

**č. 19-0859-61**

Název:	<b>Termická analýza biodegradabilního polymeru</b>		
Přijetí vzorku:	05. 09.2019		
Vypracoval:	Z. Křenková	Zkontroloval:	T. Čermák
Zadavatel:	ELLA-CS s.r.o., Milady Horákové 504/45, 500 06 Hradec Králové		

**Výsledky:**

Byla provedena termická analýza biodegradabilního polymeru:  
D6-02-16, Lot S19001245-01, CETA č. 288/19 (nedegradovaný)

Výsledky diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) jsou uvedeny v tabulce č. 1 (teploty tání a krystalizace, entalpie tání a studené krystalizace, skelný přechod) a v tabulce č. 2 (krystalinita).

Měření DSC jsou zobrazena na obrázcích č. 1 – 3.

Měření termogravimetrické analýzy (TGA) jsou zobrazena na obrázcích č. 4 a 5.

**Poznámky:**

Analýza byla provedena v souladu s normami:

- ČSN EN ISO 11357-1 Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 1: Základní principy
- ČSN EN ISO 11357-2 Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 2: Stanovení teploty a výšky skoku skelného přechodu
- ČSN EN ISO 11357-3 Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 3: Stanovení teploty a entalpie tání a krystalizace
- ČSN EN ISO 11358-1 Plasty – Termogravimetrie (TG) polymerů – Část 1: Obecné principy

**Ing. Michal Bartoš**

Vedoucí úseku ANALYTIKA



Signature valid  
Digitálně podepsáno  
Jméno: Ing. Michal Bartoš  
Datum: 16.10.2019 16:47:33

**Analyzovaný vzorek:**

D6-02-16, Lot S19001245-01, CETA č. 288/19 (nedegradovaný)

Materiál polydioxanon (PDO).

(Skladování v exsikátoru při laboratorní teplotě)

**Diferenční skenovací kalorimetrie****Přístrojové vybavení:**DSC823<sup>e</sup> Mettler Toledo

- Měřicí teplotní rozsah: 203 – 973 K (-70 to 700 °C)
- Rozlišení: přibližně 0.07 µW
- Měřicí kelímek: hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem
- Referenční kelímek: prázdný hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem

S ohledem na požadavky hodnocení krystalinity byly vzorky navažovány na mikrováhách (součást zařízení TGA/DSC1 Mettler Toledo).

**Metoda:**

Krok		Teplotní rozsah [°C]	Čas isotermy [min]/ teplotní gradient [°C/min]
1.	isotermický krok	25	5 min
2.	dynamický krok – 1.ohřev	25 – 150	5 °C/min
3.	isotermický krok	150	5 min
4.	dynamický krok – chlazení	150 - -30	5 °C/min
5.	isotermický krok	-30	5 min
6.	dynamický krok – 2.ohřev	-30 - 150	5 °C/min

**Termogravimetrická analýza****Přístrojové vybavení:**

TGA/DSC1 Mettler Toledo

- Teplotní rozsah: 298 – 1373 K (25 – 1100 °C)
- Citlivost: 0.5 mW
- Teplotní rozlišení: 0.005 K
- Měřicí kelímek: hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem

**Metoda:**

Teplotní rozsah [°C] 25 – 400 °C (1.měření) a 25 – 300 °C (2. měření)

teplotní gradient [°C/min] 5 °C/min

Průtok inertního plynu (dusík) byl nastaven na cca 80 ml/min.

Hodnocení a závěr:

Diferenční skenovací kalorimetrie

Tabulka č. 1: Termická charakterizace vzorku D6-02-16, Lot S19001245-01, CETA č. 288/19

Stanovení č.	Teplota tání			Entalpie tání	Teplota krystalizace	Sklenný přechod	Entalpie studené krystalizace	Entalpie studené krystalizace (premelting)	Entalpie tání			
	T <sub>m</sub> (onset) [°C]	Peak 1 [°C]	Peak 2 [°C]							ΔH <sub>f</sub> [J/g]	ΔH <sub>c</sub> [J/g]	ΔH <sub>f</sub> [J/g]
1. ohřev			1. ohřev			2. ohřev		2. ohřev				
1	94,12	96,52	109,08	63,37	chlazení		24,02	3,64	47,98			
2	93,77	97,46	105,19	69,02	67,69	49,20	25,07	4,08	49,90			
3	93,99	98,18	108,42	69,11	67,49	51,29	26,31	4,26	51,11			
Průměr	94,0	97,4	107,6	67,2	67,03	50,79	25,1	4,0	49,7			
SD	0,2	0,8	2,1	3,3	0,3	1,1	1,1	0,3	1,6			

Onset teplota ..... extrapolovaná počáteční teplota (průsečík extrapolované základní čáry tepelného toku s tečnou v inflexním bodu píku)

Výpočty:

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f 100\%} \times 100$$

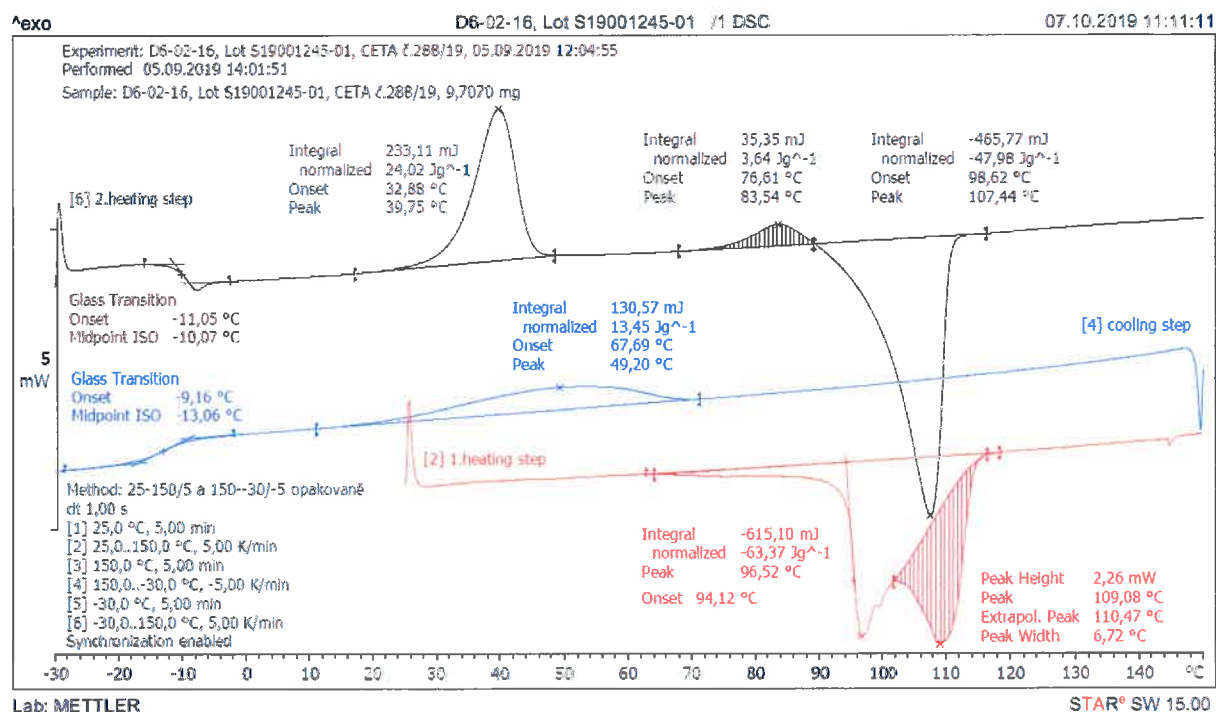
X<sub>c</sub>.....Krystalinita; procentuální podíl krystalické fáze polymeru [%]  
ΔH<sub>f</sub>.....Entalpie tání; teplo pohlcené v průběhu tání vzorku [J/g]  
ΔH<sub>c</sub>.....Entalpie studené krystalizace; teplo uvolněné v průběhu studené krystalizace vzorku [J/g]  
ΔH<sub>f</sub> 100%.....Teoretická hodnota entalpie tání 100% krystalického polymeru PDO [J/g]; 141,18 J/g (zdroj: Thermal properties and non-isothermal crystallization behavior of biodegradable poly(p-dioxanone)/poly(vinyl alcohol) blends; DOI: 10.1002/pi.1904)

Krystalinita polymeru (X<sub>c</sub>) vyhodnocená během 1. ohřevu charakterizuje polymer ("as received") s jeho teplotní a mechanickou historií (vliv výrobního postupu, skladování atd.). Krystalinita vyhodnocená během 2. ohřevu charakterizuje polymer po vymazání jeho teplotní i mechanické historie a slouží především ke srovnávání polymerních materiálů vzájemně.

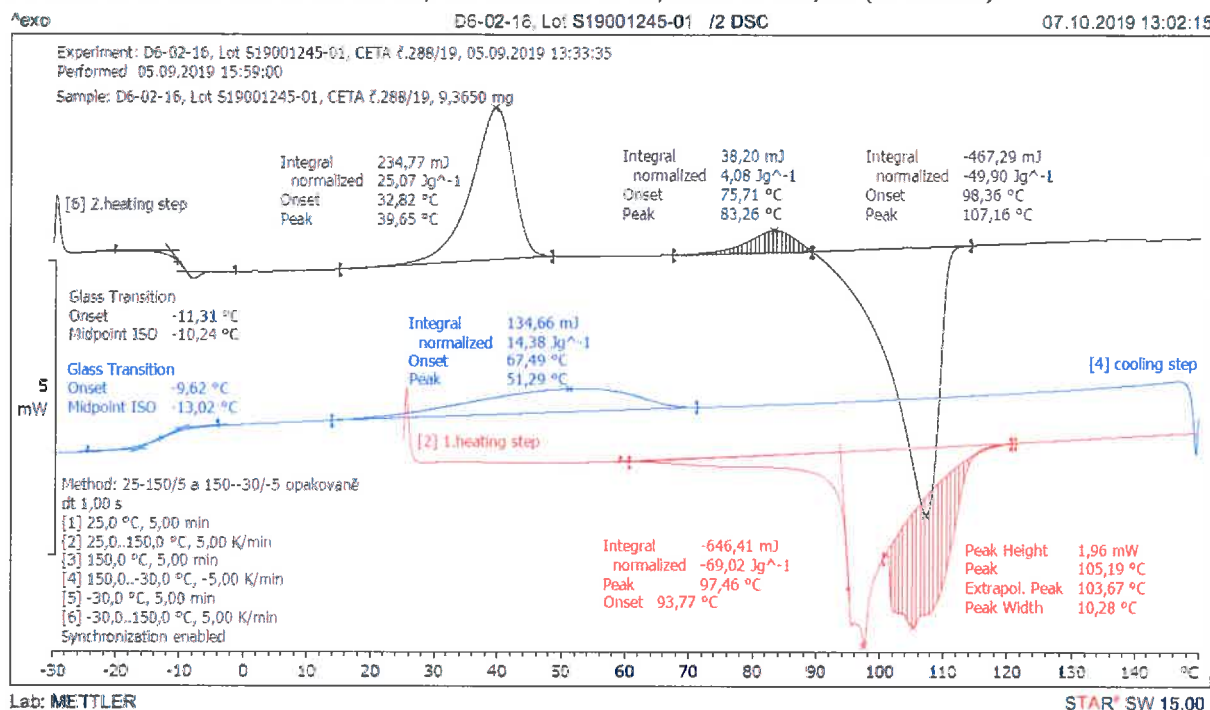
Tabulka č. 2: Krystalinita vzorku D6-02-16, Lot S19001245-01, CETA č. 288/19 vyhodnocená během 1. a 2. ohřevu

Stanovení č.	Krystalinita, $X_c$ [%]	
	1. ohřev	2. ohřev
1	44,9	14,4
2	48,9	14,7
3	49,0	14,5
<b>Průměr</b>	<b>47,6</b>	<b>14,5</b>
SD	2,3	0,2

