



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VLIV CHEMICKÉ STRUKTURY ZMĚKČOVADLA NA
VLASTNOSTI BIOPLASTU NA BÁZI
POLYHYDROXYBUTYRÁTU**

EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE OF PLASTICIZER ON MATERIAL PROPERTIES BASED ON
POLYHYDROXYBUTYRATE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ivana Stehnová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1190/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Ivana Stehnová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Vliv chemické struktury změkčovadla na vlastnosti bioplastu na bázi polyhydroxybutyrátu

Zadání diplomové práce:

Stanovte vliv chemické struktury změkčovadla na bázi esterů kyseliny adipové a citronové na materiálové vlastnosti matrice na bázi P3HB.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

Bc. Ivana Stehnová
student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá změkčováním poly(3-hydroxybutyrátu), kyseliny polymléčné a jejich směsi. Zjišťuje vliv chemické struktury změkčovadla na mechanické vlastnosti této polymerní směsi i na jeho difúzi z ní.

Byla syntetizována změkčovadla na bázi oligomerních polyadipátů, citrátů, polylaktidu a esterů kyseliny 2-ethylhexanové s poly(ethylen glykolem). Distribuce molekulových hmotností syntetizovaných změkčovadel byla stanovena pomocí gelové permeační chromatografie. Poly(3-hydroxybutyrát), kyselina polymléčná i jejich směs byly měkčeny syntetizovanými a komerčními změkčovadly. Z komerčních byla vybrána změkčovadla na bázi citrátů a esteru kyseliny 2-ethylhexanové s poly(ethylen glykolem). Pomocí termogravimetrické analýzy byla studována termická stabilita vybraných komerčních změkčovadel v kyselině polymléčné. Sledována byla také difúze změkčovadel z poly(3-hydroxybutyrátu), kyseliny polymléčné a z jejich směsi při 110 °C. Pomocí tahové zkoušky byly testovány mechanické vlastnosti připravených směsí. Téměř všechna změkčovadla vykazovala ve směsi pozitivní změkčující efekt. Nejvyšší tažnost byla zaznamenána u směsi s komerčním acetyltributylcitrátem, u níž tažnost dosáhla 328 % oproti 21 % pro neměkčenou směs.

ABSTRACT

This master's thesis deals with plasticization of poly(3-hydroxybutyrate), polylactid acid and their blend. It explores effect of chemical structure of plasticizer on mechanical properties of this polymer blend and on its diffusion from the polymer blend.

Syntheses of plasticizers based on oligomeric polyadipates, citrates, lactate and esters of 2-ethylhexanoic acid with poly(ethyleneglycol) were carried out. Molecular weight distribution of synthesized plasticizers was determined using gel permeation chromatography. Poly(3-hydroxybutyrate), polylactid acid and their blend were plasticized with synthesized and commercial plasticizers. From commercial, chosen plasticizers were based on citrates and ester of 2-ethylhexanoic acid with poly(ethyleneglycol). Thermal stability of selected commercial plasticizers in polylactid acid was studied using thermogravimetry. Diffusion of plasticizers from poly(3-hydroxybutyrate), polylactid acid and their blend during exposure to 110 °C was also investigated. Mechanical properties of prepared blends were tested by tensile test. Almost all used plasticizers showed positive softening effect in blend. The highest elongation at break was detected for the blend with commercial acetyltributylcitrate, where elongation at break reached 328 % relative to 21 % for neat non-plasticized blend.

KLÍČOVÁ SLOVA

změkčování, syntéza změkčovadel, poly(3-hydroxybutyrát), kyselina polymléčná, polymerní směs

KEYWORDS

plasticization, synthesis of plasticizers, poly(3-hydroxybutyrate), polylactid acid, polymer blend

STEHNOVÁ, I. Vliv chemické struktury změkčovadla na vlastnosti bioplastu na bázi polyhydroxybutyrátu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 84 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. 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

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce Mgr. Radkovi Přikrylovi, Ph.D. za odborné vedení a poskytnutí cenných rad při konzultacích této práce, a také Ing. Přemyslovi Menčíkovi, Ing. Veronice Melčové, Ing. Bc. Soni Kontárové, Ph.D. a Ing. Jánovi Bočkajovi, Ph.D. za čas a ochotu pomoci při provádění experimentální části práce. Velké poděkování patří také mé rodině a nastávajícímu manželovi za neustálou podporu a trpělivost.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Změkčovadla	9
2.1.1	Co je změkčovadlo a jeho funkce	9
2.1.2	Průběh změkčování	9
2.1.3	Mechanismus působení změkčovadla	10
2.1.4	Uvolňování změkčovadel z materiálu	12
2.1.5	Polymerní změkčovadla	12
2.1.5.1	Syntéza polyesterových změkčovadel	13
2.1.5.2	Řízení molekulové hmotnosti polyesteru	14
2.2	Poly(3-hydroxybutyrát) (PHB).....	16
2.2.1	Struktura PHB	16
2.2.2	Syntéza PHB	16
2.2.3	Vlastnosti a použití PHB.....	16
2.2.4	Změkčování PHB.....	18
2.3	Kyselina polymléčná (PLA)	21
2.3.1	Struktura PLA	21
2.3.2	Syntéza PLA	21
2.3.3	Vlastnosti a použití PLA	22
2.3.4	Změkčování PLA	23
2.4	Směs PHB/PLA	25
2.4.1	Mísitelnost PHB s PLA.....	25
2.4.2	Změkčování PHB/PLA	25
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1	Syntéza změkčovadel	27
3.1.1	Použité chemikálie	27
3.1.1.1	Kyselina adipová	27
3.1.1.2	Kyselina citronová	27
3.1.1.3	Poly(ethylenglykol) 200	27
3.1.1.4	Poly(ethylenglykol) 400	27
3.1.1.5	Poly(ethylenglykol) 600	28
3.1.1.6	Poly(ethylenglykol) 1 000	28

3.1.1.7	Kyselina 2-ethylhexanová	28
3.1.1.8	2-ethyl-1-hexanol.....	28
3.1.1.9	Kyselina mléčná.....	29
3.1.1.10	Ostatní.....	29
3.1.2	Příprava odměrného roztoku KOH v methanolu	29
3.1.3	Syntéza.....	29
3.1.4	Molekulová hmotnost syntetizovaných změkčovadel	36
3.1.5	Struktura změkčovadla ESTER 7	36
3.2	Příprava měkčených polymerů	37
3.2.1	Materiály	37
3.2.1.1	PHB.....	37
3.2.1.2	PLA.....	38
3.2.1.3	Změkčovadla.....	38
3.2.2	Příprava měkčených PLA a PHB vzorků.....	41
3.2.3	Příprava měkčených PHB/PLA vzorků	43
3.3	Charakterizace měkčených polymerů	44
3.3.1	Termická stabilita vybraných měkčených PLA vzorků.....	44
3.3.2	Difúze změkčovadel z PLA, PHB a PHB/PLA při 110 °C.....	45
3.3.3	Mechanické vlastnosti PHB/PLA vzorků	45
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	47
4.1	Molekulová hmotnost syntetizovaných změkčovadel.....	47
4.2	Struktura změkčovadla ESTER 7.....	49
4.3	Mísitelnost změkčovadel s PLA a PHB.....	50
4.4	Termická stabilita vybraných měkčených PLA vzorků.....	53
4.5	Difúze změkčovadel z PLA, PHB a PHB/PLA při 110 °C	55
4.6	Mechanické vlastnosti PHB/PLA vzorků	58
5	ZÁVĚR.....	62
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	65
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	76
8	SEZNAM PŘÍLOH.....	78
9	PŘÍLOHY	79

1 ÚVOD

Polymerní materiály se staly nezbytnou součástí našeho života, především díky výhodám, které světu nabízí. Největšího rozmachu zažívají od poloviny minulého století a jejich produkce neustále narůstá. Polymerních materiálů je v současnosti mnoho typů, s rozmanitými vlastnostmi, aby pokryly širokou poptávku trhu. Neustále však světem hýbe trend vyrobit nový materiál či modifikovat stávající materiály, aby měly ještě lepší vlastnosti, než mají doposud a zároveň, aby byly dostupné za příznivou cenu. Současně se klade důraz také na to, aby takový materiál nebyl zátěží pro životní prostředí a byl pro lidskou populaci zdravotně nezávadný. [1]

Z ekologického i zdravotního hlediska je velmi výhodná úzká skupina polymerních materiálů nazývaných bioplasty. Ty se rozvíjí především v posledních 20 letech. Za bioplasty jsou obecně považovány materiály, které jsou buď vyrobeny z obnovitelných zdrojů, nebo jsou biodegradovatelné, přičemž obě podmínky mohou, ale nemusí být splněny současně. V současné době jsou bioplasty výzkumníky stále více studovány, neboť mohou být získávány z mnoha rozličných zdrojů, jako jsou rostlinné nebo živočišné zdroje, nebo mohou být syntetizovány z monomerů pocházejících z obnovitelných zdrojů nebo mohou být produkovány bakteriální fermentací mikroorganismy jako jejich zásobní látka. Jejich potenciálem je tak náhrada komoditních syntetických plastů, které jsou získávány z fosilních, a tedy neobnovitelných zdrojů. Mezi další výhodu bioplastů může patřit schopnost biodegrace. Za běžných podmínek za pomoci různých mikroorganismů degradují na oxid uhličitý, methan, vodu, biomasu a anorganické sloučeniny, tedy na látky běžně se vyskytující v přírodě. Bioplasty tak nabízí možnost redukce množství akumulovaných relativně málo rozložitelných plastových výrobků v životním prostředí po ukončení jejich životnosti, což je v současnosti považováno za jeden z největších ekologických problémů moderní společnosti. Není divu, že velkými snahami výzkumníků je tedy získat materiál, který se rozloží na přírodní produkty a nebude přispívat k destrukci životního prostředí. [2, 3, 4]

Nicméně bioplasty, ač se zdá, že by mohly přispět k zmírnění ekologických problémů, se potýkají se dvěma hlavními problémy, které prozatím omezují jejich větší využitelnost. Prvním z nich je jejich relativně vysoká cena oproti komoditním plastům. Tento nedostatek pramení z toho, že jejich výroba je mnohem nákladnější oproti plastům z neobnovitelných zdrojů, což prakticky znemožňuje prodávat bioplastové výrobky ve velkém množství. Řešením tohoto problému je využít tzv. bioplasty 3. generace, tedy vyrábět bioplasty z 100% odpadních materiálů, které jsou produkovány ve velkém nadbytku, a není pro ně žádné jiné efektivnější využití. I této cesty výroby bioplastů se dnes už využívá. Druhým, aplikací omezujícím faktorem, jsou nedostatečné užité vlastnosti bioplastů. Jedná se především o jejich křehkost a tepelnou nestálost. Proto je také snahou mnoha výzkumných týmů vybavit tyto polymery takovými aditivami, které by vedly ke zlepšení jejich užitečných vlastností. Tím by se bioplasty mohly konečně stát konkurenceschopnými partnery mnoha dnes masově využívaných plastových materiálů. [1, 2, 3, 5]

Cílem práce je syntéza změkčovadel, příprava měkčeného systému na bázi poly(3-hydroxybutyrátu) a kyseliny polymléčné měkčeného komerčními a syntetizovanými změkčovadly a jeho následná charakterizace z hlediska difúze změkčovadla z polymeru

a mechanických vlastností. Práce se zaměřuje na stanovení vlivu chemické struktury změkčovadla na vlastnosti měkčeného systému i na míru difúze změkčovadla z poly(3-hydroxybutyrátu), kyseliny polymléčné a z jejich směsi.

Teoretická část práce nejprve definuje pojem změkčovadlo, uvádí jeho funkce a princip působení v polymerech a studuje jeho uvolňování z polymerů. Poté se zaměřuje na polymerní změkčovadla a jejich syntézu. Teoretická část pokračuje literární rešerší shrnující základní informace o poly(3-hydroxybutyrátu) a zabývající se problematikou jeho změkčování. Následuje literární rešerše pojednávající o kyselině polymléčné a možnostech jejího změkčení. Poslední část je věnována směsím poly(3-hydroxybutyrátu) s kyselinou polymléčnou.

V experimentální části byly nejprve provedeny syntézy změkčovadel na bázi polyesterů a esterů. Následovalo změkčování poly(3-hydroxybutyrátu) a kyseliny polymléčné syntetizovanými i komerčními změkčovadly v hmotnostním poměru 85 (polymer)/15 (změkčovadlo). Stanovena byla termická stabilita vybraných komerčních změkčovadel v kyselině polymléčné. Poté byly připraveny směsi poly(3-hydroxybutyrát)/kyselina polymléčná/změkčovadlo v hmotnostním poměru 60/25/15. Sledována byla difúze změkčovadel z poly(3-hydroxybutyrátu), kyseliny polymléčné a z jejich směsi při expozici 110 °C. Nakonec byly testovány mechanické vlastnosti připravených polymerních směsí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Změkčovadla

2.1.1 Co je změkčovadlo a jeho funkce

Změkčovadlo (plastifikátor) je málo těkává organická kapalina nebo tuhá látka, která se záměrně přidává do polymerního materiálu za účelem ovlivnit jeho vlastnosti a zpracování. Změkčovadla dodávají makromolekulárním látkám pružnost a tvárnost a zvyšují jejich termoplastičnost. Změkčováním se snažíme redukovat křehkost a tvrdost a zvýšit houževnatost materiálu. Přídavek změkčovadla má za následek úpravu mechanických vlastností, kdy se snižuje tuhost při normální nebo snížené teplotě a pevnost v tahu, naopak se zvyšuje tažnost polymeru. Účinným změkčením dochází k poklesu teploty skelného přechodu (T_g), teploty tání (T_m) a teploty měknutí polymerů. Změkčovadla také snižují tavnou viskozitu polymeru, čímž zlepšují tekutost polymeru a umožňují jeho snadnější zpracování. Změkčovadla mohou ovlivňovat zpracovatelnost polymeru také tím, že mohou urychlovat začlenění plniva do polymeru či usnadňovat jeho disperzi v polymerní matici. Změkčování má vliv i na krystalinitu materiálu. Obecně vede přídavek změkčovadla k snížení krystalinity, nicméně v mnoha případech se může schopnost krystalizace zvýšit z důvodu zvýšení pohyblivosti polymerních řetězců a jejich segmentů. [6, 7, 8, 9]

Ze změkčovadel jsou nejvýznamnější různé monomerní estery kyseliny ftalové, fosforečné, adipové, sebakové, citronové, ricinolejové, dále chlorované parafiny a nízkomolekulární polyestery. Na změkčovadla jsou kladeny nejrůznější požadavky. Zpravidla je požadována bezbarvosť, nepřítomnost zápachu, stálost proti vodě, tepelná, světelná a chemická odolnost, kompatibilita s polymerem, nízká těkavost a extrahovatelnost a nízká cena. Velký důraz je v současnosti kladen na velmi nízkou nebo dokonce žádnou tendenci změkčovadla migrovat z polymeru do materiálu, který je se změkčeným v kontaktu. Změkčovadla by měla mít nízký tlak par a malou rychlost difúze v polymeru. V současné době se přihlíží také k tomu, aby změkčovadla byla získávána z obnovitelných zdrojů, byla málo toxická, alespoň částečně biodegradabilní a neobsahovala orthoftaláty, které mohou mít negativní vliv na zdraví člověka. [7, 8, 9, 10]

2.1.2 Průběh změkčování

Přídavek změkčovadla k polymeru vede k tzv. vnějšímu změkčení (plastifikaci), kdy je změkčující molekula vázaná na polymer jen vedlejšími vazbami. Nedochází tedy k žádné chemické změně v důsledku reakce změkčovadla s polymerem. Vnější změkčovadla mohou vstupovat do fyzikální interakce s polymery následkem svých rozpouštěcích a bobtnacích schopností a vytvářet tak s polymery homogenní systémy. [7, 11]

Aby změkčovadlo modifikovalo vlastnosti polymeru, musí být důkladně vmícháno a začleněno do polymerní matrice. To se obvykle děje, když zahřejeme polymer spolu se změkčovadlem, důkladně je spolu promícháme, a to až do doby, než se polymer rozpustí ve změkčovadle. Materiál je potom tvarován do požadovaného tvaru výsledného produktu a ochlazen. [11]

Byly popsány dvě fáze probíhající během procesu plastifikace poly(vinylchloridu) (PVC). První fází je gelace. Je to proces adsorpce změkčovadla částicemi polymeru v důsledku zvyšující se teploty. Je získán slabý gel, který ještě nemá konečné mechanické vlastnosti. Poté následuje fáze tavení. Částice polymeru i změkčovadlo tají a vytváří homogenní materiál. Jakmile jsou molekuly změkčovadla homogenně distribuovány mezi molekulami polymeru, nastává samotné změkčení. Po ochlazení materiál získává konečné mechanické vlastnosti. [9, 12]

Během gelace, tavení a chlazení probíhá celkem šest kroků. Během prvního kroku, na počátku fáze gelace, molekuly změkčovadla penetrují porézní strukturou PVC a změkčovadlo je adsorbováno. Následuje indukční perioda, kdy změkčovadlo pomalu solvatuje povrch polymeru. Z počátku tento děj nastane jen v amorfních částech polymeru. Nicméně s dalším zahřáním začínají krystalické části polymeru interagovat se změkčovadlem, a jsou také solvatovány. Důležité tu jsou parametry rozpustnosti změkčovadla a polymeru. Změkčovadlo s parametry rozpustnosti blízkými parametrům rozpustnosti polymeru vyžaduje méně energie k solvaci polymeru. Během třetího kroku probíhá absorpce změkčovadla polymerem procesem difúze. Částice polymeru se zvětšují, zatímco se snižuje objem materiálu. Pro čtvrtý krok, což je krok vyžadující velkou aktivační energii, je třeba ohřát vzorek. V tomto kroku změkčovadlo štěpí polární a vodíkové vazby a rozpouští amorfní části polymeru. Tento proces nastává už s krokem třetím, ale oproti třetímu kroku je mnohem pomalejší. Na konci čtvrtého kroku je všechno změkčovadlo absorbováno a disociace vodíkových a polárních vazeb ukončena. Kdyby byl polymer zcela amorfní, bez strukturních uspořádání, byl by už kompletně plastifikován. Nicméně u semikrystalických polymerů, které obsahují strukturní uspořádání, probíhá ještě štěpení vazeb a rozpouštění krystalických částí ve změkčovadle (pátý krok). Uspořádaná struktura se kompletně rozpadá a směs se stává roztaveným homogenním systémem. Tento krok závisí na kompatibilitě mezi polymerem a změkčovadlem. Šestý krok probíhá během chlazení. Polymer tuhne v důsledku krystalizace a vytváření slabých Van der Waalsových sil a vodíkových vazeb mezi molekulami změkčovadla a amorfními částmi polymeru. [8, 9, 11, 12]

Různá změkčovadla vykazují odlišný změkčovací efekt z důvodu různých interakčních sil mezi změkčovadlem a polymerem a mezi molekulami změkčovadla. Při nízké koncentraci změkčovadla převažují interakce změkčovadlo-polymer, zatímco při vysoké koncentraci změkčovadla nabývají na významu interakce změkčovadlo-změkčovadlo. Míra změkčení polymeru tedy velmi závisí na chemické struktuře změkčovadla, jeho chemickém složení, molekulové hmotnosti a funkčních skupinách. [8, 11]

2.1.3 Mechanismus působení změkčovadla

Bylo rozvinuto několik teorií za účelem vysvětlení principu působení změkčovadla na polymery. Nejznámější jsou teorie lubrikační, gelová a volnoobjemová. [9]

Podle lubrikační teorie změkčování je úkolem změkčovadla snižovat intermolekulární síly mezi polymerními řetězci. Změkčovadlo působí v této teorii jako mazadlo (lubrikant), který v případě aplikace vnějšího napětí na polymer usnadňuje pohyb polymerních řetězců. Teorie vychází z předpokladu, že neměkčené polymerní řetězce se volně nemohou pohybovat

z důvodu povrchových nepravidelností a působení Van der Waalsových přitažlivých sil mezi nimi. Tyto přitažlivé síly spojují polymerní řetězce dohromady v tuhý systém. Jakmile je však systém zahřát a promíchán, molekuly změkčovadla difundují do polymeru, čímž způsobují zeslabení interakcí mezi polymerními řetězci. Části molekuly změkčovadla jsou silně přitahovány k polymeru, zatímco jiné části molekuly změkčovadla zaštitují polymerní řetězce. V důsledku snížení Van der Waalsových přitažlivých sil mezi polymerními řetězci pak dochází k nárůstu pružnosti polymeru. [9, 11, 13]

Gelová teorie považuje polymer za trojrozměrnou strukturu či gel, který je tvořen slabými silami působícími mezi molekulami polymeru. Tuhost nezměkčených polymerů je hlavně důsledkem odolnosti trojrozměrné struktury vnitřnímu tření, jak uvádí i lubrikační teorie. V gelové teorii je úkolem změkčovadla redukovat počet spojení polymer-polymer, což vede k tomu, že polymer může být deformován bez porušení struktury. Ve změkčeném systému existují rovnováhy solvatace-desolvatace polymeru změkčovadlem a agregace-deagregace polymerních řetězců. Na rozdíl od lubrikační teorie, změkčovadlo v gelové teorii redukuje tuhost neměkčeného systému tím, že redukuje agregace polymerních molekul. Změkčovadlo zde působí jako most mezi dvěma polymerními řetězci. Aplikací vnějšího napětí jsou síly působící mezi změkčovadlem a polymerem snadno překonány, což umožňuje změkčenému polymeru se ohnout, prodloužit nebo stlačit. [9, 11]

Volnoobjemová teorie definuje volný objem, který je mírou dostupného vnitřního prostoru uvnitř polymeru umožňující pohyb polymerních řetězců. Jde o prostor mezi atomy a molekulami. Volný objem může být vyjádřen jako (rovnice 1):

$$V_f = V_T - V_0, \quad (1)$$

kde V_f je volný objem, V_T je objem při teplotě T a V_0 je objem při absolutní nule.

V nezměkčeném polymeru pochází volný objem z tří hlavních zdrojů: z pohybu konců řetězců, z pohybu postranních řetězců a z pohybu hlavního řetězce. Nicméně volný objem tohoto systému je malý, proto se molekuly polymeru nemohou snadno hýbat. To způsobuje, že takový materiál je tvrdý a tuhý. Když je však polymer zahřát nad T_g , tepelná energie a molekulární vibrace dodávají systému volný objem, který způsobuje, že polymerní molekuly se mohou daleko více hýbat. Stejný efekt je dosažen i s přídatkem změkčovadla. Začleněním změkčovadla, tedy menších molekul s ohebnými koncovými skupinami, které se mohou hýbat a rotovat, se do polymeru vnáší volný objem. Zvýšením tohoto volného objemu se zvýší pohyblivost polymerních molekul, tudíž se polymerní systém stává flexibilnějším. Změkčením, tedy zvýšením pohyblivosti polymerních řetězců, současně dochází k snížení T_g . Nad T_g totiž mají molekuly dostatek energie k pohybu, ohybu nebo rotaci. Se snižující se teplotou blížící se k T_g se struktura stává kompaktnější. Při dosažení T_g jsou segmenty těsně uspořádány, tudíž je vnitřní pohyb značně omezen. Změkčovadla s nižší teplotou skelného přechodu více snižují T_g měkčeného systému. Při stejné molekulové hmotnosti jsou rozvětvená změkčovadla účinnější než změkčovadla lineární, protože v rozvětvené struktuře se nachází více volného objemu. Celkový přírůstek volného objemu je větší u změkčovadel s nižší molekulovou hmotností. [9, 11, 12, 14]

2.1.4 Uvolňování změkčovadel z materiálu

Uvolňování změkčovadel z polymerního materiálu může nastat třemi způsoby: vypařováním z povrchu měkčeného materiálu do okolního vzduchu, extrakcí do okolního tekutého média nebo migrací do povrchových vrstev či do jiných materiálů, s nimiž je měkčený v kontaktu. Únik nízkomolekulárních změkčovadel sestává ze dvou kroků. Prvním krokem je difúze změkčovadla na povrch polymeru. Druhým krokem je transport z povrchu polymeru do okolního média. Všechny tyto procesy, jimiž se mohou změkčovadla uvolňovat z polymeru, mají za následek ztrátu pružnosti a tvárnosti materiálu. Navíc únik změkčovadel z materiálu může způsobit kontaminaci okolního média. To je sledované zvláště u výrobků pro medicínské aplikace, kde hrozí nebezpečí, že by se změkčovadlo mohlo dostat do kontaktu s biologickými tekutinami, např. s krví, nebo u obalového materiálu potravin, kde hrozí riziko jejich kontaminace změkčovadlem. Hlavními faktory, které ovlivňují únik změkčovadel z polymeru, jsou: druh a koncentrace změkčovadla, jeho molekulová hmotnost, míra větvení a polarita. Změkčovadla s nízkou molekulovou hmotností mají velkou tendenci unikat z polymerního materiálu. Zvyšováním molekulové hmotnosti se zvyšuje velikost molekul, což ztěžuje difúzi změkčovadel ze struktury polymeru na povrch. Čím více lineární struktura změkčovadla je, tím větší je také rychlost extrakce a migrace v porovnání s více rozvětvenými změkčovadly. Větvení má totiž tendenci bránit pohybu změkčovadla v polymerní matici a znesnadnit tak jeho únik extrakcí, migrací či vypařováním. Difúze změkčovadla polymerem závisí však i na druhu polymeru, jeho molekulové hmotnosti a kompatibilitě se změkčovadlem. V neposlední řadě hraje roli také čas, druh kontaktního materiálu, tloušťka vzorku, neboť ta určuje distribuci změkčovadla uvnitř materiálu, homogenita materiálu a teplota. Vyšší teplota usnadňuje migraci změkčovadla materiálem, zatímco nízká teplota ji zpomaluje. [6, 9, 13, 15, 16, 17, 18, 19]

Zamezení difúze změkčovadla z polymerního materiálu lze dosáhnout například použitím polymerních změkčovadel, aplikací nanokompozitů a destičkových plniv, povrchovou úpravou plazmou, čímž se získá zesítený povrch redukující migraci, použitím změkčovadel vázajících se kovalentními vazbami, povrchovou úpravou materiálu s nízkou permeabilitou, zesílením či použitím aditiv, které se vážou se změkčovadly. Bylo rozvinuto několik metod pro studium míry schopnosti změkčovadla migrovat do jiných materiálů. Migraci změkčovadel lze studovat například sledováním úbytku hmotnosti, měřením tvrdosti či použitím infračervených spektroskopických metod umožňujících stanovit koncentraci změkčovadla ve vzorku. Na základě matematického modelu lze pak určit difúzní koeficient změkčovadla, což umožňuje porovnání změkčovadel mezi sebou z hlediska jejich difúze. [9, 16, 17]

2.1.5 Polymerní změkčovadla

Polymerní změkčovadla jsou charakterizována mnoha opakujícími se jednotkami, na rozdíl od monomerních změkčovadel, která jsou reprezentována pouze jednou monomerní jednotkou. Nejpočetnější skupinou polymerních změkčovadel jsou polyestery. Obvykle se jedná o vysoce viskózní kapaliny, gely až polopevné látky. Polymerní změkčovadla nemají jednu hodnotu molekulové hmotnosti, ale jsou charakterizována průměrnou molekulovou

hmotností a distribucí molekulové hmotnosti. Většina polymerních změkčovadel má molekulovou hmotnost v rozmezí 1 000–10 000 g·mol⁻¹ s typickou střední molekulovou hmotností kolem 3 000 g·mol⁻¹. Polymerní změkčovadla jsou méně těkavá, odolnější migraci i extrakci a více stálá v porovnání s monomerními změkčovadly. Jsou ale dražší a obtížněji zpracovatelná, neboť mají vyšší viskozitu. To činí potíže při míšení s polymerem, takže je třeba pracovat při vyšších teplotách a homogenizace trvá déle. Také jejich změkčující účinek pro polymery a odolnost proti nízkým teplotám je menší než u změkčovadel nízkomolekulárních. Všechny tyto zmíněné vlastnosti ještě nabývají na významu s prodlužující se délkou řetězce polymeru. Tyto nevýhody lze však odstranit vhodně volenou kombinací polymerních a nízkomolekulárních změkčovadel a výhodně tak využít dobrých vlastností obou skupin změkčovadel. Polymerní změkčovadla se uplatňují zvláště tam, kde je nebezpečí škod z putování změkčovadla z polymeru, např. při styku dvou změkčených polymerů obsahujících změkčovadla v různé koncentraci, u lepících fólií nebo v případech, kde by byly ohroženy mechanické vlastnosti měkčeného polymeru extrakcí nebo tepelným namáháním. [6, 11]

2.1.5.1 Syntéza polyesterových změkčovadel

Syntéza polyesterových změkčovadel probíhá přímou polyesterifikací dikarboxylové kyseliny s diolem za oddělení vody. Z těchto dvojfunkčních monomerů tak vznikají lineární polyesteru. Nejčastěji se používá kyseliny adipové, azelaové, sebakové, mastných kyselin, v menší míře ftalové, a z diolů 1,2-propandiol, 1,3-butandiol, 2-methylpropan-1,3-diol a neopentylglykol. Lze využít také trojfunkční monomery (např. glycerol či kyselinu citronovou) a výšefunkční monomery, které když se přidají ke dvěma bifunkčním látkám v malém množství, které ještě nepostačuje k vytvoření prostorové sítě, vzniká rozvětvená makromolekulární struktura. [6, 9, 20]

Výroba polyesterových změkčovadel probíhá dvoustupňovým procesem, kdy nejprve probíhá esterifikace a pak následuje polykondenzace. Reakce je prováděna v tavenině. Výroba spočívá ve vyhřátí směsi příslušné dikarboxylové kyseliny, diolu a monokarboxylové kyseliny nebo vyššího monoalkoholu, případně i katalyzátoru, za míchání v proudu inertního plynu na teplotu 150 °C, a to až do doby, než se všechny monomery kompletně roztaví. Monofunkční kyseliny či monofunkční alkoholy jsou přidávány proto, aby blokovaly koncové skupiny polyesteru. Množstvím použité monofunkční složky se určuje molekulová hmotnost a výsledná viskozita produktu. Teplota je pak opatrně zvýšena na esterifikační teplotu 180–220 °C za stálého míchání, aby se dokončila esterifikace. Z reakční směsi se odpařuje voda, která je z reaktoru odváděna destilační kolonou. Jakmile je většina vody odvedena z reaktoru, nastává druhý krok, kdy se reakční směs zahřívá ve vakuu, aby se co nejúplněji odstranily nízkomolekulární produkty polyesterifikace. Průběh polyesterifikace je monitorován měřením množství oddestilované vody a stanovením obsahu koncových skupin, nejčastěji COOH skupin. To se prakticky vyjadřuje číslem kyselosti (ČK). Číslo kyselosti, které lze stanovit titrací vzorku reakční směsi hydroxidem draselným, udává množství KOH v mg potřebné k neutralizaci kyselosti 1 g vzorku. Jak reakce postupuje, ČK se snižuje, protože s rostoucím řetězcem se snižuje koncentrace COOH skupin v reakční směsi. ČK je tedy nepřímo úměrné molekulové hmotnosti polyesteru. Polyesterifikace je prováděna tak dlouho, dokud

ČK zůstane nezměněno. Poté je reakční směs ochlazená, polyester rozpuštěn v rozpouštědle a přesrážen ve vodě. Proces rozpouštění a přesrážení je opakován vícekrát. Následuje důkladné vysušení polyesteru nejprve na vzduchu, poté v sušárně, čímž je získán výsledný produkt. [6, 21, 22, 23]

2.1.5.2 Řízení molekulové hmotnosti polyesteru

Růst řetězce polyesteru je omezen řadou chemických a fyzikálních vlivů, které způsobují, že jen ve výjimečných případech byly připraveny polyestery s molekulovou hmotností nad $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Čistě fyzikální příčinou, značně zmenšující rychlost vzájemného působení reagujících skupin, je zmenšení jejich koncentrace v poslední fázi reakce a zvýšení viskozity taveniny znesnadňující odstraňování vody jakožto vedlejšího produktu. Chemickým důvodem je ztráta reaktivity funkčních skupin způsobená těmito možnými příčinami:

- přítomností nečistoty,
- ustanovením rovnováhy s odděleným nízkomolekulárním produktem reakce,
- neekvivalentním poměrem výchozích monomerů,
- přidáním monofunkční látky,
- chemickou změnou koncových skupin, která je činí nezpůsobivými k další reakci,
- vyčerpáním výchozích monomerů nebo speciálně přidaného katalyzátoru. [6]

Pro přípravu polyesterů dostatečně vysoké molekulové hmotnosti je základní podmínkou čistota výchozích látek. Již malé množství nečistot může způsobit podstatné snížení molekulové hmotnosti výsledného polyesteru. Tyto nežádoucí příměsi totiž nemají stejné funkční skupiny jako monomer, a tím brání růstu řetězce. [6]

Polyesterifikace je rovnovážná reakce, proto její rychlost a dosažená molekulová hmotnost polyesteru jsou dány rychlostí a úplností odstranění vody ze soustavy. Polyestery s velkou molekulovou hmotností získáme jen tehdy, když zajistíme dokonalé odstranění těžkých reakčních zplodin. To zajistí posunutí rovnováhy směrem k polyesteru. Urychlení odstranění vody při polyesterifikaci lze docílit proudem inertního plynu, vyšší teplotou, dobrým mícháním nebo nejlépe polyesterifikací v tenké vrstvě a ve vysokém vakuu. [6]

Při přebytku jakékoli reagující složky při lineární polyesterifikaci se omezuje dosažitelná molekulová hmotnost, neboť reakce může proběhnout maximálně do vyčerpání složky, které je nedostatek. V tomto stádiu budou mít všechny vzniklé makromolekuly stejné koncové skupiny jako přebytečná složka, a proto nemohou dále reagovat navzájem ani s přebytečným monomerem. Maximálně dosažitelný polymerační stupeň a molekulovou hmotnost polyesteru lze vypočítat z přebytku jedné z komponent. Polymerační stupeň P se dle Koršaka a Glouběva vypočítá (rovnice 2):

$$P = \frac{100}{q}, \quad (2)$$

kde q je přebytek jedné složky vyjádřený v mol. %.

