



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA AKRYLÁTOVÝCH MONOMERŮ NA BÁZI POLY(3-HYDROXYBUTYRÁTU)

PREPARATION OF POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) BASED ACRYLIC MONOMER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Marek Liška

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Silvestr Figalla, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1601/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Marek Liška**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Silvestr Figalla, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava akrylátových monomerů na bázi poly(3–hydroxybutyrátu)

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše na téma akrylátových (methakrylátových) monomerů založených na obnovitelné surovinové základně. Laboratorní příprava akrylátových monomerů odvozených od 3–hydroxybutyrátu respektive poly(3–hydroxybutyrátu)

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

.....
Marek Liška
student(ka)

.....
Ing. Silvestr Figalla, Ph.D.
vedoucí práce

.....
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

.....
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem této práce je rešerše a následná laboratorní příprava akrylátových (methakrylátových) monomerů na bázi poly(3-hydroxybutyrátu). Monomery byly připraveny dvoustupňovými syntézami, ve kterých v prvním kroku byl P3HB alkoholyzován pomocí vybraných alkoholů a následně byly reakcí s polymethylmethakrylátem připraveny jejich methakrylované deriváty. Vybrané alkoholy pro jednotlivé syntézy byly ethanol a ethylenglykol. Připraveny byly vcelku 4 látky, ethyl-3-hydroxybutyrát, 2-hydroxyethyl-3-hydroxybutyrát a jejich methakryláty.

Velkou částí této práce je také analýza reakčních směsí, připravených látek a jejich následná charakteristika. Analýza byla provedena s využitím titračních a také i instrumentálních metod. Mezi instrumentální analytické metody využité v této práci patří gelová permeační chromatografie (GPC), infračervená spektroskopie (FTIR), nukleární magnetická rezonance (NMR), termogravimetrie (TGA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).

Práce se také zabývá přípravou polymerů s využitím připravených methakrylátů jako surovin. Zesíťované polymery mají díky nízké teplotě skelného přechodu vlastnosti elastomeru.

ABSTRACT

The main aim of this thesis is to research and prepare acrylic (methacrylic) monomers derived from poly(3-hydroxybutyrate). The monomers were prepared in two-step syntheses. In the first step P3HB was depolymerised with selected alcohols and afterwards, products of those syntheses were used as substrate and mixed with polymethylmethacrylate to produce their methacrylic derivatives. The selected alcohols for the alcoholysis were ethanol and ethylene glycol. In total, four substances were prepared. Products of alcoholysis were ethyl-3-hydroxybutyrate, 2-hydroxyethyl-3-hydroxybutyrate and their methacrylic derivatives.

Significant part of this thesis is aimed towards the analysis of prepared substances and the analysis of reactions. In the process, titrations and instrumental methods, such as gel permeation chromatography (GPC), infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used.

This work describes preparation and analysis of polymers prepared from methacrylates from the mentioned syntheses. Cross-linked polymers, because of their low glass-transition temperature are elastomers.

KLÍČOVÁ SLOVA

poly(3-hydroxybutyrát), elastomer, akryláty, methakryláty, alkoholyza, ethyl-3-hydroxybutyrát, 2-hydroxyethyl-3-hydroxybutyrát, polymery, monomery

KEY WORDS

poly(3-hydroxybutyrate), elastomer, acrylates, methacrylates, alcoholysis, ethyl-3-hydroxybutyrate, 2-hydroxyethyl-3-hydroxybutyrate, polymers, monomers

LIŠKA, Marek. Příprava akrylátových monomerů na bázi poly(3-hydroxybutyrátu) [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-28]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131776>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Silvestr Figalla.

PROHLÁŠENÍ

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

Marek Liška

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Silvestrovi Figallovi, Ph.D. za cenné rady, pomoc a úsilí, díky kterým bylo možné tuto práci dokončit. Mé poděkování patří také rodině, partnerce a přátelům, kteří mě podporovali a motivovali k práci a studiu.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Polymery	8
2.2	Polyestery	9
2.2.1	Polyhydroxyalkanoáty	9
2.2.1.1	Poly(3-hydroxybutyrát)	10
2.2.2	Metody modifikace polyesterů	12
2.2.3	Reaktivita polyesterů	13
2.2.3.1	Hydrolyza esterové skupiny	13
2.2.3.2	Alkoholýza	13
2.2.3.3	Acidolýza	14
2.2.3.4	Nehydrolytické štěpení polyesterů pyrolýzou	15
2.3	Akrylátové polymery	15
2.3.1	Kyselina akrylová, kyselina methakrylová	16
3	Experimentální část	18
3.1	Cíl práce	18
3.2	Použité chemikálie a přístroje	18
3.3	Alkoholýza P3HB ethanolem	19
3.4	Methakrylace Et3HB	22
3.4.1	Stanovení kyselosti a neutralizace produktu	22
3.5	Alkoholýza P3HB ethylenglykolem	23
3.5.1	Stanovení hydroxylového čísla	24
3.6	Methakrylace 2HE3HB	24
3.7	Příprava polymerů	26
3.7.1	Stupeň konverze, účinnost polymerace	26
3.7.1.1	Stupeň konverze s různým obsahem iniciátoru	26
3.7.1.2	Stupeň konverze s různým poměrem surovin	27
3.8	Instrumentální analýza	29
3.8.1	GPC	29
3.8.2	FTIR	30
3.8.3	NMR	32
3.8.4	TGA	34
3.8.5	DSC	36
4	Závěr	38
5	Seznam použitých zdrojů	39
6	Seznam použitých symbolů a zkratek	42

7	Seznam obrázků.....	44
8	Seznam tabulek.....	45

1 ÚVOD

Polymerní materiály jsou součástí každodenního života už mnoho let. Od prvního syntetického polymeru – bakelitu – se toto odvětví materiálů rapidně rozšířilo. Jsou využívány v každodenním životě, ale také ve speciálních aplikacích. Jejich popularitu zpravidla zvyšuje jejich relativně nízká cena (u běžně používaných polymerů), různorodost použití a také možnosti úpravy jednotlivých polymerů, tvarovatelnost nebo jejich výborné specifické vlastnosti spojené s nízkou hustotou. Díky mnoha způsobům použití jsou polymerní materiály produkovány v stále rostoucím obrovském množství více než 350 milionů tun za rok.

Hlavním a zároveň nejvíce využívaným zdrojem surovin pro výrobu je ropa, ze které je v dnešní době připravována většina syntetických polymerů. Zásadním problémem syntetických polymerů je recyklace a s ní spojen vznik odpadu. Většinu nedegradujících vyrobených produktů nelze recyklovat. Jejich opětovné využití je většinou nemožné kvůli s vysoké spotřebě energií a financí.

Jedním z možných řešení stále více alarmující situace s odpadem je vytvoření a využívání biodegradabilních polymerů, které budou schopny rozkladu. K přípravě takových polymerních materiálů jsou často vybírány suroviny získávané a izolované z přírodních zdrojů.

V posledních letech se rozšiřuje využití polymerů na bázi surovin z obnovitelných zdrojů. Mezi zmíněné suroviny lze zařadit polymery z poly(kyseliny mléčné) (PLA), polyglykolové (PGA) nebo polyhydroxyalkanoáty (PHA) a jiné. Tyto polymery a jejich deriváty jsou založeny na biokompatibilních složkách, a proto se u nich předpokládá i potenciál k biodegradaci. Zmiňované suroviny, zejména PLA a derivát PHA – poly(3-hydroxybutyrát) (P3HB), jsou extrahovány z bakterií, díky čemu získaly velký zájem v oblasti výzkumu a vývoje nových polymerních materiálů.

Cílem této práce je rešerše možností úpravy P3HB a následně laboratorní příprava vybraných akrylátových monomerů a oligomerů derivovaných z této biosuroviny. Jedním z cílů je také připravit polymery z připravených monomerů a oligomerů a studium jejich vlastností a struktury.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymery

Polymerní materiály jsou složeny z opakující se základní složky nazývané se mer. Mery mohou být různé a jejich variace jsou předmětem studia organické chemie. Polymery mohou být syntetické nebo přírodní, též zvané biopolymery. Mezi syntetické lze zařadit kupříkladu bakelit, polyethylen (PE), polyvinylchlorid (PVC) a biopolymery jsou například polysacharidy nebo proteiny. Polymerní látky bývají často nazývané plasty, ačkoli ne všechny mají plastické vlastnosti. Plastickými vlastnostmi se rozumí takové vlastnosti, které umožňují materiál tvarovat, modelovat, nebo tvářet pomocí extruze. Polymery bez plastických charakteristik jsou často upravovány pomocí přídatných látek. K nim řadíme například změkčovadla, které upravují fyzikální a chemické vlastnosti tak, aby výslednou směs bylo možné lépe zpracovávat. Právě díky tvarovatelnosti, relativně nízké ceně, specifickým vlastnostem při nízké hustotě a širokému spektru možností využití jsou často využívány v průmyslu, medicíně, domácnostech, potravinářství, automobilovém průmyslu a jiných odvětvích. [1,2]

Dále, z hlediska mikrostruktury řetězce dělíme polymery na lineární, větvené a síťované. [1,2]

S přihlédnutím na nadmolekulární strukturu polymerů je dělíme na kaučukovité a plastické. Z hlediska struktury samotné na amorfni a semikrystalické. Amorfni polymery mají neuspořádanou strukturu, bez známek krystalinity. Semikrystalické mají oblasti s pravidelní strukturou a segmenty v nich obsažené mají uspořádané polohy. [1,2]

S ohledem na mikrostrukturu dělíme polymery do dvou skupin na termosety a termoplasty. Termoplasty jsou například PE, PP, PVC. Jsou typicky amorfni nebo semikrystalické, s lineárním řetězcem, případně i s malým podílem rozvětvených struktur. Jejich hlavní a typickou vlastností je možnost opětovného tepelného tváření. Termosety (v minulosti zvané reaktoplasty) tuto vlastnost nemají, účinkem tepla se vytvrzují a tento proces je ireverzibilní. Řadíme sem lineární, větvené i slabě síťované polymery jako fenolformaldehydové pryskyřice nebo epoxidové pryskyřice. [1,2]

Elastické polymery lze silně deformovat bez porušení a jejich deformace je do určité míry vratná. Nejčastěji jsou tvořeny amorfni polymery. Syntetická vlákna jsou vyráběná z krystalických a vysoce orientovaných polymerů, mají lineární strukturu a silné mezimolekulární interakce. V poslední době se rozšiřuje kategorie termoplastických elastomerů, ve kterých jde o blokové kopolymery, které mají při běžné teplotě elastické vlastnosti. Jejich koncové molekuly však vykazují vlastnosti termoplastů. [1,2]

Neméně důležitou skupinou jsou také biopolymery. Jsou to látky, které pochází z živých organismů, neboť jsou tvořeny v jejich biochemických dráhách. Mají vysokou molekulovou hmotnost a ve většině případů jsou v jedné dráze produkovány a v jiné dráze opětovně spotřebovávány. Právě díky této vlastnosti je reálné uvažovat o jejich biodegradabilitě a s ní spojenou recyklací nebo případnému znovuvyužití odpadů. Materiály tvořeny z biopolymerů mají vysoký potenciál snížit množství odpadních materiálů.

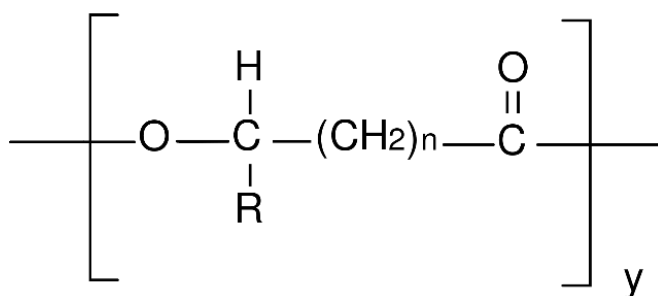
2.2 Polyestery

Polyestery tvoří skupinu polymerů, které jsou charakterizovány přítomností esterových vazeb v hlavním řetězci. Jejich obecný vzorec lze zapsat jako $[-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{R}-]_n$. Klasifikujeme je do dvou základních kategorií: termoplastické, s lineárními řetězci, odvozené od kyseliny tereftalové a uhličitě a termosety, které jsou rozvětvené a v konečném stádiu i zesíťované. Mezi termoplastické polyestery řadíme polyethyltereftalát (PET) nebo polybutyltereftalát (PBT). Mezi termosety pak řadíme například polyesterové pryskyřice. [3]

Alifatické polyestery jsou připravovány pomocí kruh otvírající polymerace (ROP). Příprava pomocí ROP byla podrobně prostudována a tento typ polymerace má širokou škálu použitelných iniciátorů, jakými jsou organické katalyzátory, alkokidy kovů a různé komplexy kovů apod. Hlavní nevýhodou ROP je nízká různorodost laktonů, které jsou použitelné pro syntézu a tím je také omezeno spektrum vlastností produkovaných polyesterů. Existují i jiné způsoby přípravy, například proton-transferová polymerace, ROP O-karboxyanhydridů, nebo ROP pomocí radikálů (rROP). [13]

2.2.1 Polyhydroxyalkanoáty

Mezi polyhydroxyalkanoáty (PHAs) patří zejména mikrobiální biopolymery, spadající pod polyestery, které díky svým vlastnostem mají mnohé funkce a způsoby využití. Mají významné postavení v přírodě, kde PHAs slouží hlavně jako zdroj uhlíku a energie pro organismy. Více než 250 bakteriálních druhů je schopno produkovat biopolymery na bázi PHAs. Biosyntéza jednotlivých polymerů patřících do této skupiny byla důkladně prozkoumána. V dnešní době je možné upravit biotechnologické metody přípravy a izolace tak, aby byly získávány polymery s vybranými vlastnostmi. Jejich základní strukturu je možné vidět na Obrázku č.1. [4,6]



Obrázek č.1: Obecná struktura PHAs [5]

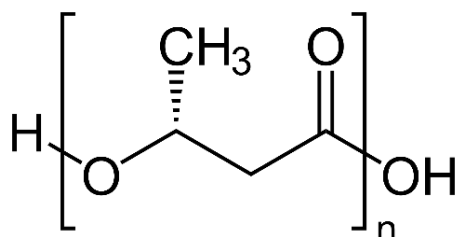
Přírodní PHAs jsou termoplasty s pouze izotaktickými řetězci a výhradně (R)-konfigurací na chirálních uhlících. Nejsou však stejné, co se týče mechanických vlastností. Mohou být jak amorfni, které v molekule monomeru obsahují více než pět uhlíků, nebo i semikrystalické. Zřejmě nejvýznamnějším zástupcem semikrystalické skupiny je polyhydroxybutyrát (P3HB) s poměrně vysokým stupněm krystalinity (55-80 %). Právě P3HB a jeho kopolymer poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerát) (PHBV) jsou v dnešní době velmi studované v oblasti výzkumu a neustále se hledají možnosti jejich využití. [4,6]

Rozdělení PHAs je více, kromě počtu uhlíků v řetězci (na Obrázku č.1 označený písmenem R) lze dělit i podle druhu a počtu monomerních jednotek. Takto dělíme PHAs

na homopolymery (monomerní jednotka je jedna a pořád se opakuje) nebo heteropolymery (různé monomerní jednotky – minimálně 2). Se složením jednotlivých polymerů se mění i jejich vlastnosti v závislosti na podílu jednotlivých monomerů. [4,6]

2.2.1.1 Poly(3-hydroxybutyrát)

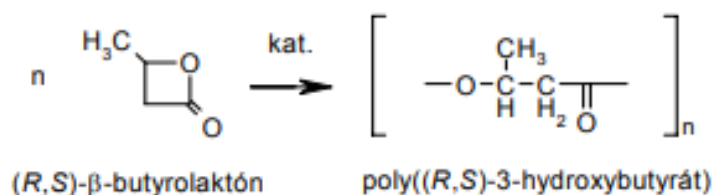
Poly(3-hydroxybutyrát) (P3HB) patří do skupiny biodegradabilních polyesterů polyhydroxyalkanoátů (PHAs). Konkrétněji jej můžeme zařadit mezi PHAs s krátkým řetězcem. Polymer P3HB byl vůbec prvním objeveným zástupcem této skupiny. Ve své struktuře obsahuje kromě základní struktury (Obrázek č.1) PHAs, řetězec o jednom uhlíku (viz Obrázek č.2). [6]



Obrázek č.2: Strukturální vzorec P3HB [7]

