

Polyoxomethylen a jeho analogy z udržitelných zdrojů

Jakub Dobiáš

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Jakub Dobiáš
Osobní číslo:	T22797
Studijní program:	B0711A130009 Materiály a technologie
Specializace:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Polyoxomethylen a jeho analogy z udržitelných zdrojů

Zásady pro vypracování

Cílem bakalářské práce je prostudovat vlastnosti polyoxomethylenů (POM) a porovnat je se stejným typem polymeru vyrobeným z udržitelných surovin (tzv. bio-based POM) a zhodnotit, jestli je bio-based forma materiálu stejně odolná jako standardní typ. Oba studované typy vzorků budou vystaveny teplotní zátěži imitující reálné použití v automobilových motorech. Mechanické, tepelné a strukturní vlastnosti budou hodnoceny před a po expozici vzorků zvýšené teplotě a také vzájemně mezi sebou.

Student se v teoretické části práce zaměří na polyoxomethylen a jeho využití v automobilovém průmyslu. Dále na přípravu a výrobu tohoto polymeru ze standardních a udržitelných zdrojů. Nastuduje vliv teploty na jeho strukturu, mechanické a teplotní vlastnosti, které bude následně v praktické části testovat pomocí infračervené spektroskopie, mechanických zkoušek a diferenční skenovací kalorimetrie či termogravimetrie. Výsledkem bude zhodnocení, který typ vzorku lépe odolává teplotní zátěži a vykazuje vyšší stabilitu vlastností.

Práce bude provedena ve spolupráci s externí firmou zabývající se výzkumem a vývojem materiálů a komponent pro automobilový průmysl, která poskytne materiály pro studium.

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

Seznam doporučené literatury:

- 1) Mleziva J. a J. Snuparek. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2000, Praha: Sobotáles. ISBN: 8085920727.
- 2) Wiley-VCH. *Plastics, General Survey, 5. Plastics and Sustainability*. In: *Ullmann's Polymers and Plastics – Products and Processes, 4 Volume Set*. John Wiley & Sons. 2016. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011CAAL3/ullmanns-polymers-plastics/ullmanns-p-plastics-general-4>
- 3) Hufendiek A., Lingier S. a F. E. Du Prez. Thermoplastic polyacetals: chemistry from the past for a sustainable future? *Polym Chem.* 2019, **10**, 9. DOI: 10.1039/C8PY01219A. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/py/c8py01219a>.
- 4) Hoppe W., Thonemann N. a S. Brinzeu. Life Cycle Assessment of Carbon Dioxide–Based Production of Methane and Methanol and Derived Polymers. *J Ind Ecol.* 2017, **22**, 2, 327. DOI: 10.1111/jiec.12583. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/jiec.12583>.
- 5) Zorko D., Demšar I. a J. Tavčar. An investigation on the potential of bio-based polymers for use in polymer gear transmissions. *Polym Test.* 2021, **93**, 106994. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106994. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106994>.
- 6) Koczon P., Bartyzel B., Iuliano A. et al. Chemical Structures, Properties, and Applications of Selected Crude Oil-Based and Bio-Based Polymers. *Polymers.* 2022, **14**, 24, 5551. DOI: 10.3390/polym14245551. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/24/5551>.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Barbora Hanulíková, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 3. března 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou práci – nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá; neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně, dne

.....

podpis autora

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem tepelného zatížení na vlastnosti kopolymeru polyoxymethylen (POM-C) a jeho bio-based varianty. Vzorky obou materiálů byly vystaveny teplotám 90 °C a 100 °C po dobu až šesti týdnů. V definovaných časových intervalech byly prováděny analýzy pomocí tahových a rázových zkoušek, DSC, TGA a FTIR spektroskopie.

Výsledky ukázaly, že během stárnutí docházelo k sekundární krystalizaci, což bylo potvrzeno pomocí TGA a změnami v infračerveném spektru. Mechanické vlastnosti, jako je Youngův modul a pevnost při přetržení, vykazovaly počáteční růst, následovaný poklesem, což naznačuje začátek degradace materiálu. Významná teplotní degradace však nebyla detekována. Z porovnání obou typů materiálů nevyplynuly zásadní rozdíly v odolnosti vůči tepelnému stárnutí. Výsledky tak podporují tvrzení, že bio-based POM je plnohodnotnou alternativou k tradičnímu polyoxymethylen z fosilních zdrojů.

Klíčová slova: polyoxomethylen, kopolymer, homopolymer, bio-based, degradace

ABSTRACT

This bachelor thesis investigates the effect of thermal ageing on the properties of polyoxymethylene copolymer (POM-C) and its bio-based variant. Samples of both materials were exposed to temperatures of 90 °C and 100 °C for up to six weeks. At defined time intervals, analyses were carried out using tensile and impact testing, DSC, TGA, and FTIR.

The results showed that secondary crystallization occurred during ageing, which was confirmed by TGA and changes in the infrared spectra. Mechanical properties, such as Young's modulus and tensile strength, initially increased and then decreased, indicating the onset of material degradation. However, no significant thermal degradation was detected. A comparison of both material types revealed no major differences in resistance to thermal ageing. The findings support the conclusion that bio-based POM is a viable alternative to conventional fossil-based polyoxymethylene.

Keywords: polyoxymethylene, copolymer, homopolymer, bio-based, degradation

Tímto bych chtěl poděkovat nejprve svým spolužákům za ochotu pomoci. Také děkuji za zaškolení k práci s přístroji pro mechanické zkoušky Ing. Josefu Osičkovi, Ph.D. a Ing. Pavolovi Šulymu, Ph.D. za seznámení a dohled při práci na TGA.

