

Biopolymer FDCA, získávání, vlastnosti, zpracování a použití

Michal Pálka

Bakalářská práce
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Michal Pálka**
Osobní číslo: **T18613**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Biopolymer FDCA, získávání, vlastnosti, zpracování a použití**

Zásady pro vypracování

Na základě literární rešerše na dané téma zpracujte shrnutí dosavadních znalostí o poměrně novém typu biopolymeru.

Forma zpracování bakalářské 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>

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Dagmar Měřinská, Ph.D.**
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **1. února 2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta: Michal Pálka

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na shrnutí dosavadních informací v oblasti biopolymerů z obnovitelných zdrojů, a to zejména z kyseliny 2,5-furandikarboxylové (FDCA). Jedná se o organickou kyselinu z lignocelulózové biomasy. Polykondenzací FDCA a diolů vzniká široká škála polymerů, které díky svým vlastnostem mohou nahradit v některých aplikacích polymery vyráběné na bázi ropy. Polyethylenfuranoát (PEF) je jedním z nejdůležitějších polyesterů z FDCA. PEF lze zpracovávat běžně dostupnými technologiemi jako je vytlačování, vyfukování a také je možno upravit vlastnosti získaných fólií pomocí biaxiální orientace. Svými vlastnostmi je velmi podobný komerčně vyráběnému polyethylentereftalátu (PET). Další část práce se věnuje porovnáváním vlastností PEF a PET, jako je biologická odbouratelnost, mechanické a termické vlastnosti apod. Komerční využití PEF je na vzestupu. Velké firmy z něj začaly vyrábět své obalové materiály i přes jeho nedostatek a vyšší cenu.

Klíčová slova: biopolymery, kyselina furandikarboxylová, polykondenzace, polyester, polyethylenfuranoát, biodegradabilita

ABSTRACT

The bachelor thesis is focused on the summary of nowadays knowledge about biopolymers from renewable sources, especially from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA). It is an organic acid from lignocellulosic biomass. Polycondensation of FDCA and diols produces a wide range of polymers which, due to their properties, can replace in some areas petroleum-based polymers. Polyethylene furanoate (PEF) is one of the most important polyesters from FDCA. PEF can be processed by commonly available technologies such as extrusion, blow molding and also it is possible to improve their properties by a biaxial orientation. Its properties are very similar to commercially produced polyethylene terephthalate (PET). The next part of the work is devoted to comparing the properties of PEF and PET, such as biodegradability, mechanical, thermal properties, etc. The commercial use of PEF is on the rise. Large companies began to produce their packaging materials from it, despite its lack and higher price.

Keywords: furandicarboxylic acid, polycondensation, polyester, polyethylene furanoate, biodegradability

Rád bych poděkoval své vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Dagmaře Měřínské, Ph.D. za cenné rady, odborný dohled a ochotu. Děkuji také Ing. Michaelovi Tupému, Ph.D. za odborné rady, vstřícnost při konzultacích a pomoc při kontrole práce.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 BIOPOLYMERY	11
1.1 CELULÓZA.....	11
1.2 ŠKROB.....	12
1.3 CHITIN A CHITOSAN.....	13
1.4 LIGNIN	13
1.5 POLYHYDROXYALKANOÁTY (PHA)	15
1.5.1 Polyhydroxybutyrát (PHB)	15
1.6 KYSELINA POLYMLÉČNÁ (PLA).....	16
2 POLYMERY NA BÁZI 2, 5 – FURANDIKARBOXYLOVÉ KYSELINY	17
3 SYNTÉZA POLYMERŮ A KOPOLYMERŮ S VYUŽITÍM FDCA	19
3.1 SYNTÉZA POLYESTERŮ V TAVENINĚ	19
3.2 SYNTÉZA POLYESTERŮ V ROZTOKU	19
3.3 SYNTÉZA KOPOLYESTERŮ	19
3.4 SYNTÉZA POLYETHYLENFURANOÁTU (PEF)	20
4 VLASTNOSTI POLYMERŮ NA BÁZI FDCA	21
5 SROVNÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ POLYKONDENZÁTŮ Z FDCA	26
5.1 ZPRACOVÁNÍ PET A POLYKONDENZÁTŮ FDCA.....	26
5.1.1 Vstřikování a vyfukování	26
5.1.2 Vytlačování a biaxiální orientace	27
5.2 SROVNÁNÍ VLASTNOSTÍ PET A POLYKONDENZÁTŮ FDCA	30
5.2.1 Užité termo–mechanické vlastnosti	30
5.2.2 Zpracovatelské teploty, vliv na degradaci.....	31
6 BIODEGRADABILITA	36
6.1 SROVNÁNÍ BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI A RECYKLACE PET A PEF	38
7 DOSTUPNOST A VYUŽITÍ PEF	41
7.1 TRH S PEF A PET	41
7.2 VYUŽITÍ PEF	42
7.2.1 Virent, Coca Cola.....	43
7.2.2 Danone	44
ZÁVĚR	45
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	46
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	56

SEZNAM OBRÁZKŮ	59
SEZNAM TABULEK.....	61

ÚVOD

Výroba syntetických polymerních materiálů v posledním období vykazuje značný nárůst. Z toho důvodu vyvstává obava z možnosti vyčerpání dostupných fosilních zdrojů. Kromě toho stoupá i množství plastových odpadů, kterých se recykluje pouze méně než jedna třetina vyrobeného množství. Zbytek končí na skládkách, spalovnách nebo volně pohozených v přírodě, kde setrvávají několik stovek let. Tyto problémy by mohly v určité míře vyřešit plasty syntetizované z přírodních zdrojů. Mnoho firem se proto začíná zajímat o vývoj a výrobu polymerů z obnovitelných zdrojů.

Jako velmi zajímavá surovina získávána z obnovitelných zdrojů se jeví kyselina 2,5-furandikarboxylová (FDCA). Chemicky je velmi podobná kyselině tereftalové, která je vyráběna z ropných produktů. Zjistilo se, že FDCA je také vhodná pro polykondenzaci s dioly za vzniku lineárních polyesterů, které mají velmi podobné vlastnosti jako polyethylentereftalát (PET) na bázi ropy.

Cílem této bakalářské práce je popsat syntézu a případné využití přírodních polykondenzátů z kyseliny 2,5-furandikarboxylové, jejich vlastnosti, technologie zpracování a následné využití těchto biobased polymerů v porovnání se syntetickým polyethylentereftalátem (PET). K tomu byly použity především rozsáhlé studie publikací a webových stránek, protože se nepodařilo fyzicky sehnat vzorek polyethylenfuranoátu (PEF).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIOPOLYMERY

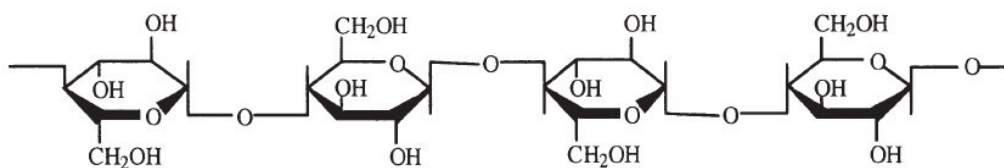
Biopolymery nejsou žádnou novinkou. Přírodní materiály se k výrobě plastů využívaly během celé lidské historie. Již původní Američané si z kolagenu ze zvířecích kostí vyráběli různé nástroje. Celulóza pocházející z dřevní buničiny je dodnes používána k výrobě celofánu a viskózového hedvábí. Nové jsou v dnešní době, co se týká bio plastů, hlavně zpracovatelské technologie, které využívají rostliny a bakterie organismů. Hnací silou pro vývoj biopolymerů jsou obavy z vyčerpání dostupných fosilních zdrojů, zvýšení cen ropy, vznik skleníkových plynů a následné hospodaření s plastovými odpady. [1]

Termínem polymery z obnovitelných zdrojů se označují polymery, jejichž monomery mají přírodní charakter a je možné je pomocí konvenční nebo enzymatické syntézy převést na polymerní materiály. Obvykle se biopolymery dělí do tří tříd. 1. třída: tradiční přírodní materiály jako je celulóza, škrob, chitosan, lignin, kůže, vlna, hedvábí, bílkoviny, želatina, latex a rostlinné oleje. 2. třída: bioinženýrské polymery. To jsou polymery syntetizované pomocí mikroorganismů a rostlin, jako např. polyhydroxyalkanoáty (PHA), kyselina polyglutamová atd. 3. třída: syntetické polymery, jako je kyselina polymléčná (PLA), biopolyolefiny, bio-PET apod. První třída se obvykle používá přímo bez úprav, polymery druhé třídy se vyrábí z přirozeně odvozených polymerů a monomery třetí třídy se vyrábějí prostřednictvím chemických a biochemických procesů např. z biomasy. [1]

Roční produkce biomasy byla odhadnuta přibližně na 170 miliard tun. Pouze 6 miliard tun (cca 3,5 %) je použito ve formě dřeva, obilí a na výrobu ostatních produktů např. lihu apod. Je tedy otázka, jak použít zbývajících 96 % na výrobu polymerních materiálů. [2]

1.1 Celulóza

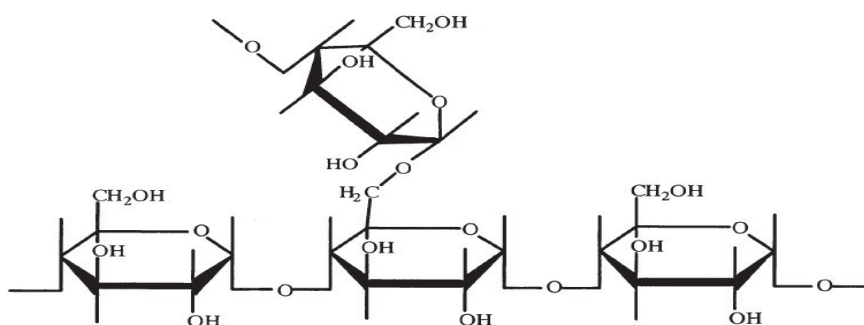
Celulóza je hlavní složkou stěn rostlinných buněk. V buněčné stěně rostlin jsou nerozvětvené řetězce molekuly celulózy s vázanými zbytky 1,4 β -D glukózy. Z celulózy se včetně papíru vyrábí např. umělé hedvábí, acetát celulózy a viskózová vlákna. Většina polymerů z celulózy má vysoký stupeň polymerace a zbytkové meziprodukty glukózy určují jejich chemické a fyzikální vlastnosti. Glykosidové vazby v celulóze jsou silné, proto bývají tyto polymery stabilní. [3]



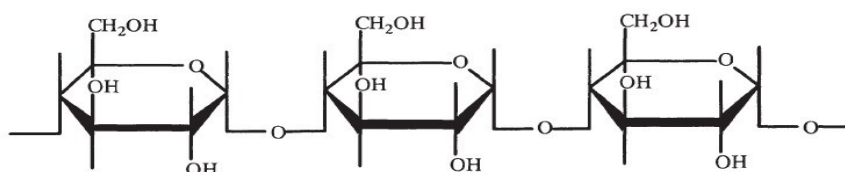
Obrázek 1: Schématická struktura celulózy [3]

1.2 Škrob

Škrob je hlavní formou sacharidů v rostlinách. Je hlavní součástí semen, hlíz a kořenů. Komerčně se vyrábí z kukuřice, pšenice, rýže, brambor apod. Jedna ze složek škrobu se skládá ze šestičlenných kruhových jednotek glukózy (glukopyranósa). Má vysoce rozvětvenou strukturu známou jako amylopektin, který je zdrojem krystalinity škrobu. Druhá složka škrobu je známa jako amyulóza, primární lineární molekula s velmi málo větvemi. Poměr amyulózy a amylopektinu se mění dle zdroje škrobu. Tyto podíly ovlivňují vlastnosti škrobu. Škrob je zejména využíván pro výrobu ethanolu, ale lze ho i snadno převést na glukózu, z které lze získat různé cyklické a acyklické polyoly, aldehydy, ketony, kyseliny a estery. Vzhledem k tomu, že škrob je méně krystalický než celulóza, je náchylnější k degradaci. Čistý amyλόzový škrob je nejžádanější pro výrobu termoplastů na bázi esterů. [3]



Obrázek 2: Struktura amylopektinu [3]

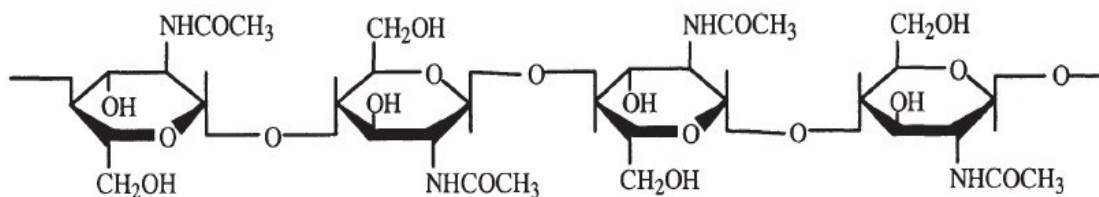


Obrázek 3: Struktura amyλόzy [3]

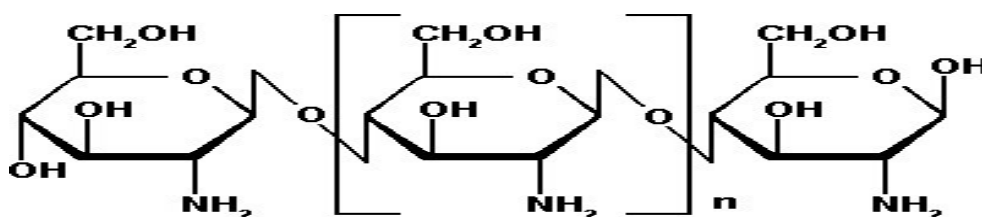
1.3 Chitin a chitosan

Chitin je hned za celulózou jeden z nejhojnějších přírodních polymerů na Zemi. Tento polysacharid lze nalézt v buněčných stěnách rostlin, v houbách, v kuklách hmyzu a v ulitách členovců a měkkýšů. Chitin je podobný celulóze, ale hydroxylovou skupinu nahrazuje skupina acetamidová. Chitin je nerozpustný ve vodě, proto je obtížně izolovatelný bez degradace. Chitosan je částečně nebo plně deacetylovaný produkt chitinu. Je rozpustný v kyselině octové a jiných organických rozpouštědlech, proto je vhodnější pro více aplikací než chitin. Smícháním chitinu a chitosanu s polyvinylalkoholem a s polyethylenoxidem byly získány extrudované plastové fólie. [3]

Chitosan se také používá jako doplněk stravy při hubnutí, snižování cholesterolu a také při léčbě Crohnovy nemoci. Tento polysacharid nemá žádnou kalorickou hodnotu. Pomáhá k lepší funkci střev a zažívání. Slouží také jako plnivo pro tablety při výrobě léků, které napomáhá při rozpouštění tablety. [4]



Obrázek 4: Struktura chitinu [3]

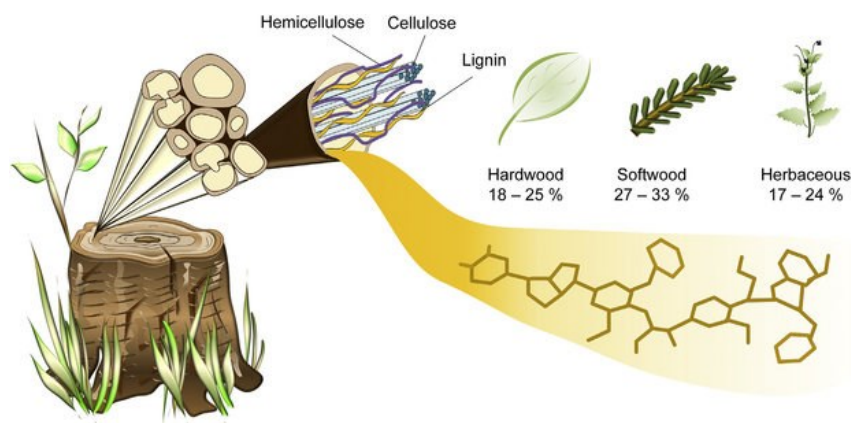


Obrázek 5: Vzorec chitosanu [4]

