

Vliv biodegradace na krystalizaci poly(butylen sukcinátu-co-adipátu)

Nela Slobodová

Bakalářská práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Nela Slobodová**
Osobní číslo: **T20444**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Vliv biodegradace na krystalizaci poly(butylem sukcinátu-co-adipátu) (PBSA)**

Zásady pro vypracování

- 1) Prostudujte literaturu na dané téma.
- 2) Vylisujte fólie a proveďte biodegradaci v půdě.
- 3) Změřte kinetiku krystalizace po biodegradaci za pomoci diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a polarizační světelné mikroskopie.

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

Seznam doporučené literatury:

- [1] 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). *Polym Degrad Stabil.* 2006;91(2):367-376.
- [2] Baidurah S, Takada S, Shimizu K, Ishida Y, Yamane T, Ohtani H. Evaluation of biodegradation behavior of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) with lowered crystallinity by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography. *J Anal Appl Pyrol.* 2013;103:73-77.
- [3] Jbilou F, Joly C, Galland S, Belard L, Desjardin V, Bayard R, et al. Biodegradation study of plasticised corn flour/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) blends. *Polym Test.* 2013;32(8):1565-1575.
- [4] Nicolino MVB, Passos MAO, Branciforti MC. Study of Miscibility, Crystallization, and Biodegradation of Casting Films of Poly(butylene succinate-co-adipate) and Poly(epsilon-Caprolactone) Blends. *Macromol Symp.* 2019;383(1).

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

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **19. května 2023**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 10. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – 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);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem 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.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

*** naskenované Prohlášení str. 2 ***

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo sledovat vliv biodegradace na krystalizaci poly(butylenu sukcinátu-co-adipátu). Po vytvoření osmi fólií PBSA byly vzorky uchovány v půdě po dobu sedmi týdnů, první vzorek sloužil jako srovnávací, a vždy po jednom týdnu byl jeden vzorek vyjmut a analyzován pomocí dvou hlavních metod. První metodou byla diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Z DSC křivek byly vyhodnoceny teploty tání, teploty krystalizace a teplota skelného přechodu. Pomocí směrnice v inflexním bodě S-křivky podle Kratochvíla, Avramiho parametrů k a n , Nakamurova parametru K byla vyhodnocena kinetika krystalizace. Jako druhá metoda byla použita polarizační světelná mikroskopie, pomocí které byla zjištěna rychlost krystalizace jednotlivých sférolitů. Výsledky sloužily k porovnání dat mezi jednotlivými týdny biodegradace a ke sledování vlivu doby biodegradace na kinetiku krystalizace.

Klíčová slova: Poly(butylensukcinát-co-adipát), krystalizace, biodegradace, diferenciální skenovací kalorimetrie, světelná polarizační mikroskopie

ABSTRACT

The aim of this bachelor thesis was to investigate the effect of biodegradation on the crystallization of poly(butylene succinate-co-adipate). After the formation of eight PBSA films, the samples were kept in soil for seven weeks, the first sample served as a control sample, and each time after one week, one sample was removed and analyzed using two main methods. The first method was differential scanning calorimetry (DSC). Melting temperatures, crystallization temperatures and glass transition temperatures were evaluated from the DSC curves. The kinetics of crystallization was evaluated using the slope at inflexion point of S-curve according to Kratochvil, Avrami parameters k and n , the Nakamura parameter K . As a second method, polarized optical microscopy (POM) was used to determine the rate of crystallization of individual spherulites. The results were used to compare data among weeks of biodegradation and to monitor the effect of biodegradation time on crystallization kinetics.

Keywords: Poly(butylene succinate-co-adipate), crystallization, biodegradation, differential scanning calorimetry, polarized optical microscopy

Ráda bych chtěla poděkovat svému vedoucímu práce, panu prof. Ing. Petru Svobodovi, Ph.D. za čas, který byl ochotný se mnou strávit u vyhodnocování dat, za cenné rady a konzultace.

Také bych ráda poděkovala rodině a blízkým, kteří mě podporovali po celou dobu studia.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 BIODEGRADOVATELNÉ POLYMERY	12
1.1 RYCHLOST A PRŮBĚH BIODEGRADACE.....	12
1.2 DŮVODY POUŽÍVÁNÍ.....	12
1.3.1 Zemědělství	13
1.3.2 Medicína.....	13
2 PŘEHLED EXISTUJÍCÍCH BIODEGRADOVATELNÝCH POLYMERŮ	15
3 PBS A PBSA	17
3.1 POLYBUTYLEN SUKČINÁT (PBS).....	17
3.1.1 Struktura a vlastnosti.....	17
3.1.2 Výroba.....	17
3.1.3 Použití	17
3.2 POLY(BUTYLEN SUKČINÁT-CO-ADIPÁT) (PBSA).....	17
3.2.1 Struktura a vlastnosti.....	17
3.2.2 Výroba.....	18
3.2.3 Použití	18
4 MORFOLOGIE POLYMERŮ	19
4.1 AMORFNÍ FÁZE	19
4.2 KRYSTALICKÁ FÁZE	19
4.3 KRYSTALIZACE	19
5 STUDIUM KRYSTALIZACE	21
5.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	21
5.2 POLARIZAČNÍ SVĚTELNÁ MIKROSKOPIE.....	21
5.3 OSTATNÍ.....	22
II PRAKTICKÁ ČÁST	24
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ	25
7 MATERIÁL	26
8 BIODEGRADACE V PŮDĚ A NÁSLEDNÉ VYJMUTÍ VZORKU	27
9 MĚŘENÍ	31
9.1 POLARIZAČNÍ SVĚTELNÁ MIKROSKOPIE.....	31
9.2 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	31
10 VÝSLEDKY A DISKUZE	33
10.1 POLARIZAČNÍ SVĚTELNÁ MIKROSKOPIE.....	33

10.2 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	37
ZÁVĚR	55
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	57
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	59
SEZNAM OBRÁZKŮ	60
SEZNAM TABULEK.....	62

ÚVOD

Když se začala psát historie plastů, každý byl jistě nadšený. Plasty se mohly využívat téměř na vše a sloužily jako levná náhrada některých dražších materiálů. Bohužel, lidstvo nedomyslelo, co s odpadním materiálem.

Třídění a následná recyklace bohužel nefunguje ve všech zemích tak, jak by měla. Vznikají poté skládky či hromadění plastů v oceánech a mořích. To je ovšem řeč o syntetických plastech. V posledních letech dosáhly velkého rozmachu i biodegradabilní plasty. Mnoho vědců se zabývá vývojem ekologických plastových výrobků, právě pro ochranu životního prostředí. Celosvětová produkce syntetických plastů činí více než 110 milionů tun ročně. Téměř polovina z nich je během krátké doby vyhozena a je uložena na skládkách a v popelnících několik let. Pro tento důvod se syntetické plasty hromadí v přírodě a to až 25 milionů tun ročně. Proto je velmi důležité vyvinout více biologicky rozložitelných plastů, aby se snížilo množství nevyužitých plastů na skládkách. Biodegradovatelné polymery již našly uplatnění v mnoha oblastech, jako je třeba biomedicína, v podobě biodegradabilních stehů, obvazů na rány, bioabsorbovatelných implantátů a systémů pro podání léčiv. V této oblasti je vysoká cena materiálů opodstatněná. Použití biodegradabilních plastů v běžných aplikacích, jako je zemědělství či obaly, je však stále omezené kvůli ekonomickým důvodům nebo kvůli obtížnému zpracování. Ovšem některé biodegradabilní polymery byly uvedeny na trh pro různé plastové výrobky, folie a zemědělské produkty. Mezi tyto plasty patří např. polyesteramid, poly(butylen sukcinát), poly(butylen adipát) a poly(butylen sukcinát-co-adipát) [1].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADOVATELNÉ POLYMERY

Biodegradovatelné polymery lze charakterizovat jako biologicky odbouratelné, protože jejich opakující se jednotky jsou vázány prostřednictvím esterových vazeb, které jsou enzymaticky odbouratelné. Tyto polymery se vyskytují v přírodě v širokém spektru. Téměř všechny jejich monomery lze vyrábět z obnovitelných zdrojů, a mohou tak nahradit plasty na bázi ropy [2].

1.1 Rychlost a průběh biodegradace

Biologická rozložitelnost materiálu je definována jako schopnost podléhat procesu rozkladu na oxid uhličitý, metan, vodu, anorganické sloučeniny nebo biomasu, v němž převládá enzymatický účinek mikroorganismů. Polymerní materiály jsou enzymaticky rozložitelné ve dvou krocích. První spočívá ve zkrácení polymerních řetězců na nízkomolekulární oligomery, dimery a monomery, působením enzymů nebo faktorů prostředí, jako je teplota, vlhkost, pH a sluneční záření, které jsou dostatečně krátké na to, aby mohly být ve druhém kroku asimilovány mikroorganismy. Poté jsou malé molekuly transportovány dovnitř buňky mikroorganismu, kde jsou využity jako zdroje uhlíku a energie. Dále je možné během degradace pozorovat dva mechanismy, povrchovou a objemovou erozi. V důsledku nemožnosti enzymů pronikat do struktury polymeru dochází v prvním kroku k enzymatickému rozkladu především na povrchu [3, 4].

Rychlost biodegradace obecně závisí na mnoha faktorech. Jedním z nejdůležitějších faktorů je chemická povaha řetězce, jeho molární hmotnost a distribuce. Rychlejší hydrolytická a enzymatická degradace byla pozorována u polyesterů s nižší molární hmotností [4].

Rychlost biodegradace v půdě závisí na mnoha faktorech (biotických i abiotických), tj. na granulometrickém a minerálním složení, obsahu organické látky, vlhkosti, pH, redoxním potenciálu, sorpčních vlastnostech a komplexech půdních mikroorganismů [5].

1.2 Důvody používání

V posledních letech se klade velký důraz na životní prostředí v souvislosti s velkou spotřebou syntetických plastů. Obavy jsou z jejich používání a likvidace. Tyto obavy jsou různé, například hromadění odpadu na skládkách a v přírodních biotopech, vyluhování chemických látek z plastových výrobků a možnost přenosu chemických látek na volně žijící živočichy a lidi. Z tohoto důvodu je nutné vyvinout více recyklovatelných a

biologicky rozložitelných plastů. Biokompozitům, které jsou šetrné k životnímu prostředí, je věnována značná pozornost ze strany průmyslu i vědců, jejichž cílem je stimulovat biologickou rozložitelnost polyesterů jednoduchou úpravou jejich fyzikálních vlastností [1, 3].

Zemědělské materiály vyrobené z biologicky rozložitelných polymerů byly použity ke snížení pracnosti při likvidaci běžných nerozložitelných plastových materiálů po jejich použití [6].

1.3 Oblasti využívání

Biodegradovatelné polymery v současné době stále představují pouze asi 1 % celosvětové produkce. Největší překážkou širšího uplatnění těchto materiálů jsou zejména vysoké výrobní náklady. Využití vhodných vstupních surovin a inovace zpracovatelských technologií však nabízí potenciál pro další zlepšení [4].

V posledních letech přitahují pozornost biodegradovatelné polymery jako ekologické materiály a biomateriály ve farmaceutickém, lékařském a biomedicínském inženýrství, například u systémů pro podávání léčiv, umělých implantátů a funkčních materiálů v tkáňovém inženýrství [6].

1.3.1 Zemědělství

Mulčovací fólie může účinně zvyšovat povrchovou teplotu zemědělské půdy, udržovat půdní vlhkost, zabraňovat ztrátám půdy, brzdit růst plevelů, podporovat klíčení semen, podporovat růst sazenic a nepřímo zvyšovat výnosy plodin. Běžné materiály pro biologicky rozložitelné mulčovací fólie lze rozdělit do tří kategorií: polysacharidy, alifatické polyestery a aromatické polyestery, včetně kyseliny polymléčné (PLA), polyhydroxybutyrátu (PHB), škrobových směsí, celulózy, polybutylen adipát tereftalátu (PBAT) a polybutylen sukcinátu (PBS). Mulčovací fólie z PBAT se běžně používají v zemědělství díky svým výborným mechanickým vlastnostem a PLA se často mísí s jinými polymery kvůli své pevnosti a nízké ceně, ale tyto sloučeniny musí být rozloženy mikroorganismy v prostředí s relativně vysokou teplotou nebo vysokou vlhkostí [7].

1.3.2 Medicína

Kyselina polymléčná (PLA) se v současné době používá v mnoha aplikacích, například v lékařství. Používá se nejen kvůli své schopnosti rozkládat se v lidském těle, ale

také kvůli své biokompatibilitě. Proces degradace probíhá pomocí mikroorganismů při vylučování PLA z těla, aniž by způsoboval nežádoucí účinky [2].

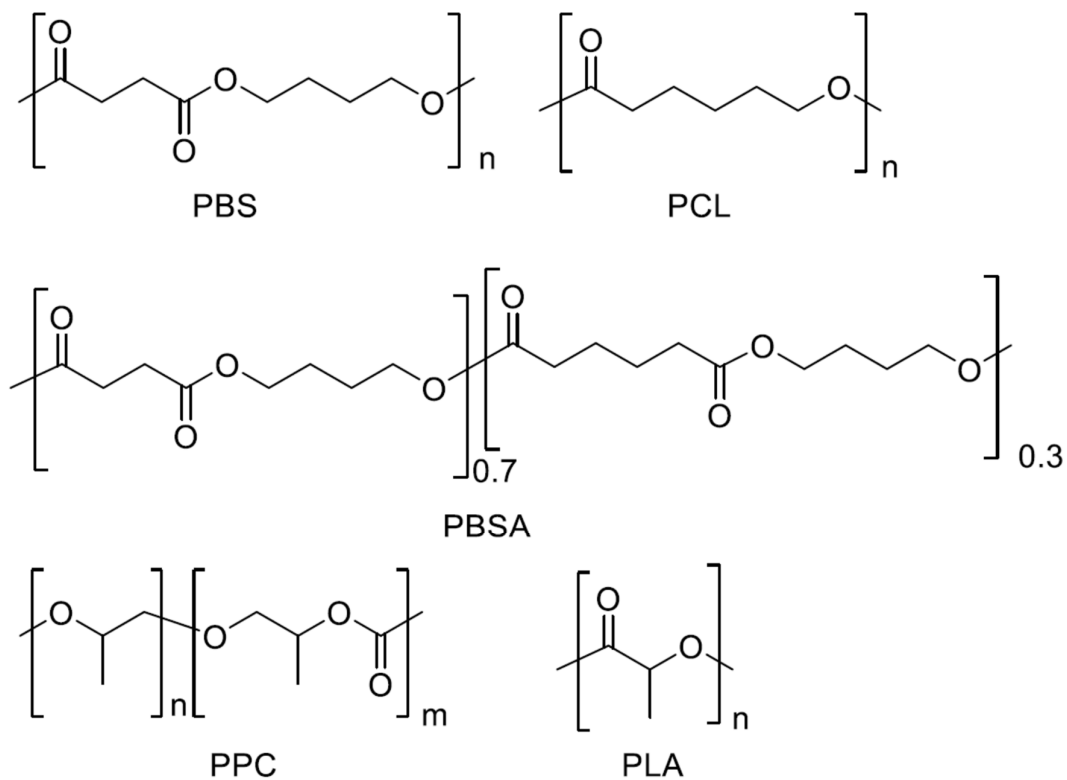
2 PŘEHLED EXISTUJÍCÍCH BIODEGRADOVATELNÝCH POLYMERŮ

Mezi nejčastěji používané biologicky odbouratelné polymery patří kyselina polymléčná (PLA), polyhydroxyalkanoáty (PHA) a směsi škrobu [4].

