

VLASTNOSTI A MODIFIKÁCIA POLY(3-HYDROXYBUTYRÁTU)

GIZELA MIKOVÁ A IVAN CHODÁK

Ústav polymérov, Centrum excelentnosti CEDEBIPO,
Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bra-
tislava, Slovenská republika
upolgimi@savba.sk

Došlo 8.8.05, prepracované 12.4.06, prijaté 14.6.06.

Kľúčové slová: poly(3-hydroxybutyrát), syntéza, starnutie,
termická degradácia, zmesi, modifikácia

Obsah

1. Úvod
2. Štruktúra poly(3-hydroxybutyrátu) (PHB)
3. Syntéza PHB
 - 3.1. Mikrobiologická syntéza
 - 3.2. Chemická syntéza
4. Vlastnosti PHB
 - 4.1. Termická degradácia
 - 4.2. Vlastnosti v tuhom stave
 - 4.2.1. Vplyv postupov spracovania na vlastnosti PHB
 - 4.2.2. Starnutie PHB fyzikálnymi procesmi
 - 4.3. Biodegradácia
5. Modifikácia PHB
 - 5.1. Kopolymerizácia
 - 5.2. Chemická modifikácia
 - 5.3. Fyzikálna modifikácia
6. Aplikácie materiálov na báze PHB
7. Záver

1. Úvod

Polyhydroxyalkanoáty (PHA) patria k najvýznamnejším biologicky syntetizovaným polymérom. Sú to biopolyestery 3-hydroxykyselín so širokospektrálnymi vlastnosťami¹. Izolujú sa vo forme vysoko a nízkomolekulových frakcií z bakteriálnych membrán², rastlinných³ a živočíšnych tkanív⁴. Prvým objaveným a zároveň štruktúrne najjednoduchším PHA je poly(3-hydroxybutyrát) (PHB), ktorý je aj najviac preštudovaný. Okrem zdravotnej nezávadnosti pre ľudský organizmus má PHB výborné bariérové vlastnosti pre plyny, čo ho predurčuje na priemyselné využitie v obalovom priemysle. Napriek tomu sa čistý homopolymér v tomto odvetví zatiaľ prakticky nevyužíva najmä pre jeho niektoré nevýhodné vlastnosti. Štú-

dium tohto biopolyesteru je vysoko aktuálne vzhľadom na potrebu jednak zefektívniť jeho výrobu a jednak modifikáciou upraviť vlastnosti polyméru tak, aby vyhovovali i náročným vysokotonážnym aplikáciám. Práca prináša prehľad o vlastnostiach a možných spôsoboch modifikácie tohto biodegradovateľného polyesteru.

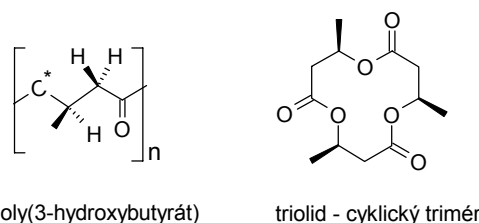
2. Štruktúra poly(3-hydroxybutyrátu) (PHB)

Vysokomolekulový PHB bol objavený Lemoignenom v rokoch 1923–1927 ako produkt biosyntézy určitých druhov baktérií. Až oveľa neskôr (1983), Reusch a spol. izolovali deriváty s krátkymi reťazcami vo forme komplexov s kalcium polyfosfátom z *Escherichia coli*⁵. V biologických štruktúrach sa hydroxybutyrát (HB) vyskytuje v princípe v dvoch formách⁶:

- forma homopolyméru (PHB a *mcl* PHB (*medium chain length PHB*) – makromolekuly so „stredne dlhými reťazcami“), s funkciou zásobovania organizmu energiou a uhlíkom,
- forma hydroxybutyrátových reziduí s nižšou mólovou hmotnosťou (cyklické oligolidy a ich deriváty), ktoré môžu tvoriť komplexy s inými biomakromolekulami ako napr. s kalcium polyfosfátom, alebo proteínmi a majú funkciu prenášača iónov. Okrem spomínaných cyklických foriem sa HB nachádza aj v krvi cicavcov vo forme 3- alebo 4-hydroxybutánovej kyseliny (4-HB), pričom 4-HB derivátu sa pripisuje funkcia neurónového prenášača⁷.

Vysokomolekulový poly(3-hydroxybutyrát) je lineárny polyester, ktorého makromolekula je tvorená opticky aktívnymi jednotkami kyseliny D(–)-3-hydroxybutánovej (obr. 1). Vyskytuje sa v závitnicovej konformácii. Kým sekundárnu štruktúru PHB vyjadruje ľavotočivá 2_1 závitnica v g^+g^{+tt} konformácii⁸, štruktúra oligolidov pozostáva z pravotočivých 3_1 závitnicových konformácií.

Z makroskopického pohľadu je PHB semikryštalický polymér so stupňom kryštalinity v rozsahu 55–85 % (cit.⁹). Ortorombická základná kryštalická bunka má rozmery $a = 0,576$ nm, $b = 1,320$ nm, $c = 0,596$ nm a obsahuje dve



Obr. 1. Schéma monomérskej jednotky PHB a cyklického triméru HB

antiparalelne orientované helikálne makromolekuly. Čiasťočne planárna cik-cakovitá štruktúra môže vzniknúť po mechanickom namáhaní (dlžení) z amorfnej fázy medzi lamelami tvorenými závitnicovými konformáciami¹⁰. PHB tvorí nezvyčajne tenké lamelárne kryštály, ktoré sú organizované do doštičkovitých tvarov, alebo sféruľitov, v závislosti od zdroja rastu kryštálov (roztok, tavenina). Hrúbka lamiel sa pohybuje v rozpätí 4–7 nm s prevládajúcim rozmerom 5 nm (cit.⁶).

3. Syntéza PHB

Viacere typy mikroorganizmov vytvárajú v podmienkach nevyváženého rastu zásobné materiály na báze uhlíka. Takýmto spôsobom syntetizujú poly(3-hydroxybutyrát) rôzne druhy baktérií (napr. *Bacillus magaterium*, *Alcaligenes eutrophus*, *Pseudomonas oleovorans*), kyanobaktérií a rias. Tento fenomén možno prirovnať k vytváraniu zásobného glykogénu cicavcami alebo škrobu rastlinami.

Vzhľadom na prítomnosť C₃ metylového uhlíka v poly(3-hydroxybutyráte) sa polymér vyskytuje vo forme dvoch opticky aktívnych izomérov (*R*)- a (*S*)-. Mikrobiologicky syntetizovaný PHB obsahuje čisto (*R*)-izomérmu jednotky a je izotaktický. Na druhej strane chemicky syntetizovaný PHB, ktorý pozostáva z (*R*)- aj (*S*)-monomérmu jednotiek, je väčšinou ataktický, alebo syndiotaktický v závislosti od podmienok syntézy. Podiel (*R*)-izoméru v poly[(*R,S*)-3-hydroxybutyráte] sa pohybuje v rozsahu od 6 do 94 % (cit.¹¹).

