



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍMÁ SYNTÉZA VYSOKOMOLEKULÁRNÍCH POLYMERŮ
Kyseliny mléčné**

DIRECT SYNTHESIS OF HIGH-MOLECULAR POLYMERS OF LACTIC ACID

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. David Mikulík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0926/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. David Mikulík	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.	
Konzultanti:	Ing. Silvestr Figalla	

Název diplomové práce:

Přímá syntéza vysokomolekulárních polymerů kyseliny mléčné

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše zaměřená na výrobní technologie a vlastnosti kyseliny mléčné

Cílem práce je navrhnout a laboratorně ověřit přímou syntézu jejích vysokomolekulárních polymerů

Zformulovat závěry a návrhy dalšího postupu

Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. David Mikulík
Student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá problematikou přímé syntézy polymerů kyseliny mléčné. Teoretická část je zaměřena na výrobu kyseliny mléčné jako monomeru, a to jak přírodní, tak i syntetickou cestou, jejich výhodami a vlastnostmi. Dále se teoretická část zaměřuje na syntézu poly(mléčné kyseliny) (PLA) z laktidu a přímou polykondenzaci z kyseliny mléčné a pojednává o vlivu katalyzátorů, kokatalyzátorů a extendérů řetězce. Experimentální část práce je zaměřena na syntézu polymerů a kopolymerů PLA, kde zkoumá vhodné katalyzátory, reakční prostředí pro azeotropickou dehydrataci a vliv kokatalyzátoru pro přípravu požadovaného produktu. V závěru se experimentální část zabývá analýzou připravených polymerů PLA pomocí termických a analytických metod.

ABSTRACT

This master thesis deals with the direct synthesis of polymers from lactic acid. The theoretical part focuses on both natural and synthetic ways of production the lactic acid monomer, their advantages and properties. Furthermore, the theoretical part focuses on the synthesis of poly(lactic acid) (PLA) from lactide, and direct polycondensation from lactic acid discussing about influences of catalysts, co-catalysts as well as chain extenders. The experimental part focuses on the synthesis of PLA polymers and co-polymers wherein investigates suitable catalysts, reaction medium for azeotropic dehydration and co-catalyst influence on products. Thermal and analytical analysis of PLA polymers are mentioned at the end of the experimental part.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kyselina mléčná, laktid, poly(kyselina mléčná), polykondenzace, katalyzátory, kokatalyzátor, extendéry řetězce, molekulová hmotnost, krystalinita, teplota tání

KEYWORDS

Lactic acid, lactide, poly(lactid acid), polycondensation, catalysts, co-catalyst, chain extenders, co-polymerization, molecular weight, crystallinity, melting point

MIKULÍK, D. *Přímá syntéza vysokomolekulárních polymerů kyseliny mléčné*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 75 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům pouze se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

podpis diplomanta

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc. za věnovaný čas, odborné rady a připomínky při vedení této práce a za nabídku tohoto velmi zajímavého tématu diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Silvestru Figallovi za pomoc při plnění experimentální části práce, návrh nadstavce reakční aparatury a cenné rady a připomínky. V neposlední řadě bych rád poděkoval Ing. Ludmile Mravcové, Ph.D. za analýzu a vyhodnocení vzorků na GPC a dále všem, kdo mi byli v práci jakkoliv nápomocni.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Kyselina mléčná	8
2.1.1	Historie kyseliny mléčné	8
2.1.2	Použití	8
2.1.3	Fyzikálně-chemické vlastnosti	8
2.1.4	Výroba kyseliny mléčné	9
2.1.4.1	Chemická syntéza LA z laktonitrilu	10
2.1.4.2	Výroba LA fermentací	10
2.2	Kyselina polymléčná	11
2.2.1	Historie PLA	12
2.2.2	Obecné vlastnosti PLA	12
2.2.3	Syntézy PLA	12
2.2.4	Syntéza PLA pomocí ROP	13
2.2.4.1	Příprava laktidu	13
2.2.4.2	Kationtově katalyzovaná ROP laktidu	14
2.2.4.3	Aniontově katalyzovaná ROP laktidu	15
2.2.4.4	Koordinačně katalyzovaná ROP laktidu	15
2.2.4.5	Nekovové organické katalyzátory ROP laktidu	17
2.2.5	Syntéza PLA přímou polykondenzací z LA v tavenině	18
2.2.6	Syntéza PLA polykondenzací v pevné fázi	19
2.2.7	Polykondenzace azeotropickou dehydratací	20
2.2.8	Syntéza vysokomolekulární PLA extenderem řetězce	21
2.3	Katalyzátory PLA	23
2.4	Kinetika polyesterifikace	24
2.5	Krystalografie PLA	26
2.5	Termogravimetrická analýza	26
2.6	Diferenční kompenzační kalorimetrie	28
2.7	Gelová permeační chromatografie	30
2.8	Infračervená spektroskopie	30
3	CÍLE PRÁCE	32
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
4.1	Použité chemikálie, přístroje a zařízení	32
4.1.1	Použité chemikálie	32
4.1.2	Použité přístroje a zařízení	32
4.2	Příprava oligomeru	32
4.2.1	Aparatura pro přípravu OLLA	32
4.3	Syntéza polymerů kyseliny mléčné	34
4.3.1	Polykondenzace v xylenu	35
4.3.2	Polykondenzace v anisolu	38
4.3.3	Polykondenzace v difenyleteru	38
4.3.4	Syntéza kopolymerů PLA	39
4.4	Termická analýza vzorků	41
4.5	Stanovení teploty tání a krystalinity	41
4.6	Stanovení molekulové hmotnosti	41
4.7	Spektrometrická analýza vzorků	41
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	42
5.1	Termická stabilita polymerů PLA	42
5.1.1	Stabilita vzorků z PLA	42

5.1.2.	Izotermická stabilita PLA.....	44
5.1.3.	Stabilita kopolymerů PLA.....	45
5.1.4.	Stabilita prepolymeru	47
5.2.	Stanovení krystalinity a teploty tání pomocí DSC	48
5.2.1.	DSC analýza vzorků z PLA	48
5.2.2.	DSC analýza kopolymerů PLA	51
5.2.3.	DSC analýza OLLA A PLDLA	53
5.2.4.	Několikanásobný ohřev DSC analýzou.....	54
5.3.	Vliv reakčních podmínek na molekulovou hmotnost	55
5.3.1.	Molekulová hmotnost polymerů PLA.....	55
5.3.2.	Molekulová hmotnost kopolymerů PLA.....	57
5.4.	Analýza vzorků pomocí ATR-FTIR spektrometrie	58
5.4.1.	Analýza polymerů PLA.....	58
5.4.2.	Analýza kopolymerů PLA.....	61
5.5.	Zabarvení polymeru	63
5.6.	Návrh dalšího postupu.....	64
6	ZÁVĚR.....	65
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	67
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	73

1 ÚVOD

Polymery se kolem nás nachází odjakživa ve formě přírodních polymerů – jako jsou například dehet, šelak, celulóza, latex a mnohé další. Od 20. století se začaly vyrábět první polymery čistě syntetické, a to zejména ve formě obalových materiálů a lepidel. Nedostatek přírodních surovin během 2. světové války si vyžádal hledání alternativních syntetických materiálů. Jednalo se především o nylon a syntetický kaučuk, což vedlo k odstartování nejvíce se rozvíjejícího průmyslového odvětví 20. století, průmyslu polymerního [1].

V současné době se čím dál tím více rozvíjí trend syntéz a výrob biodegradabilních polymerů, které by byly schopné nahradit velkoobjemové polymery a tím snížit ekologický dopad polymerů na jejich likvidaci. Jako jeden z vysoce perspektivních polymerů se jeví kyselina polyléčná (PLA).

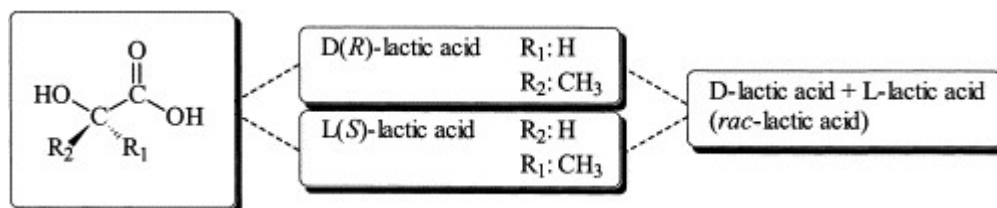
PLA (poly(lactic acid)) patří do skupiny polyesterů, které jsou biodegradabilní a mohou být v životním prostředí postupně štěpeny na oligomery až samotné monomery účinky povětrnosti a mikrobiálních procesů. PLA je také chemicky odbouratelná, kdy pomocí řízeného odbourávání, hydrolýzy, jsme schopni získat opět monomer, kyselinu mléčnou, a následně ji využít pro opětovnou syntézu plnohodnotné PLA [2].

Syntéza PLA je známá pomocí různých metod. Jednou z nich je otvírání laktidových kruhů tzv. ROP (Ring-Opening Polymerization), kde výchozím monomerem je cyklický diester kyseliny mléčné, laktid. Pomocí ROP z laktidů lze dosáhnout vysokých molekulárních hmotností polymerů, a to $M_w > 1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Alternativní cestou je přímá polykondenzace kyseliny mléčné. Přímá polykondenzace je méně prozkoumána než ROP, ale z finančního hlediska mnohem akceptovatelnější. Přímou polykondenzací ovšem zatím nebylo dosaženo tak vysokých molekulových hmotností jako u syntézy z laktidů [3]. Právě z tohoto důvodu si moje diplomová práce klade za cíl studium syntéz vysokomolekulárních polymerů PLA přímou polykondenzací.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kyselina mléčná

Kyselina mléčná (2-hydroxypropanová kyselina) je jedna z nejmenších opticky aktivních látek, které může být buď L (+) nebo D (-) stereoizomer (*Obrázek č. 1*). Kyselina mléčná (LA) je v přírodě produkována živočichy, rostlinami i mikroorganismy. Kyselina může být získána z obnovitelných zdrojů nebo jako meziprodukt, např. z acetaldehydu nebo ethanolu, fermentací. Další možností je chemická syntéza z uhlí nebo ropy [4].



Obrázek č. 1: Stereoizomery kyseliny mléčné [4]

2.1.1 Historie kyseliny mléčné

Kyselina mléčná byla objevena roku 1780 švédským chemikem Carlem Wilhelmem Scheelem. Byla izolována ze zkyslého mléka ve formě hnědého sirupu. Francouzský vědec Frémy vyrobil kyselinu mléčnou pomocí fermentace, což vedlo v roce 1881 k zahájení průmyslové výrobě této kyseliny [5].

2.1.2 Použití

Využití kyseliny mléčné se nachází především v potravinářském a chemickém průmyslu. Přidávání vodných roztoků kyseliny do balení s potravinami prodlužuje jejich životnost. Technická kyselina mléčná nachází využití, jako okyselovadlo v zelinářském a koželužském průmyslu. Ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu nachází široké uplatnění, kde se aplikuje do krémů a pleťových vod. V polymerním průmyslu se využívá pro syntézu PLA, která se jako biodegradabilní polymer používá pro medicínské aplikace. Další možnou aplikací je úprava pH roztoků [6].

2.1.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti

LA je bezbarvá viskózní kapalina nebo bílá hyroskopická krystalická látka. Po roztavení nebo rozpuštění ve vodě se může jevit od bezbarvé až po nažloutlou kapalinu. Teplota tání je závislá na složení a zastoupení optických enantiomerů v racemické směsi. Teplota tání racemické směsi je přibližně $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pro čisté enantiomery kolem $53\text{ }^{\circ}\text{C}$, jak je uvedeno v *Tabulce č. 1*. LA je obvykle k dostání jako 88% až 92% koncentrovaný roztok čiré až lehce nažloutlé kapaliny [7,8].

Kyselina mléčná je mírně kyselé chuti, bez zápachu a mísitelná v libovolném poměru s vodou, alkoholy a ethery, ale nerozpustná v chloroformu, jak je znázorněno v *Tabulce č. 2*.

V roztocích o koncentraci 20 % a více, může docházet k esterifikaci hydroxylových a karbonylových funkčních skupin za tvorby cyklického dimeru (laktidu), nebo tvorbě lineárních polymerů. LA je vysoce korozivní, z toho důvodu se musí používat korozi rezistentní materiály, jako jsou oceli s vysokým obsahem molybdenu, keramika, porcelán nebo sklo. Přítomnost funkční hydroxylové a karboxylové skupiny na molekule umožňuje širokou paletu chemických reakcí, kde mezi primární můžeme zařadit oxidaci, redukci,

substituci, kondenzaci a přímou polykondenzaci. LA je nejjednodušší opticky aktivní hydroxy kyselina viz *Obrázek č. 1* [8].

Tabulka č. 1: Fyzikální a termodynamické vlastnosti LA [8]

Vlastnosti	Hodnota	Izomer
Molekulární hmotnost	90,08	D, L, DL
Teplota tání [°C]	52,8	D
	53,0	L
	16,8	DL
Teplota varu (při 0,5 mmHg) [°C]	82,0	DL
(při 14 mmHg) [°C]	122,0	DL
Disociační konstanta K_a při 25 °C	3,83	D
	3,79	L
Spalné teplo ΔH_c [cal·kg ⁻¹]	3615	DL
Měrné teplo C_p při 20°C [J·mol ⁻¹ ·°C ⁻¹]	190	DL
Optická otáčivost při 22°C, D line	+2,6	L

Tabulka č. 2: Charakteristika LA [8]

Vlastnost	Charakteristika
Optická aktivita	Existuje jako L, D a racemická směs
Krystalizace	Při vysoké čistotě krystalizuje
Barva	Bezbarvá až nažloutlá
Zápach	Žádný
Rozpustnost	Plně rozpustná ve vodě Nerozpustná v CS ₂ a CHCl ₃
Mísitelnost	Mísitelná s vodou, alkoholy, glycerolem a furfurelem
Hygroskopicitá	Hygroskopická
Těkavost	Nízká
Samo-esterifikace	V roztocích o koncentraci >20 %
Reaktivita	Mnohostranná, např. jako organická kyselina i alkohol

2.1.4. Výroba kyseliny mléčné

V komerčním měřítku se výroba kyseliny mléčné provádí dvěma postupy

- *Chemickou syntézou z laktonitrilu*
- *Fermentačně*

Komerční chemická produkce kyseliny mléčné je založena na laktonitrilu, který vzniká reakcí HCN s acetaldehydem s následnou hydrolýzou na kyselinu. Výsledkem této reakce je ovšem pouze racemická směs [6,9].

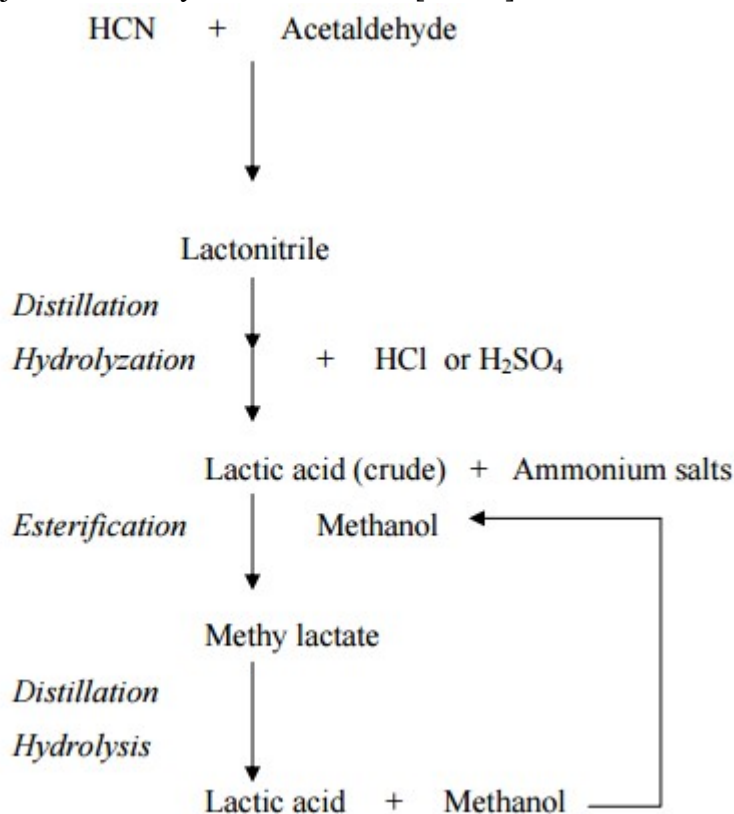
Převážně používaný proces pro výrobu kyseliny mléčné je fermentační proces. Fermentace je anaerobní metabolický proces, při kterém dochází k mikrobiální fermentaci sacharidů, jako jsou glukóza, sacharóza nebo fruktóza, z velké části na kyselinu mléčnou, kyselinu octovou a ethanol, v závislosti na použité kultuře mikroorganismů bez aerobní oxidace. Při fermentaci lze použít levné obnovitelné suroviny a na rozdíl od chemické syntézy lze získat opticky čisté produkty [10].

Další možné techniky pro syntézu LA:

Katalytická degradace cukrů, oxidace propylen glykolu, reakce acetaldehydu s oxidem uhelnatým a vodou za zvýšené teploty a tlaku, hydrolýza kyseliny 2-chlorpropanové, nebo oxidace propylenu kyselinou dusičnou [6].

2.1.4.1. Chemická syntéza LA z laktonitrilu

Kyselina mléčná chemickou cestou vzniká reakcí acetaldehydu s kyanovodíkem v kapalně fázi za zvýšených tlaků a přítomnosti zásaditého katalyzátoru. Získaný laktonitril je z reakce odebrán a přečištěn destilací. Následně dochází k hydrolyzaci pomocí koncentrované kyseliny sírové nebo chlorovodíkové. Výsledkem reakce je kyselina mléčná a amonné soli příslušné kyseliny jako by-produkt. Získaná racemická směs LA je esterifikována methanolem na methyl laktát. Methyl laktát je opět destilačně přečištěn a následně hydrolyzován za pomoci kyselé katalýzy na LA a methanol, který se vrací do výrobního systému. Reakce, ke kterým dochází v průběhu syntézy, jsou zobrazeny na Obrázku č. 2 [6,8,11].



Obrázek č. 2: Chemická syntéza kyseliny mléčné z laktonitrilu [8]

2.1.4.2. Výroba LA fermentací

Zatímco chemickou syntézou jsme schopni připravit pouze racemickou směs kyseliny mléčné, použitím fermentačních a mikrobiálních procesů dosáhneme vysoké optické čistoty získané kyseliny, v závislosti na použitém kmenu bakterií.

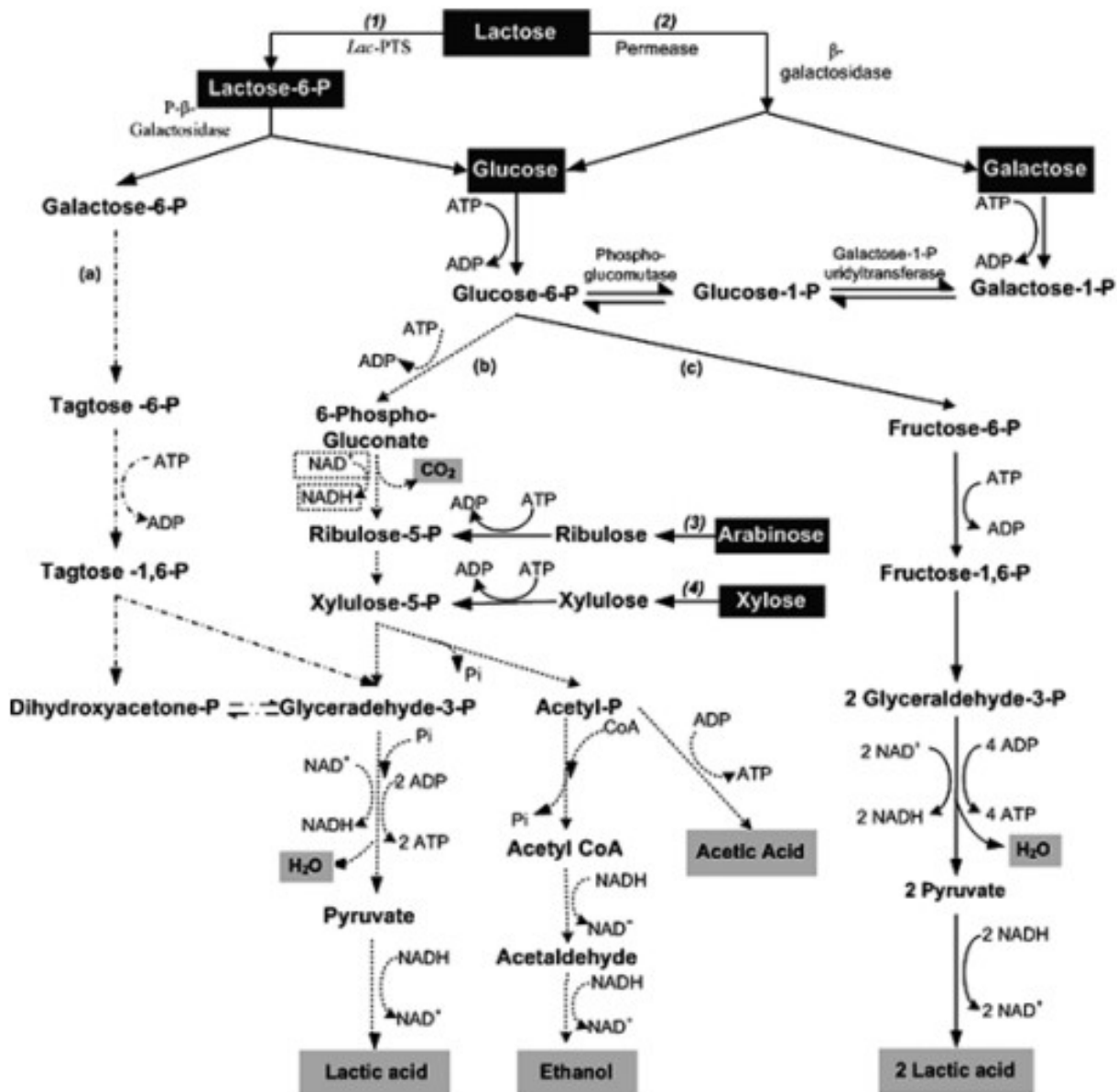
Bakterie mléčného kvašení (LAB) patří do skupiny grampozitivních anaerobních bakterií, které, při vhodné volbě sacharidů, vylučují kyselinu mléčnou jako hlavní fermentační produkt. Klíčovou roli zde hrají bakterie rodu *Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Bifidobacteria*, *Pediococcus* a *Streptococcus*. Mimo tyto rody bakterií, je možné použít i bakterie jiných rodů, ale ty hrají minoritní role [8,12].

LAB mohou být rozděleny do dvou skupin:

- *Homofermentační* – fermentace 1 molu glukosy vede ke vzniku 2 molů LA (1)
$$1. \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (glukosa)} \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{COHCOOH (LA)}$$
- *Heterofermentační* – fermentace 1 molu glukosy vede ke vzniku 1 molu LA (2)
$$2. \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (glukosa)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COHCOOH (LA)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH (ethanol)} + \text{CO}_2$$

Homofermentační LAB přeměňují cukry výhradně na kyselinu mléčnou, zatímco heterofermentační LAB přeměňují cukry na kyselinu mléčnou a by-produkty. Vedlejšími

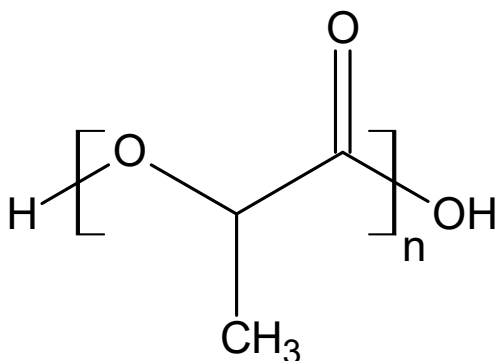
Bakterie mléčného kvašení také fermentují další cukry, jako jsou laktóza a galaktóza. Katabolismus disacharidu laktózy zahrnuje degradaci jeho dvou částí, glukózy a galaktózy, podle schématu na *Obrázku č. 3*[12].



Obrázek č. 3: Metabolické dráhy bakterií mléčného kvašení [12]

2.2. Kyselina polymléčná

PLA je jedním z nejvýznamnějších biodegradovatelných polymerů, který je vyrobený z obnovitelných zdrojů s vysokou perspektivou do budoucna. Z chemického hlediska se jedná o alifatický termoplastický polyester (*Obrázek č. 4*), vyráběný z kyseliny mléčné, která pochází převážně z fermentačních procesů.



Obrázek č. 4: Strukturní vzorec PLA

Může vykazovat amorfni i krystalickou morfologii, která je ovlivněna výrobním postupem a tím udává také jeho výsledné vlastnosti. Svými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi se vyrovnává velkoobjemovým polymerům vyráběných z fosilních neobnovitelných zdrojů.

2.2.1. Historie PLA

Tabulka č. 3: Historické milníky pro výrobu PLA [13]

1780	<i>Scheele</i> izoloval kyselinu mléčnou z mléka
1845	První zpráva o vlastní kondenzaci kyseliny mléčné
1883	První továrna na LA v Littletonu, US
1913	Podání patentu na výrobu LA
1932	<i>Carothers</i> objevil ROP cyklických diesterů
1948	První zmínka o přípravě PLA polykondenzací
1954	Polymerizace PLA pomocí ROP patentována firmou DuPont
1966	První zpráva o biokompatibilitě polylaktidu
1971	<i>Holten et al.</i> publikoval knihu o LA a souvisejících derivátech
1973	Patentovány kopolymery PLA a ϵ – kaprolaktonu
1987	Oznámeny stereokomplexní formace PLLA a PDLA
1989	Komerční pokusy o uplatnění PLA
1995	Příprava vysokomolekulární PLA přímou polykondenzací
1999	Použití stereoselektivních katalyzátorů pro D,L laktid
2000	První velkoobjemová výroba PLA
2003	Příprava vysokomolekulární PLA polykondenzací v pevné fázi

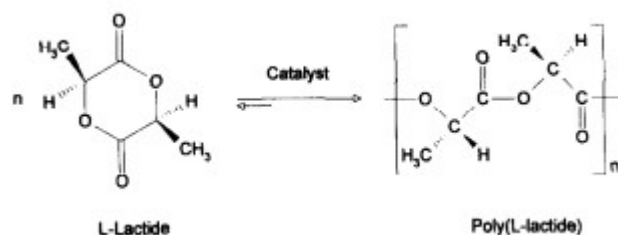
2.2.2. Obecné vlastnosti PLA

Tabulka č. 4: Obecné vlastnosti PLA [14]

Vlastnost	Podmínky	Nominální hodnota	Testovací metoda
Fyzikální			
Specifická hmotnost	23 °C	1,24 až 1,26 g·cm ³	ASTM D792
Tekutost (MFR)	210 °C/2,16 kg	6,0 až 78 g/10 min	ASTM D1238
	190 °C/2,16 kg	1,5 až 36 g/10 min	ISO 1133
Smrštění	23 °C	3,7·10 ⁻³ až 4,1·10 ⁻³ in/in	ASTM D955
	23 °C	0,3 až 1,1 %	ISO 294-4
Mechanické			
Youngův modul	23 °C	2,02 až 3,54 GPa	ASTM D638
Pevnost v tahu		0,31 až 5,62 GPa	ISO 527-2
	23 °C – mez kluzu	60,95 až 65,50 MPa	ASTM D638
	23 °C – mez kluzu	15,51 až 71,71 MPa	ISO 527-2
	23 °C – při přetržení	48,81 až 56,19 MPa	ASTM D638
Tažnost	23 °C – při přetržení	13,79 až 70,33 MPa	ISO 527-2
	23 °C – mez kluzu	9,8 až 10 %	ASTM D638
	23 °C – mez kluzu	1,0 až 8,5 %	ISO 527-2
	23 °C – při přetržení	0,5 až 9,2 %	ASTM D638
Modul pevnosti v ohybu	23 °C – při přetržení	1,0 až 12 %	ISO 527-2
	23 °C	2,39 až 4,93 GPa	ASTM D790
	23 °C	0,30 až 9,52 GPa	ISO 178
	23 °C	47,92 až 110,32 MPa	ASTM D790
Pevnost v ohybu	23 °C	9,03 až 111,01 MPa	ISO 178
Rázové			
Charpyho houževnatost	23 °C – vrubová	54,64 až 140,80 kJ·m ⁻²	ISO 179
Charpyho houževnatost	23 °C – rázová	8,41 až 23,12 kJ·m ⁻²	ISO 179
Tepelné			
t _g		56,7 až 57,8 °C	ASTM E1356
		43,9 až 62,8 °C	DSC
Teplota měknutí	dle Vicata	54,4 až 63,3 °C	ISO 306
t _m		157,2 až 170,0 °C	
Krystalizační pík	DSC	130,0 až 163,9 °C	ASTM D3418

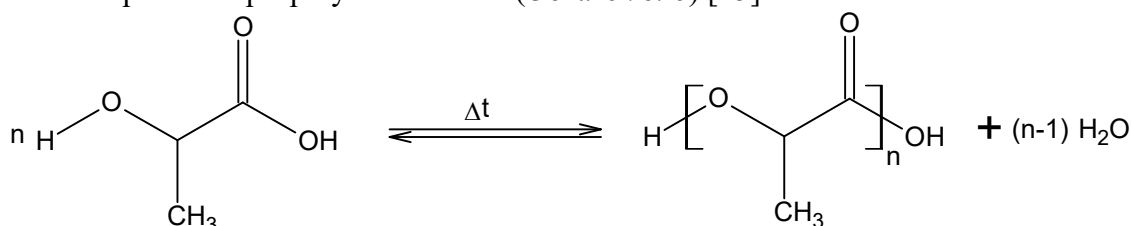
2.2.3. Syntézy PLA

Syntéza technikou ROP je v současné době nejpropracovanější metodou syntézy PLA, která vychází z laktidu jako monomeru (Obrázek č. 5). Při ROP je nezbytné použití katalyzátoru pro otevírání kruhů. Pomocí ROP je možné získat vysokomolekulární PLA, protože v průběhu reakce nevznikají vedlejší produkty, které by podporovaly vedlejší reakce. Tato reakce probíhá v tavenině nebo jako bloková polymerace v roztoku nebo emulzi.



Obrázek č. 5: Schéma syntézy PLLA z L-laktidu [15]

Alfa-hydroxy kyseliny, jako je LA, je možné polymerovat přímou polykondenzací monomerů pomocí intermolekulární esterifikace. Tímto způsobem je ale možné dosáhnout pouze nízkého polymeračního stupně, protože při reakčních podmínkách nutných k dosažení vysokomolekulárního PLA dochází k uvolňování nízkomolekulárního by-produktu (vody), která zůstává přítomna při polymerní reakci (Obrázek č. 6) [15].



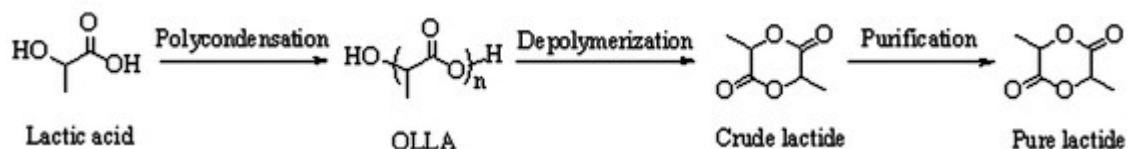
Obrázek č. 6: Schéma syntézy PLA z LA přímou polykondenzací

2.2.4. Syntéza PLA pomocí ROP

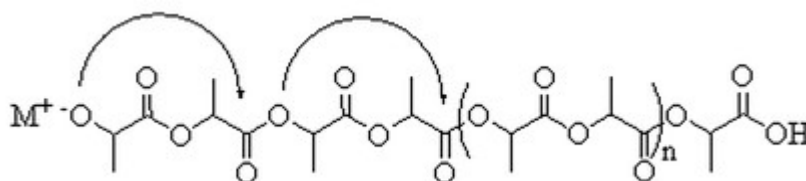
Vzhledem k tomu, že ROP technika je nejvíce prozkoumanou metodou pro syntézu vysokomolekulární PLA, bylo analyzováno mnoho katalyzátorů, jako jsou komplexů hliníku, zinku, cínu a lanthanoidů. S určitým úspěchem byly také použity silné báze, například alkoxidy kovů. Nejčastější ROP reakční mechanismy jsou *kationtové*, *aniontové* a *koordináční* [16].

2.2.4.1. Příprava laktidu

Laktidy jsou běžně syntetizovány depolymerací příslušných oligomerů kyseliny mléčné (OLA) získaných polykondenzací LA, jak je zobrazeno na Obrázku č. 7. Vzhledem k rovnováze mezi laktidem a OLA, dochází k depolymerizačnímu štěpení řetězce OLA za vzniku laktidu, podle Obrázku č. 8. Reakce je katalyzována ionty kovů, jako jsou Sn, Zn, Al nebo Sb. Surový laktid se přečišťuje pomocí krystalizace z taveniny, nebo překrystalizováním z roztoků [17].