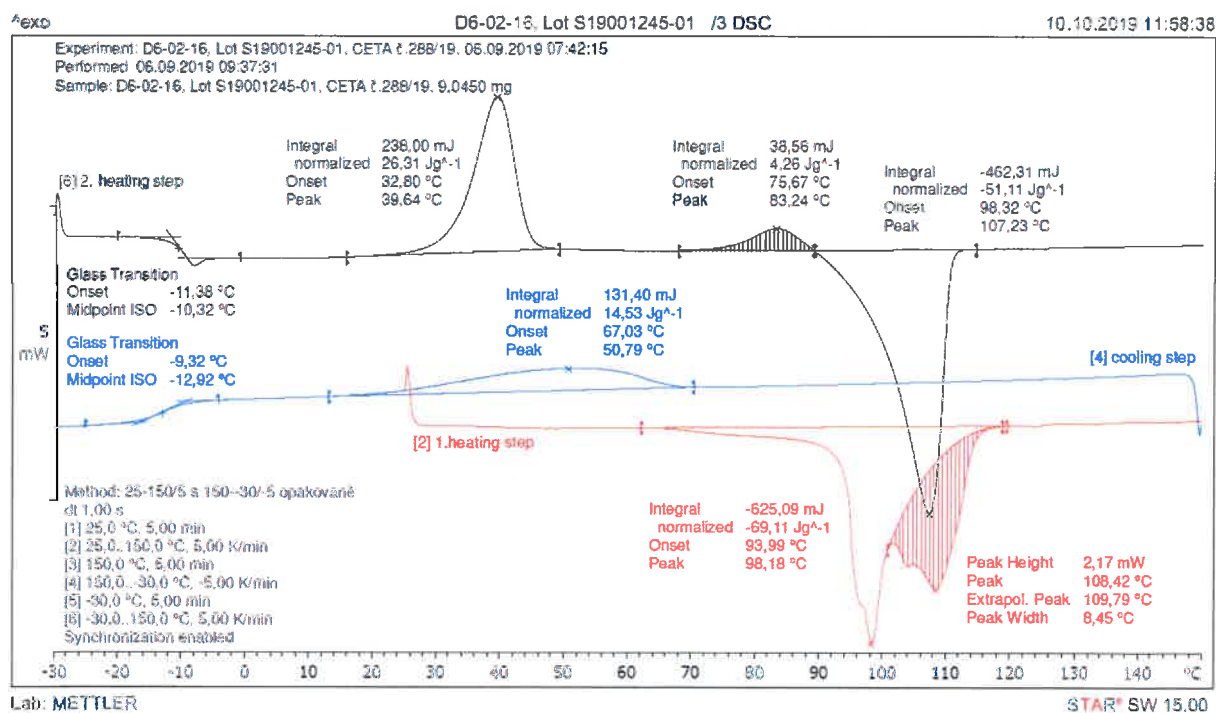
Obrázek č. 1: DSC vzorku D6-02-16, Lot S19001245-01, CETA č. 288/19 (1. měření)



Obrázek č. 2: DSC vzorku D6-02-16, Lot S19001245-01, CETA č. 288/19 (2. měření)



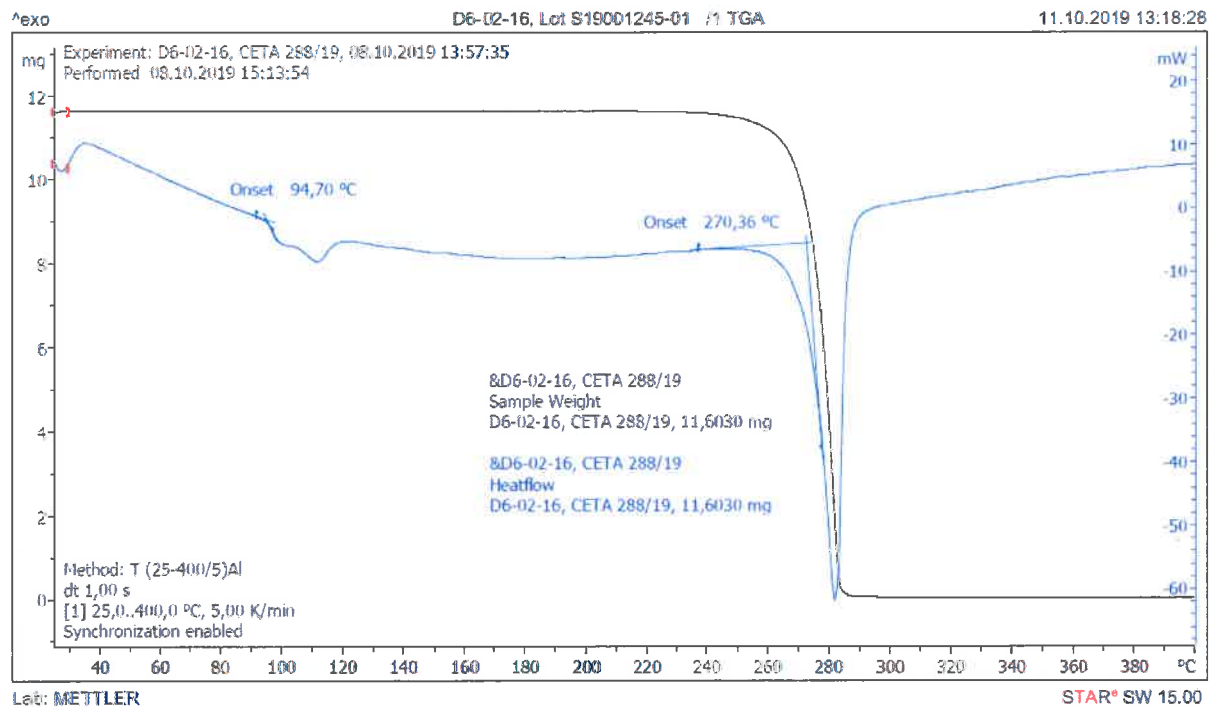
Obrázek č. 3: DSC vzorku D6-02-16, Lot S19001245-01, CETA č. 288/19 (3. měření)



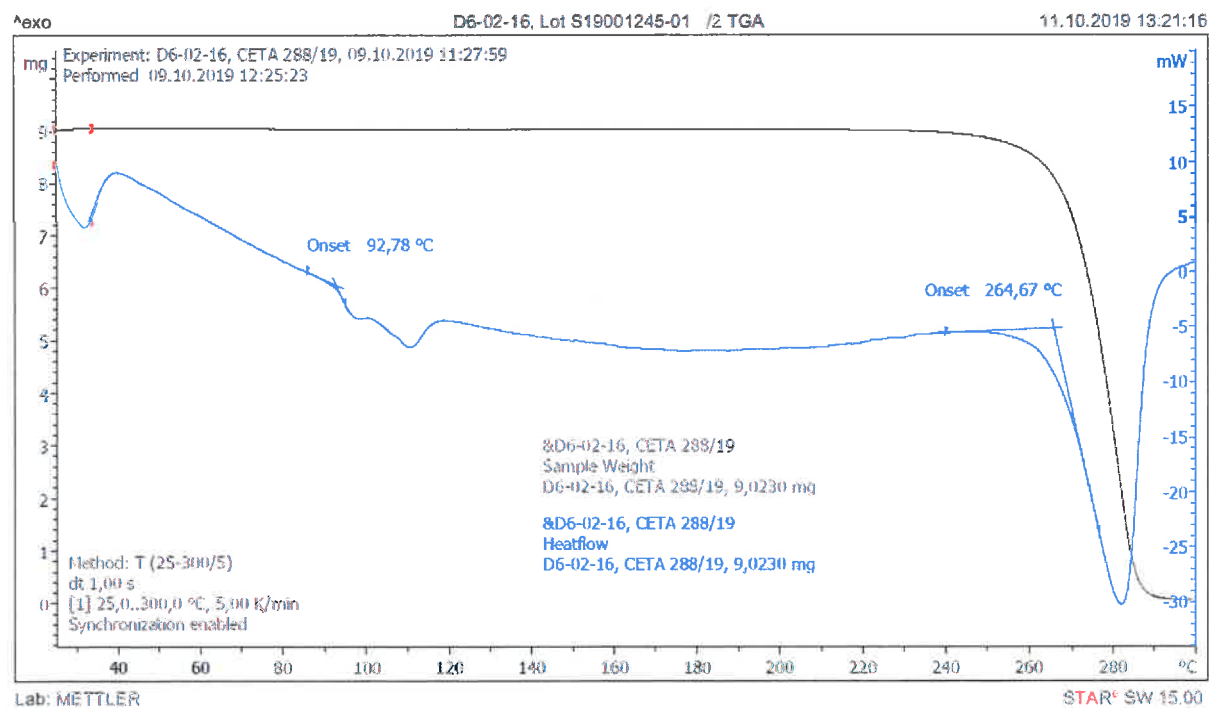
### Termogravimetrická analýza

Na obrázcích č. 4 a 5 jsou zobrazena měření TGA u vzorku D6-02-16, Lot S19001245-01, CETA č. 288/19. Na hmotnostní křivce (černá křivka) nebyl zaznamenán žádný hmotnostní úbytek od 25 °C do 220 °C. Od cca 220 °C začíná termický rozklad polymeru. Na křivce tepelného toku (modrá křivka) byl zaznamenán zdvojený endotermický pík charakterizovaný onset teplotou 94,70 °C (1. měření) a 92,78 °C (2. měření), odpovídající tání polymeru. Druhý endotermický pík odpovídá termickému rozkladu polymeru a je charakterizovaný onset teplotou 270,36 °C (1. měření) a 264,67 °C (2. měření).

Obrázek č. 4: TGA vzorku D6-02-16, Lot S19001245-01, CETA č. 288/19 (1. měření)



Obrázek č. 5: TGA vzorku D6-02-16, Lot S19001245-01, CETA č. 288/19 (2. měření)



**č. 19-0860-61**

Název:	<b>Termická analýza biodegradabilního polymeru</b>		
Přijetí vzorku:	05. 09. 2019		
Vypracoval:	Z. Křenková	Zkontroloval:	T. Čermák
Zadavatel:	ELLA-CS s.r.o., Milady Horákové 504/45, 500 06 Hradec Králové		

**Výsledky:**

Byla provedena termická analýza biodegradabilního polymeru:

D6-02-04, Lot S19001245-01, CETA č. 289/19 (4 týdny degradovaný)

Výsledky diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) jsou uvedeny v tabulce č. 1 (teploty tání a krystalizace, entalpie tání a studené krystalizace, skelný přechod) a v tabulce č. 2 (krystalinita). Měření DSC jsou zobrazena na obrázcích č. 1 – 3.

Měření termogravimetrické analýzy (TGA) jsou zobrazena na obrázcích č. 4 a 5.

**Poznámky:**

Analýza byla provedena v souladu s normami:

- ČSN EN ISO 11357-1 Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 1: Základní principy
- ČSN EN ISO 11357-2 Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 2: Stanovení teploty a výšky skoku skelného přechodu
- ČSN EN ISO 11357-3 Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 3: Stanovení teploty a entalpie tání a krystalizace
- ČSN EN ISO 11358-1 Plasty – Termogravimetrie (TG) polymerů – Část 1: Obecné principy

**Ing. Michal Bartoš**

Vedoucí úseku ANALYTIKA



Signature valid  
Digitálně podepsáno  
Jméno: Ing. Michal Bartoš  
Datum: 16.10.2019 16:47:54

**Analyzovaný vzorek:**

D6-02-04, Lot S19001245-01, CETA č. 289/19 (4 týdny degradovaný)  
Materiál polydioxanon (PDO).  
(Skládování v exsikátoru při laboratorní teplotě)

**Diferenční skenovací kalorimetrie****Přístrojové vybavení:**

DSC823<sup>e</sup> Mettler Toledo

- Měřicí teplotní rozsah: 203 – 973 K (-70 to 700 °C)
- Rozlišení: přibližně 0.07 µW
- Měřicí kelímek: hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem
- Referenční kelímek: prázdný hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem

S ohledem na požadavky hodnocení krystalinity byly vzorky navažovány na mikrováhách (součást zařízení TGA/DSC1 Mettler Toledo).

**Metoda:**

Krok		Teplotní rozsah [°C]	Čas isotermy [min]/ teplotní gradient [°C/min]
1.	isotermický krok	25	5 min
2.	dynamický krok – 1.ohřev	25 – 150	5 °C/min
3.	isotermický krok	150	5 min
4.	dynamický krok – chlazení	150 – -30	5 °C/min
5.	isotermický krok	-30	5 min
6.	dynamický krok – 2.ohřev	-30 – 150	5 °C/min

**Termogravimetrická analýza****Přístrojové vybavení:**

TGA/DSC1 Mettler Toledo

- Teplotní rozsah: 298 – 1373 K (25 – 1100 °C)
- Citlivost: 0.5 mW
- Teplotní rozlišení: 0.005 K
- Měřicí kelímek: hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem

**Metoda:**

Teplotní rozsah [°C] 25 – 400 °C (1.měření) a 25 – 300 °C (2. měření)  
teplotní gradient [°C/min] 5 °C/min  
Průtok inertního plynu (dusík) byl nastaven na cca 80 ml/min.