3.1. Mikrobiologická syntéza

Nutnou podmienkou akumulácie PHB v biomase je nevyváženosť vyživovacieho roztoku v zmysle nedostatku, alebo nadbytku niektorého z komponentov (C, H, N, O, P). Biosyntéza PHB začína konverziou uhlíkového substrátu (glukóza, glycerol, metanol, etanol, kyselina octová¹²) na

Tabuľka I
Zloženie polyhydroxyalkanoátov (PHA) akumulovaných *A. eutrophus* z rôznych zdrojov uhlíka¹⁵

Zdroj uhlíka	Obsah PHA [hmot. %]	Zloženie polyméru [mol. %]	
		3-HB	4-HB
Cl(CH ₂) ₃ COOH	27	89	11
HO(CH ₂) ₃ COOH	30	67	33
HO(CH ₂) ₃ COOH + CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	43	82	18
HO(CH ₂) ₄ OH	8	75	25

HB – hydroxybutyrát

acetát, ktorý sa môže v organizmoch transportovať pomocou koenzýmu A (CoA). Reverzibilnou kondenzačnou reakciou dvoch molekúl acetyl-CoA vzniká acetoacetyl-CoA, ktorý sa následne redukuje na (*R*)-3-hydroxybutyryl-CoA. Jeho polymerizáciou vzniká PHB so zachovanou konfiguráciou na asymetrickom uhlíku.

V závislosti od zdroja a prostredia rastu baktérií možno týmto spôsobom syntetizovať rôzne druhy polyhydroxyalkanoátov (tabuľka I). Zloženie konečného produktu (homopolymér, kopolymér, alebo zmesi viacerých PHA) ako aj jeho výťažok závisí od prirodzenej variability syntetizujúcich organizmov. Manipuláciou genómu bunky hostiteľa a prídavkom prekursorov možno eliminovať, inhibovať, alebo inak modifikovať prebiehajúce bioprocesy a tak zabezpečiť kontrolu dĺžky polymérneho reťazca¹³. Biosyntézou vzniká vysomolekulový PHB s hmotnostným pomerom mólovej hmotnosti M_w až do $1,3 \cdot 10^7$ g mol⁻¹ (cit.¹⁴).

Prvým krokom izolácie PHB z biomasy je deštrukcia bunkovej membrány, ktorá môže prebehnúť mechanicky, chemicky, alebo enzymaticky¹⁵. Narušenie membrán, ktoré *in vivo* tvoria bariéru medzi homoregiónmi obsahujúcimi PHB (natívne granule) a ostatným okolím, zároveň dáva priestor heteronukleácii, čím sa z plne amorfného PHB stáva semikryštalický polymér¹⁶. Rýchlosť kryštalizácie potom závisí od stupňa poškodenia membrány.

Následne sa polymér rozpustí vo vhodnom rozpúšťadle (napr. chloroform, metylénchlorid, 1,2-dichlórétan, pyridín) a hrubé nečistoty (zvyšky bunkových stien) sa oddelia filtráciou a na základe rozdielu hustôt centrifugáciou. Konečné čistenie sa uskutočňuje extrakciou za použitia vhodných zmesí typu voda/organické rozpúšťadlo.

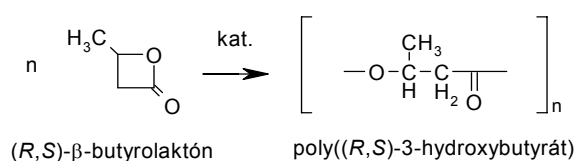
3.2. Chemická syntéza

Organická syntéza PHB je založená na polymerizácii (*R* a/alebo *S*)-β-butyrolaktónu, pri ktorej dochádza k otvoreniu kruhu cyklickej zlúčeniny (*ring-opening polymerization*) (obr. 2). Reakcia je katalyzovaná prevažne organokovovými katalyzátormi na báze hliníka a zinku^{17,18}. Zmenou alkylového reťazca laktónu alebo prítomného katalyzátora možno pripraviť rôzne kopolyméry hydroxyalkanoátov (HA) alebo ich homopolyméry s rôznou takticitou. Mólove hmotnosti takto pripravených polymérov však bežne dosahujú polovičné až tretinové hodnoty v porovnaní s biosyntetizovaným produktom.

4. Vlastnosti PHB

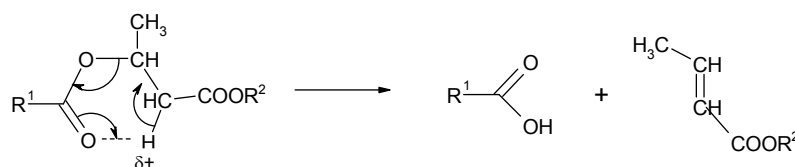
Vzhľadom na semikryštalický charakter a podobnosť mechanických vlastností je biologicky syntetizovaný PHB najčastejšie porovnávaný so syntetickým izotaktickým polypropylénom (iPP). Avšak iPP má neporovnateľne vyššiu ťažnosť vplyvom posunutia T_g do oblasti teplôt pod 0 °C. V tabuľke II sú uvedené niektoré fyzikálne vlastnosti PHB a iPP v porovnaní s inými biopolymermi.

Najhúževnatejším polymérom z uvedených materiá-



Obr. 2. Chemická syntéza poly(3-hydroxybutyrátu)

lov je poly(ϵ -kapolaktón) (PCL) a naopak najpevnejším polyglykolid (PGA). Je nutné poznamenať, že dôležitým faktorom, ktorý do veľkej miery vplýva na výsledné mechanické vlastnosti, je mólová hmotnosť polyméru. Napríklad zmenou mólovej hmotnosti (M_w) PLLA z 50 000 na 200 000 g mol⁻¹ možno dosiahnuť materiál s pevnosťou v ťahu od 15,5 do 150 MPa. O niečo menší efekt možno pozorovať u PHB, keď zmena M_w z 300 000 na 100 000 g mol⁻¹ vedie k zníženiu pevnosti z 30 na 10 MPa (cit.²⁰). Na druhej strane modul pružnosti a ťažnosť viac závisia od doby skladovania materiálu po pretavení, počas ktorej polymér krehne. V porovnaní s polymermi uvedenými v tabuľke II má PHB niekoľko nežiadúcich vlastností, a to nízku deformovateľnosť a nízku termickú stabilitu už v blízkosti teploty topenia (PCL a PLLA degradujú pri teplotách nad 200 °C). Vlastnostiam PHB v tavenine ako aj v tuhej fáze sa budú venovať nasledujúce kapitoly.



