

# Vliv biodegradace na krystalizaci polymerů

Bc. Michaela Ochmanová

---

Bakalářská práce  
2016

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Michaela Ochmanová  
Osobní číslo: T140023  
Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: Chemie a technologie materiálů  
Forma studia: kombinovaná

Téma práce: Vliv biodegradace na krystalizaci polymerů.

Zásady pro vypracování:

- 1) Zpracujte literární rešerši na zadané téma.
- 2) Popište působení biologických činitelů.
- 3) Srovnávejte se na izotermní a neizotermní krystalizaci.
- 4) Popište, jak se mění parametry krystalizace vlivem biodegradace.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- [1] Sabino MA, Albuerno J, Muller AJ, Brisson J, Prud'homme RE. Influence of in vitro hydrolytic degradation on the morphology and crystallization behavior of poly(p-dioxanone). *Biomacromolecules*. 2004;5(2):358-370.
- [2] Jenkins MJ, Harrison KL. The effect of molecular weight on the crystallization kinetics of polycaprolactone. *Polym Advan Technol*. 2006;17(6):474-478.
- [3] Diaz-Celorio E, Franco L, Rodriguez-Galan A, Puiggali J. Influence of degradation on the crystallization behaviour of a biodegradable segmented copolymer constituted by glycolide and trimethylene carbonate units. *Polym Degrad Stabli*. 2010;95(12):2376-2387.
- [4] Papageorgiou GZ, Beslikas T, Gigis J, Christoforides J, Bikiaris DN. Crystallization and Enzymatic Hydrolysis of PLA Grade for Orthopedics. *Adv Polym Tech*. 2010;29(4):280-299.

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.  
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: 15. ledna 2016

Termín odevzdání bakalářské práce: 20. května 2016

Ve Zlíně dne 1. března 2016



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



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

DEJMANOVÁ MICHAELA

Obor:

CHT M

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně d. 25. 5. 2016

Dejmanová

<sup>11</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zvyšování/rozšiřování prací

(1) Vysoká škola zveřejňuje své výzkumné, odborné, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně použitých opovrů a výsledků vědeckých pracovních dotazů a tvůrčích prací, které upravuje způsob zveřejnění stanovi vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Důležité, odborné, bakalářské a rigorózní práce odvolání uchazečem k obhajobě musí být dle nejmeně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny v náležitě veřejném a místě volně přístupném všem škole nebo není-li tak učiněno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Někdo, je odvoláním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>12</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 23 odst. 3.

(3) Do práva autorského také vstupuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, vždy-li cíká za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dle vytvořená školem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školei dle).

<sup>13</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Ústava dle.

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 25 odst. 3). Odpadá-li autor takového díla sdílet svému bez vlastního stávkou, mohou se tyto osoby domáhat odškodnění občanského práva, jehož účel je soudu. Ustanovení § 25 odst. 3 zálohově nedobře.

(2) Není-li sjednáno jinak, máte autor školního díla své dílo užití či poskytnout právo licenční, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školské či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výsledku jin dohledného v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licenční podle odstavce 2 převážně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíží k výši výsledku dohledného školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce je zaměřena na zjištění souvislosti mezi biodegradací a krystalizací polymerních látek. Formou literární rešerše zjišťuje, jaké jsou nejčastější faktory účastníci se biologického rozkladu a jaký mají vliv. Z odborné literatury bylo zjištěno, že biologickému rozkladu nepodléhají pouze látky přírodního původu, ale i látky minerálního původu získané z ropy a to jak alifatické, tak i aromatické.

V práci jsou popsány vlivy na oba druhy materiálů, jak přírodní, tak minerální.

Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo u roubovaných kopolymerů, u kterých je možné ovlivnit míru biodegradace.

Klíčová slova:

Biodegradace, bioremediace, amorfni, krystaly, krystalizace, izotermni, neizotermni, Avramiho rovnice, kopolymery

## **ABSTRACT**

This Bachelor thesis is focused on finding connections between biodegradation and crystallization of the polymeric materials. A literary review determines what are the most common factors involved in biodegradation process and what impact they have. From the literature was found that the subjects of biological degradation are not only natural origin but also mineral origin get from petroleum, both aliphatic and aromatic.

In this thesis are described influences on both types of materials, natural and mineral.

Very good results were achieved with graft polymers in which it is possible to affect the degree of biodegradation.

Keywords:

Biodegradation, bioremediation, amorphous, crystals, crystallization, isothermal, non-isothermal, Avrami equation, copolymers

## Poděkování

Chtěla bych tímto poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce, panu prof. Ing. Petru Svobodovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a informace, které mi byly poskytnuty.

Dále bych chtěla poděkovat své rodině za podporu a trpělivost během studia.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

# OBSAH

ÚVOD.....	8
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>9</b>
<b>1 DEFINICE POJMU BIODEGRADACE .....</b>	<b>10</b>
1.1    DEFINOVÁNÍ POJMU.....	10
1.2    BIOLOGICKÁ DEGRADACE.....	10
1.3    PODMÍNKY BIODEGRADACE.....	12
1.4    BIOREMEDIACE.....	15
1.5    POLYESTERY .....	17
<b>2 KRYSTALIZACE .....</b>	<b>19</b>
2.1    IZOTERMNÍ A NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE.....	22
2.2    NUKLEACE .....	24
2.3    RŮST KRYSTALŮ.....	25
2.4    KRYSTALOGRAFIE .....	27
2.4.1    Metody stanovení krystalické struktury .....	27
2.5    KRYSTALOGRAFICKÉ STRUKTURY .....	29
<b>3 ZMĚNY PARAMETRŮ KRYSTALIZACE VLIVEM BIODEGRADACE PŘÍRODNÍHO POLYESTERU PHB .....</b>	<b>30</b>
3.1    KRYSTALIZAČNÍ CHOVÁNÍ:.....	30
3.2    TESTY BIODEGRADACE.....	31
3.3    SROVNÁNÍ PŮSOBENÍ BIODEGRADAČNÍCH VLIVŮ NA POVRCH A STRUKTURU MATERIÁLU .....	34
<b>4 ZMĚNY PARAMETRŮ KRYSTALIZACE VLIVEM BIODEGRADACE MINERÁLNÍHO POLYESTERU PBS.....</b>	<b>35</b>
4.1    POPIS EXPERIMENTU .....	36
4.1.1    Kinetika izotermní krystalizace.....	37
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>39</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>40</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>45</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>46</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>47</b>



## ÚVOD

Trendem poslední doby je vytvářet materiály, které nebudou zatěžovat životní prostředí ještě dlouhé roky po jejich použitelnosti. Již dávno nejsou jedinými konstrukčními a stavebními materiály kovy a dřevo. Zejména v posledních desetiletích zažily výrobky z polymerních materiálů velký rozmach, proto je dnes doba označována za dobu plastovou. Jde zejména o obalové materiály, které se následně ve formě odpadu ročně na planetě kupí tisíce tun.

Jednou z možností jak snížit ekologickou zátěž ze stovek až tisíců let, je vytvářet materiály, které budou biologicky rozložitelné. Mnoho takových materiálů již existují a další se testují a vyvíjejí v laboratořích.

Tato práce se zaměřila na několik z nich připravených různými způsoby krystalizace. Část práce je proto věnována vysvětlení pojmu krystalizace a to jak izotermní, tak i neizotermní, metodám používaným pro zjištění krystalické struktury a vlivy na biologickou rozložitelnost vybraných materiálů.

## I. TEORETICKÁ ČÁST

## 1 DEFINICE POJMU BIODEGRADACE

### 1.1 Definování pojmu

V literatuře se napříč různými definicemi ohledně obecně používaných pojmů jako jsou degradace, biodegradace, kompostovatelnost a biopolymer, nenachází jednoznačná definice, některé jsou mnohoznačné, u jiných se jejich význam navzájem překrývá. [1]

Degradace je v souvislosti s polymery či konkrétně plasty je široký pojem používaný pro, množství rozkladných procesů, zahrnující fyzický rozklad, chemickou degradaci a biodegradaci způsobenou biologickými mechanismy. Výsledkem této definice je, že polymer může být degradovatelný, ale ne biodegradovatelný. [1]

Biodegradace je termín zaměřený na funkcionalitu polymeru, biodegradabilitu a je používán na polymery, které degradují pod vlivem působení mikroorganismů během určitého období v určitém prostředí. Termín biodegradace sám o sobě nemá jasný význam a může působit nejasnosti. [1]

### 1.2 Biologická degradace

Biologická degradace je ve své podstatě chemickým rozkladem, avšak není řazena do kategorie chemické degradace, od doby co byl nalezen původce rozkladných chemikálií. Těmi jsou mikroorganismy, jako houby a bakterie. Tyto organismy působí katalyticky při rozkladných procesech. [2]

Bakterie a houby, včetně plísní, jsou široce rozšířené po celém světě v půdě, vodě i vzduchu. Ve vzduchu se houby vyskytují hlavně ve formě sporů neboli zárodečných buněk sloužících k nepohlavnímu rozmnožování. [2]

Mikroorganismy potřebují pro svou výživu a rozmnožování nejvíce prvky jako - uhlík, vodík, kyslík a dusík. S těmito prvky se můžeme setkat pod označením biogenní, protože jsou nezbytné pro stavbu a funkci živých organismů. Konkrétně tyto 4 prvky patří do skupiny makrobiogenních prvků, protože se v organismech vyskytují ve velkých množstvích. [25]

Čistě syntetické polymery jsou obvykle rezistentní vůči mikrobiálním útokům kvůli některým faktorům, jako jsou tvrdost, omezená absorpce vody a typ chemické struktury. Nicméně, komerčně využívané polymerní systémy jako umělé hmoty, vlákna, elastomery a lepidla jsou obvykle vyrobeny s přísadami plnidel, změkčovadel, barviv, antioxidantů a maziv, které mají vylepšit vlastnosti výsledných produktů, avšak náchylnost k biologické degradaci je většinou způsobena právě díky jedné nebo více z těchto aditivních složek, zpravidla nepolymerního základu. [2]

Mezi těmito složkami jsou nejvíce náchylné k biodegradaci právě změkčovadla, zvláště ty, které obsahují zbytky mastných kyselin, jako jsou estery glyceroly, oleáty, ftaláty, stearáty a další. Avšak deriváty kyseliny abietové, které se ve změkčovadlech mohou nacházet, se zdají být proti působení mikroorganismů odolnější. [2]

