

Příprava směsí přírodních a syntetických polymerů a vliv přípravy na fyzikální vlastnosti.

Ladislav Ševčík

Diplomová práce
2006

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ladislav ŠEVČÍK**
Studijní program: **M 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie životního prostředí**

Téma práce: **Příprava směsí přírodních a syntetických polymerů
a vliv přípravy na fyzikální vlastnosti**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši přípravy směsí přírodních (xanthan, gellan, hydrolyzát kolagenu) a syntetických polymerů (polyvinylalkohol).
2. Na základě literární rešerše se pokuste navrhnout vhodné podmínky pro přípravu některých těchto směsí.
3. Pokuste se navrhnout velmi jednoduchou metodu testování takto získaných směsí.
4. U připravených směsí zjistěte některé základní fyzikální vlastnosti.
5. Dosažené výsledky zhodnoťte.

Kozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle pokynů vedoucího diplomové práce

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Josef Houser, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

20. února 2006

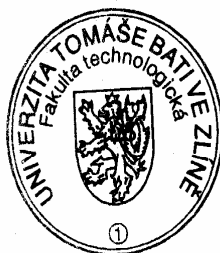
Termín odevzdání diplomové práce:

26. května 2006

Ve Zlíně dne 20. února 2006


prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.

děkan




doc. Ing. Jaromír Hoffmann, CSc.

ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá přípravou směsí přírodních a syntetických polymerů a vlivem přípravy na fyzikální vlastnosti. Jako fólio-tvorné polymery jsou zde uvedeny PVAL, Xanthan a hydrolyzát kolagenu. Zabývá se též přípravou roztoků polymerů, litím fólií a také testováním jejich vlastností. Je zde sledována botnavost a rozpustnost fólií, dále pak trhací zkoušky a také celkový vzhled fólií.

Klíčová slova: fólie, polymery, botnání, PVAL, Xanthan, hydrolyzát kolagenu, Gellan.

ABSTRACT

This master thesis is about preparing mixture of natural and synthetic polymers and influence of preparing to their physical attribute. There are mentioned PVAL, Xanthan and hydrolysate of collagen as foil-creating polymers. It deal with preparing of dilutions of polymers, pouring of foils and testing of their attributes too. There is observe moisture expansion and solubility of foils here and than puling tests and general appearance of foils.

Keywords: foil, polymer, PVAL, Xanthan, Hydrolysate of collagen, Gellan.

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Josefu Houserovi, PhD. za odborné vedení, cenné informace a připomínky, které mi v průběhu jejího zpracování poskytnul. Dále pak celému ústavu technologie životního prostředí a chemie za poskytnutí podmínek k měření diplomové práce.

OBSAH

ÚVOD	8
1 PŘÍRODNÍ POLYMERNÍ LÁTKY	10
1.1..... HYDROLYZÁT KOLAGENU (HYKOL E).....	10
1.1.1..... Příprava Hydrolyzátu kolagenu.....	11
1.1.2..... Aplikace Hydrolyzátu kolagenu.....	11
1.2..... XANTHAN.....	12
1.2.1..... Xanthan a jeho varianty	12
1.3..... GELLAN.....	13
1.3.1..... Vlastnosti gellanu.....	13
2 SYNTETICKÉ POLYMERNÍ LÁTKY	15
2.1..... POLYVINYLALKOHOL (PVAL).....	15
2.1.1..... Vlastnosti PVAL	15
2.1.2..... Použití PVAL	15
2.1.3..... Modifikovaný PVAL	16
2.1.4..... Využití PVAL fólií.....	17
2.1.5..... Biologický rozklad fólií s PVAL	17
2.1.6..... Vliv struktury na biodegradaci PVAL	17
3 VLASTNOSTI POLYMERŮ	20
3.1..... MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	20
3.2..... TEPelnÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ	20
4 GLYCERIN.....	22
5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	23
7 SEZNAM CHEMIKÁLIÍ.....	25
8 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ.....	26
9 ROZTOKY A JEJICH PŘÍPRAVA.....	27
9.1..... PRACOVNÍ POSTUP.....	27
9.1.1..... Vytvoření směsí roztoků	27
9.1.2..... Vytvoření fólií.....	28
9.1.3..... Měření na Dogatkinově přístroji	29
9.1.4..... Měření na trhacím stroji.....	31
10 VÝSLEDKY A DISKUSE	32
10.1.... POSOUZENÍ VZHLEDU FÓLIÍ	32
10.1.1... Fólie 100 % PVAL.....	32
10.1.2... Fólie 100% Xanthan.....	33
10.1.3... Fólie 100% Hykol E.....	34
10.1.4... Fólie s různými procenty polymerů	35
10.1.5... Vytyčení oblastí se směsmi schopnými tvořit fólie	40
10.2.... BOTNÁNÍ V ZÁVISLOSTI NA PŘÍDAVKU GLYCERINU	40
10.2.1... Měření nebotnajících fólií.....	41

10.2.2 ... Měření botnajících fólií.....	43
10.2.3 .. Rozložení botnavosti a rozpustnosti	49
10.3.... TRHACÍ ZKOUŠKY	50
10.4.... FÓLIE S PŘÍDAVKEM GELLANU	60
ZÁVĚR	64
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	65
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	68
SEZNAM OBRÁZKŮ A GRAFŮ	69
SEZNAM TABULEK	71

ÚVOD

Často diskutovaným problémem našeho století je životní prostředí. Životní prostředí má totiž přímý vliv na mnoho událostí, které se dějí. 21. století se ekologií zabývá v mnoha směrech. Do hry vstupuje environmentální management (řízení výroby v souladu s ekologií), hledají se nové metody tvorby materiálů a samozřejmě také zpracování odpadu. Snahou je hledat materiály, které jsou k přírodě ohleduplnější a jejichž následné zpracování (recyklace) je méně náročné. Posledním počinem u nás je například zavedení poplatku za likvidaci odpadu, který se pojí s koupí zboží.

A proč k znečišťování dochází? Za vším stojí obchod a finance. I vlády dokáží přimhouřit oči pokud ta či ona firma odvádí státu obrovské daně z příjmu. Každý obchod se pojí s nějakým zbožím. Protože se zboží většinou musí ke svému kupujícímu nějakým způsobem dopravit je zde potřeba ochranných obalů. V dnešní době představují obaly z polymerních materiálů jednu z nejpočetnějších skupin obalů vůbec. Avšak jejich biodegradace patří mezi složitější v porovnání se směsí s polymery přírodními.

Jako možná alternativa se jeví v této oblasti směsi přírodních, jako je xanthan a hydrolyzát kolagenu a polymerů syntetických jako je polyvinylalkohol. Obaly z těchto přírodních látek jsou šetrnější k životnímu prostředí. Různé koncentrace těchto látek ve směsích by mohly mít jiné a třeba právě lepší fyzikální vlastnosti, než látky složené výhradně z polymerů syntetických.

Směsi těchto polymerů budou mít zřejmě i lepší biodegradaci kvůli rozpustnosti ve vodných roztocích. Předběžné studie vypovídají, že obaly, které bychom vyrobili z těchto přírodních a syntetických látek, by se lépe rozkládaly a tím pádem se staly ekologičtější. Otázkou ovšem zůstává jak se tyto směsi látek budou chovat při mechanických a chemických testech. Další a také podstatnou otázkou jsou náklady, které by musely být vynaloženy při výrobě těchto směsí v porovnání se směsmi pouze syntetických polymerů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PŘÍRODNÍ POLYMERNÍ LÁTKY

Na úvod je vhodné si polymery obecně definovat. Polymery jsou přírodní nebo syntetické látky, v jejichž veliké molekule (makromolekule) se jako článek v řetězu mnohokrát opakuje základní (monomerní) jednotka. Představují tedy jakousi chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou proměnlivost struktur i vlastností výsledných látek. Proto také syntetické polymery laboratorně vyvinuté v první polovině 20. století umožnily rozvoj šesti velkých průmyslových odvětví. Jsou základem plastikářského průmyslu, gumárenství, výroby syntetických vláken, průmyslu fólií a obalů, průmyslu nátěrových hmot a také polymerních kompozitních materiálů.

U přírodních polymerních látek dochází k tvorbě makromolekul v živých rostlinných nebo živočišných organismech, jako jsou bílkoviny, škrob, celulóza atd.

1.1 Hydrolyzát kolagenu (Hykol E)

Tento komerční produkt pod názvem „Hykol E“ se získává dvoustupňovou (alkalickou a kyselou) hydrolýzou chromočiněných postružin za atmosférickém tlaku při následném dokonalém oddělení chromu a všech tuhých částic. Množství chromu v tomto hydrolyzátu kolagenu pak dosahuje kolem 20 – 30 ppm, hydrolyzát je ve formě prášku. Největší zastoupení aminokyselin je v pořadí :

- Glycin 33,0 %
- Prolin 12,5 %
- Hydroxyprolin 10,0 %.

Hykol E se používá ve směsi s polyvinylalkoholem (PVAL) jednak jako plnivo, protože je o polovinu levnější, ale taky jako modifikátor ke zlepšení biodegradabilních vlastností. Snižuje totiž degradaci výsledného polymeru za kyselých podmínek a částečně zlepšuje i mechanické vlastnosti a tepelnou stabilitu při zpracování [1].

Pomocí termogravimetrické analýzy byla sledována tepelná stabilita PVAL fólií v závislosti na různých poměrech PVAL a Hykolu E ve směsi. Bylo zjištěno, že koncentrace 5% Hykolu E ve směsi s PVAL neměla na tepelnou stabilitu žádný vliv, ale míra degradace se silně snížila, hlavně ve vyšších koncentracích, kdy byla kyselina octová, vzniklá odštěpením nehydrolyzovaných acetátových skupin, vázaná na aminoskupinu Hykolu E za současného odštěpení vody. Tato reakce až trojnásobně snižuje množství nízkomolekulárních produktů. Reakce tak nahrazuje substanci kyselou substancí neutrální a snižuje riziko kyselého katalyzovaného rozkladu PVAL. To bylo dokázáno autory [2] na FTIR spektrech.

Nevýhoda je ale ta, že větší množství Hykolu ve směsi zvyšuje i viskozitu směsi a tak i zhoršuje zpracovatelnost.

1.1.1 Příprava Hydrolyzátu kolagenu

Hydrolyzát tohoto chromem stabilizovaného kolagenu se získává hydrolyzou katalyzovanou proteolytickými enzymy (alkalázy). Hlavní výhodou tohoto procesu jsou nízké reakční podmínky, dané maximální teplotou 80°C, alkalitou směsi v pH = 8 - 9 a atmosférickým tlakem [3].

Vzniklý produkt (hydrolyzát) se odpaří a používá se jako suchý, ve formě bílého prášku, nebo jako 30-50% roztok. Komerční produkt je vyráběn pod názvem HYKOL E.

1.1.2 Aplikace Hydrolyzátu kolagenu

30-50% roztok hydrolyzátu kolagenu lze použít:

- Jako dusíkaté organické hnojivo.
- Spolu s P a K jako NPK hnojivo.
- K modifikaci animoplastů.
- Na výrobu biodegradabilních fólií.
- Práškový produkt lze použít:
- Jako stabilizátor tuhnutí.

Jako přísadu k sádrovým a betonovým směsím pro modifikaci reologických vlastností [4].

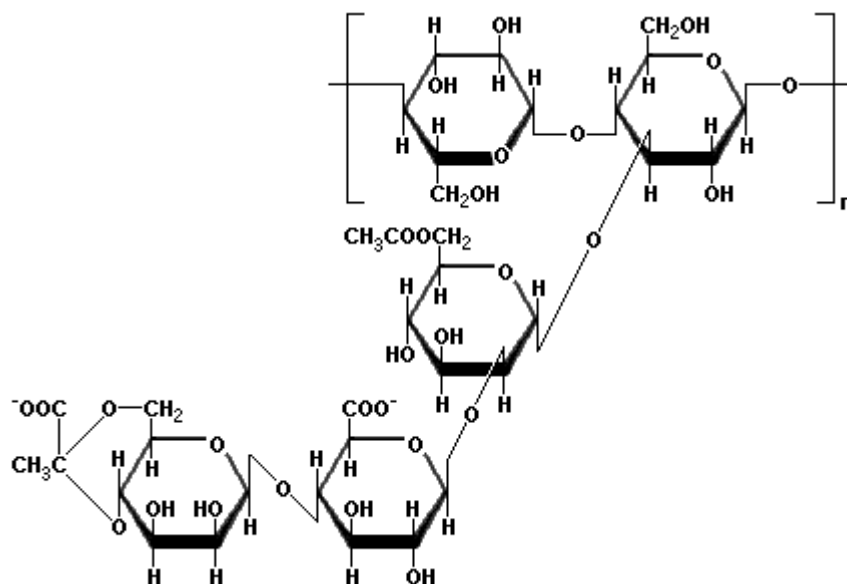
1.2 Xanthan

Gelové technologie založené na iontových síťovaných polysacharidech jsou v současné době ve značném zájmu pro potenciální aplikace právě v olejovém průmyslu.

Polysacharid xanthan vytváří gely za přítomnosti trivalentních kovových kationů jako je: Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} [5].

Xanthanové gely s přítomností Cr^{3+} kationů byly zkoumány jako modifikátory v produkci olejů [6].

Mechanismus vedoucí k formaci Cr^{3+} kationů soustředěných v polysacharidové síti vede zřejmě ke komplexu. Chromité ionty ve vodném prostředí jsou zapojeny v reakcích zesíťování polysacharidových řetězců. Při pozorování optimálního pH s ohledem na modul pružnosti bylo navrženo že dimery nebo vyšší oligomery s přítomností chromu jsou potřebné při síťování. [5]



Obr. 1. Struktura Xanthanu

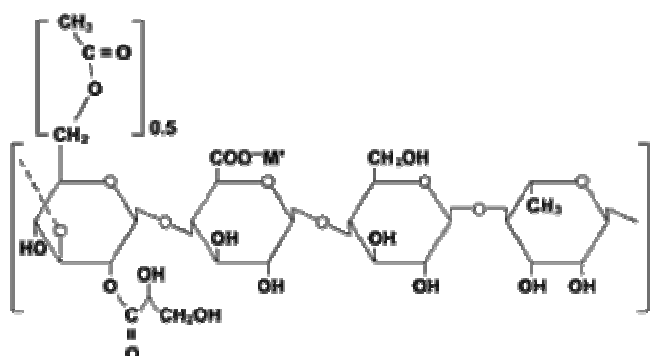
1.2.1 Xanthan a jeho varianty

Varianty Xanthanu jsou produkovány částečnými hydrolyzami kyselin. Tyto metody vedou k výhodnější hydrolyze beta-D-mannosy (za rychlého odebrání pyruvátových a acetátových substituentů) [7]. Vnitřní alfa-D-mannosa je hydrolyzována asi 10 krát pomaleji než beta-D-mannosa a v podstatě je vůči hydrolyze resistantní.

Tyto modifikace mohou být vytvořeny bez měnicích se základních konformačních vlastností, pokud jde o řádový nebo neřádový přechod. Navíc oboustranně opticky stočené Xanthany, se sami chrání před zvětšením délek řetězců, před rozkladem, před redukcí na směsi s nižší molekulární hmotností při zapojení do řetězců celulózy.