$R^1, R^2 =$ zvyšok polymérneho reťazca

Obr. 3. Cis-eliminácia poly(3-hydroxybutyrátu)

Tabuľka II

Fyzikálne vlastnosti niektorých biopolymérov¹⁹ a izotaktického polypropylénu (iPP)

Polymér	E [GPa]	σ_p [MPa]	ϵ_p [%]	T_g [°C]	T_m [°C]
PHB ^a	3,5–4,0	40	5–8	5–15	168–182
PLA ^b	0,4–3,5	21–60	2,5–6	45–60	150–160
PGA ^c	6,0–7,0	60–100	1,5–20	35–45	220–233
PCL ^d	0,21–0,44	21–42	300–1000	–60	58–65
iPP	1,5	38	400	–10	176

^a poly(3-hydroxybutyrát), ^b semikryštalický poly(L-laktid), ^c polyglykolid, ^d poly(ϵ -kapolaktón), E – Youngov modul pružnosti, σ_p – pevnosť v ťahu (napätie pri pretrhnutí), ϵ_p – ťažnosť (predĺženie pri pretrhnutí), T_g – teplota sklovitého prechodu, T_m – teplota topenia

4.1. Termická degradácia

Závažným problémom pri spracovaní PHB je jeho rýchla termická degradácia už okolo teploty topenia (170 až 180 °C). Keďže teplota spracovania sa väčšinou pohybuje v rozsahu 10–15 °C nad T_m polyméru, je nevyhnutné počítať s dôsledkom degradácie na výsledné vlastnosti materiálu.

Vo všeobecnosti pyrolýzu polyesterov popisujú dva mechanizmy^{21,22}: *cis*-eliminácia a transesterifikácia. Pri teplotách nad 300 °C môže dochádzať k neselektívnym radikálovým reakciám. *Cis*-eliminácia (obr. 3) je dominantná pre estery s aktivovanými C–H väzbami prítomnosťou karboxylových skupín, ktoré zvyšujú ich kyslosť.

Medzi degradačnými produktami PHB prevláda kyselina krotónová. Analýza termodegradačných produktov potvrdila prítomnosť PHB oligomérov a kyseliny izokrotónovej pri teplote okolo 300 °C (cit.²³).

Dôležitými parametrami, ktoré popisujú efekt termickej degradácie na vlastnosti polyméru, sú zmeny mólovej hmotnosti polyméru a reologické vlastnosti pri teplotách okolo teploty topenia. Výsledky GPC analýz PHB vzoriek v teplotnom intervale 170–200 °C poukázali na zaujímavý fakt. Po počiatočnom poklese M_w s časom tavenia došlo k miernemu nárastu M_w pred ďalším poklesom. Tento „skok“ sa pripísal polykondenzácii pôvodných hydroxylových a karboxylových koncových skupín a tiež tých, ktoré vznikli počas degradácie²⁴. Tento efekt nebol pozorovaný na základe stanovenia indexov toku taveniny, pretože sa objavuje veľmi skoro v perióde „zahrievania“. Vysvetlenie pomocou krátkodobej polykondenzácie podporuje aj

Tabuľka III
Hodnoty aktivačnej energie (E_a) termickej degradácie PHB

E_a [kJ mol ⁻¹]	Metóda
111 ± 7	TGA ²⁵
235	DSC ²²
247 ± 19	GPC ²⁴
380 ± 20	Py-MS, DTG ²²

pozorovanie tvorby vody počas termickej degradácie PHB vo vákuu²³.

Kinetika termickej degradácie PHB, keďže nezávisí od koncentrácie zložiek, sa odvodzuje od kinetiky nultého poriadku. Rýchlosť štiepenia reťazca je vyjadrená rovnicou:

$$1/P_{n,t} - 1/P_{n,0} = kt$$

kde $P_{n,t}$ a $P_{n,0}$ sú číselné priemerné polymerizačné stupne v čase t a v čase 0 s.

Z priebehu izotermickej degradácie (170, 250, 290 °C) v dusíkovej atmosfére sa zistil iba malý úbytok hmotnosti napriek rapidnému poklesu priemerného polymerizačného stupňa²⁵. Vypočítané hodnoty aktivačnej energie (E_a – teplotný koeficient) sú konštantné počas zmien hmotnosti, čo indikuje, že reakčný mechanizmus sa nemení s teplotou ani so stupňom degradácie. Napriek tomu sa hodnoty E_a uvedené v literatúre značne líšia (tabuľka III).

Väčšina hodnôt je oveľa vyššia ako hodnoty vypočítané z plynovej pyrolýzy aktivovaných ($E_a = 157$ kJ mol⁻¹) a neaktivovaných ($E_a = 190$ kJ mol⁻¹) esterov²².

Vzhľadom na náhodné štiepenie reťazca *cis*-elimináciou, je obtiažne stabilizovať PHB konvenčnými metódami. Zaujímavé výsledky sa dosiahli použitím sieťovacích systémov pozostávajúcich z organického peroxidu, napr. dikumylperoxidu (DCP) ako zdroja voľných radikálov a triallylkyanurátu (TAK) ako multifunkčnej nenasýtennej zlúčeniny²⁶. Kombinácia TAK/DCP významne ovplyvnila charakteristiky prietoku taveniny PHB, čas tečenia sa predĺžil 20 násobne.

4.2. Vlastnosti v tuhom stave

4.2.1. Vplyv postupov spracovania na vlastnosti PHB

Postupy spracovania PHB majú výrazný vplyv na morfológiu a mechanické vlastnosti polymérneho produktu. Lisovanie poskytuje ťažný materiál, ktorý ale následným skladovaním pri laboratórnych podmienkach krehne. Hodnoty mechanických vlastností sa pohybujú okolo hodnôt 3,5 GPa (modul pružnosti), 40 MPa (pevnosť v ťahu) a ťažnosť s dobou skladovania klesne až na hodnoty pod 5 %. Podobné vlastnosti možno očakávať i pri spracovaní polyméru inými postupmi používanými pre termoplasty, napr. extrudovanie alebo vstrekovanie.

Dôležitým postupom najmä z hľadiska zníženia efektu termickej degradácie na výsledné vlastnosti materiálu je

extrúzia pod teplotou topenia PHB (*solid state technology*), kde dôležitú úlohu zohráva teplota spracovania²⁷. So zvyšujúcou sa teplotou dochádza k väčšej plastickej deformácii počas spracovania a k zvýšeniu kompaktnosti polymérneho prášku. Spracovaním PHB pri 120 °C sa dosiahne materiál s pevnosťou v ťahu do 60 MPa a predĺžením 18 %. Porovnaním dynamicko-mechanických vlastností vzoriek pripravených z taveniny a pod T_m možno povedať, že vplyvom nižšej teploty spracovania dochádza k posunu T_g smerom k vyšším hodnotám a k znižovaniu maxima v závislosti stratového faktora od teploty, čo naznačuje intenzívnejšie interakcie medzi kryštalickou a amorfnou fázou v materiáli pripravenom technológiou „solid state“.