### Hodnocení a závěr:

### Diferenční skenovací kalorimetrie

Tabulka č. 1: Termická charakterizace vzorku D6-02-04, Lot S19001245-01, CETA č. 289/19 (4 týdny degradovaní)

Stanovení č.	Teplota tání			Entalpie tání	Teplota krystalizace		Sklenný přechod	Entalpie studené krystalizace	Entalpie studené krystalizace (premelting)	Entalpie tání
	T <sub>m</sub> (onset) [°C]	Peak 1 [°C]	Peak 2 [°C]		T <sub>c</sub> (onset) [°C]	Peak [°C]				
	1. ohřev			1. ohřev		chlazení		2. ohřev		2. ohřev
	1	95,92	101,67	109,98	76,18	64,36	47,30	-10,31	23,92	6,17
2	96,09	100,68	109,51	76,94	64,98	48,97	-10,56	23,40	6,05	59,13
3	95,84	100,91	110,17	79,07	64,78	46,72	-10,06	22,74	6,48	59,78
Průměr	96,0	101,1	109,9	77,4	64,7	47,7	-10,3	23,4	6,2	59,2
SD	0,1	0,5	0,3	1,5	0,3	1,2	0,3	0,6	0,2	0,6

Onset teplota ..... extrapolovaná počáteční teplota (průsečík extrapolované základní čáry tepelného toku s tečnou v inflexním bodu píku)

### Výpočty:

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f 100\%} \times 100$$

X<sub>c</sub>.....Krystalinita; procentuální podíl krystalické fáze polymeru [%]

ΔH<sub>f</sub>.....Entalpie tání; teplo pohlcené v průběhu tání vzorku [J/g]

ΔH<sub>c</sub> .....Entalpie studené krystalizace; teplo uvolněné v průběhu studené krystalizace vzorku [J/g]

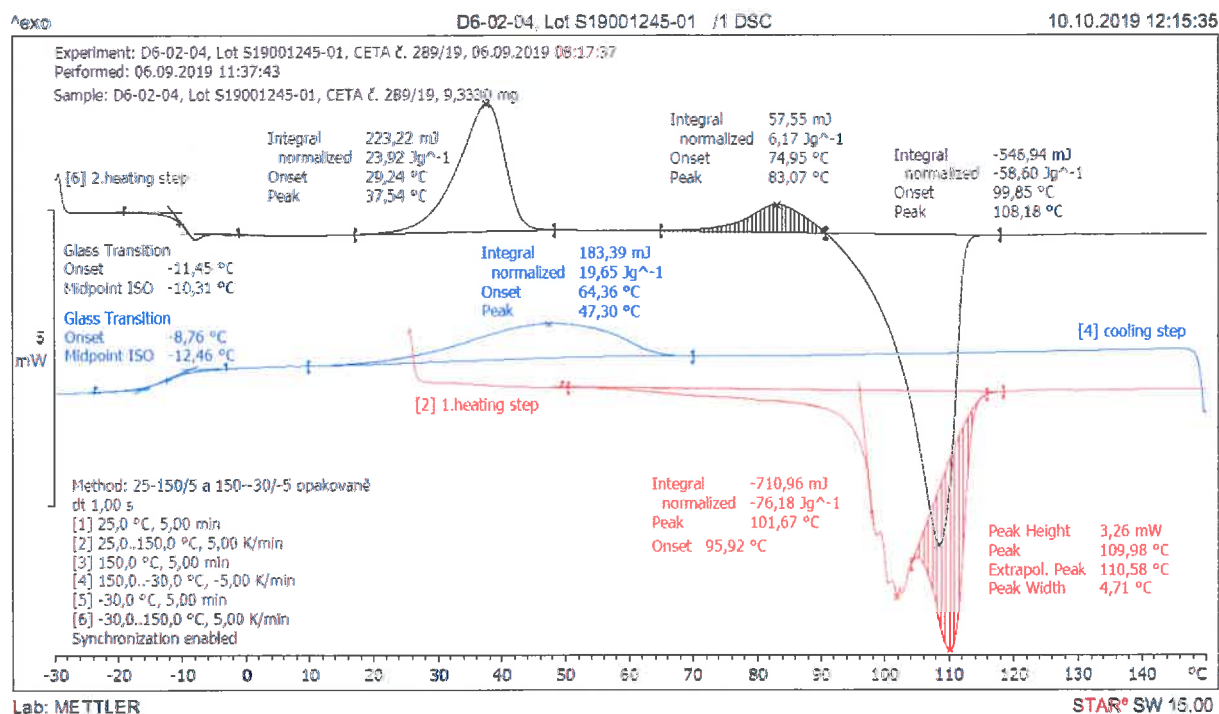
ΔH<sub>f</sub> 100%.....Teoretická hodnota entalpie tání 100% krystalického polymeru PDO [J/g]; 141,18 J/g (zdroj: Thermal properties and non-isothermal crystallization behavior of biodegradable poly(p-dioxanone)/poly(vinyl alcohol) blends; DOI: 10.1002/pi.1904)

Krystalinita polymeru (X<sub>c</sub>) vyhodnocená během 1. ohřevu charakterizuje polymer ("as received") s jeho teplotní a mechanickou historií (vliv výrobního postupu, skladování atd.). Krystalinita vyhodnocená během 2. ohřevu charakterizuje polymer po vymazání jeho teplotní i mechanické historie a slouží především ke srovnávání polymerních materiálů vzájemně.

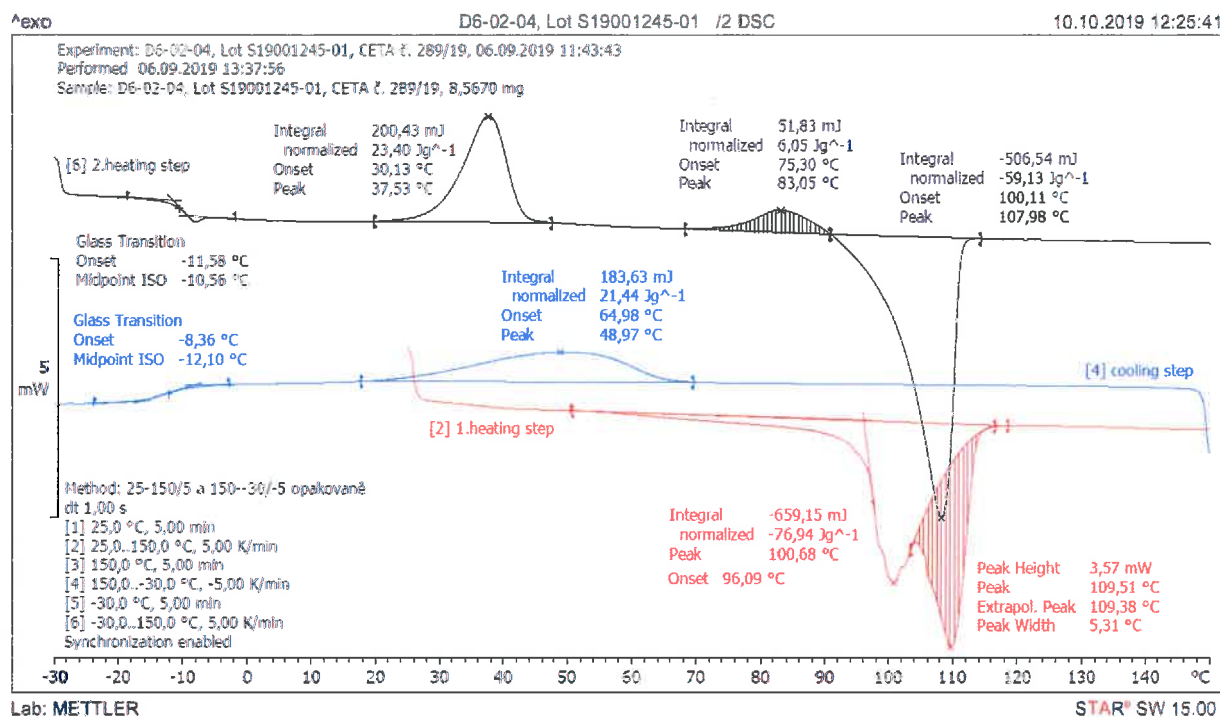
Tabulka č. 2: Krystalinita vzorku D6-02-04, Lot S19001245-01, CETA č. 289/19 (4 týdny degradovaný) vyhodnocená během 1. a 2. ohřevu

Stanovení č.	Krystalinita, $X_c$ [%]	
	1. ohřev	2. ohřev
1	53,96	20,19
2	54,50	21,02
3	56,01	21,65
<b>Průměr</b>	<b>54,8</b>	<b>21,0</b>
SD	1,1	0,7

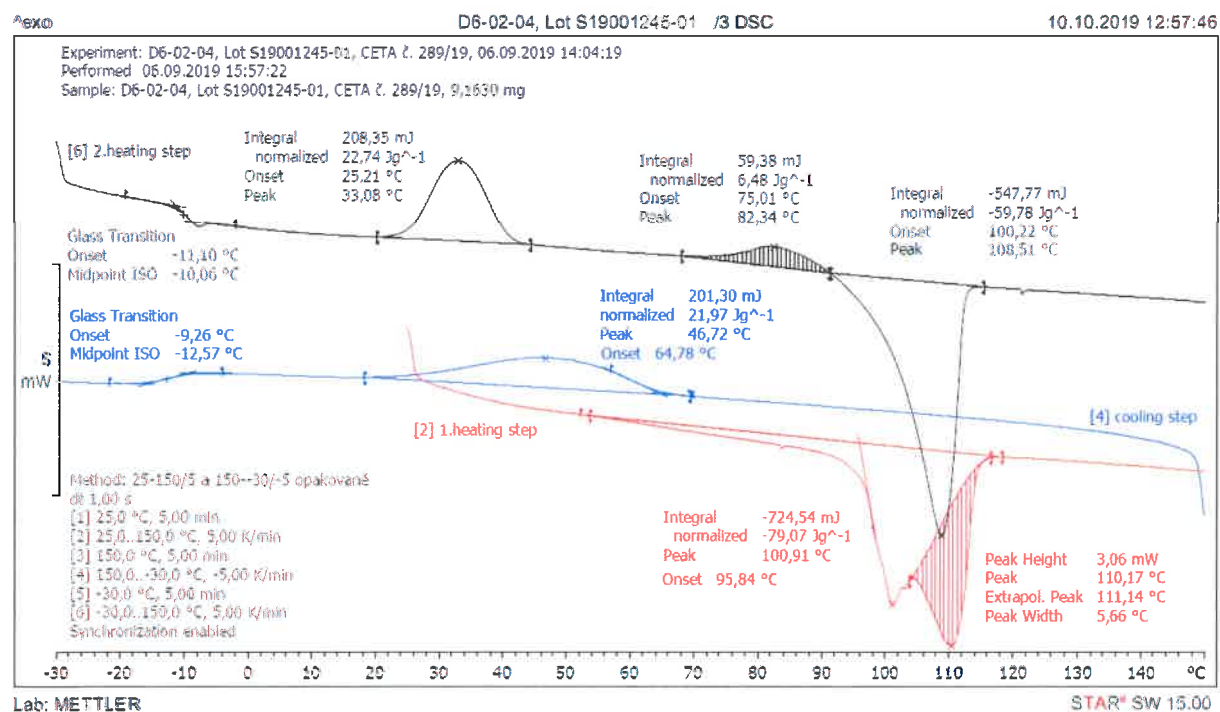
Obrázek č. 1: DSC vzorku D6-02-04, Lot S19001245-01, CETA č. 289/19 (4 týdny degradovaný) (1. měření)



Obrázek č. 2: DSC vzorku D6-02-04, Lot S19001245-01, CETA č. 289/19 (4 týdny degradovaný) (2. měření)



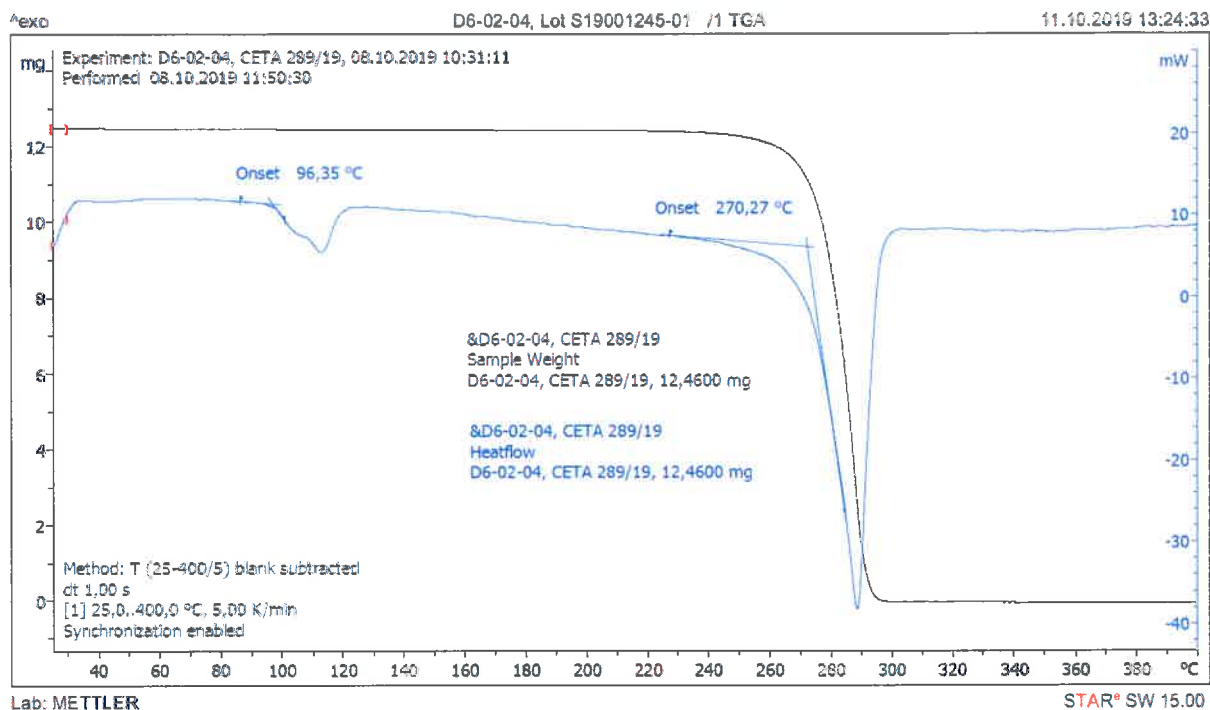
Obrázek č. 3: DSC vzorku D6-02-04, Lot S19001245-01, CETA č. 289/19 (4 týdny degradovaný) (3. měření)



