

# **Studium polyesterových biopolymerů a možnosti jejich využití**

Bc. Michal Pálka

---

Diplomová práce  
2023

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2022/2023

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Michal Pálka
Osobní číslo:	T21521
Studijní program:	N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia:	Kombinovaná
Téma práce:	Studium polyesterových biopolymerů a možností jejich využití

### Zásady pro vypracování

1. Vypracujte rešerši na dané téma, jak v časopisech, tak i případně v patentech
2. Na základě získaných informací ohledně materiálů a sledovaných vlastností navrhnete a připravte zkonzultované vzorky a proměřte jejich vlastnosti vhodnými metodami
3. Stanovte míru souhlasu s "kalsickými" polyesterů a navrhnete možnost aplikace studovaných biopolymerů.

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

**Seznam doporučené literatury:**

Biopolymers, Alen Walton, **eBook ISBN:** 9780323144476

Advanced green materials, Shakeel Ahmed, **paperback ISBN:** 9780128199886

Biopolymers from plants, Maria J. Sabater, Tania Ródenas, Antonio Heredia, <https://doi.org/10.1002/9783527652457.ch3>

články v impaktovaných časopisech na dané téma

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Dagmar Měřinská, Ph.D.**  
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. 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 DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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 – diplomovou 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 diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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 diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta



## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá polymery na biologické bázi a jejím cílem je porovnání materiálů používaných v obalovém průmyslu, a to biopolyesterů PLA, PBF a kopolymerů PBF/PEG s běžnými petrochemickými polymery PET a Surlyn. Hmotnostní podíl PEG se pohybuje od 35 % do 65 %. Mícháním byly připraveny vzorky s nanoplínivem, pro ověření vlivu plnění na vlastnostech polymerů. V praktické části byly výsledné polymery charakterizovány z hlediska mechanických, tepelných a plynopropustných vlastností. Dále byly polymery zahrabány do zeminy a zjišťována odolnost vůči biodegradaci. Vliv plniva na vlastnosti materiálů nebyl prokazatelný. Biopolymery mají v mnoha ohledech srovnatelné vlastnosti s klasickými polymery na ropné bázi. U kopolymerů PBF/PEG bylo prokázáno, že se lineární řetězce PEG chovají jako polymerní změkčovadlo a s jeho zvyšujícím se procentuálním množstvím došlo ke zvýšení prodloužení při přetržení, ale snížení pevnosti a modulu pružnosti. Dále došlo ke snížení teplotní odolnosti a tvrdosti a ke zvýšení propustnosti pro plyny.

Klíčová slova: biopolyestery, kopolymery, obalové materiály, mechanické vlastnosti, plynopropustnost, biodegradabilita

## **ABSTRACT**

The diploma thesis deals with bio-based polymers and its aim is to compare materials used in the packaging industry, namely biopolyesters (PLA, PBF and PBF/PEG copolymers) with common petrochemical polymers (PET and Surlyn). The mass fraction of PEG ranges from 35 % to 65 %. Samples with nanofiller were prepared by mixing to verify the effect of filling on polymer properties. In the practical part, the resulting polymers were characterized in terms of mechanical, thermal and gas permeable properties. Furthermore, the polymers were buried in the soil and their resistance to biodegradation was determined. The effect of the filler on the properties of the materials was not demonstrable. In many respects, biopolymers have comparable properties to classical petroleum-based polymers. In PBF/PEG copolymers, it was shown that the linear chains of PEG behaved as a polymer plasticizer,

and with increasing percentage, there was an increase in elongation at break, but a decrease in strength and modulus. Furthermore, there was a decrease in temperature resistance and hardness and an increase in gas permeability.

Keywords: biopolyesters, copolymers, packaging materials, mechanical properties, gas permeability, biodegradability

Chtěl bych zde upřímně poděkoval své vedoucí práce prof. Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D., za odborné vedení, cenné připomínky a rady při zpracovávání diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Michalovi Tupému, Ph.D., paní Jiřině Dohnalové a kolegům za odborné konzultace a pomoc při měření. Nakonec bych chtěl poděkovat Ing. Jirímu Štachovi za možnost využití laboratorního zařízení a pomůcek v akreditované laboratoři AZL Otrokovice s.r.o., které mi umožnily provést potřebné zkoušky.

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

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 BIOPOLYMERY</b> .....	<b>13</b>
1.1    DEFINICE BIOPOLYMERŮ.....	13
1.2    BIODEGRADACE .....	15
1.2.1    Aerobní biodegradace.....	16
1.2.2    Anaerobní biodegradace.....	16
1.3    DĚLENÍ BIOPOLYMERŮ.....	17
<b>2 POLYHYDROXYALKANOÁTY (PHA)</b> .....	<b>19</b>
2.1    POLYHYDROXYBUTYRÁT (PHB).....	19
<b>3 KYSELINA POLYMLÉČNÁ (PLA)</b> .....	<b>21</b>
3.1    KYSELINA MLÉČNÁ – MONOMER PLA .....	21
3.2    SYNTÉZA PLA.....	22
3.2.1    Přímá polykondenzace PLA .....	22
3.2.2    Azeotropní kondenzační polymerace .....	22
3.2.3    Polymerace PLA otevíráním kruhu .....	23
3.3    VLASTNOSTI PLA .....	24
3.3.1    Morfologie PLA.....	24
3.3.2    Tepelné vlastnosti PLA .....	25
3.3.3    Mechanické vlastnosti PLA .....	25
3.3.4    Bariérové vlastnosti .....	25
3.3.5    Biodegradace PLA.....	26
3.4    ZPRACOVÁNÍ A APLIKACE PLA .....	27
<b>4 BIOPOLYESTERY ODVOZENÉ Z 2,5-FURANDIKARBOXYLOVÉ KYSELINY (FDCA)</b> .....	<b>28</b>
4.1    2,5-FURANDIKARBOXYLOVÁ KYSELINA .....	28
4.2    PEF.....	29
4.2.1    Syntéza PEF .....	29
4.2.2    Vlastnosti PEF .....	32
4.2.3    Aplikace PEF .....	34
4.3    PPF .....	34
4.3.1    Syntéza PPF .....	35
4.3.2    Vlastnosti PPF.....	36
4.3.3    Aplikace PPF .....	37
4.4    PBF .....	37
4.4.1    Syntéza PBF.....	38
4.4.2    Vlastnosti PBF .....	38
4.4.3    Aplikace PBF .....	40
<b>5 KOPOLYMERY FDCA</b> .....	<b>41</b>

<b>6</b>	<b>KOMPOZITY FDCA .....</b>	<b>44</b>
6.1	JÍLOVÁ NANOPLNIVA .....	45
<b>7</b>	<b>HODNOTÍCÍ METODY.....</b>	<b>48</b>
7.1	TAHOVÉ ZKOUŠKY .....	48
7.2	TVRDOST .....	50
7.2.1	Metoda Shore.....	50
7.3	DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE .....	51
7.4	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA .....	52
7.5	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE .....	54
7.6	PROPUSTNOST PRO PLYNY .....	56
<b>8</b>	<b>CÍLE PRÁCE.....</b>	<b>59</b>
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST.....</b>	<b>60</b>
<b>9</b>	<b>MATERIÁLY .....</b>	<b>61</b>
<b>10</b>	<b>PŘÍPRAVA VZORKŮ .....</b>	<b>65</b>
10.1	PŘÍPRAVA SMĚSÍ .....	65
10.2	LISOVÁNÍ VZORKŮ .....	66
10.3	VYSEKÁVÁNÍ, ŘEZÁNÍ VZORKŮ .....	68
10.3.1	Příprava lopatek.....	69
10.3.2	Příprava pásků.....	69
<b>11</b>	<b>FYZIKÁLNĚ MECHANICKÉ ZKOUŠKY .....</b>	<b>70</b>
11.1	TAHOVÉ ZKOUŠKY .....	70
11.1.1	Výsledky a diskuze.....	71
11.2	TVRDOST .....	73
11.2.1	Výsledky a diskuze.....	74
<b>12</b>	<b>TERMICKÁ ANALÝZA .....</b>	<b>76</b>
12.1	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TG) .....	76
12.1.1	Výsledky a diskuze.....	77
12.2	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE (DSC) .....	79
12.2.1	Výsledky a diskuze.....	80
<b>13</b>	<b>PROPUSTNOST PRO PLYNY .....</b>	<b>84</b>
13.1	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	85
<b>14</b>	<b>ZAHRABÁNÍ DO ZEMINY .....</b>	<b>87</b>
14.1	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR) .....	88
14.1.1	Výsledky a diskuze.....	89
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>92</b>

<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>94</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>110</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>115</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>117</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>118</b>

## ÚVOD

V posledních letech roste zájem o ochranu životního prostředí a používání produktů vyrobených nejen z přírodních obnovitelných zdrojů, ale také produktů, které se rozkládají na ekologicky šetrné složky.

Téměř v každé rozvinuté zemi se objevily iniciativy a předpisy, které mají snahu snížit objem polymerních odpadů, které se každý rok vyprodukují. Roste poptávka po udržitelném využívání zdrojů vedoucích ke snížení globálního oteplování a závislosti na fosilních zdrojích.

Z těchto důvodů jsou zkoumány bioplasty jako ekologičtější alternativy fosilních paliv. Biopolyestery jsou v tomto ohledu prioritou kvůli jejich výhodám, jako je žádoucí biologická odbouratelnost, biokompatibilita a široký aplikační trh. V současné době jsou široce používány polymery na biologické bázi, jako je kyselina polymléčná (PLA), polyhydroxyalkanoáty (PHA), kyselina polyglykolová (PGA) a polybutylen sukcinát (PBS), které patří mezi alifatické polymery, ale postrádají některé důležité vlastnosti ve srovnání s jejich ropnými protějšky.

Z tohoto hlediska jsou velmi slibnou alternativou biopolymery na bázi furandikarboxylové kyseliny (FDCA) pocházející z biomasy, včetně stromů, vodních rostlin, zbytků zemědělských potravin a krmných plodin, dřeva a dřevních zbytků a jiných odpadních materiálů. Struktura FDCA je srovnatelná se strukturou kyseliny tereftalové (TA), proto je předpoklad, že v blízké budoucnosti FDCA nahradí v určitých aplikacích TA. Slibný vývoj v oblasti syntézy vedl k výrobě polyesterů na bázi FDCA např. polyethylenfuranoátu (PEF), polypropylenfuranoátu (PPF), polybutylenfuranoátu (PBF) a dalších.

Syntetické polyestery z monomerů na biologické bázi nabízejí novou cestu k vývoji zelených polymerů z obnovitelných zdrojů, jejichž vlastnosti lze zlepšit kopolymerací a tvorbou kompozitů.

Diplomová práce je zaměřena na možnosti využití biopolyesterů hlavně v obalovém průmyslu a na jejich srovnání s petrochemickými polymery využívanými ve stejné oblasti a na jejich možné využití s ohledem na vlastnosti.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**



# 1 BIOPOLYMERY

## 1.1 Definice biopolymerů

Biopolymer je definován normou EN 16575. Norma připouští, že bio-based produkty mohou být zcela nebo částečně odvozeny z biomasy, podstatné je charakterizovat množství biomasy obsažené v produktu. Norma překládá pojem „bio-based“ jako „produkty z biologického materiálu“.

Degradovatelný je široký pojem používaný pro polymery nebo plasty, který definuje rozpad řadou procesů, včetně fyzikálního rozkladu, chemického rozkladu a biologického rozkladu pomocí biologických mechanismů. V důsledku této definice může být polymer degradovatelný, ale ne biologicky odbouratelný.

Termín biologická odbouratelnost se používá pro polymery, které se rozkládají působením mikroorganismů jako jsou plísně, houby a bakterie během určitého časového období a prostředí.

Podle normy ASTM D5488-94de1 se biodegradovatelnost týká polymerů, které jsou schopné podstoupit rozklad na oxid uhličitý, metan, vodu, organické sloučeniny nebo biomasu, kde je převládajícím mechanismem enzymatické působení mikroorganismů, které lze po určitou dobu měřit standartními testy. [1]

Termín Bio-based se používá pro polymery získané z obnovitelných zdrojů. Suroviny jsou definovány jako obnovitelné, pokud jsou doplňovány přírodními procesy v míře srovnatelné nebo rychlejší, než je jejich spotřeba. [2]

Aby mohl být polymer nazýván kompostovatelným, měl by splňovat některou z harmonizovaných evropských norem a to EN 13432 nebo EN 14995. Tyto dvě normy definují technickou specifikaci kompostovatelnosti výrobků z bioplastů. Polymer by se měl během kompostování rychle rozpadat, neměl by snižovat hodnotu nebo užitečnost hotového kompostu, neměl by obsahovat vysoké množství těžkých kovů ani žádné toxické materiály apod.

Rozdíl mezi biodegradabilními polymery a kompostovatelnými polymery je určen rychlostí biodegradace, dezintegrace a toxicity. Všechny kompostovatelné polymery jsou standartně biologicky odbouratelné, ale ne naopak.

Definici biopolymeru podtrhují dvě různá kritéria – zdroj surovin a rozložitelnost polymeru. Zde se rozlišuje mezi typem A: biopolymery vyrobené z obnovitelných surovin na

biologické bázi a biologicky rozložitelné, typem B: biopolymery vyrobené z obnovitelných surovin na biologické bázi, které nejsou biologicky rozložitelné a typem C: biopolymery vyrobené z fosilních paliv, které jsou biologicky rozložitelné. Viz Tabulka 1

Tabulka 1: Příklady biodegradabilních polymerů a biopolymerů [1]

Origin	Biodegradable	Nonbiodegradable
Bio-based	CA, CAB, CAP, CN, P3HB, PHBHV, PLA, starch, chitosan	PE (LDPE), PA 11, PA 12, PET, PTT
Partially bio-based	PBS, PBAT, PLA blends, starch blends	PBT, PET, PTT, PVC, SBR, ABS, PU, epoxy resin
Fossil fuel-based	PBS, PBSA, PBSL, PBST, PCL, PGA, PTMAT, PVOH	PE (LDPE, HDPE), PP, PS, PVC, ABS, PBT, PET, PS, PA 6, PA 6.6, PU, epoxy resin, synthetic rubber

Biopolymery typu A mohou být produkovány biologickými systémy jako jsou mikroorganismy, rostliny a zvířata, nebo chemicky syntetizovány z biologických výchozích materiálů, například kukuřice, škrobu, cukru atd.

Biologicky odbouratelné polymery na biologické bázi zahrnují syntetické polymery z obnovitelných zdrojů, jako je kyselina polymléčná (PLA), biopolymery produkované mikroorganismy, jako jsou polyhydroxyalkanoáty (PHA) a přirozeně se vyskytující biopolymery, jako je škrob nebo proteiny.

Biopolymery typu B lze vyrobit z biomasy nebo obnovitelných zdrojů. Biologicky nedegradovatelné biopolymery zahrnují syntetické polymery z obnovitelných zdrojů, jako jsou specifické polyamidy z ricinového oleje (polyamid 11), specifické polyestery na bázi biopropandiolu, biopolyethyleny, biopolypropyleny, nebo biopolyvinylchlorid na bázi bioethanolu.

Biopolymery typu C jsou vyráběny z fosilních paliv, jako jsou syntetické alifatické polyestery vyrobené z ropy nebo zemního plynu a jsou certifikovány jako biologicky rozložitelné a kompostovatelné. Polykaprolakton (PCL), polybutylen sukcinát (PBS) a některé alifaticko-aromatické kopolyestery jsou alespoň částečně polymery na bázi fosilních paliv, ale mohou být degradovány mikroorganismy. [3] [4]

Plastový materiál je definován jako bioplast, pokud je buď na biologické bázi, je biologicky rozložitelný, nebo má obě vlastnosti. Na základě této definice se biopolymery nebo bioplasty

skládají buď z biologicky odbouratelných polymerů, např. polymer typu A nebo C, nebo z polymerů na biologické bázi, např. polymer typu A nebo B. Biopolyethylen odvozený z cukrové třtiny, přezdívaný též jako zelený polyethylen, není biologicky odbouratelný, ale ve srovnání s polyethylenem na fosilní bázi emituje méně skleníkových plynů, a proto je klasifikován také jako biopolymer.

Biopolymery jsou také podle složení klasifikovány jako směsi, kompozity, nebo lamináty. Biopolymerní směsi jsou směsi polymerů různého původu, jako je například komerční produkt Ecovio firmy BASF, což je směs kyseliny polymléčné (PLA) a polybutylenadipát-co-tereftalátu (PBAT). Další skupinou jsou biokompozity, což jsou biopolymery nebo syntetické polymery vyztužené přírodními vlákny, jako je sisal, len, konopí, juta, banánová vlákna, dřevo a různé trávy. Nové biokompozity jsou založeny na biodegradabilním matricovém polymeru vyztuženém přírodními vlákny. [5]

## 1.2 Biodegradace

Biodegradace je definována jako mineralizace organického materiálu pomocí mikroorganismů jako jsou houby a bakterie, jejichž výsledkem jsou konečné produkty oxid uhličitý a voda za aerobních podmínek. Když mineralizace není dokončena, dochází k biotransformaci, čímž vznikají organické a anorganické metabolity nebo transformační produkty. Nejdůležitější procesy biodegradace biopolymerů, jako je hydrolyza esterových vazeb za účelem uvolnění monomerů, jsou prováděny extracelulárními enzymy, které jsou vylučovány mikroorganismy. Biodegradace na malé molekuly musí probíhat mimo mikroorganismus, protože substrát je často příliš velký na to, aby mohl být absorbován. Aktivní místo extracelulárního enzymu tvoří komplex se substrátem a odštěpuje jeho část. Tato menší, rozpustná část může být transportována do mikroorganismu. V organismu jsou sloučeniny dále štěpeny endoenzymy. Tyto procesy jsou biotickou stránkou celkového rozkladu sloučeniny. Zároveň dochází k abiotickým procesům, které materiál chemicky a fyzikálně rozkládají, např. fotodegradace a chemická hydrolyza za vysokých teplot anebo kyselých či zásaditých podmínek. Biotické a abiotické degradační procesy se mohou také vzájemně ovlivňovat, mechanická degradace může například vést ke zvýšené náchylnosti polymeru k enzymatické degradaci, což biodegradaci urychluje. K mechanické degradaci může dojít také prostřednictvím mezo a mikrofaunálních aktivit, jako jsou žížaly, které fragmentují podestýlku a začleňují ji do minerální půdy. V důsledku toho je celkový rozklad organického materiálu určován jak biotickými, tak abiotickými procesy. [6]

### 1.2.1 Aerobní biodegradace

Aerobní biodegradace je proces biologického rozkladu organických látek, při kterých jsou látky odbourávány mikroorganismy v přítomnosti kyslíku. Během aerobní biodegradace jsou organické látky rozloženy na jednodušší sloučeniny, jako jsou voda, oxid uhličitý a další organické sloučeniny. Za aerobní biodegradaci jsou zodpovědné mikroorganismy, jako jsou bakterie a houby. Tyto mikroorganismy získávají energii pro svůj životní cyklus tím, že rozkládají organické látky a při tomto procesu uvolňují oxid uhličitý a vodu. Aerobní biodegradace se používá k čištění odpadních vod, likvidaci organických odpadů a výrobu kompostu. Aerobní proces vede k rozkladu pevných odpadních látek, čímž se v naprosté většině případů snižuje jejich složení o více než 50 %. Je také součástí cyklu uhlíku v přírodě, protože umožňuje organickým látkám vracet se do atmosféry v podobě oxidu, který pak mohou zpracovat rostliny pomocí fotosyntézy. [7] [8]

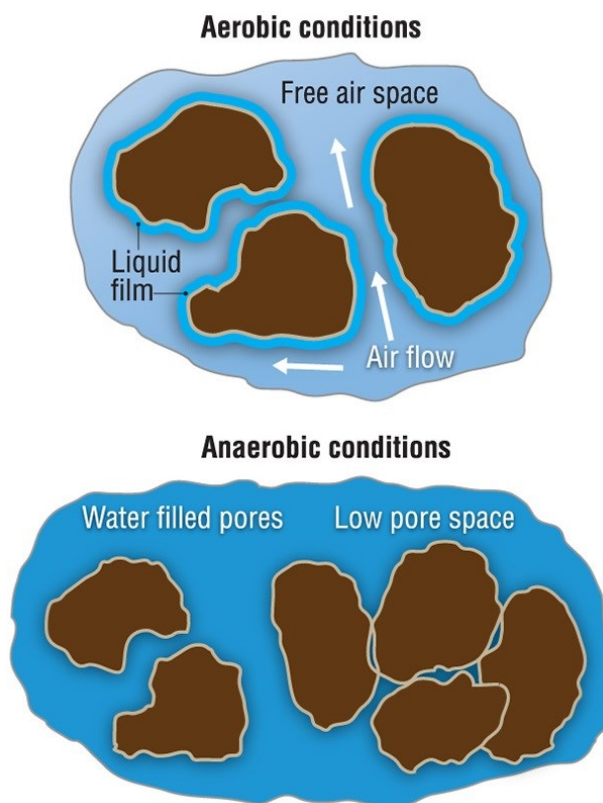
#### 1.2.1.1 Kompostování

Kompostování je přirozený proces, při kterém se organický materiál rozkládá na látku zvanou humus. Rozklad provádějí především mikroorganismy (mezofilní a termofilní), včetně bakterií a hub. Tyto mikroorganismy využívají organickou hmotu jako zdroj potravy, produkují  $\text{CO}_2$  a produkují humus jako konečný produkt. Tento přirozený proces vyžaduje dostupnost uhlíku, dusíku, vody a kyslíku. Mikroorganismy využívají uhlík jako zdroj energie a dusík pro stavbu buněčných struktur. Kompostovací proces prochází dvěma hlavními fázemi. V první fázi teplota stoupá a zůstává zvýšená, pokud je k dispozici kyslík, což má za následek silnou mikrobiální aktivitu. V pozdější fázi se teplota sníží a materiály pokračují v kompostování pomaleji. Proces kompostování se nezastaví, ale pokračuje, dokud poslední mikroorganismy nespotřebují zbývající živiny a téměř veškerý uhlík se nepřemění na oxid uhličitý. [9]

### 1.2.2 Anaerobní biodegradace

Anaerobní rozklad je řada procesů, při nichž mikroorganismy rozkládají biologicky rozložitelný materiál za nepřítomnosti kyslíku. Je hojně využívána ke zpracování kalů z odpadních vod a biologicky rozložitelného odpadu, protože zajišťuje snížení objemu a hmotnosti vstupního materiálu. Anaerobní digesce je obnovitelným zdrojem energie, protože při ní vzniká bioplyn bohatý na metan a oxid uhličitý, který je vhodný jako energetický produkt a pomáhá nahradit fosilní zdroje energie. Také pevné látky bohaté na živiny, které zůstanou po fermentaci, lze využít jako hnojivo. Proces fermentace začíná

bakteriální hydrolýzou, jejíž cílem je rozložit polymerní substráty a zpřístupnit je dalším bakteriím. Acetogenní bakterie přeměňují hydrolyzovaný substrát na oxid uhličitý, vodík, amoniak a organické kyseliny, které se dále rozkládají na kyselinu octovou spolu s amoniakem, vodíkem a oxidem uhličitým. Metanogenní bakterie nakonec tyto produkty transformují na metan a oxid uhličitý. [7] [8]



Obrázek 1: Aerobní a anaerobní podmínky [10]

### 1.3 Dělení biopolymerů

Biopolymery lze rozdělit do tří skupin dle jejich vzniku, a to chemickou syntézou, produkcí mikroorganismů a přírodní typy, které jsou odvozeny z biomasy, tj. materiálů pocházejících z rostlin.

Do skupiny polymerů získaných pomocí chemické syntézy můžeme zahrnout PLA, získanou polymerací kyseliny mléčné, která se vyrábí fermentací sacharidů a škrobu, získaných z kukuřice, brambor a cukrové třtiny, a dále například polyamid 11 vyrobený z ricinového oleje.

Produkce pomocí mikroorganismů může zahrnovat PHA, jako je poly(3-hydroxybutyrát) (P3HB) a kopolymery 3-hydroxybutyrátu a 3-hydroxyhexanoátu.

Skupina polymerů získávaných z rostlin může zahrnovat například acetát celulózy, esterifikovaný škrob, chitosan, škrobem modifikovaný polyvinylalkohol a v neposlední řadě polymery na bázi FDCA.

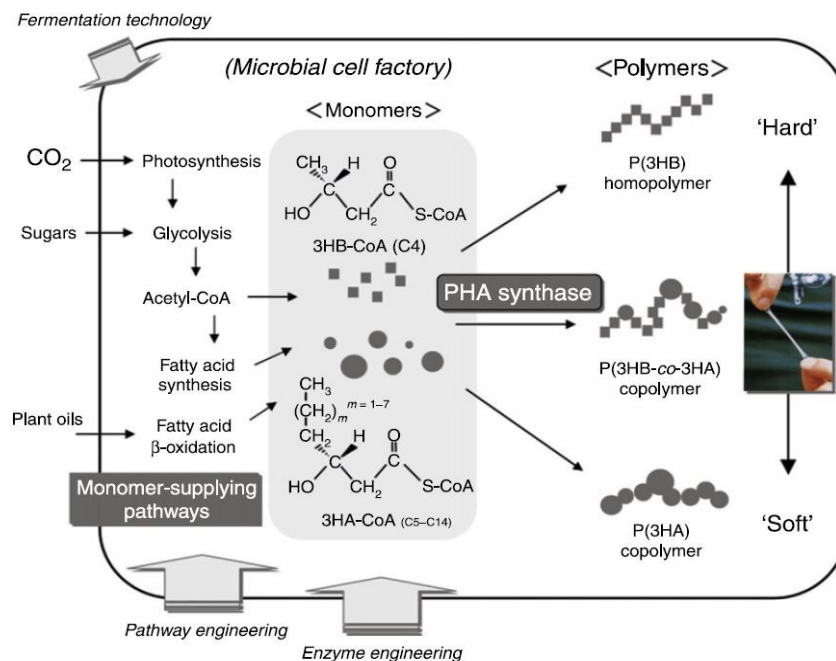
PLA, P3HB a polymery na bázi FDCA jsou biologicky odbouratelné biopolymery na biologické bázi, zaměřené na výrobu ekologicky šetrných materiálů s vynikajícími konečnými vlastnostmi, zejména pevností a tuhostí. Na druhé straně jsou křehké a mají malou deformovatelnost. Toto chování omezuje počet potenciálních aplikací.

Nejrozsáhlejší studovanou třídou biopolymerů jsou polyestery. [11]

## 2 POLYHYDROXYALKANOÁTY (PHA)

Polyhydroxyalkanoáty jsou alifatické biodegradabilní a biokompatibilní polyestery, syntetizované různými bakteriemi, viz Obrázek 2. PHA jsou tvořeny z více než 150 různých variant monomerů polyhydroxyalkanových kyselin a jejich počet neustále roste.

Navzdory výhodám díky svým biodegradabilním vlastnostem je výroba PHA stále komplikovaný proces s nízkou účinností, což má za následek vysoké výrobní náklady. Ropa jako surovina pro konvenční plasty má stále příznivou cenu, a to kvůli nedávné úspěšné těžbě břidlicového plynu, kdežto glukóza pocházející z hydrolýzy škrobu (hlavní surovina pro výrobu PHA), velmi rychle zvyšuje svou cenu. Dále PHA nemají příliš konzistentní struktury, vlastnosti ve srovnání s petrochemickými plasty a také zpracování PHA je obtížnější než u běžných plastů kvůli jejich pomalému krystalizačnímu procesu. [12] [13] [14]



Obrázek 2: Biosyntéza PHA [15]

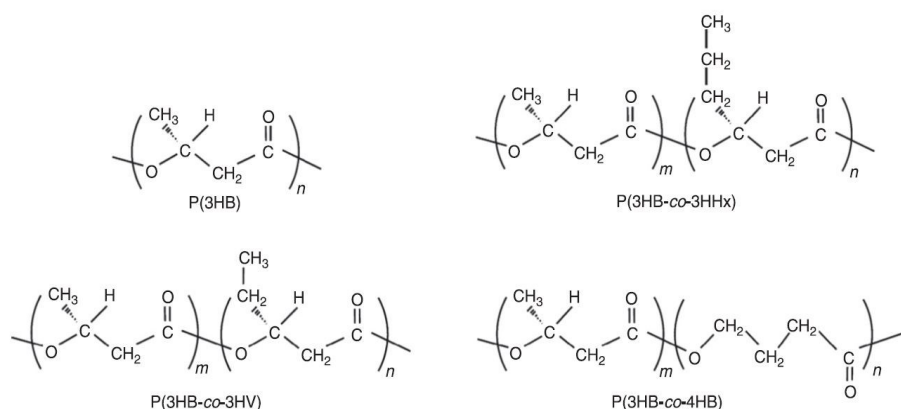
### 2.1 Polyhydroxybutyrát (PHB)

PHB představuje zdaleka nejlépe prozkoumaného zástupce rodiny PHA. Je to také typ biopolyesteru, který je produkován největším počtem mikrobů v přírodě z jednoduchých

surovin, jako jsou sacharidy, alkoholy nebo mastné kyseliny se sudým počtem atomů uhlíku.

PHB má však velmi úzké okno zpracování taveniny, protože jeho teplota tání je blízká teplotě jeho degradace (175–180 °C). Je také vysoce krystalický (nad 50 %), proto má nízké prodloužení při přetržení a je křehký. Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) je kolem 5 °C. PHB má nízkou rychlost krystalizace a nižší rychlost biologické rozložitelnosti ve srovnání s jinými typy PHA, které se úspěšně průmyslově vyrábějí od 80. let 20. století. Navzdory zjevným nedostatkům vlastností má však PHB také některé příznivé vlastnosti, zejména pro výrobu tvrdých předmětů odolných proti tečení, které nemění své vlastnosti v širokém teplotním rozsahu ani při několikaletém skladování. Dalším kladným aspektem PHB je jeho adaptabilita viskozity taveniny pro různé zpracovatelské techniky a zdaleka překonává mnoho konkurenčních petrochemických plastů v odolnosti vůči UV záření a mechanické stabilitě.

Existují i různé kopolymery PHB (viz Obrázek 3), jako polyhydroxybutyrát-co-hydroxyhexanoát (PHBHx), polyhydroxybutyrát-co-hydroxyoktanoát (PHBO), polyhydroxybutyrát-co-hydroxyoktadekanoát (PHBod) a polyhydroxybutyrát-co-hydroxyvalerát (PHBV). U kopolymeru PHBV lze vlastnosti materiálu upravit změnou obsahu hydroxyvalerátu (HV). Zvýšením obsahu HV dojde k nárůstu rázové houževnatosti a ke snížení teploty tání, teploty skelného přechodu, krystalinity, propustnosti pro vodu, ale i pevnosti v tahu. [16] [17] [18]

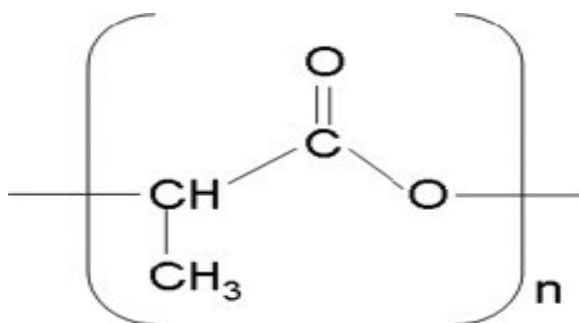


Obrázek 3: Strukturální vzorec PHB a jeho kopolymerů [15]



### 3 KYSELINA POLYMLÉČNÁ (PLA)

Kyselina polylactonová (Obrázek 4) spadá do rodiny alifatických polyesterů odvozených z  $\alpha$ -hydroxykyselin. Stavební blok PLA, kyselina mléčná (kyselina 2-hydroxypropionová), může existovat v opticky aktivních D- nebo L- izomerech. PLA má přiměřeně dobré optické, fyzikální, mechanické i bariérové vlastnosti ve srovnání se stávajícími polymery na bázi ropy, a navíc se jedná o kompostovatelný polymer získaný z obnovitelných zdrojů. PLA byla poprvé syntetizována v roce 1932 společností Carothers, která byla schopna vyrobit PLA s nízkou molekulovou hmotností pouze zahříváním kyseliny mléčné ve vakuu při odstraňování kondenzované vody. V poslední době byly vyvinuty nové techniky, které umožňují ekonomicky výhodnou výrobu polymeru PLA s vysokou molekulovou hmotností. [19] [20]



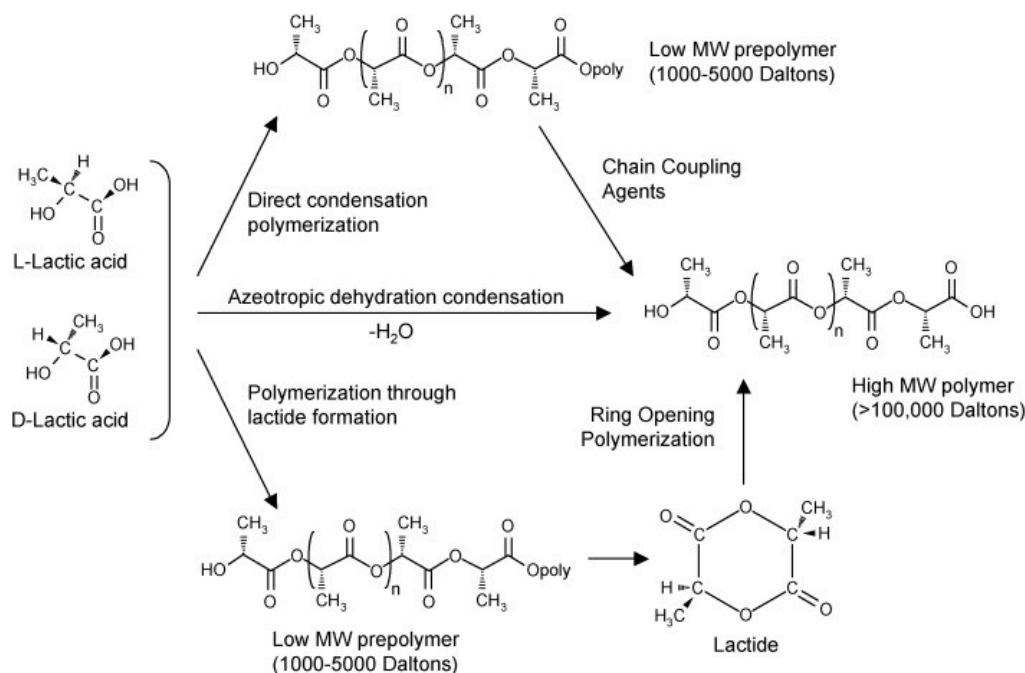
Obrázek 4: Strukturní vzorek PLA [19]

#### 3.1 Kyselina mléčná – monomer PLA

Kyselina mléčná (kyselina 2-hydroxypropionová) (LA) se průmyslově vyrábí anaerobní fermentací zemědělských produktů, jako je pšenice, brambory, cukrová řepa, kukuřice a melasa z cukrové třtiny. Škrob a cukry se přeměňují na kyselinu mléčnou bakteriální fermentací za použití bakterií mléčného kvašení, jako jsou *Lactobacillus casei*, *Lactococcus lactis*, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Lactobacillus helveticus*, *Streptococcus salivarius subsp. thermophilus*. [21] [22]

### 3.2 Syntéza PLA

PLA vzniká polymerací monomeru kyseliny mléčné. Obecně existují tři způsoby výroby PLA, a to přímá polykondenzační polymerace, polymerace otevíráním kruhu (ROP) a azeotropní kondenzační polymerace (Obrázek 5).



