

Polyetylenfuranát

Terezie Patáková

Bakalářská práce
2020

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Terezie Patáková
Osobní číslo:	T17032
Studijní program:	B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Polyetylenfuranát

Zásady pro vypracování

Láhve na nápoje se vyrábějí zejména z polyethylentereftalátu (PET). Současné trendy však směřují k použití polymerů vyrobených z obnovitelných zdrojů. Jednou z alternativ je např. polyetylenfuranát (PEF). Cílem této rešeršní bakalářské práce je tedy vypracování literární rešerše týkající se možných náhrad klasického PET z fosilních zdrojů se zaměřením zejména na PEF, jeho výrobu a suroviny pro výrobu, strukturu a vlastnosti.

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

Seznam doporučené literatury:

1. J.-G. Rosenboom, D. K. Hohl, P. Fleckenstein, G. Storti, M. Morbidelli. Bottle-grade polyethylene furanoate from ringopening polymerisation of cyclic oligomers. *Nature Communications*, 2018 9:2701.
2. R. P. Wool, X. S. Sun. *Bio-Based Polymers and Composites*. Academic Press, 2005, 640 p., ISBN: 9780127639529.
3. S. W. Snyder. *Commercializing Biobased Products: Opportunities, Challenges, Benefits, and Risks*. Royal Society of Chemistry, 2015, 392 p., ISBN 10: 1782620397.
4. Y. Zhu, C. Romain, C. K. Williams. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, 2016, 540:354.
5. A. Gandini, T. M. Lacerda, A. J. F. Carvalho, E. Trovatti. Progress of polymers from renewable resources: furans, vegetable oils, and polysaccharides. *Chemical Reviews*, 2016, 116:1637.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 19. února 2020

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 užit své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá polyetylenfuranátem (PEF) vyrobeným z obnovitelných zdrojů jako možnou náhradou polyetylentereftalátu (PET), který se vyrábí z fosilních zdrojů. Monomery pro výrobu PEF se získávají z cukrů, jedná se zejména o 2,5-furandikarboxylovou kyselinu a etylenglykol. Polykondenzační reakce vedoucí ke vzniku polymeru přináší jisté problémy s odváděním vedlejšího produktu, výhodněji se tedy PEF vyrábí polymerací otevíráním kruhu. PEF vykazuje podobné krystalizační chování jako PET. Vyznačuje se zejména zlepšenými bariérovými vlastnostmi, hodí se tedy na výrobu bariérových výrobků. Zpracovává se stejným způsobem jako PET, i jeho recyklace se do značné míry shoduje.

Klíčová slova: Polyetylenfuranát (PEF), Polyetylentereftalát (PET), 5-hydroxymetylfurfural (HMF), 2,5-furandikarboxylová kyselina (FDCA), Mono-ethylenglykol (MEG)

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with polyethylene furanoate (PEF) produced from renewable sources as a possible replacement for polyethylene terephthalate (PET), which is produced from fossil sources. Monomers for the production of PEF are obtained from sugars, in particular 2,5-furandicarboxylic acid and ethylene glycol. The polycondensation reaction leading to the formation of a polymer presents certain problems with the removal of the by-product, so more preferably the PEF is produced by ring-opening polymerization. PEF exhibits similar crystallization behavior as PET. It is mainly characterized by improved barrier properties, so it is suitable for the production of barrier products. It is processed in the same way as PET, and its recycling is largely the same.

Keywords: Polyethylene furanoate (PEF), Polyethylene terephthalate (PET), 5-hydroxymethylfurfural (HMF), 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), Mono-ethylene glykol (MEG)

Ráda bych upřímně poděkovala Ing. Janě Navrátilové Ph.D., vedoucí mojí bakalářské práce za odborné vedení, poskytnutí cenných rad, připomínek a vlídný přístup v průběhu celého studia.

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

OBSAH

ÚVOD.....	8
1 MONOMERY	9
1.1 DERIVÁTY FURANU	9
1.1.1 5-hydroxymetylfurfural	9
1.1.2 2,5-furandikarboxylová kyselina.....	11
1.2 MONO-ETYLENGLYKOL	15
2 VÝROBA.....	17
2.1 POLYKONDENZACE	17
2.2 POLYMERACE OTEVÍRÁNÍM KRUHU.....	17
3 STRUKTURA A VLASTNOSTI.....	19
3.1 KRYSTALIZACE.....	19
3.2 POLYMORFISMUS.....	22
3.2.1 α -PEF	24
3.2.2 α' -PEF.....	24
3.2.3 β -PEF	25
4 RECYKLACE A BIODEGRADACE PEF	26
4.1 ENZYMATICKÁ HYDROLÝZA.....	26
4.2 DEPOLYMERACE PEF POMOCÍ PETÁZY.....	26
5 SROVNÁNÍ PEF A PET	27
5.1 VLASTNOSTI.....	27
5.2 VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ.....	28
5.3 APLIKACE.....	29
5.3.1 PEF láhve	29
5.3.2 PEF filmy, fólie a vlákna	29
ZÁVĚR.....	30
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	31
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	35
SEZNAM OBRÁZKŮ	36
SEZNAM TABULEK	38

ÚVOD

Syntetické polymery jsou v moderním světě všudypřítomné. Ve většině případů se vyrábějí z fosilních zdrojů, jako je ropa či zemní plyn. Současný trend však směřuje k nahrazování právě fosilních zdrojů pro výrobu monomerů obnovitelnými zdroji, jako je biomasa. Možnou přidanou hodnotou polymeru vyrobeného z obnovitelných zdrojů pak může být rozložitelnost pomocí mikroorganismů, tedy biodegradace.

Jedním z běžně používaných plastů je polyetylantereftalát (PET). Vyrábí se z kyseliny tereftalové (či jejího dimetylésteru), která se běžně získává z petrochemického p-xylenu a etylenglykolu, který se získává zpravidla pyrolýzou uhlovodíků. Polykondenzací těchto monomerů se získá polymer s vlastnostmi vhodnými na nejrůznější aplikace, nejčastěji jsou to vlákna, fólie, vyfukované láhve či orientované pásy. Vzhledem k tomu, že je tento polymer značně rozšířený a používá se také v obalovém průmyslu, je náhrada monomerů z fosilních zdrojů těmi obnovitelnými velmi žádoucí.

Polyetylenfuranát (PEF) se zdá být vhodnou alternativou pro z fosilních zdrojů vyráběný polyetylantereftalát (PET). Vyrábí se polykondenzací 2,5-furandikarboxylové kyseliny, případně polymerací otevíráním kruhu z dimetylfurandikarboxylátu v přítomnosti etylenglykolu. Jeho syntéza polymerací otevíráním kruhu je rychlejší a výrobek při ní nemění svou barvu. Má spoustu zajímavých vlastností jako je vysoká pevnost a vysoká houževnatost. Jelikož má nižší teplotu tání a vyšší teplotu skelného přechodu, ve srovnání s PET se lépe zpracovává. Vyznačuje se také vynikajícími bariérovými vlastnostmi vůči plynům a vodě. Tato schopnost zlepšuje skladovatelnost výrobků na vlhkých místech a prodlužuje tak jejich životnost. Mechanické vlastnosti jsou také srovnatelné, modul pružnosti je dokonce vyšší. Díky uvedeným vlastnostem se jeví jako ideální materiál pro různé aplikace, zejména v obalovém průmyslu, např. obaly pro alkoholické nápoje, ovocné šťávy, nealkoholické nápoje nebo vodu. Dalšími typickými aplikacemi jsou filmy, fólie a vlákna. Nevýhodou, která brání zařazení výrobků z PEF do průmyslu, je žluté zabarvení výsledného produktu, vysoká křehkost a zejména problematická výroba typů s vysokou molekulovou hmotností. Technologie zpracování PEF je totožná s technologií pro PET, což umožňuje výrobcům použít stávající zařízení. PEF tedy může nákladově konkurovat PET. Jedinou nevýhodou je stále omezená dostupnost meziproductů, kvůli ne zcela účinným výrobním procesům, které se musí nadále vyvíjet. Chemická i mechanická recyklace PEF je stejná jako recyklace PET. Lze tedy využít už zavedených recyklačních toků PET. Pro recyklaci monomerů PEF má značný potenciál proces biodegradace působením enzymů.

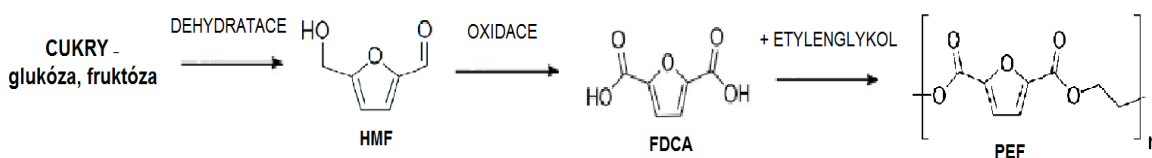
Tato bakalářská práce se zaměřuje na PEF jako na možnou náhradu klasického PET z fosilních zdrojů. Porovnává tyto dva materiály z různých hledisek.

1 MONOMERY

Polyetylenfuranát se vyrábí z 2,5-furandikarboxylové kyseliny, případně jiného derivátu furanu a etylenglykolu.

1.1 Deriváty furanu

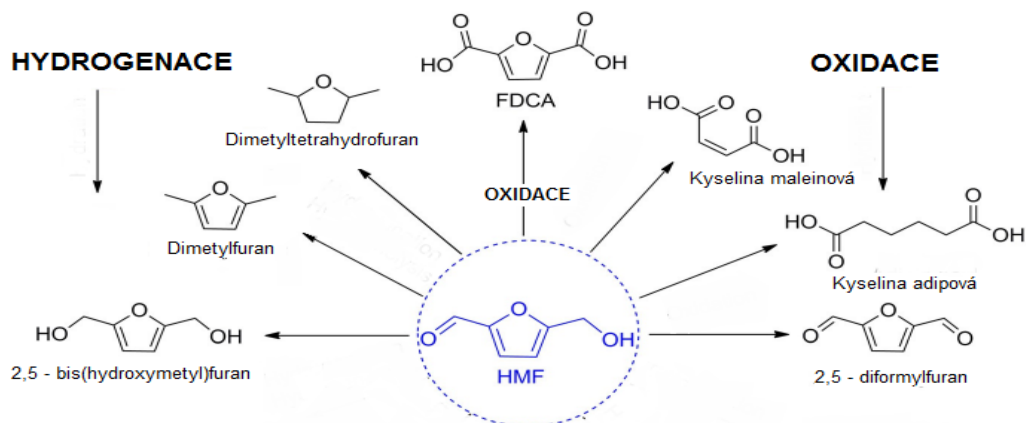
5-hydroxymetylfurfural (HMF) a 2,5-furandikarboxylová kyselina (FDCA) jsou hlavními představiteli derivátů furanu a zároveň se považují za vhodné prekurzory pro výrobu polyetylenfuranátu. Jako zdroj pro výrobu těchto furanických monomerů slouží cukry. Obr. 1 znázorňuje zjednodušené schéma celé výroby PEF [1].



Obr. 1 Zjednodušené schéma vzniku HMF, FDCA a PEF [1]

1.1.1 5-hydroxymetylfurfural

5-hydroxymetylfurfural je multifunkční molekula, jelikož obsahuje současně aromatický aldehyd, aromatický alkohol a také furanový kruhový systém. Jedná se o všestranný meziprodukt, který může být použit pro výrobu širokého spektra různých chemikálií s vysokou přidanou hodnotou. Mezi nimi byla v poslední době věnována pozornost hlavně 2,5-furandikarboxylové kyselině. Ta má velký potenciál nahradit kyselinu tereftalovou (PTA), která se používá při výrobě polyethylentereftalátu (PET). HMF ale není dlouhodobě stabilní, a proto jej nelze dlouhodobě skladovat. Nezbytná je vysoká čistota HMF i pro skladování na krátkou dobu, protože i malé nečistoty podporují rychlé stárnutí v důsledku tvorby dimeru a oligomerů. HMF je klíčovým meziproduktem a může podstoupit řadu reakcí, jako je oxidace, hydrogenace, hydratace, dekarboxylace či éterifikace, za vzniku chemikálií, které lze použít jako prekurzory pro výrobu paliv a polymerů pocházejících z biomasy (Obr. 2) [2–4].

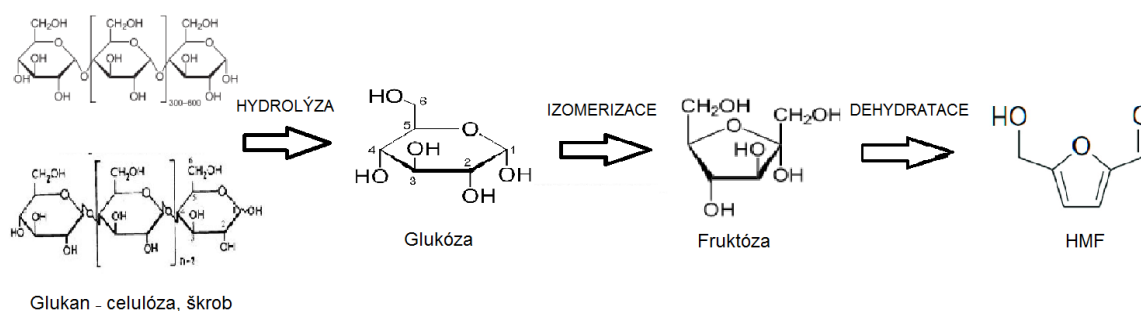


Obr. 2 Schéma některých produktů vyrobených z HMF [2]

Syntéza HMF je založena na kysele katalyzované dehydrataci cukrů, zejména hexóz, přítomných v lignocelulóзовých zdrojích. Hexózy jsou nejhojnějším monosacharidem v přírodě. V dnešní době se katalytické přeměně hexóz na furany věnuje značná pozornost. Získané chemikálie mohou být použity jako výchozí materiály pro nové produkty nebo jako náhrada chemikálií z fosilních zdrojů [4,5].

