2 Vlastnosti PLA

Polymery na bázi PLA jsou nejslibnější z kategorie polymerů vyrobených z obnovitelných zdrojů. Jednak proto, že jsou kompostovatelné a biodegradovatelné, ale také zpracovatelné standardními technologiemi určenými pro komoditní termoplasty. [14]

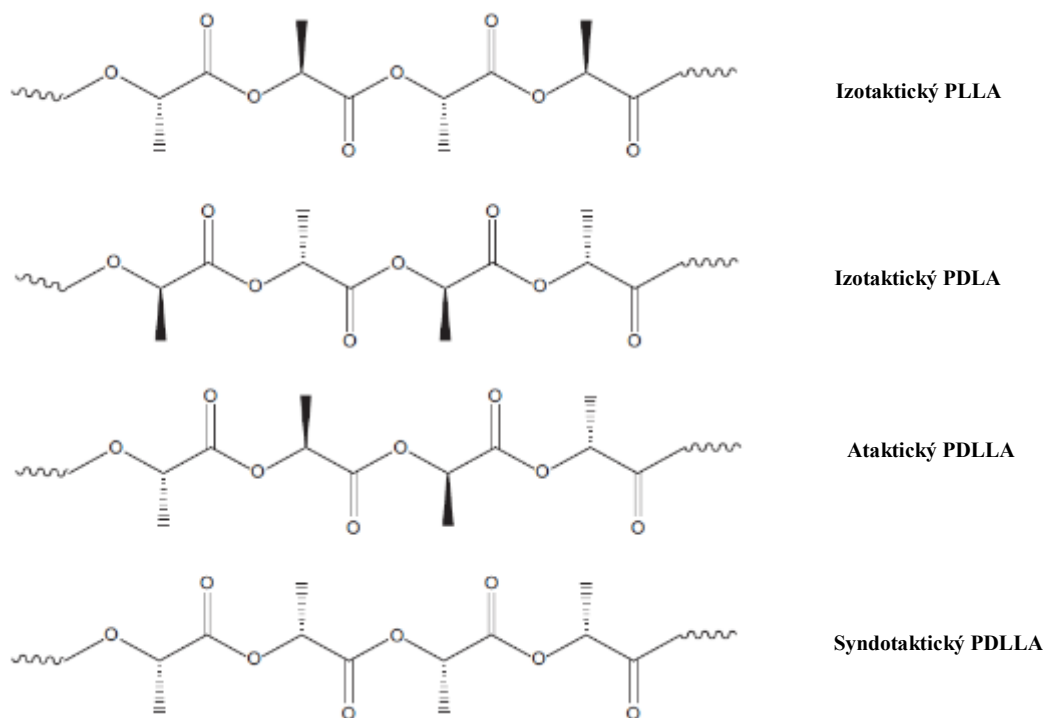
Během posledních několika let se několik společností intenzivně zabývá výrobou PLA ve velkém množství. Od roku 2005 jeho produkce velmi významně vzrostla. Tento růst je tažen třemi hlavními faktory, vysoká cena ropy a z toho plynoucí vyšší cena tradičních plastů a samozřejmě rostou náklady na energie a konečně také podporou ze strany státu. [14]

Vlastnosti PLA závisí především na molekulové hmotnosti, stupni krystalinity a případného podílu komonomeru. Vyšší molekulová hmotnost zvýší T_g , stejně tak T_m , pevnost, modul pružnosti. Díky CH_3 postranním skupinám je PLA hydrofobní materiál a je rozpustný v mnoha organických rozpouštědlech jako je například dichlormethan. PLA vykazuje větší transparentnost než jiné biodegradovatelné polymery a má i větší odolnost povětrnostním vlivům. [3]

PLA má však nižší tepelnou odolnost. Je to materiál poměrně křehký a vykazující tedy nízkou míru houževnatosti a odolnosti proti nárazu oproti běžně používaným materiálům. Tyto vlastnosti se dají vylepšit mísením s jinými polymery nebo přidávkem různých aditiv. [3]

Například přidávkem ethylenového kopolymeru v řádu 1 – 5 hm% zlepšíme jeho tuhost, pružnost i rázovou houževnatost a zároveň zachováme jeho transparentnost. [14]

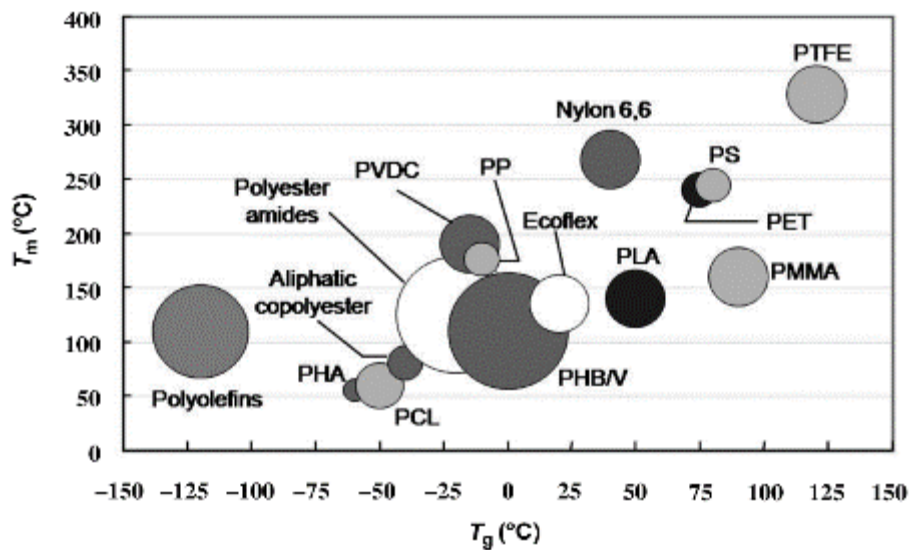
PLA se řadí mezi polymery se stérickou izomerií a takticitou. Vyskytuje se tedy ve třech formách, jako izotaktický, syndotaktický i ataktický polymer a podle toho se můžou lišit i jeho vlastnosti, jako jsou T_g , T_m a mechanické vlastnosti. [3]



Obr. 8. Stereoizomerní formy PLA [3]

Izotaktický PLLA je při pokojové teplotě tvrdý, transparentní polymer. Teplota skelného přechodu (T_g) se pohybuje v rozmezí 53-63 °C, teplota tání (T_m) je v rozmezí 165-185 °C a teplota krystalizace (T_c) 100-120°C. Naopak ataktický PDLLA má $T_g = 55$ °C a neposkytuje bod tání. [3] Tento materiál také vykazuje podstatně horší pevnosti v tahu. Rozdílným poměrem L a D izomerů můžeme modifikovat výsledné vlastnosti PLA. Těmito úpravami můžeme dosáhnout nižších teplot tání kolem 130 °C, nebo naopak o dost vyšších teplot až 220 °C. [8]

Nad T_g je PLA kaučukovitý, zatímco pod T_g se stává sklovitým, ale ještě schopným toku, dokud se neochladí na přibližně 45 °C, pod tuto teplotu je již polymer křehký.[14]

Obr. 9. Porovnání T_g a T_m PLA s dalšími termoplasty [14]

Na Obr. 8 jsou porovnány hodnoty T_g a T_m PLA s jinými termoplasty. PLA má relativně vysokou teplotu T_g a nízkou teplotu T_m v porovnání s dalšími termoplasty. T_g je také závislé na teplotní historii polymeru, např. vysoká rychlost chlazení po vstřikování bude mít za následek vysoce amorfní polymer. PLA s nízkým stupněm krystalinity mají tendenci k rychlému stárnutí. [14]

PLA je ceněný také díky vysoké transparentnosti, která je jen o něco menší než u PET, ale o hodně lepší než u PP. Svou tuhostí a optickými vlastnostmi je podobný PS. Nižší stupeň krystalinity znamená lepší optické vlastnosti, zatímco vyšší stupeň krystalinity optické vlastnosti PLA zhoršuje, obecně platí, čím více izomeru L, tím lepší optické vlastnosti. [9]

Tab. 1 Porovnání mech. vlastností PLA (96 % L izomeru) s vybranými termoplasty [2]

	Modul pružnosti v tahu [MPa]	Rázová pevnost [J/m]	Modul pružnosti v ohybu [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
PLA	3834	24,6	3689	4
Polystyren	3400	27,8	3303	2
iPP	1400	80,1	1503	400
HDPE	1000	128,2	800	600

2 ZPRACOVÁNÍ PLA

Použití PLA jako obalového materiálu spotřebního zboží se výrazně zvýšil v průběhu posledních let. Je to díky jeho biologické rozložitelnosti a zároveň podobným zpracovatelským charakteristikám jako mají běžné komoditní termoplasty a může být tedy zpracován na stejných zařízeních [14]



Obr. 10. Granulát PLA [7]

2.1 Zpracovatelské vlastnosti PLA

Jak již bylo zmíněno, PLA se skládá s L izomerů a D izomerů. PLA polymery s podílem L izomerů větší než 90% vykazují vyšší krystalinitu, ale horší optické vlastnosti, zároveň roste s vyšším podílem L izomerů T_g i T_m . Toho se využívá pro tepelně odolné vstřikované výrobky s vyšší krystalinitou vyrobené z PLA s podílem D izomerů menším než 2%. Naproti tomu PLA s obsahem D izomeru 4 – 8% je vhodné pro tvarování za tepla. [14]

Tab. 2. T_g a T_m PLA v závislosti na obsahu L izomeru [2]

% L izomeru v PLA	T_g °C	T_m °C
100	60	184
98	61,5	176,2
92,2	60,3	158,5
87,5	58	Amorfní
80	57,5	Amorfní
45	49,2	Amorfní

Znalost T_g a T_m je důležitým parametrem při zpracování PLA. Teplota musí být vyšší, než je T_m , aby vznikla homogenní tavenina. Zpracovatelská teplota by měla být nastavena o 40 – 50 °C výše než je hodnota T_m , což zajistí úplné rozpuštění krystalické fáze. [14]

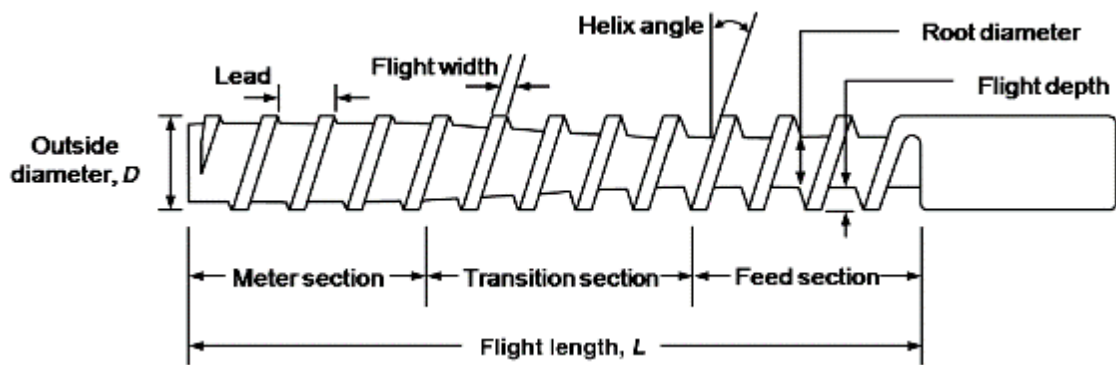
Další parametr, který ovlivňuje zpracovatelnost PLA, jsou různá aditiva. Tato se přidávají k PLA při zpracování pro zlepšení materiálových vlastností i pro zlepšení zpracovatelnosti. Tato aditiva mohou být v pevné, či kapalné fázi. Tak např. PLA vykazuje relativně nízkou pevnost taveniny v porovnání s ostatními polymery. Tato vlastnost je výhodná pro technologii tvarování. Ale může představovat problematické zpracování v aplikacích jako vytlačování, či lisování. Použitím aditiv na bázi akrylu ve výši 2 – 5 hm% zvýšíme pevnost taveniny a zlepšíme zpracovatelské vlastnosti.[14]

Dále PLA je ze své podstaty velmi lepkavé a to sebou přináší komplikace při zpracování a manipulaci s materiálem z důvodu např. lepení fólií k sobě, lepení materiálu na válce, lepení ve formě apod. Pro odstranění těchto obtíží se hojně využívají amidy mastných kyselin jako kluzné přísady. Vzhledem k tomu, že nejsou plně kompatibilní s polymerem, migrují na povrch a působí tak na povrchu proti lepení materiálu. Jejich nevýhodou je fakt, že negativně ovlivňují degradaci materiálu a to zejména biodegradaci. [14]

I když jsou přísady užitečné pro zpracování a pro zlepšení vlastností finálního výrobku, je třeba si uvědomit, že použitím chemikálií, které nejsou biodegradovatelné, ovlivníme biodegradabilitu finálního výrobku. [15]

2.2 Vytlačování

Vytlačování je jednou z nejdůležitějších aplikací pro zpracování PLA, jako další lze použít aplikace jako vstřikování, vyfukování a další metody běžně využívané pro komerční termoplasty. Pro vytlačování PLA se používá stejný šnekový extruder jako pro běžné termoplasty. [14]



Obr. 11. Typická geometrie jednošnekového extruderu [14]

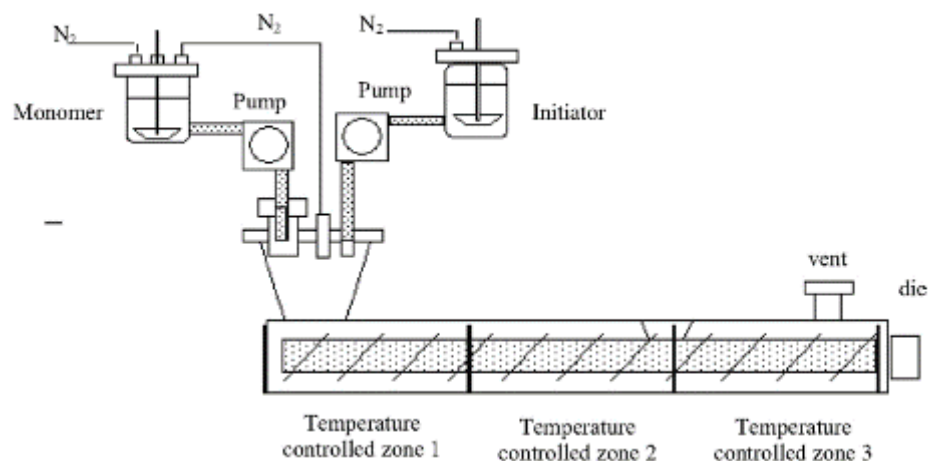
V průběhu procesu se PLA granulát sype do násypky pod níž je otáčející se šnek, který granule rozmělní a posune extruderem dále dopředu do další sekce. Aby bylo dosaženo optimální viskozity taveniny je šnek vyhříván na teplotu 200 – 210 °C, což je přibližně o 40 -50 °C vyšší teplota, než je T_m PLA. [14]

2.2.1 Reaktivní vytlačování

Reaktivní vytlačování je atraktivní cesta pro zpracování polymeru s cílem provádět různé reakce, včetně polymerace, roubování a větvení. [20] Tato technologie má výhodu v tom, že se jedná o bezrozpouštědlový proces.

Chemická modifikace PLA tak probíhá přímo ve dvou-šnekovém vytlačovacím stroji. Modifikaci polymeru lze dosáhnout několika způsoby. [20]

1. Všechny složky včetně biodegradovatelného polymeru, radikálového iniciátoru a monomeru přidáváme postupně do extrudéru.
2. Biologicky odbouratelný polymer může být přidáván do plnicí sekce dvou-šnekovým extrudérem, kde se roztaví. Radikálový iniciátor a polymerní monomer se vstříkují následně do taveniny.
3. Biologicky odbouratelný polymer je dopraven do plnicí sekce dvou-šnekovým extrudérem, poté je odděleně dopraven radikálový iniciátor a polymerní monomer. Míchání probíhá po celé délce extrudéru a je tak zajištěno intenzivní disperzní a distributivní mísení. [20].



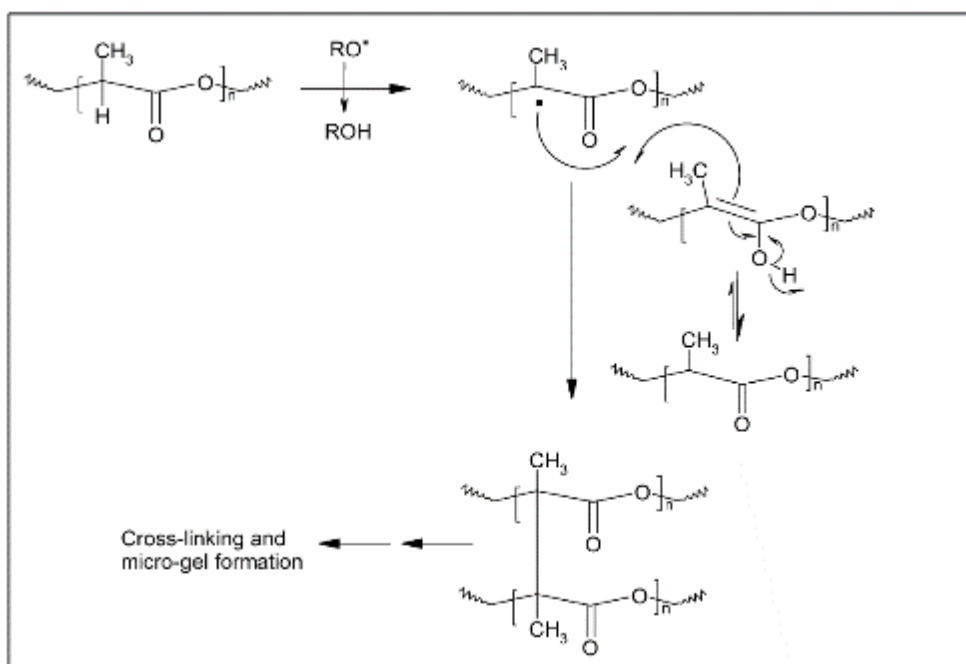
Obr. 12. Celkové schéma dvou-šnekového extrudéru pro reaktivní vytlačování [21]

Zřejmé výhody při použití reaktivního vytlačování jsou následující:

- ✓ Bezrozpuštědlový systém
- ✓ Kontinuální proces, který vede od monomeru k polymeru či ke konečnému výrobku
- ✓ Kontrola nad časem zdržení materiálu v procesu
- ✓ Integrace ostatních vytlačovacích toků do polymeračního procesu [21]

V podstatě lze říct, že extruder je univerzální zařízení, které může být využito pro různé aplikace. Nicméně bez ohledu na aplikace je primárním faktorem, který určuje kvalitu produktu, geometrie šneku použitého v extrudéru. Od geometrie šneku se odvíjí doba zdržení materiálu v dané sekci vytlačovacího stroje, množství vstupujícího materiálu a velikosti smykového namáhání. [21]

Reaktivní vytlačování se provádí s různým množstvím reaktivního činidla. Vyrábí se i PLA kopolystery s použitím d-valerolaktonu a e-kaprolaktonu s použitím octanu křemičitého jako katalyzátoru. Míchání taveniny probíhá při průtoku dusíku extrudérem s dvojitým šnekem. Možnou alternativou k reaktivnímu vytlačování je metoda polymerace in situ, kdy se matici PLA naroubuje například APEG. [16, 34, 36, 41]

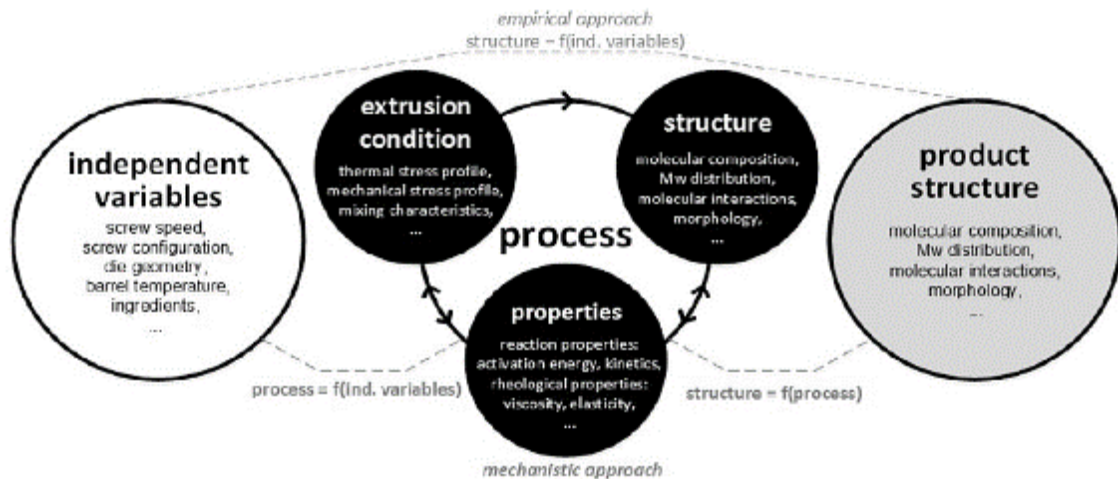


Obr. 13. Příklad radikálové reakce při reaktivním vytlačování PLA [21]

Bylo prokázáno, že biologicky rozložitelné materiály mohou být úspěšně produkovány na výkonných jednostupňových zařízeních kontinuální vytlačovací reakcí. Při správné kombinaci materiálů a vhodné volbě katalytického systému, správně nastaveným parametřům vytlačování dvou-šnekového extrudéru můžeme bez obav připravovat materiály na bázi alifatických polyesterů. Splnění těchto podmínek nám dává obrovský potenciál v oblasti reaktivního vytlačování biopolymerů bez použití rozpouštědla, přímo v tavenině. [21]

Vývoj souběžně rotujících dvou-šneků (twin screw) ve vytlačovacích strojích posunul flexibilitu technologie reaktivního vytlačování a výrazně tak rozšířil uplatnění této technologie v potravinářském průmyslu. Tato technologie umožňuje rozsáhlé rozdíly ve vstupní a výstupní tepelné a mechanické energii a velmi dobrou kontrolu času a účinnosti míchání. [22]

Řízení procesu vytlačování je velmi náročné z důvodu silné interakce mezi hmotou, energií a hybností spojenou s komplexní fyzikálně – chemickou transformací materiálu, která ovládá termomechanické vlastnosti materiálu. Například mechanické namáhání vznikající při zpracování vytlačováním jsou přímou funkcí reologických vlastností, které opět závisí na struktuře materiálu, která se mění při zpracování v extrudéru, tato provázanost jen znázorněna na Obr. 14. [22]



Obr. 14. Vzájemný vztah mezi nezávislými proměnnými během vytlačování [22]

Pochopení strukturální změny během vytlačování je stále velmi náročné vzhledem k silné interakci mezi podmínkami zpracování, komplexní strukturální změnou a vlastnostmi materiálu. [22]

2.3 Aplikace PLA

PLA nachází uplatnění průmyslu, zemědělství, ale hlavně v potravinářském průmyslu jako obalový materiál. PLA fólie jsou vhodné k balení potravin, zeleniny, mléčných výrobků a dalších potravin. Při výrobě láhví je nutné myslet na to, že PLA láhve mají kratší životnost, protože PLA ve styku s vodou hydrolyzuje. Některé automobilky používají směs PLA jako výplň do dveří automobilů a dalších částí interiéru automobilu. [42]



Obr. 15. Produkty z PLA [41]

PLA je využíván i ve zdravotnictví v mnoha aplikacích například tkáňového inženýrství, jako vstřebatelní nitě, nosiče léčiv, oční implantáty, nitrožilní systémy a další. [19]

PLA a jeho kopolymery byly prokazatelně prohlášeny za biokompatibilní a bezpečné pro lidské tkáně, nicméně opatrnost je na místě vždy, když používáme chemické prostředky pro modifikaci polymeru. [19]

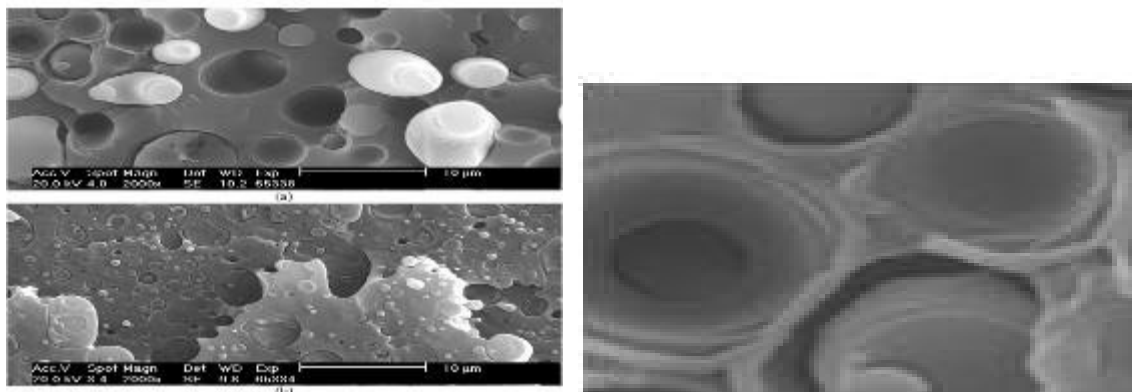
3 MODIFIKACE PLA

Jak již bylo zmíněno, v současné době je většina obalového materiálu vyrobena z fosilních a tudíž neobnovitelných zdrojů. Tyto výrobky se hromadí v životním prostředí. Z tohoto důvodu je velká pozornost věnována polymerům, které jsou více šetrné k životnímu prostředí, a mezi nimi vyniká lineární alifatický termoplastický polyester PLA. [16]

V poslední době se vývoj zpracování PLA ubírá směrem modifikace, kopolymerace a míchání s různými přísadami pro zlepšení vlastností tohoto materiálu. Pro zopakování uvedme, že čistý PLA má ve srovnání s běžnými komoditními termoplasty, podobné vlastnosti jako polystyren. Má relativně vysoký modul pružnosti a je křehký. Další možný problém je jeho nízká pevnost taveniny, tudíž problematické využití v aplikaci jako je například výtláčné vyfukování. Tyto jeho vlastnosti společně se snahou rozšířit aplikační sféru PLA vedou k potřebě modifikaci tohoto materiálu [16]

Pro zlepšení mechanických vlastností, zpracovatelnosti PLA a zároveň udržení jeho biologické rozložitelnosti se PLA mísí s dalšími biologicky odbouratelnými materiály jako je např. škrob, nebo přírodní plniva či eventuálně přírodní vlákna. PLA se lze také mísit s dalšími syntetickými polymery, jakou jsou polyolefiny, vinylové polymery, elastomery, avšak tyto polymery jsou nebiodegradovatelné a tak ovlivní konečnou biodegradabilitu. Pro biologicky rozložitelné směsi můžeme použít polymery, jako jsou například polyamidy či alifatické polyestery. [14]

Drtivá většina polymerů jsou bohužel vzájemně nemísitelné, nebo jen ve velmi omezené míře, to platí i pro směsi s PLA. Pro snížení Gibbsovy energie, která určuje, zda jsou polymery mísitelné, či naopak, se používají kompatibilizátory. Kompatibilizátor ve směsi působí na snížení mezifázového napětí mezi polymery a tím zlepšuje jejich mísitelnost. [7]

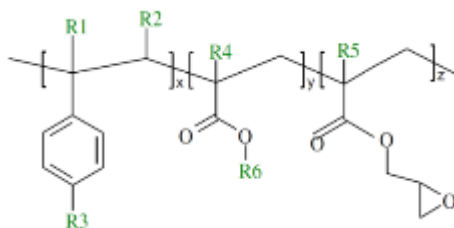


Obr. 16. Morfologie směsi PLA s termoplastem a) bez kompatibilizátoru b) s kompatibilizátorem [7]

Mezi vhodné kandidáty modifikující PLA patří také plně biologicky odbouratelný polymer poly(butylen adipát-co-tereftalát), PBAT. Tento materiál je díky jeho vlastnostem velmi vhodný pro vytlačování fólií. Mezi jeho přední vlastnosti patří kromě biologické odbouratelnosti také houževnatost. Směsi s PLA vykazují vynikající hodnoty prodloužení při přetržení. Ve studii týmu Al-Itry [16, 17] bylo zjištěno, že smíchání PBAT s PLA zlepšuje nejen mechanické vlastnosti, ale také pevnost taveniny. Jako reaktivní činidlo byla použita styren-akrylová oligomerní látka pod obchodním názvem JONCRYL od firmy BASF. [17]

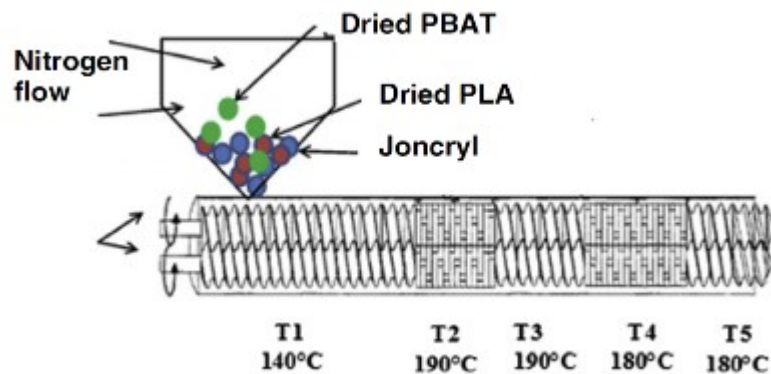


Obr. 17. Chemická struktura PBAT [17]



Obr. 18. Chemická struktura JONCRYLU [17]

Reaktivní vytlačování bylo provedeno s různým množstvím reaktivního činidla JONCRYLU. Míchání taveniny probíhalo při průtoku dusíku extrudérem s dvojitým šnekem. Míchání probíhalo při rychlosti 40 ot/min po dobu 3 minut při teplotách od 140 °C do 190 °C. Bylo namícháno několik vzorků s různými poměry, jak je uvedeno v Tab. 3. [16]

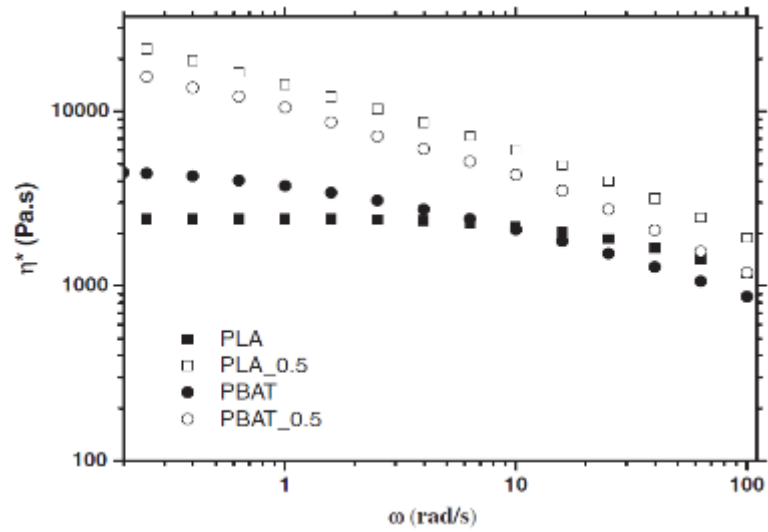


Obr. 19. Míchání PLA s PBAT ve dvoušnekovém extrudéru. [16]

Tab. 3. Namíchané poměry směsí PLA a PBAT s Joncrylem [16]

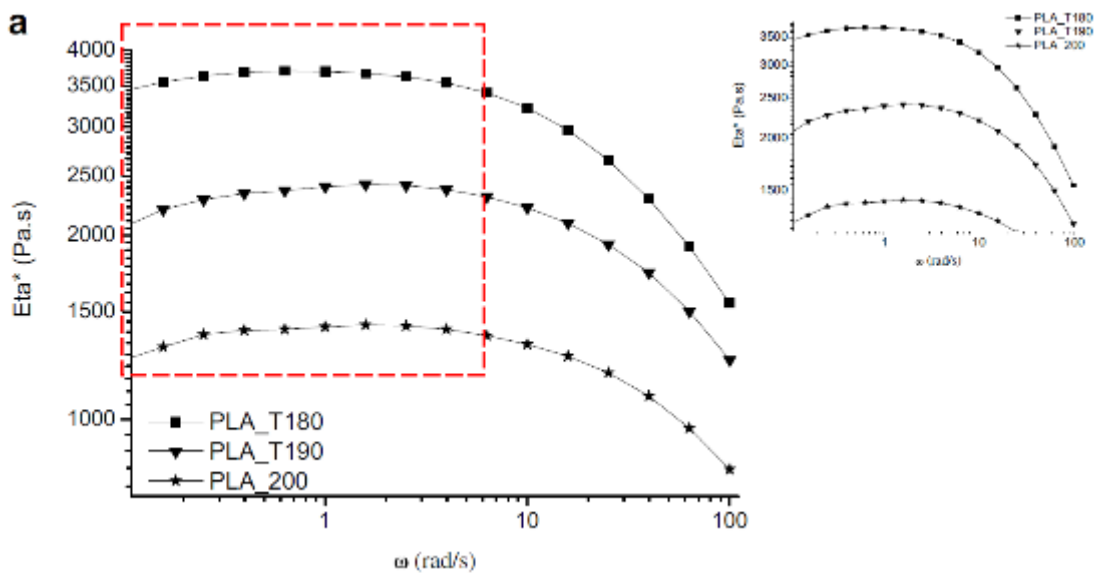
Název vzorku	% polymeru	% Joncrylu
PLA 0	100	0
PLA 0,25	99,75	0,25
PLA 0,5	99,5	0,5
PLA 1	99	1
PBAT 0	100	0
PBAT 0,25	99,75	0,25
PBAT 0,5	99,5	0,5
PBAT 1	99	1

Obecně lze říct, že směs s obsahem reaktivního činidla JONCRYL má pozitivní vliv na reologické vlastnosti (Obr. 19), tixotropii a také na relaxační čas polymerní směsi. [16]



Obr. 20. Komplexní viskozita v závislosti na úhlové rychlosti PLA a PBAT [16]

Při zkoumání vlivu teploty zpracování PLA bylo zjištěno velmi značné snížení viskozity při zvýšení teploty zpracování ze 180 °C na 200 °C. Důvodem může být snížení molekulové hmotnosti v důsledku poškození inter- a intra- molekulárních sil z důvodu zvýšené mobility řetězců. [17]

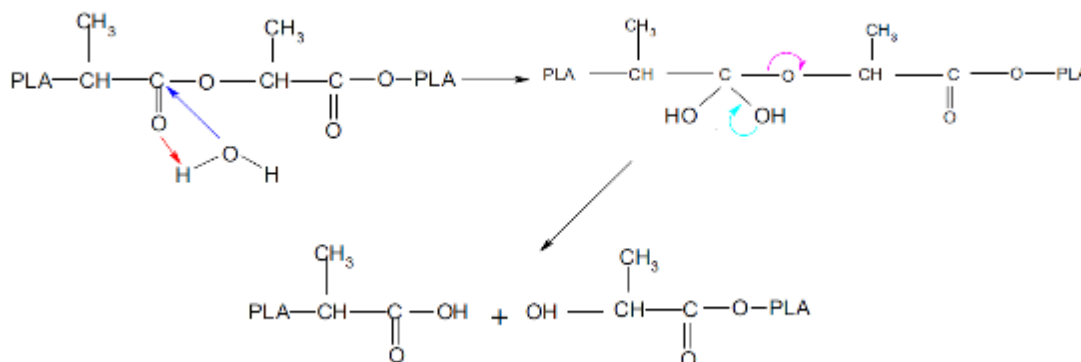


Obr. 21. Reologické chování PLA při různých teplotách [17]

Reologické vlastnosti PLA, zejména smyková viskozita má významný vliv na tepelné procesy během zpracování. Bylo zjištěno, že tepelná degradace PLA po tepelném zpracování sestává především z náhodného štěpení hlavního řetězce. Náhodnou degradaci zahrnují především hydrolyza a oxidační degradace. [17]

Téměř všechny aktivní skupiny svázané z hlavním řetězcem, zbytky katalyzátoru, monomeru a jiné nečistoty zvyšují tepelnou degradaci polymeru. Je prokázáno, že modifikace dodává polymeru dlouhou a rozvětvenou strukturu řetězce a určitou ovladatelnost degradace PLA. Činidla vhodná pro prodloužení řetězce jsou většinou polyfunkční, tepelně stabilní a snadno dostupné. Patří mezi ně multifunkční epoxidy, sloučeniny diizokyanátu, nebo dianhydridové kyseliny. [17]

V případě polyesterů, mezi které PLA patří, je několik mechanismů degradace v závislosti na podmínkách zpracování. Hydrolyza esterové vazby je degradační mechanismus, který náhodně probíhá v polymeru. Způsob tohoto mechanismu je závislý na koncentraci vody, bazickém, nebo kyselém katalyzátoru, morfologii polymeru a teplotě. Hydrolyza je hlavní degradační mechanismus PLA při zpracovatelských teplotách v rozmezí 150 – 215 °C. [17]



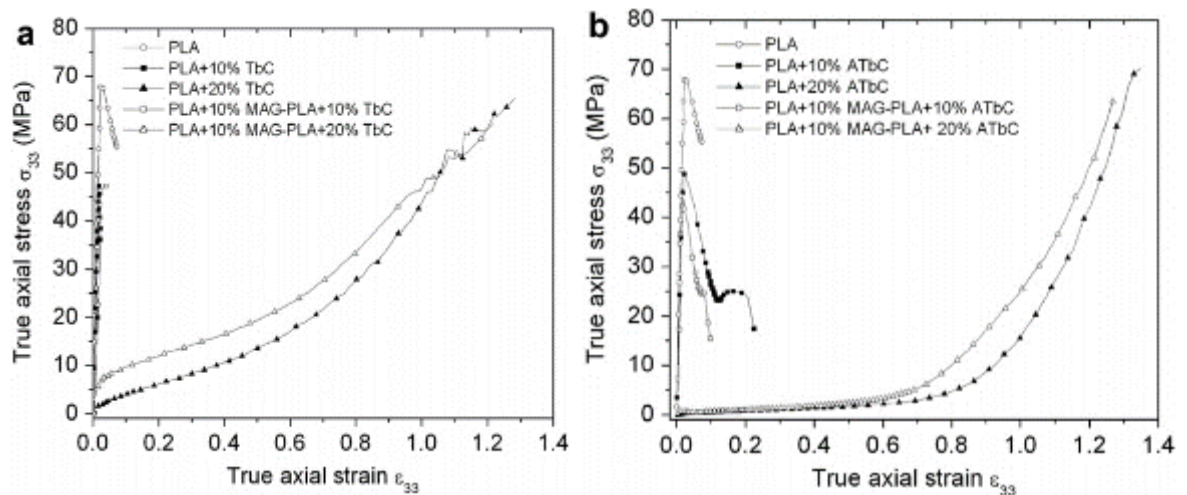
Obr. 22. Předpokládaný hydrolytický mechanismus PLA [17]

Tým kolem Hassouna [18] prezentoval nový způsob zpracování PLA, který je založen na míchání s nízkomolekulárními změkčovadly na bázi citrátů. Ke zlepšení tažnosti PLA vede kombinace anhydridu MAG se změkčovadlem tributylcitrátu (TbC), nebo tributylacetylcitrátu (ATbC). Obě změkčovadla velmi podstatně snižují hodnotu T_g takto připraveného PLA. [18]

Tab. 4. Tepelné vlastnosti PLA směsí [18]

Materiál	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{cc} (°C)
PLA	60	154	124
PLA - MAG	59,5	153	124
PLA + 10% PLA-MAG	60,5	154	126
PLA + 10% TbC	41	153	101
PLA + 20% TbC	26	149	87
PLA + 10% PLA-MAG + 10% TbC	44	153	105
PLA + 10% PLA-MAG + 20% TbC	30	150	89
PLA + 10% ATbC	42	153	110
PLA + 20% ATbC	26	149	95
PLA + 10% PLA-MAG + 10% ATbC	41	152	108
PLA + 10% PLA-MAG + 20% ATbC	26	149	91

Obecně platí, že množství změkčovadla by se mělo pohybovat v rozmezí 10 – 20 hm%, aby bylo docíleno optimální hodnoty T_g a dobrých mechanických vlastností. V poslední době se rozvíjí nové plastifikační metody PLA s použitím poly - (etylenglykolu) PEG jako změkčovadla. [18]



Obr. 23. Vybrané mechanické vlastnosti směsí PLA [18]

PLA je sice biokompatibilní polymer, avšak jeho míšení s jinými, ať už s dalšími biopoly-mery, nebo se syntetickými látkami vyžaduje velkou pozornost v oblasti bezpečnosti těchto materiálů pro lidský organizmus. Materiál, který se používá například na balení potravin či v lékařství, nemůže být toxický a musí být dobře snášen živými organismy. [19]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Cílem mé práce bylo připravit a modifikovat směsi na bázi PLA různými aditivami. Postupně bylo namícháno několik směsí s různými přísadami a v různých koncentracích a následně byly zkoumány tepelné a mechanické vlastnosti těchto směsí vzhledem k čistému polymeru PLA.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité materiály

5.1.1 PLA

Použitý materiál od firmy NatureWorks, polymer PLA s označením 4042D.