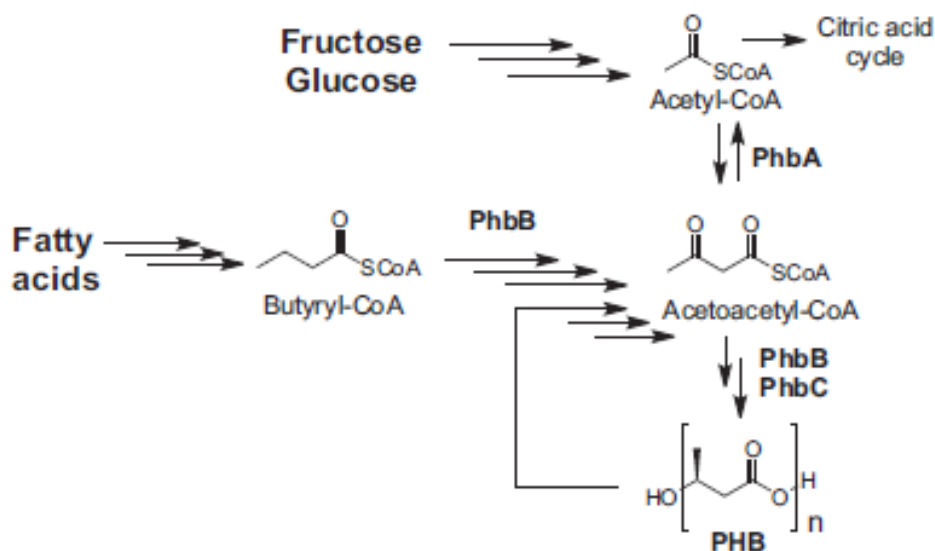
Semikrystalická struktura P3HB je složená z krystalů destičkového (kvádrového) tvaru. Rozměry krystalů jsou zhruba 0,3-2 μm na kratší straně a 5-10 μm na straně delší. Šířka jednotlivých krystalů je v rozmezí 4-10 nm v závislosti na molekulové hmotnosti, rozpouštědle a teplotě krystalizace. Krystalické systémy mohou být monolamelární nebo multilamelární v závislosti na objemu krystalu. [8]

Syntetické P3HB je možné připravit chemickou reakcí, ale praktičtěji se získává pomocí biotechnologií v biochemických procesech mikroorganismů, kde je P3HB vylučován jako jeden z produktů metabolismu sacharidů a mastných kyselin. Surovinou pro mikroorganismy jsou kromě čistých látek také směsi surovin obsahující škrob (kukuřice), lignocelulózu nebo mléčkárenské suroviny. Pro P3HB existuje více bakteriálních producentů s průměrným výtěžkem P3HB přibližně 60-70 % z biomasy. Nejvýznamnějšími producenty PHAs (i P3HB) jsou *Cupriavidus necator*, *Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas oleovorans*, rekombinantní *E. coli*. a *Klebsiella aerogenes*. Syntéza je poměrně nákladná, ale vzhledem k vysokému potenciálu využití P3HB dochází k jejím optimalizacím. Při organické syntéze P3HB dochází k otevření cyklu β -butyrolaktamu, za katalýzy organokovovými katalyzátory a následné polymeraci. Nevýhodou je nižší molekulová hmotnost výsledného polymeru v porovnání s biosyntézou. [4,9,10,11]



Obrázek č.3: Příprava P3HB z β -butyrolaktonu [11]

Biochemická cesta je preferovaná nejen z důvodu vyšší molekulové hmotnosti produktu, ale také kvůli značné toxicitě většiny katalyzátorů využívaných pro organickou syntézu. Z tohoto důvodu je nutné organokovové katalyzátory po syntéze odstranit, což zvyšuje výslednou cenu. [4]



Obrázek č.4: Zjednodušený princip biosyntézy PH3B [4]

Vzhledem k semikrystalické struktuře a podobnosti mechanických vlastností je P3HB často srovnávaný se synteticky připravovaným izotaktickým polypropylénem (IPP). Nicméně IPP má mnohem vyšší odolnost v tahu vlivem posunu T_g do oblasti teplot pod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Některé vlastnosti IPP, P3HB a jiných biopolymerů je možné pozorovat v tabulce č.1. Zpracováním při $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ lze připravit materiál s pevností v tahu až 60 MPa a elongací 18% . Porovnáním dynamicko-mechanických vlastností vzorků připravených z taveniny pod T_m je možné sledovat posun T_g směrem k vyšším hodnotám. Tento faktor naznačuje zvýšení interakcí mezi krystalickou a amorfní fází v materiálech připravených technologií „solid state“. Na druhou stranu lze připravit z P3HB i anizotropní vlákna, které po elongaci dosahují pevnost v tahu $40\text{-}250\text{ MPa}$. K přetrhnutí dochází až při prodloužení o 70% . [11]

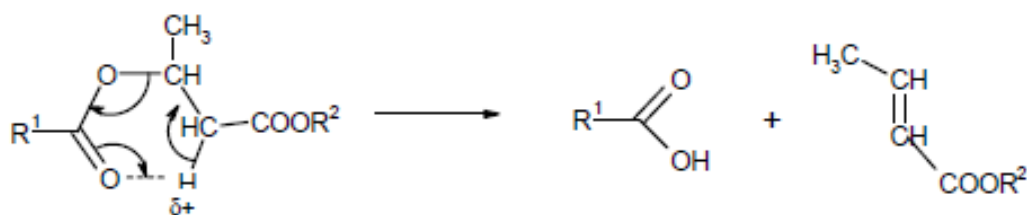
Tabulka č.1: Porovnání vybraných vlastností biopolymerů a IPP [11]

Polymer	E (GPa)	σ_p (MPa)	ε_p (%)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
P3HB	3,5-4,0	40	5-8	5-15	168-182
PLA	0,4-3,5	21-60	2,5-6,0	45-60	150-160
PGA	6,0-7,0	60-100	1,5-20,0	35-45	220-233
PCL	0,21-0,44	21-42	300-1000	-60	58-65
IPP	1,5	38	400	-10	176

V Tabulce č.1 lze sledovat podobný Youngův model pružnosti E u P3HB a PLA, zatímco pevnost v tahu σ_p má P3HB podobnou jako poly(ϵ -kaprolakton) (PCL). Při porovnání vlastností s PGA (polyglykolid) je patrná minimální podobnost v tažnosti.

Problémem při zpracovávání P3HB je jeho rychlá termická degradace už při teplotě tání, kde vzniká kyselina krotonová β -eliminací (mechanismus viz Obrázek č.5). Při teplotě 310 °C je zhruba 63 % PH3B termicky rozloženo na kyselinu krotonovou. Kyselina krotonová, ačkoliv má své možnosti využití, je nežádoucí pro cílový produkt a omezuje využití pyrolýzy pro štěpení P3HB. [12]

Dalším faktorem limitujícím využívání P3HB je tzv. stárnutí. Vlivem prostředí a času dochází ke změnám fyzikálních vlastností polymeru, zejména ke křehnutí. K tomuto jevu dochází při dlouhodobém skladování suroviny. [11]



Obrázek č.5: Zjednodušený mechanismus β -eliminace P3HB [11]

Modifikace je možná pomocí více metod – využitím fyzikálních nebo chemických metod, kde je významná hlavně kopolymerace. Cílem všech těchto metod je zlepšení výsledných vlastností a následně využití produktu jako víceúčelového polymeru např. pro obalové materiály aj. Mezi fyzikální metody patří například temperování polymeru při výrobě lamel s nižší defektností. Chemické metody umožňují P3HB například reaktivně síťovat, což by mohlo zvýšit jeho termickou stabilizaci. [11]

2.2.2 Metody modifikace polyesterů

Existuje mnoho způsobů, jakými lze modifikovat polyestery. K jejich modifikaci lze použít jak fyzikálních, tak i chemických metod. Pomocí modifikací lze připravovat živice nebo například pojiva pro kompozitní materiály s výrazně lepšími vlastnostmi, než dosahují původní neupravené molekuly. Při přípravě vysoce-účinných polymerních kompozitů (HPPC) je kladen důraz na zlepšení lomové houževnatosti a odolnosti vůči nárazu. Toho lze dosáhnout přidáním butadien-akrylonitrilových pryží do pojiva (matrix) s obsahem nenasycených řetězců. Zmiňované zlepšování vlastností za pomoci aditiv ale přináší také zhoršení jiných vlastností. Kromě základního řetězce lze upravovat například i konečnou funkční skupinu jednotlivých molekul. Například k modifikaci koncových skupin nenasycených polyesterů lze využít reakce s monofunkčním poly(etylglykol)-em (PEG) o různé molekulové hmotnosti a styrenem. Vytvrzené polymery mají vlastnosti upravené dle zvoleného PEG, přičemž lze pozorovat změnu skelného přechodu (klesá s rostoucí délkou řetězce PEG) a také změnu mechanických vlastností. [14]

2.2.3 Reaktivita polyesterů

Reaktivita je dána reaktivními místy (funkčními skupinami) v řetězci. Pro polyestery je důležitá přítomnost esterové skupiny $-(CO)-O-$, která je reaktivní s jinými polárními látkami, jakými jsou například voda, alkoholy, kyseliny, estery apod. Tyto reakce mají často postupný charakter. Další funkční skupinou je skupina koncová, kde může docházet k reakcím na karboxylové nebo hydroxylové skupině. Typické reakce pro koncovou skupinu jsou například esterifikace, acetylace nebo neutralizace. Mimo zmiňované reakce mohou také podléhat destruktivním reakcím jakými jsou oxidace, pyrolýza nebo fotolýza. Podstupují také řetězec prodlužující reakce, při kterých dochází k větvení, zesílení nebo vzniku nových vazeb. [15]

2.2.3.1 *Hydrolyza esterové skupiny*

Polyestery snadno podléhají hydrolyze v bazickém i kyselém prostředí. Při hydrolyze v bazickém (alkalickém) prostředí se jedná o reakci zmýdelňování a vzniká výchozí kyselina a alkohol. Výjimku tvoří polyestery připravené z kyseliny maleinové a jim podobné nenasycené polyestery. Při hydrolyze maleinátových polyesterů vznikají tzv. adukty reakcí na dvojně vazbě kyseliny. Při hydrolyze v kyselém prostředí dochází nejdříve k adici protonu na polarizovanou formu esterové skupiny, a pak k elektron-deficitnímu uhlíku přistoupí volný elektronový pár z kyslíku (obsaženém ve vodě) a dochází k tvorbě kationu. Ten je nestabilní a dále se štěpí na kyselinu, alkohol a proton. Zmýdelňování je hydrolyza esterové skupiny s primární adicí hydroxylového anionu zásady za vzniku adičního produktu, který poté podléhá rozkladu za vzniku alkoholu a anionu kyseliny. [15]

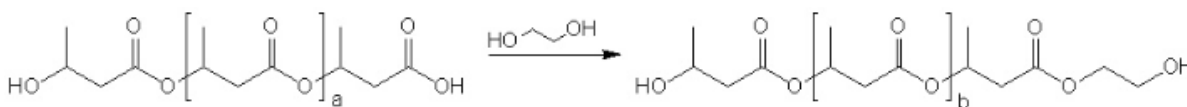
Hydrolyza je také určitým mechanismem potenciální biodegradace polyesterových polymerů. Možnosti využití a rychlost degradace při využití bakterií obsahujících hydrolyzující enzymy jsou závislé na výskytu a orientaci funkčních skupin, přítomnosti aromatických a alifatických kyselin a jiných vlastnostech. Ve výsledku však lze polyestery degradovat i bio-cestou s využitím biotechnologií. Tyto metody však stále podléhají výzkumu. [16]

2.2.3.2 *Alkoholýza*

Alkoholýza je jedním z procesů, ve kterém dochází k reakci alkoholu a polyesteru za následnou degradací řetězce. Kinetika reakce je závislá na koncentraci kyselého (lze využít i bazických) katalyzátoru, teplotě a střední molekulové hmotnosti polymeru. Oligomery (případně monomery), vznikající alkoholýzou, jsou poté odlišné zejména různou délkou řetězce. Délka řetězce je dána délkou původního řetězce, voleným alkoholem a jeho množstvím vůči původnímu polymeru, účinností a množstvím katalyzátoru, teplotou a mnoha jinými faktory. Dle literatury byly připraveny oligomery s využitím ethylenglykolu, případně glycerolu, ale alkoholýza polyhydroxyalkanoátů (P3HB, PLA aj.) nebyla dostatečně prozkoumána. [15,19]

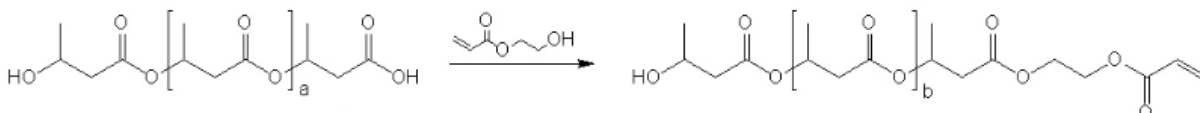
Lze tedy předpokládat, že alkoholýza je vhodnou metodou pro přípravu oligomerů z polyesterů, které by byly vhodným prekurzorem nebo meziproduktem pro přípravu akrylátových monomerů.

Oligomerace P3HB by mohla poté probíhat s využitím alkoholů, případně také i polyolů jako reaktantů následovně:



Obrázek č.6: Alkoholýza P3HB ethylenglykolem

Případně pomocí hydroxyesteru kyseliny akrylové:



Obrázek č.7: Alkoholýza P3HB s využitím hydroxyesteru kyseliny akrylové

V druhém případě je předpoklad vzniku monomeru s akrylovou skupinou na konci, který je požadovaným výsledkem této práce. V první metodě vznikající oligomer lze dále upravit například reakcí s anhydridem kyseliny methakrylové.

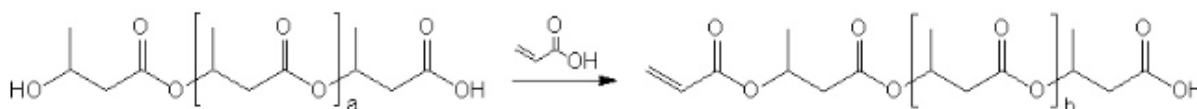
2.2.3.3 Acidolýza

Acidolýza je reakcí mezi polymerem (polyestery) a karboxylovou kyselinou zpravidla za zvýšené teploty. Produkty této reakce jsou relativně homogenní a reakce probíhá již při malé koncentraci činidla. Podobně jako alkoholýza je acidolýza reakcí prvního řádu a její rychlost je poměrně závislá na teplotě. Stupeň destrukce je přímo úměrný složení použitého roztoku kyseliny. Střední molekulovou hmotnost výsledného produktu acidolýzy je možné stanovit výpočtem dle vzorce: [15]

$$\bar{M} = \frac{\bar{M}p \cdot 100 + (n - 1) \cdot x \cdot Ma}{(n - 1) \cdot x} \quad (1)$$

Kde $(n - 1)$ je průměr počtu vazeb, které mohou být zrušeny v molekule, \bar{M} je střední relativní molekulová hmotnost produktů, $\bar{M}p$ je střední relativní molekulová hmotnost výchozí suroviny, $\bar{M}a$ střední relativní molekulová hmotnost kyseliny použité pro reakci a x je molární koncentrace použité karboxylové kyseliny (mol %). [15]

S přihlédnutím na cíl práce je možnost acidolýzy využít jako jednu z metod pro přípravu akrylátových derivátů P3HB za předpokladu využití kyseliny akrylové jako činidla pro acidolýzu:

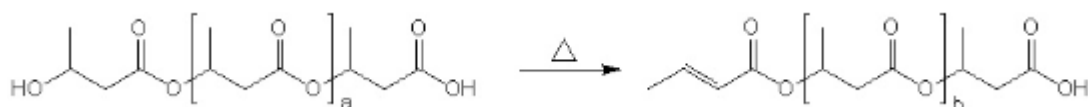


Obrázek č.8: Acidolýza P3HB s využitím kyseliny akrylové

2.2.3.4 Nehydrolytické štěpení polyesterů pyrolýzou

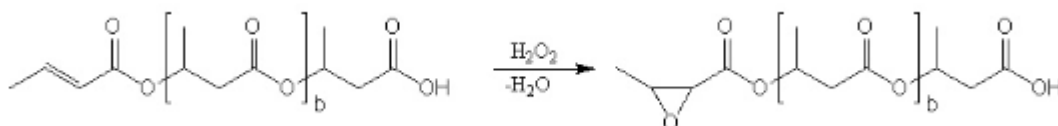
Pyrolýza nebo termální degradace polyesterů v principu může fungovat dvěma způsoby. Prvním je pyrolýza formou spalování pomocí zapálení malého množství vzorku za přítomnosti vzduchu, která však není pro účel další syntézy a využití výsledného produktu vhodná. Vhodnějším způsobem je pak využití pyrolýzéro na cílenou pyrolýzu za přesně stanovených podmínek. V druhém případě je možné předpokládat také vyšší schopnost produkce podobných nebo stejných oligomerů v opakujících se cyklech. Při termické degradaci však nastává problém, jak bylo zmiňováno v kapitole 2.2.1.1, se vznikem kyseliny krotonové jako vedlejšího produktu. [12]

S ohledem na tento meziprodukt byla však navržena metoda pro přípravu akrylátových derivátů P3HB, s využitím epoxidace dvojné vazby a následného navázání akrylové skupiny. V prvním kroku proběhne pyrolýza, za vzniku oligomeru s funkční skupinou kyseliny krotonové. Délka vznikajícího oligo-, případně polymeru je závislá na zvolených podmínkách pro pyrolýzu. Krotonová skupina vzniká při vyšší teplotě mechanismem β – eliminace.