Výroba HMF se zdá být snadná – HMF se získá odštěpením tří molekul vody z hexózového materiálu při kysele katalyzované reakci. Ve skutečnosti je však syntéza poměrně komplikovaná, jelikož dochází k několika dalším reakcím. Cukry mohou být převedeny na HMF pomocí tříkrokové reakce (Obr. 3) [4]:

1. hydrolýza glukanu (polymer na bázi glukózy, např. celulóza, škrob) na glukózu katalyzovaná Brønstedovou kyselinou;
2. izomerizace glukózy na fruktózu zprostředkovaná Lewisovou kyselinou;
3. dehydratace fruktózy na HMF pomocí Brønstedovy kyseliny [4].



Obr. 3 Schéma vzniku HMF z cukru [4]

Klíčem k dosažení vysokých výtěžků HMF je samozřejmě podpora žádoucích reakcí a potlačení ostatních výběrem vhodných procesních podmínek a vhodného katalytického systému [4,5].

Vědecké výzkumy prokázaly [6–8], že HMF lze získat nejen z fruktózy nebo glukózy, ale také z polysacharidů či přímo ze skutečné biomasy. Z hlediska praktických aplikací je velmi žádoucí přímá přeměna skutečné biomasy, protože je považována za ideální výchozí materiál pro ekonomickou výrobu produktů s biologickým složením. První studie se zaměřily na jedlé biomasy. Zde ale nastal velký socio-ekonomický problém, a proto se použití jedlých surovin jeví jako neudržitelné. Naproti tomu odpad z lignocelulózové biomasy (např. ze dřeva, slámy, energetických plodin) by se využit dal, jelikož se vyhýbá potravinářskému sektoru. Navíc tržní cena HMF je velmi vysoká, tudíž by nahrazení fruktózy alternativou získanou z odpadu mohlo zlepšit ekonomiku procesu. Na druhé straně tyto odpady způsobují vysokou uhlíkovou stopu [4,5].

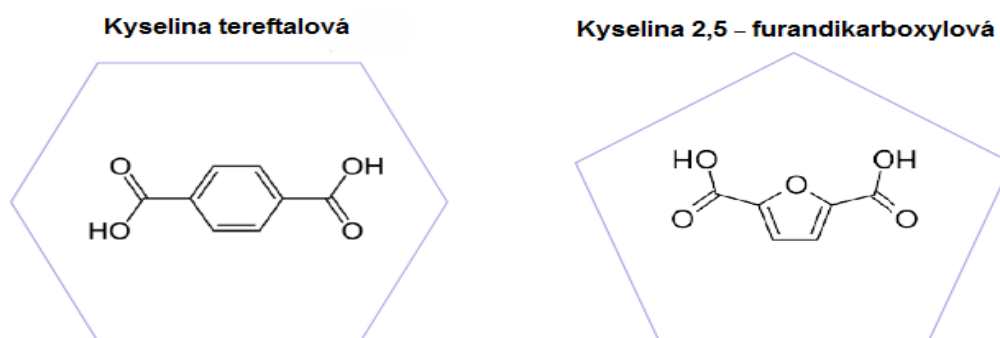
Obecně je zatím běžnější nejprve zpracovávat biomasu tak, aby byla vhodnější pro hydrolýzu, jelikož použití neupravené surové biomasy pro okamžitou syntézu HMF je omezené. Jsou zapotřebí účinné strategie, které umožní dosahovat vysokých výtěžků produktu přímo z biomasy bez drahých katalyzátorů, rozpouštědel nebo složitého procesu. Za účelem zlepšení výtěžku HMF byla zkoumána jeho konverze v tradičních katalytických reakčních systémech ve vodném roztoku s Lewisovou

a Brønstedovou kyselinou [9]. Nicméně tento výzkum vyžadoval zvláštní reakční podmínky, jako je například vysoká teplota. Současně bylo také nutné použít vysoké množství katalyzátoru ke zvýšení reakční rychlosti [4,5].

Úkolem je tedy vyvinout jednoduchý katalytický systém šetrný k životnímu prostředí. Pečlivě by měla být zohledněna nejen jeho účinnost, ale také jeho stabilita a recyklovatelnost. HMF musí mít dostatečnou čistotu pro použití jako chemický meziprodukt, což vyžaduje úplné oddělení a řádnou likvidaci vedlejších produktů. HMF se tedy zdá být slibnou chemikálií pro budoucí bio-průmysl, avšak pro snížení nákladů jsou nutné alternativní procesy. HMF musí být syntetizován ekonomicky s minimálním dopadem na životní prostředí. Nicméně studie těchto procesů z ekonomického a energetického hlediska jsou nadále vzácné [4,5].

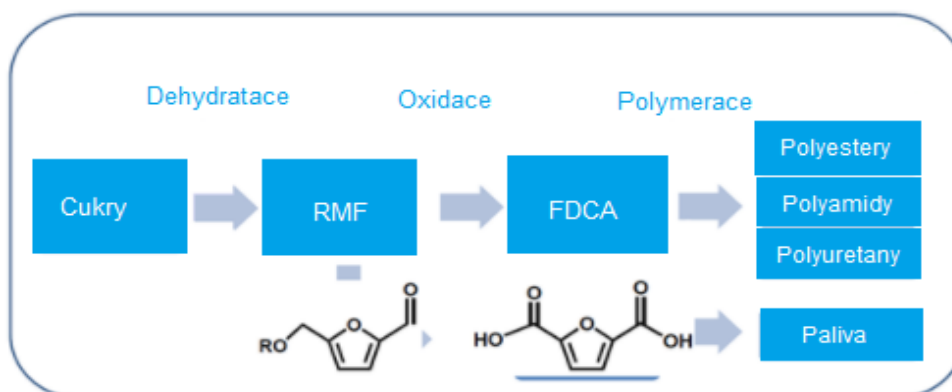
1.1.2 2,5-furandikarboxylová kyselina

V posledních letech se výzkum polyesterů a polyamidů na bázi FDCA rozrůstá díky nově vznikajícím polymerům na biologickém základě. Polymery na bázi FDCA jsou slibnými alternativami pro aromatické polymery, jelikož mají podobné nebo dokonce lepší vlastnosti než jejich protějšky z fosilních zdrojů. FDCA má velký potenciál jako náhrada kyseliny tereftalové (PTA) (Obr. 4). PTA je široce využívaná konvenční syntetická složka používaná k výrobě polyesterů, které jsou biologicky nerozložitelné, jako je polyetylentereftalát (PET) nebo polybutylentereftalát (PBT) [1,10].



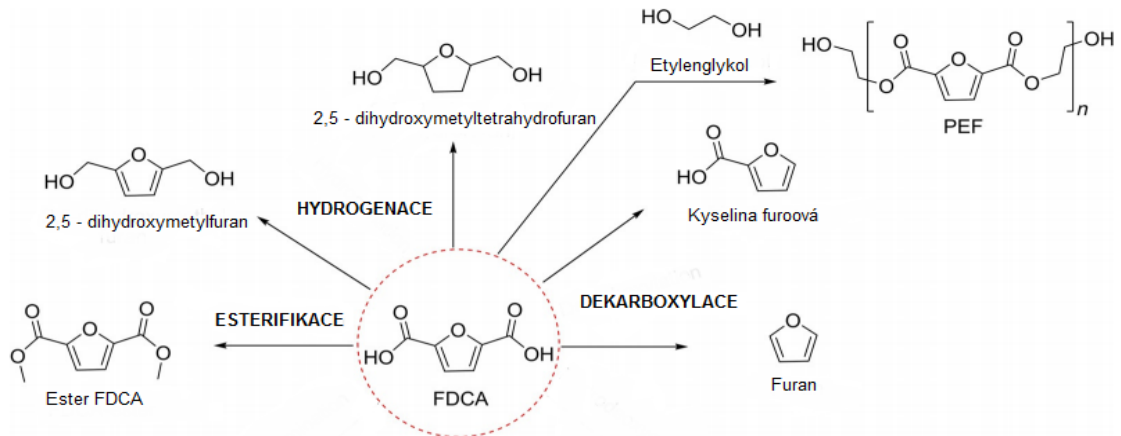
Obr. 4 Schématické znázornění PTA (vlevo) a FDCA (vpravo) [11]

FDCA se používá k výrobě polyesterů, polyamidů, různých kopolymerů, rozpouštědel, nátěrových hmot a změkčovadel (Obr. 5) [1].



Obr. 5 Schéma různých produktů z FDCA. Zkratka RMF značí alkoxy-metylfurfural [11]

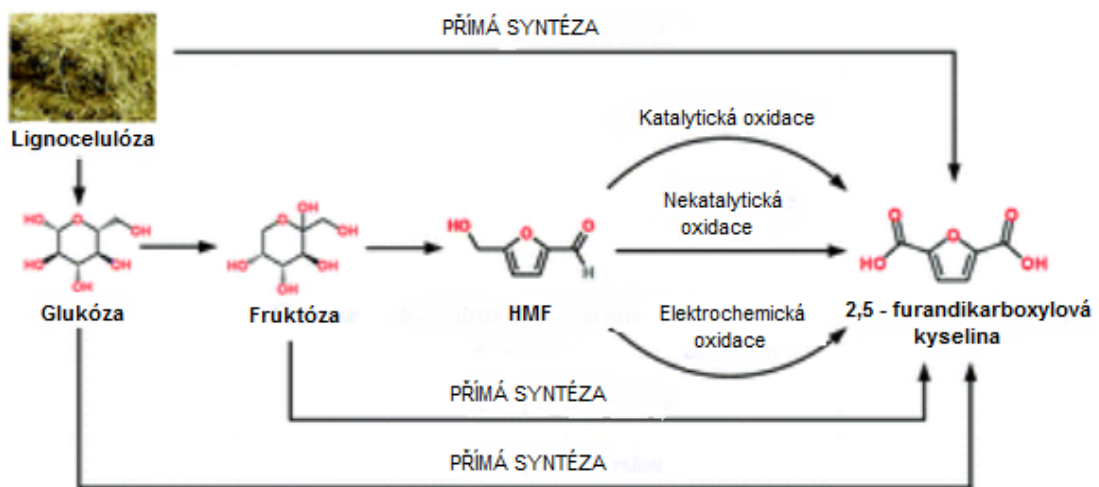
Různými syntézami FDCA je možné vyrábět velké množství chemikálií s přidanou hodnotou (Obr. 6). FDCA se označuje za jednu z dvanácti potenciálních chemikálií, které se mají vyvíjet z biomasy [2].



Obr. 6 Schéma některých produktů vyrobených z FDCA [2]

1.1.2.1 Výroba

Výroba FDCA z biomasy nebo jejích odvozených cukrů obecně zahrnuje chemické, biologické a elektrochemické metody. Chemicko-katalytická cesta se zdá být nejslibnější z hlediska výtěžku, rychlosti reakce a čistoty produktu, avšak nejčastěji se jako katalyzátory používají oxidy ušlechtilých kovů. Kvůli jejich vysokým nákladům, špatné dostupnosti i recyklaci si největší pozornost vyžádala oxidační produkce FDCA z 5-hydroxymetylfurfuralu (HMF). Ten se může využít k syntéze dalších užitečných produktů, které mohou sloužit jako prekurzory pro výrobu polymerů na bio-bázi. Výroba FDCA z HMF se může provádět elektrochemickými, katalytickými i nekatalytickými procesy (Obr. 7) [2,12].

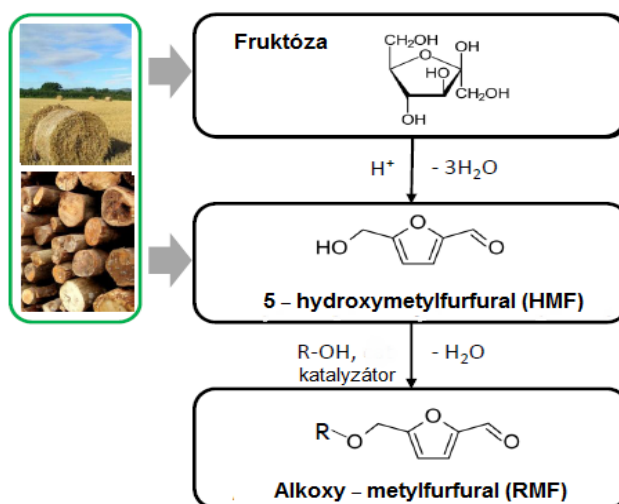


Obr. 7 Schéma možných syntéz FDCA [12]

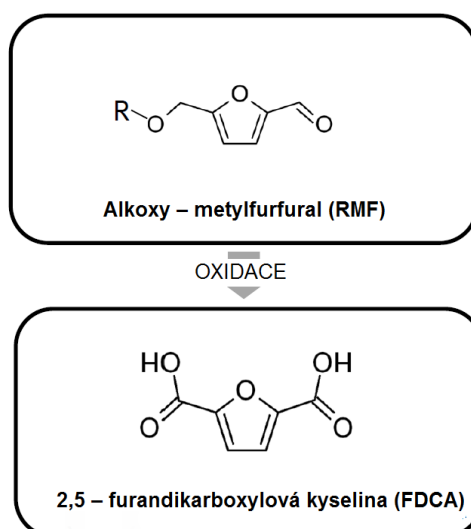
Oxidace z HMF

Některé cenné chemikálie získané z lignocelulózy jsou furaldehydy. Jedná se především o HMF, který je syntetizován kyselou dehydratací monosacharidů, obvykle fruktózy, ale je možná i přímá přeměna glukózy. Přítomnost dvou funkčních skupin v HMF v kombinaci s furanovým aromatickým kruhem z něj činí atraktivní výchozí materiál pro různé chemické aplikace. Jedním z těchto důležitých prvků je FDCA, která pochází z oxidace HMF [11,14].