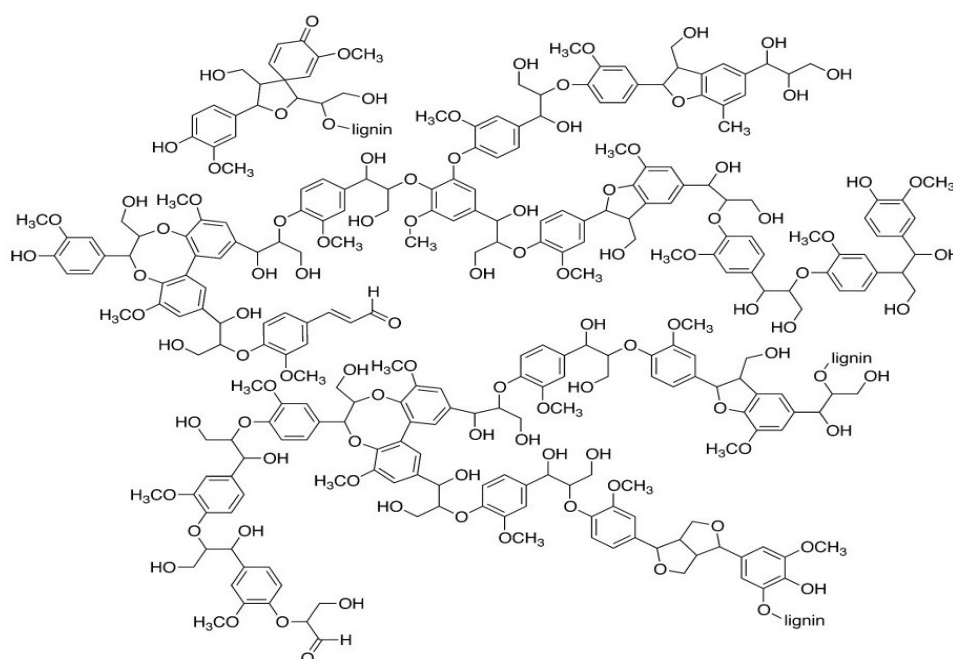
1.4 Lignin

Jedná se o nejdostupnější obnovitelnou surovinu na bázi uhlíku. Po celulóze je lignin jedním z nejhojněji se vyskytujících biopolymerů na Zemi. Je masivně produkován rostlinami, který tvoří pevný obal pro buněčné stěny a pro cévní systém. Tento aromatický polymer je kovalentně zesítený s polysacharidovými vlákny kovalentními vazbami a vytváří kompaktní 3D strukturu. Lignin se v přírodě nehromadí. Mikrobiální flóra je schopna degradovat polymer, čímž zajišťuje stabilní hladinu ligninu v ekosystému. Lignin je amorfní

heteropolymer na aromatické bázi, obsahující tři fenylypropanolové monomery spojené vazbami uhlík-uhlík a ethery. Poměry monomerů se liší dle druhu rostlin, ze kterých je získáván. Lignin je polymerován prostřednictvím enzymu, což vede k zesíťování monomerů s etherem i uhlíkem. Je to druhý nejhojnější přírodní polymer a jediná surovina, kterou tvoří aromatické monomery a je velmi nevyužitý. Odhaduje se, že pouze 2 % z několika desítek tun ročně izolovaného ligninu procesem zvláknování, je využito pro speciální výrobky. Zbytek je spálen jako palivo. Je jednou ze součástí lignocelulózové biomasy. Lignocelulózová biomasa má tři hlavní složky: celulóza (30 % – 50 %), hemicelulóza (20 % - 35 %) a lignin (15 % - 30 %). [5], [6]



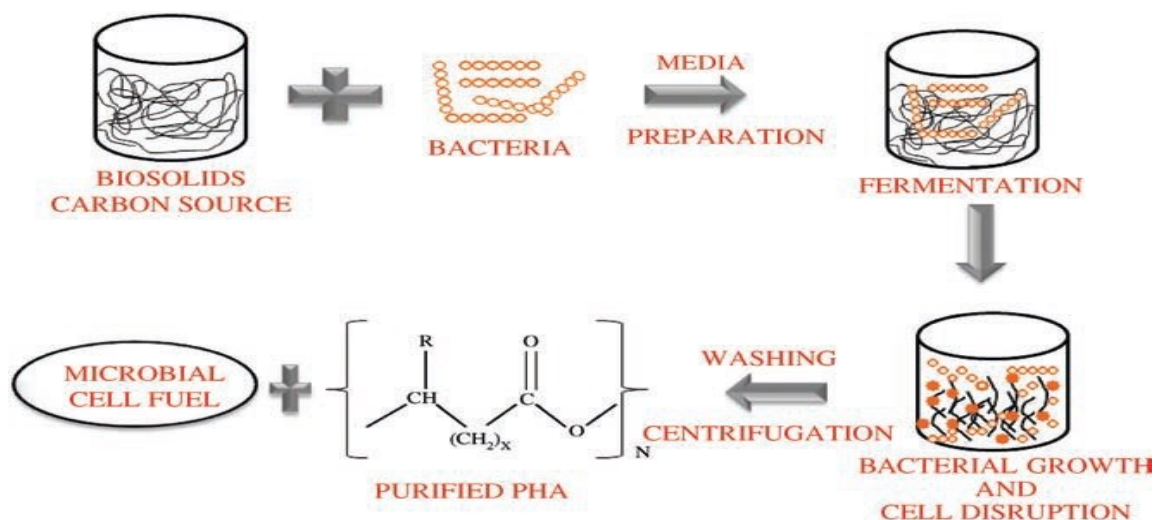
Obrázek 6: Výskyt ligninu v přírodě [6]



Obrázek 7: Struktura ligninu z měkkého dřeva [5]

1.5 Polyhydroxyalkanoáty (PHA)

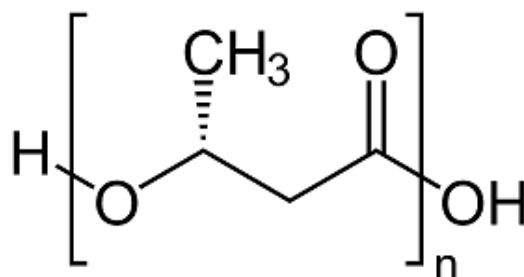
Polyhydroxyalkanoáty jsou termoplastické polymerní materiály vyrobené z obnovitelných zdrojů, a to z biomasy pomocí mikroorganismů. Jedná se o ve vodě nerozpustné polyestery a jsou jedním z nadějných alternativ konvenčních polymerů. PHA jsou lineární polymery, jejíž řetězce se skládají z 3-hydroxy mastných kyselin. Mohou tvořit kombinace z více než 150 různých monomerů. Druhy monomerů určují odlišné vlastnosti výsledného polymeru. PHA lze kombinovat i s jinými polymery, enzymy a organickými materiály. Tím vzniká široká škála různých kopolymerů. Nejznámější představitel PHA je polyhydroxybutyrát (PHB). [7]



Obrázek 8: Schematické znázornění vzniku PHA pomocí mikroorganismů [7]

1.5.1 Polyhydroxybutyrát (PHB)

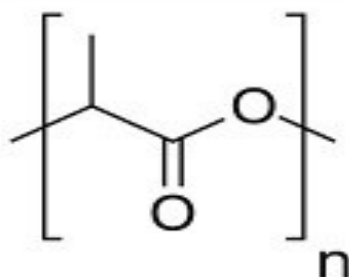
Polyhydroxybutyrát je nejběžnějším typem polyhydroxyalkanoátu. PHB je extrahován z biomasy pomocí mikroorganismů jako např. *Cupriavidus necator*, *Methylobacterium rhodesianum* nebo *Bacillus megaterium*. Jedná se o tavitelný semikrystalický vláknotvorný termoplast. PHB má relativně vysokou teplotu tání 160–180 °C a je tedy obtížněji zpracovatelný. Pro zlepšení zpracovatelnosti se často mísí s plastifikátory. Komerčně vyrobený PHB má podobné vlastnosti jako polypropylen. PHB se v současné době používá v chirurgii pro vnitřní šití, protože je netoxický a biologicky odbouratelný, takže nemusí být ze zašité rány odstraněn. [8], [9]



Obrázek 9: Strukturální vzorec poly-3-hydroxybutyrátu [8]

1.6 Kyselina polymléčná (PLA)

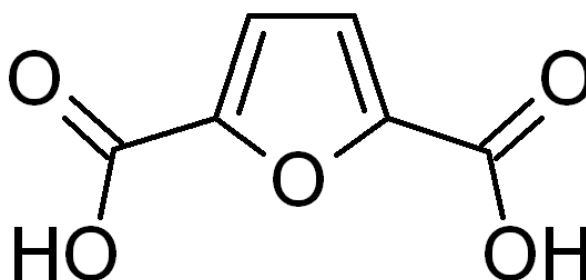
Kyselina polymléčná je termoplastický alifatický polyester, vyrobený z obnovitelných zdrojů, jako je kukuřičný škrob či cukrová třtina. Obecně se připravuje polymerací otevřením kruhu laktidu, což je cyklický dimer kyseliny mléčné. Provádí se také přímá polykondenzace z kyseliny mléčné. PLA lze vyrábět i z čistých L-mléčných a D-mléčných izomerů, což vede k homopolymerům kyseliny poly-L-mléčné (PLLA) a kyseliny poly-D-mléčné (PDLA). Použitím racemické směsi L-monomerů a D-monomerů se získá kopolymer kyseliny poly-D a L-mléčné (PDLLA). Stereochemie má dopad na vlastnosti materiálu: PLLA je semikrystalický polymer, zatímco PDLLA je amorfní polymer. Rychlost degradace PLLA je navíc významně nižší než u PDLLA, kvůli přítomnosti krystalických oblastí [3], [10]



Obrázek 10: Strukturální vzorec kyseliny polymléčné [11]

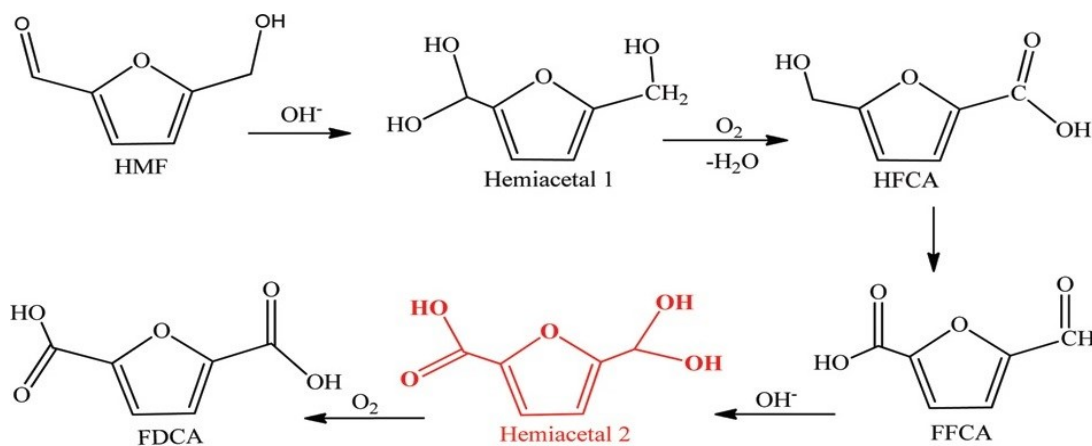
2 POLYMERY NA BÁZI 2, 5 – FURANDIKARBOXYLOVÉ KYSELINY

Kyselina 2,5–furandikarboxylová (FDCA) je organická kyselina. Jedná se o velmi stabilní sloučeninu. Její molekulová hmotnost je 156,09 g/mol, bod tání > 300 °C, bod varu 419 °C, hustota 1604 kg/m³. Tyto parametry jí poskytují natolik specifické vlastnosti, které nenajdeme u jiných monomerních látek. Vzhledově se jedná o bílý prášek, který má za daných podmínek schopnost polykondenzace s etylenem. Už výše popsané vlastnosti monomeru ukazují na vznik vysoce odolných materiálů. [12]



Obrázek 11: Strukturální vzorec kyseliny 2, 5 – furandikarboxilové [12]

Poprvé kyselinu 2,5–furandikarboxylovou vyrobili v roce 1896 pomocí dehydratace kyseliny galaktarové s koncentrovanou kyselinou bromovodíkovou pánové Fittig a Heinzelmann. V roce 1888 společnost Tollens použila pro syntézu FDCA izomer kyseliny sacharidové. Vývoj v těchto letech byl pozastaven a obnoven teprve během posledních deseti let. Výroba kyseliny 2,5–furandikarboxylové se v současnosti provádí nejčastěji z lignocelulózové biomasy (LCB) nebo jejich odvozených sacharidů. Syntéza zahrnuje biologické a elektrochemické metody. Obecně existují čtyři způsoby výroby FDCA. Biologická a chemická přeměna 5 – hydroxymethylfurfuralu (HMF), katalytická přeměna derivátů furanu, oxidace 2,5 disubstituovaných furanů a dehydratace derivátů hexózy. Jako nejslibnější metoda se jeví chemicko – katalytický způsob, a to z hlediska výtěžku a čistoty produktu. Jako katalyzátory se používají oxidy ušlechtilých kovů, ale díky jejich špatné dostupnosti a vysoké ceně se komerčně moc nevyužívají. Alternativou jsou oxidy přechodových kovů, tím se ale snižuje výtěžek reakce. [12], [13]



Obrázek 12: Mechanismus aerobní oxidační reakce pro vodný HMF s Au/CeO₂ katalyzátorem [13]

Monomer FDCA nabízí příležitost k vytvoření široké škály polymerů, jako jsou polyestery a jejich kopolymery, polyamidy a polyuretany. Díky dobrým bariérovým vlastnostem a vyšší mechanické pevnosti tak může kyselina 2,5-furandikarboxilová nahradit při výrobě polyesterů kyselinu tereftalovou. Jedním z nejvýznamnějších polyesterů vyráběných polykondenzací z FDCA a ethylenglykolu je polyethylen furanoát (PEF). Další homopolyestery, které vznikají z FDCA, jsou např. poly (1,3-propylen 2,5-furandikarboxylát) (PPF), poly (1,4-butylen 2,5-furandikarboxylát) (PBF), poly (1,6-hexylen 2,5-furandikarboxylát) (PHF), poly (1,8-oktylen 2,5-furandikarboxylát) (POF), poly (2,3-butylen 2,5-furandikarboxylát), poly (1,9-nonylen 2,5-furandikarboxylát) (PNF), poly (1,10-decylen 2,5-furandikarboxylát) (PDF) a poly (1,12-dodecilen 2,5-furandikarboxylát) (PDDF). Tyto polyestery obsahují alifatické dioly od C3 do C18 jako jsou 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,8-oktandiol a podobně. Určitou pozornost si zaslouží i kopolyestery poly (ethylen 2,5-furandikarboxylát-co-1,3-propylen 2,5-furandikarboxylát) (PEF-co-PPF) a poly (ethylen 2,5-furandikarboxylát-co-1,4-butylen 2,5-furandikarboxylát) (PEF-co-PBF), které byly vytvořeny pro zlepšení cílových vlastností oproti homopolyesterům, zejména tepelné stability. Jedná se o začlenění více než jednoho lineárního alifatického diolu do polyesteru na bázi FDCA. Další kopolyestery vznikají kombinací polyesterů na bázi FDCA a kyseliny poly mléčné. Tyto kopolymery, jako např. poly (ethylen 2,5-furandikarboxylát)-co-kyselina poly mléčná (PEF-co-PLA) mají vyřešit nedostatečnou rozložitelnost polyesterů PEF, PBF a ostatních. [14]

3 SYNTÉZA POLYMERŮ A KOPOLYMERŮ S VYUŽITÍM FDCA

3.1 Syntéza polyesterů v tavenině

FDCA vykazuje nízkou rozpustnost v diolech, proto se při syntéze furanoátových polyesterů používají směsi kyselin s dioly. Molární poměry mezi kyselinou a dioly bývají značně vysoké: od 1: 3 do 1: 5. První stupeň esterifikace začíná při nízkých teplotách a je dokončen po zahřátí na 160 °C po dobu 6 hodin v atmosféře tvořené dusíkem. Druhý stupeň polykondenzace je prováděn při 200 °C po dobu 2 hodin. Tím se docílí vyšší molekulové hmotnosti. Kvalitu konečného polyesteru ovlivňuje hlavně molární poměr kyseliny a diolu. Ovlivnit kvalitu můžou i další podmínky např. množství katalyzátoru, reakční doba a teplota polykondenzace. [15]

3.2 Syntéza polyesterů v roztoku

Syntéza polyesterů z kyseliny 2,5 – furandikarboxylové byla úspěšně provedena i při pokojové teplotě. Tím se předešlo problémům s degradací či změně barvy, ke kterým dochází během polykondenzace v tavenině. Použitá technika závisí na konkrétních monomerech, ale hlavně na reaktivitě a těkavosti diolů. Dostatečně těkavé dioly umožňují polytransesterifikace s použitím bis (hydroxyalkyl)-2,5-furandikarboxylátu místo FDCA nebo jejího dimethylesteru, což poskytuje vysokomolekulární semikrystalické materiály s dobrou tepelnou stabilitou. Polykondenzace je prováděna v roztoku za nízké teploty v atmosféře obsahující dusík. [15]

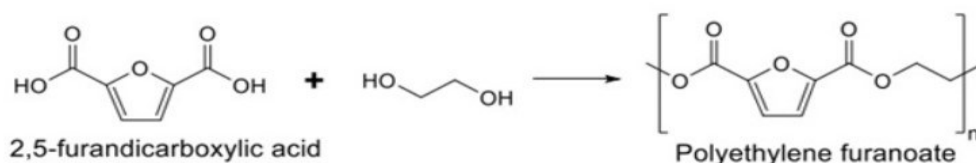
3.3 Syntéza kopolyesterů

Syntéza většiny kopolyesterů je připravena polykondenzačními reakcemi za vysokých teplot. Polykondenzace z taveniny bývá dvoustupňová. Počáteční krok zahrnuje esterifikaci nebo transesterifikaci, po kterém následuje druhý krok polykondenzace, která je prováděna při vyšších teplotách a sníženého tlaku. Nejpoužívanějšími katalyzátory jsou oxid antimonitý a butoxid titaničitý. Kopolymerací otevřením kruhu lze dosáhnout vysokých rychlostí polymerace, které vedou k relativně mírnějším podmínkám reakce. Struktura získaných kopolymerů bývá většinou náhodná. Další možností výroby kopolymerů je enzymatická syntéza. Enzymaticky katalyzované polymerace probíhají za nižších teplot a vykazují vyšší selektivitu. Zároveň dochází k menším vedlejším reakcím. Nevýhodou bývá, že pokud vstupní produkty nejsou vhodné pro daný enzym, jsou pozorovány nízké výtěžky.