1.3 Gellan

Gellan je rozvětvený polysacharid o vysoké molekulové hmotnosti, který vzniká fermentací sacharidů čistých kultur mikroorganismů *Pseudomonas elodea*. Tento polysacharid v podstatě tvoří opakující se jednotky tetrasacharidu, tvořené jednou skupinou ramnózy, jednou skupinou kyseliny glukuronové a dvěma jednotkami glukózy, které jsou nahrazené acylovými (glycerylovými a acetylovými) skupinami formou o-glykosidicky vázaných esterů. Kyselina glukuronová je neutralizovaná ve formě draselných, sodných, vápenatých a hořečnaté iontů ve směsí. Molekuly tvoří levotočivou dvojitou šroubovici. [8]



Obr. 2. Struktura gellanu

1.3.1 Vlastnosti gellanu

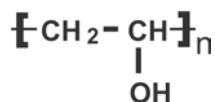
Gellan se rozpouští ve vodě za vzniku vysoce viskózních roztoků již při nízké koncentraci. Je gelotvornou látkou. Želatinace závisí na stupni acetylce. Nativní acetylovaný produkt tvoří měkké, pružné gely, deacetylovaný produkt tvoří gely tvrdé a křehké. Přítomnosti kationů (gellan je kyselý polysacharid tvořící soli) vznikají termoreverzibilní gely. Želatinace závisí na druhu kationtu a na jeho mocenství. Dvojmocné kationy tvoří pevnější a elastičtější gely než jednomocné kationy.

Podle struktury (stupně deacetylce) tvoří Gellan gely za studena, za tepla, termoreverzibilní a termoreverzibilní, což ho řadí mezi široká želatinační činidla používaná v řadě potravinářských i nepotravinářských aplikací (úprava textury, stabilizace pěn a emulzí). Je rozšířen hlavně v japonské kuchyni. Užívá se též v kombinaci s jinými hydrokoloidy, např. s Xanthanem, lokustovou gumou a želatinou [9].

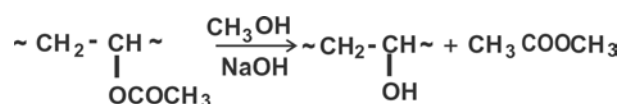
2 SYNTETICKÉ POLYMERNÍ LÁTKY

Syntetické výrobky získáme z uhlí, kamenouhelného dehtu, ropy atd.

2.1 Polyvinylalkohol (PVAL)



PVAL nelze připravit polymerací vinylalkoholu, protože ten izomeruje na stabilní acetaldehyd. PVAL se proto připravuje alkoholýzou polyvinylacetátu (PVAc).



Polymerizace vinylacetátu (VAc) nastane buď radikálovým mechanismem v alkoholu (metanolu nebo etanolu) [10] sloužícím jako rozpouštědlo, nebo suspenzní polymerací. Druhý případ je méně rozšířený a využívá se ho jen ve specifických případech [11].

V zásaditém prostředí probíhá alkoholýza rychleji než v prostředí kyselém, kde vznikají také nežádoucí éterové vazby při reakci dvou sousedních -OH skupin v řetězci polymeru. Stupeň přeměny acetátových skupin na skupiny -OH je možno kontrolovat a tak získat produkty s vlastnostmi blízcími se k PVAc nebo PVAL.

2.1.1 Vlastnosti PVAL

PVAL je polární, částečně krystalický polymer. Při zahřívání nad 150°C začíná degradovat za odštěpování vody. Je dobře rozpustný ve vodě (zvláště při vyšších teplotách), v organických rozpouštědlech se nerozpouští.

2.1.2 Použití PVAL

Nejdůležitější aplikace lze rozdělit do třech kategorií:

- 1) Zahušťovací, impregnační, škrobíci přípravky, stabilizátory suspenzní polymerace apod. Ve všech těchto případech se využívá dobré rozpustnosti PVAL ve vodě.
- 2) Vlákná připravena zvlákňováním z vodného roztoku a orientací. Úpravou teplem nebo formaldehydem je možno dosáhnout nerozpustnosti vláken ve vodě. Vlákná PVAL mají vysokou sorpci vody (30%), snadno se perou, suší a mají vysokou rozměrovou stálost.
- 3) Výchozí materiál pro výrobu polyvinylacetalů.

Množství PVAL vyrobeného na celém světě za rok se pohybuje okolo 100 000 tun. Je tedy nejrozšířenějším vodou rozpustným polymerem. PVAL je běžným produktem petrochemického průmyslu. Molární hmotnost PVAc je ovlivňována nastavením vhodné doby zdržení PVAc v reaktoru, kde dochází k polymeraci, množstvím vinylacetátu, množstvím rozpouštědla, teplotou při polymerizaci a koncentrací radikálového iniciátoru. Stupeň hydrolyzy u PVAc je závislý pouze na době zdržení PVAc v reaktoru, kde dochází k hydrolyze, koncentraci katalyzátoru a teplotě. PVAL se stupněm hydrolyzy v rozmezí 70 až 99 % jsou běžně dostupné. Průmyslové aplikace mohou případně vyžadovat určitý stupeň polymerizace, bod tání a rychlost rozpustnosti ve vodě [12].

2.1.3 Modifikovaný PVAL

Proces zpracování PVAL vyfukováním má určité specifické prvky díky relativně vysoké citlivosti PVAL vůči tepelné degradaci. Je všeobecně známo, že PVAL v prvních fázích tepelného zpracování vylučuje z nízkomolekulární frakce vodu. To má za následek tvorbu dvojných vazeb v hlavním řetězci polymeru, které mohou být příčinou vzniku následných příčných vazeb. Kyselina octová vzniká ze zbytkových acetátových skupin PVAL. Tyto dva efekty, spolu kyselou katalýzou, způsobují síťování během zpracovatelského procesu. Dochází k růstu viskozity taveniny a k obtížím při dalším zpracování.

Tepelnou stabilitu PVAL příznivě ovlivňuje přidavek látky s bazickými skupinami. K tomuto účelu se používá hydrolyzát kolagenu,

získaný enzymatickou hydrolýzou koželužských odpadů, který obsahuje volné bazické skupiny $-NH_2$. Tato modifikace byla vylepšena ještě dalšími komponentami [2].

Tento závěr vyplývá ze spektroskopické analýzy FTIR, která potvrzuje reakci mezi hydrolyzátem kolagenu a PVAL během výroby směsi. Na druhou stranu bylo dokázáno, že hydrolyzátní způsobuje problémy kvůli rostoucí viskozitě, pokud byl přidán ve vyšší koncentraci.

2.1.4 Využití PVAL fólií

Fólie z PVAL se používají k balení semen do secích pásků (SR), v budoucnu by měly sloužit k balení pesticidů do vodorozpustných kapslí, k balení chemikálií a jako matrice tuhnutí pryskyřice.

Pokud jsou fólie síťovány vhodnými síťovacími činidly, pro materiály bílkovinné povahy, jsou to nejčastěji nízkomolekulární a vysokomolekulární dialdehydy. Získáme tak fólie, které jsou biodegradabilní a síťování navíc umožní rozpad v požadované časové periodě [13]. Současně ale vzniká problém toxicity použitého síťovacího činidla a proto je stále více kladen důraz na nechemické způsoby síťování.

2.1.5 Biologický rozklad fólií s PVAL

Biologický rozklad PVAL, případně jeho směsí s přírodními nebo syntetickými polymery je ovlivněn řadou faktorů souvisejících především se strukturou; stupněm polymerace, stupněm hydrolýzy, distribucí hydroxylových skupin, stereoregularitou, molekulovou hmotností, přítomností síťovacích činidel a modifikátorů v případných směsích apod. [14-16] Vztah mezi biodegradací a polymerní strukturou je obecně považován za značně důležitý.

2.1.6 Vliv struktury na biodegradaci PVAL

V dnešní době je relativně málo informací popisujících vliv struktury na biodegradaci PVAL. Suzuki a kol. [14] ve své práci uvádí, že molekulová hmotnost, stupeň hydrolýzy a obsah zbytkových acetátových

skupin mají velmi malý nebo žádný vliv na vlastní biodegradační proces. V pracích Watanabeho a kol. [15-16] je uvedeno, že polymerační stupeň a stupeň hydrolýzy nemají podstatný vliv na biodegradaci PVAL a to především pro vzorky obsahující méně než 20 % zbytkových acetátových skupin.

Matsumora a Toshima [17] zjistili, že vzorky PVAL s molekulovou hmotností od 90 000 do 530 byly snadno a bez rozdílu rozložitelné. Žádné podstatné rozdíly v rozsahu biodegradace nebyly také pozorovány u vzorků PVAL s různými stupni hydrolýzy – 72 %, 88 %, resp. 98 % a molekulové hmotnosti dosahující 6 600 až 88 000, jen u vzorku PVA72 došlo k prodloužení lagové fáze cca o 10 dnů ve srovnání s dalšími vzorky PVAL.

Na druhé straně, molekulová hmotnost PVAL ovlivnila aktivitu PVA-dehydrogenázy získané z *Pseudomonas sp. 113P3*. Výsledky práce [18] tak ukazují na vliv délky řetězce polymeru na rozklad. Podle Strassnerové [18] se s rostoucí hodnotou molekulové hmotnosti PVAL zvyšuje doba lagové fáze a dochází ke zpomalení celého biodegradačního procesu. Ke stejnému závěru došli i Tokivay a kol. [19]. Haschke [20] objasňuje případnou závislost molekulové hmotnosti na rychlosti biodegradace existencí dvou na sobě biochemicky nezávislých biomechanismů odbourávání.

Rozklad PVAL mimo jiné ovlivňuje stereoregularita, tedy uspořádání řetězce. Toto tvrzení ve své práci ověřovali Fukae a kol. [21], kteří sledovali změny ve struktuře syndiotaktického a isotaktického PVAL, způsobené degradací mikroorganismy přítomnými v aktivovaném kalu a kulturami adaptovanými na PVAL.

Publikované výsledky potvrdily, že se snižujícím se obsahem isotaktické složky klesal stupeň biologického odstranění, poněvadž enzymatické systémy preferují uspořádané sekvence.

Na průběh biologického rozkladu PVAL má vliv také typ degradačního prostředí (vodní, půdní), původ mikrobiální kultury, teplota prostředí aj.

3 VLASTNOSTI POLYMERŮ

3.1 Mechanické vlastnosti

Při deformaci polymerního materiálu se zátěžová křivka liší od odtěžovací křivky. Hovoříme o hysterézy. Je to způsobeno tím, že vedle dokonale pružné deformace, která se řídí Hookovým zákonem kde σ je napětí a ε je protažení.

$$\sigma = E * \varepsilon$$

Konstanta úměrnosti E je modul pružnosti, který se projevuje při deformaci. Nejjednodušší model deformačního chování polymerů je paralelně zapojena pružina a píst, tedy při každé deformaci polymeru se projeví v určité míře deformace elastická (vratná) a plastická (nevratná). Reálné chování polymerů pak lze popsat souborem paralelně i sériově zapojených pružin a pístů.

Při zkoušení polymerních materiálů a tedy i vláken se setkáváme s pojmem ultimativní deformační chování, které popisuje deformaci polymerního vzorku při konstantní rychlosti až do přetrhnutí testovaného vzorku. Tato deformace je vždy provázena orientací makromolekul ve směru působící síly [22].

3.2 Tepelné vlastnosti polymerů

Vlastnosti polymerů jsou určeny ve značné míře tím, že tyto látky jsou tvořeny polymerními molekulami. Poměr hlavních vazebných sil, působících podél molekulárních řetězců, k vedlejším vazebným silám, které působí mezi atomy sousedních molekul, tvar jednotlivých molekul a jejich vzájemné uspořádání (amorfní nebo částečně krystalické), pohyblivost molekul a molekulárních segmentů ovlivňují rozhodujícím způsobem tepelnou roztažnost, měrné teplo a tepelnou vodivost těchto látek.

Při zahřívání polymeru dochází i k jeho degradaci a to buď pouze tepelné, tedy k procesu, při kterém s rostoucí pohyblivostí makromolekulárních řetězců dochází k jejich rozpadu a nebo i k degradaci

vlivem prostředí (kyslík, vlhkost, přítomnost jiných látek, katalyzátorů apod.). Výklad těchto procesů je však nad rámec tohoto kurzu metod termické analýzy [23].

4 GLYCERIN

Glycerin je starší, avšak dodnes běžně používaný název glycerolu. Jedná se o 1, 2, 3 - propantriol, $\text{HOCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OH}$, což je viskózní hygroskopická kapalina sladké chuti, dobře rozpustná ve vodě. Je součástí acylglycerolů (mono-, di- a triacylglycerol). Vyrábí se z tuků (esterů glycerolu s vyššími mastnými kyselinami) alkalickou hydrolýzou (vedlejší produkt při výrobě mýdel); vyrobit jej lze též z propylenu nebo akroleinu.

Používá se v kosmetice, potravinářství, farmacii, k výrobě alkydových pryskyřic a výbušnin. Vzniká v organismech jako produkt při trávení zmýdelnitelných lipidů nebo redukcí dihydroxyacetonfosfátu s následnou defosforylací. Do metabolismu vstupuje po aktivaci fosforylací, při níž vzniká sn-glycerol-3-fosfát, který může být dehydrogenací převeden na meziprodukty glykolýzy (obvykle dihydroxyacetonfosfát), které mohou sloužit pro katabolické odbourání nebo pro syntézu sacharidů [24].

5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Na základě literárního průzkumu, zaměřeného na přírodní a syntetické polymery, byly vytvořeny předpoklady pro řešení následujícího úkolu:

- Pokusit se navrhnout vhodné podmínky pro přípravu některých těchto směsí.
- U připravených směsí zjistit některé základní fyzikální vlastnosti.
- Pokusit se navrhnout velmi jednoduchou metodu testování takto získaných směsí.
- Dosažené výsledky zhodnotit.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 SEZNAM CHEMIKÁLIÍ

Polyvinylalkohol – Sloviol P 88-08, Novácké chemické závody a.s., SR

Bílý prášek obsahující 47,5 % uhlíku, o sušině 98,26 %, stupeň hydrolýzy 88 %, obsah acetátových skupin 12 %. Vodný 8 % roztok PVAL má při teplotě 20°C viskozitu 8 mPa·s-1.

Xanthan Gum, Fluka, ČR

Obsah uhlíku 31,31%, sušina 94,36%.

Hykol E, Kortan, Hrádek nad Nisou, ČR

Hydrolyzát kolagenu o obsahu 14 % dusíku a 47,2 % uhlíku. Sušina 97,38 %,

Gellan, Fluka, ČR

Glycerin bezvodý, p.a. Onex, Rožnov pod Radhoštěm, ČR.

Amylalkohol p.a. Lachema a.s.o.z. Neratovice,

8 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ

- Centrifuga typ MPW-340

- Centrifuga typ MPW-310

- Dogatkinův přístroj

- Trhací stroj T2000 v laboratoři Demoroom Alpha technologies

- Digestoř

- Skalpel
-
- Exikátor

- Mikrometr

- Laboratorní sklo a laboratorní pomůcky

9 ROZTOKY A JEJICH PŘÍPRAVA

Zásobní roztok PVAL o koncentraci 100 g.l⁻¹

Do kádinky o objemu 250 ml se přidalo 10 g PVAL a 50 ml H₂O a nechalo se do druhého dne botnat, poté se přidalo znovu 50 ml H₂O a promíchalo míchadlem do úplného rozpuštění. Roztok se skladoval za nepřístupu vzduchu.

Zásobní roztok Hydrolyzátu kolagenu o koncentraci 100 g.l⁻¹

Do kádinky o objemu 250 ml se smíchalo 10 g hydrolyzátu kolagenu Hykol E a 100 ml H₂O a nechalo se rozpustit za stálého míchání míchadlem. Roztok se skladoval za nepřístupu vzduchu.