V prípade PHB osobitný význam môžu mať postupy prípravy vlákien a fólií. Tvorba anizotropnej štruktúry vlákna prebieha z taveniny aj z roztoku, pričom v druhom prípade je výhodná prítomnosť zbytkových rozpúšťadiel vo vlákne, vzhľadom na ich plastifikačný účinok. Z technologického hľadiska sa zdá byť najvhodnejším spôsobom prípravy zvlákňovanie z gélu (napr. 1,2-dichlóretán)²⁸. Vlákna pripravené týmto spôsobom sa vyznačujú vysokou tuhosťou a pevnosťou (pevnosť v ťahu $\sigma_p = 103$ až 360 MPa) v závislosti od použitej úpravy po zvlákňovaní (dĺženie, temperovanie). Pevnosť v ťahu dĺžených vlákien z taveniny sa pohybuje v rozpätí 40–250 MPa a predĺženie pri pretrhnutí dosahuje hodnoty až do 70 % (cit.²⁹).

4.2.2. Starnutie PHB fyzikálnymi procesmi

Zaujímavým faktorom, ktorý do značnej miery limituje využitie PHB, je fenomén starnutia. Tento jav spočíva v tom, že s dobou skladovania materiálu pri podmienkach okolia dochádza k výrazným zmenám vo fyzikálnych vlastnostiach polyméru, čo má za následok krehnutie polymérneho materiálu. Nárast modulu pružnosti a pevnosti v ťahu s dobou starnutia sprevádza pokles hodnôt predĺženia pri pretrhnutí. Tento efekt vysvetľujú dve teórie:

a) Teória fyzikálneho starnutia

Fyzikálne starnutie je relaxačný proces amorfných polymérov. Keďže vibračný pohyb segmentov je pod T_g obmedzený, konformačné zmeny vo veľkom merítku nie sú možné. Napriek tomu, ak sa materiál rýchlo ochladí z taveniny do skelného stavu, amorfné reťazce nedosiahnu rovnovážny voľný objem a ak sa materiál následne skladuje pri teplotách okolo T_g , pomalým reorganizovaním reťazcov voľný objem klesá. V semikryštalických polyméroch kryštály slúžia ako fyzikálne sieťovadlá, ovplyvňujú správanie sa interlamelárneho amorfného materiálu a spôsobujú, že fyzikálne starnutie sa pozoruje aj pri teplotách o niečo vyšších ako T_g . Efekt fyzikálneho starnutia sa dá úplne zvrátiť regenerovaním voľného objemu. Regenerovanie sa dosiahne jednoducho zahrievaním materiálu nad T_g , alebo mechanickým namáhaním. Keďže tieto postupy neovplyvňujú na kryštalinitu, reverzibilný charakter fyzikálneho starnutia ho dovoľuje rozlíšiť od progresívnej kryštalizácie.

Idea, že proces fyzikálneho starnutia je zodpovedný za krehnutie PHB, bola zvažovaná viacerými autormi^{30–32}. Pokles maximálnej hodnoty stratového faktora ($\tan \delta = f(T)$) s dobou skladovania, stanovený z DMTA, indikuje prítomnosť relaxačného deja, podobného, ako sa pozoruje u amorfných polymérov, ale zároveň nevyučuje aj vplyv iného procesu, zodpovedného za zníženú pohyblivosť reťazcov v amorfnej fáze³⁰.

Koning a Lemstra³¹ starnutý materiál pred charakterizáciou mechanických vlastností temperovali pri 70 °C, tj. pri teplote dostatočnej na zvrátenie fyzikálneho starnutia a zároveň príliš nízkej na to, aby spôsobila iné morfológické zmeny v materiáli. Takýmto spôsobom sa podarilo do určitej miery zregenerovať predĺženie z 8 na 12 %, zatiaľ čo pôvodný proces starnutia zredukoval túto veličinu z 45 na 8 %. Z výsledkov je zrejme, že fyzikálne starnutie je faktor, ktorý sa podieľa na unikátnom správaní sa PHB, ale len v malej miere.

b) Teória sekundárnej kryštalizácie

Počas spracovania PHB nedochádza k ukončeniu kryštalizácie medzi spracovateľskými cyklami a následne prebieha progresívna kryštalizácia. Keďže rýchlosť tohto procesu je limitovaná pri izbovej teplote kvôli blízkosti T_g , sekundárna kryštalizácia PHB zahŕňa najmä proces „zdokonaľovania“ lamiel, ktorý spôsobuje redukciiu amorfnó–kryštalickej medzifázy³³ a tým sa zvyšuje pnutie v amorfnej fáze. Napriek tomu, okrem dokryštalizovania už vzniknutých kryštálov, skladovanie PHB sprevádza aj vývoj nových kryštálov, ktoré sa topia pri 77 °C (cit.³⁴). Dilatometricky stanovený nárast kryštalinity o 7 % z pôvodných 56 % v priebehu 8 dní od spracovania polyméru potvrdzuje priebeh progresívnej kryštalizácie. Po 1 mesiaci skladovania dochádza k ukončeniu kryštalizácie a zároveň, ako udávajú autori, tento čas korešponduje s konečnými zmenami mechanických vlastností³¹. Časový súlad však nebol pozorovaný inými autormi³⁵, ktorí uvádzajú nárast kryštalinity len po dobu niekoľkých hodín starnutia PHB.

Mechanizmus sekundárnej kryštalizácie podporujú aj výsledky získané modelovaním procesov³⁶. Počas starnutia dochádza k tvorbe helikálnych štruktúr na okrajoch reťazcov spojovacích makromolekúl, ktoré sa postupne zabudovávajú do kryštalickej fázy. Takýto systém je stabilizovaný silnými intermolekulovými interakciami medzi helixami kryštalickej fázy. Skrátenie okrajov reťazcov je kompenzované natiahnutím stredových segmentov reťazcov, čím sa zvyšuje pnutie v molekule.