Kyselina polymléčná (PLA) se v současné době používá v mnoha aplikacích, například v potravinářském průmyslu, v textilu a v lékařství. Degradace PLA závisí na různých faktorech, jako je molární hmotnost, krystalinita, čistota, teplota, pH, přítomnost koncových karboxylových nebo hydroxylových skupin, propustnost vody a na přítomnosti přísad, které působí katalyticky a mohou zahrnovat enzymy, bakterie nebo anorganická plniva [2].

PHA jsou bakteriemi syntetizované biopolymery s rozličnými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi v závislosti na typech monomerů (150 různých typů), na délce postranního alifatického řetězce u chirálního uhlíku, na kopolymeraci atd. Ze skupiny biopolymerů PHA pro obalový sektor byl jako vhodná alternativa uváděn poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxvalerát) (PHBV). PHBV je ve vodě nerozpustný biopolymer s vysokou povrchovou energií. Ten má ve srovnání s jinými biologicky odbouratelnými polymery výborné bariérové vlastnosti vůči kyslíku, UV záření a vodním parám. V současné době se používá pro balení potravin s vysokým obsahem oleje (marinované olivy, sýry, ořechy atd.) a pro mražené potraviny [4].

Poly(D-3-hydroxybutyrát) (PHB) nejznámější člen skupiny polyhydroxyalkanoátů (PHA), si získal velkou pozornost, protože může být v životním prostředí zcela rozložen bez tvorby toxických produktů. Jedná se o alifatický biologicky odbouratelný a biokompatibilní polyester, který je syntetizován nitrobuněčně širokou škálou bakterií a funguje jako energetická rezerva [8].



Obrázek 1: Chemické struktury vybraných biodegradovatelných polymerů.

Na obr. 1 je možno vidět chemické struktury biodegradovatelných polymerů, jako jsou: polybutylen sukcinát (PBS), poly-ε-kaprolakton (PCL), poly(butylen sukcinát-co-adipát) (PBSA), polypropylenkarbonát (PPC) a kyselina polymléčná (PLA) [9].

3 PBS A PBSA

3.1 Polybutylen sukcinát (PBS)

3.1.1 Struktura a vlastnosti

PBS se často používá ve formě kopolymerů, jako je například Poly(butylen sukcinát-co-adipát) (PBSA), aby se snížila jeho krystalinita a zlepšila rozložitelnost [7].

PBS je alifatický polyester a může se v přírodním prostředí rozkládat působením bakterií a plísní. To je dáno chemickou strukturou PBS, která obsahuje hydrolyzovatelnou vazbu podél hlavního řetězce polymeru, kde se jedná o biologicky odbouratelný mechanismus iniciovaný mechanismem hydrolýzy na esterové vazbě [3].

Vysoká krystalinita PBS vede k problémům, jako je křehkost materiálu a pomalá rychlost biologického rozkladu, což do jisté míry omezuje jeho použití [8].

3.1.2 Výroba

Jeho syntézu lze provést polykondenzací 1,4-butandiolu a kyseliny sukcinové/anhydridu za použití řady různých katalyzátorů [10].

3.1.3 Použití

PBS se používá v mnoha aplikacích nahrazujících konvenční plasty, jako jsou mulčovací fólie, sáčky, kelímky a obalové fólie [3]. Komerční aplikace PBS se uplatňují hlavně v obalové technice, jako jsou obaly na potraviny a kosmetiku a výrobky na jedno použití, jako jsou lékařské výrobky. Nicméně PBS je poměrně drahý a má nízkou sorpci vody [11].

3.2 Poly(butylen sukcinát-co-adipát) (PBSA)

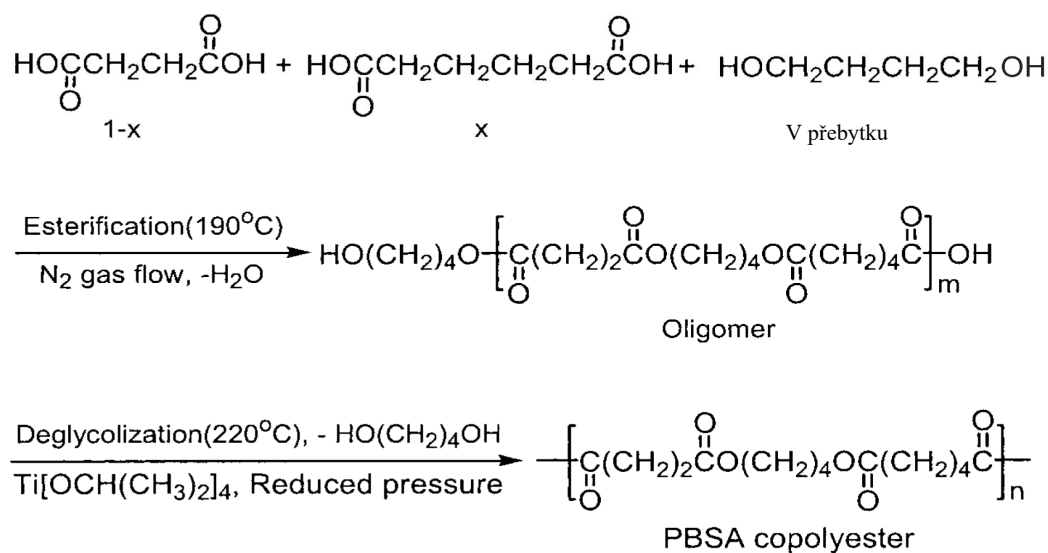
3.2.1 Struktura a vlastnosti

PBSA, díky tomu, že je semikrystalický, je relativně snadno biologicky rozložitelný alifatický kopolymer. Má vysokou flexibilitu, zpracovatelnost, vynikající rázovou houževnatost a relativně dobrou tepelnou a chemickou odolnost [7].

PBSA je ve srovnání s PBS náchylnější k biodegradaci, protože má nižší krystalinitu a ohebnější polymerní řetězce, které se mohou vejít do aktivních míst enzymů [12].

Je dobře známo, že různé vlastnosti PBSA, včetně biologické rozložitelnosti, jsou silně ovlivněny složením kopolymeru [13].

3.2.2 Výroba



Obrázek 2: Syntéza PBSA, převzato z [1].

Na obr. 2 je znázorněna syntéza PBSA pomocí kyseliny sukcinové a adipové s 1,4-butandiolem [1]. V reakci je přidán 1,4-butandiol v přebytku. Probíhá esterifikace při teplotě 190 °C v inertní atmosféře (dusík), kdy vedlejším produktem reakce je voda. Tím vznikne oligomer. Následuje deglykolizace za přítomnosti katalyzátoru (isopropoxid titaničitý), sníženého tlaku a odštěpení 1,4-butandiolu.

3.2.3 Použití

PBSA je široce používán jako obalový materiál díky fyzikálním vlastnostem podobným vlastnostem běžných plastů, jako je polyethylen a polypropylen [14].

Směsí PBSA a zemědělských zbytků se výrazně snižují náklady a umožňují flexibilitu při úpravě biologické rozložitelnosti a mechanických vlastností hybridních výrobků. PBSA je však relativně hydrofobní, zatímco většina zemědělských zbytků je hydrofilní [15].

4 MORFOLOGIE POLYMERŮ

Studium morfologie polymerů zahrnuje charakterizaci velikosti, tvaru a interakcí nadmolekulárních struktur, například krystalů v krystalických polymerech, domén v blokových kopolymerech a případné oblasti uspořádání, pokud existují, v amorfních polymerech [16].

4.1 Amorfní fáze

Amorfní fázi v semikrystalických polymerech lze definovat jako soubor neuspořádaných makromolekul. Její chování je obvykle ovlivněno přítomností krystalických lamel, které omezují deformaci. Amorfní fázi by bylo možné rozdělit na dva typy: mezilamelární, kde jsou řetězce obvykle omezeny krystalickými lamelami, a kaučukovitou, která se obvykle nachází kolem sférolitických struktur a je méně ovlivněna krystalickými lamelami. Některé polymery jsou 100% amorfní, například polystyren nebo polymethylmetakrylát z důvodu výskytu objemných bočních skupin, které zabrání uspořádání řetězců do lamel [17].

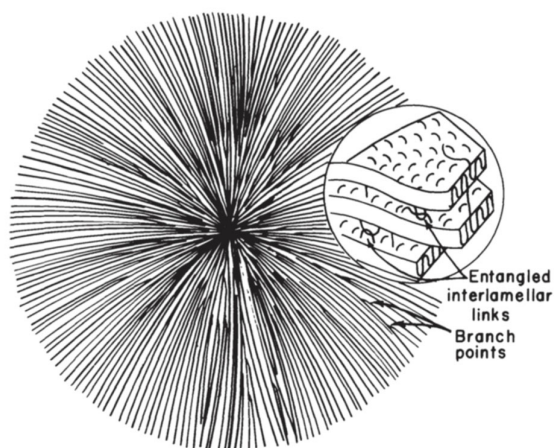
4.2 Krystalická fáze

V krystalické fázi jsou přítomny segmenty makromolekul, které jsou pravidelně uspořádány a fixovány ne vazebnými interakcemi. Krystalická fáze se samostatně nevyskytuje, vždy je přítomna amorfní matrice, ve které je krystalická fáze rozptýlena. Krystalická fáze má velký vliv na optické vlastnosti polymeru, semikrystalický polymer je mléčně zakalený, amorfní a krystalická fáze mají rozdílný index lomu. Čím více jsou makromolekuly v polymeru uspořádány, tím jsou lepší jeho mechanické vlastnosti, například pevnost a modul pružnosti v tahu [18].

4.3 Krystalizace

Polymery jsou schopny krystalizovat, pokud mají pravidelnou strukturu makromolekul. V lineárním polymerním řetězci mohou být boční skupiny uspořádány do pravidelných konfigurací nebo mohou být uspořádány zcela náhodně. Sterické uspořádání se nazývá takticita. Ataktický polymer je amorfní, izotaktický a syndiotaktický může krystalizovat. Při snižování teploty směrem od teploty tání se snižuje energie vzniku jádra kritické velikosti a je možný růst krystalu. Proces krystalizace probíhá ve dvou krocích: nukleace a růst krystalu. K růstu krystalů dochází na primárních jádrech řadou sekundárních

nukleací. V tomto případě se na stávající krystalické ploše vytvoří nová krystalická vrstva. Vrstva roste podél krystalické plochy, proces sekundární nukleace se opakuje a nová krystalická vrstva se začíná rozšiřovat, a to po dokončení předchozí vrstvy nebo i v průběhu tohoto procesu, v závislosti na podmínkách krystalizace. Rostoucí krystaly mají obvykle pravidelný tvar, často jsou protáhlé a mají podobu destiček, tzv. lamel. Mezi lamelami ve sférolitech je amorfni fáze a mezi sférolity je také amorfni fáze. Sférolity jsou nejčastější, ale ne jedinou možnou formou krystalických agregátů [19].



Obrázek 3: Polymerní sférolit s řetězově skládanými lamelami (schéma), převzato z [20].

Sférolit se skládá z řetězovitě poskládaných lamel, které vycházejí z hlavního centrálního bodu. Osy polymerních řetězců v lamelách jsou víceméně kolmé na poloměr sférolitu. Větvení způsobuje, že má sférolit po dostatečném růstu kulovitý tvar. Amorfni fáze se hromadí mezi lamelami [20].

Teoretický význam má mechanismus vzniku jemné struktury polymeru během krystalizace. Praktický význam krystalizace polymerů vyplývá z vlivu stupně krystalinity na fyzikální a chemické vlastnosti polymerů. Na krystalizaci polymerů mají významný vliv chemická struktura a molární hmotnost [21].

Rychlost krystalizace se obecně snižuje s rostoucí molární hmotností z důvodu nižší segmentální pohyblivosti spojené s delšími řetězci [13].

5 STUDIUM KRYSTALIZACE

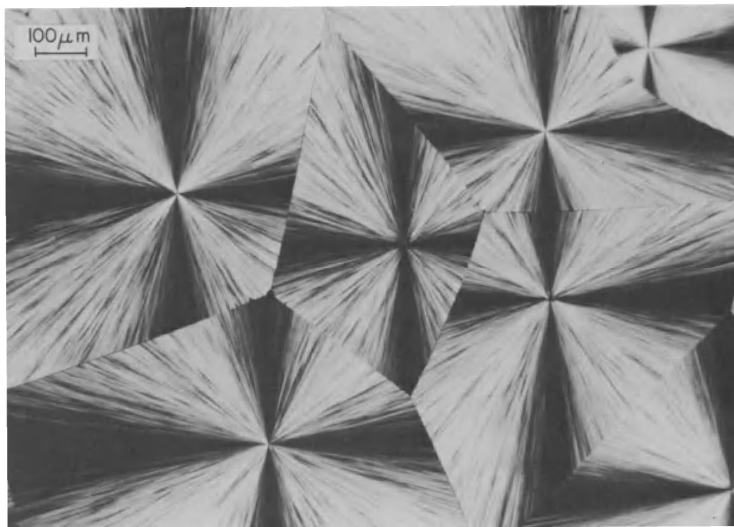
Existuje mnoho metod, které jsou užitečné pro charakterizaci krystalizace, procesů tání a studium krystalické struktury. Některé z těchto metod ukazují, jak proces krystalizace nebo tání probíhá, tj. jaké jsou teploty přechodů, jak se mění podíl krystalické fáze (stupeň krystalinity) v čase. Jiné metody umožňují zkoumat struktury, které vznikají in-situ (na svém původním místě) během růstu nebo později po ukončení krystalizace [19].

5.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Pomocí této metody měříme energetické změny, ke kterým dochází při zahřívání, ochlazování nebo izotermním udržování vzorku, spolu s teplotou, při které k těmto změnám dochází. Energetické změny umožňují kvantitativně najít a změřit přechody, které se ve vzorku vyskytují, a zaznamenat teplotu, při které k nim dochází, a tak charakterizovat materiál pro procesy tavení, měření skelných přechodů a řadu složitějších dějů. Měří se rozdíl teplot způsobený rozdílem tepelného toku vzorku a reference, což se na křivce projeví jako pík. Důležité je zajistit, aby kontakt mezi vzorkem a pánvičkou byl velmi dobrý. Je žádoucí velká kontaktní plocha, aby byl zajištěn rovnoměrný přenos tepla. Obvykle je referenčním vzorkem prázdná pánvička zakrytá těsným víkem. Nejčastěji se pro měření používají hliníkové pánvičky [22].

5.2 Polarizační světelná mikroskopie

Růst sférolitů a sférolitickou strukturu lze studovat například pomocí polarizační světelné mikroskopie. Světelný mikroskop může poskytnout rozlišení až 0,3 μm . Pozorování lze provádět v transmisním nebo odrazovém režimu, ale obvykle se krystalizace polymerů pozoruje v transmisním režimu. Pokud je mikroskop spojen s topným stolek, na kterém můžeme regulovat (nastavit) teplotu, je možné přímo pozorovat růst krystalických struktur a přeměnu taveniny na ztuhlý polymer. Další aplikací této metody je zkoumání struktury polymeru po krystalizaci. Tloušťka pozorovaných materiálů by měla být výrazně menší než průměr sférolitu, aby se zabránilo zobrazení vícenásobných struktur podél dráhy světla [19].