Obrázek 5: Syntéza PLA z L a D mléčných kyselin [19]

#### 3.2.1 Přímá polykondenzace PLA

Přímá polykondenzace kyseliny mléčné se obvykle provádí destilací kondenzační směsi s katalyzátory, kterými mohou být silné kyseliny či organokovové sloučeniny, ve vakuu za postupně se zvyšující teploty. V procesu přímé polykondenzace se kyselina mléčná dehydratuje na oligomery, které se dále polymerují na PLA za současného odvodu vody z reakční směsi, aby se zabránilo degradaci molekul polymeru vlhkostí. [23]

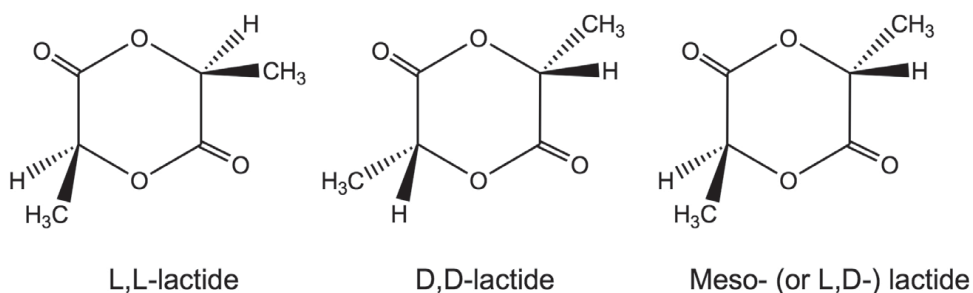
#### 3.2.2 Azeotropní kondenzační polymerace

Až do roku 1995 se mělo za to, že polykondenzací LA nelze připravit PLA s vysokou molekulovou hmotností, protože je obtížné odstraňovat vedlejší produkt, aby bylo možné docílit vzniku PLA s dostatečně vysokou molekulovou hmotností. Průlom ve zvyšování molekulové hmotnosti při polykondenzaci LA přinesla azeotropní dehydratační

polykondenzace vyvinutá společností Mitsui Chemicals Co. Disociovaná voda byla odstraňována pomocí techniky takzvané azeotropní destilace. Pro tuto metodu se používají rozpouštědla s vysokým bodem varu. Polykondenzace byla prováděna při teplotách okolo 130–170 °C po dobu 48 hodin. Použitý katalyzátor byl extrakcí pomocí vody získán zpět pro opětovné použití. Aby bylo možné PLA s vysokou molekulovou hmotností vyrábět hospodárně, byl vyvinut dvoustupňový polykondenzační proces. [24] [25]

### 3.2.3 Polymerace PLA otevíráním kruhu

Polymerizace laktidu otevíráním kruhu (ROP) je jednou z metod průmyslové výroby vysokomolekulární PLA. Kyselina mléčná se nejprve polykondenzuje při vysoké teplotě a ve vakuu na své oligomery. Následnou katalytickou depolymerizací těchto krátkých PLA řetězců se za sníženého tlaku získává laktid, který obsahuje dva chirální uhlíky, díky čemuž mohou vznikat tři izomerní formy laktidu -L-, -D a meso-laktid (L,D-laktid) (Obrázek 6). Jako katalyzátory bývávají používány organokovové sloučeniny. Vznikající vedlejší produkty, např. monomer, voda, lineární dimery apod., se odstraňují pomocí krystalizace nebo destilace. Nakonec se vyčištěný laktid polymeruje polymerační reakcí otevíráním kruhu na PLA při teplotách nad teplotou tání laktidu, ale zároveň pod teplotou degradace PLA. [26]

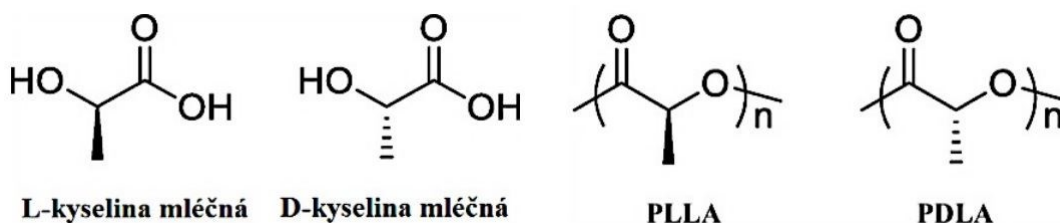


Obrázek 6: Laktid – cyklické dimery pro proces ROP [26]

Lze specifikovat tři různé ROP mechanismy, a to kationtový, aniontový a koordinační-inzerční, které se od sebe odlišují otevřením laktidového kruhu v různých polohách v závislosti na použitém iniciátoru polymerace.

### 3.3 Vlastnosti PLA

PLA je dobře známá pro svou dobrou zpracovatelnost, biokompatibilitu a biologickou odbouratelnost (hlavně jednoduchou hydrolyzou). PLA se může značně lišit v chemických a fyzikálních vlastnostech kvůli přítomnosti methylové skupiny na atomu uhlíku alfa. Tato struktura způsobuje chiralitu na  $\alpha$  uhlíku, a proto jsou možné izomery L, D a DL. Kyselina poly-L-mléčná (PLLA), kyselina poly-D-mléčná (PDLA) (Obrázek 7) a kyselina poly-DL-mléčná (PDLLA) jsou syntetizovány z L (-), D (+) a DL monomerů kyseliny mléčné. Změnou jejich molekulových hmotností a složení jejich kopolymerů lze dosáhnout širokého rozsahu rychlostí degradace a fyzikálně mechanických vlastností. [27]



Obrázek 7: Izomerní formy kyseliny mléčné (vlevo) a PLA (vpravo) [28]

#### 3.3.1 Morfologie PLA

Velmi důležitou vlastností polymerů je krystalinita. Jde o údaj o množství krystalického obsahu ve struktuře polymeru. Krystalinita ovlivňuje mnoho vlastností polymeru včetně tvrdosti, modulu, pevnosti v tahu, tuhosti, teploty tání apod. Krystalická struktura PLA může vznikat ve 3 strukturních polohách  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ . Ty se vyznačují různými šroubovicovými konformacemi a buněčnými symetriemi, které se vyvíjejí při různém tepelném anebo mechanickém zpracování. Forma  $\alpha$  roste při krystalizaci z taveniny nebo při studené krystalizaci, forma  $\beta$  se vyvíjí při mechanickém protahování stabilnější formy  $\alpha$  a forma  $\gamma$  vzniká v přítomnosti substrátu hexamethylbenzenu. [29]

PLA se může nacházet v amorfním i semikrystalickém stavu. Krystalinitu udává optická čistota PLA. Se snižující se optickou čistotou klesá rychlost krystalizace. Kopolymer PDLLA jsou v případě náhodné polymerizace D- a L- izomerů zcela amorfní. [30]

### 3.3.2 Tepelné vlastnosti PLA

Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) amorfního PLA se pohybuje v rozmezí 55–60 °C a je závislá na molekulové hmotnosti.  $T_g$  semikrystalického PLA je v rozmezí 60–80 °C.

Teplota tání ( $T_m$ ) PLA se pohybuje v rozmezí 130 až 180 °C v závislosti na obsahu L-laktidu a velikosti krystalů vzniklých během krystalizace. Bylo zjištěno, že směsi opticky čistého PDLA a PLLA tvoří stereokomplex s teplotou tání o 50 °C vyšší než u čistého homopolymeru.

### 3.3.3 Mechanické vlastnosti PLA

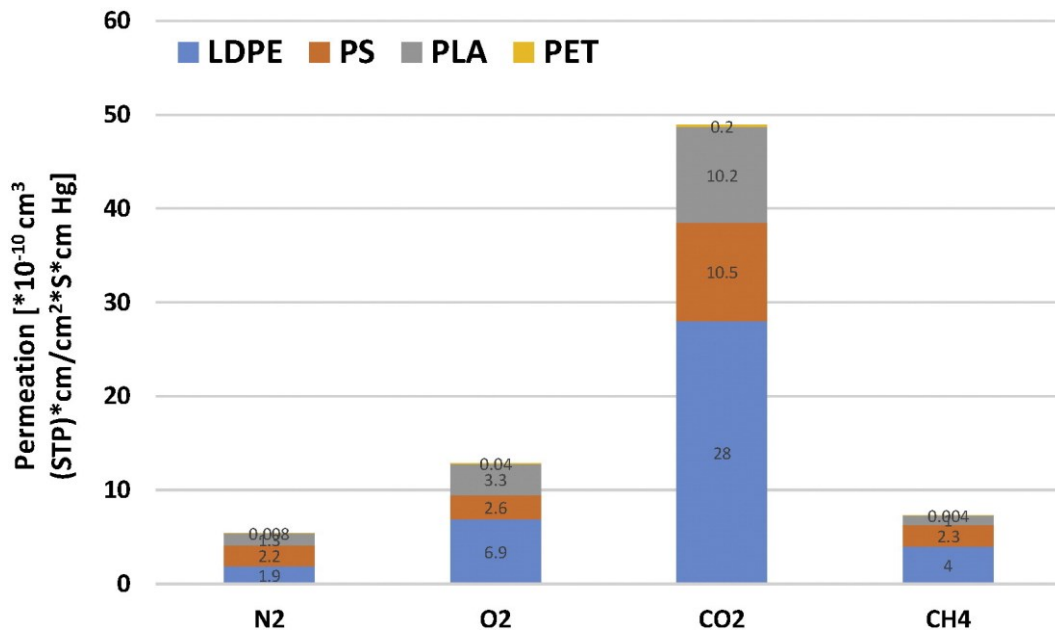
Mechanické vlastnosti PLA, jsou závislé na výrobním procesu a amorfním nebo semikrystalickém stavu produktu. Při pokojové teplotě je PLA velmi křehká. Amorfní PLA vykazuje modul pružnosti v tahu v rozmezí 2,05 a 3,25 GPa. Mez kluzu a deformace při přetržení se nachází mezi 32 až 68 MPa. Krystalinita mechanické vlastnosti mírně modifikuje. Dochází ke snížení meze kluzu a ke zvýšení pevnosti v tahu, modulu pružnosti a rázové houževnatosti. Mechanické vlastnosti PLA za pokojové teploty jsou velmi obdobné jako u polystyrenu (PS) (Tabulka 2).

Tabulka 2: Srovnání mechanických vlastností PLA se syntetickými polymery [31]

Polymer	Modul pružnosti [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
PET	4.1	275	60-165
HDPE	10	40	590
LDPE	-	30	700
PP	-	44	20
PS	3.4	44	2
PLA (98 % L-laktid)	2.1	72	8
PLA (92 % L-laktid)	-	65	4

### 3.3.4 Bariérové vlastnosti

Jedním z nejdůležitějších faktorů u polymerů určených jako obalový materiál pro potraviny je jejich bariérová odolnost vůči plynům a vodních par. Plynové permeační vlastnosti PLA ovlivňuje krystalinita a poměr L- a D- laktidů. S vyšší krystalinitou a zvýšeným obsahem L-laktidu (v rozmezí 50–98 %) roste koeficient propustnosti, což vede k nárůstu propustnosti.



Obrázek 8: Bariérové vlastnosti PLA ve srovnání s jinými běžnými polymery [32]

### 3.3.5 Biodegradace PLA

Biodegradace PLA v životním prostředí je náročnější, protože PLA je do značné míry odolná vůči napadení mikroorganismů v půdě nebo odpadních vodách. Polymer musí být nejprve hydrolyzován při zvýšených teplotách (cca 60 °C). V podmínkách vysoké teploty a vysoké vlhkosti, jako je například aktivní kompost (Obrázek 9), PLA degraduje rychle, a to během týdnů až měsíců. Mechanismus degradace je dvoustupňový, začínající hydrolyzou, po níž následuje bakteriální napadení fragmentovaných zbytků. Během počátečních fází degradace se polyesterové řetězce s vysokou  $M_w$  hydrolyzují na oligomery s nižší  $M_w$ . Jakmile průměrná  $M_w$  dosáhne přibližně 10 000 Da, mikroorganismy přítomné v půdě začnou trávit oligomery kyseliny mléčné za vzniku oxidu uhličitého a vody. [30] [31] [32] [33]



Obrázek 9: Biodegradace PLA lahve v podmínkách kompostování (80 % biologický rozklad po 58 dnech při teplotě 58 °C) [31]

### 3.4 Zpracování a aplikace PLA

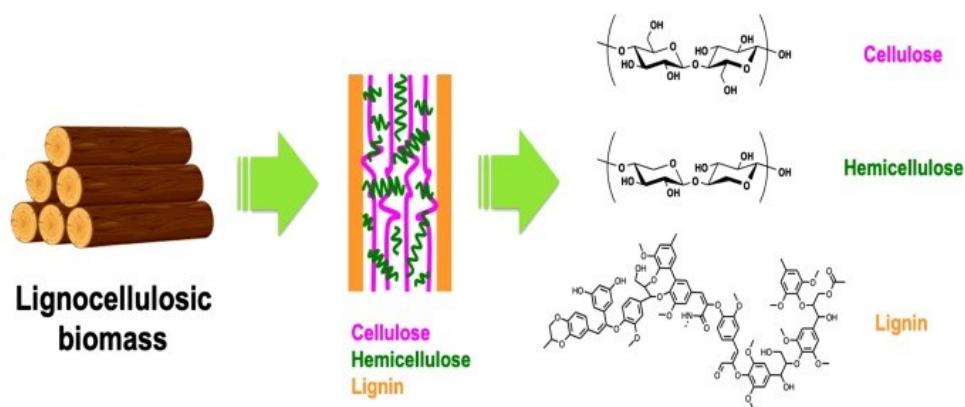
Použití PLA bylo zpočátku omezeno jen na lékařské aplikace kvůli jeho vysoké ceně a nízké dostupnosti. V dnešní době může být PLA zpracována vstřikováním, vytlačováním desek a fólií, vyfukováním, pěněním, zvlákněním a tvarováním za tepla. PLA také poskytuje srovnatelné optické, mechanické, tepelné a bariérové vlastnosti ve srovnání s komerčně dostupnými komoditními polymery, jako je polypropylen (PP), polyethyltereftalát (PET) a polystyren (PS), čímž rozšiřuje své komerční spektrum aplikací. V lékařské oblasti je PLA široce používána kvůli své biokompatibilitě s lidským tělem, včetně aplikací, jako jsou lékařské implantáty, chirurgické nitě a lékařské přístroje. Kromě toho se PLA používá pro aplikace, jako jsou vlákna, textilie, obalové materiály (potravinářské obaly pro výrobky s krátkou životností) apod. PLA má však kvůli špatné houževnatosti určitá omezení, a proto je nynější výzkum zaměřen na získání produktů PLA s konkrétními požadovanými vlastnostmi např. mícháním PLA s jinými biologicky odbouratelnými a biologicky neodbouratelnými polymery anebo mícháním PLA s plnivem, jako jsou vlákna nebo mikro a nanočástice. [34] [35]

## 4 BIOPOLYESTERY ODVOZENÉ Z 2,5-FURANDIKARBOXYLOVÉ KYSELINY (FDCA)

Furanoátové polyestery jsou výjimečnou třídou polymerů na biologické bázi. Nabízejí výhody jako je snížení uhlíkové stopy, snížení neobnovitelné energie pro jejich výrobu a vynikající vlastnosti, zejména pokud jde o propustnost pro plyny. Bohužel jejich relativně vysoká cena ve srovnání s jejich homology na bázi ropy je překážkou pro jejich masovou produkci. [36]

### 4.1 2,5-furandikarboxilová kyselina

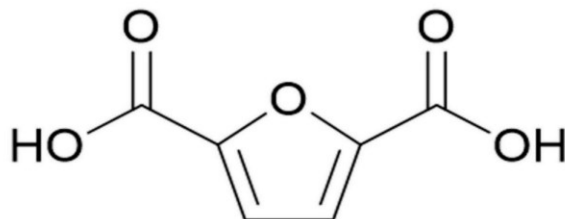
Kyselina furandikarboxylová je vyráběna z lignocelulózové biomasy. Lignocelulózová biomasa pochází z odpadních materiálů vznikajících v zemědělství, lesnictví a papírenské výrobě, a proto nekonkuruje potravinovým zdrojům. Lignocelulóza je kompozit tří základních typů materiálů, a to ligninu (aromatický polymer), celulózy a hemicelulózy (polysacharidy hexózy a pentózy) viz Obrázek 10.



Obrázek 10: Lignocelulóza [37]

Podle amerického ministerstva energetiky je FDCA (Obrázek 11) uvedena jako jedna z 12 chemikálií získávaných z biomasy s nejvyšší přidanou hodnotou. FDCA je velmi stabilní organická kyselina s vysokým bodem tání okolo 342 °C a je nerozpustná ve většině běžných rozpouštědel, která může sloužit jako monomer pro výrobu polymerů na biologické bázi, jako jsou polyamidy, polyestery a polyuretany. Důležitým zjištěním je, že FDCA může nahradit kyselinu tereftalovou získávanou z ropy pro syntézu polyesterů na biologické bázi. [38] [39]

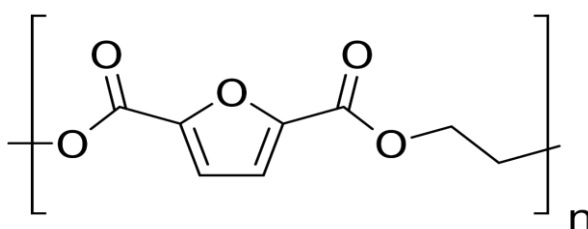




Obrázek 11: Strukturní vzorec kyseliny 2,5-furandikarboxylové [40]

## 4.2 PEF

Polyethylen 2,5-furandikarboxylát (PEF) (Obrázek 12) si získal velkou oblibu, protože je spojen s významným snížením spotřeby energie a emisí skleníkových plynů a také s vynikajícími bariérovými vlastnostmi. Tento drop-in polymer je slibnou 100 % bio alternativou k jeho ropnému protějšku polyethylentereftalátu (PET). PEF lze efektivně syntetizovat pomocí 2,5-furandikarboxylové kyseliny (FDCA) a ethylenglykolu (EG), které představují stavební bloky odvozené z biomasy. [41]



Obrázek 12: Strukturní vzorec PEF [42]

### 4.2.1 Syntéza PEF

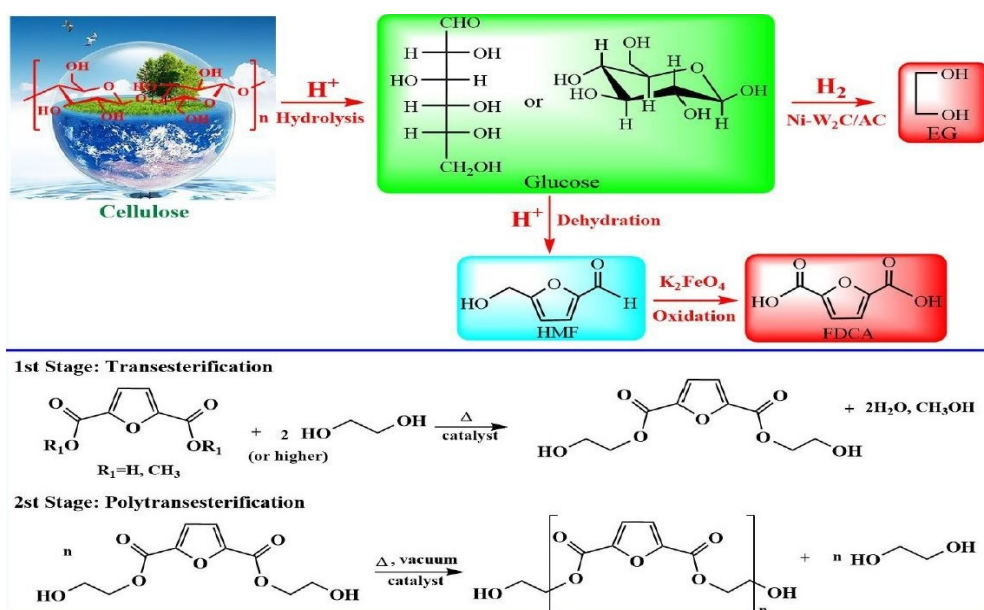
První hlášená syntéza PEF se datuje roku 1946 a byla patentována Celanese Corporation of America po hromadné polytransesterifikační reakci při vysokých teplotách nad 200 °C ve vakuu. Výsledky syntézy ale nebyly uspokojivé. Teprve až v roce 2009 byla znovu zahájena syntéza PEF pomocí polytransesterifikační reakce bis-hydroxyethyl-2,5-furandikarboxylátu katalyzované oxidem antimonitým. Produkty bohužel trpěly silnou tepelnou degradací a zbarvením. Bylo zjištěno, že žluté zbarvení PEF nastalo, když teplota polymerace dosáhla

260–280 °C. U některých polymerů na bázi FDCA bylo také zbarvení způsobeno cukernými nečistotami FDCA, vedlejšími reakce např. dekarboxylací, nebo díky použitým katalyzátorům.

Syntézu polyesterů na bázi FDCA lze rozdělit do čtyř kategorií, mezi které patří transesterifikace, přímá esterifikace (Obrázek 13), roztoková polymerace a polymerace otevřením kruhu spolu s dalšími syntetickými metodami (Tabulka 3)

Tabulka 3: Srovnání různých metod pro syntézu PEF [43]

Metoda syntézy	Výchozí materiál	Teplota/tlak	Zbarvení polymeru	Molekulová hmotnost	Doba polymerace	Zásah do životního prostředí
Transesterifikace	DMF	Vysoká	Světlé	Vysoká	Krátká	Ano
Přímá esterifikace	FDCA	Vysoká	Tmavé	Vysoká	Krátká	Ano
Roztoková polymerace	Dichlorid FDCA	Nízká	Světlé	Nízká	Dlouhá	Ano, vysoký
Polymerace otevřením kruhu	Cyklické oligomery	Nízká	Světlé	Vysoká	Dlouhá	Ano
Enzymatická polymerace	FDCA nebo DMFD	Nízká	Světlé	Vysoká	Dlouhá	Nízký
Sulzerův proces	Cyklické oligomery	Vysoká	Velmi světlé	Vysoká	Velmi krátká	Nízký

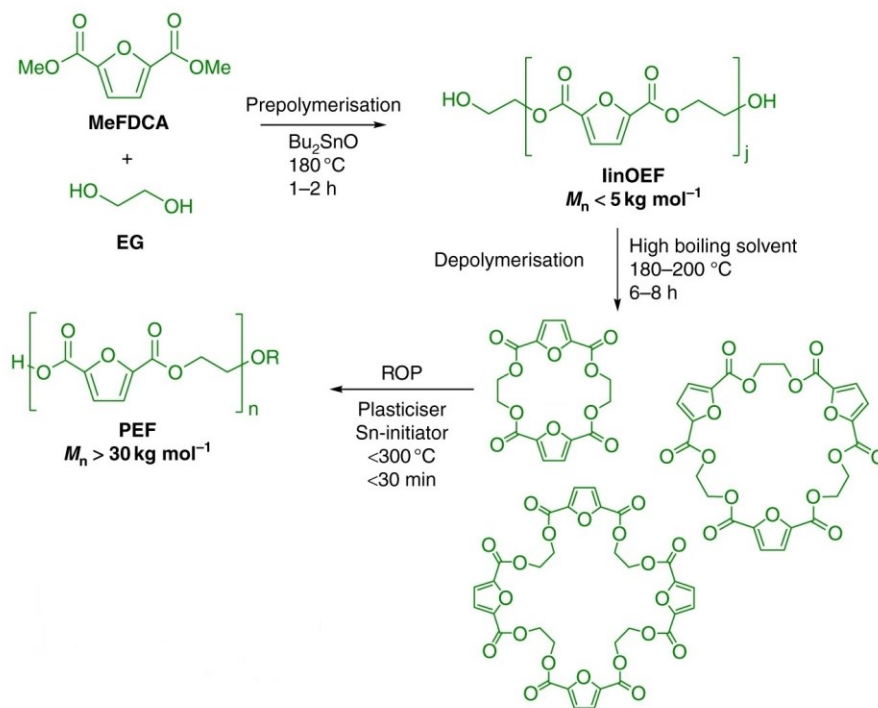


Obrázek 13: Cesta syntézy EG a FDCA z celulózy a typická dvoustupňová syntéza PEF [44]

Transesterifikace je tradiční metoda syntézy polyesterů vycházející z dimethylesteru FDCA (DMFD). Tato reakce vyžaduje vysokou teplotu a vakuum, což se je obdobné jako u přímé esterifikace, avšak je při ní nutný nadměrný počet diolů. Pro účely průmyslové výroby PEF se upřednostňuje přímá esterifikace.

Reakční doba esterifikačních metod je sice krátká, ale musí probíhat za vysoké teploty a ve vakuu. Výhodou roztokové polykondenzace jsou relativně příznivé podmínky (polymerace za pokojové teploty) bez zjevného rozkladu a zabarvení. Produkty získané touto metodou však mají často nízkou molekulovou hmotnost a jejich cena je vysoká.

Možnou alternativou polykondenzacích reakcí je polymerace otevíráním kruhu (ROP) (Obrázek 14). Při ROP se využívají cyklické oligomery FDCA. Jedná se o nejrychlejší syntetickou cestu pro získání PEF, která umožňuje dosáhnout dostatečné molekulové hmotnosti ve výrazně krátkém čase. Při tomto procesu se vedlejší produkty esterifikace odstraňují již před vlastní polymerací vytvořením makrocyklických oligomerů v neviskózním prostředí. Další výhodou je možnost řízené a živé polymerizace, kdy polymerní řetězce rostou současně bez ukončení a molekulovou hmotnost lze přesně řídit množstvím iniciátoru.

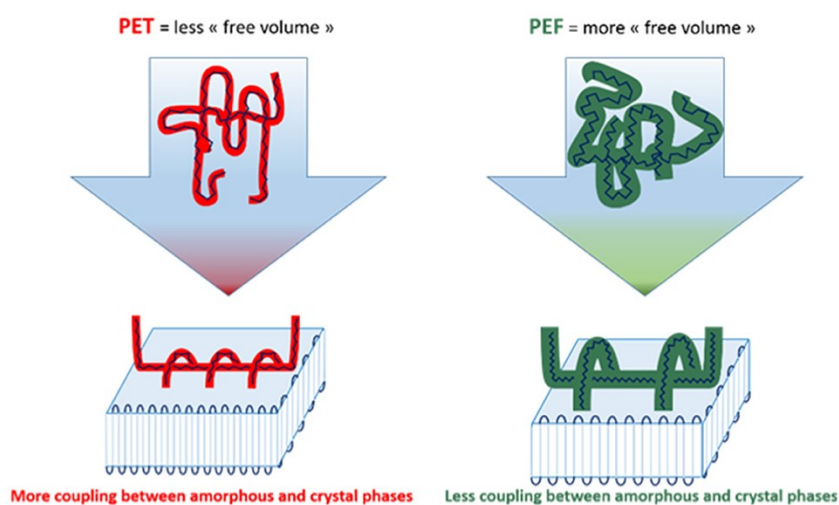


Obrázek 14: Schéma syntézy PEF polymerací otevíráním kruhu [45]

Enzymatická polymerace PEF se obvykle provádí v přítomnosti enzymů zvaných lipázy. V prvním kroku enzymatické polymerace se přidává FDCA a ethylenglykol do reakční směsi spolu s lipázou. Lipáza katalyzuje reakci mezi FDCA a ethylenglykolem za vzniku monomeru. V druhém kroku se do reakční směsi přidávají další molekuly FDCA a ethylenglykolu a enzymatická reakce se opakuje, což vede k růstu řetězce. Jednou z výhod enzymatické polymerace PEF je, že reakce může probíhat při mírných teplotách a za neutrálních podmínek, což minimalizuje nežádoucí vedlejší reakce a umožňuje vysokou čistotu výsledného produktu. V současné době však enzymatická polymerace PEF stále není úplně zralou technologií a vyžaduje další výzkum a vývoj, aby byla plně komerčně využitelná. [42] [43] [44] [45]

#### 4.2.2 Vlastnosti PEF

PEF je semikrystalický polymorfní polymer. Krystalická struktura PEF je podobná struktuře PET, avšak s menším obsahem krystalických oblastí (Obrázek 15). To je způsobeno tím, že furanový kruh v řetězci PEF je větší než benzenový kruh v řetězci PET, a také tím, že PEF obsahuje více amorfických oblastí. Mikrostruktura krystalu silně závisí na teplotě krystalizace ( $T_c$ ). PEF krystalizuje při  $T_c > 160$  °C do tzv.  $\alpha$  formy, zatímco při  $T_c < 160$  °C krystalizuje do defektnější  $\alpha'$  formy. Forma  $\alpha'$  však může rekrystalizovat na stabilnější  $\alpha$  formu při zahřátí nad 190 °C. Třetí forma, nazývaná  $\beta$  forma, vzniká při krystalizaci z roztoku. [46]

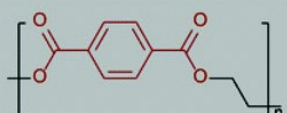
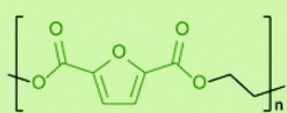


Obrázek 15: Schematické znázornění vazby mezi amorfni a krystalickou fází v PET a PEF [47]

Kvůli tuhosti a polaritě furanového prstence má PEF sníženou propustnost pro O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, která je dostatečně nízká, takže láhve PEF nevyžadují další bariérovou vrstvu pro plyny jako PET láhve. PEF může dokonce fungovat jako bariérová vrstva u PET. Amorfnní PEF je cca 11x méně propustný pro O<sub>2</sub>, 19x pro CO<sub>2</sub> a až 2,8x pro H<sub>2</sub>O než PET. Kromě toho krystalizace ještě více zvyšuje jeho bariérové vlastnosti (Obrázek 16).

PEF vykazuje podobné mechanické vlastnosti jako PET, s mírně vyšším modulem pružnosti (2 450 ± 220 MPa) a mezi kluzu (98,2 ± 1,2 MPa). Kvůli tuhosti své struktury a menšímu prodloužení při přetržení je PEF křehký.

Teplota tání PEF (210–215 °C) je výrazně nižší než u PET, což by mohlo potenciálně vést k úspoře energie během zpracování taveniny. Tuhost furanového kruhu a snížená pohyblivost jeho řetězců je základním důvodem vyšší teploty skelného přechodu, která je cca 87 °C (T<sub>g</sub> PET – 80 °C) Tepelná stabilita PEF je o něco nižší, ale stále je stabilní až do 350 °C. [48] [49] [50]

	PET	PEF	
Structure			
GHG emissions (tonne / CO <sub>2</sub> eq tonne)	4.44	2.05-2.38	
NREU (GJ / tonne)	69.4	33.8-39.3	
BIF amorphous polymers	x1	CO <sub>2</sub> x19 O <sub>2</sub> x11 H <sub>2</sub> O x2.8	
Typical thermal properties	T <sub>m</sub>	245 °C	210-215 °C
	T <sub>g</sub>	80 °C	87-90 °C
	T <sub>cc</sub>	150 °C	185 °C
Quiescent crystallization time	2-3 min	20-30 min	
Elastic modulus	x1	~x1.5	

Obrázek 16: Srovnání vlastností PET a PEF [49]

Bez ohledu na atraktivní vlastnosti je PEF ve svém semikrystalickém stavu velmi křehký a jeho prodloužení při přetržení může být v závislosti na jeho fyzikálním stavu pouze 4 %, zatímco u PET může dosáhnout 90 %. Toto chování by mohlo omezit jeho vhodnost pro

filmy a lahve. Řešením je krystalizace vyvolaná deformací (např. biaxiálním natahováním) podobně jako u PET, protože prochází rozsáhlým deformačním zpevněním. [51]

PEF lze mechanicky recyklovat spolu s PET v množství do 2 % nebo 5 % (pouze 2 % byla schválena Technickým výborem EPBP) a lze jej recyklovat za stejných podmínek jako PET. [52]

Doba biodegradace PEF v kompostu může záviset na mnoha faktorech, jako jsou podmínky kompostování, velikost částic PEF, obsah mikroorganismů v kompostu a další. Byly zjištěny optimální podmínky pro kompostování PEF: teplota kompostu kolem 50–60 °C, vlhkost kompostu přibližně 50–60 %, musí být zajištěna dobrá ventilace a dostatečné množství kyslíku a dostatečné množství mikroorganismů, které jsou schopny PEF rozkládat. [53] [54]

#### 4.2.3 Aplikace PEF

PEF se úspěšně používá k výrobě obalů, lahví, fólií nebo vláken, a to i pomocí elektrospinningu. Pokud jde o obaly, je schopen nahradit obvyklé další bariérové vrstvy používané v polymerech. Kromě toho lze lahve z PEF vyrábět s vylepšenou geometrickou strukturou a sníženou hmotností preformů ve srovnání s PET.

PEF lze použít k výrobě vzduchotěsných, tepelně uzavíratelných laminátových fólií. Fólie se používají v různých obalových aplikacích, včetně potravin, léčiv a elektroniky. Díky svým bariérovým vlastnostem prodlužují obaly z PEF trvanlivost výrobků.

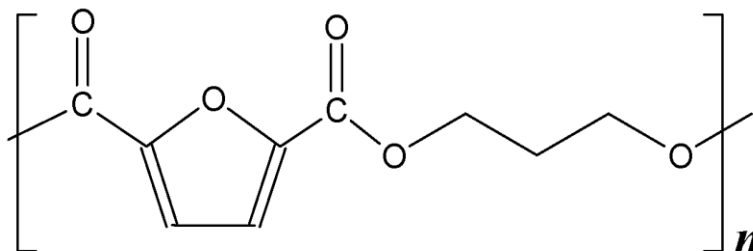
Lahve ze směsi PEF/PET je možné vyrábět také vstřikováním, při němž se jako polotovar vyrobí preform, a následným vyfukováním samotná láhev za podobných podmínek jako u PET. Vícevrstvá recyklovatelná PET nádoba se semikrystalickým PEF jako vnitřní bariérovou vrstvou umožňuje snížit celkovou tloušťku stěny nádoby, a tím je možné snížit celkovou hmotnost láhve až o 5 % na každé přidané hmotnostní procento PEF, spolu se zlepšením trvanlivosti nádoby.

Dále se z PEF vyrábí průhledné vrstvené fólie obsahující vrstvu biaxiálně orientovaného PEF a tenkou vrstvu (10–200 nm) anorganických sloučenin (oxid hlinitý a křemičitý) s vynikajícími mechanickými a plynopropustnými vlastnostmi. [55] [56] [57]

### 4.3 PPF

Polypropylen 2,5-furandikarboxylát (PPF) (Obrázek 17) je nový semikrystalický polyester na bázi 2,5-furandikarboxylové kyseliny a 1,3-propandiolu (PD). Kromě toho, že se PPF jeví

jako nejvhodnější kandidát pro nahrazení jeho neekologických homologů tereftalátu a naftalátu, vykazuje PPF vynikající bariérové vlastnosti pro plyny. Z těchto důvodů si již našel uplatnění jako vhodný materiál pro obalový průmysl. Samotný PPF má však nedostatky, neboť jeho rychlost krystalizace je velmi pomalá, což má za následek i horší mechanické vlastnosti. [58] [59]

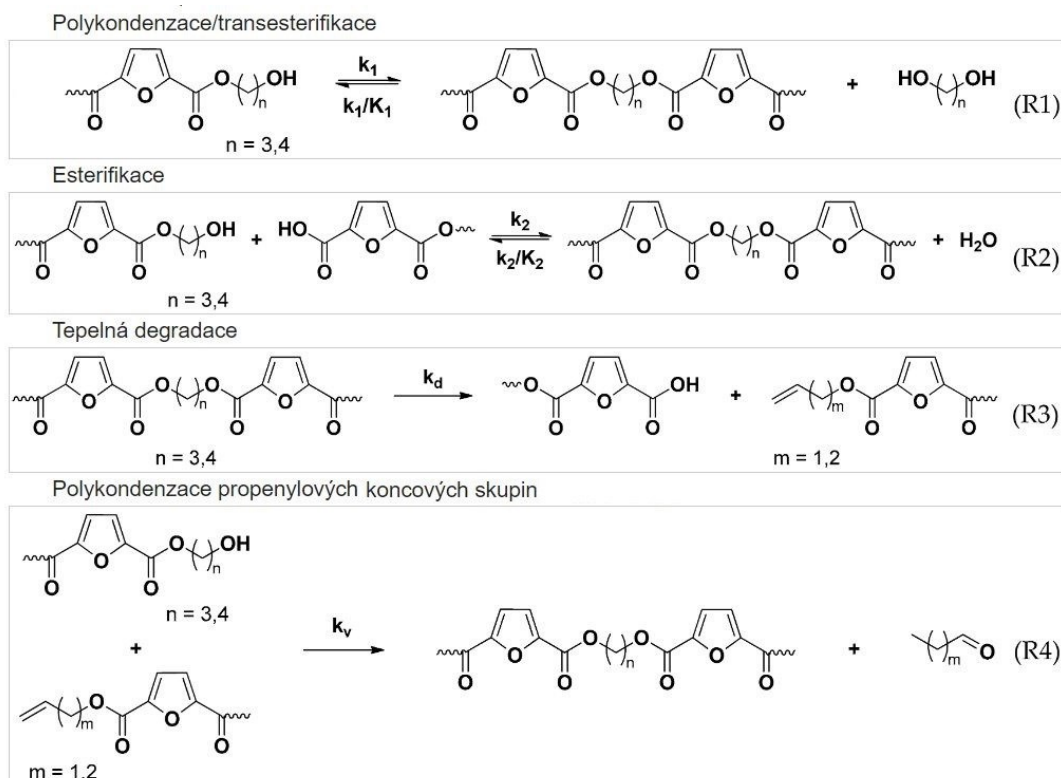


Obrázek 17: Strukturní vzorec PPF [58]

#### 4.3.1 Syntéza PPF

První informace o syntéze PPF se objevily v roce 2009. Bylo zjištěno, že připravený PPF má podobné vlastnosti jako PEF, s výjimkou charakteristické rezonance související s dalšími meziproductovými skupinami  $\text{CH}_2$ . Syntéza PPF může probíhat obdobně jako u PEF.

Nejdůležitější reakcí je polykondenzační/transesterifikační reakce, kdy reagují dva řetězce zakončené hydroxylovou skupinou a vzniká propylen (R1). Při následné esterifikační reakci (R2), koncové hydroxylové skupiny reagují s řetězcem zakončeným karboxylem a uvolňují  $\text{H}_2\text{O}$ . Když dojde k tepelné degradaci, molekulová hmotnost polymeru klesá. Obecně se polyestery degradují heterolytickým štěpením za vzniku řetězce zakončeného karboxylovou kyselinou a řetězce končícího propenylovou skupinou (R3). Konečně produkty získané tepelnou degradací mohou dále reagovat s řetězcem zakončenými hydroxylovými skupinami, buď esterifikací (R2) nebo transesterifikací (R4) (viz Obrázek 18). Tyto reakce vedou ke zvýšení molekulové hmotnosti. [44] [60]



Obrázek 18: Syntéza PPF [60]

### 4.3.2 Vlastnosti PPF

PPF vykazuje při krystalizaci z taveniny tři různé krystalické formy,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  a  $\beta$ . Při teplotě krystalizace  $T_c < 140$  °C rostou krystaly  $\alpha$  a  $\alpha'$ . Při  $T_c > 140$  °C byl detekován růst krystalické struktury  $\beta$ , která koexistuje se stopami  $\alpha$  krystalů.