Bod tání 150 °C

Teplota skelného přechodu 52 – 58 °C

Více viz teoretická část.

5.1.2 MAPEG

Ve směsích plní funkci změkčovadla.

Název: Poly(etylen glykol) metyl ether metakrylát

Chemický vzorec: $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$

Průměrná molekulová hmotnost: 500 g/mol.

Pro naše účely byl použit materiál od fy Sigma – Aldrich.

Obr. 24. Chemická struktura MAPEG [23]

5.1.3 L 101 (Luperox 101)

Luperox 101 (L101) patří mezi organické peroxidy a primárně je používána jako radikálový iniciátor.

Název: 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy) hexane

Chemický vzorec: $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_4$

Molekulová hmotnost: 290,44 g/mol.

Pracovali jsme s produktem fy Sigma – Aldrich.



Obr. 25. Chemická struktura L101 [24]

5.1.4 Plniva

5.1.4.1 Silika

H5

Hustota: 2,23 g/cm³

Plocha povrchu: 300 m²/g

CAB-O-SIL H5 je také syntetický, amorfní, pyrogenní oxid křemičitý od stejné firmy s podobnými vlastnostmi jako M5.

M5

Hustota: 2,23 g/cm³

Plocha povrchu: 200 m²/g

CAB-O-SIL M5 je syntetický, amorfní, pyrogenní oxid křemičitý SiO₂ od fy Cabot. Jedná se o středně hladký oxid křemičitý, který se používá pro vyztužení různých směsí. Tato látka se vyznačuje vysokou čistotou, nízkou objemovou hustotou a hydrofilním povrchem.

Molekulová hmotnost SiO₂ 60,085 g/mol.

TS530

Hustota: 2,2-2,3 g/cm³

Plocha povrchu: 225 m²/g

CAB-O-SIL TS530 od fy Cabot je jako předchozí látky pyrogenní oxid křemičitý, jehož povrch byl upraven Hexamethyldisilazanem (HMDZ), což vede k odlišným vlastnostem, než v případě neupraveného oxidu křemičitého.

Všechny tyto výše uvedené materiály byly od firmy Cabot.

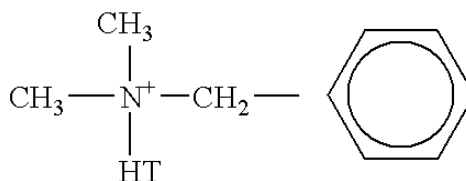
5.1.4.2 Jíly

Cloisite 10A

Hustota: 1,90 g/cm³

$d_{001} = 1,92 \text{ nm}$

Cloisite 10A je benzyl (hydrogenovaný alkyl) dimethyl je to přírodní jíl modifikovaný amoniovou solí. Používá se jako přísada do plastů pro zlepšení jejich fyzikálních vlastností.



Obr. 26. Chemická struktura Cloisite 10A [25]

Cloisite 11B

Hustota: 2,00 g/cm³

$d_{001} = 1,84 \text{ nm}$

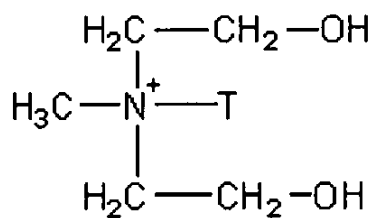
Cloisite 11B je benzyl (hydrogenovaný alkyl) dimethyl a se také používá jako přísada do plastů pro zlepšení jejich fyzikálních vlastností.

Cloisite 30B

Hustota: 1,98 g/cm³

$d_{001} = 1,85 \text{ nm}$

Cloisite 30B patří také do skupiny přírodních jílu modifikovaných amoniovou solí. Ve směsi má za úkol zlepšit fyzikální a mechanické vlastnosti.



Obr. 27. Chemický vzorec Cloisite 30B [26]

Cloisite Na⁺

Hustota: 2,86 g/cm³

$d_{001} = 1,17 \text{ nm}$

Cloisite Na⁺ je přírodní jíl používaný jako plnivo do polymerních směsí pro zlepšení fyzikálních vlastností.

Použité jíly patří do kategorie vrstevnatých jílových minerálu typu montmorillonit, které se používají jako zdroj nanočástic v systémech polymer/jíl.

5.2 Příprava směsí

V rámci diplomové práce byly připraveny směsi kombinující změkčovadlo MAPEG, L101 a různé typy plniv. Seznam je uveden v Tab.5.

Tab. 5. Tabulka složení jednotlivých směsí

Směs 10 g	PLA [%]	MAPEG [%]	L101 [%]	PLNIVO [%]
PLA	100,0	0,0	0,0	0,0
PLA-MAPEG	80,0	20,0	0,0	0,0
PLA-MAPEG-L101	79,5	20,0	0,5	0,0
PLA-MAPEG- H5 2,5 %	77,5	20,0	0,0	2,5
PLA-MAPEG- H5 5 %	75,0	20,0	0,0	5,0
PLA.MAPEG-L101-H5 2,5 %	77,0	20,0	0,5	2,5
PLA.MAPEG-L101- H5 5 %	74,5	20,0	0,5	5,0
PLA-MAPEG-TS530 2,5 %	77,5	20,0	0,0	2,5
PLA-MAPEG-TS530 5 %	75,0	20,0	0,0	5,0
PLA-MAPEG-L101-TS530 2,5 %	77,0	20,0	0,5	2,5
PLA-MAPEG-L101-TS530 5 %	74,5	20,0	0,5	5,0

Směs 10 g	PLA [%]	MAPEG [%]	L101 [%]	PLNIVO [%]
PLA-MAPEG-M5 2,5 %	77,5	20,0	0,0	2,5
PLA-MAPEG-M5 5 %	75,0	20,0	0,0	5,0
PLA-MAPEG-L101-M5 2,5 %	77,0	20,0	0,5	2,5
PLA-MAPEG-L101-M5 5 %	74,5	20,0	0,5	5,0
PLA-MAPEG-10A 2,5 %	77,5	20,0	0,0	2,5
PLA-MAPEG-10A 5 %	75,0	20,0	0,0	5,0
PLA-MAPEG-L101-10A 2,5 %	77,0	20,0	0,5	2,5
PLA-MAPEG-L101-10A 5 %	74,5	20,0	0,5	5,0
PLA-MAPEG-11B 2,5 %	77,5	20,0	0,0	2,5
PLA-MAPEG-11B 5 %	75,0	20,0	0,0	5,0
PLA-MAPEG-L101-11B 2,5 %	77,0	20,0	0,5	2,5
PLA-MAPEG-L101-11B 5 %	74,5	20,0	0,5	5,0
PLA-MAPEG-30B 2,5 %	77,5	20,0	0,0	2,5
PLA-MAPEG-30B 5 %	75,0	20,0	0,0	5,0
PLA-MAPEG-L101-30B 2,5 %	77,0	20,0	0,5	2,5
PLA-MAPEG-L101-30B 5 %	74,5	20,0	0,5	5,0
PLA-MAPEG-Na 2,5 %	77,5	20,0	0,0	2,5
PLA-MAPEG- Na 5 %	75,0	20,0	0,0	5,0
PLA-MAPEG-L101-Na 2,5 %	77,0	20,0	0,5	2,5
PLA-MAPEG-L101-Na 5 %	74,5	20,0	0,5	5,0

5.3 Použité přístroje a zařízení pro přípravu vzorků

5.3.1 Míchání směsí

Míchání směsí probíhalo na přístroji HAAKE MiniLab se dvěma kónickými šneky. Proces míchání trval 9 minut při teplotě 200 °C a skládal se ze dvou částí. V prvních 4 minutách byl extrudér postupně plněn připravenou směsí a zbylých 5 minut trvalo samotné míchání směsi. Po ukončení míchání bypass automaticky vypustil směs a ta byla následně předlisována, z tohoto polotovaru se v dalším kroku lisovala fólie.



Obr. 28. HAAKE MiniLab Coumpounder [27]



Obr. 29. Dvoušnek v HAAKE MiniLab [28]

5.3.2 Příprava materiálu pro další zkoušky

Ze zamíchaných směsí následovalo vylisování tenké fólie pro přípravu vzorků pro měření na různých přístrojích. Lisovací cyklus se skládal z 1 minuty přehřevu materiálu a 1 minuty vlastního lisování při 200 °C. Po vylisování se fólie chladila v chladícím lisu na teplotu přibližně 30 °C po dobu 10 minut.

5.4 Metody měření

5.4.1 Tahová zkouška

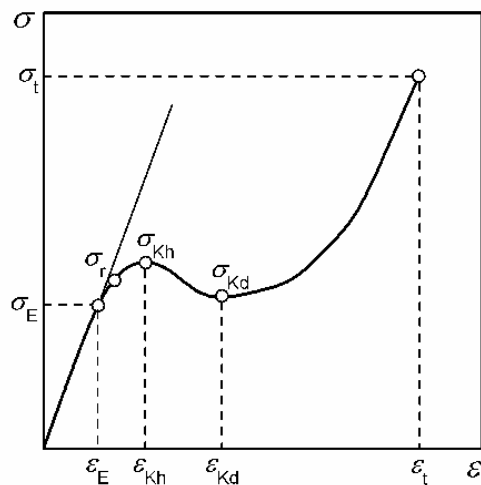
Tahová zkouška se řadí mezi základní metody sloužící k hodnocení mechanických vlastností materiálů. Deformaci zkušební tělesa si můžeme nejlépe představit na chování hranolu s definovaným průřezem, který se zatíží jednosměrnou tahovou silou. [29]

Po zatížení se začne zkušební hranol deformovat a v důsledku toho měnit své rozměry až do okamžiku rovnováhy mezi deformací a vyvozeným napětím, pokud však předtím nedojde k celkové destrukci vzorku. [29]

Chování elastických materiálů v oblasti malých deformací lze velmi dobře popsat Hookovým zákonem, který definuje vztah mezi napětím a deformací. Konstantou úměrnosti je modul pružnosti E (Youngův modul). [29]

$$E = \sigma/\varepsilon \text{ [Pa]}$$

Hodnota modulu pružnosti se stanovuje z tahových křivek v oblasti, kde je patrná lineární závislost napětí na deformaci. Čím je hodnota modulu pružnosti vyšší, tím vyšší je tuhost zkoušeného materiálu. Jeho hodnota je obzvlášť u polymerních materiálů závislá na čase, teplotě a okolním prostředí. [29]



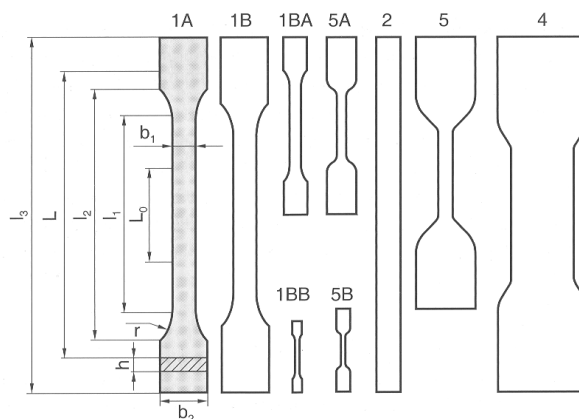
Obr. 30. Obecná tahová křivka [29]

S rostoucím zatížením zkušebního tělíska dochází k zakřivení tahové křivky, ve kterém je obsažena časově závislá elastická a plastická deformace. Bod, do něhož je ještě deformace vratná, se nazývá mez pružnosti. [29]

Mez pevnosti v tahu se definuje jako napětí potřebné k přetržení zkušebního tělesa vztahované na původní průřez, tudíž smluvní napětí potřebné k přetržení. K výpočtu se používá maximální hodnota síly, i když k vlastnímu přetržení dochází při nižším napětí. [29]

Zkušební tělesa

Tvar a rozměry zkušebních těles pro tahové zkoušky jsou přesně definovány normou ČSN ISO 827 1-3 pro konkrétní polymerní materiál. Většinou se však používají zkušební tělesa ve tvaru oboustranných lopatek. Tvar lopatek je zvolen záměrně, protože dovoluje dostatečně pevné uchycení tělesa v čelistech a napětí je koncentrováno do zúžené části tělesa. [29]



Obr. 31. Různé tvary zkušebních těles pro tahové zkoušky [29]

Tahovou zkoušku byla provedena na trhačce Alpha Technologies T2000 za následujících podmínek:

Nastavení siloměru: 100 N

Rychlost: 50 mm/min.

Vzdálenost extenziometrů: 20 mm

Tloušťka tělíska: 0,3 mm

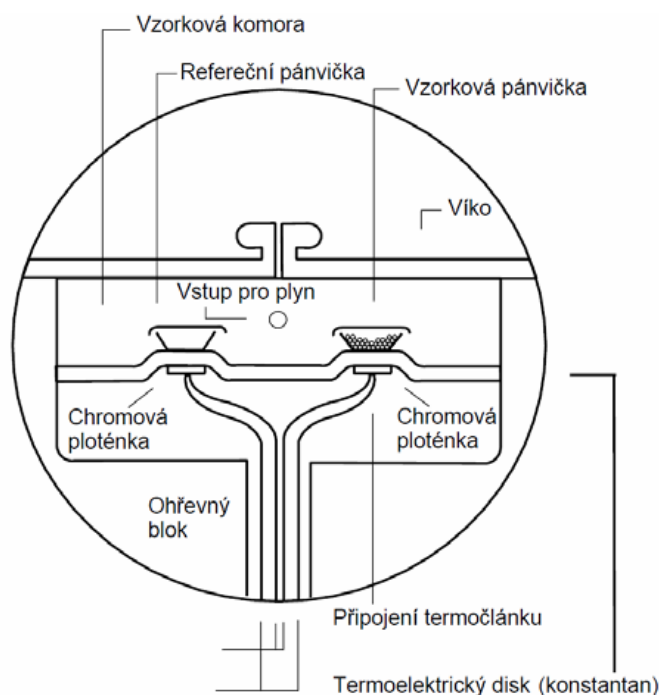
Zkušební těleso: 5A

5.4.2 DSC – Diferenciální snímací kalorimetrie

DSC – neboli diferenciální snímací kalorimetrie patří mezi nejdůležitější termické analýzy. Je to tedy metoda, která sleduje teplotní chování polymerů. Pomocí této metody se měří fyzikální a chemické vlastnosti materiálů jako funkce teploty a času. Zkušební vzorky jsou vystaveny podrobeny předdefinovanému teplotnímu programu ve speciální cele při stanovených atmosférických podmínkách a přitom se graficky zaznamenávají teplotní, nebo časové změny sledovaného parametru. [30]

DSC je termická analýza, během níž se sledovaný vzorek lineárně ohřívá, nebo chladí a přitom se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, a tato rychlost je úměrná okamžitému měrnému teplu. DSC se využívá pro získání charakteristických teplot, jako jsou teplota skelného přechodu a teplota tání daného polymeru. [30]

Podle předem nastaveného teplotního režimu se sleduje tepelný tok mezi měřeným a referenčním vzorkem. Oba vzorky jsou umístěny do dvou symetrických, nezávisle temperovaných nádobek uvnitř měřicí komory. [30]

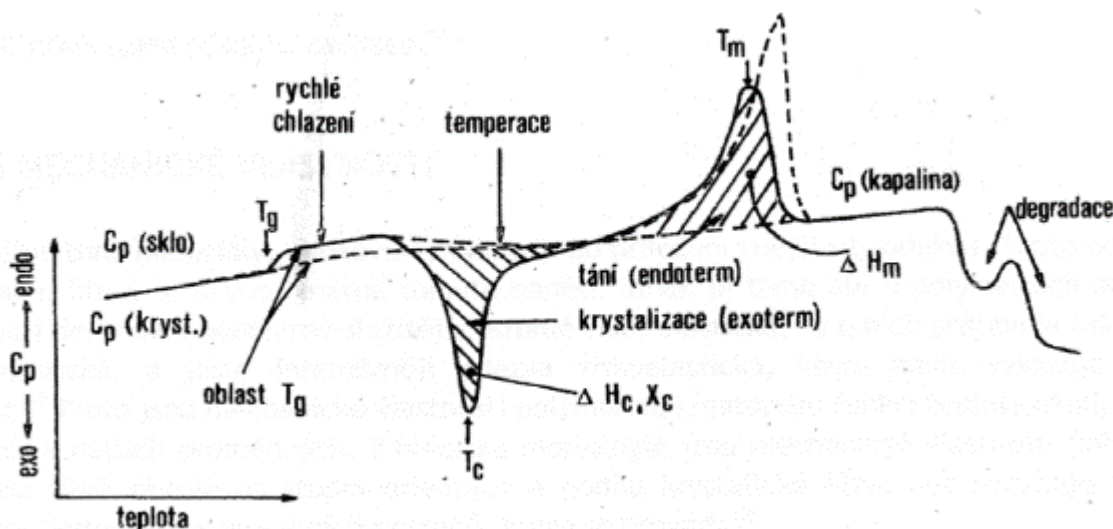


Obr. 32. Schéma měřicí komory DSC [30]

Zkušební i referenční vzorek jsou vyhřívány stejnou rychlostí tak, aby mezi nimi nebyl žádný teplotní rozdíl. Množství tepla, které je potřebné k udržení izotermických podmínek mezi vzorky, je sledováno v závislosti na teplotě, nebo čase. Pokud dojde ke zvýšení (en-

dotermní proces), nebo ke snížení (exotermní proces) tepelné kapacity měřeného vzorku, tak se sníží, nebo naopak zvýší množství dodávaného tepla do měřeného vzorku. Tato kompenzace zajistí nulový teplotní rozdíl mezi měřeným a referenčním vzorkem. [30]

Měří se velmi malé množství vzorku (10 – 300 mg), který je umístěn v kovovém kelímku, obvykle z hliníku, zlata, nebo stříbra. Na Obr. 33 můžeme vidět, jak vypadá typický záznam DSC analýzy pro semikrystalické polymer. Každému fázovému přechodu odpovídají charakteristické změny. V oblasti teploty skelného přechodu je vidět strmý růst specifického tepla v závislosti na teplotě. Oblast teploty tání je charakteristická krátkodobým vzrůstem specifického tepla a jeho následným poklesem (pík). Samotná teplota tání je definována jako teplota, při které dojde k roztavení většiny krystalů. Teplota a oblast tání jsou velmi závislé na tepelné a mechanické historii daného materiálu. [30]



Obr. 33. DSC křivka polymeru [30]

Měření DSC bylo prováděno na přístroji Metler Toledo v následujícím nastavení:

Rychlost ohřevu: 10 °C/min.

Rozsah teplot: -80 až +200 °C

Měřily se dva cykly ohřevu v atmosféře N_2 s prodlevou 2 minuty na hraničních hodnotách teplot -80 a +200 °C. Pro vyhodnocení jsme použili data druhého ohřevu, který je více vypovídající.

5.4.3 GPC- Gelová permeační chromatografie

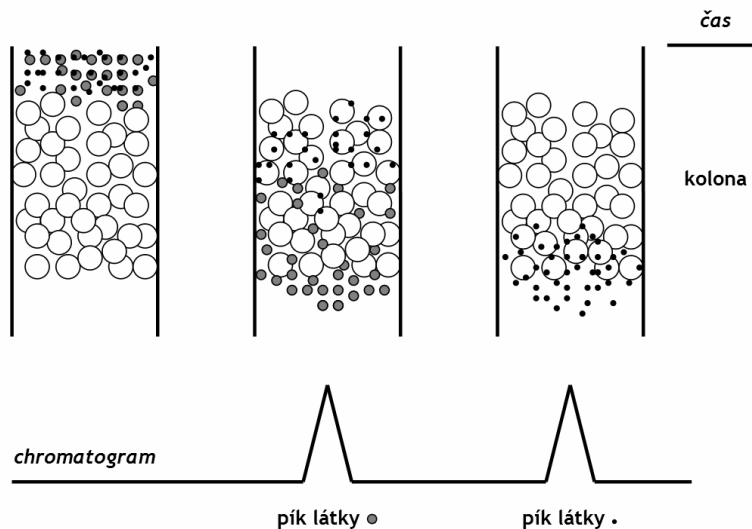
Gelová permeační chromatografie je speciální odnoží kapalinové chromatografie, při níž se oddělují molekuly podle své velikosti a svého tvaru. Tato metoda náleží do skupiny rozdělovacích chromatografií, kde je stacionární fází kapalina zakotvená v gelu a tím je zajištěna nemísitelnost s mobilní fází. Ta samá kapalina poté vytváří i mobilní fází protékající mezi částicemi gelu. Částice gelu mají kulovitý tvar a obsahují póry o známé velikosti. Gel nesmí obsahovat žádné absorbující skupiny ani nosiče nábojů, aby se zamezilo separaci jiným mechanismem. [31]

Pokud na sloupec gelu nanese směs látek s různou velikostí molekul, tak pohyb směsi gelem závisí na průtoku mobilní fází a Brownově pohybu molekul směsi, ten je odpovědný za jejich difúzi dovnitř a ven ze stacionární fází. Separace jednotlivých složek je tudíž dána schopností molekul procházet póry stacionární fází. Molekuly jsou tedy zpomalovány úměrně jejich schopnosti prostupovat částicemi gelu. [31]

Pokud jsou molekuly hodně velké a neprojdou tak pórem gelu, zůstávají v mobilní fází a souběžně s ní se vylučují. Uvnitř gelu mobilní fází neproudí, takže pokud jsou molekuly uvnitř částice, nejsou tedy unášeny proudem kapaliny. Ihned poté, kdy vydifundují ven, jsou unášeny mobilní fází do další gelové částice. Takto postupují všechny částice chromatografickou náplní, jen ty větší rychleji než ty menší z důvodu zpomalení. Takto se jednotlivé složky směsi uvolňují ze sloupce v pořadí klesající velikosti molekul. [31]

Gelová chromatografie se nejčastěji provádí v systému voda – voda. K tomuto účelu se hojně využívají hydrofilní gely. Hlavním úkolem gelové chromatografie je dosáhnout dokonalé separace látek ve směsi. [31]

Jako rozpouštědlové činidlo byl pro naše účely použit chloroform (CHCl_3) a teplota procesu byla 23 °C.



Obr. 34. Schéma GPC [31]

5.4.4 FTIR – Fournierova transformovaná infračervená spektroskopie

Jde o experimentální spektroskopickou metodu, která je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, během něhož proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekul v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výsledné infračervené spektrum je funkční závislostí energie, která je většinou vyjádřena v procentech transmittance, nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. [32]

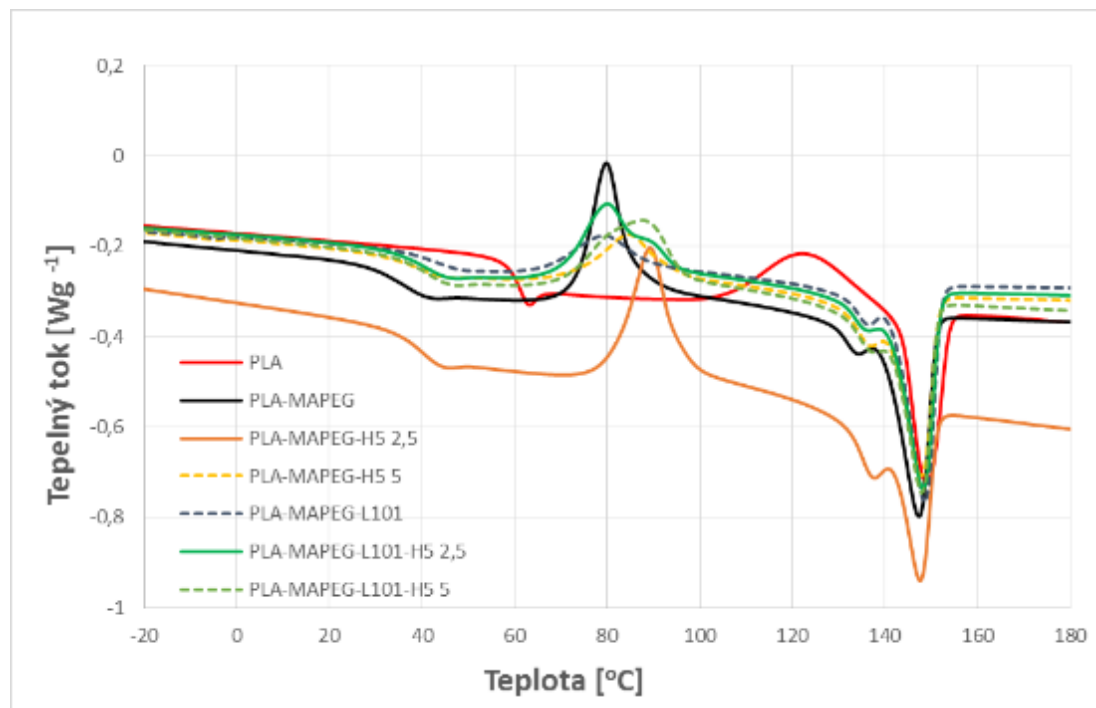
6 DISKUZE VÝSLEDKŮ

6.1 DSC

Jak bylo zmíněno výše diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) patří mezi nejdůležitější termické analýzy. Je to tedy metoda, která sleduje teplotní chování polymerů.

Čistý polymer PLA má teplotu T_g kolem $55\text{ }^\circ\text{C}$ a je křehký a jedním z důvodů tohoto chování může být i menší výskyt zapletenin. [35, 36, 37] Ke snížení T_g je možné použít změkčovadla, která oddalují řetězce. Dále je možné použít k modifikaci vlastností různá plniva, ty mohou mít zase vliv především na mechanické vlastnosti. A jistý vliv na ztužení může mít i síťovadlo v našem případě Luperox L101.

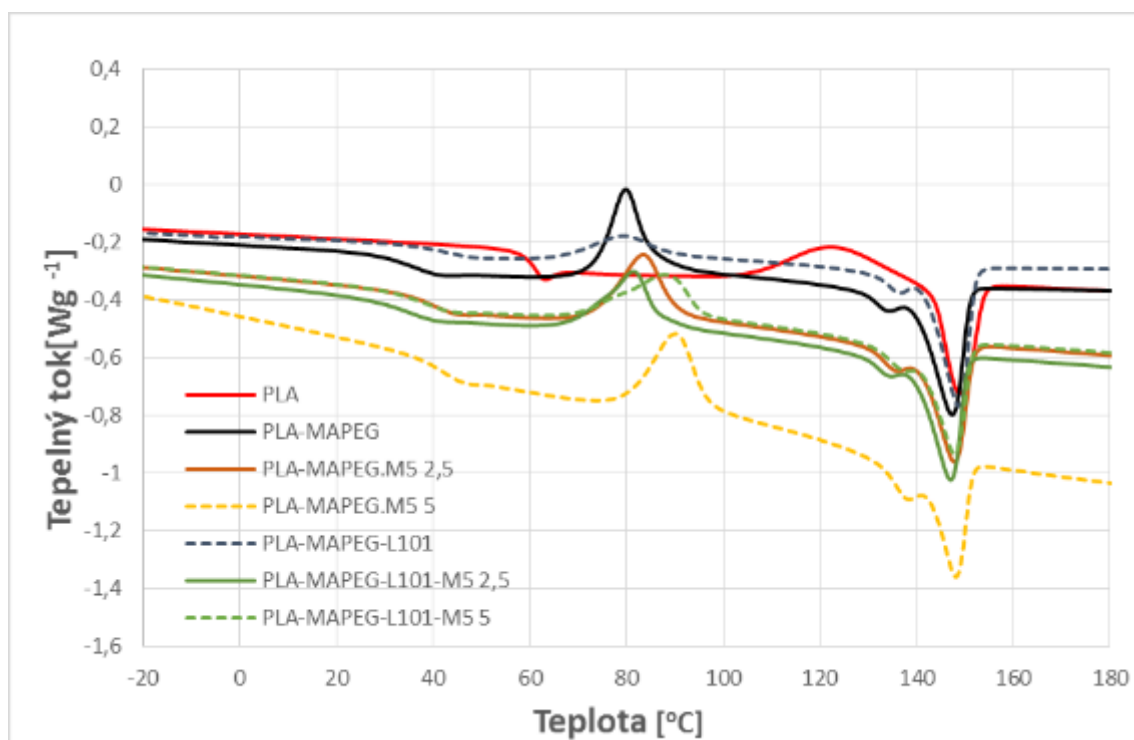
V prvním kroku byl materiál PLA modifikován změkčovadlem MAPEG a následně byly přidávány různé typy plniv z kategorie silik a vrstevnatých jílu.



Obr. 35. DSC záznam směsí PLA s plnivem H5

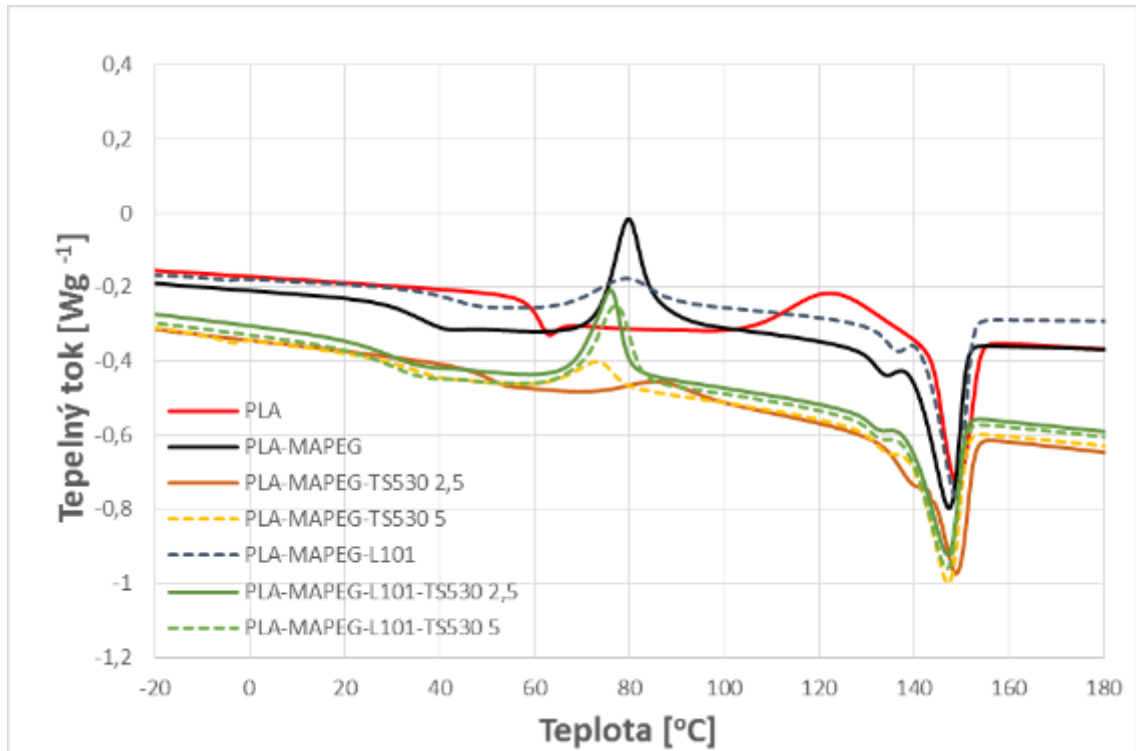
Na prvním grafu DSC, Obr. 37, vidíme záznam směsí PLA s plnivem H5 v porovnání vzhledem k čistému PLA, PLA-MAPEG a PLA-MAPEG-L101. Z grafu je patrné, že přidáním plniva H5, klesla výrazně teplota skelného přechodu (T_g) oproti čistému PLA. Ke

snížení došlo už přidáním změkčovadla MAPEG. Přidáním L101 se sice T_g nepatrně zvýšilo, ale přidáním plniva se opět hodnota T_g snížila a platilo, čím víc plniva, tím T_g nižší. Ze záznamu DSC je také patrné, že teplota tání (T_m) čistého PLA se nijak výrazně nelišila od připravených směsí. Na rozdíl od T_m se však podstatně posunula teplota studené krystalizace (T_{cc}), která je u čistého PLA podstatně vyšší. Blízko teploty T_m je pozorovatelné nevýrazné maximum, které by mohlo souviset s rekrystalizací nebo táním menších krystalických útvarů. Stejný jev byl pozorován v literatuře autorů Hassouna a kol. [35]



Obr. 36. DSC záznam směsí PLA s plnivem M5

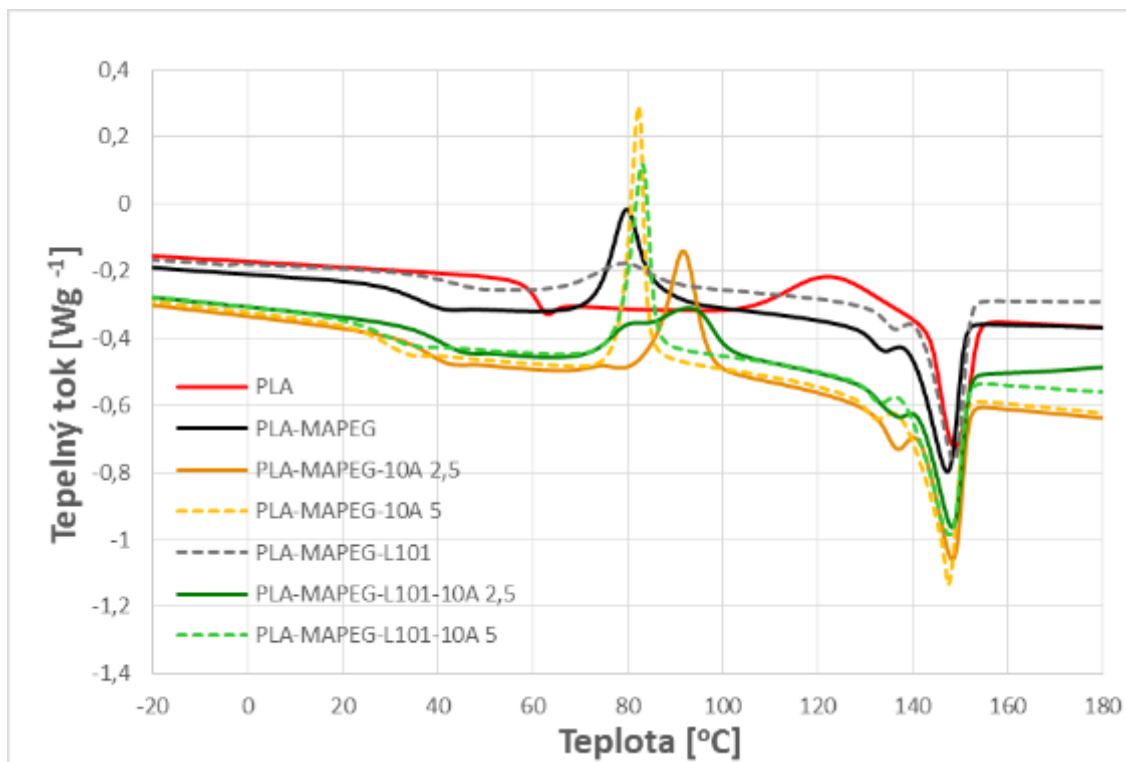
Na Obr. 36. Jsou zachyceny výsledky měření pro materiály modifikované kromě změkčovadla MAPEG také plnivem typu siliky s označením M5. Ze záznamů je také pozorovatelné snížení T_g oproti čistému PLA. T_{cc} se pohybuje přibližně na stejných hodnotách jako u H5 směsí. Obě výše zmíněná plniva vykazují vyšší hodnoty T_{cc} než směsi s plnivem TS530. Tento jev může souviset plochou povrchu plniva, která je nejmenší u plniva M5 a také s modifikací plniva TS530. T_m je prakticky stejná, jako v případě čistého PLA. Rozdíl v T_m je v rozsahu 1,28 %.



