

# **Termické vlastnosti vybraných polyesterů po hydrolýze**

Ondřej Vašulka

---

Bakalářská práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ondřej Vašulka**  
Osobní číslo: **T13320**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Termické vlastnosti vybraných polyesterů po hydrolýze**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární studii hydrolýzy polybutylen sukcinátu (PBS), polybutylen sukcinát adipátu (PBSA), polybutylen adipat tereftalátu (PBAT), polybutylentereftalátu (PBT). Zaměřte se na vyhodnocení změn termických vlastností těchto materiálů pomocí diferenční skenovací kalorimetrie DSC.
2. Experimentálně proveďte měření a vyhodnocení DSC těchto materiálů po abiotické hydrolýze.
3. Nastudované informace kriticky vyhodnoťte a zpracujte v bakalářské práci.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. R. Muthuraj, M. Misra, A.K. Mohanty, Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions, J Appl Polym Sci 132 (27) (2015).
2. C. Kanemura, S. Nakashima, A. Hotta, Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing, Polym Degrad Stabil 97 (6) (2012) 972-980.
3. Odborné články z Web of Science.

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

**2. února 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**20. května 2016**

Ve Zlíně dne 2. února 2016



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



prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: VASULKA ONDŘEJ

Obor: IOZP

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 16.5.2016

Vasulka Ondřej

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledek obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tato práce je zaměřena na změny termických vlastností polyesterů po hydrolyze. Byly vybrány čtyři zástupci polyesterů – polybutylen sukcinát (PBS), polybutylen sukcinát adipát (PBSA), polybutylen adipát tereftalát (PBAT) a polybutylen tereftalát (PBT). Tyto látky byly podrobeny abiotické hydrolyze ve fosfátovém pufru a byly odebírány vzorky v daných časových intervalech. V teoretické části se věnuji, vedle informací o jednotlivých látkách, studiím hydrolyzy a následným testům DSC u jednotlivých látek. Praktická část této práce se věnuje metodě diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a vyhodnocení získaných výsledků u jednotlivých polymerů pomocí této metody termické analýzy v závislosti na době hydrolyzy. Pro každou teplotu, při níž byla hydrolyza prováděna a pro významné dny odběru jednotlivých vzorků hydrolyzovaných polymerů.

Klíčová slova: hydrolyza, polymer, polybutylen sukcinát, polybutylen sukcinát adipát, polybutylen adipát tereftalát, polybutylen tereftalát, diferenciální skenovací kalorimetrie

## **ABSTRACT**

This thesis is focused on the changes in the thermal properties of polyesters after hydrolysis. There were selected four representatives polyesters - polybutylene succinate (PBS), polybutylene succinate adipate (PBSA), polybutylene adipate terephthalate (PBAT) and polybutylene terephthalate (PBT). These substances were subjected to abiotic hydrolysis in the phosphate buffer and samples were taken at given time intervals. In the theoretical part I devote to some studies of hydrolysis and subsequent DSC tests of individual substances. The practical part is devoted to the method of differential scanning calorimetry (DSC) and the evaluation of the results for each of the polymers using thermal analysis depending on the time of hydrolysis. For each temperature at which the hydrolysis was carried out and for the significant days in witch were taken individual samples hydrolysed polymers.

Keywords: hydrolysis, polymer, polybutylene succinate, polybutylene succinate adipate, polybutylene adipate terephthalate, polybutylene terephthalate, differential scanning calorimetry

Můj největší dík patří vedoucí mé bakalářské práce, paní Ing. Marii Dvořáčkové, PhD., za vstřícný přístup, cenné rady, konzultace a veškerý čas, který mi věnovala při zpracování mé bakalářské práce. Děkuji také paní laborantce Jiřině Dohnalové za její skvělou povahu a pomoc při mé laboratorní práci. V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat panu prof. Ing. Petru Svobodovi, PhD., za cenné rady v problematice DSC a také za rady při vyhodnocování získaných výsledků a jejich diskuze. Děkuji také mé rodině za podporu během celého bakalářského studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.



# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 POLYESTERY</b> .....	<b>13</b>
1.1 POLYBUTYLEN SUKČINÁT .....	14
1.1.1 Vlastnosti PBS .....	15
1.1.2 Hydrolyza PBS .....	15
1.1.3 Měření termických vlastností PBS pomocí DSC .....	17
1.2 POLYBUTYLEN SUKČINÁT ADIPÁT .....	18
1.2.1 Hydrolyza PBSA.....	19
1.2.2 Měření termických vlastností PBSA pomocí DSC .....	20
1.3 POLYBUTYLEN ADIPÁT TEREFTALÁT .....	21
1.3.1 Hydrolyza PBAT.....	22
1.3.2 Měření termických vlastností PBAT pomocí DSC .....	22
1.4 POLYBUTYLEN TEREFTALÁT .....	24
1.4.1 Hydrolyza PBT .....	24
1.4.2 Měření termických vlastností PBT pomocí DSC .....	25
1.5 ABIOTICKÁ HYDROLÝZA.....	26
<b>2 METODY TERMICKÉ ANALÝZY</b> .....	<b>27</b>
2.1 POPIS JEDNOTLIVÝCH METOD.....	27
2.1.1 TGA .....	27
2.1.2 DMA.....	28
2.1.3 DSC .....	28
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>30</b>
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>31</b>
3.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	31
3.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ PŘED ANALÝZOU POMOCÍ DSC .....	31
<b>4 ANALÝZA DSC</b> .....	<b>32</b>
4.1 PŘÍPRAVA VZORKU PRO ANALÝZU .....	32
4.2 PRŮBĚH ANALÝZY DSC .....	32
<b>5 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>33</b>
5.1 POLYBUTYLEN SUKČINÁT (PBS).....	34
5.1.1 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBS při teplotě 37°C.....	34
5.1.2 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBS při teplotě 58°C.....	37
5.1.3 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBS při teplotě 70°C.....	39
5.1.4 Vliv teploty na termické vlastnosti u PBS u vybraného dne.....	41

5.2	POLYBUTYLEN SUKČINÁT ADIPÁT (PBSA) .....	42
5.2.1	Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBSA při teplotě 37°C .....	42
5.2.2	Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBSA při teplotě 58°C .....	44
5.2.3	Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBSA při teplotě 70°C .....	46
5.2.4	Vliv teploty na termické vlastnosti u PBSA u vybraného dne.....	48
5.3	POLYBUTYLEN ADIPÁT TEREFTALÁT (PBAT) .....	49
5.3.1	Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBAT při teplotě 37°C .....	49
5.3.2	Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBAT při teplotě 58°C .....	51
5.3.3	Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBAT při teplotě 70°C .....	53
5.3.4	Vliv teploty na termické vlastnosti u PBAT u vybraného dne.....	55
5.4	POLYBUTYLEN TEREFTALÁT (PBT).....	56
5.4.1	Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBT při teplotě 37°C.....	56
5.4.2	Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBT při teplotě 58°C.....	58
5.4.3	Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBT při teplotě 70°C.....	60
5.4.4	Vliv teploty na termické vlastnosti u PBT u vybraného dne.....	62
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>63</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>68</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>69</b>
	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>72</b>

## ÚVOD

Tato bakalářská práce se zabývá literárním studiem hydrolyzy vybraných polyesterů - polybutylen sukcinátu (PBS), polybutylen sukcinát adipátu (PBSA), polybutylen adipát tereftalátu (PBAT) a polybutylen tereftalátu (PBT). Tyto polymery, zejména první tři jmenované, se dostaly do povědomí a popředí zejména v posledních letech, protože jejich vlastnosti odpovídají současné potřebě co nejméně zatěžovat životní prostředí. Vynikají především svou degradabilitou, tudíž je vhodné při je používat jako obalové materiály nebo jako fólie v zemědělství. Jejich odbouratelnost z životního prostředí je možná jak biologickou cestou, tedy pomocí mikroorganismů, tak i pomocí abiotických pochodů, zejména hydrolyzou. Výjimkou je zde polybutylen tereftalát, který hydrolyze nepodléhá v takové míře, jako ostatní, nicméně jeho vlastnosti pro technický průmysl jsou významné.

V teoretické části se tedy, kromě základních informací o jednotlivých polymerech, objevují studie autorů, kteří provedli různé degradace těchto polymerů, ať už pomocí mikroorganismů anebo hydrolyzou. Protože zadání této práce je především o změně termických vlastností po hydrolyze a jejich vyhodnocení pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, tedy DSC, je proto současně, kromě vybraných studií o hydrolyze, věnována pozornost i těmto provedeným analýzám.

Praktická část se soustřeďuje na provedení diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) na vybraných polyesterech po provedení hydrolyzy. Působení hydrolyzy byly polyesteru ponechány po určitou dobu za určitých teplot a byly pravidelně odebírány vzorky. Významné odběrové dny jsou pomocí DSC analyzovány a poté zpracovány do tabulek a grafů. Z vlastností, které lze pomocí DSC analyzovat, jsme se zaměřili především na krystalinitu, teplotu tání a teplotu krystalizace.

Jak je uvedeno na začátku, tyto polymery se díky svým vlastnostem a jejich dopadům na životní prostředí dostávají do objektu zájmu při výrobě věcí denní potřeby, protože mohou nahradit dosud používané jiné polymerní látky, které však nemají takovou schopnost degradace a tudíž zůstávají téměř nebo úplně beze změny v životním prostředí. Je tedy důležité znát, jak moc podléhají hydrolyze a jak se změní jejich vlastnosti. Zejména ty, které rozhodují o tom, za jak dlouho, z jaké části a při jakých podmínkách bude polymer co nejúčinněji odstraněn z životního prostředí.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYESTERY

Mezinárodní zkratka polyesterových vláken je PES – jedná se o syntetické výrobky ze skupiny látek, do kterých řadíme zejména zástupce, jako jsou polyethylen tereftalát (PET), polybutylen tereftalát (PBT) a polytrimethylen tereftalát (PTT). [2]

Přírodní polyestery jsou známy už od počátku 19. století, zatímco první syntetický polyester se použil poprvé během první světové války jako impregnace. Od počátku 40. let se vyrábí vlákna průmyslově.

Protože průmyslová výroba ročně vyprodukuje až 32 milionů tun polyesterových vláken ročně a jedná se o látky, které je obtížné z životního prostředí po použití odstranit, je výzkum a vývoj materiálů, které by byly biodegradovatelné a jejich odstranění jednak co nejrychlejší a také efektivní, velmi důležitý. Celkový obsah vyprodukovaných plastů ročně se pohybuje kolem 100 milionů tun. [2]

Nemusíme ale opouštět skupinu polyesterů – ačkoliv jsou recyklovatelné, najdou se mezi nimi i zástupci, kteří jsou odbouratelní přirozeně nebo za pomoci hydrolyzy. Jedná se hlavně o zástupce, kteří jsou obsahem mé práce – PBS, PBSA a PBAT. [2]

Skupina polyesterů obsahuje estery typu PET nebo PBT, tedy aromatické, které nám sice poskytují výborné mechanické vlastnosti, ale jejich odstranění z životního prostředí je více než složité – hydrolyza nebo použití mikroorganismů má téměř nulové výsledky, pokud ovšem, např. v případě hydrolyzy, ji nepodpoříme použitím velmi silných kyselin nebo vysokých teplot.

Pokud použijeme polyestery, které kromě aromatické části obsahují i část alifatickou, ovšem se ztrátou mechanických vlastností, můžeme vytvořit takovou látku, která již bude schopná jistých stupňů degradace. Alifatické polyestery, které schopnost degradace mají, a proto jsou předmětem studií, nemají díky svým vlastnostem tak dobré mechanické využití.

Polymery obecně mají dva základní typy struktury – strukturu amorfní a krystalickou.

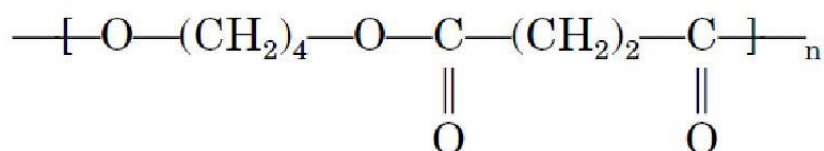
Amorfní strukturou rozumíme takovou, která nemá pravidelnou strukturu, tudíž uspořádání částic v takovýchto látkách je náhodné. Z řečtiny je pojmenování amorfní překládáno jako beztvary, proto se takovéto látky někdy nazývají také beztvare. Z energetického hlediska není toto uspořádání pro látku výhodné, vzniká tedy např. při rychlém ochlazení, kdy látka nemá dostatek času, aby vytvořila krystal.

Druhým typem struktury je krystalická forma látky. Stavební prvky, tedy ionty nebo atomy, jsou uspořádány podle určitých vzorů, které se, vzhledem k atomovým měřítkům, zachovávají na dlouhou vzdálenost v molekule a látka tak tvoří tzv. krystaly. Krystalický stav látky lze převést na amorfní. Je potřeba danou látku zahřát a následně prudce ochladit. Opačný postup je možný pouze udržováním vysoké teploty po dlouhou dobu.

## 1.1 Polybutylen sukcinát

Jedná se o zástupce alifatických polyesterů, který je biologicky odbouratelný. Má podobné vlastnosti jako PET.

Jeho strukturu tvoří 1,4-butandiol a kyselina sukcinová.



*Obr. 1 Struktura PBS*

Jedná se o polymer, který patřil do 90. let mezi málo používané, ale zájem o biologicky odbouratelné polymery dostal tyto opět do povědomí.

Dnes nachází uplatnění v celé řadě oborů, zejména v zemědělství, kde našel uplatnění jako mulčovací fólie. Dále se z něj vyrábí tašky, plastové pohárky, láhve a získal oblibu také jako obalový materiál. V poslední době se z něj vyrábí také pomůcky pro rybáře.

Díky svým výborným mechanickým vlastnostem, zejména pevnosti v tahu a pevnosti v prodloužení, a také díky tomu, že jsou organismy schopné jej vstřebat, se dostává do povědomí i v lékařství ve formě implantátů.

### 1.1.1 Vlastnosti PBS

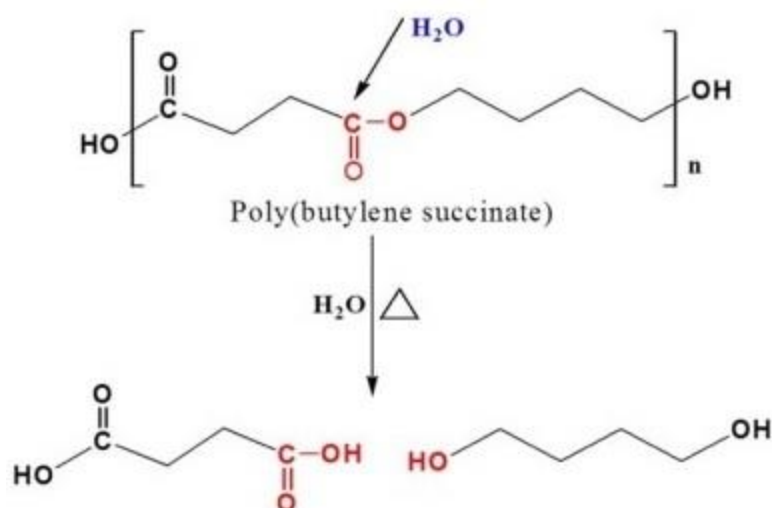
Tab. 1 Vlastnosti PBS [21]

Vlastnosti	Hustota [g*cm <sup>-3</sup> ]	Teplota tání T <sub>m</sub> [°C]	Teplota skelného přechodu T <sub>g</sub> [°C]	Pevnost v tahu [MPa]	Pevnost v prodloužení [%]
<b>PBS</b>	1,26	114	-32	58	700

### 1.1.2 Hydrolýza PBS

Vzhledem k oblíbenosti PBS v posledních letech se řada významných vědců spolu s kolektivy spolupracovníků zabývala možností hydrolýzy, tedy abiotické degradace, PBS.

Protože mnou zkoumané polyestery byly podrobeny hydrolýze ve vodě a fosfátovém pufru, zaměřil jsem se na výsledky takových prací, kde hydrolýza probíhala za obdobných podmínek.



Obr. 2 Průběh hydrolýzy PBS [1]

Práce, která je významná v oblasti zkoumání vlastností PBS během hydrolyzy, je studie Rajendrana Muthuraje a kolektivu. Jedná se o práci z roku 2015 a, vyjma PBS, podrobili hydrolyze také vzorky PBAT a směsi PBS/PBAT. Celá degradace byla prováděna 30 dnů a teplota, která byla nastavena, byla 50°C. Vyhodnocení změn probíhalo pomocí metody FTIR, která je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem. U PBS bylo zaznamenáno snížení intenzity absorbance skupiny –C-O-C- a skupiny C=O, což způsobovala změna hmotnosti a chemické struktury PBS vlivem probíhající hydrolyzy. Naopak u PBAT nebylo pozorováno žádné výrazné ovlivnění tohoto měření po uplynutí doby hydrolyzy. Směs PBS/PBAT po provedení analýzy ukázala výrazné změny v absorbancích jednotlivých funkčních skupin, z čehož Muthuraj vyvodil výsledek, že degradaci PBS a vznikem produktů je výrazně ovlivněna degradace PBAT v této směsi. [1]

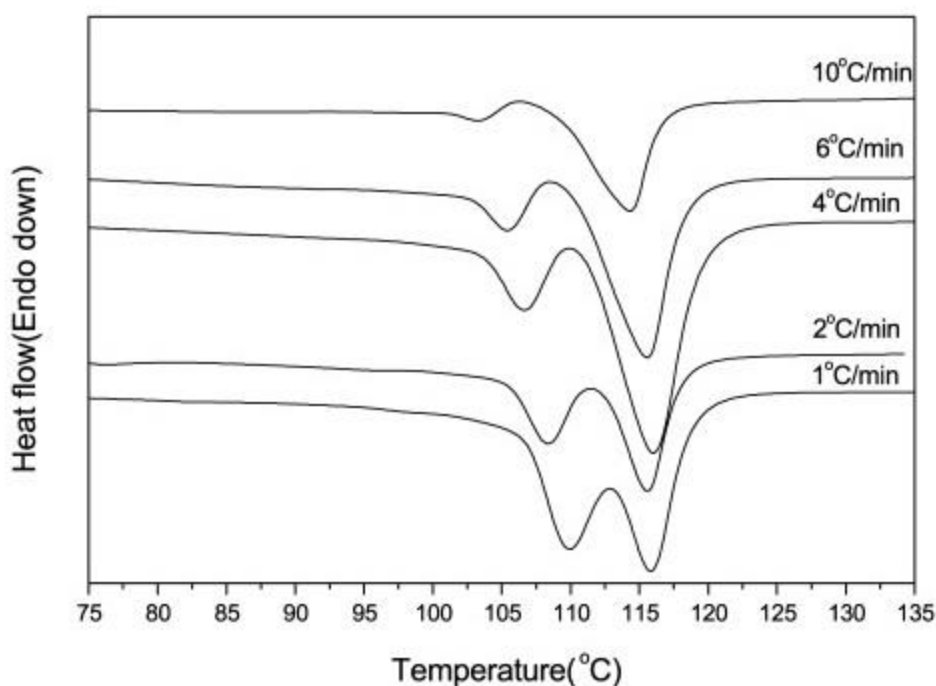
Práci, která se zabývala hydrolyzou PBS ve fosfátovém pufru, byla práce Dr. Haiyan Li a jejího kolektivu. Sledovali hydrolyzu po dobu 15 týdnů a jejich studie se soustředila především na hmotnostní úbytek a změny molekulové hmotnosti. Více jak polovinu doby hydrolyzy zůstávala hmotnost téměř konstantní, došlo pouze k několikaprocentnímu úbytku. Ke konci prováděného pokusu se však hmotnost zmenšila o více jak polovinu. Změnu molekulové hmotnosti zaznamenávali po celou dobu pokusu a na konci studie byla z původního množství na téměř 10 procentech. Měřili také změny pH, přičemž významné změny se dočkali až po více jak polovině doby trvání a to výrazného poklesu. [8]

Dalším, kdo zkoumal vlastnosti PBS během hydrolyzy, byl Annika Lindström ve své disertační práci. Použil stejné podmínky, tedy vodu a fosfátový pufr. Sledoval hydrolyzu při 37°C a 70°C. PBS podrobil hydrolyze po dobu 85 dní. Byly odebírány vzorky a u těch bylo stanovováno složení. Nejčastěji byly přítomny látky, které tvořily původní monomery – tedy butandiol a kyselina sukcinová. Nicméně byly přítomny i dimery a trimery. Lindström zjistil, že teplota velmi významně ovlivňuje, jaké látky a v jakém množství se s přibývajícím časem budou objevovat – při teplotě 37°C se obsah původních monomerů v závislosti na čase zvyšoval málo, zatímco u teploty 70°C zaznamenal, že množství monomerů bylo až 18krát vyšší, než u nižší teploty. Ve vodě, ve které hydrolyza probíhala, došlo ke změně pH o 3-4 jednotky níže, zatímco u pufru jen o 0,5 – z toho lze odvodit, že je nutné nižší pH, abychom docílili hydrolyzy vazeb, které tvoří polyestery. [9]



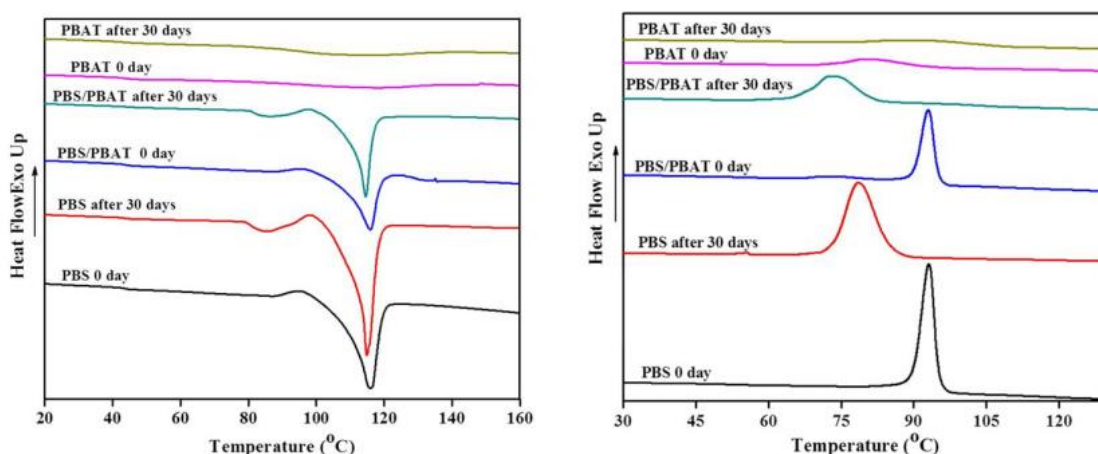
### 1.1.3 Měření termických vlastností PBS pomocí DSC

DSC (tedy diferenciální skenovací kalorimetrie) byla použita ke stanovení termických vlastností u PBS v práci, která byla zpracována týmem vedeným Zhaobin Qiu. Podrobili PBS z taveniny analýze DSC při rychlosti ochlazování v rozmezí 1 až 10°C/min. Rychlost ohřívání byla 20°C/min. Podle *Obr. 2* můžeme vidět, že teplota tání se nachází v oblasti kolem 116°C, což téměř odpovídá tabulkové hodnotě 114°C. Osy grafu jsou popsány takto: svislá osa představuje tepelný tok a vodorovná teplotu. [12]



*Obr. 3 DSC diagram analýzy PBS [11]*

Také Muthuraj Rajendran s kolektivem, o kterém byla řeč u hydrolyzy, podrobili vzorky PBS, PBAT a směsi PBS/PBAT metodě DSC. Použili přístroj s označením TA-Q200. Průtok inertního plynu, v tomto případě dusíku, byl 50 ml.min<sup>-1</sup>. Rychlost zahřívání byla 10°C.min<sup>-1</sup> a rychlost chlazení zvolili 5°C.min<sup>-1</sup>. Z grafu na *Obr. 4* je vidět, že teplota tání, tedy grafy s dolními píky, nevykazují žádné výrazné změny, zatímco grafy s horními píky, tedy teploty krystalizace, jsou po 30 dnech, v případě PBS a směsi PBS/PBAT výrazně posunuty. Z práce R. Muthuraje vyplývá, že tento posun je způsoben tím, že vznikají z dlouhých polymerních řetězců kratší nízkomolekulární řetězce a jejich působením je ovlivněn proces krystalizace, tedy zpomalen. [1]



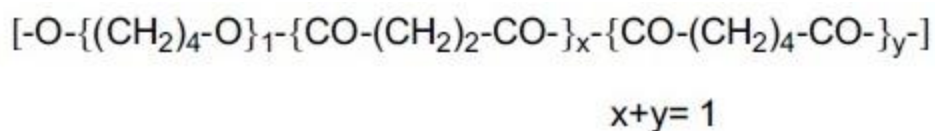
Obr. 4 DSC diagram analýzy PBS, PBAT a směsi PBS/PBAT [11]

## 1.2 Polybutylen sukcinát adipát

PBSA patří mezi polymery, které s sebou nesou naději na kvalitní degradovatelné polymery – jedná se o náhodný kopolymer PBS, který má celou řadu vynikajících fyzikálních vlastností, především biodegradabilitu.

Je syntetizován z 1, 4 – butandiolu v přítomnosti kyseliny jantarové a adipové, přičemž výrobní náklady jsou velmi nízké a mechanickými vlastnostmi se velmi podobá polyolefinům, tedy látkám, které tvoří polyethyleny a polypropyleny.

Ve srovnání s PBS podléhá daleko více biodegradaci a to především díky tomu, že má nižší krystalinitu. Kromě toho má výborné zpracovatelské vlastnosti, tudíž může být zpracován mnoha postupy výroby a úpravy polymerů (vstřikování, vytlačování apod.) a poskytuje tím pádem mnohem větší škálu možností jeho využití.



Obr. 5 Struktura PBSA

### 1.2.1 Hydrolýza PBSA

Skupina vědců pod vedením Jian-Hao Zhao zkoumala biodegradaci PBSA pomocí vřeckovýtrusé houby *Aspergillus versicolor* a ke srovnání rychlosti této degradace si vybrali abiotickou hydrolýzu. Dokázali, že rychlost degradace tohoto polymeru pomocí živého organismu je mnohonásobně vyšší, než rychlost abiotické hydrolýzy. Na Obr. 6 vidíme srovnání abiotické a biotické hydrolýzy. Popis tabulky zleva: počet dnů inkubace, ztráta hmotnosti v procentech, číselná střední hodnota molární hmotnosti (údaj charakterizující polymerní řetězce), koeficient polydispersity (poměr hmotnostní a střední molární hmotnosti). Je vidět, že biotická hydrolýza je výrazně účinnější, než abiotická v případě PBSA. [16]

Table 1  
Changes in weight loss and number average molecular weight of PBSA film

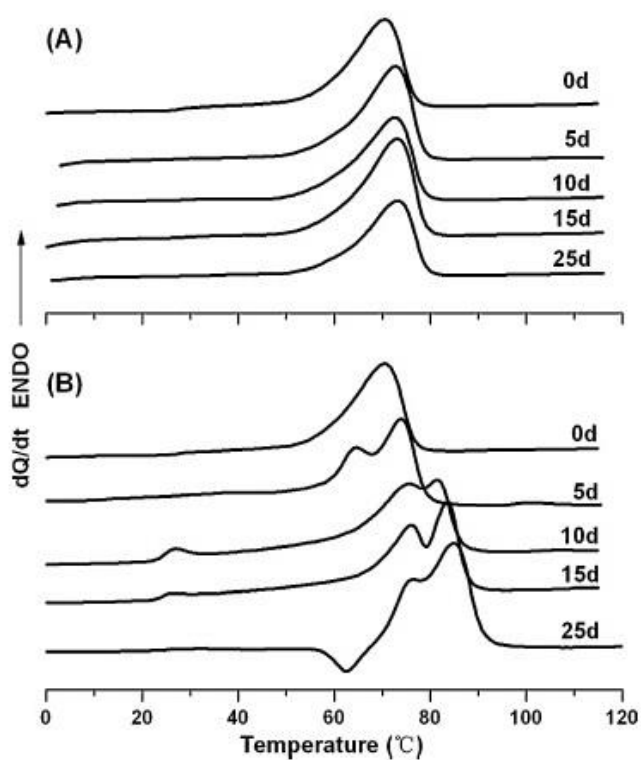
Incubation time (day)	Abiotic hydrolysis			Biotic hydrolysis		
	Weight loss (%)	$M_n$	Polydispersity index	Weight loss (%)	$M_n$	Polydispersity index
0	0	55,900	1.54	0	55,900	1.54
5	2.3	44,500	1.57	14.1	33,300	2.23
10	6.1	37,900	1.57	48.5	16,400	2.89
15	8.5	37,600	1.57	70.5	9100	2.98
25	12.4	37,100	1.58	90.9	5700	3.17

*Obr. 6 Tabulka srovnání abiotické a biotické hydrolýzy ve studii týmu pod vedením Jian-Hao Zhao [16]*

Dalším vědeckým týmem, který se zabýval hydrolýzou PBSA, byl kolektiv vedený Tsuji H., kteří zkoumali hydrolýzu při vysoké teplotě. Podmínky, které si zvolili, byly v jiných řádech, než při kterých probíhá hydrolýza běžně – teploty dosahovaly hodnot mezi 180 – 300 °C a tomu byl i regulován tlak vodních par. Gelová permeační chromatografie (GPC) prokázala, že hydrolýza taveniny PBSA (a také PBS) probíhá za mechanismu hromadného rozpadu. Při teplotách 250-300°C byly účinně získávány kyselina adipová (AA) a sukcinová (SA) v pravidelných intervalech. Množství SA a AA bylo na základě studie stanoveno na cca. 60% za 10-25 minut při teplotě 300°C, 20-30 minut při 270°C a 30 minut při 250°C. [11]

### 1.2.2 Měření termických vlastností PBSA pomocí DSC

Zde opět použijeme studii Jian-Hao Zhao a kolektivu, protože znovu srovnali výsledky analýzy PBSA při abiotické a biotické degradaci a následném provedení DSC. Podle *Obr. 7* vidíme, že zatímco abiotickým procesem nedocházelo k významným změnám, u biotického procesu jsou změny ve vlastnostech patrnější. [16]



*Obr. 7 Srovnání výsledků DSC mezi abiotickým (A)*

*a biotickým (B) procesem degradace PBSA [16]*

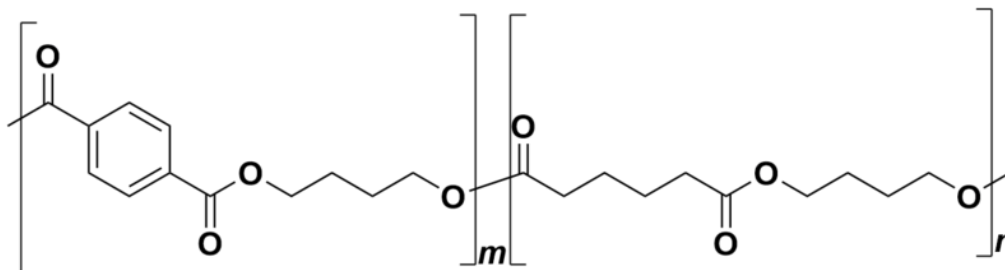
### 1.3 Polybutylen adipát tereftalát

Jedná se o biologicky odbouratelný kopolymer, pro který se používá kratší název a to polybutyrát. Stejně jako PBSA se i on, díky zvýšenému zájmu o ochranu životního prostředí, v několika minulých letech dostal do povědomí díky svým degradabilním vlastnostem.