Zásobní roztok Xanthanu o koncentraci 10 g.l⁻¹

Do kádinky o objemu 1000 ml se vložilo 10 g Xanthanu a 500 ml H₂O a nechalo se do druhého dne botnat. Poté se přidalo znovu 500 ml H₂O a promíchalo skleněnou tyčinkou do úplného rozpuštění. Roztok se skladoval za nepřístupu vzduchu.

Zásobní roztok Gellanu o koncentraci 4 g.l⁻¹

V kádince o objemu 400 ml se ke 250 ml H₂O o teplotě 80°C přidalo za stálého míchání 1 g Gellanu. Po celou dobu rozpouštění (cca 1 hodina) se teplota udržovala na 80°C. Roztok se skladoval za nepřístupu vzduchu.

9.1 Pracovní postup

9.1.1 Vytvoření směsí roztoků

Do kádinky o objemu 250 ml byly dávkovány jednotlivé roztoky polymerů podle navrženého rozpisu (Obr.3) třísložkového systému, kde údaje se jedná o hmotnostní procenta. Směs byla důkladně homogenizována a vzhledem k vysoké viskozitě roztoku Xanthanu popř. Gellanu, kdy nebylo možné zbavit směs bublinek, byla vložena do centrifugy na 3000 ot/min na

dávkovány směsi uvedených látek tak, aby jejich hmotnost (v sušině) byla vždy 2,3 g. Rozměry Petriho misky nedovolovaly dávkovat větší množství roztoku Xanthanu. Nevýhoda velkého objemu polymerní směsi se ukázala při sušení, kde misky s největší sušinou Xanthanu nestihly doschnout a objevily se na nich kolonie plísní.

K odstranění pomalosti schnutí byla využita digestoř, kde se sušení urychlilo na 4 dny a plísně se již nevyskytovaly. Kvůli nedostatku místa na sušení se musely rozdělit do skupin. Plastové Petriho misky byly řádně vyčištěny a uloženy do exikátoru s amylalkoholem na jejich sterilizaci a ponechány 3 dny.

Příprava vzorků pro botnací zkoušky

Po vysušení byly fólie opatrně pomocí skalpelu vyjmuty z Petrino misek a byl z nich vyříznut čtverec o straně přibližně 2 cm. Vzorky byly umístěny na 24 hod do exsikátoru k dosušení a po vyjmutí přesně zváženy.

Příprava vzorků pro trhací zkoušky

Po dokonalém vysušení byly fólie opatrně pomocí skalpelu vyjmuty z Petrino misek a byly z nich vyříznuty obdelníky o rozměrech 10 x 2 cm. Vzorky byly umístěny na 24 hod do exsikátoru k dosušení, poté byly připraveny k měření.

9.1.3 Měření na Dogatkinově přístroji

Přístroj pro měření botnavosti, kde se měří změna objemu kapaliny, v našem případě destilovaná voda.

Do předem zvážených a dokonale vysušených vzorků se vytvořil rozehřátým šídlem otvor, kterým se protáhl tenký drátek. Ten se upevnil na háček skleněné zátky.

Do Dogatkinova přístroje se přidalo takové množství destilované vody, aby hladina v kalibrované stupnici sahala k nule. Balónkem se vytlačila do horní nálevky a přístroj se uzavřel zátkou s upevněným vzorkem. Botnací doba byla zvolena v závislosti na rozpustnosti fólií a byly stanoveny na 5 minut. Po uplynutí této doby byla zátka vyndána a fólie zběžně osušena

na filtračním papíře a ihned zvážena na analytických vahách. Pomocí skleněného kohoutu byla voda přepuštěna do dolní baňky a její objem odečten na stupnici (obr.4). Každý vzorek byl stanoven třikrát vedle sebe. Rovněž byl v některých případech zaznamenáván čas, kdy fólie upadla z háčku skleněné zátky.

Procentuální nárůst hmotnosti sledovaných vzorků byl zprůměrován a v závislosti na složení směsi vyneseno do grafů (graf 5-6.). Hodnoty získané z úbytku vody v Dogatkinově přístroji byly v některých případech velice odlišné u stejných vzorků a proto



Obr. 4. Dogatkinův přístroj

9.1.4 Měření na trhacím stroji

Na předem připraveném pruhu fólie byla vyznačena pracovní oblast o velikosti 5 cm a tloušťka fólie byla třikrát přeměřena mikrometrem. Poté byl pruh fólie uchycen do čelistí trhacího stroje. Data o rozměrech (délka, šířka a tloušťka) fólie byly přeneseny do počítače a byla spuštěna vybraná metoda testování. V tomto případě se jednalo o prodloužení vzorku o 100 % a výpis E-modulu. Po skokovém snížení tažné síly se testování zastavilo a do grafu se manuálně zanesl bod přetržení. Počítač na výstupu uvedl velikost E-modulu a relativní prodloužení fólie.

10 VÝSLEDKY A DISKUSE

V této části diplomové práce jsou soustředěny výsledky jednotlivých měření. Cílem experimentů bylo zjištění mechanických vlastností všech typů fólií.

10.1 Posouzení vzhledu fólií

10.1.1 Fólie 100 % PVAL

Fólie z PVAL se po vysušení dala opatrně vyjmout z Petriho misky. Byla velmi tvrdá a křehká. S rostoucím obsahem glycerinu (hmotnostní procenta vztažená vždy na hmotnost vysušené fólie) se její křehkost snižovala a zmizely též bublinky, které se objevovaly během doby sušení.



Obr. 5. Fólie ze 100 % PVAL



Obr. 6. 100% PVAL + 5% glycerinu



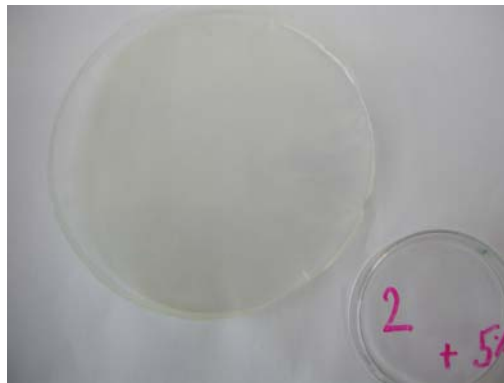
Obr. 7. 100% PVAL + 15% glycerinu

10.1.2 Fólie 100% Xanthan

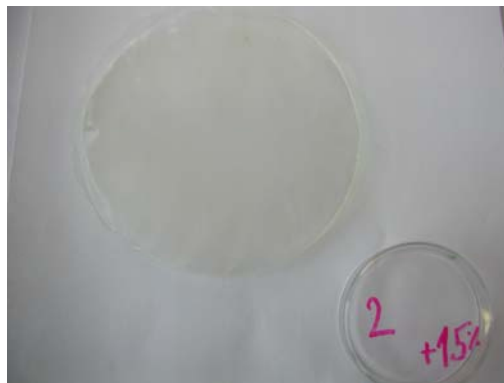
Fólie Xanthanu se musela velmi opatrně vyjmout z Petriho misky. Vzhledem k velmi malé koncentraci Xanthanu (roztok Xanthanu je velmi viskózní a nedovoluje připravit koncentraci větší jak cca 10 g.l^{-1}) byl maximální použitý objem roztoku limitujícím faktorem tloušťky fólie. Po přidání glycerinu držela vzniklá fólie lépe pohromadě a výrazně se zmenšila její křehkost .



Obr. 8. 100% Xanthan



Obr. 9. 100% Xanthan + 5% glycerinu



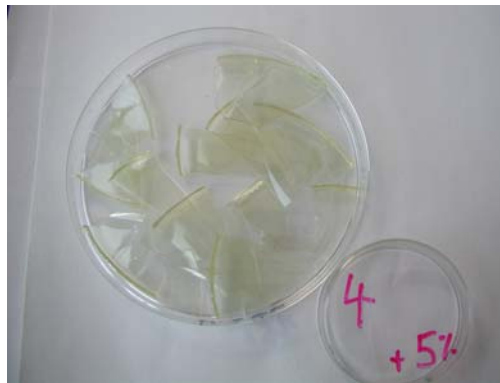
Obr. 10. 100% Xanthan + 15% glycerinu

10.1.3 Fólie 100% Hykol E

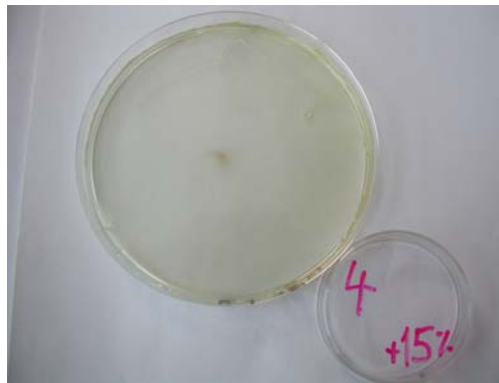
Fólie z Hykolu E se bez přídavku glycerinu (obr.11) při sušení rozpadla na velmi malé části. Po přídavku glycerinu 5 % (obr.12), 10 resp.15 % (obr.13) se tyto části fólií postupně zvětšovali a při přídavku 15 % se dala fólie vyjmout nepoškozená a mohla být použita k dalšímu měření.



Obr. 11. 100% Hykol E



Obr. 12. 100% Hykol E + 5% glycerinu



Obr. 13. 100% Hykol E + 15% glycerinu

10.1.4 Fólie s různými procenty polymerů

33,3% PVAL, 33,3% Xanthan, 33,3 Hykol E

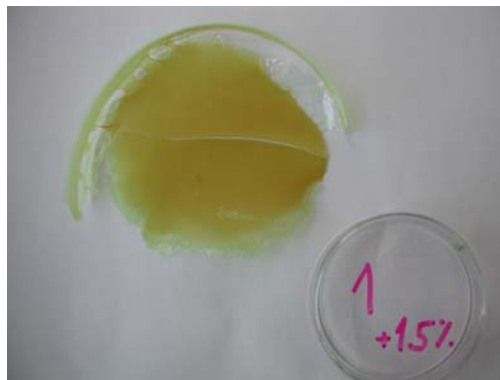
Fólie byla připravena z 33,3% PVAL, 33,3% Xanthan, 33,3 Hykol E, po vyjmutí z Petriho misky byla velmi křehká a nebyla ve všech místech stejně tenká. Přídavkem 5% glycerinu (obr 14) se po vysušení zabarvila do žluta a přídavkem 15% glycerinu (obr 16) až do hnědožluta. 15-ti procentní přídavek glycerinu měl kladný vliv na homogenitu fólie, dala se bez problémů vyjmout a byla použitelná na další měření.



Obr. 14. 33,3% PVAL, 33,3% Xanthan, 33,3 Hykol E



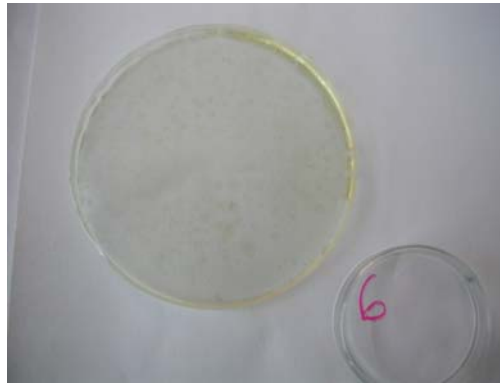
Obr. 15. 33,3% PVAL, 33,3% Xanthan, 33,3 Hykol E + 5% glycerinu



Obr. 16. 33,3% PVAL, 33,3% Xanthan, 33,3 Hykol E + 15% glycerinu

75% PVAL, 12,5% Xanthan, 12,5% Hykol E

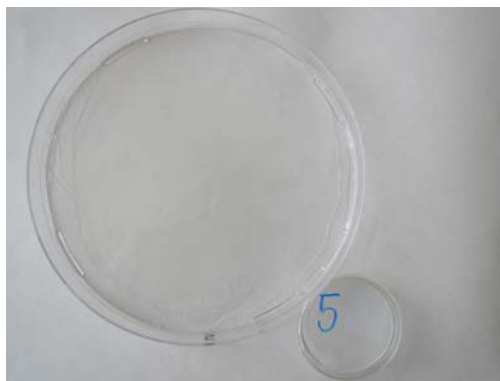
Fólie byla připravena z 75% PVAL, 12,5% Xanthan, 12,5 %Hykol E, po přidavku glycerinu se zmenšovala křehkost a bylo možno použít na další měření.



Obr. 17. 75% PVAL, 12,5% Xanthan, 12,5% Hykol E



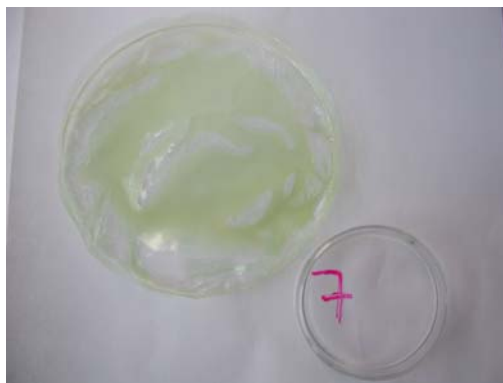
Obr. 18. 75% PVAL, 12,5% Xanthan, 12,5%Hykol E + 5% glycerinu



Obr. 19. 75% PVAL, 12,5% Xanthan, 12,5%Hykol E + 15% glycerinu

12,5% PVAL, 75% Xanthan, 12,5%Hykol E

Fólie byla připravena z 12,5% PVAL, 75% Xanthan, 12,5%Hykol E , byla nestejně tenká a použitelná pouze na botnací zkoušky. Vzorky na trhací zkoušky nebylo možno vyříznout.



Obr. 20. 12,5% PVAL, 75% Xanthan, 12,5% Hykol E



Obr. 21. 12,5% PVAL, 75% Xanthan, 12,5% Hykol E + 5% glycerinu



Obr. 22. 12,5% PVAL, 75% Xanthan, 12,5%Hykol E + 15% glycerinu

12,5% PVAL, 12,5% Xanthan, 75% Hykol E

Fólie byla připravena z 12,5% PVAL, 12,5% Xanthan, 75% Hykol E, po přidavcích glycerinu fólie přestávala být křehká a mohla být použita v dalším měření.