4.3. Biodegradácia

Jednou zo základných vlastností PHB je jeho environmentálna kvalita, ktorá o.i. zahŕňa schopnosť materiálu biodegradovať vo vhodnom prostredí. Enzymatická degradácia mikrobiálneho poly(3-hydroxybutyrátu) je pomerne rýchly proces (tabuľka IV), pričom na jeho rýchlosť vplyva niekoľko faktorov. Okrem biodegradačného prostredia, významnú úlohu zohráva kryštalinita polyméru³⁷, pretože

Tabuľka IV

Úplná biodegradácia jednoduchého kryštálu¹⁴ a PHB materiálu⁴⁰ v rôznych prostrediach

Prostredie	Vzorka	Doba [týždeň]
Inkubované depolymerázou	kryštál	0,3
Pôda (25°C)	odliatok 1 mm	76
	fólia 75 μm	12
Riečne sedimenty (20°C)	odliatok 1 mm	39
	fólia 75 μm	8

PHB depolymeráza prednostne hydrolyzuje reťazce v amorfnej fáze a až následne dochádza k degradácii kryštalickej fázy. Napriek tomu Rosa a spol. nepozorovali žiadnu koreláciu medzi kryštalinitou polymérov a ich biodegradáciou^{38,39}, ak sa biodegradácia uskutočnila v pôdnom komposte bez dodatočného naočkovania kompostu rozkladným enzýmom. Dôležitejšiu úlohu ako kryštalinita má v tomto prípade teplota biodegradácie, keď teplota vyššia ako 25 °C (46 °C) podporuje rast termofilných organizmov, ktorým PHB slúži ako zdroj výživy³⁸. Rýchlosť biodegradácie polyesterov navyše možno zvýšiť termickým kondicionovaním vzoriek pred samotnou biodegradáciou³⁹.

Mechanizmus enzymatického pôsobenia v procese degradácie sa pokúsili objasniť Seebach a spol. použitím PHB depolymerázy z *Alcaligenes faecalis*⁶. Autori vychádzajú z modelu aktívnych miest depolymerázy, ktorá pôsobí ako *endo* esteráza, čiže k štiepeniu reťazca nedochádza na koncoch reťazca, ale vo vnútri, a to výlučne medzi dvoma (*R*)-HB jednotkami. Tento fakt je dôvodom, prečo je syndiotaktický polymér stabilný voči enzymatickej degradácii, kým u ataktického PHB (racemická zmes (*R,S*)-HB jednotiek) môže dôjsť k enzymatickej hydrolyze iba v prípade, ak sa vyskytnú v reťazci vedľa seba dve (*R*)-HB jednotky.

5. Modifikácia PHB

Existuje viacero metód ako ovplyvniť vlastnosti PHB, v podstate ich možno rozdeliť do dvoch základných skupín, na fyzikálne a chemické. Medzi chemické metódy patrí kopolymerizácia alebo modifikačné postupy, ktoré vedú k zmene chemickej štruktúry homopolyméru napr. očkovanie, sieťovanie a pod. Na druhej strane častými fyzikálnymi metódami modifikácie PHB sú temperácia materiálu, aditívacia polyméru s nízkomolekulovými a príprava zmesí s vysokomolekulovými zlúčeninami.

5.1. Kopolymerizácia

Štatistické kopolyméry pripravené zamenou metylvej skupiny PHB za etylóvu, alebo dlhší substituent sa

syntetizovali s cieľom zvýšiť ťažnosť a tým aj húževnatosť polymérneho materiálu. Veľká pozornosť sa v tomto smere venuje kopolyméru hydroxybutyrátu s hydroxyvalerátom [poly(HB-*co*-HV)] alebo hydroxyhexanoátom^{41,42}. Začlenenie jednotiek HV vedie k poklesu hodnôt modulov, k zvyšovaniu predĺženia pri pretrhnutí v závislosti od obsahu HV v kopolyméri a k tiež miernemu zlepšeniu termickej stability.

Často používaným postupom, ktorý v konečnom dôsledku môže viesť k syntéze PHB kopolymérov, je transesterifikácia alifatickými diolmi. V prvom kroku reakcie dochádza k tvorbe PHB-diolu, a to buď degradačnou reakciou (alkoholýza polyméru^{43,44}), alebo syntézou z nízkomolekulových HB zlúčenín (butyrolaktón⁴⁵, etyl-HB⁴⁶). Takto pripravené telechelické polyméry majú dobre definované reakčné koncové skupiny a sú vhodné na prípravu vysokomolekulových blokových kopolymérov procesom spájania reťazcov vhodnými činidlami^{44–49}.

Mechanické vlastnosti získaných materiálov priamo závisia od obsahu kryštalickej frakcie (*hard segment*) PHB-diolu v blokovom kopolyméri. Všeobecne možno povedať, že s narastajúcim obsahom PHB-diolu dochádza k zvýšeniu pevnosti v ťahu a znižovaniu predĺženia pri pretrhnutí. Na druhej strane typ nekryštalizujúceho segmentu (*soft segment*, napr. dioly na báze kyseliny polyadipovej, polyetylénoxidu, alebo polykaprolaktónu) má iba malý vplyv na modul pružnosti. Dĺžka reťazca *soft* segmentu nepriamo ovplyvňuje morfológiu a mechanické vlastnosti kopolyméru. *Soft* segmenty sú ďalej rozhodujúce z hľadiska degradovateľnosti, chemickej a biologickej funkčnosti materiálu.

5.2. Chemická modifikácia

V literatúre sú popísané viaceré spôsoby chemickej modifikácie PHB, hoci celkový počet prác zďaleka nedosahuje množstvo prác publikovaných napr. pre polyolefíny.

Reaktívne sieťovanie polyméru organickými peroxidmi za prítomnosti koagenta sieťovania sa zdá byť do istej miery vhodnou cestou ako ovplyvniť mechanické vlastnosti a zároveň prispieť ku termickej stabilizácii PHB²⁶. Prítomnosť siete spôsobuje, že termická degradácia porušuje väzby v polyméri s relatívne menším efektom na prietok taveniny. Koncové skupiny tvorené termickou degradáciou PHB sú predovšetkým krotonylové a karboxylové skupiny. Snaha polymerizovať vznikajúce krotonylové skupiny použitím oxidačného činidla by mohla viesť ku konverzii nenasýtených väzieb na glykolové jednotky, ktoré môžu ďalej kondenzovať s karboxylovými skupinami. Praktickejšou alternatívou je sieťovanie iniciované zdrojom voľných radikálov, predovšetkým termickým rozkladom organických peroxidov. Iniciácia γ žiarením nie je vhodná, pretože spôsobuje degradáciu PHB⁵⁰, ako autori ukazujú na výraznom poklese mólovej hmotnosti, čím sa vysvetľuje aj značný pokles pevnosti v ťahu.

Reakcie iniciované voľnými radikálmi možno využiť aj na iné typy modifikácie. Napríklad PHB materiály očko-

vané maleinanhydridom^{51,52} pripravené v prítomnosti benzoylperoxidu ako iniciátora vykazujú zvýšenú termickú stabilitu v porovnaní s homopolymérom. Teplota rozkladu sa zvýši o 20 °C a inkorporácia maleinanhydridových skupín dokonca urýchli biodegradáciu PHB.