Jeho vlastnosti jsou velmi podobné nízkohustotnímu polyethylen (PE), pružností a odolností, ale nespornou výhodou je jeho biologická odbouratelnost. To jej umožňuje využívat jako sáčky nebo obaly na jídlo.

Výhoda tohoto kopolymeru je právě v jeho mechanických vlastnostech, jako jsou odolnost v tahu a pružnost. To je ideální pro jeho kombinovatelnost s jinými biodegradovatelnými polymery, které mají pevnost a odolnost, nicméně jsou křehké. Díky těmto spojení mohou vznikat plasty, které nepoškozují životní prostředí, protože neškodně zmizí během krátké doby. [3]

PBAT vzniká polymerací 1,4-butandiolu, kyseliny adipové a dimethyl tereftalátu.



Obr. 8 Struktura PBAT

Je brán jako tzv. náhodný polymer, protože u jeho polymerizace nelze mít kontrolu nad polydisperzitou a to vede k několika fyzikálním vlastnostem – vysoký bod tání, vysoká houževnatost a poddajnost.

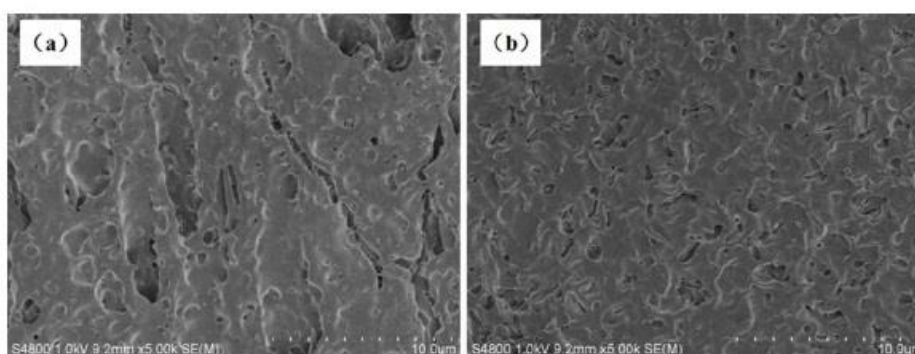
Komerčně je vyráběn německou firmou BASF pod obchodní značkou Ecoflex a ve směsi s PLA pod názvem Ecovio. [17]

### 1.3.1 Hydrolýza PBAT

Studiem hydrolýzy PBAT se zabývala skupina vedená Yun-Xuan Wengem. Ve své práci uvádějí, že přidali k polymeru, který byl ve směsi s PLA, malé množství kyseliny aspartové a kyseliny polymléčné a nechali takto vzniklý film vystavit působení fosfátového pufru při teplotě 40°C.

Ve výsledku shrnuli, že degradace PLA mohla významně podpořit degradaci PBAT, zatímco opačně nikoliv. [14]

Další práce, která se zabývala studiem hydrolýzy PBAT, ale opět ve směsi s PLA, je studie Weifu Donga a kolektivu. Jejich hydrolýza probíhala za teploty 60°C ve vodném prostředí. Kousky, které tvořily PLA, byly degradovány už za 4 týdny, zatímco u těch, které byly tvořeny PBAT, se křehkost projevila až po osmi týdnech. Eroze jednotlivých částí byla pozorovatelná pomocí SEM (elektronového mikroskopu), jak je vidět na *Obr. 9*. [18]

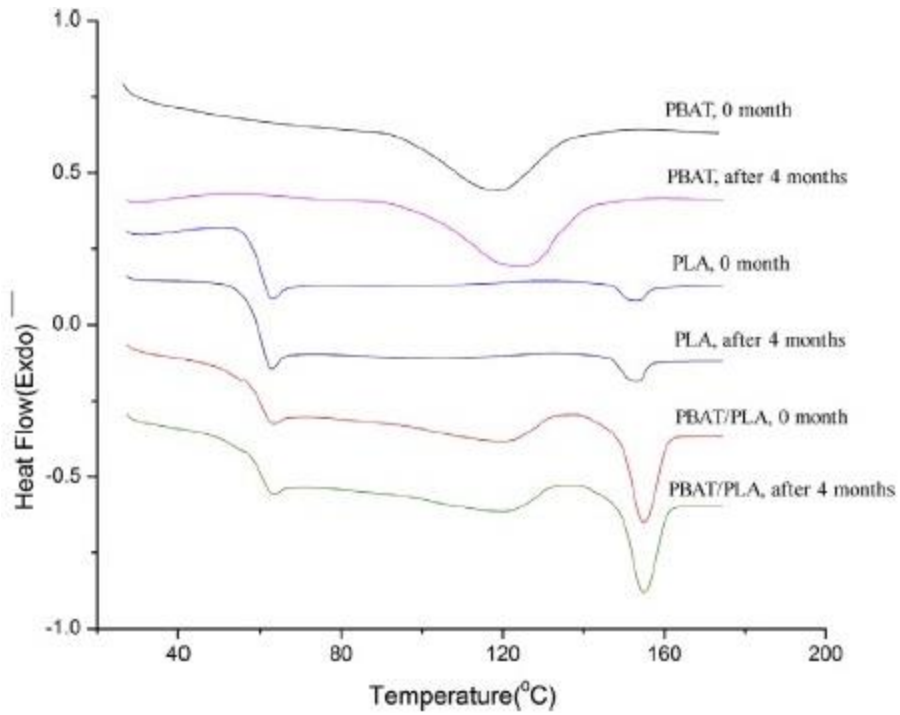


*Obr. 9 Srovnání degradace po osmi týdnech – a) PLA, b) PLA/PBAT [18]*

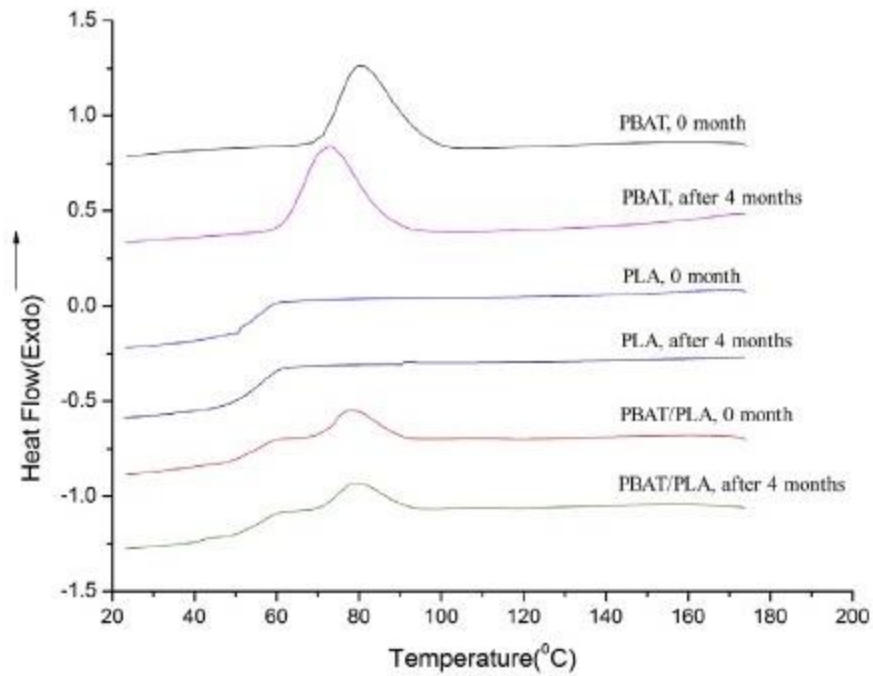
### 1.3.2 Měření termických vlastností PBAT pomocí DSC

Studie Weng Yun-Xuana a kolektivu se zaměřila na testování vzorku pomocí DSC a dalších metod. [14]

Při analýze pomocí DSC postupovali tak, že v pánvičce, v atmosféře dusíku, byl vzorek z pokojové teploty zahřát na 180°C, udržován na této teplotě po dobu 3 min a následně, rychlostí 20°C/min, byl vzorek ochlazen na teplotu -50°C, čímž se získala chladicí křivka. Následně byl vzorek stejnou rychlostí zahřát na teplotu 180°C a tím se získala topná křivka. Obě křivky jsou vyobrazeny na *Obr. 10* a *Obr. 11*, na kterých jsou změna teplot krystalizace a tání před a po degradaci. [14]



Obr. 10 Změny teploty tání polymerů a směsí před  
a po degradaci [14]



Obr. 11 Změny teploty krystalizace polymerů a směsí před  
a po degradaci [14]

Jak je vidět z *Obr. 10* a *Obr. 11*, teploty krystalizace a bodu tání u PBAT byly 80°C a 120°C před degradací a po degradaci se změnila na 73°C a 124°C. Je tedy zřejmé, že zatímco teplota krystalizace se degradací snížila, bod tání se zvýšil. To svědčí o proběhlých změnách ve struktuře polymeru. Zaměříme-li se i na ostatní křivky před a po degradaci, lze stručně říci, že vzorky nevykazují žádné významné, pouze malé, změny před a po degradaci.

## 1.4 Polybutylen tereftalát

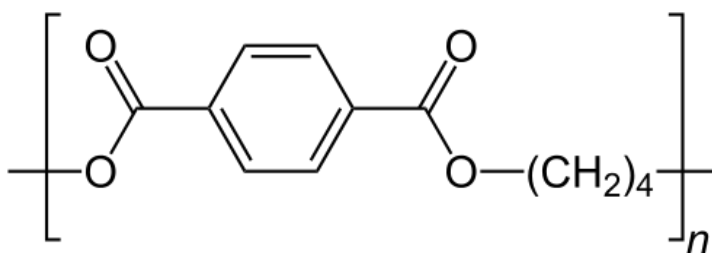
Jedná se o termoplast, který vyniká svými mechanickými vlastnostmi – především vysokou pevností. Dále má vysokou tvrdost a výraznou tuhost.

Používá se hlavně jako izolant v elektrotechnickém průmyslu, dále se používá jako kryt spotřebičů, také má využití jako různé podstavce a kryty motorů.

V případě elektroniky se dá použít také jako konektor, zásuvka, vypínač nebo cívka.

Má nízký koeficient teplotní roztažnosti, tudíž se v technickém průmyslu hodí tam, kde je potřeba docílit vysoké rozměrové stability. [19]

Vzniká polykondenzací kyseliny tereftalové nebo dimethyltereftalátu s 1,4-butadiolem. [19]



*Obr. 12* Struktura PBT

### 1.4.1 Hydrolýza PBT

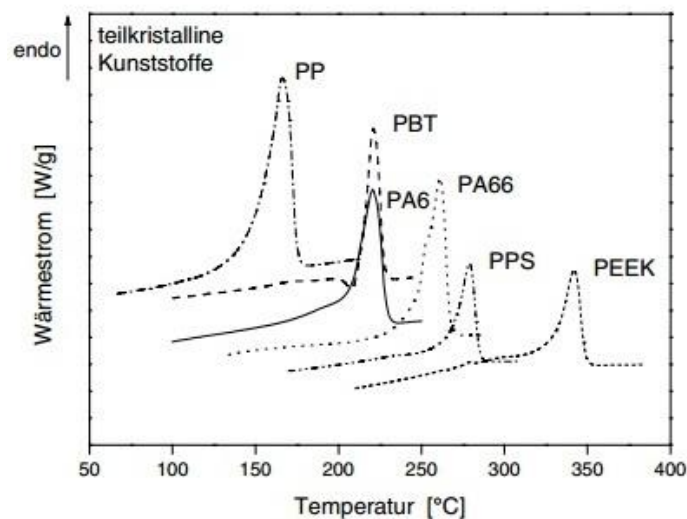
PBT vykazuje odolnost vůči mnoha rozpouštědlům – alkohol, ethery, estery, tuky, oleje a dokonce i paliv apod. Kromě toho má velkou rezistenci vůči působení hydrolýzy. Ačkoliv u ostatních polymerů byly způsoby degradace pomocí hydrolýzy podrobně testovány, studovány



a výsledky lze dohledat, vzhledem k velké rezistenci PBT vůči degradabilnímu působení hydrolyzy nebyla provedena žádná významná práce.

#### 1.4.2 Měření termických vlastností PBT pomocí DSC

Studiem termických vlastností PBT se zabývala dvojice německých vědců Achima Fricka a Claudia Sterna. Spolu s PBT podrobili DSC analýze řadu dalších polymerů – PP, PEEK, PPS, PA6 a PA66. [20]



Obr. 13 Srovnání výsledků analýzy DSC

*u polymerů [20]*

Jak je z grafu z jejich studie zřejmé, tak teplota tání u PBT se pohybuje kolem 220°C – což z něj činí velmi odolný polymer vůči působení tepla. Tabulková hodnota teploty tání pro PBT je 225°C. [20]

## 1.5 Abiotická hydrolýza

Hydrolýzou rozumíme rozkladný proces, při kterém se v každém kroku spotřebuje právě jedna molekula vody – u polymerů se jedná o štěpení dlouhých řetězců polymeru na kratší řetězce, až na monomery. Patří mezi tzv. solvolytické reakce, tzn. reakce, kde rozpouštědlo je i nukleofilem. V případě právě vody, jako rozpouštědla, se jedná o reakce hydrolytické (např. reakce s amoniakem by se nazývaly amonolytické). [25]

Pod pojmem abiotický chápeme takové prostředí, které nesouvisí s živými organismy – mezi abiotické faktory řadíme podnebí, vodu, vzduch, proudění a další, které souvisle nazýváme neživá příroda.

Má práce vychází z abiotické hydrolýzy polyesterů, konkrétně PBS, PBSA, PBAT a PBT. Tyto polyestery byly vystaveny působení hydrolýzy ve fosfátovém pufru. Více o této hydrolýze v praktické části.

Během tohoto procesu se do molekuly polymeru dostanou molekuly vody (popř. iontu) začíná proces rozkladu molekuly, což vede ke zmenšování molekulárních hmotností, ale hmotnost jako taková se během procesu z počátku výrazně nemění. Dostane-li se hydrolýza do druhé fáze, kterou je odštěpování malých jednotek, je úbytek hmotnosti už znatelný.

## 2 METODY TERMICKÉ ANALÝZY

Pojmem termická analýza rozumíme takové metody, při nichž jsou analyzovány změny složení a vlastností daného systému při tepelném zatížení.

Podle vlastnosti, jejíž změna je sledována jako funkce teploty, je daná metoda nazvána. [22]

Tab. 2 Metody termické analýzy [22]

Metoda	Sledovaná vlastnost	Označení
Termogravimetrická analýza	hmotnost - měří se hmotnost vzorku v závislosti na teplotě	TG, TGA
Diferenciální skenovací kalorimetrie	entalpie a tepelný tok - měří se tepelný tok dodávaný do referenční látky, tak aby teplotní rozdíl mezi vzorkem a standardem byl nulový	DSC
Dynamická mechanická analýza	viskoelastické vlastnosti materiálů při zvolené teplotě	DMA

### 2.1 Popis jednotlivých metod

#### 2.1.1 TGA

Termogravimetrická analýza je metoda, při které je měřena změna hmotnosti vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování. Změny hmotnosti nastávají díky těmto dějům – odpařování, chemické reakce nebo rozkladu látky.

Nejdůležitější součástí aparatury jsou analytické váhy, které jsou schopné měřit v širokém rozsahu teplot. Obvykle se zahřívá rychlostí 2-10°C/min, aby nedocházelo ke zvyšování počáteční a konečné teploty přechodu.

Nosiči vzorků, které leží na analytických vahách, jsou kovové misky nebo kelímky. Naměřené hodnoty se vyjadřují v závislosti na čase nebo na teplotě. Na vzniklých křivkách

se střídají vodorovné úseky se zlomy. Vodorovný úsek se nazývá prodleva a odpovídá místům, kde nedošlo k žádným hmotnostním změnám. [23]

### 2.1.2 DMA

Dynamická mechanická analýza je metoda, která se řadí k nejcitlivějším metodám. Je založena na principu sledování viskoelastické odezvy materiálu, který je podroben malému oscilačnímu napětí. Poté je odezva rozdělena na dvě části – reálnou část (elastický modul)  $E'$  a imaginární část (útlumovou nebo viskozitní složku)  $E''$ . Celkový modul  $E$  je pak roven součtu obou složek.

$$E = E' + E'' \quad (1)$$

Tohle rozdělení modulu do dvou částí popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu – elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová složka).

Základ měřicího zařízení jsou dvě ramena, která jsou rovnoběžná a uložena na speciálních pružinách. Mezi ramena se upíná vzorek. Celé zařízení je umístěno v prostředí, které dovoluje měnit široký rozsah teplot (-150 do 500°C) nebo též izotermně.

Pomocí této metody lze charakterizovat materiál závislostí modulu a ztrátového úhlu na teplotě nebo čase. Také lze stanovit teplotu skelného přechodu, bodu měknutí a tání, stupeň krystalizace a dalších parametrů. [23]

### 2.1.3 DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie je metoda, při které se zkoumaný vzorek podrobí lineárnímu ohřevu, respektive ochlazení, a přitom se mění rychlost tepelného toku, která je úměrná měrnému teplu v daném okamžiku.

DSC se používá pro získání takových hodnot, jako jsou teplota tání, teplota skelného přechodu nebo specifického tepla tání, teploty krystalizace, krystalinity, vytvrzení apod.

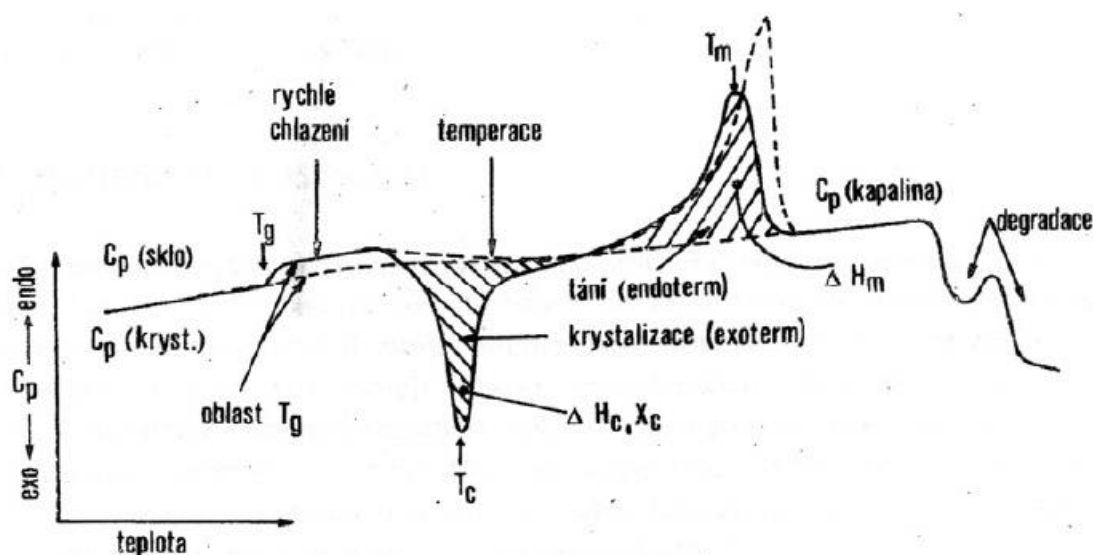
Předem se nadefinuje teplotní režim a je sledován tepelný tok mezi měřeným a referenčním vzorkem (většinou vzduch). Ty jsou umístěny do symetrických, nezávisle temperovaných nádobek, uvnitř měřicího přístroje.

Měřený i referenční vzorek jsou ohřívány tak, aby mezi nimi nebyl žádný teplotní rozdíl. Množství tepla, které je potřeba k udržení izotermních podmínek mezi vzorky, je sledováno jako závislost na čase nebo teplotě.

Používá se velmi malé množství vzorku (5 – 40 mg) umístěného do kovového kelímku. Malá tepelná kapacita systému umožňuje měřit i za velkých teplotních změn za minutu (až desítky stupňů). [23]

Degradaci vzorku se zabráňuje promýváním komory interním plynem – pomocí například dusíku nebo argonu. [23]

Výstupem je záznam, na kterém jsou vidět oblasti skelného přechodu (strmý vzrůst) a teploty tání (oblast, kde pík prudce klesá). Na základě těchto fázových přechodů lze identifikovat polymery. [22]



Obr. 14 Modelová DSC křivka polymeru [22]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité přístroje a pomůcky

- a) Diferenční skenovací kalorimetr značky Mettler Toledo DSC 1
- b) Topné hnízdo Heidolph MR-Hei-End, výrobce Heidolph Instruments Canada, Kanada
- c) Analytické váhy značky KERN ABJ 220-4NM
- d) Pinzeta
- e) Exsikátor
- f) Aluminiové pánvičky pro analýzu DSC
- g) Počítač se softwarem ke zpracování dat z kalorimetru

### 3.2 Příprava vzorků před analýzou pomocí DSC

Vzorky jednotlivých polymerů (PBS, PBSA, PBAT a PBT) byly před analýzou pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) vystaveny hydrolyze ve fosfátovém pufru. Tento pufr připravoval kolega Bc. Černohous Jiří, jehož diplomová práce na téma Abiotická hydrolyza a biodegradace vybraných polyesterů v anaerobním vodném prostředí, vychází ze stejných polymerů, nicméně množství prováděných testů je vyšší, než jen DSC.

Pufr byl připraven z navážky 34,025 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , která byla rozpuštěna v destilované vodě, a následně byl její objem doplněn na 5 litrů. Neutralizace proběhla 10M NaOH na  $\text{pH} = 7,02$ . Aby byl potlačen růst mikroorganismů, bylo přidáno 10 g  $\text{NaN}_3$ . Do lahví, ve kterých probíhala hydrolyza, bylo odměřeno 100 ml pufru.

Jednotlivé polyestery byly ponechány v temperovaném prostředí působení fosfátového pufru a v předem určených dnech po započetí hydrolyzy byly odebírány vzorky. Tato temperovaná prostředí byla stanovena na teplotu 37°C, 58°C a 70°C. O odběr vzorků se postaral opět Bc. Černohous Jiří. Dny odběru byly stanoveny na 0., 1., 2., 4., 8., 16., 32., 64. a 131. den.

Analýza DSC na přístroji Mettler Toledo probíhá při množství vzorku cca 6,5-7,5 mg, proto ze zásoby vzorků bylo odebráno přibližné množství a po dobu 4 hodin vysušeno. Následně byly připravené vzorky umístěny do exsikátoru do doby analýzy.

## 4 ANALÝZA DSC

### 4.1 Příprava vzorku pro analýzu

Na analytických vahách bylo do čisté aluminiové pánvičky pomocí pinzety přeneseno a přesně odváženo množství 6,5 – 7,5 mg předem vysušeného polyesteru, který se v daný den analyzoval. Přesná hodnota navážky byla zapsána a zanesena do vyhodnocovacího programu. Následně byl na topném hníždě, které bylo nastaveno na teplotu o 5°C vyšší, než je teplota tání jednotlivých polyesterů, vzorek jednotlivých fragmentů polyesteru homogenizován a poté umístěn do exsikátoru, kde před analýzou vychladl.

Analýza DSC, které byly podrobeny námi zkoumané polyestery, byla předem naprogramována na počítači, který má software pro analýzu a následné vyhodnocení provedené analýzy.

Analýza PBS, PBSA a PBAT byla nastavena takto: rychlost ohřevu/chlazení byla 20°C/min, počátek byl 25°C, nejvyšší teplota 170°C a nejnižší -10°C.

Analýza PBT byla nastavena takto: rychlost ohřevu/chlazení byla 20°C/min, počátek byl 25°C, nejvyšší teplota 250°C a nejnižší -10°C.

Rozdíl v nejvyšší teplotě je dán hodnotou teploty tání, která u PBT dosahuje hodnoty 225°C, zatímco ostatní ji mají nižší – PBS = 114°C, PBSA = 90°C a PBAT = 117°C. Aby měření proběhlo úspěšně, musí se teplota uvnitř přístroje dostat přes teplotu tání, aby mohly být následně vykresleny přesné a především smysluplné grafy.

### 4.2 Průběh analýzy DSC

Pánvička s naváženým vzorkem byla umístěna do měřicí komory přístroje Mettler Toledo spolu s referenční pánvičkou, která byla prázdná a předem přesně zvážená.

Do vytvořeného programu na počítači, kde byla zadána rychlost ohřívání/chlazení a mezní hodnoty, se doplnily hmotnosti pánviček – jak prázdné referenční, tak pánvičky se vzorkem.

Následně byla spuštěna analýza, jejíž doba vycházela z nastavených hodnot – analýza vzorků PBS, PBSA a PBAT trvala 16 min 36 s, protože teplota, na kterou byl vzorek ohříván, byla 170°C. Analýza PBT, u které byl vzorek ohříván až na teplotu 250°C, trvala 24 min 30 s.



## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Výstupem po každé analýze jednotlivých vzorků byl graf, ve kterém byly zobrazeny jednotlivé píky, ze kterých šlo vyčíst námi hledané hodnoty – stupeň krystalinity, teplota krystalizace a teplota tání.

Výsledky a jednotlivé grafy byly vyhodnocovány a tvořeny programem určeným přímo pro námi používaný přístroj – STARE Evaluation Software, Mettler Toledo. Tyto jsou přiloženy v příloze.

Horní píky představují teploty krystalizace  $T_c$  a dolní píky teploty tání  $T_m$ , přičemž u každého píku byla zjišťována i plocha, která představuje krystalinitu.

Všechny grafy jsou vypracovány, pro větší přehlednost, stejným postupem: ze zdola nahoru stoupají postupně grafy vzorků jednotlivých dnů při dané teplotě. Každý graf má jako první ze spodu umístěn 0. den odběru a nad ním následují postupně všechny ostatní, jak šly za sebou. Tyto grafy jsou přiloženy v příloze.

Pro diskuzi a vyhodnocení výsledků byly vypracovány grafy závislosti teploty krystalizace  $T_c$  a teploty tání  $T_m$  na době hydrolyzy.

Vyhodnocení výsledků probíhalo v programu STARE Evaluation Software, který vyhodnocuje vlastnosti pomocí daných hodnot entalpie pro každý polyester. Hodnoty entalpií pro polyestery, ve 100% krystalickém stavu, mé bakalářské práce: PBS = 110,3 J/g, PBSA = 110,3 J/g, PBAT = 114 J/g a PBT = 145 J/g. [1, 20]

Výpočet krystalinity prováděl program STARE podle vzorce:

$$X_c = \frac{\Delta H_{mc}}{\Delta H_m} \cdot 100\% \quad (2)$$

kde  $\Delta H_{mc}$  je naměřená hodnota entalpie pro daný polyester a  $\Delta H_m$  je hodnota entalpie pro polyester ve 100% krystalickém stavu.

## 5.1 Polybutylen sukcinát (PBS)

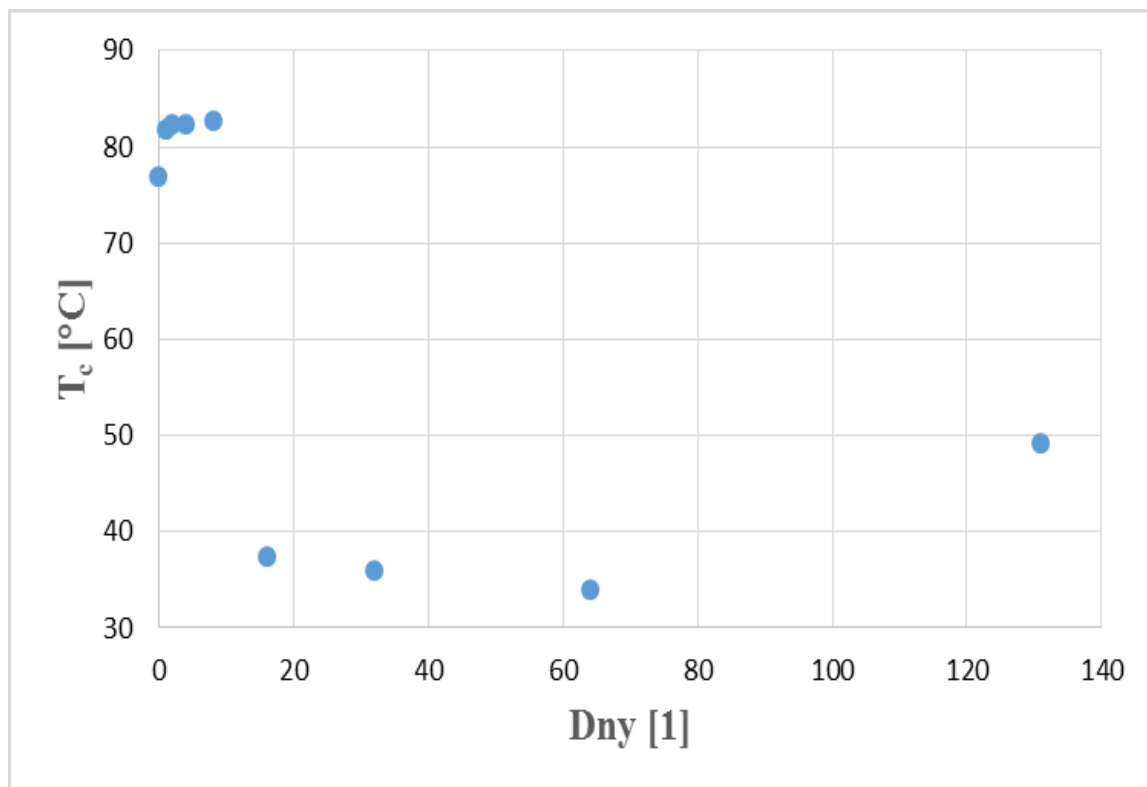
### 5.1.1 Výsledky analýzy DSC pro hydrolýzu PBS při teplotě 37°C

Výstupem vyhodnocení je vždy tabulka, která obsahuje hodnoty  $T_m$ , což je teplota tání,  $X$  - stupeň krystalinity a  $T_c$  - teplotu krystalizace.