Obr. 23. 12,5% PVAL, 12,5% Xanthan, 75% Hykol E



Obr. 24 12,5% PVAL, 12,5% Xanthan, 75% Hykol E + 5% glycerinu

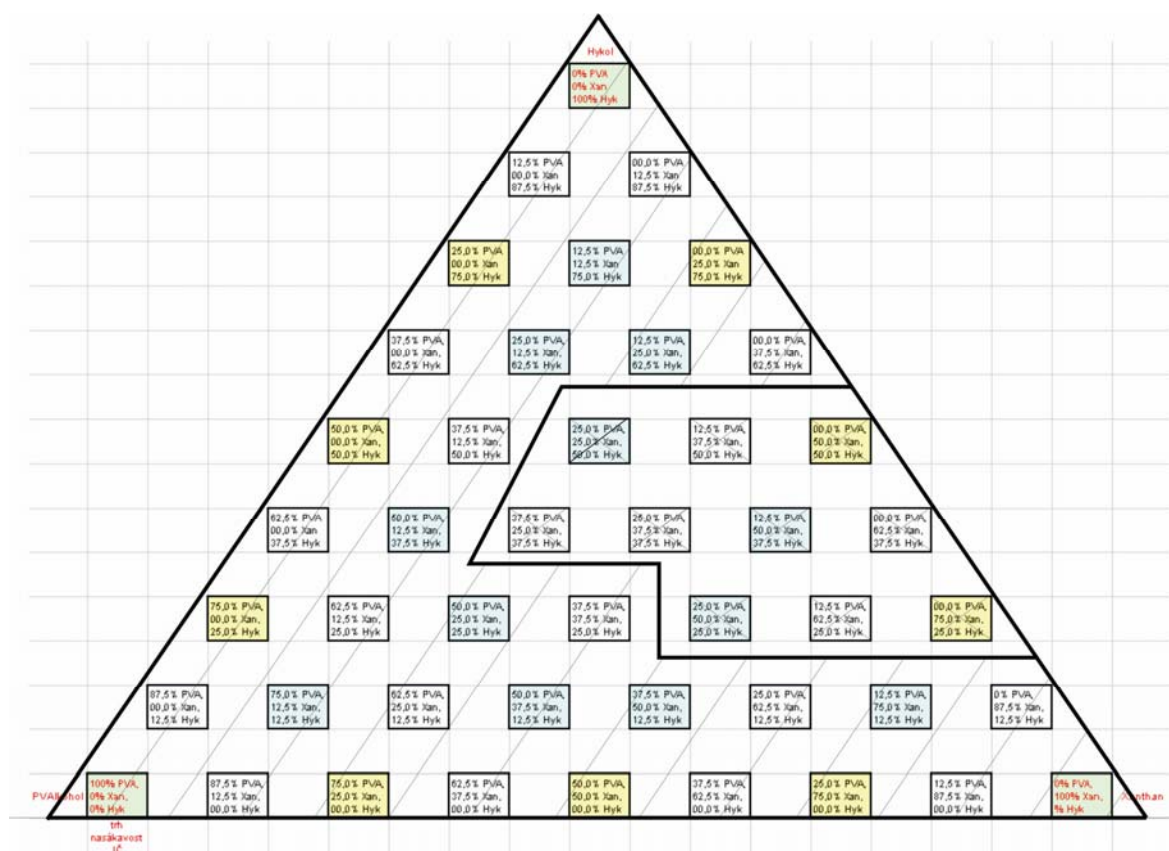


Obr. 25 12,5% PVAL, 12,5% Xanthan, 75% Hykol E + 15% glycerinu

10.1.5. Vytýčení oblastí se směsmi schopnými tvořit fólie

Směsi přírodních a syntetických polymerů ve složení PVAL, Xanthan, Hykol E a 15% glycerinu vytvořily z 45 vzorků o různých poměrech 35 fólií ,které po potřebné úpravě bylo možno dále testovat, jsou vyšrafovány.

Zbýlých 10 fólií bylo možno testovat pouze na botnání v Dogatkinově přístroji, protože z nich nebylo možné vyříznout 3 vzorky o velikosti 10 x 2 cm, byly označeny jako nevyhovující.



Obr. 26. Použitelné fólie

Použitelné fólie jsou vyšrafovány.

10.2 Botnání v závislosti na přídavku glycerinu

První fólie byly připraveny bez přídavku glycerinu, dále následovaly přídavky o velikosti 5, 10 a 15 hmotnostních procent k 100 hmotnostním procentům sušiny polymerní směsi.

V závislosti na procentuálním obsahu Hykolu E bylo zjištěno, že fólie s obsahem nad 50 hmotnostních procent nebotnaly, nýbrž se rozpouštěli.

10.2.1 Měření nebotnajících fólií

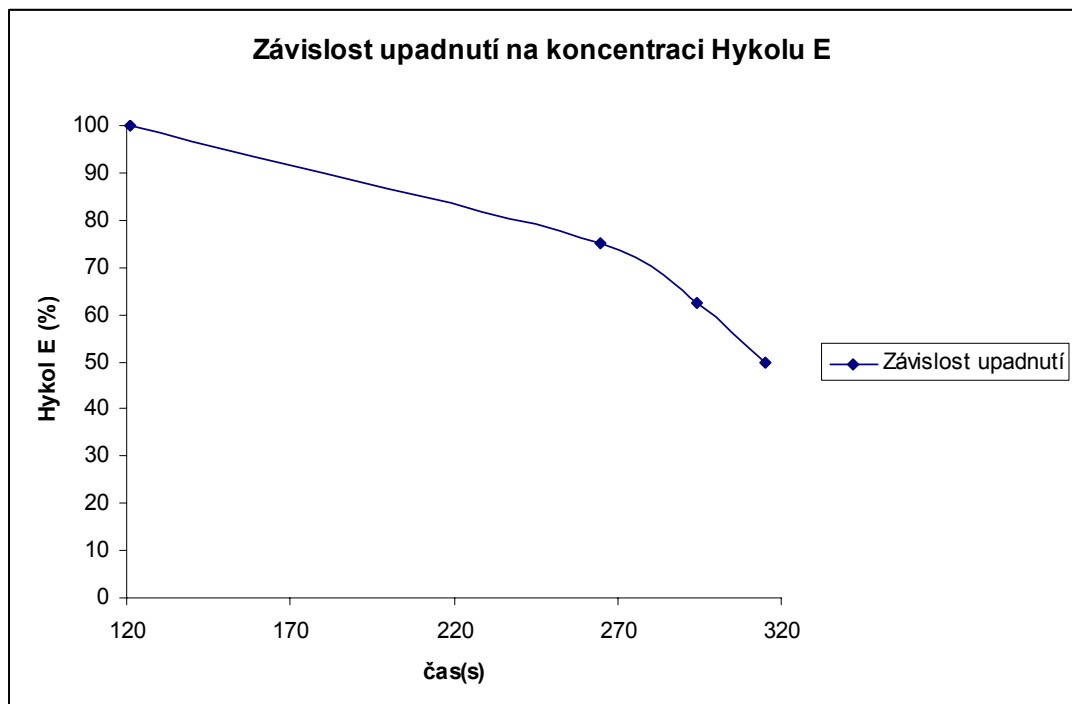
Byla navržena jednoduchá metoda, kdy se vzorek fólie zavěsil na háček z drátku do kádinky s destilovanou vodou a počítal se čas do upadnutí z háčku. S vyšší koncentrací se časový interval zmenšoval.viz tab.1.

Tab. 1 Časová závislost upadnutí

vzorek č.	Hykol E [%]	PVAL [%]	Xanthan [%]	Přídavek glyceri- nu k sušině směsi [%]	čas do upadnu- tí [s]
1	100	0	0	0	121
2	87,5	12,5	0	0	178
3	87,5	0	12,5	0	180
4	75	25	0	0	241
5	75	12,5	12,5	0	265
6	75	0	25	0	265
7	62,5	37,5	0	0	285
8	62,5	25	12,5	0	294
9	62,5	12,5	25	0	295
10	62,5	0	37,5	0	310
11	50	50	0	0	305
12	50	37,5	12,5	0	314
13	50	25	25	0	315
14	50	12,5	37,5	0	319
15	50	0	50	0	330
1	100	0	0	5	126
2	87.5	12,5	0	5	190
3	87.5	0	12,5	5	196

4	75	25	0	5	255
5	75	12,5	12,5	5	269
6	75	0	25	5	271
7	62,5	37,5	0	5	292
8	62,5	25	12,5	5	301
9	62,5	12,5	25	5	302
10	62,5	0	37,5	5	320
11	50	50	0	5	311
12	50	37,5	12,5	5	324
13	50	25	25	5	324
14	50	12,5	37,5	5	329
15	50	0	50	5	341
1	100	0	0	10	132
2	87.5	12,5	0	10	204
3	87.5	0	12,5	10	211
4	75	25	0	10	270
5	75	12,5	12,5	10	275
6	75	0	25	10	298
7	62,5	37,5	0	10	305
8	62,5	25	12,5	10	310
9	62,5	12,5	25	10	314
10	62,5	0	37,5	10	334
11	50	50	0	10	321
12	50	37,5	12,5	10	327
13	50	25	25	10	329
14	50	12,5	37,5	10	335
15	50	0	50	10	350
1	100	0	0	15	140
2	87.5	12,5	0	15	215
3	87.5	0	12,5	15	221

4	75	25	0	15	278
5	75	12,5	12,5	15	289
6	75	0	25	15	301
7	62,5	37,5	0	15	308
8	62,5	25	12,5	15	310
9	62,5	12,5	25	15	317
10	62,5	0	37,5	15	338
11	50	50	0	15	323
12	50	37,5	12,5	15	333
13	50	25	25	15	337
14	50	12,5	37,5	15	342
15	50	0	50	15	365



Graf 1. Závislost upadnutí na koncentraci Hykolu E

10.2.2 Měření botnajících fólií

Fólie kde byl procentuální podíl Hykolu E pod 50% byly testovány klasickou metodou na Dogatkinově přístroji.

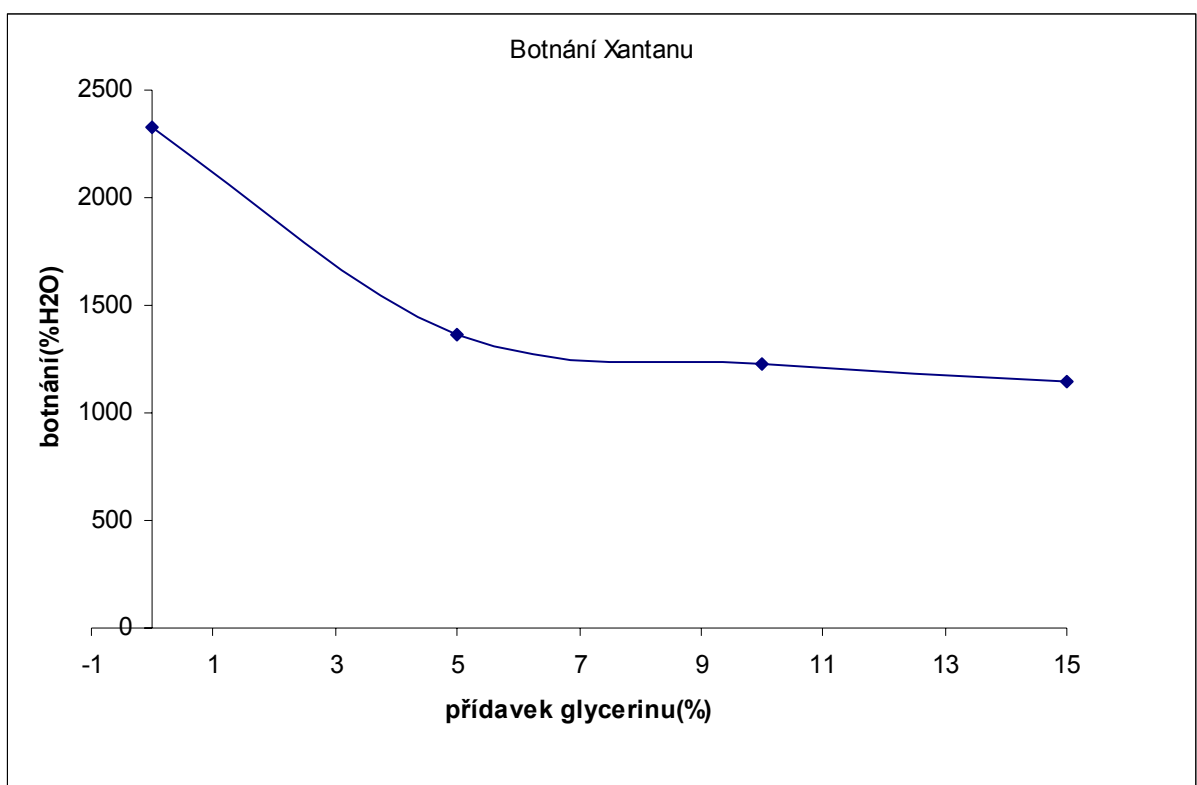
Měření botnavosti Xanthanu

Bylo zjištěno, že fólie z 100% Xanthanu botnají v závislosti na přídávku glycerinu.

Při nulové koncentraci dosahovala botnavost 2300% a markantní skok se projevil pouze mezi přídávkem 0 a 5% glycerinu. U přídávků 5, 10 a 15 % již tak markantní rozdíl nebyl.

Tab. 2. Závislost botnání xanthanu na přídávku glycerinu

přídavek glycerinu(%)	botnání(%H ₂ O)
0	2327
5	1360
10	1226
15	1150

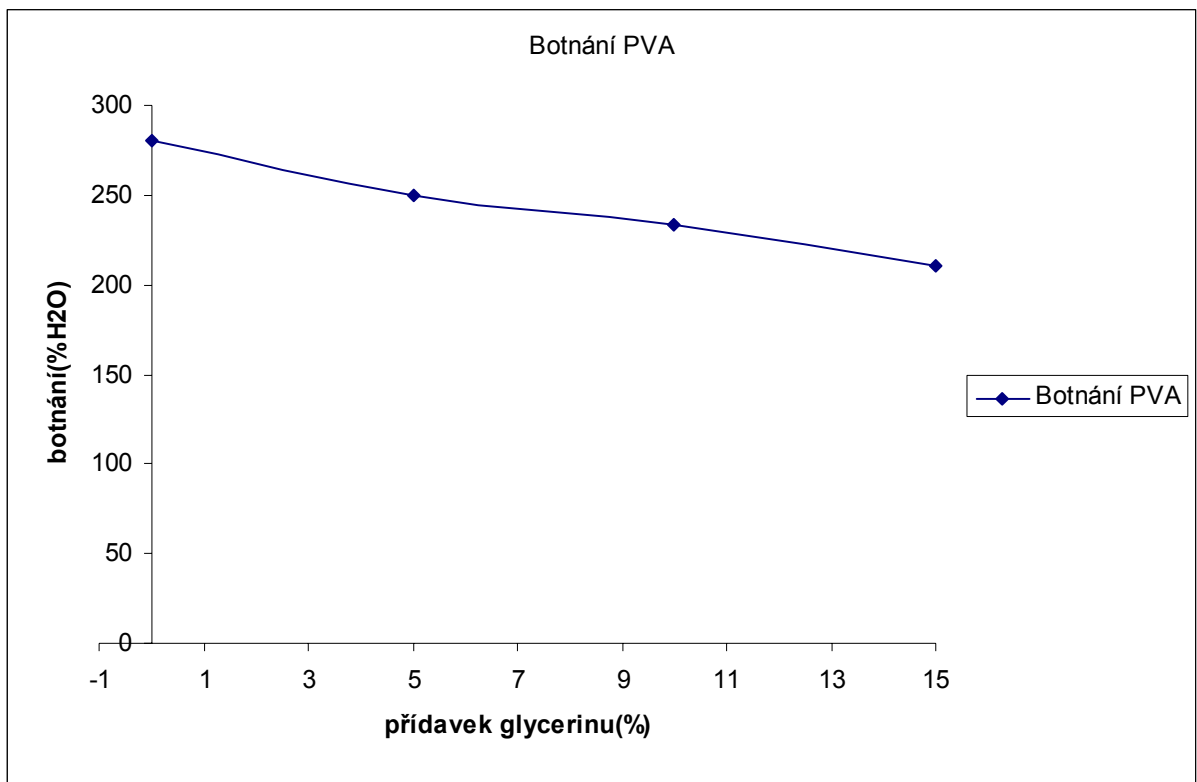


*Graf 2. Závislost botnání Xanthanu na přidavku glycerinu***Měření botnavosti PVAL**

Botnavost fólií s 100% PVAL bez přidavku se pohybovala okolo 280%, s přidavky glycerinu se téměř lineárně snižovala.

