



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

CHEMICKÁ RECYKLACE PET-G PRO PŘÍPRAVU POLYOLŮ VYUŽITELNÝCH V TECHNOLOGII PULTRUDOVANÝCH KOMPOZITŮ S POLYURETHANOVOU MATRICÍ

CHEMICAL RECYCLING OF PET-G FOR THE PREPARATION OF POLYOLS FOR USE IN PULTRUSION
TECHNOLOGY OF POLYURETHANE MATRIX COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Milan Hrnčiar

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Silvestr Figalla, Ph.D.

BRNO 2026

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP2177/2025 Akademický rok: 2025/26
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Milan Hrnčiar**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Silvestr Figalla, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Chemická recyklace PET–G pro přípravu polyolů využitelných v technologii pultrudovaných kompozitů s polyurethanovou maticí

Zadání diplomové práce:

Vypracovat literární rešerši na téma chemické recyklace polyesterů s důrazem na glykoly modifikované polyethylentereftaláty (PET–G), přípravu polyolů, polyurethanů a pultruzní zpracování polyurethanových matic.

Experimentálně ověřit chemickou recyklaci PET–G odpadu na polyol vhodných vlastností pro přípravu pultrudovatelných polyurethanových kompozitů.

Charakterizace připravených polyolů (funkcionalita, reologické vlastnosti), kinetiky vytvrzování.

Experimentální ověření pultrudovatelnosti PU matrice se skleněnou výztuží a následná charakterizace mechanických a termomechanických vlastností získaných profilů.

Formulace závěru a dalšího postupu.

Termín odevzdání diplomové práce: 4.5.2026

Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Milan Hrnčiar
student

Ing. Silvestr Figalla, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 3.2.2026

prof. Ing. Stanislav Obruča,
Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá možnostmi chemické recyklace odpadního PET-G materiálu ve formě filamentů pro 3D tisk a jeho následným využitím v podobě polyesterového polyolu určeného k přípravě polyurethanové matrice v pultrudovaných kompozitech. V rámci experimentální části byl glykolytickou depolymerizací připraven oligomerní polyol. Za účelem zajištění pevnosti matrice bylo přistoupeno k cílenému zavedení isokyanurátových struktur pomocí latentního trimerizačního katalyzátoru stearátu draselného. Tento systém umožňoval zpracování směsi za laboratorní teploty a její řízené vytvrzení až ve vyhřívané pultruzní formě při teplotách nad 80 °C. Výsledné kompozitní profily s experimentální matricí byly podrobeny komplexní charakterizaci a srovnány s komerčním polyurethanovým systémem. Mechanické zkoušky prokázaly srovnatelný modul pružnosti v ohybu (43 GPa) a vyšší interlaminární smykovou pevnost (56 MPa) navrženého systému oproti komerčnímu standardu. Analýza pomocí diferenční skenovací kalorimetrie potvrdila shodu v teplotách skelného přechodu matrice (86–88 °C) a termogravimetrická analýza odhalila vysokou schopnost experimentální matrice tvořit ochrannou zuhelnatělou bariéru v inertní atmosféře. Navržený systém oproti komerčnímu pracuje s výhodnějším poměrem polyolu ku isokyanátu a představuje perspektivní způsob materiálového využití PET-G odpadu pro výrobu kompozitů s přidanou hodnotou.

ABSTRACT

This diploma thesis examines the possibilities of chemical recycling of waste PET-G material in the form of 3D printing filaments and its subsequent use as a polyester polyol intended for the preparation of a polyurethane matrix in pultruded composites. Within the experimental part, an oligomeric polyol was prepared via glycolytic depolymerization. To ensure matrix strength, isocyanurate structures were specifically introduced using a latent trimerization catalyst, potassium stearate. This system allowed the mixture to be processed at laboratory temperature and cured in a controlled manner in a heated pultrusion mold at temperatures above 80 °C. The resulting composite profiles with the experimental matrix were subjected to comprehensive characterization and compared with a commercial polyurethane system. Mechanical tests demonstrated a comparable flexural modulus (43 GPa) and higher interlaminar shear strength (56 MPa) of the proposed system compared to the commercial standard. Differential scanning calorimetry analysis confirmed a match in glass transition temperatures of the matrix (86–88 °C), and thermogravimetric analysis revealed a high ability of the experimental matrix to form a protective char barrier in an inert atmosphere. Compared to the commercial system, the proposed system operates with a more favourable polyol-to-isocyanate ratio and represents a promising method for utilizing PET-G waste in the production of value-added composites.

KLÍČOVÁ SLOVA

PET-G, chemická recyklace, polyurethan, kompozit

KEY WORDS

PET-G, chemical recycling, polyurethane, composite

HRNČIAR, Milan. *Chemická recyklace PET-G pro přípravu polyolů využitelných v technologii pultrudovaných kompozitů s polyurethanovou matricí*. Online, diplomová práce. Silvestr FIGALLA (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2026. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/170423>. [cit. 2026-02-04].

PROHLÁŠENÍ

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

Milan Hrnčiar

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří zejména vedoucímu práce Ing. Silvestrovi Figallovi, Ph.D., kterému děkuji za jeho konstruktivní rady a osobní nasazení, které zásadně přispěly k dokončení výzkumu.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Glykolem modifikovaný poly(ethyilentereftalát).....	8
2.1.1	Definice a klasifikace polyesterů	8
2.1.2	Chemické složení a materiálové vlastnosti PET-G	9
2.1.3	Syntéza PET-G	10
2.1.4	Současné využití PET-G.....	11
2.2	Recyklace polyesterů se zaměřením na PET-G a PET	12
2.2.1	Chemická recyklace polyesterů se zaměřením na PET-G a PET	13
2.2.2	Alternativní metody recyklace PET	16
2.2.3	Upcyklace polyesterových odpadních produktů	17
2.3	Polyurethanové materiály	17
2.3.1	Obecná charakteristika polyurethanových materiálů	17
2.3.2	Syntéza polyurethanových materiálů	17
2.3.3	Polyoly	18
2.3.4	Isokyanáty	20
2.3.5	Technologické postupy přípravy polyurethanových materiálů	22
2.3.6	Aditiva polyurethanových systémů	24
2.3.7	Obecné vlastnosti a využití polyurethanových materiálů	26
2.3.8	Recyklace polyurethanových materiálů	28
2.4	Kompozitní materiály.....	28
2.4.1	Charakterizace a využití kompozitních materiálů	28
2.4.2	Technologie pultruze	29
2.4.3	Pultrudované kompozity s polyurethanovou matricí	30
2.4.4	Recyklace kompozitních materiálů	31
3	Experimentální část	32
3.1	Cíl práce	32
3.2	Použité chemikálie a přístroje	32
3.3	Syntéza polyolů z vyřazeného PET-G materiálu.....	33
3.3.1	Charakteristika vstupního materiálu PET-G.....	33
3.3.2	Příprava polyolů na bázi PET-G pro syntézu polyurethanů	34
3.3.3	Charakterizace připravených polyolů na bázi PET-G	36

3.3.4	Reologické vlastnosti připravených polyolů na bázi PET-G.....	40
3.3.5	Studium procesu depolymerizace PET-G při přípravě polyolů.....	43
3.4	Formulace polyurethanového systému pro technologii pultruze	45
3.5	Pultruze kompozitních profilů s polyurethanovou matricí.....	48
3.6	Charakterizace připravených kompozitů s polyurethanovou matricí.....	50
3.6.1	Tříbodová zkouška ohybem	50
3.6.2	Ohyb na krátkou vzdálenost (Short Beam Shear test).....	52
3.6.3	Dynamická mechanická analýza	54
3.7	Příprava a charakterizace nevyztužené polyurethanové matrice.....	55
3.7.1	Diferenční skenovací kalorimetrie polyurethanové matrice	55
3.7.2	Termogravimetrická analýza polyurethanové matrice	56
3.8	Návrh dalšího postupu.....	58
4	Závěr.....	60
5	Seznam použitých zkratk.....	61
6	Seznam obrázků	64
7	Seznam tabulek	65
8	Literatura	66

1 ÚVOD

Neustále se zvyšující produkce plastů s sebou přináší potřebu efektivního nakládání s polymerním odpadem. V souladu s principy cirkulární ekonomiky se pozornost vědecké i průmyslové oblasti přesouvá od prostého skládkování či energetického využití k pokročilejším metodám materiálové recyklace, popřípadě upcyklace. Mezi významné zdroje specifického odpadu patří v posledních letech materiály využívané v aditivních technologiích, kde je právě často využíván poly(ethylenetereftalát) modifikovaný glykolem (PET-G). Aditivní technologie produkují značné množství vyřazených výtisků a procesních přebytků polymerního materiálu.

Chemická recyklace představuje perspektivní způsob, jak tento typ odpadu transformovat zpět na užitečné suroviny nejen pouhým termomechanickým přepracováním. Opakované přepracování polymerního materiálu má omezený počet cyklů, aniž by došlo k ovlivnění užitných vlastností materiálu, a recyklát je poté využíván ve většině případů ke stejnému účelu jako primární surovina. Chemickou recyklaci naproti tomu lze téměř neomezeně opakovat a s využitím rozsáhlého výběru možných aditiv lze produkt cíleně modifikovat. Těmito úpravami má produkt přidanou hodnotu a proces lze považovat za upcyclaci. Výsledným produktem glykolytické depolymerizace využívané v této práci jsou oligomerní polyesterové polyoly, které mohou sloužit jako plnohodnotná komponenta pro syntézu polyurethanových systémů. Tato práce propojuje proces recyklace s technologií pultruze – kontinuální metodou výroby kompozitních profilů s vysokým obsahem výztuže. Polyurethanové matrice nabízejí v pultruzi vysokou mechanickou houževnatost a odolnost, přičemž absence těkavého styrenu odpovídá moderním trendům snižování ekologické zátěže v průmyslové výrobě a současným trendem je přechod k polyurethanovým kompozitům na úkor kompozitů na bázi nenasyčených polyesterových matric. Hlavním cílem výzkumu bylo ověřit možnost přípravy reaktivního polyolu z odpadních PET-G filamentů pro 3D tisk a jeho následnou aplikaci v technologii pultruze.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Glykolem modifikovaný poly(ethyilentereftalát)

2.1.1 Definice a klasifikace polyesterů

Polyestery představují skupinu polymerů definovanou přítomností esterových vazeb v hlavním makromolekulárním řetězci, obecný vzorec odpovídající polyesteru může být zapsán jako $[R_1-CO-O-R_2]_n$ [1]. Tyto materiály lze rozdělit do několika hlavních kategorií na základě jejich chemické struktury a složení. Dvěma hlavními skupinami jsou polyestery lineární (alifatické) a polyestery aromatické, ty na rozdíl od alifatických obsahují ve svém hlavním řetězci aromatická jádra. Hybridní kategorii tvoří alifaticko-aromatické polyestery, které kombinují alifatické řetězce i aromatická jádra. Mezi tradiční polyestery patří například kyselina polymléčná (PLA), poly(3-hydroxyalkanoáty) a poly(ethyilentereftalát) (PET) [3], [4].

Syntéza polyesterů je standardně realizována třemi nejběžnějšími způsoby. První možností je transesterifikace dimethylesteru s diolem, čímž vzniká diesterový meziprodukt a oligomery, které následně polykondenzují na výsledný polymer. Druhou možností je přímá esterifikace dikyseliny s diolem, na kterou rovněž navazuje proces polykondenzace. Alternativním přístupem je polymerace s otevřením kruhu (ring-opening polymerization, ROP) cyklických esterů, která představuje spolehlivou metodu syntézy alifatických polyesterů. Mechanismus zpravidla probíhá formou řetězové polymerizace, která je iniciována otevřením kruhu cyklického monomeru pomocí iniciátoru, čímž vzniká reaktivní centrum. K tomuto centru se následně připojují další cyklické monomery, což vede k prodlužování polymerního řetězce [2], [3].

Polyestery jsou široce využívány v průmyslu, přičemž jejich vlastnosti přímo závisí na uspořádání molekul a poměru aromatických či alifatických složek. Konkrétním příkladem uplatnění polyesterů může být využití PLA v textilním průmyslu především při výrobě jednorázového oblečení a při speciálních vlákenných aplikacích. Pro potřeby textilního a potravinářského průmyslu se polyestery s dlouhými řetězci formují do podoby fólií či vláken, která vynikají tuhostí, pružností a schopností nepropouštět kyslík ani vlhkost [4], [6]. Charakter a vlastnosti materiálu se mimo jiné odvíjí také od míry krystalinity. V závislosti na specifických požadavcích aplikace materiálu lze molekulární strukturu polyesterů cíleně upravovat [4], [5].

Široce zkoumaným odvětvím jsou biologicky rozložitelné polyestery, z nichž nejčastěji zmiňovaným příkladem je PLA, která podléhá biodegradaci za specifických podmínek (kompostování). Tyto materiály, které jsou obvykle získávány z biomasy (např. z rostlinných olejů), popřípadě fermentací zemědělského odpadu či jiných vedlejších produktů, pomáhají redukovat znečištění životního prostředí, jelikož se hydrolyticky nebo enzymaticky rozkládají na netoxické látky. Vedle biodegradability se řada těchto polyesterů vyznačuje také biokompatibilitou, což je činí vhodnými pro medicínské účely, jako jsou systémy pro transport léčiv nebo tkáňové inženýrství [3], [4].

2.1.2 Chemické složení a materiálové vlastnosti PET-G

Polyethylentereftalát-glykol (PET-G) je termoplastický kopolyester, chemicky definovaný jako poly(ethylen glykol-ko-1,4-cyklohexandimethanoltereftalát). Jedná se o chemicky modifikovanou verzi běžného PET, kde je část ethylen glykolových skupin v polymerním řetězci nahrazena 1,4-cyklohexandimethanolem (CHDM). Tato náhrada vede ke vzniku statisticky náhodných kopolymerů s nastavitelným složením prostřednictvím regulace obsahu CHDM, čímž lze řídit materiálové vlastnosti na úrovni makromolekulární struktury (molekulovou hmotnost). Písmeno „G“ tedy v názvu znamená „glycol modified“ (glykolem modifikovaný) [7], [8], [11].

Hlavním účelem modifikace pomocí CHDM je potlačení krystalizačních procesů. Na rozdíl od běžného PET, který vykazuje semikrystalickou strukturu, přidáním CHDM dochází k narušení pravidelnosti polymerního řetězce, což omezuje pohyblivost řetězců a snižuje schopnost krystalizace [7]. Díky tomu se PET-G obvykle chová jako amorfni materiál, který si zachovává tvárný a polotuhý stav i po zahřátí, čehož se využívá při jeho zpracování, například při 3D tisku [8].

V komerčních materiálech není přesný podíl CHDM vždy exaktně definován. Avšak v citované studii, kterou vypracovali Chen a spol., byla připravena série statisticky náhodných kopolymerů s měnícím se obsahem CHDM, daný obsah byl ověřen pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR). Bylo zjištěno, že při nižším obsahu (pod 15 mol. %) si kopolymer zachovával krystalickou mřížku typu PET, při vyšším obsahu (nad 50 mol. %) přechází na mřížku typu PCT (poly(1,4-cyklohexylendimethylentereftalát)) a v přechodové oblasti okolo 30 mol. % si materiál zachovává v podstatě zcela amorfni charakter [7]. Na základě této studie lze předpokládat, že ve většině dostupných materiálů PET-G se bude obsah CHDM pohybovat v rozmezí 30–40 mol. %.

Vzhledem k úzké podobnosti obou materiálů je v **tab. 1** uvedeno srovnání vybraných mechanických a fyzikálních vlastností PET a PET-G. Dané hodnoty jsou uvedeny za standardních podmínek.

Tab. 1: Srovnání vybraných materiálových vlastností PET a PET-G [9], [10]

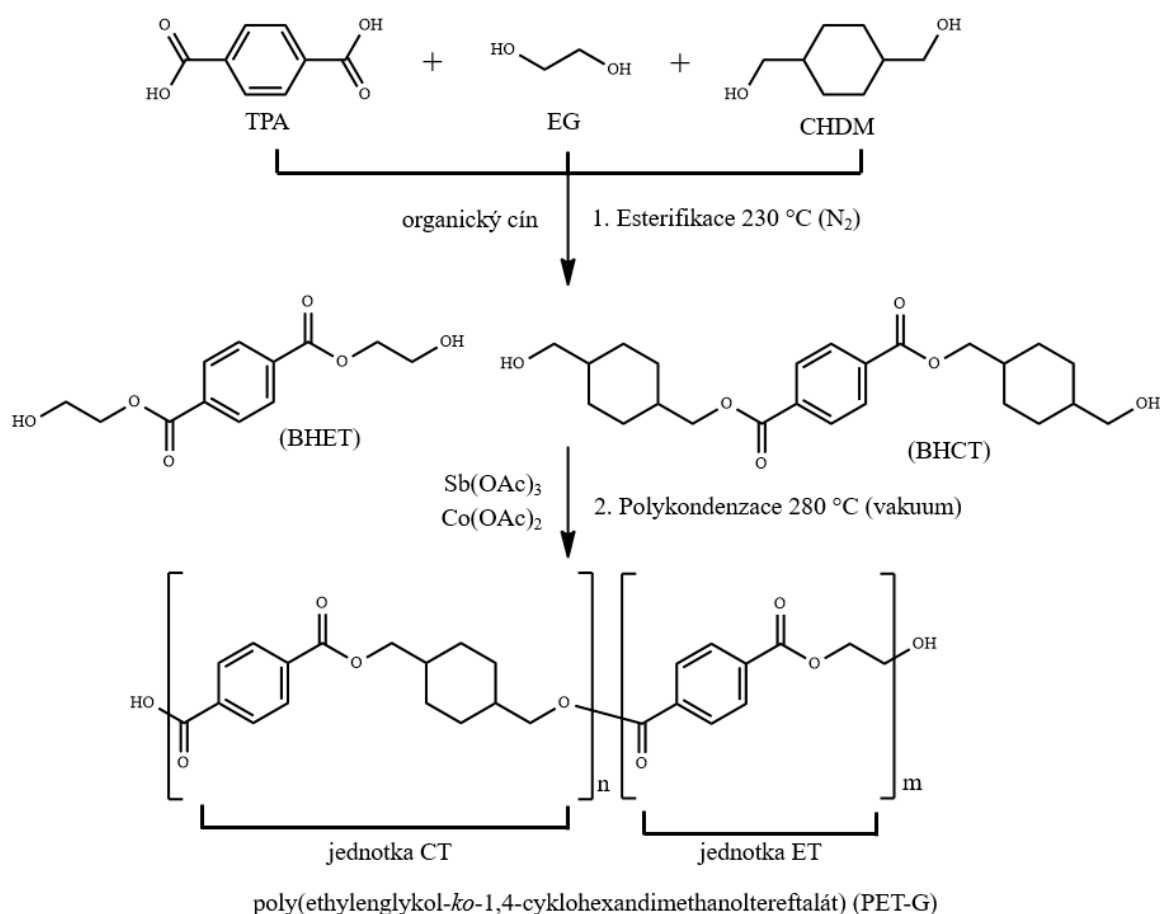
Materiálová vlastnost	PET	PET-G
Molekulární struktura [-]	semikrystalická	amorfni
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,38–1,40	1,23–1,27
Youngův modul pružnosti [MPa]	3 000	1 500–2 000
Pevnost v tahu při přerušení [MPa]	65	40–70
Bod tání (T_m) [$^{\circ}\text{C}$]	250	230–250
Teplota skelného přechodu (T_g) [$^{\circ}\text{C}$]	67–81	80–85

2.1.3 Syntéza PET-G

Mezi možnými přístupy pro přípravu PET-G jsou uváděny dva hlavní postupy v závislosti na výchozích surovinách. První metodou je přímá esterifikace následovaná polykondenzací, zatímco ve druhé metodě je syntéza zahájena transesterifikací.

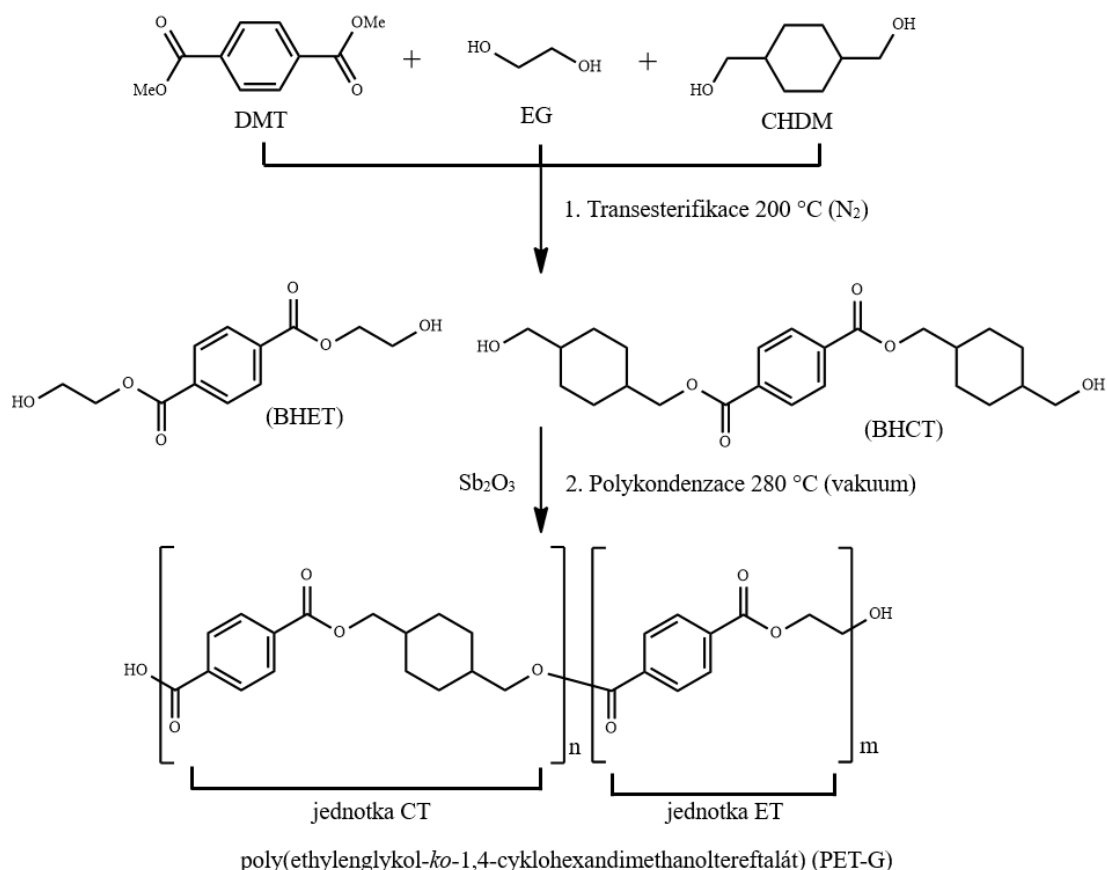
První metodu (přímé esterifikace), již zmíněnou v rámci předešlé kapitoly, využili pro přípravu PET-G Chen a spol., kde výchozí surovinou byla kyselina tereftalová (TPA), která reagovala s dioly (ethylenglykolem a CHDM) [7]. Druhá metoda byla využita ve studii publikované autory Wang a spol., kde byl vstupní surovinou dimethyltereftalát (DMT), jehož esterové skupiny podléhaly transesterifikaci s dioly, přičemž se uvolňoval methanol. Autoři Wang a spol. uvádí, že na rozdíl od první metody probíhá proces v bezvodém a neutrálním prostředí, což minimalizuje vedlejší reakce, tedy tvorbu diethylenglykolu (DEG). Dále je uvedeno, že etherifikace ethylenglykolu katalyzovaná TPA, spolu s dalšími vedlejšími reakcemi a vysokým obsahem koncových karboxylových skupin, přispívá ke snížení molekulové hmotnosti, zkrácení doby použitelnosti, zhoršení tepelné stability a mechanických vlastností připraveného materiálu [11].

Reakční schémata zmíněných reakcí jsou uvedena na **obr. 1** a **obr. 2**.



Obr. 1: Schéma syntézy PET-G přímou esterifikací [7]

Ačkoliv metoda transesterifikace DMT umožňuje přípravu kopolymeru vyšší kvality s minimem vedlejších produktů, ekonomická náročnost výroby DMT ve srovnání s TPA omezuje její průmyslové uplatnění. Naproti tomu ve vývojových oblastech, kde je kladen důraz především na vysokou úroveň materiálových vlastností, představuje tento postup vhodné řešení [11].



Obr. 2: Schéma syntézy PET-G transesterifikací [11]

2.1.4 Současné využití PET-G

Mezi pravděpodobně nejvýznamnější praktická využití PET-G patří aditivní výroba, také známá jako 3D tisk. Jedná se o metodu postupného nanášení tenkých vrstev materiálu podle digitální předlohy, což umožňuje připravit tvarově složité modely. Existují různé technologické přístupy jako stereolitografie (SLA), selektivní laserové slinování (SLS), ale zřejmě nejrozšířenější metodou je fused deposition modeling (FDM). Princip FDM spočívá ve vytlačování roztaveného materiálu v podobě vlákna (filamentu) skrze vyhřívanou trysku, kterou je materiál nanášen na pracovní platformu. V rámci této technologie se PET-G osvědčil jako efektivní materiál kombinující snadnou zpracovatelnost s mechanickou odolností výtisků a absencí toxických emisí při tisku [8], [12].

Díky optické čirosti a mechanické houževnatosti je PET-G široce využíván v oblasti obalových materiálů. Uplatňuje se především v potravinářském a chemickém průmyslu, kde se v podobě termoformovatelných desek a fólií zpracovává na spotřební produkty, například zásobníky, láhve, obaly či etikety [11], [13]. K tomuto účelu přispívá také nízká nasákavost a odolnost materiálu vůči kyselinám, zásadám i oxidačním činidlům [13], [14].

V technologickém i medicínském výzkumu se v současnosti rozšiřuje aplikace PET-G jako univerzálního biomateriálu. V oboru biomedicíny plní funkci skafoldu pro tkáňové inženýrství, vývoj inteligentních nosičů léčiv a buněčné studie, například v terapii nádorových onemocnění. Možnost začlenění antibakteriálních funkcí pak dále rozšiřuje jeho využití v klinické praxi [15].

2.2 Recyklace polyesterů se zaměřením na PET-G a PET

Zásadní technologickou inovací 20. století byla příprava syntetických polymerů, jejichž produkce i spotřeba se exponenciálně zvyšuje a nepředpokládá se, že by se měl tento vývoj v následujících letech výrazně změnit. V důsledku toho také dochází k odpovídajícímu nárůstu plastového odpadu. Důležitým avšak částečným řešením je recyklace vznikajících odpadních produktů, což ovšem vyžaduje vyspělou cirkulární ekonomiku a důsledné třídění materiálů. Recyklace také bývá doprovázena ztrátou významných materiálových vlastností, což může mít kumulativní efekt v závislosti na počtu provedených recyklačních cyklů, proto nelze primární polymery zcela nahradit recykláty. Je zde ale výjimka v podobě recyklovaného PET (rPET), který je komerčně dostupný a své vlastnosti si zachovává. Nicméně obecně platí, že proces recyklace syntetických polymerů nelze provádět donekonečna [16].

Polyestery, mezi které patří právě PET a PET-G, hrají v současné ekonomice plastů významnou roli. Náchylnost polárních esterových vazeb na chemickou či biologickou depolymeraci ukazuje na možnost využití plastového odpadu i jinými způsoby než jen prostým skládkováním. S ohledem na to se nynější výzkum orientuje na recyklaci, upcyklaci či alternativně biodegradaci stávajících tradičních polyesterů [3].