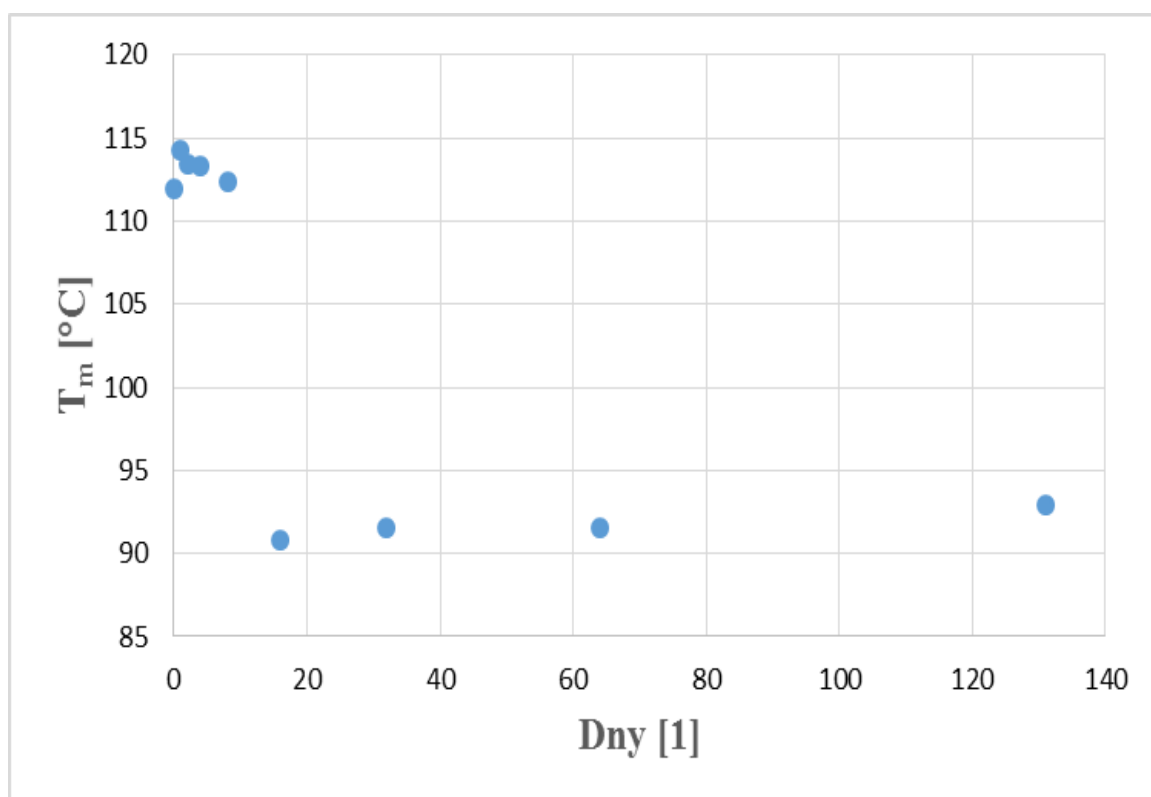
Tab. 3 Výsledky analýzy DSC pro PBS 37°C

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	$T_m$ [ °C ]	$X_m$ [ % ]	$T_c$ [ °C ]	$X_c$ [ % ]
37	PBS 0 D	111,94	52,17	76,91	53,87
	PBS 1 D	114,27	48,28	81,90	54,83
	PBS 2 D	113,43	50,82	82,36	56,92
	PBS 4 D	113,34	51,78	82,36	59,95
	PBS 8 D	112,42	50,05	82,80	60,77
	PBS 16 D	90,76	41,02	37,37	40,69
	PBS 32 D	91,56	37,54	35,96	40,87
	PBS 64 D	91,50	40,67	33,99	42,06
	PBS 131 D	92,91	43,17	49,13	52,00

Jak je patrné již z tabulky, hodnoty teploty tání i teploty krystalizace se do 8. dne pohybují téměř na stejné úrovni, pouze s malými změnami a od 16. dne dochází k výraznému, až o několik desítek stupňů Celsia, posunu. Nejlépe je to vidět na *Obr. 15* a *Obr. 16*.



Obr. 15 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě  $37^\circ\text{C}$  u všech dnů u PBS



Obr. 16 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě  $37^\circ\text{C}$  u všech dnů u PBS

Jak je patrné z *Tab. 3* i z *Obr. 15 a 16*, v počátečních 8 dnech probíhá hydrolyza stabilně, teplota krystalizace i teplota tání zůstávají více méně konstantní, pouze s malou odchylkou. Po 16. dnu ale dochází k dramatické změně a to jak v teplotách krystalizace a tání, tak i v podílu krystalické části.

V práci Rajendrana Muthuraje a kolektivu, kteří taktéž zkoumali přímo vzorky PBS, došli k závěru, že dané změny v teplotě krystalizace a tání po uplynutí určité doby jsou způsobeny chemickými změnami daného polymeru. A to především zkrácením dlouhého polymerního řetězce na kratší, nízkomolekulární. [1]

Kolega Bc. Černošous Jirí ve své práci uvádí srovnání stupně hydrolyzy a úbytku hmotnosti daných polymerů v závislosti na době při daných teplotách a právě u PBS se vždy projeví tato změna mezi 8. a 16. dnem, což odpovídá i mým výsledkům, kdy největší změna termických vlastností těchto látek se projevuje právě mezi těmito dny. Při nižší teplotě hydrolyzy, tedy při 37°C, není tento rozdíl příliš velký, nicméně je ale znatelný, dosahuje v tomto místě hodnoty cca 2%, vzhledem k celkovým 7% za celých 131 dní hydrolyzy při této teplotě. Po celou dobu nebyl takto výrazný nárůst stupně hydrolyzy znatelný.

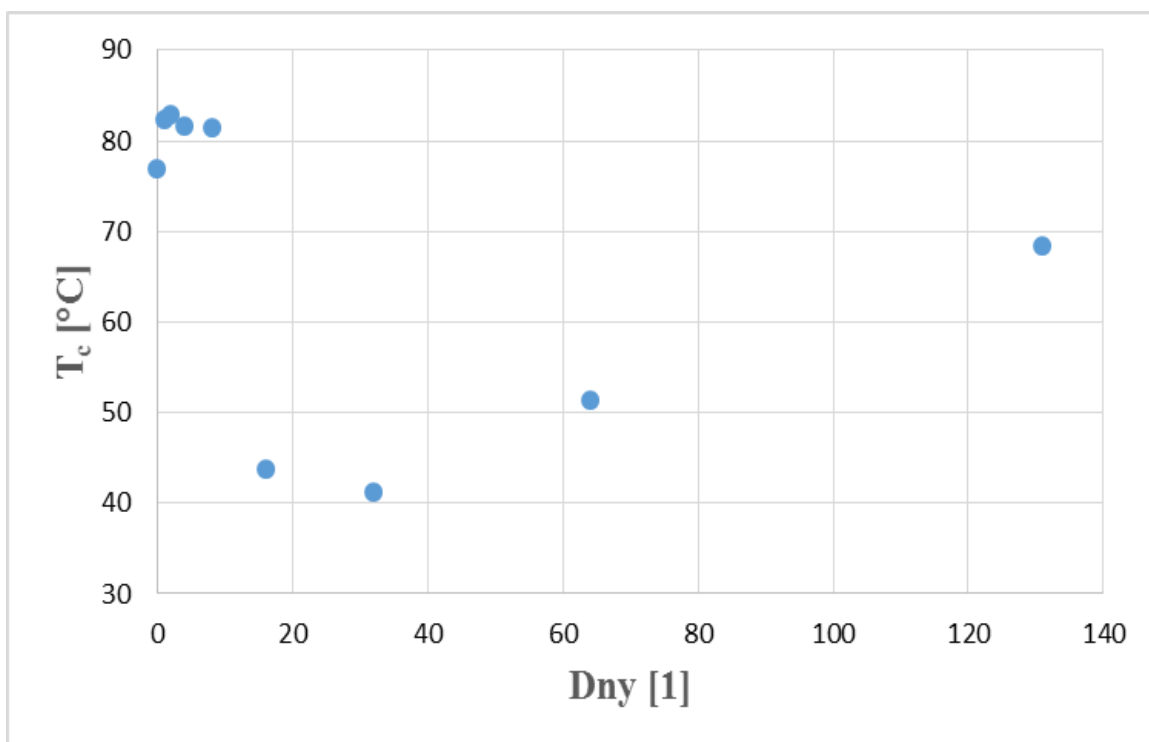
Je tedy zřejmé, že ačkoliv teplota hydrolyzy, 37°C, je relativně nízká a celkový stupeň hydrolyzy pouze 7%, výrazné změny v termických vlastnostech se během těchto podmínek skutečně projevily.

### 5.1.2 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBS při teplotě 58°C

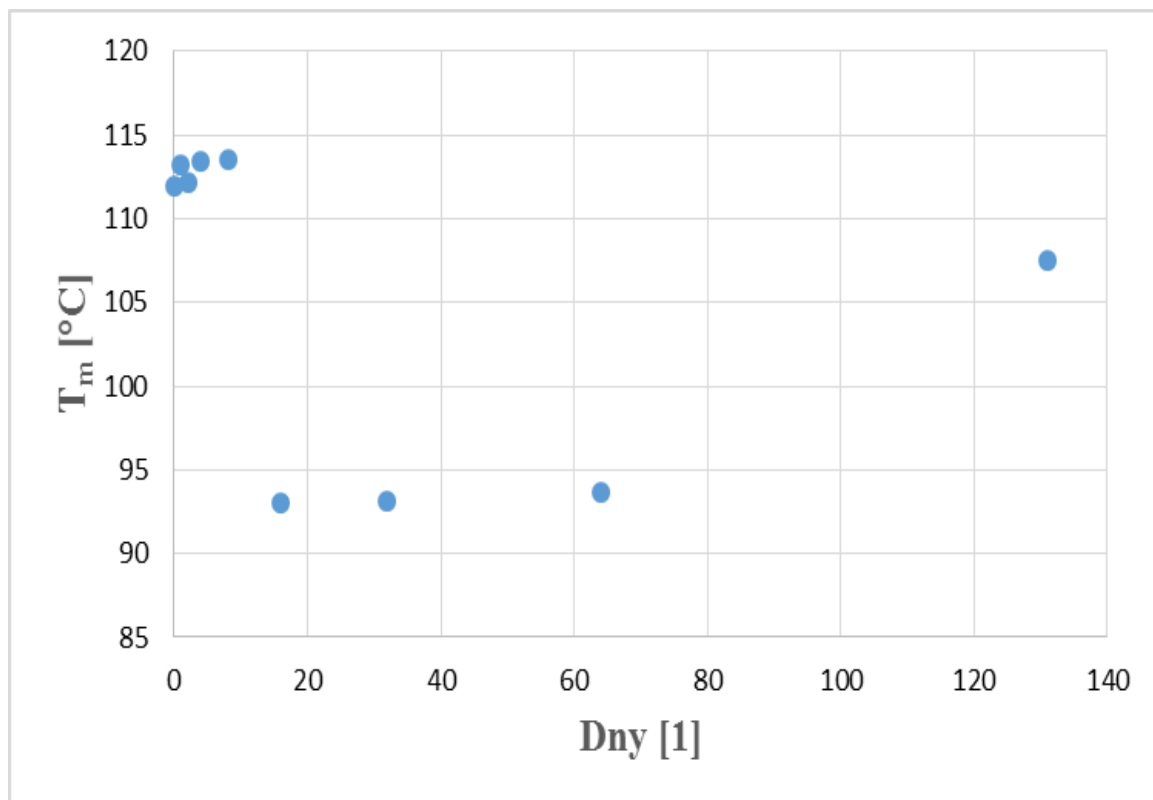
Vyhodnocení analýzy DSC při vyšší teplotě hydrolyzy pro PBS.

Tab. 4 Výsledky analýzy DSC pro PBS 58°C

T [°C]	Typ vzorku [-]	T <sub>m</sub> [°C]	X <sub>m</sub> [%]	T <sub>c</sub> [°C]	X <sub>c</sub> [%]
58	PBS 0 D	111,94	52,17	76,91	53,87
	PBS 1 D	113,20	51,25	82,33	58,49
	PBS 2 D	112,19	48,55	82,97	51,52
	PBS 4 D	113,41	49,68	81,63	43,32
	PBS 8 D	113,57	51,32	81,40	59,35
	PBS 16 D	93,04	63,76	43,86	67,27
	PBS 32 D	93,13	45,36	41,29	43,62
	PBS 64 D	93,72	49,80	51,40	51,45
	PBS 131 D	107,47	61,79	68,40	67,18



Obr. 17 Srovnání změn teplot krystalizace T<sub>c</sub> při teplotě 58°C u všech dnů u PBS



Obr. 18 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě  $58^\circ\text{C}$  u všech dnů u PBS

I zde, podobně jako u teploty hydrolyzy  $37^\circ\text{C}$ , probíhá do 8. dne hydrolyza relativně pravidelně, nicméně opět od 16. dne nastane změna a opět se změní jak teploty krystalizace, tak i krystalinita.

Zde, podle práce kolegy Černoouse, dochází za celých 131 dní, díky vyšší teplotě, ke stupni hydrolyzy na hodnotu 30%, přičemž právě mezi 8. a 16. dnem se dostáváme ke změně o cca 8%.

I zde, stejně jako u teploty hydrolyzy  $37^\circ\text{C}$ , lze říci, že změny teplot tání a krystalizace jsou způsobeny chemickými změnami ve struktuře polyesteru. To, že tyto změny probíhají, nám dokazuje vyšší stupeň hydrolyzy.

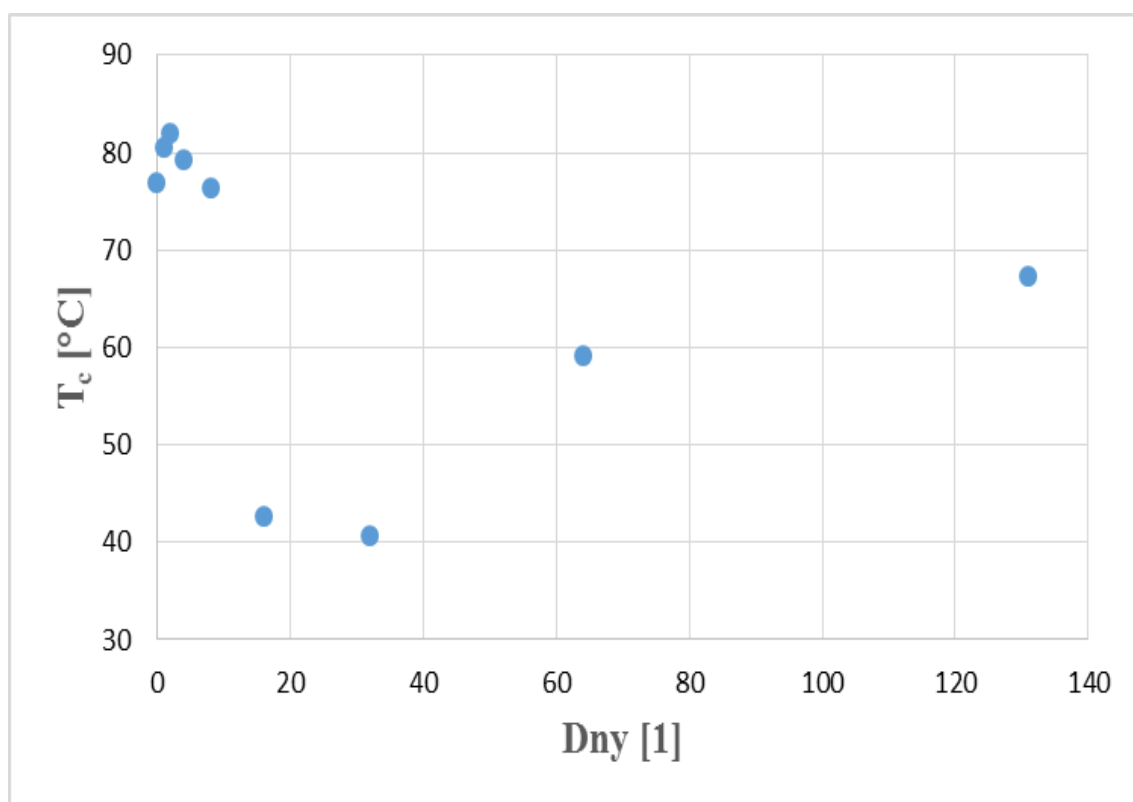
Zde je navíc tato změna zřetelně vyšší než u předchozího vyhodnocení – z toho lze vyvodit závěr, že čím vyšší teplota, tím je hydrolyza účinnější a projevené změny jsou zřetelnější.

### 5.1.3 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBS při teplotě 70°C

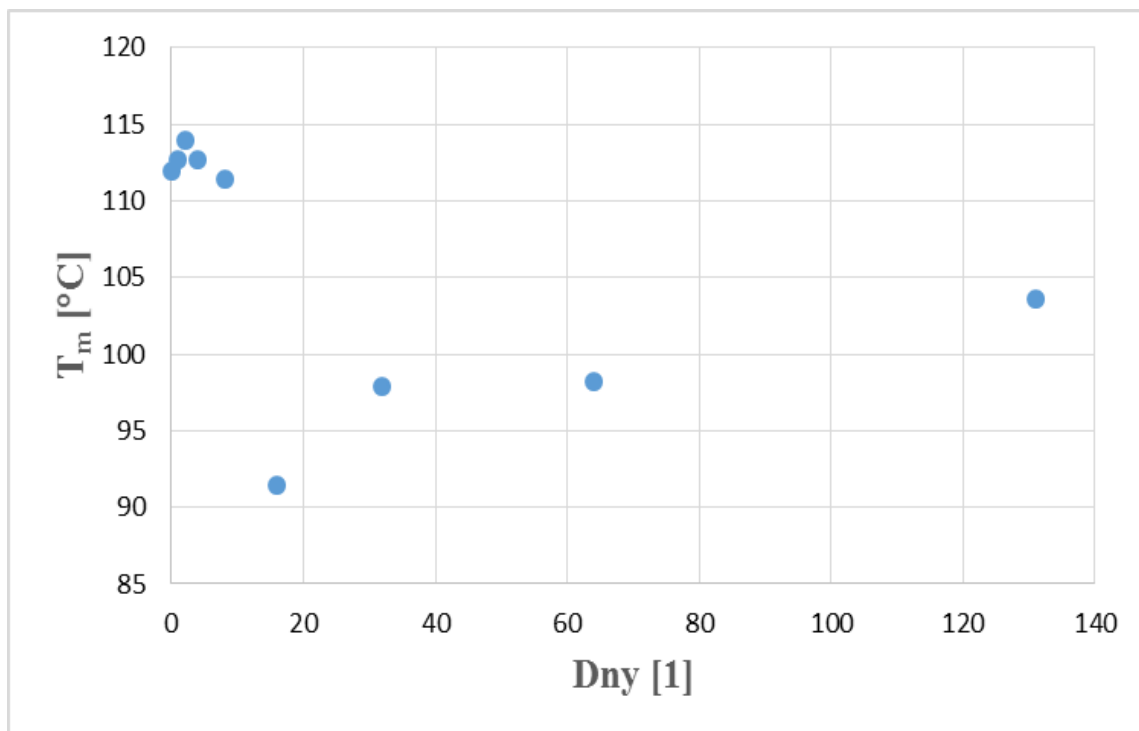
Vyhodnocení analýzy DSC při nejvyšší teplotě prováděné hydrolyzy pro PBS.

Tab. 5 Výsledky analýzy DSC pro PBS 70°C

T [°C]	Typ vzorku [-]	T <sub>m</sub> [°C]	X <sub>m</sub> [%]	T <sub>c</sub> [°C]	X <sub>c</sub> [%]
70	PBS 0 D	111,94	52,17	76,91	53,87
	PBS 1 D	112,71	49,93	80,54	44,36
	PBS 2 D	113,95	50,03	82,06	57,25
	PBS 4 D	112,69	51,65	79,35	57,69
	PBS 8 D	111,47	53,61	76,31	60,10
	PBS 16 D	91,43	43,19	42,65	45,39
	PBS 32 D	97,88	38,94	40,67	51,92
	PBS 64 D	98,21	55,84	59,26	55,10
	PBS 131 D	103,56	47,61	67,35	51,33



Obr. 19 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě 70°C u všech dnů u PBS



Obr. 20 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě 70°C u všech dnů u PBS

I u teploty 70°C se po 16. dnu výrazně mění hodnoty teplot krystalizace a tání.

Podle práce kolegy Černohouse je stupeň hydrolyzy při 70°C roven téměř 70% a taktéž změna mezi 8. a 16. dnem, kdy jsou změny vlastností nejznatelnější, je zhruba 17%.

Z grafů na Obr. 19 a Obr. 20 je možné si všimnout, že po 32. dnu teploty krystalizace a tání opět začíná stoupat.

Pokles hodnot, mezi 8. a 16. dnem, můžeme opět vysvětlit výsledkem práce Rajendrana Muthuraje a kolektivu, ve které je možným řešením vysvětlení pomocí chemické struktury polymeru, přičemž při teplotě 70°C je tato změna, ze všech tří teplot nejznatelnější – opět můžeme vyvodit závěr, že vyšší teplota výrazně pozitivně ovlivňuje probíhající hydrolyzu, kdy se nám znatelně zvyšuje stupeň hydrolyzy. [1]

Ovšem důvod opětovného nárůstu teplot krystalizace a tání po 32. dnu hydrolyzy neznám a nenašel jsem jej ani v žádné, již publikované, práci. Je možné, že vyšší teplota způsobuje ještě jiné změny v dané struktuře polymeru, které pak způsobují tuto změnu termických vlastností.



#### 5.1.4 Vliv teploty na termické vlastnosti u PBS u vybraného dne

U vybraného dne – 64. den – byla zpracována tabulka hodnot teplot krystalizace  $T_c$ , teploty tání  $T_m$  a hodnot krystalinity  $X_c$  a  $X_m$  pro posouzení vlivu teploty hydrolyzy.

Tab. 6 Srovnání vlivu teploty na termické vlastnosti PBS ve vybraný den

$T [^{\circ}\text{C}]$	Typ vzorku [-]	$T_m [^{\circ}\text{C}]$	$X_m [\%]$	$T_c [^{\circ}\text{C}]$	$X_c [\%]$
	PBS 0 D	111,94	52,17	76,91	53,87
37	PBS 64 D	91,50	40,57	33,99	42,06
58	PBS 64 D	93,72	49,80	51,40	51,45
70	PBS 64 D	98,21	55,84	59,26	55,10

Z Tab. 6 je vidět, že s vyšší teplotou hydrolyzy hodnoty teploty tání, tedy  $T_m$ , oproti původnímu vzorku klesají, stejně jako hodnoty teploty krystalizace  $T_c$  se oproti původnímu vzorku snižují. Krystalinita se nijak výrazně nemění, jen u krystalinity  $X_c$  se zpočátku objeví pokles, ale poté se nijak výrazně nemění.

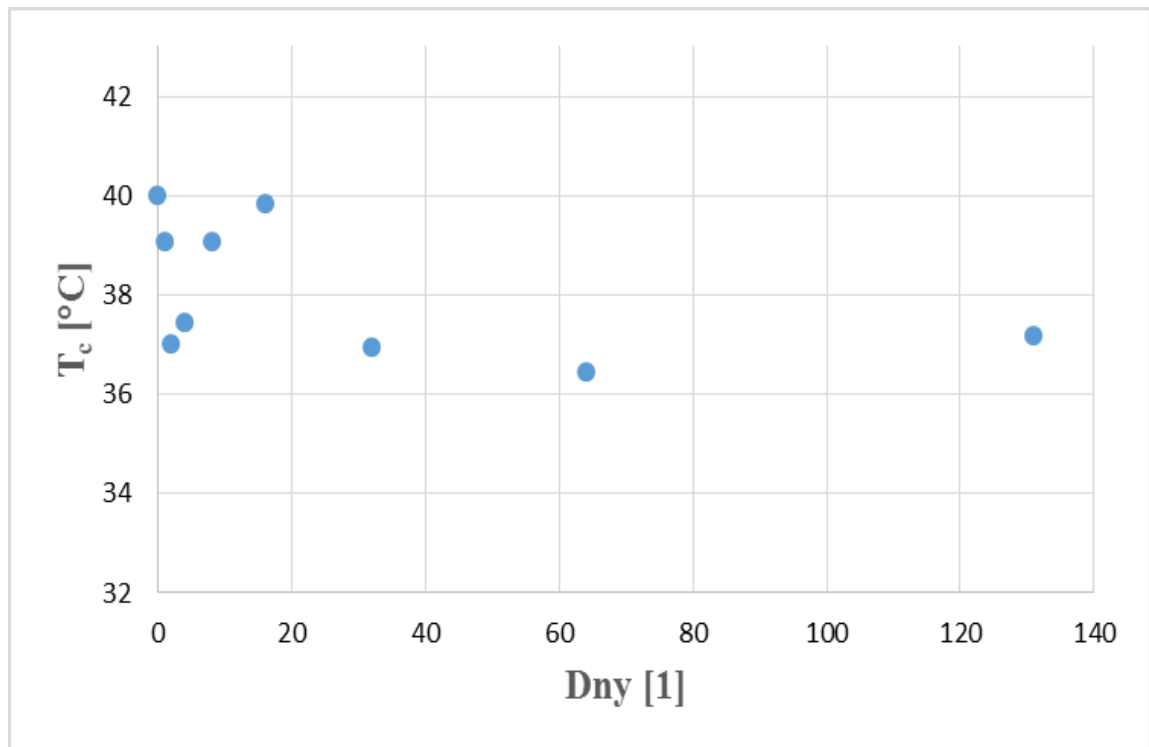
## 5.2 Polybutylen sukcinát adipát (PBSA)

### 5.2.1 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBSA při teplotě 37°C

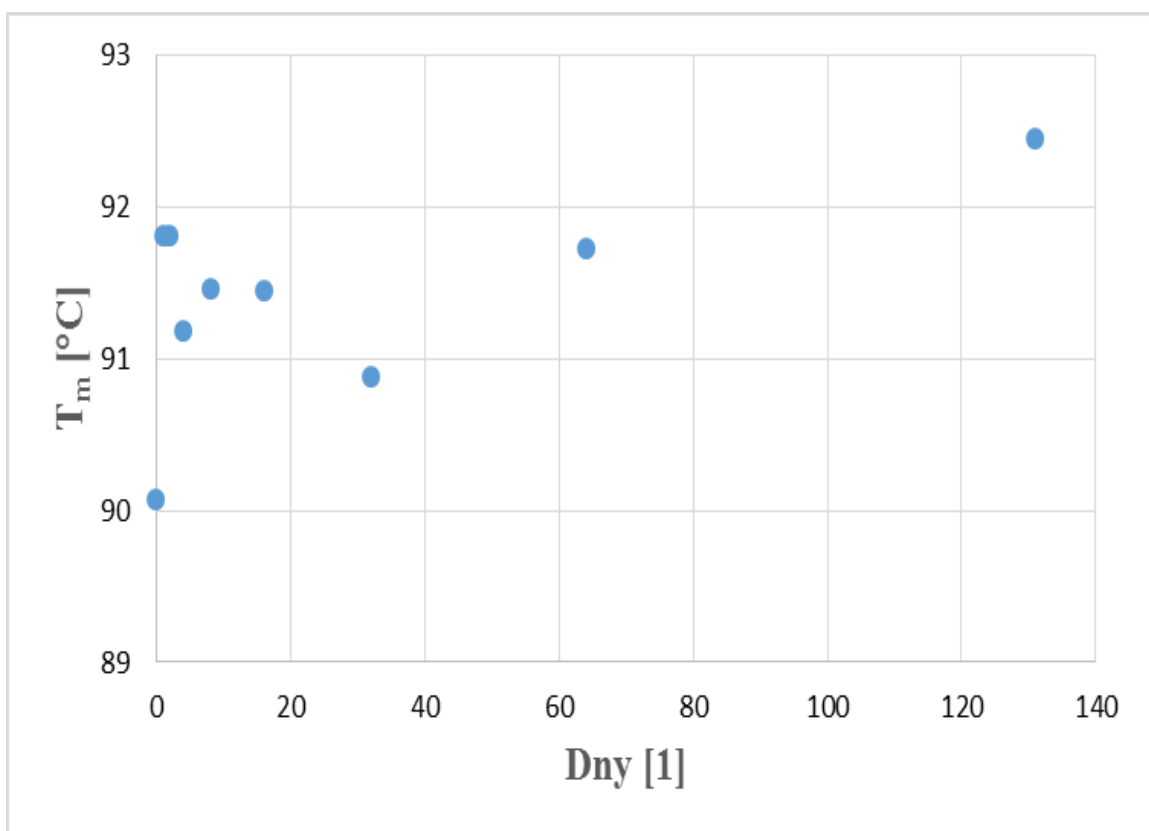
Vyhodnocení výsledků analýzy PBSA při teplotě hydrolyzy 37°C.

Tab. 7 Výsledky analýzy DSC pro PBSA 37°C

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	T <sub>m</sub> [ °C ]	X <sub>m</sub> [ % ]	T <sub>c</sub> [ °C ]	X <sub>c</sub> [ % ]
	PBSA 0 D	90,08	40,94	40,00	41,97
37	PBSA 1 D	91,82	37,81	39,07	34,28
	PBSA 2 D	91,81	39,38	37,02	45,08
	PBSA 4 D	91,19	35,63	37,44	35,94
	PBSA 8 D	91,46	38,81	39,08	40,03
	PBSA 16 D	91,45	44,21	39,85	44,07
	PBSA 32 D	90,88	34,10	36,96	35,07
	PBSA 64 D	91,73	42,47	36,45	38,33
	PBSA 131 D	92,46	42,91	37,18	40,77



Obr. 21 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě 37°C u všech dnů u PBSA



Obr. 22 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě 37°C u všech dnů u PBSA

Jak je vidět z obou grafů *Obr. 21* a *Obr. 22* a z *Tab. 6*, nejsou změny, které proběhly po hydrolyze při 37°C u PBSA, významné. Ani teplota krystalizace nebo teplota tání se během celé doby hydrolyzy při této teplotě výrazně neodlišují, krystalinita se mění jen málo.

