

Woord vooraf

4 jaar geleden begon ik aan de studie industrieel ingenieur, niet wetende welke afstudeerrichting te kiezen. Nu zit ik in de laatste weken van de master nucleaire technologie afstudeerrichting milieutechnologie – radiochemie en heb onvergetelijke jaren achter de rug. Bijna een jaar lang heb ik gewerkt om deze masterproef op punt te krijgen. Gedurende deze tijd heb ik geleerd om socialer te zijn, onderzoekend te denken, geduld uit te oefenen en dat vooral alles ingewikkelder is dan het lijkt.

De oorspronkelijke bedoeling was het onderzoeken van de biodegradatie van PHBH in een bioreactor. Na 7 weken werkte deze echter niet naar behoren en moest een ander onderwerp gekozen worden. Ik was een beetje van slag, maar had (en heb nog steeds) het volste vertrouwen in mijn promotor Ing. Jens Vandewijngaarden. Al snel werd een nieuw onderwerp gekozen en begon ik terug met goede moed.

Vooreerst richt ik mijn oprechte dank aan Ing. Jens Vandewijngaarden voor zijn uitleg, advies, hulp, enthousiasme en het veelvuldig nalezen van mijn soms warrige schrijfsels. Mijn externe promotoren prof. dr. Jan Yperman en prof. dr. Robert Carleer wil ik bedanken voor het mogelijk maken van deze thesis en de hulp bij het tot een goed einde brengen van het geheel. Ook wil ik prof.dr. Roos Peeter, prof. dr. Mieke Buntinx en mijn interne promotor prof. dr. Wouter Schroeyers bedanken voor de begeleiding en het advies bij het schrijven van deze masterproef. Zonder jullie hulp zou dit eindwerk niet tot stand gekomen zijn!

Graag zou ik mijn collega's bij TANC willen bedanken voor hun hulp en de fijne sfeer. Ook zou ik Marius Murariu van Materia Nova willen bedanken voor het ter beschikking stellen van zijn labo en zijn nuttige, maar soms lange, uitleg.

Mijn ouders zou ik willen bedanken voor hun steun tijdens mijn studentenleven. Tot slot wil ik mijn vrienden bedanken voor de niet te vergeten jaren.

Inhoudsopgave

Woord vooraf

Tabellenlijst

Figurenlijst

Verklarende woordenlijst

Abstract

Abstract in English

Inleiding

1	Bioplastics	23
2	Nanoklei	27
2.1	Inleiding	27
2.2	Structuur	28
2.3	Modificatie van kleilagen	33
3	Polymeergelaagde silicaat nanocomposieten	37
3.1	Inleiding	37
3.2	Nanocomposietstructuur	37
3.2.1	Fase gescheiden structuur	38
3.2.2	Geïntercaleerde structuur	38
3.2.3	Geëxfolieerde structuur	38
3.3	Bereiding van nanocomposieten	40
3.3.1	Oplossingsmethode	40
3.3.2	Polymerisatie	41
3.3.3	Smelttechniek	41
3.4	Nanocomposiet eigenschappen	42
3.4.1	Mechanische eigenschappen	42
3.4.2	Thermische eigenschappen	42
3.4.3	Biodegradatie	45
3.4.4	Barrière-eigenschappen	46
3.4.5	Antimicrobiële eigenschappen	47
3.4.6	Transparantie	48
3.4.7	Migratie	48
3.4.8	Vlamvertraging	49
3.4.9	Impact	50
4	Beschrijving gebruikte materialen en staalvoorbereiding	53
4.1	Poly(3-hydroxybutyraat-co-3-hydroxyhexanoaat)	53

4.2	Samenstelling nanoklei.....	53
4.2.1	PHBH.....	54
4.2.2	Aonilex.....	56
4.2.3	Nomenclatuur.....	57
5	Beschrijving van de analysemethoden	59
5.1	Thermogravimetrische analyse (TGA).....	59
5.2	Differentiële Scanning Calorimetrie (DSC)	61
5.3	X-stralen diffractie (XRD).....	64
5.4	Transmissie elektronenmicroscopie (TEM).....	66
5.5	Gelpermeatiechromatografie (GPC).....	68
5.6	Diktemetingen.....	72
5.7	Gasdoorlaatbaarheid.....	72
5.8	Trekproef.....	74
5.9	Colorimetrie.....	76
6	Resultaten en discussie	77
6.1	Dispersie van OMMT.....	77
6.2	Thermische stabiliteit.....	80
6.2.1	Kinetische analyse.....	90
6.2.2	Gelpermeatiechromatografie.....	100
6.3	Colorimetrie.....	103
6.4	Thermische eigenschappen & kristallisatie.....	104
6.4.1	X – stralen diffractiepatroon	108
6.5	Trekproef.....	109
6.6	Gasdoorlaatbaarheid.....	112
7	Besluit	115
8	Literatuurlijst.....	119
9	Bijlagen	131
9.1	Bijlage 1: Parameters met betrekking tot de thermische stabiliteit verkregen via TGA van PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten	132
9.2	Bijlage 2: TGA curven van PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten bij een bepaalde lineaire opwarmingsnelheid (1, 5, 10, 15 en 20 °C/min)	138
9.3	Bijlage 3: GC-MS chromatogrammen van PHBH-M en PHBH-10NC-M.....	144
9.4	Bijlage 4: TG-MS van het pure OMMT gedroogd bij 70 en 120 °C.....	146
9.5	Bijlage 5: DSC waarden van PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten	147

Tabellenlijst

Tabel 2.1: Chemische structuur van veel voorkomende smectiet type kleien, M: monovalent kation, x: maat voor het aantal kationen in de octahedrale plaatjes (Pierzynski, Sims & Vance, 2005 ; Pavlidou & Papaspyrides, 2008).	32
Tabel 4.1: Component samenstelling van het OMMT	54
Tabel 4.2: Nomenclatuur.....	57
Tabel 5.1: Gebruikte polystyreenstandaarden voor het uitvoeren van de kalibratie.....	71
Tabel 6.1: Gemiddelde E_a -waarden verkregen via de verschillende methoden	99
Tabel 6.2: Gemiddelde E_a -waarden verkregen via de FWO, KAS en Friedman methode voor PHB gemodificeerd montmorilloniet nanocomposieten.....	99
Tabel 6.3: M_n , M_w en PDI waarden van PHBH-P nanocomposieten	100
Tabel 6.4: M_n , M_w en PDI waarden van PHBH-M nanocomposieten	100
Tabel 6.5: Kleurcoördinaten van PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten.....	103
Tabel 6.6: Piekbelasting, treksterkte, verlenging bij breuk en de elasticiteitsmodulus van Aonilex-P nanocomposieten verkregen via de trekproef.....	109
Tabel 6.7: Permeabiliteitseigenschappen van PHBH-P nanocomposieten	113
Tabel 6.8: Permeabiliteit van veel voorkomende verpakkingspolymeren (*Lehermeier HJ, Dorgan JR & Way JD, 2001; **Massey LK, 2002; ***Lange J. & Wyser Y., 2003; ****Siracusa V., et al., 2012)	113
Tabel 7.1: Globaal overzicht van de PHBH en Aonilex nanocomposieten.	117
Tabel 9.1: Parameters met betrekking tot de thermische stabiliteit verkregen via TGA van PHBH-M nanocomposieten.....	132
Tabel 9.2: Parameters met betrekking tot de thermische stabiliteit verkregen via TGA van de Aonilex-M nanocomposieten	135
Tabel 9.3: Thermische eigenschappen van PHBH-P nanocomposieten verkregen via DSC (NW staat voor Niet Waarneembaar)	147
Tabel 9.4: Thermische eigenschappen van Aonilex-P nanocomposieten verkregen via DSC (NW staat voor Niet Waarneembaar)	148

Figurenlijst

Figuur 0.1: Moleculaire structuur van poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoaat) (Zhang et al., 2007)	
Figuur 1.1: Classificatie van biodegradeerbare polymeren (gebaseerd op Averous en Boquillon, 2004).	24
Figuur 1.2: Structuur van PHA. HV, HB en HX zijn de meest voorkomende (Jacquel, Lob, Wei, Wu & Wang, 2008).	25
Figuur 2.1: De O ₂ permeabiliteitscoëfficiënt in polyamide-klei nanocomposiet bij variërende MMT concentraties (Yano et al., 1993)	27
Figuur 2.2: 2:1 Gelaagde silicaatstructuur (T, tetrahedrale laag; O, octahedrale laag; C, geïntercaleerde kationen en d, tussenlaagafstand) (Bordes, Pollet & Avérous 2009).	29
Figuur 2.3: (a) Schets van een MMT tactoïde (totale gemiddelde dikte = t) (b) Transmissie elektronenmicroscopie (TEM) van MMT (gemiddelde plaatlengte = D) (Galgali, 2003).	29
Figuur 2.4: Schema van de 2:1 smectiet klei structuur (Blod, 2011).	32
Figuur 2.5: Schematische voorstelling van de modificatie van de silicaatlaagjes met organische gemodificeerde kationen (Blod, 2011).	34
Figuur 2.6: Voorstelling van een alkylammoniumkation (links) en een alkylfosfoniumkation (rechts) waarbij R ¹ tot R ⁴ een koolwaterstofgroep of een zuurstof (of stikstof) bevattende koolwaterstofgroep kunnen zijn. Minstens één van de R-groepen is een groep verschillend van een waterstofatoom (Keisuke, Kinji, Tatsuhiro, Kazuo & Shingo, 2007).	35
Figuur 2.7: Verschillende configuraties van organische kationen in de kleigalerij (Blod, 2011).	35
Figuur 3.1: Verschillende structuren van nanocomposieten (Silvestre, Duraccio & Cimmino, 2011).	39
Figuur 3.2: Schematische voorstelling van een a) geordende en b) ongeordende nanocomposiet waarin de nanoklei geëxfolieerd is (C. LeBaron, Wang, & J. Pinnavaia, 1999).	39
Figuur 3.3: Schematische voorstelling voor de productie van nanocomposieten via de oplossingsmethode (gebaseerd op Pavlidou & Papaspyrides, 2008).	40
Figuur 3.4: Smelttechniek proces (gebaseerd op Pavlidou & Papaspyrides, 2008).	41
Figuur 3.5: Versnelde thermische degradatie te wijten aan Hofmann eliminatie (Xu et al., 2009)	43
Figuur 3.6: Schema van het mechanisme van de barrièreverbetering door toevoeging van nanoklei (Blod, 2011).	47
Figuur 4.1: Octadecylbis(2-hydroxyethyl)methylammoniumchloride (Chemical Book, 2014)	53
Figuur 4.2: Rondol mini-mix high speed mixer	54
Figuur 4.3: Brabender (Measurements & Control systems), links bevindt zich de mengkamer.	54
Figuur 4.4: Productieproces vertrekkende van het PHBH (poeder) of Aonilex (pellet) en het OMMT tot de folies	55
Figuur 5.1: TGA oven (TA Instruments - Thermal Analysis Q500 Brochures, 2014)	60
Figuur 5.2: TA Instruments TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer	61
Figuur 5.3: Schematische weergave DSC cel (L. Blaine)	62
Figuur 5.4: Heat flux-DSC (Differentiele Scanning Calorimetrie, 2014)	62
Figuur 5.5: TA instruments Q200 DSC	63
Figuur 5.6: De invallende straal (linksboven) wordt verstrooid bij invallen op een kristallijn oppervlak. In het geval dat de atomen of moleculen symmetrisch geordend zijn (afstand d), zullen de	

verstrooide stralen enkel in één richting constructief interfereren wanneer hun weglengteverschil ($2d \sin \theta$) gelijk is aan een geheel aantal golflengten λ (X-ray crystallography, 2014).	65
Figuur 5.7: Illustratie van verschillende mogelijkheden van dispersie van organokleien in polymeren (M. Youssef, 2013).....	67
Figuur 5.8: Dwarsdoorsnede poreuze geldeeltjes van de stationaire fase (GPC - Gel Permeation Chromatography, 2014)	68
Figuur 5.9: Distributie (monodispers) van de moleculaire massa van een polymeer staal. M_n , M_w en M_z zijn weergegeven.	69
Figuur 5.10: Schema van GPC hoe het staal wordt geïnjecteerd in de mobiele fase en de weg die het staal aflegt naar de detector (GPC - Gel Permeation Chromatography, 2014).	70
Figuur 5.11: Meetkamer van het MOCON-OX-TRAN model 2/21 (OX-TRAN Model 2/21, 2014)	72
Figuur 5.12: Mocon-Ox-Tran 702 (Ox-Tran Series, 2014)	73
Figuur 5.13: Voorbeeld van een staal gebruikt voor de uitvoering van de trekproef.....	74
Figuur 5.14: MTS/10M.....	74
Figuur 5.15: OTP UDD 006 stans	74
Figuur 5.16: Spanning (N/mm^2) – rek (%) diagram	75
Figuur 5.17: Drie kleurdimensies (40 Years Of Color Innovation, 2013)	76
Figuur 6.1: X-stralen diffractiepatroon voor PHBH-P en de nanocomposieten $2\theta = 2 - 10^\circ$	78
Figuur 6.2: TEM weergave van PHBH-P nanocomposieten van A) 1 NC, B) 3 NC, C) 5NC en D) 10 NC met van links naar rechts op schaal $2 \mu m$, 200 nm en 20 nm	79
Figuur 6.3: Bepaling van de onset en endset temperatuur van een thermogravimetrische curve van PHBH-M bij een opwarmingssnelheid van $5 \text{ }^\circ C/min$ ($25 \text{ }^\circ C$ tot $350 \text{ }^\circ C$). De curve van de eerste afgeleide van het gewicht is ook weergegeven waarbij T_{max} wordt bepaald.	80
Figuur 6.4: TGA curven van PHBH-M (A) en Aonilex-M (B) nanocomposieten bij een opwarmingssnelheid van $10 \text{ }^\circ C/min$	81
Figuur 6.5: Temperatuur bij 80, 60, 50, 40 en 20 m% PHBH-M bij stijgende hoeveelheid OMMT aan een opwarmingssnelheid van $10 \text{ }^\circ C/min$	82
Figuur 6.6: Temperatuur bij 80, 60, 50, 40 en 20 m% Aonilex-M bij stijgende hoeveelheid OMMT aan een opwarmingssnelheid van $10 \text{ }^\circ C/min$	83
Figuur 6.7: T_{onset} , T_{50} en T_{end} van PHBH-M (rood) en Aonilex-M (blauw) bij een opwarmingssnelheid van $10 \text{ }^\circ C/min$	83
Figuur 6.8: Verloop van ΔT voor PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten bij stijgende hoeveelheid OMMT aan een opwarmingssnelheid van $10 \text{ }^\circ C/min$	84
Figuur 6.9: Verloop van T_{max} voor PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten bij stijgende hoeveelheid OMMT aan een opwarmingssnelheid van $10 \text{ }^\circ C/min$	85
Figuur 6.10: Experimentele conversiegraad in functie van de temperatuur bij thermische degradatie van PHBH-M nanocomposieten bij verschillende lineaire opwarmingssnelheden (1, 5, 10, 15 en $20 \text{ }^\circ C/min$). De figuur rechtsonder is een weergave van de conversiegraden van de verschillende PHBH-M nanocomposieten bij een opwarmingssnelheid van $10 \text{ }^\circ C/min$	86
Figuur 6.11: Experimentele conversiegraad in functie van de temperatuur bij thermische degradatie van Aonilex-M nanocomposieten bij verschillende lineaire opwarmingssnelheden (1, 5, 10, 15 en $20 \text{ }^\circ C/min$). De figuur rechtsonder is een weergave van de conversiegraden van de verschillende Aonilex-M nanocomposieten bij een opwarmingssnelheid van $10 \text{ }^\circ C/min$	87
Figuur 6.12: Effect van m% OMMT op de residuele massa van PHBH-M nanocomposieten aan een opwarmingssnelheid van $10 \text{ }^\circ C/min$	88

Figuur 6.13: Effect van m% OMMT op de residuele massa van Aonilex-M nanocomposieten aan een opwarmsnelheid van 10 °C/min.....	89
Figuur 6.14: Afhankelijkheid van het logaritme van de opwarmsnelheid met het inverse van de temperatuur volgens de Flynn – Wall – Ozawa procedure voor PHBH-M.....	92
Figuur 6.15: Afhankelijkheid van het natuurlijk logaritme van de verhouding van de opwarmsnelheid en de temperatuur in het kwadraat met het inverse van de temperatuur volgens de Kissinger – Akahira – Sunose procedure voor PHBH-M	93
Figuur 6.16: Afhankelijkheid van het natuurlijk logaritme van het product van de opwarmsnelheid en de afgeleide van de conversiegraad met het inverse van de temperatuur volgens de Friedman procedure voor PHBH-M.....	94
Figuur 6.17: Afhankelijkheid van het natuurlijk logaritme van de verhouding van de opwarmsnelheid en temperatuur bij maximale degradatie met het inverse van de temperatuur volgens de Kissinger procedure voor PHBH-M.....	95
Figuur 6.18: Activeringsenergie verkregen bij PHBH-M (A & C) en Aonilex-M (B & D) nanocomposieten via de FWO (A & B) en KAS(C & D) procedure. De vergelijkingen van de rechten doorheen deze punten zijn weergegeven waarbij de bovenste vergelijking overeenkomt met de bovenste rechte.	96
Figuur 6.19: Activeringsenergie verkregen bij PHBH-M (A & C) en Aonilex-M (B & D) nanocomposieten via de Friedman (A & B) en Kissinger (C & D) procedure. De vergelijkingen van de rechten doorheen deze punten is voor de Friedman procedure weergegeven waarbij de bovenste vergelijking overeenkomt met de bovenste rechte. Bij de Kissinger procedure komt de vergelijking van de rechte overeen met de activeringsenergie zelf.....	97
Figuur 6.20: Overzicht van de FWO, KAS, Friedman en Kissinger methode bij PHBH-M (boven) en Aonilex-M (onder) nanocomposieten	98
Figuur 6.21: DSC curven van A) 1 ^e opwarmcyclus, B) 1 ^e koelcyclus en C) 2 ^e opwarmcyclus van PHBH-P (blauw) en nanocomposieten (zwart, groen, rood en geel voor respectievelijk 1, 3, 5 en 10NC).....	106
Figuur 6.22: DSC curven van A) 1 ^e opwarmcyclus, B) 1 ^e koelcyclus en C) 2 ^e opwarmcyclus van Aonilex-P (zwart) en nanocomposieten (groen, rood, geel en blauw voor respectievelijk 1, 3, 5 en 10NC)...	107
Figuur 6.23: X-stralen diffractiepatroon voor OMMT, PHBH-P en nanocomposieten bij $2\theta = 10 - 30^\circ$	108
Figuur 6.24: Spanning – rek curve (A), elasticiteitsmodulus (B) en verlenging bij breuk (C) van Aonilex-P nanocomposieten.....	110
Figuur 6.25: Spanning (N/mm ²) – rek (%) diagram van Aonilex-P	111
Figuur 6.26: Relatieve permeabiliteit van PHBH-P nanocomposieten.....	114
Figuur 9.1: TGA curven van PHBH-M nanocomposieten bij een lineaire opwarmsnelheid van 1, 5, 10, 15 en 20 °C/min.....	140
Figuur 9.2: TGA curven van Aonilex-M nanocomposieten bij een lineaire opwarmsnelheid van 1, 5, 10, 15 en 20 °C/min.....	143
Figuur 9.3: GC-MS chromatogram van PHBH-M	144
Figuur 9.4: GC-MS chromatogram van PHBH-10NC-M	145
Figuur 9.5: GC-MS van PHBH-10NC-M	145
Figuur 9.6: TG-MS curve van het pure OMMT gedroogd bij 70 °C (links) en het pure OMMT gedroogd bij 120 °C (rechts). De stippellijn is het thermogram (TG) met als y-as de massa (m%) en de volle lijn is een weergave van de massa kinetogram (m/z = 18) met de ionenstroom (nA) als y-as.....	146

Verklarende woordenlijst

Gebruikte symbolen

O ₂	zuurstofgas
CO ₂	koolstofdioxide
CH ₄	methaan
CFK's	chloorfluorkoolstofverbindingen
H ₂ O	water
nm	nanometer
μm	micrometer
mm	millimeter
ng	nanogram
μg	microgram
g	gram
μl	microliter
l	liter
°C	graden Celsius
eq	equivalent
rpm	ronden per minuut
min	minuut
λ	golflengte
cm ²	vierkante centimeter
cm ³	kubieke centimeter
J	gasdoorlaatbaarheid
Q	permeant
M	gemiddeld moleculair gewicht
M _n	aantal gemiddeld moleculair gewicht
M _w	gewichtsgemiddeld moleculair gewicht
M _z	z-gemiddeld moleculair gewicht
w (∑ N _i M _i)	totale massa
N _i	aantal moleculen i
atm	atmosfeer
N/mm ²	newton per vierkante millimeter
MPa	mega pascal
°	graden
m%	massa procent
N	newton
α	conversiegraad
β	opwarmsnelheid
E _a	activeringsenergie
R	gas constante
A	pre – exponentiële factor

r_c	richtingscoëfficiënt
X_c	kristallisatiegraad
T_g	glastransitietemperatuur
T_m	smelttemperatuur
ΔH_m	kristallisatie-enthalpie
$T_{c,o}$	kristallisatie onset temperatuur
$T_{c,p}$	kristallisatie piek temperatuur
$T_{cc,o}$	secundaire kristallisatie onset temperatuur
$T_{cc,p}$	secundaire kristallisatie piek temperatuur
Å	Angstrom
PCO_2	permeabiliteit van koolstofdioxide
PO_2	permeabiliteit van zuurstofgas

Gebruikte afkortingen

PHA	polyhydroxyalkanoaten
PHB	poly(3-hydroxybutyraat)
PHBV	poly(3-hydroxybutyraat-co-3-hydroxyvaleraat)
PHBH	poly(3-hydroxybutyraat-co-3-hydroxyhexanoaat)
LDPE	lage dichtheid polyethyleen
PBSA	poly(butyleen succinaat adipaat)
UV	ultraviolet
HV	hydroxyvaleraat
HB	hydroxybutyraat
HX	hydroxyhexanoaat
PP	polypropyleen
PE	polyethyleen
PS	polystyreen
PET	polyethyleentereftalaat
PA	polyamide
MMT	montmorilloniet
OMMT	organisch gemodificeerd montmorilloniet
TEM	transmissie elektronenmicroscopie
CEC	cation exchange capacity
TGA	thermogravimetrische analyse
PMMA	polymethylmethacrylaat
PLA	polymelkzuur
NC	nanoclay
DSC	differentiële scanning calorimetrie
XRD	X-stralen diffractie
GPC	gelpermeatiechromatografie
PDI	polydispersie index
FWO	Flynn-Wall-Ozawa

KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
GC-MS	gaschromatografie massaspectrometrie
TG-MS	thermogravimetrie massaspectrometrie
PVOH	polyvinylalcohol
EVOH	ethyleenvinylalcohol
t.g.v.	ten gevolge van
m.a.w.	met andere woorden
t.o.v.	ten opzichte van
a.d.h.v	aan de hand van

Abstract

Bioplastics krijgen de laatste jaren steeds meer aandacht als mogelijk alternatief voor conventionele kunststoffen. Tussen de vele kandidaten voor biodegradeerbare polymeren bevindt zich poly(3-hydroxybutyraat-co-3-hydroxyhexanoaat) (PHBH), een biodegradeerbaar en biogebaseerd polymeer. Het is een veelzijdig polymeer en in deze studie is de aanmaak en karakterisering van PHBH zonder en met nucleatiemiddel (Aonilex) als potentieel verpakkingsmateriaal onderzocht. Nanocomposieten worden gevormd door toevoeging van 1, 3, 5 en 10 m% montmorilloniet gemodificeerd met octadecylbis(2-hydroxyethyl)methylammoniumchloride (OMMT)

Dispersie van het OMMT in de polymeermatrix wordt onderzocht via XRD en TEM. De thermische stabiliteit wordt nagegaan met behulp van TGA waarbij de activeringsenergie wordt bepaald via de FWO, KAS, Friedman en Kissinger methoden. Om de invloed van het OMMT op de lengte van de polymeerketens te onderzoeken, wordt er gebruik gemaakt van GPC. Via colorimetrie wordt de kleurverandering van de nanocomposieten onderzocht. Thermische eigenschappen zijn verder nagegaan via DSC metingen. Uitvoeren van een trekproef geeft een idee over de mechanische eigenschappen van de nanocomposieten. Tot slot wordt de gasbarrière voor O₂ en CO₂ onderzocht via gasdoorlaatbaarheidsmetingen. Wat de literatuur betreft, zijn deze waarden nog niet onderzocht voor PHBH/Aonilex nanocomposieten.

Abstract in English

In recent years, biopolymers, receive growing attention as possible alternative for conventional plastics. Among the many candidates for biodegradable polymers are poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBH), a biodegradable and biobased polymer. It is a versatile polymer and in this study, the synthesis and characterization of PHBH without and with nucleating agent (Aonilex) as a potential food packaging material is investigated. Nanocomposites are produced by addition of 1, 3, 5 en 10 wt% montmorillonite modified with octadecyl bis(2-hydroxyethyl) methyl ammonium chloride (OMMT).

Dispersion of OMMT in the polymer matrix is investigated using XRD and TEM. Thermal stability is examined by TGA in which the activation energy is determined by the FWO, KAS, Friedman and Kissinger methods. GPC is applied to study the influence of OMMT on the length of the polymer chains. The color change of the nanocomposites is investigated using colorimetry. Thermal properties are elaborated by means of DSC measurements. Performing a tensile test gives an idea about the mechanical properties of the nanocomposites. Finally, the gas barrier for O₂ and CO₂ is investigated by gas permeability measurements. As far as literature is concerned, these values have not yet been published for PHBH/Aonilex nanocomposites.

Inleiding

Fysische en biologische systemen op alle continenten en in de oceanen zijn nu al getroffen door de recente klimaatveranderingen, hoofdzakelijk regionale temperatuurstijgingen en toenemende hoeveelheid neerslag. Oorzaken van de klimaatverandering zijn: 1) toename van het broeikaseffect (H_2O , CO_2 , CH_4 , NO_x en CFK's), dat wijzigingen teweegbrengt in de hoeveelheid warmte die de atmosfeer kan vasthouden; 2) Fluctuaties in zonne-energie dat de Aarde bereikt; en ten laatste 3) verandering van de reflectiecapaciteit van het oppervlak van de Aarde en de atmosfeer. Gedurende de laatste eeuw heeft de verbranding van fossiele brandstoffen (olie, gas en steenkool) de concentratie aan CO_2 aanzienlijk verhoogd. Atmosferische CO_2 concentraties zijn gestegen van 280 ppm (parts per million) in de 18^e eeuw tot 390 ppm in 2010 (EPA, 2014).

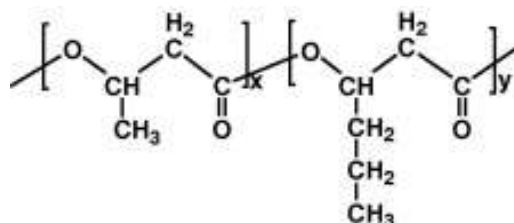
Miljoenen tonnen kunststoffen worden dagelijks wereldwijd gebruikt. Deze niet-afbreekbare kunststoffen zijn opgebouwd uit fossiele brandstoffen welke momenteel nog altijd onze belangrijkste energiebronnen zijn. Het aandeel hernieuwbare energie wordt steeds groter, daarnaast is kernenergie ook een belangrijke energiedrager. Deze energiedragers zijn niet-hernieuwbaar en de daaruit voorkomende kunststoffen zijn bovendien belastend voor het milieu indien ze niet hergebruikt worden, denk maar aan de stukjes kunststof in de zeeën, oceanen. Als alternatief voor de productie van kunststoffen, wordt er steeds meer aandacht besteed aan biogebaseerde polymeren (polymeren van biologische oorsprong, ook bioplastics genoemd). Bioplastics zullen de afname van fossiele brandstoffen afremmen en nieuwe perspectieven bieden naar afvalverwerking (Chul Koh et al., 2008; Bittmann et al. 2013). Ze zijn in tegenstelling tot polymeren geproduceerd uit fossiele brandstoffen in grote hoeveelheden aanwezig. Merk op dat er uitzonderingen zijn, zo is poly (butyleen succinaat adipaat) (PBSA) biodegradeerbaar en kunnen bioplastics zoals BioPE¹ (biologisch polyethyleen) niet biodegradeerbaar zijn.

Biodegradeerbare polymeren² werden voor het eerst geïntroduceerd in de jaren '80. Voornamelijk deze afkomstig uit hernieuwbare bronnen hebben de afgelopen twee decennia steeds meer aandacht gekregen, omwille van twee redenen: ten eerste de impact op het milieu geassocieerd met recyclage strategieën en ten tweede het besef dat de voorraad aan fossiele brandstoffen eindig is (Ghanbarzadeh & Almasi, 2013).

¹ heeft dezelfde eigenschappen als petrochemisch polyethyleen (PE), maar heeft als basis biologische grondstoffen (Kennisinstituut duurzaam verpakken Factsheet/BioPE, 2014).

² De term "biodegradeerbare polymeren" wordt gebruikt voor de beschrijving van die polymeren welke kunnen degraderen door de enzymatische inwerking van levende organismen, zoals bacteriën en fungi of schimmels en gisten. De eindproducten van het degradatieproces zijn CO_2 , H_2O en biomassa onder aerobe condities en koolwaterstoffen, methaan en biomassa onder anaerobe condities (Avella, et al., 2005).

Polyhydroxyalkanoaten (PHA's), een klasse van biodegradeerbare en biocompatibele polyesters, hebben veel belangstelling gekregen van zowel onderzoekscentra als de industrie als vervanger voor polymeren geproduceerd uit fossiele brandstoffen (Bittmann et al. 2013). Het homopolymeer poly(3-hydroxybutyraat) (PHB) en copolymeer poly(3-hydroxybutyraat-co-3-hydroxyvaleraat) (PHBV) zijn twee van de meest onderzochte typen poly(hydroxyalkanoaten). Helaas ligt de degradatietemperatuur van deze materialen dicht bij hun smelttemperatuur, waardoor er slechts een beperkt temperatuursinterval geschikt is voor verwerking ervan tot bruikbare materialen (beperkt verwerkingsvenster). Daarnaast zijn ze bros wat ertoe leidt dat onderzoekers andere typen poly(3-hydroxybutyraat) gebaseerde copolymeren bacterieel gingen synthetiseren en onderzoeken. Poly(3-hydroxybutyraat-co-3-hydroxyhexanoaat), of PHBH is één van de nieuwste typen natuurlijk commercieel geproduceerde biodegradeerbare polyesters (Bittmann et al. 2013; Nolan - Itu, 2002). PHBH bezit een unieke combinatie aan eigenschappen zoals thermoplasticiteit, uitstekende biocompatibiliteit, biodegradeerbaarheid. PHBH heeft bovendien milieuvriendelijke karakteristieken zoals de biologische oorsprong en volledige biodegradeerbaarheid (Xiujuan, 2007). De mechanische eigenschappen zouden gelijkaardig zijn aan lage dichtheid polyethyleen (LDPE) (Kitamura & Abe H., 1995). De chemische structuur van PHBH is weergegeven in Figuur 0.1.



Figuur 0.1: Moleculaire structuur van poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoaat) (Zhang et al., 2007)

Bepaalde micro- organismen kunnen met hernieuwbare koolstofbronnen, zoals suikers en plantaardige oliën als voedingsbron, PHA aanmaken door ze biochemisch om te zetten in monomere bouwstenen, vervolgens te polymeriseren en ze uiteindelijk op te slaan als wateronoplosbare stoffen in hun celcytoplasma. Eén van de grote voordelen van PHA in vergelijking met vele andere biodegradeerbare polymeren is hun biodegradeerbaarheid onder zowel aerobe als anaerobe condities (Bittmann et al. 2013; Nolan - Itu, 2002).

PHA's hebben het potentiëel om toegepast te worden als verpakkingen in de voedingsindustrie. Omwille van de hoge productiekosten zijn er slechts weinig leveranciers op de markt. Meer dan 90 verschillende type PHA bestaande uit verscheidene monomeren zijn gerapporteerd (Ghanbarzadeh & Almasi, 2013), maar slechts enkele types zijn commercieel beschikbaar.

De meeste bioplastics hebben als nadeel de hoge kostprijs en ontoereikende mechanische eigenschappen, wat hun toepassing en introductie op de markt limiteert. Om deze nadelen te overbruggen kunnen bepaalde strategieën, zoals het combineren van verschillende

polymeren of versterking met vulmiddelen, toegepast worden. Zo krijgen nanodeeltjes³ steeds meer aandacht als versterkend vulmiddel ter vorming van een polymeernanocomposiet⁴. Bij een homogene distributie en sterke binding met de polymere matrix, zal het hoge specifieke oppervlak nieuwe effecten creëren binnen het polymeer, resulterend in de verbetering van diverse materiaaleigenschappen. Gelaagde nanovulmiddelen, zoals nanoklei⁵, beschikken over goede barrière-eigenschappen voor gassen, waardoor ze geschikt kunnen zijn voor verpakkingstoepassingen. Verder zijn ze vlot beschikbaar uit de natuur en goedkoop (Bittmann et al. 2013).

Volgens Hema et al. (2013) zijn PHA's aan het uitgroeien tot de kandidaat voor biodegradeerbare materialen van de toekomst, welke in combinatie met nanoklei kunnen ingezet worden voor een grote portfolio aan toepassingen, voornamelijk als verpakking (Chul Koh et al., 2008).

Polymeernanotechnologie is voornamelijk ontwikkeld met het oog op het verbeteren van de barrière-eigenschappen voor gassen zoals O₂ en CO₂. De UV-barrière, alsook de mechanische sterkte, stijfheid en thermische stabiliteit kan geoptimaliseerd worden m.b.v. nanotechnologie. In het bijzonder zijn volgende toepassingen van polymeernanomaterialen⁶ voor voedselverpakkingen mogelijk (Silvestre, Duraccio & Cimmino, 2011):

1. Verbeterde polymere nanomaterialen voor voedselverpakkingen: De aanwezigheid van nanodeeltjes in de polymere matrix kan leiden tot optimalisatie van bepaalde verpakkingseigenschappen;
2. Actieve polymere nanomaterialen voor voedselverpakkingen: De aanwezigheid van nanodeeltjes laat toe om verpakkingen te laten interageren met het voedsel om zo een dynamische rol op te nemen in de conservering ervan;

³ Een deeltje waarvan minstens één afmeting kleiner is dan 100 nm (Nanoparticle, 2014).

⁴ Volgens de "International Organization for Standardization" zijn composietmaterialen vaste stoffen met meerdere fases, welke een combinatie is van twee of meer materialen met verschillende fysische en chemische eigenschappen. De interagerende materialen staan in intiem contact met elkaar. Intiem contact kan gaan tot op atomair of moleculair niveau. In composietmaterialen is één fase meestal continu (zogenaamde matrix), terwijl de andere fase een versterkend materiaal is (zogenaamde gedispergeerde fase) (M. Youssef, 2013). In dit geval wordt er van een nanocomposiet gesproken omdat er een menging is van de nanoklei (=versterkend materiaal) met het polymeer (=matrix).

⁵ Kleimineralen welke opgebouwd zijn uit een plaatvormige structuur (gelaagde silicaten) waarvan de plaatjes een dikte hebben van ~1 nm en waarbij de lengte kan gaan tot enkele µm. Voor nanoklei wordt soms ook de afkorting NC (nanoclay) gebruikt.

⁶ De ontwikkeling en het gebruik van nanoschaal materialen zoals nanodeeltjes, nanocomposieten, nanopoeier enz. (Calzolari, Gilliland, & Rossi, 2012).

3. Intelligente polymere nanomaterialen voor voedselverpakkingen: Wanneer nanosensoren geïntegreerd worden in voedselverpakkingen, kunnen ze onder andere chemische componenten, pathogenen, toxische stoffen in het voedsel detecteren. Zo monitoren ze de versheid van het voedsel.

De klimaatproblematiek, de afvalberg en de milieuvervuiling zijn dwingende redenen voor het zoeken naar duurzame alternatieven zoals biobrandstoffen, bioplastics, groene elektriciteit, ... Bovenop deze hedendaagse problemen moet er ook gedacht worden aan de toekomstige problemen zoals de eindigheid en de groeiende (over)consumptie van fossiele brandstoffen (Climate Change 2007 Impact, adaptation and vulnerability, 2007). Eén mogelijk alternatief is, zoals reeds aangehaald, het implementeren van bioplastics. In het werk beschreven in deze thesis wordt er onderzocht of PHBH met toevoeging van nanoklei een alternatief is voor polymeren afkomstig van niet-hernieuwbare bronnen. Het werk kadert in de eerste mogelijkheid van voorgaande opsomming.

De combinatie van nanoklei met groene polymeren, zoals PHBH, zou de toepasbaarheid van de polymeren drastisch kunnen verhogen. Omwille van de veelzijdige invloed van nanoklei op polymeren, kan het onderzoek hiernaar via verschillende invalshoeken aangepakt worden. De voornaamst gebruikte bioplastics worden besproken in hoofdstuk 1. Vervolgens wordt in hoofdstuk 2 dieper ingegaan op de nanokleistructuur en mogelijke modificaties ervan. In hoofdstuk 3 wordt de nanocomposietstructuur (nanoklei + PHBH) en bereidingswijze beschreven alsook de nanocomposiet eigenschappen.

Een eerste doelstelling van dit werk is de aanmaak van PHBH/nanoklei composieten. Een uiteenzetting van de gebruikte materialen en staalvoorbereiding wordt weergegeven in hoofdstuk 4.

Een tweede doelstelling is een karakterisering van de nanocomposieten. Een beschrijving van de gebruikte analysemethoden volgt in hoofdstuk 5. De resultaten verkregen via de analysemethoden en een bijhorende discussie volgen in hoofdstuk 6. Hierbij wordt dieper ingegaan op de dispersie van de nanoklei in het PHBH en volgt een bespreking over de thermische stabiliteit. Vervolgens wordt aandacht besteed aan de thermische eigenschappen en de kristallisatie-eigenschappen van de nanocomposieten. Aangezien de mechanische eigenschappen van een verpakking van vergaand belang zijn, is onderzoek hiervan onontbeerlijk. Tot slot worden de gasdoorlaatbaarheidseigenschappen van de nanocomposieten besproken. Een globaal besluit volgt in hoofdstuk 7.

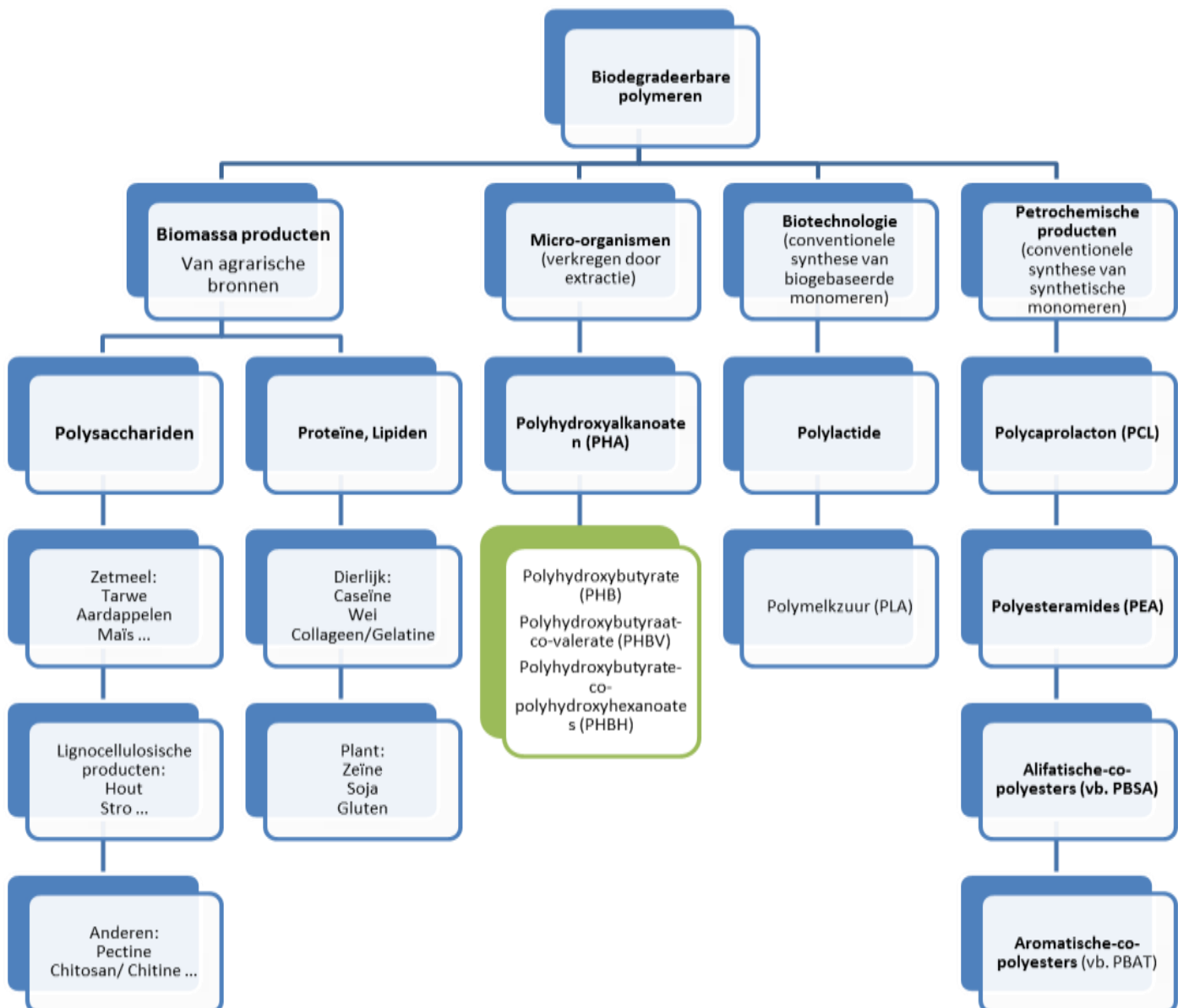
1 Bioplastics

Bioplastics krijgen de laatste jaren steeds meer aandacht als mogelijk alternatief voor conventionele kunststoffen. Tussen de vele kandidaten voor biodegradeerbare kunststoffen, zijn PHA's één van de meest belovende biopolymeren aangezien ze volledig biodegradeerbaar en biocompatibel zijn en gelijkaardige eigenschappen bezitten als sommige synthetische thermoplasten (Hema et al., 2013).

Er bestaat een groot aantal biodegradeerbare polymeren, welke kunnen onderverdeeld worden op basis van hun eigenschappen, oorsprong of synthese (Figuur 1.1). Averous & Boquillon (2004) suggereren om biodegradeerbare polymeren onder te verdelen in vier categorieën :

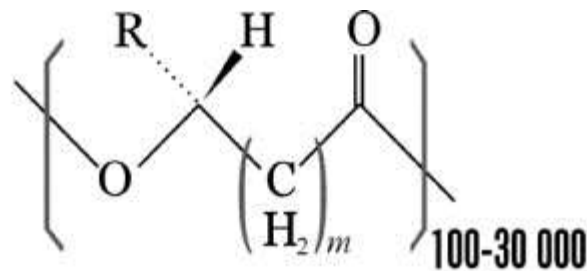
1. Polymeren afkomstig van agrarische bronnen;
2. Polymeren afkomstig van micro - organismen;
3. Chemisch gesynthetiseerde polymeren gebruik makend van biogebaseerde monomeren;
4. Polymeren vervaardigd uit monomeren verkregen uit fossiele bronnen.

De eerste drie categorieën zijn biogebaseerde polymeren, terwijl de polymeren in de vierde categorie biodegradeerbaar zijn maar niet afkomstig zijn van een biogebaseerde bron (Mittal V. , 2011).



Figuur 1.1: Classificatie van biodegradeerbare polymeren (gebaseerd op Averous en Boquillon, 2004).

PHA's worden geproduceerd en opgeslagen als granulen met een diameter van 0,3 – 1,0 μm in het cytoplasma van de cel van bepaalde prokaryotische bacteriën (bijvoorbeeld *Ralstonia eutropha*) als ofwel een koolstof - of energiereserve (indien koolstof vrij beschikbaar is maar andere nutriënten gelimiteerd). Opgeslagen PHA's kunnen 30 tot 80 % van het drooggewicht van een cel omvatten. Deze werden teruggevonden in rioleringslib, mariene sedimenten en in zowel mariene als zoetwater cyanobacteriën (MC Lauchlin & Thomas, 2012). De eerste variant van PHA werd gevonden in *Bacillus megaterium* en kreeg de naam poly(3-hydroxybutyraat) (Jacquel, Lob, Wei, Wu & Wang, 2008). In onderstaande figuur zijn de meest voorkomende structuren van PHA weergegeven.



m=1	R=H	Poly(3-hydroxypropionate)	P(3HP)
	R=CH ₃	Poly(3-hydroxybutyrate)	P(3HB)
	R=C ₂ H ₅	Poly(3-hydroxyvalerate)	P(3HV)
	R=C ₃ H ₇	Poly(3-hydroxyhexanoate)	P(3HX)
m=2	R=H	Poly(4-hydroxybutyrate)	P(4HB)
m=3	R=H	Poly(5-hydroxyvalerate)	P(5HV)

Figuur 1.2: Structuur van PHA. HV, HB en HX zijn de meest voorkomende (Jacquel, Lob, Wei, Wu & Wang, 2008).

PHBH wordt geproduceerd op industriële schaal door de bacterie *Ralstonia eutropha*. Deze groeit op propionzuur en glucose in een gecontroleerd fermentatieproces⁷ ontwikkeld door Holmes (Holmes, Wright & Collins, 1981). Een groot aantal organismen hebben de mogelijkheid om dit polymeer te produceren (K. Pandey et al., 2005). Het is zelfs mogelijk dat planten PHA produceren. Het extractieproces en zuivering zijn cruciaal voor het verkrijgen van zuiver PHA dat een verklaring is voor de soms hoge kostprijs (Bordes, Pollet, & Avérous, 2009).

Het copolymeer PHBH is één van de meest belovende semikristallijne alifatische polyesters uit de PHA familie. Dit is vooral toe te schrijven aan het feit dat het over een unieke combinatie aan eigenschappen, zoals een volledige anaerobe biodegradeerbaarheid, vochtresistentie en barrière-eigenschappen, beschikt. PHBH heeft een betere barrière dan conventionele polymeren zoals polypropyleen (PP), polyethyleen (PE) en polystyreen (PS) maar schiet nog iets tekort vergeleken met polymeren zoals polyethyleentereftalaat (PET) en polyamide (PA).

De eigenschappen van bioplastics kunnen verbeterd worden door toevoeging van nanovulmiddelen zoals nanoklei. Incorporatie van nanokleien, voornamelijk organisch gemodificeerde, hebben veel aandacht gekregen sinds het voorafgaande werk van Toyota onderzoekers (Zhang et al., 2007).

⁷ Over het algemeen is dit een metabolisch proces waarbij een organisme een koolhydraat zoals suiker of zetmeel omzet in een zuur of alcohol (What is Fermentation?, 2014).

Bioplastics hebben echter een aantal nadelen, en in de meeste gevallen, zijn hun eigenschappen (zoals vochtopname, beperkte mechanische eigenschappen) nog steeds onvoldoende om conventionele kunststoffen te vervangen, daarnaast zijn ze ook kostelijk (Bittmann et al. 2013). Het steeds groter wordende milieubewustzijn heeft een verschuiving teweeggebracht van de meer conventionele niet-biodegradeerbare polymeren naar biopolymeren. Conventionele polymeren zoals polypropyleen, polystyreen, polyethyleen en polymethylmethacrylaat zijn niet-biodegradeerbaar en recycling is zeer uitdagend, wat bijdraagt tot grote niet-biodegradeerbare afvalstromen over de hele wereld. Composieten opgebouwd uit deze polymeren hebben dezelfde nadelen (Mittal V. , 2011). Wat wel mogelijk is, is selectieve inzameling, gevolgd door verbranding. Hierbij zal er complete omzetting zijn tot de niet-giftige stoffen CO₂ en H₂O waarbij elektriciteit kan opgewekt worden (PVC komt hiervoor niet in aanmerking). Het nadeel van CO₂, is dat het een broeikasgas is, wat nadelig is voor het milieu.

Biodegradeerbare polymeernanocomposieten kunnen een antwoord bieden op de steeds groter wordende afvalberg en kunnen de snelle afname van de wereldwijde voorraad aan fossiele brandstoffen vertragen. Zoals later zal besproken worden, kan het toevoegen van gelaagde silicaatvulmiddelen een significante verbetering in eigenschappen teweegbrengen (zie hoofdstuk 3 paragraaf 3.4). Op deze manier hebben ze een groter potentieel voor het vervangen van de conventionele polymeren. Behalve de invloed van de kleivulmiddelen op de biopolymeren matrix is het ook belangrijk om het effect van klei op de biodegradeerbaarheid van het polymeer in biologische systemen te onderzoeken (Mittal V. , 2011). Degradatie van natuurlijke macromoleculen zoals proteïnen, cellulose en zetmeel gebeurt over het algemeen in biologische systemen via hydrolyse gevolgd door oxidatie. Het is daarom niet verwonderlijk dat de meeste biodegradeerbare polymeren hydrolyseerbare bindingen langs de polymeerketen bevatten. Zo zijn amide, amine, ester, urea - en urethaan functionaliteiten vatbaar voor biodegradatie door micro-organismen en hydrolytische enzymen (Ghanbarzadeh & Almasi, 2013).

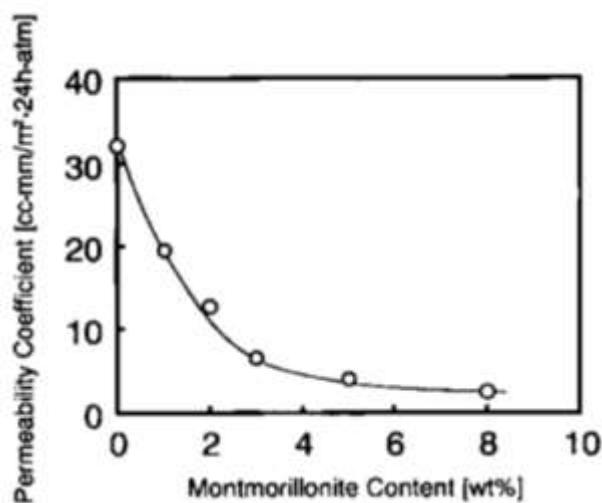
De hoofdfunctie van een verpakking is het behouden van de kwaliteit en veiligheid van de producten tijdens opslag en transport, alsook de levensduur van de producten te vergroten door het voorkomen van ongewenste condities zoals aanwezigheid van micro-organismen, chemische verontreinigingen, zuurstof, vocht, licht, scheuren, breuken enz. (Rhim et al., 2013). De primaire functie van PHBH, bij gebruik als voedingsverpakking dient hieraan te voldoen. Hierbij zijn de barrière-eigenschappen van essentieel belang.

2 Nanoklei

2.1 Inleiding

Klei is dat deel van de bodemfractie met korrelgrootte kleiner dan 2 μm . De kleilagen hebben een dikte van ongeveer 1 nm en bevinden zich dus in de nanoschaal. Er zijn veel verschillende kleisoorten met een specifieke structuur en eigenschappen. Kleien die de mogelijkheid hebben om geëxfolieerd te worden (zie paragraaf 3.2.3) door de polymeerketens en bijgevolg gedistribueerd worden als individuele kleilagen, zijn geschikt voor de productie van polymeernanocomposieten (Blod, 2011).