Tepelné vlastnosti PPF jsou závislé na jeho molekulové hmotnosti. Literatura uvádí teplotu skelného přechodu v rozmezí 50–57 °C, teplotu tání okolo 174–180 °C a tepelnou stabilitu do 380 °C.

Mechanické vlastnosti PPF jsou obdobné jako mechanické vlastnosti PEF. U PPF byl naměřen modul v tahu  $1363 \pm 158$  MPa, pevnost v tahu  $31 \pm 3$  MPa a prodloužení při přetržení  $3 \pm 1$  %.

Propustnost plynů u PPF je také srovnatelná s propustností plynů PEF (Tabulka 4). U obou polymerů je bariérová odolnost zapříčiněna tím, že nelineární osa rotace furanového kruhu spolu s dipolaritou heterocyklů v těchto polyesterech na bázi furanu výrazně brání překlápění furanového kruhu. [61] [62] [63] [64]



Tabulka 4: Srovnání mezi permeabilitou O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> u fólií PEF a PPF [64]

Polymer	Teplota [°C]	Propustnost [Barrer]	
		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
PEF	23	0.005	0.011
PEF	30	0.008	0.017
PPF	23	0.009	0.015
PPF	30	0.009	0.016

$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / (\text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$

### 4.3.3 Aplikace PPF

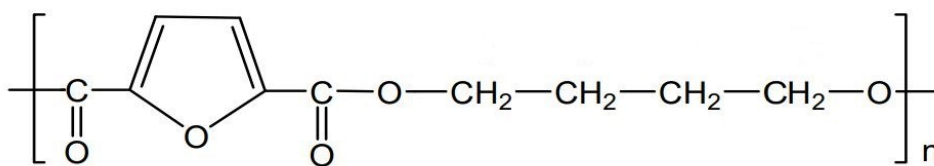
PPF je relativně nový materiál a výzkum v oblasti využití tohoto materiálu stále pokračuje. Hlavní využití PPF je zaměřeno na obalový materiál v potravinářství. Navzdory relativně dlouhé době krystalizace pozorované u PPF, techniky pro výrobu mono nebo biaxiálně orientovaných fólií by mohly vyvolat mnohem rychlejší krystalizaci za vhodných podmínek. Pokud se tato skutečnost potvrdí, PPF by se mohl stát vynikajícím materiálem pro obalové aplikace, jako jsou např. smrštitelné fólie, vícevrstvé bariérové kontejnery, tepelně tvarovatelné fólie, blistrové obaly apod.

PPF je možné zvláknovat z taveniny. Vyšší tahový poměr vede ke zlepšení molekulární orientace a mechanických vlastností PPF vláken, avšak bez výrazného vlivu na jejich tepelné vlastnosti. PPF vlákna na bázi biobavlny budou mít velký potenciál pro využití v ekologickém textilním průmyslu.

Dále dle patentu číslo US20160311208A1 je PPF využíván jako bariérová vrstva v laminátu pro permeaci uhlovodíkového paliva, přičemž bariérová vrstva má tloušťku v rozsahu 0,5 až 50 % celkové tloušťky vícevrstvé struktury. [65] [66] [67]

## 4.4 PBF

Poly(butylen-2,5-furandikarboxylát) (PBF) (Obrázek 19) představuje nový technický semikrystalický polyester vyrobený z obnovitelných zdrojů, protože je syntetizován z kyseliny 2,5-furandikarboxylové (FDCA) a 1,4-butandiolu (BD), oba vytvořené z cukrů pocházejících z biomasy. [68]



Obrázek 19: Strukturní vzorec PBF [68]

#### 4.4.1 Syntéza PBF

Jak PEF, tak PBF jsou obvykle syntetizovány buď z FDCA nebo jejího dimethylesteru, polykondenzací v tavenině prostřednictvím dvoustupňového procesu. K dosažení vysokých reakčních rozsahů jsou zapotřebí organokovové katalyzátory, teploty výrazně nad  $T_m$  výsledného polyfuranoátu s časy v úseku hodin až dnů. Z výše uvedených důvodů jsou zkoumány možnosti syntézy PBF pomocí ROP. Specifickými výhodami ROP jsou vysoká rychlost polymerace, nepřítomnost reakčních koproductů a nízká viskozita udržovaná reakcí, dokud se nedosáhne vysokých konverzí.

Vzhledem k současnému environmentálnímu kontextu a globálním perspektivám se výzkum polymerů nyní stále více orientuje na vyšší udržitelnost. PBF byl syntetizován v různých rozpouštědlech (Tabulka 5) zelenou cestou enzymaticky katalyzovaných transesterifikačních reakcí za použití imobilizované lipázy. [69] [70] [71]

Tabulka 5: Vliv různých rozpouštědel na tepelné vlastnosti PBF při lipázou katalyzované syntéze [71]

Polymer	Rozpouštědlo	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{dmax}$ [°C]
PBF	Difenylether	15	153	375
	Anisol	16	159	386
	Acetofenon	17	163	384

#### 4.4.2 Vlastnosti PBF

PBF má ve srovnání s PEF vyšší konformační flexibilitu díky přítomnosti dalších torzních stupňů volnosti v alkylovém řetězci. Bylo zjištěno velké množství energeticky dostupných konformací při pokojové teplotě. U butandioloového fragmentu v krystalické i amorfní doméně převažují gauche-trans konformace a u furandikarboxylátového fragmentu

převládají v amorfních doménách syn, syn konformace, zatímco v krystalických doménách převažuje anti, anti forma.

Krystalinita PBF klesá s rostoucí molekulovou hmotností, viz Tabulka 6. Tepelná stabilita se u PBF pohybuje kolem 430 °C, teplota tání kolem 172 °C a teplota skelného přechodu 38 °C. S nárůstem molekulové hmotnosti a poklesem krystalinity se zvyšuje Youngův modul [E], prodloužení při přetržení [ $\varepsilon$ ] a napětí při přetržení [ $\sigma$ ] (Tabulka 7). Způsob lomu PBF se mění z křehkého na plastický. Toto chování může souviset se závislostí molekulové hmotnosti na hustotě zapletenin. Při příliš nízkých molekulových hmotnostech může být počet propletenců nedostatečný k zajištění dobrých mechanických vlastností. Se zvyšující se krystalinitou dochází u PBF k významnému poklesu prodloužení při přetržení, zatímco modul pružnosti a pevnost se změnil jen málo (Tabulka 8).

Tabulka 6: Závislost molekulové hmotnosti na krystalinitě PBF [73]

PBF						
<i>M<sub>w</sub></i> [g/mol]	16 000	27 000	38 000	49 000	61 000	65 000
<i>x<sub>c</sub></i> [%]	22.4	16.0	15.1	12.7	11.0	8.1

Tabulka 7: Tepelné a mechanické vlastnosti v závislosti na molekulové hmotnosti PBF [73]

Polymer	<i>M<sub>w</sub></i> [g/mol]	DI [-]	<i>T<sub>g</sub></i> [°C]	<i>T<sub>m</sub></i> [°C]	E [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\varepsilon$ [%]
PBF	16 000	2.2	34	173	742 ± 23	5.5 ± 1.1	2.5 ± 0.6
	27 000	2.6	37	173	874 ± 43	12.1 ± 4.2	506 ± 82
	38 000	2.4	38	173	919 ± 48	29.3 ± 1.5	1 184 ± 28
	49 000	2.3	39	172	969 ± 64	28.5 ± 1.7	1 105 ± 24
	61 000	2.7	40	171	964 ± 37	32.9 ± 5.2	1 108 ± 108
	65 000	2.8	39	172	959 ± 58	31.8 ± 2.9	1 055 ± 56

Tabulka 8: Závislost mechanických vlastností na krystalinitě PBF [73]

Polymer	<i>x<sub>c</sub></i> [%]	E [MPa]	$\sigma$ [MPa]	$\varepsilon$ [%]
PBF	8.1	959 ± 58	31.8 ± 2.9	1 055 ± 56
	24.9	1 054 ± 60	27.5 ± 0.4	445 ± 32
	37.7	1 091 ± 45	35.5 ± 1.9	284 ± 93
	44.0	1 112 ± 53	43.2 ± 8.5	7.4 ± 2

U PBF bylo dále zjištěno, že v porovnání s PEF a PPF se zvýšila propustnost pro O<sub>2</sub>, zatímco propustnost pro CO<sub>2</sub> se významně nezměnila (Tabulka 9). Vyšší propustnost pro O<sub>2</sub> může mít na svědomí vyšší počet CH<sub>2</sub> segmentů v řetězci. [72] [73] [74]

Tabulka 9: Hodnoty propustnosti pro O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> u PEF, PPF a PBF [63]

Polymer	Propustnost [Barrer]	
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
PEF	0.005	0.011
PPF	0.009	0.015
PBF	0.161	0.093

*1 Barrer = 1 × 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) cm / (cm<sup>2</sup> s cm Hg)*

#### 4.4.3 Aplikace PBF

PBF stejně jak PEF je relativně nový materiál, u kterého neustále probíhá výzkum.

PBF má obdobné vlastnosti jako jeho ropný protějšek PBT a PET. PBF lze zpracovávat standartními zpracovatelskými technikami a pro jeho schopnost snadné krystalizace je také, na rozdíl od PEF, vhodný ke zpracování pomocí vstřikování. Protože PBF má vysokou teplotní a chemickou odolnost, může být použit pro výrobu součástek v automobilovém průmyslu, elektronice a dalším průmyslovém odvětví.

PBF se využívá např. pro syntézu termoplastických polyesterových elastomerů (TPEE) na biologické bázi, kde plní funkci tuhého segmentu. Výsledný TPEE (PBF/PBSS) vykazoval vysoké prodloužení při přetržení (1100 %) a relativně vysokou pevnost v tahu (34 MPa). Kromě toho PBF/PBSS vykazoval nízkou cytotoxicitu vůči buňkám L929 a nízkou rychlost degradace. Kombinace udržitelnosti, dobrých mechanických vlastností a necytotoxicity činí z těchto TPEE potenciální kandidáty na vysoce pevné biomedicínské materiály.

Dále se PBF objevil v patentu „polyesterem modifikovaná polymléčná pryskyřice na biologické bázi“. Hlavním cílem předkládaného vynálezu je poskytnout vysoce reflexní a vysoce houževnatou PLA modifikovanou polyesterem (PBF) na biologické bázi a způsob její přípravy, způsob zpracování a tvarování na současných technologiích. [75] [76]

## 5 KOPOLYMERY FDCA

Kromě obnovitelné povahy mají FDCA polyestery lepší mechanické, bariérové a tepelné vlastnosti než jejich TPA homology. Ale bez ohledu na jejich velký potenciál jako biopolymery mají polyestery na bázi FDCA svá omezení. Řada z nich vykazuje pomalou rychlost krystalizace, nedostatečnou biologickou odbouratelnost a vysokou tuhost a křehkost, což může omezit jejich celkové použití. Proto je poměrně důležité a nezbytné provádět vývoj kopolymerizačních modifikací. Běžně používané komonomery lze podle typu funkčních skupin rozdělit na dioly, dikyseliny/diestery a hydroxykyseliny/laktony (viz příloha P I).

Jako jedny z nejpoužívanějších monomerů pro kopolymerizační modifikaci polyesterů na bázi FDCA se používají dioly, které se zavádějí do modifikačního procesu ze dvou hlavních důvodů: zavedení flexibilních diolů s dlouhým řetězcem může zlepšit houževnatost FDCA polyesterů a zavedení tuhých diolů může zvýšit  $T_g$  polyesterů.

FDCA polyestery často vykazují nízké prodloužení při přetržení, což silně omezuje jejich použití. Zavedením pružných diolů má za následek významné zvýšení houževnatosti, ale snížení  $T_g$ , Youngova modulu a pevnosti v tahu. Při použití polymeru pro obalové materiály se obvykle požaduje, aby polyestery měly vysoké  $T_g$  a transparentnost. Obecně je ale obtížné zlepšit jak  $T_g$ , tak i houževnatost.

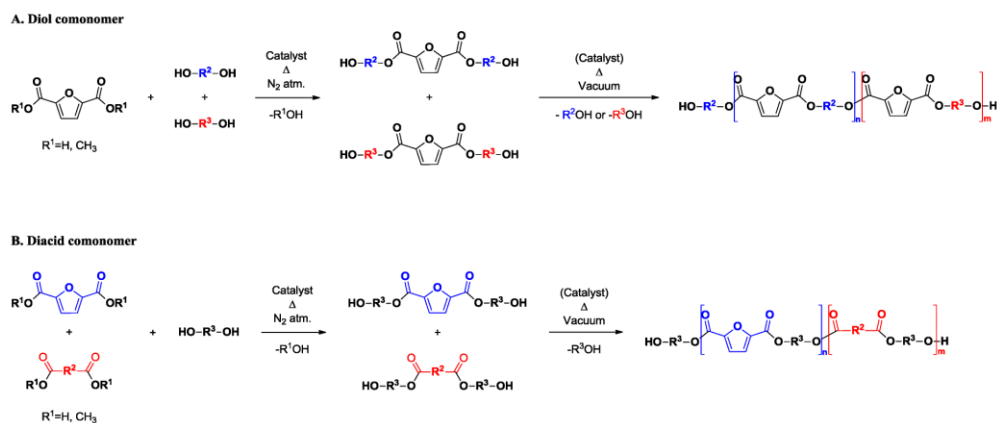
Alifatické dikyseliny a diestery se běžně používají k modifikaci FDCA kopolyesterů za účelem úpravy jejich tepelných a mechanických vlastností a zlepšení biologické rozložitelnosti.

Zavedením alkyldikyselin, a jejich odpovídajících diesterů na biologické bázi do FDCA polyesterové matrice, byla vyvinuta řada kopolyesterů s potenciálem biodegradace. Jelikož tuhost lineárních alkyldikyselin a diesterů je zjevně nižší než tuhost FDCA, může zavedení výše uvedených jednotek vést ke snížení  $T_g$ , Youngova modulu a pevnosti v tahu.

Při použití hydroxykyselin a laktonů jako komonomerů lze připravit biologicky odbouratelné alifaticko aromatické FDCA kopolyestery. Bylo zjištěno, že poly(ethylen furandikarboxylát-co-laktát) se významně rozkládá v pufru PBS a v půdě, přičemž rychlejší je jeho rozklad v půdě. Zavedení komonomerů negativně ovlivnilo mechanické a bariérové vlastnosti kopolyesterů, ale přesto tyto vlastnosti stále zůstaly na poměrně vysoké úrovni a předčily většinu současných biologicky rozložitelných materiálů. [77] [78] [79]

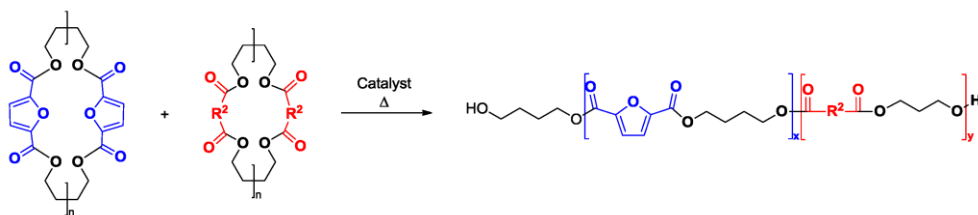
Syntéza kopolyesterů na bázi FDCA probíhá stejnými mechanismy jako jejich homopolyesterů – polykondenzace, polymerace otevřením kruhu a enzymatické polymerace.

Dvoustupňová polykondenzace taveniny typicky zahrnuje počáteční esterifikační nebo transesterifikační krok, po kterém následuje krok polykondenzační, prováděný při vyšších teplotách a za sníženého tlaku (Obrázek 20). Typické postupy zahrnují při prvním kroku ohřev pod 200 °C a nad 200 °C pro krok druhý. Délka každého kroku se pohybuje mezi 1 a 7 hodinami. Konec prvního kroku je ukončen, když se nashromáždí 90–95 % teoreticky vyrobeného metanolu nebo vody. Konec polykondenzace je indikován konstantní hodnotou točivého momentu mechanického míchadla.



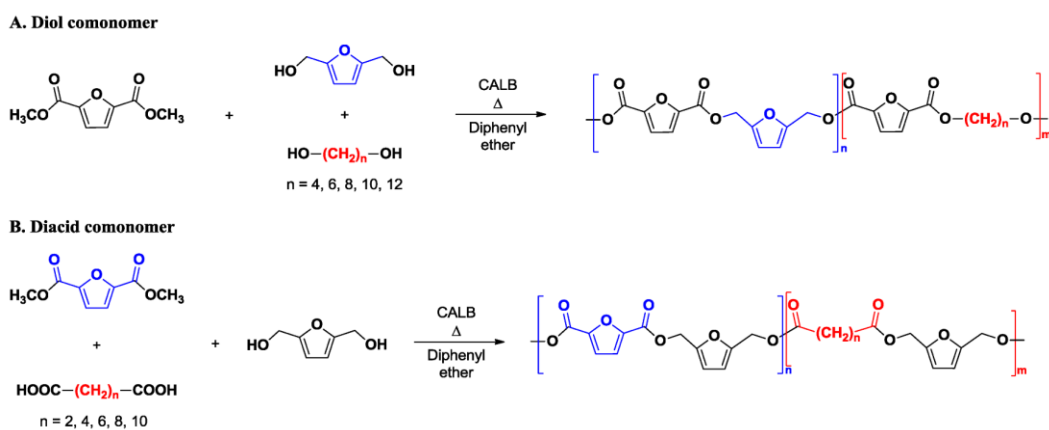
Obrázek 20: Obecné schéma syntézy kopolymerů dvoustupňovou polykondenzací [79]

Výzkum byl zaměřen i na syntézu různých cyklických oligomerů obsahující furanoáty (směsi dimerů, trimerů a hlavně tetramerů) s následnou kopolymerací entropicky řízené polymerace otevřením kruhu (ROP), (Obrázek 21). Jednou z výhod ROP je vysoká rychlost polymerace, která má za následek relativně mírnější podmínky a kratší reakční časy ve srovnání s tradičními polykondenzacemi.



Obrázek 21: Obecná syntéza kopolymerů PBF pomocí ROP [79]

Enzymaticky katalyzované polymerace (Obrázek 22) jsou zajímavou alternativou, protože obecně vyžadují mírnější podmínky, vykazují vyšší selektivitu, jsou méně energeticky náročné a dochází k menšímu počtu vedlejších reakcí. V případě FDCA kopolymerů je to obzvláště zajímavé, protože mírnější podmínky zabraňují dekarboxylačním reakcím, které vedou k nežádoucím produktům s nízkou Mw ve srovnání s tradiční metodou polykondenzace. [78] [79]



Obrázek 22: Enzymatická syntéza A) diolového komonomeru, B) dikyselinového komonomeru [79]

## 6 KOMPOZITY FDCA

Kompozitní materiály jsou heterogenní směsi, které jsou složené ze dvou, nebo více fází s rozdílnými vlastnostmi. Matrice (spojitá fáze) má funkci pojivovou a výztuž (nespojité fáze) má funkci zpevňující. Podle geometrického tvaru výztuže se dělí kompozity na částicové, kdy jeden rozměr výztuže nepřesahuje výrazně rozměry ostatní a vláknové s krátkými nebo dlouhými vlákny.

V průmyslu mají velký význam mikrokompozitní materiály, u kterých největší příčné rozměry výztuže (vláken nebo částic) jsou v rozmezí  $10^0$  až  $10^2$   $\mu\text{m}$ . Nanokompozity jsou kompozitní materiály, které mají rozměr výztuže (délka částice nebo průměr vlákna) v jednotkách nm.

Polymery jsou důležitými matricovými materiály pro vytváření pokročilých kompozitů. Výztužné materiály v pokročilých kompozitech mají mnoho podob. Kromě nekonečných vláken se v kompozitech používá mnoho typů krátkých výztužných prvků. [80] [81] [82]

Pro dosažení vhodných materiálových vlastností pro různé aplikace a zpracování je žádoucí vysoká krystalinita a rychlost krystalizace. Z tohoto hlediska na tom nejsou FDCA polyestery nijak dobře, protože se vyznačují poměrně nízkou rychlostí krystalizace. V mnoha případech bylo dokázáno, že zavedením vhodně vybraných anorganických nanoplňiv (nanojíly, nanotrubičky, grafenové nanodestičky, vícestěnné CNT apod.) do semikrystalických FDCA polymerů došlo k významnému zlepšení rychlosti krystalizace. Toto zlepšení bylo zdůvodněno předpokládaným působením těchto plniv jako dodatečných krystalizačních jader (nukleačních činidel). [83] [84]

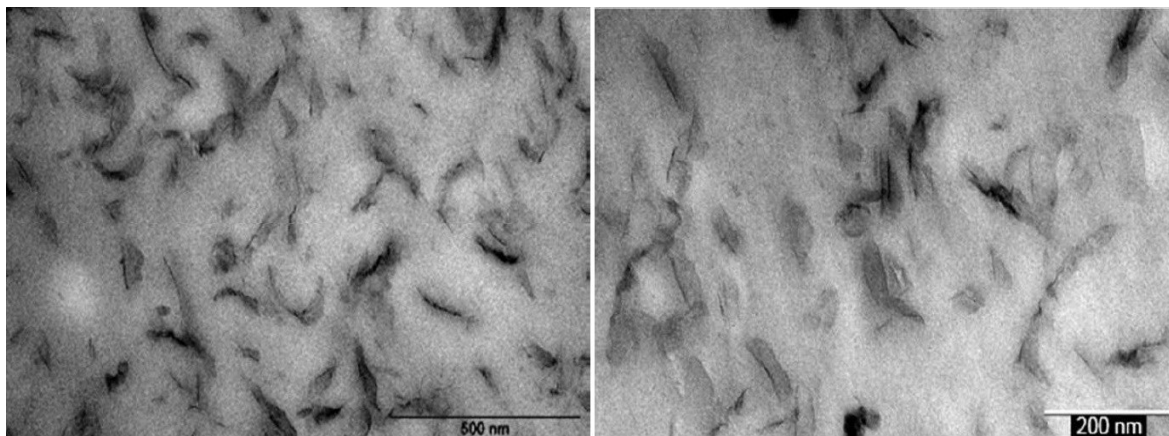
Stále větší pozornost se také věnuje výzkumu kompozitů PEF, PPF a PBF. Při syntéze PEF byly přidávány anorganické nanoplňiva  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$  během polykondenzace. Přítomnost těchto nanopřísad vede k vyšším kinetickým konstantám transesterifikace, což vede k vyšší molekulové hmotnosti získaného PEF kompozitu. Dále byly syntetizovány nanokompozity PEF obsahující vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT) nebo oxid grafenu (GO), které vykazovaly zvýšenou hustotu nukleace a rychlost krystalizace. U nanokompozitu na bázi PEF modifikovaného pomocí montmorillonitu (Obrázek 23) bylo zjištěno, jak exfoliované, tak interkalované jíly sloužily jako heterogenní místa pro nukleaci PEF, což podpořilo jeho krystalizaci. Vytlačované kompozitní fólie z PEF a nanocelulosa vykazovaly vysokou



krystalinitu a také velkou škálu intramolekulárních a intermolekulárních vodíkových vazeb, díky čemuž byla zvýšena plynová bariéra.

Byla připravena i řada nanokompozitů na bázi PPF. Nanojíly Cloisite zlepšily pomalou rychlost krystalizace PPF homopolyesteru ve všech teplotních rozsazích. Kromě toho polymerní nanokompozity na bázi Cloisite s halloysitem a montomorillonitem vykazovaly nejvyšší modul pružnosti, zatímco vzorky s halloysitem a uhlíkovými nanotrubičkami vykazovaly nejvyšší tvrdost. Grafenové destičky v kompozitu PPF snížily dobu krystalizace a zvýšily modul pružnosti a tvrdost nanokompozitů.

Pro zvýšení krystalizace PBF byly syntetizovány nanokompozity PBF a  $\text{TiO}_2$ . Při obsahu 7 %  $\text{TiO}_2$  byla rychlost krystalizace u získaných kompozitů nejrychlejší a poločas krystalizace byl kratší než 1 minuta. Zlepšení krystalizačních vlastností pozitivně ovlivnilo i mechanické vlastnosti. Prodloužení při přetržení se zvýšilo o 120 % a rázová houževnatost byla navýšena o 200 %. Se zvyšujícím se množstvím  $\text{TiO}_2$  se postupně zlepšovala schopnost nanokompozitů stínit UV záření a došlo ke zlepšení bariérových vlastností PBF. [85] [86] [87] [88] [89]



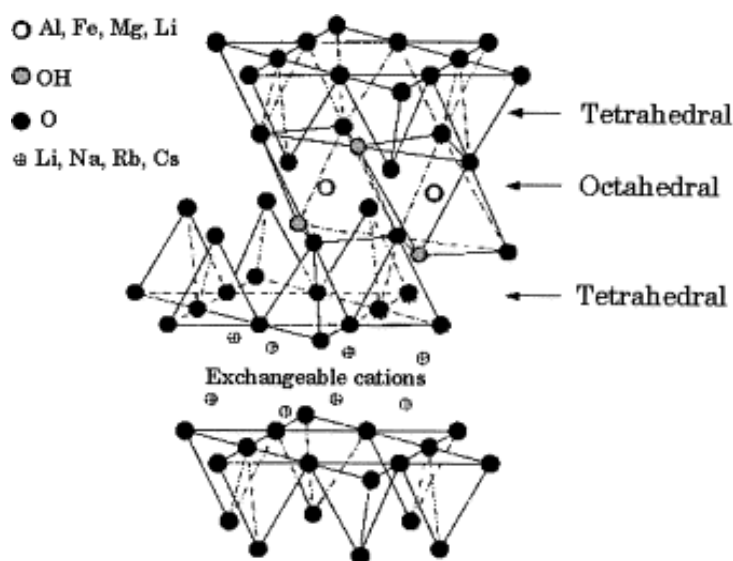
Obrázek 23: TEM snímky nanojílu dispergovaného v PEF [86]

## 6.1 Jílová nanoplňiva

Mezi všemi potenciálními nanokompozitními prekurzory jsou nejvíce zkoumány ty na bázi jílu a vrstvených silikátů, protože jílové materiály jsou snadno dostupné. Díky částicím o velikosti nanometrů získaných disperzí vykazují tyto nanokompozity výrazně zlepšené mechanické, tepelné, optické a fyzikálně-chemické vlastnosti ve srovnání s čistým

polymerem nebo konvenčními mikrorozsahovými kompozity. Zlepšení mohou zahrnovat například zvýšené moduly, pevnost a tepelnou odolnost, sníženou propustnost pro plyny a hořlavost apod.

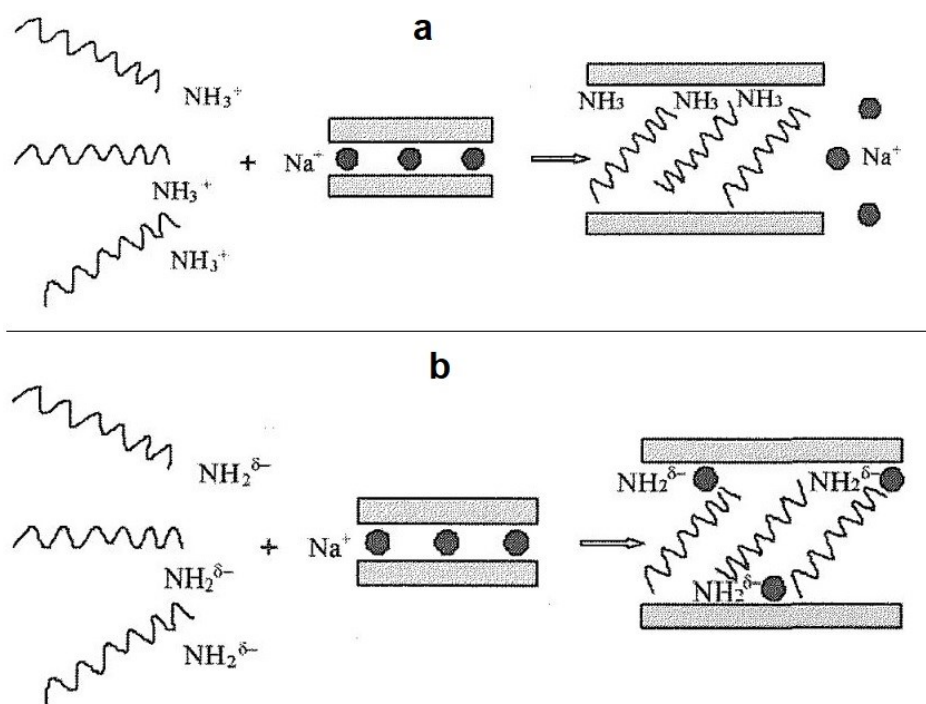
Vrstevnaté silikáty běžně používané v nanokompozitech patří do strukturní skupiny známé jako fylosilikáty (Obrázek 24). Nejpoužívanějším vrstevnatým jílovým plnivem je montmorillonit (MMT). Přírodní MMT je jílový minerál smektitového (2:1) typu, jehož jedna vrstva obsahuje jednu centrální oktaedrickou vrstvu (buď z hydroxidu hlinitého nebo z hydroxidu hořečnatého) kondenzovanou na dvě paralelní čtyřstěnné vrstvy (z oxidu křemičitého), přes koncové části oxidu křemičitého na oktaedrické hydroxylové roviny. Tyto vrstvy jsou přitahovány van der Waalsovými silami. Záporné náboje, které vznikají izomorfní substitucí kationtů ( $\text{Al}^{3+}$ ) na povrchu vrstev, jsou nahrazovány hydratovanými kationty, např.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ . Tyto kationty mohou být nahrazeny organickými kationty, jako jsou alkyl-amoniové ionty, aby se zajistila organofilita pro snížení povrchové energie silikátových vrstev a zlepšení smáčení polymerními řetězci. [90] [91]



Obrázek 24: Struktura fylosilikátů 2:1 [90]

Proces úpravy se jmenuje organofilizace (Obrázek 25). Při organofilizaci dochází ke smíchání MMT s organickou látkou, čímž dochází k interkalaci (vmezeření) této sloučeniny mezi jednotlivé vrstvy, a tím se zvětšuje vzdálenost  $d$  mezi jednotlivými sítěmi. Původní vzdálenost  $d$  mezi destičkami je 0,9-1,2 nm.

Jedna z metod modifikace je ion-výměnná metoda, která je založena na schopnosti MMT zaměnit kationty obsažené v mezivrstvi jílu za kationty modifikující látky. Reakce se provádí ve vodném roztoku tzv. „mokrou cestou“. Výsledný modifikovaný jíl neobsahuje v mezivrstvi původní kationty. Nevýhodou je nutnost promývání hotového produktu k dosažení odstranění soli vznikající během reakce. Druhá metoda, ion-dipólová interkalace, probíhá v tavenině daného interkalačního činidla a je označována jako „suchá“ cesta. Látky sloužící pro interkalaci jsou nejčastěji organické sloučeniny obsahující aminové skupiny. Molekuly v mezivrstvi MMT mohou být uspořádány v jedné či dvou vrstvách. Uspořádání a počet vrstev závisí na koncentraci interkalačního činidla. [92] [93]



Obrázek 25: Schéma organofilizace. **a** – průběh ion-výměnné reakce, **b** – průběh ion-dipólové interkalace [92]

## 7 HODNOTÍCÍ METODY

### 7.1 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky slouží k nejzákladnější charakterizaci materiálů. Jedná se o nejpoužívanější zkoušku pro hodnocení mechanických vlastností konstrukčních materiálů. Obecné principy zkoušky a metodika stanovení mechanických charakteristik pro tahové zkoušky je uvedena v normách ČSN EN ISO 527-1: Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy a v ČSN EN ISO 527-2: Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 2: Podmínky pro tvářené plasty. Zkouška spočívá v deformaci zkušební tělesa pomocí tahového zařízení. Zkušební těleso je uchyceno do čelistí zkušebního stroje a je jednoosově natahováno obvykle až do jeho přetržení. Během zkoušky se zaznamenává závislost působící síly ( $F$ ) nebo napětí ( $\sigma$ ) na poměrném prodloužení ( $\varepsilon$ ). Výsledkem je tahová křivka, která je závislostí tahového napětí na poměrném prodloužení. Pro výpočet napětí platí rovnice (2) a pro výpočet poměrného prodloužení rovnice (3).

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} * 100 \text{ [%]} \quad (3)$$

Kde:

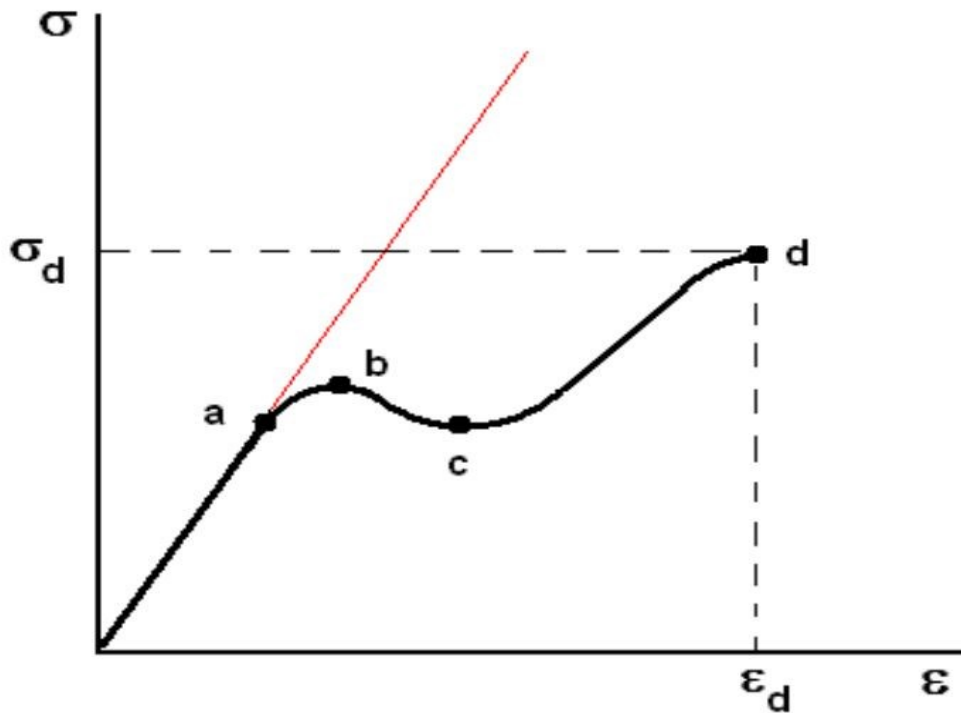
- F Velikost působící síly [N]
- $S_0$  Původní průřez zkušební tělesa [ $\text{mm}^2$ ]
- $L_0$  Upínací vzdálenost mezi čelistmi [mm]
- $\Delta L_0$  Rozdíl zvětšení od původní délky [mm]

Další materiálovou charakteristikou je modul pružnosti, který vyjadřuje tuhost materiálu. Hodnota modulu pružnosti ( $E$ ) se určuje z tahových křivek v oblasti, kde je patrná lineární závislost napětí na prodloužení. V této oblasti platí Hookův zákon, který určuje, že deformace je přímo úměrná napětí materiálu viz rovnice (4).

$$\sigma = E * \varepsilon \Rightarrow E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [Mpa]} \quad (4)$$

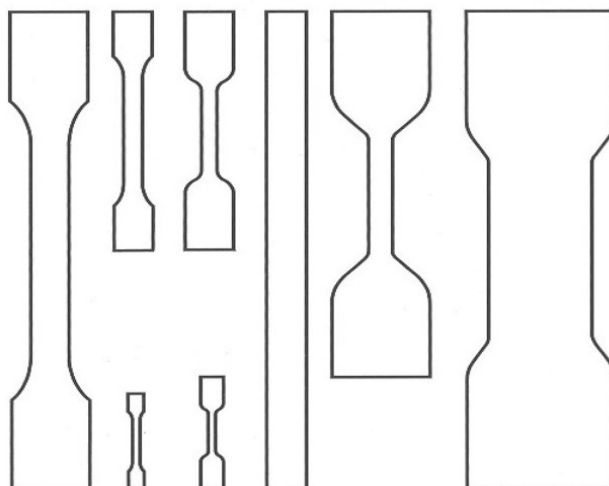
V místě, kde končí hookovské chování se označuje mezí úměrnosti. S rostoucím zatížením dochází k zakřivení tahové křivky a místo do kterého je deformace vratná, se označuje jako mez pružnosti. Za tímto bodem nastává trvalá deformace. Pokud za tímto bodem dojde k poklesu napětí, hovoříme o horní mezi kluzu, zatím co minimum na pokračující křivce se

definuje jako dolní mez kluzu. U semikrystalických polymerů dochází za dolní mezí kluzu k opětovnému nárůstu napětí až do přetržení zkušebního tělesa. (Obrázek 26)



Obrázek 26: Vzorová tahová křivka se stěžejními body, které při zkoušce nastávají. **a** – mez úměrnosti, **b** – horní mez kluzu, **c** – dolní mez kluzu, **d** – bod přetržení,  $\sigma_d$  – pevnost v tahu,  $\epsilon_d$  – tažnost [95]

Tvar, rozměry a příprava zkušebních těles jsou definovány normami. Příprava těles: ČSN ISO 293: Plasty-Lisování zkušebních těles z termoplastů, ČSN EN ISO 294-1: Plasty – Vstřikování zkušebních těles z termoplastů – Část 1: Obecné principy a vstřikování víceúčelových zkušebních těles a zkušebních těles tvaru pravoúhlého hranolu a ČSN EN ISO 2818: Plasty – Příprava zkušebních těles obráběním. Tvary a rozměry těles jsou dány normou ČSN EN ISO 527-2. Většinou se používají tělesa ve tvaru oboustranných lopatek, které umožňují dostatečné uchycení vzorku v čelistech a napětí je koncentrováno do zúžené části vzorku (krčku). Pro fólie či desky lze použít také pásků (Obrázek 27). [94] [95]



Obrázek 27: Tvary zkušebních těles [95]

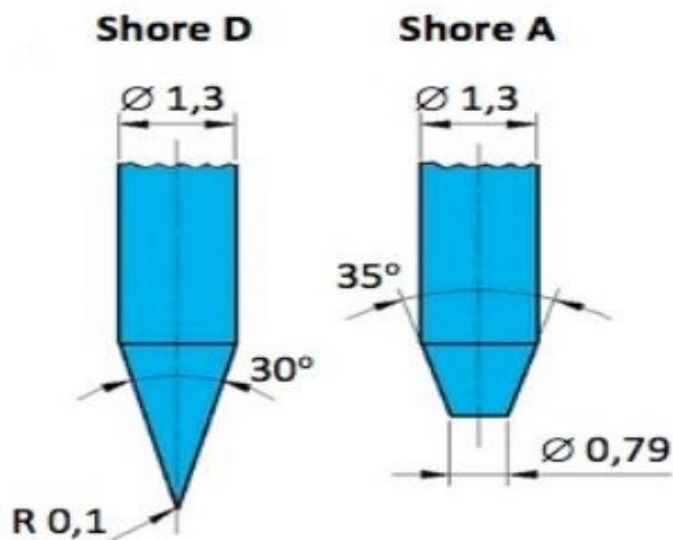
## 7.2 Tvrdost

Tvrdost polymerů je důležitou charakteristikou, která vyjadřuje odpor povrchu vůči vnikání jiného, tvrdšího materiálu. Principem metody je vtlačování indentoru různých tvarů (kulička, kužel) předepsanou silou do povrchu zkoušeného materiálu. Měří se hloubka vniknutí tělíska do vzorku po definované době. Pro měření tvrdosti je potřeba zvolit vhodnou zkušební metodu. V praxi se nejčastěji setkáváme s metodou vtlačování kuličky, metodou Rockwell, metodou Shore a metodou IRHD. Zkoušky se od sebe liší tvarem vnikajících tělísek, jejich materiálem a také velikostí a dobou zatížení. Stanovení tvrdosti se u plastů provádí především dle norem ČSN EN ISO 2039-1: Plasty – Stanovení tvrdosti – Část 1: Metoda vtlačování kuličky a ČSN EN ISO 868 Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore).