V poslední řadě bych chtěl z celého srdce poděkovat mojí vedoucí práce Ing. Barboře Hanulíkové, Ph.D. jednak za odborné vedení, ale také za velice vstřícné a trpělivé jednání.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYOXOMETHYLEN	13
1.1 VÝROBA.....	13
1.2 VLASTNOSTI.....	14
1.3 VLIV ZVÝŠENÉ TEPLoty NA POM.....	15
1.4 VYUŽITÍ POM.....	16
1.4.1 Aplikace v automobilovém průmyslu	17
1.4.2 Využití polyoxomethylenu v dalších odvětvích.....	18
2 BIO-BASED POLYMERY.....	19
2.1 VÝROBA BIO-BASED POLYMERŮ	19
2.2 BIO-BASED POLYOXOMETHYLEN.....	20
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	21
3 CÍL PRÁCE	22
4 MATERIÁL A PODMÍNKY EXPERIMENTU	23
5 POUŽITÉ METODY	24
5.1 TERMICKÁ ANALÝZA.....	24
5.1.1 Diferenční skenovací kalorimetrie	24
5.1.2 Termogravimetrická analýza.....	25
5.2 MECHANICKÁ ANALÝZA.....	26
5.2.1 Tahové zkoušky	26
5.2.2 Zkoušky rázové houževnatosti	26
5.3 SPEKTROSKOPICKÁ ANALÝZA	27
5.3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	27
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	28
6.1 TEPELNÉ VLASTNOSTI TESTOVANÝCH VZORKŮ	28
6.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI TESTOVANÝCH VZORKŮ.....	39
6.3 STRUKTURA TESTOVANÝCH VZORKŮ	44
ZÁVĚR	46
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	47
SEZNAM OBRÁZKŮ	52
SEZNAM TABULEK.....	53
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	54
SEZNAM PŘÍLOH.....	55

ÚVOD

V současné době sílícího důrazu na ekologii a udržitelnost je automobilový průmysl nucen hledat materiálová řešení, která nejen splňují vysoké technické nároky, ale zároveň přispívají ke snižování ekologické zátěže. Mezi často používané technické polymery patří polyoxomethylen (POM) – vysoce krystalický termoplast známý svou rozměrovou stálostí, odolností proti opotřebení a dobrými mechanickými vlastnostmi, díky nimž je hojně využíván pro přesné konstrukční díly, zejména v oblasti motorových systémů.

Vedle tradičně vyráběného POM, jehož základní surovinou je formaldehyd získaný z fosilních zdrojů, se v posledních letech začíná rozvíjet také tzv. bio-based POM. Ten je vyráběn z obnovitelných surovin a představuje potenciálně ekologičtější alternativu. Otázkou ovšem zůstává, zda tato varianta vykazuje srovnatelnou stabilitu a odolnost vůči náročným provozním podmínkám, jaké panují například v prostředí spalovacích motorů.

Cílem této práce je experimentálně porovnat vlastnosti standardního a bio-based polyoxomethylenu, a to před i po vystavení teplotní zátěži, která imituje podmínky reálného použití v automobilovém prostředí. Hodnoceny budou mechanické, tepelné a strukturní vlastnosti obou materiálů, a to pomocí metod, jako je infračervená spektroskopie (FTIR), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), termogravimetrická analýza (TGA), tahové zkoušky a test rázové houževnatosti.

Součástí teoretické části je přehled o vlastnostech POM, jeho využití v automobilovém průmyslu, stejně jako způsobech výroby ze standardních i obnovitelných zdrojů. Výsledky experimentální části by měly přispět k posouzení, zda bio-based varianta představuje plnohodnotnou náhradu z hlediska dlouhodobé teplotní stability a funkční spolehlivosti.

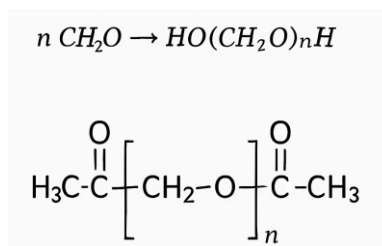
I TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYOXOMETHYLEN

Polyoxomethylen je semikrystalický termoplast, který se díky skvělým mechanickým vlastnostem a chemické odolnosti nejčastěji využívá pro výrobu technických dílů [1]. Detailněji bude popsán v následujících kapitolách.

1.1 Výroba

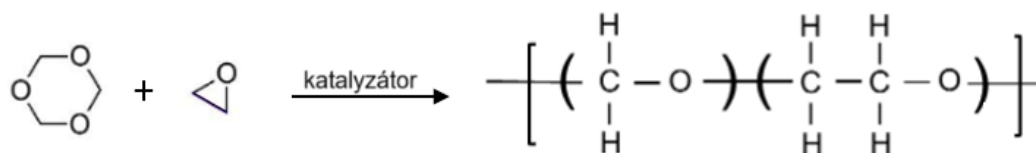
Přípravou polyoxomethylenu (POM) se začal zabývat již ve 20. letech 19. století německý chemik Hermann Staudinger. Na jeho práci navázali chemici americké firmy DuPont, kteří v 50. letech 19. století patentovali proces výroby homopolymeru polyoxomethylenu (POM-H) z formaldehydu. Šlo o aniontovou polymeraci formaldehydu, která je iniciována záporným iontem. Tato forma však byla velice nestabilní, a proto se konce řetězců stabilizovaly pomocí kyseliny octové, která dodala materiálu potřebnou odolnost vůči teple, jak je uvedeno na Obrázku 1 [1; 2].



Obrázek 1 Polymerace formaldehydu (nahore) a stabilizovaný řetězec POM (dole)

(zdroj: vlastní)

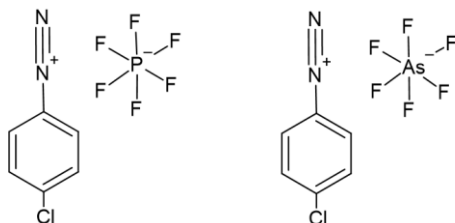
Druhá metoda výroby byla objevena při snaze zlepšit teplotní stabilitu materiálu a spolupracovaly na ní dvě firmy – Hoechst z Německa a Celanese z Ameriky. Tento postup, jehož schéma je uvedeno na Obrázku 2, byl založen na kopolymeraci 1,3,5-trioxanu s ethylenoxidem, která probíhala otevíráním kruhu a byla katalyzována diethyletherátem fluoridu boritého. Vzniklý materiál se nazývá kopolymer polyoxomethylenu (POM-C) a jeho syntéza je znázorněna na Obrázku 2 [3].