Výpočet molekulové hmotnosti M polyesteru pak bude (rovnice 3):

$$M = P \cdot (M_a + M_b - 2 \cdot Z) + M_a, \quad (3)$$

kde M_a je molekulová hmotnost monomeru, který je v přebytku, M_b je molekulová hmotnost druhého monomeru a Z je molekulová hmotnost nízkomolekulárního vedlejšího produktu.

V praxi se často bere přebytek diolu, a to ze dvou důvodů. Prvním důvodem je to, že diol bývá těkavější a jeho počáteční nadbytek vyrovnává ztrátu při reakci. A za druhé, jsou-li v určitém stádiu reakce všechny koncové skupiny řetězců hydroxylové, je možný další růst přesterifikací a oddestilováním uvolněného diolu ve vakuu za zvýšené teploty. [6]

Řízení molekulové hmotnosti je obvyklé také přidáním malého množství monofunkční složky, čili monofunkční kyseliny nebo monofunkčního alkoholu, k bifunkčním monomerům. Monofunkční sloučeniny přidané k bifunkčním sloučeninám totiž vedou k terminaci růstu řetězce, kdy obsadí jeho koncové skupiny, a tím snižují dosažený polymerační stupeň v rozsahu úměrném jejich koncentraci. [6]

Velký vliv na molekulovou hmotnost polyesteru mají teplotní podmínky polyesterifikace. Rychlost reakce a molekulová hmotnost vznikajících polyesterů obecně vzrůstají se zvyšující se teplotou až do určitého teplotního optima, po jehož překročení dochází k poklesu molekulové hmotnosti. Vysoká teplota sice způsobuje větší posun rovnováhy na stranu polymeru, ovšem může způsobit destrukci monomerů i vlastního polyesteru. Také reakční doba při dané teplotě má své optimum, po jehož překročení dochází k snižování molekulové hmotnosti v důsledku tepelné destrukce vyvolané odštěpující se nízkomolekulární sloučeninou nebo i výchozími monomery. Z destrukčních procesů, které probíhají souběžně s polyesterifikací, lze uvést hydrolýzu, alkoholýzu, acidolýzu, aminolýzu či esterolýzu. Při volbě teplotních podmínek je důležitá povaha kyseliny i alkoholu. Výchozí monomery musí být poměrně tepelně stálé, aby vydržely podmínky polyesterifikace. Při příliš vysokých teplotách polyesterifikace dochází v určité míře k takovým chemickým změnám funkčních skupin reagujících molekul, které je činí nezpůsobitelnými pro další polyesterifikaci. Nastane-li tato změna na molekule výchozího monomeru, poruší se ekvivalentní poměr výchozích funkčních skupin, což v dalším reakčním průběhu vede k zakončení růstu. U dikarboxylových kyselin je nejčastější změnou dekarboxylace za odštěpení CO_2 . Odolnost k dekarboxylaci vzrůstá se stoupajícím počtem členů v řetězci, přičemž kyseliny se sudým počtem uhlíků jsou poněkud stálější než obě sousední kyseliny v homologické řadě s lichým počtem uhlíků. Odolnost kyseliny k dekarboxylaci se za přítomnosti glykolů ještě snižuje. Tudíž během polyesterifikace se dikarboxylové kyseliny rozkládají za nižších teplot než v čistém stavu. U polyalkoholů jsou destrukční procesy pestřejší. Glykoly podléhají dehydrataci za vzniku diglykolů, popř. i za vzniku aldehydů. Polyestery některých kyselin při vyšších teplotách tmavnou nebo se rozkládají. Polyestery jsou při zvýšené teplotě citlivé na kyslík. Proto se v případě polyesterifikace v tavenině esterifikuje vždy v proudu inertního plynu. Nejčastěji je to dusík. Navíc je-li proud inertního plynu zaváděn pod hladinu reakční směsi, usnadňuje její míchání a odstraňování nízkomolekulárních produktů reakce, popř. i nadbytečného výchozího monomeru. [6, 24]

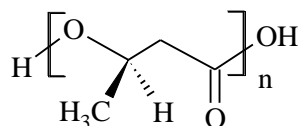
K zastavení růstu řetězce může dojít také vyčerpáním výchozích monomerů, resp. katalyzátoru, přičemž katalyzátorem může být i výchozí monomer. Reakce dikarboxylových kyselin s dioly totiž často probíhá dostatečně rychle i bez přítomnosti vnějších katalyzátorů, neboť karboxylové skupiny výchozí kyseliny jsou schopny proces katalyzovat. Bylo

prokázáno, že po praktickém zastavení růstu molekulové hmotnosti lze přidavkem malého množství (1–2 %) jednoho z výchozích monomerů dosáhnout značného zvýšení molekulové hmotnosti. Ještě větší účinek má přídavek malého množství (0,5 %) katalyzátoru. Použitím acidobazických katalyzátorů lze také značně snížit teplotu polyesterifikace. Za přítomnosti katalyzátoru při stejné reakční teplotě se získávají produkty s větší molekulovou hmotností. Jako katalyzátory se uplatňují organické sulfonové kyseliny, hlavně kyselina p-toluen-sulfonová. [6, 23]

2.2 Poly(3-hydroxybutyrát) (PHB)

2.2.1 Struktura PHB

Poly(3-hydroxybutyrát) se řadí mezi polyhydroxyalkanoáty (PHA), konkrétně mezi PHA s krátkou délkou řetězce označované jako scl-PHA, jejichž monomerní jednotka obsahuje 3–5 uhlíkových atomů. Jedná se o alifatický lineární izotaktický a stereo regulární polyester 3-hydroxybutanové kyseliny. Monomerní jednotky jsou propojené esterovou vazbou vzniklou z hydroxylové skupiny jednoho monomeru a karboxylové skupiny druhého monomeru. Všechny uhlíkové atomy s navázanou hydroxy skupinou jsou v R konfiguraci. Strukturní vzorec PHB je zobrazen na obr. 1. [4, 25, 26]



Obr. 1: Strukturní vzorec poly((R)-3-hydroxybutyrátu)

2.2.2 Syntéza PHB

Poly(3-hydroxybutyrát) je polymer produkovaný mikroorganismy (bakteriemi) jako zásoba uhlíku a energie uložená ve formě granulí v buňkách mikroorganismů. Vstupními zdroji pro syntézu jsou voda, kyslík, a dále energie a uhlík, které jsou poskytovány cukry či tuky pocházejícími nejčastěji z rostlinných zdrojů. Na rozdíl od petrochemických plastů je produkce PHB založená na obnovitelných zdrojích. Nicméně tato produkce PHB je cenově nákladnější oproti jiným biopolymerům i tradičním petrochemickým plastům. To způsobuje, že výroba PHB stále ještě není velkoobjemová. Výstupním materiálem ze syntézy je roztok mikrobiální biomasy obsahující syntetizovaný PHB uvnitř mikroorganismů. PHB proto putuje k procesu izolace, která se skládá z rozrušení buněk, rozpuštění polymeru, filtrace a extrakce. Prvním kdo poprvé izoloval a identifikoval PHB byl Lemoigne. Bylo to z bakterie *Bacillus megaterium* v roce 1926. [25, 26, 27, 28, 29]

2.2.3 Vlastnosti a použití PHB

PHB je biodegradabilní v různých prostředích za aerobních i anaerobních podmínek za pomoci enzymů přírodních mikroorganismů. Rychlost degradace PHB za nepřístupu kyslíku je v řádech měsíců, v mořské vodě v řádu let. Z důvodu biodegradability a dobrých bariérových vlastností nachází PHB uplatnění především v obalovém průmyslu. PHB

se používá například na potravinářské fólie nebo na zemědělské fólie na ochranu plodin. [25, 30]

PHB je také biokompatibilní, což znamená, že má netoxické účinky v živých organismech. To předurčuje tento polymer k použití ve farmakologii nebo v medicíně, především na implantáty do lidského těla. [25]

PHB syntetizovaný bakteriemi je semikrystalický termoplast s vysokou krystalinitou dosahující 55–80 %. Krystalizace však nastává až po rozrušení buněk a po extrakci z mikroorganismů, do té doby je PHB amorfni. Hustota krystalické části PHB je $1,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, amorfni části $1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Rychlost krystalizace PHB vykazuje maximum v rozmezí teplot 50–60 °C. Hmotnostně středni molekulová hmotnost (M_w) PHB se pohybuje v rozmezí $1\,000\text{--}3\,000\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ s polydisperzitou kolem dvou. Teplota skelného přechodu PHB je 0–5 °C, teplota tání je 170–180 °C. PHB je nerozpustný ve vodě a relativně odolný hydrolyze. [4, 29, 31, 32]

Mechanické vlastnosti PHB v porovnání s polypropylenem (PP), nízkohustotním polyethylenem (LDPE), polystyrenem (PS) a poly(ethyltereftalátem) (PET) jsou uvedeny v tabulce 1. PHB má oproti uvedeným polymerům vyšší Youngův modul a oproti PP a LDPE i vyšší pevnost v tahu, zatímco tažnost PHB je oproti komerčním polymerům několika-násobně nižší.

Tabulka 1: Mechanické vlastnosti PHB, PP, LDPE, PS a PET [31]

	PHB	PP	LDPE	PS	PET
Youngův modul pružnosti v tahu [GPa]	3,5	1,7	0,2	3,1	2,2
pevnost v tahu [MPa]	40	34,5	10	50	56
tažnost [%]	5	400	620	–	7 300

PHB je tedy tuhý, ale za to velmi křehký biopolymer oproti ostatním komerčním polymerům. Důvodů křehkosti PHB je několik. Jednak je to krystalická povaha PHB. Tedy přítomnost krystalických domén ve formě sférolitů, které se tvoří ochlazením taveniny. Při nukleaci PHB vzniká malý počet zárodků, které krystalizují pomalu za vytváření velkých sférolitů, které však často obsahují rozsáhlé trhliny. A právě tyto trhliny mohou být prvním důvodem křehkosti PHB. Dalším důvodem je to, že po počáteční krystalizaci z taveniny dochází ještě k sekundární krystalizaci amorfni fáze. Sekundární krystalizace nastává během stárnutí polymeru za pokojové teploty. K tomu, že nastává sekundární krystalizace, přispívá fakt, že T_g PHB se nachází blízko pokojové teploty. Během sekundární krystalizace dochází k reorganizaci lamelárních krystalů vznikajících během počáteční krystalizace ochlazováním taveniny PHB, což má za následek zvýšení stupně krystalinity a omezení pohybu řetězců amorfni fáze PHB. To má pak za následek snížení tažnosti a zvýšení křehkosti PHB. V mnoha semikrystalických polymerech, a také v PHB, byly prokázány dvě amorfni fáze. V pohyblivé amorfni fázi (MAF), vyskytující se dále od krystalické fáze, se polymerní řetězce mohou volně pohybovat nad T_g této fáze, zatímco v tuhé amorfni fázi (RAF), nacházející se blízko krystalických lamel, je pohyb řetězců omezen v důsledku jejich interakce s krystalickou fází. Bylo prokázáno, že fyzikální stárnutí PHB se odehrává nad T_g pohyblivé amorfni fáze.

Fyzikálním stárnutím tedy dochází k omezení pohybu řetězců pohyblivé amorfní fáze, a to z toho důvodu, že interagují s krystalickou fází. Stárnutí amorfní fáze vede také k vytvoření nepravidelných pórů na povrchu PHB. Proto je flexibilita polymerních řetězců amorfní fáze omezena. [4, 26, 29, 32, 33, 34]

Další nevýhodou PHB je, že podléhá tepelné degradaci při teplotách blízkých teplotě tání, což způsobuje jeho obtížnější zpracovatelnost. PHB je velmi citlivý na vysoké teploty zpracování. Tepelná degradace PHB se může projevovat už při krátké expozici teplotám nad 180 °C. Při vyšších teplotách a delších expozičních časech je degradace ještě markantnější. PHB tepelně degraduje štěpením řetězců cis-eliminací za vzniku krotonové kyseliny a lineárních oligomerů. Degradací PHB dochází k snížení jeho molekulové hmotnosti a následně i viskozity taveniny, což se projeví negativně na jeho celkových vlastnostech. Teplota krystalizace se posunuje k nižším hodnotám a samotná krystalizace trvá déle. [4, 26, 27, 32]

2.2.4 Změkčování PHB

Po mnoho roků se mnoho výzkumných týmů snaží o zlepšení vlastností PHB. Jedna z možných cest, jak překonat zmíněné nedostatky PHB, je jeho vnější změkčení. Začlenění změkčovadla je relativně jednoduchá a cenově dostupná cesta jak zlepšit mechanické a tepelné vlastnosti PHB. Především se jedná o redukci jeho křehkosti, která je způsobená hlavně fyzikálním stárnutím amorfní fáze. Čili snahou změkčovadel by mělo být zamezení tomuto stárnutí. To by pak mohlo vést k zlepšení tažnosti a houževnatosti PHB. [26, 34]

Přídavek změkčovadla by měl zvýšit tažnost PHB na úkor jeho pevnosti v tahu a Youngova modulu pružnosti v tahu, zatímco křehkost PHB by měla být snížena jako důsledek snížení stupně krystalinity. Tím, že se změkčovadla začlení do amorfní fáze PHB, dochází k zvýšení volného objemu systému. To má za následek oslabení interakcí mezi polymerními řetězci, což způsobí zvýšení jejich pohyblivosti. V důsledku zvýšení pohyblivosti řetězců PHB pak dochází k snížení T_g . [4, 34, 35]

Nicméně snahou změkčovadel je také zvýšení tepelné stability PHB, a to zvýšením teploty, kdy začíná jeho tepelná degradace. Mimo to změkčovadla umožňují PHB se zpracovávat při nižších teplotách. Přidání změkčovadel může snížit teplotu tání PHB o 15–20 °C. Tím by se mohla rozšiřovat oblast teplot, ve které lze PHB zpracovávat, neboť neměkčené PHB má oblast zpracovatelnosti velmi úzkou. [4, 26, 27, 34, 35]

Změkčovadla ovlivňují také enzymatickou degradaci PHB. Rychlost enzymatické degradace klesá s rostoucím stupněm krystalinity, velikostí krystalů a T_g . Enzymatická degradace tažných měkčených materiálů je rychlejší oproti hodně krystalickým materiálům. Důležitý vliv na změkčování PHB má koncentrace přidávaného změkčovadla. Po úplném nasycení změkčovadla polymerem dochází totiž k fázové separaci nadbytku změkčovadla, což se odrazí negativně na celkových vlastnostech měkčeného systému. [30, 35]

Mnoho tradičních změkčovadel používaných v syntetických polymerech není vždy vhodných pro biodegradabilní termoplasty, jakým je například PHB. PHB může být měkčen v tavenině, za použití takových teplot, aby se PHB roztavilo, ale ještě nedegradovalo.

K tomuto způsobu měkčení PHB je třeba extrudérů nebo hnětačů. Nicméně PHB může být měkčen také roztokově, nejčastěji rozpuštěním změkčovadel v 3% chloroformovém roztoku PHB. Směs je pak míchána pod refluxem a poté ochlazena. Následuje odpaření rozpouštědla a vysušení měkčeného produktu. [8, 26, 36, 37]

Do PHB bylo vyzkoušeno už několik desítek změkčovadel. Například to byly dioktylfthalát (DOP), dioktyladipát (DOA), triacetyl glycerol (TAG) a nízkomolekulární polyadipát (PA) v koncentraci 5, 10, 20 a 30 hm. %. Zkoušeny byly také binární a terciární směsi těchto změkčovadel. Směsi PHB a změkčovadel byly připraveny za použití jednošnekového extrudéru. Mezi zkoušenými změkčovadly DOA nevykazoval výrazné zlepšení mechanických vlastností PHB, neboť nezvýšil jeho tažnost. Snížil však T_g , T_m a stupeň krystalinity PHB. DOP byl účinnější než DOA, neboť více snížil pevnost v tahu, Youngův modul pružnosti v tahu, T_g a T_m PHB. Také snížil stupeň krystalinity PHB a mírně zvýšil jeho tažnost. Nejlepší mechanické a tepelné vlastnosti PHB vykazoval TAG a PA v 30% koncentraci. Při použití 30 % TAG, T_g PHB bylo sníženo o 26 °C, T_m o 12 °C, pevnost v tahu o 64 %, tažnost dosáhla 15,5 %. Co se týká tepelných vlastností, slibné výsledky byly pozorovány při použití binárních a terciárních směsí změkčovadel. Nejlepší tepelné vlastnosti PHB vykazovala směs 20 % PA s 10 % TAG, kdy T_g PHB bylo sníženo o 31 °C a T_m o 19 °C, což je ještě více než při použití samotného PA a TAG. Stupeň krystalinity PHB při použití této směsi změkčovadel byl ze všech připravených měkčených systémů nejnižší. Tažnost PHB v přítomnosti směsi změkčovadel však nebyla příliš zvýšena. Nejvyšší zvýšení tažnosti PHB vykazovala směs 20 % PA s 10 % DOP, kdy tažnost měkčeného PHB dosáhla 13,7 % oproti 7 % pro čisté PHB. [26, 38]

Zkoušena byla také změkčovadla z rostlinného oleje, konkrétně maleinovaný lněný olej (MLO) a epoxidovaný ester masné kyseliny (EFAE) v koncentraci 5, 10, 15 a 20 hm. %, jakožto ekologicky přijatelná aditiva PHB. Epoxidované rostlinné oleje jsou velmi používané jako sekundární změkčovadla a stabilizátory PVC. Směsi byly připraveny na dvojšnekovém extrudéru. Následně byly testovány mechanické, tepelné a termomechanické vlastnosti. Výsledky ukázaly, že nejvyšší tažnost a rázová houževnatost PHB byla dosažena s nejnižší použitou koncentrací změkčovadel. Tyto vlastnosti však nebyly zvýšeny nijak zásadně oproti čistému PHB. 5% EFAE, který byl efektivnější než 5% MLO, zvýšil tažnost z 9,7 % (čisté PHB) na 13,6 % a rázovou houževnatost z 2,1 kJ·m⁻² (čisté PHB) na 4,4 kJ·m⁻². Nad 5% koncentrací MLO i EFAE už byla zaznamenána fázová separace změkčovadel v PHB, což vedlo k zhoršení mechanických vlastností. Dynamicko-mechanická termální analýza prokázala snížení T_g v případě obou změkčovadel ve všech koncentracích, v důsledku zvýšení pohyblivosti řetězců. Obě změkčovadla také rozšířila oblast zpracovatelnosti PHB, neboť snížila T_m a zvýšila teplotu počátku degradace PHB. Došlo také k snížení stupně krystalinity PHB v případě použití obou změkčovadel. [26]

Zjišťován byl také vliv epoxidovaného lněného oleje (ELO) a epoxidovaného sójového oleje (ESO) na tepelné a mechanické vlastnosti PHB. Tato změkčovadla byla použita v koncentraci 5, 10, 15 a 20 hm. %. Směsi byly připraveny na dvojšnekovém extrudéru. Výsledky ukázaly, že přídavek ESO snížil pevnost v tahu i modul PHB, ale tažnost nezvýšil a rázovou houževnatost PHB zvýšil jen do 10 % ESO. Přídavek do 15 % ELO vedl

k mírnému zvýšení tažnosti PHB a do 10 % ELO i jeho rázové houževnatosti. ELO tedy vykazoval trochu větší změkčující efekt oproti ESO. Nicméně tažnost PHB po zamísení obou změkčovadel byla stále nízká (do 14 %). Co se týká tepelných vlastností, přídavek ELO i ESO vedl k zvýšení tepelné stability PHB. Obě změkčovadla v koncentraci 5–10 % vedla k nárůstu teploty počátku tepelné degradace PHB. Tato teplota byla nejvyšší v případě 5 % ESO (277 °C oproti 247 °C čistého PHB). T_m a stupeň krystalinity PHB v přítomnosti obou změkčovadel v koncentraci 5–10 % byly sníženy. Taktéž T_g PHB v přítomnosti 10 % ELO byla snížena, i když jen mírně – z $-2,2$ °C na -7 °C. [35]

Za účelem zlepšení zpracovatelnosti PHB a dosažení jeho optimálních tepelných a mechanických vlastností byly testovány ESO, acetyltributylcitrát (A-4), poly(ethylenglykol) (PEG) 4 000 a PEG 6 000. Směsi se změkčovadly v koncentraci 5 a 10 hm. % byly připraveny za použití hnětače Brabender. Všechna tato změkčovadla snížila viskozitu taveniny PHB, což značí tepelnou degradaci PHB vedoucí k snížení molekulové hmotnosti. Teplota počátku degradace PHB byla zvýšena jen u 5 % PEG 6 000 a 5 % ESO. 5 % ESO zlepšil tepelnou stabilitu PHB zřejmě díky tomu, že reagoval s karboxylovými skupinami degradovaného PHB za vytvoření dodatečných vazeb či síťování. Snížení T_m a stupně krystalinity PHB v přítomnosti změkčovadel nebylo nijak výrazné. Největší efekt byl zaznamenán u 10 % A-4, který snížil krystalinitu o 2,2 % a T_m o 6 °C oproti čistému PHB. Naproti tomu 10 % PEG 6 000 krystalinitu a T_m PHB ještě zvýšil, zřejmě z důvodu heterogenní nukleace. Přídavek téměř všech změkčovadel vedl k snížení pevnosti v tahu a modulu oproti neměkčenému PHB, nicméně tažnost neměkčeného PHB nebyla příliš zvýšena. 10 % PEG 4 000 tažnost dokonce ještě snížil oproti čistému PHB, zřejmě z důvodu jeho omezené kompatibility s PHB. [36]

Dalšími studovanými změkčovadly v PHB byly glycerol (GLY), PEG 200, tri(ethylenglykol)bis(2-ethylhexanoát) (TEGB2EH) a pentaerythritol (PENTA). Změkčovadla byla míšena v 5 a 20% hm. koncentraci za použití hnětače Bus. Sledován byl vliv změkčovadel na mechanické a tepelné vlastnosti PHB. GLY a PEG 200 snížily tepelnou stabilitu PHB, zřejmě z důvodu hydro-alkoholýzy. TEGB2EH a PENTA neměly na tepelnou stabilitu PHB vliv. PEG 200 a TEGB2EH snížily T_g a T_m PHB více oproti GLY a PENTA. T_g PHB byla snížena o 24 °C v přítomnosti 20 % PEG 200 a TEGB2EH. Změkčovadla nevykazovala výrazné snížení krystalinity PHB. Testování mechanických vlastností ukázalo na křehkost všech měkčených směsí, neboť jejich tažnost byla nižší než 20 % a vzorky nevykazovaly tvorbu krčku po překročení meze kluzu. Nižší hodnoty napětí na mezi kluzu stejně jako nižší T_g PHB u PEG 200 a TEGB2EH ukazují na lepší změkčující efekt těchto dvou změkčovadel v PHB oproti GLY a PENTA. [26, 39]

10 a 30 % TEGB2EH v PHB po 6 měsících od výroby zkoumal také Crétois a spol. Směsi byly připraveny na dvojnásobném extrudéru. Přídavek obou koncentrací změkčovadla zvýšil krystalinitu PHB. Změkčovadlo zvýšilo pohyblivost řetězců PHB, což usnadnilo uspořádání krystalů a tím i schopnost krystalizace. Během dalšího stárnutí se krystalizace neaditivovaného i měkčeného PHB ještě zvýšila. [34]

PHB byl míšen také s PEG 400 a PEG 1 500 za použití extruze. Obě potenciální změkčovadla však nevytvářela pozitivní změkčující efekt. PEG nebyl totiž zcela kompatibilní s PHB, a postupem času se dostával i na jeho povrch. [4]

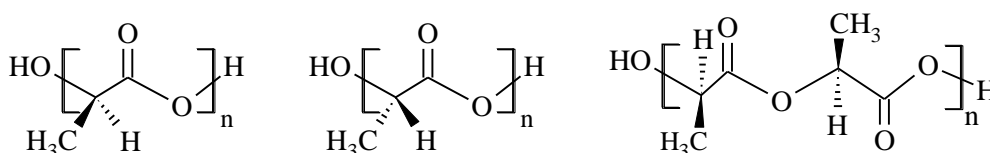
Některé směsi změkčovadel s PHB byly připraveny roztokově, rozpuštěním v 3% roztoku PHB v chloroformu. Ze změkčovadel to byly například dioktylsebakát (DOS) v koncentraci 25–50 % a již zmíněný netoxický a biodegradabilní A-4 v koncentraci 10–30 %. DOS vykazoval snížení T_g , T_m a zvýšení rychlosti krystalizace PHB, neměl však vliv na stupeň krystalinity PHB. Co se týká mechanických vlastností, s rostoucí koncentrací DOS klesala pevnost v tahu PHB i modul, ale tažnost nevykazovala výrazné zvýšení. Na základě těchto výsledků bylo usouzeno, že DOS má jen malý změkčující efekt na PHB, proto je spíše používán jako sekundární změkčovadlo. Dále bylo zjištěno, že přídavek A-4 vedl k výraznému poklesu T_g a T_m , ale také k poklesu teploty počátku degradace PHB. Stejný trend byl prokázán také Ercegem a spol. [40] Přídavek A-4 jen mírně zlepšil mechanické vlastnosti PHB. S rostoucí koncentrací A-4 klesaly pevnost v tahu i modul, zatímco jen mírně rostla tažnost PHB. Při 30 % A-4 se tažnost PHB zvýšila z 2,5 % na 9 %. [4, 26, 37]

Změkčující efekt PHB z hlediska T_g byl sledován také za použití tributyrilglycerolu (TBG), dodekanolu, kyseliny dodekanové (DA) a glyceryltridodekanátu (GTD). Směsi byly připraveny roztokově. Všechna čtyři aditiva vykazovala snížení T_g měkčených směsí oproti čistému PHB. Tato aditiva je tedy možno považovat za změkčovadla, neboť zvýšila pohyblivost řetězců amorfní fáze PHB. Největší pokles T_g vykazovala směs PHB s GTD. [41]

2.3 Kyselina polymléčná (PLA)

2.3.1 Struktura PLA

Kyselina polymléčná, neboli polylaktid, je alifatický polyester kyseliny mléčné (kyseliny 2-hydroxypropanové) (LA). Kyselina mléčná obsahuje opticky aktivní uhlíky, a proto je stereoizomerní. Vyskytuje se ve dvou izomerech – D a L formě. Tyto dva izomery LA mohou poskytnout až čtyři produkty. Jsou to poly(D-laktid) (PDLA), což je krystalický materiál s pravidelnou strukturou, poly(L-laktid) (PLLA), který je semikrystalický, opět s pravidelným strukturálním uspořádáním, poly(D,L-laktid) (PDLLA), což je strukturálně nepravidelný amorfní kopolymer L a D formy kyseliny mléčné a *meso*-PLA získaný polymerací *meso*-laktidu. Struktura L, D a racemické L, D formy PLA je zobrazena na obr. 2. [42, 43]



Obr. 2: Struktura L formy (vlevo), D formy (uprostřed) a L, D formy (vpravo) kyseliny polymléčné

2.3.2 Syntéza PLA

PLA stejně jako PHB patří mezi skupinu biopolymerů, které mohou být získány z obnovitelných zdrojů, a přispívat tak k snížení produkce konvenčních plastů založených na ropném

zdroji. V současnosti se výroba PLA skládá z 2 kroků. V prvním kroku je mikrobiální fermentací ze sacharidů získána LA. Druhý krok, kterým je chemická syntéza PLA z LA, může být uskutečněn třemi procesy. Prvním z nich je přímá polymerace LA. Reakce probíhá jako homopolykondenzace, a to díky tomu, že monomer LA obsahuje jak OH, tak COOH funkční skupiny. Nicméně nevýhodou je, že touto reakcí vzniká velké množství vody, a také nízkomolekulární polymer. Proto se dává přednost azeotropické dehydratační polykondenzaci, která poskytuje vysokomolekulární produkt. Třetím a zároveň nejvyužívanějším procesem je polymerace s otevřením kruhu. Reakce vyžaduje čistý monomer laktidu, který se získá dimerací monomeru kyseliny mléčné. K uskutečnění reakce je třeba katalyzátoru. Reakce poskytuje vysokomolekulární produkt. [42, 43, 44]

2.3.3 Vlastnosti a použití PLA

PLA je biodegradabilní kompostovatelný biokompatibilní a bioresorbovatelný polymer. Při biologické degradaci dochází nejprve k hydrolyze esterových skupin, poté jsou PLA oligomery atakovány mikroorganismy. PLA degraduje na CO₂ a vodu, tedy na netoxické a nekarcinogenní látky pro lidské tělo, které neinteragují s tkáněmi. To činí tento polymer použitelným pro biomedicínské aplikace, například na stehy, implantáty či jako nosiče pro řízenou dopravu léčiv. [42, 44, 45, 46]

PLA je hydrolyzovatelný termoplast. Bylo zjištěno, že stupeň krystalinity, T_g , T_m a teplota krystalizace PLA závisí na její molekulové hmotnosti, a také na tom, jaký isomer byl pro syntézu PLA použit. PDLA a PLLA jsou izotaktické semikrystalické polymery s T_m kolem 180 °C a krystalinitou PLLA dosahující až 70 %, zatímco kopolymer PDLLA je ataktický amorfni materiál, nevykazující tání, s T_g 50–57 °C. Teplota tání 180 °C odpovídá jen opticky čistým izomerům. Běžná T_m pro semikrystalickou PLA se pohybuje v rozmezí 130–160 °C. Teplota rozkladu PLA je 230–260 °C. PLA však začíná podléhat tepelné degradaci už nad 200 °C. Při tepelné degradaci dochází k hydrolyze, tvorbě laktidu, oxidačnímu štěpení řetězců a inter nebo intramolekulární transesterifikaci. [43, 47]

Na rozdíl od PHB má PLA širokou oblast zpracovatelnosti. Může se zpracovávat vstřikováním, extruzí, litím fólií, vyfukováním, zvlákňováním, atd. Tato vlastnost přispívá k tomu, že se PLA používá jako obalový materiál, například potravin či textilu. [42, 46]

Mechanické vlastnosti PHB, PLLA a PDLLA jsou uvedeny v tabulce 2. PLA je křehký materiál s nízkou rázovou houževnatostí a tažností stejně jako PHB nebo PS. Nicméně pevností v tahu a Youngovým modulem pružnosti v tahu blízcím se PET mírně převyšuje PHB. Z důvodu stereoregularity řetězců má PLLA vyšší pevnost než PDLLA. [43]

Tabulka 2: Mechanické vlastnosti PHB, PLLA a PDLLA [31, 43]

	PHB	PLLA	PDLLA
Youngův modul pružnosti v tahu [GPa]	3,5	3,8	4,1
pevnost v tahu [MPa]	40	59	44
tažnost [%]	5	7	4,8

2.3.4 Změkčování PLA

Křehkost a tuhost PLA související s nízkou tažností (pod 10 %) patří mezi negativní vlastnosti PLA, které komplikují její použitelnost. Z tohoto důvodu bylo shledáno, že je třeba její modifikace biodegradabilními či nebiodegradabilními změkčovadly, které mají nízkou molekulovou hmotnost a zároveň vysoký bod varu, a tudíž nízkou těkavost, aby snížily T_g a zvýšily flexibilitu a měkkost PLA, která je za běžných podmínek ve skelném stavu. Tohoto efektu bylo dosaženo změkčovadly s různou molekulovou hmotností, polaritou a funkčními skupinami. [42, 43, 45]

Monomerní laktidy jsou účinná změkčovadla PLA, neboť zvyšují její tažnost. Nicméně v důsledku jejich malé molekulové hmotnosti rychle migrují z PLA, což vede k tuhému polymeru s kluzkým povrchem. Oligomerní kyselina mléčná (OLA) vykazuje menší migraci a větší změkčující účinnost oproti nízkomolekulárním laktidům. Oligomerní změkčovadla z důvodu jejich relativně vyšší molekulové hmotnosti nemají totiž tendenci migrovat na povrch polymeru. [43, 45]