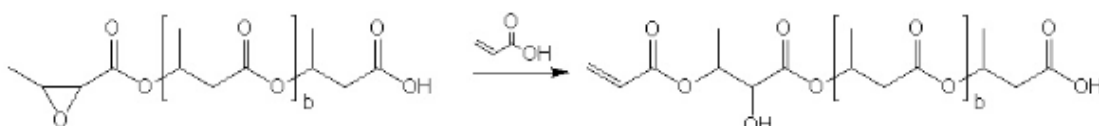
Obrázek č.9: Pyrolýza P3HB

V dalším kroku lze epoxidovat dvojnou vazbu s využitím oxidačního činidla (například peroxidem vodíku).



Obrázek č.10: Epoxidace dvojné vazby

V posledním kroku proběhne samotná akrylace za využití kyseliny akrylové.

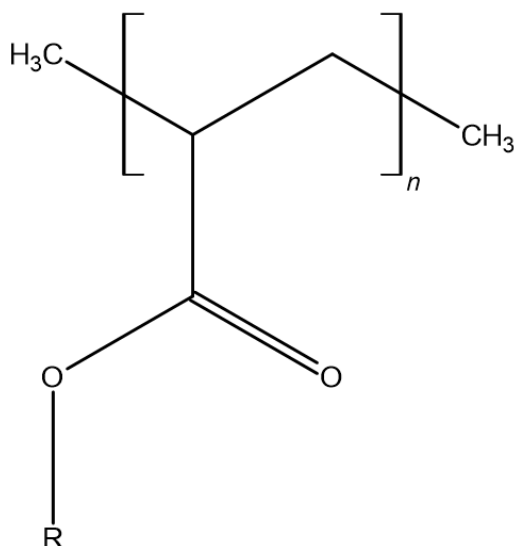


Obrázek č.11: Akrylace pomocí kyseliny akrylové

2.3 Akrylátové polymery

Akryláty jsou estery alkoholů a kyseliny akrylové (AA) (kyseliny prop-2-enové). Jsou využívány zejména pro výrobu polymerů, disperzí, obalových materiálů, nátěrů, lepidel a jiných. Kyselina akrylová je primárně produkována (více než 5,2 milionu tun ročně) dvoustupňovou oxidací propenu, který je získáván z ropy. Tato metoda není velmi ekologická, ale v posledních letech se do popředí dostávají akryláty připravované například pomocí biotechnologií nebo získávány z přírodních zdrojů. Studie vykazují vysoký potenciál pro produkci kyseliny akrylové z biomasy, ve kterých jsou jako suroviny zkoumány sacharidy

případně rostlinné oleje. Dále je využíváno glycerolu, kyseliny mléčné a kyseliny 3-hydroxypropionové. Právě dehydratace kyseliny 3-hydroxypropionové (kterou je taktéž možno připravit pomocí biotechnologií) je velmi účinná s výtěžkem dosahujícím až 95 %. Bioprodukce kyseliny methakrylové ve větším měřítku je v současné době méně pravděpodobná, ale podléhá výzkumu. Vzhledem k faktu, že P3HB je připravováno taktéž pomocí biotechnologií, můžeme látky potřebné k syntéze získat téměř zcela pomocí ekologických metod. [17,18]



Obrázek č.12: Obecný vzorec akrylátových polymerů

Akrylátových a methakrylátových polymerů je ročně vyráběno velké množství, a mnohé mají významné postavení v průmyslu, stavebnictví apod. Většina z nich je však vyráběna za pomoci petrochemie a jejich výroba a použití tvoří velkou zátěž pro životní prostředí. Velkým problémem je i fakt, že jsou často nebezpečné pro použití (toxicita) a mají pouze minimální obsah bio-degradovatelné složky. Přípravou akrylátů na bázi biosloučenin, jakou je například i P3HB, je teoreticky možné získat materiály s mnohem nižší zátěží pro životní prostředí.

V posledních letech je právě snaha o přípravu biopolymerů stále větší. Jako příklad lze uvést akrylované polymery na bázi PLA, které byly připraveny jedнокrokovou transesterifikací. Vznikající polymer měl poté podle reakčních podmínek molekulovou hmotnost v rozpětí 700-7800 g.mol⁻¹, umožňující produkci oligomerů na míru se specifickými vlastnostmi. [20]

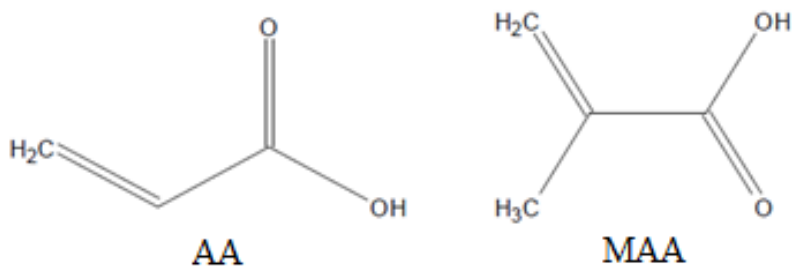
2.3.1 Kyselina akrylová, kyselina methakrylová

Mezi základní aplikace kyseliny akrylové (AA) a kyseliny methakrylové (MAA) patří zejména produkce kopolymerů, výroba textilií, lepidel aj. Jako příklad lze uvést kopolymeraci kyseliny methakrylové s latexovými polymery, která má za následek výrazné zlepšení mechanických vlastností včetně odolnosti vůči mrazu a vnějším vlivům. Kyselina akrylová patří

mezi nenasycené karboxylové kyseliny a je složena z vinylové skupiny navázané přímo na skupinu karboxylovou. Jedná se o bezbarvou kapalinu s charakteristickým nepříjemným zápachem. Kyselina methakrylová je také nenasycená karboxylová kyselina s podobnými vlastnostmi jako má AA. Samotná kyselina methakrylová nemá velké možnosti využití (výroba homopolymerů a kopolymerů) a využívány jsou zejména její estery. [21,22].

Obě kyseliny (MAA, AA) jsou biodegradovatelné pomocí vhodných bakteriálních kultur. Výzkumy s využitím *Alcaligenes faecalis* případně i *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Rhodopseudomonas*, *Enterobacter*, *Stenotrophomonas*, a *Moraxella* prokazují spotřebu AA jako zdroje uhlíku (energie), což má za následek biodegradaci kyseliny. Zmiňovaná bakterie *Alcaligenes F.* je schopna rozložit AA v koncentraci 0,45 g/l v průběhu 17 dní bez zbytku. Je možné, že optimalizací lze dosáhnout i vyšší efektivity. Také MAA a degradace MAA-kopolymerů jsou předmětem výzkumu v oblasti biodegradace. Například účinnou biodegradaci škrobového kopolymeru MAA prokázali ve své studii Nikolic V. a kol. s úbytkem hmotnosti v rozpětí 46,2 až 100 % hm v závislosti na zvoleném médiu. Kopolymer na bázi P3HB s nízkou molekulovou hmotností a hydroxyethylmethakrylátu (HEMA), které jsou strukturně podobné látkám, které jsou cílem této práce, prokazují určitou schopnost biodegradovat až do výše 34 % hm. Vzhledem k neúplnému výzkumu lze předpokládat, že i tuto metodu pro biodegradaci lze dále optimalizovat, a tím získat co nejvyšší míru biodegradace. Jelikož byly popsány účinné metody pro biodegradaci látek, které jsou strukturně podobné polymeru, který je předmětem zkoumání v této bakalářské práci, lze také předpokládat i potenciální biodegradaci připravených monomerů, případně i polymerů. [23,24,25]

Strukturně jsou si zmiňované kyseliny velmi podobné, MAA obsahuje na β -uhlíku navázanou kromě vinylové skupiny i skupinu methylovou.



Obrázek č.13: Strukturní vzorce akrylových kyselin

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Cíl práce

Cílem této práce je příprava vybraných monomerů, oligomerů a následně jejich vzájemnou polymerací i polymerů na bázi poly(3-hydroxybutyrátu). Důležitou součástí této práce je také analýza a charakterizace připravených produktů pomocí vybraných analytických metod.

3.2 Použité chemikálie a přístroje

V průběhu práce byly využívány chemikálie uvedené v tabulce č.2.

Tabulka č.2: Použité chemikálie

látka	čistota	výrobce
poly(3-hydroxybutyrát)	99 %	Nafigate Corporation, ČR
ethanol, absolutní	p.a.	PENTA s.r.o., ČR
ethylenglykol	p.a.	PENTA s.r.o., ČR
chloroform, stab. v 1% etOH	p.a.	PENTA s.r.o., ČR
aceton	p.a.	Lach-Ner s.r.o., ČR
LUPEROX ® LP, lauroyl peroxid	97 %	Merck KGaA., DE
kyselina paratoluensulfonová	98 %	Merck KGaA, DE
hydroxid draselný, pevný	90 %	Fichema s.r.o., ČR
VISIOMER MAAH ®, anhydrid kyseliny methakrylové	-	Evonik Operations GmbH, DE
4-methoxyfenol	99 %	Merck KGaA, DE
dimethylaminopyridin	99 %	Merck KGaA, DE
BAPO fenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fosfin oxid	97 %	Merck KGaA, DE

Poly(3-hydroxybutyrát) využívaný v této práci od společnosti Nafigate byl připraven technologií Hydal. P3HB je bílá semikrystalická látka s polydisperzitou 4,3 a M_n 140 000-200 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a M_w 400 000-600 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. [26]

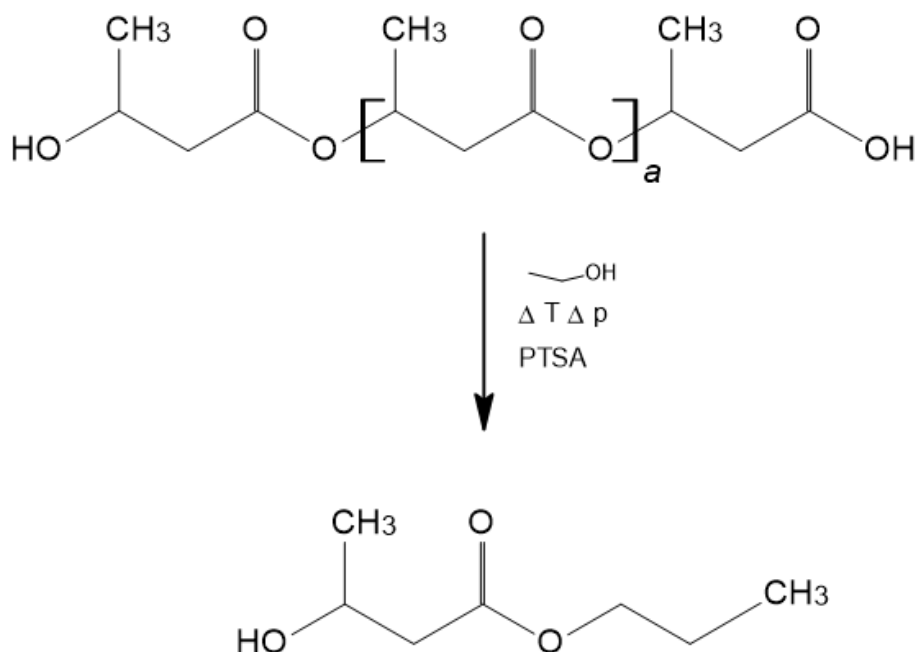
Přístroje, které byly využívány v práci jsou uvedeny v tabulce č.3.

Tabulka č.3: Přístroje a jejich specifikace

přístroj	označení	výrobce	specifikace
GPC chromatograf	Series 1100	Agilent	Kolona: PLGEL MIXED-C Detektor: refraktometrický
FTIR spektrometr	Tensor 27	Bruker	Metoda: ATR
TGA analyzátor	TGA Q500	TA Instruments	
DSC analyzátor	DSC 2500	TA Instruments	
FT-NMR spektrometr	Avance III	Bruker	Sonda: BBFO

3.3 Alkoholýza P3HB ethanolem

Cílem alkoholýzy bylo připravit monomery a oligomery s co nejkratším řetězcem. Reakční schéma dané reakce za vzniku ethyl-3-hydroxybutyrátu je následující:



Obrázek č.14: Depolymerace P3HB ethanolem

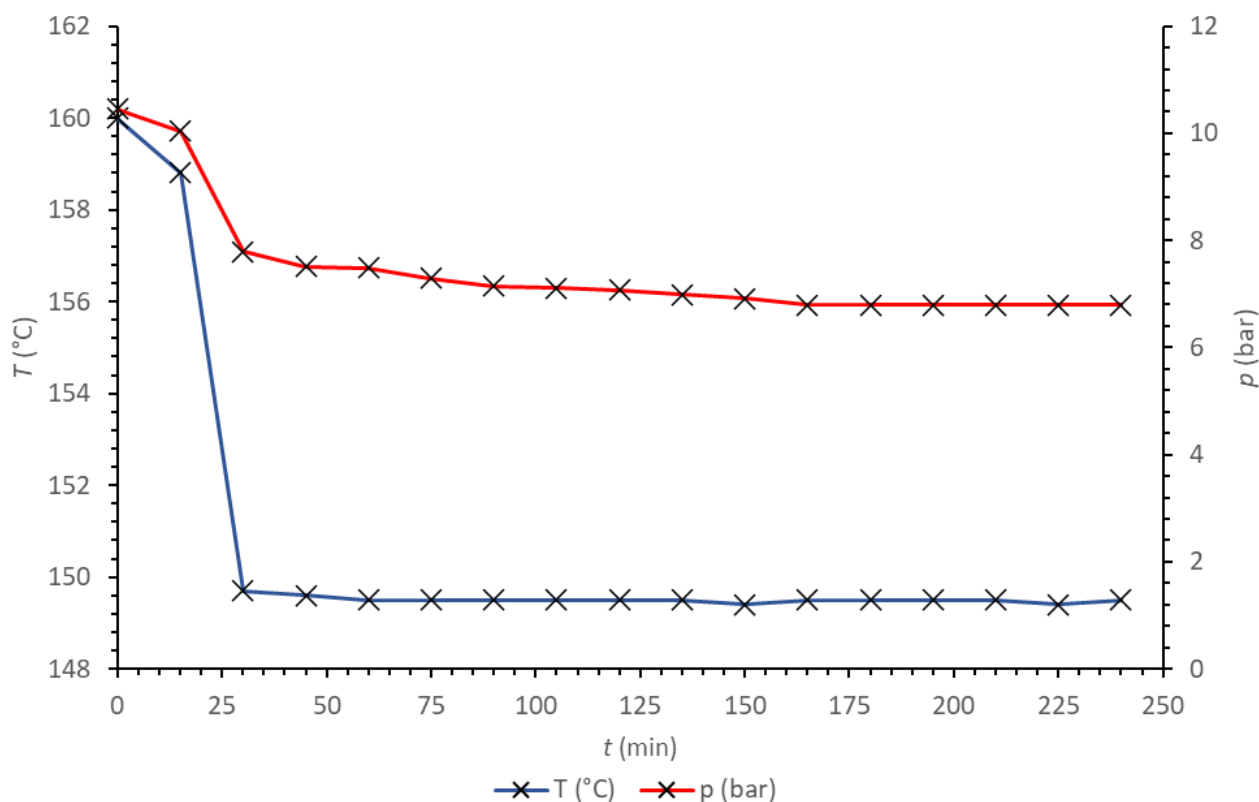
Alkoholýza probíhala v reaktoru z koroziivzdorné nemagnetické oceli v molárním poměru P3HB k ethanolu (1:3). K reakční směsi byla také přidána kyselina paratoluensulfonová (PTSA) v množství 1 % mol (vztaženo k P3HB). Celá reakce probíhala v bezvodém prostředí, aby nedocházelo k hydrolyze P3HB. V hermeticky uzavřené aparatuře byl po celou dobu vysoký tlak a teplota, které jsou zaznamenány v grafu na obrázku č. 15. Celkový čas reakce byl 4 hodiny a rychlost otáček míchadla byla nastavena na 600 ot./s.