Reaktivní míchání je další možnost pro přípravu kopolymerů. Reaktivní míchání spočívá v zahřívání polymerních směsí nad jejich teploty tání. Vzájemným mícháním je vyvoláno štěpení řetězců a následné transesterifikační reakce vedou ke tvorbě kopolymerů. [16]

3.4 Syntéza polyethylenfuranoátu (PEF)

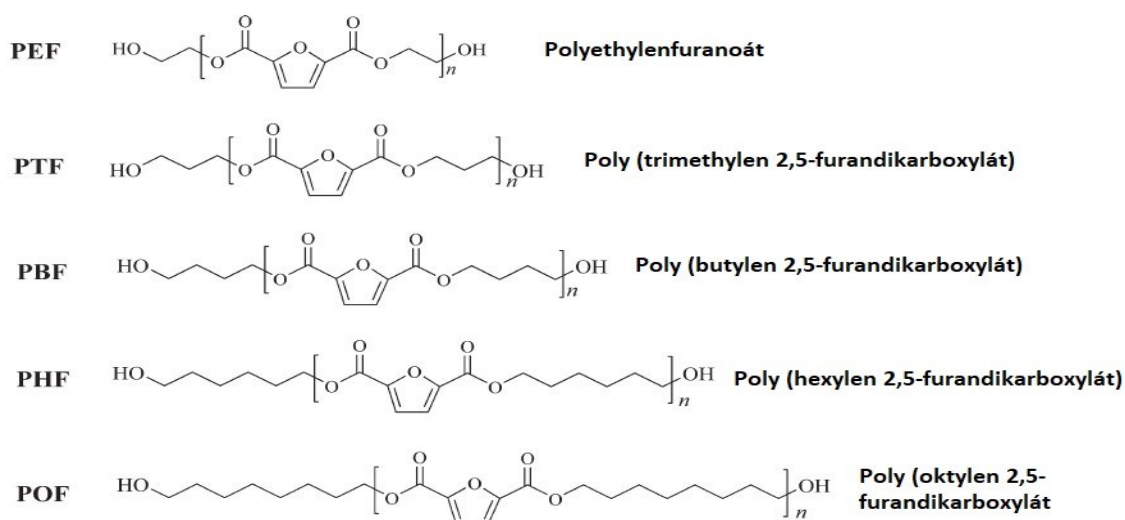
První syntéza polyethylenfuranoátu (PEF) byla patentována již v roce 1946. Jednalo se o polytransesterifikační reakci při vysokých teplotách ve vakuu. Výsledky nebyly nijak uspokojivé. Až v roce 2009 byla znovu zahájena syntéza PEF katalyzovaná oxidem antimonytým. Bylo zjištěno, že pokud teplota polymerace přesáhla 260–280 °C, výsledný PEF se zbarvil do žluta. Dalším problémem byly katalyzátory na bázi kovů (Sb, Ti, Ge a Se). Při samotné syntéze fungovaly velmi dobře, ale bylo obtížné jejich zbytky odstranit, což mělo negativní dopad na vlastnosti výsledného polymeru (zbarvení, nízká tepelná stabilita, zvýšená elektrická vodivost a nevhodný dopad na životní prostředí). Problém s degradací a změnou barvy byl vyřešen pomocí rychlejší polymerace otevíráním kruhu za použití FDCA cyklických oligomerů. Nejběžnější syntézou PEF je polymerace v tavenině. Ethylenglykol a FDCA se přivádí do systému ve formě suspenze, která se dávkuje do reaktoru. Směs prochází dvěma míchanými reaktory, ve kterých probíhá esterifikace, za vzniku bis (2-hydroxyethyl) - 2,5-furandikarboxylátu (BHEF). Vzniklá voda a přebytek nezreagovaného ethylenglykolu se odstraní pomocí vakua, čímž se rovnováha reakce posune směrem k produktu. Touto předpolymerací vznikají PEF oligomery. V druhém kroku polykondenzace procházejí PEF oligomery kondenzačními reakcemi, což zvyšuje jejich stupeň polymerace. K reakci dochází v reaktoru s rotujícím diskem za vysokého vakua, aby se odstranila voda a přebytek ethylenglykolu. Zde se generují řetězce s vyšší molekulovou hmotností. Polymerace v tavenině je zakončena granulací, kde je PEF extrudován, ochlazen a následně nasekán na granule. V neposlední době byl zaměřen vývoj syntézy PEF na procesech šetrnějších k životnímu prostředí. Začala se výroba polykondenzace FDCA s ethylenglykolem vyrobeným z obnovitelných zdrojů za použití iontových kapalin jako katalyzátorů bez obsahu kovů. [17], [18], [19]



Obrázek 13: Polykondenzace FDCA s ethylenglykolem [17]

4 VLASTNOSTI POLYMERŮ NA BÁZI FDCA

Polyestery na bázi FDCA jsou semikrystalické. Jejich hustota se pohybuje od 1,19 do 1,38 kg / m³. Teplota skelného přechodu (T_g) je v rozmezí 21,8 – 89,9 °C a teplota tání je v rozmezí 148,2 – 210,4 °C. Jejich tepelná stabilita odpovídá tepelné stabilitě polyesterů z kyseliny tereftalové. Pevnosti v tahu se pohybují od 340 do 2070 MPa, modul v tahu se pohybuje od 19,8 do 68,2 MPa a prodloužení při přetržení se pohybuje od 4,2 do 210 %. Ztrátový modul slábne se zvyšováním počtu methylenových skupin u alifatických diolů. Kontaktní úhly polyesterů jsou nižší jak 90°, což naznačuje, že jsou hydrofilní. [20]



Obrázek 14: Strukturální vzorce a názvy vybraných polyesterů na bázi FDCA [20]

Tabulka 1: Výsledky DSC a TGA [20]

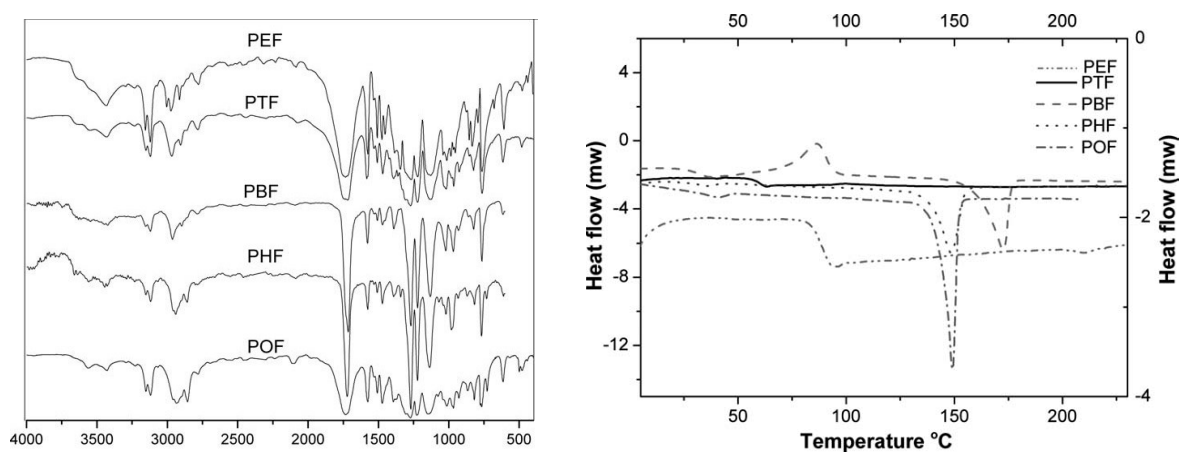
Vzorek	DSC		TGA	
	T _g [°C]	T _m [°C]	T _d [°C]	T _{dm} [°C]
PEF	89,9	210,4	389,3	407,4
PTF	57,9	-	375,3	396,4
PBF	30,5	172,2	373,1	392,2
PHF	28,1	148,2	374,8	389,0
POF	21,8	148,6	375,1	390,7

Tabulka 2: Hodnoty viskozity, molární hmotnosti a hustoty [20]

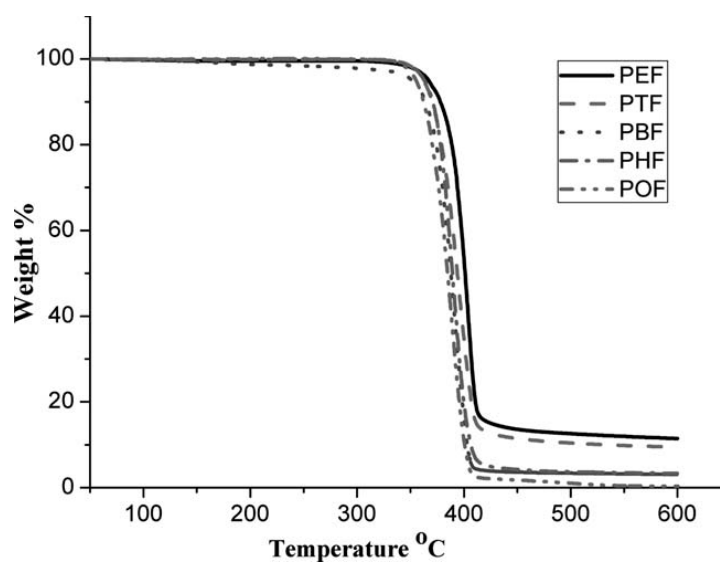
Vzorek	η_{sp}/C [dL/g]	M_n [g/mol * 10 ⁴]	M_w [g/mol * 10 ⁴]	ρ [kg/m ³]
PEF	1,20	10,53	25,20	1,36
PTF	1,21	6,02	8,98	1,38
PBF	1,41	1,78	4,23	1,29
PHF	1,04	3,21	6,67	1,27
POF	0,69	2,07	4,75	1,19

Tabulka 3: Mechanické vlastnosti vybraných PES na bázi FDCA [20]

No.	Polyester	E (MPa)	σ_m (MPa)	ε_b (%)
1	PEF	2,070	66.7	4.2
2	PTF	1,550	68.2	46
3	PBF	1,110	19.8	2.8
4	PHF	493	35.5	210
5	POF	340	20.3	15

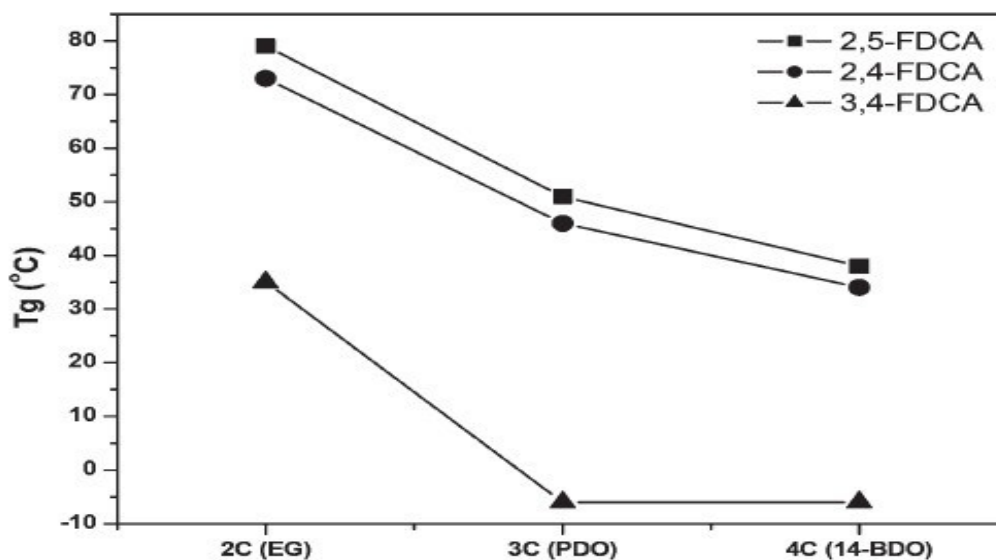


Obrázek 15: Graf FTIR a DSC pro polyestery bázi FDCA [20]



Obrázek 16: Graf TGA polyesterů na bázi FDCA [20]

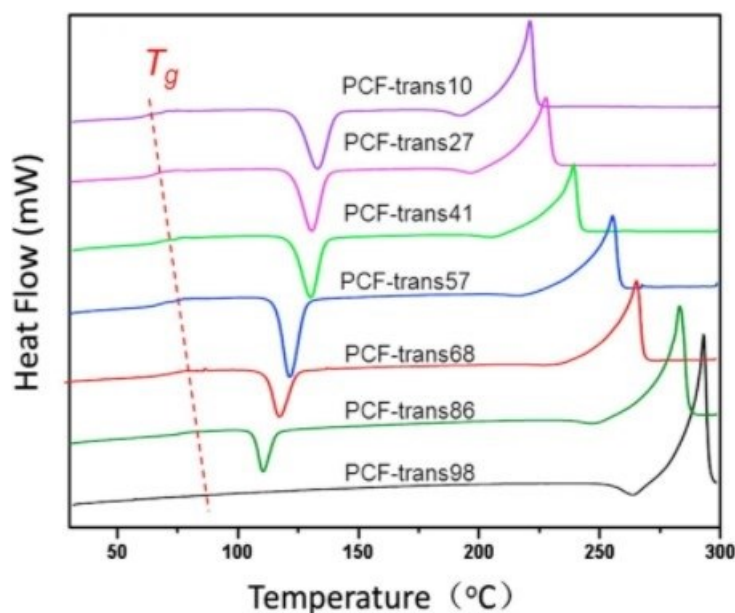
Dále byly prozkoumány vlastnosti polymerů tvořené třemi izomery FDCA a to kyselinou 2,5 – furandikarboxylovou (2,5-FDCA), kyselinou 2,4 – furandikarboxylovou (2,4-FDCA) a kyselinou 3,4 – furandikarboxylovou (3,4-FDCA). Pozice karboxylové skupiny nemá vliv na reaktivitu těchto kyselin. Všechny zmíněné izomery vedou při polykondenzaci k vysokomolekulárním polyesterům. Termická analýza však odhalila, že polyestery z 2,4-FDCA, i když jsou amorfní, mají teplotu skelného přechodu (T_g) velmi podobnou jako polyestery z 2,5-FDCA, které jsou semikrystalické. [21]



Obrázek 17: Graf závislosti T_g polyesterů na izomeru FDCA a jejich diolů [22]

Polyethylenfuranoát je jeden z nejdůležitějších biologických polyesterů syntetizován z FDCA. Vykazuje dobrou plynovou bariéru, teplotu skelného přechodu i mechanické vlastnosti. Výjimkou výše uvedených výhod je jeho nízká míra krystalizace a nízké prodloužení při přetržení. Pro technické plasty je ovšem nutná vysoká a rychlá krystalizace. Proto bylo v posledních letech použito k syntéze bio polyesterů mnoho druhů diolů např. propylenglykol, butylenglykol, oktylenglykol apod. Výsledky ukázaly, že delší alifatické dioly mají za následek zvýšenou houževnatost a vyšší a rychlejší krystalizaci, ale jejich teplota skelného přechodu, teplota tání, mechanická pevnost či modul pružnosti se dramaticky snížil. Proto byl syntetizován pomocí FDCA a 1,4 – cyklohexandimethanolu (CHDM) polyester poly (1,4 – cyklohexandimethylen furandikarboxylát) (PCF). PCF má dobré mechanické vlastnosti, vysokou tendenci ke krystalizaci, vysokou teplotu tání i vysokou teplotu skelného přechodu, proto má potenciál pro použití jako technický polymer.