Obr. 37. DSC záznam směsí PLA s plnivem TS530

Na Obr. 37. je DSC záznam směsi PLA s modifikovaným plnivem TS530. V tomto případě přidávkem plniva ve výši 2,5 % došlo k nejmenšímu posunu hodnoty T_g a to jen o necelých 10 °C, ve srovnání s čistým PLA. Nicméně v množství 5 % plniva ve směsi a v kombinaci s L101 se hodnota T_g pohybuje nepatrně níže ve srovnání se směsí PLA/MAPEG. Tento materiál vykazuje nejnižší hodnoty T_{cc} ze směsí obsahující siliky.

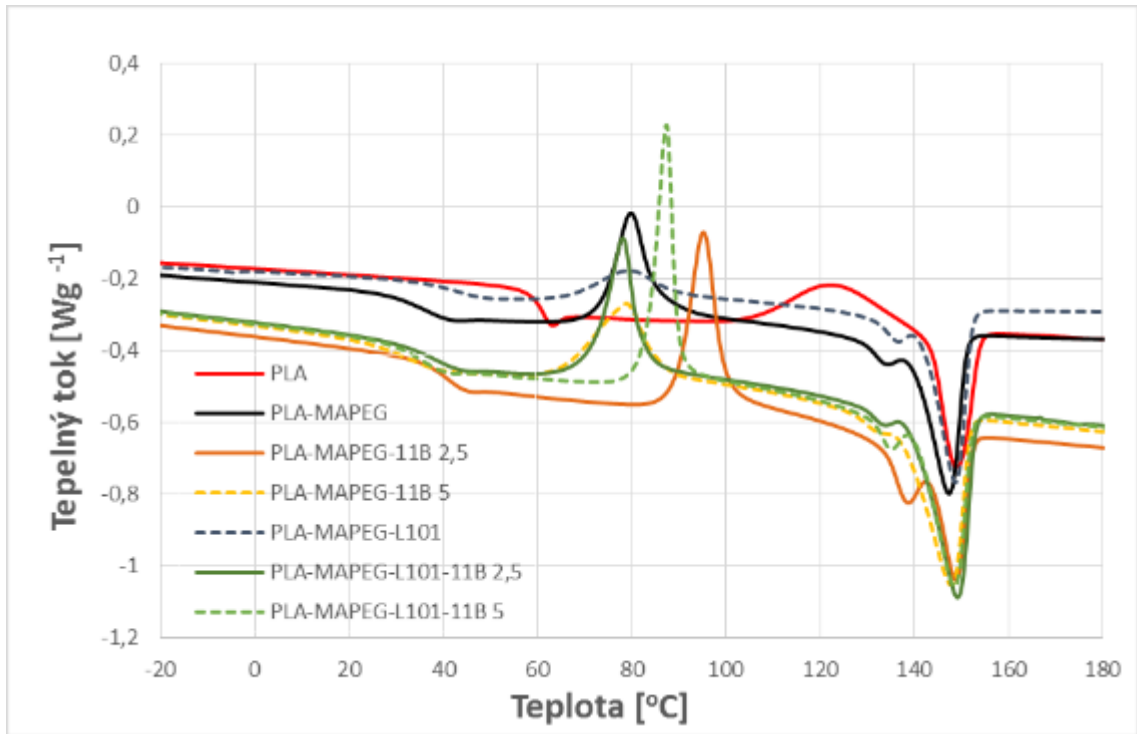
Dále byly připraveny směsi PLA obsahující vrstevnaté jíly na bázi montmorillonitu a to z komerční řady Cloisitů – Cloisite 10A, 11B, 30B a Na+.



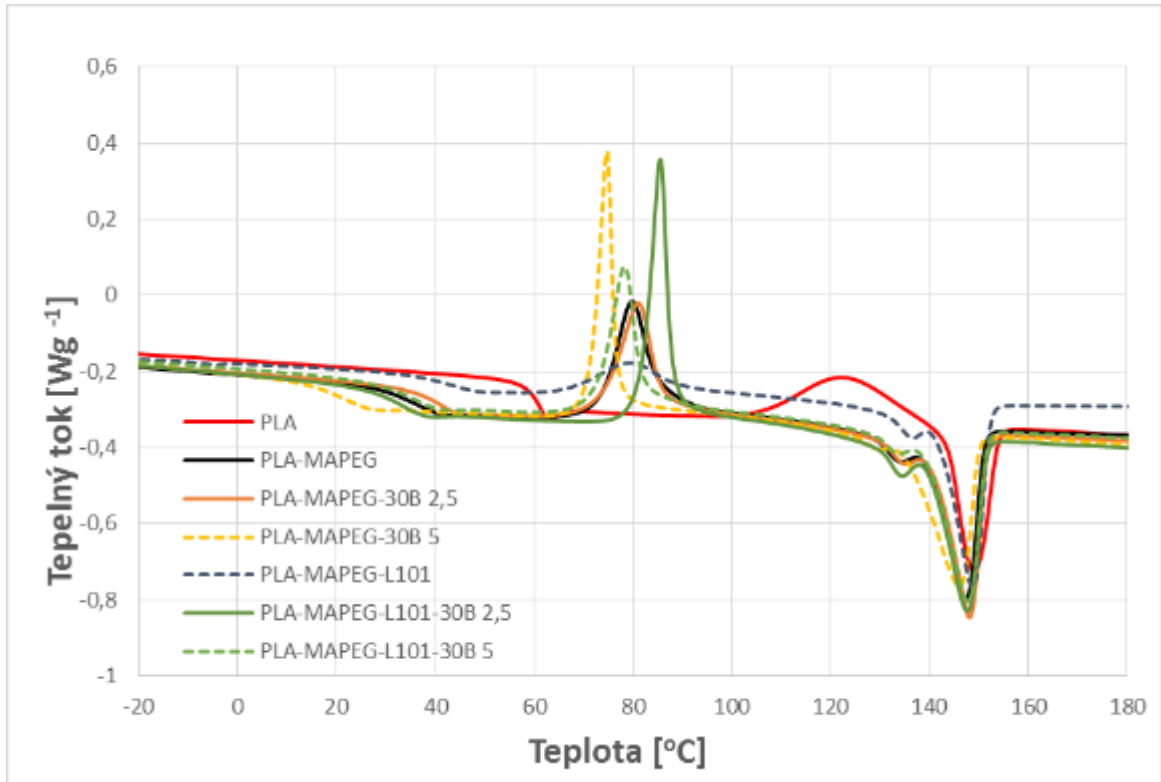
Obr. 38. DSC záznam směsí PLA s plnivem 10A

Na Obr. 38. máme materiály obsahující plnivo Cloisite 10A. Z grafu je patrné, že teplota T_g je nižší při plnění 5 % a to i u kombinace s L101 a to asi o 10 °C. Materiály s 5 % plnění také vykazují asi o 10 °C nižší T_{cc} než v případě plnění 2,5 % Cloisitu 10A. U tohoto materiálu platí, větší plnění znamená pokles T_g . I v tomto záznamu je zřetelně viditelné druhé maximum v blízkosti T_m , které můžeme spojit s eventuální rekrytalizací či jinou fázovou strukturou.

U plniva 11B (Obr. 39) je také viditelné snížení T_g oproti čistému PLA, které se ještě nepatrně sníží v kombinaci MAPEG/L101. Byl zaznamenán stejný trend jako u plniva 10A, kdy větší koncentrace plniva vedla ke snížení T_g , i když rozdíl není tak velký jako v případě plniva 10A. Tento fakt může pravděpodobně souviset s modifikací použitého cloisitu. Při srovnání směsí s matricí PLA/MAPEG jsou hodnoty T_g pro 2,5% cca o 5% vyšší a u směsí s 5% cca o 5 % nižší.



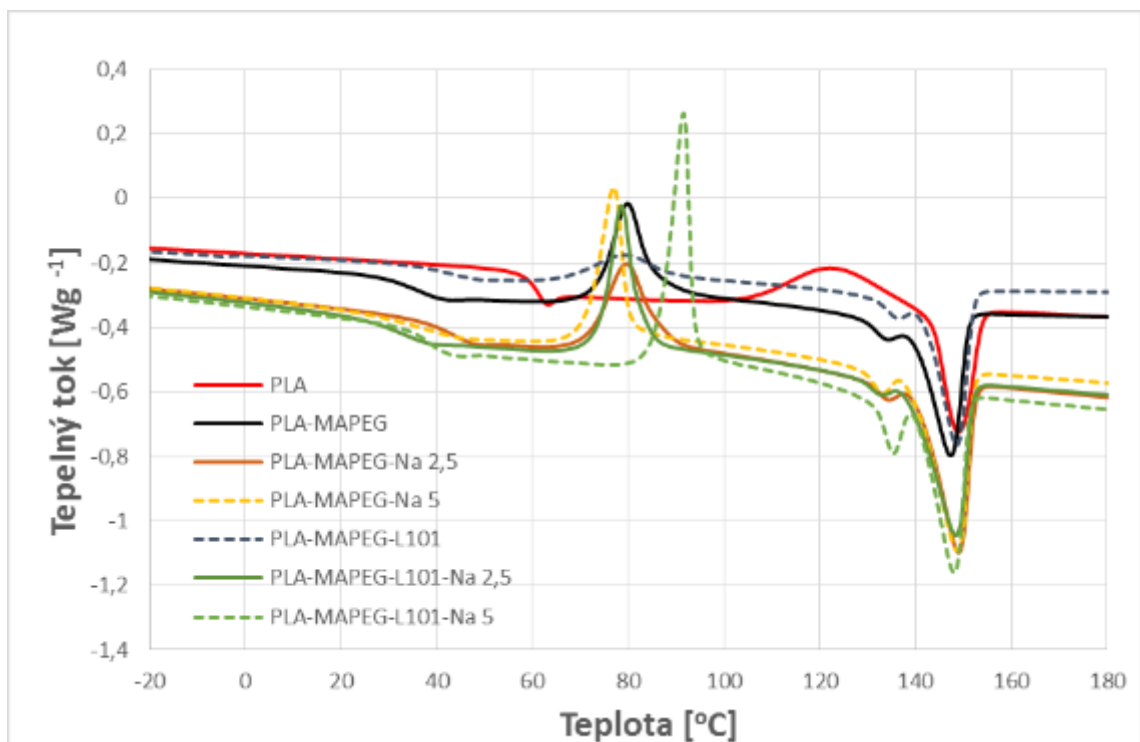
Obr. 39. DSC záznam směsí PLA s plnivem 11B



Obr. 40. DSC záznam směsí PLA s plnivem 30B

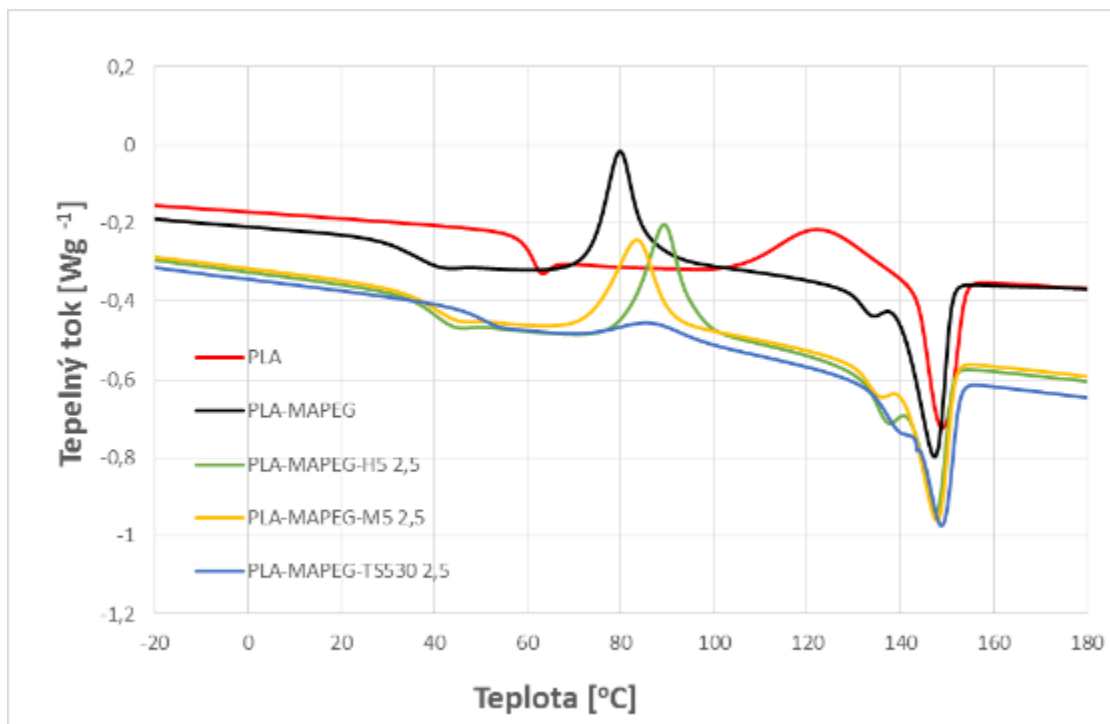
Na předchozím Obr. 40 je zaznamenán průběh měření pro materiály obsahující MAPEG, L101 a plnivo 30B, které je taktéž modifikováno organickou bází, stejně jako 10A a 11B. V tomto grafu lze zachycen materiál s nejnižší T_g ze všech namíchaných směsí. Jedná se o směs PLA-MAPEG-30B 5 %, kde se hodnota T_g pohybuje lehce nad hranicí 20 °C. Lze předpokládat, že jistou roli zde hraje modifikace plniva 30B. Tady může mít vliv modifikace plniva 30B. V úvahu přichází interakce jak fyzikální jak chemické povahy, které se mohou podílet na snížení T_g . [35] Další možností je vliv cloisitu 30B na degradační pochody v průběhu zpracování, které by také mohly eventuálně vést ke změkčení materiálu.

Na Obr. 41. vidíme DSC záznam směsi PLA s plnivem Na, které představuje přírodní typ vrstevnatého jílu. U tohoto materiálu je zajímavé, že u směsi PLA-MAPEG-L101-Na 5 % je T_g vyšší než je tomu u stejné směsi s plněním 2,5 %. Tento jev je patrný pouze v kombinaci s činidlem L101. Z tohoto výsledku se dá usuzovat, že v tomto případě cloisite Na^+ má ztužující efekt. Směsi bez L101 vykazují stejné chování jako směsi s 10A a 11B, tedy že s vyšším plněním klesá T_g .



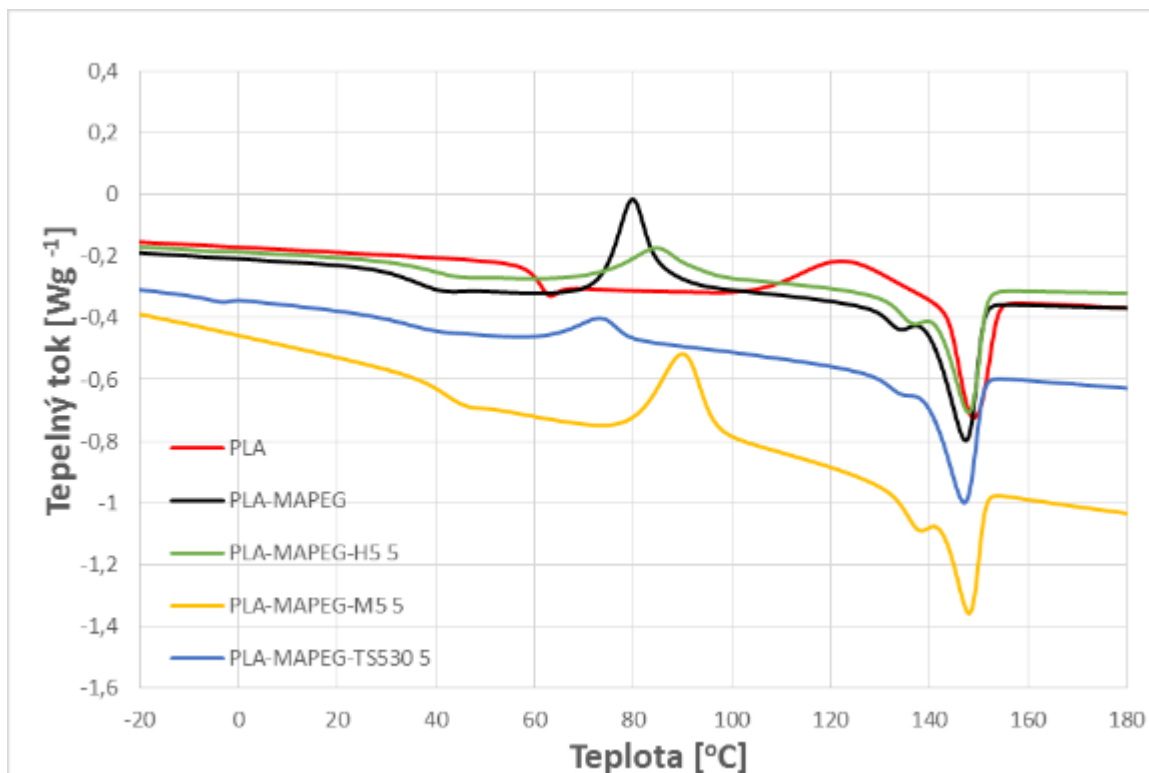
Obr. 41. DSC záznam směsi PLA s plnivem Na

V následujících grafech jsou pro přehlednost ještě srovnány materiály podle typu a koncentrace použitého plniva (Obr. 42-49)



Obr. 42. DSC záznam směsí PLA/silika v plnění 2,5 %

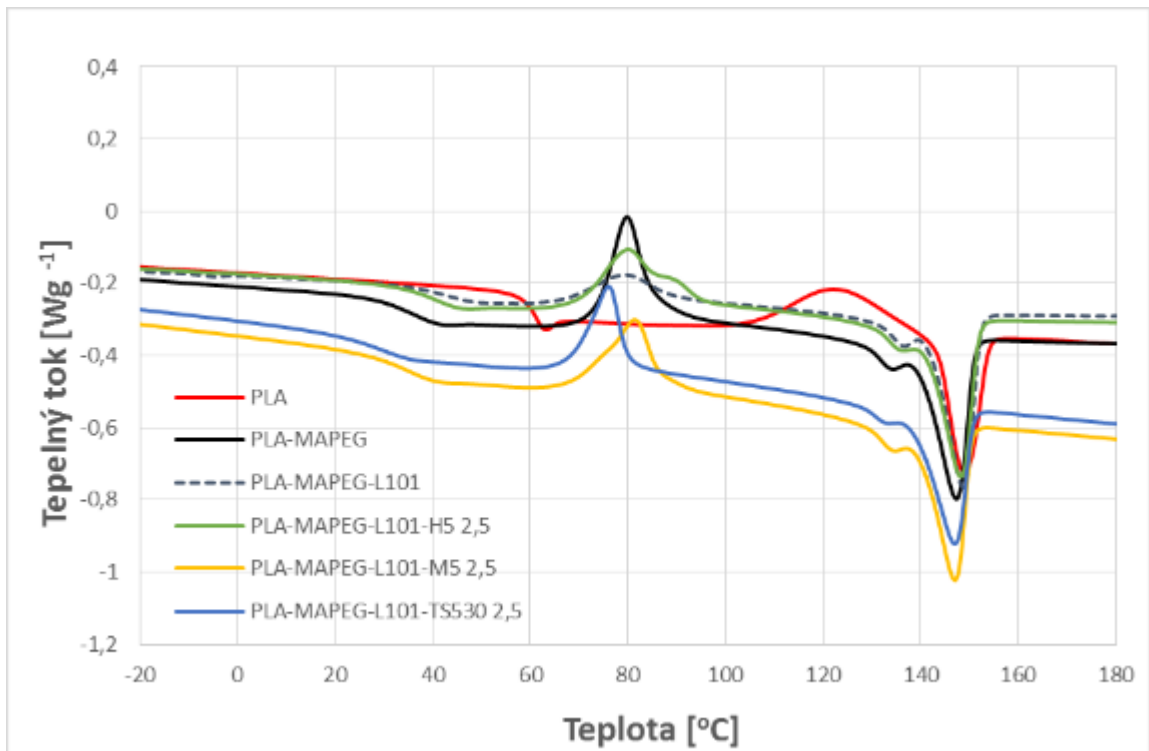
Na Obr. 42. je znázorněno porovnání plniv H5, M5 a TS530 v koncentraci 2,5 %. Plniva H5 a M5 vykazují nepatrné zvýšení hodnoty T_g oproti směsi PLA/MAPEG. Největší nárůst je pozorován u směsi PLA/MAPEG/TS530. Což naznačuje mírně ztužující efekt těchto plniv na polymerní matici. Ve stejném trendu se pohybují i hodnoty T_{cc} , jejíž hodnoty také souvisí s pohyblivostí řetězců. Teplotu T_m byla naměřena u směsi PLA/MAPEG/TS530 a to 148,79 $^{\circ}C$, ale tato teplota byla jen o 1,23 $^{\circ}C$ vyšší, než u směsi PLA/MAPEG/H5, u které byla tato teplota nejnižší.



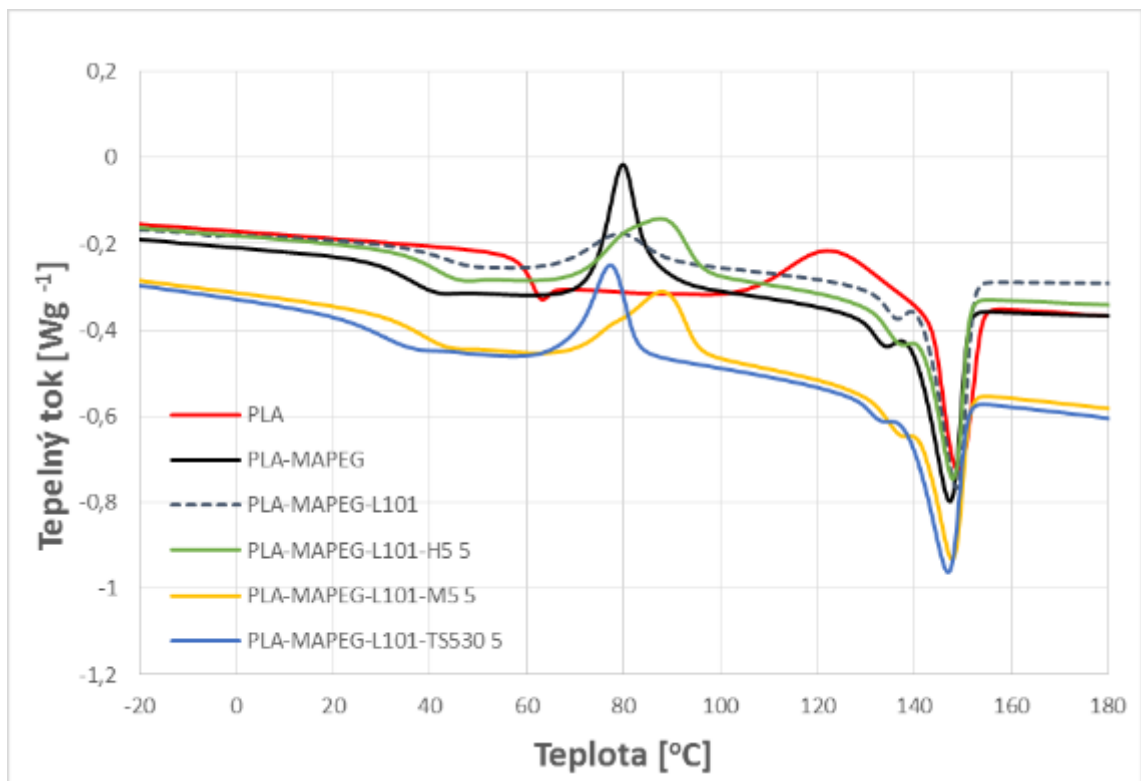
Obr. 43. DSC záznam směsí PLA/silika v plnění 5 %

Na Obr. 43. je vidět, že při koncentraci plniva 5 % je T_g u směsí PLA/silika téměř totožné s hodnotami pro materiál PLA/MAPEG. Rozdíly jsou však pozorovatelné u T_{cc} , kde nejnižší hodnota byla pozorována u PLA/MAPEG/TS530. Teploty T_m se pohybují v rozmezí 1 °C kolem 147 °C.

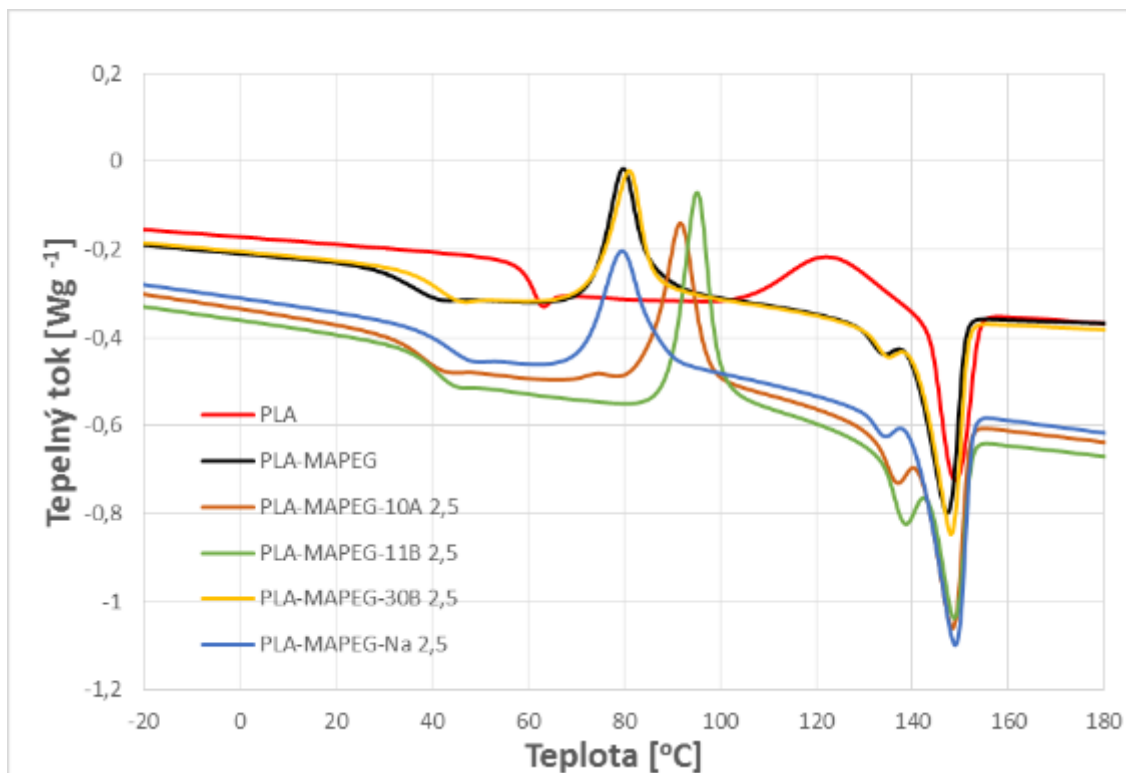
Na dalších dvou Obr. 44 a 45 jsou zachyceny směsí PLA/MAPEG/L101/silika s koncentrací 2,5 % a PLA/MAPEG/L101/silika 5 %. Ve všech záznamech je patrné snížení T_g o několik °C. I zde jsou vidět jen velmi malé rozdíly v teplotě T_m , Ta se pohybuje v rozmezí od 146,62 °C u směsi PLA/MAPEG/L101/H5 5 % po 147,78 °C u směsi PLA/MAPEG/L101M5 5%.



Obr. 44. DSC záznam směsí PLA/L101/silika 2,5 %



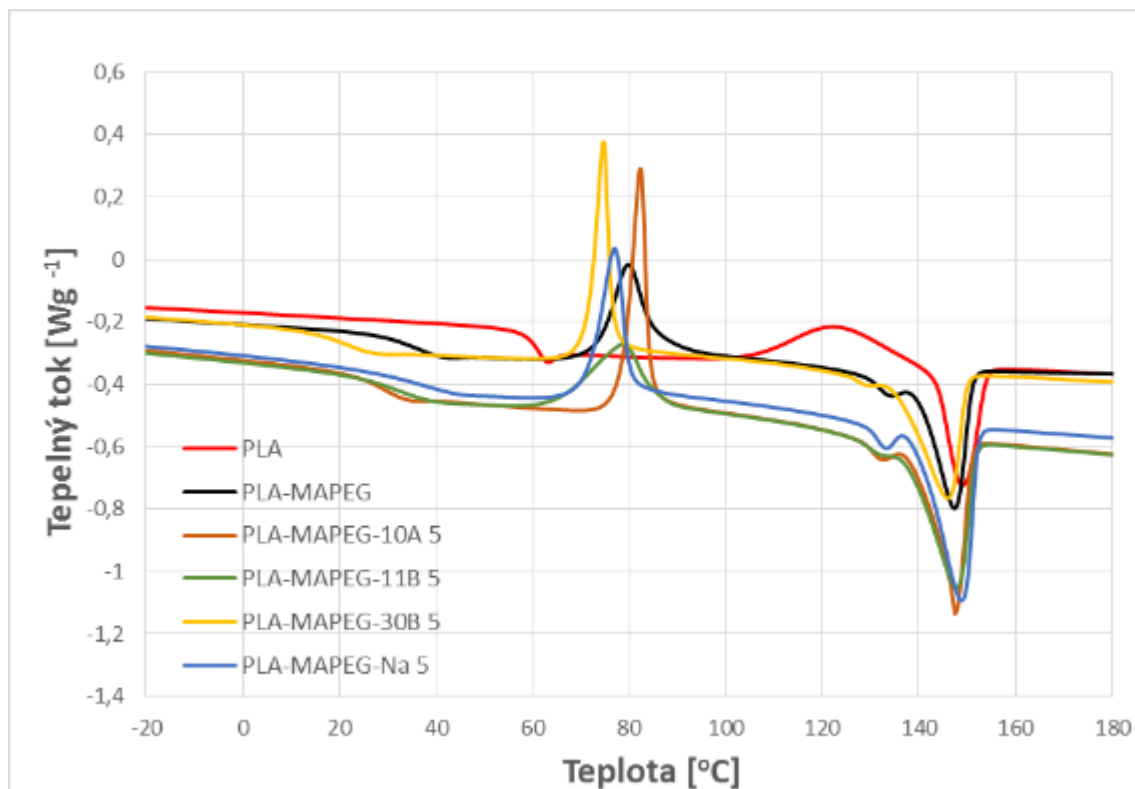
Obr. 45. DSC záznam směsí PLA/L101/silika 5 %



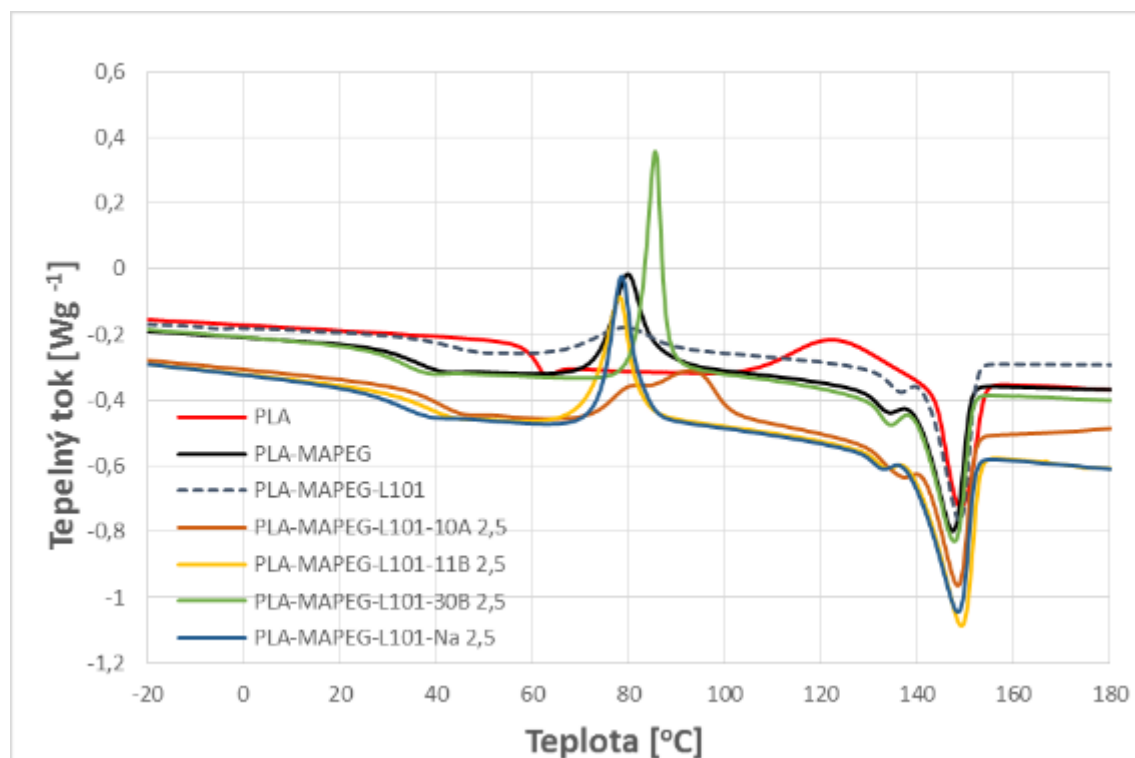
Obr. 46. DSC záznam smění PLA /Cloisit 2,5 %

Na posledních 4 obrázcích (Obr. 46-49) jsou vyhodnocení pro směsi PLA/MAPEG/Cloisite a PLA/MAPEG/L101/Cloisite. U prvního z nich (Obr. 46) je patrný nárůst T_g pro všechny materiály oproti PLA/MAPEG, když největší změna byla zachycena u PLA/MAPEG/Na+ 2,5% 42 $^{\circ}C$ a nejnižší u PLA/MAPEG/10A 36 $^{\circ}C$. T_{cc} je vzhledem k PLA/MAPEG posunulo k vyšším hodnotám. Nejvyšší T_m byla naměřena u směsi PLA/MAPEG/Na 2,5% a to 149,01 $^{\circ}C$. Nejnižší T_m byla naměřena u směsi PLA/MAPEG/30B 2,5 % a to 148,15 $^{\circ}C$.