Amorfní PLA byla míšena s 10 a 20 hm. % GLY, tributylcitrátu (C-4), PEG 400, PEG 1 500, PEG monolaurátu (PEG-M) a OLA za použití hnětače Brabender. Bylo zjištěno, že v důsledku zvýšení pohyblivosti řetězců v přítomnosti změkčovadel došlo ke krystalizaci amorfní PLA. Změkčovadla také snížila T_g čisté PLA, přičemž v přítomnosti větší koncentrace změkčovadla byla T_g PLA nižší. Největší snížení T_g PLA způsobil 20% PEG 400 (o 46 °C oproti čisté PLA), druhá byla 20% OLA (o 40 °C). Z toho bylo usouzeno, že největší změkčující efekt v PLA vykazoval PEG 400 a OLA, naopak glycerol byl nejméně účinným, protože v jeho přítomnosti se T_g PLA snížila jen o 5 °C. Změkčovadla také vykazovala snížení T_m PLA o 10–15 °C. Mechanické vlastnosti pak byly testovány na směsích PLA s PEG-M, PEG 400 a OLA. Přídavek těchto změkčovadel snížil Youngův modul PLA o 28–65 %. S rostoucí koncentrací změkčovadla rostla tažnost PLA. Nejlepší mechanické vlastnosti vykazovala 20% OLA, která snížila modul PLA o 65 % a dosáhla tažnosti 200 %. 20% PEG 400 snížil modul o 53 % a dosáhl tažnosti 160 %. [48]

Dále byly do amorfní PLA zkoušeny glukosomonoester (GLU), ester částečně mastné kyseliny (EPFA) a PEG 1 500 v koncentraci 2,5, 5 a 10 hm. %. Směsi PLA se změkčovadly byly připraveny na dvojšnekovém extrudéru. Přídavek 2,5–10 % GLU, 2,5–10 % EPFA a 2,5–5 % PEG 1 500 vedl k mírnému snížení modulu i pevnosti v tahu PLA, nicméně tažnost byla zvýšena jen minimálně a rázová odolnost zvýšena nebyla. Tažnost a rázová odolnost PLA byla významně zvýšena až s přídavkem 10 % PEG 1 500. Tažnost PLA s 10 % PEG 1 500 dosáhla 180 %. Taktéž T_g PLA po přidání 10 % GLU a 10 % EPFA nevykazovala významné snížení. T_g PLA byla snížena až s 10 % PEG 1 500 (pokles o 30 °C oproti čisté PLA). [49]

Taktéž triethylcitrát (C-2), C-4 a A-4 byly studovány jako změkčovadla PDLA. Změkčovadla byla míšena s PDLA v koncentraci 10, 20 a 30 hm. %. Vzorky byly připraveny tak, že PLA se změkčovadlem byly zahřáty v kádince na 150 °C, zamíchány, a poté lisovány. Testovány byly tepelné a mechanické vlastnosti. Výsledky ukázaly, že s rostoucí koncentrací i molekulovou hmotností změkčovadla, T_g PDLA klesala. Stejný

trend prokázali také Labrecque a spol., když mísili semikrystalickou PLA s C-2, acetyltriethylcitrátem (A-2), C-4 a A-4. S rostoucí molekulovou hmotností klesala mísitelnost citrátových změkčovadel s PDLA. 20 % C-4 a 20–30 % A-4 vykazovaly omezenou mísitelnost s PDLA. U semikrystalické PLA byla prokázána lepší mísitelnost s citrátovými změkčovadly oproti amorfní PLA. Všechna čtyři citrátová změkčovadla v koncentraci 10–30 % se se semikrystalickou PLA mísila. Baiardo a spol. prokázali, že limit mísitelnosti A-4 s PLLA je 50 % A-4. [53] Přídavek změkčovadel ve všech koncentracích vedl k snížení pevnosti a modulu pružnosti v tahu, a také k zvýšení tažnosti PDLA. Mechanické vlastnosti byl ještě lepší s rostoucí koncentrací všech tří změkčovadel. Nejlepší mechanické vlastnosti vykazoval 30% C-2. Tažnost PDLA v jeho přítomnosti dosáhla téměř 600 %. Zvýšení tažnosti semikrystalické PLA s citrátovými změkčovadly v koncentraci nad 20 % prokázali také Labrecque a spol. [50, 51]

Dalšími zkoušenými změkčovadly v amorfní PLA byly poly(1,3-butandiol) (PBD), dibutylsebakát (DBS), acetylgllycerolmonolaurát (AGM), PEG 200, PEG 400 a PEG 1 000 v koncentraci 10, 20 a 30 hm. %. Míšení probíhalo v mixéru Brabender. T_g PLA byla v přítomnosti všech změkčovadel snížena. Změkčovadla na bázi PEG snížila T_g PLA více oproti PBD, DBS a AGM. Změkčovadla v 10% koncentraci byla s PLA mísitelná. Změkčovadla v 20–30% koncentraci však vykazovala omezenou mísitelnost s PLA, což se projevovalo dvěma hodnotami T_g . Změkčovadla na bázi PEG indukovala krystalizaci PLA, zřejmě z důvodu zvýšení pohyblivost řetězců PLA v důsledku přídavku PEG. Je možné, že omezená mísitelnost PLA s větší koncentrací změkčovadel na bázi PEG byla v důsledku zvýšení krystalinity PLA indukované změkčovadly na bázi PEG, neboť bylo prokázáno, že krystalinita PLA se může významně podílet na její mísitelnosti. Baiardo a spol. prokázali snížení rozsahu mísitelnosti PLLA se změkčovadly na bázi PEG s rostoucí molekulovou hmotností PEG (PEG 400 byl mísitelný s PLLA do 30% koncentrace, PEG 10 000 do 15% koncentrace). Současně podle nich s klesající molekulovou hmotností změkčovadla na bázi PEG klesá T_g PLLA. [52] Mechanické vlastnosti ukázaly na snížení modulu a pevnosti PLA u přídavku nad 20 % PEG 1 000, PBD, DBS a AGM a zvýšení tažnosti PLA. Změkčovadla na bázi PEG vykazovala menší Youngův modul oproti PBD, DBS a AGM. Nicméně vzorky PLA měkčené změkčovadly na bázi PEG byly křehké z důvodu omezené mísitelnosti PLA s vyšší koncentrací PEG. [53]

Do amorfní PLA byl zkoušen také poly(propylenglykol) (PPG) 425 a PPG 1 000 v 5, 7,5, 10 a 12,5% koncentraci a PEG 600 v téže koncentraci jako PPG. Změkčovadla s PLA byla míchána v hnětači Brabender. Výsledky ukázaly, že směs PLA s PPG vykazovala nižší T_g oproti čisté PLA. T_g PLA klesala s rostoucí koncentrací PPG 425 i PPG 1 000. Při stejné koncentraci změkčovadla T_g PPG 425 dosáhla T_g PEG 600, a zároveň byla nižší oproti PEG 1 000. PPG zvýšil schopnost amorfní PLA krystalizovat. Nicméně bylo prokázáno, že PPG měl menší účinek na urychlení krystalizace PLA oproti PEG 600. PPG zvýšil schopnost PLA se plasticky deformovat, neboť snížil pevnost na mezi kluzu a od 7,5% koncentrace zvýšil tažnost PLA. Tento efekt byl ještě výraznější s vyšší koncentrací PPG, a také s nižší molekulovou hmotností PPG. Nicméně PEG 600 zvýšil tažnost PLA více oproti PPG. Směs 12,5 % PPG 1 000 s PLA vykazovala fázovou separaci. To potvrzuje fakt, že mísitelnost PPG s PLA se snižuje s rostoucí molekulovou hmotností PPG. [54]

Studován byl také ESO v 15% koncentraci. Příklad 15 % ESO do semikrystalické PLA snížil T_g , významně zvýšil tažnost a pohyblivost řetězců PLA. Došlo také k snížení pevnosti PLA, ale modul pružnosti v tahu zůstal po přidavku ESO nezměněn. Příklad ESO také zlepšil její zpracovatelnost, neboť zvýšil tepelnou stabilitu PLA. [55]

Míšena byla i směs 15 % TAG s PLA za použití jednošnekového extrudéru. Zjištěno bylo, že přídavek TAG snížil její T_g . Stárnutím měkčených fólií došlo k zvýšení stupně krystalinity PLA, protože T_g PLA se nachází blízko pokojové teploty, což umožňuje přeskupení polymerních řetězců. Během skladování změkčovadlo migrovalo na povrch PLA fólie. Ren a spol. zase zjistili, že směsi PLA s 0–5 % TAG byly křehké, neboť nevykazovaly zvýšení tažnosti oproti čisté PLA, zatímco směsi PLA s 5–9 % TAG zlepšily její tažnost. [43, 56]

2.4 Směs PHB/PLA

2.4.1 Mísitelnost PHB s PLA

Míšení polymerů je jednou z možností, jak získat nový materiál požadovaných vlastností. V případě míšení PHB s polymery se snažíme upravit zpracovatelnost a mechanické vlastnosti PHB. Míšení s amorfním polymerem by mohlo redukovat krystalinitu PHB, což by mohlo vést k snížení jeho křehkosti. [57, 58]

Bylo zjištěno, že směs PHB a PDLA má mísitelnost závislou na metodě přípravy. Tato směs připravená roztokově je nemísitelná v celém rozsahu složení, kdežto směs připravená v tavenině vykazuje větší mísitelnost v důsledku transesterifikace mezi řetězcí PHB a PDLA. In situ dochází k produkci PHB/PLA blokových kopolymerů, které působí jako kompatibilizátory PHB a PLA. Výsledkem je pak zlepšení mísitelnosti PHB s PLA. Příklad PDLA ovlivňuje krystalizaci PHB a zlepšuje jeho mechanické vlastnosti. Wasantha a spol. zjistili, že s rostoucí koncentrací PDLA dochází k redukci krystalinity způsobené v důsledku rekrystalizace, k snížení rychlosti růstu sférolitů i velikosti sférolitů a k nárůstu tloušťky lamel. Nad 50 % PDLA došlo také k snížení T_m PHB. Dle Zhanga a Thomase směs PLA/PHB 75/25 vykazovala zlepšení tažných vlastností v porovnání s čistou PLA v důsledku vyztužovacího efektu malých dobře dispergovaných PHB sférolitů působících v amorfni PLA matici jako plnivo nebo nukleační činidlo. [57, 58, 59]

Studována byla také mísitelnost binární směsi PHB s PLLA. Bylo zjištěno, že mísitelnost této směsi je závislá na molekulové hmotnosti PLLA. Když molekulová hmotnost PLLA je nižší ($M_w < 18\ 000$), je PLLA mísitelná s PHB ($M_n = 300\ 000$) v tavenině v celém rozsahu složení, zatímco pokud molekulová hmotnost PLLA je vyšší ($M_w > 20\ 000$), je v tavenině pozorována dvoufázová separace. [60]

2.4.2 Změkčování PHB/PLA

Do směsi PLA/PHB s majoritou semikrystalického PLA a 15 % PHB bylo zkoušeno OLA v koncentraci 15, 20 a 30 hm. %. Směsi byly připraveny za použití extruze a následně převedeny do podoby fólií. U všech směsi byla zaznamenána jen jedna hodnota T_g a žádná fázová separace, což ukazuje na vysokou kompatibilitu mezi OLA a PLA/PHB maticí. OLA se ukázala jako účinné změkčovadlo, neboť její přídavek snížil T_g směsi PLA/PHB, čímž

zvýšil pohyblivost polymerních řetězců. 15 a 20 % OLA nezměnil tepelnou stabilitu PLA/PHB. Ta byla snížena až s 30 % OLA. Přídavek OLA však způsobil významné snížení tuhosti PLA/PHB. S rostoucí koncentrací změkčovadla klesal modul pružnosti v tahu. Nejvyšší zvýšení tažnosti bylo dosaženo s 30 % OLA. Došlo také k zlepšení odolnosti propustnosti plynů a vody v důsledku zvýšení krystalinity měkčených PLA/PHB směsí. [61]

Změkčovadla A-4 a PEG 300 v 15% hm. koncentraci byla zamíšena do směsi PLA/PHB v hmotnostním poměru 75/25 za účelem zlepšení zpracovatelnosti a získání tažných vlastností. Připraveny byly homogenní transparentní fólie. PHB zlepšil mezifázové interakce mezi PLA a změkčovadly. Směs PLA s PHB a změkčovadly vykazovala jen jednu hodnotu T_g , což ukazuje na dobrou mísitelnost mezi použitými komponenty v amorfním stavu. Přídavek PEG i A-4 snížil T_g PLA/PHB. Větší snížení T_g bylo zaznamenáno u směsi PLA/PHB/PEG. A-4 byl však účinnější než PEG, neboť směs s A-4 vykazovala větší flexibilitu a tepelnou stálost než směs s PEG. Obě změkčovadla snížila modul a pevnost PLA/PHB a zvýšila její tažnost. A-4 však vykazoval větší tažnost a menší modul a pevnost PLA/PHB oproti PEG. Tažnost vzrostla z 2 % (PLA/PHB) na 182 % (PLA/PHB/A-4). Směs PLA/PHB/A-4 vykazovala také větší odolnost propustnosti kyslíku a větší hydrofóbnost oproti PLA/PHB/PEG. [62]

Směs PLA/PHB v hmotnostní koncentraci 75/25 byla míšena s polyesterovým změkčovadlem vysoké molekulové hmotnosti a rozsáhlého větvení – Lapol 108 v koncentraci 5 a 7 hm. %. Následně byly zjištěny tepelné a mechanické vlastnosti připravených směsí. Směs PLA s PHB nebyla homogenní, neboť vykazovala dvě hodnoty T_g . Nicméně přídavek Lapol snížil T_g PLA a PHB ve směsi. Přídavek Lapol také mírně zvýšil krystalinitu a teplotu počátku dekompozice PLA/PHB. To ukazuje na vyšší tepelnou stabilitu Lapolu. Lapol snížil modul a pevnost PLA/PHB směsí, ale jen mírně zvýšil její tažnost (z 7 % na 15 %). [63]

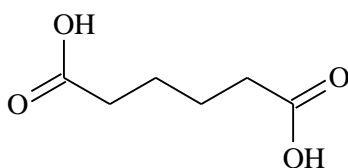
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Syntéza změkčovadel

3.1.1 Použité chemikálie

3.1.1.1 Kyselina adipová

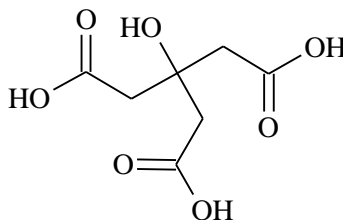
Kyselina adipová, chemicky kyselina 1,6-hexandiová, byla dodána ve formě bílého prášku od Carl ROTH. Struktura je zobrazena na obr. 3. Molekulová hmotnost je $146,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Teplota tání je $151 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota varu je $330 \text{ }^\circ\text{C}$. [64]



Obr. 3: Strukturální vzorec kyseliny adipové

3.1.1.2 Kyselina citronová

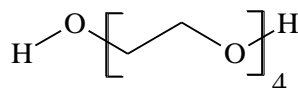
Kyselina citronová bezvodá, chemicky kyselina 2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová, ve formě bílých krystalků byla dodána firmou Penta. Struktura je zobrazena na obr. 4. Molekulová hmotnost je $192,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Teplota tání je $153\text{--}159 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota varu je $310 \text{ }^\circ\text{C}$. [65]



Obr. 4: Strukturální vzorec kyseliny citronové

3.1.1.3 Poly(ethylenglykol) 200

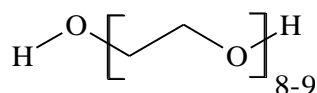
PEG 200 pro syntézu byl ve formě bezbarvé kapaliny od firmy Merck. Majoritní struktura je zobrazena na obr. 5. Průměrná molekulová hmotnost je $190\text{--}210 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Teplota tání je $-(40\text{--}55) \text{ }^\circ\text{C}$. [66]



Obr. 5: Strukturální vzorec PEG 200

3.1.1.4 Poly(ethylenglykol) 400

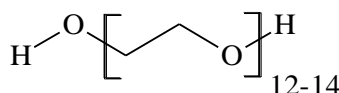
PEG 400 pro syntézu byl ve formě bezbarvé kapaliny od firmy Merck. Majoritní struktura je zobrazena na obr. 6. Průměrná molekulová hmotnost je $380\text{--}420 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Teplota tání je $4\text{--}8 \text{ }^\circ\text{C}$. [67]



Obr. 6: Strukturní vzorec PEG 400

3.1.1.5 Poly(ethylenglykol) 600

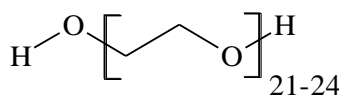
PEG 600 pro syntézu byl ve formě bílé pevné látky od firmy Merck. Majoritní struktura je zobrazena na obr. 7. Průměrná molekulová hmotnost je 570–630 g·mol⁻¹. Teplota tání je 17–22 °C. [68]



Obr. 7: Strukturní vzorec PEG 600

3.1.1.6 Poly(ethylenglykol) 1 000

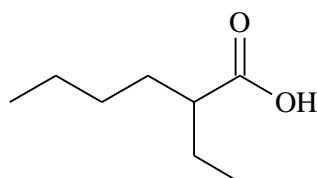
Slovapeg® 1 000 pro syntézu byl ve formě bílé pevné látky od firmy Sasol. Majoritní struktura je zobrazena na obr. 8. Průměrná molekulová hmotnost je 950–1 050 g·mol⁻¹. Teplota tání je 37–40 °C. [69]



Obr. 8: Strukturní vzorec PEG 1 000

3.1.1.7 Kyselina 2-ethylhexanová

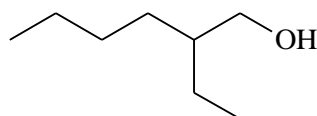
Kyselina 2-ethylhexanová ve formě bezbarvé kapaliny byla dodána firmou Merck. Struktura je zobrazena na obr. 9. Molekulová hmotnost je 144,21 g·mol⁻¹. Teplota varu je 228 °C. [70]



Obr. 9: Strukturní vzorec kyseliny 2-ethylhexanové

3.1.1.8 2-ethyl-1-hexanol

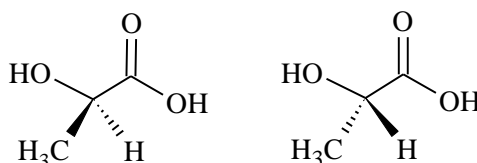
2-ethyl-1-hexanol ve formě bezbarvé kapaliny byl dodán firmou Merck. Struktura je zobrazena na obr. 10. Molekulová hmotnost je 130,23 g·mol⁻¹. Teplota varu je 183–186 °C. [71]



Obr. 10: Strukturní vzorec 2-ethyl-1-hexanolu

3.1.1.9 Kyselina mléčná

80% L forma kyseliny mléčné ve formě bezbarvé kapaliny byla dodána firmou Fichema a 90% D, L forma kyseliny mléčné ve formě bezbarvé kapaliny byla dodána firmou Merck. Chemicky je to 2-hydroxypropanová kyselina. Struktura je zobrazena na obr. 11. Molekulová hmotnost je $90,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Teplota varu je $122 \text{ }^\circ\text{C}$. [72]



Obr. 11: Strukturní vzorec L formy (vlevo) a D formy (vpravo) kyseliny mléčné

3.1.1.10 Ostatní

- *Kyselina methansulfonová* ve formě bezbarvé kapaliny od firmy Merck. Hustota je $1,48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [73]
- *Hydroxid draselný* ve formě bílých šupin byl dodán firmou Lach-ner. Molekulová hmotnost je $56,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. [74]
- *Hydrogenftalát draselný* ve formě bílého prášku byl dodán firmou Lach-ner. Molekulová hmotnost je $204,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. [75]
- *Methanol, chloroform a aceton* ve formě bezbarvé kapaliny byly dodány firmou Lach-ner.

3.1.2 Příprava odměrného roztoku KOH v methanolu

Bylo připraveno 500 ml 0,1M roztoku KOH v methanolu, který byl standardizován na roztok hydrogenftalátu draselného ve vodě za použití fenoftaleinu jako indikátoru.

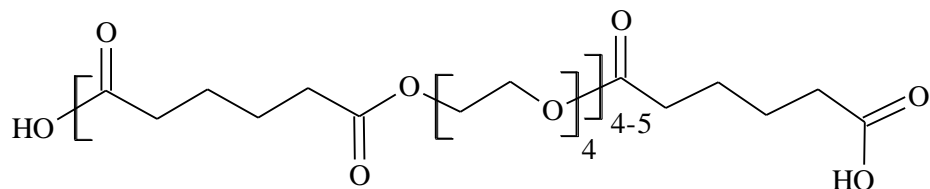
3.1.3 Syntéza

Bylo provedeno sedm syntéz změkčovadel na bázi polyesteru (šest polyadipátů a jeden polylaktid) a čtyři syntézy změkčovadel na bázi esteru (jeden citrát a tři 2-ethylhexanoáty). Použité reaktanty, teoretická číselně střední molekulová hmotnost (M_n) syntetizovaných změkčovadel a dosažený stupeň konverze jsou uvedeny v tabulce 3. Předpokládané majoritní struktury změkčovadel jsou zobrazeny na obr. 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 a 22. Navážka reaktantů byla dle předpokládané struktury a molekulové hmotnosti výsledného produktu napočítána na 150 g.

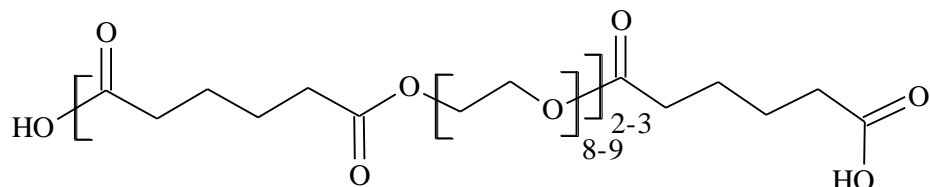
U syntézy změkčovadla na bázi citrátu (ESTER 7) bylo k reaktantům přidáno 5 % kyseliny 2-ethylhexanové navíc, a to z toho důvodu, aby nevznikl zcela zesítěný produkt. U syntéz změkčovadel na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG (ESTER 1–3) bylo přidáno ještě o 50 % kyseliny navíc, aby byly kyselinou zcela obsazeny konce řetězců esteru. U syntézy změkčovadla na bázi polyadipátu s řetězcí zakončenými 2-ethylhexylovými skupinami (POLYESTER 6), ESTER 7, polylaktidu (POLYESTER 8) a ESTER 1–3 bylo v průběhu syntézy k reakční směsi přidáno 0,33 hm. % katalyzátoru (methansulfonové kyseliny) z teoretické hmotnosti výsledného produktu, z důvodu nízké rychlosti probíhající reakce.

Tabulka 3: Použité reaktanty, teoretická molekulová hmotnost syntetizovaných změkčovadel a dosažený stupeň konverze prováděných syntéz

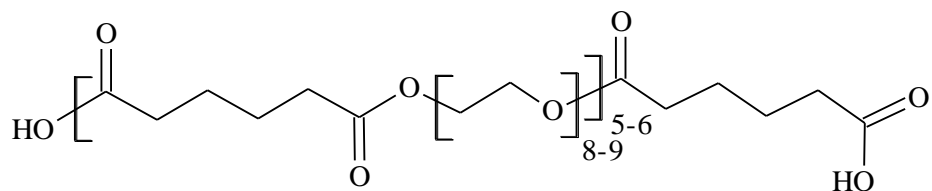
syntéza č.	reaktanty	teoretická M_n [g·mol ⁻¹]	dosažený stupeň konverze [%]	označení změkčovadla
1	kys. adipová, PEG 200	1 500	94	POLYESTER 1
2	kys. adipová, PEG 400	1 500	93	POLYESTER 2
3	kys. adipová, PEG 400	3 000	89	POLYESTER 3
4	kys. adipová, PEG 400	6 000	86	POLYESTER 4
5	kys. adipová, PEG 1 000	1 500	92	POLYESTER 5
6	kys. adipová, PEG 200, 2-ethyl-1-hexanol	1 724	95	POLYESTER 6
7	kys. citronová, PEG 400, kys. 2-ethylhexanová	1 717	89	ESTER 7
8	kys. mléčná (L a L, D forma – hm. poměr 1:1), kys. 2-ethylhexanová, 2-ethyl-1-hexanol	1 482	97	POLYESTER 8
9	PEG 200, kys. 2-ethylhexanová	452	94	ESTER 1
10	PEG 400, kys. 2-ethylhexanová	652	94	ESTER 2
11	PEG 600, kys. 2-ethylhexanová	852	88	ESTER 3



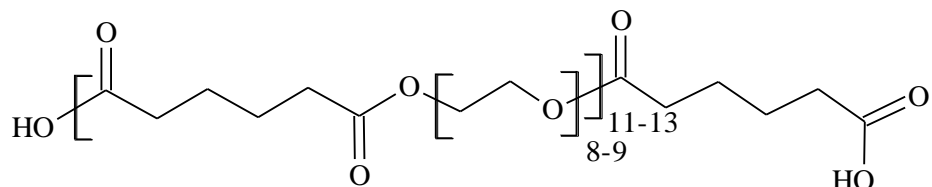
Obr. 12: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla POLYESTER 1



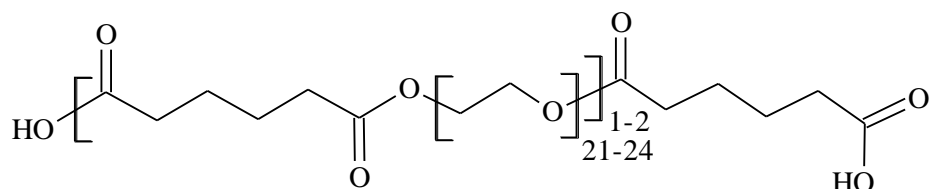
Obr. 13: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla POLYESTER 2



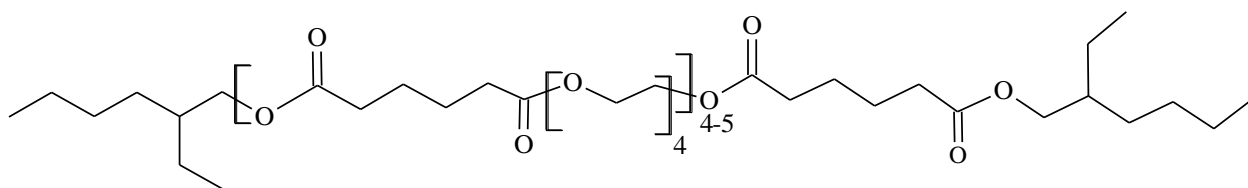
Obr. 14: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla POLYESTER 3



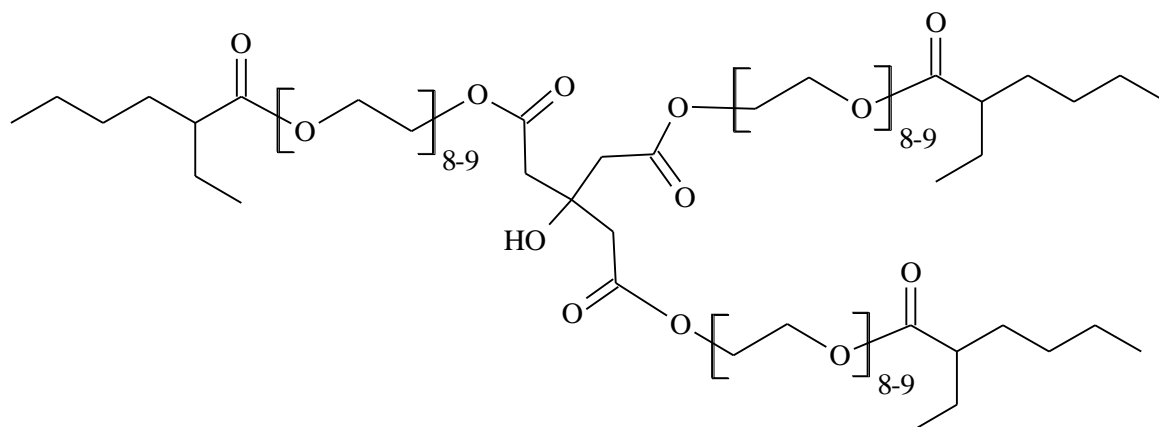
Obr. 15: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla POLYESTER 4



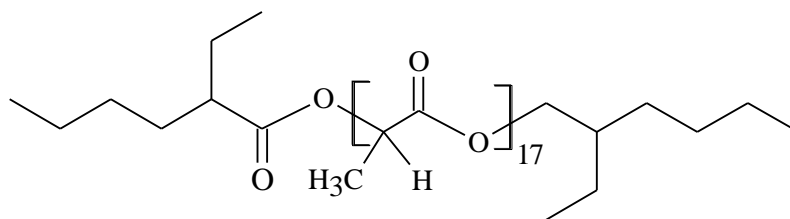
Obr. 16: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla POLYESTER 5



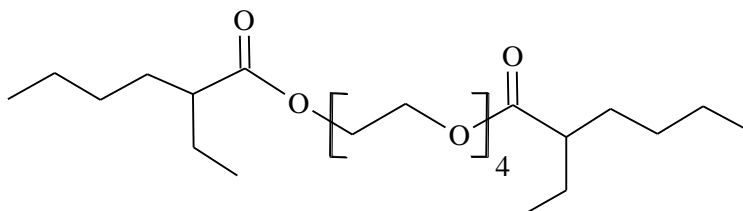
Obr. 17: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla POLYESTER 6



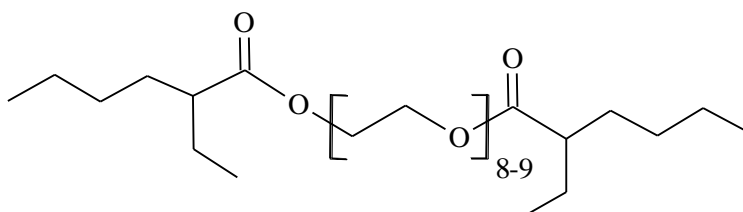
Obr. 18: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla ESTER 7



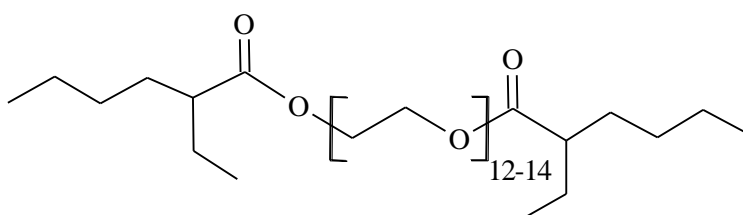
Obr. 19: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla POLYESTER 8



Obr. 20: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla ESTER 1

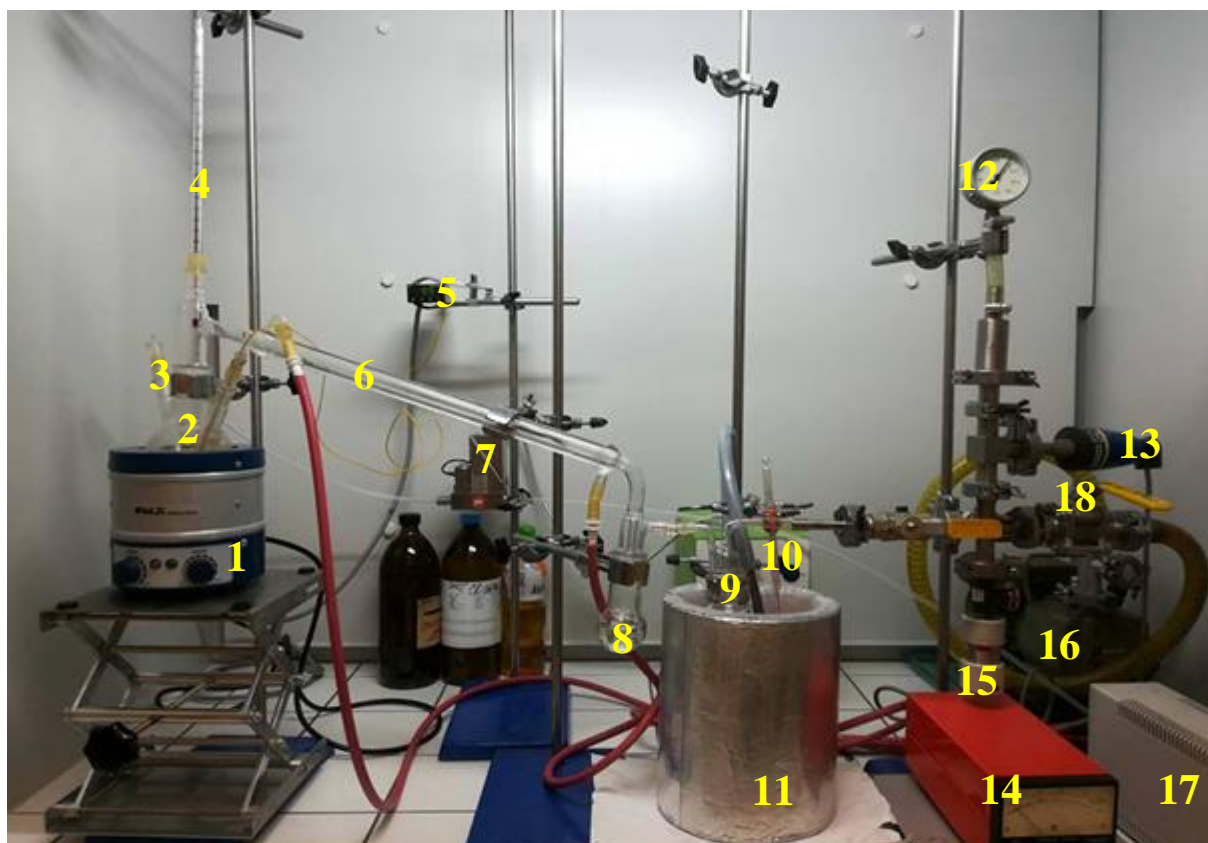


Obr. 21: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla ESTER 2



Obr. 22: Předpokládaná majoritní struktura změkčovadla ESTER 3

Aparatura pro syntézy změkčovadel POLYESTER 1–5 je zobrazena na obr. 23. U syntéz změkčovadel POLYESTER 6, ESTER 7, POLYESTER 8 a ESTER 1–3 byl mezi trojhrdlou baňku a destilační chladič zařazen zpětný chladič vyhřívaný na 99,5 °C. Aparatura pro syntézy těchto změkčovadel je zobrazena na obr. 24. Jedná se o syntézy, kde byly jako reaktanty použity 2-ethyl-1-hexanol či kyselina 2-ethylhexanová, které mají bod varu mírně nad teplotou, při níž probíhala syntéza, což by u těchto dvou látek mohlo znamenat jejich oddestilování v průběhu syntézy. Zařazením vyhřívaného zpětného chladiče tomuto bylo zabráněno, načež byla oddestilována jen vznikající voda. Pro syntézu změkčovadla POLYESTER 8 byla použita aparatura zobrazena na obr. 25, a to opět z důvodu nízkého bodu varu reaktantů.