Z hľadiska modifikácie sú zaujímavé PHA obsahujúce funkčnú skupinu (halogén, nitril), alebo nenasýtenú väzbu na relatívne dlhom bočnom reťazci. Takéto PHA sú syntetizované baktériami typu *Pseudomonas Oleovorans*. Zlepšenie ich elastických vlastností sa dá dosiahnuť okrem sieťovania peroxidmi a sírou (vulkanizácia) aj kvantitatívnou konverziou dvojitych väzieb na epoxidové skupiny (epoxidácia), ktoré sa ďalej môžu sieťovať vhodným sieťovacím činidlom^{53,54}.

5.3. Fyzikálna modifikácia

Jednoduchým spôsobom fyzikálnej modifikácie je temperovanie materiálu pri teplotách pod T_m polyméru. Počas nekontrolovanej kryštalizácie PHB sa tvoria defektné kryštály s rôznou teplotou topenia (80–180 °C), čo indikuje pomerne širokú distribúciu hrúbky lamiel. Temperovaním sa táto distribúcia zúži. Navyše ak sa materiál pred skladovaním temperuje dostatočne dlhý čas, rekryštalizácia v dôsledku starnutia polyméru prebieha v menšej miere. Maximálnym prínosom tejto modifikácie sa zdá byť dosiahnutie limitnej hodnoty ťažnosti 30 %, a to temperovaním PHB pri teplote 150 °C (cit.⁵⁵).

Miešanie PHB so zlúčeninami s nízkou mólovou hmotnosťou, alebo s polyméromi je ďalšia cenovo relatívne nenáročná a technologicky jednoduchá cesta ako zlepšiť niektoré fyzikálne vlastnosti PHB. Ovplyvnenie procesu kryštalizácie PHB sa rieši prídavkom nukleačných činidiel ako nitríd bóru, sacharín, alebo chlorid amónny⁵⁶, ktoré zvyšujú nukleačnú hustotu, a tým minimalizujú časové cykly počas spracovania polyméru. Dochádza k tvorbe väčšieho počtu menších kryštalitov, čo má za následok zvýšenie húževnatosti materiálu.

Priama cesta pre získanie húževnatejšieho materiálu v porovnaní s čistým PHB spočíva v použití plastifikátorov. V závislosti od typu a obsahu aditíva dochádza k posunu T_g smerom k nižším hodnotám a k nárastu predĺženia v niektorých prípadoch až na hodnoty nad 250 % pri približne 30% obsahu plastifikátora (napr. oxopropylglycerol, dibutylsebakát)^{57,58}. Z hľadiska termických vlastností PHB niektoré plastifikátory pôsobia prodegradačne (glycerol), triacetát glycerolu je z tohto pohľadu inertný⁵⁹.

Miešanie poly(3-hydroxybutyrátu) s inými biodegradovateľnými polyméromi je často využívanou metódou na prípravu materiálu s cieľenými mechanickými vlastnosťami. Pearce a spol. študovali miešateľnosť zmesí bakteriálneho izotaktického PHB a syntetického ataktického PHB metódou DSC. Zistili, že zmesi sú miešateľné nad 60 % syntetického polyméru a fázové správanie sa je vysoko citlivé na parametre ako postup prípravy vzoriek, mólová hmotnosť ai.⁶⁰ Na druhej strane zmesi PHB/polyhydroxyvalerát (PHV) obsahujú oddelené fázové domény v tavenine, ktoré následne kryštalizujú ako PHB

a PHV typy sféruľitov⁶¹.

Abe a spol.⁶² použili vo svojej práci poly[(*R,S*)-3HB-*b*-6HH] ako kompatibilizátor pre nemiešateľné zmesi PHB a P6HH (poly-6-hydroxyhexanoát). Prídavok malého množstva kopolyméru do zmesi spôsobil zmenšenie veľkosti dispergovaných P6HH domén. Predĺženie pri pretrhnutí trojzložkových zmesí sa zvýšilo až na 68 % oproti pôvodnému PHB, zmesi sa správali flexibilnejšie a húževnatejšie.

Ďalšie biodegradovateľné zmesi tvorí PHB s polyvinylalkoholom (PVA)⁶³. Komerčný PVA je fakticky kopolymér vinylalkoholu a vinylacetátu pripravený z polyvinylacetátu (PVAc) hydrolýzou. Vlastností zmesi závisia od obsahu zvyškového vinylacetátu, ktorý v konečnom dôsledku ovplyvňuje tiež miešateľnosť/kompatibilitu s PHB. Zjavne slabé mechanické vlastnosti sa pripisujú prodegradáčnemu účinku glycerolu, ktorý bol v systéme použitý ako plastifikátor.

Miešateľnosť zmesí PHB/polyetylén glykol (PEG) sa potvrdila na základe analýz DSC⁶⁴. V dôsledku zvyšovania obsahu PEG v zmesi došlo k poklesu T_m PHB. Hodnoty indexu toku taveniny potvrdili zlepšenie termickej stability polyméru a tým aj zlepšenie spracovateľnosti. Zmesi PHB/polyetylén oxid sú miešateľné⁶⁵, alebo čiastočne miešateľné v tavenine v závislosti od zloženia zmesi⁶⁶.

PHB a poly(ϵ -kaprolaktón) (PCL) tvoria nemiešateľné zmesi a hodnoty modulov pružnosti a pevnosti v ťahu tohto systému prechádzajú minimom, čo je príznačné pre nekompatibilné zmesi⁶⁷. Ak sa na kompatibilizáciu takejto zmesi použije kopolymér poly(HB-*co*-CL), so zvyšovaním jeho obsahu v systéme sa teplota topenia PHB posunie smerom k nižším hodnotám a naopak T_m PCL smerom k vyšším hodnotám⁶⁸.

V literatúre sú popísané aj zmesi poly(3-hydroxybutyrátu) s inými biopolymérami; napr. Koyama a Doi zistili, že PHB a poly(D,L-laktid) tvoria miešateľné zmesi v amorfnej fáze. K tomuto záveru dospeli na základe stanovenia jednej T_g pre celý koncentračný rozsah zmesí⁶⁹. Na druhej strane, nemiešateľné, ale kompatibilné zmesi boli pripravené s poly(butylénsukcinát-*co*-butylén-adipátom) a poly(butylénsukcinát-*co*- ϵ -kaprolaktónom)⁷⁰. Tieto zmesi sa študovali predovšetkým vzhľadom na ich biodegradabilitu.

Na rozdiel od vyššie uvedených zmesí, pri ktorých sa primárne kladie dôraz na ich biodegradovateľnosť, zmesi PHB s nebiodegradovateľnou zložkou sú zaujímavé predovšetkým z hľadiska ekonomického, pričom PHB sa kvalifikuje ako materiál z obnoviteľných zdrojov, ktorý dodáva zmesi niektoré špecifické charakteristiky, napr. zlepšené bariérové vlastnosti. Širší prehľad o vlastnostiach zmesí obsahujúcich mikrobiálny PHB prináša prehľadový článok Ha a spol. (cit.⁷⁰).