Směsi PLA/MAPEG/Cloisite 5% jsou znázorněny na Obr. 49. Zde je naopak vidět po přidavku 5% plniva pokles T_g , když nejnižší hodnota byla změřena pro směs PLA/MAPEG/30B 5% 21 $^{\circ}C$ a nejvyšší opět pro PLA/MAPEG/Na+ 5% 36 $^{\circ}C$. I u parametru T_{cc} vykazuje nejnižší hodnotu směs PLA/MAPEG/30B 5%. U všech směsí klesla s T_g i T_m . Nejvyšší pokles byla zaznamenán u směsi PLA/MAPEG/30B 5 % a to na rovných 146 $^{\circ}C$. Tato teplota je také nejnižší zaznamenaná teplota T_m ze všech provedených měření v této práci.



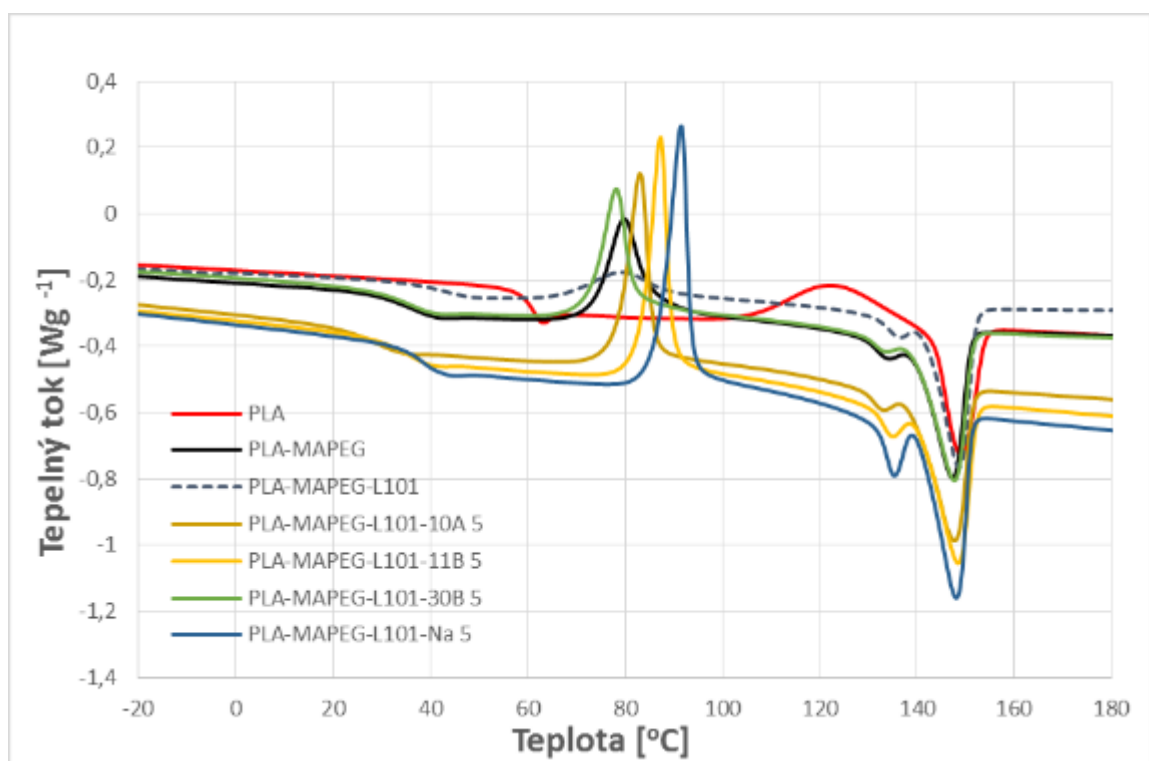
Obr. 47. DSC záznam směsí PLA s jíly v plnění 5 %



Obr. 48. DSC záznam směsí PLA/L101/jíly v plnění 2,5 %

V grafu na Obr. 48 jsou záznamy DSC pro směsi PLA/MAPEG/L101/Cloisite 2,5 %. Nejvyšší hodnoty T_g bylo zaznamenáno u směsi PLA/MAPEG/L101/10A a to 39,35 °C. Nejvyšší hodnotu T_{cc} jsme zaznamenali u směsi PLA/MAPEG/L101/11B a to 95,49 °C.

Na posledním grafu (Obr. 49) jsou zachyceny data pro směsi PLA/MAPEG/L101/Cloisite 5%. Nejvyšší hodnoty T_g dosáhla směs PLA/MAPEG/L101/Na+ a to 37,44°C. Nejnižší hodnota byla naopak pozorována pro směs PLA/MAPEG/L101/Na+ a to 27°C. Hodnoty T_{cc} kopírují výsledky T_g , když nejvyšší hodnota byla zaznamenána pro PLA/MAPEG/L101/Na+ 5% a nejnižší PLA/MAPEG/L101/30B 5%. Nejvyšší T_m byla naměřena u směsi PLA/MAPEG/L101/11B 5%.



Obr. 49. DSC záznam směsi PLA s L101 a jíly v plnění 5 %

Krystalinita byla vypočítaná podle následujícího vzorce, kde 93,4 J/g je H_m 100% krystalického PLLA

$$X_c = \frac{H_m - H_{c_c}}{93,4} * 100$$

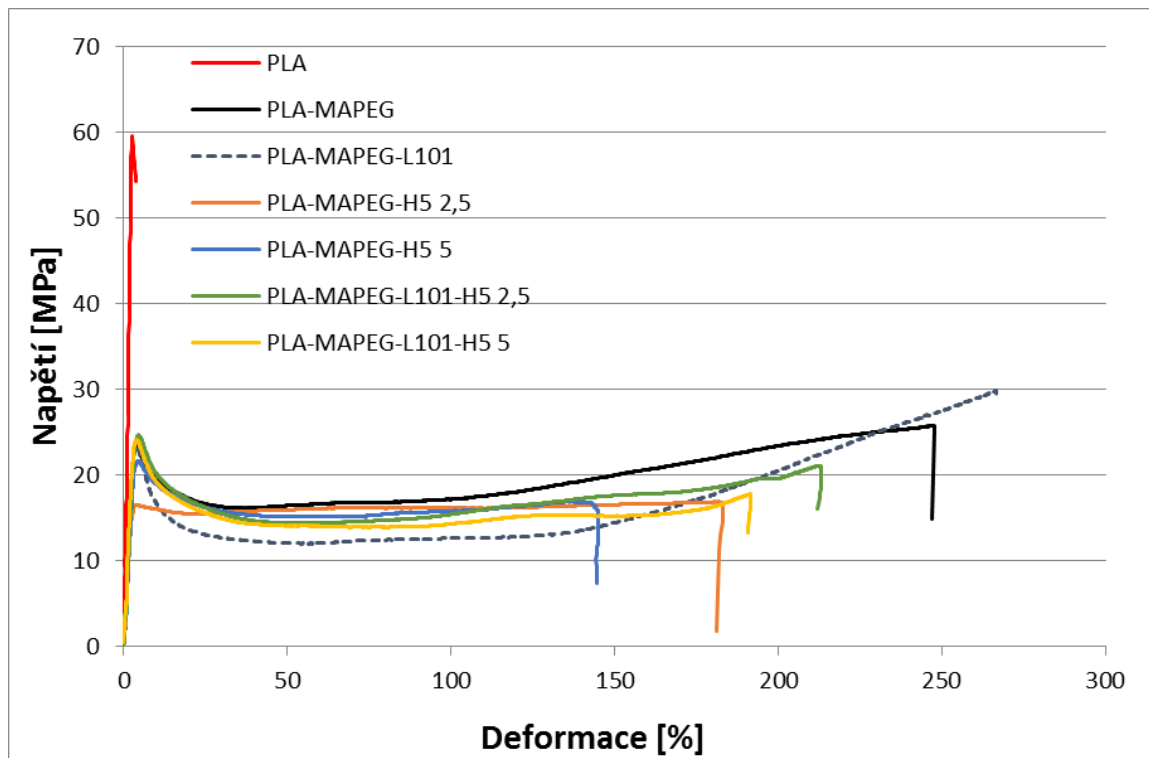
Hodnoty krystalinity jsou uvedeny v Tab. 6. Nejvyšší krystalinitu jsme zaznamenali u směsi PLA-MAPEG-TS530 2,5 % a to 19,15 %. Procentuelní zvýšení oproti čistému PLA činilo 962,3 %.

Tab. 6. Naměřené hodnoty tepelných vlastností modifikovaných směsí PLA

	Tg [°C]	Tcc [°C]	Hcc [J/g]	Tm [°C]	Hm [J/g]	Xc [%]
PLA	59,94	122,41	13,88	149	15,74	1,99
PLA-MAPEG	35,4	79,83	16,76	147,34	24,89	8,70
PLA-MAPEG-L101	42,03	79,44	6,16	148,68	22,15	17,12
PLA-MAPEG- H5 2,5 %	38,53	89,27	21,87	147,66	23,51	1,76
PLA-MAPEG- H5 5 %	34,76	86,78	19,72	147,07	23,11	3,63
PLA-MAPEG-L101-H5 2,5 %	33,8	86,27	20,43	147,14	23,54	3,33
PLA-MAPEG-L101- H5 5 %	32,19	83,97	20,55	146,62	22,75	2,36
PLA-MAPEG-M5 2,5 %	38,2	83,42	15,34	147,79	23,52	8,76
PLA-MAPEG-M5 5 %	40,51	90,18	15,91	148,02	21,77	6,27
PLA-MAPEG-L101-M5 2,5 %	34,55	81,41	13,11	147,14	23,07	10,66
PLA-MAPEG-L101-M5 5 %	36,6	87,89	13,72	147,78	22,27	9,15
PLA-MAPEG-TS530 2,5 %	50,04	86,35	4,06	148,79	21,95	19,15
PLA-MAPEG-TS530 5 %	34,27	73,2	5,05	147,08	20,97	17,04
PLA-MAPEG-L101-TS530 2,5 %	28,92	76,1	12,34	146,96	18,99	7,12
PLA-MAPEG-L101-TS530 5 %	29,65	77,25	13,26	146,95	20,59	7,85
PLA-MAPEG-10A 2,5 %	36,47	91,62	19,13	148,43	25,34	6,65
PLA-MAPEG-10A 5 %	27,66	82,28	20,34	147,48	24,69	4,66
PLA-MAPEG-L101-10A 2,5 %	39,35	93,05	16,68	148,51	24,71	8,60
PLA-MAPEG-L101-10A 5 %	27,47	83,04	18,86	147,72	24,15	5,66
PLA-MAPEG-11B 2,5 %	38,6	95,49	23,67	148,32	26,27	2,78
PLA-MAPEG-11B 5 %	32,24	78,92	16,17	147,77	26,44	11,00
PLA-MAPEG-L101-11B 2,5 %	36,16	78,14	17,84	149,17	29,73	12,73
PLA-MAPEG-L101-11B 5 %	33,98	87,25	20,76	148,4	25,33	4,89
PLA-MAPEG-30B 2,5 %	40,05	80,99	16,04	148,15	24,09	8,62
PLA-MAPEG-30B 5 %	21,03	74,63	17,6	146	21,68	4,37
PLA-MAPEG-L101-30B 2,5 %	31,46	85,46	18,65	147,65	22,79	4,31
PLA-MAPEG-L101-30B 5 %	35,07	78,19	16,5	147,82	24,01	8,04
PLA-MAPEG-Na 2,5 %	42,33	79,59	18,73	149,01	27,98	9,90
PLA-MAPEG- Na 5 %	36,37	77,01	21,47	148,86	31,12	10,33
PLA-MAPEG-L101-Na 2,5 %	31,87	78,49	21,27	148,47	26,56	5,66
PLA-MAPEG-L101-Na 5 %	37,44	91,58	28,84	148,07	30	1,24

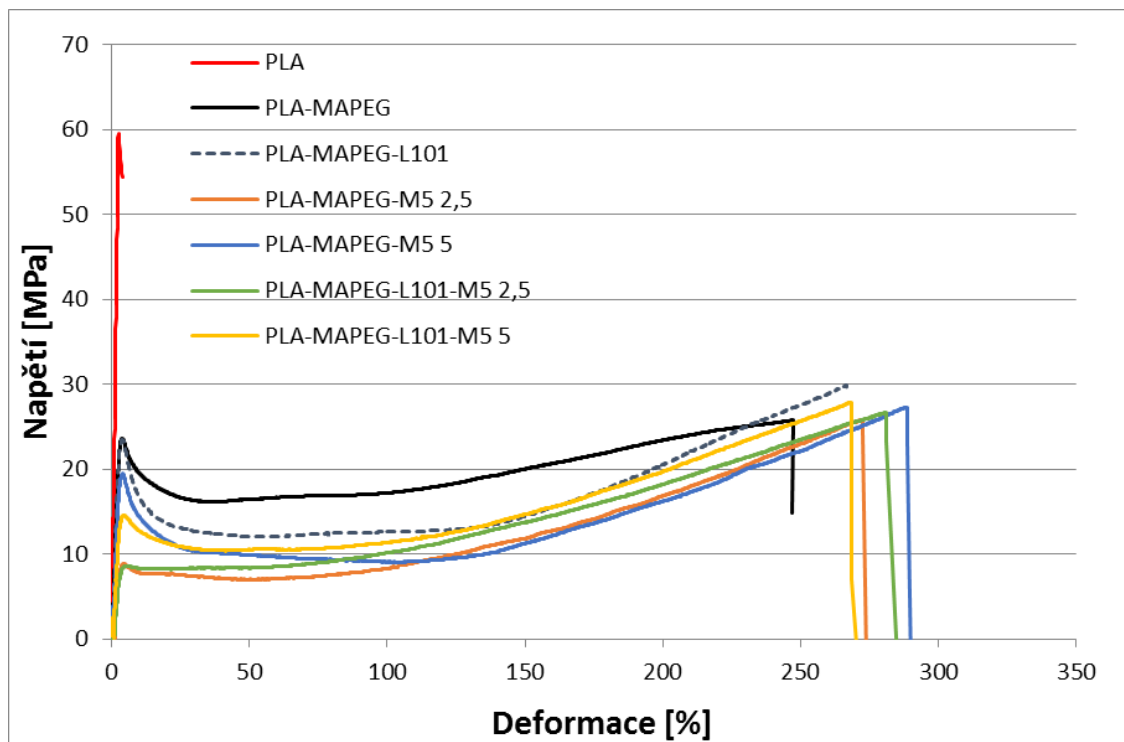
6.2 Tahové zkoušky

Tahová zkouška se řadí mezi základní metody sloužící k hodnocení mechanických vlastností materiálů. Na parametrech získaných z tahových zkoušek připravených materiálů je vidět velký posun k mnohem lepší tažnosti většiny směsí, ale samozřejmě na úkor pevnosti v tahu, která je samozřejmě u čistého PLA největší. Ke zlepšení tažnosti došlo už přidáním změkčovadla MAPEG a dále přidáním aditiva L101. Naopak některá plniva tuto tažnost trochu zhoršila.



Obr. 50. Tahové křivky směsí PLA a plnivem H5

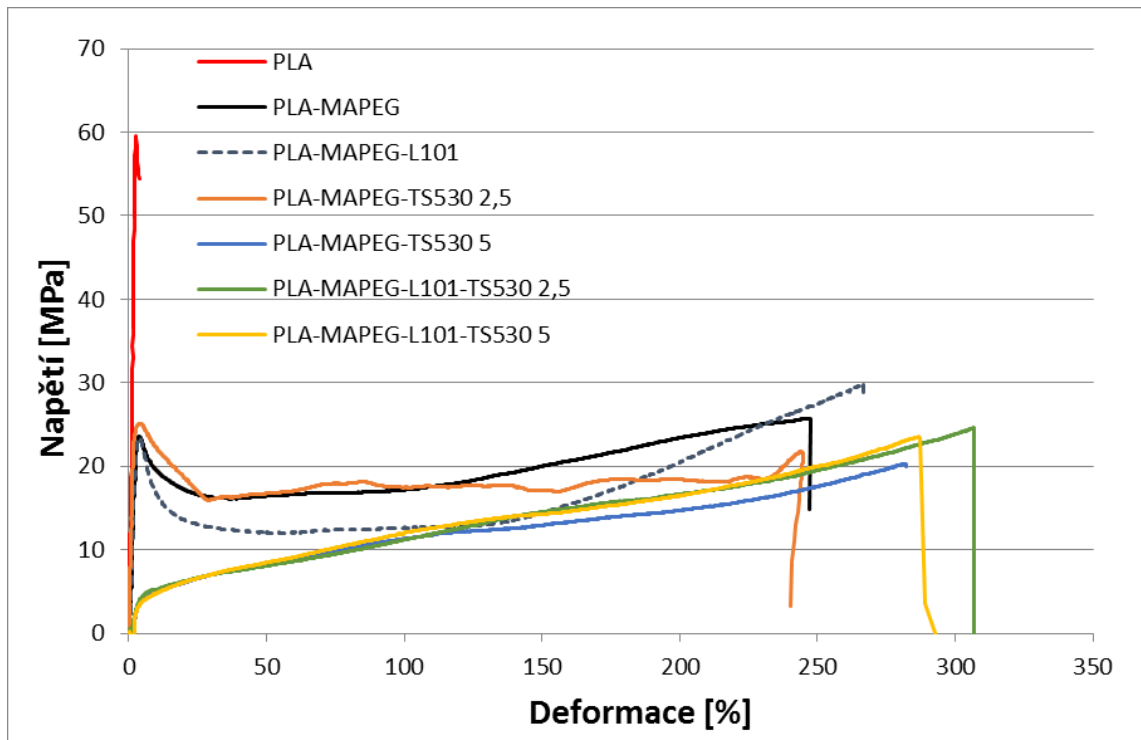
Na Obr. 50. jsou znázorněny tahové křivky směsí PLA s plnivem H5 a je zřejmé, že plnivo směs ztužuje a hodnoty deformace klesají s množstvím plniva. Přídavek L101 deformace zvětšuje. Tady je možný vliv a samosíťování nanosilik. [40]



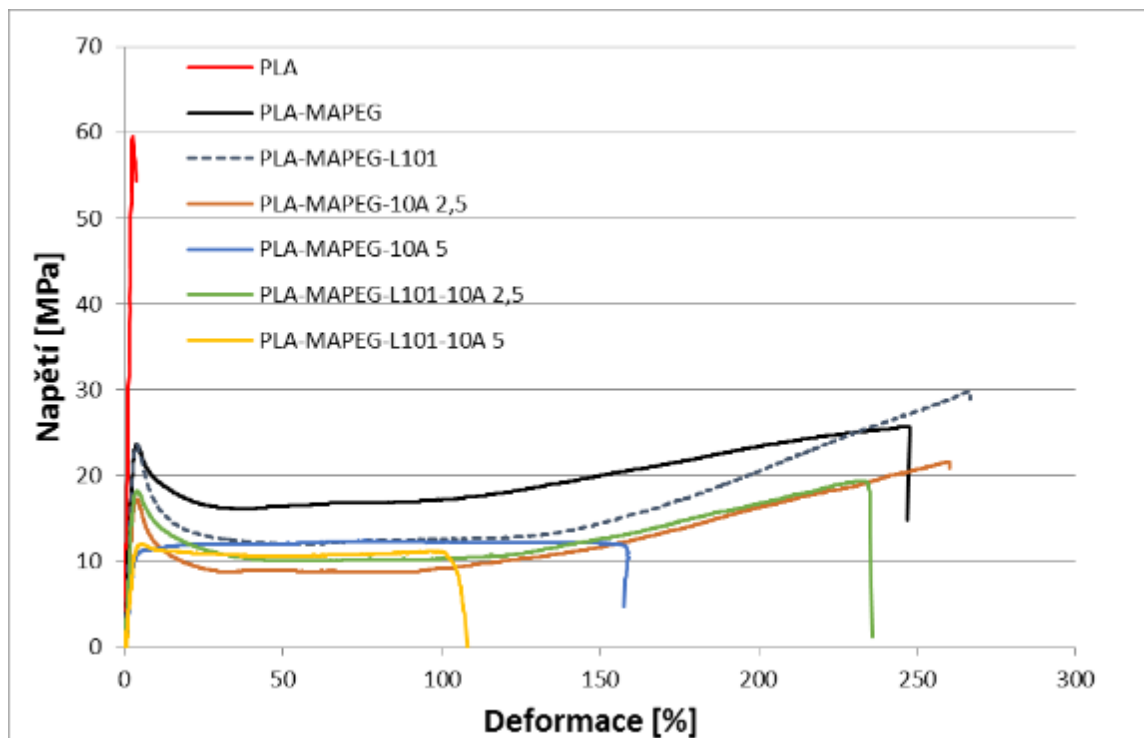
Obr. 51. Tahové křivky směsi PLA s plnivem M5

Na Obr. 51. jsou záznamy tahové zkoušky směsi PLA a plniva M5. V případě tohoto plniva všechny křivky vykazují stejný trend a dosahují hodnot pohybujících se nad hodnotami směsi PLA-MAPEG a PLA-MAPEG-L101. Toto plnivo společně se změkčovadlem a síťovacím činidlem má pozitivní vliv na tažnost, když pevnosti v tahu zůstávají přibližně na hodnotách PLA/MAPEG/L101.

Na dalším Obr. 52. jsou zobrazeny tahové křivky směsi PLA s plnivem TS530 a to vykazuje o něco lepší tažnost, než materiál H5 a má i o něco vyšší pevnost v tahu. Toto může být dáno modifikací plniva TS530 a jeho menší plochou povrchu částic oproti H5.



Obr. 52. Tahové křivky směsi PLA s plnivem TS530

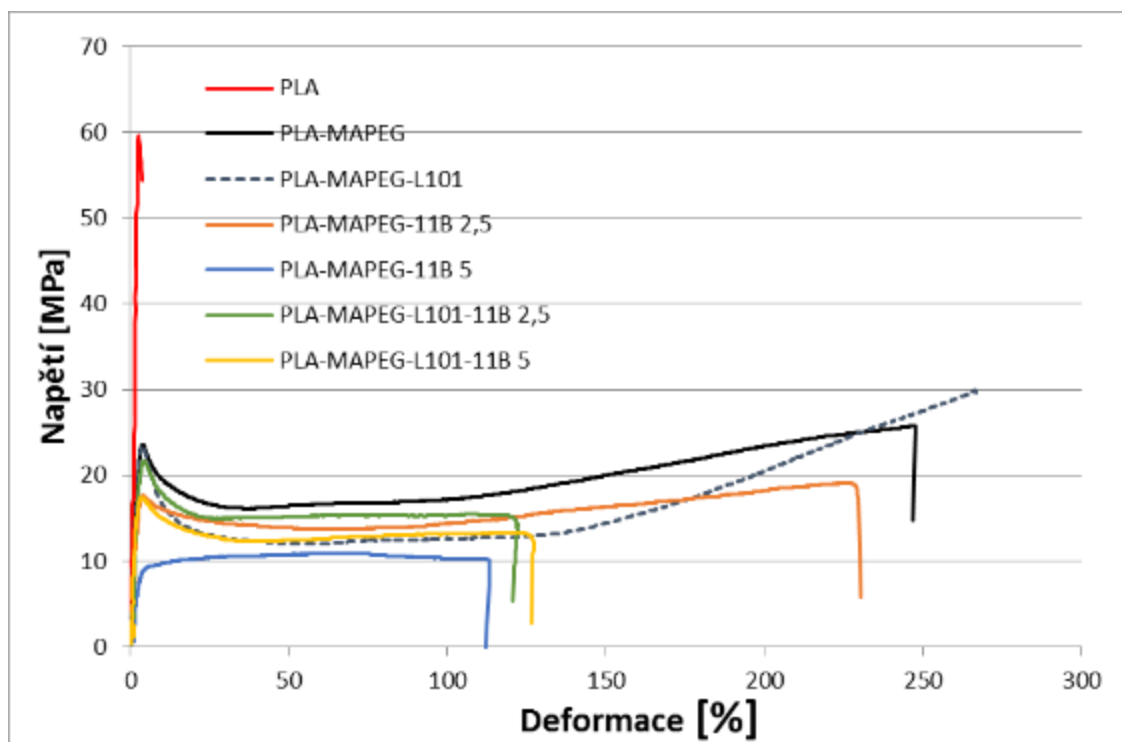


Obr. 53. Tahové křivky směsi PLA s plnivem 10A

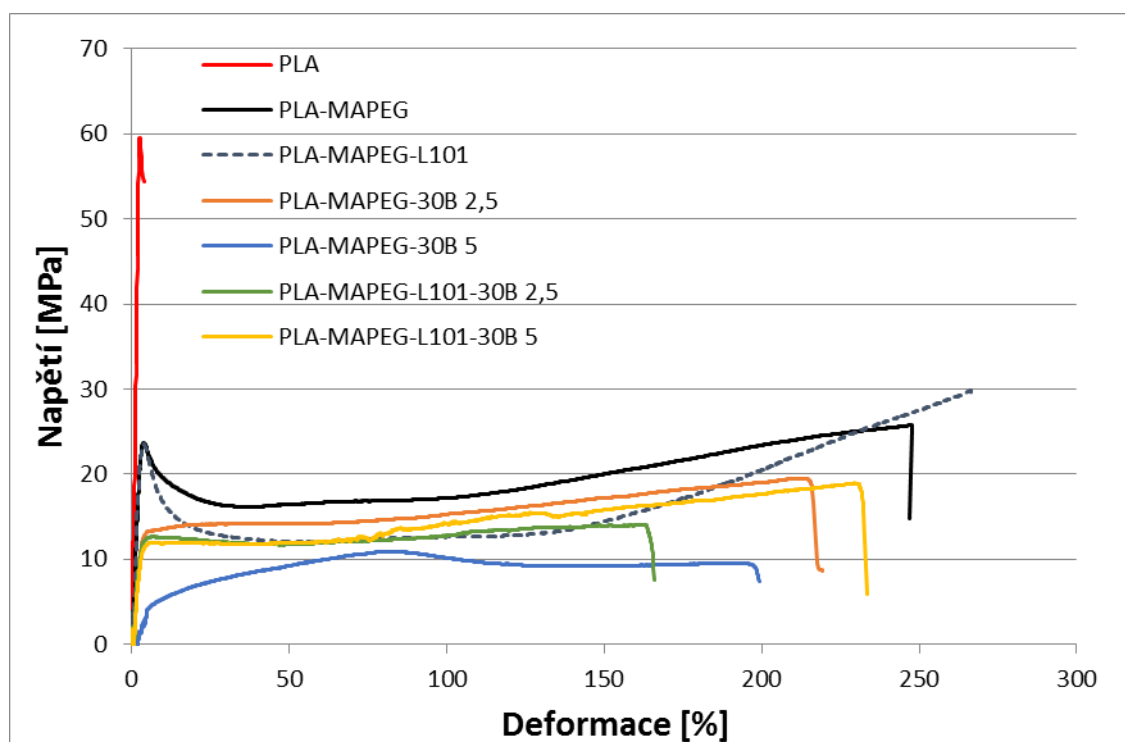
Na Obr. 53. jsou tahové křivky směsí PLA s plnivem 10A. Stejně jako u plniva H5 s vyšším plněním klesá tažnost i s pevností. V případě směsi PLA/MAPEG/L101/10A 5 % až na polovinu hodnoty oproti směsi s plněním 2,5 %. Tento jev by mohl souviset s případnou exfoliací plniva v polymerní matrici, kterou je však nutno potvrdit metodami XRD a TEM. V případě DSC bychom v tomto případě očekávali zvýšení T_g to, ale pozorováno nebylo, došlo však ke zvýšení T_{cc} , které jak již bylo výše je také ovlivněné mobilitou řetězců.

U směsí PLA s plnivem 11B je na Obr. 54. vidět, že nejlepší výsledek vykazuje směs PLA/MAPEG/11B 2,5 % u dalších dochází k podstatnému zhoršení tažnosti i pevnosti oproti směsi PLA/MAPEG a PLA/MAPEG/L101. Vliv u směsí PLA/MAPEG/L101/11B je však mnohem menší ve srovnání s materiály PLA/MAPEG/11B. Stejně jako cloisite 10A i cloisite 11B ve vyšší koncentraci směs ztužuje.

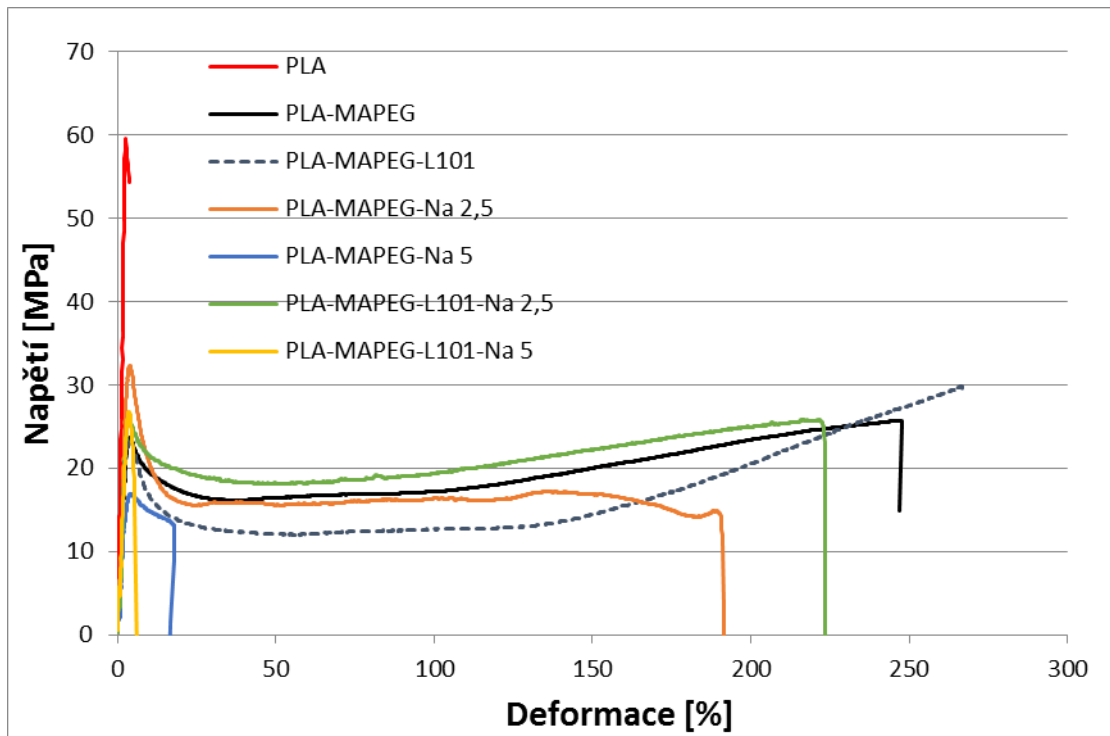
Na dalším Obr. 55. jsou tahové křivky směsí PLA s plnivem 30B, na kterém je vidět, že 5ejlepší tažnost a dobrá pevnost je u směsi PLA/MAPEG/L101/30B 5 % a naopak u směsi PLA/MAPEG/L101/30B 2,5 % je tažnost nejhorší. Nejhorší pevnost v tahu vykazuje z této série směs PLA-MAPEG-30B 5 %.



Obr. 54. Tahové křivky směsi PLA s plnivem 11B



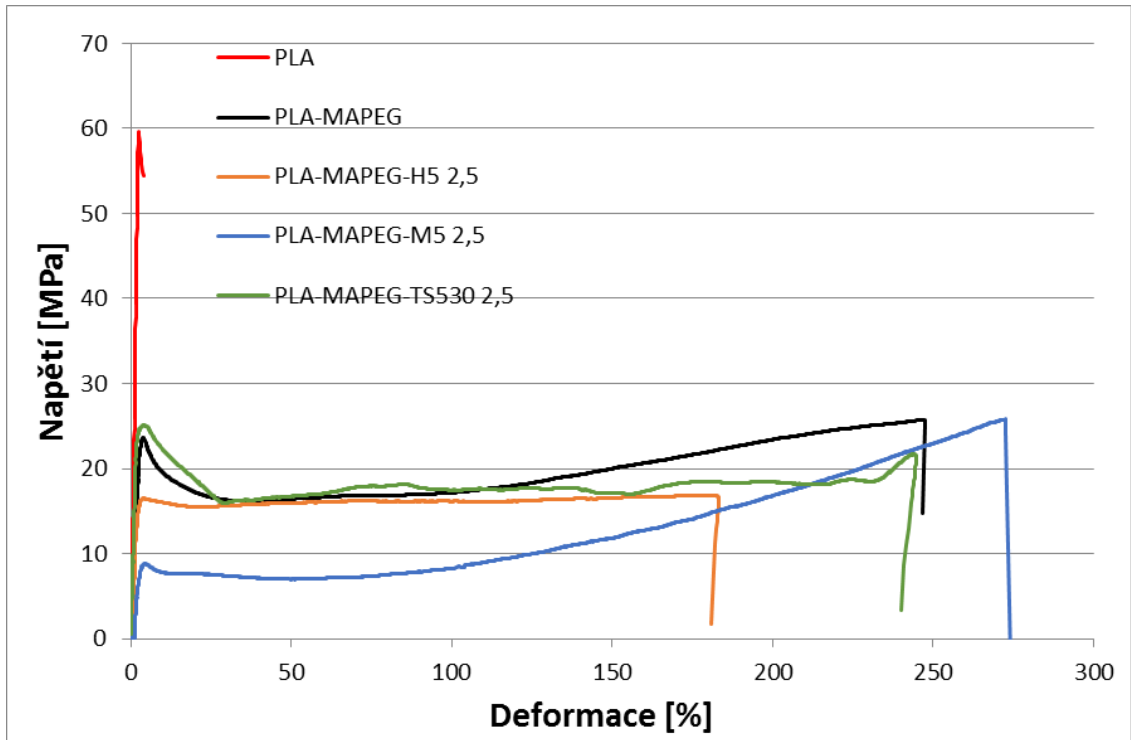
Obr. 55. Tahové křivky směsi PLA s plnivem 30B



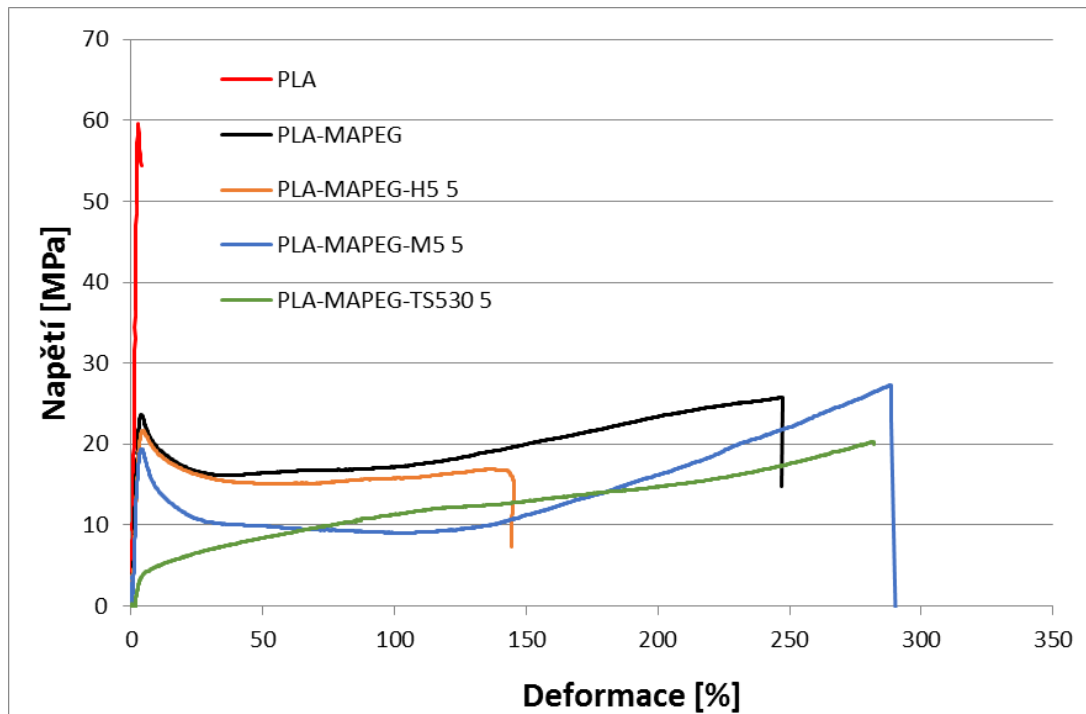
Obr. 56. Tahové křivky směsí PLA s plnivem Na

Na Obr. 56. jsou tahové křivky směsí PLA s plnivem Na a tady jsou vidět velké rozdíly v tažnosti a pevnosti v závislosti na koncentraci plniva. Směsi s koncentrací plniva 5 % mají velmi špatnou tažnost, směs PLA-MAPEG-L101-Na má tažnost téměř na úrovni čistého PLA. Roli zde mohou hrát aglomeráty plniva, které vedou k poruše materiálu a také horší mezifázová adheze plniva v polymerní matrici. V korelaci bylo zaznamenáno zvýšení T_g u směsí PLA/MAPEG/Na+. U směsí PLA/MAPEG/L101/Na+ byl pozorován velmi nepatrný pokles tohoto parametru.