### 7.2.1 Metoda Shore

Tato metoda patří mezi nejrozšířenější metody měření tvrdosti polymerů. Princip metody je založen na vtlačování hrotu komolého kužele (Shore A), nebo kužele s kulatým vrchlíkem (Shore D) (Obrázek 28) do povrchu měřeného vzorku silou, která je vyvozena tlakem ocelové pružiny. Shore A se používá pro měkčí materiály, kdy působící přitlačná síla je 10 N. Metoda Shore D se používá pro tvrdší materiály, kde je přitlačná síla 50 N. Tvrdost Shore je definována stupnicí 0–100. V případě, že tvrdoměr Shore A ukáže hodnotu vyšší než 90, použije se tvrdoměr Shore D. Naopak pokud tvrdoměr Shore D ukáže hodnotu nižší než 20, pro měření vzorku se použije tvrdoměr Shore A. Hloubka průniku indentoru do

měřeného vzorku odpovídá tvrdosti materiálu. Při metodě Shore se hodnota odečítá po 1, 3, nebo 15 sekundách (dle ISO 868). [96] [97]



Obrázek 28: Zkušební hroty Shore D a Shore A [96]

### 7.3 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je termoanalytická technika, ve které se měří rozdíl v množství tepla potřebného ke zvýšení teploty vzorku a reference jako funkce teploty. Vzorek se podrobuje lineárnímu ohřevu, nebo chlazení s plynule se měnící rychlostí tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. DSC se využívá při studiu fázových přechodů, jako je teplota tání, skelných přechodů nebo exotermických rozkladů. Tyto přechody zahrnují změny energie nebo změny tepelné kapacity, které lze pomocí DSC detekovat s velkou citlivostí.

Základní princip této techniky spočívá v tom, že když vzorek prochází fyzikální přeměnou, například fázovým přechodem, musí do něj proudit více nebo méně tepla než do referenčního vzorku, aby se obě teploty udržely na stejné úrovni. Zda musí do vzorku proudit méně nebo více tepla, závisí na tom, zda je proces exotermický nebo endotermický. Například při tání pevného vzorku je třeba, aby do vzorku proudilo více tepla, aby se jeho teplota zvyšovala stejnou rychlostí jako u referenčního vzorku. To je způsobeno absorpcí tepla vzorkem při endotermickém fázovém přechodu z pevné látky na kapalinu. Stejně tak, když vzorek prochází exotermickými procesy (např. krystalizací), je ke zvýšení teploty

vzorku zapotřebí méně tepla. Sledováním rozdílu tepelného toku mezi vzorkem a referenčním vzorkem jsou diferenční skenovací kalorimetry schopny měřit množství tepla absorbovaného nebo uvolněného během těchto přechodů.

Výsledkem DSC experimentu je křivka závislosti tepelného toku na teplotě nebo na čase (Obrázek 29). Tuto křivku lze použít k výpočtu entalpií přechodů. To se provádí integrací píku odpovídajícího danému přechodu. Entalpie přechodu lze vyjádřit pomocí rovnice (5)

$$\Delta H = K * A \quad (5)$$

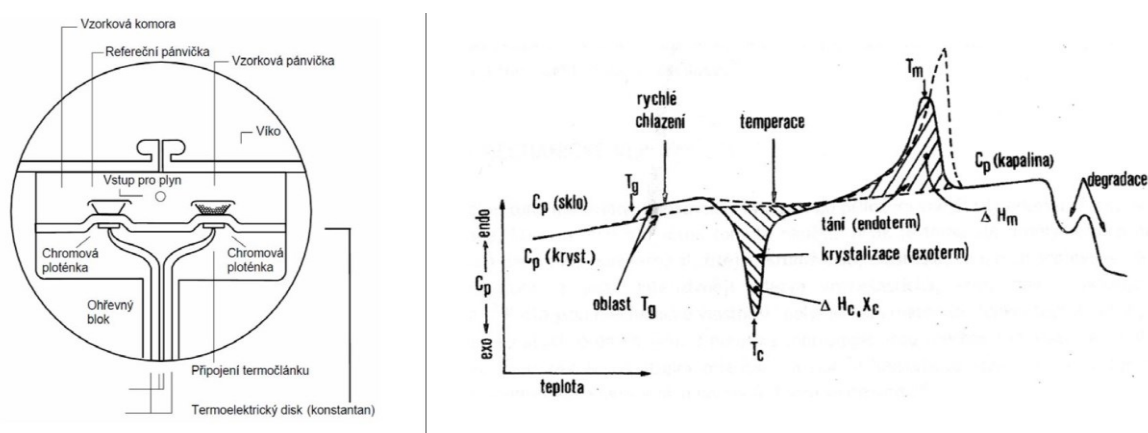
Kde:

$\Delta H$  entalpie přechodu

K kalorimetrická konstanta

A plocha pod křivkou

Kalorimetrická konstanta se u jednotlivých přístrojů liší a lze ji určit analýzou dobře charakterizovaného vzorku se známými entalpiemi přechodu. [98] [99]



Obrázek 29: Schéma měřicí komory (vlevo), modelová křivka DSC (vpravo) [99]

## 7.4 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TG) je jednou z metod termální analýzy materiálů, jejíž principem je stanovení změn hmotnosti v závislosti na změně teploty analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání anebo ochlazování. Změny hmotnosti jsou výsledkem odpařování, rozkladného procesu, nebo chemické reakce. Ke změně hmotnosti vzorku může dojít také v důsledku absorpce plynů (kyslík, vlhkost apod.).

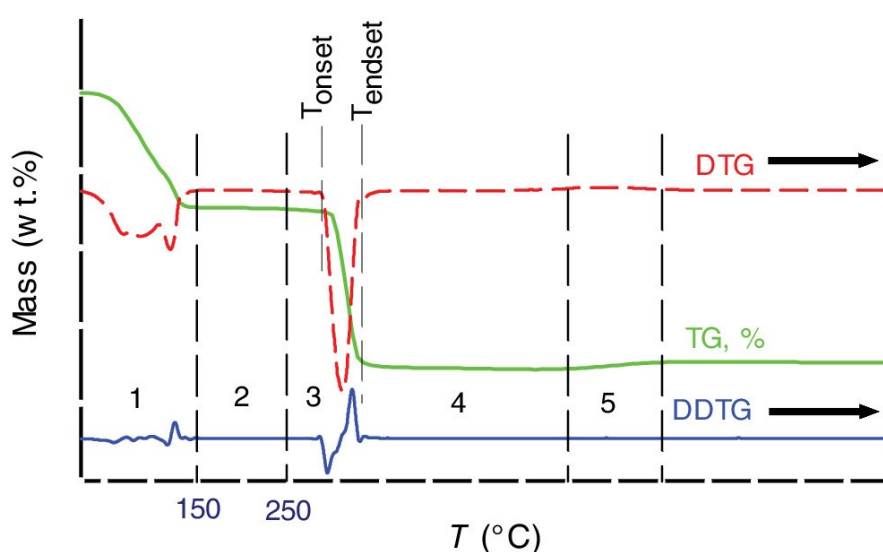


Analyzátor se obvykle skládá z vysoce přesné mikrováhy s miskou naplněnou vzorkem. Miska je umístěna v malé elektricky vyhřívané peci s termočlánkem pro přesné měření teploty. Atmosféra může být pročištěna inertním plynem, aby se zabránilo oxidaci nebo jiným nežádoucím reakcím. Analýza se provádí postupným zvyšováním teploty. Teplota v mnoha zkušebních metodách běžně dosahuje 1 000 °C.

Naměřená změna hmotnosti se vyjadřuje v závislosti na teplotě anebo čase TG křivkami (Obrázek 30). Po získání údajů lze provést vyhlazení křivky a další operace, například najít přesné body inflexe. Vzhledem k tomu, že mnoho křivek úbytku hmotnosti vypadá podobně, může být před interpretací výsledků nutné křivku transformovat pomocí derivace. První a druhá derivace profilu úbytku hmotnosti (DTG a DDTG) určují inflexní body a rozlišují jevy vícesložkových směsí, které reagují při překrývajících se teplotách. Vrcholy DTG odpovídají inflexním bodům, zatímco v případě překrývajících se vrcholů DDTG (teploty nástupu) přesněji oddělují reakce. Teplota, při které se protínají dvě extrapolované přímky, je teplota nástupu.

Pro dosažení větších přesností v oblastech, kde derivační křivka dosahuje vrcholů se používá metoda známá jako TGA s vysokým rozlišením. Při této metodě se nárůst teploty zpomaluje s rostoucím úbytkem hmotnosti. To se provádí proto, aby bylo možné přesněji určit teplotu, při které se vrchol vyskytuje.

Spojením TG analýzy s infračervenou anebo hmotnostní spektroskopií lze získat podstatně hlubší informace o složení analytu. [100] [101]



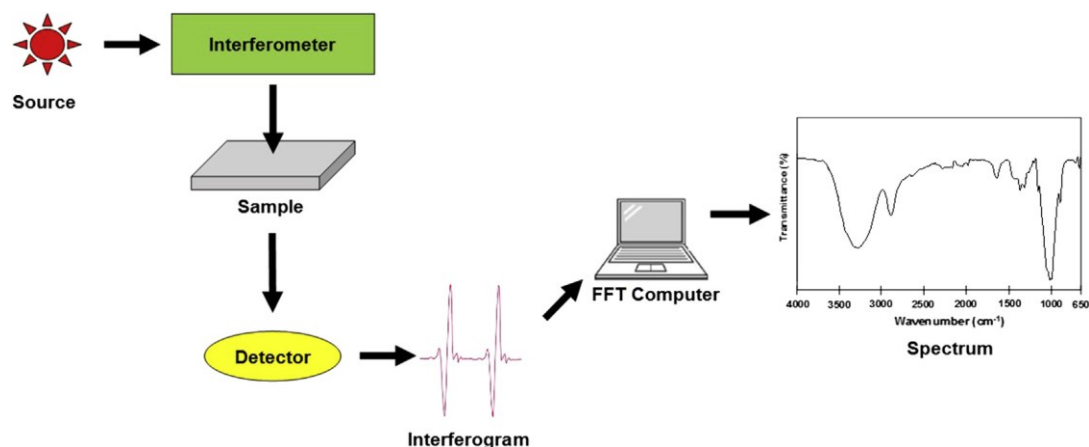
Obrázek 30: Charakteristický záznam z TG analýzy [101]

## 7.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) patří do skupiny nedestruktivních analytických metod. Metoda FTIR je určena především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným vzorkem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78–1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12 800–10 cm<sup>-1</sup>.

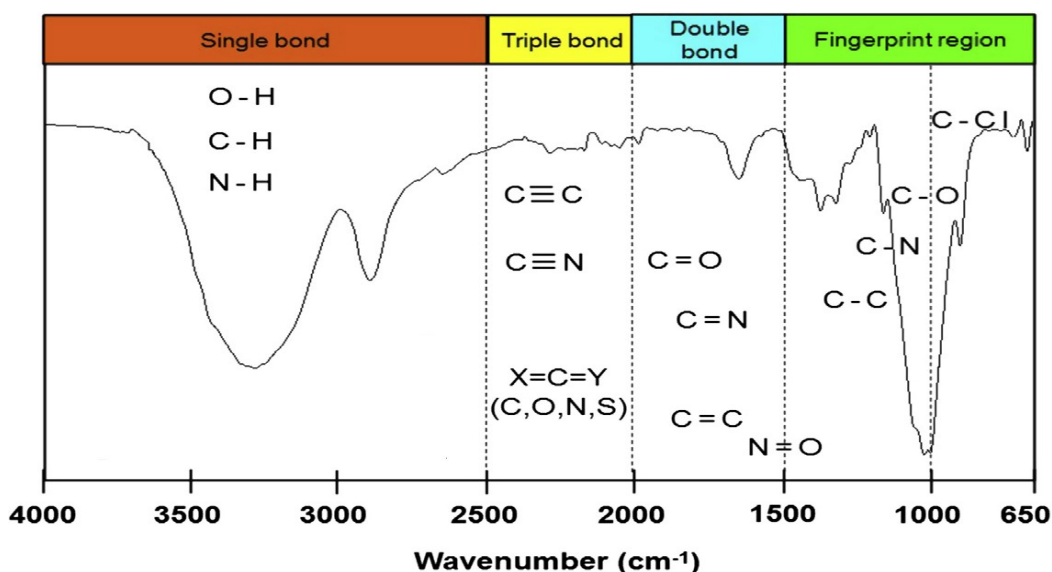
Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při které se mění rotačně-vibrační energetické stavy molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým znázorněním funkční závislosti energie, obvykle vyjádřené v procentech propustnosti (T) nebo absorbance (A), na vlnové délce dopadajícího záření. Propustnost je definována jako poměr intenzity záření procházejícího vzorkem (I) k intenzitě záření přicházejícího ze zdroje. Absorbance je definována jako dekadický logaritmus 1/T. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočt, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky, a proto bude daná závislost energie na vlnovém čísle lineární funkcí.

Přístroj, který určuje absorpční spektrum sloučeniny, se nazývá spektrofotometr. Spektrofotometr vyzařuje svazek IR záření, které je emitováno ze zdroje zářícího černého tělesa. Následně paprsek prochází do interferometru, kde dochází ke kódování spektra. Rekombinace paprsků s různou délkou dráhy v interferometru vytváří konstruktivní a destruktivní interferenci, která se nazývá interferogram. Paprsek vstupuje do prostoru se vzorkem a vzorek absorbuje specifické frekvence energie. Poté detektor změří energii interferogramového signálu v závislosti na čase pro všechny frekvence současně. Mezitím je paprsek superponován, aby poskytl referenci (pozadí) pro práci přístroje. Po automatickém odečtení spektra interferogramu od spektra vzorku pomocí počítačového softwaru je získáno žádané spektrum (Obrázek 31).



Obrázek 31: Schématické znázornění FTIR spektrofotometru [103]

Nejčastěji je využívána střední oblast infračerveného spektra (MIR). Přechodové energie odpovídající změnám vibračních energetických stavů pro mnoho funkčních skupin se nacházejí ve střední IR oblasti ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ), a proto vzhled absorpčního pásu v této oblasti může být použit pro určení specifických skupin molekul. Typicky zde existují čtyři oblasti typů vazeb, které lze analyzovat z FTIR spekter. Jednoduché vazby (O–H, C–H, a N–H) jsou detekovatelné ve vyšších oblastech vlnové délky ( $2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ). Trojné a dvojně vazby jsou detekovatelné ve střední oblasti vlnových délek  $2000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ . Oblasti nízkých vlnových délek  $650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , jsou charakteristické pro molekulu jako celek, a proto mohou být použity pro identifikaci (Obrázek 32). [102] [103]



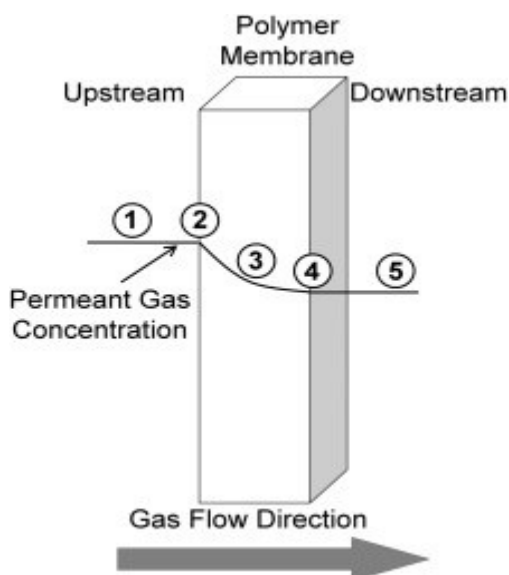
Obrázek 32: Typické infračervené spektrum s Fourierovou transformací [103]

## 7.6 Propustnost pro plyny

Pro správnou funkčnost a uplatnění polymerních materiálů především v obalovém průmyslu je znalost bariérových vlastností důležitá. Pro většinu polymerních materiálů je plynopropustnost závislá na podmínkách jako je teplota, gradient tlaku, druhu prostupujícího plynu, a na samotném typu polymeru jako je druh, množství plnění, podíl krystalické nebo amorfní fáze apod.

Průchod malých molekul pevnými materiály se nazývá permeace. Malá molekula, která projde pevnou látkou, se nazývá permeant. Propustnost obalových materiálů musí být přizpůsobena citlivosti baleného obsahu na tento permeant a stanovené trvanlivosti. Některé obaly musí mít téměř hermetické těsnění, zatímco jiné mohou propustné. Znalost přesných rychlostí pronikání je proto nezbytná.

Průchod plynu přes polymerní materiál lze rozdělit do pěti kroků: 1) permeantní difúze do polymerního filmu z atmosféry, 2) adsorpce permeantu polymerním filmem na rozhraní s atmosférou, 3) difúze permeantu dovnitř a skrz polymerní film, 4) desorpce permeantu na rozhraní druhé strany filmu a 5) difúze permeantu z polymerního filmu (Obrázek 33). Každý výše jmenovaný krok může mít vliv na konečnou plynopropustnost.



Obrázek 33: Schéma toku plynu přes polymerní membránu [104]

Princip difuze při ustáleném stavu můžeme popsat např. na polymerní membráně s tloušťkou  $l$ , plochou  $A$ , přes kterou prochází plyn. Označíme-li celkové množství prošlé látky za čas  $t$  jako hodnotu  $Q$ , lze vyjádřit jednotkový prostup plynu rovnicí (6), kde  $J$  je tok difuzní látky podle prvního Fickova zákona.

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \text{ [mol/m}^2\text{s]} \quad (6)$$

V praxi ale bývá obtížné měřit koncentraci plynu nacházejícího se na obou stranách vzorku. Tento problém lze vyřešit použitím sorbčního koeficientu  $S$ , který udává míru rozpustnosti plynu v materiálu v závislosti na tlaku. Při lineární závislosti mezi koncentrací  $c$  a tlakem  $p$  lze použít tzv. Henryho model (rovnice (7)).

$$c = S \cdot p \quad (7)$$

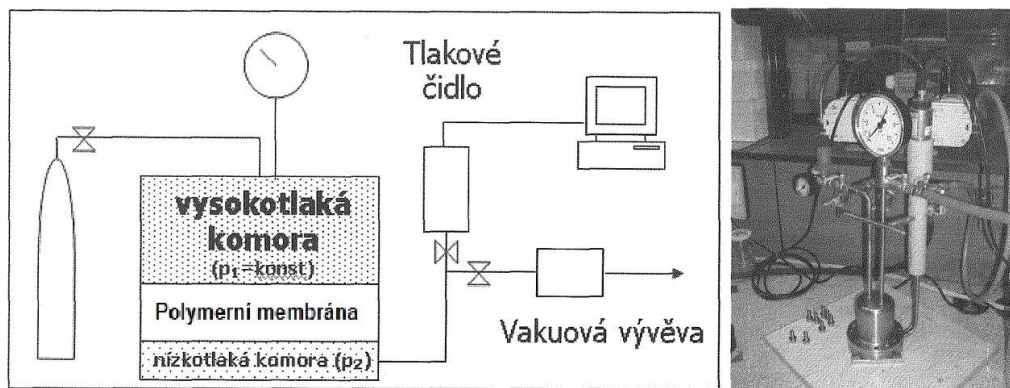
Spojením rovnic (6) a (7) dostaneme vztah viz rovnice (8), která definuje průtok plynu přes membránu o jednotkové ploše  $A$ , šířce  $l$ , za jednotkový čas  $t$ , v závislosti na tlakovém gradientu  $p_1 - p_2$ .

$$J_x = \frac{D \cdot S \cdot (p_1 - p_2)}{l} \quad (8)$$

Spojením rovnic (5) a (8) pro konkrétní membránu s plochou  $A$ , časem  $t$  a množstvím prošlého plynu  $Q$ , lze permeační koeficient  $Pe$  vyjádřit rovnicí (9).

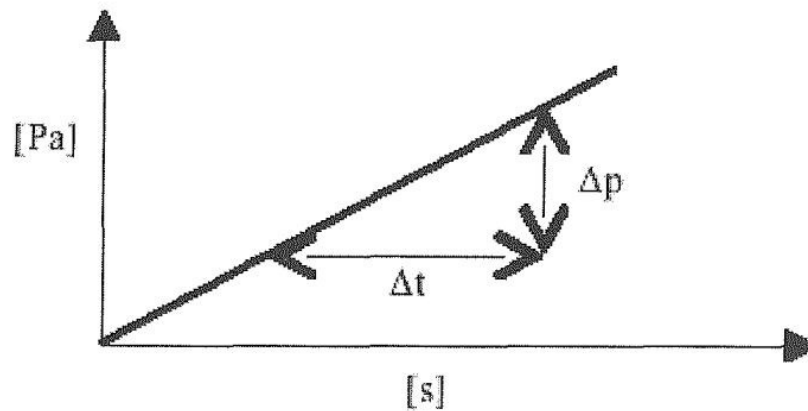
$$Pe = \frac{Q \cdot l}{t \cdot A \cdot (p_2 - p_1)} \text{ [mol/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa]} \quad (9)$$

Měření plynopropustnosti metodou konstantního objemu je výhodné zejména z hlediska technické a metodické nenáročnosti. Zařízení bylo zkonstruováno na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně na Ústavu inženýrství polymerů na základě normy ČSN 640115. (Obrázek 34)



Obrázek 34: Schéma měřícího zařízení metodou konstantního objemu [105]

Principem měření je záznam nárustu tlaku plynu v nízkotlaké komoře v závislosti na čase. Pro konečný výpočet se použije záznam směrnice přímky  $k = \Delta p / \Delta t$  viz Obrázek 35.



Obrázek 35: Nárůst tlaku plynu v nízkotlaké komoře [105]

Hodnoty tlaku jsou pomocí tlakového čidla a A/D převodníku zaznamenávány do PC. Následně je ze směrnice nárustu tlaku v nízkotlaké komoře vypočten permeační koeficient viz rovnice (10). Jestliže je nárůst tlaku v čase nulový membrána se chová jako dokonale nepropustná.

$$Pe = \frac{\Delta p}{\Delta t} * \frac{V_0 * l}{R * T * A * (p_1 - p_0)} \quad [\text{mol/m} * \text{s} * \text{Pa}] \quad (10)$$

Kde:

$Pe$  – permeační koeficient [ $\text{mol/m} * \text{s} * \text{Pa}$ ]

$\Delta p / \Delta t$  – nárůst tlaku v nízkotlaké části [ $\Delta \text{Pa} / \Delta \text{s}$ ]

$l$  – tloušťka membrány [ $\text{m}$ ]

$(p_1 - p_0)$  – tlakový gradient [ $\text{Pa}$ ]

$T$  – teplota [ $\text{K}$ ]

$V_0$  – objem nízkotlaké komory [ $\text{m}^3$ ]

$A$  – plocha membrány [ $\text{m}^2$ ]

$R$  – plynová konstanta [ $\text{J/K} * \text{mol}$ ]

Určení plynopropustnosti metodou konstantního objemu je velmi jednoduchou, přesnou a reprodukovatelnou metodou pro měření bariérových vlastností polymerních směsí. Zařízení též dovoluje měřit plynopropustnost v rozmezí teplot 35-80 °C, přičemž horní hranice intervalu je omezena teplotním rozsahem tlakového čidla. Tlakový gradient může být nastaven v rozsahu 1–7 bar. [104] [105]

## 8 CÍLE PRÁCE

Cíle diplomové práce:

- Připravit vzorky čistých polymerů a polymerů plněných nanoplňivem, a to polymerů na bázi biopolyesterů a komerčních obalových polymerů
- U připravených vzorků změřit mechanické vlastnosti, termické vlastnosti, plynopropustnost
- Jako další krok zkontrolovat vliv kopolymeru na kompostovatelnost
- Na základě naměřených výsledků porovnat biopolymery s polymery petrochemickými, zhodnotit vliv nanoplňiva a vliv množství PEG v kopolymeru s PBF na vlastnosti materiálů
- Posoudit možnost využití biopolyesterů v obalovém průmyslu

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



## 9 MATERIÁLY

Zkušební vzorky PBF a jeho kopolymerů PBF/PEG byly dodány Ostravskou univerzitou. Kopolymery byly dodány ve čtyřech různých poměrech PBF a PEG.

PBF/PEG 80/20

PBF/PEG 65/35

PBF/PEG 50/50

PBF/PEG 35/65

Vzorky byly připraveny dvoustupňovou metodou polykondenzace taveniny. PBF byl syntetizován transesterifikační reakcí mezi dimylesterem kyseliny 2,5-furandikarboxylové (DMFD) a obnovitelným 1,4-butandiolem (bio-BD), katalyzovanou  $Ti(OBu)_4$  (0,25 % vzhledem k celkovému obsahu esteru). Jako vedlejší produkt se uvolňoval methanol. Molární poměr esteru a diolu byl 1:2. Reakce probíhala v teplotním rozmezí 150 až 160 °C přibližně 2 h. Když bylo vydestilováno cca 80 % teoretického množství methanolu, reakční teplota se postupně zvyšovala a do reakční směsi bylo přidávalo příslušné množství PEO s molekulovou hmotností 1000 g/mol (v závislosti na poměru segmentů PBF a PEO) spolu s druhou částí katalyzátoru a antioxidantem (0,5 % hmot. vzhledem ke konečné hmotnosti kopolymeru). Druhá fáze, polykondenzace taveniny, probíhala za sníženého tlaku (25-30 Pa), při teplotě 230 až 240 °C a byla monitorována postupným zvyšováním momentu míchadla. Pro všechny syntetizované materiály byly použity stejné parametry procesu a celá reakce trvala celkem 5-6 hodin. Nakonec byla homopolymerní/kopolymerní tavenina vytlačena z reaktoru pomocí  $N_2$  a poté granulována. Touto metodou byly připraveny blokové kopolymery PBF-b-PEO obsahující 80, 65, 50 a 35 % tuhého segmentu PBF a pružného segmentu PEO. [106]

K porovnání vlastností byly použity komerčně dostupné materiály.

- PLA L175
- Surlin 1857
- PET ve formě fólie. Z důvodů vyšších zpracovatelských teplot, kterých nebylo možné na laboratorních zařízeních dosáhnout, nebyl PET materiál modifikován nanoplnivem. Pro tahové zkoušky byla tělíska (lopatky) vyseknuta přímo z fólie.

Tabulka 10: Názvy vzorků a jejich označení

Vzorek	Označení vzorku
PBF/PEG (35/65)	1.1
PBF/PEG (35/65) + 3 % Cloisite 30B	1.2
PBF/PEG (50/50)	2.1
PBF/PEG (50/50) + 3 % Cloisite 30B	2.2
PBF/PEG (65/35)	3.1
PBF/PEG (65/35) + 3 % Cloisite 30B	3.2
PBF/PEG (80/20)	4.1
PBF/PEG (80/20) + 3 % Cloisite 30B	4.2
PBF	5.1
PBF + 3 % Cloisite 30B	5.2
PLA	6.1
PLA + 3 % Cloisite 30B	6.2
Surlyn	7.1
Surlyn + 3 % Cloisite 30B	7.2
PET	8

### Surlyn

Surlyn, který uvedla na trh v 60. letech společnost DuPont, je semikrystalický ionomer z polyethylen-co-metakrylové kyseliny částečně neutralizovaný ionty sodíku, zinku nebo jiných kovů. Iontové domény mezi ionty kovů a karboxylátovými skupinami a krystalickými doménami polyethylenu slouží jako silné fyzikální příčné vazby, které dodávají Surlynu vynikající mechanické vlastnosti a stabilitu, jako je vysoká rázová houževnatost a vynikající odolnost proti poškrábání a odolnost vůči olejům. Díky jeho vlastnostem je Surlyn využíván pro nejrůznější aplikace, jako např. obalový materiál (potravin, kosmetika), pro sportovní aplikace (krycí vrstva golfových míčků, lyžařské boty), ve smršťovacích aplikacích, ve stavebnictví apod.

Surlyn® 1857 je komerčně dostupný zinkový ionomer. Má dobrou rázovou houževnatost, vynikající houževnatost při nízkých teplotách a dobré optické vlastnosti. Poskytuje nízkoteplotní iniciaci těsnění, vynikající pevnost při lepení za tepla, dobrou tvarovatelnost, odolnost proti poškrábání, rozpouštědlům a propíchnutí. Lze zpracovávat vytlačováním, laminováním, vyfukováním, litím, vytlačováním a koextruzí. Možné aplikace: obaly na potraviny, kosmetiku, zdravotnické prostředky, skin & stretch, povrchová vrstva pro golfové míčky a zalité lahve. [107] [108]

### Polyethyltereftalát (PET)

PET spadá do skupiny lineárních polyesterů, jejichž charakteristickým znakem je přítomnost esterových vazeb v hlavním řetězci. Syntéza PET probíhá polykondenzací kyseliny tereftalové a ethylenglykolu.

PET má vynikající mechanické vlastnosti, pevnost a výborné bariérové vlastnosti což z něj činí ideální materiál pro výrobu láhví na nápoje a fólií pro obalový průmysl.

Mezi jeho další důležité vlastnosti patří dobrá odolnost vůči chemikáliím, vlhkosti a UV záření. Má také vysokou teplotní odolnost, dobrou pružnost za nízkých teplot a odolnost proti opotřebení. Optické vlastnosti PET jsou ovlivněny stupněm krystalinity. V amorfním stavu je průhledný, zatímco semikrystalický je mléčně zakalený.

Vzhledem k těmto vlastnostem se PET používá v široké škále dalších aplikací, jako je například výroba vláken pro textilní výrobky, lékařské přístroje a elektronické součástky.

[109]

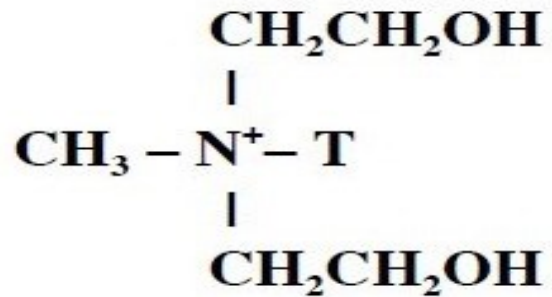
Tabulka 11: Všeobecné vlastnosti PET [109]

Hustota	1,37 g/cm <sup>3</sup>
Pevnost v tahu	50–80 MPa
Tažnost	30–300 %
Modul pružnosti v tahu	3 000 MPa
Nasákavost za 24 hodin	0.3 %
Tvrdość kuličkou 10 s	200 MPa
Bod tání	255–264 °C

### Cloisite 30B

Pro přípravu polymerních plněných směsí v této práci bylo použito nanoplňivo Cloisite 30B. Cloisite 30B (Obrázek 36) je komerčně dostupný polární, hydrofobní smektitový jíl, který se používá jako aditivum do polymerů dodávaný společností Southern Clay products, Gonzales, Texas, USA. Jde o přírodní MMT modifikovaný kvartérní amoniovou solí obsahující methylové, bis-2-hydroxyethylové a C14 – C18 alkylové postranní řetězce, běžně známé jako lůj. Koncentrace modifikátoru je 90 miliekvivalentů /100 g jílu, což odpovídá přibližně 32 hm. %. Chemická úprava zajišťuje lepší disperzi v organických rozpouštědlech a polymerních maticích. Cloisite 30B se obvykle používá ke zvýšení mechanických vlastností a tepelné stability polymerů. Parametry dle výrobce: vlhkost pod 2 %; podíl tří kvartérních amoniových sloučenin pocházejících z loje ~65 % C18, ~30 %

C16 a ~5 % C14; velikosti částic dle procentuálního obsahu 10 % < 2 μm, 50 % < 6 μm a 90 % < 13 μm; specifický povrch je 7,5 m<sup>2</sup>/g (stanovený pomocí vícebodové metody BET založené na adsorpci dusíku); obsah hliníku je 6,7 hm. %. [110] [111]



Obrázek 36: Chemické složení kvartérní amoniové sloučeniny v Cloisite 30B [110]

## 10 PŘÍPRAVA VZORKŮ

### 10.1 Příprava směsí

Do polymerních matric bylo zamícháno nanoplňivo Cloisite 30B v množství 3 %.

Míchání směsí bylo provedeno pomocí laboratorního hnětiče Brabender „Plasti Corder“ viz Obrázek 37.

Míchací podmínky byly nastaveny dle Tabulka 12. Otáčky hnětadel byly nastaveny na 5 ot./min. Plnicím otvorem laboratorního hnětiče byl jako první nadávkován polymer a po jeho převedení do taveniny bylo postupně dávkováno navážené množství nanojílu Cloisite 30B. Následně byly postupně otáčky hnětiče zvednuty na 30 ot./min. a materiál byl míchán po dobu 10 minut. Po uplynutí doby míchání byl materiál pomocí mosazných špachtlí z míchací komory hnětiče a hnětadel přemístěn na připravenou hliníkovou podložku (alobal).

U zamíchaných vzorků na základě vizuálního posouzení připravených směsí bylo zjištěno, že nedošlo k dokonalé dispergaci nanoplňiva v polymerní matrici. Laboratorní hnětič Brabender nedokázal dosáhnout potřebných smykových sil v materiálu tak, aby došlo k dokonalému promíchání. Tato skutečnost může mít negativní vliv na konečné vlastnosti materiálu a tím může dojít k ovlivnění získaných výsledků.