De synthese van nanocomposieten is reeds ruime tijd gekend, waarbij de voordelige effecten van het inbrengen van klei in de polymere matrix voor het eerst werd gerapporteerd in studies van de jaren 1950 – 1960 (Carter, Hendricks & Bolley, 1950; Greenland, 1963). De technologie kwam pas echt in een stroomversnelling terecht in de vroege jaren '90, dankzij studies van Toyota onderzoekers (Kojima et al. 1993; Yano et al. 1993). In deze studies werd gebruik gemaakt van organisch gemodificeerde gelaagde silicaatklei in polyamide. Hierbij werd *in situ* polymerisatie toegepast, waarbij het prepolymer of monomeer wordt gepolymeriseerd in aanwezigheid van de gedispergeerde nanoklei. Superieure treksterkte, thermische stabiliteit, zuurstof - en waterbarrière-eigenschappen werden gerapporteerd voor polyamide nanocomposieten vergeleken met het pure polymeer. Figuur 2.1 toont de verbetering in O_2 barrière-eigenschappen van nanocomposieten bij inmenging met montmorilloniet (MMT). De technologie werd verder uitgebreid naar het vervaardigen van polymeernanocomposieten via een smelt - en mengtechniek (Mehrotra & Giannelis, 1990; Vaia et al. 1993). Deze techniek maakt het gebruik van solventen overbodig door het direct mengen van de componenten van het composiet (Mittal V. , 2011).



Figuur 2.1: De O_2 permeabiliteitcoëfficiënt in polyamide-klei nanocomposiet bij variërende MMT concentraties (Yano et al., 1993)

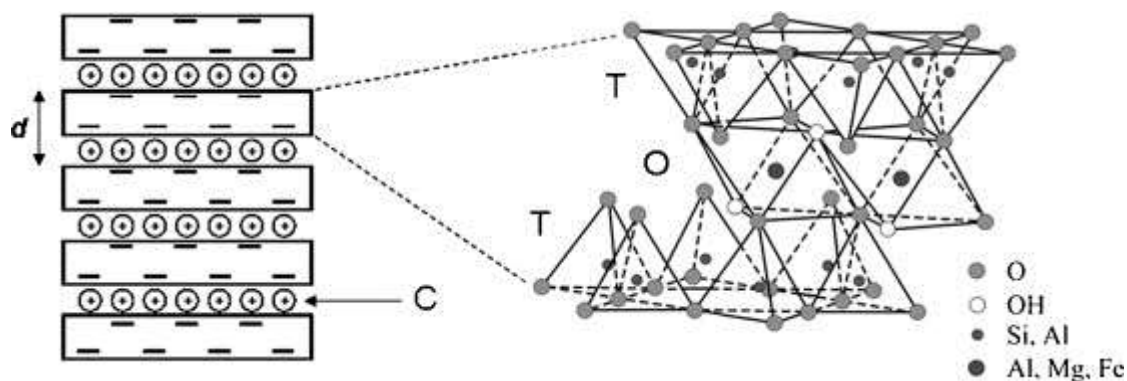
De geometrie en vorm van het vulmateriaal (maar ook het gehalte) hebben een significant effect op de composieteigenschappen. De anorganische vulmiddelen kunnen onderverdeeld worden in drie categorieën:

1. Vulmiddelen met alle dimensies in de nanoschaal (deeltjes);
2. Vulmiddelen met twee dimensies in de nanoschaal en de derde in het micrometer bereik zoals vezels;
3. Vulmiddelen met dimensies in het micrometer bereik en één dimensie in de nanometerschaal zoals nanoklei.

De nanokleien zijn aantrekkelijk omwille van het hoge specifieke oppervlak wat zorgt voor een sterke interactie tussen de kleilaagjes en de polymeerfase (Mittal V., 2011). Het is echter niet zo dat het fysisch mengen van de nanoklei met het polymeer een nanocomposiet zal vormen. In dit geval zal een scheiding in discrete fasen plaatsvinden. De slechte fysische interactie tussen de organische en anorganische componenten geeft aanleiding tot slechte mechanische en thermische eigenschappen. Daarentegen, zullen sterke interacties tussen het polymeer en de nanoklei, een nanocomposiet vormen indien een goede dispersie van de nanoklei in de polymeermatrix gegarandeerd wordt (M. Youssef, 2013).

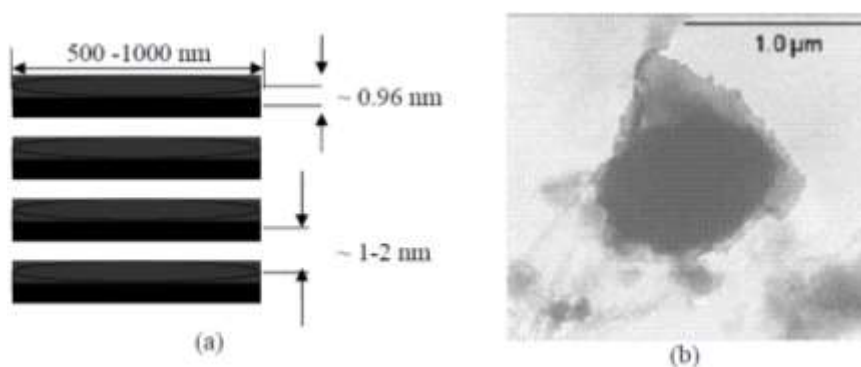
2.2 Structuur

Kleilagen zijn opgebouwd uit tetrahedrale laagjes, waarin een siliciumatoom is omringd door vier zuurstofatomen, en octahedrale laagjes, waarin een metaal, zoals aluminium of magnesium, is omringd door acht zuurstofatomen. De tetrahedrale (T) en octahedrale (O) laagjes zijn verbonden via een binding met gemeenschappelijke zuurstofatomen (Figuur 2.2). De niet-gedeelde zuurstofatomen bevinden zich in de hydroxylvorm. Een kleimineraal kan geclassificeerd worden als 1:1 (T,O) of 2:1 (T,O,T). Bij 1:1 verdeling bestaat de klei uit een tetrahedrale laag verbonden met een octahedrale laag, een voorbeeld hiervan is het aluminiumfylosilicaat kaolinite met een algemene samenstelling $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ en een laagdikte van $\sim 0,7$ nm. Bij een 2:1 verdeling bestaat de klei uit één octahedrale laag; gelegen tussen twee tetrahedrale lagen. Afwezigheid van ionen tussen de laagjes zorgt voor elektrostatische neutraliteit en vormt zo het aluminiumsilicaat pyrophylliet met een algemene samenstelling $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ en een laagdikte van $\sim 0,94$ nm. Door het niet aanwezig zijn van ionen tussen de laagjes, zal ook geen opzwellen in water plaatsvinden (Blod, 2011).



Figuur 2.2: 2:1 Gelaagde silicaatstructuur (T, tetrahedrale laag; O, octahedrale laag; C, geïntercaleerde kationen en d, tussenlaagafstand) (Bordes, Pollet & Avérous 2009).

Aangezien de laagjes niet opzwellen in water, heeft pyrofylliet enkel een extern oppervlak dat in contact komt met het polymeer en is er in essentie geen intern oppervlak beschikbaar. Wanneer silicium in de tetrahedrale laag gesubstitueerd wordt door aluminium wordt de resulterende structuur mica genoemd. Omwille van deze substitutie beschikt het mineraal over een negatieve oppervlaktelading, welke geneutraliseerd wordt door opname van alkali – of aardalkalimetalen zoals kalium – of calciumkationen in de tussenlaag. Door de elektrostatische krachten of interacties, worden de laagjes stevig samengehouden wat aanleiding geeft tot onder andere de vorming van tactoïden (Figuur 2.3 (a)).



Figuur 2.3: (a) Schets van een MMT tactoïde (totale gemiddelde dikte = t) (b) Transmissie elektronenmicroscopie (TEM) van MMT (gemiddelde plaatlengte = D) (Galgali, 2003).

De alkali – of aardalkalimetalen situeren zich in de tussenlagen. Aangezien de afmetingen van de kaliumkationen overeen komen met de gecreëerde holte, kunnen deze ingebouwd raken tussen de laagjes. Bijgevolg zullen de interne laagjes samengehouden blijven door de elektrostatische aantrekkingskracht tussensn de negatief geladen tetrahedrale laag en de kaliumkationen waardoor mica niet zal opzwellen in water. Anderzijds zullen in de originele pyrofylliet structuur de trivalente aluminium kationen in de octahedrale laag gedeeltelijk uitgewisseld worden met divalente magnesium kationen. Zo wordt de MMT structuur

gevormd, welke het meest bekende lid is van de groep van kleimineralen, genaamd smectieten (Pavlidou S. & Papaspyrides, 2008; Blod, 2011; Mittal, 2011).

De elektrostatische en Van Der Waals krachten, die de lagen bijeen houden, zijn relatief zwak en de afstand tussen de lagen hangt af van de ladingsdichtheid op de lagen, de straal van de kationen in de tussenlaag en de graad van hydratatie. Omwille van de afstand tussen de lagen en de zwakke krachten, zullen de kationen die zich tussen de lagen bevinden gehydrateerd worden in een waterige oplossing. De watermoleculen nestelen zich rond de kationen (hydratatie) tussen de elementaire plaatjes van ~ 1 nm. Men zegt dat de klei zwelt. Kleimineralen met deze eigenschap noemt men smectieten of zwellbare kleimineralen. De afstand tussen de elementaire plaatjes wordt groter bij zwellings. Door de afstand tussen de plaatjes en de zwakke krachten tussen de plaatjes onderling, vooral in de gehydrateerde vorm, kunnen ook andere moleculen zich tussen de plaatjes begeven. Dit leidt tot een extra toename van de tussenlaag wat uiteindelijk kan leiden tot het uiteenvallen van de plaatjes. Het unieke intercalatie/exfoliatie gedrag (zie paragraaf 3.2.2 & 3.2.3) dat zo ontstaat, maakt de smectiet kleimineralen aantrekkelijk als versterkend vulmiddel in polymeren (Blod, 2011).

De meest gebruikte kleien op gebied van nanocomposieten behoren tot de fylosilicaten (vb. montmorilloniet, hectoriet en saponiet). Deze materialen krijgen zoveel interesse als versterkend materiaal voor polymeren omwille van hun hoge aspectverhouding⁸ (~ 1000). Een hoge aspectverhouding is belangrijk in de polymeer/klei grensvlak interacties (Blod, 2011) en voor de unieke intercalatie/exfoliatie karakteristieken (Pavlidou S. & Papaspyrides, 2008). MMT komt het meeste in aanmerking voor de vorming van nanocomposieten omwille van de goede beschikbaarheid, hoog specifiek oppervlak en uitzonderlijke opzweleigenschappen wat intercalatie/exfoliatie vergemakkelijkt (Blod, 2011; Galgali, 2003). Voor MMT kan de aspectverhouding ruim 1000 bedragen voor individuele plaatjes en 300 - 500 voor tactoïden. De tussenlaagafstand van ~ 1 nm scheidt de plaatjes van elkaar waardoor MMT een groot specifiek oppervlak van $\sim 700 - 800$ m²/g bezit (Blod, 2011). De laterale dimensie kan variëren van 30 nm tot enkele micrometers en zelfs groter, afhankelijk van het type silicaat, de oorsprong van de klei en de methode van productie (Pavlidou S. & Papaspyrides, 2008; Bordes, Pollet & Avérous, 2009). Andere kleimaterialen zoals de 1:1 structuren, 2:1 pyrofilliet en mica worden gewoonlijk niet gebruikt in nanocomposieten aangezien ze weinig intercalatie/exfoliatie eigenschappen hebben (Blod, 2011).

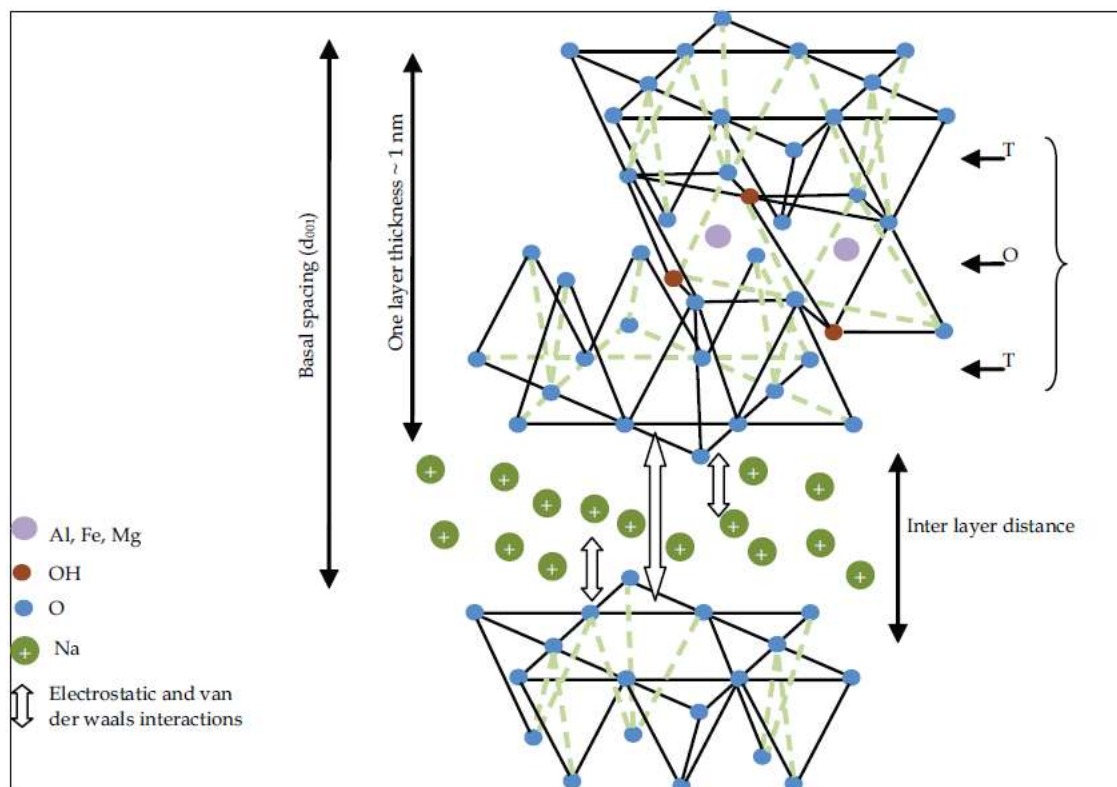
Smectieten zijn waardevol voor industriële toepassingen omwille van hun hoge kationuitwisselingscapaciteit en adsorptie-eigenschappen (A. Carrado, 2000). MMT heeft als geprefereerde nanoklei één van de hoogste aspectverhoudingen van natuurlijk voorkomende kleideeltjes. De plaatjes vormen tactoïden, waarin de uitwisselbare kationen

⁸ De aspectverhouding wordt gedefinieerd als D/t , met D de gemiddelde plaatlengte en t de dikte van elk individueel plaatje of van de stapel plaatjes (tactoïden genaamd) (zie Figuur 2.3 voor t en D) (Galgali, 2003).

zich tussen de plaatjes bevinden om ze samen te houden (McAdam, Hudson, Liggat & Pethrick, 2008).

Zoals eerder vermeld, zal isomorfe vervanging tussen de laagjes ladingsdeficiënties genereren (vb. Fe^{2+} of Mg^{2+} vervangt Al^{3+} in MMT). De verminderde lading wordt gecompenseerd door kationen (gewoonlijk Na^+ of K^+). Deze worden relatief los geabsorbeerd en geven aanleiding tot de significante kationuitwisselingseigenschappen (Leszczynska et al., 2007). De overmaat aan negatieve lading van gelaagde silicaten en hun mogelijkheid om ionen uit te wisselen kan worden gekwantificeerd door de kationuitwisselingscapaciteit (CEC^9). De CEC waarde is een gemiddelde aangezien deze niet constant is maar varieert van laag tot laag. Omdat de afmetingen van de kationen in de tussenlaag niet perfect samenvallen met die van de holtes in de tetrahedrale lagen, zal de aanwezigheid van de kationen in de tussenlaag een afwijkende afstand veroorzaken tussen de lagen. De lagen blijven bij elkaar maar met een regelmatige afstand er tussen. Deze afstand wordt de tussenlaagafstand of galerij genoemd. De dikte van de eenheden in een regelmatige structuur opgebouwd uit één laag en één tussenlaag wordt de basale afstand genoemd (Figuur 2.4). De basale afstand van de klei kan gemeten of berekend worden uit het X-stralen diffractiepatroon. De dikte van de tussenlaag hangt ook af van het soort klei en de zwellings- of hydratatiegraad van de tussenlaagkationen (Blod, 2011). Om de toepassingen van MMT verder uit te breiden, worden ze organisch gemodificeerd met bijvoorbeeld alkylammoniumkationen wat het intercaleren vergemakkelijkt (N. Carli et al., 2011). De CEC waarde hangt sterk af van de bodemgesteldheid waarin zich kleivorming voltrekt. De waarde van uit verschillende bronnen verkregen MMT ligt tussen 0,9 – 1,2 meq/g (Pavlidou S. & Papaspyrides, 2008).

⁹ Cation Exchange Capacity



Figuur 2.4: Schema van de 2:1 smectiet klei structuur (Blod, 2011).

De verbreding van de tussenlaagafstand (exfoliatie, zie paragraaf 3.2.3) doet de polymeereigenschappen sterk verbeteren. Omwille van het groot intern oppervlak van de gedispergeerde plaatjes, zullen de interne krachten om de individuele plaatjes te agglomereren ook toenemen. Daarom hebben de plaatjes de neiging om samen te blijven en te agglomereren (tactoïden vorming: zie Figuur 2.3). Verschillende lagen, samen met een totale dikte van 10 nm, vormen “primaire kleideeltjes”. Primaire deeltjes kunnen in de lengterichting aansluiten en “micro-aggregaten” vormen (Blod, 2011). Naast MMT zijn de andere veel gebruikte 2:1 silicaten voor de productie van polymeernanocomposieten hectoriet en saponiet (ook smectieten). De chemische samenstelling van de drie mineralen zijn weergegeven in Tabel 2.1 (Blod, 2011; Alexandre & Dubois, 2000).

Tabel 2.1: Chemische structuur van veel voorkomende smectiet type kleien, M: monovalent kation, x: maat voor het aantal kationen in de octahedrale plaatjes (Pierzynski, Sims & Vance, 2005 ; Pavlidou & Papaspyrides, 2008).

Smectiet	Chemische formule
Montmorilloniet	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectoriet	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponiet	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$
Vermiculiet	$Mg(Al,Fe,Mg)_4(Si_6,Al_2)O_{20}(OH)_4$

Met de aanwezigheid van kationen in de tussenlaag is natuurlijk MMT hydrofiel en dus mengbaar met hydrofiele polymeren zoals zetmeel of poly(vinylalcohol) (M.O. Müller, Borges Laurindo, & Yamashita, 2011). Om MMT te kunnen mengen met hydrofobe polymeren dienen ze omgezet te worden tot organofiele kleien via kationuitwisseling, typisch via alkylammoniumkationen (Meneghetti & Qutubuddin, 2006).

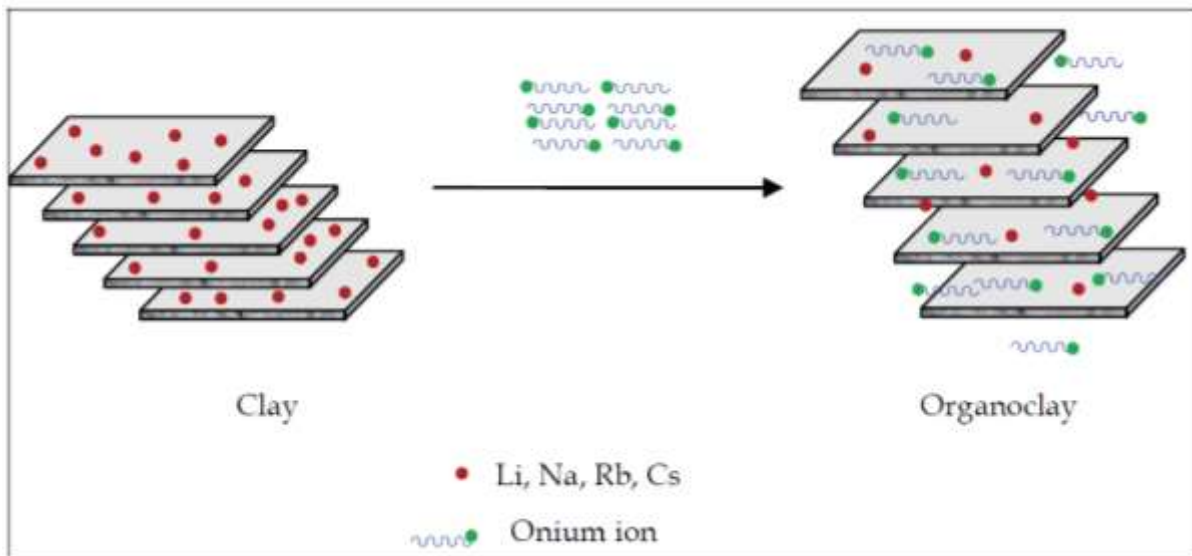
2.3 Modificatie van kleilagen

Omwille van de dichte pakking van de plaatjes in geagglomereerde tactoïden, is het niet gemakkelijk om de klei te dispergeren in de meeste polymeren. Bijkomend zijn ze ook hydrofiel waardoor ze incompatibel zijn met hydrofobe polymeren. Slechts enkele hydrofiele polymeren zoals polyethyleenoxide en polyvinylalcohol kunnen mengbaar zijn met nanoklei. Om een geschikte dispersie te krijgen van de klei in het hydrofobe polymeer, dienen de kleimineralen gemodificeerd te worden (Pavlidou & Papaspyrides, 2008). Xie et al. (2003) hebben via XRD analyse onderzocht dat de dispersie van gemodificeerd organofiel MMT in nanocomposieten inderdaad beter was dan de dispersie in nanocomposieten met niet-gemodificeerde MMT.

Oppervlaktemodificatie van kleimineralen krijgt veel aandacht omdat het toelaat om nieuwe materialen te vervaardigen en perspectieven biedt naar nieuwe toepassingen. Het onderzoek naar intercalatie van organische moleculen in de tussenlaag van de kleimineralen vindt zijn oorsprong in de jaren '20, na de introductie van X-stralen diffractie in 1913 (Betega de Paiva et al., 2008). Begin jaren '40 kwam het onderzoek pas echt op gang. Talrijke gemodificeerde kleimineralen staan beschreven in de literatuur met als belangrijke groep smectieten gemodificeerd met quaternaire ammoniumzouten (Betega de Paiva et al., 2008).

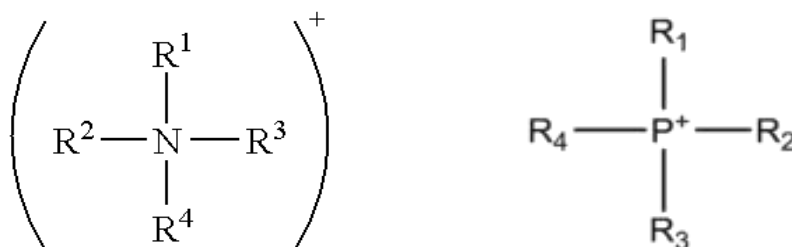
Concreet zal er een kationenuitwisseling plaatsvinden (Figuur 2.5). Aangezien er geen ionische binding bestaat tussen het anionische ladingsdefect in de octahedrale laag en het kation aan de silicaatlaag, kunnen de kationen uitgewisseld worden met andere kationen van gelijkaardige lading om zo een organisch gemodificeerde klei te vormen. Door deze uitwisseling zal klei zich omzetten van hydrofiel naar hydrofoob (organofiel) (Osman et al. 2003; Jacobs et al. 2006; Mittal V. , 2010). Naast de betere compatibiliteit zal ook de afstand tussen de laagjes toenemen. Dit verhoogt het potentieel van de polymeerketens om te intercaleren (zie paragraaf 3.2.2) tussen de laagjes (Jacobs et al. 2006). Een groot aantal oppervlaktemodificaties zijn reeds ontwikkeld. Componenten zoals octadecyltrimethylammonium en dioctadecyldimethylammonium behoren tot de meest gebruikte voor het modificeren van nanoklei (Mittal V. , 2010).

Algemeen worden de natrium - en calciumkationen aanwezig in de tussenlaag uitgewisseld met alkylammonium - of alkylfosfoniumkationen in waterige oplossing (Figuur 2.6) (Blod, 2011). De quaternaire alkylammoniumzouten zijn kationische oppervlakte-actieve stoffen (surfactants) en de meest gebruikte organische componenten voor het bereiden van organokleien. Om praktische en industriële redenen, worden quaternaire alkylammoniumionen geprefereerd i.p.v. primaire alkylammoniumionen (omwille van de afwezigheid van hydrolyse). Een verder voordeel is dat de grote hoeveelheid organisch materiaal de dichtheid van de gedispergeerde deeltjes verlaagt (Betega de Paiva et al., 2008).



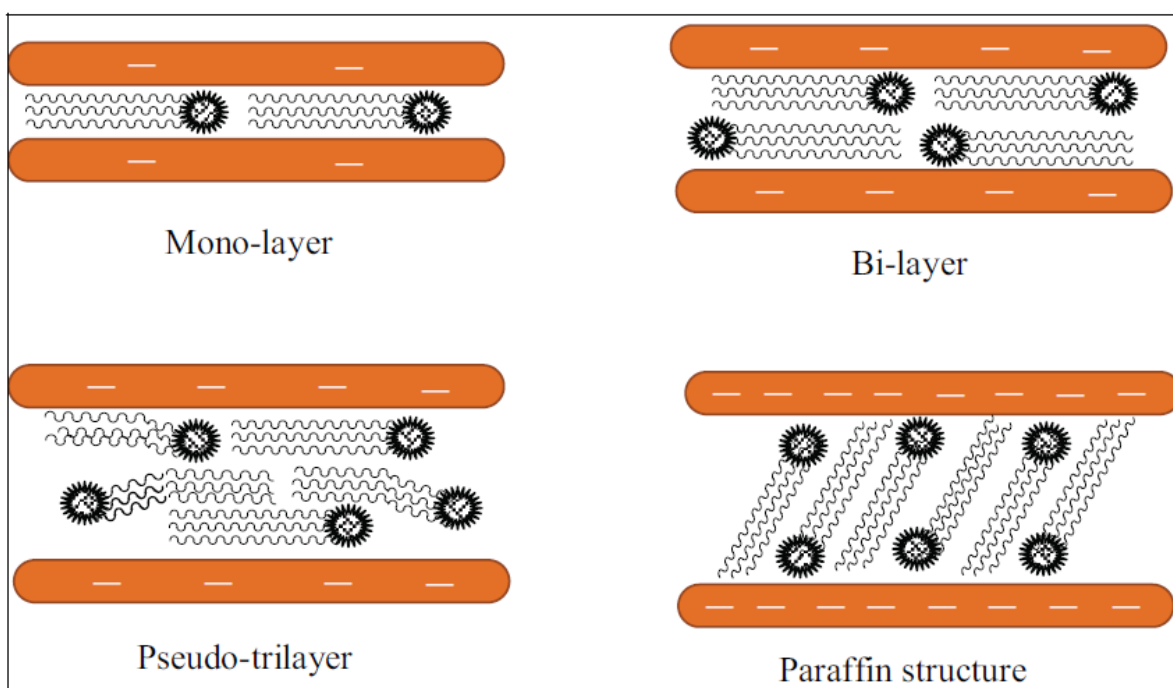
Figuur 2.5: Schematische voorstelling van de modificatie van de silicaatlaagjes met organische gemodificeerde kationen (Blod, 2011).

Hydratatie promoot het uitwisselingsproces en verhoogt de efficiëntie voor de organische modificatie van de kleilagen. Vandaar dat modificatie zal plaatsvinden in een waterige oplossing. Klei, opgebouwd uit divalente kationen zoals calcium, is minder gemakkelijk te hydrateren waardoor ionuitwisseling niet efficiënt zal zijn. Deze kationen worden eerst vervangen door gemakkelijk uitwisselbare natriumkationen alvorens tot organoklei over te gaan. De efficiëntie van de organische modificatie hangt ook af van de oppervlaktelading van de kleilaagjes. Deze oppervlaktelading hangt af van de eigenschappen van de klei alsook de condities waarin productie plaatsvindt. Wanneer de ladingsdichtheid hoog is (1 equiv/mol voor mica), zijn de elektrostatiche krachten tussen de laagjes ook hoog. Bijgevolg zullen de tussenlaagkationen minder gehydrateerd worden en zal de klei minder opzwellen. Bij gemiddelde ladingsdichtheid (0,5 – 0,8 equiv/mol), zoals in vermiculiet (behoort tot de smectiet groep), is er een hoger potentieel voor het opzwellen en de hydratatie van de kationen wat de uitwisseling bevordert. Een lagere ladingsdichtheid (0,25 – 0,5 equiv/mol) is aanwezig bij MMT omwille van de zwakkere elektrostatiche krachten tussen de laagjes (Blod, 2011).



Figuur 2.6: Voorstelling van een alkylammoniumkation (links) en een alkylfosfoniumkation (rechts) waarbij R^1 tot R^4 een koolwaterstofgroep of een zuurstof (of stikstof) bevattende koolwaterstofgroep kunnen zijn. Minstens één van de R-groepen is een groep verschillend van een waterstofatoom (Keisuke, Kinji, Tatsuhiko, Kazuo & Shingo, 2007).

Tussen de MMT laagjes bevinden zich voornamelijk natriumkationen welke een hoge affiniteit hebben voor hydratatie en uitwisseling. Dit heeft een gunstige invloed betreffende opzwellend, organische modificatie en exfoliatie. De structuur van de organoklei en de afstand tussen de laagjes hangt af van de moleculaire afmetingen van de organische kationen en de configuratie hiervan in de galerij na modificatie. Figuur 2.7 geeft een schematische weergave van de verschillende configuraties na modificatie met organische kationen tussen de kleilaagjes via kationenuitwisseling (Blod, 2011).



Figuur 2.7: Verschillende configuraties van organische kationen in de kleigalerij (Blod, 2011)

De organische staart van het kation zal parallel met de kleilaagjes liggen in geval van een lage ladingsdensiteit. Door verhoging van de ladingsdensiteit van de kleilaagjes zal de tussenlaagafstand ook vergroten maar zal hydratatie moeizamer zijn. Zo worden dubbelgelaagde, trippelgelaagde en paraffinestructuren bekomen. Door de temperatuur te

verhogen, zullen de kationen aan mobiliteit winnen wat de structuren met een grotere tussenlaagafstand promoot. Bij een gegeven temperatuur zijn er twee parameters die de tussenlaagafstand bepalen. (1) De ladingsdensiteit van de laagjes (bepalend voor het aantal aaneengeschakelde kationen in de tussenlaag) en (2) de afmeting van de organische staart in het kation (Blod, 2011). Voor de modificatie zijn organische kationen vereist met minstens één lange n-alkylketen. De alifatische staart zorgt voor een hydrofoob silicaatoppervlak (Zanetti & Costa, 2004). Over het algemeen, hoe langer de oppervlakte-actieve stof en hoe hoger de ladingsdichtheid van de klei, hoe verder de kleilaagjes uit elkaar zullen liggen. Drie verschillende interacties zijn mogelijk: polymeer-surfactant, surfactant-oppervlak en polymeer-oppervlak interactie (Fischer, 2003).

Samenvattend, kan gesteld worden dat de introductie van niet-gemodificeerde nanoklei in een apolaire polymeermatrix een microcomposiet vormt met aggregatie van het vulmiddel. Hierbij wordt geen intercalatie of exfoliatie van het polymeer geobserveerd. Een oplossing wordt geboden door het uitvoeren van een organische modificatie. De fundamentele rol van een organische modificatie is het verlagen van de cohesiekrachten van de kleiplaatjes en het veranderen van de hydrofiele oppervlakken van de kleiplaatjes naar organofiele. Dit maakt intercalatie in de kleigalerijen en een stabiele homogene structuur mogelijk (Leszczynska et al., 2007). Op basis van de CEC van de klei, zal het surfactant gehalte meestal 35-45 m% bedragen (W. Gilman, 1999).

3 Polymeergelaagde silicaat nanocomposieten

3.1 Inleiding

De uiteindelijke eigenschappen van de versterkte polymeren (nanocomposieten) worden beïnvloed door de natuurlijke eigenschappen van het polymeer en de eigenschappen van de nanoklei. Factoren die een rol spelen zijn de hoeveelheid nanoklei die toegevoegd wordt, de dimensies van de nanoklei (aspectverhouding) en de interacties tussen de matrix en de gedispergeerde nanoklei. De aspectverhouding van de nanoklei is enorm belangrijk en cruciaal voor vele eigenschappen in het composiet zoals mechanische en thermische eigenschappen (Blod, 2011).

Wanneer de dimensies van het vulmiddel afnemen tot de nanometerschaal, veranderen de eigenschappen van het composiet ook significant: dit is het zogenaamde nano-effect (Kumar, Depan, Tomer, & Singh, 2009). Er is een verbetering in eigenschappen zonder dat het productieproces van het pure polymeer in gevaar komt. De mechanische eigenschappen en het lichtgewicht, maken klei steeds belangrijker in de moderne polymeerindustrie (Blod, 2011).

Drie structuren zijn aanwezig in eender welk composiet: (1) De matrix, (2) het vulmiddel (versterking) en (3) het grensgebied. Aan het grensgebied vindt de interactie plaats tussen de matrix en het vulmiddel. Het heeft andere eigenschappen dan deze van de matrix en het vulmiddel omwille van de karakteristieke oppervlaktestructuren (Kumar et al., 2009).

3.2 Nanocomposietstructuur

Algemeen worden de nanocomposieten ingedeeld naargelang het niveau van intercalatie en exfoliatie van de polymeerketens in de kleigalerijen. De mate waarin er intercalatie of exfoliatie optreedt, is afhankelijk van de oorsprong van de klei, de organische modificatie, de polymere matrix en uiteraard de productiemethode. Deze parameters zijn bepalend voor de nanocomposietstructuur en dus ook de voor de eindeigenschappen (Blod, 2011).

3.2.1 Fase gescheiden structuur

Wanneer het organisch polymeer interageert met niet-gemodificeerde klei, zal het polymeer niet kunnen intercaleren tussen de kleilaagjes en zal de klei gedispergeerd worden als deeltjes waarbij de kleilaagjes bij elkaar blijven in de polymere matrix (aggregaten). De verkregen structuur wordt beschouwd als fasegescheiden. De eigenschappen van de fasegescheiden nanocomposieten zijn te vergelijken met deze van traditionele microcomposieten (Blod, 2011).

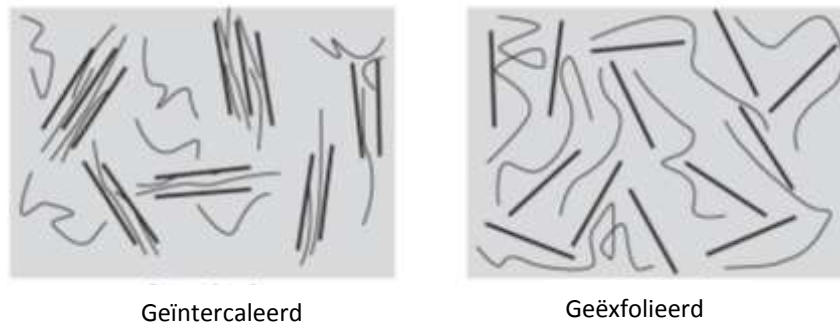
3.2.2 Geïntercaleerde structuur

Intercalatie is de toestand waarbij de polymeerketens zich tussen de kleilaagjes bevinden, resulterend in een multilaag structuur met alternerend polymeer/klei laagjes (Müller, Laurindo, & Yamashita, 2011). Hierdoor zal de tussenlaagafstand vergroten, maar de structuur van de klei blijft behouden (Mittal V. , 2011). Door de aanwezigheid van polymeerketens in de galerij zullen de elektrostatische krachten tussen de lagen afnemen. Een goed geordende multilaagmorfologie met een hoge interactie tussen de polymeerketens en de kleilagen ontstaat bij deze configuratie (Figuur 3.1) (Blod, 2011).

Indien de tussenlaagafstand minder dan twee maal de lengte van de lange alifatische keten bedraagt, wordt er aangenomen dat het composiet geïntercaleerd is (C. LeBaron, Wang, & J. Pinnavaia, 1999).

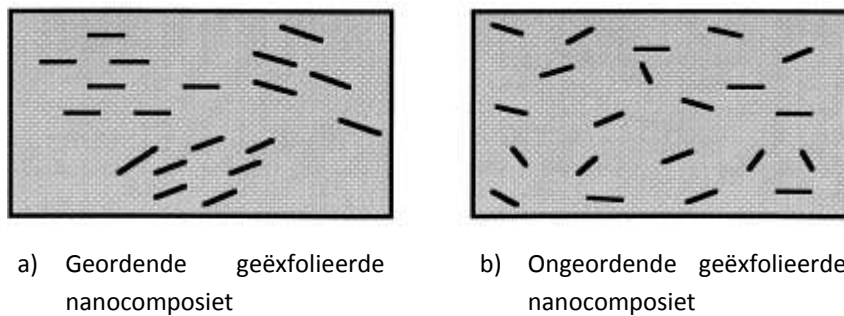
3.2.3 Geëxfolieerde structuur

Een geëxfolieerde structuur wordt gevormd wanneer de polymeerketens zich in de klei galerijen bevinden waarbij de kleilaagjes compleet gescheiden (meer dan 8 – 10 nm) en gedispergeerd zijn in de polymere matrix (Müller, Laurindo, & Yamashita, 2011). Exfoliatie is het ultieme doel van de meeste onderzoekers omdat deze morfologie zou leiden tot drastische verbeteringen in eigenschappen met een verminderd gehalte aan vulmiddel dan bij traditionele composieten. Exfoliatie zorgt voor een groter oppervlak waar interactie mogelijk is. In sommige gevallen zullen ook rand–rand interacties optreden (Silvestre, Duraccio & Cimmino, 2011). De geïntercaleerde - en geëxfolieerde structuur wordt weergegeven in Figuur 3.1.



Figuur 3.1: Verschillende structuren van nanocomposieten (Silvestre, Duraccio & Cimmino, 2011).

Het geëxfolieerde systeem is onder te verdelen in twee categorieën, geordend geëxfolieerd en ongeordend geëxfolieerd (B. Morgan & W. Gilman, 2003). Figuur 3.2 geeft dit schematische weer (C. LeBaron, Wang, & J. Pinnavaia, 1999).



Figuur 3.2: Schematische voorstelling van een a) geordende en b) ongeordende nanocomposiet waarin de nanoklei geëxfolieerd is (C. LeBaron, Wang, & J. Pinnavaia, 1999).

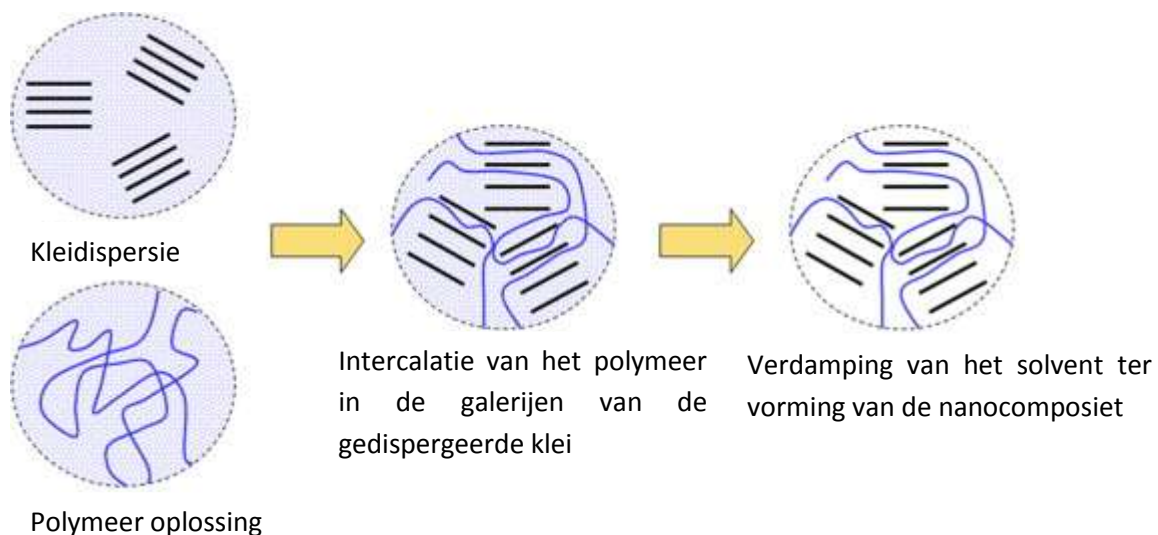
Het is echter niet gemakkelijk om complete exfoliatie te verkrijgen. De meerderheid van de nanocomposieten gerapporteerd in de literatuur blijken ook een geïntercaleerde nanostructuur te hebben (Chin et al., 2001). Studies hebben aangetoond dat ultrasoon geluid, de exfoliatie kan bevorderen en zo dus ook de fysische eigenschappen kan verbeteren (McAdam, Hudson, Liggat, & Pethrick, 2008).

3.3 Bereiding van nanocomposieten

Verschillende synthetische benaderingen zijn ontwikkeld voor de productie van geïntercaleerde en geëxfolieerde nanocomposieten. Een brede waaier aan polymeercharacteristieken zoals polariteit, moleculair gewicht, hydrofobiciteit en kleikarakteristieken zoals ladingsdensiteit, gemodificeerde structuur en polariteit hebben een invloed op de intercalatie van polymeerketens in de kleigalerijen. De drie voornaamste productietechnieken zijn: (1) intercalatie via oplossing, (2) *in situ* polymerisatie en (3) de smelttechniek (Blod, 2011).

3.3.1 Oplossingsmethode

Bij deze methode wordt er gebruik gemaakt van een oplossing waarin de organoklei zal dispergeren waarna het polymeer erin wordt opgelost. De organoklei zal zwellen in het solvent en polymeerketens verplaatsen zich tussen de laagjes (Figuur 3.3). Klei kan eenvoudig opzwellen in solventen zoals water, aceton, chloroform en toluen. Na verwijdering van het solvent (gewoonlijk door verdamping onder vacuüm), zullen de plaatjes terug bij elkaar komen en zo het polymeer samendrukken en een nanocomposietstructuur vormen. Afhankelijk van de interacties tussen het polymeer en de kleilaagjes is een geïntercaleerde of geëxfolieerde structuur mogelijk. Omwille van de noodzaak van een solvent, is de oplossingsmethode niet bruikbaar in de industrie (Blod, 2011; Kumar et al., 2009; Pavlidou & Papaspyrides, 2008).



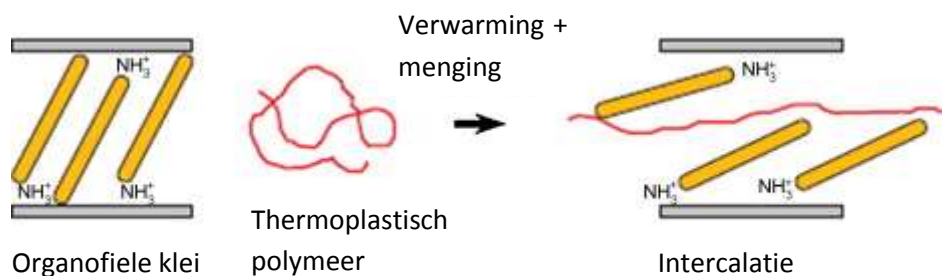
Figuur 3.3: Schematische voorstelling voor de productie van nanocomposieten via de oplossingsmethode (gebaseerd op Pavlidou & Papaspyrides, 2008).

3.3.2 Polymerisatie

Deze techniek vindt zijn herkomst bij de Toyota onderzoeksgroep (Usuki, et al., 1993). De organoklei wordt in een monomeeroplossing gebracht waar het zal opzwellen. De monomeren diffunderen tussen de kleilaagjes en de reactie (polymerisatie) kan geïnitieerd worden door ofwel hitte of straling, door de diffusie van een geschikte initiator of door een organische initiator of katalysator welke door kationuitwisseling tussen de laagjes wordt gebracht alvorens de zwellings door de monomeren plaatsvindt (Pavlidou & Papaspyrides, 2008; Kumar et al., 2009; Blod, 2011;).

3.3.3 Smelttechniek

Bij de smelttechniek (Figuur 3.4) wordt de organoklei gemengd in de polymeermatrix in gesmolten toestand. Het vooraf gesynthetiseerde polymeer wordt direct gebruikt voor de productie van de nanocomposiet. Het polymeer zal smelten op hoge temperatuur waarna het vulmiddel langzaam al knedend aan de smelt wordt toegevoegd (Mittal V., 2011). Conventionele methoden zoals extrusie en spuitgieten worden gebruikt voor de dispersie van de kleilaagjes in de polymeermatrix. De polymeerketens worden geïntercaleerd of geëxfolieerd in de galerijen. In de smelttechniek is geen solvent vereist waardoor dit een populaire methode is in de industrie (Blod, 2011; Kumar et al., 2009). In deze techniek mag de verwerkingstemperatuur logischerwijze niet stijgen boven de degradatietemperatuur van de organoklei en het polymeer (voor PHBH nanocomposieten (PHBH met organisch gemodificeerd MMT als vulmiddel) ligt deze waarde rond de 250 °C) (K. Pandey et al., 2005).



Figuur 3.4: Smelttechniek proces (gebaseerd op Pavlidou & Papaspyrides, 2008).

Onder de bovengenoemde werkwijzen, wordt de polymerisatiemethode en vooral de smelttechniek beschouwd als commercieel aantrekkelijke benaderingen voor de bereiding van de nanocomposieten (Pavlidou & Papaspyrides, 2008).

3.4 Nanocomposiet eigenschappen

Zoals eerder besproken zal de toevoeging van een kleine hoeveelheid nanoklei aan het polymeer de eigenschappen van deze laatste verbeteren. Deze verbetering mag alleszins geen negatieve impact induceren op de intrinsieke eigenschappen van de primaire polymeermatrix. In de volgende paragrafen zullen de eigenschappen opgesomd worden (Blod, 2011).

3.4.1 Mechanische eigenschappen

Vermits nanoklei een starre structuur heeft, zal het bij incorporatie in een polymeer de grootste piekbelasting op zich nemen doordat de spanningsoverdracht vergemakkelijkt wordt. Daarom zal een groter interactieoppervlak en sterkere interacties, een hogere piekbelasting mogelijk maken (C. LeBaron, Wang, & J. Pinnavaia, 1999 ; Chul Koh, et al., 2008 ; Blod, 2011). Nanokleilaagjes hebben bewezen zeer effectief te zijn in het verhogen van de elasticiteitsmodulus van de polymere matrix in goed gedispergeerde condities. Het spreekt voor zich dat het organisch modifieren van de klei de elasticiteitsmodulus ten goede komt door een betere samenhang van de organoklei met het polymeer. Verhoogt de concentratie aan organoklei, dan verhoogt de elasticiteitsmodulus. Bij een grote belading zal er echter minder dispersie en meer agglomeratie optreden. Hierdoor zal het materiaal brosser worden en de elasticiteitsmodulus verlagen. Bij volledige exfoliatie en een goede dispersie zal de vooruitgang van de piekbelasting het meest uitgesproken zijn (Blod, 2011; Hema et al., 2013).

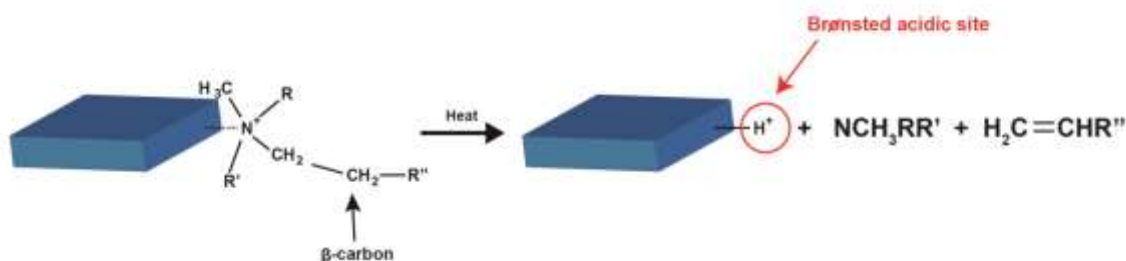
3.4.2 Thermische eigenschappen

Thermogravimetrische analyse (TGA) (zie paragraaf 5.1) voor beschrijving analysemethode) wordt gewoonlijk gebruikt voor het evalueren van de thermische stabiliteit van een polymeer en zijn nanocomposieten (Blod, 2011). In de meeste gevallen zijn de nanocomposieten thermisch stabiel dan het pure polymeer (Zanetti et al., 2002 ; Becker, Varley & Simon, 2004 ; Wang et al., 2004 ; Ray & Bousima, 2005). De verklaring hiervoor is dat de kleiplaatjes optreden als een barrière laag, wat de migratie van vluchtige componenten tegenwerkt (Zhu, Uhl, Morgan & Wilkie, 2001).

Nanocomposieten kunnen verhoogde koolstofvorming (carbonisatie) vertonen aan het oppervlak van het staal wanneer het blootgesteld wordt aan de warmte. Deze koolvorming ontstaat bij verbranding waarbij de zuurgroepen op het kleioppervlak de degradatie alsook

de vorming van aromatische bindingen (PAK's¹⁰) katalyseert (B. Morgan, 2006). Koolstofvorming beschermt de bulk van het staal tegen de hitte en verlaagt de snelheid van massaverlies tijdens de thermische decompositie (Leszczynska et al., 2007). Nanoklei is een anorganisch materiaal en is stabiel in het temperatuurbereik waarbij organische polymeren degraderen tot vluchtige componenten (Blod, 2011). Blumstein (1965) rapporteerde als eerste, via TGA analyse van een PMMA/MMT nanocomposiet, dat toevoeging van nanoklei de thermische stabiliteit verhoogt met maar liefst 40-50 °C. Het restgewicht van alle soorten nanocomposieten stijgt bij stijgende hoeveelheid organoklei. De koolstofvorming is te wijten aan de hoge thermische resistentie veroorzaakt door de klei zelf (Chul Koh, et al., 2008). De voordelige invloed van nanoklei op de thermische stabiliteit van polymeren hangt duidelijk af van de intercalatie/exfoliatie graad van de kleilaagjes. Hoe beter de dispersie van de nanodeeltjes, hoe signifikanter de verbetering in thermische resistentie (A. Leszczynska et al., 2007). Het thermisch gedrag van nanocomposieten is echter ingewikkeld en vele factoren dragen bij tot een verhoging in thermische weerstand (A. Leszczynska et al., 2007).

Ondanks de algemene verbetering van de thermische stabiliteit bij een polymeer, is het ook mogelijk dat de thermische stabiliteit van polymeren door nanocomposietvorming afneemt. Dit wordt bevestigd door een aantal studies welke beweren dat het gebruik van quaternaire ammoniumzouten voor modificatie van de klei de thermische gevoeligheid van PHBV doen toenemen (Choi et al., 2003; Hablot et al., 2008). Aangezien PHBV sterk verwant is met PHBH kan hiervoor een gelijkaardig verband mogelijk zijn. Verschillende mechanismen zijn naar voren gebracht om de resultaten te verklaren. Zo zou het bijvoorbeeld kunnen dat de stapel silicaatlaagjes in de vroege stadia van het thermisch decompositieproces de warmte kunnen accumuleren. Zo gedragen ze zich als een warmtebron, dat in synergie met de warmtestroom geleverd door de uitwendige bron, het degradatieproces kunnen versnellen. Ook zouden de alkylammoniumkationen in de organoklei kunnen degraderen gevolgd door de Hofmann eliminatie (Figuur 3.5). Hierbij zal een proton achterblijven (Brønsted zuur). De hydroxylgroepen aan de randen van de kleiplaatjes, welke zich zullen gedragen als Brønsted zuur, versnellen eveneens de degradatie van het polymeer. De gevormde producten zouden degradatie van de polymere matrix katalyseren (Xu et al., 2009).



Figuur 3.5: Versnelde thermische degradatie te wijten aan Hofmann eliminatie (Xu et al., 2009)

¹⁰ Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen

Utracki (2004) stelde voor om vertakte alkylketens te gebruiken in plaats van lineaire of aromatische substituenten voor het verbeteren van de thermische weerstand van ammoniummodificaties. Verder, zullen de componenten welke geadsorbeerd zijn op het organisch gemodificeerd MMT oppervlak, zoals water, voor sommige polymeren (v.b. polyamiden, polyesters, polyurethanen) hydrolyse initiëren. Het 'labyrint effect' van gedispergeerd organisch gemodificeerd MMT is ook verantwoordelijk voor beperkte diffusie van zuurstof in de polymere matrix en veroorzaakt pyrolytische condities (A. Leszczynska et al., 2007).