V posledních letech biodegradabilní polymery přitahují značný zájem, zejména jako zelené materiály a biomateriály v medicínském a farmaceutickém průmyslu a v aplikacích biomedicínského inženýrství, včetně transportu léčiv, umělých implantátů a funkčních materiálů v tkáňovém inženýrství. Mezi syntetickými polymery zabírají značnou pozornost alifatické polyestery, protože kombinují znaky biodegradability, biokompatibility a fyzikální a chemické vlastnosti srovnatelné s mnoha tradičními nebiodegradovatelnými polymery jako jsou nízkohustotní polyethylen (LDPE) a polypropylen (PP). Konečné biodegradovatelné produkty vytvořené z těchto polymerů nalézají širokou škálu využití, zejména jako obalový materiál ve formě fólií, syntetické povlaky a potahy, láhve a vstříkované výrobky. [3]

Dle Hageny mohou být příčiny biologického rozkladu různé, nejčastěji jsou polymerní materiály napadány mikroorganismy, a v malém procentu i makroorganismy. Zatímco mikroorganismům slouží v mnoha případech objekt z polymerní látky jako zdroj potravy, u vyšších živočichů jde spíše o likvidaci překážky stojící mezi nimi a potenciální potravou. V našich zeměpisných podmínkách jde nejčastěji o hlodavce. Makroorganismy zpravidla nepožívají umělé hmoty za účelem nasycení. [4]

Polymery však nejsou poškozovány organismy jen mechanicky, ale také chemicky, zejména se na rozkladných pochodech podílejí enzymy, které mikroorganismy při svých životních procesech vylučují. [4]

Pro napadení materiálů mikroorganismy však musí být splněny určité podmínky a to zejména prostředí umožňující přežití organismu.[4]

### 1.3 Podmínky biodegradace

Pouhá přítomnost organismů v prostředí bezprostředně blízkém degradovatelnému materiálu však ještě nezaručí biodegradaci. Tyto organismy potřebují ještě vhodné podmínky pro přežívání. Experimentálně proto byly zjištěny vnější faktory, které ovlivňují rozklad materiálu. [5]

#### Teplota:

Významný faktor ovlivňující rozklad látek je teplota. Za normálních okolností je teplota prostředí, jakožto jediného faktoru, nedostačující na to, aby byla výrazněji narušena struktura materiálů, proto se musí přidat ještě další vlivy. Při vyšší teplotě se však rychleji rozkládají organické sloučeniny v půdě. Tyto sloučeniny při nárůstu teploty o 10°C zvýší svou rychlost rozpadu až na dvojnásobek. Jestliže se však teplota sníží pod přijatelnou hladinu, činnost organismů se zpomaluje, dochází k útlumu a rychlost rozkladu polymerních látek se naopak sníží. Vhodná teplota umožňuje život mikroorganismů. Při biodegradaci ropných látek se může použít i nízkých teplot (5 °C a výše). Ideální teplota pro biodegradaci se pohybuje od 18 - 35 °C. [5]

#### Vlhkost půdy

Faktorem ovlivňujícím růst a aktivitu mikroorganismů je vlhkost. K nejefektivnějšímu biologickému rozkladu dochází při vlhkosti půdy od 50% do 70%. V tomto rozmezí dochází k optimální biodegradaci organických látek. Přítomnost vody též zapříčiňuje rozklad znečišťujících látek, ale také živin, které jsou organismy schopny lépe zpracovat. [5]

### Množství kyslíku

Při biodegradaci za přítomnosti kyslíku neboli aerobní biodegradaci, je potřeba zajistit, aby podíly kyslíku a organických látek byly přibližně 3:1. Za těchto podmínek je možné dosáhnout úplné mineralizace, což je proces, kdy se mrtvá organická hmota přeměňuje na anorganickou, za vzniku oxidu uhličitého. [5]

Kyslík je dodáván ve formě ozónu, peroxidu vodíku, vzduchu, čistého atomárního kyslíku nebo rozpuštěný ve vodě. [5]

### Výskyt živin

Pro přežití mikroorganismů je vyžadována přítomnost živin v jejich prostředí, potřebných pro jejich život a další růst a tím pádem zvýšení jejich degradační schopnosti organických látek. Některé mikro a makroživiny se přidávají do půdy uměle, zejména jde o dusíkatá, fosforečná a draselná hnojiva. [5]

### pH prostředí

Velké množství mikrobů žijících na planetě je schopno pobývat v prostředí s velmi rozmanitým pH avšak existuje i množství organismů, které dokáží přežívat jen v úzkém rozptylu pH. Pro většinu degradačních organismů je však optimální hodnota pH 6,5 – 8,5. [5]

I samotná hodnota pH prostředí je silný degradační faktor.

### Rozpustnost odpadních látek

Jednou ze základních podmínek pro biologickou degradaci je přístup k odbourávané látce. Přístup je snazší v případě, kdy látka je rozpustná ve vodě, tento poměr je přímo úměrný – tedy s rostoucí schopností rozpouštět se ve vodním prostředí roste dostupnost pro organismy a díky tomu i jejich vyšší míra degradace. Mnohé mikroorganismy jsou schopny vytvářet emulgační činidla, která jsou schopna zvyšovat: „... povrchovou plochu substrátu, popřípadě mohou modifikovat své buněčné povrchy tak, aby znásobily svou afinitu k hydrofilním uhlovodíkům pro zlepšení jejich absorpce. Taktéž povrchové aktivní látky mohou zvýšit rozpustnost sloučeniny a tím i biologickou degradovatelnost.“ [5]

### Rozptyl odpadních látek

Díky působení vnějších vlivů okolní přírody často dochází k rozptylu znečišťujících látek do okolní půdy a podzemních vod, tento jev se nazývá difúze, což lze zjednodušeně popsat jako pronikání částic jedné látky, mezi částice látky jiné. [5]

Dnes již můžeme s jistotou říct, že zejména mikroorganismy jsou schopny přežít i ve velmi nehostinných podmínkách. Zpravidla probíhá biodegradace v prostředí, kde je přítomen vzdušný kyslík, ovšem existují i organismy, které jej pro svůj život nepotřebují. Degradace materiálů tak může probíhat za aerobních i anaerobních podmínek. K rozkladu materiálu může docházet jednak samovolným napadáním organismy, tak i cíleně, za pomoci člověka, kdy se do blízkosti daného materiálu nanesou kmeny mikroorganismů s přesně definovanými vlastnostmi a známým spektrem látek, které jsou schopny rozkládat. Kmeny mikroorganismů je možné používat i opakovaně, takže stačí kmeny, případně jejich směsi nakultivovat a před použitím aktivovat. [6]

Mezi mikroorganismy disponující biodegradačním potenciálem patří: aerobní a anaerobní bakterie, plísně a kvasinky.

### „Anaerobní bakterie

V anaerobních podmínkách jsou polutanty metabolickými pochody přeměněny na methan, oxid uhličitý a vodík. Anaerobních bakterií bylo dosud izolováno velmi málo. Většinou se jedná o mikroorganismy podílející se na biodegradacích vysoce chlorovaných sloučenin. Případné vznikající meziprodukty jsou méně toxické, toxické nebo dokonce více toxické, než původní kontaminant. Například rody: Desulfomonile, Clostridium, Desulfitobacterum.“ [6]

### „Aerobní bakterie

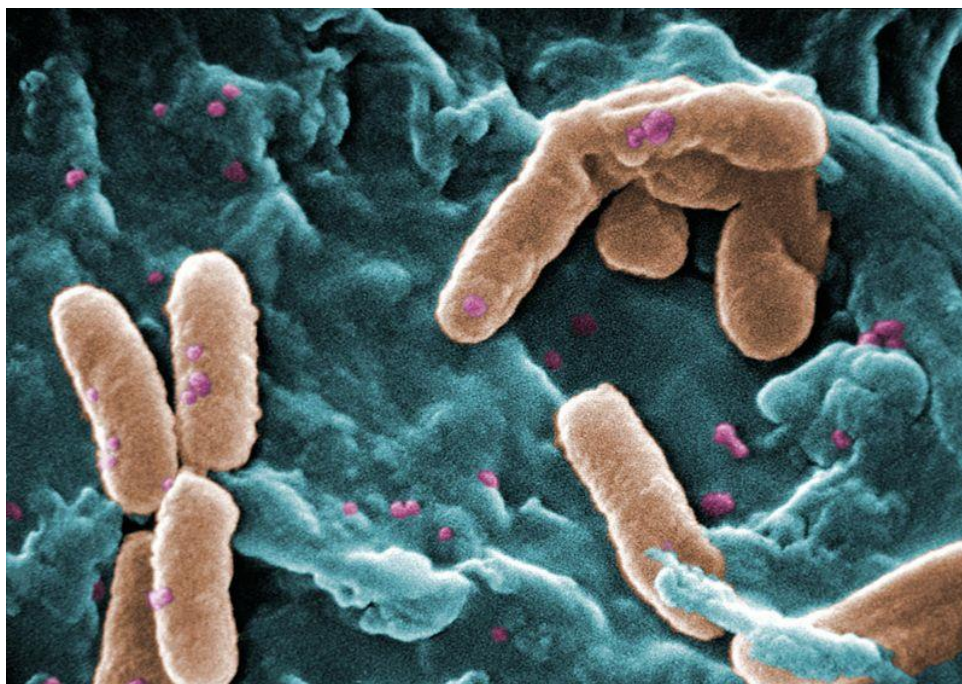
Činností bakterií za aerobních podmínek, vede k přeměně kontaminantů na oxid uhličitý, vodu a biomasu. Například rody: Pseudomonas, Acinetobacter, Corynebacterium, Rhodococcus, Alcaligenes, Achromobacter, Arthrobacter, Nocardia, Bacillus“. [6]

### „Plísně a kvasinky

se na kontaminovaných lokalitách vyskytují méně. Mezi jejich nejvýznamnější zástupce patří, například rody: *Candida*, *Rhodotorula*, *Sporobolomyces*, *Trichoderma*, *Penicillium*, *Aspergillus*.“ [6]

Plísně jsou živé organismy, známé jako houby, které jsou v současnosti v malé míře všude, uvnitř i venku. Plísně mají pížmový zápach a vyskytují se ve formě zelených, šedých, hnědých nebo černých teček shluků. [7]

Nejčastěji bývají polymerní materiály napadány plísněmi. Pro jejich existenci je optimální teplota mezi 25 – 35 °C. Pokud je teplota nižší, dochází ke zpomalování růstu, který se při určité teplotě zastaví, a některé části mikroorganismu začínají odumírat. [4]



Obrázek 1 Bakterie *Pseudomonas* využívaná při bioremediaci –  
pod skenovacím EM (<https://cs.wikipedia.org/wiki/Pseudomonas>)

## 1.4 Bioremediace

Dalším pojmem z oblasti biodegradace je bioremediace.