Využitý reaktor je na obrázku č.15.



Obrázek č.15: Reaktor využitý pro alkoholýzu P3HB ethanolem

V úvodním půlhodinovém intervalu byla aparatura ochlazena z původních 160 °C na 150 °C. Důvodem ochlazení bylo snížit množství degradačních produktů, zejména kyseliny krotonové, která vzniká β -eliminací při vyšších teplotách ($T > 160$ °C). Vývoj teploty a tlaku v průběhu reakce je možné pozorovat v grafu na obrázku č.16.



Obrázek č.16: Reakční podmínky při alkoholýze P3HB ethanolem

Po ukončení reakce byla celá směs umístěna do skleněné baňky, a poté destilována na rotační vakuové odparce s tlakem 0,1 bar a teplotou 60–75 °C. Pomocí tohoto kroku bylo odděleno větší množství nezreagovaného ethanolu a směs byla poté destilována na izolované frakční koloně s refluxním chladičem a se spínačem regulujícím refluxní poměr. Jednotlivé frakce byly v koloně rozdělené na základě různých teplot par. Následně byly zváženy a změřeny jejich vlastnosti. Jednotlivé hmotnosti m , indexy lomu n a tlaku p a teploty T jsou uvedeny v tabulce č.3. Po odebrání třetí frakce byla do systému připojena olejová vývěva, a tlak byl snížen na 20 mmHg (tj. 2666 Pa).

Tabulka č.4: Frakční destilace

frakce	m (g)	%	n (-)	p (Pa)	T (°C)
1	37,20	2,95	1,3628	101 910	76
2	670,85	53,20	1,3623	101 910	79
3	9,46	0,75	1,3940	101 910	180
4	543,42	43,09	1,4204	2666	120

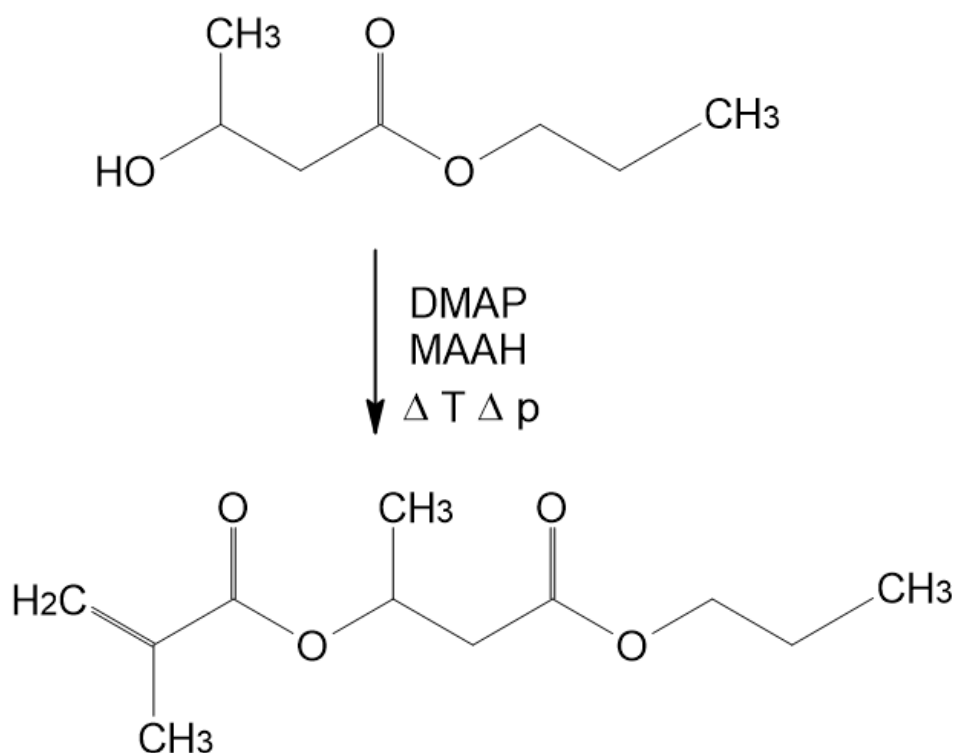
V první a druhé frakci tvoří největší podíl nezreagovaný ethanol a étery vznikající jako vedlejší produkt. Složení frakce bylo zjištěno měřením indexu lomu, který byl následně porovnán s indexem lomu ethanolu použitého jako suroviny (1,3621). Dalším ukazatelem je i teplota par frakce, která je u ethanolu tabelována na 78,37 °C. Ve třetí frakci je předpokládáný

obsah krotonátů, oligomerů P3HB. Čtvrtá frakce obsahuje právě ethyl-3-hydroxybutyrát (Et3HB), který byl odebrán a uskladněn při nízké teplotě. [27]

3.4 Methakrylace Et3HB

Methakrylace Et3HB probíhala v aparatuře složené z refluxního chladiče, kulaté skleněné baňky, olejové lázně a magnetické míchačky s ohřevem. Do navážky Et3HB byl přidán anhydrid kyseliny methakrylové (MAAH) v takovém množství, aby vznikla směs v poměru látkových množství Et3HB ke anhydridu (1,1:1). Poté byly přidány 3 % hm. stabilizátoru 4-methoxyfenolu a 1 % hm. dimethylaminopyridinu (DMAP). Směs byla poté zahřívána na 60 °C, míchána (400 ot./s.) a ponechána reagovat přes noc.

Reakční schéma methakrylace Et3HB je opsáno na obrázku č.17.



Obrázek č.17: Methakrylace Et3HB

3.4.1 Stanovení kyselosti a neutralizace produktu

Ve vznikajícím methakryloxyethyl-3-hydroxybutyrátu (MAE3HB) připraveném methakrylací (viz 3.4) byla následně stanovena kyselost. Kyselost je veličina vyjádřena v miligramech spotřebovaného hydroxidu draselného (KOH) na gram vzorku.

Stanovena byla titračně pomocí standardizovaného roztoku KOH. Při titracích bylo využíváno bromthymolové modři jako indikátoru. Po každém stanovení kyselosti byl roztok neutralizován podílem vodního roztoku KOH, protřepán a po oddělení fází byla odstraněna

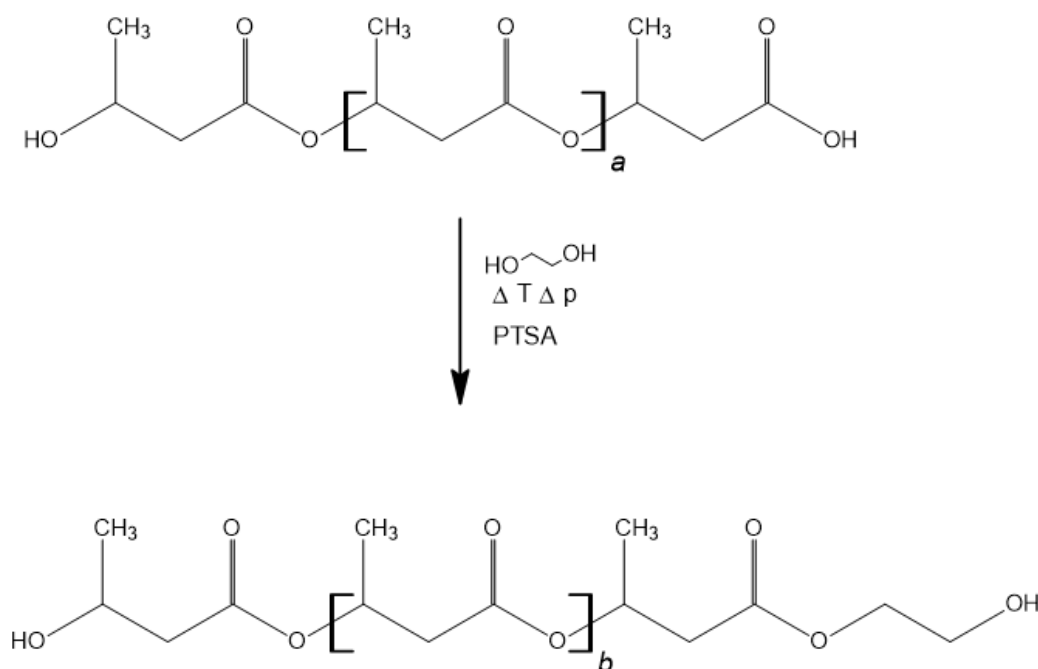
vodní fáze a následně byla opět titračně stanovena kyselost. Po snížení kyselosti na 23 mg/g byl produkt následně vysrážen pomocí roztoku methanol:KOH a destilován na rotační vakuové odparce při teplotě 55 °C a tlaku přibližně 100 Pa.

V produktu byl stanoven index lomu s hodnotou $n = 1,4348$. Připravený a upravený produkt byl zvážen a výtěžek produktu po destilaci činil 42 %.

3.5 Alkoholýza P3HB ethylenglykolem

Reakce je založena na podobném principu jako alkoholýza ethanolem. Vzniknutý oligo-2-hydroxyethyl-3-hydroxybutanoát (2HE3HB) by díky své struktuře měl být schopný tvořit síť díky dvěma volným hydroxylovým skupinám.

Reakční schéma s idealizovaným produktem je následující:



Obrázek č.18: Reakční schéma alkoholýzy ethylenglykolem

Syntéza 2HE3HB probíhala ve skleněném reaktoru s vnějším ohřevem při teplotě 150 °C a 650 ot./s. Reakční směs byla složena z P3HB a ethylenglykolu (EG) v molárním poměru P3HB:EG (2,5:1) a přidavkem 1 % hm PTSA vzhledem k P3HB. Po rozpuštění tuhé fáze, ke kterému došlo asi po 30 minutách ohřevu, byly odebírány kapalné vzorky na GPC analýzu. Celková doba reakce od začátku ohřevu byla 2 hod.

V dalším kroku byla směs ochlazená a byla stanovena kyselost, obdobně jako v kapitole 3.4.1. Kyselost produktu činila 34,76 mg/g, produkt byl zvážen a zneutralizován potřebným množstvím KOH v methanolu. Následně byl produkt pročištěn pomocí destilované vody s teplotou 95-100 °C, která byla pokaždé odstraněna. Tímto krokem byly docíleno odstranění nežádoucích oligomerů a větší části ethylenglykolu, s předpokladem jejich rozpustnosti ve vodě. Směs byla v závěru destilována na vakuové rotační odparce pro odstranění zbylých nečistot ($T = 75 \text{ °C}$; $p = 100 \text{ Pa}$).

3.5.1 Stanovení hydroxylového čísla

Hydroxylové číslo je dáno množstvím hydroxidu (draselného, sodného) potřebného k neutralizaci 1 g látky a udává se v $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Tato metoda však byla pro potřebu určení molární hmotnosti produktu modifikována. Stanovení hydroxylového čísla bylo provedeno acidobazickou titrací vzorku 2HE3HB o hmotnosti 3g, který byl rozpuštěn ve směsi acetanhydridu (AcA) a pyridinu (PYR) v hmotnostním poměru AcA:PYR (1:3). Reakční směs byla uzavřena a po dobu 1 h zahřívána na 60 °C. V dalším kroku byla směs ponechána při laboratorní teplotě 10 minut.

Stanovení bylo provedeno acidobazickou titrací vzniklé kyseliny octové standardizovaným hydroxidem sodným.

Ze spotřeby činidla byla spočtena molární hmotnost polymeru (za předpokladu dvou hydroxylových konců ve vzorku) dle vzorce:

$$M_{POLYMER} = \frac{m_{navážka}}{\frac{1}{2} \cdot c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}} \quad (2)$$

Ve kterém $M_{POLYMER}$ je molární hmotnost polymeru ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $m_{navážka}$ je hmotnost vzorku 2HE3HB naváženého pro titraci (g), c_{NaOH} je molární koncentrace standardizovaného roztoku hydroxidu sodného ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a V_{NaOH} je objem roztoku hydroxidu sodného spotřebovaného pro titraci (dm^3).

Stanovení $M_{POLYMER}$ je důležité pro charakterizaci vznikajícího polymeru a také bylo důležité pro další zpracování 2HE3HB. Výsledná hodnota $M_{POLYMER}$ pro vzorek 2HE3HB činila $1438,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Změny molární hmotnosti byly také stanoveny pomocí GPC.

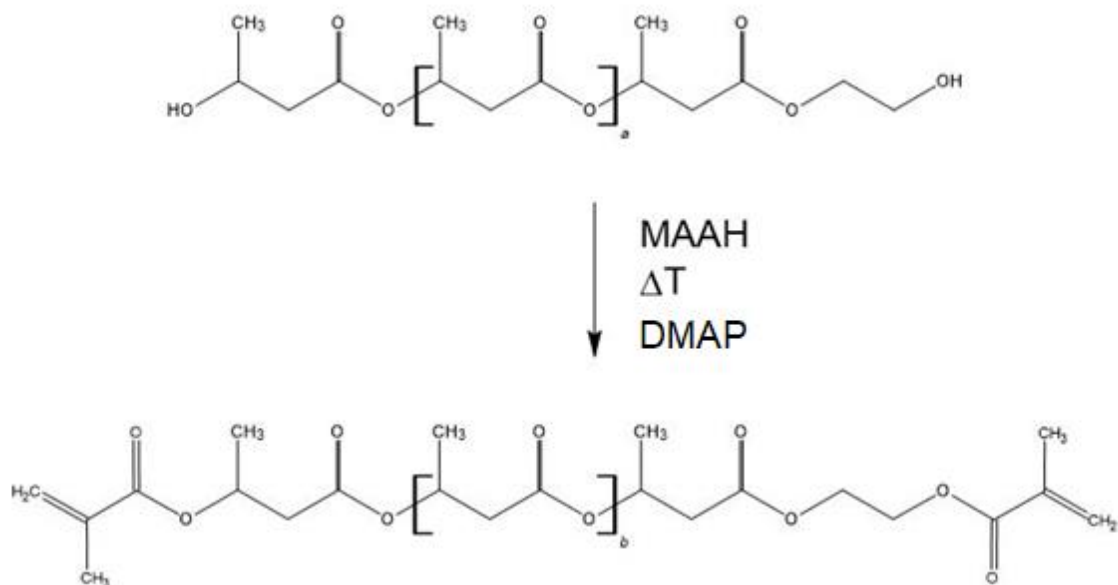
Relativní výtěžek není možné přesně stanovit vzhledem k velké odchylce. Z navážky 200 g P3HB bylo získáno 138,94 g oligomeru. Využitý EG není obtížné regenerovat a využít opětovně v dalším cyklu syntézy, takže ztráty surovin jsou minimální. Výtěžek je zatížen zejména vznikem ve vodě rozpustných oligomerů s krátkým řetězcem. Optimalizací je možné dosáhnout i lepšího výtěžku.

3.6 Methakrylace 2HE3HB

K methakrylaci 2HE3HB byl použit VISIOMER MAAH® a 2HE3HB připravené alkoholózou P3HB ethylenglykolem. Vzhledem k dvěma hydroxylovým skupinám na 2HE3HB byla směs připravena v molárním poměru 2HE3HB:MAAH (1:3). Jako stabilizátor reakce bylo využito pro syntézu 0,3 % hm. 4-methoxyfenolu (vzhledem k hmotnosti směsi) a 1 % hm DMAP. Celá směs byla ohřívána na 50 °C, míchána a ponechána reagovat přes noc.

V dalším postupu byla ve směsi stanovena kyselost. Postup byl stejný jako v kapitole 3.4.1. Po druhém zneutralizování se směs rozdělovala obtížněji, a proto byla centrifugována při $10000 \cdot \text{g}$ a poté byla odsáta. V posledním kroku byla směs destilována na vakuové odparce pro odstranění rozpouštědla.

Příprava methakrylovaného oligo-2HE3HB probíhala dle reakčního schématu:



Obrázek č.19: Methakrylace oligo-2HE3HB

Přípravené produkty methakrylace a práškový P3HB jsou na obrázku č. 20. Methakrylovaný oligomer 2HE3HB byl pro snadnější následné použití uchován v injekčních stříkačkách.



Obrázek č.20: Produkty methakrylace

3.7 Příprava polymerů

Z připravených methakrylátů byly následně připravovány polymery. Jako suroviny byly využity methakrylovaný Et3HB a 2HE3HB. Jako iniciátory byly využity lauroyl peroxid (LP) pro vytvrzování teplem a fenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fosfin oxid (BAPO) pro vytvrzení pod UV zářením.