Obrázek 2 Kopolymerace trioxanu s ethylenoxidem

(zdroj: [4])

Dalšími katalyzátory pro polymeraci s otevíráním kruhu jsou hexafluorofosforečnan 4-chlorobenzendiazonia a hexafluoroarzeničnan 4-chlorobenzendiazonia (viz Obrázek 3), díky kterým disponovaly výsledné produkty vyššími molekulovými hmotnostmi [5; 6].



Obrázek 3 Katalyzátory hexafluorofosforečnan 4-chlorobenzendiazonia (vlevo) a hexafluoroarzeničnan 4-chlorobenzendiazonia (vpravo)

(zdroj: vlastní)

V současné době se principy obou metod přípravy používají, přidávají se však další aditiva jako například antioxidanty, další stabilizátory nebo plniva [7].

1.2 Vlastnosti

POM obsahuje vysoký podíl krystalické fáze – až 80 %, díky čemuž disponuje velice dobrými mechanickými vlastnostmi, jako jsou pevnost v tahu, tvrdost, houževnatost nebo tuhost. Také má nízkou náchylnost ke křípu a únavě materiálu i nízký koeficient tření. Důležitou vlastností je také vysoká odolnost vůči opotřebení. Mechanické vlastnosti jsou vysoce závislé na molekulové hmotnosti a zlepšují se s její rostoucí hodnotou [8]. POM má také nízký koeficient tepelné roztažnosti a nízkou nasákavost vody. Za teplot blízkých pokojové teplotě je také odolný vůči působení většiny chemikálií díky vysoké krystalinitě. Zásadní je široký rozsah provozních teplot. Krátkodobě snese až 140 °C, dlouhodobě cca 90 °C [9].

Homopolymer POM má v porovnání s kopolymerem vyšší pevnost, tvrdost i lepší odolnost vůči křípu. Má také mírně vyšší teplotu tání. Tyto vlastnosti jsou způsobeny vyšším podílem krystalické fáze [10].

Kopolymer polyoxomethyleny má díky svému složení lepší teplotní i chemickou odolnost. Přítomnost periodicky se opakující ethylenoxidové skupiny v řetězci znamená lepší odolávání degradaci, než má homopolymer, který je stabilizován jen na koncích řetězce [11]. Nižší krystalinita také znamená horší mechanické vlastnosti i nižší teplotu tání [12]. Rozdíly mezi některými vlastnostmi POM-H a POM-C jsou zobrazeny v Tabulce 1.

Tabulka 1 Porovnání vlastností POM-H a POM-C

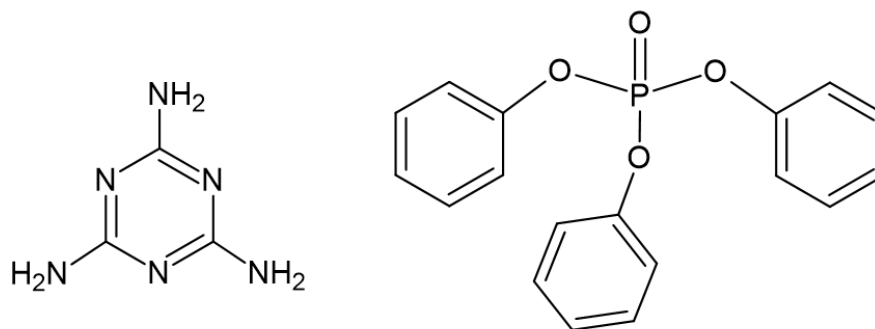
(zdroj: přeloženo z [13])

Vlastnost	POM-H	POM-C
Teplota tání [°C]	172–184	160–175
Procesní teplota [°C]	194–244	172–205
Modul pružnosti [MPa]	4623	3105
Pevnost v tahu [MPa]	70	61
Prodloužení při přetržení [%]	25	40–75
Teplota skelného přechodu [°C]	-85	-60
Hustota [g/cm ³]	1,41	1,34

1.3 Vliv zvýšené teploty na POM

Čistý polyoxomethylen je tepelně nestabilní a již při teplotě cca 100 °C dochází k jeho depolymeraci z obou stran řetězce zipovým mechanismem, při kterém dochází k uvolňování formaldehydu. Ten může být dále oxidován na kyselinu mravenčí. Obě tyto látky katalyzují proces štěpení [13].

Tomuto efektu se dá zabránit stabilizací konců řetězců u homopolymeru, kopolymerací trioxanu s ethylen oxidem, ale také přidáním tepelných stabilizátorů. Jejich funkcí je absorpce vzniklého formaldehydu, který by katalyzoval další štěpení. Mezi tyto látky patří například polyamidy, melamin nebo trifenylofosfát (viz Obrázek 4) [14].



Obrázek 4 Stabilizátory melamin a trifenylofosfát

(zdroj: vlastní)

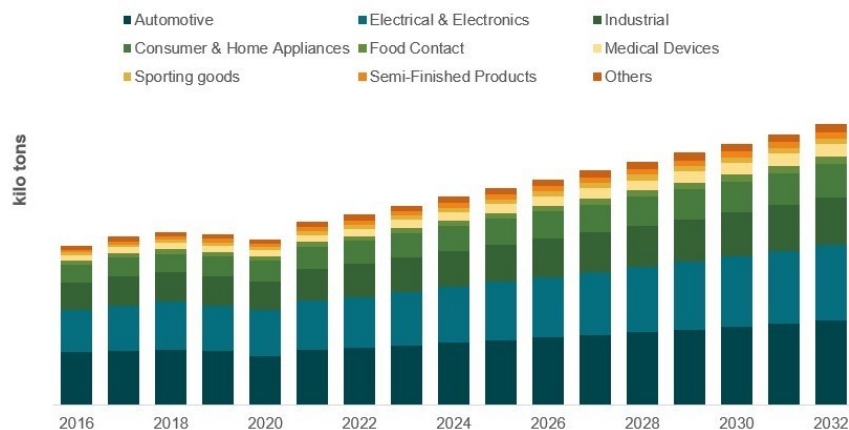
Bylo zjištěno, že při stárnutí POM-C při teplotě 100 °C po dobu 3 dnů, dochází v polymeru k určitým jevům, spojeným převážně s přeskupováním řetězců molekul do formace s vyšší krystalinitou. To má za následek zvýšenou pevnost v tahu, snížení vnitřního napětí materiálu a mírné zvýšení teploty tání. Během dalšího průběhu tepelného stárnutí (3–10 dní) dojde k oxidaci a následnému štěpení řetězců amorfni fáze. Díky tomuto štěpení získá amorfni fáze větší mobilitu, řetězce se přeskupí a dojde k takzvané sekundární krystalizaci [15]. Při následném pozorování tepelného stárnutí po dobu 21 dnů nedošlo k žádným dalším změnám. Také bylo zjištěno, že k degradaci došlo pouze na povrchu [16].