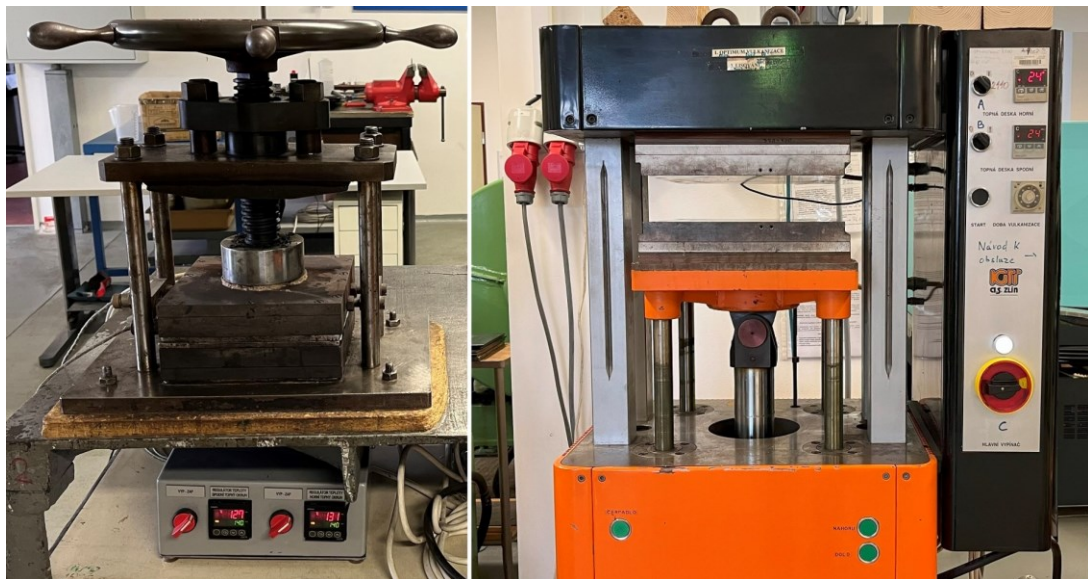
Obrázek 37: Hnětič Brabender [112]

Tabulka 12: Teplotní podmínky hnětiče pro jednotlivé materiály

	Vzorek	Teplota hnětiče [°C]
1.1	PBF/PEG (35/65)	125
1.2	PBF/PEG (35/65) + 3 % Cloisite 30B	
2.1	PBF/PEG (50/50)	150
2.2	PBF/PEG (50/50) + 3 % Cloisite 30B	
3.1	PBF/PEG (65/35)	160
3.2	PBF/PEG (65/35) + 3 % Cloisite 30B	
4.1	PBF/PEG (80/20)	170
4.2	PBF/PEG (80/20) + 3 % Cloisite 30B	
5.1	PBF	180
5.2	PBF + 3 % Cloisite 30B	
6.1	PLA	160
6.2	PLA + 3 % Cloisite 30B	
7.1	Surlyn	100
7.2	Surlyn + 3 % Cloisite 30B	

## 10.2 Lisování vzorků

Z polymerů a jejich blendů byly lisováním připraveny vzorky pro zkoušky plynopropustnosti, FTIR, zahrabání do zeminy, tvrdosti a tahové zkoušky. Lisování bylo provedeno pomocí laboratorního ručního lisu a pro následné chlazení byl použit hydraulický laboratorní lis, viz Obrázek 38



Obrázek 38: Ruční laboratorní lis (vlevo) hydraulický laboratorní lis (vpravo) [112]

Materiál byl vložen mezi dvě vyhřáté kovové desky, kde jako separátor zabraňující následnému nalepení materiálu na povrch desek byl použit teflonový papír. Desky s polymerem byly vloženy do vyhřátého laboratorního lisu a po minutu trvající teplotě byl vzorek pomocí tlaku rozlisován. Lisování probíhalo po dobu 5 minut. Po uplynutí lisovacího času byly desky s vylisovaným materiálem vyjmuty z vyhřívajícího lisu a vloženy do laboratorního hydraulického lisu k ochlazení. Teplota hydraulického lisu odpovídala pokojové teplotě (cca 23 °C). Chlazení probíhalo přibližně dalších pět minut. Po ochlazení byl vylisovaný vzorek z prostoru mezi deskami vyjmut a popsán. V Tabulka 13 jsou uvedeny lisovací teploty pro jednotlivé materiály.

Tabulka 13: Teploty lisování

Vzorek		Teplota lisování [°C]
1.1	PBF/PEG (35/65)	120
1.2	PBF/PEG (35/65) + 3 % Cloisite 30B	
2.1	PBF/PEG (50/50)	145
2.2	PBF/PEG (50/50) + 3 % Cloisite 30B	
3.1	PBF/PEG (65/35)	160
3.2	PBF/PEG (65/35) + 3 % Cloisite 30B	
4.1	PBF/PEG (80/20)	170
4.2	PBF/PEG (80/20) + 3 % Cloisite 30B	
5.1	PBF	175
5.2	PBF + 3 % Cloisite 30B	
6.1	PLA	155
6.2	PLA + 3 % Cloisite 30B	
7.1	Surlyn	90
7.2	Surlyn + 3 % Cloisite 30B	
8	PET (pouze kolečko)	280

Byly vylisovány destičky za pomoci kovového rámečku o rozměrech 125x125x1 mm, z kterých byla následně vysekána/nařezána tělíska pro tahové zkoušky.

Dále byla vylisována kolečka pomocí lisovací formy s otvorem o průměru 45 mm a výškou 12 mm. Kolečka byla použita pro měření tvrdosti.

Lisování vzorku pro stanovení tvrdosti PET proběhlo na laboratorním etážovém lisu Collin P 400 (Obrázek 39). Díky vysokým lisovacím teplotám byla použita hliníková separační fólie. Materiál byl vložen mezi plechy do kruhové formy o rozměrech: průměr 60 mm, výška 6 mm a vložen do lisu. Doba temperace materiálu byla 5 minut a následné lisování probíhalo dalších 5 minut při tlaku 250 bar. Po ukončení lisování byly plechy se vzorkem vloženy do

nádoby se studenou vodou. Tím došlo k prudkému ochlazení a bylo zabráněno krystalizaci PET.



Obrázek 39: Laboratorní etážový lis Collin P 400 [112]

Následně proběhlo lisování fólií, kde byl materiál vložen mezi kovové desky na separační teflonový papír bez rámečku. Výsledné fólie byly použity pro zkoušky FTIR, zahrabání do zeminy a plynopropustnosti.

### 10.3 Vysekávání, řezání vzorků

Z vylisovaných fólií určených pro FTIR a zahrabání do zeminy byla ručním vysekávacím zařízením (Obrázek 40) pomocí kruhové nožové formy vyseknuta kolečka o průměru 45 mm.

Z vylisovaných destiček viz kapitola 10.2 byly připraveny vzorky pro tahové zkoušky. Byly připraveny dva druhy tělísek dle houževnatosti materiálů, viz. Tabulka 14



Tabulka 14: Připravený tvar tělíska z jednotlivých materiálů

	Vzorek	Tvar tělíska
1	PBF/PEG (35/65)	lopatka
2	PBF/PEG (50/50)	lopatka
3	PBF/PEG (65/35)	lopatka
4	PBF/PEG (80/20)	lopatka
5	PBF	pásek
6	PLA	pásek
7	Surlyn	lopatka
8	PET	lopatka

### 10.3.1 Příprava lopatek

U materiálů, u kterých nehrozilo popraskání vlivem jejich křehkosti, byla z vylisovaných destiček vyseknuta zkušební tělíska ve tvaru lopatek. Vyseknutí proběhlo pomocí ručního sekacího zařízení a nožové formy definovaného tvaru (lopatky). (Obrázek 40) Rozměry lopatky: celková délka 75 mm, šířka krčku 4 mm, tloušťka krčku 1 mm. (Obrázek 40)



Obrázek 40: Ruční vysekávačka (vlevo), vysekávací nůž (vpravo) [112]

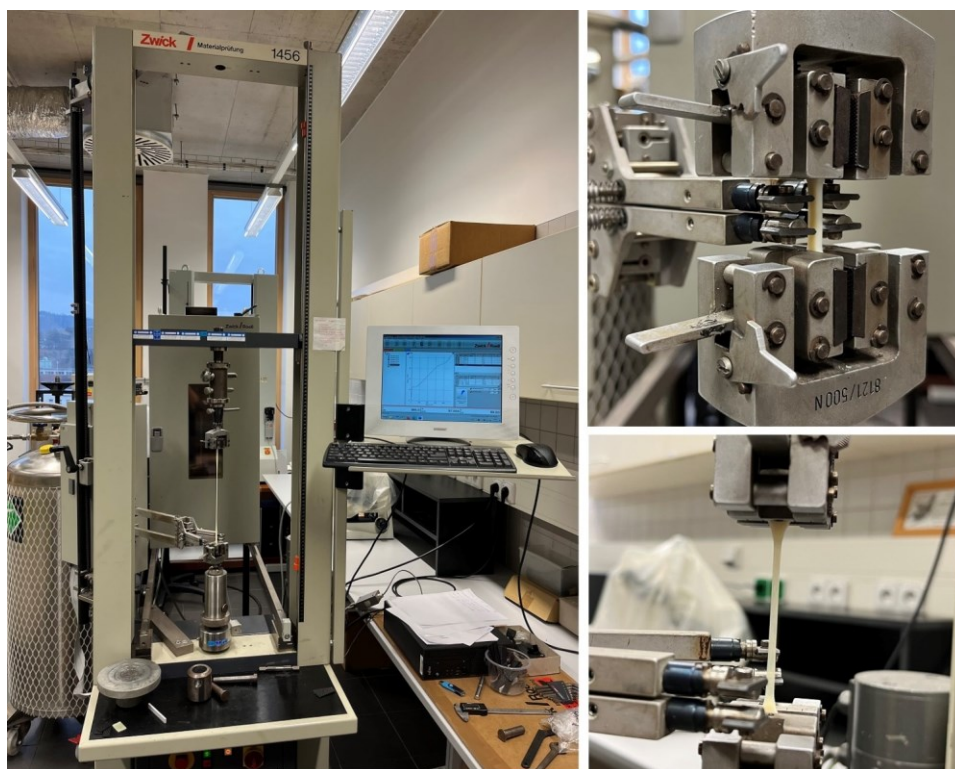
### 10.3.2 Příprava pásků

U materiálů, kde vlivem jejich tvrdosti a křehkosti hrozilo popraskání destičky při vysekávání zkušební tělesa, byly připraveny vzorky pomocí okružní pily s nainstalovaným vidiovým kotoučem. Z destičky byly nařezány pásky o rozměrech: 125x10x1 mm.

## 11 FYZIKÁLNĚ MECHANICKÉ ZKOUŠKY

### 11.1 Tahové zkoušky

Tahová zkouška byla provedena na připravených vzorcích (lopatka/pásek). Měření proběhlo na zkušebním trhacím stroji ZWICK 1456 (Materialprüfung), viz Obrázek 41. Nastavení zařízení: vzdálenost čelistí – 60 mm, rychlost odtahu – 200 mm/min., předpětí – 3 N. Rychlost pro měření modulu byla nastavena na 1 mm/min, počáteční hodnota prodloužení pro stanovení modulu 0,05 %, konečná hodnota prodloužení pro stanovení modulu 0,25 %. Vzdálenost extenzometru byla nastavena na 20 mm. Nastavení bylo aplikováno pro všechny vzorky. Měření probíhalo dle normy ČSN EN ISO 527 do momentu přetržení. Výsledné hodnoty byly zpracovány do tabulky a grafu viz příloha P II.

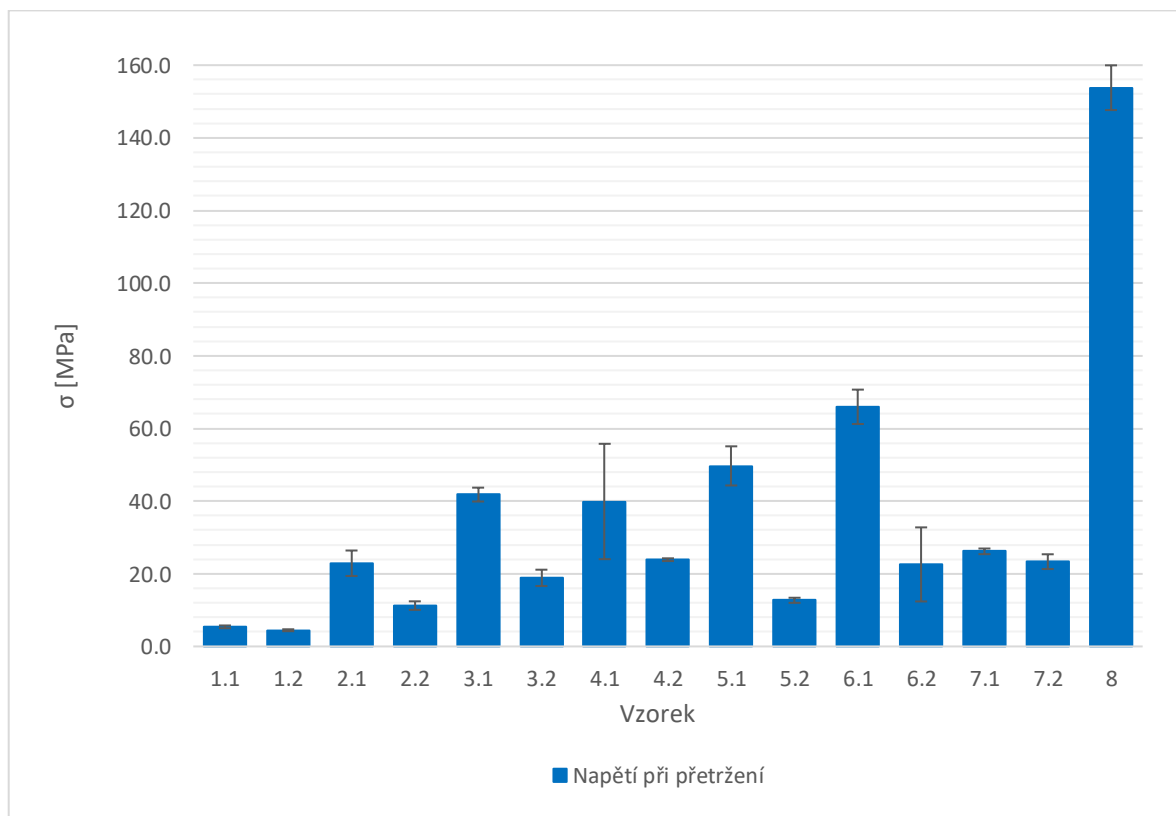


Obrázek 41: Trhací zařízení ZWICK 1456 [112]

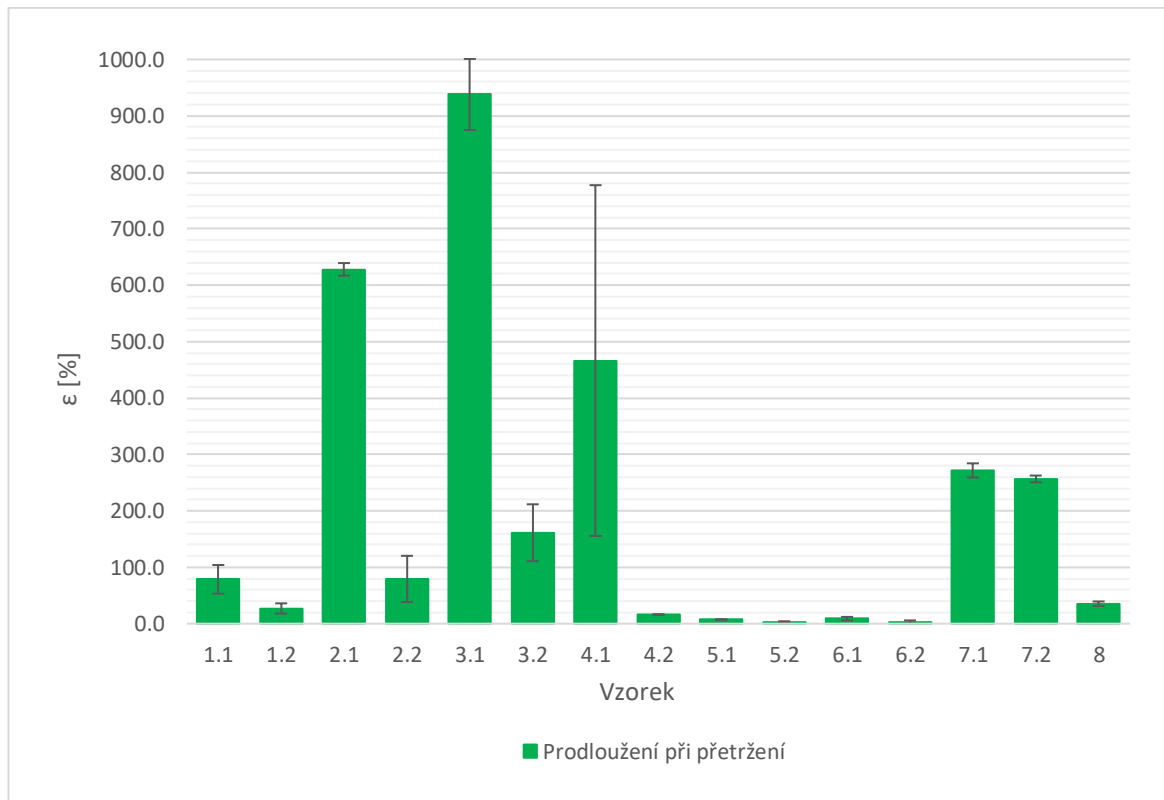
## 11.1.1 Výsledky a diskuze

Tabulka 15: Průměrné hodnoty pevnosti, tažnosti a modulu

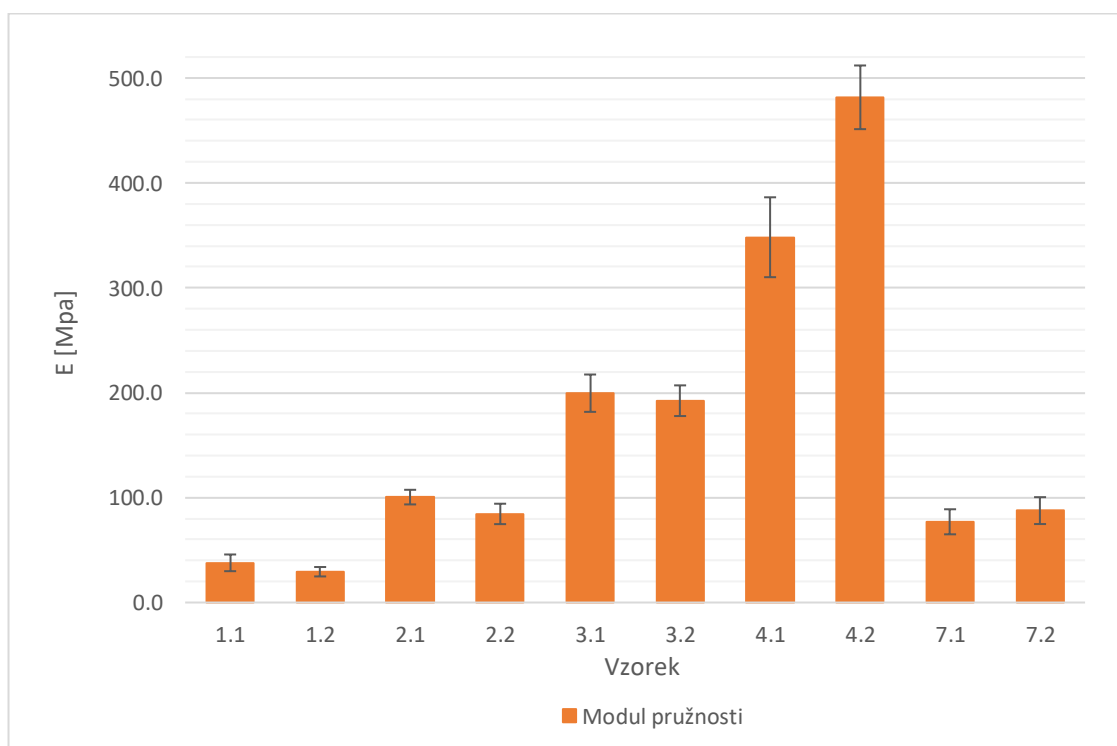
Vzorek	Označení vzorku	Napětí při přetržení $\sigma$ [MPa]	Sm. odch.	Prodloužení při přetržení $\varepsilon$ [%]	Sm. odch.	Modul pružnosti E [MPa]	Sm. odch.
PBF/PEG (35/65) – neplněný	1.1	5.4	0.4	78.5	25.4	37.8	8.0
PBF/PEG (35/65) – plněný	1.2	4.5	0.3	27.0	9.0	29.4	4.5
PBF/PEG (50/50) – neplněný	2.1	22.9	3.5	628.0	11.2	100.5	7.0
PBF/PEG (50/50) – plněný	2.2	11.2	1.2	79.4	40.9	84.5	9.7
PBF/PEG (65/35) – neplněný	3.1	41.8	1.9	938.0	62.9	199.6	17.8
PBF/PEG (65/35) – plněný	3.2	18.9	2.2	161.2	50.4	192.4	14.6
PBF/PEG (80/20) – neplněný	4.1	39.9	15.9	466.4	310.8	348.2	38.1
PBF/PEG (80/20) – plněný	4.2	23.9	0.4	16.1	0.6	481.6	30.3
PBF – neplněný	5.1	49.7	5.4	7.0	0.7	-	-
PBF – plněný	5.2	12.7	0.7	3.3	0.9	-	-
PLA – neplněný	6.1	66.0	4.7	8.9	3.1	-	-
PLA – plněný	6.2	22.6	10.2	2.9	2.8	-	-
Surlyn – neplněný	7.1	26.2	0.8	271.6	12.6	77.0	11.9
Surlyn – plněný	7.2	23.3	2.0	256.6	6.0	87.6	12.8
PET – neplněný	8	153.8	6.2	35.4	4.0	-	-



Obrázek 42: Grafické zobrazení napětí při přetržení



Obrázek 43: Grafické zobrazení prodloužení při přetržení



Obrázek 44: Grafické zobrazení modulu pružnosti

U materiálů PBF, PLA a PET se nepodařilo naměřit hodnotu modulu pružnosti, což bylo způsobeno tvarem (PBF, PLA) a tloušťkou (PET) připravených zkušebních těles.

Na základě zjištěných tahových vlastností u připravených vzorků (Tabulka 15) lze usoudit, že polymery a kopolymery bez plniva mají lepší mechanické vlastnosti než materiály plněné. Zároveň je patrné, že tahové chování neplněných materiálů koreluje s materiály plněnými.

U kopolymerů PBF/PEG lze pozorovat, že se zvyšujícím se podílem PBF se projevuje tuhost jeho řetězce a tím vzrůstá hodnota napětí a modulu pružnosti, ale naopak klesá elastická složka (lineární řetězec PEG) což způsobuje pokles prodloužení.

Při poměru PBF (65 %) a PEG (35 %) vykazuje kopolymer optimální vlastnosti pevnosti (42 MPa), modulu pružnosti (199 MPa) a prodloužení (938 %). V případě vyššího podílu PBF již dostáváme křehčí materiál sice s vyšším modulem pružnosti, ale s mnohem nižším prodloužením. V opačném případě (vyšší koncentrace PEG) ztrácí materiál pevnost a modul pružnosti.

Z naměřených hodnot tahových vlastností nelze jednoznačně určit, zda lepších mechanických vlastností dosahují polymery na ropné bázi či biopolyestery. V některých ohledech mají petrochemické polymery lepší mechanické chování, např. PET má nejvyšší hodnotu napětí při přetržení (154 MPa), které nedosahuje žádný měřený biopolyester a naopak nejlepší hodnota prodloužení při přetržení (938 %) byla naměřena u kopolymeru PBF/PEG (65/35), které nedosahuje žádný měřený petrochemický polymer.

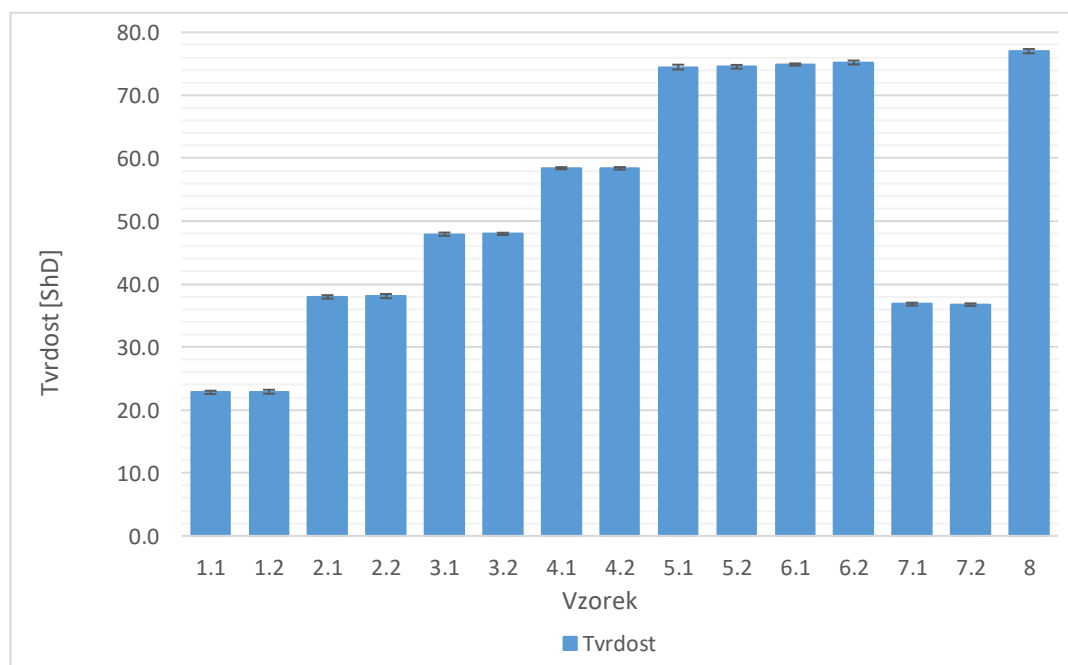
## 11.2 Tvrdost

Měření tvrdosti proběhlo na vyliisovaných vzorcích ve tvaru kolečka, při teplotě 23,5 °C na tvrdoměru Bareiss BS 61 - Shore D. U každého materiálu bylo naměřeno deset hodnot na různých místech vzorku (pět měření na každé straně vyliisovaných zkušebních vzorcích) a výsledné hodnoty byly zpracovány do tabulky viz příloha P III. Měření probíhalo dle normy ČSN EN ISO 868.

## 11.2.1 Výsledky a diskuze

Tabulka 16: Průměrné hodnoty tvrdosti

Vzorek	Označení vzorku	Tvrdość [ShD]	Směrodatná odchylka
PBF/PEG (35/65) – neplněný	1.1	22.8	0.3
PBF/PEG (35/65) – plněný	1.2	22.9	0.3
PBF/PEG (50/50) – neplněný	2.1	38.0	0.3
PBF/PEG (50/50) – plněný	2.2	38.1	0.3
PBF/PEG (65/35) – neplněný	3.1	47.9	0.3
PBF/PEG (65/35) – plněný	3.2	48.0	0.2
PBF/PEG (80/20) – neplněný	4.1	58.4	0.2
PBF/PEG (80/20) – plněný	4.2	58.4	0.2
PBF – neplněný	5.1	74.5	0.4
PBF – plněný	5.2	74.5	0.3
PLA – neplněný	6.1	74.9	0.2
PLA – plněný	6.2	75.2	0.3
Surlyn – neplněný	7.1	36.8	0.2
Surlyn – plněný	7.2	36.7	0.2
PET – neplněný	8	77.0	0.3



Obrázek 45: Grafické porovnání tvrdostí mezi jednotlivými vzorky

Z výsledků zkoušek tvrdosti (Tabulka 16) lze pozorovat, snižující se tvrdost PBF se vzrůstajícím obsahem PEG, což je pravděpodobně způsobeno lineárním polymerním

řetězcem PEG, který rovněž plní roli změkčovadla příslušných kopolymerů. Plnivo nemělo žádný vliv na výslednou tvrdost materiálů, což se dalo předpokládat vzhledem k nízkému procentuálnímu množství, které bylo do polymerů přidáno. Nejvyšších hodnot tvrdosti bylo naměřeno u PET (77 ShD), následně PLA (74,9 ShD) a PBF (74,5 ShD). Nejnižší tvrdost byla naměřena u kopolymeru PBF s obsahem 65 % PEG (22,8 ShD), což je očekávaný výsledek, protože tento vysoký obsah změkčovadla přináší snížení tvrdosti.

## 12 TERMICKÁ ANALÝZA

### 12.1 Termogravimetrická analýza (TG)

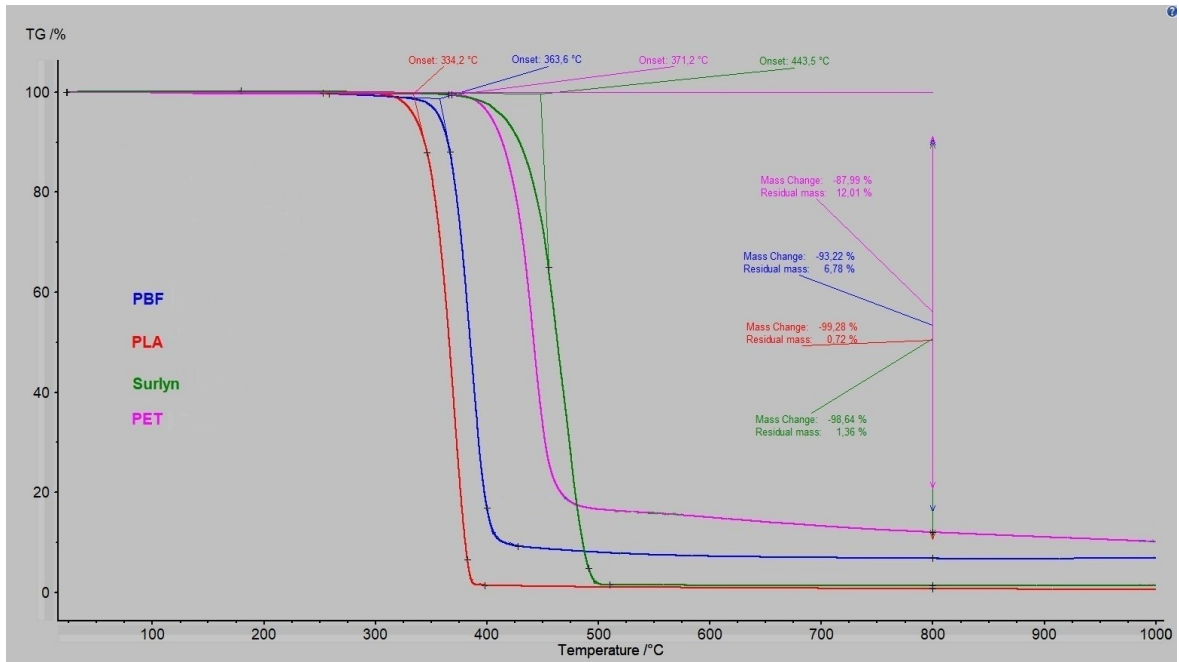
TG analýza byla provedena na zařízení NETZSCH TG 209 F1 LIBRA (Obrázek 46), v korundovém kelímku. Teplotní rozsah zkoušky byl 20–1000 °C, za konstantní rychlosti ohřevu 10 °C/min. v atmosféře dusíku (N<sub>2</sub>) s rychlostí průtoku 20 ml/min. Množství analyzovaného vzorku bylo v rozmezí 15-25 mg.



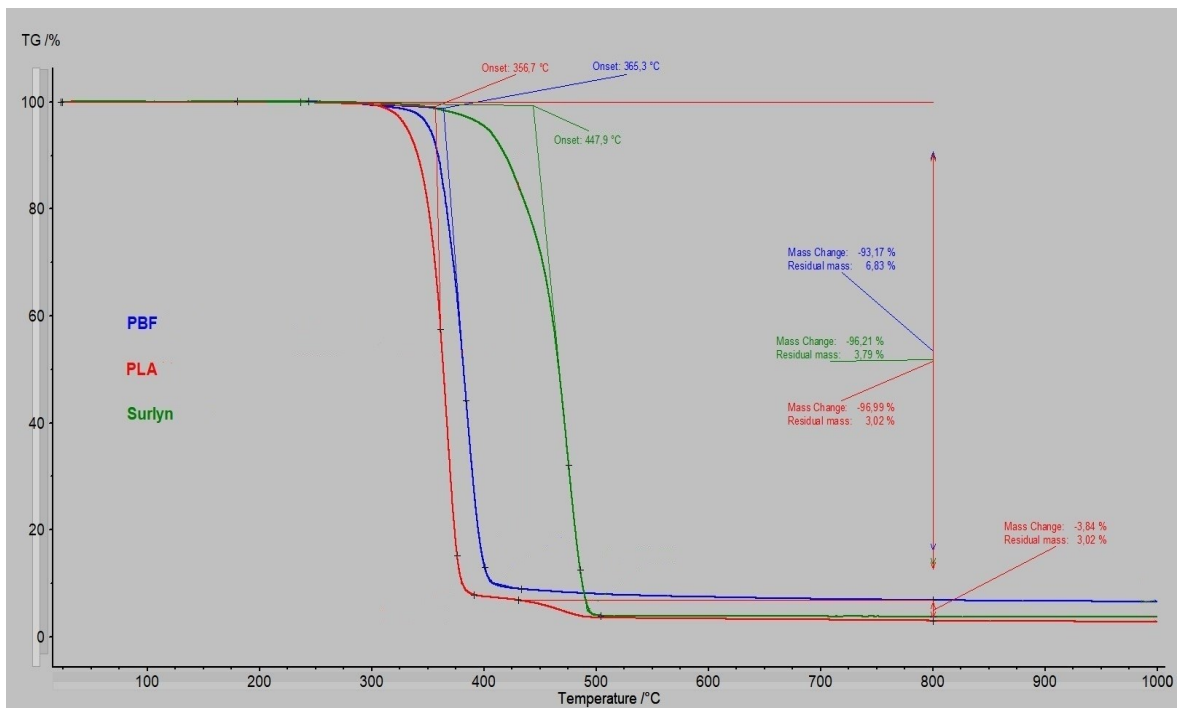
Obrázek 46: TG zařízení Netzsch TG 209 F1 Libra [112]



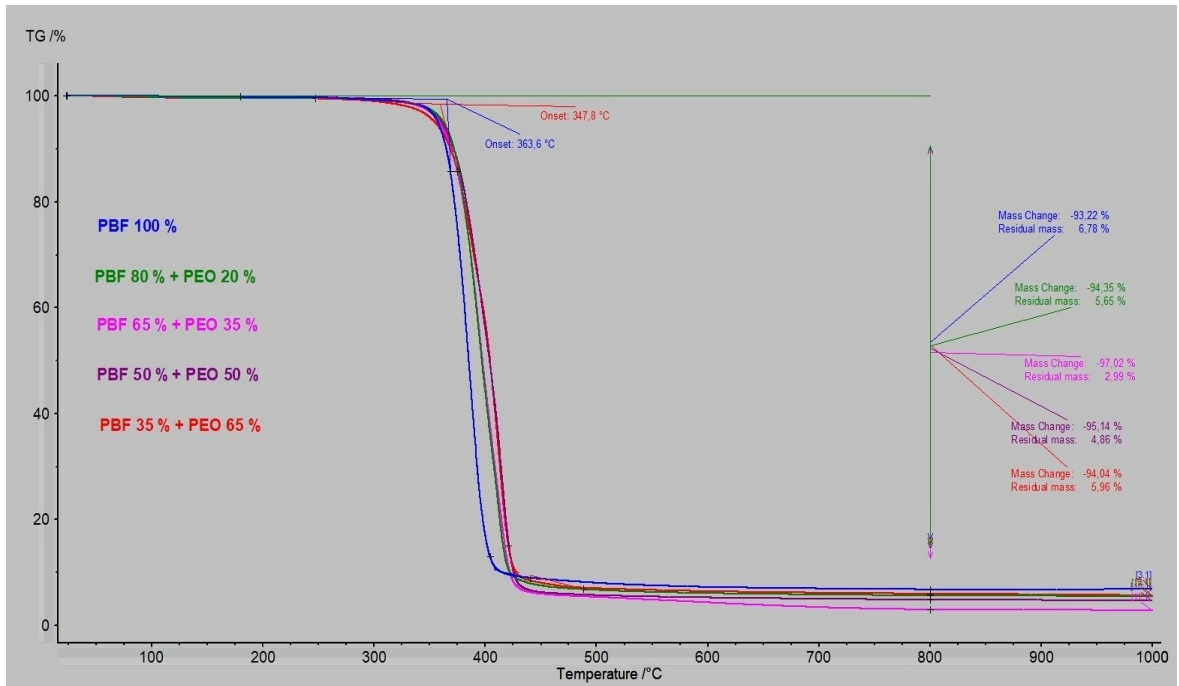
12.1.1 Výsledky a diskuze



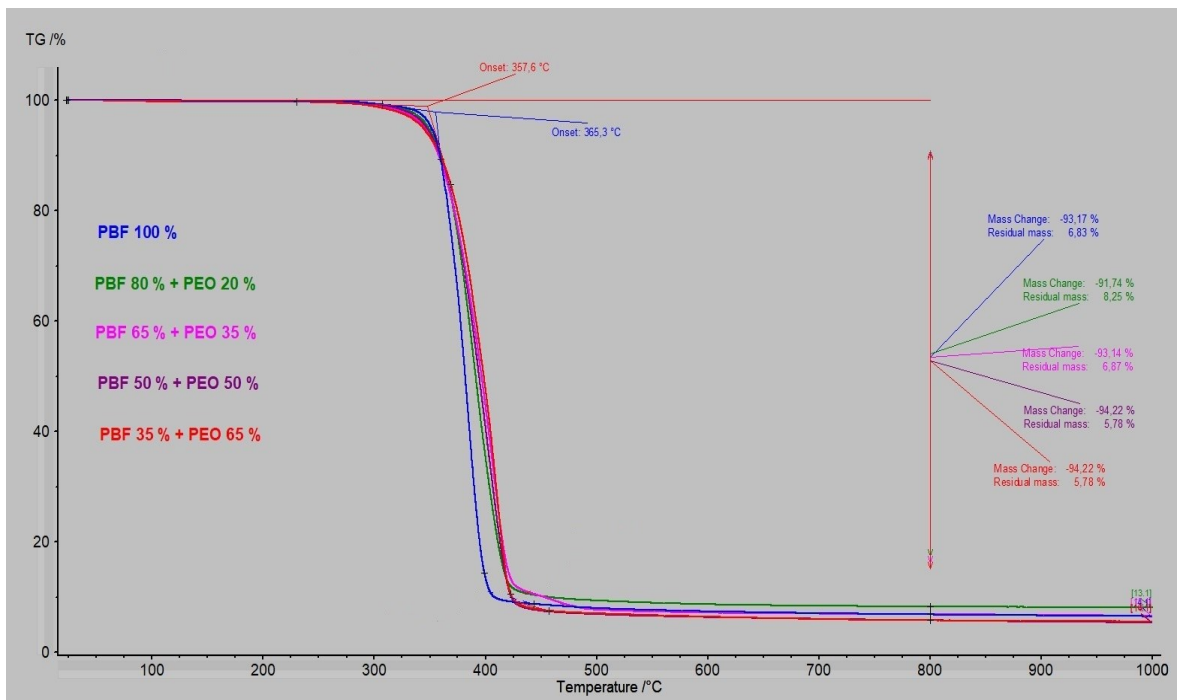
Obrázek 47: TG křivky pro neplněné polymery



Obrázek 48: TG křivky pro plněné polymery



Obrázek 49: TG křivky pro neplněné kopolymery



Obrázek 50: TG křivky pro plněné kopolymery

Tabulka 17: Výsledky TG analýzy

<b>TG analýza čistých polymerů</b>				
<b>Neplněné polymery</b>				
Vzorek	<i>PBF</i>	<i>PLA</i>	<i>Surlyn</i>	<i>PET</i>
Teplota nástupu termálního rozkladu [°C]	363.6	334.2	443.5	371.2
<b>Plněné polymery</b>				
Vzorek	<i>PBF</i>	<i>PLA</i>	<i>Surlyn</i>	<i>PET</i>
Teplota nástupu termálního rozkladu [°C]	365.3	356.7	447.9	Není vzorek
<b>TG analýza kopolymerů</b>				
<b>Neplněné kopolymery</b>				
Vzorek	<i>PBF/PEG (80/20)</i>	<i>PBF/PEG (65/35)</i>	<i>PBF/PEG (50/50)</i>	<i>PBF/PEG (35/65)</i>
Teplota nástupu termálního rozkladu [°C]	359.5	355.7	350.8	347.8
<b>Plněné kopolymery</b>				
Vzorek	<i>PBF/PEG (80/20)</i>	<i>PBF/PEG (65/35)</i>	<i>PBF/PEG (50/50)</i>	<i>PBF/PEG (35/65)</i>
Teplota nástupu termálního rozkladu [°C]	360.4	358.8	358.1	357.6

Na základě TG křivek (Obrázek 47 - Obrázek 50) a odečtených hodnot viz Tabulka 17 lze potvrdit očekávání, že petrochemické polymery mají lepší teplotní odolnost než biopolyestery.