Het is dus duidelijk dat organoklei twee tegengestelde functies in de thermische stabiliteit van nanocomposieten heeft: een barrière effect, welke de thermische stabiliteit verbetert en een katalytisch effect op de degradatie van de polymere matrix, welke de thermische stabiliteit doet dalen (Pavlidou & Papaspyrides, 2008). Bij weinig belading, zullen de kleilaagjes goed gedispergeerd worden en zal het barrière-effect domineren. Bij stijgende belading zal het katalyserend effect snel toenemen en domineren zodat de thermische stabiliteit van de nanocomposieten daalt (Zhao C. et al., 2005). Onderzoek van Zhang et al. (2011) toonde een daling aan van de thermische stabiliteit bij toenemende klei inhoud in een PHBH polymeer.

Toevoeging van nanoklei in het polymeer beïnvloedt ook de kristallisatie van het polymeer in het composiet op verschillende wijze (Wang et al. 2005). Aan de ene kant, heeft het toevoegen van organisch gemodificeerd MMT een invloed op de nucleatie, welke het aantal kernen doet toenemen en dus een snellere kristallisationsnelheid oplevert (Wang et al. 2005). Dit is vooral het geval bij goed gedispergeerde kleien welke zich gedragen als nucleatiekernen omwille van hun grote contactoppervlak met de polymeermatrix. De graad van kristalliniteit zal hierbij lichtjes toenemen bij het introduceren van de nanoklei (Bittmann et al. 2013). Aan de andere kant zal het aantal kristalliseerbare PHBV ketens dalen ten gevolge van de verminderde beweeglijkheid in aanwezigheid van organisch gemodificeerd MMT. Hoewel nucleatie geobserveerd wordt in vele systemen, neemt de kristallisationsnelheid over het algemeen af bij toenemende hoeveelheid nanoklei (Paul & Robeson, 2008).

3.4.3 Biodegradatie

Het aanwenden van nanoklei in polymeren heeft een zekere invloed op de biodegradatie¹¹ van de nanocomposiet. Volgens Paul et al. (2005) speelt de hydrofiliciteit van het vulmiddel een rol in het hydrolytische degradatieproces. Hoe hydrofieler het vulmiddel, hoe vlotter de degradatie. Aangezien de hydrolytische degradatie eerst optreedt in de amorfe fase, zal door de degradatie de relatieve kristalliniteit toenemen, wat resulteert in een lagere transparantie van de matrix. In de literatuur wordt er zowel een toe - als afname in degradatiesnelheid geobserveerd (Lee et al., 2002; Sinha Ray et al., 2003; Maiti et al., 2003; Avella et al., 2005; K. Pandey et al., 2005; Wu & Wu, 2006).

Lee et al. (2002) rapporteren een afname in degradatiesnelheid van een polyester/klei nanocomposiet in vergelijking met het pure polyester. Degradatie van de composiet neemt hierbij af in functie van stijgende hoeveelheid klei. De auteurs beweren dat de aanwezigheid van nanoklei met een hoge aspectverhouding (zoals organisch gemodificeerd MMT) in de matrix zorgt voor een grotere weglengte voor de micro-organismen die diffunderen in de folie, wat de biodegradatie zou vertragen. Composieten waarin nanoklei een betere dispersie vertoont, zorgen ervoor dat micro-organismen meer kronkelige paden en dus een langere weglengte dienen af te leggen wat resulteert in een sterkere daling van de degradatie. Er is hierbij een verband tussen de permeabiliteit en de biodegradeerbaarheid vastgesteld.

Daarentegen is de biodegradeerbaarheid van PLA nanocomposieten significant verbeterd vergeleken met het zuivere polymeer. Initieel is er echter weinig verschil maar na twee maanden is er een merkbaar onderscheid (PLA nanocomposiet is volledig gedegradieerd na 2 maanden). De verbeterde biodegradeerbaarheid van PLA nanocomposiet films zou te wijten zijn aan de aanwezigheid van terminaal gehydroxyleerde randgroepen in de silicaatplaatjes. De degradatiesnelheid is afhankelijk van het kleitype (hangt samen met de graad van intercalatie) en de concentratie (Sinha Ray et al., 2003; Avella et al., 2005). In het geval van een kleine belading, zijn de silicaatplaatjes homogeen gedispergeerd in de PLA matrix en deze hydroxylgroepen starten de hydrolyse van de PLA matrix na absorptie van water. Aangezien dit proces een zekere tijd vraagt, is het gewichtsverlies en graad van hydrolyse van PLA en PLA met vulmiddel ongeveer hetzelfde tijdens de eerste maand (K. Pandey et al., 2005).

Gelijkaardige studies van Maiti et al. (2003) en Wu & Wu (2006) maken respectievelijk melding van een dalende biodegradatie van PHB nanocomposieten en PLA/chitosan organische gemodificeerd met MMT nanocomposiet films.

¹¹ Een proces waarbij micro-organismen de structuur van verbindingen, geïntroduceerd in het milieu, transformeren of wijzigen (via metabolische of enzymatische actie) (Biodegradation , 2014).

Uit de reeds vermelde antagonistische effecten is het duidelijk dat de toename of afname in nanocomposiet biodegradatie nog steeds onder discussie staat en er geen eenduidig besluit kan geformuleerd worden over mechanismen op basis van de beschikbare literatuur.

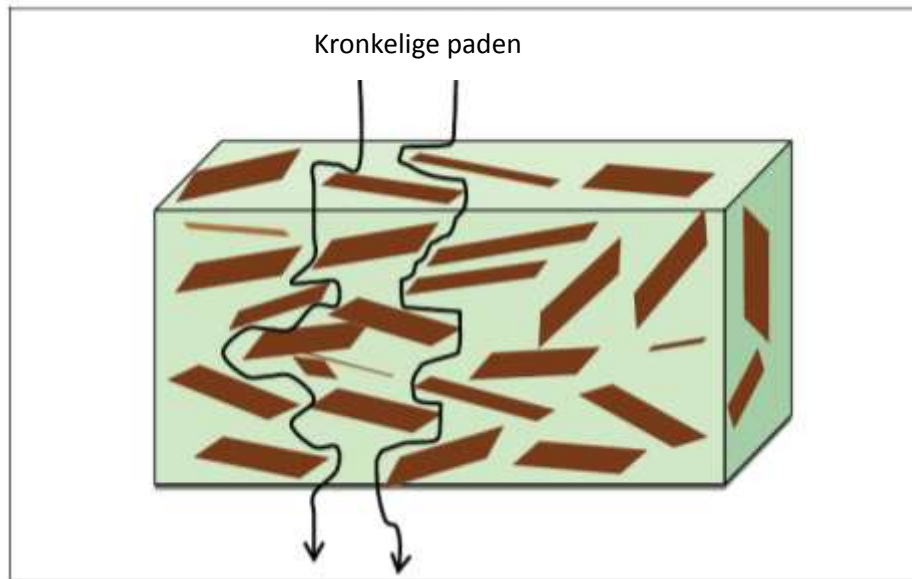
3.4.4 Barrière-eigenschappen

Om de voedselkwaliteit gedurende zekere tijd te garanderen, is het van essentieel belang dat de verpakkingen beschikken over een redelijke barrière tegen uitwendige gassen zoals zuurstofgas en koolstofdioxide. Hoe minder zuurstofgas zich een weg baant doorheen de verpakking, hoe beter. Bij contact van zuurstofgas met het voedsel zullen immers directe oxidatiereacties zorgen voor het bruin worden van fruit of het ranzig worden van oliën. Kwaliteitsverlies van voedsel kan echter ook via indirecte invloed van zuurstofgas zoals voedselbederf door aerobe micro-organismen. Zowel directe als indirecte oxidatieve reacties resulteren in een verminderde kwaliteit als gevolg van slechte geur, smaak, ongewenste kleurveranderingen, microbiële contaminatie en verminderde voedingswaarde (Silvestre, Duraccio, & Cimmino, 2011). Aangezien de kleilaagjes in nanoklei ondoordringbaar zijn, zal het gebruik ervan de barrière-eigenschappen verbeteren (Pavlidou & Papaspyrides, 2008; Yano et al., 1993).

De meest gangbare theorie voor het verklaren van de verhoging in barrière-eigenschappen is ontwikkeld door Nielsen (Nielsen, 1967). Deze verduidelijkt het principe door het ontstaan van kronkelige paden omheen de kleiplaatjes (Figuur 3.6) waardoor het gas wordt gedwongen om een langere weg af te leggen doorheen de film. Volgens de theorie is de weglengte functie van de aspectverhouding en de hoeveelheid klei in het composiet (Silvestre, Duraccio, & Cimmino, 2011). Ook zal een verhoging van de laterale lengte van de kleiplaatjes, als een toename in exfoliatie, een positief effect hebben.

In vele commerciële toepassingen wordt er beweerd dat nanoklei de permeabiliteit tot wel 75 % kan verlagen (Silvestre, Duraccio, & Cimmino, 2011). De verbeterde barrière-eigenschappen geven aanleiding tot lagere gewichtsverpakkingen vermits minder materiaal nodig is voor het verkrijgen van dezelfde of betere barrièreprestaties. Dit geeft aanleiding tot een lagere verpakkingskost en minder afval.

Hoewel de doorlaatbaarheid van vocht daalt bij toenemende additie van klei, neemt de opname van vocht toe. Daling van de waterdoorlaatbaarheid hangt dus af van de diffusie doorheen het polymeer alsook van de hoeveelheid aan water dat opgenomen wordt in de kleilaagjes (Müller, Laurindo, & Yamashita, 2011).



Figuur 3.6: Schema van het mechanisme van de barrièreverbetering door toevoeging van nanoklei (Blod, 2011).

3.4.5 Antimicrobiële eigenschappen

Volgens de literatuur zouden nanocomposieten over antimicrobiële eigenschappen beschikken. Dit zou te wijten zijn aan de antimicrobiële activiteit van de quaternaire ammoniumgroepen in de gemodificeerde klei. Deze groepen dragen een alkylketen die het bacteriële celmembraan verstoort, de metabolische activiteit onderdrukt en eventueel cellyse¹² van de bacterie veroorzaakt. Verhogen van de nanokleiconcentratie en de tussenlaagafstand doet het specifiek oppervlak toenemen waardoor meer bacteriën geadsorbeerd en geïmmobiliseerd worden op het oppervlak van de nanoklei (Hema et al., 2013).

Zo is er bijvoorbeeld aangetoond dat chitosan gebaseerde nanocomposietfilms een sterke antimicrobiële activiteit bezitten tegen voedselvergiftigende bacteriën (vooral tegen Gram-positieve bacteriën¹³). De antimicrobiële activiteit zou te wijten zijn aan de quaternaire ammoniumgroepen in het gemodificeerde organoklei (Avella, et al., 2005).

¹² Dood van een cel door het breken van het membraan (Lyse, 2014).

¹³ Gram positieve bacteriën kunnen in tegenstelling tot gram negatieve bacteriën, gekleurd worden. Dit heeft te maken met hun celwand die bestaat uit peptidoglycaan, een mix van suikers en peptiden. De celwand zal door gramkleuring paars worden. De gram negatieve bacteriën, die dus niet paars kleuren, hebben een veel dunnere peptidoglycaanlaag en daaromheen nog een extra membraan (ze hebben dus twee membranen). Dit in tegenstelling tot gram positieve bacteriën (Gram-positief en gram-negatief, 2014).

3.4.6 Transparantie

Gelaagde silicaatplaatjes zijn slechts 1 nm dik. Bij lage concentraties nanoklei in het nanocomposiet, zal deze optisch helder zijn in het zichtbare gebied terwijl er een verlies is aan intensiteit in het UV-gebied (bij $\lambda < 250$ nm) te wijten aan strooiing door de kleideeltjes. Bij hogere concentraties aan nanoklei, zal agglomeratie zorgen voor de vorming van microdeeltjes. Deze verstrooien het licht en zorgen voor een afname in lichtdoorlaatbaarheid en optische klaarheid (Pavlidou & Papaspyrides, 2008 ; M. Youssef, 2013).

3.4.7 Migratie

Het is erg moeilijk om de migratie van nanoklei vanuit het nanocomposiet naar het voedsel direct te meten, omwille van de gecompliceerde samenstelling. Het migratiegedrag van het polymeermateriaal is makkelijker te analyseren door middel van zogenaamde voedingssimulanten zoals ethanol en water (Avella, et al., 2005 ; Verordening (EU) nr. 10/2011, 2011). De tijd van migratie doorheen de barrière hangt af van de dikte, het type kunststof en het type voeding in contact met de barrière (Widén, Leufvén & Nielsen, 2004).

De opslagtemperatuur heeft een invloed op de migratie, waarbij een hogere temperatuur meer migratie teweegbrengt. Een verhoging in temperatuur kan de oplosbaarheid van de verontreinigingen in het voedsel verhogen wat resulteert in hogere concentraties aan verontreinigingen in de voedingssimulanten. Ook resulteert een verhoging van de opslagtijd in hogere concentraties van migrerende substanties (Widén, Leufvén & Nielsen, 2004).

DSC metingen (zie paragraaf 5.2) tonen aan dat ethanol als simulant de glastransitietemperatuur doet dalen. Dit impliceert dat ethanol zich gedraagt als een weekmaker en interageert met het polymeer, wat zorgt voor een stijgende mobiliteit van de polymeerketens. Dit zou aanleiding geven tot een verhoogde migratie van verontreinigingen in het ethanol voedingssimulant (Widén, Leufvén, & Nielsen, 2004).

3.4.8 Vlamvertraging

Omwille van het grootschalige gebruik van polymeren, voornamelijk in huishoudelijke toepassingen, is er de noodzaak om de kans op ontsteking of ontbranding te reduceren en zo de veiligheid te bevorderen. Chemische additieven zoals vlamvertragers worden hiervoor gebruikt (Blod, 2011). Traditioneel gebruikt men zowel halogeengebaseerde als fosforbevattende componenten welke een vlamvertragend effect hebben zonder de eigenschappen van het polymeer in het gedrang te brengen. De halogeengebevattende componenten contamineren echter het milieu en hebben geleid tot een markt gericht op meer halogeenvrije vlamvertragers (Kiliaris & Papaspyrides, 2010).

Een voorbeeld van vlamvertragende middelen zijn gehydrateerde aluminiumhydroxiden die water vrijgeven via een endotherme reactie die het materiaal afkoelt en de hoeveelheid energie nodig om de vlam te onderhouden doet stijgen. Een andere klasse van vlamvertragers zijn de halogeengebevattende componenten, die de radicalen “vangen” (*scavengers*) waardoor de propagatie zal stilvallen. De derde groep bestaat uit fosforbevattende additieven die de koolstofvorming bevorderen. De koolstofvorming isoleert het onderliggende polymeer van de hitte van de vlam en vormt zo een barrière die de productie van nieuwe brandstof en verdere verbranding voorkomt alsook de ontsnapping van vluchtige gassen uit het polymeer inperkt (Schmidt, Shah & P. Giannelis, 2002; Zhao C. et al., 2005; Kumar et al., 2009).

Onderzoeken op nanocomposieten hebben aangetoond dat kleimineralen over vlamvertragende eigenschappen beschikken door koolstofvorming. Kleimineralen zijn echter enkel voordelig in het vertragen van de vlamuitbreiding, maar niet in de vertraging van de ontsteking (Kiliaris & Papaspyrides, 2010; B. Morgan, 2006). Daarom worden de kleimineralen samen met een lage fractie aan conventionele vlamvertragers gebruikt (Wang, et al., 2004). Het is echter ook mogelijk om kleinanocomposieten organisch te modificeren met gehalogeneerde vlamvertragers (Wang, Echols, & Wilkie, 2005). Dit is wel nadelig voor het milieuvriendelijk karakter.

Het is belangrijk om op te merken dat als de organoklei niet goed gedispergeerd is in het polymeer, er geen vlamvertragende voordelen worden geobserveerd, of dat de brandbaarheid zelfs verergert (B. Morgan, 2006).

Hoewel deze organokleimaterialen als vlamvertragers kunnen beschouwd worden, presteren ze slecht wanneer ze getest worden onder industrieel significante brandveiligheidstesten. Er wordt aangenomen dat de quaternaire ammoniumsurfactants ook een toename veroorzaken van mogelijke vroege ontsteking (Pavlidou & Papaspyrides, 2008).

3.4.9 Impact

De verwachte uitbreiding van de nanotechnologie in de voedselverpakkingindustrie als in enige andere sector doet vragen rijzen naar de effecten op het milieu en de menselijke gezondheid. In deze sectie wordt de impact kort besproken.

3.4.9.1 Milieu impact

Het uitgebreid gebruik van nanodeeltjes heeft als onvermijdelijke consequentie een stijgende emissie in de lucht, het grondwater en de bodem. In het geval van vrijgave naar het milieu kunnen de speciale eigenschappen van nanodeeltjes resulteren in ongewenste effecten. Omwille van hun specifieke vorm, oppervlakte en lading kunnen ze interageren met chemicaliën of binden aan nutriënten. Hoe lang ze in het milieu standhouden en in welke vorm is niet juist geweten en vergt verder onderzoek (Silvestre, Duraccio & Cimmino, 2011). Boxall et al. (2007) berekende de concentratie aan nanodeeltjes dat zou verwacht kunnen worden in de lucht, bodem en water in hoeveelheden van ng/l tot µg/l. Vergelijking met beschikbare toxiciteitsdata voor lethale en sublethale effecten, tonen aan dat de concentraties hoogstwaarschijnlijk lager zijn dan deze die biologische effecten kunnen veroorzaken en de waarschijnlijkheid voor significante ecotoxicologische schade blijkt laag te zijn. Lage concentratie is niet het enige aspect, er dient ook rekening gehouden te worden met de duur van blootstelling en het al dan niet accumuleren van de nanodeeltjes in het milieu.

De kennis over het gedrag en effecten van nanodeeltjes in het milieu en op levende organismen kent een explosieve groei. Er dient echter nog meer uitvoerig onderzoek verricht te worden (Silvestre, Duraccio & Cimmino, 2011).

3.4.9.2 Impact op de menselijke gezondheid

De inname van nanodeeltjes in het lichaam kan zich op drie manieren voltrekken: inademing, doorgang via de huid en inslikking. De vrije nanodeeltjes kunnen de cellulaire barrière doordringen en potentieel schade toebrengen. In het geval van nanomaterialen voor voedselverpakkingen bestaat ongerustheid over indirecte blootstelling t.g.v. potentiële migratie van nanodeeltjes uit verpakkingen. Inhalatie en doorgang via de huid is vooral van toepassing bij mensen die direct betrokken zijn in de productie van het nanomateriaal. Voor de eindconsument is de voornaamste bezorgdheid het verifiëren van de grootte van migratie van nanodeeltjes uit de verpakking naar het voedsel en als migratie zou plaatsvinden wat de effecten zijn bij inslikking van deze nanodeeltjes. Het is van cruciaal belang om te begrijpen hoe deze deeltjes zich zullen gedragen wanneer ze in het lichaam geraken, hoe en of ze al

dan niet geabsorbeerd worden door de verschillende organen, hoe het lichaam ze metaboliseert en op welke manier het lichaam ze afvoert. Slechts weinig studies zijn aanwezig in de literatuur betreffende de migratie van nanodeeltjes uit verpakking naar voedsel. Daarbij komt nog de moeilijke detectie omwille van de zeer geringe migratie van nanodeeltjes naar het voedsel. Geen detectie van de nanodeeltjes wil ook niet noodzakelijk zeggen dat er geen gevaar is (Silvestre, Duraccio & Cimmino, 2011).

Het risico van nanomaterialen na inname is bestudeerd voor een klein aantal nanodeeltjes in de voedingsindustrie. Enkele resultaten op TiO₂, Ag nanodeeltjes en koolstofnanodeeltjes tonen aan dat ze het bloedcirculatiesysteem kunnen binnendringen via het maagdarmkanaal (Avella, et al., 2005).

Welke processen nu precies plaatsgrijpen in het lichaam hangt hoogstwaarschijnlijk af van de eigenschappen van de nanodeeltjes en de fysiologische toestand van het orgaan. Reijnders L. (2006) toont aan dat het grote specifiek oppervlak bepalend is voor de negatieve effecten van geïnhaleerde nanodeeltjes. De chemische natuur en lading van het oppervlak van het nanodeeltje zijn blijkbaar ook bepalend voor de schade (Reijnders L., 2006). Er is gedocumenteerd dat substanties met deeltjes <100 nm schadelijk kunnen zijn voor mens en milieu. Specifieke zorg gaat naar de mogelijke migratie van nanodeeltjes in het brein en de ongeboren foetus (M. Youssef, 2013).

Vandaag de dag zijn er weinig data ter beschikking betreffende orale blootstelling aan nanodeeltjes en de mogelijke toxiciteit hiervan. Het overgrote deel van de beschikbare informatie over de toxiciteit van nanodeeltjes is afkomstig van *in vitro* studies of *in vivo* studies waarbij gebruik gemaakt wordt van andere blootstellingsroutes (Silvestre, Duraccio & Cimmino, 2011).

4 Beschrijving gebruikte materialen en staalvoorbereiding

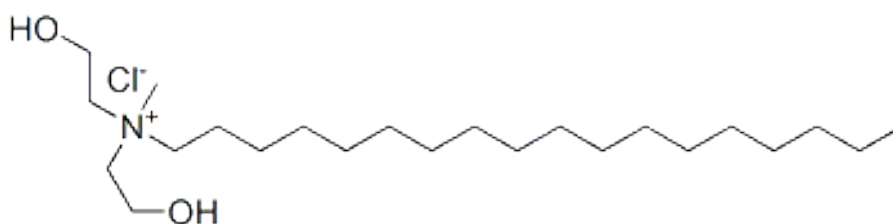
Dit hoofdstuk behandelt welk soort gemodificeerd nanoklei er gebruikt is en hoe de productie van het nanocomposiet verloopt.

4.1 Poly(3-hydroxybutyraat-co-3-hydroxyhexanoaat)

Voor de bereiding van de nanocomposieten wordt er gebruik gemaakt van twee verschillende types PHBH met een hydroxyhexanoaat concentratie van 10,5 mol%. Het 1^{ste} type, vanaf hier PHBH genoemd, is zuiver poedervormig PHBH, terwijl het 2^{de} type, genaamd Aonilex, een commerciële pellet is waaraan een beperkte hoeveelheid nucleatiemiddel is toegevoegd om de kristallisatie-eigenschappen te verbeteren.

4.2 Samenstelling nanoklei

De voor in dit onderzoek gebruikte nanoklei wordt geproduceerd door Nanocor[®] onder de commerciële naam I.34TCN (Sigma-Aldrich). De matrix is MMT waarvan 25-30 m% gemodificeerd is met octadecylbis(2-hydroxyethyl)methylammonium (OMMT) (Figuur 4.1). Dit werd bevestigd als zijnde 27,7 m% met behulp van TGA. Octadecylbis(2-hydroxyethyl)methylammoniumchloride is een wit-bruin poeder met een bulkdensiteit gelegen tussen 200 – 500 kg/m³ (Sigma - Aldrich, 2014).



Figuur 4.1: Octadecylbis(2-hydroxyethyl)methylammoniumchloride (Chemical Book, 2014)

In Tabel 4.1 wordt de componentsamenstelling van de minerale fractie van het OMMT, zoals bepaald via X-stralen fluorescentie, weergegeven. Het OMMT is vooral opgebouwd uit de elementen zuurstof, silicium (22,7 m%), aluminium (9,48 m%), ijzer (2,32 m%) en magnesium (1,19 m%). Aangezien het MMT gemodificeerd is, zal er ook koolstof en stikstof aanwezig zijn, met een totale gewichtsfractie van 27,7 %. De concentratie van het element Mg, Al, Si en Fe is weergegeven in de laatste kolom. Het overblijvend m% is terug te vinden bij O.

Tabel 4.1: Component samenstelling van het OMMT

Atoomnummer (Z)	Element	Formule	Concentratie oxide (m%)	Concentratie element (m%)
12	Mg	MgO	1,97	1,19
13	Al	Al ₂ O ₃	17,9	9,48
14	Si	SiO ₂	48,6	22,7
26	Fe	Fe ₂ O ₃	3,3	2,32

4.2.1 PHBH

PHBH is tot een folie verwerkt: Het poeder wordt eerst gedroogd bij 70 °C onder vacuüm gedurende 3 dagen. Vervolgens, wordt een gewicht van in totaal 55 g (PHBH + nanoklei (NC)) gedurende 2 minuten aan 1500 rpm gemengd in een Rondol mini-mix high speed mixer (Figuur 4.2) waarna het geheel in de mengkamer van de Brabender wordt overgebracht (Figuur 4.3). Er wordt een kleine overmaat OMMT toegevoegd aangezien een deel achterblijft in de mixer. In totaal worden 5 stalen verkregen: 1) PHBH puur, 2) PHBH met 1,1 m% NC, 3) PHBH met 3,1 m% NC, 4) PHBH met 5,1 m% NC en 5) PHBH met 10,1 m% NC. De mengkamer bevindt zich op 170 °C en zal tijdens het vullen van de mengkamer gedurende 3 minuten bij 30 rpm werken. Vervolgens wordt de rotatiesnelheid verhoogd tot 80 rpm en wordt gedurende 8 minuten gemengd, waarna het mengsel wordt verwijderd uit de mengkamer en gekoeld wordt aan de lucht. Van het zo verkregen PHBH, wordt 1,8 g staal onderworpen aan een smeltpersing bij 170 °C in een polyimide mal (100 mm x 100 mm x 0,150 mm) tussen twee PET folies, gebruik makend van een Agila PE20 hydraulische pers.



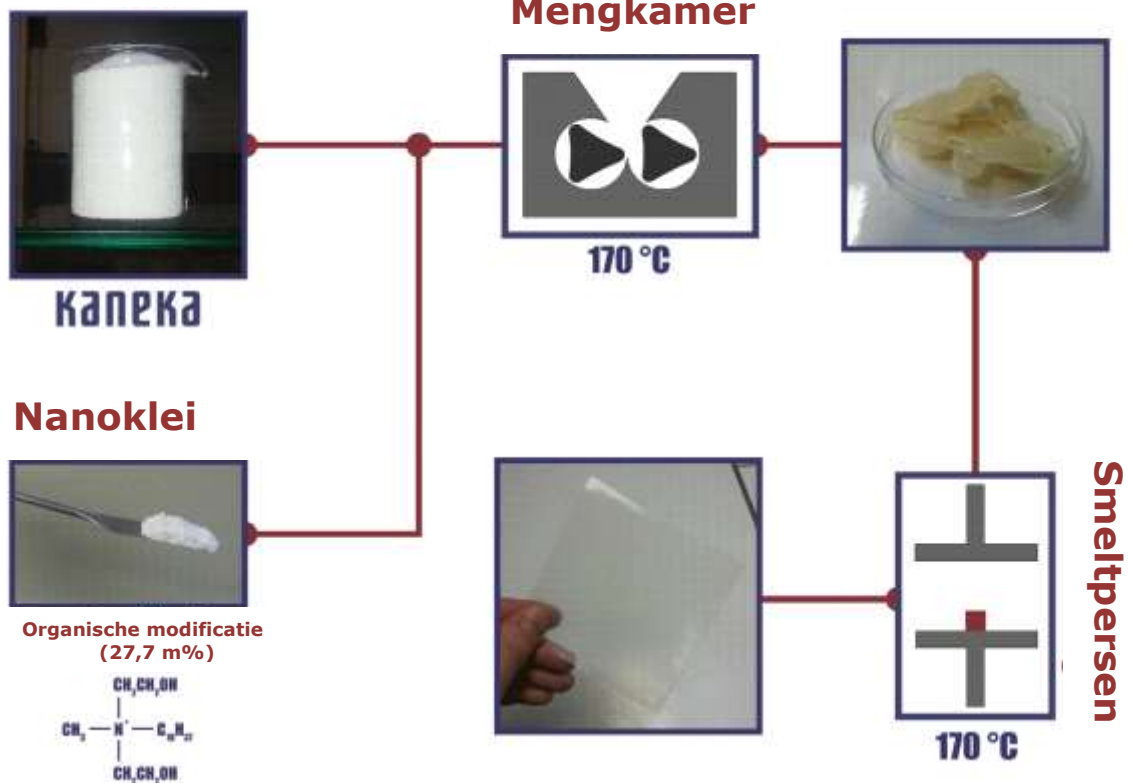
Figuur 4.2: Rondol mini-mix high speed mixer



Figuur 4.3: Brabender (Measurements & Control systems), links bevindt zich de mengkamer.

Het polymeer wordt 3 minuten voorverwarmd in afwezigheid van een drukkracht, waarna een druk van 30 bar voor 150 seconden wordt aangehouden bij 170 °C. Dit wordt gevolgd door twee ontgassingscycli van elk 3 seconden. Hierna wordt er een druk van 150 bar voor 2 minuten aangehouden bij opnieuw 170 °C. Uiteindelijk wordt er 40 minuten lang een druk van 50 bar bij 70 °C uitgeoefend. Dit dient om de kristallisatie te voltooien in een redelijke tijd. Alvorens tot analyse over te gaan, worden de folies gedurende een week in een exsiccator geplaatst. Een schematische weergave van het volledige proces is in Figuur 4.4 weergegeven.

PHBH/Aonilex



Figuur 4.4: Productieproces vertrekkende van het PHBH (poeder) of Aonilex (pellet) en het OMMT tot de folies

4.2.2 Aonilex

Aonilex wordt op analoge wijze verwerkt tot een folie. Er zijn hierbij echter kleine aanpassingen doorgevoerd. Zo zal de mengkamer zich niet op 170 °C maar op 140 °C bevinden. Het smeltpersen zal gebeuren bij 140 °C in dezelfde matrijs voor dunne folies maar ook in een grotere metalen matrijs (100 mm x 100 mm x 0,5 mm) waarbij 6,7 g staal wordt toegevoegd die dienst zullen doen voor de trekproef. Afhankelijk van de dikte van de folie zal het temperatuurs programma anders zijn. Ook zal de afkoeltijd variëren afhankelijk van de belading.

Bij de 0,15 mm folies wordt er eerst 90 seconden voorverwarmd zonder druk bij 150 °C. Hierna wordt de druk verhoogd naar 30 bar en aangehouden voor 150 seconden, gevolgd door 3 ontgassingscycli. Vervolgens verhoogt de druk tot 150 bar en wordt voor 120 seconden aangehouden. Tot slot worden de stalen traag afgekoeld bij 50 bar gedurende maximaal 20 minuten.

Bij de 0,5 mm folies wordt er eerst 3 minuten voorverwarmd zonder druk bij 150 °C. Hierna wordt de druk verhoogd naar 30 bar en aangehouden voor 200 seconden gevolgd door 3 ontgassingscycli. Vervolgens verhoogt de druk tot 150 bar en wordt aangehouden voor 150 seconden. Tot slot worden de stalen traag afgekoeld bij 50 bar gedurende maximaal 20 minuten.

4.2.3 Nomenclatuur

Om meer duidelijkheid te scheppen, wordt aan ieder staal een specifieke naam toegekend. Enkele voorbeelden van deze benamingen worden weergegeven in onderstaande tabel. Andere stalen worden op analoge wijze benoemd. Stalen met concentraties 1, 3, 5 en 10 m% NC worden voortaan 1, 3, 5 en 10 NC gecodeerd.

Tabel 4.2: Nomenclatuur

Matrix	Belading OMMT (m%)	Verwerking	Naam
<u>PHBH</u>	0	<u>Mengkamer</u>	PHBH-M
	1		PHBH-1NC-M
	3		PHBH-3NC-M
	5		PHBH-5NC-M
	10		PHBH-10NC-M
	0	<u>Smeltpers</u>	PHBH-P
	1		PHBH-1NC-P
	3		PHBH-3NC-P
	5		PHBH-5NC-P
	10		PHBH-10NC-P
<u>Aonilex</u>	0	<u>Mengkamer</u>	Aonilex-M
	1		Aonilex-1NC-M
	3		Aonilex-3NC-M
	5		Aonilex-5NC-M
	10		Aonilex-10NC-M
	0	<u>Smeltpers</u>	Aonilex-P
	1		Aonilex-1NC-P
	3		Aonilex-3NC-P
	5		Aonilex-5NC-P
	10		Aonilex-10NC-P

5 Beschrijving van de analysemethoden

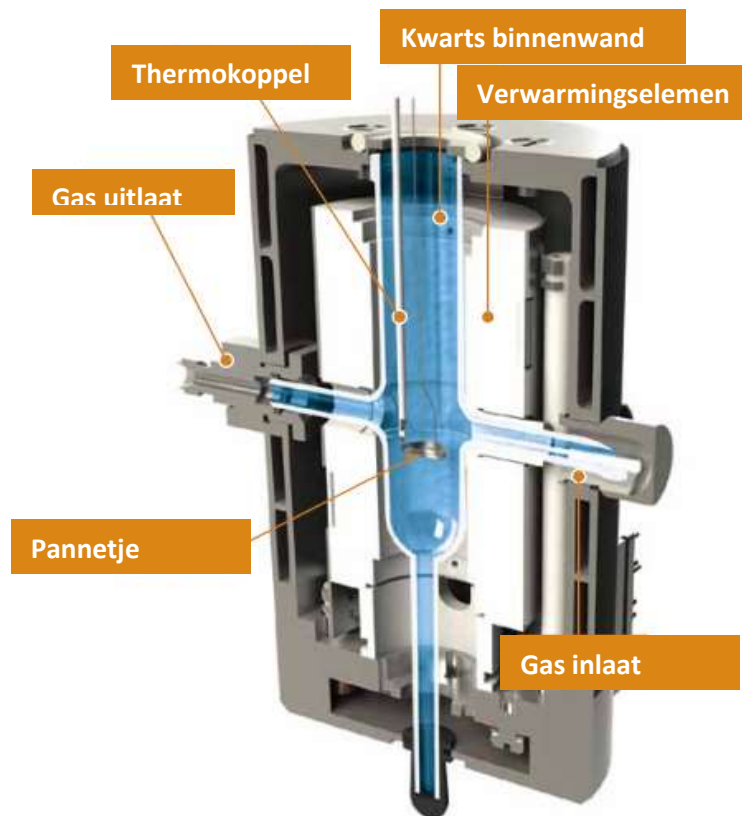
In dit hoofdstuk zal er een opsomming en korte uiteenzetting volgen over de gebruikte analysemethoden. Voor de analyse van de PHBH en Aonilex nanocomposieten wordt er beroep gedaan op: thermogravimetrische analyse, differentiële scanning calorimetrie, X-stralendiffractie, transmissie-elektronenmicroscopie, gasdoorlaatbaarheidstesten, gelpermeatiechromatografie, trekproeven en kleurmeting.

5.1 Thermogravimetrische analyse (TGA)

Thermogravimetrische analyse (TGA) is een thermische methode waarbij het verlies in massa wordt gevolgd in inerte atmosfeer in functie van de stijgende temperatuur. Een TGA instrument is opgebouwd uit een zeer nauwkeurige analytische thermobalans waarin het monsterpannetje geplaatst wordt. Het pannetje hangt in een oven, welke computergestuurd is. De balans en het staal bevinden zich in een zelfde atmosfeer, hetzij oxidatief (lucht of O₂), hetzij inert (N₂, helium of argon). (Thermal Analysis – A Review of Techniques and Applications in the Pharmaceutical Sciences, 2014).

Concreet zal de massa van het monster gemonitord worden in functie van de temperatuur of tijd terwijl het monster een temperatuurstoename ondergaat in een gecontroleerde atmosfeer. Met TGA kan bijvoorbeeld nagegaan worden hoeveel verlies aan water er is, verlies van solvent, oxidatie, ontbinding en gewichtsprocent van een vulmiddel (Thermogravimetric Analysis (TGA), 2014).

Figuur 5.1 toont de opbouw van de oven (TA Instruments Thermal Analysis, 2014). Het thermokoppel bevindt zich net boven het pannetje en meet de temperatuur van het staal. Het gas loopt in deze figuur van rechts naar links naar de uitlaat.



Figuur 5.1: TGA oven (TA Instruments - Thermal Analysis Q500 Brochures , 2014)

Voor de start van iedere meting wordt het platina pannetje grondig gereinigd. In het TGA-toestel wordt het pannetje na 5 minuten getarreerd en gevuld met 11 - 12 mg staal. Vervolgens start de analyse na opnieuw 5 minuten wachten (dit om een evenwichtsbalans te creëren van temperatuur en atmosfeer). De toegepaste temperatuurprogramma's bestaan uit het lineair verwarmen van kamertemperatuur tot 350 °C met een opwarmingssnelheid van 1, 5, 10, 15 of 20 °C/min. De analyses gebeuren hier in een inerte N₂ atmosfeer bij een debiet van 70 ml/min. De analyse wordt uitgevoerd op de stalen verkregen na inmenging.

In deze studie wordt gebruik gemaakt van een TA Instruments TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer (Figuur 5.2).



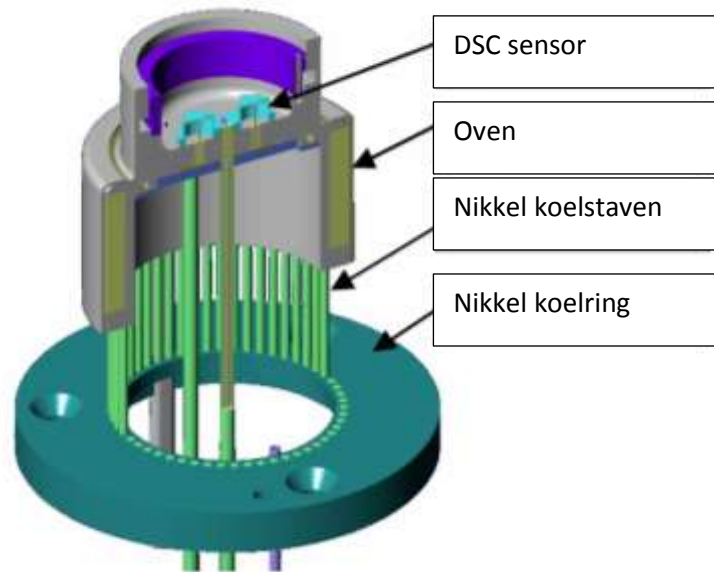
Figuur 5.2: TA Instruments TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer

5.2 Differentiële Scanning Calorimetrie (DSC)

Differentiële Scanning Calorimetrie (DSC) is een thermische meettechniek om warmtestromen van en naar een monster te meten. Het wordt gebruikt om de thermische transitie van materialen te bestuderen. Daarbij doorloopt het monster een nauwkeurig vastgelegd temperatuurprofiel. Zo kan er bijvoorbeeld opgewarmd worden aan enkele graden per minuut of kan een complexer temperatuurprofiel gevolgd worden (Ankersmid, 2014).

De meting gebeurt in een DSC cel, een oventje dat gecontroleerd verwarmd en gekoeld kan worden (Figuur 5.3). In de cel zijn er twee pannetjes (vervaardigd uit aluminium), één bevat het monster, het andere is leeg (differentieel = gemeten ten opzichte van een lege referentie). Beide pannetjes bevinden zich boven op het verwarmingselement. De computer geeft een signaal om de twee pannetjes te verwarmen bij een specifieke opwarmingssnelheid en zorgt ervoor dat de opwarmingssnelheid identiek blijft voor beide pannetjes gedurende het experiment.

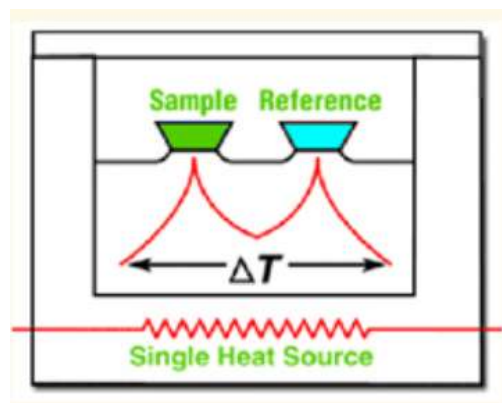
De twee afzonderlijke pannetjes met hun twee afzonderlijke verwarmingselementen dienen een gelijke opwarmingssnelheid te hebben. Het pannetje met polymeer bezit extra materiaal en het zal dus meer of minder warmte vergen om de temperatuur van het monsterpannetje te doen stijgen aan dezelfde snelheid in vergelijking met het referentiepannetje. Het verwarmingselement onder het monsterpannetje moet bijgevolg meer of minder energie leveren dan deze onder het referentiepannetje. De warmtestroom dat meer geleverd dient te worden, wordt gemeten in een DSC experiment. Kalibratie van de cel (= het bepalen van de celconstanten) gebeurt met behulp van indium (University of Southern Mississippi, 2014).



Figuur 5.3: Schematische weergave DSC cel (L. Blaine)

Het verloop van de warmtestroom in functie van de temperatuur resulteert in een DSC curve. Op de x-as wordt de temperatuur uitgezet en op de y-as het verschil in warmtestroom tussen de twee verwarmingselementen bij een bepaalde temperatuur. DSC is een zeer breed toegepaste techniek welke onder andere geschikt is voor het meten van de glastransitie, smelt en kristallisatie (smelten kost energie (endotherm), bij kristallisatie komt warmte vrij (exotherm)) (Ankersmid, 2014).

Bij het gebruikte DSC toestel staan de “pannetjes” op een constantaan plateau dat met het blok is verbonden (Figuur 5.4). Deze verhoging creëert een goede warmteoverdracht naar de pannetjes. De thermokoppels bevinden zich net onder deze verhoging. De temperatuur wordt in dit systeem op dezelfde plaats gemeten als waar de warmteoverdracht van het blok naar het pannetje plaatsvindt (Differentiele Scanning Calorimetrie, 2014; Ankersmid, 2014).



Figuur 5.4: Heat flux-DSC (Differentiele Scanning Calorimetrie, 2014)

De DSC curven van PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten worden opgenomen onder inerte atmosfeer (50 ml/min N₂), gebruik makende van een TA instruments Q200 DSC (Figuur 5.5). Het monstergewicht bedraagt 3 – 4 mg. Beiden worden onderworpen aan hetzelfde temperatuurprofiel. Het pannetje wordt verwarmd van -30 °C tot 150 °C met een opwarmingssnelheid van 20 °C/min. Na een isotherme periode van 2 minuten bij 150 °C, wordt het gekoeld tot -30 °C aan een snelheid van 10 °C/min en wordt het isotherm gehouden voor 2 minuten. Ten slotte wordt opnieuw met een snelheid van 20 °C/min opgewarmd tot 170 °C.

De graad van kristalliniteit X_c van de stalen wordt berekend uit de smeltenthalpie bekomen uit de eerste verwarmingscyclus:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

Met ΔH_m de smeltenthalpie zoals gemeten door DSC en ΔH_m^0 de smeltenthalpie van 100 % kristallijn PHBH, welke 115 J/g bedraagt (Xie et al., 2009).



Figuur 5.5: TA instruments Q200 DSC

5.3 X-stralen diffractie (XRD)

Bij nanocomposieten is het van belang om een idee te hebben over de graad van intercalatie en exfoliatie alsook het effect hiervan op de eigenschappen. Het is dus nodig om de microstructuur te analyseren.

Twee veel gebruikte technieken voor de karakterisering van zowel de microstructuur van nanocomposieten als deze van OMMT zijn X-stralen diffractie (XRD) en transmissie-elektronenmicroscopie (TEM). XRD is de meest gebruikte techniek (Blod, 2011; Monticelli et al. 2007). Klei heeft een karakteristieke piek in het XRD spectrum omwille van de regelmatig gelaagde structuur. Deze piek is indicatief voor de scheiding van de kleiplaatjes of basale afstand d in de kleistructuur en zodoende wordt de nanocomposietstructuur geïdentificeerd. Bij geïntercaleerde structuren zal de piek bij een hogere waarde (=kleinere hoek) liggen dan die van de klei (Monticelli et al. 2007). Geëxfolieerde nanocomposieten geven geen piek omwille van het verlies aan kristallijne structuur van de laagjes en de te grote d -afstand (> 10 nm) (W. Gilman, 1999). Bovendien is een verbreding van de corresponderende piek mogelijk, wat erop wijst dat er vorming is van een ongeordende structuur, ten gevolge van geïntercaleerde en geëxfolieerde structuren (N. Carli et al., 2011).

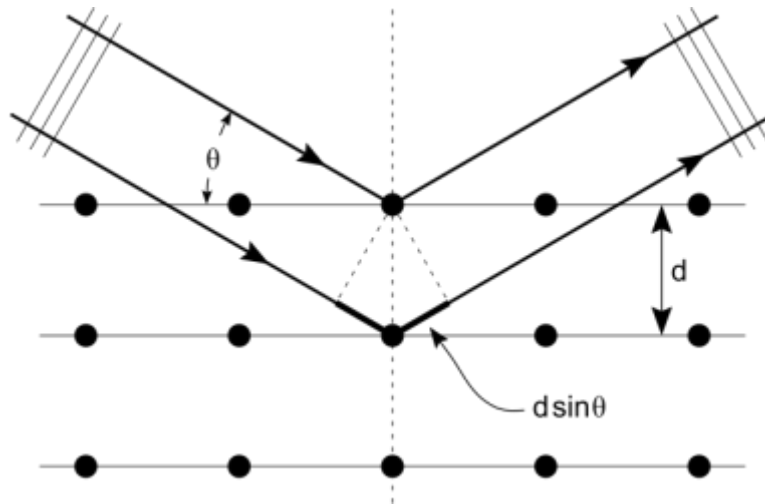
XRD is een niet-destructieve analytische techniek. De X-stralen of röntgenstralen worden kunstmatig opgewekt met behulp van een röntgenbuis. Met XRD kan de kristalstructuur bepaald worden. Een kristalstructuur is opgebouwd uit laagjes waarvan elke zich semi-transparant zal gedragen t.o.v. de X-stralen. Röntgenstralen waarvan de golflengte overeenstemt met de afstand tussen de laagjes kunnen gereflecteerd worden zodat de reflectiehoek overeenkomt met de invalshoek. Dit fenomeen wordt diffractie genoemd en wordt beschreven volgens de wet van Bragg:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \quad (2)$$

Waarbij λ de golflengte is van de gebruikte röntgenstralen, d de afstand tussen de kleilagen en θ is de diffractiehoek. Deze specifieke richtingen verschijnen als vlekken op het diffractiepatroon. Röntgenstralen worden gebruikt om het diffractiepatroon te produceren omdat de golflengte λ van dezelfde orde grootte (0,1 – 10 nm) is als de afstand d tussen de vlakken van een kristal.

Wanneer aan de wet van Bragg is voldaan, zal constructieve interferentie van de gereflecteerde röntgenstraling plaatsvinden. De Bragg reflectie zal gedetecteerd worden door een detector bij een bepaalde hoek. Deze hoek is gerelateerd met de afstand en de kristalstructuur. De piek intensiteit bevat kwantitatieve informatie over een bepaalde fase aanwezig is in het staal.

Analyse van het diffractiepatroon laat toe om de verschillende fasen te identificeren binnen een staal. Daarbij is het mogelijk om iedere fase te kwantificeren, de kristalliniteit van een materiaal, de kristalstructuur en hun roosterparameters te karakteriseren. Figuur 5.6 geeft het principe van constructieve interferentie weer.



Figuur 5.6: De invallende straal (linksboven) wordt verstrooid bij invallen op een kristallijn oppervlak. In het geval dat de atomen of moleculen symmetrisch geordend zijn (afstand d), zullen de verstrooide stralen enkel in één richting constructief interfereren wanneer hun weglengteverschil ($2d \sin \theta$) gelijk is aan een geheel aantal golflengten λ (X-ray crystallography, 2014).

Elke verandering van de tussenlaagafstand in het kleirooster door organische modificatie of polymeer intercalatie veroorzaakt een verandering in de positie, breedte en intensiteit van de karakteristieke piek in het XRD spectrum. Volgens de wet van Bragg, zal een toename van de afstand resulteren in een verbreding en verschuiving van de daarbij horende XRD piek naar lagere diffractiehoeken (2θ). Door controle van de positie (2θ), vorm en intensiteit van de karakteristieke piek voor organoklei in de nanocomposiet structuur is het mogelijk om de graad van intercalatie/exfoliatie te bepalen. De karakteristieke piek van OMMT situeert zich rond $2\theta = 5^\circ$, dit komt overeen met een afstand (d) van:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0,15418 \text{ nm}}{2 \sin\left(\frac{5}{2}\right)} = 1,77 \text{ nm}$$

Hierbij is er gebruik gemaakt van een Cu K-alfa emissie waarvan de golflengte 0,15418 nm bedraagt. (Frederick Seitz Materials Research Laboratory, 2014). Bij dispersie van OMMT in een polymeer kan er intercalatie of exfoliatie optreden. In dit geval zullen de XRD patronen bij verschillende OMMT concentraties ook verschillende diffractiepieken tonen welke verschoven zijn naar lagere 2θ waarden in vergelijking met puur OMMT. Immers, indien de afstand d stijgt, zal $2 \sin \theta$ dalen en bijgevolg ook 2θ bij gelijkblijvende λ . Indien de piek verdwijnt, is dit een indicatie maar geen sluitend bewijs voor het aanwezig zijn van een

geëxfolieerde structuur (Blod, 2011; The X-ray Diffraction Small Research Facility: What is XRD?, 2014).

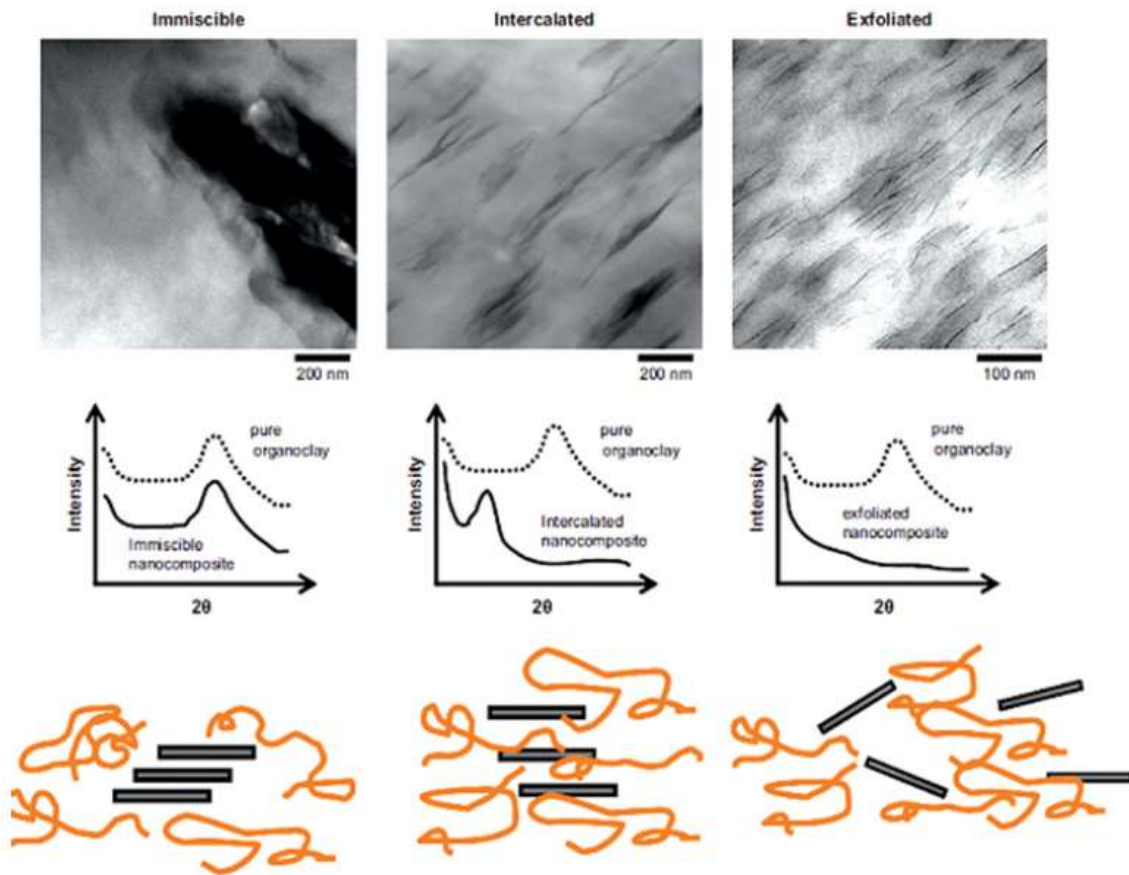
Hoewel XRD een eenvoudige methode is om de tussenlaagafstand van de silicaatlagen te bepalen in zowel het OMMT als nanocomposiet, zal met deze techniek de ruimtelijke verdeling niet zichtbaar zijn. Dus nanocomposietstructuren kunnen niet uitsluitend bepaald worden met XRD. Een directe manier om de ruimtelijke verdeling van het OMMT visueel waar te nemen is door gebruik te maken van TEM. Hiermee kan op kwalitatieve wijze de ruimtelijke verdeling en exfoliatie van de lagen in de polymeermatrix visueel waargenomen worden.

