



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV TECHNOLOGICKÝCH PODMÍNEK A SLOŽENÍ
POLYHYDROXYBUTYRÁTOVÝCH MATERIÁLŮ NA
KRYSTALINITU**

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL CONDITIONS AND POLYHYDROXYBUTYRATE MATERIALS
COMPOSITION ON CRYSTALLINITY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Olšan

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. František Kučera, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP0927/2015
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Jakub Olšan**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Vliv technologických podmínek a složení polyhydroxybutyrátových materiálů na krystalinitu

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše - vliv technologických podmínek, nukleačních činidel a procesních přísad na průběh krystalizace polyhydroxybutyrátových polymerů.

Experimentální část - příprava vzorků pro pozorování krystalinity, stanovení krystalinity, příp. pozorování sférolitů.

Shrnutí výsledků a závěr.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jakub Olšan
student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se v teoretické části zabývá zdrojem a výrobou PHB, srovnáním fyzikálních a chemických vlastností s jinými polymery a zmiňuje použití aditiv v PHB a jejich význam a vliv na konečné vlastnosti polymeru. Praktická část se zabývá vlivem zpracovatelských podmínek na degradaci PHB, vlivem nukleačních činidel na krystalinitu a schopnost krystalizace připravených směsí. Degradace PHB byla sledována pomocí MFI a stupně zežloutnutí vůči standardu, neúspěšně pomocí FTIR analýzy. Krystalinita a krystalizace materiálu byla zkoumána DSC měřením a na optickém mikroskopu s vyhřívaným stolkem. Ze získaných výsledků byly zpracovány grafy závislosti rychlosti růstu sférolitů a posouzena vhodnost použití jednotlivých nukleačních činidel pro nukleaci PHB. Jako nejvhodnější z použitých nukleantů se jeví nitrid boritý díky tomu, že při jeho krystalizaci vznikalo větší množství malých sférolitů.

ABSTRACT

Diploma thesis is summarizing sources and technology of PHB and its physical and chemical properties compared to other polymers. Thesis mentions usage and function of certain additives in PHB matrix and their impact on the final product. Practical part of the thesis is concerned with technological parameters and degradation of the PHB during extrusion. The thesis also observes behaviour of nucleating agents on crystallinity and crystallization properties of prepared compounds. Degradation was analyzed by MFI and colour difference against standard material, FTIR was not successfully used for the purpose of degradation. Crystallinity and crystallization behaviour was analysed by DSC and optical microscopy with heated operating table. Graphs were created from results of analysis and suitable usage of each nucleating agent was considered. Boron nitride was selected as the most suitable nucleating agent due to creating higher amount of smaller spherulites.

KLÍČOVÁ SLOVA

Zpracování poly(3-hydroxybutyrátu), krystalinita PHB, krystalizace PHB, nukleační činidla pro PHB

KEYWORDS

Processing of poly(3-hydroxybutyrate), crystallinity of PHB, crystallization of PHB, nucleating agents for PHB

OLŠAN, J. *Vliv technologických podmínek a složení polyhydroxybutyrátových materiálů na krystalinitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 59 s. Vedoucí diplomové práce: Mgr. František Kučera, Ph.D.

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 jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. za věnovaný čas, trpělivost a poskytnuté informace. Dále bych rád poděkoval kolegům z Polymer Institute Brno, kteří mi pomohli při měření a analýzách a Mgr. Petře Zbořilové, Ph.D. za korekturu, pomoc a vstřícnost při vypracovávání této práce.

OBSAH

ABSTRAKT	3
ABSTRACT	3
KLÍČOVÁ SLOVA	3
KEYWORDS	3
OBSAH	5
1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Polyhydroxybutyrát	8
2.1.1 Výroba a syntéza PHB.....	8
2.1.1.1 Produkce PHB mikroorganismy	10
2.1.1.2 Produkce PHB transgenními rostlinami.....	10
2.1.2 Fyzikální vlastnosti PHB	11
2.1.2.1 Mísitelnost s dalšími polymery (polymerní směsi).....	12
2.1.3 Chemické vlastnosti PHB	12
2.1.3.1 Biodegradabilita PHB.....	13
2.1.4 Modifikace a zlepšování aplikačních vlastností PHB	14
2.1.5 Aditiva PHB	14
2.1.5.1 Stabilizátory a extendéry PHB.....	15
2.1.5.2 Nukleační činidla	16
2.1.5.3 Mazadla (vnitřní i vnější).....	17
2.1.6 Aplikace PHB	18
2.2 Zpracování PHB	18
3 CÍL PRÁCE	19
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
4.1 Použité materiály a chemikálie	20
4.1.1 Polyhydroxybutyrát	20
4.1.1.1 Biomer 309E.....	20
4.1.1.2 Biomer – prášek	20
4.1.2 Stabilizer 7000.....	20
4.1.3 Irgafos 126.....	20
4.1.4 Saccharin	20
4.1.5 Nitrid boritý	20
4.1.6 Hyperform HPN-68L.....	21
4.1.7 Millad NX 8000.....	21
4.1.8 ADK STAB NA-11	21
4.1.9 ADK STAB NA-21	21
4.1.10 NJ Star NU100.....	21
4.1.11 Kyselina kyanurová	22
4.1.12 Nanohalloysit.....	22
4.1.13 Luzenac A3.....	22
4.2 Použité přístroje a software	22
4.3 Použité metody přípravy a charakterizace vzorků.....	22
4.3.1 Podmínky přípravy vzorků pro testování vlivu teploty	22
4.3.2 Podmínky přípravy vzorků pro testování vlivu otáček.....	23

4.3.3	Podmínky přípravy vzorků pro testování vlivu nukleantů 1	23
4.3.4	Podmínky přípravy vzorků pro testování vlivu nukleantů 2	23
4.3.5	Měření indexu toku taveniny (MFI)	23
4.3.6	Izotermická krystalizace sledovaná pomocí polarizačního optického mikroskopu.....	23
4.3.7	Zkoumání degradace PHB pomocí infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	24
4.3.8	Zkoumání krystalinity pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) ..	24
4.3.9	Sledování zežloutnutí vzorků na přístroji DataColor 9500	24
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	25
5.1	Vliv teplotních režimů na MFI	25
5.1.1	FTIR analýza degradace materiálu po kompaundaci.....	26
5.1.2	Vliv zpracovatelských podmínek na barevnou odchylku (dE) vzorků.....	27
5.2	Vliv nukleačních činidel na krystalizaci a krystalinitu PHB	28
5.2.1	Vliv nukleačních činidel při podmínkách zpracování 1	28
5.2.2	Vliv nukleačních činidel při podmínkách zpracování 2	30
5.3	Změna krystalického podílu při kondicionaci vzorků s druhou sadou nukleantů ...	31
5.4	Vliv kondicionace na teploty a entalpie tání a krystalizace.....	33
5.4.1	Nukleace Luzenacem A3	33
5.4.2	Nukleace ADK STAB NA-11	35
5.4.3	Nukleace ADK STAB NA-21	36
5.4.4	Nukleace NJ Star NU100	38
5.4.5	Nukleace kyselinou kyanurovou	39
5.4.6	Nukleace pomocí nanohalloysitu.....	41
5.4.7	Nukleace nitridem boritým.....	42
5.4.8	Referenčního vzorek bez přídavku NČ	44
5.5	Vliv nukleantů na růst a velikost sférolitů.....	46
6	ZÁVĚR	54
7	POUŽITÁ LITERATURA.....	55
8	POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY	59

1 ÚVOD

V dnešní době se setkáváme se spoustou výrobků z polymerů, které během více než půl století postupně nahrazovaly jiné typy materiálů jako kov, keramika či dřevo v různých aplikacích. Důvodem tohoto nahrazování byla hlavně často jednoduchá technologie a zpracování výrobků z polymerů, což vedlo ke snížení cen těchto výrobků. Bohužel, polymery mají i stinnou stránku, která nás trápí současně od doby, kdy po dosloužení byly vyhazovány. Jde o jejich špatnou degradovatelnost a recyklaci. Problémem je také, že spousta monomerů pro syntézu polymerů je vyrobená z ropy, jejíž zdroje se stále zužují a během pár desítek let dojde k jejímu vyčerpání.

V poslední době roste snaha zajistit a začít používat polymery, které lze řízeně odbourat či biodegradovat, problémem je, že mohou již částečně degradovat i ve zpracovatelském zařízení. Proto se hledá řešení v lepších stabilizačních systémech, aditivech či nukleačních činidlech. Aditiva by upravila strukturu biopolymerů a vedla tak ke zlepšení jejich zpracovatelnosti a zlepšení i mnoha jiných vlastností, jako stabilnější teplota tání T_m , zlepšení krystalinity a krystalizace [3]. Vlastnosti biopolymeru lze zlepšit změnou technologie výrobního procesu a získat tak kvalitnější materiál [1].

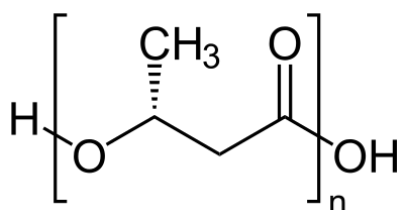
Polyhydroxyalkanoáty, zkracovány často jako PHA, jsou polyestery, tudíž obsahují esterovou vazbu. Do této skupiny patří i polyhydroxybutyrát, zkr. PHB, který je předmětem studia této práce. V současné chvíli se pracuje na zpracování polymeru do formy fólie, kde by mohl časem nahradit polyolefinické materiály jako jsou polyethylen a polypropylen, které se teď používají velice často jako obalové materiály [1].

Práce se zabývá literární rešerší současného stavu v oblasti PHB a jeho aditiv, studiem vlivu teplot a doby pobytu PHB ve zpracovatelském zařízení na degradaci materiálu a vlivem nukleačních činidel na krystalinitu a krystalizaci PHB. Vyjmenované vlastnosti jsou zkoumány pomocí měření MFI, barevné odchylky pomocí spektrofotometru, FTIR a DSC analýzou a měřením izotermické krystalizace pomocí optického mikroskopu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polyhydroxybutyrát

Polyhydroxybutyrát (PHB), plným a správným názvem poly(3-hydroxybutyrát), patří mezi polyestery (konkrétně jde o polyester β -hydroxybutanové kyseliny), kde je karboxylová skupina jednoho monomeru navázána na hydroxylovou skupinu monomeru druhého. Obecný vzorec lze vidět na obr 1.



Obrázek 1: Struktura PHB [6]

První zmínky o PHB byly publikovány roku 1926 Mauricem Lemionem, který zjistil, že je PHB tvořen bakterií *Bacillus megaterium* jako zásobní látka při stresových podmínkách. Během takových podmínek je k dispozici nadbytek zdrojů uhlíku a nedostatek fosforu a dusíku, tudíž dochází k syntéze PHB mikroorganismy [5].

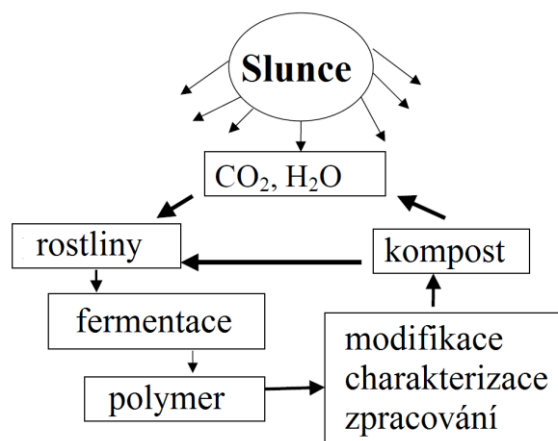
PHB patří mezi biodegradovatelné, biokompatibilní, semikrystalické a termoplastické polymery. Biodegradovatelný znamená, že je možné jej degradovat až na oxid uhličitý, vodu, metan, biomasu a anorganické sloučeniny. Během procesu ale dochází ke ztrátě mechanických a fyzikálních vlastností. Biokompatibilní znamená, že je schopen kompatibility (slučitelnosti) s použitím jako biomateriál, jelikož jej lze používat na přípravu implantátů či pomocných struktur pro lepší hojení popř. tkáňové inženýrství. Je semikrystalický termoplast a obsahuje část krystalickou a část amorfni [1, 5, 6].

Aktuálně má PHB spíše špatné mechanické vlastnosti spočívající v křehnutí při neřízené krystalizaci. PHB má podobné bariérové vlastnosti jako PVC nebo PET, což lze využít v obalovém průmyslu [34].

2.1.1 Výroba a syntéza PHB

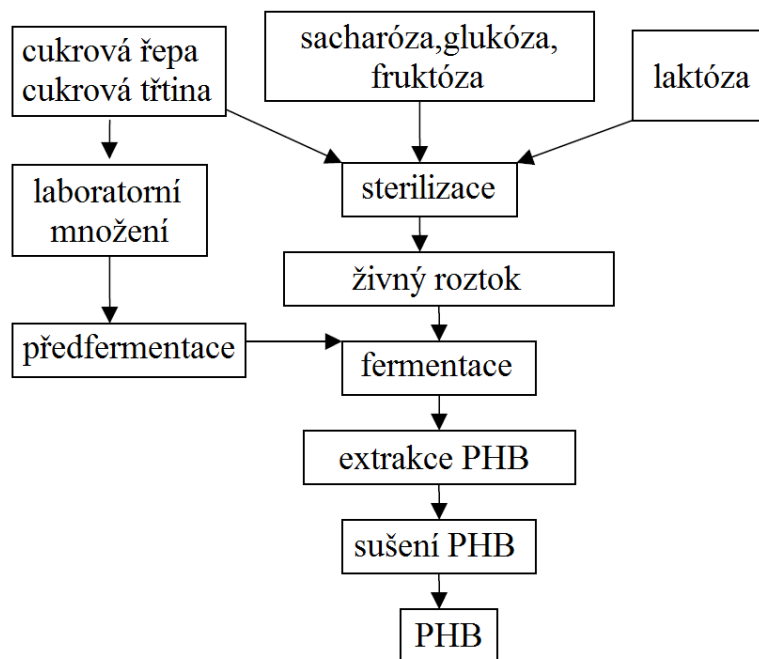
Jsou dva způsoby, jak lze získat PHB. Prvním je fermentace bakterií. Tento postup je výhodný v tom, že probíhá při teplotě okolo 30 °C a atmosférickém tlaku, nevzniká žádný toxický odpad. Spotřeba energie je při syntéze PHB vyšší, bakterie je třeba kultivovat ve vodě a rozmnožit před samotným procesem. Výtěžek je nízký a celý proces je poměrně drahý [14].

Druhým způsobem je možnost vyrábět PHB pomocí transgenních rostlin, kde není třeba externího zdroje energie. Tento způsob je ekonomicky vhodnější, protože lze získat vyšší výtěžnost produktu [5]. I přesto takto připravený materiál nemůže svou cenou konkurovat běžným komerčně dostupným plastům (zvláště polyolefinům), jejichž cena bývá několikanásobně nižší než u polymerů založených na PHB. Koloběh života PHB lze nalézt na obr. 2 [1].



Obrázek 2: Koloběh života PHB, slunce dodává energii rostlinám, které tvoří z CO_2 a H_2O zásobní látky (sacharidy), z kterých lze fermentací získat PHB. Polymer je dále zpracován a doslouží, je po čase rozložen na CO_2 a H_2O , které jsou znovu využitelné rostlinami při fotosyntéze [34].

Izolaci PHB lze poté provést dvěma způsoby. Jedním je extrakční metoda, která nejdříve mechanickými silami rozbije buněčné stěny. Následně je polymer rozpuštěn v chloroformu, případně methylchloridu, 1,2-dichlorethanu nebo pyridinu. Zbytky buněk v roztoku se poté oddělují filtrací roztoku nebo jeho centrifugací. Další metodou je enzymatická metoda, kde dochází při teplotě $37\text{ }^\circ\text{C}$ ke zničení buněčné stěny a uvolnění PHB. Metoda extrakční se používá pro produkci pomocí mikroorganismů, enzymatická je používána pro produkci pomocí transgenních rostlin. Schéma dílčích kroků syntézy PHB je uvedeno na obr. 3 [34].



Obrázek 3: Jednoduché schéma syntézy PHB. Zdrojem sacharidů je řepa nebo třtina. Ze zdroje je pomocí laboratorně namnožených bakterií, za přídavku dalších sacharidů v živném roztoku, fermentací syntetizován PHB. Následně je PHB extrahován, vysušen a připraven ke zpracování. [34]

2.1.1.1 Produkce PHB mikroorganismy

K surovinám, které lze použít jako zdroj uhlíku pro syntézu PHB, jsou např. sacharóza, škrob, triglyceridy mastných kyselin, celulóza. Dále je možné použít vedlejší produkty jako kukuřičný výluh, rýžové otruby, glycerin, syrovátku nebo melasu, možnými zdroji jsou i odpadní látky jako palmitový olej, příp. aktivované odpadní kaly [1, 11]. Fakulta chemická, konkrétně tým prof. Márové, má patentovanou technologii syntézy PHB z použitých potravinářských olejů [43].

Nejčastějšími organismy, které jsou používány pro syntézu PHB, jsou bakterie *Alcaligenes latus* a geneticky upravená *Escherichia coli* pomocí genů bakterie *Ralstonia eutropha*. Bakterie syntetizují PHB jako zásobní látku, která z nich může být izolována [7, 11].

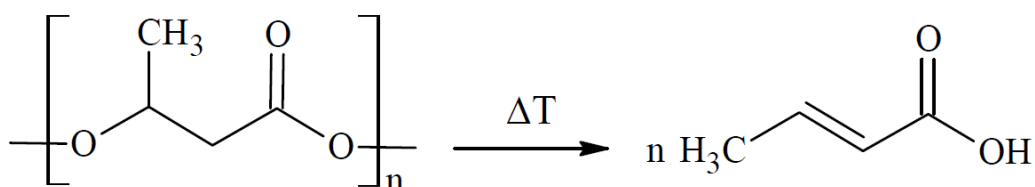
2.1.1.2 Produkce PHB transgenními rostlinami

PHB lze v rostlinách produkovat tak, že se částečně změní jejich genetický kód pomocí genetického inženýrství. Rostliny obsahují v buněčné cytoplazmě prekurzor pro tvorbu PHB. Po přidání genů z bakterií, které tvoří enzymy pro syntézu PHB, lze syntetizovat PHB z modifikovaných rostlin [7, 15].

Rostliny, které lze modifikovat, jsou například len, bramborový lilek, cukrová řepa, bavlník, tabák, kukuřice, sója, rýže, cukrová třtina a jiné. Pokud by v budoucnosti byl PHB vyráběn transgenními rostlinami, bylo by možné jej vyrábět v objemu milionů tun oproti dnešním tisícům pomocí fermentace bakteriemi. V takovém případě by již byl PHB schopen konkurovat výrobě polyolefinů a polymerům na bázi ropy [16, 17].

2.1.2 Fyzikální vlastnosti PHB

PHB je semikrystalický polymer s vysokým stupněm krystalinity (55–80 %). Vysoký stupeň krystalinity má za následek pevnost, ale i křehkost materiálu. Teplota tání PHB se nachází mezi 173 a 180 °C, při teplotách okolo 200 °C se rozkládá na nenasycenou kyselinu krotonovou (obr. 4). Blížkost T_m a teploty rozkladu vede k velmi úzkému zpracovatelskému oknu, a tak je problém PHB dobře zpracovat, aby nedošlo k jeho degradaci již ve zpracovatelském zařízení. Teplota skelného přechodu PHB je mezi 4 a 9 °C [7, 8, 10].



Obrázek 4: Termický rozklad PHB na kyselinu krotonovou

Mechanické vlastnosti PHB jsou následující – Youngův modul pružnosti (tah) je 3,5 GPa; pevnost (tah) je 40 MPa a tažnost je okolo 3–5 %. Pro porovnání s komerčními polymery je níže uvedena tab. 1 [34].

Tabulka 1: Srovnání mechanických vlastností PHB s komerčně vyráběnými polymery [34]

	E_t [GPa]	σ [MPa]	ε [%]	T_m [°C]	T_g [°C]
PHB	3,5	40,0	5	179	4
PP	1,7	34,5	400	170	45
PET	2,2	56,0	300	262	70
PS	3,1	50,0	–	110	21
PE–LD	0,2	10,0	620	130	–30

PHB má nejvyšší Youngův modul pružnosti, hodnota napětí na mezi pevnosti je menší a maximální prodloužení je nejnižší ze všech uvedených polymerů. Hustota krystalické části PHB polymeru je 1,25 g/cm³; amorfni část má hustotu 1,18 g/cm³ [7]. Jedná se o polymer, který se v tavenině lepí na kovy [34].

2.1.2.1 *Mísitelnost s dalšími polymery (polymerní směsi)*

PHB lze mísit i s jinými polymery, nejčastěji používaným je polyhydroxyvalerát (PHV) a kyselina polymléčná či polylaktid (PLA), případně polykaprolakton (PCL).

Lze najít i jiné směsi PHB s: poly(ethylenoxidem) – PEO, poly(vinylidenfluoridem) – PVDF, poly(vinylacetátem) – PVAC, poly(epichlorhydrinem), poly(methylmeth-akrylátem) – PMMA, poly(vinylfenolem) či poly(vinyliden chlorid-co-akrylonitrilem). Částečně jej lze mísit například s ethylen-propylenovým kaučukem – EPR, ethylen-vinylacetátovým kopolymerem – EVA, polyvinylalkoholem – PVAL, polylaktidem – PLA, polyhydroxyvalerátem – PHV nebo polykaprolaktonem – PCL [1, 34].

PHB není mísitelné s komerčně dostupnými polymery jako jsou: polyvinylchlorid – PVC, polyakrylonitril – PAN, akrylonitril-butadien-styren – ABS, polystyren – PS, styren akrylonitril – SAN či polyetylen – PE a polypropylen – PE [34].

Směsi s PHB se často připravují z roztoku, aby nedocházelo k termické degradaci PHB při termickém zpracování, jelikož zpracovatelské okno PHB je velice úzké [1, 32].

Směs s PCL se snažili připravit M. C. M. Antunes a M. I. Felisberti [30]. PCL a PHB jsou nemísitelné polymery dle tvrzení článku. PHB tvoří matrici a PCL je v matrici přítomen ve formě malých inkluzí. PHB obsahoval od 0 do 30 % PCL, který byl zamíchán do PHB v laboratorním hnětači (objem komory 50 ml). Teplota komory byla 200 °C, směs byla míchána 5 minut při 80 ot./min a připravené směsi byly analyzovány pomocí:

DSC – ohřev z 30 °C na 200 °C, izotermální výdrž 2 minuty, chlazení na 40 °C, izotermální výdrž 2 minuty a ohřev na 200 °C. Chlazení a ohřev probíhaly rychlostí 10 °C/min.