Syntéza probíhá tak, že se nejdříve přemění biomasa z různých zdrojů na alkoxy-metylfurfural (RMF) za použití dehydratačního procesu v přítomnosti alkoholu (R-OH) a katalyzátoru (Obr. 8). Poté se oxidačním procesem převede RMF na FDCA (Obr. 9) [11,14].



Obr. 8 Schéma syntézy RMF z HMF [11]



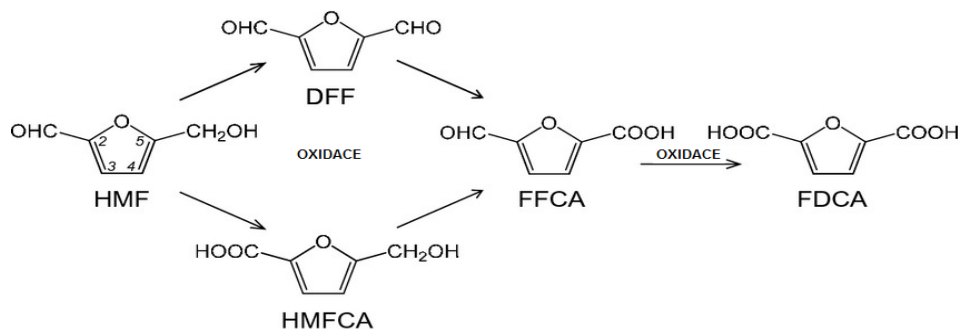
Obr. 9 Schéma syntézy FDCA z RMF [11]

Katalytická oxidace pomocí AAO

Arylalkohol oxidáza (AAO) je enzym ze skupiny oxidoreduktáz, který se podílí na degradaci ligninu, což je proces s vysokým ekologickým a biotechnologickým významem. AAO tedy katalyzuje oxidační degradaci ligninu, což je nezbytný krok k použití celulózy přítomné v rostlinné biomase jako zdroj pro obnovitelná paliva, chemikálie a materiály [13].

Oxidační přeměna HMF je biotechnologicky zajímavá pro výrobu obnovitelných látek na bázi lignocelulózy, jako je kyselina 2,5-furandikarboxylová (FDCA). Pomocí AAO je možné oxidovat HMF, což má za následek téměř úplnou přeměnu na kyselinu 2,5-formylfurankarboxylovou (FFCA) za několik hodin. FFCA je zajímavým meziproductem pro přípravu povrchově aktivních látek, biopaliv, polymerů a dalších sloučenin [2,14].

Reakce začíná oxidací HMF za vzniku 2,5-diformylfuranu (DFF), což je důležitý meziproduct FDCA, který má univerzální aplikace například ve farmaceutickém průmyslu. DFF je oxidací karbonylu rychle přeměněn na FFCA. Obdobně enzym katalyzuje i oxidaci za vzniku kyseliny 2,5-hydroxymetylfurankarboxylové (HMFCa). AAO však není schopen přímo oxidovat karbonylovou skupinu v FFCA a z HMF se tvoří pouze skromné množství FDCA. Celé schéma je na Obr. 10. Různé rychlosti oxidace karbonylu mohou souviset s nižším stupněm hydratace FFCA ve srovnání s DFF [2,14].



Obr. 10 Schéma syntézy FDCA z HMF [14]

AAO je tedy schopen oxidovat některé furanické sloučeniny, což přináší velký biotechnologický význam. Tento enzym katalyzuje postupnou hydroxylaci alifatických a aromatických alkoholů na odpovídající aldehydy a nakonec na karboxylové kyseliny. Napadá tedy benzylovou polohu substituovaných aromatických heterocyklů, jako jsou HMF a DFF [14].

Ostatní metody výroby

Dalším prekurzorem pro výrobu FDCA může být nově zkoumaný 5-metoxymetylfurfural (MMF). Ten se získává, obdobně jako HMF, kyselou dehydratací fruktózy, ale v přítomnosti metanolu nebo éterifikací HMF. MMF je při skladování stabilnější než HMF a dehydratace fruktózy v metanolu poskytuje méně vedlejších produktů, než když se odehrává ve vodě pro výrobu HMF [15].

Pro chemicko-katalytické metody jsou nejčastěji používanými katalyzátory oxidy ušlechtilých kovů, ale jejich vysoké náklady, špatná dostupnost a recyklace jsou hlavními překážkami jejich komerčního přijetí. Jako vhodné alternativy se jeví oxidy přechodných kovů, ale poskytují relativně nízký výtěžek

FDCA. Elektrochemická oxidace HMF může být dobrou alternativní cestou pro výrobu FDCA za současné produkce vodíku, ale ani v tomto případě není výtěžek dostatečný [12].

Biokatalytické procesy mohou produkovat FDCA se srovnatelnými výtěžky za mírných podmínek, ale lze je provozovat pouze při nízkých koncentracích HMF s mnohem nižší produktivitou. K dalšímu vylepšení je zapotřebí prozkoumat kinetiku a reakční mechanismus celého procesu [12].

1.1.2.2 Technické překážky

S výrobou a používáním FDCA souvisejí určité technické překážky:

1. Omezená dostupnost meziprojektu HMF.
2. Vývoj účinných a selektivních dehydratačních procesů pro cukry.

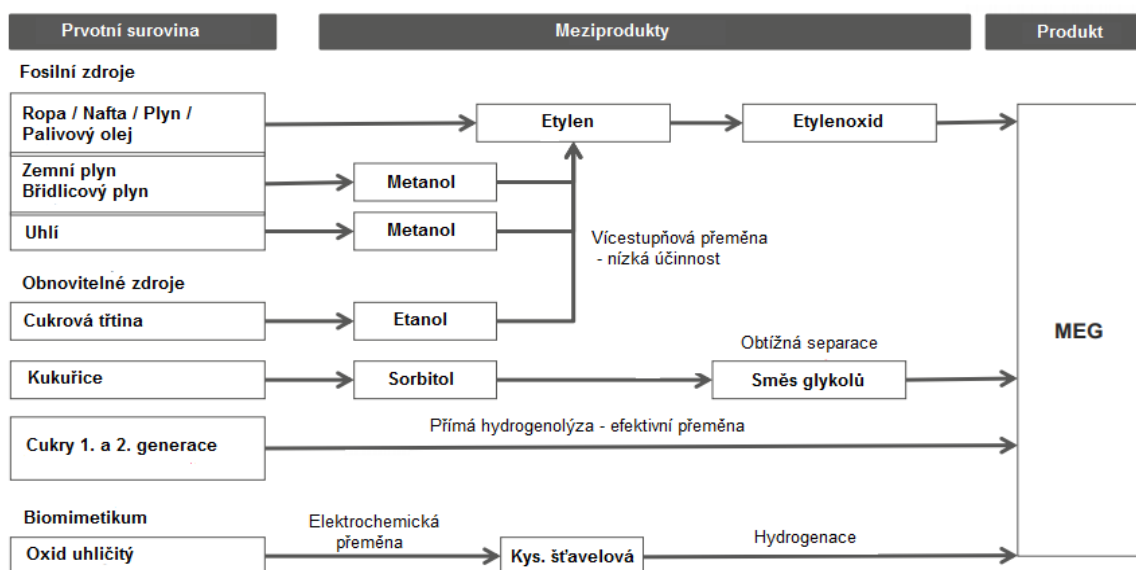
Dehydratace cukru by mohla vést k celé řadě dalších levných stavebních bloků. Dehydratační procesy jsou momentálně neselektivní, protože nestabilní meziprojektu nemohou být transformovány na stabilnější materiály, jakmile se vytvoří. Nezbytný výzkum a vývoj bude zahrnovat vývoj selektivních dehydratačních systémů a katalyzátorů.

3. Vývoj a kontrola esterifikačních reakcí FDCA, jakož i kontrola reaktivity monomeru FDCA.

Reakce vyskytující se mezi kyselinou a alkoholem během vzniku polymeru a jeho finálních vlastností jsou důležitým aspektem pro další pochopení této technologie a její použití pro komerční výrobu [1].

1.2 Mono-etylenglykol

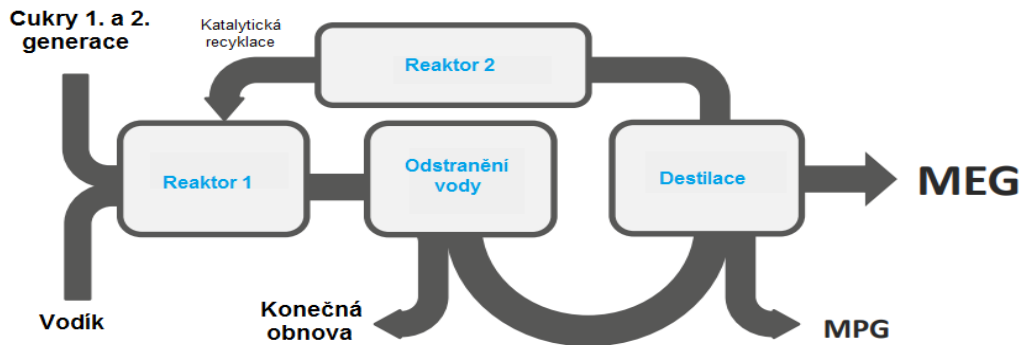
Mono-etylenglykol (MEG) je jedním ze dvou monomerů pro výrobu PET a jeho slibné alternativy PEF. Dnes je více než 99 % MEG vyrobeno z fosilních zdrojů, jelikož současné procesy výroby MEG z biomasy jsou ve srovnání s fosilními alternativami složité a neekonomické (Obr. 11). To brání masovému rozšíření MEG z rostlinných materiálů. Biologicky založený MEG je mnohem dražší než fosilní MEG kvůli obtížné chemické cestě. Účinnost využití biomasy podél této cesty je tudíž velmi nízká. Přímá cesta z cukrů k MEG by mohla výrazně snížit cenový rozdíl [16–18].



Obr. 11 Schéma možných syntéz MEG [19]

Metoda výroby Mekong

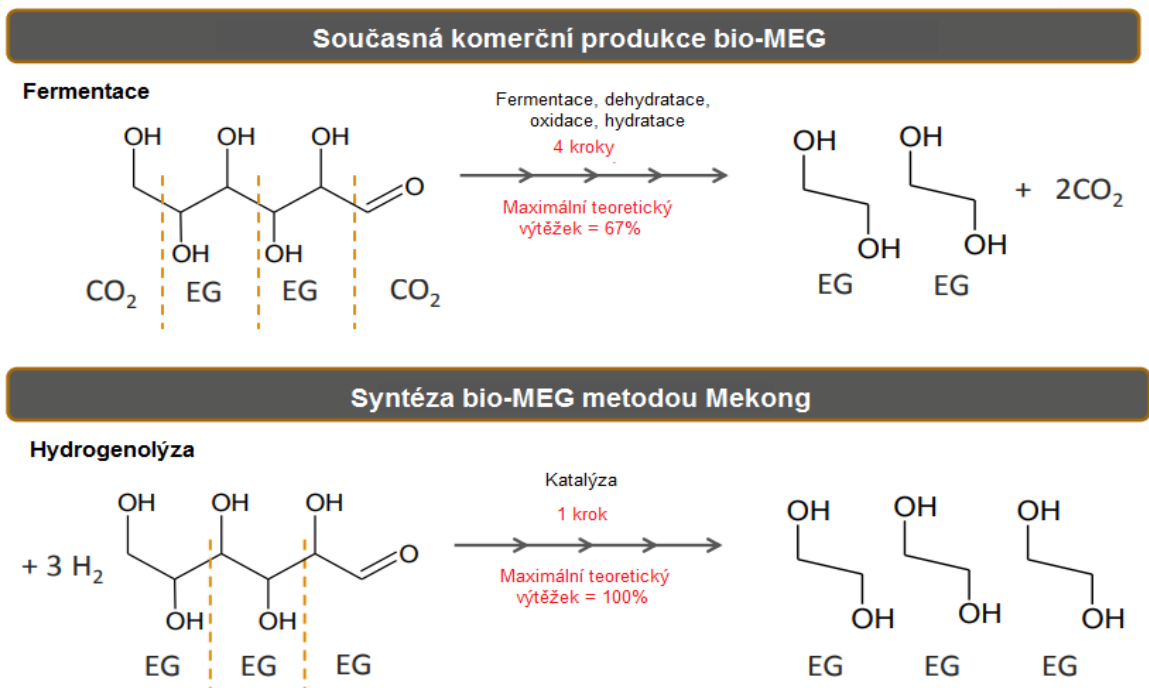
Mekong je vysoce účinný jednostupňový proces hydrogenolýzy pro výrobu MEG z rostlinných cukrů s maximálním teoretickým výtěžkem 100 % a praktickým výtěžkem přes 70 %. Výchozí surovinou jsou cukry první generace (cukrová řepa, cukrová třtina, pšenice a kukuřice) nebo cukry druhé generace (lesní nebo zemědělské zbytky přeměněné na cukry) (Obr. 12) [17,20].