Obrázek č. 7: Syntéza laktidu depolymerací OLA [17]

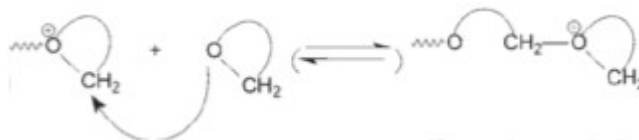


Obrázek č. 8: Předpokládaný mechanismus zpětného štěpení OLA na laktid [17]

2.2.4.2. Kationtově katalyzovaná ROP laktidu

Kationtový katalytický systém pro ROP způsobuje vysokou rychlost reakce a s tím spojený růst řetězců. Díky vysoké reaktivitě dochází často k náhodným bočním reakcím a tvorbě přesně nepopsatelné struktury řetězce polymeru nebo k cyklizaci s možným štěpením řetězce.

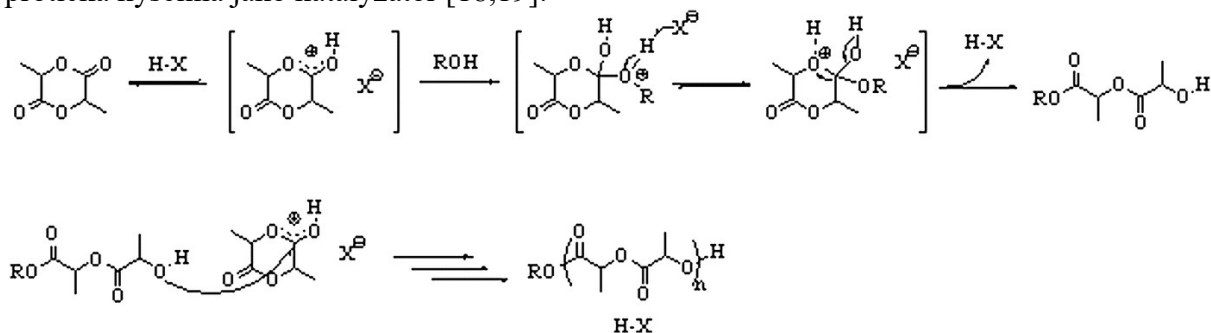
Obecně u kationtových ROP kyslíkatých heterocyklických monomerů dochází k růstu řetězce pomocí mechanismu aktivních konců řetězce (ACE). Propagační mechanismus funguje nukleofilním napadáním kyslíku monomeru na uhlíku v α poloze. Kyslík získává formálně kladný náboj za vzniku terciálního oxoniového iontu, jak je ukázáno na *Obrázku č. 9*.



Obrázek č. 9: Schéma obecné ROP kyslíkatých heterocyklických monomerů ACE mechanismem [18]

Protože nukleofilní atom kyslíku je také přítomen v polymerním řetězci, v ojedinělých případech může docházet k napadání α -uhlíku v řetězci rostoucího polymeru. Toto napadání vede k bočním reakcím, jako je zpětné štěpení řetězce v případě intramolekulární reakce, které způsobují cyklizaci řetězce, nebo k výměně segmentů v případě intermolekulární reakce [18].

U kationtově katalyzované polymerace kyslíkatých heterocyklických monomerů, jako je laktid, může v přítomnosti hydroxylových skupin docházet k propagaci řetězce pomocí konkurenční reakce k ACE a to mechanismem aktivovaných monomerů (AM). Podle tohoto mechanismu dochází k propagaci nukleofilním napadáním kyslíkovým atomem hydroxylové skupiny řetězce na α -uhlík protonovaného (aktivovaného) monomeru (*Obrázek č. 10*). Na *Obrázku č. 10* molekula s hydroxylovou skupinou (monomer) působí jako iniciátor a protická kyselina jako katalyzátor [18,19].



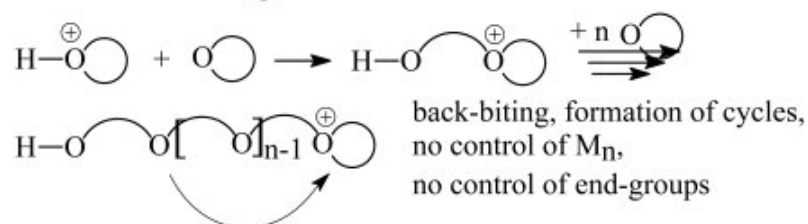
Obrázek č. 10: Schématické zobrazení propagace řetězce pomocí AM mechanismu, při kationtově katalyzované polymeraci laktidu [17]

Ovšem přítomnost hydroxylových skupin nebrání polymeraci mechanismem ACE. Polymerace může probíhat oběma mechanismy a preferovanost určitého mechanismu je dána kinetikou reakce. Preferovaný mechanismus polymerace je možné vyvodit z koncentračního poměru monomerních a hydroxylových skupin ($[\text{monomer}]/[\text{HO-}]$). Čím nižší bude tento poměr, tím pravděpodobnější bude příspěvek AM mechanismu [18,20].

U AM mechanismu polymerace nedochází k cyklizaci, která může nastat u ACE, z důvodu, nižší reaktivity protonovaného atomu kyslíku na řetězci a tak je zpětné štěpení řetězce a cyklizace eliminována. Porovnání mechanismů a jejich vlastností je na *Obrázku č. 11* [20].

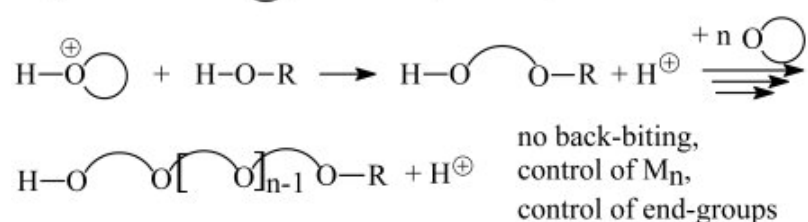
Active Chain End (ACE) mechanism

Polymerization of  with H^+ (or R^+) as initiator



Activated Monomer (AM) mechanism

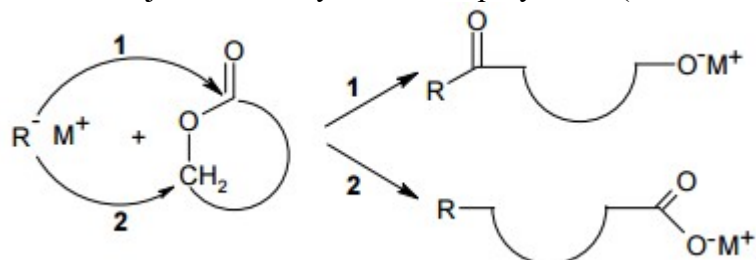
Polymerization of  with ROH (HOROH) as initiator and H^+ as catalyst



Obrázek č. 11: Porovnání mechanismů ACE a AM mechanismů a jejich vlastnosti [20]

2.2.4.3. Aniontově katalyzovaná ROP laktidu

Mechanismy aniontové ROP cyklických monomerních esterů probíhají nukleofilním napadáním karbonylového uhlíku (α -uhlík), nebo uhlíku vázaným na acylový kyslík iniciátorem s negativním nábojem, za tvorby lineárního polyesteru (*Obrázek č. 12*).



Obrázek č. 12: Schéma polymerace cyklických esterů za aniontové katalýzy. Otevírání kruhu 1) acylového kyslíku a 2) alkylového kyslíku [21]

Jednou z nejlepších kontrolovaných metod vedoucích k vysokomolekulárním polymerům je aniontová polymerace v polárním rozpouštědle za použití lithných nebo draselných sloučenin. Větší laktony, podléhají pouze aniontovému napadání karbonylového uhlíku (*Obrázek č. 12/1*) se štěpením na acylovém kyslíku za tvorby alkoxidových aktivních konců [21].

2.2.4.4. Koordinačně katalyzovaná ROP laktidu

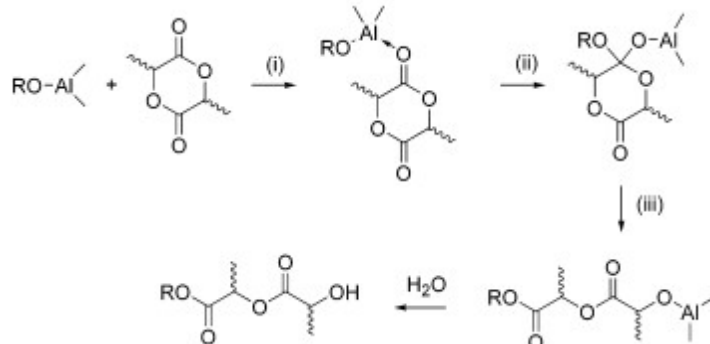
Nejpoužívanější komplex pro průmyslovou výrobu PLA je bis(2-ethylhexanoát) cínatý ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), dále se jako účinné katalyzátory považují alkoholáty hliníku, jako je isopropanoát hlinitý ($\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$) a laktát zinečnatý ($\text{Zn}(\text{Lact})_2$) (*Obrázek č. 13*).

Prvním krokem při koordinačně katalyzované ROP je koordinačně-inzerční krok. Tento krok se skládá z koordinace monomeru na kovové centrum Lewisovské kyseliny, například isopropanoátu hlinitého.



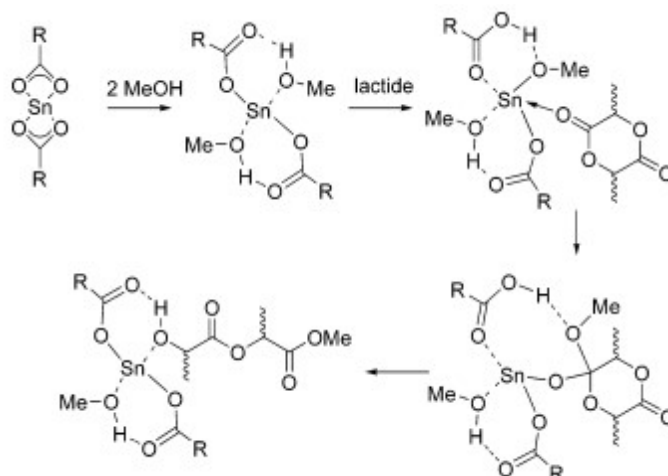
Obrázek č. 13: Struktura nejpoužívanějších koordinačních katalyzátorů $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ a $\text{Zn}(\text{Lact})_2$ [22]

Následně dochází k inserci monomeru na hliník za vzniku hliníto-alkoxidové vazby přes nukleofilní adici alkoxy skupiny na uhlíku karbonylu, následovaná otevřením kruhu. Hydrolýza vazby alkoxy-kov vede k tvorbě alkoholátové koncové skupiny na jedné straně řetězce a isopropylvého estru na druhé straně řetězce viz *Obrázek č. 14*.



Obrázek č. 14: Mechanismus koordinačně katalyzované ROP laktidu pomocí $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ [22]

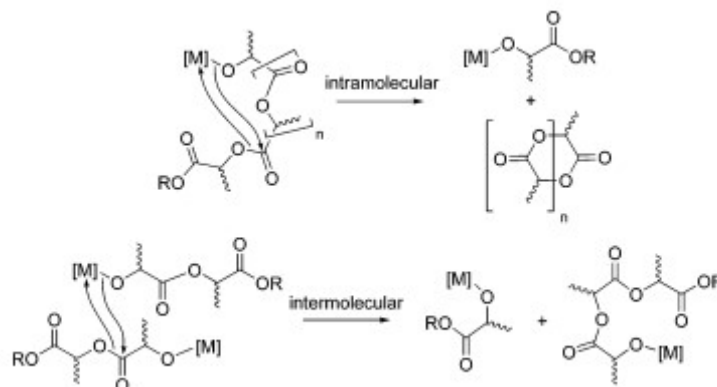
Při použití $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ probíhá polymerace rychleji než při použití $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$, a to především za přítomnosti protických činidel, jako jsou alkoholy. Alkoholy hrají roli koiniciátorů, jak je možné vidět na *Obrázku č. 15*.



Obrázek č. 15: Mechanismus koordinačně katalyzované ROP laktidu pomocí $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ za přítomnosti alkoholů jako koiniciátorů [22]

Vliv na M_w polymeru mají, mimo volby katalyzátoru a tím souvisejícího poměru rychlostních konstant iniciace a propagace ($k_{\text{iniciace}}/k_{\text{propagace}}$), také transesterifikační boční

reakce. Mohou nastat oba typy transesterifikací, intramolekulární, vedoucí k makrocyclickým strukturám a krátkým řetězcům, a intermolekulární, způsobující redistribuci řetězců, podle *Obrázku č. 16* [22].



Obrázek č. 16: Inter a intramolekulární transesterifikace při koordinačně katalyzované ROP [22].

2.2.4.5. Nekovové organické katalyzátory ROP laktidu

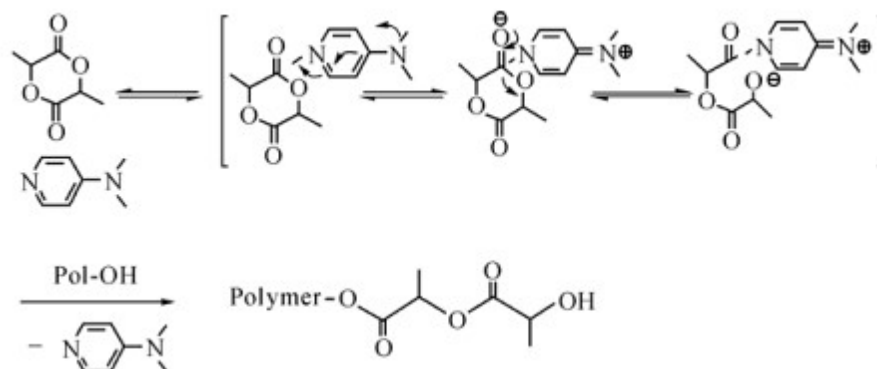
Biodegradabilní polymery nabízí široké využití v biomedicínských aplikacích. Z tohoto důvodu je nežádoucí, aby se do polymeru dostávaly kovové katalyzátory. Kovové katalyzátory se ovšem v polymeru budou vyskytovat pokaždé, jsou-li použity, a jejich odstranění z polymeru je velmi obtížné.

Jako jedny z organických katalyzátorů pro živou ROP cyklických esterů se používají bazické sloučeniny 4-(dimethylamino)pyridin (DMAP) a 4-pyrrolidinopyridine (PPy) (*Obrázek č. 17*) jako transesterifikační katalyzátory a alkoholy jako iniciátory. Za použití výše zmíněných katalytických systémů lze dosáhnout konverzí monomeru okolo 87 %, ale i vyšších, a PDI = 1,1. Lineární závislost mezi M_n a konverzí monomeru udává mechanismus polymerace jako živou polymeraci, i přes to, že se mechanismus polymerace může jevit jako v případě aktivovaných monomerů.



Obrázek č. 17: Struktura 4-(dimethylamino)pyridinu a 4-pyrrolidinopyridine [23]

Iniciace nastává, když nukleofilní iniciátor (alkohol) reaguje s monomerem navázaným na katalyzátor, čímž řetězec PLA dostává hydroxylovou skupinu jako koncovou skupinu řetězce podle schématu na *Obrázku č. 18* [23].



Obrázek č. 18: Mechanismus iniciace a propagace PLA pomocí organických katalyzátorů za přítomnosti alkoholů [23]

2.2.5. Syntéza PLA přímou polykondenzací z LA v tavenině

Příprava PLA přímou polykondenzací kyseliny mléčné může být rozdělena do tří hlavních fází: (a) odstranění volné vody, (b) polykondenzace na oligomer a (c) polykondenzace na vysokomolekulární PLA v tavenině.

- Surová LA se dodává ve formě vodných roztoků. Pro konverzi LA na PLA musí být odstraněna volná voda ze surové LA. Díky rovnováze mezi LA a vodou, může v této fázi docházet k tvorbě oligomerů, jako jsou lineární dimery, lineární trimery, atd. Volná voda může být odstraněna pomocí běžně známých odparek, jako jsou odparky s klesajícím filmem, nebo expanzní odparky.
- V druhém kroku dochází k polykondenzaci na nízkomolekulární PLA, respektive oligomerní LA (OLA). Reakční směs má stále nízkou viskozitu a tak odstraňování vody z reakce není kritickým krokem. Určující krok v této fázi je chemická reakce, která je silně ovlivněna použitými katalyzátory.
- Ve třetí fázi dochází k samotné polykondenzaci v tavenině za vzniku polymeru. Zde již odstraňování vznikající vody v reakci představuje kritický krok. K upřednostnění polykondenzace před transesterifikací musí být voda z reakce kvantitativně odváděna. Určujícím krokem v této fázi je tedy rychlost odvodu vody. K efektivnějšímu odstraňování vody z reakční směsi se probíhá reakce za sníženého tlaku a v inertní atmosféře.

Obecně syntézou PLA přímou polykondenzací z LA v tavenině se dosahuje polymerů s nízkou M_w v řádech tisíců [24]. *Kim et al.* se ve své práci zabývali syntézou PLA a jejími kopolymery, převážně s kyselinou jantarovou (SA), 1,4-butandiolem (BD) a tetrabutyltitanát (TNBT) jako katalyzátorem. Syntéza byla provedena stejnými postupy pro všechny přípravy polymerů s rozdílnou koncentrací SA a BD v molárním poměru ke kyselině mléčné v rozsahu od 0,00 do 2,00 mol (SA a BD)/100 mol LA. Reagenty byly za neustálého míchání společně zahřívány v olejové lázni na teplotu 120 °C v redukované dusíkové atmosféře na přibližně 40 kPa (300 Torr). Po dvou hodinách byla teplota olejové lázně zvýšena na 180 °C, kde probíhala esterifikace po dobu 3 hodin. Po esterifikačních reakcích byl postupně po dobu 2 hodin snižován tlak na hodnotu 133 Pa (1 Torr). Za tohoto tlaku 133 Pa pokračovala reakce při 180 °C dalších 40 hodin. Výsledný polymer, respektive kopolymer, byl rozpuštěn v chloroformu a vysrážen do methanolu. Získaný produkt byl vysušen ve vakuové sušárně při teplotě 60 °C až do konstantní hmotnosti. Charakteristiky získaného PLA a kopolymerů jsou uvedeny v *Tabulce č. 5* [26].

Tabulka č. 5: Charakteristika PLA a kopolymerů PLA s SA a BD [26]

Molární složení		Tepelné vlastnosti				
Kód vzorku	Dávka LA/SA/BD	$M_w (\cdot 10^4)$	PDI	$T_m [^\circ\text{C}]$	$T_g [^\circ\text{C}]$ 1. měření	$T_g [^\circ\text{C}]$ 2. měření
PLLA ^a	–	10,0	1,63	170,9	69,6	64,2
PLASB	100/0/0	4,1	1,78	152,4	62,9	53,7
PLASB001	100/0,01/0,01	3,5	1,59	140,6	57,4	50,7
PLASB005	100/0,05/0,05	7,6	2,79	132,7	50,2	52,3
PLASB01	100/0,1/0,1	8,8	2,38	138,1	59,8	53,9
PLASB05	100/0,5/0,5	21,0	3,26	124,6	65,7	60,1
PLASB10	100/1,0/1,0	17,7	4,25	120,2	53,6	55,4
PLASB20	100/2,0/2,0	5,5	–	110,9	49,7	49,3

^aPLLA zakoupena od Shimadzu Co.

Obdobně při syntéze PLA postupovali *Chen et al.*, kteří vycházeli z L - kyseliny mléčné. Nejprve provedli dehydrataci samotného monomeru v trojhrdlé baňce o objemu 500 ml v olejové lázni při 100 °C a dusíkové atmosféře. Následně zvýšili teplotu reakce na 180 °C

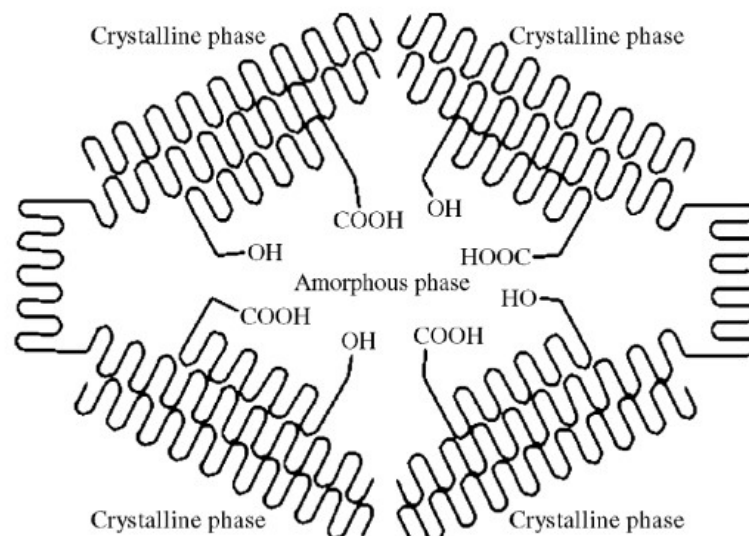
s mechanickým mícháním reakční směsi a přidavkem 0,08 ml TNBT. Po esterifikační reakci došlo postupně ke snížení tlaku, použité varianty jsou uvedeny v *Tabulce č. 6*, až na 133 Pa (1 Torr), kde reakce pokračovala při konstantní teplotě 180 °C po dobu 40 hodin. Vzniklý polymer byl rozpuštěn v chloroformu, následně precipitován do methanolu a vysušen ve vakuové sušárně při 60°C do konstantní hmotnosti. Následně zjištěná molekulová hmotnost a polydisperzita, uvedena v *Tabulce č. 6*, byla stanovena pomocí GPC na polystyrenovém standardu [27].

Tabulka č. 6: Charakteristika syntézy, M_w a PDI [27]

Vzorek	Doba esterifikace při 100 kPa (750 Torr) [h]	Doba dekomprese ze 100 kPa na 133 Pa [h]	Doba polymerizace při 133 Pa [h]	M_w [$10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	PDI
PLLA1	3	7	40	130	3,30
PLLA2	3	3	40	30	4,51
PLLA3	7	3	40	120	3,49
PLLA4	3	3	50	30	5,51
PLLA5	3	3	20	15	1,80

2.2.6. Syntéza PLA polykondenzací v pevné fázi

Nevýhodou PLA připravené přímou polykondenzací bývá obvykle nízká molekulová hmotnost a nízký výtěžek. Pokrok ve zvýšení molekulové hmotnosti byl zajištěn následnou polykondenzací PLA připravenou z taveniny v pevné fázi.



Obrázek č. 19: Schématický popis principu polykondenzace v pevné fázi [24]

Pro polykondenzaci v pevné fázi jsou první tři kroky stejné jako pro přímou polykondenzaci v tavenině s využitím následného čtvrtého kroku, vlastní polykondenzaci v pevné fázi. Ve čtvrtém kroku je tavenina PLA ochlazená pod teplotu tání, což je často doprovázeno tvorbou krystalických částic vznikajících při chlazení. Pevné krystalické částice působí také jako krystalizační centra a po přechodu do pevného skupenství lze zaznamenat vznik krystalické a amorfni fáze. Předpokládá se, že reaktivní konce a katalyzátory jsou koncentrovány v amorfni fázi mezi krystaly, jak je zobrazeno na *Obrázku č. 19*. Proto dochází ke zdánlivému zvýšení polymerační rychlosti i přes to že polykondenzace probíhá v pevné fázi. Katalyzátory jsou schopny katalyzovat reakci v pevné amorfni fázi stejně jako při polykondenzaci v tavenině. Jako katalyzátory jsou nejčastěji používány kovové katalyzátory jako Sn, Ti a Zn, nebo jejich soli.

Rychlost určující krok při polymeraci v pevné fázi je transport vody vzniklé reakcí molekulární difúzí polymerem. Odstranění vody může být zrychleno, pokud je reakce uskutečněna pod vakuem v inertní atmosféře. Tímto procesem lze dosáhnout PLA s molekulovou hmotností kolem $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [24].

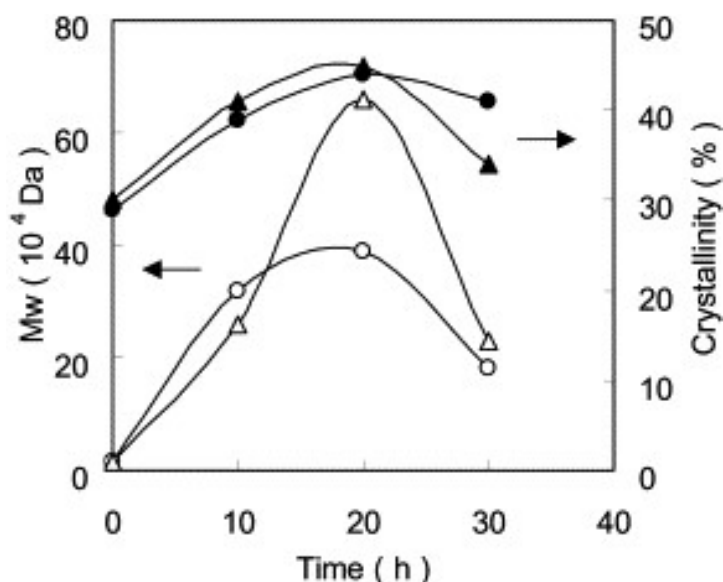
Moon et al. se ve své práci zabývali polymerací L-kyseliny mléčné pomocí polykondenzace v tavenině s následující polykondenzací v pevné fázi. Po dehydrataci a oligomeraci L-LA na OLLA o průměrném DP 8 byl oligomer smíchán s katalyzátorem SnCl_2 o koncentraci 4 hm.% ku hmotnosti OLLA a kyselinou *p*-toluensulfonovou ve stejném molárním poměru k SnCl_2 . Směs byla za stálého míchání temperována na $180\text{ }^\circ\text{C}$ s následným snížením tlaku v průběhu 1 hodiny na 1333 Pa (10 Torr). Reakce pokračovala dalších 5 hodin za podmínek se sníženým tlakem (krok 1). Po ukončení reakce byl polykondenzát ochlazen za tvorby bílé pevné látky. Vzorky byly rozdrceny na prášek a vloženy do zkumavek, kde došlo k přehřátí na $105\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1^a, respektive 2^b hodin pro různé vzorky (krok 2). V kroku 3 byla provedena polykondenzace v pevné fázi za podmínek $150\text{ }^\circ\text{C}$, $66,7\text{ Pa}$ (0,5 Torr) s postupným odebráním vzorků v časových intervalech po 10 hodinách. Výsledné hodnoty analýz jsou uvedeny v *Tabulce č. 7*, respektive na *Obrázku č. 20* [28].

Tabulka č. 7: Analýza PLA v jednotlivých krocích polykondenzace v pevné fázi [28]

Krok	Čas [h]	Teplota [$^\circ\text{C}$]	Tlak [Pa]	Konverze [%]	M_w [10^4 Da]	PDI	T_g [$^\circ\text{C}$]	T_m [$^\circ\text{C}$]	Krystalinita [%]
1	5	180	1333	96	1,3	1,9	48	157	53
2 ^a	1	105	66,7	97	1,6	1,6	–	159	63
2 ^b	2	105	66,7	96	1,5	1,5	–	158	66
3 ^a	10	150	66,7	88	32	3,4	–	178	85
3 ^b	10	150	66,7	89	26	4,7	–	179	89

^aVzorek ve zkumavce přehříván 1h

^bVzorek ve zkumavce přehříván 2h



Obrázek č. 20: Změny molekulových hmotností (prázdné značky) a krystalinity (plné značky) v čase, pro vzorky přehříváné po dobu 1h. (kruhy) a 2h. (trojúhelníky) při polykondenzaci v pevné fázi [28]

2.2.7. Polykondenzace azeotropickou dehydratací

U polykondenzace azeotropickou dehydratací jsou stejné hlavní fáze jako u přímé polykondenzace v tavenině s výjimkou že nedochází k dosažení vysoké viskozity reakční

směsi, jako je tomu v poslední fázi polykondenzace v tavenině, protože k reakci dochází v roztoku. Z tohoto důvodu dochází k odstraňování reakční vody jednodušeji a tak je možné dosáhnout vyšších molekulových hmotností. Na druhou stranu, rozpouštědlo musí být sušeno od vznikající reakční vody v reaktoru, k čemuž se využívají např. molekulová síta jako sušící činidla. Alternativní metodou je přidávání dalšího množství bezvodého organického rozpouštědla v průběhu reakce, což je ale z ekonomického a ekologického hlediska nežádoucí. Další nevýhodou při použití organických rozpouštědel je časová náročnost na jejich odstranění z polymeru, které mají odpovídající finanční dopady [24].

Jinou možností polykondenzace azeotropickou dehydratací je proces, při kterém dochází k odstraňování organického rozpouštědla s vodou vzniklou reakcí a postupným přidáváním nového rozpouštědla s nižším, nebo žádným, obsahem vody do reakční směsi v průběhu reakce [25].

Azeotropická dehydratace je jednou z nejčastějších metod syntézy PLA v současné komerční sféře. Japonská firma Mitsui Toatsu Chemicals je vlastníkem několika patentů na výrobu PLA, kde se velmi často zmiňuje o syntéze PLA pomocí rozpouštědel. Pro takovoto polymerace nejčastěji vychází z aparatury opatřené Dean Starkovou pastí pro odvod vznikající vody. Jako jeden z příkladů uvádějí azeotropickou dehydrataci, kdy 40,2 g 90% roztoku *L*-kyseliny mléčné bylo azeotropicky dehydratováno s přídavkem 200 ml mesitylénu a 0,1 g kovového cínu jako katalyzátoru po dobu 2 hodin při teplotě 163 °C. Následně byla Dean Starkova past nahrazena trubicí s 40 g molekulového síta 5 Å pro sušení rozpouštědla od vody. Azeotropická dehydratace pokračovala po dalších 40 hodin při 163 °C. Výsledná směs byla koncentrována na poloviční objem. Do koncentrovaného roztoku bylo přidáno 300 ml methylenchloridu, s následným přefiltrováním a vysrážením do 900 ml methanolu. Tímto postupem bylo získáno 23,1 g bílého PLA (výtěžek 79 %) s M_w 60 000 [31].

2.2.8. Syntéza vysokomolekulární PLA extenderem řetězce

Extendéry řetězců jsou dvou nebo vícefunkční molekuly, které jsou schopny reagovat s funkčními skupinami řetězce polymeru, respektive oligomeru za vzniku vysokomolekulárního řetězce. Jednoznačně nejpoužívanější extendéry řetězců pro alifatické polyesteru jsou diisokyanáty. Existuje široká škála diisokyanátů, které mohou být použity pro spojování polyesterů, respektive jejich prepolymerů, podle schématu na *Obrázku č. 21*. Nejvíce používaný alifatický diisokyanát je 1,6-hexamethylen diisokyanát, díky své nízké toxicitě. Další často používané diisokyanáty jsou uvedeny v *Tabulce č. 8*. Mimo diisokyanátů se také používá bis-2-oxazolin [24].

Tabulka č. 8: nejpoužívanější diisokyanáty jako extendéry řetězců [24]

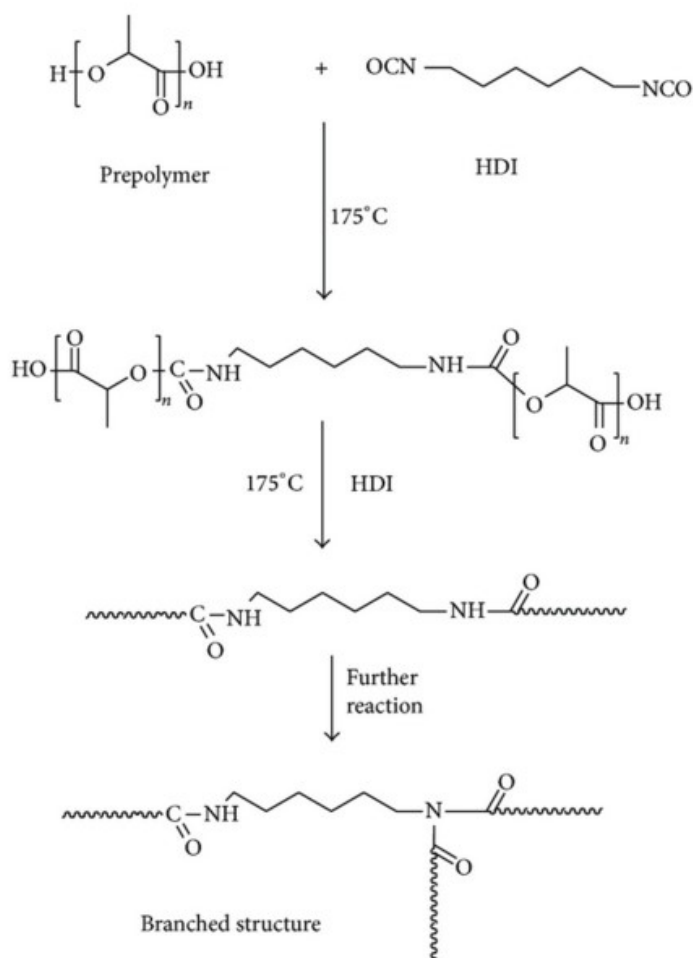
1,6-Hexamethylen diisokyanát
1,4-Butan diisokyanát
Methylendifenyl diisokyanát
4,4'-Dicyklohexylmethan diisokyanát
Isoforon diisokyanát
Ethyl-2,6-diisokyanohexanoát

Liu, Jia a He se zabývali vlivem extenderu řetězce, konkrétněji 1,6-Hexamethylen diisokyanátem (HDI). Pro přípravu prepolymeru PLA vycházeli z *L*-laktidu, tudíž zvolili metodu ROP. Polymerace laktidu probíhala s přídavkem oktoátu cínatého, jako katalyzátoru, po dobu 6 hodin, tlaku 60 kPa s postupným nárůstem teploty na 135 °C a za neustálého mechanického míchání. Po ukončení reakce byl prepolymer rozpuštěn v chloroformu a následně precipitován do ethanolu a vysušen ve vakuové sušárně při teplotě 40 °C po dobu 48 hodin. Při teplotě 175 °C a za inertní dusíkové atmosféry bylo přidáno přesné množství HDI, uvedené v *Tabulce č. 9*, a reakce probíhala v časovém rozmezí od 10 do 40 minut.