Podle práce Jian-Hao Zhao a kolektivu, kteří se taktéž zabývali analýzou DSC PBSA, nedocházelo ani při jejich výzkumu k významným změnám při analýze. I když sice srovnávali abiotickou a biotickou hydrolyzu, při té abiotické právě k žádným významným posunům nedocházelo. [16]

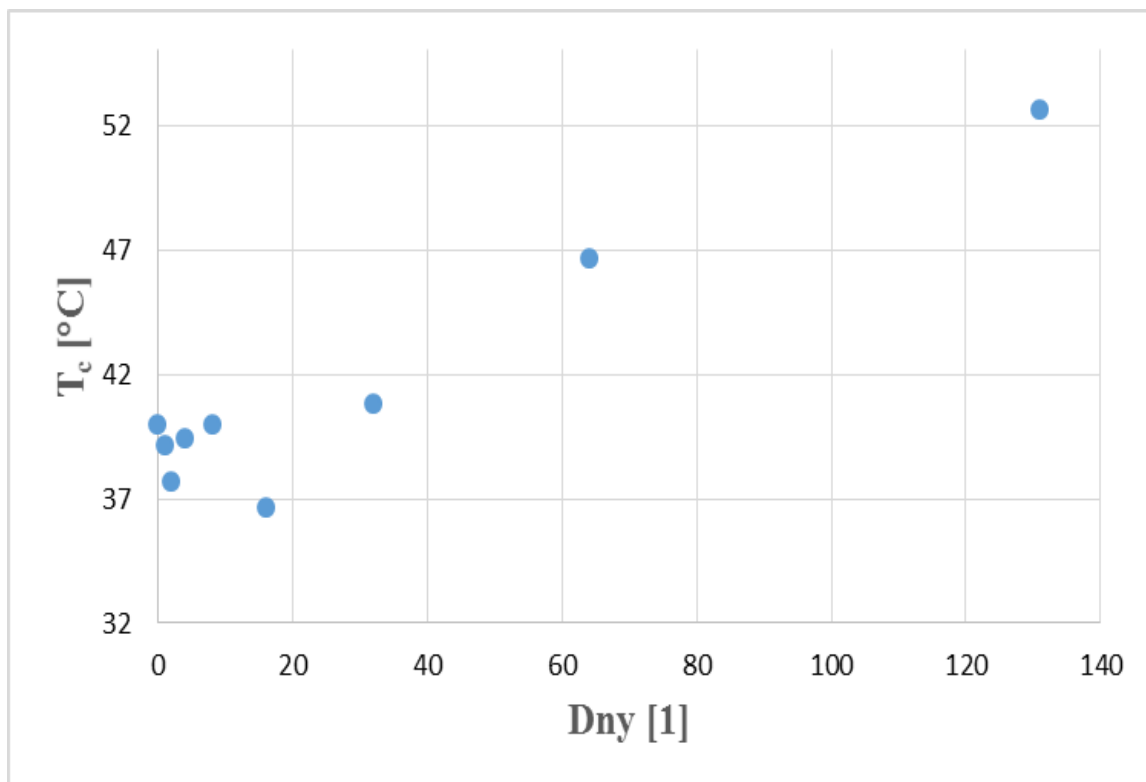
Podle práce kolegy Černohouse je při 37°C stupeň hydrolyzy 9% a průběh hydrolyzy je poměrně rovnoměrný. Nejsou při něm patrné žádné skokové změny, jako tomu bylo u PBS. Nicméně celkový stupeň hydrolyzy je větší, o cca 2%, než u PBS. To může způsobeno přítomností adipové složky v řetězci, která činí tento řetězec více degradabilní, než je tomu u PBS a změny během hydrolyzy probíhají rovnoměrně, nikoliv skokovou změnou vlastností.

### 5.2.2 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBSA při teplotě 58°C

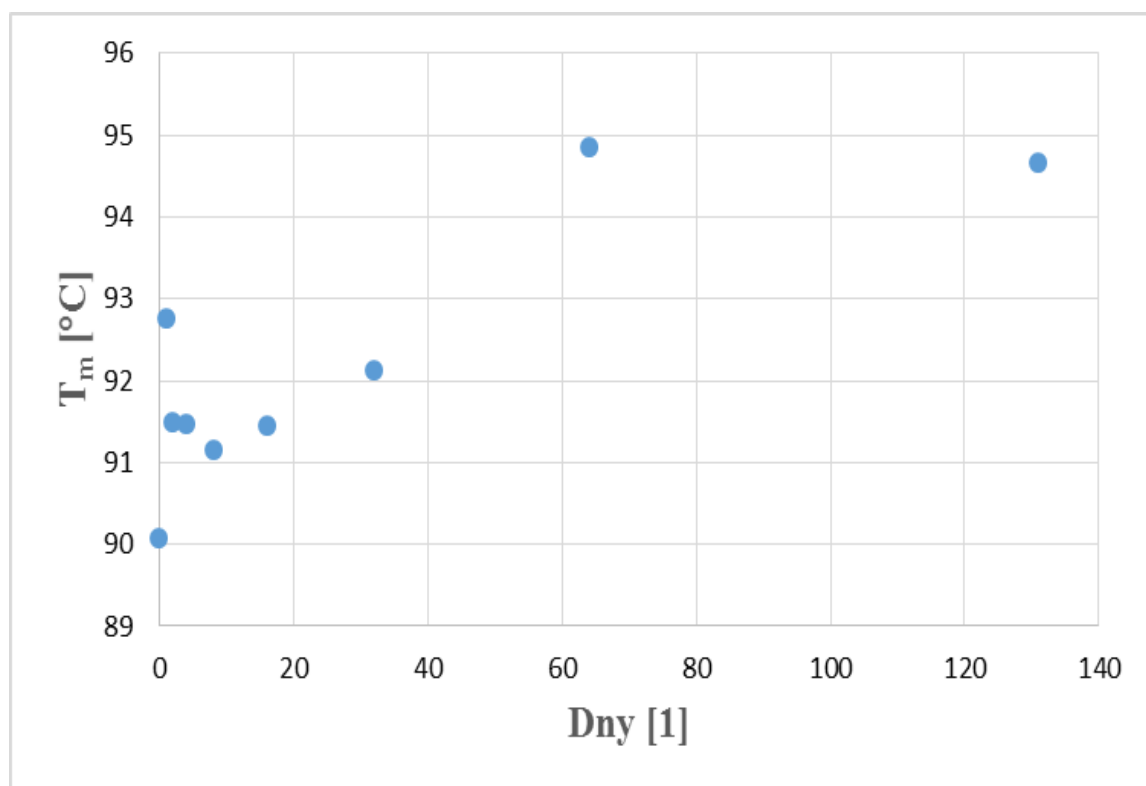
Vyhodnocení analýzy DSC pro PBSA při vyšší teplotě hydrolyzy.

*Tab. 8 Výsledky analýzy DSC pro PBSA 58°C*

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	T <sub>m</sub> [ °C ]	X <sub>m</sub> [ % ]	T <sub>c</sub> [ °C ]	X <sub>c</sub> [ % ]
	PBSA 0 D	90,08	40,94	40,00	41,97
58	PBSA 1 D	92,77	36,09	39,13	35,73
	PBSA 2 D	91,49	36,48	37,73	37,07
	PBSA 4 D	91,48	38,38	39,46	37,77
	PBSA 8 D	91,15	39,46	39,98	37,04
	PBSA 16 D	91,46	41,81	36,66	43,21
	PBSA 32 D	92,13	39,79	40,80	43,62
	PBSA 64 D	94,85	79,95	46,67	48,08
	PBSA 131 D	94,67	63,72	52,61	54,72



Obr. 23 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě 58°C u všech dnů u PBSA



Obr. 24 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě 58°C u všech dnů u PBSA

Na rozdíl od teploty 37°C při hydrolyze PBSA, u teploty 58°C, konkrétně u teploty krystalizace, pozorujeme, že po 16. dni, kdy se její hodnota snížila, začne hodnota narůstat a roste až do ukončení hydrolyzy ve 131. dnu.

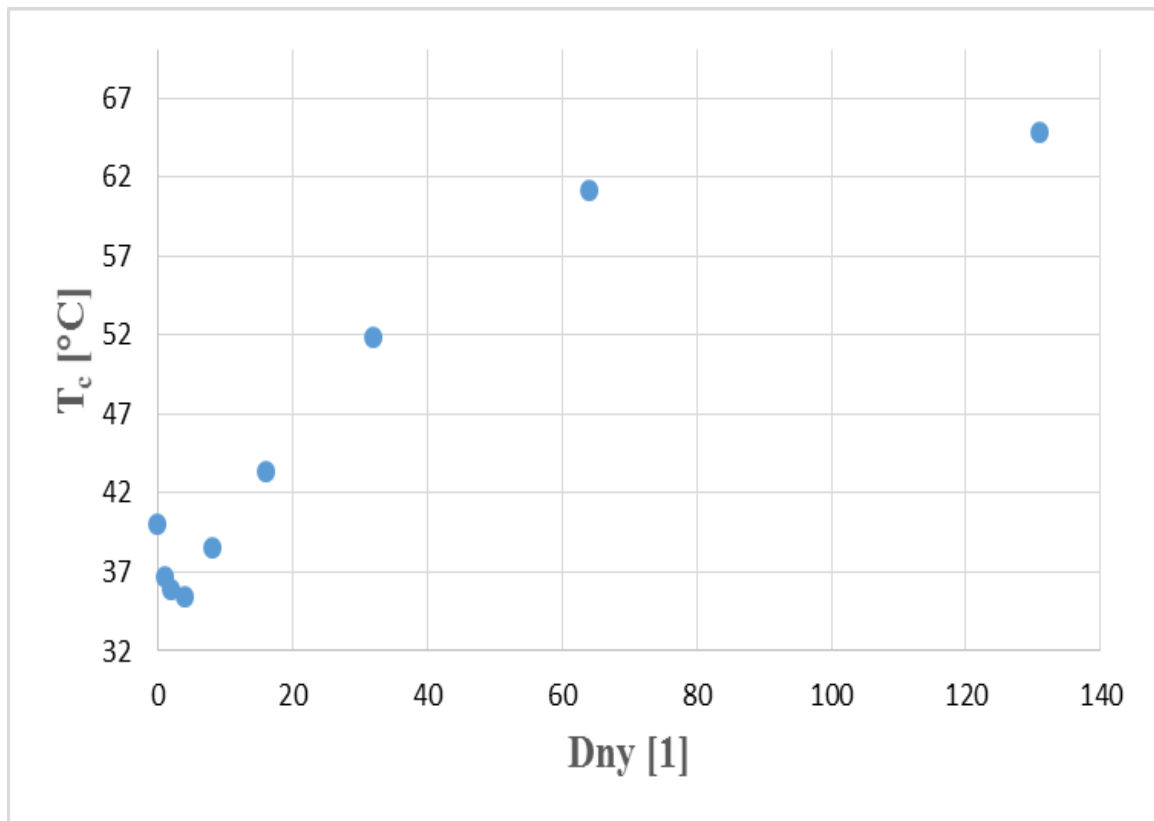
Jelikož ale teplota tání není nijak výrazně ovlivněna, maximálně o 4°C, lze tedy předpokládat, že chemická struktura polyesteru se nemění, pouze dochází k vyplavení amorfni části a zbylá krystalická část se projeví právě zvýšením teploty krystalizace. Z Tab. 7 je patrný i nárůst krystalinity.

Z práce kolegy Černoouse je patrné, že stupeň hydrolyzy PBSA při této teplotě je téměř 54% a této hodnoty bylo dosaženo téměř lineárně, tudíž hydrolyza probíhala po celou dobu stejnoměrně, bez výraznějších změn či jiných ovlivnění.

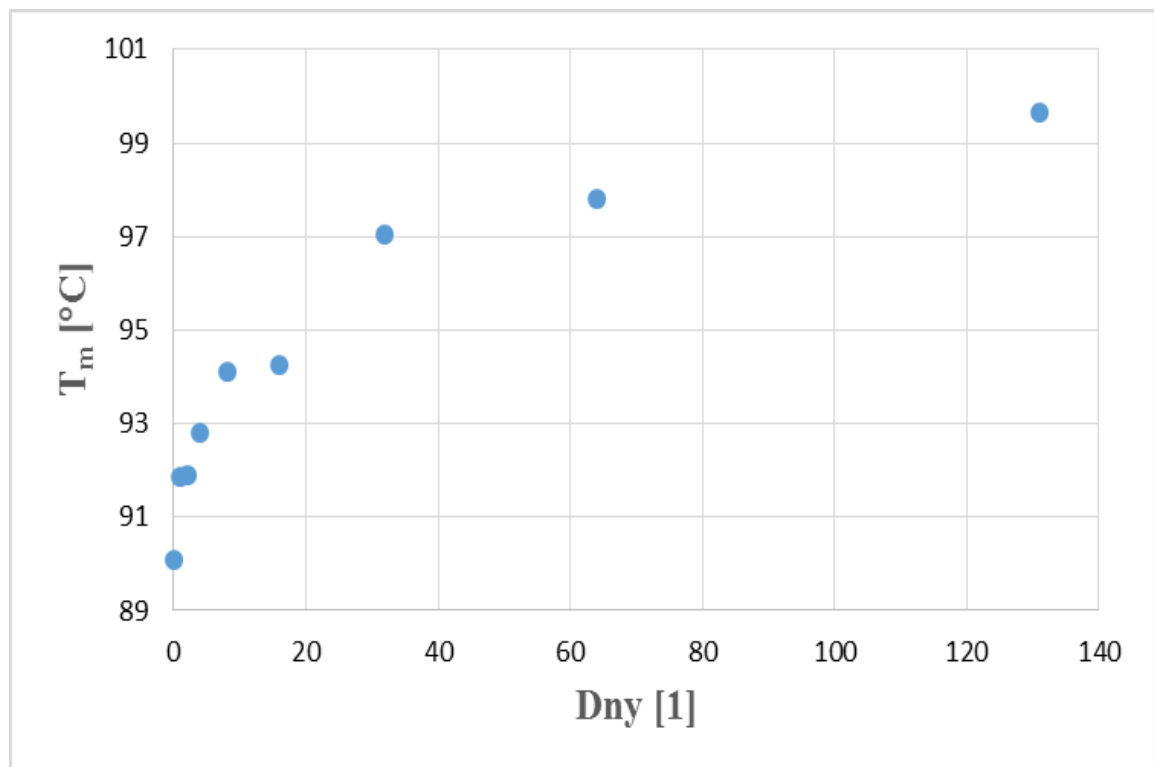
### 5.2.3 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBSA při teplotě 70°C

Tab. 9 Výsledky analýzy DSC pro PBSA 70°C

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	T <sub>m</sub> [ °C ]	X <sub>m</sub> [ % ]	T <sub>c</sub> [ °C ]	X <sub>c</sub> [ % ]
70	PBSA 0 D	90,08	40,94	40,00	41,97
	PBSA 1 D	91,87	34,52	36,69	38,19
	PBSA 2 D	91,89	35,60	35,93	34,92
	PBSA 4 D	92,79	39,07	35,41	38,67
	PBSA 8 D	94,11	53,98	38,52	52,91
	PBSA 16 D	94,24	44,64	43,33	31,95
	PBSA 32 D	97,03	48,38	51,88	51,32
	PBSA 64 D	97,80	60,28	61,11	60,36
	PBSA 131 D	99,67	68,39	64,84	57,27



Obr. 25 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě 70°C u všech dnů u PBSA



Obr. 26 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě 70°C u všech dnů u PBSA

Při nejvyšší teplotě hydrolyzy už je rozdíl změn teplot tání a krystalizace patrný od 8. dne. Tyto změny jsou velmi výrazné a to jak pro teplotu tání, která se z původních 90,08°C dostala až na 99,67°C. Nejvýraznější je ovšem změna teploty krystalizace, která se ze 40°C dostala až na hodnotu 64,84°C. Změny jsou tedy 9,59°C a 24,84°C.

Stejný trend, růst, zaznamenáváme i krystalinity – opět bychom tedy mohli říct, že se zvětšuje podíl krystalické části v tomto polyesteru a to výrazně ovlivňuje teplotu krystalizace a do jisté míry i teplotu tání.

Srovnáme-li teplotu hydrolyzy 37°C a vyšší teploty, tedy hlavně teplotu 70°C, musíme konstatovat, že zatímco u nižší teploty docházelo k malým změnám teploty krystalizace v řádu stupňů, u vyšší teploty se pohybujeme ve změnách řádu desítek stupňů a také ke zvýšení krystalinity. Závěr tedy je, že vyšší teplota je skutečně činitelem, který může velmi výrazně a pozitivně ovlivnit celý průběh a následné získané výsledky hydrolyzy.

Pro srovnání opět výsledek z práce kolegy Černoouse. Za celých 131 dní hydrolyzy byl stupeň hydrolyzy PBSA necelých 72%.

#### 5.2.4 Vliv teploty na termické vlastnosti u PBSA u vybraného dne

U vybraného dne – 64. den – byla zpracována tabulka hodnot teplot krystalizace  $T_c$ , teploty tání  $T_m$  a hodnot krystalinity  $X_c$  a  $X_m$  pro posouzení vlivu teploty hydrolyzy.

Tab. 10 Srovnání vlivu teploty na termické vlastnosti PBSA ve vybraný den

$T [^{\circ}\text{C}]$	Typ vzorku [-]	$T_m [^{\circ}\text{C}]$	$X_m [\%]$	$T_c [^{\circ}\text{C}]$	$X_c [\%]$
	PBSA 0 D	90,08	40,94	40,00	41,97
37	PBSA 64 D	91,73	42,47	36,45	38,33
58	PBSA 64 D	94,85	79,95	46,67	48,08
70	PBSA 64 D	97,80	60,28	61,11	60,36

Z Tab. 10 je vidět, že s vyšší teplotou hydrolyzy teplota tání, tedy  $T_m$ , oproti původnímu vzorku vzrůstá, stejně jako hodnoty teploty krystalizace  $T_c$  se oproti původnímu vzorku zvyšují. Krystalinita  $X_c$  se, na rozdíl od PBS, zvyšuje a to docela výrazně. Při hydrolyze za teploty 70°C



ze 41,97% u původního vzorku na 60,36% u vzorku odebraného při hydrolyze prováděné za teploty 70°C, tedy o 18,37%.

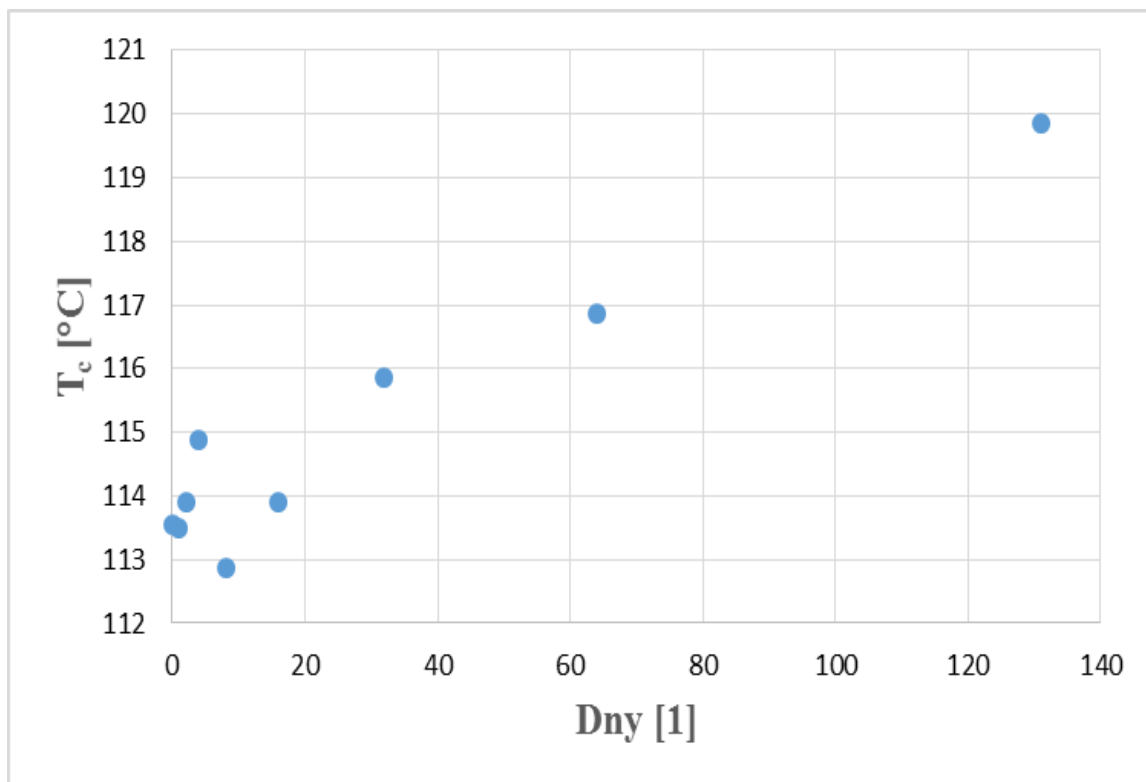
### 5.3 Polybutylen adipát tereftalát (PBAT)

#### 5.3.1 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBAT při teplotě 37°C

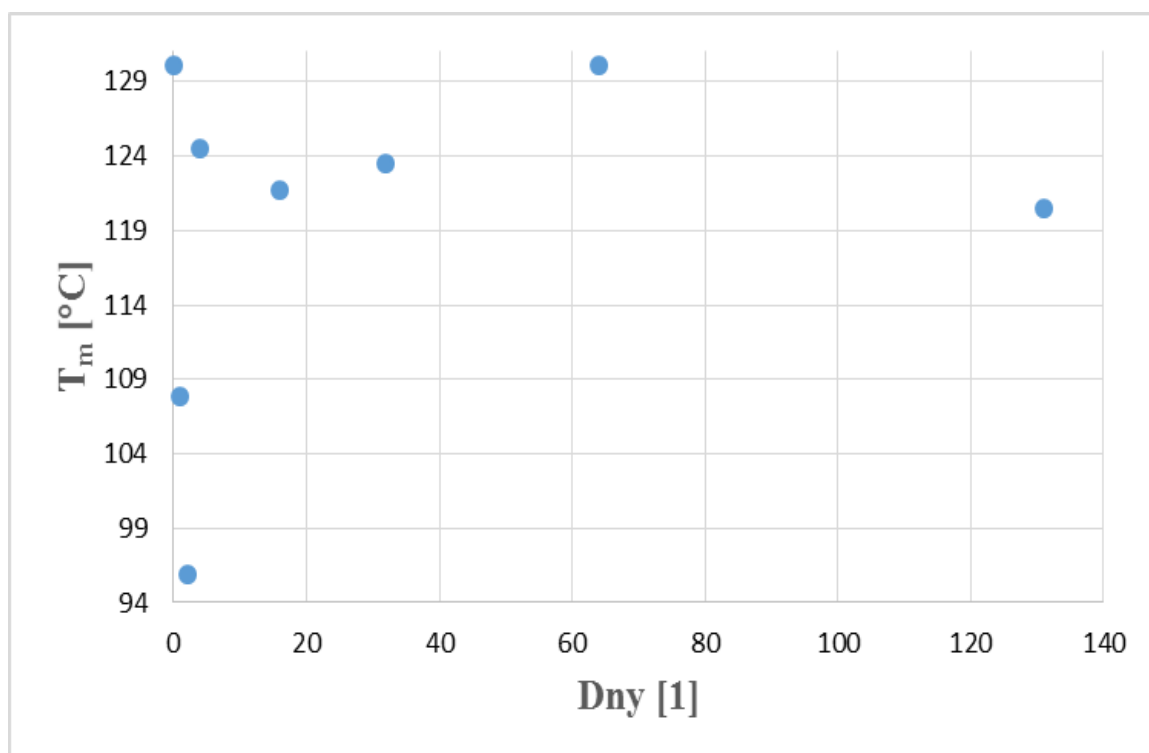
Vyhodnocení výsledků pro PBAT při nejnižší teplotě hydrolyzy 37°C

Tab. 11 Výsledky analýzy DSC pro PBAT 37°C

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	T <sub>m</sub> [ °C ]	X <sub>m</sub> [ % ]	T <sub>c</sub> [ °C ]	X <sub>c</sub> [ % ]
37	PBAT 0 D	130,08	9,97	113,55	13,22
	PBAT 1 D	107,83	4,43	113,50	11,68
	PBAT 2 D	95,92	34,32	113,91	11,61
	PBAT 4 D	124,46	4,66	114,87	13,32
	PBAT 8 D	132,79	6,30	112,86	14,94
	PBAT 16 D	121,72	3,60	113,89	15,42
	PBAT 32 D	123,46	3,61	115,87	16,34
	PBAT 64 D	130,13	8,53	116,87	17,07
	PBAT 131 D	120,44	0,73	119,85	15,04



Obr. 27 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě 37°C u všech dnů u PBAT



Obr. 28 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě 37°C u všech dnů u PBAT

Hydrolyza PBAT při teplotě 37°C probíhá, podle kolegy Černohouse, téměř lineárně. Stupeň hydrolyzy je za celou dobu hydrolyzy 10%.

Analýza DSC ovšem ukázala, navzdory předpokladu ne příliš výrazných změn, především u teploty tání dvě hodnoty, v počáteční fázi hydrolyzy, které se výrazně liší od ostatních. Důvodem může být i znečištění vzorku při odběru, které se projevilo až při analýze, nicméně může být podstata i v chemické struktuře daného polyesteru a tudíž následné změně termických vlastností.

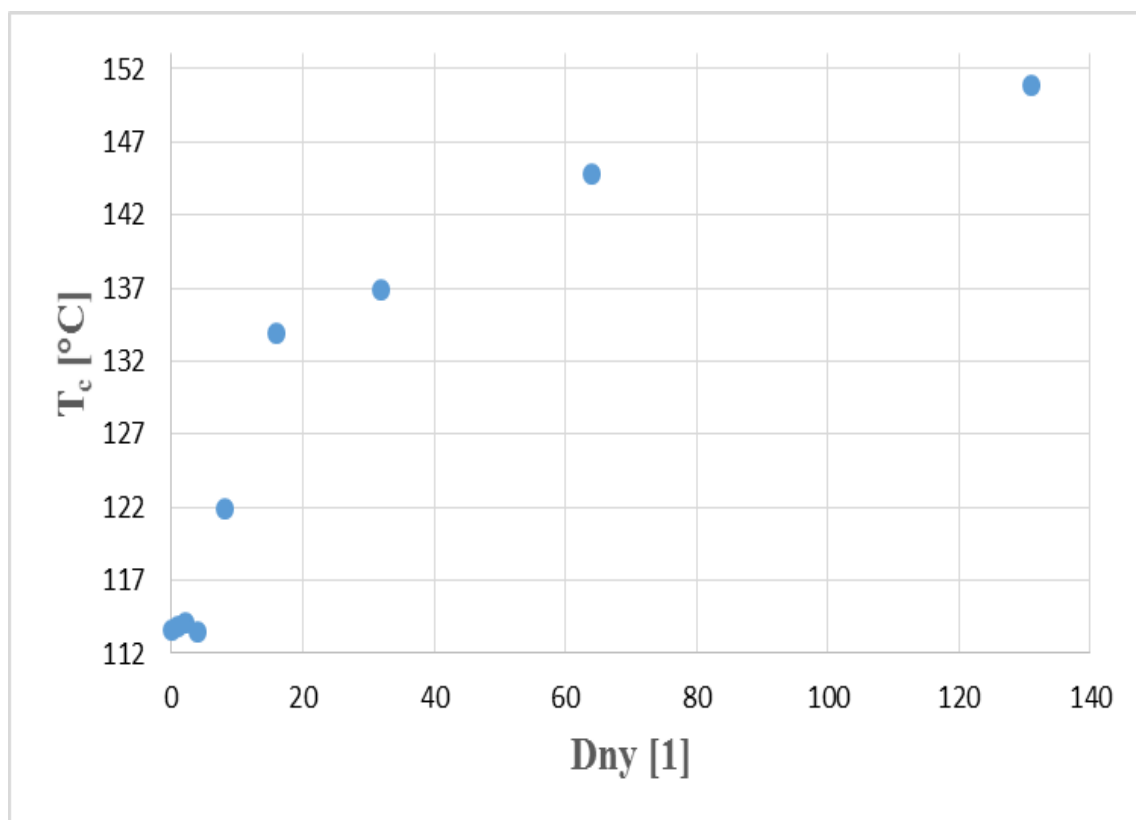
Další důležitá změna je u teploty krystalizace. Zde je vidět, že stoupá, byť u této teploty hydrolyzy jen o 4°C, nicméně je možné vyvodit závěry, že alifatická část daného polyesteru je působením hydrolyzy vyplavena a zbylá část polymeru, která hydrolyze nepodléhá, zvyšuje teplotu krystalizace. Protože se jedná o polymer, který obsahuje aromatické jádro, bude ta část molekuly, která nepodléhá hydrolyze, právě tato.

### 5.3.2 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBAT při teplotě 58°C

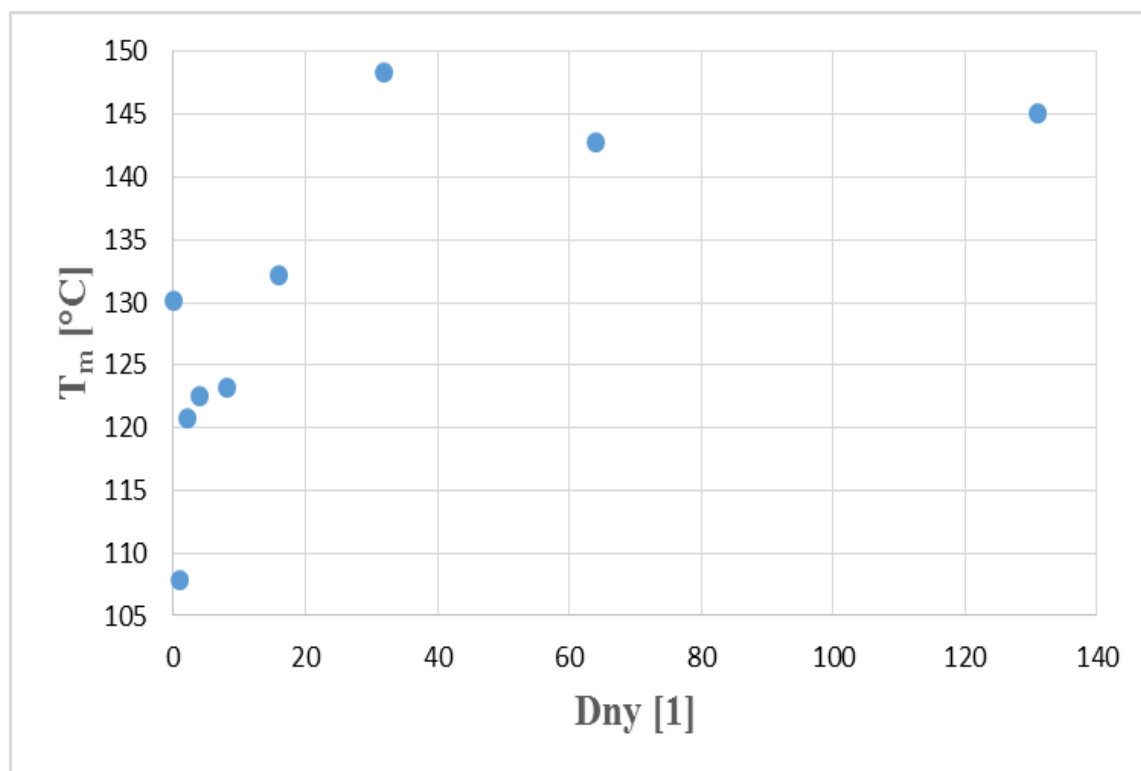
Vyhodnocení analýzy DSC pro PBAT při vyšší teplotě hydrolyzy.