Obr. 12 Schéma syntézy MEG [19]

Při syntéze MEG touto cestou vzniká jako vedlejší produkt rostlinný mono-propylenglykol (MPG), který se používá v různých aplikacích průmyslových odvětví, například v nenasycených polyesterových pryskyřicích, kosmetice, farmaceutických přípravcích, v přípravcích na odmrazování a také v nemrznoucích směsích [17,20].

Výroba rostlinného MEG pomocí této technologie významně snižuje ekvivalent CO₂, a to přibližně až o 70 % ve srovnání s tradičními procesy výroby fosilního MEG. Tato metoda odstraňuje několik kroků současné výroby MEG na bázi rostlin, díky čemuž může nákladově konkurovat fosilnímu MEG (Obr. 13) [17,20].



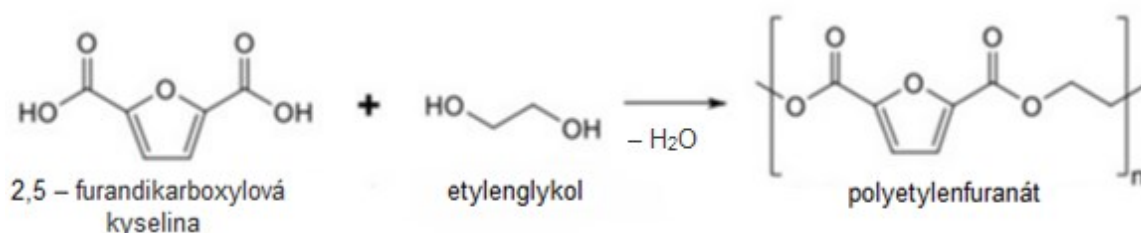
Obr. 13 Srovnání současné a Mekong produkce MEG [19]

2 VÝROBA

Polyetylenfuranát je polyester, který se vyrábí polykondenzací nebo polymerací otevíráním kruhu.

2.1 Polykondenzace

PEF je možné vyrobit polykondenzací 2,5-furandikarboxylové kyseliny v přítomnosti etylenglykolu. Jedná se v podstatě o chemický analog polyetylentereftalátu, proto i jejich výrobní postupy jsou podobné, přičemž kyselina tereftalová (PTA) je nahrazena kyselinou 2,5-furandikarboxylovou (FDCA) (Obr. 14) [1].



Obr. 14 Schéma vzniku PEF [1]

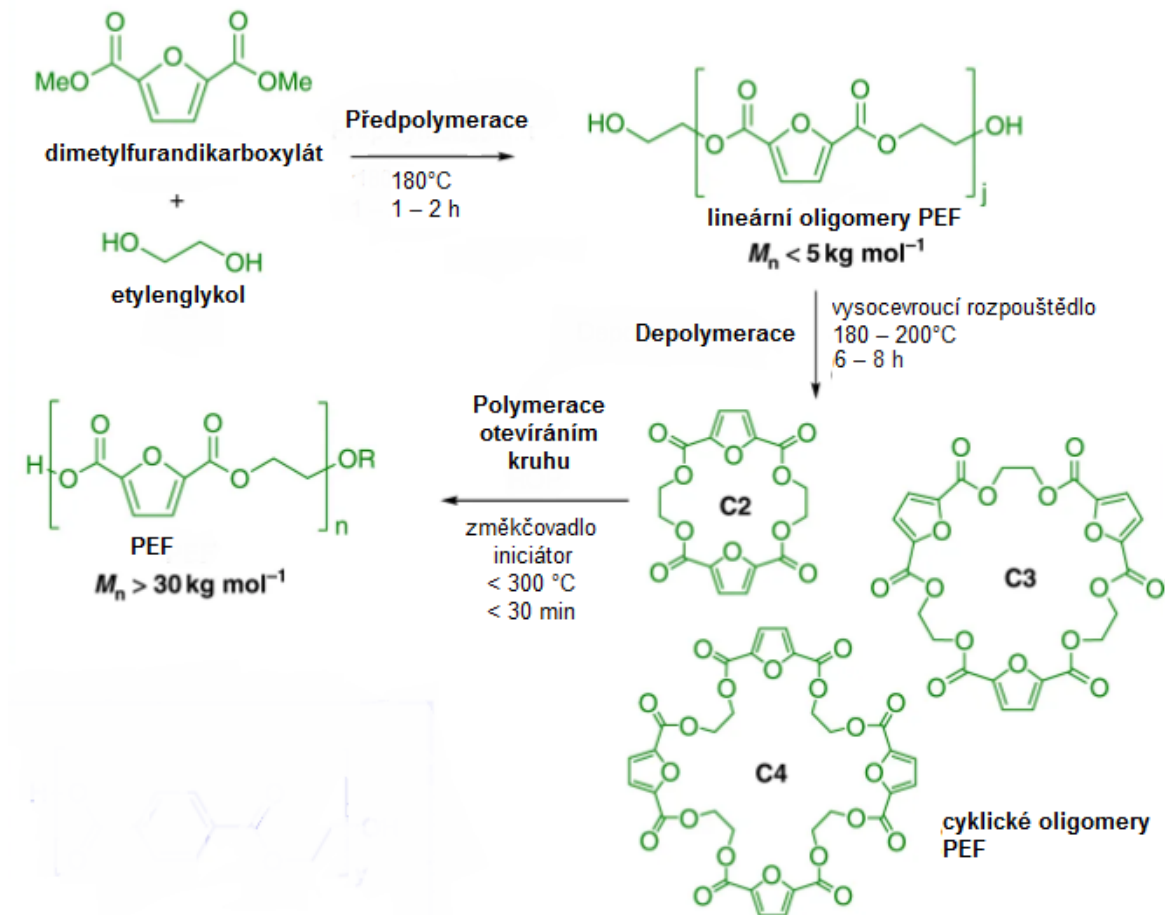
Komerčně relevantní PEF byl syntetizován pouze polykondenzací, což je proces obecně zatížený nutností odstraňování vedlejších produktů. Jedině tak je možné dosáhnout požadované délky polymerních řetězců (tj. molekulové hmotnosti), která zaručí vhodné vlastnosti materiálu. Reakční polymerní směs je obvykle velmi viskózní nebo dokonce pevná, což značně prodlužuje čas reakce. Dlouhá reakční doba při vysoké teplotě (kolem 200 °C) nejen zvyšuje výrobní náklady, ale navíc vede i k tepelné degradaci vznikajícího polymeru, kdy může docházet k nežádoucímu zabarvení výsledného produktu. PEF se zdá být ve srovnání s PET citlivější k vysoké teplotě, konvenční polykondenzace PEF je tedy velmi náročná [21].

2.2 Polymerace otevíráním kruhu

Úspěšnou se jeví rychlá syntéza PEF polymerací otevíráním kruhu z cyklických PEF oligomerů během několika minut, čímž se zabrání degradaci a změně barvy. V tomto procesu jsou vedlejší produkty esterifikace odstraněny před skutečnou polymerací vytvořením makrocyclických oligomerů ve zředěném neviskózním prostředí. Protože tyto makrocycly nemají žádné koncové skupiny, polymerace nevyžaduje žádné odstranění vedlejšího produktu. Další výhodou je schopnost provádět řízené a živé polymerace, kde polymerní řetězce rostou současně bez ukončení a molekulová hmotnost může být přesně řízena množstvím iniciátoru [21].

Syntéza PEF polymerací otevíráním kruhu probíhá z monomerů na bázi obnovitelných zdrojů (Obr. 15). Dimetylfurandikarboxylát (či 2,5-furandikarboxylová kyselina) a etylenglykol se předpolymerují za vzniku krátkých nízkomolekulárních lineárních oligomerů PEF, které rovnovážně depolymerují směrem k cyklickým oligomerům při ředění v rozpouštědle s vysokou teplotou varu, jako je 2-metylnaftalen nebo 1,2-dichlorbenzen [21].

Cyklický oligomer může být úspěšně polymerován pod teplotou degradace PEF katalytickou polymerací otevíráním kruhu za méně než 30 minut. Při volbě vhodného změkčovadla a iniciátoru vznikne PEF s vysokou molekulovou hmotností [21].



Obr. 15 Schéma syntézy PEF polymerací otevíráním kruhu [21]

V distribuci vzniklých cyklických oligomerů dominují nejmenší typy, tedy cyklický dimer (C2), následovaný nižším množstvím trimeru (C3) a většími velikostmi kruhu (viz Obr. 15). Tato distribuce velikosti kruhu je výrazně odlišná od distribuce velikosti kruhu PET, která je ovládána cyklickým trimerem, což lze vysvětlit rozdílem v termodynamickém napětí kruhu v důsledku různých úhlů karboxylové vazby [21].

3 STRUKTURA A VLASTNOSTI

Polyetylen-2,5-furandikarboxylát, také nazývaný polyetylenfuranát, je semiaromatický termoplastický polyester na bázi biomasy. Je možné jej zcela recyklovat [22,23].

PEF má mnoho zajímavých vlastností, včetně vysoké pevnosti a houževnatosti. Ve srovnání s PET je díky nižší teplotě tání (T_m) jeho zpracovatelnost energeticky méně náročná a díky vyšší teplotě skelného přechodu (T_g) má schopnost odolávat vysokým teplotám. Lze ho tedy snadno tvarovat za tepla. PEF má také vynikající bariérové vlastnosti vůči plynům, které jsou obtížně dosažitelné u většiny polymerů na biologické bázi. Vylepšená bariéra zlepšuje skladovatelnost potravin a nápojů v PEF obalech. Ve srovnání s PET má PEF také lepší mechanické vlastnosti, zejména vyšší modul pružnosti. Díky těmto vlastnostem se PEF hodí pro širokou škálu aplikací, typicky vlákna a filmy. Dále nachází uplatnění zejména v obalovém průmyslu pro alkoholické nápoje, ovocné šťávy, nealkoholické nápoje nebo vodu [1,21–26].

PEF trpí také určitými nevýhodami, proto je proces industrializace zatím neekonomický. Ačkoli PEF vykazuje obecně lepší vlastnosti než PET, překážkou je kromě nežádoucího žlutého zabarvení výsledného produktu a vysoké křehkosti také problematická výroba PEF s vysokou molekulovou hmotností, která zajišťuje bezpečné zpracování výsledného polymeru bez jakéhokoli zhoršení jeho mechanických vlastností. Použitý typ katalyzátoru, který hraje důležitou roli při zvyšování molekulové hmotnosti, jakož i při rozkladu FDCA při vysoké reakční teplotě během polykondenzačních reakcí v tavenině, se považuje za jednu z hlavních příčin produkce PEF s nízkou molekulovou hmotností [24–26].

3.1 Krystalizace

Studie zabývající se nadmolekulární strukturou PEF jsou velmi vzácné, zejména z důvodu jeho zatím omezené dostupnosti. Lze najít jen několik studií zabývajících se charakterizací termomechanického chování [27–29].

Ve studii [27] byla srovnávána krystalická struktura PEF a PET. Vzhledem k jejich podobné chemické struktuře byla pozorována i podobná morfologie. Stejná pozorování uvádí i studie [28] týkající se také porovnání PEF a PET. Na základě měření viskoelastických relaxací bylo zjištěno, že PEF vykazuje menší mobilitu řetězců než PET díky rigidnější monomerní jednotce. Dále se v této práci na základě vyšší hustoty amorfní fáze vysvětlují lepší bariérové vlastnosti PEF vůči kyslíku. Autoři stanovili rovnovážnou entalpii tání PEF na hodnotu $\Delta H_m^\circ = 137$ J/g, která je téměř srovnatelná s hodnotou pro PET. Rovněž stanovili rovnovážnou teplotu tání PEF na 265 °C. Uvádějí také, že PEF má pomalejší kinetiku krystalizace než PET, což je v souladu s dřívějšími studiemi [29].

Nedávná studie [30] zaměřená na neizotermní krystalizaci PEF syntetizovaného přímým esterifikačním procesem porovnávala kinetiku studené krystalizace a krystalizace z taveniny. Výsledky ukázaly, že i když krystalická struktura byla stejná, lišila se dynamika růstu krystalů [29].