Byly připraveny první dva zkušební polymery v hmotnostním poměru MAE3HB ku methakrylovanému 2HE3HB (1:1). V prvním vzorku ve skleněné vialce bylo ke směsi přimícháno 0,05 % LP a celá směs byla ohřívána na 95 °C po dobu 90 min. V druhém vzorku bylo ke směsi přimícháno 1 % hm fotoiniciátoru BAPO a ze směsi byla vytvořena na skleněných destičkách fólie, která byla následně vytvrzena pod UV zářením.

Fotoiniciací pomocí BAPO byla připravena fólie o tloušťce 0,5 mm pro ověření schopnosti polymerovat pod UV zářením. Vzhledem k širším možnostem pro využití byl dále v práci využíván LP i z toho důvodu, že k vytvrzení není potřebný zdroj UV záření.

Polymer připravený vytvrzováním ve skleněné vialce měl elastické vlastnosti a žluté zabarvení.

3.7.1 Stupeň konverze, účinnost polymerace

K charakterizaci účinnosti polymerace byl využit Soxhletův extraktor, do kterého byly vzorky vloženy do skleněných patron, zváženy na analytických vahách a extrahovány v cykující acetonu. Extrakce trvala pokaždé 4 hodiny. V posledním kroku byly vzorky vysušeny při 80 °C po dobu cca. 12 – 18h a po ochlazení opět zváženy na analytických vahách.

Stupeň konverze n_K byl poté spočten z rozdílu hmotností vzorku před extrakcí a po extrakci. Stupeň konverze je určen podílem složek, které jsou zapojeny do polymerní sítě, a tudíž nejsou extrahovány acetonem. Výpočet pomocí vzorce:

$$n_K = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Kde n_K je stupeň konverze (%), m_1 hmotnost vzorku před extrakcí (g) a m_2 je hmotnost vzorku po extrakci (g).

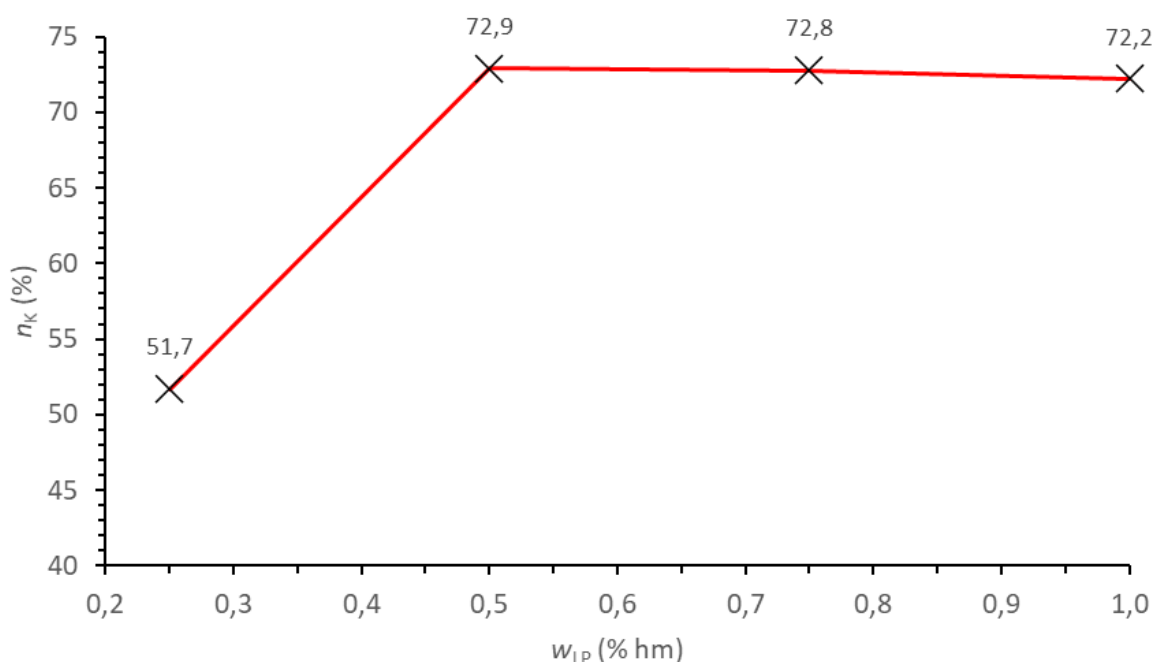
Tato veličina je důležitou charakteristikou polymerační reakce, jelikož určuje, jak účinná je polymerace a podle ní je možno lépe určit vhodný poměr surovin a množství iniciátoru. Samotné stanovení stupně konverze bylo rozdělené do dvou částí. V první části byl sledován vliv množství iniciátoru na stupeň polymerace při stejném složení směsi a v druhé části byl sledován vliv složení směsi při konstantní koncentraci iniciátoru.

3.7.1.1 Stupeň konverze s různým obsahem iniciátoru

V první části určení stupně konverze při různém složení směsi byly připraveny vzorky s různou koncentrací iniciátoru LP a konstantní koncentrací surovin.

Připravované vzorky obsahovaly vždy základní směs s hmotnostním podílem MAE3HB k methakrylovanému 2HE3HB (1:1) a iniciátor LP. Iniciátor byl přidáván v různých hmotnostních koncentracích vzhledem k hmotnosti směsi.

Koncentrace LP ve směsi byly 0,25; 0,50; 0,75 a 1 % hm. Připravené směsi byly poté vytvrzeny ve vodní lázni s teplotou 95-100 °C ve skleněné vialce a poté mechanicky vyjmuty a extrahovány dle postupu uvedeném v předchozí kapitole. Následně byly spočteny n_K pro jednotlivé směsi, a výsledky byly uvedeny do grafu na obrázku č.21.



Obrázek č.21: Stupeň konverze v závislosti na různé koncentraci iniciátoru

Koncentrace iniciátoru w_{LP} je uvedena v hmotnostních procentech vzhledem k hmotnosti směsi. Nejlepší výsledek v této metodě byl stanoven při hmotnostní w_{LP} 0,50 % hm. Tato koncentrace byla následně využita pro přípravu polymerů i v další části práce. Polymer o tomto složení měl také pozorovatelně nejlepší vlastnosti, jelikož vzorek s w_{LP} 0,25 % hm. byl nejvíce zakalený, velmi měkký s vysokým obsahem kapalně fáze s vysokou viskozitou, která byla tvořena pravděpodobně nezesíťovanými surovinami. Polymer s w_{LP} 1,00 % hm. byl vytvrzený jako první a ve své struktuře obsahoval nejvíce trhlin. Polymery s w_{LP} 0,50 a 0,75 % hm. byly nejčirější a vytvrdily se jako poslední.

3.7.1.2 Stupeň konverze s různým poměrem surovin

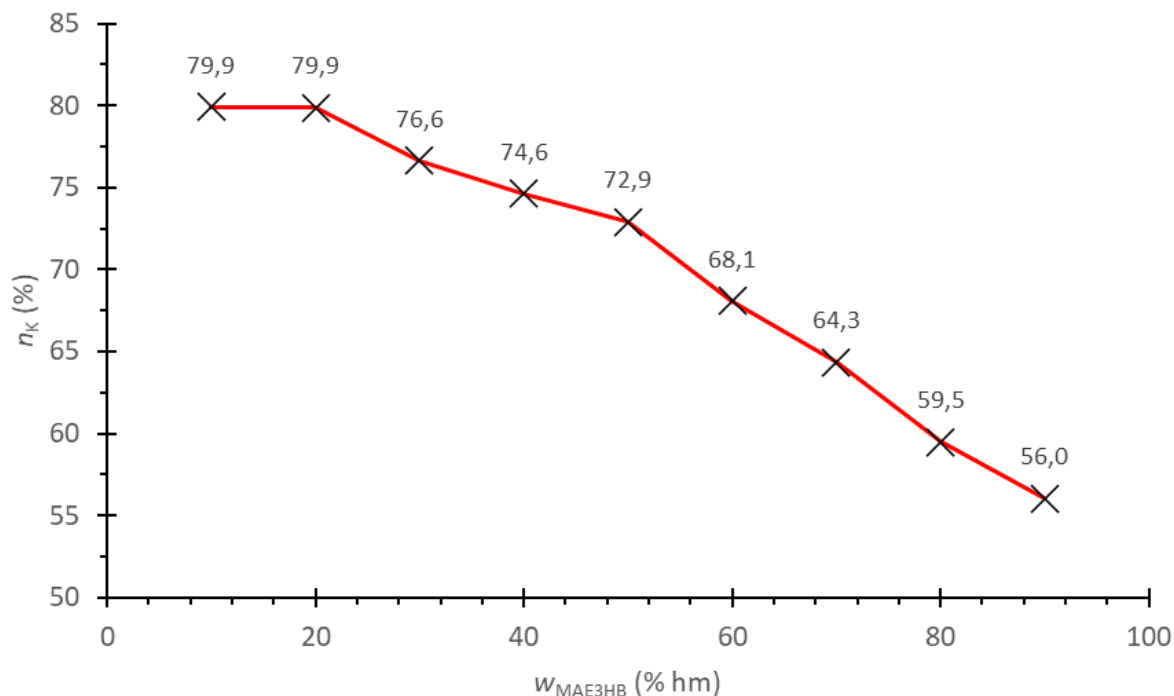
Při stanovení stupně konverze s různým složením směsi byly připraveny polymery s různým poměrem MAE3HB k methakrylovanému 2HE3HB a konstantním přídatkem iniciátoru ($w_{LP} = 0,50$ % hm). Směsi byly připraveny s koncentracemi MAE3HB uvedenými v následující tabulce. Složení jednotlivých směsí je uvedeno v následující tabulce:

Tabulka č.5: Složení směsí při stanovení stupně konverze

w_{MAE3HB} (% hm)	$w_{MA-2HE3HB}$ (% hm)	w_{LP} (% hm)	B (%)	bio C (%)
90	10	0,5	67,9	62,3
80	20		69,7	64,7
70	30		71,5	67,0
60	40		73,4	69,3
50	50		75,2	71,6
40	60		77,0	74,0
30	70		78,9	76,3
20	80		80,7	78,6
10	90		82,5	80,9

V tabulce byl poměr biosložky (B) byla vypočtena z poměru molárních hmotnosti obnovitelné (ethyl-3-hydroxybutyrát, ethanol) a neobnovitelné (methakrylát, ethylenglykol) části v polymeru. Uhlík z obnovitelných zdrojů (bio C) je dán poměrem počtů uhlíku v obnovitelné a neobnovitelné části polymeru.

Připravené směsi byly vytvrzeny, extrahovány a sušeny při stejných podmínkách jako je uvedeno v kapitole 3.7.1. Z úbytku hmotnosti byly spočteny stupně konverze a výsledky jsou uvedeny v grafu na obrázku č.22.



Obrázek č.22: Grafické znázornění stupně konverze při různém složení směsi

Podle poločasů rozpadu byla zvolena teplota a čas polymerizace a pomocí experimentu byl stanoven optimální poměr složek a iniciátoru ve směsi. Jako optimální směs,

dle experimentů, byla zvolena směs o složení 50 % MAE3HB 50 % MA-2HE3HB a 0,5 % LP. Tato směs byla vybrána také pro přípravu reprezentativního vzorku. Připravené vzorky polymerů jsou na následujícím obrázku.



Obrázek č.23: Připravené polymery

3.8 Instrumentální analýza

V analytické části práce byla studována struktura a vlastnosti připravených látek a také změny látek při jejich syntéze.

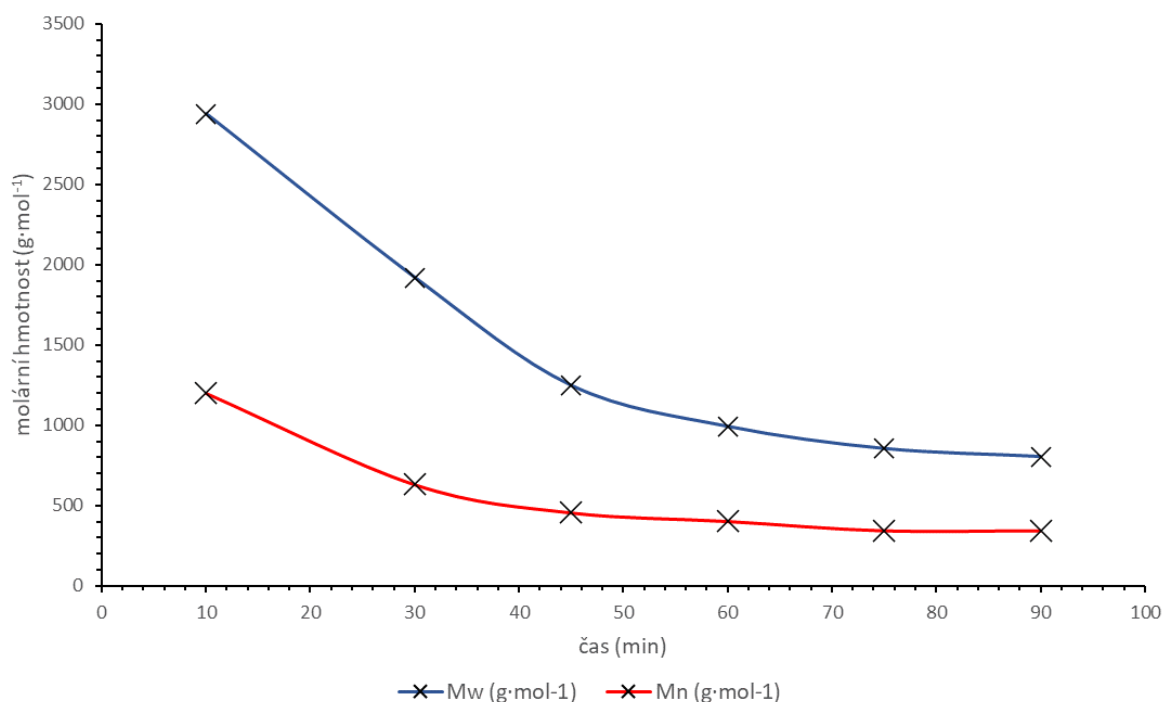
Mezi vybrané analytické metody patří:

- Gelová permeační chromatografie (GPC)
- Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)
- Nukleární magnetická rezonance (NMR)
- Termogravimetrická analýza (TGA)
- Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

3.8.1 GPC

Vzorky odebrané v čase po rozpuštění při přípravě 2HE3HB byly analyzovány pomocí GPC analýzy na přístroji Agilent Series 1100. Byla stanovena změna molární hmotnosti v průběhu reakce od rozpuštění surovin (30 min od začátku ohřevu) pomocí refraktometrického detektoru. Ke standardizaci byl využit polystyrenový standard (10 standardů s molární hmotností v rozpětí 1000-3 000 000 g·mol⁻¹). Kolona využívaná pro analýzu byla od výrobce Agilent Technologies, typ PLgel Mixed-C 5μm s průtokem 1ml·min⁻¹. Jako mobilní fáze byl využitý HPLC chloroform.

Data získány pomocí GPC analýzy jsou uvedeny v grafu na obrázku č.24.