Obr. 23: Aparatura pro syntézu změkčovadel POLYESTER 1–5

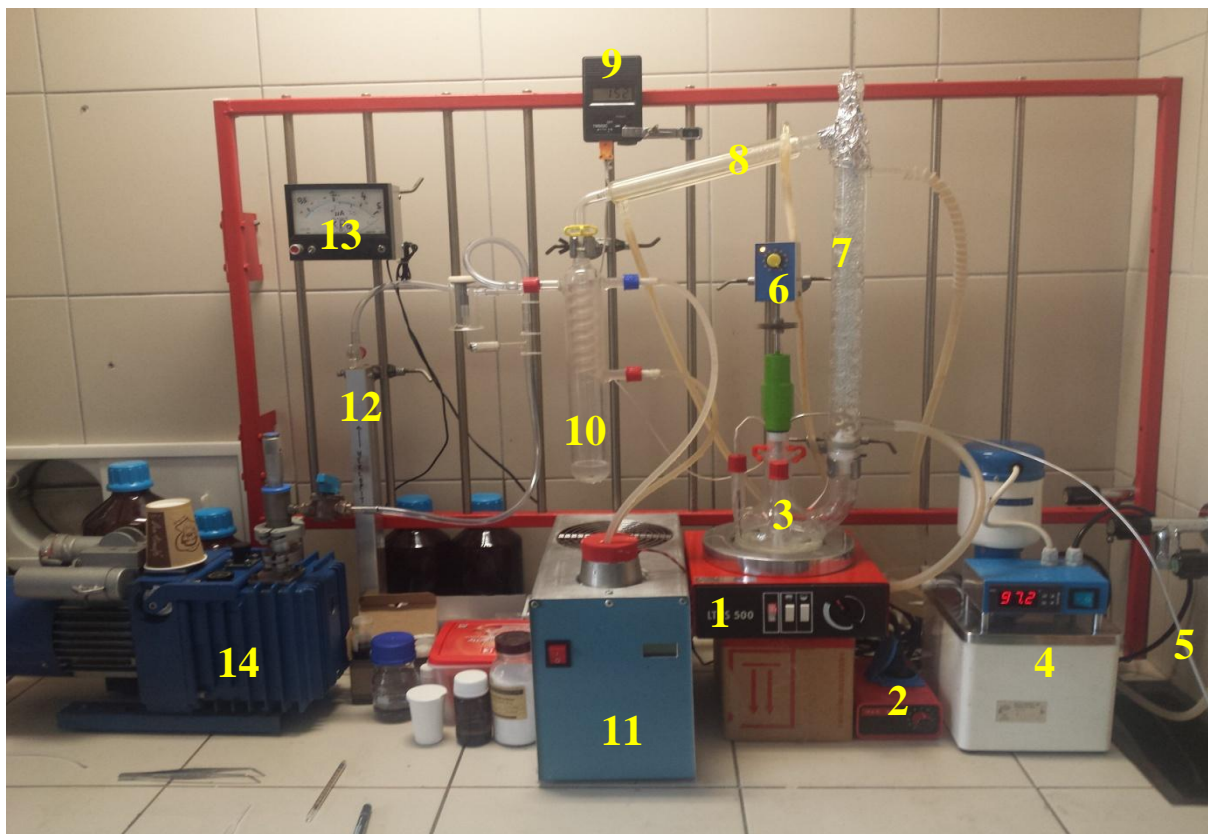
- | | |
|--|--|
| 1 – topné hnízdo | 10 – chladič |
| 2 – trojhrdlá baňka | 11 – chladicí lázeň chlazená na $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| 3 – kapilára pro zavádění dusíku do reakční směsi | 12 – analogový manometr |
| 4 – teploměr na sledování teploty odcházející páry | 13 – vakuometr |
| 5 – digitální teploměr měřící teplotu reakční směsi | 14 – měřící sonda vakuometru |
| 6 – destilační chladič | 15 – jehlový ventil na regulaci zavzdušnění |
| 7 – regulátor průtoku dusíku | 16 – vakuová vývěva |
| 8 – baňka s kulatým dnem na jímání destilátu | 17 – měřící sonda průtoku dusíku |
| 9 – pojistná vymrazovací nádoba | 18 – ventil na regulaci vakua |



Obr. 24: Aparatura pro syntézu změkčovadel POLYESTER 6, ESTER 7 a ESTER 1–3

19 – vyhřívaný zpětný chladič

20 – termostat s lázní



Obr. 25: Aparatura pro syntézu změkčovadla POLYESTER 8

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1 – topné hnízdo | 8 – destilační chladič |
| 2 – regulátor ohřevu | 9 – digitální teploměr měřící teplotu reakční směsi |
| 3 – pětihrdlá baňka | 10 – baňka na jímání destilátu |
| 4 – cirkulační termostat | 11 – chladič |
| 5 – přívod dusíku do reakční směsi | 12 – vakuometr |
| 6 – hřídelové míchadlo | 13 – měřící sonda vakuometru |
| 7 – vyhřívavý zpětný chladič | 14 – vakuová vývěva |

Syntézy změkčovadel POLYESTER 1–6, ESTER 7 a POLYESTER 8 probíhaly tak, že reaktanty byly dány do trojhrdlé baňky a reakční směs byla zahřata na 150 °C za stálého míchání v proudu dusíku přitékající pod hladinu reakční směsi rychlostí 100 ml·min⁻¹ u syntéz změkčovadel POLYESTER 1–6 a ESTER 7 a 20 ml·min⁻¹ u syntézy změkčovadla POLYESTER 8. Na této teplotě bylo setrváno, dokud neroztály všechny reaktanty. Syntézy dále probíhaly tak, že teplota byla zvýšena na 180 °C. Při této teplotě, v proudu dusíku a za atmosférického tlaku, probíhaly tyto syntézy po dobu 2 h. Při vyšší teplotě již došlo pravděpodobně k tepelné destrukci produktu, což se projevilo jeho ztmavnutím. Proto byla teplota 180 °C určena jako optimální. Vznikající voda, jakožto vedlejší produkt polyesterifikace, byla odváděna destilační kolonou. Po uplynutí 2 h od počátku reakce byl v závislosti na vyvíjení reakce postupně snižován tlak až na 1–6 kPa. Za sníženého tlaku probíhaly syntézy těchto změkčovadel až do ukončení reakce.

Syntézy změkčovadel ESTER 1–3 probíhaly tak, že reakční směs byla zahřata na teplotu 175 °C za stálého míchání v proudu dusíku přitékající pod hladinu reakční směsi rychlostí

100 ml·min⁻¹. Při této teplotě, v proudu dusíku a za atmosférického tlaku, probíhaly syntézy těchto změkčovadel až do ukončení reakce. Poté následovala destilace přebytku kyseliny za sníženého tlaku.

Průběh všech reakcí byl monitorován stanovením čísla kyselosti alkalimetrickou titrací rozpuštěného vzorku reakční směsi 0,1M roztokem KOH v methanolu na indikátor bromthymolovou modř do modrého zbarvení. Každý vzorek reakční směsi byl rozpuštěn v 10 ml rozpouštědla. Jako rozpouštědla vzorku reakční směsi byla zvolena destilovaná voda (syntézy změkčovadel POLYESTER 1–5), chloroform (syntézy změkčovadel POLYESTER 6, ESTER 7 a ESTER 1–3) a aceton (syntéza změkčovadla POLYESTER 8). ČK všech syntéz bylo stanovováno od počátku reakce, tedy od rozpuštění při 150 °C až do ukončení reakce. Syntézy byly ukončeny, jakmile bylo dosaženo konstantní hodnoty čísla kyselosti. Tato konstantní hodnota byla určena ze směrnice přímky závislosti čísla kyselosti na čase reakce, a to z posledních stanovených čtyř hodnot ČK. Závislosti čísla kyselosti na čase reakce všech provedených syntéz jsou zobrazeny v přílohách 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 a 11. Červená čára značí teoretickou minimální hodnotu ČK, pokud by reakce dosáhla 100% konverze.

3.1.4 Molekulová hmotnost syntetizovaných změkčovadel

Molekulová hmotnost syntetizovaných změkčovadel POLYESTER 1–6, ESTER 7 a POLYESTER 8 byla zjištěna pomocí gelové permeační chromatografie (GPC). GPC je analytická metoda, která umožňuje dělit molekuly podle jejich velikosti a tvaru. Uplatňuje se především při stanovení molekulových hmotností a distribuce molekulových hmotností syntetických polymerů a biopolymerů. Chromatografická kolona je naplněna stacionární fází, která je tvořena gelovými částicemi kulovitěho tvaru, nejčastěji na bázi polysacharidů nebo polyakrylamidu, s póry pokud možno definovaných rozměrů. V mobilní fázi, která protéká kolem těchto kuliček, jsou rozpuštěny dělené látky. Při průchodu kolonou jsou molekuly složek zadržovány v důsledku svého pronikání do rozpouštědlem naplněných pórů. Principem separace je, že molekuly, jejichž průměr je menší než průměr pórů, difuzním pohybem vnikají do vnitřních prostor gelových částic, čímž jsou na koloně zadržovány déle než velké molekuly, které jsou unášeny proudem mobilní fáze, a tudíž vytékají z kolony dříve. [76, 77]

Vzorky změkčovadel byly nejprve rozpuštěny v chloroformu a zředěny na koncentraci 5 mg·ml⁻¹. Měření bylo provedeno na přístroji Agilent HP 1100 Series od Agilent Technologies. Chromatografická kolona byla naplněna PLgelem o velikosti částic 10 μm. Jako eluent byl použit chloroform protékající kolonou rychlostí 1 ml·min⁻¹. Stanovení bylo provedeno za laboratorní teploty. Jako detektor byl použit refraktometrický detektor. Přístroj byl kalibrován na polystyrenové standardy (celkem 12 bodů v kalibraci).

3.1.5 Struktura změkčovadla ESTER 7

Struktura změkčovadla ESTER 7 byla stanovena pomocí hmotnostní spektrometrie (MS). MS je založena na interakci nabitých částic s elektrickým nebo magnetickým polem ve vakuu. Je to separační technika, která převádí vzorek na ionizovanou plynnou fázi a vzniklé ionty separuje podle hodnoty podílu jejich hmotností a náboje (m/z). Základními kroky v této

technice jsou: odpaření vzorku, ionizace, akcelerace iontů do hmotnostního analyzátoru, separace iontů hmotnostním filtrem a detekce iontů. Výsledkem analýzy je hmotnostní spektrum závislosti relativní intenzity iontového proudu na podílu m/z . Hmotnostní spektrometrie je rychlá a citlivá analytická metoda, která se využívá ke kvalitativní i kvantitativní chemické analýze. Významně napomáhá k identifikaci, určení struktury organické sloučeniny a určení její molekulové hmotnosti. [77, 78]

Analýza vzorku ESTER 7 byla provedena na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí FCH VUT v Brně. Měření bylo provedeno na přístroji Agilent 6320 od firmy Agilent Technologies s elektrosprejem jako ionizační technikou a sférickou iontovou pastí jako analyzátozem. Rozpouštědlem vzorku byl acetonitril. Měřicí rozsah přístroje je 0–3 000 m/z .

3.2 Příprava měkčených polymerů

3.2.1 Materiály

3.2.1.1 PHB

PHB s označením Hydal 11 byl dodán firmou NAFIGATE Corporation. Polymer byl ve formě bílých vloček. M_w polymeru je $530\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tento biopolymer byl vyroben biotechnologií Hydal. Jedná se o výrobu biodegradabilních plastů ze stoprocentního odpadního materiálu, kterého je v globálním měřítku přebytek a neexistuje pro něj žádné efektivnější uplatnění z důvodu jeho nízké kvality. Je to technologický proces, který přetváří použitý fritovací olej na biopolymer PHA za použití fermentace, při níž bakterie produkují PHA jako zdroj energie, která je uložena uvnitř mikroorganismů ve formě zrněk. [5, 28]

Dodaný Hydal 11 byl nejprve sušen v sušárně při $70\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 h a poté převeden do podoby granulí za použití jednošnekového extrudéru HAAKETM Rheomex OS od ThermoFischer Scientific s řídicí jednotkou HAAKETM PolyLab OS RheoDrive 7 a s parametry šneku $D = 19\text{ mm}$ a $L/D = 25$. Teplotní profil komory od násypky směrem k trysce byl $180 - 175 - 170 - 170\text{ }^\circ\text{C}$. Otáčky šneku byly nastaveny na 180 ot./min . Polymer byl z vytlačovací hlavy vytlačován ve tvaru struny, která byla odtahována přes vodní lázeň vyhřívanou termostatem na $60\text{ }^\circ\text{C}$, aby se dokončila krystalizace polymeru, vedena vzduchem a navedena do granulovacího zařízení. Celkové uspořádání zařízení je zobrazeno na obr. 26. Před dalším zpracováním byl granulovaný Hydal 11 sušen v sušárně na $80\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 h.



Obr. 26: Snímek jednošnekového extrudéru HAAKE™ Rheomex OS s řídicí jednotkou, chladicí lázní a granulovacím zařízením

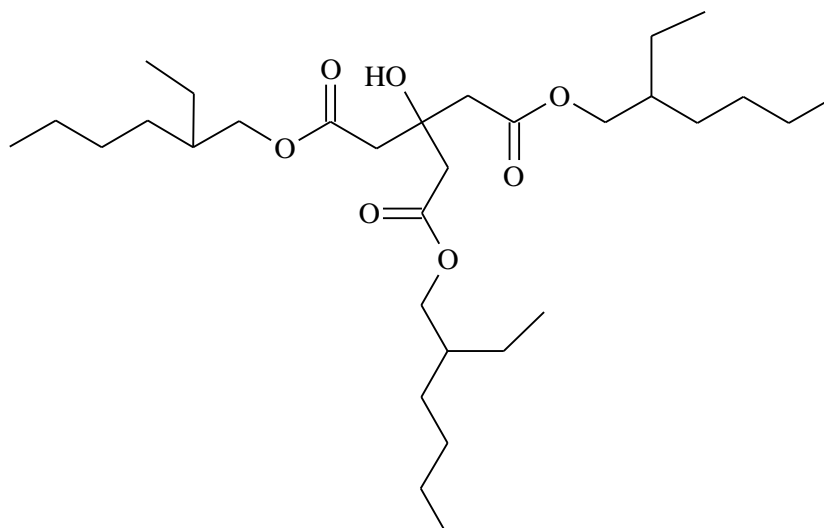
PHB s označením Biomer® T22 byl dodán firmou Biomer. Polymer byl ve formě bílého prášku. M_w polymeru je $410\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.2.1.2 PLA

Jedná se o amorfni kyselinu polymléčnou od firmy NatureWorks LLC nesoucí označení Ingeo™ 4060D. Polymer byl dodán ve formě granulí. M_w polymeru je $180\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. T_g je $55\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ (ASTM). Před samotným zpracováním byl dodaný polymer sušen na $80\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 h. [79]

3.2.1.3 Změkčovadla

Použita byla syntetizovaná změkčovadla uvedena v kapitole 3.1.3. Použito bylo také syntetizované změkčovadlo tris(2-ethylhexyl)citrát, které bylo označeno C-2EH. Jeho předpokládaná struktura je zobrazena na obr. 27. Teoretická molekulová hmotnost C-2EH je $528\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Obr. 27: Předpokládaná struktura změkčovadla C-2EH

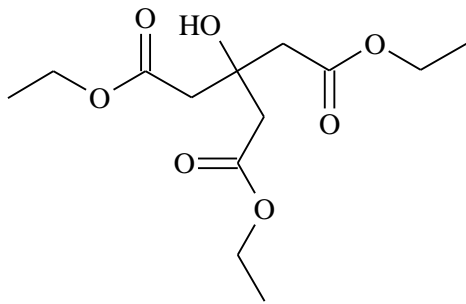
Z komerčních změkčovadel byla použita následující:

- řada změkčovadel značky *Citroflex*[®] od Vertellus Holdings LLC,
- *Citrofol*[®] AHII od Jungbunzlauer,
- *polyethylenglykolbis(2-ethylhexanoát)* od Merck.

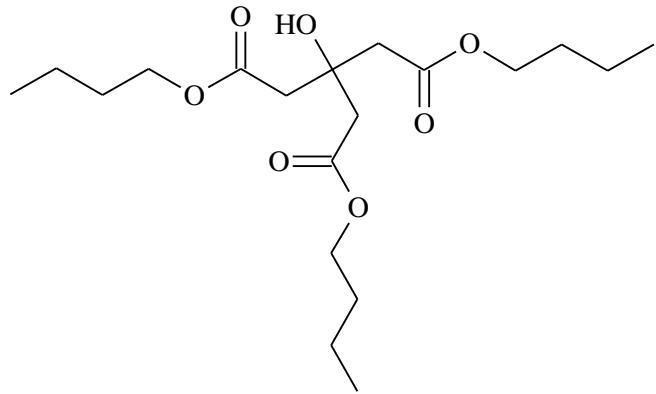
Komerční a chemický název změkčovadel, jejich molekulové hmotnosti a označení jsou uvedeny v tabulce 4. Struktury komerčních změkčovadel jsou zobrazeny na obr. 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 a 35.

Tabulka 4: Komerční a chemický název změkčovadel, jejich molekulové hmotnosti a označení [80, 81, 82]

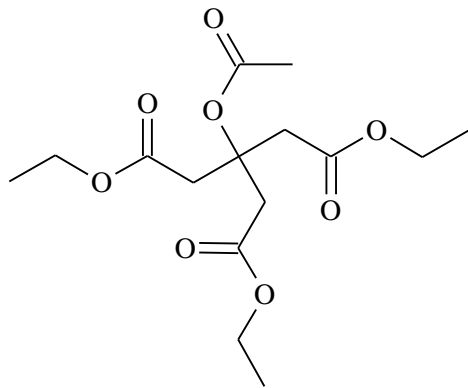
komerční název	chemický název	molekulová hmotnost [g·mol ⁻¹]	označení změkčovadla
Citroflex [®] 2	triethylcitrát	276,3	C-2
Citroflex [®] 4	tributylcitrát	360,4	C-4
Citroflex [®] A-2	acetyltriethylcitrát	318,3	A-2
Citroflex [®] A-4	acetyltributylcitrát	402,5	A-4
Citroflex [®] A-6	acetyltriethylcitrát	486	A-6
Citroflex [®] B-6	butyryltriethylcitrát	514	B-6
Citrofol [®] AHII	acetyltris(2-ethylhexyl)citrát	570	A-2EH
	polyethylenglykolbis(2-ethylhexanoát)	650	PEG2EH



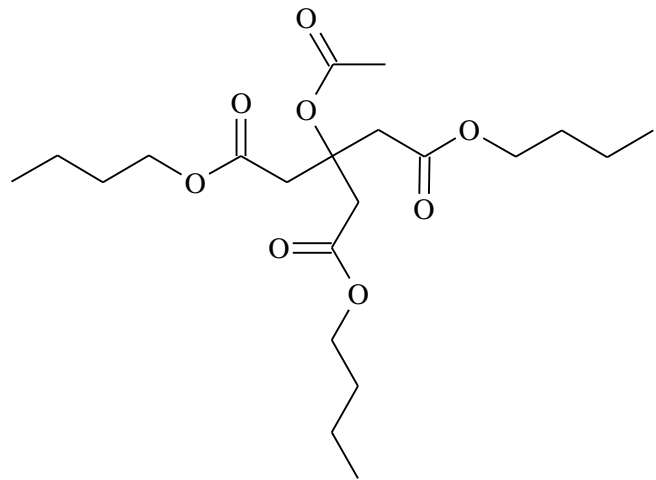
Obr. 28: Struktura změkčovadla C-2



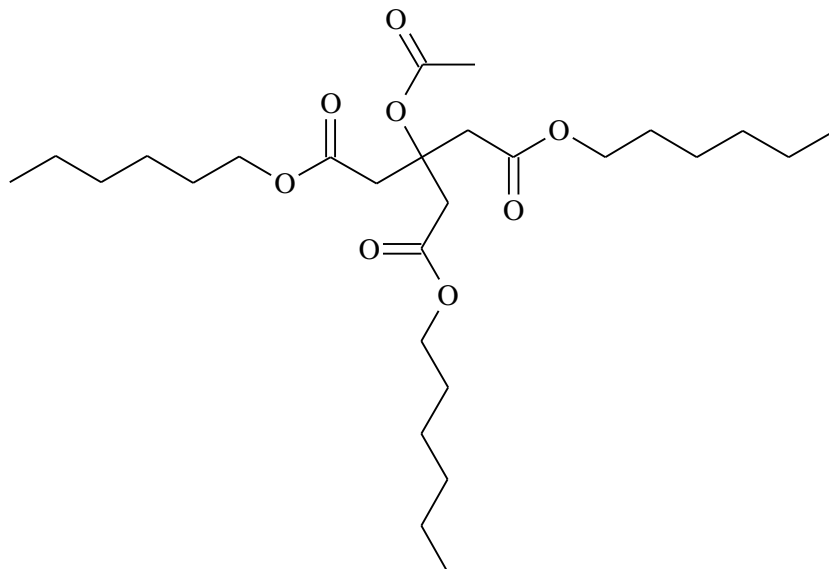
Obr. 29: Struktura změkčovadla C-4



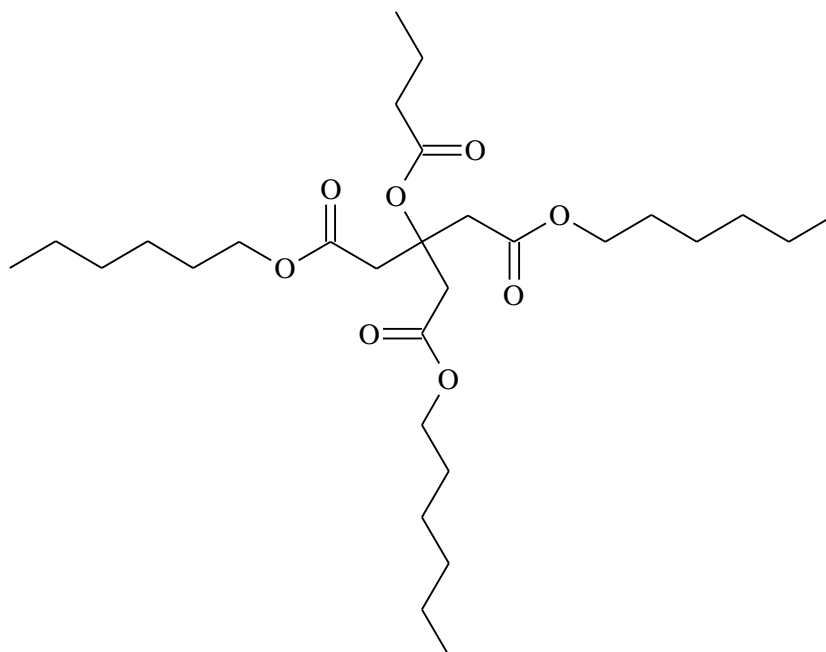
Obr. 30: Struktura změkčovadla A-2



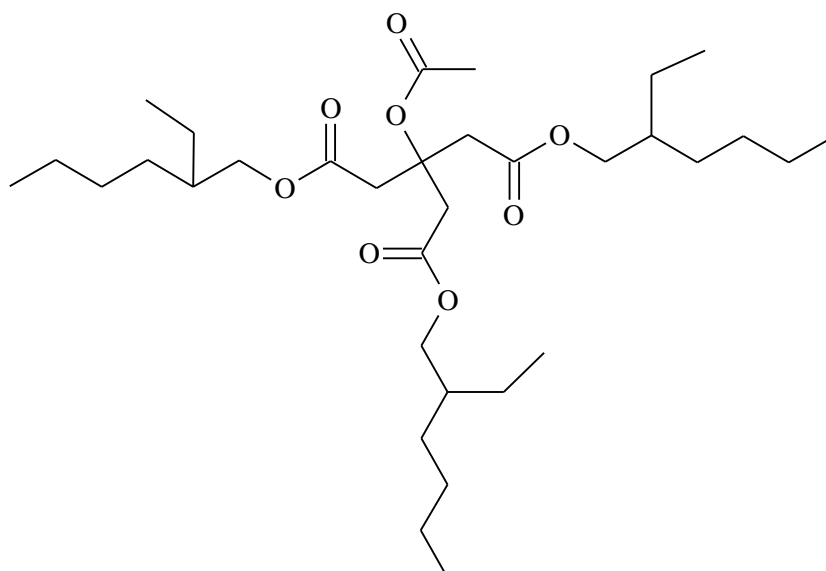
Obr. 31: Struktura změkčovadla A-4



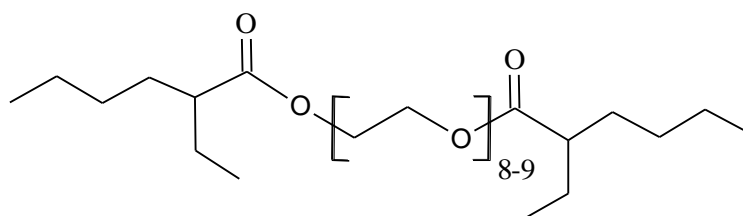
Obr. 32: Struktura změkčovadla A-6



Obr. 33: Struktura změkčovadla B-6



Obr. 34: Struktura změkčovadla A-2EH



Obr. 35: Struktura změkčovadla PEG2EH

3.2.2 Příprava měkčených PLA a PHB vzorků

Pro přípravu měkčených PLA a PHB vzorků byl použit hnětač PLASTI-CORDER Brabender. Jeho snímek znázorňuje obr. 36. Hnětena byla nejprve samotná PLA a samotný PHB

(Hydal 11), a poté komerční a syntetizovaná změkčovadla s PLA i s PHB (Hydal 11) v hmotnostním poměru 15 (změkčovadlo)/85 (polymer). Celková navážka výchozí směsi byla 30 g, aby byla zcela zaplněna komora hnětače. Při hnětení byla sledována závislost krouticího momentu převodovky na čase hnětení. Vyhodnocena byla mísitelnost změkčovadla s daným polymerem. Výsledky mísitelnosti jsou uvedeny v kapitole 4.3.

Z komerčních změkčovadel byla s PLA i s PHB hnětena všechna změkčovadla uvedena v kapitole 3.2.1.3. Ze syntetizovaných změkčovadel byla s PHB hnětena změkčovadla C-2EH, ESTER 1–3, POLYESTER 1, 5, 6, 8 a ESTER 7 a s PLA změkčovadla C-2EH, ESTER 1–3, POLYESTER 1 a ESTER 7. Změkčovadla POLYESTER 2–4 hnětena s polymerem nebyla. Tato změkčovadla měla podobnou distribuci molekulových hmotností jako změkčovadlo POLYESTER 1, jak bylo zjištěno metodou GPC, a taktéž i podobnou strukturu se stejnými koncovými skupinami. Jelikož se změkčovadlo POLYESTER 1 nemísilo ani s PHB ani s PLA, jak ukázal záznam krouticího momentu převodovky v průběhu hnětení tohoto změkčovadla, bylo usouzeno, že s PLA ani s PHB by se zřejmě nemísila ani změkčovadla POLYESTER 2–4.

Hnětení změkčovadel s PLA probíhalo při 160–165 °C (teplota v komoře) a 45 ot./min. Nejprve bylo do Brabenderu nadávkováno PLA, které bylo hněteno po dobu 1 min. Poté bylo přidáno změkčovadlo a pokračováno v hnětení 5 min u změkčovadel C-2, C-4, A-2, A-4, A-6, B-6, C-2EH, A-2EH a 9 min u změkčovadel PEG2EH, ESTER 1–3, POLYESTER 1 a ESTER 7.

Hnětení změkčovadel s PHB probíhalo při 168–173 °C (teplota v komoře) a 45 ot./min. Nejprve bylo do hnětače nadávkováno PHB, které bylo hněteno po dobu 2 min. Poté bylo přidáno změkčovadlo a pokračováno v hnětení 4 min u změkčovadel C-2, C-4, A-2, A-4, A-6, B-6, C-2EH, A-2EH, 6 min u změkčovadel PEG2EH, ESTER 1–3, ESTER 7 a POLYESTER 8 a 8 min u změkčovadel POLYESTER 1, 5 a 6.



Obr. 36: Snímek hnětače PLASTI-CORDER Brabender

3.2.3 Příprava měkčených PHB/PLA vzorků

Pro přípravu měkčených PHB/PLA vzorků byl použit dvojšnekový extrudér od firmy Labtech Engineering, nacházející se na pracovišti FCHPT STU v Bratislavě, s překrývajícími a souhlasně se otáčejícími šneky s parametry $D = 16 \text{ mm}$ a $L/D = 40$. Teplotní profil zařízení od násypky směrem k trysce byl $160 - 175 - 175 - 175 - 175 - 175 - 175 - 170 - 165 - 160 \text{ } ^\circ\text{C}$. Otáčky šneků byly nastaveny na 130 ot./min . Celková navážka výchozí směsi byla 350 g . Extruzi byla podrobena směs PHB (Biomer T22)/PLA v hmotnostním poměru 70/30, a také směsi PHB (Biomer T22)/PLA/změkčovadlo v hmotnostním poměru 60/25/15. Ze změkčovadel byly použity C-4, A-4, A-6, B-6, C-2EH, A-2EH, PEG2EH, ESTER 1–3, POLYESTER 6, ESTER 7 a POLYESTER 8. Z mísitelných změkčovadel s PLA a PHB nebyly použity C-2 a A-2 z důvodu jejich nízké termické stability v PLA uvedené v kapitole 4.4. Vzorky byly z vytlačovací hlavy vytlačovány ve tvaru struny, která byla odtahována přes studenou vodní lázeň, vedena vzduchem a navedena do granulovacího zařízení. Snímek celkového uspořádání zařízení je zobrazen na obr. 37.



Obr. 37: Snímek dvojšnekového extrudéru s chladicí lázní a granulovacím zařízením

3.3 Charakterizace měkčených polymerů

3.3.1 Termická stabilita vybraných měkčených PLA vzorků

Termická stabilita PLA vzorků měkčených komerčními citrátovými změkčovadly C-2, C-4, A-2, A-4, A-6 a B-6 byla sledována pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). TGA je metodou termické analýzy. Jedná se o metodu, v níž je vzorek položený na mističce v pícce vystaven tepelnému namáhání a na citlivých mikrováhách je sledována změna jeho hmotnosti. Atmosféra, ve které měření probíhá, může být buď inertní, používá se například dusík nebo argon, nebo oxidační, například vzduch. Výsledkem měření je termogravimetrická křivka změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a čase. Termogravimetrie snadno a rychle stanovuje termickou nebo termooxidační stabilitu vzorku, proto může být využita i na studium termické stability měkčeného systému. Pomocí TGA lze sledovat tepelnou degradaci změkčovadel, vliv produktů degradace změkčovadla na degradaci polymeru, vliv změkčovadel na tepelnou degradaci materiálů či únik změkčovadel z materiálu v důsledku rozkladu a vypařování. [9, 77, 83]

Měření probíhalo na přístroji TGA Q500 od firmy TA Instrument. Měřen byl neměkčený hnětený PLA vzorek a měkčené PLA vzorky obsahující změkčovadla C-2, C-4, A-2, A-4, A-6 a B-6. K měření byla použita platinová pánvička. Teplotní profil měření byl následující:

- teplota na 40 °C,
- ohřev na 100 °C rychlostí 50 °C/min v dusíkové atmosféře,
- ohřev na 190 °C rychlostí 2 °C/min,
- izotermní režim na 190 °C po dobu 120 min,

- ohřev na 550 °C rychlostí 10 °C/min,
- atmosféra dusíku změněna na atmosféru vzduchu,
- ohřev na 600 °C rychlostí 10 °C/min.

3.3.2 Difúze změkčovadel z PLA, PHB a PHB/PLA při 110 °C

Rychlost difúze změkčovadel z PLA byla nejprve sledována na TGA ze změření vzorku změkčovadla v polymeru a vzorku změkčovadla kápnutého na povrch polymeru. Z TGA křivek pak byla vyhodnocena teplota počátku vypařování změkčovadla po difúzi z polymeru a bez předchozí difúze z polymeru. Porovnáním těchto teplot měla být stanovena rychlost difúze z daného polymeru. Jelikož však některá změkčovadla vykazovala dlouhé vypařování z povrchu PLA, nemohla být rychlost difúze přesně určena. Proto bylo přistoupeno k testu difúze změkčovadel z polymerů při 110 °C provedeným v laboratorní sušárně.