Ve studii [29] byl zkoumán vztah mezi strukturou a tepelnými vlastnostmi PEF s cílem vysvětlit komplexní chování, které PEF vykazuje během izotermní krystalizace. Byla stanovena rovnovážná entalpie tání na hodnotu $\Delta H_m^\circ = 140 \text{ J/g}$, shodující se s dříve publikovaným odhadem. Zvláštní pozornost byla věnována kinetice izotermní krystalizace. Optimální teplota krystalizace PEF byla stanovena na $165 \text{ }^\circ\text{C}$. Výsledky ukazují na skutečnost, že PEF vykazuje komplexní chování při tavení, které silně závisí na teplotě krystalizace (T_c). PEF po izotermní krystalizaci tvoří sférolity. Průběh izotermní krystalizace lze u PEF rozdělit do tří stádií v závislosti na čase krystalizace (*Obr. 16, Obr. 17, Obr. 18*) [29]:

1. Oblast 1 – pod 10 minut

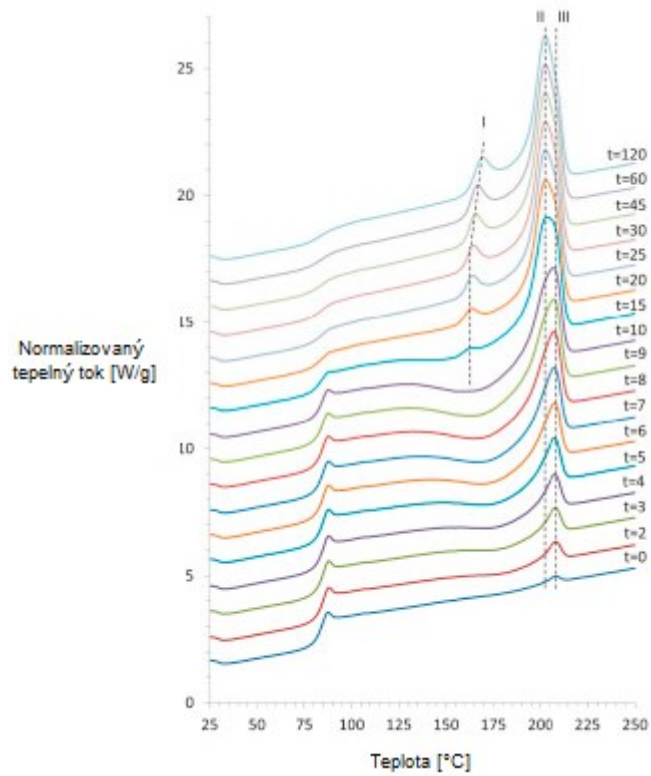
První stádium odpovídá indukční periodě (také nazývané nukleační perioda) charakterizované tvorbou nukleačních zárodků v polymeru. Na termogramech se vyskytuje exotermní i endotermní pík, jejichž příslušné oblasti se zvyšují s rostoucí dobou krystalizace (*Obr. 16*). Exotermní pík (při cca $175 \text{ }^\circ\text{C}$) je spojen s krystalizací za studena. V této oblasti jsou vzorky zpočátku amorfní, což znamená, že během izotermní krystalizace nebyly vytvořeny žádné krystaly. Kromě toho v této oblasti stále klesá teplota krystalizace za studena s dobou krystalizace, což naznačuje, že proces krystalizace za studena je pravděpodobně zlepšen kvůli vyšší hustotě nukleačních zárodků [29].

2. Oblast 2 – od 10 do 30 minut

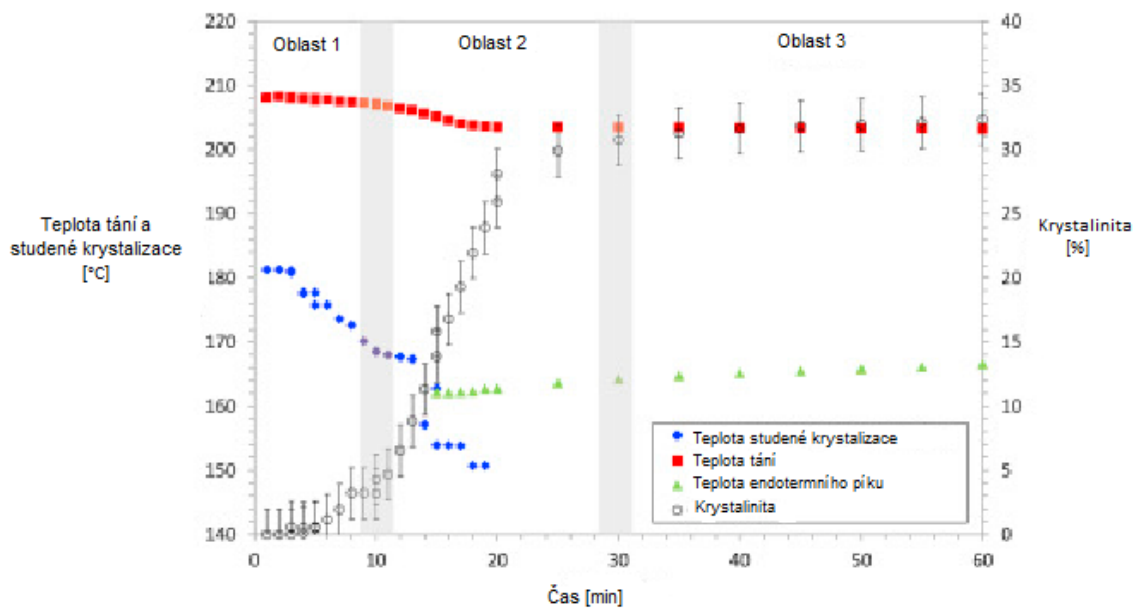
Druhé stádium se připisuje růstu krystalů, dokud materiál nedosáhne hodnoty krystalinity kolem 30 % (*viz Obr. 17*). Krystalinita neustále roste a entalpie tání souběžně roste s ní (*viz Obr. 18*). Plocha píku studené krystalizace klesá s dobou krystalizace po dobu 20 minut, poté zcela vymizí. Naopak plocha píku tání se zvyšuje do doby 30 minut až po hodnotu 43 J/g , která odpovídá krystalinitě přibližně 30 %. V tomto časovém rozmezí tedy roste krystalinita. Po 15 minutách krystalizace se na termogramu tání objevuje malý endotermní pík (pík I na *Obr. 16*) při teplotě asi $160 \text{ }^\circ\text{C}$, který je připisován tání sekundárních krystalů. Jeho plocha se postupem času neustále zvětšuje, zatímco jeho poloha zůstává téměř konstantní až do doby krystalizace přibližně 30 minut. V delších časech krystalizace jsou na termogramu v oblasti tání pozorovány dva píky (pík II a III na *Obr. 16*). Pík II převládá s dobou krystalizace, přičemž dojde k viditelnému snížení T_m . Toto chování naznačuje, že krystaly indukované při izotermní krystalizaci při teplotě krystalizace $160 \text{ }^\circ\text{C}$ jsou méně stabilní než krystaly vytvořené během procesu krystalizace za studena [29].

3. Oblast 3 – více než 30 minut

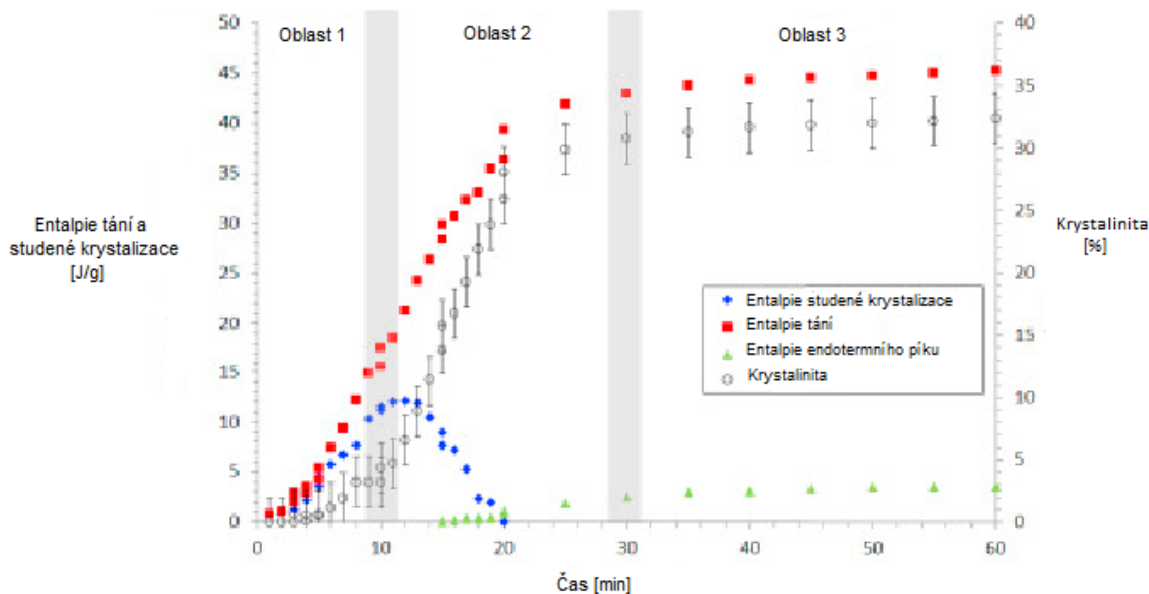
Třetí stádium je charakterizováno mírným zvýšením krystalinity po dalším prodloužení času krystalizace doprovázeným vývojem stupně dokonalosti sekundárních krystalů. Není pozorována žádná další krystalizace za studena, což ukazuje, že vzorek dosáhl své maximální krystalinity [29].



Obr. 16 Termogramy DSC vzorků krystalizovaných při $T_c=160\text{ °C}$ z taveniny po různou dobu [29]



Obr. 17 Vývoj charakteristických teplot v závislosti na čase krystalizace při 160 °C [29]



Obr. 18 Vývoj charakteristických entalpií v závislosti na čase krystalizace při 160 °C [29]

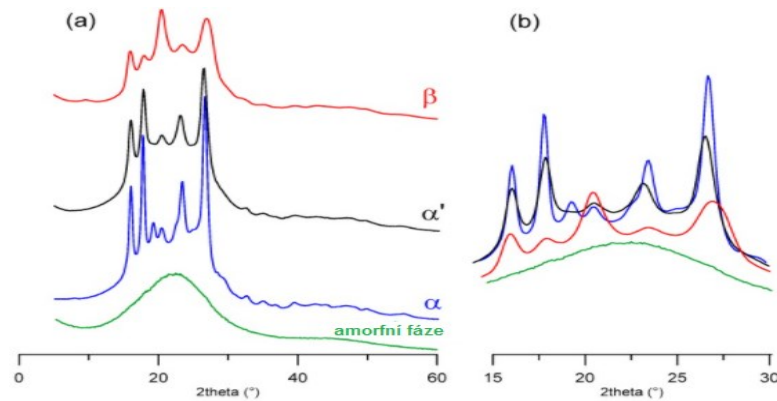
Experimentálně byl prokázán sekundární krystalizační proces probíhající paralelně s primární krystalizací. Pokud jde o krystalickou strukturu, tato práce také zdůrazňuje, že méně stabilní krystalická forma, zvaná α' , vzniká při izotermní krystalizaci při teplotě krystalizace menší než 170 °C, zatímco více uspořádaná, zvaná α , vzniká nad touto kritickou teplotou krystalizace [29].

3.2 Polymorfismus

Studium vztahů mezi strukturou a vlastnostmi má zásadní význam pro optimalizaci chování polymerního materiálu při konečném použití. Vztahy mezi tepelnými a strukturálními vlastnostmi PEF byly zkoumány za účelem vysvětlení komplexního chování, které se projevuje během izotermní krystalizace, přičemž byly identifikovány dvě krystalické fáze, nazvané α a α' [29]. V nedávných studiích [31,32] byl popsán vliv různých experimentálních podmínek na krystalizaci, stabilitu a transformaci PEF polymorfů, včetně nové β -fáze získané po krystalizaci z roztoku [33].

Rentgenová difrakční analýza

Obr. 19 ukazuje difraktogramy různých polymorfů PEF včetně amorfní fáze. Pro získání vysoce krystalických vzorků vykazujících čisté krystalické fáze byly v práci [33] použity různé experimentální postupy. Stupně krystalinity jsou 47, 45 a 27 % pro vzorky α , α' a β . Profily α a α' jsou velmi podobné, ačkoli α -fáze vykazuje ostřejší píky a při 19,3° má jeden pík navíc. Naproti tomu β -fáze vykazuje pět hlavních píků umístěných na téměř stejných úhlových hodnotách jako α' -fáze. Jsou však širší a vykazují zcela odlišné relativní intenzity. Navíc β -fáze obsahuje pík s nízkou intenzitou detekovatelný při 9,5° [33].

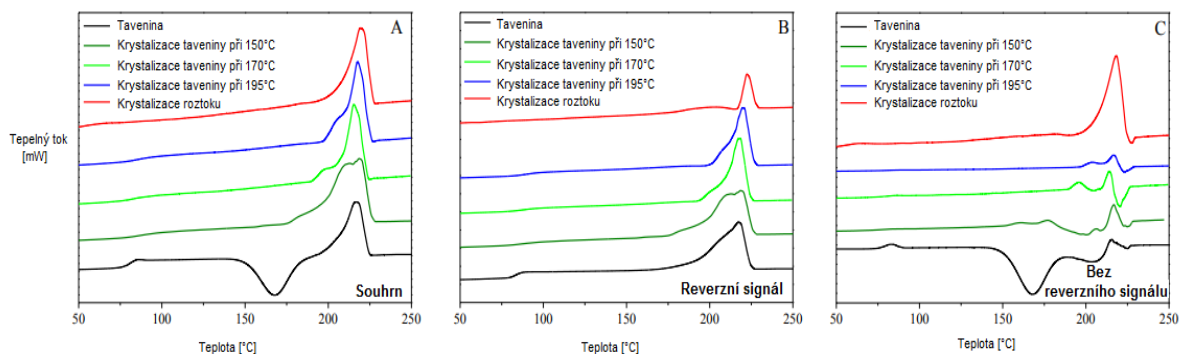


Obr. 19 Rentgenogramy PEF: (a) shora dolů: β -, α' -, α -fáze a amorfni vzorek, (b) rentgenogramy v rozsahu 15–30° [33]

Analýza dat z rentgenové difrakce poskytuje další důkazy o fázové čistotě vzorků. Jak je vidět na Obr. 19 při úhlové hodnotě 19,3° vzorky α' -fáze a β -fáze nevykazují žádné píky, což znamená úplnou absenci α -fáze. Obdobně to platí při úhlové hodnotě kolem 9,5° ve vzorcích α a α' , čímž se vylučuje přítomnost β -fáze kvůli detekci plochého pozadí [33].