Výsledný kopolymer byl rozpuštěn v chloroformu a vysrážen do ethanolu. Finální produkt byl přefiltrován a vysušen ve vakuové sušárně při 40°C po dobu 48 hodin. Výsledky analýz jednotlivých vzorků jsou uvedeny v *Tabulce č. 9*. Nejvyšší hodnoty M_w dosáhl vzorek při molární koncentraci skupin $[NCO]/[OH]$ 6, po dobu reakce 20 minut. Při vyšších koncentracích HDI docházelo ke snížení molekulové hmotnosti, což bylo pravděpodobně způsobeno nerovnoměrnou distribucí, síťováním a větvením podle *Obrázku č. 21*. Tyto efekty také ovlivnily výslednou M_w , které byly více než dvakrát vyšší než viskozitní průměry (M_η) prepolymeru [32].

Tabulka č. 9: Vliv procesních podmínek na PLA s extendérem řetězce [32]

Vz.	M_η^1 ($\cdot 10^{-4}$)	$[NCO]/[OH]$	t [min]	M_n ($\cdot 10^{-4}$)	M_w ($\cdot 10^{-4}$)	PDI	Účinnost [%]	Nerozpustný podíl [hm.%]
a1	2	1,5	20	7,9	16,3	2,0	68,9	2,2
a2	2	3	20	8,7	12,1	1,4	42,6	3,0
a3	2	6	20	10,5	20,3	1,9	52,2	3,6
a4	2	8	20	9,9	15,2	1,5	45,7	3,9
a5	2	6	10	5,4	8,3	1,6	47,9	2,2
a6	2	6	30	5,9	9,6	1,6	52,8	4,4
a7	2	6	40	6,1	11,1	1,8	56,6	2,2
a8	3	6	20	6,3	10,7	1,7	72,8	3,6
a9	4	6	20	6,7	12,5	1,8	72,7	3,8
a10	5	6	20	7,0	12,6	1,8	76,7	4,1

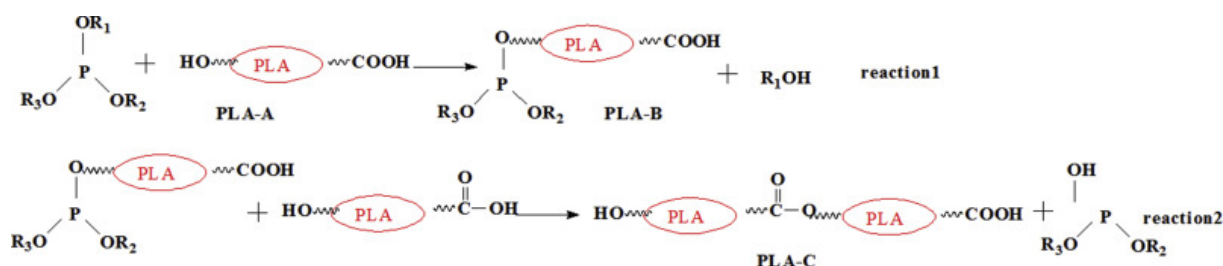


Obrázek č. 21: Princip diisokyanátového extendéru řetězce [32]

Dalším možným extendérem se jeví být trifenyl fosfit (TPP), který dokáže reagovat v tavenině s hydroxylovými konci PLA a následnou reakcí s další makromolekulou PLA. TPP se běžně používá pro procesní zpracování PET, kde dochází k předcházení štěpení řetězců. V důsledku štěpení řetězců dochází ke snižování molekulových hmotností, což je kompenzováno právě použitím TPP [29]. Meng *et al.* studovali vliv TPP na procesní zpracování PLA za předpokladu, že při reakci dochází k prodlužování řetězců podle Obrázku č. 22. PLA bylo mícháno v určitém poměru s TPP v torzním reometru při teplotě 180 °C po dobu 15 minut a následně byly vyhodnoceny zpracovatelské vlastnosti PLA a jeho M_w , což je zobrazeno v Tabulce č. 10 [30].

Tabulka č. 10: Efekt TPP na molekulovou hmotnost PLA [30]

PLA	PLA bez TPP	PLA + 1 % TPP	PLA + 2 % TPP	PLA + 3 % TPP
$M_w [g \cdot mol^{-1}]$	$1,61 \cdot 10^5$	$2,30 \cdot 10^5$	$2,52 \cdot 10^5$	$2,32 \cdot 10^5$



Obrázek č. 22: Reakční schéma PLA s TPP [30]

2.3. Katalyzátory PLA

V současné době jsou katalytické systémy založeny především na bázi organokovových katalyzátorů, a to především karboxylátů a alkoxidů Sn a Al. Jedním z nejvíce studovaných katalytických systémů je katalýza pomocí octanu cínatého. Při použití octanu cínatého se předpokládá přediniciační krok, kdy dochází k přeměně octanu cínatého na alkoxid reakcí se sloučeninami, které se chovají jako hydroxyly. Následně katalýza probíhá na vazbě mezi cínem a kyslíkem alkoxidového ligandu. Nicméně vysoce aktivní katalyzátory na bázi cínu jsou toxické. Jako možná efektivní alternativa jsou katalyzátory na bázi Ca, Fe, Mg a Zn, které vykazují nižší toxicitu. Z těchto sloučenin se jako nejúčinnější jeví laktát zinečnatý [24].

Marques *et al.* se zabývali vlivem katalyzátoru na polykondenzaci kyseliny mléčné v tavenině. Experimenty prováděli v 500 ml varné baňce opatřené mechanickým míchadlem a sestupným chladičem zakončeným vymrazovací nádobou pro odchyt vedlejších produktů polykondenzace, samotné kyseliny a vznikajícího laktidu. L-LA o objemu 200 ml byla přidána do varné baňky a ponechána reakci přes noc za neustálého míchání, inertní atmosféry a se vzrůstající teplotou až po teplotu 170 °C, na které byla reakce udržována. Následně bylo přidáno 0,4 hm.% katalyzátoru, vztaženo na váhu monomeru a teplota byla zvýšena na 180 °C. Za postupného snižování tlaku po dobu 7 hodin bylo dosaženo hodnoty 1 kPa a poté reakce probíhala za sníženého tlaku po další 4 hodiny. Výsledné vlivy katalyzátorů jsou uvedeny v Tabulce č. 11 [33].

I přes to, že kovový cín, respektive SnCl₂, se jeví jako perspektivní katalyzátory pro polymeraci, tak při použití těchto katalyzátorů dochází k racemizaci a žloutnutí, případně až hnědnutí výsledného polymeru. Použití *p*-toluensulfonové kyseliny (*p*-TSA) nebo trifenylofosfinu (TPP) jako kokatalyzátoru vede k účinné eliminaci vzniku zabarvení polymeru a lepším výsledným vlastnostem polymeru díky dosažení vyšších M_w , viz Tabulka č. 12 [34].

Tabulka č. 11: Vliv druhu katalyzátoru na molekulovou hmotnost PLA [33]

PLA	Katalyzátor [0,4 hm.%]	M_w [g·mol ⁻¹]	PD	OP [%]	Výtěžek [%]	Zbarvení
1	SnCl ₂	32 500	2,7	77	93	světle žlutý
2	TNBT	27 000	2,5	76	94	světle žlutý
3	Sn	39 000	2,1	85	94	světle žlutý
4	Sn(oct)	17 000	2,4	82	91	bílý prášek
5	Sb ₂ O ₃	24 000	2,8	77	85	světle žlutý
6	Zn(acet)	26 000	2,7	90	80	bílý prášek
7	DBTL	18 000	2,3	89	91	bílý prášek
8	SnO	18 000	2,3	88	88	světle žlutý
9	ZnO	16 500	2,4	86	81	světle žlutý

Tabulka č. 12: Vliv *p*-TSA a TPP jako kokatalyzátoru na PLA [33]

PLA	Katalyzátor [1 mol.%]	M_w [g·mol ⁻¹]	PD	OP [%]	Výtěžek [%]	Zbarvení
1	Sn/ <i>p</i> -TSA	37 000	3,2	86	81	bílý prášek
2	Sn/TPP	35 000	3,3	91	83	bílý prášek
3	SnCl ₂ / <i>p</i> -TSA	52 000	1,4	83	73	bílý prášek
4	SnCl ₂ /TPP	52 000	1,3	81	77	bílý prášek

2.4. Kinetika polyesterifikace

Polyesterifikace je reakce s jedním elementárním dějem, a to reakce skupin –COOH a –OH za vzniku esterové vazby a kondenzačních by-produktů. Je prokázáno, že u polyesterifikací není zásadní rozdíl, mezi reakcí monomerů a reakcí vysokomolekulárních kondenzačních produktů. Tudiž reaktivita se s rostoucí molekulovou hmotností mění jen nepatrně, a tak lze říci, že reaktivita zůstává během reakce konstantní. Tento předpoklad není striktně splněn v počátečních stádiích reakce a při konverzi nad 98 %. Probíhá-li reakce mezi dvěma funkčními skupinami –COOH (A) a –OH (B) kineticky prvního řádu, pak úbytek každé funkční skupiny je dán rovnicí pro reakci druhého řádu podle rovnice 1:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (1)$$

kde t je čas, k rychlostní konstanta reakce druhého řádu a $[A]$, $[B]$ jsou molární koncentrace funkčních skupin. Vzhledem ke struktuře LA je koncentrace –COOH a –OH, tj. $[A] = [B]$, skupin stejná a rovnici je možné zjednodušit a výsledná rovnice 2 má pak tvar:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (2)$$

respektive po integraci:

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt, \text{ nebo } \frac{[A]_0}{[A]_t} = 1 + k[A]_0 t \quad (3)$$

přičemž $[A]_0$ je počáteční koncentrace funkční skupiny A a $[A]_t$ je koncentrace v čase t . Vztáhneme-li rovnici přímo na počet esterových vazeb, pak rovnice nabývá tvar:

$$\frac{d[x]}{dt} = k_{\text{est}} [1-x]^2 \quad (4)$$

kde v čase t je přítomno x esterových vazeb a $(1-x)$ volných karboxylových, respektive hydroxylových skupin a k_{est} je rychlostní konstanta esterifikace. Integrací dostáváme výraz:

$$\frac{x}{1-x} = k_{\text{est}} t \quad (5)$$

Se vznikající polykondenzační vodou jako by-produkt polyesterifikace, dochází k destrukčním reakcím, hydrolýze, která působí protichůdně. Hydrolýza je bimolekulární reakce a její rychlost je pak dána vztahem:

$$-\frac{dx}{dt} = k_h x c_v \quad (6)$$

kde k_h je rychlostní konstanta hydrolýzy a c_v koncentrace vody. Mimo jiné dochází v průběhu reakce ke štěpení a cyklizaci řetězce za vzniku laktidu, který vzniká také přímou kondenzací z LA monomerů. Což je další protichůdná reakce, která je pak dána vztahem:

$$-\frac{dx}{dt} = k_l x c_l \quad (7)$$

kde k_l je rychlostní konstanta vzniku laktidu a c_l koncentrace laktidu. Proto bude celková reakční rychlost dána vztahem:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{est}} (1-x)^2 - k_h x c_v - k_l x c_l \quad (8)$$

Vzhledem k tomu, že polyesterifikace jsou ve většině případů vedeny tak, že je kondenzační voda z reakce kvantitativně odstraňována, dochází k posunutí rovnováhy na stranu polyesteru a druhý člen rovnice lze v tomto případě zanedbat. To ovšem nemusí platit při polykondenzaci v tavenině, kdy díky vysoké viskozitě taveniny je odvod vody z reakce značně obtížný. Nastavením vhodných reakčních podmínek lze také minimalizovat vznik laktidu, který vzniká především v úvodní fázi polykondenzace z LA monomerů nebo použitím oligomeru. Pokud jsou tyto podmínky splněny, lze oba protichůdné členy rovnice zanedbat.

Při esterifikaci bez použití kyselého katalyzátoru, bude probíhat autokatalýza, kde samotná kyselina bude působit jako katalyzátor a v průběhu reakce bude docházet ke snižování koncentrace katalyzátoru, co lze vyjádřit vzorcem pro reakci třetího řádu:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{est}} (1-x)^3 = k c^3 \quad (9)$$

kde c je koncentrace reagujících skupin. Tato rovnice pak nabývá integrální tvar:

$$2kt = \frac{1}{c^2} - \text{konst.} \quad (10)$$

Zavedením parametru p (konverze), udávající množství zreagovaných funkčních skupin přítomných na počátku, pak $c = (1-p)c_0$, lze pak rovnici 10 psát v podobě:

$$2kc_0^2 t = \frac{1}{(1-p)^2} - \text{konst.} \quad (11)$$

Za přítomnosti silně kyselého katalyzátoru můžeme zanedbat autokatalýzu a dostaneme vztah:

$$\frac{dx}{dt} = k'' c^2, \text{ kde } k'' = k' c_{\text{kat}} \text{ a } c_{\text{kat}} = \text{konst.} \quad (12)$$

následně integrací a dosazením za c dostaneme:

$$k'' c_0^2 t = \frac{1}{1-p} - \text{konst.} \quad (13)$$

Přičemž tato rovnice byla potvrzena pro polyesterifikace katalyzované p -TSA [35, 36].

2.5. Krystalografie PLA

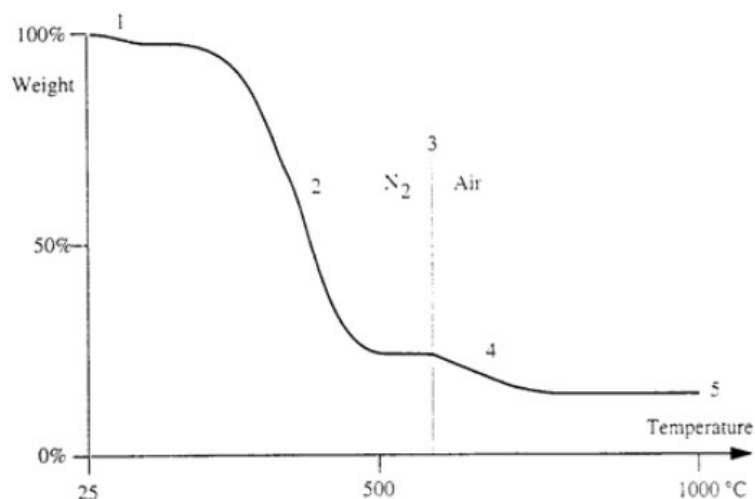
Rozdílná krystalická struktura PLA vychází z podmínek krystalizace. Nejčastěji vyskytující se formou krystalinity v PLA je α , která se vyskytuje ochlazením z taveniny pod teplotu 120 °C, nebo precipitací z roztoků a byla prvotně popsána *De Santisem* a *Kovacssem* [37]. *Zhang et al.* zjistili výskyt odlišné krystalové struktury PLA, tzv. α' krystalické fáze, která je velmi podobná α fázi. Tato α' krystalická fáze vzniká při teplotách kolem a pod 100°C. Krystalizace nastávající při teplotách mezi 100 a 120 °C vede k možné koexistenci α i α' krystalických forem [38]. Vyšší zastoupení α' krystalické formy vede ke snížení Youngova modulu pružnosti a vyšší tažnosti v porovnání s α formou. *Hoogstenn et al.* zjistili, že k tvorbě β krystalické struktury dochází z α formy při dloužení za horka, například tažením polymerních strun, které při chladnutí krystalizují do α krystalické formy. Ve srovnání β struktury s α strukturou, je teplota tání β krystalické struktury přibližně o 10 °C nižší [39]. K tvorbě γ krystalické struktury dochází pouze při epitaxiální krystalizaci PLA např. na hexamethylbenzenu, kdy dva řetězce jsou antiparalelně orientovány do krystalové buňky. Při této formě krystalizace jsou schopny spolu krystalizovat formy PLLA s PLDA, což při homokrystalizaci není možné. Jednotlivé krystalické struktury se liší rozměry krystalických buněk, krystalografickou soustavou a hustotou, viz *Tabulka č. 13* [40]. Entalpie tání nekonečně velkého krystalu PLA je $\Delta H_m^0 = 93,0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [41].

Tabulka č. 13: Typy a vlastnosti různých krystalických struktur PLA [40]

Krystalický typ	Krystalografická soustava	Konformace řetězce	Rozměry krystalické buňky			Hustota
			a [nm]	b [nm]	c [nm]	[g·cm ⁻³]
α	Pseudo-ortorombická	10 ₃ helická	1,07	0,645	2,78	1,247
α'	Ortorombická	10 ₃ helická	1,05	0,61	2,88	1,297
β	Ortorombická	3 ₁ helická	1,031	1,821	0,90	1,275
β	Trigonální	3 ₁ helická	1,052	1,052	0,88	1,277
γ	Ortorombická	3 ₁ helická	0,995	0,625	0,88	1,312

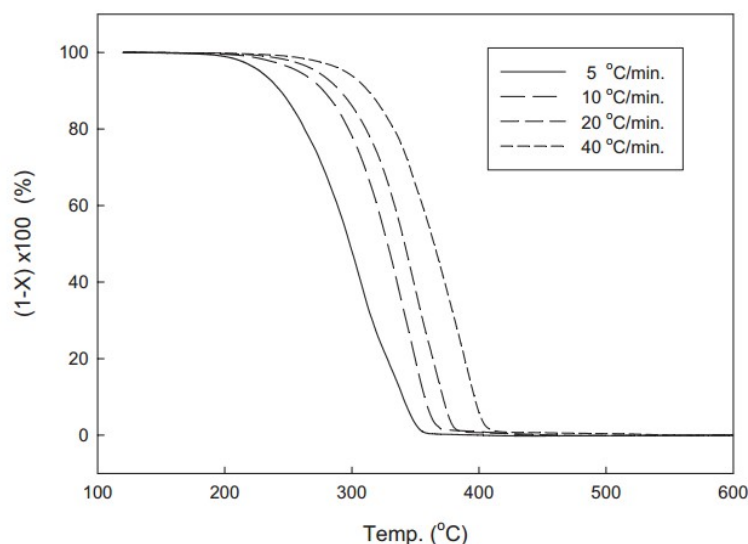
2.5. Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza je technika, která sleduje změnu hmotnosti vzorku při řízeném ohřevu či chlazení jako funkci času v izotermickém módu nebo teploty ve snímacím módu. Výsledkem je termogravimetrická křivka, která znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě nebo na čase, viz *Obrázek č. 23*, a lze z ní odečíst teploty hmotnostních změn a typy probíhajících reakcí. Při měření TGA je možno postihnout procesy zahrnující desorpci, absorpci, sublimaci, vypařování, oxidaci, redukci a rozklad. Měření probíhá v přesně definované atmosféře v závislosti na očekávaném ději. Nejčastěji měření probíhá v dusíkové atmosféře, kdy je cílem získat informaci o teplotě a druhu rozkladných procesů, popřípadě v oxidační atmosféře vzduchu či kyslíku s cílem určit profil hoření [42, 43, 44].



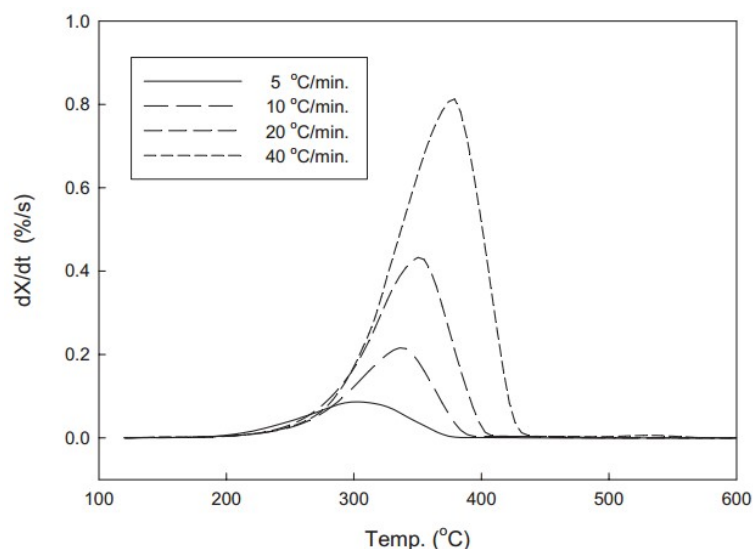
Obrázek č. 23: Termogravimetrická křivka: oblast 1 – obsah těkavých látek, 2 – obsah polymeru z oblasti rozkladu, 3 – změna atmosféry, 4 – oblast hoření, 5 – zbytek [44]

Yang *et al.* zkoumali tepelnou degradaci poly(kyseliny mléčné) pomocí termogravimetrické analýzy v dusíkové atmosféře v tepelném rozsahu od 100 do 500 °C. Tepelná degradace PLA zahrnuje především neradikálovou dekompozici, radikálovou homolýzu na kyslíku v alkylové a akrylové poloze. Pro tento typ polymeru je typická degradace intramolekulární transesterifikací, který podléhá esterové pyrolýze a unzipping depolymeraci pomocí náhodného štěpení řetězce. Experiment probíhal na komerčně vyráběném polymeru PLA o M_w 5 000 (PLA-5), kdy vzorky byly použity bez přečištění. Kvůli eliminaci těkavých látek z polymeru, byly před samotným experimentem vzorky tepelně kondicionovány. Experimenty probíhaly při inertní atmosféře o průtoku dusíku $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a rychlostech ohřevů 5, 10, 20 a $40 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (Obrázek č. 24).



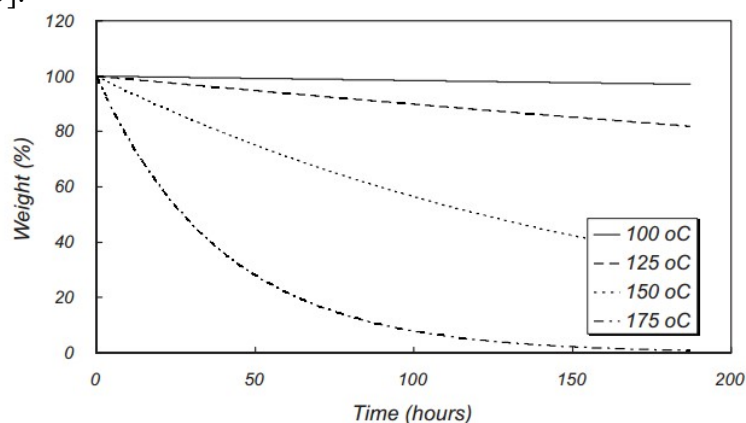
Obrázek č. 24: Termogravimetrická křivka poly(kyseliny mléčné) PLA-5 s rozdílnou rychlostí ohřevu [45]

Hmotnost jednotlivých vzorků se pohybovala okolo 5 mg. Pro stanovení rychlosti degradace za konstantní teploty byly vzorky o hmotnosti v rozmezí 5 až 7 mg zahřívány na stanovenou teplotu s rychlostí ohřevu $99 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ v inertní atmosféře s průtokem dusíku $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Teplota rozkladu PLA-5 při různých rychlostech ohřevů je zobrazena na Obrázku č. 24, respektive teplota, při které probíhal rozklad nejrychleji, jako derivace podle času, kdy za maximální rychlost rozkladu lze považovat vrchol píku, na Obrázku č. 25 [45].



Obrázek č. 25: Diferenciální termogravimetrická křivka poly(kyseliny mléčné) PLA-5 s rozdílnou rychlostí ohřevu [45]

Při isothermickém rozkladu PLA byl sledován hmotnostní úbytek polymeru v závislosti na čase a isothermické teplotě experimentu, jako je zobrazeno na *Obrázku č. 26*. Z obrázku lze jasně vidět, že při vyšší teplotě dochází k rychlejší dekompozici polymeru. Například při srovnání teplot 125 °C a 175 °C po 50 hodinách lze sledovat hmotnostní úbytek 5 %, respektive 75 % [45].



Obrázek č. 26: Rozklad poly(kyseliny mléčné) při isothermickém namáhání v závislosti na různých teplotách experimentů [45]

2.6. Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je technika monitorující tepelné efekty s fázovými přeměnami a chemickými reakcemi jako funkci teploty. Mezi termickými analýzami má DSC pravděpodobně nejuniverzálnější uplatnění. Pomocí DSC lze testovat kapalně i pevné vzorky v širokém rozmezí teplot od -100 °C až do 650 °C, v závislosti na přístroji [46]. Při měření na DSC dochází ke vzniku rozdílů tepelných toků mezi zkoumaným vzorkem a referenčním vzorkem a jeho záznam je zaznamenáván v závislosti na teplotě, kdy v průběhu měření dochází k nárůstu, respektive k poklesu, teploty měřeného i referenčního vzorku, tak aby byla teplota obou vzorků shodná. Referenční vzorek je inertní materiál, který v měřeném tepelném rozsahu nevykazuje žádné změny spojené s tepelným tokem, jako jsou hliníkové pánvičky. Měření probíhá v inertní atmosféře, aby se předešlo nechtěným chemickým reakcím a s tím spojeným nárůstem nebo úbytkem hmotnosti, za konstantního tlaku a výsledný tepelný tok je roven entalpickým změnám podle *rovnice 14* [47].

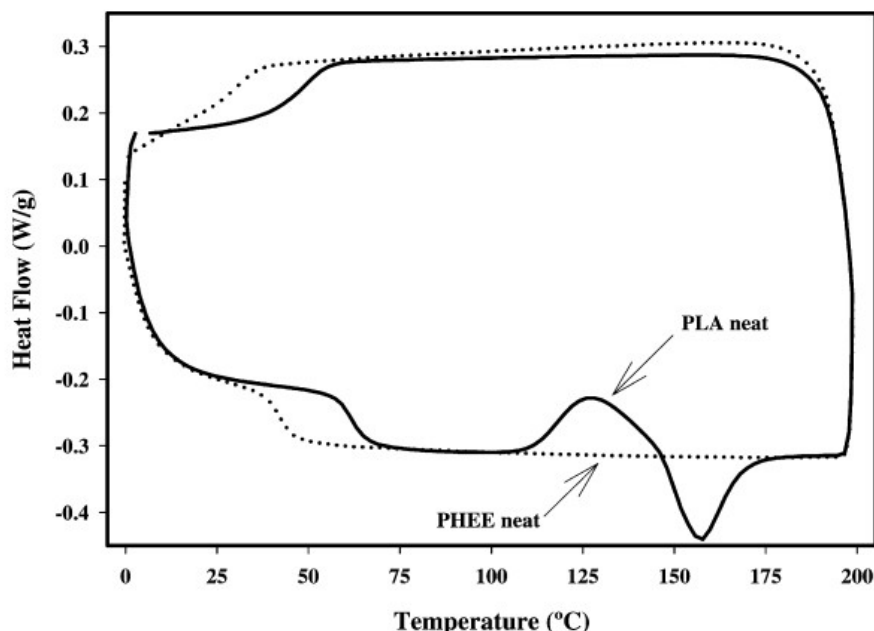
$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (14)$$

Kde $\frac{dH}{dt}$ je tepelný tok měřený v $\text{mcal} \cdot \text{s}^{-1}$. Rozdíl tepelných toků mezi zkoumaným (vz) a referenčním (ref) vzorek je:

$$\frac{\Delta dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{vz}} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{ref}} \quad (15)$$

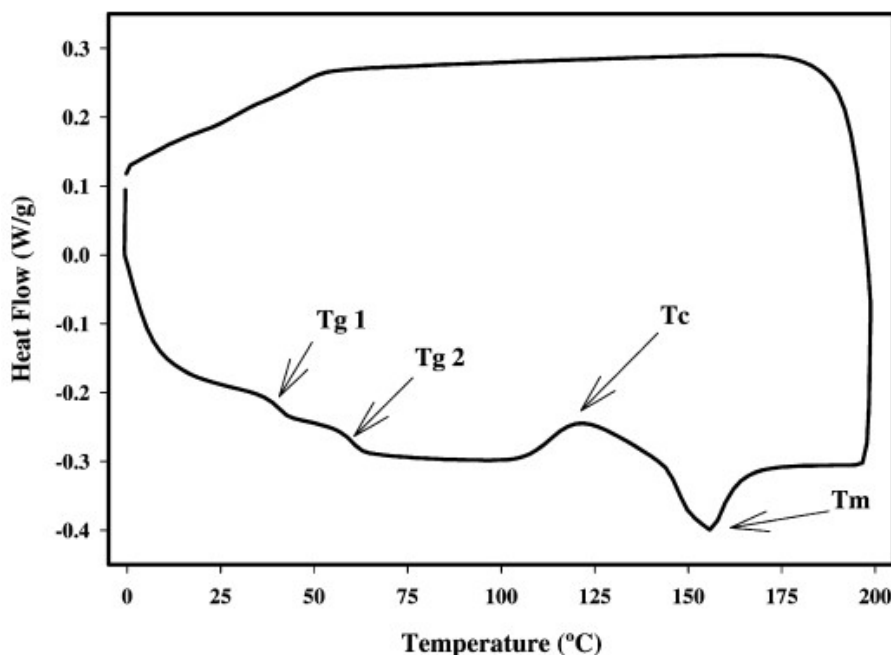
Rozdíl tepelných toků může nabývat jak kladných, tak i záporných hodnot. Při endotermických procesech, jako jsou např. fázové přeměny, je teplo absorbováno, a tudíž tepelný tok do zkoumaného vzorku je vyšší než do referenčního, z čehož plyne, že rozdíl tepelných toků nebývá kladnou hodnotu. Při exotermických procesech, jako je např. krystalizace nebo síťování, převažuje hodnota tepelného toku do referenčního vzorku hodnotu do zkoumaného a výsledný rozdíl tak nabývá negativní hodnotu [47].

Cao *et al.* provedli DSC studii biodegradabilního PLA, respektive směsí PLA s poly(hydroxy ether esterem) (PHEE). PLA/PHEE směs byla převedena do práškové formy, ze které bylo odebráno 50 mg vzorku do ocelové vysoko objemové ocelové DSC pánvičky. Pro cyklicky provedené měření (ohřev-chlazení) byly nastaveny následující parametry: izotermická výdrž při teplotě 0 °C po dobu 1 minuty, nárůst teploty v rozsahu 0 až 200 °C s krokem ohřevu 10 °C·min⁻¹, izotermická výdrž při 200 °C po dobu 1 minuty a ochlazení s krokem 10 °C·min⁻¹ z 200 po 0 °C. Při experimentu byla předpokládána konstantní hmotnost vzorku. Z výsledného termogramu po druhém ohřevu směsi PLA/PHEE (Obrázek č. 28) byly zjištěny exotermické hodnoty píku skelného přechodu a krystalizace a endotermická hodnota píku pro teplotu tání. Pro porovnání autoři uvádí také termogram (Obrázek č. 27) s analýzou čistého PLA a PHEE za stejných podmínek analýzy.



Obrázek č. 27: DSC termogram semikrystalického PLA a amorfního PHEE, s vyznačením krystalického píku PLA [48]

Z termogramu byla stanovena teplota skelného přechodu PLA $T_{g,PLA}=61,8$ °C, teplota krystalizace $T_{c,PLA}=127$ °C a teplota tání $T_{m,PLA}=157$ °C. Krystalinita X_c byla vypočtena jako podíl zjištěné entalpie $\Delta H_c = -10,9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ku entalpii nekonečně velkého zrna $\Delta H = 93 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, $X_c = \Delta H_c / 93 = 11,7\%$. Dále byla stanovena teplota skelného přechodu PHEE $T_{g,PLA}=41,3$ °C.