DMA – ohřev z –100 °C na 200 °C při frekvenci 1 Hz, amplitudě 0,01 % a rychlosti ohřevu 2 °C/min.

SEM – vzorek z hnětáku byl zlomen v tekutém dusíku, pokryt uhlíkem a pozorován SEM.

Během zpracování vzorků byl měřen krouticí moment a bylo zjištěno, že PCL má při zpracování vyšší kroutivý moment než PHB i přes to, že má nižší distribuci molekulových hmotností. Tzn., že je jeho viskozita vyšší. Při DSC analýze bylo zjištěno, že směsi do 15 % PCL ve směsi neobsahovaly krystalizační píky při ohřevu, pouze dva píky tání jednotlivých polymerů. Směsi, které obsahovaly 20 a 30 % PCL vykazovaly píky tři, a to jeden pro studenou krystalizaci obou polymerů a následně dva pro tání obou polymerů. Zároveň ve směsích dochází k posunu teploty tání PCL k nižším teplotám v přítomnosti PHB. Vzhledem k odděleným píkům krystalizace lze říci, že tyto polymery jsou nemísitelné dle nastavených kritérií autorů [30].

2.1.3 **Chemické vlastnosti PHB**

Odolnost PHB vůči rozpouštědlům je nižší než u polyolefinů, je rozpustný v halogenovaných uhlovodících – chlormethan; chloroform; trichlorethylen; 1,2-dichlorethan; 1,1,2,2-tetrachlorethan; 2,2,2-trifluorethylen. Dalšími rozpouštědly jsou dimethylformamid, ledová kyselina octová, ethylester kyseliny acetové. PHB je nerozpustný ve vodě, metanolu, ethanolu, tetrachlormethanu či ethylesteru kyseliny octové, je odolný vůči tukům a olejům [9].

PHB syntetizovaný bakteriemi má molární hmotnost mezi 10^4 – 10^6 Da, index polydisperzity se pohybuje mezi 2–3.

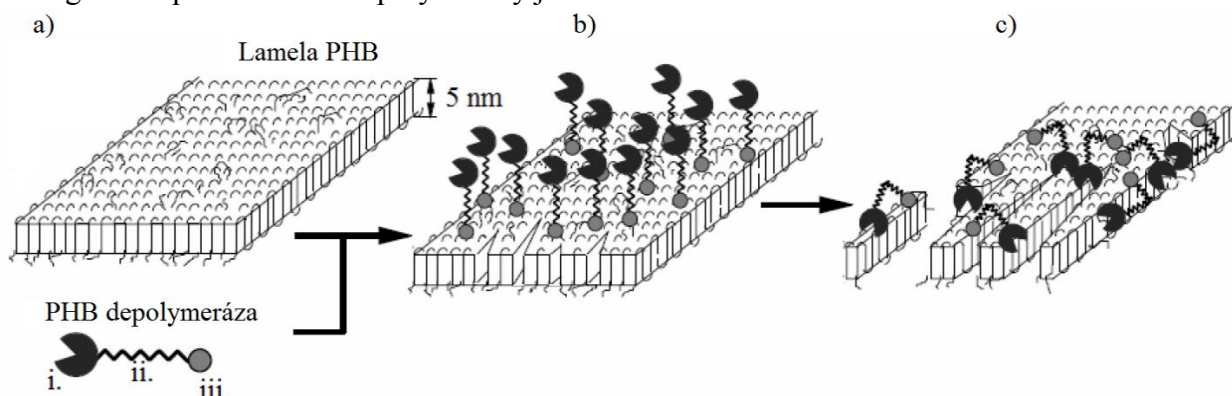
2.1.3.1 Biodegradabilita PHB

Rychlost biodegradace PHB závisí hlavně na vlastnostech prostředí, ve kterém je materiál degradován, na fyzikálních a chemických vlastnostech. Mezi nejdůležitější parametry ovlivňující degradaci PHB patří: teplota, pH, přítomnost kyslíku či vody, živin, aktivita a různorodost mikroorganismů nacházejících se v degradačním prostředí. Vlastnostmi materiálu ovlivňující jeho rychlost rozkladu jsou jeho molární hmotnost, stereoregularita (se kterou souvisí krystalinita), složení monomeru, zpracování materiálu, aditivace a specifický povrch [1, 8].

Při degradaci v aerobních podmínkách dochází k rozkladu na vodu a oxid uhličitý. Při anaerobních podmínkách, pomocí bakterií nacházejících se v půdě, sladké, slané nebo odpadní vodě, dochází k rozkladu PHB na methan [11].

K biodegradaci dochází pomocí enzymů, které štěpí makromolekulu na oligomery a dochází k postupné degradaci až na monomer. Produkty degradace jsou rozpustné ve vodě. Enzymy schopné rozkladu PHB se nazývají intracelulární a extracelulární depolymeráza. Intracelulární depolymeráza rozkládá PHB uvnitř organismu, ale je schopna rozložit pouze amorfni část makromolekul. Extracelulární depolymeráza může rozložit pouze krystalickou část [12].

Depolymerace, která probíhá pomocí enzymů, je reakcí heterogenní a skládá se ze dvou fází. Nejprve dochází k adsorpci enzymu na povrch makromolekuly PHB, poté dochází k hydrolyze řetězce [11]. PHB fólie o tloušťce 1 mm by byla rozložena v odpadní vodě za asi 6 týdnů, v půdě za asi 75 týdnů a ve slané vodě (mořské) za přibližně 350 týdnů [13]. Schéma biodegradace pomocí PHB depolymerázy je na obr. 5.



Obrázek 5: Schéma depolymerace PHB pomocí PHB depolymerázy: a) zobrazení lamely a PHB depolymerázy (i. – katalytická doména, ii. – spojovací část, iii. – vazací doména); c) hydrolyza a postupná depolymerace a rozplétání lamely na řetězce s nižší molekulovou hmotností [13].

2.1.4 Modifikace a zlepšování aplikačních vlastností PHB

PHB je třeba upravovat přidavkem aditiv případně jiných polymerů. Důvodem jsou nepříliš dobré mechanické vlastnosti PHB, které lze modifikovat přidavkem jiných polymerů, abychom vytvořili směs, případně změnou či přiroubováním části jiné sloučeniny na řetězec polymeru. V současné době jsou velmi často používány kopolymery PHB a PHV.

Zvyšující se obsah PHV v polymerní směsi snižuje teplotu tání směsi. Tímto přidavkem lze částečně snížit teploty zpracování, čímž lze zabránit degradaci materiálu ve zpracovatelském zařízení. Bohužel s přidavkem PHV do směsi dochází k poklesu Youngova modulu pružnosti a pevnosti v tahu materiálu. Zvyšuje se prodloužení při přetržení, neboli tažnost, materiál se stává houževnatějším. PHV působí jako plastifikátor PHB [1, 7].

Struktura a vlastnosti random kopolymerů PHB a PHV mívají stupeň krystalinity okolo 50–70 % , což je velmi podobné homopolymeru PHB [20]. Dalšími možnými komonomery jsou 3-hydroxyhexanoát, 3-hydroxypropionát popř. 4-hydroxybutyrát, které mají podobný účinek jako 3-hydroxyvalerát. U kopolymerů dochází ke zlepšení hlavně mechanických vlastností, jelikož materiál přestává být křehkým a stává se houževnatějším (snížení Youngova modulu pružnosti a zvýšení tažnosti) [21, 22].

PHB jako polymer trpí jedním vážným problémem, a tím je sekundární krystalizace. Materiál, který je po tepelném procesu chlazen, krystalizuje a později dále dokrystalizuje část amorfni fáze. Dochází k přeskupování lamel v polymeru, čímž dochází k problémům při zpracování nebo k problémům na výrobcích, které mohou vykazovat horší mechanické vlastnosti. Polymer je pak mnohem křehčí z důvodu smrštění, které je způsobeno právě dokrystalizací. Dokrystalizaci lze ovlivnit buďto řízeným chlazením, případně vhodnými nukleačními činidly [18, 19].

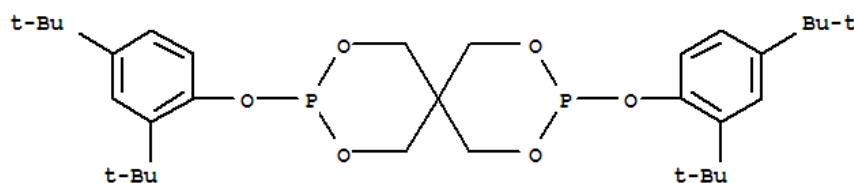
2.1.5 Aditiva PHB

Mezi aditiva polymerů patří mnoho látek, které mají vliv na výsledné vlastnosti či trvanlivost výrobku nebo materiálu. Jedněmi ze základních aditiv omezujících degradaci materiálu jsou stabilizátory. Dalšími aditivy jsou látky dodávající materiálu přidané vlastnosti např. pigmenty (úprava barvy přírodní na požadovanou, většinou ve formě koncentrátu nebo masterbatchí), plniva (pro zlevnění výrobku, často je plnivo levnější než matrice polymeru), kluzná či antistatická činidla, mazadla, plastifikátory či nukleační činidla [23]. Zlepšení vlastností PHB je možné pomocí stabilizátorů, plastifikátorů či mazadel. Dále je vhodné zabránit sekundární krystalizaci, kdy se tvoří nové lamely v amorfni fázi pomocí nukleačních činidel a teplotního režimu chlazení během výroby [34].

2.1.5.1 Stabilizátory a extendéry PHB

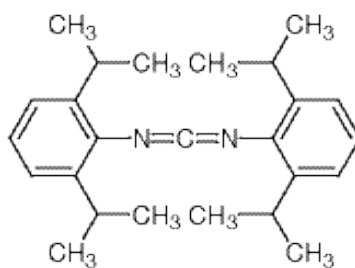
Stabilizátory jsou sloučeniny hlavně organické. Mají schopnost svým chemickým a fyzikálním chováním zpomalovat degradaci a stárnutí polymeru. Dále se snaží zachovat vlastnosti polymeru tím, že jeho reakční mechanismy zasahují do reakcí samotného polymeru s okolím. Polymer při vystavení vzduchu, světlu, teplu či jiným zdrojům energie postupně čerpá energii z těchto zdrojů a degraduje. Reakce stabilizátorů s meziproducty degradace je zpravidla rychlejší, čímž chrání polymer vznikem inaktivních produktů, které by se další reakcí mohly štěpit. Pokud polymer není dostatečně stabilizován, dochází dříve k jeho změně barvy, povrchu a hlavně mechanických vlastností. Radikálové stabilizátory, které se v dnešní době používají, jsou nejčastěji fenolického a fosfitového typu nebo stíněné aminy, neboli HALS (hindered amine light stabilizers) [23].

Pro PHB je třeba hlavně zpracovatelská stabilita, tudíž se jí týkají hlavně fenolické nebo fosfitové stabilizátory či jejich kombinace. Mezi vhodné stabilizátory PHB jsou např. bis(2,4-di-*tert*-butylfenyl)pentaerythritol difosfit, struktura na obr. 6. Jedná se o fenolfosfitový stabilizátor, komerčně známý pod názvem Irgafos 126.



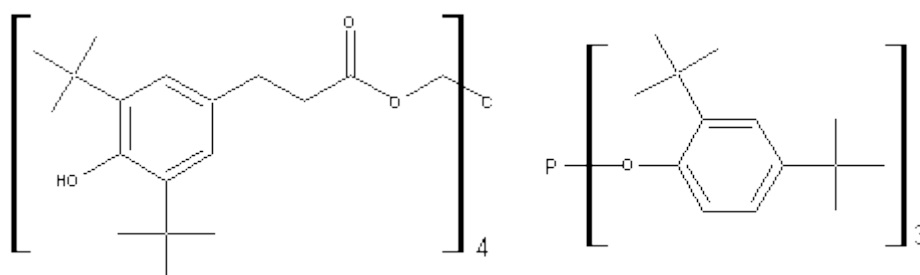
Obrázek 6: Struktura bis(2,4-di-*tert*-butylfenyl)pentaerythritol difosfitu [24]

Dalším vhodným stabilizátorem je bis(2,6-diisopropylfenyl)karbodiimid, komerčně známý pod jménem Stabilizer 7000, který zabraňuje snižování M_w PHB způsobené hydrolyzou polymeru, struktura je na obr. 7.



Obrázek 7: Struktura bis(2,6-diisopropylfenyl)karbodiimidu [25]

Lze použít ještě kombinaci tris(2,4-di-*tert*-butylfenyl)fosfitu s pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyfenyl)propionátem] v poměru 1:1–1:4. Známé jsou pod komerčními názvy Irganox B, Hostanox M či Anox B. Struktura obou stabilizátorů je na obr. 8.



Obrázek 8: Struktura tris(2,4-diterc-butylfenyl)fosfitu (vlevo) a pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-diterc-butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu]

2.1.5.2 Nukleační činidla

Problémů, proč má PHB horší mechanické vlastnosti, je hned několik. Podléhá při pokojové teplotě sekundární krystalizaci za vzniku nových lamel na úkor amorfní fáze. Následkem je mírné snížení objemu a vznik mikrotrhlin. Dalším problémem je nízká nukleační hustota, což znamená, že ke krystalizaci z taveniny dochází z malého množství zárodků. Tím vzniknou velké sférolity s velkými hranicemi zrn a prasklinkami, což má negativní vliv na mechanické vlastnosti. Nevýhodou je rovněž, že teplota skelného přechodu PHB se nachází okolo nuly a PHB se pod T_g stává křehčím z důvodu „zamrznutí“ určitých segmentů. [34].

Nukleační činidla (NČ) slouží jako heterogenní částice, na kterých dochází přednostně ke krystalizaci. Energie, kterou je třeba dodat ke vzniku nového povrchu je menší než v homogenní tavenině, bez heteročástic. NČ napomáhají heterogenní krystalizaci. PHB nukleanty se nacházejí v pevné fázi, přestože polymer se ještě nachází v tavenině. Nukleační činidla lze rozdělit na částicové a rozpustné (častěji spíše polymerní) [27, 37].

Pro částicové nukleanty hraje roli jejich velikost a distribuce částic a rozdíl polarit mezi maticí a částicemi nukleantu. Rozměrově lze částice NČ ještě dále dělit na jednodimenzionální, což jsou vlákna a jehličky. Dále dvoudimenzionální jsou vločky nebo destičky a mezi třidimenzionální patří kuličky či řetízky [28, 29]. Mezi často používané částicové nukleanty PHB patří např. sacharin, nitrid boritý nebo mastek, deriváty sorbitolu (pokud mají T_m vyšší než daný materiál), ftalimid nebo lignin [1, 34, 36, 37].

Rozpustné či polymerní nukleanty po zahřátí matrice a jejím tání mohou tát, nebo setrvat v pevné fázi a dispergují se v ní. Při chlazení taveniny dochází nejdříve ke krystalizaci nukleačního činidla, jelikož jeho teplota tání je vyšší než teplota tání matrice. V případě, že nukleant netaje, k tomuto ději nedochází. Na vzniklých částicích NČ může probíhat heterogenní nukleace. Mezi nukleační činidla tohoto typu mohou patřit jiné polymery, kdy dochází ke vzniku inkluzí jiného polymeru v matici PHB a na inkluzích dochází k nukleaci [28, 29].

Nukleanty se mohou stát i nechtěné částice jako prach či nečistoty, případně i organické pigmenty nebo plnivo. Vzhledem k tomuto jevu je třeba zjistit vliv podle aplikace přidávaných plniv či pigmentů na krystalinitu PHB [29, 35].

NČ se přidávají v množství desetin hmotnostních procent.

Problematikou nukleačních činidel se zabýval Z. Sedláček [42], který zkoumal krystalickou strukturu PHB s přidavkem nitridu boritého, sacharinu, hydroxyapatitu, Tegmeru a různými druhy mastku. Krystalickou strukturu sledoval pomocí DSC, EDX a optické polarizační mikroskopie. Bylo zjištěno, že přidávaná aditiva nemají vliv na krystalografickou strukturu PHB, ale ovlivňují počet a velikost sfrolitů i defektnost krystalických domén, což má za následek vliv na výsledné mechanické vlastnosti. Z vyjmenovaných aditiv působí jako nukleanty pouze nitrid boritý a mastek, ostatní aditiva nuklaci spíše inhibují, případně se neprojevují. [42]

2.1.5.3 Mazadla (vnitřní i vnější)

Mazadla nebo-li lubrikanty jsou aditiva, které pomáhají polymeru zlepšit jeho tokové vlastnosti a snížit adhezi povrchové vrstvy taveniny. Lubrikanty lze rozdělit na dvě skupiny, a to interní (vnitřní) a externí (vnější) mazadla.

Vnitřní mazadla (častěji plastifikátory) jsou mísitelná s polymerní matricí a mění její viskozitu, čímž zlepšují zpracovatelnost v daném zpracovatelském zařízení. Dochází ke snížení teploty tání. Mezi plastifikátory lze zařadit soli kyseliny citronové (citrát sodný, acetyl tributyl citrát) nebo deriváty glycerolu a krátkých mastných kyselin (tributylin) [1].

Problematikou plastifikátorů se zabývá práce M. Brňáka [41], který řešil modifikaci PHB použitím různých změkčovadel. Byla použita změkčovadla jako acetyl tributyl citrát, tributyl citrát, acetyl triethyl citrát, triethyl citrát, TOTM, polyvinylacetát a butylglykol. Změkčovadla byla přidávána do PHB ve formě roztoku i taveniny. Vzorky byly zkoumány pomocí TGA a DSC analýzy a byla provedena zkouška tvrdosti materiálu (Shore A). Vzorky připravené v tavenině vykazovaly vyšší tepelnou stabilitu než vzorky připravené v roztoku. Díky přidavku změkčovadel docházelo ke snížení T_g , nejvíce pak u vzorků obsahujících acetyl triethyl citrát a triethyl citrát. PHB změkčený triethylcitrátem vykazoval nejnižší hodnoty tvrdosti [41].

Vnější mazadla jsou nemísitelná v polymerní matrici a jsou z polymeru vytlačována. Migrují na povrch, kde dochází k lubrikaci mezivrstvy polymer – zpracovatelské zařízení. V případě PHB se používají spíše vnější mazadla, jelikož jeho setrvání v zařízeních by mělo být co nejkratší, aby nedošlo k degradaci při delším tepelném a smykovém namáhání taveniny. Mezi nejčastěji používanými lubrikanty jsou modifikované parafíny, stearany nebo hydroxystearany [23]. V souvislosti se zpracováním PHB bývají velmi často používány: glycerol monostearát, glycerol tristearát, 12-hydroxystearát či kyselina 12-hydroxystearová. Dávkování bývá maximálně v jednotkách hmotnostních procent [34].

2.1.6 Aplikace PHB

V současnosti je polyhydroxybutyrát, či jeho směsi s polyhydroxyvalerátem, používány spíše zřídka, jelikož je jeho produkce dražší než produkce plastů z ropy. Výhodou je kompatibilita s tkáněmi savců a reabsorbovatelnost. Uvažuje se, že by mohl být používán v medicíně ve formě chirurgických implantátů či vláken a tkaniny na léčení ran či krevních destiček. Ve farmakologii by mohl být používán pro výrobu mikrokapslí pro terapie nebo obalů pro buněčné kolonie a tablety [34].

V současnosti lze i přesto najít pár výrobků, které jsou nyní používány v praxi a mohou být vyrobeny z PHB, jako například: obalové materiály (lahve na šampony a sprchové gely), jednorázové žiletky, kelímky, chirurgické nitě nebo šrouby, jednorázové přístroje, tkané náplasti či některé hygienické potřeby [33].

2.2 Zpracování PHB

Syntetizovaný PHB v podobě prášku je nejdříve smíchán s aditivou a kompaudován pomocí extrudéru na granulát. Vyroběný granulát lze poté zpracovat dalšími technologiemi pro termoplasty. Vhodnými typy zpracování jsou technologie, kde PHB nestráví ve zpracovatelském zařízení delší dobu, kvůli jeho snížené termické odolnosti nad teplotou tání, tj. nad 175 °C [31]. Nejčastějšími technologiemi zpracování jsou extruze (monofily, pásy, fólie, desky), případně vstřikování a thermoforming.

3 CÍL PRÁCE

V teoretické části vytvořit literární rešerši současné technologie výroby PHB, porovnání chemických a fyzikálních vlastností PHB s komerčně dostupnými materiály a zjistit vhodná aditiva, která je možné použít pro PHB. Dále prozkoumat vliv nukleačních činidel a procesních přísad na průběh krystalizace PHB polymerů.