V závislosti na ovlivnění chemické struktury výchozího polymeru lze obecně tyto materiály recyklovat dvěma způsoby: mechanicky (beze změny chemické struktury) nebo chemicky. Mechanická recyklace zahrnuje třídění, promývání, drcení či mletí a závěrečné tavení, jehož výsledkem je recyklát nebo regranulát splňující požadované kvalitativní parametry. Tento postup využívá termoplastické vlastnosti materiálů a nejčastěji se uplatňuje při zpracování fólií a lahví [17], [18]. V dnešní době se jedná o nejrozšířenější metodu zpracování plastových odpadů, avšak její zásadní nevýhodou je postupná degradace materiálu způsobená zkracováním makromolekulárních řetězců, což vede ke zhoršování mechanických vlastností výsledného produktu a k omezenému počtu recyklačních cyklů. Konkrétně u PET se při mechanické recyklaci vyžadují především čisté a transparentní vstupní suroviny, ale přesto po přibližně šesti cyklech již ztrácí vhodnost pro další použití. Za účelem zachování a popřípadě obnovení potřebných vlastností se recyklát často mísí s primárními polymery [18], [20].

2.2.1 Chemická recyklace polyesterů se zaměřením na PET-G a PET

Druhým zmíněným způsobem je recyklace chemická, která představuje postupy, při nichž dochází ke změně chemické struktury polymeru a jeho rozkladu na nízkomolekulární látky, původní monomery (prekurzory) či jejich deriváty. Tyto procesy zahrnují zejména depolymerizační reakce, které umožňují efektivní štěpení polymerních řetězců a následnou přeměnu vzniklých přečištěných meziproduktů na chemické suroviny využitelné v chemickém průmyslu. Významnou předností chemické recyklace je možnost opakované polymerace regenerovaných monomerů prakticky bez omezení, přičemž získané polymery dosahují kvality srovnatelné s primárními materiály. Jedná se o tzv. uzavřenou chemickou recyklaci [3], [17]. Chemická recyklace je ovšem ve srovnání s mechanickou finančně náročnější [20].

V rámci vědeckého výzkumu je obecně věnována vyšší pozornost recyklaci mnohem běžnějšího PET, což do značné míry souvisí s ekonomickými aspekty. Naproti tomu depolymeraci či recyklaci glykolem modifikovaných PET materiálů se zabývá minimální počet odborných studií [22].

Možnost depolymerizace PET-G na původní monomery vychází z analogie ke studovaným procesům u PET a PCT. Toho bylo využito ve vědecké studii, kde pomocí glykolýzy Huang a spol. recyklovali platební karty vyrobené z PET-G. Rychlost této reakce byla určena především zastoupením jednotek 1,4-cyklohexandimethyltereftalátu (CT). Strukturní různorodost způsobená přítomností dvou diolů zvyšuje náročnost selektivní depolymerizace, na druhou stranu převaha amorfni povahy PET-G umožňuje rozpad polymerní struktury i za relativně mírných reakčních podmínek. Experimentální ověření na běžných PET obalech (s krystalinitou přibližně 32 %) potvrdilo, že tyto materiály s nižším podílem krystalické fáze vykazují podobnou kinetiku rozkladu jako PET-G. Vzhledem k tomu, že výsledným produktem u obou typů polymerů je identický monomer bis(2-hydroxyethyl)tereftalát (BHET), představuje tento postup perspektivní řešení pro zpracování jejich směsných odpadů [22].

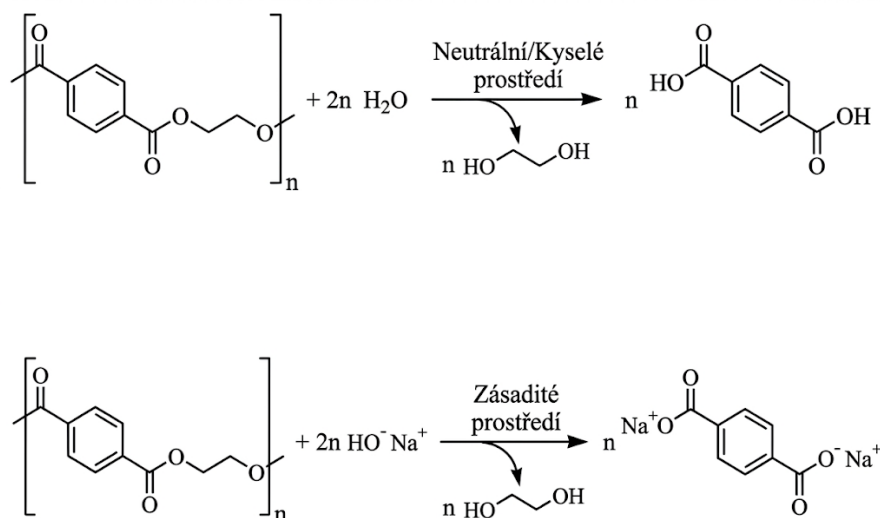
Základním principem chemické recyklace PET je zpravidla řízená depolymerace, během níž dochází ke štěpení esterových vazeb v polymerním řetězci. Tímto procesem se získávají čisté výchozí monomerní jednotky, jako jsou BHET, DMT, ethylenglykol (EG) nebo TPA, které mohou sloužit pro resyntézu polymeru. V odborné praxi se k tomuto účelu využívají různé typy solvolýzy, nejčastěji již zmíněná glykolýza, ale také hydrolýza, alkoholýza, aminolýza nebo amonolýza, které jsou níže stručně popsány [3].

Hydrolýza představuje první ze zmíněných možností chemické recyklace PET, která se v závislosti na reakčním prostředí dělí na hydrolýzu neutrální, alkalickou nebo kyselou. Obecné schéma hydrolýzní depolymerace je znázorněno na **obr. 3**. V případě kyselé hydrolýzy bývá využívána kyselina sírová (popřípadě fosforečná nebo dusičná), přičemž reakční teploty jsou uváděny v rozmezí 100–200 °C, což se společně s reakční dobou odvíjí od koncentrace dané kyseliny. Proces izolace produktů začíná úpravou pH pomocí hydroxidu sodného, který zajistí konverzi kyseliny tereftalové na její rozpustnou disodnou sůl. Následným znovuokyselením dochází k vyloučení TPA v pevné formě, což umožňuje její snadnou separaci. Zbývající EG se poté typicky získává extrakcí do organického rozpouštědla. Přestože se při této

metodě pracuje za méně energeticky náročných podmínek, je zde limitující faktor v podobě korozivního prostředí, čemuž je nutné patřičně přizpůsobit technické vybavení [3], [20].

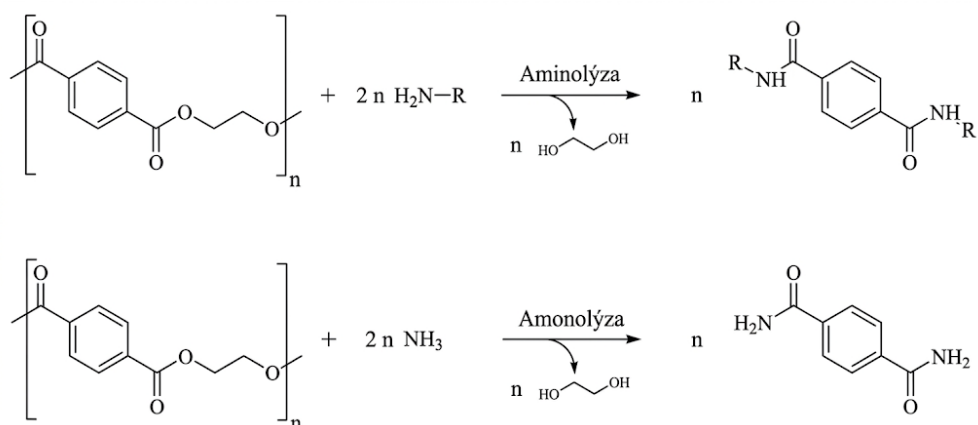
Alkalická hydrolýza PET je založena na působení vodných roztoků hydroxidů alkalických kovů, přičemž jejich koncentrace zásadně určuje dobu potřebnou k depolymerizaci polymeru. Obvykle za zvýšené teploty (200–250 °C) a tlaku (do 2 MPa) dochází ke vzniku soli kyseliny tereftalové, ze které se následnou protonací kyselinou sírovou získává čistá TPA, současně vznikající EG bývá oddělován vakuovou destilací. Metoda je v praxi využívána především pro svou značnou toleranci vůči nečistotám v odpadních materiálech, což zajišťuje vysokou kvalitu regenerovaných monomerů i u kontaminovaných vstupních surovin [3].

Neutrální hydrolýza probíhá za využití vody při vysokých teplotách (200–300 °C) a za zvýšeného tlaku (do 4 MPa). Pro efektivní průběh reakce je důležité překročit teplotu tání polymeru (264 °C), čímž dojde k rozpuštění krystalické fáze zpomalující hydrolýzu. Tato metoda nevyžaduje agresivní činidla ani neprodukuje soli, čímž ji lze považovat za ekologicky přívětivější, avšak vyžaduje kontrolu reakčního času (do 2 h) pro zachování barevné stálosti produktu a následnou purifikaci získané TPA [3].



Obr. 3: Obecné schéma neutrální, kyselé a alkalické hydrolýzy PET [19]

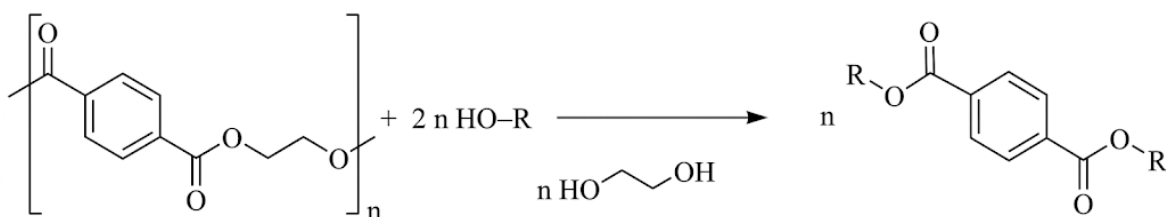
Aminolýza a amonolýza jsou využívány při chemické depolymerizaci PET zejména kvůli vyšší chemické aktivitě aminů, která převyšuje reaktivitu hydroxylových skupin (používaných při hydrolýze nebo glykolýze), což umožňuje provádět reakci za mírnějších podmínek. Přesto tyto postupy dosud nebyly zavedeny v komerčním měřítku. Depolymerace probíhá v nadbytku alkylaminů nebo kapalného amoniaku (amonolýza), obecné reakční schéma popisuje **obr. 4**. V závislosti na použitých činidlech vznikají odpovídající diaminy kyseliny tereftalové, které sice neumožňují uzavřený recyklační cyklus zpět na původní polymer, představují ale meziprodukty se širokým uplatněním v syntéze polyurethanů, změkčovadel i vytvrzovacích systémů epoxidových pryskyřic [3], [19].



Obr. 4: Obecné schéma aminolýzní a amonolýzní chemické depolymerizace PET [19]

Alkoholýza byla navržena jako více ekologická alternativa k agresivní hydrolýze, která by zároveň eliminovala vznik heterogenních směsí typických pro glykolýzu. Chemická podstata procesu spočívá v reakci polymeru s nadbytkem alkoholu, čímž vzniká EG a příslušné estery kyseliny tereftalové. Obecné schéma chemické depolymerizace alkoholýzou je zobrazeno na **obr. 5** [19].

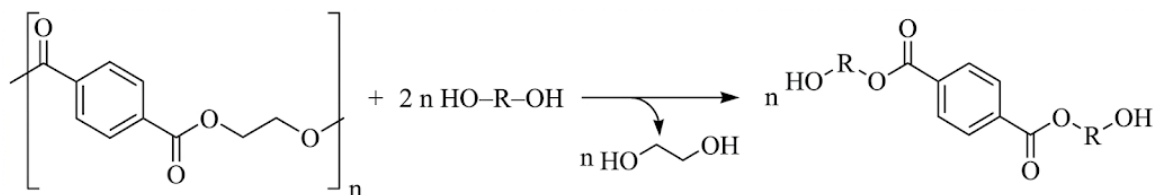
Dostupnost a cena použitých alkoholů významně ovlivňují volbu konkrétního alkoholýzního postupu, právě proto se v praxi nejvíce rozvinula methanolýza, kde depolymerizace probíhá za zvýšených teplot (180–220 °C) a tlaků (2–7 MPa). Majoritními produkty této reakce jsou DMT a EG [3], [19]. Vedle těchto hlavních produktů však mohou vznikat i vedlejší sloučeniny, jako je BHET nebo 2-hydroxyethyl-methyltereftalát (MHET). Jejich přítomnost vyžaduje dodatečné separační kroky, které dále zvyšují celkové náklady procesu [3]. Významnou předností tohoto přístupu je možnost jeho integrace do stávajících výrobních linek, protože vznikající methanol i EG lze v rámci technologie snadno recyklovat a znovu využít [20].



Obr. 5: Obecné schéma alkoholýzní depolymerizace PET [19]

Glykolýza představuje nejrozšířenější typ chemické recyklace, která je komerčně využívána především díky svým mírným podmínkám a jednoduchému technologickému provedení [21]. V případě glykolýzy se jako nejčastěji používané činidlo, obvykle v nadbytku, uplatňuje EG, který umožňuje štěpení polymerních řetězců za vzniku BHET a nízkomolekulárních oligomerů. Proces lze realizovat i s dalšími dioly, například s DEG nebo propylenglykolem, avšak jejich využití je méně rozšířené [19]. Samotná reakce se obvykle provádí při teplotách 180–250 °C po dobu 0,5–8 h. Obecné schéma glykolytické recyklace PET je zobrazeno na **obr. 6**. Primární produkt reakce BHET (při použití EG) lze opětovně využít při výrobě nového PET materiálu. Současně však vznikají i vedlejší produkty v podobě nízkomolekulárních oligomerů a nečistot, jako jsou DEG či jeho estery, což vyžaduje následnou purifikaci získaného produktu.

Protože nekatalyzovaný rozklad je neefektivní, využívá se k urychlení procesu kovových katalyzátorů, zejména acetátů zinku či manganu, nebo alternativní přístupy zahrnující mikrovlnné záření a superkritické médium [3], [19], [20].



Obr. 6: Obecné schéma glykolytické depolymerizace PET[19]

Zmíněné recyklační technologie vyvinuté pro PET, jeden z nejčastěji recyklovaných plastů na světě, představují dobře zavedené postupy a základ pro zkoumání možností zpracování PET-G. Přítomnost monomeru CHDM však omezuje kompatibilitu materiálu s těmito postupy a komplikuje možnost jejich přímého převzetí. V oblasti chemické recyklace navíc alkoholýzní a hydrolýzní depolymerace vedou ke vzniku komplexních produktových směsí, jejichž separace a purifikace je pro celý proces zásadní. Z ekonomického hlediska se sice může mechanická regranulace čistých recyklátů z taveniny jevit jako nejvýhodnější varianta, ovšem jedná se pouze o krátkodobé řešení [21].

2.2.2 Alternativní metody recyklace PET

Vedle běžných postupů chemické recyklace PET se zavádí alternativní možnost depolymerizace pomocí mikrovlnného záření, která díky své efektivitě získává ve výzkumu rostoucí uplatnění. Hlavní předností této techniky je schopnost výrazně zkrátit reakční časy a zvýšit celkový výtěžek monomerů díky přímému a intenzivnímu přenosu energie do reakčního média. Navzdory těmto přednostem však mikrovlnná depolymerizace nenachází časté využití v praxi, kvůli své energetické náročnosti, která převyšuje provozní náklady konvenčního ohřevu [20].

Perspektivní směr recyklace PET představuje využití iontových kapalin, což vychází ze snahy nahradit energeticky náročné či environmentálně zatěžující postupy, jako jsou methanolýza nebo hydrolýza. Tyto kapaliny nabízejí šetrnější alternativu umožňující depolymeraci za mírnějších podmínek a zároveň, na rozdíl od glykolýzy, omezují vznik heterogenních směsí produktů. Přestože jde o slibný přístup k rozkladu polymerů, možnosti následného využití vzniklých produktů zatím nejsou v odborné literatuře dostatečně popsány [19].

Pozornosti se dostává také biokatalytické degradaci PET pomocí enzymů, což představuje environmentálně šetrnou technologii rovněž umožňující depolymerizaci za mírných reakčních podmínek. Přestože jde o ekologicky příznivý přístup, jeho širší průmyslové uplatnění zatím omezuje vysoká cena enzymů a nízká rychlost reakce, což tuto metodu udržuje převážně na úrovni laboratorního výzkumu [21].

2.2.3 Upcyklace polyesterových odpadních produktů

Chemická recyklace bývá často úzce spojována s následnou upcyklací. V případě, že jsou monomerní produkty chemické depolymerizace odpadního PET dále uplatňovány při syntéze nových materiálů s přidanou hodnotou, pak hovoříme o tzv. monomerní upcyklaci. Alternativně lze hodnotné produkty získávat v jednokrokové chemické recyklaci, což se poté označuje za upcyklaci přímou, která eliminuje složitější mezikroky a tím je méně technologicky a ekonomicky náročná. Jedním z mnoha uplatnění monomerní upcyklace může být využití BHET získaného depolymerizací rPET jako prekurzoru při syntéze polyurethanů pro specializované aplikace, například v optoelektronice, při výrobě nehořlavých materiálů či u samoregeneračních elastomerů [21].

2.3 Polyurethanové materiály

2.3.1 Obecná charakteristika polyurethanových materiálů

Polyurethany (PU/PUR) představují jednu z technologicky nejvýznamnějších tříd funkčních polymerů, charakterizovanou přítomností opakujících se urethanových vazeb (NH-CO-O) v hlavním řetězci. Do této kategorie spadají materiály bez ohledu na chemickou povahu zbývajících segmentů makromolekuly. Vedle urethanových vazeb může struktura polyurethanu obsahovat alifatické a aromatické segmenty, estery, ethery, amidy nebo močovinové a isokyanuratové vazby. Z molekulárního hlediska se tyto materiály mohou řadit mezi blokové kopolymery, což je patrné zejména u elastomerních polyurethanů. Využití prodlužovačů řetězců (tzv. chain-extenders) v těchto systémech totiž vede k tvorbě segmentované struktury, čímž je lze klasifikovat jako kopolymery [23], [31].

2.3.2 Syntéza polyurethanových materiálů

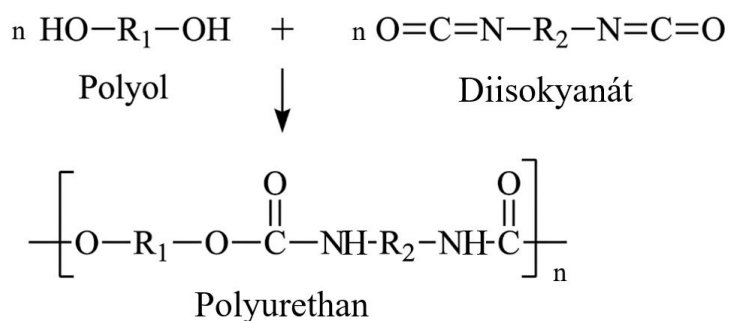
Kinetický průběh polymerizace je určen mechanismem růstu polymeru a rozlišuje se na kinetiku řetězovou (chain-growth), stupňovitou (step-growth) a ve specifických případech tzv. živou (living). U řetězové polymerizace vede omezený počet aktivních propagačních center k prudkému nárůstu molekulové hmotnosti již v počáteční fázi reakce, zatímco stupňovitá polymerizace je charakterizována postupnou interakcí všech reaktivních složek v systému a absencí samostatných iniciačních či přenosových kroků. Do širší kategorie stupňovitých procesů se řadí také kondenzační polymerizace, definovaná vznikem nízkomolekulárních vedlejších produktů a strukturní odlišností výchozího monomeru od opakující se jednotky polymeru. Polyurethany a polyurey jsou z praktických a klasifikačních důvodů zahrnovány právě mezi stupňovité kondenzační polymery navzdory tomu, že vznikají charakteristickým adičním mechanismem, tedy bez jakýchkoli odštěpovacích procesů.[23].

Stupňovité děje vyžadují přítomnost polyfunkčních monomerů, u nichž je prodlužování řetězce zajištěno uniformním reakčním mechanismem. V případě syntézy PU tento princip vede ke vzniku prostorově zesíťovaných makromolekul s teoreticky nekonečnou molekulovou hmotností. Tato trojrozměrná síť, často popisovaná jako jediný makroskopický celek, je hlavním důvodem jejich vysoké termomechanické stability, a proto běžné polyurethany při tepelném namáhání obvykle nepodléhají plastické deformaci ani tání. Síťová struktura vzniká adiční reakcí polyolů s isokyanátovými složkami, kde je důležitým faktorem funkčnost

prekurzorů $n \geq 2$ (**obr. 7**). Řízením délky řetězců a hustoty zesíťení lze pak ovlivnit charakter výsledného PU materiálu [26], [30].

Expanze polyurethanové matrice a příprava porézní struktury PU pěn je podmíněna vznikem oxidu uhličitého, který zastává funkci endogenního nadouvadla. Tento plyn vzniká v důsledku vysoké reaktivity isokyanátových skupin, které v přítomnosti vlhkosti a za zvýšené teploty tvoří nestabilní karbamové meziprodukty podléhající spontánnímu rozkladu. Vedlejším produktem této degradace jsou reaktivní aminy, jejichž následná adice na zbývající volné isokyanáty vede k tvorbě tuhých močovinových (urea) vazeb [23].

Při vystavení teplotám v rozmezí 100–150 °C a za podmínek stechiometrického nadbytku isokyanátu se navíc aktivují další síťovací mechanismy, čímž vznikají alofanátové či biuretové strukturní jednotky. Specifickou formu modifikace polymerní sítě představuje cyklotrimerizace isokyanátových skupin, jejímž produktem jsou rigidní heterocyklické útvary známé jako isokyanuráty. Pokud jsou k této reakci využity diisokyanáty či vyšší polyisokyanáty, působí tato isokyanurátová jádra jako mimořádně stabilní trojrozměrné síťové uzly, které výrazně zvyšují strukturní integritu finální matrice. Začleněním cyklických trimerů do polymerní sítě získávají tyto materiály, často označované jako polyisokyanuráty (PIR), výrazně vyšší termickou stabilitu i zvýšenou odolnost vůči iniciaci hoření [23], [34].



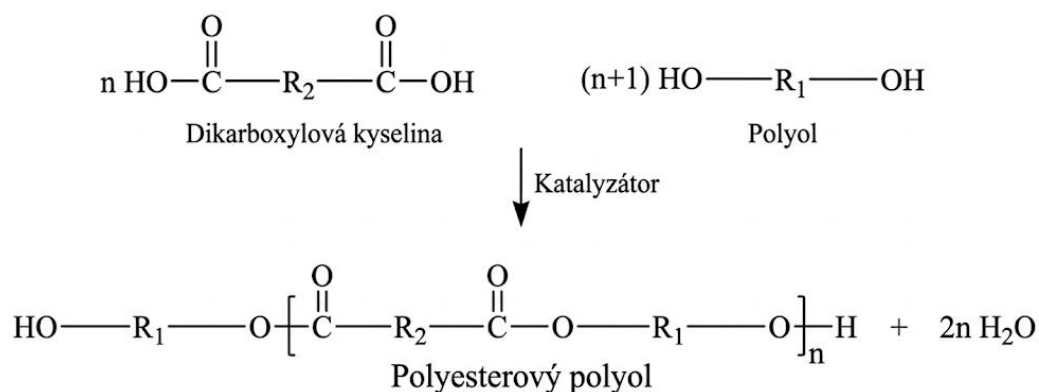
Obr. 7: Obecné schéma reakce polyolu a diisokyanátu za vzniku polyurethanu [25]

2.3.3 Polyoly

V chemii polyurethanů se termínem polyol označují reaktivní sloučeniny, převážně v kapalném stavu, obsahující alespoň dvě funkční skupiny schopné reagovat s isokyanáty, typicky hydroxylové nebo aminové. Protože tyto složky tvoří v rámci polymeru tzv. měkké segmenty (soft domains) a výrazně určují finální fyzikálně-chemický charakter materiálu, je v odborné praxi ustáleno klasifikovat polyurethany právě podle chemické povahy jejich polyolové složky. Základní rozdělení polyolů je založeno na jejich molekulové hmotnosti a funkcionalitě. Vyšší molekulové hmotnosti (1000–6500 g·mol⁻¹) s nižší funkcionalitou (2–3) se využívají při přípravě flexibilních elastomerů a měkkých pěn. Naopak polyoly určené pro výrobu tvrdých a rigidních pěn nebo plastů mívají nižší molekulové hmotnosti (150–1000 g·mol⁻¹) a vyšší funkcionalitu (3–8), od níž se zpravidla odvíjí vyšší hustota zesíťení [23], [33].

Polyetherpolyoly představují nejrozšířenější skupinu polyolů používaných při výrobě flexibilních polyurethanů. Přípravují se primárně aniontovou adiční polymerací epoxidových monomerů za současného otevření oxiranového kruhu, přičemž reakce je iniciována nízkomolekulární sloučeninou obsahující aktivní vodík. Volba iniciátoru závisí na preferovaných vlastnostech produktu. V případě měkkých PU jsou voleny iniciátory s nižší funkcionalitou jako glycerol ($f=3$) nebo dipropylenglykol ($f=2$), zatímco pro tuhé systémy se volí vícefunkční monomery jako sorbitol ($f=6$) či toluendiamin ($f=4$). Růst řetězce je nejčastěji realizován postupným přidavkem etylenoxidu nebo propylenoxidu až do dosažení požadované molekulové hmotnosti. Poměr i sekvence přidavku těchto monomerů zásadně ovlivňují fyzikálně-chemické parametry výsledného polyolu, zejména jeho hydrofilitu, reaktivitu a kompatibilitu s ostatními složkami systému. Významným zástupcem polyetherpolyolů je polytetramethylenetherglykol (PTMG), vznikající polymerací tetrahydrofuranu, který nachází uplatnění zejména v náročných elastomerových, nátěrových a povrchově aktivních aplikacích [23], [26], [33].

Druhou nejvýznamnější třídou polyolů z hlediska průmyslové výroby PU materiálů jsou polyesterové polyoly. Jejich příprava bývá ve srovnání s polyetherpolyoly nákladnější a vykazují obvykle vyšší viskozitu. Polyurethany připravené z polyesterpolyolů vykazují vyšší míru krystalinity a náchylnost k hydrolýze, avšak zároveň disponují lepší odolností vůči otěru, zvýšeným teplotám, rozpouštědlům a mechanickému poškození. Syntéza polyesterpolyolů probíhá polykondenzační reakcí mezi dioly a dikarboxylovými kyselinami (**obr. 8**), konkrétním příkladem kombinace vstupních monomerů může být 1,4-butandiol s kyselinou adipovou. Jde o klasickou polyesterifikaci za současného odstraňování vznikající vody. Alternativně lze tyto polyoly připravit i reakcemi cyklických karbonátů nebo laktonů za otevření kruhu [26], [33].



Obr. 8: Obecné schéma polykondenzační reakce diolů s dikarboxylovými kyselinami

V souvislosti s hledáním možností snížení environmentální zátěže a energetické náročnosti výroby z petrochemických surovin se stále více uplatňuje nahrazování konvenčních polyolů obnovitelnými zdroji, mezi kterými jsou například ty na bázi rostlinných olejů. Tyto biosuroviny nabízejí aplikační potenciál díky své molekulární struktuře založené na triglyceridech, jež obsahují různá reaktivní centra, zejména esterové skupiny, hydroxylové jednotky a nenasycené dvojné vazby. Díky této strukturní variabilitě lze po vhodné chemické modifikaci zajistit síťování s isokyanátovými složkami, což umožňuje přípravu polyolů, které mohou zcela či částečně nahradit tradiční fosilní prekurzory [26].