5.4 Transmissie elektronenmicroscopie (TEM)

Bij TEM wordt een elektronenbundel gebruikt om het staal te belichten om zo een beeld te vormen. De elektronen zijn afkomstig van een wolframgloeidraad die zich op de top van de cilindrische kolom bevindt. Het optische systeem van de microscoop bevindt zich onder vacuüm. In de kolom bevinden zich magnetische spoelen om de elektronenbundel te focuseren. De elektronenbundel bevat na doorgang doorheen het dunne staal informatie over de structuur van het staal. Naast het deel van de elektronen die doorheen het staal gaan, zijn er ook teruggestrooide elektronen, secundaire elektronen, elastisch/inelastisch gestrooide elektronen, X-stralen en Auger elektronen. De ruimtelijke variatie in het beeld wordt dan versterkt door een aantal magnetische lenzen waarna het invalt op een fluorescerend scherm dat opgloeit wanneer het geraakt wordt door elektronen die het staal passeren. TEM heeft de mogelijkheid om de locatie van atomen in het materiaal te bepalen, wat het instrument onmisbaar maakt voor onderzoek in de nanotechnologie (Introduction to TEM, 2014; Transmission Electron Microscopy, 2014).

Het gevormde beeld zal opgebouwd zijn uit een overwegend lichte matrix, te wijten aan respectievelijk lichte atomen zoals C, H, N en Na welke voorkomen in de polymeermatrix en de galerij, gevuld met donkere delen, ten gevolge van atomen zoals Al, Si en O aanwezig in de kleilaagjes. Bijgevolg zal de afstand tussen de donkere laagjes in de TEM beelden een kwalitatief beeld geven over de afstand (d) en de mate van dispersie. De complete structuur van de nanocomposieten met inbegrip van de intercalatie, exfoliatie, dispersie en defecten in de kleilaagjes zal zichtbaar zijn (Blod, 2011).

Dus zowel XRD als TEM zijn essentieel voor het evalueren van de nanocomposietstructuur (Blod, 2011 ; Chul Koh, et al., 2008). In Figuur 5.7 zijn TEM en XRD resultaten weergegeven van een fase gescheiden, geïntercaleerde en geëxfolieerde structuur (van links naar rechts).



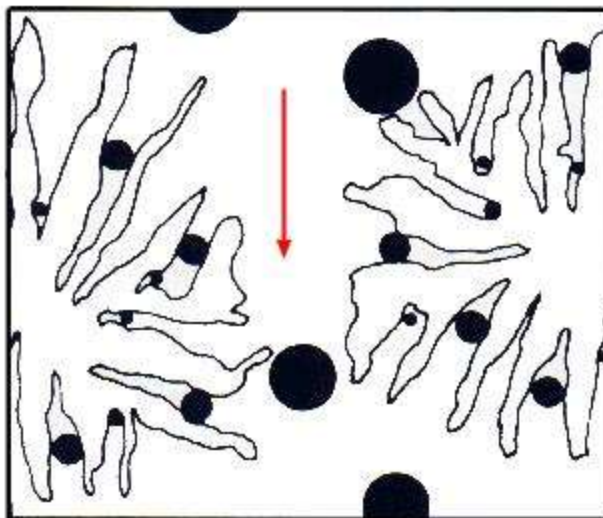
Figuur 5.7: Illustratie van verschillende mogelijkheden van dispersie van organokleien in polymeren (M. Youssef, 2013).

De afwezigheid van een piek zal niet altijd een rechtstreeks bewijs zijn van een geëxfolieerde structuur. In stalen waar de klei ongeordend is, zal de Bragg diffractie piek afwezig zijn. Daarom dienen TEM en XRD complementair gebruikt te worden (B. Morgan & W. Gilman, 2003). Het gebruik van TEM wordt vaak bekritiseerd omdat het de morfologie van slechts een kleine monsterlocatie beschrijft. Echter, dit kan geanticipeerd worden door scans te nemen bij verschillende vergrotingen en van verschillende locaties en oriëntaties tot een representatief beeld van de morfologie wordt verkregen (Paul & Robeson, 2008).

5.5 Gelpermeatiechromatografie (GPC)

Om de invloed van het OMMT op de lengte van de polymeerketens na te gaan, wordt er gebruik gemaakt van gelpermeatiechromatografie (GPC). GPC is een scheidingstechniek gebaseerd op het hydrodynamisch volume van polymeren en hierdoor ook de molecuulgewichtsverdeling van het polymeer. Het is de meest voor de hand liggende techniek voor de karakterisatie van de moleculaire gewichtsverdeling van een polymeer. GPC scheidt de polymeermoleculen in oplossing via hun hydrodynamisch volume in deze oplossing. Voordat de analyse uitgevoerd wordt, dient het staal dus in een geschikt solvent opgelost te worden. Polymeerketens zullen openen tot een zekere ontspannen conformatie in oplossing, en het gebruikte solvent zal bepalen welk hydrodynamisch volume dit zal zijn. De monsteroplossing wordt vooraf gefilterd over een 0,45 μm membraan filter.

Het opgeloste staal wordt geïnjecteerd aan de top van de kolom en stroomt samen met de mobiele fase doorheen een stationaire fase gepakt in een kolom welke vele poriën bevatten met afmetingen gelijkaardig aan deze van de polymeerketens. Grote polymeerketens, welke corresponderen met een hoge molaire massa (hydrodynamisch volume), kunnen de poriën minder gemakkelijk binnen treden (worden geëxcludeerd) vergeleken met de kleinere polymeerketens, corresponderend met een lage molaire massa. Polymeerketens met een hoge molaire massa zullen de kolom daarom eerder verlaten. Meting van een intrinsieke parameter van het polymeer (brekingsindex, UV-absorptie bij een bepaalde golflengte) dat de kolom verlaat in functie van de tijd resulteert in een GPC chromatogram. De kolom wordt gekalibreerd met een set goed gekarakteriseerde polystyreenstandaarden (met gekende M_w en M_n) met een nauwe moleculaire gewichtsverdeling om zo de retentietijd te relateren aan de molaire massa. Na de kalibratie kan men via de retentietijden de overeenkomende molecuulgewichten met behulp van de kalibratiepolynoom bepalen. Onderstaande figuur is een dwarsdoorsnede van de poreuze geldeeltjes van de stationaire fase.



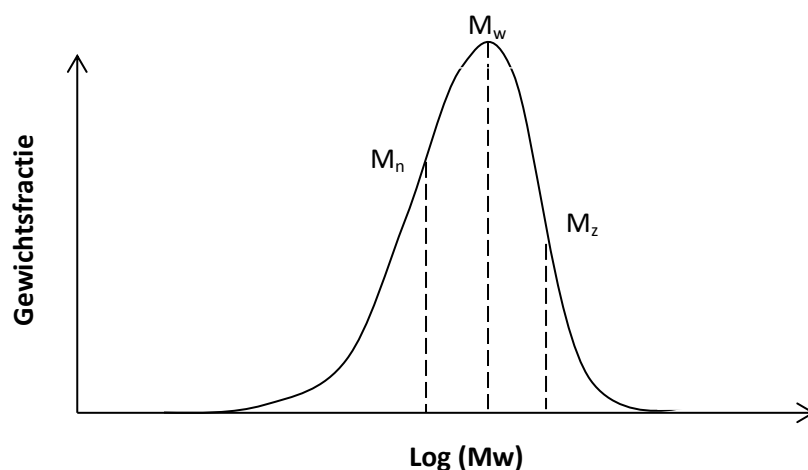
Figuur 5.8: Dwarsdoorsnede poreuze geldeeltjes van de stationaire fase (GPC - Gel Permeation Chromatography, 2014)

In tegenstelling met eenvoudige pure componenten, hebben polymeren geen vaste moleculaire massa. De molaire massa is hoog en kent een zekere verdeling afhankelijk van de polymerisatiecondities. De verdeling van de molaire massa's heeft een andere invloed op de fysische eigenschappen van het polymeer. Aangezien alle polymeren een mengsel zijn van polymeerketens met verschillende ketenlengte, wordt er gebruik gemaakt van een gemiddelde voor de beschrijving van het polymeergewicht. Voor de bepaling van een gemiddeld polymeer gewicht, is het gemiddelde moleculair gewicht M algemeen gedefinieerd volgens:

$$M = \frac{\sum N_i M_i^a}{\sum N_i M_i^{a-1}} \quad (3)$$

Waarbij N_i het aantal polymereermoleculen is met moleculair gewicht M_i . Er zijn verscheidene manieren om het moleculair gewicht uit te drukken. Drie veel voorkomende vormen zijn: het aantal gemiddelde (M_n), gewichtsgemiddelde (M_w) en z-gemiddelde moleculair gewicht (M_z). Alle drie zijn te bepalen door een andere constante a te gebruiken in vergelijking (5) en zijn weergegeven in Figuur 5.9.

De retentietijd kan rechtstreeks gerelateerd worden aan het molecuulgewicht zoals eerder beschreven. Het verband tussen het molecuulgewicht en de tijd kan benaderd worden door een derde orde polynoom: $\log(M_w) = A + Bt + Ct^2 + Dt^3$. Onderstaande figuur is een weergave van een klassieke GPC curve. De breedte van de piek reflecteert de dispersie van het M_w van de moleculen. Hoe breder de pieken hoe groter de moleculaire gewichtsdispersie en omgekeerd. Hoe hoger het gemiddeld moleculair gewicht, hoe verder de curve verplaatst langs de moleculaire gewichtsas en vice versa.



Figuur 5.9: Distributie (monodispers) van de moleculaire massa van een polymeer staal. M_n , M_w en M_z zijn weergegeven.

Bij $a = 1$ wordt het aantal gemiddelde molecuulair gewicht M_n bekomen:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{w}{N} \quad (4)$$

w = som van gewichtsfracties van alle polymeerketens

Bij $a = 2$ wordt het gewichtsgemiddelde molecuulair gewicht M_w bekomen:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (5)$$

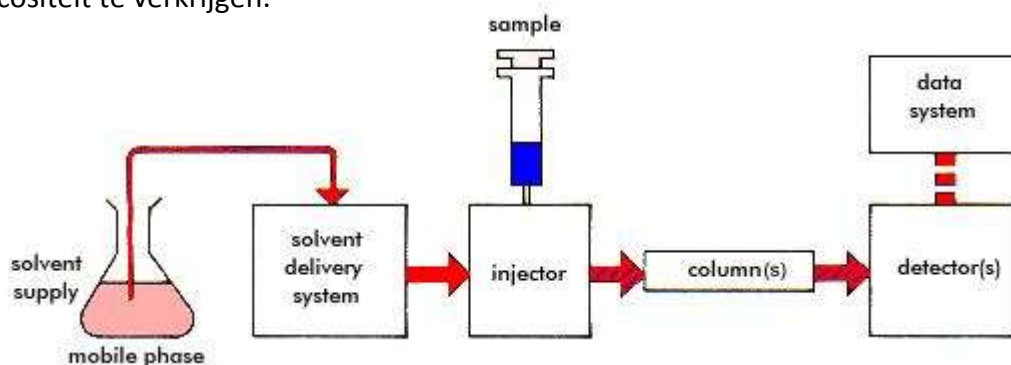
Vergeleken met M_n , houdt M_w rekening met het molecuulair gewicht van een keten in het bepalen van het molecuulair gewichtsgemiddelde. Hoe zwaarder de keten, hoe meer deze bijdraagt aan M_w .

Bij $a = 3$ wordt het z-gemiddelde molecuulair gewicht M_z bekomen:

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (6)$$

Het gewichtsgemiddelde molecuulair gewicht M_w , is het meest nuttige omdat het een goed idee geeft over de bijdrage van de verschillende M_w 's van polymeerketens aan de molecuulgrootte samenstelling van het polymeer, en het beste correleert met de meest belangrijke fysische eigenschappen. De grootheden M_n en M_w zijn alleen maar gelijk in het geval dat alle polymeerketens dezelfde lengte hebben, het polymeer is dan monodispers. Voor elke andere verdeling van molaire massa, zal M_w altijd groter zijn dan M_n . De verhouding M_w / M_n is dus een maat in hoeverre het polymeer afwijkt van het monodispers zijn, waarbij een hogere waarde een grotere afwijking geeft. Deze verhouding wordt de polydispersie index, PDI, genoemd. Zoals weergegeven in Figuur 5.9, is het resultaat van de definities dat $M_w > M_n$.

Het GPC systeem (Figuur 5.10) bestaat uit een pomp, een injector, de kolom, detector en een computer. De kolommen worden bijna altijd verwarmd tot 30 °C om een uniforme viscositeit te verkrijgen.



Figuur 5.10: Schema van GPC hoe het staal wordt geïnjecteerd in de mobiele fase en de weg die het staal aflegt naar de detector (GPC - Gel Permeation Chromatography, 2014).

De pomp zorgt voor een constant debiet van het solvent doorheen het toestel onafhankelijk van de viscositeit en pompt het eluens (= mobiele fase) doorheen het systeem onder verhoogde druk. De injector introduceert de polymere oplossing in de mobiele fase. De kolom zorgt voor een scheiding van de componenten in het staal volgens hoger beschreven scheidingsmechanisme. Vervolgens zal de detector de gescheiden componenten monitoren en reageren van zodra zij elueren uit de kolom. Een differentiële refractometer wordt als een universele detector toegepast. Ten slotte zal een computer automatisch berekeningen uitvoeren en zo numerieke waarden geven voor M_n , M_w en M_z (Bower, 2002; GPC - Gel Permeation Chromatography, 2014).

Voor de analyse van de M_w verdeling van PHBH is er gebruik gemaakt van een GPC toestel opgebouwd uit een SpectrSeries P100 pomp, een Shodex RI-71 refractometer welke een signaal induceert dat evenredig is met de concentratie van de aanwezige componenten met een specifieke M_w . Twee PLgel 10 μm Mixed-B kolommen in serie, verwarmd op 35 °C worden gebruikt (Bower, 2002; GPC - Gel Permeation Chromatography, 2014). Iedere kolom bevat een mix in poriëngrootte van de stationaire fase. Het is geschikt voor molaire massa's gelegen tussen 500 – 10,000,000 g/mol (polystyreen equivalent). Het eluens is chloroform dat met een debiet van 1,0 ml/min bij een druk van ongeveer 10 atm door de stationaire fase gestuurd wordt (GPC/SEC PLgel Mixed, 2014). Gedroogde PHBH stalen worden opgelost in chloroform met een concentratie van 1 g/l. Bij de metingen wordt er 100 μl van het staal in de *sampleloop* geïnjecteerd.

De Kalibratie wordt uitgevoerd a.d.h.v. 3 mengsels polystyreenstandaarden. De combinatie van standaarden wordt zo gekozen dat er geen overlap van de pieken is. Volgende molecuulgewichten polystyreen (in g/mol) worden gebruikt (Tabel 5.1):

Tabel 5.1: Gebruikte polystyreenstandaarden voor het uitvoeren van de kalibratie

Mengsel A (g/mol)	Mengsel B (g/mol)	Mengsel C (g/mol)
745 000 0	369 000 0	667 500
483 000	151 700	724 50
30300	10850	6100
3070	1320	474

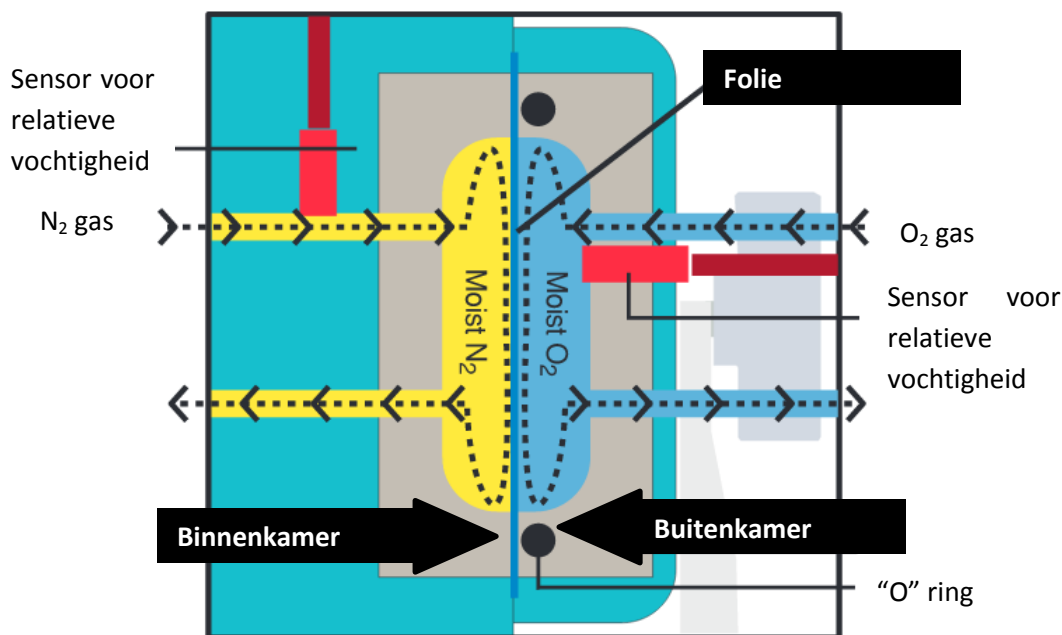
Deze worden opgelost in chloroform met een concentratie van 1 g/l. Metingen worden in drievoud uitgevoerd.

5.6 Diktemetingen

Diktemetingen worden uitgevoerd met een MTS MI20 diktemeter. Voor de gasdoorlaatbaarheidsmetingen (zie paragraaf 5.7) wordt de gemiddelde waarde van 5 metingen op verschillende plaatsen van de folie genomen. Bij de trekproef (zie paragraaf 5.8) wordt van ieder staal de dikte en breedte gemeten op drie plaatsen in de hals (Figuur 5.13) met respectievelijk een MTS MI 20 diktemeter en een Mitutoyo Absolute Digimatic schuifmaat.

5.7 Gasdoorlaatbaarheid

Om de gasdoorlaatbaarheid te testen wordt het staal in de vorm van een folie in een kamertje gebracht (Figuur 5.11). De folie wordt blootgesteld aan het testgas (zuurstof of koolstofdioxide) aan één zijde en aan een continu stromen draaggas (stikstofgas) aan de andere zijde, beiden bij een totale druk van 1 atm. Het testgas zal diffunderen doorheen het staal en zal dan via het draaggas naar de detector worden geleid. Zuurstof wordt vervolgens met het dragergas getransporteerd naar een coulometrische detector waar een elektrische stroom wordt opgewekt met een grootte evenredig aan het aantal zuurstofatomen. Bij het bereiken van evenwicht zal de sensor een constante hoeveelheid zuurstof in de stikstofstroom meten en zal de hoeveelheid zuurstof die zich doorheen de folie verplaatst niet meer veranderen. Evenwicht is dan bereikt



Figuur 5.11: Meetkamer van het MOCON-OX-TRAN model 2/21 (OX-TRAN Model 2/21, 2014)

De analyse wordt uitgevoerd met een Mocon-Ox-Tran 702 (Figuur 5.12) bij standaardtestcondities (temperatuur van 23 °C en een relatieve vochtigheid (RV) van 0%). Testgassen (zuurstofgas, koolstofdioxide en stikstofgas) met een zuiverheid van 99,999 % zijn aangekocht bij Westfalen. De folies worden geplaatst tussen 2 aluminium maskers met een effectieve testoppervlakte van 5 cm². De metingen zijn uitgevoerd in overeenstemming met de isostatische methode ASTM D 3985. De flux (J) van het specifieke testgas wordt geregistreerd wanneer de concentratie van het testgas in het dragergas minder dan 1 % verandert tijdens een testcyclus van 30 minuten. De flux wordt gedefinieerd als de hoeveelheid testgas of permeant Q, welke doorheen de polymere film stroomt per eenheid van oppervlak A gedurende een eenheid van tijd t:

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (7)$$

Hierbij zal de flux volgende eenheid hebben:

$$J \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right]$$

Ten einde een waarde onafhankelijke van de dikte te krijgen, wordt de flux genormaliseerd voor de staaldikte d en permeant druk p voor het verkrijgen van de permeabiliteitscoëfficiënt P:

$$P = \frac{J \cdot d}{p} \quad (8)$$

Hierbij zal de permeabiliteit volgende eenheid hebben:

$$P \left[\frac{\text{m}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{dag} \cdot \text{atm}} \right]$$

(Cagnon T., Guillaume C., uillard V. & Gontard N., 2013; Kuorwel KK et al., 2013; Bronlund JE, Redding GP, & Robertson TR, 2013).



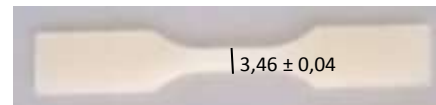
Figuur 5.12: Mocon-Ox-Tran 702 (Ox-Tran Series, 2014)

5.8 Trekproef

De trekproef is de meest frequent gebruikte mechanische testmethode voor de bepaling van de materiaalsterkte. Het gebruikte toestel waarmee de mechanische eigenschappen van de nanocomposieten worden bepaald is weergegeven in Figuur 5.14. Dit toestel bestaat uit een stationaire en een beweegbare klem met een ingestelde afstand van 25,4 mm tussen beiden. Geribbelde klemmen worden gebruikt om het staal te bevestigen. Het staal dient zo recht mogelijk geplaatst te worden, parallel aan de trekrichting. De maximale trekbelasting wordt ingesteld op 2 kN. De beweegbare klem wordt verplaatst aan een constante, gecontroleerde snelheid met betrekking tot de stationaire klem aan een testsnelheid van 5 mm/min. Het is van groot belang dat de snelheid dezelfde blijft over alle stalen. De test is afgerond indien de trekkracht daalt tot onder 1 N. Een teststaal is weergegeven in Figuur 5.13. De gemiddelde breedte is $3,46 (\pm 0,04)$ mm en dikte $0,52 (\pm 0,02)$ mm. Voor iedere proef, wordt elk staal visueel na gegaan op afwijkingen zoals imperfecties, gebreken of diepe krassen. Er zijn telkens 10 stalen getest welke gedurende een week geconditioneerd zijn bij 23 ± 2 °C en 50 ± 2 % relatieve vochtigheid. In deze omstandigheden zijn de trekproeven ook uitgevoerd. Teststalen zijn verkregen uit 0,5 mm dikke Aonilex-P folies. Via een stansmachine (Figuur 5.15) worden de teststalen zoals weergegeven in Figuur 5.13 verkregen.



Figuur 5.14: MTS/10M



Figuur 5.13: Voorbeeld van een staal gebruikt voor de uitvoering van de trekproef



Figuur 5.15: OTP UDD 006 stans

De elasticiteitsmodulus (E – modulus, uitgedrukt in N/mm^2 of MPa) is een maat voor de stijfheid van een materiaal. Het geeft de verhouding tussen de grootte van de spanning, veroorzaakt door de belasting én de door deze spanning veroorzaakte (elastische) vervorming. Deze relatie staat bekend als de wet van Hooke en geldt enkel in het lineaire gebied van het spanning-reekurve:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (9)$$

Waarbij:

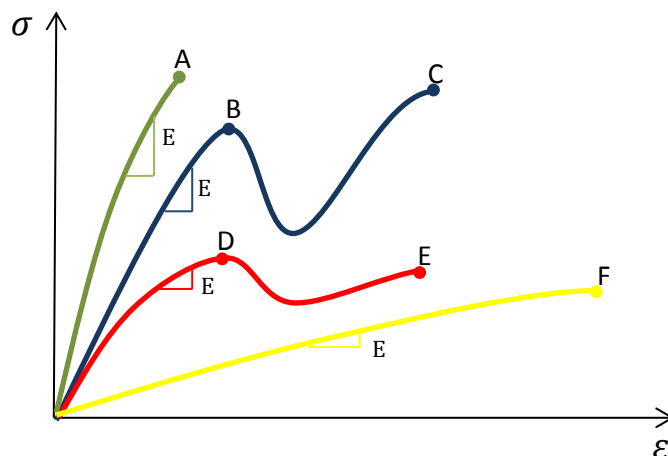
E = elasticiteitsmodulus (N/mm^2)

σ = spanning (N/mm^2)

ϵ = rek (%)

De rek (specifieke vervorming) is de verlenging of verkorting van een materiaal per eenheid van lengte en is dimensieloos (Elasticiteitsmodulus, 2014). In deze studie wordt de breukrek bepaald aan de hand van de verplaatsing van de klemmen ten opzichte van elkaar.

In Figuur 5.16 zijn enkele spanning - reekurven weergegeven welke verkregen worden bij het uitvoeren van trektesten op diverse polymeren. In deze figuur is de treksterkte uitgezet i.f.v. de rek. Punten A, C, E en F corresponderen met de treksterkte en rek bij breuk, D en B bij vloeï. De groene curve welke eindigt bij A vertegenwoordigt een bros polymeer, de blauwe en rode curve welke eindigen bij C en E vertegenwoordigen taaie polymeren met een rekgrens (punt waarop plastische vervorming begint op te treden), de gele curve met eindpunt F toont een taai polymeer zonder rekgrens (Mark, 2007).



Figuur 5.16: Spanning (N/mm^2) – rek (%) diagram

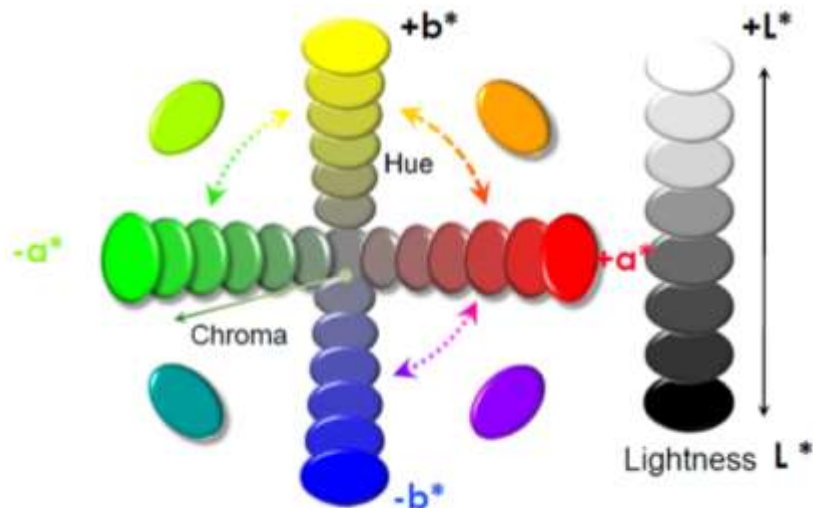
5.9 Colorimetrie

Kleurmeting van de PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten werden uitgevoerd met een Microflash Datacolor International toestel.

Resultaten worden weergegeven in CIELAB kleur coördinaten (L^* , a^* , b^*) gebaseerd op een D65 lichtbron¹⁴. 3 metingen worden uitgevoerd per staal. De totale kleurverandering (ΔE_{ab}) wordt berekend gebruik makend van volgende vergelijking:

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (10)$$

Waarbij ΔL , Δa en Δb het verschil representeren tussen de initiële en finale waarden voor L^* , a^* en b^* respectievelijk. Een toenemende L betekent dat het staal lichter wordt. Een positieve Δa duidt op een kleurverschuiving naar rood en een negatieve Δa een verschuiving naar groen. Een positieve Δb duidt op een kleurverschuiving richting geel en een negatieve Δb naar blauw (Eshraghi, Khademieslam, Ghasemi & Talaiepoor, 2013). Het kleurpatroon is weergegeven in Figuur 5.17 (40 Years Of Color Innovation, 2013).



Figuur 5.17: Drie kleurdimensies (40 Years Of Color Innovation, 2013)

Het volgende is geldig:

- | | | |
|----|--------------------------|--------------------------|
| 1. | $L^* = 100 = \text{wit}$ | $L^* = 0 = \text{zwart}$ |
| 2. | $-a^* = \text{groen}$ | $+a^* = \text{rood}$ |
| 3. | $+b^* = \text{geel}$ | $-b^* = \text{blauw}$ |

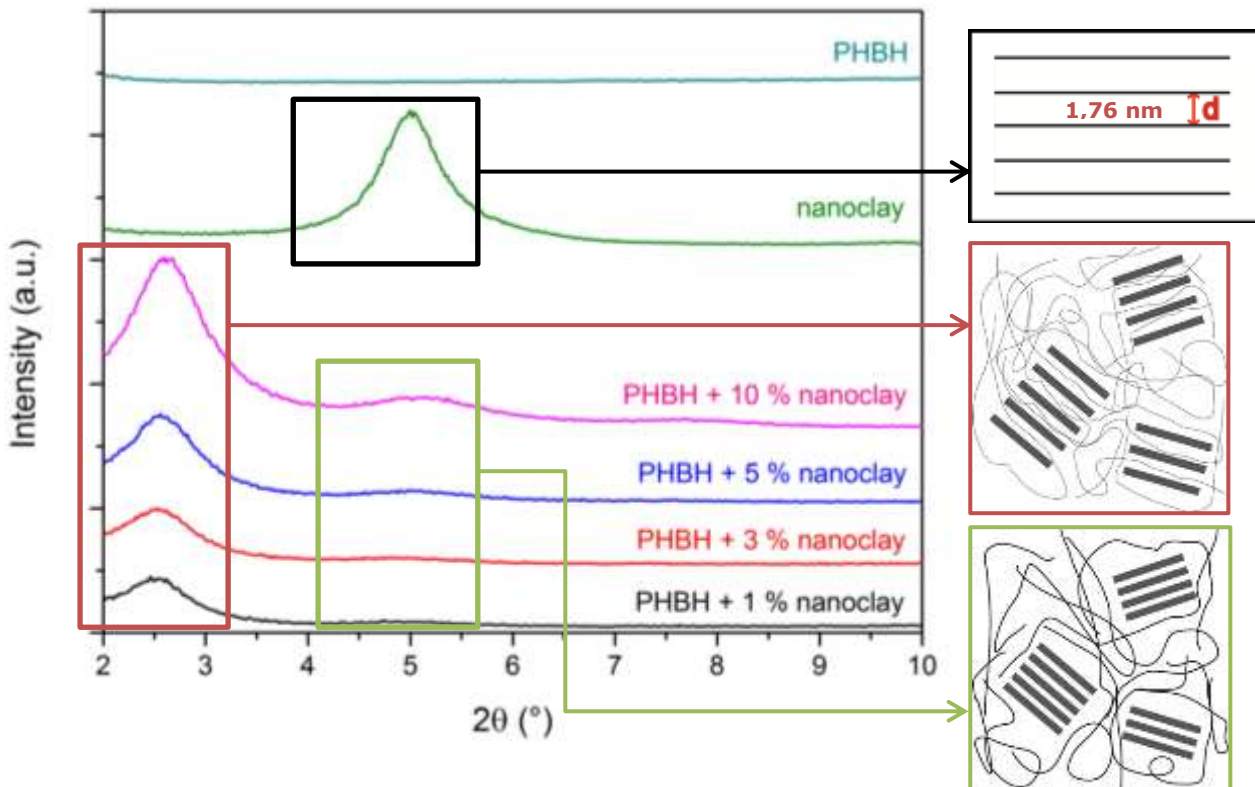
¹⁴ De lichtbron D65 is een gestandaardiseerde lichtbron die natuurlijk zonlicht simuleert. Het is gedefinieerd door de CIE (Commission Internationale de L'Eclairage) en wordt veel ingezet voor de beoordeling van gekleurde objecten (Commission Internationale de L'Eclairage, 2014).

6 Resultaten en discussie

In hoofdstuk 4 kwam de algemene samenstelling van het OMMT, alsook de productie van zowel de PHBH als Aonilex nanocomposieten aan bod. In dit hoofdstuk volgt een karakterisering van de stalen.

6.1 Dispersie van OMMT

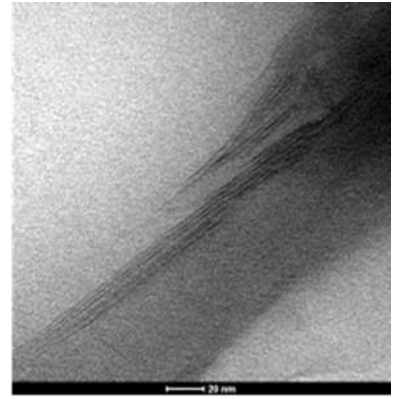
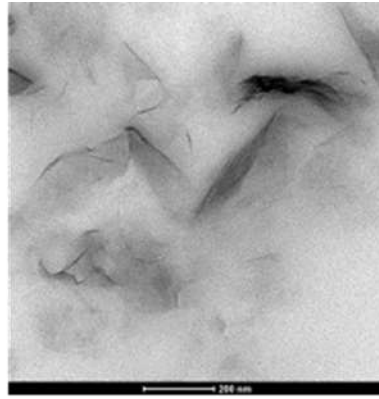
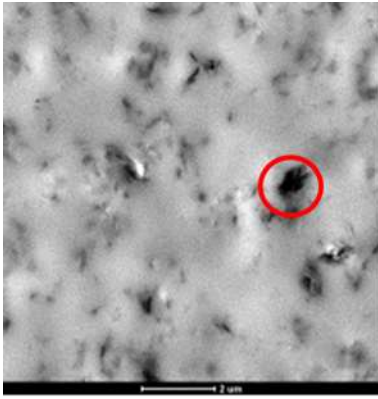
In deze paragraaf wordt de dispersie van het OMMT in het PHBH nagegaan via XRD en TEM. Het diffractiepatroon van PHBH-P en de hierbij horende nanocomposieten in het bereik van $2\theta = 2 - 10^\circ$ is weergegeven in Figuur 6.1. De resultaten zijn consistent met de gekende eigenschappen van MMT. Elk silicaatlaagje bestaat uit twee tetrahedrale laagjes (hoofdzakelijk Si en nu en dan Al) en een centrale octahedrale laag (bestaande uit Mg, Al, enz.) met een laterale dimensie van $\sim 0,1 - 1 \mu\text{m}$ en een dikte van $\sim 1 \text{ nm}$. De tussenlaagafstand kan berekend worden a.d.h.v. de 2θ waarden met de wet van Bragg (vergelijking 2) waarbij λ de golflengte is van de straling (Cu K-alfa emissie met golflengte $0,15418 \text{ nm}$). De interactie van octadecylbis(2-hydroxyethyl)methylammonium kationen met het MMT verhoogt gewoonlijk de tussenlaagafstand, wat leidt tot een verschuiving van de diffractiepiek naar lagere hoeken. De piek van het OMMT ligt bij $2\theta \sim 5^\circ$, wat overeenkomt met een tussenlaagafstand d van $\sim 1,77 \text{ nm}$. Toevoeging van OMMT aan PHBH-P, doet de piek van OMMT in het PHBH-P dalen naar $2\theta \sim 2,6^\circ$, wat overeenkomt met een tussenlaagafstand van $\sim 3,40 \text{ nm}$. De OMMT laagjes zullen bijgevolg geïntercaleerd zijn, wat duidt op een goede affiniteit tussen OMMT en de PHBH matrix. Een kleine piek blijft aanwezig bij $2\theta \sim 5^\circ$, wat erop duidt dat deze fractie niet geïntercaleerd is maar een microcomposiet vormt. Ook zichtbaar is de verbreding van de pieken bij toenemende OMMT concentratie. Dit kan verklaard worden door een toenemende wanorde. Het diffractiepatroon van het zuivere PHBH bevindt zich bovenaan en vertoont logischerwijze geen pieken in het gebied $2\theta = 2 - 10^\circ$. Bij grotere hoeken zullen wel pieken voorkomen omwille van de kristallijne fractie van het PHBH (niet weergegeven).



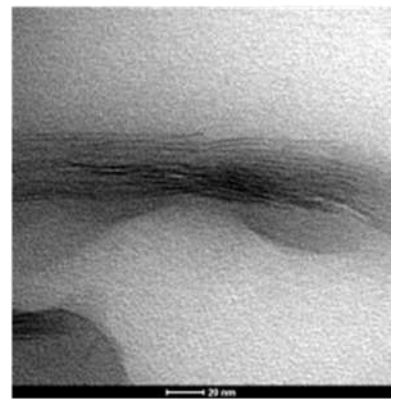
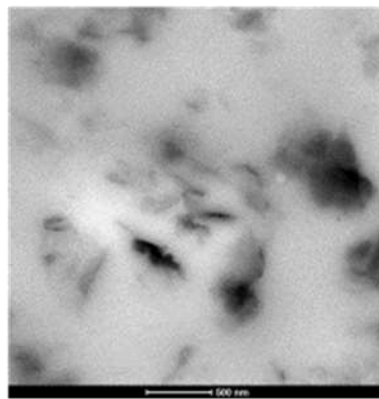
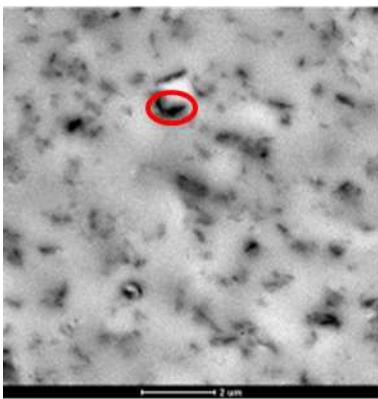
Figuur 6.1: X-stralen diffractiepatroon voor PHBH-P en de nanocomposieten $2\theta = 2 - 10^\circ$

De dispersie van het OMMT wordt ook onderzocht met TEM, welke een directe visualisatie mogelijk maakt. Figuur 6.2 is een weergave van de TEM beelden van de PHBH-P nanocomposieten van A) 1NC, B) 3NC, C) 5NC en D) 10NC op schaal $2\ \mu\text{m}$, $200\ \text{nm}$ en $20\ \text{nm}$ (van links naar rechts). De donkere entiteiten zijn de geïntercaleerde kleilaagjes. Uit de TEM resultaten blijkt duidelijk dat er een goede dispersie is van het OMMT in de PHBH-P matrix. Bij een grotere concentratie is er een groter aandeel van lokaal geconcentreerd OMMT (rode cirkels). Intercalatie en microcomposietvorming, zoals aangetoond in het XRD diffractiepatroon, worden hier dus bevestigd.

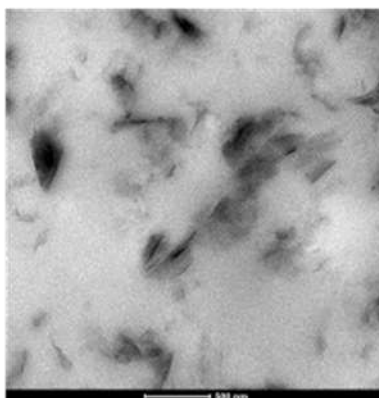
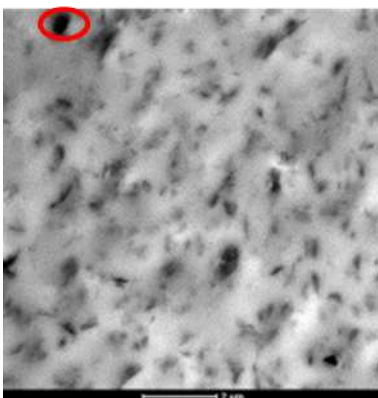
A)



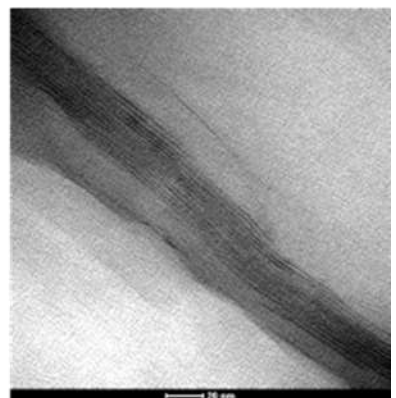
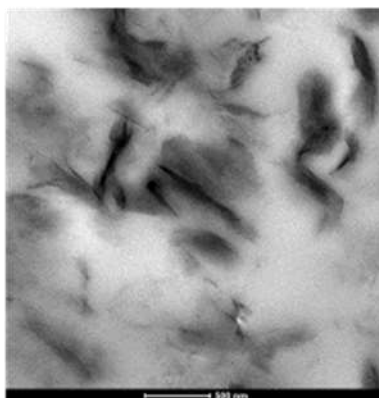
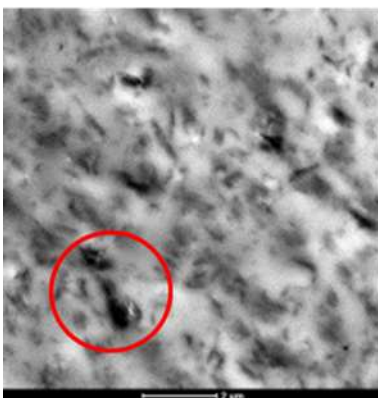
B)



C)



D)



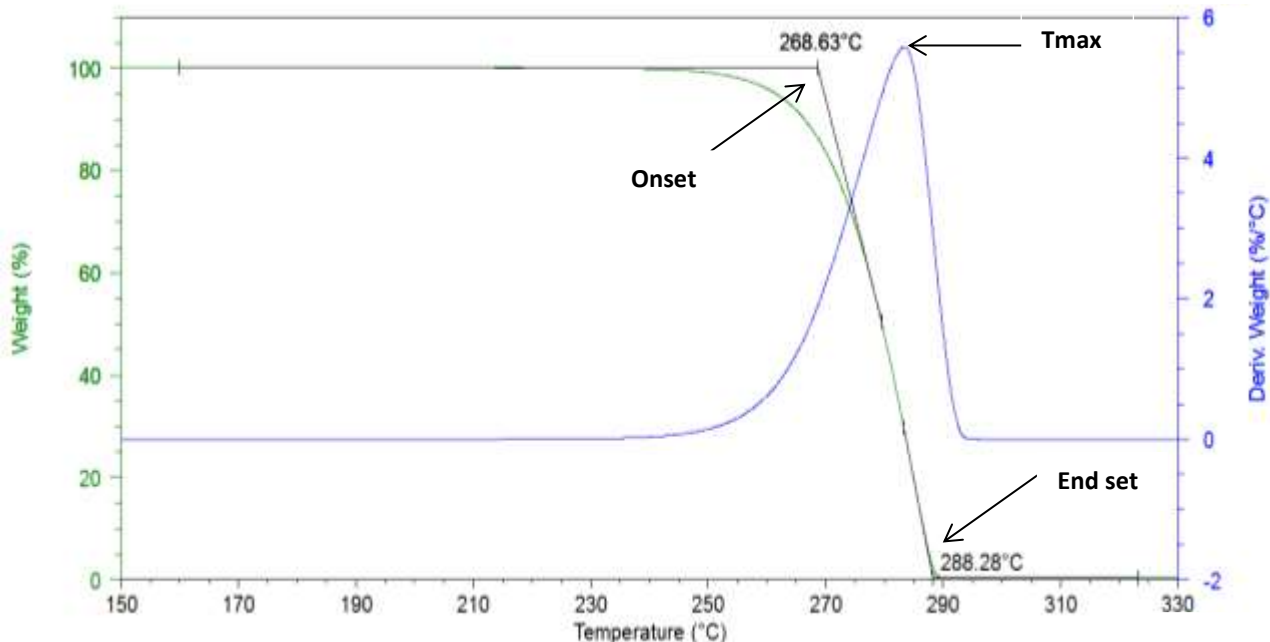
Figuur 6.2: TEM weergave van PHBH-P nanocomposieten van A) 1 NC, B) 3 NC, C) 5NC en D) 10 NC met van links naar rechts op schaal 2 μm , 200 nm en 20 nm

6.2 Thermische stabiliteit

In deze paragraaf wordt de thermische stabiliteit van de PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten besproken. Eerst wordt een overzicht gegeven van de resultaten verkregen via TGA, gevolgd door een kinetische analyse om ten slotte een korte toelichting te geven bij de GPC resultaten.

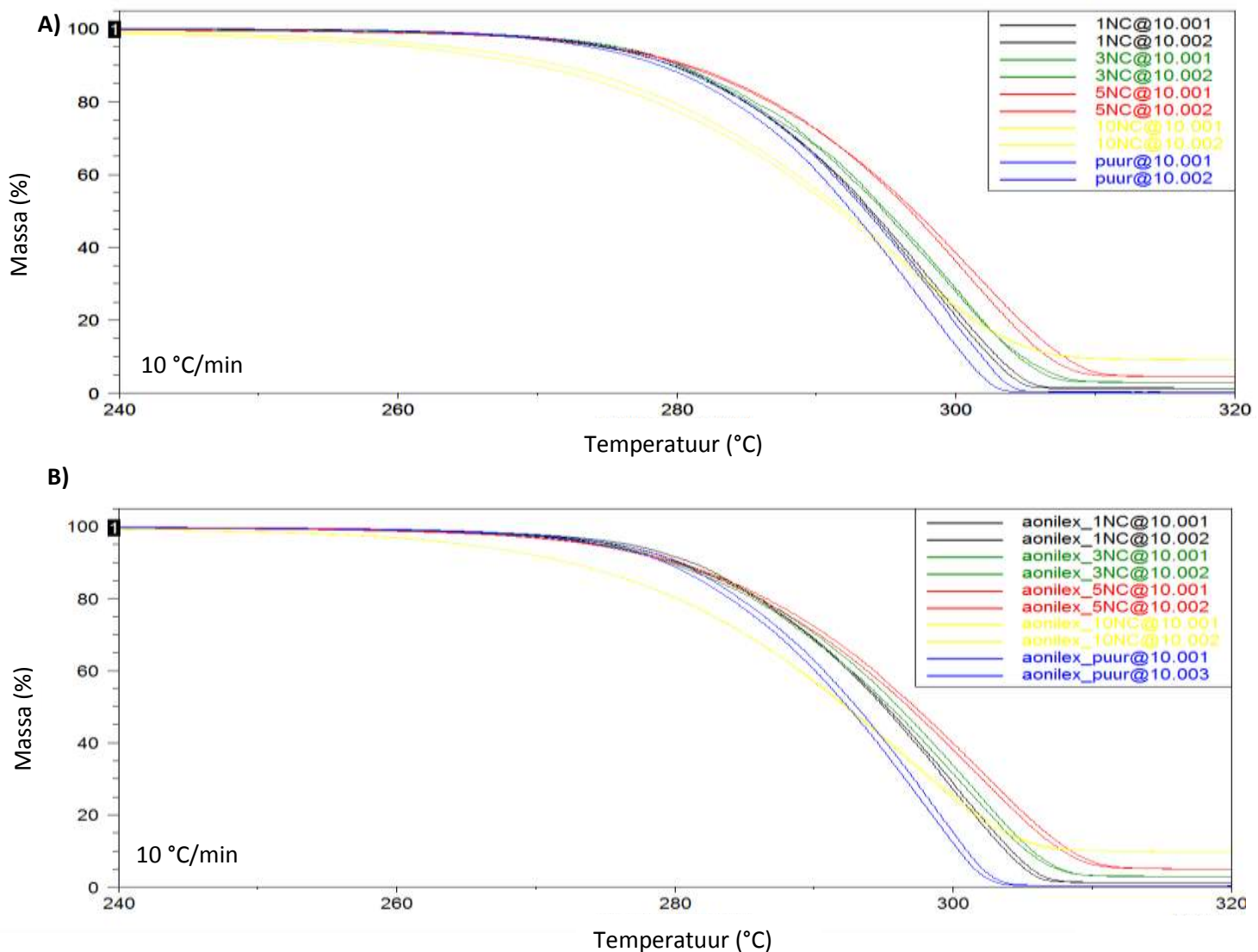
De thermische stabiliteit van de PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten is onderzocht in het temperatuurbereik van 25 – 350 °C bij vijf opwarmsnelheden (1, 5, 10, 15 en 20 °C/min). Een deel van de TGA curve van PHBH-M verkregen bij een opwarmsnelheid van 5 °C/min is in Figuur 6.3 weergegeven. De onset en endset temperatuur zijn bepaald via het snijpunt van de twee raaklijnen aan de curve. De piek degradatietemperatuur (T_{max}) is bepaald via het inflectiepunt (hier is de afgeleide maximaal).

Tabel 9.1 en Tabel 9.2 in bijlage 1 geven de waarden voor (i) onset temperatuur, (ii) endset temperatuur, (iii) temperatuur bij 80 m% (20 massa % verlies), (iv) temperatuur bij 60 m%, (v) 50 m%, (vi) 40 m% en (vii) 20 m%, (viii) maximale degradatietemperatuur, (ix) verschil tussen endset en onset temperatuur en (x) het totale massaverlies in m% bij 330 °C.



Figuur 6.3: Bepaling van de onset en endset temperatuur van een thermogravimetrische curve van PHBH-M bij een opwarmsnelheid van 5 °C/min (25 °C tot 350 °C). De curve van de eerste afgeleide van het gewicht is ook weergegeven waarbij T_{max} wordt bepaald.

Figuur 6.4 is een weergave van de TGA curven in overlay van PHBH-M (A) en Aonilex-M (B) nanocomposieten bij een opwarmingssnelheid van 10 °C/min. De TGA curven bij de overige opwarmingssnelheden zijn weergegeven in Figuur 9.1 en Figuur 9.2 in bijlage 2. Hierbij is zichtbaar dat de TGA curven verschillen met de opwarmingssnelheid. Zo zal bij een opwarmingssnelheid van 1 °C/min 10 NC het meest verschoven zijn naar lagere temperaturen (degradatie bij lagere temperatuur) gevolgd door 5 NC, PHBH-M/Aonilex-M, 1 NC en 3 NC. Bij een opwarmingssnelheid van 10 °C/min wordt de volgende sequentie vastgesteld: 10 NC, PHBH-M/Aonilex-M, 1 NC, 3 NC en 5 NC. Bij een opwarmingssnelheid van 20 °C/min krijgt men PHBH-M/Aonilex-M, 1, 3, 10 en dan 5 NC.



Figuur 6.4: TGA curven van PHBH-M (A) en Aonilex-M (B) nanocomposieten bij een opwarmingssnelheid van 10 °C/min.