Tab. 3. Závislost botnání PVAL na přidavku glycerinu

přídavek glycerinu(%)	botnání(%H ₂ O)
0	280
5	250
10	234
15	211



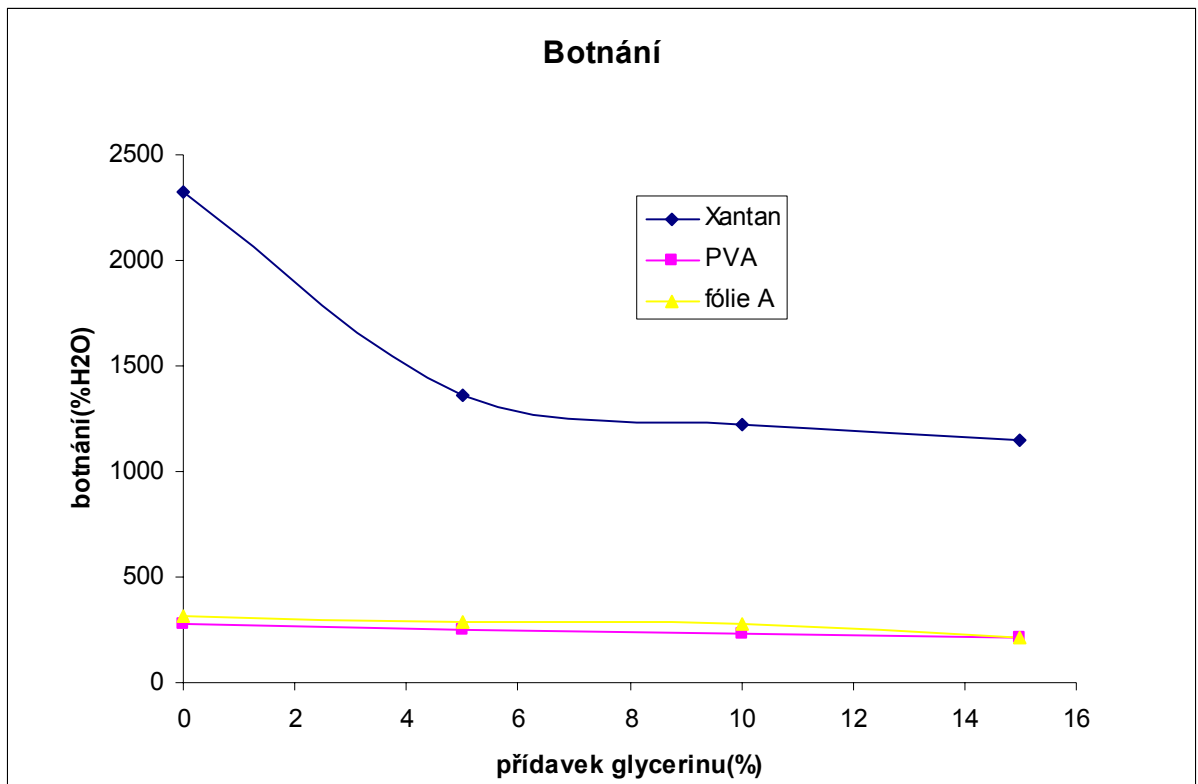
*Graf 3. Závislost botnání PVA na přídavku glycerinu***Botnání fólií A, B, C**

Pro porovnání botnání byly vybrány tři fólie z různých míst tříložkového systému a ty byly testovány při různých přídavcích glycerinu.

Fólie A: 33% Xanthan, 33% PVAL, 33%Hykol E

Tab. 4. Závislost botnání fólie A na přídavku glycerinu

přídavek glycerinu (%)	botnání (%H ₂ O)
0	311
5	285
10	275
15	215



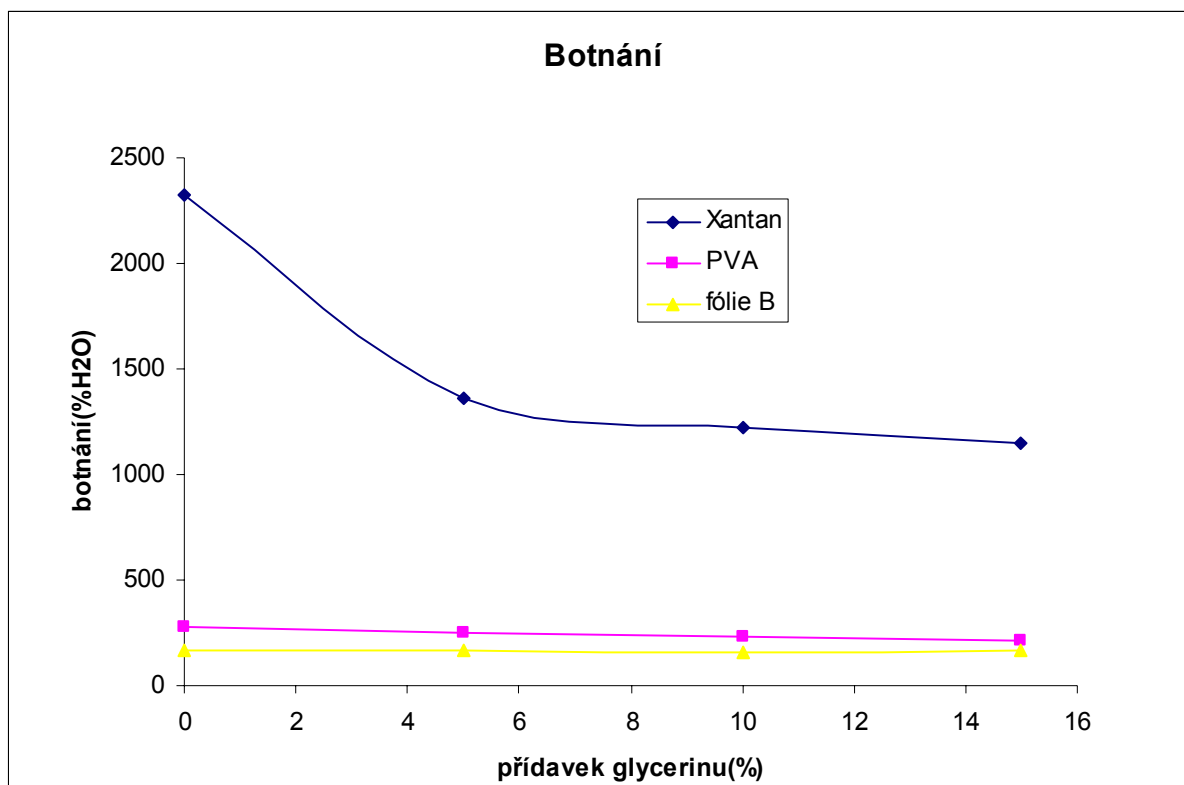
Graf 4. Závislost botnání fólie A na přídavku glycerinu

Botnavost této fólie se velmi přibližuje botnavosti samotného PVAL, můžeme proto usuzovat, že xanthan botnavost zvyšuje zatím co Hykol E snižuje. Tento rozdíl však křivku posune kousek nad křivku samotného PVAL

Fólie B: 12,5% Xanthan, 75% PVAL, 12,5%Hykol E

Tab. 5. Závislost botnání fólie B na přídavku glycerinu

přídavek glycerinu(%)	botnání(%H ₂ O)
0	171
5	165
10	157
15	163



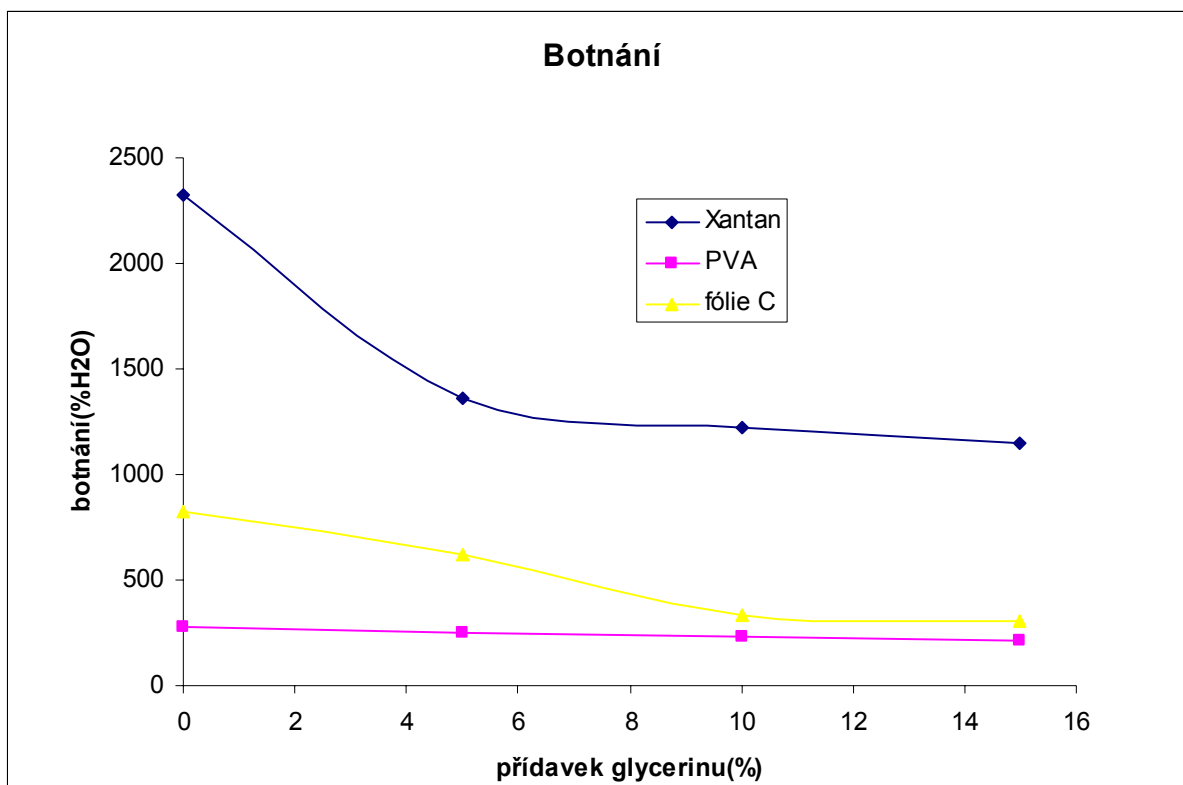
Graf 5. Závislost botnání fólie B na přidavku glycerinu

Při nižší koncentraci Xanthanu se křivka dostává pod botnavost samotného PVA. Z toho lze usuzovat, že Hykol E snižuje botnavost poměrně více než Xanthan zvyšuje.

Fólie C: 75% Xanthan, 12,5% PVAL, 12,5%Hykol E

Tab.5. Závislost botnání fólie C na přidavku glycerinu

přídavek glycerinu(%)	botnání(%H ₂ O)
0	824
5	623
10	331
15	307

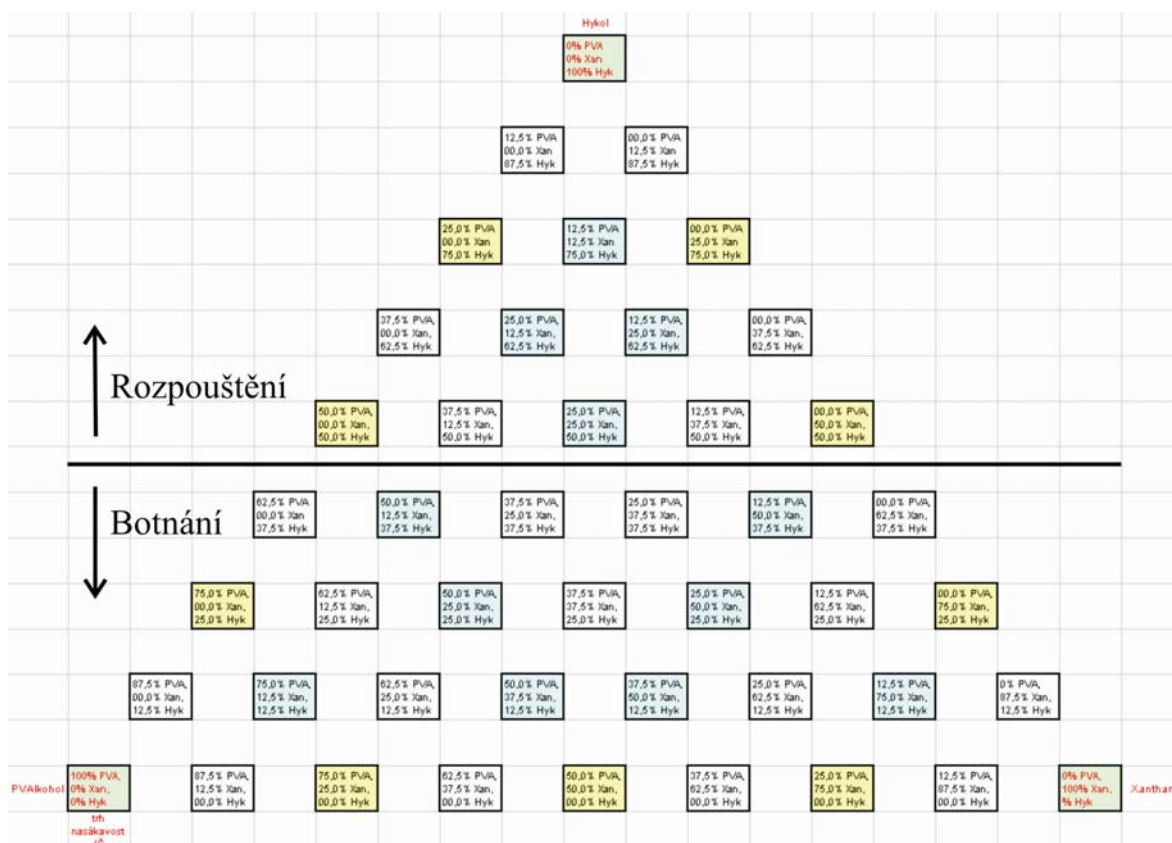


Graf 6. Závislost botnání fólie C na přídavku glycerinu

Po otestování fólií bylo zjištěno že koncentrace Xanthanu u testování vzorku C je na první pohled patrný celkový posun křivky směrem nahoru. Botnavost Xanthanu výrazně zvyšuje celkovou botnavost fólií.