Obrázek 4: Velké sférolity semikrystalického polymeru po dokončení růstu, převzato z [20].

5.3 Ostatní

Širokouhlý rozptyl rentgenového záření (WAXD) je technika, kterou lze použít k identifikaci polymeru, určení jeho krystalinity, stanovení velikosti ("délky") krystalů a určení orientace krystalické fáze. Identifikace polymeru se obvykle provádí na základě polohy píků představujících rozptyl z různých krystalografických rovin. Krystalinita se určuje z rozptylu z krystalické fáze (oblast píků) a amorfní fáze (halo). Rozměr charakteristický pro lamelární krystal, často definovaný jako délka, lze vypočítat z šířky difrakčního píku [19].

K detekci krystalických forem lze do určité míry použít i další techniky, jako je **infračervená (IR)** a **Ramanova spektroskopie**. Infračervená spektra semikrystalických polymerů obsahují pásy citlivé na krystalizaci. Intenzity těchto pásů se mění se stupněm krystalinity a jsou použity jako měřítko krystalinity. Ramanova spektra poskytují informace doplňující infračervená spektra. Ramanovo spektrum využívá rozptyl, zatímco infračervené metody jsou závislé na transmisi nebo odrazu. Lze pak použít malé sytké, práškové nebo zakalené vzorky [19].

Měření hustoty, například pomocí gradientní kolony, může být užitečné pro výpočet obsahu krystalické fáze, pokud jsou známy hustoty amorfní a krystalické složky [19].

Pro studium detailů krystalu při větším zvětšení se používá **transmisní elektronová mikroskopie (TEM)**. Malá vlnová délka elektronů umožňuje teoretické rozlišení 0,1 nm,

což je přibližně o čtyři řády lepší než u světelné mikroskopie. Obraz vzniká detekcí elektronů, které procházejí vzorkem. Vzorek musí mít velmi malou tloušťku (cca 70 nm). Elektronové mikroskopy vyžadují pozorování ve vakuu [19].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Nejprve bylo potřeba vypočítat přibližnou navážku pro vylisování fólie za pomoci hustoty materiálu ($\rho = 1230 \text{ kg/m}^3$) a objemu rámečků. Byla změřena délka ($a = 4,1 \times 10^{-2} \text{ m}$), šířka ($b = 4,1 \times 10^{-2} \text{ m}$) a tloušťka ($c = 2 \times 10^{-4} \text{ m}$) rámečku. Hodnoty byly zapsány a byl vypočten objem ($V = 3,362 \times 10^{-7} \text{ m}^3$). Hmotnost navážky materiálu se pak vypočetla podle vztahu níže a byla vynásobena navíc hodnotou 1,23 pro zajištění přetoků:

$$m = \rho \cdot V \quad (1)$$

$$m = 1230 \cdot 3,362 \times 10^{-7} \cdot 1,23$$

$$m = 5,0864 \times 10^{-4} \text{ kg}$$

Takto vypočtená navážka ovšem nebyla dostačující. Vytvořená fólie se ihned po vytvoření rozpadala na drobné kousky (byla velmi křehká), proto byla navážka vynásobena dvěma. Dvojnásobná navážka $1,0173 \times 10^{-3} \text{ kg}$ již byla v pořádku a fólie zůstaly jako jeden kus.

Samotné lisování probíhalo na topném stolku MR Hei-End od firmy Heidolph Instruments GmbH & Co. KG (Německo, Schwabach) při teplotě $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Na topnou desku byla položena nerezová deska o rozměrech $(90 \times 90 \times 2) \times 10^{-3} \text{ m}$ a následně PET fólie s rámečkem. Do rámečku byly vloženy granule PBSA, které se postupně začaly tavit. Po částečném roztavení byl materiál přikryt PET fólií a nerezovou deskou. Po dvou minutách volného lisování bylo na celý systém ručně zatlačeno, následovalo sepnutí pružnými elementy a ochlazení ve studené vodě. Poté se fólie vyjmuly a vložily do sáčků označených příslušnými čísly.

Tloušťka každé fólie byla změřena pomocí mikrometru a zapsána.

Tabulka 1: Naměřené tloušťky fólií, jejich průměr a směrodatná odchylka měření.

Číslo vzorku	1	2	3	4	5	6	7	8
Tloušťka fólie (mm)	0.237	0.273	0.224	0.255	0.237	0.227	0.274	0.274
	0.225	0.247	0.21	0.245	0.237	0.214	0.281	0.261
	0.227	0.237	0.232	0.255	0.243	0.225	0.291	0.255
	0.227	0.255	0.224	0.239	0.242	0.231	0.216	0.262
	0.238	0.244	0.229	0.212	0.243	0.227	0.247	0.276
	0.226	0.265	0.229	0.225	0.241	0.224	0.231	0.274
	0.231	0.284	0.228	0.252	0.246	0.231	0.237	0.277
Průměr (mm)	0.230	0.258	0.225	0.240	0.241	0.226	0.254	0.268
Směrodatná odchylka (mm)	0.005	0.017	0.007	0.016	0.003	0.006	0.028	0.009

7 MATERIÁL

Jako materiál byl použit PBSA 3020 MD, Bionolle od firmy Showa Denko K.K.

Index toku taveniny (IIT) = 20 – 34 g/10 min

Hustota (ρ) = 1230 kg/m³

Stupeň krystalinity = 20 – 35 %

Teplota tání (T_m) = 94 °C

Teplota skelného přechodu (T_g) = - 45 °C

8 BIODEGRADACE V PŮDĚ A NÁSLEDNÉ VYJMUTÍ VZORKU

Nejprve bylo potřeba obstarat půdu. Půda byla použita ze zahrady (v Otrokovicích) a byla použita pouze hladká hlína bez kamínků, nikoliv velké kusy. Do půli květináčů byla vždy nasypana hlína, následně byla vložena fólie, která byla přikryta další vrstvou hlíny.

Celkově bylo nachystáno sedm květináčů se vzorky PBSA. Každý květináč nesl číslo, které značilo, kolik týdnů bude fólie v půdě. Všechny květináče byly umístěny v pokoji, při teplotě 25-30 °C na místě, kde na ně nesvítilo slunce a po celou dobu biodegradace mohly být udržovány stejné podmínky.

Pravidelně 3x týdně byly květináče zality stejným množstvím vody (100 ml).



Obrázek 5: Květináč s půdou a fólií PBSA.

Na obr. 5 je možno vidět květináč s půdou, ve které je vložena fólie PBSA.

Po uplynutí dané doby biodegradace bylo potřeba vyjmout fólii z půdy. Vyjímání z půdy muselo být provedeno opatrně. Na vyjmutí fólie byla použita pinzeta. Materiál se po vyjmutí ve většině případů rozlamoval na velmi malé kousky, které byly potřeba očistit. Jako očištění jsem zvolila lehké tření kousku materiálu o vlhčený ubrousek. Tato metoda byla k materiálu šetrná, ovšem materiál nebyl dokonale očištěn od zbytku půdy. Drsné

čištění fólie způsobilo její rozpad na prach, který by nešel použít pro další měření. Drobné nečistoty byly pak pozorovány při měření na polarizačním světelném mikroskopu. Po vyjmutí a očištění byly kousky fólie opět vloženy do uzavíratelného sáčku s příslušným číslem. Daný vzorek byl vždy změřen nejpozději pět dnů po vyjmutí z květináče.



Obrázek 6: Fólie PBSA vyjmutá z půdy.

Na obr. 6 je vidět neočištěná fólie PBSA vyjmutá z hlíny po pěti týdnech biodegradace.



Obrázek 7: Fólie PBSA, vyjmutá z půdy.

Na obr. 7 je ukázaná fólie PBSA po pěti týdnech biodegradace, téměř očištěna od velkých kusů pomocí vlhčeného ubrousku, který je vidět na obrázku.



Obrázek 8: Fólie PBSA po pěti týdnech biodegradace.

Na obr. 8 je vidět očištěná fólie PBSA od hlíny a její vložení do uzavíratelného sáčku s číslem popisujícím počet týdnů biodegradace. Kousky fólie jsou vidět na spodní straně obrázku.

9 MĚŘENÍ

9.1 Polarizační světelná mikroskopie

Nejprve bylo potřeba vytvořit vzorečky, které byly použity pro měření (sendvič: sklíčko – polymer – sklíčko). Vždy byly připraveny 3 vzorky. Sklíčka o tloušťce cca 18 μm byla očištěna pomocí ethanolu, byla změřena jejich tloušťka a následně nahřata na topném stolku značky Heildolph při teplotě 120 $^{\circ}\text{C}$. Na takto rozehráté sklíčko byl položen malý kousek materiálu o rozměrech cca 1x1 mm a byl přitlačen druhým sklíčkem pomocí pinzety. Bylo dbáno na to, aby každý sendvič měl přibližně stejnou tloušťku (cca 50 μm).

Samotné měření bylo prováděno v pravidelných intervalech na světelném polarizačním mikroskopu značky OLYMPUS BX 41 TF (Japonsko, Tokio). Ke každému měření byl vždy zapsán typ krystalizace (izotermní), okulár – 20x, tloušťka materiálu, příslušné teploty a rychlosti ohřevu či chlazení.

Mikroskopická pozorování krystalizace byla provedena za izotermních podmínek. Při izotermní krystalizaci byl vždy vzorek ohřát na topném stolku značky LINKAM TP 94 (Spojené Království, Salfords) rychlostí 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na teplotu 120 $^{\circ}\text{C}$, což je teplota nad teplotou tání daného materiálu, následně byl velmi rychle ochlazen na zvolenou teplotu a byl ponechán krystalizovat. Teploty izotermní krystalizace byly následující: 68, 70, 72 $^{\circ}\text{C}$.

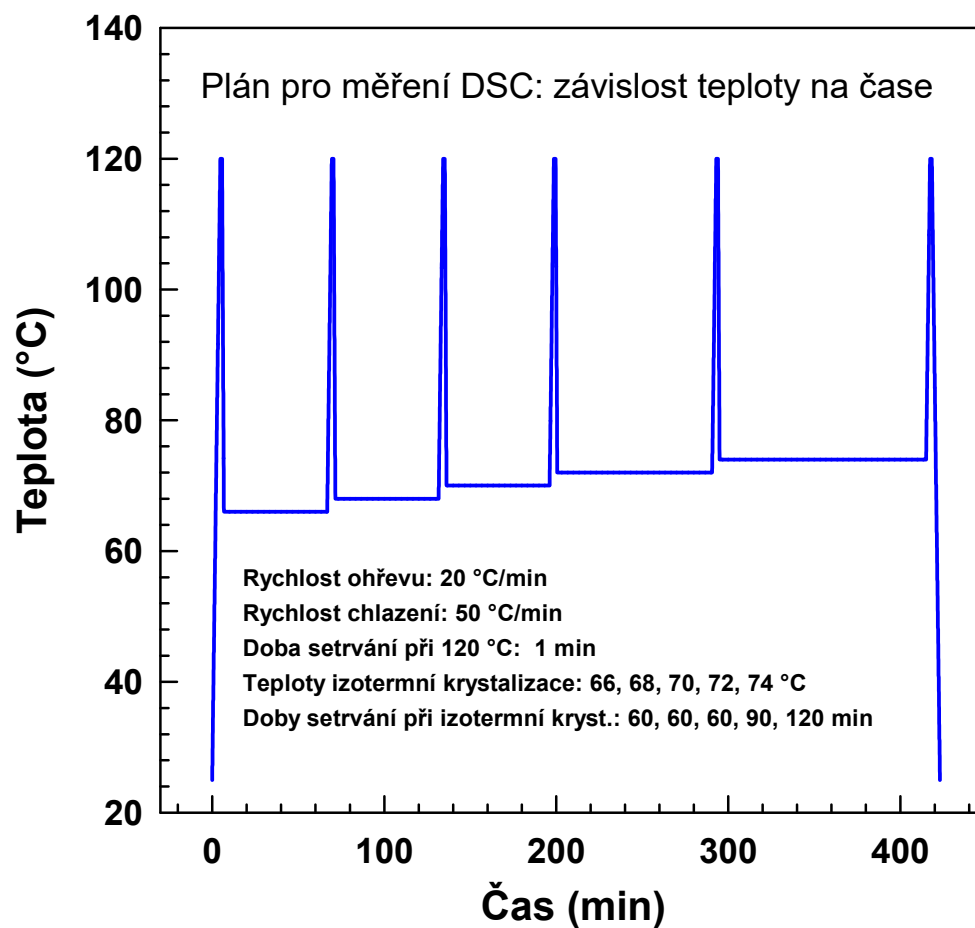
Po ukončení měření bylo potřeba vyhodnotit kinetiku krystalizace, a to měřením velikosti rostoucích sférolitů v čase (v mém případě každých 5 sekund). Byly změřeny vždy velikosti 5 rostoucích sférolitů a následně byla vytvořena grafická závislost velikosti sférolitu na čase. Poloměr sférolitu v závislosti na čase byl následně proložen spojnicí trendu, byla zobrazena regresní rovnice a korelační koeficient R^2 . Směrnice této přímky byla poté rychlost (kinetika) krystalizace daného sférolitu.

9.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Do malé hliníkové pánvičky byl navážen materiál o hmotnosti cca 10 mg a byl přikryt druhou pánvičkou. Tyto dvě části pánvičky se následně slisovaly pevně k sobě a bylo zkontrolováno, že má pánvička rovné dno a opravdu drží dvě části pánvičky u sebe. Takto správně vytvořená pánvička byla vložena do přístroje DSC 1 (Mettler Toledo, Švýcarsko, Nanikon), kde bylo potřeba zapsat potřebné údaje jako přesná hmotnost materiálu a zvolit plán experimentu.

U této metody byly použity izotermní i neizotermní podmínky. Při izotermním měření byly použity teploty 66, 68, 70, 72 a 74 °C.

Plán, podle kterého byly vzorky vyhodnocovány, je zobrazen na obrázku 9.