Tuto ekologicky přívětivější kategorii doplňují aromatické polyesterpolyoly získávané recyklací, nejčastěji prostřednictvím glykolýzy odpadního PET nebo zpracováním destilačních zbytků DMT [26]. Produkty glykolýzy mohou následně reagovat s dikarboxylovými kyselinami, například s kyselinou adipovou, za vzniku polyesterpolyolů vhodných pro syntézu polyurethanových materiálů. Vlastnosti takto připravených polyolů lze upravovat změnou složení reakční směsi, zejména poměrem aromatických a alifatických kyselin nebo přidávkem různých glykolů. Například zvýšení podílu kyseliny adipové vede ke snížení viskozity výsledných polyesterpolyolů a omezuje jejich tendenci ke krystalizaci [27], [29].

Polyoly na bázi PET s vyššími hydroxylovými čísly a nižší viskozitou jsou vhodné především pro výrobu tuhých polyurethanových pěn, zatímco materiály s nižším hydroxylovým číslem mohou sloužit jako modifikující složka v systémech měkkých pěn [27]. Polyurethanové materiály připravené reakcí těchto polyesterpolyolů s diisokyanáty, například MDI nebo TDI, mohou vykazovat elastomerní charakter v závislosti na teplotě skelného přechodu [29]. Zvýšení isokyanátového indexu v těchto systémech podporuje tvorbu isokyanátových struktur, což vede ke zvýšení hustoty síťování a ke zlepšení rozměrové i tepelné stability výsledného polymeru [28].

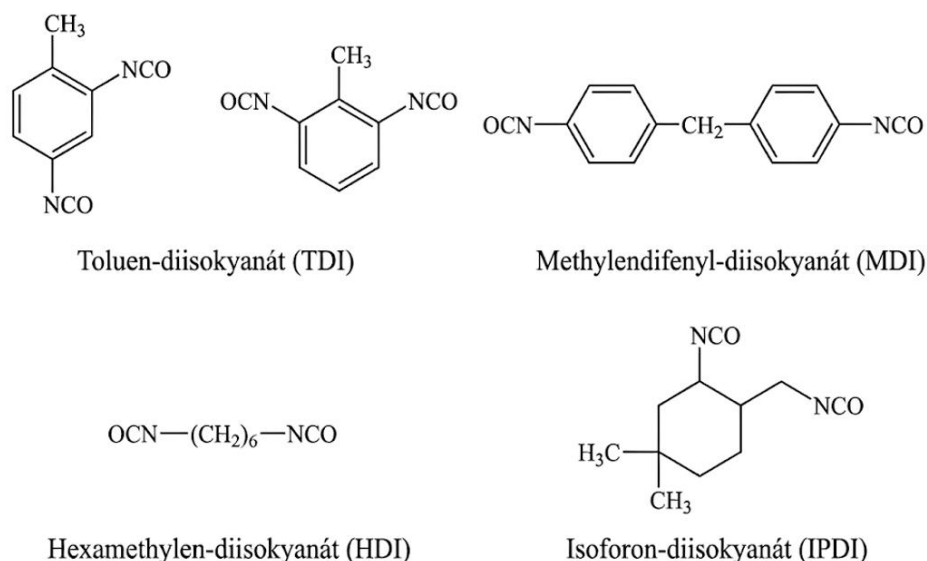
2.3.4 Isokyanáty

Druhou hlavní stavební složkou PU materiálů jsou isokyanáty, obsahující charakteristické reaktivní skupiny $-N=C=O$. Jejich vysoká afinita vůči hydroxylovým skupinám polyolové složky představuje významný faktor pro spolehlivou průmyslovou produkci polyurethanů. Přestože variabilita a dostupnost komerčních isokyanátů je oproti polyolům výrazně užší, jejich chemická povaha podstatně ovlivňuje mechanické vlastnosti a stabilitu výsledných polymerů. Průmyslová příprava těchto reaktantů nejčastěji vychází z fosgenace odpovídajících aminových derivátů, což vede k vyčlenění dvou základních kategorií: aromatických a alifatických isokyanátů. Chemické struktury běžně používaných isokyanátů jsou zobrazeny na **obr. 9** [23], [26], [33].

Aromatické isokyanáty jsou zastoupeny především směsí izomerů methyldifenyl-diisokyanátů (MDI) a toluen-diisokyanátů (TDI). Na trhu zaujímají přední postavení díky své ceně a vysoké reaktivitě, která vyplývá z mezomerních a induktivních efektů aromatického jádra zvyšujících elektrofilitu isokyanátové skupiny. Současně mají schopnost vnášet do struktury polymeru rigidní segmenty, přispívající k vyšší mechanické tuhosti a pevnosti, zejména u tuhých pěn a termosetů. Jejich limitací je však nízká stabilita vůči fotooxidaci. Vlivem UV záření dochází k degradaci aromatických jader, což se projevuje nežádoucím žloutnutím či hnědnutím materiálu, proto jsou aromatické systémy využívány primárně v aplikacích, kde nedochází k přímé expozici slunečnímu záření, nebo v systémech s dodatečnou povrchovou ochranou [23], [26], [33].

Alifatické isokyanáty, jako je hexamethylen-diisokyanát (HDI) či isoforon-diisokyanát (IPDI), jsou voleny pro exteriérové aplikace a nátěrové hmoty. Jejich hlavními přednostmi jsou vynikající UV stabilita, schopnost zachovávat vysoký lesk a dobrá kompatibilita s pigmenty. Vedle chemické konstituce ovlivňuje výsledný charakter materiálu také zvolená stechiometrie a typ koncových skupin řetězce. Zatímco systémy s převahou isokyanátových

skupin vykazují vyšší tuhost, chemickou odolnost a hydrofobicitu, polyurethany s koncovými hydroxyly jsou charakteristické vyšší flexibilitou, hydrofilností a zvýšenou citlivostí k vlivům vnějšího prostředí [23], [26], [33].



Obr. 9: Chemická struktura běžně používaných isokyanátů pro syntézu PU

Polyurethany připravované klasickým isokyanátovým přístupem provází významné environmentální i zdravotní riziko. Problematika začíná již u samotné výroby diisokyanátů zahrnující fosgen, který představuje vysoce toxický plyn s akutními účinky na lidský organismus. Jako toxické látky jsou označovány také průmyslově nejrozšířenější isokyanáty (MDI a TDI). Značným rizikem bývá rovněž likvidace odpadních polyurethanů, přičemž spalování vede k uvolňování kyanovodíku a ukládání na skládky iniciuje hydrolýzu za vzniku toxických aminových reziduí [26], [32], [33].

S cílem předejít těmto negativním důsledkům se rozvíjí koncept vývoje neisokyanátových polyurethanů (NIPU), kde se pro jejich syntézu využívá perspektivních cest, konkrétně polyadice, polykondenzace, přesmyku a polymerizace s otevřením kruhu. Právě polyadice cyklických karbonátů a polyaminů je považována za nejekologičtější variantu, neboť zcela eliminuje potřebu fosgenu i isokyanátů a během reakce nedochází k uvolňování těkavých organických sloučenin. Výsledné polymery se však od konvenčních PU liší přítomností primárních a sekundárních hydroxylových skupin v hlavním řetězci, což vede k formování tzv. hydroxyurethanů. Mezi nevýhody této cesty patří zejména nižší reaktivita reaktantů při pokojové teplotě, což může negativně ovlivňovat dosažitelnou molekulovou hmotnost polymeru. Vývoj NIPU se v současnosti zaměřuje na integraci udržitelných surovin. Příkladem je využití limonenu nebo epoxidovaného a následně karbonátovaného sójového oleje. Mezi významné složky patří také lignin, který lze modifikovat metodou oxypropylace na reaktivní polyol. V případech, kdy je použití isokyanátů nezbytné, lze toxikologická rizika částečně zmírnit aplikací polymerních isokyanátů, které se vyznačují nízkým tlakem par, čímž se minimalizuje uvolňování těkavých složek do pracovního prostředí [26], [32], [33].

2.3.5 Technologické postupy přípravy polyurethanových materiálů

Příprava polyurethanových materiálů v průmyslovém i laboratorním měřítku se opírá o dvě základní metody: jednostupňový (one-shot) a dvoustupňový (prepolymerový) postup, které se zásadně liší pořadím zapojení reaktantů a mírou kontroly nad výslednou molekulární strukturou polymeru [30], [31].

Jednostupňový přístup spočívá v současném smísení všech komponent reakčního systému v jediném technologickém kroku. Praktická realizace zpravidla zahrnuje přípravu dvou oddělených fází, kde první je směs polyolu s aditivou odvíjejícími se od specifických požadavků na výsledný materiál (extendéry, katalyzátory, surfaktanty atd.), zatímco druhou složku tvoří isokyanátová komponenta. Tato technika je přínosná svou procesní jednoduchostí, rychlostí vytvrzení a krátkým výrobním cyklem, což ji předurčuje pro velkovýrobu tuhých pěn. V současné průmyslové praxi je tento přístup stále častěji preferován, zejména díky jednodušší technologii zpracování. Výhodou je především nižší viskozita reakční směsi a možnost provádět reakci i při relativně nízkých teplotách. Typicky je rovněž možné pracovat s objemovým poměrem reaktantů blízkým 1:1. Na druhou stranu klade tato metoda vyšší nároky na preciznost při výběru vstupních surovin, neboť jednostupňový charakter procesu neumožňuje dodatečně upravovat stechiometrii během reakce [30], [31], [32].

Naproti tomu dvoustupňová (prepolymerová) metoda umožňuje regulaci molekulární struktury rozdělením syntézy do dvou oddělených fází. V prvním kroku reaguje nadbytek diisokyanátu s vysokomolekulárními dioly ($\bar{M}_w \approx 2000\text{--}4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) za vzniku stabilního prepolymeru, který si typicky zachovává 3–10 % nezreagovaných isokyanátových (NCO) skupin. Ve druhé fázi následuje reakce tohoto prepolymeru se síťovadlem nebo extendérem, kterým může být nízkomolekulární diol (např. EG, 1,4-butandiol) či diamin. Tento přístup poskytuje výrazně lepší kontrolu nad molekulovou hmotností, stupněm zesíťování a nad fázovou separací, jelikož umožňuje přesně řídit poměr mezi měkkými a tvrdými segmenty. Ačkoli je tento postup technologicky náročnější a zahrnuje prepolymer s vyšší viskozitou, dosahují výsledné polymery vynikajících mechanických parametrů, což je nezbytné pro výrobu pokročilých elastomerů a speciálních nátěrových hmot [30], [31], [32].

Organická rozpouštědla (např. dimethylformamid, toluen a ketony) mají v technologii polyurethanů důležitou roli především při syntéze a zpracování těchto materiálů. Slouží ke snižování viskozity reakčních směsí, vytváření vhodného reakčního prostředí a usnadnění aplikace polymeru. Konkrétním příkladem může být zpracování termoplastických lineárních polyurethanů v podobě roztoků s těkavými organickými kapalinami, což se využívá při výrobě vláken, lepidel nebo nátěrových systémů. Zároveň toto zpracování zajišťuje rovnoměrné nanášení materiálu [23].

Ekologicky šetrnou alternativu k tradičním systémům na bázi rozpouštědel představuje vodou ředitelný polyurethan (WPU), jenž díky využití vody jako disperzního média výrazně redukuje emise těkavých organických sloučenin. Stabilita tohoto koloidního systému je zajištěna začleněním hydrofilních jednotek do hydrofobní struktury polymeru, čehož lze dosáhnout buď přidávkou externích emulgátorů, nebo integrací interních emulgačních center (např. kyseliny dimethylolpropionové) přímo do řetězce. Při syntéze,

realizované nejčastěji prepolymerovou nebo acetonovou metodou, dochází k neutralizaci iontových skupin aminy, následné dispergaci ve vodě a finálnímu prodloužení řetězců diaminy. Tato technologie nachází uplatnění v biomedicině, lepidlech a nátěrových hmotách pro interiéry, kde je prioritou biokompatibilita a bezpečnost provozu [31], [32].

Stanovení poměru isokyanátu a polyolu je zásadní pro výsledné vlastnosti polymerní sítě. V praxi se tento poměr nejčastěji vyjadřuje pomocí isokyanátového indexu (I), který představuje procentuální poměr ekvivalentů NCO skupin k celkovému počtu reaktivních skupin (OH, COOH a H₂O).

Základní proměnnou pro výpočet je aminový ekvivalent (AE), který udává odpovídající chemickou hmotnost isokyanátu. Lze jej odvodit z procentuálního obsahu NCO skupin v surovině podle vztahu:

$$AE = \frac{4202}{\% \text{ NCO}} , \quad (1)$$

kde hodnota 4202 vyjadřuje součin molekulové hmotnosti NCO skupiny (42,02 g·mol⁻¹) s koeficientem 100 a % NCO udává hmotnostní procento reaktivních isokyanátových skupin v isokyanátové složce.

Pro stanovení hmotnosti isokyanátu (m_{iso}) potřebné na 100 g polyolu při stechiometrickém poměru (index 100) se využívá vzorec zohledňující hydroxylové číslo (OH) a číslo kyselosti ($COOH$) [mg KOH·g⁻¹]:

$$m_{\text{iso}} = \frac{(OH + COOH) \cdot AE}{561} \quad (2)$$

Pokud systém obsahuje vlhkost, je nutné navážku isokyanátu navýšit o hodnotu ($m_{\text{iso,H}_2\text{O}}$):

$$m_{\text{iso,H}_2\text{O}} = \frac{\% \text{ H}_2\text{O} \cdot AE}{9} , \quad (3)$$

kde hodnota 9 představuje ekvivalentní hmotnost vody ($M_{\text{H}_2\text{O}} / 2 = 18 / 2 = 9$) a vychází z faktu, že jedna molekula vody reaguje se dvěma isokyanátovými skupinami.

V praxi se často používá mírný přebytek isokyanátu. U běžných polyurethanových elastomerů a tuhých polymerů se isokyanátový index obvykle pohybuje v intervalu 100–110, zatímco u polyisokyanurátových systémů je tato hodnota záměrně vyšší, aby se podpořila tvorba isokyanurátových struktur [23].

2.3.6 Aditiva polyurethanových systémů

Katalyzátory představují v technologii polyurethanových pěn nepostradatelnou složku, jejich hlavní funkce spočívá ve snížení aktivační energie prostřednictvím tvorby aktivovaného komplexu s reaktanty. Přestože reakce mezi isokyanátem a hydroxylovou skupinou polyolu probíhá i bez jejich přítomnosti, interakce samotných složek je v určitých aplikacích příliš pomalá, což v praxi vede k nedostatečnému vytvrzení a znehodnocení fyzikálně-mechanických vlastností výsledného materiálu. V systémech tuhých pěn je role katalyzátorů rozhodující především pro nastavení dynamické rovnováhy mezi rychlostí močovinové a urethanové reakce [23].

V průmyslové praxi se uplatňují dvě hlavní skupiny látek: terciární aminy a organokovové sloučeniny, především karboxyláty kovů zejména na bázi cínu. Terciární aminy, jako například triethylamin nebo tetramethylbutandiamin, působí jako zásadité katalyzátory, jejichž účinnost roste s jejich bazicitou a klesajícím sterickým bráněním aminoskupiny. V systémech nadouvaných vodou tyto látky upřednostňují generování oxidu uhličitého, tedy proces expanze. Naproti tomu organokovové soli, mezi něž se řadí oktanoát cínatý nebo dibutylidilaurát cínatý, působí jako vysoce selektivní gelovací katalyzátory. Jejich mechanismus je složitější než u aminů, neboť aktivují jak polyol, tak isokyanát skrze tvorbu ternárního můstkového komplexu [23], [35].

Mezi oběma typy katalyzátorů existuje silný synergický efekt, proto jsou často používány souběžně, přičemž správné nastavení jejich poměru zajišťuje vznik optimální pěnové struktury. Pokud je v systému nadbytek gelovacího katalyzátoru, polymerní síť zatuhne dříve, než se plyn stihne plně vyvinout, což vede k vysoké hustotě a smršťování pěny v důsledku převahy uzavřených pórů. Naopak převaha aminového katalyzátoru vyvolává příliš rychlý vývin plynu. Pokud současně není gelová pevnost materiálu dostatečná k udržení nadouvadla, dochází k protržení buněčných stěn a celkovému kolapsu pěnové struktury. Tento proces je navíc silně ovlivněn typem použitého polyolu, kdy polyetherové systémy vyžadují pro svou nižší reaktivitu silnou kombinaci obou typů katalýzy, zatímco polyesterové systémy jsou zpracovatelné s méně aktivními terciárními aminy [23], [35], [36].

Kromě samotné rychlosti pěnění ovlivňuje koncentrace a typ katalyzátoru také výslednou mechanickou odolnost a trvalou deformaci v tlaku. Nadměrné množství katalytických látek může u výsledné pěny způsobovat křehnutí a tvorbu trhlin, zatímco nedostatečné dávkování neposkytuje potřebnou nosnost a pevnost [23].

Moderní technologie syntézy polyurethanů, zejména procesy reakčního vstřikování (RIM), často využívají pufrované katalyzátory s opožděným účinkem jako ekologickou alternativu k dříve používaným toxickým derivátům rtuti. Tyto systémy umožňují prodloužit dobu zpracovatelnosti (tzv. cream time) pro úplné zaplnění formy a současně zajistit vysokou rychlost vytvrzení po tepelné aktivaci bez negativního dopadu na vlastnosti materiálu [23], [37]. Mezi často uváděné a komerčně dostupné zástupce latentních katalyzátorů se řadí sůl vznikající neutralizací DBU (1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en) kyselinou benzoovou. Tento adukt existuje ve formě stabilního iontového páru konjugované kyseliny (DBUH⁺) a konjugované báze (BA⁻), které kooperativně katalyzují proces polyadice. Takto připravené

systemy vykazují vysokou stabilitu při laboratorní teplotě, přičemž doba zpracovatelnosti reakční směsi může přesahovat dva týdny. Plná aktivace katalyzátoru je dosažena po zahřátí systému (přibližně na 130 °C), kdy dochází k tepelnému rozkladu soli [37]. K regulaci reakčních rychlostí se využívají také kyselé přísady působící jako inhibitory. Již malé množství kyselých látek, například chlorovodíku, může v kombinaci s aminovými katalyzátory prodloužit čas pění v některých systémech téměř až trojnásobně [23].

Trimerizace isokyanátů zvyšuje tepelnou stabilitu a odolnost vůči hoření, proto je v mnoha aplikacích žádoucí. Trimerizační reakce je podporována především specifickými katalyzátory, mezi které patří kvartérní aminy, terciární aminy, alkoholáty kovů, karboxyláty alkalických kovů nebo různé kovové soli karboxylových kyselin. Často používanými katalyzátory jsou zejména draselné soli organických kyselin, například octan nebo oktanoát draselného. V případě oktanoátu draselného začíná mechanismus reakce nukleofilní adicí oktanoátového aniontu na elektrofilní uhlík isokyanátové skupiny, čímž vzniká reaktivní meziprodukt. Tento intermediát následně reaguje s dalšími molekulami isokyanátu a vede k tvorbě stabilního šestičlenného isokyanurátového kruhu, přičemž katalyzátor je v průběhu reakčního cyklu regenerován. Draselný kation zároveň stabilizuje nabitý meziprodukt a přechodové stavy, což snižuje aktivační energii reakce. Zvýšení koncentrace trimerizačního katalyzátoru současně vede ke zrychlení reakční kinetiky, což se u pěnových systémů projevuje zkrácením charakteristických časů procesu (cream time, gel time a tack-free time) [23], [34], [38], [39].

Vzhledem k výrazným adhezivním vlastnostem polyurethanů jsou při jejich zpracování nezbytné separační prostředky. Externí separátory, nanášené přímo na povrch formy, zahrnují především vosky, deriváty mastných kyselin, glykoly, silikonové oleje, fluorované uhlovodíky či kovové stearáty [23], [45]. Z technologického hlediska jsou však stále častěji využívány interní separační prostředky (IMR), přimíchávané přímo do reakční směsi. Tento přístup je typický například pro proces RIM, kde zkracuje výrobní cyklus a snižuje potřebu opakované aplikace externího separátoru na formu. Nejčastěji se používá stearát zinečnatý, který se pro zajištění homogenity v matrici používá společně s kompatibilizátory, jako je epoxidovaný sójový (rostlinný) olej. Tato kombinace snižuje adhezi k povrchu formy a zároveň může urychlit gelaci díky autokatalytickému efektu [40], [45]. K dalším typům IMR patří soli lithia, sodíku či draslíku odvozené od mastných kyselin (C₁₄–C₄₄) a karboxy-funkční silikonové kapaliny. Ty se často chemicky modifikují na amidy či estery, aby se předešlo nežádoucímu zgelování při kontaktu s cínovými katalyzátory. Využívají se rovněž voskové amidiny a deriváty aminů, například imidazoliny získané z kyseliny stearové a ethylendiaminu [23].

Do polyurethanových systémů lze přidávat řadu dalších aditiv určených k cílené úpravě zpracovatelnosti a výsledných užitných vlastností materiálu. Pro zvýšení odolnosti vůči degradaci a stárnutí se používají stabilizační přísady, například UV stabilizátory na bázi benzotriazolů, antioxidanty typu stéricky bráněných fenolů nebo tepelné stabilizátory. Ke snížení hořlavosti polyurethanů se využívají zpomalovače hoření, mezi které patří zejména fosfátové estery, halogenované uhlovodíky nebo sloučeniny antimonu. Vizualní vlastnosti finálních výrobků lze upravit přidávkou pigmentů a barviv, jako je například oxid titaničitý nebo saze [23], [26], [32].

Mechanické vlastnosti a chování polymerního materiálu lze dále modifikovat pomocí plastifikátorů, modifikátorů rázu nebo různých typů plniv a vyztužujících přísad. Mezi často používané materiály patří například skelná vlákna, slída, křída či oxidy kovů. Specifickou skupinu aditiv představují také látky s ochrannou nebo funkční rolí, například biocidy a fungicidy zabraňující růstu mikroorganismů na povrchu materiálu, antistatická činidla omezující hromadění elektrostatického náboje nebo aditiva pro regulaci buněčné struktury pěny, která ovlivňují strukturu, propustnost a poréznost polyurethanových pěn [23], [26], [32].

2.3.7 Obecné vlastnosti a využití polyurethanových materiálů

Mimořádná funkční variabilita polyurethanů, která se v závislosti na charakteru isokyanátů a polyolů uplatňuje ve formě tuhých struktur, pěn i vysoce elastických materiálů, vychází z jejich specifického molekulárního uspořádání. Střídání tuhých a flexibilních segmentů ve struktuře PU vede k vytvoření mikrofází, což může způsobit různorodost vlastností, od termoplastického chování až po reaktoplastické sítě [23]. Mechanické vlastnosti (pružnost, tvrdost, pevnost v tahu a tažnost) lze ovlivňovat nejen složením, poměrem a modifikací polyolů s isokyanáty, ale také jejich molekulovou hmotností a hustotou zesílení. Společně s mnoha dalšími chemickými, technologickými i procesními parametry tak určují charakter výsledného PU materiálu [30]. K dosažení požadovaných vlastností pro konkrétní aplikace je nezbytná synergie mezi volbou vstupních surovin a řízením výrobního procesu. Základním principem pro vývoj polyurethanů optimalizovaných pro konkrétní technologické použití je zejména modifikace reaktantů v kombinaci s využitím moderních analytických metod [23], [26], [31].

Mechanická a environmentální odolnost tvoří obecně základní přednosti polyurethanů, které si i při nízkých teplotách uchovávají dobrou rázovou houževnatost a odolnost vůči mechanickému namáhání, jako je otěr či iniciace trhlin. Vedle snadné zpracovatelnosti do pěnové podoby se tyto materiály vyznačují vysokou stabilitou v přítomnosti vlhkosti, ozonu a oxidačních vlivů, přičemž přirozeně odolávají i mikrobiální degradaci. U termoplastických PU je významným aplikačním limitem střední termická stabilita, kde horní doporučená teplota použití je přibližně 104 °C, což omezuje jejich dlouhodobé využití v tepelně namáhaných prostředích. Obdobně se u aromatických termoplastických PU projevuje nižší fotostabilita, kdy dochází k degradaci těchto materiálů vlivem UV záření. Chemická odolnost termoplastických PU je ovšem selektivní. Zatímco alifatické uhlovodíky a zředěné roztoky kyselin či zásad materiál nepoškozují, expozice páře, silným kyselinám a zásadám či polárním rozpouštědly (ketony, estery) vede k narušení jeho struktury [23].

Většinová část výrobního sortimentu polyurethanových materiálů je tvořena tuhými a měkkými polyurethanovými pěny [31]. Konkrétně v oblasti stavebního inženýrství představují tuhé polyurethanové a polyisokyanurátové pěny vysoce žádaný materiál v tepelně a akusticky izolovaných konstrukcích. Vlastnosti PU a PIR pěn lze snadno upravovat pomocí změny typu a množství použitých surfaktantů, katalyzátorů, nadouvacích činidel apod. [26].

Flexibilní (měkké) polyurethanové pěny jsou charakteristické otevřenou strukturou, která jim propůjčuje vysokou pružnost a měkkost. Díky těmto vlastnostem se uplatňují jako výplňové materiály v široké škále spotřebních i technických aplikací, například v nábytku, interiérových dílech automobilů, matracích, obalových materiálech, akustických izolacích i v pokročilých oborech, včetně biomedicíny a vývoje nanokompozitních materiálů. Jejich elasticita vychází z blokové kopolymerní struktury, v níž fázová separace mezi měkkými a tvrdými segmenty umožňuje výraznou deformovatelnost materiálu. Výroba flexibilních PU pěn je obdobná jako u tuhých systémů, avšak rozdílné poměry reaktantů vedou ke zvýšené tvorbě oxidu uhličitého a močoviny, které zajišťují expanzi reakční směsi a vznik otevřené buněčné struktury [24], [26], [31].

Termoplastické polyurethanové elastomery (TPU), aplikovatelné v široké škále průmyslových odvětví, představují blokové kopolymery, jejichž struktura je rovněž tvořena měkkými a tvrdými doménami. Měkké segmenty jsou zpravidla odvozeny od vysokomolekulárních polyolů, zatímco tvrdé domény vznikají reakcí diisokyanátů s nízkomolekulárními extendéry. Z hlediska zpracovatelnosti se polyurethanové elastomery klasifikují na termoplastické (TPU) a reaktoplastické (CPU) systémy. Kromě pevnosti a pružnosti patří k vyhledávaným vlastnostem TPU také barvitelnost, dobrá odolnost vůči otěru, rázu a povětrnostním vlivům. Díky specifické povaze termoplastického síťování, které je založeno na reverzibilních fyzikálních interakcích, vykazuje TPU vynikající zpracovatelnost (extruzí, vstřikováním aj.) a vysoký recyklační potenciál prostřednictvím opakovaného tavení [24], [26], [31]. Specifickou skupinou TPU jsou samoregenerační materiály, které jsou schopny obnovit svou integritu po mechanickém poškození bez nutnosti externí opravy. Podstata tohoto mechanismu spočívá v přítomnosti reverzibilních vazebných uzlů, které vykazují vysokou citlivost na konkrétní vnější podněty, jako jsou tepelné změny, optické záření, pH či elektrické pole. Působením těchto podnětů dochází k řízené disociaci a následné rekonstituci chemických vazeb, což umožňuje materiálu autonomně reparovat strukturální defekty a obnovovat jeho původní fyzikálně-mechanické parametry. Tento proces zvyšuje životnost polyurethanových kompozitů v náročných provozních podmínkách [31].

Polyurethany nacházejí významné uplatnění rovněž v oblasti nátěrových a lepicích systémů, kde jsou žádané nejen pro své mechanické vlastnosti, ale také kvůli jejich antikorozi ochranné a výborné adhezní schopnosti. Pro využití v roli pojiva je zpravidla žádoucí vyšší podíl tvrdých segmentů v polymerní struktuře, jenž přispívá k pevnosti a tepelné stabilitě výsledného materiálu. Významnou aplikací polyurethanových pojiv je například výroba desek z orientovaných třísek (OSB). V rámci povrchových úprav lze polyurethanové nátěry rozdělit do několika skupin, mezi něž patří systémy modifikované olejem, vytvrzované vlhkostí, jednosložkové/dvousložkové, blokové a prepolymerní systémy s katalytickým vytvrzováním [26].