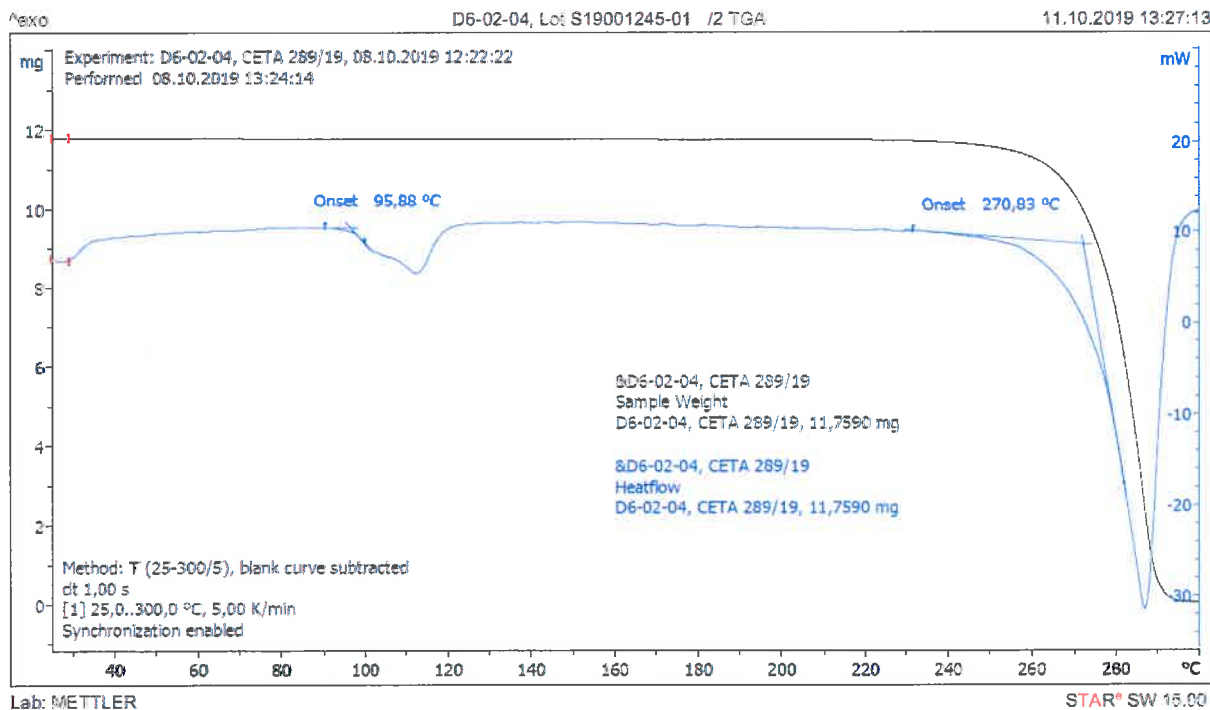
### Termogravimetrická analýza

Na obrázcích č. 4 a 5 jsou zobrazena měření TGA u vzorku D6-02-04, Lot S19001245-01, CETA č. 289/19 (4 týdny degradovaný). Na hmotnostní křivce (černá křivka) nebyl zaznamenán žádný hmotnostní úbytek od 25 °C do 220 °C. Od cca 220 °C začíná termický rozklad polymeru. Na křivce tepelného toku (modrá křivka) byl zaznamenán zdvojený endotermický pík charakterizovaný onset teplotou 96,35 °C (1. měření) a 95,88 °C (2. měření), odpovídající tání polymeru. Druhý endotermický pík odpovídá termickému rozkladu polymeru a je charakterizovaný onset teplotou 270,27 °C (1. měření) a 270,83 °C (2. měření).

Obrázek č. 4: TGA vzorku D6-02-04, Lot S19001245-01, CETA č. 289/19 (4 týdny degradovaný) (1. měření)



Obrázek č. 5: TGA vzorku D6-02-04, Lot S19001245-01, CETA č. 289/19 (4 týdny degradovaný) (2. měření)



**č. 19-1045-61**

Název:	<b>Termická analýza biodegradabilního polymeru</b>		
Přijetí vzorku:	02. 10. 2019		
Vypracoval:	Z. Křenková	Zkontroloval:	T. Čermák
Zadavatel:	ELLA-CS s.r.o., Milady Horákové 504/45, 500 06 Hradec Králové		

**Výsledky:**

Byla provedena termická analýza biodegradabilního polymeru:

D6-02-07, Lot S19001245-01, CETA č. 315/19 (8 týdnů degradovaný)

Výsledky diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) jsou uvedeny v tabulce č. 1 (teploty tání a krystalizace, entalpie tání a studené krystalizace, skelný přechod) a v tabulce č. 2 (krystalinita).

Měření DSC jsou zobrazena na obrázcích č. 1 – 3.

Měření termogravimetrické analýzy (TGA) jsou zobrazena na obrázcích č. 4 a 5.

**Poznámky:**

Analýza byla provedena v souladu s normami:

- ČSN EN ISO 11357-1 Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 1: Základní principy
- ČSN EN ISO 11357-2 Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 2: Stanovení teploty a výšky skoku skelného přechodu
- ČSN EN ISO 11357-3 Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 3: Stanovení teploty a entalpie tání a krystalizace
- ČSN EN ISO 11358-1 Plasty – Termogravimetrie (TG) polymerů – Část 1: Obecné principy

**Ing. Michal Bartoš**

Vedoucí úseku ANALYTIKA



Signature valid

Digitálně podepsáno

Jméno: Ing. Michal Bartoš

Datum: 02.10.2019

14:04:49

**Analyzovaný vzorek:**

Název: D6-02-07, Lot S19001245-01, CETA č. 315/19 (8 týdnů degradovaný)

Materiál: Polydioxanon (PDO).

Skládování: Exsikátor, laboratorní teplota

**Diferenční skenovací kalorimetrie****Přístrojové vybavení:**DSC823<sup>e</sup> Mettler Toledo

- Měřicí teplotní rozsah: 203 – 973 K (-70 to 700 °C)
- Rozlišení: přibližně 0.07 µW
- Měřicí kelímek: hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem
- Referenční kelímek: prázdný hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem

S ohledem na požadavky hodnocení krystalinity byly vzorky navažovány na mikrovahách (součást zařízení TGA/DSC1 Mettler Toledo).

**Metoda:**

Krok		Teplotní rozsah [°C]	Čas isotermy [min]/ teplotní gradient [°C/min]
1.	isotermický krok	25	5 min
2.	dynamický krok – 1.ohřev	25 – 150	5 °C/min
3.	isotermický krok	150	5 min
4.	dynamický krok – chlazení	150 – -30	5 °C/min
5.	isotermický krok	-30	5 min
6.	dynamický krok – 2.ohřev	-30 – 150	5 °C/min

**Termogravimetrická analýza****Přístrojové vybavení:**

TGA/DSC1 Mettler Toledo

- Teplotní rozsah: 298 – 1373 K (25 – 1100 °C)
- Citlivost: 0.5 mW
- Teplotní rozlišení: 0.005 K
- Měřicí kelímek: hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem

**Metoda:**

Krok		Teplotní rozsah [°C]	Teplotní gradient [°C/min]
1.	dynamický krok	25 – 400	5

Průtok inertního plynu (dusík) byl nastaven na cca 80 ml/min.

## Hodnocení a závěr:

## Diferenční skenovací kalorimetrie

Tabulka č. 1: Termická charakterizace vzorku D6-02-07, Lot S19001245-01, CETA č. 315/19 (8 týdnů degradovaný)

Stanovení č.	Teplota tání			Entalpie tání	Teplota krystalizace		Skelný přechod	Entalpie studené krystalizace	Entalpie studené krystalizace (premelting)	Entalpie tání
	T <sub>m</sub> (onset) [°C]	Peak 1 [°C]	Peak 2 [°C]		T <sub>c</sub> (onset) [°C]	Peak [°C]				
1	100,87	-	111,15	86,83	69,94	50,49	-12,64	12,10	9,33	72,74
2	101,29	-	111,22	86,10	69,62	50,74	-12,52	12,50	7,02	75,32
3	101,63	-	111,29	84,95	68,75	52,40	-12,55	10,30	8,52	71,93
Průměr	101,3	-	111,2	86,0	69,4	51,2	-12,6	11,6	8,3	73,3
SD	0,4	-	0,1	0,9	0,6	1,0	0,1	1,2	1,2	1,8

Onset teplota ..... extrapolovaná počáteční teplota (průsečík extrapolované základní čáry tepelného toku s tečnou v inflexním bodu píku)

## Výpočty:

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f 100\%} \times 100$$

X<sub>c</sub>.....Krystalinita; procentuální podíl krystalické fáze polymeru [%]

ΔH<sub>f</sub>.....Entalpie tání; teplo pohlcené v průběhu tání vzorku [J/g]

ΔH<sub>c</sub>.....Entalpie studené krystalizace; teplo uvolněné v průběhu studené krystalizace vzorku [J/g]

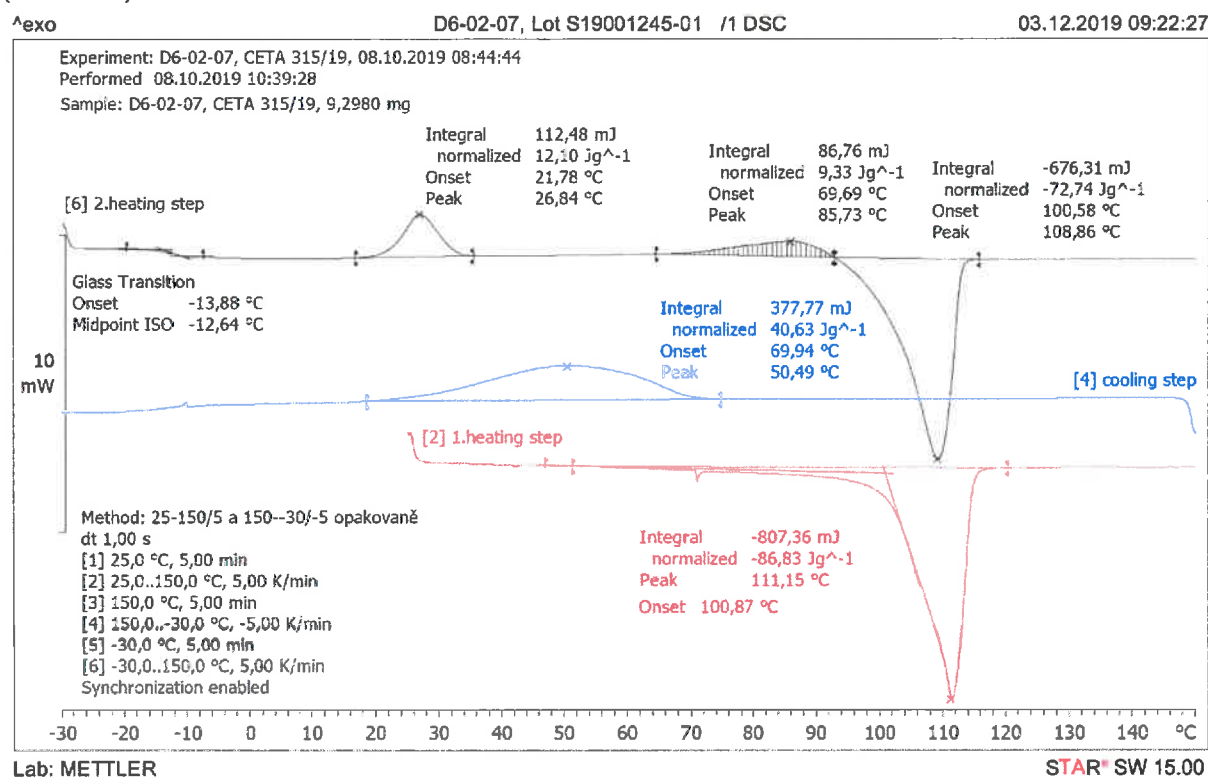
ΔH<sub>f</sub> 100%.....Teoretická hodnota entalpie tání 100% krystalického polymeru PDO [J/g]; 141,18 J/g (zdroj: Thermal properties and non-isothermal crystallization behavior of biodegradable poly(p-dioxanone)/poly(vinyl alcohol) blends; DOI: 10.1002/pi.1904)

Krystalinita polymeru (X<sub>c</sub>) vyhodnocená během 1. ohřevu charakterizuje polymer ("as received") s jeho teplotní a mechanickou historií (vliv výrobního postupu, skladování atd.). Krystalinita vyhodnocená během 2. ohřevu charakterizuje polymer po vymazání jeho teplotní i mechanické historie a slouží především ke srovnávání polymerních materiálů vzájemně.

