

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE NENASYCENÝCH BIO-POLYESTEROVÝCH PRYSKYŘIC

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF UNSATURATED BIO-POLYESTER RESINS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Žůrek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Silvestr Figalla, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1487/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Michal Žůrek**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Silvestr Figalla, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava a charakterizace nenasyčených bio–polyesterových pryskyřic

Zadání bakalářské práce:

Vypracovat literární rešerši na téma přípravy polyesterových termosetových pryskyřic na bázi obnovitelných a přírodě blízkých surovin. Experimentálně ověřit syntézu vybraného typu pryskyřice. Charakterizace připravené pryskyřice i vytvrzeného produktu. Formulovat závěr a návrh na další postup vývoje pryskyřice.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Michal Žůrek
student(ka)

Ing. Silvestr Figalla, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

V teoretické části se práce zabývá výběrem vhodných komponent pro syntézu větveného oligoesteru a jejich strukturálním uspořádáním. Následně jsou více do hloubky probírány oligomery kyseliny mléčné zakončené kyselinou krotonovou, větvené pomocí erythritolu nebo pentaerythritolu. Oligoester byl síťován volným radikálovým mechanismem za využití vinylacetátu jako reaktivního rozpouštědla a 2,2'-azo-bis(isobutylnitril)u jako iniciátoru. Pryskyřice byla vytvrzována s vinylacetátem v různých hmotnostních poměrech. Zde se ukazuje, že pryskyřice vykazuje optimální poměr oligoesteru k reaktivnímu rozpouštědлу. Příliš nízké množství vinylacetátu má za následek nedostatečnou hustotu síťování. Naopak velký nadbytek je spojen s příliš bouřlivým průběhem polymerizace, který neumožní vznik dobře zesíťovaného produktu. Hustota síťování byla určena nepřímo po ukončení vytvrzovací reakce a vysušení produktu extrakcí rozpustného podílu do acetonu.

KLÍČOVÁ SLOVA

kopolymerace, kyselina krotonová, polyesterová pryskyřice, obnovitelné zdroje, kyselina mléčná, erythritol, vinylacetát

ABSTRACT

The theoretical part of this work is devoted to the selection of suitable components for synthesis of a branched oligoester and their structural arrangement. Further, oligomers of lactic acid esterified with crotonic acid branched by erythritol or pentaerythritol are discussed. Crosslinking of prepared oligoesters is accomplished by free radical mechanism using vinyl acetate as reactive diluent and 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile as initiator. Resin was cured by vinyl acetate in different mass ratios. Results show that there is an optimal ratio for curing between oligoester and reactive diluent. Using less vinyl acetate results in insufficient crosslink density or, on the contrary, using considerable excess of vinyl acetate causes rapid polymerization, that also results in lower density of crosslinking. The crosslink density was determined indirectly by extraction of the soluble part to acetone after curing and drying of the product.

KEYWORDS

copolymerization, crotonic acid, polyester resin, renewable resources, lactic acid, erythritol, vinyl acetate

ŽŮREK, Michal. *Příprava a charakterizace nenasycených bio-polyesterových pryskyřic*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/126188>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Silvestr Figalla.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval Ing Silvestru Figallovi PhD. za množství užitečných připomínek a odborných vhledů do dané problematiky v průběhu vytváření bakalářské práce.

OBSAH

1 TEORETICKÁ ČÁST	9
1.1 Reaktoplasty.....	9
1.2 Nenasycené polyesterové pryskyřice.....	10
1.3 Syntéza nenasycených polyesterů.....	10
1.3.1 Esterifikace	10
1.3.2 Hydrolýza.....	11
1.3.3 Alkoholýza	11
1.3.4 Acidolýza	11
1.3.5 Esterolýza.....	12
1.4 Stavební bloky pryskyřice	12
1.4.1 Vícefunkční alkoholy (A)	13
1.4.1.1 Glycerol.....	13
1.4.1.2 Erythritol	14
1.4.1.3 Pentaerythritol	14
1.4.1.4 Xylitol	15
1.4.1.5 Sorbitol.....	15
1.4.2 Hydroxykyseliny (B)	16
1.4.2.1 Kyselina mléčná.....	16
1.4.3 Nenasycená komponenta (C)	16
1.4.3.1 Kyselina krotonová	16
1.4.3.2 Kyselina methakrylová.....	17
1.5 Vytvrzování pryskyřice.....	17
1.5.1 Iniciace	17
1.5.2 Vznik sítě a bod gelace	18
1.5.3 Reaktivní rozpouštědlo	18
1.5.3.1 Vinylacetát	18
1.5.4 Vinylacetát a kyselina krotonová.....	19
1.6 Charakterizace pryskyřice.....	20
1.6.1 Číslo kyselosti.....	20
1.6.2 Extrakce	20
1.6.3 Infračervená spektroskopie	20
1.6.4 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	20
1.6.5 Termogravimetrická analýza (TGA).....	20

CÍL PRÁCE.....	21
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
2.1 Použité chemikálie	22
2.2 Syntéza oligoesteru	23
2.3 Síťování pryskyřice.....	26
2.4 Příprava vzorků a vytvrzení pryskyřice	30
2.4.1 Vliv koncentrace vinylacetátu.....	30
2.4.2 Vliv iniciátoru	30
3 DISKUZE VÝSLEDKŮ	31
3.1 Vliv množství vinylacetátu na vytvrzení pryskyřice	31
3.2 Vliv koncentrace iniciátoru na vytvrzení pryskyřice	32
3.3 Vliv struktury oligoesteru na vytvrzení pryskyřice	34
3.4 Strukturní změny během syntézy a vytvrzování.....	35
3.5 Charakterizace vytvrzeného materiálu.....	37
NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU	38
ZÁVĚR.....	39
LITERATURA.....	40
SEZNAM ZKRATEK.....	45

ÚVOD

Cílem této práce je vytvoření přírodě blízkého materiálu ve formě teplem vytvrditelné polyesterové pryskyřice. Celé zadání spadá do výběru vhodných látek, jež jsou zároveň v tomto ohledu neprobádané. Dnes již existuje celá řada dobře známých polyesterových materiálů od lineárních polyesterů jako polyethyltereftalát, přes různě větvené polyestery, alkydové pryskyřice, až po rozvětvené oligomery síťované pomocí vhodně zvoleného reaktivního rozpouštědla.

Dalším důležitým kritériem zadání je co nejvyšší podíl přírodní složky, tedy takové, že lze vyrobit z obnovitelných materiálů pomocí enzymatických reakcí jako je fermentace nebo jiných procesů. Z těchto materiálů je již dobře známá především kyselina polymléčná (polylactic acid - PLA). Termoplastický materiál se širokým spektrem aplikací. Například vhodný k výrobě vláken pro textilní průmysl, jako obalový materiál, nebo ke zpracování technologií 3D tisku. Polyhydroxybutyrát (PHB), který vzniká jako zásobárna energie v mikroorganismech a je tedy dobře degradovatelný bez vzniku problematických mikroplastů. Dále látky na bázi rostlinných olejů, které je možno využít mimo jiné v polyurethanových lacích. Značná část této práce se zabývá kyselinou krotonovou, která se také řadí mezi přírodě blízké látky a její možnosti využití při výrobě reaktoplastových materiálů jsou jen velmi málo probádané.

Tradičně jsme zvyklí naprostou většinu surovin v plastikářském průmyslu čerpat z ropy. Efektivita jejího zpracování je za desítky let technologického vývoje a množství investic na velmi vysoké úrovni. Každá firma potřebuje pro svou existenci udržovat kladnou ekonomickou bilanci. Materiály na bázi obnovitelných zdrojů, které se svými vlastnostmi blíží klasickým ropným protějškům, mají téměř vždy nesrovnatelně vyšší náklady na výrobu. V dnešní době je tedy většinou ekonomicky výhodnější využít surovin získaných zpracováním ropy. Výhody materiálů z obnovitelných zdrojů se projeví zejména v dlouhodobém měřítku.

V teoretické části se práce zabývá chemismem polyesterových pryskyřic a předkládá přehled vhodných stavebních bloků pro syntézu biopolyesterové pryskyřice. Experimentální část se již zabývá problematikou syntézy pryskyřic na bázi kyseliny krotonové s kyselinou mléčnou v kombinaci s erythritolem, nebo pentaerythritolem, a následným vytvrzováním.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Reaktoplasty

Reaktoplasty, často nazývané z angličtiny převzatým slovem termosety, jsou polymerní materiály, jejichž společným strukturním znakem je hustá síť vytvořená spojením jednotlivých řetězců. Jejich příprava se dá rozdělit do dvou hlavních kroků. Příprava reaktivního předpolymeru o relativně nízké molekulové hmotnosti, která ve většině případů nepřekračuje $4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, a jeho následné vytvrzování [1].

Reaktoplastů existuje celá řada. Dají se rozdělit dle různých charakteristik. Podle jejich původu, na získané z ropných produktů a získané z biomasy, nebo podle charakteristických skupin obsažených v jejich struktuře. Mezi nejrozšířenější patří epoxidové, fenolové, aminové, polyuretanové, vinylesterové a nenasycené polyesterové pryskyřice.

Epoxidové pryskyřice (EP) nacházejí široké uplatnění. Především v nátěrových hmotách, lacích, jako adheziva a často jako matrice vysokopevnostních kompozitních materiálů například v automobilovém průmyslu pro tvorbu karoserií v kombinaci s výztuží z uhlíkového vlákna. Vyznačují se také velmi nízkým smrštěním při vytvrzování, což značně usnadňuje formování požadovaných dílů a přispívá jejich pevnosti tak, že nevzniká příliš velké pnutí. Bylo již úspěšně dokázáno, že je možné připravit epoxidové pryskyřice ze surovin pocházejících z biomasy, jako je například kyselina itakonová nebo s využitím rostlinných olejů [7,8].

Fenol-formaldehydové pryskyřice (PF) vyrábíme z fenolu a aldehydů, zejména formaldehydu. Tyto komponenty jsou pro komerční produkty získávány z ropy. Fenol je však možné získávat z biomasy bohaté na lignin ve formě biopaliva, které lze využít pro syntézu bio-fenolických pryskyřic [9]. Tyto pryskyřice nacházejí využití v leteckém a automobilovém průmyslu, kde se uplatňuje jejich nízká hořlavost a vývin spalin, ale také například jako adhezivní složka dřevěných kompozitních materiálů. Při vytvrzování PF dochází k uvěznění formaldehydu ve struktuře polymeru a jeho následnému uvolňování. Vzhledem ke karcinogenitě formaldehydu je snaha nahradit PF jiným typem, který je zdraví nezávadný.

Aminopryskyřice, z nichž nejznámější jsou močovino-formaldehydové a melamin-formaldehydové pryskyřice, vznikají kondenzací aminů s aldehydy, nejčastěji s formaldehydem. Dosud neexistují zmínky o výrobě tohoto typu pryskyřic na bázi surovin, které nepocházejí z ropy.

Polyuretany (PU) jsou dalším typem reaktoplastů. Hlavními surovinami pro jejich výrobu jsou polyalkoholy a polyisokyanáty. Průmyslově se izokyanáty vyrábí reakcí aminů s plynným fosgenem, který je vysoce toxický. Existují i šetrnější cesty pro výrobu některých isokyanátů, například 1,7-heptamethylendiisokyanátu z kyseliny olejové [10]. Převážně se s polyuretany setkáváme v nátěrových hmotách v pěnách, ale využívají se také jako matrice kompozitních materiálů.

Vinylesterové pryskyřice (VE) se z části svou strukturou blíží nenasyceným polyesterovým pryskyřicím. Příprava spočívá v esterifikaci epoxidové pryskyřice nenasycenou karboxylovou kyselinou, nejčastěji kyselinou akrylovou nebo jejím derivátem kyselinou methakrylovou. Vytvrzování pak probíhá stejně jako u nenasycených polyesterových pryskyřic, tedy volnou radikálovou polymerizací s využitím reaktivního rozpouštědla jako je styren a iniciátoru. Nejčastější výchozí surovinou je bisfenol A, který je považován za látku karcinogenní mutagenní a reprotoxickou [11]. Pro syntézu VE pryskyřic však existuje velké množství surovin

vycházejících z biomasy, s jejichž využitím dosahují VE pryskyřie obdobných vlastností jako jejich ropné protějšky [12].

1.2 Nenasycené polyesterové pryskyřice

Nenasycený polyester (UP) je makromolekula vznikající polykondenzační reakcí vícefunkčního alkoholu s nenasycenou vícefunkční karboxylovou kyselinou. Za laboratorní teploty se zpravidla jedná o velice viskózní kapalinu nažloutlé až žlutohnědé barvy nebo sklovitou pevnou látku s nízkým bodem tání.

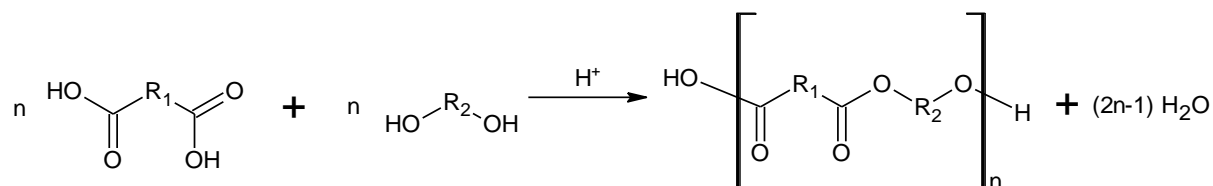
Nenasycená polyesterová pryskyřice je roztok nenasyceného polyesteru v reaktivním rozpouštědle (RD). Reaktivní rozpouštědlo bývá látka o nízké viskozitě. Předpokladem pro volbu RD je možnost jeho následné volné radikálové kopolymerace s připraveným UP za vzniku sítě. Nejčastěji využívaným reaktivním rozpouštědlem je styren [4].

Existuje široké portfolio surovin, ze kterých je možné UP pryskyřice vyrábět. Výběrem jednotlivých komponent (vícefunkční kyselina, alkohol, reaktivní rozpouštědlo) je možné připravit materiály s vlastnostmi šitými na míru dané aplikaci.

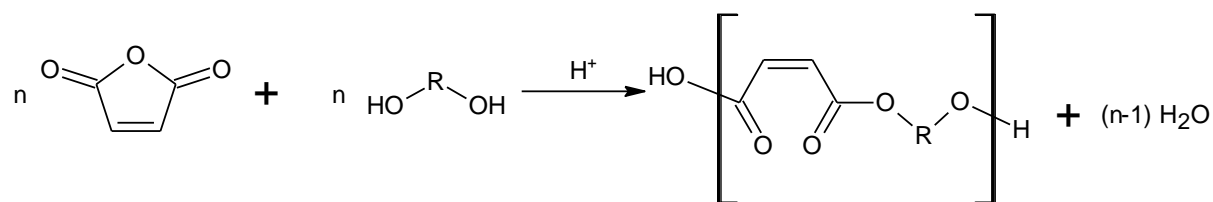
1.3 Syntéza nenasycených polyesterů

1.3.1 Esterifikace

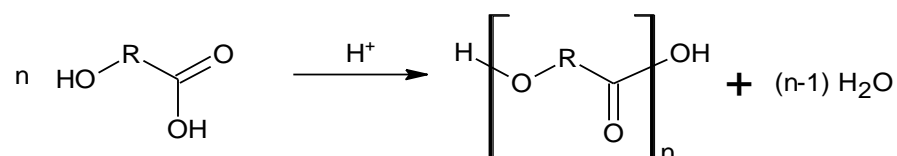
Molekulu oligoesteru je možné získat několika způsoby. Jedním z nich je esterifikace. Jde o reakci mezi alkoholovou skupinou a karboxylovou skupinou, přičemž vzniká ester a odštěpí se molekula vody (obr. 1). Aby vznikl polyester, musí být reaktanty minimálně dvojfunkční. Dalším možným uspořádáním reaktantů je reakce cyklického anhydridu s polyalkoholem (obr. 2) nebo polyesterifikace hydroxykyseliny (obr. 3).