Testu difúze změkčovadel z PLA, PHB a PHB/PLA při 110 °C byl podroben neměkčený PLA a PHB vzorek, oba hnětené po dobu 6 min, měkčené PLA vzorky obsahující změkčovadla C-4, A-4, A-6, B-6, C-2EH, A-2EH, PEG2EH, ESTER 1–3, měkčené PHB vzorky obsahující změkčovadla C-4, A-4, A-6, B-6, C-2EH, A-2EH, PEG2EH, ESTER 1–3, POLYESTER 6, ESTER 7 a POLYESTER 8, extrudovaný neměkčený PHB/PLA vzorek a měkčené PHB/PLA vzorky obsahující změkčovadla C-4, A-4, A-6, B-6, C-2EH, A-2EH, PEG2EH, ESTER 1–3, POLYESTER 6, ESTER 7 a POLYESTER 8. Z měkčených PLA a PHB vzorků nebyly testovány vzorky C-2 a A-2 v PLA i PHB z důvodu nízké termické stability C-2 a A-2 v PLA uvedené v kapitole 4.4.

Za použití vyhřívaného laboratorního lisu byly z uvedených vzorků vylisovány rovinné vzorky tloušťky 0,6–0,8 mm. Teplota vyhřívání spodní desky laboratorního lisu byla nastavena na 190 °C. Lisovány byly pětigramové vzorky. Lisování probíhalo tak, že lis se vzorkem byl dovíran po dobu 0,5 min, samotné lisování vzorku probíhalo 1 min. Z vylisovaných rovinných vzorků byly vystřiženy vzorky ve tvaru čtverce o rozměrech 3 × 3 cm. Ty byly otřeny ubrouskem navlhčeným ethanolem, položeny na PET fólii a umístěny do sušárny vyhřívané na 110 °C s 50% cirkulací vzduchu v sušárně. Po 1, 3, 7, 10 h, 1, 2, 3, 6, 8, 10, 13 a 15 dnech byly vzorky ze sušárny vytáhnuty, otřeny ubrouskem navlhčeným ethanolem a zváženy na analytických vahách.

3.3.3 Mechanické vlastnosti PHB/PLA vzorků

Mechanické vlastnosti PHB/PLA vzorků byly stanoveny pomocí tahové zkoušky. Tato zkouška náleží mezi tzv. statické mechanické zkoušky, při níž je vzorek podroben tahové deformaci, jejíž velikost s časem rovnoměrně roste až do přetržení zkušebního tělesa. Průběh deformace, tedy závislost působícího napětí na deformaci, lze sledovat pomocí tzv. tahové křivky, která poskytuje důležité informace o vlastnostech materiálu. Z tahové zkoušky lze zjistit Youngův modul pružnosti v tahu. Tato hodnota se stanovuje ze směrnice lineární části tahové křivky, tedy z té oblasti křivky, kde platí Hookův zákon. Ten říká, že deformace materiálu (ε) je přímo úměrná působícímu napětí (σ), konstantou úměrnosti je Youngův modul pružnosti v tahu (E) (rovnice 4):

$$\sigma = E \cdot \varepsilon. \quad (4)$$

Z tahové zkoušky lze dále zjistit napětí a deformace na mezi kluzu, pevnost v tahu a tažnost. Pevnost v tahu je maximální napětí v tahu, které odpovídá největší síle naměřené v průběhu zkoušky. Celkovou tažnost polymerů vyjadřuje deformace při přetržení zkušebního tělesa. [84, 85, 86]

Provedením tahové zkoušky a následným zjištěním mechanických vlastností je nejčastěji posuzována účinnost změkčovadel v polymerních materiálech. Nejčastěji sledovanými indikátory změn způsobených změkčovadlem jsou pevnost v tahu a tažnost. Začleněním změkčovadla by měla obecně pevnost v tahu klesat, tažnost růst. Stejný trend by měl být pozorován také s rostoucí koncentrací i s rostoucí molekulovou hmotností změkčovadla. [9]

Protože nebylo možné připravit vzorky o dostatečné hmotnosti pro vstřikování testovacích těles, tahové zkoušce byla podrobena struna extrudovaného neměkčeného PHB/PLA vzorku a struny měkčených PHB/PLA vzorků obsahujících změkčovadla C-4, A-4, A-6, B-6, C-2EH, A-2EH, PEG2EH, ESTER 1–3, POLYESTER 6, ESTER 7 a POLYESTER 8. Vzorek neměkčeného PHB/PLA a měkčené PHB/PLA vzorky připravené na dvojšnekovém extrudéru ve formě granulátu byly nejprve sušeny na 70 °C po dobu 2 h, a poté převedeny do podoby struny definovaného průměru za použití jednošnekového extrudéru HAAKETM Rheomex OS. Teplotní profil komory od násypky směrem k trysce byl 185 – 175 – 170 – 150 °C. Otáčky šneku byly nastaveny na 25 ot./min. Polymer byl z vytlačovací hlavy vytlačován ve tvaru struny průměru 1,75 mm, která byla odtahována přes kalibrační zařízení umístěné ve vodní lázni vyhřívané termostatem na 60 °C, aby se dokončila krystalizace PHB, dále vedena vzduchem a navedena do odtahovacího a poté navíjecího zařízení.

Struny byly testovány po 7 a 40 dnech od jejich přípravy a po 3 dnech expozice 110 °C. Tahové zkoušce byly podrobeny po 7 i 40 dnech od jejich přípravy všechny struny PHB/PLA vzorků, i když neměkčená PHB/PLA struna a měkčené struny PHB/PLA s C-2EH, A-2EH a POLYESTER 8 vykazovaly křehkost. Po 3 dnech expozice 110 °C byly testovány neměkčená struna a struny obsahující změkčovadla C-4, A-4, A-6, B-6 a A-2EH, i když neměkčená PHB/PLA struna a struny PHB/PLA s C-4, A-4 a A-2EH byly křehké. Po 3 dnech expozice 110 °C struny obsahující C-2EH, PEG2EH, ESTER 1–3, POLYESTER 6, ESTER 7 a POLYESTER 8 tahové zkoušce podrobeny nebyly, neboť byly velmi křehké a nebylo možné je upnout do čelistí.

Zkouška probíhala na univerzálním měřicím zařízení Zwick Z 010 za použití hlavy s maximální tahovou silou 500 N a pneumatických čelistí. Měření bylo provedeno za laboratorní teploty. Vzdálenost čelistí od sebe byla 50 mm. Rychlost deformace byla nejprve 5 mm/min, po určení modulu pružnosti byla zvýšena na 50 mm/min. Modul pružnosti v tahu byl určen z oblasti relativního prodloužení 1,5–2 %, a to v režimu měření bez extenzometru, proto jsou uvedené hodnoty modulu jen orientační.

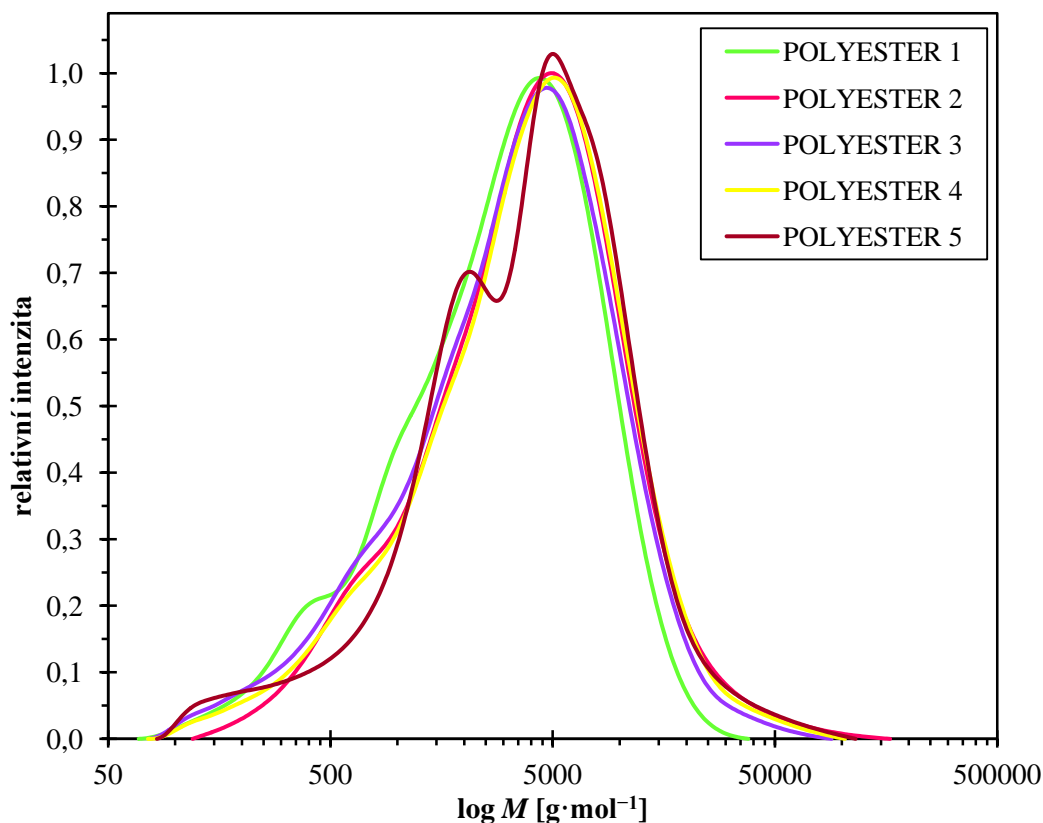
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Molekulová hmotnost syntetizovaných změkčovadel

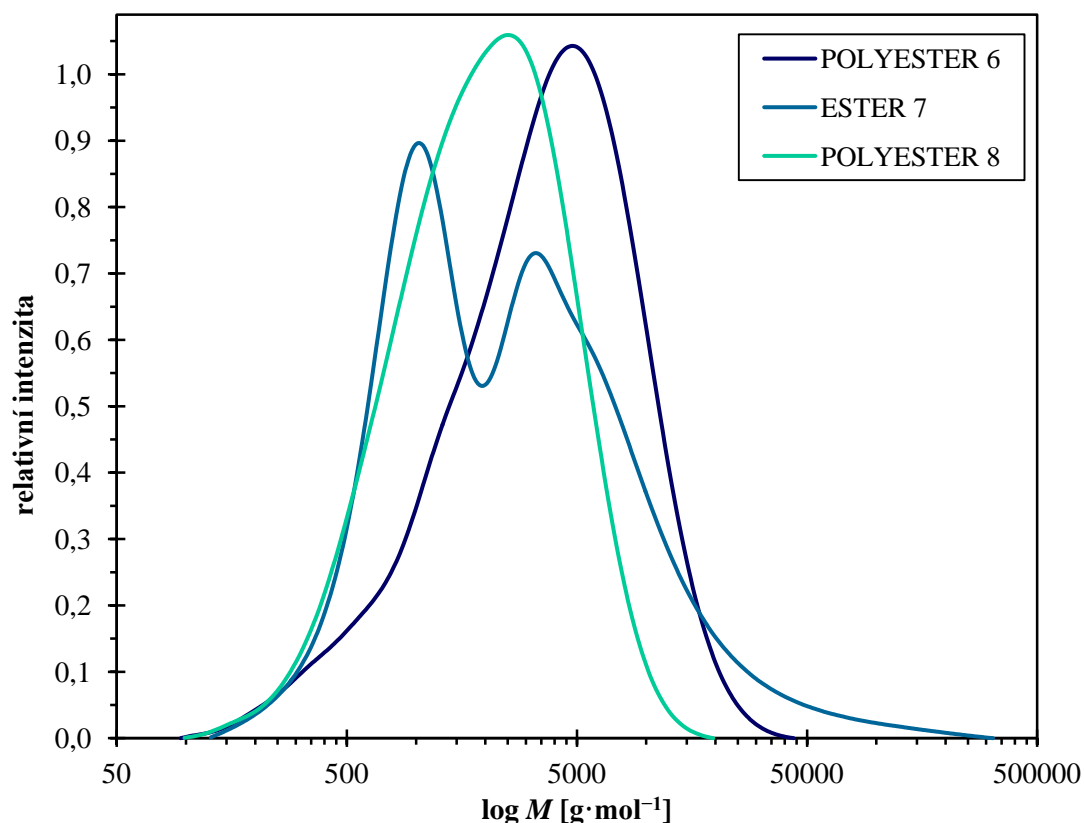
Hodnoty teoretické a metodou GPC stanovené M_n syntetizovaných změkčovadel POLYESTER 1–6, ESTER 7 a POLYESTER 8 jsou uvedeny v tabulce 5. Graf závislosti relativní intenzity na molekulové hmotnosti syntetizovaných změkčovadel je zobrazen na obr. 38 a 39.

Tabulka 5: Teoretická a metodou GPC stanovená M_n syntetizovaných změkčovadel

označení změkčovadla	teoretická M_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	stanovená M_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
POLYESTER 1	1 500	1 502
POLYESTER 2	1 500	2 088
POLYESTER 3	3 000	1 604
POLYESTER 4	6 000	1 832
POLYESTER 5	1 500	1 774
POLYESTER 6	1 724	1 952
ESTER 7	1 717	1 433
POLYESTER 8	1 482	1 308



Obr. 38: Graf závislosti relativní intenzity na molekulové hmotnosti syntetizovaných polyadipátových změkčovadel POLYESTER 1–5



Obr. 39: Graf závislosti relativní intenzity na molekulové hmotnosti syntetizovaných změkčovadel POLYESTER 6, ESTER 7 a POLYESTER 8

Změkčovadla POLYESTER 1–4, 6 a 8 vykazují vcelku monomodální distribuci molekulových hmotností s číselně střední molekulovou hmotností uvedenou v tabulce 5, zatímco změkčovadla POLYESTER 5 a ESTER 7 vykazují bimodální distribuci molekulových hmotností s maximy kolem 2 100 a 5 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro POLYESTER 5 a 1 000 a 3 200 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro ESTER 7.

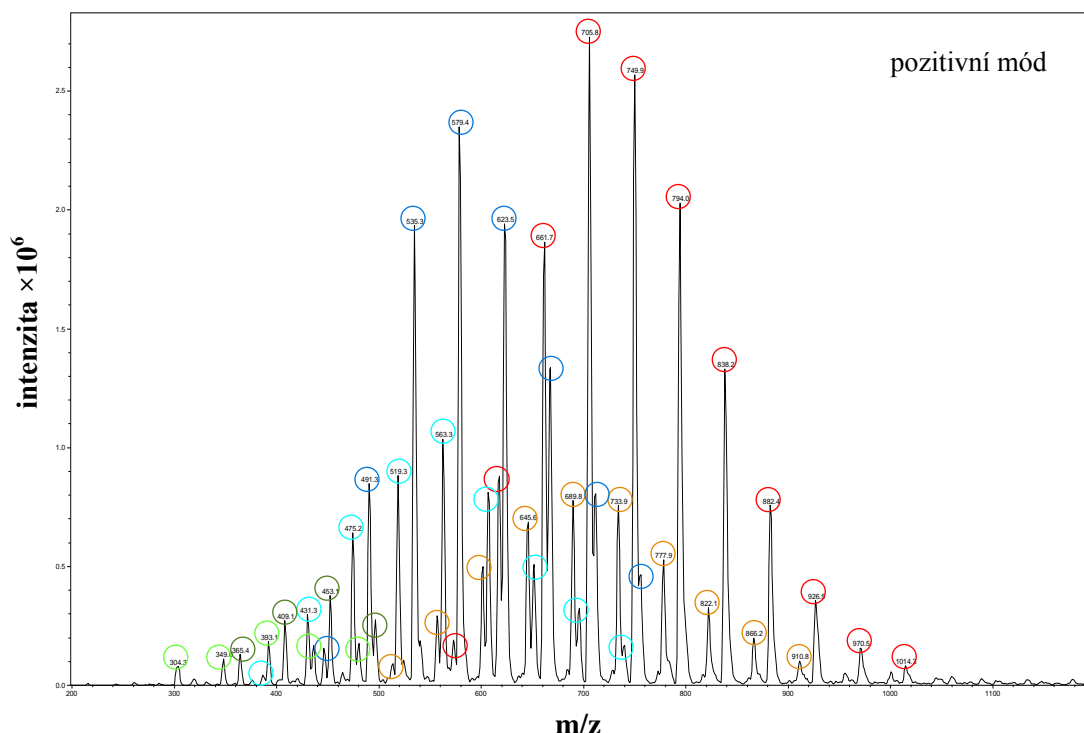
Polyadipát POLYESTER 1 zřejmě obsahuje více nezreagovaného reaktantu či reaktantů oproti ostatním změkčovadlům s monomodální distribucí molekulové hmotnosti, jak na obr. 38 u tohoto změkčovadla naznačuje pík do 500 m/z. Zdá se, že i polyadipát POLYESTER 5 obsahuje více nezreagované nízkomolekulární sloučeniny oproti ostatním změkčovadlům. Je možné, že ne všechny molekuly PEG 1 000 použitého pro syntézu změkčovadla POLYESTER 5 měly obě své funkční skupiny aktivní pro syntézu. Molekula takového PEG by pak zreagovala jen s jednou molekulou kyseliny adipové, nikoli se dvěma. To by pak vedlo ke dvěma strukturám s PEG, čili k bimodální distribuci molekulových hmotností a k volné kyselině ve vzorku změkčovadla POLYESTER 5. A právě tato bimodální distribuce a zřejmě nezreagovaná kyselina adipová byly zaznamenány u změkčovadla POLYESTER 5.

U polyadipátových změkčovadel POLYESTER 3 a 4 na rozdíl od ostatních syntetizovaných změkčovadel se poměrně dosti liší metodou GPC stanovená M_n oproti předpokládané teoretické hodnotě. Je třeba si však uvědomit, že jde jen o střední hodnotu. Protože jsou však ve vzorcích syntetizovaných změkčovadel zastoupeny struktury s různými

molekulovými hmotnostmi, ve skutečnosti se jejich nejčastější molekulová hmotnost může od číselně střední hodnoty zjištěné pomoci GPC značně lišit. Z obr. 38 je patrné, že struktury ve změkčovadlech POLYESTER 3 a 4 jsou stejné jako struktury ve změkčovadle POLYESTER 2, neboť distribuce molekulových hmotností je ve všech těchto třech vzorcích téměř shodná.

4.2 Struktura změkčovadla ESTER 7

Hmotnostní spektrum změkčovadla ESTER 7 je zobrazeno na obr. 40.



Obr. 40: Graf závislosti intenzity na m/z vzorku změkčovadla ESTER 7

V hmotnostním spektru vzorku změkčovadla ESTER 7 byla rozpoznána struktura poly(ethylglykol)bis(2-ethylhexanoát). Této struktuře odpovídají píky červeně zakroužkované, které přísluší draselnému iontu této sloučeniny, a také píky oranžové, které přísluší sodnému iontu sloučeniny. Dále byla ve vzorku ESTER 7 prokázána struktura poly(ethylglykol)(2-ethylhexanoát). Této struktuře přísluší jak píky označené tmavě modře, které přísluší draselnému iontu sloučeniny, tak píky označené světle modře, které přísluší sodnému iontu této sloučeniny. Ve vzorku byl zaznamenán také nezreagovaný PEG 400, jemuž odpovídají tmavě zelené píky, které přísluší draselnému iontu, a také píky zakroužkované světle zeleně příslušející sodnému iontu PEG 400. Z MS a GPC je patrné, že při syntéze změkčovadla ESTER 7 velké množství PEG 400 nezreagovalo s kyselinou citronovou na předpokládaný produkt. PEG 400 spíše tvořil nízkomolekulární produkty s kyselinou 2-ethylhexanovou nebo se nezapojil vůbec do žádné z reakcí.

Pomocí MS nebyla u vzorku ESTER 7 detekována struktura s molekulovou hmotností kolem $3\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, jež byla zjištěna pomoci GPC a je uvedena v kapitole 4.1. Možností

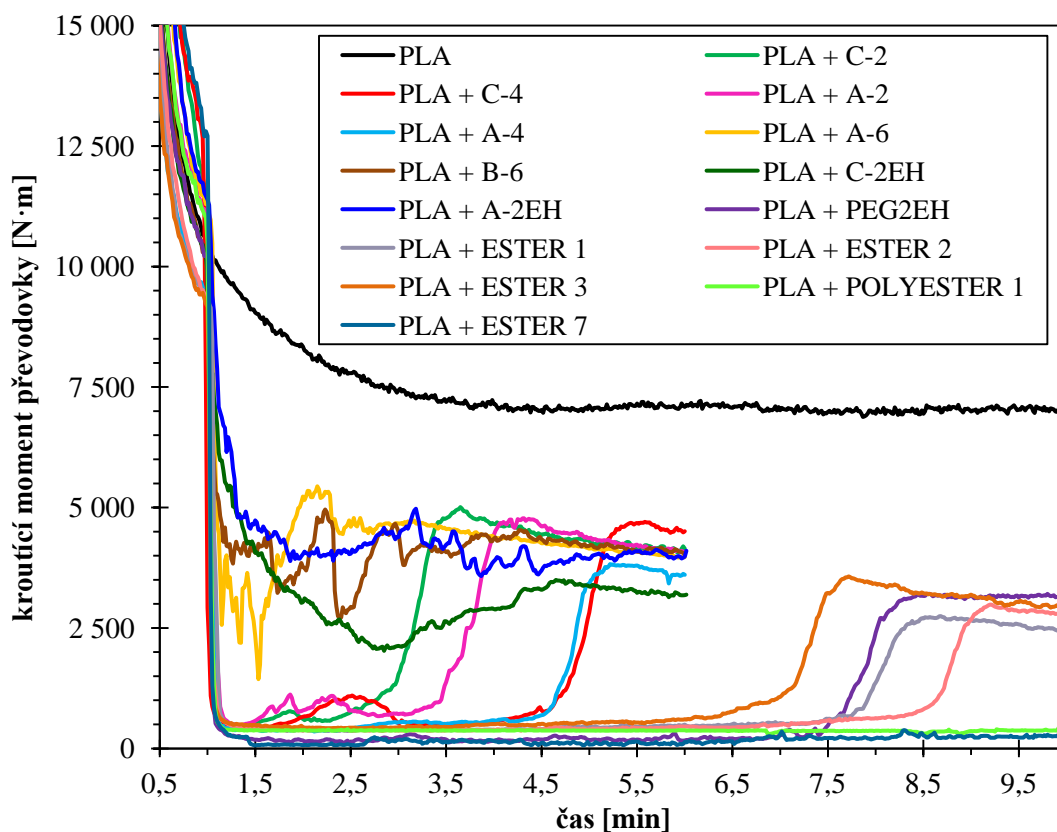
může být, že tato struktura má vyšší molekulovou hmotnost než je měřící rozsah přístroje, a proto nemohla být hmotnostním analyzátozem detekována. Ten měří jen do 3 000 m/z.

4.3 Mísitelnost změkčovadel s PLA a PHB

Výsledky mísitelnosti komerčních a syntetizovaných změkčovadel s PLA a PHB (Hydal 11) v hmotnostním poměru 85 (polymer)/15 (změkčovadlo), za použití laboratorního hnětače PLASTI-CORDER Brabender, při teplotě komory 160–165 °C (PLA), 168–173 °C (PHB) 45 ot./min, po 6 a 10 min celkového času hnětení PLA vzorků a po 6, 8 a 10 min celkového času hnětení PHB vzorků jsou uvedeny v tabulce 6. Závislost krouticího momentu převodovky na celkovém čase hnětení PLA vzorků je zobrazena na obr. 41. Závislost krouticího momentu převodovky na celkovém čase hnětení PHB vzorků je zobrazena na obr. 42.

Tabulka 6: Mísitelnost změkčovadel s PLA a PHB

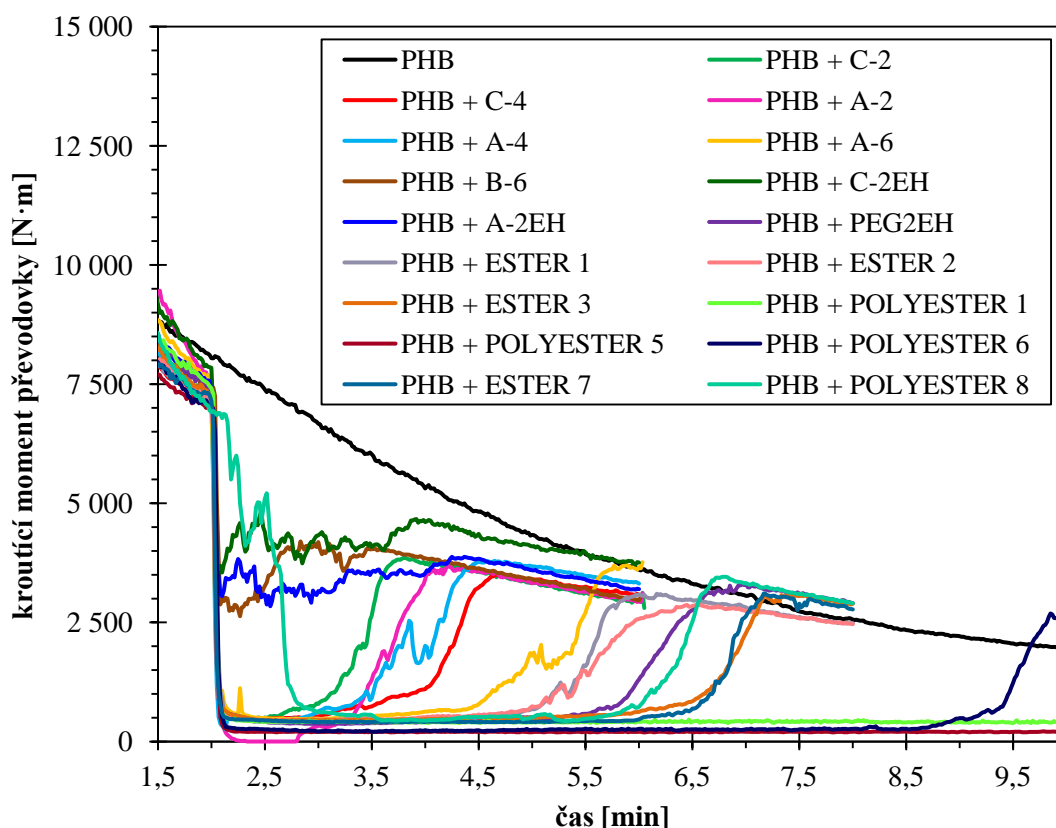
polymer	celková doba hnětení vzorků [min]	mísitelná změkčovadla	nemísitelná změkčovadla
PLA	6	C-2, C-4, A-2, A-4, A-6, B-6, C-2EH, A-2EH	
	10	PEG2EH, ESTER 1–3	POLYESTER 1, ESTER 7
PHB	6	C-2, C-4, A-2, A-4, A-6, B-6, C-2EH, A-2EH	
	8	PEG2EH, ESTER 1–3, ESTER 7, POLYESTER 8	
	10	POLYESTER 6	POLYESTER 1, 5



Obr. 41: Graf závislosti krouticího momentu převodovky na čase hnětení PLA vzorků

Jak je patrné z obr. 41, po přidání změkčovadel C-2, C-4, A-2, A-4, PEG2EH, ESTER 1–3, POLYESTER 1 a ESTER 7 k PLA klesl krouticí moment převodovky téměř až na 0 N·m. Došlo k namazání šneků těmito změkčovadly, takže šnekům nebyl kladen téměř žádný odpor v jejich pohybu. Poté u změkčovadel C-2, C-4, A-2, A-4, PEG2EH a ESTER 1–3 došlo k nárůstu krouticího momentu převodovky až do dosažení maxima, čili k vzrůstu viskozity směsi, což by mělo znamenat mísení změkčovadla s PLA. Dosažení maxima by mělo značit okamžik zamísení změkčovadla do PLA. Citrátová změkčovadla C-2 a A-2 byla zamísená do PLA nejdříve. Delší čas pro zamísení potřebovala změkčovadla C-4 a A-4, tedy změkčovadla s delšími řetězci oproti C-2 a A-2. Nejdélejší čas pro zamísení do PLA potřebovalo komerční změkčovadlo PEG2EH a syntetizovaná změkčovadla ESTER 1–3, tedy změkčovadla na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG. Po přidání citrátových změkčovadel A-6, B-6, C-2EH a A-2EH k PLA neklesl krouticí moment převodovky na 0 N·m jako u ostatních změkčovadel. Nicméně i tato změkčovadla byla zamísená do PLA. Patrně tato změkčovadla začala při kontaktu s PLA okamžitě se s ní mísit na rozdíl od ostatních změkčovadel.

Změkčovadla POLYESTER 1 a ESTER 7 nebyla ani po 10 min hnětení mísitelná s PLA, což dokládá i nezvýšení krouticího momentu převodovky po přidání těchto změkčovadel k PLA. Z toho bylo usouzeno, že pravděpodobně i polyadipátová změkčovadla POLYESTER 2–4 by byla s PLA nemísitelná, kdyby s ní byla déle hnětena, neboť tato změkčovadla mají stejnou strukturu a podobnou distribuci molekulových hmotností jako polyadipátové změkčovadlo POLYESTER 1.



Obr. 42: Graf závislosti kroučícího momentu převodovky na čase hnětení PHB vzorků

Z obr. 42 je vidět, že citrátová změkčovadla C-2 a A-2 byla zamísena do PHB dříve oproti výšemolekulárním C-4 a A-4. Změkčovadla PEG2EH a ESTER 1–3 potřebovala opět delší čas pro zamísení do polymeru oproti citrátovým změkčovadlům C-2, A-2, C-4 a A-4. Ze syntetizovaných změkčovadel na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG bylo do PHB nejprve zamíseno změkčovadlo ESTER 1, poté ESTER 2 a nakonec ESTER 3. Je zde tedy patrný vliv délky řetězců syntetizovaného esterového změkčovadla na bázi kyseliny 2-ethylhexanové s PEG na čas zamísení do PHB. Čím delší řetězce tohoto typu změkčovadla byly, tím delší čas byl třeba, než se toto změkčovadlo zamísilo do PHB. Při mísení těchto změkčovadel s PLA stejný trend nebyl zaznamenán. Citrátová změkčovadla B-6, C-2EH a A-2EH se začala okamžitě mísit s PHB, stejně jako se okamžitě mísila s PLA. Polyadipátová změkčovadla POLYESTER 1 a 5 nebyla po 10 min hnětení mísitelná s PHB. Z toho bylo usouzeno, že pravděpodobně i polyadipátová změkčovadla POLYESTER 2–4 by byla s PHB nemísitelná, kdyby s ním byla déle hnětena.

Rozdíl oproti chování s PLA vykazovalo komerční citrátové změkčovadlo A-6. Po přidání A-6 k PHB klesl kroučící moment převodovky na téměř nulovou hodnotu. Toto změkčovadlo se tedy nezačalo okamžitě mísit s PHB oproti mísení s PLA. Taktéž změkčovadlo ESTER 7 vykazovalo rozdílné chování s PHB oproti PLA. Zatímco s PLA se nemísilo, s PHB bylo mísitelné. S PHB se mísila také změkčovadla POLYESTER 6 a 8. Polyadipátové změkčovadlo POLYESTER 6 potřebovalo nejdelší čas ze všech použitých změkčovadel, aby se zamísilo do PHB.

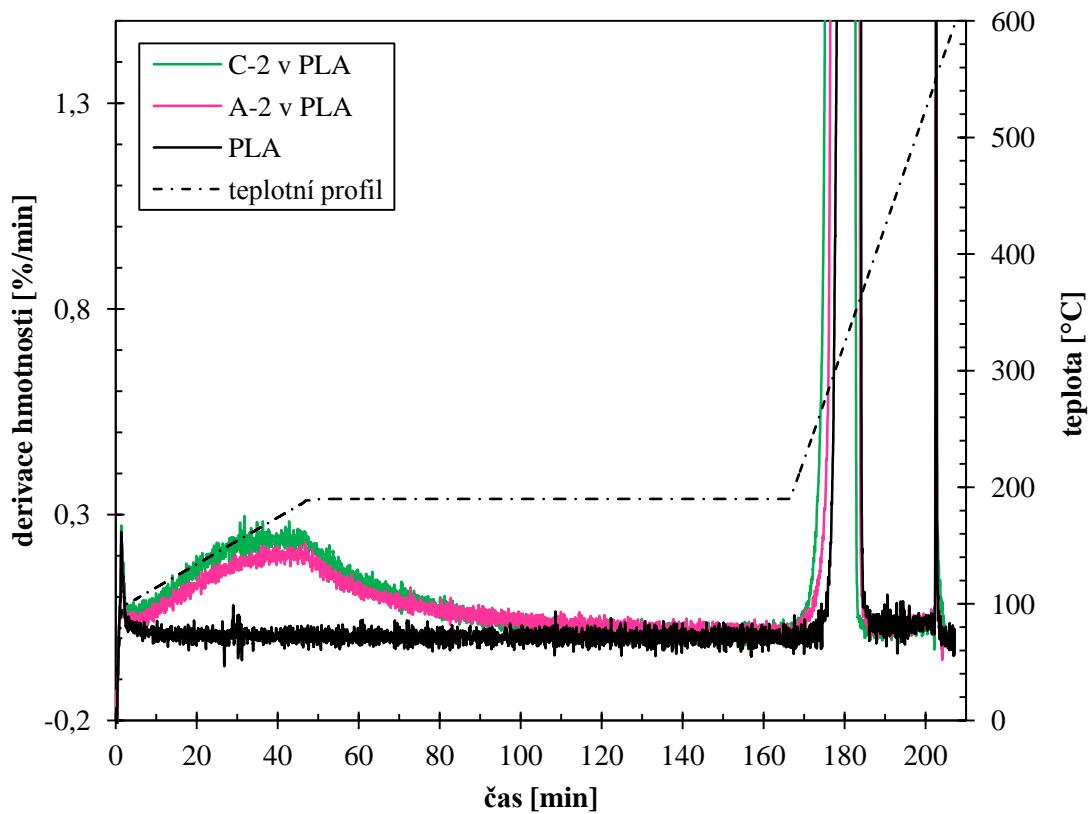
Jak bylo zjištěno, s PHB byla nemísitelná syntetizovaná změkčovadla na bázi polyesteru kyseliny adipové s řetězcí zakončenými karboxylovými skupinami (POLYESTER 1–5), zatímco polyadipátové změkčovadlo s řetězcí zakončenými 2-ethylhexylovými skupinami (POLYESTER 6) se už s PHB mísilo. Karboxylové skupiny na obou koncích řetězců změkčovadel na bázi polyadipátu zřejmě v důsledku svojí polaroty nebyly vhodné pro mísitelnost těchto změkčovadel s PHB.