Bylo zjištěno, že poměr cis a trans CHDM má významný vliv hlavně na jeho tepelné vlastnosti. [23]



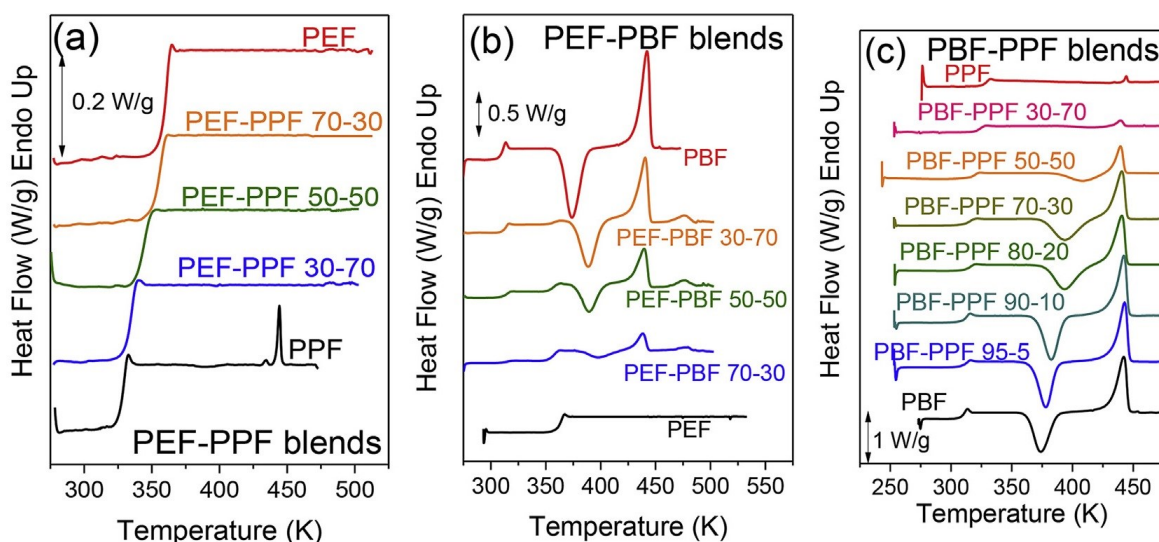
Obrázek 18: Křivky DSC PCF s různým poměrem cis / trans CHDM – ohřev z 30 °C na 300 °C, rychlost ohřevu 10 °C za minutu [23]

Kopolymery na bázi FDCA jsou syntetizovány pro zlepšení, změnu či nové vlastnosti polymerů. Díky své chemické struktuře a distribuci složení mohou být tyto kopolymery i amorfní, což vede k jejich transparentnosti. U kopolymerů jsou také zlepšeny jejich mechanické vlastnosti, zvýšena teplota skelného přechodu a mají stále dobré bariérové vlastnosti. [24]

Kopolymery z FDCA za použití cyklických diolů jako je 1,4 – cyklohexandimethanol (CHDM) a 2,2,4,4 - tetramethyl-1,3 - cyklobutandiol (CBDO) vedou ke zvýšení teploty skelného přechodu. Blokované kopolymery, kde polyestery na bázi furanu působí jako pevný segment, lze považovat za fyzikálně zesíťované. Jako ohebný segment bývá použita řada polymerů, jako polyethylenglykol (PEG), poly (tetramethylenglykol) (PTMG), polypropylenoxid (PPO) a kyselina polymléčná (PLA). Tuhé aromatické furanové segmenty působí jako jádra, zatím co ohebné lineární řetězce jsou spojeny s amorfní oblastí, která zlepšuje pohyblivost řetězců a pomáhá při krystalizaci. Cyklické dioly se používají u kopolymerů na bázi FDCA pro modifikaci tepelných vlastností. CHMD zlepšuje tepelnou stabilitu PEF, PPF, PBF a poly (isosorbidu 2,5 - furandikarboxylátu) (PlsF). Teplota rozkladu roste s obsahem CHDM. Aplikace polymerních materiálů přímo souvisí i s jejich

mechanickými vlastnostmi. Kombinace PEF, PPF a PBF s jinými polymery na bázi FDCA vede ke zlepšení jejich mechanických vlastností. Kopolymery na bázi PEF s obsahem polytetramethylen glykolu (PTMG) ≥ 30 hm. % vykázaly až trojnásobně lepší hodnoty rázové houževnatosti ve srovnání s PEF. Další důležitou vlastností polymerů, zejména u obalových materiálů, je jejich průhlednost. Fólie s PEF, PPF, PBF jsou zakalené s nedostatečnou průhledností. Kopolymery PEF-*co*-PCBDOF, PPF-*co*-PCBDOF, PPF-*co*-PCHDMF, jsou bezbarvé a transparentní. [25]

Obr. 19 ukazuje vliv poměru PEF a PPF, popř. PEF a PBF, popř. PBF a PPF. Je vidět, že polymer PEF má velmi významný skelný přechod, avšak v rozmezí do 500 °K mu zcela chybí stav krystalizace a také teplota tání.



Obrázek 19: Křivky DCS pro kopolymery a) PEF-PPF, b) PEF-PBF, c) PBF-PPF, rychlost ohřevu 20 °C / min. [26]

5 SROVNÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ POLYKONDENZÁTŮ Z FDCA

I když je FDCA monomer přírodního původu (biobased), je vzhledem ke své chemické struktuře i technologii polykondenzace velmi podobný již masově rozšířenému materiálu PET, tedy polyethylentereftalátu. Ten bude pro celou tuto část bakalářské práce brán jako referenční (srovnávací) materiál.

5.1 Zpracování PET a polykondenzátů FDCA

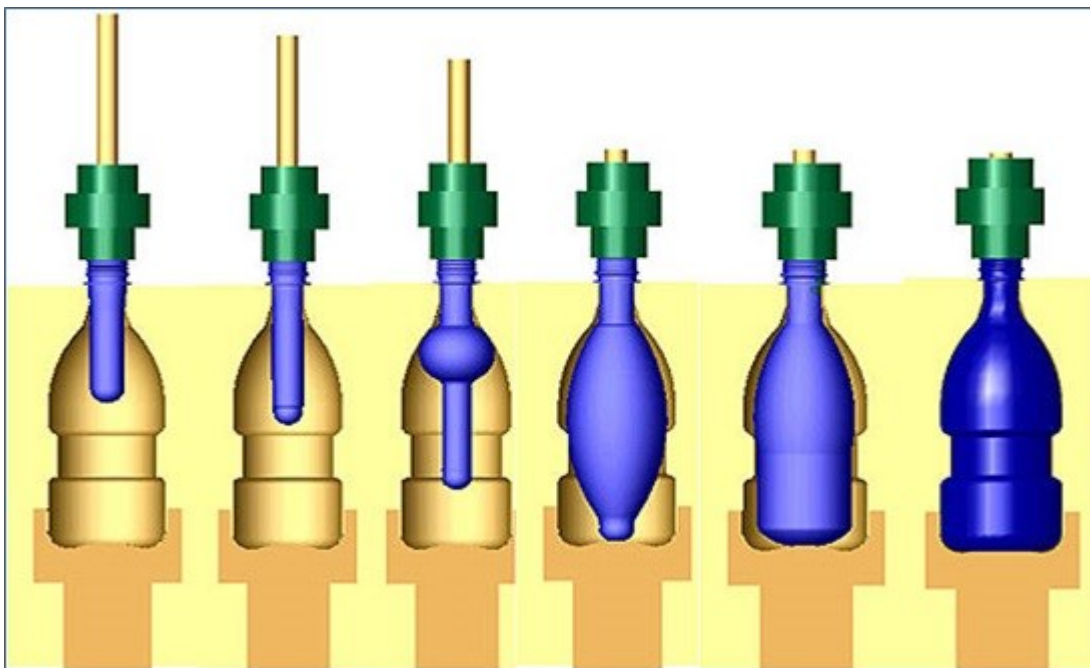
5.1.1 Vstřikování a vyfukování

Výroba lahví z PET se provádí dvoustupňově. První fáze je vstřikování. Granulát polyethylentereftalátu je dávkován do násypky vstřikovacího stroje. V komoře extruderu je plastifikován a následně se pohybem šneku vpřed vstřikuje do formy, kde dostává výsledný tvar. Tyto výstřiky se nazývají preformy, předlisky či parizony. Preform má tvar trubky, která je na jedné straně zakončená dnem a na straně opačné má tvarované hrdlo – závit. [27]



Obrázek 20: Preformy [28]

Druhým krokem je vyfukování. Nejprve se preformy předehejí na požadovanou teplotu cca 110 °C a jsou vloženy do formy, která má tvar výsledné lahve. Prostřednictvím stlačeného vzduchu se preform prodlužuje a rozšiřuje, dokud zcela nevyplní formu, která současně výslednou lahev ochlazuje. Tímto způsobem dloužení se tvoří žádné nebo velmi malé krystaly a dochází tak k vyšší transparentnosti a tuhosti výrobku. [29]



Obrázek 21: Proces vyfukování [30]

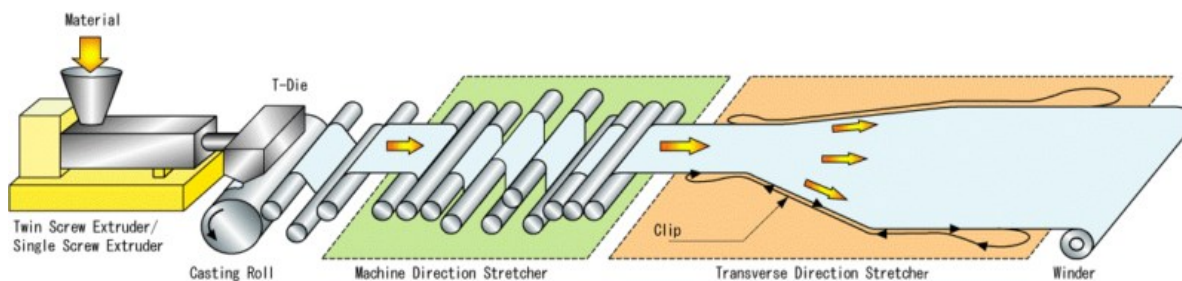
Polyethylenfuranoát může být zpracován stejným způsobem a na stejném strojním zařízení jako PET. Není tedy nutné nového vybavení pro výrobce lahví, pokud by vyměnili PET za PEF. Jen je potřeba upravit teplotní parametry linky s ohledem na rozdílné teploty tání PET a PEF. [31]

5.1.2 Vytlačování a biaxiální orientace

Biaxiálně orientovaný polyethylen tereftalát (BOPET) je fólie, která je roztažena ve dvou hlavních směrech. Takto vzniklá fólie má mnoho výhod jako je vysoká pevnost v tahu, chemická a rozměrová stabilita, průhlednost, dobré bariérové vlastnosti plynů, odrazivost apod. Největší využití BOPET fólie je v obalovém průmyslu, protože chrání potraviny před oxidací a ztrátou aroma. Dále lze BOPET využít jako krycí materiál, izolační materiál pro elektro, domy a stany, nouzové příkrývky, sluneční plachty, vysoce výkonné plachty pro plachetnice, membrány ve sluchátkách a reproduktorech, balónky, krycí sklo, konfety a jiné. [32], [33]

Výroba BOPET fólie začíná tím, že se tavenina PET vytlačuje pomocí širokoštěrbinové hlavy na chladicí válec, kde se ochladí do amorfního stavu. Biaxiální orientace se nejčastěji provádí postupně. Nejprve se fólie natahuje pomocí vyhřívaných válečků v příčném směru, tj. ve směru tažení a následně se natahuje v příčném směru ve vyhřívané peci. Následně se

fólie tepelně vytvrdí nebo nechá pod napětím v peci krystalizovat při teplotách nad 200 °C. [34]



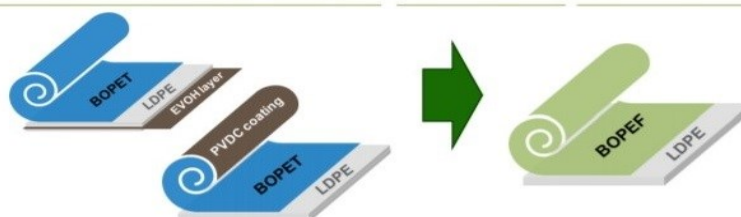
Obrázek 22: Schéma linky na výrobu biaxiálně orientovaných fólií [35]

Při použití PEF namísto PET není potřeba nového vybavení, stačí upravit pouze zpracovatelské teploty. PEF fólie lze pokovovat, potiskovat i laminovat jako fólie vyrobená z PET. [36]

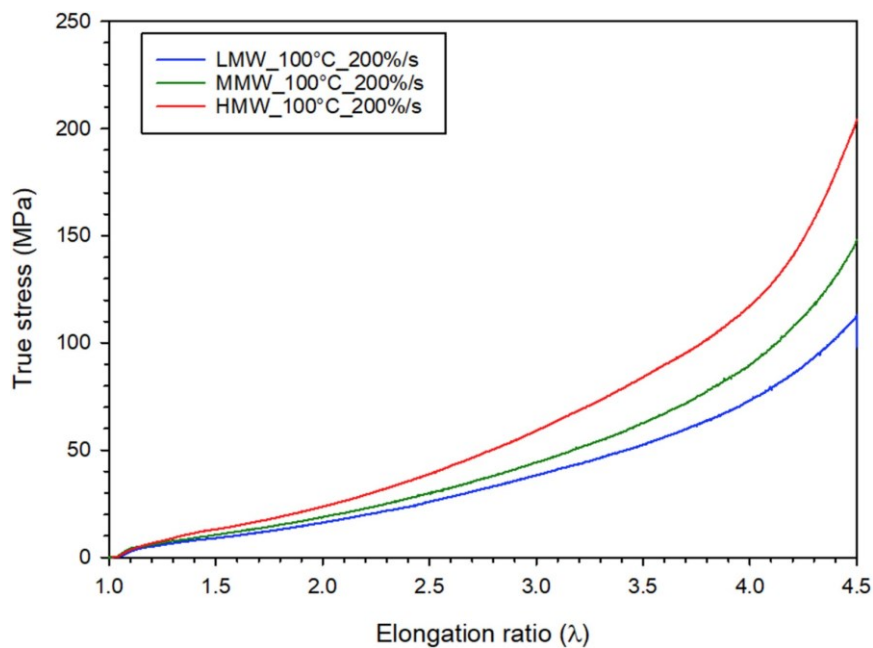
PEF musí být před vytlačováním vysušen pod 50 ppm obsahu vlhkosti. Teplota taveniny bývá v rozmezí 250–280 °C. Chladicí buben ochlazuje vytlačenou fólii na 30 °C a biaxiální orientace probíhá při teplotě 100 °C, kdy je materiál ve viskoelastickém stavu. [37]

Byl zkoumán vliv molekulové hmotnosti PEF při biaxiální orientaci. Bylo zjištěno, že na mechanické vlastnosti molekulová hmotnost neměla téměř žádný vliv. Molekulová hmotnost však silně ovlivňuje krystalizaci. Nízkomolekulární PEF zůstává amorfni bez ohledu na poměry biaxiálního tahu. Při vyšší molekulové hmotnosti PEF je pozorován proces krystalizace. Fólie nezůstává čirá, ale je zakalená. [37]

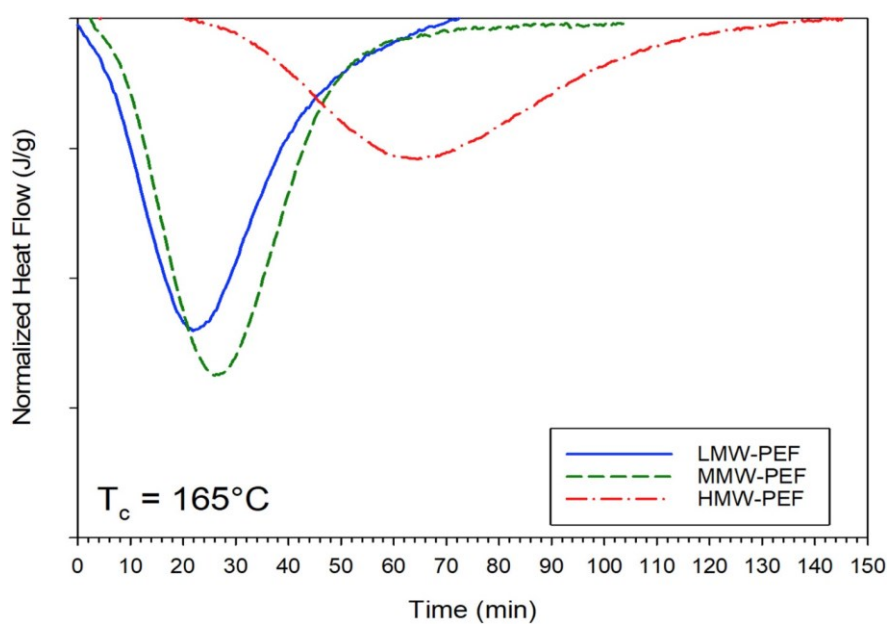
Biaxially Oriented film	BOPET		BOPEF	
Gauge (µm)	12	16	12	16
Strength (MPa)	230		260	
Break elongation (%)	100		47	
Oxygen transmission (cc/m ² .day.atm)	120	90	11	9
Moisture transmission (g/m ² .day)	50	38	15	11



Obrázek 23: Porovnání vlastností BOPET a BOPEF fólií [36]