Tabulka č. 2: Krystalinita vzorku D6-02-07, Lot S19001245-01, CETA č. 315/19 (8 týdnů degradovaný) vyhodnocená během 1. a 2. ohřevu

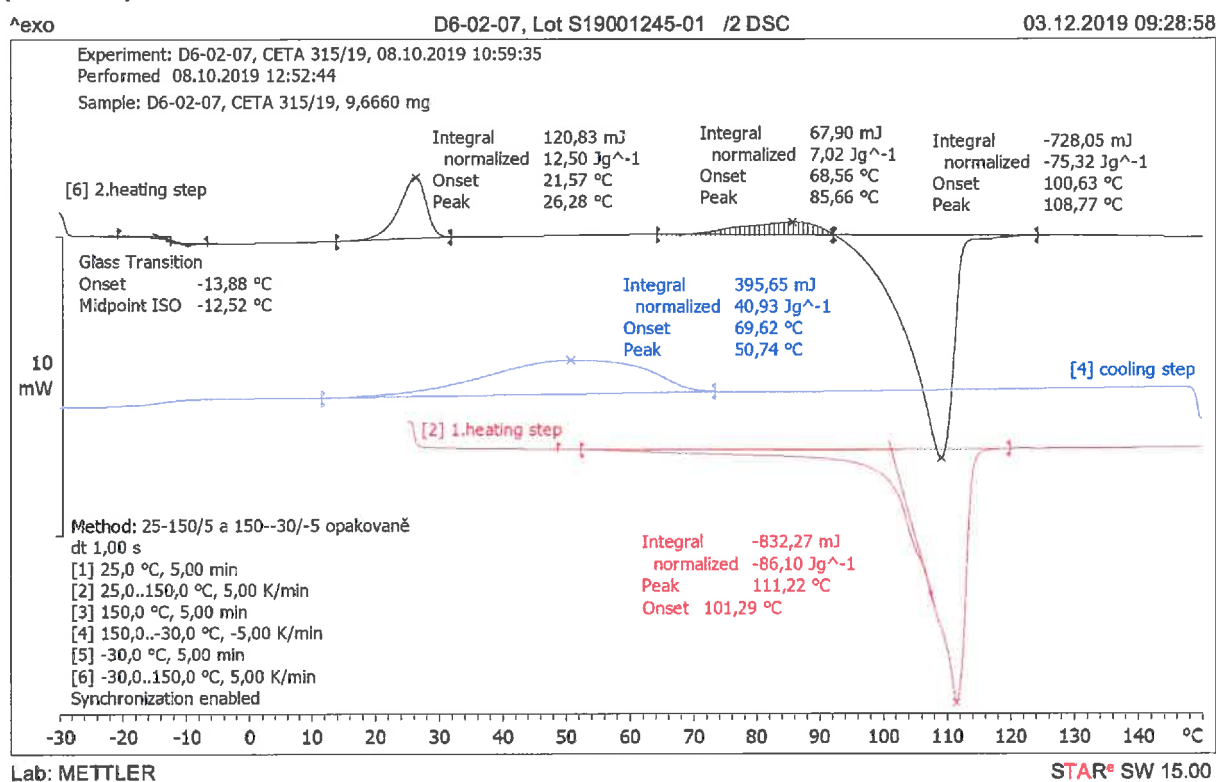
Stanovení č.	Krystalinita, $X_c$ [%]	
	1. ohřev	2. ohřev
1	61,50	36,34
2	60,99	39,52
3	60,17	37,62
<b>Průměr</b>	<b>60,9</b>	<b>37,8</b>
SD	0,7	1,6

Obrázek č. 1: DSC vzorku D6-02-07, Lot S19001245-01, CETA č. 315/19 (8 týdnů degradovaný) (1. měření)

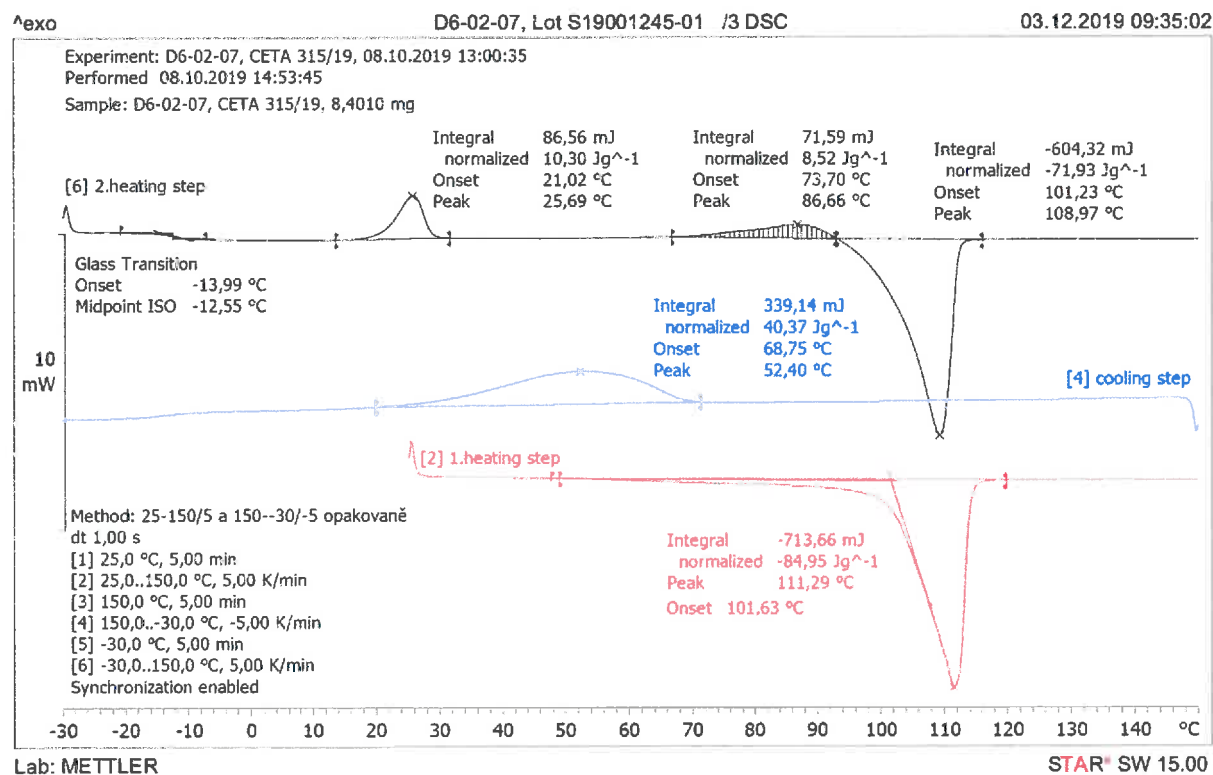




Obrázek č. 2: DSC vzorku D6-02-07, Lot S19001245-01, CETA č. 315/19 (8 týdnů degradovaný) (2. měření)



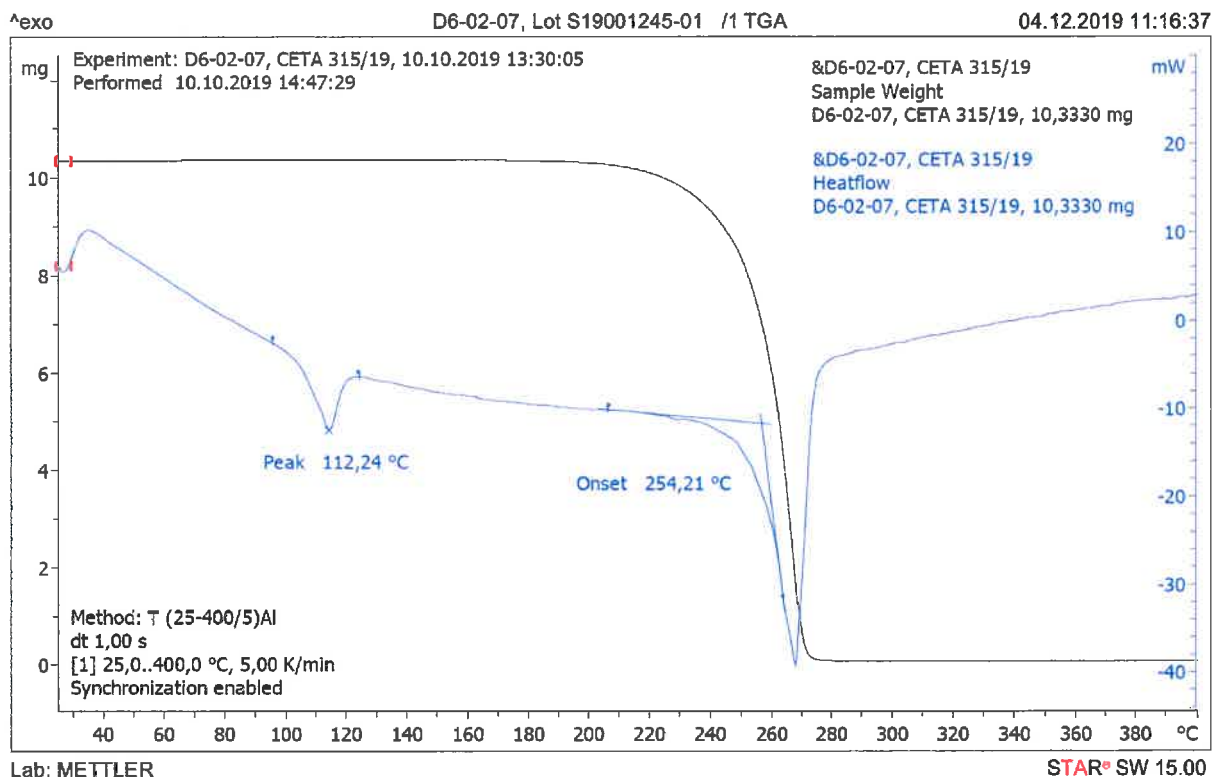
Obrázek č. 3: DSC vzorku D6-02-07, Lot S19001245-01, CETA č. 315/19 (8 týdnů degradovaný) (3. měření)



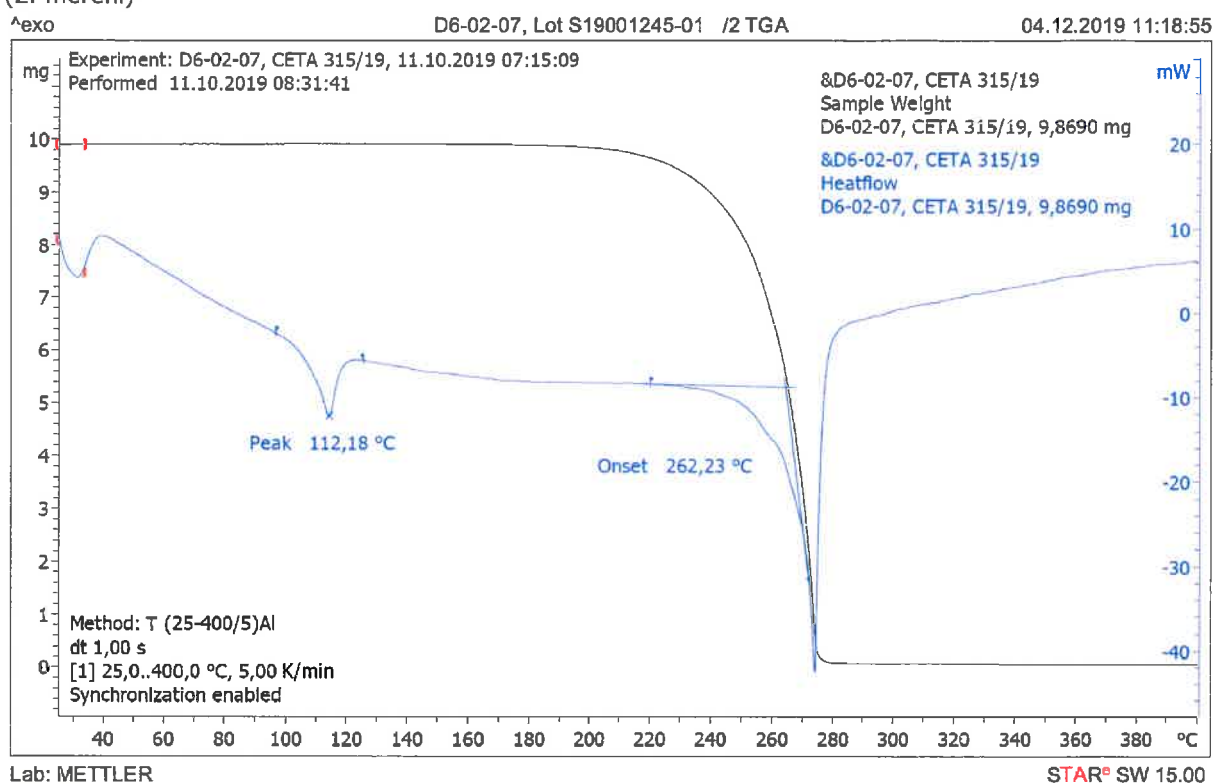
**Termogravimetrická analýza**

Na obrázcích č. 4 a 5 jsou zobrazena měření TGA u vzorku D6-02-07, Lot S19001245-01, CETA č. 315/19 (8 týdnů degradovaný). Na hmotnostní křivce (černá křivka) nebyl zaznamenán žádný hmotnostní úbytek od 25 °C do 180 °C. Od cca 180 °C začíná termický rozklad polymeru. Na křivce tepelného toku (modrá křivka) byl zaznamenán endotermický pík charakterizovaný teplotou píku 112,24 °C (1. měření) a 112,18 °C (2. měření), odpovídající tání polymeru. Druhý endotermický pík odpovídá termickému rozkladu polymeru a je charakterizovaný onset teplotou 254,21 °C (1. měření) a 262,23 °C (2. měření).