Obrázek 1: Reakční schéma polyesterifikace dvojsytné karboxylové kyseliny a diolu



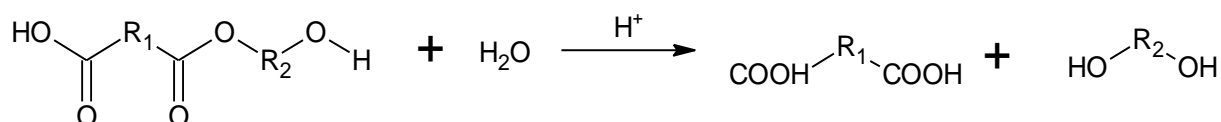
Obrázek 2: Reakční schéma polyesterifikace maleinanhydridu s diolem



Obrázek 3: Reakční schéma polyesterifikace hydroxykyseliny

1.3.2 Hydrolýza

Esterifikace je z termodynamického hlediska reakcí rovnovážnou a je vždy doprovázena zpětnou reakcí. Při vzniku vody jako vedlejšího produktu je touto reakcí hydrolýza (obr. 4). Při přípravě polyesteru je tato reakce nežádoucí. Abychom podpořili vznik produktu, je nutné zvýšit koncentraci reaktantů. Toho lze docílit buď přidáním reaktantů nebo odebráním produktů z reakční směsi. V praxi je při přípravě polyesterů využíváno odebírání nízkomolekulárního produktu.

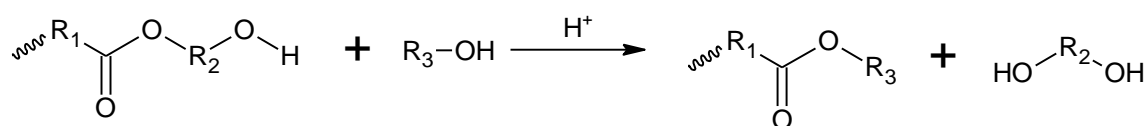


Obrázek 4: Reakční schéma hydrolýzy esteru

1.3.3 Alkoholýza

Dalším z destrukčních procesů, které mohou nastat při syntéze polyesteru je alkoholýza neboli reesterifikace (obr. 5). Rychlost této reakce je úměrná koncentraci kyselého katalyzátoru [4]. V praxi se běžně využívá při výrobě a recyklaci polyethyltereftalátu [5]. Nejčastěji za využití methanolu (methanolýza) nebo ethylenglykolu (glykolýza).

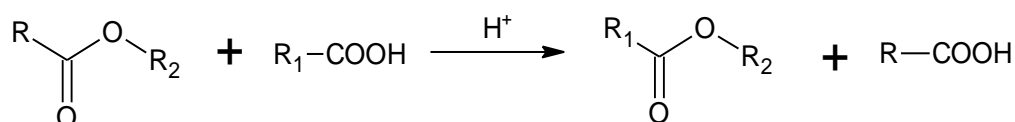
Reesterifikace je také velmi vhodným nástrojem právě pro syntézu nenasycených polyesterů. Díky tomu, že při ní nevzniká voda jako vedlejší produkt, je možné pro její katalýzu využít i katalyzátory, které jsou nestabilní nebo z jiného důvodu nefunkční ve vodném prostředí.



Obrázek 5: Reakční schéma alkoholýzy esteru

1.3.4 Acidolýza

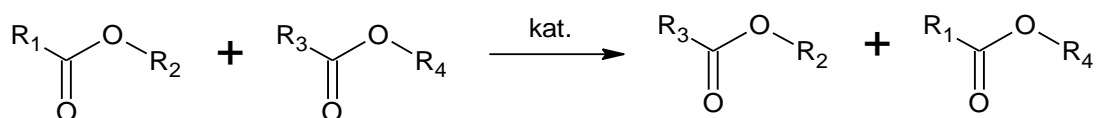
Acidolýza (obr. 6) je reakce, při níž dojde k nahrazení karboxylové kyseliny tvořící esterovou vazbu jinou karboxylovou kyselinou. Patří k jednomu ze způsobů přípravy polymerů z rostlinných olejů, kde v první fázi reaguje olej s dikarboxylovou kyselinou a následně s polyolem [6].



Obrázek 6: Reakční schéma acidolýzy esteru

1.3.5 Esterolýza

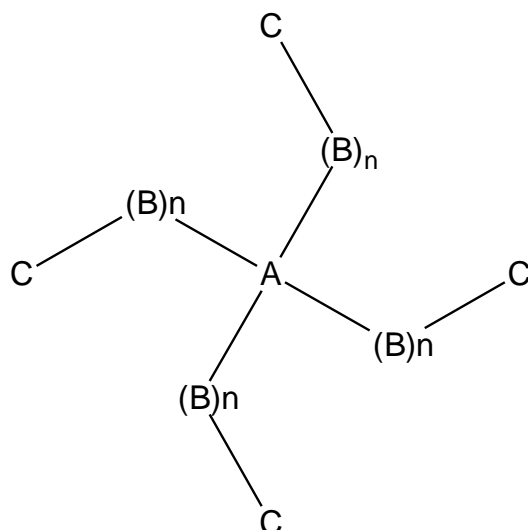
Tato reakce nastává mezi dvěma esterovými skupinami (obr. 7). Nemá sice příliš velké praktické využití pro průmyslovou výrobu polyesterů, ale patří k reakcím, ke kterým může v průběhu syntézy polyesterových typů sloučenin docházet. Je tedy důležité zahrnout tuto možnost při určování struktury připravené sloučeniny. [13] Dnes se uplatňuje při výrobě biopaliva při využití ethylacetátového způsobu.



Obrázek 7: Reakční schéma esterolýzy esterů

1.4 Stavební bloky pryskyřice

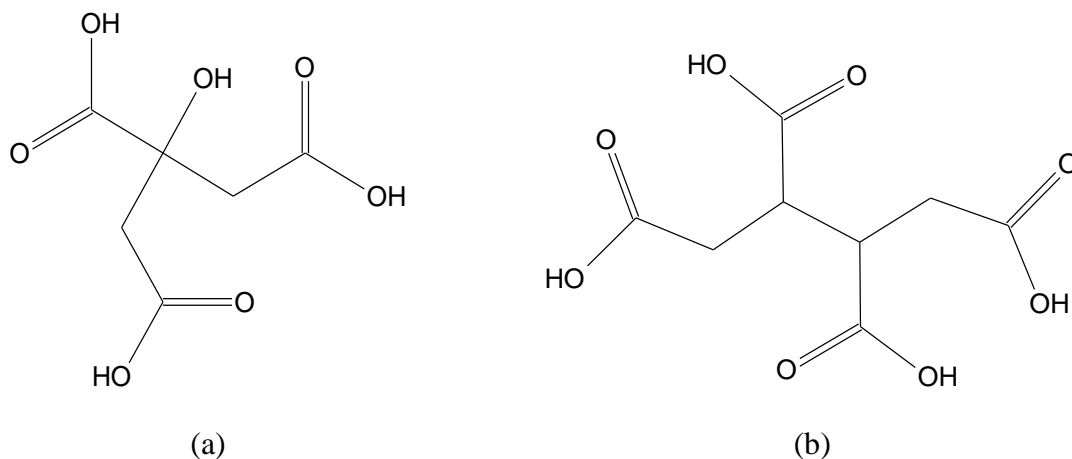
Základní strukturou je rozvětvená molekula skládající se ze tří hlavních komponent (obr. 8).



Obrázek 8: Schéma připravované molekuly (A - polyfunkční alkohol, B - hydroxykyselina, C - nenasycená komponenta)

Každá část molekuly hraje svou unikátní roli pro výsledné vlastnosti vytvrzeného materiálu. Polyfunkční alkohol určuje počet reaktivních center s dvojnou vazbou. Komponenta B určuje délku ramen připravené molekuly a tím také hustotu síťování pryskyřice. Komponenta obsahující dvojnou vazbu je klíčová pro následné vytvrzování pryskyřice.

Na místě polyfunkčního alkoholu je možné využít také polyfunkční kyselinu jako je kyselina citrónová (obr. 9a) nebo kyselina butan – 1,2,3,4 – tetrakarboxylová (obr. 9b). Při výběru uspořádání hrají významnou roli technologické aspekty jako je teplota varu a skupenství vstupních surovin, jejich termostabilita a reaktivita. Také však jejich dostupnost a cena.



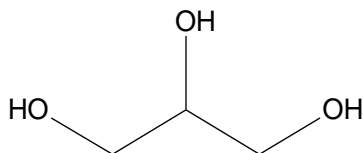
Obrázek 9: Vzorec kyseliny citrónové (a), vzorec kyseliny butan – 1,2,3,4 – tetrakarboxylové (b)

1.4.1 Vícefunkční alkoholy (A)

1.4.1.1 Glycerol

Glycerol je trojfunkční alkohol systematickým názvem propan-1,2,3-triol (obr. 10) a molární hmotností 92,09 g/mol. Je to bezbarvá viskózní kapalina nasládlé chuti, bez zápachu. Jeho hlavním zdrojem jsou rostlinné oleje a živočišné tuky. Je získáván několika způsoby. Majoritně je surový glycerol získáván jako vedlejší produkt při výrobě biopaliv [15]. Lze jej získat také petrochemickou cestou z propenu jako výchozí látky. Další alternativní metodou je mikrobiální produkce za využití kvasinek. Tato metoda byla využívána již v období první světové války, ale časem byla vytlačena efektivnější petrochemickou cestou [14].

Glycerol se rozkládá za zvýšené teploty v přítomnosti křemíku, kovů a některých solí za vzniku akroleinu. Při zvyšování teploty nad 350 °C dochází k tepelnému rozkladu za vzniku řady produktů, kromě vody 1-hydroxy-2-propanonu a 2-butoxyethanolu [16].



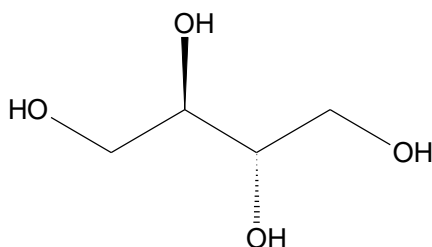
Obrázek 10: Vzorec glycerolu

1.4.1.2 Erythritol

Erythritol (obr. 11) je čtyřfunkční alkohol s molární hmotností 122,12 g/mol. Za běžných podmínek jde o bílou krystalickou látku, která je velmi dobře rozpustná ve vodě. Využívá se v potravinářství jako sladidlo. Jeho sladivost dosahuje 60-70 % sladivosti sacharózy, přičemž obsahuje pouze 0,837 kJ/g [17].

První patent na výrobu erythritolu byl propůjčen již v roce 1943. Jednalo se o výrobu z but-2-en-1,4-diolu. Od té doby se převážně přešlo z chemického způsobu výroby na biotechnologický. Prekurzorem jsou hexózy, převážně glukóza, získávaná z kukuřičného škrobu. Ty jsou následně převedeny fermentačními procesy na surový erythritol [18].

Ze čtyř hydroxylových skupin jsou dvě primární a dvě sekundární. Primární skupiny jsou reaktivnější, je tedy možno očekávat, že esterifikace probíhá nejprve zde. V minulosti již byly syntetizovány elastomery erythritolu s dvojsytnými karboxylovými kyselinami. [19]. Esterifikace erythritolu a analogických látek s funkčními skupinami na sousedících uhlících se s každým stupněm substituce komplikuje v důsledku sterického efektu, který brání molekulám v přístupu k reaktivnímu místu. Pokud chceme dosáhnout substituce 3 a více, je nutné tyto reakce provádět za zvýšených teplot 130-190 °C po dobu až 20 hod v případě reakce s velkými molekulami jako jsou mastné kyseliny [20].

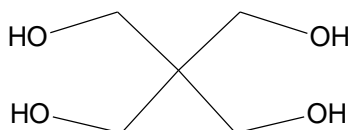


Obrázek 11: Vzorec erythritolu

1.4.1.3 Pentaerythritol

Pentaerythritol je čtyřfunkční alkohol s molární hmotností 136,15 g/mol (obr. 12). Je to bílá krystalická látka bez zápachu. Je znám především jako stavební blok větvených molekul nebo jako součást alkydových pryskyřic. Výroba pentaerythritolu spočívá v reakci formaldehydu s acetaldehydem. Nepatří tedy mezi látky získávané biosyntetickou cestou. Patří látky s omezenou dostupností z důvodu jeho využití při výrobě výbušnin.

V molekule pentaerythritolu jsou všechny čtyři hydroxylové skupiny primární, žádná z nich tedy není při esterifikaci preferovaná. Přesto při reakci pentaerythritolu s kyselinou kapronovou při 170 °C je dosaženo 80% konverze za 100 min, zatímco úplná konverze na tetraester při této teplotě trvá až 500 min [21]. Snažit se o dosažení úplné konverze je pro syntézu pryskyřice časově a energeticky velice náročné. Aby bylo možné pryskyřici síťovat, je nutné, aby byl počet reaktivních center pro vytvrzování vyšší než 2. Toho lze při esterifikaci čtyřfunkčních alkoholů dosáhnout již při konverzi vyšší než 50 %. Proto je vhodné nalézt optimální stupeň konverze, při kterém pryskyřice dosahuje požadovaných vlastností a zároveň není její příprava příliš ekonomicky náročná.

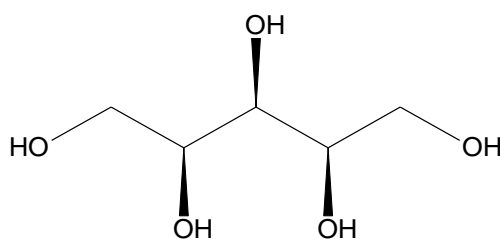


Obrázek 12: Vzorec pentaerythritolu

1.4.1.4 Xylitol

Xylitol (obr. 13) je pětifunkční alkohol s pětiuhlíkatou páteří, na niž jsou vázány hydroxylové skupiny. Přirozeně se vyskytuje v některých druzích ovoce a zeleniny. Je to bílá krystalická látka s bodem tání v rozmezí 92 °C–96 °C a sladkou chutí. Právě pro svou sladivost, která odpovídá sacharóze je hojně využíván v potravinářství jako umělé sladidlo [28]. Xylitol se také prokázal jako potenciální součást biopolyesterových pryskyřic. Arash Jahandideh zkoumal syntézu hvězdicové pryskyřice ve složení xylitolu a kyselina mléčná s konci funkcionalizovanými maleinanhydridem. Výsledná pryskyřice měla T_g 98 °C a celkový obsah biosložky byl 76,7 % [29].

Xylitol se dnes vyrábí chemickou cestou z čisté D-xylózy na niklovém katalyzátoru za zvýšené teploty a tlaku. V poslední době jsou intenzivně zkoumány biotechnologické metody výroby xylitolu z biomasy s využitím mikroorganismů. Doposud však nejsou ekonomicky výhodné ve srovnání s chemickou cestou [30].

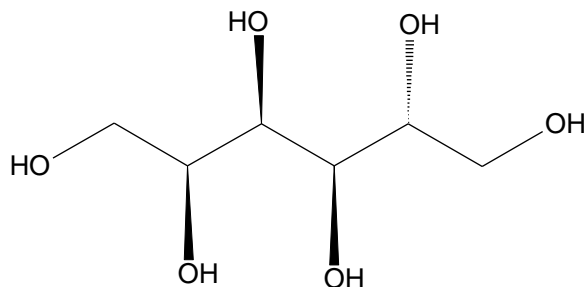


Obrázek 13: Vzorec xylitolu

1.4.1.5 Sorbitol

Sorbitol (obr. 14) patří mezi šestifunkční alkoholy. Je to bílá krystalická látka s molární hmotností 182,17 g/mol. Podobně jako erythritol je využíván v potravinářství, zejména jako sladidlo. Sorbitol je také důležitým prekurzorem pro výrobu kyseliny L-askorbové (vitamínu C). Může sloužit také jako surovina pro výrobu glycerolu, ethylenglykolu a propylenglykolu [22]. Pro výrobu sorbitolu z obnovitelných zdrojů existuje několik způsobů. Nejhojněji využívaným je katalytická redukce glukózy.

Esterifikace sorbitolu byla zkoumána již v několika pracích s různými katalyzátory (p-TSA, SnO) [23, 24]. Rychlost reakce stoupá s rostoucí teplotou a probíhá do ustálení rovnováhy. Sorbitol má šest hydroxylových skupin dostupných pro esterifikaci. Reakce probíhá postupně přes monoester, diester až k hexaesteru [25]. Po delším reakčním čase nutném k získání vyššího počtu substituovaných hydroxylových skupin dochází k nežádoucímu žlutohnědému zbarvení reakční směsi.