V experimentální části je cílem zjistit vhodné zpracovatelské podmínky (vliv teploty, doby pobytu v extrudéru) podle indexu toku taveniny a FTIR spektroskopie. Dále je cílem připravit vzorky s různými nukleačními činidly, u kterých bude pozorována jejich krystalinita a rychlost růstu sférolitů pomocí DSC a optického mikroskopu. Prozkoumání izotermické krystalizace a krystalinity PHB a vliv kondicionace vzorků na zmíněné vlastnosti.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály a chemikálie

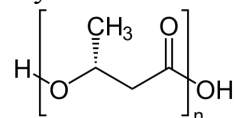
4.1.1 Polyhydroxybutyrát

4.1.1.1 Biomer 309E

Výrobce: Biomer Biopolyesters; nukleovaný nitridem boritým; MFI (180 °C/2.16 kg): 6,5 g/10min

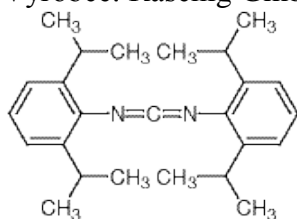
4.1.1.2 Biomer – prášek

Výrobce: Biomer Biopolyesters; bez aditivace a nukleace



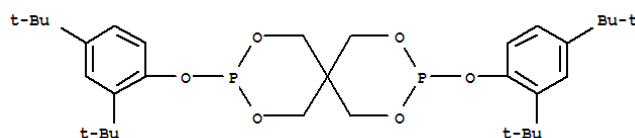
4.1.2 Stabilizer 7000

Výrobce: Raschig GmbH; bis(2,6-diisopropylfenyl)karbodiimid



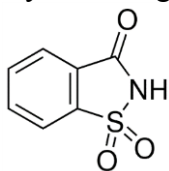
4.1.3 Irgafos 126

Výrobce: BASF; bis(2,4-di-terc-butylfenyl)pentaerythritol difosfit



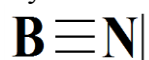
4.1.4 Saccharin

Výrobce: Sigma-Aldrich; 2,3-dihydroxy-1,2-benzisothiazol-3-on-1,1-dioxid



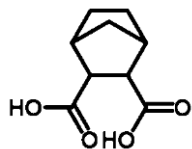
4.1.5 Nitrid boritý

Výrobce: Sigma-Aldrich; velikost částic: ~ 1 μm



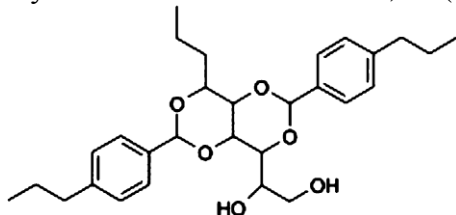
4.1.6 Hyperform HPN-68L

Výrobce: Milliken Chemicals; cis-endo-bicyklo(2,2,1)heptan-2,3-dikarboxylová kyselina (nebo její sodná sůl), erukamid (10 %), silika (10 %); bod tání: > 300 °C



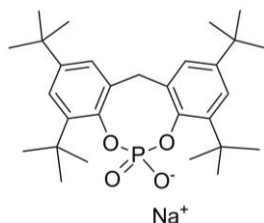
4.1.7 Millad NX 8000

Výrobce: Milliken Chemicals; bis(4-propylbenzyliden)propyl sorbitol; bod tání: 245 °C



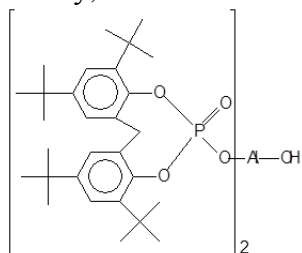
4.1.8 ADK STAB NA-11

Výrobce: Adeka Palmarole; 2,2'-metylenbis-(4,6-diterc-butylfenyl)fosfát sodný; bod tání: > 400 °C



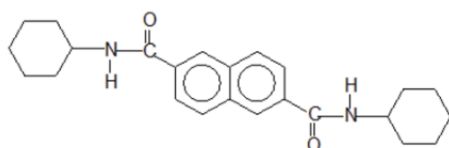
4.1.9 ADK STAB NA-21

Výrobce: Adeka Palmarole; hydroxibis(2,2'-metylenbis[4,6-di(terc-butyl)fenyl]fosfát) hlinitý; bod tání: > 210 °C



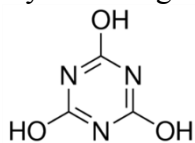
4.1.10 NJ Star NU100

Výrobce: New Japan Chemical Co., Ltd.; N',N'-dicyklohexylnaftalen-2,6-dikarboxamid; bod tání: 380-390 °C



4.1.11 Kyselina kyanurová

Výrobce: Sigma-Aldrich; 1,3,5-triazin-2,4,6-triol; bod tání: > 360 °C



4.1.12 Nanohalloysit

Výrobce: Sigma-Aldrich; $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; velikost částic: 30-70 nm × 1-3 μm

4.1.13 Luzenac A3

Výrobce: Imerys Talc; $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; dihydroxotetrakřemičitan hořečnatý; velikost částic: ~ 1.1 μm (d50)

4.2 Použité přístroje a software

- Ceast Melt Flow Modular Line,
- dvojšnekový extrudér Brabender Plasti-CORDER Lab-Station,
- Sušárna Simar KTX-50,
- Granulovací přístroj Scheer,
- Sušárna Ecocell,
- DSC Q100, TA Instruments,
- Nicolet Nexus FTIR a FTIR mikroskop Continuum,
- DataColor 9500
- Optický polarizační mikroskop Olympus (50×) s fotoaparátem Olympus Camedia C-5060 a vyhřívaným stolcem Linkam LTS 350.
- CeastVIEW v5.90,
- Brabender Extruder Program WinExt v4.3.2.

4.3 Použité metody přípravy a charakterizace vzorků

4.3.1 Podmínky přípravy vzorků pro testování vlivu teploty

Granulát Biomer 309E byl sušen při 60 °C po dobu 3 h v sušárně Simar KTX-50. Před začátkem extruze na dvojšnekovém extrudéru bylo promyto zařízení pomocí přibližně 350 g polymeru ethyl-vinylacetátu (EVA) při 80–140 ot./min. Poté byla započata extruze struny při různých teplotních profilech při 190 RPM. Teplotní režimy extruze (od trysky po násypku):

- 1) 165/170/170/175/175/180/180/180,
- 2) 160/165/165/170/170/175/175/175,
- 3) 160/165/165/165/165/175/175/175,
- 4) 155/160/160/165/165/175/175/175,
- 5) 150/155/160/155/155/175/175/175.

Teplota chladicí lázně byla přibližně 15–20 °C (vana naplněna vodou z vodovodního řádu bez přehřívání).

4.3.2 Podmínky přípravy vzorků pro testování vlivu otáček

Granulát Biomeru 309E byl vysušen při 60 °C po dobu 3 h. Před počátkem extruze byl extrudér promyt asi 350 g EVA při 80–140 RPM. Extruze byla provedena při teplotních režimech 1–5 při otáčkách 140, 190 a 230 RPM.

4.3.3 Podmínky přípravy vzorků pro testování vlivu nukleantů 1

Bylo připraveno 5 vzorků, které obsahovaly nukleanty – sacharin, boronitrid, derivát sorbitolu (Millad NX8000) a derivát dikarboxylové kyseliny (HPN 86L) a byl připraven blank – vzorek bez nukleačního činidla. K prášku PHB bylo vysušení po dobu 3 h při 60 °C přidáno 1 hm% Stabilizeru 7000; 0,5 hm% Irgafosu 126 a 0,5 hm% nukleantu. Vzorek byl homogenizován v polyethylenovém sáčku v dusíkové atmosféře a dávkován rychlostí 400/1000 pomocí dávkovače. Směsi byly homogenizovány na dvojšnekovém extrudéru při teplotním režimu 5 při 190 RPM. Struny byly odebírány ručně, granulace byla provedena až následně, důvodem byla nepraktičnost při obsluze extrudéru a možné komplikace při granulaci.

4.3.4 Podmínky přípravy vzorků pro testování vlivu nukleantů 2

Bylo připraveno 6 vzorků, které obsahovaly následující nukleanty – nitrid boritý, kyselina kyanurová, nanohalloysit, ADK STAB NA-11, ADK STAB NA-21, NJ Star NU100 a Luzenac A3. Dále byl připraven vzorek bez nukleantu (blank). Po navážení PHB prášku (Biomer) byl vždy přidán nukleant, konkrétně 1 hm%. Vzorek byl homogenizován v PE pytlí a získaná směs byla přesypána do papírového pytle a vložena do sušárny Simar KTX-50, kde byla sušena 6 h při 80 °C.

Po proplachu dvojšnekového extrudéru čistým PHB byl vždy dávkován jeden vzorek pomocí dávkovače do extrudéru, rychlost dávkování byla 400/1000. Teplotní profil extrudéru byl (tryska-násypka): 180/180/180/180/185/185/185/175 °C, otáčky extrudéru byly nastaveny na 190 ot./min.

Z důvodu nepraktičnosti a lepivosti některých strun byly struny odebírány ručně a po skončení extruze všech vzorků byly následně granulovány. Teplota chladicí lázně byla přibližně 15–20 °C.

4.3.5 Měření indexu toku taveniny (MFI)

Připravené vzorky PHB byly v podobě granulátu dávkovány do válce plastometru Ceast. Metoda testování odpovídala metodě PHB/A, teplota 180 °C. Po temperaci byla vložena tryska o vnějším průměru 7 mm, vnitřním průměru 2,09 mm a délce 9,5 mm. Poté bylo přibližně 6,5 g vzorku vpraveno do válce plastometru a vzorek byl lehce upěchován. Vzorek byl po dobu 240 s předehříván s pístem bez zátěže. Po uplynutí této doby byl píst zatížen 2,16 kg závažím a bylo provedeno stanovení MFI dle normy ISO 1133.

4.3.6 Izotermická krystalizace sledovaná pomocí polarizačního optického mikroskopu

Po nařezání části granule byla její část vložena mezi dvě sklička a umístěna do vyhřívacího stolku, který byl ohříván rychlostí 20 °C/min na teplotu 190 °C s výdrží 10 minut. Poté byl vzorek chlazen rychlostí 20 °C/min na teplotu izotermní krystalizace daného polymeru. Na izotermické teplotě bylo setrváno do doby, dokud vzorek nevykrystalizoval.

4.3.7 Zkoumání degradace PHB pomocí infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Vzorek v podobě granulátu byl nejdříve nařezán na tenké pásky pomocí mikrotomového zařízení. Tloušťka pásky byla 30 μm . Připravené pásky byly měřeny na FTIR spektrometru Nicolet Nexus a FTIR mikroskopu Continuum. Měřila se transmisní spektra s počtem skenů 32 a rozlišením 4 cm^{-1} . Rozsah vlnočtů byl 4000–600 cm^{-1} . Naměřená spektra byla následně vyhodnocena v PC a vložena do jednoho grafu pro porovnání změn v jednotlivých vzorcích.

4.3.8 Zkoumání krystalinity pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Z granulátu byl odřezán přibližně 10–12 mg vzorek, který byl testován v přístroji DSC Q 100 (TA Instruments) při teplotním rozsahu od -20 do 200 $^{\circ}\text{C}$. Rychlost chlazení byla 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pro stanovení teplot tání, krystalizace a entalpií tání. Pro stanovení teplot krystalizace při izotermní krystalizaci na vyhřívaném stolku optického mikroskopu byly na DSC simulovány následující podmínky: rychlost chlazení 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, měření při krytí dusíkovou atmosférou, výdrž na teplotě 200 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 min, měřeno dle normy ČSN EN ISO 11357-3.

4.3.9 Sledování zežloutnutí vzorků na přístroji DataColor 9500

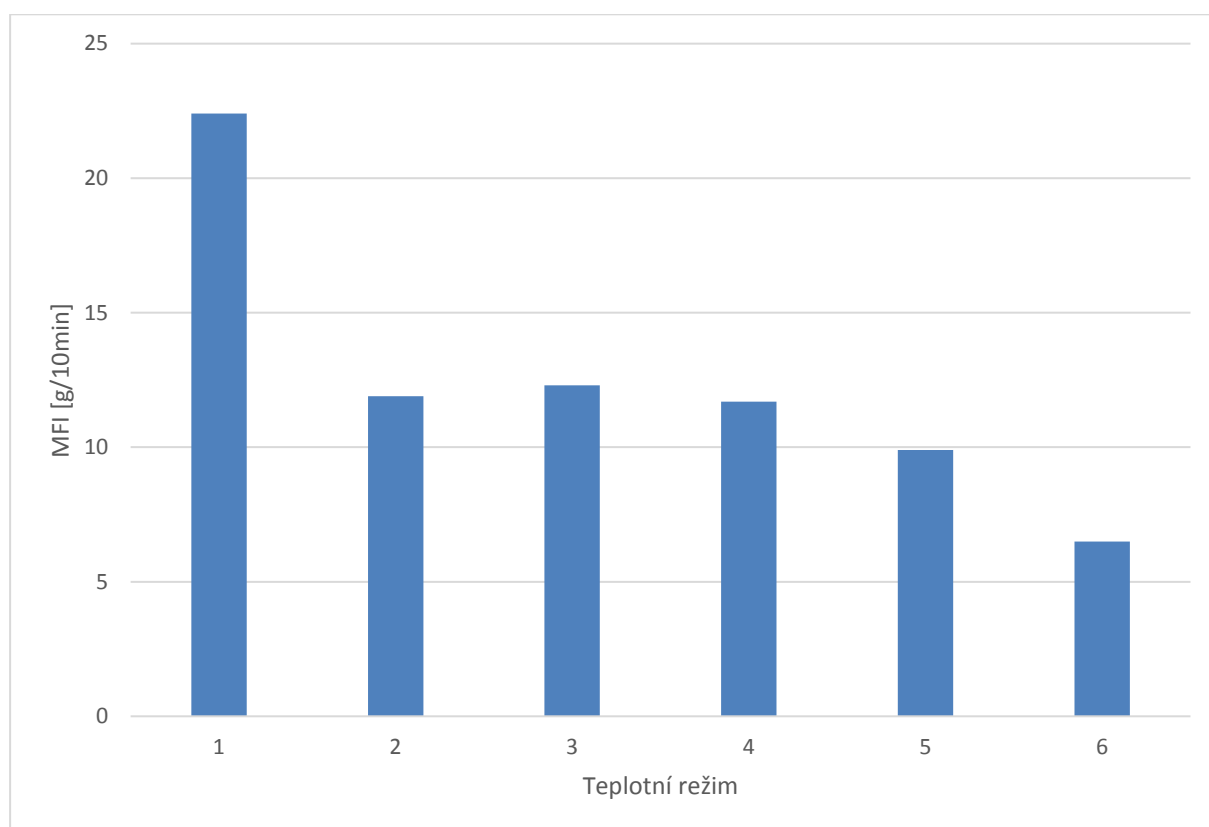
Měření barevné odchylky probíhalo na přístroji DataColor 9500. Vzorek byl nasypán do kyvety pro granulát, kde byl rozvrstven, aby pokryl dno. Kyveta byla vložena do držáku a byla prosvícena světelným zdrojem přístroje. Jako standard byl změřen čistý PHB (Biomer 309E). Vůči standardu byly porovnávány ostatní vzorky, které byly připraveny podle podmínek popsanych v kapitole 4.4.1. Byl použit světelný zdroj typu D65 10 Deg. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí Excelu.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Vliv teplotních režimů na MFI

V kapitole 4.4.1 jsou popsány podmínky přípravy vzorků v extrudéru, kap. 4.4.4 obsahuje metodu měření indexu toku taveniny.

Na grafu 1 lze vidět závislost indexů toku taveniny (MFI) jednotlivých vzorků na teplotních režimech při extruzi. Z grafu lze vyčíst, že při vyšších teplotách roste MFI. Z toho lze vyvodit, že materiál pravděpodobně v extrudéru při vyšších teplotách rychleji degraduje, což má za následek snížení molekulových hmotností. Díky snížení molekulových hmotností dochází ke zvýšení MFI, jelikož se polymerní řetězce zkracují, nejsou mezi nimi složitější zapleteniny a lépe po sobě „kloužou“. Pokud by bylo použito aditivum Stabilizer 9000, docházelo by pravděpodobně ke snižování MFI z důvodu síťování zmíněným aditivem, které působí jako chain-extender při hydrolyze PHB.



Graf 1: Závislost teplotních režimů 1–5 (s rostoucím číslem klesají teploty zpracování) na MFI, vzorek s číslem 6 je MFI ref. vzorku (čistý prášek Biomeru), který neprošel zpracovatelským zařízením

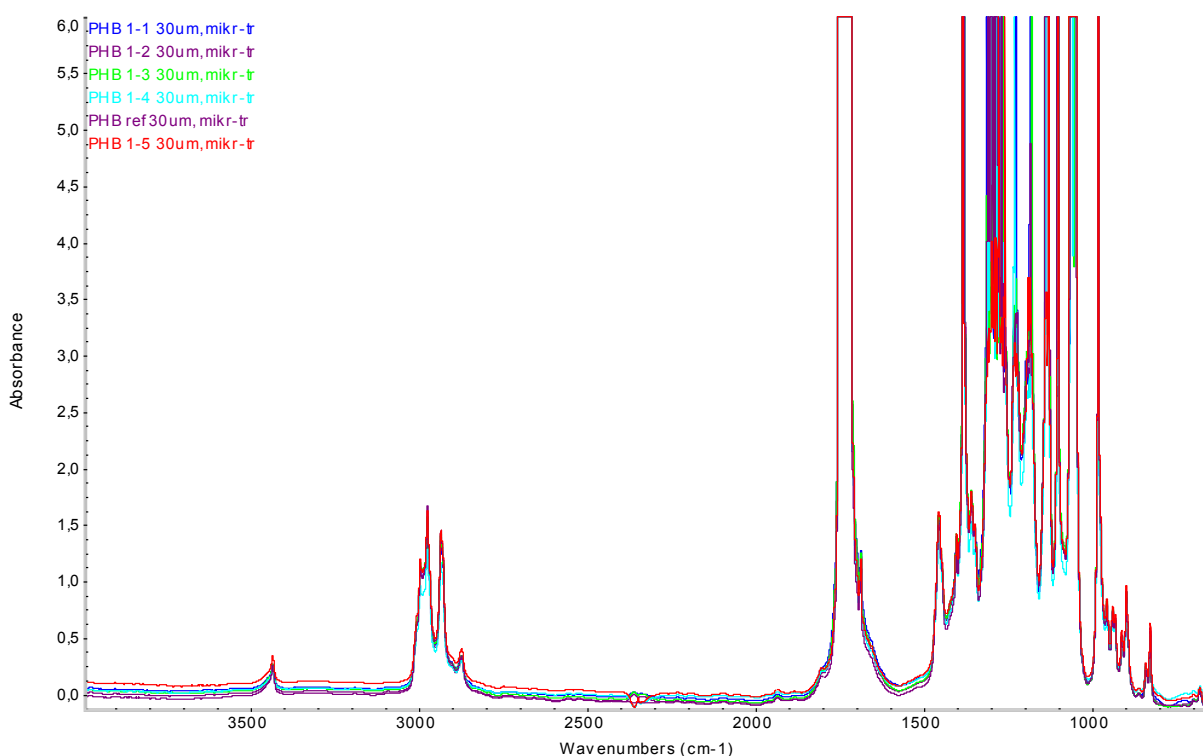
Aby bylo možné potvrdit domněnku o degradaci materiálu při vyšších teplotách, byla provedena analýza pomocí FTIR spektroskopie.

5.1.1 FTIR analýza degradace materiálu po kompaundaci

Na základě rozdílných indexů toku taveniny byla provedena FTIR analýza s předpokladem, že degradace PHB by se měla projevit změnou v jeho struktuře, která by mohla mít odezvu v FTIR spektru. Bohužel v případě PHB nelze použít oblast karbonylového pásu jako ukazatel degradace podobně jako u polyolefinů, jelikož PHB karbonylovou vazbu obsahuje. Snahou bylo nalézt jinou rozdílnost mezi spektry, kterou by mohla být dvojná vazba ($-\text{CH}=\text{CH}-$ v okolí vlnočtu $1680-1600\text{ cm}^{-1}$ se střední intenzitou), která vzniká při degradaci PHB na kyselinu krotonovou. Naměřené spektrum lze nalézt na obr. 9.

Vzorky měřené pomocí FTIR jsou značeny jako PHB 1-1 až PHB 1-5, první číslo znamená, že se jedná o první experiment, druhé, při jakém teplotním režimu byl vzorek připraven. Vzorek PHB ref je referenční vzorek, který nebyl tepelně zpracováván (původní materiál).

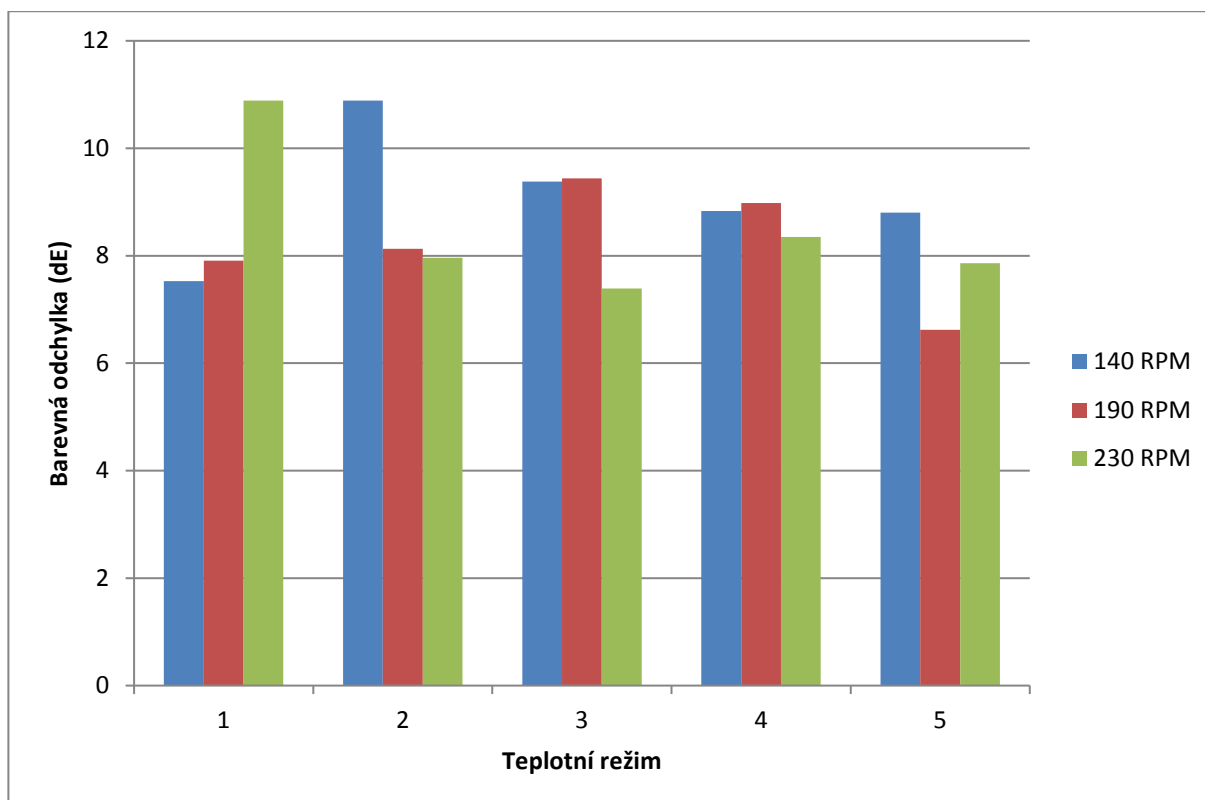
FTIR analýzou se nepodařilo potvrdit ani vyvrátit degradaci materiálu, jelikož byla spektra referenčního (tepelně nezpracovaného) a ostatních vzorků shodná. Bohužel nelze nalézt rozdílnost ve spektrech. Potvrzením, že se jedná o degradaci je jen rozdílné MFI vzorků a rozdílná barva vzorků. Vzorky s vyšším MFI vykazovaly tmavší barvu, vizuálně byl materiál více degradovaný. Proto byly všechny vzorky podrobeny koloristické analýze na přístroji DataColor, aby byly zjištěny barevné odchylky jednotlivých vzorků vůči standardu.