Obrázek č. 28: DSC termogram směsi PLA/PHEE 50:50 s hodnotami skelných přechodů T_{g1} a T_{g2} , teplotou krystalizace T_c a teplotou tání T_m [48]

Při analýze směsi PLA/PHEE termogram vykazoval dvě hodnoty T_g o hodnotách 40,0 a 59,1 °C, což jsou hodnoty příslušící jednotlivým polymerům. Pík krystalizace byl brán jako teplota krystalizace $T_c=121$ °C s krystalizační entalpií $\Delta H_c=-14,5$ J·g⁻¹ a teplota tání jako maximum píku $T_m=156$ °C s entalpií $\Delta H_c=-17,4$ J·g⁻¹ [48].

2.7. Gelová permeační chromatografie

Gelová permeační chromatografie (GPC) je metoda, při které dochází k separaci molekul podle své velikosti a tvaru. Jde o typ rozdělovací chromatografie ve fázovém systému kapalina – kapalina, kde stacionární fází je kapalina zakotvená v gelu (inertní polymerní nosič). Stejná kapalina pak tvoří mobilní fázi protékající mezi částicemi gelu, které mají klový tvar s póry o známé průměrné velikosti. Nanesený polymer, jako směs různých délek polymerních řetězců, se pohybuje gelem, kde jeho pohyblivost závisí na průtoku mobilní fáze a Brownově pohybu, který vyvolávají molekuly směsi a který odpovídá jejich difuzi dovnitř a ven ze stacionární fáze. Separace složek směsi je tedy dána schopností separovaných polymerních řetězců vnikat do pórů stacionární fáze, čímž dochází ke zpomalování těchto řetězců úměrně své schopnosti pronikat do částic gelu. Molekuly, respektive polymerní klubka, které jsou tak veliké, že neprojdou póry gelu, zůstávají v intersticiální kapalině a dochází k jejich eluci z gelu současně s touto kapalinou, tedy nejrychleji. Malé molekuly, které jsou schopny difundovat do gelu, kde dojde k jejich zdržení, protože v momentě kdy proniknou do gelových pórů, nejsou unášeny mobilní fází. Po opětovné difuzi vně gelu, jsou opět unášeny proudem eluční kapaliny do jiné gelové částice. Malé molekuly jsou tedy zpomalovány více než velké a jednotlivé složky směsi se uvolňují ze sloupce v pořadí klesající velikosti molekuly, respektive molekulové hmotnosti [49].

2.8. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (IR) patří do skupiny nedestruktivních analytických metod, která poskytuje informaci o složení vzorku. Jedná se o techniku určenou především pro identifikaci a strukturní analýzu organických sloučenin, ale také pro stanovení anorganických látek. Technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným

vzorkem, ve kterém dochází ke změně rotačně vibračních energetických stavů v závislosti na změnách dipólového momentu [50].

Metoda zeslabené totální reflexe (ATR) je vhodná technika pro silně absorbující kapalně a viskózní vzorky, gely, polymerní vrstvy i práškové vzorky. Její podstatou je totální reflexe infračerveného záření při průchodu krystalem. Měřený vzorek, tvořící opticky řidší prostředí, je v těsném kontaktu s krystalem, který tvoří opticky hustší prostředí. Na rozhraní těchto dvou prostředí vzniká při totálním odrazu zeslabující se absorpční vlna, která klesá exponenciálně se vzdáleností od rozhraní [51]. Výstupem je infračervené spektrum, jako závislost absorpce infračerveného záření na vlnové délce, které je složeno ze souborů diskretních pásem. Při identifikaci získaných spekter se používají knihovny spekter, ze kterých lze vyčíst příslušné absorpční spektra a k tomu odpovídající chemické vazby [50,51].

Typické absorpční spektra PLA:

Tabulka č. 14: Typické absorpční spektra PLA [52]

Vazba	Pozice píku [cm^{-1}]
–OH (valenční)	3571
–CH– (valenční)	2995 (asym), 2944 (sym)
–C=O (valenční)	1759
–CH ₃ (deformační)	1453
–CH– (deformační) včetně sym. a asym.	1382, 1362
–C=O (deformační)	1268
–C–O– (valenční)	1194, 1130, 1093
–OH (deformační)	1047
–C–C– (valenční)	926, 868

Absorpční pásy pro identifikaci funkčních skupin, jako jsou např. –OH, C=O, N–H, CH₃ aj., se nachází v intervalu 4 000 až 1 500 cm^{-1} . Pásy v oblasti 1500 až 400 cm^{-1} jsou nazývané oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Pomocí „Search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku [53].

Tabulka č. 15: Obecný výskyt charakteristických pásů vybraných vazeb PLA [54]

Přiřazení	Charakteristický pás [cm^{-1}]	Další charakteristický pás [cm^{-1}]	Funkční skupina	Intenzita
$\nu(\text{OH})$	3 670 – 3 580	1 420 – 1 260	–OH	v
$\nu(\text{OH})$	3 590 – 3 400	1 410 – 1 260	–OH	v, br.
$\nu(\text{OH})$	3 550 – 2 500	1 800 – 1 740	–COOH	w-m
$\nu(\text{C=O})$	1 800 – 1 740	1 380 – 1 280	–COOH	s
$\nu(\text{C=O})$	1 750 – 1 740	1 300 – 1 150	–CO–O– (ester)	s
$\delta_d(\text{CH}_3)$	1 480 – 1 440	1 395 – 1 340	–CH ₃	m
$\delta(\text{NH})$	1 550 – 1 510	1 350 – 1 200	–CO–NH–	s
$\nu(\text{C=C})$	1 625 – 1 590	1 590 – 1 575	Ar	v

Intenzita: s – silná, m – střední, v – proměnná, br. – široký pás

Popis vibračních kmitů: ν – valenční, δ – deformační, d – degenerovaný

3 CÍLE PRÁCE

Cílem práce bylo vypracovat literární rešerši zabývající se výrobními technologiemi a vlastnostmi kyseliny mléčné. Cílem experimentální části bylo navrhnout a laboratorně ověřit přímou syntézu vysokomolekulárních polymerů kyseliny mléčné a následně zformulovat závěry a navrhnout další postupy.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Použité chemikálie, přístroje a zařízení

4.1.1. Použité chemikálie

Jako výchozí surovina byla použita *L*- kyselina mléčná (Lachner), xylen (Penta), anisol (Acros), difenyleter (Acros), chlorid cínatý (Lachema), kyselina *p*-toluensulfonová (Sigma), butoxid titaničitý (TNBT) (Sigma), chlorid zirkoničitý (Sigma), trifenyfosfid (Kyngyorker), 1,4-butandiol (Fluka), 1,6-hexamethylendiisokyanát (Fluka), anhydrid kyseliny maleinové (Sigma), 2-ethylhexanoát cínatý (Sigma), kovový práškový cín, styren (Sigma), molekulové síto 3 Å (Honeywell), molekulové síto 13 Å MS 13X (Silcarbon), chloroform (Lachner), ethanol, aceton, dusík 4.7 (Linde), HPLC tetrahydrofuran (Sigma)

4.1.2. Použité přístroje a zařízení

Využité zařízení pro aparatury: topné hnízdo (Brněnská Drutěva) (220 V – 80 W, 100 cm³), topné hnízdo (Brněnská Drutěva) (220 V – 190 W, 250 cm³), topné hnízdo (Brněnská Drutěva) (220 V – 280 W, 500 cm³), magnetická míchačka s ohřevem (IKA), ponorný chladič, rotační olejová vývěva (ZSE Praha) (220 V – 250 W), vakuometr, termočlánekový teploměr TM-902C, vakuová rotační odparka (Heidolph), TGA Q500 (TA Instruments), DSC 2920 (TA Instruments), GPC 1100 Series (Agilent Technologies), Tensor 27 (Bruker)

4.2. Příprava oligomeru

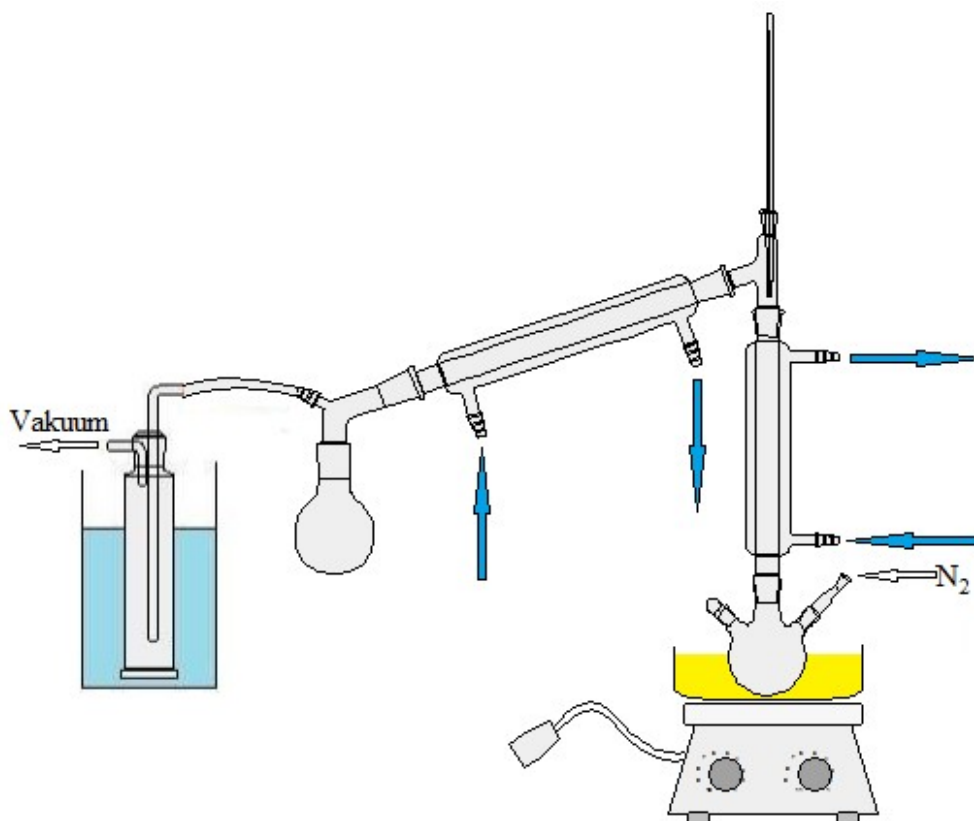
Jelikož k největšímu vzniku polykondenzačních by-produktů, v tomto případě vody, která musí být kvantitativně odváděna z reakční směsi, dochází v prvotní fázi polykondenzace, byl zvolen postup přípravy většího množství OLLA. Připravený OLLA následně sloužil jako výchozí surovina pro další syntézy PLA.

Pro přípravu oligomeru bylo použito 300g *L*-LA, a i přes autokatalytické vlastnosti monomerů, bylo do reakční směsi přidáno 0,039 5g kovového cínu (10^{-2} mol.%), jako katalyzátor. Katalyzátor byl do reakce přidán, protože autokatalytické vlastnosti s rostoucím řetězcem polymeru výrazně ubývají. Reakční směs byla zahřívána po dobu 2 hodin za současného snižování tlaku na hodnotu 0,5 kPa. Po dosažení tlaku 0,5 kPa měla reakční směs teplotu 175 °C a za těchto podmínek probíhala oligomerace dalších 6 hodin. V průběhu celé syntézy OLLA byl do reakční směsi pomocí velmi tenké kapiláry zaváděn dusík. Kapilára byla zavedena ke dnu reakční baňky, tak aby nedocházelo ke styku s magnetickým míchadlem. Zaváděním dusíku až ke dnu reakční baňky docházelo k lepšímu promíchávání směsi, zajištění inertní atmosféry v aparatuře a svým průchodem přes reakční směs také ke stripování vody z reakční směsi.

4.2.1. Aparatura pro přípravu OLLA

Polykondenzace probíhala v trojhrdlé reakční baňce o objemu 500 cm³ ponořené do olejové lázně temperované na 175 °C, která byla umístěna na magnetické míchačce s ohřevem. Aparatura byla opatřena kapilárou pro zavádění dusíku, magnetickým míchadlem

a temperovanou kolonou (zpětný Liebigův chladič) pro separaci nízkomolekulárních polykondenzačních by-produktů od di a trimerů LA. Kolona byla temperována na teplotu, aby v ní nedocházelo ke kondenzaci vody v závislosti na tlaku v aparatuře. Kolona byla dále opatřena destilačním nádstavcem (sestupný Liebigův chladič) opatřeným teploměrem pro kontrolu teploty odváděných par a předlohou (varnou baňkou) pro odchyt kondenzátu. Pro odchyt zbylých nezkondenzovaných by-produktů byla do aparatury zapojena vymrazovací nádoba napojená na rotační olejovou vývěvu s regulací tlaku a na vakuometr. Schéma aparatury je zobrazeno na *Obrázku č. 29*.



Obrázek č. 29: Schéma aparatury pro přípravu OLLA



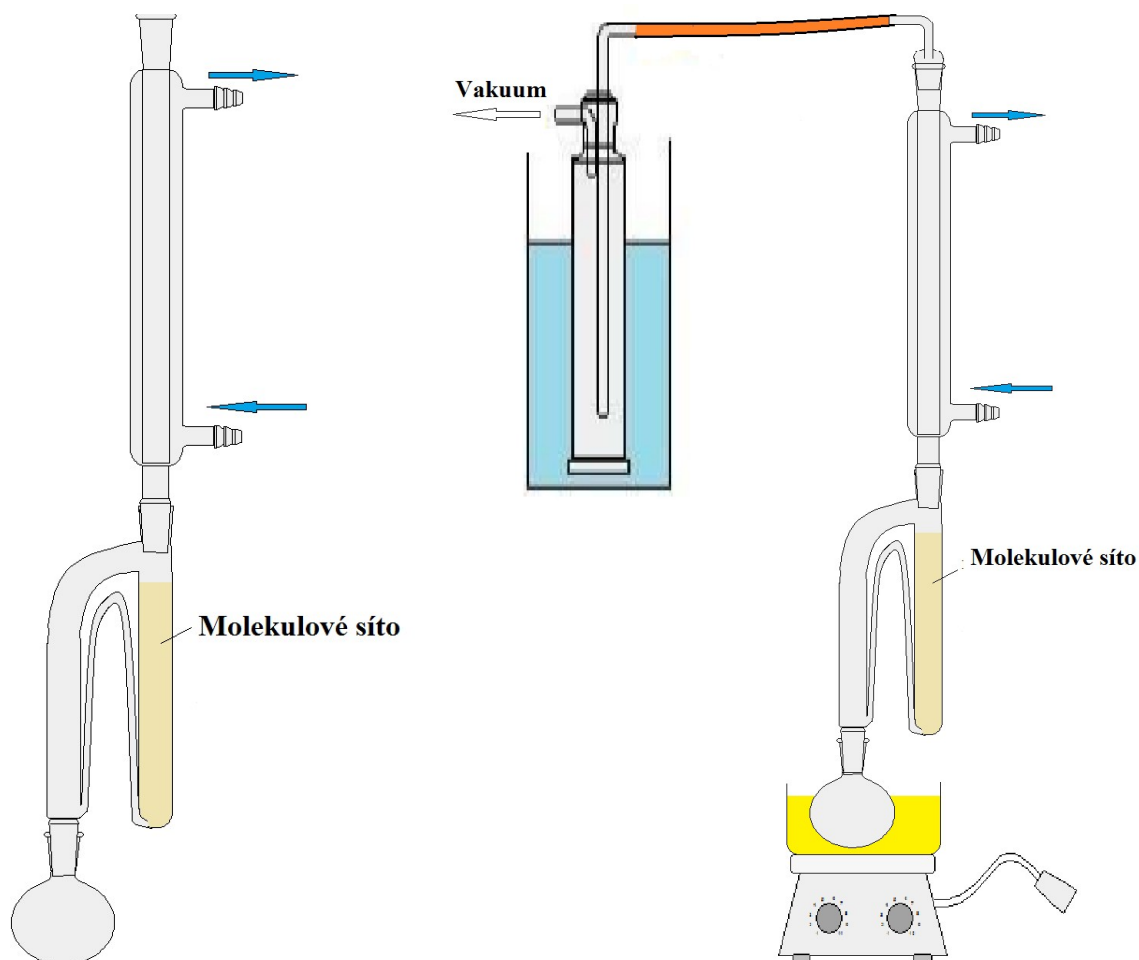
Obrázek č. 30: Reálné uspořádání aparatury pro přípravu OLLA (1) magnetická míchačka s ohřevem, (2) olejová lázeň, (3) reakční baňka, (4) kapilára pro zavádění N_2 , (5) kolona, (6) teploměr, (7) sestupný chladič, (8) předloha, (9) vymrazovací nádoba, (10) rotační olejová vývěva, (11) ponorný chladič, (12) vakuometr, (13) termostat

4.3. Syntéza polymerů kyseliny mléčné

Při syntéze PLA byl převážně zkoumán vliv druhu katalyzátoru a rozpouštědla. Polykondenzace probíhala azeotropickou dehydratací ve třech různých rozpouštědlech o rozdílném bodu varu a to v xylenu, anisolu a za sníženého tlaku v difenyleteru. Dále byl porovnán vliv dvou typů molekulových sít, jejichž účelem bylo absorbovat vodu vzniklou polykondenzací z kondenzovaného rozpouštědla. Pro tento účel byla speciálně sestrojena aparatura, která umožňuje kontinuální průtok destilovaného rozpouštědla přes molekulové síto zpátky do reakční baňky. Schéma aparatur pro polymeraci v xylenu a anisolu je zobrazeno na *Obrázku č. 31*, respektive na *Obrázku č. 32* pro polymeraci v difenyleteru. Ohřev aparatur byl zprostředkován pomocí topných hnízd v případě xylenu a anisolu a olejovou lázní v případě difenyleteru. Reálné uspořádání aparatury je zobrazeno na *Obrázku č. 33* a *34*.

Pro každou polymeraci bylo naváženo 20g předem připraveného OLLA, který byl společně s katalyzátorem a 80g rozpouštědla přidán do reakční baňky o objemu 250 cm^3 . Druh katalyzátoru a jeho množství bylo vybráno podle nejlepších výsledků, které jsou popsány v dostupné literatuře a odborných článcích. Množství katalyzátoru, které bylo přidáváno k OLLA, bylo vztaženo na předpoklad, že molekulová hmotnost prepolymeru se pohybuje kolem $1\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Polymerace probíhala pro každý vzorek po dobu 40 hodin. Získané polymery byly vysráženy do ethanolu, přefiltrovány a přečištěny opětovným rozpuštěním, vysrážením a přefiltrováním, aby došlo ke kvantitativnímu odstranění rozpouštědla z připraveného PLLA. U vzorků, které byly připravovány v difenyleteru bylo rozpouštědlo nejdříve odstraněno na rotační vakuové odparce při teplotě olejové lázně 150°C a tlaku $0,5\text{ kPa}$.

Připravené polymery byly následně extenderovány pomocí HDI s přídavkem ethylhexanoátu cínatého jako katalyzátoru. Vybrané vzorky byly extenderovány pomocí dodatečné polymerace s anhydridem kyseliny maleinové a následovným přídavkem styrenu a DBP jako katalyzátoru. Respektive kombinací těchto dvou typů prodloužení řetězce.

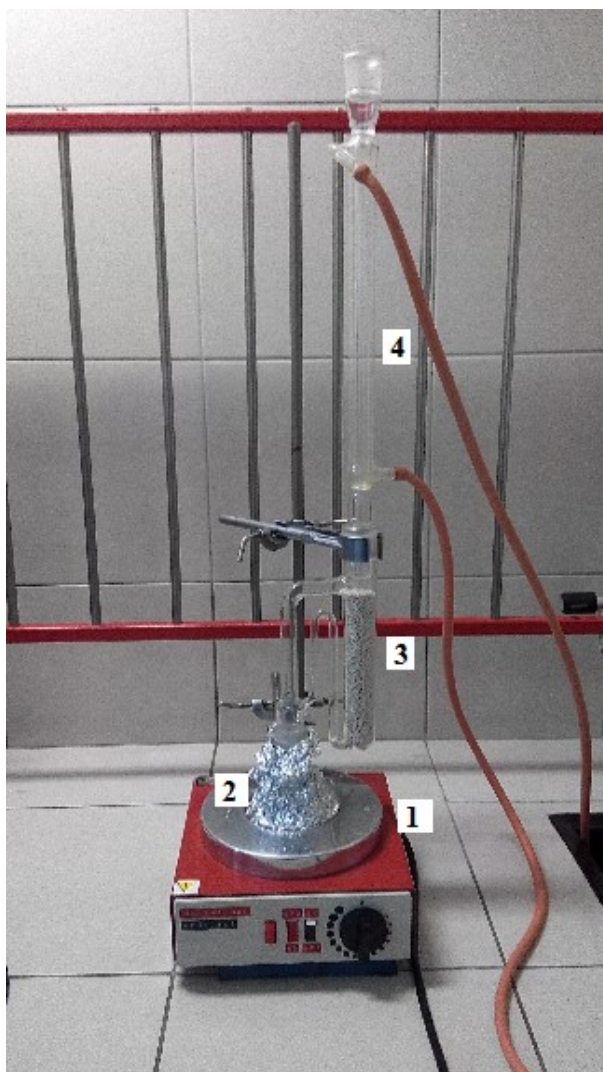


Obrázek č. 31: Aparatura pro azeotropickou polykondenzaci v xylenu a anisolu

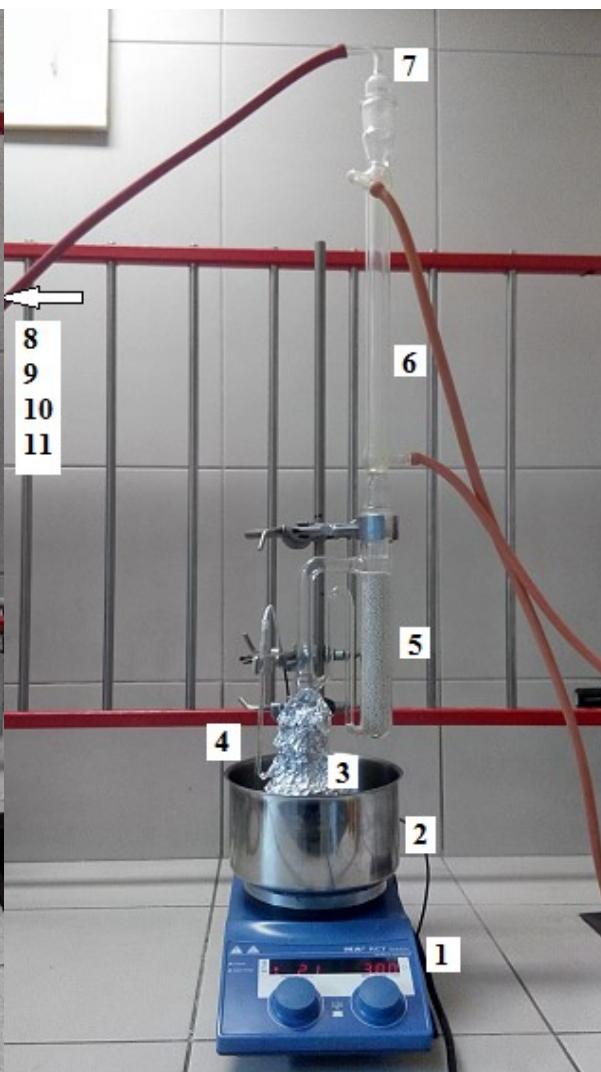
Obrázek č. 32: Aparatura pro azeotropickou polykondenzaci v difenylbenzenu

4.3.1. Polykondenzace v xylenu

Azeotropická polykondenzace v xylenu (směsi xylenů) probíhala při teplotě varu, což odpovídá 139 °C. Podmínky, použité další monomery a jejich množství, množství a druhy katalyzátoru, které byly použity pro syntézu PLA v xylenu, jsou uvedeny v *Tabulce č. 16*. Získaný polymer byl po ukončení reakce vysrážen do ethanolu, následně zfiltrován a vysušen v sušárně při 50°C. Vzorky z připravených polymerů, určeny pro následnou analýzu, byly přečištěny rozpuštěním v acetonu, vysráženy do ethanolu a opět vysušeny při 50°C po dobu 48 hodin. Reakce probíhala za atmosférického tlaku, bez použití inertní atmosféry a bez mechanického míchání reakční směsi.



Obrázek č. 33: Reálné uspořádání aparatury pro syntézu PLA v xylenu a anisolu (1) topné hnízdo 250 cm³, (2) varná baňka s kulatým dnem jednohrdlá 250 cm³, (3) nadstavec pro azeotropickou dehydrataci, (4) zpětný chladič



aparatury pro syntézu PLA v difenyleteru (1) míchačka s ohřevem, (2) olejová lázeň, (3) varná baňka s kulatým dnem jednohrdlá 250cm³, (4) termometr, (5) nadstavec pro azeotropickou dehydrataci, (6) zpětný chladič, (7) nadstavec pro vakuum, (8) vymrazovací nádoba, (9) rotační olejová vývěva, (10) ponorný chladič, (11) vakuometr

Tabulka č. 16: Podmínky polymerací v xylenu

Polymer	Navážka OLLA [g]	Katalyzátor	Množství katalyzátoru [g/mol.%]	Kokatalyzátor	Množství kokatalyzátoru [g/mol.%]	Molekulové síto	Další monomer	Množství přidaného monomeru [g/mol.%]	Doba polymerace/ teplota [h]/[°C]
X1	20	<i>p</i> -TSA	0,02/0,5	–	–	3 Å	–	–	40/139
X2	20	Sn(oct) ₂	0,20/2,5	–	–	3 Å	–	–	40/139
X3	20	SnCl ₂ ·2H ₂ O	0,225/5,0	–	–	3 Å	–	–	40/139
X4	20	TNBT	0,34/5,0	–	–	3 Å	–	–	40/139
X5	20	ZrCl ₄	0,23/5,0	–	–	3 Å	–	–	40/139
X6	20	–	–/–	–	–	13 Å	–	–	40/139
X7	20	SnCl ₂ ·2H ₂ O	0,225/5,0	–	–	13 Å	–	–	40/139
X8	20	SnCl ₂ ·2H ₂ O	0,225/5,0	TPP	0,310/5,0	13 Å	–	–	40/139
X9	20	SnCl ₂ ·2H ₂ O	0,113/2,5	TPP	0,155/2,5	13 Å	1,4-butandiol	0,90/50	40/139
X10	20	SnCl ₂ ·2H ₂ O	0,113/2,5	TPP	0,155/2,5	13 Å	maleinanhydrid	0,98/50	40/139

4.3.2. Polykondenzace v anisolu

Polykondenzace v anisolu probíhala taktéž při teplotě varu rozpouštědla, což odpovídá 154 °C. Dále probíhala příprava polymerů shodným postupem jako při přípravě v xylenu, ale bez přidavku kokatalyzátoru a dalších monomerů. Přehled podmínek je uveden v *Tabulce č. 17*.

Tabulka č. 17: Podmínky polymerací v anisolu

Polymer	Navážka OLLA [g]	Katalyzátor	Množství katalyzátoru [g/mol.%]	Molekulové síto	Doba polymerace [h]	Teplota [°C]
A1	20	<i>p</i> -TSA	0,02/0,5	3Å	40	154
A2	20	Sn(Oct) ₂	0,20/2,5	3Å	40	154
A3	20	SnCl ₂ ·2H ₂ O	0,225/5,0	3Å	40	154
A4	20	TNBT	0,34/5,0	3Å	40	154
A5	20	ZrCl ₄	0,23/5,0	3Å	40	154

4.3.3. Polykondenzace v difenyleteru

Při použití difenyleteru jako rozpouštědla pro polykondeznaci, byla kvůli vysokému bodu varu rozpouštědla (258 °C) azeotropická polykondenzace provedena za sníženého tlaku 5 kPa a teplotě olejové lázně 170 °C, jak je uvedeno v *Tabulce č. 18* s ostatními podmínkami polymerace.

Tabulka č. 18: Podmínky polymerací v difenyleteru

Polymer	Navážka OLLA [g]	Katalyzátor	Množství katalyzátoru [g/mol.%]	Molekulové síto	Doba polymerace [h]	Teplota [°C]	Tlak [kPa]
P1	20	<i>p</i> -TSA	0,02/0,5	3Å	40	175	5
P2	20	Sn(Oct) ₂	0,20/2,5	3Å	40	175	5
P3	20	SnCl ₂ ·2H ₂ O	0,225/5,0	3Å	40	175	5

4.3.4. Syntéza kopolymerů PLA

Vybrané vzorky (Y1, Y2 a Y3) byly před přímou extenzí pomocí HDI předupraveny pomocí 1,4-butandiolu za účelem získat polymery s –OH koncovou skupinou, z důvodu vyšší reaktivnosti HDI s alkoholovou skupinou v porovnání s karboxylovou skupinou. Ostatní polymery byly přímo extendovány pomocí HDI s přidavkem ethylhexanoátu cínatého ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) jako katalyzátoru. Příprava kopolymeru Y1, Y2 a Y3 probíhala dvouetapově v prostředí vroucího xylenu. Připravené kopolymery Y4 – Y10 byly přímo extendovány pomocí HDI s katalyzátorem $\text{Sn}(\text{oct})_2$ v prostředí anisolu za jeho teploty varu 154 °C, kdy podmínky kopolymerace jsou uvedeny v *Tabulce č. 19*.

Kopolymer Y1 vycházel z oligomerního prepolymeru, u kterého byl předpoklad molekulové hmotnosti $1\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. K 10 g prepolymeru OLLA bylo přidáno 0,9 g 1,4-butandiolu, za předpokladu, že se jedná o molární poměr 1:1. Kopolymerace byla katalyzována 0,022 6 g SnCl_2 s 0,026 2 g kokatalyzátoru TPP. Reakce probíhala v 40 g xylenu při jeho teplotě varu 139 °C po dobu 6 hodin. Následně bylo přidáno HDI v molárním poměru 0,5:1 (1,68 g) k předpokládanému počtu funkčních –OH skupin na polymeru a kopolymerace pokračovala po dalších 6 hodin. Výsledný produkt byl vysrážen do ethanolu, zfiltrován a vysušen.

Kopolymery Y2 a Y3 vycházely z připravených polymerů X1, respektive A1 o navážce 3 g. K navážce polymerů byl přidán v nadbytku 1,4-butandiol (0,3 g) v poměru k předpokládanému počtu karboxylových skupin polymeru. Kopolymerace probíhala v xylenu za jeho bodu varu 139 °C po dobu 6 hodin s přidavkem 0,02 g TPP, jako katalyzátoru reakce. Následně bylo do reakce vmícháno 0,05 g HDI a 0,05 g $\text{Sn}(\text{oct})_2$ jako primární katalyzátor reakce a reakce probíhala po dobu dalších 3 hodin. Získaný kopolymer byl vysrážen do ethanolu, zfiltrován a vysušen.

Pro syntézu dalšího z extendovaných kopolymerů pomocí HDI Y11 byl jako výchozí polymer použit polymer X9 (3 g), u kterého byl předpoklad výskytu –OH skupin na obou koncích polymeru. Tento kopolymer byl syntetizován pomocí přidavku 0,05 g HDI a 0,05 $\text{Sn}(\text{oct})_2$ katalyzátoru. Reakce probíhala v xylenu při 139 °C. Získaný kopolymer byl vysrážen do ethanolu, zfiltrován a vysušen.

Kopolymery Y12 a Y13 byly připraveny se stejným přidavkem DBP (0,15 g), 1 g styrenu pro kopolymer Y12 a 3 g styrenu pro kopolymer Y13. Jako výchozí polymer byl použit polymer X10 (3 g), který byl syntetizován s maleinanhydridem, tudíž byl předpokládán výskyt dvojných vazeb v polymeru. Kopolymer Y12 byl zahříván v topném hnízdě a reakce probíhala při teplotě varu xylenu 139 °C, na rozdíl od přípravy Y13, která probíhala v difenyleteru při 140 °C za atmosférického tlaku v olejové lázni s magnetickým mícháním.

Syntéza Y14 probíhala v difenyleteru v olejové lázni při teplotě 170 °C po dobu 2,5 hodiny, kdy reakční směs byla složena z 3 g X6, 0,05 g maleinanhydridu a 0,05 g HDI. Katalytická směs byla složena z 0,05 g $\text{Sn}(\text{oct})_2$ primárního katalyzátoru a 0,05 g TPP kokatalyzátoru. Následně byla snížena teplota na 140 °C, do reakční směsi bylo přidáno 0,15 g DBP, který byl rozpuštěný ve 2 g styrenu, a reakce probíhala po dalších 16 hodin.

Y15 byl připraven z 1,6 g polymeru X9, 0,2 g polyethylenglykolu (PEG400) o molekulové hmotnosti $400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, a 0,15 g HDI. Reakce byla katalyzována přidavkem 0,05 g $\text{Sn}(\text{oct})_2$ v prostředí chloroformu a probíhala za neustálého míchání magnetickým míchadlem v olejové lázni temperované na 70 °C.