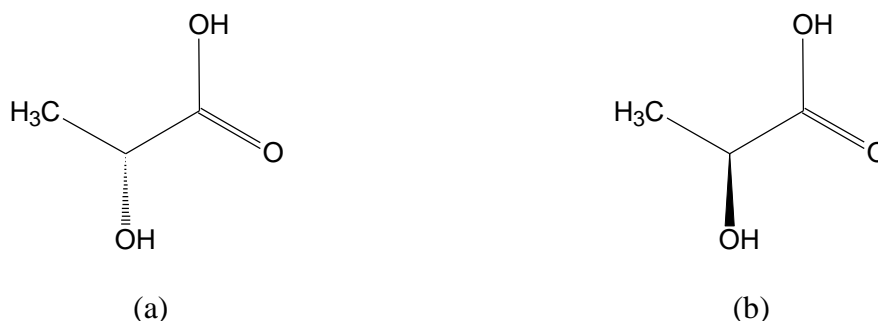


Obrázek 14: Vzorec sorbitolu

1.4.2 Hydroxykyseliny (B)

1.4.2.1 Kyselina mléčná

Kyselina mléčná (LA) se své struktuře obsahuje jednu karboxylovou a jednu alkoholovou skupinu, tato vlastnost ji přímo předurčuje k využití pro polyesterifikaci. Díky chirálnímu uhlíku se můžeme setkat se dvěma optickými izomery kyselina D-mléčná a kyselina L-mléčná (obr. 15). Běžně dostupné jsou všechny tři formy LA ve formě vodného roztoku (80-90 %), protože při destilaci dochází v poslední fázi ke vzniku oligomerů [1].



Obrázek 15: Vzorec kyseliny L-mléčné (a) a kyseliny D-mléčné (b)

Hlavním způsobem výroby kyseliny mléčné je mikrobiální fermentace různých zdrojů cukrů. Nejčastěji využívanými jsou glukóza a sacharóza. Preferovaným druhem bakterií pro fermentaci jsou *Lactobacillus delbrueckii* nebo *Lactobacillus amylophilus*, protože produkují dvě molekuly kyseliny mléčné z jedné molekuly monosacharidu [26].

Biochemický způsob výroby LA má nespornou výhodu produkce jednotlivých izomerů. To je důležité při následné aplikaci pro syntézu laktidu a polylaktidu (PLA), protože stereochemické složení PLA má výrazný vliv na teplotu tání polymeru a jeho krystalinitu [27].

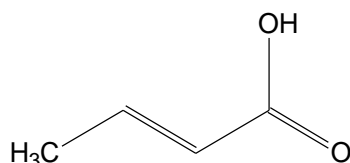
1.4.3 Nenasycená komponenta (C)

1.4.3.1 Kyselina krotonová

Kyselina krotonová (obr. 16), systematicky trans-2-butenová kyselina, je silně zapáchající organická kyselina, rozpustná ve vodě, ethanolu, ethylacetátu, toluenu a dobře rozpustná v acetonu. Důležitým rysem je dvojná vazba, díky níž lze tuto látku polymerovat radikálovým mechanismem. Kyselina krotonová se využívá jako součást kopolymerů s dalšími monomery, z nichž nejběžnějším je vinylacetát.

Výroba kyseliny krotonové v průmyslovém měřítku probíhá oxidací krotonaldehydu. Nejprve vzniká kyselina peroxokrotonová, která následně reakcí s další molekulou krotonaldehydu poskytne dvě molekuly kyseliny krotonové. Další vhodnou metodou přípravy je pyrolýza poly-3-hydroxybutyrátu (P3HB). K P3HB se přidá alkalický katalyzátor například NaOH nebo Na₂CO₃ a zahřívá se až na teplotu rozkladu (310 °C), takto získaná kyselina je následně překrystalizována ve vodě pro odstranění nečistot. Tato se příprava je vhodná pro produkci v menším měřítku. Protože P3HB je vyráběn mikrobiální cestou, je takto připravenou kyselinu krotonovou možné považovat za přírodě blízkou surovinu.

Z důvodu jednoduchosti produkce kyseliny krotonové z biomasy přes P3HB je tato cesta ve srovnání s komplikovanou petrochemickou cestou velmi šetrná. Zatímco výtěžnost petrochemické produkce kyseliny krotonové je po provedení všech dílčích kroků kolem 30 %. Výtěžnost přípravy z alkalicky ošetřeného PHB je až 80 % [31].

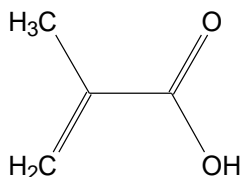


Obrázek 16: Vzorec kyseliny krotonové

1.4.3.2 Kyselina methakrylová

Kyselina methakrylová (obr. 17) je bezbarvá viskózní kapalina pronikavého zápachu, rozpustná ve vodě a chloroformu. Tato kyselina je konstitučním izomerem kyseliny krotonové. Liší se pouze polohou methylové skupiny, ta v případě kyseliny krotonové posouvá dvojnou vazbu blíže ke středu molekuly a snižuje její polymerizační schopnost. Nejčastějším využitím methakrylové kyseliny je výroba esterů jako methylmethakrylát, který je prekurzorem výroby polymethylmethakrylátu (PMMA) známého jako plexisklo.

Způsobů výroby kyseliny methakrylové se v průmyslu využívá několik. Rozhodujícím faktorem je vždy cena a dostupnost vstupních surovin. K nejvyužívanějším patří výroba z kyanohydrinu acetonu, další možností je dvoukroková katalytická oxidace isobutenu [32].



Obrázek 17: Vzorec kyseliny methakrylové

1.5 Vytvrzování pryskyřice

Jednotlivé větve oligomeru jsou zakončeny dvojnými vazbami. Samotný oligomer není dostatečně netvoří homopolymer bez přídavku reaktivního rozpouštědla. Výhodou takto omezené reaktivity je minimální riziko předčasné polymerace již při syntéze oligomeru.

Vytvrzování takovéto pryskyřice probíhá volným radikálovým mechanismem. Nejprve dochází ke vzniku radikálů z iniciátoru. Tyto radikály napadají vinylové skupiny monomeru a nastává propagační fáze a růst řetězců. V případě pryskyřice je funkčnost oligomeru vyšší než dva, což vede od určitého stupně konverze ke vzniku sítě.

1.5.1 Iniclace

Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic probíhá radikálovým mechanismem. K zahájení této reakce je do směsi nutné přidat iniciátor, který se pomocí vnějšího vlivu štěpí na radikály. Takovýmto vlivem může být zahřátí. Takto iniciují většinou organické peroxidy jako benzoylperoxid (BPO) nebo nitrily, například 2,2'-azo-bis(isobutylnitril) (AIBN).

Dalším mechanismem generování radikálů může být vysokoenergetické ionizující záření jako krátkovlnné UV či radiační gama, neutronové aj. Tomuto způsobu se říká fotoiniclace. Její hlavní výhodou je nezávislost na teplotě a dobrá regulovatelnost polymerizace. Zatímco u tepelné iniclace je pro přerušování vzniku nových radikálů nutno celou směs ochladit, rychlost

fotoiniciace závisí na množství absorbovaného světla a pro zastavení iniciace stačí pouze přerušit záření.

V případě redoxní iniciace přidáváme k peroxidu redukční činidlo, nejčastěji soli přechodných kovů (Fe^{2+} , Cu^+ , Co^{2+} , Ti^{3+}). Takto lze výrazně snížit iniciační teplotu.

1.5.2 Vznik sítě a bod gelace

Podmínky vzniku prostorové sítě jsou dobře popsány v případě polykondenzačního mechanismu, jako je tomu u alkydových pryskyřic, kde spolu reaguje polyfunkční alkohol s dikarboxylovou kyselinou.

Carothersova teorie vychází z úvahy, že z N_0 molekul o funkčnosti \bar{f} vyskytujících se ve směsi na počátku zůstane v čase t N_t molekul monomeru. Zreaguje tedy $2 \cdot (N_0 - N_t)$ funkčních skupin a stupeň konverze je tedy

$$p = \frac{2 \cdot (N_0 - N_t)}{N_0 \cdot \bar{f}}. \quad (1)$$

Polymerační stupeň molekuly v čase t je

$$P_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{2}{2 - p \cdot \bar{f}} \quad (2)$$

Polymerační stupeň síťované makromolekuly se blíží nekonečnu, úpravou z rovnice (1) tedy získáme stupeň konverze při bodu gelace

$$p_{\text{gel}} = \frac{2}{\bar{f}} \quad (3)$$

Velmi rozšířená je také Flory-Stockmayerova teorie zabývající se stejnou problematikou. Tato teorie byla stejně jako Carothersova vytvořena pro polykondenzační systémy, ale je možné ji využít také pro systémy vznikající volnou radikálovou polymerizací [35].

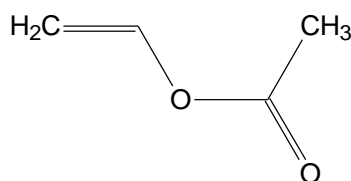
1.5.3 Reaktivní rozpouštědlo

Hlavními požadavky na reaktivní rozpouštědlo (RD) jsou nízká viskozita, dobrá mísitelnost s UP a schopnost kopolymerace s UP. V dnešní době se jako reaktivní rozpouštědlo nejčastěji používá styren, který je nejen průmyslově dostupnou surovinou, ale také svou rigidní molekulární strukturou zlepšuje mechanické vlastnosti vytvrzené pryskyřice. Při výrobě UP pryskyřic, případně z nich vyráběných kompozitních materiálů, dochází ke značným opakovaným expozicím pracovníků se styrenem. V roce 2019 byl styren klasifikován jako látka pravděpodobně karcinogenní pro člověka (skupina 2A) [3]. Z tohoto důvodu má smysl za tuto látku hledat vhodné náhrady.

1.5.3.1 Vinylacetát

Tato bezbarvá kapalina nasládlého zápachu s bodem varu $72\text{ }^\circ\text{C}$ ochotně homopolymerizuje a tvoří kopolymery s jinými vinylovými monomery a olefiny. Běžně se využívá k výrobě lepidel jako disperze (Herkules, Duvilax), lze také polymerizovat v bloku. V tomto případě nastávají problémy s odvodem reakčního tepla.

Dále bývá složkou kopolymerů (ethylen-co-vinylacetát). Vinylacetát je možné kopolymerovat s kyselinou krotonovou. Tyto kopolymery se využívají jako příměsi kosmetických přípravků na vlasy [33, 34]. V kontextu této práce za zmínku stojí, že je strukturním izomerem kyseliny krotonové.

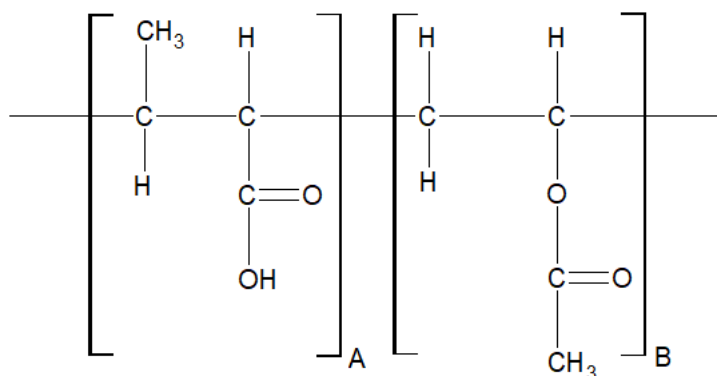


Obrázek 18: Vzorec vinylacetátu

1.5.4 Vinylacetát a kyselina krotonová

Kopolymer vinylacetátu (VAc) s kyselinou krotonovou (CA) se hojně využívá v kosmetických přípravcích pro péči o vlasy. Mimo se vyskytuje jako suché pojivo v tabletách [37]. Wechsler a spol. [36] připravili kopolymer VAc/CA s obsahem 1-30 % hm. kyseliny krotonové suspenzní technologií s využitím peroxidu vodíku jako iniciátoru. Johanson a spol. [37] připravili s využitím benzoylperoxidu jako iniciátoru kopolymer s obsahem až 43 % hm. kyseliny krotonové. Kopolymer je rozpustný v isopropanolu a ethanolu. Fyzikální vlastnosti jsou závislé na podílu kyseliny krotonové. S rostoucím obsahem jednotek kyseliny krotonové klesá viskozita polymerního roztoku.

Kopolymerační parametry dvojice monomerů vinylacetát, kyselina krotonová jsou $r_1=0,33$ a $r_2=0$ [38]. Dochází tedy převážně k alternující kopolymeraci a po vyčerpání monomeru kyseliny krotonové ke vzniku homopolymeru vinylacetátu. Radikál kyseliny krotonové je schopen reagovat pouze s monomerní jednotkou vinylacetátu. Složení kopolymeru je možné regulovat molárním poměrem monomerů v násadě. Produkt kopolymerace pak vždy obsahuje větší množství jednotek vinylacetátu (B) než kyseliny krotonové (A) (obr. 19).



Obrázek 19: Kopolymer kyseliny krotonové a vinylacetátu

1.6 Charakterizace pryskyřice

1.6.1 Číslo kyselosti

Číslo kyselosti se vyjadřuje jako množství KOH, v miligramech, potřebné k neutralizaci jednoho gramu látky. Je jednou ze základních charakteristik polyesterových pryskyřic. Tato hodnota nám poskytne informaci o množství volných karboxylových skupin v reakční směsi a využívá se ke stanovení stupně konverze probíhající reakce. Metoda je také instrumentálně velmi nenáročná. Jde o acidobazickou titraci pryskyřice v rozpouštědle roztokem hydroxidu draselného. Jako indikátor se využívá zpravidla fenolftalein. Vypočte se dle vztahu

$$x = \frac{M_{\text{rKOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}}}{m_p} \quad [\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}], \quad (4)$$

kde M_{rKOH} je molekulová hmotnost KOH, c_{KOH} je koncentrace roztoku KOH a V_{KOH} je spotřeba roztoku KOH v cm^3 .

1.6.2 Extrakce

Při vytvrzovací reakci vzniká mimo makromolekulární sítě také množství vedlejších produktů, které lze následně ze vzorku extrahovat. V případě oligoesteru síťovaného vinylacetátem lze očekávat, že převážná část extrahovatelného zbytku je tvořena homopolymerním vinylacetátem. Metodu lze uplatnit pro stanovení množství nerozpustné složky, kterou představuje síťovaná struktura.

1.6.3 Infračervená spektroskopie

Chemické vazby v molekulách jsou v neustálém pohybu. V čase dochází k jejich opakujícímu se natahování a zkracování, k rotacím a deformacím. Při ozáření molekuly světelným zdrojem dojde k absorpci záření odpovídajícího frekvenci kmitání jednotlivých vazeb v molekule. Absorpční spektrum dané molekuly je následně vyjádřeno nejčastěji jako funkce absorbance nebo transmitance na vlnočtu, který je převáčenou hodnotou vlnové délky. Infračervená spektroskopie využívá světla v rozsahu vlnových délek $7,8 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ cm. Pro organickou chemii je pak zvláště důležitá oblast vlnových délek $2,5 \cdot 10^{-4}$ - $2,5 \cdot 10^{-3}$ cm, což odpovídá vlnočtům 4000 - 400 cm^{-1} [40].

1.6.4 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Metoda je založena na principu konstantního ohřívání, popřípadě chlazení dvou nádob, z nichž do jedné je umístěn vzorek a druhá slouží jako referenční. V důsledku fázových změn probíhajících ve vzorku dochází ke změnám tepelného toku směřujícího do nádoby se vzorkem. Výstupem této metody je závislost rozdílu tepelných toků do obou nádob na teplotě. Využívá se k určení teploty tání (T_m), krystalizace (T_c) a skelného přechodu (T_g) materiálů.

1.6.5 Termogravimetrická analýza (TGA)

Tato metoda spočívá v kontinuálním zahřívání, popřípadě chlazení vzorků v temperované komoře s přesně definovanou atmosférou. Po celou dobu experimentu je sledována jejich hmotnost. Výstupem je termogravimetrická křivka, která reprezentuje závislost hmotnosti vzorku na teplotě v temperované komoře. Hlavním využitím této metody pro polymerní materiály je stanovení jejich teploty degradace, tedy teploty, při níž dochází k jejich tepelnému rozkladu.