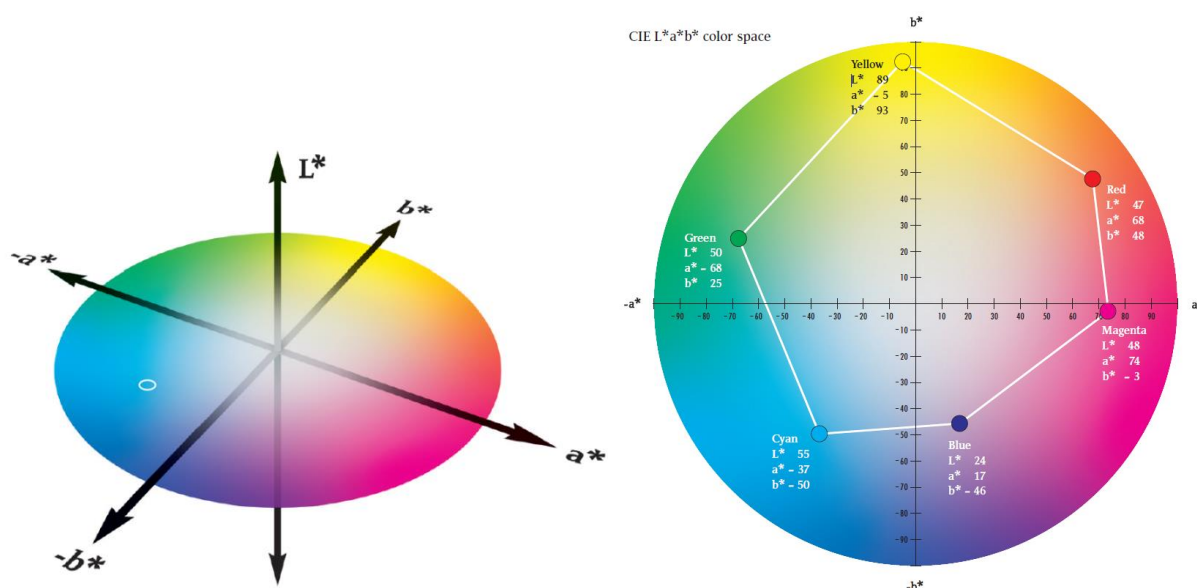
Obrázek 9: Naměřená FTIR spektra připravených vzorků PHB

5.1.2 Vliv zpracovatelských podmínek na barevnou odchylku (dE) vzorků

Připravené vzorky podle podmínek popsanych v kap. 4.4.1 byly proměřeny dle postupu v kapitole 4.4.9. Na základě naměřených hodnot byl sestaven graf 2, na kterém lze vidět vzorky porovnané vůči sobě.



Graf 2: Porovnání barevných odchylek vzorků po extruzi při různých otáčkách a teplotních profilech vůči standardu Biomer 309E (původní materiál)



Obrázek 10: Schéma pro jednoduchý odečet barvy podle hodnot z přístroje DataColor pro CIE L*a*b* barevné souřadnice, vlevo odečet souřadnice L*, vpravo pro souřadnice a* a b*

Na obr. 10 lze vidět část barevného spektra pro odečet barvy v CIE $L^*a^*b^*$ barevných souřadnicích. Souřadnice L^* značí tmavost, či světlost barvy (hodnoty jsou v intervalu od 0 do 100, kde 0 = černá, 100 = bílá). Souřadnice a^* a b^* značí danou barvu pomocí těchto souřadnic. Barevná odchylka je vypočtena ze všech rozdílů jednotlivých souřadnic, čímž vznikne rozdíl značený dE .

Vzhledem k rozdílům v barevných odchylkách mezi standardem (čistý, nezpracovaný PHB) a vzorky lze usoudit, že materiál částečně degradoval během kompaundace. Největší barevnou odchylku vykazuje vzorek připravený při nejvyšším teplotním režimu 1. Z výsledků lze odvodit, že se snižující se teplotou zpracování a zvyšujícími se otáčkami extrudéru dochází k menšímu termickému namáhání materiálu, který degraduje méně, než při vyšších zpracovatelských teplotách a delší době pobytu materiálu ve stroji (nižších otáčkách extrudéru). Vzhledem k barevným odchylkám a výsledkům z měření indexu toku lze odvodit, že nejvhodnějšími podmínkami přípravy bude teplotní režim 5, tedy 150/155/160/155/155/175/175/175 od trysky extrudéru po násypku, při otáčkách 190 ot./min.

5.2 Vliv nukleačních činidel na krystalizaci a krystalinitu PHB

V práci je studován pouze vliv nukleačních činidel na vlastnosti PHB. V praxi jsou do matrice míchána i jiná aditiva jako plastifikátory, stabilizátory, nukleační činidla, typ PHB aj. Kvůli snížení počtu vlivů, které by mohly působit při přidání dalších aditiv je od přidávání dalších látek upuštěno, aby bylo možné zjistit hlavní efekt nukleačního činidla v matrici PHB.

5.2.1 Vliv nukleačních činidel při podmínkách zpracování 1

Vzorky byly připraveny podle podmínek popsaných v kapitole 4.4.3. Před počátkem extruze docházelo k mírným potížím s promytím extrudéru, které se nakonec podařilo vyřešit. Po promytí byl nejdříve připraven vzorek bez nukleačního činidla. Dále byly připraveny vzorky s nukleačními činidly v pořadí: sacharin, nitrid boritý, Hyperform HPN-68L, Millad NX 8000. Dále byl do porovnání přidán vzorek Biomeru 309E, který obsahuje čistý prášek Biomer kompaundovaný s nitridem boritým a stabilizátory.

PHB bez nukleačního činidla by nebylo možné ihned granulovat, struna byla hladká, ale lepila, čímž by došlo k zalepení výstupu granulovacího zařízení. Vzniklé peletky byly mírně mazlavé a nebylo by možné udržet výstup granulátoru průchozí.

Vzorek se sacharinem měl strunu hladkou a bylo by ji možné bez problémů granulovat ihned. Struna PHB s nitridem boritým jako nukleantem byla lehce lepivá, ale pravděpodobně by ji bylo možné granulovat. Při větším objemu vzorku by časem mohlo dojít k zalepení výstupu granulátoru. Struna vzorku obsahující HPN-68L byla hladká, ale mírně lepila, během její granulace by došlo k zalepení granulovacího zařízení. Struna s nukleantem NX8000 byla hladká a bylo by ji možné ihned granulovat.

Během zpracování všech vzorků docházelo k problémům při výrobě z důvodu velké jemnosti PHB prášku. Šneky dávkovače byly obaleny práškem a nedávkovaly, jak bylo nastaveno. Navíc materiál často ulpíval na stěnách dávkovače. Bylo třeba čistit dávkovač i šneky přibližně po 10 minutách při každém vzorku. Dávkovací trubice se při kompaundaci vzorku s nitridem boritým zacpala, došlo tím k uzavření vstupu do extrudéru. Vstup musel být vyčištěn a poté mohlo být pokračováno v dalších extruzích.

Po výrobě byly vzorky ponechány 30 minut jako struna, poté byly jednotlivě zgranulovány. Připravený granulát byl analyzován pomocí DSC, byly vyhodnoceny teploty 1. a 2. tání, teplota krystalizace a měrná tepla tání, ze kterých byl vypočítán podíl krystalinity připraveného polymeru. U některých vzorků bylo možné vyhodnotit teplotu skelného přechodu, která je uvedena s ostatními hodnotami v tab. 2.

Tabulka 2: Teploty tání, teploty skelného přechodu a krystalizace připravených vzorků PHB, referenčního vzorku a Biomeru 309E

Nukleant	T _g [°C]	1. tání		krystalizace		2. tání	
		T _{m1} [°C]	ΔH _{m1} [J/g]	T _c [°C]	ΔH _c [J/g]	T _{m2} [°C]	ΔH _{m2} [J/g]
PHB bez nukleantu	4,5	105,4	2,59	94,4	-80,0	104,7	0,19
		175,3	83,5			169,7	88,3
HPN 68L	–	106,5	87,8	85,2	-72,3	132,3	20,5
		173,2				150,0	57,7 78,3
NX 8000	4,7	107,5 178,3	0,25 83,4	94,1	-76,4	172,0	84,5
Sacharin	4,0	176,3	89,0	118,6	-89,1	172,1	97,2
Biomer 309E	7,2	175,8	87,0	122,2	-86,9	176,1	94,4
Nitrid boritý	–	171,9	89,5	119,6	-90,5	171,1	97,6

Z naměřených hodnot pomocí DSC byly vypočítány podíly krystalinity pro jednotlivé vzorky při prvním tání, po krystalizaci a při druhém tání. Jako entalpie tání stoprocentně krystalického PHB byla použita hodnota ΔH_m⁰ = 146 J/g. [40] Výsledky lze nalézt v tab. 3.

Tabulka 3: Entalpie tání vzorků, jejich entalpie krystalizace a vypočítaný podíl krystalinity

Vzorek	ΔH _n [J/g]	ΔH _{m1} [J/g]	w _{c1} [%]	ΔH _{m2} [J/g]	w _{c2} [%]
PHB bez nukleantu	2,59		55,4	0,19	60,3
	83,5			88,3	
HPN 68L	87,8		60,1	20,6	53,6
				57,7	
NX 8000	0,25		57,0	84,5	57,9
	83,4				
Sacharin	89,0		61,0	97,2	66,6
Biomer 309E	87,0		59,6	94,4	64,7
Nitrid boritý	89,5		61,3	97,6	66,8

Výpočet podílu krystalinity byl proveden dle následujícího vzorce: $w_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_n}{\Delta H_m^0} \cdot 100$,

kde w_c je podíl krystalinity, ΔH_m je entalpie tání, ΔH_n je entalpie studené krystalizace, ΔH_m⁰ je entalpie tání 100 % krystalického PHB.

Z výsledků lze vyvodit, že nejvyšší krystalický podíl v polymeru zajišťuje nitrid boritý, vzorek se sacharinem má pouze o 0,3 % nižší krystalický podíl. Nejmenší krystalický podíl má materiál s nukleantem HPN 68L a vzorek s nukleantem NX8000, ve kterém je podíl krystalické fáze nižší než v čistém PHB.

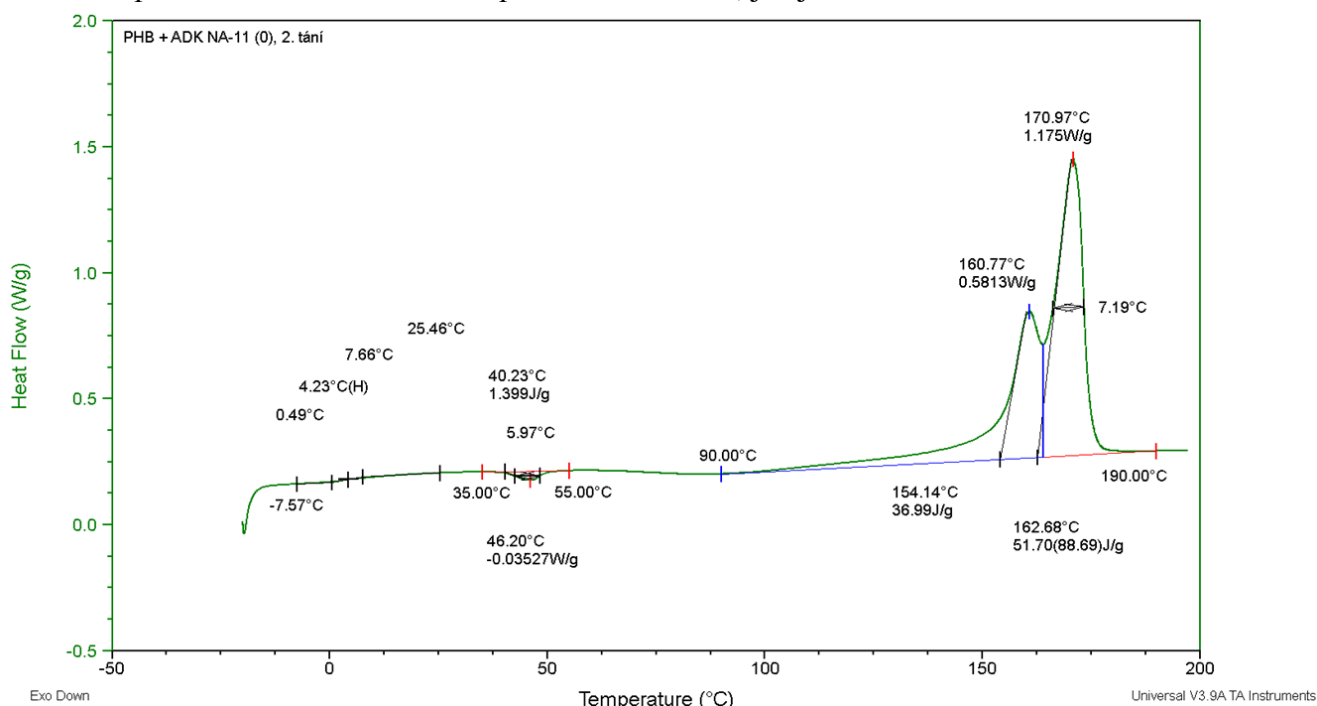
Všechny nukleanty vykazují nižší krystalický podíl při 1. tání, při druhém tání je krystalický podíl vyšší alespoň o 0,6 % (v případě NX8000), vzorky se zbývajícími nukleanty i čistý PHB vykazují zvýšení o přibližně 5 %. Jedinou výjimkou je vzorek s HPN 68L, kde se podíl krystalinity snížil o 6,5 %.

Důvodem těchto rozdílů mezi 1. a 2. táním je tepelná historie při výrobě nekontrolované chlazení, které se podepíše na vzniku nižšího podílu krystalické fáze. Vzorky byly z chladicí lázně přesunuty ve formě struny na stůl, kde byly ponechány po dobu přibližně 30 minut. Zlepšit proces výroby by bylo možné teplejší vodou v chladicí lázni (přibližně 60 °C), aby bylo zajištěno pomalejší chlazení a bylo by možné získat méně lepivou strunu, která by šla granulovat ihned.

5.2.2 Vliv nukleačních činidel při podmínkách zpracování 2

Vzorky pro analýzu DSC byly připraveny při podmínkách popsaných v kapitole 4.4.4. Jednotlivé vzorky bylo možné připravit bez větších problémů, pouze bylo potřeba přibližně každých 5 minut kontrolovat vstup do dvojšnekového extrudéru, který se občas zacpal, jelikož se jemný prášek lepil na šroubovici šneku u dávkovacího otvoru. Bylo nutné kontrolovat dávkovač, aby nedocházelo k nalepení prášku na šroubovice dávkovačů a k ucpání šneků a materiál mohl být kompaundován bez potíží.

DSC granulátů bylo měřeno 2 dny po výrobě. Během DSC analýzy u většiny vzorků docházelo po kondicionaci k rozdělení píku 1. tání na dva, jak je zobrazeno na obr. 11.



Obrázek 11: DSC křivka 2. tání PHB s použitím ADK STAB NA-11 jako nukleantu po multém odběru, lze vidět rozdělení na dva píky tání (jedná se o ilustraci – dělení píků)

5.3 Změna krystalického podílu při kondicionaci vzorků s druhou sadou nukleantů

V rámci předchozí DSC analýzy a přítomnosti píků studené krystalizace byly vzorky PHB s nukleantem vloženy do sušárny Ecocell. V sušárně byly vzorky kondicionovány při teplotě 80 °C po dobu 10 dnů. Vzorky byly odebrány ve dvoudenních intervalech a vždy byla provedena DSC analýza změny entalpií a teplot tání a krystalizací. Z entalpií tání pak byla vypočtena krystalinita. V průběhu kondicionace byly prováděny odběry. Nultým odběrem se myslí odběr před začátkem kondicionace, finálním odběrem je myšlen odběr při ukončení kondicionace. Odběry značené číselně jsou odběry v pořadí mezi nultým a finálním odběrem. Výsledky nultého a finálního odběru společně s výsledky po kondicionaci při laboratorní teplotě lze nalézt v tab. 4. Dále byl sledován rozdíl v teplotách krystalizace po uplynutých dnech. Výsledky lze nalézt v kapitole 5.4. Po uplynutí doby kondicionace byly vzorky po vytažení ze sušárny kondicionovány při laboratorní teplotě po dobu 20 dnů. Poté byly vzorky opět změřeny na DSC, aby byl zjištěn vývoj krystalického podílu.

Tabulka 4: Závislost krystalického podílu při prvním a druhém tání před a po kondicionaci při 80 °C a při laboratorní teplotě

Nukleant v matrici	w_{c1} , před kondicionací	w_{c2} , před kondicionací	w_{c1} , po kondicionaci	w_{c2} , po kondicionaci	w_{c1} , po kondicionaci při labor. teplotě	w_{c2} , po kondicionaci při labor. teplotě
Luzenac A3	60,4	62,4	66,3	67,2	60,1	61,0
ADK NA-11	57,4	59,8	63,1	62,8	59,9	60,2
ADK NA-21	61,3	64,0	64,7	62,9	68,5	67,7
NU100	62,6	62,5	61,1	62,9	61,4	63,2
Kyselina kyanurová	56,9	64,6	65,2	66,4	63,6	65,7
Nanohalloysit	56,5	60,3	63,3	63,9	63,6	62,6
Nitrid boritý	56,1	62,0	58,9	59,6	65,8	66,8
Blank (refer. vzorek)	59,0	64,2	57,2	59,8	63,5	62,7

Z výsledků v tab. 4 lze odvodit následující tvrzení pro rozdíly prvních tání:

- Při kondicionaci dochází ke zvyšování krystalického podílu pro všechny nukleanty (výjimku tvoří NJ Star NU100).
- Nejvyšší nárůst krystalického podílu po prvním tání zaznamenala kys. kyanurová, kde dochází k nárůstu krystalického podílu přes 8 % během kondicionace, vzorek pravděpodobně neměl dostatek času vykrytalizovat po výrobě. Rychlost krystalizace PHB v přítomnosti kyseliny kyanurové je pravděpodobně nízká, což má za následek dokrytalizaci během kondicionace za zvýšené teploty.
- Nukleant NJ Star NU100 mírně snižuje krystalický podíl během kondicionace společně s referenčním vzorkem. Vzhledem k velmi podobnému chování při DSC s referenčním vzorkem lze usoudit, že NU 100 nebude dobrým nukleantem pro PHB.
- V případě nukleantů ADK NA-21, nitridu boritého a vzorku bez nukleantu dochází k výraznějšímu nárůstu krystalického podílu mezi finálním odběrem a kondicionací při laboratorní teplotě. Je pravděpodobné dokrytalizování materiálu a vznik mikrotrhlin, což negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti.
- Vzorky obsahující Luzenac A3, ADK NA-11 a kyselinu kyanurovou snižují krystalický podíl během finálního odběru a kondicionací při laboratorní teplotě.
- Vzorky s nanohalloysitem a NU100 již svůj krystalický podíl mezi odběrem finálním a po kondicionaci nemění.

Pro druhé tání před a po kondicionaci platí následující tvrzení:

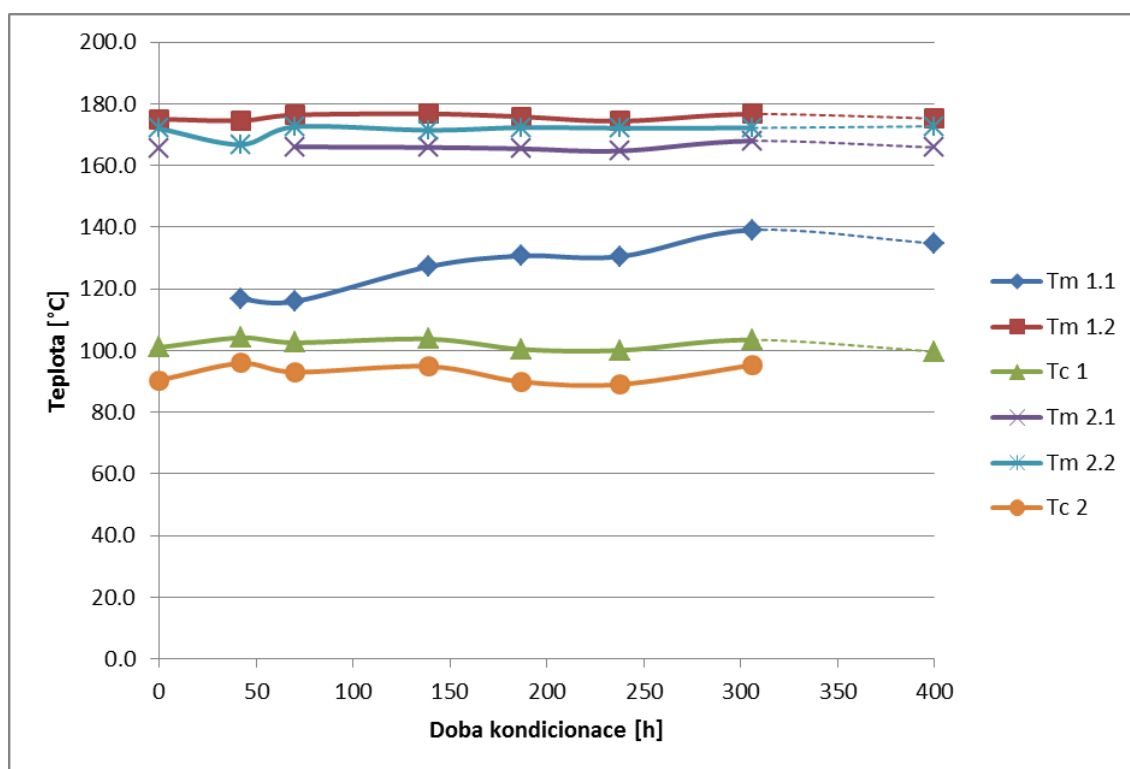
- Pro všechny vzorky došlo ještě k významnějšímu nárůstu krystalického podílu v porovnání s prvním táním (kromě nukleantu NU100, kde nedošlo ke změně podílu krystalinity), zvýšení krystalického podílu lze připsat řízenému a dostatečnému chlazení při krystalizaci materiálu v DSC přístroji.
- Vzorek čistého PHB a s nitridem boritým vykazuje pokles krystalického podílu v matici po kondicionaci při zvýšené teplotě. Rozdíl je způsoben pravděpodobně rekrytalizací materiálu, čímž dochází ke snížení krystalického podílu v matici.