10.2.3 Rozložení botnavosti a rozpustnosti

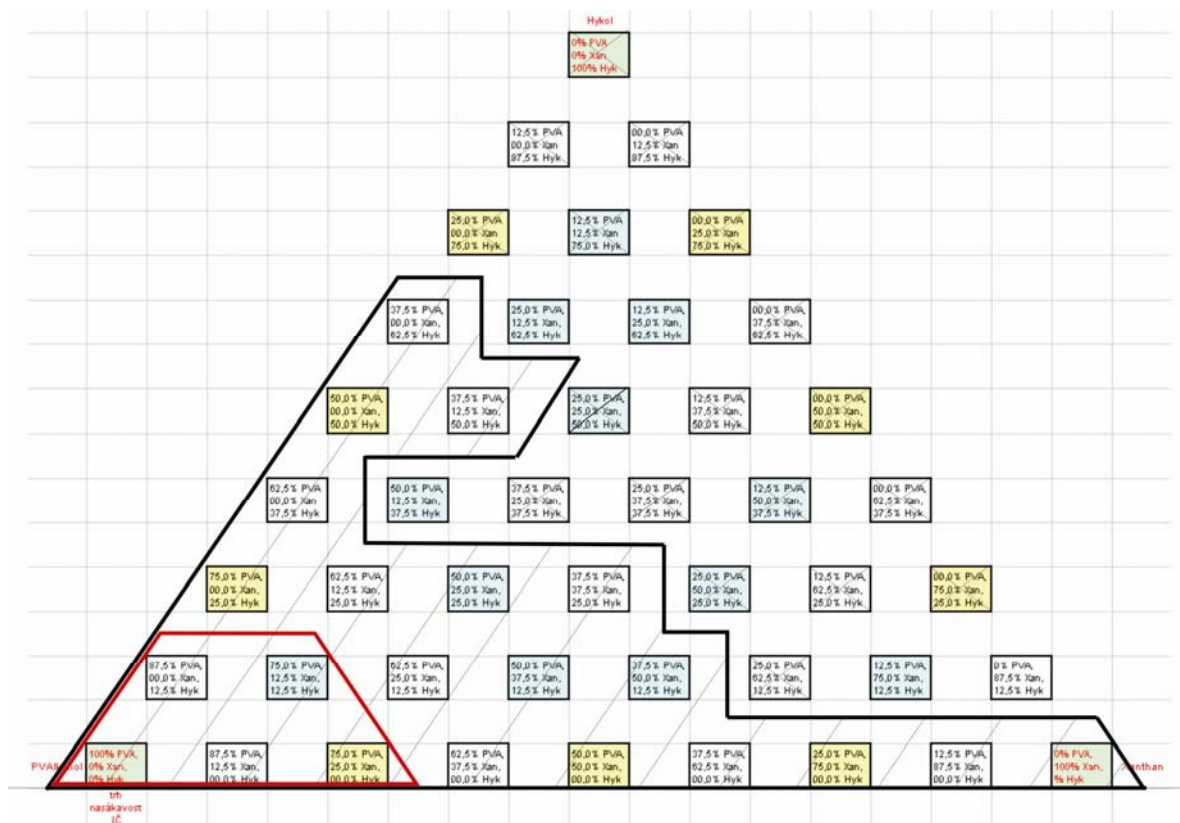
Podle botnavosti a rozpustnosti bylo možno rozdělit tříložkový systém na dvě části. Horní část kde koncentrace Hykolu E dosahovala více než 50% byla označena jako část kde dochází k rozpouštění . Spodní část kde koncentrace Hykolu E dosahovala 50 a méně procent, byla označena jako část kde dochází k botnání .



Obr. 27. Rozložení bobtnavosti a rozpustnosti

10.3 Trhací zkoušky

Pro trhací zkoušky byly vybrány vzorky, které obsahovali 15% glycerinu. Do vzorků nebyly zahrnuty ty, které nevytvořily souvislou fólii. Dále ze vzorků byli vyřazeny ty, u kterých na trhačce nedošlo ke změření, tzn. kde se nedal vypočítat E-modul a délka protažení. Jednalo se hlavně o fólie z Hycolu E, které byly tak křehké že po upevnění a spuštění programu hned praskly. Oblasti testování jsou zachyceny na obr.28.



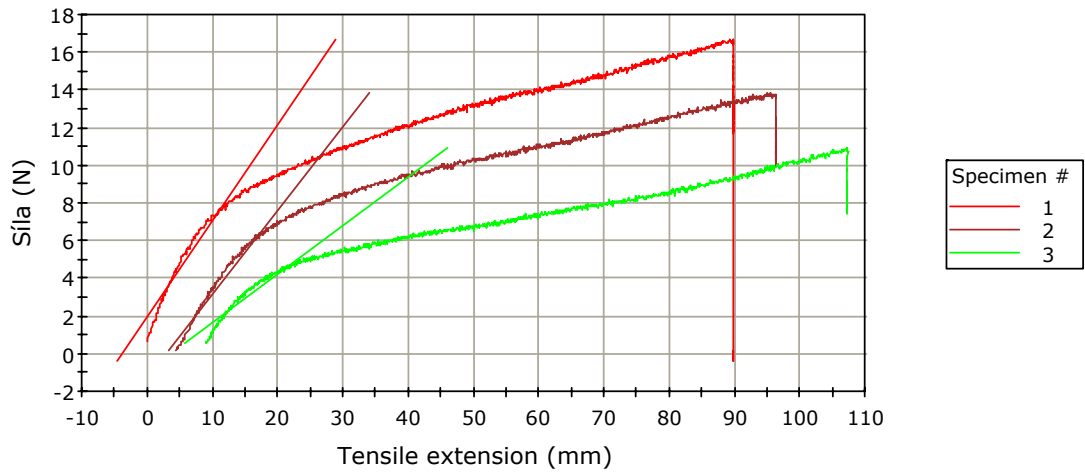
Obr. 28. Znázornění použitelných fólií

Fólie v červeně ohraničené oblasti se při prodloužení o 100% nepřetrhly. V černě ohraničené oblasti došlo k přetržení ostatní fólie se buď nedaly testovat, nebo praskly okamžitě po vložení do trhacích čelistí.

Fólie budou znázorněny pro větší přehlednost na jednotlivých stranách.

1) Fólie 100% PVAL + 15% glycerinu

Specimen 1 to 3



Graf. 7. Testování fólie 100% PVAL + 15% glycerinu

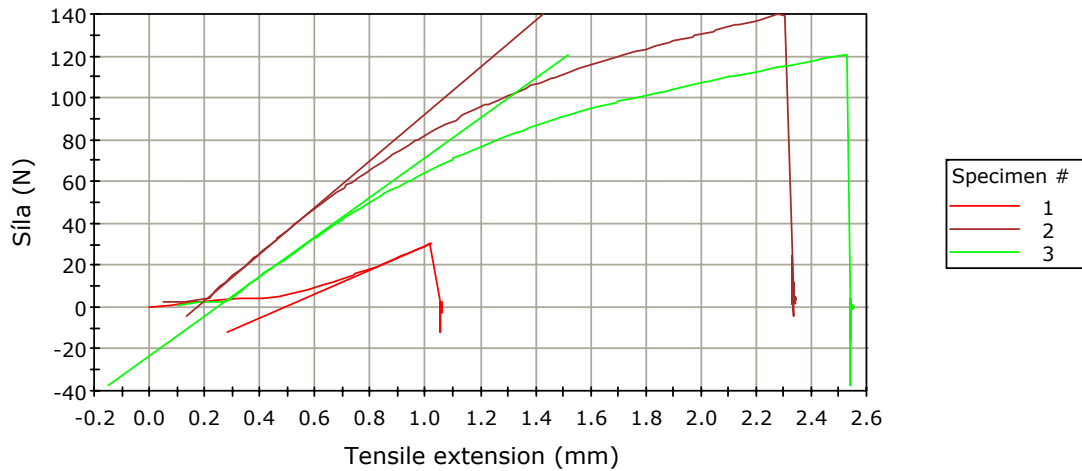
Tab. 6. Testování fólie 100% PVAL + 15% glycerinu

	Modulus (E-modulus) (MPa)	Tensile strain at Break (Cursor) (mm/mm)	Extension at Break (Cursor) (mm)
1	13,48623	1,79504	89,75179
2	11,96904	1,83849	91,92469
3	6,84175	1,96502	98,25123
Mean	10,76567	1,86618	93,30923
Maximum	13,48623	1,96502	98,25123
Minimum	6,84175	1,79504	89,75179
Standard Deviation	3,48186	0,08831	4,41563

Fólie 100% PVAL + 15% glycerinu- fólie při prodloužení o 100% zůstala v celku.

2) Fólie 100% Xanthan + 15% glycerinu

Specimen 1 to 3



Graf 8. Testování fólie 100% Xanthan + 15% glycerinu

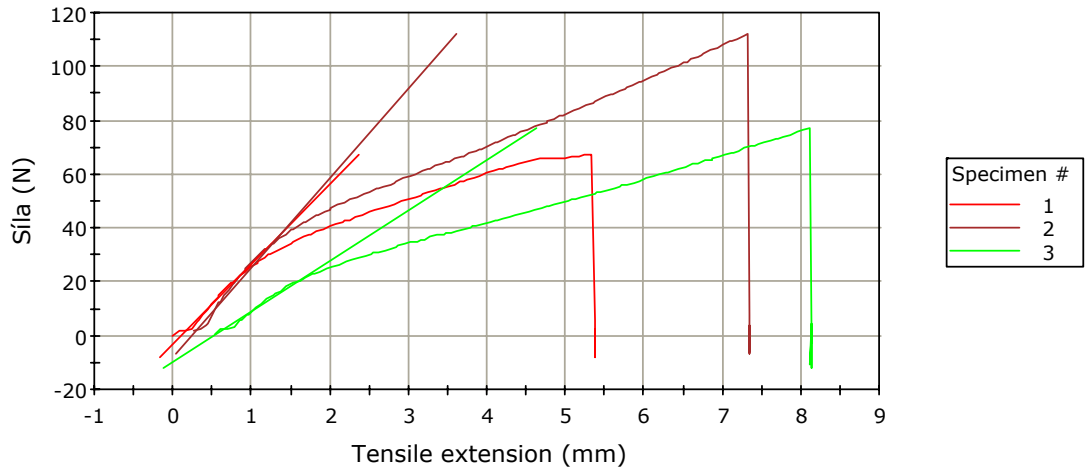
Tab.7. Testování fólie 100% Xanthan + 15% glycerinu

	Tensile strain at Break (Cursor) (mm/mm)	Extension at Break (Cursor) (mm)	Modulus (Automatic) (MPa)
1	0,02038	1,01913	418,09095
2	0,04499	2,24948	866,84836
3	0,04841	2,42032	764,17264
Mean	0,03793	1,89631	683,03731
Maximum	0,04841	2,42032	866,84836
Minimum	0,02038	1,01913	418,09095
Standard Deviation	0,01529	0,76445	235,12339

Fólie 100% Xanthan + 15% glycerinu – fólie se při malém protažení rozpadla na mnoho malých částí.

3) Fólie 50% PVAL 50% Xanthan + 15% glycerinu

Specimen 1 to 3

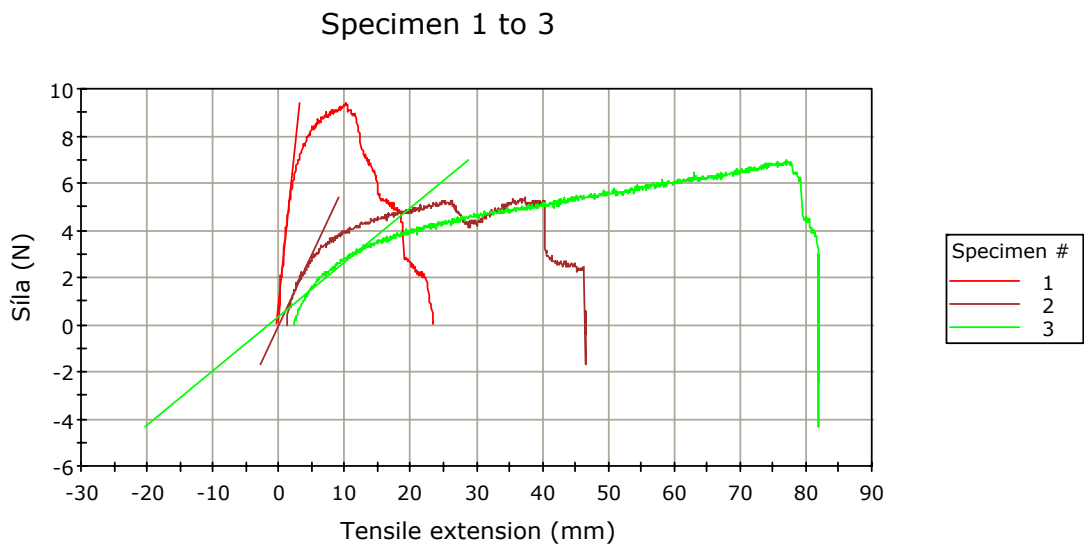


Graf 9. Testování fólie 50% PVAL 50% Xanthan + 15% glycerinu

Tab. 8. Testování fólie 50% PVAL 50% Xanthan + 15% glycerinu

	Tensile strain at Break (Cursor) (mm/mm)	Extension at Break (Cursor) (mm)	Modulus (Automatic) (MPa)
1	0,10669	5,33455	439,86319
2	0,14094	7,04696	486,13627
3	0,15162	7,58106	292,91562
Mean	0,13308	6,65419	406,30503
Maximum	0,15162	7,58106	486,13627
Minimum	0,10669	5,33455	292,91562
Standard Deviation	0,02347	1,17362	100,88691

4) Fólie 50% PVAL 50% Hykol E + 15% glycerinu

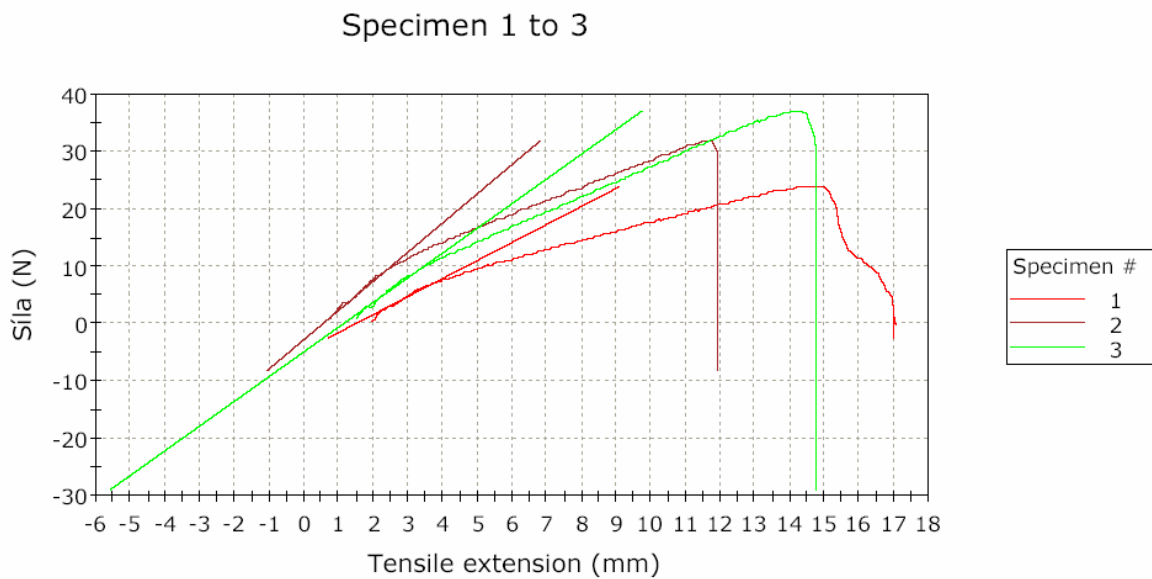


Graf 10. Testování fólie 50% PVAL 50% Hykol E + 15% glycerinu

Tab. 9. Testování fólie 50% PVAL 50% Hykol E + 15% glycerinu

	Tensile strain at Break (Cursor) (mm/mm)	Extension at Break (Cursor) (mm)	Modulus (Automatic) (MPa)
1	0,21835	10,91741	47,62503
2	0,78000	38,99995	13,53084
3	1,50832	75,41616	5,25479
Mean	0,83556	41,77784	22,13689
Maximum	1,50832	75,41616	47,62503
Minimum	0,21835	10,91741	5,25479
Standard Deviation	0,64678	32,33898	22,45790