Další měření zkoumalo vliv teplotního stárnutí na POM-C po dobu 56 dnů při teplotě 140 °C. Bylo zjištěno zlepšení mechanických vlastností a vyšší teplota tání, které však nastalo během prvních několika dní. Následně se materiál prakticky neměnil [17]. To potvrzuje zjištění z výše uvedených studií.

Při zkoumání spotřeby stabilizátoru při teplotě 140 °C byl stabilizovaný POM-C schopen odolávat degradaci po celých 56 dní experimentu. Spotřeba stabilizátoru však byla měřitelná jako změna v počátku degradace polymeru stanovená dle TGA a DSC měření, a proto není tato teplota vhodná pro dlouhodobé použití. S rostoucí teplotou také roste spotřeba stabilizátoru. Naopak spotřeba stabilizátoru polymerem POM-H při 140 °C byla znatelná již po 21 dnech a produkt degradoval [18].

1.4 Využití POM

Globální trh s polyoxomethylenem už řadu let roste a je predikován další růst i v následujících letech, jelikož je díky jeho vlastnostem (pevnost, nízký koeficient tření, prostorová a chemická stálost) často využíván jako lehčí alternativa kovů v aplikacích pro automobilový i letecký průmysl. Celosvětový trh s polyoxymethylenem je oceněn na 3,5 miliardy USD a očekává se, že do roku 2029 dosáhne 4,4 miliardy USD, přičemž v období od roku 2024 do roku 2029 poroste s průměrnou roční mírou růstu 4,5 % [19]. Právě automobilový průmysl je největším odběratelem POM s podílem trhu okolo 30–40 % [20; 21]. Rozdělení trhu lze vidět na Obrázku 5, ze kterého je patrné, že kromě již zmíněného automobilového průmyslu je dalším zásadním odběratelem elektronický průmysl, který spotřebuje přibližně 25–30 % celkové produkce POM. Spotřební zboží i použití materiálu v potravinářském průmyslu mají podíl trhu 10–15 %. V malém množství se POM využívá také ve zdravotnictví, sportovních potřebách nebo polotovarech pro další aplikace.



Obrázek 5 Zastoupení průmyslových odvětví ve využití POM

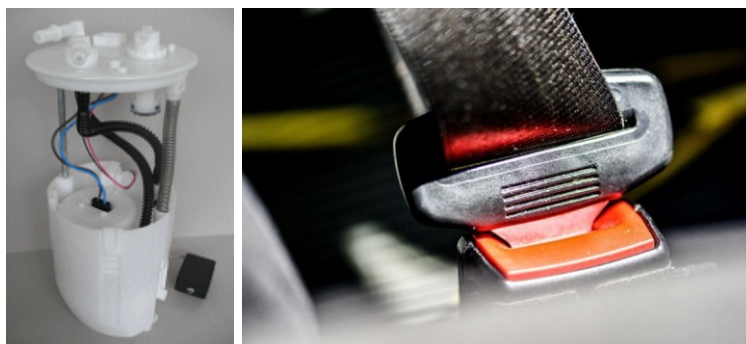
(zdroj: [20])

1.4.1 Aplikace v automobilovém průmyslu

Automobilový průmysl je odběratelem největšího množství polyoxomethylenu. Jedním z důvodů je již zmíněná nižší hmotnost v porovnání s kovy. Mezi další benefity v porovnání s jinými materiály patří chemická odolnost, hlavně odolnost vůči palivům.

V palivových systémech jsou z polyoxomethylenu tvořeny součásti palivových pump a vstřikovačů, palivových nádrží a víček nádrží. Mohou se také vyskytovat v pumpách pohonných hmot, jako oběžná kola, která zvyšují průtok kapaliny [22].

Dalším místem, kde se v autě polyoxomethylen vyskytuje je interiér. Mohou z něj být vyrobeny západky pro bezpečnostní pásy, mřížky reproduktorů nebo například kliky a spínače na palubní desce [23]. Příklady využití polyoxomethylenu v automobilovém průmyslu jsou na Obrázku 6.



Obrázek 6 Palivový modul (vlevo) a západka bezpečnostního pásu (vpravo)

(zdroj: [24; 25])

V neposlední řadě se polyoxomethylen často vyskytuje ve formě dílů brzdících systémů, součástí řídicího systému a systému klimatizace a vyhřívání [26].

1.4.2 Využití polyoxomethylen v dalších odvětvích

Pro své vlastnosti je polyoxomethylen ceněn v mnoha odvětvích, jako jsou zdravotnictví, strojírenství nebo spotřebním zboží.

Pro využití ve zdravotnictví je kromě mechanických vlastností zásadní biokompatibilita, chemická stálost a vhodnost ke sterilizaci. Často se pro výrobu využívá obrábění, které poskytuje flexibilitu nutnou pro tak rozmanité aplikace. POM se běžně používá při výrobě krytů přístrojů a zařízení pro podávání léků (inhalátory, inzulinová pera). Další prvky tvořené polyoxomethylenem jsou součástí chirurgických nástrojů a ortopedických pomůcek v místech kde je potřeba přesné geometrie nebo v rychloupínacích mechanismech [27].

Pro strojírenství je jedna z nejdůležitějších vlastností nízký koeficient tření, díky kterému je POM optimálním materiálem pro výrobu pohyblivých komponent jako jsou ozubená kola, ložiska, či různá pouzdra (viz Obrázek 7) [28].



Obrázek 7 Inzulínové pero (vlevo) a ložiska (vpravo)

(zdroj: [29; 30])

2 BIO-BASED POLYMERY

Pro správné pochopení této kapitoly je zásadní si nejprve popsat některé základní pojmy. Termín biopolymer označuje skupinu polymerů, které vznikají během procesů živých organismů. Bio-based polymer je látka, která vzniká z monomerů získaných z přírodních látek a je tedy syntetická. Posledním termínem je biodegradace, což je proces rozkladu organických látek mikroorganismy za přítomnosti kyslíku [31].