Bioremediace je významná ve spojitosti s redukcí odpadu. Spoléhá na biologické procesy vedoucí k rozložení rozmanitých látek znečišťujících prostředí. To je umožněno obrovskou metabolickou diversitou mikrobiálního světa. [8]



Často je uváděno, že bioremediace je přeměna toxických a rizikových látek na netoxické a nerizikové, za pomoci živých organismů, jejich metabolitů a zejména enzymů, které působí jako katalyzátory, nebo-li urychlovače biochemických reakcí, v podmínkách vhodných pro přežití těchto organismů. Zpravidla rozkládají odpadní látky organického původu. [9]

Biodegradační procesy jsou obecně všechny procesy rozkladu látek, které jsou vykonávány živými organismy, jako jsou bakterie, houby a plísňe, a další. Bioremediace je proces, kdy dochází k urychlení těchto přirozených procesů nebo dochází k přesně cílené degradaci mikroorganismy. Tato řízená biodegradace vede k ozdravení prostředí a snížení ekologické zátěže způsobené polutanty. [10]

Podle způsobu osídlení dělíme bioremediaci na fertilizaci a seeding.

Fertilizace spočívá v urychlení již započatých, avšak pomalých procesů biodegradace. Zakládá se na stimulaci růstu degradujících organismů, přidáním zdroje dusíku, fosforu a dalších faktorů ovlivňujících růst. [10]

Seeding je umělé vysazení degradačních činitelů, se kterými musí být zároveň do kontaminovaného prostředí dodány živiny a látky podporující růst organismů. Běžně se využívají pro tuto metodu organismy izolované z přirozeného prostředí, zatím se ještě běžně nevyužívají organismy vytvořené v laboratorním prostředí. [10]

Jiné dělení bioremediace:

- Fytoremediace – požití rostlin jako biodegradačních činitelů při odstraňování polutantů z prostředí
- In situ – též zvaná přímá bioremediace, je prováděna přímo na místě, kde došlo ke kontaminaci a probíhá pomocí:
  - Přirozených mikroorganismů
  - Uměle vysazených mikroorganismů

- Ex situ – nebo-li nepřímá bioremediace je založena na vytěžení kontaminovaného materiálu a jeho zpracování pomocí biodegradantů, využívaných v:
  - Kompostování
  - Řízené biologické ošetření
  - Zemědělské zpracování
  - Řízené biologické ošetření suspenze
- Biologické čištění vody [9]

## 1.5 Polyestery

Polyestery jsou obecně látky s funkční esterovou skupinou, přičemž první přírodní polyester byl objeven již v roce 1830 a poprvé byl synteticky vyroben v roce 1941, kdy se začal využívat již během 1. světové války jako impregnační látka. [27]

Polyestery obecně známé, pro své schopnosti být biologicky rozložitelné [11] :

### 1) Alifatické polyestery:

- a) Polymery přírodního původu: polyhydroxyalkanoáty (PHA), polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV) a polyhydroxyhexanoát (PHH)
- b) Polymery minerálního původu: polyethylensukcinát (PBS), polybutylensukcinát adipát (PBSA), polykaprolaktam (PCL)
- c) Polymery obojího původu: polylaktidová kyselina (PLA), polyglykolová kyselina (PGA)

### 2) Aromatické polyestery – odvozené z polyethylentereftalátu (PET), a polybutylentereftalátu (PBT):

- a) Polybutylensukcinát tereftalát (PBST)
- b) Polybutylenadipát tereftalát (PBAT)
- c) Polytetramethylenadipát tereftalát (PTMAT)

Z důvodu složitosti rozdělení jednotlivých materiálů uvádím přehlednou tabulku rozdělující polyestery podle typu, původu a výroby.

Tabulka 1 Biodegradovatelné polyestery (Kroisová,  
Biodegradovatelné polymery, 2009)

Skupina		Typ	Deriváty	Původ	Výroba
Polyestery	Alifatické	PHA	PHB	Přírodní	Přírodní
			PHV	Přírodní	Přírodní
			PHH	Přírodní	Přírodní
		PGA		Přírodní/ Minerální	Syntetický
		PLA		Přírodní/ Minerální	Syntetický
		PBS	PBSA	Minerální	Syntetický
	PCL		Minerální	Syntetický	
	Aromatické	PBT	PBAT	Minerální	Syntetický
			PBST	Minerální	Syntetický
			PTMAT	Minerální	syntetický

## 2 KRYSTALIZACE

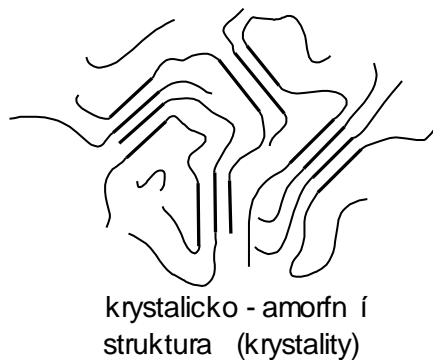
Z fyzikálně-chemického hlediska se krystalizací rozumí proces, který probíhá na rozhraní dvou fází, během něhož dochází k uspořádání jednotlivých částic látky do pravidelné struktury. [28]

U polymerních látek můžeme rozlišovat z morfologického hlediska dva stavy a to amorfní a krystalický. [21]

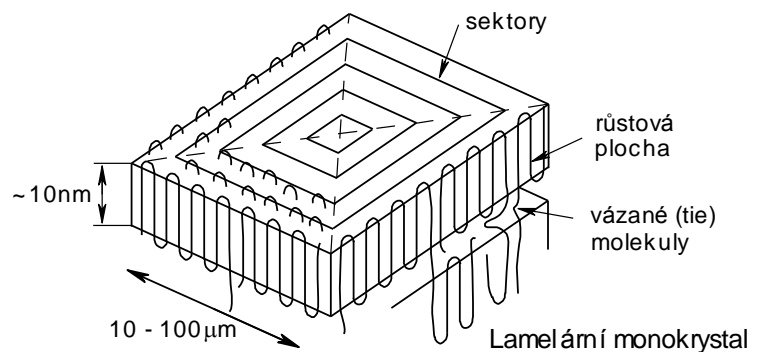
Amorfní stav se vyznačuje velmi neuspořádanou konformací řetězců, které vytvářejí z energetických důvodů tzv. statistická klubka. Působením vyšších teplot dochází ke vzniku tavenin, ve kterých působí mechanické napětí. Toto napětí může klubka rozmotávat a do určité míry řetězce napřimovat. [21]

Krystalický stav je naopak případ látek, které jsou schopny určitého vypřímění řetězců a jejich pravidelného ukládání v prostoru. [21]

Z principiálního hlediska však nelze připravit čistě krystalický polymer, kvůli velikosti a konformaci řetězců není možné je dokonale napřimit. Proto rozdělujeme polymerní látky na amorfní a semikrystalické. Krystalické polymery tedy můžeme chápat jako dvoufázový systém, ve kterém je krystalická fáze rozptýlena mezi fází amorfní. I u takzvaných krystalických polymerů můžeme tedy rozlišovat krystalickou i amorfní fázi. Amorfní fáze tvoří u monokrystalu zhruba 10-30% a je tvořena převážně ohyby řetězců, rozvětvením a nezařazenými konci. [21, 22]



Obrázek 2 Krystalicko -  
amorfní struktura

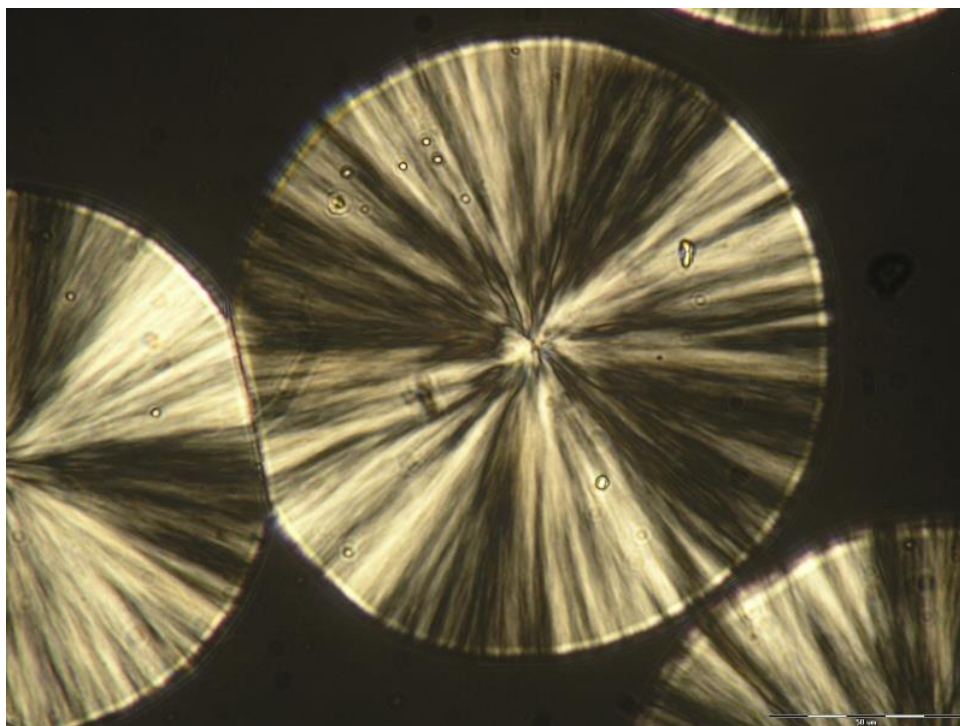


Obrázek 3 Lamelární monokrystal

Ke krystalizaci dochází při ochlazování taveniny. Větší krystaly vznikají při pomalejším ochlazování, naopak velmi rychlým podchlazením neboli superrychlým ochlazením taveniny, lze připravit čistě amorfnní polymer, i když za běžných podmínek krystalizuje. [21]