Tab. 12 Výsledky analýzy DSC pro PBAT 58°C

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	T <sub>m</sub> [ °C ]	X <sub>m</sub> [ % ]	T <sub>c</sub> [ °C ]	X <sub>c</sub> [ % ]
	PBAT 0 D	130,08	9,97	113,55	13,22
58	PBAT 1 D	107,81	4,88	113,85	13,52
	PBAT 2 D	120,83	2,78	114,16	13,26
	PBAT 4 D	122,48	5,77	113,52	14,70
	PBAT 8 D	123,16	2,59	121,90	15,15
	PBAT 16 D	132,16	2,72	133,87	12,62
	PBAT 32 D	148,39	1,49	136,87	13,07
	PBAT 64 D	142,78	1,51	144,85	11,96
	PBAT 131 D	145,09	1,43	150,90	15,62



Obr. 29 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě  $58^\circ\text{C}$  u všech dnů u PBAT



Obr. 30 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě  $58^\circ\text{C}$  u všech dnů u PBAT

Oproti hydrolyze PBAT při 37°C se zde, u 58°C, od 16. dne hydrolyzy projevují zvýšení teploty tání a to až o 20°C, teplota krystalizace se zde od 16. dne zvedala až na hodnotu o téměř 40°C vyšší než byla v 0. den. Rajendran Muthuraj se ve své práci zabýval také vyhodnocováním změn termických vlastností PBAT pomocí DSC a jeho zjištění jsou obdobná našim výsledkům. I při jeho práci byl zjištěn výrazný nárůst teploty krystalizace a jako důvod se, spolu s kolektivem, přikláněli k vlivu nukleačních efektů oligomerů PBAT. [1]

U teploty tání máme opět teplotu, která je v počáteční fázi hydrolyzy odlišná od ostatních o poměrně výraznou hodnotu. 107,81°C v 1. den a 120,83°C ve 2. den, tedy 13,02°C rozdíl. Opět můžeme říci, že se může jednat o znečištěný vzorek během odběru či manipulaci, nebo se chemická změna polymeru projevila i na výrazné změně teploty tání.

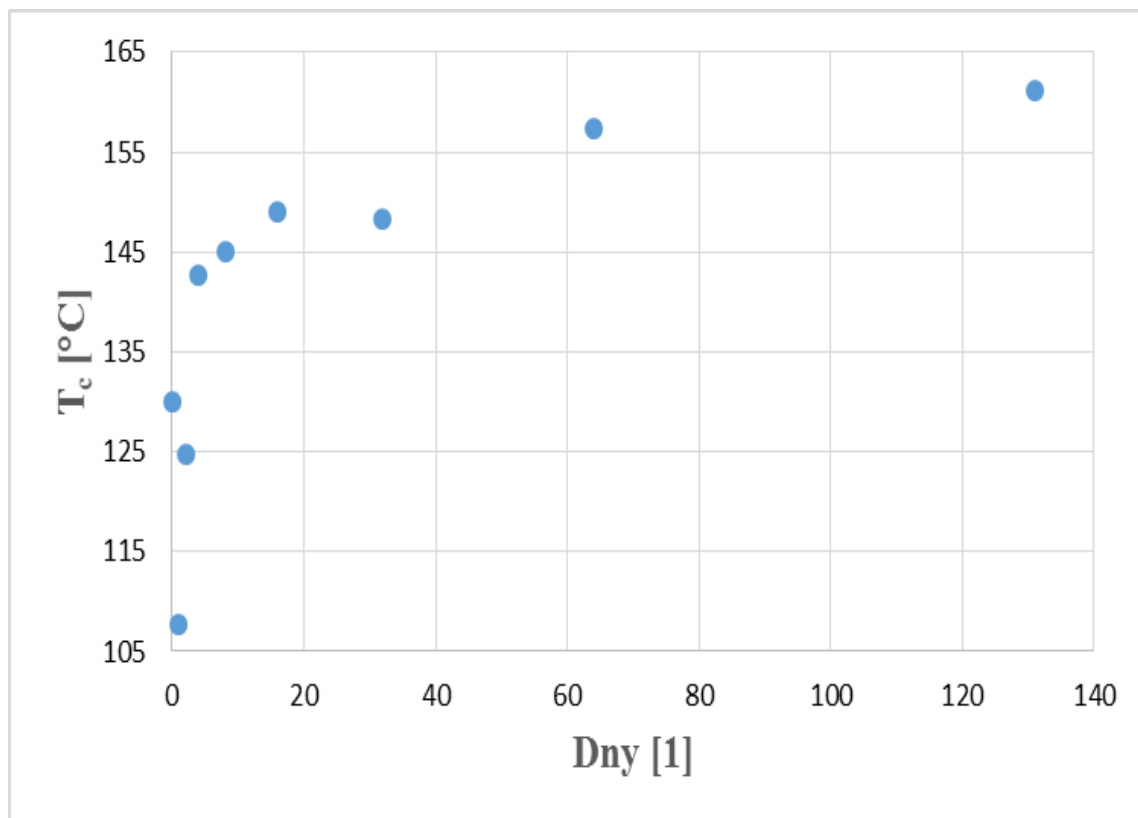
Podle kolegy Černohouse je stupeň hydrolyzy PBAT při teplotě hydrolyzy 58°C roven 65%. Opět se zde ukazuje, že čím vyšší teplota hydrolyzy je prováděna, tím vyššího stupně hydrolyzy dosáhneme.

### 5.3.3 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBAT při teplotě 70°C

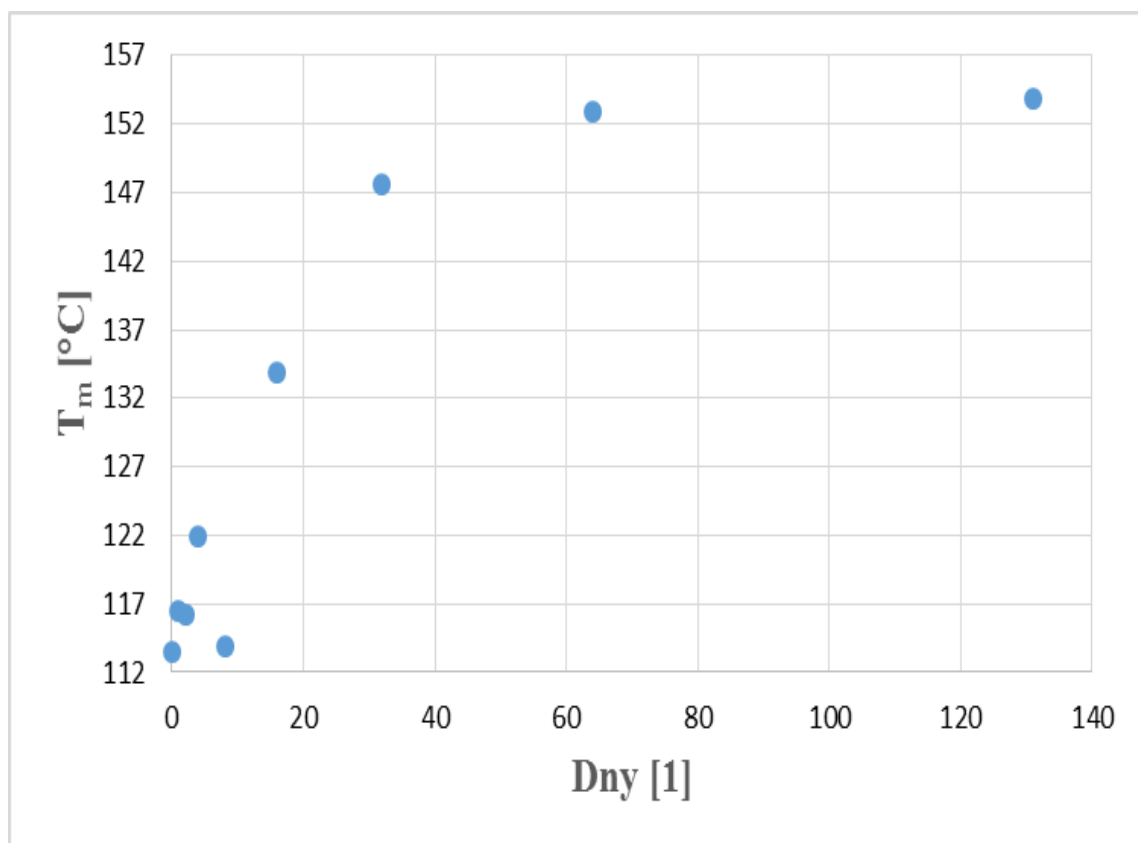
Vyhodnocení výsledků analýzy DSC pro hydrolyzu PBAT při nejvyšší teplotě prováděné hydrolyzy.

Tab. 13 Výsledky analýzy DSC pro PBAT 70°C

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	T <sub>m</sub> [ °C ]	X <sub>m</sub> [ % ]	T <sub>c</sub> [ °C ]	X <sub>c</sub> [ % ]
	PBAT 0 D	130,08	9,97	113,55	13,22
70	PBAT 1 D	107,77	4,96	116,51	11,56
	PBAT 2 D	124,80	3,30	116,18	13,73
	PBAT 4 D	142,78	3,74	121,88	14,82
	PBAT 8 D	145,09	3,15	113,89	15,42
	PBAT 16 D	149,12	2,47	133,87	12,62
	PBAT 32 D	148,39	1,49	147,59	21,22
	PBAT 64 D	157,45	1,03	152,97	28,43
	PBAT 131 D	161,23	0,57	153,91	22,97



Obr. 31 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě  $70^\circ\text{C}$  u všech dnů u PBAT



Obr. 32 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě  $70^\circ\text{C}$  u všech dnů u PBAT

Při nejvyšší teplotě hydrolyzy už je rozdíl změn teplot tání a krystalizace patrný od 4. dne. Tyto změny jsou opět v řádu desítek stupňů a jejich příčina můžeme opět popsat stejně, jako u teploty 58°C. Rajendran Muthuraj sice prováděl hydrolyzu svých vzorků při 50°C, nicméně stejně jako u teploty 58°C může být důvod takové změny, jaká nastala u teploty hydrolyzy 70°C stejný, přinejmenším ale velmi podobný, jako u teploty 58°C. [2]

Vzhledem k výsledkům kolegy Černohouse, kdy nám stupeň hydrolyzy vyrostl až na 75%, lze říci, že i u tohoto polyesteru je vysoká teplota hlavní hnací silou úspěšné hydrolyzy a opět se ukazuje, že při nižších teplotách hydrolyzy nejsou rozdíly změn termických vlastností tak patrné a jasné, jako je to mu u vyšších teplot.

Opět zde ale vidíme, že jedna z prvních teplot tání je vzhledem k ostatním výrazně posunuta. Vzhledem k neustálému opakování se je zjevné, že vzorek byl při odebrání, skladování či následném přesouvání k měření znečištěn nebo byly jeho vlastnosti ovlivněny natolik, že jeho hodnoty se od ostatních výrazně liší.

#### 5.3.4 Vliv teploty na termické vlastnosti u PBAT u vybraného dne

U vybraného dne – 64. den – byla zpracována tabulka hodnot teplot krystalizace  $T_c$ , teploty tání  $T_m$  a hodnot krystalinity  $X_c$  a  $X_m$  pro posouzení vlivu teploty hydrolyzy.

Tab. 14 Srovnání vlivu teploty na termické vlastnosti PBAT ve vybraný den

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	$T_m$ [ °C ]	$X_m$ [ % ]	$T_c$ [ °C ]	$X_c$ [ % ]
		PBAT 0 D	130,08	9,97	113,55
37	PBAT 64 D	130,13	8,53	116,87	17,07
58	PBAT 64 D	142,78	1,51	144,85	11,96
70	PBAT 64 D	157,45	1,03	152,97	28,43

Z Tab. 14 je vidět, že s vyšší teplotou hydrolyzy teplota tání, tedy  $T_m$ , oproti původnímu vzorku vzrůstá a to velmi výrazně, stejně jako hodnoty teploty krystalizace  $T_c$  se oproti původnímu vzorku zvyšují. S tím, že u nižší teploty krystalizace není změna tak velká jako u vyšších teplot, což nám dokazuje významný vliv teploty hydrolyzy na změnu termických vlastností.

## 5.4 Polybutylen tereftalát (PBT)

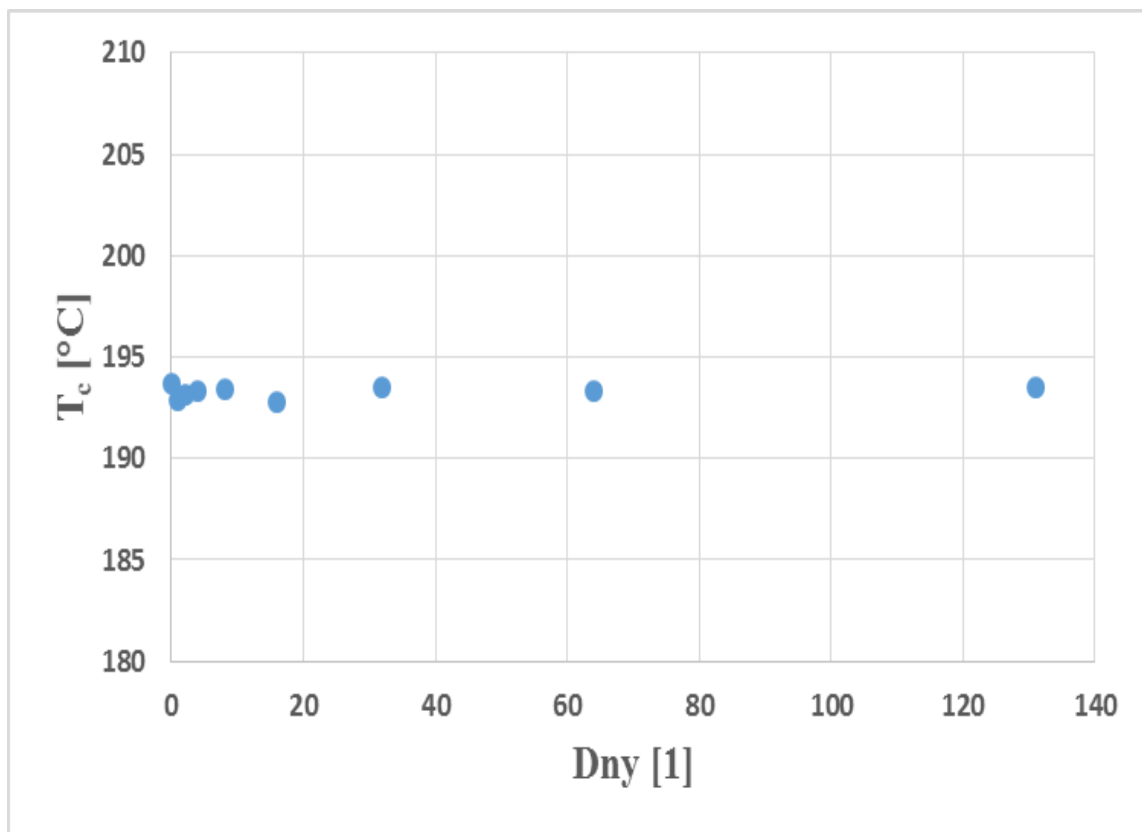
### 5.4.1 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBT při teplotě 37°C

Vyhodnocení výsledků analýzy DSC pro PBT při teplotě hydrolyzy 37°C.

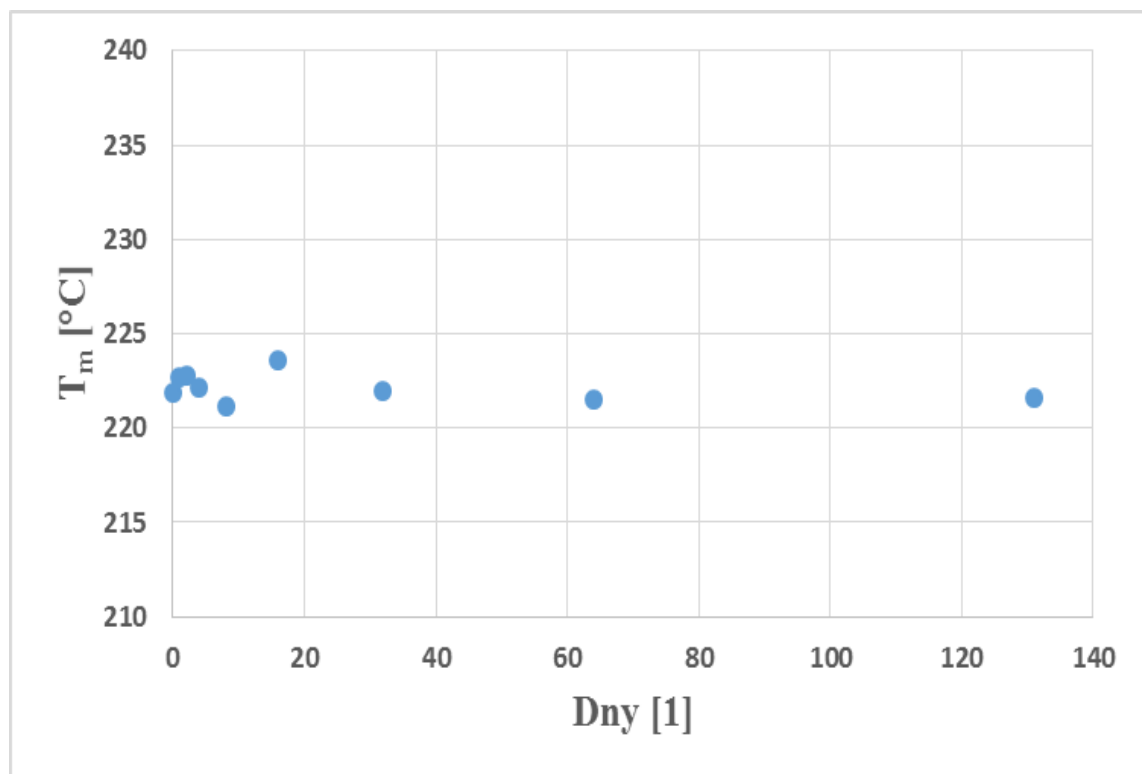
Tab. 15 Výsledky analýzy DSC pro PBT 37°C

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	T <sub>m</sub> [ °C ]	X <sub>m</sub> [ % ]	T <sub>c</sub> [ °C ]	X <sub>c</sub> [ % ]
	PBT 0 D	221,89	23,95	193,65	26,87
37	PBT 1 D	222,66	23,86	192,92	28,07
	PBT 2 D	222,81	20,40	193,17	24,01
	PBT 4 D	222,16	24,34	193,30	27,39
	PBT 8 D	221,15	25,29	193,39	28,69
	PBT 16 D	223,59	18,25	192,81	24,87
	PBT 32 D	222,00	21,46	193,49	24,93
	PBT 64 D	221,48	25,21	193,33	29,82
	PBT 131 D	221,60	23,86	193,54	26,78





Obr. 33 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě 37°C u všech dnů u PBT



Obr. 34 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě 37°C u všech dnů u PBT

Polyester PBT byl použit jako srovnávací vzorek, protože jeho významná vlastnost je velká odolnost vůči hydrolyze. Jak lze vidět v *Tab. 12* a na *Obr. 331a* *Obr. 34*, během hydrolyzy při 37°C nedochází prakticky k žádné změně ve vlastnostech polyesteru. Jak teplota tání, tak teplota krystalizace se mění v řádu jednotek. Tato odolnost vůči hydrolyze přesně odpovídá teoretickým znalostem o tomto polyesteru.

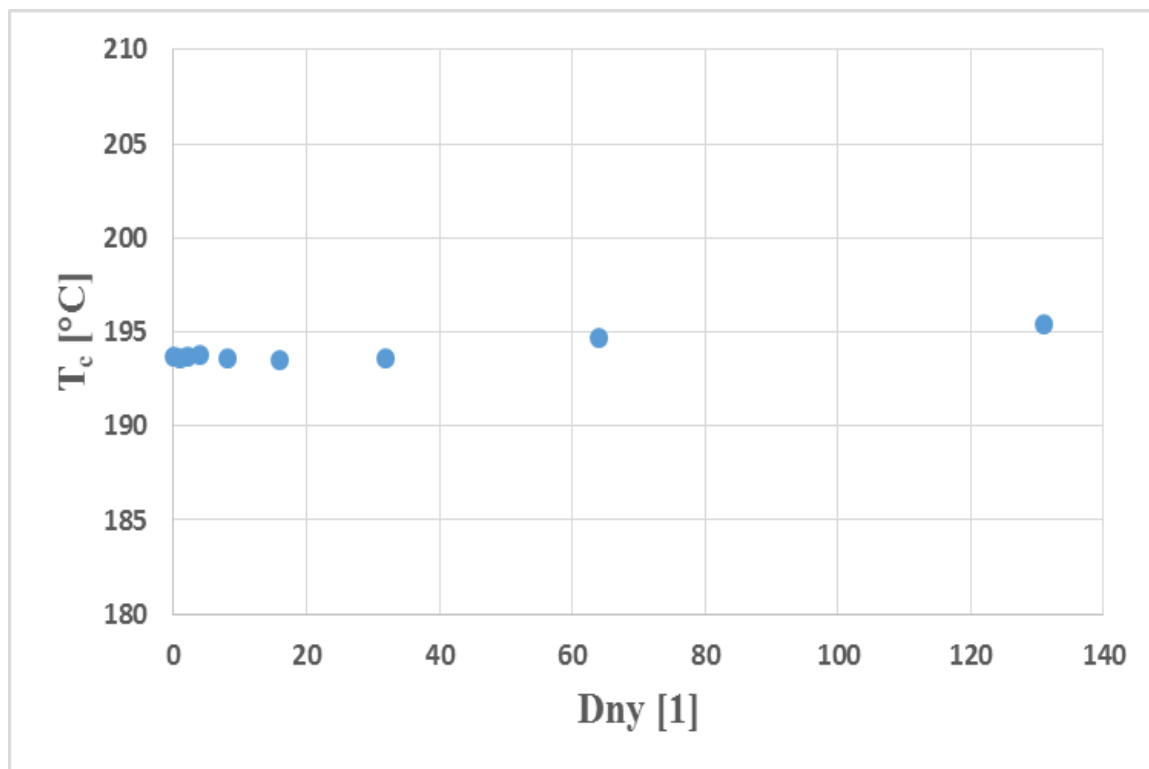
Výsledky kolegy Černohouse udávají, že stupeň hydrolyzy PBT při teplotě 37°C je 0,9%, což je výsledek, který jsme u tohoto polyesteru při takto nízké teplotě hydrolyzy očekávali.

#### 5.4.2 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBT při teplotě 58°C

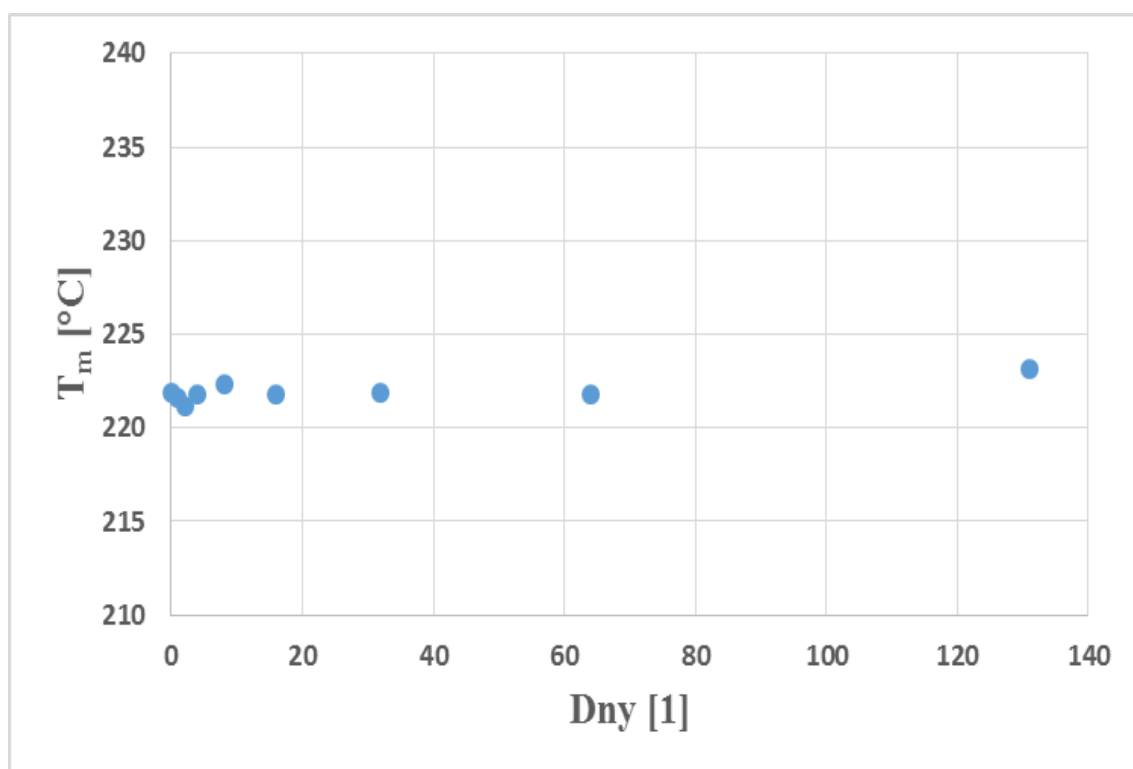
Vyhodnocení výsledků analýzy PBT pro vyšší teplotu hydrolyzy, 58°C

*Tab. 16 Výsledky analýzy DSC pro PBT 58°C*

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	T <sub>m</sub> [ °C ]	X <sub>m</sub> [ % ]	T <sub>c</sub> [ °C ]	X <sub>c</sub> [ % ]
58	PBT 0 D	221,89	23,95	193,65	26,87
	PBT 1 D	221,59	23,61	193,61	27,63
	PBT 2 D	221,12	25,37	193,72	29,50
	PBT 4 D	221,76	25,50	193,74	29,86
	PBT 8 D	222,30	23,50	193,62	24,59
	PBT 16 D	221,76	21,33	193,54	24,20
	PBT 32 D	221,86	24,74	193,64	27,47
	PBT 64 D	221,80	26,51	194,66	30,30
	PBT 131 D	223,18	27,04	195,37	30,56



Obr. 35 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě 58°C u všech dnů u PBT



Obr. 36 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě 58°C u všech dnů u PBT

Jak lze vidět u hydrolyzy PBT při 58°C, vyšší teplota mírně posunula teplotu krystalizace o 2°C výš, nicméně oproti změnám u ostatních polyesterů se jedná o téměř zanedbatelnou změnu, protože k výrazné změně vlastností nedošlo.

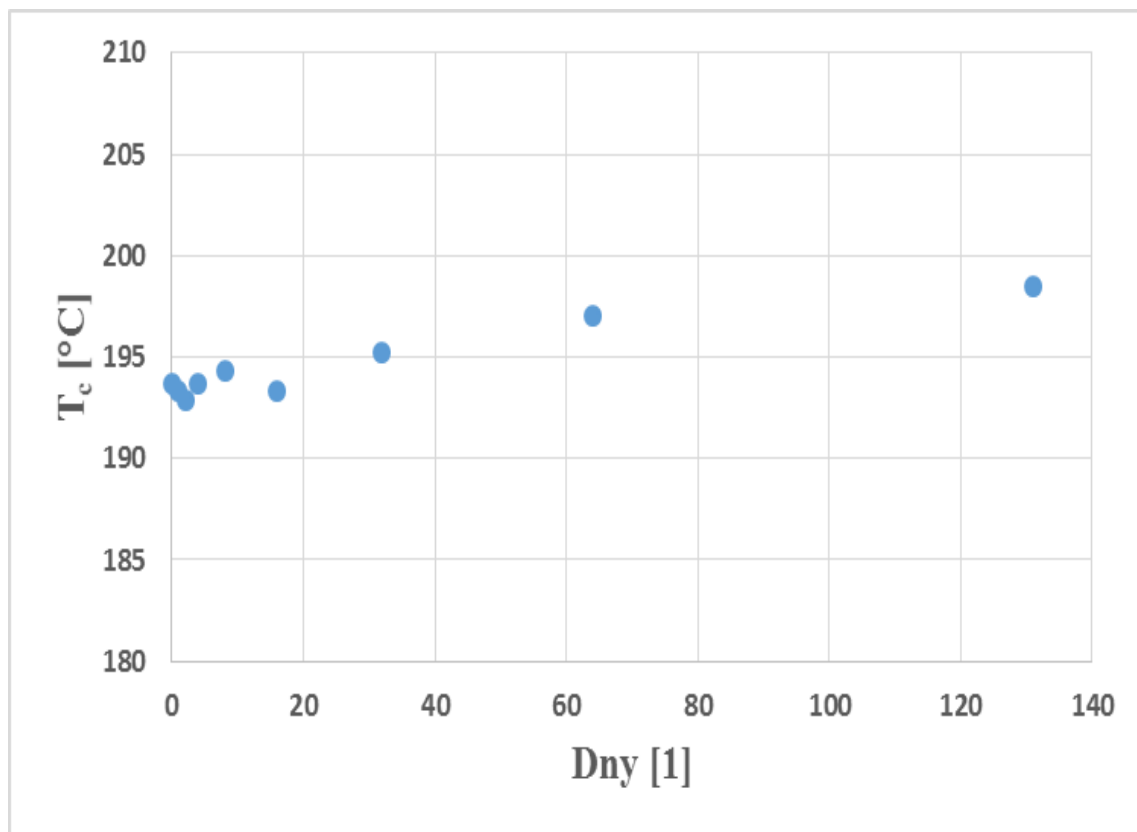
Stupeň hydrolyzy PBT po hydrolyze při 58°C je podle kolegy Černohouse 1,5%. Vidíme tedy, že vyšší teplota může ovlivnit i hydrolyzu takto odolného polyesteru, jako je PBT, nicméně ve srovnání se stejnou teplotou hydrolyzy a stupněm hydrolyzy ostatních analyzovaných polyesterů vidíme, že změna u PBT je skutečně zanedbatelná.