Diferenční skenovací kalorimetrie

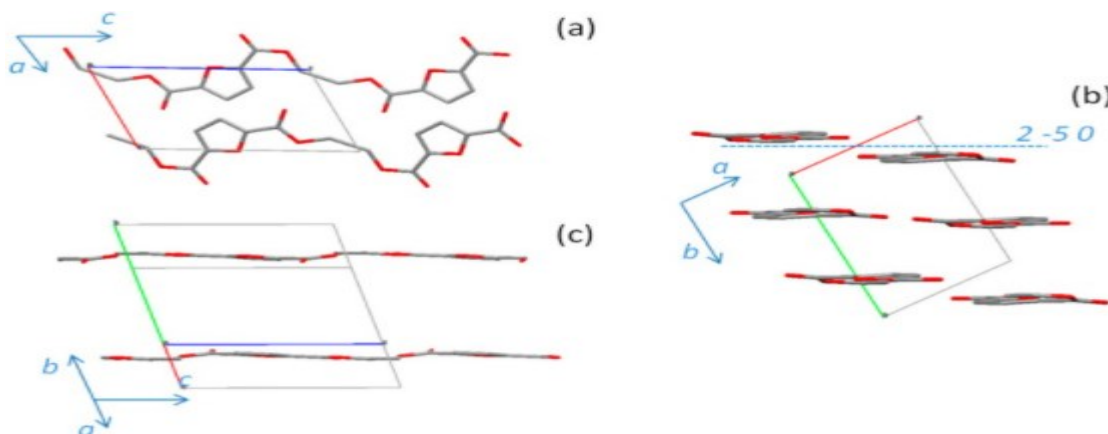
Termogramy získané z tepelně modulované diferenční skenovací kalorimetrie (TMDSC) na Obr. 20 ukazují přítomnost úzkých píků tání pro vzorek krystalizovaný v roztoku (β krystaly) a pro vzorek krystalizovaný při 195 °C (α krystaly). Zejména v křivkách bez reverzního signálu se objevilo pouze velké tání, což naznačuje vysokou dokonalost a tepelnou stabilitu krystalů, které při zahřívání netrpí rekrystalizací ani reorganizací. Tento výsledek je v souladu s vysoce stabilními jedinečnými krystalickými fázemi. U vzorku krystalizovaného při 170 °C se objevil malý pík rekrystalizace, ale pouze u skenu bez reverzního signálu a při velmi vysoké teplotě těsně před koncem tání. Na druhé straně u PEF, který krystalizoval při 150 °C a vykazoval široký pík tání, byl pozorován rekrystalizační exotermický pík nad 170 °C (bez reverzního signálu), stejně jako v případě vzorku ochlazeného prudce z taveniny. Toto chování naznačuje, že krystalová dokonalost nastala po zahřátí v důsledku špatné povahy původních krystalů. To značí přechod z méně dokonalé α' -fáze do krystalické α -fáze při 170 °C [33].



Obr. 20 Termogramy tání z TMDSC PEF s různou historií krystalizace
A) Souhrn, B) Reverzní signál, C) Bez reverzního signálu [33]

3.2.1 α -PEF

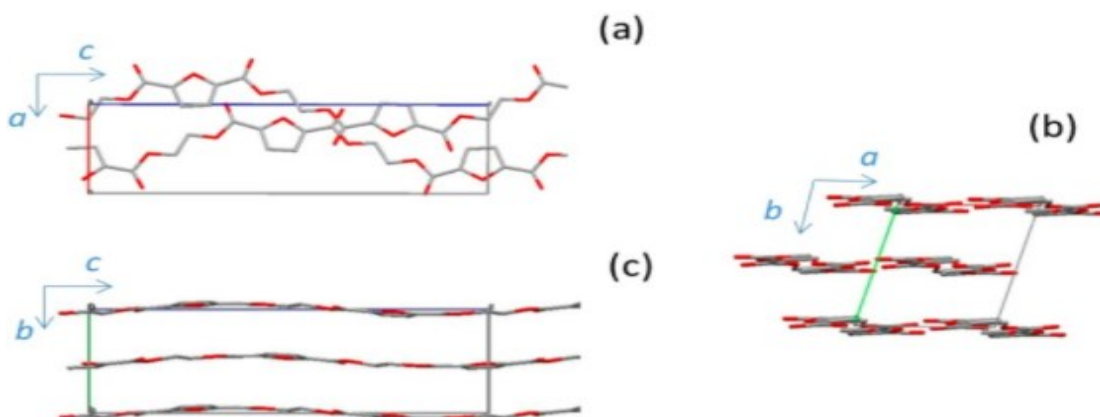
Struktura α -PEF je zobrazena na Obr. 21. Krystalická mřížka obsahuje dva monomery. Polymerní řetězce expandují v opačných směrech vzhledem k furanickému kruhu v důsledku orientace dvou esterových skupin. Řetězce jsou vyrovnány ve směru osy c a leží zhruba rovnoběžně s rovinou 2-5 0 (Obr. 21 (b) a Obr. 21 (c)) [33].



Obr. 21 Uspořádání řetězců v krystalické mřížce α -PEF: (a) podél osy b , (b) dolů po ose c , (c) pohled na zvýrazněné části řetězů. Atomy kyslíku jsou červeně; tečkovaná čára představuje průnik roviny 2-5 0 s rovinou a, b [33]

3.2.2 α' -PEF

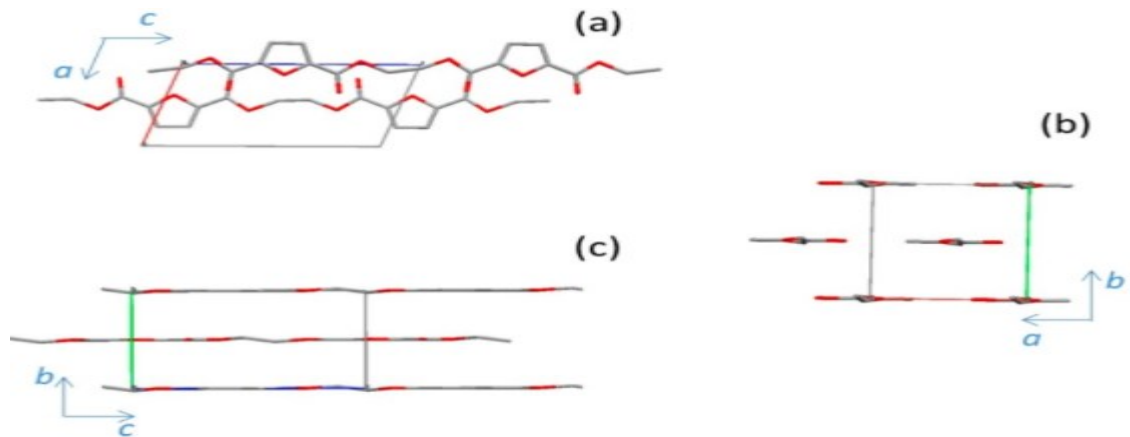
Méně stabilní α' -fáze vykazuje odlišnou strukturu (Obr. 22). Buňka pseudo-monoklinických jednotek vykazuje dvojnásobný objem ve srovnání s α -fází. Obsahuje čtyři molekulární jednotky uspořádané do dvou řetězců. Každý z nich má dva monomery v trans rovinné konformaci. Dva řetězce v krystalické mřížce jsou rovnoběžné s rovinou a, c , přičemž řetězec ve směru osy c je mírně ohnutý [33].



Obr. 22 Uspořádání řetězců α' -fáze: (a) projekce dolů podél osy b , (b) podél osy c , (c) promítání dolů podél osy a . Atomy kyslíku jsou červeně [33]

3.2.3 β -PEF

Krystalická struktura β -fáze, získaná krystalizací z roztoku, je zobrazena na Obr. 23. V monoklinické mřížce jsou obsaženy dvě rovinné molekuly s objemem mírně větším než v α -fázi. Dva ploché řetězce leží rovnoběžně s rovinou a, c a jsou posunuty o 0,4 jednotky ve směru osy c [33].



Obr. 23 Uspořádání řetězců β -fáze: (a) podél osy b, (b) projekce dolů po ose c, (c) promítání dolů podél osy a. Atomy kyslíku jsou červeně [33]

4 RECYKLACE A BIODEGRADACE PEF

Výrobky vyrobené z PEF lze snadno recyklovat nebo spalovat, stejně jako v případě PET. Mechanická a chemická recyklace PEF se řídí stejnými kroky jako recyklace PET. PEF lze také recyklovat začleněním do již zavedených recyklačních toků PET. Takto začleněný PEF významně méně ovlivňuje recyklovaný PET než například nylon či kyselina polymléčná (PLA) [1,11,34].

Současným trendem v oblasti polymerů je také jejich biodegradovatelnost, tedy rozložitelnost působením biologických činitelů, např. enzymů. Pomocí biologických činitelů lze z polymeru také získávat zpět monomer, jedná se tedy o chemickou recyklaci.

4.1 Enzymatická hydrolýza

Enzymatická hydrolýza PEF má potenciál jak pro povrchovou funkcionalizaci, tak pro recyklaci monomerů. Toto biotechnologické zpracování je výhodné zejména tím, že se z procesu recyklace vyloučí různé agresivní chemikálie. Z tohoto důvodu je tato technologie žádoucí [35].

Enzymatickou hydrolýzou se zabýval např. Pellis [35]. Ve své studii použil jako biokatalyzátor enzym, u kterého byla prokázána schopnost hydrolyzovat PET. Tento enzym se ukázal jako vysoce aktivní i při hydrolýze PEF. Biokatalyzátor vykazoval vysokou hydrolytickou aktivitu na PEF, což vedlo k uvolnění různých látek. Nejhojnějším produktem byla FDCA, v menší míře bylo detekováno i několik oligomerů. Na základě distribuce detekovaných produktů uvolňování lze očekávat, že enzym bude progresivně hydrolyzovat PEF exotermicky [35].

Omezená enzymatická hydrolýza PEF má potenciál pro povrchovou funkcionalizaci při zachování svých objemových vlastností, podobně jako pro PLA a PET. To se může využít na aplikace různých obalů, od lékařských až po textilní, kde enzymatická hydrofilizace může nahradit chemické ošetření. Enzymatická hydrolýza PEF není omezena na materiály s nízkou molekulovou hmotností. Je zřejmé, že bude zapotřebí optimalizovat reakční podmínky, aby se tento proces přizpůsobil aktuálně vyvíjeným materiálům založeným na obnovitelných PEF. Budoucí studie by se měly zaměřit na enzymatickou povrchovou funkcionalizaci PEF filmů zvyšujících smáčivost bez ovlivnění jeho objemových vlastností, podobně jako pro PLA a PET filmy za účelem otevření perspektiv pro aplikace s vyšší hodnotou (např. biomedicínské) [35].

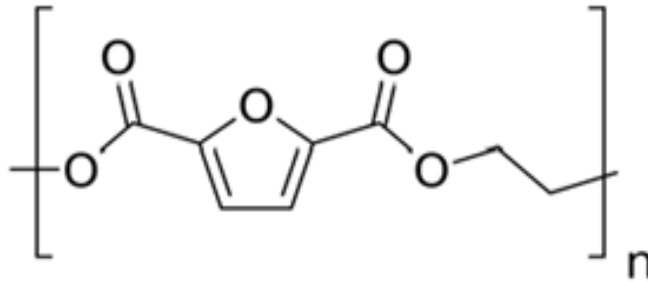
4.2 Depolymerace PEF pomocí PETázy

PETáza je nově objevený typ enzymu, který může rozkládat vysoce krystalický PET. Tento enzym byl vyvinut pro zlepšenou schopnost degradace PET, avšak vzhledem ke strukturální podobnosti PET a PEF je pravděpodobné, že PETáza může také depolymerovat PEF [36].

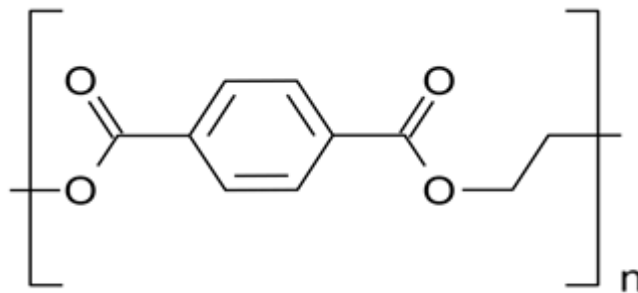
Bylo zjištěno, že PETáza je na PEF potenciálně mnohem aktivnější než na PET. To poskytuje nové příležitosti pro recyklaci plastů založených na biologickém základě. PETáza je tedy nativně schopná degradace PEF [36].

5 SROVNÁNÍ PEF A PET

PEF představuje slibnou 100% obnovitelnou alternativu k jeho protějšku z fosilních zdrojů polyethyltereftalátu (PET), který je jedním z nejvýznamnějších polymerů na světě. Srovnání chemických struktur PEF a PET nastiňuje jejich chemickou podobnost, ale také jejich výrazný rozdíl v aromaticitě, který je zodpovědný za různé rozdíly v molekulární geometrii, tepelné stabilitě a mechanických vlastnostech (Obr. 24 a 25) [21,22,36].