5.4 Vliv kondicionace na teploty a entalpie tání a krystalizace

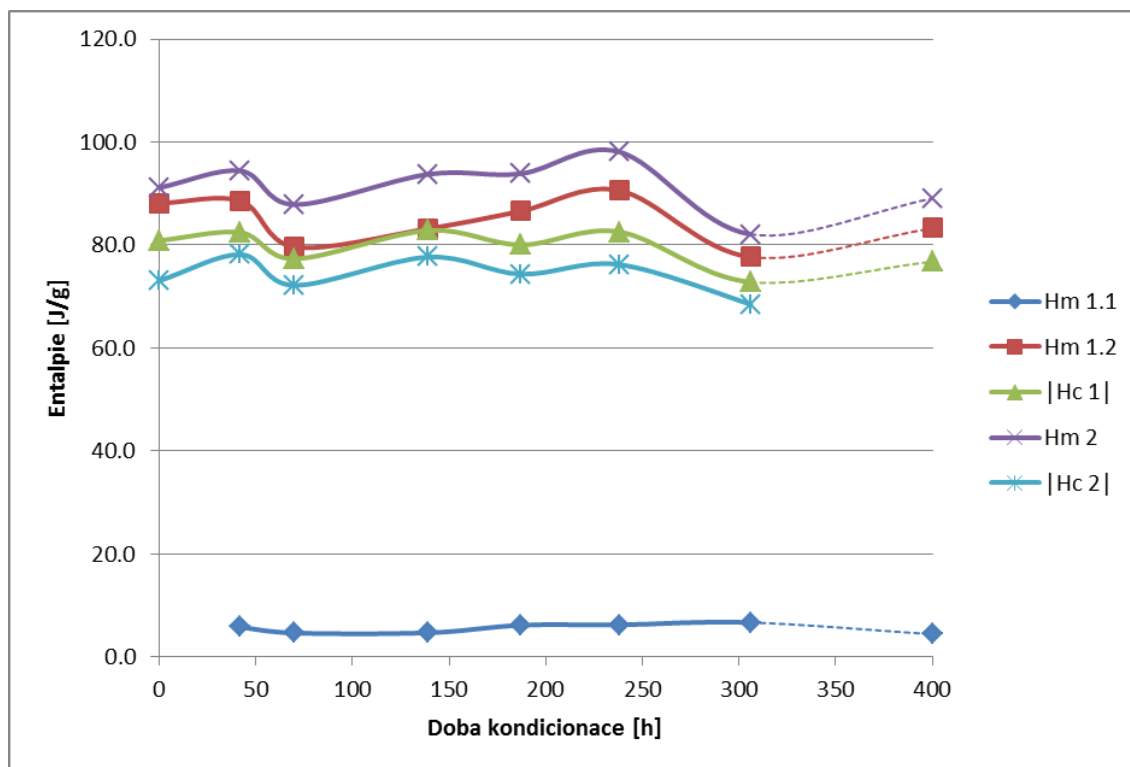
V grafech 3–17 jsou znázorněny závislosti entalpií a teploty tání resp. krystalizace v závislosti na času kondicionace vzorků. Výsledky pro jednotlivá nukleační činidla jsou komentovány vždy pod dvojicí grafů pro teploty a entalpie. Značení legendy je vysvětleno v seznamu zkratk. Nultý odběr byl proveden před vložením vzorků do sušárny ke kondicionaci, finální odběr je odběr provedený při posledním odebrání vzorků ze sušárny, při čase kondicionace 306 h. Odběr, který je značen jako odběr při 400 h značí hodnoty naměřené pomocí DSC po kondicionaci po dobu 20 dní při laboratorní teplotě, vzorky pro tuto kondicionaci jsou zobrazeny v grafech pod hodnotou 400 h a čára k nim je přerušovaná, aby bylo možné je lehce odlišit od vzorků kondicionovaných při zvýšené teplotě.

5.4.1 Nukleace Luzenacem A3

Vzorek obsahující Luzenac A3 jako nukleant byl připraven podle podmínek v kap. 4.3.4 a DSC bylo měřeno podle podmínek popsanych v kapitole 4.3.8. Grafy závislosti teplot a entalpií tání a krystalizace na době kondicionace jsou v grafech 3 a 4.



Graf 3: Závislost teplot tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití Luzenacu A3 jako nukleantu



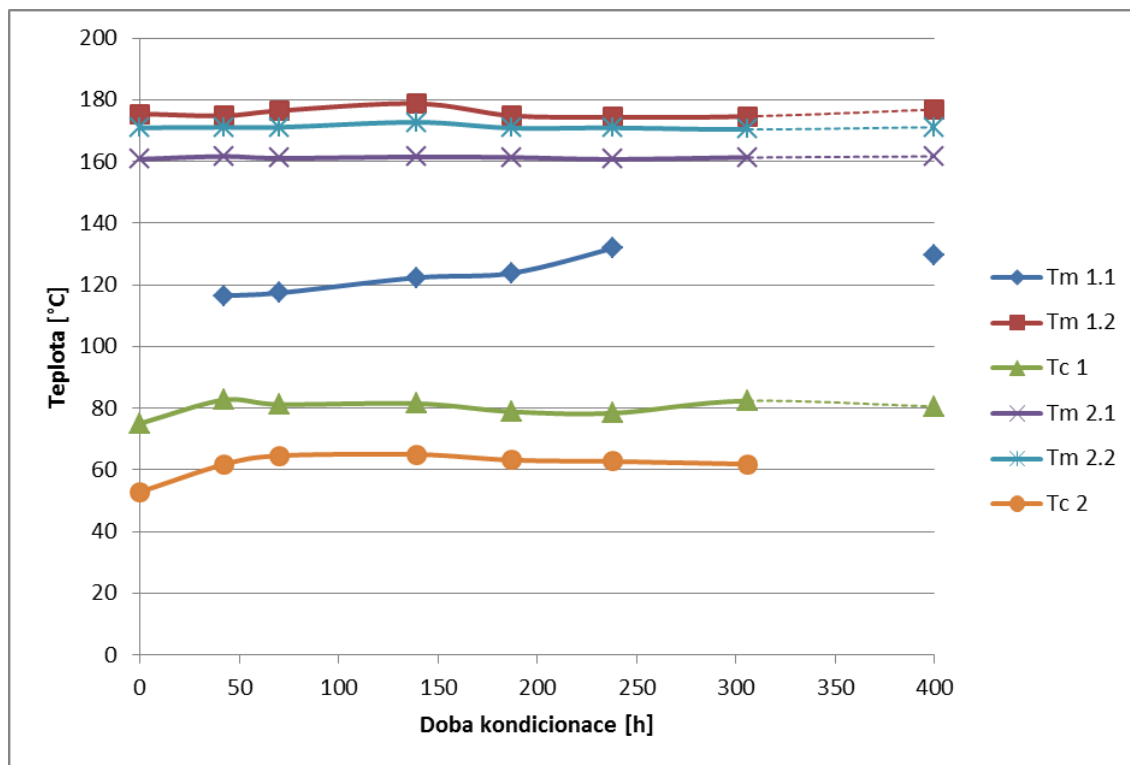
Graf 4: Závislost entalpií tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití Luzenacu A3 jako nukleantu

Použití Luzenacu A3 (mastku) mělo za následek následující efekt na chování kompaundu při DSC analýze. Teploty tání během druhého tání ($T_{m2.1}$ a $T_{m2.2}$) se výrazně nemění, jediný výraznější rozdíl nastal při druhém odběru, konkrétně pokles teploty tání druhého píku při druhém tání ($T_{m2.2}$). Stejně se chová teplota tání druhého píku při prvním tání ($T_{m1.2}$). Změny lze ale vidět hlavně u teploty tání prvního píku ($T_{m1.1}$), kdy dochází k neustálému zvyšování teploty s prodlužující se dobou kondicionace. Nárůst teploty tání lze pravděpodobně vysvětlit podle Gibbs-Thomsonova pravidla, které říká, že čím rozměrnější je lamela, tím je vyšší teplota tání. Lamely se mohou zvětšovat i sekundární krystalizací, která by mohla probíhat při kondicionaci za zvýšené teploty. Krystalizační teploty mají přibližně konstantní průběh, malý rozdíl je pouze u 2. odběru (malé zvýšení T_c) a 4. a 5. odběru (mírné snížení). Po kondicionaci při laboratorní teplotě nedochází k výrazné změně mezi teplotami tání a krystalizace, pouze $T_{m1.1}$ mírně klesá.

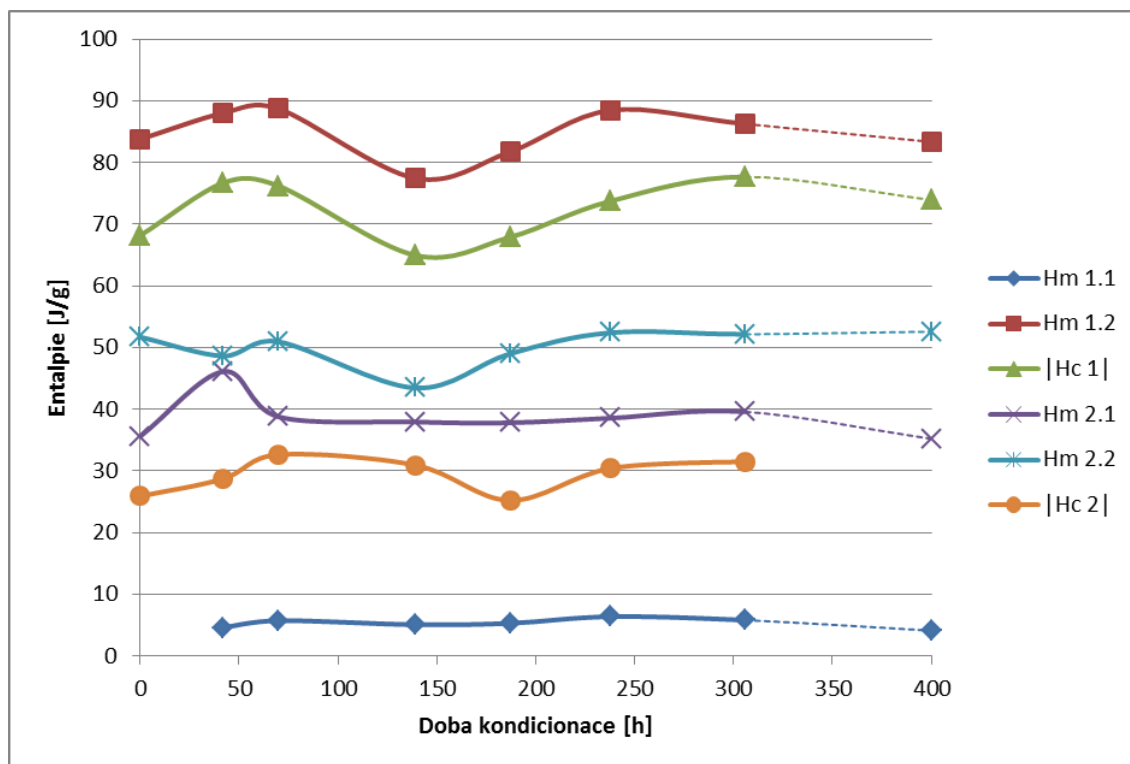
Z hlediska entalpií dochází při použití mastku k mírnému nárůstu entalpie tání $H_{m1.1}$. Tento jev koresponduje s postupně se zvyšující teplotou tání. Pro roztavení většího množství krystalického podílu je třeba vyšší dodaná energie. Ostatní křivky entalpií mají velmi podobný trend ($H_{m1.2}$, $|H_{c1}|$, H_{m2} a $|H_{c2}|$). Mírný nárůst mezi nultým a prvním odběrem, poté následuje pokles při 3. odběru, pak dochází k nárůstu až k 5. odběru. Při finálním odběru lze sledovat opět pokles. Po kondicionaci při laboratorní teplotě dochází k mírnému snížení entalpie tání $H_{m1.1}$, ale současně k nárůstu všech ostatních entalpií tání a entalpie krystalizace H_{c1} . Vzorek měl pravděpodobně čas ještě dokrystalizovat, čímž se zvýšil krystalický podíl v matrici.

5.4.2 Nukleace ADK STAB NA-11

Vzorek obsahující ADK STAB NA-11 jako nukleant byl připraven podle podmínek v kap. 4.3.4 a DSC bylo měřeno podle podmínek popsanych v kapitole 4.3.8. Grafy závislosti teplot a entalpií tání a krystalizace na době kondicionace jsou v grafech 5 a 6.



Graf 5: Závislost teplot tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při ADK STAB NA-11 jako nukleantu



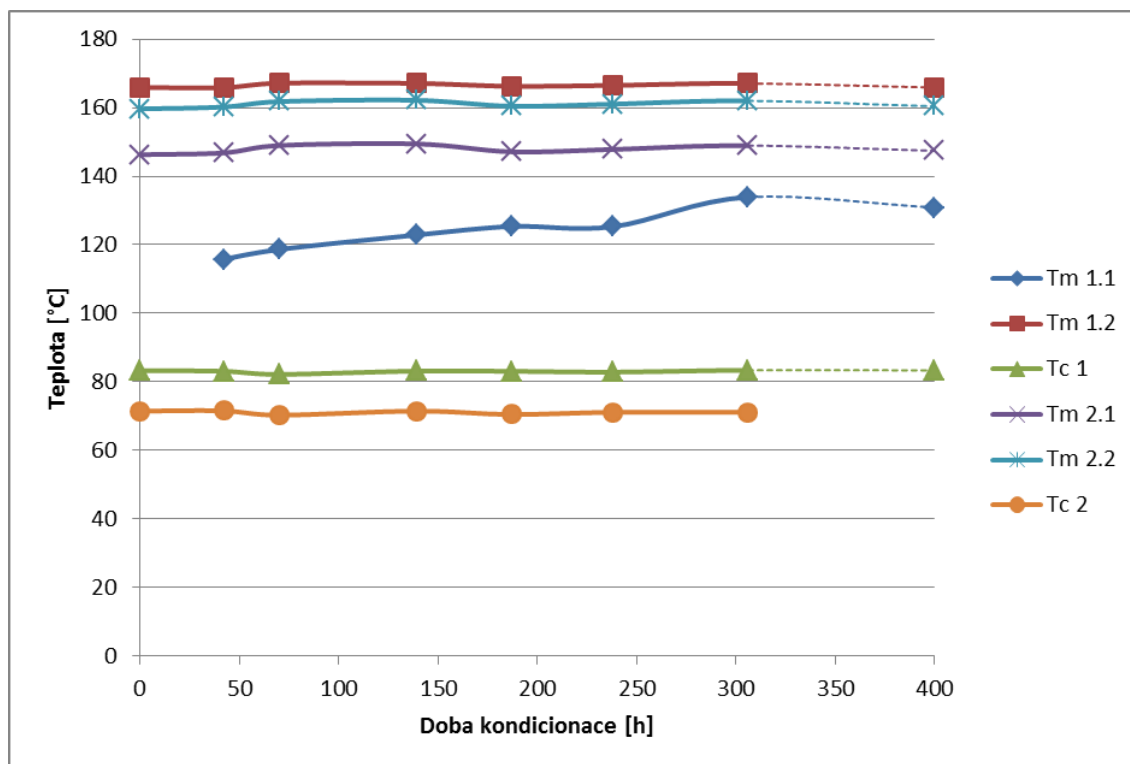
Graf 6: Závislost entalpií tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití ADK STAB NA-11 jako nukleantu

Při použití nukleantu ADK STAB NA-11 dochází k následujícím jevům při DSC analýze. Teploty krystalizace se mezi nultým a prvním odběrem mírně zvyšují. K mírnému zvýšení dochází také u finálního odběru. Mezi 3. a 6. odběrem dochází k mírnému poklesu teplot krystalizace. Teploty tání $T_{m2.1}$ a $T_{m2.2}$ si drží konstantní trend a nedochází k výrazným poklesům ani růstu. Teplota tání $T_{m1.2}$ při třetím a čtvrtém odběru mírně roste, během ostatních odběrů si drží víceméně konstantní trend. Podobně jako u použití Luzenacu A3 dochází k růstu teploty tání prvního píku při prvním tání. Popsaný fenomén je způsoben zvyšováním krystalického podílu v materiálu postupným dokrystalizováním při zvýšené teplotě. Po kondicionaci při laboratorní teplotě nedochází ke změnám v teplotách tání a krystalizace, pouze je mírně zvýšena $T_{m1.2}$.

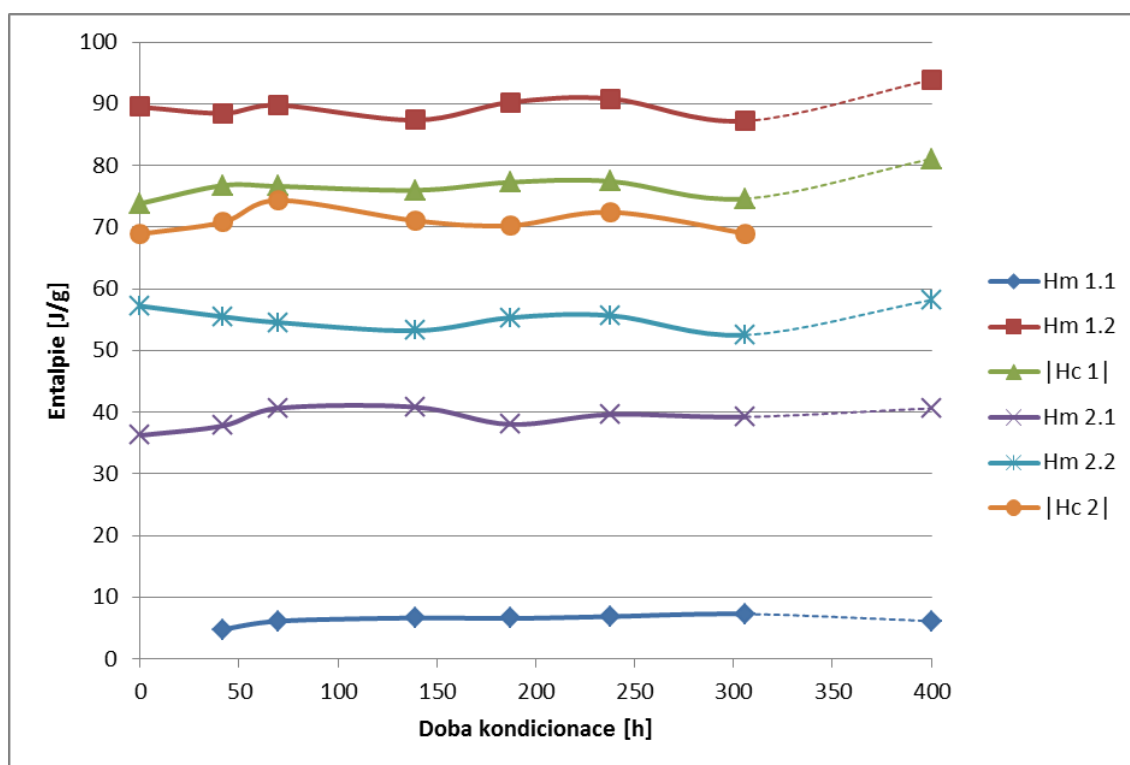
Entalpie tání $H_{m1.1}$ se s prodlužujícím časem kondicionace mírně zvyšuje. Absolutní hodnota H_{c1} kopíruje trend entalpie tání $H_{m1.2}$, což značí rozdílný podíl krystalické fáze v materiálu v průběhu kondicionace. Vzhledem k více většímu rozptylu hodnot jsou rozdíly způsobeny spíše nehomogenitou a horší dispergací nukleačního činidla než vlivem kondicionace na krystalizační chování. Entalpie tání a krystalizace po kondicionaci při laboratorní teplotě klesají, což naznačuje snížení podílu krystalinity v matici.

5.4.3 Nukleace ADK STAB NA-21

Vzorek obsahující ADK STAB NA-21 jako nukleant byl připraven podle podmínek v kap. 4.3.4 a DSC bylo měřeno podle podmínek popsaných v kapitole 4.3.8. Grafy závislostí teplot a entalpií tání a krystalizace na době kondicionace jsou v grafech 7 a 8.



Graf 7: Závislost teplot tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití ADK STAB NA-21 jako nukleantu



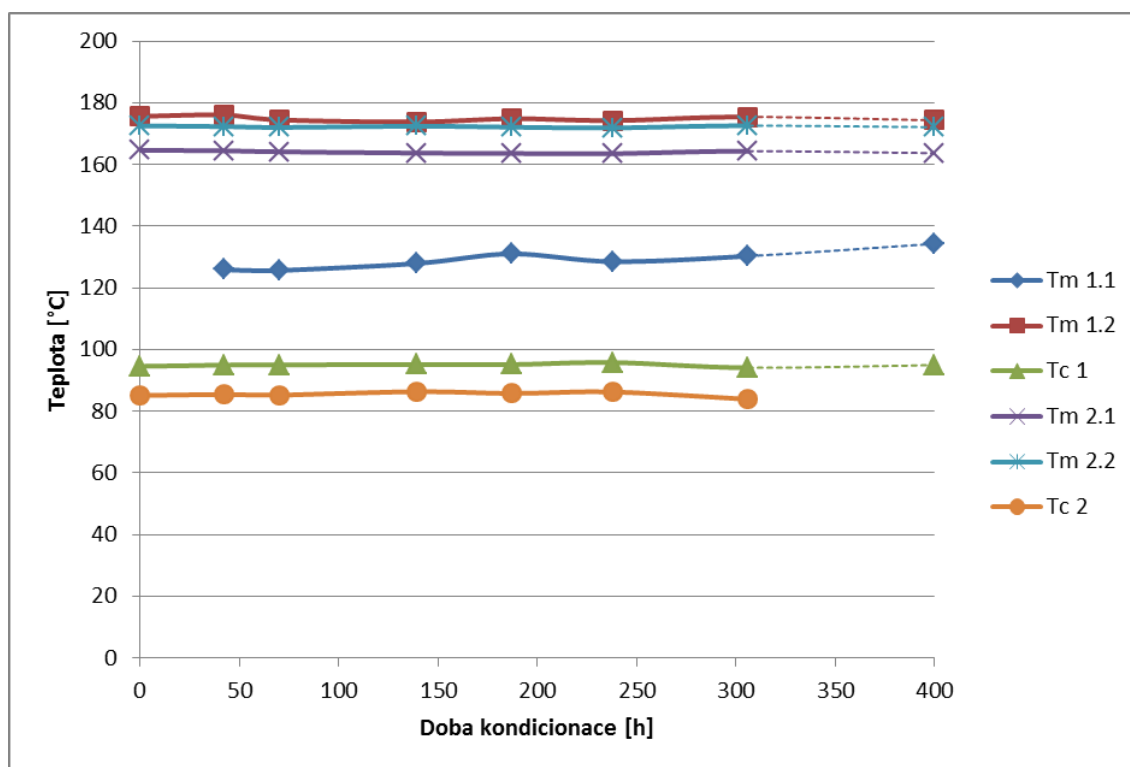
Graf 8: Závislost entalpií tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití ADK STAB NA-21 jako nukleantu

Při použití ADK STAB NA-21 nedochází k velkému rozdílu v trendech všech teplot tání a krystalizace kromě $T_{m1.1}$. Zde dochází, stejně jako u předchozích vzorků, k nárůstu teploty tání prvního píku při první krystalizaci. Po kondicionaci při laboratorní teplotě téměř nedochází ke změně teplot krystalizace a tání, rozdíly jsou velmi malé. Pouze teplota tání $T_{m1.1}$ zaznamenala větší pokles, který je pravděpodobně způsoben zmenšením entalpie tání prvního píku při prvním tání.