Veškeré kopolymerace probíhaly ve varné baňce o objemu 100 cm^3 za refluxu, vyjma kopolymeru Y1, kde reakce probíhala ve stejné aparatuře jako pro přípravu PLA v xylenu. Mimo kopolymerací v olejové lázni, probíhaly polymerace v topném hnízdě 100 cm^3 při teplotě varu rozpouštědla.

Přesné podmínky a navážky pro kopolymerace jsou uvedeny v *Tabulce č. 19*.

Tabulka č. 19: Podmínky kopolymerací PLA

Kopolymer	Polymer	Navážka [g]	Další monomer	Množství přidaného monomeru [g/mol.%]	Rozpouštědlo/ teplota kopolymerace [°C]	Hmotnost rozpouštědla [g]	HDI [g]	Katalyzátor, (kokatalyzátor)	Množství katalyzátoru, (kokatalyzátoru) [g]	Doba reakce [h]
Y1	OLLA	10	1,4-butandiol	0,9/100	Xylen/139	40	1,68	SnCl ₂ , (TPP)	0,022 6, (0,026 2)	6+6
Y2	X1	3	1,4-butandiol	0,3/>100	Xylen/139	20	0,5	Sn(oct) ₂ , (TPP)	0,05, (0,02)	6+3
Y3	A1	3	1,4-butandiol	0,3/>100	Xylen/139	20	0,5	Sn(oct) ₂ , (TPP)	0,05, (0,02)	6+3
Y4	A2	3	–	–	Anisol/154	20	0,1	Sn(oct) ₂	0,05	4
Y5	P1	3	–	–	Anisol/154	20	0,1	Sn(oct) ₂	0,05	4
Y6	X3	3	–	–	Anisol/154	20	0,1	Sn(oct) ₂	0,05	4
Y7	A3	3	–	–	Anisol/154	20	0,1	Sn(oct) ₂	0,05	4
Y8	P3	3	–	–	Anisol/154	20	0,1	Sn(oct) ₂	0,05	4
Y9	X4	1,5	–	–	Anisol/154	10	0,05	Sn(oct) ₂	0,03	4
Y10	A4	1,5	–	–	Anisol/154	10	0,05	Sn(oct) ₂	0,03	4
Y11	X9	3	–	–	Xylen/139	10	0,05	Sn(oct) ₂	0,05	6
Y12	X10	3	Styren	1/>100	Xylen/139	10	–	DBP	0,15	6
Y13	X10	3	Styren	3/>100	Ph ₂ O/140	10	–	DBP	0,15	6
Y14	X6	3	Maleinanhydrid, Styren	0,05/– 2/>100	Ph ₂ O/170/140	20	0,05	Sn(oct) ₂ , DBP, (TPP)	0,05, 0,15, (0,05)	2,5+16
Y15	X9	1,6	PEG400	0,2/50*	Chloroform/70	20	0,15	Sn(oct) ₂	0,05	20

*za předpokladu, že M_w X9 byla 16 000

4.4. Termická analýza vzorků

Pro zjištění teploty rozkladu připravených vzorků PLA a zbytků nízkomolekulárních látek, rozpouštědla a zbytkového znečištění vzorku byla provedena termogravimetrická analýza. Vzorky o hmotnosti v rozmezí 5 až 10 mg byly analyzovány na platinové pánvičce přístrojem TGA Q500 od firmy TA Instruments s teplotním krokem ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v rozsahu 25 až $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ v dusíkové atmosféře při průtoku $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Následné vyhodnocení proběhlo pomocí programu Universal Analysis 2000.

Izotermická stabilita PLA byla zkoumána na vzorku X8, u kterého byly simulovány podmínky, kterým je materiál vystaven při sušení před procesním zpracováním. Zkouška izotermické stability probíhala na přístroji TGA Q500 od firmy TA Instruments ve vzdušném prostředí s průtokem vzduchu $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, počátečním krokem ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a následnou izotermickou výdrží při teplotě $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ po celkovou dobu 50 hodin. Získané hodnoty byly následně vyhodnoceny v programu Universal Analysis 2000.

4.5. Stanovení teploty tání a krystalinity

Teplota tání připravených vzorků polymerů a kopolymerů PLA byla stanovena pomocí DSC na přístroji DSC 2920 od firmy TA Instruments. Vzorky byly naváženy v rozmezí 5 až 10 mg do hliníkové pánvičky od firmy Perkin Elmer a následně analyzovány proti referenčnímu vzorku, který tvořila prázdná pánvička o shodné hmotnosti, jako samotná pánvička ve které byl umístěn vzorek. Vzorky byly analyzovány v teplotním rozsahu od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, s krokem $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v inertní dusíkové atmosféře, s průtokem plynu $70\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Z důvodu nefunkčního chlazení nebyla stanovena přesná teplota skelného přechodu, ale pouze teplota tání a stupeň krystalinity při ohřevu pomocí programu Universal Analysis 2000.

4.6. Stanovení molekulové hmotnosti

Molekulová hmotnost připravených polymerů byla stanovena pomocí gelové permeační chromatografie (GPC). Kolona byla standardizována pomocí polystyrenových standardů v rozmezí molekulových hmotností od 518 do $70\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vzorky připravených polymerů PLA byly naváženy v rozmezí od 3 do 5 mg a následně rozpuštěny v 1 ml THF, kdy nástřik vzoru byl 10 μl . Měření probíhalo na přístroji GPC 1100 Series od firmy Agilent Technologies s kolonou PLgel MiniMix-E ($250\text{ mm} \times 4,6\text{ mm} \times 3\text{ }\mu\text{m}$) při teplotě $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mobilní fáze byla tvořena THF + BHT s průtokem $0,3\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Vzorky byly detekovány na refraktometrickém detektoru.

4.7. Spektrometrická analýza vzorků

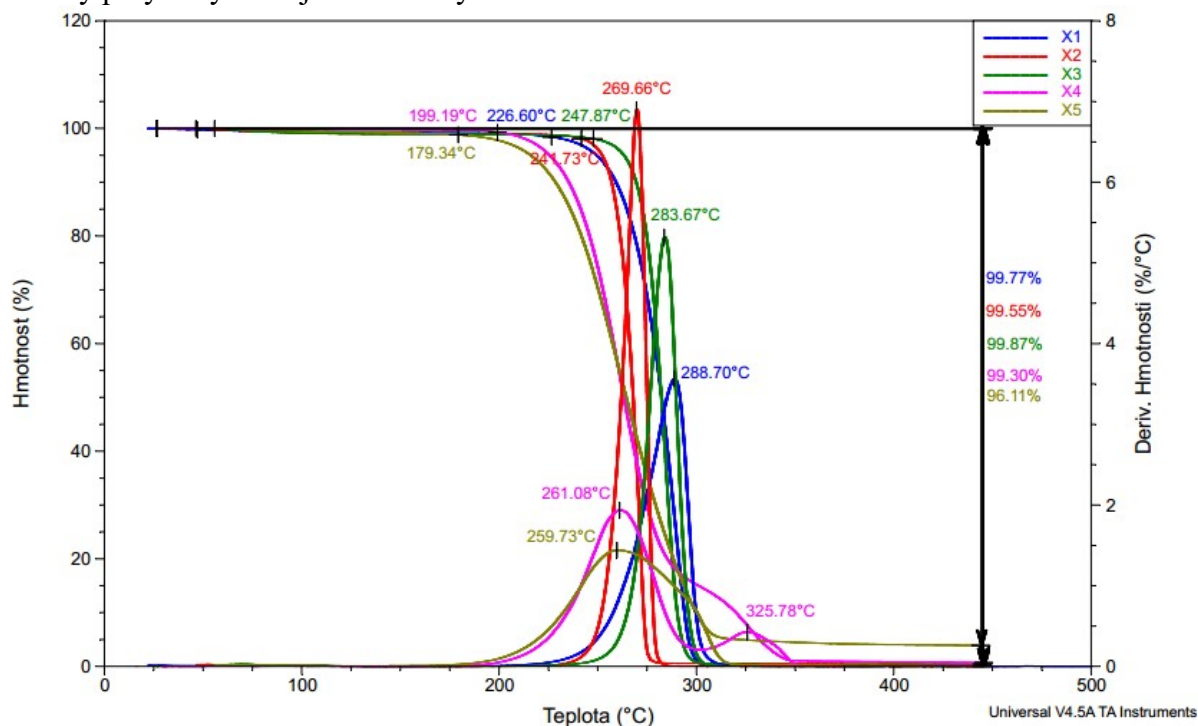
Analýza polymerů proběhla pomocí IR spektrometrie na přístroji Tensor 27 od firmy Bruker a následné vyhodnocení v programu Omnic. Měření probíhalo na diamantovém krystalu technikou ATR za laboratorních podmínek, kdy byl polymerní materiál nanášen na krystal diamantu ve formě prášku. Rozsah měření byl v rozmezí $4\,000$ až 650 cm^{-1} s rozlišením kroku 4 cm^{-1} a 32 skenech v módu absorbance. Do výsledných vyhodnocení nebyly započítány spektra vyskytující se v rozsahu vlnočtů $2\,300$ až $1\,900\text{ cm}^{-1}$, které připadají diamantu. Před každým měřením bylo odečteno pozadí měření.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1. Termická stabilita polymerů PLA

5.1.1. Stabilita vzorků z PLA

Na *Obrázku č. 35, 36, 37 a 38* lze vidět průběh TG křivek připravených polymerů. Z křivek lze vyčíst celkový úbytek hmotnosti po ohřevu do 450 °C. Jako teplota rozkladu polymeru byla určena teplota, při které ještě nenastává značný pokles hmotnosti v závislosti na teplotě. Maximální rychlost rozkladu je stanovena jako teplota v inflexním bodu TG křivky, respektive jako maximum píku první derivace TG křivky. Výsledné naměřené hodnoty pro všechny polymery PLA jsou uvedeny v *Tabulce č. 20*.

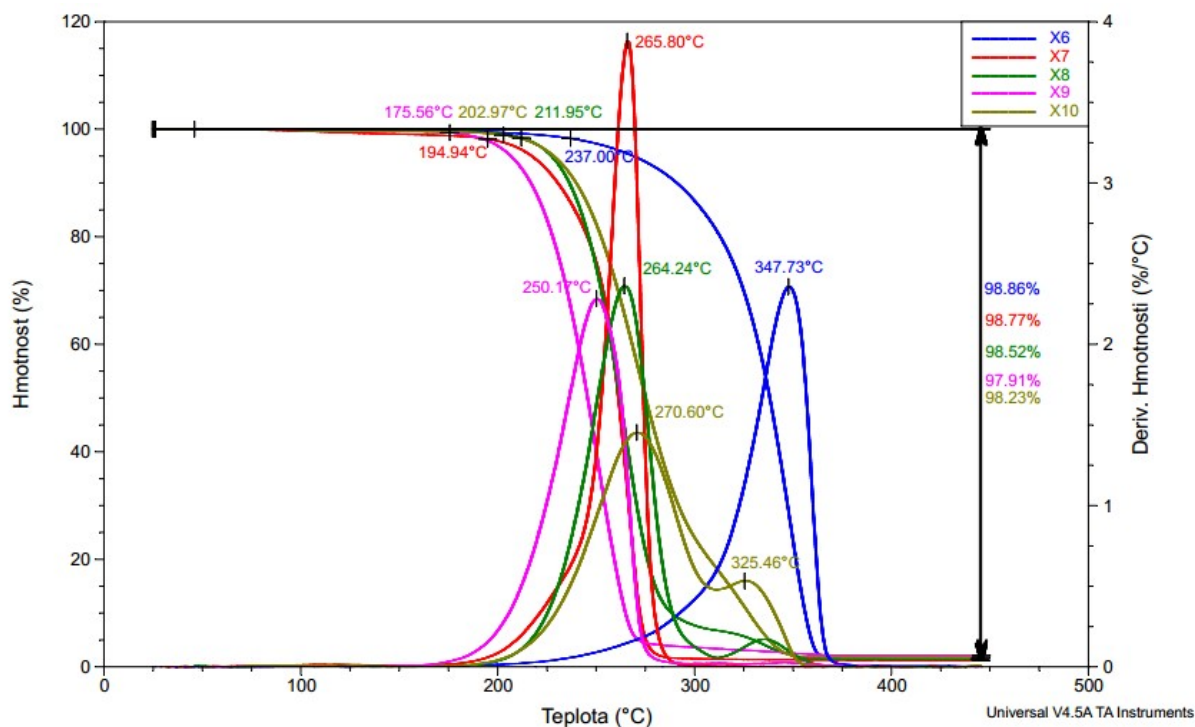


Obrázek č. 35: Termická analýza vzorků X1–5

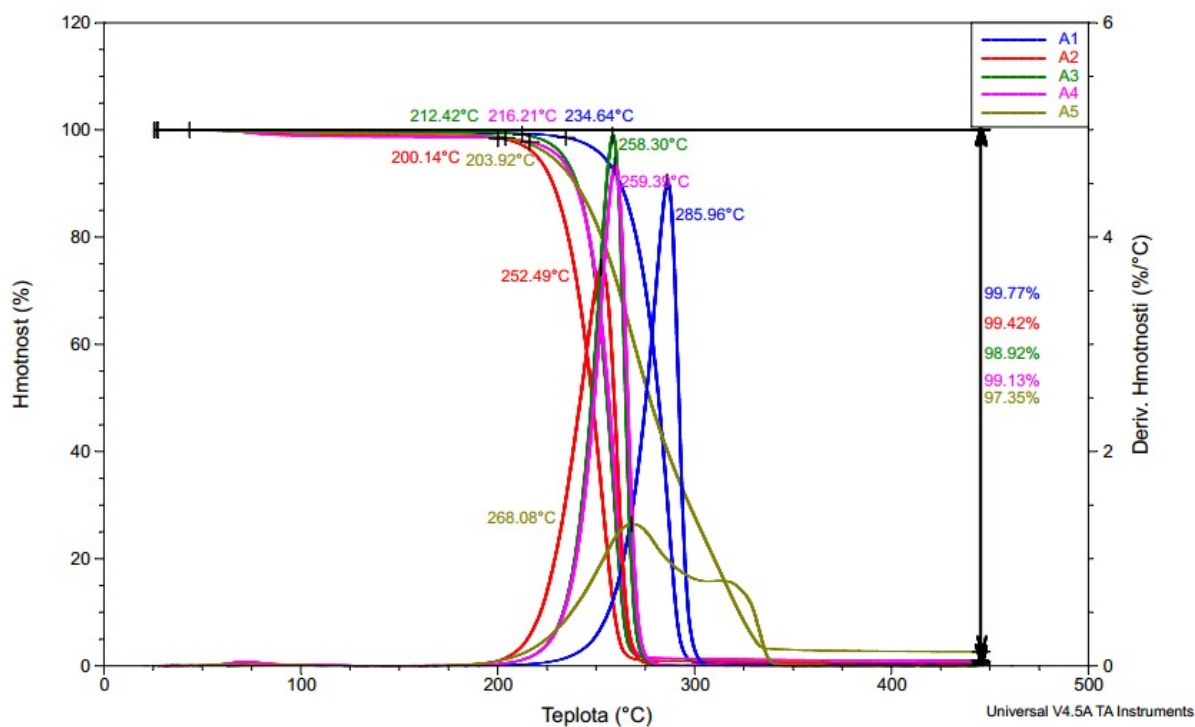
Z *Obrázku č. 35* je patrný vliv katalyzátoru na teplotu rozkladu polymeru, kdy katalyzované polymery obsahují zbytkové množství katalyzátoru, který katalyzuje rozkladné reakce polymeru, čímž dochází k rozkladu polymeru při výrazně nižších teplotách než u nekatalyzovaného polymeru X6 na *Obrázku č. 36*, u kterého počáteční rozklad nastává sice již při teplotě 237 °C, ale maximální rychlost rozkladu dosahuje až při teplotě 348 °C, což je teplota, při které byly již všechny vzorky PLA rozloženy.

Dále lze sledovat u vzorku X4 na *Obrázku č. 35*, u vzorku X10 na *Obrázku č. 36* a částečně i u vzorku A5 na *Obrázku č. 37* dva inflexní body rozkladu na TG křivce, které korespondují s maximy druhých píků na derivované křivce. Tyto body vykazují mnohem vyšší teplotu rozkladu, 326 °C pro vzorek X4 a 325 °C pro vzorek X10, než zbytek polymeru, což je způsobeno tím, že katalyzátor se nevyskytoval v této oblasti polymeru a tak nedocházelo ke katalýze rozkladných reakcí, jako je tomu u polymeru X6, který byl syntetizován z OLLA bez katalyzátorů. Pro vzorek A5 tato teplota nebyla stanovena, protože se na TG křivce nevyskytuje striktní druhý inflexní bod.

Hmotnostní zůstatky, které zůstaly na měřicí cele, mohou být způsobeny vznikem popílků, zbytkovým katalyzátorem v polymeru, nebo znečištěním polymeru v průběhu manipulace.

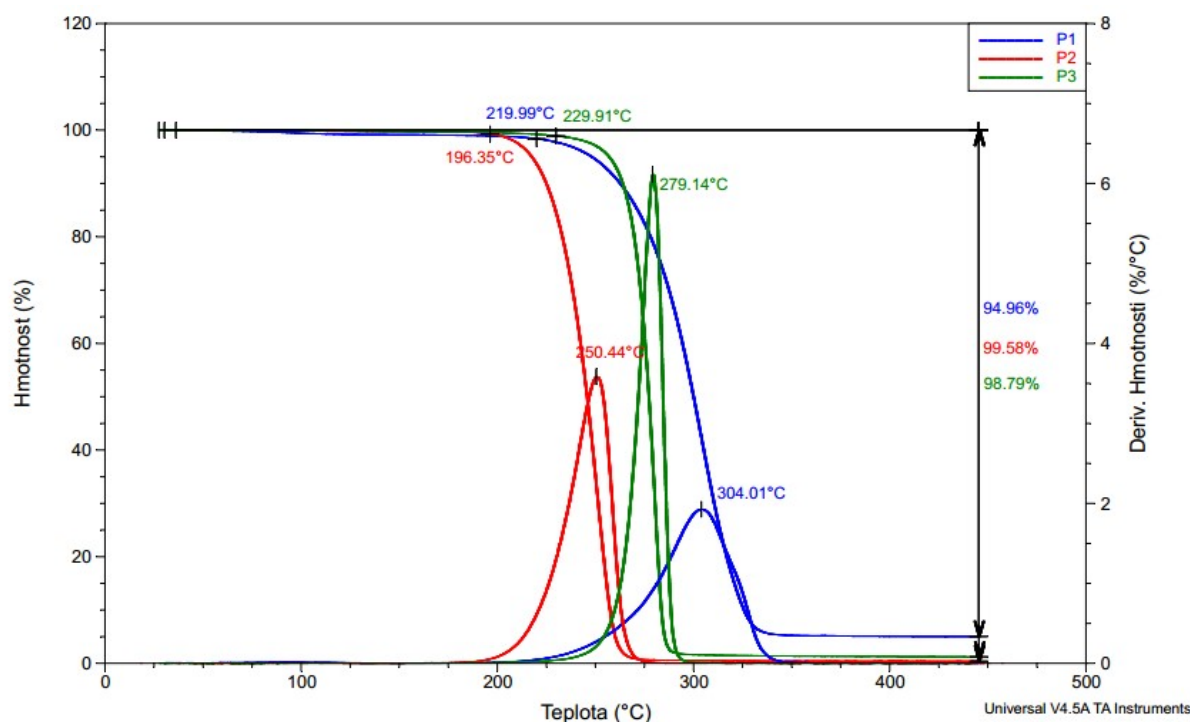


Obrázek č. 36: Termická analýza vzorků X6–10



Obrázek č. 37: Termická analýza vzorků A1–5

Z Obrázku č. 37 a 38 je patrné, že teploty rozkladu polymerů připravených v anisolu a difenyleteru se nijak zvláště neliší od teplot rozkladu polymerů připravených v xylenu. Z toho plyne, že teplota rozkladu polymeru je převážně ovlivněna přítomností zbytkových katalyzátorů v polymeru a nikoli prostředím, ve kterém je polymer připravován, ani podmínkami polymerace.



Obrázek č. 38: Termická analýza vzorků P1–3

Tabulka č. 20: Termická analýza stability polymerů PLA

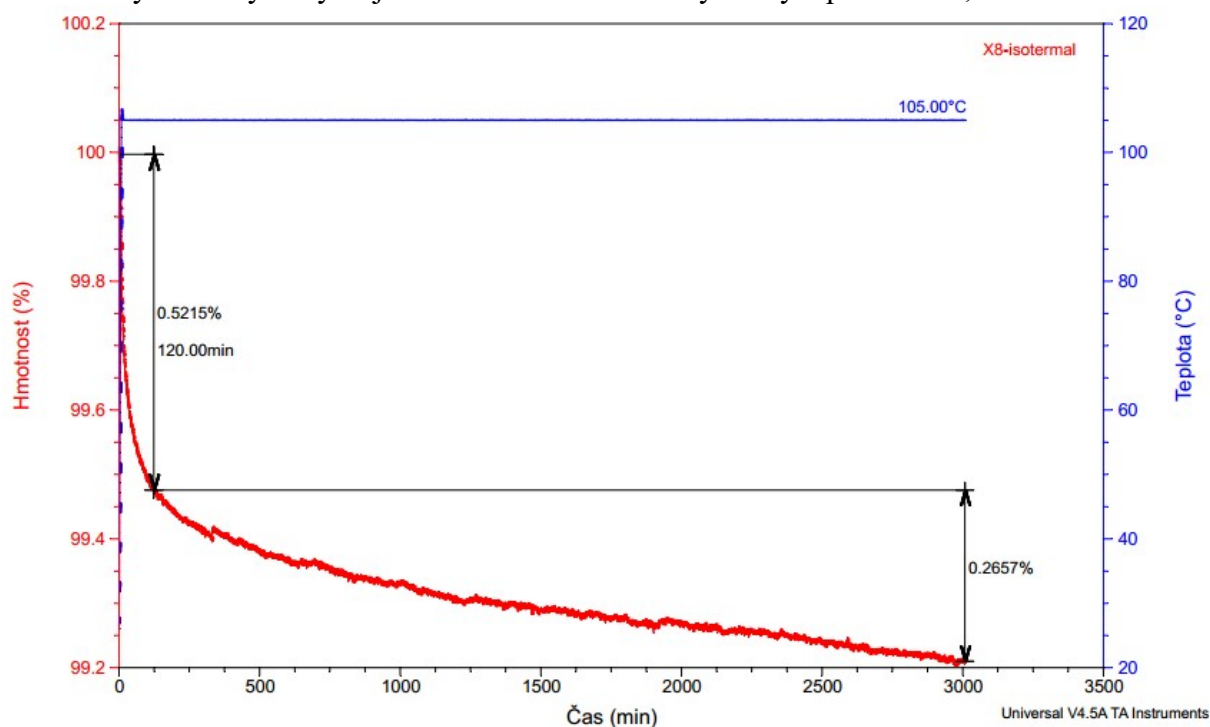
Polymer	Počátek rozkladu [°C]	Inflexní bod I [°C]	Inflexní bod II [°C]	Hmotnostní úbytek [%]
X1	227	289	—	99,77
X2	242	270	—	99,55
X3	248	284	—	99,87
X4	199	261	326	99,30
X5	179	260	—	96,11
X6	237	348	—	98,86
X7	195	266	—	98,77
X8	212	264	—	98,52
X9	176	250	—	97,91
X10	203	271	325	98,23
A1	235	286	—	99,77
A2	200	252	—	99,42
A3	212	258	—	98,92
A4	216	259	—	99,13
A5	204	268	nd*	97,35
P1	220	304	—	94,96
P2	196	250	—	99,58
P3	230	279	—	98,79

*nd = nebyl definován

5.1.2. Izotermická stabilita PLA

Izotermická zkouška polymeru X8 při teplotě 105 °C je zobrazena na *Obrázku č. 39*. Při zkoušce byl sledován úbytek hmotnosti polymeru, ke kterému docházelo především v prvotní fázi zkoušky. Pokles hmotnosti, který činil přibližně 0,52 % a byl zaznamenán do 120 minut od počátku zkoušky, lze považovat za únik vlhkosti vázané v polymeru. Od 120 minuty lze z izotermické křivky vyčíst konstantní úbytek hmotnosti, který je způsoben postupnou

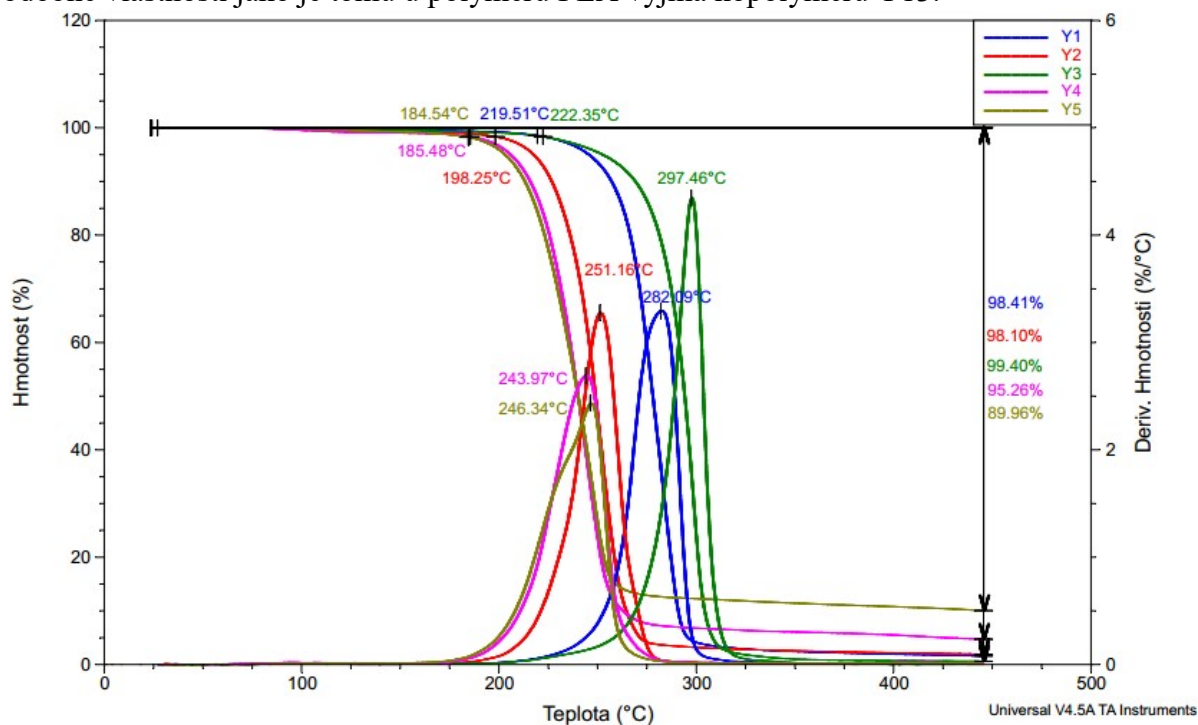
degradací polymeru a únikem nízkomolekulárních látek. Nicméně úbytek hmotnosti od 120 minuty zkoušky nebyl nijak razantní a hodnota úbytku byla přibližně 0,27 %.



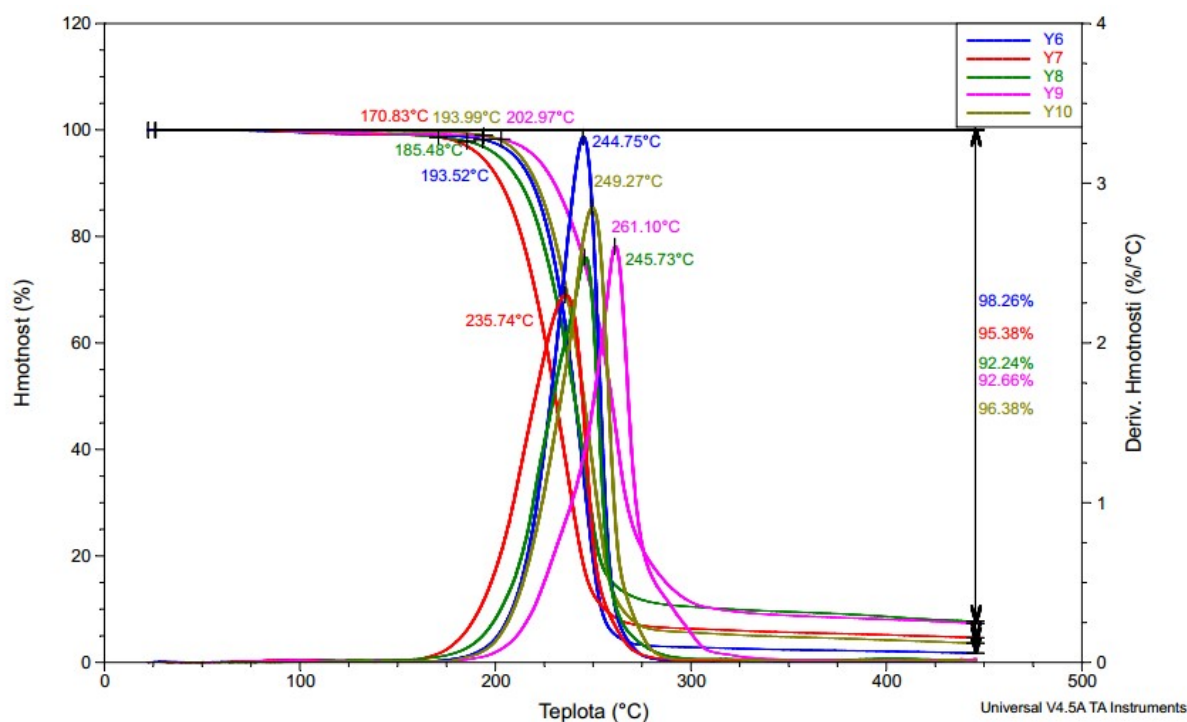
Obrázek č. 39: Izotermická stabilita PLA na vzorku X8

5.1.3. Stabilita kopolymerů PLA

Analýza kopolymerů PLA probíhala za stejných podmínek jako pro polymery PLA a jsou zobrazeny na *Obrázku č. 40, 41 a 42*. Přehled teplot rozkladu, teploty v inflexním bodě TG křivky a hmotnostní úbytek je pak uveden v *Tabulce č. 21*. Kopolymery vykazovaly převážně obdobné vlastnosti jako je tomu u polymerů PLA vyjma kopolymeru Y13.

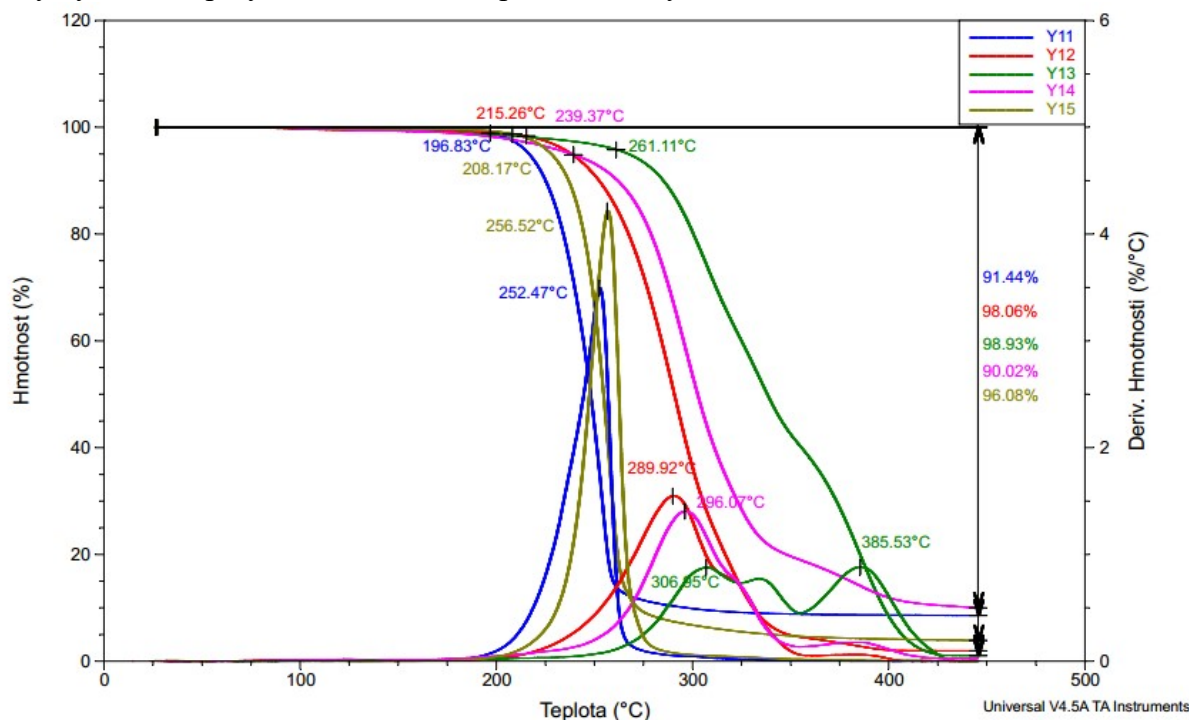


Obrázek č. 40: Termická analýza vzorků Y1-5



Obrázek č. 41: Termická analýza vzorků Y6-10

Kopolymery Y12, Y13 a Y14 vykazují širší teplotní rozsah svého rozkladu oproti ostatním kopolymerům a polymerům PLA. Tento trend je pravděpodobně dán kopolymerací se styrenem na dvojnou vazbu maleinanhydridu zabudovaného do polymerního řetězce. U kopolymeru Y13 je také možné vidět výskyt více inflexních bodů na TG křivce, což se promítá převážně do derivace této křivky, kde jsou jasně zřetelné píky rychlosti degradace. Posun teplotní degradace k vyšším teplotám je způsoben pravděpodobně jak absencí kovového katalyzátoru, který by zůstal v polymerní matici, tak přidavkem styrenu.