Onzekerheden op de resultaten wordt bepaald op basis van de standaarddeviatie, welke op volgende manier wordt berekend:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(X_i - X_{gem})^2}{n}} \quad (11)$$

Waarbij:

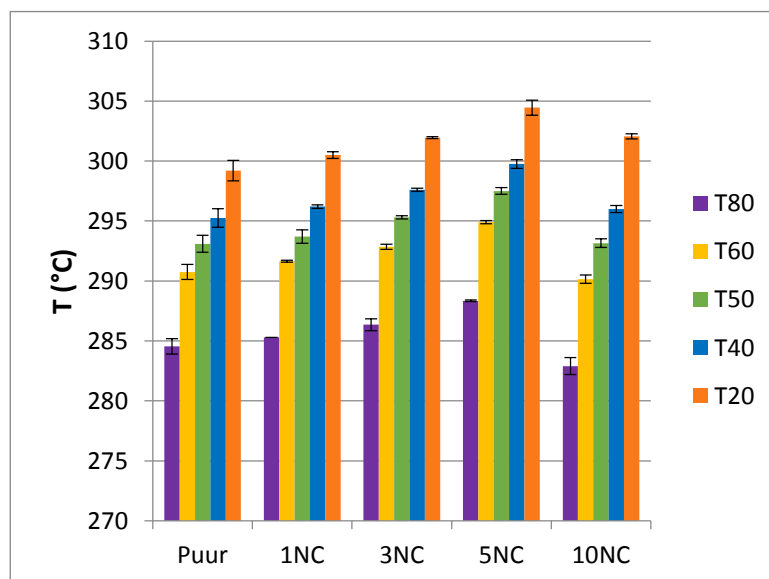
σ = standaarddeviatie van getallenreeks x

X_i = waarde van getal i in de getallenreeks

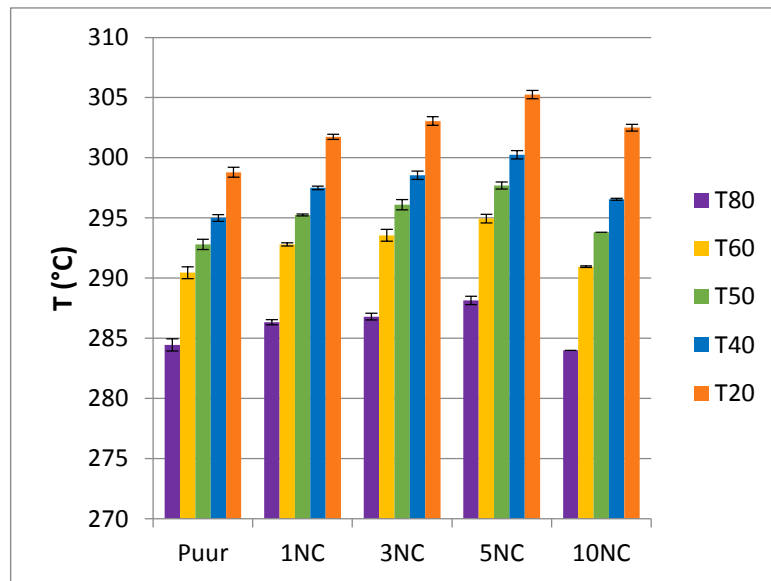
X_{gem} = gemiddelde van de getallenreeks (som getallen / aantal)

n = aantal

De temperaturen waarbij de stalen degraderen tot 80, 60, 50, 40 en 20 m% van het oorspronkelijk gewicht zijn terug te vinden in Figuur 6.5 en Figuur 6.6. Hierbij wordt vastgesteld dat bij een toenemende temperatuur zoals verwacht een verhoogde degradatie wordt waargenomen. De temperatuur voor een bepaald massaverlies neemt eerst toe tot 5 NC en zal vervolgens dalen bij 10 NC. Een daling in thermische stabiliteit wordt dus waargenomen bij grotere concentraties OMMT.

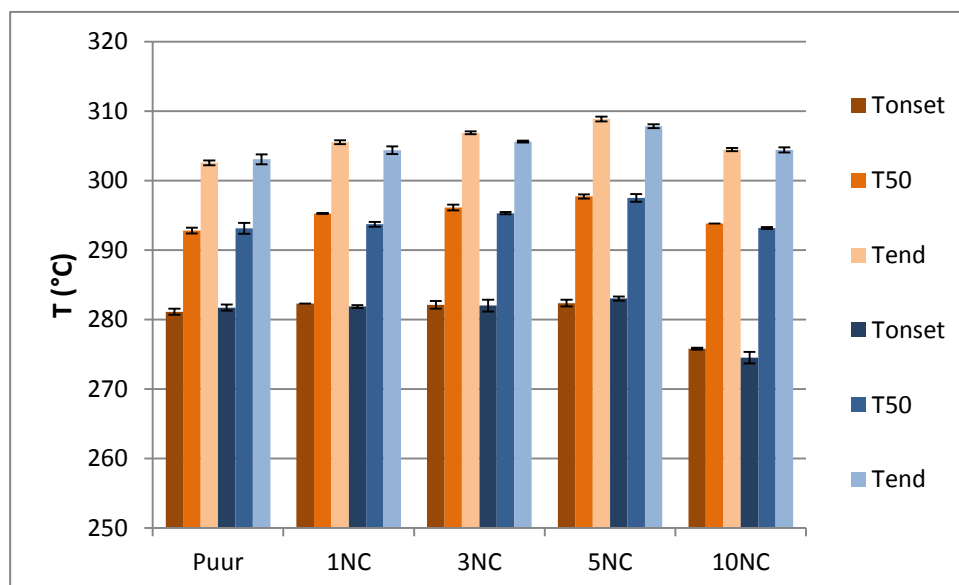


Figuur 6.5: Temperatuur bij 80, 60, 50, 40 en 20 m% PHBH-M bij stijgende hoeveelheid OMMT aan een opwarmingssnelheid van 10 °C/min



Figuur 6.6: Temperatuur bij 80, 60, 50, 40 en 20 m% Aonilex-M bij stijgende hoeveelheid OMMT aan een opwarmingssnelheid van 10 °C/min

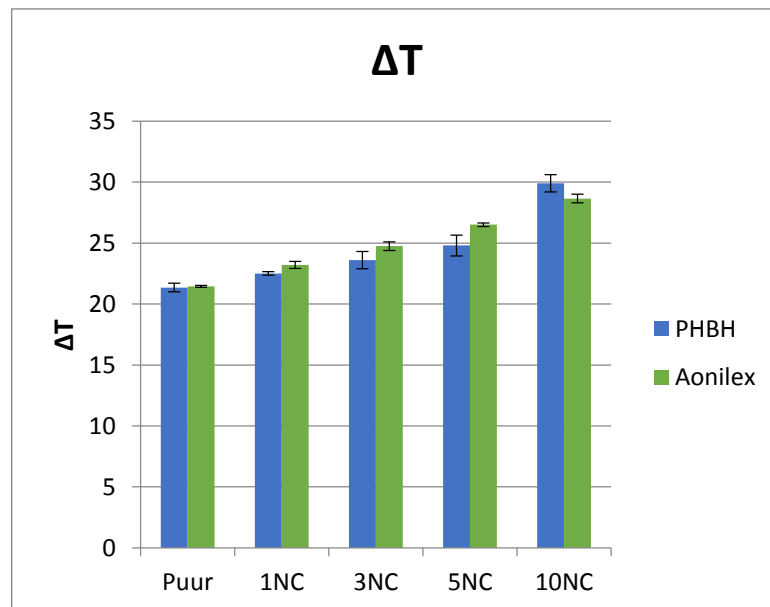
De T_{onset} , T_{50} en T_{end} van PHBH (oranje) en Aonilex (blauw) zijn in Figuur 6.7 weergegeven. Bij een opwarmingssnelheid van 10 °C/min neemt de onset temperatuur eerst toe tot een concentratie van 5 NC en verlaagt plots bij 10 NC. Een gelijkaardig verloop is zichtbaar bij 50 m% en voor de endset temperatuur. Deze stijgende thermische stabiliteit gevolgd door een afname bij 10 NC vindt zijn verklaring bij de twee tegenwerkende processen. Bij weinig belading, zullen de kleilaagjes goed gedispergeerd zijn en zal het barrière effect domineren. Echter, bij hoge concentratie zal het katalyserend effect snel toenemen en domineren zodat de thermische stabiliteit daalt (zie paragraaf 3.4.2).



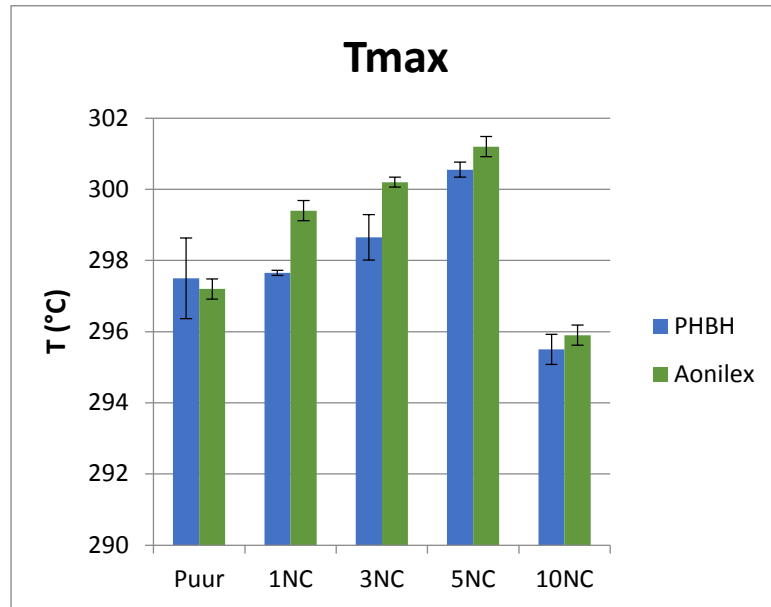
Figuur 6.7: T_{onset} , T_{50} en T_{end} van PHBH-M (rood) en Aonilex-M (blauw) bij een opwarmingssnelheid van 10 °C/min

In Figuur 6.8 en Figuur 6.9 is het temperatuurverschil tussen endset en onset (ΔT) en de temperatuur waarbij maximale degradatie plaatsvindt (T_{max}) bij een opwarmingssnelheid van 10 °C/min weergegeven voor PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten. T_{max} neemt toe tot 5 NC en daalt plots bij 10 NC, wat een gelijkaardige evolutie beschrijft als bovenvermelde parameters.

De ΔT waarde stijgt bij toenemende concentratie aan OMMT voor beide stalen. Dit kan waargenomen worden in de TGA curven in Figuur 9.1 en Figuur 9.2 van bijlage 2. De curven worden breder bij toenemende concentratie OMMT. Degradatie grijpt dus plaats over een groter temperatuurbereik. De ΔT waarde voor Aonilex-M ligt in dit geval bij alle beladingen hoger dan deze van PHBH-M met uitzondering van 10 NC. Dit is hoogstwaarschijnlijk toe te schrijven aan toeval.

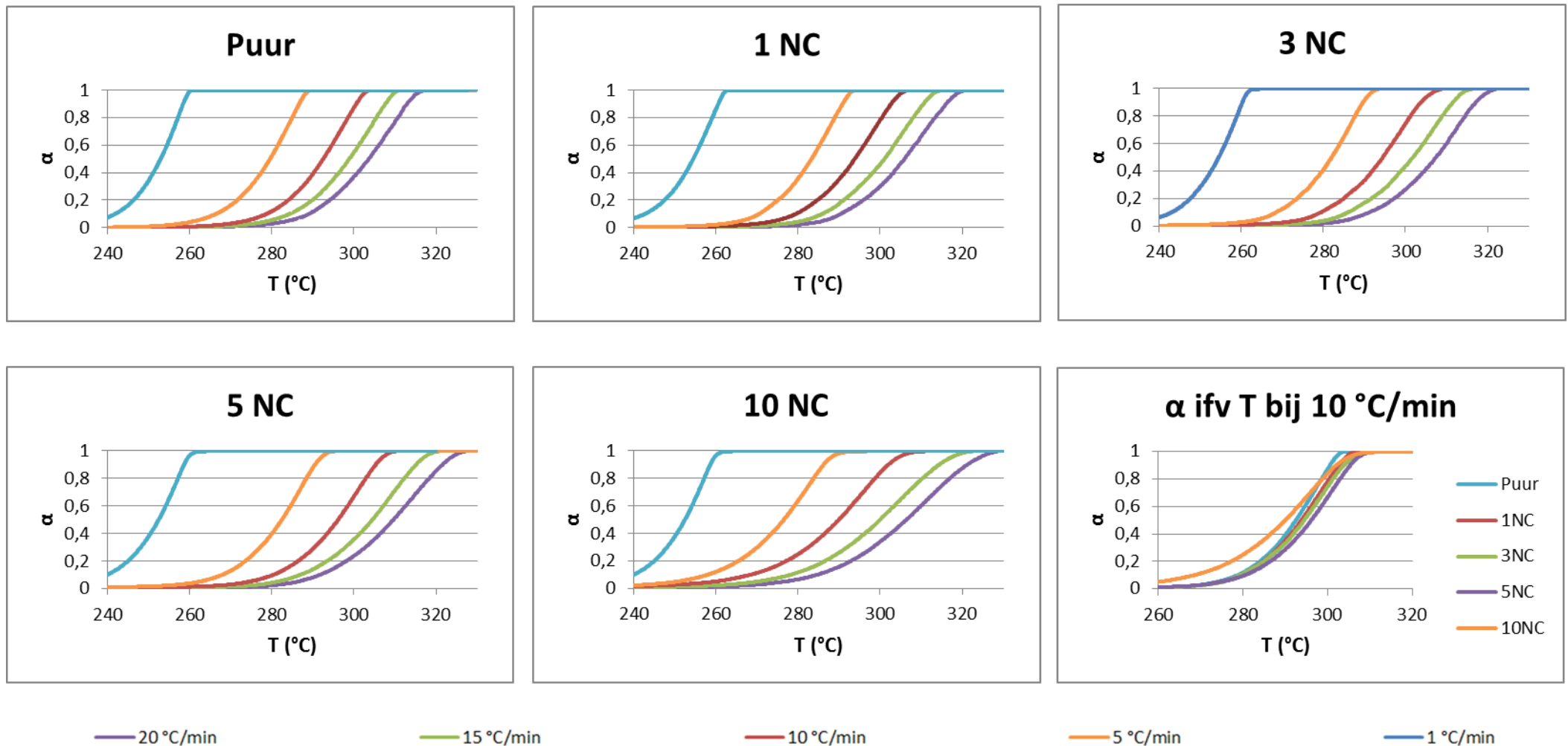


Figuur 6.8: Verloop van ΔT voor PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten bij stijgende hoeveelheid OMMT aan een opwarmingssnelheid van 10 °C/min

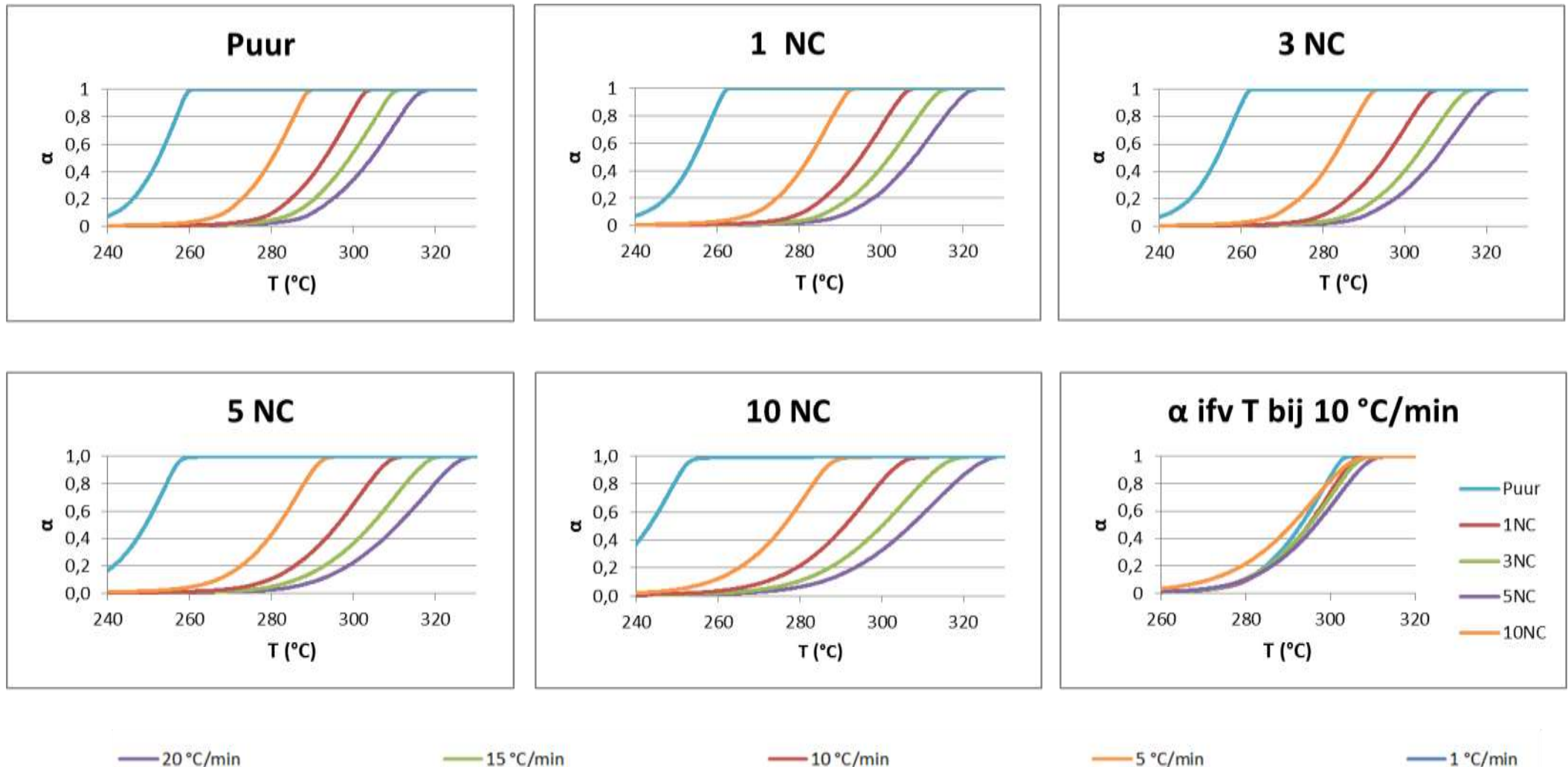


Figuur 6.9: Verloop van Tmax voor PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten bij stijgende hoeveelheid OMMT aan een opwarmingssnelheid van 10 °C/min

Figuur 6.10 en Figuur 6.11 zijn weergaven van de experimentele conversiegraad *versus* de temperatuur voor de thermische degradatie van PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten bij de verschillende lineaire opwarmingssnelheden. Uit het verloop van de curven blijkt dat deze bij toenemende concentratie OMMT steeds vlakker worden, en dat de degradatie plaatsvindt over een groter temperatuurbereik (ΔT stijgt).

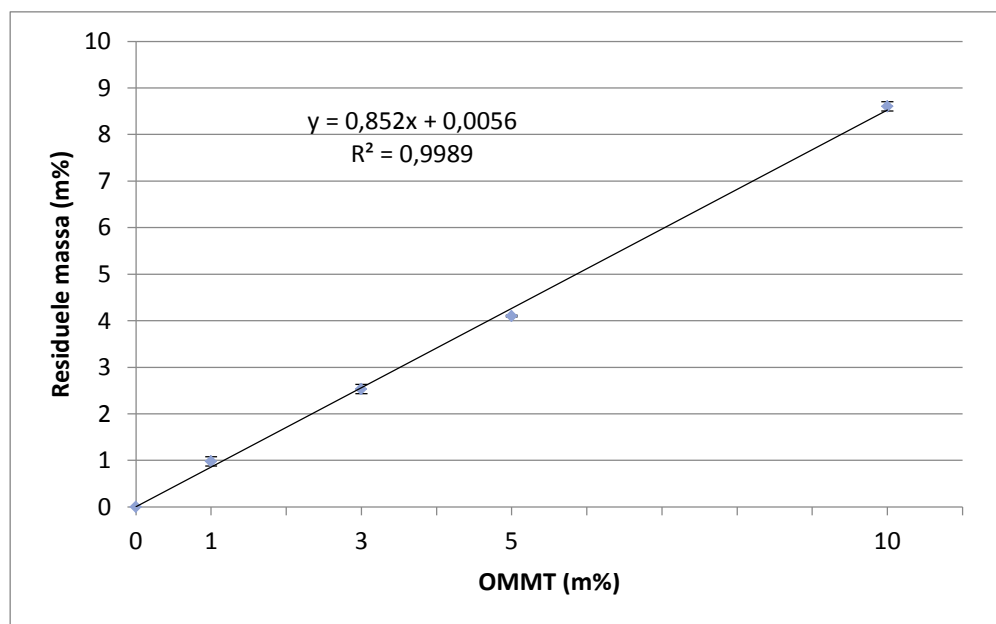


Figuur 6.10: Experimentele conversiegraad in functie van de temperatuur bij thermische degradatie van PHBH-M nanocomposieten bij verschillende lineaire opwarmnelheden (1, 5, 10, 15 en $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$). De figuur rechtsonder is een weergave van de conversiegraden van de verschillende PHBH-M nanocomposieten bij een opwarmnelheid van $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

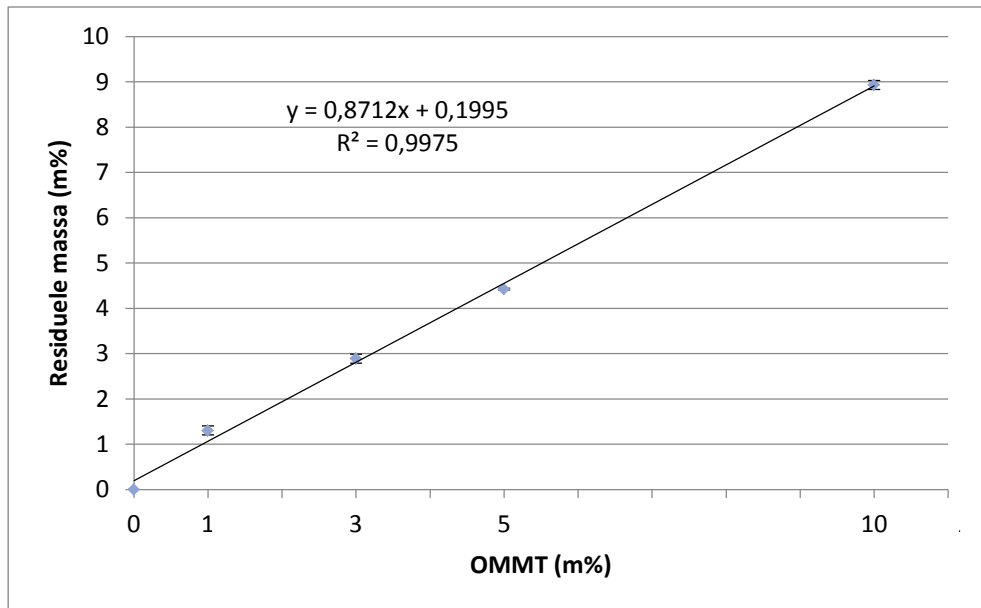


Figuur 6.11: Experimentele conversiegraad in functie van de temperatuur bij thermische degradatie van Aonilex-M nanocomposieten bij verschillende lineaire opwarmnelheden (1, 5, 10, 15 en $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$). De figuur rechtsonder is een weergave van de conversiegraden van de verschillende Aonilex-M nanocomposieten bij een opwarmnelheid van $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

De residuele massa, berekend als het gewicht bij 330 °C, neemt uiteraard toe bij toenemende hoeveelheid OMMT (Figuur 6.12 en Figuur 6.13). Er werd echter een grotere achterblijvende massa gevonden dan de massa aan OMMT zelf, rekening houdend dat 27,7 m% van OMMT dat organisch is (zo zal bij 10 NC ongeveer 9 m% overblijven terwijl er maximaal 7.23 m% verwacht wordt). Dit kan verklaard worden door aan te nemen dat het OMMT zich als een isolator gedraagt en als een barrière werkt tegen massatransport zoals vluchtige producten die vrijgesteld worden tijdens degradatie. Tezelfdertijd, zal een kleine hoeveelheid OMMT de thermische beweging van de polymeerketens beperken op het oppervlak van de silicaatlaagjes vermits deze interacties ondergaan. Anderzijds zal er in dit geval rekening moeten gehouden worden met de pyrolyseomstandigheden waarbij koolstofvorming optreedt. Zo zal cyclisering plaatsvinden waarbij de gecarboniseerde verbindingen niet vervluchtigen omwille van hun lage dampspanning. Hierdoor zal de organische fractie van OMMT onvolledig in vluchtige stoffen worden omgezet. Beide effecten (maar vooral het laatste) zullen ervoor zorgen dat de residuele massa's (overgebleven massa bij 330 °C) enigszins hoger liggen dan de corresponderende hoeveelheid OMMT toegevoegd (Xiujuan, 2007).



Figuur 6.12: Effect van m% OMMT op de residuele massa van PHBH-M nanocomposieten aan een opwarmingsnelheid van 10 °C/min



Figuur 6.13: Effect van m% OMMT op de residuele massa van Aonilex-M nanocomposieten aan een opwarmingssnelheid van 10 °C/min

Om na te gaan of er geen statistisch beduidend verschil is tussen de residuele massa's voor PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten, wordt gebruik gemaakt van de student-t test. Hierbij zullen de residuele massa's van de twee populaties (PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten) met elkaar vergeleken worden. De toetsingsgrootte T is gelijk aan:

$$T = \frac{\bar{X} - \mu_0}{s} \cdot \sqrt{n} \quad (12)$$

Waarbij:

\bar{X} = gemiddelde van de getallenreeks

μ_0 = verwachting

n = aantal

s = standaardafwijking

Het volgende wordt aangenomen bij het vergelijken van twee populaties:

Nulhypothese (H_0): $\mu = 0$ (verwachting van het verschil is nul)

Alternatieve hypothese (H_1): $\mu \neq 0$

Volgende formule wordt gebruikt:

$$t = \frac{\bar{z}}{s} \sqrt{n} \quad (13)$$

Hierbij kan de t – waarde worden berekend:

$$t = \frac{0,214}{0,277} \sqrt{5} = 1,729$$

Uit een tabel voor de t-verdeling met $n-1 = 4$ vrijheidsgraden wordt afgelezen dat de P-waarde van deze uitkomst t groter is dan 5% (De student-t verdeling, 2014; Onderzoeksmethoden Statistiek, 2014). De nulhypothese wordt dus niet verworpen. Beide populaties dienen als gelijk beschouwd te worden, hetgeen ook te verwachten was. Het nucleatiemiddel zal dus louter invloed uitoefenen op de kristallisatiesnelheid (zie verder).

6.2.1 Kinetische analyse

Kinetische analyse is nodig om zowel het degradatiemechanisme als de thermische stabiliteit van de PHBH-M/Aonilex-M nanocomposieten te voorspellen. Verschillende temperatuursprogramma's (= verschillende opwarmingsnelheden) worden gebruikt om de nodige data te bekomen (S. Achilias, Panayotidou & Zuburtikudis, 2011). De kinetische analyse van de niet-isotherme degradatie is uitgevoerd gebruik makend van de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Friedman en Kissinger methoden. Deze methoden laten toe om de kinetische parameters van een vaste-stofreactie te bepalen zonder kennis van het reactiemechanisme. Via TGA wordt de activeringsenergie telkens bepaald per methode voor zowel de PHBH-M als de Aonilex-M nanocomposieten.

De kinetica van reacties in vaste fase wordt beschreven volgens onderstaande vergelijking:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (14)$$

De graad van conversie, α , is gedefinieerd als volgt:

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (15)$$

Waarbij m_i de initiële massa is van het staal, m_a is de massa bij een bepaalde temperatuur en m_f is de massa op het einde van het temperatuur programma.

Volgens de Arrhenius vergelijking¹⁵, is de snelheidsconstante k afhankelijk van de temperatuur, gegeven als:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (16)$$

Combinatie van de twee vergelijkingen (14) en (16) geeft de fundamentele uitdrukking (17) voor de berekening van de kinetische parameters.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{-E_a/RT} \quad (17)$$

Hierbij is E_a de activeringsenergie (kJ mol^{-1}), T is de absolute temperatuur (K), R is de universele gas constante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), A is de pre-exponentiële factor (min^{-1}) en β de lineaire opwarmingssnelheid ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

De methoden gebruikt voor de berekening van de kinetische parameters worden model vrije niet-isotherme methoden genoemd en vereisen een set van experimentele testen bij verschillende opwarmingssnelheden (Slopiecka, Bartocci & Fa, 2011).

Flynn – Wall – Ozawa (FWO) (Erceg, Kovacic & Perinovic, 2008)

De FWO methode maakt gebruik van een integraal voor het oplossen van vergelijking (17). Integratie leidt tot vergelijking (18):

$$G(\alpha) = \int_0^1 \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dt \quad (18)$$

Oplossen van deze integraal, gebruik makend van de Doyle benadering en omzetting van \ln naar \log , geeft volgende vergelijking:

$$\log \beta = \log \left(\frac{A \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (19)$$

Uit (19) krijgt men voor een reeks metingen bij verschillende opwarmingssnelheden bij een vaste conversiegraad $\alpha = \alpha_k$, de uitdrukking:

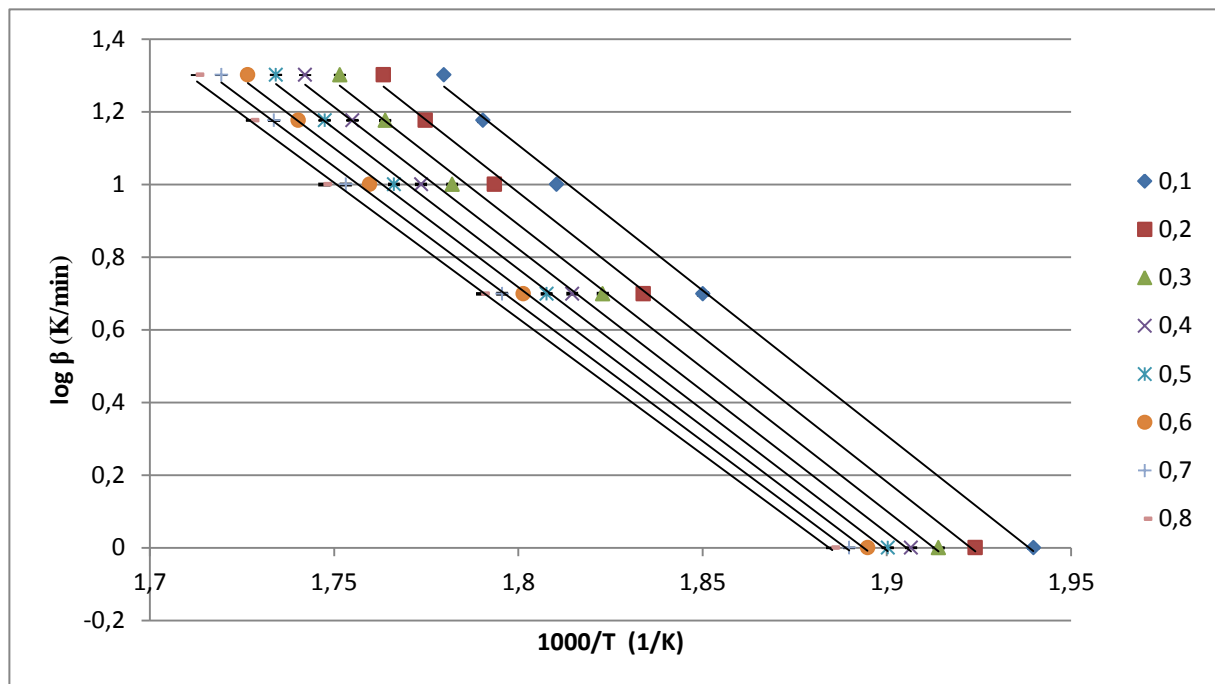
$$\log(\beta_i) = f\left(\frac{1}{T_{ik}}\right) \quad (20)$$

¹⁵ De Arrhenius vergelijking geeft een verband tussen de reactiesnelheid en de temperatuur

Dit is een rechte met als richtingscoëfficiënt $r_c = -0,4567 E_a/R$. T_{ik} is de temperatuur waarbij de conversie α_k bereikt wordt bij een opwarmingsnelheid β_i . Het is duidelijk dat de richtingscoëfficiënt r_c van de rechte direct proportioneel is met de activeringsenergie. De activeringsenergie is gelijk aan $-(r_c \cdot R/0,4567)$.

Indien de activeringsenergie dezelfde waarde heeft bij verschillende α_k waarden, kan er met zekerheid gesteld worden dat de reactie een eerste orde is. Een verandering in de activeringsenergie met een stijgende conversie is een bewijs voor een multistapproces.

Figuur 6.14 toont de grafiek van het logaritme van de opwarmingsnelheid versus het inverse van de temperatuur verkregen bij de FWO methode voor PHBH-M. Uit de richtingscoëfficiënt van de rechte voor één bepaalde conversiegraad kan de activeringsenergie berekend worden. Merk op dat hierbij $1000/T$ en niet $1/T$ is uitgezet om zo de data duidelijker grafisch weer te geven. De activeringsenergie is uitgedrukt in kJ/mol en niet in J/mol.



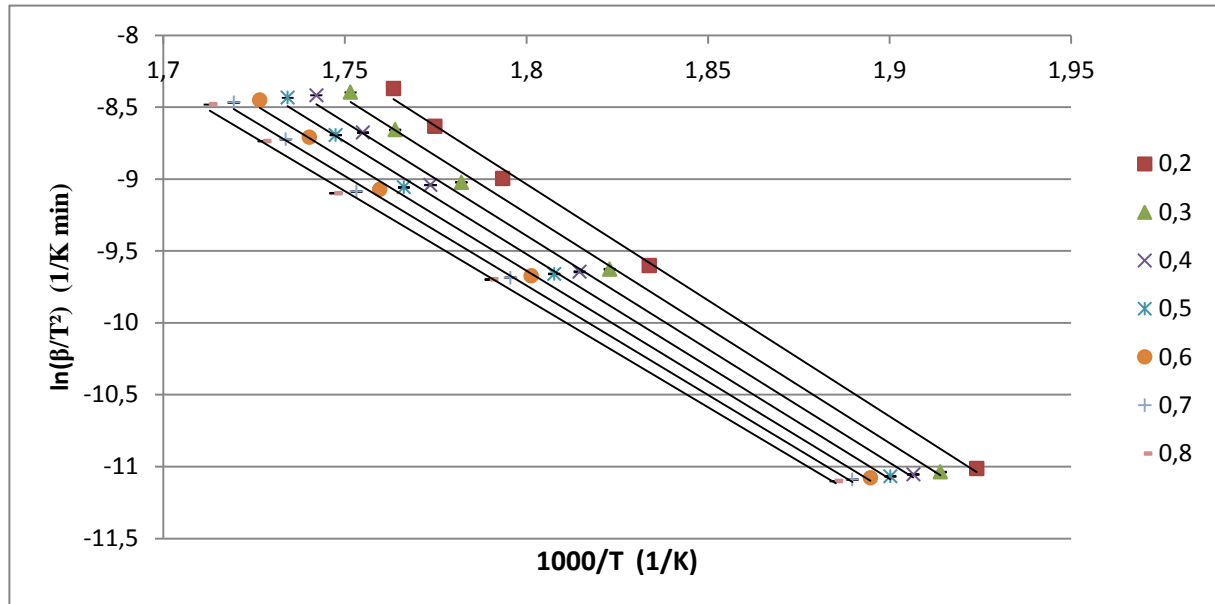
Figuur 6.14: Afhankelijkheid van het logaritme van de opwarmingsnelheid met het inverse van de temperatuur volgens de Flynn – Wall – Ozawa procedure voor PHBH-M

Kissinger – Akahira - Sunose (KAS) (Erceg, Kovacic & Perinovic, 2008)

De KAS is een lineaire integratie methode met volgende vergelijking:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (21)$$

De activeringsenergie kan verkregen worden via de grafiek van $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ of $1000/T$. Hierbij zal de richtingscoëfficiënt gelijk zijn aan $-E_a/R$ en kan E_a bepaald worden via $-r_c \cdot R$. Figuur 6.15 toont de plot van het natuurlijk logaritme van de verhouding van de opwarmingsnelheid tot de temperatuur in het kwadraat versus het inverse van de temperatuur verkregen bij de KAS methode voor PHBH-M.



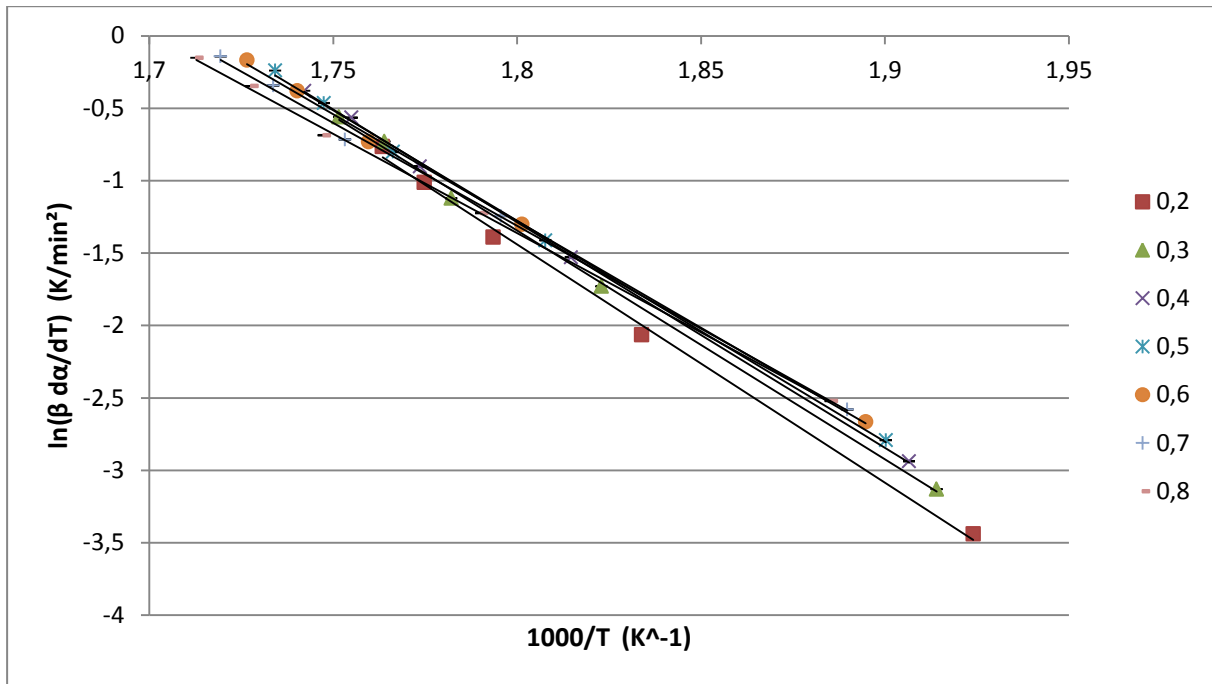
Figuur 6.15: Afhangelijkheid van het natuurlijk logaritme van de verhouding van de opwarmingsnelheid en de temperatuur in het kwadraat met het inverse van de temperatuur volgens de Kissinger – Akahira – Sunose procedure voor PHBH-M

Friedman (Erceg, Kovacic & Perinovic, 2008)

De Friedman methode is een lineaire differentiële methode met volgende vergelijking:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (22)$$

Bij uitzetting van $\ln(\beta d\alpha/dt)$ versus $1/T$, zal via richtingscoëfficiënt $r_c = -E_a/R$ van deze rechte de activiteitsenergie bepaald worden (Figuur 6.16). De conversiegraad aan de linkerzijde van de vergelijking kan gevonden worden via de thermogravimetrische curve door het verschil te nemen met de temperatuur.



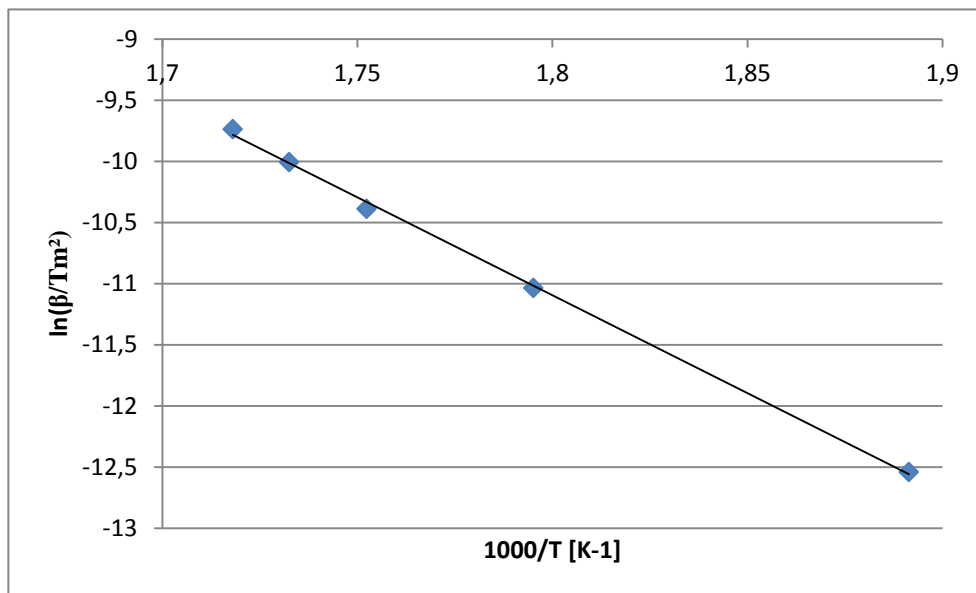
Figuur 6.16: Afhangelijkheid van het natuurlijk logaritme van het product van de opwarmingsnelheid en de afgeleide van de conversiegraad met het inverse van de temperatuur volgens de Friedman procedure voor PHBH-M

Kissinger (Erceg, Kovacic & Perinovic, 2008)

Kissinger heeft een model vrije niet-isotherme methode ontwikkeld waar er geen activeringsenergie dient berekend te worden voor elke conversiegraad. Deze methode laat toe om de activeringsenergie te bepalen uit de plot van $\ln(\beta/T_{max}^2)$ versus $1000/T_{max}$ voor een reeks experimenten bij verschillende opwarmingsnelheden, waarbij T_{max} de temperatuur is waarbij maximale degradatie plaatsgrijpt. De vergelijking is de volgende:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T_{max}} \quad (23)$$

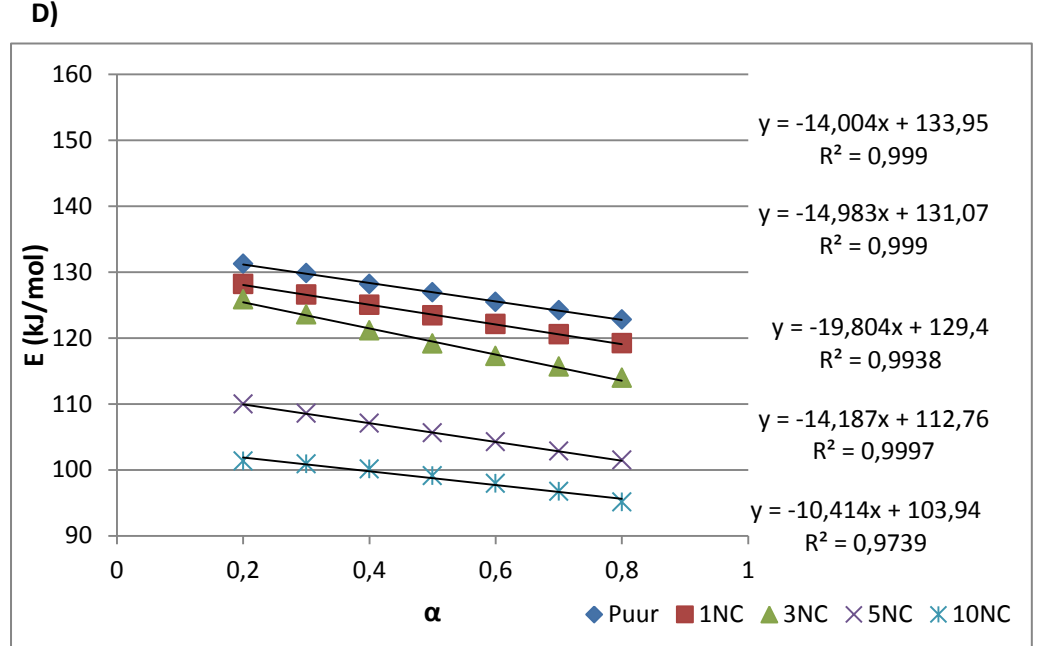
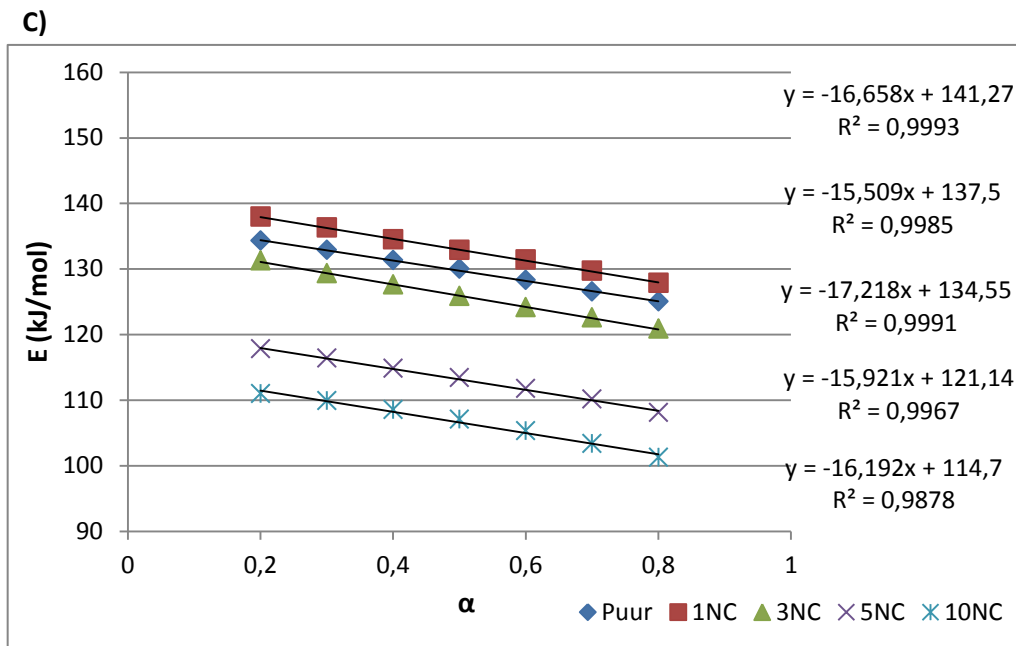
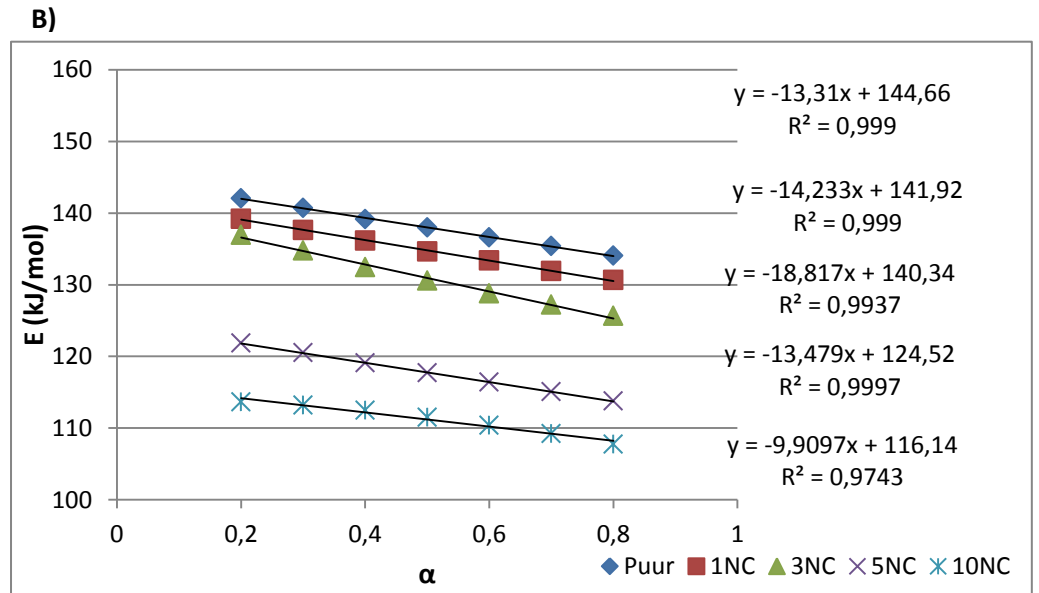
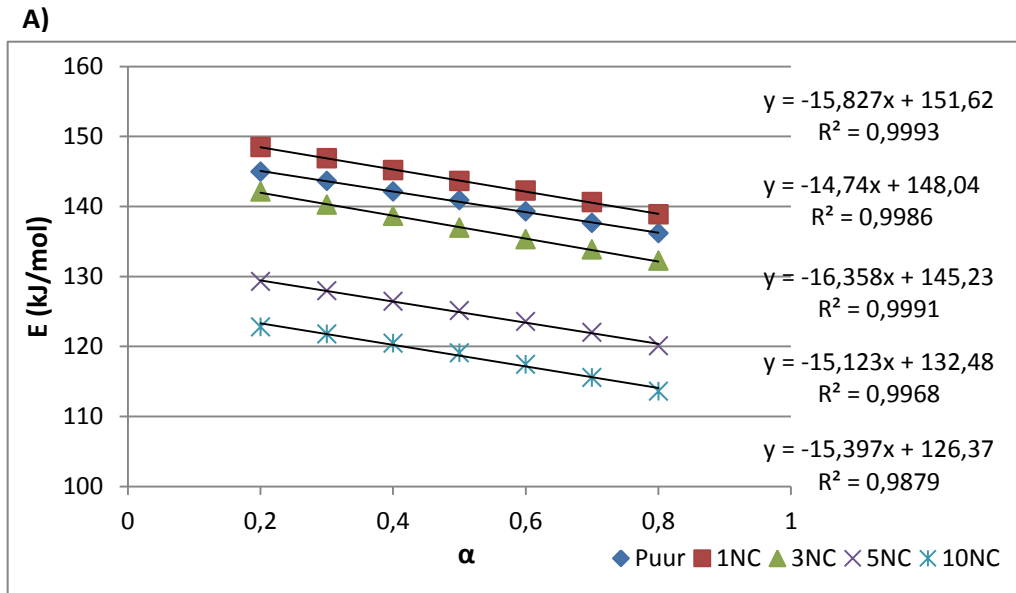
De activeringsenergie kan dan berekend worden uit de richtingscoëfficiënt van de plot, welke gelijk is aan $-E_a/R$. Er wordt dus slechts 1 enkele activeringsenergie berekend per staal. In Figuur 6.17 is de plot weergegeven voor PHBH-M.