Z morfologického hlediska však nevznikají jen lamelární monokrystaly, ale tyto lamely se mohou větvit a shromažďovat, a vytvářet multilamelární útvary: [21, 22]

- Axiality – což jsou krystaly tvořené mnoha vrstvami
- Hedrity – jsou přechodovou formou mezi lamelárním krystalem a útvarem zvaným sférolit
- Sférolity – jsou kulové útvary vznikající vrstvením lamel směrem od nukleačního jádra. Tyto krystalické útvary mohou narůstat do velikostí od několika mikrometrů až po několik milimetrů, díky tomu je možné je pozorovat již běžným světelným mikroskopem. Jejich velikost může být ovlivněna přidávkou nukleačních činidel do taveniny nebo také jejím superrychlým ochlazením. Při pomalém ochlazování vznikají velké sférolity, které však mohou způsobovat křehkost polymeru, protože jejich povrch bývá ideální lomovou plochou. Naopak při rychlém podchlazení taveniny vznikají malé útvary. [21, 22]



Obrázek 4Sférolit o průměru 150 mikrometrů pod mikroskopem

(<http://www.chempoint.cz/balkova>)

Řetězce krystalických polymerů zaujímají uspořádané polohy. Tyto polohy nedovolují řetězcům jiné tepelné polohy než vibrace atomů. Nachází se tedy v podobné situaci jako podchlazené amorfny polymery nacházející se ve skelném stavu. Vzhledem k určitému malému podílu amorfny fáze, nacházející se i u krystalických polymerů je umožněn v závislosti na teplotě i tepelný pohyb části řetězců, tzv segmentů. Tyto pohyby segmentů vymezují horní a dolní hranici krystalizace. Tyto hranice jsou nazývány jako teplota skelného přechodu a teplota tání. Mezi těmito hranicemi se nachází teplota krystalizace. [21, 22]

#### Teplota skelného přechodu - $T_g$

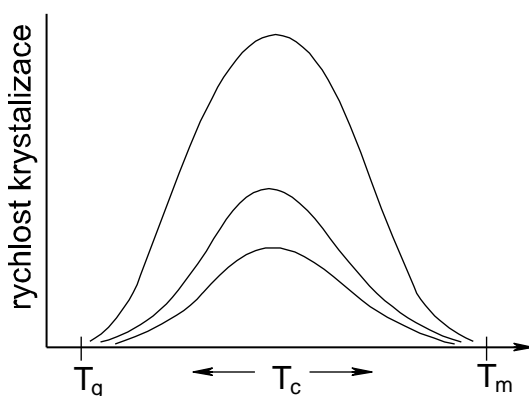
Při této teplotě ustává tepelný pohyb částí řetězců a látka se stává pevnou, takzvaně sklovitou. [21]

#### Teplota tání – $T_m$

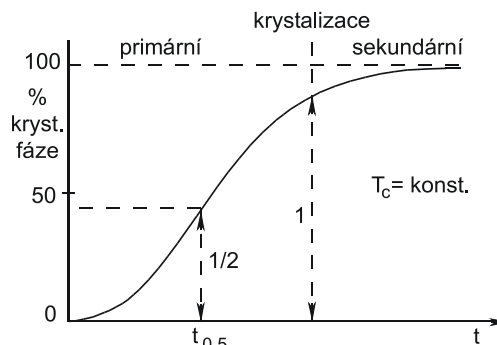
Nad touto teplotou se nachází látka v kapalné, amorfny fázi, dochází k tepelným pohybům segmentů a tyto pohyby jsou způsobeny neschopností řetězců setrvat ve stabilní poloze. Při této teplotě vymizí nejlépe vyvinuté krystaly. [21, 28]

### Teplota krystalizace – $T_c$

Při této teplotě dochází k přeměně taveniny na krystalickou látku. Z níže uvedených grafů můžeme vyčíst, že rychlost krystalizace je mezi těmito přechody proměnlivá a nejvyšší je přibližně v polovině vzniklé krystalické fáze. Naopak u hraničních bodů se téměř přibližuje k nule. V závislosti na čase (graf vpravo) je možno pozorovat prudký nárůst krystalické fáze, kterou nazýváme primární krystalizací – rychlá část a část pomalou, kdy jde o sekundární krystalizaci. Spojením těchto dvou částí dostáváme typický esovitý tvar krystalizační křivky v závislosti na čase. [21, 28]



Obrázek 5 Rychlost krystalizace v závislosti na teplotě



Obrázek 6 Krystalizační izoterma polymeru

## 2.1 Izotermní a neizotermní krystalizace

### Avramiho rovnice:

Avramiho rovnice popisuje, jak se pevné látky přeměňují z jedné fáze do jiné, za konstantní teploty. To může konkrétně popsat kinetiku krystalizace a může být aplikováno obecně na další změny v materiálu, jako jsou rychlost chemické reakce a může být smysluplně využito i v ekologických systémech. Rovnice je rovněž známa jako Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorova, nebo JMAK rovnice. Rovnice byla poprvé odvozena Kolmogorovem v roce 1937 a popularizována Melvinem a Avramim mezi léty 1939 až 1941. [13, 14]

Přeměna má při grafickém znázornění zpravidla esovitý tvar, charakteristická je S-křivka, kde růst je na počátku a konci transformace pozvolný, ale uprostřed prudký. [14]

Počáteční pomalý růst může být prisuzován času potřebnému pro potřebný počet nukleačních jader nové fáze spouštějících růst. Během střední fáze transformační periody je přeměna prudká, tak jak jádra rostou a pohlcují starou fázi, zatímco jádra pokračují ve formování matečné fáze. [13, 14]

Avramiho model popisuje kinetiku fázové přeměny za předpokladu prostorově náhodné nukleace.

Fázové přechody patří mezi nejzákladnější témata v nauce o materiálu. Krystalizace amorfních materiálů a dalších přeměn pevných látek, obvykle zahrnujících nukleaci a růst. Tyto přeměny jsou obecně popisovány Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avramiho modelem. Řešení Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avramiho modelu za izotermních podmínek může být zjištěno za předpokladu, že rychlost nukleace a růstu jsou nezávislé na čase, [14]

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^{m+1}}$$

$\alpha$ ... zlomek zkrystalizované fáze

$k$ ... celková rychlostní konstanta, která obecně závisí na teplotě

$t$ ... doba krystalizace

$m + 1$ ... Avramiho exponent nabývající hodnot, podle charakteru nukleace a růstu [14]

Avramiho rovnice byla zprvu napsána, aby vysvětlila izotermní krystalizační chování. Avšak byla rovněž využívána k popisu neizotermních krystalických procesů. [30]

$$\log [-\ln (1-X(t))] = \log k + n \log t$$

Kde  $X$  značí relativní krystalizaci jako funkci času krystalizace a  $k$  je rychlostní konstanta, která je nepřímo úměrná druhé mocnině rychlosti růstu a rychlosti nukleace,  $n$  je Avramiho exponent, který je závislý na rozměrnosti jader růstu a typu krystalů. V kontinuálním procesu nukleace, lze dimenzi krystalového růstu vypočítat přidáním 1 k hodnotě  $n$ . [30]



## 2.2 Nukleace

V první fázi krystalizačního procesu vznikají zárodky krystalů, tzv. nuklea, proto se proces nazývá nukleace.

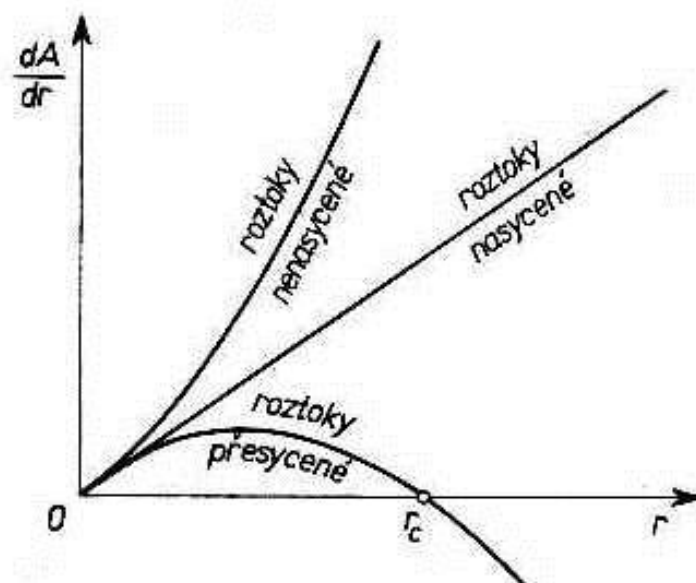
Dle encyklopedie Britannica je nukleace počáteční proces, který se vyskytuje při tvorbě krystalů z roztoku, kapaliny nebo páry, ve kterých malé množství iontů, atomů nebo molekul uspořádají do charakteristického modelu krystalické pevné látky a vytvoří objekt, na který se dále nabalují další částice, což zajišťuje růst krystalu. [31]

Nukleační procesy jsou klasifikovány jako heterogenní a homogenní. V prvním případě působí jako nukleační centrum částice cizí látky, například částice prachu na stěně nádoby, a tím spustí krystalizaci v roztoku. [31, 12]

K homogenní nukleaci dochází při změně volné entalpie. [32]

„Vytvoření zárodku tvaru koule s poloměrem  $r$  je spojené se změnou volné entalpie  $\Delta G$  spočívající v uvolnění volné energie  $\Delta G_V$  závislé na objemu a zvýšení povrchové energie vznikem nového povrchu (mezifázové rozhraní) závislé na měrné energii fázového rozhraní (povrchovou energii)  $\gamma$  :“ [32]

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_V| + 4\pi r^2 \gamma$$



Obrázek 7Vznik krystalu (mineralogie.sci.muni.cz)

Nukleace může probíhat spontánně anebo uměle. Ke spontánní nukleaci dochází v přesycených roztocích, kdy dojde k náhodnému setkání více částic a následně spontánně krystalizují. Tento proces je však zbrzdován snahou systému o vyrovnaní koncentrace v celém objemu látky. [12]

Nukleace se tedy dělí na:

- Primární (spontánní)
  - Homogenní
  - Heterogenní
- Sekundární (ovlivněná přítomností pevné fáze)
  - Cílená (očkováná)
  - Nechtěná ( míchadlo, stěny krystalizátoru a další) [33]