2.3.8 Recyklace polyurethanových materiálů

S rostoucí výrobou a spotřebou polyurethanových materiálů roste také potřeba efektivních metod jejich obnovy a recyklace. Tyto procesy mají význam nejen z environmentálního hlediska, ale také z hlediska ekonomického, protože umožňují opětovné využití cenných surovin a současně snižují množství odpadu. Recyklace polyurethanů se obvykle rozděluje do několika základních kategorií, mezi které patří mechanická recyklace, chemická a termochemická recyklace, popřípadě energetické využití materiálu [26], [31], [41].

Mechanická recyklace odpadního polyurethanu je založena především na fyzikálním zpracování materiálu do podoby drtě či granulátu pomocí mletí a následného zpětného lepení drtě (rebonding), přičemž získaný recyklát nachází uplatnění zejména u výrobků s nižšími nároky na užité vlastnosti. Významné metody představují chemická a termochemická recyklace, které prostřednictvím reakcí, jako jsou glykolýza, hydrolýza, acidolýza, aminolýza či pyrolýza, umožňují zpětné získávání hodnotných výchozích monomerů, zejména polyolů. Tento přístup účinně snižuje závislost průmyslu na primárních petrochemických vstupech a současně minimalizuje emise skleníkových plynů i objem odpadu ukládaného na skládky. V případech, kdy není materiálová recyklace rentabilní, slouží jako alternativa energetické využití, při kterém dochází k úplné oxidaci polymeru za účelem produkce elektřiny nebo tepla [26], [31], [41].

2.4 Kompozitní materiály

2.4.1 Charakterizace a využití kompozitních materiálů

Kompozitní materiály představují heterogenní systémy tvořené kombinací dvou nebo více chemicky a fyzikálně odlišných složek. Jejich vzájemná synergie vede k vytvoření celku s vlastnostmi, které převyšují parametry jednotlivých výchozích materiálů. Strukturálně se tyto materiály skládají ze spojitě fáze (matrice) a jedné či více diskontinuálních fází, které se označují jako výztuž nebo zpevňující plnivo. V případě, že systém obsahuje více typů diskontinuálních fází s odlišnou povahou, jedná se o hybridní kompozity [43].

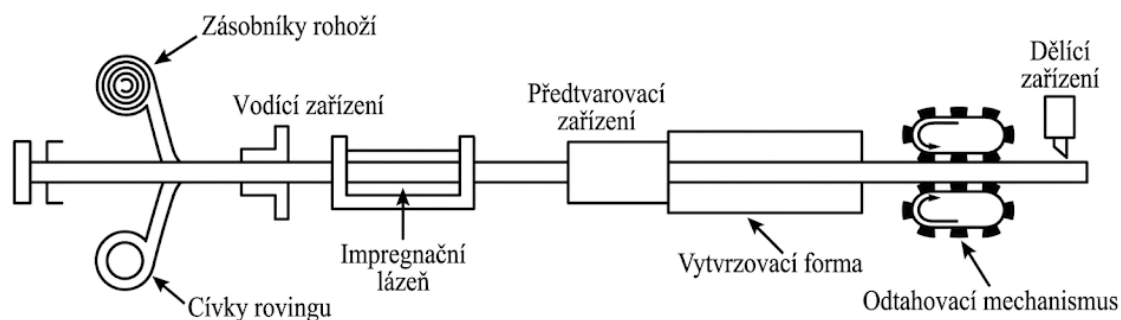
Výsledná struktura kompozitního materiálu je obvykle heterogenní a často vykazuje anizotropní vlastnosti, které se odvíjejí především od typu a vlastností výchozích složek. Rozlišuje se především vzájemný poměr spojitě a nespojitě fáze, kvalita rozhraní mezi jednotlivými složkami a technologie zpracování. Matrice i výztuž mohou být tvořeny různými druhy materiálů, například keramikou, kovy nebo polymery. Polymery se jako matrice uplatňují obzvláště často díky nízké hustotě a velmi dobrým mechanickým vlastnostem. Matrice zajišťuje celkovou soudržnost materiálu, geometrickou orientaci plniva, efektivní přenos vnějšího mechanického napětí na vyztužující fázi a současně chrání výztuž před vlivy okolního prostředí. Výztuž tvoří zpravidla složku s vysokým modulem pružnosti a pevností v tahu a významně se podílí na výsledných mechanických a tepelných vlastnostech kompozitu. Podle tvaru výztuže lze klasifikovat kompozity na vláknové, částicové, laminární nebo jejich kombinace. V rámci vláknových kompozitů mohou být využita vlákna různého typu, jako uhlíková či aramidová, avšak nejčastěji se používají skelná vlákna ze skla typu E [42], [43].

Za účelem úpravy vlastností nebo snížení výrobních nákladů jsou do polymerních materiálů přidávána plniva. U reaktoplastů mohou tvořit až 60 % hmotnosti systému. Obvykle se jedná o chemicky inertní látky, které musejí být kompatibilní s polymerní matricí, chemicky stabilní, netoxické a odolné vůči teplotě i světlu, například mletý vápenec, mikrosilika a mastek. Důležité jsou rovněž dobrá smáčivost, jednotná velikost částic a nízká abrazivita [42].

Výroba vláknových polymerních kompozitů využívá konvenční metody zpracování plastů (vstřikování, extruze), dále modifikované systémy typu RTM nebo SRIM a také specifické přístupy pro kompozitní materiály. Mezi ně patří ruční kladení vrstev, sprejování, vakuové či autoklávové formování, navíjení vláken, pultruze a odstředivé lití. Volba konkrétní technologie závisí na požadované geometrii dílu, orientaci vláken a potřebné míře impregnace výztuže matricí [45]. Možnost výroby tvarově složitých součástí pomocí relativně dobře dostupných technik a vysoká specifická pevnost umožňují využití kompozitních materiálů v různých průmyslových odvětvích, především ve stavebnictví, automobilovém průmyslu a letectví [42], [43].

2.4.2 Technologie pultruze

Pultruze je kontinuální technologie výroby vláken vyztužených polymerních kompozitů, která je využívána především při produkci lehkých a vysokopevnostních konstrukčních profilů s konstantním průřezem. Proces je založen na kombinaci kontinuálních výztužných vláken a reaktoplastické polymerní matrice. Výztužná vlákna jsou orientována převážně v podélném směru výrobku, což vede k výrazně vyšším mechanickým vlastnostem v tomto směru ve srovnání s vlastnostmi příčnými. Tento proces je charakteristický svou energetickou účinností a značnou mírou automatizace. Základní části pultruzního zařízení jsou zobrazeny na **obr. 10** [45], [46].



Obr. 10: Schéma základního konstrukčního uspořádání pultruzní linky [45]

Výrobní proces začíná v zóně zásobníků, kde jsou nekonečná vlákna, nejčastěji skleněná, uhlíková či aramidová, odvíjena ve formě rovingů. Pro zvýšení mechanické stability v příčném směru se podélné výztuže kombinují s plošnými výztužemi, jako jsou tkaniny nebo rohože. Vlákna jsou následně vedena vodícími deskami do impregnační lázně, kde dochází k jejich úplnému nasycení kapalnou reaktoplastickou pryskyřicí, typicky na bázi polyesteru, vinylesteru nebo epoxidu. Pryskyřice (resin) obsahuje v této fázi také plniva, katalyzátory a další aditiva upravující vlastnosti výsledného kompozitu. Nasycená výztuž pokračuje do předtvarovacího zařízení, kde je materiál formován do přibližné geometrie výsledného profilu, čímž se snižuje vznik vnitřního pnutí během dalšího zpracování. Impregnovaný a předtvarovaný svazek je poté veden do vyhřívané formy, která určuje konečný tvar a průřez výrobku. V této části dochází

k vytvrzení polymerní matrice, čímž vzniká pevný kompozitní profil. Vytvrzený produkt je následně kontinuálně tažen odtahovacím mechanismem a na konci výrobní linky řezán na požadovanou délku [45], [46], [47].

Výsledné vlastnosti pultrudovaného kompozitu jsou určovány nejen výchozími materiály, ale také nastavením procesních podmínek. Důležitým parametrem je zejména teplotní profil ve vytvrzovací formě, jehož nastavení se odvíjí od použitého resinového systému. Tento parametr přímo ovlivňuje stupeň síťování polymerních řetězců a tím současně pevnost, tuhost a dlouhodobou trvanlivost získaného kompozitu. V některých případech je nutné zařadit dodatečný proces dotvrzování (post-curing), který umožňuje dokončení polymerizace a zvýšení celkové strukturální integrity kompozitu [46], [47].

Charakteristickým faktorem určujícím mechanické vlastnosti kompozitů je rovněž objemový podíl výztuže. Pultrudované profily obvykle obsahují přibližně 50–70 % vláken. Zvýšení podílu vláken zpravidla zlepšuje mechanické vlastnosti kompozitu, avšak nadměrná koncentrace výztuže může vést k nedokonalé impregnaci vláken pryskyřicí a komplikovat zpracování [46].

Mezi další technologické proměnné ovlivňující průběh a výsledek pultruze lze řadit například reologické vlastnosti pryskyřice, teplotu pryskyřice, konstrukci impregnační lázně, důkladné prosycení výztuže, tahové napětí odtahovacího mechanismu, odstraňování přebytečné pryskyřice v předtvarovacím zařízení, kvalitu fázového rozhraní matrice s výztuží apod. [45].

2.4.3 Pultrudované kompozity s polyurethanovou matricí

Pultruze kompozitních profilů s využitím polyurethanu jako alternativy ke konvenčním reaktoplastickým matricím (nenasycené polyesterové, vinylesterové nebo epoxidové pryskyřice) byla analyzována ve studii vypracované na Institutu pro zpracování plastů (IKV) při RWTH Aachen University. Studie rozlišuje mezi dvousložkovým polyurethanem (2C-PU) a jednosložkovým systémem na bázi epoxid-isokyanurátu (EPIC) [48].

Pro dvousložkový systém byl v této studii vybrán systém BAYDUR PUL® (Bayer MaterialScience AG). Jako jednosložkový systém byl analyzován Blendur® (Bayer MaterialScience AG), což je epoxidem modifikovaný polyisokyanurát vykazující vysokou tepelnou stabilitu s teplotou skelného přechodu (T_g) odpovídající 280 °C [48].

Polyurethanové systémy nabízejí oproti běžným pryskyřicím výhodu v podobě nulových emisí styrenu a u 2C-PU také vysokou rychlost zpracování. Na druhou stranu je nutné při zpracování polyurethanu zohlednit jeho vyšší citlivost na vlhkost a velmi rychlou polymerizaci, což klade zvýšené nároky na technologické vybavení pultruzní linky. Ve studii je proto popsáno začlenění uzavřeného vstřikovacího boxu (injection box), který nahrazuje otevřenou impregnační lázeň a umožňuje řízené vstřikování reaktivní směsi do svazků vláken se současným omezením kontaktu materiálu s okolním vzduchem. Tento systém zároveň vytváří tlak v impregnační části, čímž napomáhá odstranění vzduchových bublin z rovingů a snižuje tvorbu dutin v kompozitu [48].

Výsledky studie prokazují, že polyurethanové matrice vykazují vyšší procesní efektivitu a v některých případech také lepší mechanické vlastnosti. Z hlediska zpracování bylo u systému 2C-PU dosaženo rychlosti pultruze až $1,8 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, zatímco u konvenčních matric se maximální rychlosti pohybovaly pouze kolem $0,3 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Pevnost v ohybu paralelně s vlákny byla v případě 2C-PU srovnatelná s epoxidy, přičemž systém EPIC dosahoval o 13 % vyšších hodnot než epoxidové matrice. V testu namáhání kolmo na orientaci vláken pak systém 2C-PU vykazoval o 20 % vyšší pevnost než standardní epoxidové systémy, zatímco systém EPIC dosahoval v tomto směru obdobných výsledků jako epoxidy. Měření prováděná kolmo na vlákna přitom poskytují srovnávací informace především o mechanických vlastnostech samotných matricových systémů a kvalitě adheze mezi matricí a vlákny. Rázová houževnatost měřená Charpyho testem potvrdila u 2C-PU výrazně vyšší schopnost absorpce energie ve srovnání se všemi konvenčními systémy. Hodnoty systému EPIC byly srovnatelné s hodnotami epoxidových matric [48].

Díky těmto mechanickým a fyzikálním vlastnostem se pultrudované kompozity s polyurethanovou matricí mohou uplatnit v řadě technických aplikací. Studie přímo zmiňuje jejich vhodné nasazení v podobě nosných konstrukčních prvků ve stavebnictví či jako obkladových a konstrukčních součástí v dopravním průmyslu. Kompozity využívající systémy na bázi isokyanurátů (jako uvedený EPIC) se navíc vyznačují vysokou teplotou skelného přechodu (až $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$) a nízkou hořlavostí, čímž se nabízí jejich použití v provozech se zvýšenými nároky na teplotní stabilitu a protipožární ochranu. Do budoucna se rovněž zvažuje potenciál těchto materiálů pro výrobu elastických nebo pěnových kompozitních profilů, kde se plně uplatní široká variabilita polyurethanů [48].

2.4.4 Recyklace kompozitních materiálů

Otázka recyklace kompozitních materiálů úzce souvisí s jejich strukturní klasifikací, konkrétně s typem použité matrice. V praxi zaujímají největší tržní podíl kompozity s polymerní složkou, kde je zásadní rozlišení mezi termoplasty a reaktoplasty. Zatímco termoplastické kompozity lze po zahřátí opakovaně tvarovat a recyklovat jednoduchou mechanickou cestou (mletí a následné vstřikování), u reaktoplastických matric je situace složitější. Vzhledem k jejich zesíťované struktuře je opětovné tavení nemožné. Proces recyklace se proto opírá o drcení a separaci, kde se získaná vlákna a pryskyřičná drť využívají jako sekundární suroviny [44].

Vitrimery představují současnou snahu překonat dosavadní hranici mezi reaktoplasty a termoplasty. Tyto materiály využívají dynamické kovalentní sítě, které při běžných teplotách vykazují stabilitu reaktoplastů, ale mohou být tvářeny nebo svařeny za tepla, což zlepšuje recyklovatelnost a umožňuje samoregeneraci. Doplnkovou možností z hlediska šetrnosti k životnímu prostředí jsou pak biodegradabilní biopolymery, které snižují ekologickou zátěž díky schopnosti přirozeného rozkladu [44].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Cíl práce

Cílem experimentální části práce je příprava polyolů prostřednictvím chemické recyklace PET-G a jejich následné využití v pultrudovaných kompozitech s polyurethanovou matricí. Součástí výzkumu je stanovení funkčních a reologických vlastností polyolů, kinetiky vytvrzování a testování pultruze se skleněnou výztuží. Výstupy zahrnují charakterizaci mechanických parametrů získaných profilů a návrh dalšího postupu.

3.2 Použité chemikálie a přístroje

Chemikálie, které byly použity v rámci experimentální části, jsou uvedeny v **tab. 2**.

Tab. 2: *Použité chemikálie*

látká	charakterizace	výrobce/dodavatel
acetanhydrid	99%	PENTA s.r.o.
Additive MI 9050/4 54490504	interní separátor	-
Baydur®	komerční polyol	GDP Koral Composites
butoxid titaničitý	97%	Sigma-Aldrich
Desmodur®	Předpolymerovaný MDI	GDP Koral Composites
diethylenglykol	99%	Sigma-Aldrich s.r.o.
ethylenglykol	99%	FICHEMA s.r.o.
fenolftalein	99%	Sigma-Aldrich s.r.o.
hydroxid draselný	90%	PENTA s.r.o.
chloroform	99%	LACH:NER
2-ethyl-hexanoát draselný v 50% roztoku kyseliny	-	-
2-ethyl-hexanové kyselina adipová	95%	Sigma-Aldrich s.r.o.
kyselina fosforečná	98%	PENTA s.r.o.
kyselina isoftalová	95%	Sigma-Aldrich s.r.o.
kyselina stearová	95%	Sigma-Aldrich s.r.o.
kyselina sukcinová	95%	Sigma-Aldrich s.r.o.
kyselina tereftalová	99,5%	PENTA s.r.o.
methanol	99,5%	PENTA s.r.o.
NaOH	90%	LACH:NER
octan zinečnatý	99%	PENTA s.r.o.
PET-G	filament pro 3D tisk	-
poly(ethylenglykol) 200	-	Sigma-Aldrich s.r.o.
propylenglykol	99,5%	PENTA s.r.o.
PTSA	98%	Merck KGaA
pyridin	99,5%	PENTA s.r.o.
stearát draselný	-	vlastní syntéza
tetrahydrofuran	99%	Sigma-Aldrich s.r.o.
Vuchtal 100	interní separátor	VUCHT a.s.

Použité přístroje jsou uvedeny v **tab. 3**.

Tab. 3: *Použité přístroje*

přístroj	charakterizace	výrobce a specifikace
Diferenční skenovací kalorimetr	DSC 2920	TA Instruments
Dynamický mechanický analyzátor	DMA RSA-G2	TA Instruments
FTIR	Tenzor 27	Bruker
GPC chromatograf	RID detektor	Agilent
Rotační reometr	AR G2	TA Instruments
Termogravimetrický analyzátor	TGA Q500	TA Instruments
Univerzální zkušební stroj	Z010	ZwickRoell

3.3 Syntéza polyolů z vyřazeného PET-G materiálu

3.3.1 Charakteristika vstupního materiálu PET-G

Materiál PET-G využívaný při syntéze polyolu pro polyurethanovou matici byl odpadní (post-industriální) filament používaný pro FDM 3D tisk. Jednalo se o vyřazené šarže, které nesplňovaly rozměrové parametry nebo vykazovaly koloristické odchylky od specifikace v rámci nájezdové fáze výroby. Barevná škála zahrnovala pigmentovanou bílou, černou, zelenou a oranžovou variantu, přičemž pouze červený odstín byl barvený (čirý). Z důvodu zefektivnění procesu, zajištění homogenity reakční směsi a snazší manipulace během syntézy byl vstupní materiál granulován. Velikost částic připraveného granulátu nepřesahovala 3 mm. Z důvodu obchodního tajemství bylo složení barevných PET-G masterbatchů popsáno výrobcem v rámci obecných hmotnostních podílů. Jako nosná matrice byl v systému využit PET-G v zastoupení 73 hm. %, přičemž funkční složku tvořila kombinace anorganických (18–19 hm. %) a organických pigmentů (0,5–1 hm. %), barviv (5–6 hm. %) a specifických aditiv (2 hm. %). Počáteční fáze experimentů byla realizována s transparentním materiálem, na což později navázalo ověření postupu u barevných variant s rozdílnou pigmentací.

Před zahájením experimentálních prací byla provedena materiálová charakterizace vstupní suroviny. Analýza filamentu byla provedena metodou FT-IR spektroskopie, přičemž spektra byla porovnána s referenčními standardy PET a PET-G, běžně dostupnými v rámci laboratorního vybavení chemické fakulty. Spektrální analýza prokázala, že PET-G vykazuje oproti PET zvýšenou intenzitu absorpčního pásu při charakteristické hodnotě vlnočtu 1380 cm^{-1} . Spektrální shoda FT-IR záznamů u transparentních i barevných variant filamentu s referenčním standardem PET-G potvrdila materiálovou shodu vstupní suroviny.

Materiálová charakterizace byla doplněna o analýzu pomocí plynové chromatografie (GC), které předcházela depolymerizace transparentního filamentu prostřednictvím kyselé hydrolyzy. Reakce probíhala v uzavřeném reaktoru s regulací tlaku při teplotě $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ s molárním poměrem polymeru k vodě 1:15 za katalýzy 2 mol. % roztoku kyseliny sírové. V průběhu depolymerizace byly v intervalu 30 minut odebírány vzorky pro sledování kinetiky děje. Reakce byla ukončena po 5 hodinách, kdy již na chromatogramech nedocházelo k dalším změnám v intenzitě či složení.

Výsledný produkt depolymerizace tvořila heterogenní směs sestávající se z pevné fáze (tato složka byla pomocí FT-IR analýzy potvrzena jako kyselina tereftalová) a kapalně fáze, která obsahovala vodu použitou při hydrolýze a glykolové složky polymeru. Na základě teoretického složení PET-G bylo předpokládáno zastoupení glykolů polymeru, ethylenglykol (EG) a 1,4-cyklohexandimethanol (CHDM), v molárním poměru 7:3. Voda byla z kapalně fáze oddestilována a získaný koncentrát byl analyticky charakterizován pomocí GC za účelem ověření teoretického předpokladu zastoupení těchto glykolů. Vyjma signálu rozpouštědla zaznamenala GC analýza tři signály. První odezva odpovídala EG, druhá a třetí odezva byly v těsné blízkosti a byly interpretovány jako cis/trans izomery CHDM. Toto přiřazení bylo následně potvrzeno GC měřením standardu CHDM, který byl z koncentráту izolován pomocí vakuové destilace. Shoda retenčních časů izolovaného standardu CHDM potvrdila přítomnost izomerů CHDM v získaném hydrolyzátu. Současně byl kvantitativním vyhodnocením ploch chromatografických signálů hydrolyzátu stanoven vzájemný poměr glykolů 64:36 (EG:CHDM). Kvantitativní poměr izolované pevné fáze a kapalně koncentráту odpovídal molárnímu zastoupení TPA ku glykolům 1,1:1.

3.3.2 Příprava polyolů na bázi PET-G pro syntézu polyurethanů

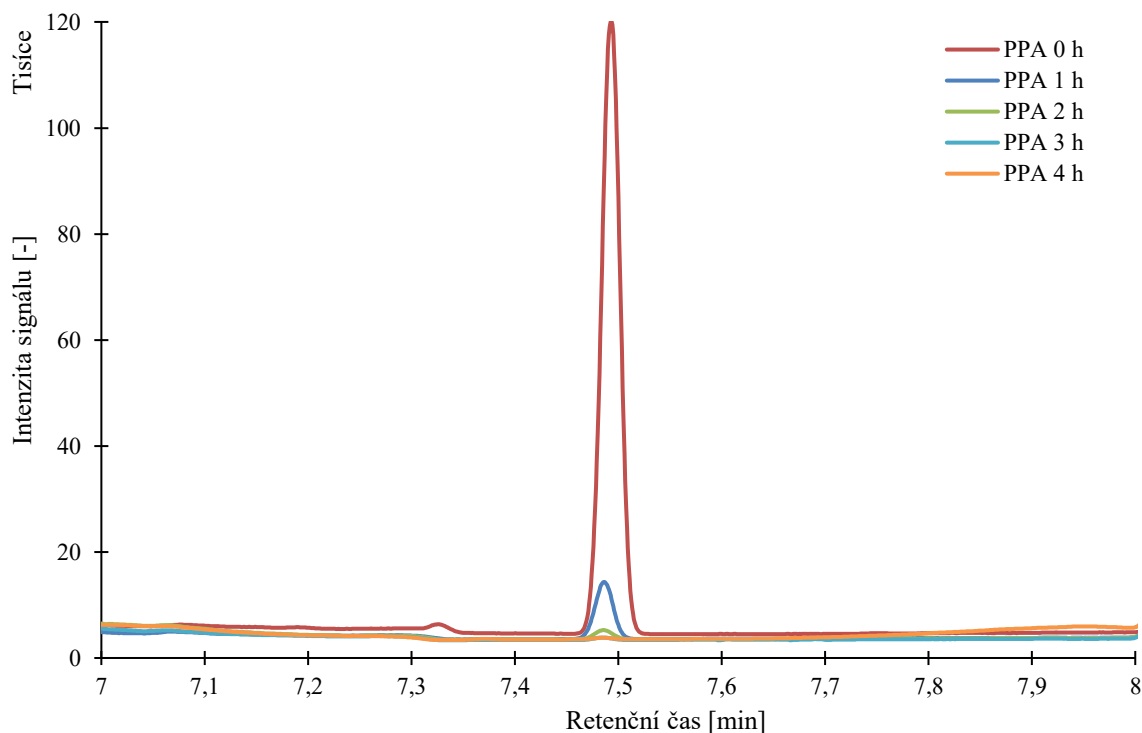
V procesu glykolýzy PET-G byl jako hlavní glykolytické činidlo využit polyethylenglykol o číselně střední molekulové hmotnosti $200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PEG 200), který současně sloužil k nastavení odpovídajícího hydroxylového čísla (*OH č.*) výsledného polyolu. Do reakčního systému byl dále přidán dimethyladipát (DMAd) za účelem potlačení krystalizace a zajištění stabilní kapalně fáze produktu. DMAd byl připraven předchozí esterifikací kyseliny adipové methanolem pro vytvoření methylových konců. To umožnilo vedení reakce mechanismem degradativní transesterifikace PET-G, při níž dochází k včleňování adipátových jednotek z DMAd do vznikající oligomerní struktury. Vzhledem k práci v bezvodém prostředí bylo možné využít katalyzátory citlivé na vodu, přičemž konkrétně byl zvolen butoxid titaničitý.

Samotná reakce probíhala v baňce o objemu 500 cm^3 . Proces byl zahájen smícháním granulátu PET-G s DMAd a přídávkem 0,5 hm. % katalyzátoru (vztaženo k celkové navážce všech komponent). Směs byla na topném hníždě pod inertní dusíkovou atmosférou zahřívána až do vzniku roztoku. Kontinuální míchání granulátu přitom zajistilo homogenní distribuci tepla a zabránilo lokální termické degradaci materiálu. Po deseti minutách intenzivního míchání taveniny byl do systému přidán PEG 200. Reakční teplota byla v průběhu celého procesu udržována při 180°C , neboť při překročení 200°C již docházelo k termickému rozkladu polyethylenglykolu.

Molární poměr PET-G:DMAd:PEG 200 byl 2,35:1:2, přičemž pro výpočty byla uvažována standardní číselně střední molární hmotnost strukturní jednotky PET-G o hodnotě $216,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Poměr 1:2 mezi DMAd a PEG 200 byl zvolen pro dosažení specifické struktury symetrického oligomeru typu PEG–Adipát–PEG. Takto vzniklé oligomerní struktury s volnými hydroxylovými konci iniciovaly štěpení esterových vazeb v řetězci PET-G, čímž docházelo k jeho postupné depolymerizaci za současného odštěpení molekul methanolu. Hmotnost navážky PET-G byla přitom volena jako ekvivalent souhrnné hmotnosti obou depolymerizačních komponent (PEG 200 a DMAd) po odečtení podílu uvolněného methanolu.

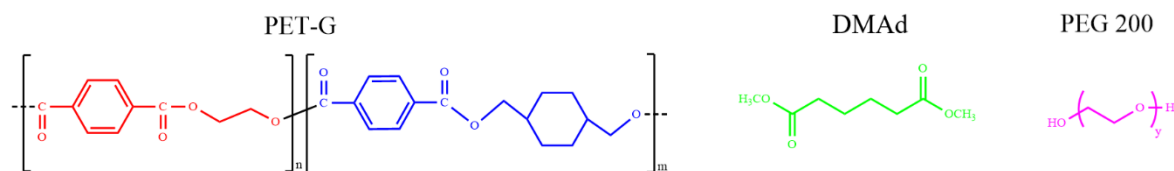
Tímto mechanismem byly adipátové jednotky rovnoměrně vnášeny přímo do struktury vznikajících polyesterových oligomerních polyolů (označovaných PPA).