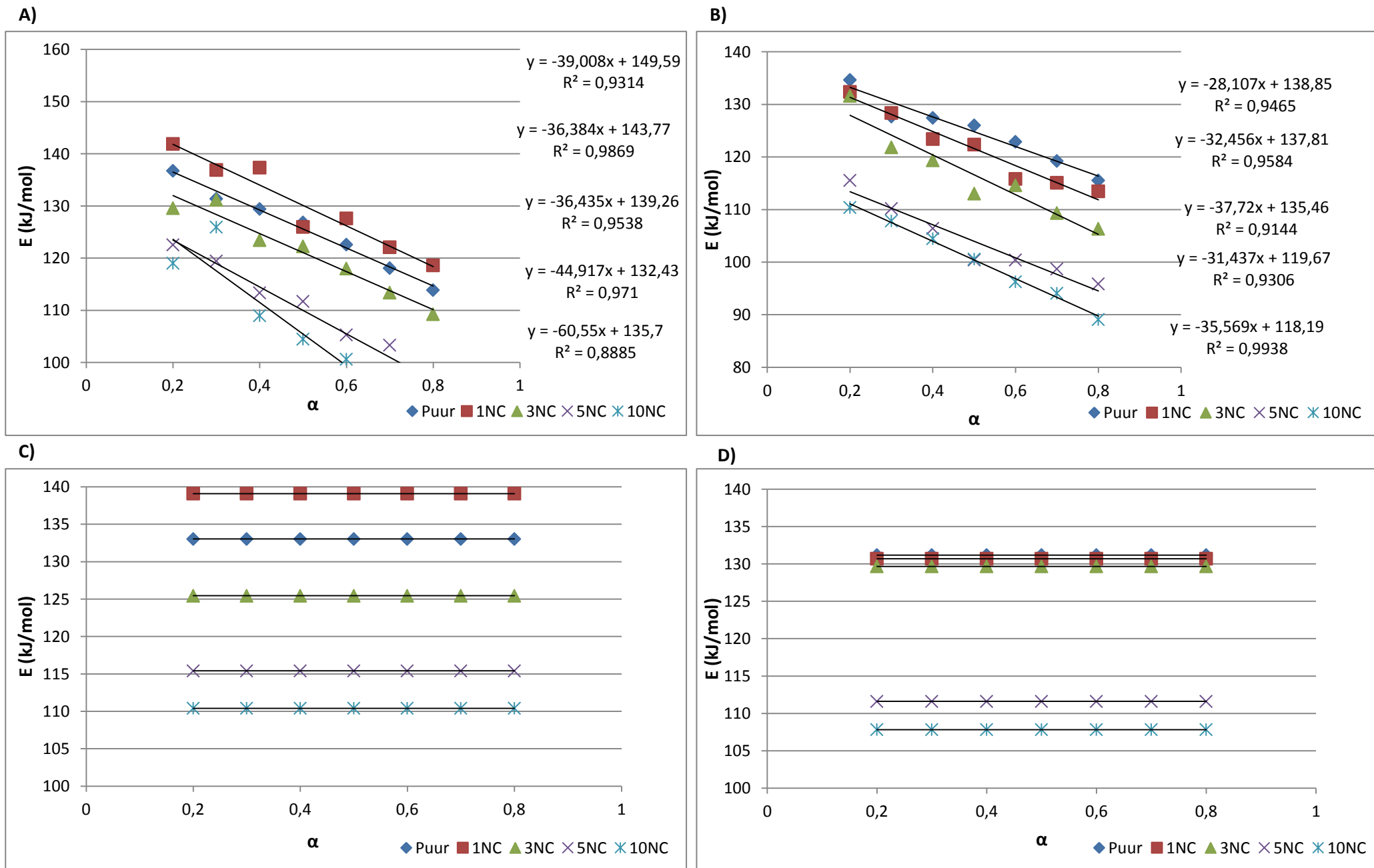
Figuur 6.17: Afhankelijkheid van het natuurlijk logaritme van de verhouding van de opwarmingssnelheid en temperatuur bij maximale degradatie met het inverse van de temperatuur volgens de Kissinger procedure voor PHBH-M

Figuur 6.18 en Figuur 6.19 geven de activeringsenergiën verkregen met respectievelijk de FWO, KAS, Friedman en Kissinger procedure. Hierbij komt A & C overeen met de PHBH-M nanocomposieten en B & D met de Aonilex-M nanocomposieten. De vergelijkingen van de rechte zijn weergegeven waarbij de bovenste vergelijking overeenkomt met de bovenste rechte. Bij de Kissinger procedure komt de vergelijking van de rechte overeen met de activeringsenergie zelf.

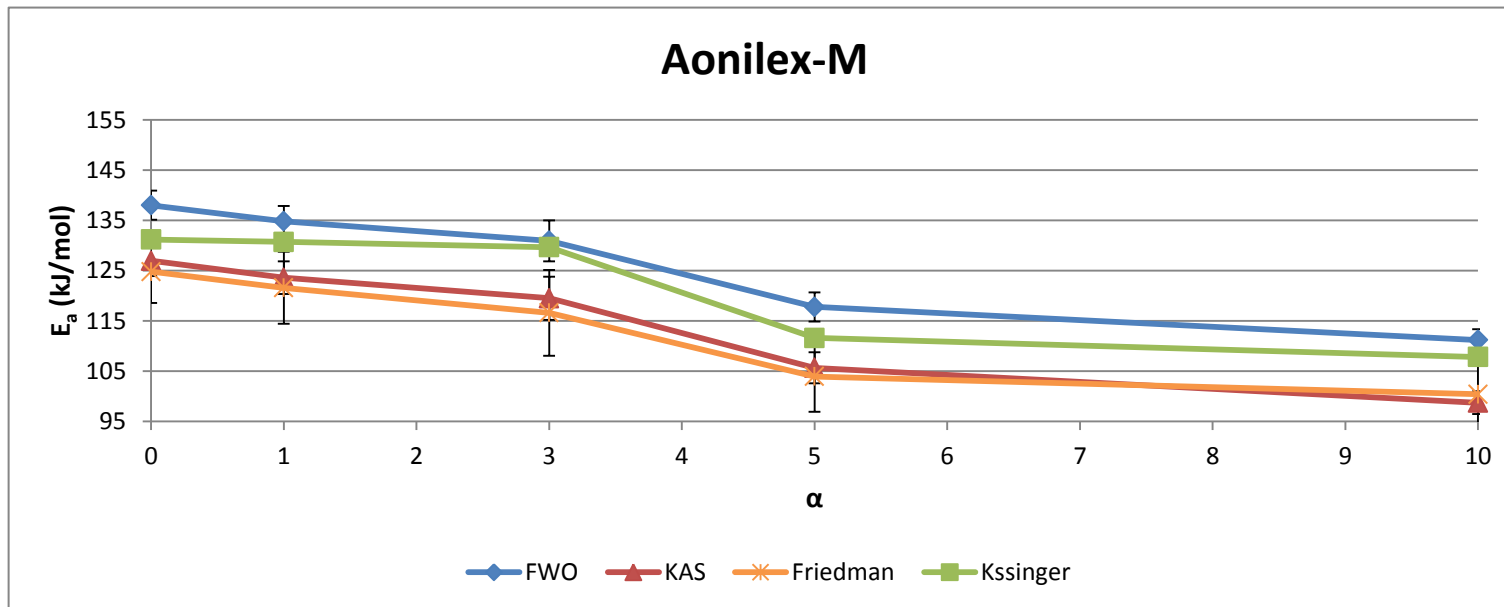
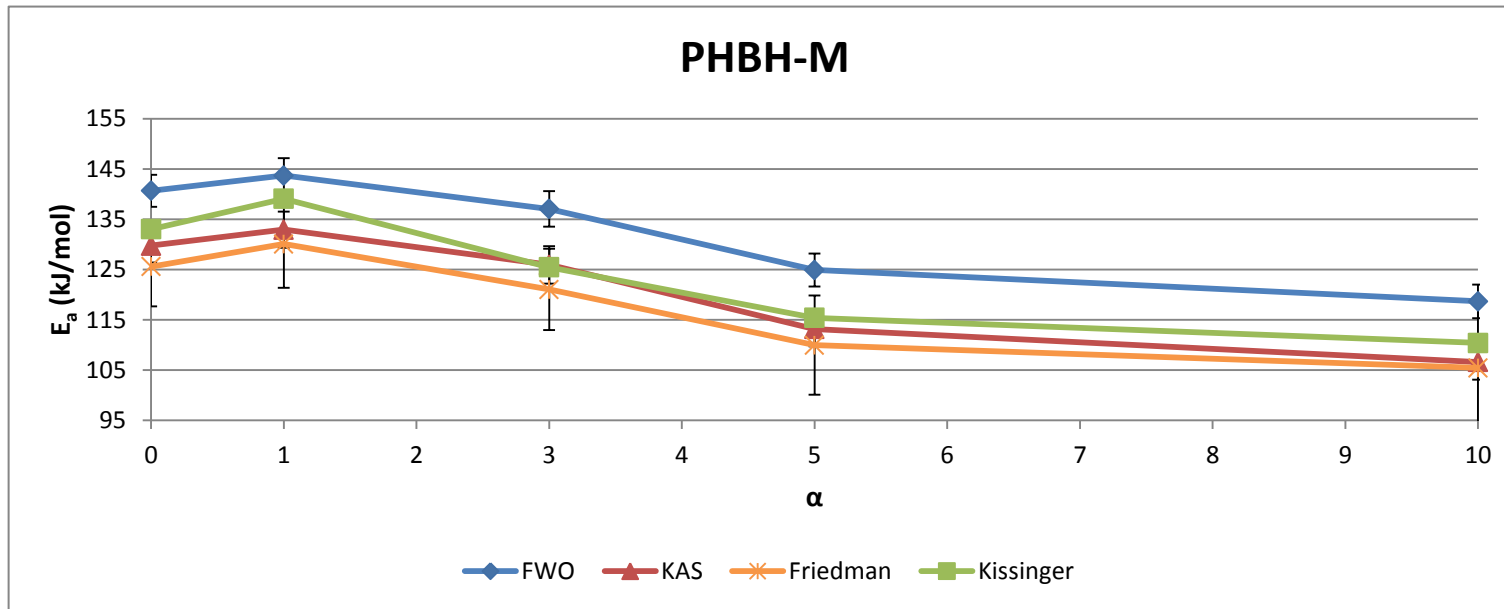
De activeringsenergie daalt bij conversiegraad in alle gevallen. Bij hogere temperaturen zal de reactie kinetisch steeds makkelijker doorgaan. Het OMMT zal fungeren als katalysator omwille van zijn werking op de polymeerketenlengte. De activeringsenergie zal van PHBH-M naar 1 NC lichtjes toenemen, om vervolgens bij toenemende concentratie te blijven dalen. Bij Aonilex-M neemt de activeringsenergie meteen af bij toenemende concentratie. Een algemeen overzicht van de activeringsenergie bij de gebruikte methoden van de PHBH-M/Aonilex-M nanocomposieten is weergegeven in Figuur 6.20. Hierbij is het verloop van de activeringsenergie in functie van de concentratie OMMT duidelijk zichtbaar. Met uitzondering van 1NC bij PHBH-M verlaagt de activeringsenergie, m.a.w. kinetisch kan de reactie makkelijker doorgaan.



Figuur 6.18: Activeringsenergie verkregen bij PHBH-M (A & C) en Aonilex-M (B & D) nanocomposieten via de FWO (A & B) en KAS(C & D) procedure. De vergelijkingen van de rechten doorheen deze punten zijn weergegeven waarbij de bovenste vergelijking overeenkomt met de bovenste rechte.



Figuur 6.19: Activeringsenergie verkregen bij PHBH-M (A & C) en Aonilex-M (B & D) nanocomposieten via de Friedman (A & B) en Kissinger (C & D) procedure. De vergelijkingen van de rechten doorheen deze punten is voor de Friedman procedure weergegeven waarbij de bovenste vergelijking overeenkomt met de bovenste rechte. Bij de Kissinger procedure komt de vergelijking van de rechte overeen met de activeringsenergie zelf.



Figuur 6.20: Overzicht van de FWO, KAS, Friedman en Kissinger methode bij PHBH-M (boven) en Aonilex-M (onder) nanocomposieten

Tabel 6.1 geeft activeringsenergiën, berekend met behulp van de verschillende modellen. Deze kunnen vergeleken worden met Tabel 6.2 waarbij de FWO, KAS en Friedman waarden zijn weergegeven met de in de literatuur voorkomende waarden van PHB gemodificeerde MMT nanocomposieten (Erceg, Kovacic & Perinovic, 2008). De gemiddelde E_a -waarden in dit werk komen hiermee vrij goed overeen. Bij deze laatste is ook duidelijk dat de activeringsenergie eerst toeneemt bij 1 NC en vervolgens een dalende trend vertoont. De afhankelijkheid van E_a met α wordt beschouwd als een betrouwbaar criterium voor de complexiteit van het degradatieproces. E_a is afhankelijk van de conversiegraad (Figuur 6.20) voor alle stalen. Dit betekent dat de degradatie van PHBH-M/Aonilex-M nanocomposieten niet simpel (één-stapsproces) zal zijn. Het degradatieproces kan dus niet met een uniek triplet (E_a , A en $f(\alpha)$) beschreven worden (Erceg, Kovacic, & Perinovic, 2008 ; S. Achilias, Panayotidou & Zuburtikudis, 2011).

Tabel 6.1: Gemiddelde E_a -waarden verkregen via de verschillende methoden

m% NC	FWO		KAS		Friedman		Kissinger	
	PHBH	Aonilex	PHBH	Aonilex	PHBH	Aonilex	PHBH	Aonilex
0	140,7 (±3,2)	138,5 (±2,9)	129,8 (±3,4)	127,4 (±3,1)	125,6 (±7,9)	125,3 (±6,0)	133,0	131,2
1	143,7 (±3,4)	135,5 (±3,1)	133,0 (±3,6)	124,3 (±3,3)	130,1 (±8,7)	120,8 (±7,5)	139,1	130,7
3	137,1 (±3,5)	134,9 (±4,6)	126,0 (±3,7)	122,5 (±4,9)	121,0 (±8,1)	114,8 (±7,6)	125,5	129,7
5	124,9 (±3,3)	117,3 (±3,0)	113,2 (±3,4)	105,8 (±3,1)	110,0 (±9,9)	103,3 (±7,7)	115,4	111,6
10	118,7 (±3,4)	111,5 (±2,2)	106,6 (±3,5)	99,1 (±2,3)	105,4 (±13,9)	100,2 (±7,5)	110,4	107,8

Tabel 6.2: Gemiddelde E_a -waarden verkregen via de FWO, KAS en Friedman methode voor PHB gemodificeerd montmorilloniet nanocomposieten

m% NC	FWO	KAS	Friedman
0	138,8 (±1,7)	137,1 (±1,7)	139,2 (±7,1)
1	160,5 (±1,1)	159,6 (±1,1)	159,7 (±9,5)
3	124,3 (±0,9)	121,3 (±1,0)	116,6 (±4,2)
5	111,8 (±0,8)	108,2 (±0,8)	104,7 (±6,7)
10	102,0 (±4,5)	97,9 (±4,6)	118,0 (±4,2)

De TGA curven van PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten zijn gelijkaardig alsook de kinetiek. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de thermische stabiliteit gelijkaardig is.

6.2.2 Gelpermeatiechromatografie

Via gelpermeatiechromatografie wordt de invloed van het OMMT op de PHBH-M en PHBH-P polymeerketens nagegaan door het bepalen van de moleculaire gewichtsverdeling. Dit type analyse is complementair aan TGA, gezien informatie bekomen wordt over de stalen direct na inmengen en het effect van dit inmengen op de polymeerketens. Tabel 6.3 en Tabel 6.4 geven de M_n en M_w waarden voor respectievelijk PHBH-P en PHBH-M nanocomposieten. Ook de polydispersiteit PDI (M_w/M_n), welke een maat is voor de spreiding in molecuulgewicht, wordt vermeldt.

Tabel 6.3: M_n , M_w en PDI waarden van PHBH-P nanocomposieten

	M_n ($\times 10^5$)	M_w ($\times 10^5$)	PDI (M_w/M_n)
PHBH-P	1,17 ($\pm 0,01$)	2,62 ($\pm 0,02$)	2,24 ($\pm 0,01$)
PHBH-P 1NC	1,13 ($\pm 0,01$)	2,57 ($\pm 0,03$)	2,27 ($\pm 0,05$)
PHBH-P 3NC	0,99 ($\pm 0,02$)	2,47 ($\pm 0,01$)	2,49 ($\pm 0,03$)
PHBH-P 5NC	0,80 ($\pm 0,04$)	2,22 ($\pm 0,04$)	2,79 ($\pm 0,08$)
PHBH-P 10NC	0,70 ($\pm 0,02$)	2,04 ($\pm 0,03$)	2,92 ($\pm 0,04$)

Tabel 6.4: M_n , M_w en PDI waarden van PHBH-M nanocomposieten

	M_n ($\times 10^5$)	M_w ($\times 10^5$)	PDI (M_w/M_n)
PHBH-M	1,27 ($\pm 0,03$)	2,78 ($\pm 0,01$)	2,19 ($\pm 0,04$)
PHBH-M 1NC	1,14 ($\pm 0,07$)	2,73 ($\pm 0,07$)	2,40 ($\pm 0,09$)
PHBH-M 3NC	1,12 ($\pm 0,04$)	2,80 ($\pm 0,04$)	2,50 ($\pm 0,06$)
PHBH-M 5NC	0,90 ($\pm 0,04$)	2,46 ($\pm 0,06$)	2,73 ($\pm 0,08$)
PHBH-M 10NC	0,72 ($\pm 0,02$)	2,20 ($\pm 0,00$)	3,04 ($\pm 0,08$)

Uit beide tabellen blijkt dat het gewichtsgemiddelde moleculair gewicht (M_w) over het algemeen rond 250.000 g/mol ligt terwijl het getalgemiddelde moleculair gewicht (M_n) rond 100.000 g/mol ligt. De PDI zal dan ongeveer overeenkomen met 2,5. De M_n en M_w waarden dalen bij toenemende concentratie NC en de PDI waarden stijgen in beide tabellen. Over het algemeen liggen de M_n en M_w waarden hoger bij de PHBH-M nanocomposieten. Zo zullen deze voor M_n 8,5; 0,9; 13,1; 12,5 en 2,9 % hoger liggen bij toenemende belading. Voor M_w zal het percentage gelijk zijn aan 6,1; 6,2; 13,4; 10,8 en 7,8 %. Vanaf inmengen zal dus ketenbreuk optreden, wat zeer minimaal wordt verder gezet bij smeltpersen, welk een veel minder intensief proces is dan inmengen in de smelt. Ketenbreuk zal aanleiding geven tot de vorming van kortere polymeerketens en een hogere polydispersiteit. Het is duidelijk dat het toevoegen van OMMT een katalytisch effect heeft op de thermische degradatie van PHBH.

Uit de TGA resultaten lijkt de thermische stabiliteit in beperkte mate toe te nemen bij lage OMMT concentratie, terwijl de activeringsenergie geleidelijk daalt. De GPC resultaten tonen echter aan dat het molecuulgewicht daalt zodra OMMT ingemengd wordt in de smelt.

Globaal moet dus geconcludeerd worden dat OMMT een negatief katalyserend effect heeft op de thermische stabiliteit van PHBH tot 5NC. Uit de TGA resultaten lijkt de thermische stabiliteit eerst toe te nemen om vervolgens bij 10NC af te nemen terwijl de activeringsenergie blijft dalen. Er lijkt dus een schijnbaar verbeterde thermische stabiliteit (zoals bepaald door TGA) te zijn. Echter bij de 10NC is het molecuulgewicht zo sterk omlaag gegaan door het katalytisch effect, dat ook de schijnbare verbeterde stabiliteit via TGA beduidend lager is dan bij de 5 NC. Hier wordt het gereduceerde molecuulgewicht dus duidelijk dominant over de schijnbare verbetering van de thermische stabiliteit.

Om na te gaan welk mechanisme deze afname in thermische stabiliteit beheerst, werd een extractie uitgevoerd op PHBH-M en PHBH-10NC-M door oplossen van de stalen in dichloormethaan en vervolgens de hoog moleculaire fractie neer te slaan in methanol. Enkel laagmoleculaire componenten zullen hierbij in oplossing blijven. Het supernatant werd gedecanteerd en ingedampt om vervolgens onderworpen te worden aan een GC-MS analyse. Indien Hofmann-eliminatie optreedt (zie paragraaf 3.4.2), wordt de aanwezigheid van extra componenten verwacht ten gevolge van de vorming van degradatieproducten van het quaternair ammoniumion. Deze GC-MS chromatogrammen (zie bijlage 3) zijn echter quasi identiek en vertonen geen pieken van de te verwachten degradatieproducten. Hieruit moet geconcludeerd worden dat de verwerkingstemperatuur te laag was om Hofmann-degradatie te veroorzaken. Dit betekent dat een ander fenomeen aan de basis ligt van de thermische degradatie van de polymere matrix.

Een andere mogelijke oorzaak is het onvoldoende drogen van het OMMT, voorafgaand aan inmengen in de polymeermatrix. Het resterend vocht kan dan verdampen tijdens inmengen en de hydrolyse van de polymeerketens bevorderen. OMMT kan namelijk ook licht gebonden water bevatten, dat pas bij hogere temperatuur afgedreven wordt. Om dit te bevestigen werd een beperkte studie naar vochtabsorptie van het gebruikte OMMT uitgevoerd met behulp van TG-MS (TGA gekoppeld aan massaspectrometrie). Het pure OMMT werd voorbereid op 2 verschillende manieren. Het eerste staal werd gedurende 24 uur gedroogd bij 70 °C onder vacuüm en het tweede staal gedurende 24 u bij 120 °C onder vacuüm. Na drogen werden de stalen gedurende 15 min afgekoeld in een exsiccator. Vervolgens werd ongeveer 18 mg van beide stalen onderworpen aan een TG-MS opname waarbij opgewarmd werd van kamertemperatuur tot 190 °C aan 30 °C/min. Door het observeren van gewichtsverlies in de TGA en het monitoren van $m/z = 18$ kan ingeschat worden of het droogproces een significant effect heeft op het vochtgehalte.

Uit de TG-MS resultaten (zie bijlage 4) kan geconcludeerd worden dat beide stalen nog steeds vocht ($m/z = 18$) bevatten na de respectievelijke droogprocessen en dit in een concentratie van 0,6 à 0,8 m%. De maximale vrijgave van vocht vindt plaats bij ongeveer 55 °C en loopt door tot ongeveer 130 °C. Dit betekent dat de gebruikte OMMT erg hygroscopisch is, waardoor de aanwezigheid van vocht tijdens inmengen zeer moeilijk te vermijden is en bijgevolg ook hydrolyse. Ook massa 44 van CO₂ werd gemonitord om na te gaan of ook degradatie van de organische fractie optreedt bij dergelijke temperaturen. Uit

de metingen kan geconcludeerd worden dat productie van CO₂ start vanaf ongeveer 200 °C start.

Om na te gaan of mogelijk de OMMT zelf een invloed heeft gespeeld op de degradatie, werd de pH bepaald van puur OMMT poeder in water. Esterbindingen zijn namelijk gevoelig voor zure of alkalische hydrolyse. Ter bepaling van de pH werd aan 1 g OMMT poeder 10 ml gedeïoniseerd water toegevoegd¹⁶. De suspensie werd gedurende 24 u hevig geroerd bij kamertemperatuur. Vervolgens werd de suspensie 15 min gecentrifugeerd bij 4000 rpm. Van de bovenstaande vloeistof werd de pH bepaald. De pH van de bovenstaande vloeistof bedraagt 7,5. Er is dus geen sprake van een uitgesproken zuur of basisch karakter.

Globaal dient geconcludeerd te worden dat allicht de aanwezigheid van kleine hoeveelheden vocht in het gebruikte OMMT de oorzaak is van de degradatie van de polymere matrix en niet zozeer mogelijke Hofmann eliminatie.

¹⁶ Gedeïoniseerd water als zodanig gebruikt.

6.3 Colorimetrie

Verandering in kleurcoördinaten (ΔL , Δa en Δb) en de totale kleur (ΔE) voor de PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten is onderzocht en zijn weergegeven in Tabel 6.5. De kleurcoördinaten van PHBH-P en Aonilex-P zijn als referentie genomen. Zoals weergegeven in de tabel, worden de stalen geler bij stijgende concentratie OMMT. In beide gevallen neemt de ΔL waarde beperkt af, wat een indicatie is van het donker worden van het staal. De Δa waarde neemt in beperkte mate af en is negatief, wat duidt op het groener worden van het staal. De Δb waarde verandert het sterkst. Deze is positief en neemt toe. Dit is een sterke indicatie op het geler worden van het staal, dit is ook visueel zichtbaar. Het geler worden van de stalen is eveneens een indicatie dat er bij stijgende concentratie aan NC, meer en meer thermische degradatie optreedt. De vergelijking die we opmerken is dus ook een gevolg van de degradatie die tijdens het inmengen optreedt.

Tabel 6.5: Kleurcoördinaten van PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten

Staal	ΔL	Δa	Δb	ΔE_{ab}
PHBH-P	0	0	0	0
PHBH-1NC-P	-0,22 ($\pm 0,41$)	-0,51 ($\pm 0,16$)	1,77 ($\pm 0,63$)	1,86 ($\pm 0,66$)
PHBH-3NC-P	-0,90 ($\pm 0,10$)	-0,67 ($\pm 0,02$)	2,35 ($\pm 0,11$)	2,60 ($\pm 0,12$)
PHBH-5NC-P	-0,99 ($\pm 0,22$)	-1,07 ($\pm 0,03$)	3,82 ($\pm 0,22$)	4,09 ($\pm 0,24$)
PHBH-10NC-P	-2,32 ($\pm 0,41$)	-1,97 ($\pm 0,09$)	7,80 ($\pm 0,46$)	8,37 ($\pm 0,54$)
Aonilex-P	0	0	0	0
Aonilex-1NC-P	-0,07 ($\pm 0,05$)	-0,04 ($\pm 0,09$)	0,48 ($\pm 0,22$)	0,48 ($\pm 0,23$)
Aonilex-3NC-P	-0,77 ($\pm 0,22$)	-0,66 ($\pm 0,07$)	2,72 ($\pm 0,02$)	2,90 ($\pm 0,04$)
Aonilex-5NC-P	-0,92 ($\pm 0,10$)	-0,76 ($\pm 0,11$)	3,34 ($\pm 0,25$)	3,55 ($\pm 0,23$)
Aonilex-10NC-P	-2,12 ($\pm 0,24$)	-1,65 ($\pm 0,04$)	7,33 ($\pm 0,09$)	7,81 ($\pm 0,14$)

6.4 Thermische eigenschappen & kristallisatie

De thermische eigenschappen van de PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten worden in deze sectie onderzocht op basis van DSC metingen. De verkregen data zijn gemiddelde van 2 metingen en worden weergegeven in Tabel 9.3 en Tabel 9.4 in bijlage 5 voor respectievelijk PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten. In Figuur 6.21 en Figuur 6.22 zijn de DSC thermogrammen van respectievelijk PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten weergegeven. Verschillende thermische overgangen kunnen onderscheiden worden tijdens de eerste verwarmingscyclus.

De glastransitietemperatuur zal licht dalen bij toenemende concentratie OMMT. Dit kan verklaard worden doordat bij toenemende concentratie OMMT thermische degradatie optreedt, waardoor de polymeerketens korter worden (zie paragraaf 6.2.2) en de glastransitietemperatuur van de polymere matrix zal dalen. Op basis van literatuurgegevens wordt echter eerder een stijging van glastransitietemperatuur verwacht bij toevoegen van OMMT omwille van het stijver worden van het materiaal (D'Amico, Manfredi, & Cyras, 2012). In dit geval wordt dit effect tegengewerkt door reductie in molecuulgewicht ter daling van glastransitietemperatuur. Het effect op de glastransitietemperatuur is echter niet erg uitgesproken in deze studie.

Naast de glastransitietemperatuur (T_g), worden 4 endotherme pieken (2 lichte pieken en 2 meer uitgesproken) waargenomen bij hogere temperaturen welke geassocieerd zijn met het smelten van de vaste kristallijne fase. De aanwezigheid van deze 4 endotherme smeltpieken werd reeds geobserveerd en verklaart door Ding, Cheng & Wu (2011). Piek I, een kleine piek, voorkomend bij een temperatuur $T_{m,I}$ van ongeveer 56 °C en 54 °C voor respectievelijk PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten is te wijten aan het smelten van de secundaire kristallieten welke gevormd zijn bij trage secundaire kristallisatie bij kamertemperatuur na smeltpersen ter vorming van een folie. Endotherme smeltpiek II bij ongeveer 85 °C en 84 °C ($T_{m,II}$) voor PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten, vindt zijn oorsprong door smelten van secundaire kristallieten, gevormd tijdens de kristallisatie onmiddellijk na smeltpersen. Smeltpiek III wordt veroorzaakt door smelten van de primaire kristallieten bij een temperatuur $T_{m,III}$ van ongeveer 113 °C en 110 °C voor PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten. Ten slotte is de endotherme smeltpiek IV te wijten aan het smelten van de kristallieten bij een temperatuur $T_{m,IV}$ van ongeveer 127 °C en 128 °C voor PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten, welke gevormd zijn door heroriëntering van primaire kristallieten.

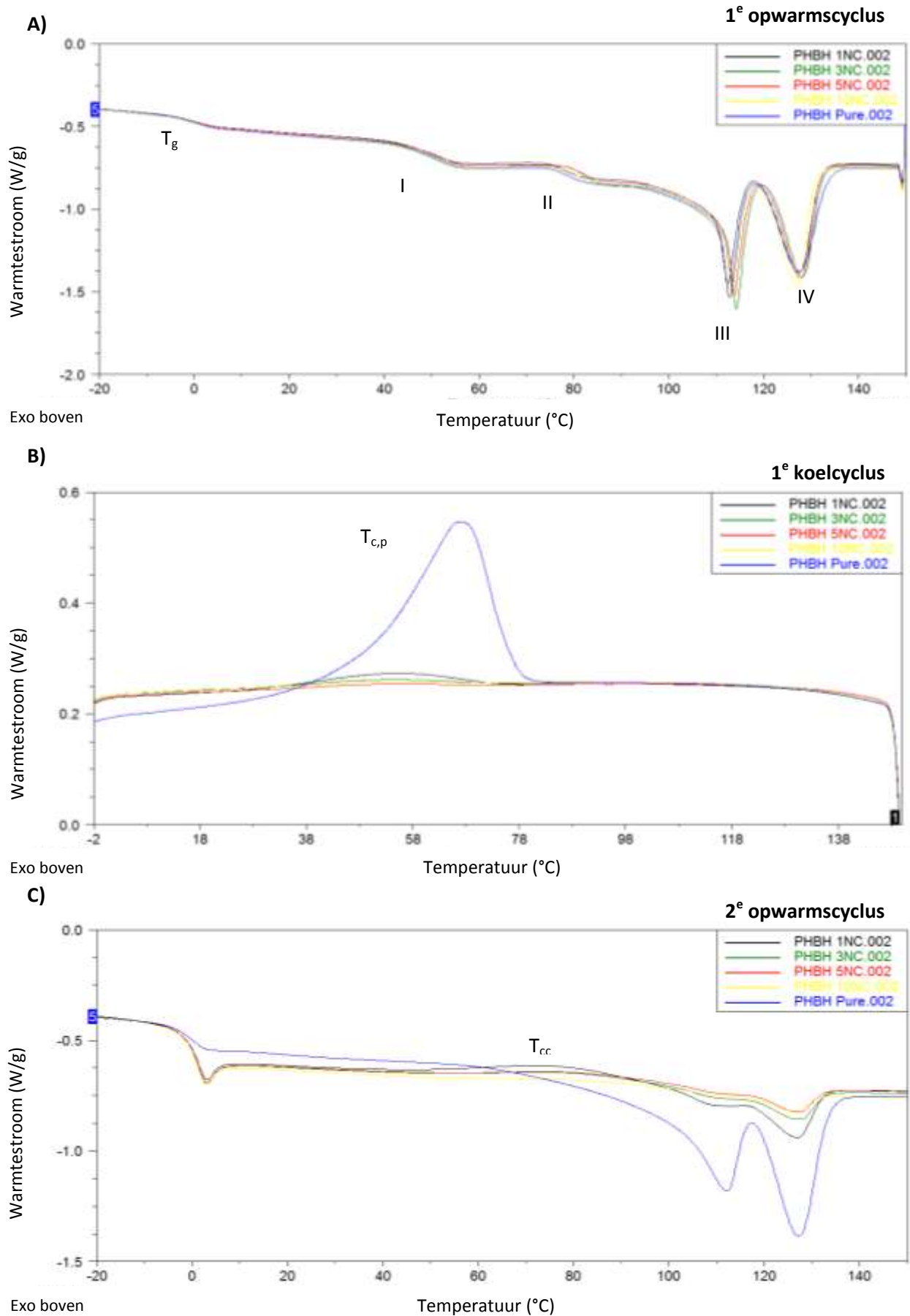
De smeltenthalpie ΔH_m wordt berekend als de som van de smeltenthalpieën van de 4 endothermische smeltpieken. Delen door de smeltenthalpie van een theoretisch 100 % kristallijn PHBH staal (115 J/g), resulteert het percentage aan kristallijne fractie. De totale smeltenthalpie ligt voor respectievelijk PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten rond de 56,6 ($\pm 0,9$) J/g en 54,5 ($\pm 1,1$) J/g wat een gemiddelde kristallisatiegraad X_c geeft van 49,2 ($\pm 0,8$)

en 47,4 ($\pm 1,0$). Beiden reeksen stalen vertonen dus nagenoeg een even grote kristallijne fractie.

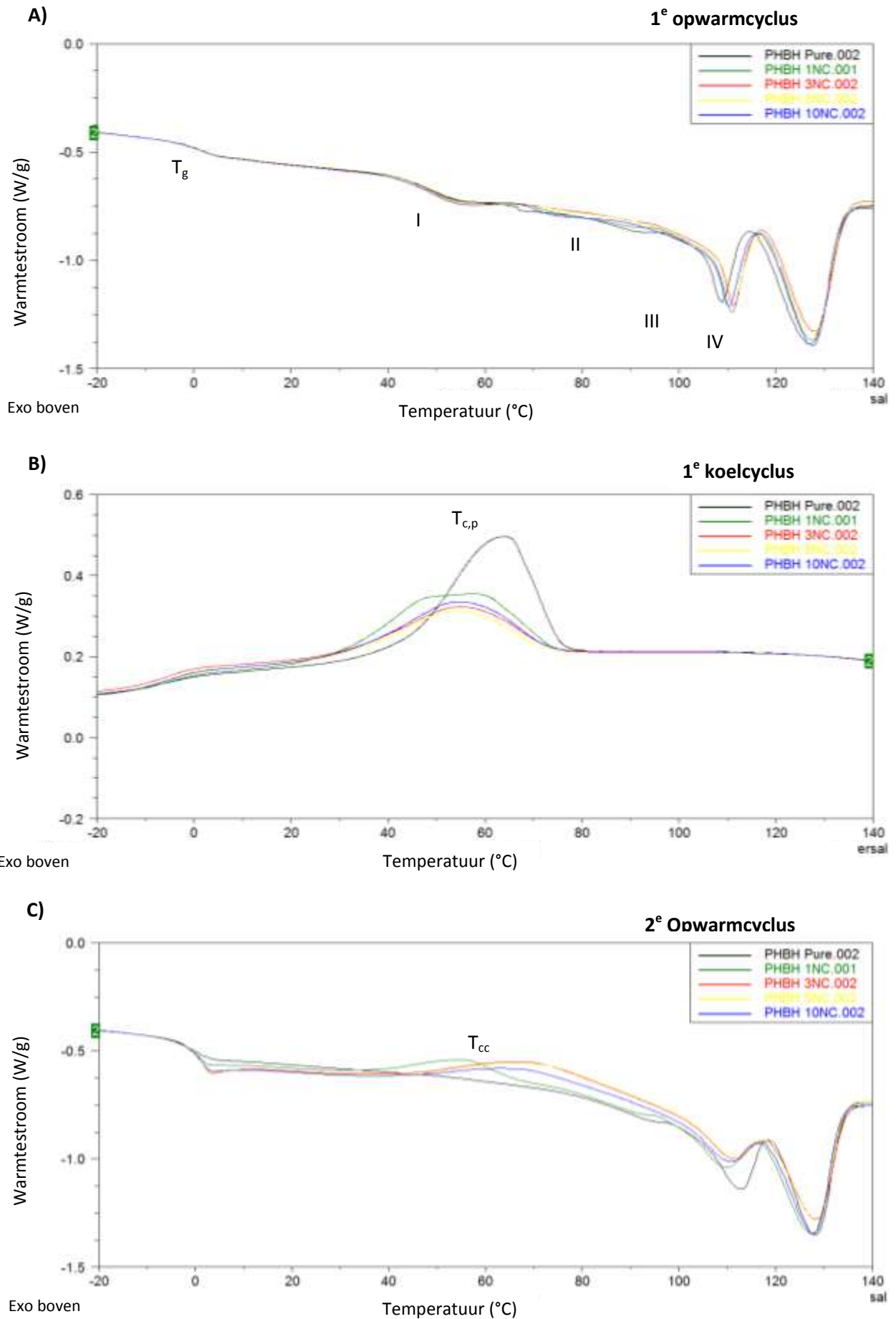
Het kristallisatie gedrag van de gesmolten toestand kan verder onderzocht worden door toepassen van een koelcyclus. Tabel 9.3 geeft aan dat de kristallisatie-enthalpie van PHBH-P nanocomposieten daalt bij toenemende belading. De kristallisatie-enthalpie voor Aonilex-P nanocomposieten daalt bij toenemende belading maar stijgt terug in beperkte mate bij 10 NC (Tabel 9.4). De kristallisatie begint bij de onset temperatuur $T_{c,o}$ welke lichtjes daalt bij toenemende belading. Het maximum wordt bereikt bij de piek temperatuur $T_{c,p}$ welke eveneens een beperkt dalende trend vertoont bij toenemende belading.

De kristallisatie-enthalpie van het PHBH-P bedraagt 37,6 ($\pm 1,9$) J/g terwijl deze bij 1, 3, 5 en 10 NC gelijk zijn aan 4,1 ($\pm 0,2$), 2,1 ($\pm 0,0$), 1,5 ($\pm 0,1$) en 1,2 ($\pm 0,1$) J/g respectievelijk. Een dalende trend is dus duidelijk zichtbaar. De kristallisatie-enthalpie van het Aonilex-P bedraagt 38,1 ($\pm 1,3$) J/g terwijl deze bij 1, 3, 5 en 10 NC gelijk zijn aan 30,1 ($\pm 0,5$), 20,3 ($\pm 0,9$), 19,6 ($\pm 0,4$) en 23,6 ($\pm 0,5$) J/g respectievelijk. Hier is dus een daling aanwezig van 51,4 % van Aonilex-P tot Aonilex-5 NC-P waarna deze toeneemt bij 10 NC met 20,3 %. De dalende trend is te verklaren doordat de kleilaagjes optreden als een fysieke barrière zodat de schikking van de polymeren minder vlot gebeurt en bijgevolg de kristallisatie vertraagt. Tijdens opwarmen onmiddellijk na de eerste koelcyclus, zal er een nieuwe vorm van kristallisatie optreden, namelijk koude kristallisatie. Dit is een gevolg van onvolledige kristallisatie tijdens deze eerste koelcyclus. Tijdens opwarmen zal voldoende energie aan het staal toegevoegd worden om verder te kristalliseren, vooraleer terug volledig te smelten bij hogere temperaturen. Bij het PHBH-P zal nagenoeg geen koude kristallisatie plaatsvinden omdat bij de eerste koelcyclus de kristallisatie reeds voltooid was. Bij toevoeging van OMMT zal ook slechts een beperkte koude kristallisatie optreden waardoor hierna nog steeds geen volledige kristallisatie is bereikt. Hieruit is duidelijk dat de kristallisatie van de nanocomposieten dusdanig traag is dat de methode van staalbereiding gebruikt in dit werk - namelijk smeltpersen gevolgd door isotherme kristallisatie - gerechtvaardigd is om stabielere stalen te maken.

Er moet dus geconcludeerd worden dat het toevoegen van OMMT aan PHBH een uitgesproken negatief effect heeft op de kristallisatie en bijgevolg ook op de uiteindelijke verwerking van dit materiaal. Volledige kristallisatie wordt bij de nanocomposieten niet bereikt. Om dit effect tegen te gaan, wordt ook gebruik gemaakt van Aonilex waaraan een nucleatiemiddel is toegevoegd om de kristallisatie te verbeteren. Bij vergelijking van PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten zijn er duidelijk grote verschillen zichtbaar. Tijdens de eerste koelcyclus, zal de kristallisatie-enthalpie ook gereduceerd worden, maar in veel beperktere mate dan bij de PHBH-P nanocomposieten. Bij analyseren van de tweede opwarmcyclus, is zichtbaar dat de koude kristallisatie een beduidend hogere enthalpie vertoont. Met andere woorden, toevoegen van nucleatiemiddel aan de matrix zal het bruikbaar venster van OMMT-concentraties vergroten, dit in tegenstelling tot de stalen zonder nucleatiemiddel.



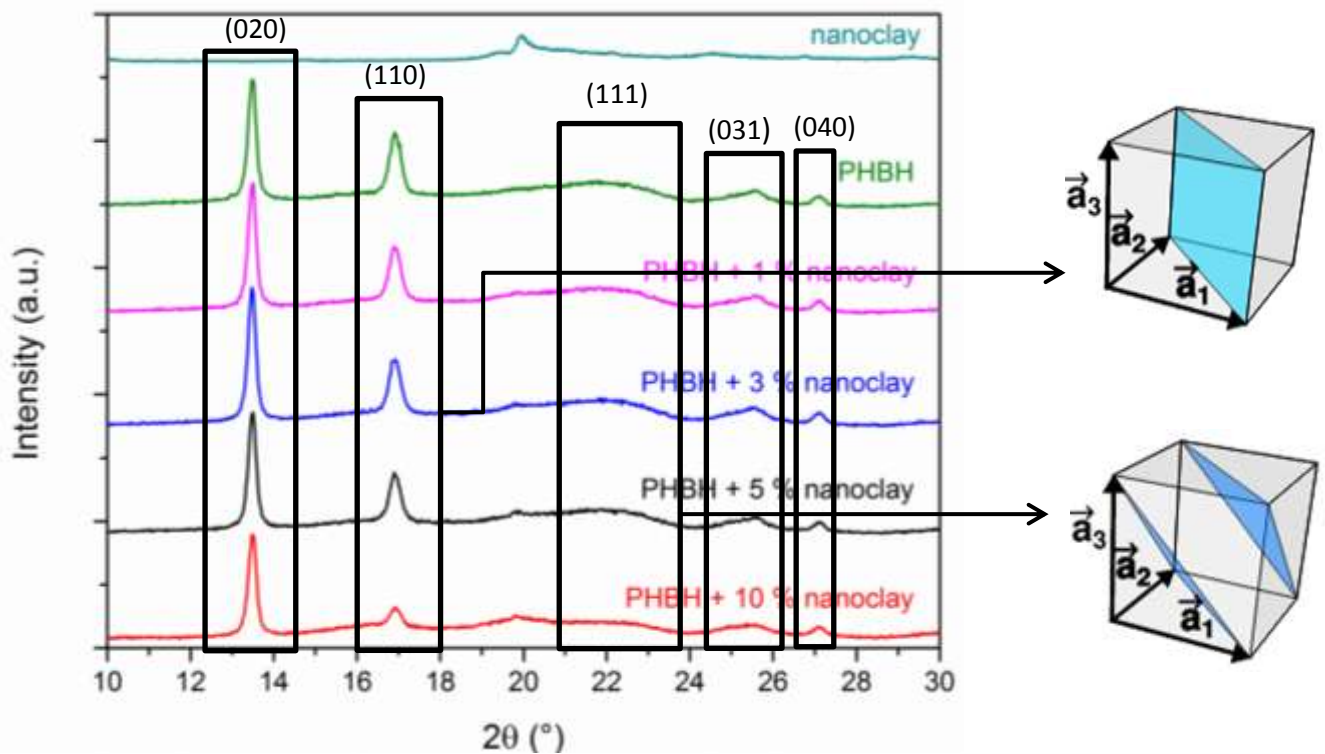
Figuur 6.21: DSC curven van A) 1^e opwarmscyclus, B) 1^e koelcyclus en C) 2^e opwarmscyclus van PHBH-P (blauw) en nanocomposieten (zwart, groen, rood en geel voor respectievelijk 1, 3, 5 en 10NC)



Figuur 6.22: DSC curven van A) 1^e opwarmcyclus, B) 1^e koelcyclus en C) 2^e opwarmcyclus van Aonilex-P (zwart) en nanocomposieten (groen, rood, geel en blauw voor respectievelijk 1, 3, 5 en 10NC)

6.4.1 X - stralen diffractiepatroon

Het X-stralen diffractiepatroon voor OMMT, PHBH-P en de nanocomposieten bij $2\theta = 10 - 30^\circ$ is weergegeven in Figuur 6.23. De piek posities (2θ) en piekcontouren zijn identiek wat een bewijs is voor een ongewijzigde kristalstructuur bij toenemende belading. Het kristallisatiemechanisme zal hetzelfde zijn maar de kristallisatiesnelheid daalt echter wel bij stijgende concentratie OMMT. Samengevat zal het OMMT de polymeermobiliteit verlagen wat resulteert in een tragere kristallisatie. De Miller – Index is weergegeven bij iedere piek.



Figuur 6.23: X-stralen diffractiepatroon voor OMMT, PHBH-P en nanocomposieten bij $2\theta = 10 - 30^\circ$

6.5 Trekproef

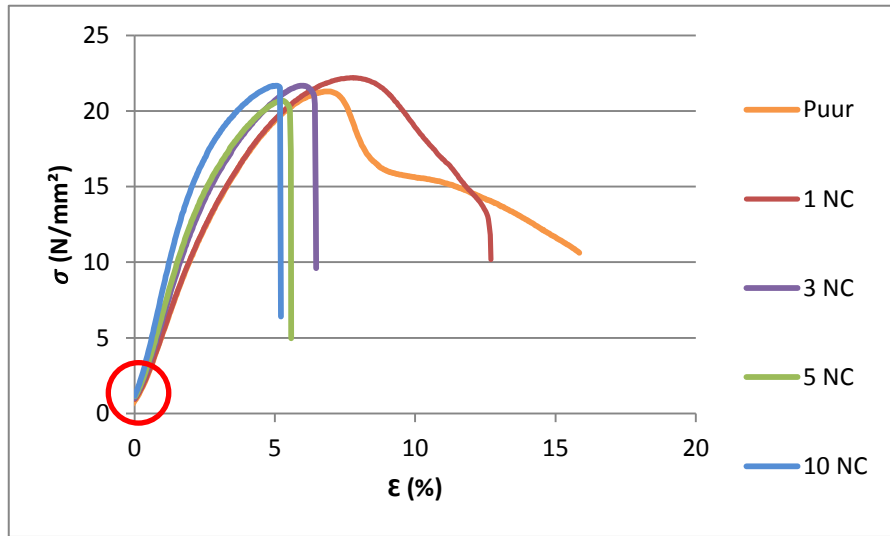
De spanning–rek curve (Figuur 6.24 (A)) geeft een overzicht van het verloop van de spanning in functie van de rek voor Aonilex-P nanocomposieten. Er dient opgemerkt te worden dat aan het begin van de curve steeds een kleine afwijking (rode cirkel) optreedt voor de lineaire fase plaatsvindt. Dit vertegenwoordigt een eigenschap van het materiaal. Het ontstaat door het rechte trekken van het staal voor de eigenlijke rek plaatsgrijpt (ASTM International, 2008). De elasticiteitsmodulus (Figuur 6.24 (B)) vertoont een lineaire toename bij toenemende concentratie aan OMMT. Het materiaal zal bij hogere concentraties dus stijver zijn. De treksterkte blijft ongeveer constant, wat betekent dat de piekbelasting van het Aonilex-P en de nanocomposieten gelijkaardig zijn. Ten slotte kan ook duidelijk aangetoond worden dat de breukrek (Figuur 6.24 (C)) daalt met toenemende concentratie OMMT.

Tabel 6.6: Piekbelasting, treksterkte, verlenging bij breuk en de elasticiteitsmodulus van Aonilex-P nanocomposieten verkregen via de trekproef

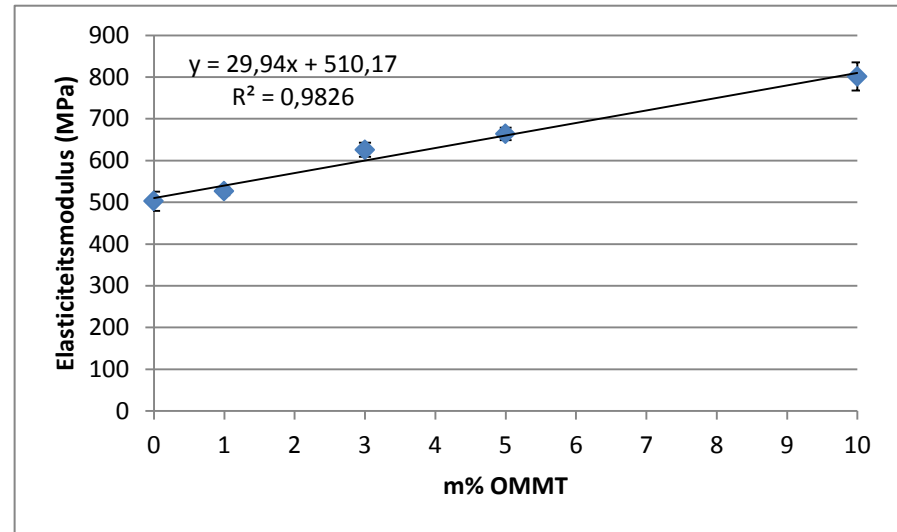
Aonilex-P Staal	Piekbelasting (N)	Treksterkte (MPa)	Verlenging bij breuk (%)	E-modulus (Mpa)
Aonilex-P	38,1 ($\pm 1,8$)	20,8 ($\pm 0,6$)	16,1 ($\pm 0,9$)	503 (± 23)
Aonilex-P 1NC	40,7 ($\pm 0,9$)	22,1 ($\pm 0,5$)	13,4 ($\pm 1,8$)	526 (± 10)
Aonilex-P 3NC	39,8 ($\pm 1,2$)	21,8 ($\pm 0,4$)	7,2 ($\pm 0,4$)	626 (± 17)
Aonilex-P 5NC	38,1 ($\pm 1,4$)	20,7 ($\pm 0,3$)	5,7 ($\pm 0,2$)	664 (± 15)
Aonilex-P 10NC	38,2 ($\pm 1,5$)	21,5 ($\pm 0,4$)	5,1 ($\pm 0,4$)	801 (± 34)
PHBV*	/	21,0 ($\pm 0,6$)	11,5 ($\pm 0,1$)	600 (± 10)

De waarden in Tabel 6.6 komen goed overeen met deze in de literatuur. Zo kunnen de treksterkte, verlenging bij breuk en E-modulus vergeleken worden met een ander PHA zoals PHBV waarbij deze waarden respectievelijk gelijk zijn aan 21,0 ($\pm 0,6$); 11,5 ($\pm 0,1$) en 600 (± 10) (*Cristina Branciforti et al., 2013).

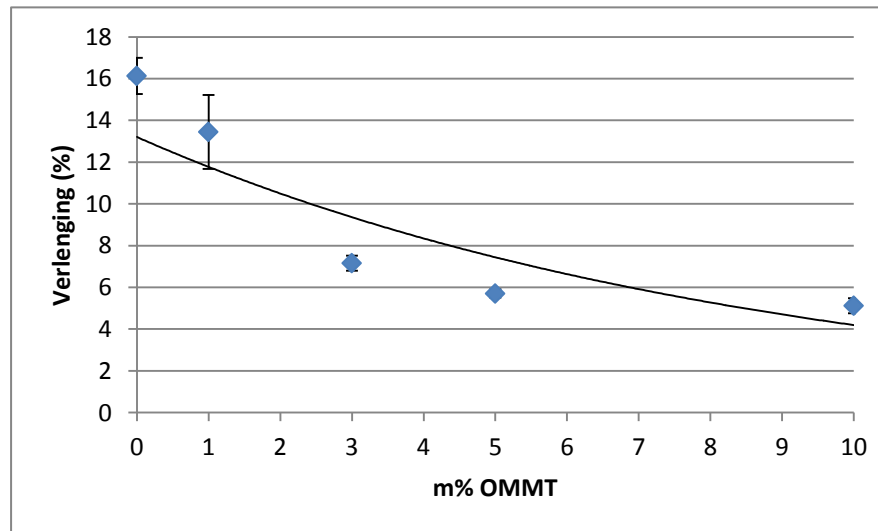
A)



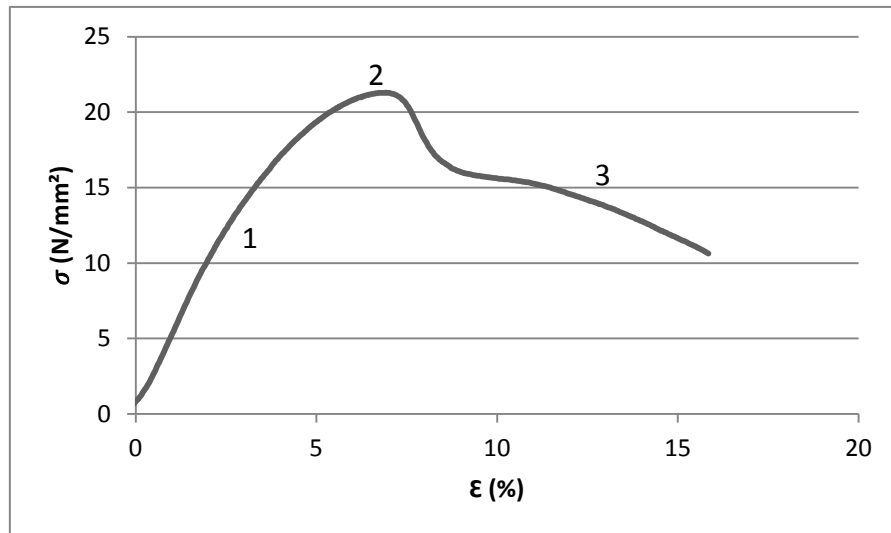
B)



C)



Figuur 6.24: Spanning – rek curve (A), elasticiteitsmodulus (B) en verlenging bij breuk (C) van Aonilex-P nanocomposieten



Figuur 6.25: Spanning (N/mm^2) – rek (%) diagram van Aonilex-P

De curve in Figuur 6.25 komt overeen met de rode curve in Figuur 5.16, wat een indicatie geeft van een taai materiaal. Er zijn in deze curve 3 gebieden te onderscheiden:

1. Initieel zal de rek toenemen op een ongeveer lineaire wijze als de aangebrachte spanning toeneemt;
2. De nominale spanning bereikt een maximum;
3. De spanning volgt een dalende trend. De hals van het staal wordt steeds dunner tot breuk.