4.4 Termická stabilita vybraných měkčených PLA vzorků

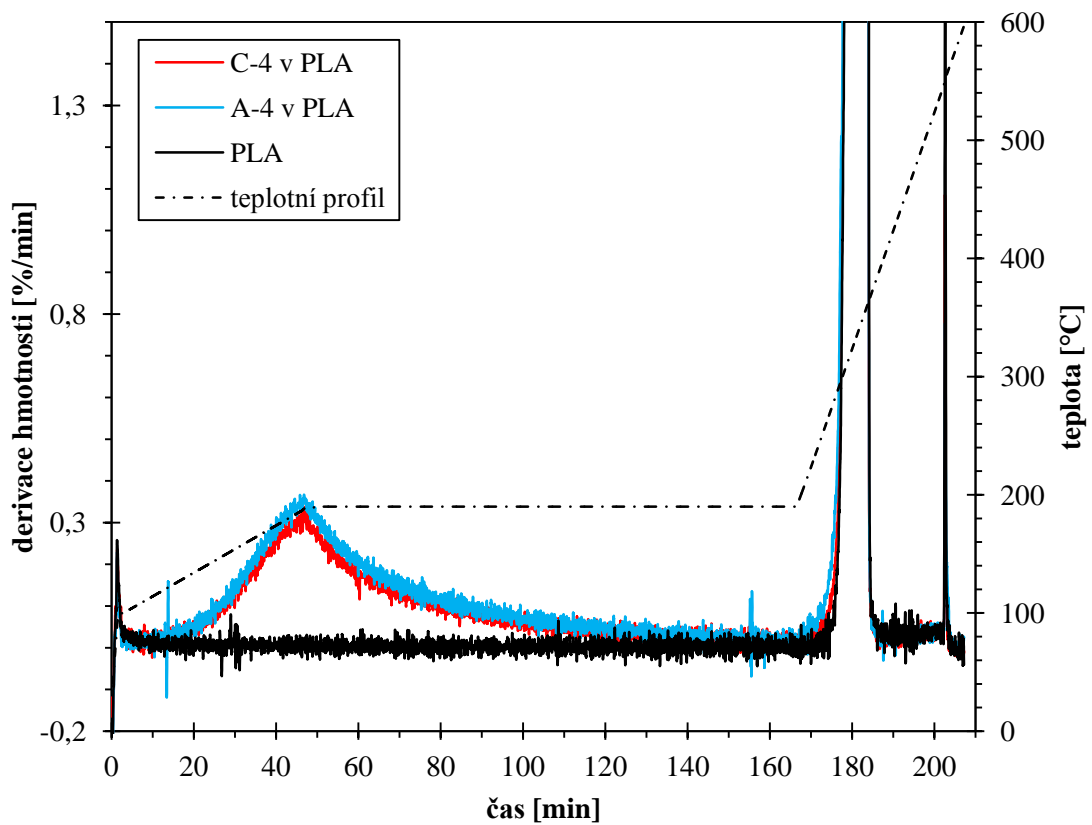
Části derivovaných TGA křivek vzorku hnětené neměkčené PLA a měkčených PLA vzorků obsahujících komerční citrátová změkčovadla C-2, C-4, A-2, A-4, A-6 a B-6 jsou zobrazeny na obr. 43, 44 a 45. Na těchto TGA křivkách je zaznamenáno vypařování změkčovadel za daného teplotního profilu z povrchu PLA po difúzi z jeho vnitřku, a také část rozkladu PLA začínající po isothermním režimu. Z naměřených TGA křivek byla vyhodnocena hmotnostní ztráta vzorku změkčovadla v PLA na konci isothermního režimu, koncentrace změkčovadla na konci isotermy a teplota počátku vypařování změkčovadla po difúzi z PLA. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Hmotnostní ztráta vzorku a koncentrace změkčovadla na konci isotermy a teplota počátku vypařování změkčovadla po difúzi z PLA

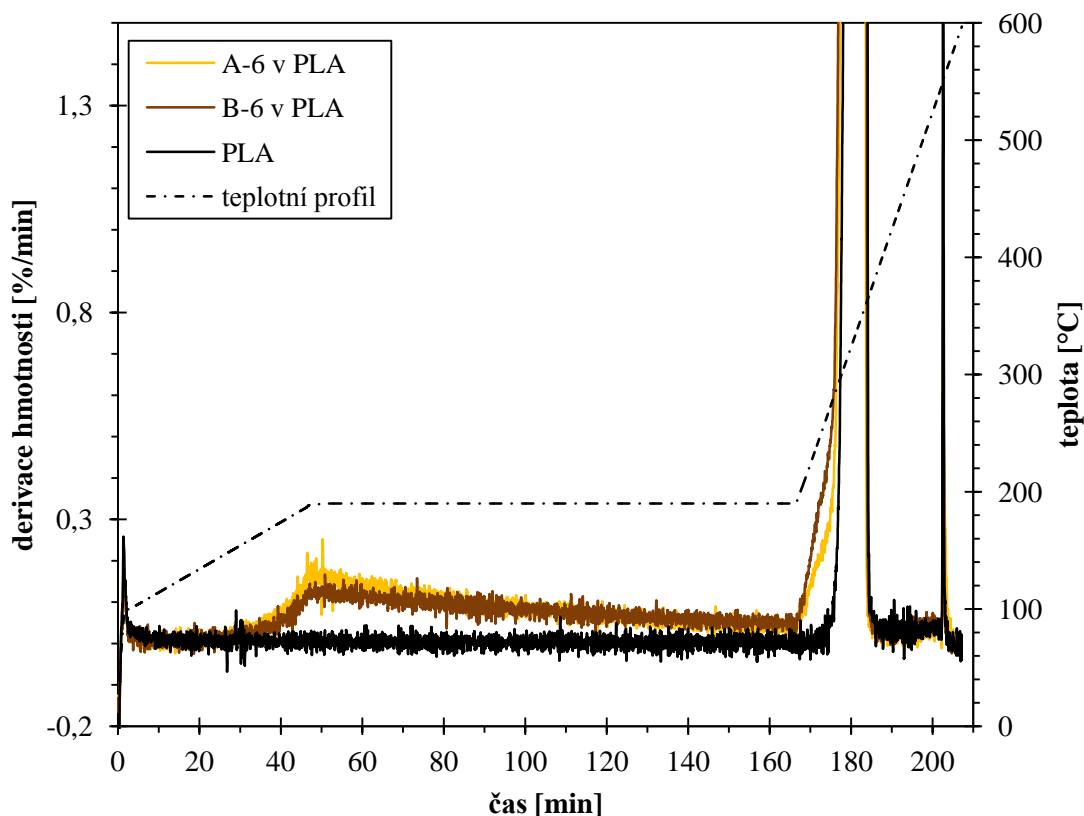
vzorek	hmotnostní ztráta vzorku na konci isotermy [%]	koncentrace změkčovadla na konci isotermy [%]	teplota počátku vypařování změkčovadla po difúzi z PLA [°C]
C-2 v PLA	14,7	14,0	109
C-4 v PLA	14,7	14,0	134
A-2 v PLA	12,9	12,2	111
A-4 v PLA	16,7	16,0	133
A-6 v PLA	11,8	11,1	168
B-6 v PLA	10,9	10,2	173
PLA	0,7	0	–



Obr. 43: Graf závislosti derivace hmotnosti vzorků C-2 v PLA a A-2 v PLA a teploty na čase TGA analýzy



Obr. 44: Graf závislosti derivace hmotnosti vzorků C-4 v PLA a A-4 v PLA a teploty na čase TGA analýzy

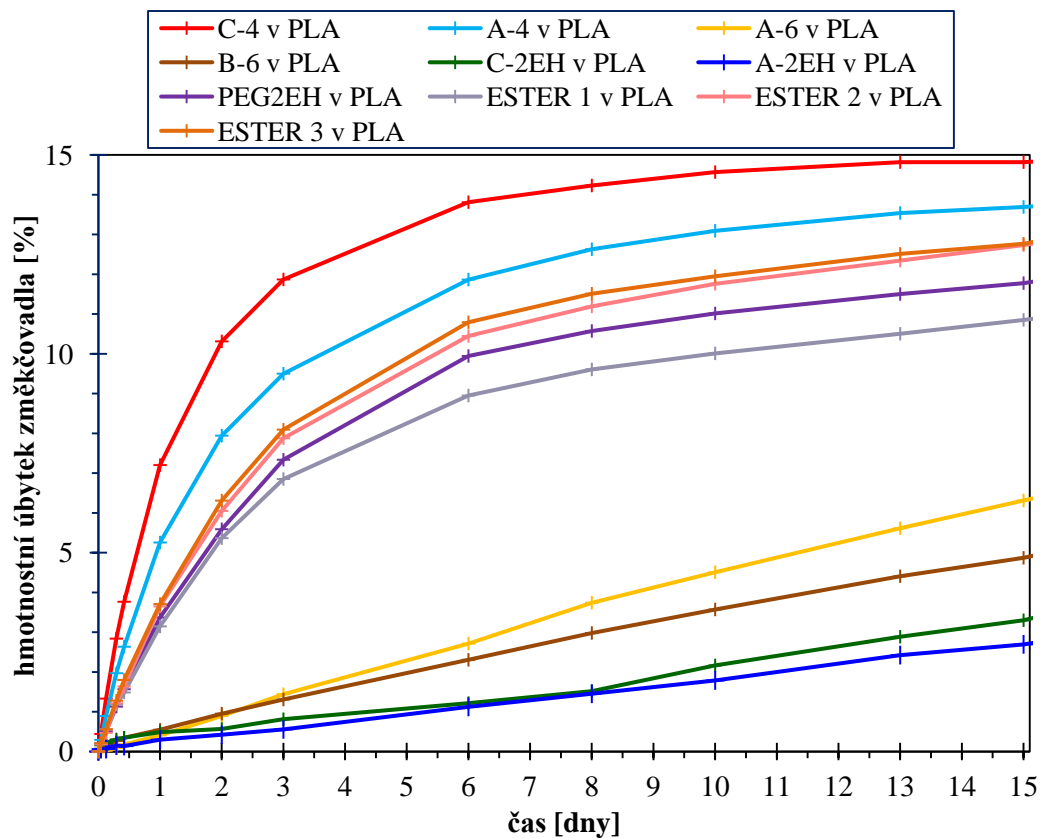


Obr. 45: Graf závislosti derivace hmotnosti vzorků A-6 v PLA a B-6 v PLA a teploty na čase TGA analýzy

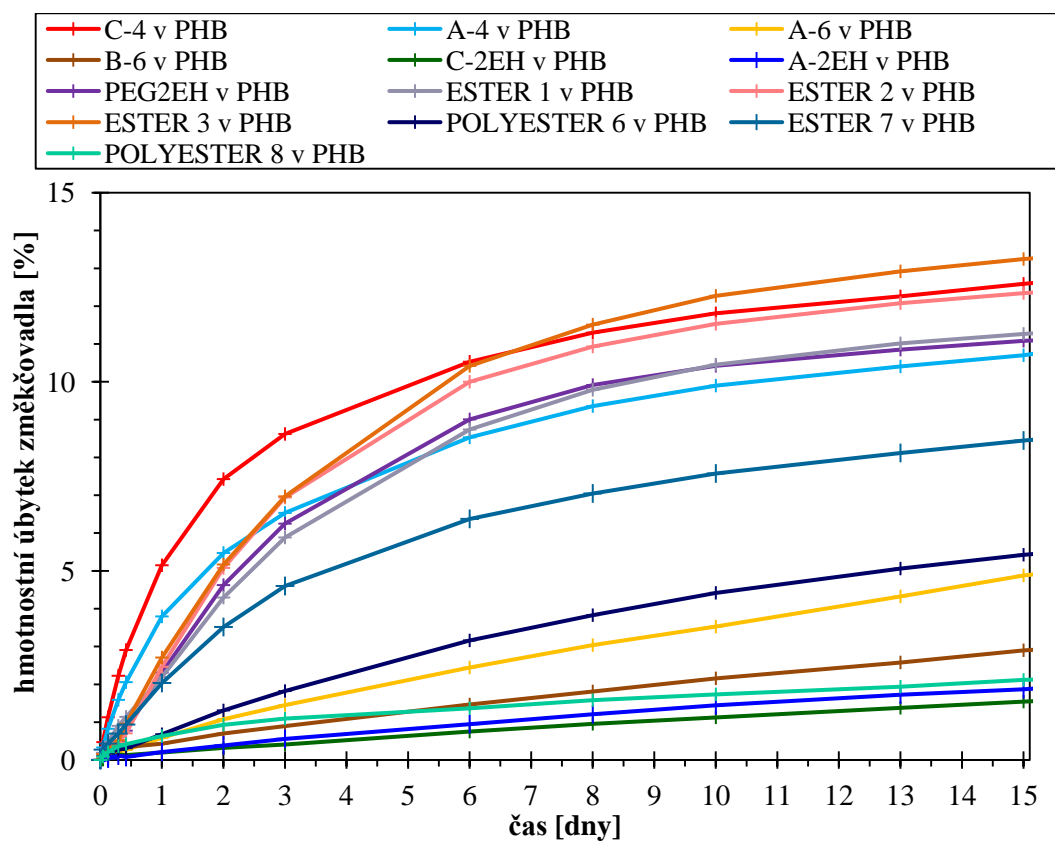
Z TGA křivek naměřených vzorků a z tabulky 7 je patrné, že vypařování změkčovadel C-4 a A-4 po difúzi z PLA nastalo při vyšší teplotě oproti C-2 a A-2, ale při nižší teplotě oproti A-6 a B-6. Je zde tedy zřejmý vliv délky řetězců esteru kyseliny citronové na termickou stabilitu systému změkčovadlo v PLA. Čím delší řetězce citrátu byly, tím byl systém změkčovadlo v PLA termicky stabilnější. Nebyl zaznamenán vliv acetylace citrátu na teplotu počátku vypařování ani na rychlost vypařování změkčovadla po difúzi z PLA. Koncentrace změkčovadel A-6 a B-6 na konci isotermy značí, že u těchto dvou změkčovadel nebylo vypařování po difúzi z PLA po ukončení isothermního režimu zcela dokončeno. Nicméně butyrylovaný ester kyseliny citronové (B-6) měl teplotu počátku vypařování po difúzi z PLA mírně vyšší a po difúzi z PLA se vypařoval pomaleji oproti stejně dlouhému, jen acetylovanému esteru A-6.

4.5 Difúze změkčovadel z PLA, PHB a PHB/PLA při 110 °C

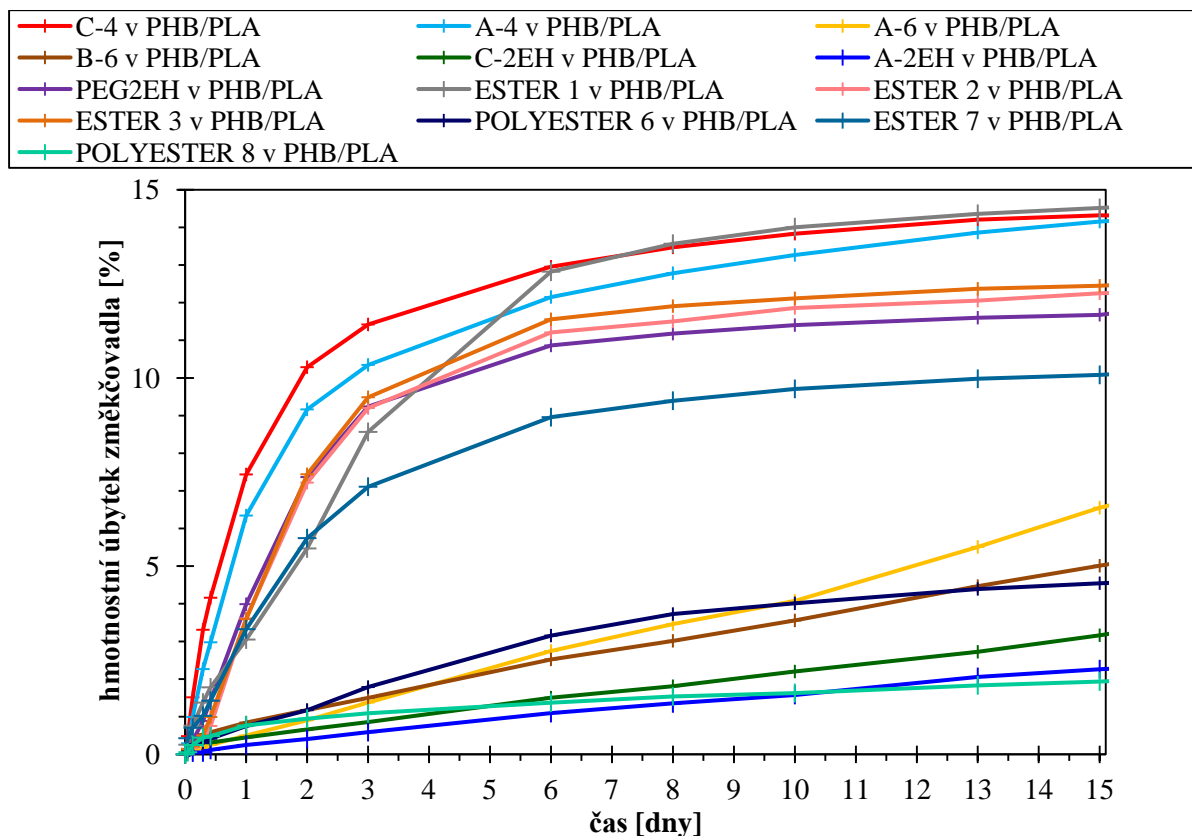
Závislosti procentuálního hmotnostního úbytku změkčovadel z předpokládaných 15 hm. % změkčovadla z PLA, PHB a PHB/PLA rovinných vzorků na čase expozice 110 °C jsou zobrazeny na obr. 46, 47 a 48. Hmotnostní úbytky změkčovadel z PLA, PHB a PHB/PLA rovinných vzorků po 15 dnech expozice 110 °C jsou uvedeny v tabulce 8.



Obr. 46: Graf závislosti hmotnostního úbytku změkčovadel z PLA na čase expozice 110 °C



Obr. 47: Graf závislosti hmotnostního úbytku změkčovadel z PHB na čase expozice 110 °C



Obr. 48: Graf závislosti hmotnostního úbytku změkčovadel z PHB/PLA na čase expozice 110 °C

Z obr. 46, 47 a 48 je patrné, že C-4 byl nejvíce difundujícím komerčním změkčovadlem z PLA, PHB i ze směsi PHB/PLA. Druhým nejvíce difundujícím komerčním změkčovadlem z PLA, PHB i PHB/PLA byl A-4. V případě citrátů C-4 a A-4 se jedná o změkčovadla s nejnižší molekulovou hmotností z použitých změkčovadel. Naopak citrátová změkčovadla A-6, B-6, C-2EH a A-2EH difundovala při 110 °C z PLA, PHB i ze směsi PHB/PLA mnohem pomaleji oproti kratším řetězcům C-4 a A-4. Jak je patrné z obr. 48, jejich difúze z PHB/PLA směsi po 15. dnu expozice 110 °C by postupovala ještě dále na rozdíl od ostatních změkčovadel. Pomaleji oproti acetylovanému citrátu A-6 difundoval z PLA, PHB i PHB/PLA butyrylovaný citrát B-6. Boční ethylová skupina na řetězcích změkčovadla na bázi esteru kyseliny citronové ještě napomohla k zpomalení difúze. Acetylované změkčovadlo A-2EH difundovalo ze směsi PHB/PLA pomaleji než neacetylovaný C-2EH, jinak se difúze A-2EH z PLA i PHB oproti C-2EH výrazně nelišila. Z PHB/PLA tedy acetylovaný citrát difundoval pomaleji oproti neacetylovanému citrátu.

Změkčovadla na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG (PEG2EH, ESTER 1–3) difundovala při 110 °C z PLA, PHB i PHB/PLA mnohem rychleji než citrátová změkčovadla A-6, B-6, C-2EH a A-2EH. Ze syntetizovaných změkčovadel se stala změkčovadla ESTER 1–3 nejvíce difundujícími. Nebyl však prokázán vliv délky řetězců tohoto typu změkčovadla na rychlost difúze z polymerů. Strukturně stejná změkčovadla ESTER 2 (syntetizované) a PEG2EH (komerční) difundovala ze směsi PHB/PLA vcelku podobně.

Změkčovadlo ESTER 7 difundovalo z PHB i PHB/PLA pomaleji oproti citrátům C-4, A-4 i změkčovadlům na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG, ale rychleji oproti citrátům

A-6, B-6, C-2EH a A-2EH. Ještě pomalejší difúzi oproti změkčovadlu ESTER 7 z PHB i PHB/PLA vykazoval polyadipát zakončený 2-ethylhexylovými skupinami (POLYESTER 6). Toho po 15 dnech vydifundovalo z PHB/PLA přibližně stejné množství jako komerčního citrátového změkčovadla B-6. Nejpomalejší difúzi ze syntetizovaných změkčovadel měl polylaktid POLYESTER 8, kterého po 15 dnech expozice 110 °C vydifundovalo z PHB i PHB/PLA stejné množství jako komerčního citrátu A-2EH.

Tabulka 8: Hmotnostní úbytek změkčovadel z PLA, PHB a PHB/PLA rovinných vzorků po 15 dnech expozice 110 °C

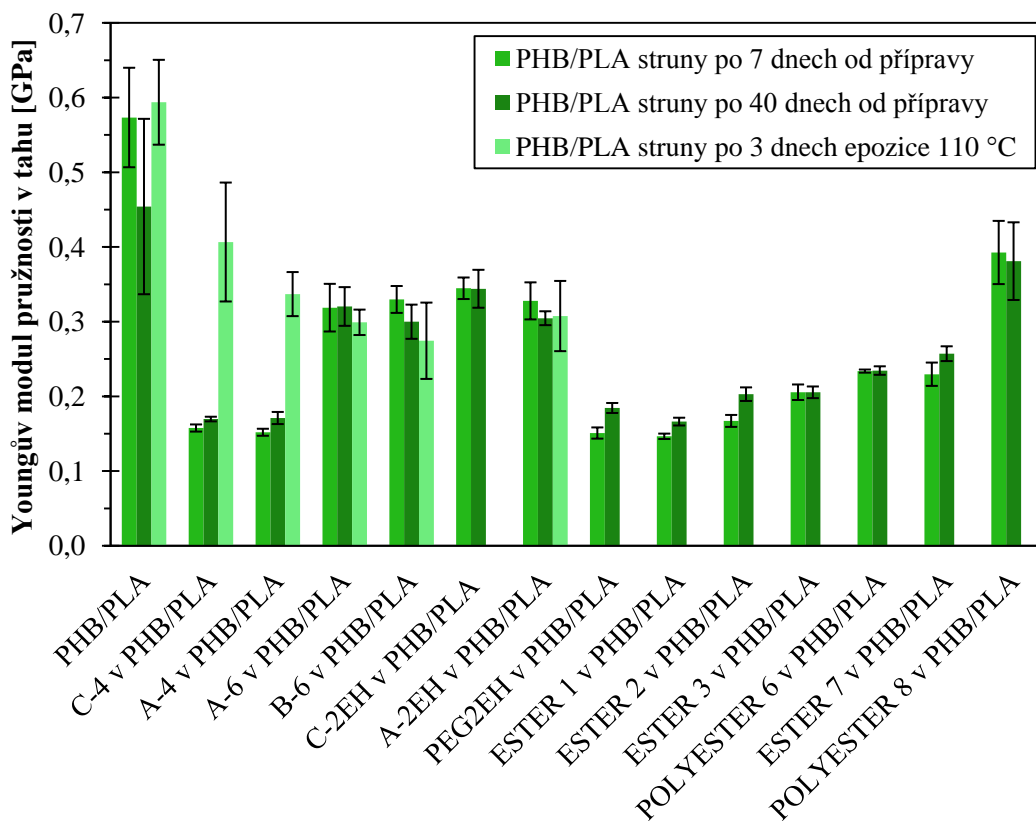
změkčovadlo	hmotnostní úbytek změkčovadel [%] po 15 dnech expozice 110 °C		
	z PLA	z PHB	z PHB/PLA
C-4	14,8	12,6	14,3
A-4	13,7	10,7	14,2
A-6	6,3	4,9	6,6
B-6	4,9	2,9	5,0
C-2EH	3,3	1,5	3,2
A-2EH	2,7	1,9	2,3
PEG2EH	11,8	11,1	11,7
ESTER 1	10,9	11,3	14,5
ESTER 2	12,7	12,3	12,2
ESTER 3	12,8	13,2	12,4
POLYESTER 6		5,4	4,5
ESTER 7		8,4	10,1
POLYESTER 8		2,1	1,9

Z tabulky 8 je vidět, že komerční změkčovadla na bázi esteru kyseliny citronové a syntetizovaný C-2EH vydifundovala po 15 dnech expozice 110 °C z PHB v menším množství než z PLA, zatímco u změkčovadel na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG takový významný rozdíl co se týká difúze z PLA oproti difúzi z PHB zaznamenán nebyl.

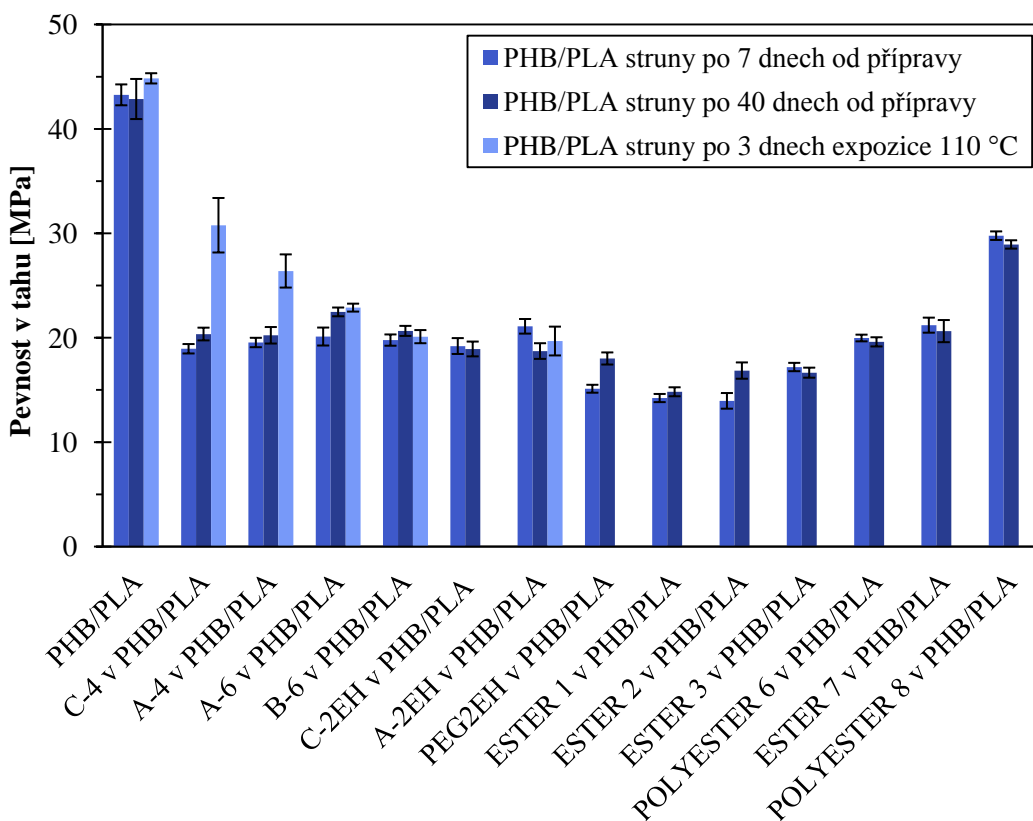
Komerční citráty a C-2EH vydifundovaly po 15 dnech z PHB/PLA přibližně ve stejném množství jako z PLA, ale ve větším množství než z PHB. Syntetizované změkčovadlo ESTER 7 vydifundovalo z PHB/PLA ve větším množství než z PHB. Naopak syntetizovaná změkčovadla POLYESTER 6 a 8 vydifundovala přibližně ve stejném množství z PHB/PLA jako z PHB. Kromě změkčovadla ESTER 1 vydifundovala ostatní změkčovadla na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG po 15 dnech ze směsi PHB/PLA ve stejném množství jako z PLA nebo z PHB. ESTER 1 vydifundoval po 15 dnech expozice 110 °C ze směsi PHB/PLA více oproti difúzi jen z PLA nebo z PHB.

4.6 Mechanické vlastnosti PHB/PLA vzorků

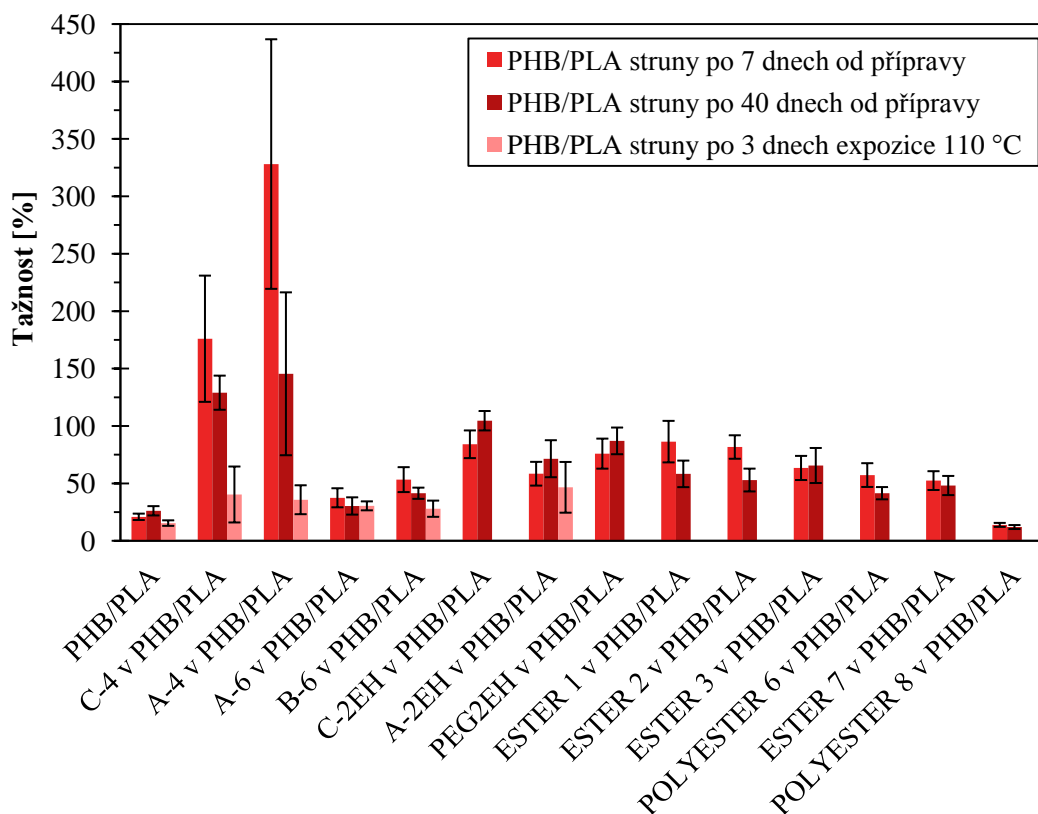
Hodnoty Youngova modulu pružnosti v tahu, pevnosti v tahu a tažnosti neměkčené PHB/PLA struny a měkčených PHB/PLA strun po 7 a 40 dnech od jejich přípravy a po 3 dnech expozice 110 °C jsou zaznamenány na obr. 49, 50 a 51.