Obrázek 24: Vliv molekulové hmotnosti PEF na mechanické vlastnosti při biaxiálním roztahování (molekulová hmotnost: LMW – nízká, MMW – střední, HMW – vysoká) [37]



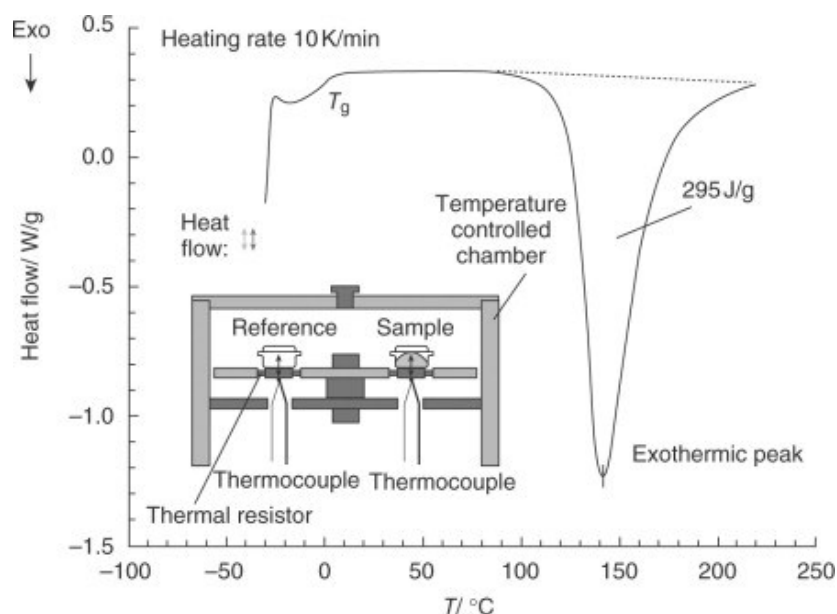
Obrázek 25: DSC analýza PEF pro různé molekulové hmotnosti během krystalizace z roztaveného stavu při $T_c = 165^\circ\text{C}$ (molekulová hmotnost: LMW – nízká, MMW – střední, HMW – vysoká) [37]

5.2 Srovnání vlastností PET a polykondenzátů FDCA

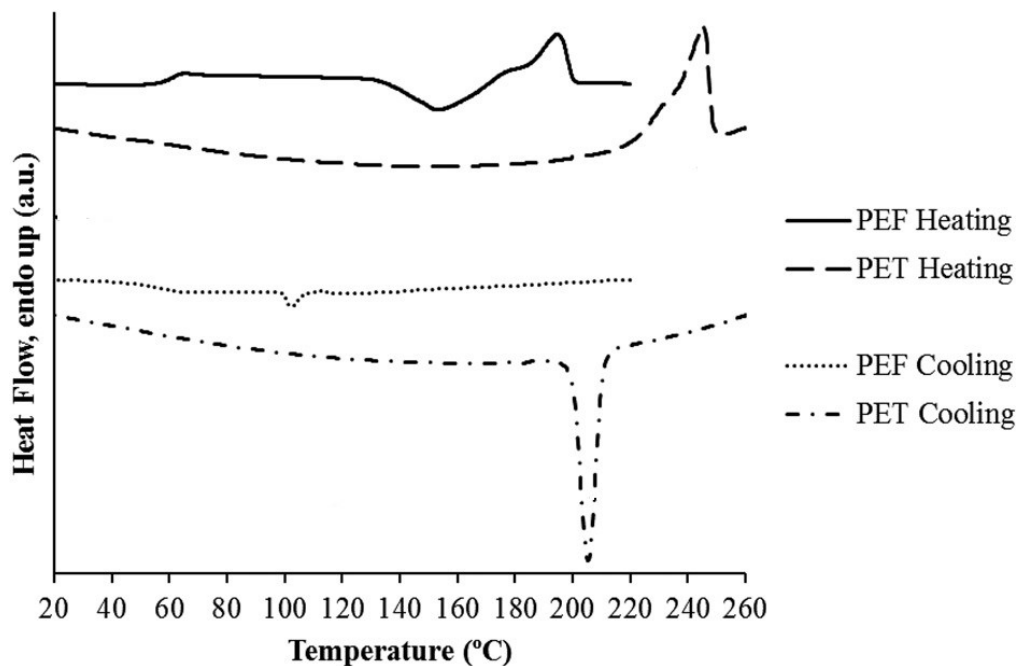
5.2.1 Užité termo–mechanické vlastnosti

Jednou z důležitých vlastností polymerů jsou jejich teploty přechodu, které zahrnují teplotu skelného přechodu (T_g), teplotu krystalizace (T_c) a teplotu tání (T_m). Tyto fázové přechody se stanovují pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [38]

Kalorimetrie je primární technikou pro měření tepelných vlastností polymerů a jedinou metodou pro přímé stanovení entalpie v daném procesu. DSC je zařízení pro termickou analýzu, které měří, jak se mění fyzikální vlastnosti vzorku v závislosti na teplotě a čase. Během změny teploty měří DSC množství tepla, které je vyzařováno nebo absorbováno vzorkem na základě teplotního rozdílu mezi vzorkem a referenčním materiálem. Materiál vzorku je uzavřený v misce a spolu s prázdnou referenční miskou se umístí na termoelektrickou podložku obklopenou pecí. Pec se zahřívá lineární rychlostí a teplo se přenáší na vzorek a referenční misku. Pozorováním rozdílu tepelné kapacity mezi vzorkem a referenční miskou je DSC schopná měřit množství tepla absorbovaného nebo uvolněného během tepelných přechodů ve vzorku. Výsledkem měření DSC je křivka tepelného toku versus teplota nebo čas. Tuto křivku lze použít k výpočtu entalpií přechodů. To se provádí integrací píku odpovídajícího danému přechodu. Je široce používán v průmyslovém prostředí jako nástroj kontroly kvality při hodnocení čistoty vzorku. Dále je DSC využíváno pro zjištění oxidační stability, analýzu drog, určení procent krystalinity, polymorfismus, zjištění tepelné stability a pro studium polymerního materiálu. [39], [40]



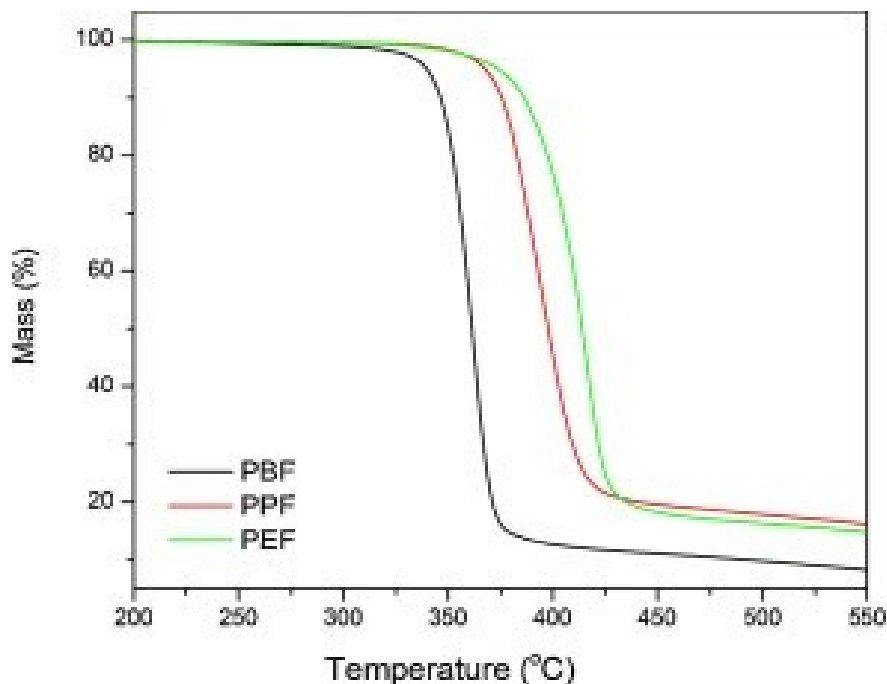
Obrázek 26: Princip DSC a výsledný graf [41]



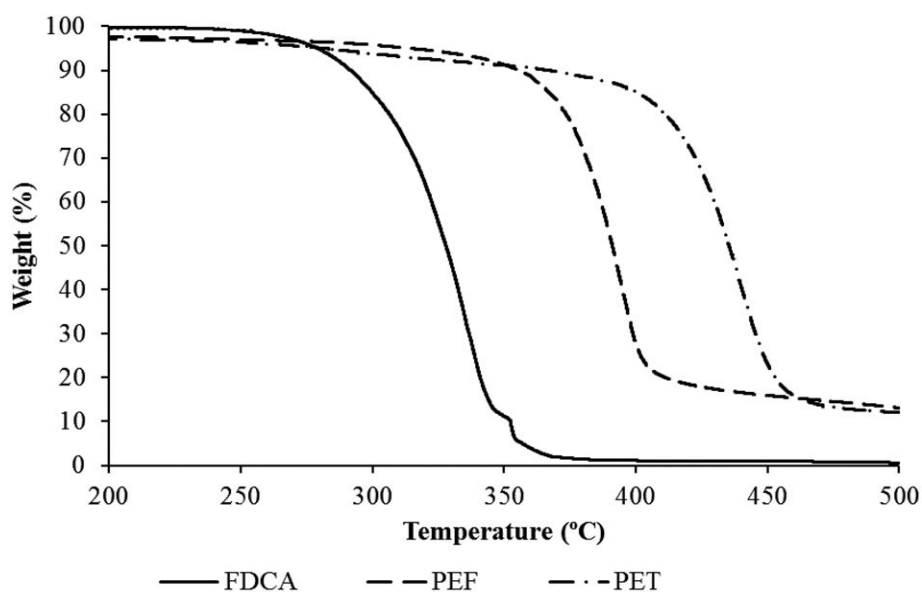
Obrázek 27: Graf DSC – porovnání PET a PEF během ohřevu a chlazení [42]

5.2.2 Zpracovatelské teploty, vliv na degradaci

Pro zjištění vhodných zpracovatelských podmínek je potřeba znát termickou a termooxidační stabilitu či teplotu tání. Tyto podmínky se stanovují pomocí termogravimetrických metod TG. Termogravimetrie (TG), je jedna ze základních metod dynamické termické analýzy. Tato technika je určena pro měření tepelné stability materiálů. Metoda měří změny hmotnosti vzorku při zvyšování jeho teploty. Zařízení se sestává z vysoce citlivé váhy a pece, která je programovatelná pro různé rychlosti ohřevu vzorku. Váha je umístěna nad pecí a je tepelně izolována. Moderní zařízení TG je obvykle vybaveno počítačem, který dokáže vypočítat podíl nebo procento ztráty hmotnosti. Citlivost vážení je kolem 0,1 μg a pec s topným tělesem, vyrobeným ze slitiny platiny a rhodia, může dosahovat teplot nad 1500 $^{\circ}\text{C}$. Dále je možné vzorek zahřívat v atmosféře s kyslíkem nebo inertním plynem jako je dusík. Výsledné změny hmotnosti se vyjadřují TG křivkami. Jedná se o grafy, kde se na ose x vynášejí čas [min] nebo teplota [$^{\circ}\text{C}$] nebo [K] a na osu y hmotnost [mg] nebo [%]. TG křivka obsahuje tzv. prodlevy a zlomy. Prodlevy jsou úseky, kde nedošlo k žádné váhové změně vzorku a zlomy ukazují, kdy došlo ke změně jeho hmotnosti. [43], [44]



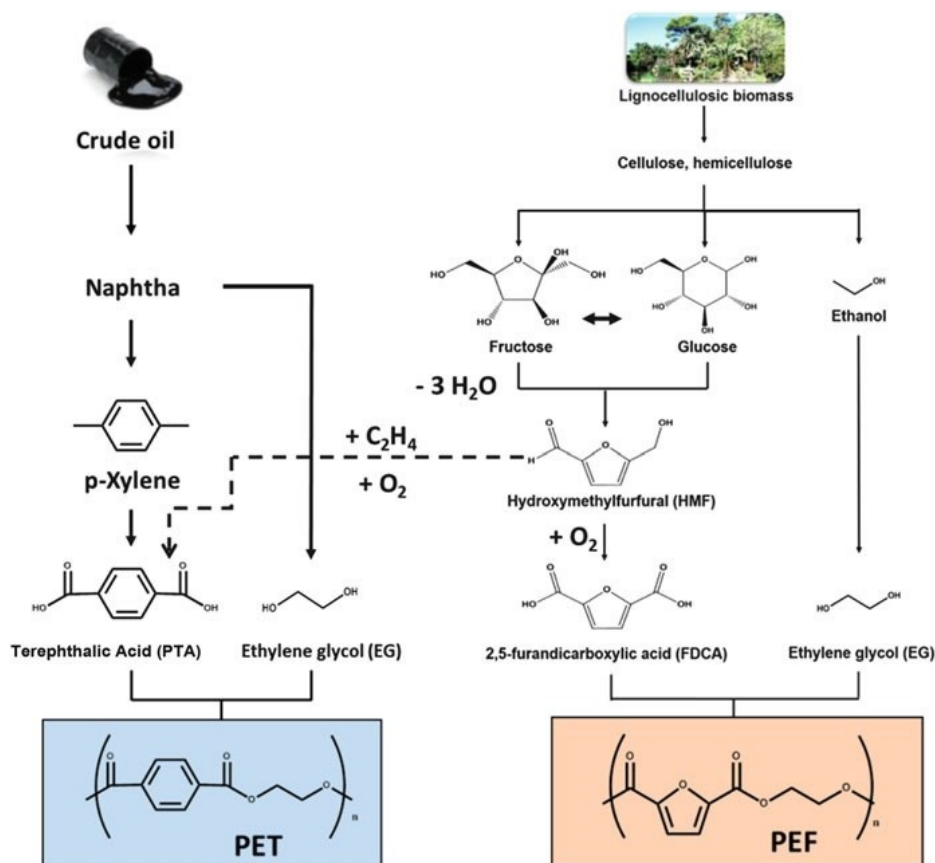
Obrázek 28: Křivky úbytku hmotnosti (TG%) pro polyestery PEF, PPF a PBF [45]



Obrázek 29: Graf TG, porovnání procentuálního úbytku hmotnosti FDCA, PET a PEF [42]

Z Obr. 28-29 vyplývá, že termicky nejméně stabilní je monomer FDCA (dekompozice začíná při cca 280 °C). O něco více odolný je polykondenzát PBF (dekompozice počíná při 330 °C) a polykondenzáty PPF a PEF (počátek při 350 °C) a nejstabilnější je PET, který se začíná rozkládat až těsně pod 400 °C.