De curven bij toevoeging van OMMT komen overeen met de groene curve in Figuur 5.16 (bij 1 NC is dit minder uitgesproken), wat indicatie geeft van een bros materiaal. Een kerfslagproef, waarbij de schuifspanning wordt bepaald, dient uitgevoerd te worden om te concluderen dat het een bros materiaal is.

6.6 Gasdoorlaatbaarheid

Zoals eerder vermeld bepalen de barrière-eigenschappen voor gassen zoals O₂ en CO₂ of een polymeer al dan niet in aanmerking komt voor gebruik als voedselverpakking. In deze paragraaf, zal de permeabiliteit van deze gassen (afgekort als PO₂ en PCO₂) besproken worden.

De PHBH-P nanocomposiet folies zijn gemiddeld 0,155 mm dik. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 6.7. Het is duidelijk dat PCO₂ veel hoger is dan PO₂, wat te wijten is aan het verschil in kinetische diameter van deze gasmoleculen. De kinetische diameter bedraagt 3,46 Å¹⁷ voor O₂ en 3,3 Å voor CO₂ (Matteucci S., Yampolskii Y., Freeman BD & Pinnau I., 2006). Een kleinere kinetische diameter zal de permeabiliteit doorheen het polymeer bevorderen. De relatieve standaardafwijking (absolute standaardafwijking gedeeld door de meetwaarde maal 100) is gelegen tussen 0,6 en 4,6 % gebaseerd op het gemiddelde van telkens 4 metingen op 2 stalen.

Ter evaluatie van PHBH-P als verpakkingsmateriaal, kunnen de permeabiliteitsresultaten vergeleken worden met de meer conventionele polymeren gebruikt als verpakkingsmateriaal, waarvan de eigenschappen weergegeven zijn in Tabel 6.7. Wat zuurstofdoorlaatbaarheid betreft, presteert het PHBH-P nanocomposiet beduidend beter dan conventionele verpakkingsmaterialen zoals polypropreen (PP), polyethyleen (PE) en polystyreen (PS). De PO₂ waarde is iets hoger dan deze van PET, maar veel hoger dan deze van gekende hoogwaardige materialen zoals polyamide (PA), polyvinylalcohol (PVOH) en ethyleenvinylalcohol (EVOH). PO₂ van PHBH is zeer vergelijkbaar met deze van PLA, een ander commercieel beschikbaar biogebaseerd en biodegradeerbaar polymeer. De PCO₂ waarde van PHBH-P nanocomposieten is veel hoger dan deze van PET, EVOH, PVOH en PA maar significant lager dan materialen zoals PP, PE en PS. Helaas worden tal van verschillende testcondities toegepast in de literatuur. Vergelijking van de PCO₂ waarden dient dan ook kritisch te gebeuren in het geval dat de testcondities (met name temperatuur en relatieve vochtigheid) verschillen met de randvoorwaarden in dit werk.

¹⁷ 1 Å = 0,1 nm

Tabel 6.7: Permeabiliteitseigenschappen van PHBH-P nanocomposieten

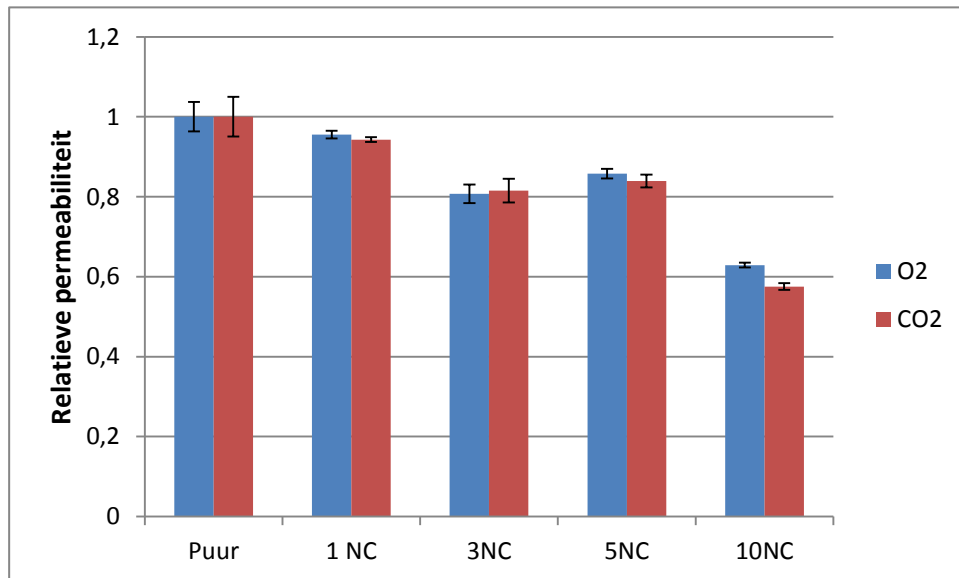
PHBH-P	Permeabiliteit [$\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dag}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$]	
	PO ₂	PCO ₂
PHBH-P	7,4 (±0,3)	36,1 (±1,7)
PHBH-P 1NC	7,1 (±0,1)	34,0 (±0,2)
PHBH-P 3NC	6,0 (±0,2)	29,4 (±1,1)
PHBH-P 5NC	6,3 (±0,1)	30,3 (±0,6)
PHBH-P 10NC	4,7 (±0,1)	20,8 (±0,3)

Tabel 6.8: Permeabiliteit van veel voorkomende verpakkingspolymeren (*Lehermeier HJ, Dorgan JR & Way JD, 2001; **Massey LK, 2002; *Lange J. & Wyser Y., 2003; ****Siracusa V., et al., 2012)**

Polymeer	PO ₂ bij 23 °C en 50 of 0 % RV [$\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dag}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$]	PCO ₂ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dag}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$]
Polyethyleentereftalaat (PET)*	1 – 5	3 – 7 (23 °C, 75 % RV)
Polymelkzuur (PLA)*	3,5 - 15	35-640 (23-25 °C; 0 % RV)
Polyamide (PA)**	0,1 – 1 (0% RV)	1,8 – 4,6 (23 °C, 0 % RV)
Polyvinylalcohol**	0,02 (0% RV)	0,04 (23 °C, 0 % RV)
Ethyleenvinylalcohol (EVOH)**	0,001 – 0,01 (0% RV)	0,01 – 0,08 (23 °C, 0 % RV)
Polypropyleen (PP)***	50 – 100	200 – 900 (onbekende condities)
Polyethyleen (PE)***	50 – 200	100 – 1000 (23- 25 °C)
Polystyreen (PS)****	100 – 150	270 – 1000 (23 °C, 0 % RV)

In Tabel 6.7 is duidelijk zichtbaar dat toevoeging van OMMT een gunstig effect heeft op de permeabiliteit. Zo zal bij toenemende concentratie de permeabiliteit dalen. Er is een kleine afwijking bij 5 NC wat waarschijnlijk te maken heeft met de verdeling van het OMMT. In de TEM weergave van PHBH-P is dit niet meteen duidelijk. In de nanocomposieten is de neiging tot het vormen van agglomeratie groter bij toenemende concentratie OMMT. Bij 10 NC is de dispersie gelijkaardig aan de andere nanocomposieten maar zal het hoge gehalte aan OMMT zorgen voor lagere PO₂ en PCO₂ waarden. Eenzelfde verloop is zichtbaar bij zowel zuurstof als bij koolstofdioxide.

Figuur 6.26 is een weergave van de relatieve permeabiliteit¹⁸ van zuurstofgas en koolstofdioxide. Er kan opgemerkt worden dat het verloop van PO_2 en PCO_2 gelijkaardig is, wat wijst op een zelfde permeabiliteitsmechanisme van O_2 en CO_2 . Tijdens de migratie doorheen het polymeer zijn er waarschijnlijk geen chemische interacties en heeft de verlaagde permeabiliteit louter te maken met de fysische aanwezigheid van het OMMT welke een fysieke barrière vormt.



Figuur 6.26: Relatieve permeabiliteit van PHBH-P nanocomposieten

¹⁸ De relatieve permeabiliteit is de verhouding van de permeabiliteit van het beschouwde staal (nanocomposiet) tot de permeabiliteit van PHBH-P (matrix). Op deze manier kan nagegaan worden in hoeverre het OMMT een invloed heeft op de betreffende permeabiliteit.

7 Besluit

De expansie van de wereldbevolking en de snelle ontwikkeling van allerhande technologieën doet de vraag naar energie en energiebronnen zienderogen stijgen. Het merendeel van de vraag wordt momenteel beantwoord met het gebruik van conventionele fossiele brandstoffen terwijl biobrandstoffen een beperkte bijdrage leveren. Onderzoek naar duurzame en hernieuwbare energiebronnen wordt gestimuleerd door een toenemend milieubewustzijn, klimaatsverandering en bijhorende stijgende brandstofprijzen en door de nood aan een veiligere en meer gediversifieerde energievoorziening.

In deze masterproef zijn de eigenschappen van PHBH - en Aonilex nanocomposieten onderzocht. De ontwikkeling van nanocomposieten wordt beschouwd als een stimulerende route voor nieuwe en innovatieve materialen met verbeterde prestatie-eigenschappen. Verschillende complementaire analytische technieken werden ingezet om inzicht te krijgen in de eigenschappen van de bekomen materialen.

De doelstelling van deze thesis is de aanmaak en karakterisatie van PHBH/Aonilex nanocomposieten als potentieel verpakkingsmateriaal. PHBH - en Aonilex folies zijn aangemaakt via de smelttechniek vertrekkende van respectievelijk PHBH poeder en Aonilex pellets. Nanocomposietfolies worden aangemaakt door toevoegen van 1,1; 3,1; 5,1 en 10,1 m% octadecylbis(2-hydroxyethyl)methylammoniumchloride (OMMT). In de PHBH-P matrix is er een goede **dispersie** van het OMMT, hetgeen erop duidt dat het zorgvuldig gekozen OMMT een goede interactie ondergaat met de matrix. De OMMT laagjes zijn hoofdzakelijk geïntercaleerd. Beperkte microcomposietvorming treedt ook op.

Het is duidelijk dat toevoeging van OMMT aan PHBH en Aonilex een invloed heeft:

(1) Ten eerste neemt de **thermische stabiliteit** (bepaald via TGA) van de PHBH-M/Aonilex-M nanocomposieten schijnbaar toe bij lage concentraties OMMT, terwijl deze bij grote belading terug afneemt.

(2) De **activeringsenergie** van de thermische degradatie daalt bij toenemende concentratie OMMT. Bij hogere temperaturen zal de reactie kinetisch steeds makkelijker doorgaan.

(3) Zoals aangetoond met **gelpermeatiechromatografie** op de PHBH nanocomposieten zal OMMT de thermische degradatie bevorderen. Vanaf inmengen zal ketenbreuk optreden en zal het nanocomposiet degraderen. Dit geeft aanleiding tot de vorming van kortere polymeerketens en een hogere polydispersiteit. TGA resultaten tonen aan dat de thermische stabiliteit schijnbaar toeneemt bij lage concentratie OMMT. Het mechanisme achter de afname in thermische stabiliteit is niet te wijten aan Hofmann-eliminatie. Een mogelijkheid is de aanwezigheid van vocht dat hydrolyse van de polymeerketens bevordert.

(4) **Colorimetrie** uitgevoerd op PHBH-P/Aonilex-P nanocomposieten geeft weer dat bij toenemende belading het staal steeds geleer van kleur wordt ten gevolge van thermische degradatie.

(5) Verder zijn de **thermische eigenschappen & kristallisatie** op de PHBH-P/Aonilex-P nanocomposieten onderzocht. Bij de 1^e opwarmcyclus worden 4 endotherme smeltpieken geobserveerd. De gemiddelde kristallisatiegraad X_c is ruim 50% voor beide reeksen stalen. Toevoegen van OMMT aan PHBH en Aonilex heeft een uitgesproken negatief effect op de kristallisatie. De kristallisatiesnelheid bij de 1^e koelcyclus verlaagt aanzienlijk bij toenemende belading en de kristallisatie-enthalpie neemt af. Bij de 2^e opwarmcyclus zal nog een beperkte koudkristallisatie plaatsvinden. Bij Aonilex-P ligt de kristallisatie-enthalpie bij toevoeging van OMMT aanzienlijk hoger dan deze van PHBH-P met OMMT. Het nucleatiemiddel heeft dus een positief effect.

(6) De piek posities (2θ) en piekcontouren in het **X-stralen diffractiepatroon** bij $2\theta = 10 - 30^\circ$ zijn identiek voor OMMT, PHBH-P en de nanocomposieten. Dit is een bewijs dat de kristalstructuur niet wijzigt bij toenemende belading. Het kristallisatiemechanisme zal hetzelfde zijn maar de kristallisatiesnelheid daalt bij stijgende concentratie OMMT.

(7) De **trekproef** uitgevoerd op Aonilex-P toont aan dat de nanocomposieten steeds stijver worden bij toenemende belading zodat de breukrek daalt en de E-modulus stijgt.

(8) Tot slot heeft toevoeging van OMMT een gunstig effect op de **gasdoorlaatbaarheid** van zuurstofgas en koolstofdioxide doorheen de PHBH-P nanocomposietfolies. PHBH-P nanocomposieten presteren beduidend beter dan conventionele verpakkingsmaterialen zoals PP, PE en PS. Het permeabiliteitsmechanisme van O_2 en CO_2 is gelijkaardig. De verlaagde permeabiliteit heeft dus louter te maken met de fysische aanwezigheid van het OMMT welke een fysieke barrière vormt.

Een globaal overzicht is terug te vinden in Tabel 7.1. Hierbij zijn de karakteristieken van de PHBH/Aonilex nanocomposieten weergegeven. Het pure polymeer is hier de referentie. Een + teken stelt een positieve invloed voor. Een – teken een negatieve invloed. Een +- teken staat voor neutraal. Twee – of ++ tekens komt overeen met een sterk negatieve of postieve invloed. Het / teken wordt gebruikt bij het geval de karakteristiek niet van toepassing is.

Tabel 7.1: Globaal overzicht van de PHBH en Aonilex nanocomposieten.

m% OMMT	PHBH				Aonilex			
	1	3	5	10	1	3	5	10
Dispersie	+	+	+	+	/	/	/	/
Thermische stabiliteit	+	+	+	-	+	+	+	-
Colorimetrie	+-	+-	-	-	+-	+-	-	-
Kristallisatie	--	--	--	--	-	-	-	-
Piekbelasting	/	/	/	/	+-	+-	+-	+-
Verlenging bij breuk	/	/	/	/	-	--	--	--
E-modulus	/	/	/	/	+	+	+	+
Gasdoorlaatbaarheid	+	+	+	+	/	/	/	/

Praktisch is het toevoegen van 10 m% OMMT aan PHBH/Aonilex niet aan te raden omwille van de achteruitgang in thermische stabiliteit, sterke vergeling van de folies, trage kristallisatie en de sterke daling van de rek .De gasdoorlaatbaarheid wordt wel gunstig beïnvloed. Toevoeging van 1, 3 en 5 m% OMMT heeft een positief effect op de thermische stabiliteit, vergeling komt in mindere mate voor. De E-modulus neemt toe en de rek kent een beperkte daling, de gasdoorlaatbaarheid zal verbeteren.

Toevoeging van 1 of 3 m% OMMT aan Aonilex zou praktisch de beste keuze zijn. Hierbij neemt de thermische stabiliteit toe, vergeling treedt beperkt op, de kristallisatie-enthalpie en kristallisatiesnelheid nemen niet sterk af. De E-modulus stijgt waarbij de rek beperkt afneemt en de gasdoorlaatbaarheid wordt gunstig beïnvloed.

De combinatie van Aonilex met 1 of 3 m% OMMT biedt mogelijkheden naar toepassing als verpakkingsmateriaal. Tot slot vereist het onderwerp verder onderzoek en inzicht om zo de karakteristieken te verbeteren.

8 Literatuurlijst

- L. Blaine, R. (sd). *isothermal crystallization using the Q series DSC and liquid nitrogen cooling system*. TA Instruments, 109 Lukens Drive, New Castle DE 19720.
- (2014, 05 16). Opgehaald van Commission Internationale de L'Eclairage: <http://www.cie.co.at/>
- 40 Years Of Color Innovation. (2013). *Company Presentation*. Datacolor.
- A. Carrado, K. (2000). Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterizaion, and materials applications. *Applied Clay Science*, 17, 1 - 23.
- A. D'Amico, D., B. Manfredi, L., & P. Cyras, V. (2012). Crystallization behavior of poly(3-hydrpxybutyrate) nanocomposites based on modified clays: Effect of organic modifiers. *Thermochimica Acta*, pp. 544, 47-53.
- A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, & J.R. Banerjee. (2007). Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymerix matrixes. *Thermochimica Acta*, pp. 454, 1-22.
- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, Vol. 28, 1-63.
- Ankersmid . (2014, 03 19). *Differentiële Scanning Calorimetrie (DSC)*. Opgehaald van Ankersmid - When all pieces fit together: <http://www.ontzorgingsconcept.nl/AF/DSC.Technique/>
- ASTM International. (2008). *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Designation: D 638 - 08)*. West Conshohocken, United States.
- Avella, M., De Vlieger, J., Emanuela Errico, M., Fischer, S., Vacca, P., & Grazia Volpe, M. (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, 93, 467-474.
- Avella, M., J. De Vlieger, J., Emanuela Errico, M., Fischer, S., Vacca, P., & Grazia Volpe, M. (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, 93, 467-474.
- Averous, L., & Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, pp. 56, 111-122.
- B. Morgan, A. (2006). Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems. *Polym. Adv. Technol.*, 17, 206-217.
- B. Morgan, A., & W. Gilman, J. (2003). Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, 1329-1338.
- Becker, O., Varley, R., & Simon, G. (2004). Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites. *Euro. Polym. J.*, Vol. 40, 187–195.

- Berta, M., Lindsay, C., Pans, G., & Camino, G. (2006). Effect of chemical structure on combustion and thermal behavior of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 91, 1179-1191.
- Betega de Paiva, L., Rita Morales, A., & R. Valenzuela Ríaz, F. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, pp. 42, 8-24.
- Biodegradatie & composteren* . (2014, 02 23). Opgehaald van Vereniging van producenten van kunststof - en rubberartikelen: http://www.federplast.be/htm/duurzontw_biodegr_compost.htm
- Biodegradation* . (2014, 4 4). Opgehaald van USGS science for a changing world: <http://toxics.usgs.gov/definitions/biodegradation.html>
- Bittmann, B., Bouza, R., Luis, B., Diez, J., & Ramirez, C. (2013). Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Clay Nanocomposites for Replacement of Mineral Oil Based Materials. *Polymer Composites*, pp. 1033-1040.
- Blod, A. (2011). Polymer/Clay Nanocomposites. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, 113-134.
- Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34, 125-155.
- Bower, D. (2002). Molecular sizes and shapes and ordered structures. In *An Introduction to Polymer Physics* (pp. 63-65). Cambridge University Press.
- Boxall, A., Tiede, K., & Chaudry , Q. (2007). Engineered nanomaterials in soils and water: how do they behave and could they pose a risk to human health? *Nanomedicine*, 2:919–27.
- Bronlund JE, Redding GP, & Robertson TR. (2013). Modelling Steady-State Moisture Transport Through Corrugated Fibreboard Packaging. *Packaging Technology and Science*, n/a.
- Bruzaud, S., & Bourmaud, A. (2007). Thermal degradation and (nano)mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites. *Material Properties*, 26, 652-659.
- C. LeBaron, P., Wang, Z., & J. Pinnavaia, T. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, 15, 11-29.
- Cagnon T., Guillaume C., Guillard V., & Gontard N. (2013). Nanostructuring and Microstructuring of Materials from a Single Agropolymer for Sustainable MAP Preservation of Fresh Food. *Packaging Technology and Science*, 26(3), 137-148.
- Calzolari, L., Gilliland, D., & Rossi, F. (2012). Measuring nanoparticles size distribution in food and consumer products: a review. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 29, No.8, 1182-1193.
- Carter, L., Hendricks, J., & Bolley, D. (1950). Elastomer reinforced with modified clay (assigned to National Lead Co.). US Patent 2,531,396.

- Chemical Book*. (2014, 03 25). Opgehaald van Octadecylbis(2-hydroxyethyl)methylammoniumchloride :
http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB01075632.htm
- Chin, I.-J., Thurn-Albrecht, T., Kim, H.-C., P. Russell, T., & Wang, J. (2001). On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer*, 42, 5947-5952.
- Choi, W., Kim, T., Park, O., Chang, Y., & Lee, J. (2003). Preparation and characterization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-organoclay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, pp. 90, 525-9.
- Chul Koh, H., Soon Park, J., Ae Jeong, M., Young Hwang, H., Taek Hong, Y., Yong Ha, S., & Yong Nam, S. (2008). Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes. *Desalination*, pp. 233, 201 - 209.
- (2007). *Climate Change 2007: Impact, adaptation and vulnerability, Working group II Contribution to the Fourth Assessment Report on the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Coulometric Oxygen Sensors*. (2014, 03 26). Opgehaald van Versaperm:
http://www.versaperm.com/Coulometric_Oxygen_Sensors.php
- Cristina Branciforti, M., Silveira Corrêa, M., Pollet, E., Augusto, J., Agnelli, M., Augusto de Paula Nascente, P., & Avérous, L. (2013). *Crystallinity study of nano-biocomposites base on plasticized poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with organo-modified montmorillonite*.
- Cushen, M., Kerry, J., Morris, M., Cruz-Romero, M., & Cummins, E. (2012). Nanotechnologies in the food industry - Recent developments, risks and regulation. *Trends in Food Science & Technology*, 24, 30-46.
- Cyras, V., Manfredi, L., Ton-That, M., & Vazquez, A. (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydr. Polym.*, pp. 73 , 55–63.
- D'Amico, D., Manfredi, L., & Cyras, V. (2012). Crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites based on modified clays: Effect of organic modifiers. *Thermochimica Acta*, 47 - 53.
- De student-t verdeling*. (2014, 05 14). Opgehaald van Belfactorij Basis Cursus Statistiek:
<http://www.belfactorij.nl/voorinloggen/kansverdelingen/T.htm>
- Differential Scanning Calorimeter (DSC)*. (2014, 03 19). Opgehaald van Physical Properties:
<http://myweb.dal.ca/mbjohnso/dsc.html>
- Differentiele Scanning Calorimetrie*. (2014, 03 19). Opgehaald van
<https://docs.google.com/document/d/1Rnaj-lw3GFy97EUpFgXLZT9k2QqKuyOO2o2H9ToAiCg/edit?hl=nl>
- Ding, C., Cheng, B., & Wu, Q. (2011,103(3)). DSC analysis of isothermally melt crystallized bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) films. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1001-1006.

- DSC. (2014, 03 19). Opgehaald van Hydrate Web: <http://www.hydrateweb.org/dsc>
- DSC kunststof analyse. (2014, 04 4). Opgehaald van Intertek Valued Quality Delivered: <http://www.intertek.nl/kunststoffen/DSC-principe/>
- Elasticiteitsmodulus. (2014, 04 8). Opgehaald van Betonlexicon: <http://www.cementenbeton.nl/ef/1171-elasticiteitsmodulus>
- EPA. (2014, 05 13). Opgehaald van Causes of Climate Change: <http://www.epa.gov/climatechange/science/causes.html>
- Erceg, M., Kovacic, T., & Perinovic, S. (2008). Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 44-50.
- Eshraghi, A., Khademieslam, H., Ghasemi, I., & Talaiepoor, M. (2013). Effect of Weathering on the Properties of Hybrid Composite Based on Polyethylene, Woodflour, and Nanoclay. *Bioresources* 8(1), 201-210.
- Fischer, H. (2003). Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering*, 23, 763-772.
- Frederick Seitz Materials Research Laboratory . (2014, 03 30). Opgehaald van X-Ray Diffraction (XRD) and Reflectivity (XRR): <http://mrl.illinois.edu/facilities/center-microanalysis-materials/cmm-instruments/x-ray-diffraction-xrd-and-reflectivity-xrr>
- Galgali, G. (2003, May). *SYNTHESIS-STRUCTURE-PROCESSING-PROPERTY RELATIOSHIPS IN POLYMER NANOCOMPOSITES*. India.
- Galgali, G. (2003). *Synthesis-structur-processing-property relationships in polymer nanocomposites*. India: Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory.
- Ghanbarzadeh , B., & Almasi, H. (2013). Biodegradable Polymers.
- GPC - Gel Permeation Chromatography. (2014, 04 6). Opgehaald van Waters - The science of what's possible: http://www.waters.com/waters/en_NL/GPC---Gel-Permeation-Chromatography/nav.htm?cid=10167568&locale=en_NL
- GPC/SEC PLgel Mixed. (2014, 04 7). Opgehaald van Agilent Technologies: <http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Columns-Sample-Preparation/LC-LC-MS-Columns/GPC-SEC/PLgel-MIXED/Pages/default.aspx>
- Gram-positief en gram-negatief. (2014, 05 17). Opgehaald van BioChemica: <http://biochemica.chemischgoedje.nl/artikel.php?artikelid=11>
- Greenland, D. (1963). Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite. *J. Colloid. Sci.*, pp. 18 , 647-64.
- Hablot, E., Bordes, P., Pollet, E., & Averous, L. (2008). Thermal and thermomechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 413-21.

- Hablot, E., Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2008). Thermal and thermo-mechanical degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems. *Polym. Degr. Stab.*, pp. 93, 413-21.
- Hema, R., Ng, P., & Amirul, A. (2013). Green nanobiocomposite: reinforcement effect of montmorillonite clays on physical and biological advancement of various polyhydroxyalkanoates. *Polym. Bull*, pp. 70, 755-771.
- Holmes, P., Wright, L., & Collins, S. (1981). *Beta-hydroxybutyrate Polymers*, EP0052459.
- Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., & Gorga, R. (2006). Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An Overview. *Journal of Composite Materials*(Vol. 40), 1511-1565.
- Hydrolysis*. (2013, 04 2). Opgehaald van Biology Online: <http://www.biology-online.org/dictionary/Hydrolysis>
- Introduction to TEM*. (2014, 25 03). Opgehaald van <http://micron.ucr.edu/public/manuals/Tem-intro.pdf>
- Jacobs, J., Koerner, H., Heinz, H., & Farmer, B. (2006). Dynamics of alkyl ammonium intercalants within organically modified montmorillonite: Dielectric relaxation and ionic conductivity. *J. Phys. Chem. B.*, pp. 110, 20143–57.
- Jacquel, N., Lob, C.-W., Wei, Y.-H., Wu, H.-S., & Wang, S. (2008). Isolation and purification of bacterial poly(3-hydroxyalkanoates). *Biochemical Engineering Journal*, 39, 15–27.
- K. De Groot. (1990, 04 22). Kunststofimplantaten. *Ned Tijdschr Geneeskde*, 134:803-5. Opgehaald van Nederlands tijdschrift voor geneeskunde: <http://www.ntvg.nl/publicatie/kunststofimplantaten/volledig/print>
- K. Pandey, J., Raghunatha Reddy, K., Pratheep Kumar, A., & Singh, R. (2005). An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 234-250.
- Keisuke, O., Kinji, A., Tatsuhiro, O., Kazuo, O., & Shingo, S. (2007). *Patentnr. US 7169822 B2*. United States.
- (2014). *Kennisinstituut duurzaam verpakken Factsheet/BioPE*. Kennisinstituut duurzaam verpakken .
- Kiliaris, P., & Papaspyrides, C. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 35, 902-958.
- Kitamura, D., & Abe H. (1995). Microbial Synthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Macromolecules* , 28(14), 4822-4828.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Sorption of water in nylon 6–clay hybrid. *J. Appl. Polym. Sci.*(Vol. 49), 1259–1264.
- Kristalliet*. (2014, 04 19). Opgehaald van Encyclo.nl: <http://www.encyclo.nl/begrip/Kristalliet>
- Kumar, A., Depan, D., Tomer, M., & Singh, R. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives. *Prog. Polym. Sci.*, Vol.34, 479-515.

- Kuorwel KK, Cran MJ, Sonneveld K, Miltz J., & Bigger SW. (2013). Physico-Mechanical Properties of Starch-Based Films Containing Naturally Derived Antimicrobial Agents. *Packaging Technology and Science*, n/a.
- Lange J., & Wyser Y. (2003). Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review. *Packaging Technology and Science*, 16(4), 243-251.
- Lee, S., Park, H., Lim, H., Kang, T., & Li, X. (2002). Microstructure, tensile properties and biodegradability of polyester/clay nanocomposites. *Polymer*, pp. 43, 2495–500.
- Lee, S., Park, H., Lim, H., Kang, T., Li, X., & Cho, W. (2002). Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. *Polymer*, 43:2495–500.
- Lehermeier HJ, Dorgan JR, & Way JD. (2001). Gas permeation properties of poly(lactic acid). *Journal of Membrane Science*, 190(2), 243-251.
- Leszczynska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K., & Banerjee, J. (2007). Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochimica Acta*, 453, 75-96.
- Lyse. (2014, 05 17). Opgehaald van Encyclo.nl: <http://www.encyclo.nl/begrip/LYSE>
- M. Youssef, A. (2013). Polymer Nanocomposites as a New Trend for Packaging Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52, 635-660.
- Maiti, P., Batt, C., & Giannelis, E. (2003). Renewable plastics: synthesis and properties of PHB nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science - Reviews*, 88, 58-9.
- Mark, J. (2007). Mechanical Properties. In *Physical Properties of Polymers Handbook* (pp. 430-431). New York: Springer Science + Business Media, LLC.
- Massey LK. (2002). *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. New York: William Andrew Inc.
- Matteucci S., Yampolskii Y., Freeman BD, & Pinnau I. (2006). Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, 1-47.
- MC Lauchlin, A., & Thomas, N. (2012). Biodegradable polymer nanocomposites. In F. Gao, *Advances in polymer nanocomposites: Types and application* (pp. 398-423).
- McAdam, C., Hudson, N., Liggat, J., & Pethrick, R. (2008). Synthesis and Characterization of Nylon 6/Clay Nanocomposites Prepared by Ultrasonication and In Situ Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, 2242-2251.
- Mehrotra, V., & Giannelis, E. (1990). Conducting molecular multilayers: intercalation of conjugated polymers in layered media. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, pp. 171, 39–44.
- Meneghetti, P., & Qutubuddin, S. (2006). Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. *Thermochimica Acta*, pp. 442, 74-77.
- Mittal, V. (2010). In: V. Mittal, Ed., *Advances in polymer nanocomposites technology*. Nova Science Publishers.

- Mittal, V. (2011). Bio-nanocomposites: future high-value materials. Department of Chemistry and Bioengineering, Zurich and BASF Polymer Research, Germany.
- Monticelli, O., Musina, Z., Russo, S., & Bals, S. (2007). On the use of TEM in the characterization of nanocomposites. *Materials Letters*, pp. 61, 3446 - 3450.
- Monticelli, O., Musina, Z., Russo, S., & Bals, S. (2007). On the use of TEM in the characterization of nanocomposites. *Materials Letters*, 61, 3446-3450.
- Müller, C., Laurindo, B., & Yamashita, F. (2011). Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. *Industrial Crops and Products*, pp. 33, 605-610.
- N. Carli, L., S. Crespo, J., & S. Mauler, R. (2011). PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. *Composites: Part A* 42, pp. 1601 - 1608.
- Nanoparticle*. (2014, 03 13). Opgehaald van Science Daily: <http://www.sciencedaily.com/articles/n/nanoparticle.htm>
- Nielsen , L. (1967). Models for the permeability of filled polymer systems. *J. Macromol. Sci. Part. A.: Pure. Appl. Chem.*, 1, 929–42.
- Nolan - Itu. (2002). *Biodegradable Plastics – Developments and Environmental Impacts*. Melbourne, Australia: Environment Australia.
- Onderzoeksmethoden Statistiek*. (2014, 05 14). Opgehaald van Universiteit Utrecht - Faculty of Science: <http://www.cs.uu.nl/docs/vakken/b2omi/Statistiek3.pdf>
- Osman, M., Ploetze, M., & Suter, U. (2003). Surface treatment of clay minerals thermal stability, basal plane spacing and surface coverage. *J. Mater. Chem.*, pp. 13 , 2359–66.
- OX-TRAN Model 2/21*. (2014, 03 26). Opgehaald van Hemetek: <http://www.hemetek.com/Uploadedfiles/fckeditor/file/OX221%20Brochure%20Pages.pdf>
- Ox-Tran Series*. (2014, 04 7). Opgehaald van Inspection Systems: <http://www.inspectionssystem.com.au/product/permeation-testing-instruments/ox-tran-series/>
- Oxygen Transmission Rate Testing*. (2014, 03 26). Opgehaald van FlexPak: <http://www.flexpakservices.com/otr.php>
- Pandey, J., Reddy , K., Kumar , A., & Singh, R. (2005). An overview of the degradability of polymer nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil.*, 88, 234 – 50.
- Paul, D., & Robeson, L. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187-3204.
- Paul, M., Delcourt, C., Alexandre, M., Degee, P., Monteverde, F., & Dubois, P. (2005). Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polym. Degrad. Stab.*, pp. 87 , 535–42.

- Pavlidou S., & Papaspyrides, C. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.
- Pavlidou, S., & Papaspyrides, C. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 32, 1119-1198.
- Pierzynski, G., Sims, J., & Vance, G. (2005). *Soils and Environmental Quality*. Taylor & Francis Group.
- Pratheep Kumar, A., Depan, D., Singh Tomer, N., & Pal Singh, R. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization - Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*, 34, 479,515.
- Ray, S., & Bousima, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 50, 962–1079.
- Reijnders L. (2006). Cleaner nanotechnology and hazard reduction of manufactured nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*, 14, 124-133.
- Rhim, J.-W., Park, H.-M., & Ha, C.-S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*.
- S. Achilias, D., Panayotidou, E., & Zuburtikudis, I. (2011). Thermal degradation kinetics and isoconversional analysis of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. *Thermochimica Acta*, pp. 514, 58-66.
- Schmidt, D., Shah, D., & P. Giannelis, E. (2002). New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 205-212.
- Sigma - Aldrich*. (2014, 04 14). Opgehaald van <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/682640?lang=en®ion=BE>
- Silvestre, C., Duraccio, D., & Cimmino, S. (2011). Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 36, 1766-1782.
- Sinha Ray, S., Okamoto, K., & Okamoto, M. (2003). Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, pp. 36, 2355–67.
- Sinha Ray, S., Yamada, K., Okamoto, M., & Ueda, K. (2003). New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer*, 44, 857-866.
- Siracusa V., Blanco I., Romani S., Tylewicz, U., Rocculi P., & Rosa MD. (2012). Poly(lactic acid)-modified films for food packaging application: Physical, mechanical, and barrier behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 390-401.
- Song, H., Li, B., Lin, Q., Wu, H., & Chen, Y. (2011). Migration of silver from nanosilver-polyethylene composite packaging into food simulants. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 28, No. 12, 1758 - 1762.
- TA Instruments - Thermal Analysis Q500 Brochures* . (2014, 16 03). Opgehaald van TA Instruments: <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2011%20TGA%20Brochure.pdf>

- TA *Instruments Thermal Analysis*. (2014, 03 21). Opgehaald van http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/thermal_analysis.pdf
- Tetto , J., Steeves , D., Welsh , E., & Powell , B. (1999). Biodegradable poly(e-caprolactone)/clay nanocomposites. *Ann Tech Confr Soc Plast Eng*, 1628–32.
- The X-ray Diffraction Small Research Facility: What is XRD?* (2014, 4 6). Opgehaald van Department of Materials Science and Engineering: <http://www.shef.ac.uk/materials/research/centres/2.4449/whatxrd>
- Thermal Analysis – A Review of Techniques and Applications in the Pharmaceutical Sciences*. (2014, 03 21). Opgehaald van American Pharmaceutical Review: <http://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/36776-Thermal-Analysis-A-Review-of-Techniques-and-Applications-in-the-Pharmaceutical-Sciences/>
- Thermogravimetric Analysis (TGA)*. (2014, 03 21). Opgehaald van http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74556gde_tgabeginnersguide.pdf
- Transmission Electron Microscopy*. (2014, 03 25). Opgehaald van Virtual Amrita Laboratories Universalizing Education: <http://amrita.vlab.co.in/?sub=3&brch=187&sim=784&cnt=1>
- University of Southern Mississippi. (2014, 03 19). *Differential Scanning Calorimetric*. Opgehaald van The Macrogalleria: <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>
- Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for V-amino acids by Ecaprolactam. *Mater. Res., Vol. 8, No. 5*, 1174.
- Utracki, L. (2004). *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*. Rapra, Shawbury.
- Vaia, R., Ishii, H., & Giannelis, E. (1993). Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.*, pp. 5,1694–6.
- (14 Januari 2011, betreffende materialen en voorwerpen van kunststof, bestemd om met levensmiddelen in contact te komen). *Verordening (EU) nr. 10/2011*. Publicatieblad van de Europese Unie.
- Vlaamse Regering : Milieubewust zijn en handelen Vlaamse consument groeit*. (2014, 04 26). Opgehaald van Politics.be: <http://www.politics.be/persmededelingen/35326/>
- W. Gilman, J. (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15, 31-49.
- Wang , S., Song , C., Chen, G., Guo, T., Liu, J., & Zhang, B. (2005). Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.*, pp. 87 , 69–76.
- Wang, D., Echols, K., & Wilkie, C. (2005). Cone calorimetric and thermogravimetric analysis evaluation of halogen-containing polymer nanocomposites. *Fire Mater.*, Vol. 29, 283–294.
- Wang, S., Hu, Y., Zong, R., Tang, Y., Chen, Z., & Fan, W. (2004). Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 25, 49–55.

- Wang, S., Shen, L., Tong, Y., Chen, L., Phang, I., & Lim, P. (2005). Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polym. Degrad. Stab.*, pp. 90, 123–31.
- What is Fermentation?* (2014, 04 2). Opgehaald van WiseGEEK: <http://www.wisegeek.org/what-is-fermentation.htm>
- Widén, H., Leufvén, A., & Nielsen, T. (2004). Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier. *Food Additives and Contaminants*, Vol 21, No. 10, 993-1006.
- Wu, T., & Wu, C. (2006). Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2198-204.
- Wu, T., & Wu, C. (sd). Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polym Degrad Stab*, pp. 91, 2198–204.
- Xie, T., Yang, G., Fang, X., & Yuchun, O. (2003). Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate)=montmorillonite nanocomposites by in situ bulk polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 2256–2260.
- Xie, Y., Kohls, D., Noda, I., Schaefer, D., & Akpalu, Y. (50 (2009)). Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) nanocomposites with optimal mechanical properties. *Polymer*, 4656–4670.
- Xiujuan, Z. (2007). Cincinnati: University of Cincinnati.
- Xiujuan, Z. (2007). *Improvements in the mechanical properties of some biodegradable polymers & bimodal poly(dimethylsiloxane) hydrogels and surface hydrophilic treatments*. University of Cincinnati .
- X-ray crystallography*. (2014, 14 03). Opgehaald van Wikipedia the free encyclopedia: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction_2.svg
- Xu, X., Yanfen, D., Zhongzhong, Q., Feng, W., Shimin, Z., & Mingshu, Y. (2009). Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 113-123.
- Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Synthesis and properties of polyimide/clay hybrid. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Vol. 31, 2493–2498.
- Zanetti, M., & Costa, L. (2004). Preparation and combustion behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA. *Polymer*, 45, 4367-4373.
- Zanetti, M., Camino, G., Canavese, D., Morgan, A., Lamelas, F., & Wilkie, C. (2002). Fire retardant halogen–antimony–clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.*, Vol. 14, 189–193.

- Zhang, X., Lin, G., Abou-Hussein, R., K. Hassan, M., Noda, I., & E. Mark, J. (2007). Some novel layered-silicate nanocomposites based on a biodegradable hydroxybutyrate copolymer. *European Polymer Journal*, pp. 43, 3128-3135.
- Zhang, X., Lin, G., Abou-Hussein, R., M. Allen, W., Noda, I., & E. Mark, J. (2011). Biodegradable Nanocomposites Based on the Polyester Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and Layered Silicate or Expanded Graphite. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45:6, 431-439.
- Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., & Yang, M. (2005). Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 87, 183-189.
- Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., & Yang, M. (2005). Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 183-189.
- Zhu, J., Uhl, F., Morgan, A., & Wilkie, C. (2001). Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. *Chem. Mater.*, Vol. 13, 4649-4654.

9 Bijlagen

Deze paragraaf geeft de parameters met betrekking tot de thermische stabiliteit verkregen via TGA van de PHBH-M/Aonilex-M nanocomposieten. Verder zijn GC-MS chromatogrammen en TG-MS curven weergegeven. Ten slotte volgen de DSC resultaten.

9.1 Bijlage 1: Parameters met betrekking tot de thermische stabiliteit verkregen via TGA van PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten

Tabel 9.1: Parameters met betrekking tot de thermische stabiliteit verkregen via TGA van PHBH-M nanocomposieten

Opwarmingsnelheid	T _{onset} (°C)	T _{end} (°C)	T ₈₀ (°C)	T ₆₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₄₀ (°C)	T ₂₀ (°C)	T _{max} (°C)	ΔT (°C)	Δm @ 330 °C (m%)
PHBH Puur										
1 °C / min	244,9 (±0,5)	259,8 (±0,3)	246,8 (±0,5)	251,5 (±0,4)	253,2 (±0,4)	254,7 (±0,4)	257,3 (±0,3)	255,6 (±0,2)	15,0 (±0,2)	99,7 (±0,1)
5 °C / min	269,6 (±1,1)	288,9 (±0,8)	272,4 (±0,8)	278,1 (±0,8)	280,2 (±0,8)	282,1 (±0,8)	285,7 (±0,8)	283,9 (±0,7)	19,3 (±0,3)	99,6 (±0,1)
10 °C / min	281,7 (±0,4)	303,1 (±0,8)	284,6 (±0,6)	290,8 (±0,6)	293,1 (±0,7)	295,3 (±0,8)	299,2 (±0,8)	297,5 (±1,1)	21,4 (±0,4)	99,7 (±0,0)
15 °C / min	287,1 (±0,6)	309,8 (±0,5)	290,4 (±0,5)	296,7 (±0,4)	299,3 (±0,4)	301,6 (±0,4)	305,8 (±0,4)	304,1 (±0,1)	22,7 (±0,1)	99,7 (±0,0)
20 °C / min	290,5 (±0,5)	315,0 (±0,0)	294,0 (±0,3)	301,0 (±0,2)	303,7 (±0,1)	306,1 (±0,1)	310,7 (±0,1)	308,9 (±0,0)	24,6 (±0,5)	99,7 (±0,0)
PHBH 1NC										
1 °C / min	246,1 (±1,4)	262,8 (±1,2)	248,9 (±1,5)	253,8 (±1,4)	255,6 (±1,3)	257,9 (±2,3)	260,1 (±1,3)	258,3 (±1,3)	16,7 (±0,2)	98,8 (±0,1)
5 °C / min	272,3 (±0,2)	292,6 (±0,1)	275,3 (±0,2)	281,3 (±0,1)	283,5 (±0,0)	285,5 (±0,0)	289,2 (±0,1)	287,2 (±0,0)	20,4 (±0,4)	98,7 (±0,0)

Opwarmsnelheid	T _{onset} (°C)	T _{end} (°C)	T ₈₀ (°C)	T ₆₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₄₀ (°C)	T ₂₀ (°C)	T _{max} (°C)	ΔT (°C)	Δm @ 330 °C (m%)
10 °C / min	281,9 (±0,2)	304,4 (±0,4)	285,3 (±0,0)	291,7 (±0,1)	293,7 (±0,6)	296,2 (±0,1)	300,5 (±0,3)	297,7 (±0,1)	22,5 (±0,1)	98,7 (±0,1)
15 °C / min	287,9 (±0,7)	312,8 (±0,6)	292,1 (±0,7)	298,8 (±0,4)	301,6 (±0,2)	303,9 (±0,4)	308,6 (±0,4)	305,7 (±0,5)	24,9 (±0,1)	98,8 (±0,0)
20 °C / min	291,6 (±1,1)	317,9 (±0,6)	296,1 (±0,8)	303,1 (±0,8)	305,8 (±0,6)	308,4 (±0,6)	313,3 (±0,7)	310,2 (±0,1)	26,3 (±0,5)	98,7 (±0,0)
PHBH 3NC										
1 °C / min	245,5 (±0,0)	261,6 (±0,1)	248,4 (±0,1)	253,2 (±0,1)	255,0 (±0,1)	256,5 (±0,0)	259,3 (±0,0)	255,0 (±0,1)	16,1 (±0,1)	97,3 (±0,0)
5 °C / min	270,7 (±0,3)	291,0 (±0,4)	274,6 (±0,1)	280,3 (±0,2)	282,5 (±0,2)	284,4 (±0,3)	288,1 (±0,4)	285,6 (±0,4)	20,3 (±0,1)	97,1 (±0,0)
10 °C / min	282,0 (±0,8)	305,6 (±0,0)	286,4 (±0,5)	292,9 (±0,2)	295,3 (±0,1)	297,6 (±0,1)	302,0 (±0,1)	298,7 (±0,6)	23,6 (±0,8)	97,1 (±0,0)
15 °C / min	287,2 (±0,2)	313,6 (±0,1)	293,1 (±0,1)	300,0 (±0,1)	302,8 (±0,1)	305,2 (±0,1)	309,9 (±0,3)	306,5 (±0,1)	26,4 (±0,1)	97,4 (±0,5)
20 °C / min	292,9 (±0,5)	319,4 (±0,4)	298,4 (±0,3)	305,3 (±0,1)	308,2 (±0,1)	310,7 (±0,1)	315,4 (±0,1)	311,9 (±0,1)	26,6 (±0,9)	97,0 (±0,0)
PHBH 5NC										
1 °C / min	242,6 (±0,1)	259,9 (±0,2)	246,2 (±0,1)	251,2 (±0,2)	253,0 (±0,1)	254,7 (±0,2)	257,6 (±0,2)	253,0 (±0,4)	17,3 (±0,1)	95,8 (±0,0)

Opwarmingsnelheid	T _{onset} (°C)	T _{end} (°C)	T ₈₀ (°C)	T ₆₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₄₀ (°C)	T ₂₀ (°C)	T _{max} (°C)	ΔT (°C)	Δm @ 330 °C (m%)
5 °C / min	271,0 (±0,1)	292,2 (±0,1)	275,4 (±0,0)	281,3 (±0,1)	283,5 (±0,1)	285,5 (±0,1)	289,4 (±0,1)	286,3 (±0,2)	21,2 (±0,0)	95,6 (±0,0)
10 °C / min	283,0 (±0,3)	307,8 (±0,6)	288,4 (±0,1)	294,9 (±0,1)	297,5 (±0,3)	299,8 (±0,4)	304,5 (±0,6)	300,6 (±0,2)	24,8 (±0,8)	95,6 (±0,0)
15 °C / min	289,4 (±0,4)	317,0 (±0,4)	295,7 (±0,0)	302,8 (±0,4)	305,5 (±0,2)	308,2 (±0,3)	313,5 (±0,2)	308,7 (±0,4)	27,6 (±0,0)	95,4 (±0,0)
20 °C / min	294,4 (±0,5)	324,6 (±0,8)	301,1 (±0,7)	308,4 (±0,5)	311,5 (±0,7)	314,5 (±0,6)	320,5 (±0,6)	314,4 (±0,5)	30,2 (±0,3)	95,2 (±0,0)
PHBH 10NC										
1 °C / min	234,9 (±0,1)	255,5 (±0,0)	240,1 (±0,1)	245,7 (±0,1)	247,9 (±0,1)	249,8 (±0,1)	253,5 (±0,0)	247,7 (±0,0)	20,7 (±0,1)	91,5 (±0,0)
5 °C / min	262,7 (±0,4)	287,9 (±0,6)	269,8 (±0,5)	276,2 (±0,2)	278,7 (±0,5)	281,1 (±0,6)	285,8 (±0,6)	281,5 (±0,4)	25,3 (±0,2)	91,2 (±0,0)
10 °C / min	274,5 (±0,8)	304,4 (±0,1)	282,9 (±0,7)	290,2 (±0,4)	293,2 (±0,4)	296,0 (±0,3)	302,1 (±0,2)	295,5 (±0,4)	29,9 (±0,7)	91,1 (±0,1)
15 °C / min	282,6 (±0,3)	316,6 (±0,5)	292,0 (±0,1)	300,0 (±0,1)	303,4 (±0,1)	306,7 (±0,2)	314,1 (±0,6)	304,8 (±0,9)	34,0 (±0,2)	90,9 (±0,1)
20 °C / min	287,8 (±0,4)	322,6 (±1,7)	298,0 (±0,9)	305,9 (±1,0)	309,4 (±1,2)	312,8 (±1,3)	320,3 (±1,8)	311,1 (±0,2)	34,8 (±1,3)	90,6 (±0,2)