Velká část polymerních výrobků má jednorázové použití, po kterém se z nich stává odpad. Celosvětově je recyklováno méně než 10 % všech polymerů. V tomto kontextu se recyklací myslí efektivní znovupoužití jako základ pro výrobu nových produktů. Zbytek se v lepším případě spaluje za účelem získání energie a v horším se skládá. Část materiálu však končí v životním prostředí, které znečišťuje. [32; 33].

Situace v Evropě je díky přísnějším regulacím pro nakládání s odpadem optimističtější. Ročně se vyprodukuje přibližně 25 milionů tun plastového odpadu. Z analýzy z roku 2014 vyplývá, že téměř 30 % odpadu bylo efektivně recyklováno, 40 % využito energeticky a 30 % uloženo na skládkách. Toto je jedním z důvodů, proč je s postupem času stále větší zájem o ekologičtější varianty [34].

2.1 Výroba bio-based polymerů

Jedním z nejrozšířenějších obnovitelných zdrojů je lignocelulózová biomasa. Její absolutní dostatek i celosvětové rozšíření ji činí vhodnou alternativou ropy. Jelikož jde o nejedlé části rostlin, nezasahuje její využití negativně do potravinářského průmyslu [35].

Problematické je však zpracování, neboť lignocelulóza je vysoce odolná vůči degradaci. Proto se využívá různých metod předúpravy, které usnadňují následné zpracování. Mezi tyto metody patří například drcení, ozařování, působení mikrovlnami a také působení kyselin i zásad nebo horké vody. Cílem této úpravy je otevření fyzikální struktury. Při následném zpracování biomasy je možné získat až 200 sloučenin, které se následně mohou využít v široké řadě aplikací. Tyto postupy jsou již zavedeny do praxe, nejsou však vzhledem k energetické a finanční náročnosti tak populární, jako konvenční procesy výroby z fosilních zdrojů [35].

2.2 Bio-based polyoxomethylen

S rostoucími požadavky ze stran zákazníků i mezinárodních organizací na snižování emisí CO₂ hledají výrobci cesty, jak vyhovět. Jednou z možností snížení emisí je výroba polymerů za použití obnovitelných zdrojů. Možností, jak toho docílit je několik; zde budou popsány dva.

Jedním z výrobců polyoxomethylenu je společnost Celanese, která nabízí dva druhy bio-based materiálu. První je provedena mísením polyoxomethylenu jak z fosilních zdrojů, tak z těch obnovitelných, přičemž alespoň 80 % objemu materiálu je připraveno z těch obnovitelných. Pro tento proces se využívá biomasa a z ní získaný bioplyn. Tento materiál má název POM-ECO B.

Výroba POM-ECO B je popsána patentem WO2022036163A1 podaným společností Celanese International Corporation. Nejprve se z bioplynu získá methanol, který se v přítomnosti katalyzátorů oxiduje, nebo dehydrogenuje za vzniku formaldehydu. Z toho se připraví oba monomery trioxan a dioxolan, která jsou následně polymerovány za vzniku POM-C. Poměr obou složek se pohybuje v rozmezí 95–99,5 mol. % trioxanu a 0,01–5 mol. % dioxolanu. Při syntéze může být využita řada aditiv, zaručující lepší tribologické vlastnosti, zlepšující stabilitu vůči UV záření, nebo například antioxidanty. Dalšími přísadami mohou být vyztužující vlákna z uhlíku, kovu, skla, či jiného polymeru [7].

Další formou polyoxomethylenu od firmy Celanese je POM-ECO C [36], jehož výroba je založena na zachytávání oxidu uhličitého z atmosféry. Z CO₂ je jeho hydrogenací za přítomnosti katalyzátorů získán methanol, ze kterého se následně dehydrogenací vyrobí formaldehyd, který je základem pro výrobu trioxanu. Tento typ POM má dle výrobce nižší uhlíkovou stopu než ten popsáný v předchozím odstavci. [37; 38].

Dalšími výrobci bio-based POM jsou například firmy Polyplastics a habasit, jejichž produkty obsahují alespoň 90 % materiálu na bio-based bázi [39; 40].

Stále rostoucí počet výrobců bio-based polymerů značí skutečný posun k jejich využívání. Díky tomu je možné vyrábět polymery obnovitelnými způsoby a šetrněji k životnímu prostředí [41].

II PRAKTICKÁ ČÁST

3 CÍL PRÁCE

Cílem této bakalářské práce bylo experimentálně porovnat vlastnosti standardního polyoxomethylenu (POM) a jeho alternativy vyrobené z obnovitelných surovin (bio-based POM). Porovnání bylo zaměřeno zejména na tepelnou stabilitu, mechanickou odolnost a změny ve struktuře polymeru před a po vystavení vzorků teplotní zátěži, která simuluje provozní podmínky v automobilovém motorovém prostoru.

Výsledky z obou skupin vzorků byly mezi sebou porovnány a byla zhodnocena vhodnost bio-based POM jako alternativy ke standardní variantě z hlediska stability vlastností po teplotní expozici.

Cíle experimentu byly dosaženy těmito činnostmi:

- 1) označení vzorků a vložení do sušáren s nastavenými teplotami zvolenými pro testování vzorků
- 2) odběr vzorků ze sušáren ve stanovaných časech
- 3) strukturní analýza (FTIR, DSC, TGA) vzorků před a po vyjmutí ze sušáren ve zvolených časech
- 4) analýza mechanických vlastností (tahová zkouška, rázová houževnatost) před a po vyjmutí ze sušáren ve zvolených časech
- 5) zpracování dat a vyhodnocení výsledků.

4 MATERIÁL A PODMÍNKY EXPERIMENTU

Tato závěrečná práce byla provedena ve spolupráci s firmou Vitesco Technologies Czech Republic s. r. o. (nyní SCHAEFFLER), která zabezpečila vzorky pro experiment. Konkrétně šlo o materiály s označením *HF C 13031* pro běžný POM a *HF C 13031 ECO-B* pro bio-based POM. Firmou byla dodána zkušební tělesa pro tahovou zkoušku a tělesa pro rázovou zkoušku s vrubem, která byla připravena vstřikováním. Ta jsou zobrazena na Obrázku 8.