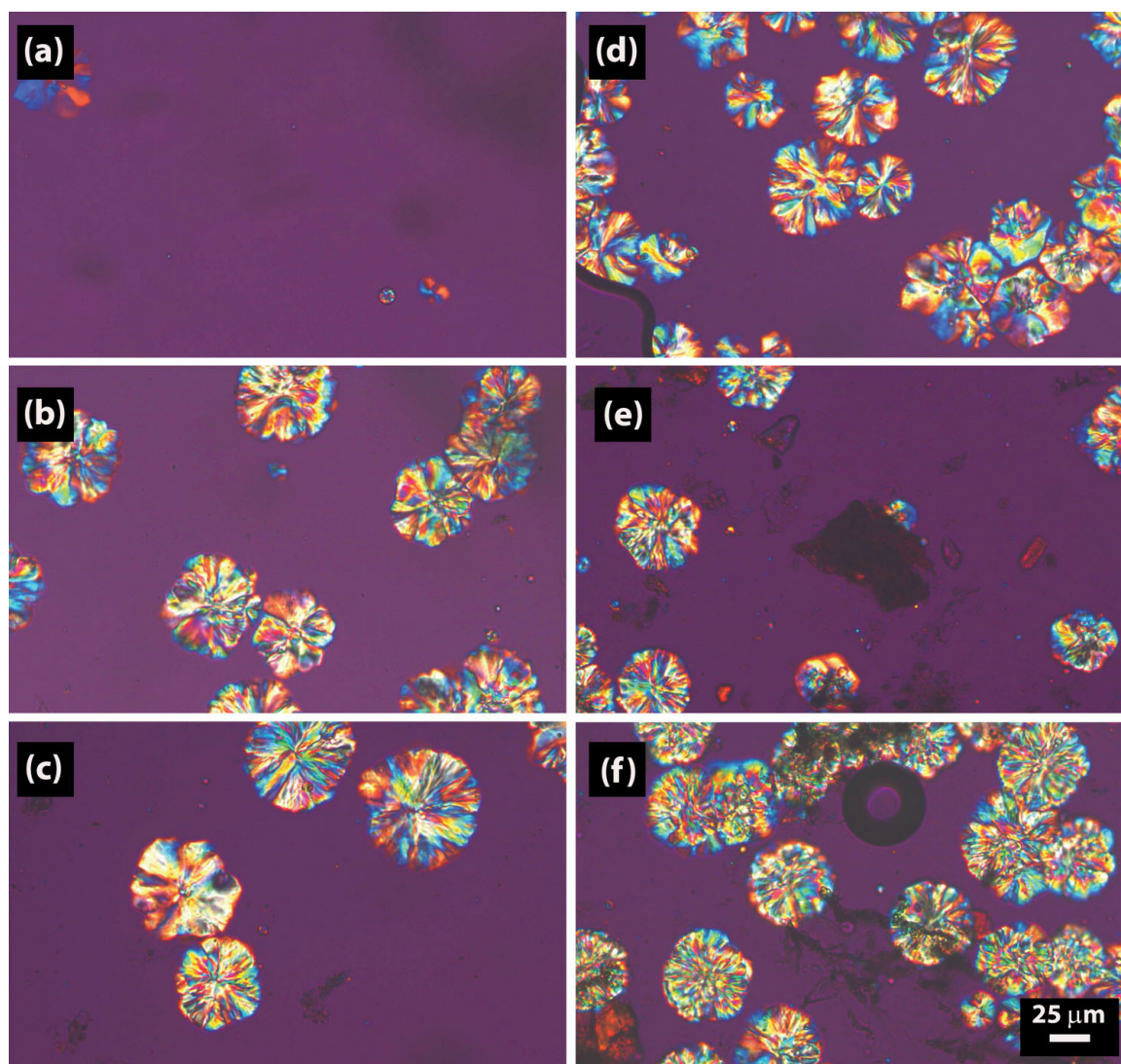
Obrázek 9: Plán DSC měření.

10 VÝSLEDKY A DISKUZE

10.1 Polarizační světelná mikroskopie

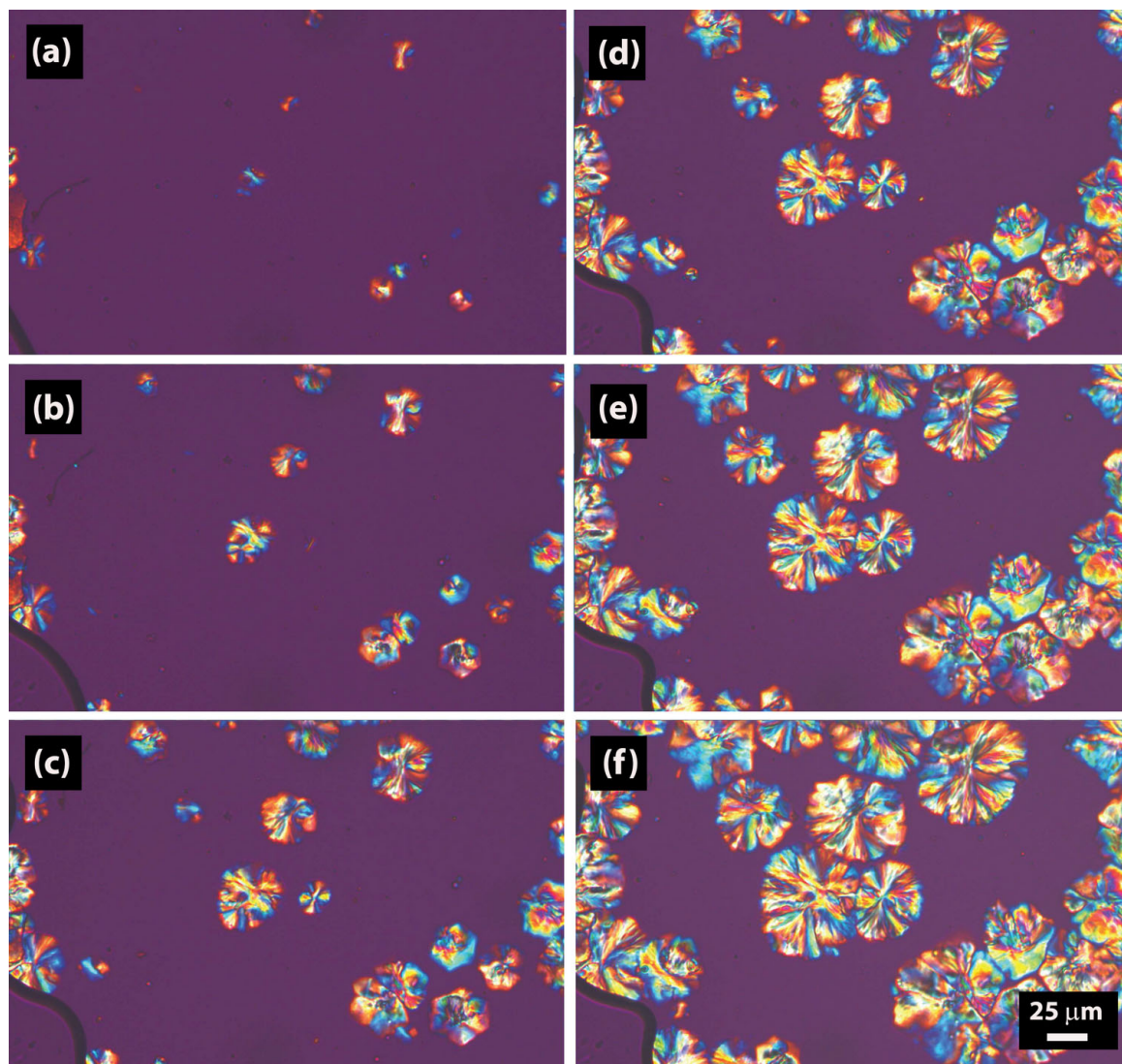
Při měření kinetiky krystalizace pomocí polarizační světelné mikroskopie byla zaznamenávána obrazovka počítače v intervalu pěti sekund, na které byly vidět rostoucí sférolity. Tyto snímky poté posloužily pro měření velikosti sférolitů a následné vyhodnocování kinetik krystalizace.

Na obrázcích je možno vidět, jak se mění rostoucí sférolity v závislosti na době biodegradace v půdě (obr. 10) a také v závislosti na době krystalizace (obr. 11).



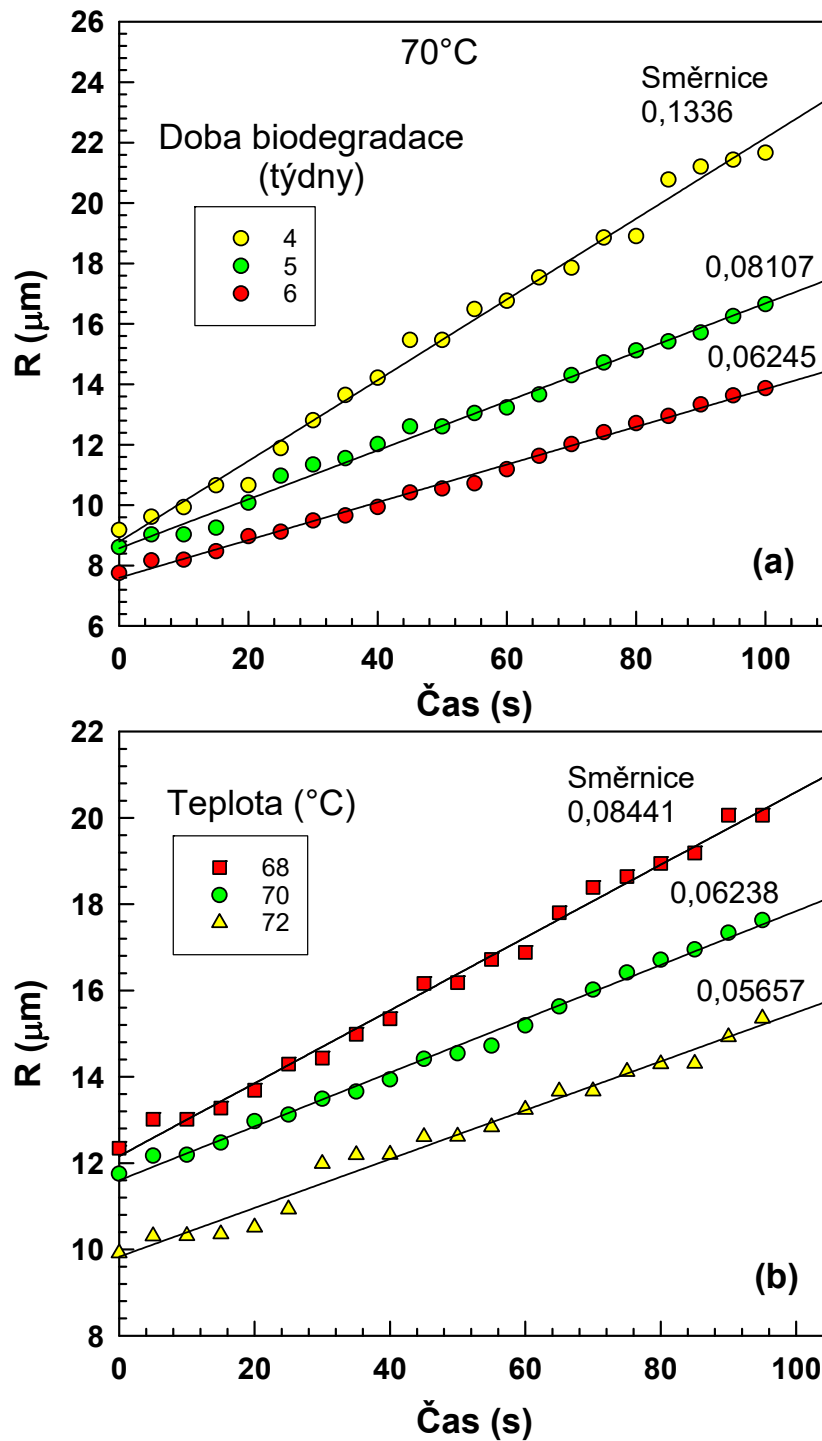
Obrázek 10: Srovnání sférolitů PBSA při teplotě krystalizace 74 °C v čase 50 sekund po době biodegradace: a) 0 týdnů, b) 3 týdny, c) 4 týdny, d) 5 týdnů, e) 6 týdnů, f) 7 týdnů.

Lze pozorovat, že na obr. 10 a) je málo sférolitů, naopak na obr. 10 c) a 10 d), což je čtvrtý a pátý týden biodegradace, lze vidět mnoho větších sférolitů.



Obrázek 11: Průběh růstu sférolitů PBSA při teplotě krystalizace 74 °C po pěti týdnech biodegradace v časech a) 50 s, b) 100 s, c) 150 s, d) 200 s, e) 250 s, f) 300 s.

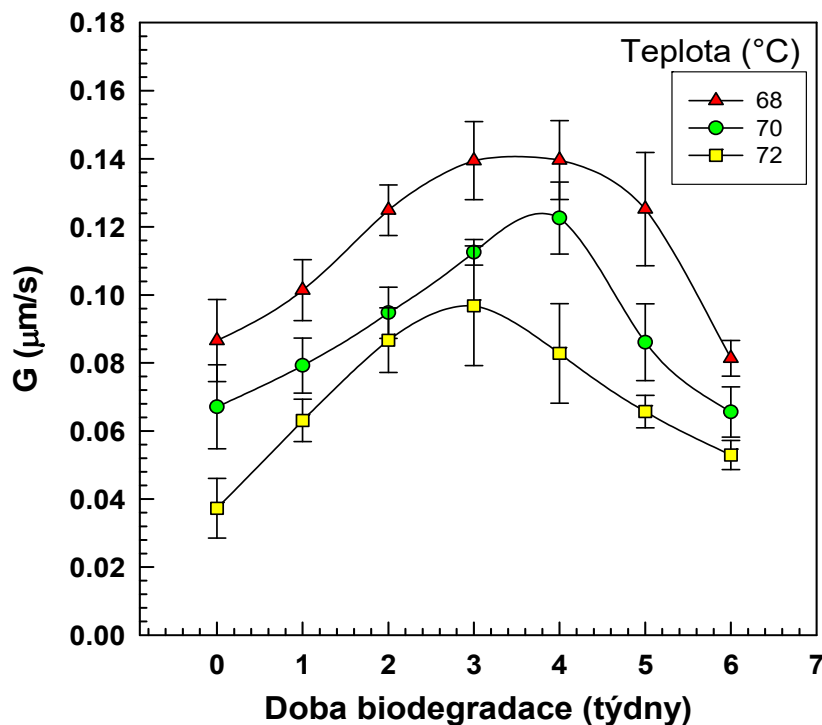
Byl vytvořen graf závislosti velikosti sférolitů na čase krystalizace a směrnici této přímky jsme mohli považovat za kinetiku krystalizace. Kinetiky rostoucích sférolitů byly zapsány do tabulky 2 a byly vyneseny do grafu viz obr. 12 a 13.



Obrázek 12: Grafická závislost poloměru sférolitu (μm) na čase (s) v závislosti na: a) době biodegradace, b) teplotě krystalizace a vyhodnocení příslušné kinetiky krystalizace.

Na obr. 12 a) je ukázán vliv biodegradace na krystalizaci PBSA, porovnávají jsou vzorky po době biodegradace: 4, 5, 6 týdnů. Po delší době biodegradace bylo pozorováno snížení kinetiky krystalizace (směrnice).

Na obr. 12 b) je ukázán vliv teploty na kinetiku krystalizace PBSA. Nižší teplota vede k rychlejší krystalizaci, což je kvantitativně znázorněno směrnicí přímkou.



Obrázek 13: Grafická závislost rychlosti růstu sférolitů ($\mu\text{m/s}$) na době biodegradace (týdny) zjištěná pomocí polarizační světelné mikroskopie při různých teplotách krystalizace.

Kde:

$$G = \frac{dR}{dt} \quad (2)$$

Tato rovnice vyjadřuje derivaci velikosti sférolitu R za daný čas t .

Je možné, že při biodegradaci dochází ke dvěma jevům – změně molární hmotnosti a změně složení kopolymeru, a tyto poté ovlivní výslednou křivku kinetiky krystalizace.

Rychlost růstu se zvyšuje s klesající teplotou krystalizace a také výrazně klesá s rostoucím obsahem komonomeru [23].

Molekuly, které obsahují více butylen-adipové jednotky, by mohly vykazovat nižší krystalinitu než molekuly, které obsahují více butylen-sukcinových jednotek, což by mělo vést k přednostní biodegradaci molekul obsahujících více butylen-adipových jednotek [14].

Tabulka 2: Hodnoty kinetik krystalizace pro různé doby biodegradace při třech různých teplotách krystalizace (68, 70, 72 °C) a příslušné hodnoty relativního nárůstu kinetiky.