Pro přehlednost jsou opět zobrazeny v následujících Obr. 57-64 materiály podle typu a koncentrace použitého plniva.



Obr. 57. Tahové křivky směsí PLA/silika s plněním 2,5 %

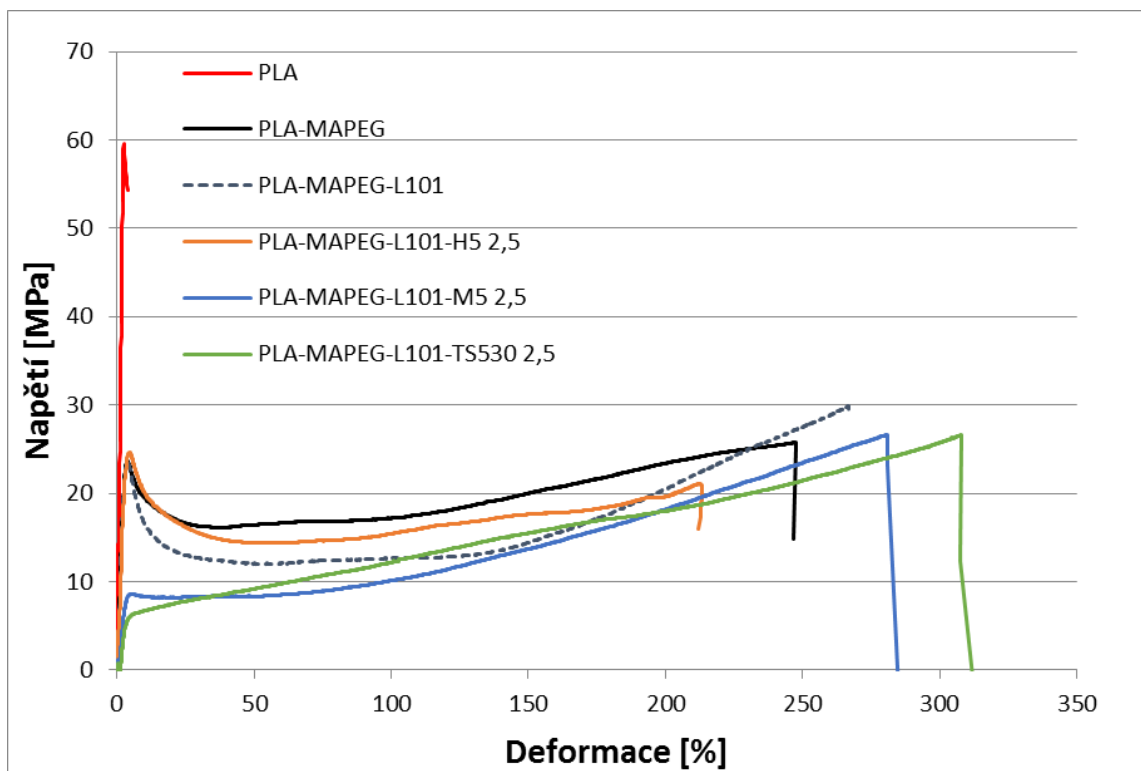


Obr. 58. Tahové křivky směsí PLA/silika s plněním 5 %

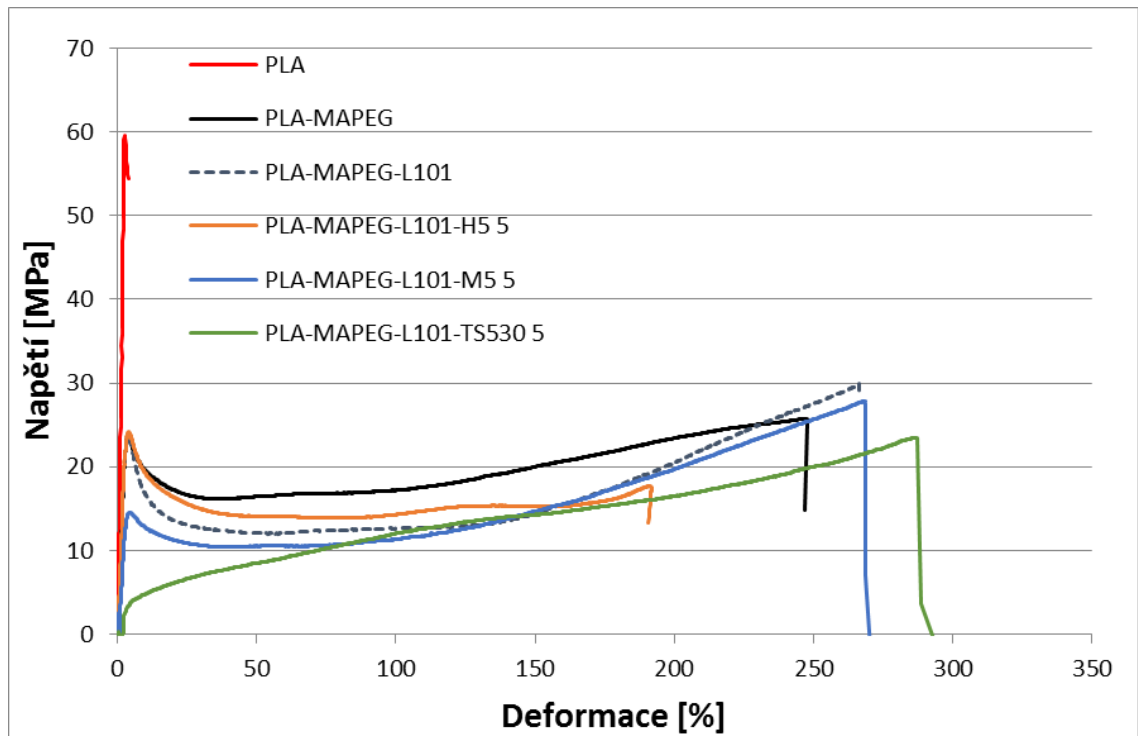
U směsí obsahujících siliku PLA/MAPEG/silika v koncentraci 2,5 % a 5 % nejlepší parametry v tahu vykazuje směs s M5, která má jak nejlepší tažnost tak i pevnost vzhledem k PLA/MAPEG viz. Obr. 57 a 58, Tab. 7.

Na Obr. 59a 60 jsou tahové křivky směsí PLA/MAPEG/L10/silika v koncentraci 2,5 % a 5%. Zde vykazuje nejvyšší tažnost směs s TS530, což může souviset s reakcí mezi modifikovaným plnivem TS530 a L101.

U směsí obsahující siliku je vidět, že některé plniva dokáží zlepšit tažnost oproti materiálům bez plniv.

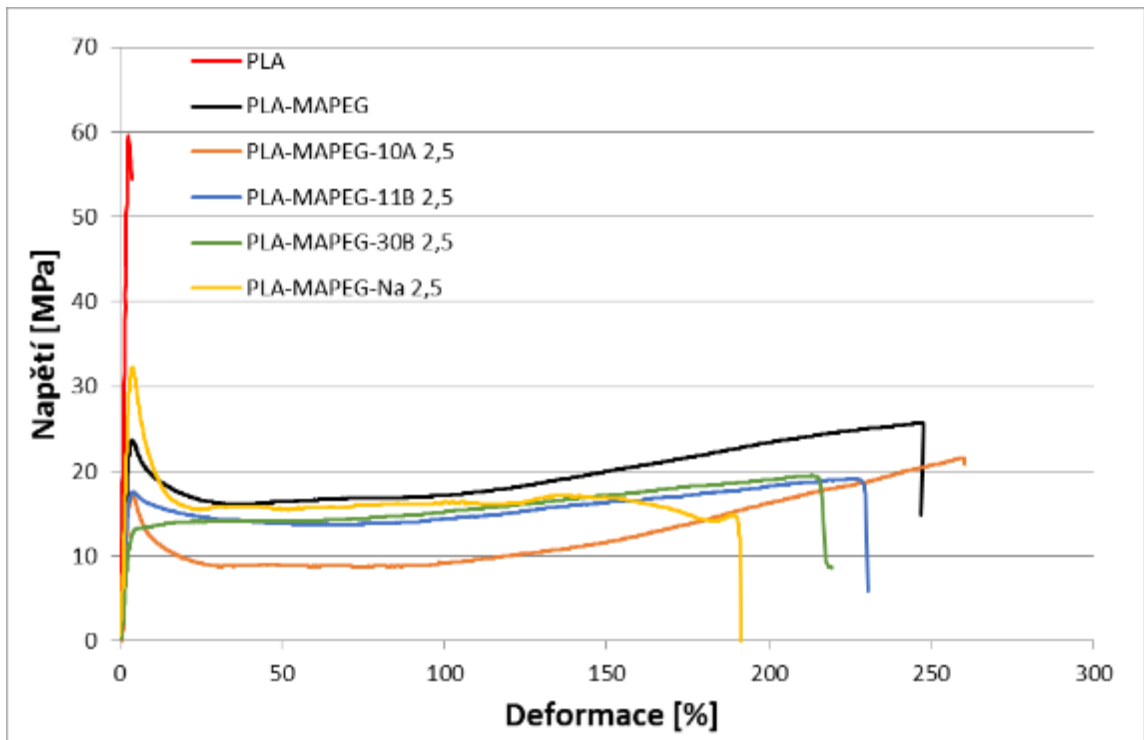


Obr. 59. Tahové křivky směsí PLA/MAPEG/L101/silika s plněním 2,5 %

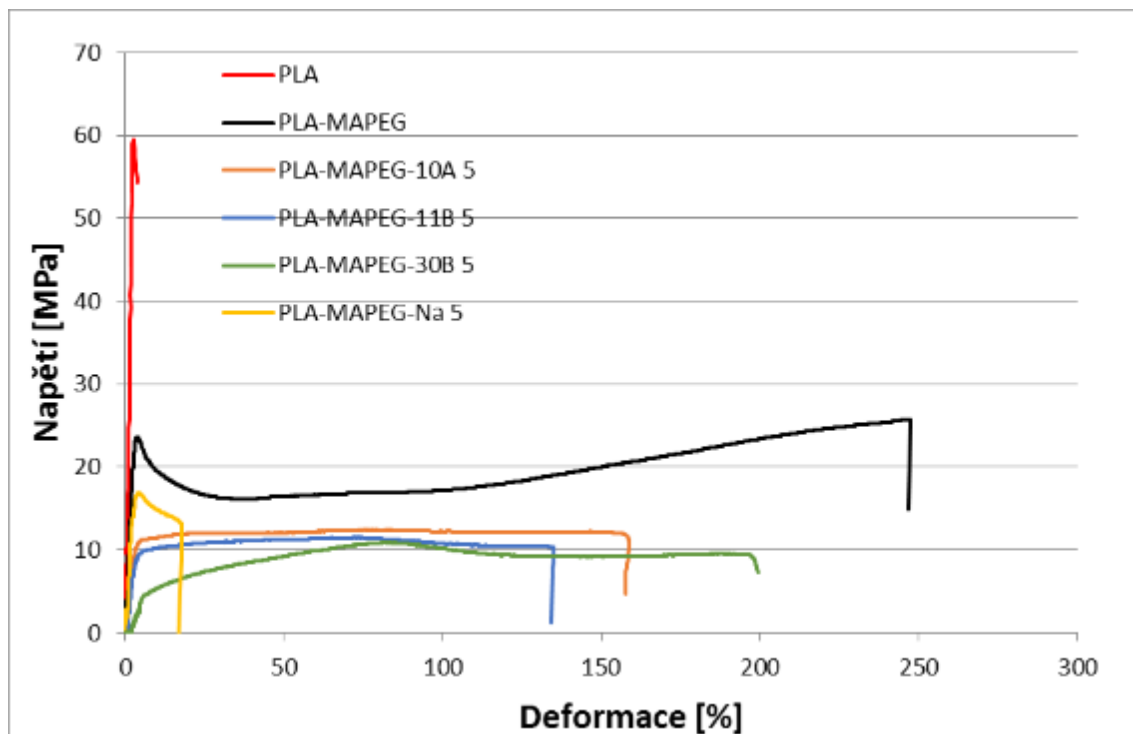


Obr. 60. Tahové křivky směsí PLA/MAPEG/L101/silika s plněním 5 %

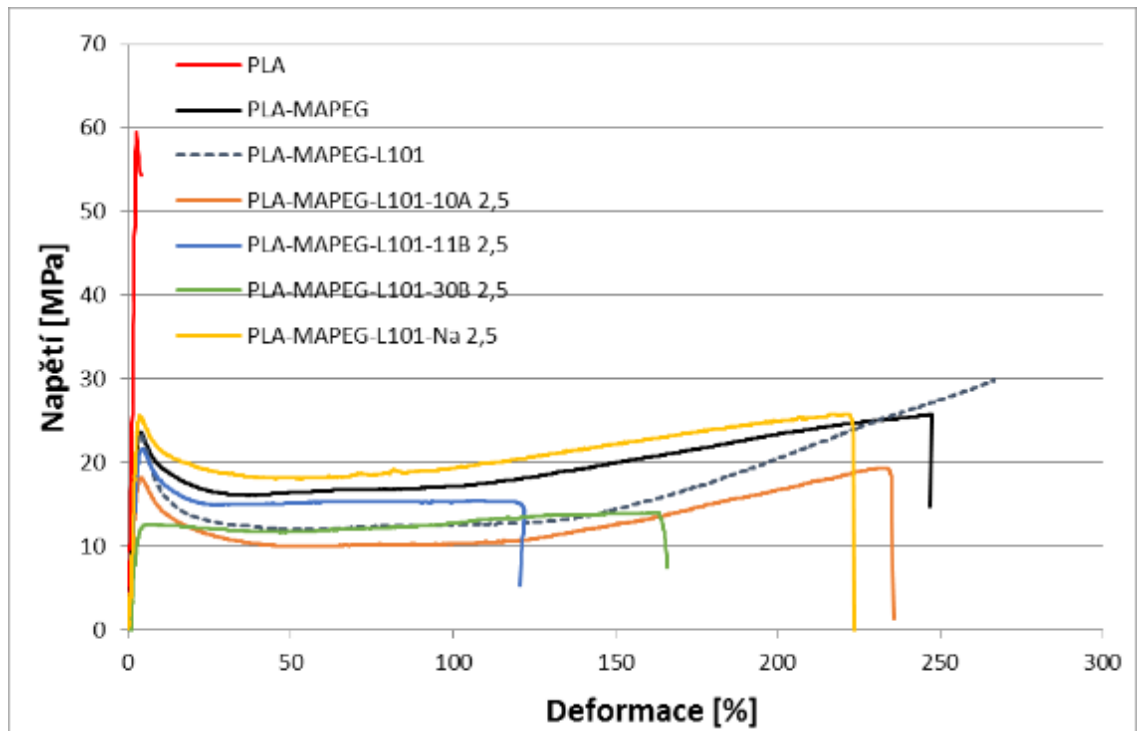
Na následujícím Obr. 61. jsou k porovnání tahové křivky směsí s jíly s plněním 2,5 % a tady má nejvyšší tažnost směs s plnivem 10A a nejhorší výsledek vykazuje směs s Na. Při plnění 5 % se tažnosti zhoršily, jak můžeme vidět na Obr. 62. Nejvyšší vykazuje směs s plnivem 30B a velmi špatnou tažnost má, jak už bylo zmíněno směs s plnivem Na.



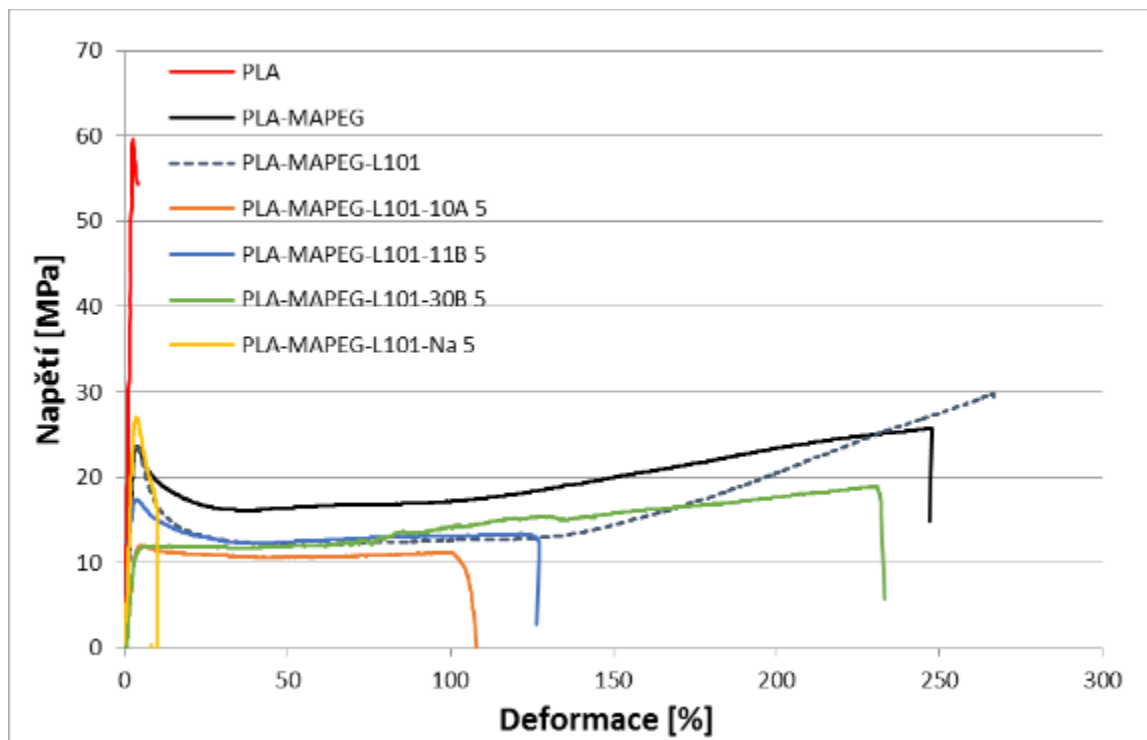
Obr. 61. Tahové křivky směsí PLA/jíly 2,5 %



Obr. 62. Tahové křivky směsí PLA s jíly s plněním 5 %



Obr. 63. Tahové křivky směsí PLA s L101 a jíly s plněním 2,5 %

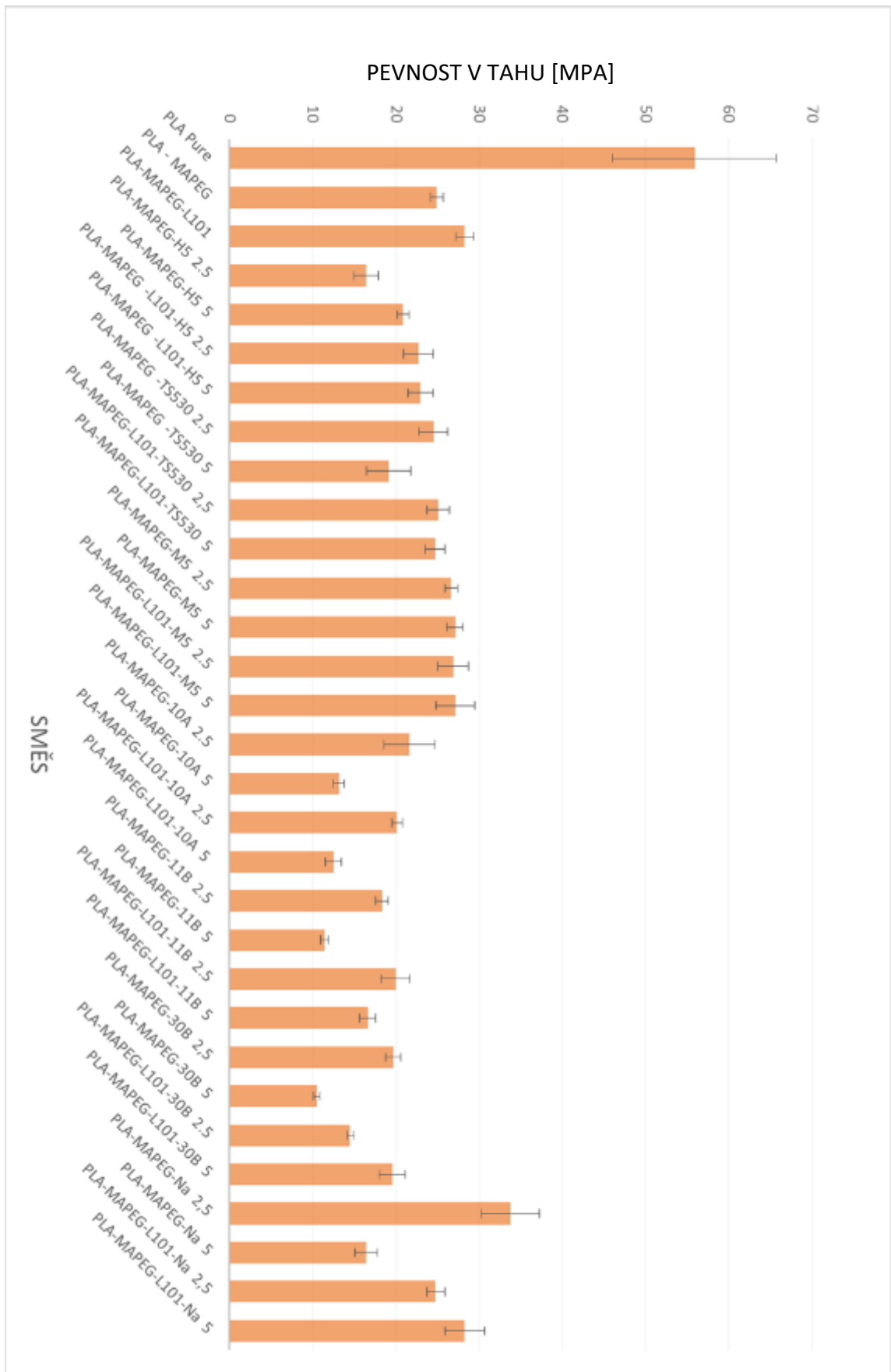


Obr. 64. Tahové křivky směsí PLA s L101 a jíly s plněním 5 %

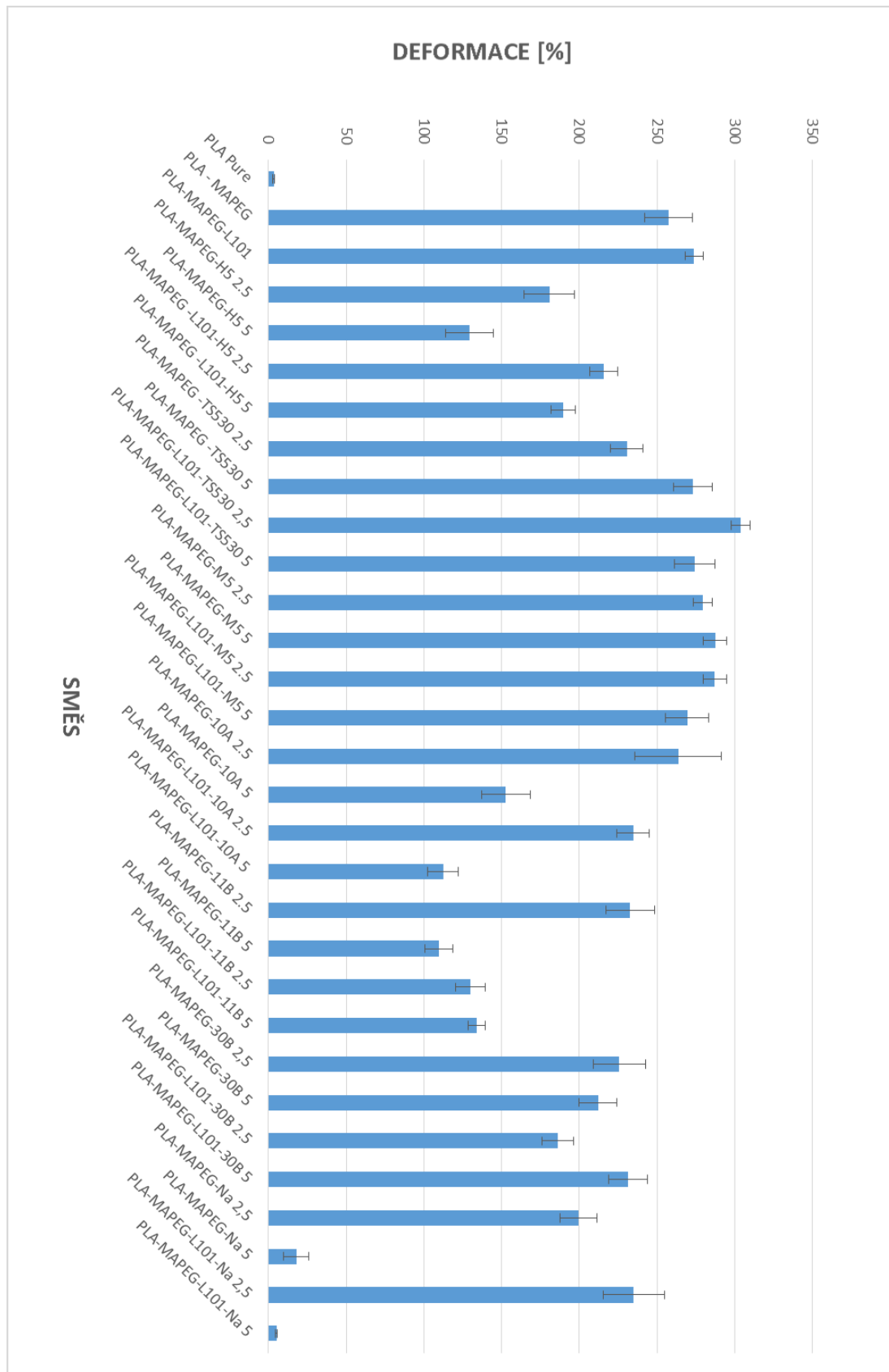
Na Obr. 63 a 64. jsou tahové křivky směsí s PLA/MAPEG/L101/Cloisit v koncentraci 2,5 % a 5%. Na prvním obrázku vidíme, že nejlepších výsledků dosáhly směsi s 10A a Na,

další dvě mají tažnost daleko horší. V případě plnění 5% má nejlepší tažnost směs s cloisitem 30B. Nejhorší je, jak už bylo zmíněno směs s cloisitem Na.

Pevnosti všech testovaných materiálů jsou až na výjimky velmi podobné a nepřekračují hranici 30 MPa. Velký rozdíl je však v tažnosti v závislosti jak na zvoleném materiálu, tak na jeho koncentraci ve směsi. Pro celkový pohled na všechny směsi jsou data pevnosti v tahu a tažnosti při přetržení zanesena do grafu v Obr. 65, 66 a Tab. 7.



Obr. 65. Porovnání pevnosti v tahu modifikovaných PLA směsí



Obr. 66. Porovnání deformací modifikovaných PLA směsí

Tab. 7. Porovnání mechanických vlastností modifikovaných směsí PLA

Směs	σ [MPa]	sm. odchylka σ [MPa]	ε [%]	sm. odchylka ε [%]
PLA	55,88	9,83	3,42	0,56
PLA-MAPEG	24,89	0,79	257,38	15,31
PLA-MAPEG-L101	28,25	1,07	273,88	6,01
PLA-MAPEG- H5 2,5 %	16,43	1,46	180,62	16,35
PLA-MAPEG- H5 5 %	20,83	0,73	129,19	15,31
PLA.MAPEG-L101-H5 2,5 %	22,69	1,75	215,46	9,07
PLA.MAPEG-L101- H5 5 %	22,95	1,52	189,58	7,86
PLA-MAPEG-M5 2,5 %	26,63	0,72	279,42	6,15
PLA-MAPEG-M5 5 %	27,10	0,95	287,33	7,48
PLA-MAPEG-L101-M5 2,5 %	26,86	1,87	287,17	7,55
PLA-MAPEG-L101-M5 5 %	27,13	2,28	269,42	14,02
PLA-MAPEG-TS530 2,5 %	24,51	1,73	230,44	10,44
PLA-MAPEG-TS530 5 %	19,12	2,64	273,13	12,58
PLA-MAPEG-L101-TS530 2,5 %	25,10	1,35	303,79	6,33
PLA-MAPEG-L101-TS530 5 %	24,72	1,19	274,21	12,77
PLA-MAPEG-10A 2,5 %	21,62	3,06	263,54	27,97
PLA-MAPEG-10A 5 %	13,12	0,64	152,50	15,64
PLA-MAPEG-L101-10A 2,5 %	20,13	0,68	234,58	10,26
PLA-MAPEG-L101-10A 5 %	12,49	0,95	112,25	10,03
PLA-MAPEG-11B 2,5 %	18,33	0,74	232,54	15,58
PLA-MAPEG-11B 5 %	11,42	0,46	109,67	9,08
PLA-MAPEG-L101-11B 2,5 %	19,97	1,72	129,98	9,47
PLA-MAPEG-L101-11B 5 %	16,60	0,98	134,00	5,52
PLA-MAPEG-30B 2,5 %	19,63	0,94	225,79	16,80
PLA-MAPEG-30B 5 %	10,49	0,36	212,04	12,08
PLA-MAPEG-L101-30B 2,5 %	14,50	0,45	186,07	10,07
PLA-MAPEG-L101-30B 5 %	19,57	1,59	231,33	12,37
PLA-MAPEG-Na 2,5 %	33,71	3,52	199,50	11,67
PLA-MAPEG- Na 5 %	16,42	1,37	17,71	8,06
PLA-MAPEG-L101-Na 2,5 %	24,78	1,08	235,00	19,18
PLA-MAPEG-L101-Na 5 %	28,25	2,38	5,13	0,53

6.3 GPC

Gelová plynová chromatografie patří mezi základní techniky umožňující určit distribuci molekulárních hmotností polymerních látek. Podmínky měření viz. kap. 4.3.3

V Tab. 8 a 9 jsou zobrazeny data získaná pomocí GPC, jejichž podrobný záznam je v příloze 1 První maximum na křivce odpovídá matici PLA. Druhé maximum pak souvisí se změkčovadlem MAPEG.

Tab. 8. Porovnání molekulových hmotností jednotlivých směsí, 1. pík

Směs ₁	Mn ₁ [g/mol] *10 ⁴	Mw ₁ [g/mol] *10 ⁴	Disperzita ₁ [-]
PLA pure	9,64	19,39	2,01
PLA-MAPEG 80-20	8,68	16,91	1,95
PLA-MAPEG-L101	9,34	23,18	2,48
PLA-MAPEG-H5 2,5	8,33	16,01	1,92
PLA-MAPEG-H5 5	9,83	17,72	1,80
PLA.MAPEG-L101-H5 2,5	8,49	33,87	3,99
PLA.MAPEG-L101-H5 5	8,80	23,35	2,65
PLA-MAPEG-30B 2,5	8,71	17,88	2,05
PLA-MAPEG-30B 5	6,07	17,63	1,94
PLA.MAPEG-L101-30B 2,5	7,00	15,00	2,14
PLA-MAPEG-L101-30B 5	9,02	26,83	2,97

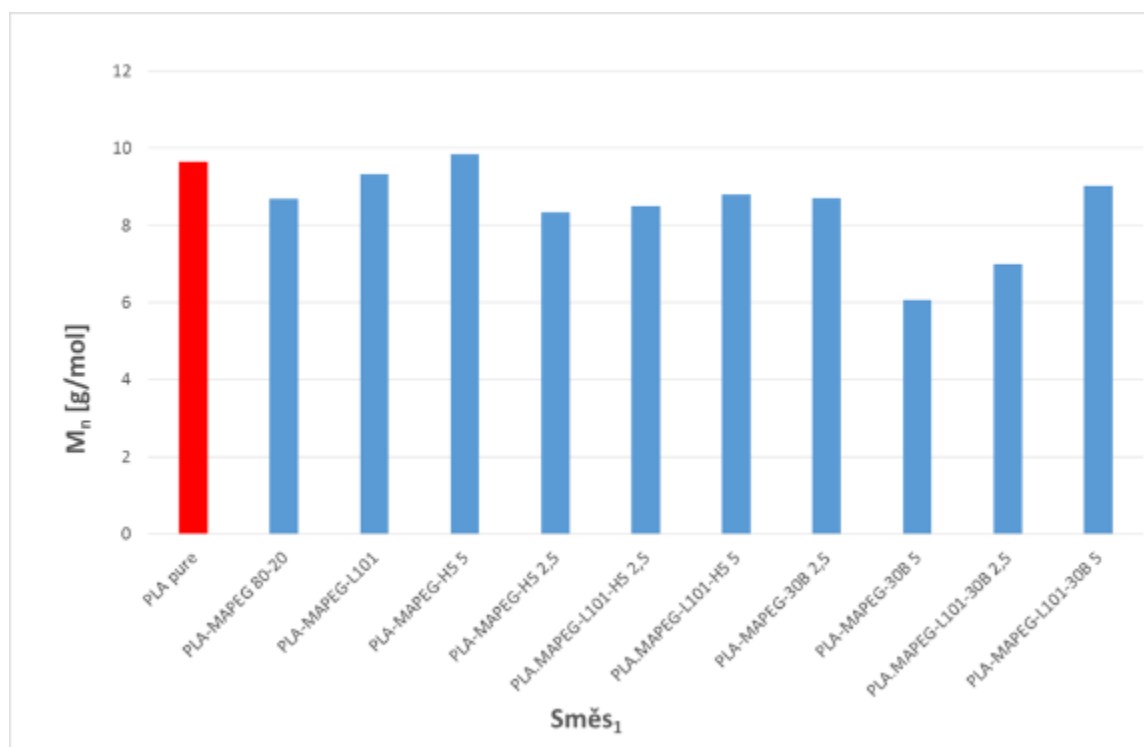
Tab. 9. Porovnání molekulových hmotností jednotlivých směsí, 2. pík

Směs ₂	Mn ₂ [g/mol] *10 ²	Mw ₂ [g/mol] *10 ²	Disperzita ₂ [-]
PLA pure	0,00	0,00	0,00
PLA-MAPEG 80-20	7,92	9,93	1,25
PLA-MAPEG-L101	6,09	8,95	1,47
PLA-MAPEG-H5 2,5	8,19	9,99	1,22
PLA-MAPEG-H5 5	6,22	8,56	1,37
PLA.MAPEG-L101-H5 2,5	8,71	13,62	1,56
PLA.MAPEG-L101-H5 5	8,09	12,75	1,58
PLA-MAPEG-30B 2,5	8,71	10,28	1,23
PLA-MAPEG-30B 5	8,19	9,96	1,22
PLA.MAPEG-L101-30B 2,5	9,21	11,41	1,24
PLA-MAPEG-L101-30B 5	8,96	12,19	1,36

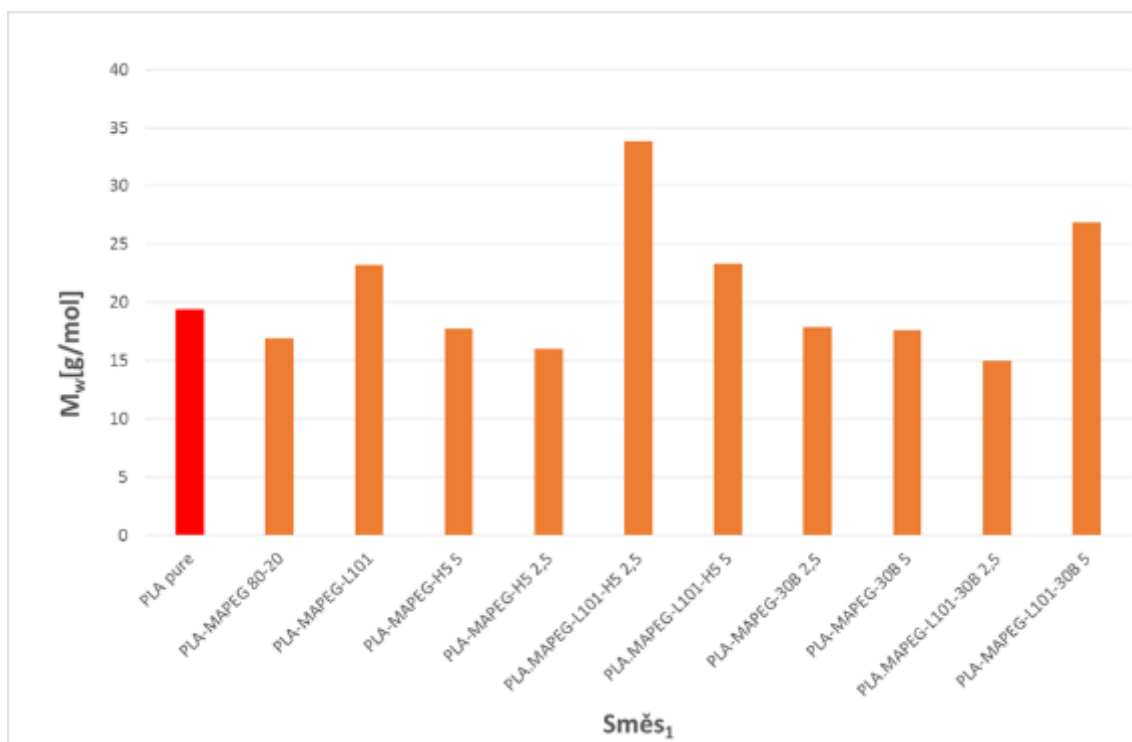
V Tab. 8, 9 a v grafech na Obr. 67 – 72 je vidět, že hodnoty prvního maxima odpovídající matrici PLA a to jak M_{n1} tak M_{w1} jsou si podobné. Vyjimku tvoří směsi PLA-MAPEG-30B, která vykazují nižší hodnoty M_{n1} , M_{w1} . U M_{n1} je to o 10% při plnění 2,5% a o více jak 30% u plnění 5%. M_{w1} se klesá cca o 8 % u obou koncentrací plniva. Což naznačuje, že plnivo 30B může působit reakcemi se svým modifikátorem degradaci materiálu během zpracování. Přídavek L101 pravděpodobně pozitivně ovlivňuje chování PLA za přítomnosti cloisitu 30B při plnění 5%, když M_{n1} vykazuje pokles jen o cca 7% a M_{w1} naopak nárůst o více jako 30%. Největší nárůst z prezentovaných dat M_{w1} byl zjištěn u směsi PLA/MAPEG/L101/H5 2,5% a to 74 %. U tohoto vzorku také nejvíce vzrostla disperzita.