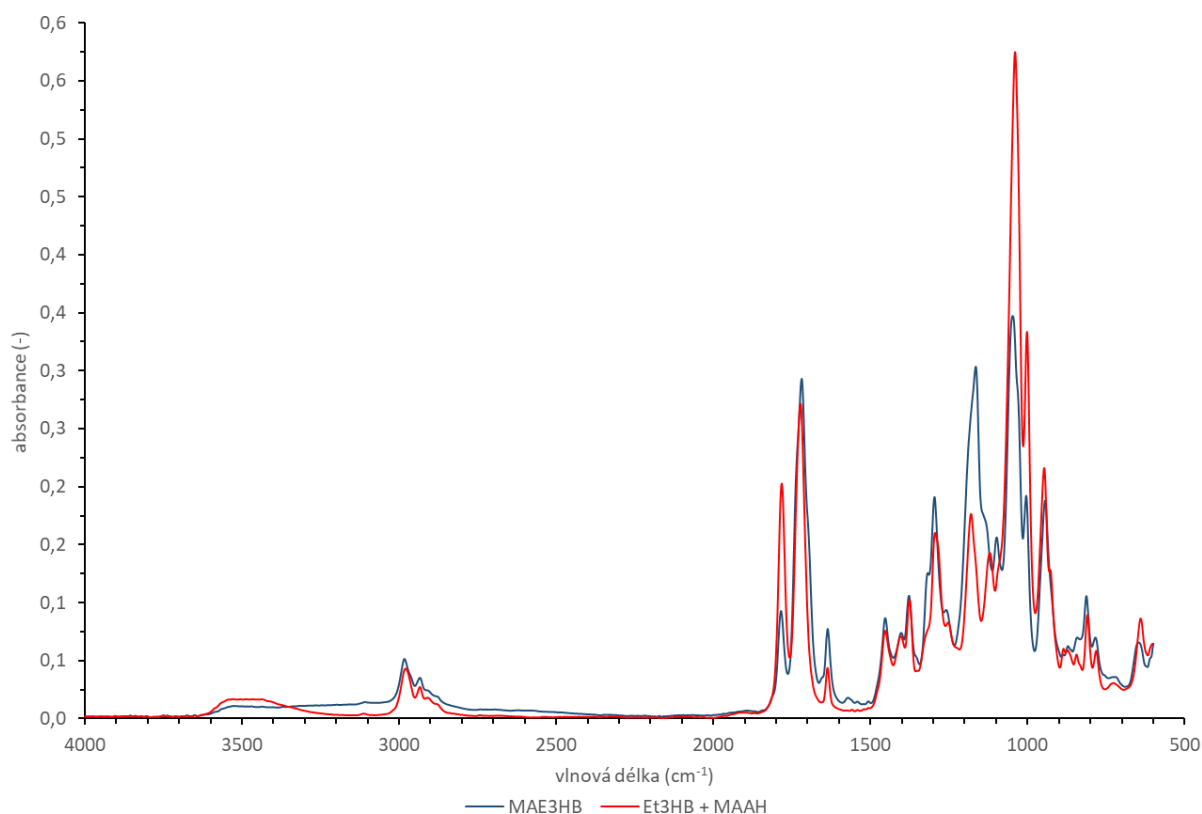
Obrázek č.24: Graf změny molární hmotnosti v čase při syntéze 2HE3HB

Sledovány byly dvě veličiny M_w , tedy hmotnostně střední molární hmotnost a M_n tedy číselně střední molární hmotnost. Úbytek M_w při sledované syntéze v průběhu 90 min činil $2134 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Úbytek M_n při alkoholýze v průběhu 90 min činil $853 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.8.2 FTIR

Pro analýzu struktury připravených látek byla použita metoda FTIR. Analyzovány byly látky po alkoholýze a následně po methakrylaci. Přístroj využívaný v této analýze měl označení Tensor 27 od firmy Bruker. Byla vybrána metoda s označením ATR s rozsahem měření $600\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, rozlišením 4 cm^{-1} a počtem skenů 32.

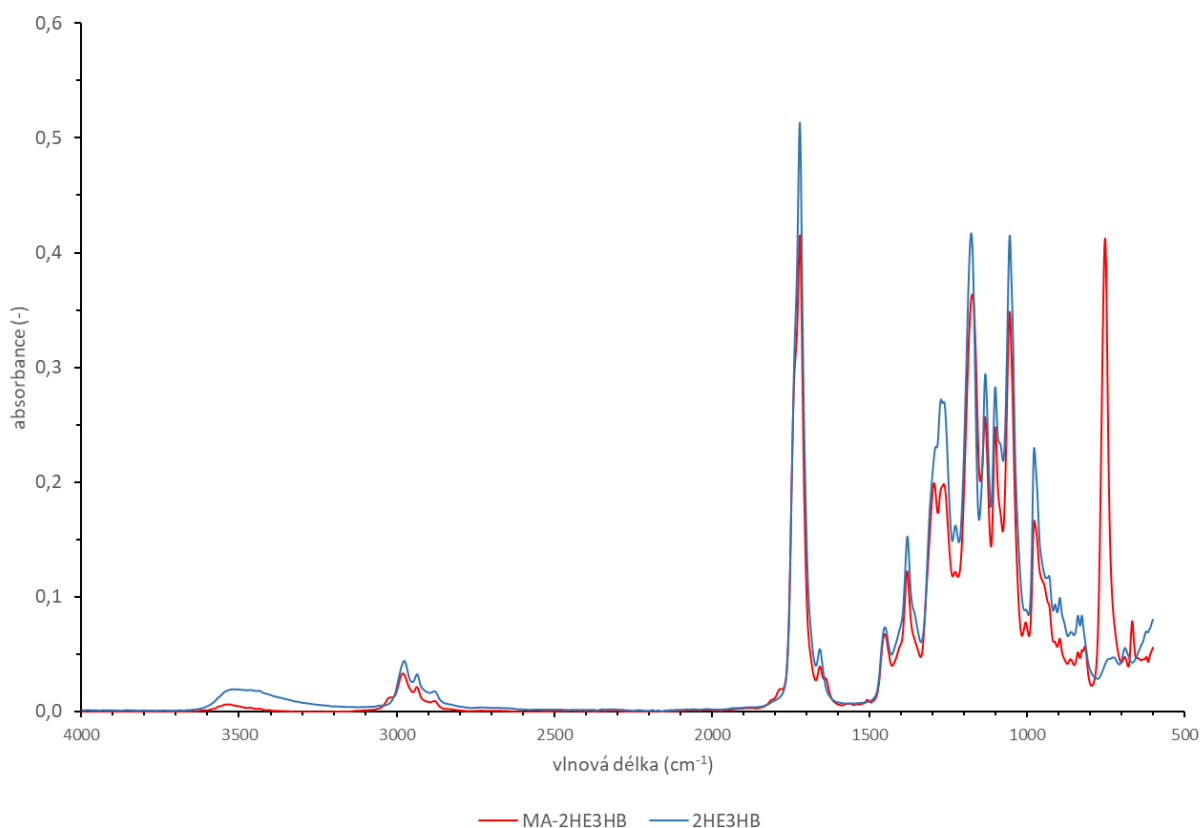
Nejdříve byly proměřeny Et3HB a MAE3HB připravené v prvních dvou syntézách a následně byly proměřeny 2HE3HB a jeho methakrylovaný derivát připravené v druhém kroku syntézy. Výsledky analýzy reakční směsi monomeru Et3HB a MAAH před reakcí a produktu po methakrylaci jsou uvedeny na obrázku č.25.



Obrázek č.25: FTIR spektrum reakční směsi před methakrylací a po methakrylací

Absorpční pásy v oblasti 3500 cm^{-1} zobrazují snížení výskytu hydroxylových skupin v odebraném vzorku, což souhlasí s předpokládanou strukturou produktu, který je uveden v reakčním schématu na obrázku č.17. Pásy v rozmezí $1650\text{-}1818\text{ cm}^{-1}$ jsou dány karbonylovou skupinou v řetězci P3HB a karbonylovou skupinou v anhydridu. Zde je pozorovatelný pokles pásu MAAH, ke kterému došlo také odstraněním MAAH z produktu čištěním.

Výsledky analýzy pro oligomer připravený alkoholózou ethylenglykolem před a po methakrylací jsou uvedeny na obrázku č.26.



Obrázek č.26: FTIR analýza 2HE3HB a methakrylovaného 2HE3HB (MA-2HE3HB)

Je patrné, že po methakrylaci roste absorpční pás esteru při vlnové délce $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ a díky dvojným vazbám rostou i pásy v oblasti $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Podobně jako při předchozí analýze je pozorovatelný pokles absorpce hydroxylových skupin při 3500 cm^{-1} což značí, že předpokládaná struktura je pravděpodobně správná.

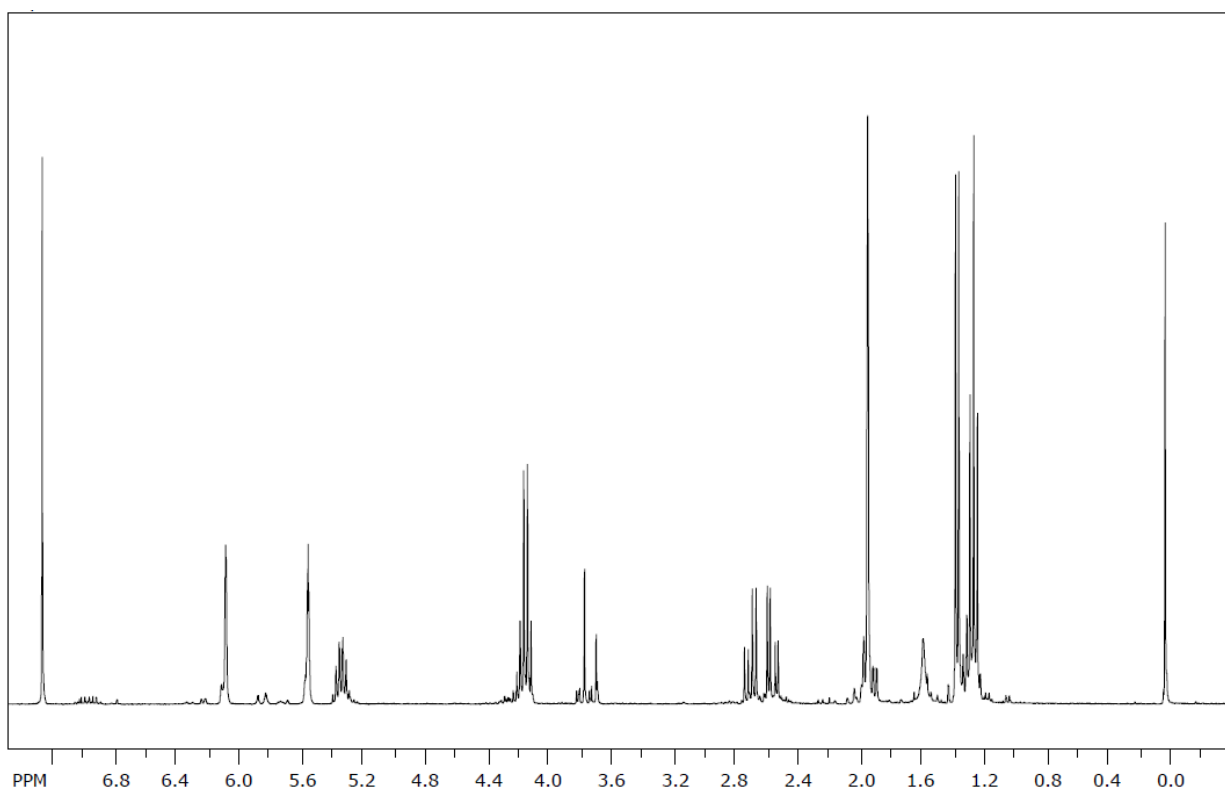
3.8.3 NMR

Připravený MAE3HB byl analyzován pomocí ^1H NMR spektroskopie. Pro spektroskopii byl využitý přístroj Bruker Avance III. Přístroj je vybaven širokopásmovou sondou BBFO, která je určena pro přímé měření $^{15}\text{N}\text{--}^{31}\text{P}$ s možností dekaplinku jader $^1\text{H} - ^{19}\text{F}$. Analýza proběhla s počtem skenů 16, a frekvencí vysílače $300,15\text{ MHz}$.

Pro lepší interpretaci výsledků bylo také vytvořeno za pomoci předpokládané struktury produktu pomocí software ChemDraw Ultra 12.0 (výrobce PerkinElmer) předpokládané spektrum. Porovnáním těchto spekter a dat z veřejně dostupných knihoven spekter bylo analyzováno spektrum vzorku MAE3HB.

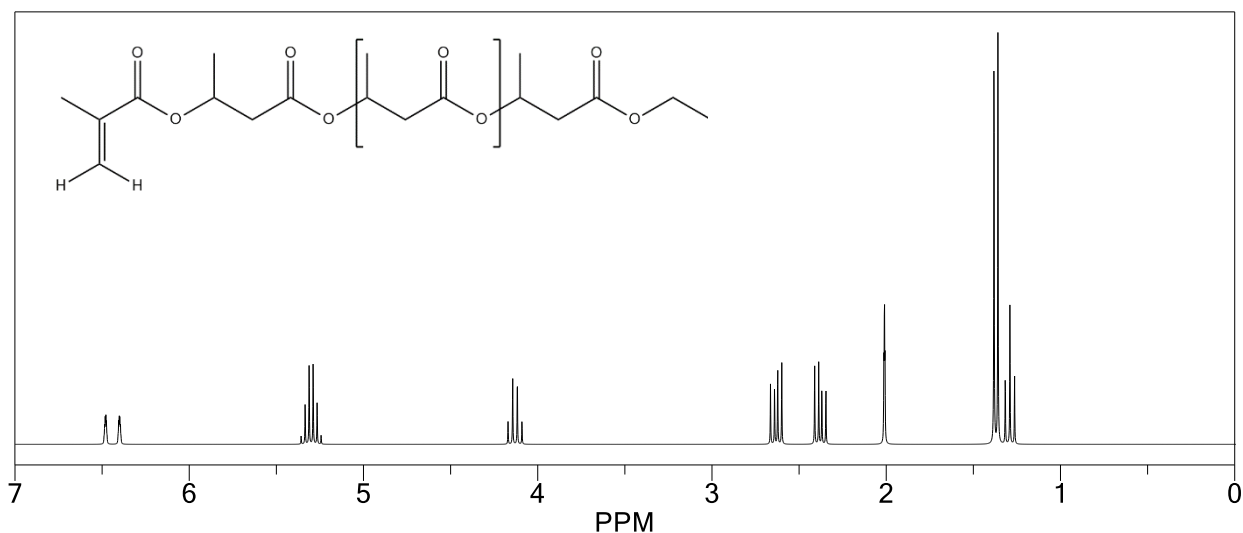
Spektrum NMR je složené z dvou veličin. Z intenzity signálu na ose y (-), tvořící čáru v závislosti na struktuře a poloze vodíků v struktuře a chemickým posunem signálu na ose x (ppm). Intenzita signálu je také kvantitativní informací, jelikož je určena poměrem a polohou měřeného vodíku v struktuře. [28]

Naměřené spektrum MAE3HB je na obrázku č.27.



Obrázek č.27: NMR spektrum MAE3HB

Simulované spektrum získané pomocí software je uvedeno na dalším obrázku:



Obrázek č.28: Simulované NMR spektrum MAE3HB

Porovnáním spekter je patrná jejich podobnost, což značí, že připravené MAE3HB má takovou strukturu, jaká byla navržena v kapitole 3.4. Pásky v oblasti 1,2-1,3 ppm jsou tvořeny koncovými methylovými skupinami na ethylovém konci a methylovými konci v P3HB řetězci. Jejich intenzita je dána délkou řetězce vzorku a nebyla při aproximaci zadána, proto jsou pásky na odhadovaném spektru o poznání vyšší. Důležitou charakteristikou je také signál

při 2,0 ppm, který je dán methylovou skupinou na akrylátové funkční skupině. Podobnost vykazuje i oblast mezi 2,4-2,8 ppm, na které jsou kvadruplety. Ty jsou dány vodíky na α -uhlících v řetězcích P3HB. Dublet pozorovatelný při 4,2 ppm v obou grafech je tvořený signálem CH_2 skupiny v ethylovém konci.

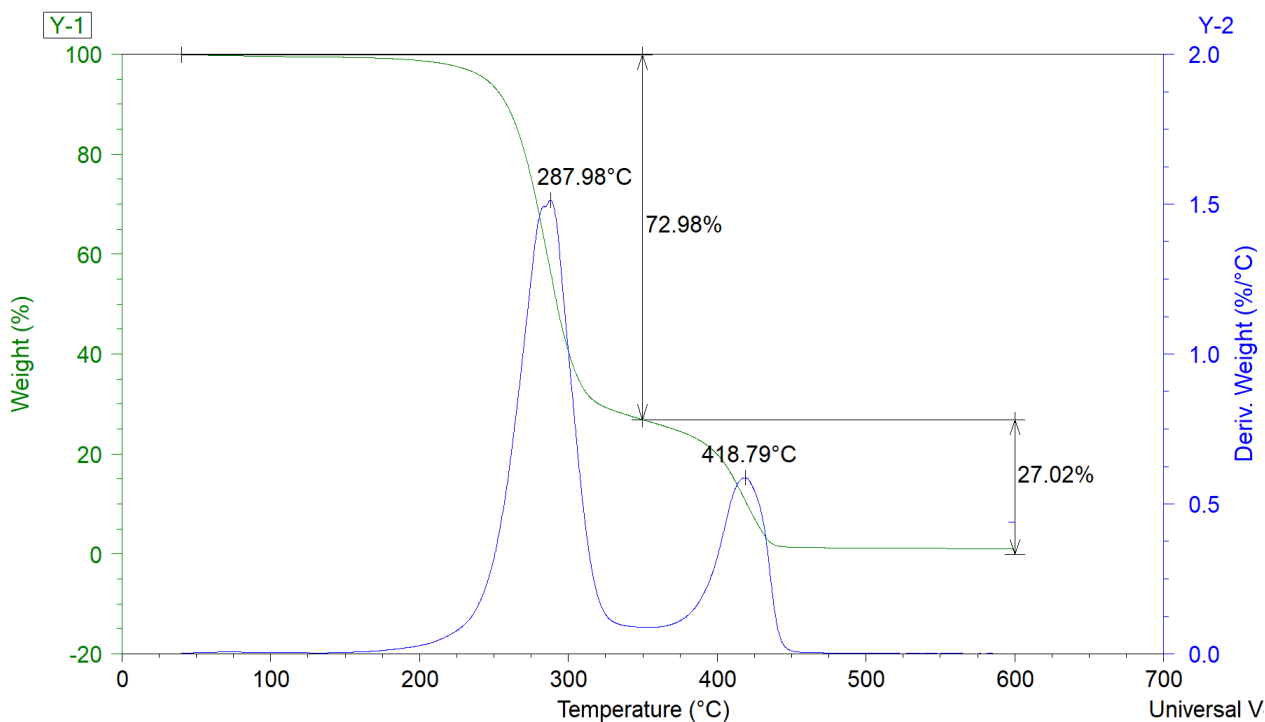
Analýza produktů ostatních syntéz nebyla provedena z důvodu nedostatku času.