6. Aplikácie materiálov na báze PHB

Napriek rozsiahlej snahe mnohých autorov stabilizovať poly(3-hydroxybutyrát) a zvýšiť húževnatosť materiá-

lov na báze PHB sa polyester v praxi zatiaľ využíva iba ako kopolymér s hydroxyvalerátom [poly(HB-*co*-HV)]. Koncentrácia HV jednotiek ovplyvňuje vlastnosti a degradačné schopnosti materiálu, takže určuje spôsob vhodnej aplikácie. Papier s nanosom kopolyméru poly(HB-*co*-HV) je úplne biodegradovateľný a recykluje sa oveľa ľahšie ako konvenčne fóliovaný papier⁷¹. Jedna z najjednoduchších aplikácií poly(HB-*co*-HV) je biodegradovateľná náhrada za polyolefinové kontajnery, plastové fólie a tašky. Jedným z prvých komerčne dostupných produktov na trhu boli degradovateľné šampónové fľaše⁷².

Potenciálne využitie čistého PHB je v súčasnosti najviac orientované do oblastí, kde sa nekladie dôraz na húževnatosť materiálu, ale predovšetkým na jeho čistotu. Z dôvodu vysokej biokompatibility materiálov na báze PHB je ich možné využitie zamerané predovšetkým do oblasti humánnej medicíny a farmakológie^{73–75}, či už vo forme matric slúžiacich ako kostra pre rast a rozmnožovanie buniek v tkanivovom inžinierstve alebo v oblasti riadeného uvoľňovania liečiv. Ďalšími oblasťami, v ktorých by PHB mohlo nájsť uplatnenie, sú poľnohospodárstvo a spotrebný priemysel. V poľnohospodárstve je to predovšetkým forma matric pre živiny a pesticídy⁷⁶. Imobilizované zlúčeniny v matrici pôsobia dlhšie, ich uvoľňovanie je regulované a rastlina ich efektívnejšie využíva.

7. Záver

Poly(3-hydroxybutyrát) by mohol byť cenným materiálom pre vysokotonážne využitie, predovšetkým v obalovom priemysle z hľadiska jeho environmentálnej kvality za predpokladu, že sa podarí zlepšiť niektoré vlastnosti (termická stabilita, húževnatosť) a prípadne znížiť cenu polyméru. Cesta, naznačená v predloženej práci spočíva v modifikácii polyméru, či už chemickou, alebo fyzikálnou metódou, prípadne kombináciou oboch postupov. Možno predpokladať, že synergickým pôsobením viacerých postupov sa podarí získať materiál vhodný i pre vysokotonážne náročné použitie.

LITERATÚRA

- Steinbüchel A., Valentin H. E.: FEMS Microbiol. Lett. 128, 219 (1995).
- Maskey R. P., Kock I., Shaaban M., Grün-Wollny I., Helmke E., Mayer F., Wagner-Döbler I., Laatsch H.: Polym. Bull. 49, 87 (2002).
- Poirier Y.: Curr. Opin. Biotechnol. 10, 181 (1999).
- Doepner B., Thierfelder S., Hirche H., Benndorf K.: J. Physiol. 500, 85 (1997).
- Reusch R., Sadoff H.: J. Bacteriol. 156, 778 (1983).
- Seebach D., Fritz M. G.: Int. J. Biol. Macromol. 25, 217 (1999).
- Cook C. D., Aceto M. D., Coop A., Beardsley P. M.: Psychopharmacology 160, 99 (2002).
- Kyles R. E., Tonelli A. E.: Macromolecules 36, 1125 (2003).