V dnešní době roste zájem o produkty šetrné k životnímu prostředí. V této souvislosti se PEF považuje za potenciální alternativu PET. Výsledky výzkumů ukazují, že PEF je vyráběn šetrnějším způsobem k životnímu prostředí než PET. [42]



Obrázek 30: Výroba PET a PEF [46]

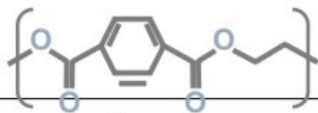
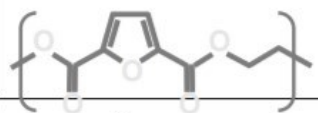
Ačkoliv PET a PEF vykazují určitou podobnost, existují strukturální rozdíly. Tereftalát je lineárnější molekula než FDCA. Úhel mezi uhlíkovým řetězcem a furanovým kruhem je roven 130° , zatímco úhel mezi uhlíkovým řetězcem a fenylovou skupinou je 180° . Proto má PEF oproti PET vynikající mechanické vlastnosti, a hlavně mnohem vyšší bariérové vlastnosti vůči plynům nebo kapalinám, což je výhodné hlavně pro obaly potravin a nápojů. [46]

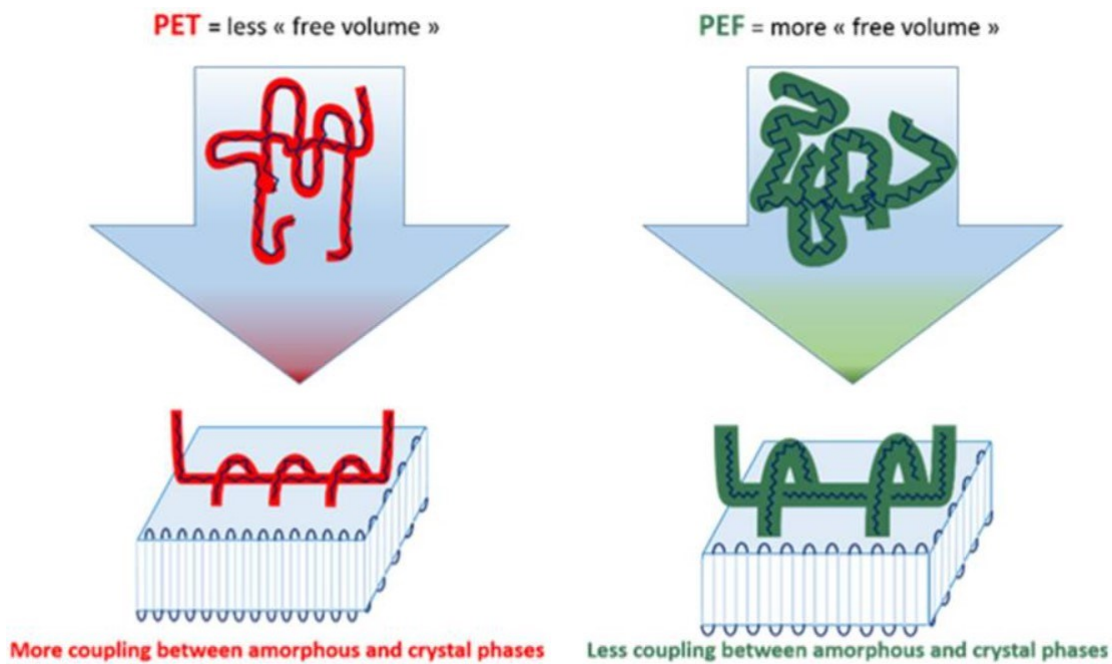
Zajímavé je, že PEF vykazuje vyšší volný objem než PET, přestože má vyšší hustotu. Řetězce PEF jsou méně zapletené ve srovnání s řetězci PET. Měřeními na TG bylo zjištěno, že teplota rozkladu PEF je zhruba o 25°C nižší než teplota rozkladu PET – viz Obr. 28-29. Přesto tato skutečnost neohroží použitelnost PEF, protože je tepelně stabilní v rozsahu pro

většinu komerčních aplikací. Dále bylo provedeno měření na zařízení DSC pro zjištění jejich tepelných přechodů. Teplota skelného přechodu PEF je 85 °C a jeho teplota tání 211 °C. Teplota skelného přechodu PET je 76 °C a jeho teplota tání 247 °C. Tzn., že PET oproti PEF vykazuje vysokou krystalizaci za studena. Krystalizaci v PEF pravděpodobně brání zvýšená strukturní tuhost a nelineární osa otáčení kolem furanového kruhu. Z mechanického hlediska vykazuje PEF vyšší Youngův modul ve srovnání s PET. PEF má dále vyšší mez kluzu a vyšší závislost rychlosti deformace, což je nejpravděpodobněji vysvětleno dalšími pohybovými omezeními ve srovnání s PET. PEF s dostatečně vysokou molekulovou hmotností lze považovat za tvárný a může dosáhnout hodnot prodloužení při přetržení kolem 450 %. Jeho tendence ke křehkosti je nicméně o něco vyšší než u PET. Vyšší mez kluzu u PEF je většinou spojena s dalšími pohybovými omezeními v řetězcích PEF. [46], [47]

Komplexní srovnání ukazuje Tab. 4. Obr. 31 pak ukazuje efekt molekulární struktury polymerů na volný objem mezi vlákny.

Tabulka 4: Vlastnosti PET a PEF [48]

Property ^{1 2 3}	PET (Amorphous)	PEF (Amorphous)
Molecule		
Density	1.36 g/cm ³	1.43 g/cm ³
T _m	250-270°C	210-230°C
T _g	~76°C	~88°C
E-modulus	2.1-2.2 GPa	3.1-3.3 GPa
Yield strength	50-60 MPa	90-100 MPa
O ₂ permeability	4.7 – 7.4 cc*mm/(m ² *24h*bar)	0.4 – 0.7 cc*mm/(m ² *24h*bar)
CO ₂ permeability	20 – 30 cc*mm/(m ² *24h*bar)	1 – 3 cc*mm/(m ² *24h*bar)



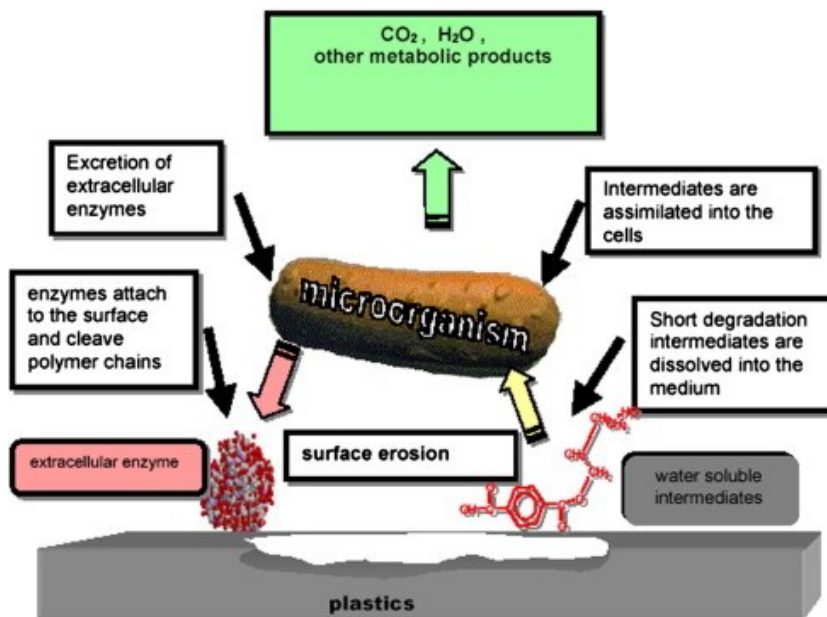
Obrázek 31: Schematické znázornění vazby mezi amorfni a krystalickou fází v PET a PEF [49]

6 BIODEGRADABILITA

Biodegradabilita neboli biologická rozložitelnost je schopnost organických látek a materiálů rozložit se na látky jednodušší působením mikroorganismů jako jsou bakterie, houby nebo řasy. Po dokončení tohoto procesu je původní látka zcela přeměněna na jednoduché anorganické molekuly, jako je voda, oxid uhličitý, metan apod. Biologický rozklad je součástí přirozeného životního cyklu. Napodobováním těchto přírodních procesů lze také biodegradací odstranit odpad vytvořený lidmi. Biologický rozklad trvá určitou dobu a je silně ovlivněn chemickou povahou látky nebo materiálu, který má být biodegradován a prostředí, ve kterém proces probíhá. Pro prostředí, ve kterém dochází k biologickému rozkladu konzistentním tempem a které lze řídit, je prostředí pro kompostování a anaerobní rozklad. V těchto systémech je proto možné zpracovávat tuhý organický odpad včetně chemických látek. Kompostováním se získá kompost, který lze použít jako hnojivo, zatímco anaerobním rozkladem vzniká bioplyn, což je zdroj energie. [50]

Proces biodegradace lze rozdělit do tří fází: biodeteriorace, biofragmentace a asimilace. Biodeteriorace je povrchová degradace, která mění mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti materiálu. Tato fáze nastává, když je materiál vystaven venkovnímu prostředí. Biofragmentace je proces, při kterém se štěpí vazby v polymeru a vznikají oligomery a monomery. Ve fázi asimilace jsou výsledné produkty z biofragmentace integrovány do mikrobiálních buněk. Jakmile jsou uvnitř buňky, produkty vstupují do katabolických drah, které vedou buď k produkci adenosintrifosfátu nebo k prvkům s buněčnou strukturou. [51]

Podle zkušební metody EN 14046 je biologická odbouratelnost stanovena odhadem skutečné metabolické přeměny kompostovatelných materiálů na oxid uhličitý. Podle této normy je potřeba, aby bylo dosaženo 90 % přeměny materiálu na oxid uhličitý, a to do 6 měsíců při 58 °C a přibližně 50 % kontrolované vlhkosti. Rovněž je nutná cirkulace vzduchu k udržení koncentrace kyslíku alespoň 6 %. [52]



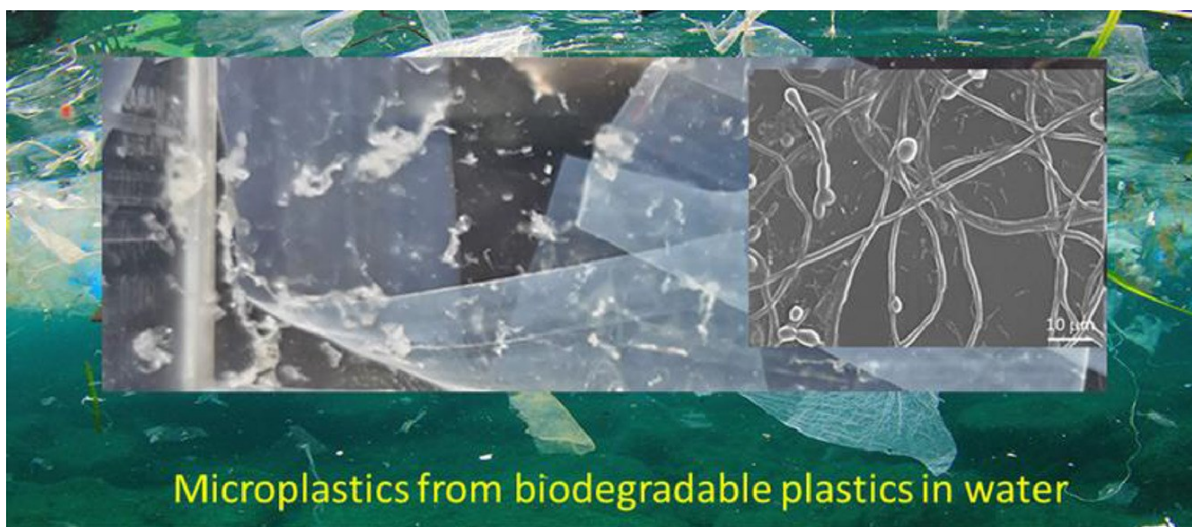
Obrázek 32: Mechanismus biodegradace plastů za aerobních podmínek [53]

Široké používání plastů a nedostatečné zacházení s plastovým odpadem vyvolalo mnoho obav ohledně znečišťování životního prostředí a akumulace plastových úlomků ve světových oceánech. Míry degradace a poločasy rozpadu plastů v mořském prostředí byly odhadnuty na 4–58 let. Jedním z hlavních problémů jsou mikroplasty (velikost částic menší než 5 mm) pocházející z výroby plastů a degradací plastových odpadů. Mikroplasty jsou náchylné k akumulaci v životním prostředí a představují významné riziko pro ekosystémy na celém světě. Nedávno byla zjištěna přítomnost mikroplastů i v pitné a balené vodě. [54]

V dnešní době existuje bioplastová alternativa pro téměř každý konvenční plast a jeho odpovídající aplikace. Jak produkce bioplastů roste, je pravděpodobné, že vzroste i jejich příspěvek k plastovému odpadu, který bude srovnatelný s podílem konvenčních plastů. Biologicky odbouratelné polymery vyžadují kontrolovaný proces, aby nastartovaly očekávaný proces biodegradace. Je proto téměř nemožné kontrolovat a zajistit úplnou degradaci i potenciálně rozložitelných plastových materiálů, volně pohozených v přírodě či oceánech. Celkově lze tedy říct, že k úplnému rozpadu bioplastů dochází pouze za optimalizovaných podmínek, jako je vlhkost, pH, působení enzymů apod. Proto je v přírodních podmínkách biodegradace velmi pomalý proces, což zapříčiní, že i bioplasty přetrvávají v životním prostředí po dlouhou dobu. V tomto prostředí se začnou bioplasty hromadit a fragmentovat na menší kousky (mikroplasty). Ukázalo se, že tyto mikroplasty

vykazují podobné dopady na organismy a fungování ekosystému, jako mikroplasty z plastů z ropných produktů. [55]

Jejich výhodou může být fakt, že například v půdním prostředí lze předpokládat, že se tyto „mikrokousky“ budou nacházet v pro ně optimálním výše popsaném prostředí a dojde k jejich přeměně až na požadované nízkomolekulární produkty, které životní prostředí nezatěžují.



Obrázek 33: Mikroplasty z biologicky odbouratelných plastů ve vodě [54]

6.1 Srovnání biologické rozložitelnosti a recyklace PET a PEF

Využití PEF pravděpodobně přispěje k řešení environmentálních problémů v budoucnu. PEF obsahuje 30 % ethylenglykolu na bázi biomasy se 70 % biologicky odvozené kyseliny furandikarboxylové (FDCA). Díky tomu je biologicky rozložitelnější a méně nebezpečný pro životní prostředí ve srovnání s PET na bázi ropných produktů, vzhledem k jeho relativně vysoké biologicky rozložitelné povaze je připraven být nejlepší dostupnou alternativou pro použití v udržitelných obalech. Zkoušky biologické degradace ukazují, že PEF se za podmínek průmyslového kompostování (250–400 dní se vzduchem / kyslíkem při 58 °C v půdě) odbourává mnohem rychleji než PET. Výrobky vyrobené z PEF lze také snadno recyklovat nebo přeměnit zpět na atmosférický oxid uhličitý spálením. Recyklace PEF (mechanická nebo chemická) je podobná recyklaci PET [56], [57]

Byla zkoumána enzymatická degradace PEF pomocí dvou enzymů kulináza z *Thermobifida cellulosilytica* a kulináza z *Humicola insolens*. Vyšší enzymatická aktivita byla pozorována při teplotě 65 °C. To bylo způsobeno tím, že se teplota blížila teplotě skelného přechodu, při které je zvýšená pohyblivost polymerních řetězců, což usnadňuje enzymatický útok. Po 96 hodinách došlo ke 100 % degradaci a k úplnému hydrolyzaci oligomerů na monomery. [58]

PET není biodegradabilní polymer. Je to chemicky inertní polární polymer. Většina plastových odpadů na bázi PET je tedy buď spalována nebo ukládána na skládky, popřípadě mechanicky či chemicky recyklována. Další možností je biokatalytická recyklace, která je označena za jednu z účinných a ekologických strategií pro nakládání s PET odpady. K hydrolyze PET se používají enzymy mající esterázovou / hydrolytickou aktivitu jako např. PETáza, Kulináza, Lipáza, Karboxylesteráza nebo Polyester hydroláza. Pro dobrou účinnost hydrolyzy je však zapotřebí vysoká teplota, která usnadňuje rozklad polymerního řetězce. Kinetická nestabilita enzymů při vysoké teplotě je jedním z hlavních omezení hydrolyzy PET. [59]



Obrázek 34: Enzym katalyzující PET na bis hydroxyethyl tereftalát, mono hydroxyethyl tereftalát, kyselinu tereftalovou a ethylenglykol. [59]

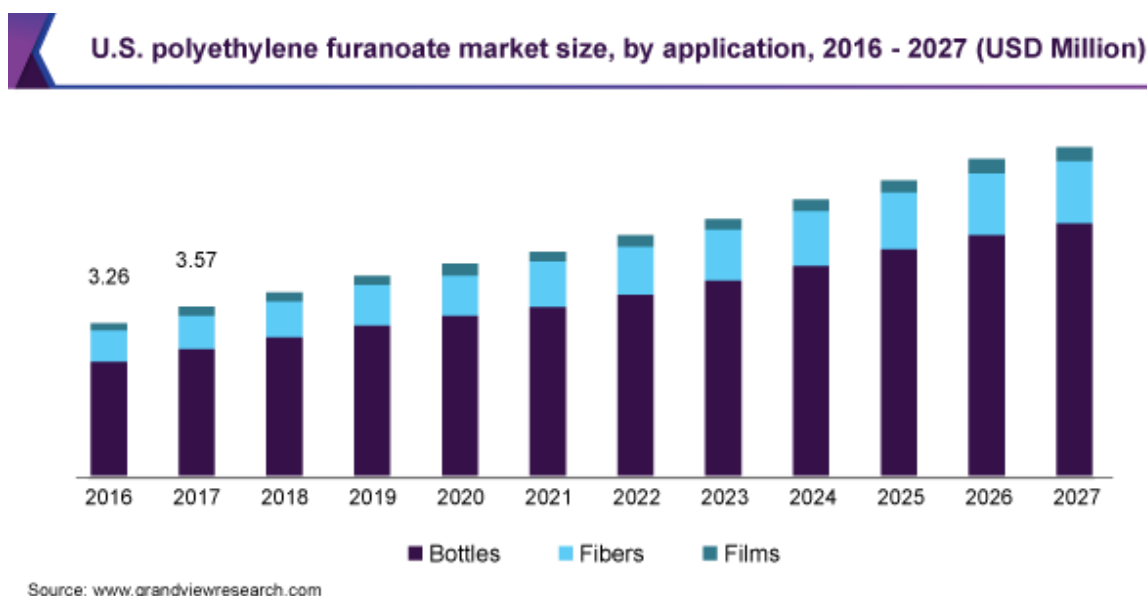
PEF je biobase polyester s dobrými bariérovými účinky. Jako takový může konkurovat komerčně dostupným bariérovým materiálům, jako je PET. Jednou nevýhodou používání tohoto biopolymeru je špatná mísitelnost s PET, což má za následek horší recyklovatelnost těchto směsí. Proto je potřeba PEF od PET řádně oddělit. Při smíchání těchto dvou polymerů dochází ve výsledném produktu k zákalu a následné delaminaci vrstev PEF a PET. [60]