Doba biodegradace (týdny)	Kinetika krystalizace (°C)					
	G (68) (μm/s)	Relativní nárůst kinetiky (%)	G (70) (μm/s)	Relativní nárůst kinetiky (%)	G (72) (μm/s)	Relativní nárůst kinetiky (%)
0	0,0866	100,0	0,06709	100,0	0,03729	100,0
1	0,1014	117,1	0,07923	118,1	0,06310	169,2
2	0,1249	144,2	0,07988	119,1	0,08669	232,5
3	0,1395	161,1	0,1125	167,7	0,09681	259,6
4	0,1396	161,2	0,1226	182,7	0,08280	222,0
5	0,1252	144,6	0,08608	128,3	0,06570	176,2
6	0,0814	94,0	0,06556	97,71	0,05291	141,9
7	0,1072	123,8	0,08040	119,8	0,06025	161,6

Při teplotě krystalizace 68 °C je nejvyšší relativní nárůst kinetiky 61,2 %, při teplotě krystalizace 70 °C 82,7 % a při 72 °C 159,6 %.

10.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Následně byly do grafů vyneseny krystalizační píky pro porovnání změn po různé době biodegradace a při různé teplotě krystalizace. Poté byly pomocí integrací vytvořeny grafické závislosti relativní krystalinity na čase, tzv. S-křivky a byl vyhodnocen poloviční čas krystalizace $t_{1/2}$ (obr. 15). Jako poslední byl vytvořen graf pomocí Avramiho rovnice (obr. 16), která zní:

$$X(t) = 1 - e^{(-k \cdot t^n)} \quad (3)$$

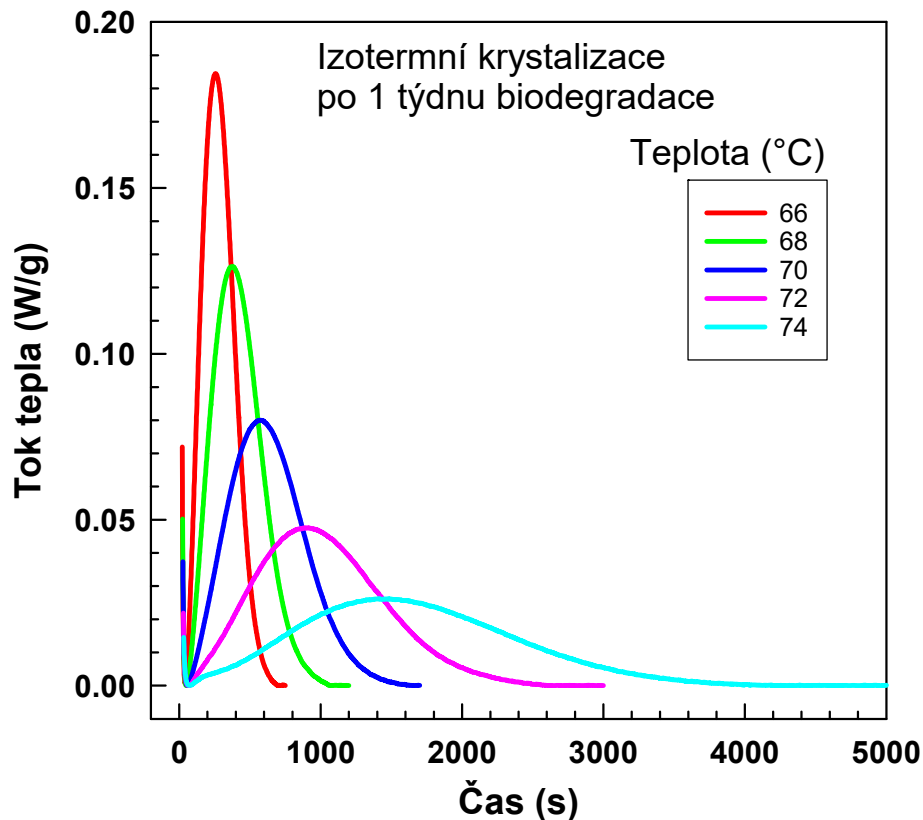
Parametr k je rychlostní koeficient (směrnice) a Avramiho exponent n může poskytnout kvalitativní informace o povaze nukleace a geometrii růstu krystalů [24, 25]. Pro naše vyhodnocování byla použita dvakrát zlogaritmovaná Avramiho rovnice:

$$\ln[-\ln(1 - X)] = n \ln t + \ln k \quad (4)$$

Avramiho parametr k nevykazoval žádný trend (protože S-křivka je popsána spojenými dvěma parametry k a n), a proto je lepší použít Nakamurův parametr K (který je jen jeden), i když byl původně publikován pro neizotermní krystalizaci:

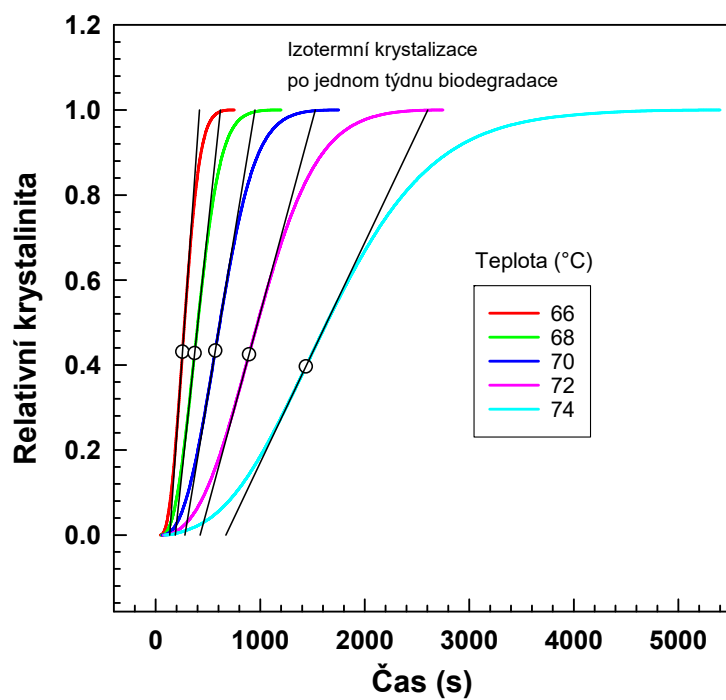
$$K = k^{1/n} \quad (5)$$

Kde n a k jsou Avramiho parametry [26].



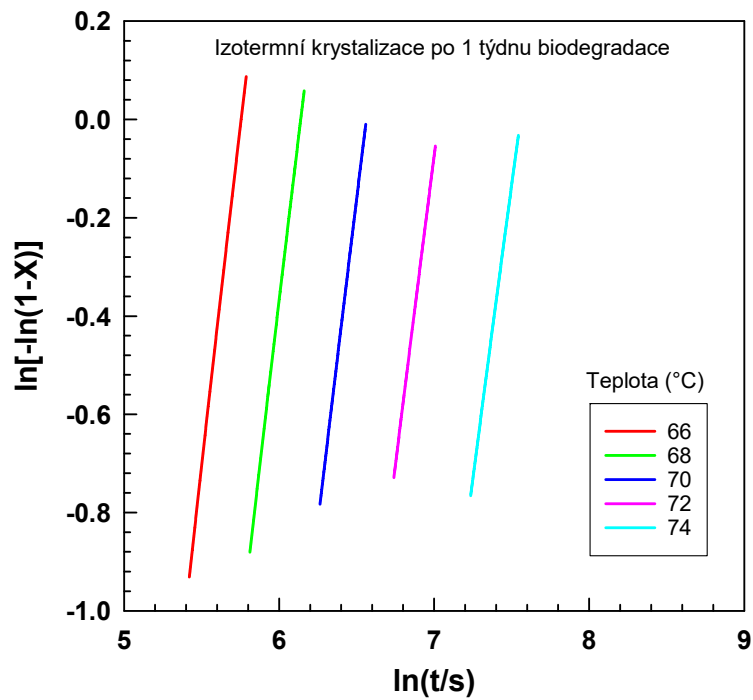
Obrázek 14: Grafická závislost toku tepla normalizovaného na hmotnost vzorku (W/g) na čase (s) při izotermní krystalizaci změřené na DSC po jednom týdnu biodegradace.

Při nižších teplotách je kinetika krystalizace rychlejší a pík dosahuje větší hodnoty maxima toku tepla, které se postupně snižuje s vyšší teplotou krystalizace.



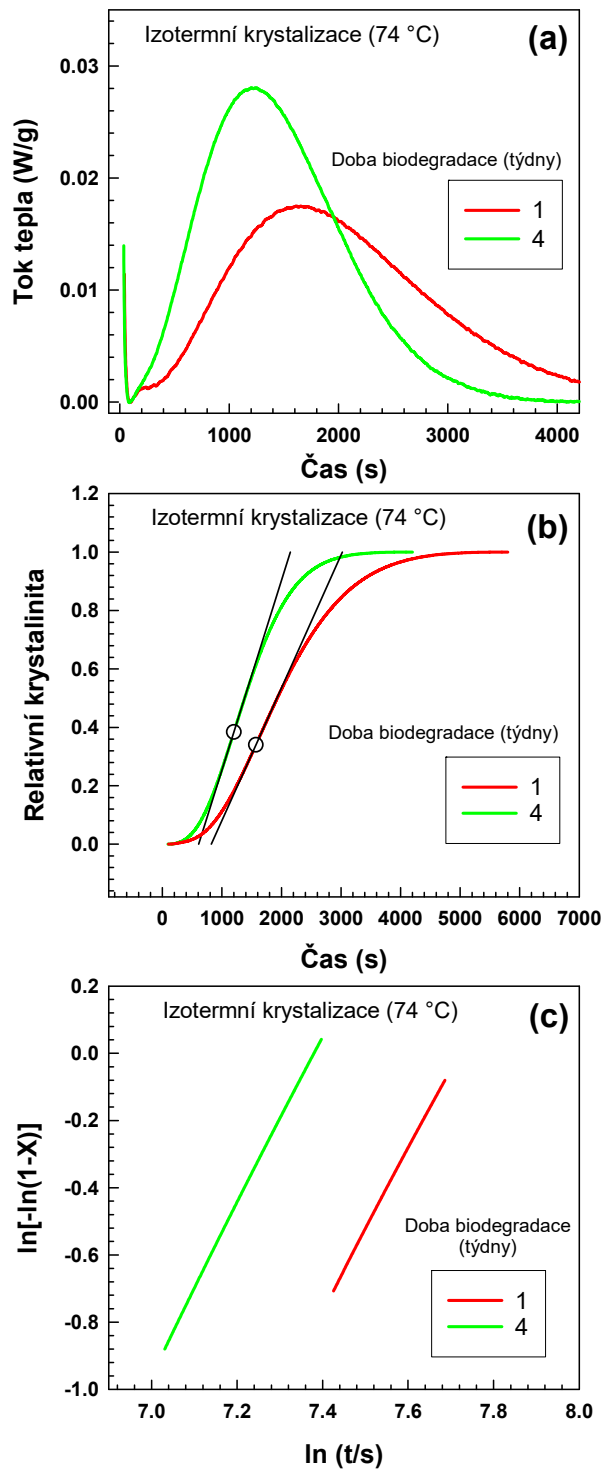
Obrázek 15: Grafická závislost relativní krystalinity na čase (s) zjištěná z DSC při různých teplotách izoternní krystalizace po jednom týdnu biodegradace.

Body znázorňují inflexní bod a přímka procházející inflexním bodem byla použita pro vyhodnocení směrnice v inflexním bodě.



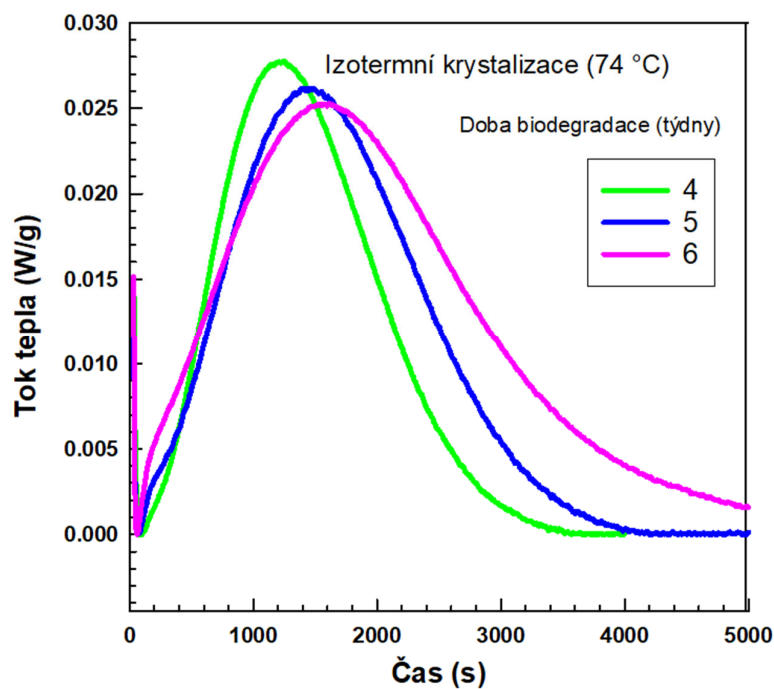
Obrázek 16: Grafická závislost $\ln(-\ln(1-X))$ na $\ln(t/s)$ podle logaritmické formy Avramiho rovnice při různých teplotách krystalizace po pěti týdnech biodegradace, kde X je relativní krystalinita.

Kdy X je v rozsahu 0,3 – 0,7 z S-křivky.

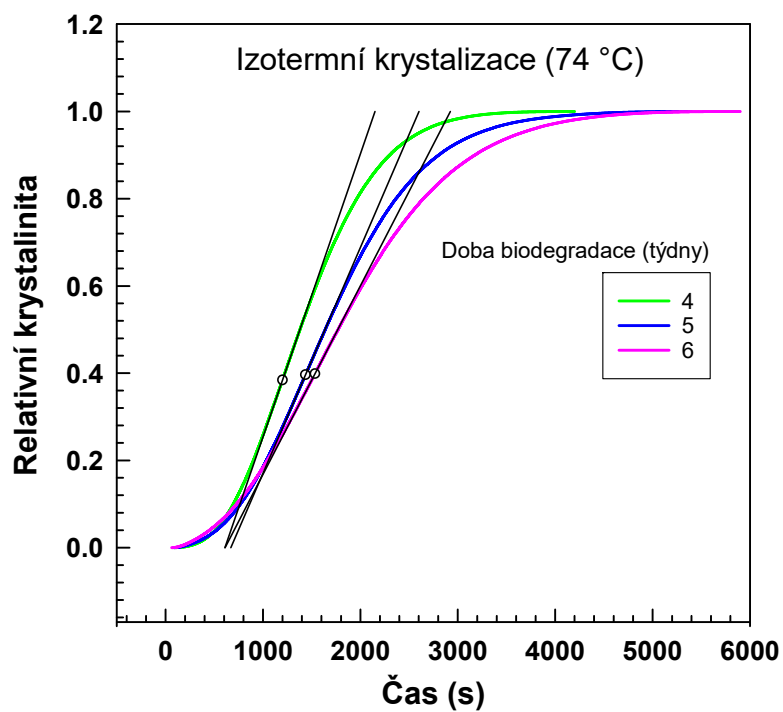


Obrázek 17: Grafická závislost a) toku tepla (W/g) na čase (s), b) relativní krystalinity na čase (s), c) $\ln(-\ln(1-X))$ na $\ln(t/s)$, kde X je relativní krystalinita, pro první a čtvrtý týden biodegradace.