#### 5.4.3 Výsledky analýzy DSC pro hydrolyzu PBT při teplotě 70°C

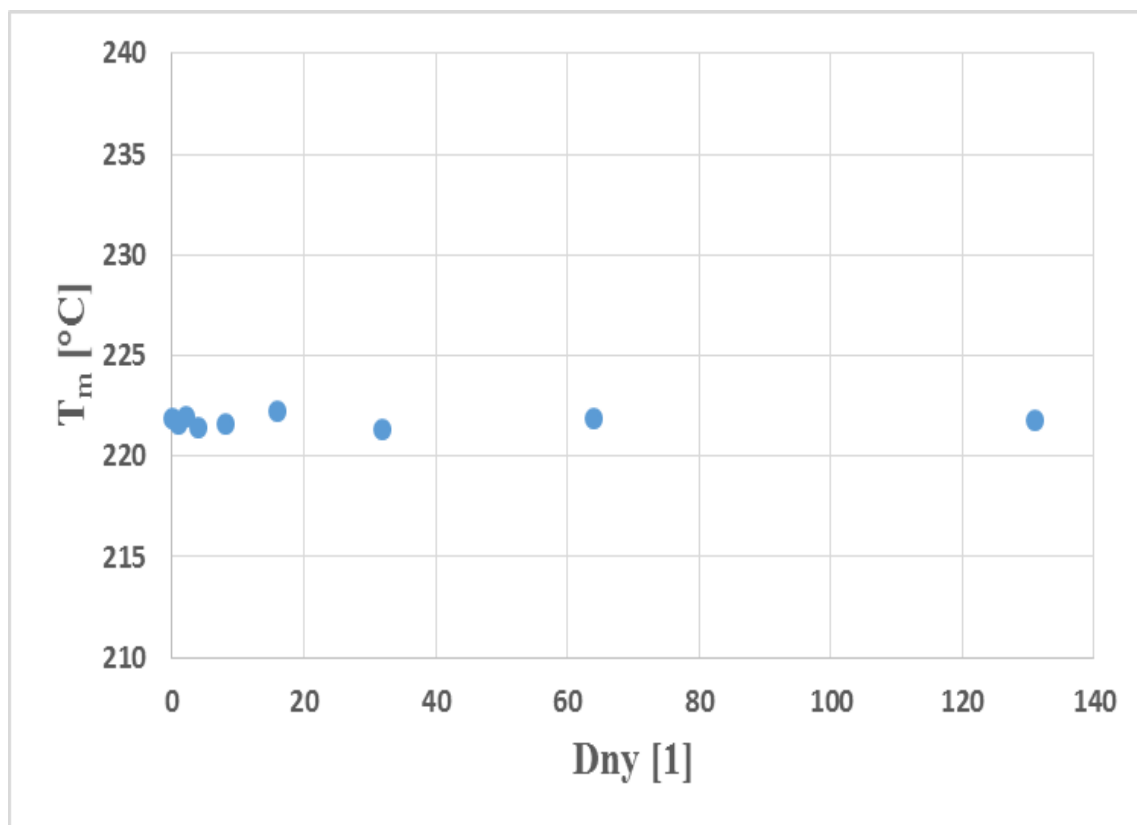
Vyhodnocení analýzy DSC pro PBT při hydrolyze za nejvyšší prováděné teploty, 70°C.

Tab. 17 Výsledky analýzy DSC pro PBT 70°C

T [ °C ]	Typ vzorku [ - ]	T <sub>m</sub> [ °C ]	X <sub>m</sub> [ % ]	T <sub>c</sub> [ °C ]	X <sub>c</sub> [ % ]
70	PBT 0 D	221,89	23,95	193,65	26,87
	PBT 1 D	221,57	25,05	193,33	28,88
	PBT 2 D	222,00	22,50	192,90	25,81
	PBT 4 D	221,47	23,89	193,70	27,26
	PBT 8 D	221,57	23,79	194,33	25,09
	PBT 16 D	222,27	23,52	193,33	27,08
	PBT 32 D	221,38	24,71	195,27	28,71
	PBT 64 D	221,89	28,15	197,06	31,94
	PBT 131 D	221,75	27,56	198,53	34,41



Obr. 37 Srovnání změn teplot krystalizace  $T_c$  při teplotě  $70^\circ\text{C}$  u všech dnů u PBT



Obr. 38 Srovnání změn teplot tání  $T_m$  při teplotě  $70^\circ\text{C}$  u všech dnů u PBT

Při nejvyšší teplotě hydrolyzy vidíme, že se teplota krystalizace posunula o 5°C výš. Vzhledem k výsledku analýzy kolegy Černoouse, který stanovil stupeň hydrolyzy na 3,1% můžeme říci, že vysoká teplota hydrolyzy, v našem případě 70°C, opravdu ovlivňuje hydrolyzu PBT znatelně oproti např. hydrolyze PBT při 37°C, ovšem je ale nutné dodat, že i přesto je hodnota stupně hydrolyzy v porovnání s ostatními polyestery při této teplotě hydrolyzy zanedbatelná a je z toho tedy možné vyvodit závěr, že vysoká teplota může ovlivnit a ovlivňuje hydrolyzu i jinak odolných polyesterů, nicméně stupeň této hydrolyzy není ani zdaleka tak vysoký, jako je tomu u polymerů, u kterých se předpokládá právě dosažení velmi vysokých hodnot stupně hydrolyzy.

#### 5.4.4 Vliv teploty na termické vlastnosti u PBT u vybraného dne

U vybraného dne – 64. den – byla zpracována tabulka hodnot teplot krystalizace  $T_c$ , teploty tání  $T_m$  a hodnot krystalinity  $X_c$  a  $X_m$  pro posouzení vlivu teploty hydrolyzy.

Tab. 18 Srovnání vlivu teploty na termické vlastnosti PBT ve vybraný den

$T [^{\circ}\text{C}]$	Typ vzorku [-]	$T_m [^{\circ}\text{C}]$	$X_m [\%]$	$T_c [^{\circ}\text{C}]$	$X_c [\%]$
	PBT 0 D	221,89	23,95	193,65	26,87
37	PBT 64 D	221,48	25,21	193,33	29,82
58	PBT 64 D	221,80	26,51	194,66	30,30
70	PBT 64 D	221,89	28,15	197,06	31,94

Z Tab. 18 je vidět, že teplota tání  $T_m$  nevykazuje téměř žádné změny, pouze v desetínách stupně Celsia. U teploty krystalizace  $T_c$  je u nejvyšší teploty hydrolyzy vidět rozdíl oproti původnímu vzorku o 3,41°C, což dokazuje vliv vysoké teploty hydrolyzy na změnu termických vlastností u jinak odolného PBT. Krystalinita  $X_c$  se také mění pouze v malé míře.

## ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá změnami termických vlastností skupiny vybraných polyesterů, které byly vystaveny působení hydrolyzy ve fosfátovém pufru.

Byly vybrány polyestery, které mají schopnost se účinně degradovat a to polybutylen sukcinát (PBS), polybutylen sukcinát adipát (PBSA) a polybutylen adipát tereftalát (PBAT) a jako srovnávací k nim byl vybrán polybutylen tereftalát (PBT), o němž se ví, že je velmi odolný vůči působení hydrolyzy.

Dané polyestery byly ponechány v temperovaném prostředí při teplotách 37°C, 58°C a 70°C ve vodném roztoku fosfátového pufru a byly odebrány vzorky v 0., 1., 2., 4., 8., 16., 32., 64. a 131. dnu, které byly posléze analyzovány. Tato bakalářská práce se zabývá vyhodnocením změn termických vlastností, tedy změn teploty tání, teploty krystalizace a krystalinity a to pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie.

Hydrolyza a s ní spojené změny vlastností u PBS do 8. dne probíhaly pravidelně, žádné významné změny, ale od 16. dne došlo k výraznému poklesu teploty krystalizace až o 40°C a teploty tání o 20°C. To, proč se tato změna projevila tak výrazným způsobem, může být způsobena tím, že se dlouhý vysokomolekulární řetězec PBS vlivem hydrolyzy štěpí na nízkomolekulární řetězce a jejich přítomnost výrazně ovlivňuje změny těchto vlastností.

PBSA si při teplotě 37°C zachoval téměř stejné vlastnosti po celou dobu hydrolyzy, docházelo jen k posunům teplot v řádu pár stupňů. Se zvyšující se teplotou ale docházelo k výrazným změnám, především u teploty krystalizace, která u 58°C narostla až o 10°C a u 70°C až o 20°C. I tady se změna pravděpodobně projevila v důsledku vznikajících nízkomolekulárních řetězců, které, stejně jako u PBS, ovlivňují termické vlastnosti.

Vlastnosti PBAT se z počátku, při teplotě 37°C, nijak výrazně během hydrolyzy neodlišují. Při zavedení teploty hydrolyzy 58°C se ale, od 16. dne, začínají teploty tání a krystalizace postupně zvyšovat a to až o 20°C, respektive 40°C. Při teplotě 70°C se tyto změny, ve zhruba stejném rozsahu, projevují již od 4. dne. Dokazuje nám to tedy, že vyšší teplota je schopna velmi výrazně ovlivnit průběh a konečně výsledky hydrolyzy.

Vzorky PBT byly analyzovány pouze jako srovnávací, protože je známo, že polyester PBT je vůči hydrolyze velmi odolný. Skutečně se tak ukázalo, protože při 37°C nedošlo k téměř žádné

změně zkoumaných vlastností, při zvyšující se teplotě hydrolyzy sice docházelo k mírným posunům, v řádu pár stupňů Celsia, nicméně vzhledem k ostatním polyesterům se jedná o změny nepatrné, tudíž PBT, který bylo v našem případě zkoumán, skutečně odolává působení hydrolyzy.

U každého polyesteru byl zvolen 64. den jako srovnávací pro posouzení vlivu teploty hydrolyzy na termické vlastnosti právě v jeden den. Zatímco u PBS se teploty krystalizace a teploty tání snižují a krystalinita se výrazně neměnila, spíše klesala, u PBAT a PBSA se hodnoty teplot krystalizace a tání zvyšují a to výrazným způsobem a také krystalinita se zvýšila poměrně výrazně. U PBT se při tomto srovnání projevilo mírné zvýšení teploty krystalizace při hydrolyze za teploty 70°C, což ukazuje, že tato teplota má vliv, byť velmi malý, i na tento velmi odolný polyester.

Závěrem lze říci, že vybrané polyestery, vyjma PBT, skutečně podléhají rozkladu při působení hydrolyzy, což bylo dokázáno analýzou změny vybraných termických vlastností. Další významný faktor je také teplota, při které je hydrolyza prováděna. U každého polyesteru se nejvýznamnější změny projevily při nejvyšší teplotě, tedy při 70°C, nicméně i nejnižší teplota, 37°C, poskytovala výsledky o změnách vlastností látek, které jí byly podrobeny. Jediný polyester, tedy PBT, odolal působení hydrolyzy, jak bylo předpokládáno.



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] MUTHURAJ, R., MISRA, M., MOHANTY, A. K.. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental condition., *Journal of Applied Polymer Science* 132 (27) (2015). 2015, DOI: 10.1002/app.42189.
- [2] TSERKI, V., MATZINOS, P., PAVLIDOU, E., VACHLIOTIS, D., PANAYIOTOU, C. Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. *Properties and biodegradation of poly (butylene succinate-co-butylene adipate)*. 2006, vol. 91, issue 2, s. 367 – 376, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.035, dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005002089>.
- [3] TSERKI, V., MATZINOS, P., PAVLIDOU, E., VACHLIOTIS, D., PANAYIOTOU, C. Biodegradable aliphatic polyesters. Part II. *Synthesis and characterization of chain extended poly (butylene succinate-co-butylene adipate)*. 2006, vol. 91, issue 2, s. 377 – 384, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.036, dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005002090>.
- [4] XU, G., LIU, X., LIN, Y., HE, G., WANG, W., XIONG, W., LUO, H., LIU, Z., ZHAO, J. Thermal hydrolysis of poly(L-lactic acid) films and cytotoxicity of water-soluble degradation products. *Journal of Applied Polymer Science* (2015). 2015, DOI: 10.1002/APP.42064.
- [5] XU, J., GUO, B. - H. Poly (butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnology Journal* (2010). 2010, s. 1149 – 1163, DOI: 10.1002/biot.201000136.
- [6] KANEMURA, C., NAKASHIMA, S., HOTTA, A.. Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylenesuccinate) for material reprocessing, *Polym Degrad Stabil* 97 (6). 2012, s. 972-980, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.015, dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012000936>.
- [7] ARPHAVASIN, S., SINGHATANADGIT, W., NGAMVIRIYAVONG, P., JANVIKUL, W., MEESAP, P., PATNTIRAPONG, S. Enhanced osteogenic activity of a poly (butylene succinate)/kalcium phosphate composite by simple alkaline hydrolysis. *Biomed. Mater.* 8 (2013). 2013, DOI:10.1088/1748-6041/8/5/055008.
- [8] LI, H., CHANG, J., CAO, A., WANG, J. In vitro Evaluation of Biodegradable Poly (butylene succinate) as a Novel Biomaterial. *Macromolecular Bioscience*. 2005-05-23, vol. 5, issue 5, s. 433-440. DOI:10.1002/mabi.200400183. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/mabi.200400183>.
- [9] LINDSTRÖM, A. *Poly (butylene succinate and Poly (butylene adipate) - Quantitative Determination of Degradation Products and Application as PVC Plasticizers*. Stockholm (Švédsko), 2005. Disertační práce. KTH VETENSKAP OCH KONST, Fibre and Polymer Technology. ISBN 91-7283-942-2.

- [10] NIKOLIC, M. S., POLETI, D., DJONLAGIC, J. Synthesis and characterization of biodegradable poly (butylene succinate-co-butylene fumarate)s. *European Polymer Journal* 39 (2003), s. 2183–2192. 2003, DOI:10.1016/S0014-3057(03)00139-3.
- [11] TSUJI, H., MIZUNO A., IKADA, Y., Blends of aliphatic polyesters. III. Biodegradation of solution-cast blends from poly (L -lactide) and poly (ε-caprolactone), *Journal of Applied Polymer Science* 70 (1998), s. 2259–2268
- [12] QIU, Z., KOMURA, M., IKEHARA, T., NISHI, T. DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly (butylene succinate) and poly (ethylene succinate). *Polymer* 44 (2003), s.7781–7785. 2003, DOI:10.1016/j.polymer.2003.10.045.
- [13] RAY, S. S., BANDYOPADHYAY, J., BOUSMINA, M. Thermal and thermomechanical properties of poly [(butylene succinate)-co-adipate] nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) s. 802 – 812. 2007, DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.002.
- [14] WENG, Y. – X., JIN, Y. – J., MENG, Q. – Y., WANG, L., ZHANG, M., WANG, Y. – Z. Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing* 32 (2013), s. 918–926. 2013, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.05.001
- [15] KHALIL, F., GALLAND, S., COTTAZ, A., JOLY, C., DEGRAEVE, P. Polybutylene succinate adipate/starch blends: A morphological study for the design of controlled release films. *Carbohydrate Polymers* 108 (2014), s. 272–280. 2014, dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.062>.
- [16] ZHAO, J. – H., WANG, X. – Q., ZENG, J., YANG, G., SHI, F. – H., YAN, Q. Biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by *Aspergillus versicolor*. *Polymer Degradation and Stability* 90 (2005), s. 173 – 179. 2005, DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.006.
- [17] LI, K., PENG, J., TURNG, L. – S., HUANG, H. – X. Dynamic Rheological Behavior and Morphology of Polylactide/Poly (butylenes adipate-co-terephthalate) Blends with Various Composition Ratios. *Advances in Polymer Technology*, Vol. 30, No. 2, (2011), s. 150 –157. 2011, DOI: 10.1002/adv
- [18] DONG, W., ZOU, B., YAN, Y., MA, P., CHEN, M. Effect of Chain-Extenders on the Properties and Hydrolytic Degradation Behavior of the Poly (lactide)/Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Blends. *Int. J. Mol. Sci.* (2013), 14, s. 20189-20203. 2013, DOI:10.3390/ijms141020189
- [19] CHIU, S. – J., WU, Y. – S. A comparative study on thermal and catalytic degradation of polybutylene terephthalate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86 (2009), s. 22–27. 2009, DOI:10.1016/j.jaap.2009.03.003
- [20] FRICK, A., STERN, C. DSC-Prüfung in der Anwendung. 2006-01-06, s. 52 – 63. 2006, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. ISBN 3-446-40563-1

[21] KOSTKA, L. Biodegradace polymerních materiálů v anaerobním termofilním prostředí.

Diplomová práce. Zlín, 2014. FT UTB ve Zlíně.

[22] Kloužková, A., Zemenová, P., Kloužek, J., Pabst, W. Termická analýza. Grantový projekt. Praha, 2012. VŠCHT PRAHA.

[23] Učební texty Ústavu fyziky a materiálového inženýrství Fakulty technologické UTB.  
Dostupné z: [http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM\\_06.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf)

[24] BAŘÁK, M. Zpracování příručky termických analýz termoplastů v RBCB.

Bakalářská práce. Zlín, 2009. FT UTB ve Zlíně.

[25] Encyklopedie: Solvolýza. *Leporelo.info* [online]. Praha, 2016 [cit. 2016-02-28].

Dostupné z: <https://leporelo.info/solvolyza>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
PET	Polyethylen tereftalát
PBT	Polybutylen tereftalát
PTT	Polytrimethyl tereftalát
PES	Mezinárodní zkratka polyesterových vláken
PBS	Polybutylen sukcinát
PBSA	Polybutylen sukcinát adipát
GPC	Gelová permeační chromatografie
PBAT	Polybutylen adipát tereftalát
PE	Polyethylen
PBT	Polybutylen tereftalát
PP	Polypropylen
PEEK	Polyetheretherketon
PPS	Polyfenyl sulfid
PA6	polyamid 6
PA66	polyamid 66
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	hydrogefosforečnan draselný
NaOH	hydroxid sodný
$\text{NaN}_3$	azid sodný
$T_m$	teplota tání
$T_c$	teplota krystalizace
X	krystalinita

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1</i> Struktura PBS .....	14
<i>Obr. 2</i> Průběh hydrolyzy PBS [1] .....	15
<i>Obr. 3</i> DSC diagram analýzy PBS [11] .....	17
<i>Obr. 4</i> DSC diagram analýzy PBS, PBAT a směsi PBS/PBAT [11].....	18
<i>Obr. 5</i> Struktura PBSA.....	18
<i>Obr. 6</i> Tabulka srovnání abiotické a biotické hydrolyzy ve studii týmu pod vedením Jian-Hao Zhao [16].....	19
<i>Obr. 7</i> Srovnání výsledků DSC mezi abiotickým (A) .....	20
<i>Obr. 8</i> Struktura PBAT .....	21
<i>Obr. 9</i> Srovnání degradace po osmi týdnech – a) PLA, b) PLA/PBAT [18] .....	22
<i>Obr. 10</i> Změny teploty tání polymerů a směsi před .....	23
<i>Obr. 11</i> Změny teploty krystalizace polymerů a směsi před.....	23
<i>Obr. 12</i> Struktura PBT .....	24
<i>Obr. 13</i> Srovnání výsledků analýzy DSC .....	25
<i>Obr. 14</i> Modelová DSC křivka polymeru [22] .....	29
<i>Obr. 15</i> Srovnání změn teplot krystalizace $T_c$ při teplotě 37°C u všech dnů u PBS.....	35
<i>Obr. 16</i> Srovnání změn teplot tání $T_m$ při teplotě 37°C u všech dnů u PBS.....	35
<i>Obr. 17</i> Srovnání změn teplot krystalizace $T_c$ při teplotě 58°C u všech dnů u PBS.....	37
<i>Obr. 18</i> Srovnání změn teplot tání $T_m$ při teplotě 58°C u všech dnů u PBS.....	38
<i>Obr. 19</i> Srovnání změn teplot krystalizace $T_c$ při teplotě 70°C u všech dnů u PBS.....	39
<i>Obr. 20</i> Srovnání změn teplot tání $T_m$ při teplotě 70°C u všech dnů u PBS.....	40
<i>Obr. 21</i> Srovnání změn teplot krystalizace $T_c$ při teplotě 37°C u všech dnů u PBSA .....	43
<i>Obr. 22</i> Srovnání změn teplot tání $T_m$ při teplotě 37°C u všech dnů u PBSA .....	43
<i>Obr. 23</i> Srovnání změn teplot krystalizace $T_c$ při teplotě 58°C u všech dnů u PBSA .....	45
<i>Obr. 24</i> Srovnání změn teplot tání $T_m$ při teplotě 58°C u všech dnů u PBSA .....	45
<i>Obr. 25</i> Srovnání změn teplot krystalizace $T_c$ při teplotě 70°C u všech dnů u PBSA .....	47
<i>Obr. 26</i> Srovnání změn teplot tání $T_m$ při teplotě 70°C u všech dnů u PBSA .....	47
<i>Obr. 27</i> Srovnání změn teplot krystalizace $T_c$ při teplotě 37°C u všech dnů u PBAT.....	50
<i>Obr. 28</i> Srovnání změn teplot tání $T_m$ při teplotě 37°C u všech dnů u PBAT.....	50

---

<i>Obr. 29 Srovnání změn teplot krystalizace <math>T_c</math> při teplotě 58°C u všech dnů u PBAT</i> .....	52
<i>Obr. 30 Srovnání změn teplot tání <math>T_m</math> při teplotě 58°C u všech dnů u PBAT</i> .....	52
<i>Obr. 31 Srovnání změn teplot krystalizace <math>T_c</math> při teplotě 70°C u všech dnů u PBAT</i> .....	54
<i>Obr. 32 Srovnání změn teplot tání <math>T_m</math> při teplotě 70°C u všech dnů u PBAT</i> .....	54
<i>Obr. 33 Srovnání změn teplot krystalizace <math>T_c</math> při teplotě 37°C u všech dnů u PBT</i> .....	57
<i>Obr. 34 Srovnání změn teplot tání <math>T_m</math> při teplotě 37°C u všech dnů u PBT</i> .....	57
<i>Obr. 35 Srovnání změn teplot krystalizace <math>T_c</math> při teplotě 58°C u všech dnů u PBT</i> .....	59
<i>Obr. 36 Srovnání změn teplot tání <math>T_m</math> při teplotě 58°C u všech dnů u PBT</i> .....	59
<i>Obr. 37 Srovnání změn teplot krystalizace <math>T_c</math> při teplotě 70°C u všech dnů u PBT</i> .....	61
<i>Obr. 38 Srovnání změn teplot tání <math>T_m</math> při teplotě 70°C u všech dnů u PBT</i> .....	61

**SEZNAM TABULEK**

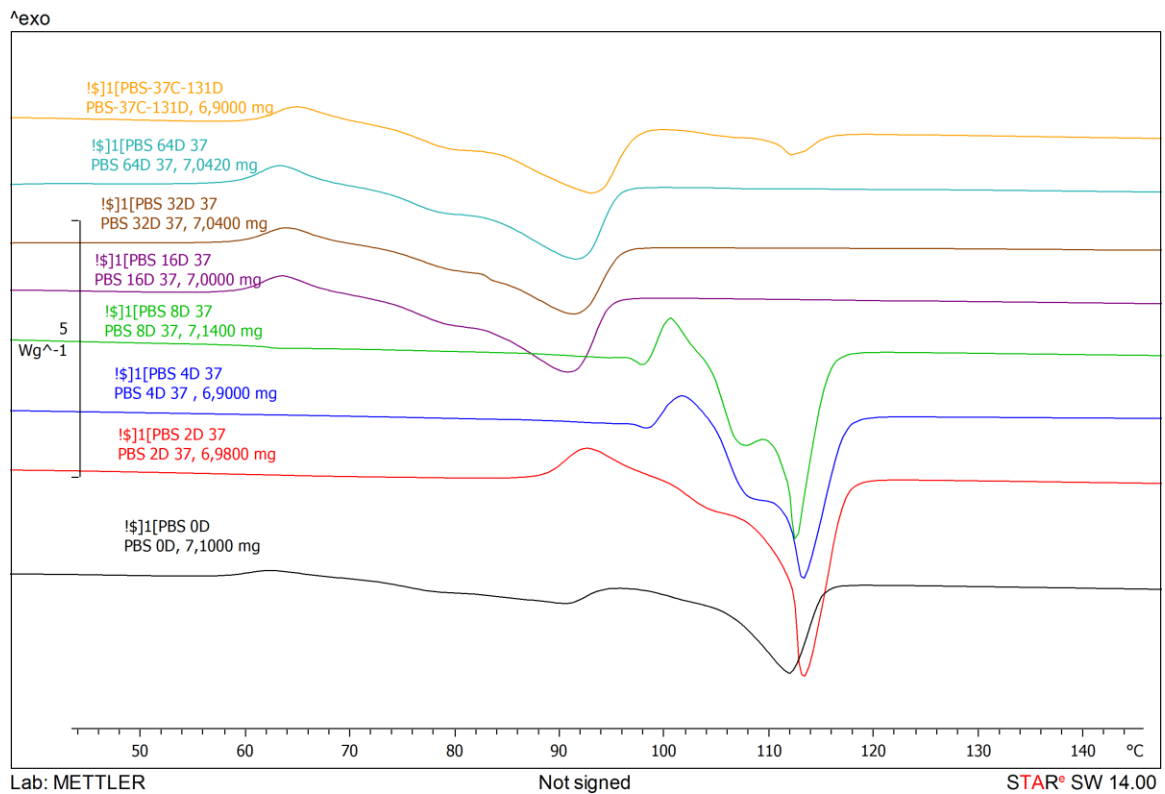
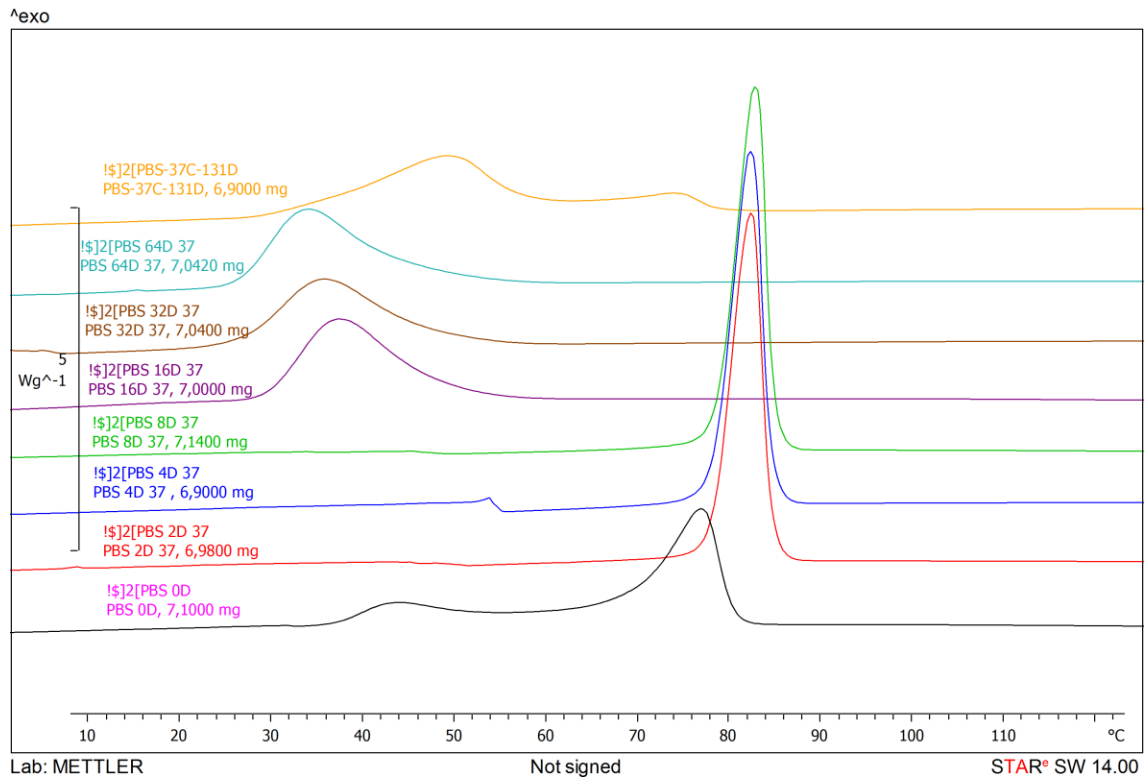
<i>Tab. 1 Vlastnosti PBS [21]</i> .....	15
<i>Tab. 2 Metody termické analýzy [22]</i> .....	27
<i>Tab. 3 Výsledky analýzy DSC pro PBS 37°C</i> .....	34
<i>Tab. 4 Výsledky analýzy DSC pro PBS 58°C</i> .....	37
<i>Tab. 5 Výsledky analýzy DSC pro PBS 70°C</i> .....	39
<i>Tab. 6 Srovnání vlivu teploty na termické vlastnosti PBS ve vybraný den</i> .....	41
<i>Tab. 7 Výsledky analýzy DSC pro PBSA 37°C</i> .....	42
<i>Tab. 8 Výsledky analýzy DSC pro PBSA 58°C</i> .....	44
<i>Tab. 9 Výsledky analýzy DSC pro PBSA 70°C</i> .....	46
<i>Tab. 10 Srovnání vlivu teploty na termické vlastnosti PBSA ve vybraný den</i> .....	48
<i>Tab. 11 Výsledky analýzy DSC pro PBAT 37°C</i> .....	49
<i>Tab. 12 Výsledky analýzy DSC pro PBAT 58°C</i> .....	51
<i>Tab. 13 Výsledky analýzy DSC pro PBAT 70°C</i> .....	53
<i>Tab. 14 Srovnání vlivu teploty na termické vlastnosti PBAT ve vybraný den</i> .....	55
<i>Tab. 15 Výsledky analýzy DSC pro PBT 37°C</i> .....	56
<i>Tab. 16 Výsledky analýzy DSC pro PBT 58°C</i> .....	58
<i>Tab. 17 Výsledky analýzy DSC pro PBT 70°C</i> .....	60
<i>Tab. 18 Srovnání vlivu teploty na termické vlastnosti PBT ve vybraný den</i> .....	62