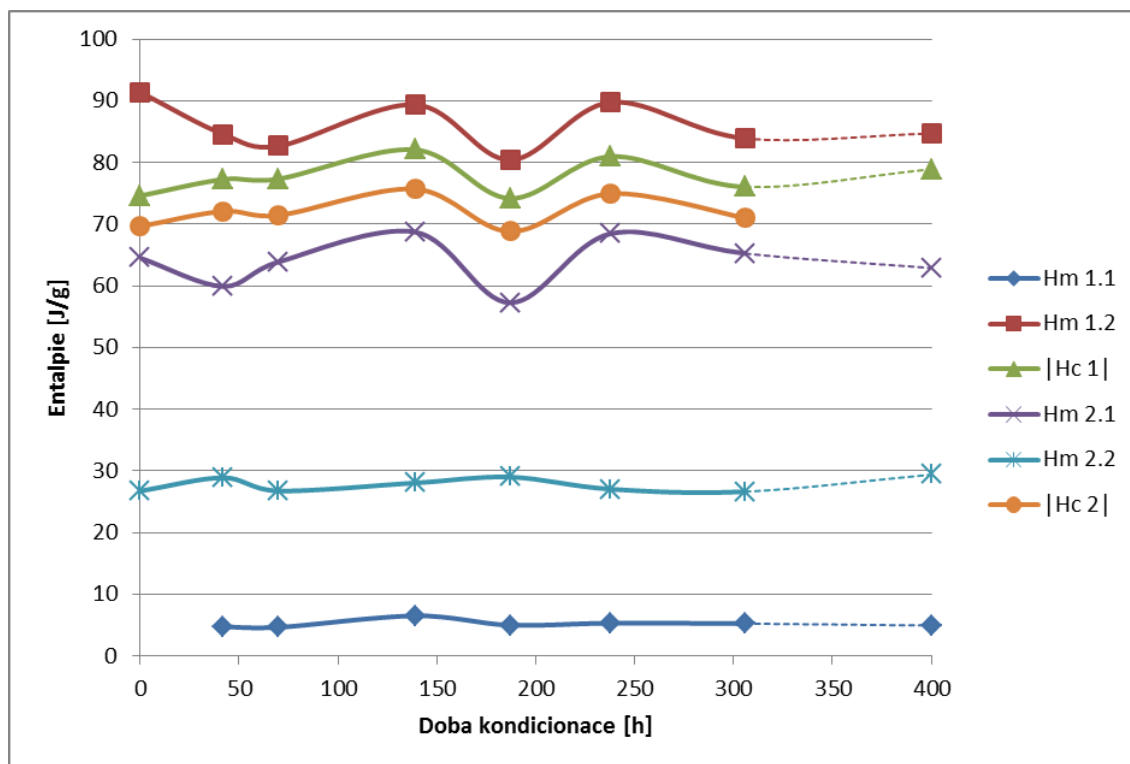
Entalpie tání a krystalizace se velmi neliší a oscilují kolem podobných hodnot v rámci trendu. Výraznější závislost lze vidět u entalpie tání prvního píku tání, kde dochází k nárůstu entalpie se zvyšující se dobou kondicionace. U vzorku s NA-21 dochází opět ke zvýšení téměř všech entalpií tání a krystalizace po kondicionaci při laboratorní teplotě. Dochází ke ztelnějšímu zvýšení podílu krystalické fáze. Pouze entalpie tání $H_{m1.1}$ mírně klesá.

5.4.4 Nukleace NJ Star NU100

Vzorek obsahující NJ Star NU100 jako nukleant byl připraven podle podmínek v kap. 4.3.4 a DSC bylo měřeno podle podmínek popsanych v kapitole 4.3.8. Grafy závislosti teplot a entalpií tání a krystalizace na době kondicionace jsou v grafech 9 a 10.



Graf 9: Závislost teplot tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití NU 100 jako nukleantu



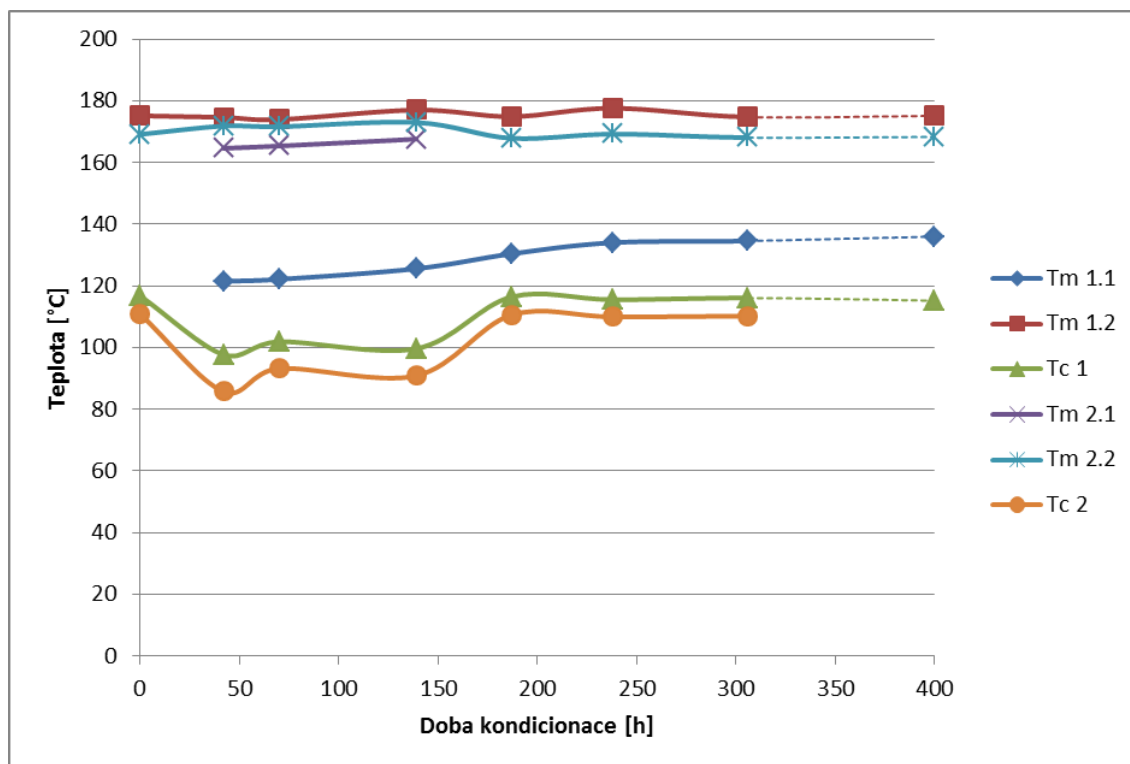
Graf 10: Závislost entalpií tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití NU 100 jako nukleantu

Při použití nukleantu NU 100 dochází mezi jednotlivými odběry pouze k minimálním odchylkám. U nukleantu NU 100 nelze pozorovat ani výraznější nárůst teploty tání $T_{m1.1}$. K malému nárůstu dochází, ale není výrazný jako u předchozích nukleantů. V rámci teplot tání a krystalizace po kondicionaci při laboratorní teplotě nebyly pozorovány velké změny. Pouze teplota tání $T_{m1.1}$ narůstá výrazněji, entalpie prvního píku měla stejnou hodnotu jako při finálním odběru.

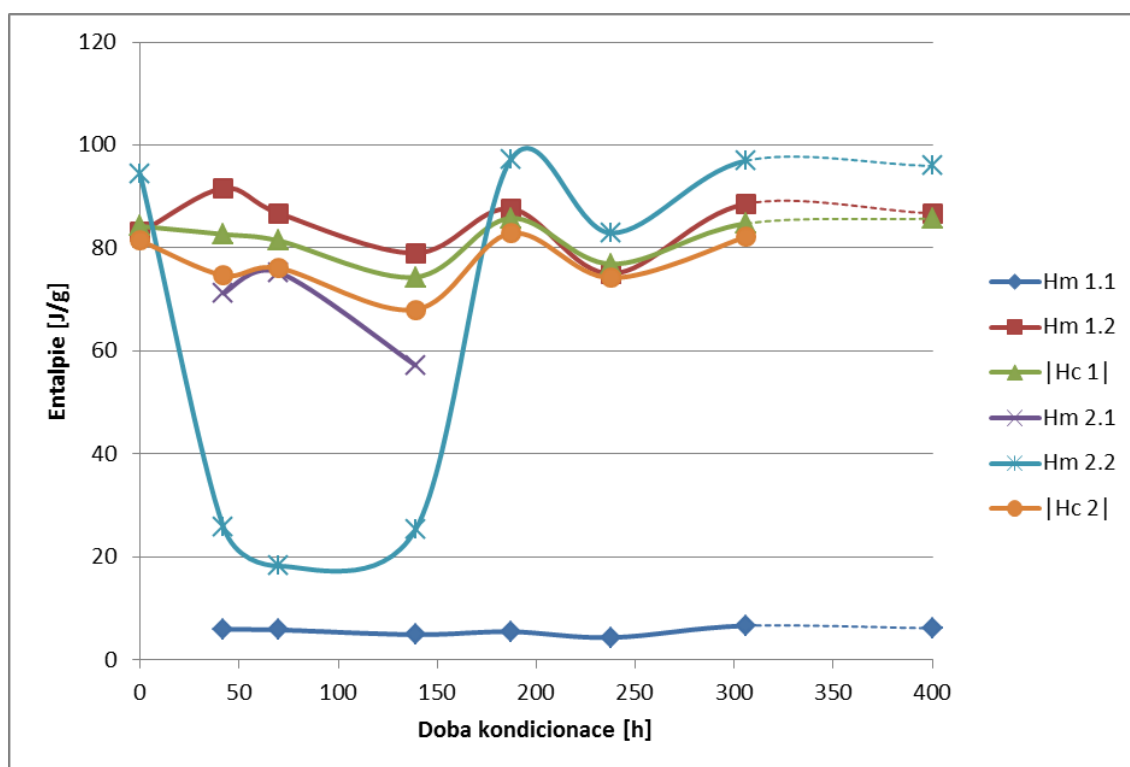
Stejně u entalpie tání $H_{m1.1}$ nedochází k výraznému výkyvu či růstu entalpie. Jediná odchylka se nachází u 3. odběru, kde dochází k mírnému nárůstu entalpie. U ostatních entalpií tání a krystalizace dochází k výraznějším výkyvům při 1. a 4. odběru. Mezi odběry dochází k mírnému nárůstu všech entalpií kromě $H_{m2.2}$. Po 4. odběru následuje výraznější růst a poté pokles. Entalpie tání a krystalizace se jen mírně zvyšují po kondicionaci při laboratorní teplotě. Dochází tak k mírnému nárůstu entalpie tání a zvýšení možství krystalického podílu v matici.

5.4.5 Nukleace kyselinou kyanurovou

Vzorek obsahující kyselinu kyanurovou jako nukleant byl připraven podle podmínek v kap. 4.3.4 a DSC bylo měřeno podle podmínek popsanych v kapitole 4.3.8. Grafy závislostí teplot a entalpií tání a krystalizace na době kondicionace jsou v grafech 11 a 12.



Graf 11: Závislost teplot tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití kyseliny kyanurové jako nukleantu



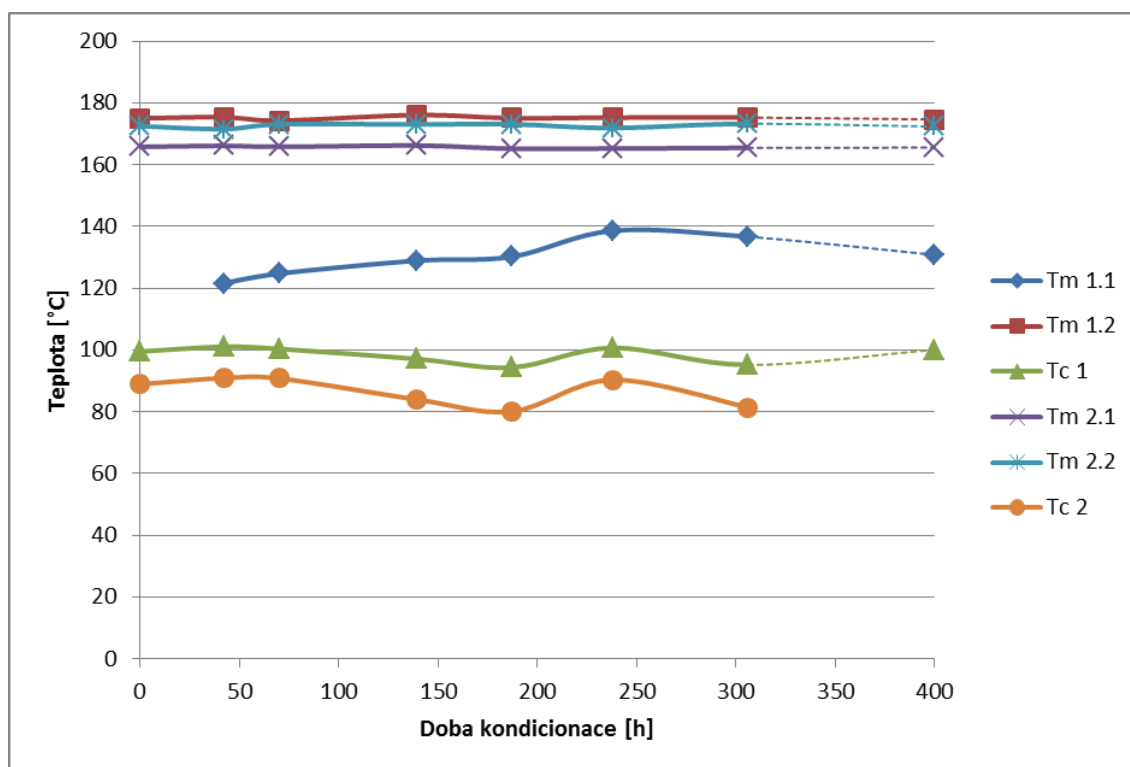
Graf 12: Závislost entalpií tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití kyseliny kyanurové jako nukleantu

Použití kyseliny kyanurové má při kondicionaci následující důsledky. Teploty tání T_m 1.2, 2.1 a 2.2 nemají výraznější výkyvy mezi jednotlivými odběry. Teplota tání T_m 1.1 při použití kyseliny kyanurové postupně roste s prodlužujícím se časem kondicionace. Výkyvy lze zaznamenat v teplotách krystalizace T_{c1} a T_{c2} . K většímu poklesu dochází mezi prvním a třetím odběrem. Ostatní hodnoty jsou si velmi podobné. V rámci teplot tání a krystalizace nedochází k výraznějším změnám po kondicionaci při laboratorní teplotě. Pouze teplota tání T_m 1.1 ještě mírně narostla, což může mít souvislost s mírným nárůstem entalpie tání H_m 1.1.

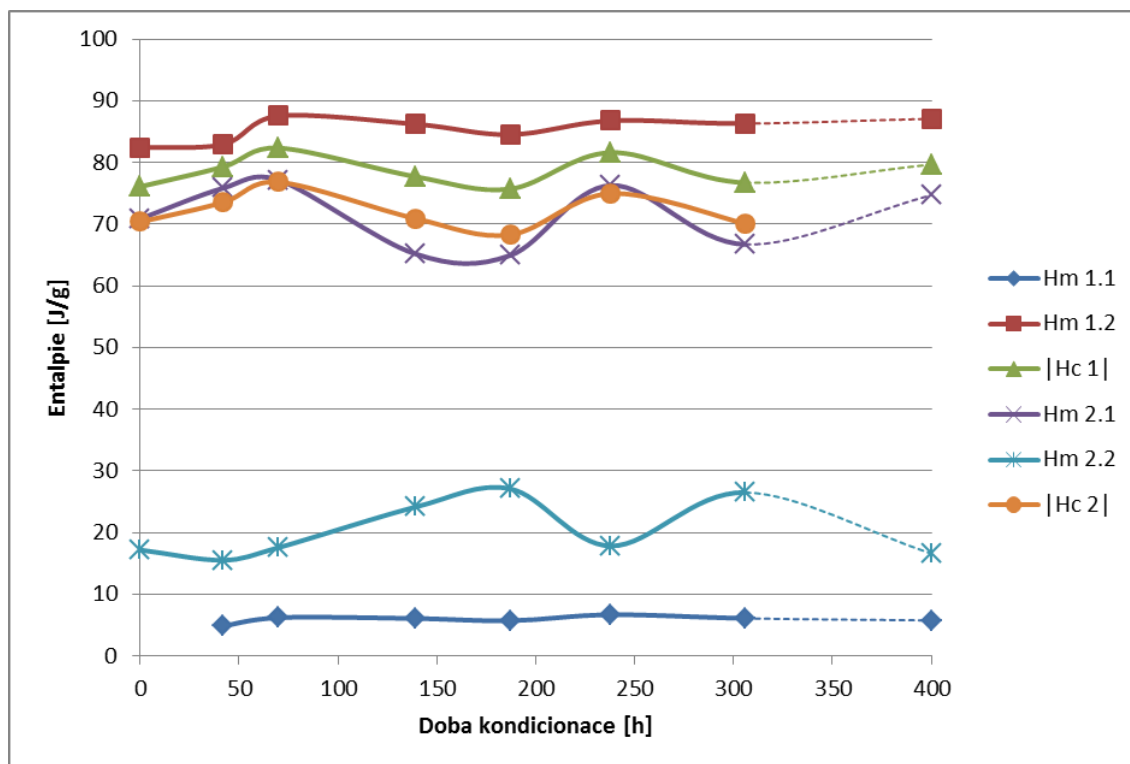
V případě entalpie tání H_m 1.1 dochází k oscilaci okolo hodnot 80 J/g. Pouze při posledním odběru dochází k mírnému nárůstu entalpie. K zajímavému jevu dochází mezi prvním a třetím odběrem. Zde dochází k rozdělení jednoho píku tání na dva, proto dochází k poklesu H_m 2.2. Při součtu entalpií obou píků se dostáváme na hodnoty velmi podobné těm jako při existenci pouze jednoho píku. Ostatní entalpie (H_m 1.2, $|H_{c1}|$ a $|H_{c2}|$) mírně klesají mezi nultým a třetím odběrem. Poté dochází k mírnému nárůstu entalpie, pak k poklesu na hodnotu 3. odběru a poté opět k nárůstu na hodnotu 4. odběru. Po kondicionaci při laboratorní teplotě nedošlo k výrazným změnám, entalpie tání a krystalizace si udržely hodnoty velmi blízké hodnotám naměřeným při finálním odběru.

5.4.6 Nukleace pomocí nanohalloysitu

Vzorek obsahující nanohalloysit jako nukleant byl připraven podle podmínek v kap. 4.3.4 a DSC bylo měřeno podle podmínek popsanych v kapitole 4.3.8. Grafy závislosti teplot a entalpií tání a krystalizace na době kondicionace jsou v grafech 13 a 14.



Graf 13: Závislost teplot tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití nanohalloysitu jako nukleantu



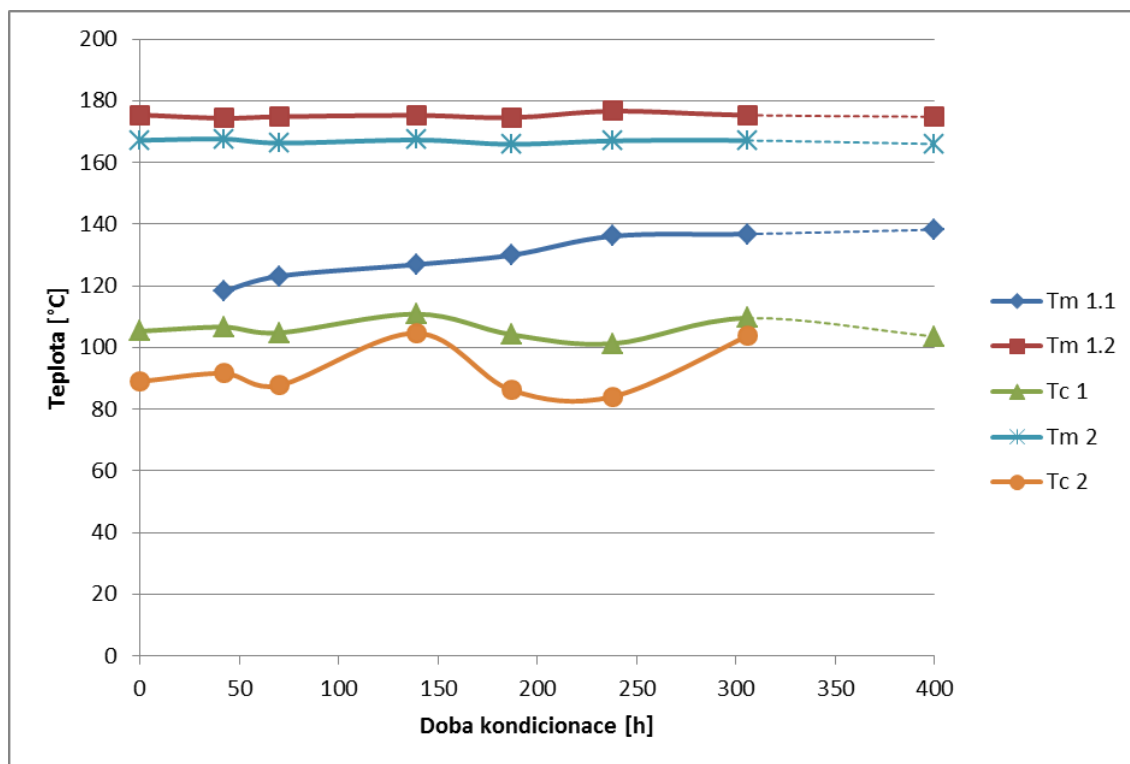
Graf 14: Závislost entalpií tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití nanohalloysitu jako nukleantu

Při použití nanohalloysitu se teploty tání výrazněji neliší. Jediný odlišující se trend je u teploty tání $T_{m1.1}$, kde dochází opět k mírnému nárůstu teploty tání prvního píku. Teploty krystalizace zaznamenávají mírný pokles mezi třetím a čtvrtým odběrem. Poté se vracejí na předchozí hodnoty. Většina teplot tání a krystalizace se po kondicionaci při laboratorní teplotě nezměnila. Došlo k výraznějšímu poklesu teploty tání $T_{m1.1}$, důsledkem malého snížení entalpie tání $H_{m1.1}$.