### 2.3 Růst krystalů

Růst krystalů probíhá tak, že se na nukleační jádro začínají postupně nabalovat jednotlivé lamely a tím může sférolit lineárně v čase růst. Její rychlost je určena: "...sekundární nukleací na rostoucím povrchu sférolitu a není spojena s difuzí na rozhraní krystal – tavenina (na rozdíl od krystalických roztoků). [21]

p. Stoklasa (2005) ve svých skriptech uvádí, že růst krystalických útvarů můžeme obecně dělit z geometrického hlediska na:

- Jednosměrný (fibrilární)
- Dvousměrný (plošný)
- Trojsměrný (sférolitický)

Tabulka 2 Faktory ovlivňující růst krystalů (www.xray.cz) [36]

1	pH a pufr	13	Tíha, proudění a sedimentace
2	Iontová síla ( $I_d$ ) a koncentrace ( $c_M$ ) a původ precipitačního činidla	14	Vibrace a zvuk
3	Teplota a teplotní změny	15	Objem krystalizačního roztoku
4	Koncentrace makromolekulárního roztoku ( $c_p$ )	16	Přítomnost amorfni nebo jiné látky
5	Čistota makromolekulárního roztoku	17	Tvar krystalizační nádoby
6	Aditiva, efekторы, ligandy	18	Proteolýza
7	Zdroje makromolekul – organismy	19	Kontaminace mikroby
8	Substráty, koenzymy, inhibitory	20	Tlak
9	Redukující nebo oxidující prostředí	21	Elektrické a magnetické pole
10	Kovy a jiné specifické ionty	22	Lidský faktor - manipulace a čistota práce
11	Rychlost rovnováhy a růstu	23	Viskozita matečného roztoku
12	Povrchové faktory nebo detergenty	24	Heterogenní nebo epitaxální nukleační činidla

## 2.4 Krystalografie

Krystalografie je věda, zkoumající krystaly. Ty mohou být nalezeny kdekoliv v přírodě nebo uměle vytvořeny, od solí, přes sněhové vločky po kovy a další materiály. Vědečtí pracovníci zkoumající krystalografii využívají vlastnosti a vnitřní struktury krystalů k definování uspořádání atomů a generování znalostí využívaných chemiky, fyziky, biologie a dalšími odborníky. Během minulého století, byla krystalografie hlavním odvětvím, které pomohlo k podrobnějšímu porozumění materiálům, chemii syntetických materiálů, pochopení základních principů biologických procesů, genetiky a přispěla k významnému pokroku ve vývoji léků na celou řadu nemocí. [15]

V některých případech tvoří materiály velké monokrystaly, kupříkladu grafit, jiné materiály zase obsahují velké množství náhodně uspořádaných krystalů, ty jsou označovány jako polykrystalické. Pevné látky, které nejsou krystalické se nazývají amorfní. Nemají dlouhé řetězce pravidelně se opakujících schémat atomů a molekul jako krystalické látky, příkladem mohou být sklo a většina plastů. V těchto materiálech je pravidelná struktura v okolí jakéhokoliv atomu, ale tyto struktury jsou do sebe navzájem zapleteny a není zde tedy žádný dlouhý pevně uspořádaný řetězec napříč materiálem. [16]

Studium krystalografie se zabývá rozměry a charakterem opakujících se modelových schémat. Těmi jsou vzdálenosti mezi jednotlivými atomy a typy atomů tvořících krystal. [16]

### 2.4.1 Metody stanovení krystalické struktury

Krystalografie využívá rentgenové záření, neutronové a elektronové difrakční techniky k identifikaci a charakterizaci pevných látek. Obvykle se informace zjišťují i z jiných analytických technik jako jsou rentgenová fluorescence, spektroskopie, mikroskopické snímání, počítačové modelování a vizualizace k sestavení detailních modelů atomového uspořádání v látce. To poskytuje cenné informace o chemickém složení materiálu, polymorfii, vadách nebo poruchách a elektronických vlastnostech. To také osvětluje to, jak pevné látky pracují za teploty, tlaku a dalších stresových podmínek. [15]

Dle knihy Fischer-Crippse (2015) mohou být základní krystalické struktury stanoveny i díky mikroskopu, ale běžné mikroskopy, které pracují na principu viditelného světla nemohou být použity kvůli vlnové délce. V řádech stovek nanometrů je vlnová délka viditelného světla příliš velká k rozlišení jednotlivých poloh atomů v krystalu. Z toho důvodu se obvykle využívají rentgenové paprsky, které mají kratší vlnovou délku. [16]

Rentgenová difrakční analýza je tedy jednou z nejvyužívanějších metod pro zjišťování krystalické struktury pevných látek. Principem této analýzy je, že vlnová délka rentgenového záření je přibližně stejná, jako jsou velikosti krystalové mřížky. Na krystalové mřížce může docházet k ohybům rentgenových paprsků. Protože se však krystaly opakují v pravidelných sekvencích, je difraktovaný paprsek po průniku krystalu relativně dobrým ukazatelem struktury krystalu. [17]

#### Parametry mřížky:

Krystalická struktura udává fyzikální vlastnosti materiálů.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

m...hmotnost elementární buňky

V...objem elementární buňky

Pro kubické struktury:

$$V = a^3$$

$$m = \frac{rM}{N_A}$$

$$\rho = \frac{rM}{N_A a^3}$$

r...počet vzorcových jednotek v elementární buňce

$N_A$ ...Avogadrova konstanta

## 2.5 Krystalografické struktury

Krystalové struktury, často označované jako Bravaisovy jsou určitou soustavou bodů, takzvaných elementárních buněk, které obecně obsahují více než atom. Bravais stanovil celkem 14 různých elementárních buněk, které poté roztrídil do 7 krystalografických struktur. Krystalické mřížky mohou být prosté, bazálně centrované, prostorově centrované anebo plošně centrované. [34]

Tabulka 3 Krystalografické struktury (Z. Janáček, P. Ponižil)

Č.	Soustava	Počet mřížek	Mřížky (značení)	Omezení elementární buňky
1	Triklinická	1	Prostá	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
2	Monoklinická	2	Prostá Bazálně centrovaná	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
3	Ortorombická	4	Prostá Bazálně centrovaná Prostorově centrovaná Plošně centrovaná	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4	Hexagonální	1	Prostá	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
5	Romboedrická (trigonální)	1	Prostá	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
6	Tetragonální	2	Prostá Prostorově centrovaná	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
7	Kubická	3	Prostá (SC) Prostorově centrovaná (BCC) Plošně centrovaná (FCC)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

### 3 ZMĚNY PARAMETRŮ KRYSTALIZACE VLIVEM BIODEGRADACE PŘÍRODNÍHO POLYESTERU PHB

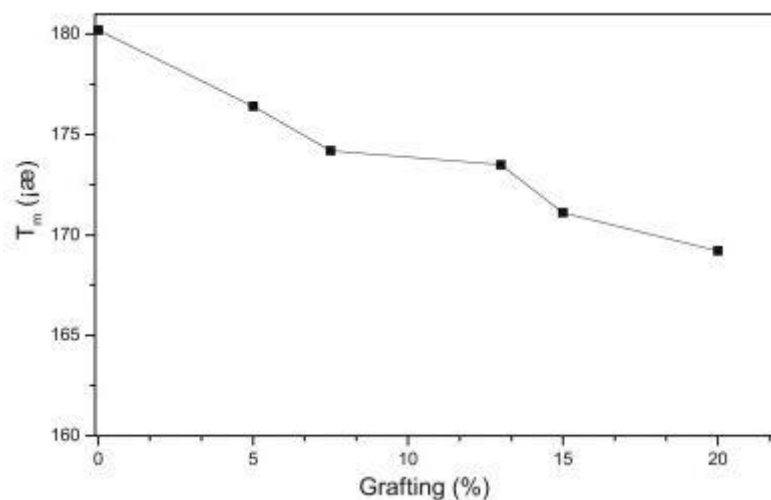
V experimentu zveřejněném v roce 2011 bylo zjišťováno krystalizační chování, tepelné vlastnosti a biodegradace roubovaného kopolymeru Poly(3-hydroxybutyrate)/ polyethylenglykol.

Poly(3-hydroxybutyrát) (PHB) a polyethylenglykol (PEG), roubované kopolymery byly úspěšně připraveny z polyhydroxybutyrátu a akrylátových skupin, iniciovaných 2,2-azobis(izobutyronitril). Způsob krystalizace, termická stabilita a environmentální biodegradace PHB/PEG roubovaného kopolymer byly zkoumány pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), termogravimetrické analýzy (TGA), širokospektrální, rentgenové difrakce (WAXD), skenovacím elektronovým mikroskopem a biodegradačním testem in vitro. [19]

#### 3.1 Krystalizační chování:

Ve výsledcích, všech roubovaných kopolymerů prokázala rentgenová difrakce vytvoření krystalové mřížky z polyhydroxybutyralu, ale nebyly nalezeny žádné krystalizační peaky u polyethylenglykolu, dokonce, i když procento roubování dosáhlo 20%. Tyto výsledky indikují, že molekuly polyethylenglykolu byly nesystematicky naroubovány na řetězec polyhydroxybutyralu. [19]

Termické vlastnosti změřené difrakční kompenzační kalorimetrií ukázaly, že teplota tání ( $T_m$ ) a teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) byly obě posunuty na nižší teplotu a to tím níže, čím více rostl poměr roubování polyethylenglykolem. Podle výsledků termogravimetrické analýzy, nebyla termická stabilita roubovaného kopolymeru odlišná od čistého polyhydroxybutyralu. [19]



Obrázek 8Vliv roubování polyethylenglykolem na bod tání kompozitu

Křivky difrakciogramu roubovaného kopolymery a čistého PHB jsou velmi podobné, což značí, že krystalická struktura PHB a kopolymery se v zásadě nezmění. Nicméně malá intenzita ostře klesne se zvýšením poměru roubov, které rovněž ukazuje pokles ve stupních krystalinity polyhydroxybutyralové fáze. PEG fáze nekrystalizuje, dokud není poměr roubov vyšší než 20%. Tento fenomén značí, že PEG je roubován na PHB řetězce náhodně, nesystematicky, což znamená, že krystalinita PHB segmentů je značně bržděná přítomností nepravidelně navázaných molekul PEG na řetězci PHB, ve srovnání s uspořádaným PHB. [19]