9. Xu J., Gou B. H., Yang R., Wu Q., Chen G. Q., Zhang Z. M.: *Polymer* 43, 6893 (2002).
10. Orts W. J., Bluhm T. L., Hamer G. K., Marchessault R. H.: *Macromolecules* 23, 5368 (1990).
11. Kemnitzer J. E., McCarthy S. P., Gross R. A.: *Macromolecules* 25, 5927 (1992).
12. Ackermann J. U., Babel W.: *Polym. Degrad. Stab.* 59, 183 (1998).
13. Aldor I. S., Keasling J. D.: *Curr. Opin. Biotechnol.* 14, 475 (2003).
14. Noda I., Marchessault R. H., Terada M., v kniže: *Polymer Data Handbook* (Mark J. E., ed.), str. 586. Oxford University Press, New York 1999.
15. Anderson A. J., Dawes E. A.: *Microbiol. Rev.* 54, 450 (1990).
16. Koning G. J. M., Lemstra P. J.: *Polymer* 33, 3292 (1992).
17. Benvenuti M., Lenz R. W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 29, 793 (1991).
18. Jaimes C., Couve J., Crette S., Sledz J., Schue F.: *Eur. Polym. J.* 32, 1175 (1996).
19. Van de Velde K., Kiekens P.: *Polymer Testing* 21, 433 (2002).
20. Špitalský Z., Lacík I., Lathová E., Janigová I., Chodák I.: *Polym. Degrad. Stab.* 91, 856 (2006).
21. Kopinke F. D., Mackenzie K.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 40-41, 43 (1997).
22. Kopinke F. D., Remmler M., Mackenzie K.: *Polym. Degrad. Stab.* 52, 25 (1996).
23. Grassie N., Murray E. J., Holmes P. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 6, 47 (1984).
24. Grassie N., Murray E. J., Holmes P. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 6, 95 (1984).
25. Aoyagi Y., Yamashita K., Doi Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 76, 53 (2002).
26. Billingham N. C., Henman T. J., Holmes P. A., v kniže: *Developments in Polymer Degradation* (Grassie N., ed.), kap. 3, str. 81. Elsevier Applied Science, London 1987.
27. Lüpke T., Radusch H. J., Metzner K.: *Macromol. Symp.* 127, 227 (1998).
28. Gordeyev S. A., Nekrasov Yu. P., Shilton J.: *J. Appl. Polymer Sci.* 81, 2260 (2001).
29. Yamane H., Terao K., Hiki S., Kimura Y.: *Polymer* 42, 3241 (2001).
30. Scandola M., Cerrorulli G., Pizzoli M.: *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 10, 47 (1989).
31. Koning G. J. M., Lemstra P. J.: *Polymer* 34, 4089 (1993).
32. Hurrell B. L., Cameron R. E.: *Polym. Int.* 45, 308 (1998).
33. Koning G. J. M., Scheeren A. H. C., Lemstra P. J., Peeters M., Reynaers H.: *Polymer* 35, 4598 (1994).
34. Biddlestone F., Harris A., Hay J. N., Hammond T.: *Polym. Int.* 39, 221 (1996).
35. Chodák I., v kniže: *Degradable Polymers, Principles and Applications* (Scott G., ed.), kap. 9, str. 295. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht/Boston/London 2002.
36. Špitalský Z., Bleha T.: *Macromol. Biosci.* 4, 601 (2004).
37. Abe H., Doi Y.: *Int. J. Biol. Macromol.* 25, 185 (1999).
38. Lotto N. T., Calil M. R., Guedes C. G. F., Rosa D. S.: *Mater. Sci. Eng., C* 24, 659 (2004).
39. Rosa D. S., Calil M. R., Guedes C. G. F., Rodrigues T. C.: *J. Polym. Environ.* 12, 239 (2004).
40. Lapčík L., Raab M.: *Nauka o materiálech*. Univerzita Tomáše Bati, Zlín 2001.
41. He J.-D., Cheung M. K., Yu P. H., Chen G.-Q.: *J. Appl. Polymer Sci.* 82, 90 (2001).
42. Yoshie N., Saito M., Inoue Y.: *Polymer* 45, 1903 (2004).
43. Hirt T. D., Neuenschwander P., Suter U. W.: *Macromol. Chem. Phys.* 197, 1609 (1996).
44. Li J., Li X., Ni X. P., Leong K. W.: *Macromolecules* 36, 2661 (2003).
45. Hiki S., Miyamoto M., Kimura Y.: *Polymer* 41, 7369 (2000).
46. Saad G. R., Lee Y. J., Seliger H.: *Macromol. Biosci.* 1, 91 (2001).
47. Andrade A. P., Witholt B., Hany R., Egli T., Li Z.: *Macromolecules* 35, 684 (2002).
48. Hirt T. D., Neuenschwander P., Suter U. W.: *Macromol. Chem. Phys.* 197, 4253 (1996).
49. Saad G. R., Seliger H.: *Polym. Degrad. Stab.* 83, 101 (2004).
50. Luo S., Netravali A. N.: *J. Appl. Polymer Sci.* 73, 1059 (1999).
51. Chen Ch., Fei B., Peng S., Zhuang Y., Dong L., Feng Z.: *J. Appl. Polymer Sci.* 84, 1789 (2002).
52. Chen C., Peng S., Fei B., Zhuang Y., Dong L., Feng Z., Chen S., Xia H.: *J. Appl. Polymer Sci.* 88, 659 (2003).
53. Lee M. Y., Cha S. I., Park W. H.: *Polymer* 40, 3787 (1999).
54. Park W. H., Lenz R. W., Goodwin S.: *Polym. Degrad. Stab.* 63, 287 (1999).
55. Koning G. J. M.: *Dissertation*. Technical University Eindhoven, Eindhoven 1993.
56. Barham P. J.: *J. Mater. Sci.* 19, 3826 (1984).
57. Savenkova L., Gerberga Z., Nikolaeva V., Dzene A., Bibers I., Kalnin M.: *Process Biochem.* 35, 573 (2000).
58. Bibers I., Tupureina V., Dzene A., Savenkova L., Kalnis M.: *Macromol. Symp.* 170, 61 (2001).
59. Janigová I., Lacík I., Chodák I.: *Polym. Degrad. Stab.* 77, 35 (2002).
60. Pearce R., Jesudason J., Orts W., Marchessault R. H., Bloembergen S.: *Polymer* 33, 4647 (1992).
61. Gassner F., Owen A. J.: *Polym. Int.* 39, 215 (1996).
62. Abe H., Doi Y., Kumagai Y.: *Macromolecules* 27, 6012 (1994).
63. Yoshie N., Azuma Y., Sakurai M., Inoue Y.: *J. Appl. Polymer Sci.* 56, 17 (1995).
64. Zhang Q., Zhang Y., Wang F., Liu L., Wang C.: *J. Mater. Sci. Technol.* 14, 95 (1998).

65. Park S. H., Yoon J. S., Lee H. S., Choi S. J.: *Polymer Eng. Sci.* 35, 1636 (1995).
66. He Y., Asakawa N., Inoue Y.: *Polymer Int.* 49, 609 (2000).
67. Kumagai Y., Doi Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 36, 241 (1992).
68. Kim B. O., Woo S. I.: *Polymer Bulletin* 41, 707 (1998).
69. Koyama N., Doi Y.: *Can. J. Microbiol.* 41, 316 (1995).
70. Ha Ch. S., Cho W. J.: *Prog. Polym. Sci.* 27, 759 (2002).
71. Hocking P. J., Marchessault R. H., v kniže: *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers* (Griffin G. J. L., ed.), kap. 4, str. 48. Blackie Academic & Professional, London 1994.
72. www.usask.ca/agriculture/plantsci/classes/plsc416/projects_2002/immell/applications.html, stiahnuté 16. júla 2005.
73. Williams S. F., Martin D. P., Horowitz D. M., Peoples O. P.: *Int. J. Biol. Macromol.* 25, 111 (1999).
74. Eligio T., Rieumont J., Sánchez R., Silva J. F. S.: *Angew. Makromol. Chem.* 270, 69 (1999).
75. Hoffman A. S.: *Advanced Drug Delivery Reviews* 43, 3 (2002).
76. Savenkova L., Gereberga Z., Muter O., Nikolaeva V., Dzene A., Tupureina V.: *Process Biochem.* 37, 719 (2002).

G. Miková and I. Chodák (*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*): **Properties and Modification of Poly(3-hydroxybutanoate)**

Poly(3-hydroxybutanoate) (PHB) is a biodegradable polyester, conventionally processable due to its thermoplasticity. Even though PHB has many advantages over other plastics, its wide use is hindered by unacceptable brittleness, high price and a high sensitivity to thermal degradation. The present paper provides an overview of basic properties of PHB and of possible ways of their modification, which could lead to a material with improved properties, suitable for application on a larger scale.

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze nabízí zaměstnání

Pozice: referentka na studijním oddělení děkanátu Fakulty chemické technologie VŠCHT Praha
Pracovní náplň: doktorské studium, agenda vědy a výzkumu

Požadavky: úplné střední vzdělání, pasivní znalost a.j., dobrá znalost práce s PC (Excel, Word), komunikativnost, vstřícnost, přátelský přístup

Co nabízíme: příjemný pracovní kolektiv, práce s mladými lidmi, možnost využití školních rekreačních zařízení, příspěvek k důchodovému pojištění, pravidelné nabídky kulturních akcí

Nástup: 1.5. 2007

Úvazek: 40 hodin/týden

Platové zařazení B4, podle tarifních tříd VŠCHT Praha

Nabídky se stručným životopisem, doloženým vzděláním a přehledem dosavadní praxe zasílejte na adresu:

Vysoká škola chemicko – technologická v Praze

Ing. Pavla Vlčková

Personální odbor

Technická 5

166 28 Praha 6