Druhé maximum v záznamu GPC je spojeno se změkčovadlem MAPEG, data v Tab. 10, Obr. 72-74. I zde největší změnu vykazuje směs PLA/MAPEG/L101/H5 2,5%. Směsi s Cloisitem 30B vykazují naproti maximu 1. nárůst M_{n2} tak M_{w2} . Vzorek PLA/MAPEG/L101/30B 5% vykazuje 3. největší změnu M_{w2} .

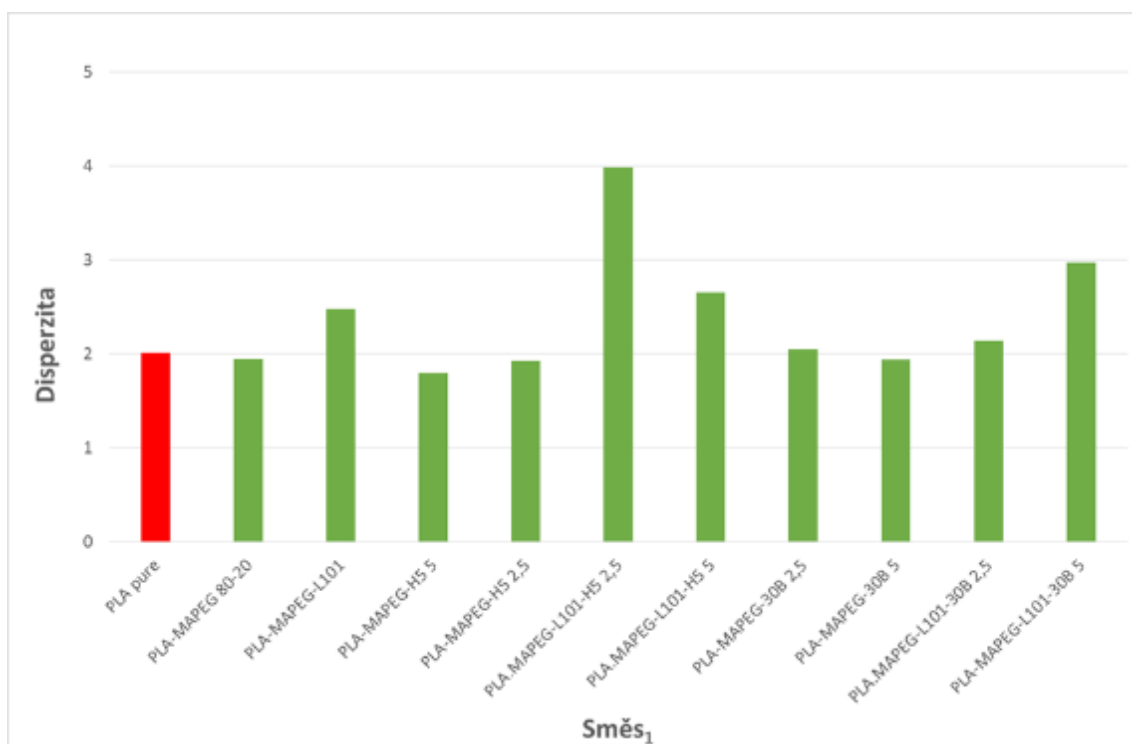
GPC analýze byly podrobeny pouze některé směsi pro ověření funkce změkčovadla MAPEG a iniciátoru L101.



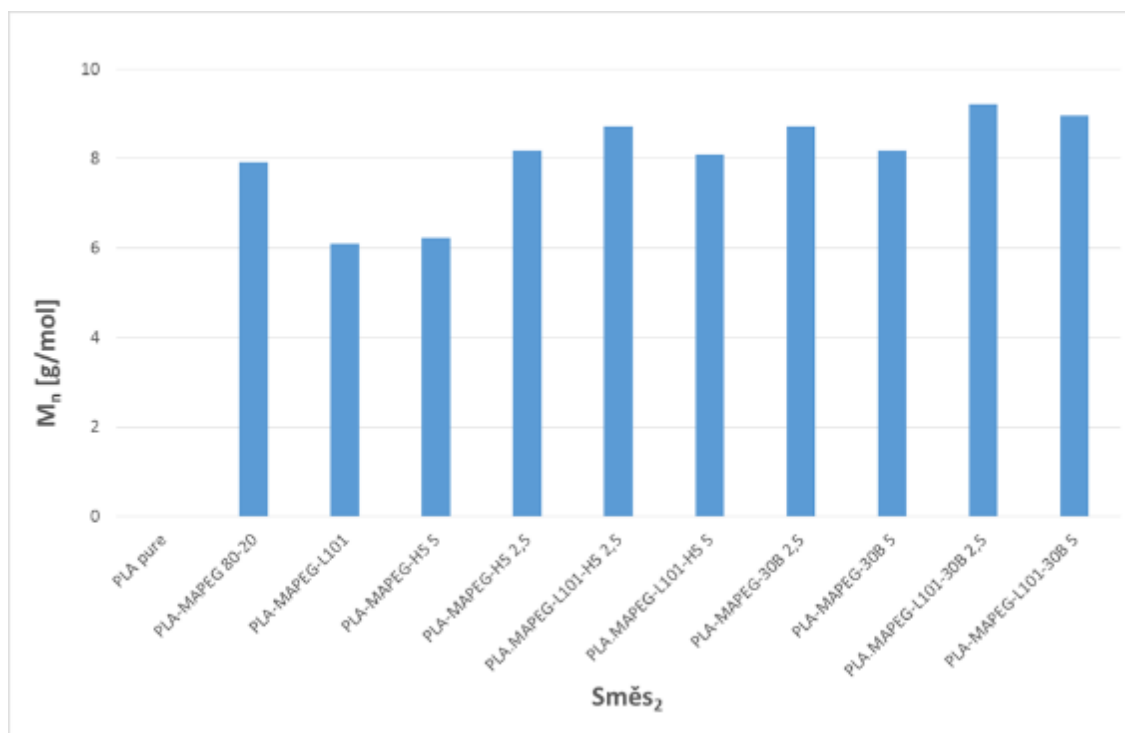
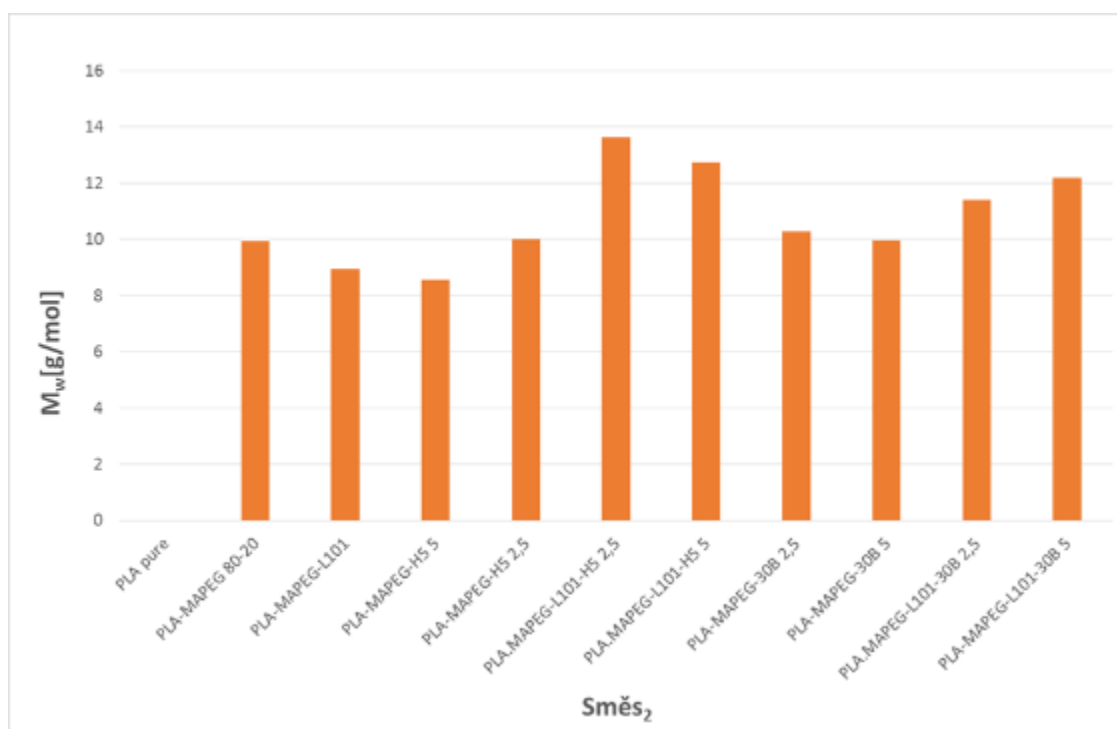
Obr. 67. Porovnání M_n 1. pík

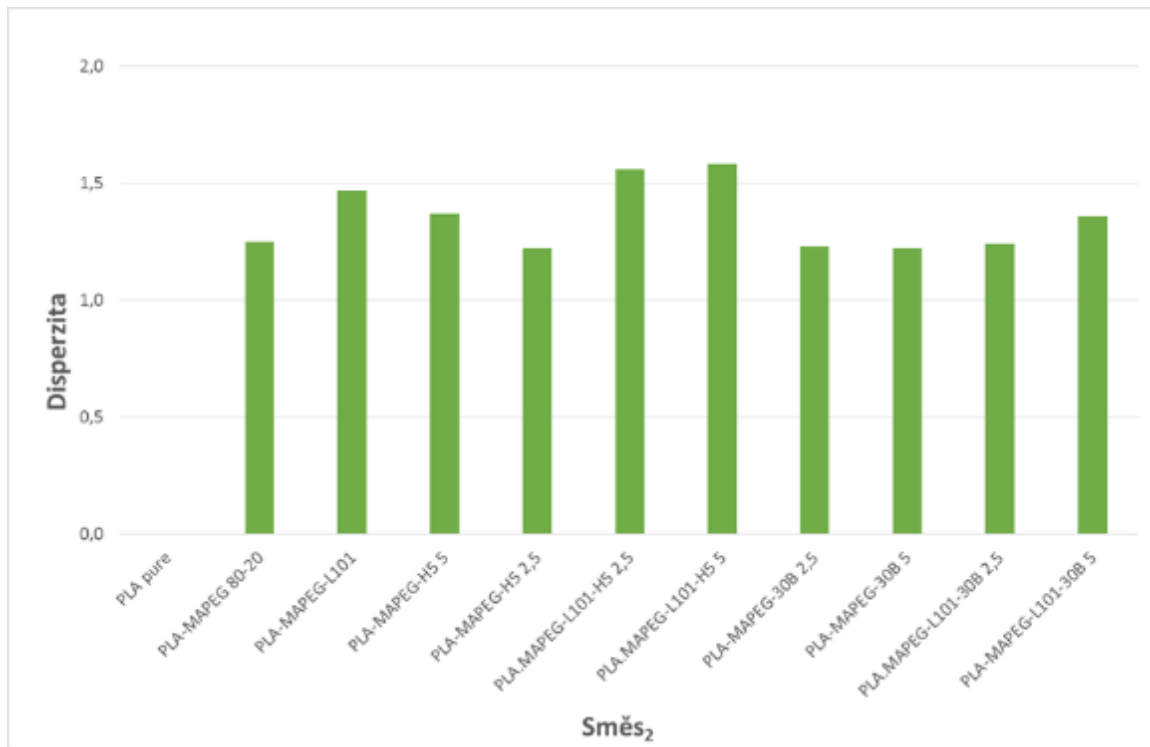


Obr. 68. Porovnání M_w 1. pík



Obr. 69. Disperzita 1. pík

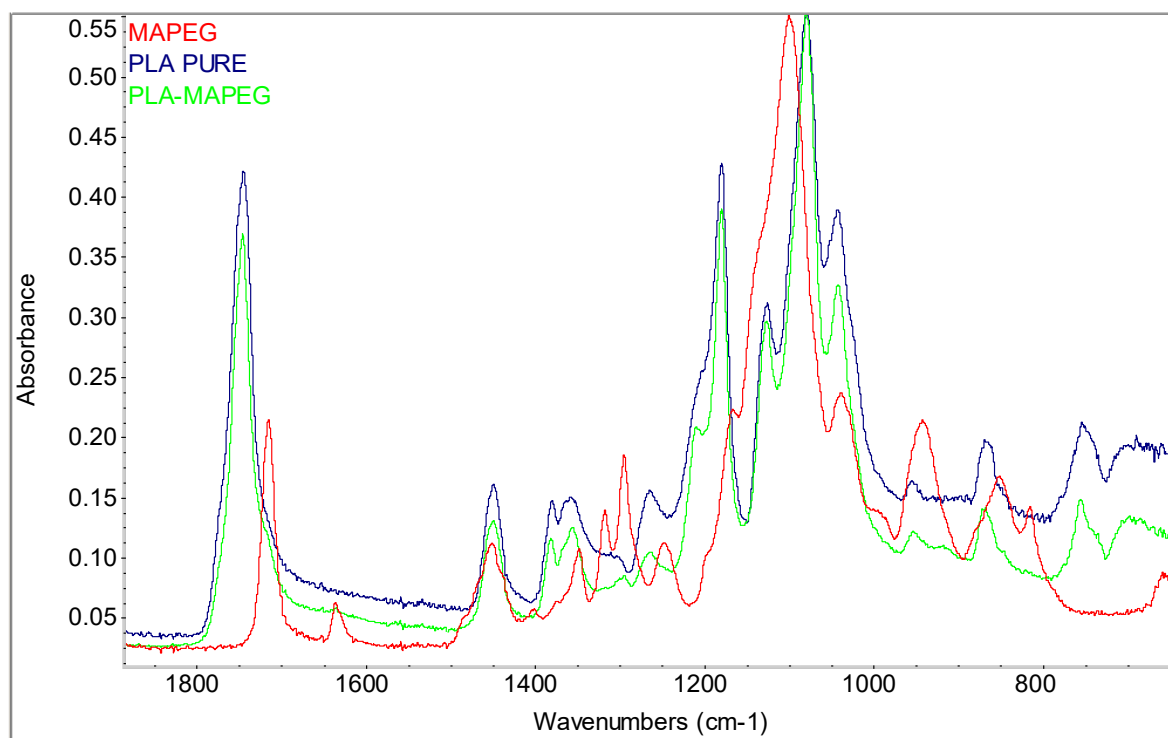
Obr. 70. Porovnání M_n 2. píkObr. 71. Porovnání M_w 2. pík



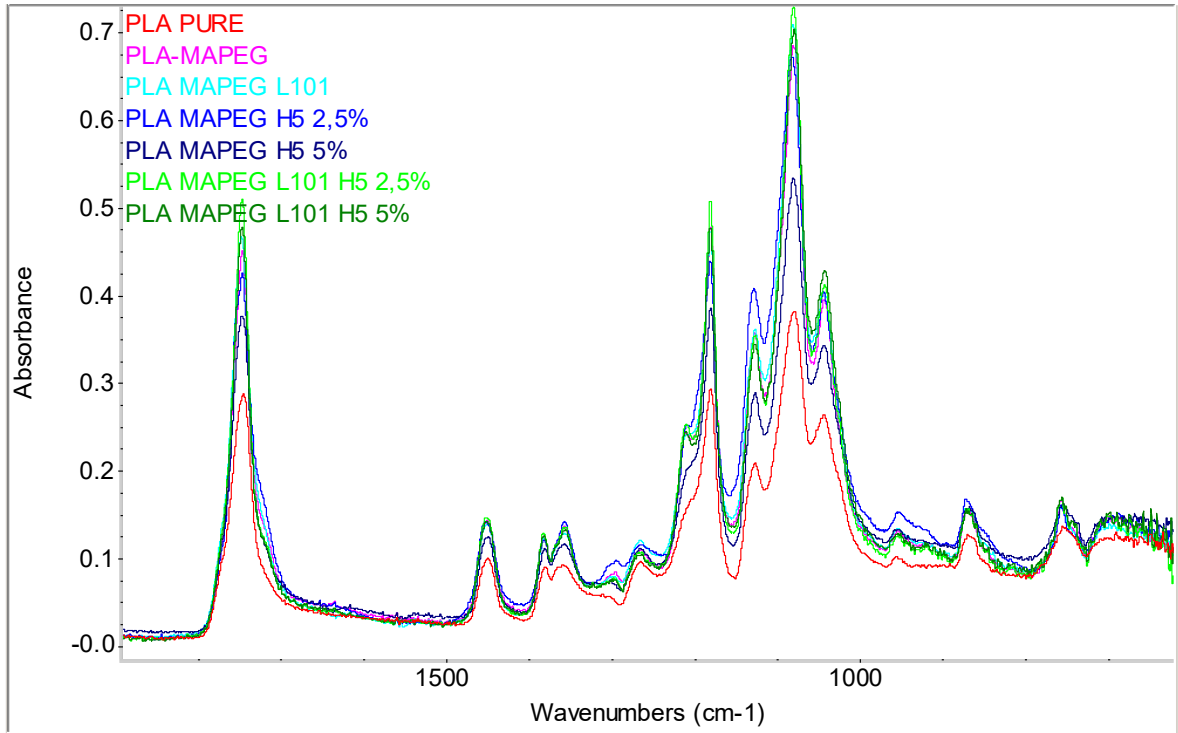
Obr. 72. Disperzita 2. pík

6.4 FTIR

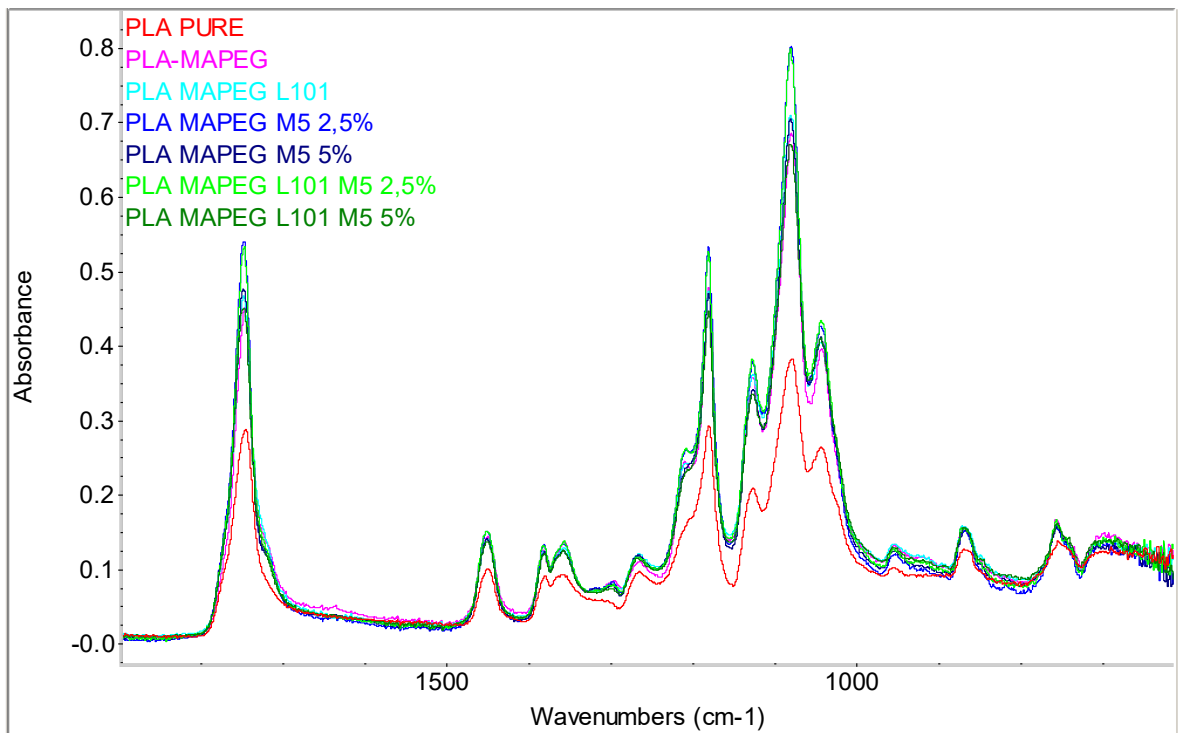
Jde o experimentální spektroskopickou metodu, která je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem. FTIR analýze směsí PLA je znázorněna na Obr. 73 – 80. Z obrázků je patrné, že získaná spektra jsou velmi podobná. Na obrázcích je vidět část spektra v rozmezí $1800-500\text{ cm}^{-1}$. Silný pík kolem hodnoty 1750 cm^{-1} představuje nenasyčenou esterovou vazbu v polymeru, když charakteristický výskyt nenasyčených esterů je v oblasti $1750 - 1720\text{ cm}^{-1}$. Nárůst intenzit v této oblasti je spojen se změkčovadlem MAPEG, které tyto vazby také ve své struktuře obsahuje. Další charakteristické pásmo pro tuto vazbu je v oblasti $1300-1150\text{ cm}^{-1}$, kde lze také pozorovat nárůst intenzit. Pozorovatelné změny jsou v oblasti 1730 cm^{-1} ramínko, velmi nevýrazné maxima 1650 cm^{-1} a 1210 cm^{-1} . Tyto změny jsou pozorovatelné u všech připravených směsí.



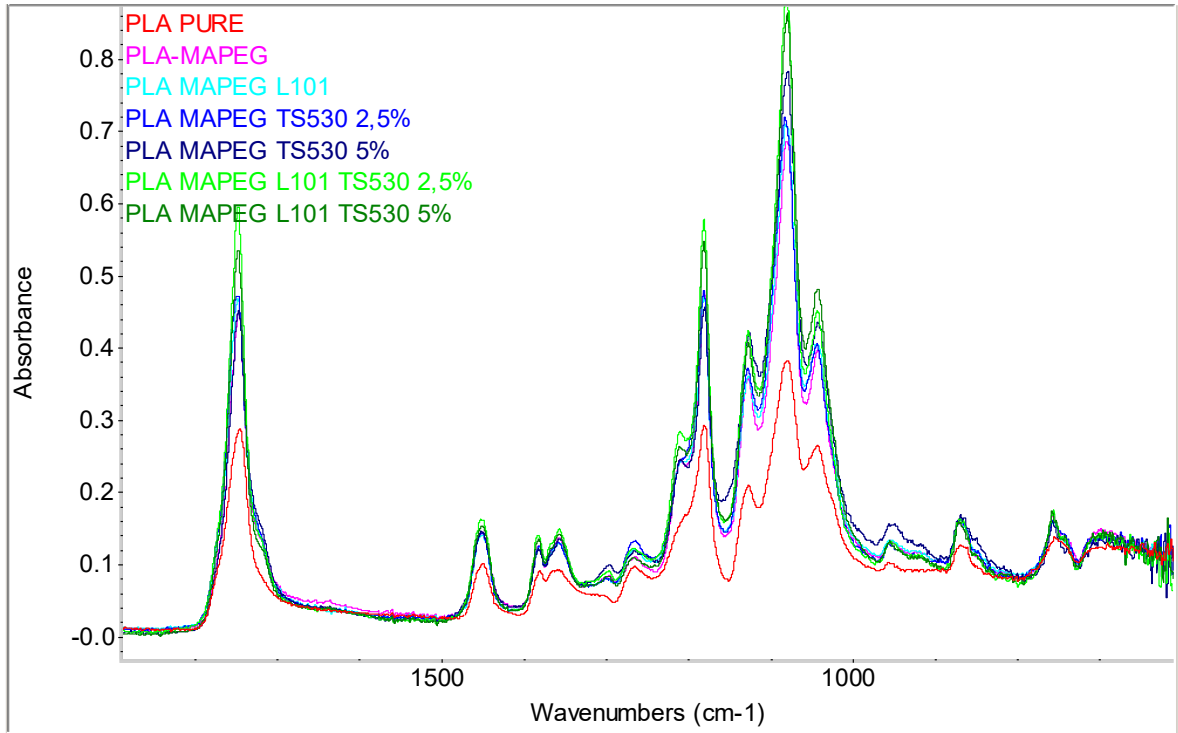
Obr. 73. FTIR záznam čistého PLA, MAPEG a PLA/MAPEG



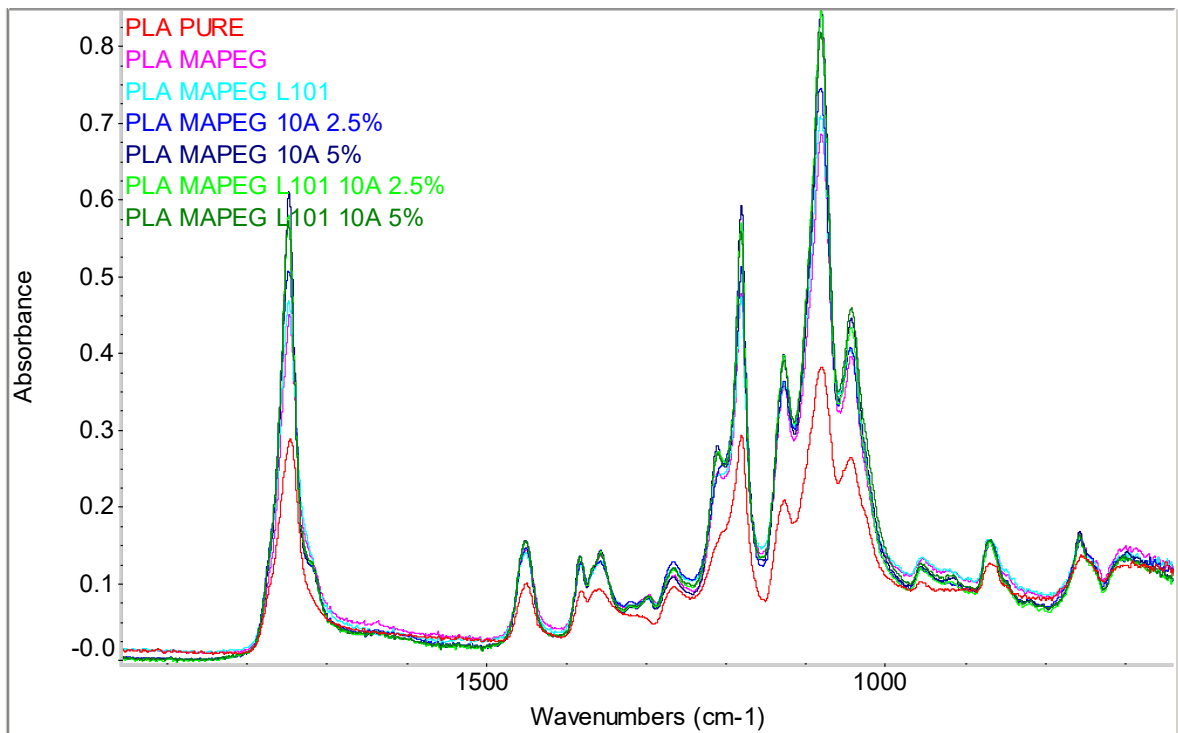
Obr. 74. FTIR záznam PLA směsi s plnivem H5



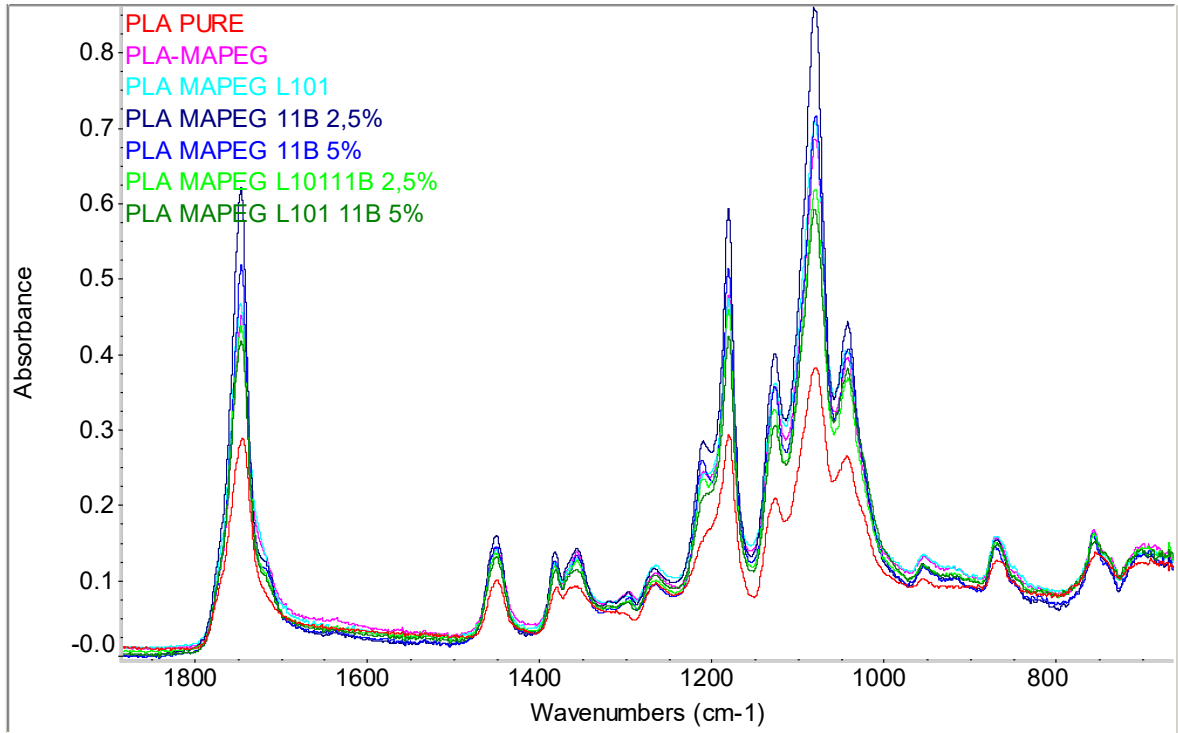
Obr. 75. FTIR záznam PLA směsi s plnivem M5



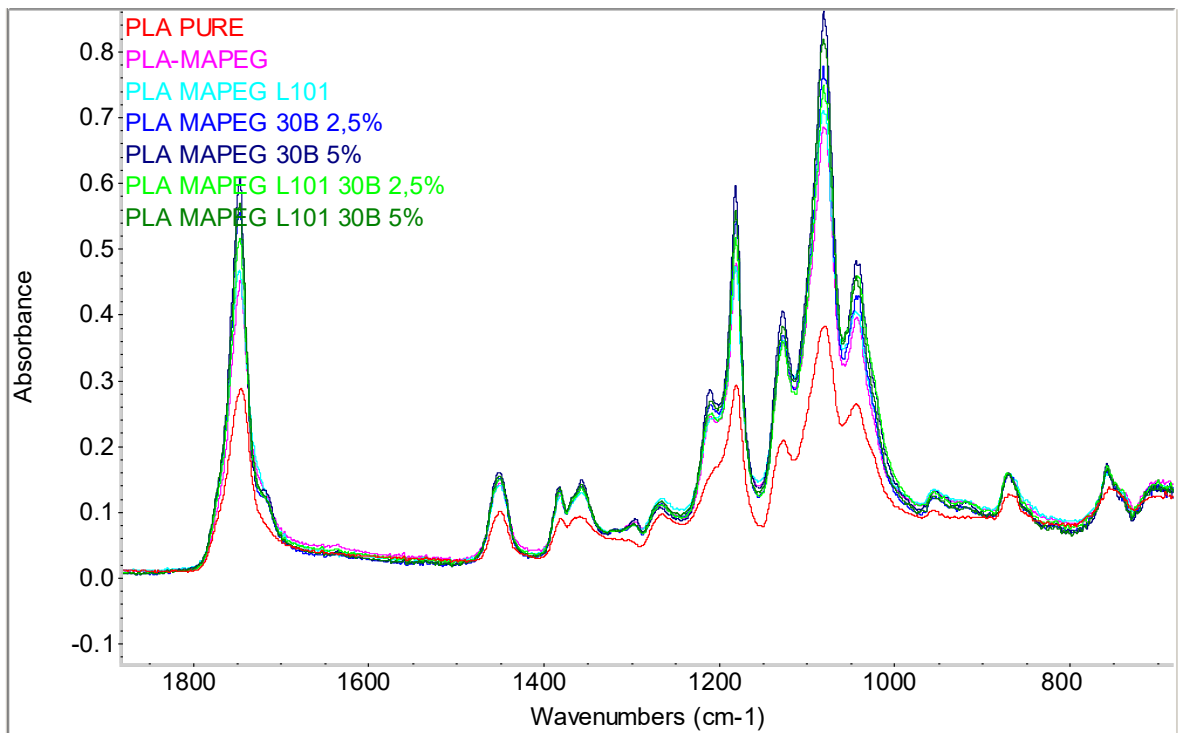
Obr. 76. FTIR záznam PLA směsi s plnivem TS530



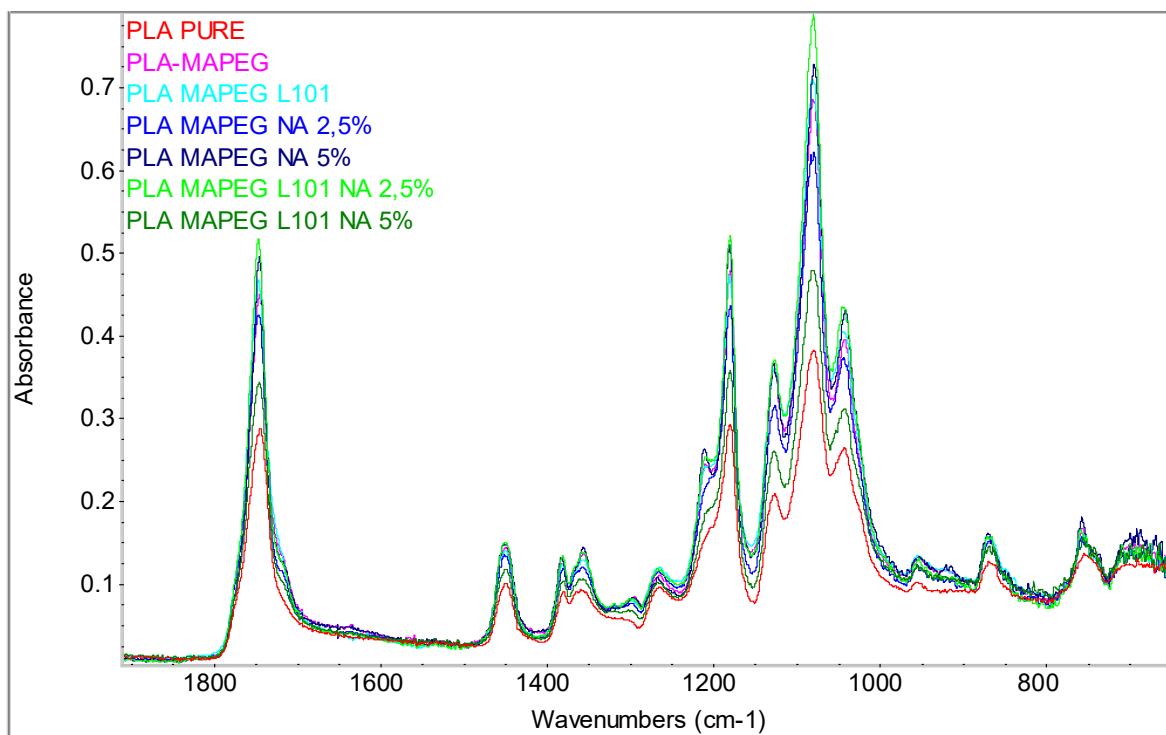
Obr. 77. FTIR záznam PLA směsi s plnivem 10A



Obr. 78. FTIR záznam PLA směsi s plnivem 11B



Obr. 79. FTIR záznam PLA směsi s plnivem 30B



Obr. 80. FTIR záznam PLA směsi s plnivem Na

ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na možnosti modifikace PLA. Tento materiál je velmi perspektivním biodegradabilním materiálem, který nalézá v současnosti uplatnění především v obalovém průmyslu. PLA vyniká vysokou transparentností. Je to však materiál poměrně křehký a vykazující tedy nízkou míru houževnatosti a odolnosti proti nárazu oproti běžně používaným materiálům. Tyto vlastnosti se dají vylepšit modifikací s jinými polymery nebo přidávkem různých aditiv.