5) Fólie 75% PVAL 12,5% Xanthan, 12,5% Hykol E + 15% glycerinu

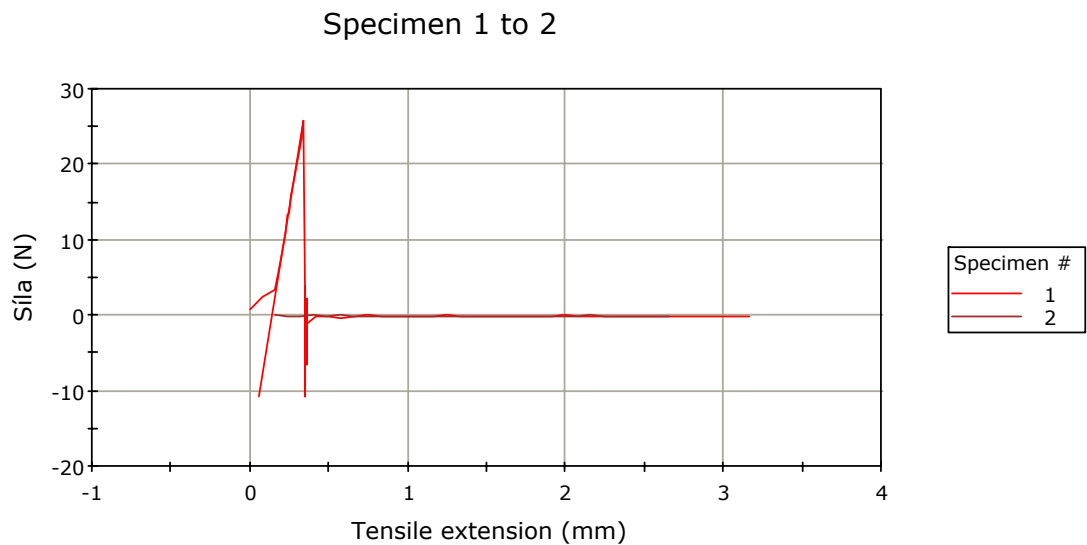


Graf 11. Testování fólie 75% PVAL 12,5% Xanthan, 12,5% Hykol E + 15% glycerinu

Tab. 10. Testování fólie 75% PVAL 12,5% Xanthan, 12,5% Hykol E + 15% glycerinu

	Modulus (E-modulus) (MPa)	Tensile strain at Break (Cursor) (mm/mm)	Extension at Break (Cursor) (mm)
1	82,45953	0,29960	14,98003
2	127,87497	0,22005	11,00245
3	108,71717	0,26001	13,00032
Mean	106,35056	0,25989	12,99427
Maximum	127,87497	0,29960	14,98003
Minimum	82,45953	0,22005	11,00245
Standard Deviation	22,80002	0,03978	1,98879

6) Fólie 12,5% PVAL 12,5% Xanthan, 75% Hykol E + 15% glycerinu



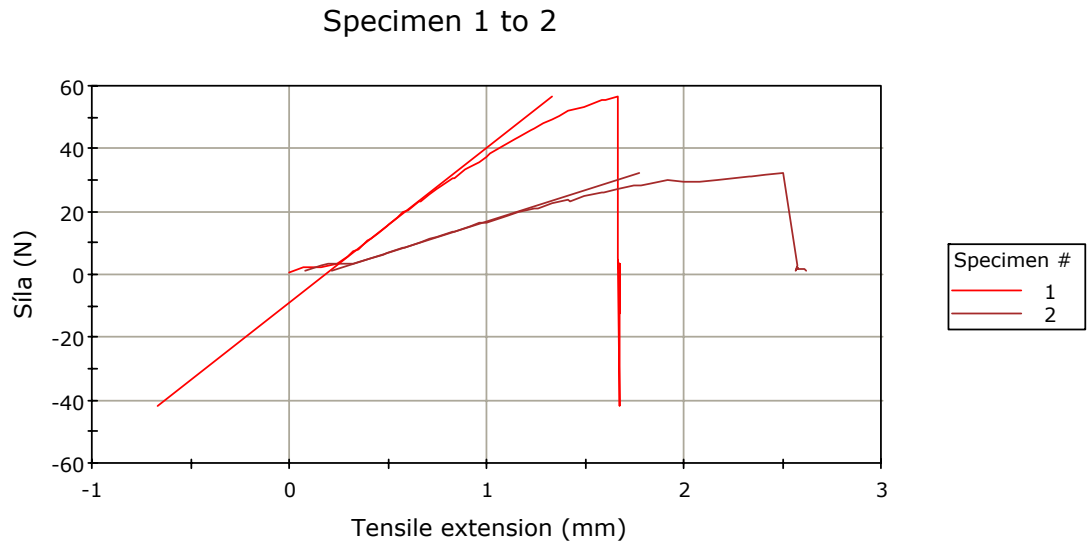
Graf 12. Testování fólie 12,5% PVAL 12,5% Xanthan, 75% Hykol E + 15% glycerinu

Tab. 11. Testování fólie 12,5% PVAL 12,5% Xanthan, 75% Hykol E + 15% glycerinu

	Tensile strain at Break (Cursor) (mm/mm)	Extension at Break (Cursor) (mm)	Modulus (Automatic) (MPa)
1	0,00688	0,34383	1413,19738
2	0,00826	0,41285	-----
Mean	0,00757	0,37834	1413,19738
Maximum	0,00826	0,41285	1413,19738
Minimum	0,00688	0,34383	1413,19738
Standard Deviation	0,00098	0,04881	-----

Fólie 6 je typickým příkladem, u kterého nebylo možno změřit E-modul. Fólie nebyla dostatečně homogenní a tažná síla nepůsobila stejnoměrně a docházelo k skokovému trhání fólie.

7) Fólie 50% PVAL 25% Xanthan, 25% Hykol E + 15% glycerinu

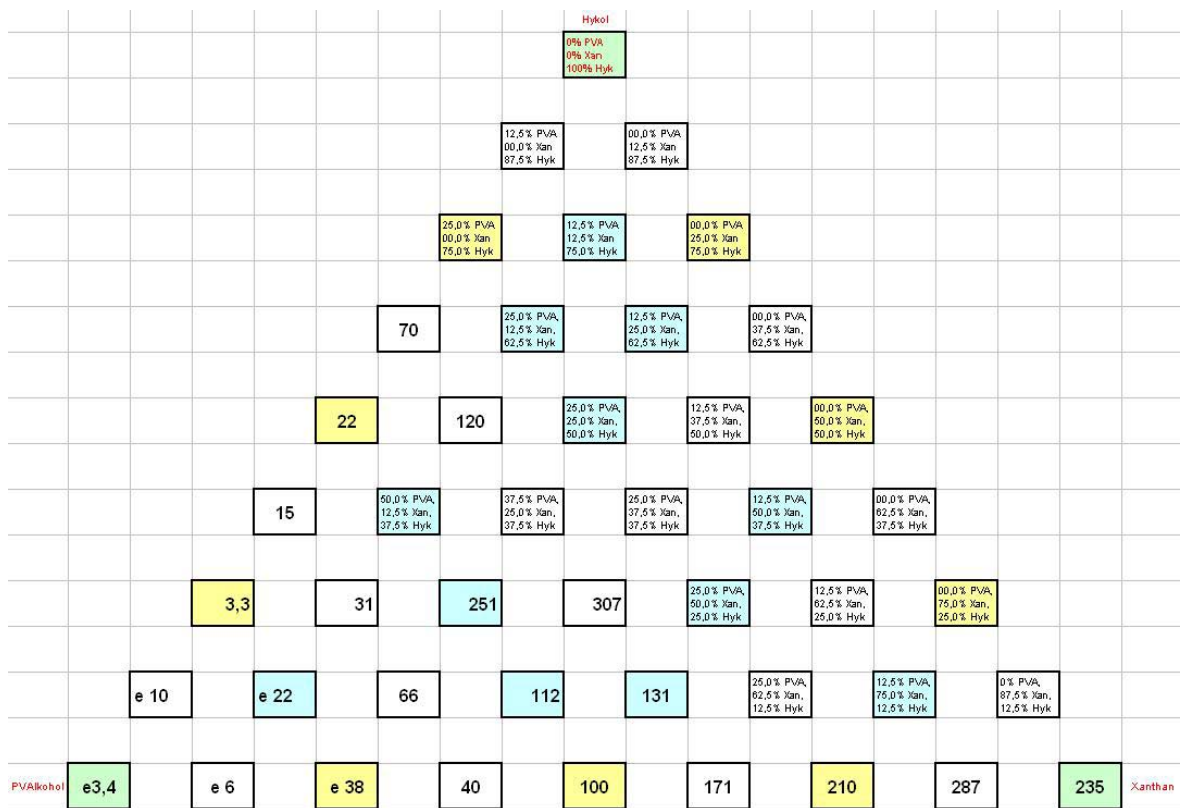


Graf 13. Testování fólie 50% PVAL 25% Xanthan, 25% Hykol E + 15% glycerinu

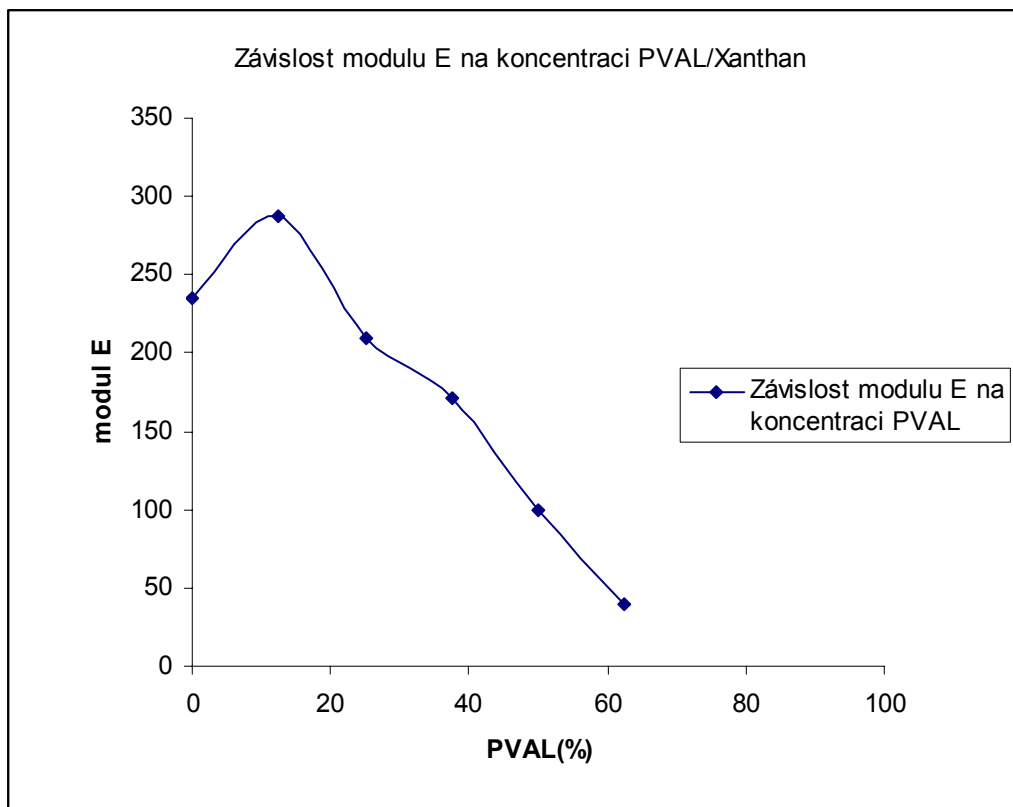
Tab. 12. Testování fólie 50% PVAL 25% Xanthan, 25% Hykol E + 15% glycerinu

	Tensile strain at Break (Cursor) (mm/mm)	Extension at Break (Cursor) (mm)	Modulus (Automatic) (MPa)
1	0,03332	1,66577	618,76837
2	0,04833	2,41653	263,34778
Mean	0,04082	2,04115	441,05808
Maximum	0,04833	2,41653	618,76837
Minimum	0,03332	1,66577	263,34778
Standard Deviation	0,01062	0,53086	251,32031

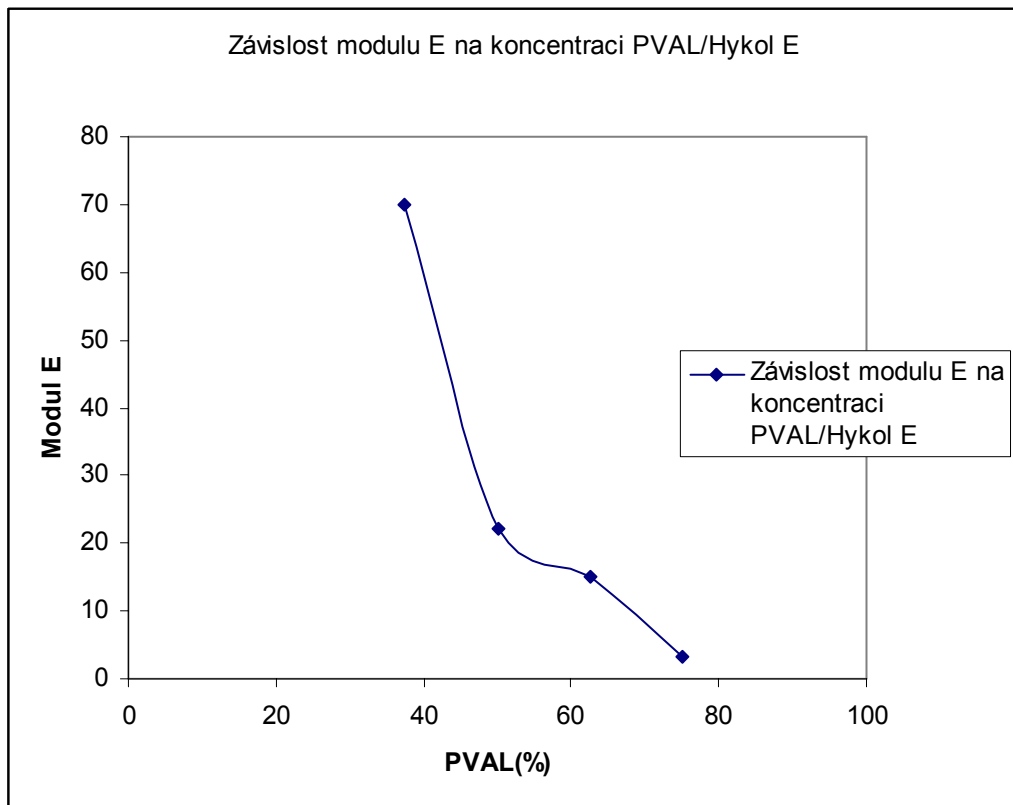
U testovaných fólií bylo zjištěno, že prodloužení fólie při přetržení se snižovalo se snižujícím se obsahem PVAL. Fólie s obsahem 100%, 87,5% a dvě 75% PVAL se při prodloužení o 100% délky neroztrhly. Youngův modul pružnosti se se snižující koncentrací xanthanu snižoval, s rostoucí koncentrací PVAL zvyšoval a se snižující se koncentrací Hykolu E také snižoval. Na obrázku 29 je vidět rozložení E-modulu pro testované fólie.



Obr. 29. Hodnoty modulu E



Graf 14. Závislost modulu E na koncentraci PVAL/Xanthan



Graf 15. Závislost modulu E na koncentraci PVAL/Hykol E

10.4 Fólie s přídavkem Gellanu

Po změření standardních fólií byly vybrány stěžejní a byl do nich aplikován přídavek gellanu a to 1% a 5%. Fólie G1:100% Hykol E +15%glycerin + 1% gellan – u této fólie došlo po smíchání směsi a ochlazení roztoku k vysrážení gellanu a byly proto dále bezpředmětné další operace.