3.8.4 TGA

Pro TGA analýzu byl využitý přístroj TGA Q500 od TA Instruments a měření bylo provedeno na vzorcích polymerů s rozdílným zastoupením složek. Složení jednotlivých vzorků je uvedeno v Tabulce č.5 (na straně 26). Všechny vzorky byly před měřením extrahovány v acetonu a sušeny pro odstranění nečistot, které by mohli v analýze interferovat. Měření probíhalo zahřátím přístroje na 40 °C, s následným ohřevem v dusíkové atmosféře až na 600 °C. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min a na konci měření byl systém zahříván po dobu 5 min při 600 °C ve vzduchové atmosféře.

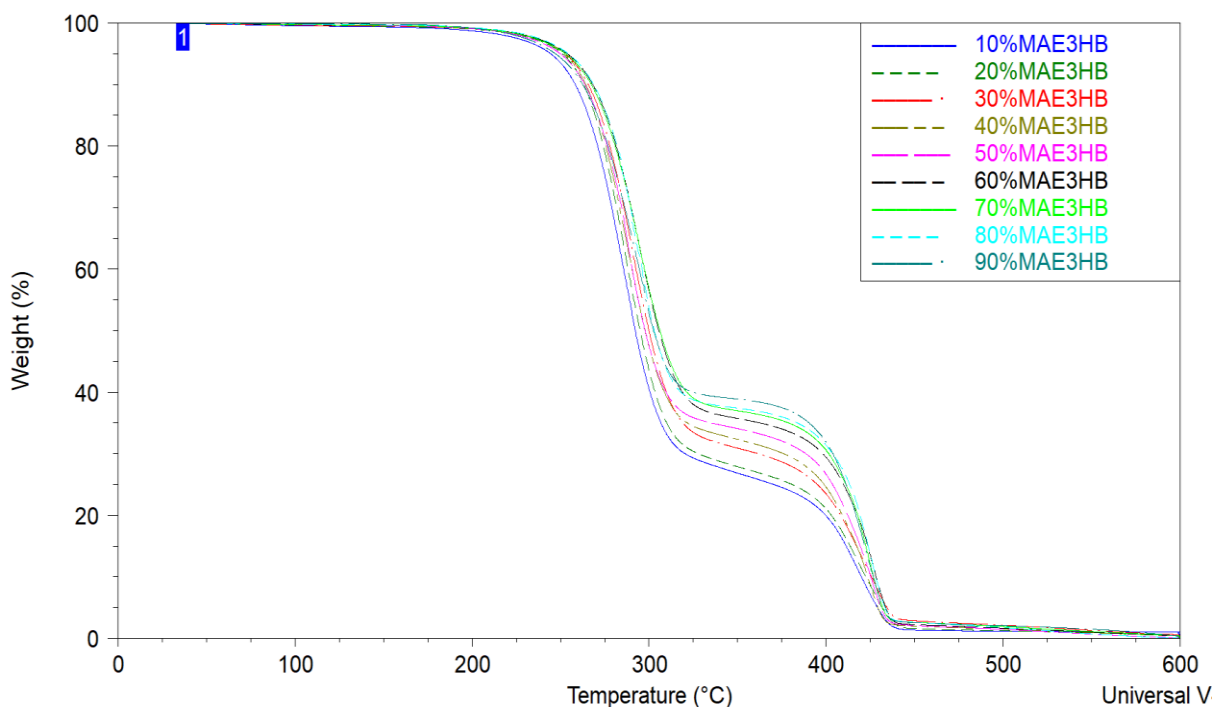
Vyhodnocení probíhalo rozdělením peaků do dvou frakcí. První frakce byla určena od začátku po první prohlubeň mezi peaky (vždy cca. 350 °C) a druhá frakce od prohlubně po konec (včetně spálení).

Pomocí software bylo také automaticky spočteno procentuální úbytek hmotnosti v rámci každé frakce. Procentuální zastoupení frakcí ne zcela odpovídá složení polymerační směsi, a proto nelze z úplnou jistotou říct, která frakce je definována kterou složkou. Křivka s vyznačenými frakcemi měla poté následující podobu (křivka pro 10 % MAE3HB):



Obrázek č.29: TGA křivka s vyznačením frakcí

Všechny křivky z TGA analýzy byly poté vyneseny do grafu a je možné je pozorovat na následujícím obrázku.



Obrázek č.30: Graf závislosti ztráty hmotnosti na teplotě z TGA analýzy

U všech měřených polymerů je možné pozorovat stejný trend termodegradace. Je patrné, že s vyšším obsahem MAE3HB, tedy jednofunkčního monomeru, klesá procento ztracené hmotnosti v první frakci. Polymery bohatší na MAE3HB jsou tedy odolnější vůči termodegradaci. Je pravděpodobné, že v teplotách po hranici 350 °C dochází k degradaci methakrylovaného 2HE3HB zapojeného do polymerního řetězce a v oblasti 400-500 °C dochází k degradaci druhé složky polymeru. Při teplotách vyšších, než je horní mez docházelo k spálení celé navážky vzorku.

Naměřené data byly také pro přesnější interpretaci vloženy do tabulky.

Tabulka č.6: Výsledky TGA

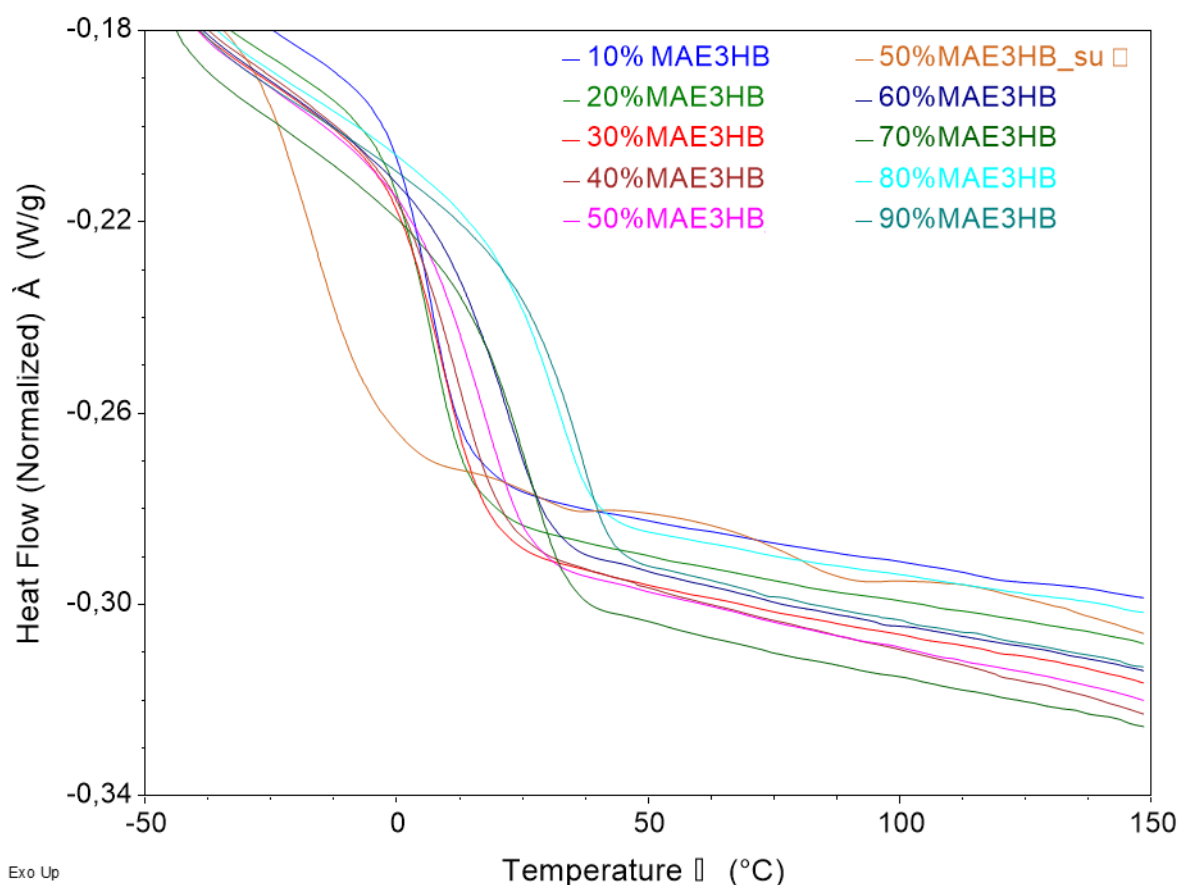
vzorka	$T_{\text{FRAKCE1}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{FRAKCE2}} (^{\circ}\text{C})$	Frakce 1 (% hm)	Frakce 2 (% hm)
10 % MAE3HB	287,98	418,79	72,98	27,02
20 % MAE3HB	286,75	417,72	72,02	28,11
30 % MAE3HB	289,75	426,92	68,92	31,40
40 % MAE3HB	287,41	424,26	67,47	32,81
50 % MAE3HB	288,41	425,68	65,66	34,61
60 % MAE3HB	294,07	426,40	64,15	36,06
70 % MAE3HB	293,83	423,43	62,89	37,21
80 % MAE3HB	293,71	425,02	62,46	37,88
90 % MAE3HB	296,12	422,94	60,88	39,49

3.8.5 DSC

K DSC analýze byl využitý přístroj s označením DSC 2500 od TA Instruments. Měření každé vzorky probíhalo ve dvou opakováních v teplotním rozmezí od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rychlost chlazení a ohřevu byla nastavena na $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Vzorky, které byly analyzovány měly totožné složení jako vzorky určené na TGA analýzu, ale byl k nim přidán i vzorek se složením 50 % MAE3HB 50 % 2HE3HB a 0,5 % LP, který nebyl extrahován, ale před měřením pouze vysušen.

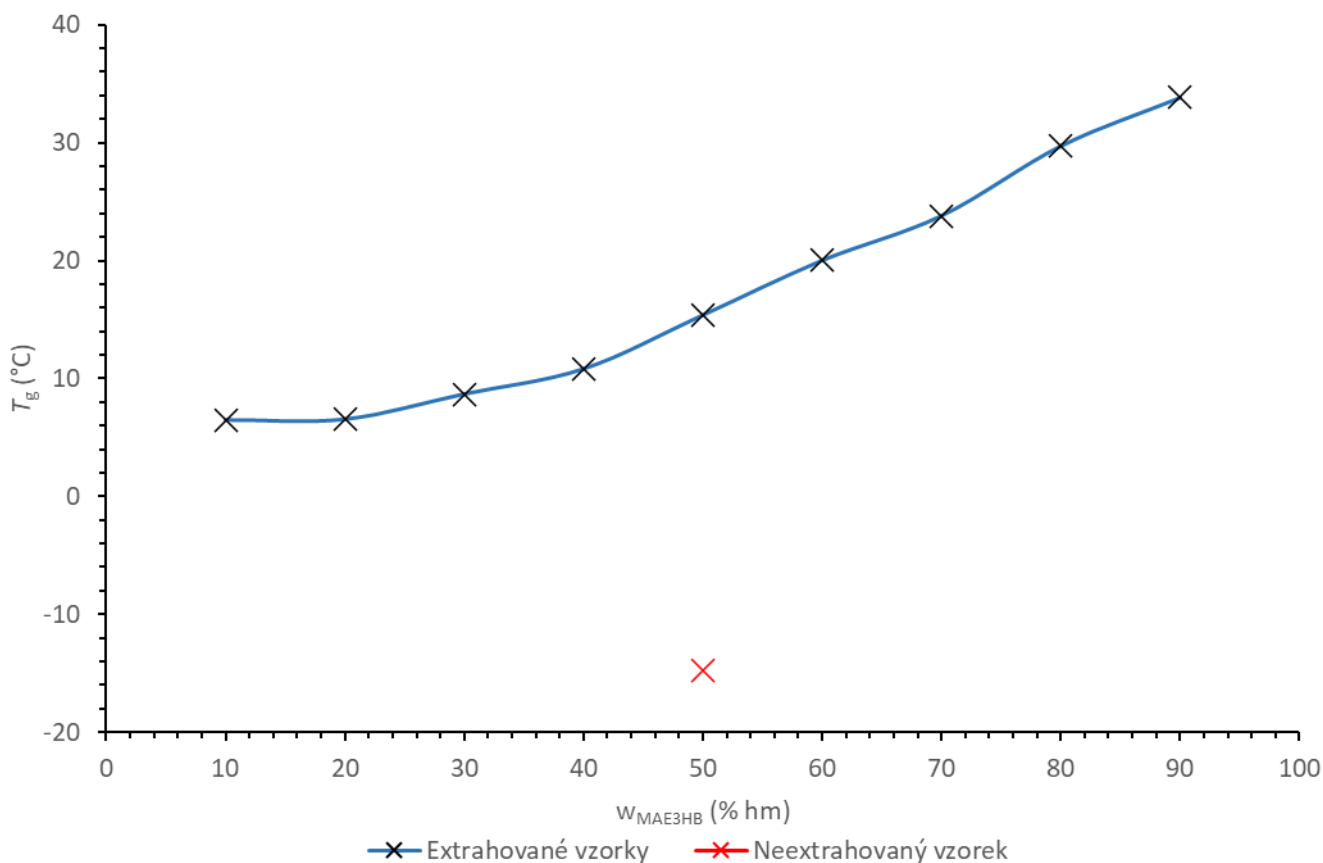
Pomocí této analýzy byly zjištěny teploty skelného přechodu T_g . Ta je charakteristickou vlastností každého polymeru, jelikož při její překročení dochází k výrazným změnám, zejména mechanických vlastností. Hodnota této teploty je závislá na chemické struktuře a mobilitě polymerního řetězce. [29]

Výsledkem měření jsou křivky, které opisují změny v tepelných tocích v závislosti na teplotě. Z těchto křivek byla poté pomocí software určena T_g jako střed části křivky s nejvyšším poklesem tepelného toku. Naměřené data pro všechny měření byly vyneseny do grafu na obrázku č.31.



Obrázek č.31: Výsledky DSC analýzy připravených polymerů

Ze získaných dat byl vytvořen graf zobrazující závislost teploty skelného přechodu na složení polymeru. Složení je vyjádřeno pomocí hmotnostní koncentrace MAE3HB ve vzorku a jednotlivé vzorky byly připraveny totožně jako je uvedeno v tabulce č.5 (strana 28). Graf je uveden na obrázku č. 32.



Obrázek č.32: Vliv složení polymeru na teplotu skelného přechodu

Nárůst T_g je od w_{MAE3HB} větší než 20 % hm do určité míry lineární. Rozpětí teplot skelného přechodu začíná u 6,47 °C při vzorku obsahujícím 10 % hm MAE3HB s nejvyšší hodnotou 33,83 °C při 90 % hm MAE3HB. Polymery v intervalu koncentrací 10-60 % hm s T_g menší než 20 °C jsou elastomery a mají elastické vlastnosti. Vzorek, který byl pouze sušený si zachovává elastické vlastnosti a chová se jako tažný elastomer. Při vzorku, který nebyl extrahován je hodnota T_g -14,75 °C, což potvrzuje, že se jedná o elastomer. Při extrakci zřejmě dochází k odstranění složky, která snižuje teplotu skelného přechodu. S přihlédnutím k výše přiloženému záznamu z TGA lze usoudit, že elastické vlastnosti připravených polymerů jsou funkcí MAE3HB. S vyšším podílem MAE3HB byly vzorky flexibilnější ale v koncentracích nad 70 % docházelo k vzniku trhlin. Jako optimální složení se dle výsledků jeví procentuální zastoupení složek v rozpětí 40-60 % hm (MAE3HB:2HE3HB) s obsahem LP 0,5 % hm.