7 DOSTUPNOST A VYUŽITÍ PEF

Ekonomické hodnocení vyžaduje srovnání nákladové ceny FDCA a kyseliny tereftalové (PTA). PTA je chemická látka na bázi ropy, vyráběná v množství 50 milionů tun ročně při současné ceně 1100 EUR za tunu. Hlavními faktory cen PTA jsou cena ropy a nabídka / poptávka. Pro srovnání je FDCA biologickým materiálem a díky vynikajícím vlastnostem může potenciální velikost trhu z FDCA překročit 50 milionů tun ročně. Hlavními hybnými silami ceny FDCA na biotechnologii jsou cena suroviny a rozsah ekonomiky. V množství > 300 000 tun za rok se však domníváme, že cena FDCA bude nižší než 1 000 EUR za tunu, a tedy konkurenceschopná s PTA vyráběným ve stejném množství. [61]

7.1 Trh s PEF a PET

Globální trh s polyethylenfuranoátem byl v roce 2019 oceněn na 27,1 milionů dolarů a očekává se, že od roku 2020 do roku 2027 se zvýší roční míra růstu o 6,6 %. Vývoj biopolymerů narůstá kvůli obavám z vyčerpání zásob ropy. Vypuknutí pandemie koronaviru navíc vážně ovlivnilo nákupní chování spotřebitelů a jejich preference při výběru produktů a služeb. Spotřebitelé si nyní více uvědomují dopad na životní prostředí, recyklovatelnost a dobu rozkladu na skládkách. To pravděpodobně přiměje zákazníky, aby kupovali výrobky vyrobené z biologických a recyklovatelných plastů místo konvenčně vyrobených plastů. [62]



Obrázek 35: Velikost trhu s PEF v období 2016–2027 v milionech dolarů [62]

Trh s polyethylentereftalátem byl v roce 2018 oceněn na 25,25 miliard dolarů. Předpokládá se, že roční míra růstu bude ve výši 5,6 %. Očekává se, že rostoucí poptávka po odlehčených obalových materiálech pro elektroniku a potraviny představí nové možnosti využití PET. Segment balené vody se ukázal jako největší na trhu s PET, díky rostoucí poptávce po balené vodě a sycených nealkoholických nápojích po celém světě. Tento segment představoval v roce 2018 více než 65 % podíl na trhu a očekává se, že v následujícím období bude dále růst. [63]

7.2 Využití PEF

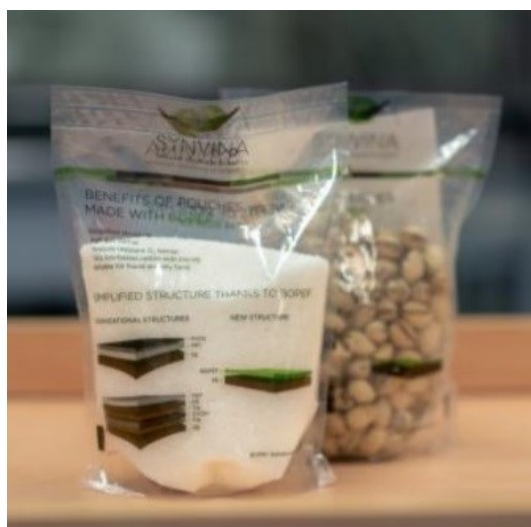
PEF se především používá pro výrobu lahví, fólií a vláken. Používá se k výrobě pevných a flexibilních obalových materiálů pro průmyslová odvětví, jako jsou potraviny a nápoje, farmaceutické a spotřební zboží. Používá se také při výrobě oděvů, koberců, plen, látek, filtrů a průmyslových vláken. [62]

Společnost Avantium se připojila k projektu Paper Bottle Project, což je inovační komunita, která sdružuje podniky, které se zabývají technologií v oblasti vývoje udržitelných papírových lahví. Avantium je jedním z poskytovatelů technologie pro plně rostlinou a recyklovatelnou papírovou láhev. Tenká vrstva PEF poskytuje papírové lahvi schopnost odolat propustnosti plynu přes lahev, což je potřebné pro nápoje jako je pivo a sycené nealkoholické nápoje. Po ukončení životnosti je možné vrstvu papíru a PEF oddělit a vrátit je do recyklačního procesu. [64]

Dále společnost Avantium vyrábí rostlinné sáčky z BOPEF folie. Sáčky se skládají z dvouvrstvého laminátu BOPEF a rostlinného PE, které jdou dobře potiskovat a nabízí dobrou bariérovou odolnost vůči kyslíku. Proto jsou vhodné pro produkty citlivé na kyslík jako sýry, mléčné výrobky, omáčky, kosmetiku apod. Sáčky BOPEF / PE mají vynikající houževnatost a transparentnost. Jsou však náročné na recyklaci. [65]



Obrázek 36: Papírová láhev s PEF vrstvou [64]



Obrázek 37: Sáčky BOPEF / PE [65]

7.2.1 Virent, Coca Cola

3. června 2015 oznámila společnost Virent, že její paraxylen BioFormPX[®] byl použit při první výrobě PEF lahví na světě vyrobených výhradně z rostlinných materiálů. Lahve byly

vystaveny v rámci pavilonu společnosti Coca-Cola Company na výstavě Expo v Miláně roku 2015. Společnost Coca-Cola pokračuje ve svém inovativním závazku, který vede k lepší udržitelnosti. V průběhu několika vývojových prací společnost Virent pokročila ve své technologii ke komerční připravenosti a zlepšila ekonomiku procesu. Společnost Virent v současné době vyrábí velké množství materiálů jako BioFormPX[®] a dalších chemikálií na bázi bio (benzenu, toluenu a směsi xylenů) pro aplikace jako jsou obaly, textil a konstrukce. Společnost Virent také vyrobila značné množství vzorků biopaliv. Rozvoj technologické platformy BioForming[®] od společnosti Virent je podporován prostřednictvím strategických partnerů, včetně společností Cargill, Coca-Cola, Honda a Shell. [66]

7.2.2 Danone

V Minnesotě přešla společnost Danone na nové jogurtové balení, které využívá plast z rostlin, a ne z ropy. Toto nové balení je výsledkem spolupráce mezi Danone a Ingeo NatureWorks. Přechodem na inovativní materiál zlepšil uhlíkovou stopu obalů o 25 % ve srovnání s obalem využívající ropné produkty a spotřebuje o 43 % méně fosilních zdrojů. Danone je první společností, která přechází na ekologické obaly pro jogurtové výrobky. [67]

ZÁVĚR

Biopolymery se jako přírodní makromolekulární látky využívají lidmi od nepaměti. Co se týká FDCA, na zemi je dostatečné množství nevyužité biomasy, kterou lze pro syntézu FDCA využít. Z FDCA již byla úspěšně připravena široká škála polyesterů, se střední až vysokou molekulovou hmotností, dostatečnou tepelnou stabilitou a velmi dobrými mechanickými vlastnostmi. Bylo zjištěno, že polykondenzáty na bázi FDCA lze zpracovávat běžně dostupnými technologiemi a díky jejich dobrým bariérovým vlastnostem a vyšší mechanické pevnosti tak můžou nahradit polyestery na ropné bázi. Jedním z nejvýznamnějších polyesterů vyráběných polykondenzací z FDCA a ethylenglykolu je polyethylenfuranoát (PEF), který se především používá pro výrobu lahví, fólií a vláken. Zde je možno uvést několik srovnání PEF s PET:

- PEF je plně získán z přírodních obnovitelných zdrojů (100 % biobased)
- Ethylenglykol se získává z rostlin jako je cukrová třtina, řepa apod.
- PEF je oproti PET biologicky odbouratelný (100 % biobased)
- K biologické degradaci je potřeba optimálních podmínek včetně teploty, pH apod. Proto v přírodních podmínkách neprobíhá degradace dostatečně rychle, což zapříčiňuje, že i bioplasty mohou přetrvávat v životním prostředí po dlouhou dobu
- PEF má nižší teplotu tání cca o 50 °C, proto jsou i jeho náklady na zpracování nižší
- Termický rozklad PEF začíná při 330 °C, zato makromolekula PET se termicky začíná rozkládat již kolem 300 °C. Masivní termický rozklad PET je možno pozorovat až počátkem 420 °C, zato PEF startuje dekompozici již o cca 30 °C dříve. To však nevádí, protože PEF má nižší teplotu zpracování
- PEF má několikrát nižší paropropustnost kyslíku a vodní páry, proto na ochranu potravin i nápojů s požadavkem na stejnou parotěsnost mohou být vyrobeny BO-PEF fólie o nižší tloušťce (pokud bude splněn požadavek na mechanickou pevnost)
- Na druhou stranu má PEF vyšší materiálové náklady než výroba PET a je možné PEF nakoupit pouze v omezené míře. PEF zatím používá na výrobu svých produktů pouze málo firem, např. Coca-Cola – láhve, Danone – obaly na jogurty
- Pro výrobu BO fólií se čistý PEF zatím masově nepoužívá. Globální trh s PEF roste a očekává se, že od roku 2020 do roku 2027 se ročně zvýší o cca 6 %

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

podle použité citační normy ČSN ISO 690

- [1] Plasty vyráběné z rostlin, nikoli z ropy. *BioCycle* [online]. 2006, (5), 43–45 [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/zpravy-z-tisku/plasty-vyrabene-z-rostlin-nikoli-z-ropy>
- [2] WARWEL, Siegfried, Falk BRÜSE, Christoph DEMES, Michael KUNZ a Mark Rüschen KLAAS. Polymers and surfactants on the basis of renewable resources. *Chemosphere* [online]. 2001, **43**(1), 39-48 [cit. 2021-03-07]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/S0045-6535(00)00322-2
- [3] CHIellini, E., F. CHIellini a P. CINELLI. Polymers from Renewable Resources. SCOTT, Gerald, ed. *Degradable Polymers* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2002, 2002, s. 163-233 [cit. 2021-02-21]. ISBN 978-90-481-6091-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-017-1217-0_7
- [4] Chitosan. *Www.superionherbs.cz* [online]. Mezilehlá 326/1, 19000, Praha: Superionherbs, © 2020 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: www.superionherbs.cz/chitosan/
- [5] UPTON, Brianna M. a Andrea M. KASKO. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. *Chemical Reviews* [online]. 2016, **116**(4), 2275-2306 [cit. 2021-02-21]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.5b00345
- [6] TIAN, Jiang-Hao, Anne-Marie POURCHER, Théodore BOUCHEZ, Eric GELHAYE a Pascal PEU. Occurrence of lignin degradation genotypes and phenotypes among prokaryotes. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2014, **98**(23), 9527-9544 [cit. 2021-02-22]. ISSN 0175-7598. Dostupné z: doi:10.1007/s00253-014-6142-4
- [7] 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. 2021-02-22]. ISBN 9780128035818. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.09806-4

- [8] Polyhydroxybutyrate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2021 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxybutyrate>
- [9] POLYHYDROXYBUTYRATE (PHB). *Chemical Retrieval on the Web* [online]. polymerdatabase, © 2015-2021 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PHB.html>
- [10] CASALINI, Tommaso, Filippo ROSSI, Andrea CASTROVINCI a Giuseppe PERALE. A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* [online]. 2019, (vol. 7), 259 [cit. 2021-02-21]. ISSN 2296-4185. Dostupné z: doi:10.3389/fbioe.2019.00259
- [11] Polylactic acid. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2021 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid
- [12] 2,5-Furandicarboxylic acid. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2020 [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/2,5-Furandicarboxylic_acid
- [13] 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. 2021-02-21]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/C8GC02680G
- [14] 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. 2021-02-21]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/C5PY00686D
- [15] PAPAGEORGIOU, George Z., Dimitrios G. PAPAGEORGIOU, Zoi TERZOPOULOU a Dimitrios N. BIKIARIS. Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties. *European Polymer Journal* [online]. 2016, (83), 202-229 [cit. 2021-02-22]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.08.004

- [16] TERZOPOULOU, Zoi, Lazaros PAPADOPOULOS, Alexandra ZAMBOULIS, Dimitrios G. PAPAGEORGIOU, George Z. PAPAGEORGIOU a Dimitrios N. BIKIARIS. Tuning the Properties of Furandicarboxylic Acid-Based Polyesters with Copolymerization: A Review. *Polymers* [online]. 2020, **12**(6) [cit. 2021-02-22]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12061209
- [17] LOOS, Katja, Ruoyu ZHANG, Inês PEREIRA, et al. A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2020, **8**, 585 [cit. 2021-02-22]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2020.00585
- [18] 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**(2701) [cit. 2021-02-22]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-018-05147-y
- [19] JENKINS, Scott, ed. FDCA TO PEF (POLYETHYLENE FURANOATE): A PRODUCTION COST ANALYSIS. <https://dalinyebo.com/> [online]. Westway Office Park 3635, South Africa: DalinYebo, 2019 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: https://dalinyebo.com/fdca-to-pef-polyethylene-furanoate_a-production-cost-analysis/2/
- [20] JIANG, Min, Qian LIU, Qiang ZHANG, Chong YE a Guangyuan ZHOU. A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2012, **50**(5), 1026-1036 [cit. 2021-02-22]. ISSN 0887624X. Dostupné z: doi:10.1002/pola.25859
- [21] THIYAGARAJAN, Shanmugam, Michael A. MEIJLINK, Aurélie BOURDET, et al. Synthesis and Thermal Properties of Bio-Based Copolyesters from the Mixtures of 2,5- and 2,4-Furandicarboxylic Acid with Different Diols. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2019, **7**(22), 18505-18516 [cit. 2021-02-22]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.9b04463

- [22] THIYAGARAJAN, Shanmugam, Willem VOGELZANG, Rutger J. I. KNOOP, Augustinus E. FRISSEN, Jacco VAN HAVEREN a Daan S. VAN ES. Biobased furandicarboxylic acids (FDCAs): effects of isomeric substitution on polyester synthesis and properties. *Green Chem* [online]. 2014, **16**(4), 1957-1966 [cit. 2021-02-22]. ISSN 1463-9262. Dostupné z: doi:10.1039/C3GC42184H
- [23] WANG, Jinggang, Xiaoqing LIU, Zhen JIA, Liyuan SUN a Jin ZHU. Highly crystalline polyesters synthesized from furandicarboxylic acid (FDCA): Potential bio-based engineering plastic. *European Polymer Journal* [online]. 2018, (vol. 109), 379-390 [cit. 2021-02-22]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.10.014
- [24] WANG, Jinggang, Xiaoqing LIU, Jin ZHU a Yanhua JIANG. Copolyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA): Effect of 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-Cyclobutanediol Units on Their Properties. *Polymers* [online]. 2017, **9**(12) [cit. 2021-02-22]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym9090305
- [25] TERZOPOULOU, Zoi, Lazaros PAPADOPOULOS, Alexandra ZAMBOULIS, Dimitrios G. PAPAGEORGIOU, George Z. PAPAGEORGIOU a Dimitrios N. BIKIARIS. Tuning the Properties of Furandicarboxylic Acid-Based Polyesters with Copolymerization: A Review. *Polymers* [online]. 2020, **12**(6) [cit. 2021-02-22]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12061209
- [26] POULOPOULOU, Niki, Achilleas PIPERTZIS, Nejib KASMI, Dimitrios N. BIKIARIS, Dimitrios G. PAPAGEORGIOU, George FLOUDAS a George Z. PAPAGEORGIOU. Green polymeric materials: On the dynamic homogeneity and miscibility of furan-based polyester blends. *Polymer* [online]. 2019, (vol. 174), 187-199 [cit. 2021-02-22]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2019.04.058
- [27] Plastic Bottle Manufacturing Process – How Plastic Bottles are Made. *Www.thomasnet.com* [online]. 5 Penn Plaza New York, NY 10001: Thomas Publishing Company, © 2021 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://www.thomasnet.com/articles/materials-handling/plastic-bottle-manufacturing/>

- [28] Pet Preform. *Www.narich.co.za* [online]. 21 Clare Street, Gardens Cape Town: Narich, 2020 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://www.narich.co.za/applications/plastics/pet-pre-forms/attachment/5-gallon-pet-preform-55mm-neck/>
- [29] From Granulate to Preform and Bottle. *Www.varioform.at* [online]. A 3134 Reichersdorf · Industriestraße 5: VARIOFORM PET Verpackung Ges.mbH, © 2021 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: www.varioform.at/en/produktion
- [30] PET láhev. In: *Www.wikiwand.com* [online]. wikiwand, 2016 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: https://www.wikiwand.com/cs/PET_1%C3%A1hev
- [31] BARRETT, AXEL. Bottles from Furfural. <https://bioplasticsnews.com/> [online]. Avenue Louise, Brussels, Brussels 1050, BE: Bioplastics News, 2013 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://bioplasticsnews.com/2013/12/17/bottles-from-furfural/>
- [32] What is BOPET. *Www.bopetfilmseurope.com* [online]. bopetfilmseurope, © 2020 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://www.bopetfilmseurope.com/what-is-bopet/>
- [33] BoPET. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2021 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/BoPET>
- [34] PET film (biaxially oriented). *Www.chemeurope.com* [online]. Ernst-Augustin-Str. 2 12489 Berlin Germany: LUMITOS, © 1997-2021 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/PET_film_%28biaxially_oriented%29.html
- [35] *VÝROBA BO PET FÓLIÍ* [online]. třída Tomáše Bati 1541, 763 61 Napajedla, © 2021 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://www.tenolan.cz/vyroba/vyroba-folii/>
- [36] *PEF: a recyclable bio-based alternative for the future* [online]. Zekeringstraat 29 1014 BV Amsterdam The Netherlands: Synvina, 2018 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://www.luxinnovation.lu/wp-content/uploads/sites/3/2018/12/05-synvina-thijs-meijssen.pdf>