Z naměřených hodnot u kopolymerů PBF/PEG je patrné, že zvyšující se koncentrace PEG snižuje tepelnou odolnost blendů. Přesto se dá říci, že i u nejvyšší koncentrace PEG je teplota nástupu rozkladu polymeru na dobré úrovni a při dodržení teplotních podmínek při zpracování by nemělo docházet k nežádoucím degradačním procesům.

U plněných polymerů došlo k nepatrnému nárůstu teplotní odolnosti v porovnání s jejich neplněnými ekvivalenty. Nejvyšší rozdíl lze vidět u PLA a kopolymerů u koncentrace složek PBF ku PEG 50/50 a 35/65. Můžeme říct, že je potvrzeno, že přídavek nanoplniva nemá žádný významný vliv na termické vlastnosti.

## 12.2 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

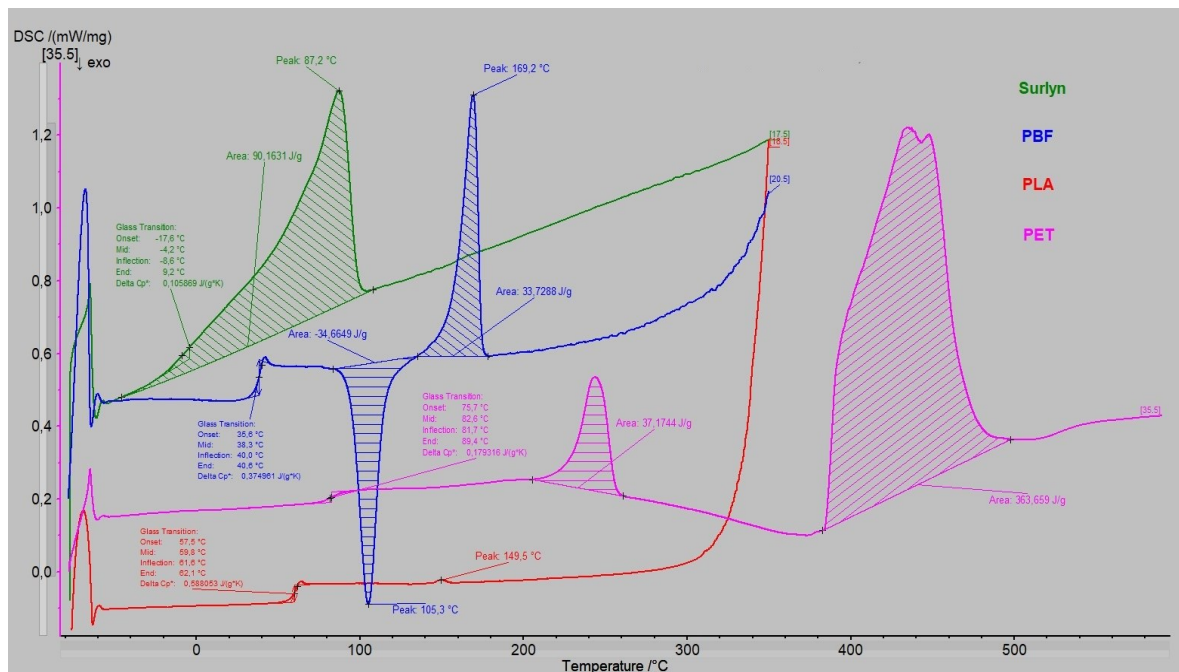
DSC analýzy byly provedeny na zařízení NETZSCH DSC 214 POLYMA (Obrázek 51), v uzavřené hliníkové pánvičce. Vzorek byl vždy podroben dvěma ohřevům, přičemž 1. ohřev byl proveden do 200 °C, aby byla odstraněna procesní historie vzorku. Poté byl materiál ochlazen na -80 °C s rychlostí chlazení 20 °C/min a ponechán v izotermně po dobu 8 minut. Poté nastal 2. ohřev z -80 °C na 350 °C (u PET na 600 °C), za konstantní rychlosti ohřevu

10 °C/min. Všechny kroky byly provedeny v atmosféře N<sub>2</sub> s rychlostí průtoku 40 ml/minutu a průtoku ochranného plynu (dusík). Množství analyzovaného vzorku 7-15 mg.

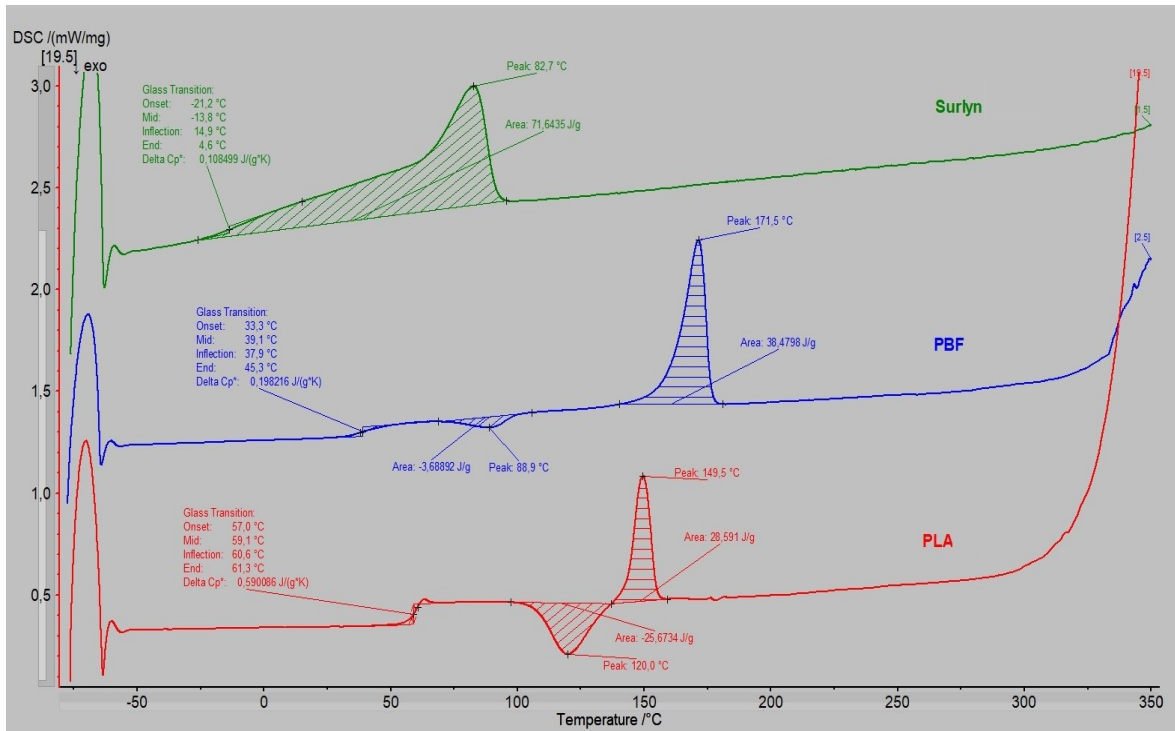


Obrázek 51: DSC zařízení Netzsch DSC 214 Polyma [112]

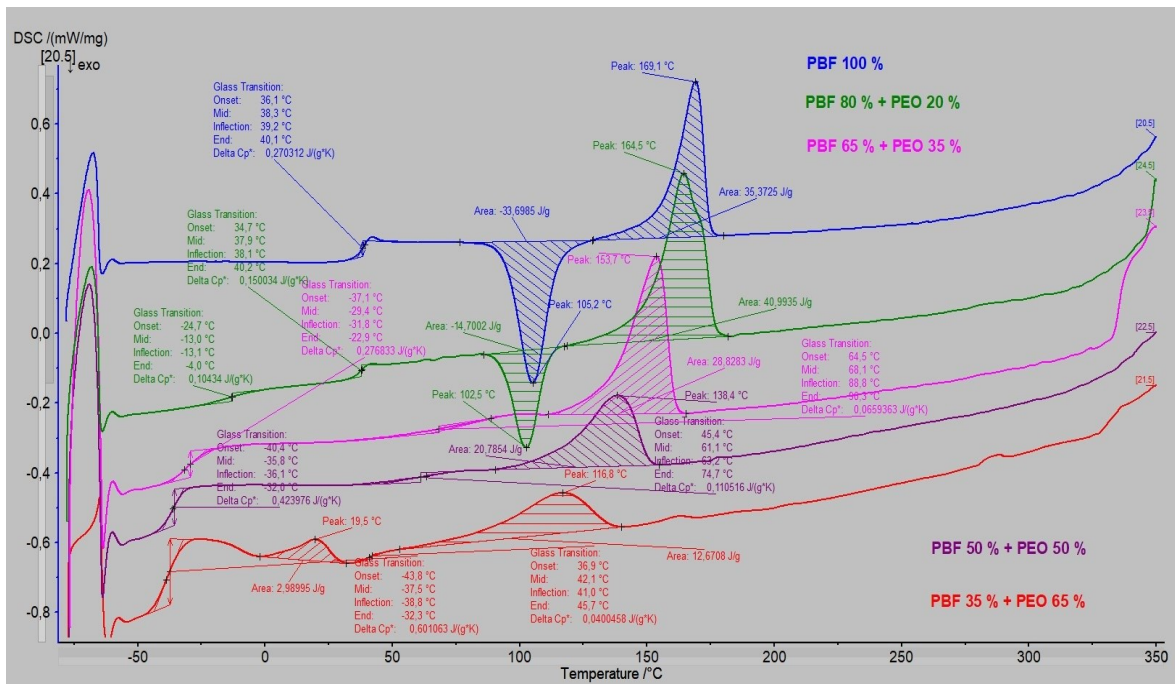
### 12.2.1 Výsledky a diskuze



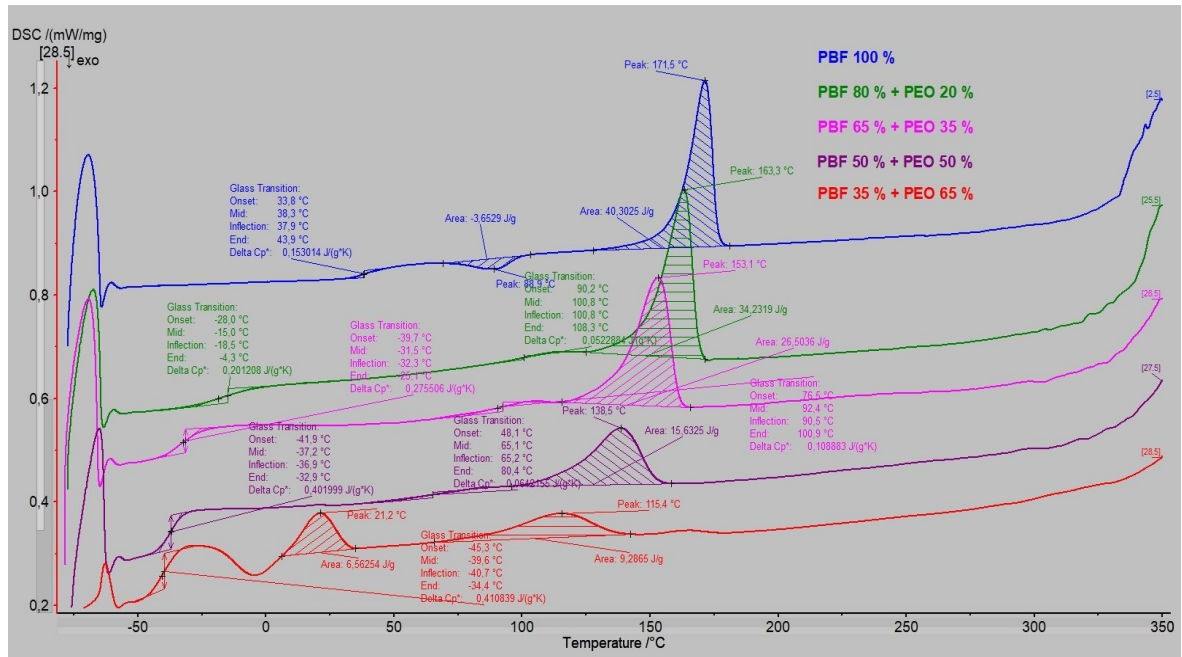
Obrázek 52: DSC křivky pro neplněné polymery



Obrázek 53: DSC křivky pro plněné polymery



Obrázek 54: DSC křivky pro neplněné kopolymery



Obrázek 55: DSC křivky pro plněné kopolymery

Tabulka 18: Výsledky DSC analýzy

<b>DSC analýza čistých polymerů</b>				
<b>Neplněné polymery</b>				
Vzorek	<i>PBF</i>	<i>PLA</i>	<i>Surlyn</i>	<i>PET</i>
Teplota skelného přechodu [°C]	38.3	59.8	-4.2	82.6
Teplota tání [°C]	169.2	149.5	87.2	243.0
<b>Plněné polymery</b>				
Vzorek	<i>PBF</i>	<i>PLA</i>	<i>Surlyn</i>	<i>PET</i>
Teplota skelného přechodu [°C]	39.1	59.1	-13.8	Není
Teplota tání [°C]	171.5	149.5	82.7	vzorek
<b>DSC analýza kopolymerů</b>				
<b>Neplněné kopolymery</b>				
Vzorek	<i>PBF/PEG (80/20)</i>	<i>PBF/PEG (65/35)</i>	<i>PBF/PEG (50/50)</i>	<i>PBF/PEG (35/65)</i>
Teplota skelného přechodu (PEG) [°C]	-13.1	-31.8	-36.1	-38.8
Teplota skelného přechodu (PBF) [°C]	38.1	88.8	63.2	41.0
Teplota tání [°C]	164.5	153.7	138.4	19,5; 116,8
<b>Plněné kopolymery</b>				
Vzorek	<i>PBF/PEG (80/20)</i>	<i>PBF/PEG (65/35)</i>	<i>PBF/PEG (50/50)</i>	<i>PBF/PEG (35/65)</i>
Teplota skelného přechodu (PEG) [°C]	-18.5	-32.3	-36.9	-40.7
Teplota skelného přechodu (PBF) [°C]	100.8	90.5	65.2	-
Teplota tání [°C]	163.3	153.1	138.5	21,2; 115,4



Z výsledků DSC analýzy (Tabulka 18) můžeme konstatovat, že plnivo přidané do polymerních matric nemělo vliv na výsledné hodnoty  $T_g$  a  $T_m$ .

Hodnoty  $T_g$  čistých polymerů korelují s tahovými vlastnostmi. S vyšší hodnotou  $T_g$  jsou materiály křehčí a tím dochází k nárůstu pevnosti, ale zároveň k poklesu tužnosti.

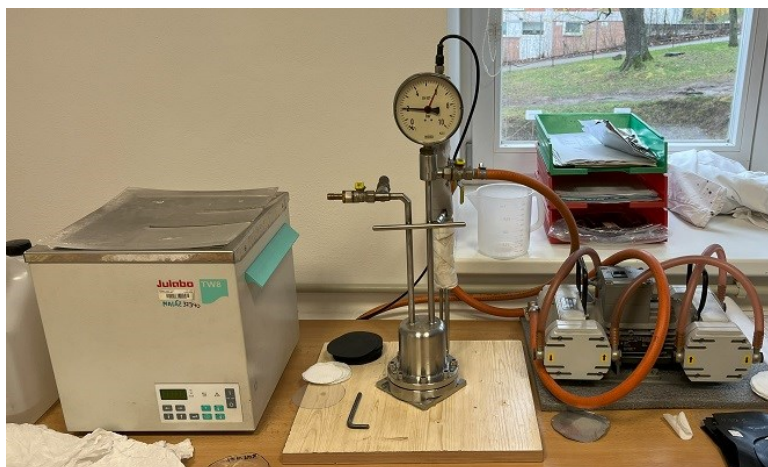
Nejvyšší hodnota  $T_m$  byla naměřena u PET (243 °C) a nejnižší  $T_m$  u Surlynu (87 °C). Teplota tání biopolyesterů se pohybuje v mezi teplotami tání petrochemických polymerů.

Při analýze DSC vykazovaly kopolymery dvě hodnoty  $T_g$  pro každou složku směsi, z čehož vyplývá, že kopolymery PBF/PEG odhalují tendenci k fázové separaci. Při porovnání teplot tání u kopolymerů PBF/PEG lze sledovat pokles teploty tání se zvyšujícím se množstvím PEG ve směsi, protože lineární řetězce PEG se ve směsi chovají jako polymerní změkčovadlo, které zlepšuje pohyb segmentů PBF. U kopolymeru PBF/PEG (35/65) lze pozorovat dvě rozdílné teploty tání pro každý jednotlivý polymer. Z toho lze usoudit, že došlo u daného kopolymeru k úplné fázové separaci.

Z DSC křivek, viz Obrázek 54, lze u PBF a kopolymeru PBF s 20 % PEG pozorovat krystalizační pík (105,2 °C pro PBF, 102,5 °C pro PBF/PEG (80/20)). Kopolymery s vyšším obsahem PEG krystalizační pík nevykazují. Dá se předpokládat, že PEG snižuje krystalizaci, a to je způsobeno tím, že přítomnost jiného typu makromolekul brání pravidelnému původnímu uspořádání řetězců PBF.

### 13 PROPUSTNOST PRO PLYNY

Propustnost pro plyny byla měřena na zařízení, které bylo zkonstruováno na Ústavu inženýrství polymerů na základě normy ČSN 640115, viz Obrázek 56. Dle této normy (metoda konstantního objemu) probíhalo i následné měření.



Obrázek 56: Zařízení pro měření plynopropustnosti [112]

Měření probíhalo při pokojové teplotě (23 °C) a rozdílu tlaku 3 bary. Jako prostupující plyn byl zvolen kyslík, protože je to plyn, který u balených potravin způsobuje kažení výrobků a u obalových fólií je jeden ze základních požadavků na jeho co nejmenší propustnost.

Z vylisované fólie byl vystřižen vzorek o průměru 90 mm a vložen mezi komory měřícího zařízení. Do vysokotlaké komory byl natlakován kyslík na 2 bary. Po odsátí vzduchu z nízkotlaké komory pomocí vakuové pumpy bylo spuštěno měření. Měření probíhalo po dobu 1 hodiny. Každý testovaný vzorek byl proměřen dvakrát.

Z naměřeného záznamu hodnot byl vytvořen graf závislosti tlaku na čase (Obrázek 57). Pro výpočet permeačního koeficientu viz rovnice (10) byla použita hodnota směrnice pouze z lineární oblasti. Následně byla vypočítána hodnota gas transmission rate (GTR) – rychlost prostupu plynu vztažená na plochu 1 m<sup>2</sup> viz rovnice (11).

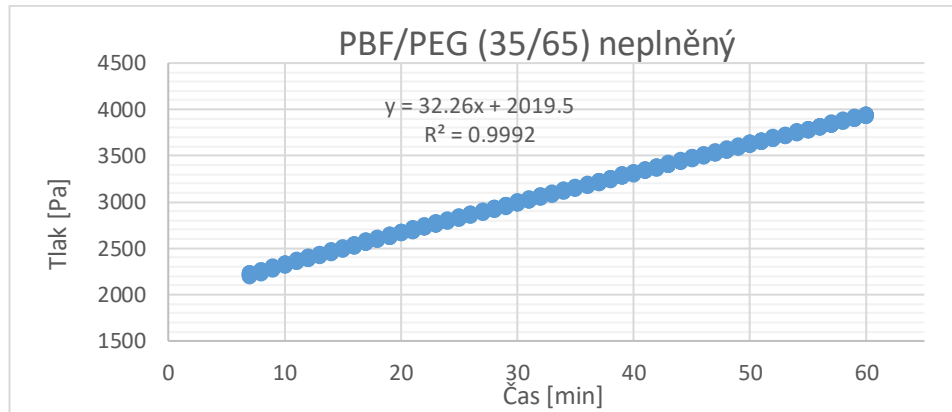
$$GTR = \frac{Pe}{l} [\text{mol/m}^2 * \text{s} * \text{Pa}] \quad (11)$$

Kde:

Pe permeční koeficient [mol/m\*s\*Pa]

l tloušťka membrány [m]



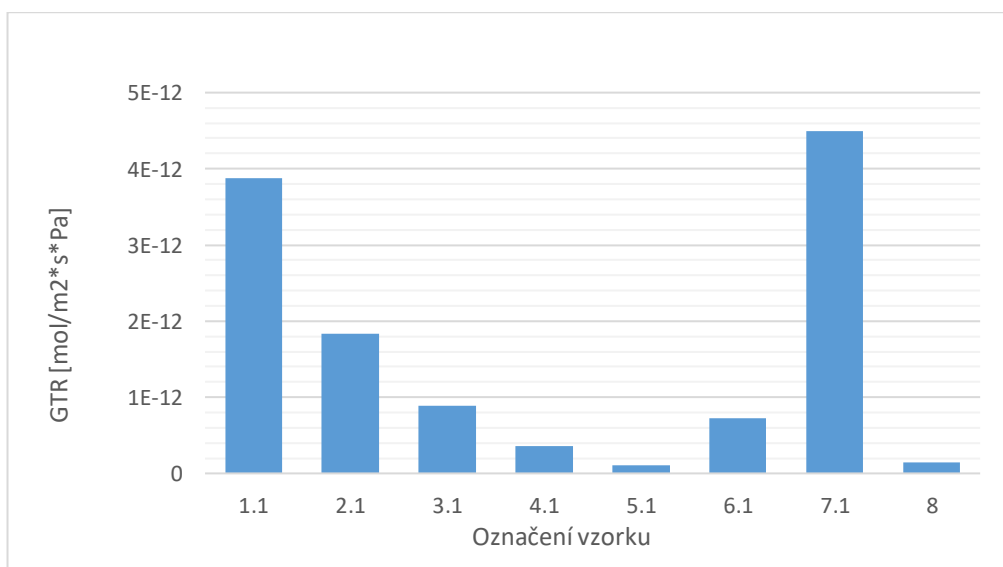


Obrázek 57: Lineární část průběhu plynopropustnosti

### 13.1 Výsledky a diskuze

Tabulka 19: Hodnoty permeačního koeficientu a gas transmission rate

Vzorek – neplněné	Označení vzorku	Tloušťka [mm]	Pe [mol/m*s*Pa]	GTR [mol/m²*s*Pa]
PBF/PEG (35/65)	1.1.	0.16	6.2016E-16	3.8760E-12
PBF/PEG (50/50)	2.1.	0.16	2.93525E-16	1.83453E-12
PBF/PEG (65/35)	3.1.	0.17	1.51928E-16	8.93697E-13
PBF/PEG (80/20)	4.1.	0.18	6.3873E-17	3.5485E-13
PBF	5.1.	0.15	1.4486E-17	1.0347E-13
PLA	6.1	0.17	1.23031E-16	7.23709E-13
Surlyn	7.1	0.19	9.4466E-16	4.4984E-12
PET	8	0.10	1.4907E-17	1.4907E-13



Obrázek 58: Grafické porovnání GTR měřených vzorků

Propustnost pro plyny byla měřena jen u neplněných polymerů. Na vylišovaných vzorcích z plněných směsí byly ve většině případů pozorovány mikro dírky a trhlinky, které by ovlivnily výsledky měření. Vznik dírek a trhlinek byl zřejmě způsoben nedokonalým rozmícháním plniva v materiálu a při lisování tenké fólie se nerozmíchané shluky plniva protlačily skrz fólii a způsobily výše uvedené deformace. Vzhledem k evidentně zásadnímu vlivu dobrého rozmíchání plniva v polymerní matici by bylo dobré jako další krok studia těchto systémů zkusit vysledovat vliv podmínek míchání – teploty, otáček a času – na výslednou distribuci a dispergaci nanoplňiva.

Nejnižší propustnost pro kyslík byla naměřena u vzorku PBF, s hodnotou  $GTR 1.03 \cdot 10^{-13} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ . Z grafu viz Obrázek 58 lze u kopolymerů PBF/PEG pozorovat nárůst propustnosti pro kyslík zvyšující se s procentuálním množstvím PEG. Tato skutečnost je způsobena flexibilními PEG řetězci, které narušují plynovou bariéru PBF. V případě nejvyššího množství PEG (65 %) ve směsi s PBF je hodnota  $GTR 3.88 \cdot 10^{-12} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ , což je o více jak jeden řád vyšší hodnota ve srovnání s čistým PBF.

Nejvyšší propustnosti pro plyny dosahoval komerčně dostupný polymer Surlyn (hodnota  $GTR 4.50 \cdot 10^{-12} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ).

PET s hodnotou  $GTR 1.49 \cdot 10^{-13} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  má o něco málo vyšší propustnost pro kyslík než čistý PBF.

Hodnota  $GTR$  u PLA je  $7.24 \cdot 10^{-13} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ . Jeho propustnost pro kyslík je vyšší než u polymerního blendu s obsahem PEG 20 % ( $GTR 3.55 \cdot 10^{-13} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ), ale naopak nižší než blendu s obsahem PEG 35 % ( $GTR 8.94 \cdot 10^{-13} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ).

Z výsledků plynopropustnosti lze říci, že nejlepší bariérových vlastností dosáhl PBF, naopak největších hodnot propusti pro plyny bylo naměřeno u petrochemického polymeru Surlyn.

## 14 ZAHŘABÁNÍ DO ZEMINY

### Příprava zkušební zeminy

Zkušební zemina byla složena z přírodní hlíny (7 dílů), rašeliny (3 díly), písku (2 díly) a substrátu. Pro namíchání substrátu bylo použito 0,6 kg půdního vápence, 2,4 kg masokostní moučky, 2,4 kg superfosfátu a 1,2 kg síranu draselného. Vytvořené množství substrátu je určeno pro 1 m<sup>3</sup> zkušební zeminy. U namíchané zeminy bylo změřeno pH (5,1), které odpovídá rozmezí udávané v normě (5,2 ± 2). Následně za účelem vytvoření konstantní mikrobiální aktivity byla zemina po dobu jednoho měsíce vložena do klimatické komory při relativní vlhkosti 97 ± 2 % a teplotě kolem 28 °C. Zemina byla připravena dle normy ČSN EN 12225.

Připravená zkušební tělesa byla zahrabána do připravené a aktivované zeminy ve dvou skleněných nádobách (Obrázek 59) do hloubky přibližně 100 mm. Nádoby byly následně vloženy do klimatické komory (Obrázek 59) kde byly uloženy po dobu 60 dní. Pomocí klimatické komory byla v zemině udržována vlhkost 60 % a teplota 26 °C, což jsou ideální podmínky pro růst mikrobů a mikrobiální aktivitu.

Po uplynulé době byly vzorky ze zeminy vyjmuty (Obrázek 59), opláchnuty pomocí destilované vody a volně usušeny.



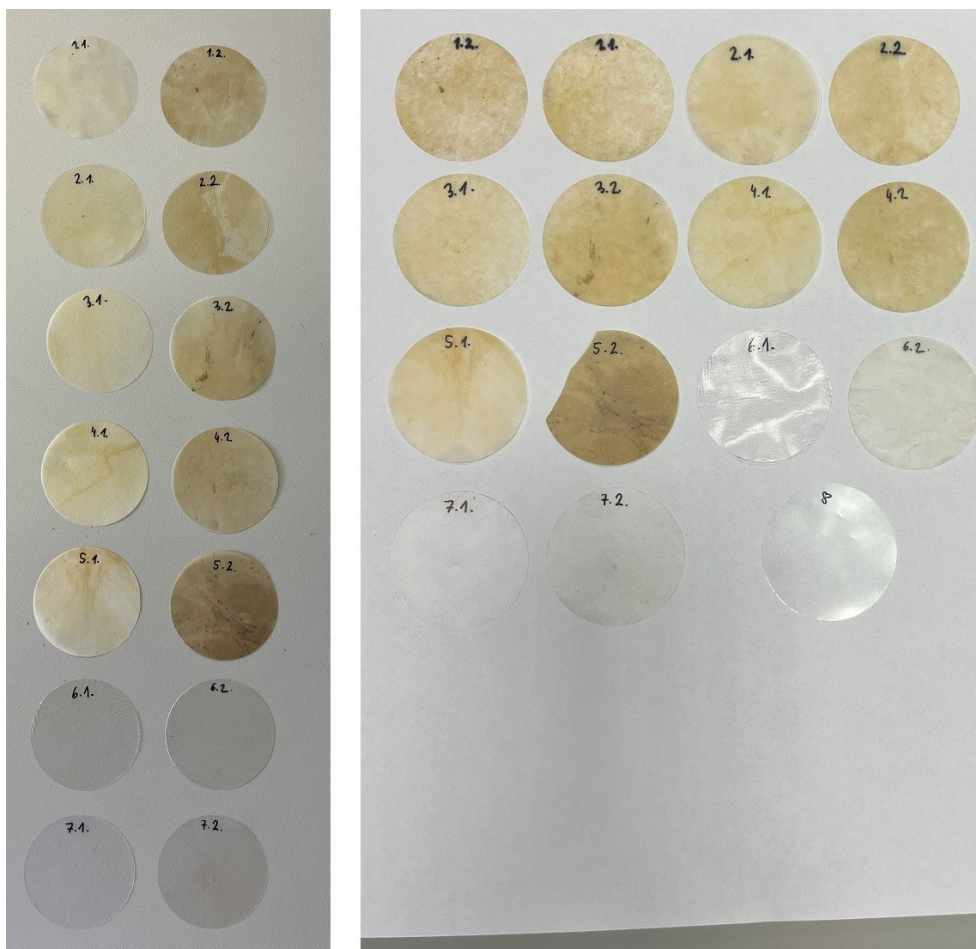
Obrázek 59: Zahrabání do zeminy. Vlevo nádoba se zeminou a vzorky, uprostřed klima komora, vpravo vyjmutí vzorků [112]

### 14.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervené spektra vzorků byla měřena pomocí FTIR zařízení Nicolet iS10 (Obrázek 60). Měření proběhlo metodou ATR – FTIR ve střední oblasti infračerveného spektra (MIR), za použití diamantového krystalu. Metoda FTIR byla provedena na připravených fóliích před a následně po zakopání do zeminy. Před vlastním měřením každého vzorku bylo změřeno pozadí. Měření pozadí i vzorků bylo prováděno při 128 skenech.



Obrázek 60: FTIR Nicolet iS10 [112]



Obrázek 61: Vzorky před (vlevo) a po (vpravo) zakopání do země [112]

#### 14.1.1 Výsledky a diskuze

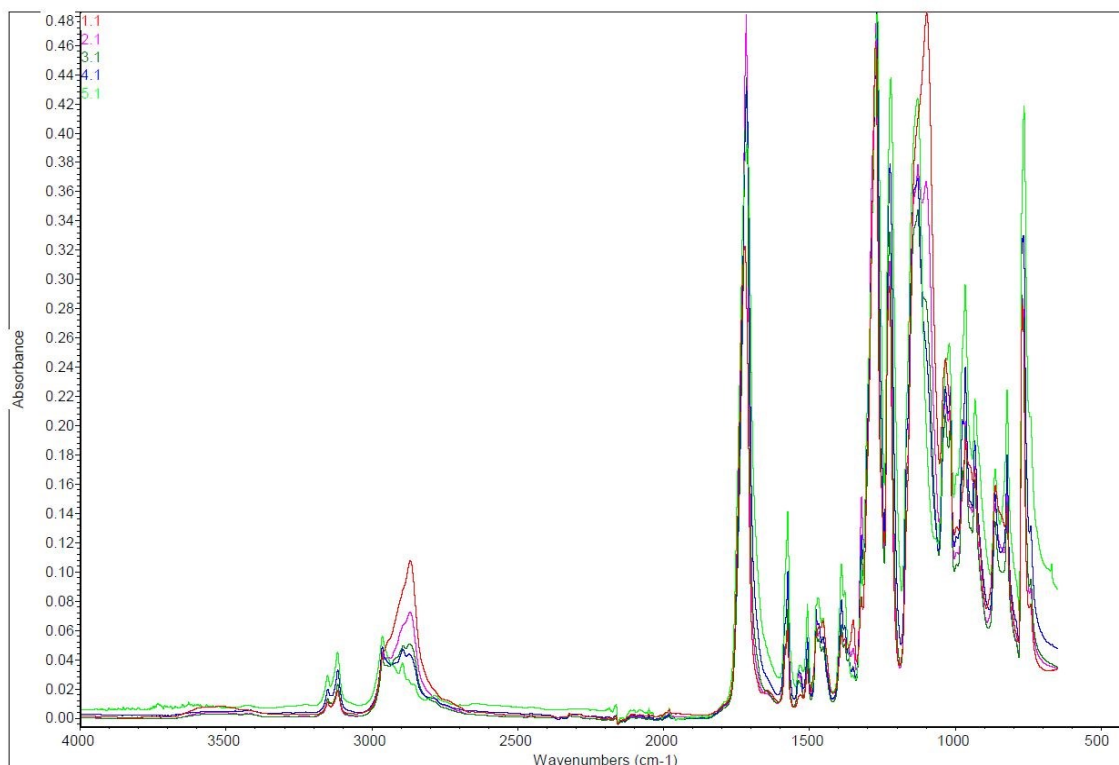
Po vyhrabání vzorků ze země byla pozorována vzhledová změna u kopolymerů PBF/PEG s poměrem složek PBF a PEG 35/65 a 50/50. Na základě naměřených spekter viz příloha P IV, bylo zjištěno, že u vzorků zahrabaných do země (exponovaných – označení E) nedošlo k žádné chemické změně. Vzorky byly nejspíše uloženy v zemině pro proces degradace velmi krátkou dobu a při relativně nízké teplotě. Je dost pravděpodobné, že viditelná degradace u výše popsaných vzorků mohla být způsobena pouze snížením molekulové hmotnosti. Ve spektrech lze jen pozorovat změnu mezi neplněnými a plněnými vzorky v oblasti vlnočtu  $1000\text{--}1055\text{ cm}^{-1}$ , která je charakteristická pro použité plnivo.