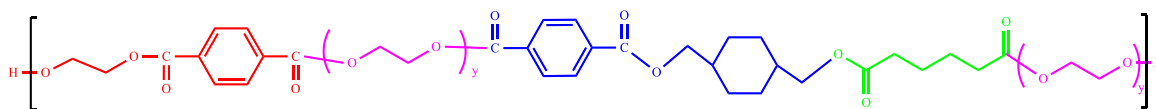
Celková doba reakce byla stanovena na 3 h na základě sledování konverze DMAAd pomocí plynové chromatografie (GC). Záznam snižování volného DMAAd v reakční směsi je uveden na **obr. 11**. Reakce byla považována za ukončenou v okamžiku, kdy obsah volného DMAAd v reakční směsi klesl na konstantní zbytkovou hodnotu.



Obr. 11: Sledování konverze volného DMAAd pomocí GC analýzy (překryv GC chromatogramů)

V případě ideálního průběhu depolymerizace je výsledkem struktura polyesterového oligomerního polyolu na **obr. 13**, prekursor polyolu jsou znázorněny na **obr. 12**. Polyol ovšem může obsahovat v menším zastoupení také nedokonale zreagované oligomerní jednotky jako například PEG–TPA–PEG, PEG–DMAAd–PEG, volný PEG 200, cyklické sloučeniny a jiné. Současně lze předpokládat různorodé sekvenční uspořádání jednotlivých fragmentů v řetězci připraveného polyolu.





Obr. 13: Idealizovaná struktura syntetizovaného polyolu na bázi depolymerizovaného PET-G

Izolovaný výtěžek syntézy polyolů (zobrazených na **obr. 14**) dosahoval stabilně 90 %. Hlavní příčinou ztrát bylo ulpění viskózního produktu na vnitřních stěnách reakční baňky a míchadla. Menší podíl na úbytku hmotnosti mohl být dále způsoben odpařením vedlejších nízkomolekulárních těkavých produktů vznikajících při reakci.



Obr. 14: Barevná variabilita syntetizovaných vzorků polyolů na bázi PET-G

3.3.3 Charakterizace připravených polyolů na bázi PET-G

Připravené polyoly byly charakterizovány stanovením *OH* č., které je významné především pro následné výpočty stechiometrického poměru složek při syntéze PU. Hydroxylové číslo připraveného polyolu bylo vždy stanoveno analytickou titrační metodou založenou na acetylaci volných hydroxylových skupin acetanhydridem v prostředí pyridinu. Pro stanovení bylo naváženo 0,3 až 0,6 g vzorku polyolu, který byl následně rozpuštěn v 5 cm³ acetylačního činidla složeného z pyridinu a acetanhydridu v hmotnostním poměru 3:1. Reakční směs byla temperována v uzavřené nádobě po dobu jedné hodiny v sušárně při teplotě 85 °C, čímž došlo k acetylaci hydroxylových skupin na esterové vazby. Současně bylo uvolněno ekvivalentní množství kyseliny octové, jež byla v reakčním prostředí vázána pyridinem. Po vyjmutí ze sušárny byl do roztoku přidán nadbytek vody, který zajistil hydrolýzu nezreagovaného acetanhydridu na kyselinu octovou. Takto připravený vzorek byl následně zpětně alkalimetryticky titrován 1 M odměrným roztokem NaOH za využití fenolftaleinu jako indikátoru. Pro výpočet *OH* č., který uvádí rovnice 4, bylo souběžně provedeno slepé stanovení (blank) obsahující pouze čisté acetylační činidlo.

$$OH \text{ č.} = \frac{(V_{\text{blank}} - V_{\text{vz}}) \cdot 56,1 \cdot c_{\text{NaOH}}}{m_{\text{vz}}} \quad (4)$$

Pro rovnici 4 platí, že V_{blank} odpovídá spotřebě roztoku NaOH pro neutralizaci slepého vzorku [cm³], V_{vz} odpovídá spotřebě roztoku NaOH pro neutralizaci stanovovaného vzorku

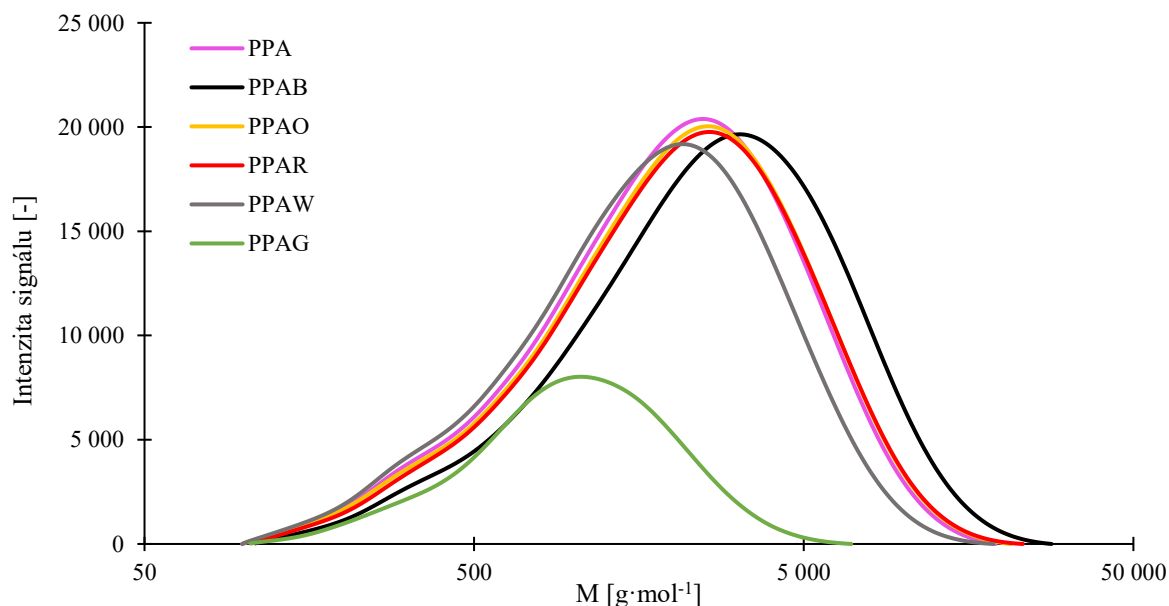
[cm³], hodnota 56,1 odpovídá molární hmotnosti KOH [g·mol⁻¹], c_{NaOH} odpovídá koncentraci vodného roztoku NaOH [mol·dm⁻³] a m_{vz} odpovídá navážce stanovovaného vzorku [g].

Po dosazení do rovnice 4 je získána hodnota výsledného hydroxylového čísla ($OH\ \check{c}.$ [mg KOH·g⁻¹_{vzorek}]), které je definováno jako množství KOH v miligramech, které je ekvivalentní obsahu hydroxylových skupin v 1 g analyzovaného vzorku.

Popsaným postupem byly připraveny a charakterizovány polyoly včetně barevných variant PET-G materiálu. Průměrné hodnoty $OH\ \check{c}.$ polyolů jsou uvedeny v **tab. 4**, která zahrnuje také stanovené průměrné číselné molekulové hmotnosti pomocí GPC. Distribuce molekulových hmotností připravených vzorků polyolů stanovená metodou GPC jsou znázorněny na **obr. 15**.

Tab. 4: Označení a charakterizace připravených polyolů na bázi PET-G

Barva vzorku	Název vzorku	OH č. [mg KOH·g ⁻¹]	$\overline{M}_n$ (GPC) [g·mol ⁻¹]
transparentní	PPA	106,5	1 213
černá	PPAB	131,4	1 510
červená	PPAR	144,5	1 268
oranžová	PPAO	127,6	1 231
bílá	PPAW	129,5	1 076
zelená	PPAG	129,9	752



Obr. 15: Molekulární hmotnostní distribuce připravených polyolů stanovená metodou GPC

Pro srovnání lze uvést, že *OH* č. komerčního polyolu Baydur, používaného pro přípravu polyurethanové matrice kompozitních materiálů, bylo titračně stanoveno na 400 mg KOH·g⁻¹, přičemž komerční polyol již obsahoval interní separátor Additive MI 9050/4 54490504 (dále označovaný pouze jako MI). V případě polyolů na bázi PET-G činila tato hodnota 100–150 mg KOH·g⁻¹. Výrazně vyšší *OH* č. u komerčního polyolu představuje vysokou koncentraci reaktivních skupin na krátkých řetězcích, což je vhodné pro pultruzní systémy vyžadující vysokou hustotu síťování a rychlé vytvrzování. Rozdíl v hodnotách *OH* č. vyjadřuje odlišný charakter výstavby polymerní sítě obou systémů. Zatímco komerční matrice Baydur dosahuje své tepelné a mechanické odolnosti primárně díky vysoké hustotě chemických urethanových vazeb (dané vysokým *OH* č. a nadbytkem isokyanátu v hmotnostním poměru 1:1,2), navržené polyoly řady PPA využívají kombinace polyurethanových a polyisokyanurátových uzlů. Nižší počet urethanových vazeb je tak v experimentálních systémech kompenzován cílenou tvorbou PIR struktur, a to i při ekonomičtějším hmotnostním poměru složek 1:1. Výsledný materiál svou strukturou odpovídá dvěma vzájemně prostoupným reaktoplastům PU a PIR (IPN – interpenetrating network).

Na základě získaného *OH* č. a idealizované struktury lze vypočítat teoretickou průměrnou číselnou molekulovou hmotnost opakující se jednotky polyolu dle rovnice 5:

$$M_n = \frac{f \cdot 56106}{OH \text{ č.}} , \quad (5)$$

kde *f* vyjadřuje funkcionalitu připraveného polyolu, 56106 odpovídá molekulové hmotnosti KOH [mg·mol⁻¹].

Po dosazení příslušného *OH* č. (pro transparentní polyol) a za předpokladu, že funkcionalita připraveného polyolu je 2, dostáváme hodnotu ≈ 1053,6 g·mol⁻¹. Pomocí této hodnoty lze také vypočítat teoretický počet opakujících se jednotek polymeru dle rovnice 6:

$$M_n = x \cdot M_{\text{jednotka}} + 2 , \quad (6)$$

kde *x* odpovídá počtu opakování jednotek v polymeru, *M*_{jednotka} odpovídá součtu molárních hmotností fragmentů v jedné jednotce (974,6 g·mol⁻¹) a číslo 2 odpovídá součtu molekulových hmotností koncových vodíků polymeru.

Po dosazení příslušných hodnot je získána hodnota *x* = 1,08, což koresponduje s teoretickým předpokladem, že struktura transparentního polyolu je při daném hydroxylovém čísle tvořena lineárním řetězcem zakončeným hydroxylovými skupinami. Ovšem při dosazení zbylých *OH* č. pro barevné varianty PET-G se výsledky molekulových hmotností (a tedy i počet opakujících se jednotek polymeru) vypočtené pomocí *OH* č. částečně odlišují od průměrných číselných molekulových hmotností získaných z měření pomocí GPC. Jejich srovnání je uvedeno v **tab. 5**.

Tab. 5: Srovnání molekulových hmotností polyolů získaných pomocí titrační metody a GPC

Název vzorku	OH č. [mg KOH·g ⁻¹]	$\overline{M}_n$ (tit) [g·mol ⁻¹]	X (tit) [-]	$\overline{M}_n$ (GPC) [g·mol ⁻¹]	X (GPC) [-]
PPA	106,5	1 052	1,1	1 213	1,2
PPAB	131,4	853	0,9	1 510	1,5
PPAR	144,5	775	0,8	1 268	1,3
PPAO	127,6	878	0,9	1 231	1,3
PPAW	129,5	865	0,9	1 076	1,1
PPAG	129,9	862	0,9	752	0,8

Při srovnání výsledků mezi M_n stanovenou titračně z OH č. a hodnotou získanou pomocí GPC je nutné zohlednit, že použitá GPC kolona poskytuje nejvyšší přesnost při stanovení v oblasti do 1000 g·mol⁻¹, zatímco u vyšších molekulových hmotností může docházet k nárůstu experimentální chyby. Obdobně lze do těchto odlišností zahrnout také experimentální chybu při samotné titraci.

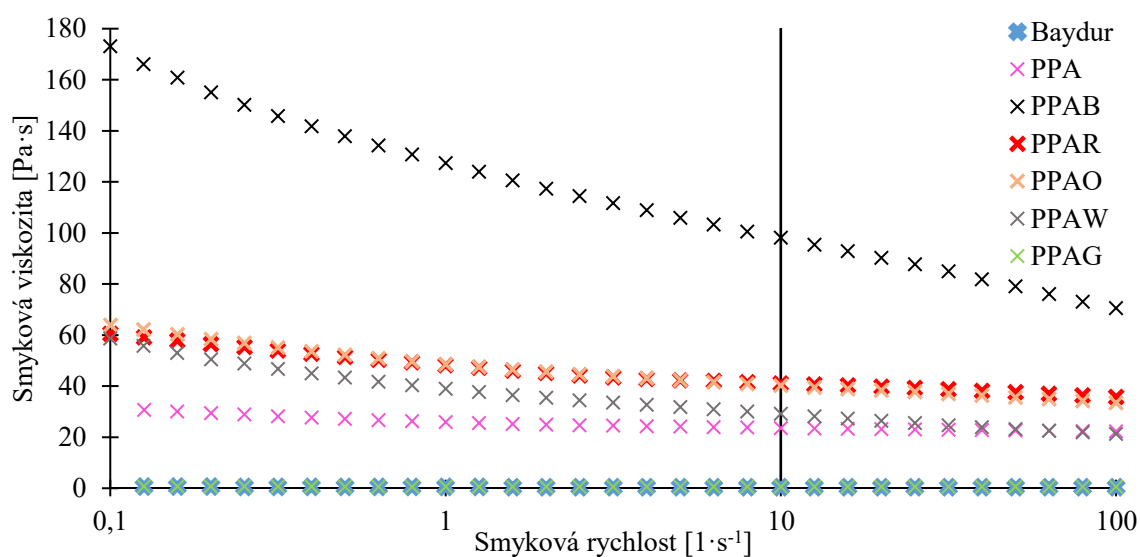
Dále lze zvážit vliv průměrné funkcionality a přítomnosti neideálně zreagovaných struktur ve směsi připravených polyolů. Standardní výpočet $\overline{M}_n$ (tit) vychází z předpokladu lineárního řetězce s teoretickou funkcionality $f=2$. Pokud by však ve vzorku docházelo k mírnému větvení, které by zvýšilo průměrnou funkcionality ($f > 2$), vedlo by to k nárůstu skutečné molekulové hmotnosti oproti teoretickému výpočtu. Tento jev by mohl vysvětlovat vyšší hodnoty $\overline{M}_n$ (GPC) u vzorků PPA, PPAB, PPAR, PPAO a PPAW.

Dalším významným faktorem vysvětlujícím odlišnost stanovených $\overline{M}_n$ je možná přítomnost cyklických oligomerů vznikajících během depolymerizace. Zatímco GPC detekuje všechny molekuly v závislosti na jejich hydrodynamickém objemu, titrační metodou jsou stanoveny výhradně reaktivní koncové –OH skupiny. Jelikož cyklické struktury postrádají tyto koncové skupiny, nepřispívají k celkovému hydroxylovému číslu. To vede k nadhodnocení molekulových hmotností vypočtených z titrace, což koresponduje s výsledky u vzorku PPAG.

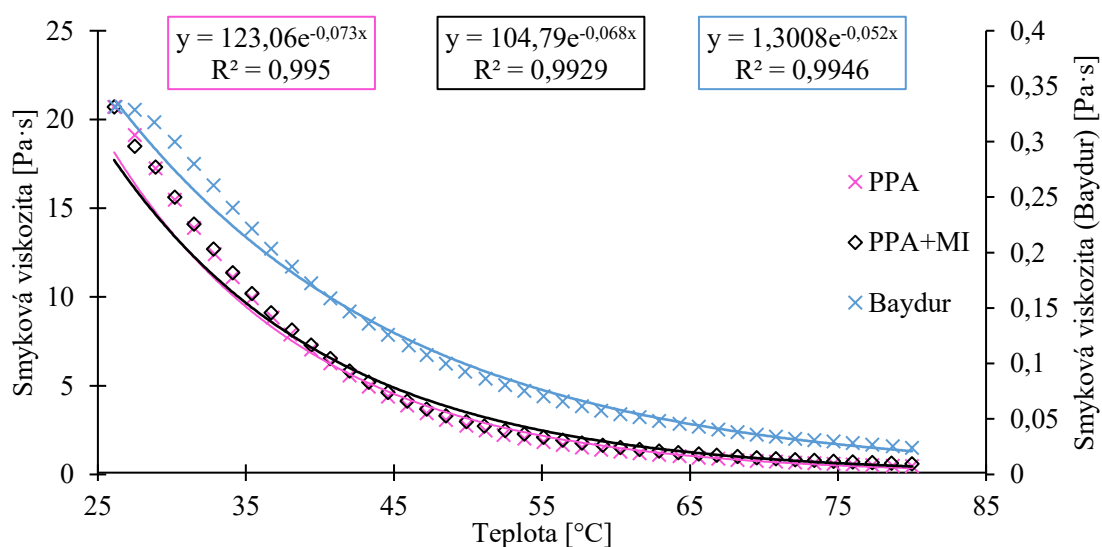
Při stanovení počtu opakování jednotek polymeru pomocí metody GPC se hodnoty většiny připravených polyolů pohybovaly v intervalu 1,1–1,5. Produkty tedy tvoří čistě bifunkční systém, ale směs obsahující podíl monofunkčních řetězců nebo zmíněných cyklických oligomerů. V případě vzorku PPAG byl pomocí GPC zaznamenán počet opakujeících se jednotek 0,8. Tato nízká hodnota ukazuje na převahu nereaktivních struktur, které jsou GPC detekovány v nízkomolekulární oblasti. Tento charakter lze přisoudit vlivu specifického barviva v původním zeleném PET-G materiálu, které mohlo v průběhu depolymerace způsobit terminaci řetězce nebo ovlivnit mechanismus štěpení vazeb. Rovněž použité filamenty obsahovaly různé množství plnit a pigmentů, jejichž poměr nebyl přesně definován, tudíž nemohly být tyto odchylky zohledněny.

3.3.4 Reologické vlastnosti připravených polyolů na bázi PET-G

Smyková viskozita připravených vzorků byla stanovena pomocí rotačního reometru AR G2 od společnosti TA Instruments. Pro měření byla využita měřicí geometrie typu kužel–deska s ocelovým kuželem o průměru 40 mm a vrcholovým úhlem 2°. Reologické chování bylo sledováno při konstantní teplotě 25 °C (**obr. 16**) a pro srovnání jednotlivých vzorků byla vybrána hodnota smykové viskozity při smykové rychlosti 10 s^{-1} , tyto hodnoty jsou uvedeny v **tab. 6**. Dále byla měřena teplotní závislost (25–80 °C) smykové viskozity vzorků PPA, PPA+MI a Baydur při konstantní smykové rychlosti 10 s^{-1} , naměřená data jsou vynesena na **obr. 17**. Vzhledem k tomu, že komerční polyol Baydur již obsahoval 0,7 hm. % vnitřního separačního činidla MI, byl pro účely relevantního srovnání připraven analogický vzorek PPA+MI se shodnou koncentrací aditiva.



Obr. 16: Závislost smykové viskozity na smykové rychlosti pro vzorky polyolů na bázi PET-G s komerčním materiálem Baydur



Obr. 17: Teplotní závislost smykové viskozity vzorků PPA, PPA+MI a Baydur při smykové rychlosti 10 s^{-1}

Tab. 6: Srovnání smykové viskozity a $\bar{M}_n$ (GPC) připravených polyolů a komerčního polyolu

Název vzorku	Smyková viskozita [Pa·s]	$\bar{M}_n$ (GPC) [g·mol ⁻¹]
PPA	23,7	1 213
PPAB	98,2	1 510
PPAR	41,1	1 268
PPAO	40,3	1 231
PPAW	29,2	1 076
PPAG	0,7	752
Baydur	0,5	-

Naměřené hodnoty smykové viskozity a jejich závislost na smykové rychlosti se vztahují k samostatné polyolové složce. V technologickém procesu pultruze je tato složka před impregnací mísená s isokyanátem, jehož přídavek obvykle vede k žádoucímu snížení viskozity výsledné reakční směsi (jak bylo pozorováno i v experimentální části práce), což je rozhodující pro efektivní smáčení kontinuálních vláken. Reologické chování směsi polyolu s isokyanátem nebylo stanovováno záměrně, aby se předešlo riziku ireverzibilního znečištění měřicí geometrie rotačního reometru v důsledku vytvrzení vznikajícího polyurethanu přímo v přístroji.

Komerční standard Baydur vykazuje nejnížší viskozitu (0,5 Pa·s). Pro technologii pultruze je tato hodnota optimální pro fázi rychlého prosycení rovingů v impregnační vaně. Vyšší viskozita některých syntetizovaných polyolů (např. u vzorku PPAR či PPAO) by však mohla být výhodná pro stabilnější udržení pryskyřice na vláknech během jejich transportu do pultruzní formy, čímž se minimalizuje nežádoucí odkapávání materiálu.

Z grafického znázornění na **obr. 16** je patrné, že všechny vzorky vykazují kvalitativně podobné pseudoplastické chování. U komerčního standardu Baydur se viskozita s rostoucí rychlostí rovněž snižuje, ovšem vzhledem k zvolenému měřítku osy y, kterému dominuje vysoce viskózní vzorek PPAB, se tento pokles v grafu jeví jako nevýrazný.

Rozdíly v absolutních hodnotách viskozity lze přisoudit semikrystalickému charakteru připravených polyolů a přítomnosti pigmentů, které v systému mohou fungovat jako pevné částice zvyšující vnitřní tření. Nejvyšší zaznamenaná viskozita u vzorku PPAB (98,2 Pa·s) je pravděpodobně způsobena možnou přítomností sazí v černém pigmentu, které díky svému vysokému specifickému povrchu působí jako aktivní plnivo zvyšující viskozitu polyolu.

Reologické srovnání vzorků PPA a PPA+MI při teplotě 25 °C a smykové rychlosti 10 s⁻¹ potvrdilo, že přídavek aditiva významně neovlivňuje smykovou viskozitu polyolu. V případě čistého polyolu PPA byla naměřena viskozita 23,7 Pa·s, zatímco u vzorku obsahujícího interní separátor (PPA+MI) došlo pouze k mírnému poklesu na hodnotu 20,7 Pa·s.

Smyková viskozita rovněž koresponduje se stanovenou $\bar{M}_n$ (GPC), výjimkou je pouze vzorek PPAW, jehož smyková viskozita převyšuje hodnotu transparentního vzorku PPA (navzdory

nižší $\bar{M}_n$ (GPC)). Tato odlišnost mohla být způsobena vlivem bílého pigmentu, který v reologickém odporu převažuje nad případným plastifikačním účinkem aditiv obsažených v původním materiálu.

Teplotní závislost viskozity vzorků PPA, PPA+MI a Baydur (**obr. 17**) potvrzuje exponenciální pokles viskozity s rostoucí teplotou. Tato závislost je podkladem pro stanovení aktivační energie toku (E_a). Hodnota v exponentu (0,073 pro PPA) definuje termosenzitivitu materiálu, která je v technologii pultruze významná pro regulaci teploty v impregnační zóně a následné dosažení konstantní kvality smáčení. Pro výpočet aktivační energie toku je využíván Arrheniův vztah, dle rovnice 7:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (7)$$

kde η odpovídá smykové viskozitě [Pa·s], A odpovídá předexponenciálnímu faktoru [Pa·s], E_a odpovídá aktivační energii toku [J·mol⁻¹], R odpovídá univerzální plynové konstantě (8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹), T odpovídá termodynamické teplotě [K].

Pro vzorky PPA, PPA+MI a Baydur byla sestrojena závislost přirozeného logaritmu $\ln(\eta)$ na převrácené hodnotě termodynamické teploty ($1/T$), tato závislost byla proložena lineární regresní přímkou, jejíž směrnice k odpovídá E_a/R . Vynásobením směrnice plynovou konstantou (R), byla získána hodnota E_a . Aktivační energie toku vyjadřuje energetickou bariéru, kterou musí polymerní řetězce překonat, aby došlo k jejich vzájemnému posuvu a makroskopickému toku materiálu. Její hodnota v praxi indikuje termosenzitivitu polyolu. Po dosažení příslušných parametrů byly získány hodnoty E_a pro jednotlivé vzorky.

Tab. 7: Vypočítané hodnoty aktivační energie toku jednotlivých vzorků

Název vzorku	E_a [kJ·mol ⁻¹]
PPA	64,8
PPA+MI	60,1
Baydur	45,5

Z vypočítaných E_a (uvedených v **tab. 7**) vyplývá, že komerční systém Baydur vykazuje nejnižší hodnotu (45,5 kJ·mol⁻¹). Přídavek interního separačního činidla MI do polyolu PPA vedl k poklesu E_a z 64,8 na 60,1 kJ·mol⁻¹. Tento jev lze interpretovat jako mírný plastifikační účinek aditiva, který snižuje energetickou bariéru nutnou pro posuv makromolekulárních řetězců. Ačkoliv se systém PPA+MI svými vlastnostmi přiblížil komerčnímu standardu, stále vykazuje o cca 32 % vyšší teplotní citlivost než Baydur. Vyšší hodnoty E_a u vzorků na bázi PPA (v porovnání s Baydurem) naznačují, že při zpracování těchto experimentálních polyolů bude nezbytná přesnější regulace teploty, aby nedocházelo k náhlým změnám v sycení výztuže v důsledku kolísání viskozity. Současně však tato strmější závislost viskozity na teplotě představuje možnost dosažení výrazně nižších hodnot viskozity při zahřátí nad laboratorní teplotu.

3.3.5 Studium procesu depolymerizace PET-G při přípravě polyolů

Při pokusech o přímou hydrolyzu PET-G docházelo k úplnému rozkladu polymerního řetězce až na monomerní jednotky, konkrétně na TPA ve formě prášku a směs glykolů. Tento pevný podíl by bylo sice možné z reakční směsi odfiltrovat, v takovém případě by však výsledný produkt již neobsahoval kompletní strukturní jednotky PET-G, ale pouze izolovanou glykolovou složku. Vzhledem k této skutečnosti nebylo v dané experimentální cestě dále pokračováno.

V úvodní fázi experimentů byl testován vliv nízkomolekulárních glykolů na reologické chování produktů (polyolů). Z původního teoretického předpokladu, založeném na amorfním charakteru výchozího PET-G materiálu, se vyvozovalo, že depolymerizace pomocí těchto činidel poskytne rovněž amorfní produkt v kapalném stavu, jenž bude možné využít jako polyolovou složku bez dalších úprav. Nicméně praktická aplikace ethylenglykolu a propylenglykolu jako glykolytických činidel v mikrovlnném poli vedla k produktům s vysokou viskozitou, nebo k nežádoucí krystalizaci vzorků. Využití monomerních esterů kyseliny adipové, sukcinové a isoftalové bylo motivováno snahou o potlačení nežádoucí krystalizace produktů. Bylo předpokládáno, že delší řetězce těchto činidel vnesou do struktury polyolu vyšší mobilitu a naruší pravidelné uspořádání řetězců PET-G. Současně byla délka těchto řetězců volena s ohledem na zachování zpracovatelné viskozity. V **tab. 8** jsou shrnuty parametry přípravy a charakterizace připravených produktů na bázi PET-G.