Obrázek 8 Zkušební tělesa pro mechanické zkoušky (nahore bio-based POM, dole POM)

Expozice vzorků zvýšené teplotě

Oba materiály byly vloženy do dvou sušáren o teplotách 90 °C a 100 °C, kde byly teple vystaveny od jednoho dne po šest týdnů. Konkrétními intervaly byly 24 hodin, 72 hodin, 168 hodin, 334 hodin, 504 hodin a 1008 hodin. Aplikované teploty byly určeny po dohodě s firmou a odrážely praktické využití výrobků. Zatímco teplotu 90 °C by měl být materiál schopen ještě snášet, u teploty 100 °C bylo nutné zjistit, jak se projeví na výsledných vlastnostech.

Následně byly změřeny vlastnosti vzorků ze sušáren, které byly porovnány s teple neexponovanými vzorky. Mezi použité metody patří:

1. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)
2. Termogravimetrická analýza (TGA)
3. Tahové zkoušky
4. Zkoušky rázové houževnatosti
5. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

5 POUŽITÉ METODY

Pro vhodné popsání změn materiálu během teplotního stárnutí byly zvoleny následující metody, které sledovaly termické, mechanické a strukturní vlastnosti.

5.1 Termická analýza

Tyto metody jsou založené na pozorování změn různých fyzikálních veličin v závislosti na teplotě. Při těchto měřeních je nutné monitorovat teplotu a často také kontrolovat atmosféru, v jaké měření probíhá [42].

5.1.1 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je analytická metoda, při které se ve speciálním přístroji – diferenčním skenovacím kalorimetru – zahřívá nebo ochlazuje vzorek materiálu, obvykle uzavřený v hliníkové pánvičce. Současně je stejným teplotním režimem vystavena i inertní referenční pánvička.

Při změnách teploty mohou u polymerních materiálů probíhat různé fyzikální nebo fyzikálně-chemické procesy, jako je skelný přechod, krystalizace nebo tání. Tyto děje jsou buď endotermní (absorbující teplo), nebo exotermní (uvolňující teplo), což způsobuje rozdíl v tepelné energii potřebné k udržení stejné teploty vzorku a reference. Tento rozdíl je měřen a zaznamenán jako tepelný tok, čímž vzniká tzv. termogram.

Z termogramu lze určit důležité tepelné vlastnosti polymeru, zejména teplotu skelného přechodu (T_g), teplotu krystalizace (T_c), teplotu tání (T_m) a entalpii tání (ΔH). Na základě entalpie tání lze následně vypočítat stupeň krystalinity polymeru, což je důležitý parametr pro určení jeho struktury a mechanických vlastností [43; 44].

Výpočet podílu krystalické fáze probíhá dle výpočtu v následující rovnici (1):

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}, \quad (1)$$

kde:

X_c podíl krystalické fáze [-],

ΔH_f entalpie tání [J/g],

ΔH_f^0 entalpie tání 100% krystalického polymeru [J/g].

Měření probíhala na přístroji Mettler Toledo Star DSC 1 pod inertní atmosférou N₂.

Vzorky se připravovaly ze zkušebních těles pro mechanické zkoušky a měly hmotnost 9,0–10,0 mg. Teplotní program měl šest kroků:

- 1) První ohřev 25–200 °C (rychlost ohřevu 10 °C/min)
- 2) Izotermní oblast (60 sekund)
- 3) První chlazení 200–25 °C (rychlost chlazení –10 °C/min)
- 4) Izotermní oblast (60 sekund)
- 5) Druhý ohřev 25–200 °C (rychlost ohřevu 10 °C/min)
- 6) Druhé chlazení 200–25 °C (rychlost chlazení 10 °C/min)

Během prvního cyklu se z materiálu odstranila tepelná a procesní historie, aby se během druhého cyklu mohly pozorovat vlastnosti samotného materiálu.

5.1.2 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je analytická metoda sloužící ke studiu teplotní stability a složení polymerních materiálů. Vzorek je během měření umístěn na vysoce citlivou váhu uvnitř pece, kde je zahříván konstantní rychlostí. Během ohřevu dochází ke kontinuálnímu záznamu změn hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a čase.

Měření může probíhat v různých atmosférách – nejčastěji v inertní (např. dusík), nebo v oxidační (např. vzduch či kyslík), což umožňuje sledování různých degradačních a reaktivních procesů. Výstupem je termogram, tedy graf závislosti hmotnosti na teplotě. Derivace tohoto záznamu podle času nebo teploty (DTG křivka) umožňuje přesnější identifikaci jednotlivých fází rozkladu. Každý pík na derivované křivce obvykle odpovídá odlišnému fyzikálnímu nebo chemickému procesu, ke kterému dochází během zahřívání [44].

Před měřením této metody byly vzorky upraveny na tvar co nejvíce se přibližující krychli o hmotnosti 16 ± 1 mg a byly získány ze zkušebních těles pro mechanické zkoušky. Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku. Jeho průtok byl 100 ml/min. Teplotní zátěž byla nastavena pro teplotu v rozmezí 27–600 °C a rychlost ohřevu byla 10 °C/min. Měření probíhalo na přístroji TA Instruments Thermogravimetric Analyser Q500.

5.2 Mechanická analýza

Pro popis mechanických vlastností byly použity dvě metody, které hodnotí materiál v různých situacích – jedna při postupné tahové deformaci, druhá při náhlém rázu.

5.2.1 Tahové zkoušky

Tahová zkouška je základní metoda pro hodnocení mechanických vlastností materiálů při jejich zatěžování tahem. Zkušební těleso definovaných rozměrů je upnuto mezi čelisti zkušebního stroje, které se pohybují od sebe. Materiál je zatěžován buď do předem stanovené úrovně deformace či napětí, nebo až do přetržení.