Cílem práce bylo připravit materiály na bázi PLA modifikované změkčovadlem a různými typy plniv. V rámci analýzy vzorků byla provedena tato měření: tahové zkoušky, DSC, GPC a FTIR

Metodou DSC jsme zkoumali posun T_g a T_m připravených materiálů. Z výsledků je zřejmé, že T_g kleslo proti čistému PLA u všech směsí. Naproti tomu T_m se nijak podstatně nezměnila. Nejnižší hodnotu T_g vykazovala směs PLA/MAPEG/30B 5 % a to 21,03 °C. Tento fakt, však může být způsoben degradačními pochody v průběhu zpracování materiálu, což naznačují výsledky GPC analýzy.

Z výsledků tahových zkoušek bylo ihned patrné výrazné zlepšení tažnosti u všech směsí vyjma dvou směsí s plnivem Na, které v koncentraci 5 % ve směsi vykazovalo velmi špatnou tažnost, která se blížila tažnosti čistého PLA. Nejlepších hodnot dosáhla směs PLA/MAPEG/L101/TS530 2,5 %, která měla tažnost 303,79 % při relativně dobré pevnosti 25,10 MPa, když čisté PLA má naměřenou hodnotu pevnost v tahu 55,88 MPa a tažnost jen 3,42 %. Pro porovnání nejhorší výsledek byl u již zmiňovaného materiálu Na a to ve směsi PLA/MAPEG/L101/Na 5 %, kde hodnota tažnosti dosahovala jen 5,13 %, nicméně pevnost byla 28,25 MPa.

Výsledky GPC analýzy potvrdily pouze nepatrný pokles molekulových hmotností u materiálů na bázi PL/MAPEG, které mohou souviset s procesem zpracování a to v rozsahu max. do 10%. Výrazný pokles by zaznamenan u vzorků PLA/MAPEG/30B a to více než 10% při plnění 2,5% a více než 30% při plnění 5%.

Analýza FTIR v podstatě ukázala téměř shodné rysy u všech připravených materiálů. Byla zaznamenána změna intenzity při maximu 1750 cm^{-1} , které představuje nenasycenou esterovou vazbu. Nárůst intenzit v této oblasti je spojen se změkčovadlem MAPEG, které tyto vazby také ve své struktuře obsahuje. Pozorovatelné změny jsou v oblasti 1730 cm^{-1} ra-

mínko, velmi nevýrazné maxima 1650 cm^{-1} a 1210 cm^{-1} . Tyto změny jsou pozorovatelné u všech připravených směsí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BLACKBURN, R. S., Biodegradable and sustainable fibres. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2005. ISBN 185573916X.
- [2] DOMB, A. J., Joseph. KOST a David M. WISEMAN. Handbook of biodegradable polymers. Amsterdam: Harwood Academic Publishers, 1997. ISBN 9057021536.
- [3] NIAOUNAKIS, Michael. Biopolymers: reuse, recycling, and disposal [online]. Waltham, MA: Elsevier/WA, William Andrew is an imprint of Elsevier, 2013 [cit. 2016-09-13]. ISBN 978-1-4557-3145-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781455731459000014>
- [4] OBRUČA, Stanislav. INOVACE.CZ - chemie a plasty : Bioplasty - materiál budoucnostiI. [online]. 2007 [cit. 2016-09-13]. Dostupný z WWW:<<http://www.inovace.cz/for-business/inovace-v-oborech/chemie-aplasty/clanek/bioplasty---materialy-budoucnosti/>>.
- [5] Struktura a vlastnosti biopolymerů [online]. 2004 [cit. 2016-09-15]. Dostupné z: <http://www.enclabmed.cz/encyklopedie/A/KVACU.htm>
- [6] CZIPLÉ, Florentina Adriana a António J. VELEZ MARQUES. Biopolymers Versus Synthetic Polymers. ANALELE UNIVERSITĂȚII. 2008, [cit. 2016-09-15]. XV(1), 125-132. ISSN 1453 - 7397.
- [7] Kyselina polymléčná nejen jako biodegradabilní polymer. Www.chempoint.cz [online]. Brno: Chempoint, 2011 [cit. 2016-10-6]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kyselina-polymlecna-nejen-jako-biodegradabilni-polymer>
- [8] MOHANTY, Amar K., Manjusri. MISRA a Lawrence T. DRZAL. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton, FL: Taylor, 2005. [cit. 2016-10-15]. ISBN 08-493-1741-X.
- [9] STEINBUCHÉL, Alexander a Robert H. MERCHESAULT. Biopolymers for medical and pharmaceutical applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, [cit. 2016-10-15] s. 186-219. ISBN 3-527-31154-8.
- [10] AVÉROUS, Luc. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews [online]. 2004,

- 44(3), 231-274 [cit. 2016-11-19]. DOI: 10.1081/MC-200029326. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/MC-200029326>
- [11] NODA, Masaki a Hisashi OKUYAMA. Thermal Catalytic Depolymerization of Poly(L-Lactic Acid) Oligomer into LL-Lactide: Effects of Al, Ti, Zn and Zr Compounds as Catalysts. Technology Research Laboratory [online]. 1999, 47(4), 467-471 [cit. 2017-01-19]. Dostupné z: http://cpb.pharm.or.jp/cpb/199904/C04_0467.pdf
- [12] NARAYANAN, Niju, Pradip K. ROYCHOUDHURY a Aradhana SRIVASTAVA. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization [online]. 2004, 7(2) [cit. 2017-01-19]. ISSN 0717-3458.
- [13] An Overview of the Synthesis and Synthetic Mechanism of Poly (Lactic acid). In: Modern Chemistry & Applications [online]. Seoul: Modern Chemistry & Applications, 2014 [cit. 2017-01-19]. Dostupné z: <https://www.esciencecentral.org/journals/MCAimages/2329-6798-2-144-g001.html>
- [14] AURAS, Rafael. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras .. [et al.] [online]. Hoboken, N.J.: Wiley, c2010 [cit. 2017-01-19]. ISBN 978-047-0293-669.
- [15] BENDIX, Dieter. Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications. Polymer Degradation and Stability [online]. 1998, 59(1-3), 129-135 [cit. 2017-01-20]. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391097001493>
- [16] AL-ITRY, Racha, Khalid LAMNAWAR a Abderrahim MAAZOUZ. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. European Polymer Journal [online]. 2014, 58, 90-102 [cit. 2017-01-27]. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305714001980>
- [17] AL-ITRY, Racha, Khalid LAMNAWAR a Abderrahim MAAZOUZ. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. Polymer degradation and stability [online]. 2012, 97(10), 1898-1914 [cit. 2017 - 02 - 01]

- [18] HASSOUNA, Fatima, Jean-Marie RAQUEZ a Frédéric ADDIEGO. New development on plasticized poly(lactide): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion. *European Polymer Journal* [online]. 2012, 48(2), 404 - 415 [cit. 2016-10-19].
- [19] RAMOT, Yuval, Moran Haim ZADA, Abraham J. DOMB a Abraham NYSKA. Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers. *Advanced drug delivery reviews* [online]. 2016, , - [cit. 2016-10-19].
- [20] FINK, Johannes Karl. Reactive extrusion. *Reactive polymers Fundamentals and applications* [online]. Elsevier, 2013,339 [cit. 2016-10-19]. ISBN 9781455731497
- [21] RAQUEZ, Jean-Marie, Philippe DEGÉE, Yogaraj NABAR, Ramani NARAYAN a Philippe DUBOIS. Biodegradable materials by reactive extrusion: from catalyzed polymerization to functionalization and blend compatibilization. *Comptes rendus chimie* [online]. 2006, 9(11-12), 1370 - 1379 [cit. 2016-10-19]. DOI: 10.1016/j.crci.2006.09.004
- [22] EMIN, M.A. a H.P. Schuchman. A mechanistic approach to analyze extrusion processing of biopolymers by numerical, rheological, and optical methods. *Trends in food science* [online]. 2016, , - [cit. 2016-11-02]. DOI: 10.1016/j.tifs.2016.10.003
- [23] SIGMA-ALDRICH [online]. [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/447935?lang=en&ion=CZ>
- [24] SIGMA-ALDRICH [online]. In: . [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/388092?lang=en&ion=CZ>
- [25] Polystyrene Nanocomposites for Blow Molding Applications [online]. [cit. 2017-05-10]. Dostupné z: <https://www.google.com/patents/US20110020571>
- [26] Mprovements in thermal transfer printing [online]. [cit. 2017-05-10]. Dostupné z: <https://www.google.com/patents/EP2250030B1?cl=en>
- [27] <http://www.pragolab.cz/reologie-viskozita-a-extruze/micro-extrudery/haake-minilab-ii> [cit. 2017-04-09]
- [28] file:///C:/Users/Pavel/Downloads/PI_Presentation_05%20MiniLab%2526MiniJet_E.pdf [cit. 2017-04-09]
- [29] Http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_09.pdf [online]. In: . s. 1-23 [cit. 2017-04-10]
- [30] Http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf [online]. In: . s. 1-12 [cit. 2017-04-11].
- [31] Http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_07.pdf [online]. In: . s. 1-12 [cit. 2017-04-14].

- [32] Chemistry Libertexts [online]. 2016 [cit. 2017-05-14]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Howard_University/Howard%3A_Physical_Chemistry_Laboratory/14._Fourier_Transform_Infrared_Spectroscopy_\(FTIR\)](https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Howard_University/Howard%3A_Physical_Chemistry_Laboratory/14._Fourier_Transform_Infrared_Spectroscopy_(FTIR))
- [33] KAPELSKI, Andreas. Stereocontrolled ring-opening polymerization of lactide monomers by Lewis-acidic metal complexes. Aachen: Hochschulbibliothek der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2013. ISBN 978-384-4017-984.
- [34] HASSOUNA, Fatima, Abdelghani LAACHACHI, David CHAPRON, Yamna EL MOUEDDEN, Valérie TONIAZZO a David RUCH. Development of new approach based on Raman spectroscopy to study the dispersion of expanded graphite in poly(lactide): Lecture Notes from the 2nd ERCOFTAC Summerschool held in Stockholm, 10-16 June, 1998. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2011, 96(12), 2040-2047 [cit. 2017-05-16]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.005. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391011003326>
- [35] HASSOUNA, Fatima, Jean-Marie RAQUEZ, Frédéric ADDIEGO, Philippe DUBOIS, Valérie TONIAZZO a David RUCH. New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion. *European Polymer Journal* [online]. 2011, 47(11), 2134-2144 [cit. 2017-05-16]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.08.001. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305711002928>
- [36] KFOURY, Georgio, Jean-Marie RAQUEZ, Fatima HASSOUNA, Philippe LECLÈRE, Valérie TONIAZZO, David RUCH a Philippe DUBOIS. Toughening of poly(lactide) using polyethylene glycol methyl ether acrylate: Reactive versus physical blending. *Polymer Engineering* [online]. 2015, 55(6), 1408-1419 [cit. 2017-05-16]. DOI: 10.1002/pen.24085. ISSN 00323888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.24085>
- [37] KFOURY, Georgio, Fatima HASSOUNA, Jean-Marie RAQUEZ, Valérie TONIAZZO, David RUCH a Philippe DUBOIS. Tunable and Durable Toughening of Polylactide Materials Via Reactive Extrusion. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2014, 299(5), 583-595 [cit. 2017-05-16]. DOI: 10.1002/mame.201300265. ISSN 14387492. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/mame.201300265>
- [38] KFOURY, Georgio, Jean-Marie RAQUEZ, Fatima HASSOUNA, Jérémy ODENT, Valérie TONIAZZO, David RUCH a Philippe DUBOIS. Recent advances in high performance poly(lactide): from “green” plasticization to super-tough materials via (reactive) com-

- pounding. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2013, 1(32), - [cit. 2017-05-16]. DOI: 10.3389/fchem.2013.00032. ISSN 2296-2646. Dostupné z: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2013.00032/abstract>
- [39] ODEnt, Jérémy, Jean-Marie RAQUEZ, Philippe LECLÈRE, Franck LAURO a Philippe DUBOIS. Crystallization-induced toughness of rubber-modified polylactide: combined effects of biodegradable impact modifier and effective nucleating agent. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 2015, 26(7), 814-822 [cit. 2017-05-16]. DOI: 10.1002/pat.3513. ISSN 10427147. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pat.3513>
- [40] ODEnt, Jérémy, Jean-Marie RAQUEZ, Jean-Michel THOMASSIN, Jean-Michel GLOAGUEN, Franck LAURO, Christine JÉRÔME, Jean-Marc LEFEBVRE a Philippe DUBOIS. Mechanistic insights on nanosilica self-networking inducing ultra-toughness of rubber-modified polylactide-based materials. *Nanocomposites* [online]. 2015, 1(3), 113-125 [cit. 2017-05-16]. DOI: 10.1179/2055033215Y.0000000005. ISSN 2055-0324. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/2055033215Y.0000000005>
- [41] ODEnt, Jérémy, Jean-Marie RAQUEZ, Emmanuel DUQUESNE a Philippe DUBOIS. Random aliphatic copolyesters as new biodegradable impact modifiers for polylactide materials. *European Polymer Journal* [online]. 2012, 48(2), 331-340 [cit. 2017-05-17]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.11.002. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305711004198>
- [42] KUCHARCZYK, Pavel. Kyselina mléčná a syntéza polylaktidu. Zlín, 2008.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

APEG - Polyetylen glykol metyl ether

ATbC – tributylacetyltrát

DSC - diferenciální snímací kalorimetrie

GPC - Gelová permeační chromatografie

FTIR – Fournierova transformovaná infračervená spektroskopie

HDPE – vysokohustotní polyethylen

H_{cc} – entalpie studené krystalizace

H_m – entalpie tání

L101 - 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy) hexane

LA – kyselina mléčná

MAPEG - Polyetylen glykol metyl ether metakrylát

PBAT - poly(butylen adipát-co-tereftalát)

PBAT - poly(butylen adipát-co-tereftalát)

PLA – kyselina polymléčná

PGA - polyglykolová kyselina

PVAL – polyvinylalkohol

PE – polyetylen

PLLA – (L-laktid)

PLDA – (D-laktid)

PDLLA – (Meso-laktid)

ROP - Ring opening polymerization

PET – polyethyltereftalát

PS – polystyren

PP – polypropylen

iPP – izotaktický polypropylen

T_g – teplota skelného přechodu

T_m – teplota tání

T_bC – tributylcitrátu

X_c – krystalinita

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Recyklační cyklus [4].....	12
Obr. 2. Schéma PLA [1]	14
Obr. 3. Schéma možných konfigurací laktidu [3].....	15
Obr. 4. Schéma polymerace ROP [7]	16
Obr. 5. Schéma katalytické reakce s použitím katalyzátoru na bázi cínu. [33]	17
Obr. 6. Schéma možných příprav PLA [13]	17
Obr. 7. Přímá polykondenzace PLA [15]	18
Obr. 8. Stereoizomerní formy PLA [3].....	20
Obr. 9. Porovnání Tg a Tm PLA s dalšími termoplasty [14].....	21
Obr. 10. Granulát PLA [7].....	22
Obr. 11. Typická geometrie jednošnekového extruderu [14]	24
Obr. 12. Celkové schéma dvou-šnekového extruderu pro reaktivní vytlačování [21]	25
Obr. 13. Příklad radikálové reakce při reaktivním vytlačování PLA [21].....	26
Obr. 14. Vzájemný vztah mezi nezávislými proměnnými během vytlačování [22].....	27
Obr. 15. Morfologie směsi PLA s termoplastem a) bez kompatibilizátoru b) s kompatibilizátorem [7]	30
Obr. 16. Chemická struktura PBAT [17].....	30
Obr. 17. Chemická struktura JONCRYLU [17]	30
Obr. 18. Míchání PLA s PBAT ve dvoušnekovém extruderu. [16].....	31
Obr. 19. Komplexní viskozita v závislosti na úhlové rychlosti PLA a PBAT [16].....	32
Obr. 20. Reologické chování PLA při různých teplotách [17]	32
Obr. 21. Předpokládaný hydrolytický mechanismus PLA [17].....	33
Obr. 22. Vybrané mechanické vlastnosti směsi PLA [18].....	34
Obr. 23. Produkty z PLA [41].....	28
Obr. 24. Chemická struktura MAPEG [23]	37
Obr. 25. Chemická struktura L101 [24].....	38
Obr. 26. Chemická struktura Cloisite 10A [25].....	39
Obr. 27. Chemický vzorec Cloisite 30B [26]	40
Obr. 28. HAAKE MiniLab Coumpouder [27].....	42
Obr. 29. Dvoušnek v HAAKE MiniLab [28]	42
Obr. 30. Obecná tahová křivka [29]	43
Obr. 31. Různé tvary zkušebních těles pro tahové zkoušky [29]	44

Obr. 32. Schéma měřicí komory DSC [30]	45
Obr. 33. DSC křivka polymeru [30]	46
Obr. 34. Schéma GPC [31]	48
Obr. 35. DSC záznam směsí PLA s plnivem H5	49
Obr. 36. DSC záznam směsí PLA s plnivem M5	50
Obr. 37. DSC záznam směsím PLA s plnivem TS530	51
Obr. 38. DSC záznam směsí PLA s plnivem 10A	52
Obr. 39. DSC záznam směsí PLA s plnivem 11B	53
Obr. 40. DSC záznam směsí PLA s plnivem 30B	53
Obr. 41. DSC záznam směsí PLA s plnivem Na	54
Obr. 42. DSC záznam směsí PLA/silika v plnění 2,5 %	55
Obr. 43. DSC záznam směsí PLA/silika v plnění 5 %	56
Obr. 44. DSC záznam směsí PLA/L101/silika 2,5 %	57
Obr. 45. DSC záznam směsí PLA/L101/silika 5 %	57
Obr. 46. DSC záznam směsí PLA /Cloisit 2,5 %	58
Obr. 47. DSC záznam směsí PLA s jíly v plnění 5 %	59
Obr. 48. DSC záznam směsí PLA/L101/jíly v plnění 2,5 %	59
Obr. 49. DSC záznam směsí PLA s L101 a jíly v plnění 5 %	60
Obr. 50. Tahové křivky směsí PLA a plnivem H5	62
Obr. 51. Tahové křivky směsí PLA s plnivem M5	63
Obr. 52. Tahové křivky směsí PLA s plnivem TS530	64
Obr. 53. Tahové křivky směsí PLA s plnivem 10A	64
Obr. 54. Tahové křivky směsí PLA s plnivem 11B	66
Obr. 55. Tahové křivky směsí PLA s plnivem 30B	66
Obr. 56. Tahové křivky směsí PLA s plnivem Na	67
Obr. 57. Tahové křivky směsí PLA/silika s plněním 2,5 %	68
Obr. 58. Tahové křivky směsí PLA/silika s plněním 5 %	68
Obr. 59. Tahové křivky směsí PLA/MAPETG/L101/silika s plněním 2,5 %	69
Obr. 60. Tahové křivky směsí PLA/MAPEG/L101/silika s plněním 5 %	70
Obr. 61. Tahové křivky směsí PLA/jíly 2,5 %	71
Obr. 62. Tahové křivky směsí PLA s jíly s plněním 5 %	71
Obr. 63. Tahové křivky směsí PLA s L101 a jíly s plněním 2,5 %	72
Obr. 64. Tahové křivky směsí PLA s L101 a jíly s plněním 5 %	72

Obr. 65. Porovnání pevnosti v tahu modifikovaných PLA směsí	74
Obr. 66. Porovnání deformací modifikovaných PLA směsí.....	75
Obr. 67. Porovnání M_n 1. pík.....	78
Obr. 68. Porovnání M_w 1. pík	79
Obr. 69. Disperzita 1. pík.....	79
Obr. 70. Porovnání M_n 2. pík.....	80
Obr. 71. Porovnání M_w 2. pík	80
Obr. 72. Disperzita 2. pík.....	81
Obr. 73. FTIR záznam čistého PLA, MAPEG a PLA/MAPEG	82
Obr. 74. FTIR záznam PLA směsi s plnivem H5	83
Obr. 75. FTIR záznam PLA směsi s plnivem M5	83
Obr. 76. FTIR záznam PLA směsi s plnivem TS530	84
Obr. 77. FTIR záznam PLA směsi s plnivem 10A	84
Obr. 78. FTIR záznam PLA směsi s plnivem 11B	85
Obr. 79. FTIR záznam PLA směsi s plnivem 30B	85
Obr. 80. FTIR záznam PLA směsi s plnivem Na	86
Obr. 81. GPC záznam PLA pure.....	102
Obr. 82. GPC záznam PLA/MAPEG 1. pík	103
Obr. 83. GPC záznam PLA/MAPEG 2. pík	104
Obr. 84. GPC záznam PLA/MAPEG/L101 1. pík.....	105
Obr. 85. GPC záznam PLA/MAPEG/L101 2. pík.....	106
Obr. 86. GPC záznam PLA/MAPEG/H5 2,5 % 1. pík.....	107
Obr. 87. GPC záznam PLA/MAPEG/H5 2,5 % 2. pík.....	108
Obr. 88. GPC záznam PLA/MAPEG/H5 5 % 1. pík.....	109
Obr. 89. GPC záznam PLA/MAPEG/H5 5 % 2. pík.....	110
Obr. 90. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/H5 2,5 % 1. pík.....	111
Obr. 91. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/H5 2,5 % 2. pík.....	112
Obr. 92. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/H5 5 % 1. pík.....	113
Obr. 93. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/H5 5 % 2. pík.....	114
Obr. 94. GPC záznam PLA/MAPEG/30B 2,5 % 1. pík	115
Obr. 95. GPC záznam PLA/MAPEG/30B 2,5 % 2. pík	116
Obr. 96. GPC záznam PLA/MAPEG/30B 5 % 1. pík	117
Obr. 97. GPC záznam PLA/MAPEG/30B 5 % 2. pík	118

Obr. 98. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/30B 2,5 % 1. pík.....	119
Obr. 99. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/30B 2,5 % 2. pík.....	120
Obr. 100. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/30B 5 % 1. pík.....	121
Obr. 101. 100. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/30B 5 % 2. pík.....	122

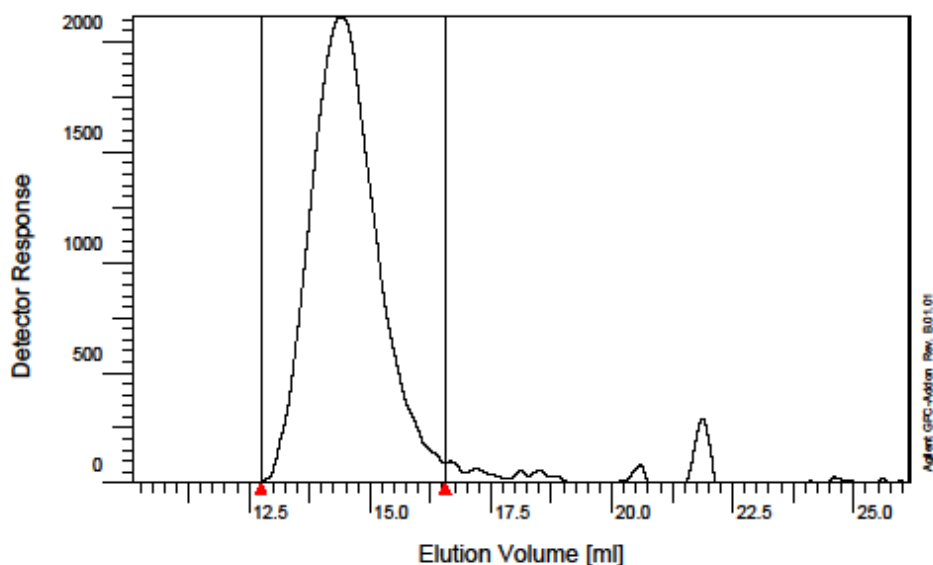
SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Porovnání mech. vlastností PLA (96 % L izomeru) s vybranými termoplasty [2]	21
Tab. 2. Tg a Tm PLA v závislosti na obsahu L izomeru [2]	22
Tab. 3. Namíchané poměry směsí PLA a PBAT s Joncrylem [16]	31
Tab. 4. Tepelné vlastnosti PLA směsí [18].....	34
Tab. 5. Tabulka složení jednotlivých směsí.....	40
Tab. 6. Naměřené hodnoty tepelných vlastností modifikovaných směsí PLA.....	61
Tab. 7. Porovnání mechanických vlastností modifikovaných směsí PLA	76
Tab. 8. Porovnání molekulových hmotností jednotlivých směsí, 1. pík.....	77
Tab. 9. Porovnání molekulových hmotností jednotlivých směsí, 2. pík.....	77

SEZNAM PŘÍLOH

GPC záznamy

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY



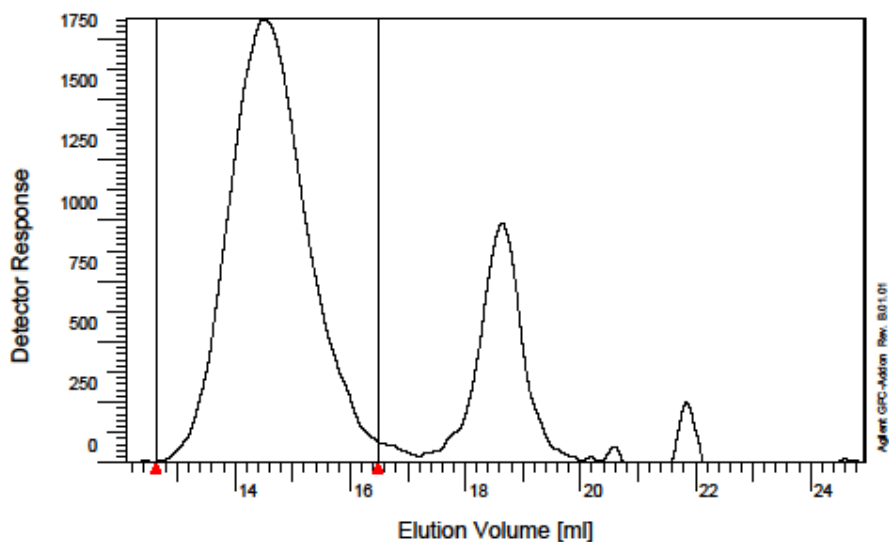
Sample : 12
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 10.094 min
Integration from: 12.741 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent :?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 :?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHCI3

Baseline to : 26.151 min
Integration to : 16.551 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.210 sec

ridfA

Mn : 9.6435e4 g/mol
Mw : 1.9389e5 g/mol
Mz : 3.2251e5 g/mol
Mv : 0.000000 g/mol
D : 2.0106e0
InI: 0.000000 ml/g
Vp : 1.4389e1 ml
Mp : 1.6498e5 g/mol
A : 3.4052e3 ml²/V
10%: 4.5940e4 g/mol
30%: 9.6094e4 g/mol
60%: 1.8382e5 g/mol
85%: 3.3469e5 g/mol
90%: 3.9872e5 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916A\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCC000013.
Print Date : Wednesday 09/28/16 22:24:17 **Sign :**

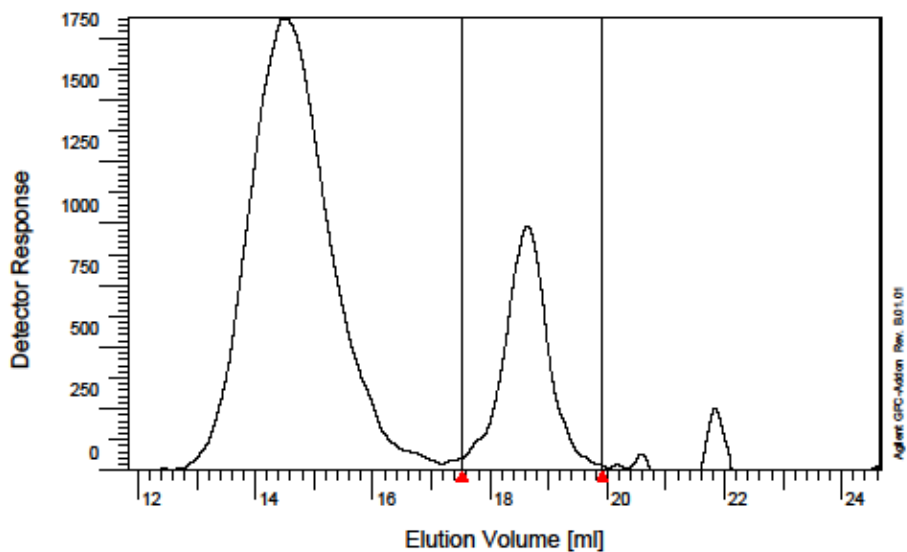


Sample : 13
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 12.109 min
Integration from: 12.623 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : ...?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : ...?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHC13

Baseline to : 24.938 min
Integration to : 16.477 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A
M_w : 8.6788e4 g/mol
M_n : 1.6911e5 g/mol
M_z : 2.9515e5 g/mol
M_v : 0.000000 g/mol
D : 1.9486e0
lnI : 0.000000 ml/g
V_p : 1.4497e1 ml
M_p : 1.4383e5 g/mol
A : 2.9234e3 ml²/V
10% : 4.0747e4 g/mol
30% : 8.2769e4 g/mol
60% : 1.5732e5 g/mol
85% : 2.8660e5 g/mol
90% : 3.4298e5 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUC0000014.
Print Date : Thursday 09/29/16 01:47:57 **Sign :**



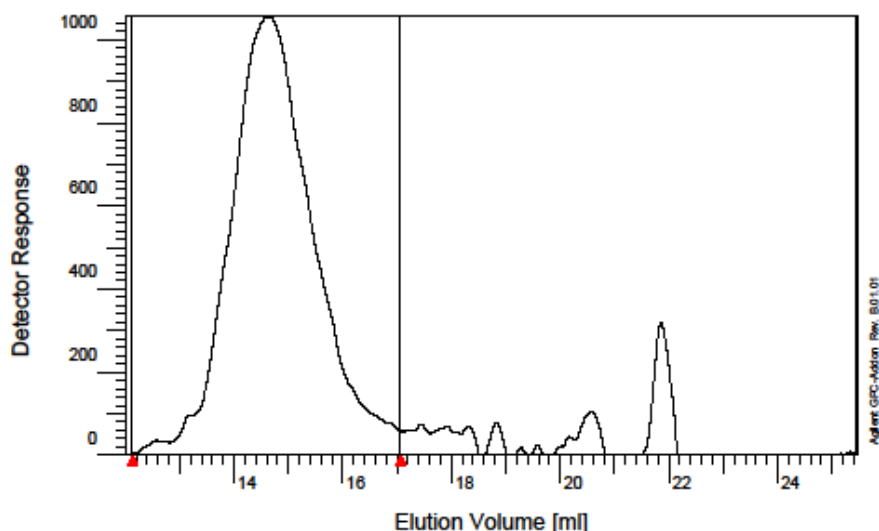
Sample : 13
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 12.109 min
Integration from: 17.525 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : ...?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : ...?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHC13

Baseline to : 24.938 min
Integration to : 19.917 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A

Mn : 7.9216e2 g/mol
Mw : 9.9295e2 g/mol
Mz : 1.2454e3 g/mol
Mv : 0.000000 g/mol
D : 1.2535e0
InI: 0.000000 ml/g
Vp : 1.8644e1 ml
Mp : 8.6590e2 g/mol
A : 8.6196e2 ml²/V
10% : 4.9637e2 g/mol
30% : 7.1070e2 g/mol
60% : 9.8398e2 g/mol
85% : 1.4080e3 g/mol
90% : 1.6064e3 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\280916\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCO000014.
Print Date : Thursday 09/29/16 01:48:28 **Sign :**



Sample : 5
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 12.008 min
Integration from: 12.131 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : ----?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : ----?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHCI3

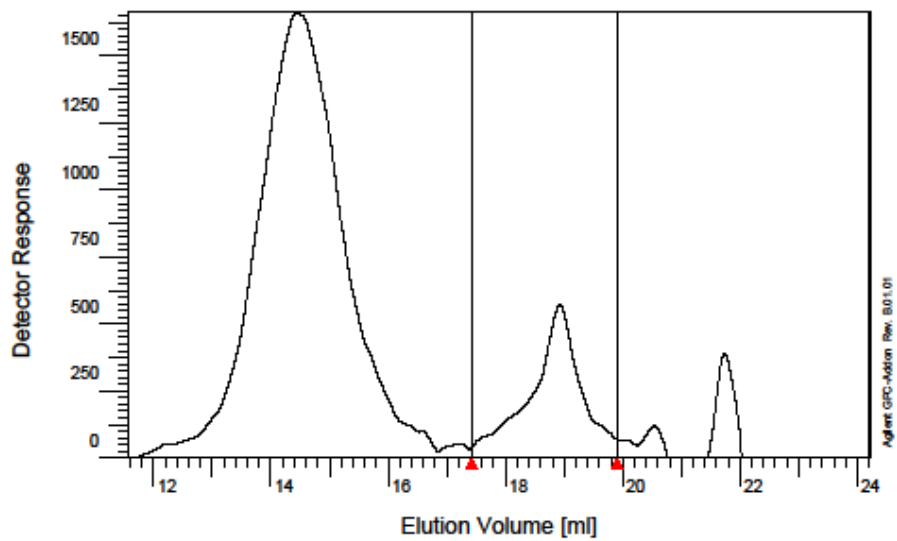
Baseline to : 25.452 min
Integration to : 17.061 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A

Mp : 6.2348e4 g/mol
Mw : 1.6653e5 g/mol
Mz : 4.5465e5 g/mol
Mx : 0.000000 g/mol
D : 2.6709e0
(n): 0.000000 ml/g
Vp : 1.4656e1 ml
Mp : 1.1767e5 g/mol
A : 1.8603e3 ml³V
10% : 2.9348e4 g/mol
30% : 6.7114e4 g/mol
60% : 1.3737e5 g/mol
85% : 2.6624e5 g/mol
90% : 3.3072e5 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCO000006.
Print Date : Wednesday 09/28/16 22:46:15 **Sign :**

Obr. 84. GPC záznam PLA/MAPEG/L101 1. pík



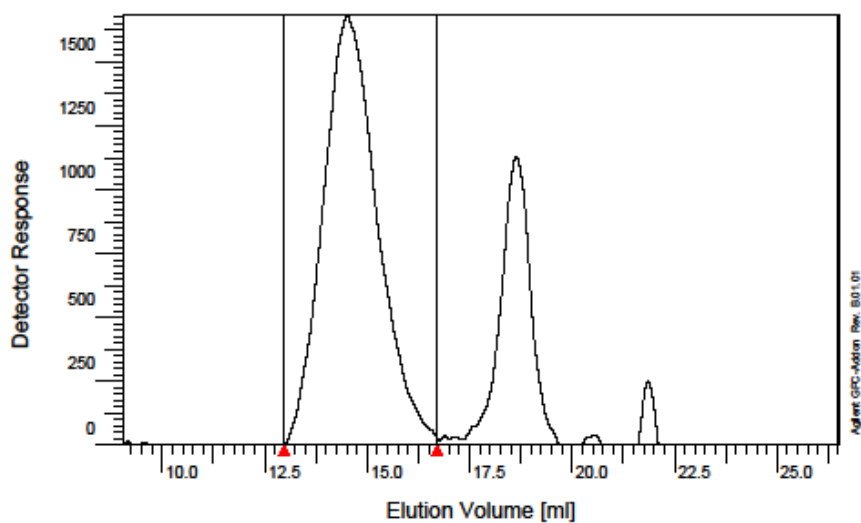
Sample : 14
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 11.563 min
Integration from: 17.428 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent :?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 :?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHCl3

Baseline to : 24.209 min
Integration to : 19.903 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

Mn : 6.0953e2 g/mol
Mw : 8.9536e2 g/mol
Mz : 1.3776e3 g/mol
Mx : 0.000000 g/mol
D : 1.4689e0
InI: 0.000000 ml/g
Vp : 1.8929e1 ml
Mp : 6.1637e2 g/mol
A : 5.5336e2 ml*V
10%: 3.4194e2 g/mol
30%: 5.2631e2 g/mol
60%: 7.6680e2 g/mol
85%: 1.4640e3 g/mol
90%: 1.8078e3 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\290916\DEF_LC 2016-09-29 22-34-03\LAWA000001.
Print Date : Friday 09/30/16 01:44:45 **Sign :**



Sample : 11
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 9.046 min
Integration from: 12.972 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent :?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 :?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHC13