Obr. 49: Youngův modul pružnosti v tahu neměkčené PHB/PLA struny a měkčených PHB/PLA strun po 7 a 40 dnech od jejich přípravy a po 3 dnech expozice 110 °C



Obr. 50: Pevnost v tahu neměkčené PHB/PLA struny a měkčených PHB/PLA strun po 7 a 40 dnech od jejich přípravy a po 3 dnech expozice 110 °C



Obr. 51: Tažnost neměkčené PHB/PLA struny a měkčených PHB/PLA strun po 7 a 40 dnech od jejich přípravy a po 3 dnech expozice 110 °C

Až na PHB/PLA strunu obsahující polylaktidové změkčovadlo POLYESTER 8, měkčené PHB/PLA struny po 7 a 40 dnech od jejich přípravy i po 3 dnech expozice 110 °C měly nižší modul a pevnost a vyšší tažnost oproti neměkčené PHB/PLA struně. Čili téměř všechna změkčovadla vykazovala pozitivní změkčující efekt v PHB/PLA směsi. Struna se změkčovadlem POLYESTER 8 měla nižší tažnost oproti neměkčené struně.

Co se týká vlastností po 7 dnech od přípravy strun, citráty A-4 a C-4 byly v PHB/PLA nejúčinnější ze všech zkoušených změkčovadel, neboť struny PHB/PLA/A-4 a PHB/PLA/C-4 po 7 dnech od jejich přípravy měly mnohem vyšší tažnost oproti ostatním měkčeným PHB/PLA strunám. Tato změkčovadla byla tedy více účinnější v PHB/PLA oproti výšemolekulárním citrátovým změkčovadlům A-6, B-6, C-2EH a A-2EH s delšími řetězci. PHB/PLA struna s acetylovaným A-4 vykazovala vyšší tažnost oproti struně s neacetylovaným změkčovadlem C-4. Nejhorší mechanické vlastnosti měkčených PHB/PLA strun po již zmíněném změkčovadlu POLYESTER 8 vykazovalo komerční změkčovadlo A-6. Boční ethylová skupina na řetězcích změkčovadel na bázi esteru kyseliny citronové (A-2EH) mírně navýšila tažnost PHB/PLA/A-6 struny. Taktéž butyrylované změkčovadlo B-6 vykazovalo mírně vyšší tažnost oproti stejně dlouhému, jen acetylovanému změkčovadlu A-6. Butyrylace citrátového změkčovadla oproti acetylaci tedy přispěla k mírnému zlepšení mechanických vlastností. Struna s acetylovaným A-2EH však neměla vyšší tažnost oproti struně obsahující stejně dlouhé, jen neacetylované změkčovadlo C-2EH. Naopak tažnost struny s A-2EH byla ještě snížena oproti struně s C-2EH. Trend s acetylovaným citrátovým

změkčovadlem, které by způsobilo vyšší tažnost oproti neacetylovanému citrátu, jako to bylo v případě C-4 a A-4, se tedy nepotvrdil.

Nejnižší modul a pevnost a třetí nejvyšší tažnost PHB/PLA strun hned po A-4 a C-4 po 7 dnech od přípravy vykazovala změkčovadla PEG2EH, ESTER 1 a ESTER 2, tedy změkčovadla na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG. Nebyl zaznamenán rozdíl v mechanických vlastnostech struny se syntetizovaným změkčovadlem ESTER 2 oproti struně se strukturálně stejným, jen komerčním změkčovadlem PEG2EH. ESTER 3 způsobil mírné zhoršení mechanických vlastností směsi PHB/PLA oproti směsím se změkčovadly PEG2EH, ESTER 1 a 2. Tažnost srovnatelnou se strunami PHB/PLA/PEG2EH, PHB/PLA/ESTER 1 a PHB/PLA/ESTER 2 vykazovala také struna obsahující citrát C-2EH, i když byla křehká. Mechanické vlastnosti srovnatelné s PHB/PLA strunou obsahující ESTER 3 měly ještě struny se změkčovadly POLYESTER 6 a ESTER 7, a také již zmíněné struny s A-2EH a B-6.

Po 3 dnech expozice 110 °C se prokazatelně zhoršily vlastnosti strun PHB/PLA/A-4 a PHB/PLA/C-4, neboť byl zaznamenán vyšší modul a pevnost a mnohem nižší tažnost PHB/PLA/A-4 a PHB/PLA/C-4 strun exponovaných po 3 dny 110 °C oproti PHB/PLA/A-4 a PHB/PLA/C-4 strunám neexponovaným 110 °C. Důvodem ztráty tažnosti těchto dvou strun byla zřejmě rychlá difúze A-4 a C-4 z PHB/PLA po 3 dny expozice 110 °C. Tažnosti strun obsahujících A-4 a C-4 po 3 dnech expozice 110 °C byly srovnatelné s ostatními testovanými měkčenými strunami exponovanými 110 °C po 3 dny. Modul a pevnost měly dokonce ještě vyšší oproti ostatním testovaným měkčeným strunám. K prokazatelnému zhoršení mechanických vlastností po expozici 110 °C došlo také u směsi s komerčním změkčovadlem na bázi kyseliny 2-ethylhexanové s PEG (PEG2EH), a také u všech směsí se syntetizovanými změkčovadly. Struny obsahující tato změkčovadla byly velmi křehké, tudíž je nebylo možné ani podrobit tahové zkoušce.

Po 40 dnech od přípravy došlo opět k zhoršení tažnosti u strun obsahujících A-4 a C-4 oproti těm samým strunám, které byly testovány po 7 dnech od přípravy. Tento pokles nebyl ale tak výrazný jako po vystavení těchto strun 110 °C. K mírnému zhoršení mechanických vlastností došlo také u strun se syntetizovanými změkčovadly ESTER 1 a 2 oproti testování po 7 dnech od přípravy strun.

5 ZÁVĚR

V této práci byly nejprve provedeny syntézy změkčovadel na bázi polyadipátů, polylaktidu, citrátů a esterů kyseliny 2-ethylhexanové s různě dlouhým řetězcem poly(ethylenglykolu). Poté byly připraveny měkčené vzorky PHB, PLA a jejich směsi s komerčními i syntetizovanými změkčovadly. Komerční změkčovadla byla na bázi citátů a esteru kyseliny 2-ethylhexanové s poly(ethylenglykolem) 400. Poté byly charakterizovány vlastnosti připravených měkčených vzorků.

U syntetizovaných změkčovadel byla ověřena jejich distribuce molekulových hmotností pomocí gelové permeační chromatografie. Výsledky ukázaly, že ne u všech syntéz zreagovaly reaktanty na předpokládaný produkt. Hmotnostní spektrometrií bylo potvrzeno, že při syntéze změkčovadla z kyseliny citronové, poly(ethylenglykolu) 400 a kyseliny 2-ethylhexanové většina molekul PEG raději zreagovala s kyselinou 2-ethylhexanovou nebo nezreagovala vůbec, než aby se zúčastnila reakce s kyselinou citronovou. Taktéž u změkčovadla na bázi polyesteru kyseliny adipové s PEG 1 000 vznikl produkt se dvěma převažujícími strukturami.

Při mísení změkčovadel s PLA a PHB v laboratorním hnětači se ukázalo, že syntetizovaná změkčovadla na bázi polyesteru kyseliny adipové s PEG, jejichž řetězce byly zakončeny karboxylovými skupinami, byla za podmínek hnětení nemísitelná s PHB. Karboxylové skupiny na obou koncích řetězců těchto změkčovadel nebyly vhodné pro mísitelnost těchto změkčovadel s PHB, zřejmě v důsledku svojí polarity.

Při studiu termické stability vybraných komerčních změkčovadel na bázi esteru kyseliny citronové v PLA pomocí TGA byl zaznamenán vliv délky řetězců tohoto typu změkčovadla na jeho termickou stabilitu v PLA. Zjištěno bylo, že čím delší řetězce změkčovadla na bázi citrátu byly, tím bylo změkčovadlo v PLA termicky stabilnější. Acetylace neměla vliv na rychlost vypařování změkčovadla po jeho difúzi z PLA, ale butyrylace tohoto typu změkčovadla se už na rychlosti vypařování po difúzi z PLA projevila, a to tak, že rychlost byla snížena oproti stejně dlouhému, jen acetylovanému změkčovadlu.

Testem difúze změkčovadel provedeným při 110 °C v laboratorní sušárně bylo zjištěno, že komerční tributylcitrát byl nejvíce difundujícím změkčovadlem z PLA, PHB i z jejich směsi. Naopak nejméně difundujícím komerčním změkčovadlem z PLA, PHB i ze směsi PHB/PLA byl acetyltris(2-ethylhexyl)citrát. Po 15 dnech ho z PHB/PLA vydifundovalo jen 2,4 hm. % oproti tributylcitrátu, kterého vydifundovalo z PHB/PLA 14,3 hm. % z předpokládaných 15 hm. %. Acetylace, butyrylace i přídavek ethylové postranní skupiny na hlavních řetězcích, to vše napomohlo k zpomalení difúze změkčovadla na bázi esteru kyseliny citronové. Ze syntetizovaných změkčovadel se stalo nejméně difundujícím z PHB i PHB/PLA změkčovadlo na bázi polyesteru kyseliny mléčné s řetězci zakončenými 2-ethylhexylovými skupinami. Z PHB/PLA po 15 dnech expozice 110 °C tohoto změkčovadla vydifundovalo jen necelé 2 hm. % z předpokládaných 15 hm. %. V PLA toto změkčovadlo zkoušeno nebylo. Tam byl nejpomaleji difundujícím ze syntetizovaných změkčovadel tris(2-ethylhexyl)citrát. Naopak nejrychleji difundujícími syntetizovanými změkčovadly z PLA, PHB i PHB/PLA se stala změkčovadla na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG. Některé jeho estery vydifundovaly po 15 dnech expozice 110 °C z PHB a PHB/PLA ve stejném množství jako

tributylcitrát. Syntetizované změkčovadlo na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG 400 difundovalo z PHB/PLA směsi vcelku podobně jako strukturně stejné, jen komerční změkčovadlo.

V souvislosti s difúzním testem bylo v této práci předpokládáno, že hmotnostní procento změkčovadla v polymerech odpovídá dávkovanému množství při zpracování, tedy 15 hmotnostním procentům. Bylo by však třeba ještě ověřit, jestli skutečné množství změkčovadla v polymerech odpovídá tomuto předpokladu. Jiné procentuální zastoupení změkčovadla v polymerech by totiž mohlo změnit celkový pohled na procentuální stanovení množství vydifundovaného změkčovadla z PLA, PHB i z jejich směsi.

Testováním mechanických vlastností se ukázalo, že až na syntetizované změkčovadlo na bázi polyesteru kyseliny mléčné s řetězci zakončenými 2-ethylhexylovými skupinami vykazovala všechna ostatní změkčovadla pozitivní změkčující efekt v PHB/PLA směsi. Změkčovadla způsobila vyšší tažnost a nižší modul a pevnost PHB/PLA směsi oproti směsi neměkčené, jejíž tažnost dosáhla 21 %. Acetyltributylcitrát vykazoval nejlepší mechanické vlastnosti, neboť v jeho přítomnosti průměrná tažnost PHB/PLA dosáhla 328 %. Slibné mechanické vlastnosti měl také tributylcitrát, který způsobil, že tažnost PHB/PLA byla 176 %. Oproti nim změkčovadla na bázi esteru kyseliny citronové s delšími řetězci způsobily jedny z nejhorších mechanických vlastností z testovaných změkčovadel. Butyrylace oproti acetylaci a taktéž ethyl na hlavních řetězcích tohoto typu změkčovadla sice přispěly k navýšení mechanických vlastností, ale toto navýšení nebylo nijak zásadní. Nejlepší mechanické vlastnosti směsi ze syntetizovaných změkčovadel vykazovala změkčovadla na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG 200 a PEG 400, kdy tažnost PHB/PLA směsi se změkčovadlem na bázi esteru kyseliny 2-ethylhexanové s PEG 200 dosáhla 86 %. Tažnost PHB/PLA směsi srovnatelnou s těmito dvěma změkčovadly způsobil také syntetizovaný tris(2-ethylhexyl)citrát. Nebyl zaznamenán rozdíl v mechanických vlastnostech PHB/PLA směsi se syntetizovaným esterovým změkčovadlem na bázi kyseliny 2-ethylhexanové s PEG 400 oproti směsi se strukturně stejným, jen komerčním změkčovadlem.

Nicméně po 3 dnech expozice 110 °C směsi PHB/PLA jak s acetyltributylcitrátem, tributylcitrátem a komerčním polyethylenglykolbis(2-ethylhexanoátem), tak se všemi testovanými syntetizovanými změkčovadly zaznamenaly rapidní pokles svých mechanických vlastností. Po 40 dnech směsi s acetyltributylcitrátem a tributylcitrátem opět ztratily své vlastnosti, i když ne tak výrazně jako po jejich expozici 110 °C.

V této práci nebylo nalezeno vhodné změkčovadlo pro polymerní směs PHB/PLA, které by způsobilo odpovídající mechanické vlastnosti této směsi a zároveň by jeho difúze ze směsi za zvýšené teploty byla dostatečně pomalá. Některá změkčovadla se stala z hlediska mechanických vlastností účinnými změkčovadly v polymerní směsi, jako například komerční acetyltributylcitrát. Nicméně co se týká difúze tohoto změkčovadla ze směsi, ta byla za zvýšené teploty příliš rychlá. Na druhé straně byla nalezena změkčovadla, která velmi pomalu difundovala za zvýšené teploty z polymerní směsi, jako například syntetizované změkčovadlo na bázi polyesteru kyseliny mléčné s řetězci zakončenými 2-ethylhexylovými skupinami, kterého po 15 dnech expozice 110 °C vydifundovalo z PHB/PLA směsi nejmenší množství ze všech zkoušených změkčovadel. Nicméně toto změkčovadlo způsobilo ještě horší

mechanické vlastnosti oproti směsi neměkčené. Další práce by se proto mohly zaměřit na změkčování PHB/PLA směsi kombinací změkčovadel, a to změkčovadla, které způsobilo dobré mechanické vlastnosti PHB/PLA polymerní směsi, v kombinaci se změkčovadlem, jež sice nevykázalo odpovídající mechanické vlastnosti polymerní směsi, ale velmi pomalu z ní difundovalo.

Účinnost změkčovadel lze určit také z posunu hodnoty T_g polymeru. Změkčovadla označovaná jako primární by měla T_g polymeru snížit v důsledku zvýšení pohyblivosti polymerních řetězců amorfní fáze. Rozsah práce a její časový rámec však už neumožňoval toto stanovení provést. Stanovení je totiž komplikováno faktem, že PHB obsahuje jen malé množství pohyblivé amorfní fáze, kde je polymerním řetězcům nad T_g umožněn volný pohyb. Z tohoto důvodu je celková změna tepelné kapacity příliš malá vzhledem k citlivosti DSC.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] RHIM, Jong-Whan, Hwan-Man PARK a Chang-Sik HA. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2013, **38**(10–11), 1629–1652 [cit. 2018-01-09]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S007967001300049X>
- [2] BYUN, Y. a Y.T. KIM. Bioplastics for Food Packaging: Chemistry and Physics. *Innovations in Food Packaging* [online]. 2nd ed. Elsevier, 2013, s. 353–368 [cit. 2018-01-09]. DOI: 10.1016/B978-0-12-394601-0.00014-X. ISBN 9780123946010. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/B978012394601000014X>
- [3] PEELMAN, Nanou, Peter RAGAERT, Bruno DE MEULENAER, Dimitri ADONS, Roos PEETERS, Ludwig CARDON, Filip VAN IMPE a Frank DEVLIEGHERE. Application of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 2013, **32**(2), 128–141 [cit. 2018-01-09]. DOI: 10.1016/j.tifs.2013.06.003. Dostupné z: <https://www.sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0924224413001167>
- [4] BUGNICOURT, E., P. CINELLI, A. LAZZERI a V. ALVAREZ. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Express Polymer Letters* [online]. 2014, **8**(11), 791–808 [cit. 2017-10-25]. DOI: 0.3144/expresspolymlett.2014.82. Dostupné z: <http://web.a.ebscohost.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/ehost/detail/detail?sid=4b5ab52c-387d-4edd-b502-495e7ef4630d%40sessionmgr4004&crlhashurl=login.aspx%253fdirect%253dtrue%2526scope%253dsite%2526db%253da9h%2526AN%253d97862659%2526msid%253d201342128&hid=4107&vid=0&bdata=Jmxhbmc9Y3Mmc2l0ZT1laG9zdC1saXZl#db=a9h&AN=97862659>
- [5] Know How - Biotechnologie Hydal. *NAFIGATE Corporation* [online]. NAFIGATE Corporation, ©2015 [cit. 2017-09-16]. Dostupné z: <http://www.nafigate.info/cs/content/know-how-biotechnologie-hydal>
- [6] MLEZIVA, Josef. *Polyestery, jejich výroba a zpracování*. Praha: SNTL, 1964, 405 s. ISBN 04-635-64.
- [7] MLEZIVA, Josef. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993, 525 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [8] VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato, Mariana Altenhofen DA SILVA, Lucielen Oliveira DOS SANTOS a Marisa Masumi BEPPU. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal* [online]. 2011, **47**(3), 254–263 [cit. 2017-10-06]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0014305710004763>

- [9] WYPYCH, George. *Handbook of Plasticizers* [online]. 3rd ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2017 [cit. 2017-08-17]. ISBN 978-1-895198-97-3. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHPE00024/viewerType:toc/root_slug:handbook-of-plasticizers-3rd-edition
- [10] ROZAKI, Nur, Seng-Neon GAN a Desmond ANG. Environmentally Friendly Oil-Modified Polyesters as Polymeric Plasticizers for Poly(vinyl chloride). *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2017, **25**(2), 286–295 [cit. 2017-08-17]. DOI: 10.1007/s10924-016-0810-7. Dostupné z: <https://link-springer-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/s10924-016-0810-7>
- [11] KUTZ, Myer. *Applied Plastics Engineering Handbook – Processing and Materials*. Elsevier, 2011. ISBN 978-1-4377-3514-7.
- [12] DE VALLE, Luis Francisco Ramos. *Plasticization of poly(vinyl chloride): PVC/plasticizer compatibility and its relationship with processing and properties of plasticized PVC* [online]. Loughborough, 1988 [cit. 2017-11-23]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/2742674.pdf>. Disertace. Loughborough University of Technology, Institute of Polymer Technology and Materials Engineering.
- [13] Plasticizers. *Ullmann's Polymers and Plastic: Products and Processes* [online]. Wiley–VCH, 2016, s. 581–599 [cit. 2017-08-18]. ISBN 978-3-527-33823-8.
- [14] Plasticizers. WILKES, Charles E., James W. SUMMERS a Charles A. DANIELS. *PVC Handbook* [online]. Munich: Hanser Publications, 2005, s. 173–193 [cit. 2017-08-17]. ISBN 978-1569903797. Dostupné z: http://www.hanserpublications.com/SampleChapters/9781569903797_9781569903797_PVC%20Handbook_Wilkes%20et%20al.pdf
- [15] Uvolňování změkčovadel a nekompatibilní kombinace materiálů. *ASB-portal.cz: odborný stavební portál* [online]. JAGA GROUP, 2013 [cit. 2017-08-18]. Dostupné z: <https://www.asb-portal.cz/stavebnictvi/materialy-a-vyrobky/uvolnovani-zmekcovadel-anekompatibilni-kombinace-materialu>
- [16] MARCILLA, A., S. GARCIA a J. C. GARCIA-QUESADA. Migrability of PVC plasticizers. *Polymer Testing* [online]. 2008, **27**(2), 221–233 [cit. 2017-08-18]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.10.007. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0142941807001705>

- [17] AMBROGI, Veronica, Witold BROSTOW, Cosimo CARFAGNA, Marianna PANNICO a Paola PERSICO. Plasticizer migration from cross-linked flexible PVC: Effects on tribology and hardness. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2001, **52**(1), 211–217 [cit. 2017-08-18]. DOI: 10.1002/pen.22070. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/pen.22070/full>
- [18] MARCILLA, A., S. GARCIA a J. C. GARCIA-QUESADA. Study of the migration of PVC plasticizers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2004, **71**(2), 457–463 [cit. 2017-08-18]. DOI: 10.1016/S0165-2370(03)00131-1. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0165237003001311>
- [19] Plastics Derived from Starch and Poly(Lactic Acids). WOOL, Richard P. a Xiuzhi Susan SUN. *Bio-Based Polymers and Composites* [online]. Elsevier, 2005, s. 369–410 [cit. 2017-08-18]. ISBN 978-0-12-763952-9. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpBBPC0001/viewerType:toc/root_slug:bio-based-polymers-composites/url_slug:bio-based-polymers-composites?q=Bio%20Based%20polymers%20and%20composites&sort_on=default&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=Bio%20Based%20polymers%20and%20composites
- [20] TORRES, Jaime Alfredo Mariano, Arturo López MARURE a Miguel Ángel Domiguez SÁNCHEZ. Synthesis and characterization of polymers based on citric acid and glycerol: Its application in non-biodegradable polymers. *Dyna* [online]. 2015, **82**(190), 53–59 [cit. 2018-01-09]. DOI: 10.15446/dyna.v82n190.42718. Dostupné z: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49637154007>
- [21] JIA, Puyou, Caiying BO, Lihong HU, Meng ZHANG a Yonghong ZHOU. Synthesis of a novel polyester plasticizer based on glyceryl monooleate and its application in poly(vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology* [online]. 2015, **22**(4), 514–519 [cit. 2017-08-18]. DOI: 10.1002/vnl.21468. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/vnl.21468/full>
- [22] JIA, Puyou, Caiying BO, Lihong HU a Yonghong ZHOU. Synthesis and Characterization of the Dicarboxylic Acid and 1,2-Propanediol Polyesters. *Journal of Forest Products & Industries* [online]. 2014, **3**(3), 154–157 [cit. 2017-08-18]. Dostupné z: <http://researchpub.org/journal/jfpi/number/vol3-no3/vol3-no3-6.pdf>
- [23] CHAJĘCKA, Joanna Maria. *Synthesis of Biodegradable and Biocompostable Polyesters* [online]. Lisboa, 2011 [cit. 2017-11-23]. Dostupné z: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395142818003/Thsis-JoannaChajeka.pdf>. Disertace. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.

- [24] MLEZIVA, Josef a Jaroslav KÁLAL. *Základy makromolekulární chemie*. Bratislava: Alfa, 1986, 380 s. ISBN 04-621-86.
- [25] VERLINDEN, R. A. J., D. J. HILL, M. A. KENWARD, C. D. WILLIAMS a I. RADECKA. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Applied Microbiology* [online]. 2007, **102**(6), 1437–1449 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2007.03335.x. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2672.2007.03335.x/abstract>
- [26] GARCIA-GARCIA, Daniel, Octavio FENOLLAR, Vicent FOMBUENA, Juan LOPEZ-MARTINEZ a Rafael BALART. Improvement of Mechanical Ductile Properties of Poly(3-hydroxybutyrate) by Using Vegetable Oil Derivatives. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2017, **302**(2) [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1002/mame.201600330. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/mame.201600330/full>
- [27] BELGACEM, Mohamed Naceur a Alessandro GANDINI. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* [online]. Elsevier, ©2008 [cit. 2017-10-25]. ISBN 978-0-08-056051-9. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpMPCRR002/viewerType:toc/root_slug:monomers-polymers-composites/url_slug:monomers-polymers-composites?b-q=Monomers%2C%20Polymers%20and%20Composites%20from%20Renewable%20Resources&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=Monomers%2C%20Polymers%20and%20Composites%20from%20Renewable%20Resources
- [28] Technologie Hydal. *HYDAL Corporation* [online]. NAFIGATE Corporation [cit. 2017-09-16]. Dostupné z: <http://hydalbiotech.com/cs/technologie-hydal/>
- [29] SUDESH, K., H. ABE a Y. DOI. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science* [online]. 2000, **25**(10), 1503–1555 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00035-6. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0079670000000356>
- [30] EL-HADI, A., R. SCHNABEL, E. STRAUBE, G. MÜLLER a S. HENNING. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polymer Testing* [online]. 2002, **21**(6), 665–674 [cit. 2017-11-23]. DOI: 10.1016/S0142-9418(01)00142-8. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0142941801001428>

- [31] KHANNA, Shilpi a Ashok K. SRIVASTAVA. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochemistry* [online]. 2005, **40**(2), 607–619 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.01.053. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0032959204000949>
- [32] GUNARATNE, L. M. W. K., R. A. SHANKS a G. AMARASINGHE. Thermal history effects on crystallisation and melting of poly(3-hydroxybutyrate). *Thermochimica Acta* [online]. 2004, **423**(1), 127–135 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1016/j.tca.2004.05.003. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0040603104001911>
- [33] DI LORENZO, Maria a Maria RIGHETTI. Evolution of crystal and amorphous fractions of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] upon storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2013, **112**(3), 1439–1446 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1007/s10973-012-2734-3. Dostupné z: <http://web.b.ebscohost.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/ehost/detail/detail?vid=0&sid=43785da3-ca4c-4447-b977-ef21835ef906%40sessionmgr103&bdata=Jmxhbmc9Y3Mmc2l0ZT1laG9zdC1saXZl#AN=87697614&db=a9h>
- [34] CRÉTOIS, Raphael, Jean-Marc CHENAL, Nida SHEIBAT-OTHMAN, Alexandre MONNIER, Clélia MARTIN, Olivier ASTRUZ, Rafael KURUSU a Nicole Raymonde DEMARQUETTE. Physical explanations about the improvement of PolyHydroxyButyrate ductility: Hidden effect of plasticizer on physical ageing. *Polymer* [online]. 2016, **102**, 176–182 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.09.017. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0032386116308060>
- [35] GARCIA-GARCIA, Daniel, Jose M. FERRI, Nestor MONTANES, Juan LOPEZ-MARTINEZ a Rafael BALART. Plasticization effects of epoxidized vegetable oils on mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer International* [online]. 2016, **65**(10), 1157–1164 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1002/pi.5164. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/pi.5164/full>
- [36] PANAITESCU, Denis Mihaela, Cristian Andi NICOLAE, Adriana Nicoleta FRONE, Ioana CHIULAN, Paul Octavian STANESCU, Constantin DRAGHICI, Michaela IORGA a Mona MIHAILESCU. Plasticized poly(3-hydroxybutyrate) with improved melt processing and balanced properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2017, **134**(19) [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1002/app.44810. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/app.44810/full>

- [37] WANG, Liang, Wenfu ZHU, Xiaojuan WANG, Xianyu CHEN, Guo-Qiang CHEN a Kaitian XU. Processability modifications of poly(3-hydroxybutyrate) by plasticizing, blending, and stabilizing. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2008, **107**(1), 166–173 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1002/app.27004. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/app.27004/full>
- [38] BALTIERI, Rodrigo Cirillo, Lucia H. INNOCENTINI MEI, Julio BARTOLI, E. CHIellini a R. SOLARO. Study of the influence of plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate) compounds. *Macromolecular Symposia* [online]. 2003, **197**(1), 33–44 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1002/masy.200350704. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/masy.200350704/full>
- [39] GRILLO FERNANDES, E., M. PIETRINI, E. CHIellini, M. PRACELLA, G. GALLI a P. GIUSTI. Thermo-Mechanical and Morphological Characterization of Plasticized Poly[(R)-3-hydroxybutyric acid]. *Macromolecular Symposia* [online]. 2004, **218**(1), 157–164 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1002/masy.200451416. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/masy.200451416/full>
- [40] ERCEG, Matko, Tonka KOVAČIĆ a Ivka KLARIĆ. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, **90**(2), 313–318 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.048. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0141391005002569>
- [41] YOSHIE, N., K. NAKASATO, M. FUJIWARA, K. KASUYA, H. ABE, Y. DOI a Y. INOUE. Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer* [online]. 2000, **41**(9), 3227–3234 [cit. 2017-10-25]. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00547-9. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0032386199005479>
- [42] XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG a Mario GAUTHIER. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology* [online]. INTECH Open Access Publisher, 2012, **2012**, s. 247–282 [cit. 2017-11-23]. DOI: 10.5772/23927. ISBN 978-953-307-471-9. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/biomedical-science-engineering-and-technology/poly-lactic-acid-based-biomaterials-synthesis-modification-and-applications>
- [43] SIN, Lee Tin, A. R. RAHMAT a W. A. W. A. RAHMAN. *Poly(lactic Acid): PLA Biopolymer Technology and Applications* [online]. Oxford (UK): Elsevier, ©2012 [cit. 2017-11-23]. DOI: 10.1016/C2010-0-65966-9. ISBN 9781437744590. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpPAPLABT1/viewerType:toc/root_slug:polylactic-acid-pla

- [44] YANG, Taek Ho, Tae Wan KIM, Hye Ok KANG, et al. Biosynthesis of polylactic acid and its copolymers using evolved propionate CoA transferase and PHA synthase. *Biotechnology and Bioengineering* [online]. 2010, **105**(1), 150–160 [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1002/bit.22547. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/bit.22547/full>
- [45] EBNESAJJAD, Sina. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications* [online]. Oxford (UK): Elsevier, 2012 [cit. 2017-11-23]. DOI: 10.1016/C2011-0-07342-8. ISBN 9781455728343. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHBBPPPA1/viewerType:toc/root_slug:handbook-of-biopolymers
- [46] RASAL, Rahul M., Amol V. JANORKAR a Douglas E. HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, **35**(3), 338–356 [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0079670009001154>
- [47] CAMARERO-ESPINOSA, Sandra, Dylan J. BODAY, Christoph WEDER a E. Johan FOSTER. Cellulose nanocrystal driven crystallization of poly(d, l - lactide) and improvement of the thermomechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2015, **132**(10) [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1002/app.41607. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/app.41607/full>
- [48] MARTIN, O. a L. AVÉROUS. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* [online]. 2001, **42**(14), 6209–6219 [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00086-6. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0032386101000866>
- [49] JACOBSEN, S. a H. G. FRITZ. Plasticizing polylactide – the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polymer Engineering & Science* [online]. 1999, **39**(7), 1303–1310 [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1002/pen.11517. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/pen.11517/full>
- [50] HARTE, Imelda, Colin BIRKINSHAW, Eric JONES, James KENNEDY a Eamonn DEBARRA. The effect of citrate ester plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(D,L-lactide). *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2013, **127**(3), 1997–2003 [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1002/app.37600. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/app.37600/full>

- [51] LABRECQUE, L. V., R. A. KUMAR, V. DAVÉ, R. A. GROSS a S. P. MCCARTHY. Citrate Esters as Plasticizers for Poly(lactid acid). *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1997, **66**(8), 1507–1513 [cit. 2017-11-23]. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19971121)66:8<1507::AID-APP11>3.0.CO;2-0. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971121\)66:8%3C1507::AID-APP11%3E3.0.CO;2-0/full](http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19971121)66:8%3C1507::AID-APP11%3E3.0.CO;2-0/full)
- [52] BAIARDO, Massimo, Giovanna FRISONI, Mariastella SCANDOLA, Michel RIMELEN, David LIPS, Kurt RUFFIEUX a Erich WINTERMANTEL. Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2003, **90**(7), 1731–1738 [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1002/app.12549. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/app.12549/full>
- [53] PILLIN, Isabelle, Nicolas MONTRELAY a Yves GROHENS. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer* [online]. 2006, **47**(13), 4676–4682 [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.04.013. ISSN 1. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0032386106004630>
- [54] KULINSKI, Z., E. PIORKOWSKA, K. GADZINOWSKA a M. STASIAK. Plasticization of poly(L-lactide) with poly(propylene glycol). *Biomacromolecules* [online]. 2006, **7**(7), 2128–2135 [cit. 2017-11-04]. DOI: 10.1021/bm060089m. Dostupné z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1021/bm060089m>
- [55] DARIE-NIȚĂ, Raluca N., Cornelia VASILE, Anamaria IRIMIA, Rodica LIPȘA a Maria RÂPĂ. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2016, **133**(13) [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1002/app.43223. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/app.43223/full>
- [56] LJUNGBERG, Nadia, Thorbjörn ANDERSSON a Bengt WESSLÉN. Film extrusion and film weldability of poly(lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2003, **88**(14), 3239–3247 [cit. 2017-10-31]. DOI: 10.1002/app.12106. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/app.12106/full>
- [57] ZHANG, Lianlai, Chengdong XIONG a Xianmo DENG. Miscibility, crystallization and morphology of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends. *Polymer* [online]. 1996, **37**(2), 235–241 [cit. 2017-11-22]. DOI: 10.1016/0032-3861(96)81093-7. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/0032386196810937>

- [58] GUNARATNE, L. M. Wasantha K. a R. A. SHANKS. Miscibility, melting, and crystallization behavior of poly(hydroxybutyrate) and poly(D,L-lactic acid) blends. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2008, **48**(9), 1683–1692 [cit. 2017-11-22]. DOI: 10.1002/pen.21051. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/pen.21051/full>
- [59] ZHANG, Min a Noreen L. THOMAS. Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2011, **30**(2), 67–79 [cit. 2017-11-22]. DOI: 10.1002/adv.20235. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/10.1002/adv.20235/full>
- [60] HA, Chang-Sik a Won-Jei CHO. Miscibility, properties, and biodegradability of microbial polyester containing blends. *Progress in Polymer Science* [online]. 2002, **27**(4), 759–809 [cit. 2015-09-15]. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00050-8. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0079670001000508>
- [61] ARMENTANO, I., E. FORTUNATI, N. BURGOS, et al. Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems. *EXPRESS Polymer Letters* [online]. 2015, **9**(7), 583–596 [cit. 2017-11-22]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.55. Dostupné z: <https://doaj.org/article/0b3a7c599d304f68bbf65ed80f5b2937?frbrVersion=2>
- [62] ARRIETA, Marina, María SAMPER, Juan LÓPEZ a Alfonso JIMÉNEZ. Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2014, **22**(4), 460–470 [cit. 2017-11-22]. DOI: 10.1007/s10924-014-0654-y. Dostupné z: <https://link.springer-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/s10924-014-0654-y>
- [63] ABDELWAHAB, Mohamed A., Allison FLYNN, Bor-Sen CHIOU, Syed IMAM, William ORTS a Emo CHIELLINI. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2012, **97**(9), 1822–1828 [cit. 2017-11-22]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0141391012002108>
- [64] Adipic acid. *Carl ROTH* [online]. Carl Roth GmbH + Co., ©2017 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: https://www.carlroth.com/en/en/Chemicals/A-Z-Chemicals/A/Adipic-acid/Adipic-acid/p/000000000025f1600020023_en
- [65] Kyselina citronová bezvodá. *Penta* [online]. Ing. Petr Švec - PENTA, ©2014 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.pentachemicals.eu/ciste-laboratorni-chemikalie.php?id=482&subcat=12>

- [66] Poly(ethylene glycol) 200. *Sigma-Aldrich* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC., ©2017 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/81150?lang=en&ion=CZ>
- [67] Poly(ethylene glycol) 400. *Sigma-Aldrich* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC., ©2017 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/807485?lang=en&ion=CZ>
- [68] Poly(ethylene glycol) 600. *Sigma-Aldrich* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC., ©2017 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/81180?lang=en&ion=CZ>
- [69] Poly(ethylene glycol) 1,000. *Sigma-Aldrich* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC., ©2017 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/81190?lang=en&ion=CZ>
- [70] 2-Ethylhexanoic acid. *Sigma-Aldrich* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC., ©2017 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/538701?lang=en&ion=CZ>
- [71] 2-Ethyl-1-hexanol. *Sigma-Aldrich* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC., ©2017 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/538051?lang=en&ion=CZ>
- [72] DL-Lactic acid. *Sigma-Aldrich* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC., ©2017 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/69785?lang=en&ion=CZ>
- [73] Methanesulfonic acid. *Sigma-Aldrich* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC., ©2017 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/806022?lang=en&ion=CZ>
- [74] Hydroxid draselný šupiny. *Lach-ner* [online]. Lach-Ner, ©2015 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.lach-ner.com/hydroxid-draselny-supiny-c-1000-gr/d-70963/>
- [75] Hydrogenftalát draselný. *Lach-ner* [online]. Lach-Ner, ©2015 [cit. 2017-09-15]. Dostupné z: <http://www.lach-ner.com/hydrogenftalat-draselny-pa-500-gr/d-70948/>
- [76] Dělení látek gelovou chromatografií. In: *Ústav biochemie a mikrobiologie VŠCHT Praha* [online]. Praha: VŠCHT, ©2014 [cit. 2017-09-20]. Dostupné z: http://old-biomikro.vscht.cz/vyuka/lab/DELENI_LATEK_GELOVOU_CHROMATOGRAFII.pdf
- [77] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. : il. ISBN 80-86369-07-2.