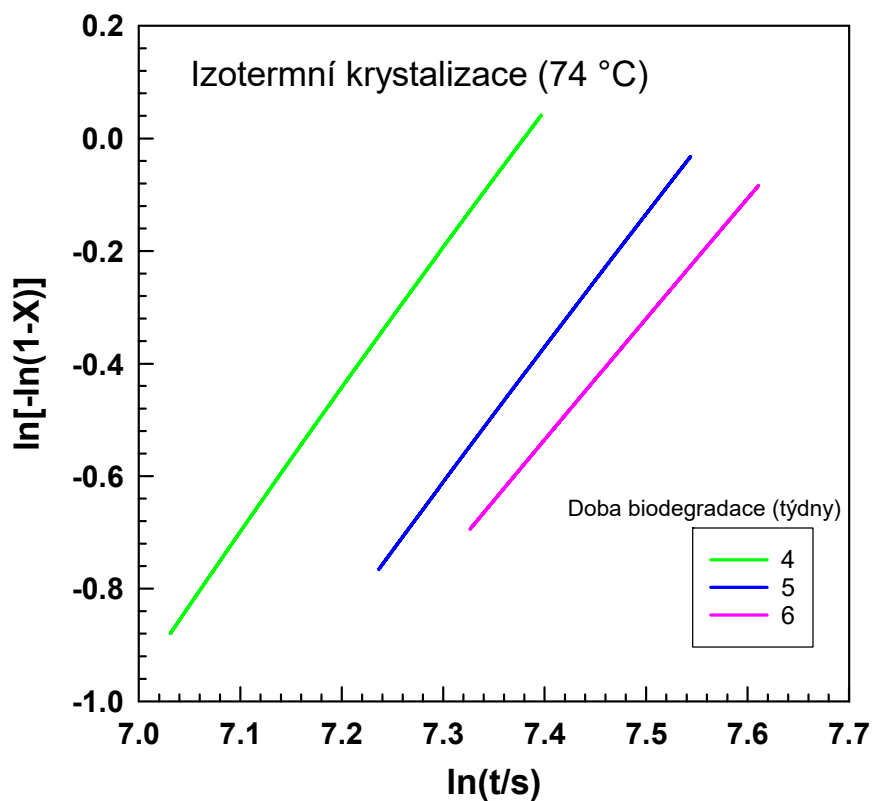
Z obrázku 17 je vidět, že kinetika krystalizace se zrychluje s rostoucí dobou biodegradace od prvního do čtvrtého týdnu pravděpodobně z důvodu snížení molární hmotnosti [27].



Obrázek 18: Grafická závislost toku tepla (W/g) na čase (s) při izotermní krystalizaci (74 °C) zjištěné pomocí DSC v závislosti na době biodegradace.



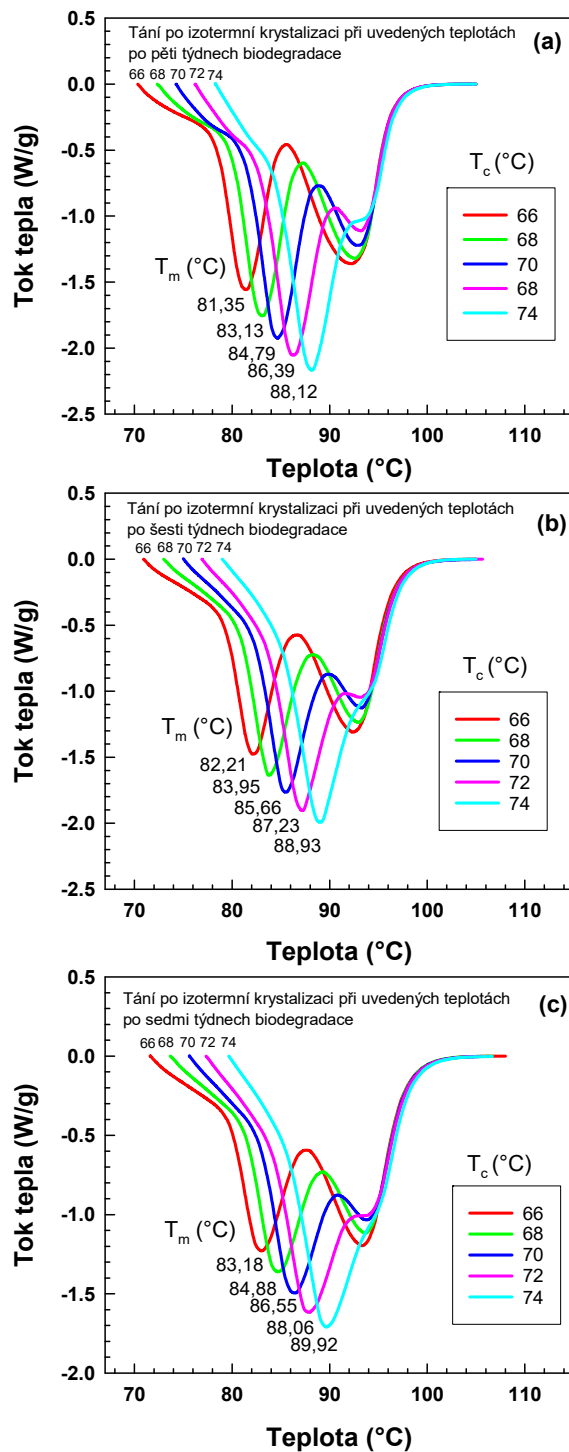
Obrázek 19: Grafická závislost relativní krystalinity na čase (s) zjištěná z DSC při izotermní krystalizaci po určité době biodegradace.



Obrázek 20: Grafická závislost $\ln(-\ln(1-X))$ na $\ln(t/s)$ podle Avramiho rovnice při izotermní krystalizaci (74 °C) v závislosti na době biodegradace PBSA v půdě, kde X je relativní krystalinita.

Z obr. 18, 19, 20 lze vidět, že od čtvrtého do šestého týdne biodegradace dochází ke zpomalování kinetiky krystalizace.

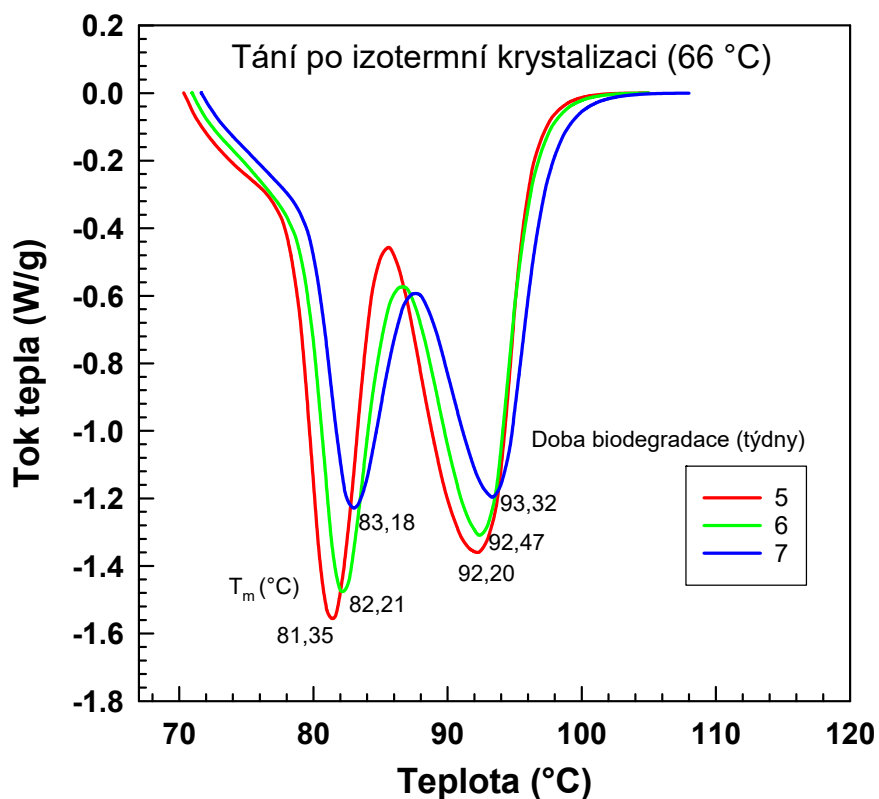
Poté byla z DSC křivek vyhodnocena teplota tání PBSA, vliv biodegradace na teplotu tání a vliv různých teplot krystalizace na teplotu tání vzorků.



Obrázek 21: Grafické závislosti toku tepla (W/g) na čase (s) při tání po izotermní krystalizaci vyhodnocené pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie při určitých teplotách po: (a) pěti, (b) šesti, (c) sedmi týdnech biodegradace.

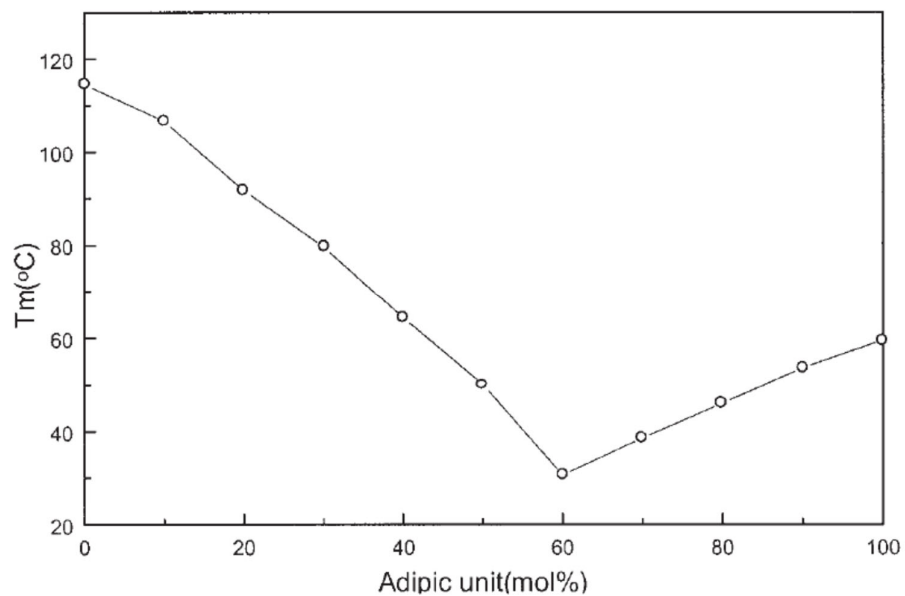
Byly srovnány teploty tání pro pátý, šestý a sedmý týden biodegradace, kdy došlo k poměrně velké změně teploty tání vlivem biodegradace.

Při nižších teplotách krystalizace (66 °C) a kratší době (8 minut) pozorujeme dva píky (dva body tání), což znamená, že vedle sebe existují lamely o dvou různých tloušťkách. Při vyšší teplotě (74 °C) a dlouhé době krystalizace (60 minut) existuje téměř jeden pík bodu tání, což ukazuje na jeden druh lamel o jedné tloušťce [28].



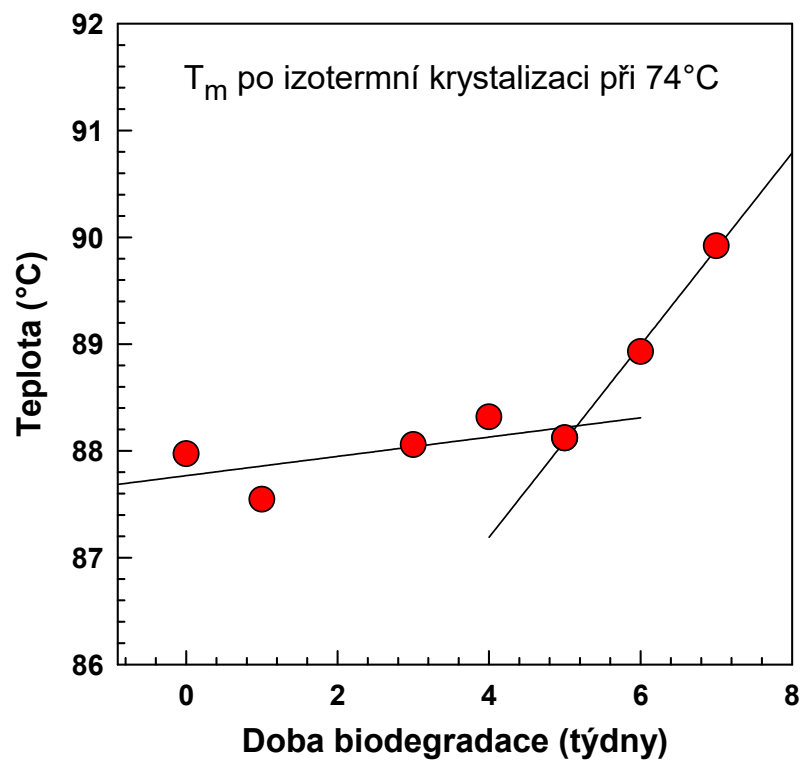
Obrázek 22: Grafická závislost toku tepla (W/g) na čase (s) při tání po izotermní krystalizaci (66 °C) vyhodnocená pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie po různé době biodegradace.

Z grafů můžeme vidět, že s delší dobou biodegradace roste teplota tání ve prospěch kyseliny sukcinové, což se nám potvrzuje i při výsledcích kinetiky krystalizace ze světelné mikroskopie. Polybutylen sukcinát má teplotu tání 114 °C a polybutylen adipát 60 °C [1], což znamená, že pík vpravo přísluší teplotě tání kyseliny sukcinové, která v lamelle obsahuje i kyselinu adipovou a ta snižuje její teplotu tání. Pík vlevo obsahuje lamely, kde převažuje kyselina adipová a kyselina sukcinová jí zvyšuje teplotu tání. Vliv složení kopolymeru na teplotu tání je znázorněn na obr. 23 [1].