Obrázek č. 4: TGA vzorku D6-02-07, Lot S19001245-01, CETA č. 315/19 (8 týdnů degradovaný) (1. měření)



Obrázek č. 5: TGA vzorku D6-02-07, Lot S19001245-01, CETA č. 315/19 (8 týdnů degradovaný) (2. měření)





**č. 20-0204-61**

Název:	<b>Termická analýza biodegradabilního polymeru</b>		
Přijetí vzorku:	27. 11. 2019		
Vypracoval:	Z. Křenková	Zkontroloval:	T. Čermák
Zadavatel:	ELLA-CS s.r.o., Milady Horákové 504/45, 500 06 Hradec Králové		

**Výsledky:**

Byla provedena termická analýza biodegradabilního polymeru:

D6-02-10, Lot S19001245-01, CETA č. 368/19 (16 týdnů degradovaný)

Výsledky diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) jsou uvedeny v tabulce č. 1 (teploty tání a krystalizace, entalpie tání a studené krystalizace, skelný přechod) a v tabulce č. 2 (krystalinita).

Měření DSC jsou zobrazena na obrázcích č. 1 – 3.

Měření termogravimetrické analýzy (TGA) jsou zobrazena na obrázcích č. 4 a 5.

**Poznámky:**

Analýza byla provedena v souladu s normami:

- ČSN EN ISO 11357-1 Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 1: Základní principy
- ČSN EN ISO 11357-2 Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 2: Stanovení teploty a výšky skoku skelného přechodu
- ČSN EN ISO 11357-3 Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 3: Stanovení teploty a entalpie tání a krystalizace
- ČSN EN ISO 11358-1 Plasty – Termogravimetrie (TG) polymerů – Část 1: Obecné principy

**Ing. Michal Bartoš**

Vedoucí úseku ANALYTIKA



Signature valid  
Digitálně podepsáno  
Jméno: Ing. Michal Bartoš  
Datum: 04.03.2020 09:59:07

**Analyzovaný vzorek:**

Název: D6-02-10, Lot S19001245-01, CETA č. 368/19 (16 týdnů degradovaný)

Materiál: Polydioxanon (PDO).

Skládování: Exsikátor, laboratorní teplota

**Diferenční skenovací kalorimetrie****Přístrojové vybavení:**DSC823<sup>e</sup> Mettler Toledo

- Měřicí teplotní rozsah: 203 – 973 K (-70 to 700 °C)
- Rozlišení: přibližně 0.07 µW
- Měřicí kelímek: hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem
- Referenční kelímek: prázdný hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem

S ohledem na požadavky hodnocení krystalinity byly vzorky navažovány na mikrováhách (součást zařízení TGA/DSC1 Mettler Toledo).

**Metoda:**

Krok		Teplotní rozsah [°C]	Čas isotermy [min]/ teplotní gradient [°C/min]
1.	isotermický krok	25	5 min
2.	dynamický krok – 1.ohřev	25 – 150	5 °C/min
3.	isotermický krok	150	5 min
4.	dynamický krok – chlazení	150 – -30	5 °C/min
5.	isotermický krok	-30	5 min
6.	dynamický krok – 2.ohřev	-30 – 150	5 °C/min

**Termogravimetrická analýza****Přístrojové vybavení:**

TGA/DSC1 Mettler Toledo

- Teplotní rozsah: 298 – 1373 K (25 – 1100 °C)
- Citlivost: 0.5 mW
- Teplotní rozlišení: 0.005 K
- Měřicí kelímek: hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem

**Metoda:**

Krok		Teplotní rozsah [°C]	Teplotní gradient [°C/min]
1.	dynamický krok	25 – 400	5

Průtok inertního plynu (dusík) byl nastaven na cca 80 ml/min.

**Hodnocení a závěr:****Diferenční skenovací kalorimetrie**

Tabulka č. 1: Termická charakterizace vzorku D6-02-10, Lot S19001245-01, CETA č. 368/19 (16 týdnů degradovaný)

Stanovení č.	Teplota tání			Entalpie tání	Teplota krystalizace		Sklenný přechod	Entalpie studené krystalizace	Entalpie studené krystalizace (premelting)	Entalpie tání
	T <sub>m</sub> (onset) [°C]	Peak 1 [°C]	Peak 2 [°C]	ΔH <sub>f</sub> [J/g]	T <sub>c</sub> (onset) [°C]	Peak [°C]		ΔH <sub>c</sub> [J/g]	ΔH <sub>c</sub> [J/g]	
				1.ohřev				1.ohřev	chlazení	
1	99,27	-	110,80	96,12	62,52	50,64	-18,98	8,02	9,91	71,54
2	100,21	-	111,57	97,00	62,52	48,82	-19,12	7,95	9,53	75,68
3	99,09	-	111,10	101,97	62,89	49,91	-18,04	4,48	10,03	76,44
Průměr	99,5	-	111,2	98,4	62,6	49,8	-18,7	6,8	9,8	74,6
SD	0,6	-	0,4	3,2	0,2	0,9	0,6	2,0	0,3	2,6

Onset teplota ..... extrapolovaná počáteční teplota (průsečík extrapolované základní čáry tepelného toku s tečnou v inflexním bodu píku)

**Výpočty:**

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f 100\%} \times 100$$

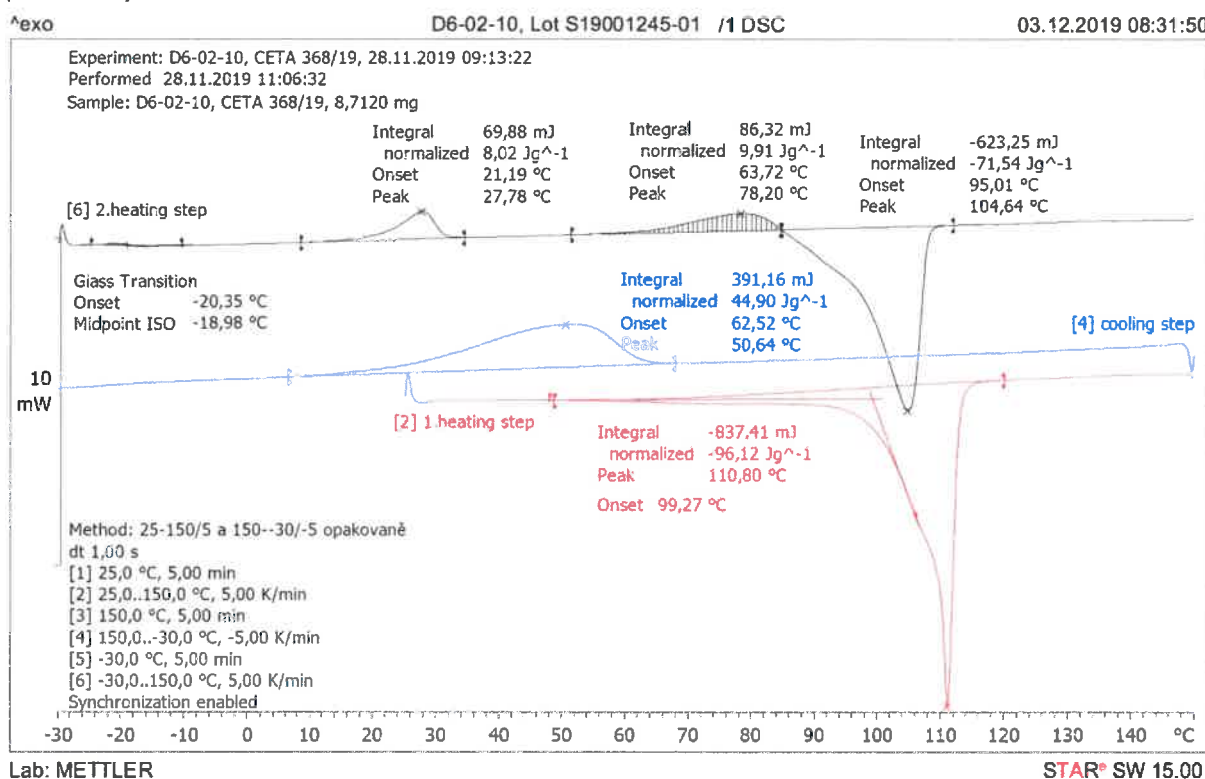
X<sub>c</sub>.....Krystalinita; procentuální podíl krystalické fáze polymeru [%]  
 ΔH<sub>f</sub>.....Entalpie tání; teplo pohlcené v průběhu tání vzorku [J/g]  
 ΔH<sub>c</sub>.....Entalpie studené krystalizace; teplo uvolněné v průběhu studené krystalizace vzorku [J/g]  
 ΔH<sub>f</sub> 100%.....Teoretická hodnota entalpie tání 100% krystalického polymeru PDO [J/g]; 141,18 J/g (zdroj: Thermal properties and non-isothermal crystallization behavior of biodegradable poly(p-dioxanone)/poly(vinyl alcohol) blends; DOI: 10.1002/pi.1904)

Krystalinita polymeru (X<sub>c</sub>) vyhodnocená během 1. ohřevu charakterizuje polymer ("as received") s jeho teplotní a mechanickou historií (vliv výrobního postupu, skladování atd.). Krystalinita vyhodnocená během 2. ohřevu charakterizuje polymer po vymazání jeho teplotní i mechanické historie a slouží především ke srovnávání polymerních materiálů vzájemně.

Tabulka č. 2: Krystalinita vzorku D6-02-10, Lot S19001245-01, CETA č. 368/19 (16 týdnů degradovaný)  
vyhodnocená během 1. a 2. ohřevu

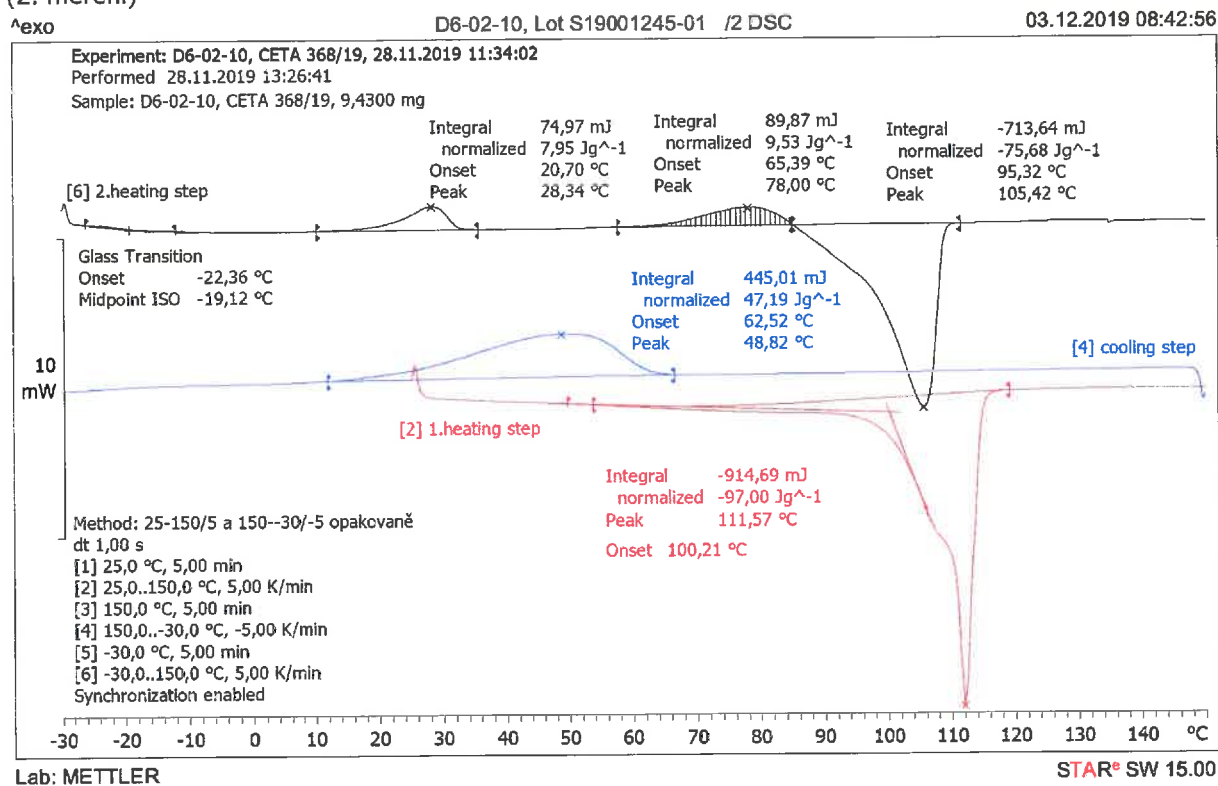
Stanovení č.	Krystalinita, $X_c$ [%]	
	1. ohřev	2. ohřev
1	68,08	37,97
2	68,71	41,22
3	72,23	43,87
<b>Průměr</b>	<b>69,7</b>	<b>41,0</b>
SD	2,2	3,0