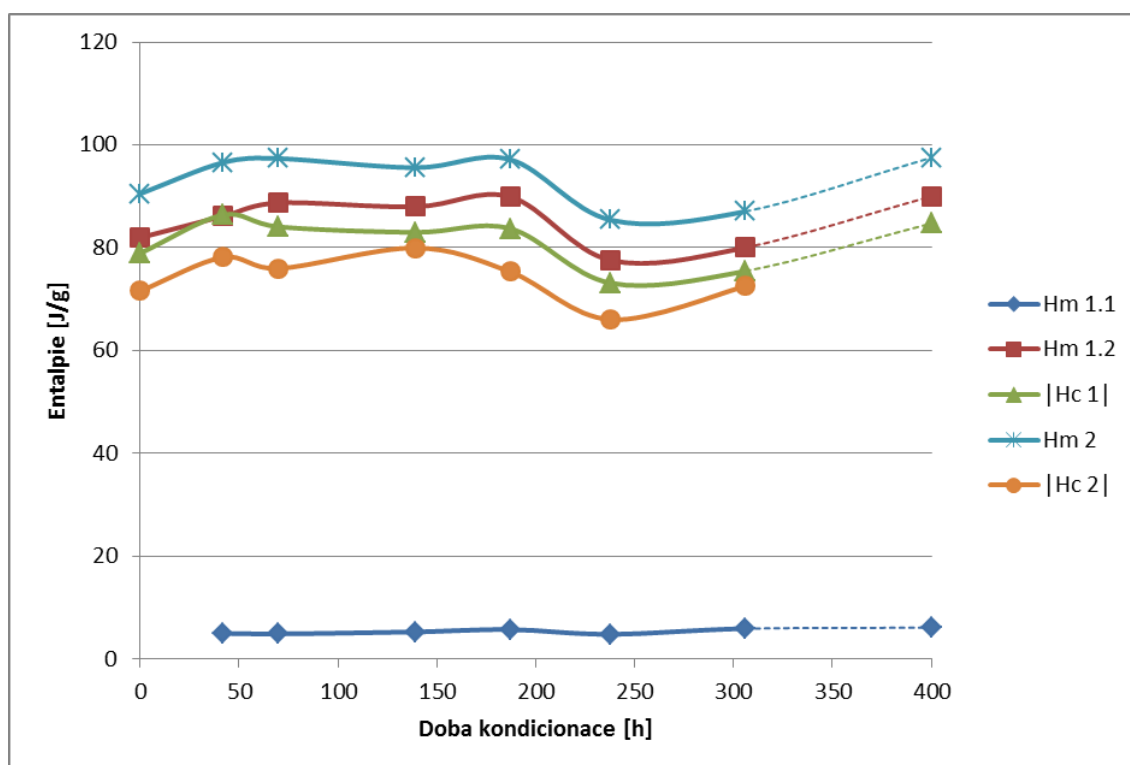
Entalpie tání $H_{m1.1}$ nejeví výraznější změny při zvyšující se době kondicionace. Při druhém ohřevu ale dochází k nárůstu entalpie $H_{m2.2}$, která roste výrazněji do 4. odběru, poté klesá a vrací se při finálním odběru na původní hodnotu. Ostatní hodnoty mají velký rozptyl a nelze z nich určit vhodnou závislost. Předpokládanou příčinou rozdílů bude pravděpodobně nehomogenita způsobena horší dispergací nukleačního činidla. Po kondicionaci při laboratorní teplotě došlo k nepatrnému nárůstu entalpií $H_{m1.2}$, H_{c1} a $H_{m2.1}$. Naproti tomu $H_{m2.2}$ a $H_{m1.1}$ zaznamenaly velký, resp. málo výrazný pokles.

5.4.7 Nukleace nitridem boritým

Vzorek obsahující nitrid boritý jako nukleant byl připraven podle podmínek v kap. 4.3.4 a DSC bylo měřeno podle podmínek popsanych v kapitole 4.3.8. Grafy závislostí teplot a entalpií tání a krystalizace na době kondicionace jsou v grafech 15 a 16.



Graf 15: Závislost teplot tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití nitridu boritého jako nukleantu



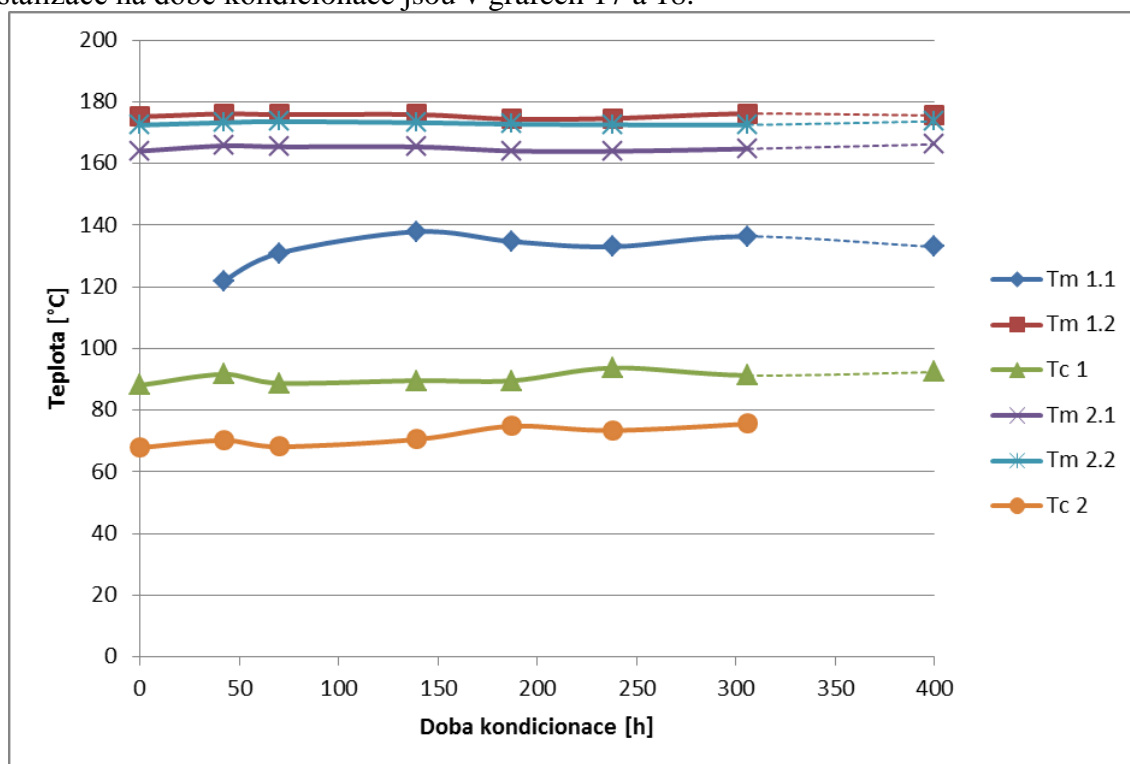
Graf 16: Závislost entalpií tání a krystalizace na době kondicionace vzorku při použití nitridu boritého jako nukleantu

V případě použití nitridu boritého jako nukleantu dochází u teplot tání $T_{m1.2}$ a T_{m2} k malým výkyvům. Teplota tání $T_{m1.1}$ má narůstající tendenci. Teploty krystalizace jsou T_{c1} a T_{c2} jsou v časové závislosti mírně kolísající. Rozdíly jsou způsobeny rozdílným krystalickým podílem ve vzorcích (vzorek pravděpodobně nebyl naprosto homogenně připraven). Trendy křivky T_{c1} a T_{c2} odpovídají trendům entalpie prvního a druhého tání. Během kondicionace při laboratorní teplotě nedošlo k velkým změnám. Došlo k mírnému nárůstu $T_{m1.1}$ a k poklesu T_{c1} .

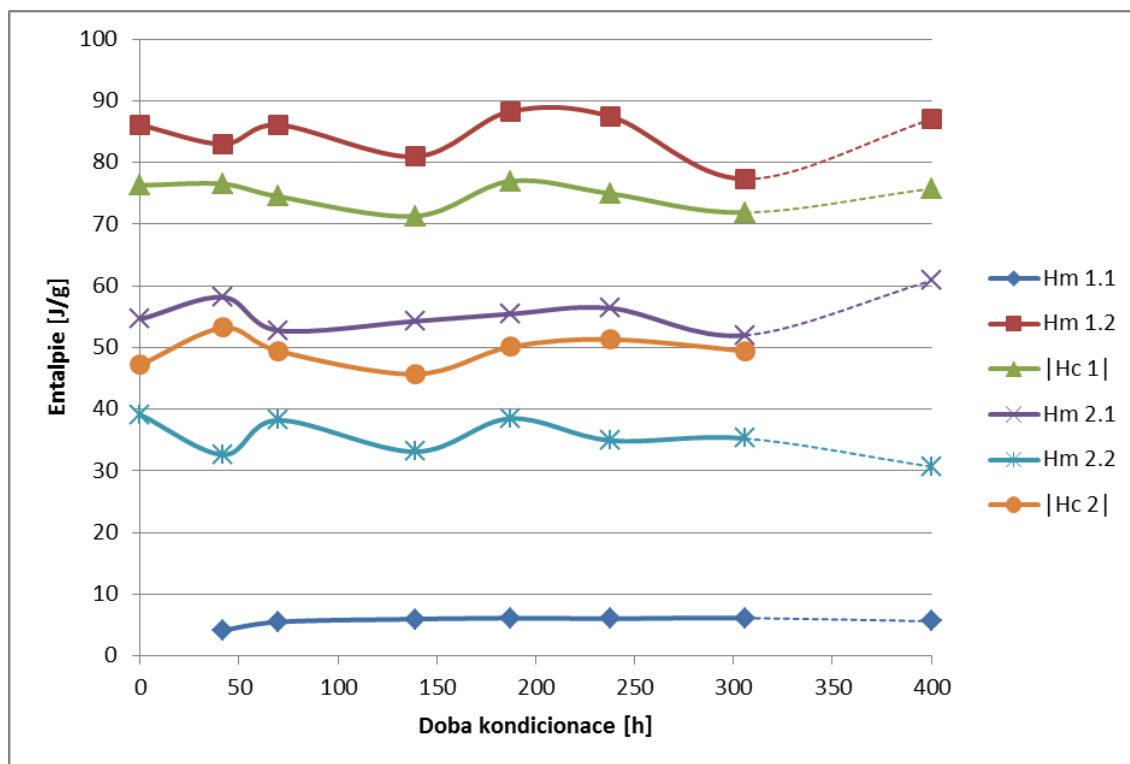
V případě entalpií dochází k výkyvům způsobeným převážně různým množstvím krystalického podílu ve vzorku, což způsobuje rozdílnou energii, kterou je třeba dodat sférolitům, aby se roztavily. Po kondicionaci vzorku při laboratorní teplotě došlo k dalšímu nárůstu všech entalpií tání a krystalizace, dokonce i entalpie $H_{m1.1}$ mírně narostla. Kondicionace pravděpodobně způsobila zvýšení krystalického podílu v matici z důvodu dokrystalizace PHB s nitridem boritým.

5.4.8 Referenčního vzorek bez přídavku NČ

Vzorek neobsahující žádný nukleant byl připraven podle podmínek v kap. 4.3.4 a DSC bylo měřeno podle podmínek popsanych v kapitole 4.3.8. Grafy závislosti teplot a entalpií tání a krystalizace na době kondicionace jsou v grafech 17 a 18.



Graf 17: Závislost teplot tání a krystalizace na době kondicionace vzorku bez použití nukleantu (čistý PHB prášek Biomer)



Graf 18: Závislost entalpií tání a krystalizace na době kondicionace vzorku bez použití nukleantu (čistý PHB prášek Biomer)

Pro čistý prášek Biomeru nejsou pro teploty tání $T_{m1.1}$, $T_{m1.2}$ a $T_{m2.2}$ vidět žádné velké rozdíly, dochází pouze k drobným odchylkám. Teplota tání $T_{m1.1}$ při jednotlivých odběrech mírně roste až do třetího odběru, poté klesá a při posledním odběru se vrací na přibližně stejnou hodnotu jako při třetím odběru. V rámci teplot tání a krystalizace nedochází k výrazným změnám po kondicionaci vzorku při laboratorní teplotě. Pouze teplota tání $T_{m1.1}$ se mírně snižuje, za což pravděpodobně může mírné snížení entalpie tání $H_{m1.1}$ po kondicionaci při laboratorní teplotě.

Entalpie tání $H_{m1.1}$ má po druhém odběru a mírném nárůstu konstantní průběh a bez nárůstu entalpie. Součet entalpie tání pro první a druhý pík je přibližně stejný pro všechny odběry, ovšem pokud jedna poklesne, druhá vzroste a naopak. Po kondicionaci při laboratorní teplotě dochází k mírnému nárůstu entalpií tání a krystalizace, čímž dochází k nárůstu krystalického podílu.

5.5 Vliv nukleantů na růst a velikost sférolitů

Pomocí optického mikroskopu s vyhříváním stolcem byly fotografovány pouze vybrané vzorky při izotermické krystalizaci, čímž byla zjištěna rychlost růstu sférolitů a velikosti sférolitů u vybraných vzorků. Důvodem, pro změření vybraných vzorků byly technické potíže při měření a nebyla možnost dokončit danou analýzu pro všechny vzorky.

Izotermická krystalizace byla provedena při rozdílných teplotách pro různá nukleační činidla. Teploty izotermické krystalizace byly zvoleny tak, aby při chlazení rychlostí 20 °C/min byla odpovídající teplota mírně za patou píku krystalizace na DSC. Tab. 5 obsahuje použité teploty pro izotermickou krystalizaci pro jednotlivé vzorky.

Tabulka 5: Hodnoty teplot izotermické krystalizace, které byly použity pro měření na optickém mikroskopu s vyhříváním stolcem

Nukleant	Teplota [°C]
Luzenac A3	–
ADK NA-11	110
ADK NA-21	115
NU100	109
Kys. kyanurová	–
Nanohalloysit	–
Nitrid boritý	110
Blank (refer. vzorek)	115

V grafu 19 lze vidět jsou zobrazeny závislosti průměru sférolitu na čase pro vzorky uvedené v tab. 5. Tato závislost je lineární a lze ji proložit rovnicí lineární regrese. Čím je hodnota směrnice přímky vyšší (přímka strmější), tím rychlost růstu sférolitů v PHB roste. Fotografie jednotlivých měření pro jednotlivé materiály lze vidět na obr. 12 až 23.



Obrázek 12: *Rostoucí sférolity PHB při startu analýzy s ADK NA-11 jako nukleantem*



Obrázek 13: *Rostoucí sférolity PHB na konci analýzy s ADK NA-11 jako nukleantem*



Obrázek 14: *Rostoucí sférolity PHB na začátku analýzy s ADK NA-21 jako nukleantem*



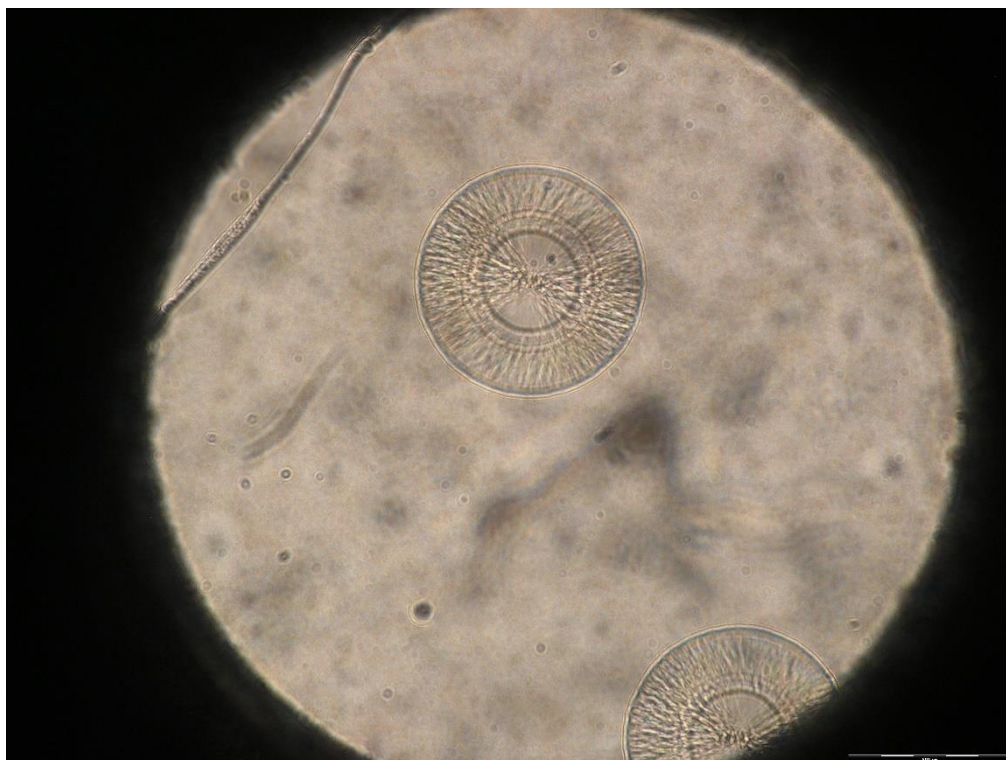
Obrázek 15: *Rostoucí sférolity PHB na konci analýzy s ADK NA-21 jako nukleantem*



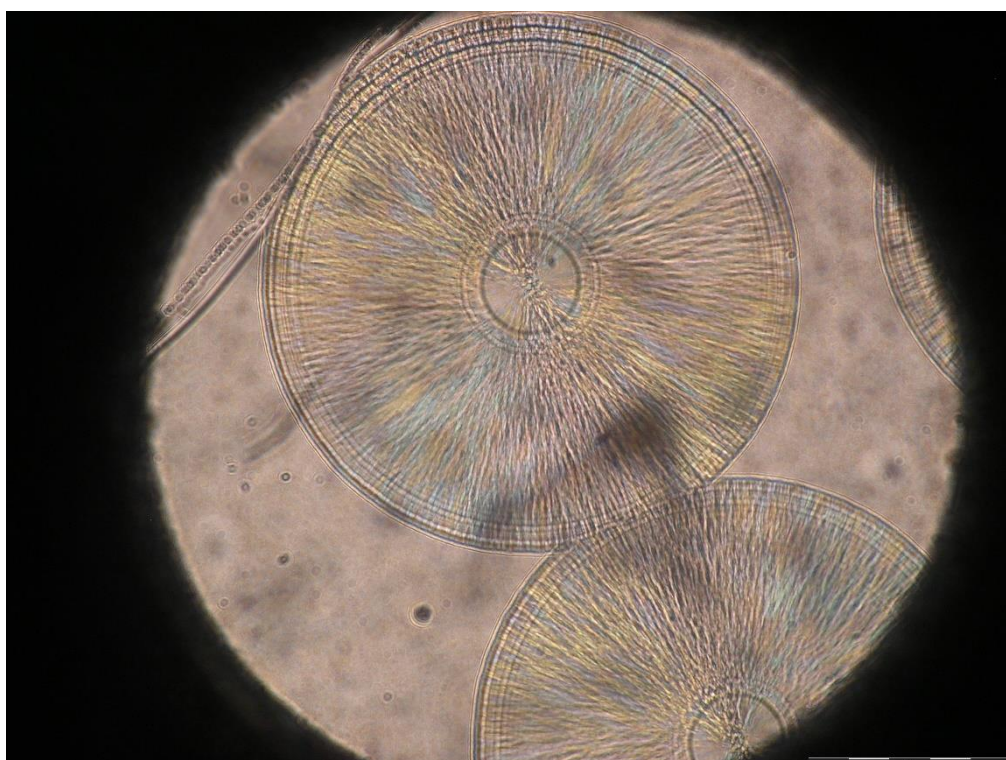
Obrázek 16: *Rostoucí sférolity PHB při startu analýzy s NU100 jako nukleantem*



Obrázek 17: *Rostoucí sférolity PHB na konci analýzy s NU100 jako nukleantem*



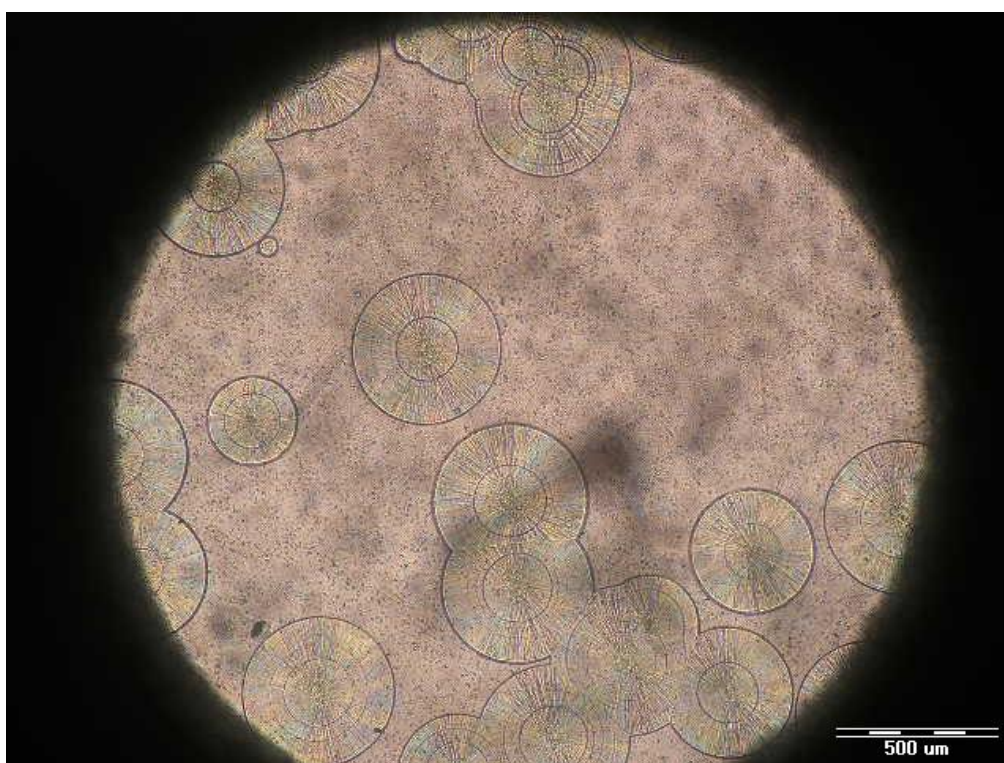
Obrázek 18: *Rostoucí sférolity blanku PHB při startu analýzy nekondicionovaného vzorku*