Obrázek č. 42: Termická analýza vzorků Y11-15

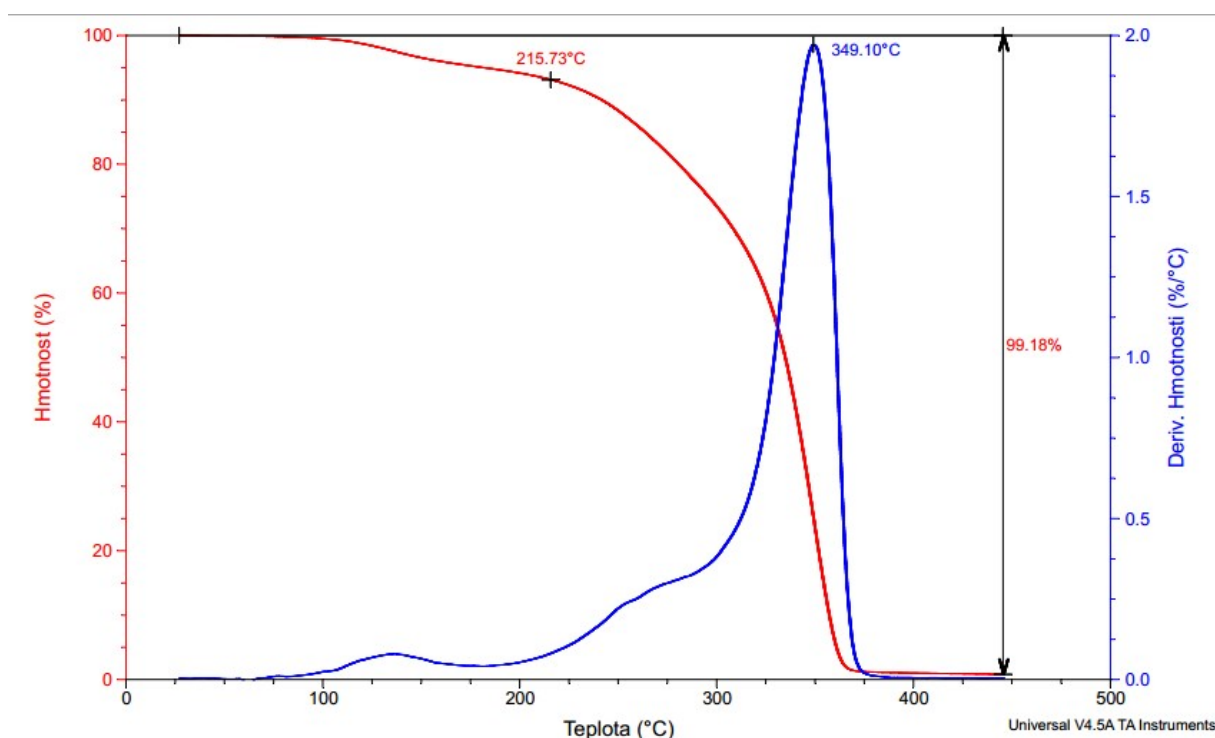
V porovnání TG křivek pro kopolymery Y12 a Y13 na *Obrázku č. 42*, kdy obojí kopolymerace byly iniciovány DBP, který se v průběhu reakce rozkládá a zapojuje do struktury kopolymeru, lze vidět znatelný rozdíl u jejich teplot rozkladu. Y12 vykazuje maximální rychlost rozkladu při teplotě 290 °C, což je podobná teplota jako pro první pík derivované TG křivky kopolymeru Y13, což je 307 °C. Ovšem druhý významný pík pro kopolymer Y13 se nachází při teplotě 386 °C. Vzhledem k podobným podmínkám kopolymerace, stejné výchozí suroviny a podobná teplota kopolymerace, je patrné, že rozdíl je dán přidavkem styrenu, kdy do kopolymeru Y12 byl přidán 1 g styrenu a do kopolymeru Y13 bylo přidáno 3 g styrenu. Díky vyššímu přidavku styrenu je možné, že vznikaly samostatné řetězce polystyrenu, které se mohou rozkládat při vyšší teplotě. Dále tento rozdíl, oproti zbylým kopolymerům, může být dán lokální absencí zbytkového katalyzátoru, jak bylo prokázáno u výchozího polymeru X10 na *Obrázku č. 36*.

Tabulka č. 21: Termická analýza stability kopolymerů PLA

Kopolymer	Počátek rozkladu [°C]	Inflexní bod I [°C]	Inflexní bod II [°C]	Hmotnostní úbytek [%]
Y1	220	282	–	98,41
Y2	198	251	–	98,10
Y3	222	297	–	99,40
Y4	185	244	–	95,26
Y5	185	246	–	89,96
Y6	194	245	–	98,26
Y7	171	236	–	95,38
Y8	185	246	–	92,24
Y9	203	261	–	92,66
Y10	194	249	–	96,38
Y11	197	252	–	91,44
Y12	215	290	–	98,06
Y13	261	307	386	98,93
Y14	239	296	–	90,02
Y15	208	257	–	96,08

5.1.4. Stabilita prepolymery

Termická analýza prepolymery (OLLA), která je zobrazena na *Obrázku č. 43*, ukazuje, že teplota rozkladu polymeru PLA není závislá na délce polymerního řetězce, respektive na molekulové hmotnosti polymeru od určitého stupně polykondenzace, ale na přítomnosti zbytkových katalyzátorů v polymeru. OLLA jeví tepelnou stabilitu do teploty přibližně 215 °C, i když před dosažením této teploty lze pozorovat pokles hmotnosti. Pokles hmotnosti do výše zmíněné teploty je způsoben obsahem vody a přítomností nízkomolekulárních látek, jako je nezreagovaná kyselina mléčná, respektive laktid vznikající v průběhu přípravy oligomerní LA, který má schopnost hydrolyzovat zpět na kyselinu mléčnou. Od teploty 215 °C lze pozorovat postupně se zvyšující úbytek prepolymery v závislosti na teplotě do zhruba 50 hm.%, poté dochází k rychlému rozkladu prepolymery, což přibližně koresponduje s inflexním bodem TG křivky, jejíž derivace dosahuje maxima píku při teplotě 349 °C a v tento moment dochází k nejrychlejší dekompozici prepolymery. Tato teplota je téměř shodná s teplotou inflexního bodu, který byl zjištěn pro nekatalyzovaný polymer X6, jehož molekulová hmotnost je přibližně dvakrát větší než připraveného prepolymery, viz *Tabulka č. 20*.



Obrázek č. 43: Termická analýza OLLA

5.2. Stanovení krystalinity a teploty tání pomocí DSC

5.2.1. DSC analýza vzorků z PLA

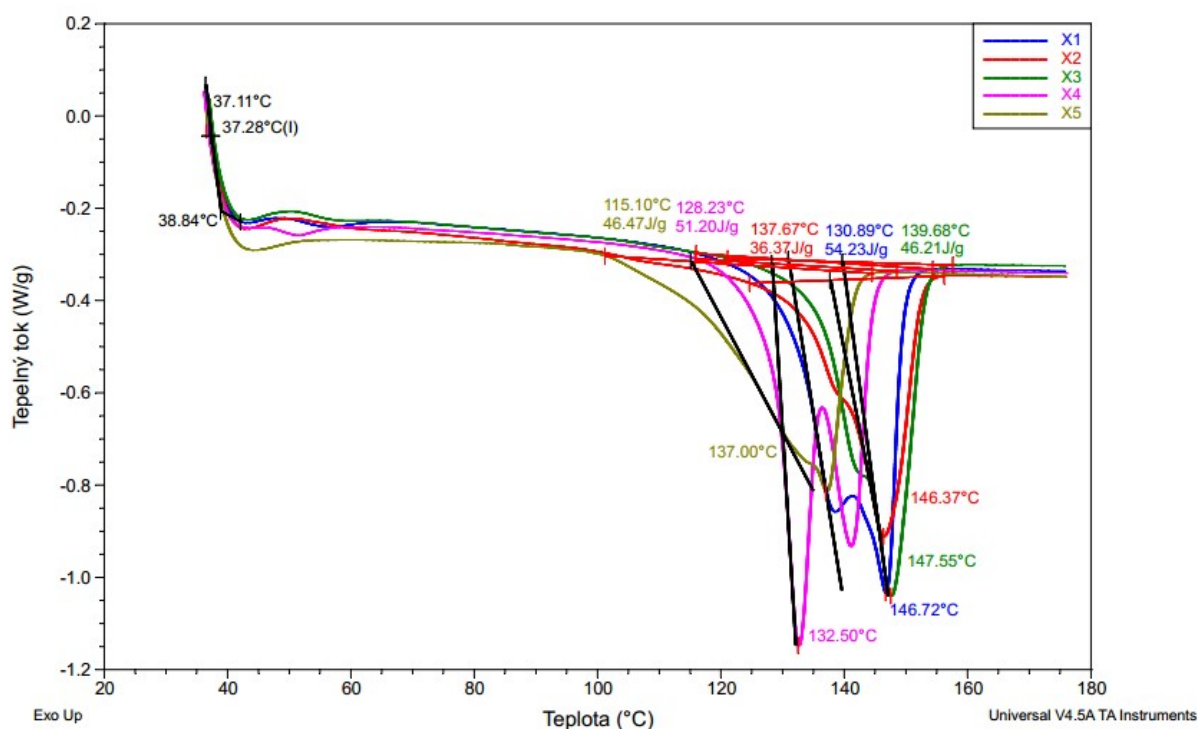
Na *Obrázku č. 44, 45, 46 a 47* jsou znázorněny DSC křivky připravených vzorků PLA. Z křivek lze vyčíst teploty tání jednotlivých polymerů a jejich krystalinitu. Tyto hodnoty jsou souhrnně uvedeny v *Tabulce č. 22*. Vzhledem k nefunkčnímu chlazení přístroje DSC, probíhala měření přibližně od 35 °C, což znemožnilo přesnou determinaci teploty skelného přechodu (T_g) a kontrolované chlazení vzorků. Ze získaných dat DSC bylo stanoveno, že teplota skelného přechodu končí přibližně při teplotě 38 °C, ovšem reálná T_g se bude pravděpodobně nacházet pod touto teplotou. Polymery byly před samotným měřením na GPC kondicionovány při teplotě 105 °C po dobu 2 hodin, aby se předešlo uvolňování nízkomolekulárních látek v průběhu měření, což mělo také za důsledek dokrystalizování polymerů. Vzhledem k tomu, že do polymeru nebyla přidána žádná nukleační centra a polymer nebyl fyzikálně namáhán, lze předpokládat, že β a γ krystalické fáze nebudou v polymerech zastoupeny.

Pro výpočet krystalinity z ohřevu byl použit obecně používaný vzorec:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 [\%], \text{ kde } \Delta H_m^0 = 93,0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}.$$

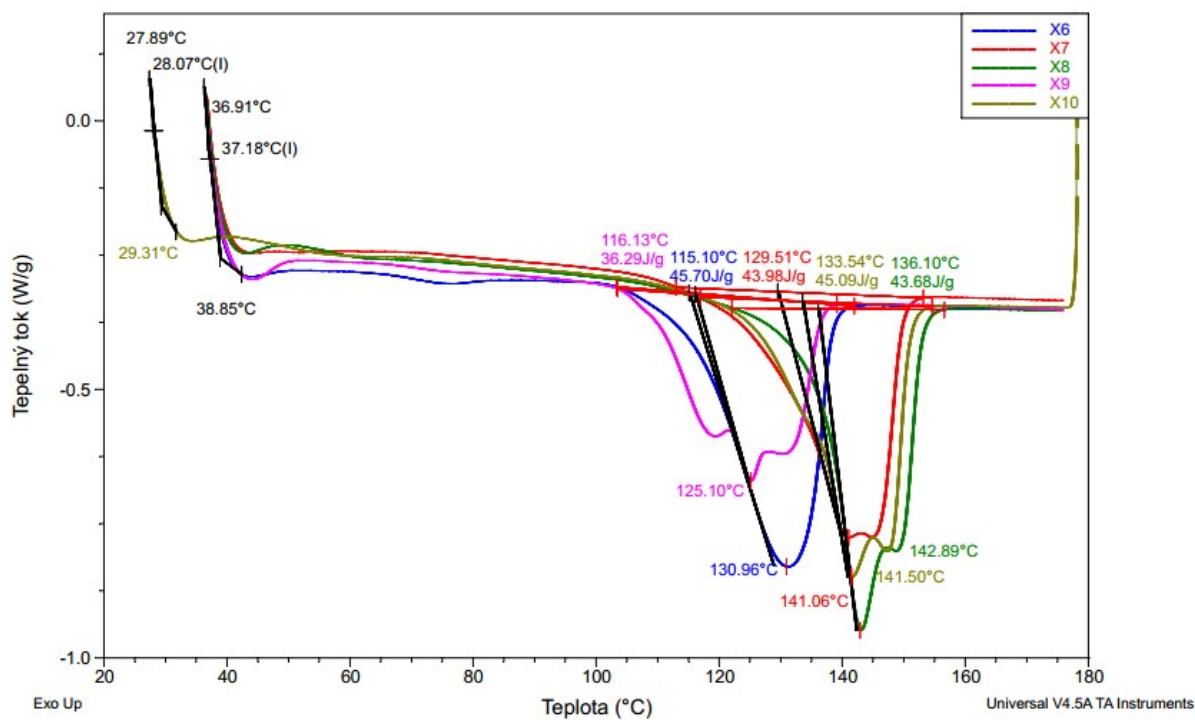
Integrací píků krystalizace byly získány hodnoty entalpie tání, pomocí kterých bylo následně spočítáno zastoupení krystalické fáze v polymeru. Hodnoty zastoupení krystalizační fáze pro všechny polymery PLA jsou uvedeny v *Tabulce č. 22*.

Z *Obrázku č. 44*, kde jsou zobrazeny DSC křivky pro polymery X1–5, je patrné, že ne všechny polymery vykazují stejné zastoupení krystalických fází. Je zřejmé, že u polymerů X2, X3 a X5 převládá zastoupení jedné krystalické formy, a to α formy. U polymeru X1 je již zřejmý menší pík α' krystalické fáze a dominantní pík pro α fázi. U polymeru X4 jsou patrné dva dominantní píky krystalizace, které se stejně jako v předchozím případě překrývají. U tohoto polymeru je patrné vyšší zastoupení α' krystalizační fáze.

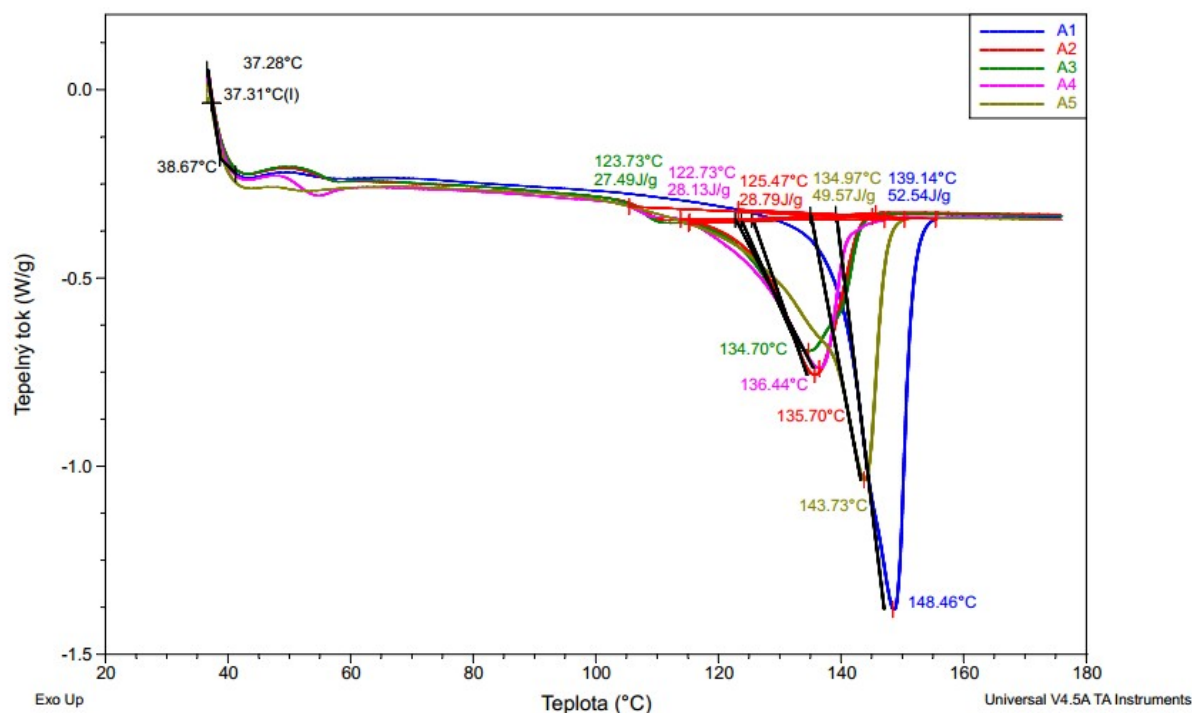


Obrázek č. 44: DSC analýza polymerů X1–5

Na Obrázku č. 45 jsou uvedeny DSC křivky pro polymery X6 až X10. Z křivek je patrné, že zastoupení krystalizačních fází je monotónnější, kdy pro polymery X6 a X9 převládá zastoupení obvyklejší α krystalické fáze, zatímco pro polymery X8 a X10 lze konstatovat mírně vyšší zastoupení α' krystalické fáze. U polymeru X7 jsou zřetelná dvě prakticky shodná maxima na vrcholu píku, což značí shodné zastoupení obou krystalických fází v polymeru.

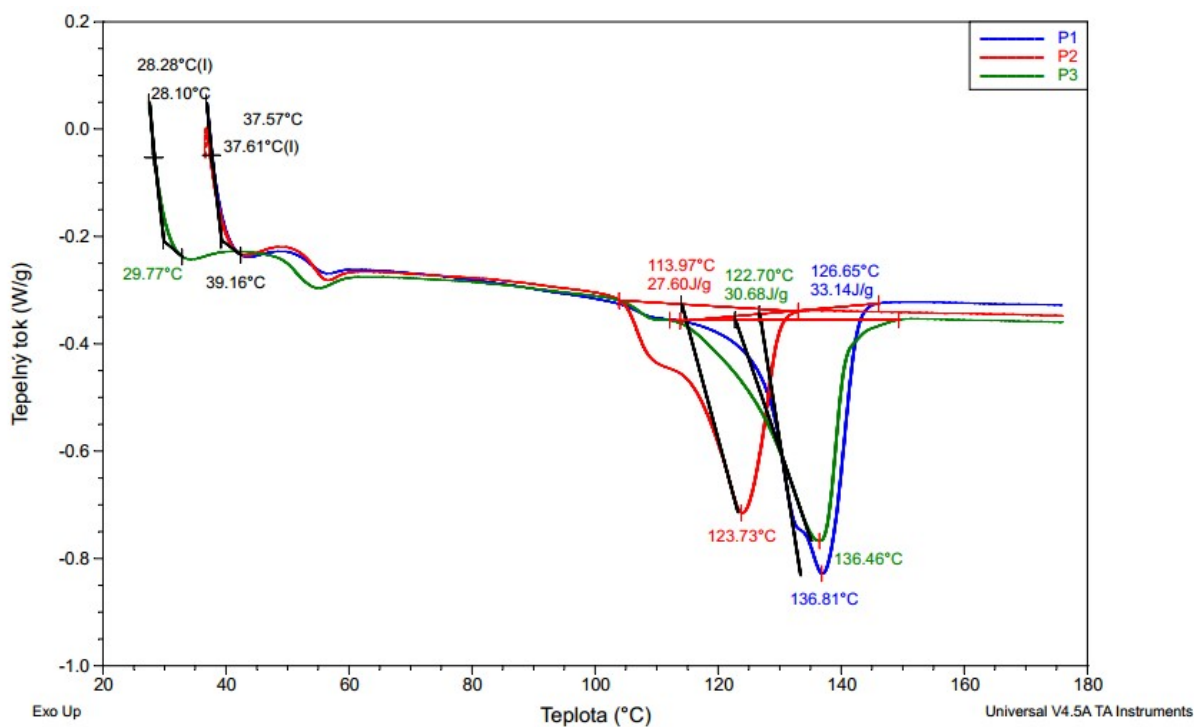


Obrázek č. 45: DSC analýza polymerů X6–10



Obrázek č. 46: DSC analýza polymerů A1–5

U polymerů syntetizovaných v anisolu je z *Obrázku č. 46* patrné, že obsahují prakticky pouze zastoupení α krystalické fáze. Dále je patrné, že polymery A1 a A5 disponují mnohem větším krystalickým podílem než zbývající připravené polymery A2, A3 a A4, i přes to, že byly kondicionovány za stejných podmínek.



Obrázek č. 47: DSC analýza polymerů P1–3

Z Obrázku č. 47, na kterém jsou zaznamenány DSC křivky pro polymery připravené v difenyleteru, je vidět, že polymery P1 a P2 obsahují menší množství α' krystalické fáze, zatímco pro polymer P3 je patrný pouze výskyt α fáze.

Obecně ze získaných grafů lze konstatovat, že polymery připravené v xyleny mají vyšší tendenci tvořit α i α' krystalické fáze, na rozdíl od polymerů připravených v anisolu a difenyleteru, které vykazují zastoupení především jedné krystalické fáze, kdy se s největší pravděpodobností jedná o častější α fázi.

Tabulka č. 22: DSC analýza polymerů PLA

Polymer	Teplota tání [°C]	Krystalický podíl [%]	Krystalické fáze
X1	147	58	α, α'
X2	146	39	α, α'^*
X3	148	50	α, α'
X4	133	55	α, α'
X5	137	50	α, α'^*
X6	131	49	α
X7	141	47	α, α'
X8	143	47	α, α'
X9	125	39	α, α'
X10	142	48	α, α'
A1	148	56	α
A2	136	31	α
A3	135	30	α
A4	136	30	α
A5	144	53	α, α'^*
P1	137	36	α
P2	124	30	α, α'^*
P3	136	33	α

*velmi malé zastoupení

Pro přesnější stanovení krystalických podílů α a α' by bylo vhodné použít rentgenovou difrakci.

5.2.2. DSC analýza kopolymerů PLA

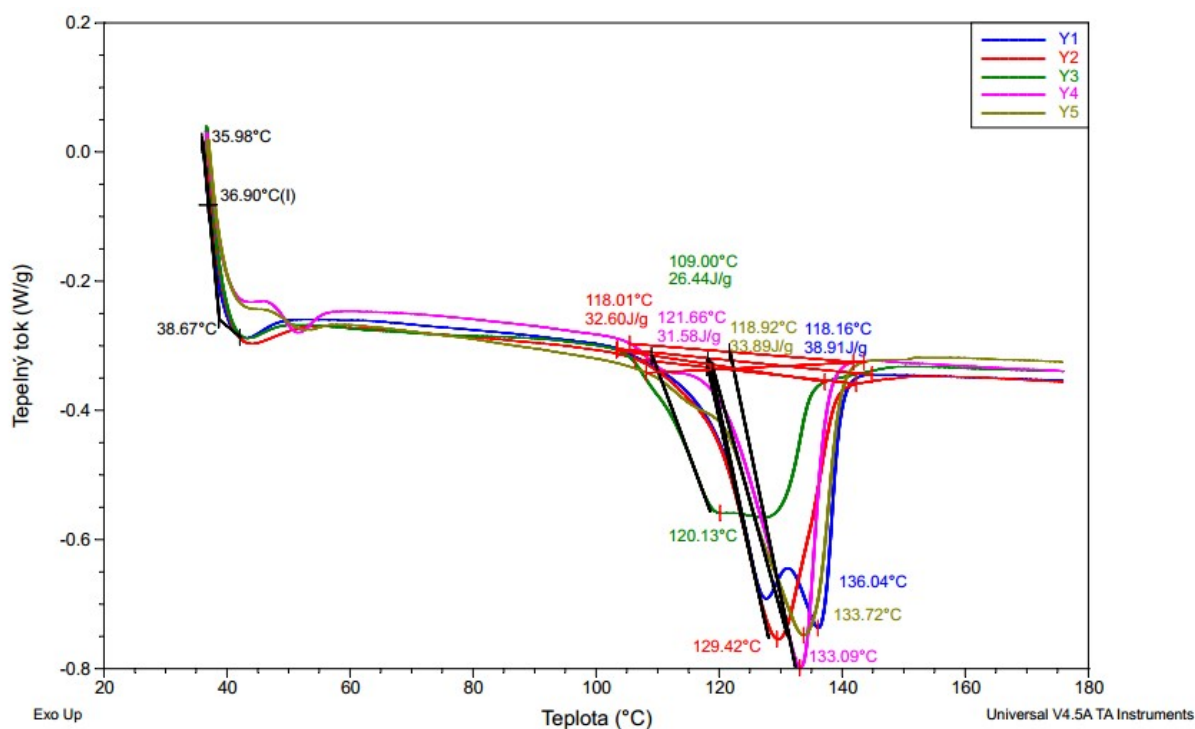
Analýza kopolymerů PLA probíhala za stejných podmínek jako analýza vzorků PLA. DSC křivky kopolymerů jsou zobrazeny na Obrázku č. 48, 49 a 50 a celkový souhrn naměřených hodnot teploty tání, krystalinity a zastoupení krystalických fází je uveden v Tabulce č. 23.

Pro výpočet krystalinity bylo vycházeno, jako by se jednalo o čistý polymer PLA, tudíž entalpie tání použita pro výpočet byla shodná jako v předchozím případě $\Delta H_m^0 = 93,0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

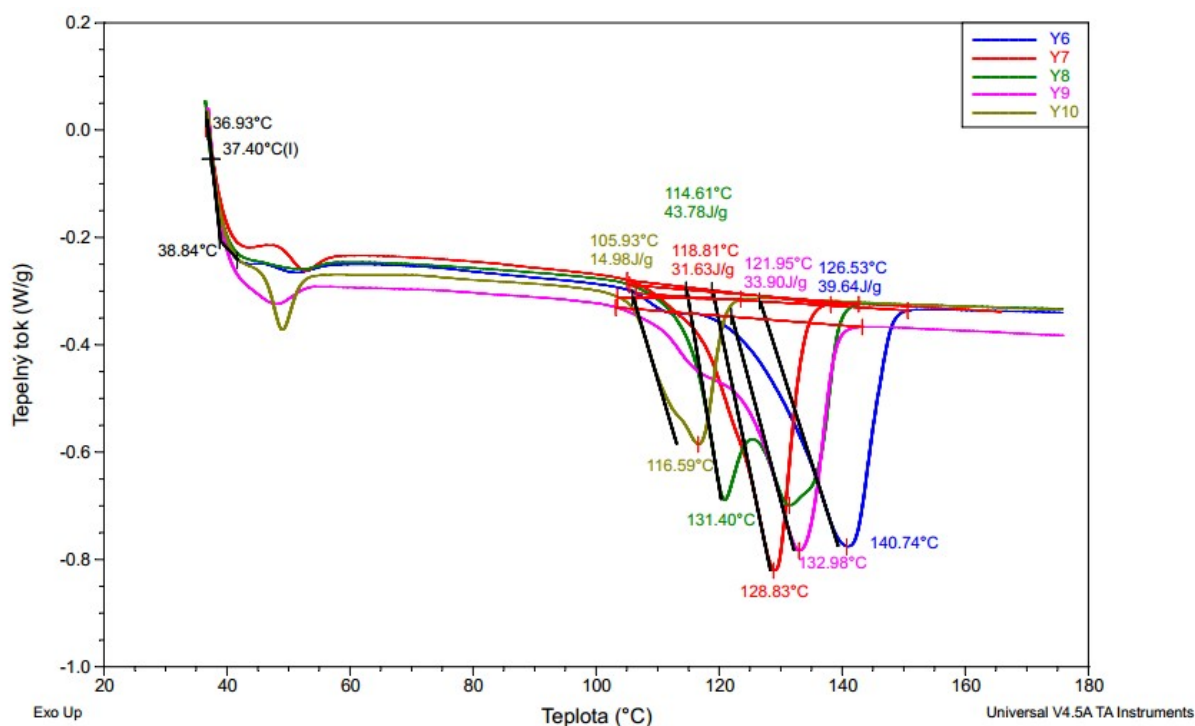
T_g kopolymerů bylo opět stanoveno stejně jako u polymerů PLA pod 38°C.

Z Obrázku č. 48 je patrné, že krystalická fáze kopolymeru Y1 je složena z obou krystalických fází, jak z α fáze, která se jeví být ve větším zastoupení, tak i α' fáze. U kopolymeru Y3 nejsou patrné jasné píky krystalických fází, ale vzhledem k široké distribuci píku je pravděpodobné shodné zastoupení obou krystalických fází v kopolymerech. Zbylé kopolymery Y2, Y4 a Y5 s teplotou tání pohybující se kolem 130 °C vykazují pouze zastoupení α krystalické fáze.

Kopolymer Y8 na Obrázku č. 49 vykazuje také výskyt obou krystalických fází, i přes to, že výchozí polymer P3 vykazoval pouze α fázi, což je způsobeno opětovným zahřátím a změnou reakčních podmínek a rozpouštědla při kopolymeraci. Z Obrázku č. 49 je také patrné malé zastoupení α' krystalické fáze u kopolymerů Y9 a Y10, zatímco kopolymery Y6 a Y7 vykazují přítomnost pouze α krystalické fáze.

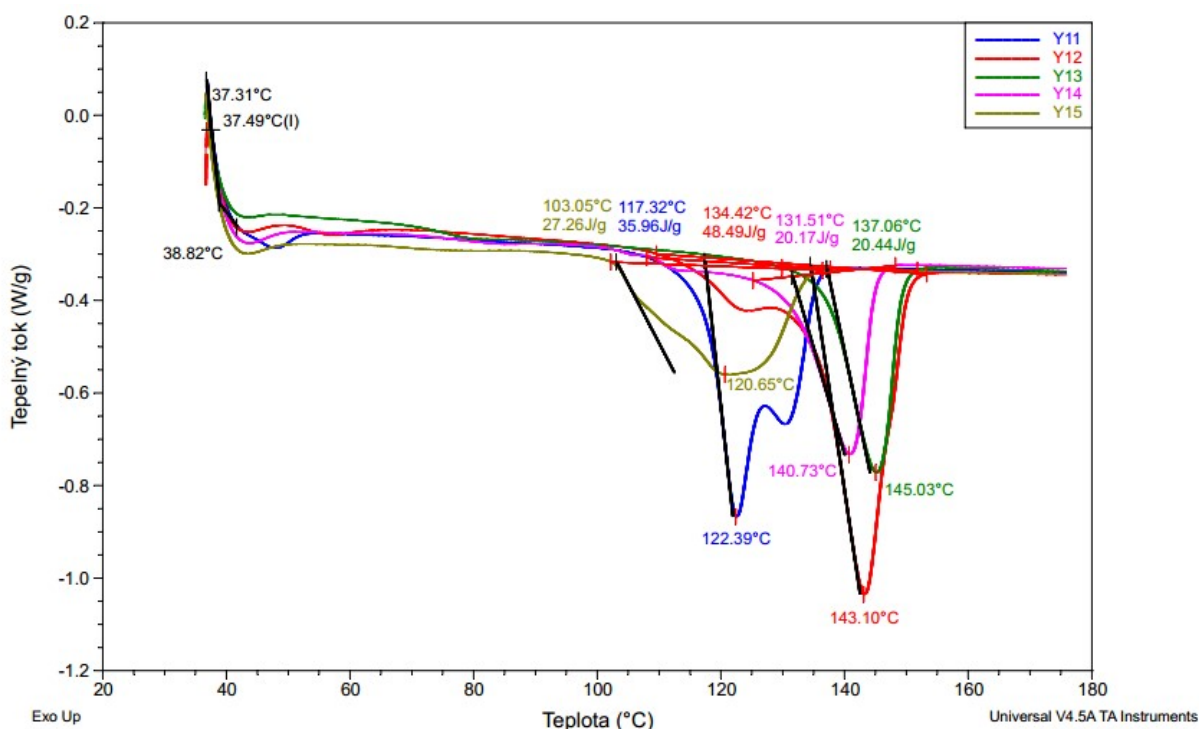


Obrázek č. 48: DSC analýza kopolymerů Y1–5



Obrázek č. 49: DSC analýza kopolymerů Y6–10

Výskyt α' krystalické fáze je také zřejmý u kopolymeru Y11 z Obrázku č. 50, kde tato fáze tvoří většinový krystalický podíl kopolymeru. Minoritní podíl α' fáze lze také sledovat u kopolymerů Y12 a Y15. Z Obrázku č. 50 lze také vyčíst, že krystalický podíl kopolymerů Y13 a Y14 je tvořen pouze α krystalickou fází.