CÍL PRÁCE

Cílem práce je po výběru vhodných monomerů na základě literární rešerše také syntéza zvoleného typu pryskyřice a její následná charakterizace, včetně charakterizace vytvrzeného produktu a vypracování návrhu na další postup ve vývoji pryskyřice.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části se práce zabývá problematikou syntézy dvojice termosetových pryskyřic obsahujících kyselinu mléčnou a kyselinu krotonovou lišících se použitým vícefunkčním alkoholem.

Hlavním kritériem volby jednotlivých složek reakčních systémů byl vysoký podíl biosložky. Tento požadavek zajišťuje kombinace kyseliny mléčné s kyselinou krotonovou, které dohromady tvoří více než 85 % hmotnosti oligoesteru. Jako vhodný vícefunkční alkohol se zpočátku nabízel glycerol. Tento alkohol obsahuje tři hydroxylové skupiny, z nichž jsou pouze dvě primární, což komplikuje esterifikaci do třetího stupně. Výslednou pryskyřici na bázi glycerolu bylo obtížné vytvrdit z důvodu její nízké funkčnosti způsobené obtížnou esterifikovatelností sekundární alkoholové skupiny. Pryskyřici připravenou s erythritolem bylo možné vytvrdit. Takto připravený oligoester skládá ze 100 % z přírodě blízkých surovin.

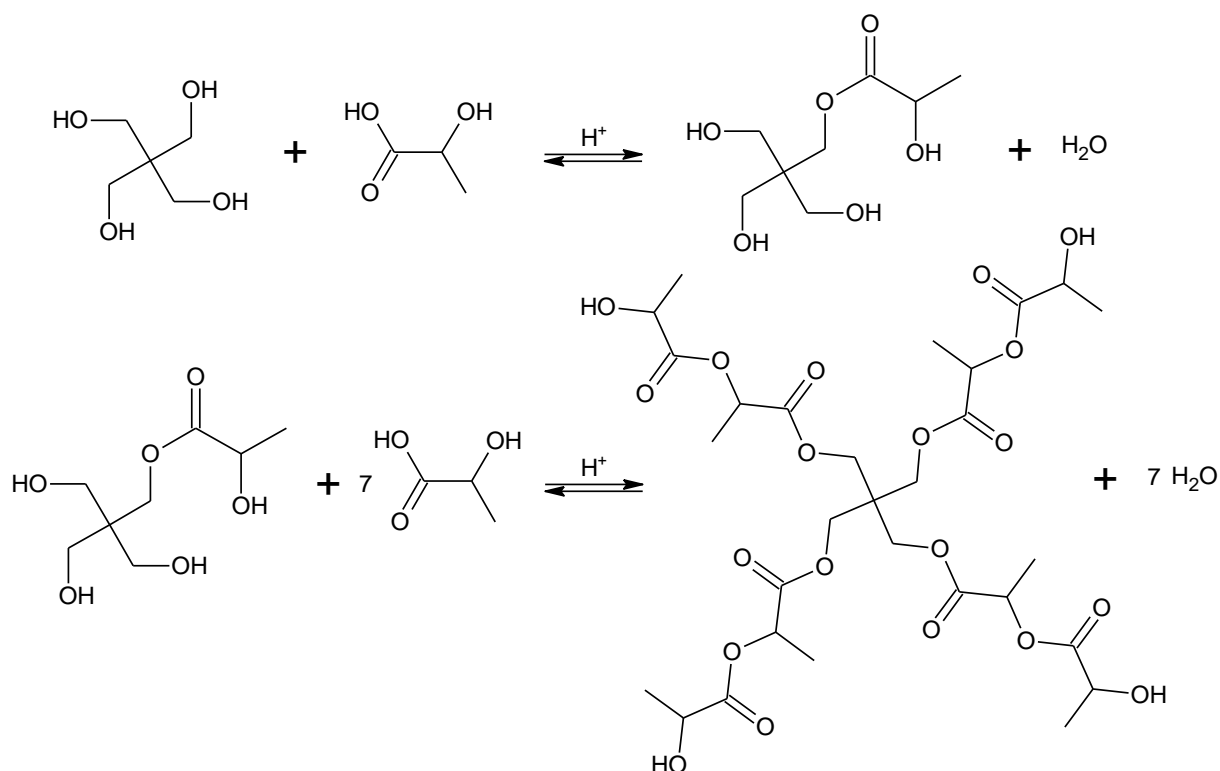
Pro srovnávací pryskyřici byl zvolen systém pentaerythritol, kyselina mléčná a kyselina krotonová. Pentaerythritol není vyráběn biosyntetickou cestou, ale obsahuje čtyři primární hydroxylové skupiny, jejichž esterifikace je výrazně rychlejší než esterifikace sekundárních hydroxylových skupin nacházejících se v molekule erythritolu. To umožňuje dovést reakci do vyšších stupňů konverze, výrazně zkrátit dobu esterifikace a omezit tak případnou degradaci produktu v průběhu syntézy.

2.1 Použité chemikálie

- kyselina krotonová (Sigma Aldrich)
- kyselina L-mléčná (Fichema)
- 2,2'-azo-bis(isobutyronitril) (Sigma Aldrich)
- erythritol (potravinářský)
- pentaerythritol (Sigma Aldrich)
- sorbitol (potravinářský)
- glycerol (Sigma Aldrich)
- kyselina paratoluensulfonová (Sigma Aldrich)
- vinylacetát ≥ 99 %, stabilizace 3-20 ppm hydrochinon (Sigma Aldrich)
- bromthymolová modř
- aceton
- hydroxid sodný
- hydroxid draselný
- methanol

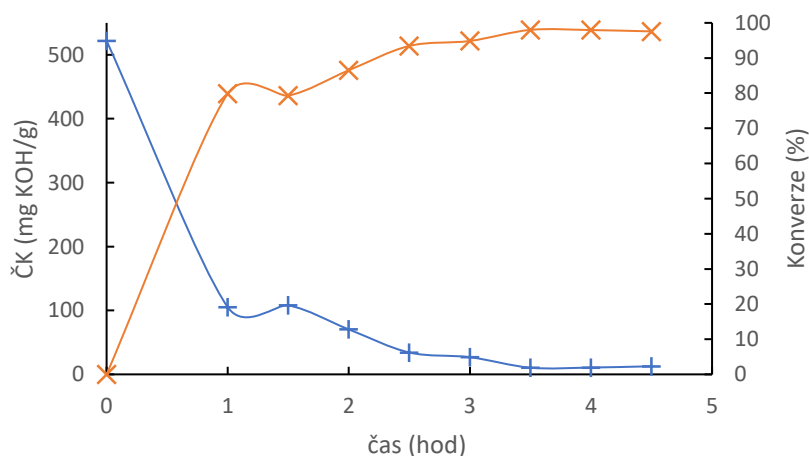
2.2 Syntéza oligoesteru

Syntéza oligoesteru proběhla ve dvou krocích. V prvním kroku proběhla esterifikace pentaerythritolu kyselinou mléčnou (obr. 20).



Obrázek 20: Reakční schéma esterifikace pentaerythritolu kyselinou mléčnou

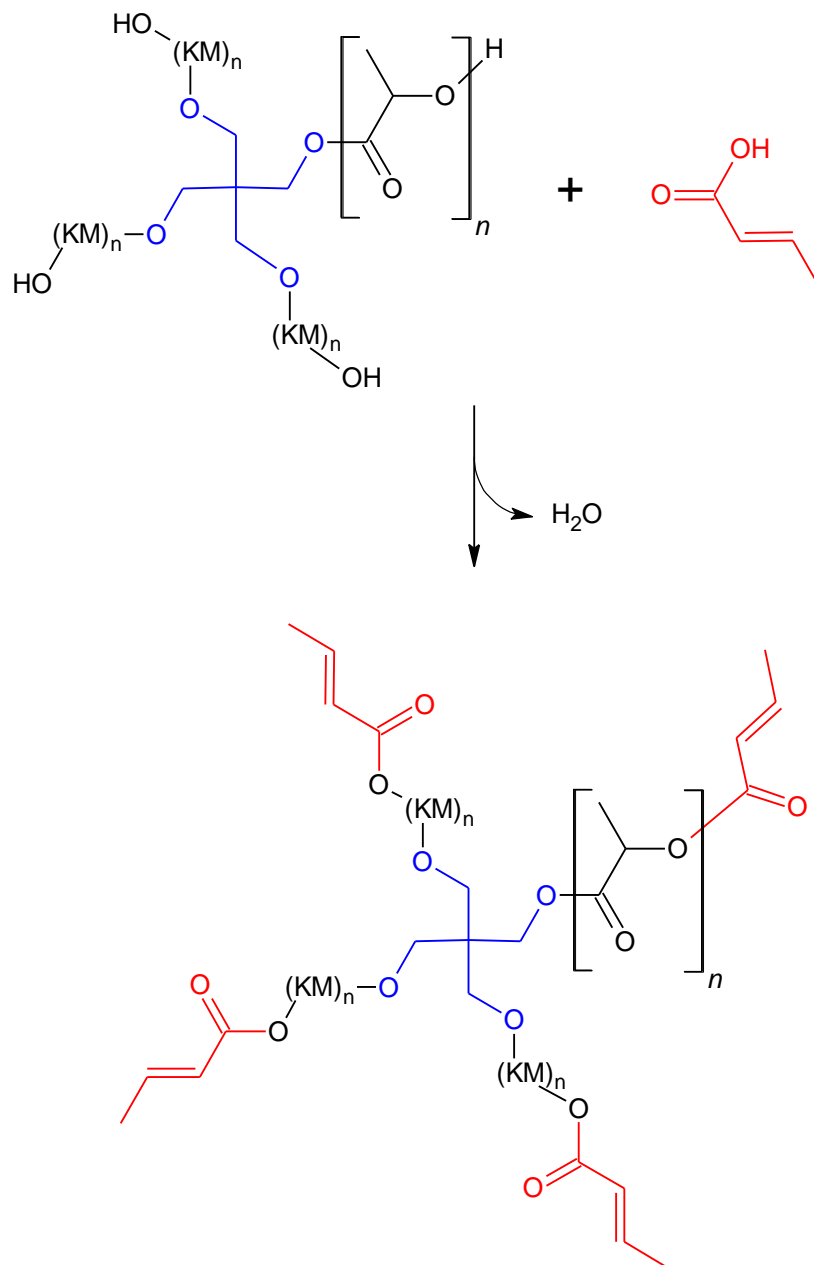
Obě látky byly smíseny v reakční baňce v molárním poměru pentaerythritol ke kyselině mléčné (1:8). Jako katalyzátor byla použita kyselina paratoluensulfonová (p-TSA) (0,25 % mol. ke kyselině mléčné). Směs byla za neustálého míchání (400 ot./min) postupně zahřívána na teplotu 185 °C a v půlhodinových intervalech byly odebrány vzorky ke kontrole čísla kyselosti. Po dvou hodinách reakce byl snížen tlak v aparatuře, z počátku na 30 kPa, později na 1,5 kPa, pro lepší odvod vznikající vody a urychlení reakce.



Obrázek 21: Graf průběhu čísla kyselosti reakční směsi v čase v prvním kroku

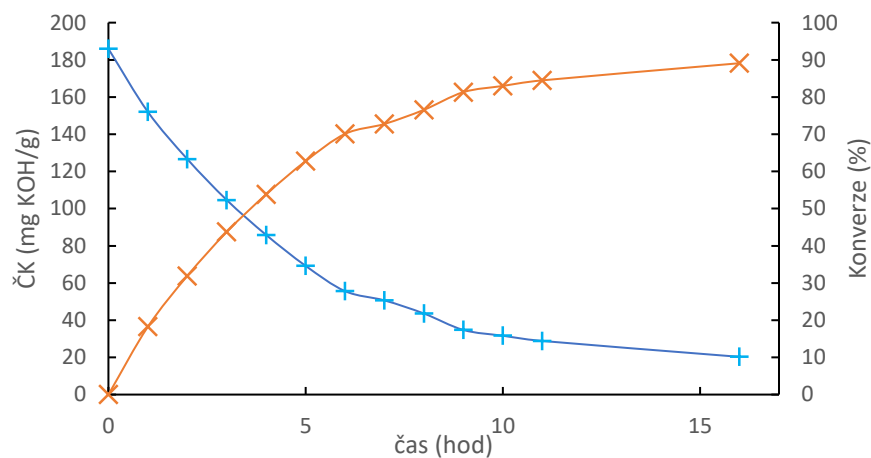
Reakce probíhala v inertní atmosféře dusíku, aby nedocházelo k degradaci produktu vzdušným kyslíkem. Po 4,5 hod byla reakce zastavena s číslem kyselosti 12,7 mg KOH/g a nezreagované složky byly oddestilovány, což snížilo hodnotu čísla kyselosti na 6,27 mg KOH/g (obr. 21).

Ve druhém kroku byla na vzniklý oligoester navázána kyselina krotonová v molárním poměru kyselina k alkoholu (4:1).



Obrázek 22: Reakční schéma esterifikace oligoesteru kyselinou krotonovou (kyselina krotonová červeně, pentaerythritol modře). KM – kyselina mléčná. Počet jednotek kyseliny mléčné (n) závisí na molárním poměru jednotlivých komponent v reakční směsi.

Teplota směsi byla za neustálého míchání udržována na 185 °C. Po 16 hod byla reakce ukončena při konverzi 89 %. Z takto připraveného produktu byl oddestilován zbytek nezreagované kyseliny krotonové. Výsledné číslo kyselosti pryskyřice tak kleslo na hodnotu 15,57 mg KOH/g (obr. Obrázek 23). Celková výtěžnost syntézy byla 90,8 %.



Obrázek 23: Graf průběhu čísla kyselosti reakční směsi v čase ve druhém kroku

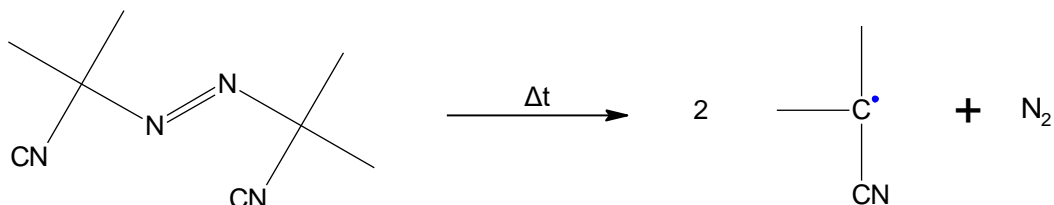
Druhá pryskyřice ve složení erythritol, kyselina mléčná a kyselina krotonová v molárním poměru 1:8:4 byla připravena s využitím stejného reakčního uspořádání vyobrazeného na obr. 24. Celková doba obou kroků syntézy byla 45 hod a syntéza proběhla s výtěžností 75,4 %. Výsledné číslo kyselosti pryskyřice bylo 55,3 mg KOH/g.