### 3.2 Testy biodegradace

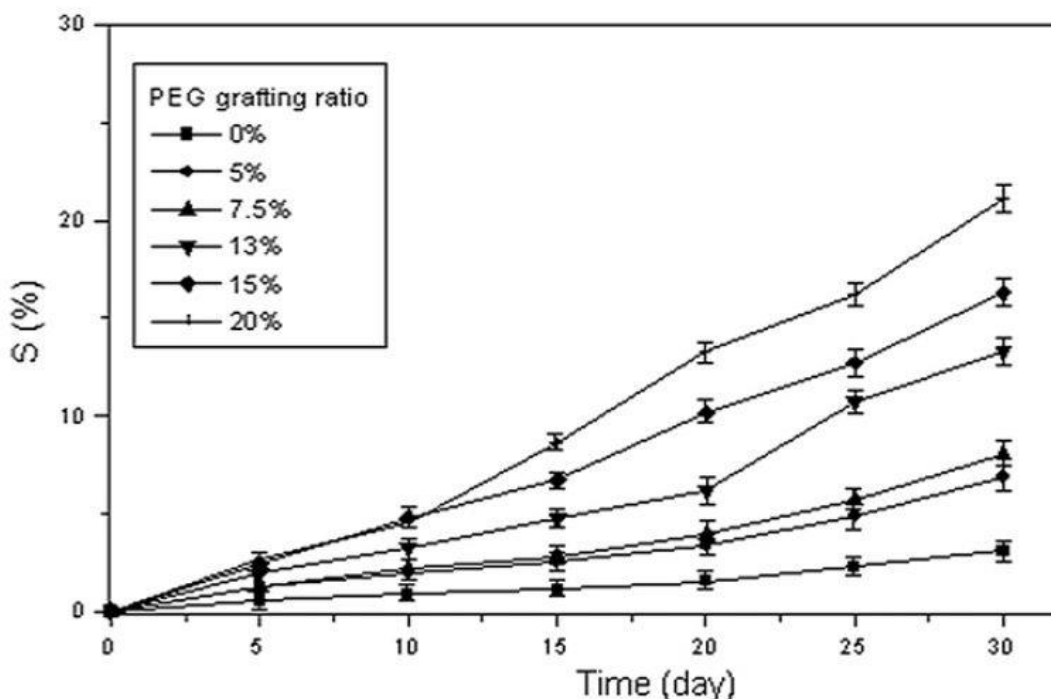
Z biodegradačního testu je možno usuzovat, že rozpad nastal postupně z povrchu zkoumaného objektu dovnitř a míra degradace může být upravitelná pomocí poměru polyethylenglykolu v kopolymery. Jinými slovy, biodegradační profil PHB/PEG roubovaného kopolymery může být regulován. Tato vlastnost dělá z tohoto roubovaného kopolymery slibný materiál pro budoucí použití zejména zemědělství. [19]



Dle biodegradčních testů, které proběhly, byl zkoumán, stupeň degradace PHB a větve-  
ného kopolymeru PHB/PEG v pufořovém roztoku o pH od 1 do 13. Bylo zjiřtěno, že PEG  
vázaný na řetězci PHB může zvýřit míru degradace jak v kyselém, tak zásaditém prostředí.  
Nicméně při srovnání kyselého a zásaditého prostředí, se zdá být zásadité prostředí na roz-  
pad materiálu efektivnější a na kopolymer působí rychleji. [19]

Důvodem může být fakt, že PHB/PEG roubované kopolymery degradují rozdílným způso-  
bem, závisějícím na pH okolního prostředí. Pro PHB, v kyselých roztocích, hydrolyza pro-  
bíhá pomocí protonizačních procesů následovaný adicí vody a rozřtěpením vazeb.  
V alkalickém prostředí, jsou hydroxylové ionty napadány karbonylovým uhlíkem a estero-  
vé vazby jsou následně přetřhány. To může vysvětlit rozdílné reakce a větší ztráty  
v závislosti na pH. [19]

Z provedeného experimentu tedy může být vydedukováno, že degradace PHB/PEG roubo-  
vaného kopolymeru je silně ovlivněna hodnotou pH.



Obrázek 9 Vliv enzymů na degradaci čistého PHB a kopolymeru  
PHB/PEG

Graf uvedený výše však ukazuje enzymatickou degradaci čistého PHB a PHB/PEG v pufové roztoku o pH 7,6 obsahujícím lysozym (bakteriolytický protein). PHB a všechny roubované kopolymery vykazují dobrou biodegradabilitu

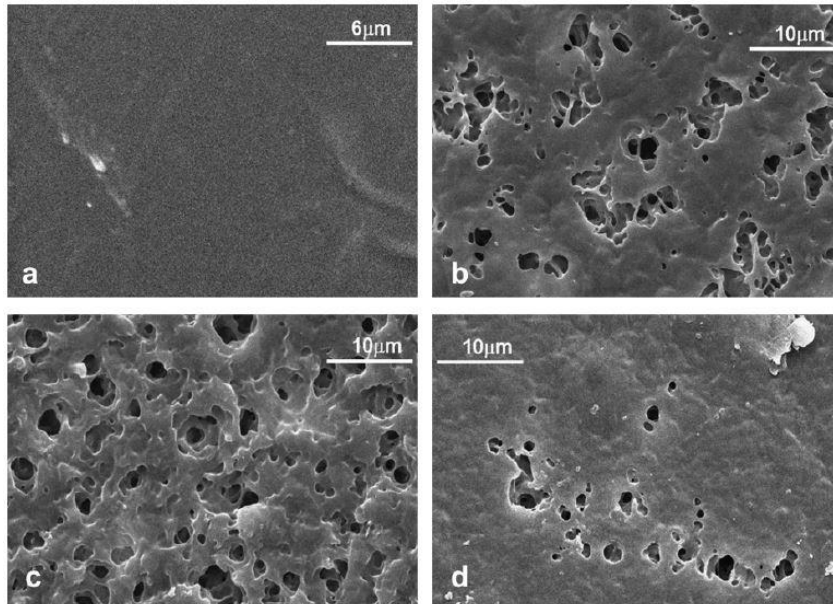
Bylo řečeno, že hydrolytické degradační procesy PHB byly charakterizovány počáteční inkubační periodou, následovanou erozí polymeru a náhodným rozštěpením esterové vazby PHB segmentů v pufové roztoku o pH 7,6. Mimo to větvené kopolymery degradují mnohem rychleji než čistý PHB a s rostoucím množstvím větví na hlavním řetězci, roste i míra degradace. Kupříkladu míra degradace PHB/PEG roubovaného kopolymeru s 15% naroubovaných PEG je dvakrát vyšší než u čistého PHB. Tento nárůst biodegradace je údajně vyplývá z nižší krystalinity PHB. [19]

Další možný způsob je hydrofilnost polyethylenglykolu, což způsobuje snazší napadání enzymy. Tím pádem rozpustnost PEG molekul ve vodném prostředí způsobuje zvětšení povrchové oblasti, která může být napadena enzymy. Proto je nárůst biodegradability způsoben kombinací efektů nižší krystalinity a hydrofility. [19]

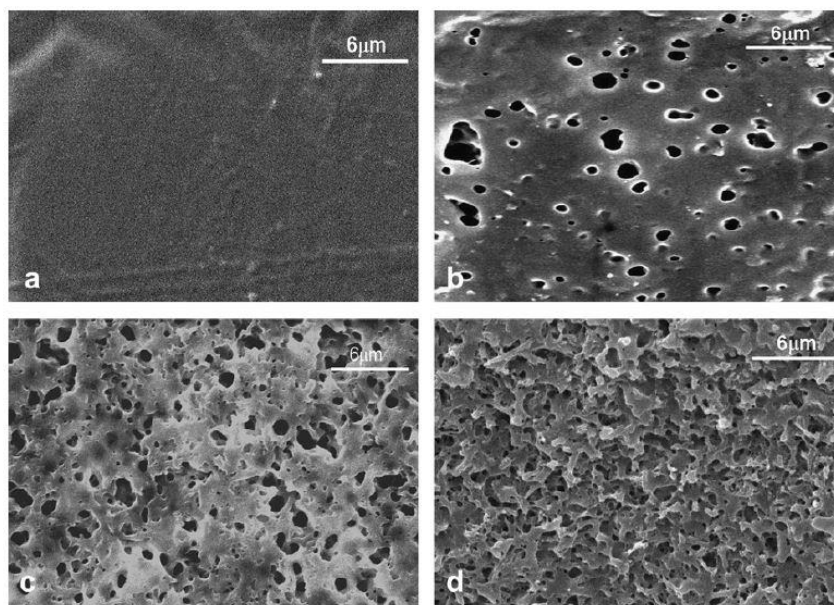
Z toho může být vydedukováno, že biodegradace PHB je významně zlepšena roubováním hydrofilními biodegradabilními polymery jako je PEG a míra degradace může být ovlivněna úpravou procentuální skladby kopolymeru. [19]

Kyselé prostředí způsobuje více povrchovou degradaci, zatímco rozpad v zásaditém prostředí se zdá být více agresivní, protože způsobuje hlubší erozi. Enzymatická biodegradace proniká z amorfních oblastí na povrchu, odkud postupuje do hloubky materiálu.

### 3.3 Srovnání působení biodegradčních vlivů na povrch a strukturu materiálu



Obrázek 10 Povrch PHB



Obrázek 11 Povrch kopolymeru PHB/PEG

Na výřezu a je vidět povrch PHB, případně povrch kopolymeru destičky před započatím degradace, výřez b značí degradaci za působení kyselého prostředí, na c je možno pozorovat působení zásaditého prostředí a na posledním výřezu d je vidět působení enzymatické. Všechny tyto biodegradční experimenty probíhaly po dobu 30 dní.