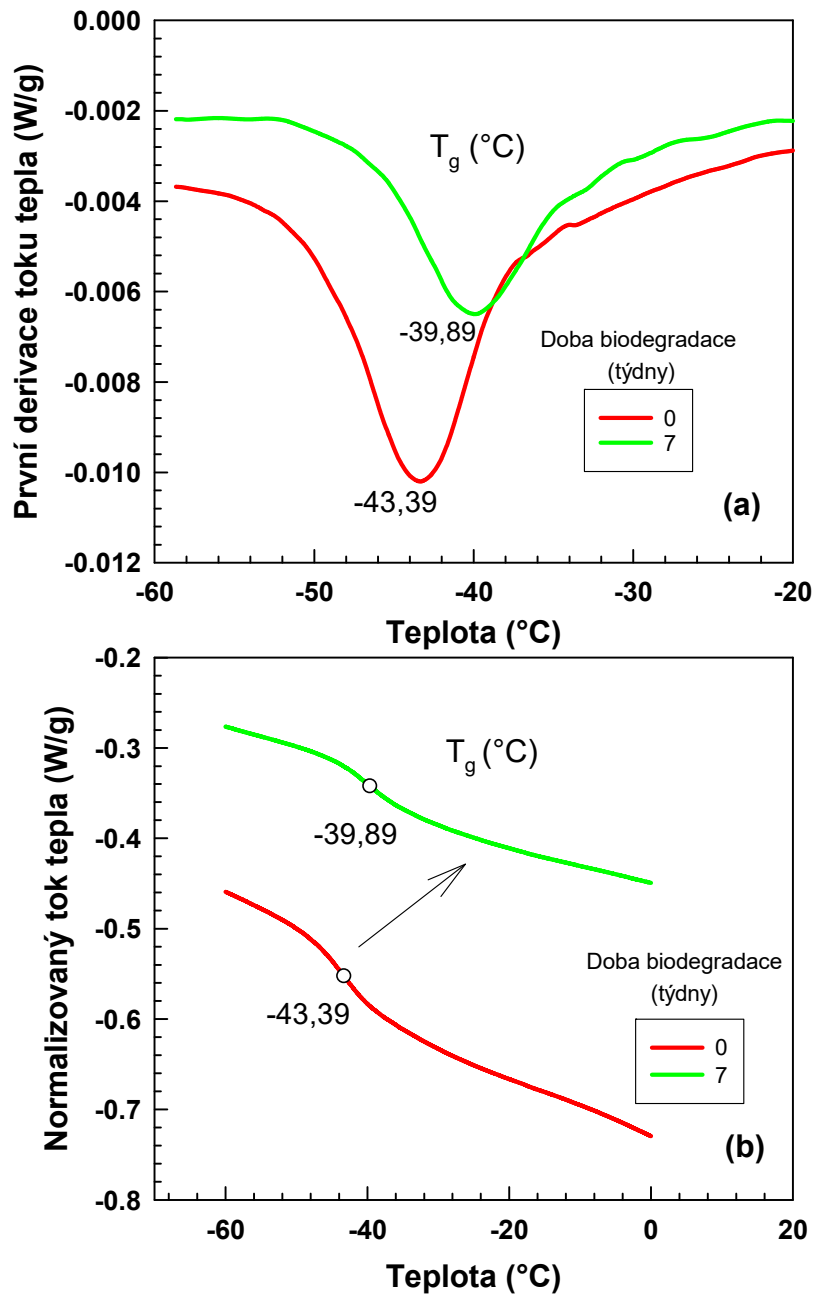
Obrázek 23: Teplota tání v závislosti na obsahu kyseliny adipové, převzato z [1].

Z vyhodnocených teplot tání po krystalizaci při 74 °C byl vytvořen graf č. 24, který znázorňuje závislost teploty tání na době biodegradace. Do čtvrtého týdne je vidět mírný nárůst a od pátého týdne dochází ke zlomu a většímu nárůstu teploty tání.



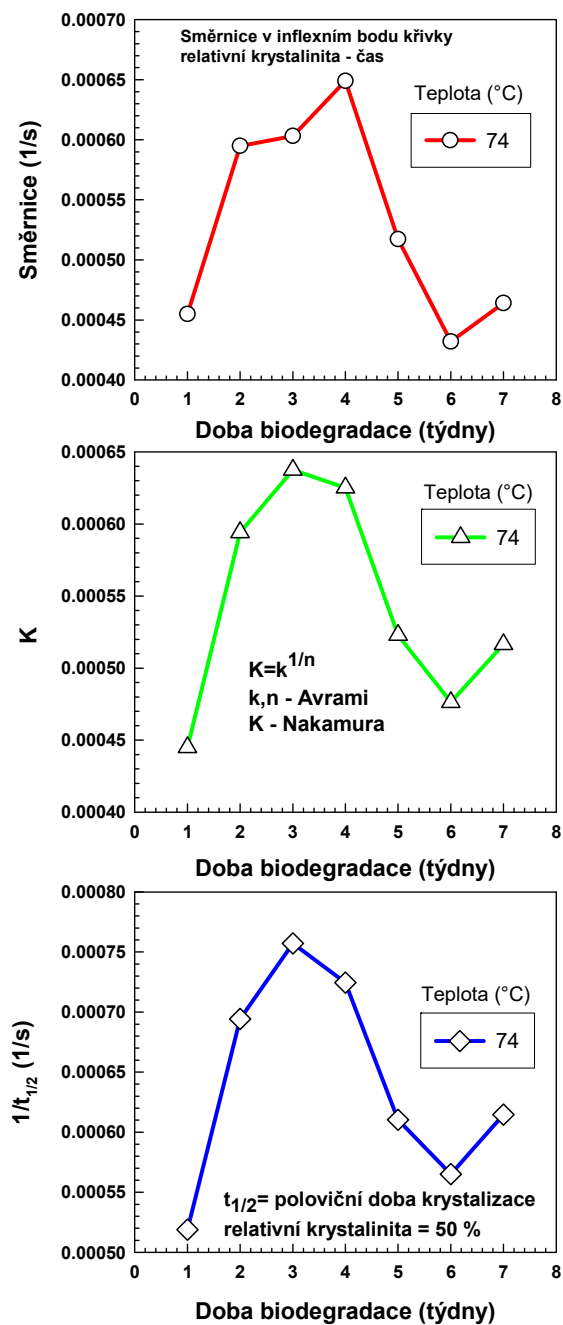
Obrázek 24: Grafická závislost teploty tání (°C) na době biodegradace vzorku (týdny).

Ze získaných dat byly vyhodnoceny teploty skelného přechodu viz tabulka 3 a následně byly porovnány pro dobu biodegradace 0 týdnů (referenční vzorek) a 7 týdnů. Teplota skelného přechodu roste s rostoucí dobou biodegradace.



Obrázek 25: Grafická závislost a) první derivace toku tepla (W/g) b) normalizovaného toku tepla na teplotě ($^{\circ}C$) pro zjištění teploty skelného přechodu vzorku po nula a sedmi týdnech biodegradace.

Biodegradace zvyšuje teplotu skelného přechodu, což naznačuje změnu složení kopolymeru v průběhu biodegradace [1]. Je tam poté méně kyseliny adipové.



Obrázek 26: Grafická závislost a) směrnice (1/s), b) K (Nakamurův parametr), c) $1/t_{1/2}$ (1/s) na době biodegradace (týdny) při teplotě krystalizace 74 °C.

Byla zde použita i Kratochvílova metoda. Tato metoda vychází ze skutečnosti, že sklon tečny k rostoucí krystalizační křivce v libovolném bodě je přímo úměrný rychlosti krystalizace při příslušné teplotě. Inflexním bodem kumulativní krystalizační křivky je bod maximální rychlosti krystalizace [29].

Velmi výrazný je také vliv molární hmotnosti na rychlost krystalizace. Řetězec, který je přitahován ke krystalu krystalizační silou, klade této síle odpor, který je v podstatě úměrný jeho délce. V oblasti nižších molárních hmotností kinetika krystalizace stoupá o několik řádů se zvyšující se molární hmotností. V určitém rozsahu molárních hmotností se kinetika krystalizace příliš nemění. V oblasti vyšších molárních hmotností dochází ke zpomalení krystalizace se vzrůstající molární hmotností – je těžší vytáhnout delší makromolekuly k rostoucímu povrchu krystalu [27, 30].

Zvyšování molární hmotnosti by mělo mít dva protichůdné účinky na rychlost krystalizace polymeru, jedním z nich je snížení pohyblivosti segmentů, což by vedlo ke zpomalení rychlosti krystalizace, zatímco druhým je zvýšení stupně podchlazení, které by podpořilo rychlost krystalizace [13].

Vlivem biodegradace zřejmě dochází k poklesu molární hmotnosti [31].

Od 100 000 do 30 000 g/mol je malý vliv molární hmotnosti na kinetiku krystalizace a převládá vliv složení kopolymeru – snižuje se obsah kyseliny adipové a krystalizace se zrychluje. Od 20 000 do 5 000 g/mol se řádově snižuje kinetika krystalizace a vliv molární hmotnosti převažuje nad vlivem složení kopolymeru, což pozorujeme od čtvrtého do sedmého týdnu biodegradace [30].

Pokles kinetiky může být spojen se změnou složení kopolymeru-úbytkem kyseliny adipové.

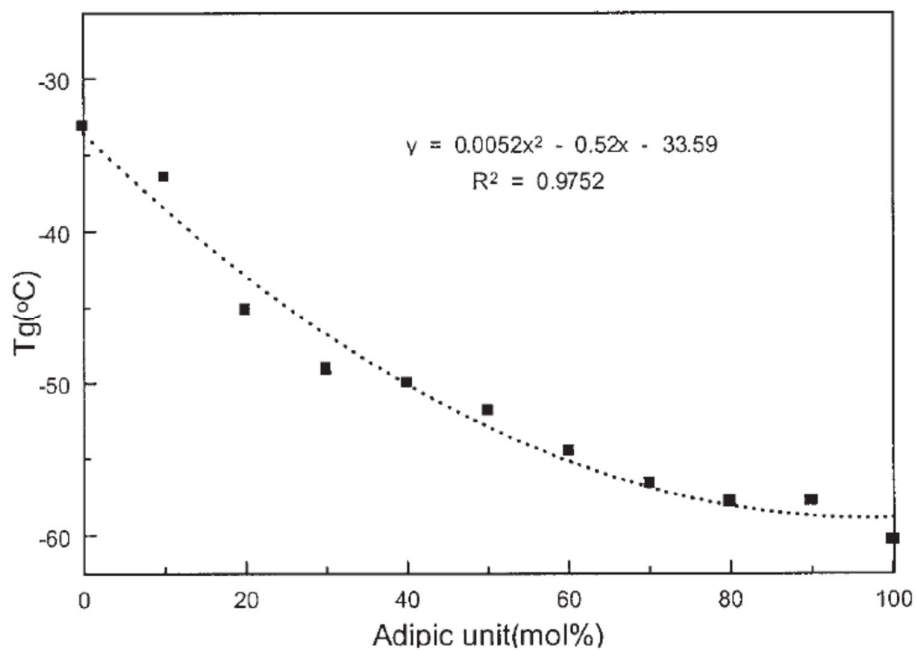
Všechny tři kinetické parametry mají podobný trend. Nejprve dochází k nárůstu kinetiky (asi do třetího až čtvrtého týdne), pak v oblasti čtvrtého až šestého týdnu pozorujeme pokles kinetiky.

Z DSC křivek byly vyhodnoceny tyto parametry: teplota skelného přechodu (tab. 3), Avramiho parametry n a k (tab. 4 a 5) a Nakamurův parametr K (tab. 6).

Tabulka 3: Teploty skelného přechodu při neizotermní krystalizaci po různých týdnech biodegradace.

Doba biodegradace (týdny)	Teplota skelného přechodu (°C)
0	-43,52
1	-41,93
2	-43,64
3	-43,87
4	-42,04
5	-40,79
6	-40,56
7	-39,53

Z tabulky lze vidět, že teplota skelného přechodu je nejprve relativně konstantní a následně od čtvrtého týdne biodegradace roste, což naznačuje změnu složení kopolymeru (úbytek kyseliny adipové) [1].



Obrázek 27: : Teplota skelného přechodu v závislosti na obsahu kyseliny adipové, převzato z [1]

Tabulka 4: Avramiho parametr n po různých týdnech biodegradace a různých teplotách krystalizace.

Teplota krystalizace (°C)	66	68	70	72	74
Doba biodegradace (týdny)	Avramiho parametr n (-)				
0	2,219	2,248	2,196	2,223	2,067
1	2,401	2,559	2,664	2,758	2,875
2	2,379	2,424	2,454	2,448	2,499
3	2,149	2,239	2,295	2,489	2,631
4	2,514	2,511	2,556	2,659	2,756
5	2,385	2,519	2,622	2,679	2,775
6	2,148	2,355	2,531	2,645	2,733
7	2,112	2,316	2,430	2,454	2,501

Parametr n má pro referenční vzorek (0 týdnů) hodnotu blízkou číslu 2, což představuje plošný růst. Při maximální kinetice (čtvrtý a pátý týden) má hodnotu v rozmezí 2,5 až 2,8. Biodegradace tedy napomáhá prostorovému růstu krystalů.

Tabulka 5: Avramiho parametr k po různých týdnech biodegradace a různých teplotách krystalizace.

Teplota krystalizace (°C)	66	68	70	72	74
Doba biodegradace (týdny)	Avramiho parametr k (-)				
0	6,384 E-06	1,629 E-06	7,061 E-07	1,604E-07	4,767 E-08
1	6,726 E-08	4,529 E-08	2,589 E-08	1,555 E-08	8,963 E-09
2	6,182 E-07	3,608 E-07	1,344 E-07	5,376 E-08	2,121 E-08
3	2,655 E-07	2,507 E-07	3,135 E-07	1,757 E-07	1,356 E-07
4	1,514 E-07	1,060E-07	6,855 E-08	3,016 E-08	8,830 E-09
5	1,163 E-07	7,208 E-08	3,387 E-08	2,047 E-08	1,495 E-08
6	1,415 E-07	8,048 E-08	5,323 E-08	5,188 E-08	7,327 E-08
7	6,254 E-07	3,111 E-07	1,184 E-07	8,436 E-08	1,142 E-07

Tabulka 6: Nakamurův parametr K pro různé teploty krystalizace a různé doby biodegradace.

Teplota krystalizace (°C)	66	68	70	72	74
Doba biodegradace (týdny)	Nakamurův parametr K (-)				
0	0,003067	0,002488	0,001582	0,0009504	0,0005018
1	0,003201	0,002176	0,001420	0,0008890	0,0004449
2	0,003279	0,002334	0,001583	0,001002	0,0005942
3	0,003167	0,002226	0,001467	0,0009622	0,0006374
4	0,003350	0,002385	0,001577	0,001013	0,0006252
5	0,003172	0,002160	0,001414	0,0008857	0,0005230
6	0,003116	0,002079	0,001338	0,0008060	0,0004764
7	0,003309	0,002229	0,001409	0,0008829	0,0005165

ZÁVĚR

Tato práce se zabývá vlivem biodegradace PBSA na krystalizaci.

V teoretické části jsou popsány biodegradabilní polymery, proč se začaly používat, příklady již existujících a na co se využívají. Následně je popsána krystalizace a metody, které byly ke studiu krystalizace použity, ale i jiné metody.

V praktické části je popsána příprava vzorků, jejich umístění v květináčích a podmínky biodegradace.

Metodou světelné polarizační mikroskopie bylo zjištěno, že nejprve rychlost krystalizace roste a následně klesá. Jedno z možných vysvětlení tohoto jevu je následující: rychlost krystalizace nejprve roste nejspíše v důsledku snížení molární hmotnosti kopolymeru. V druhé fázi je vidět pokles kinetiky krystalizace. Je to pravděpodobně z důvodu změny složení kopolymeru-úbytek kyseliny adipové (což naznačují výsledky měření teploty tání a skelného přechodu), což by vedlo ke zvýšení rychlosti krystalizace. Ovšem v oblasti nižších molárních hmotností dochází ke zpomalení krystalizace o několik řádů s klesající molární hmotností a tento vliv nejspíše převládá nad vlivem složení kopolymeru. Relativní nárůst kinetiky je až o 150 %.

Pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie bylo zjištěno, že rychlost růstu se zvyšuje od prvního do čtvrtého týdne biodegradace. Od čtvrtého do šestého týdne se rychlost krystalizace snižuje. Podle předpokladů by měla kinetika krystalizace neustále růst z důvodu úbytku kyseliny adipové. Pokles kinetiky (od čtvrtého do šestého týdne biodegradace) může být způsoben vlivem molární hmotnosti, který převládá nad vlivem složení kopolymeru.