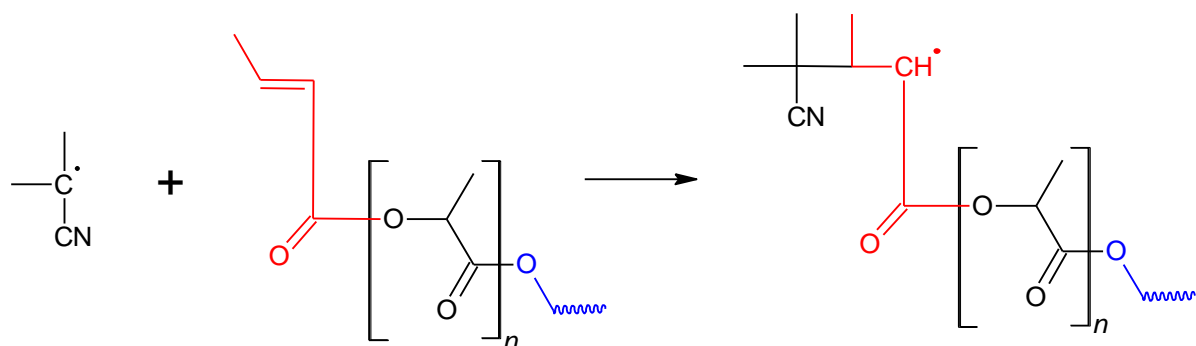
Obrázek 24: Aparatura pro syntézu oligoesteru (1 - cirkulační termostát, 2 - reakční kotlík, 3 - teploměr, 4 - hřídelová míchačka, 5 - systém chladičů, 6 - předloha k odběru reakční vody, 7 - vakuometr, 8 - vývěva)

2.3 Síťování pryskyřice

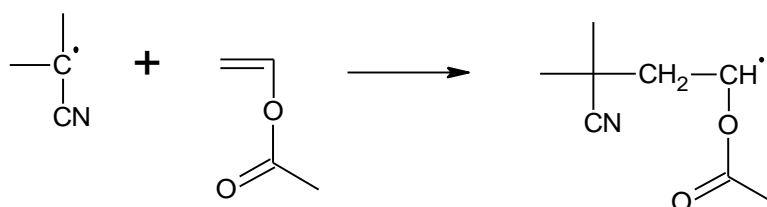
Síťování pryskyřice bylo iniciováno radikály vzniklými tepelným rozkladem AIBN (obr. 25). Takto vzniklé radikály mohou napadat dvojně vazby kyseliny krotonové zapojené do oligoesteru (obr. 26) nebo dvojně vazby monomerního vinylacetátu (obr. 27).



Obrázek 25: Reakční schéma tepelného rozkladu AIBN

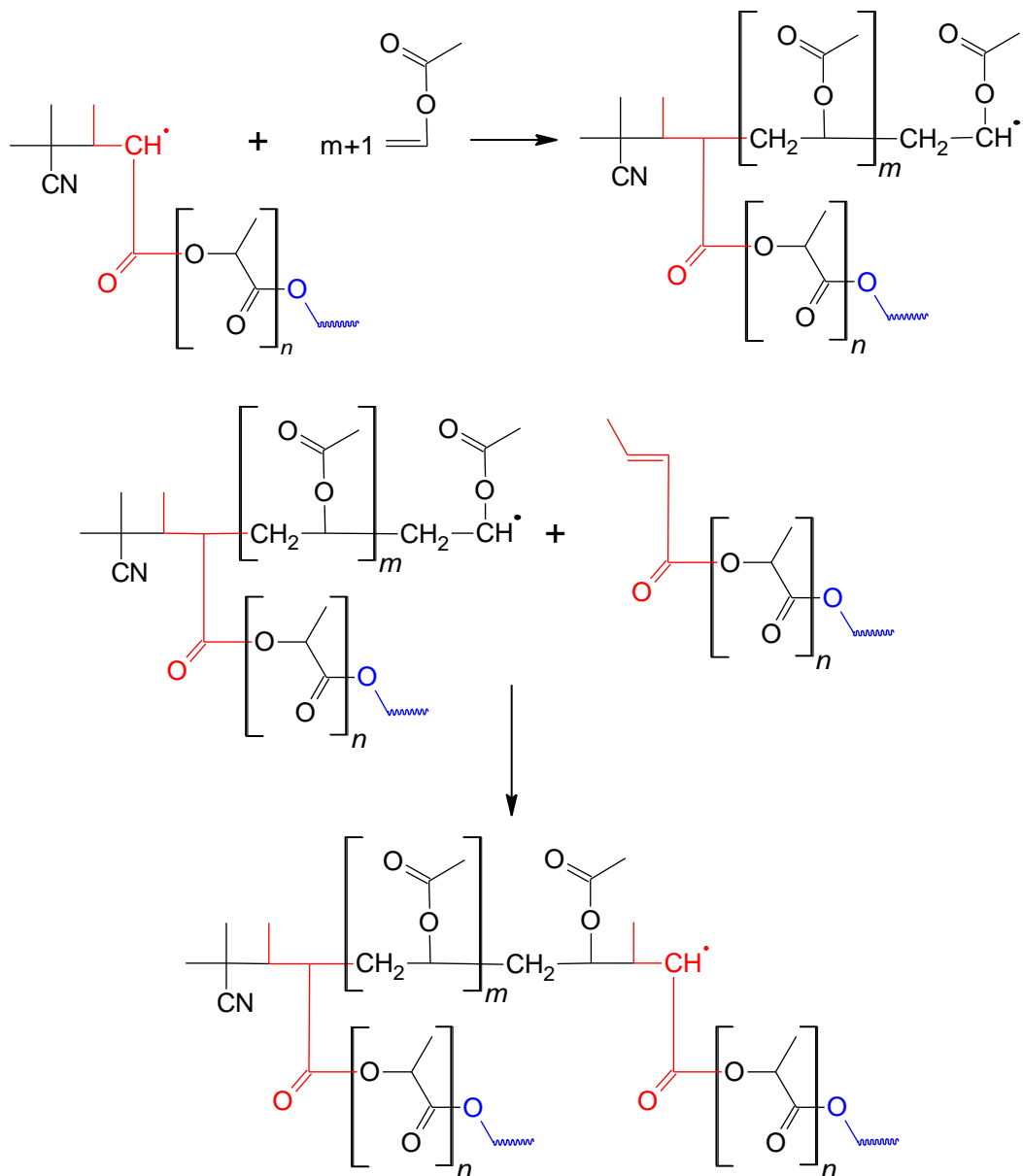


Obrázek 26: Reakční schéma iniciace radikálové polymerizace na molekule oligoesteru



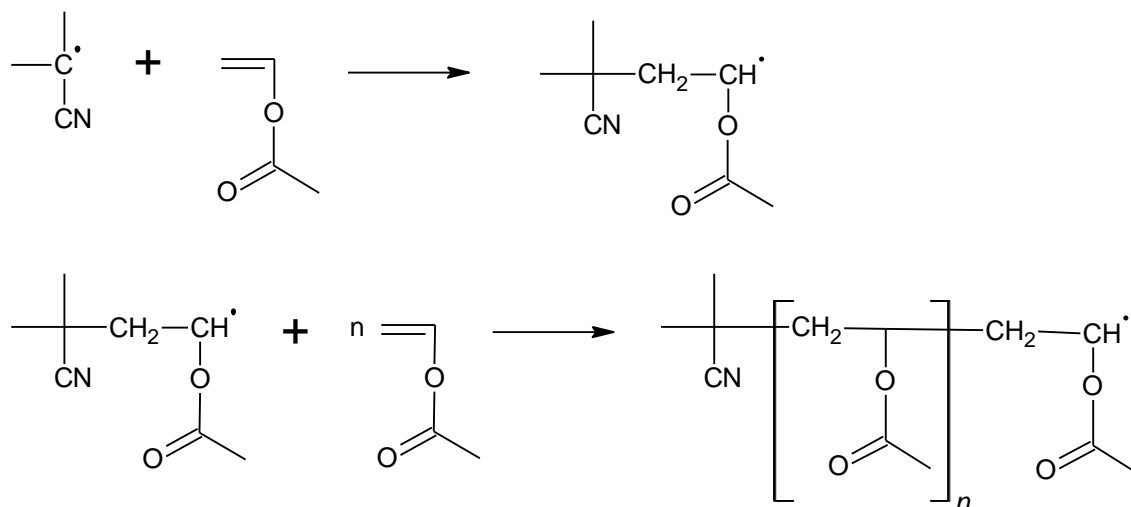
Obrázek 27: Reakční schéma iniciace radikálové polymerizace na molekule vinylacetátu

V propagačním kroku dochází k alternační kopolymeraci oligoesteru s vinylacetátem (obr. 28). Vinylacetát lze snadno radikálově polymerizovat i samostatně. Tato reakce probíhá velmi rychle, což může způsobovat technologické problémy, např. náročný odvod reakčního tepla. Kopolymerací vinylacetátu s méně reaktivními molekulami dosáhneme výrazného zpomalení polymerizace a lepší kontrolovatelnosti procesu.



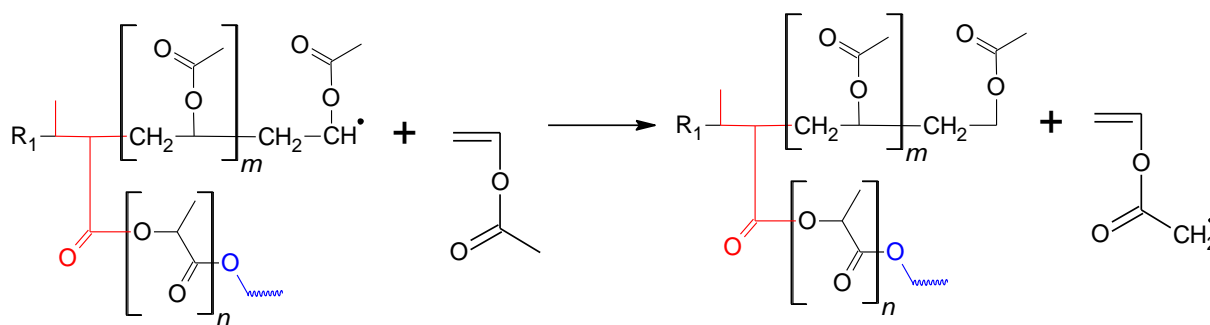
Obrázek 28: Reakční schéma propagačního kroku radikálové reakce

Při polymerizaci může také nastat situace, kdy se v okolí aktivního centra rostoucího polymeru nachází velký nadbytek monomerních jednotek vinylacetátu a dojde ke vzniku homopolymeru vinylacetátu nezapojeného do sítě (obr. 29).

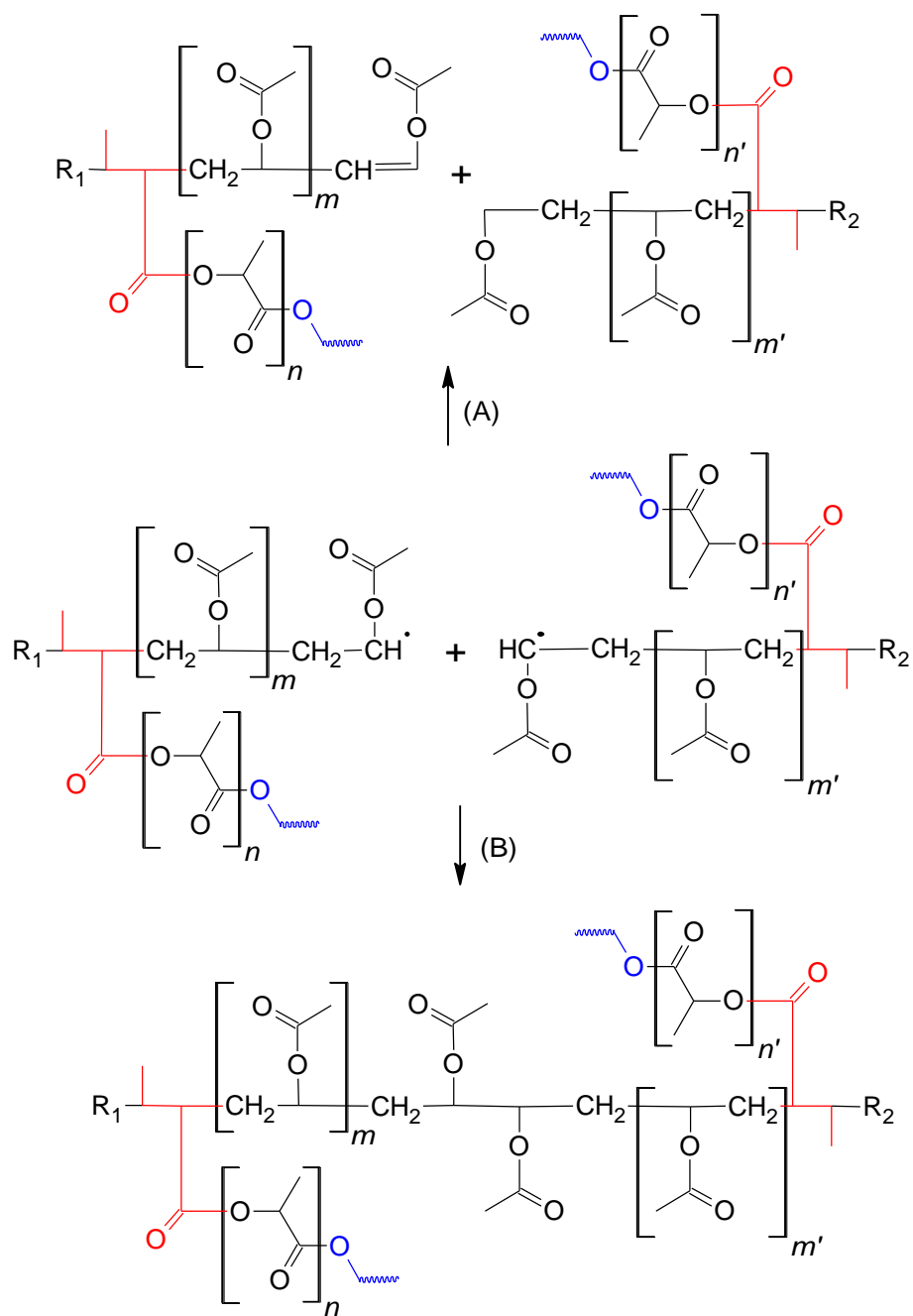


Obrázek 29: Reakční schéma růstu řetězce polyvinylacetátu

K terminaci polymerizační reakce dochází jednou ze tří variant. Může dojít k přenosu radikálu na molekulu monomeru (obr. 30), polymeru nebo iniciátoru. V takovémto případě vzniká nový radikál nejpravděpodobněji v místě s nejvyšší stabilizací. V případě vinylacetátu je tímto místem acetylová skupina [39]. Dalšími možnostmi jsou disproportionace (obr. 31A) a rekombinace (obr. 31 B). Při disproportionaci dochází k přenosu atomu vodíku z jednoho aktivního řetězce na druhý. Na konci jednoho řetězce tak vznikne dvojná vazba a na druhém vazba jednoduchá. Rekombinací rozumíme spojení dvou radikálů za vzniku jednoho řetězce.

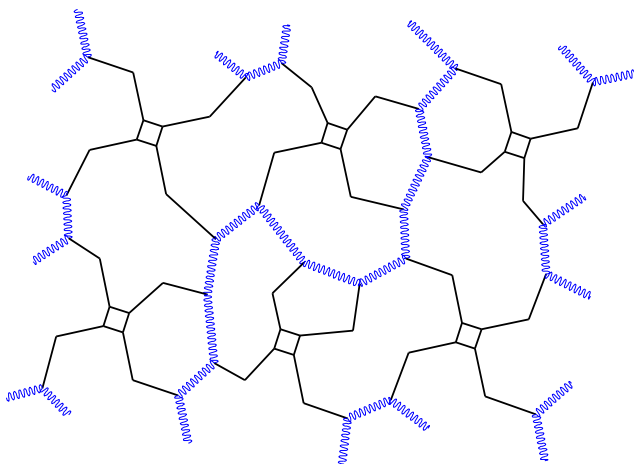


Obrázek 30: Reakční schéma přenosu radikálu na monomer vinylacetátu



Obrázek 31: Reakční schéma disproportionace (A) a rekombinace (B) radikálů

Idealizovaná struktura vytvrzené pryskyřice (obr. 32) obsahuje jednu makromolekulu vzniklou zesíťováním všech molekul oligoesteru a vinylacetátu. Ve skutečnosti však obsahuje množství nedokonalostí. Při syntéze pryskyřice neprobíhají reakce se stoprocentní konverzí a funkčnost pryskyřice je tedy ve skutečnosti nižší než v idealizovaném modelu. Dalšími pravděpodobnými nedokonalostmi vytvrzené pryskyřice jsou řetězce volného homopolymery vinylacetátu, zacyklení větví oligoesteru přes vinylacetátový můstek bez zapojení do zbylé struktury, případně nezreagované zbytky monomerů a zbytky molekul iniciátoru.



Obrázek 32: Idealizovaná struktura vytvrzené pryskyřice (síťování vinylacetátem modře)

2.4 Příprava vzorků a vytvrzení pryskyřice

Všechny pryskyřice byly vytvrzovány ve shodných řadách a následně byly vzájemně srovnány.