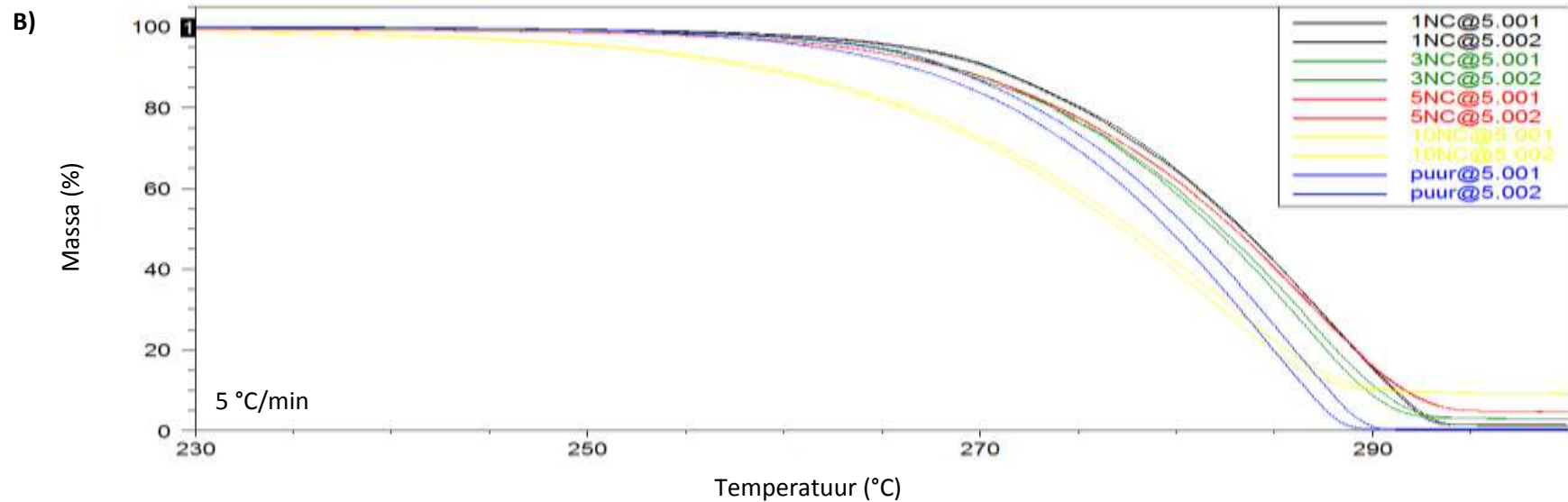
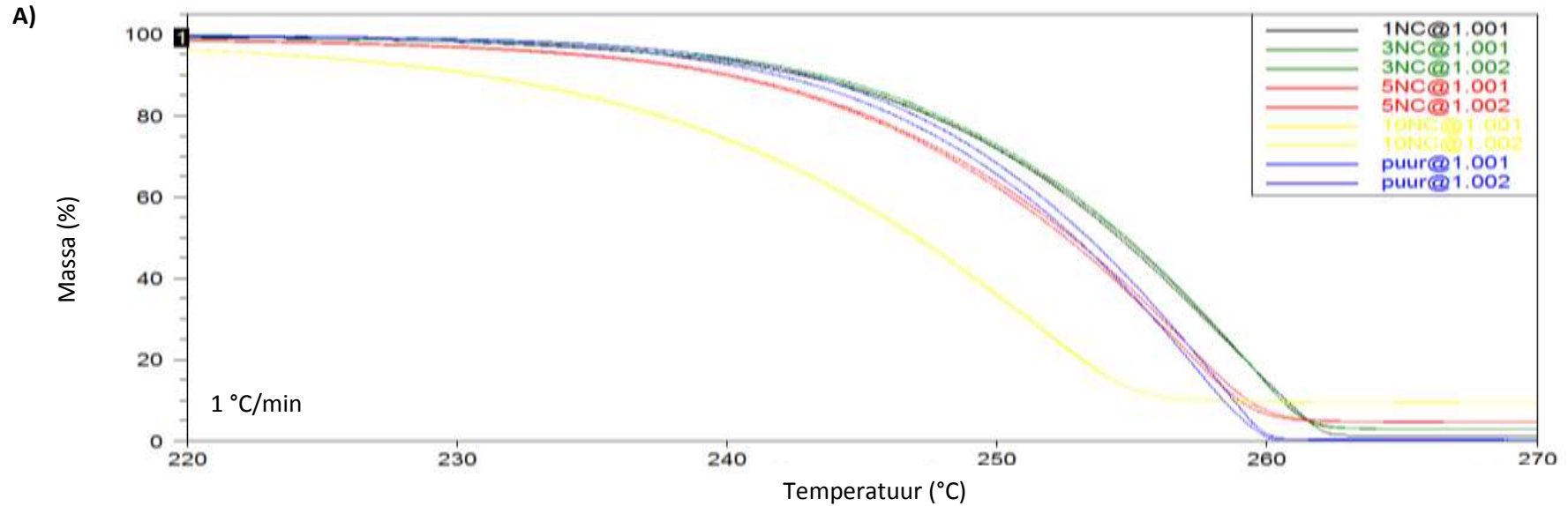
Tabel 9.2: Parameters met betrekking tot de thermische stabiliteit verkregen via TGA van de Aonilex-M nanocomposieten

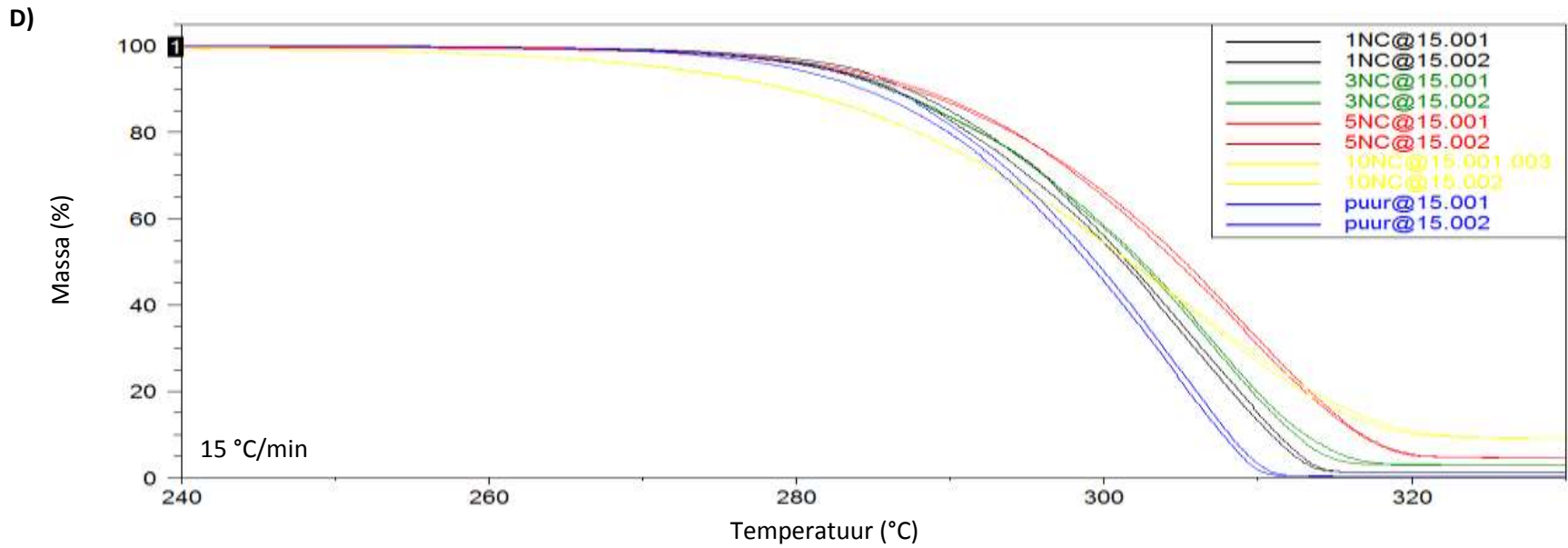
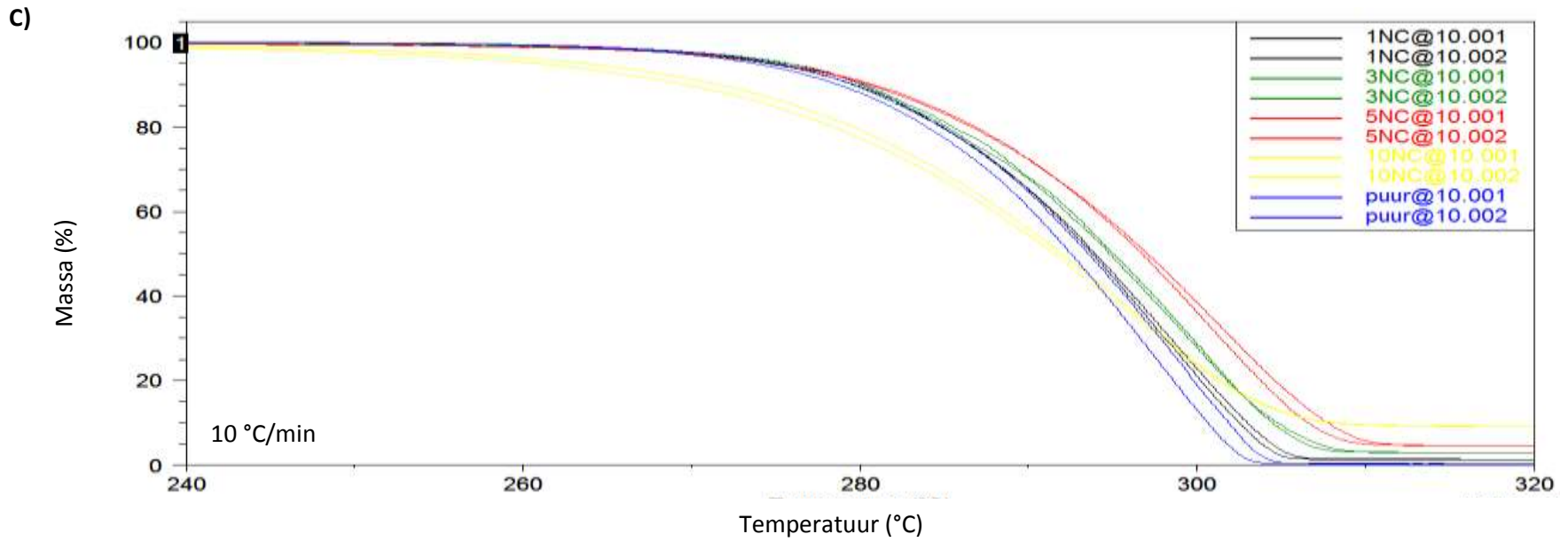
Opwarmingsnelheid	T _{onset} (°C)	T _{end} (°C)	T ₈₀ (°C)	T ₆₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₄₀ (°C)	T ₂₀ (°C)	T _{max} (°C)	ΔT (°C)	Δm @ 330 °C (m%)
PHBH Puur										
1 °C / min	243,7 (±0,4)	259,3 (±0,2)	245,9 (±0,2)	250,6 (±0,2)	252,4 (±0,2)	253,9 (±0,2)	256,7 (±0,2)	254,8 (±0,2)	15,6 (±0,1)	99,8 (±0,1)
5 °C / min	270,1 (±0,0)	288,6 (±0,1)	272,7 (±0,1)	278,2 (±0,1)	280,2 (±0,1)	282,1 (±0,1)	285,4 (±0,1)	283,7 (±0,4)	18,5 (±0,1)	99,7 (±0,0)
10 °C / min	281,1 (±0,4)	302,6 (±0,4)	284,5 (±0,5)	290,5 (±0,5)	292,8 (±0,4)	295,0 (±0,3)	298,8 (±0,4)	297,2 (±0,3)	21,5 (±0,1)	99,6 (±0,1)
15 °C / min	286,7 (±0,1)	309,6 (±0,0)	290,4 (±0,4)	296,6 (±0,1)	299,1 (±0,1)	301,4 (±0,2)	305,7 (±0,2)	303,9 (±0,4)	22,9 (±0,1)	99,6 (±0,1)
20 °C / min	291,2 (±0,1)	315,5 (±0,3)	294,7 (±0,5)	301,6 (±0,5)	304,2 (±0,4)	306,7 (±0,4)	311,2 (±0,4)	309,2 (±0,3)	24,3 (±0,1)	99,6 (±0,0)
PHBH 1NC										
1 °C / min	245,5 (±0,4)	261,6 (±0,3)	247,6 (±0,2)	252,5 (±0,3)	254,2 (±0,3)	255,8 (±0,3)	258,8 (±0,3)	256,9 (±0,3)	16,1 (±0,1)	98,9 (±0,2)
5 °C / min	271,5 (±0,1)	291,8 (±0,1)	274,8 (±0,2)	280,5 (±0,1)	282,7 (±0,1)	284,7 (±0,1)	288,5 (±0,1)	286,4 (±0,1)	20,3 (±0,2)	98,7 (±0,0)
10 °C / min	282,3 (±0,0)	305,5 (±0,3)	286,4 (±0,2)	292,8 (±0,1)	295,3 (±0,1)	297,5 (±0,1)	301,8 (±0,2)	299,4 (±0,3)	23,2 (±0,3)	98,7 (±0,0)

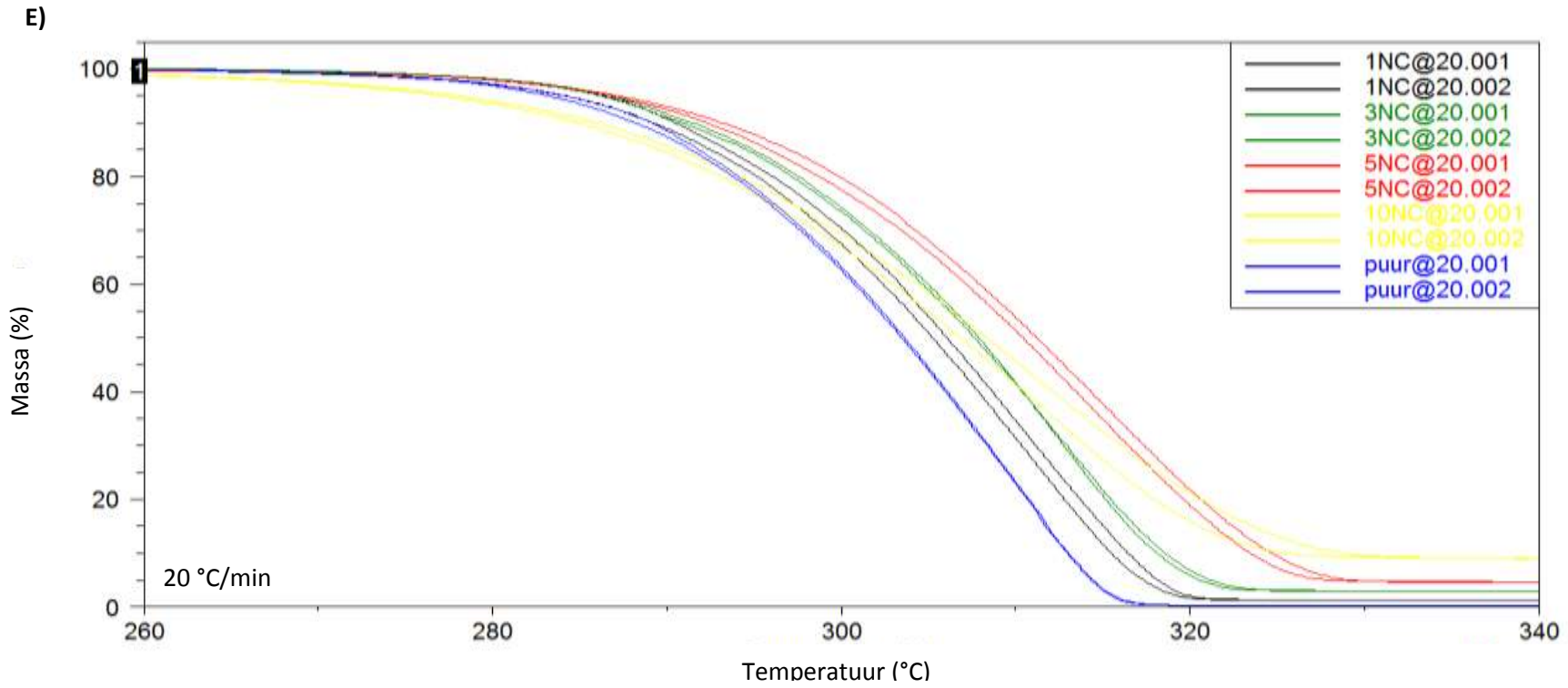
Opwarmingsnelheid	T _{onset} (°C)	T _{end} (°C)	T ₈₀ (°C)	T ₆₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₄₀ (°C)	T ₂₀ (°C)	T _{max} (°C)	ΔT (°C)	Δm @ 330 °C (m%)
15 °C / min	288,8 (±0,3)	314,0 (±0,1)	293,1 (±0,4)	299,9 (±0,3)	302,6 (±0,2)	305,0 (±0,1)	309,6 (±0,1)	306,7 (±0,2)	25,2 (±0,2)	98,7 (±0,0)
20 °C / min	293,6 (±0,4)	320,4 (±0,5)	298,4 (±0,4)	305,4 (±0,3)	308,2 (±0,4)	310,8 (±0,4)	315,8 (±0,4)	312,3 (±0,5)	26,8 (±0,1)	98,7 (±0,0)
PHBH 3NC										
1 °C / min	244,7 (±0,4)	261,2 (±0,4)	247,4 (±0,5)	252,1 (±0,5)	253,9 (±0,5)	255,5 (±0,4)	258,5 (±0,4)	256,4 (±0,5)	16,5 (±0,0)	98,6 (±0,4)
5 °C / min	270,2 (±0,2)	291,8 (±0,3)	274,5 (±0,2)	280,4 (±0,2)	282,7 (±0,2)	284,7 (±0,3)	288,6 (±0,3)	286,1 (±0,3)	21,7 (±0,1)	97,0 (±0,1)
10 °C / min	282,1 (±0,6)	306,9 (±0,2)	286,8 (±0,3)	293,6 (±0,5)	296,1 (±0,4)	298,6 (±0,4)	303,1 (±0,4)	300,2 (±0,1)	24,8 (±0,4)	97,1 (±0,1)
15 °C / min	287,8 (±0,4)	315,4 (±0,6)	293,6 (±0,4)	300,8 (±0,4)	303,8 (±0,4)	306,3 (±0,6)	311,3 (±0,4)	307,8 (±0,2)	27,7 (±0,2)	97,1 (±0,0)
20 °C / min	292,9 (±0,6)	321,3 (±0,1)	298,4 (±0,0)	306,0 (±0,2)	308,9 (±0,1)	311,8 (±0,3)	317,2 (±0,2)	313,1 (±0,1)	28,4 (±0,4)	97,0 (±0,0)
PHBH 5NC										
1 °C / min	239,1 (±0,1)	257,7 (±0,4)	243,4 (±0,2)	248,5 (±0,3)	250,4 (±0,3)	252,2 (±0,3)	255,5 (±0,4)	252,7 (±0,4)	18,6 (±0,3)	94,9 (±0,0)
5 °C / min	269,5 (±0,4)	291,8 (±0,1)	274,3 (±0,3)	280,3 (±0,3)	282,6 (±0,3)	284,8 (±0,2)	288,9 (±0,2)	285,6 (±0,2)	22,3 (±0,3)	95,2 (±0,0)

Opwarmingsnelheid	T _{onset} (°C)	T _{end} (°C)	T ₈₀ (°C)	T ₆₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₄₀ (°C)	T ₂₀ (°C)	T _{max} (°C)	ΔT (°C)	Δm @ 330 °C (m%)
10 °C / min	282,4 (±0,5)	308,9 (±0,4)	288,2 (±0,4)	295,0 (±0,4)	297,7 (±0,3)	300,3 (±0,4)	305,3 (±0,4)	301,2 (±0,3)	26,5 (±0,1)	95,1 (±0,0)
15 °C / min	288,7 (±0,1)	318,1 (±0,1)	295,4 (±0,0)	303,0 (±0,1)	305,9 (±0,1)	308,7 (±0,1)	314,2 (±0,1)	309,5 (±0,1)	29,4 (±0,1)	95,1 (±0,0)
20 °C / min	293,8 (±0,6)	325,2 (±0,3)	301,1 (±0,6)	308,9 (±0,6)	312,2 (±0,6)	315,2 (±0,5)	321,1 (±0,6)	316,2 (±0,4)	31,5 (±0,4)	94,6 (±0,3)
PHBH 10NC										
1 °C / min	231,4 (±0,2)	252,5 (±0,3)	237,4 (±0,3)	242,9 (±0,2)	245,1 (±0,2)	247,0 (±0,2)	250,9 (±0,3)	247,0 (±0,2)	21,1 (±0,1)	91,0 (±0,0)
5 °C / min	262,5 (±0,1)	287,8 (±0,1)	269,9 (±0,2)	276,1 (±0,1)	278,6 (±0,1)	281,0 (±0,1)	286,0 (±0,2)	280,7 (±0,1)	25,3 (±0,1)	90,5 (±0,1)
10 °C / min	275,8 (±0,1)	304,5 (±0,2)	284,0 (±0,0)	291,0 (±0,1)	293,8 (±0,0)	296,6 (±0,1)	302,5 (±0,3)	295,9 (±0,3)	28,7 (±0,4)	90,5 (±0,0)
15 °C / min	282,9 (±0,1)	315,3 (±0,5)	292,4 (±0,1)	300,0 (±0,3)	303,2 (±0,3)	306,2 (±0,3)	313,1 (±0,4)	305,0 (±0,5)	32,4 (±0,4)	90,3 (±0,0)
20 °C / min	288,3 (±0,4)	323,3 (±1,1)	298,8 (±0,6)	306,8 (±0,7)	310,3 (±0,9)	313,6 (±1,0)	313,5 (±0,8)	312,1 (±0,1)	35,0 (±0,7)	90,1 (±0,2)

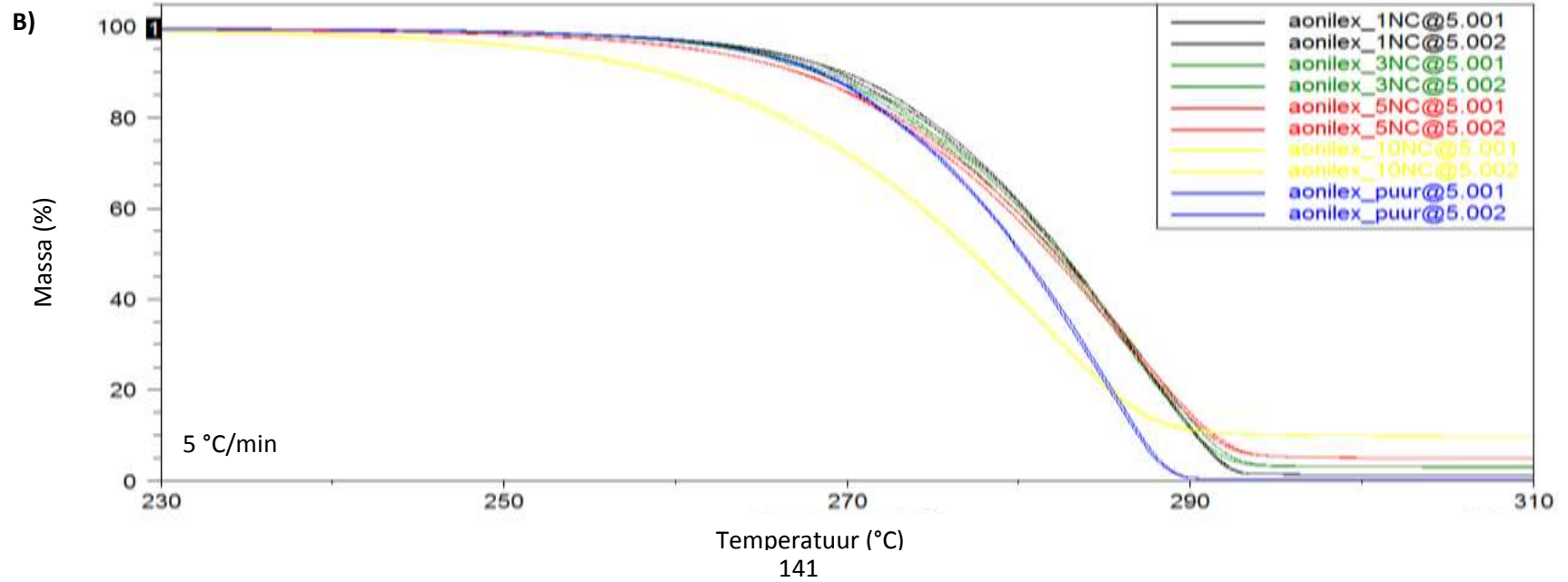
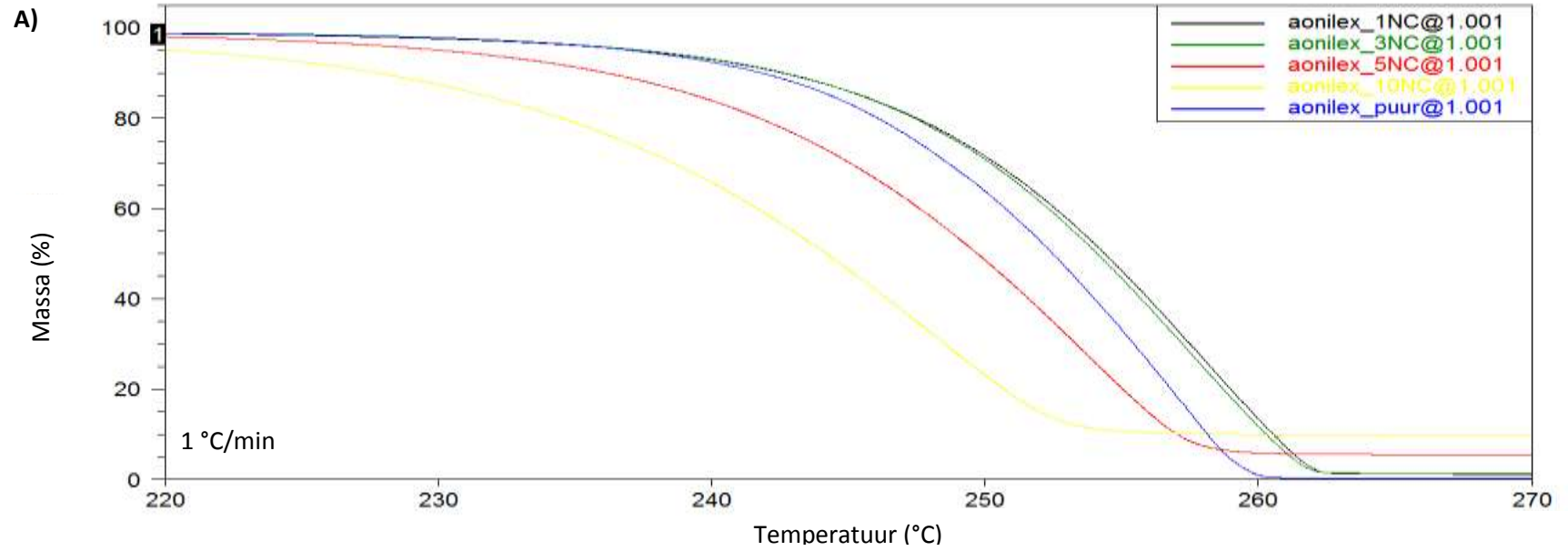
9.2 Bijlage 2: TGA curven van PHBH-M en Aonilex-M nanocomposieten bij een bepaalde lineaire opwarmingsnelheid (1, 5, 10, 15 en 20 °C/min)

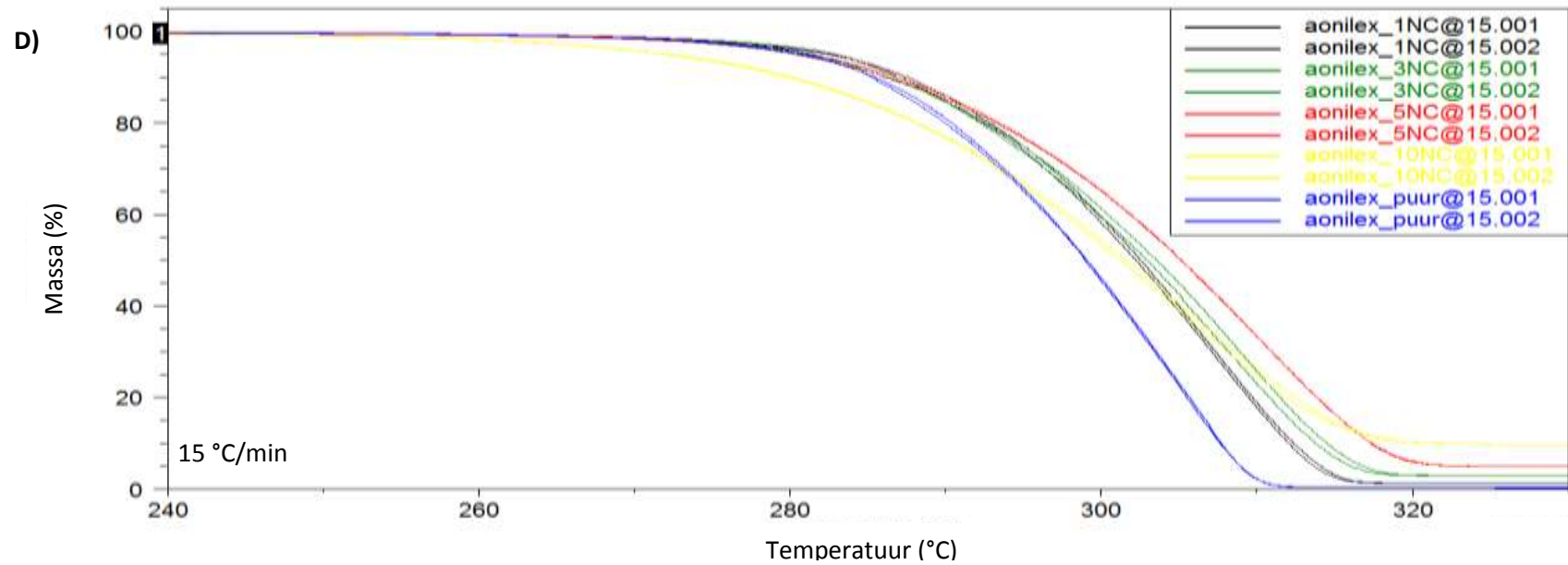
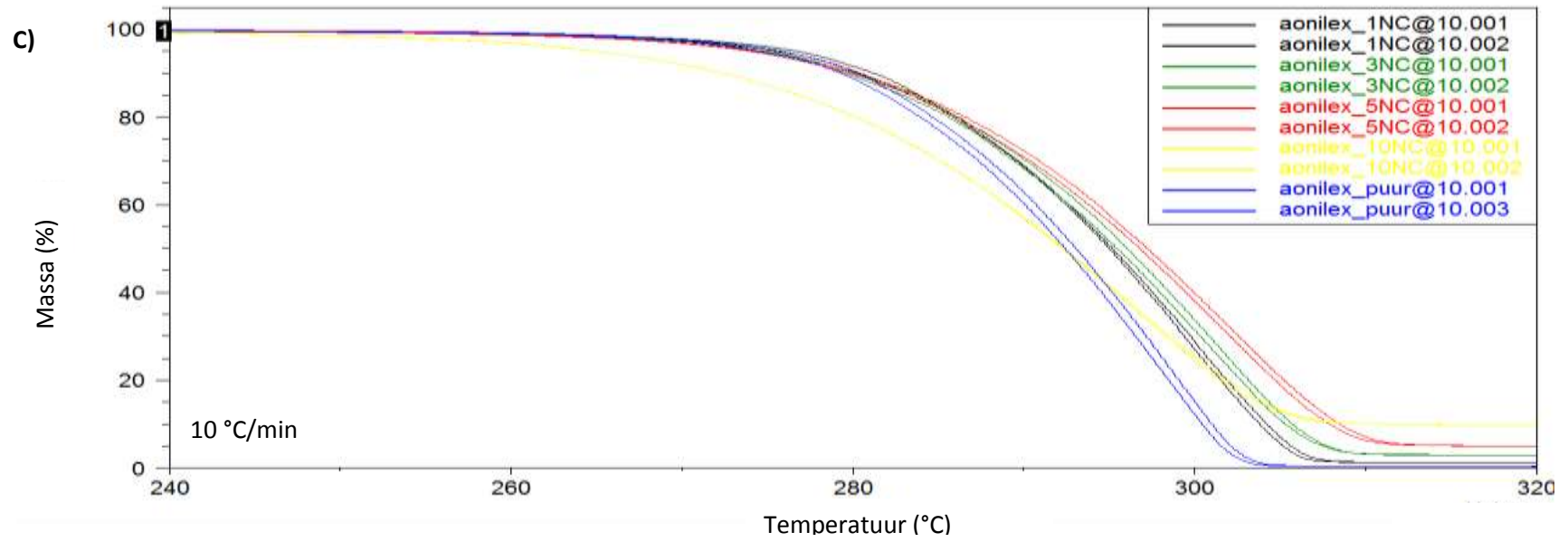


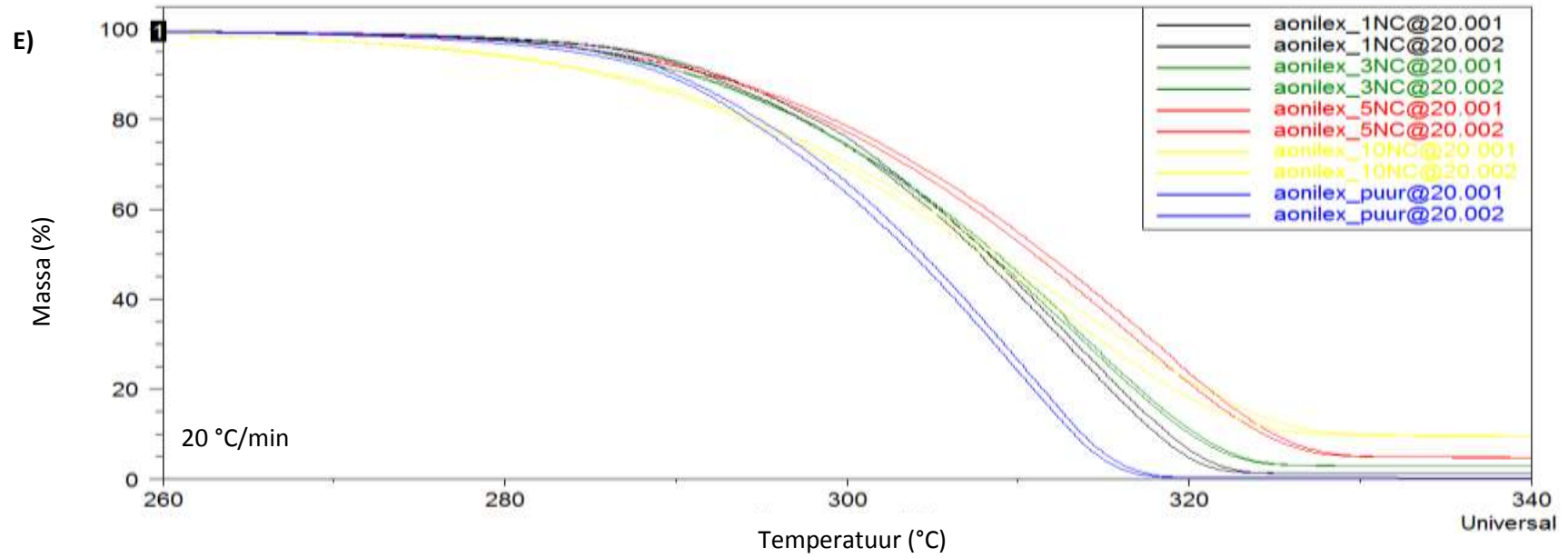




Figuur 9.1: TGA curven van PHBH-M nanocomposieten bij een lineaire opwarmingssnelheid van 1, 5, 10, 15 en 20 °C/min







Figuur 9.2: TGA curven van Aonilex-M nanocomposieten bij een lineaire opwarmnelheid van 1, 5, 10, 15 en 20 °C/min

9.3 Bijlage 3: GC-MS chromatogrammen van PHBH-M en PHBH-10NC-M

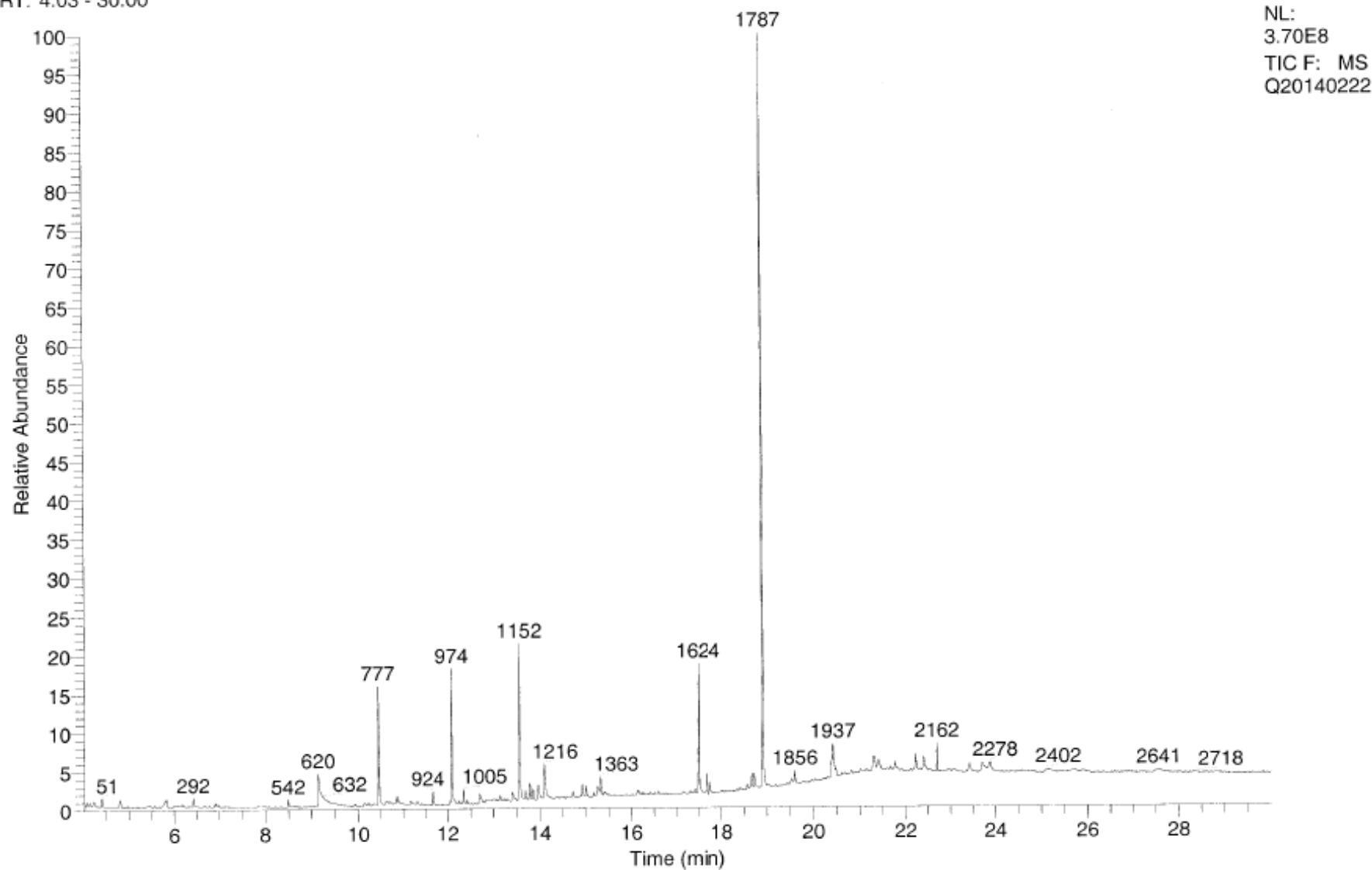
C:\Xcelibur\data\PE\Q20140222

2/13/2014 1:47:34 PM

1 μ l splitless injectie 30s/30m HP5MS 0.25mm 0.25 μ /1.2 ml/min G1

Extract 2

RT: 4.03 - 30.00



Figuur 9.3: GC-MS chromatogram van PHBH-M

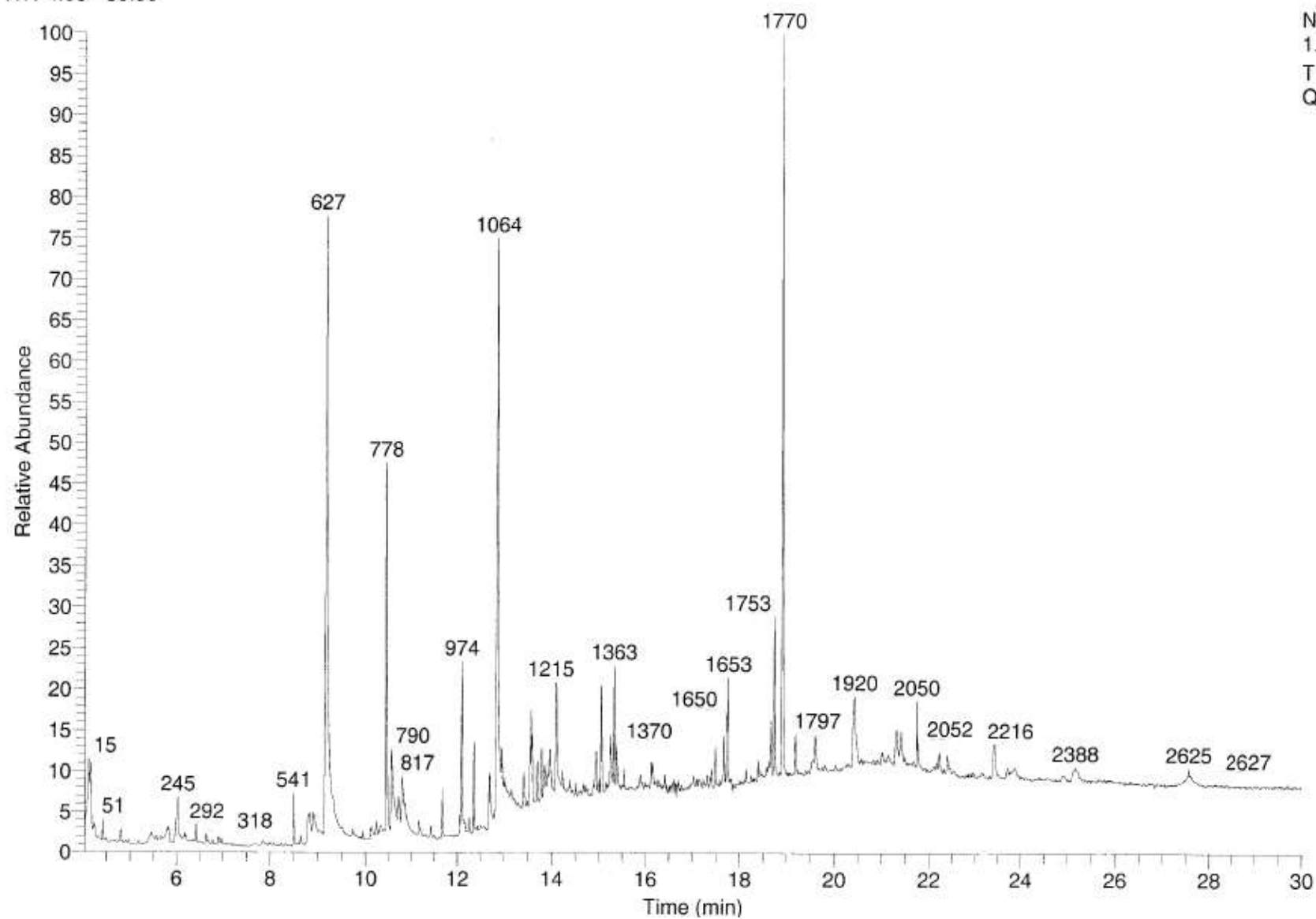
C:\Xcalibur\data\FI20140221

2/13/2014 1:47:32 PM

1 μ l splitless injectie 30s/30m HP5MS 0.25mm 0.25 μ l/1.2 ml/min G1

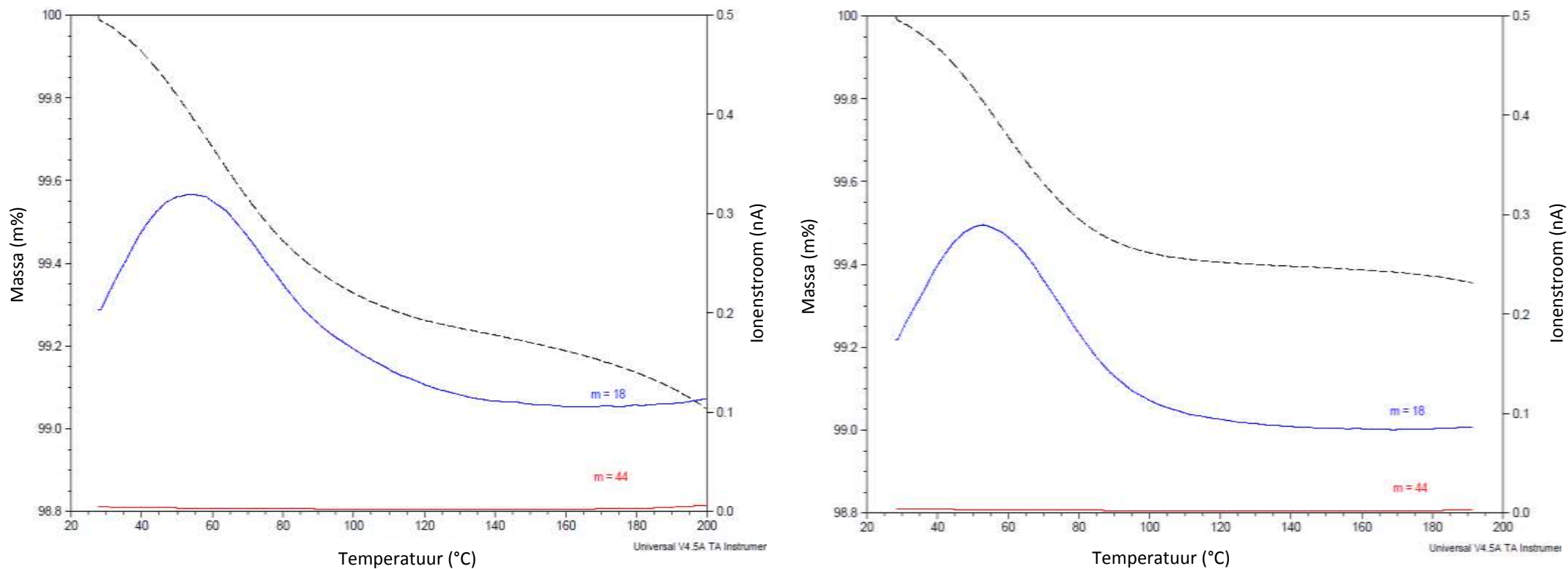
RT: 4.03 - 30.00

Extract 1



Figuur 9.4: GC-MS chromatogram van PHBH-10NC-M

9.4 Bijlage 4: TG-MS van het pure OMMT gedroogd bij 70 en 120 °C



Figuur 9.6: TG-MS curve van het pure OMMT gedroogd bij 70 °C (links) en het pure OMMT gedroogd bij 120 °C (rechts). De stippellijn is het thermogram (TG) met als y-as de massa (m%) en de volle lijn is een weergave van de massa kinetogram ($m/z = 18$) met de ionenstroom (nA) als y-as.

9.5 Bijlage 5: DSC waarden van PHBH-P en Aonilex-P nanocomposieten

Thermische eigenschap per cyclus	PHBH puur	PHBH 1NC	PHBH 3NC	PHBH 5NC	PHBH 10NC
1^e cyclus (opwarming)					
T_g (°C)	1,5 (±1,5)	0,7 (±0,1)	0,1 (±0,1)	-1,5 (±0,1)	-1,9 (±0,1)
$T_{m,I}$ (°C)	56,6 (±0,1)	55,0 (±0,4)	55,7 (±0,2)	56,9 (±0,1)	55,5 (±0,1)
$T_{m,II}$ (°C)	83,9 (±0,4)	83,0 (±0,1)	86,5 (±0,2)	86,3 (±0,0)	85,2 (±0,8)
$T_{m,III}$ (°C)	112,9 (±0,2)	112,5 (±0,0)	114,2 (±0,0)	113,8 (±0,0)	113,0 (±0,1)
$T_{m,IV}$ (°C)	127,3 (±0,1)	127,4 (±0,0)	128,1 (±0,0)	127,8 (±0,1)	126,7 (±0,1)
ΔH_m (J/g)	58,2 (±0,4)	55,8 (±0,4)	56,6 (±0,3)	55,8 (±0,2)	56,6 (±0,1)
2^e cyclus (afkoeling)					
$T_{c,p}$ (°C)	67,0 (±0,5)	54,1 (±0,2)	52,9 (±0,34)	52,8 (±0,6)	50,3 (±0,7)
$T_{c,o}$ (°C)	77,2 (±0,1)	74,5 (±0,5)	73,2 (±0,6)	73,2 (±0,1)	72,6 (±0,5)
ΔH_c (J/g)	37,6 (±1,9)	4,1 (±0,2)	2,1 (±0,0)	1,5 (±0,1)	1,2 (±0,1)
3^e cyclus (opwarming)					
ΔH_m (J/g)	NW	4,0 (±0,2)	2,4 (±0,1)	2,0 (±0,1)	1,9 (±0,1)
$T_{cc,p}$ (°C)	NW	76,3 (±0,4)	79,0 (±0,5)	79,1 (±1,1)	80,2 (±0,1)
$T_{cc,o}$ (°C)	NW	49,4 (±0,2)	55,0 (±0,6)	56,4 (±0,5)	52,9 (±2,9)
X_c (°C)	50,6 (±0,3)	48,5 (±0,4)	49,2 (±0,2)	48,6 (±0,1)	49,2 (±0,1)

Tabel 9.3: Thermische eigenschappen van PHBH-P nanocomposieten verkregen via DSC (NW staat voor Niet Waarneembaar)

Thermische eigenschap per cyclus	PHBH puur	PHBH 1NC	PHBH 3NC	PHBH 5NC	PHBH 10NC
1^e cyclus (opwarming)					
T_g (°C)	1,5 (±0,3)	1,8 (±0,0)	1,8 (±0,1)	1,4 (±0,1)	1,3 (±0,1)
$T_{m,I}$ (°C)	54,4 (±0,0)	54,9 (±0,4)	53,8 (±0,4)	55,0 (±0,8)	54,1 (±0,7)
$T_{m,II}$ (°C)	91,1 (±0,3)	89,7 (±0,3)	86,9 (±0,4)	78,1 (±0,1)	74,6 (±0,1)
$T_{m,III}$ (°C)	109,0 (±0,1)	111,2 (±0,3)	111,3 (±0,2)	111,4 (±0,1)	110,2 (±0,2)
$T_{m,IV}$ (°C)	126,9 (±0,3)	127,6 (±0,3)	128,1 (±0,3)	127,6 (±0,0)	127,3 (±0,0)
ΔH_m (J/g)	55,7 (±1,0)	54,9 (±0,6)	53,2 (±0,7)	53,7 (±1,1)	54,8 (±0,5)
2^e cyclus (afkoeling)					
$T_{c,p}$ (°C)	63,6 (±0,0)	54,3 (±0,1)	54,6 (±0,3)	53,9 (±0,1)	54,5 (±0,2)
$T_{c,o}$ (°C)	75,8 (±0,1)	74,8 (±0,3)	74,1 (±0,0)	73,6 (±0,6)	74,2 (±0,1)
ΔH_c (J/g)	38,1 (±1,3)	30,1 (±0,5)	20,3 (±0,9)	19,6 (±0,4)	23,6 (±0,5)
3^e cyclus (opwarming)					
ΔH_c (J/g)	NW	5,7 (±0,4)	13,0 (±0,0)	11,0 (±0,0)	8,3 (±0,0)
$T_{cc,p}$ (°C)	NW	56,5 (±0,1)	70,2 (±0,4)	70,3 (±0,5)	67,3 (±0,3)
$T_{cc,o}$ (°C)	NW	37,2 (±0,5)	42,5 (±0,4)	42,9 (±0,1)	42,0 (±1,4)
X_c (°C)	48,39 (±0,88)	47,7 (±0,6)	46,3 (±0,6)	46,7 (±0,9)	47,7 (±0,4)

Tabel 9.4: Thermische eigenschappen van Aonilex-P nanocomposieten verkregen via DSC (NW staat voor Niet Waarneembaar)

Auteursrechtelijke overeenkomst

Ik/wij verlenen het wereldwijde auteursrecht voor de ingediende eindverhandeling:

Aanmaak en karakterisering van PHBH/nanoklei composieten als potentieel verpakkingsmateriaal

Richting: **master in de industriële wetenschappen: nucleaire technologie-milieutechnologie-radiochemie**

Jaar: **2014**

in alle mogelijke mediaformaten, - bestaande en in de toekomst te ontwikkelen - , aan de Universiteit Hasselt.

Niet tegenstaand deze toekenning van het auteursrecht aan de Universiteit Hasselt behoud ik als auteur het recht om de eindverhandeling, - in zijn geheel of gedeeltelijk -, vrij te reproduceren, (her)publiceren of distribueren zonder de toelating te moeten verkrijgen van de Universiteit Hasselt.

Ik bevestig dat de eindverhandeling mijn origineel werk is, en dat ik het recht heb om de rechten te verlenen die in deze overeenkomst worden beschreven. Ik verklaar tevens dat de eindverhandeling, naar mijn weten, het auteursrecht van anderen niet overtreedt.

Ik verklaar tevens dat ik voor het materiaal in de eindverhandeling dat beschermd wordt door het auteursrecht, de nodige toelatingen heb verkregen zodat ik deze ook aan de Universiteit Hasselt kan overdragen en dat dit duidelijk in de tekst en inhoud van de eindverhandeling werd genotificeerd.

Universiteit Hasselt zal mij als auteur(s) van de eindverhandeling identificeren en zal geen wijzigingen aanbrengen aan de eindverhandeling, uitgezonderd deze toegelaten door deze overeenkomst.

Voor akkoord,

Wauters, Ruben

Datum: **4/06/2014**