Tab. 8: Srovnání parametrů přípravy a výsledný charakter polyolů na bázi PET-G

Glykolytické činidlo	Hmot. poměr k PET-G	Katalyzátor	Typ ohřevu	Charakter produktu
EG	1:1	0,5 hm. % Zn(OAc) ₂	MO	krystalický
PG	1:1	0,5 hm. % Zn(OAc) ₂	MO	voskovitý
PG	1:2	1 hm. % Zn(OAc) ₂	MO	voskovitý
PG	1:1	1 hm. % Zn(OAc) ₂	KO	voskovitý
DEG + PU	(5+2):3	1 hm. % EHK	MO	voskovitý
bis(ethylenglykol)-adipát	1:2	0,3 hm. % PTSA	KO	krystalický
bis(propylenglykol)-adipát	1:1	1 hm. % EHK	KO	pastovitý
bis(propylenglykol)-adipát	1:1	1 hm. % EHK	MO	pastovitý
bis(propylenglykol)-sukcinát	1:1	1 hm. % EHK	MO	voskovitý
bis(propylenglykol)-isoftalát	1:1	1 hm. % EHK	MO	voskovitý

V rámci zvýšení efektivity procesu depolymerizace byl využit kromě konvenčního ohřevu (KO) také mikrovlnný ohřev (MO). V případě MO proběhla depolymerizace PET-G v řádu jednotek minut, přičemž byla tavenina následně 10 min temperována pro zaručení úplné konverze výchozích surovin na výsledný oligomer. Jako katalyzátory byly použity octan zinečnatý ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), 2-ethyl-hexanoát draselný v 50% roztoku kyseliny 2-ethyl-hexanové (EHK) a kyselina p-toluensulfonová (PTSA).

Jak vyplývá z **tab. 8**, ve všech případech se jednalo o nevyhovující produkty, které nebyly vhodné jako polyolová složka při syntéze polyurethanů. Důvodem byl buď jejich krystalický charakter, nebo příliš vysoká viskozita. V rámci vysoké viskozity byly rozlišeny dva konzistenční stavy: pastovitý (velmi vysoký vnitřní odpor, ale stále si zachovává omezenou mobilitu) a voskovitý (tuhý stav). Ačkoli by bylo možné tyto vzorky pro dosažení potřebné tekutosti temperovat, zvýšená teplota by pravděpodobně vedla k neúměrnému urychlení vzniku polyurethanu, což by výrazně zkrátilo dobu zpracovatelnosti reakční směsi.

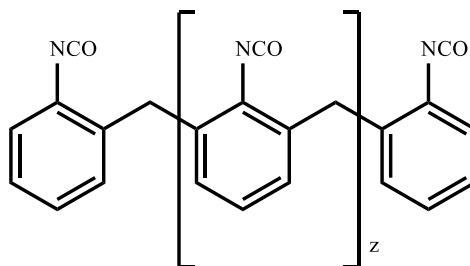
Vývoj směřoval k systému PET-G+PEG 200+DMAc (PPA), který se ukázal jako nejperspektivnější. Pro reprodukovatelnost byl využit KO. V úvodní fázi experimentu byla prověřována možnost přípravy modifikovaného polyolu cestou pre-transesterifikace PEG 200 pomocí DMAc v molárním poměru 2:1. Během tohoto kroku docházelo k uvolňování a oddestilování methanolu. Takto připravený modifikovaný polyethylenglykol byl následně využit pro depolymerizaci PET-G granulátu v hmotnostním poměru 1:1. Navzdory dosažení vyhovujících parametrů výsledného produktu byl tento postup nahrazen jednodušší procesní jednokrokovou variantou, popsanou v úvodu kapitoly 3.3.2. Jako katalyzátoru bylo nejprve využito 0,5 hm. % H_2SO_4 . Při teplotách nad 200 °C však docházelo k dehydrataci a následné cyklizaci glykolů, což vedlo k oddestilování 1,4-dioxanu. Následkem toho bylo velmi nízké OH č. produktu (38,3 mg $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$) a tuhnutí vzorku, který také vykazoval nulovou reaktivitu vůči isokyanátu. Rovněž byla testována dvoustupňová katalýza s využitím 0,05 hm. % butoxidu titaničitého při modifikaci PEG 200 a následně 0,5 hm. % octanu zinečnatého při depolymerizaci PET-G. Tento postup vedl k získání produktu, který byl v kapalném stavu i při laboratorní teplotě a stanovené OH č. odpovídalo hodnotě 130 mg $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$. Od aplikace katalyzátoru na bázi zinku bylo upuštěno z důvodu jeho výrazné katalytické aktivity v následné polyurethanové syntéze, která vedla ke zkrácení doby zpracovatelnosti.

3.4 Formulace polyurethanového systému pro technologii pultruze

Cílem práce byla formulace polyurethanového systému vhodného pro využití ve funkci matrice pultrudovaných kompozitů vyztužených kontinuálními skelnými vlákny typu E. Z procesního hlediska bylo nezbytné zajistit latentní průběh reakce, k jejíž iniciaci dochází až vlivem zvýšené teploty v pultruzní formě. Záměrem byla příprava kompaktního kompozitu s vysokou mechanickou odolností, nikoliv tedy lehčeného (pěnového) systému.

Za tímto účelem byla navržena inovativní reakční směs s obsahem latentního cyklotrimerizačního katalyzátoru stearátu draselného (STK) ve formě drobných částic. Tyto částice STK jsou v polyolu za laboratorní teploty nerozpustné, tj. katalyticky neaktivní. Po vstupu do vyhřáté pultruzní formy dochází k jejich roztavení/rozpuštění, čímž se projeví katalytický účinek. Současně draselné mýdlo spolupůsobí jako interní separační činidlo. Jako vstupní surovina pro přípravu STK bylo využito kyseliny stearové a hydroxidu draselného. Isokyanátové cykly zásadně přispívají k tuhosti a tepelné odolnosti matrice. Přestože výsledný materiál představuje hybridní systém kombinující polyurethanové a polyisokyanátové vazby (PU/PIR), je v dalším textu pro zachování přehlednosti označován souhrnným termínem polyurethan.

Pro prvotní ověření reaktivity a zpracovatelnosti polyurethanových systémů byly připravovány vzorky v laboratorním měřítku (~ 10 g). Isokyanátová složka na bázi předpolymerovaného MDI (PMDI) s komerčním označením Desmodur® obsahovala přibližně 30 hm. % NCO skupin (chemická struktura PMDI je uvedena na **obr. 18**). Tuto komponentu dodala společnost GDP Koral Composites s.r.o. společně s komerčním polyolem Baydur®.



Obr. 18: Chemická struktura předpolymerovaného methylenbifenyl-diisokyanátu (PMDI) ($z = 1-3$)

Stechiometrický poměr mezi polyolovou složkou (PPA) a PMDI byl vypočten na základě rovnic 1 a 2 uvedených v teoretické části práce. Vzhledem k minimálním hodnotám bylo při výpočtu zanedbáno číslo kyselosti a vlhkost vzorku. S cílem podpořit vznik isokyanátových struktur (cyklotrimerizaci) byl zvolen isokyanátový index 350. Po dosažení příslušných parametrů byl výsledný hmotnostní poměr obou složek stanoven na 1:1, který byl následně zachován jako konstantní parametr u všech studovaných reakčních směsí.

Postup přípravy reakčního systému byl rozdělen do dvou fází. V první fázi byla připravena formulovaná polyolová složka mechanickým vmícháním aditiv do polyolu. Koncentrace aditiv byly vztaženy na celkovou hmotnost reakční směsi (součet hmotností polyolu a PMDI). Následně bylo přidáno odpovídající množství PMDI a směs byla intenzivně homogenizována do dosažení vizuálně jednotného stavu. U připravených systémů byly sledovány dva technologické parametry: doba zpracovatelnosti a termická konzistence. Doba zpracovatelnosti

byla stanovena při laboratorní teplotě, přičemž z hlediska technologické použitelnosti pro proces pultruze byla stanovena minimální hranice 10 minut. Tento interval je nezbytný pro zajištění dostatečné doby zpracovatelnosti směsi před vstupem do pultruzní formy. U vzorků splňujících limit doby zpracovatelnosti byla následně posuzována odezva na zvýšenou teplotu (termická konzistence). Reakční směs byla nanesena v tenké vrstvě a vystavena teplotě 100 °C po dobu 3 minut. Cílem bylo ověřit schopnost vytvrzení systému v temperované pultruzní formě v krátkém časovém intervalu. Optimálním výsledkem pro pultruzní proces bylo, aby došlo k úplnému vytvrzení systému v pevnou matici.

Vedle cyklotrimerizačního katalyzátoru (STK) zahrnovala reakční směs aditiva typu interních separátorů. Konkrétně se jednalo o MI a separátor na bázi směsi mastných kyselin a oktadecylaminu s komerčním označením Vuchtal 100 (dále označovaný pouze jako V100). Primární funkcí těchto separačních činidel byla minimalizace adheze mezi vznikajícím kompozitem a vnitřním povrchem temperované pultruzní formy.

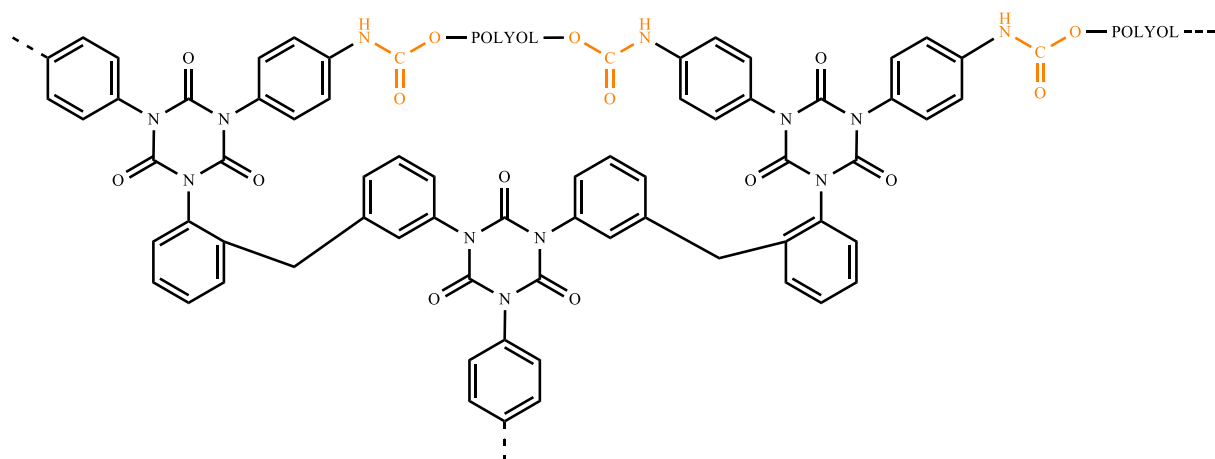
Kromě separační funkce byl u použitých aditiv sledován také jejich vedlejší vliv na vytvrzování polyurethanového systému. V této souvislosti byla experimentálně potvrzena vysoká inhibiční účinnost kyseliny fosforečné (98%) při polyurethanových i trimerizačních reakcích. Zatímco kyselina při laboratorní teplotě efektivně prodlužovala dobu zpracovatelnosti, její přídavek 0,15 hm. % za zvýšených teplot (nad 100 °C) způsobil úplnou inhibici vytvrzování.

Na základě analýzy složení separátoru MI, tvořeného převážně estery kyseliny fosforečné s dlouhými alifatickými řetězci, byla naměřena hodnota čísla kyselosti 36 mg KOH·g⁻¹. Tato kyselost je přisuzována přítomnosti reziduální kyseliny fosforečné. Experimentálně bylo potvrzeno, že toto nízké množství kyseliny v reakční směsi efektivně prodlužuje dobu zpracovatelnosti, aniž by však docházelo k terminaci trimerizační reakce. Analogický jev byl pozorován u 2-ethyl-hexanoátu draselného. Přestože měl plnit funkci trimerizačního katalyzátoru, přítomnost volné kyseliny 2-ethyl-hexanové (50%) způsobila, že v systému převážil její inhibiční účinek. Naproti tomu u interního separátoru V100 bylo stanoveno číslo kyselosti pouze 10 mg KOH·g⁻¹, přičemž při této hodnotě nebyl pozorován žádný vliv na reaktivitu reakční směsi.

Tab. 9 shrnuje složení vybraných reakčních směsí PU a výsledky jejich následné charakterizace. Pokus číslo 10 představuje finální složení polyurethanového systému používaného v pultruzním procesu přípravy kompozitů. Přestože bylo již při obsahu 0,5 hm. % STK dosaženo požadovaných vlastností, byla pro zajištění kvantitativního průběhu cyklotrimerizační reakce a procesní stability standardně volena navážka 1,0 hm. % STK.

Finální složení (poměr polyolu k PMDI a obsah aditiv) bylo aplikováno při přípravě reakční směsi s barevnými variantami polyolů pro ověření doby zpracovatelnosti a průběhu termického vytvrzení. Většina barevných variant vykazovala shodné parametry jako referenční transparentní polyol. Jedinou výjimkou byl vzorek PPAG, u kterého byla pozorována prodloužená doba zpracovatelnosti (30 min), avšak po tepelné expozici nedošlo k úplnému vytvrzení a reakční směs zůstala ve fázi gelu. Z tohoto důvodu nebyl polyol PPAG využíván při procesu pultruze.

Na **obr. 19** je znázorněna idealizovaná struktura vytvrzené polyurethanové sítě obsahující isokyanurátové cykly, připravené na bázi polyolu získaného depolymerizací PET-G.



Obr. 19: Idealizovaná struktura vytvrzeného navrženého polyurethanového systému

Tab. 9: Složení a charakterizace vybraných reakčních směsí polyurethanové matrice

Číslo pokusu	Obsah aditiva [hm. %]	Aditivum	Doba zpracovatelnosti [min]	Termická konzistence
1	-	-	15	kapalná
2	0,5	EHK	35	kapalná
3	0,5	H ₃ PO ₄	15	kapalná
	0,7	MI		
4	1,0	STK	2	-
5	0,5	H ₃ PO ₄	15	kapalná
	0,7	MI		
	1,0	STK		
6	0,7	MI	30	kapalná
	0,05	STK		
7	0,7	MI	30	kapalná
	0,1	STK		
8	0,7	MI	15	pevná
	0,5	STK		
9	0,7	MI	15	pevná
	1,0	STK		
10	1,0	MI	20	pevná
	1,0	STK		
	3,0	V100		

3.5 Pultruze kompozitních profilů s polyurethanovou matricí

Výroba kontinuálně vyztužených kompozitů byla realizována na pultruzní lince na Fakultě chemické VUT (**obr. 20**) s využitím deseti sklovláknových rovingů typu E a jemnosti 4800 Tex (4800 g·km⁻¹). Pohled na vnitřní geometrii pultruzní formy používané v experimentální části práce je zobrazena na **obr. 21**. Skelná vlákna byla kontinuálně tažena dvouzónově vyhřívanou formou o průřezu 4 × 8 mm a délce 600 mm. Dle rovnice 8 lze vypočítat objemový podíl výztuže, a to na 59 obj. %.

$$x_{\text{výztuž}} = \frac{n_{\text{rovingů}} \cdot \frac{m_{\text{km}}}{\rho_{\text{sklo}}}}{V_{\text{forma}}} = \frac{10 \cdot \frac{4,8}{2540} \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 10^{-6} \cdot 8 \cdot 10^{-6} \cdot 1} = 0,59 \quad , \quad (8)$$

kde $x_{\text{výztuž}}$ odpovídá objemovému podílu zastoupení výztuže, $n_{\text{rovingů}}$ odpovídá počtu použitých rovingů při procesu pultruze kompozitu, m_{km} odpovídá hmotnosti jednoho kilometru sklovláknového rovingu [kg], ρ_{sklo} odpovídá hustotě skla [kg·m⁻³] a V_{forma} odpovídá objemu pultruzní formy o délce jeden kilometr [km³].



Obr. 20: Pultruzní linka



Obr. 21: Vnitřní geometrie pultruzní formy

Vzhledem k nízkému množství připraveného polyurethanového systému (50 g) byla zvolena manuální impregnace výztuže, čímž bylo zajištěno dostatečné prosycení vláken. Temperace pultruzní formy byla rozdělena do dvou zón s odlišným teplotním profilem. V první zóně byla teplota udržována na 65 °C, tedy bezpečně pod kritickou mezí 85 °C. Překročení této teploty by vedlo k předčasné iniciaci trimerizační reakce a skokovému nárůstu viskozity již v ústí formy, což by způsobilo procesní nestabilitu a následné zablokování linky. Teplota druhé zóny (100 °C) byla dimenzována tak, aby došlo k efektivnímu síťování matrice prostřednictvím

trimerizace. Vytvrzený profil byl z formy kontinuálně odtahován rychlostí $30 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Pro zajištění tvarové stability byl za výstupem z formy instalován systém chlazení proudícím vzduchem.

Pro dosažení maximálního stupně zesílení polymerní matrice byly pultrudované profily podrobeny dodatečnému vytvrzování (post-curing) při teplotě $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 minut. Tato doba byla zvolena s ohledem na riziko termické degradace vzorku. Následně proběhla 24hodinová temperace při $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, jejímž hlavním účelem bylo zajištění úplné konverze reziduálních reaktivních skupin (doreagování polyurethanové složky) a finální stabilizace chemické struktury kompozitu.

Pro účely srovnání byl připraven referenční vzorek na bázi komerčně dostupné polyurethanové matrice o složení 1:1,2 (Baydur:PMDI), kde komerční polyol již obsahoval interní separační činidlo MI. Pultruzní proces probíhal při teplotním profilu nastaveném na $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ v první zóně a $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve druhé zóně formy. Referenční vzorek obsahoval rovněž 59 obj. % výztuže a pro finální stabilizaci vlastností byl temperován při teplotě $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 24 hodin. U referenčního vzorku byl vynechán krok dodatečného vytvrzování při $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, neboť této teploty bylo dosaženo již během pultruzního procesu ve druhé zóně formy.

V průběhu experimentů bylo zjištěno, že teplota $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve druhé zóně pultruzní formy představuje kritickou mez z hlediska procesní stability. Při jejím překročení docházelo k intenzivní adhezi matrice k vnitřnímu povrchu formy a následnému ulpívání materiálu. Výsledný nárůst třecích sil vedl k překročení limitního tahu a následnému vynucenému zastavení pultruzního procesu. Tyto technologické komplikace vyvolaly potřebu systematického testování řady interních separačních činidel. V rámci experimentů byl ověřován vliv aditiva MoldWiz® (Axel Plastics) v koncentraci doporučené výrobcem a dále byla studována účinnost jemných částic grafitu jako separátoru v množství 5 hm. %. Současně byl zkoumán vliv zvýšeného obsahu vnitřního separátoru MI až do výše 4 hm. %. V obou případech byla koncentrace vztažena na celkovou navážku polyurethanového systému (součet hmotností polyolu a PMDI). Pozitivní dopad na plynulost pultruzního procesu však prokázal pouze vnitřní separátor V100, který byl na základě těchto výsledků začleněn do finálního navrženého systému.

3.6 Charakterizace připravených kompozitů s polyurethanovou matricí

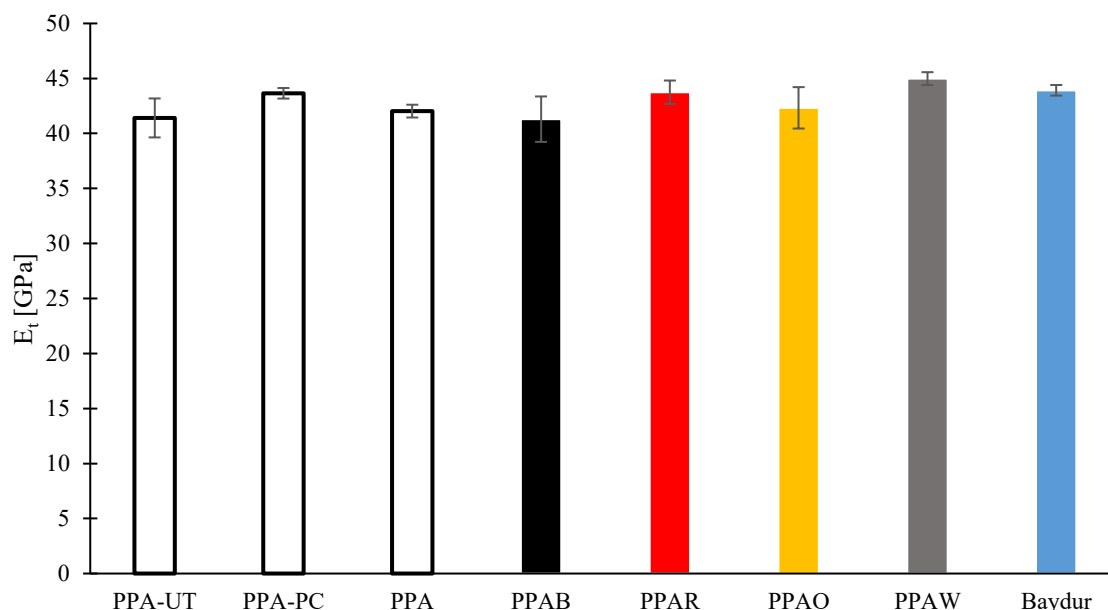
V rámci této kapitoly vychází označení připravených kompozitních materiálů z typu použité polyolové komponenty. Dodatečné přípony specifikují režim následné tepelné úpravy. Vzorky ponechané v pultrudovaném stavu bez dodatečných úprav jsou značeny symbolem UT (*untreated*) a vzorky podrobené pouze procesu dodatečného vytvrzování nesou označení PC (*post-curing*). Vzorky bez doplňkového označení představují materiály, které prošly plným procesním cyklem zahrnujícím dodatečné vytvrzení s následnou 24hodinovou stabilizací při teplotě 60 °C. U komerčního referenčního kompozitu s polyolovou komponentou Baydur byl krok dodatečného vytvrzení vynechán a materiál byl po výstupu z linky podroben pouze 24hodinové temperaci při 60 °C.

3.6.1 Tříbodová zkouška ohybem

Byla provedena tříbodová zkouška ohybem dle normy ČSN EN ISO 14125. Měření probíhalo na univerzálním zkušebním stroji Z010 od společnosti ZwickRoell. Rozměry zkušebních trámců činily $120 \times 8 \times 4$ mm ($l \times d \times h$), rozpětí mezi spodními podporami bylo nastaveno na $20h$, rychlost pohybu čelisti byla $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Modul pružnosti v ohybu byl počítán v intervalu deformace 0,05 % až 0,25 %. K ukončení měření došlo při překročení 50% hranice deformace. Bezpečnostní limit stroje byl omezen hodnotou 9 000 N. Pro stanovení průměrné hodnoty bylo využito pěti opakovaných měření. Výsledky měření byly zaznamenány do **tab. 10**. Grafické srovnání průměrných naměřených hodnot modulu pružnosti v ohybu (E_t) testovaných kompozitů je znázorněno na **obr. 22**.

Tab. 10: Výsledky z tříbodové zkoušky ohybem kompozitních trámců s polyurethanovou matricí

Název vzorku	$\bar{E}_t$ [GPa]	ΔE_t [GPa]	$\bar{\sigma}_{fM}$ [MPa]	$\Delta \sigma_{fM}$ [MPa]	$\bar{\varepsilon}_{fM}$ [%]	$\Delta \varepsilon_{fM}$ [%]
PPA-UT	41,4	1,8	815	163	1,95	0,30
PPA-PC	43,6	0,5	803	69	1,79	0,16
PPA	42,0	0,6	984	102	2,27	0,24
PPAB	41,3	2,1	962	83	2,28	0,18
PPAR	43,7	1,1	1 089	44	2,43	0,15
PPAO	42,3	1,9	837	91	1,92	0,15
PPAW	45,0	0,6	962	108	2,17	0,24
Baydur	43,9	0,5	867	26	1,97	0,07



Obr. 22: Srovnání naměřených průměrných hodnot modulů pružnosti v ohybu připravených kompozitů s polyurethanovou maticí

Výsledky třibodové zkoušky ohybem prokázaly, že navržené polyurethanové systémy na bázi PPA dosahují srovnatelných hodnot modulu pružnosti (E_t) jako kompozit s komerčním systémem. V případě navržených kompozitů s dodatečnou tepelnou úpravou dosahovaly průměrné hodnoty E_t 42–45 GPa, pohybovaly se tedy v těsné blízkosti referenčního vzorku ($43,9 \pm 0,5$ GPa). Srovnatelné výsledky s komerčním standardem byly potvrzeny také u ohybové pevnosti (σ_{fM}) a maximální deformace vztažené na délku vzorku (ε_{fM}). U všech testovaných vzorků bylo zaznamenáno selhání v důsledku porušení vláken bez viditelné delaminace.

Analýza výsledků ukazuje, že zvolený režim následné tepelné úpravy má významný a rozdílný vliv na finální mechanickou odezvu kompozitu. V případě E_t byl zaznamenán vzestupný trend v pořadí PPA-UT < PPA < PPA-PC. Nejnížší tuhost u vzorku PPA-UT v kombinaci s vysokou směrodatnou odchylkou potvrzuje, že materiál bezprostředně po pultruzi nevykazuje plně rozvinutou polymerní síť a je zatížen strukturní nehomogenitou. Proces dodatečného vytvrzení (PPA-PC) vede k maximalizaci tuhosti systému, což lze přisoudit zvýšení hustoty chemického zasíťování vlivem vysoké teploty (180 °C). Následná 24hodinová stabilizace (PPA) sice způsobila mírný pokles modulu oproti stavu PC, vzorek však stále vykazuje nárůst tuhosti oproti neošetřenému materiálu.

Odlišný trend byl identifikován u σ_{fM} a ε_{fM} . Zde vykazovaly vzorky ošetřené pouze krátkým post-curingem (PC) nejnížší hodnoty z celé série měření, což značí nárůst křehkosti materiálu. Tento jev je pravděpodobně způsoben vznikem vnitřního pnutí v polymerní matici v důsledku rychlého ohřevu bez následné relaxace.

Fáze dodatečné stabilizace při 60 °C po dobu 24 hodin (PPA) vedla k dosažení maximální pevnosti i deformace. Lze předpokládat, že během této teploty dochází k relaxaci vnitřního pnutí a k finálnímu uspořádání makromolekulárních řetězců, což materiálu dodává schopnost lépe přenášet vnější napětí a zvyšuje jeho houževnatost. Plně stabilizovaný systém PPA tak představuje optimální postup následné tepelné úpravy.

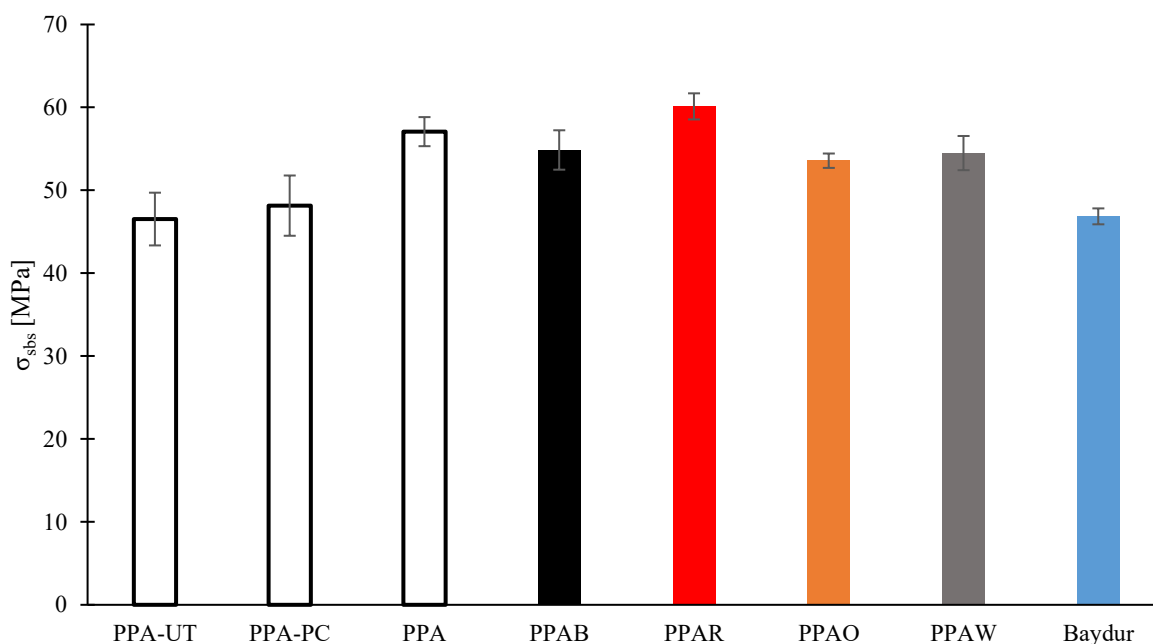
Odchytky v mechanických vlastnostech barevných variant kompozitů v porovnání se systémem PPA připraveným z transparentního výchozího materiálu PET-G lze přisoudit přítomnosti minoritních složek, zejména pigmentů a aditiv obsažených v původním materiálu. Tyto částice, které v systému zůstávají i po procesu chemické depolymerizace, mohou v následně vzniklé polyurethanové matici vystupovat jako dispergovaná plniva. V závislosti na jejich chemické povaze a koncentraci pak mohou buď zvyšovat lokální tuhost systému (v případě anorganických pigmentů), nebo v případě horší disperze či aglomerace částic vést k mírnému nárůstu nehomogenity kompozitu.