Během zkoušky se kontinuálně zaznamenává působící síla a prodloužení vzorku. Na základě známých rozměrů tělesa lze vypočítat napětí (síla vztažená na průřez) a poměrnou deformaci (relativní prodloužení vzorku). Výsledkem je tahová křivka, která znázorňuje závislost napětí na deformaci. Z této křivky lze vyčíst klíčové mechanické charakteristiky, jako je mez kluzu, pevnost v tahu, prodloužení při přetržení a další.

Důležitým parametrem získaným ze zkoušky je také modul pružnosti v tahu (Youngův modul), který vyjadřuje poměr napětí ku deformaci v oblasti pružné deformace. Tento modul charakterizuje tuhost materiálu – čím je hodnota vyšší, tím menší deformace nastane při daném napětí. Podmínky provedení tahové zkoušky plastů jsou standardizovány v normě EN ISO 527-1 [45].

Tahové zkoušky probíhaly na přístroji Tensometric M350-5C za použití zkušebních těles tvaru „dog bone“ o rozměrech testovací části $4,0 \times 10,0 \pm 0,1$ mm. Délka celého tělesa byla 170 mm a délka testovací, zúžené části 80 mm. Vzorky byly natahovány rychlostí 1 mm/min. Pro každou tahovou zkoušku bylo použito šest zkušebních těles. Zkoušky byly provedeny v souladu s normou EN ISO 527-1.

5.2.2 Zkoušky rázové houževnatosti

Stanovení rázové houževnatosti se provádí pomocí Charpyho zkoušky, při níž je zkušební těleso umístěno vodorovně na dvě opěrné podložky a následně přeraženo úderem kyvadlového kladiva. Zkouška se provádí na tělesech s vrubem, který je umístěn na straně opačné k místu dopadu úderu.

Během nárazu se měří množství energie absorbované vzorkem při jeho lomu. Výsledkem zkoušky je tzv. vrubová houževnatost podle Charpyho, která vyjadřuje

absorbovanou energii vztaženou k ploše průřezu vzorku v místě vrubu (obvykle v jednotkách kJ/m^2). Tato hodnota charakterizuje schopnost materiálu odolávat nárazovému zatížení, tedy jeho odolnost vůči náhlým změnám napětí a lomům při dynamickém namáhání. Charpyho metoda je zvláště důležitá pro materiály, u nichž může dojít k náhlému a křehkému porušení. Provedení této metody je standardizováno normou EN ISO 179-1 [46].

Měření rázové houževnatosti probíhalo na rázovém kladivu Zwick na tělese o rozměrech $10,0 \times 4,0 \pm 1$ mm a s vrubem o hloubce $2,0 \pm 0,1$ mm. Délka tělesa byla 80 mm. Pro každý test rázové houževnatosti bylo použito šest zkušebních těles. Zkouška byla provedena dle EN ISO 179-1.

5.3 Spektroskopická analýza

Spektroskopické metody jsou založeny na absorpci, emisi, nebo rozptylu elektromagnetického záření atomy nebo molekulami [47].

5.3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je analytická metoda, která sleduje absorpci infračerveného záření molekulami vzorku v závislosti na jejich vibračních přechodech. V analýze polymerních materiálů se často využívá technika ATR (Attenuated Total Reflectance), která umožňuje analýzu pevných vzorků bez nutnosti jejich předchozí přípravy.

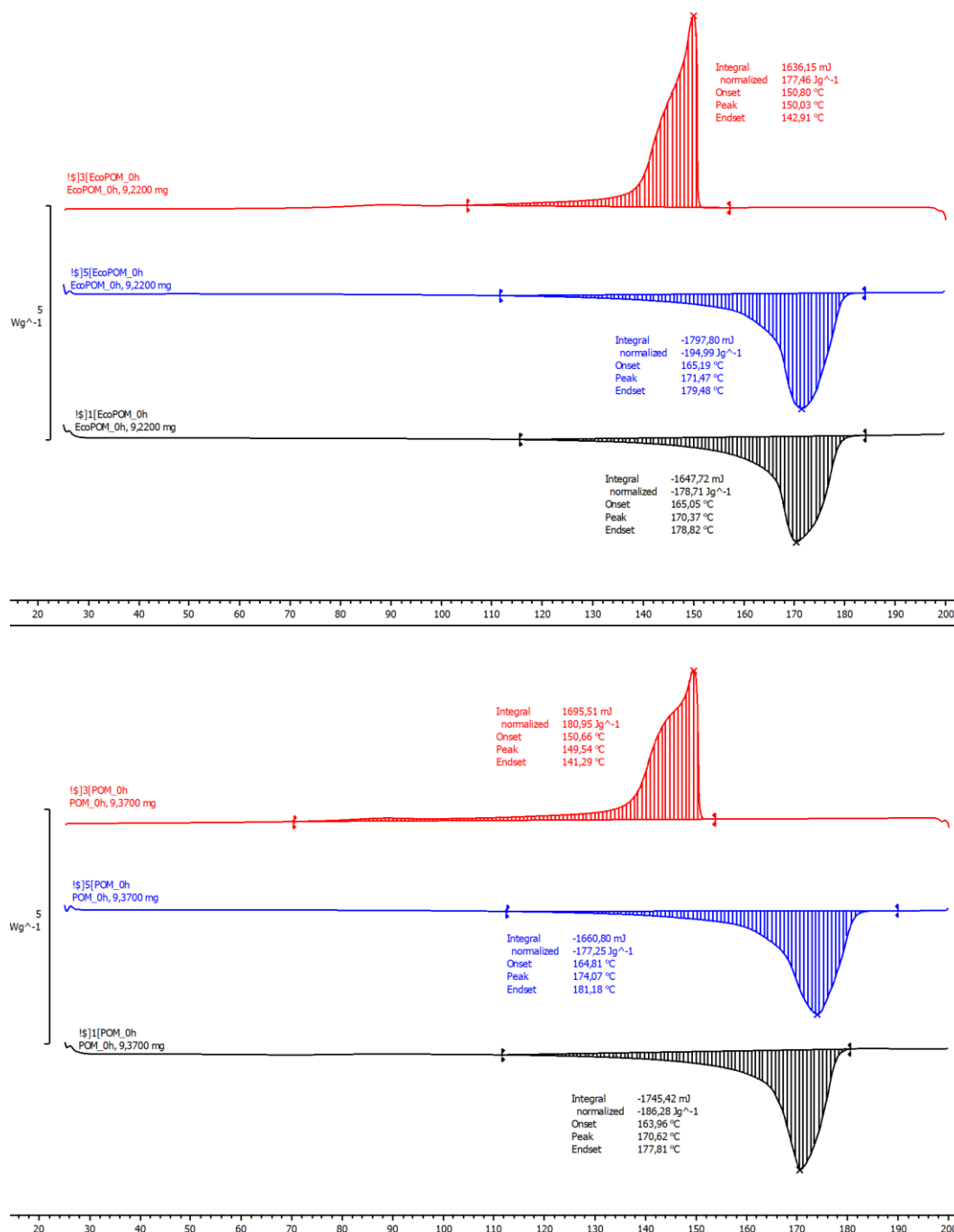
Infračervené záření je vedeno do optického krystalu s vysokým indexem lomu (např. diamant, germanium nebo ZnSe), kde dochází k jeho vnitřnímu totálnímu odrazu na rozhraní mezi krystalem a vzorkem. Při tomto odrazu vzniká tzv. evanescentní vlna, která proniká několik mikrometrů do povrchu vzorku. Pokud jsou ve vzorku přítomny vazby absorbující záření na odpovídajících frekvencích, dojde k částečné absorpci této vlny. Zbylé záření je následně detekováno a matematicky zpracováno pomocí Fourierovy transformace, čímž vzniká IR spektrum – graf závislosti absorbance na vlnovém čísle. Absorpční pásy ve spektru jsou charakteristické pro specifické chemické vazby nebo funkční skupiny, a umožňují tak identifikaci chemického složení materiálu, jeho struktury nebo změn probíhajících např. během degradace [48]. FTIR měření probíhala na přístroji NICOLET 6700 (Thermo Fisher Scientific) a měřila se na něm střední infračervená oblast v rozsahu vlnočtů $4000\text{--}400$ cm^{-1} . Byl použit diamantový krystal. Při každém měření proběhlo 64 skenů, rozlišení spektra bylo nastaveno na 4 cm^{-1} .