- [37] STOCLET, G., S. XU, V. GAUCHER, et al. Influence of the molecular weight on mechanical behavior and associated strain-induced structural evolution of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) upon biaxial stretching. *Polymer* [online]. 2021, (vol. 217) [cit. 2021-02-22]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2021.123441
- [38] Differential scanning calorimetry. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2021 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry
- [39] GILL, Pooria, Tahereh Tohidi MOGHADAM a Bijan RANJBAR. Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *Www.ncbi.nlm.nih.gov* [online]. Tehran: J Biomol Tech., 2010 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2977967/>
- [40] DSC – DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY. *Www.instrument-specialists.com/* [online]. Twin Lakes: Instrument Specialists, © 1991-2016 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <http://instrument-specialists.com/thermal-analysis-applications/differential-scanning-calorimetry-dsc/>
- [41] STARK, W. a W. BOHMEYER. Non-destructive evaluation (NDE) of composites: using ultrasound to monitor the curing of composites. *Non-Destructive Evaluation (NDE) of Polymer Matrix Composites* [online]. Germany: Elsevier, 2013, s. 136-181 [cit. 2021-02-22]. ISBN 9780857093448. Dostupné z: doi:10.1533/9780857093554.1.136
- [42] GOMES, Frederico W., Rafael C. LIMA, Carolinne R. PIOMBINI, Jorge F. SINFITELE, Fernando G. DE SOUZA, Paulo L. A. COUTINHO a José Carlos PINTO. Comparative Analyses of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) – PEF – and Poly(ethylene terephthalate) – PET – Resins and Production Processes. *Macromolecular Symposia* [online]. 2018, **381**(1) [cit. 2021-02-24]. ISSN 10221360. Dostupné z: doi:10.1002/masy.201800129
- [43] EBNESAJJAD, Sina. Surface and Material Characterization Techniques. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation* [online]. Elsevier, 2011, s. 31-48 [cit. 2021-02-22]. ISBN 9781437744613. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5

- [44] Termická analýza. *Www.z-moravec.net* [online]. Brno: Gillian, © 2021 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/fyzikalne-chemicke-metody/termicka-analyza/>
- [45] TSANAKTSIS, Vasilios, Evangelia VOUVOUDI, George Z. PAPAGEORGIOU, Dimitrios G. PAPAGEORGIOU, Konstantinos CHRISAFIS a Dimitrios N. BIKIARIS. Thermal degradation kinetics and decomposition mechanism of polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and low molecular weight aliphatic diols. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2015, (112), 369-378 [cit. 2021-02-24]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2014.12.016
- [46] GUIGO, Nathanael, Emilie FORESTIER a Nicolas SBIRRAZZUOLI. Thermal Properties of Biobased Polymers: Furandicarboxylic Acid (FDCA)-Based Polyesters. 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. 2021-02-24]. Advances in Polymer Science. ISBN 978-3-030-39961-0. Dostupné z: doi:10.1007/12_2019_51
- [47] BURGESS, Steven K., Johannes E. LEISEN, Brian E. KRAFTSCHIK, Christopher R. MUBARAK, Robert M. KRIEGEL a William J. KOROS. Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* [online]. 2014, 47(4), 1383-1391 [cit. 2021-02-24]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma5000199
- [48] PEF – the polymer for the future. *PETplanet Insider* [online]. 2019, (09) [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.avantium.com/wp-content/uploads/2019/11/Article-PEF-Planet-Insider-issue-09-2019-page-40.pdf>
- [49] LOOS, Katja, Ruoyu ZHANG, Inês PEREIRA, et al. A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2020, (8) [cit. 2021-02-24]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2020.00585
- [50] Biodegradability & compostability. *Www.ecozema.com* [online]. Fabbrica Pinze Schio s.r.l. via campilonghi, 3 36014 santorso (vi) italy, ©2021 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://ecozema.com/en/why/biodegradability-compostability/>
- [51] Biodegradation. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Biodegradation>

- [52] RAHMAN, Md Hafizur a Prakashbhai R. BHOI. An overview of non-biodegradable bioplastics. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2021, (294) [cit. 2021-02-24]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2021.126218
- [53] SHAH, Aamer Ali, Fariha HASAN, Abdul HAMEED a Safia AHMED. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* [online]. 2008, (3), 246-265 [cit. 2021-02-24]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2007.12.005
- [54] WEI, Xin-Feng, Martin BOHLÉN, Catrin LINDBLAD, Mikael HEDENQVIST a Aron HAKONEN. Microplastics generated from a biodegradable plastic in freshwater and seawater. *Water Research* [online]. Sweden, 2021 [cit. 2021-04-11]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2021.117123
- [55] SHRUTI, V.C. a Gurusamy KUTRALAM-MUNIASAMY. Bioplastics: Missing link in the era of Microplastics. *Science of The Total Environment* [online]. Mexico: Damia Barcelo, 2019, **697** [cit. 2021-04-11]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134139
- [56] Polyethylene Furanoate (PEF) - The Rising Star Amongst Today's Bioplastics. *Www.omnexus.specialchem.com/* [online]. Paris, France: SpecialChem, © 2021 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-furanoate-pef-bioplastic#applications>
- [57] FDCA and plantMEG™ together make a 100% plant-based plastic PEF. *Www.avantium.com* [online]. Zekeringstraat 29 1014 BV Amsterdam The Netherlands: Avantium, © 2021 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.avantium.com/lead-products/#pef>
- [58] 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, (11) [cit. 2021-02-24]. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal7110318

- [59] MAURYA, Ankita, Amrik BHATTACHARYA a Sunil Kumar KHARE. Enzymatic Remediation of Polyethylene Terephthalate (PET)–Based Polymers for Effective Management of Plastic Wastes: An Overview. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* [online]. 2020, (8) [cit. 2021-02-24]. ISSN 2296-4185. Dostupné z: doi:10.3389/fbioe.2020.602325
- [60] Recycling of barrier materials in the PET stream. *Www.petnology.com* [online]. Postfach 120429 93026 Regensburg Deutschland: PETnology / tecPET, © 2000–2021 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.petnology.com/competence-magazine/news-details/pet-and-pef.html>
- [61] DE JONG, E., M. A. DAM, L. SIPOS a G.-J. M. GRUTER. Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters. *Biobased Monomers, Polymers, and Materials* [online]. Washington, DC: American Chemical Society, 2012, 2012-01-16, 1-13 [cit. 2021-02-24]. ACS Symposium Series. ISBN 9780841227675. Dostupné z: doi:10.1021/bk-2012-1105.ch001
- [62] Polyethylene Furanoate Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Bottles, Fibers, Films), By Region (North America, Europe, APAC, Central & South America, MEA), And Segment Forecasts, 2020–2027. *Www.grandviewresearch.com* [online]. Grand View Research, Inc. 201 Spear Street 1100, San Francisco, CA 94105 United States: Grand View Research, 2020 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyethylene-furanoate-pef-market>
- [63] Polyethylene Terephthalate Market Size, Share & Trends Analysis Report, By Application (Packaging, Films & Sheets), By Packaging Application And Segment Forecasts, 2019–2025. *Www.grandviewresearch.com* [online]. Grand View Research, Inc. 201 Spear Street 1100, San Francisco, CA 94105 United States: Grand View Research, 2019 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyethylene-terephthalate-market>

- [64] PEF provides Paper Bottle with barrier properties. *Www.bioplasticsmagazine.com* [online]. Dammer Str. 112 41066 Mönchengladbach Germany: Polymedia Publisher, 2019 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.bioplasticsmagazine.com/en/news/meldungen/20191015-Carlsberg.php>
- [65] Avantium produces first plant-based pouches of BOPEF film. *BioPlastics Magazine* [online]. 2019, (04), 23-24 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.avantium.com/wp-content/uploads/2019/11/190401-BioPlasticsMagazine-article-BOPEF-pouches-.pdf>
- [66] VIRENT BIOFORMPX® PARAXYLENE USED FOR WORLD'S FIRST PET PLASTIC BOTTLE MADE ENTIRELY FROM PLANT-BASED MATERIAL. *Www.virent.com* [online]. 3571 Anderson Street Madison, Wisconsin 53704: Shelly Norris, Virent, 2015 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.virent.com/news/virent-bioformpx-paraxylene-used-for-worlds-first-pet-plastic-bottle-made-entirely-from-plant-based-material/>
- [67] Danone switches to biomass-based plastics for best-selling yogurt containers. *Www.biofuelsdigest.com* [online]. 2011 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2011/06/13/danone-switches-to-biomass-based-plastics-for-best-selling-yogurt-containers/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BHEF		Bis (2-hydroxyethyl) - 2,5-furandikarboxylát
BOPEF		Biaxiálně orientovaný polyethylenfuranoát
BOPET		Biaxiálně orientovaný polyethylentereftalát
CBDO		2,2,4,4 - tetramethyl-1,3 – cyklobutandiol
CHDM		1,4 – cyklohexandimethanol
DSC		Diferenční skenovací kalorimetrie
E	MPa	Pevnost v tahu
FDCA		Kyseliny 2,5-furandikarboxilová
FTIR		Infračervená spektroskopie
HMF		Hydroxymethylfurfural
HMW		Vysoká molekulová hmotnost
LCB		Lignocelulózová biomasa
LMW		Nízká molekulová hmotnost
MMW		Střední molekulová hmotnost
Mn	g/mol	Číselně střední molární hmotnost
Mw	g/mol	Hmotnostně střední molární hmotnost
PBF		Poly (1,4–butylen 2,5–furandikarboxylát)
PCF		Poly (1,4 – cyklohexandimethylen furandikarboxylát)
PDDF		Poly (1,12-dodecilen 2,5–furandikarboxylát)
PDF		Poly (1,10-decilen 2,5–furandikarboxylát)
PDLA		Kyselina poly-D-mléčná
PDLLA		Kopolymer kyseliny poly-D a poly-L mléčné
PE		Polyethylen
PEF		Polyethylenfuranoát

PEF- <i>co</i> -PCBDOF	Poly (ethylen 2,5-furandikarboxylát) kopolymer poly (2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyklobutandiol 2,5-furandikarboxylát)
PEF- <i>co</i> -PBF	Poly (ethylen 2,5-furandikarboxylát) kopolymer poly 1,4-butylen 2,5-furandikarboxylát)
PEF- <i>co</i> -PLA	Poly (ethylen 2,5-furandikarboxylát) kopolymer kyselina polymléčná
PEF- <i>co</i> -PPF	Poly (ethylen 2,5-furandikarboxylát) kopolymer poly 1,3-propylen 2,5-furandikarboxylát)
PEG	Polyethylenglykol
PES	Polyester
PET	Polyethylentereftalát
PHA	Polyhydroxyalkonoát
PHB	Polyhydroxybutyrát
PHF	Poly (1,6-hexylen 2,5-furandikarboxylát)
PLA	Kyselina polymléčná
PLLA	Kyselina poly-L-mléčná
PlsF	Poly (isosorbid 2,5 - furandikarboxylát)
PNF	Poly (1,9-nonylen 2,5-furandikarboxylát)
POF	Poly (1,8 – oktylen 2,5-furandikarboxylát)
PPF	Poly (1,3-propylen 2,5-furandikarboxylát)
PPF- <i>co</i> - PCBDOF	Poly (propylen 2,5-furandikarboxylát) kopolymer poly (2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyklobutandiol 2,5-furandikarboxylát)
PPF- <i>co</i> -PCHDMF	Poly (propylen 2,5-furandikarboxylát) kopolymer poly (1,4-cyklohexandimethylen 2,5-furandikarboxylát)
PPO	Polypropylenoxid
PTA	Kyselina tereftalová
PTF	Poly (trimetylen 2,5-furandikarboxylát)
PTMG	Poly (tetramethylenglykol)

T_c	$^{\circ}\text{C}$	Teplota krystalizace
T_d	$^{\circ}\text{C}$	Teplota degradace
T_{dm}	$^{\circ}\text{C}$	Teplota rozkladu
T_g	$^{\circ}\text{C}$	Teplota skelného přechodu
TG		Termogravimetrie
TGA		Termogravimetrická analýza
T_m	$^{\circ}\text{C}$	Teplota tání
ε_b	%	Prodloužení při přetržení
η_{sp}	dL/g	Viskozita
ρ	kg/m ³	Hustota
σ_m	MPa	Modul v tahu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schématická struktura celulózy [3]	12
Obrázek 2: Struktura amylopektinu [3]	12
Obrázek 3: Struktura amyulózy [3]	12
Obrázek 4: Struktura chitinu [3]	13
Obrázek 5: Vzorec chitosanu [4]	13
Obrázek 6: Výskyt ligninu v přírodě [6].....	14
Obrázek 7: Struktura ligninu z měkkého dřeva [5].....	14
Obrázek 8: Schematické znázornění vzniku PHA pomocí mikroorganismů [7].....	15
Obrázek 9: Strukturální vzorec poly-3-hydroxybutyrátu [8].....	16
Obrázek 10: Strukturální vzorec kyseliny polymléčné [11].....	16
Obrázek 11: Strukturální vzorec kyseliny 2, 5 – furandikarboxilové [12].....	17
Obrázek 12: Mechanismus aerobní oxidační reakce pro vodný HMF s Au/CeO ₂ katalyzátorem [13].....	18
Obrázek 13: Polykondenzace FDCA s ethylenglykolem [17].....	20
Obrázek 14: Strukturální vzorce a názvy vybraných polyesterů na bázi FDCA [20]	21
Obrázek 15: Graf FTIR a DSC pro polyestery bázi FDCA [20]	22
Obrázek 16: Graf TGA polyesterů na bázi FDCA [20].....	22
Obrázek 17: Graf závislosti T _g polyesterů na izomeru FDCA a jejich diolů [22].....	23
Obrázek 18: Křivky DSC PCF s různým poměrem cis / trans CHDM – ohřev z 30 °C na 300 °C, rychlost ohřevu 10 °C za minutu [23]	24
Obrázek 19: Křivky DCS pro kopolymery a) PEF-PPF, b) PEF-PBF, c) PBF-PPF, rychlost ohřevu 20 °C / min. [26]	25
Obrázek 20: Preformy [28]	26
Obrázek 21: Proces vyfukování [30]	27
Obrázek 22: Schéma linky na výrobu biaxiálně orientovaných fólií [35].....	28
Obrázek 23: Porovnání vlastností BOPET a BOPEF fólií [36].....	28
Obrázek 24: Vliv molekulové hmotnosti PEF na mechanické vlastnosti při biaxiálním roztahování (molekulová hmotnost: LMW – nízká, MMW – střední, HMW – vysoká) [37]	29
Obrázek 25: DSC analýza PEF pro různé molekulové hmotnosti během krystalizace z roztaveného stavu při T _c = 165 °C (molekulová hmotnost: LMW – nízká, MMW – střední, HMW – vysoká) [37].....	29
Obrázek 26: Princip DSC a výsledný graf [41]	30
Obrázek 27: Graf DSC – porovnání PET a PEF během ohřevu a chlazení [42]	31
Obrázek 28: Křivky úbytku hmotnosti (TG%) pro polyestery PEF, PPF a PBF [45].....	32

Obrázek 29: Graf TG, porovnání procentuálního úbytku hmotnosti FDCA, PET a PEF [42]	32
Obrázek 30: Výroba PET a PEF [46]	33
Obrázek 31: Schematické znázornění vazby mezi amorfní a krystalickou fází v PET a PEF [49].....	35
Obrázek 32: Mechanismus biodegradace plastů za aerobních podmínek [53].....	37
Obrázek 33: Mikroplasty z biologicky odbouratelných plastů ve vodě [54].....	38
Obrázek 34: Enzym katalyzující PET na bis hydroxyethyl tereftalát, mono hydroxyethyl tereftalát, kyselinu tereftalovou a ethylenglykol. [59].....	39
Obrázek 35: Velikost trhu s PEF v období 2016–2027 v milionech dolarů [62]	41
Obrázek 36: Papírová láhev s PEF vrstvou [64].....	43
Obrázek 37: Sáčky BOPEF / PE [65]	43

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Výsledky DSC a TGA [20]	21
Tabulka 2: Hodnoty viskozity, molární hmotnosti a hustoty [20]	21
Tabulka 3: Mechanické vlastnosti vybraných PES na bázi FDCA [20]	22
Tabulka 4: Vlastnosti PET a PEF [48]	34