Obrázek č. 50: DSC analýza kopolymerů Y11–15

Obecně lze konstatovat, že výskyt α' krystalické fáze snižuje teplotu tání polymeru (T_m).

Tabulka č. 23: DSC analýza kopolymerů PLA

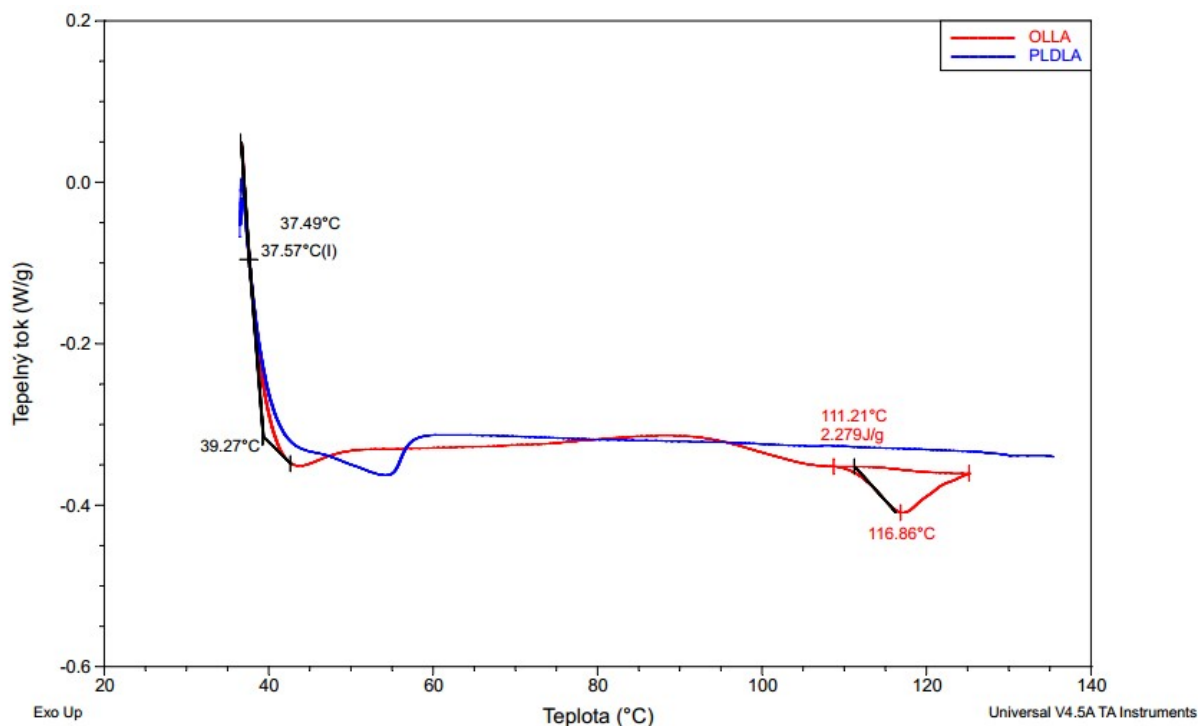
Kopolymer	Teplota tání [°C]	Krystalický podíl [%]	Krystalické fáze
Y1	136	42	α, α'
Y2	129	35	α
Y3	120	28	α, α'
Y4	133	34	α
Y5	134	36	α
Y6	141	43	α
Y7	129	34	α
Y8	131	47	α, α'
Y9	133	36	α, α'
Y10	117	16	α, α'
Y11	122	39	α, α'
Y12	143	52	α, α'
Y13	145	22	α
Y14	141	22	α
Y15	121	29	α, α'

5.2.3. DSC analýza OLLA A PLDLA

Na *Obrázku č. 51* je zobrazen záznam DSC analýzy oligomerního L-LA (OLLA) a amorfního polymeru připraveného z L,D-LA (PLDLA) pro srovnání DSC analýzy. DSC analýza probíhala do nižších konečných teplot z důvodu uvolňování nízkomolekulárních látek, jak je zřejmé z TG analýzy na *Obrázku č. 43* pro OLLA. Z obrázku je patrné, že pokusně připravený polymer PLDLA je zcela amorfní a na DSC křivce není viditelný žádný krystalický pík. Amorfnost polymeru je problematická především kvůli obtížnému izolování

polymeru z rozpouštědla, kdy nedochází k vysrážení ve formě práškového polymeru, ale ve formě gelu, jehož izolování z roztoku je poměrně obtížné a zpracovatelské a užitkové vlastnosti polymeru z důvodu absence krystalinity jsou velmi omezeny.

U prepolymeru je zřejmý malý krystalický pík, který definuje T_m na 117 °C a krystalinita prepolymeru je pouze 2 %. Nízká krystalinita je způsobena krátkými řetězci které se skládají průměrně z 30 monomerních jednotek, tudíž je pro řetězec obtížné zaujmout konformaci potřebnou pro tvorbu krystalu.



Obrázek č. 51: DSC analýza OLLA a PLDLA

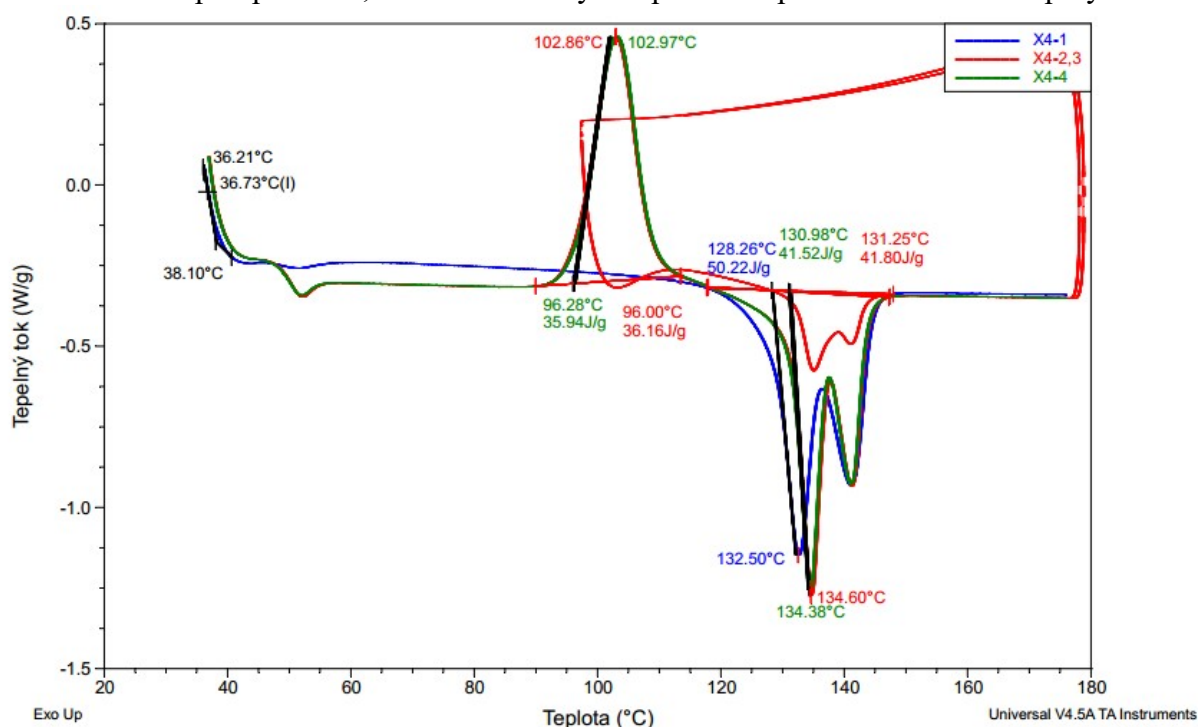
5.2.4. Několikanásobný ohřev DSC analýzou

DSC křivka několikanásobného ohřevu polymeru X4 je zobrazena na *Obrázku č. 52*. Polymer X4 byl celkem čtyřikrát zahříván do teploty 180 °C. Záznam křivky pro třetí ohřev ovšem nemůže být brán jako směrodatný, protože nedošlo k ochlazení polymeru na laboratorní teplotu a ohřev nastal předčasně, což, jak je zřejmé z DSC křivky, vedlo ke zkreslení krystalinity vzoru, který neměl dostatečně nízkou teplotu, respektive dostatek času při této teplotě, pro tvorbu krystalických center.

Z prvního ohřevu (modrá křivka) je patrné, že s rostoucí teplotou dochází až k tání krystalické fáze, bez předchozích strukturních změn polymeru, kdy T_m nastává při 133 °C. Při prvním ohřevu je patrné, že polymer obsahuje jak α , tak i α' krystalické fáze o celkové krystalinitě 54 %.

Při opakovaném druhém ohřevu (červená křivka) lze pozorovat exotermický pík při teplotě 103 °C. Jedná se o pík studené krystalizace, kdy dochází v polymeru k fázovým změnám a růstu krystalinity, kdy došlo k nárůstu krystalinity o 39 %. Při této teplotě dochází ke vzniku jak α , tak i α' krystalické fáze. Výskyt obou krystalických fází byl potvrzen výskytem dvou píků tání polymeru, ke kterému docházelo při teplotě 135 °C, což je nepatrný nárůst oproti prvnímu ohřevu. Při druhém ohřevu vykazoval polymer nižší krystalinitu o hodnotě 45 %. Pokles krystalinity je způsoben relativně rychlým přechodem teplotního pásma v rozmezí 90 až 120 °C, kdy dochází ke krystalizaci polymeru.

Při čtvrtém ohřevu vzoru byla zaznamenána prakticky totožná DSC křivka jako při druhém ohřevu. A dá se předpokládat, že tento trend by se opakoval i při dalších ohřevech polymeru.



Obrázek č. 52: DSC analýza čtyřnásobným ohřevem polymeru X4

5.3. Vliv reakčních podmínek na molekulovou hmotnost

5.3.1. Molekulová hmotnost polymerů PLA

Vliv reakčních podmínek, jako je katalyzátor, kokatalyzátor a rozpouštědlo, respektive jeho teplota reakce na molekulovou hmotnost polymeru, jsou uvedeny v *Tabulce č. 24*.

Pro použití *p*-TSA jako katalyzátoru se jeví jako nejvhodnější polymerace za sníženého tlaku 5 kPa, kdy teplota polymerace dosahuje přibližně 170 °C, tedy v difenyleteru. V tomto případě bylo dosaženo $M_n 2,185 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $M_w 2,895 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, což je v porovnání s polymerací v xyleny dvojnásobná hodnota molekulových hmotností. Nicméně z dostupné literatury lze vyčíst, že *p*-TSA je spíše vhodnější jako kokatalyzátor reakce.

2-ethylhexanoát cínatý ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) v kombinaci s xylenem vykazuje nejlepší katalytické účinky, kdy pomocí tohoto katalyzátoru bylo v xyleny dosaženo $M_n 3,121 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $M_w 3,759 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Velmi podobného výsledku bylo dosaženo i polymerací v anisolu, kdy získaný polymer měl $M_n 3,061 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $M_w 3,694 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Jeden z nejčastěji používaných katalyzátorů pro syntézu PLA je SnCl_2 , kdy použití tohoto katalyzátoru v kombinaci s xylenem neposkytlo lepší výsledky v porovnání s $\text{Sn}(\text{oct})_2$. Molekulové hmotnosti polymeru získaného z xyleny jsou $M_n 2,012 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $M_w 2,584 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Při použití SnCl_2 jako katalyzátoru byl nejlepší výsledek získán polymerací v anisolu, kdy získaný polymer byl, co se molekulové hmotnosti týče, srovnatelný s polymerem s nejvyšší molekulovou hmotností. Polymer připravený v anisolu vykazuje $M_n 3,055 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $M_w 3,712 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Molekulové hmotnosti polymeru připraveného v difenyleteru se pohybovaly mezi hodnotami výše zmíněnými a to s hodnotami $M_n 2,792 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $M_w 3,434 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Katalytické vlastnosti TNBT pro polymeraci LA jsou velmi nízké, protože oba připravené polymery, jak v xyleny, tak i v anisolu vykazovaly malé molekulové hmotnosti, které byly v porovnání s nekatalyzovanou reakcí přibližně dvojnásobné a to pro polymeraci v xyleny

M_n $0,902 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a M_w $1,150 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a pro polymeraci v anisolu M_n $1,025 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a M_w $1,234 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Použitím chloridu zirkoničitého byly získány polymery s nejnižší molekulovou hmotností a to v xyleny dokonce srovnatelnou s polymerací bez katalyzátoru, kdy získaný polymer měl M_n $0,486 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a M_w $0,628 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. V anisolu bylo dosaženo lepších výsledků, a to M_n $0,913 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a M_w $1,183 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, což i přesto ukazuje, že ZrCl_4 není vhodný jako katalyzátor polymerace LA.

Nekatalyzovanou polymerací byl získán polymer o velmi nízkých molekulových hmotnostech M_n $0,447 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a M_w $0,609 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. I přes to, že do polymerace nebyl přidáván katalyzátor, mohlo se v reakci objevit stopové množství katalyzátoru z přípravy prepolymeru, do kterého byl jako katalyzátor přidán kovový cín v koncentraci $10^{-2} \text{ mol.}\%$. Polymerací bez katalyzátoru bylo dosaženo přibližně dvojnásobné molekulové hmotnosti, než měl výchozí prepolymer jehož molekulové hmotnosti byly M_n $0,224 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a M_w $0,389 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Vliv molekulového síta je patrný při porovnání vzorků X3 a X7, kde při syntéze polymeru X3 bylo použito molekulové síto $3 \text{ \AA}$ a u polymeru X7 $13 \text{ \AA}$. Polymer připravený s použitím $3 \text{ \AA}$ molekulovým sítem má vyšší molekulovou hmotnost, což je dáno lepší adsorpcí nízkomolekulárních by-produktů, jako je voda vznikající při reakci. Polymer připravený s použitím $13 \text{ \AA}$ molekulovým sítem měl molekulové hmotnosti M_n $1,342 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a M_w $1,990 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Původně byla předpokládána vyšší účinnost $13 \text{ \AA}$ molekulového síta, ale zde pravděpodobně docházelo k vytlačení vody z pórů rozpouštědlem a tak docházelo k návratu části neadsorbované vody zpátky do reakční směsi.

U polymeru X8 byl studován vliv kokatalyzátoru reakce, kterým byl TPP. Polymerace probíhala za shodných podmínek jako polymerace X8, tzn. za použití $13 \text{ \AA}$ molekulového síta. Účinnost TPP byla prokázána, protože molekulová hmotnost získaného polymeru byla M_n $3,099 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a M_w $3,679 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, což je přibližně dvojnásobek než tomu bylo u polymeru X7.

Tabulka č. 24: Vliv reakčních podmínek na M_n , M_w , M_z a PDI

Polymer	Katalyzátor	Kokatalyzátor	Teplota [°C]	$M_n (\cdot 10^4)$ [g·mol ⁻¹]	$M_w (\cdot 10^4)$ [g·mol ⁻¹]	$M_z (\cdot 10^4)$ [g·mol ⁻¹]	PDI
X1	<i>p</i> -TSA	–	139	1,036	1,387	1,813	1,339
X2	Sn(oct) ₂	–	139	3,121	3,759	4,270	1,204
X3	SnCl ₂ ·2H ₂ O	–	139	2,012	2,584	3,157	1,284
X4	TNBT	–	139	0,902	1,150	1,435	1,275
X5	ZrCl ₄	–	139	0,486	0,628	0,810	1,291
X6	–	–	139	0,447	0,609	0,832	1,363
X7	SnCl ₂ ·2H ₂ O	–	139	1,342	1,990	2,602	1,483
X8	SnCl ₂ ·2H ₂ O	TPP	139	3,099	3,679	4,125	1,187
X9	SnCl ₂ ·2H ₂ O	TPP	139	0,736	0,999	1,574	1,357
X10	SnCl ₂ ·2H ₂ O	TPP	139	1,419	2,147	2,838	1,513
A1	<i>p</i> -TSA	–	154	1,529	1,959	2,397	1,282
A2	Sn(Oct) ₂	–	154	3,061	3,694	4,230	1,207
A3	SnCl ₂ ·2H ₂ O	–	154	3,055	3,712	4,287	1,215
A4	TNBT	–	154	1,025	1,234	1,498	1,204
A5	ZrCl ₄	–	154	0,913	1,183	1,499	1,296
P1	<i>p</i> -TSA	–	170	2,185	2,895	3,525	1,325
P2	Sn(oct) ₂	–	170	2,520	3,215	3,807	1,276
P3	SnCl ₂ ·2H ₂ O	–	170	2,792	3,434	3,970	1,230
OLLA	Sn	–	175	0,224	0,389	0,612	1,740

Při syntézách polymerů X9 a X10, byly přidány další monomery do reakce, za účelem modifikovat jednak koncové skupiny polymeru v případě polymeru X9, kdy byl do reakční směsi přidán 1,4-butandiol a také zavedení dvojné vazby do řetězce polymeru X10 přidáním maleinanhydridu. U polymeru X9 bylo dosaženo nízkých molekulových hmotností $M_n 0,736 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $M_w 0,999 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, z části ze stejného důvodu, jako je tomu u polymeru X7, ale také z důvodu, že po reakci prepolymery s 1,4-butandiolem získal polymer stejné koncové skupiny a nemohlo dále docházet k reakci mezi takovými řetězci. U polymeru X10 byla zjištěna vyšší molekulová hmotnost $M_n 1,419 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $M_w 2,147 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, zvýšení molekulové hmotnosti lze vysvětlit uvolňováním menšího množství vody reakcí, kdy reakcí maleinanhydridu dochází k polovičnímu vzniku reakční vody v porovnání s 1,4-butandiolem.

5.3.2. Molekulová hmotnost kopolymerů PLA

Vliv extenderu řetězce byl až na výjimku kopolymeru Y1 opačný, než bylo předpokládáno. Vyjma kopolymeru Y1 došlo ke snížení molekulových hmotností oproti výchozímu polymeru, jak je patrné z *Tabulky č. 25*. Tento pokles hmotnosti lze přisoudit působení katalyzátoru, který podporuje jak polymerační tak dekompoziční reakce, ke kterým v kombinaci se zvýšenou teplotou reakce docházelo, což potvrzují také zvýšené hodnoty polydisperzity (PDI). Tento efekt katalyzátorů byl taktéž potvrzen TGA analýzou, kdy katalyzované polymery měli nižší teploty rozkladu než nekatalyzované. Další příčinou depolymerace bylo, že voda, která stále mohla vznikat v průběhu reakce, nebyla kvantitativně z reakce odváděna a díky refluxu se mohla vracet zpátky do reakční směsi.

Nicméně kopolymer Y1 vykazuje nárůst molekulové hmotnosti oproti výchozímu prepolymery. Vzhledem k tomu, že pro syntézu kopolymerů Y1 bylo použito aparatury s molekulovým sítem 13 Å pro odchyt reakční vody, jako pro syntézu PLA, docházelo k odvodu vznikající reakční vody z reakční směsi, jejíž výskyt byl předpokládán. U kopolymeru Y1 došlo oproti prepolymery OLLA ke čtyřnásobnému zvýšení molekulové hmotnosti na $M_n 0,836 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $M_w 1,231 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, což jsou ovšem stále nízké hodnoty molekulových hmotností, tudíž lze předpokládat, že depolymerace probíhala i v tomto případě.

Tabulka č. 25: Vliv extenderu řetězce

Kopolymer	Extender I	Extender II	$M_n (\cdot 10^4)$ [g·mol ⁻¹]	$M_w (\cdot 10^4)$ [g·mol ⁻¹]	$M_z (\cdot 10^4)$ [g·mol ⁻¹]	PDI
Y1	1,4-butandiol	HDI	0,836	1,231	1,859	1,477
Y2	1,4-butandiol	HDI	0,796	1,121	1,694	1,407
Y3	1,4-butandiol	HDI	0,730	1,031	1,391	1,413
Y4	HDI	–	1,508	2,320	3,062	1,539
Y5	HDI	–	1,479	2,160	2,805	1,460
Y6	HDI	–	1,325	2,102	2,752	1,586
Y7	HDI	–	1,392	2,003	2,629	1,438
Y8	HDI	–	1,241	1,865	2,510	1,503
Y9	HDI	–	0,943	1,259	1,646	1,334
Y10	HDI	–	0,618	1,219	1,849	1,971
Y11	HDI	–	1,066	1,460	1,892	1,370
Y12	Styren	–	1,056	1,883	2,653	1,784
Y13	Styren	–	0,665	1,596	2,693	2,400
Y14	HDI/maleinanhydrid	Styren	0,492	1,191	2,015	2,422
Y15	PEG400	HDI	0,929	1,508	2,157	1,623

5.4. Analýza vzorků pomocí ATR-FTIR spektrometrie

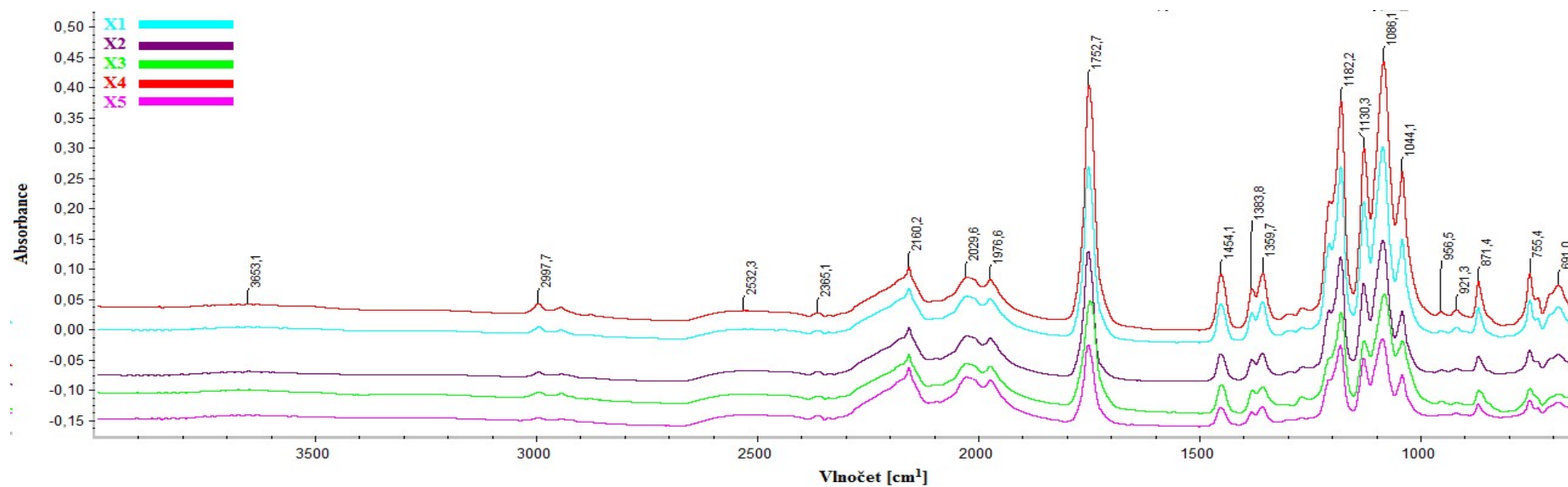
5.4.1. Analýza polymerů PLA

ATR-FTIR analýza polymerů PLA je zobrazena na *Obrázku č. 53, 54, 55 a 56*. Z obrázků je patrné, že získaná IR spektra jsou prakticky totožná, čímž potvrzují shodné složení polymerního řetězce. Naměřené hodnoty spekter lze rozdělit do tří částí. První část spekter v rozsahu $1\,500$ až 400 cm^{-1} připadají tzv. otisku palce, které vykazují typické hodnoty pro polymer PLA. Další část spekter v rozsahu vlnočtů $2\,300$ až $1\,900\text{ cm}^{-1}$ připadají diamantu, na kterém byla analýza provedena. Spektra naměřená v oblasti kolem $3\,650\text{ cm}^{-1}$ připadají –OH skupinám polymeru. Slabé spektrum píku v oblasti $3\,550$ až $2\,500\text{ cm}^{-1}$ připadá derivátům karboxylové kyseliny a karboxylové kyselině samotné. Z analyzovaných vzorků PLA je možné vidět dva píky slabé intenzity vyskytující se v oblasti kolem $3\,000\text{ cm}^{-1}$, kde první z píků o hodnotě $2\,997\text{ cm}^{-1}$ a druhý o hodnotě vlnočtu $2\,947\text{ cm}^{-1}$ připadají právě karboxylové kyselině. Široký pík v oblasti vlnočtu $2\,532\text{ cm}^{-1}$ spadá do oblasti výskytu –OH skupin. Silný pík o hodnotě vlnočtu kolem $1\,750\text{ cm}^{-1}$ charakterizuje esterovou vazbu v polymeru, kdy charakteristický výskyt nasycených esterů je v oblasti $1\,750$ až $1\,720\text{ cm}^{-1}$ s dalším charakteristickým pásem v oblasti $1\,300$ až $1\,150\text{ cm}^{-1}$. Píky polymeru o kmitočtu kolem hodnoty $1\,454\text{ cm}^{-1}$ připadají pro skupinu –CH₃ vázanou na polymeru, která má další výskyt v oblasti $1\,395$ až $1\,345\text{ cm}^{-1}$, kde z grafů pro PLA jsou zřejmé dva píky, jež potvrzují tuto skupinu.

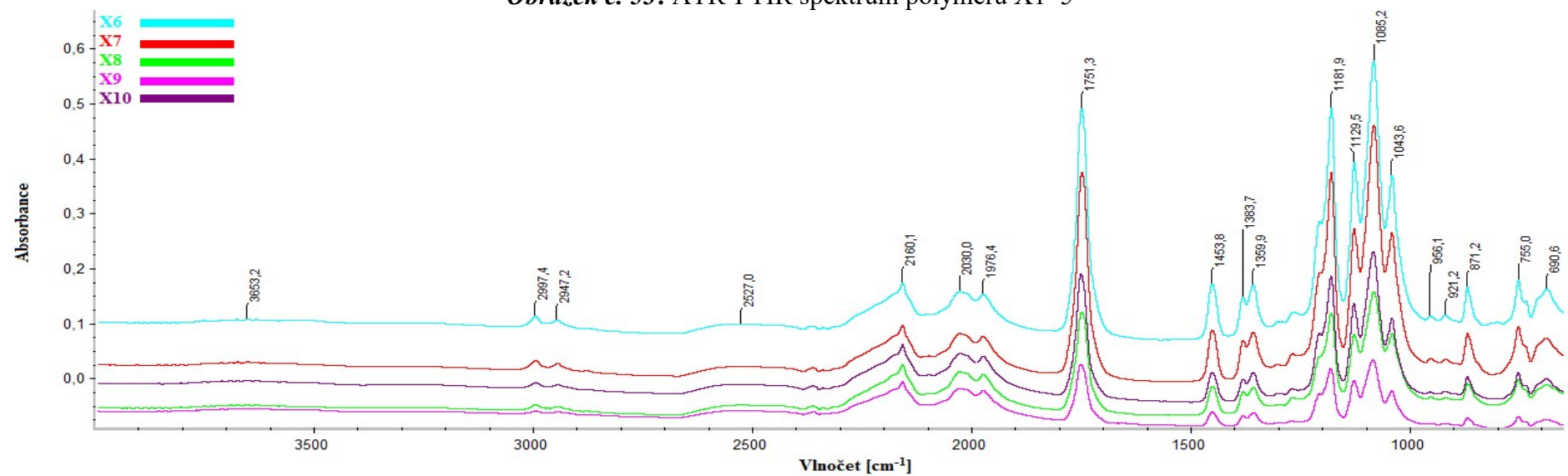
Přehled naměřených vlnočtů a tomu odpovídajících skupin se zobrazuje v *Tabulce č. 26*.