3.6.2 Ohyb na krátkou vzdálenost (Short Beam Shear test)

Byla provedena zkouška ohybem na krátkou vzdálenost (SBS test) dle normy ASTM D2344/D2344-00 pro zjištění interlaminární smykové pevnosti připravených polyurethanových kompozitů. Měření probíhalo na univerzálním zkušebním stroji Z010 od společnosti ZwickRoell. Rozměry zkušebních trámčů činily $24 \times 8 \times 4$ mm ($l \times d \times h$), rozpětí mezi spodními podporami bylo nastaveno na $4h$, rychlost pohybu čelisti byla $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. K ukončení měření došlo v okamžiku, kdy síla klesla o 30 % pod své naměřené maximum, případně při překročení nastavené 10% hranice deformace. Bezpečnostní limit stroje byl omezen hodnotou 9 000 N. Pro stanovení průměrné hodnoty bylo využito pěti opakovaných měření. Výsledky měření byly zaznamenány do **tab. 11**. Grafické srovnání průměrných naměřených hodnot interlaminárních smykových pevností testovaných kompozitů je znázorněno na **obr. 23**.

Tab. 11: Výsledky SBS testu kompozitních trámčů s polyurethanovou maticí

Název vzorku	$\bar{F}_{\text{FM}}$ [N]	ΔF_{FM} [N]	$\bar{\sigma}_{\text{sbs}}$ [MPa]	$\Delta \sigma_{\text{sbs}}$ [MPa]
PPA-UT	1 985	136	46,53	3,18
PPA-PC	2 054	155	48,15	3,64
PPA	2 435	75	57,07	1,75
PPAB	2 341	101	54,86	2,38
PPAR	2 565	67	60,12	1,57
PPAO	2 286	37	53,57	0,87
PPAW	2 325	88	54,49	2,06
Baydur	1 999	41	46,86	0,96



Obr. 23: Srovnání naměřených průměrných hodnot interlaminárních smykových pevností připravených kompozitů s polyurethanovou matricí

Výsledky zkoušky interlaminární smykové pevnosti (SBS test) poskytují informace o kvalitě adheze polyurethanové matrice ke skelné výztuži a odolnosti vůči delaminaci. Při srovnání s komerčním standardem Baydur ($46,86 \pm 0,96$ MPa) je patrné, že navržené systémy na bázi PPA dosahují po kompletní dodatečné tepelné úpravě výrazně vyšších hodnot. Také dodatečně neupravený vzorek PPA-UT vykazuje smykovou pevnost $46,53 \pm 3,18$ MPa, čímž se prakticky vyrovnává komerčnímu produktu s dodatečnou 24hodinovou temperací. To naznačuje vysokou afinitu navržené polyurethanové matrice i bez dodatečných tepelných úprav k povrchu použitých vláken.

Naměřená data z SBS testu opětovně potvrzují význam 24hodinové stabilizace při teplotě 60°C . Zatímco krátký proces dodatečného vytvrzení (vzorek PPA-PC) zvýšil pevnost oproti výchozímu stavu pouze o necelá 4 % na hodnotu $48,15 \pm 3,64$ MPa, následná stabilizace u vzorku PPA vedla k výraznému nárůstu na $57,07 \pm 1,75$ MPa. Tento nárůst o více než 18 % oproti stavu PC lze přisoudit relaxaci vnitřního pnutí na fázovém rozhraní a dokončení síťování polymerní matrice na fázovém rozhraní, což umožňuje efektivnější přenos smykového napětí mezi vláknem a matricí.

Obdobně jako u tříbodové zkoušky ohybem lze variabilitu výsledků, která se u některých barevných variant projevila vyšší směrodatnou odchylkou, přisoudit přítomnosti pigmentů a specifických aditiv z výchozího materiálu PET-G. V závislosti na kvalitě disperze mohou tyto částice ovlivňovat lokální integritu rozhraní mezi matricí a výztuží, což se následně odráží v rozptylu naměřených hodnot mechanických parametrů.

3.6.3 Dynamická mechanická analýza

Byla provedena zkouška dynamické mechanické analýzy (DMA) pro zjištění skelného přechodu připravených kompozitních vzorků. Měření probíhalo na dynamickém mechanickém analyzátoru DMA RSA-G2 od společnosti TA Instruments. Rozměry zkušebních trámců činily $50 \times 8 \times 2$ mm ($l \times d \times h$). Analýza DMA byla provedena v uspořádání dual-cantilever s využitím středového oscilujícího dílu. Zkušební vzorky byly vystaveny periodickému namáhání o frekvenci 1 Hz s amplitudou výchylky 5 μ m, přičemž teplotní sken probíhal v rozmezí 30 až 250 °C při konstantní rychlosti ohřevu 3 °C·min⁻¹. Uvádění všech tří parametrů (E' , E'' , $\tan \delta$) umožňuje komplexní popis fázového přechodu, kdy každý z nich definuje jiný fyzikální aspekt materiálové odezvy. Počátek poklesu E' (elastický modul) definuje teplotu ztráty pevnosti, maximum E'' (ztrátový modul) reprezentuje nejvyšší změnu v mobilitě řetězců a maximum $\tan \delta$ (ztrátový činitel) charakterizuje tlumicí vlastnosti materiálu.

Tab. 12: Teploty skelného přechodu (T_g) pultrudovaných kompozitů stanovené metodou DMA

Název vzorku	T_g (E' modul) [°C]	T_g (E'' modul) [°C]	T_g ($\tan \delta$) [°C]
PPA-UT	66,7	85,3	104,6
PPA-PC	62,3	78,8	113,8
PPA	68,7	87,7	105,8
Baydur	93,4	105,7	120,8

Výsledky DMA analýzy shrnuté v **tab. 12** naznačují, že kompozity na bázi systému Baydur jsou vhodnější do oblasti vyžadující vyšší teplotní odolnost. Teplota skelného přechodu (stanovená ze ztrátového modulu E'') je u referenčního materiálu o 18 °C vyšší než u plně dodatečně upraveného experimentálního vzorku PPA, což pravděpodobně souvisí s vyšší hustotou zasíťování komerční matrice.

Z hlediska vlivu dodatečné tepelné úpravy je pozoruhodné chování vzorku PPA-PC. Výrazný rozdíl mezi teplotou počátku poklesu elastického modulu (T_g z E') a maximum ztrátového faktoru (T_g z $\tan \delta$) naznačuje přítomnost vnitřního pnutí vyvolaného rychlým procesem dodatečného vytvrzení při vysoké teplotě. Následná stabilizace u vzorku PPA vedla k ustálení teploty skelného přechodu v okolí 88 °C (z E''), což potvrzuje nezbytnost relaxační fáze pro dosažení stabilních termomechanických vlastností navrženého systému.

3.7 Příprava a charakterizace nevyztužené polyurethanové matrice

Charakterizace samotných polymerních matric nezahrnovala mechanické zkoušky, a to ze dvou hlavních důvodů. Prvním faktorem je náchylnost polyurethanových systémů k přítomnosti vzduchových bublin během procesu zpracování. Již minimální obsah těchto plyných nehomogenit v nevyztužené matrici působí jako iniciátor strukturních defektů, což by vedlo ke zkreslení naměřených mechanických parametrů. Druhou překážku představoval výrazný rozdíl ve viskozitách navržené polyolové složky a PMDI, který i přes technická opatření bránil dosažení dokonalé homogenity nepultrudované matrice bez přítomnosti výztuže.

Z uvedených důvodů byla analýza čistých matric zaměřena na termické metody, termogravimetrii (TGA) a diferenční skenovací kalorimetrii (DSC), jejichž výsledky nejsou přítomností vzduchových mikrobublin či drobných nehomogenit zásadně ovlivněny.

Pro účely těchto analýz byly připraveny nevyztužené vzorky experimentálního systému s polyolovou komponentou na bázi depolymerizovaného PET-G (označení PPA) a referenční vzorky využívající komerční polyol Baydur. Složení obou systémů, včetně typu a koncentrace aditiv, plně korespondovalo s recepturami použitými při pultruzi kompozitních profilů.

Příprava vzorků probíhala mechanickým smíšením polyolu s PMDI. Takto připravená směs byla vytvrzována v sušárně po dobu 30 minut. Teplota vytvrzování byla stanovena na 150 °C pro systém PPA a 180 °C pro systém Baydur, aby se zvolené podmínky přiblížily síťování uvnitř pultruzní formy. Připravené vzorky čistých matric nebyly dodatečně tepelně upravovány.

3.7.1 Diferenční skenovací kalorimetrie polyurethanové matrice

Měření bylo provedeno na diferenčním skenovacím kalorimetru DSC 2920 od společnosti TA Instruments. Měření probíhalo pod dusíkovou atmosférou o průtoku 70 ml·min⁻¹. Rychlost ohřevu byla nastavena na 20 °C·min⁻¹. Teplotní interval byl nastaven od 35 °C do 200 °C. Hmotnost navážek se pohybovala v rozmezí 7–9 mg, přičemž vzorky byly umístěny do uzavřených hliníkových pánviček, přičemž jako reference sloužila prázdná pánvička téhož typu. Získaná data (uvedená v **Tab. 13**) byla následně vyhodnocena pomocí softwaru Universal Analysis.

Tab. 13: Hodnoty T_g nevyztužených polyurethanových matric stanovené metodou DSC

Název vzorku	T_g [°C]
PPA	86,3
Baydur	88,2

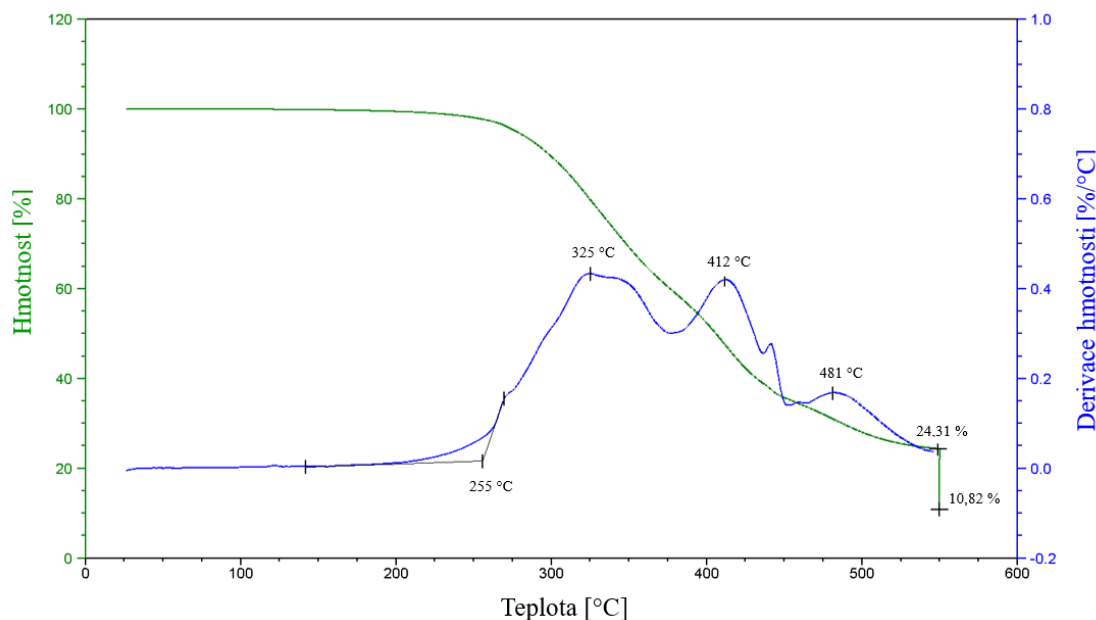
Výsledky stanovení teploty skelného přechodu pomocí DSC ukazují vzájemnou blízkost mezi termickými vlastnostmi experimentální matrice PPA a komerčního standardu Baydur. Hodnoty T_g byly v souladu s metodikou odečteny jako středové body (střední teplota inflexní oblasti) skokové změny tepelného toku na DSC křivce. Naměřené hodnoty jsou si velmi blízké, přičemž rozdíl mezi oběma systémy činí pouze 1,9 °C ve prospěch komerčního systému. Při interpretaci těchto dat je podstatné zdůraznit, že proces přípravy vzorků čistých matric zahrnoval pouze primární vytvrzení v sušárně (150 °C pro PPA, 180 °C pro Baydur).

Při srovnání těchto výsledků T_g s daty z metody DMA je vhodné DSC hodnoty srovnávat zejména s maximem ztrátového modulu (E''), který fyzikálně nejlépe odpovídá teplotě, při které dochází k nejvýraznější změně mobility polymerních řetězců. U navržené samotné matrice byla naměřena shoda mezi oběma metodami. Hodnota T_g z DSC (86,3 °C) koresponduje s hodnotou T_g z maxima E'' u dodatečně neupraveného (PPA-UT; 85,3 °C) i plně stabilizovaného kompozitu (PPA; 87,7 °C). Sklená výztuž tedy téměř neovlivňuje teplotu skelného přechodu navržené matrice.

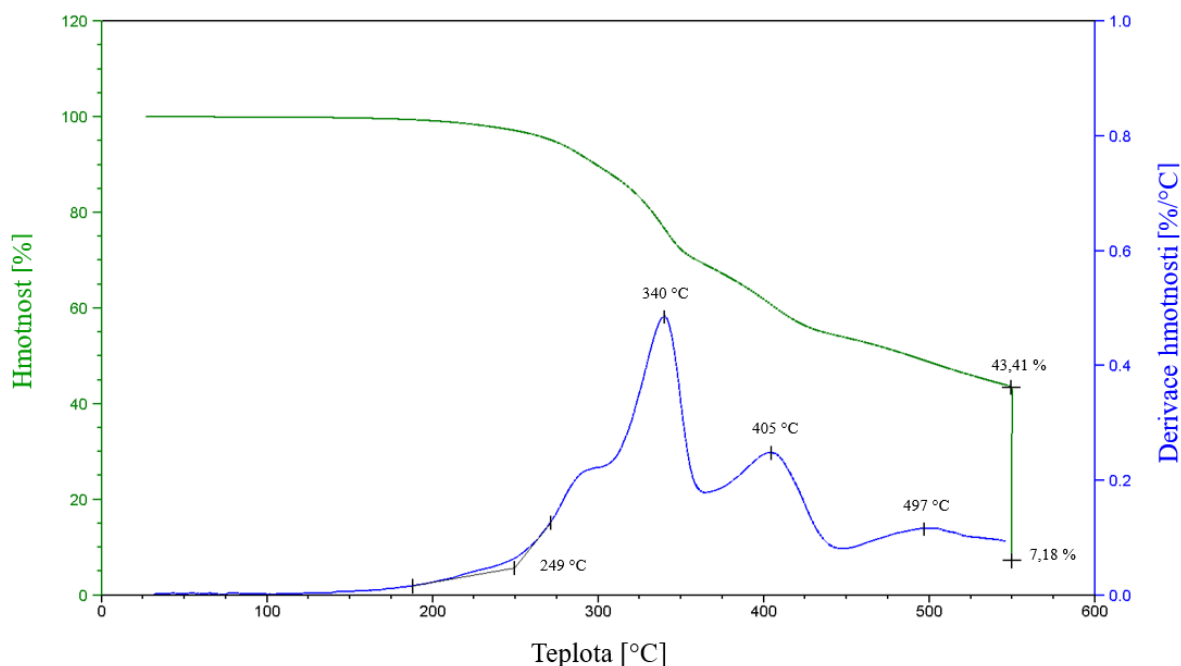
Výraznější rozdíl byl zaznamenán u komerčního systému Baydur, kde hodnota T_g z DSC (88,2 °C) výrazně zaostává za hodnotou stanovenou pomocí maxima E'' z DMA (105,7 °C). Tento rozdíl dokládá, že mechanická odezva a tepelná stabilita systému Baydur jsou v rámci finálního kompozitu po pultruzi ovlivněny (např. vlivem interakcí na rozhraní vlákno-matrice nebo odlišnou historií vytvrzování), zatímco navržená matrice PPA vykazuje konzistentní a předvídatelné chování v čistém stavu i v roli kompozitního pojiva.

3.7.2 Termogravimetrická analýza polyurethanové matrice

Tepelná stabilita a degradační procesy čistých matric byly sledovány pomocí termogravimetrického analyzátoru TGA Q500 od společnosti TA Instruments. Měření probíhalo v teplotním intervalu 25 °C až 550 °C při konstantní rychlosti ohřevu 10 °C·min⁻¹. Primární část měření probíhala pod inertní dusíkovou atmosférou (40 ml·min⁻¹). Po dosažení maximální teploty (550 °C) byla atmosféra automaticky zaměněna za vzduch (60 ml·min⁻¹) a následovala desetiminutová izotermní fáze. Hmotnost navážek obou vzorků byla 12,4 mg, přičemž vzorky byly umístěny na otevřené platinové pánvičky. Získaná data byla následně vyhodnocena pomocí softwaru Universal Analysis a výsledné termogramy jsou graficky znázorněny na **obr. 24** a **obr. 25**.



Obr. 24: Termogravimetrický záznam (TGA a DTG) čisté matrice Baydur



Obr. 25: Termogravimetrický záznam (TGA a DTG) čisté matrice PPA

Termogravimetrické záznamy experimentální matrice PPA a komerčního standardu Baydur vykazují vícestupňový průběh tepelné degradace, což potvrzuje jejich vícesystémovou povahu na bázi polyurethanu a polyisokyanurátu (PUR/PIR). Počet a charakter identifikovatelných degradačních maxim na DTG křivkách obou vzorků dokládá přítomnost několika strukturálních komponent s odlišnou tepelnou stabilitou. Tyto komponenty byly štěpeny v pravděpodobném pořadí od nejméně stabilních esterových vazeb (325–340 °C) přes hlavní urethanové segmenty (405–415 °C) až po nejodolnější isokyanurátové kruhy (480–500 °C). Počátek úbytku hmotnosti byl v obou případech zaznamenán v okolí teploty 250 °C.

Byl stanoven rozdíl v množství zbylé hmotnosti po ukončení teplotní rampy v inertní dusíkové atmosféře při 550 °C. Zatímco u komerční matrice Baydur činí tento zbytek 24,3 %, v případě experimentálního systému PPA dosahuje tato hodnota 43,4 %. Vysoká hodnota zbylé hmotnosti u systému PPA naznačuje vyšší stupeň aromatizace a schopnost materiálu tvořit při termickém rozkladu zuhelnatělou bariéru.

Vlastní oxidační fáze nastala až po změně atmosféry na vzduch během izotermní prodlevy při 550 °C. Tento proces není na DTG záznamu patrný, neboť úbytek hmotnosti probíhal za konstantní teploty, projevuje se však prudkým poklesem na TGA křivce. Během této fáze došlo k úplnému spálení uhlíkatého zbytku, čímž byla stanovena finální popelnatost vzorků. V tomto bodě vykazuje matrice Baydur vyšší podíl anorganického zbytku 10,8 % oproti systému PPA 7,2 %. Tento rozdíl v konečné popelnatosti lze přisoudit odlišnému isokyanátovému indexu obou systémů. Zatímco navržená matrice PPA byla připravena v ekvivalentním hmotnostním poměru složek 1:1, komerční systém Baydur využívá přebytek isokyanátu (hmotnostní poměr 1:1,2). Vyšší podíl isokyanátové komponenty v systému Baydur s sebou může přinášet i vyšší koncentraci doprovodných katalytických složek a stabilizátorů na bázi kovových solí. Tyto složky po úplné oxidaci polymerní sítě zůstávají ve formě pevných oxidů, což může vysvětlovat nárůst anorganického zbytku o více než 3 % oproti matici PPA.

Z hlediska požární bezpečnosti a strukturální integrity je však důležitý vysoký podíl uhlíkatého zbytku 43 % u matrice PPA před fází oxidace. Tento jev naznačuje, že v případě požáru (v prostředí s omezeným přístupem kyslíku uvnitř profilu) bude navržená matrice tvořit ochrannou bariéru, která může zajistit částečnou nosnost kompozitu i po přezahu polymerní složky.

3.8 Návrh dalšího postupu

Experimentální práce otevírá rozsáhlou oblast témat pro navazující výzkum, který by mohl dále optimalizovat využití recyklovaných složek PET-G nikoli pouze v pultruzní technologii, nýbrž i v dalších odvětvích zpracování polymerů. V porovnání s rozsáhlým vědeckým zájmem o recyklaci standardního PET je totiž odborná literatura věnující se cílenému využití PET-G nejen v polyurethanových systémech dosud značně omezená.

V oblasti vývoje polyolové složky pro polyurethanové systémy se jako zásadní jeví hlubší studium vztahu mezi hydroxylovým číslem a smykovou viskozitou. Jelikož snížení viskozity docílené přidavkem další nízkoviskózní složky bývá doprovázeno nežádoucím nárůstem reaktivity, je vhodné prověřit možnost zpomalení reakce přidavkem inhibitorů, například kyseliny fosforečné. Zde bude nutné stanovit přesnou koncentraci, aby její terminační účinek neinhiboval finální vytvrzení materiálu. Další cestou k optimalizaci reologie je procesní ohřev polyolové složky PPA na 65 °C, čímž lze dosáhnout viskozity blízké 1 Pa·s. Tento postup by vyžadoval zařazení injekčního boxu se směřováním těsně před vstupem do pultruzní formy, aby se předešlo předčasné gelaci reaktivní směsi.

Dále by mohla být provedena prvková analýza pigmentů v barevných granulátech PET-G pro ověření jejich vlivu na reakční kinetiku, čímž by bylo možné ověřit stabilitu procesu i při zpracování netříděné směsi barevných variant bez nutnosti jejich předchozí separace. Z hlediska materiálového rozšíření by bylo žádoucí ověřit také možnosti smíšené recyklace s PET. Zvýšená krystalinita systému by v tomto případě mohla být potlačena adipátovými jednotkami, popřípadě nízkoviskózní složkou, která by vedle úpravy reologických parametrů přispěla i k udržení stabilního amorfního stavu.

V rámci charakterizace připravené polyurethanové matrice by rovněž bylo přínosné srovnat aktivační energii toku s energií potřebnou pro vytvrzovací reakci a exaktně ověřit obsah isokyanurátových struktur pro potvrzení hybridního PUR/PIR charakteru. Vzhledem k přítomnosti vzduchových bublin v čistých maticích by bylo vhodné připravit vzorky pomocí vakuového lití, což by umožnilo realizovat relevantní mechanické zkoušky (tah, ohyb). Pro detailní studium adheze na rozhraní vlákno-matrice by mohla být využita skenovací elektronová mikroskopie (SEM).

Ekonomickou a procesní optimalizaci by představovalo testování limitních hodnot hmotnostního poměru polyolu ku PMDI. Jelikož již v rámci této práce dosažený poměr 1:1 představuje přibližně úsporu 16,7 % isokyanátu oproti komerčnímu standardu (1:1,2), bylo by žádoucí v dalším výzkumu stanovit limitní poměr složek při zachování užitných vlastností.

K zajištění plynulého pultruzního procesu by mohl přispět i návrh nové vnitřní geometrie pultruzní formy s mírným rozšiřováním na výstupu, což by eliminovalo napékání matrice,

snížilo nutný obsah interního separátoru a umožnilo zvýšení teploty vytvrzování v koncové části formy. Závěrem je nutné posoudit dlouhodobou stabilitu systému prostřednictvím testů stárnutí (UV, vlhkost) a kvantifikovat environmentální přínos recyklátu pomocí LCA, včetně možností opětovné regenerace polyolu z vytvrzených kompozitů.

4 ZÁVĚR

Diplomová práce se věnovala chemické recyklaci vyřazeného PET-G materiálu za účelem přípravy polyolů a jejich následné aplikaci v technologii pultruze polyurethanových (nízkoemisních) kompozitů s kontinuální skelnou výztuží. Stanovené cíle práce byly naplněny a získané výsledky potvrzují potenciál recyklovaného PET-G jako plnohodnotné polyolové komponenty pro výrobu polyurethanových matic v kompozitních materiálech.

V rámci experimentální části byl připraven polyesterový polyol na bázi PET-G:dimethyladipát:PEG 200 (označovaný PPA) z vyřazených filamentů pro 3D tisk. Přestože připravený polyol PPA vykazoval výrazně vyšší smykovou viskozitu ($23,7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) ve srovnání s komerčním standardem Baydur ($0,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), byla potvrzena jeho dobrá mísitelnost s předpolymerovanou isokyanátovou složkou (PMDI). Vedle transparentního polyolu byla ověřena možnost přípravy polyolů z barevných variant PET-G, které vykazovaly obdobný charakter, s výjimkou zeleného vzorku polyolu. Reologická měření navíc potvrdila pseudoplastické chování připravených polyolů a prokázala výrazný pokles smykové viskozity v závislosti na zvyšující se teplotě.

Pro vytvrzování matrice byl připraven inovativní latentní trimerizační katalyzátor stearát draselný, který umožnil plynulé zpracování reakční směsi při laboratorní teplotě. K aktivaci isokyanátové reakce docházelo až při teplotách nad 80°C , což bylo využito v pultruzní formě k cílené tvorbě hybridní PU/PIR struktury. Úspěšně byly pultrudovány kompozitní profily se skelnou výztuží, které byly dodatečně tepelně upravovány (10minutový post-curing při 180°C a následná 24hodinová stabilizace při 60°C – stabilizace byla aplikována také u referenčního kompozitu s komerčním systémem).

Kompozity s navrženým systémem PPA (společně s barevnými variantami) dosáhly srovnatelného modulu pružnosti v ohybu (43 GPa) s komerčním vzorkem (44 GPa). V testu interlaminární smykové pevnosti navržený systém dokonce komerční standard překonal hodnotou 56 MPa oproti 47 MPa . Tyto uvedené mechanické výsledky představují průměrné hodnoty získané z měření všech připravených systémů po jejich kompletní dodatečné tepelné úpravě.

Teplota skelného přechodu čisté matrice PPA ($86,3^\circ\text{C}$) stanovená pomocí DSC vykazovala značnou blízkost k hodnotě komerčního systému ($88,2^\circ\text{C}$). U kompozitních vzorků však DMA analýza odhalila rozdíly, kdy kompozit s navrženým systémem vykazoval stabilitu hodnoty T_g ($87,7^\circ\text{C}$), zatímco u systému Baydur byl naměřen výraznější nárůst na $105,7^\circ\text{C}$.

Polyurethanové nevyztužené matrice byly analyzovány pomocí TGA. Matrice na bázi navrženého polyurethanového systému vykazovala výrazně vyšší popelnatost (43%) ve srovnání s komerční maticí (24%).