## 4 ZMĚNY PARAMETRŮ KRYSTALIZACE VLIVEM BIODEGRADACE MINERÁLNÍHO POLYESTERU PBS

Krystalizační kinetika biodegradovatelného a rychle krystalizujícího polybutylensukcinátu byla podrobena studii, zveřejněné v roce 2007, za podmínek izotermních i neizotermních. Pro izotermní proces probíhající mezi teplotami od 75°C do 95°C bylo zjištěno, že Avramiho model úspěšně popsal transformační kinetiku. [20]

Data z neizotermní krystalizace získaná v široké škále ochlazování od 0,1 po 20°C·m<sup>-1</sup> jsou ošetřeny několika modely, které zahrnují modifikované Avramiho, Ozawiho, kombinované Avramiho-Ozawiho a Tobienovy modely. [20]

Lauritzen-Hoffmanovy parametry jsou ustanoveny z dat z izotermní a neizotermní diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), využívající různé aproximované hodnoty pro rychlost růstu a ze skutečné rovnice aktivační energie předložené Vyazovkinem a Sbirrazzuolim. Chování vícenásobného tavení bylo vysvětleno v souvislosti s rozpouštěcím, rekrystalizačním a znovu rozpouštěcím fenoménem. [20]

Pro laboratorní pokus byly připraveny 3 polyestery z kyseliny sukcinové (jantarové), za použití ethylenu, propylenu a butylenglykolu dvoustupňovou tavnou polykondenzační metodou, esterifikací a polykondenzací. Výhodou těchto polyesterů je, že navzdory jejich nízkému bodu tání mají vysokou termickou stabilitu (teplota rozkladu nad 400°C), což je podobné jako u aromatických polyesterů. [3]

Bikiaris a spol. zjistil, že krysálnita polymerů hraje významnou roli v biodegradaci alifatických polyesterů a že polybutadiensukcinát (PBSu) vystavený nižší biodegradaci, ve srovnání s ostatními dvěma polyestery (polyethylensukcinát a polypropylensukcinát), díky jeho vyšší krystalinitě. Z toho důvodu je velmi důležité studovat parametry ovlivňující polymerní krystalizaci pro optimalizaci podmínek zpracování a vlastností finálního produktu. [20]

Výzkum procesu krystalizace polymeru může být uskutečněna za podmínek izotermních i neizotermních. Analýza celkové míry krystalizace za podmínek izotermních je obecně spolehlivá s využitím takzvané Avramiho rovnice. Nicméně tuhnutí během zpracování polymerů je vždy dynamické. Z toho důvodu nebyly některé modely neizotermní krystalizace potvrzeny.[3]

Polybutylen sukcinát je rychle krystalizující polymer, který umožňuje provedení experimentů za různorodých podmínek. Ve své struktuře vytváří velké sférolity a analýza tempa sférolitického růstu může být dobře popsána druhou Lauritzenovou-Hoffmanovou nukleační teorií. [20]

Během studie, která byla zaměřena na krystalizační kinetiku polybutylen sukcinátu byla použita diferenční kompenzační kalorimetrie a polarizovaná světelná mikroskopie.

Krystalická struktura PBSu byla popsána několika autory. Chatani a spol.informoval o tom, že krystalická struktura PBSu v  $\alpha$ -formě je monoklinická a elementární buňka má parametry:  $a = 0,521$  nm,  $b = 0,914$  nm,  $c = 1,094$  nm,  $\beta = 124^\circ$ . [20, 34]

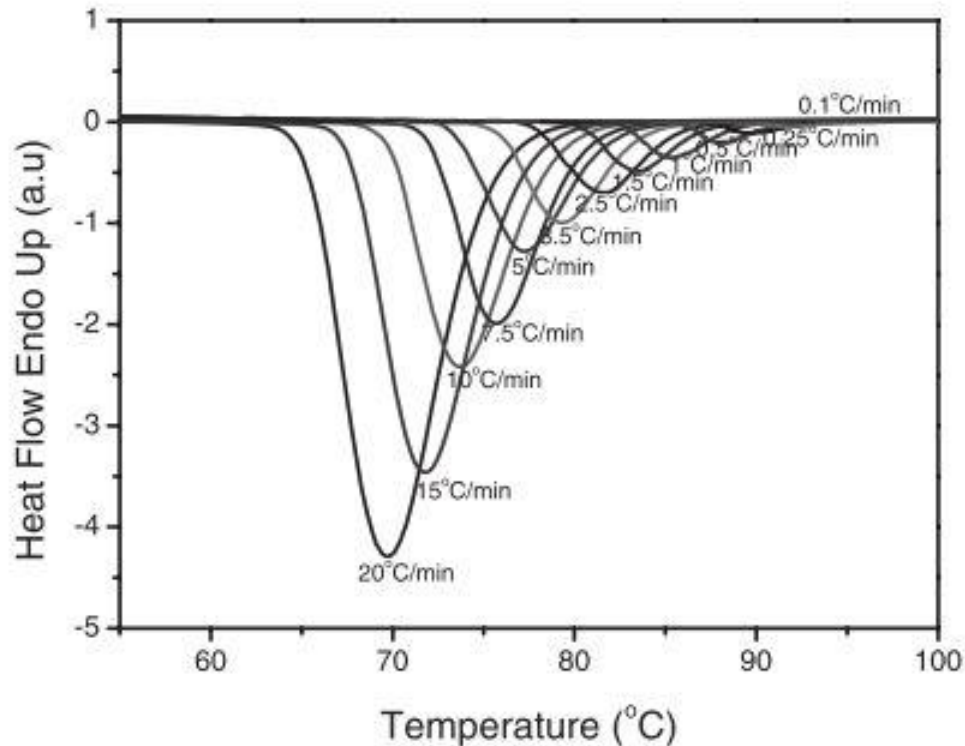
#### 4.1 Popis experimentu

Polybutylensukcinát byl připraven dvoufázovou rozpouštěcí polykondenzační metodou (esterifikace a polykondenzace) reakcí kyseliny jantarové a butylenglykolu v molárním poměru 1 : 1,1 a katalyzována v reakční trubici polyesterifikační aparatury. Reaktor s reagenty byl několikrát evakuován a naplněn argonem tak, aby kompletně nahradil kyslík. Reakční směs byla zahřata v argonové atmosféře na  $190^\circ\text{C}$  a byla míchána konstantní rychlostí (500 otáček za minutu).

První krok (esterifikace) byl považován za hotový po nasbírání teoretického množství vody, které bylo odstraněno z reakční směsi destilací a následně shromážděno v odměrném válci. Ve druhém kroku proběhla polykondenzace, po jejímž dokončení byl polyester vytážen, namlet a promyt v methanolu. [20]

K experimentu byly použity vzorky o hmotnosti 5 mg. Izotermní krystalizace byla prováděna mezi teplotami  $75$  až  $95^\circ\text{C}$ . Čistý vzorek byl zpočátku taven při  $150^\circ\text{C}$  po dobu 5 minut a pak chlazen rychlostí  $200^\circ\text{C}/\text{min}$ . Test byl prováděn pod dusíkovou atmosférou a bylo rozhodnuto, že se vzorek bude tavit pouze 5 minut z preventivních důvodů, aby nedošlo k tepelné degradaci polyesteru. [20]

Pro neizotermní krystalizaci byl vzorek taven při  $150^\circ\text{C}$  také po dobu 5 minut a pak byl chlazen při pokojové teplotě. Byly aplikovány velmi různorodé rychlosti chlazení, jmenovitě: 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2,5; 3,5; 5; 7,5; 10; 15 a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . [20]



Obrázek 12 DSC termogram neizotermní krystalizace pro PBSu při různých rychlostech chlazení

Izotermická krystalizace vzorku PBSu byla provedena v rozmezí teplot od 75 do 95°C. Ve výsledcích DSC bylo zřetelné podchlazení, například rozdíl mezi teplotou tání a teplotou krystalizace, jejich poklesy, rychlost krystalizace se zpomalovala a exotermický peak se stával širším. A tak čas pro dosažení peaku vzrůstal. [20]

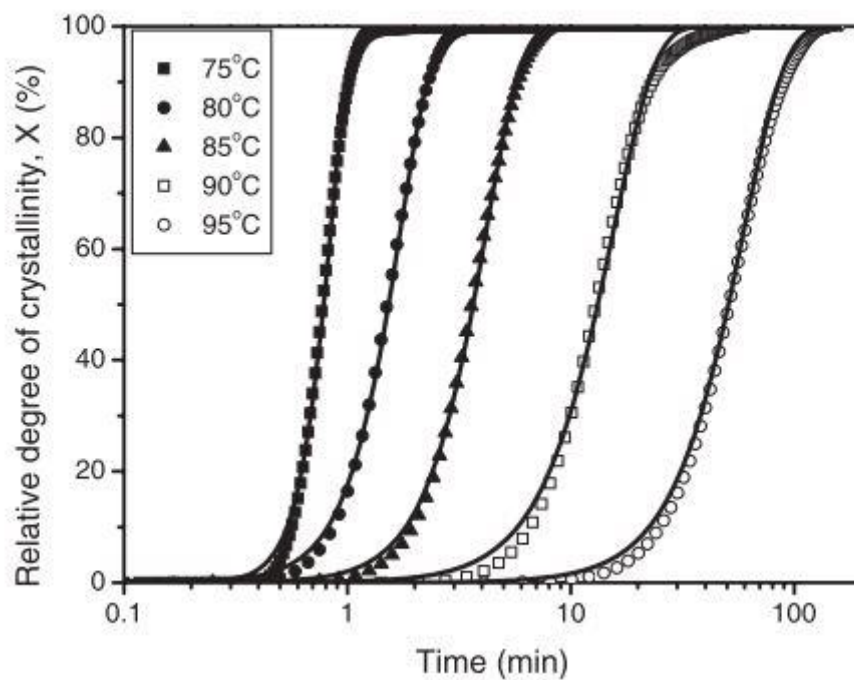
#### 4.1.1 Kinetika izotermní krystalizace

Kinetika polymerních tavenin je obvykle doprovázena významným uvolňováním tepla, které může být měřeno diferenční kompenzační kalorimetrií (DSC). Vychází z předpokladu, že vývoj krystalizace je přímo úměrný k vývoji uvolňování tepla během krystalizace. Relativní stupeň krystalinity: [20]

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c/dt) dt}{\int_0^{\infty} (dH_c/dt) dt}$$

Kde  $H_c$  je změřená entalpie krystalizace během nekonečně malého časového intervalu  $dt$  a meze  $t$  a nekonečno udávají čas mezi začátkem a koncem krystalizačního procesu.

Relativní krystalinitu  $X(t)$  v čase  $t$  je znázorněn v grafu vývoje relativní krystalizace polybutylensukcinátu za různých teplot. Získané S-křivky jsou v souladu s fázemi nukleace a růstu. Vývoj relativní krystalinity je funkcí času krystalizace PBSu za různorodých teplot. Nepřerušovaná křivka je teoretickým Avramiho modelem, zatím co geometrické útvary reprezentují experimentální data. [20]



Obrázek 13 Vývoj relativní krystalinity jako funkce doby krystalizace pro různé teploty.

## ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala rešeršním zpracováním polymerů vzniklých izotermní a neizotermní krystalizací, kdy v prvním případě byl objektem zkoumání přírodní polyester – polyhydroxybutyral, který byl naroubován, ve vodě rozpustným polyethylenglykolem, za vzniku roubovaného kopolymeru.

Výsledkem biodegradčního testu, kdy byl kompozitní materiál vložen do pudrového roztoku o různých hodnotách pH bylo, že docházelo k pozvolnému rozpadu z povrchu zkoumaného materiálu dovnitř objektu. Tato degradace byla způsobena zejména přítomností polyethylenglykolu. Z toho vyplývá, že schopnost biodegradace kopolymeru PHB/PEG může být regulována. Jak již bylo v práci zmíněno, kyselé prostředí způsobuje více povrchovou degradaci, zatímco rozpad v zásaditém prostředí se zdá být více agresivní, protože způsobuje hlubší erozi. Enzymatická biodegradace proniká z amorfních oblastí na povrchu, odkud postupuje do hloubky materiálu. Což z tohoto materiálu činí velmi výhodný materiál pro práci v agrárním průmyslu.

Další studie je zaměřena Změny parametrů krystalizace vlivem biodegradace minerálního polyesteru – polybutylensukcinátu. Ze studie vyplývá, že vyšší krystalinita polymerních sukcinátů zajišťuje větší odolnost proti biologické degradaci.

Rovněž se potvrdila přesnost předpovědi izotermní křivky zjištěné pomocí Avramiho rovnice. Naměřené hodnoty ji téměř přesně kopírovaly.

Tyto studie tedy odpověděly na body, které byly na začátku práce vytyčeny a potvrdily souvislost mezi biodegradací a krystalizací polymerů



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] NIAOUNAKIS, Michael. Biopolymers: reuse, recycling, and disposal. Oxford: Elsevier, 2013. PDL handbook series. ISBN 978-1-4557-3145-9.
- [2] REICH, Leo. a Salvatore S. STIVALA. *Elements of polymer degradation*. New York: McGraw-Hill, 1971. ISBN 00-705-1760-6.
- [3] PAPAGEORGIOU, George Z., Dimitris S. ACHILIAS a Dimitris N. BIKIARIS. Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 2007, **208**(12), 1250-1264 [cit. 2016-05-15]. DOI: 10.1002/macp.200700084. ISSN 10221352. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.200700084>
- [4] HAGEN, Vladislav. Únava a stárnutí materiálu. 2. vyd. Brno: VUT, 1981. Učební texty vysokých škol.
- [5] Biologické metody zpracování odpadu: Faktory ovlivňující biodegradaci. *VŠB* [online]. Ostrava [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: [http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Faktory\\_ovlivnujici\\_biodegradaci.html](http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Faktory_ovlivnujici_biodegradaci.html)
- [6] Biologické metody zpracování odpadu: Metody biodegradace. *VŠB* [online]. Ostrava [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: [http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Metody\\_biodegradace.html](http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Metody_biodegradace.html)
- [7] Mould Removal Products. *So Safe Specialty Products* [online]. 2016 [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: <http://sosafe.com.au/products/mould-removal/>
- [8] Biodegradation of Polyester Polyurethane by Endophytic Fungi. *American Society for Mikrobiology* [online]. [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: <http://aem.asm.org/content/77/17/6076.full>

[9] Bioremediace. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-05-19]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Bioremediace>

[10] HORÁKOVÁ, Dana. *Bioremediace* [online]. Brno, 2006 [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: [http://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps06/3062932/bioremediace\\_FRVS\\_2006-2.pdf](http://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps06/3062932/bioremediace_FRVS_2006-2.pdf). Skripta. Masarykova univerzita.

[11] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.

[12] Vznik krystalů. *Mineralogie MUNI* [online]. [cit. 2016-05-18]. Dostupné z: [http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_2\\_1\\_krystalizace/krystal\\_jadro.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_2_1_krystalizace/krystal_jadro.htm)

[13] Avrami equation. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2014 [cit. 2016-05-19]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Avrami\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Avrami_equation)

[14] *Modification of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution* [online]. , 19 [cit. 2016-05-17]. Dostupné z: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0811/0811.1428.pdf>

[15] Crystallography. *American Chemical Society* [online]. Washington: ASC, 2016 [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: <http://www.acs.org/content/acs/en/careers/college-to-career/chemistry-careers/cystallography.html>

[16] FISCHER-CRIPPS, Anthony C. *The materials physics companion*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press, Taylor, 2015. ISBN 978-146-6517-820.

[17] Rentgenová difrakční analýza. *WikiSkripta* [online]. 2015 [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: [http://www.wikiskripta.eu/index.php/Rentgenov%C3%A1\\_difrak%C4%8Dn%C3%AD\\_anal%C3%BDza](http://www.wikiskripta.eu/index.php/Rentgenov%C3%A1_difrak%C4%8Dn%C3%AD_anal%C3%BDza)

- [18] Tvary krystalů. *Mineralogie CUNI* [online]. Praha: Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/tvary.html>
- [19] ZHIJIANG, Cai; CHENGWEI, Hou; GUANG, Yang. *Crystallization Behavior, Thermal Property and Biodegradation of Poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene Glycol) Grafting Copolymer. Polymer Degradation and Stability*. 2011, vol. 96, no. 9 s. 1602-1609. ISSN:0141-3910.
- [20] PAPAGEORGIOU, George Z., Dimitris S. ACHILIAS a Dimitris N. BIKIARIS. *Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions* [online]. [cit. 2016-05-24]. DOI: 10.1002/macp.200700084. ISBN 10.1002/macp.200700084. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.200700084>
- [21] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. Zlín, 2005. Skripta. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [22] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [23] YOU, Wen, Bin DUAN, Min WANG a Wai LAM. *Isothermal and Non-isothermal Crystallization Kinetics of Poly(L-Lactide)/Carbonated Hydroxyapatite Nanocomposite Microspheres* [online]. [cit. 2016-05-24]. DOI: 10.5772/14715. ISBN 10.5772/14715. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/isothermal-and-non-isothermal-crystallization-kinetics-of-poly-l-lactide-carbonated-hydroxyapatite-n>
- [24] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2004. ISBN 8070805544.

- [25] Biogenní prvky. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2015 [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Biogenn%C3%AD\\_prvky](https://cs.wikipedia.org/wiki/Biogenn%C3%AD_prvky)
- [26] MUELLER, Rolf-Joachim. [online]. [cit. 2016-05-04]. DOI: 10.1016/j.procbio.2006.05.018. ISBN 10.1016/j.procbio.2006.05.018.
- [27] Polyester (PES). *Chameleon - Fabrics* [online]. [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: <http://www.chameleon-fabrics.eu/cs/polyester--pes-/>
- [28] ŠIMEK, Lubomír a Josef HRNČIŘÍK. *Fyzikální chemie I*. Vyd. 4. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2005. ISBN 8073183242.
- [29] Kinetika a morfologie krystalizace polyolefinů. *ChemPoint* [online]. 2016 [cit. 2016-05-24]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/balkova>
- [30] MYOUNG, Seok Han, Seung Soon IM a Seong Hun KIM. *Non-isothermal crystallization behavior of PLA/acetylated cellulose nanocrystal/silica nanocomposites* [online]. [cit. 2016-05-25]. DOI: 10.1002/pi.5038. ISBN 10.1002/pi.5038. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pi.5038>
- [31] Nucleation. *Encyclopaedia Britannica* [online]. 2016 [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/science/nucleation>
- [32] Termodynamika. *Fyzikální vlastnosti živých organismů* [online]. [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <http://kof.zcu.cz/vusc/pg/termo09/thermodynamics/phase/phase2.htm>
- [33] KRATOCHVÍL, Bohumil. *Krystalizace* [online]. Praha, 2014 [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/min/sites/default/files/Krystalizace%202014.pdf>. VŠCHT.
- [34] JANÁČEK, Zdeněk a Petr PONÍŽIL. *Úvod do fyziky pevných látek*. Brno: PC DIR, 1995. ISBN 802140700X.
- [35] MUELLER, Rolf-Joachim. *Biological degradation of synthetic polyesters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling* [online]. [cit. 2016-05-25]. DOI: 10.1016/j.procbio.2006.05.018. ISBN 10.1016/j.procbio.2006.05.018. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359511306002200>

[36] Krystalizace biologických makromolekul. *X-Ray* [online]. Nové Hradky [cit. 2016-05-25]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kryst/difrakce/iva/krystalizace.htm>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

LDPE	Nízkohustotní polyethylen
PP	Polypropylen
EM	Elektronový mikroskop
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$T_m$	Teplota tání
$T_c$	Teplota krystalizace
G	Volná entalpie
PHB	Polyhydroxybutyrát
PEG	Polyethylenglykol
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
PBSu	Polybutylen sukcinát

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 Bakterie <i>Pseudomonas</i> využívaná při bioremediaci – pod skenovacím EM ( <a href="https://cs.wikipedia.org/wiki/Pseudomonas">https://cs.wikipedia.org/wiki/Pseudomonas</a> ) .....	15
Obrázek 2 Krystalicko - amorfní struktura .....	20
Obrázek 3 Lamelární monokrystal.....	20
Obrázek 4 Sférolit o průměru 150 mikrometrů pod mikroskopem ( <a href="http://www.chempoint.cz/balkova">http://www.chempoint.cz/balkova</a> ).....	21
Obrázek 5 Rychlost krystalizace v závislosti na teplotě .....	22
Obrázek 6 Krystalizační izoterma polymeru.....	22
Obrázek 7 Vznik krystalu (mineralogie.sci.muni.cz) .....	24
Obrázek 8 Vliv roubování polyethylenglykolem na bod tání kompozitu .....	31
Obrázek 9 Vliv enzymů na degradaci čistého PHB a kopolymeru .....	32
Obrázek 10 Povrch PHB.....	34
Obrázek 11 Povrch kopolymeru PHB/PEG .....	34
Obrázek 12 DSC termogram neizotermní krystalizace pro .....	37
Obrázek 13 Vývoj relativní krystalinity jako funkce doby krystalizace pro různé teploty.....	38

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Biodegradovatelné polyestery (Kroisová,.....)	18
Tabulka 2 Faktory ovlivňující růst krystalů (www.xray.cz) [36] .....	26
Tabulka 3 Krystalografické struktury (Z. Janáček, P. Ponižil) .....	29