Obrázek č. 1: DSC vzorku D6-02-10, Lot S19001245-01, CETA č. 368/19 (16 týdnů degradovaný)  
(1. měření)

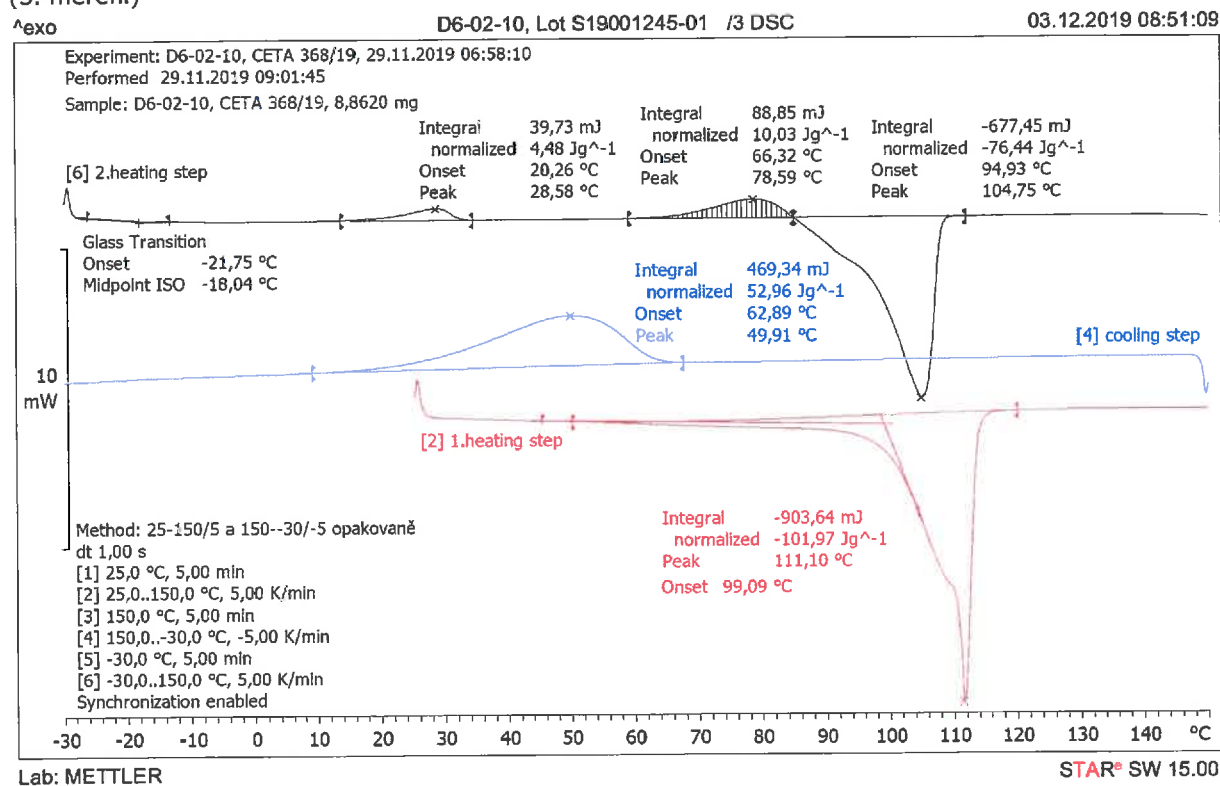




Obrázek č. 2: DSC vzorku D6-02-10, Lot S19001245-01, CETA č. 368/19 (16 týdnů degradovaný) (2. měření)



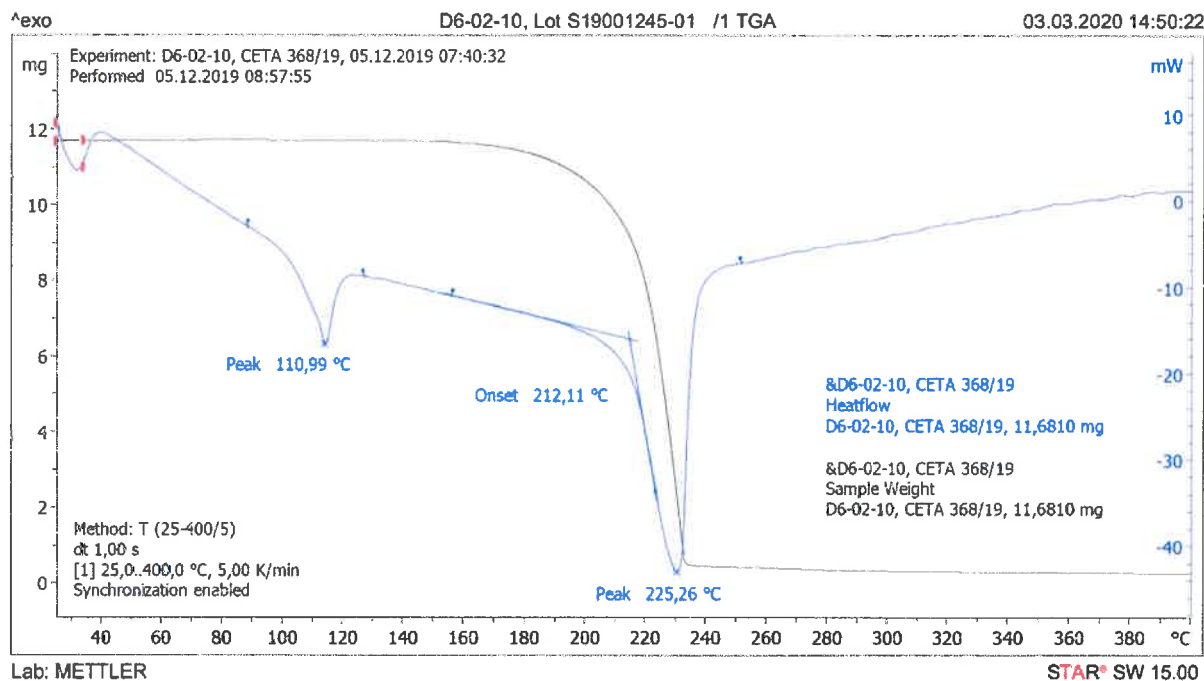
Obrázek č. 3: DSC vzorku D6-02-10, Lot S19001245-01, CETA č. 368/19 (16 týdnů degradovaný) (3. měření)



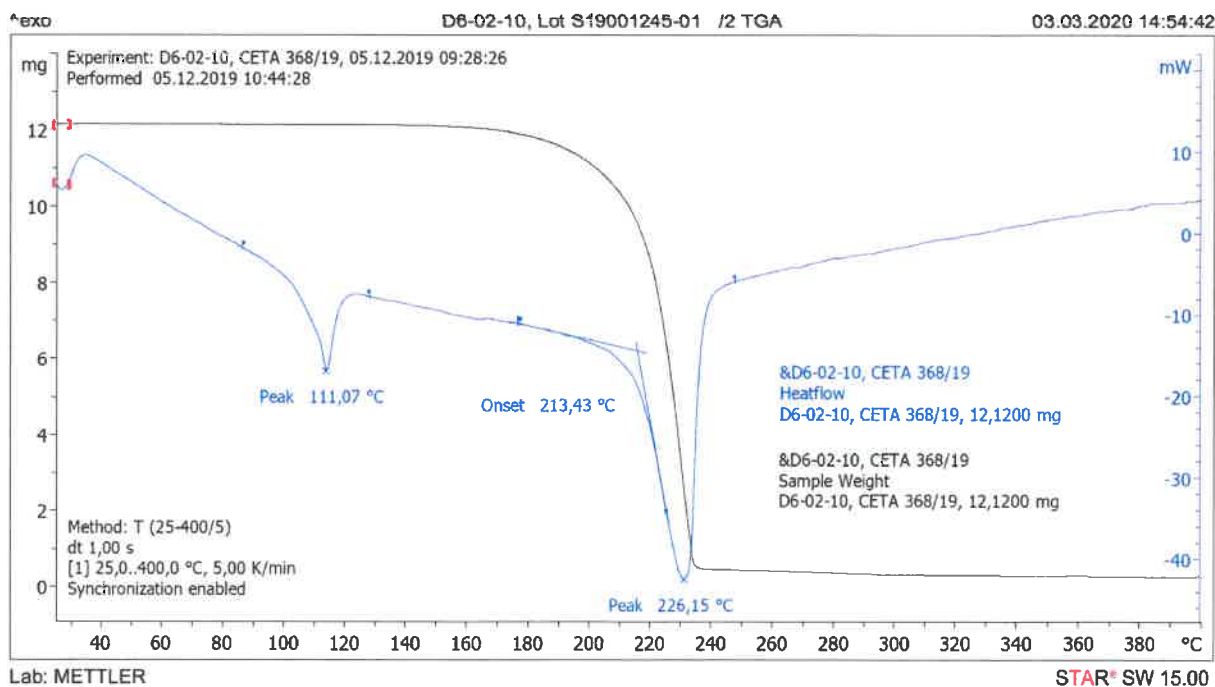
### Termogravimetrická analýza

Na obrázcích č. 4 a 5 jsou zobrazena měření TGA u vzorku D6-02-10, Lot S19001245-01, CETA č. 368/19 (16 týdnů degradovaný). Na hmotnostní křivce (černá křivka) nebyl zaznamenán žádný hmotnostní úbytek od 25 °C do 150 °C. Od cca 150 °C začíná termický rozklad polymeru. Na křivce tepelného toku (modrá křivka) byl zaznamenán endotermický pík charakterizovaný teplotou píku 110,99 (1. měření) a 111,07 °C (2. měření), odpovídající tání polymeru. Druhý endotermický pík odpovídá termickému rozkladu polymeru a je charakterizovaný onset teplotou 212,11 °C (1. měření) a 213,43 °C (2. měření).

Obrázek č. 4: TGA vzorku D6-02-10, Lot S19001245-01, CETA č. 368/19 (16 týdnů degradovaný) (1. měření)



Obrázek č. 5: TGA vzorku D6-02-10, Lot S19001245-01, CETA č. 368/19 (16 týdnů degradovaný) (2. měření)



**Č. 20-0324-61**

Název:	<b>Termická analýza biodegradabilního polymeru</b>		
Přijetí vzorku:	24. 1. 2020		
Vypracoval:	T. Čermák	Zkontroloval:	J. Vaněček
Zadavatel:	ELLA-CS s.r.o., Milady Horákové 504/45, 500 06 Hradec Králové		

**Výsledky:**

Byla provedena termická analýza biodegradabilního polymeru:

D6-02-13, Lot S19001245-01, CETA č. 21/20 (24 týdnů degradovaný)

Výsledky diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) jsou uvedeny v tabulce č. 1 (teploty tání a krystalizace, entalpie tání a studené krystalizace) a v tabulce č. 2 (krystalinita).

Měření DSC jsou zobrazena na obrázcích č. 1 – 3.

Měření termogravimetrické analýzy (TGA) jsou zobrazena na obrázcích č. 4 a 5.

**Poznámky:**

Analýza byla provedena v souladu s normami:

- ČSN EN ISO 11357-1 Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 1: Základní principy
- ČSN EN ISO 11357-2 Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 2: Stanovení teploty a výšky skoku skelného přechodu
- ČSN EN ISO 11357-3 Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) – Část 3: Stanovení teploty a entalpie tání a krystalizace
- ČSN EN ISO 11358-1 Plasty – Termogravimetrie (TG) polymerů – Část 1: Obecné principy

**Ing. Michal Bartoš**

Vedoucí úseku ANALYTIKA



Digitálně podepsáno  
Jméno: Ing. Michal Bartoš  
Datum: 14.04.2020 09:38:15

**Analyzovaný vzorek:**

Název: D6-02-13, Lot S19001245-01, CETA č. 21/20 (24 týdnů degradovaný)

Materiál: Polydioxanon (PDO).

Skládování: Exsikátor, laboratorní teplota

**Diferenční skenovací kalorimetrie****Přístrojové vybavení:**DSC823<sup>e</sup> Mettler Toledo

- Měřicí teplotní rozsah: 203 – 973 K (-70 to 700 °C)
- Rozlišení: přibližně 0.07 µW
- Měřicí kelímek: hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem
- Referenční kelímek: prázdný hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem

S ohledem na požadavky hodnocení krystalinity byly vzorky navažovány na mikrováhách (součást zařízení TGA/DSC1 Mettler Toledo).

**Metoda:**

Krok		Teplotní rozsah [°C]	Čas isotermy [min]/ teplotní gradient [°C/min]
1.	isotermický krok	25	5 min
2.	dynamický krok – 1.ohřev	25 – 150	5 °C/min
3.	isotermický krok	150	5 min
4.	dynamický krok – chlazení	150 – -40	5 °C/min
5.	isotermický krok	-40	5 min
6.	dynamický krok – 2.ohřev	-40 – 150	5 °C/min

**Termogravimetrická analýza****Přístrojové vybavení:**

TGA/DSC1 Mettler Toledo

- Teplotní rozsah: 298 – 1373 K (25 – 1100 °C)
- Citlivost: 0.5 mW
- Teplotní rozlišení: 0.005 K
- Měřicí kelímek: hliníkový kelímek (100µl), zalisovaný víčkem s otvorem vytvořeným speciálním bodlem

**Metoda:**

Krok		Teplotní rozsah [°C]	Teplotní gradient [°C/min]
1.	dynamický krok	25 – 400	5

Průtok inertního plynu (dusík) byl nastaven na cca 80 ml/min.