Z ekonomického a environmentálního hlediska představuje navržený systém významný přínos, neboť pracuje s polyolem na bázi recyklátu a současně dosahuje vlastností podobných či lepších než komerční systém s příznivějším poměrem polyol:PMDI. Do budoucna se rovněž nabízí možnost chemické recyklovatelnosti připravených kompozitů a opětovné regenerace polyolu.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

symbol/zkratka	veličina/název	jednotka
$\overline{M}_n$ (GPC)	střední číselná molekulová hmotnost stanovená pomocí GPC	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\overline{M}_n$ (tit)	střední číselná molekulová hmotnost stanovená titrační analýzou	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
2C-PU	dvousložkový polyurethan	-
A	předexponenciální faktor	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
BHET	bis(2-hydroxyethyl)tereftalát	-
c_{NaOH}	koncentrace vodného roztoku NaOH	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
CT	1,4-cyklohexandimethyltereftalát	-
DBU	1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en	-
DEG	diethylenglykol	-
DMA	dynamická mechanická analýza	-
DMA _d	dimethyladipát	-
DMT	dimethyltereftalát	-
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie	-
DTG	derivační hmotnostní křivka	$\% / ^\circ\text{C}$
E'	elastický modul	Pa
E''	ztrátový modul	Pa
E _a	aktivační energie toku	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
EG	ethylenglykol	-
EHK	2-ethyl-hexanoát draselný v 50% roztoku kyseliny 2-ethyl-hexanové	-
EPIC	epoxid-isokyanurát	-
E _t	modul pružnosti v ohybu	GPa
f	funkcionalita připraveného polyolu	-
FDM	fused deposition modeling	-
F _{TM}	maximální síla	N
GC	plynová chromatografie	-
MI	interní separační činidlo Additive MI-9050/4 54490504	-
GPC	Gelová permeační chromatografie	-
HDI	hexamethylen-diisokyanát	-
CHDM	1,4-cyklohexandimethanol	-
IMR	interní separační prostředky	-

IPDI	isoforon-diisokyanát	-
IPN	interpenetrating network	-
KO	konvenční ohřev	-
LCA	posuzování životního cyklu (Life Cycle Assessment)	-
MDI	methyldifenyl-diisokyanát	-
MHET	2-hydroxyethyl-methyl-tereftalát	-
M_{jednotka}	součet molárních hmotností fragmentů v jedné jednotce polyolu	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_{km}	hmotnost jednoho kilometru sklovláknového rovingu	kg
MO	mikrovlnný ohřev	-
m_{vz}	navážka stanovovaného vzorku	g
NIPU	neisokyanátové polyurethany	-
NMR	nukleární magnetická rezonance	-
$n_{\text{rovingů}}$	počet použitých rovingů při procesu pultruze kompozitu	-
OH č.	hydroxylové číslo	$\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$
PCT	poly(1,4-cyklohexylendimethylen-tereftalát)	-
PEG 200	polyethylenglykol o střední číselné molekulové hmotnosti $200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	-
PET	poly(ethyl-tereftalát)	-
PET-G	poly(ethylenglykol-ko-1,4-cyklohexandimethanol-tereftalát)	-
PIR	polyisokyanurát	-
PLA	kyselina polymléčná	-
PMDI	předpolymerovaný MDI	-
PPA	transparentní polyol (kompozit) na bázi PET-G	-
PPA+MI	transparentní polyol obsahující 0,7 hm. % MI	-
PPAB	černý polyol (kompozit) na bázi PET-G	-
PPAG	zelený polyol na bázi PET-G	-
PPAO	oranžový polyol (kompozit) na bázi PET-G	-
PPA-PC	dodatečně dotvrzovaný pultrudovaný kompozit na bázi připraveného polyolu z depolymerizovaného PET-G	-
PPAR	červený polyol(kompozit) na bázi PET-G	-
PPA-UT	dodatečně neupravený pultrudovaný kompozit na bázi připraveného polyolu z depolymerizovaného PET-G	-
PPAW	bílý polyol (kompozit) na bázi PET-G	-
PTMG	polytetramethylenetherglykol	-
PTSA	kyselina p-toluensulfonová	-

PUR/PU	polyurethan	-
R	univerzální plynová konstanta	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
RIM	reakční vstřikování	-
ROP	polymerizace s otevřením kruhu (ring-opening polymerization)	-
rPET	recyklovaný poly(ethylenetereftalát)	-
RTM	vstřikování pryskyřice do formy	-
SBS test	Short Beam Shear test	-
SEM	skenovací elektronová mikroskopie	-
SLA	stereolitografie	-
SLS	selektivní laserové slinování	-
SRIM	strukturální reakční vstřikování	-
STK	stearát draselný	-
T	termodynamická teplota	K
$\tan \delta$	ztrátový činitel	-
TDI	toluen-diisokyanát	-
T_g	teplota skelného přechodu	$^{\circ}\text{C}$
TGA	termogravimetrická analýza	-
T_m	teplota tání	$^{\circ}\text{C}$
TPA	kyselina tereftalová	-
TPU	termoplastické polyurethanové elastomery	-
V_{blank}	spotřeba roztoku NaOH pro neutralizaci slepého vzorku	cm^3
V_{forma}	objem pultruzní formy o délce jeden kilometr	km^3
V_{vz}	spotřeba roztoku NaOH pro neutralizaci stanovovaného vzorku	cm^3
WPU	vodou ředitelný polyurethan	-
x	počet opakování jednotek v polymeru	-
$x_{\text{výztuž}}$	objemový podíl zastoupení výztuže	-
$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	octan zinečnatý	-
ε_{fM}	maximální deformace v ohybu	%
η	smyková viskozita	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
ρ_{sklo}	hustota skla	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
σ_{fM}	pevnost v ohybu	MPa
σ_{sbs}	interlaminární smyková pevnost	MPa

6 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schéma syntézy PET-G přímou esterifikací [7]	10
Obr. 2: Schéma syntézy PET-G transesterifikací [11]	11
Obr. 3: Obecné schéma neutrální, kyselé a alkalické hydrolyzy PET [19]	14
Obr. 4: Obecné schéma aminolýzní a amonolýzní chemické depolymerizace PET [19]	15
Obr. 5: Obecné schéma alkoholýzní depolymerizace PET [19]	15
Obr. 6: Obecné schéma glykolytické depolymerizace PET[19]	16
Obr. 7: Obecné schéma reakce polyolu a diisokyanátu za vzniku polyurethanu [25]	18
Obr. 8: Obecné schéma polykondenzační reakce diolů s dikarboxylovými kyselinami	19
Obr. 9: Chemická struktura běžně používaných isokyanátů pro syntézu PU	21
Obr. 10: Schéma základního konstrukčního uspořádání pultruzní linky [45]	29
Obr. 11: Sledování konverze volného DMAd pomocí GC analýzy (překryv GC chromatogramů)	35
Obr. 12: Prekurzory pro depolymerizaci PET-G a syntézu polyolu	35
Obr. 13: Idealizovaná struktura syntetizovaného polyolu na bázi depolymerizovaného PET-G	36
Obr. 14: Barevná variabilita syntetizovaných vzorků polyolů na bázi PET-G	36
Obr. 15: Molekulární hmotnostní distribuce připravených polyolů stanovená metodou GPC	37
Obr. 16: Závislost smykové viskozity na smykové rychlosti pro vzorky polyolů na bázi PET-G s komerčním materiálem Baydur	40
Obr. 17: Teplotní závislost smykové viskozity vzorků PPA, PPA+MI a Baydur	40
Obr. 18: Chemická struktura předpolymerovaného methyldifenyl-diisokyanátu (PMDI) ($z = 1-3$)	45
Obr. 19: Idealizovaná struktura vytvrzeného navrženého polyurethanového systému	47
Obr. 20: Pultruzní linka	48
Obr. 21: Vnitřní geometrie pultruzní formy	48
Obr. 22: Srovnání naměřených průměrných hodnot modulů pružnosti v ohybu připravených kompozitů s polyurethanovou maticí	51
Obr. 23: Srovnání naměřených průměrných hodnot interlaminárních smykových pevností připravených kompozitů s polyurethanovou maticí	53
Obr. 24: Termogravimetrický záznam (TGA a DTG) čisté matrice Baydur	56
Obr. 25: Termogravimetrický záznam (TGA a DTG) čisté matrice PPA	57

7 SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Srovnání vybraných materiálových vlastností PET a PET-G [9], [10]	9
Tab. 2: Použité chemikálie.....	32
Tab. 3: Použité přístroje	33
Tab. 4: Označení a charakterizace připravených polyolů na bázi PET-G.....	37
Tab. 5: Srovnání molekulových hmotností polyolů získaných pomocí titrační metody a GPC	39
Tab. 6: Srovnání smykové viskozity a M_n (GPC) připravených polyolů a komerčního polyolu ..	41
Tab. 7: Vypočítané hodnoty aktivační energie toku jednotlivých vzorků.....	42
Tab. 8: Srovnání parametrů přípravy a výsledný charakter polyolů na bázi PET-G.....	43
Tab. 9: Složení a charakterizace vybraných reakčních směsí polyurethanové matrice	47
Tab. 10: Výsledky z tříbodové zkoušky ohybem kompozitních trámů s polyurethanovou matricí	50
Tab. 11: Výsledky SBS testu kompozitních trámů s polyurethanovou matricí	52
Tab. 12: Teploty skelného přechodu (T_g) pultrudovaných kompozitů stanovené metodou DMA	54
Tab. 13: Hodnoty T_g nevyztužených polyurethanových matic stanovené metodou DSC	55

8 LITERATURA

- [1] DUCHÁČEK, V. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. [cit. 2026-03-18]. ISBN 80-7080-617-6
- [2] PANG, K., R. KOTEK a A. TONELLI. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Progress in Polymer Science* [online]. Elsevier BV, 2006, 31(11), 1009-1037 [cit. 2026-03-22]. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.08.008
- [3] SHI, Changxia, Ethan C. QUINN, Wilfred T. DIMENT a Eugene Y.-X. CHEN. Recyclable and (Bio)degradable Polyesters in a Circular Plastics Economy. *Chemical Reviews* [online]. American Chemical Society (ACS), 2024, 2024-3-22, 124(7), 4393-4478 [cit. 2026-03-22]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.3c00848
- [4] LARRAÑAGA, Aitor, Erlantz LIZUNDIA, Wilfred T. DIMENT a Eugene Y.-X. CHEN. A review on the thermomechanical properties and biodegradation behaviour of polyesters. *European Polymer Journal* [online]. Elsevier BV, 2019, 121(7), 109296 [cit. 2026-03-22]. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.109296
- [5] EAST, A.J., Erlantz LIZUNDIA, Wilfred T. DIMENT a Eugene Y.-X. CHEN. The structure of polyester fibers. *Handbook of Textile Fibre Structure* [online]. Elsevier, 2009, 121(7), 181-231 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9781845693800. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1533/9781845696504.2.181
- [6] ECK, Marcel, Stefan MECKING, Wilfred T. DIMENT a Eugene Y.-X. CHEN. Closed-Loop Recyclable and Nonpersistent Polyethylene-like Polyesters. *Accounts of Chemical Research* [online]. American Chemical Society (ACS), 2024, 2024-3-6, 57(6), 971-980 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9781845693800. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/acs.accounts.3c00811
- [7] CHEN, Tingting, Guodong JIANG, Guoyu LI, Zhipeng WU a Jun ZHANG. Closed-Loop Recyclable and Nonpersistent Polyethylene-like Polyesters. *RSC Advances* [online]. Royal Society of Chemistry (RSC), 2015, 5(74), 971-980 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9781845693800. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C5RA09252C
- [8] SANTANA, Leonardo, Jorge Lino ALVES, Aurélio da Costa SABINO NETTO, Claudia MERLINI a Jun ZHANG. Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. *Matéria (Rio de Janeiro)* [online]. FapUNIFESP (SciELO), 2018, 2018-12-6, 23(4), 60570-60580 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9781845693800. ISSN 1517-7076. Dostupné z: doi:10.1590/s1517-707620180004.0601
- [9] PET Polymer Plastic: Various Properties and Overview. *Engineer Calculator* [online]. [cit. 2026-03-22]. Dostupné z: <https://engineercalculator.com/polymer-plastic-properties-and-overview/pet-polymer-plastic-various-properties-and-overview/>

- [10] PETG Polymer Plastic: Various Properties and Overview. *Engineer Calculator* [online]. [cit. 2026-03-22]. Dostupné z: <https://engineercalculator.com/polymer-plastic-properties-and-overview/petg-polymer-plastic-various-properties-and-overview/>
- [11] WANG, Xueshuai, Chengxian CAO, Sha LI a Liuchun ZHENG. A Synthetic Strategy for the Preparation of <sc>PETG</sc> With High-Performance, Less By-Products, and Good Comprehensive Properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Wiley, 2025, 2025-5-15, 142(33) [cit. 2026-03-22]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.57312
- [12] HOLCOMB, Gillian, Eugene B. CALDONA, Xiang CHENG a Rigoberto C. ADVINCULA. On the optimized 3D printing and post-processing of PETG materials. *MRS Communications* [online]. Springer Science and Business Media, 2022, 2022-5-12, 12(3), 381-387 [cit. 2026-03-22]. ISSN 2159-6867. Dostupné z: doi:10.1557/s43579-022-00188-3
- [13] MERCADO-COLMENERO, Jorge Manuel, M. Dolores LA RUBIA, Elena MATA-GARCIA, Moises RODRIGUEZ-SANTIAGO a Cristina MARTIN-DOÑATE. On the optimized 3D printing and post-processing of PETG materials. *Polymers* [online]. MDPI, 2020, 2020-9-25, 12(10), 381-387 [cit. 2026-03-22]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12102202
- [14] MISHRA, Prithu, Shruti SOOD, Vipra BHARADWAJ, Aryan AGGARWAL a Pradeep KHANNA. Parametric Modeling and Optimization of Dimensional Error and Surface Roughness of Fused Deposition Modeling Printed Polyethylene Terephthalate Glycol Parts. *Polymers* [online]. MDPI, 2023, 2023-1-20, 15(3), 546 [cit. 2026-03-22]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym15030546
- [15] YAN, Catherine, Corinne KLEINER, Aaron TABIGUE, Veer SHAH, Gregory SACKS, Darshi SHAH a Vincent DESTEFANO. PETG: Applications in Modern Medicine. *Engineered Regeneration* [online]. Elsevier BV, 2024, 5(1), 45-55 [cit. 2026-03-22]. ISSN 2666-1381. Dostupné z: doi:10.1016/j.engreg.2023.11.001
- [16] DUMON, Michel, Corinne KLEINER, Aaron TABIGUE, Veer SHAH, Gregory SACKS, Darshi SHAH a Vincent DESTEFANO. Plastics and Polymers Today, some questions, a particular viewpoint. *Waste Management Bulletin* [online]. Elsevier BV, 2025, 3(3), 100226 [cit. 2026-03-22]. ISSN 2949-7507. Dostupné z: doi:10.1016/j.wmb.2025.100226
- [17] KIJO-KLECZKOWSKA, Agnieszka, Adam GNATOWSKI, Aaron TABIGUE, Veer SHAH, Gregory SACKS, Darshi SHAH a Vincent DESTEFANO. Recycling of Plastic Waste, with Particular Emphasis on Thermal Methods—Review. *Energies* [online]. MDPI, 2022, 2022-3-14, 15(6), 2114 [cit. 2026-03-22]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en15062114
- [18] LATKO-DURALEK, Paulina, Kamil DYDEK, Anna BOCZKOWSKA, Veer SHAH, Gregory SACKS, Darshi SHAH a Vincent DESTEFANO. Thermal, Rheological and Mechanical Properties of PETG/rPETG Blends. *Journal of Polymers and the*

- Environment* [online]. Springer Science and Business Media, 2019, 2019-8-28, 27(11), 2600-2606 [cit. 2026-03-22]. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-019-01544-6
- [19] PASZUN, Daniel, Tadeusz SPYCHAJ, Anna BOCZKOWSKA, Veer SHAH, Gregory SACKS, Darshi SHAH a Vincent DESTEFANO. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Industrial* [online]. American Chemical Society (ACS), 1997, 1997-4-1, 36(4), 1373-1383 [cit. 2026-03-22]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie960563c
- [20] DAMAYANTI, Daniel, Ho-Shing WU, Anna BOCZKOWSKA, Veer SHAH, Gregory SACKS, Darshi SHAH a Vincent DESTEFANO. Strategic Possibility Routes of Recycled PET. *Polymers* [online]. MDPI, 2021, 2021-5-2, 13(9), 1475 [cit. 2026-03-22]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13091475
- [21] LIN, Na, Hao LIU, Ruixia DUAN, Jinzhou CHEN, Wentao LIU, Darshi SHAH a Vincent DESTEFANO. Advances in Polyester Waste Recycling Technology: Focused on the PET System and Prospects for PETG Challenges. *Recycling* [online]. MDPI, 2026, 2026-1-14, 11(1), 16 [cit. 2026-03-22]. ISSN 2313-4321. Dostupné z: doi:10.3390/recycling11010016
- [22] HUANG, Peng, Joe PITCHER, Alan MUSHING, Fernando LOURENÇO, Michael P. SHAVER, Darshi SHAH a Vincent DESTEFANO. Chemical recycling of multi-materials from glycol-modified poly(ethylene terephthalate). *Resources, Conservation and Recycling* [online]. Elsevier BV, 2023, 190(1), 106854 [cit. 2026-03-22]. ISSN 0921-3449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2022.106854
- [23] SZYCHER, M. *Szycher's handbook of polyurethanes* [online]. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012, c2013 [cit. 2026-03-22]. ISBN 978-1-4398-6313-8. Dostupné z: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/natl-ebooks/detail.action?docID=988755>
- [24] BROWN, Hope Morgan. *Review of Polyurethanes*. Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory (LANL), 2023. Správa č. LA-UR-23-22900. [cit. 2026-03-22]. Dostupné z: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1963609>
- [25] KIRPLUKS, Mikelis, Ugis CABULIS a Andris AVOTS. Flammability of Bio-Based Rigid Polyurethane Foam as Sustainable Thermal Insulation Material. *Insulation Materials in Context of Sustainability* [online]. InTech, 2016, 2016-8-31 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9789535126249. Dostupné z: doi:10.5772/62539
- [26] AKINDOYO, John O., M. D. H. BEG, Suriati GHAZALI, M. R. ISLAM, Nitthiyah JEYARATNAM a A. R. YUVARAJ. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Advances* [online]. Royal Society of Chemistry (RSC), 2016, 6(115), 114453-114482 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9789535126249. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/c6ra14525f
- [27] EVTIMOVA, Rozeta, Yordanka LOZEVA, Karl-Heinz SCHMIDT, Michael WOTZKA, Peter WAGNER a Gerhard BEHRENDT. Polyester Polyols from Waste PET Bottles for Polyurethane Rigid Foams. *Wissenschaftliche Beiträge / Technische Hochschule*

- Wildau* [online]. Technische Hochschule Wildau, 2003, 6(115), 114453-114482 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9789535126249. ISSN 0949-8214. Dostupné z: doi:10.15771/0949-8214_2003_1_4
- [28] IVDRE, Aiga, Arnis ABOLINS, Irina SEVASTYANOVA, Mikelis KIRPLUKS, Ugis CABULIS a Remo MERIJS-MERI. Rigid Polyurethane Foams with Various Isocyanate Indices Based on Polyols from Rapeseed Oil and Waste PET. *Polymers* [online]. MDPI, 2020, 2020-3-26, 12(4), 738 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9789535126249. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12040738
- [29] LEE, Sen-Chong, You-Wen SZE, Chen-Chong LIN, Mikelis KIRPLUKS, Ugis CABULIS a Remo MERIJS-MERI. Polyurethanes synthesized from polyester polyols derived from PET waste. II. Thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Wiley, 1994, 1994-5-16, 52(7), 869-873 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9789535126249. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1994.070520705
- [30] CHAUDHARY, Mayankkumar L., Ram K. GUPTA, Chen-Chong LIN, Mikelis KIRPLUKS, Ugis CABULIS a Remo MERIJS-MERI. Polyurethanes: An Introduction. *ACS Symposium Series* [online]. Washington, DC: American Chemical Society, 2025, 2025-8-8, 52(7), 1-14 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841296442. ISSN 0097-6156. Dostupné z: doi:10.1021/bk-2025-1507.ch001
- [31] WU, Shuang, Shaoping MA, Qinghua ZHANG, Chao YANG, Ugis CABULIS a Remo MERIJS-MERI. A comprehensive review of polyurethane: Properties, applications and future perspectives. *Polymer* [online]. Washington, DC: Elsevier BV, 2025, 327(7), 128361 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841296442. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2025.128361
- [32] MAURYA, Atul Kumar, Felipe M. DE SOUZA, Ram K. GUPTA, Chao YANG, Ugis CABULIS a Remo MERIJS-MERI. Polyurethane and Its Composites: Synthesis to Application. *ACS Symposium Series* [online]. Washington, DC: American Chemical Society, 2023, 2023-11-5, 327(7), 1-20 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841297159. ISSN 0097-6156. Dostupné z: doi:10.1021/bk-2023-1452.ch001
- [33] DE SOUZA, Felipe M., Pawan K. KAHOL, Ram K. GUPTA, Chao YANG, Ugis CABULIS a Remo MERIJS-MERI. Introduction to Polyurethane Chemistry. *ACS Symposium Series* [online]. Washington, DC: American Chemical Society, 2021, 2021-5-19, 327(7), 1-24 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841298408. ISSN 0097-6156. Dostupné z: doi:10.1021/bk-2021-1380.ch001
- [34] AL NABULSI, A., D. COZZULA, T. HAGEN, W. LEITNER, T. E. MÜLLER a Remo MERIJS-MERI. Isocyanurate formation during rigid polyurethane foam assembly: a mechanistic study based on *in situ* IR and NMR spectroscopy. *Polymer Chemistry* [online]. Washington, DC: Royal Society of Chemistry (RSC), 2018, 9(39), 4891-4899 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841298408. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/c8py00637g

- [35] SILVA, Ana L., João C. BORDADO, T. HAGEN, W. LEITNER, T. E. MÜLLER a Remo MERIJS-MERI. Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review. *Catalysis Reviews* [online]. Washington, DC: Informa UK Limited, 2004, 2004-12-26, 46(1), 31-51 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841298408. ISSN 0161-4940. Dostupné z: doi:10.1081/cr-120027049
- [36] BECHARA, IBRAHIM S., João C. BORDADO, T. HAGEN, W. LEITNER, T. E. MÜLLER a Remo MERIJS-MERI. The Mechanism of Tin—Amine Synergism in the Catalysis of Isocyanate Reaction with Alcohols. *ACS Symposium Series* [online]. WASHINGTON, D. C: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1981, 1981-11-30, 46(1), 393-402 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841206649. ISSN 0097-6156. Dostupné z: doi:10.1021/bk-1981-0172.ch026
- [37] SARDON, Haritz, Ana PASCUAL, David MECERREYES, Daniel TATON, Henri CRAMAIL a James L. HEDRICK. Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective. *Macromolecules* [online]. WASHINGTON, D. C: American Chemical Society (ACS), 2015, 2015-5-6, 48(10), 3153-3165 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841206649. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.5b00384
- [38] REIGNIER, Joël, Françoise MÉCHIN, Alexandru SARBU, Daniel TATON, Henri CRAMAIL a James L. HEDRICK. How Increasing Amounts of Trimerization Catalyst Impact the Formation, Isocyanurate Content, and Microstructure of Poly(urethane-isocyanurate) Rigid Foams. *Industrial* [online]. WASHINGTON, D. C: American Chemical Society (ACS), 2024, 2024-11-21, 63(48), 20824-20839 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841206649. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.4c02965
- [39] BENCHCHEM TECHNICAL SUPPORT TEAM. *The Role of Potassium Octoate as a Polymerization Catalyst: An In-depth Technical Guide* [online]. prosinec 2025 [cit. 2026-03-22]. Dostupné z: https://pdf.benchchem.com/8649/The_Role_of_Potassium_Octoate_as_a_Polymerization_Catalyst_An_In_depth_Technical_Guide.pdf
- [40] HULYALKAR, Ramchandra Krishna a Alvin Harold LERNER. *Internal mold release agent*. Přihlašovatel: Dart Industries Inc. Velká Británie, Patentový spis GB 2 101 140 A. 12. 01. 1983.
- [41] PIOTROWSKA, Aleksandra, Joanna PACIOREK-SADOWSKA, Małgorzata ŁAZARSKA, Marcin BOROWICZ, Marek ISBRANDT a James L. HEDRICK. Current progress in synthesis of polyurethane materials based on raw materials of non-petrochemical origin. *European Polymer Journal* [online]. WASHINGTON, D. C: Elsevier BV, 2025, 234(48), 114028 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841206649. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2025.114028
- [42] HSISSOU, Rachid, Rajaa SEGHIRI, Zakaria BENZEKRI, Miloudi HILALI, Mohamed RAFIK a Ahmed ELHARFI. Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures* [online]. WASHINGTON, D. C: Elsevier BV, 2021, 262(48), 113640 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841206649. ISSN 0263-8223. Dostupné z: doi:10.1016/j.compstruct.2021.113640

- [43] BHONG, Mahesh, Tasneem K.H. KHAN, Kiran DEVADE, B. VIJAY KRISHNA, Sreekanth SURA, H.K. EFTIKHAAR, H. PAL THETHI a Nakul GUPTA. Polymer composite materials: A comprehensive review. *Materials Today: Proceedings* [online]. WASHINGTON, D. C: Elsevier BV, 2023, 262(48), 113640 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841206649. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2023.10.026
- [44] KRAUKLIS, Andrey E., Christian W. KARL, Abedin I. GAGANI, Jens K. JØRGENSEN, Sreekanth SURA, H.K. EFTIKHAAR, H. PAL THETHI a Nakul GUPTA. Composite Material Recycling Technology—State-of-the-Art and Sustainable Development for the 2020s. *Journal of Composites Science* [online]. WASHINGTON, D. C: MDPI, 2021, 2021-1-15, 5(1), 28 [cit. 2026-03-22]. ISBN 9780841206649. ISSN 2504-477X. Dostupné z: doi:10.3390/jcs5010028
- [45] MITCHELL, Philip E., ed. *Tool and Manufacturing Engineers Handbook: Vol. 8: Plastic Part Manufacturing*. 4. vyd. Dearborn, Michigan: Society of Manufacturing Engineers, 1996. [online]. [cit. 2026-03-22]. ISBN 0-87263-456-6. Dostupné z: <https://ia801508.us.archive.org/6/items/ToolAndManufacturingEngineersHandbook/8.%20Plastic%20Part%20Manufacturing%20%281996%29.pdf>
- [46] TALABI, Segun Isaac, Jim TOBIN, Benjamin STROM, Ian BROWNSTEIN, Vlastimil KUNC a Ahmed Arabi HASSEN. Recent and future developments in pultrusion technology with consideration for curved geometries: A review. *Composites Part B: Engineering* [online]. Elsevier BV, 2024, 283, 111678 [cit. 2026-03-22]. ISSN 1359-8368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2024.111678
- [47] FAIRUZ, A. M., S. M. SAPUAN, E. S. ZAINUDIN, C. N.A. JAAFAR, Vlastimil KUNC a Ahmed Arabi HASSEN. POLYMER COMPOSITE MANUFACTURING USING A PULTRUSION PROCESS: A REVIEW. *American Journal of Applied Sciences* [online]. Science Publications, 2014, 2014-10-1, 11(10), 1798-1810 [cit. 2026-03-22]. ISSN 1546-9239. Dostupné z: doi:10.3844/ajassp.2014.1798.1810
- [48] MICHAELI, Walter, S. M. SAPUAN, E. S. ZAINUDIN, C. N.A. JAAFAR, Vlastimil KUNC a Ahmed Arabi HASSEN. Pultrusion of Composite Profiles – Polyurethane (PU) as Alternative Matrix System. *Polymers and Polymer Composites* [online]. SAGE Publications, 2010, 18(9), 537-542 [cit. 2026-03-22]. ISSN 0967-3911. Dostupné z: doi:10.1177/096739111001800909