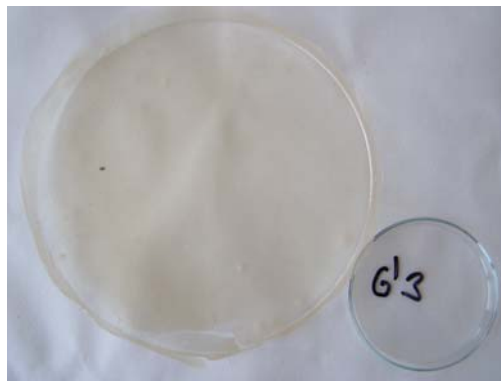
Obr. 30. Fólie G'1:100% Hykol E +15%glycerin + 5%gellan

Fólie G2:100% PVAL +15%glycerin + 1% gellan - u této fólie došlo po smíchání směsi a ochlazení roztoku k vysrážení gellanu a byly proto dále bezpředmětné další operace

Fólie G'2:100% PVAL +15%glycerin + 5% gellan - u této fólie došlo po smíchání směsi a ochlazení roztoku k vysrážení gellanu a byly proto dále bezpředmětné další operace.



Obr. 31. Fólie G3: 100% Xanthan + 15%glycerin + 1% gellan

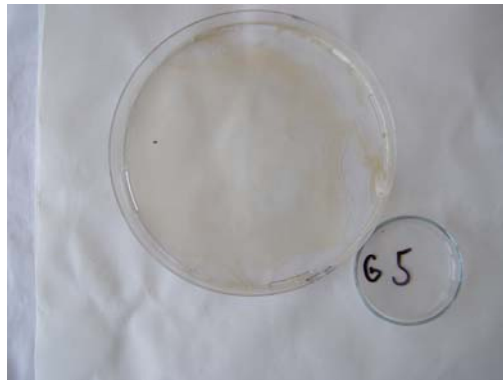


Obr. 32. Fólie G'3: 100% Xanthan + 15%glycerin + 5% gellan

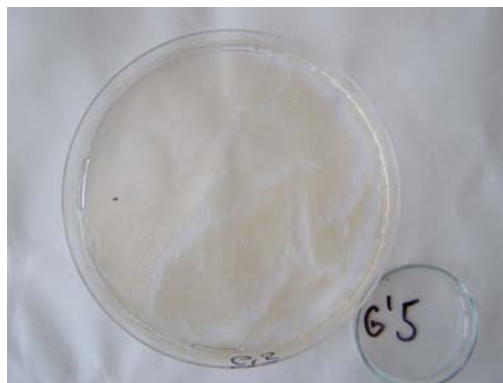
Fólie G4 25% PVAL, 25% Xanthan, 50% Hykol E + 15% glycerinu + 1% gellan - u této fólie došlo po smíchání směsi a ochlazení roztoku k vysrážení gellanu a byly proto dále bezpředmětné další operace.



*Obr. 33. Fólie G'4 25% PVAL, 25% Xanthan,
50% Hykol E + 15% glycerinu + 5% gellan*



*Obr. 34. Fólie G5 50% PVAL, 25% Xanthan,
25% Hykol E + 15% glycerinu + 1% gellan*



*Obr. 35. Fólie G'5 50% PVAL, 25% Xanthan,
25% Hykol E + 15% glycerinu + 5% gellan*

Fólie G6 25% PVAL, 50% Xanthan, 25% Hykol E + 15% glycerinu + 1% gellan - u této fólie došlo po smíchání směsi a ochlazení roztoku k vysrážení gellanu a byly proto dále bezpředmětné další operace.



*Obr. 36. Fólie G'6 25% PVAL, 50% Xanthan,
25% Hykol E + 15% glycerinu + 5% gellan*

Celkově lze shrnout, že přidavek gellanu k polymerní směsi neměl radikální význam, protože v polovině případů nemělo cenu fólie vůbec dosušovat a v druhé polovině případů vznikly fólie nedostačující svou kvalitou pro další měření. Ve všech případech došlo k shluknutí gellanu v podobě hrudek a nedošlo vůbec k promísení polymerních roztoků

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala přípravou fólií směsí přírodních a syntetických polymerů a zjišťováním jejich vlastností. Příprava fólií byla časově velmi náročná a výsledky nebyly v mnohých případech uplatnitelné k dalšímu použití. Avšak u více než 80 % polymerních směsí byly výsledky použitelné.

Byla zjištěna botnavost, která byla výrazně ovlivněna Xanthanem. Přídavek Xanthanu zvyšoval botnavost řádově, naopak hydrolyzát kolagenu botnavost snižoval a v koncentraci vyšší než 50% už k botnání vůbec nedocházelo a vzorky se rozpouštěli a padaly z háčků.

Z 45 poměrů polymerních směsí byla v 35 případech vytvořena kvalitní fólie. Přídavek gelanu nebylo možné rovnoměrně vmíchat do polymerní směsi protože ihned vytvořil ve směsi želatinu a s dalšími složkami se vůbec nepromíchal.

Při trhacích zkouškách bylo zjištěno že se elasticita fólie se snižující koncentrací PVAL snižuje a zvyšuje se modul pružnosti. Elasticita se snižuje více směrem ke zvyšující se koncentraci Hykolu E než ke zvyšující se koncentraci Xanthanu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kolomazník K., Mládek M., langmaier F., Janáčková D.: Experience in industrial practise of enzymatic dechromation of chrome shavings. JALCA Q, 2000, Vol. 95, No. 2, pp. 43 – 84.
- [2] Alexy P., Bakoš D., Crkoňová G., kolomazník k., Kršiak M.: Blends of polyvinilalcohol with collagen hydrolyzáte: Thermal degradation and processing properties. Marcomol. Symposia, 2001, Vol. 170, pp.41 – 49.
- [3] Tailor, MM CABEZA, LF a kol.:Proccesing of leather waste: Pilot scale studies on chrome shavings.PartI.Isolation and charakterization of protein products and separation of chrome cake.Journal of the Američan leather chenists Associati-on.1998,Vol 93,Iss,pp:61-82
- [4] Kolomazník. K .,Dvořáčková, m.,Houser, J.,Recyklace chromu a proteinu z kožedělného odpadu.Mezinárodní konference odpady 1998 ,Praha 27.-29.5.1998,s.4344.ISBN 80-85122-12-1.
- [5] Conway ,M.W.,Almond, A.W..Birscoe,J.E.,and Hartus,L.E.(1983) J.Pet. Technology.,Feb.,315-20
- [6] Menjivar J A, 1986. ACS Symp.,Ser.,213,209-26
- [7] Christensen and Smidrod.,;CHristensen et al.,1993a.In carbohydrates and carbohydrate polymers. Analysys,biotechnology, modification,antiviral,biomedical and other aplication ed.Yampani. ALT Press,Mount prospekt,pp. 166-73
- [8] http://64.233.183.104/search?q=cache:xf_1y6ksGhcJ:158.169.134.71/eur-lex/sk/dd/docs/1998/31998L0086-SK.doc+gellan&hl=cs&ct=clnk&cd=15&lr=lang_cs
- [9] Fukae R., Fujii T., Takeo M., .: Polymer journal 26.,1994, p 1381 – 1386
- [10] Marten F.L.Zvanut C.W In:Finch CA,editor. Polyvinylakcohol develop-ment.chinchester:Wiley:1992 chapters 2 and 3
- [11] Sato T.,Yamuchy J.,Okay T.,Process for producing polyvinylester and Polyvinyl alkohol having a high degrese of polymerization . EUR Patent Appl EP 250,607;1988.CA 108:205283.

- [12] Doležal V.:Plastické hmoty.Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1965
- [13] Segura T, Anderson BC, Chung PH, Webber RE, Shull KR, Shea LD: Crosslinked hyaluronic acid hydrogels: a strategy to functionalize and pattern, Biomaterials, 2005
- [14] Suzuki T., Ichihara Y., Yamada M., Tonomura K.: Agric.Biol Chem. 1973, vol 37, p 747 – 756.
- [15] Watanabe Y., Morita M., Hamada N., Tsujisaka Y., Agric.Biol Chem. 1975, vol 39 p 2447-8.
- [16] Watanabe Y., Hamada N., Morita M., Tsujisaka Y.: Arch Biochem Biophys 1976, vol 174, p 575 – 581.
- [17] Matsumura S., Toshima K.:Hydrogels and biodegradable polymers for bioapplications, Wiley, New York 1992, p 767 - 772
- [18] Hatanaka T., Kawahara T., Asahi N., Tsuji M., Biocsi Biotechnol Biochem 1995, vol. 55, p 1229 – 1231
- [19] Tokivay., Fan H., Hiraguri Y., Kurane R., Macromolecules, 2000, vol. 33, No. 5, p 1636 - 1639
- [20] Haschke H., Tomka I., Keilbach A., Monatshefte für Chemie, 1998, vol 129, p 365- 386.
- [21] Fukae R., Fujii T., Takeo M.,: Polymer journal 26.,1994, p 1381 - 1386
- [22] <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska2.pdf> doc. RNDr. Jiří Vaníček, CSc, katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec Metody termické analýzy 5
- [23] <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska2.pdf> doc. RNDr. Jiří Vaníček, CSc, katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec Metody termické analýzy 5
- [24] http://www.vscht.cz/eds/knihy/uid_es-002/hesla/glycerol.html
- [25] Julinová M., Hoffmann J., Bakoš, :Biologická rozložitelnost směsí PVA a modifikovaných přírodních polymerů. 56. Sjezd chemických společností, Ostrava, 6-9.9.2004, Chemické listy 8/2004, ISSN 0009 - 2770

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVAL	Polyvinyl-alkohol.
Hykol E	Hydrolyzát kolagenu
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
pH	Hodnota záporného logaritmu aktivity vodíkových iontů
Vac	Vinyl acetát
SR	Slovenská republika
σ	Napětí
ε	protažení
PVAc	Polyvinyl acetát

SEZNAM OBRÁZKŮ A GRAFŮ

Obr. 1. Struktura Xanthanu.....	12
Obr. 2. Struktura gellanu	13
Obr. 3. Procentuální rozpis sušin polymerů.....	28
Obr. 4. Dogatkinův přístroj.....	30
Obr. 5. Fólie ze 100 % PVAL.....	32
Obr. 6. 100% PVAL + 5% glycerinu.....	32
Obr. 7. 100% PVAL + 15% glycerinu.....	33
Obr. 8. 100% Xanthan	33
Obr. 9. 100% Xanthan + 5% glycerinu.....	34
Obr. 10. 100% Xanthan + 15% glycerinu.....	34
Obr. 11. 100% Hykol E	34
Obr. 12. 100% Hykol E + 5% glycerinu.....	35
Obr. 13. 100% Hykol E + 15% glycerinu.....	35
Obr. 14. 33,3% PVAL, 33,3% Xanthan,33,3 Hykol E	36
Obr. 15. 33,3% PVAL, 33,3% Xanthan, 33,3 Hykol E + 5% glycerinu	36
Obr. 16. 33,3% PVAL, 33,3% Xanthan, 33,3 Hykol E + 15% glycerinu	36
Obr. 17. 75% PVAL, 12,5% Xanthan, 12,5% Hykol E.....	37
Obr. 18. 75% PVAL, 12,5% Xanthan, 12,5%Hykol E + 5% glycerinu	37
Obr. 19. 75% PVAL, 12,5% Xanthan, 12,5%Hykol E + 15% glycerinu	37
Obr. 20. 12,5% PVAL, 75% Xanthan, 12,5% Hykol E.....	38
Obr. 21. 12,5% PVAL, 75% Xanthan, 12,5% Hykol E + 5% glycerinu	38
Obr. 22. 12,5% PVAL, 75% Xanthan, 12,5%Hykol E + 15% glycerinu	38
Obr. 23. 12,5% PVAL, 12,5% Xanthan, 75% Hykol E.....	39
Obr. 24 12,5% PVAL, 12,5% Xanthan, 75% Hykol E + 5% glycerinu	39
Obr. 25 12,5% PVAL, 12,5% Xanthan, 75% Hykol E + 15% glycerinu	39
Obr. 26. Použitelné fólie	40
Obr. 27. Rozložení bobtnavosti a rozpustnosti.....	50
Obr. 28. Znázornění použitelných fólií.....	51
Obr. 29. Hodnoty modulu E.....	59
Obr. 30. Fólie G'1:100% Hykol E +15%glycerin + 5%gellan.....	60
Obr. 31. Fólie G3: 100% Xanthan + 15%glycerin + 1% gellan.....	61

Obr. 32. Fólie G'3: 100% Xanthan + 15% glycerin + 5% gellan.....	61
Obr. 33. Fólie G'4 25% PVAL, 25% Xanthan, 50% Hykol E + 15% glycerinu + 5% gellan.....	62
Obr. 34. Fólie G5 50% PVAL, 25% Xanthan, 25% Hykol E + 15% glycerinu + 1% gellan.....	62
Obr. 35. Fólie G'5 50% PVAL, 25% Xanthan, Hykol E + 15% glycerinu + 5% gellan.....	62
25% Hykol E + 15% glycerinu + 5% gellan.....	62
Obr. 36. Fólie G'6 25% PVAL, 50% Xanthan, 25% Hykol E + 15% glycerinu + 5% gellan.....	63
Graf 1. Závislost koncentrace Hykolu E.....	43
Graf 2. Závislost bobtnání na přídavku xanthanu.....	45
Graf 3. Závislost bobtnání na přídavku glycerinu	46
Graf 4. Závislost potnění fólie A na přídavku glycerinu	47
Graf 5. Závislost bobtnání fólie B na přídavku glycerinu	48
Graf 6. Závislost bobtnání fólie C na přídavku glycerinu	49
Graf 7. Testování fólie 100% PVAL + 15% glycerinu	52
Graf 8. Testování fólie 100% Xanthan + 15% glycerinu	53
Graf 9. Testování fólie 50% PVAL 50% Xanthan + 15% glycerinu.....	54
Graf 10. Testování fólie 50% PVAL 50% Hykol E + 15% glycerinu.....	55
Graf 11. Testování fólie 75% PVAL 12,5% Xanthan, 12,5% Hykol E + 15% glycerinu.....	56
Graf 12. Testování fólie 12,5% PVAL 12,5% Xanthan, 75% Hykol E + 15% glycerinu.....	57
Graf 13. Testování fólie 50% PVAL 25% Xanthan, 25% Hykol E + 15% glycerinu.....	58
Graf 14. Závislost modulu E na koncentraci PVAL/Xanthan	59
Graf 15. Závislost modulu E na koncentraci PVAL/Hykol E	60

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Časová závislost upadnutí	41
Tab. 2. Závislost botnění xanthanu na přídavku glycerinu.....	44
Tab. 3. Závislost botnění PVAL na přídavku	45
glycerinu	45
Tab. 4. Závislost botnění fólie A na přídavku glycerinu	46
Tab. 5. Závislost botnění fólie B na přídavku glycerinu	47
Tab.5. Závislost botnění fólie C na přídavku glycerinu	48
Tab. 6. Testování fólie 100% PVAL + 15% glycerinu.....	52
Tab.7. Testování fólie 100% Xanthan + 15% glycerinu	53
Tab. 8. Testování fólie 50% PVAL 50% Xanthan + 15% glycerinu.....	54
Tab. 9. Testování fólie 50% PVAL 50% Hykol E + 15% glycerinu.....	55
Tab. 10. Testování fólie 75% PVAL 12,5% Xanthan, 12,5% Hykol E + 15% glycerinu.....	56
Tab. 11. Testování fólie 12,5% PVAL 12,5% Xanthan, 75% Hykol E + 15% glycerinu.....	57
Tab. 12. Testování fólie 50% PVAL 25% Xanthan, 25% Hykol E + 15% glycerinu.....	58