2.4.1 Vliv koncentrace vinylacetátu

Nejprve byl připraven zásobní roztok pryskyřice s 20 % hm. VAc a 1,5 % hm. AIBN. Dále byl připraven 1,5% zásobní roztok AIBN ve VAc. Vzorky o celkové hmotnosti 1,2 g byly připraveny na předvážkách s přesností 0,01 g. K určení optimální koncentrace vinylacetátu byla připravena řada vzorků s koncentrací VAc 20-60 % s krokem 5 %. Koncentrace iniciátoru (AIBN) byla zvolena na 1,5 %. Takto připravené vzorky byly vytvrzeny v sušárně při teplotě 80 °C. Po uplynutí 24 h byly uvolněny víčka vialek a vzorky byly sušeny po dobu dalších 48 h, aby vytěkal volný vinylacetát.

2.4.2 Vliv iniciátoru

Na analytických vahách bylo do vialek naváženo potřebné množství AIBN. Následně bylo doplněno roztokem VAc v pryskyřici na celkovou hmotnost 1,2 g. Byly připraveny řady koncentrací AIBN podle tab. 1, kde optimální koncentrace VAc byla zvolena na základě nejnižšího úbytku hmotnosti pryskyřice po jejím vytvrzení a usušení. Vzorky byly vytvrzeny a usušeny stejným způsobem jako při zjišťování vlivu koncentrace vinylacetátu. Všechny vzorky byly připraveny duplicitně pro snížení vlivu nepřesností na získané výsledky měření.

Tabulka 1: Řady vzorků pro určení vlivu koncentrace iniciátoru

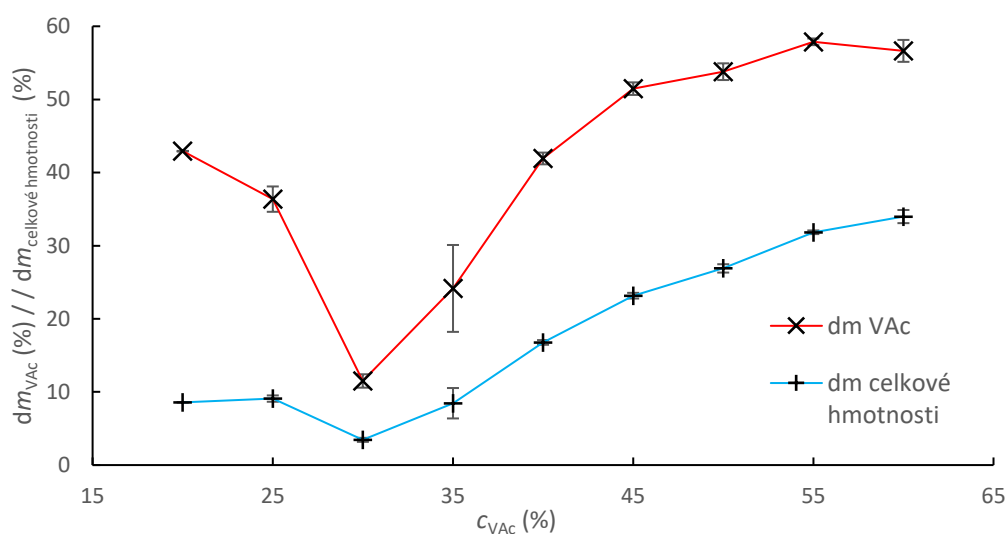
c_{VAc} (%)	c_{AIBN} (%)		
20	1,5	2	2,5
30, 40 (optimum)	1	1,5	2
60	0,5	1	1,5

3 DISKUZE VÝSLEDKŮ

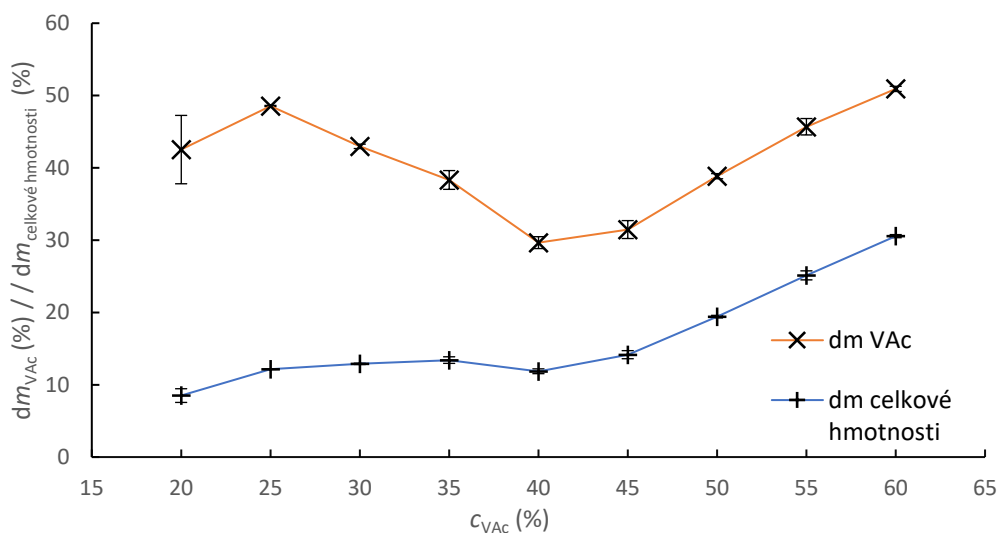
3.1 Vliv množství vinylacetátu na vytvrzení pryskyřice

Po ukončení vytvrzovací reakce obsahuje pryskyřice zbytky nezreagovaného monomeru vinylacetátu. Množství volného vinylacetátu ve vytvrzené pryskyřici se ukázalo jako vhodné kritérium pro posouzení hustoty síťování. Metoda se ukázala jako velice spolehlivá, protože poskytuje stabilně velmi podobné výsledky, což nasvědčuje i délka chybových úseček na obrázcích 33 a 34.

U pryskyřice na bázi pentaerythritolu bylo zjištěno, že nejnižší hmotnostní úbytek při vytvrzení (3,45 %) nastane ve směsi oligoesteru s 30 % vinylacetátu. Nejnižší hmotnostní úbytek erythritolové pryskyřice (11,9 %) byl zjištěn u směsi obsahující 40 % vinylacetátu (obr. 33 a 34).



Obrázek 33: Závislost hmotnostního úbytku vinylacetátu po vytvrzení na jeho množství v pryskyřici na bázi pentaerythritolu

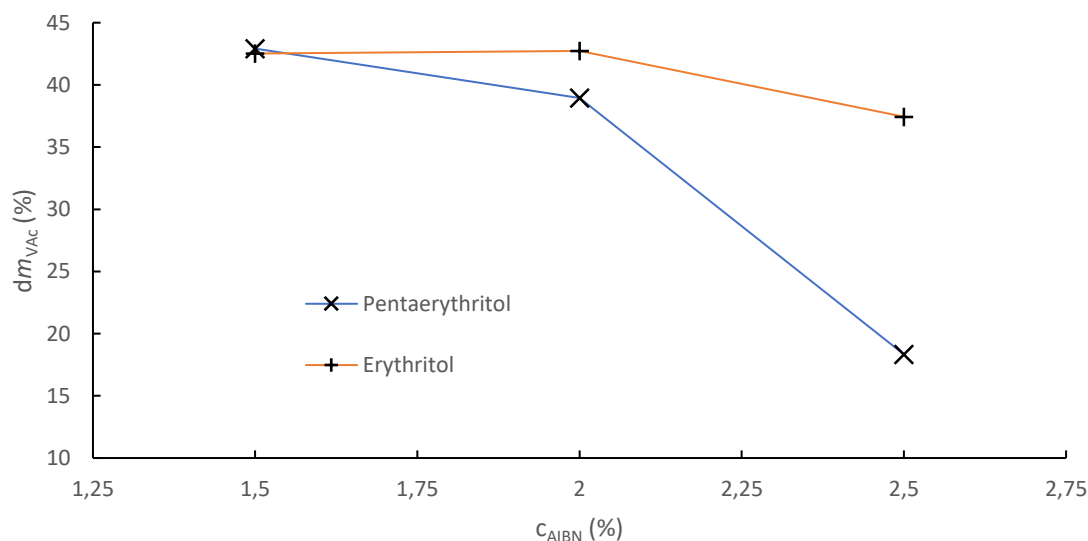


Obrázek 34: Závislost hmotnostního úbytku vinylacetátu po vytvrzení na jeho množství v pryskyřici na bázi erythritolu

3.2 Vliv koncentrace iniciátoru na vytvrzení pryskyřice

Množstvím iniciátoru je regulován počet vzniklých radikálů schopných iniciovat síťovací reakci. Pro provedení experimentu bylo využito AIBN, jehož poločas rozpadu je 1 h při 80 °C. Po 7 h reakce je tak více než 99 % iniciátoru spotřebováno. Probíhající kopolymerace je exotermickou reakcí a vzniklé teplo dále podporuje rozpad iniciátoru, proto lze očekávat podstatně rychlejší průběh iniciace. Tepelným rozkladem AIBN vzniká jedna molekula dusíku na každé dva volné radikály. Vzniklý dusík způsobuje napětí v materiálu a následně jeho praskání. Další dostupně iniciátory jako je benzoylperoxid nebylo možné využít z důvodu jejich příliš dlouhých poločasů rozpadu při nižších teplotách.

Vliv iniciátoru byl také vyhodnocován metodou nejmenší hmotnosti ztráty vytvrzeného materiálu. Vzorky obsahující pouze 20 % VAc dosahují lepších výsledků při vyšším množství iniciátoru, jak lze pozorovat na obr. 35. V takovéto směsi je molární poměr VAc:C=C 0,72. Pro úspěšnou kopolymeraci v celém objemu vzorku je nutné, aby tento poměr dosahoval hodnoty nejméně jedna, což znamená, že v ideálním případě je výsledná síť tvořena střídavě molekulou vinylacetátu a jedním z konců větveného oligoesteru. Při nedostatku monomerního vinylacetátu dochází ke zpomalení propagačního kroku reakce a převáží terminační reakce.

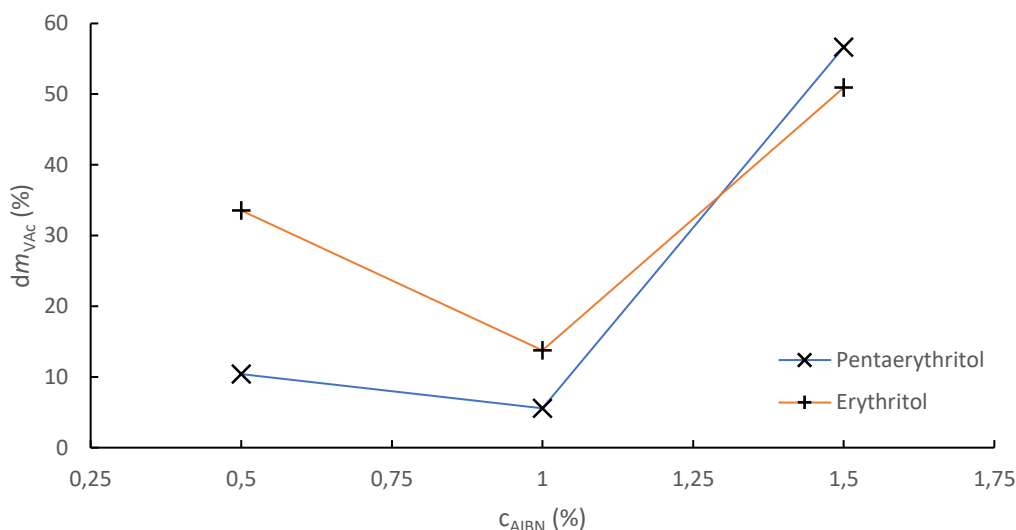


Obrázek 35: Závislost hmotnostního úbytku vinylacetátu na koncentraci iniciátoru u pryskyřice ředěné 20 % vinylacetátu

Využití velkého nadbytku iniciátoru má naopak za následek příliš bouřlivý průběh jeho rozpadu, který vede až k odpaření vinylacetátu ze směsi a zhoršení schopnosti polymerizace. Další nevýhodou je pak nízká efektivita iniciace. Vysoké množství vznikajících radikálů v jednom okamžiku má za následek jejich vzájemnou terminaci.

Přiskyřice obsahující dostatečné množství reaktivního rozpouštědla (60 % VAc) vykazují nejmenší hmotnostní úbytek po vytvrzení při využití 1 % AIBN k iniciaci. Molární poměr této směsi VAc:C=C je 4,29. Větve oligoesteru jsou propojeny několika jednotkami VAc. Další snižování množství iniciátoru má za následek vznik nedostatečného množství volných radikálů a nedokončení polymerace, což prokázaly obě přiskyřice iniciované 0,5 % AIBN (obr. 36).

V přebytku vinylacetátu je možné očekávat, že vznikající radikály napadají převážně pohyblivější molekuly vinylacetátu, který se může zapojit do polymerní sítě nebo vytvořit polyvinylacetát.



Obrázek 36: Závislost hmotnostního úbytku vinylacetátu na koncentraci iniciátoru přiskyřice ředěné 60 % vinylacetátu

V Soxhletově extraktoru byly vybrané vzorky testovány pro zjištění množství homopolymeru vinylacetátu ve struktuře. Jako rozpouštědlo byl zvolen aceton, v němž je polyvinylacetát dobře rozpustný. Měření ukázalo, že právě vzorky ředěné velkým množstvím vinylacetátu vykazují nejvyšší hustotu zesíťování. Naopak vzorky obsahující příliš malé množství reaktivního rozpouštědla jsou částečně v acetonu rozpustné, což poukazuje na vyšší množství řetězců nezapojených do polymerní sítě.

Tabulka 2: Množství vzniklého homopolymeru vinylacetátu

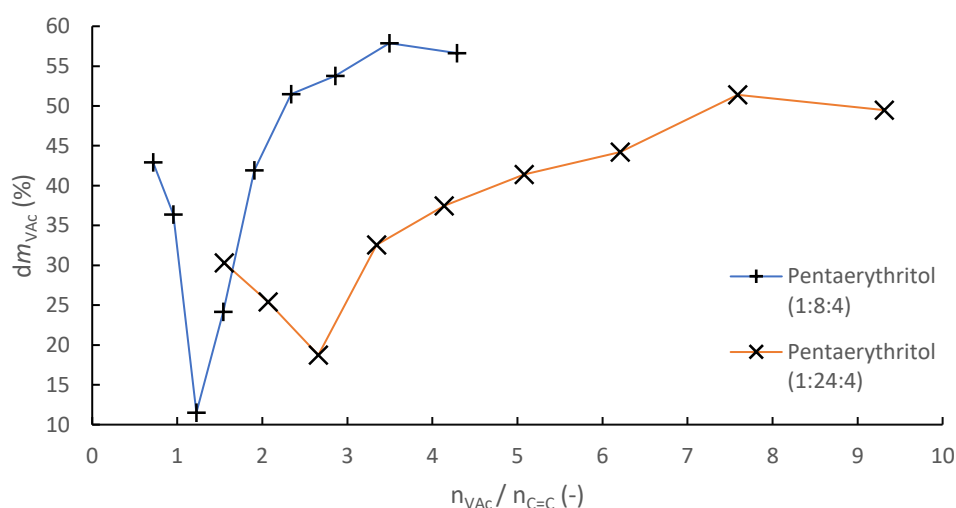
ERYTHRITOL		PENTAERYTHRITOL	
vzorek	dm (%)	vzorek	dm (%)
2,5 % AIBN, 20 % VAc	44,0	2,5 % AIBN 20 % VAc	24,6
2 % AIBN, 40 % VAc	15,2	1,5 % AIBN 30 % VAc	10,3
1% AIBN, 60% VAc	8,0	1% AIBN, 60% VAc	3,7

3.3 Vliv struktury oligoesteru na vytvrzení pryskyřice

Pro prozkoumání tohoto vlivu byla připravena pryskyřice s vyšším obsahem kyseliny mléčné v molárním poměru pentaerythritol : kyselina mléčná : kyselina krotonová (1:24:4). Počet jednotek kyseliny mléčné (n) v každé větvi idealizované struktury této pryskyřice na obr. 22 je tedy 6.