Tabulka č. 26: Analyzované skupiny PLA

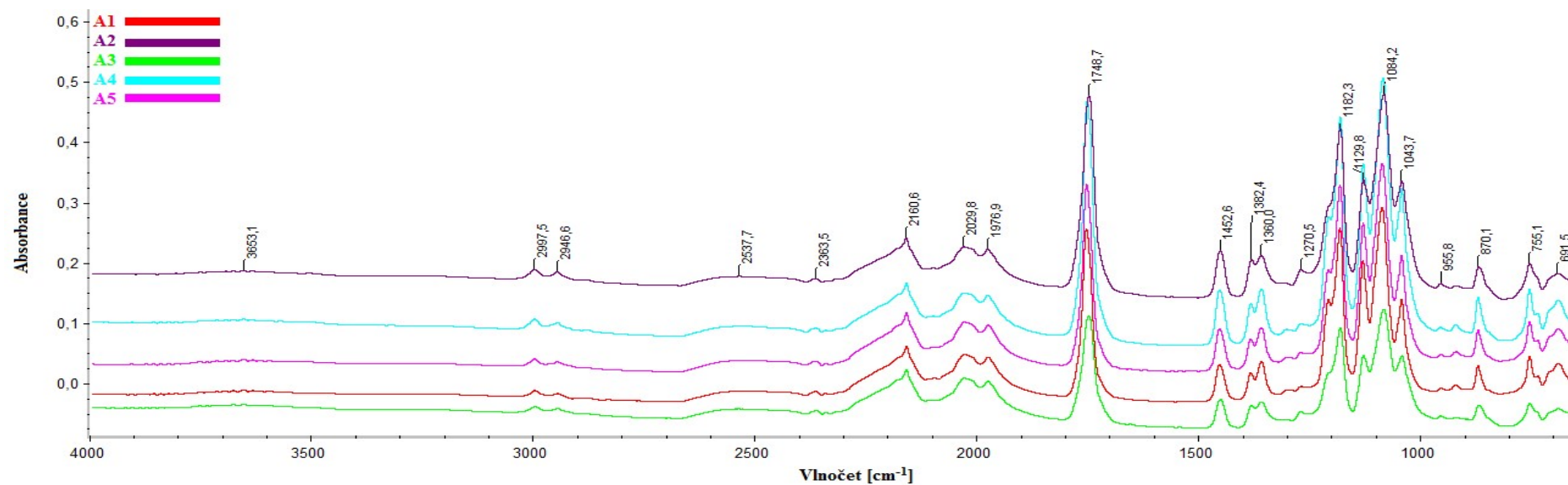
Výskyt [cm^{-1}]	Přiřazení	Funkční skupina
3 650	$\nu(\text{OH})$	–OH
2 997	$\nu(\text{OH})$	–COOH
2 947	$\nu(\text{OH})$	–COOH
2 532	$\nu(\text{OH})$	–OH
1 750	$\nu(\text{C}=\text{O})$	–CO–O–
1 454	$\delta_d(\text{CH}_3)$	–CH ₃



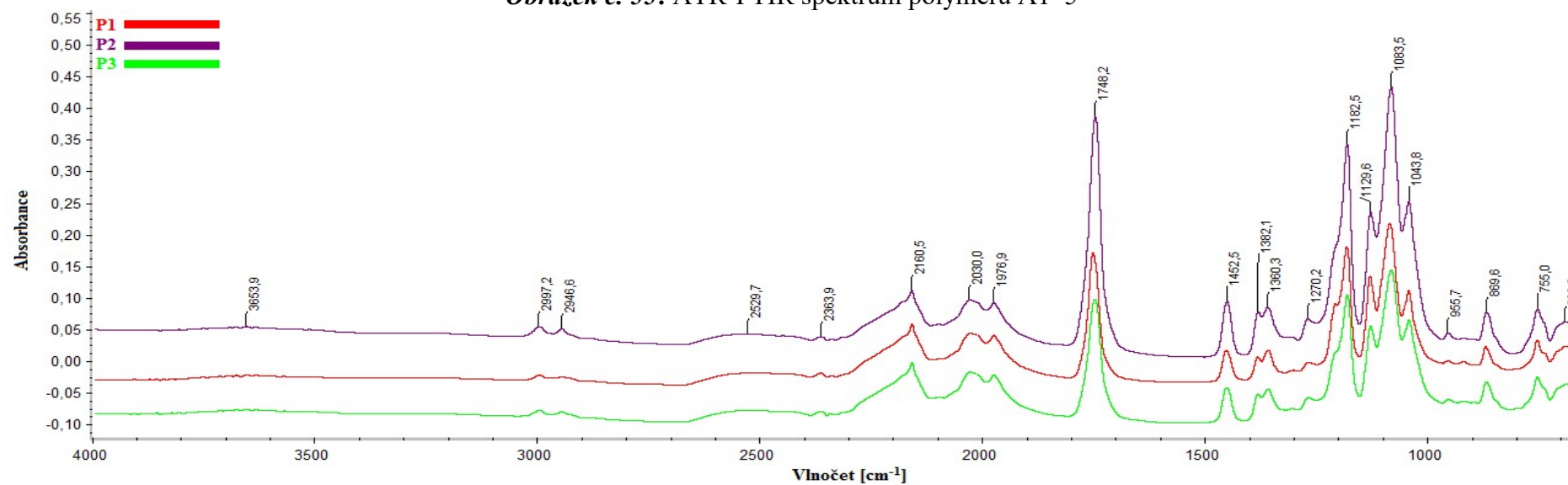
Obrázek č. 53: ATR-FTIR spektrum polymerů X1–5



Obrázek č. 54: ATR-FTIR spektrum polymerů X6–10



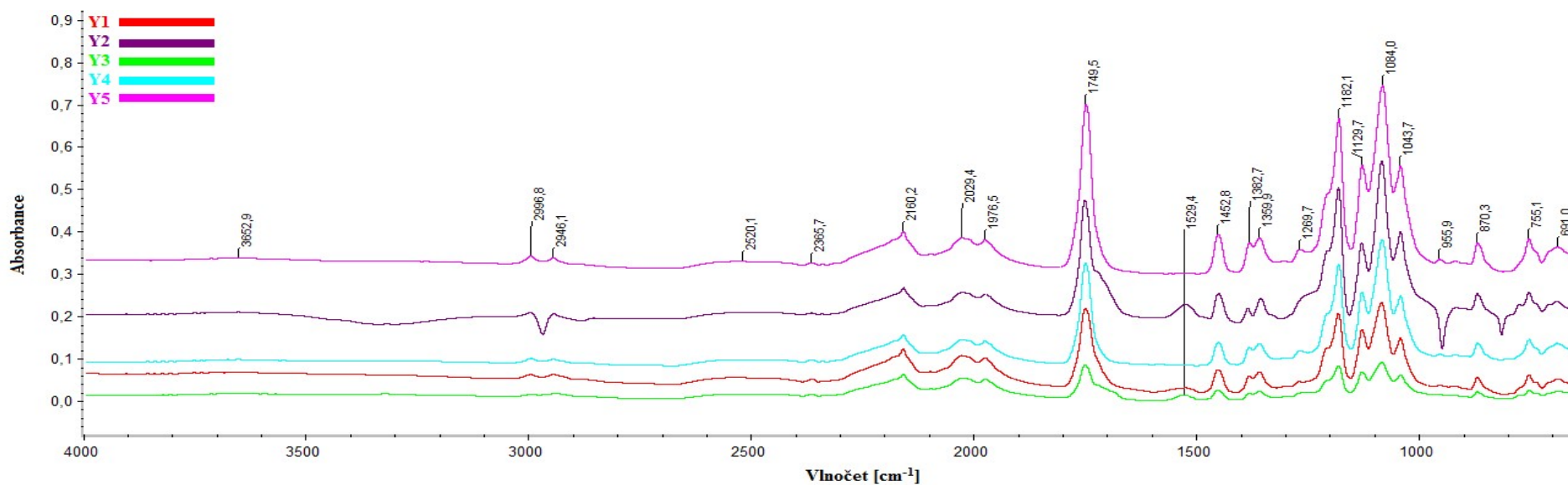
Obrázek č. 55: ATR-FTIR spektrum polymerů A1–5



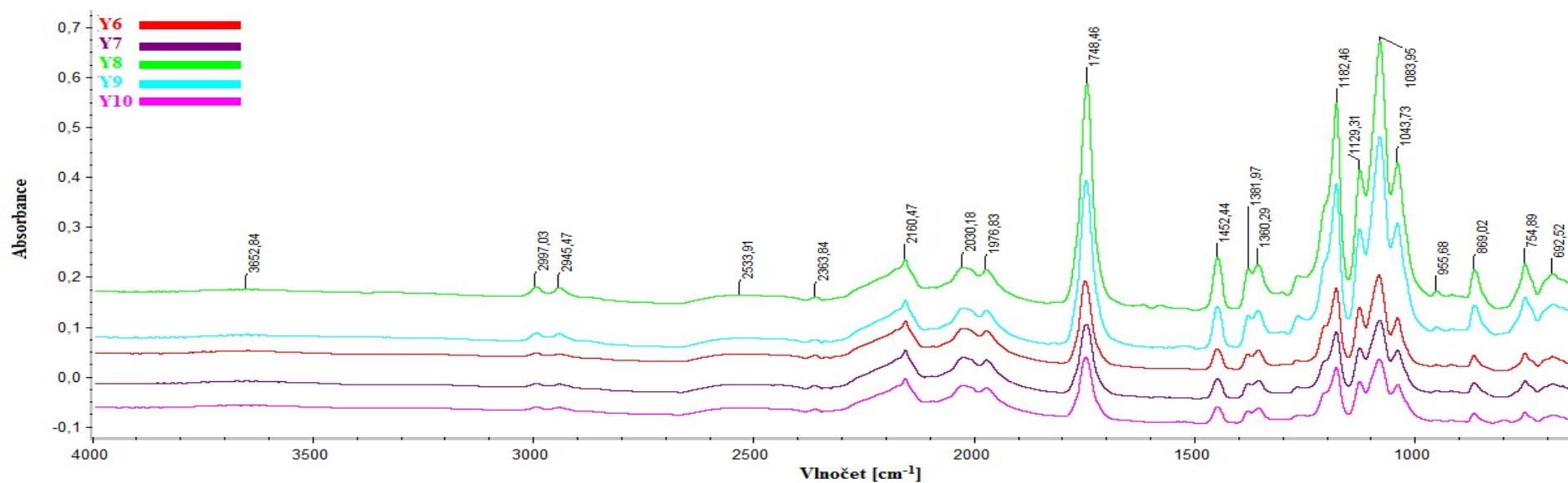
Obrázek č. 56: ATR-FTIR spektrum polymerů P1–3

5.4.2. Analýza kopolymerů PLA

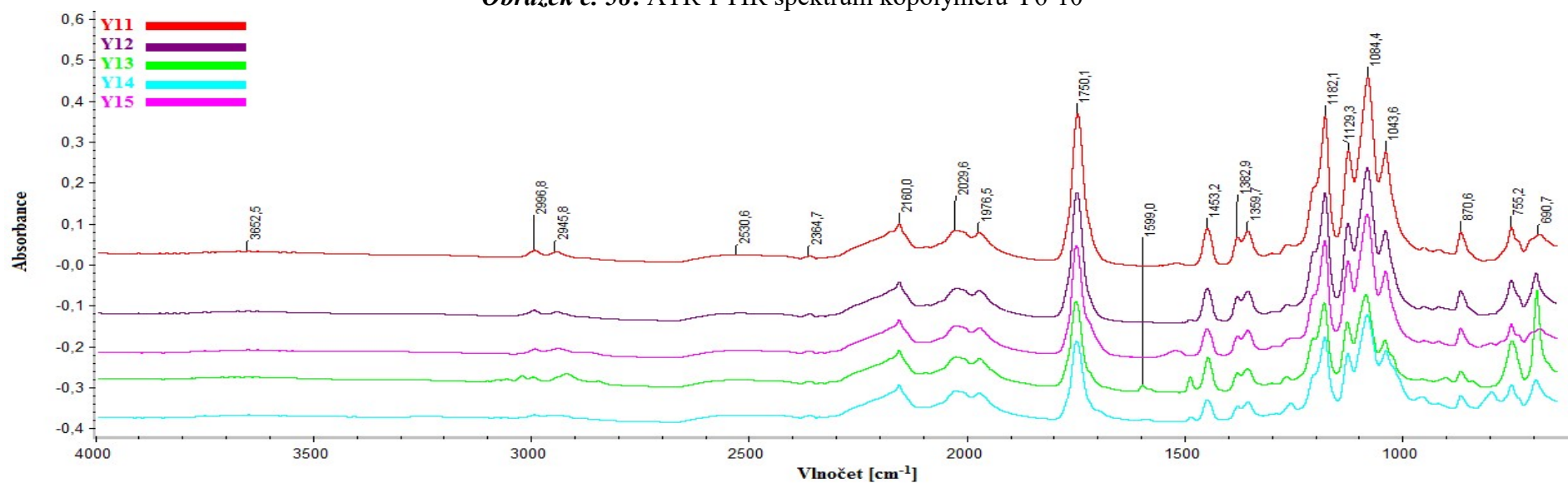
Na *Obrázku č. 57, 58 a 59* jsou zobrazeny IR spektra kopolymerů PLA. Získaná spektra vykazují stejné píky jako spektra pro polymery PLA, s výjimkou kopolymerů Y1, Y2, Y3 a Y13. U kopolymerů Y1, Y2 a Y3 je zřetelný malý pík o hodnotě vlnočtu $1\,529\text{ cm}^{-1}$, který svědčí o přítomnosti urethanových vazeb v kopolymeru, způsobné reakcí polymeru s HDI, které mají charakteristický absorpční pár v rozmezí vlnočtů $1\,550$ až $1\,510\text{ cm}^{-1}$. U kopolymeru Y13 na *Obrázku č. 59*, byl detekován pík při kmitočtu $1\,599\text{ cm}^{-1}$, který vypovídá o přítomnosti aromátu. Aromáty absorbují mimo jiné při vlnočtech v rozmezí $1\,625$ až $1\,590\text{ cm}^{-1}$, což informuje o přítomnosti styrenových vazeb v kopolymeru. Ostatní kopolymery nevykazují žádnou přítomnost kopolymeračních látek přidávaných do jejich příprav, z čehož lze konstatovat, že kopolymerace vůbec neprobíhaly, anebo docházelo k následné depolymeraci kopolymeru a vzniku nízkomolekulárních produktů obsahující extenční činidla, které nebyly následně vysráženy a zůstaly ve filtrátu.



Obrázek č. 57: ATR-FTIR spektrum kopolymerů Y1-5



Obrázek č. 58: ATR-FTIR spektrum kopolymerů Y6-10



Obrázek č. 59: ATR-FTIR spektrum kopolymerů Y11-15

5.5. Zabarvení polymeru

Syntetizované polymery PLA se mimo jiné lišily i svým zbarvením. Je to obecně problematický faktor u tohoto polymeru. Získané polymery byly od bílého až do hnědého zbarvení, jak je uvedeno v *Tabulce č. 27*. Zabarvení polymerů vzniká v důsledku termooxidačních reakcí, které probíhají při syntéze polymeru a také racemizací způsobenou katalyzátory polykondenzace. Zabarvení polymeru lze předcházet syntézou v inertní atmosféře, ale toto řešení by bylo v praxi příliš nákladné. Další možností je použití kokatalyzátoru, což bylo prokázáno jako účinné řešení, kdy kokatalyzátor TPP eliminoval vznik zabarvení polymeru, jak je zřejmé z *Obrázku č. 60*.

Tabulka č. 27: Přehled zbarvení PLA a kopolymerů PLA

Polymer	Barva	Obrázek	Kopolymer	Barva	Obrázek
X1	Bílý		Y1	Bílý	
X2	Bílý		Y2	Bílý	
X3	Světle hnědý		Y3	Světle žlutý	
X4	Bílý		Y4	Světle hnědý	
X5	Bílý		Y5	Hnědý	
X6	Světle žlutý		Y6	Světle hnědý	
X7	Světle hnědý		Y7	Hnědý	
X8	Bílý		Y8	Hnědý	
X9	Bílý		Y9	Hnědý	
X10	Bílý		Y10	Světle hnědý	
A1	Bílý		Y11	Světle žlutý	
A2	Světle hnědý		Y12	Bílý	
A3	Hnědý		Y13	Žlutý	
A4	Světle hnědý		Y14	Žlutý	
A5	Bílý		Y15	Bílý	
P1	Bílý		Prepolymer a amorfní PLA		
P2	Světle hnědý		OLLA	Sklovitý/bílý	
P3	Hnědý		PLDLA	Hnědý	



Obrázek č. 60: Vliv TPP na zabarvení polymeru s TPP (vlevo) a bez TPP (vpravo)

5.6. Návrh dalšího postupu

V dalším postupu přípravy PLA přímou polykondenzací by mohl být zkoumán vliv množství katalyzátoru, kokatalyzátoru a doby reakce pro dosažení maximálních molekulových hmotností. Jako výchozí látky, dle zjištěných výsledků, by mohly jevit perspektivu: katalyzátor SnCl_2 nebo $\text{Sn}(\text{oct})_2$, kokatalyzátor TPP, v prostředí anisolu za jeho teploty varu $154\text{ }^\circ\text{C}$ a za použití molekulového síta $3\text{ }\text{\AA}$.

Další možností, která stojí za prozkoumání, je bezrozpouštědlová polykondenzace v tavenině, kdy by byla vedena polymerace za sníženého tlaku v inertní atmosféře a mechanickým mícháním, což vede k návrhu a sestrojení aparatury vhodné do vakuových podmínek s mechanickým míchadlem.

V neposlední řadě by bylo vhodné optimalizovat reakční podmínky pro extenzi polymerů pomocí HDI a kopolymerací se styrenem.

6 ZÁVĚR

Teoretická část této diplomové práce je zaměřena na vlastnosti a technologii výroby kyseliny mléčné. Popisuje jak syntetické, tak i přírodní (mikrobiologické) cesty výroby, jejich výhody, fyzikálně-chemické vlastnosti a použití kyseliny mléčné. Dále se literární rešerše zabývá obecnými vlastnostmi a syntézou polymerů kyseliny mléčné pomocí ROP techniky z laktidů, přímou polykondenzací z kyseliny mléčné v tavenině, polykondenzací v pevné fázi a azeotropickou dehydratací. Literární rešerše dále pojednává o možných katalyzátorech reakce a jejich vlivu na molekulovou hmotnost polymeru.

Experimentální část diplomové práce se zabývá syntézou PLA pomocí azeotropické dehydratace za účasti různých druhů katalyzátorů, kokatalyzátoru a prostředí reakce. Dále se experimentální část zabývá vlivem katalyzátorů na termickou stabilitu, krystalinitu, teplotu tání a molekulovou hmotnost syntetizovaných polymerů kyseliny mléčné, jejichž struktura byla následně ověřena pomocí ATR-FTIR.

Termická analýza TGA porovnávala teploty rozkladu získaných polymerů, respektive kopolymerů PLA, kdy bylo zjištěno, že přítomnost zbytkových katalyzátorů z reakce v polymeru výrazně ovlivňuje jejich teplotu rozkladu v porovnání s polymerem připraveným bez katalyzátorů reakce. Počátky termické degradace polymerů byly zjištěny v širokém rozmezí od 175 do 250 °C, kde ještě nebyl patrný vliv katalyzátoru, protože u nekatalyzovaného polymeru, který dle očekávání měl nízkou molekulovou hmotnost, docházelo k degradaci řetězců o nejnižších molekulových hmotnostech. Výrazný rozdíl teplot byl ale sledován v inflexním bodu TG křivky, kde se teploty u katalyzovaných polymerů pohybovaly v rozmezí 250 až 304 °C a pro nekatalyzovaný polymer byla teplota v inflexním bodu přibližně 348 °C. Zvýšená teplota 235 °C byla také zjištěna u polymerů X4 a X10, kde TG křivka obsahovala dva inflexní body, kdy druhý inflexní bod dosahoval této teploty, což je způsobeno lokální absencí katalyzátoru v polymeru, který následně degraduje při vyšší teplotě.

Izotermická stabilita PLA byla provedena na vzorku X8, u kterého byly simulovány podmínky procesního sušení při teplotě 105 °C po dobu 50 hodin. U polymeru došlo ke snížení hmotnosti o přibližně 0,5 % po 120 minutách, která odpovídá vysušení polymeru od vlhkosti. Po zbylý čas došlo k následnému snížení hmotnosti o 0,27 %, což je způsobeno degradací polymeru a uvolňování nízkomolekulárních produktů degradace.

Teplota tání polymerů byla stanovena pomocí DSC analýzy v rozmezí teplot 123 až 148 °C a krystalický podíl v polymeru v rozmezí od 30 do 56 %.

Vliv katalyzátorů na molekulovou hmotnost byl zjištěn pomocí GPC analýzy, kdy nejlepší katalytické vlastnosti vykazovaly katalyzátory $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ a SnCl_2 , kdy pomocí těchto katalyzátorů bylo dosaženo M_w $3,759 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ v xylenu, $3,694 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ v anisolu a $3,215 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ v difenyleteru pro katalyzátor $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ a M_w $2,584 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ v xylenu, $3,712 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ v anisolu a $3,434 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ v difenyleteru pro katalyzátor SnCl_2 . Z čehož lze usoudit, že prostředí anisolu se jeví jako nejlepší pro azeotropickou dehydrataci PLA.

Experiment na vliv kokatalyzátoru TPP byl uskutečněn s katalyzátorem SnCl_2 v xylenu s použitím molekulového síta 13 Å. Vliv TPP byl jednoznačně prokázán jako velmi účinný, kdy polymer bez TPP měl M_n $1,342 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a M_w $1,990 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ s PDI 1,483 a polymer při použití TPP M_n $3,099 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a M_w $3,679 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ s PDI 1,187. Při použití TPP došlo také k ovlivnění hnědnutí polymeru, kdy polymer bez TPP měl zbarvení do hněda, na rozdíl od polymeru s TPP, který byl ve formě bílého prášku.

Byly porovnány dva typy molekulových sít s rozměrem pórů 3 Å a 13 Å za stejných ostatních reakčních podmínek polymerace, kdy polymer při použití molekulového síta 3 Å měl M_w $2,584 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a při použití molekulového síta 13 Å M_w $1,990 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Z výsledků lze považovat molekulové síto 3 Å za účinnější, co se týče odchytu reakční vody.

ATR-FTIR analýzou bylo prokázáno shodné složení všech připravených polymerů kyseliny mléčné.

Souhrnem všech zjištěných aspektů byly jako optimální podmínky pro přímou syntézu polymeru kyseliny mléčné stanoveny: katalyzátory SnCl_2 nebo $\text{Sn}(\text{oct})_2$, kokatalyzátor TPP, teplota polymerace $154\text{ }^\circ\text{C}$ v prostředí anisolu a použití molekulového síta $3\text{ }\text{\AA}$. Kdy by podle zjištěných údajů měl polymer dosahovat nejvyšších molekulových hmotností, ovšem tento postup nebyl přímo proveden.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Hands on plastic. AMERICAN PLASTIC COUNCIL. *Introduction to Plastics* [online]. 2004 [cit. 2015-11-10]. Dostupné z: <http://www.underwater.pg.gda.pl/didactics/ISPG/Historia/history%20of%20polymer,history%20of%20plastic,polymerization.htm>
- [2] PETRUŠ, Josef. Kyselina polymléčná nejen jako biodegradabilní polymer. In: *CHEMPOINT* [online]. 2.12.2011 [cit. 2015-11-07]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kyselina-polymlecna-nejen-jako-biodegradabilni-polymer>
- [3] MASUTANI, Kazunari a Yoshiharu KIMURA. *Chapter 1. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer.* : 1. DOI: 10.1039/9781782624806-00001. Dostupné také z: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781782624806-00001>
- [4] SÖDERGÅRD, Anders a Mikael STOLT. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science.* 2002, **27**(6): 1123-1163. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00012-6. ISSN 00796700. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670002000126>
- [5] Lactic acid: History. Lactic acid: Safe & natural [online]. [cit. 2015-11-17]. Dostupné z: <http://www.lactic-acid.com/history.html>
- [6] NARAYANAN, Niju, Pradip K. ROYCHOUDHURY a Aradhana SRIVASTAVA. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic Journal of Biotechnology.* 2004, **7**(2): -. DOI: 10.2225/vol7-issue2-fulltext-7. ISSN 0717-3458. Dostupné také z: <http://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/260>
- [7] YOUNG, Ja. Lactic acid. *Journal Of Chemical Education* [online]. AMER CHEMICAL SOC, 2007, **84**(9): 1420-1420 [cit. 2015-11-17]. ISSN 00219584. Dostupné z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/pdf/10.1021/ed084p1420>
- [8] RASHID R. Optimization and modeling of Lactic acid production from pineapple waste. *Technical Report*, VOT 74263, 2008, Faculty of Chemical and Natural Engineering, Universiti Teknologi Malaysia.
- [9] Lactic acid: Production process. Lactic acid: Safe & natural [online]. [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: http://www.lactic-acid.com/production_process.html
- [10] Fermentation. TOPCULTURES. *Tempeh* [online]. Belgie, 2008 [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: <http://www.tempeh.info/fermentation/fermentation.php>
- [11] CASTILLO MARTINEZ, Fabio Andres, Eduardo Marcos BALCIUNAS, José Manuel SALGADO, José Manuel DOMÍNGUEZ GONZÁLEZ, Attilio CONVERTI a Ricardo Pinheiro de Souza OLIVEIRA. Lactic acid properties, applications and production: A review. *Trends in Food Science.* 2013, **30**(1): 70-83. DOI: 10.1016/j.tifs.2012.11.007. ISSN 09242244. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224412002683>

- [12] LI, Yebo, Fengjie CUI, José Manuel SALGADO, José Manuel DOMÍNGUEZ GONZÁLEZ, Attilio CONVERTI a Ricardo Pinheiro de Souza OLIVEIRA. Microbial Lactic Acid Production from Renewable Resources: A review. *Sustainable Biotechnology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010, **30**(1): 211. DOI: 10.1007/978-90-481-3295-9_11. ISBN 978-90-481-3294-2. ISSN 09242244. Dostupné také z: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-90-481-3295-9_11
- [13] SÖDERGARD. Production of High Molecular Weight Polylactide on Industrial Scale [online]. 2010 [cit. 2015-11-22]. Dostupné také z: https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/materiaalit/aA/aPDF/POLYKO_Polylactide.pdf. Prezentace. Laboratory of Polymer Technology, Abo Akademi University Turku.
- [14] Polylactic Acid (PLA) Typical Properties. *PROSPECTOR* [online]. 2016 [cit. 2016-02-10]. Dostupné z: <http://plastics.ulprospector.com/generics/34/c/t/polylactic-acid-pla-properties-processing>
- [15] BENDIX, Dieter. Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications. *Polymer Degradation and Stability*. 1998, **59**(1-3): 129-135. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00149-3. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391097001493>
- [16] HENTON, David, Patrick GRUBER, Jim LUNT a Jed RANDALL. Polylactic Acid Technology. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. CRC Press, 2005, **59**(1-3): 129-135. DOI: 10.1201/9780203508206.ch16. ISBN 978-0-8493-1741-5. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9780203508206.ch16>
- [17] MASUTANI, Kazunari a Yoshiharu KIMURA. *Chapter 1. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer*. : 1. DOI: 10.1039/9781782624806-00001. Dostupné také z: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781782624806-00001>
- [18] BAŠKO, Małgorzata a Przemysław KUBISA. Cationic polymerization of L,L-lactide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2010, **48**(12): 2650-2658. DOI: 10.1002/pola.24048. ISSN 0887624x. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.24048>
- [19] KUBISA, P. a S. PENCZEK. Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science*. 1999, **24**(10): 1409-1437. DOI: 10.1016/S0079-6700(99)00028-3. ISSN 00796700. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670099000283>
- [20] BAŠKO, Małgorzata a Przemysław KUBISA. Cationic copolymerization of ϵ -caprolactone and L,L-lactide by an activated monomer mechanism. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2006, **44**(24): 7071-7081. DOI: 10.1002/pola.21712. ISSN 0887624x. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.21712>
- [21] KAJSA M. STRIDSBERG. *Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular architecture*. Stockholm. ISBN 91-717-0522-8.
- [22] DECHY-CABARET, Odile, Blanca MARTIN-VACA a Didier BOURISSOU. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chemical Reviews*.

2004, **104**(12): 6147-6176. DOI: 10.1021/cr040002s. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr040002s>

[23] WOO, Hee-Gweon a Hong LI. *Advanced functional materials*. Hangzhou: Zhejiang University Press, c2011, xi, 227 p. ISBN 36-421-9077-4.

[24] AURAS, Rafael. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, c2010, xxiii, 499 p. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 9780470293669.

[25] MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC. *Purification process of aliphatic polyester*. US 5496923 A Patentový spis. Uděleno 5.3.1996.

[26] KIM, Hun Sik, Mi Ok HWANG, Mal Nam KIM a Jin San YOON. Preparation of high-molecular-weight poly(L-lactic acid)-based polymers through direct condensation polymerization in bulk state. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006, **100**(1), 466-472 [cit. 2016-02-15]. DOI: 10.1002/app.23162. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.23162>

[27] CHEN, Guang-Xin, Hun-Sik KIM, Eung-Soo KIM a Jin-San YOON. Synthesis of high-molecular-weight poly(l-lactic acid) through the direct condensation polymerization of l-lactic acid in bulk state. *European Polymer Journal* [online]. 2006, **42**(2), 468-472 [cit. 2016-02-18]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.07.022. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305705003216>

[28] MOON, S.-I., C.-W. LEE, I. TANIGUCHI, M. MIYAMOTO a Y. KIMURA. Melt/solid polycondensation of l-lactic acid: an alternative route to poly(l-lactic acid) with high molecular weight. *Polymer* [online]. 2001, **42**(11), 5059-5062 [cit. 2016-02-18]. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00889-2. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386100008892>

[29] JACQUES, B., J. DEVAUX, R. LEGRAS a E. NIELD. Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of PET/PBT blends: chromatographic evidence of a molecular weight increase due to the creation of bonds of two different natures. *Polymer* [online]. 1997, **38**(21), 5367-5377 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00097-9. ISSN 0032-3861.

[30] MENG, Xin, Guotao SHI, Chushi WU, Weijie CHEN, Zhong XIN, Yaoqi SHI a Yan SHENG. Chain extension and oxidation stabilization of Triphenyl Phosphite (TPP) in PLA. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2016, **124**, 112-118 [cit. 2016-02-25]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.003. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391015301531>

[31] ENOMOTO, Katashi, Masanobu AJIOKA a Akihiro YAMAGUCHI. MITSUI TOATSU CHEMICALS. *Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof*. US005310865A Patent. Uděleno 10.3.1994.

[32] LIU, Chenguang, Yuliang JIA a Aihua HE. Preparation of Higher Molecular Weight Poly (L-lactic Acid) by Chain Extension. *International Journal of Polymer Science* [online]. 2013, **2013**, 1-6 [cit. 2016-02-29]. DOI: 10.1155/2013/315917. ISSN 1687-9422. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/ijps/2013/315917/>

[33] MARQUES, Dina S., Maria H. GIL a Cristina M. S. G. BAPTISTA. Improving lactic acid melt polycondensation: The role of co-catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, , n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.38413. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.38413>

[34] ACTON, Q. Ashton. *Hydroxy Acids—Advances in Research and Application: 2013 Edition*. ScholarlyEditions, 2013. ISBN 9781481688741.

[35] MLEZIVA, Josef a Jaroslav KÁLAL. *Základy makromolekulární chemie: celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty vysokých škol technických oborů 28-10-8 Technologie výroby a zpracování polymerů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986.

[36] MLEZIVA, Josef. *Polyestery, jejich výroba a zpracování: určeno chemikům v oboru plastických a náterových hmot a syntetických vláken a studentům odb. a vys. škol chem.* 1. vyd. Praha: SNTL, 1964. Makromolekulární látky.

[37] DE SANTIS, P. a A. J. KOVACS. Molecular conformation of poly(S-lactic acid). *Biopolymers* [online]. 1968, **6**(3), 299-306 [cit. 2016-04-28]. DOI: 10.1002/bip.1968.360060305. ISSN 0006-3525. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/bip.1968.360060305>

[38] ZHANG, Jianming, Yongxin DUAN, Harumi SATO, Hideto TSUJI, Isao NODA, Shouke YAN a Yukihiro OZAKI. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(l - lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* [online]. 2005, **38**(19), 8012-8021 [cit. 2016-04-28]. DOI: 10.1021/ma051232r. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma051232r>

[39] HOOGSTEEN, W., A. R. POSTEMA, A. J. PENNING, Gerrit TEN BRINKE, P. ZUGENMAIER, Shouke YAN a Yukihiro OZAKI. Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers. *Macromolecules* [online]. 1990, **23**(2), 634-642 [cit. 2016-04-28]. DOI: 10.1021/ma00204a041. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00204a041>

[40] SAEIDLOU, Sajjad, Michel A. HUNEAULT, Hongbo LI, Chul B. PARK, P. ZUGENMAIER, Shouke YAN a Yukihiro OZAKI. Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science* [online]. 2012, **37**(12), 1657-1677 [cit. 2016-04-28]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670012000792>

- [41] BATTEGAZZORE, D., Michel A. HUNEAULT, Hongbo LI, Chul B. PARK, P. ZUGENMAIER, Shouke YAN a Yukihiro OZAKI. Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. *Express Polymer Letters* [online]. 2011, **5**(10), 849-858 [cit. 2016-04-28]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2011.84. ISSN 1788618x. Dostupné z: <http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0002366>
- [42] VAIMAKIS, Tiverios C. *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA)*. Chemistry Department, University of Ioannina, Greece.
- [43] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMANOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza*. VŠCHT PRAHA, 2012. Dostupné také z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [44] PŘIKRYL, Radek. *Praktikum ze struktury a vlastností polymerů: Termogravimetrická analýza*. Vysoké Učení Technické v Brně.
- [45] MITCHELL, M. R., R. E. LINK, Mu-Hoe YANG a Yeuh-Hui LIN. Measurement and Simulation of Thermal Stability of Poly(Lactic Acid) by Thermogravimetric Analysis. *Journal of Testing and Evaluation*. 2009, **37**(4), 102271-. DOI: 10.1520/JTE102271. ISSN 00903973. Dostupné také z: <http://www.astm.org/doiLink.cgi?JTE102271>
- [46] KUČERÍK, Jiří. Termická analýza – Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). In: *Chempoint* [online]. Vysoké Učení Technické v Brně, 2011 [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-2>
- [47] Differential Scanning Calorimetry (DSC) theory. In: *Particle Analytical* [online]. Hoersholm Denmark [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/dsc-differential-scanning-calorimetry/dsc-theory/>
- [48] CAO, X, A MOHAMED, S.H GORDON, J.L WILLETT a D.J SESSA. DSC study of biodegradable poly(lactic acid) and poly(hydroxy ester ether) blends. *Thermochimica Acta* [online]. 2003, **406**(1-2), 115-127 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00252-1. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603103002521>
- [49] KÁŠ, Jan, Milan KODÍČEK a Olga VALENTOVÁ. *Laboratorní techniky biochemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0586-2.
- [50] BÁLKOVÁ, Radka. *Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy: FTIR-ATR*. Vysoké Učení Technické v Brně.
- [51] SOBOTNÍKOVÁ, Jana. *Pokročilé praktikum z analytické chemie: FTIR spektroskopie*. Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze.
- [52] GARLOTTA, Donald. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2001, **9**(2), 63-84 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1023/A:1020200822435. ISSN 15662543. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1020200822435>

[53] Infračervená spektroskopie. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [cit. 2016-04-28]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/>

[54] SOCRATES, George. *Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 3rd ed. West Sussex: John Wiley, 2007. ISBN 978-047-0093-078.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ACE	Aktivní konce řetězce
AM	Aktivovaný monomer
ATR	Metoda zeslabené totální reflexe
BD	1,4-butandiol
DBP	Dibenzoylperoxid
DBTL	Dibutylcindilaurát
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
GPC	Gelová permeační chromatografie
HDI	1,6-Hexamethylen diisokyanáty
IR	Infračervená spektroskopie
LA	Kyselina mléčná (lactic acid)
LAB	Bakterie mléčného kvašení (lactic acid bacteria)
M_n	Molekulární hmotnost – číselně střední
M_w	Molekulární hmotnost – hmotnostně střední
M_w	Molekulární hmotnost – z-průměr
OLA	Oligomerní kyselina mléčná
OLLA	Oligomerní L- kyselina mléčná
PDI	Polydisperzita
PDLA	Poly(D-kyselina mléčná)
PEG400	Polyethylenglykol s M_w 400
PHEE	Poly(hydroxy ether ester)
PLA	Kyselina polymléčná (poly(lactic acid))

PLLA	Poly(L-kyselina mléčná)
<i>p</i> -TSA	<i>p</i> -toluensulfonová kyselina monohydrát
ROP	Polymerace otvíráním kruhů (Ring-Opening Polymerization)
SA	Kyselina jantarová
Sn(Oct) ₂	Octan cínatý, 2-ethylhexanoát cínatý
T_g	Teplota skelného přechodu
TGA	Termogravimetrická analýza
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Teplota tání
TNBT	Tertabutiltitanát (titanium(IV) butoxide)
TPP	Trifenylfosfit