Vyhodnocení kinetiky krystalizace pomocí DSC může být ovlivněno dvěma faktory – kinetikou krystalizace jednotlivého sférolitu a počtem sférolitů. Stejný trend pozorujeme u polarizační světelné mikroskopie, která sleduje kinetiku krystalizace pouze jednoho sférolitu, a proto můžeme potvrdit tento trend.

Na změnu složení kopolymeru usuzujeme z měření teploty tání a skelného přechodu. Pozorování zvýšení teploty tání a skelného přechodu ukazuje na úbytek kyseliny adipové. Byly srovnány teploty tání pro pátý, šestý a sedmý týden biodegradace, při kterém docházelo k výrazným změnám ve prospěch kyseliny sukcinové. Od prvního do čtvrtého týdne dochází pouze k mírnému nárůstu teploty tání. Poté byly vyhodnoceny teploty skelného přechodu pro nultý až sedmý týden biodegradace. Do třetího týdne biodegradace jsou hodnoty

konstantní a následně rostou se zvyšující se dobou biodegradace. Biodegradace tedy vede ke změně složení kopolymeru.

Byly porovnány kinetiky krystalizace z hlediska tří kinetických parametrů, kdy všechny vykazují stejný trend – nejprve dochází ke zvýšení kinetiky krystalizace a následně k jejímu poklesu.

Jako poslední byl vyhodnocen Avramiho parametr n . Ten má pro referenční vzorek (0 týdnů biodegradace) hodnotu blízkou číslu 2, což představuje plošný růst. Při maximální kinetice (čtvrtý a pátý týden biodegradace) má hodnotu v rozmezí 2,5 až 2,8. Biodegradace tedy napomáhá prostorovému růstu krystalů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Ahn BD, Kim SH, Kim YH, Yang JS. Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1,4-butanediol. *J Appl Polym Sci.* 2001;82(11):2808-2826.
- [2] Chrysafi I, Nanaki S, Zamboulis A, Kostoglou M, Pavlidou E, Bikiaris DN. Poly(Lactic Acid) Block Copolymers with Poly(Hexylene Succinate) as Microparticles for Long-Acting Injectables of Risperidone Drug. *Polymers-Basel.* 2022;14(19).
- [3] Anankaphong H, Pentrakoon D, Junkasem J. Effect of Rubberwood Content on Biodegradability of Poly(butylene succinate) Biocomposites. *Int J Polym Sci.* 2015.
- [4] Brdlik P, Boruvka M, Behalek L, Lenfeld P. The Influence of Additives and Environment on Biodegradation of PHBV Biocomposites. *Polymers-Basel.* 2022;14(4).
- [5] Lichocik M, Owczarek M, Miros P, Guzinska K, Gutowska A, Ciechanska D, et al. Impact of PBSA (Bionolle) Biodegradation Products on the Soil Microbiological Structure. *Fibres Text East Eur.* 2012;20(6B):179-185.
- [6] Fukuoka T, Shinozaki Y, Tsuchiya W, Suzuki K, Watanabe T, Yamazaki T, et al. Control of enzymatic degradation of biodegradable polymers by treatment with biosurfactants, mannosylerythritol lipids, derived from *Pseudozyma* spp. yeast strains. *Appl Microbiol Biot.* 2016;100(4):1733-1741.
- [7] Chien HL, Tsai YT, Tseng WS, Wu JA, Kuo SL, Chang SL, et al. Biodegradation of PBSA Films by Elite *Aspergillus* Isolates and Farmland Soil. *Polymers-Basel.* 2022;14(7).
- [8] Jiang S, Wang LY, Zheng RR, Chong YS, Chen YM. Crystallization property, mechanical performance and enzymatic degradation behavior of PBS copolyesters modified by 2-methyl-1,3-propanediol. *Polym Eng Sci.* 2022;62(11):3831-3840.
- [9] Rosato A, Romano A, Totaro G, Celli A, Fava F, Zanaroli G, et al. Enzymatic Degradation of the Most Common Aliphatic Bio-Polyesters and Evaluation of the Mechanisms Involved: An Extended Study. *Polymers-Basel.* 2022;14(9).
- [10] da Costa VC, dos Santos ERF, de Souza FG. Poly(Butylene Succinate) Molar Mass Calculation by GPC and ¹H-NMR. *Macromol Symp.* 2021;398(1).
- [11] Hongsriphan N, Pinpueng A. Properties of Agricultural Films Prepared from Biodegradable Poly(Butylene Succinate) Adding Natural Sorbent and Fertilizer. *J Polym Environ.* 2019;27(2):434-443.
- [12] Zhao JH, Wang XQ, Zeng J, Yang G, Shi FH, Yan Q. Biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by *Aspergillus versicolor*. *Polym Degrad Stabil.* 2005;90(1):173-179.
- [13] Chen HL, Li LJ, OuYang WC, Hwang JC, Wong WY. Spherulitic crystallization behavior of poly(epsilon-caprolactone) with a wide range of molecular weight. *Macromolecules.* 1997;30(6):1718-1722.
- [14] Baidurah S, Takada S, Shimizu K, Yasue K, Arimoto S, Ishida Y, et al. EVALUATION OF BIODEGRADABILITY OF POLY(BUTYLENE SUCCINATE-co-BUTYLENE ADIPATE) ON THE BASIS OF COPOLYMER COMPOSITION DETERMINED BY THERMALLY ASSISTED HYDROLYSIS AND METHYLATION-GAS CHROMATOGRAPHY. *Int J Polym Anal Ch.* 2012;17(1):29-37.
- [15] Wu CS. Characterization and biodegradability of polyester bioplastic-based green renewable composites from agricultural residues. *Polym Degrad Stabil.* 2012;97(1):64-71.
- [16] Geil PH. The Morphology of Crystalline Polymers. *J Chem Educ.* 1981;58(11):879-879.
- [17] Pinto J, Castagnet S, Nadot-Martin C, Touchard F, Mellier D. Micro-mechanical analysis of the confined amorphous phase in semi-crystalline polymers. *Procedia Engineer.* 2011;10:3140-3145.

- [18] Prokopová I. Makromolekulární chemie. 2 ed. Praha: VŠCHT; 2008.
- [19] Bárány Ts, Karger-Kocsis Jz. Polypropylene Handbook : Morphology, Blends and Composites. 1st ed. Cham: Springer International Publishing : Imprint: Springer,; 2019. p. 1 online resource (XII, 641 pages 367 illustrations, 169 illustrations in color.
- [20] Hoffman JD, Davis GT, Lauritzen JI. Treatise on Solid State Chemistry. New York: Plenum; 1976.
- [21] Chen XD, Hou G, Chen YJ, Yang K, Dong YP, Zhou H. Effect of molecular weight on crystallization, melting behavior and morphology of poly(trimethylene terephthalate). Polym Test. 2007;26(2):144-153.
- [22] Chiavaro E. Differential scanning calorimetry : applications in fat and oil technology. Boca Raton: Taylor & Francis; 2015.
- [23] Park JW, Kim DK, Im SS. Crystallization behaviour of poly(butylene succinate) copolymers. Polymer International. 2002;51(3):239-244.
- [24] Chiu FC, Fu Q, Hsieh ET. Molecular weight dependence of melt crystallization behavior and crystal morphology of low molecular weight linear polyethylene fractions. J Polym Res-Taiwan. 1999;6(4):219-229.
- [25] Chae HG, Kim BC, Im SS, Han YK. Effect of molecular weight and branch structure on the crystallization and rheological properties of poly(butylene adipate). Polym Eng Sci. 2001;41(7):1133-1139.
- [26] Nakamura K, Katayama K, Amano T. Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers .2. Consideration of Isokinetic Condition. J Appl Polym Sci. 1973;17(4):1031-1041.
- [27] Hoffman JD, Miller RL. TEST OF THE REPTATION CONCEPT - CRYSTAL-GROWTH RATE AS A FUNCTION OF MOLECULAR-WEIGHT IN POLYETHYLENE CRYSTALLIZED FROM THE MELT. Macromolecules. 1988;21(10):3038-3051.
- [28] Svoboda P, Trivedi K, Stoklasa K, Svobodova D, Ougizawa T. Study of crystallization behaviour of electron beam irradiated polypropylene and high-density polyethylene. Roy Soc Open Sci. 2021;8(3).
- [29] Kratochvil J, Kelnar I. A simple method of evaluating non-isothermal crystallization kinetics in multicomponent polymer systems. Polym Test. 2015;47:79-86.
- [30] Ergoz E, Fatou JG, Mandelkern L. Molecular-Weight Dependence of Crystallization Kinetics of Linear Polyethylene .1. Experimental Results. Macromolecules. 1972;5(2):147-157.
- [31] Puchalski M, Szparaga G, Biela T, Gutowska A, Sztajnowski S, Krucinska I. Molecular and Supramolecular Changes in Polybutylene Succinate (PBS) and Polybutylene Succinate Adipate (PBSA) Copolymer during Degradation in Various Environmental Conditions. Polymers-Basel. 2018;10(3).

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
G	Rychlost krystalizace
IR	Infračervená spektroskopie
K	Nakamurův parametr
k	Avramiho parametr
ln	Přirozený logaritmus
n	Avramiho exponent
PBAT	Poly(butylendipát-tereftalát)
PBS	Polybutylensukcinát
PBSA	Poly(butylensukcinát-co-adipát)
PCL	Poly- ϵ -kaprolakton
PHA	Polyhydroxyalkanoát
PHB	Polyhydroxybutyrát
PHBV	Poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerát)
PLA	Kyselina polymléčná
POM	Polarizační optická mikroskopie
PPC	Polypropylenkarbonát
R	Poloměr sférolitu
ρ	Hustota
$t_{1/2}$	Poloviční doba krystalizace
TEM	Transmisní elektronová spektroskopie
t	Čas
V	Objem
WAXD	Širokoúhlý rozptyl rentgenového záření
X	Krystalinita

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Chemické struktury vybraných biodegradovatelných polymerů.</i>	16
<i>Obrázek 2: Syntéza PBSA, převzato z [1].</i>	18
<i>Obrázek 3: Polymerní sférolit s řetězově skládanými lamelami (schéma), převzato z [20].</i>	20
<i>Obrázek 4: Velké sférolity semikrystalického polymeru po dokončení růstu, převzato z [20].</i>	22
<i>Obrázek 5: Květináč s půdou a fólií PBSA.</i>	27
<i>Obrázek 6: Fólie PBSA vyjmutá z půdy.</i>	28
<i>Obrázek 7: Fólie PBSA, vyjmutá z půdy.</i>	29
<i>Obrázek 8: Fólie PBSA po pěti týdnech biodegradace.</i>	30
<i>Obrázek 9: Plán DSC měření.</i>	32
<i>Obrázek 10: Srovnání sférolitů PBSA při teplotě krystalizace 74 °C v čase 50 sekund po době biodegradace: a) 0 týdnů, b) 3 týdny, c) 4 týdny, d) 5 týdnů, e) 6 týdnů, f) 7 týdnů.</i>	33
<i>Obrázek 11: Průběh růstu sférolitů PBSA při teplotě krystalizace 74 °C po pěti týdnech biodegradace v časech a) 50 s, b) 100 s, c) 150 s, d) 200 s, e) 250 s, f) 300 s.</i>	34
<i>Obrázek 12: Grafická závislost poloměru sférolitu (μm) na čase (s) v závislosti na: a) době biodegradace, b) teplotě krystalizace a vyhodnocení příslušné kinetiky krystalizace.</i>	35
<i>Obrázek 13: Grafická závislost rychlosti růstu sférolitů ($\mu\text{m}/s$) na době biodegradace (týdny) zjištěná pomocí polarizační světelné mikroskopie při různých teplotách krystalizace.</i>	36
<i>Obrázek 14: Grafická závislost toku tepla normalizovaného na hmotnost vzorku (W/g) na čase (s) při izotermní krystalizaci změřené na DSC po jednom týdnu biodegradace.</i>	38
<i>Obrázek 15: Grafická závislost relativní krystalinity na čase (s) zjištěná z DSC při různých teplotách izotermní krystalizace po jednom týdnu biodegradace.</i>	39
<i>Obrázek 16: Grafická závislost $\ln(-\ln(1-X))$ na $\ln(t/s)$ podle logaritmické formy Avramiho rovnice při různých teplotách krystalizace po pěti týdnech biodegradace, kde X je relativní krystalinita.</i>	40
<i>Obrázek 17: Grafická závislost a) toku tepla (W/g) na čase (s), b) relativní krystalinity na čase (s), c) $\ln(-\ln(1-X))$ na $\ln(t/s)$, kde X je relativní krystalinita, pro první a čtvrtý týden biodegradace.</i>	41
<i>Obrázek 18: Grafická závislost toku tepla (W/g) na čase (s) při izotermní krystalizaci</i>	42
<i>Obrázek 19: Grafická závislost relativní krystalinity na čase (s) zjištěná z DSC při izotermní krystalizaci po určité době biodegradace.</i>	43
<i>Obrázek 20: Grafická závislost $\ln(-\ln(1-X))$ na $\ln(t/s)$ podle Avramiho rovnice při izotermní krystalizaci (74 °C) v závislosti na době biodegradace PBSA v půdě, kde X je relativní krystalinita.</i>	44
<i>Obrázek 21: Grafické závislosti toku tepla (W/g) na čase (s) při tání po izotermní krystalizaci vyhodnocené pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie při určitých teplotách po: (a) pěti, (b) šesti, (c) sedmi týdnech biodegradace.</i>	45

<i>Obrázek 22: Grafická závislost toku tepla (W/g) na čase (s) při tání po izotermní krystalizaci (66 °C) vyhodnocená pomocí diferencální skenovací kalorimetrie po různé době biodegradace.</i>	<i>46</i>
<i>Obrázek 23: Teplota tání v závislosti na obsahu kyseliny adipové, převzato z [1].</i>	<i>47</i>
<i>Obrázek 24: Grafická závislost teploty tání (°C) na době biodegradace vzorku (týdny). ...</i>	<i>48</i>
<i>Obrázek 25: Grafická závislost a) první derivace toku tepla (W/g) b) normalizovaného toku tepla na teplotě (°C) pro zjištění teploty skelného přechodu vzorku po nula a sedmi týdnech biodegradace.</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 26: Grafická závislost a) směrnice (1/s), b) K (Nakamuraův parametr), c) $1/t^{1/2}$ (1/s) na době biodegradace (týdny) při teplotě krystalizace 74 °C.....</i>	<i>50</i>
<i>Obrázek 27: : Teplota skelného přechodu v závislosti na obsahu kyseliny adipové, převzato z [1].....</i>	<i>52</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Naměřené tloušťky fólií, jejich průměr a směrodatná odchylka měření.</i>	<i>25</i>
<i>Tabulka 2: Hodnoty kinetik krystalizace pro různé doby biodegradace při třech různých teplotách krystalizace (68, 70, 72 °C) a příslušné hodnoty relativního nárůstu kinetiky.</i>	<i>37</i>
<i>Tabulka 3: Teploty skelného přechodu při neizotermní krystalizaci po různých týdnech biodegradace.</i>	<i>52</i>
<i>Tabulka 4: Avramiho parametr n po různých týdnech biodegradace a různých teplotách krystalizace.</i>	<i>53</i>
<i>Tabulka 5: Avramiho parametr k po různých týdnech biodegradace a různých teplotách krystalizace.</i>	<i>53</i>
<i>Tabulka 6: Nakamurův parametr K pro různé teploty krystalizace a různé doby biodegradace.</i>	<i>54</i>