### Hodnocení a závěr:

#### Diferenční skenovací kalorimetrie

Tabulka č. 1: Termická charakterizace vzorku D6-02-13, Lot S19001245-01, CETA č. 21/20 (24 týdnů degradovaný)

Stanovení č.	Teplota tání			Entalpie tání [J/g]	Teplota krystalizace		Skelný přechod	Entalpie studené krystalizace	Entalpie studené krystalizace (premelting)	Entalpie tání	
	T <sub>m</sub> (onset) [°C]	Peak 1 [°C]	Peak 2 [°C]		T <sub>c</sub> (onset) [°C]	Peak [°C]					
	1.ohřev			1.ohřev		chlazení		2.ohřev		2.ohřev	
1	99,98	-	111,95	77,55	58,35	45,30	-	-	9,15	63,73	
2	99,87	-	111,11	86,99	58,18	45,57	-	-	9,25	65,91	
3	98,91	-	110,99	86,16	58,43	45,73	-	-	8,99	67,45	
Průměr	99,6	-	111,4	83,6	58,3	45,5	-	-	9,1	65,7	
SD	0,6	-	0,5	5,2	0,1	0,2	-	-	0,1	1,9	

Onset teplota ..... extrapolovaná počáteční teplota (průsečík extrapolované základní čáry tepelného toku s tečnou v inflexním bodu píku)

### Výpočty:

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f 100\%} \times 100$$

X<sub>c</sub>.....Krystalinita; procentuální podíl krystalické fáze polymeru [%]

ΔH<sub>f</sub>.....Entalpie tání; teplo pohlcené v průběhu tání vzorku [J/g]

ΔH<sub>c</sub>.....Entalpie studené krystalizace; teplo uvolněné v průběhu studené krystalizace vzorku [J/g]

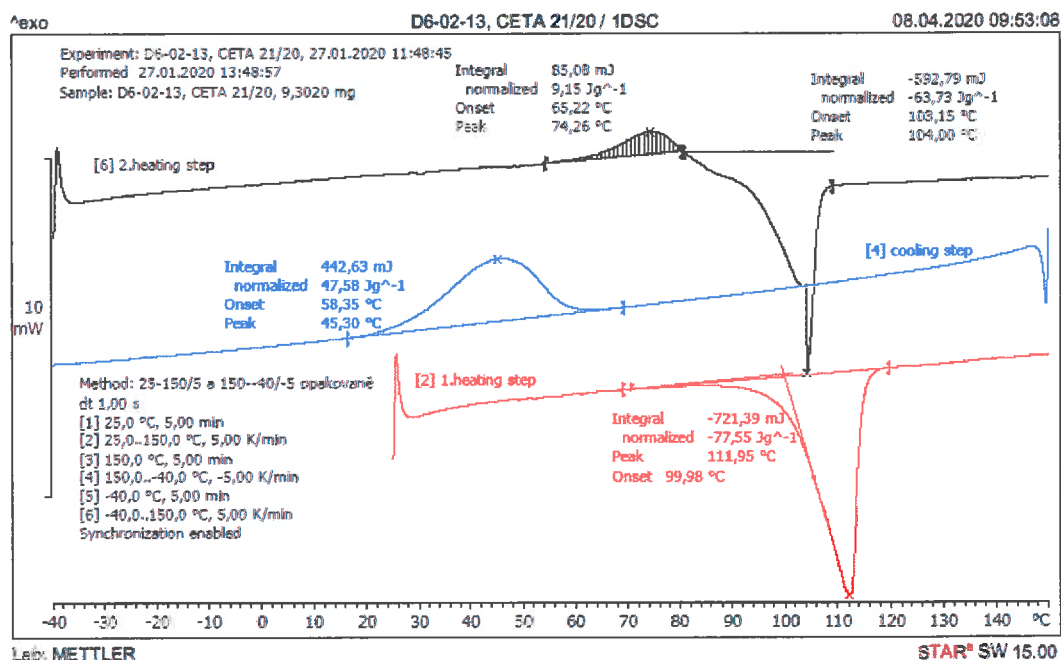
ΔH<sub>f</sub> 100% .....Teoretická hodnota entalpie tání 100% krystalického polymeru PDO [J/g]; 141,18 J/g (zdroj: Thermal properties and non-isothermal crystallization behavior of biodegradable poly(p-dioxanone)/poly(vinyl alcohol) blends; DOI: 10.1002/pi.1904)

Krystalinita polymeru (X<sub>c</sub>) vyhodnocená během 1. ohřevu charakterizuje polymer ("as received") s jeho teplotní a mechanickou historií (vliv výrobního postupu, skladování atd.). Krystalinita vyhodnocená během 2. ohřevu charakterizuje polymer po vymazání jeho teplotní i mechanické historie a slouží především ke srovnávání polymerních materiálů vzájemně.

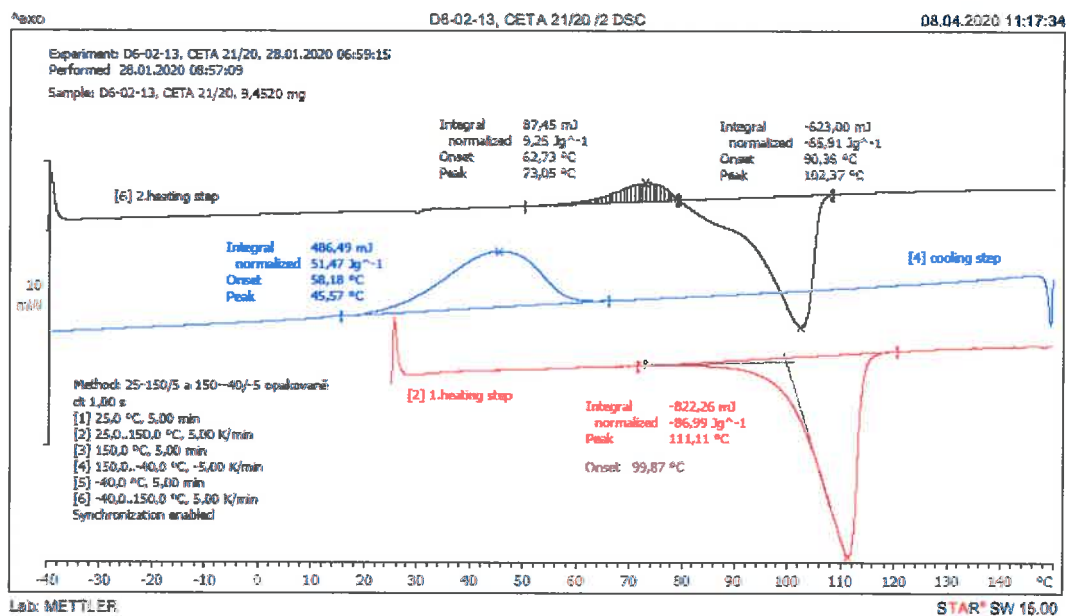
Tabulka č. 2: Krystalinita vzorku D6-02-13, Lot S19001245-01, CETA č. 21/20 (24 týdnů degradovaný) vyhodnocená během 1. a 2. ohřevu

Stanovení č.	Krystalinita, $X_c$ [%]	
	1. ohřev	2. ohřev
1	54,93	38,66
2	61,62	40,13
3	61,03	41,41
<b>Průměr</b>	<b>59,2</b>	<b>40,1</b>
SD	3,7	1,4

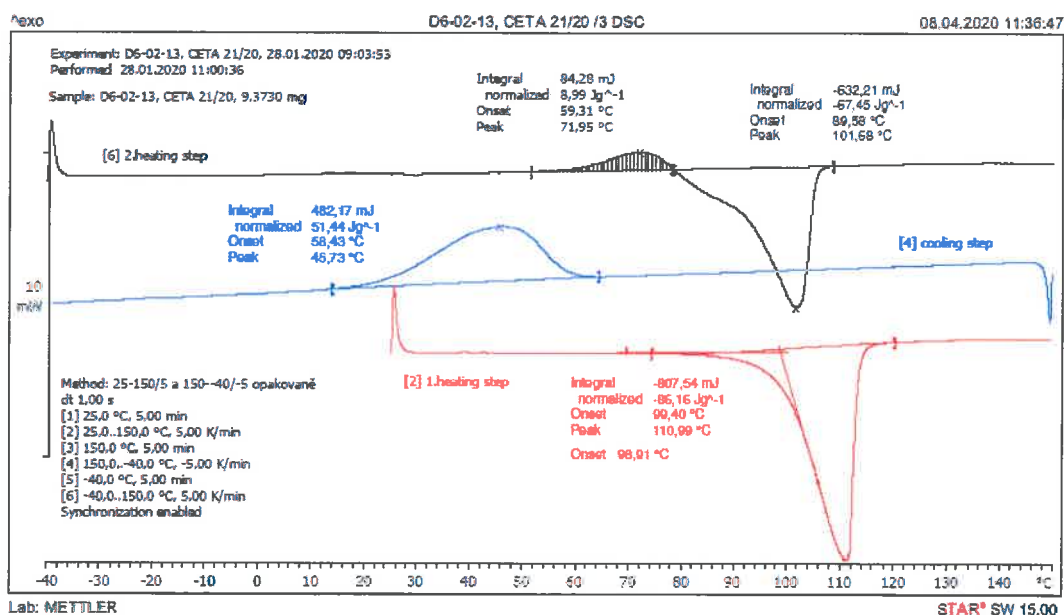
Obrázek č. 1: DSC vzorku D6-02-13, Lot S19001245-01, CETA č. 21/20 (24 týdnů degradovaný) (1. měření)



Obrázek č. 2: DSC vzorku D6-02-13, Lot S19001245-01, CETA č. 21/20 (24 týdnů degradovaný) (2. měření)



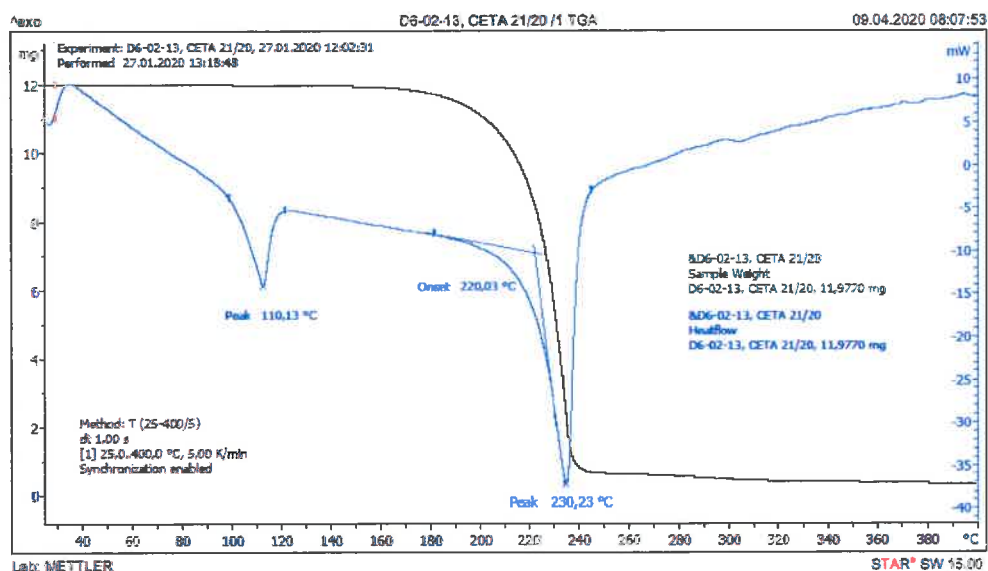
Obrázek č. 3: DSC vzorku D6-02-13, Lot S19001245-01, CETA č. 21/20 (24 týdnů degradovaný) (3. měření)



Termogravimetrická analýza

Na obrázcích č. 4 a 5 jsou zobrazena měření TGA u vzorku D6-02-13, Lot S19001245-01, CETA č. 21/20 (24 týdnů degradovaný). Na hmotnostní křivce (černá křivka) nebyl zaznamenán žádný hmotnostní úbytek od 25 °C do 150 °C. Od cca 150 °C začíná termický rozklad polymeru. Na křivce tepelného toku (modrá křivka) byl zaznamenán endotermický pík charakterizovaný teplotou píku 110,13 °C (1. měření) a 110,64 °C (2. měření), odpovídající tání polymeru. Druhý endotermický pík odpovídá termickému rozkladu polymeru a je charakterizovaný onset teplotou 220,03 °C (1. měření) a 220,34 °C (2. měření).

Obrázek č. 4: TGA vzorku D6-02-13, Lot S19001245-01, CETA č. 21/20 (24 týdnů degradovaný) (1. měření)



Obrázek č. 5: TGA vzorku D6-02-13, Lot S19001245-01, CETA č. 21/20 (24 týdnů degradovaný) (2. měření)