## SEZNAM PŘÍLOH

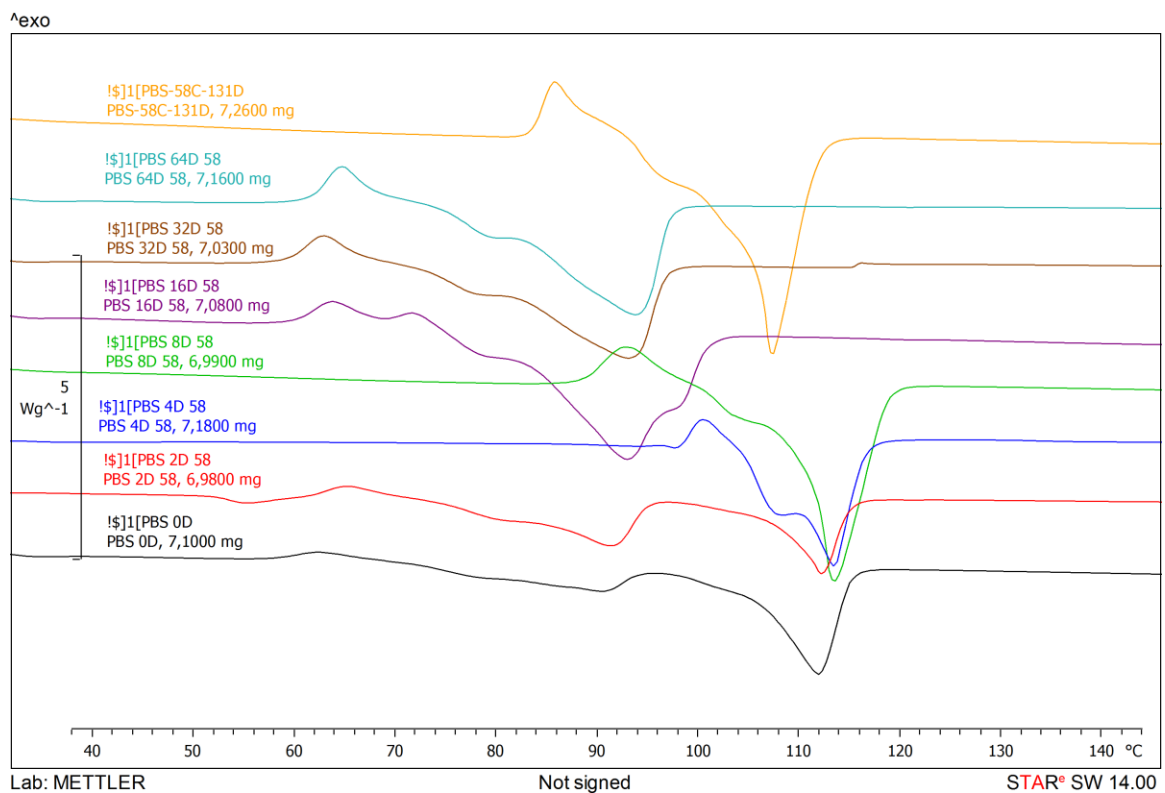
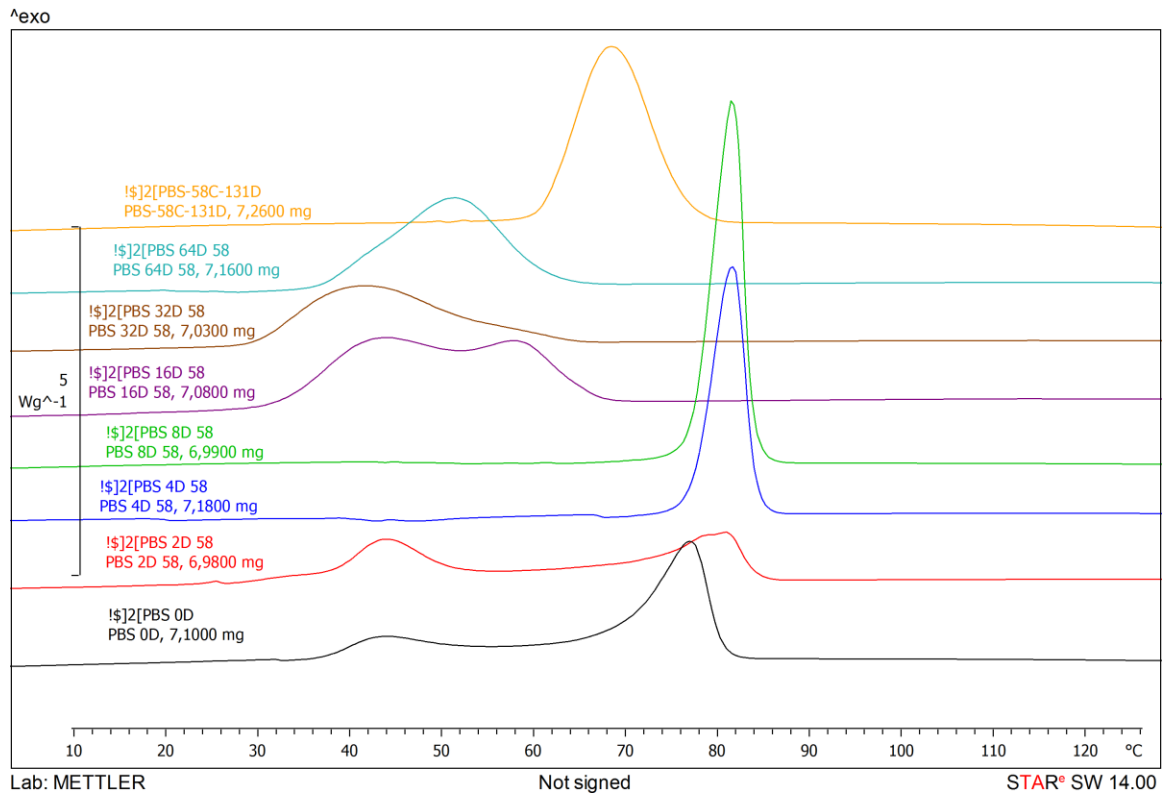
- P I Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBS u všech dnů hydrolyzy při 37°C
- P II Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBS u všech dnů hydrolyzy při 58°C
- P III Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBS u všech dnů hydrolyzy při 70°C
- P IV Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBSA u všech dnů hydrolyzy při 37°C
- P V Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBSA u všech dnů hydrolyzy při 58°C
- P VI Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBSA u všech dnů hydrolyzy při 70°C
- P VII Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBAT u všech dnů hydrolyzy při 37°C
- P VIII Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBAT u všech dnů hydrolyzy při 58°C
- P IX Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBAT u všech dnů hydrolyzy při 70°C
- P X Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBT u všech dnů hydrolyzy při 37°C
- P XI Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBT u všech dnů hydrolyzy při 58°C
- P XII Grafy srovnání teplot tání a teplot krystalizace PBT u všech dnů hydrolyzy při 70°C



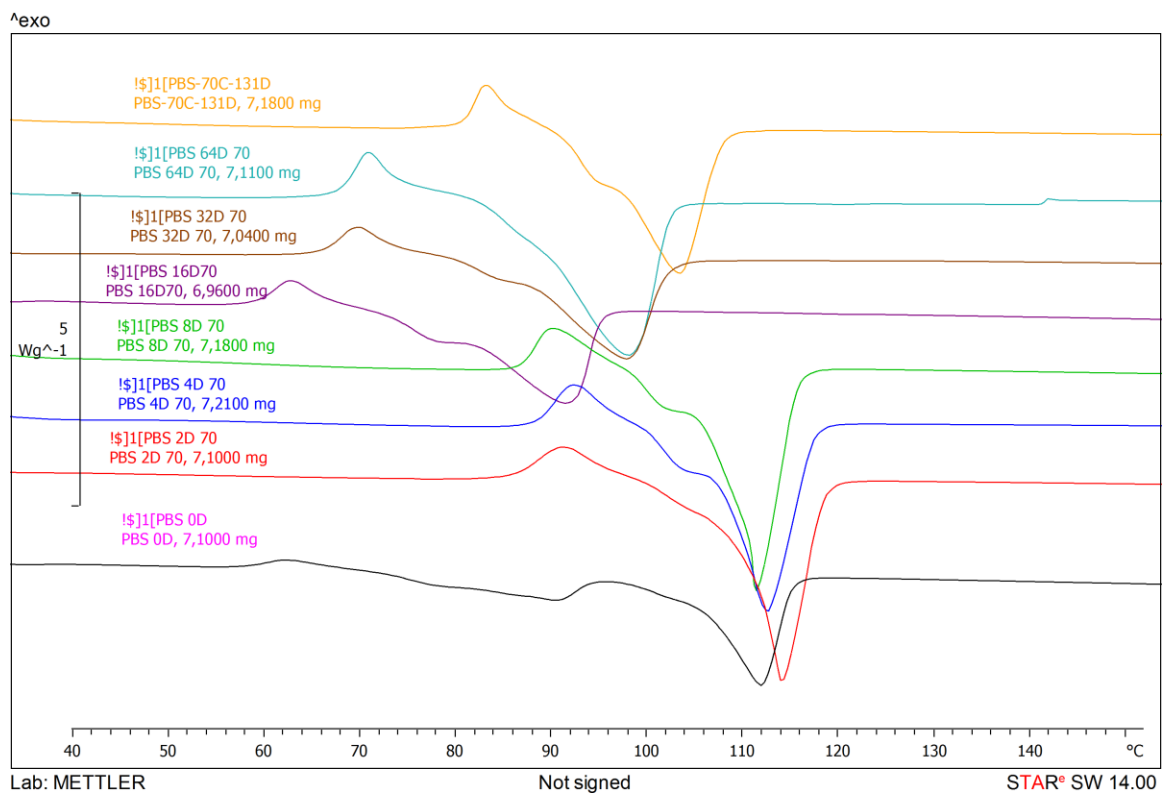
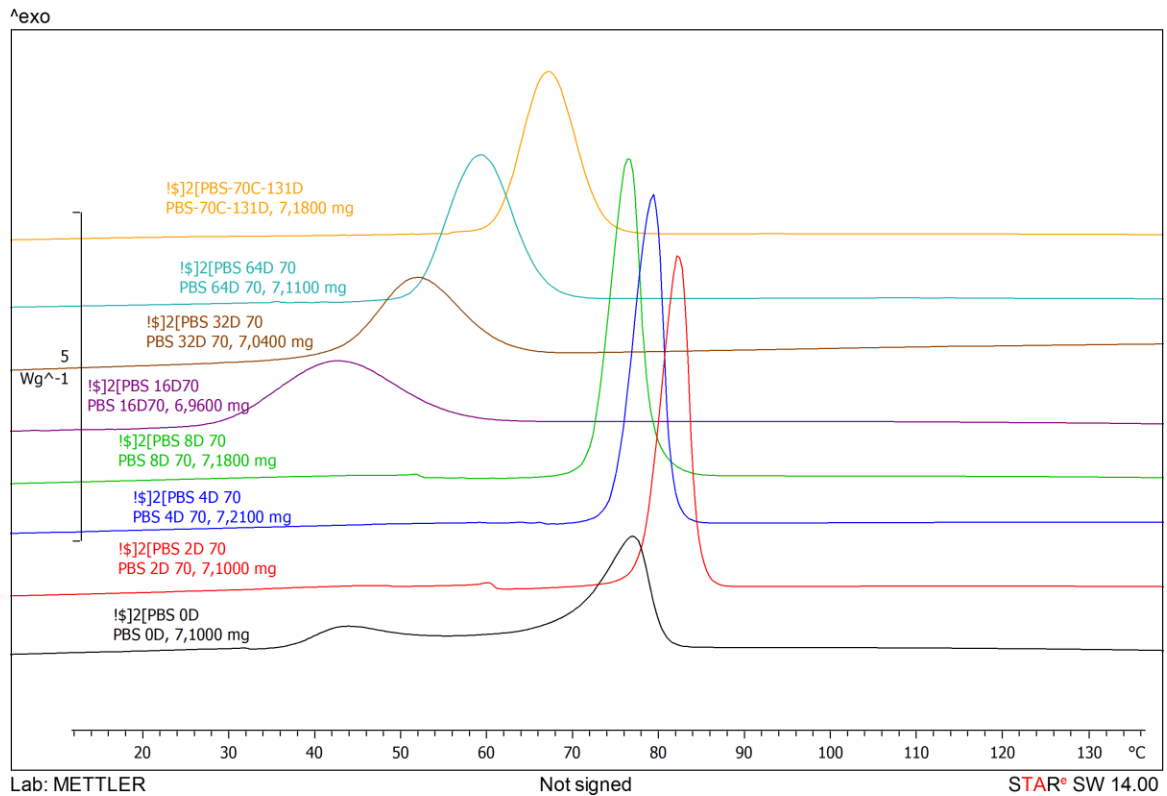
# PŘÍLOHA P I: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLIT KRYSTALIZACE A TEPLIT TÁNÍ U PBS U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 37°C



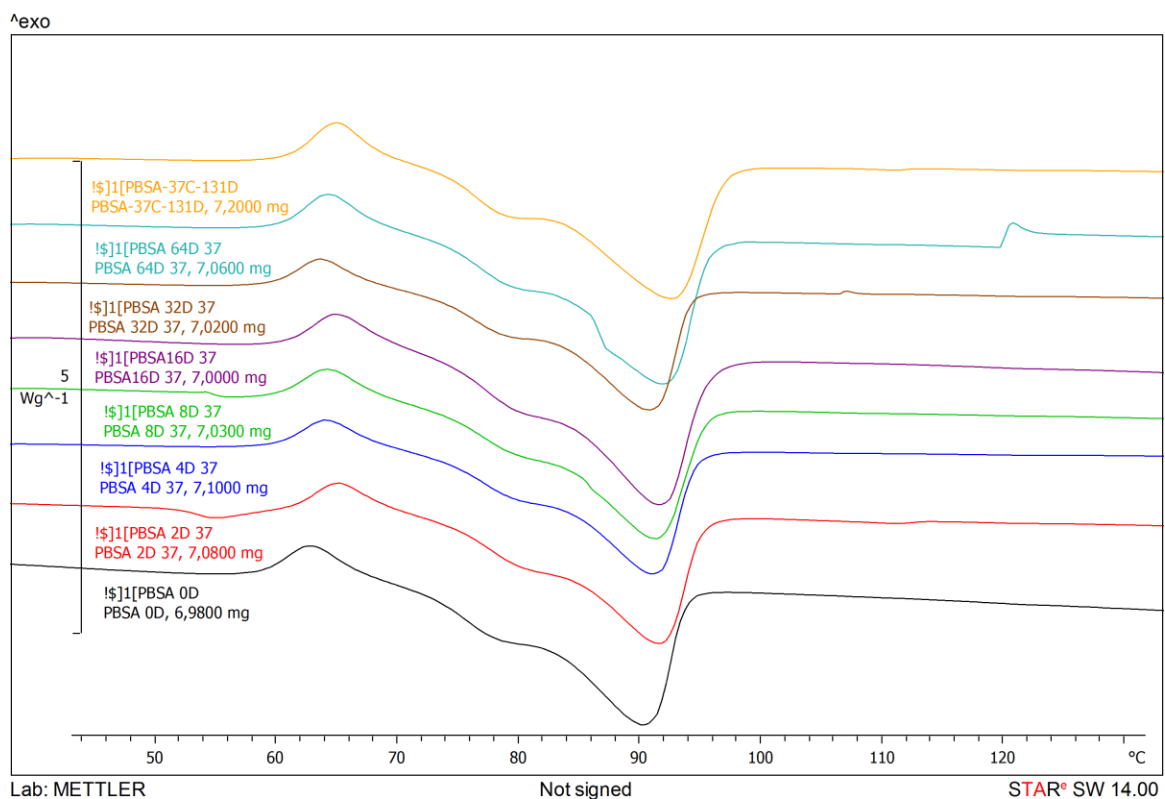
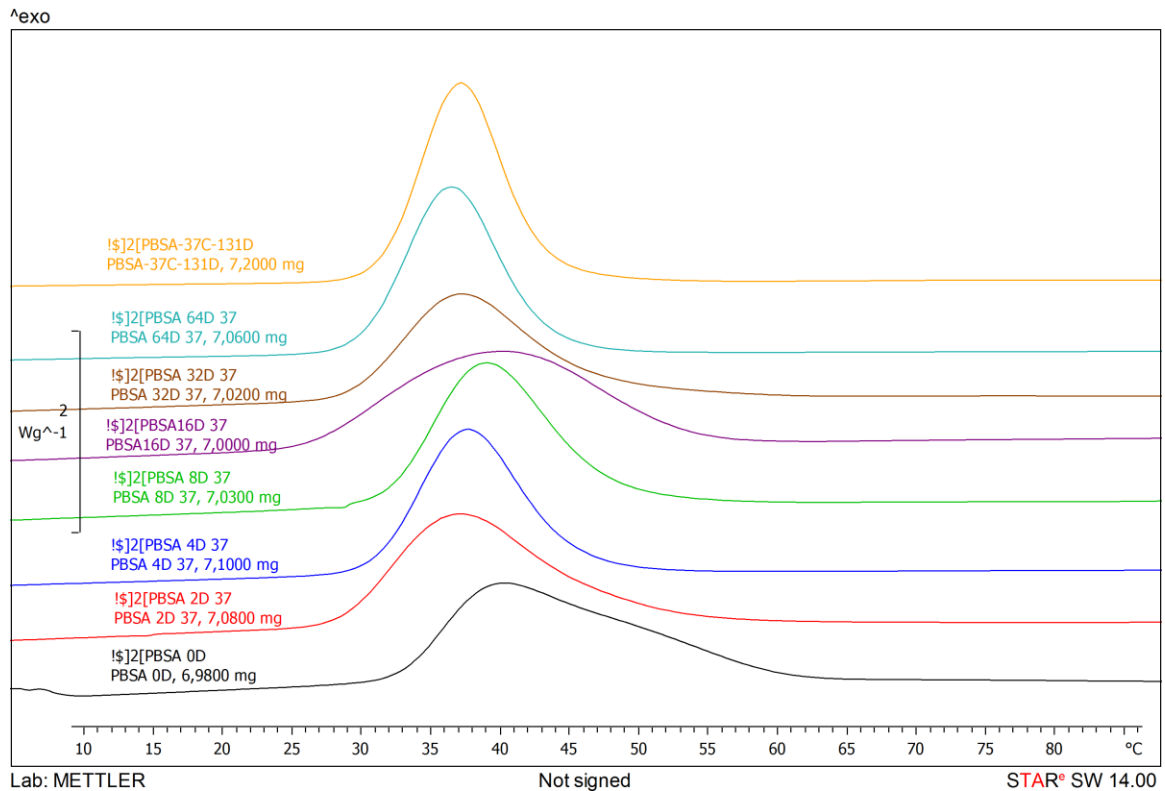
# PŘÍLOHA P II: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBS U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 58°C



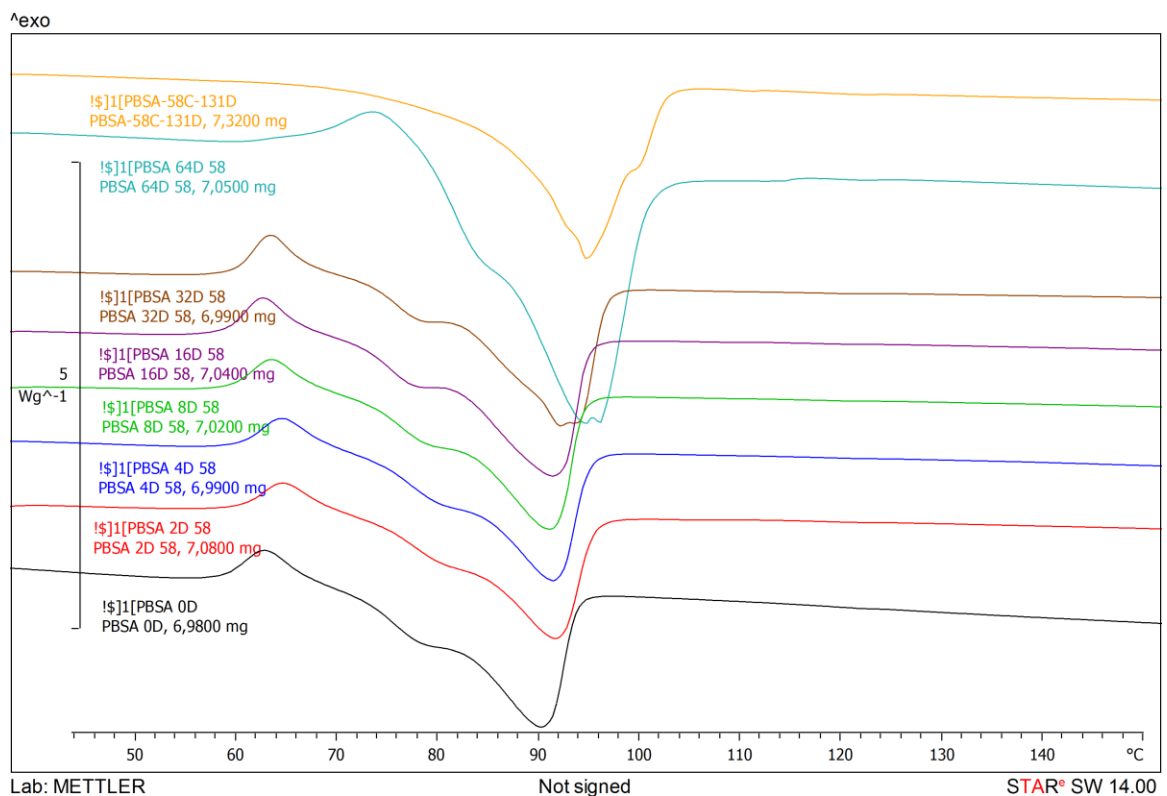
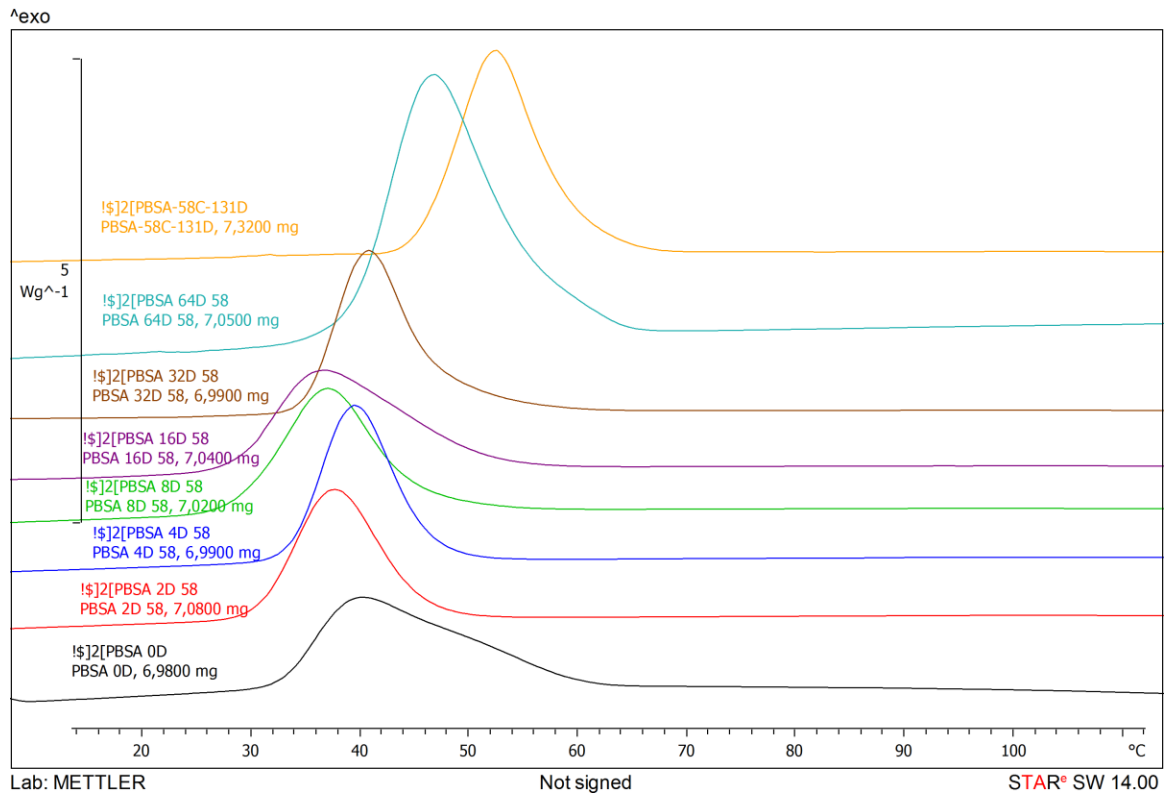
# PŘÍLOHA P III: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBS U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 70°C



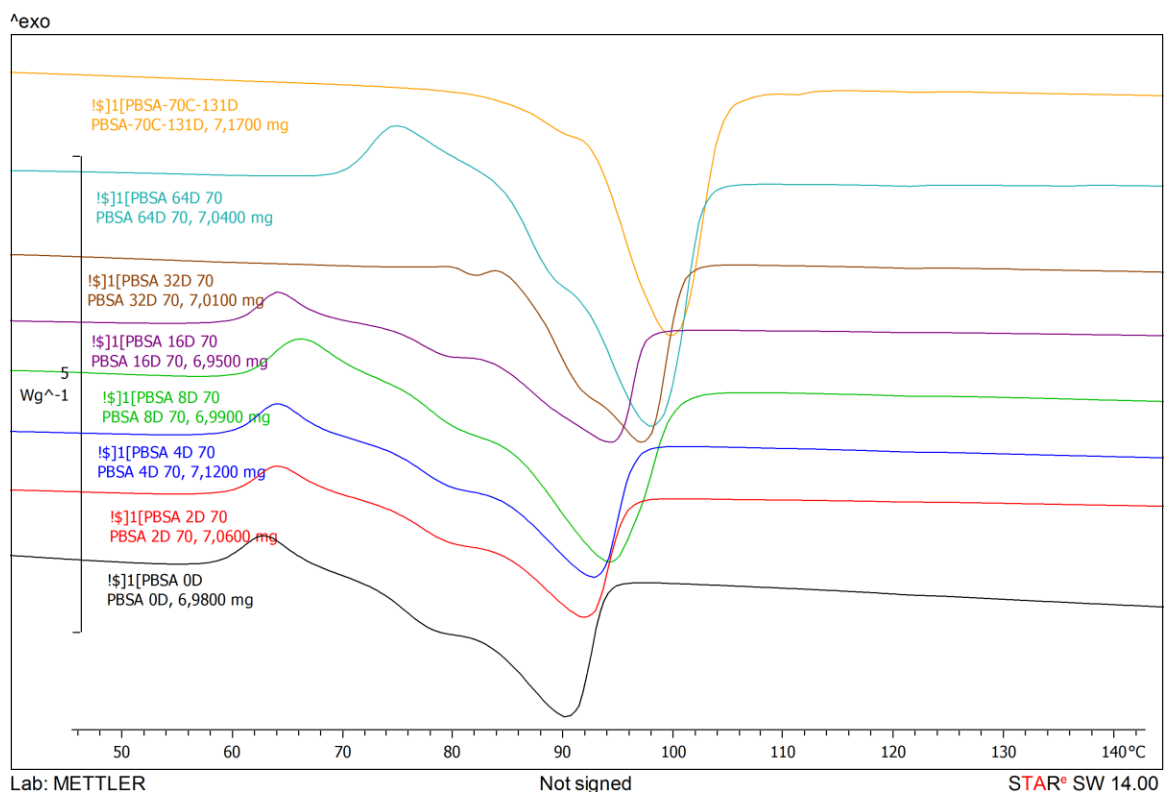
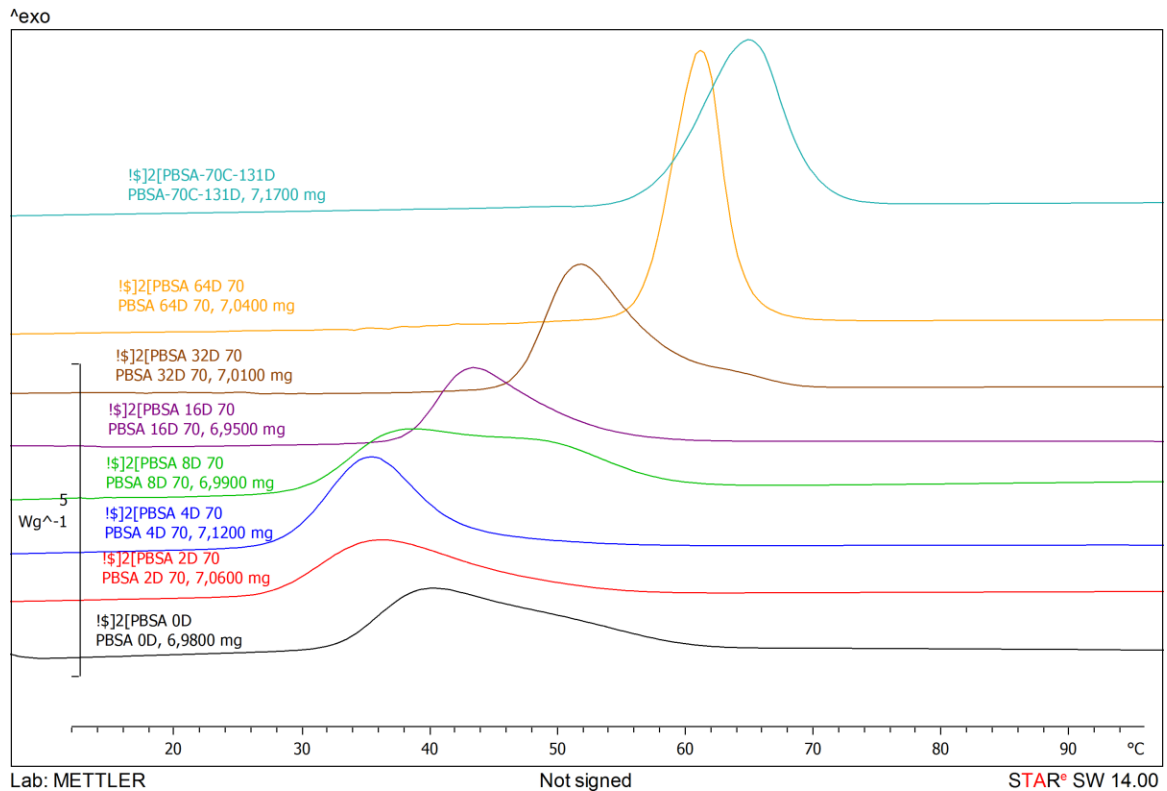
# PŘÍLOHA P IV: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBSA U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 37°C