Na základě níže naměřených spekter (Obrázek 62) metodou ATR-FTIR pro skupinu vzorků 1.1 až 5.1 bylo potvrzeno proměnlivé složení jednotlivých polymerů v jednotlivých vzorcích. Kdy se snižujícím se obsahem PEG vzrůstá podíl PBF, a naopak klesá podíl PEG. Tento závěr potvrzují odlišné absorbance charakteristických pásů funkčních skupin typické

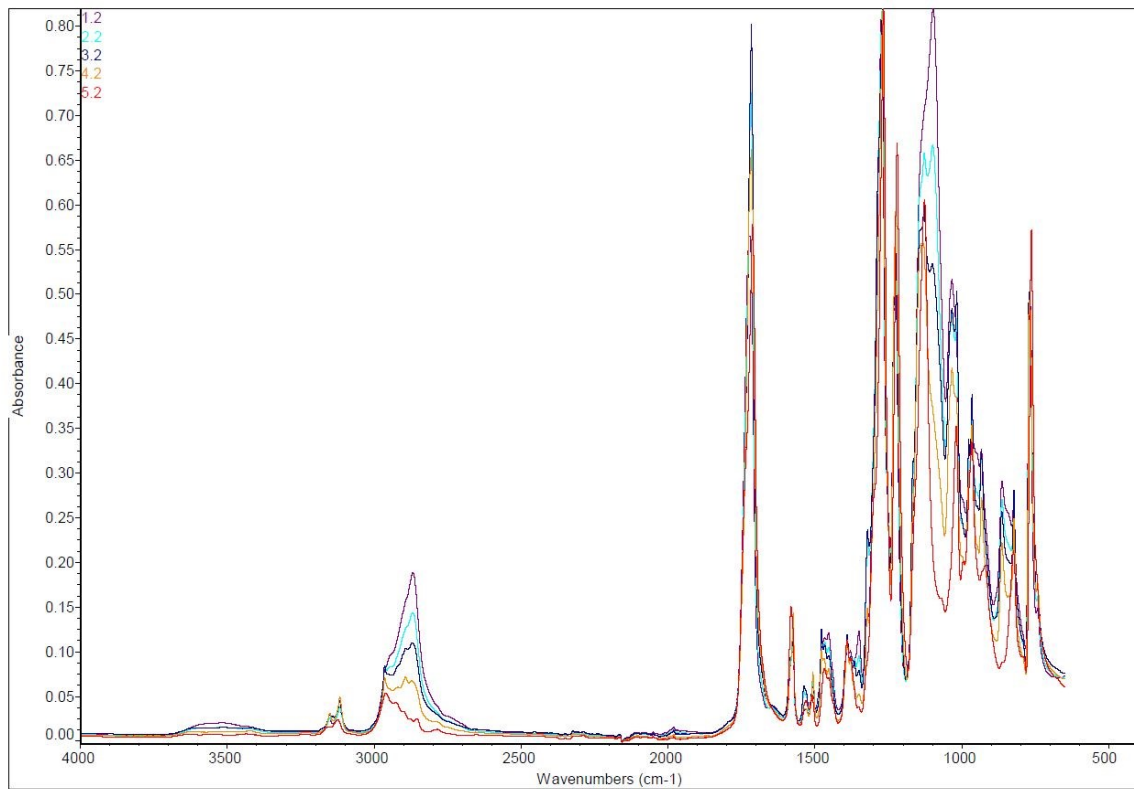


pro jednotlivé polymery. Jedná se především o klesající intenzitu absorpce v oblasti  $2800\text{ cm}^{-1}$ , které odpovídají C-H vazbě v řetězci PEG a naopak vzrůstající absorpce v oblasti  $3110\text{ cm}^{-1}$ , které patří C-H vibraci furanového kruhu. Současně dochází k poklesu absorpce v oblasti  $3500\text{ cm}^{-1}$  (O-H interakce – PEG) s rostoucím podílem PBF, podobně je tomu s absorpcí pásu v oblasti  $1570\text{ cm}^{-1}$ , které odpovídá vibraci C=C vazeb. Současně byly identifikovány další funkční skupiny charakterizující jednotlivé polymery: absorpce v oblasti  $1720\text{ cm}^{-1}$  odpovídá esterové vazbě C=O, absorpce okolo  $1506\text{ cm}^{-1}$  patří deformačním  $\text{CH}_2$  skupinám. V oblasti takzvaného otisku palce lze pozorovat výrazný pás vibrace C-O-C při vlnočtu  $1273\text{ cm}^{-1}$  a současně lze přiřadit pásy v oblasti  $1033, 960, 860$  a  $760\text{ cm}^{-1}$  2,5-disubstituovanému furanovému kruhu.

Naměřená spektra (Obrázek 63) pro plněné polymery vykazují podobnost se spektry pro neplněné polymery s výjimkou v oblasti vlnočtu kolem  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Absorpce v oblasti  $1000\text{ cm}^{-1}$  odpovídá interakci Si-O, která potvrzuje přítomnost použitého plniva. Absolutní absorpce jsou velmi podobné, což koresponduje s tím, že množství použitého plniva v dané směsi bylo identické.



Obrázek 62: FTIR spektra neplněných vzorků (PBF a jeho kopolymerů s PEG)



Obrázek 63: FTIR spektra plněných vzorků (PBF a jeho kopolymerů s PEG)

## ZÁVĚR

V předložené diplomové práci byly porovnány základní vlastnosti biopolyesterů s typy petrochemickými polymery, využívanými převážně v obalovém průmyslu. Dále byl zkoumán vliv přídavku nanopltniva Cloisite 30B na vlastnosti měřených materiálů.

Při porovnání mechanických vlastností testované materiály vykazovaly podobné vlastnosti. Nejlepších hodnot pevnosti v tahu dosahoval PET, následován PLA a PBF. Z pohledu prodloužení nejlepších výsledků dosáhly kopolymery PBF/PEG (výjimku tvořil kopolymer s 65 % obsahem PEG, kde s největší pravděpodobností došlo vlivem velké koncentrace PEG k fázové separaci jednotlivých složek). Hodnoty pevnosti, tažnosti a modulu korelovaly s hodnotami tvrdosti, kdy se zvyšující se tvrdostí došlo k nárůstu pevnosti a pružnosti, ale zároveň došlo k poklesu tažnosti. Použité nanopltnivo Cloisite 30B mělo na mechanické vlastnosti velmi negativní vliv. Je vysoce pravděpodobné, že se projevila nedokonalá dispergace plniva v polymerní matici.

V případě hodnocení termických vlastností bylo zjištěno, že lepší tepelné odolnosti dosahovaly petrochemické polymery. Výhodou biopolyesterů je díky širokému zpracovatelskému oknu snadnější zpracovatelnost v širším intervalu teplot, než dojde k rozkladu či degradaci. U plněných materiálů byl zjištěn mírný nárůst tepelné odolnosti v porovnání s čistými polymery.

Z výsledků měření DSC vyplývá, že vzhledem k tomu, že při analýze DSC vykazovaly kopolymery dvě hodnoty  $T_g$  pro každou složku směsi, ale pouze jednu teplotu tání, lze tedy usoudit, že kopolymery PBF/PEG mají tendenci k fázové separaci v důsledku termodynamické nemísitelnosti složek. Při porovnání teplot tání u kopolymerů PBF/PEG lze sledovat pokles teploty tání se zvyšujícím se množstvím PEG ve směsi.

Nejnižší propustnost pro kyslík byla zaznamenána u PBF a PET, naopak nejvyšších hodnot bylo naměřeno u Surlynu. U kopolymerů PBF/PEG došlo k nárůstu plynopropustnosti se zvyšujícím se podílem PEG.

V této práci nebyla prokázána biodegradace studovaných biomateriálů. Bylo by v dalších výzkumech vhodné zajistit plně kompostovatelné podmínky a materiály ponechat v těchto podmínkách po mnohem delší dobu s pravidelnou kontrolou stavu degradace.

Biopolyestery se zdají být vhodnou alternativou za stávající petrochemické polymery, kdy v některých vlastnostech je dokonce i předčí.



V dnešní době jsme schopni syntetizovat polyestery z biomasy za udržitelných podmínek, ale ne v průmyslovém měřítku. Syntézy pomocí biokatalyzátorů zajišťují méně toxického odpadu a vysoké výnosy polymerů, ale reakční doby jsou velmi dlouhé. Z ekonomického pohledu je momentální situace pro biopolyestery nepříznivá. Náklady na vstupní suroviny, katalyzátory a dlouhé reakční časy jsou velmi vysoké. Velké pozitivum oproti syntéze petrochemických polymerů je omezení skleníkových plynů. Klíčovým parametrem pro potenciální zvýšení udržitelnosti biologických materiálů se může stát zlepšení účinnosti výroby vstupních surovin z biologického materiálu.

Z výsledků zkoušek nelze jednoznačně určit, zda jsou pro obalový průmysl vhodnější biopolyestery či polymery na ropné bázi. V každé z měřených vlastností lze nalézt výhody i nevýhody pro jednotlivé typy materiálů. Pro přesnější stanovisko by bylo třeba dalšího zkoumání nových typů biopolyesterů a možností jejich modifikací.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: Applications and Trends* [online]. Netherlands: Elsevier, 2016 [cit. 2022-10-29]. ISBN 9780323353991. Dostupné z: doi:10.1016/C2014-0-00936-7
- [2] RAVENSTIJN, Jan. Bioplastics in consumer electronics. *Industrial Biotechnology* [online]. 2010, **6**(5), 252-263 [cit. 2023-02-12]. ISSN 1550-9087. Dostupné z: doi:10.1089/ind.2010.6.252
- [3] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal* [online]. Elsevier, 2013 [cit. 2023-02-12]. ISBN 9781455731459. Dostupné z: doi:10.1016/C2012-0-02583-5
- [4] *European Bioplastics: Bioplastics Fact sheets* [online]. Berlin: EUBP, 2012 [cit. 2023-02-12]. Dostupné z: [http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2012/04/fs/Bioplastics\\_eng.pdf](http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2012/04/fs/Bioplastics_eng.pdf).
- [5] RAQUEZ, J.-M., M. DELÉGLISE, M.-F. LACRAMPE a P. KRAWCZAK. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, **35**(4), 487-509 [cit. 2023-02-12]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001
- [6] POLMAN, Emma M.N., Gert-Jan M. GRUTER, John R. PARSONS a Albert TIETEMA. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, (vol. 753) [cit. 2023-02-21]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141953
- [7] FOLINO, Adele, Aimilia KARAGEORGIU, Paolo S. CALABRÒ a Dimitrios KOMILIS. Biodegradation of Wasted Bioplastics in Natural and Industrial Environments: A Review. *Sustainability* [online]. 2020, **12**(15) [cit. 2023-02-22]. ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:10.3390/su12156030
- [8] AWASTHI, Sanjeev Kumar, Manish KUMAR, Vinay KUMAR, et al. A comprehensive review on recent advancements in biodegradation and sustainable management of biopolymers. *Environmental Pollution* [online]. 2022, **307** [cit. 2023-02-22]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2022.119600

- [9] KALE, Gaurav, Thitisilp KIJCHAVENGKUL, Rafael AURAS, Maria RUBINO, Susan E. SELKE a Sher Paul SINGH. Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. *Macromolecular Bioscience* [online]. 2007, **7**(3), 255-277 [cit. 2023-02-22]. ISSN 16165187. Dostupné z: doi:10.1002/mabi.200600168
- [10] COKER, Craig. Aerobic Composting and Anaerobic Digestion. *BioCycle* [online]. USA: BIOCYCLE CONNECT & BIOCYCLE.NET, 2014, 2014 [cit. 2023-02-22]. Dostupné z: <https://www.biocycle.net/aerobic-composting-and-anaerobic-digestion>
- [11] VROMAN, Isabelle a Lan TIGHZERT. Biodegradable Polymers. *Materials* [online]. 2009, **2**(2), 307-344 [cit. 2023-02-13]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma2020307
- [12] MEEREBOER, Kjeld W., Manjusri MISRA a Amar K. MOHANTY. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. *Green Chemistry* [online]. 2020, **22**(17), 5519-5558 [cit. 2023-02-14]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/D0GC01647K
- [13] ZHENG, Yang, Jin-Chun CHEN, Yi-Ming MA a Guo-Qiang CHEN. Engineering biosynthesis of polyhydroxyalkanoates (PHA) for diversity and cost reduction. *Metabolic Engineering* [online]. 2020, **58**, 82-93 [cit. 2023-02-14]. ISSN 10967176. Dostupné z: doi:10.1016/j.ymben.2019.07.004
- [14] WANG, Ying, Jin YIN a Guo-Qiang CHEN. Polyhydroxyalkanoates, challenges and opportunities. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. 2014, **30**, 59-65 [cit. 2023-02-14]. ISSN 09581669. Dostupné z: doi:10.1016/j.copbio.2014.06.001
- [15] TAGUCHI, S., T. IWATA, H. ABE, Y. DOI a S.N. AQIDA. Poly(hydroxyalkanoate)s. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* [online]. Elsevier, 2016, s. 1-28 [cit. 2023-02-14]. ISBN 9780128035818. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.09806-4
- [16] KOLLER, Martin a Anindya MUKHERJEE. A New Wave of Industrialization of PHA Biopolyesters. *Bioengineering* [online]. 2022, **9**(2) [cit. 2023-02-14]. ISSN 2306-5354. Dostupné z: doi:10.3390/bioengineering9020074

- [17] THOMAS, Sabu, Dominique DURAND, Christophe CHASSENIEUX a P. JYOTISHKUMAR, ed. *Handbook of Biopolymer-Based Materials* [online]. Wiley, 2013 [cit. 2023-02-15]. ISBN 9783527328840. Dostupné z: doi:10.1002/9783527652457
- [18] KOLLER, Martin, Lukáš MARŠÁLEK, Miguel Miranda DE SOUSA DIAS a Gerhart BRAUNEGG. Producing microbial polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters in a sustainable manner. *New Biotechnology* [online]. 2017, **37**, 24-38 [cit. 2023-02-15]. ISSN 18716784. Dostupné z: doi:10.1016/j.nbt.2016.05.001
- [19] LIM, L.-T., R. AURAS a M. RUBINO. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* [online]. 2008, **33**(8), 820-852 [cit. 2023-02-16]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004
- [20] AURAS, Rafael A., Bruce HARTE, Susan SELKE a Ruben HERNANDEZ. Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films. *Journal of Plastic Film & Sheeting* [online]. 2003, **19**(2), 123-135 [cit. 2023-02-16]. ISSN 8756-0879. Dostupné z: doi:10.1177/8756087903039702
- [21] BALLA, Evangelia, Vasileios DANIILIDIS, Georgia KARLIOTI, et al. Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. *Polymers* [online]. 2021, **13**(11) [cit. 2023-02-26]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13111822
- [22] NARAYANAN, Niju, Pradip K. ROYCHOUDHURY a Aradhana SRIVASTAVA. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic Journal of Biotechnology* [online]. 2004, **7**(2), 0-0 [cit. 2023-02-26]. ISSN 0717-3458. Dostupné z: doi:10.2225/vol7-issue2-fulltext-7
- [23] JEM, K. Jim a Bowen TAN. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* [online]. 2020, **3**(2), 60-70 [cit. 2023-02-26]. ISSN 25425048. Dostupné z: doi:10.1016/j.aiepr.2020.01.002
- [24] REN, Jie. Synthesis and Manufacture of PLA. In: REN, Jie. *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, 2010, s. 15-37 [cit. 2023-02-26]. ISBN 978-3-642-17595-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-17596-1\_3

- [25] HU, Yunzi, Walid DAOUD, Kevin CHEUK a Carol LIN. Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid). *Materials* [online]. 2016, **9**(3) [cit. 2023-02-28]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma9030133
- [26] STEFANIAK, Konrad a Anna MASEK. Green Copolymers Based on Poly(Lactic Acid)—Short Review. *Materials* [online]. 2021, **14**(18) [cit. 2023-02-28]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14185254
- [27] GUPTA, A.P. a Vimal KUMAR. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* [online]. 2007, **43**(10), 4053-4074 [cit. 2023-02-16]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045
- [28] CASTILLO MARTINEZ, Fabio Andres, Eduardo Marcos BALCIUNAS, José Manuel SALGADO, José Manuel DOMÍNGUEZ GONZÁLEZ, Attilio CONVERTI a Ricardo Pinheiro de Souza OLIVEIRA. Lactic acid properties, applications and production: A review. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 2013, **30**(1), 70-83 [cit. 2023-02-16]. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2012.11.007
- [29] LASPRILLA, Astrid J.R., Guillermo A.R. MARTINEZ, Betânia H. LUNELLI, André L. JARDINI a Rubens Maciel FILHO. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnology Advances* [online]. 2012, **30**(1), 321-328 [cit. 2023-03-03]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2011.06.019
- [30] SAEIDLOU, Sajjad, Michel A. HUNEAULT, Hongbo LI a Chul B. PARK. Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science* [online]. 2012, **37**(12), 1657-1677 [cit. 2023-03-04]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005
- [31] RUELLAN, Alexandre, Violette DUCRUET a Sandra DOMENEK. CHAPTER 5. Plasticization of Poly(lactide). In: JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE, ed. *Poly(lactic acid) Science and Technology* [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014, 2014, s. 124-170 [cit. 2023-03-04]. Polymer Chemistry Series. ISBN 978-1-84973-879-8. Dostupné z: doi:10.1039/9781782624806-00124

- [32] FARAH, Shady, Daniel G. ANDERSON a Robert LANGER. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2016, **107**, 367-392 [cit. 2023-03-04]. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.06.012
- [33] KALIA, Susheel a Luc AVÉROUS. *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications* [online]. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2016 [cit. 2023-03-04]. ISBN 9781119117339. Dostupné z: doi:10.1002/9781119117360
- [34] CASTRO-AGUIRRE, E., F. IÑIGUEZ-FRANCO, H. SAMSUDIN, X. FANG a R. AURAS. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2016, **107**, 333-366 [cit. 2023-03-05]. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.03.010
- [35] SIN, Lee Tin a BEE SOO TUEEN. *Poly(lactic acid): a practical guide for the processing, manufacturing, and applications of PLA*. Second edition. Cambridge, MA, United States: William Andrew is an imprint of Elsevier, [2019]. ISBN 9780128144732.
- [36] GUIDOTTI, Giulia, Michelina SOCCIO, Mari Cruz GARCÍA-GUTIÉRREZ, Tiberio EZQUERRA, Valentina SIRACUSA, Edgar GUTIÉRREZ-FERNÁNDEZ, Andrea MUNARI a Nadia LOTTI. Fully Biobased Superpolymers of 2,5-Furandicarboxylic Acid with Different Functional Properties: From Rigid to Flexible, High Performant Packaging Materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2020, **8**(25), 9558-9568 [cit. 2023-02-20]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.0c02840
- [37] KOBAYASHI, Hirokazu a Atsushi FUKUOKA. Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry* [online]. 2013, **15**(7) [cit. 2023-02-19]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/c3gc00060e
- [38] SAJID, Muhammad, Xuebing ZHAO a Dehua LIU. Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes. *Green Chemistry* [online]. 2018, **20**(24), 5427-5453 [cit. 2023-02-19]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/C8GC02680G

- [39] EERHART, A. J. J. E., A. P. C. FAAIJ a M. K. PATEL. Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance. *Energy & Environmental Science* [online]. 2012, **5**(4), 6407-6422 [cit. 2023-02-19]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c2ee02480b
- [40] MARSHALL, Adam, Bo JIANG, Régis M. GAUVIN a Christophe M. THOMAS. 2,5-Furandicarboxylic Acid: An Intriguing Precursor for Monomer and Polymer Synthesis. *Molecules* [online]. 2022, **27**(13) [cit. 2023-02-19]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules27134071
- [41] HWANG, Kyung-Ran, Wonjin JEON, Soo Youn LEE, Min-Sik KIM a Young-Kwon PARK. Sustainable bioplastics: Recent progress in the production of bio-building blocks for the bio-based next-generation polymer PEF. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2020, **390** [cit. 2023-03-05]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.124636
- [42] LOOS, Katja, Ruoyu ZHANG, Inês PEREIRA, et al. A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2020, **8** [cit. 2023-03-05]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2020.00585
- [43] FEI, Xuan, Jinggang WANG, Jin ZHU, Xuezhen WANG a Xiaoqing LIU. Biobased Poly(ethylene 2,5-furanoate): No Longer an Alternative, but an Irreplaceable Polyester in the Polymer Industry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2020, **8**(23), 8471-8485 [cit. 2023-03-05]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.0c01862
- [44] ZHANG, Junhua, Yao LIU, Zhaohua QI, Liang HE a Lincai PENG. Progress in the synthesis and properties of 2,5-furan dicarboxylate based polyesters. *BioResources* [online]. 2020, **15**(2), 4502-4527 [cit. 2023-03-05]. ISSN 19302126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.15.2.Zhang
- [45] ROSENBOOM, Jan-Georg, Diana Kay HOHL, Peter FLECKENSTEIN, Giuseppe STORTI a Massimo MORBIDELLI. Bottle-grade polyethylene furanoate from ring-opening polymerisation of cyclic oligomers. *Nature Communications* [online]. 2018, **9**(1) [cit. 2023-03-08]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-018-05147-y

- [46] STOCLET, G., G. GOBIUS DU SART, B. YENIAD, S. DE VOS a J.M. LEFEBVRE. Isothermal crystallization and structural characterization of poly(ethylene-2,5-furanoate). *Polymer* [online]. 2015, **72**, 165-176 [cit. 2023-03-11]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2015.07.014
- [47] CODOU, Amandine, Matthieu MONCEL, Jesper Gabriël VAN BERKEL, Nathanaël GUIGO a Nicolas SBIRRAZZUOLI. Glass transition dynamics and cooperativity length of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) compared to poly(ethylene terephthalate). *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2016, **18**(25), 16647-16658 [cit. 2023-03-11]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C6CP01227B
- [48] PAPAGEORGIOU, George Z., Vasilios TSANAKTSIS a Dimitrios N. BIKIARIS. Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN. *Phys. Chem. Chem. Phys* [online]. 2014, **16**(17), 7946-7958 [cit. 2023-03-13]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C4CP00518J
- [49] SOUSA, Andreia F., Rafael PATRÍCIO, Zoi TERZOPOULOU, et al. Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts. *Green Chemistry* [online]. 2021, **23**(22), 8795-8820 [cit. 2023-03-13]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/D1GC02082J
- [50] VAN BERKEL, Jesper G., Nathanael GUIGO, Hendrikus A. VISSER a Nicolas SBIRRAZZUOLI. Chain Structure and Molecular Weight Dependent Mechanics of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Compared to Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* [online]. 2018, **51**(21), 8539-8549 [cit. 2023-03-13]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.8b01831
- [51] FORESTIER, Emilie, Christelle COMBEAUD, Nathanaël GUIGO, Gabriel MONGE, Jean-Marc HAUDIN, Nicolas SBIRRAZZUOLI a Noëlle BILLON. Strain-induced crystallization of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate). Mechanical and crystallographic analysis. *Polymer* [online]. 2020, **187** [cit. 2023-03-13]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2019.122126
- [52] NIAOUNAKIS, Michael. Recycling of biopolymers – The patent perspective. *European Polymer Journal* [online]. 2019, **114**, 464-475 [cit. 2023-03-13]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.02.027



- [53] GUIGO, Nathanael, Emilie FORESTIER a Nicolas SBIRRAZZUOLI. Thermal Properties of Biobased Polymers: Furandicarboxylic Acid (FDCA)-Based Polyesters. In: DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, ed. *Thermal Properties of Bio-based Polymers* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019, 2019-08-22, s. 189-217 [cit. 2023-03-13]. Advances in Polymer Science. ISBN 978-3-030-39961-0. Dostupné z: doi:10.1007/12\_2019\_51
- [54] WEINBERGER, Simone, Judit CANADELL, Felice QUARTINELLO, Bahar YENIAD, Andrea ARIAS, Alessandro PELLIS a Georg GUEBITZ. Enzymatic Degradation of Poly(ethylene 2,5-furanoate) Powders and Amorphous Films. *Catalysts* [online]. 2017, 7(11) [cit. 2023-03-13]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal7110318
- [55] CHOI, Hyun-Jin, Sun Hee KIM, Beak-Jin KIM a Sang Bum KIM. Fabrication of Biomass Based Polyethylene Furoate Nanofiber by Electrospinning. *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society* [online]. 2014, 15(6), 4024-4031 [cit. 2023-03-14]. ISSN 1975-4701. Dostupné z: doi:10.5762/KAIS.2014.15.6.4024
- [56] BESSON, JEAN-PAUL, MARIE-BERNARD BOUFFAND a PHILIPPE REUTENAUER. *Preform and method for the manufacture of a PEF container using said preform by injection stretch blow-molding*. 2017. USA. US9713897B2. Uděleno 2013-08-01. Zapsáno 2017-07-25.
- [57] MOFFITT, RONALD D, JASMEET KAUR, T EDWIN FREEMAN, ROBERT KRIEGEL, YU SHI, MARLON SALVADOR MORALES a VIDHU NAGPAL. *Barrier enhanced PET multilayer container*. 2018. USA. US2018022866A1. Uděleno 2016-02-11. Zapsáno 2018-01-25.
- [58] GUIDOTTI, Giulia, Michela SOCCIO, Nadia LOTTI, Massimo GAZZANO, Valentina SIRACUSA a Andrea MUNARI. Poly(propylene 2,5-thiophenedicarboxylate) vs. Poly(propylene 2,5-furandicarboxylate): Two Examples of High Gas Barrier Bio-Based Polyesters. *Polymers* [online]. 2018, 10(7) [cit. 2023-03-15]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym10070785

- [59] KLONOS, Panagiotis A., Lazaros PAPADOPOULOS, George Z. PAPAGEORGIOU, Apostolos KYRITSIS, Polycarpos PISSIS a Dimitrios N. BIKIARIS. Interfacial Interactions, Crystallization, and Molecular Dynamics of Renewable Poly(Propylene Furanoate) In Situ Filled with Initial and Surface Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2020, **124**(18), 10220-10234 [cit. 2023-03-15]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.0c01313
- [60] PAPADOPOULOS, Lazaros, Eleftheria XANTHOPOULOU, George N. NIKOLAIDIS, Alexandra ZAMBOULIS, Dimitris S. ACHILIAS, George Z. PAPAGEORGIOU a Dimitrios N. BIKIARIS. Towards High Molecular Weight Furan-Based Polyesters: Solid State Polymerization Study of Bio-Based Poly(Propylene Furanoate) and Poly(Butylene Furanoate). *Materials* [online]. 2020, **13**(21) [cit. 2023-03-15]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13214880
- [61] RIGHETTI, Maria Cristina, Paola MARCHESE, Micaela VANNINI, Annamaria CELLI, Fabio TRICOLI a Cesare LORENZETTI. Temperature-induced polymorphism in bio-based poly(propylene 2,5-furandicarboxylate). *Thermochimica Acta* [online]. 2019, **677**, 186-193 [cit. 2023-03-16]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2018.12.003
- [62] WANG, Kun, Kangjing ZHANG, Zhiguo JIANG a Zhaobin QIU. Biobased Poly(1,3-propylene 2,5-furandicarboxylate)-Carbon Nanotubes Nanocomposites with Enhanced Thermal, Mechanical Properties and Crystallization Behavior. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2022, **30**(2), 555-561 [cit. 2023-03-16]. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-021-02222-2
- [63] WANG, Jinggang, Liyuan SUN, Zhisen SHEN, Jin ZHU, Xingliang SONG a Xiaoqing LIU. Effects of Various 1,3-Propanediols on the Properties of Poly(propylene furandicarboxylate). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2019, **7**(3), 3282-3291 [cit. 2023-03-16]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.8b05288

- [64] ZHAO, Min, Caili ZHANG, Fan YANG a Yunxuan WENG. Gas barrier properties of furan-based polyester films analyzed experimentally and by molecular simulations. *Polymer* [online]. 2021, **233** [cit. 2023-03-16]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2021.124200
- [65] CHEN, Siqi, Rui ZOU, Linhua LI, Jiaojiao SHANG, Shaojian LIN a Jianwu LAN. Preparation of biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) fibers: Mechanical, thermal and hydrolytic degradation properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2021, **138**(18) [cit. 2023-03-17]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.50345
- [66] NEDERBERG, Fredrick, Richard L. BELL a José Maria TORRADAS. *FURAN-BASED POLYMERIC HYDROCARBON FUEL BARRIER STRUCTURES*. 2016. USA. US20160311208A1. Uděleno 2014-12-18. Zapsáno 2016-10-27.
- [67] VANNINI, Micaela, Paola MARCHESE, Annamaria CELLI a Cesare LORENZETTI. Fully biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) for packaging applications: excellent barrier properties as a function of crystallinity. *Green Chemistry* [online]. 2015, **17**(8), 4162-4166 [cit. 2023-03-17]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/C5GC00991J
- [68] POULOPOULOU, Niki, George KANTOUTSIS, Dimitrios N. BIKIARIS, Dimitris S. ACHILIAS, Maria KAPNISTI a George Z. PAPAGEORGIOU. Biobased Engineering Thermoplastics: Poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) Blends. *Polymers* [online]. 2019, **11**(6) [cit. 2023-03-17]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym11060937
- [69] CARLOS MORALES-HUERTA, Juan, Antxon MARTÍNEZ DE ILARDUYA a Sebastián MUÑOZ-GUERRA. Poly(alkylene 2,5-furandicarboxylate)s (PEF and PBF) by ring opening polymerization. *Polymer* [online]. 2016, **87**, 148-158 [cit. 2023-03-18]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2016.02.003
- [70] SOUSA, Andreia F., Carla VILELA, Ana C. FONSECA, Marina MATOS, Carmen S. R. FREIRE, Gert-Jan M. GRUTER, Jorge F. J. COELHO a Armando J. D. SILVESTRE. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency. *Polymer Chemistry* [online]. 2015, **6**(33), 5961-5983 [cit. 2023-03-18]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/C5PY00686D

- [71] BAZIN, Alfred, Luc AVÉROUS a Eric POLLET. Lipase-catalyzed synthesis of furan-based aliphatic-aromatic biobased copolyesters: Impact of the solvent. *European Polymer Journal* [online]. 2021, **159** [cit. 2023-03-18]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110717
- [72] NOLASCO, Mariela M., Leonor C. RODRIGUES, Catarina F. ARAÚJO, et al. From PEF to PBF: What difference does the longer alkyl chain make a computational spectroscopy study of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate). *Frontiers in Chemistry* [online]. 2022, **10** [cit. 2023-03-18]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2022.1056286
- [73] ZHU, Jianhui, Jiali CAI, Wenchun XIE, Pin-Hsuan CHEN, Massimo GAZZANO, Mariastella SCANDOLA a Richard A. GROSS. Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a Biobased Alternative to PBT: Synthesis, Physical Properties, and Crystal Structure. *Macromolecules* [online]. 2013, **46**(3), 796-804 [cit. 2023-03-19]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma3023298
- [74] POULOPOULOU, Niki, George N. NIKOLAIDIS, Raphael O. IOANNIDIS, Vassa L. EFSTATHIADOU, Zoi TERZOPOULOU, Dimitrios G. PAPAGEORGIOU, Maria KAPNISTI a George Z. PAPAGEORGIOU. Aromatic But Sustainable: Poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) as a Crystallizing Thermoplastic in the Bioeconomy. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2022, **61**(36), 13461-13473 [cit. 2023-03-19]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.2c02069
- [75] KANG, Hailan, Xiaoli MIAO, Jiahuan LI, Donghan LI a Qinghong FANG. Synthesis and characterization of biobased thermoplastic polyester elastomers containing Poly(butylene 2,5-furandicarboxylate). *RSC Advances* [online]. 2021, **11**(25), 14932-14940 [cit. 2023-03-19]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D1RA00066G
- [76] LONG, YU, JUNWU ZHANG, RUOYU ZHANG, JINGWEI LI, WEI LIU, JIN ZHU a WEI XU. *Bio-based polyester modified polylactic resin, preparation method and processing forming method*. 2016. China. Uděleno 2015-12-11. Zapsáno 2016-03-16.

- [77] WANG, Jinggang, Sakil MAHMUD, Xiaoqin ZHANG, Jin ZHU, Zhisen SHEN a Xiaoqing LIU. Biobased Amorphous Polyesters with High T<sub>g</sub>: Trade-Off between Rigid and Flexible Cyclic Diols. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2019, **7**(6), 6401-6411 [cit. 2023-03-22]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.9b00285
- [78] ZHANG, Qinan, Mengze SONG, Yanyan XU, Wencai WANG, Zhao WANG a Liqun ZHANG. Bio-based polyesters: Recent progress and future prospects. *Progress in Polymer Science* [online]. 2021, **120** [cit. 2023-03-21]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2021.101430
- [79] TERZOPOULOU, Zoi, Lazaros PAPADOPOULOS, Alexandra ZAMBOULIS, Dimitrios G. PAPAGEORGIU, George Z. PAPAGEORGIU a Dimitrios N. BIKIARIS. Tuning the Properties of Furandicarboxylic Acid-Based Polyesters with Copolymerization: A Review. *Polymers* [online]. 2020, **12**(6) [cit. 2023-03-21]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12061209
- [80] GAY, Daniel. *Composite Materials* [online]. 4th Edition. Boca Raton: CRC Press, 2022 [cit. 2023-03-31]. ISBN 9781003195788. Dostupné z: doi:10.1201/9781003195788
- [81] ARENCÓN, David a José Ignacio VELASCO. Fracture Toughness of Polypropylene-Based Particulate Composites. *Materials* [online]. 2009, **2**(4), 2046-2094 [cit. 2023-03-31]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma2042046
- [82] CHO, J., M.S. JOSHI a C.T. SUN. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles. *Composites Science and Technology* [online]. 2006, **66**(13), 1941-1952 [cit. 2023-03-31]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2005.12.028
- [83] PAPADOPOULOS, Lazaros, Panagiotis A. KLONOS, Dimitrios TZETZIS, George Z. PAPAGEORGIU, Apostolos KYRITSIS a Dimitrios N. BIKIARIS. Effects of graphene nanoplatelets on crystallization, mechanical performance and molecular dynamics of the renewable poly(propylene furanoate). *Polymer* [online]. 2020, **189** [cit. 2023-03-26]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2020.122172

- [84] FEI, Xuan, Jinggang WANG, Xiaoqin ZHANG, Zhen JIA, Yanhua JIANG a Xiaoqing LIU. Recent Progress on Bio-Based Polyesters Derived from 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA). *Polymers* [online]. 2022, **14**(3) [cit. 2023-03-26]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14030625
- [85] LOTTI, Nadia, Andrea MUNARI, Matteo GIGLI, Massimo GAZZANO, Vasilios TSANAKTSIS, Dimitrios N. BIKIARIS a George Z. PAPAGEORGIOU. Thermal and structural response of in situ prepared biobased poly(ethylene 2,5-furan dicarboxylate) nanocomposites. *Polymer* [online]. 2016, **103**, 288-298 [cit. 2023-03-27]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2016.09.050
- [86] MARTINO, Lucrezia, Volga NIKNAM, Nathanaël GUIGO, Jesper GABRIËL VAN BERKEL a Nicolas SBIRRAZZUOLI. Morphology and thermal properties of novel clay-based poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF) nanocomposites. *RSC Advances* [online]. 2016, **6**(64), 59800-59807 [cit. 2023-03-26]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA09114H
- [87] KLONOS, Panagiotis A., Lazaros PAPADOPOULOS, Dimitrios TZETZIS, Apostolos KYRITSIS, George Z. PAPAGEORGIOU a Dimitrios N. BIKIARIS. Thermal, nanoindentation and dielectric study of nanocomposites based on poly(propylene furanoate) and various inclusions. *Materials Today Communications* [online]. 2019, **20** [cit. 2023-03-27]. ISSN 23524928. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtcomm.2019.100585
- [88] PAPADOPOULOS, Lazaros, Panagiotis A. KLONOS, Dimitrios TZETZIS, George Z. PAPAGEORGIOU, Apostolos KYRITSIS a Dimitrios N. BIKIARIS. Effects of graphene nanoplatelets on crystallization, mechanical performance and molecular dynamics of the renewable poly(propylene furanoate). *Polymer* [online]. 2020, **189** [cit. 2023-03-27]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2020.122172
- [89] ZHOU, Guannan, Lu LI, Min JIANG, Guoqiang WANG, Rui WANG, Guangfeng WU a Guangyuan ZHOU. Renewable Poly(butene 2, 5-furan dicarboxylate) Nanocomposites Constructed by TiO<sub>2</sub> Nanocubes: Synthesis, Crystallization, and Properties. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2021, **189** [cit. 2023-03-28]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109591

- [90] ALEXANDRE, Michael a Philippe DUBOIS. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2000, **28**(1-2), 1-63 [cit. 2023-03-31]. ISSN 0927796X. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-796X(00)00012-7
- [91] KUMAR, Annamalai Pratheep, Dilip DEPAN, Namrata SINGH TOMER a Raj Pal SINGH. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science* [online]. 2009, **34**(6), 479-515 [cit. 2023-03-31]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002
- [92] MĚŘÍNSKÁ, Dagmar. Příprava nanokompozitů typu polymer/jíl. *Plasty a kaučuk*. Praha: SNTL, 1974-2016, 2012, **49**(1-2), 11-14 [cit. 2023-04-01]. ISSN 0322-7340
- [93] PRADO, L.A.S. de A., C.S. KARTHIKEYAN, K. SCHULTE, S.P. NUNES a Iris L. DE TORRIANI. Organic modification of layered silicates: structural and thermal characterizations. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2005, **351**(12-13), 970-975 [cit. 2023-04-01]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.12.007
- [94] JANOVEC, Martin. *Užitné vlastnosti výrobků připravených pomocí technologie 3D tisku*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2019, 138 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/45097>. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav fyziky a mater. inženýrství. Vedoucí práce Smolka, Petr
- [95] JANČÁŘ, Josef a Eva NEZBEDOVÁ. *Zkoušení plastů* [online]. Brno: Vysoké učení technické, 2007 [cit. 2023-04-05]. ISBN 978-80-214-3452-3. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/40381569\\_Zkouseni\\_plastu#fullTextFileContent](https://www.researchgate.net/publication/40381569_Zkouseni_plastu#fullTextFileContent)
- [96] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery: Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání* [online]. Číslo projektu: CZ.1.07/1.1.00/44.0012. Svitavy: © Code Creator, 2016 [cit. 2023-04-09]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>