Obr. 24 Schématické znázornění PEF [21]



Obr. 25 Schématické znázornění PET [37]

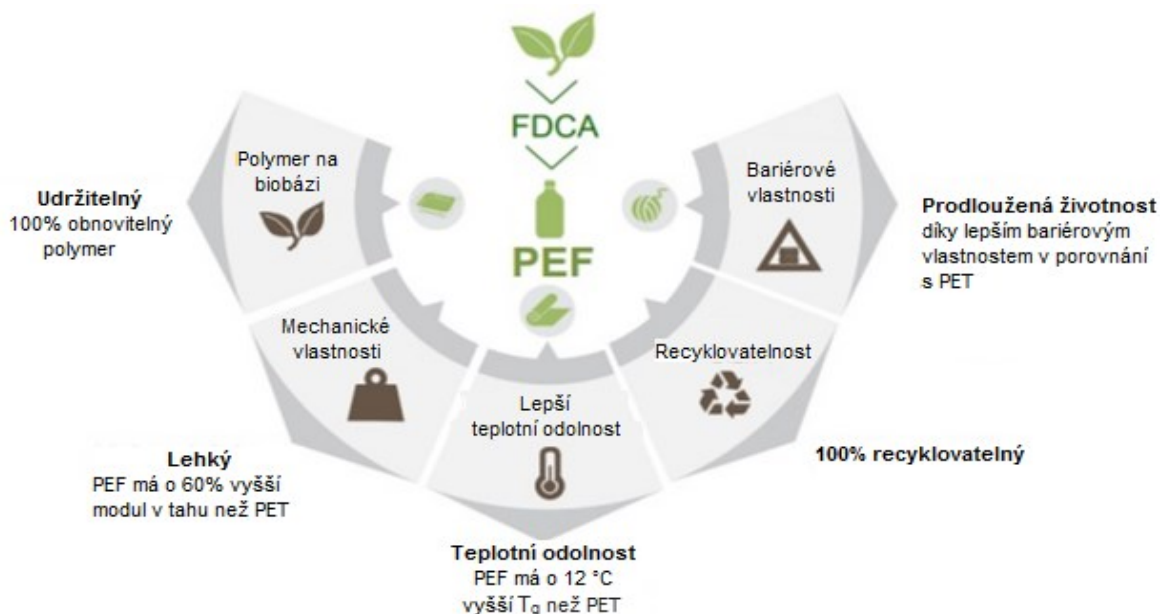
5.1 Vlastnosti

PEF na bio-bázi je považován za nejspolehlivější alternativu k PET díky svým zajímavým fyzikálním, mechanickým a bariérovým vlastnostem. Ze srovnání bariérových vlastností PEF a PET vyplynulo, že PEF vykazuje několikanásobné snížení propustnosti kyslíku a oxidu uhličitého a také několikanásobně nižší koeficient difúze vody. PEF také nabízí vhodnější tepelné a mechanické vlastnosti než PET. Má vyšší teplotu skelného přechodu, nižší teplotu tání a vyšší Youngův modul (Tabulka 1 a Obr. 26). PEF lze zpracovávat na filmy, vlákna a především jako láhve na nápoje. PEF má také potenciál prokázat nákladovou konkurenceschopnost ve srovnání s PET [1,33].

Tabulka 1: Srovnání vlastností PEF a PET [1]

Vlastnosti		PEF vs. PET		Výhody PEF
Bariérové	O ₂	6–10x	1x	prodloužená životnost
	CO ₂	4–6x	1x	
	H ₂ O	2x	1x	lepší odolnost na vlhkých místech
Mechanické	modul v tahu	1,6x	1x	pro pevné láhve s vyšším horním zatížením
Tepelné	T _g [°C]	86–87	74–79	pro horké nápoje
	T _m [°C]	213–235	234–265	možnost koextruze

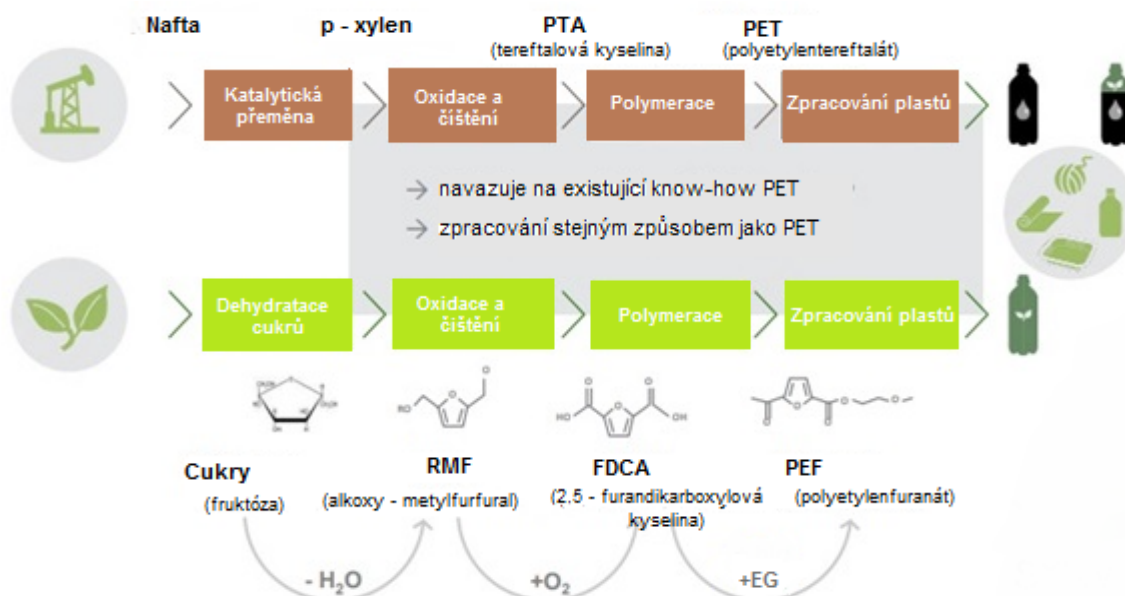
Vzhledem k tomu, že se PEF vyrábí z obnovitelných surovin, předpokládá se, že sníží uhlíkovou stopu a vyrovná emise skleníkových plynů ve vztahu k PET. Výroba PEF by snížila spotřebu neobnovitelné energie asi o 40–50 % a emise skleníkových plynů o 45–55 % s ohledem na PET. Jeho životnost v životním prostředí, stejně jako PET, bude pravděpodobně poměrně dlouhá [1,10,33].



Obr. 26 Shrnutí vlastností PEF [1]

5.2 Výroba a zpracování

PEF se může vyrábět polymerací FDCA v přítomnosti etylenglykolu. Syntetická cesta je tedy podobná jako u PET, přičemž PTA je nahrazena FDCA (Obr. 27). PEF se může zpracovávat stejným způsobem a pomocí stejného strojního zařízení jako PET. Výrobci láhví tedy nepotřebují nové vybavení, pokud nahradí PET za PEF. PEF také nabízí snazší manipulaci a lepší zpracovatelnost díky nižší teplotě tání a vyšší teplotě skelného přechodu [1,38].



Obr. 27 Schéma výroby PET a PEF [1]

PEF je navíc ve velkých množstvích levnější, zejména ve srovnání s bioPETem. BioPET se vyrábí z kyseliny biotereftalové, která se vyrábí z fermentovaných cukrů. Avšak bioPET vyžaduje dvakrát více surovin než PEF, a proto by se měl výzkum zaměřit spíše na výrobu PEF [38].

5.3 Aplikace

Svémi vlastnostmi se PEF hodí zejména jako alternativa k polyetylentereftalátu. Jde hlavně o aplikace, které zahrnují balení potravin, v první řadě pak láhve na sycené nealkoholické a alkoholické nápoje. Další možné aplikace zahrnují vlákna a filmy [1,22,35].

5.3.1 PEF láhve

Zejména v obalovém průmyslu lze pozorovat zvyšující se požadavky na udržitelnost a snižování nákladů. PEF je 100% biologicky založená, plně transparentní a recyklovatelná alternativa k PET. Vyžaduje méně surovin pro výrobu, je lehčí, tepelně stabilnější, průhledný a nabízí prodlouženou životnost v láhvích. Láhve z PEF, které jsou vyrobeny z FDCA a etylenglykolu, se vyznačují lepšími bariérovými vlastnostmi vůči vodě, kyslíku a oxidu uhličitému, mají vyšší teplotu skelného přechodu a pevnost v tahu ve srovnání s PET láhvemi [1,2,34].

5.3.2 PEF filmy, fólie a vlákna

PEF filmy a fólie mají stejné termomechanické a povrchové vlastnosti jako výrobky z PET. Filmy na bázi celulózy jsou recyklovatelné, bez chuti a bez zápachu. Jsou také odolné vůči olejům a tukům, tudíž mají hydrofilní povahu. Nevýhodou v tomto případě je jejich tepelná a chemická stabilita, jelikož se jen stěží rozpustí nebo tají kvůli vysoké krystalinitě. Mezi hlavní aplikace PEF vláken patří oděvy, koberce, bytové doplňky, jednorázové komodity, textilie, pleny, filtry a průmyslová vlákna [1,39].

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo vypracovat literární rešerši týkající se náhrady klasického polyethylentereftalátu (PET) z fosilních zdrojů polymerem na biologické bázi, polyetylenfuranátem (PEF).

Polyetylenfuranát je semiaromatický termoplastický polyester z obnovitelných zdrojů, který se zdá být slibnou alternativou k PET z fosilních zdrojů. Za vhodné prekurzory pro výrobu PEF se považují deriváty furanu, které se polymerují v přítomnosti etylenglykolu. Hlavními představiteli derivátů furanu jsou 5-hydroxymetylfurfural (HMF) a 2,5-furandikarboxylová kyselina (FDCA), které je možné získat z cukrů. Jejich dehydratací získáme HMF a následnou oxidací FDCA. PEF může být syntetizován dvěma metodami – polykondenzací nebo polymerací otevíráním kruhu. Při polykondenzaci FDCA v přítomnosti etylenglykolu musí být odstraňován vedlejší produkt, aby se dosáhlo požadovaných vlastností výrobku. Tento proces má poměrně dlouhou reakční dobu a probíhá při vysokých teplotách. To vede ke zvýšení nákladů na výrobu a tepelné degradaci, která může zapříčinit nežádoucí zabarvení produktu. Naproti tomu polymerace otevíráním kruhu z cyklických PEF oligomerů je velmi rychlá, čímž se zabrání degradaci i změně barvy. Proces nevyžaduje odstranění vedlejšího produktu, protože se před polymerací vytvoří makrocyclické oligomery, které nemají žádné koncové skupiny. Výhodou je také možnost provádět řízené a živé polymerace. Vysoké molekulové hmotnosti produktu lze dosáhnout volbou vhodného iniciátoru a také jeho množstvím.

Polyetylenfuranát je semikrystalický polymer vykazující polymorfní chování a dosahující krystalinity kolem 30 %. V závislosti na krystalizačních podmínkách vytváří tři různé krystalické modifikace, a to α -PEF, méně stabilní α' -PEF a β -PEF, získanou při krystalizaci z roztoku.

PEF z obnovitelných zdrojů lze považovat za vhodnou alternativu k PET, zejména díky svým tepelným, mechanickým a hlavně bariérovým vlastnostem. Jeho nižší teplota tání a vyšší teplota skelného přechodu ve srovnání s PET umožňuje energeticky méně náročnou zpracovatelnost. Ve srovnání s PET bylo prokázáno několikanásobné snížení propustnosti kyslíku a oxidu uhličitého, a také byla stanovena dvojnásobně nižší propustnost pro vodu. Díky této schopnosti se zlepšuje skladovatelnost výrobků na vlhkých místech, čímž se prodlužuje jejich životnost. Tyto vlastnosti umožňují výrobky z PEF použít zejména v obalovém průmyslu. Lze jej však také zpracovávat na filmy, fólie a vlákna.