4 ZÁVĚR

Cílem práce bylo připravit akrylované a methakrylované deriváty poly(3-hydroxybutyrátu). Jedním z hlavních důvodů byla příprava nového materiálu na obnovitelné surovinové bázi.

Motivací k této práci byla právě snaha vytvořit nový funkční materiál s využitím surovin, jejichž příprava není tak zatěžující pro životní prostředí a vychází z obnovitelných surovin. Hlavní snahou bylo připravit tento polymerní materiál tak, aby jeho výroba byla relativně nenáročná a proveditelná i v průmyslu.

V práci byly připraveny 4 sloučeniny. První sloučeninou byl ethyl-3-hydroxybutyrát, který byl připraven alkoholózou poly(3-hydroxybutyrátu) ethanolem a v druhém kroku methakrylací připraven methakryloxyethyl-3-hydroxybutyrát. Další připravenou sloučeninou byl ethylenglykolem terminovaný oligo(3-hydroxybutyrát), ze kterého byl v druhém kroku připraven dvoufunkční methakryl-derivát. Výtěžnost reakcí po čištění produktu se pohybuje kolem 50 %, což není úplně špatné, ale je zde místo pro optimalizaci výrobního a izolačního postupu.

Součástí práce bylo sledování podmínek, při kterých syntéza probíhala, ale také i struktura a vlastnosti připravených monomerů, oligomerů a polymerů. Ze syntetizovaných methakrylátů byly připraveny polymery, u nichž byly stanoveny termochemické vlastnosti. I navzdory faktu, že výchozí surovina pro jejich přípravu, tedy P3HB, je semikrystalická, jsou připravené polymery flexibilními elastomery. Elastické vlastnosti jsou zapříčiněny zejména potlačením krystalinity díky malému polymeračnímu stupni oligomerů P3HB a jeho fixací v polymerní síti. Pro vzorek o složení 50 % methakryloxy-3-hydroxybutyrátu, 50 % methakrylovaného oligo(3-hydroxybutyrátu) 0,5 % lauroyl peroxidu byl podíl biosložky stanoven výpočtem na 75,2 %. Připravený materiál by mohl nalézt využití v různých pojivech, v nátěrových hmotách, díky biosložkám v medicínských aplikacích, v automobilovém průmyslu nebo při přípravě nepermanentních lepidel či biokompozitů.

Jednotlivé produkty byly analyzovány pomocí titračních metod (stanovení kyselosti, hydroxylového čísla) ale také pomocí metod instrumentálních, jakými jsou GPC, FTIR, NMR a u polymerů DSC a TGA.

Hlavní nevýhodou při přípravě zmiňovaných látek, je právě termická degradace, kvůli které vzniká β -eliminací kyselina krotonová. Ta je nežádoucím vedlejším produktem a při syntéze. Možností dalšího výzkumu v této oblasti jsou například sledováním biodegradability připravených produktů, jejich použitím, optimalizací jednotlivých syntéz a izolací produktů, využití vedlejších produktů či přípravou obdobných derivátů s jinými alkoholyzními činidly.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] BOURNE, Neil, Hidayah ARIFFIN, Mohd Ali HASSAN a Mior Ahmad Khushairi MOHD ZAHARI, 2013. Polymers: Recent Advances in Their Synthesis and Applications. *Materials in Mechanical Extremes* [online]. Cambridge: Cambridge University Press, **121**(11), 371-412 [cit. 2020-12-22]. ISBN 9781139152266. ISSN 1438-7697. Dostupné z: doi:10.1017/CBO9781139152266.008

[2] PROKOPOVÁ, Irena, 2007. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 978-807080-662-3.

[3] DUCHÁČEK, Vratislav, 2011. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-788-0.

[4] WINNACKER, Malte, Hidayah ARIFFIN, Mohd Ali HASSAN a Mior Ahmad Khushairi MOHD ZAHARI, 2019. Polyhydroxyalkanoates: Recent Advances in Their Synthesis and Applications. *European Journal of Lipid Science and Technology* [online]. **121**(11), 463-472 [cit. 2020-12-22]. ISSN 1438-7697. Dostupné z: doi:10.1002/ejlt.201900101

[5] VIOLANTE, M. Chemical formula of polyhydroxyalkanoates. In: *Wikimedia commons* [online]. 13.12.2012 [cit. 2020-12-22]. Dostupné z: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e0/PHA.svg>

[6] EBNESAJJAD, Sina., 2013. *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. Waltham, MA: Elsevier/William Andrew. PDL handbook series. ISBN 978-1-4557-2834-3.

[7] NEUROTIKER. Structure of poly-(R)-3-hydroxybutyrate (P3HB). In: *Wikimedia commons* [online]. 02.11.2008 [cit. 2020-12-22]. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Poly-\(R\)-3-hydroxybutyrat.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Poly-(R)-3-hydroxybutyrat.svg)

[8] SUDESH, Kumar, Yorishidaru DOI a Hideki ABE, 2000. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science* [online]. **25**(10) [cit. 2020-12-22]. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6700(00)00035-6

[9] SILVA, L. F., M. K. TACIRO, M. E. MICHELIN RAMOS, J. M. CARTER, J. G. C. PRADELLA a J. G. C. GOMEZ, 2004. *Poly-3-hydroxybutyrate (P3HB) production by bacteria from xylose, glucose and sugarcane bagasse hydrolysate* [online]. **31**(6), 245-254 [cit. 2020-12-22]. ISSN 1367-5435. Dostupné z: doi:10.1007/s10295-004-0136-7

[10] BENEŠOVÁ, P. Bioprodukce, charakterizace a aplikace vybraných biopolymerů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 147 s.

[11] MÍKOVÁ, Gizela a Ivan CHODAK. Vlastnosti a modifikácia poly(3-hydroxybutyrátu). *Chemické listy* [online]. 2006, (12), 1075-1083 [cit. 2016-01-03]. ISSN 0009-2770. Dostupné z: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2006_12_1075-1083.pdf

[12] MAMAT, Mohd Rahimi Zakaria, Hidayah ARIFFIN, Mohd Ali HASSAN a Mior Ahmad Khushairi MOHD ZAHARI, 2014. Bio-based production of crotonic acid by pyrolysis of poly(3-hydroxybutyrate) inclusions. *Journal of Cleaner Production* [online]. **83**, 463-472 [cit. 2020-12-22]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2014.07.064

[13] TONG, Rong, 2017. *New Chemistry in Functional Aliphatic Polyesters* [online]. **56**(15), 4207-4219 [cit. 2020-12-30]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.7b00524

[14] SCHULZE, Uwe, Mikael SKRIFVAR, Norbert REICHEL a Hans-werner SCHMIDT. Modification of unsaturated polyesters by poly(ethylene glycol) end groups. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. New York: John Wiley & Sons, 1997, 64(3), 527-537 [cit. 2020-12-30]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970418)64:3<527::AID-APP9>3.0.CO;2-M

[15] MLEZIVA, Josef. *Polyestery, jejich výroba a zpracování: určeno [také] stud. na odb. školách chemickotechnologických*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1978. Dostupné také z: <https://dnnt.mzk.cz/uuid/uuid:263b8c70-9635-11e8-9825-005056827e52>

[16] MARTEN, Elke, Rolf-Joachim MÜLLER a Wolf-Dieter DECKWER, 2005. Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic–aromatic copolyesters. *Polymer Degradation and Stability* [online]. **88**(3), 371-381 [cit. 2021-02-09]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.001

[17] BURDICK, Donald L. a William L. LEFFLER, 2001. *Petrochemicals in Nontechnical Language* [online]. 3rd edition. PennWell [cit. 2021-5-1]. ISBN 978-1-62870-001-5. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPNTLE002/petrochemicals-in-nontechnical/petrochemicals-in-nontechnical>

[18] FOUILLOUX, Hugo a Christophe M. THOMAS, 2021. Production and Polymerization of Biobased Acrylates and Analogs. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. **42**(3) [cit. 2021-5-17]. ISSN 1022-1336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.202000530

[19] ŠPITALSKÝ, Zdeno, Igor LACÍK, Elena LATHOVÁ, Ivica JANIGOVÁ a Ivan CHODÁK, 2006. Controlled degradation of polyhydroxybutyrate via alcoholysis with ethylene glycol or glycerol. *Polymer Degradation and Stability* [online]. **91**(4), 856-861 [cit. 2021-6-17]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.019

[20] COULLEREZ, Géraldine, Christian LOWE, Peter PECHY, Hans Henning KAUSCH a Jöns HILBORN. Synthesis of acrylate functional telechelic poly(lactic acid) oligomer by transesterification. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* [online]. **11**(8), 505-510 [cit. 2021-6-10]. ISSN 09574530. Dostupné z: doi:10.1023/A:1008948325177

[21] SANDLER R., Stanley a Wolf KARO, 1994. *Polymer Syntheses Volume 2* [online]. 2nd edition. Elsevier [cit. 2021-6-2]. ISBN 978-0-08-092555-4. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPSVE0007/polymer-syntheses-volume/polymer-syntheses-volume>

[22] WEISSERMEL, Klaus, Pavel VETEŠNÍK, Hans-Jürgen ARPE a Josef PANCHARTEK. *Průmyslová organická chemie: důležité suroviny a meziprodukty*. Praha: SNTL, 1984, s. 248-250. Dostupné také z: <https://dnnt.mzk.cz/uuid/uuid:939e52b0-70f2-11e3-904a-5ef3fc9ae867>

[23] MAKSIMOVA, Yu. G., D. M. VASIL'EV, A. S. ZORINA, G. V. OVECHKINA a A. Yu. MAKSIMOV, 2018. Acrylamide and Acrylic Acid Biodegradation by *Alcaligenes faecalis* 2 Planktonic Cells and Biofilms. *Applied Biochemistry and Microbiology* [online]. **54**(2), 173-178 [cit. 2021-6-15]. ISSN 0003-6838. Dostupné z: doi:10.1134/S0003683818020084

[24] NIKOLIC, Vladimir, Branka LONCAREVIC a Aleksandar POPOVIC, 2019. Biodegradation of copolymer obtained by grafting reaction between methacrylic acid and starch. *Polymer Bulletin* [online]. **76**(5), 2197-2213 [cit. 2021-6-21]. ISSN 0170-0839. Dostupné z: doi:10.1007/s00289-018-2484-x

[25] HONG, Shinn-Gwo, Heng-Wei HSU a Min-Tzung YE, 2014. Characterization and use of ultraviolet-reactive low-molecular-weight polyhydroxybutyrate to prepare biodegradable acrylates. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. **131**(3), 1-9 [cit. 2021-6-15]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.39501

[26] KOLOMAZNÍK, V. *Příprava a charakterizace kopolymerů na bázi poly-3-hydroxybutyrátu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 54 s.

[27] WILLIAM M., Haynes, 2011. *Handbook of Chemistry and Physics*. 92nd edition. 3246 – 3246, Boca Raton: CRC Press. ISBN 9781439855119.

[28] ROBERTS, Gordon C.K. *NMR of macromolecules: a practical approach*. Oxford: IRL Press, 1993, 399 s. ISBN 0-19-963224-3.

[29] MCKEEN, Laurence W, 2012. Introduction to the Properties of Plastic and Elastomer Films. *Film Properties of Plastics and Elastomers*. 3rd Edition. -: Elsevier, s. 36. ISBN 9781455725519. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/rcid:kpFPPEE001/id:kt00BFNA79/film-properties-plastics/introduction-properties>

6 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

symbol	veličina	jednotka
T	teplota	°C
T_m	teplota tání	°C
T_g	teplota skelného přechodu	°C
m	hmotnost	g
M_w	hmotnostně střední molární hmotnost	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_n	číselně střední molární hmotnost	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
p	tlak	Pa
n	index lomu	–
E	Youngův model pružnosti	Pa
ε_p	tažost	%
σ_p	pevnost v tahu	Pa
n_K	stupeň konverze	%
w	hmotnostní koncentrace	% hm
P3HB	poly(3-hydroxybutyrát)	–
PHA	polyhydroxyalkanoáty	–
PLA	poly(kyselina mléčná)	–
PGA	poly(kyselina glykolová)	–
PP	poly(propylen)	–
PVC	poly(vinylchlorid)	–
PHBV	poly(3-hydroxybutyrát- <i>co</i> -3-hydroxyvalerát)	–
IPP	izotaktický poly(propylen)	–
PET	poly(ethyltereftalát)	–
PBT	poly(butyltereftalát)	–
ROP	kruh otevírající polymerace	–
rROP	radikálová kruh otevírající polymerace	–
PCL	poly(ε -kaprolakton)	–
HPPC	vysoce účinné polymerní kompozity	–
PEG	poly(ethylenglykol)	–
AA	kyselina akrylová	–
MAA	kyselina methakrylová	–
HEMA	hydroxyethylmethakrylát	–
MAAH	anhydrid kyseliny methakrylové	–
PTSA	kyselina paratoluensulofonová	–
Et3HB	ethyl-3-hydroxybutyrát	–

DMAP	dimethylaminopyridin	—
MAE3HB	methakryloxyethyl-3-hydroxybutyrát	—
2HE3HB	oligo-2-hydroxyethyl-3-hydroxybutyrát	—
MA-2HE3HB	methakrylovaný 2HE3HB	—
EG	ethylenglykol	—
AcA	acetanhydrid	—
PYR	pyridin	—
LP	lauroyl peroxid	—
BAPO	fenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)fosfin oxid	—
GPC	gelová permeační chromatografie	—
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	—
NMR	nukleární magnetická rezonance	—
TGA	termogravimetrická analýza	—
DSC	diferenciální skenující kalorimetrie	—

7 SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obrázek č.1: Obecná struktura PHAs [5]
Obrázek č.2: Strukturní vzorec P3HB [7]
Obrázek č.3: Příprava P3HB z β -butyrolaktonu [11]
Obrázek č.4: Zjednodušený princip biosyntézy PH3B [4]
Obrázek č.5: Zjednodušený mechanismus β -eliminace P3HB [11]
Obrázek č.6: Alkoholýza P3HB ethylenglykolem
Obrázek č.7: Alkoholýza P3HB s využitím hydroxyesteru kyseliny akrylové
Obrázek č.8: Acidolýza P3HB s využitím kyseliny akrylové
Obrázek č.9: Pyrolýza P3HB
Obrázek č.10: Epoxidace dvojně vazby
Obrázek č.11: Akrylace pomocí kyseliny akrylové
Obrázek č.12: Obecný vzorec akrylátových polymerů
Obrázek č.13: Strukturní vzorce akrylových kyselin
Obrázek č.14: Depolymerace P3HB ethanolem
Obrázek č.15: Reaktor využitý pro alkoholýzu P3HB ethanolem
Obrázek č.16: Reakční podmínky při alkoholýze P3HB ethanolem
Obrázek č.17: Methakrylace Et3HB
Obrázek č.18: Reakční schéma alkoholýzy ethylenglykolem
Obrázek č.19: Methakrylace oligo-2HE3HB
Obrázek č.20: Produkty methakrylace
Obrázek č.21: Stupeň konverze v závislosti na různé koncentraci iniciátoru
Obrázek č.22: Grafické znázornění stupně konverze při různém složení směsi
Obrázek č.23: Připravené polymery
Obrázek č.24: Graf změny molární hmotnosti v čase při syntéze 2HE3HB
Obrázek č.25: FTIR spektrum reakční směsi před methakrylací a po methakrylací
Obrázek č.26: FTIR analýza 2HE3HB a methakrylovaného 2HE3HB (MA-2HE3HB)
Obrázek č.27: NMR spektrum MAE3HB
Obrázek č.28: Simulované NMR spektrum MAE3HB
Obrázek č.29: TGA křivka s vyznačením frakcí
Obrázek č.30: Graf závislosti ztráty hmotnosti na teplotě z TGA analýzy
Obrázek č.31: Výsledky DSC analýzy připravených polymerů
Obrázek č.32: Vliv složení polymeru na teplotu skelného přechodu

8 SEZNAM TABULEK

Tabulka č.1: Porovnání vybraných vlastností biopolymerů a IPP [11]

Tabulka č.2: Použité chemikálie

Tabulka č.3: Přístroje a jejich specifikace

Tabulka č.4: Frakční destilace

Tabulka č.5: Složení směsí při stanovení stupně konverze

Tabulka č.6: Výsledky TGA