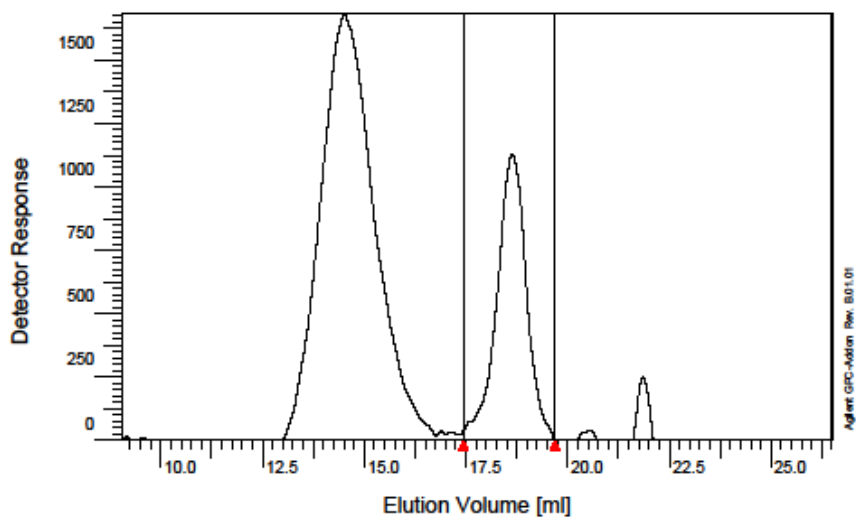
Baseline to : 26.500 min
Integration to : 16.711 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A

Mp :	8.3263e4	g/mol
Mw :	1.6006e5	g/mol
Mz :	2.6303e5	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.9223e0	
lnl:	0.000000	ml/g
Vp :	1.4508e1	ml
Mp :	1.4189e5	g/mol
A :	2.6028e3	ml ² /V
10%	4.0031e4	g/mol
30%	8.0872e4	g/mol
60%	1.5177e5	g/mol
85%	2.7288e5	g/mol
90%	3.2560e5	g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCC000012.
Print Date : Wednesday 09/28/16 22:27:34 **Sign :**

Obr. 86. GPC záznam PLA/MAPEG/H5 2,5 % 1. pík



Sample : 11
 Injection Date :
 Calibration File : 230916PS.cal
 Calibration Date :
 Baseline from : 9.046 min
 Integration from : 17.437 min
 MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
 Eluent :
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : CHC13

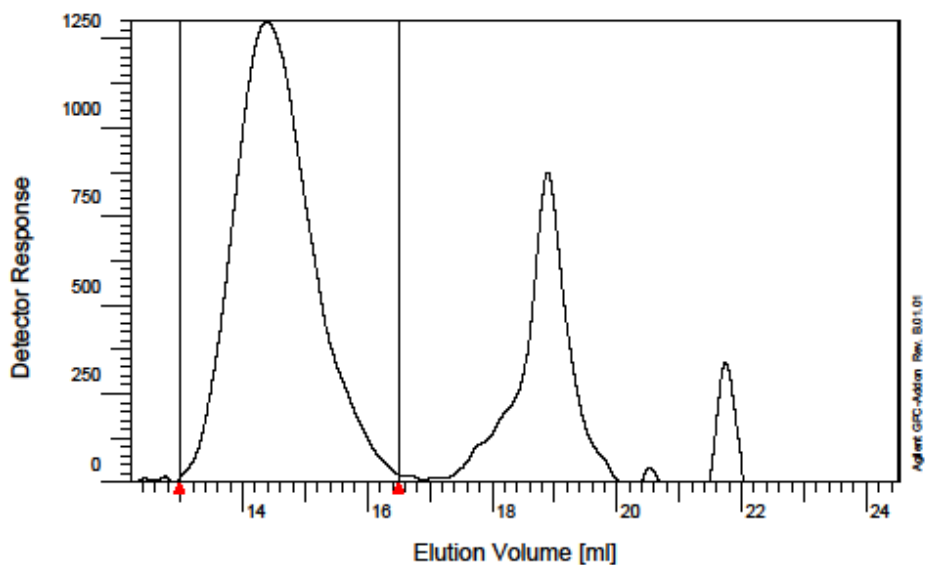
Baseline to : 26.500 min
 Integration to : 19.698 min
 MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 ul
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A
 M_D : 8.1944e2 g/mol
 M_w : 9.9948e2 g/mol
 M_z : 1.2567e3 g/mol
 M_v : 0.000000 g/mol
 D : 1.2197e0
 I_nl : 0.000000 ml/g
 V_p : 1.8641e1 ml
 M_p : 8.6971e2 g/mol
 A : 9.5649e2 ml¹/V
 10% : 5.2618e2 g/mol
 30% : 7.1492e2 g/mol
 60% : 9.7859e2 g/mol
 85% : 1.3902e3 g/mol
 90% : 1.5822e3 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916A\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUC0000012.
 Print Date : Wednesday 09/28/16 22:28:23 Sign :

Page 1 of 1

Obr. 87. GPC záznam PLA/MAPEG/H5 2,5 % 2. pík



Sample : 16
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 12.208 min
Integration from: 12.984 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent :?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 :?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHC3

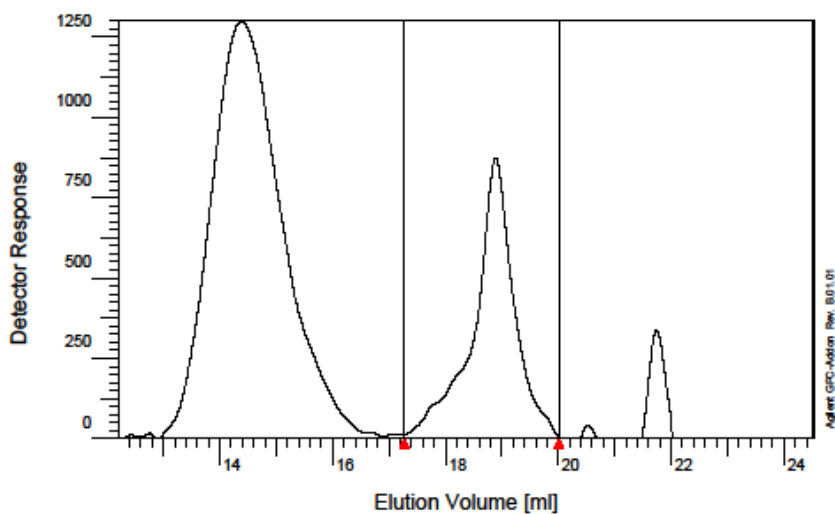
Baseline to : 24.521 min
Integration to : 16.494 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

Mp :	9.8323e4	g/mol
Mw :	1.7716e5	g/mol
Mz :	2.7442e5	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.8018e0	
Inl:	0.000000	ml/g
Vp :	1.4386e1	ml
Mp :	1.6575e5	g/mol
A :	1.9131e3	ml ² /V
10%	4.7649e4	g/mol
30%	9.5269e4	g/mol
60%	1.7395e5	g/mol
85%	2.9721e5	g/mol
90%	3.4789e5	g/mol

Data File : C:\Chem3211\DATA\290916B\DEF_LC 2016-09-29 23-32-18\LAWA000001.
Print Date : Friday 09/30/16 01:45:48 **Sign :**

Obr. 88. GPC záznam PLA/MAPEG/H5 5 % 1. pík



Sample : 16
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 12.206 min
Integration from: 17.272 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : ...?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : ...?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHC13

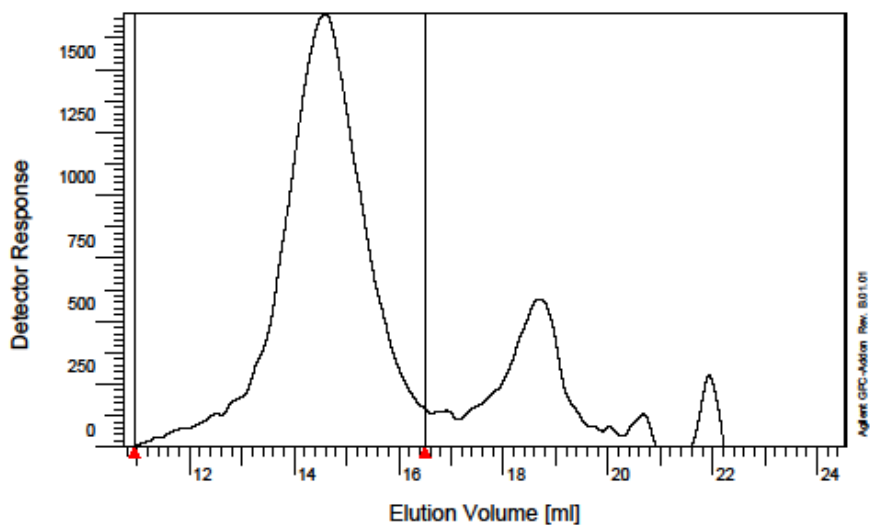
Baseline to : 24.521 min
Integration to : 20.005 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A

Mn :	6.2230e2	g/mol
Mw :	8.5560e2	g/mol
Mz :	1.2817e3	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.3749e0	
lnl:	0.000000	ml/g
Vp :	1.8893e1	ml
Mp :	6.4343e2	g/mol
A :	7.2084e2	ml ² /V
10% :	3.7772e2	g/mol
30% :	5.4306e2	g/mol
60% :	7.4398e2	g/mol
85% :	1.2935e3	g/mol
90% :	1.6066e3	g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\290916B\DEF_LC 2016-09-29 23-32-18\LAWA000001.
Print Date : Friday 09/30/16 01:46:21 **Sign :**

Obr. 89. GPC záznam PLA/MAPEG/H5 5 % 2. pík



Sample : 17
 Injection Date :
 Calibration File : 230916PS.cal
 Calibration Date :
 Baseline from : 10.737 min
 Integration from: 10.950 min
 MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
 Eluent :
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : CHC13

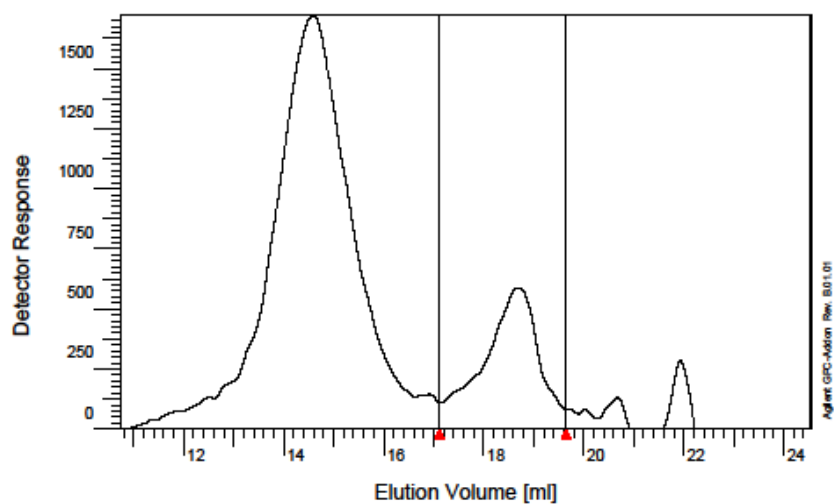
Baseline to : 24.540 min
 Integration to : 16.501 min
 MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 ul
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A
Mn : 8.4910e4 g/mol
Mw : 3.3871e5 g/mol
Mz : 2.6457e8 g/mol
Mv : 0.000000 g/mol
D : 3.8891e0
ln : 0.000000 ml/g
Vp : 1.4602e1 ml
Mp : 1.2600e5 g/mol
A : 3.1232e3 ml¹V
10% 3.7482e4 g/mol
30% 8.1286e4 g/mol
60% 1.6776e5 g/mol
85% 3.8457e5 g/mol
90% 5.5370e5 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCO000016.
 Print Date : Wednesday 09/28/16 22:54:50 Sign :

Page 1 of 1

Obr. 90. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/H5 2,5 % 1. pík



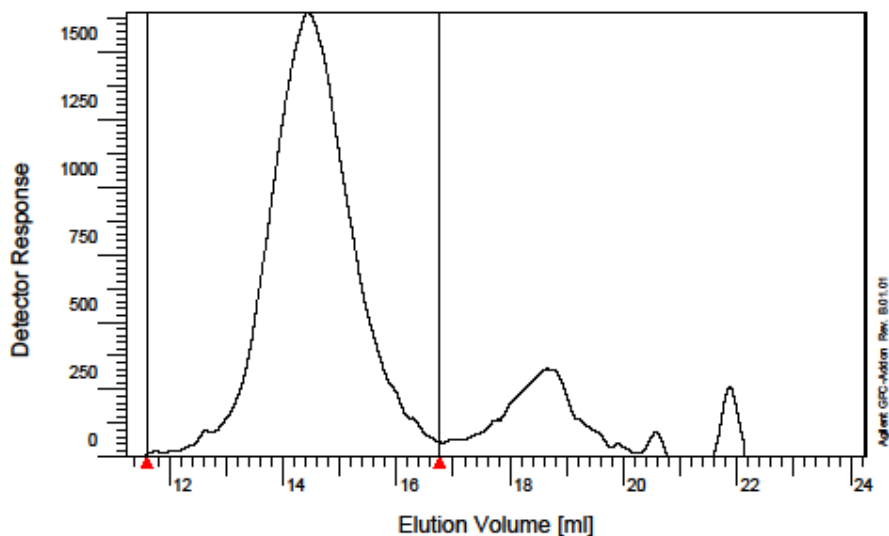
Sample : 17
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 10.737 min
Integration from: 17.117 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent :?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 :?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHCl3

Baseline to : 24.540 min
Integration to : 19.648 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec

rid1A
Mp : 8.7123e2 g/mol
Mw : 1.3623e3 g/mol
Mz : 2.1911e3 g/mol
Mv : 0.000000 g/mol
D : 1.5637e0
Inl: 0.000000 ml/g
Vp : 1.8691e1 ml
Mp : 8.1868e2 g/mol
A : 7.5102e2 ml²/V
10% : 4.7716e2 g/mol
30% : 7.1845e2 g/mol
60% : 1.1667e3 g/mol
85% : 2.3381e3 g/mol
90% : 2.9336e3 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\280916A\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUC0000016.
Print Date : Wednesday 09/28/16 22:55:31 **Sign :**

Obr. 91. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/H5 2,5 % 2. pík

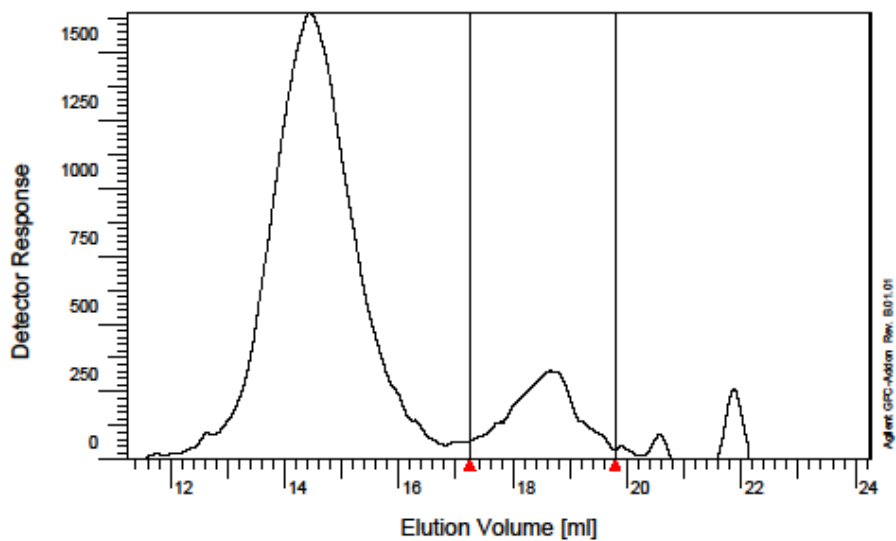


Sample : 15
 Injection Date :
 Calibration File : 230916PS.cal
 Calibration Date :
 Baseline from : 11.248 min
 Integration from: 11.608 min
 MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
 Eluent : ...?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 : ...?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : CHC13

Baseline to : 24.250 min
 Integration to : 16.760 min
 MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 ul
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A
 M_D : 8.8018e4 g/mol
 M_w : 2.3350e5 g/mol
 M_z : 8.2511e5 g/mol
 M_v : 0.000000 g/mol
 D : 2.6528e0
 I_nI : 0.000000 ml/g
 V_p : 1.4425e1 ml
 M_p : 1.5760e5 g/mol
 A : 2.7851e3 ml¹V
 10% : 4.1092e4 g/mol
 30% : 8.9883e4 g/mol
 60% : 1.7853e5 g/mol
 85% : 3.5338e5 g/mol
 90% : 4.4306e5 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUC0000015.
 Print Date : Wednesday 09/28/16 22:56:15 Sign :



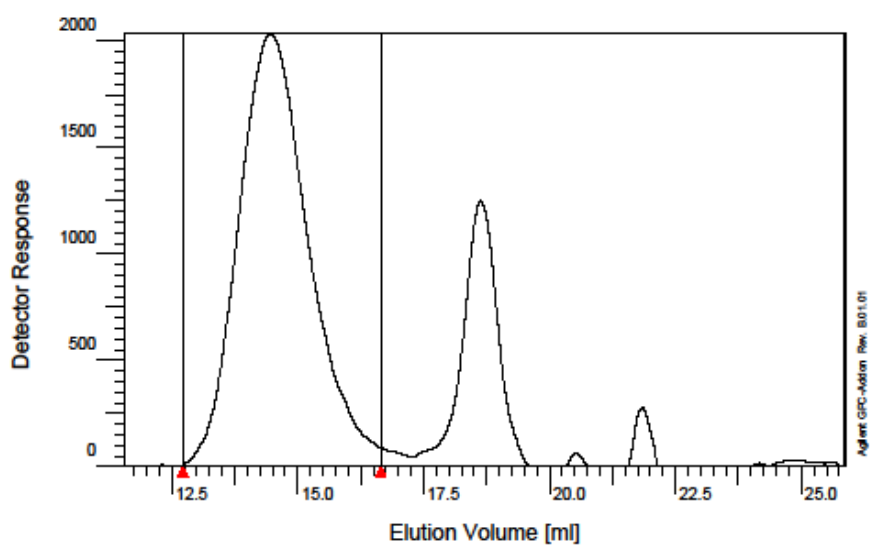
Sample : 15
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 11.246 min
Integration from: 17.241 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : ...?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : ...?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHCIB

Baseline to : 24.259 min
Integration to : 19.788 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A
Mp : 8.0860e2 g/mol
Mw : 1.2750e3 g/mol
Mz : 1.9480e3 g/mol
Mv : 0.000000 g/mol
D : 1.5768e0
InI: 0.000000 ml/g
Vp : 1.8673e1 ml
Mp : 8.3651e2 g/mol
A : 4.5663e2 ml²/V
10% : 4.0839e2 g/mol
30% : 6.9309e2 g/mol
60% : 1.1710e3 g/mol
85% : 2.1619e3 g/mol
90% : 2.6323e3 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916A\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCO000015.
Print Date : Wednesday 09/28/16 22:56:58 **Sign :**

Obr. 93. GPC záznam PLA/MAPEG/L101/H5 5 % 2. pík

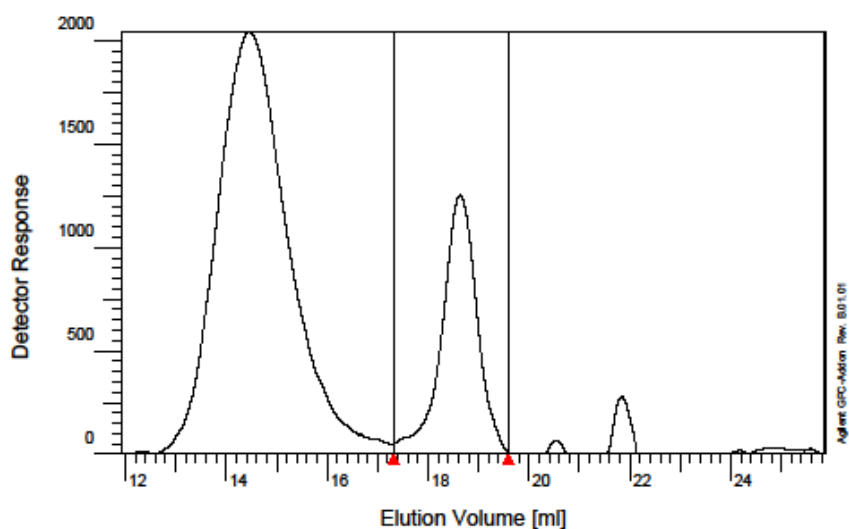


Sample : 10
 Injection Date :
 Calibration File : 230916PS.cal
 Calibration Date :
 Baseline from : 11.554 min
 Integration from: 12.722 min
 MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
 Eluent :
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : CHC3

Baseline to : 25.863 min
 Integration to : 16.847 min
 MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 ul
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A
 Mn : 8.7101e4 g/mol
 Mw : 1.7880e5 g/mol
 Mz : 3.0890e5 g/mol
 Mv : 0.000000 g/mol
 D : 2.0528e0
 InI: 0.000000 ml/g
 Vp : 1.4447e1 ml
 Mp : 1.5335e5 g/mol
 A : 3.2898e3 ml²/V
 10% 4.1272e4 g/mol
 30% 8.7146e4 g/mol
 60% 1.6758e5 g/mol
 85% 3.0570e5 g/mol
 90% 3.6539e5 g/mol

Data File : C:\Chem321\DATA\260916\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCO000011.
 Print Date : Wednesday 09/28/16 22:29:56 Sign :



Sample : 10
 Injection Date :
 Calibration File : 230916PS.cal
 Calibration Date :
 Baseline from : 11.924 min
 Integration from: 17.315 min
 MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
 Eluent : ...?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 : ...?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : CHC13

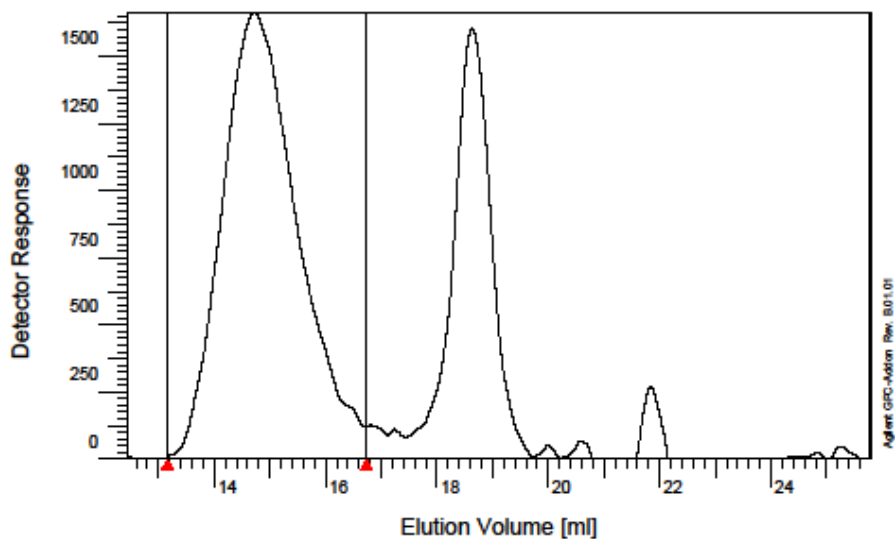
Baseline to : 25.863 min
 Integration to : 19.591 min
 MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 ul
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A

Mp : 8.3792e2 g/mol
Mw : 1.0276e3 g/mol
Mz : 1.3443e3 g/mol
Mx : 0.000000 g/mol
D : 1.2264e0
ln : 0.000000 ml/g
Vp : 1.8633e1 ml
Mp : 8.7721e2 g/mol
A : 1.0159e3 m²/V
10% : 5.4267e2 g/mol
30% : 7.2724e2 g/mol
60% : 9.8194e2 g/mol
85% : 1.3883e3 g/mol
90% : 1.6058e3 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916A\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCO000011.
 Print Date : Wednesday 09/28/16 22:38:39 Sign :

Obr. 95. GPC záznam PLA/MAPEG/30B 2,5 % 2. pík



Sample : 7
 Injection Date :
 Calibration File : 230916PS.cal
 Calibration Date :
 Baseline from : 12.438 min
 Integration from: 13.157 min
 MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
 Eluent : ...?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 : ...?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : CHCB

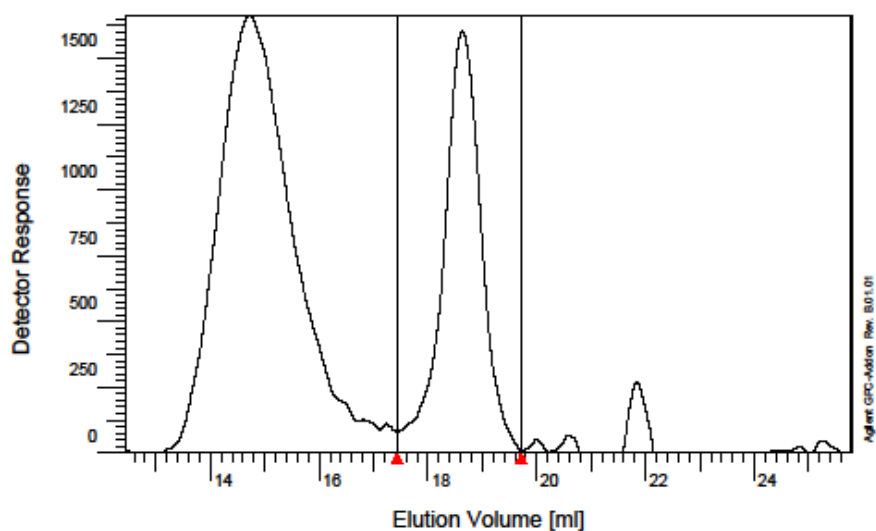
Baseline to : 25.780 min
 Integration to : 16.735 min
 MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 ul
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A
Mp : 6.0744e4 g/mol
Mw : 1.1783e5 g/mol
Mz : 1.9148e5 g/mol
Mv : 0.000000 g/mol
D : 1.9386e0
InI : 0.000000 ml/g
Vp : 1.4720e1 ml
Mp : 1.0839e5 g/mol
A : 2.6248e3 m²/V
10% : 2.8186e4 g/mol
30% : 5.9332e4 g/mol
60% : 1.1356e5 g/mol
85% : 2.0129e5 g/mol
90% : 2.3857e5 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCO000008.
 Print Date : Wednesday 09/28/16 22:42:19 Sign :

Page 1 of 1

Obr. 96. GPC záznam PLA/MAPEG/30B 5 % 1. pík



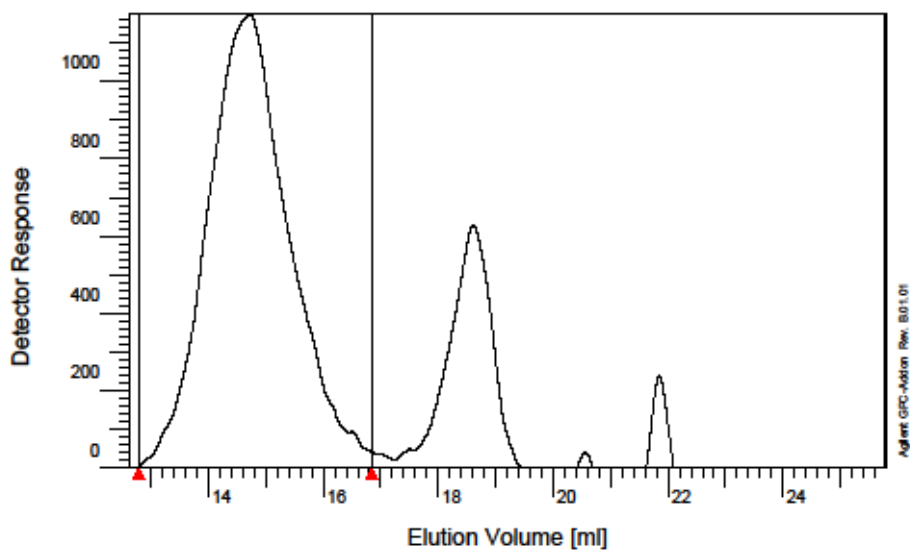
Sample : 7
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 12.438 min
Integration from: 17.434 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : ----?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : ----?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHC3

Baseline to : 25.780 min
Integration to : 19.716 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 μ l
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A

Mn : 8.1862e2 g/mol
Mw : 9.9590e2 g/mol
Mz : 1.2596e3 g/mol
Mv : 0.000000 g/mol
D : 1.2166e0
InI: 0.000000 ml/g
Vp : 1.8637e1 ml
Mp : 8.7337e2 g/mol
A : 1.2944e3 ml²V
10% : 5.3136e2 g/mol
30% : 7.1783e2 g/mol
60% : 9.6885e2 g/mol
85% : 1.3577e3 g/mol
90% : 1.5641e3 g/mol

Data File : C:\Chem321\DATA\260916A\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCO000008.
Print Date : Wednesday 09/28/16 22:42:48 **Sign :**

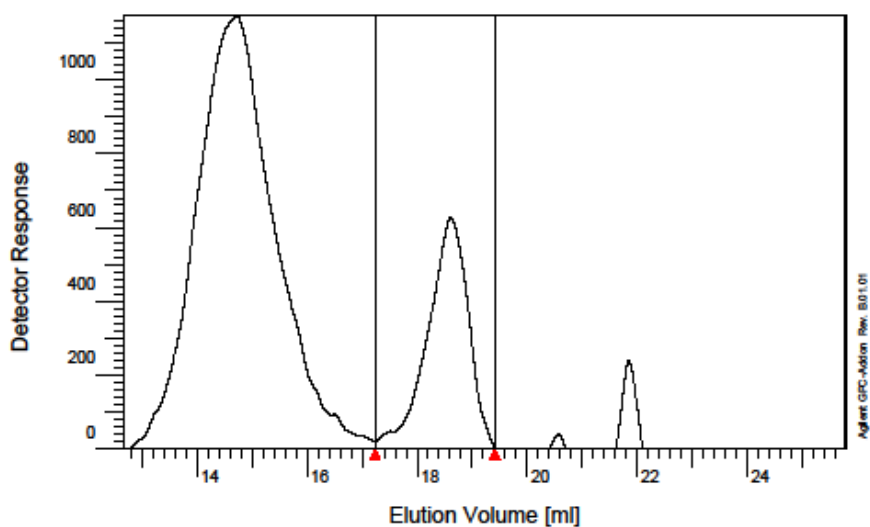


Sample : 9
 Injection Date :
 Calibration File : 230916PS.cal
 Calibration Date :
 Baseline from : 12.623 min
 Integration from: 12.785 min
 MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
 Eluent :?
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :?
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : CHC13

Baseline to : 25.780 min
 Integration to : 16.840 min
 MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 ul
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A
 Mp : 6.9954e4 g/mol
 Mw : 1.4996e5 g/mol
 Mz : 2.7877e5 g/mol
 Mx : 0.000000 g/mol
 D : 2.1437e0
 [n] : 0.000000 ml/g
 Vp : 1.4724e1 ml
 Mp : 1.0791e5 g/mol
 A : 1.9351e3 ml²/V
 10% 3.2573e4 g/mol
 30% 6.9721e4 g/mol
 60% 1.3543e5 g/mol
 85% 2.5553e5 g/mol
 90% 3.0940e5 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\280916\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCO000010.
 Print Date : Wednesday 09/28/16 22:32:57 Sign :

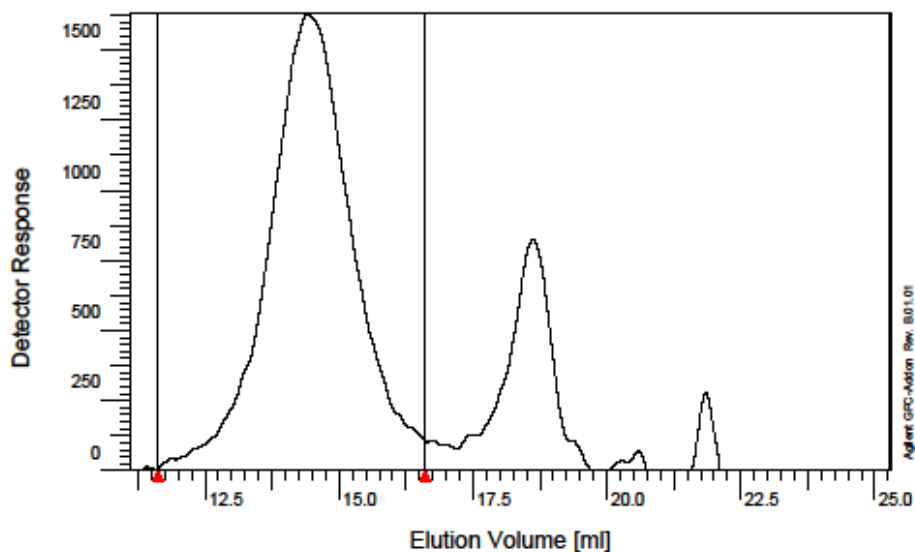


Sample : 9
 Injection Date :
 Calibration File : 230916PS.cal
 Calibration Date :
 Baseline from : 12.664 min
 Integration from: 17.232 min
 MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
 Eluent :
 Concentration : 1.000 g/l
 Column 1 :
 Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
 Operator : CHC13

Baseline to : 25.780 min
 Integration to : 19.414 min
 MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
 Flowrate : 1.000 ml/min
 Inject volume : 20.000 ul
 Temperature : 23.000 C
 Delay volume : 0.000 ml
 Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A
Mn : 9.2149e2 g/mol
Mw : 1.1409e3 g/mol
Mz : 1.5048e3 g/mol
Mv : 0.000000 g/mol
D : 1.2381e0
ln : 0.000000 ml/g
Vp : 1.8608e1 ml
Mp : 9.0407e2 g/mol
A : 5.3918e2 ml²/V
10% : 5.9153e2 g/mol
30% : 7.7868e2 g/mol
60% : 1.0743e3 g/mol
85% : 1.6158e3 g/mol
90% : 1.8668e3 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCO000010.
 Print Date : Wednesday 09/28/16 22:40:19 Sign :



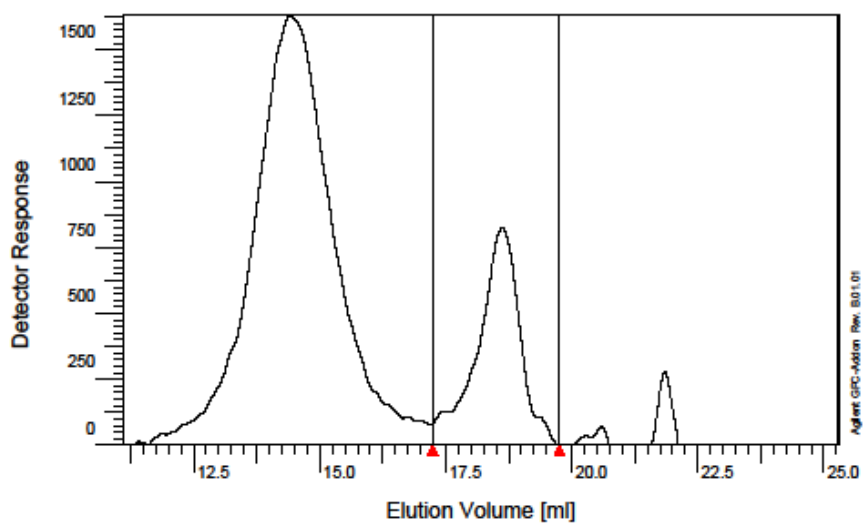
Sample : 8
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 11.102 min
Integration from: 11.626 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : ?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : ?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHCl3

Baseline to : 25.287 min
Integration to : 16.610 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A

Mn : 9.0197e4 g/mol
Mw : 2.6830e5 g/mol
Mz : 1.0205e6 g/mol
Mx : 0.000000 g/mol
D : 2.9746e0
inI: 0.000000 ml/g
Vp : 1.4403e1 ml
Mp : 1.6200e5 g/mol
A : 2.9493e3 ml*V
10% : 4.1130e4 g/mol
30% : 9.0532e4 g/mol
60% : 1.8605e5 g/mol
85% : 3.9570e5 g/mol
90% : 5.2381e5 g/mol

Data File : C:\Chem321\DATA\260916A\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUC0000009.
Print Date : Wednesday 09/28/16 22:34:20 **Sign :**



Sample : 8
Injection Date :
Calibration File : 230916PS.cal
Calibration Date :
Baseline from : 11.102 min
Integration from: 17.244 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent :?
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 :?
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : CHC13

Baseline to : 25.287 min
Integration to : 19.757 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Temperature : 23.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.210 sec

rid1A
Mp : 8.9558e2 g/mol
Mw : 1.2188e3 g/mol
Mz : 1.7521e3 g/mol
Mv : 0.000000 g/mol
D : 1.3609e0
lnl: 0.000000 ml/g
Vp : 1.8623e1 ml
Mp : 8.8867e2 g/mol
A : 7.9854e2 ml*V
10%: 5.4858e2 g/mol
30%: 7.6334e2 g/mol
60%: 1.0954e3 g/mol
85%: 1.8454e3 g/mol
90%: 2.2640e3 g/mol

Data File : C:\Chem32\1\DATA\260916A\DEF_LC 2016-09-27 02-52-32\LUCC0000009.
Print Date : Wednesday 09/28/16 22:35:14 **Sign :**