PEF je možné zpracovávat stejnými technologiemi i zařízeními jako PET. Zdá se, že PEF je nákladově srovnatelný s PET a tudíž mu může cenově konkurovat. Avšak dehydratační procesy pro cukry jsou stále neselektivní, což značí omezenou dostupnost meziproductů. Budoucí výzkum musí zahrnovat vývoj účinných dehydratačních systémů a katalyzátorů. Znalost průběhu polymerace je důležitá pro další pochopení technologie výroby a její komerční využití.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] OMNEXUS. *Polyethylene Furanoate (PEF) - The Rising Star Amongst Today's Bioplastics*. [online]. [cit-2020-02-12]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-furanoate-pef-bioplastic>
- [2] PAL, P., SARAVANAMURUGAN, S.H. Recent Advances in the Development of 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation with Base (Nonprecious)-Metal-Containing Catalysts. *ChemSusChem*. 2019, č. 12, str. 145–163. DOI: 10.1002/cssc.201801744.
- [3] BAO, L., SUN, F.Z., ZHANG, G.Y., HU, T.L. Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid over Holey 2D Mn₂O₃ Nanoflakes from a Mn-Based MOF. *ChemSusChem*. 2020, č. 13, str. 548–555. DOI: 10.1002/cssc.201903018.
- [4] MENEGAZZO, F., GHEDINI, E., SIGNORETTO, M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production from Real Biomasses. *Molecules*. 2018, č. 23, str. 2201. DOI: 10.3390/molecules23092201.
- [5] TORRES, A.I., DAOUTIDIS, P., TSAPATSIS, M. Biomass to Chemicals: Design of an Extractive Reaction Process for the Production of 5-Hydroxymethylfurfural. *Computer Aided Chemical Engineering*. 2011, č. 29, str. 236–240. DOI: 10.1016/B978-0-444-53711-9.50048-1.
- [6] TONG, X., MA, Y., LI, Y. Biomass into Chemicals: Conversion of Sugars to Furan Derivatives by Catalytic Processes. *Applied Catalysis A: General*. 2010, č. 385, str. 1–13. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.06.049.
- [7] ROMÁN-LESHKOV, Y., DUMESIC, J.A. Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. *Topics in Catalysis*. 2009, č. 52, str. 297–303. DOI: 10.1007/s11244-008-9166-0.
- [8] ROMÁN-LESHKOV, Y., CHHEDA, J.N., DUMESIC, J.A. Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose. *Science*. 2006, č. 312, str. 1933–1937. DOI: 10.1126/science.1126337.
- [9] YU, I.K.M., TSANG, D.C.W. Conversion of Biomass to Hydroxymethylfurfural: A Review of Catalytic Systems and Underlying Mechanisms. *Bioresour. Technol.* 2017, č. 238, str. 716–732. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.04.026.
- [10] JIANG, Y., LOOS, K. Enzymatic Synthesis of Biobased Polyesters and Polyamides. *Polymers*. 2016, č. 8, str. 243. DOI: 10.3390/polym8070243.
- [11] JEFFREY, G. Polymer Innovation Blog. *Polyethylene Furanoate (PEF): 100% Biobased Polymer to Compete with PET?* [online]. 2013. [cit-2020-02-16]. Dostupné z: <https://polymerinnovationblog.com/polyethylene-furanoate-pef-100-biobased-polymer-to-compete-with-pet/>
- [12] SAJID, M., ZHAO, X., LIU, D. Production of 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA) from 5-Hydroxymethylfurfural (HMF): Recent Progress Focusing on the Chemical-Catalytic Routes. *Green Chemistry*. 2018, č. 20, str. 5427–5453. DOI: 10.1039/C8GC02680G.

- [13] FERREIRA, P., HERNANDEZ-ORTEGA, A. Aryl-Alcohol Oxidase Involved in Lignin Degradation: A Mechanistic Study Based on Steady and Pre-Steady State Kinetics and Primary and Solvent Isotope Effects with Two Alcohol Substrates. *Journal of Biological Chemistry*. 2009, č. 284, str. 24840–24847. DOI: 10.1074/jbc.M109.011593.
- [14] CARRO, J., FERREIRA, P., RODRÍGUEZ, L. 5-Hydroxymethylfurfural Conversion by Fungal Aryl-Alcohol Oxidase and Unspecific Peroxygenase. *The FEBS Journal*. 2015, č. 282, str. 3218–3229. DOI: 10.1111/febs.13177.
- [15] CARRO, J., FERNÁNDEZ-FUEYO, E., FERNÁNDEZ-ALONZO, C., CAÑADA, J. Self-Sustained Enzymatic Cascade for the Production of 2,5-Furandicarboxylic Acid from 5-Methoxymethylfurfural. *Biotechnology for Biofuels*. 2018, č. 11, str. 86. DOI: 10.1186/s13068-018-1091-2.
- [16] BIO BASED PRESS. *Biobased MEG Directly from Sugars. A New Step in Green Chemistry*. [online]. [cit-2020-04-04]. Dostupné z: <https://www.biobasedpress.eu/2016/07/biobased-meg-directly-from-sugars-a-new-step-green-chemistry/>
- [17] BARRETT, A. Bioplastics News. *Avantium Ray Technology To Disrupt Mono-Ethylene Glycol Market*. [online]. 2019. [cit-2020-04-07]. Dostupné z: <https://bioplasticsnews.com/2019/11/07/avantium-ray-technology-mono-ethylene-glycol-meg-market/>
- [18] BIOREFINERIES BLOG. *Avantium Starts the Construction of a Bio-MEG Demo Plant Based on Its Mekong Technology*. [online]. 2018. [cit-2020-04-07]. Dostupné z: <https://biorrefineria.blogspot.com/2018/06/avantium-starts-construction-of-bio-meg-demo-plant-mekong-technology.html>
- [19] DE JONG, E. *DAWN Technology: The Future of Biorefinery*. [online]. 2018. [cit-2020-04-07]. Dostupné z: <https://colloque.inrae.fr/explorebiomass/content/download/4038/41526/version/1/file/S5-deJong.pdf>
- [20] BIOREFINERIES BLOG. *Avantium Opens Its Bio-MEG Demo Plant and Rebrands the Technology as Ray*. [online]. 2019. [cit-2020-04-04]. Dostupné z: <https://biorrefineria.blogspot.com/2019/11/avantium-opens-its-bio-meg-demo-plant-and-rebrands-technology-ray-mekong-mono-ethylene-glycol.html>
- [21] ROSENBOOM, J.G., HOHL, D.K., FLECKENSTEIN, P. Bottle-Grade Polyethylene Furanoate from Ring-Opening Polymerisation of Cyclic Oligomers. *Nature Communication*. 2018, č. 9, str. 2701. DOI: 10.1038/s41467-018-05147-y.
- [22] POLYMER PROPERTIES DATABASE. *Polyethylenefuranoate (PEF): Properties and Application*. [online]. [cit-2020-02-05]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PEF.html>
- [23] BIOPLASTICS NEWS. *Polyethylene Furanoate PEF*. [online]. [cit-2020-03-20]. Dostupné z: <https://bioplasticsnews.com/polyethylene-furanoate-pef/>

- [24] CHEBBI, Y., KASMI, N., MAJDOUB, M. Solid-State Polymerization of Poly(ethylene furanoate) Biobased Polyester, III: Extended Study on Effect of Catalyst Type on Molecular Weight Increase. *Polymers*. 2019, č. 11, str. 438. DOI: 10.3390/polym11030438.
- [25] KASMI, N., PAPAGEORGIU, G.Z., ACHILIAS, D.S. Solid-State Polymerization of Poly(ethylene furanoate) Biobased Polyester, II: An Efficient and Facile Method to Synthesize High Molecular Weight Polyester Appropriate for Food Packaging Applications. *Polymers*. 2018, č. 10, str. 471. DOI: 10.3390/polym10050471.
- [26] KASMI, N., MAJDOUB, M., PAPAGEORGIU, G.Z. Solid-State Polymerization of Poly(ethylene furanoate) Biobased Polyester, I: Effect of Catalyst Type on Molecular Weight Increase. *Polymers*. 2017, č. 9, str. 607. DOI: 10.3390/polym9110607.
- [27] PAPAGEORGIU, G.Z., TSANAKTSIS, V., BIKIARIS, D.N. Synthesis of Poly(ethylene furandicarboxylate) Polyester Using Monomers Derived from Renewable Resources: Thermal Behavior Comparison with PET and PEN. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, č. 216, str. 7946–7958. DOI: 10.1039/C4CP00518J.
- [28] BURGESS, S.K., LEISEN, J.E., KRAFTSCHIK, B.E. Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*. 2014, č. 47, str. 1383–1391. DOI: 10.1021/ma5000199.
- [29] STOCLET, G., GOBIUS DU SART, G., YENIAD, B. Isothermal Crystallization and Structural Characterization of Poly(ethylene-2,5-furanoate). *Polymer*. 2015, č. 72, str. 165–176. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.07.014.
- [30] CODOU, A., GUIGO, N. Preparation and Crystallization Behavior of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)/Cellulose Composites by Twin Screw Extrusion. *Carbohydrate Polymers*. 2017, č. 174, str. 1026–1033. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.07.006.
- [31] TSANAKTSIS, V., PAPAGEORGIU, D.G., EXARHOPOULOS, S. Crystallization and Polymorphism of Poly(ethylene furanoate). *Crystal Growth Desing*. 2015, č. 15, str. 5505–5512. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01136.
- [32] LOTTI, N., MURANI, A., GIGLI, M. Thermal and Structural Response of In Situ Prepared Biobased Poly(ethylene 2,5-furan dicarboxylate) Nanocomposites. *Polymer*. 2016, č. 103, str. 288–298. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.09.050.
- [33] MAINI, L., GIGLI, M., GAZZANO, M. Structural Investigation of Poly(ethylene furanoate) Polymorphs. *Polymers*. 2018; č. 10, str. 296. DOI: 10.3390/polym10030296.
- [34] MALTSEV, A. Phys.org. *PEF Challenges PET to Battle*. [online]. 2018. [cit-2020-02-20]. Dostupné z: <https://phys.org/news/2018-07-pef-pet.html>
- [35] PELLIS, A., HAERNVALL, K., PICHLER, CH.M. Enzymatic Hydrolysis of Poly(ethylene furanoate). *Journal of Biotechnology*. 2016, č. 235, str. 47–53. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2016.02.006.

[36] AUSTIN, H.P., ALLEN, M.D., DONOHOE, B.S. Characterization and Engineering of a Plastic-Degrading Aromatic Polyestrase. *PNAS*. 2018, č. 115, str. 4350–4357. DOI: 10.1073/pnas.1718804115.

[37] NAVRÁTILOVÁ, J. *Makromolekulární chemie II – přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2019.

[38] BIO BASED PRESS. *Why PEF is Better than PET*. [online]. [cit-2020-03-12]. Dostupné z: <https://www.biobasedpress.eu/2012/07/why-pef-is-better-than-pet/>

[39] JAMRÓZ, E., KULAWIK, P. The Effect of Nanofillers on the Functional Properties of Biopolymer-Based Films: A Review. *Polymers*. 2019, č. 11, str. 645. DOI: 10.3390/polym11040675.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PET	Polyetyltereftalát
PEF	Polyetylenfuranát
HMF	5-hydroxymetylfurfural
FDCA	2,5-furandikarboxylová kyselina
MEG	Mono-etylenglykol
PTA	Tereftalová kyselina
PBT	Polybutyltereftalát
RMF	Alkoxy-metylfurfural
R-OH	Alkohol (obecně)
AAO	Arylalkohol oxidáza
FFCA	2,5-formylfurankarboxylová kyselina
DFF	2,5-diformylfuran
HMFCFA	2,5-hydroxymetylfurankarboxylová kyselina
MMF	5-metoxymetylfurfural
%	Procento
MPG	Mono-propylenglykol
CO ₂	Oxid uhličitý
°C	Stupeň Celsia
T _m	Teplota tání [°C]
T _g	Teplota skelného přechodu [°C]
ΔH _m [°]	Entalpie tání [J/g]
[J/g]	Joule na gram
T _c	Teplota krystalizace [°C]
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
[W/g]	Watt na gram
[min]	Minuta
°	Stupeň
TMDSC	Tepelně modulovaná diferenční skenovací kalorimetrie
PLA	Polymléčná kyselina
O ₂	Molekulární kyslík
H ₂ O	Voda

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Zjednodušené schéma vzniku HMF, FDCA a PEF [1]	9
Obr. 2 Schéma některých produktů vyrobených z HMF [2]	9
Obr. 3 Schéma vzniku HMF z cukru [4]	10
Obr. 4 Schématické znázornění PTA (vlevo) a FDCA (vpravo) [11]	11
Obr. 5 Schéma různých produktů z FDCA [11]	11
Obr. 6 Schéma některých produktů vyrobených z FDCA [2]	12
Obr. 7 Schéma možných syntéz FDCA [12]	12
Obr. 8 Schéma syntézy RMF z HMF [11]	13
Obr. 9 Schéma syntézy FDCA z RMF [11]	13
Obr. 10 Schéma syntézy FDCA z HMF [14]	14
Obr. 11 Schéma možných syntéz MEG [19]	15
Obr. 12 Schéma syntézy MEG [19]	16
Obr. 13 Srovnání současné a Mekong produkce MEG [19]	16
Obr. 14 Schéma vzniku PEF [1]	17
Obr. 15 Schéma syntézy PEF polymerací otevíráním kruhu [21]	18
Obr. 16 Termogramy DSC vzorků krystalizovaných při $T_c=160$ °C z taveniny po různou dobu [30]	21
Obr. 17 Vývoj charakteristických teplot v závislosti na čase [30]	21
Obr. 18 Vývoj charakteristických entalpií v závislosti na čase [30]	22
Obr. 19 Rentgenogramy PEF: (a) shora dolů: β -, α' -, α -fáze a amorfní vzorek, (b) rentgenogramy v rozsahu 15–30° [33]	23
Obr. 20 Termogramy tání z TMDSC PEF s různou historií krystalizace A) Souhrn, B) Reverzní signál, C) Bez reverzního signálu [33]	23
Obr. 21 Uspořádání řetězců v krystalické mřížce α -PEF: (a) podél osy b, (b) dolů po ose c, (c) pohled na zvýraznění části řetězu [33]	24
Obr. 22 Uspořádání řetězců α' -fáze: (a) projekce dolů podél osy b, (b) podél osy c, (c) promítání dolů podél osy a [33]	24
Obr. 23 Uspořádání řetězců β -fáze: (a) podél osy b, (b) projekce dolů po ose c, (c) promítání dolů podél osy a [33]	25
Obr. 24 Schématické znázornění PEF [21]	27

<i>Obr. 25 Schématické znázornění PET [37]</i>	27
<i>Obr. 26 Shrnutí vlastností PEF [1]</i>	28
<i>Obr. 27 Schéma výroby PET a PEF [1]</i>	29

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Srovnání vlastností PEF a PET [1]</i>	<i>28</i>
---	-----------