- [97] MARTINEK, Michal. *Měření tvrdosti polymerů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010, 98 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/11092>. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Mañas, David
- [98] GILL, Pooria, Tahereh Tohidi MOGHADAM a Bijan RANJBAR. *Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience*. [www.ncbi.nlm.nih.gov](http://www.ncbi.nlm.nih.gov) [online]. Tehran: J Biomol Tech., 2010 [cit. 2023-04-10]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2977967/>
- [99] *Kontrolní a zkušební metody: Termické analýzy. Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín [cit. 2023-04-10]. Dostupné z: [https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM\\_06.pdf](https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf)
- [100] MENCZEL, Joseph D. a R. Bruce PRIME. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. New Jersey: John Wiley, 2009. ISBN 9780471769170.
- [101] SAADATKHAH, Nooshin, Adrián CARILLO GARCIA, Sarah ACKERMANN, Philippe LECLERC, Mohammad LATIFI, Said SAMIH, Gregory S. PATIENCE a Jamal CHAOUKI. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2019, **98**(1), 34-43 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0008-4034. Dostupné z: [doi:10.1002/cjce.23673](https://doi.org/10.1002/cjce.23673)
- [102] *Infračervená spektroskopie a její techniky – studijní materiál, VŠCHT v Praze* [online]. [cit. 2023-04-11]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>
- [103] MOHAMED, M.A., J. JAAFAR, A.F. ISMAIL, M.H.D. OTHMAN a M.A. RAHMAN. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In: *Membrane Characterization* [online]. Elsevier, 2017, 2017, s. 3-29 [cit. 2023-04-11]. ISBN 9780444637765. Dostupné z: [doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2)
- [104] MCKEEN, Laurence W. Introduction to Permeation of Plastics and Elastomers. In: *Permeability Properties of Plastics and Elastomers* [online]. Elsevier, 2012, 2012, s. 1-20 [cit. 2023-04-13]. ISBN 9781437734690. Dostupné z: [doi:10.1016/B978-1-4377-3469-0.10001-3](https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3469-0.10001-3)



- [105] KONEČNÝ, Petr. Měření plynopropustnosti polymerů metodou konstantního objemu. *Plasty a kaučuk*, 2009, **46**(11-12), 324-327 [cit. 2023-04-13]. ISSN 0322-7340
- [106] KWIATKOWSKA, Magdalena, Inez KOWALCZYK, Konrad KWIATKOWSKI a Agata ZUBKIEWICZ. Microstructure and Mechanical/Elastic Performance of Biobased Poly (Butylene Furanoate)–Block–Poly (Ethylene Oxide) Copolymers: Effect of the Flexible Segment Length. *Polymers* [online]. 2020, **12**(2) [cit. 2023-05-01]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12020271
- [107] ZHAN, Shengnan, Xiaohan WANG a Junqi SUN. Rediscovering Surlyn: A Supramolecular Thermoset Capable of Healing and Recycling. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2020, **41**(24) [cit. 2023-04-12]. ISSN 1022-1336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.202000097
- [108] DuPont™ Surlyn® 1857 Zinc Ionomer Resin for Blown and Cast Film. *Lookpolymers.com* [online]. Shanghai: Songhan Plastic Technology Co [cit. 2023-04-12]. Dostupné z: [http://www.lookpolymers.com/polymer\\_DuPont-Surlyn-1857-Zinc-Ionomer-Resin-for-Blown-and-Cast-Film.php](http://www.lookpolymers.com/polymer_DuPont-Surlyn-1857-Zinc-Ionomer-Resin-for-Blown-and-Cast-Film.php)
- [109] NISTICÒ, Roberto. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing* [online]. 2020, **90** [cit. 2023-04-25]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106707
- [110] SHARMA, A.K., A. MORTENSEN, B. SCHMIDT, H. FRANDBSEN, N. HADRUP, E.H. LARSEN a M.-L. BINDERUP. In-vivo study of genotoxic and inflammatory effects of the organo-modified Montmorillonite Cloisite® 30B. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* [online]. 2014, **770**, 66-71 [cit. 2023-04-01]. ISSN 13835718. Dostupné z: doi:10.1016/j.mrgentox.2014.04.023
- [111] SHARMA, Anoop Kumar, Bjørn SCHMIDT, Henrik FRANDBSEN, Nicklas Raun JACOBSEN, Erik Husfeldt LARSEN a Mona-Lise BINDERUP. Genotoxicity of unmodified and organo-modified montmorillonite. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* [online]. 2010, **700**(1-2), 18-25 [cit. 2023-04-01]. ISSN 13835718. Dostupné z: doi:10.1016/j.mrgentox.2010.04.021
- [112] Pálka, Michal. Vlastní zdroj

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

A	m <sup>2</sup>	Plocha
ABS		Akrylonitril butadien styren
Au		Zlato
BD		Butandiol
Bio-BD		Obnovitelný 1,4-butandiol
Br		Brom
CA		Acetát celulózy
CAB		Acetát propionát celulózy
CBDO		2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyklobutandiol
CN		Nitrát celulózy
CNT		Uhlíkové nanotrubičky
Co		Kobalt
CO <sub>2</sub>		Oxid uhličitý
DDTG		Druhá derivace profilu úbytku hmotnosti
DI		Index polydisperzity
DMFD		Dimethylester 2,5-FDCA
DSC		Diferenční skenovací kalorimetrie
DTG		První derivace profilu úbytku hmotnosti
E	MPa	Youngův modul pružnosti
EG		Ethylenglykol
F	N	Síla
FDCA		Kyselina 2,5-furandikarboxylová
FFCA		Kyselina 5-formyl-2-furankarboxylová
FTIR		Infračervená spektrofotometrie s Fourierovou transformací
Ge		Germanium

GO		Oxid grafenu
GTR	$\text{mol/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$	Gas transmission rate
HBr		Kyselina bromovodíková
HDPE		Vysokohustotní polyethylen
HMF		Hydroxy-methylfurfural
CHDM		1,4-cyklohexandimethanol
IR		Infračervené záření
J	$\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$	Tok difuzní látky podle prvního Fickova zákona
l	m	Šířka, tloušťka
LA		Kyselina mléčná
LDPE		Nízkohustotní polyethylen
MA		Maleinanhydrid
MIR		Střední oblast infračerveného spektra
MMT		Montmorillonit
Mn		Mangan
MOF		Metal-organic framework
Mw	g/mol	Hmotnostní molekulová hmotnost
MWCNT		Vícestěnné uhlíkové nanotrubičky
N <sub>2</sub>		Dusík
O <sub>2</sub>		Kyslík
p	Pa	Tlak
P3HB		Poly(3-hydroxybutyrát)
PA		Polyamid
PBAT		Polybutylen adipát-co-tereftalát
PBF		Polybutylen 2,5-furandikarboxylát
PBF-co-PEG		Polybutylen furanoát-co-polyethylenglykol

PBS	Polybutylen sukcinát
PBSL	Polybutylen sukcionát-co-laktid
PBST	Polybutylen sukcionát-co-tereftalát
PBT	Polybutylentereftalát
PCDMF	Poly 1,4-cyklohexandimethylen 2,5-furandikarboxylát
PCL	Polykaprolakton
PD	Propandiol
PDLA	Kyselina poly-D-mléčná
PDLLA	Kyselina poly-DL-mléčná
PE	Polyethylen
Pe	mol/m*s*Pa Permeační koeficient
PECTF	Poly(ethylen-1,4-cyklohexyldimethylen-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyklobutylen 2,5-furandikarboxylát)
PEF	Polyethylenfuranoát (polyethylen 2,5-furandikarboxylát)
PEG	Polyethylenglykol
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylentereftalát
PHA	Polyhydroxyalkanoáty
PHBO	Polyhydroxybutyrát-co-hydroxyoktanoát
PHBod	Polyhydroxybutyrát-co-hydroxyoktadekanoát
PHBV	Polyhydroxybutyrát-co-hydroxyvalerát
PLA	Kyselina polymléčná
PLLA	Kyselina poly-L-mléčná
PNC	Polymerní nanokompozity
PP	Polypropylén

PPF		Polypropylen 2,5-furandikarboxylát
PPT		Polypropylentereftalát
PS		Polystyren
Pt		Platina
PTMAT		Polymethyldipát-co-tereftalát
PTT		Polytrimethylentereftalát
PU		Polyuretan
PVC		Polyvinylchlorid
PVOH		Polyvinylalkohol
Q	mol	Množství prošlého plynu
R	J/K*mol	Plynová konstanta
Rh		Rhodium
ROP		Polymerace otevíráním kruhu
Ru		Ruthenium
S	m <sup>2</sup>	Plocha
Sb		Antimon
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Oxid antimonitý
SBR		Butadien-styrenový kaučuk
Sn		Cín
Sn(oct) <sub>2</sub>		Oktoát cínatý
T	K	Termodynamická teplota
t	s	Čas
TBT		Butoxid titaničitý
T <sub>c</sub>	°C	Teplota krystalizace
T <sub>dmax</sub>	°C	Teplota dekompozice
T <sub>g</sub>		Teplota skelného přechodu

TG		Termogravimetrická analýza
TGA		Termogravimetrická analýza s vysokým rozlišením
Ti		Titan
TiO <sub>2</sub>		Oxid titaničitý
T <sub>m</sub>	°C	Teplota tání
TPA		Kyselina tereftalátová
TPEE		Termoplastický polyesterový elastomer
TPS		Termoplastický škrob
V	m <sup>3</sup>	Objem
x <sub>c</sub>	%	Krystalinita
ΔH	kJ/mol	Změna entalpie
ε	%	Prodloužení při přetržení
σ	MPa	Napětí při přetržení

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Aerobní a anaerobní podmínky [10].....	17
Obrázek 2: Biosyntéza PHA [15].....	19
Obrázek 3: Strukturní vzorec PHB a jeho kopolymerů [15] .....	20
Obrázek 4: Strukturní vzorec PLA [19] .....	21
Obrázek 5: Syntéza PLA z L a D mléčných kyselin [19].....	22
Obrázek 6: Laktid – cyklické dimery pro proces ROP [26] .....	23
Obrázek 7: Izomerní formy kyseliny mléčné (vlevo) a PLA (vpravo) [28] .....	24
Obrázek 8: Bariérové vlastnosti PLA ve srovnání s jinými běžnými polymery [32] .....	26
Obrázek 9: Biodegradace PLA lahve v podmínkách kompostování (80 % biologický rozklad po 58 dnech při teplotě 58 °C) [31].....	27
Obrázek 10: Lignocelulóza [37].....	28
Obrázek 11: Strukturní vzorec kyseliny 2,5-furandikarboxylové [40].....	29
Obrázek 12: Strukturní vzorec PEF [42] .....	29
Obrázek 13: Cesta syntézy EG a FDCA z celulózy a typická dvoustupňová syntéza PEF [44] .....	30
Obrázek 14: Schéma syntézy PEF polymerací otevíráním kruhu [45].....	31
Obrázek 15: Schematické znázornění vazby mezi amorfní a krystalickou fází v PET a PEF [47] .....	32
Obrázek 16: Srovnání vlastností PET a PEF [49] .....	33
Obrázek 17: Strukturní vzorec PPF [58].....	35
Obrázek 18: Syntéza PPF [60] .....	36
Obrázek 19: Strukturní vzorec PBF [68] .....	38
Obrázek 20: Obecné schéma syntézy kopolymerů dvoustupňovou polykondenzací [79] ..	42
Obrázek 21: Obecná syntéza kopolymerů PBF pomocí ROP [79] .....	42
Obrázek 22: Enzymatická syntéza A) diolového komonomeru, B) dikyselinového komonomeru [79].....	43
Obrázek 23: TEM snímky nanojílu dispergovaného v PEF [86] .....	45
Obrázek 24: Struktura fylosilikátů 2:1 [90].....	46
Obrázek 25: Schéma organofilizace. <b>a</b> – průběh ion-výměnné reakce, <b>b</b> – průběh ion-dipólové interkalace [92] .....	47
Obrázek 26: Vzorová tahová křivka se stěžejními body, které při zkoušce nastávají. <b>a</b> – mez úměrnosti, <b>b</b> – horní mez kluzu, <b>c</b> – dolní mez kluzu, <b>d</b> – bod přetržení, $\sigma_a$ – pevnost v tahu, $\epsilon_a$ – tažnost [95].....	49
Obrázek 27: Tvary zkušebních těles [95] .....	50
Obrázek 28: Zkušební hroty Shore D a Shore A [96].....	51
Obrázek 29: Schéma měřicí komory (vlevo), modelová křivka DSC (vpravo) [99] .....	52

Obrázek 30: Charakteristický záznam z TG analýzy [101].....	53
Obrázek 31: Schématické znázornění FTIR spektrofotometru [103].....	55
Obrázek 32: Typické infračervené spektrum s Fourierovou transformací [103] .....	55
Obrázek 33: Schéma toku plynu přes polymerní membránu [104] .....	56
Obrázek 34: Schéma měřícího zařízení metodou konstantního objemu [105] .....	57
Obrázek 35: Nárůst tlaku plynu v nízkotlaké komoře [105] .....	58
Obrázek 36: Chemické složení kvartérní amoniové sloučeniny v Cloisite 30B [110].....	64
Obrázek 37: Hnětič Brabender [112].....	65
Obrázek 38: Ruční laboratorní lis (vlevo) hydraulický laboratorní lis (vpravo) [112].....	66
Obrázek 39: Laboratorní etážový lis Collin P 400 [112].....	68
Obrázek 40: Ruční vysekávačka (vlevo), vysekávací nůž (vpravo) [112] .....	69
Obrázek 41: Trhací zařízení ZWICK 1456 [112] .....	70
Obrázek 42: Grafické zobrazení napětí při přetržení .....	71
Obrázek 43: Grafické zobrazení prodloužení při přetržení .....	72
Obrázek 44: Grafické zobrazení modulu pružnosti .....	72
Obrázek 45: Grafické porovnání tvrdostí mezi jednotlivými vzorky .....	74
Obrázek 46: TG zařízení Netzsch TG 209 F1 Libra [112].....	76
Obrázek 47: TG křivky pro neplněné polymery .....	77
Obrázek 48: TG křivky pro plněné polymery .....	77
Obrázek 49: TG křivky pro neplněné kopolymery .....	78
Obrázek 50: TG křivky pro plněné kopolymery .....	78
Obrázek 51: DSC zařízení Netzsch DSC 214 Polyma [112] .....	80
Obrázek 52: DSC křivky pro neplněné polymery.....	80
Obrázek 53: DSC křivky pro plněné polymery.....	81
Obrázek 54: DSC křivky pro neplněné kopolymery.....	81
Obrázek 55: DSC křivky pro plněné kopolymery.....	82
Obrázek 56: Zařízení pro měření plynopropustnosti [112] .....	84
Obrázek 57: Lineární část průběhu plynopropustnosti .....	85
Obrázek 58: Grafické porovnání GTR měřených vzorků.....	85
Obrázek 59: Zahrabání do zeminy. Vlevo nádoba se zeminou a vzorky, uprostřed klima komora, vpravo vyjmutí vzorků [112].....	87
Obrázek 60: FTIR Nicolet iS10 [112] .....	88
Obrázek 61: Vzorky před (vlevo) a po (vpravo) zakopání do zeminy [112] .....	89
Obrázek 62: FTIR spektra neplněných vzorků (PBF a jeho kopolymerů s PEG).....	90
Obrázek 63: FTIR spektra plněných vzorků (PBF a jeho kopolymerů s PEG) .....	91



**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1: Příklady biodegradabilních polymerů a biopolymerů [1].....	14
Tabulka 2: Srovnání mechanických vlastností PLA se syntetickými polymery [31] .....	25
Tabulka 3: Srovnání různých metod pro syntézu PEF [43].....	30
Tabulka 4: Srovnání mezi permeabilitou O <sub>2</sub> a CO <sub>2</sub> u fólií PEF a PPF [64] .....	37
Tabulka 5: Vliv různých rozpouštědel na tepelné vlastnosti PBF při lipázou katalyzované syntéze [71].....	38
Tabulka 6: Závislost molekulové hmotnosti na krystalinitě PBF [73] .....	39
Tabulka 7: Tepelné a mechanické vlastnosti v závislosti na molekulové hmotnosti PBF [73] .....	39
Tabulka 8: Závislost mechanických vlastností na krystalinitě PBF [73].....	39
Tabulka 9: Hodnoty propustnosti pro O <sub>2</sub> a CO <sub>2</sub> u PEF, PPF a PBF [63] .....	40
Tabulka 10: Názvy vzorků a jejich označení .....	62
Tabulka 11: Všeobecné vlastnosti PET [109] .....	63
Tabulka 12: Teplotní podmínky hnětiče pro jednotlivé materiály .....	66
Tabulka 13: Teploty lisování.....	67
Tabulka 14: Připravený tvar tělíska z jednotlivých materiálů.....	69
Tabulka 15: Průměrné hodnoty pevnosti, tažnosti a modulu .....	71
Tabulka 16: Průměrné hodnoty tvrdosti .....	74
Tabulka 17: Výsledky TG analýzy .....	79
Tabulka 18: Výsledky DSC analýzy.....	82
Tabulka 19: Hodnoty permeačního koeficientu a gas transmission rate .....	85

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Příklady kopolyesterů z FDCA [79]

Příloha P II: Výsledky tahových zkoušek

Příloha P III: Výsledky zkoušek tvrdosti

Příloha P IV: FTIR spektra vzorků – porovnání jednotlivých materiálů

# PŘÍLOHA P I: PŘÍKLADY KOPOLYESTERŮ Z FDCA [79]

Copolyesters with 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) reported in the literature. Each polymer's abbreviation is defined in the "repeating units" columns.

Copolymer	Repeating Units (Abbrev.)		Structure
PEF with comonomers containing cyclic units			
poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-ethylene 2,4-furan dicarboxylate) (PEF-co-2,4 PEF)	2,5-PEF	2,4-PEF	
poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-butylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF-co-PBF)	PEF	PBF	
poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-1,4-cyclohexanedimethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF-co-PCHDMF)	PEF	PCHDMF	
poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-ethylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate) (PEF-co-PECH)	PEF	PECH	
poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol 2,5-furan dicarboxylate) (PEF-co-PCBDOF)	PEF	PCBDOF	
poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-1,4-cyclohexyldimethylene 2,5-furandicarboxylate-co-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol 2,5-furandicarboxylate) (PEF-co-PCHDMF-co-PCBDOF)	PEF	PCHDMF PCBDOF	
poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-pentylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF-co-PPeF)	PEF	PPeF	
PEF with acyclic comonomers			
poly(ethylene 2,5-furan dicarboxylate-co-ethylene terephthalate) (PEF-co-PET)	PEF	PET	
poly(ethylene 2,5-furan dicarboxylate-co-hexamethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF-co-PHF)	PEF	PHF	
poly((poly(ethylene glycol) 2,5-furandicarboxylate)-co-poly(isosorbide 2,5-furandicarboxylate)) (PPEGF-co-PIsF)	PEGF	PIsF	
poly(ethylene 2,5-furan dicarboxylate-co-poly((poly(ethylene glycol) 2,5-furandicarboxylate)) (PEF-co-PPEGF)	PEF	PPEGF	
poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-ε-caprolactone) (PEF-co-PCL)	PEF	PCL	
poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-ethylene adipate) (PEF-co-PEAd)	PEF	PEAd	
poly(ethylene 2,5-furan dicarboxylate-co-ethylene sebacate) (PEF-co-PESeb)	PEF	PESeb	
poly(ethylene 2,5-furan dicarboxylate-co-ethylene succinate) (PEF-co-PES)	PEF	PES	

Copolymer	Repeating Units (Abbrev.)		Structure
Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-lactic acid) (PEF-co-PLA)	PEF	PLA	
Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-poly(tetramethylene glycol)) (PEF-co-PPTMGF)	PEF	PPTMGF	
<b>PPF with comonomers containing cyclic units</b>			
Poly(propylene 2,5-furandicarboxylate-co-propylene 2,4-furandicarboxylate) (PPF-co-2,4 PPF)	2,5-PPF	2,4-PPF	
Poly(propylene 2,5-furandicarboxylate-co-dimerized fatty acid diol) (PPF-co-PFADDF)	PPF	FADD	
poly(propylene 2,5-furandicarboxylate-co-1,4-cyclohexanedimethylene 2,5-furandicarboxylate) (PPF-co-PCHDMF)	PPF	PCHDMF	
poly(propylene 2,5-furandicarboxylate-co-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol 2,5-furandicarboxylate) (PPF-co-PCBDOF)	PPF	PCBDOF	
poly(propylene 2,5-furandicarboxylate-co-2-methyl-1,3-propanediol 2,5-furandicarboxylate) (PPF-co-PMePF)	PPF	PMePF	

Copolymer	Repeating Units (Abbrev.)		Structure
poly(propylene 2,5-furandicarboxylate-co-propylene cyclohexane dicarboxylate) (PPF-co-PPCH)	PPF	PPCH	
poly(propylene 2,5-furan dicarboxylate-co-propylene terephthalate) (PPF-co-PPT)	PPF	PPT	
<b>PPF with comonomers containing linear units</b>			
poly(propylene 2,5-furandicarboxylate-co-succinate) (PPF-co-PPS)	PPF	PPS	
<b>PBF with comonomers containing cyclic units</b>			
Poly(butylene 2,5-furandicarboxylate-co-butylene 2,4-furan dicarboxylate) (PBF-co-2,4 PBF)	2,5-PBF	2,4-PBF	
Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate-co-butylene bis-2,5-furan dicarboxylate) (PBF-co-PBbF)	PBF	PBbF	
poly(butylene 2,5-furandicarboxylate-co-butylene terephthalate) (PBF-co-PBT)	PBF	PBT	
poly(butylene 2,5-furandicarboxylate-co-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol 2,5-furandicarboxylate) (PBF-co-PCBDOF)	PBF	PCBDOF	

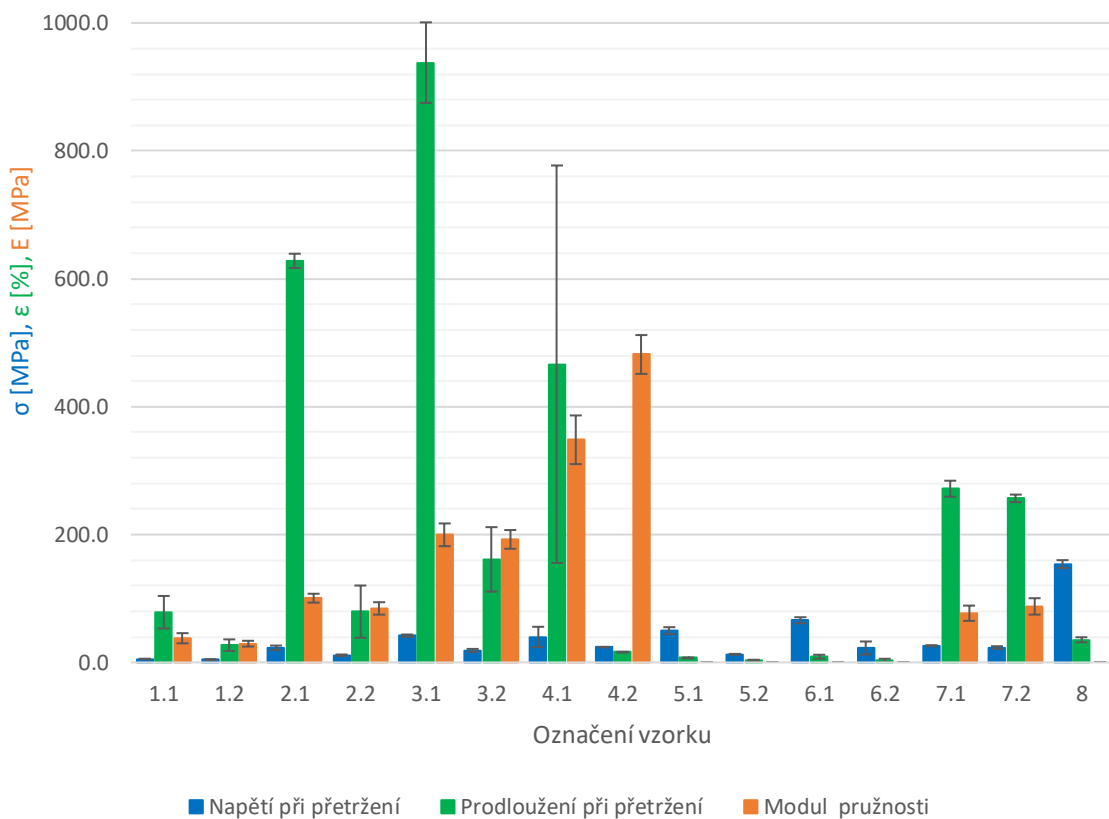
Copolymer	Repeating Units (Abbrev.)		Structure
poly(butylene 2,5-furandicarboxylate-co-1,4-cyclohexanedimethylene 2,5-furandicarboxylate) (PBF-co-PCHDMF)	PBF	PCHDMF	
poly(butylene 2,5-furandicarboxylate-co-isomannide 2,5-furandicarboxylate) (PBF-co-PImF)	PBF	PImF	
poly(butylene 2,5-furandicarboxylate-co-isosorbide 2,5-furandicarboxylate) (PBF-co-PIsF)	PBF	PIsF	
poly(butylene 2,5-furandicarboxylate-co-butylene isophthalate) (PBF-co-PBI)	PBF	PBI	
poly(butylene 2,5-furandicarboxylate-co-butylene succinate-co-isosorbide carbonate) (PBF-co-PIsC-co-PBS)	PBF	PBSu/PIsC	
poly(butylene 2,5-furandicarboxylate-co-propylene 2,5-furandicarboxylate) (PBF-co-PPF)	PBF	PPF	
<b>PBF with comonomers containing linear units</b>			
poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate-co-butylene adipate) (PBF-co-PBAd)	PBF	PBAd	
poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate-co-butylene diglycolate) (PBF-co-PBdGA)	PBF	PBdGA	
poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate-co-butylene sebacate) (PBF-co-PBSeb)	PBF	PBSeb	
<b>PBF copolymers</b>			
poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate-co-butylene succinate) (PBF-co-PBS)	PBF	PBS	
poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate-co-butylene carbonate) (PBF-co-PBC)	PBF	PBC	
poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate-co-ε-caprolactone) (PBF-co-PCL)	PBF	PCL	
poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)-b-poly(ethylene glycol) 2,5-furan dicarboxylate (PBF-b-PEG)	PBF	PPEGF	
poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate-co-glycolate) (PBF-co-PGA)	PBF	PGA	
poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate-co-poly(propylene oxide) 2,5-furan dicarboxylate) (PBF-co-PPPOF)	PBF	PPPOF	
poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate)-b-poly(tetramethylene glycol) 2,5-furan dicarboxylate (PBF-co-PPTMGF)	PBF	PPTMGF	
<b>PPeF copolymers</b>			
poly(pentylene 2,5-furandicarboxylate-co-ε-caprolactone) (PPeF-co-PCL)	PPeF	PCL	

Copolymer	Repeating Units (Abbrev.)		Structure
<b>PHF copolymers</b>			
poly(hexamethylene 2,5-furandicarboxylate-co-hexamethylene 2-carboxyethyl (phenyl) phosphinic acid) (PHF-co-PHPCEPPA)	PHF	PCEPPA	
poly(hexamethylene 2,5-furandicarboxylate-co-caprolactone) (PHF-co-PCL)	PHF	PCL	
poly(hexylene 2,5-furandicarboxylate-co-hexylene terephthalate) (PHF-co-PHT)	PHF	PHT	
poly(hexylene 2,5-furan dicarboxylate-co-isosorbide-2,5-furan dicarboxylate) (PHF-co-PIsF)	PHF	PIsF	
poly(lactic acid-b-hexylene 2,5-furan dicarboxylate-b-lactic acid) (PHF-b-PLA)	PHF	PLA	
<b>Other furan-based copolymers</b>			
poly(1,4-cyclohexanedimethanol-co-isosorbide 2,5-furandicarboxylate) (PCHDMF-co-PIsF)	PCHDMF	PIsF	
poly(decamethylene 2,5-furan dicarboxylate-co-isosorbide-2,5-furan dicarboxylate) (PDF-co-PIsF)	PDF	PIsF	
poly(decamethylene 2,5-furan dicarboxylate-co-isosorbide-2,5-furan dicarboxylate) (PDF-co-PIsF)	PDF	PIsF	
<b>Copolymer</b>			
<b>Repeating Units (Abbrev.)</b>			
<b>Structure</b>			
poly(neopentyl glycol 2,5-furandicarboxylate-co-poly(tetramethylene glycol) 2,5-furan dicarboxylate) (PNF-co-PPTMGF)	PNF	PPTMGF	
poly(neopentyl glycol 2,5-furandicarboxylate-co-neopentyl glycol succinate) (PNF-co-PNS)	PNF	PNGS	
poly(isosorbide 2,5-furandicarboxylate-co-ε-caprolactone) (PIsF-co-PCL)	PIsF	PCL	
poly(2,5-furan dimethylene succinate-co-propylene succinate) (PFDMS-co-PPS)	PFDMS	PPS	
poly(octylene 2,5-furandicarboxylate-co-octylene terephthalate) (POF-co-POT)	POF	POT	
poly(p-acetobenzoic acid-co-4,4'-diacetoxybiphenyl 2,5-furan dicarboxylate) (PAA-co-PDABPHF)	PAA	PDABPHF	
poly(di- O -2-(hydroxyethyl) resorcinol 2,5-furandicarboxylate-co-ethylene succinate) (PRF-co-PES)	PRF	PES	
poly(di- O -2-(hydroxyethyl) resorcinol 2,5-furandicarboxylate-co-butylene succinate) (PRF-co-PBS)	PRF	PBS	

## PŘÍLOHA P II: VÝSLEDKY TAHOVÝCH ZKOUŠEK

Označení vzorku	Zkouška	Číslo měření					Průměr	Směrodatná odchylka
		1	2	3	4	5		
1.1	Pevnost [Mpa]	5.0	5.9	5.1	5.8	5.2	<b>5.4</b>	0.4
	Tažnost [%]	62.0	62.8	67.8	129.0	71.1	<b>78.5</b>	25.4
	Modul [%]	25.4	47.2	32.2	43.8	40.6	<b>37.8</b>	8.0
1.2	Pevnost [Mpa]	4.1	4.8	4.2	4.6	4.6	<b>4.5</b>	0.3
	Tažnost [%]	15.8	32.9	16.9	38.4	31.0	<b>27.0</b>	9.0
	Modul [%]	31.0	33.7	27.3	21.6	33.2	<b>29.4</b>	4.5
2.1	Pevnost [Mpa]	21.3	20.8	21.0	29.9	21.5	<b>22.9</b>	3.5
	Tažnost [%]	615.6	644.2	623.0	638.0	619.0	<b>628.0</b>	11.2
	Modul [%]	100.9	101.5	88.4	101.5	110.2	<b>100.5</b>	7.0
2.2	Pevnost [Mpa]	11.2	12.7	12.4	9.7	10.2	<b>11.2</b>	1.2
	Tažnost [%]	68.4	127.9	127.0	36.0	37.7	<b>79.4</b>	40.9
	Modul [%]	88.7	85.2	69.8	99.1	79.5	<b>84.5</b>	9.7
3.1	Pevnost [Mpa]	39.1	43.7	43.5	39.9	42.7	<b>41.8</b>	1.9
	Tažnost [%]	824.2	955.0	922.7	989.4	998.8	<b>938.0</b>	62.9
	Modul [%]	194.2	185.3	217.7	177.7	222.9	<b>199.6</b>	17.8
3.2	Pevnost [Mpa]	22.9	19.2	17.9	16.1	18.3	<b>18.9</b>	2.2
	Tažnost [%]	251.2	158.8	143.7	95.9	156.3	<b>161.2</b>	50.4
	Modul [%]	172.6	197.0	179.6	213.5	199.2	<b>192.4</b>	14.6
4.1	Pevnost [Mpa]	22.0	62.3	21.4	46.4	47.2	<b>39.9</b>	15.9
	Tažnost [%]	215.0	913.4	31.6	552.1	619.8	<b>466.4</b>	310.8
	Modul [%]	391.5	381.5	307.3	299.1	361.6	<b>348.2</b>	38.1
4.2	Pevnost [Mpa]	24.2	23.6	24.0	24.3	23.3	<b>23.9</b>	0.4
	Tažnost [%]	16.1	16.8	16.2	16.3	15.1	<b>16.1</b>	0.6
	Modul [%]	500.8	465.5	491.0	519.0	431.7	<b>481.6</b>	30.3
5.1	Pevnost [Mpa]	57.1	51.0	41.5	46.2	52.7	<b>49.7</b>	5.4
	Tažnost [%]	5.8	7.8	7.6	7.3	6.6	<b>7.0</b>	0.7
	Modul [%]	-	-	-	-	-	-	-
5.2	Pevnost [Mpa]	11.8	13.4	11.9	13.3	13.1	<b>12.7</b>	0.7
	Tažnost [%]	2.6	4.1	2.0	4.0	4.0	<b>3.3</b>	0.9
	Modul [%]	-	-	-	-	-	-	-
6.1	Pevnost [Mpa]	61.8	67.6	59.1	71.3	70.0	<b>66.0</b>	4.7
	Tažnost [%]	5.8	7.7	6.6	10.4	14.2	<b>8.9</b>	3.1
	Modul [%]	-	-	-	-	-	-	-
6.2	Pevnost [Mpa]	16.3	15.9	17.4	20.6	42.7	<b>22.6</b>	10.2
	Tažnost [%]	1.1	0.5	3.8	1.1	8.1	<b>2.9</b>	2.8
	Modul [%]	-	-	-	-	-	-	-
7.1	Pevnost [Mpa]	25.8	25.1	25.9	26.8	27.3	<b>26.2</b>	0.8
	Tažnost [%]	250.7	288.6	267.9	278.6	272.4	<b>271.6</b>	12.6
	Modul [%]	66.6	97.9	81.0	74.3	65.0	<b>77.0</b>	11.9
7.2	Pevnost [Mpa]	21.5	23.1	26.3	24.9	20.9	<b>23.3</b>	2.0
	Tažnost [%]	247.9	255.1	262.2	264.2	253.4	<b>256.6</b>	6.0
	Modul [%]	95.9	73.1	103.1	71.6	94.4	<b>87.6</b>	12.8
8	Pevnost [Mpa]	142.7	156.4	155.5	161.3	153.1	<b>153.8</b>	6.2
	Tažnost [%]	40.2	35.0	33.5	39.1	29.2	<b>35.4</b>	4.0
	Modul [%]	-	-	-	-	-	-	-

### Grafické znázornění tahových zkoušek





## PŘÍLOHA P III: VÝSLEDKY ZKOUŠEK TVRDOSTI

Vzorek	Tvrdost [ShD]										Průměr	Směrodatná odchylka
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
<b>1.1</b>	22.4	22.9	22.6	23.0	23.0	22.6	23.3	22.9	22.7	23.0	22.8	0.3
<b>1.2</b>	22.6	23.3	23.2	22.9	23.3	22.5	22.8	23.0	22.5	23.1	22.9	0.3
<b>2.1</b>	37.9	38.3	38.1	37.8	37.9	38.3	37.6	38.3	37.8	37.6	38.0	0.3
<b>2.2</b>	38.4	37.7	38.3	38.2	38.7	37.9	38.0	37.6	38.2	38.0	38.1	0.3
<b>3.1</b>	48.4	47.9	47.8	48.1	48.0	47.4	47.9	48.0	48.0	47.8	47.9	0.3
<b>3.2</b>	47.9	48.3	48.0	48.0	47.9	47.7	48.1	48.2	47.8	47.9	48.0	0.2
<b>4.1</b>	58.6	58.4	58.1	58.4	58.4	58.3	58.7	58.5	58.3	58.4	58.4	0.2
<b>4.2</b>	58.2	58.7	58.3	58.6	58.4	58.6	58.4	58.1	58.4	58.2	58.4	0.2
<b>5.1</b>	74.1	74.1	75.0	75.2	74.6	74.2	74.5	74.2	74.2	74.6	74.5	0.4
<b>5.2</b>	74.2	75.1	74.7	74.3	74.4	74.8	74.5	74.3	74.7	74.2	74.5	0.3
<b>6.1</b>	74.8	75.0	74.9	75.1	74.9	74.8	75.1	74.8	74.5	74.9	74.9	0.2
<b>6.2</b>	74.8	75.8	75.2	75.5	75.5	75.1	74.9	75.2	75.0	75.0	75.2	0.3
<b>7.1</b>	36.6	36.8	37.2	36.7	36.7	37.0	36.7	36.9	36.5	37.1	36.8	0.2
<b>7.2</b>	36.8	36.5	36.8	36.7	36.6	37.1	36.8	36.6	37.0	36.5	36.7	0.2
<b>8</b>	76.7	77.0	76.8	76.7	76.8	77.1	77.7	76.9	77.5	76.8	77.0	0.3

## PŘÍLOHA P IV: FTIR SPEKTRA VZORKŮ – POROVNÁNÍ JEDNOTLIVÝCH MATERIÁLŮ