U této pryskyřice byl stejným způsobem jako u obou předchozích hledán optimální poměr ředění s vinylacetátem. Ukázalo se, že nejnižší úbytek vinylacetátu po vytvrzení nastane stejně jako v případě pryskyřice pentaerythritol (1:8:4) ve směsi obsahující 30 % VAc. Ke srovnání dvou pryskyřic lišících se pouze počtem jednotek kyseliny mléčné byl využit molární poměr reaktivního rozpouštědla (VAc) a dvojných vazeb oligoesteru. Tato charakteristika umožňuje lépe predikovat chování podobných typů pryskyřic než hmotnostní poměr reaktantů.

Pryskyřice pentaerythritol (1:24:4) dosahuje nejvyššího stupně zesílení při molárním poměru VAc:C=C 2,7, zatímco kratší oligoester pentaerythritol (1:8:4) již při molárním poměru 1,2. Srovnání optimálních ředících poměrů všech pryskyřic je uvedeno v tab. 3.



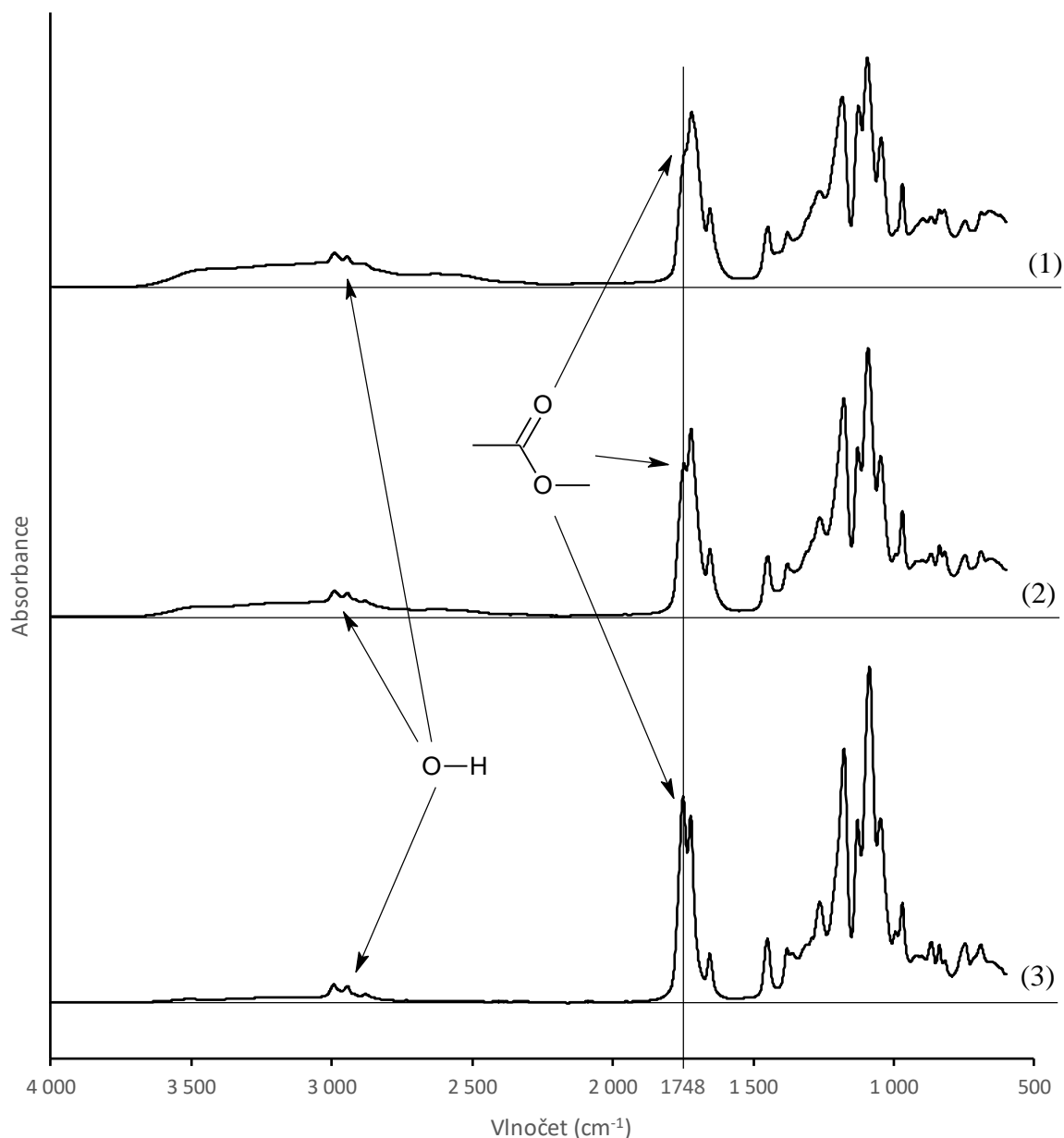
Obrázek 37: Srovnání závislosti hmotnostního úbytku vinylacetátu po vytvrzení na molárním poměru směsi VAc:C=C pryskyřic s různou délkou větvení

Tabulka 3: Optimální ředící poměry oligoesteru s vinylacetátem

Pryskyřice	Optimální ředící poměr	
	c_{VAc} (%)	$n_{VAc}/n_{C=C}$ (-)
Erythritol (1:8:4)	40	1,9
Pentaerythritol (1:8:4)	30	1,2
Pentaerythritol (1:24:4)	30	2,7

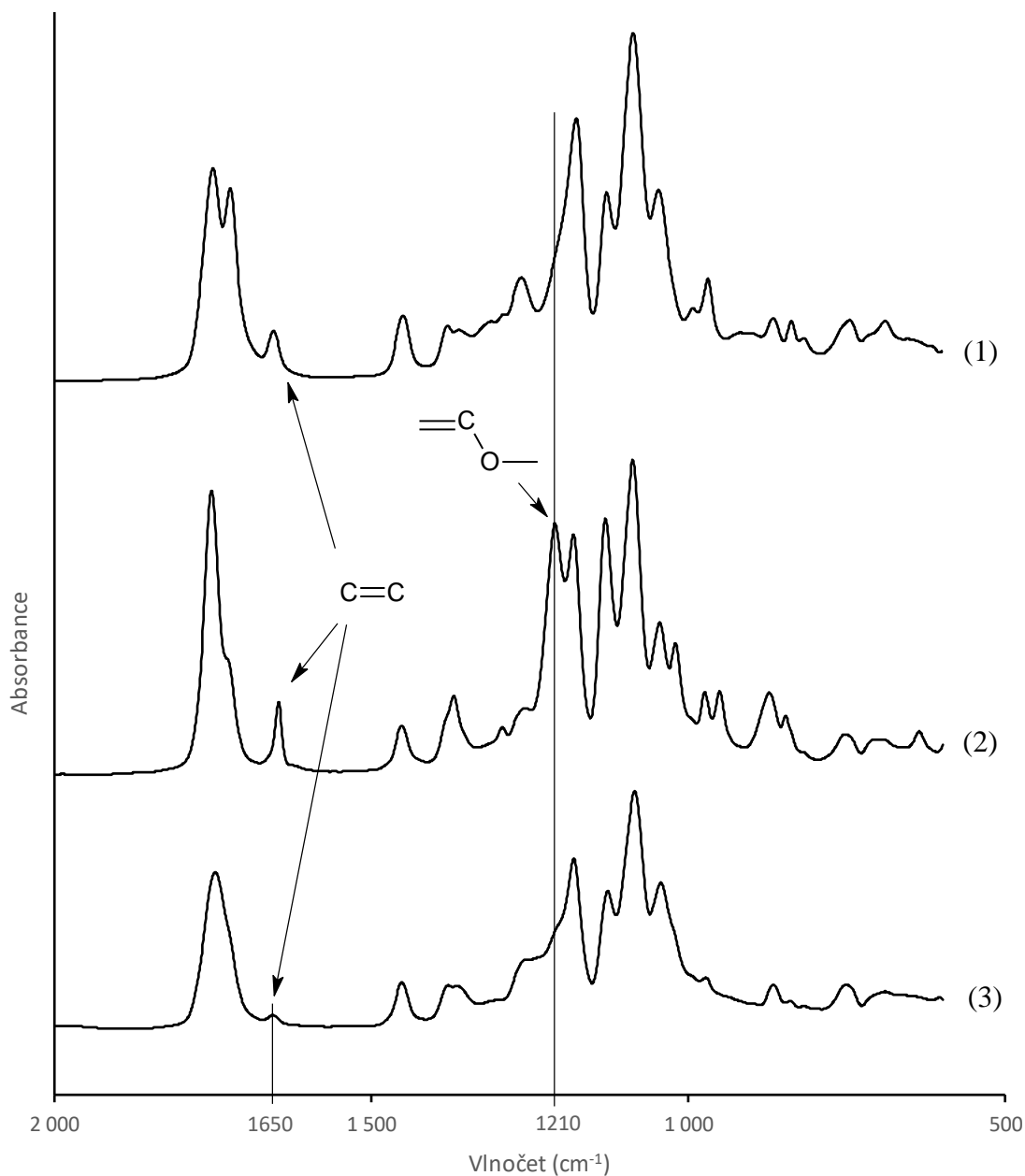
3.4 Strukturní změny během syntézy a vytvrzování

Metoda zeslabeného totálního odrazu ATR-FTIR prokázala úspěšný průběh esterifikace oligoesteru erythritolu a kyseliny mléčné kyselinou krotonovou. Na obr. 38 jsou zobrazena spektra vzorků odebraných v průběhu esterifikace získaná s využitím přístroje Bruker Tensor 27. Na začátku reakce (1) ve spektru najdeme výrazný široký absorpční pás charakteristický pro vibraci natahováním vazby O–H. S přibývajícím reakčním časem (2 a 3) dochází k zeslabení absorpce hydroxylových skupin a ke zvýraznění absorpčního pásu v oblasti 1748 cm^{-1} , který je charakteristický pro absorpci vazby C=O v esterové skupině, zatímco zbylá část spektra zůstává téměř nezměněna.



Obrázek 38: Absorpční spektra vzorků odebraných ve 2. kroku přípravy oligoesteru (1 – reakční doba 2 h, 2 – reakční doba 15 h, 3 – ukončení reakce)

Spektrometricky byl také ověřen proces vytvrzení pryskyřice. Na obr. 39 jsou shora seřazena spektra oligoesteru bez přidavku reaktivního rozpouštědla (1), oligoesteru ředěného 30 % VAc (2) a následně vytvrzené pryskyřice (3). Samotný oligoester (1) vykazuje slabou absorpční vlnu v oblasti 1650 cm^{-1} . Ta je způsobena absorpcí vazby C=C zapojené kyseliny krotonové. Přidáním vinylacetátu (2) dojde k zesílení absorpce v oblasti 1210 cm^{-1} skupiny =C–O. Vytvrzená pryskyřice vykazuje výrazné snížení absorpce v obou oblastech charakteristických pro dvojnou vazbu (3).



Obrázek 39: Absorpční spektra oligoesteru (1), pryskyřice ředěné 30 % VAc (2) a vytvrzené pryskyřice (3).

3.5 Charakterizace vytvrzeného materiálu

U vzorků vytvrzených pryskyřic v optimálním ředění s vinylacetátem byly testovány tepelné vlastnosti metodou DSC na přístroji TA Instruments DSC-Q100 s teplotním gradientem 10°C/min. Teplota degradace pryskyřic byla určena metodou TGA na přístroji Netzsch 449 F1 při rychlosti ohřevu 10 °C/min v atmosféře vzduchu. Teplota skelného přechodu všech měřených pryskyřic se příliš neliší. Nachází se v intervalu 35-37,4 °C a k tepelné degradaci materiálu dochází až za hranicí 300 °C, viz tab. 4. Podíl biosložky ve vytvrzené pryskyřici je 60 % a více.

Tabulka 4: Vlastnosti vytvrzených pryskyřic

Pryskyřice	Podíl biosložky (%)	Tg (°C)	Teplota degradace (°C)
Erythritol (1:8:4) 40 % VAc	60,0	35,2	360
Pentaerythritol (1:8:4) 30 % VAc	60,6	37,4	354
Pentaerythritol (1:24:4) 30 % VAc	65,7	35,0	324

Vytvrzením materiálu dochází k jeho částečnému smrštění, které lze dobře pozorovat pouhým okem. Dále materiál při vytvrzování v přítomnosti vzduchu na povrchu tmavne a je pokryt tenkým filmem nezreagovaných monomerů. Při vytvrzování tedy dochází k interakci vznikajících radikálů s kyslíkem a inhibicí polymerace. Na obrázku **Obrázek 40** vidíme vzorky vytvrzené pryskyřice Pentaerythritol (1:24:4) s 60 % VAc iniciované různým množstvím AIBN. Vzorek (a) vytvrzený iniciací s 1 % AIBN neobsahuje žádné defekty pozorovatelné pouhým okem, zatímco u vzorku (b) iniciovaného 1,5 % AIBN jsou bublinky a trhliny velice výrazné.



Obrázek 40: Vytvrzená pryskyřice Pentaerythritol (1:24:4) s 60 % VAc iniciována 1 % AIBN (a) a 1,5 % AIBN (b)

NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU

Jako hlavní problém pro vytvrzování pryskyřice v bloku se ukázala tvorba bublin vlivem štěpení iniciátoru působící nežádoucí napětí v materiálu a jeho následné praskání. V dalším vývoji pryskyřic je potřeba prozkoumat další iniciační systémy, které eliminují tento problém. Velký potenciál nabízí fotoiniciátory, které umožňují podstatně citlivější regulaci kinetiky síťovací reakce než tepelně iniciované systémy. Řešení problému praskání materiálu při vytvrzování a celkové zlepšení průběhu síťovací reakce může poskytnut také využití vhodného katalyzátoru, který umožní polymerizaci za studena. Polymerizace za studena je pro systém monomerů kyselina krotonová, vinylacetát zvláště výhodná kvůli relativně nízké teplotě varu vinylacetátu.

Barva pryskyřice je akceptovatelná pro řadu aplikací. Zesvětlení pryskyřice vede ke zlepšení barvitelnosti a k rozšíření využitelnosti v aplikacích pro pohledové povrchy. Tento problém je nutné řešit již při syntéze oligoesteru, který má tendenci tmavnout s prodlužující se dobou expozice vysoké teplotě v průběhu esterifikace.

Ke zlepšení mechanických vlastností pryskyřic značně napomáhají aditiva, které v této práci nebyly rozebírány. Lze tak navázat dalším vývojem aditivace pryskyřic s cílem dosažení co nejlepších mechanických vlastností. Po zvýšení podílu biosložky například využitím vyššího množství kyseliny mléčné v oligoesteru a ověření dostatečné biodegradability lze materiál klasifikovat jako kompostovatelný.

Při základním výzkumu uvedeném v této práci byly charakterizovány pouze pryskyřice tvořené jedním typem oligoesteru. Další neznámou je chování pryskyřice tvořené směsí oligoesterů. Příklad více větveného oligoesteru by například mohl odstranit problém s vytvrzováním pryskyřice na bázi glycerolu.

ZÁVĚR

Cílem práce byl výběr a syntéza termosetové polyesterové pryskyřice na bázi obnovitelných a přírodě blízkých surovin a následná charakterizace této pryskyřice i vytvrzeného produktu. K syntéze bylo vybráno několik kompozic stavebních bloků. Součástí všech pryskyřic jsou kyselina mléčná a kyselina krotonová, které lze získávat z obnovitelných zdrojů. Společně tvoří u všech testovaných typů pryskyřic vždy více než 85% hmotnosti oligoesteru. Ve funkci vícefunkčního alkoholu byl testován glycerol, erythritol, pentaerythritol a sorbitol. V případě glycerolu i sorbitolu bylo obtížné vytvrzování pryskyřice, tyto kompozice tak byly vyřazeny jako nevhodné. Pryskyřice na bázi obou čtyřfunkčních alkoholů erythritolu a pentaerythritolu se podařilo vytvrdit bez komplikací.

Ačkoliv je ve většině komerčních typů nenasyčených polyesterových pryskyřic používán styren jako reaktivní rozpouštědlo, lze využít alternativy ve formě vinylacetátu. V rámci řešení této bakalářské práce bylo zjištěno, že pryskyřice obsahující dvojnou vazbu z kyseliny krotonové v kombinaci s vinylacetátem lze úspěšně vytvrdit. Oligoester je ve vinylacetátu dobře rozpustný, což výrazně zlepšuje technologickou zpracovatelnost pryskyřice a variabilitu ředění.