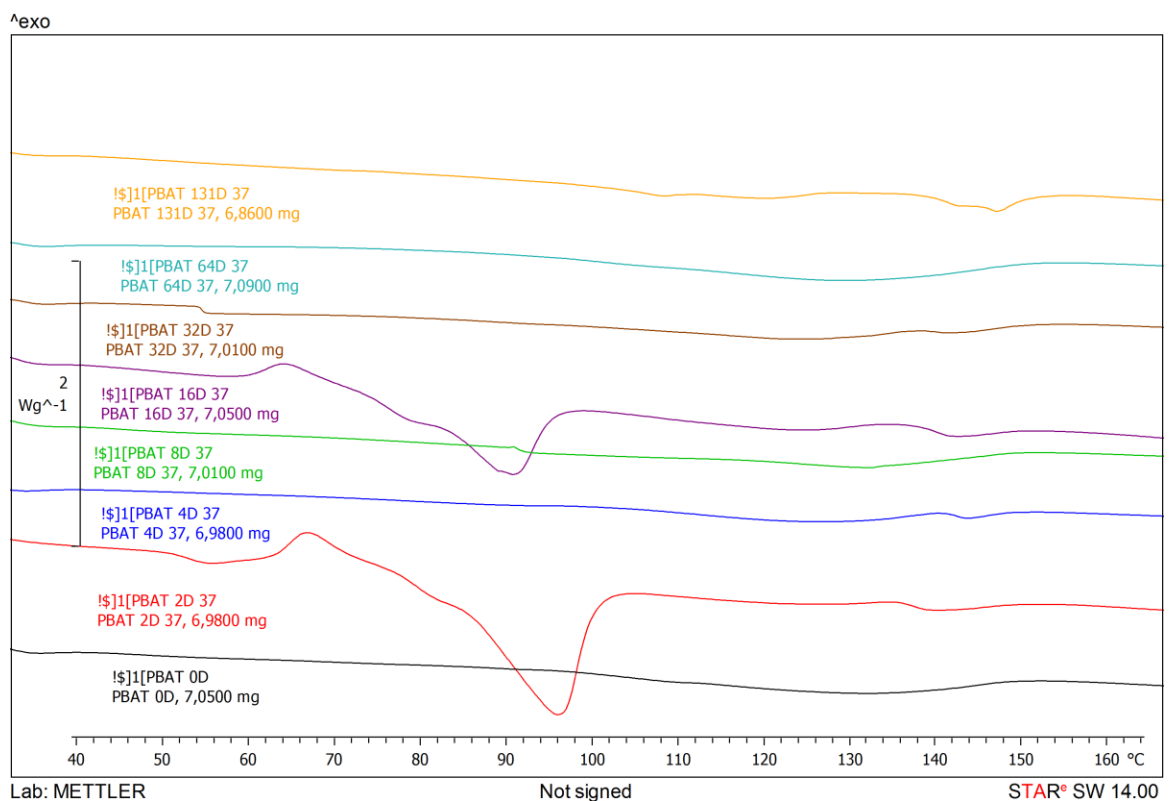
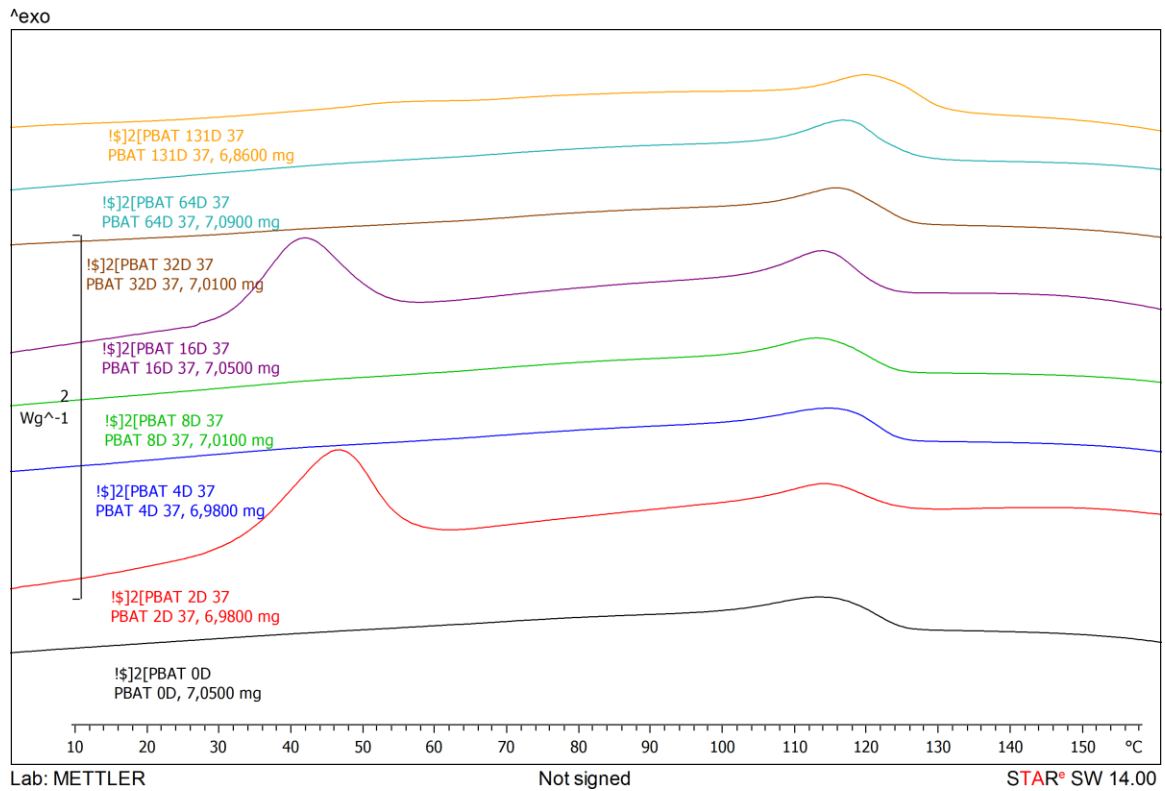
# PŘÍLOHA P V: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBSA U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 58°C



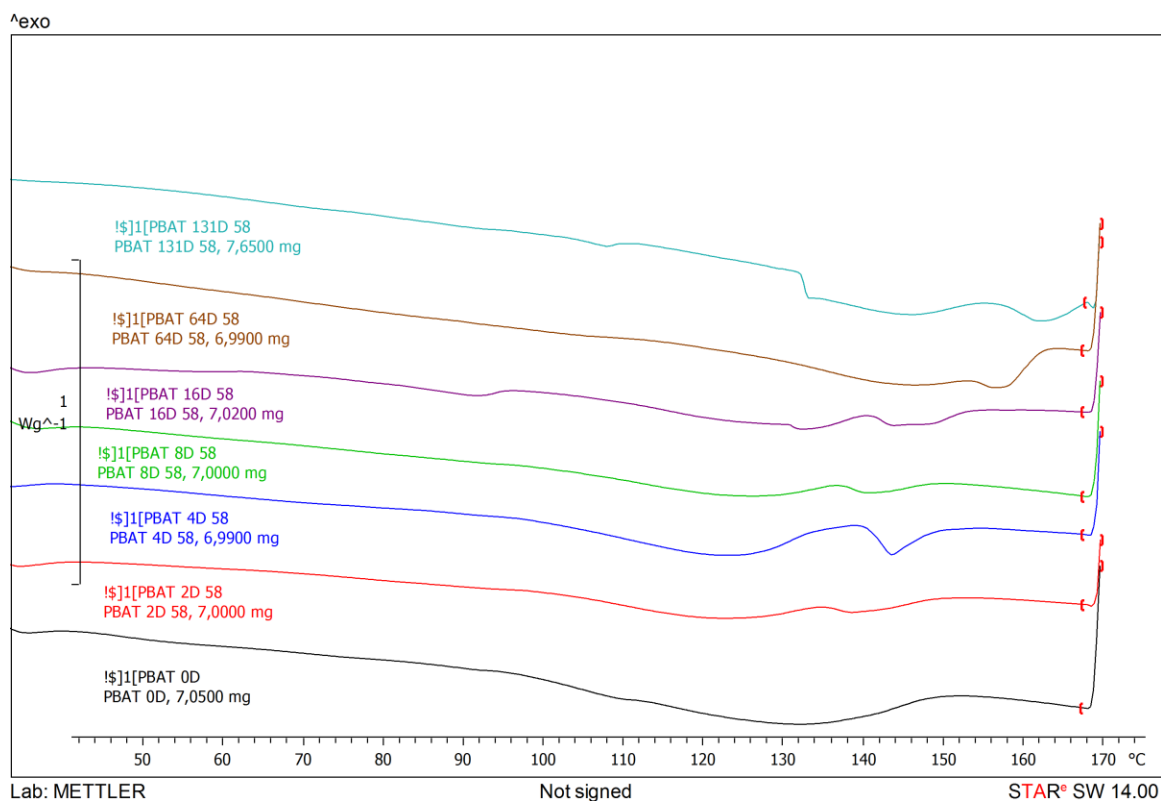
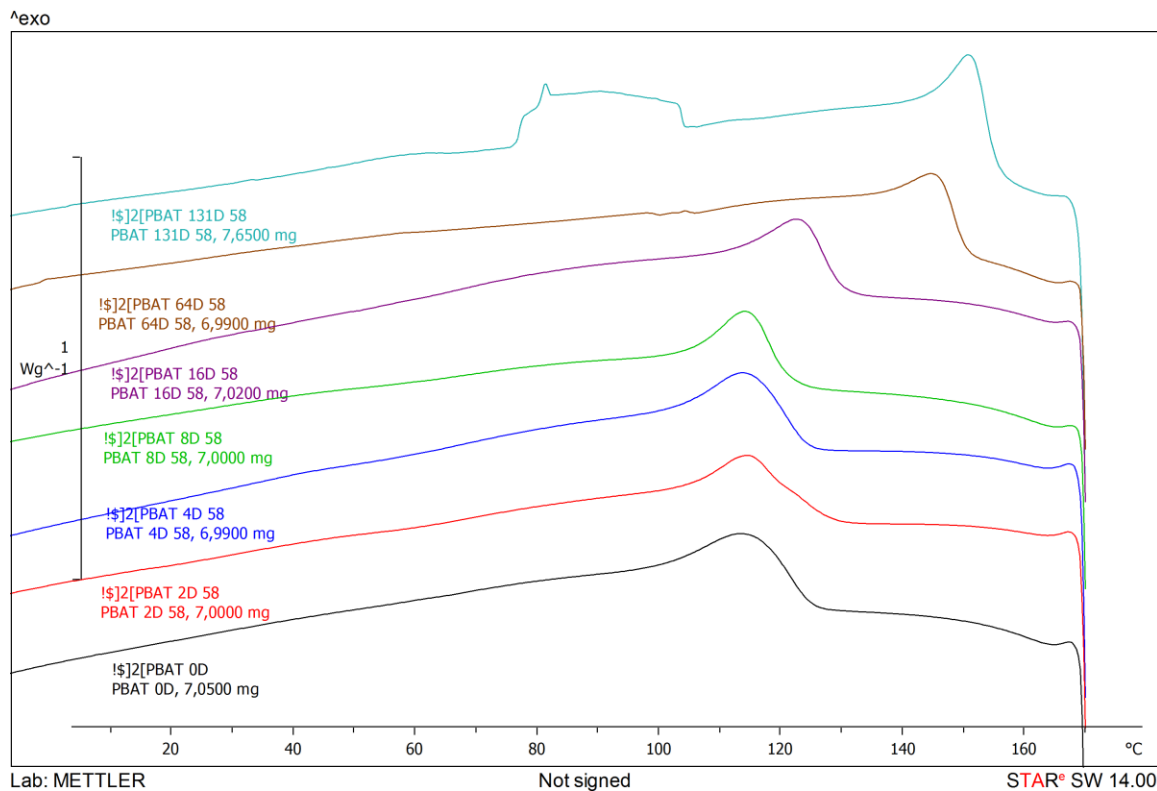
# PŘÍLOHA P VI: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBSA U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 70°C



# PŘÍLOHA P VII: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBAT U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 37°C

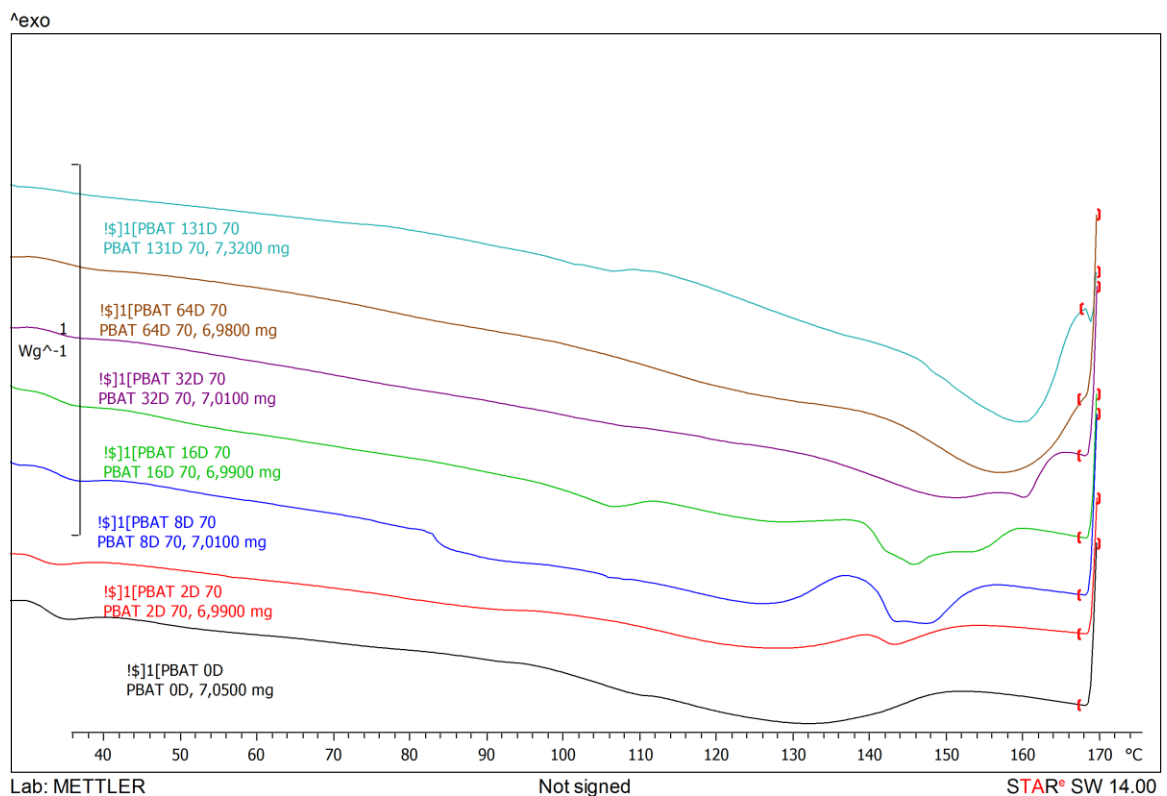
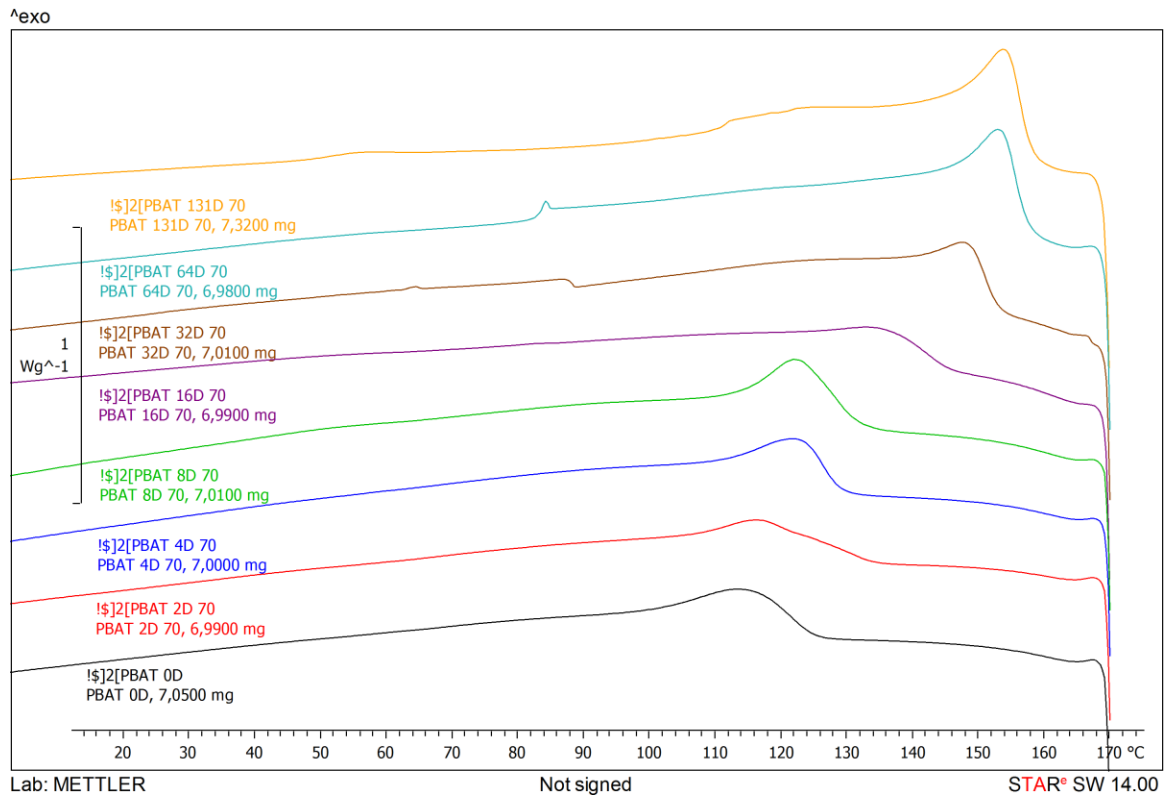


# PŘÍLOHA P VIII: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBAT U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 58°C

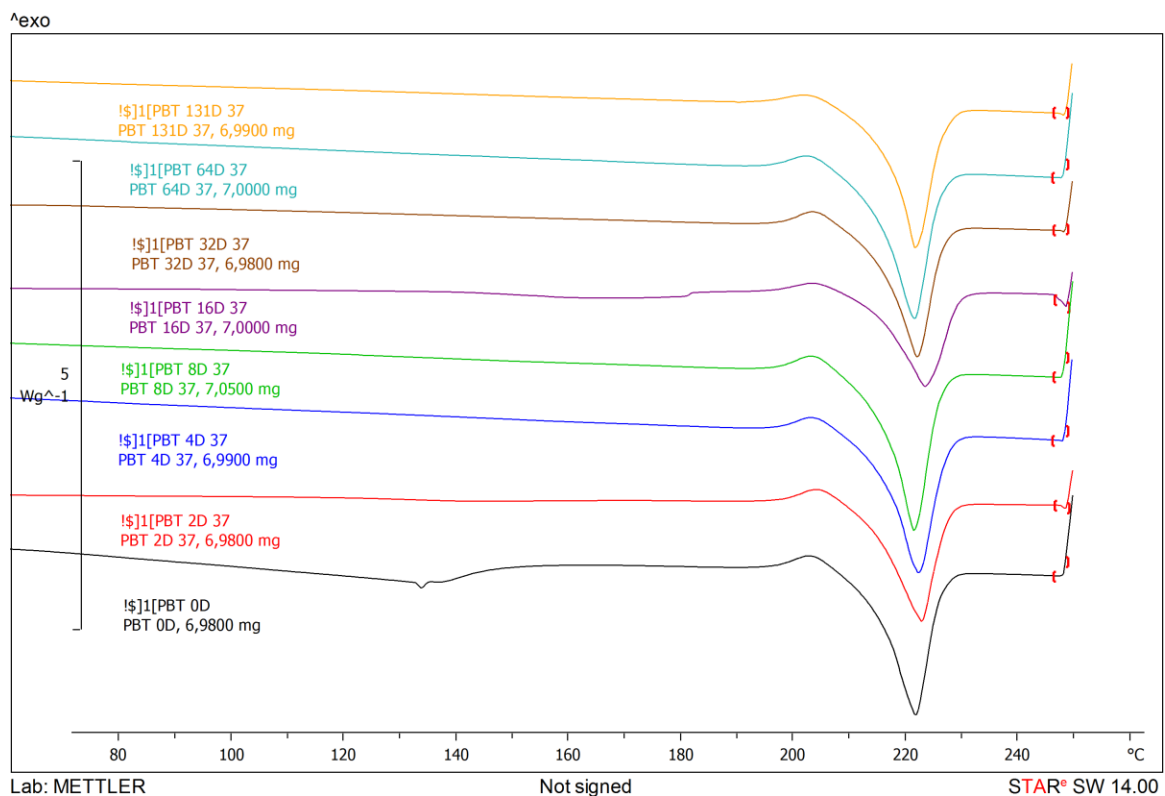
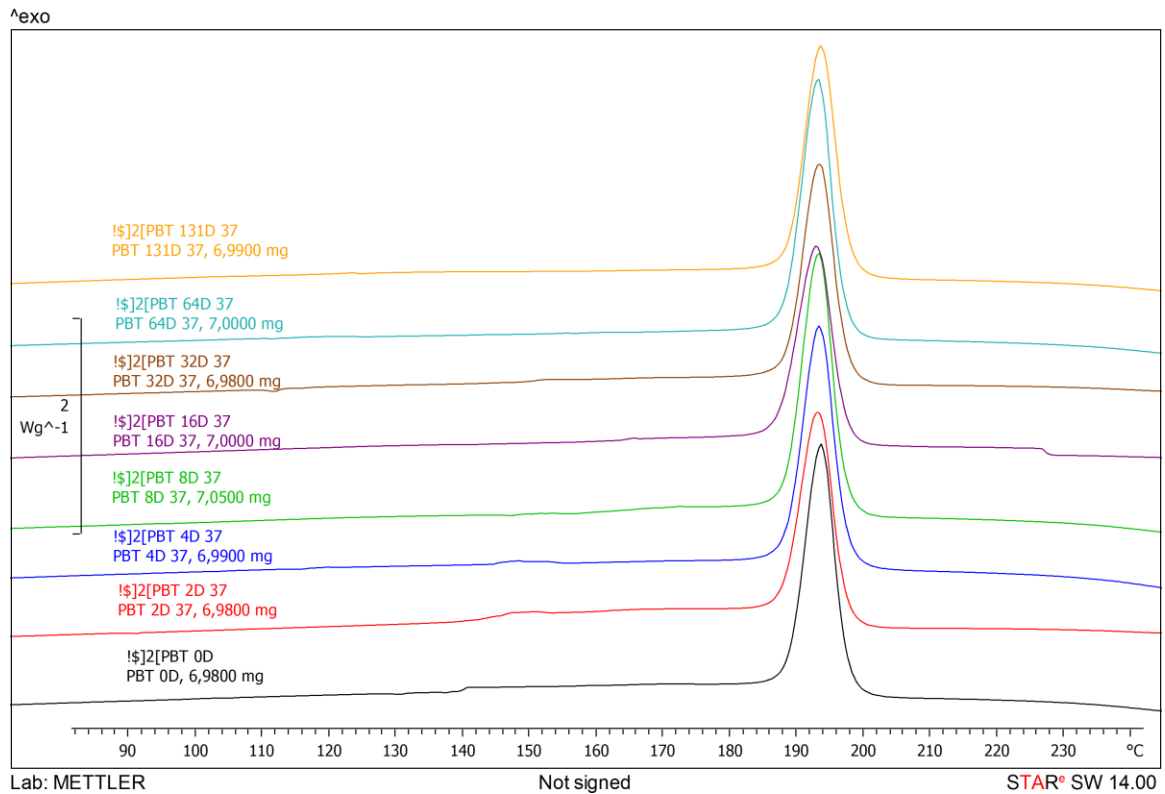




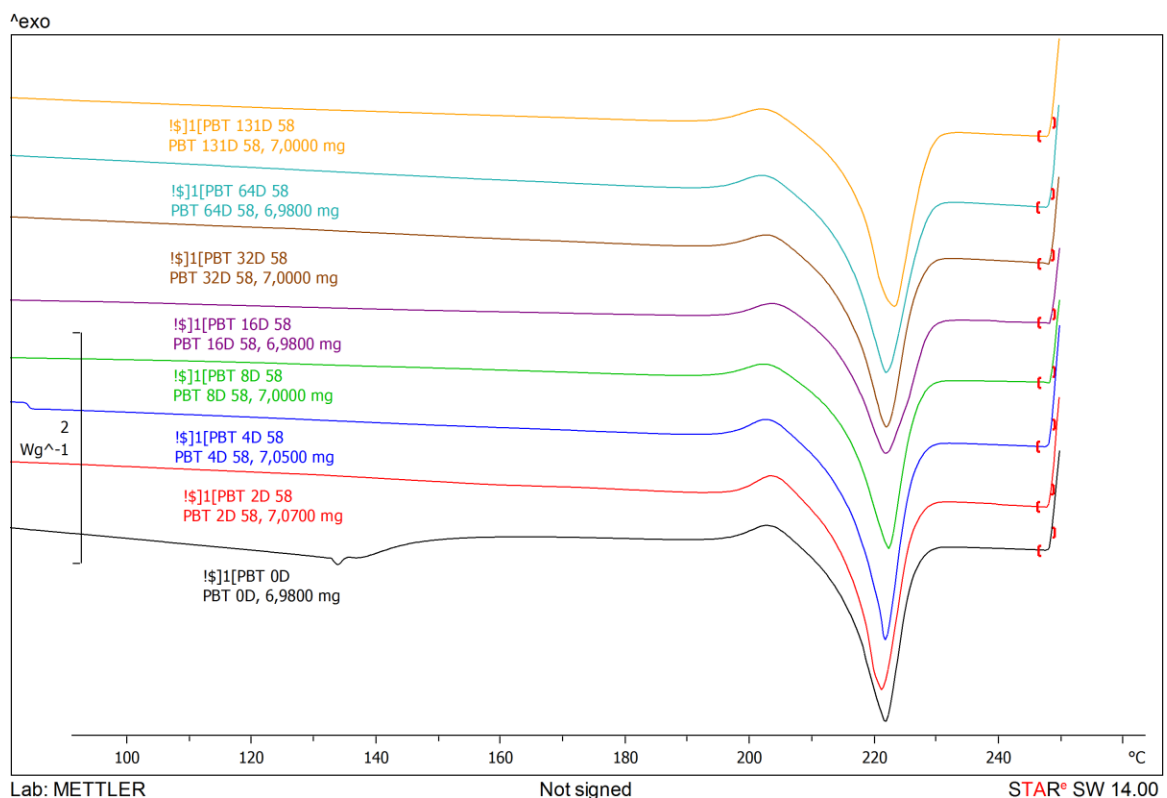
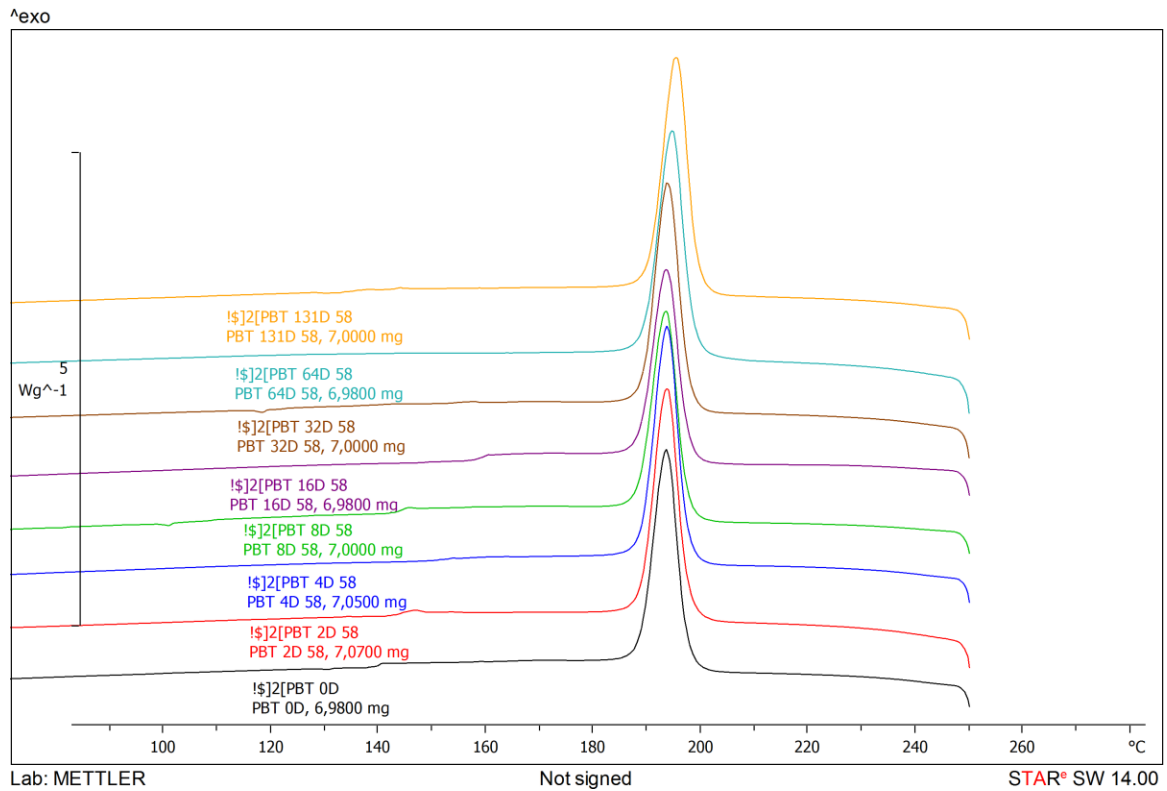
# PŘÍLOHA P IX: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBAT U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 70°C



# PŘÍLOHA P X: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBT U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 37°C



# PŘÍLOHA P XI: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBT U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 58°C



# PŘÍLOHA P XII: GRAFY SROVNÁNÍ TEPLŮT KRYSTALIZACE A TEPLŮT TÁNÍ U PBT U VŠECH DNŮ HYDROLÝZY PŘI 70°C