Obrázek 19: *Rostoucí sférolity blanku PHB na konci analýzy nekondicionovaného vzorku*



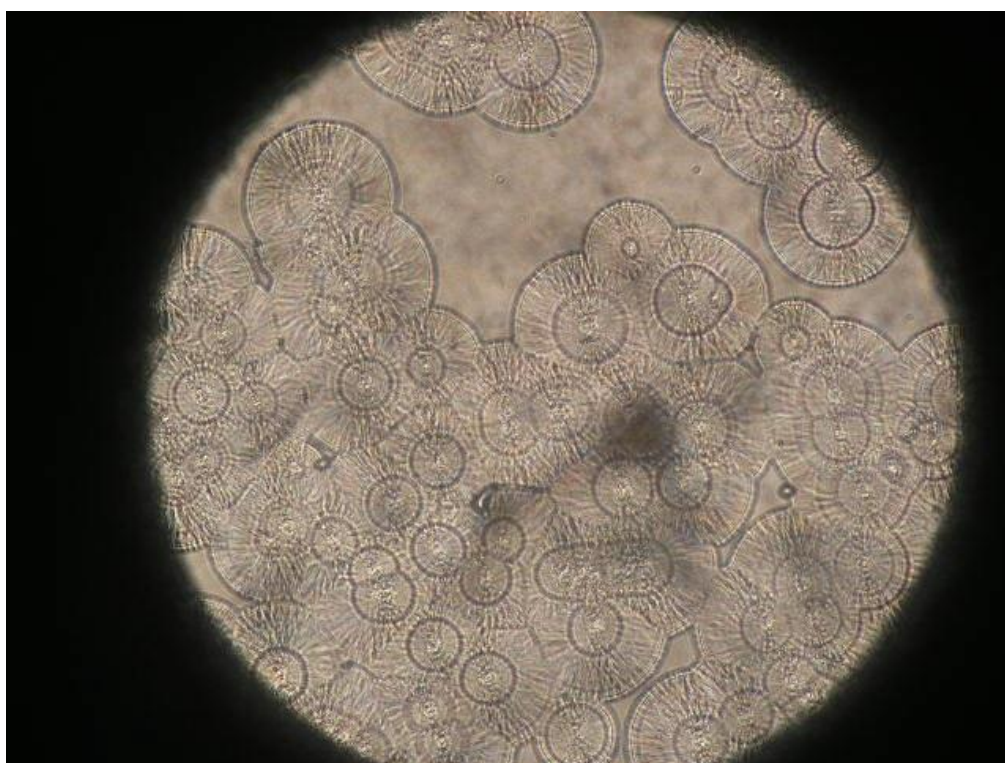
Obrázek 20: Rostoucí sférolity s použitím nitridu boritého jako nukleantu na začátku izotermické krystalizace



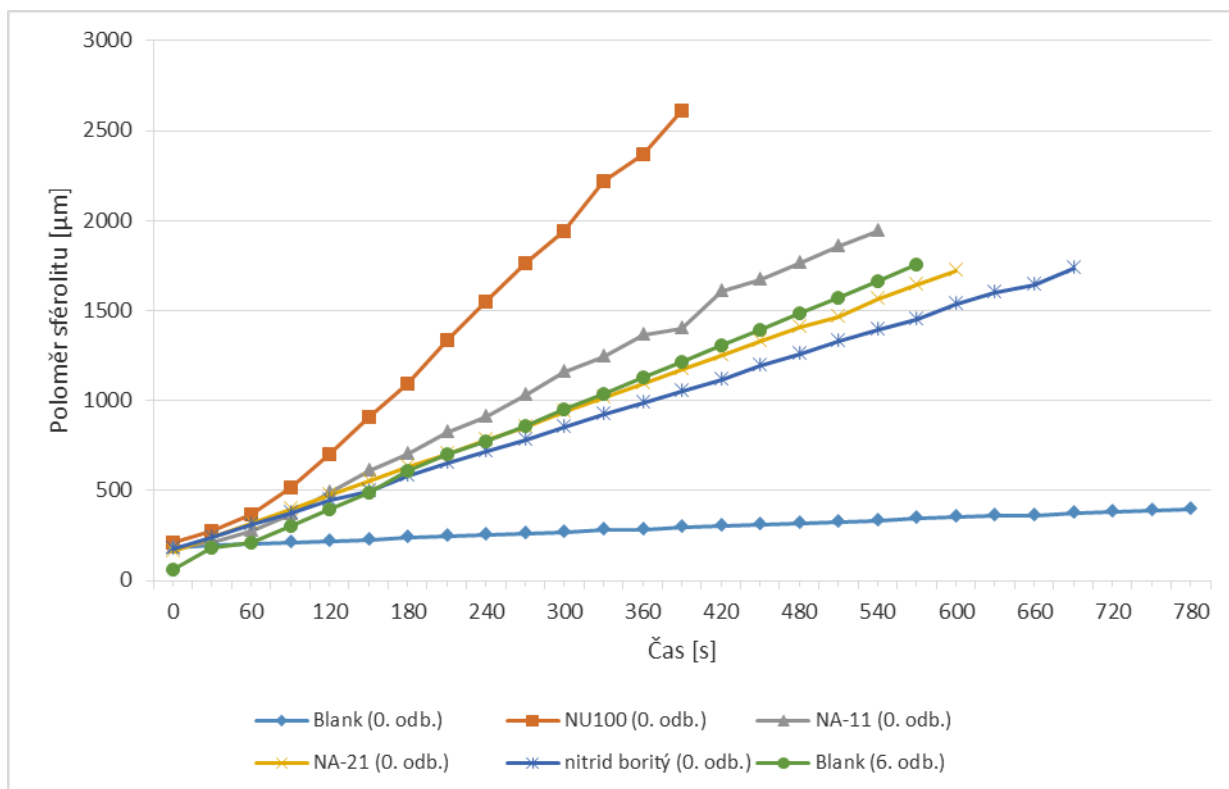
Obrázek 21: Rostoucí sférolity s použitím nitridu boritého jako nukleantu na konci izotermické krystalizace



Obrázek 22: Rostoucí sférolity blanku PHB při startu analýzy vzorku po finálním odběru (kondicionace při teplotě 80 °C)



Obrázek 23: Rostoucí sférolity blanku PHB na konci analýzy vzorku po finálním odběru (kondicionace při teplotě 80 °C)



Graf 19: Závislost průměru sférolitu v závislosti na čase při izotermické krystalizaci

Z výsledků závislosti velikosti sférolitů lze jasně vyvodit, že nejpomaleji rostoucí sférolity obsahuje blank vzorek, tedy bez nukleantu. Vzhledem k tomu, že vzorku není v tomto případě nápomocna heterogenní nukleace, je výsledek logický. Nejrychleji rostoucí sférolity obsahuje vzorek s přidavkem NU100. Dále je rychlost růstu sférolitů rychlá pro ADK NA-11. Kondicionace by mohla mít vliv na možnou degradaci materiálu, který byl vystaven teplotě 80 °C po dobu 10 dní. Mohlo dojít ke zkrácení řetězců, což by mohlo vést k vyšší rychlosti růstu sférolitů při izotermní krystalizaci. Rychlosti růstu klesají v následující závislosti: NU100 > ADK NA-11 > PHB bez nukleantu po finálním odběru > ADK NA-21 > nitrid boritý > PHB bez nukleantu po nultém odběru.

Aby byl graf 19 přehlednější nebyly do něj implementovány lineární regrese pro jednotlivé nukleanty. Rovnice lineární regrese lze najít v tab. 6. Společně s rychlostmi růstu sférolitů v $\mu\text{m}/\text{min}$, jelikož rychlost růstu sférolitů se rovná směrnici přímky proložené regrese.

Nukleant	Odběr	Rovnice regrese	Rychlost růstu
ADK NA-11	nultý	$y = 103,73x - 5,86$	103,7 $\mu\text{m}/\text{min}$
ADK NA-21	nultý	$y = 77,65x - 83,58$	77,7 $\mu\text{m}/\text{min}$
NU100	nultý	$y = 194,31x - 181,29$	194,31 $\mu\text{m}/\text{min}$
Nitrid boritý	nultý	$y = 67,69 + 105,17$	67,7 $\mu\text{m}/\text{min}$
Blank (refer. vzorek)	nultý	$y = 8,176x - 178,75$	8,2 $\mu\text{m}/\text{min}$
Blank (refer. vzorek)	finální (6.)	$y = 89,34x - 33,64$	89,3 $\mu\text{m}/\text{min}$

6 ZÁVĚR

V teoretické části se práce zabývá shrnutím výroby a technologie PHB, používaných aditiv pro PHB a jejich vlivem na chování polymeru. Praktická část se zabývá zpracovatelskými podmínkami PHB, jejich vlivem na index toku taveniny, barevnou odchylku a degradaci materiálu.

- Vyšší teploty (nad 180 °C) jsou pro PHB kritické. Materiál má vyšší tendenci k degradaci.
- Pomocí FTIR analýzy nebylo možné určit stádium degradace PHB, lze tak pouze odhadovat z indexu toku taveniny, nebo barevné odchylky oproti určenému standardu.
- Kondicionace materiálu při 80 °C po dobu 10 dní měla příznivý vliv na podíl krystalinity, který se zvyšoval (pro první tání a částečně i entalpii tání pro první pík). Materiál měl možnost dokrystalizovat. U vzorku s nukleantem NU100 nedošlo ke změně krystalického podílu a blank vzorek vykazoval snížení podílu krystalinity po kondicionaci. Blank měl během kondicionace čas rekrystalizovat, čímž došlo ke snížení podílu krystalinity materiálu.
- Rychlost růstu sférolitů blank vzorku je nejpomalejší, což je vzhledem k nepřítomnosti nukleantu a absenci heterogenní nukleace logické.
- Rychlost růstu sférolitů vzorku obsahujícího NU100 jako nukleant je přibližně 20× vyšší než vzorku bez nukleantu a téměř 2× vyšší oproti vzorku obsahujícímu jako nukleant ADK NA-11.
- Rychlosti růstu sférolitů klesají v následující řadě: NU100 > ADK NA-11 > PHB bez nukleantu po finálním odběru > ADK NA-21 > nitrid boritý > PHB bez nukleantu po nultém odběru.
- Kondicionace má pravděpodobně vliv na rychlost růstu sférolitů, která se bude pravděpodobně zvyšovat s rostoucí dobou kondicionace.
- Vzhledem k provedeným analýzám se jeví jako nejvhodnější nukleant nitrid boritý, jelikož nedochází v průběhu kondicionace v sušárně k dokrystalizaci materiálu. Možné je také, že sférolity mohly ještě zvětšit svou velikost, čímž narostli krystalický podíl. Nitrid boritý pomáhá vhodné rychlosti růstu sférolitů, jelikož vzniká spíše větší množství malých sférolitů než malé množství velkých, což by mělo mít za následek vhodnější mechanické vlastnosti.
- Problémem při použití nitridu boritého by mohla být dokrystalizace materiálu, která probíhá výrazně při laboratorní teplotě. Zvýšení krystalického podílu by mohlo mít za následek další smrštění materiálu, čímž by mohly vzniknout mikrotrhliny a mohly by se tím zhoršit mechanické vlastnosti matrice.
- Pro pokračování výzkumu navrhuji zbyvat se i ostatními vlivy nukleantů před a po kondicionaci, aby mohly být porovnány jednotlivé rychlosti růstu sférolitů s danými nukleanty vůči sobě.
- Dále by bylo vhodné po vybrání nejvhodnějších nukleantů provést kompaundaci vzorků obsahující i jiná aditiva, aby byl zjištěn případný vliv na rychlost růstu sférolitů a krystalinitu vůči zde připraveným vzorkům.
- Kondicionace by dále mohly být provedeny při různých teplotách po různou dobu, aby bylo na základě těchto dat a vybrat nejvhodnější kondicionaci pro PHB.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] IPSITA R., VISAKH P. M.: Polyhydroxyalkanoate (PHA) Based Blends, Composites and Nanocomposites, eISBN: 978-1-78262-231-4
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [3] Holmes PA. In: Bassett DC, editor: *Developments in crystalline polymers*, Cambridge: Cambridge University Press, 1981
- [4] de Koning GJM, Sheeren AHC, Lemstra PJ, Peeters PJ, Reynaers H. *Polymer* 1994; 35:221.
- [5] Biodegradable polymers – Technology and business opportunities. *Popular Plastics & Packaging* [online]. 2014, roč. 59, č. 3 [2016-1-23]. Dostupné z: connection.ebscohost.com
- [6] *Wikiwand: Polyhydroxybutyrate* [online]. [cit. 2016-01-23]. Dostupné z: <http://www.wikiwand.com/en/Polyhydroxybutyrate>
- [7] KHANNA, Shilpi a Ashok K. SRIVASTAVA. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochemistry*. 2005, 40(2), 607-619. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.01.053. ISSN 13595113. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032959204000949>
- [8] MICHAEL C. FLICKINGER, Michael C. Stephen W. *Encyclopedia of Bioprocess Technology*. Chichester: Wiley-Interscience, 2008. ISBN 978-047-1250-586.
- [9] MARK, James E. *Polymer data handbook*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2009, vii, 1250 p. ISBN 01-951-8101-8.
- [10] Hankemeyer CR, Tjeerdema RS. *Polyhydroxybutyrate: plastic made and degraded by microorganisms*. Rev. Environmental Contamination Toxicology, Vol 61, pp. 1–8, pp. 1–24, 1999
- [11] URTUVIA, Viviana, Pamela VILLEGAS, Myriam GONZÁLEZ, Michael SEEGER a PREUSTING. Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates: Past, Present and Future. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2014, vol. 70, č. 9, s. 113-117 [cit. 2016-1-31]. DOI: 10.1007/978-94-009-2129-0_10. Dostupné z: sciencedirect.com
- [12] STEINBÜCHEL, A a M HOFRIKTER. *Biopolymers*. Chichester: Wiley-VCH, 2001, 10 v. in 11. ISBN 35-273-0219-0.

- [13] SUDESH, K, H ABE a Y DOI. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science* [online]. 2000, vol. 25, issue 10, s. 1503-1555 [cit. 2015-04-19]. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00035-6. Dostupné z: linkinghub.elsevier.com
- [14] WANG, Ying, Jin YIN a Guo-Qiang CHEN. Polyhydroxyalkanoates, challenges and opportunities. *Current Opinion in Biotechnology*. 2014, **30**, 59-65. DOI: 10.1016/j.copbio.2014.06.001. ISSN 09581669. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166914001037>
- [15] *Biopolymers: Polyesters I Biological system and Biotechnological Production*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, 460 s. ISBN 35-273-0224-7.
- [16] REDDY, C.S.K, R GHAI, RASHMI a V.C KALIA. Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technology* [online]. 2003, vol. 87, issue 2, s. 137-146 [cit. 2016-01-31]. DOI: 10.1016/S0960-8524(02)00212-2. Dostupné z: [sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [17] SOMLEVA, Maria N., Oliver P. PEOPLES a Kristi D. SNELL. PHA Bioplastics, Biochemicals, and Energy from Crops. *Plant Biotechnology Journal* [online]. 2013, vol. 11, issue 2, s. 233-252 [cit. 2016-01-30]. DOI: 10.1111/pbi.12039. Dostupné z: onlinelibrary.wiley.com
- [18] De Koning GJM, Lemstra PJ. Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]. 2. Embrittlement and rejuvenation. *Polymer* 1993;34:4089–94
- [19] De Koning GJM, Scheeren AHC, Lemstra PJ, Peeters M, Reynaers H. Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]. 3 Toughening via texture changes. *Polymer* 1994;35:4598–605
- [20] Orts WJ, Marchessault RH, Bluhm TL. Thermodynamics of the melting point depression in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) copolymers. *Macromolecules* 1991;24:6435–8
- [21] Oeding V, Schlegel HG. Beta-ketothiolase from *Hydrogenomonas eutropha* HI6 and its significance in the regulation of poly-beta-hydroxybutyrate metabolism. *Biochem J* 1973;134:239–48
- [22] Senior PJ, Dawes EA. The regulation of poly-beta-hydroxybutyrate metabolism in *Azotobacter beijerinckii*. *Biochem J* 1973;134:225–38
- [23] ZWEIFEL, Hans, Ralph D MAIER a Michael SCHILLER. *Plastics additives handbook*. 6th ed. /. Cincinnati, Ohio: Hanser Publications, c2009. ISBN 15-699-0430-8.
- [24] Lookchem. *Lookchem* [online]. [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: <http://www.lookchem.com/cas-267/26741-53-7.html>

- [25] Bis(2,6-diisopropylphenyl)carbodiimide. TCI AMERICA.*TCIChemicals* [online]. [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: <http://www.tcichemicals.com/eshop/en/us/commodity/B2756/>
- [26] Antioxidants. POLYMATE ADDITIVES CO., LIMITED.*Polymate Additives* [online]. [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: <http://www.polymateadditives.com/Antioxidant%20Plaox-B225%20Blended%20Antioxidants.htm>
- [27] How do PP Nucleating Agents work? SpecialChem [online]. SpecialChem, 2016 [cit. 2016-10-18]. Dostupné z: <http://polymer-additives.specialchem.com/centers/polypropylene-nucleation-center/how-do-nucleating-agents-work>
- [28] Hoffmann, K., Huber, G., Mader, D. Nucleating and clarifying agents for polyolefins, *Macromol. Symp.*. 2001, 176, 83-91
- [29] Petermann, J., Epitaxial growth on and with polypropylene, in Karger-Kocsis, J., *Polypropylene structure, blends and composites, Vol.1 Structure and morphology*, Chapman & Hall, London 1994, 119-139
- [30] ANTUNES, Maria Cecília M. a Maria Isabel FELISBERTI. Blends of poly(hydroxybutyrate) and poly (epsilon-caprolactone) obtained from melting mixture.*Polímeros*. 2005, **15**(2), 134-138. DOI: 10.1590/S0104-14282005000200014. ISSN 0104-1428. Dostupné také z: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext
- [31] JANIGOVÁ, Ivica, Igor LACÍK a Ivan CHODÁK. Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC.*Polymer Degradation and Stability*. 2002, **77**(1), 35-41. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00077-0. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391002000770>
- [32] KUNIOKA, Masao a Yoshiharu DOI. Thermal degradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate).*Macromolecules*. 1990, **23**(7), 1933-1936. DOI: 10.1021/ma00209a009. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00209a009>
- [33] RYAN, V. Biopol - Biodegradable plastic.*Technology Student* [online]. 2014 [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://www.technologystudent.com/prddes1/biopola.html>
- [34] Manufacturing and properties of PHB.*Online-Hochschulschriften der Universität Halle-Wittenberg* [online]. 2013 [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/02/02H017/t2.pdf>

- [35] Plastics - nucleating agents [online]. USA: Milliken Chemical, 2016 [cit. 2016-10-18]. Dostupné z: <http://millikenchemical.com/plastics/>
- [36] WEIHUA, Kai, He YONG a Inoue YOSHIO. Fast crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with talc and boron nitride as nucleating agents. *Polymer International*. 2005, **2005**(54), 780-789.
- [37] WEIHUA, Kai, Yong HE, Naoki ASAKAWA a Yoshio INOUE. Effect of lignin particles as a nucleating agent on crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, 94(6), 2466-2474. DOI: 10.1002/app.21204. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.21204>
- [38] Bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid. ChemSpider [online]. UK: Royal Society of Chemistry, 2015 [cit. 2016-10-18]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.90202.html>
- [39] DANIELSON, Todd D., Lee R. RIETH a Chunping XIE. Dibenzylidene sorbitol (dbs)-based compounds, compositions and methods for using such compounds: EP2010543 B1. 2007. EP20070755396. Uděleno 14.7.2010. Zapsáno 13.4.2007.
- [40] ROSENGART, Alessandro, M.Teresa CESÁRIO, M. Catarina M.D. DE ALMEIDA, Rodrigo S. RAPOSO, Ana ESPERT, Elena Díaz DE APODACA a M. Manuela R. DA FONSECA. Efficient P(3HB) extraction from *Burkholderia sacchari* cells using non-chlorinated solvents. DOI: 10.1016/j.bej.2015.06.013. ISBN 10.1016/j.bej.2015.06.013. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369703X15300036>
- [41] BRŇÁK, M. *Změkčování poly(3-hydroxybutyrátu)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. František Kučera, Ph. D.
- [42] SEDLÁČEK, Z. *Studium krystalické struktury polyhydroxybutyrátu a nukleační aktivity vybraných typů aditiv*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 58 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radka Bálková, Ph. D.
- [43] MÁROVÁ, Ivana, Stanislav OBRUČA a Radek PŘIKRYL. *Method of producing polyhydroxyalkanoates (pha) from oil substrate*. 2014. Česká republika. WO 2014032633 A1. Uděleno 23. 8. 2013. Zapsáno 6. 3. 2014.

8 POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

PHA	polyhydroxyalkanoáty
PHB	poly(3-hydroxybutyrát)
PHV	poly(3-hydroxyvalerát)
PLA	polylaktid (kyselina polymléčná)
PCL	polykaprolakton
PE	polyethylen
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
DMA	dynamická mechanická analýza
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
MFI	index toku taveniny (z anglického melt flow index)
POM	polarizační optický mikroskop
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
T _m 1.1	teplota tání prvního píku při prvním ohřevu pomocí DSC
T _m 1.2	teplota tání druhého píku při prvním ohřevu pomocí DSC
T _m 2.1	teplota tání prvního píku při druhém ohřevu pomocí DSC
T _m 2.2	teplota tání druhého píku při druhém ohřevu pomocí DSC
T _{c1}	teplota krystalizace při prvním chlazení pomocí DSC
T _{c2}	teplota krystalizace při druhém chlazení pomocí DSC
H _m 1.1	entalpie tání prvního píku při prvním ohřevu pomocí DSC
H _m 1.2	entalpie tání druhého píku při prvním ohřevu pomocí DSC
H _m 2.1	entalpie tání prvního píku při druhém ohřevu pomocí DSC
H _m 2.2	entalpie tání druhého píku při druhém ohřevu pomocí DSC
H _{c1}	absolutní hodnota entalpie krystalizace při prvním chlazení pomocí DSC
H _{c2}	absolutní hodnota entalpie krystalizace při druhém chlazení pomocí DSC
w _{c1}	krystalický podíl v matrici před prvním táním
w _{c2}	krystalický podíl v matrici před druhým táním