Pryskyřice byly ředěny s vinylacetátem v rozmezí koncentrací VAc 20-60 %. Optimální ředící poměr pro pryskyřici pentaerythritol (1:8:4) byl 30 % VAc a pro pryskyřici erythritol (1:8:4) 40 % VAc. Pryskyřice ředěné v těchto poměrech jsou málo viskózní. Síťování bylo iniciováno tepelným rozkladem 2,2'-azo-bis(isobutylnitril)u, který ačkoli je stejně jako oligoester ve vinylacetátu dobře rozpustný a umožňuje tak důkladné promísení reakčního systému, tvoří při rozpadu molekulárního dusík, který se v polymeru nerozpouští a vytváří vady materiálu ve formě bublinek.

Pro zvýšení obsahu biosložky v pryskyřici je možné připravit oligoester s výrazně vyšším obsahem kyseliny mléčné. S rostoucí molekulární hmotností oligoesteru roste i jeho viskozita. Tato nevýhoda se dá následně dle potřeby regulovat množstvím přidaného reaktivního rozpouštědla.

Vlastnosti vytvrzeného produktu jsou silně závislé na poměru ředění s reaktivním rozpouštědlem. Při pokojové teplotě se jedná o skelný materiál. U měřených pryskyřic ležela teplota skelného přechodu mezi 35,0 a 37,4 °C. Pryskyřice i vytvrzený produkt jsou charakteristické lehce nažloutlou až jantarovou barvou. Nažloutlé zbarvení vzniká v průběhu syntézy oligoesteru a při dlouhých reakčních dobách postupně přechází v tmavší odstíny, což je pravděpodobně způsobeno částečnou degradací reaktantů.

Dvojná vazba kyseliny krotonové jsou stericky bráněny methylovou skupinou. To má za následek jejich nižší reaktivitu ve srovnání s vinylovými monomery a obecně látkami s jednoduše přístupnou dvojnou vazbou jako například kyselinou methakrylovou. Jelikož kyselina krotonová netvoří homopolymer, nehrozí nežádoucí zgelování reakční směsi v reaktoru ani při dlouhých reakčních dobách.

Tento typ termosetových polyesterových pryskyřic poskytuje široké spektrum aplikací a možností dalšího rozvoje. Z důvodu komplikovaného vytvrzení v bloku jsou vhodné spíše pro aplikaci v tenkých vrstvách například ve formě laků a lepidel. Pryskyřice se vyznačují dobrou adhezí ke dřevu a zároveň neobsahují látky člověku nebezpečné. Nabízí se tak možnost jejich aplikace ve dřevokompozitních materiálech, kde by mohly zastoupit roli formaldehydových pryskyřic.

LITERATURA

- [1] PORUBSKÝ, T. *Lactic acid modified bio-based thermosetting resin for biocomposites*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 49 s. Vedoucí pojednání doc. RNDr. Jaroslav Petruj, CSc.
- [2] *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Styrene, Styrene-7,8-oxide, and Quinoline*. Lyon, France: IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2019, (121). ISSN 1017-1606.
- [3] AURER, Jürgen H. a Ab KASPER. *Ungesättigte Polyesterharze: Kunststoffe mit unbegrenzten Möglichkeiten*. 1. Deutschland: Verlag Moderne Industrie, 2003. ISBN 3-478-93286-6.
- [4] FLORY, Paul J. Kinetics of the Degradation of Polyesters by Alcohols. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1940, September 1, 1940, **9**(62), 2255-2261 [cit. 2020-02-09]. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01866a001>. ISSN 1520-5126. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01866a001>
- [5] MLEZIVA, Josef. *Polyestery, jejich výroba a zpracování*. 21, Polyestery. Praha: SNTL, 1964, 408 s. Makromolekulární látky.
- [6] KARAK, N. Vegetable oil-based polyesters. *Vegetable Oil-Based Polymers* [online]. Elsevier, 2012, 2012, , 96-125 [cit. 2020-02-09]. DOI: 10.1533/9780857097149.96. ISBN 9780857097101. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857097101500045>
- [7] MA, Songqi, Xiaoqing LIU, Yanhua JIANG, Zhaobin TANG, Chuanzhi ZHANG a Jin ZHU. Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers. *Green Chem* [online]. 2013, 15(1), 245-254 [cit. 2020-02-10]. DOI: 10.1039/C2GC36715G. ISSN 1463-9262. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2GC36715>
- [8] STEMMELEN, M., F. PESSEL, V. LAPINTE, S. CAILLOL, J.-P. HABAS a J.-J. ROBIN. A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 2011, **49**(11), 2434-2444 [cit. 2020-02-10]. DOI: 10.1002/pola.24674. ISSN 0887624X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.24674>
- [9] CHOI, Gyung-Goo, Seung-Jin OH, Soon-Jang LEE a Joo-Sik KIM. Production of bio-based phenolic resin and activated carbon from bio-oil and biochar derived from fast pyrolysis of palm kernel shells. *Bioresource Technology* [online]. 2015, (vol. 178), 99-107 [cit. 2020-02-10]. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.08.053. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852414011699>
- [10] MIAO, Shida, Ping WANG, Zhiguo SU a Songping ZHANG. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia* [online]. 2014, **10**(4), 1692-1704 [cit. 2020-03-12]. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.08.040. ISSN 17427061. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706113004327>

- [11] HONG, Huixiao, Benjamin HARVEY, Giuseppe PALMESE, Joseph STANZIONE, Hui NG, Sugunadevi SAKKIAH, Weida TONG a Joshua SADLER. Experimental Data Extraction and in Silico Prediction of the Estrogenic Activity of Renewable Replacements for Bisphenol A. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2016, **13**(7) [cit. 2020-03-12]. DOI: 10.3390/ijerph13070705. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1660-4601/13/7/705>
- [12] YADAV, Santosh K., Kevin M. SCHMALBACH, Emre KINACI, Joseph F. STANZIONE a Giuseppe R. PALMESE. Recent advances in plant-based vinyl ester resins and reactive diluents. *European Polymer Journal* [online]. 2018, **98**, 199-215 [cit. 2020-03-12]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.11.002. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305717311187>
- [13] PILATI, Francesco. Polyesters. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*. Elsevier, 1989, 1989, **5**, 275-315. DOI: 10.1016/B978-0-08-096701-1.00158-0. ISBN 9780080967011. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080967011001580>
- [14] WANG, Zhengxiang, Jian ZHUGE, Huiying FANG a Bernard A PRIOR. Glycerol production by microbial fermentation. *Biotechnology Advances* [online]. 2001, **19**(3), 201-223 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1016/S0734-9750(01)00060-X. ISSN 07349750. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S073497500100060X>
- [15] LUO, Xiaolan, Xumeng GE, Shaoqing CUI a Yebo LI. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. *Bioresource Technology* [online]. 2016, **215**, 144-154 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.042. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852416303285>
- [16] MOLDOVEANU, Serban C. Pyrolysis of Alcohols and Phenols. *Pyrolysis of Organic Molecules* [online]. Elsevier, 2019, 2019, , 207-278 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1016/B978-0-444-64000-0.00004-4. ISBN 9780444640000. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444640000000044>
- [17] BEMILLER, James N. Carbohydrate Reactions. *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*. 3rd ed. Elsevier, 2019, 2019, s. 25-48. DOI: 10.1016/B978-0-12-812069-9.00002-9. ISBN 9780128120699. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128120699000029>
- [18] RZETCHONEK, Dorota A., Adam DOBROWOLSKI, Waldemar RYMOWICZ a Aleksandra M. MIROŃCZUK. Recent advances in biological production of erythritol. *Critical Reviews in Biotechnology* [online]. 2017, **38**(4), 620-633 [cit. 2020-04-03]. DOI: 10.1080/07388551.2017.1380598. ISSN 0738-8551. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07388551.2017.1380598>
- [19] BARRETT, Devin G., Wei LUO a Muhammad N. YOUSAF. Aliphatic polyester elastomers derived from erythritol and α,ω -diacids. *Polymer Chemistry* [online]. 2010, **1**(3), 296-302 [cit. 2020-04-03]. DOI: 10.1039/b9py00226j. ISSN 1759-9954. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b9py00226j>

- [20] MALKHASSYAN, A. Ts. PRODUCING OF ERYTHRITOL ESTERS WITH STEARIC, PALMITIC AND OLEIC ACIDS. AROUTIOUNIAN, R. M. a H. G. KHACHATRYAN. *Proceedings of Yerevan State University: Chemistry and Biology* [online]. 3. 2017, s. 8-11 [cit. 2020-04-06]. Dostupné z: <http://ysu.am/files/2.%20PRODUCING%20OF%20ERYTHRITOL%20ESTERS%20WITH%20STEARIC,%20PALMITIC%20AND%20OLEIC%20ACIDS.pdf>
- [21] KOPYSHEV, M. V., A. V. KHASIN, T. P. MINYUKOVA, A. A. KHASSIN a T. M. YURIEVA. Esterification of pentaerythritol by carboxylic acids. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* [online]. 2016, **117**(2), 417-427 [cit. 2020-04-06]. DOI: 10.1007/s11144-015-0964-7. ISSN 1878-5190. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11144-015-0964-7>
- [22] MARQUES, C., R. TAREK, M. SARA a S.K. BRAR. Sorbitol Production From Biomass and Its Global Market. *Platform Chemical Biorefinery: Future Green Chemistry* [online]. Elsevier, 2017, s. 217-227 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.1016/B978-0-12-802980-0.00012-2. ISBN 9780128029800. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128029800000122>
- [23] GIACOMETTI, J., N. WOLF, Z. GOMZI a C. MILIN. Esterification of sorbitol and lauric acid with catalytp-TSA. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* [online]. 1996, **59**(2), 235-240 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.1007/BF02068118. ISSN 0133-1736. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02068118>
- [24] KAMARUZAMAN, M. R., S. Y. CHIN, E. C. L. PUI, H. PRASETIAWAN a Nurwadiah AZIZAN. Synthesis of Biobased Polyester Polyol through Esterification of Sorbitol with Azelaic Acid Catalyzed by Tin(II) Oxide: A Kinetic Modeling Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2018, **58**(2), 510-516 [cit. 2020-04-09]. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b02506. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.8b02506>
- [25] MCGRANE, Paul, George W. BORDEN, Michael T. WUESTHOFF, Gary J. FLYNN, James M. ANDERSON, John TEIXEIRA a Pankaj SHAH. *Method for the direct esterification of sorbitol with fatty acids*. 2001. USA. US 7,151,186 B2 Utility model. Uděleno 19. 12. 2006. Zapsáno 30. 4. 2001.
- [26] VAN WOUWE, Pieter, Michiel DUSSELIER, Evelien VANLEEuw a Bert SELS. Lactide Synthesis and Chirality Control for Polylactic acid Production. *ChemSusChem* [online]. 2016, **9**(9), 907-921 [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1002/cssc.201501695. ISSN 18645631. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.201501695>
- [27] DRUMRIGHT, Ray E., Patrick R. GRUBER a David E. HENTON. Polylactic Acid Technology. *Advanced Materials* [online]. D-69469 Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2000, 1 December 2000, **12**(23), 1841-1846 [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E. ISSN 1521-4095. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E)

- [28] TIEFENBACHER, Karl F. Technology of Main Ingredients—Sweeteners and Lipids. *Wafer and Waffle* [online]. Elsevier, 2017, 2017, s. 123-225 [cit. 2020-04-18]. DOI: 10.1016/B978-0-12-809438-9.00003-X. ISBN 9780128094389. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012809438900003X>
- [29] JAHANDIDEH, Arash a Kasiviswanathan MUTHUKUMARAPPAN. Synthesis, characterization and curing optimization of a biobased thermosetting resin from xylitol and lactic acid. *European Polymer Journal* [online]. 2016, **83**, 344-358 [cit. 2020-04-18]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.08.033. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305716305523>
- [30] FELIPE HERNÁNDEZ-PÉREZ, Andrés, Priscila Vaz DE ARRUDA, Luciane SENE, Silvio Silvério DA SILVA, Anuj KUMAR CHANDEL a Maria das Graças DE ALMEIDA FELIPE. Xylitol bioproduction: state-of-the-art, industrial paradigm shift, and opportunities for integrated biorefineries. *Critical Reviews in Biotechnology* [online]. 2019, **39**(7), 924-943 [cit. 2020-04-18]. DOI: 10.1080/07388551.2019.1640658. ISSN 0738-8551. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07388551.2019.1640658>
- [31] FARID, Nur Falia Shazana Manja, Hidayah ARIFFIN, Mohd Rahimi Zakaria MAMAT, Mior Ahmad Khushairi MOHD ZAHARI a Mohd Ali HASSAN. Non-solvent-based pretreatment of poly(3-hydroxybutyrate) for improved bio-based crotonic acid production. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(42), 33546-33553 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1039/C5RA03017J. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA03017J>
- [32] BAUER, William. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Methacrylic Acid and Derivatives* [online]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000 [cit. 2020-04-29]. ISBN 9783527306732. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/14356007.a16_441
- [33] VIOU, André, Paul ROUSSOPOULOS a Christos PAPANTONIOU. *Cosmetic composition containing essentially homogeneous vinyl acetate/crotonic acid copolymer*. 1975. United States. US3984536A. Uděleno Oct. 5, 1976. Zapsáno Feb. 19, 1975.b
- [34] VIOU, Andre a Regine PASERO. *Salts of copolymers of vinyl acetate/crotonic acid/vinyl or allylic or methallylic esters in hair cosmetics*. 1966. United States. US3579629A. Uděleno May 18, 1971. Zapsáno Aug. 3, 1966.b
- [35] MATSUMOTO, Akira, Yuji KITAGUCHI a Osamu SONODA. Approach to Ideal Network Formation Governed by Flory–Stockmayer Gelation Theory in Free-Radical Cross-Linking Copolymerization of Styrene with *m*-Divinylbenzene. *Macromolecules* [online]. 1999, **32**(25), 8336-8339 [cit. 2020-05-11]. DOI: 10.1021/ma990368k. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma990368kbb>
- [36] WECHSLER, Harry, Stanley S. LEVY a Jr. Ralph HERBST. Suspension Copolymerization of Vinyl Esters and Unsaturated Aliphatic Acids: Mass, and Ralph Herbst, Jr., Huntington. Valley, Pa., assigns to The Borden Company, a corporation of New Jersey. Feb. 11, 1958. United States. US 2966480 A Užiténý vzor. Uděleno Dec. 27, 1960. Zapsáno Feb. 11, 1958.

- [37] 6 Final Report on the Safety Assessment of Vinyl Acetate/Crotonic Acid Copolymer. *Journal of the American College of Toxicology* [online]. 1983, **2**(5), 125-140 [cit. 2020-07-03]. DOI: 10.3109/10915818309140718. ISSN 0730-0913. Dostupné z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.3109/10915818309140718b>
- [38] HAM, George E. Reactivity of polar monomers in copolymerization. *Journal of Polymer Science* [online]. 1954, 14(73), 87-93 [cit. 2020-07-11]. DOI: 10.1002/pol.1954.120147308. ISSN 00223832. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1954.120147308>
- [39] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie* [online]. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007 [cit. 2020-07-20]. ISBN 978-80-7080-662-3. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/obalka-1.html
- [40] MCMURRY, John. *Organická chemie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2015. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4769-1.

SEZNAM ZKRATEK

AIBN	2,2'-azo-bis(isobutylnitril)
ATR	metoda zeslabeného úplného odrazu
BPO	benzoylperoxid
CA	kyselina krotonová
C=C	dvojná vazba
<i>dm</i>	hmotnostní úbytek
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
EP	epoxidová pryskyřice
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
KM	kyselina mléčná
LA	kyselina mléčná
PF	fenolická pryskyřice
P3HB	poly-3-hydroxybutyrát
PHB	polyhydroxybutyrát
PLA	kyselina polymléčná
PMMA	polymethylmethakrylát
p-TSA	kyselina paratoluensulfonová
PU	polyurethan
RD	reaktivní rozpouštědlo
T_c	teplota krystalizace
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání
UP	nenasycený polyester
UV	ultrafialové záření
VAc	vinylacetát
VE	vinylesterová pryskyřice