- [78] FRIEDECKÝ, D. a K. LEMR. Úvod do hmotnostní spektrometrie. *Klinická biochemie a metabolismus* [online]. 2012, **20**(3), 152–157 [cit. 2017-11-28]. Dostupné z: <http://www.cskb.cz/res/file/KBM-pdf/2012/2012-3/KBM12-3-Friedecky-152.pdf>
- [79] Ingeo™ Biopolymer 4060D Technical Data Sheet. In: *NatureWorks* [online]. NatureWorks, ©2017 [cit. 2017-09-16]. Dostupné z: http://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_4060D_films_pdf.pdf
- [80] Citroflex®. In: *Vertellus®* [online]. Vertellus Holdings, ©2017 [cit. 2017-09-16]. Dostupné z: <http://www.vertellus.com/Documents/ProductLit/Citroflex%20Product%20Brochure%20English.pdf>
- [81] CITROFOL® AH II. In: *Jungbunzlauer* [online]. Basel: Jungbunzlauer Suisse, ©2017 [cit. 2017-09-16]. Dostupné z: http://www.jungbunzlauer.com/fileadmin/content/_PDF/CITROFOL_AHII_2008FL.pdf
- [82] Poly(ethylene glycol) bis(2-ethylhexanoate). *Sigma-Aldrich* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC., ©2017 [cit. 2017-09-16]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/450596?lang=en&ion=CZ>
- [83] Termická analýza – termogravimetrie (TGA). *Chempoint* [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, ©2017 [cit. 2017-09-20]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [84] Tahová zkouška. In: *Střední škola strojírenská a elektrotechnická Brno* [online]. 2016 [cit. 2016-02-29]. Dostupné z: http://www.sssebrno.cz/files/ovmt/tahova_zkouska.pdf
- [85] Pevnost a lom látek. In: *Univerzita Karlova v Praze* [online]. ©2013 [cit. 2016-02-29]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/2_6
- [86] Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání. BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. 2015 [cit. 2016-02-29]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A-2	acetyltriethylcitrát
A-2EH	acetyltris(2-ethylhexyl)citrát
A-4	acetyltributylcitrát
A-6	acetyltriethylcitrát
AGM	acetylglycerolmonolaurát
C-2	triethylcitrát
C-2EH	tris(2-ethylhexyl)citrát
C-4	tributylcitrát
ČK	číslo kyselosti
B-6	butyryltriethylcitrát
DA	kyselina dodekanová
DBS	dibutylsebakát
DOA	dioktyladipát
DOP	dioktylfthalát
DOS	dioktylsebakát
EFAE	epoxidovaný ester mastné kyseliny
ELO	epoxidovaný lněný olej
EPFA	ester částečně mastné kyseliny
ESO	epoxidovaný sójový olej
GLU	glukosomonoester
GLY	glycerol
GPC	gelová permeační chromatografie
GTD	glyceryltridodekanát
hm. %	hmotnostní procento
LA	kyselina mléčná
LDPE	nízkohustotní polyethylen
<i>M</i>	molekulová hmotnost
MAF	pohyblivá amorfní fáze poly(3-hydroxybutyrátu)
MLO	maleinovaný lněný olej
M_n	číselně střední molekulová hmotnost
MS	hmotnostní spektrometrie
M_w	hmotnostně střední molekulová hmotnost
m/z	podíl hmotnosti iontu ku jeho náboji
OLA	oligomerní kyselina mléčná
PA	polyadipát
PBD	poly(1,3-butandiol)
PDLA	poly(D-laktid)
PDLLA	poly(D, L-laktid)
PEG	poly(ethylenglykol)
PEG2EH	poly(ethylenglykol)bis(2-ethylhexanoát)
PEG-M	poly(ethylenglykol)monolaurát
PENTA	pentaerythritol

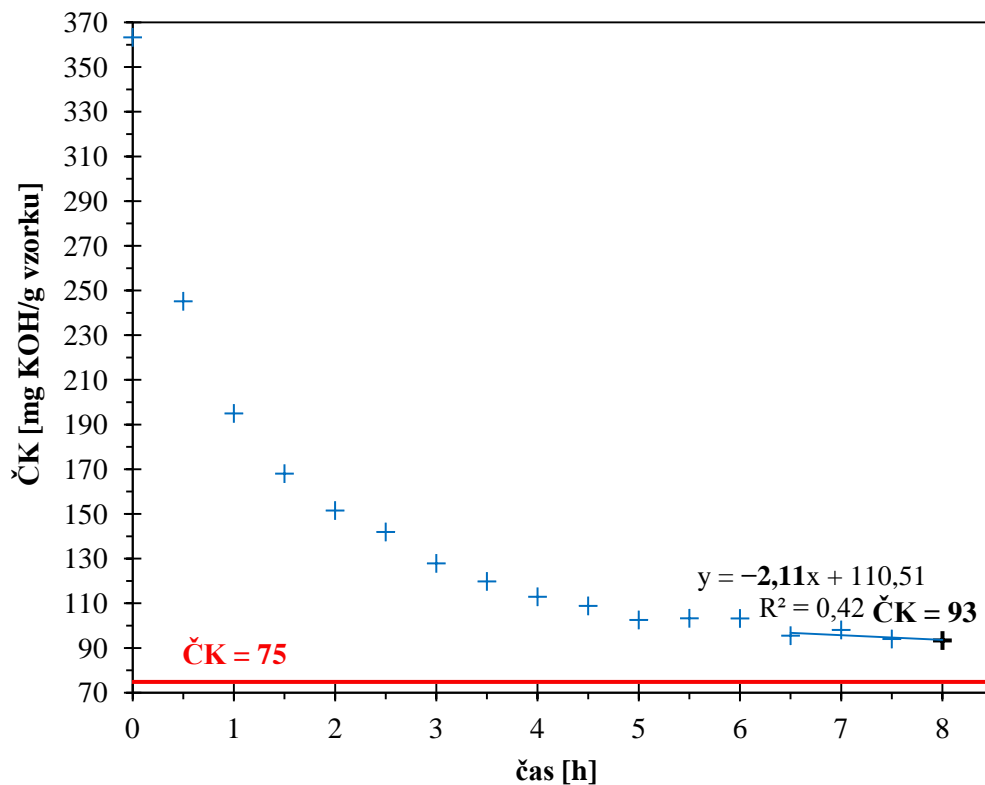
PET	poly(ethylenetereftalát)
PHA	poly(hydroxyalkanoát)
PHB	poly(3-hydroxybutyrát)
PLA	kyselina polyléčná
PLLA	poly(L-laktid)
PP	polypropylen
PPG	poly(propylenglykol)
PS	polystyren
PVC	poly(vinylchlorid)
RAF	nepohyblivá amorfní fáze poly(3-hydroxybutyrátu)
scl-PHA	poly(hydroxyalkanoát) s krátkým řetězcem
TAG	triacetyl glycerol
TBG	tributyryl glycerol
TEGB2EH	tri(ethylenglykol)bis(2-ethylhexanoát)
T_g	teplota skelného přechodu
TGA	termogravimetrická analýza
T_m	teplota tání

8 SEZNAM PŘÍLOH

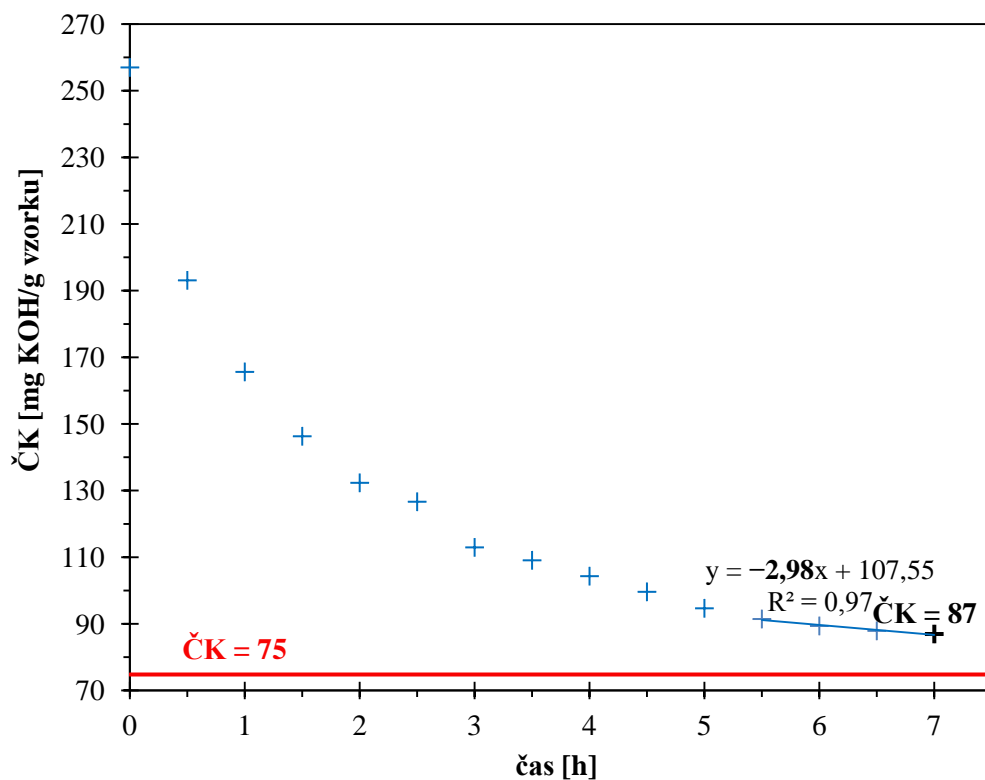
Příloha 1	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla POLYESTER 1
Příloha 2	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla POLYESTER 2
Příloha 3	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla POLYESTER 3
Příloha 4	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla POLYESTER 4
Příloha 5	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla POLYESTER 5
Příloha 6	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla POLYESTER 6
Příloha 7	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla ESTER 7
Příloha 8	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla POLYESTER 8
Příloha 9	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla ESTER 1
Příloha 10	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla ESTER 2
Příloha 11	Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovačla ESTER 3

9 PŘÍLOHY

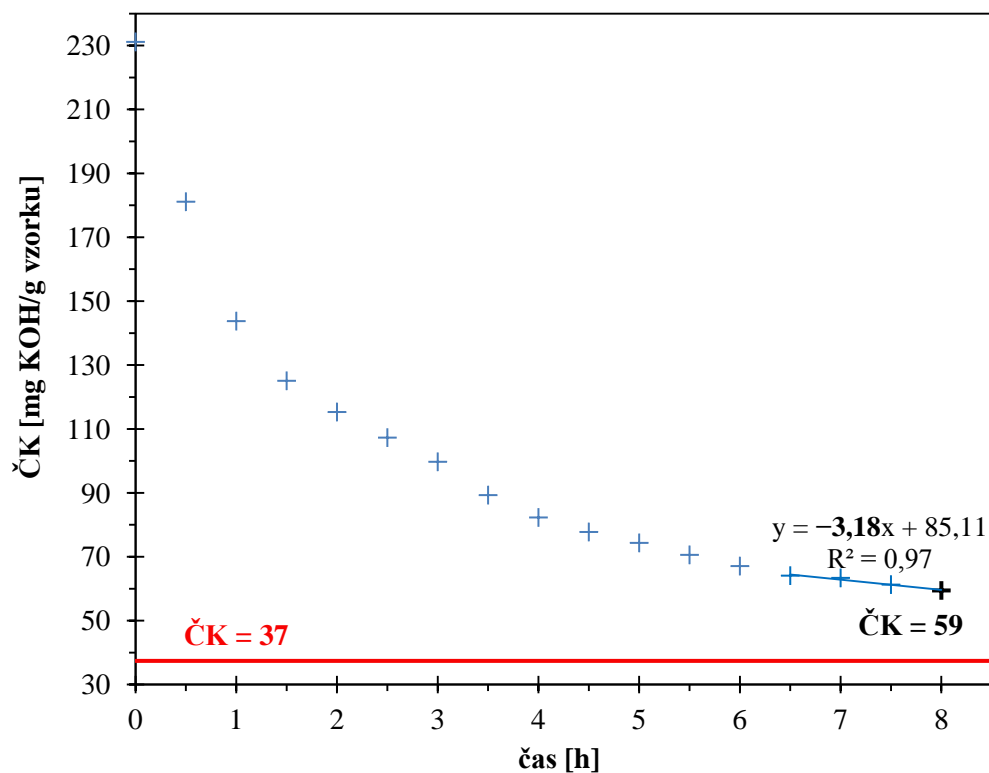
Příloha 1: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla POLYESTER 1



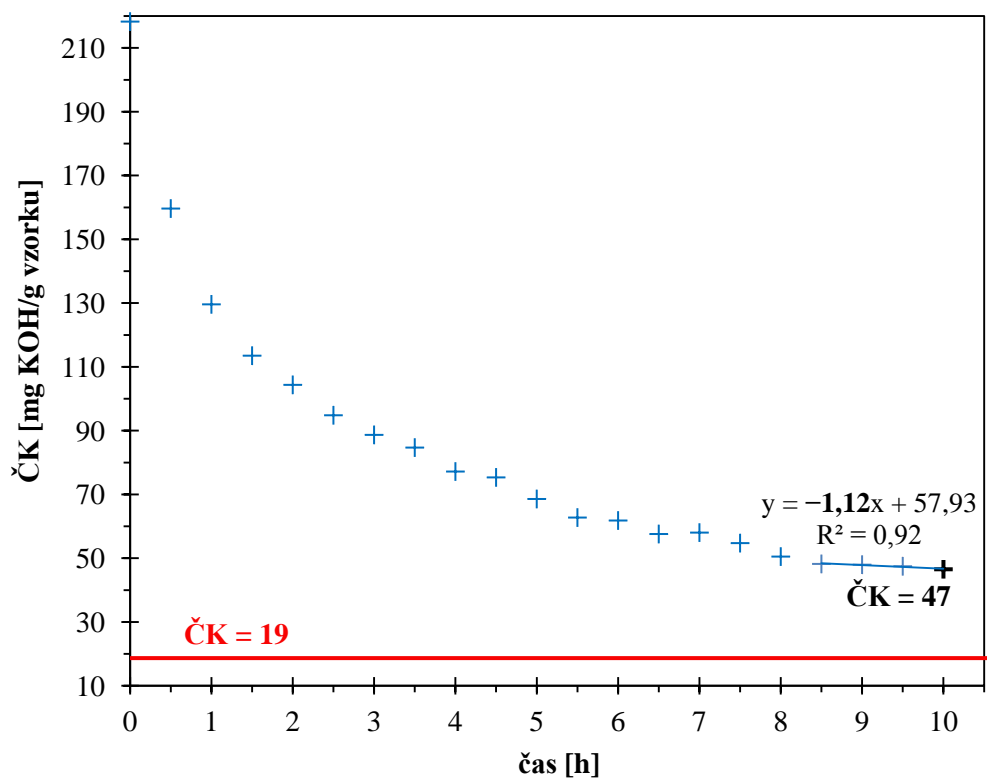
Příloha 2: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla POLYESTER 2



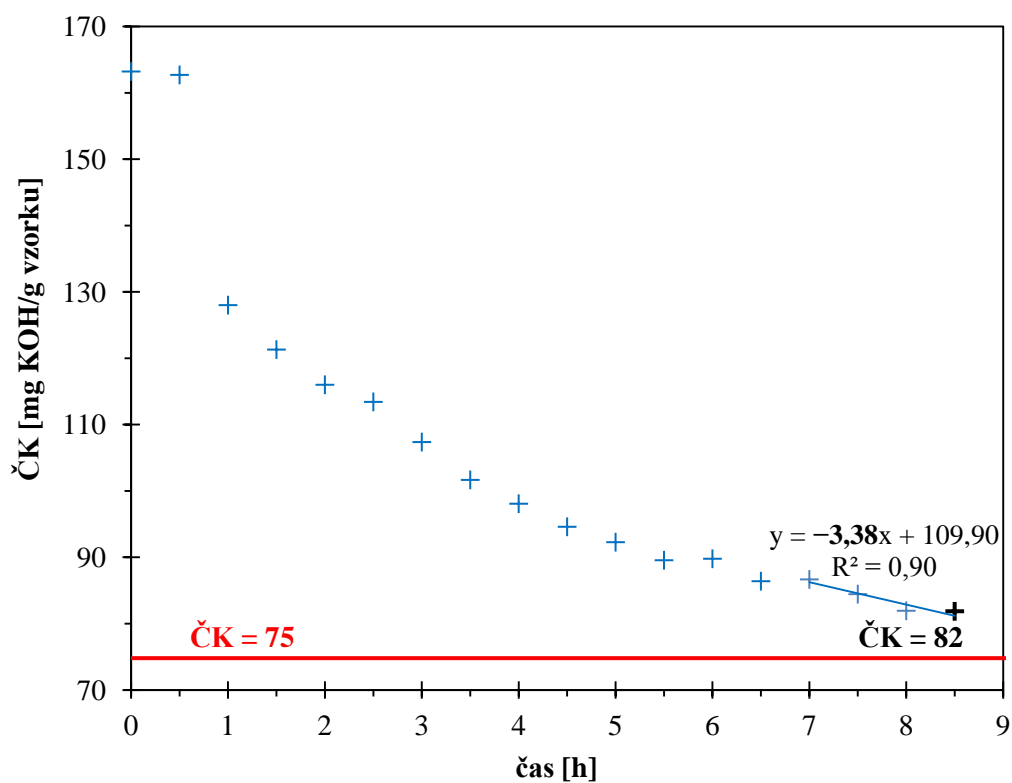
Příloha 3: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla POLYESTER 3



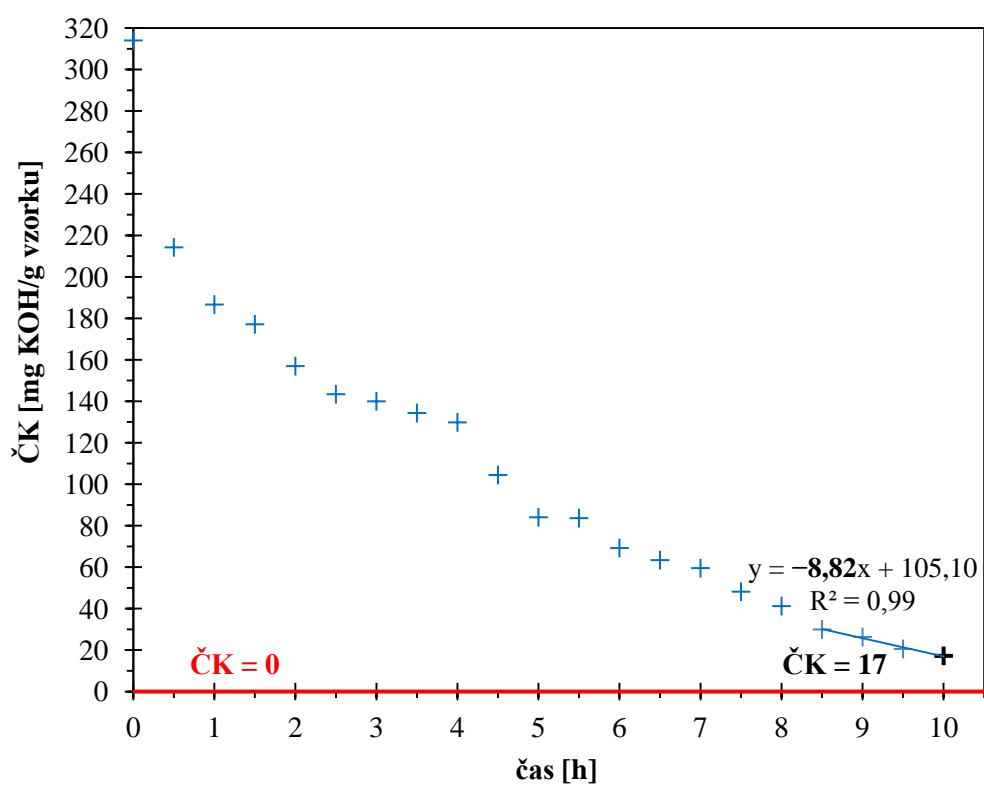
Příloha 4: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla POLYESTER 4



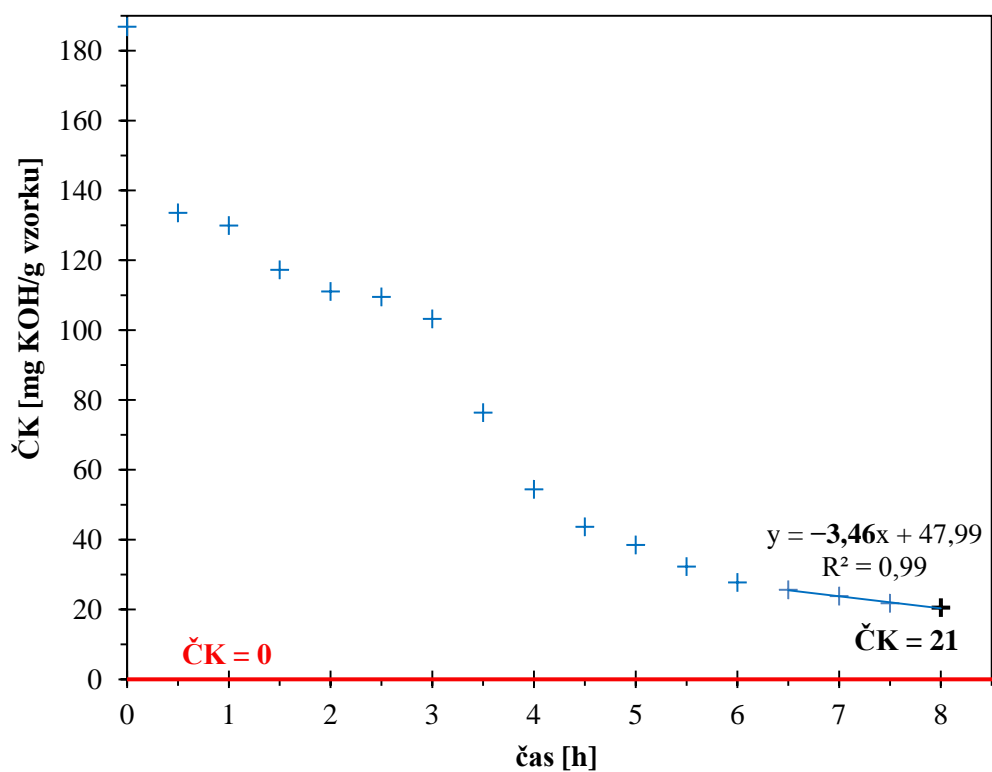
Příloha 5: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla POLYESTER 5



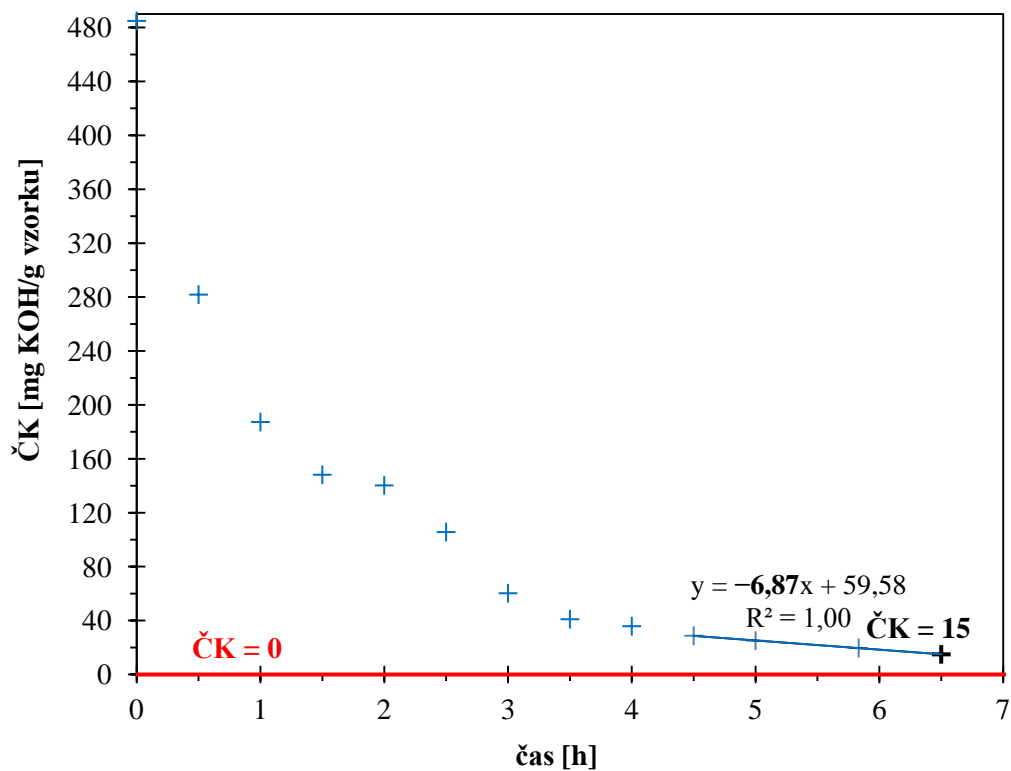
Příloha 6: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla POLYESTER 6



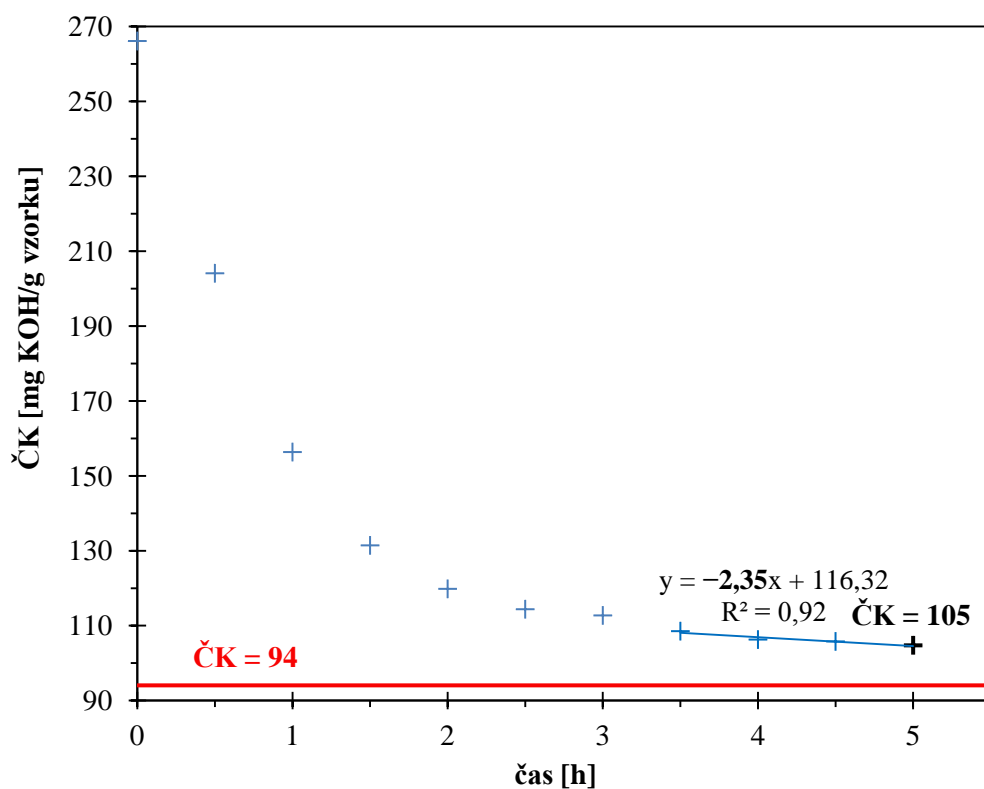
Příloha 7: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla ESTER 7



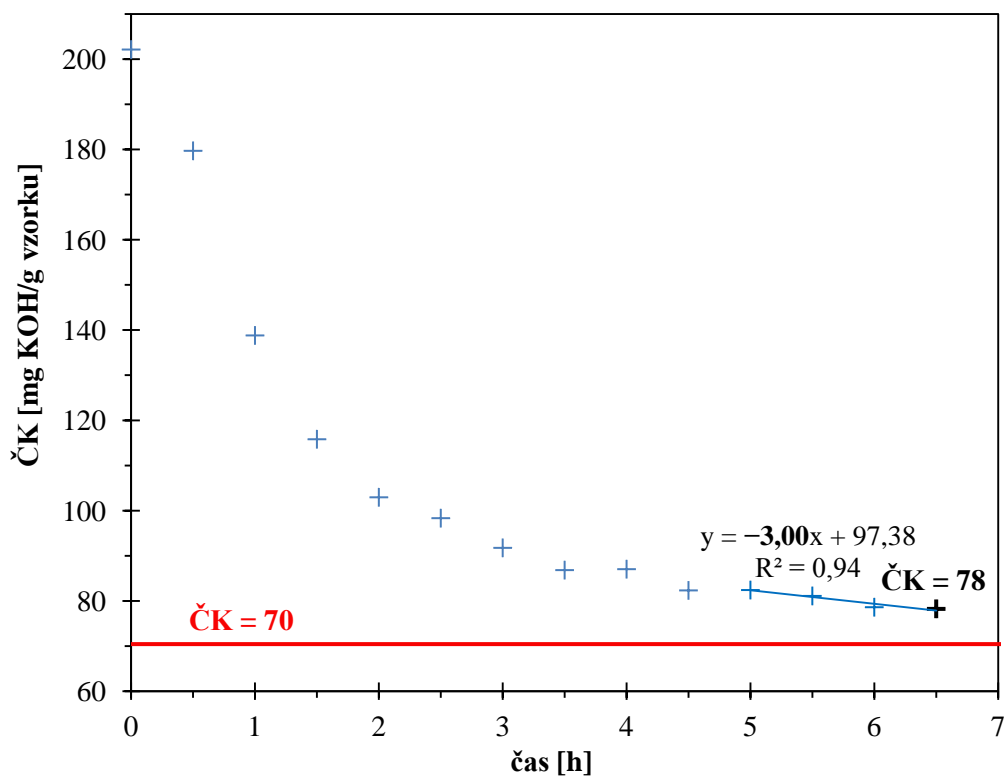
Příloha 8: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla POLYESTER 8



Příloha 9: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla ESTER 1



Příloha 10: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla ESTER 2



Příloha 11: Závislost čísla kyselosti na čase syntézy změkčovadla ESTER 3