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

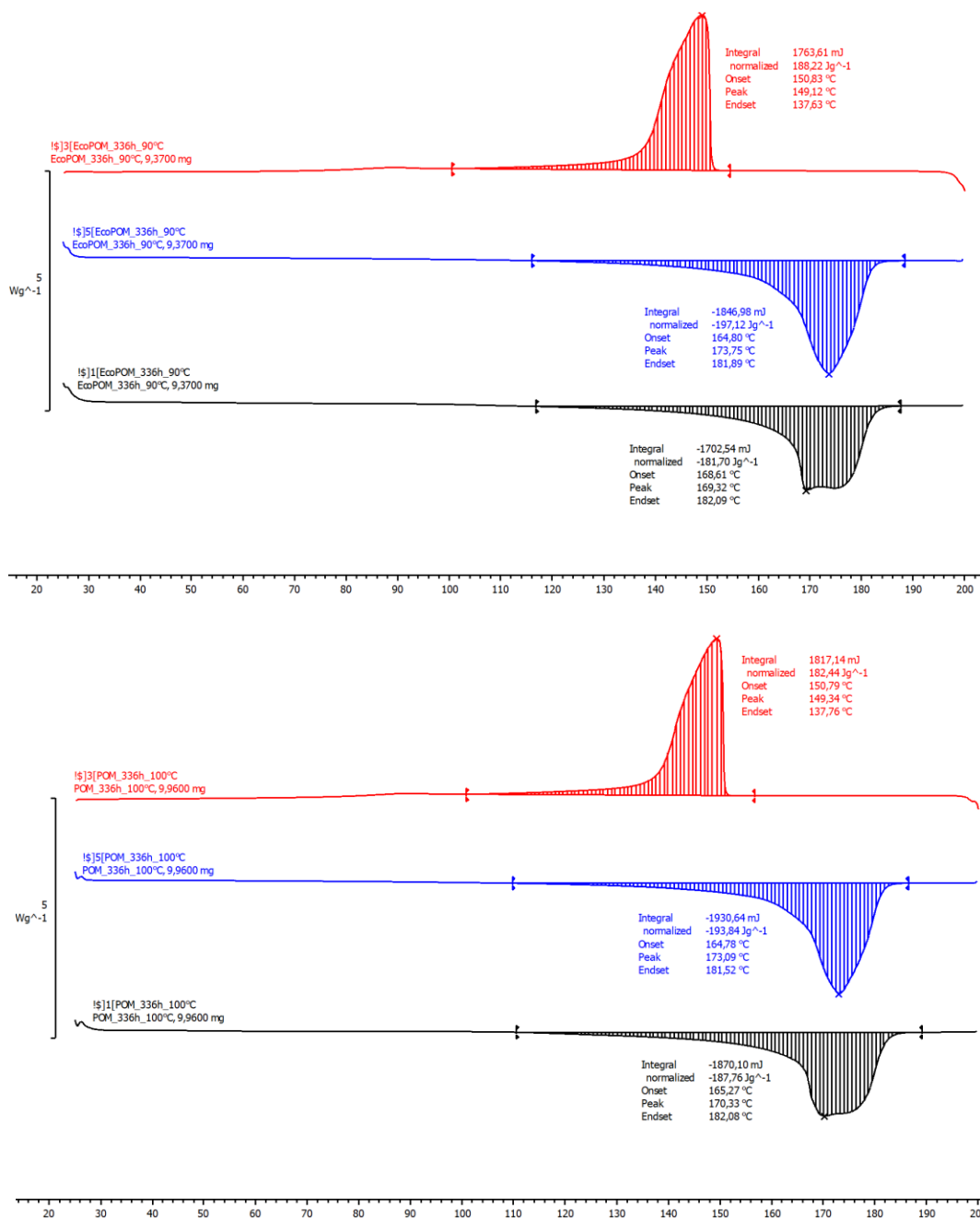
Testované vzorky POM byly podrobeny řadě analýz, aby byla zjištěna a ohodnocena změna v jejich vlastnostech v závislosti na času expozice zvýšeným teplotám.

6.1 Tepelné vlastnosti testovaných vzorků

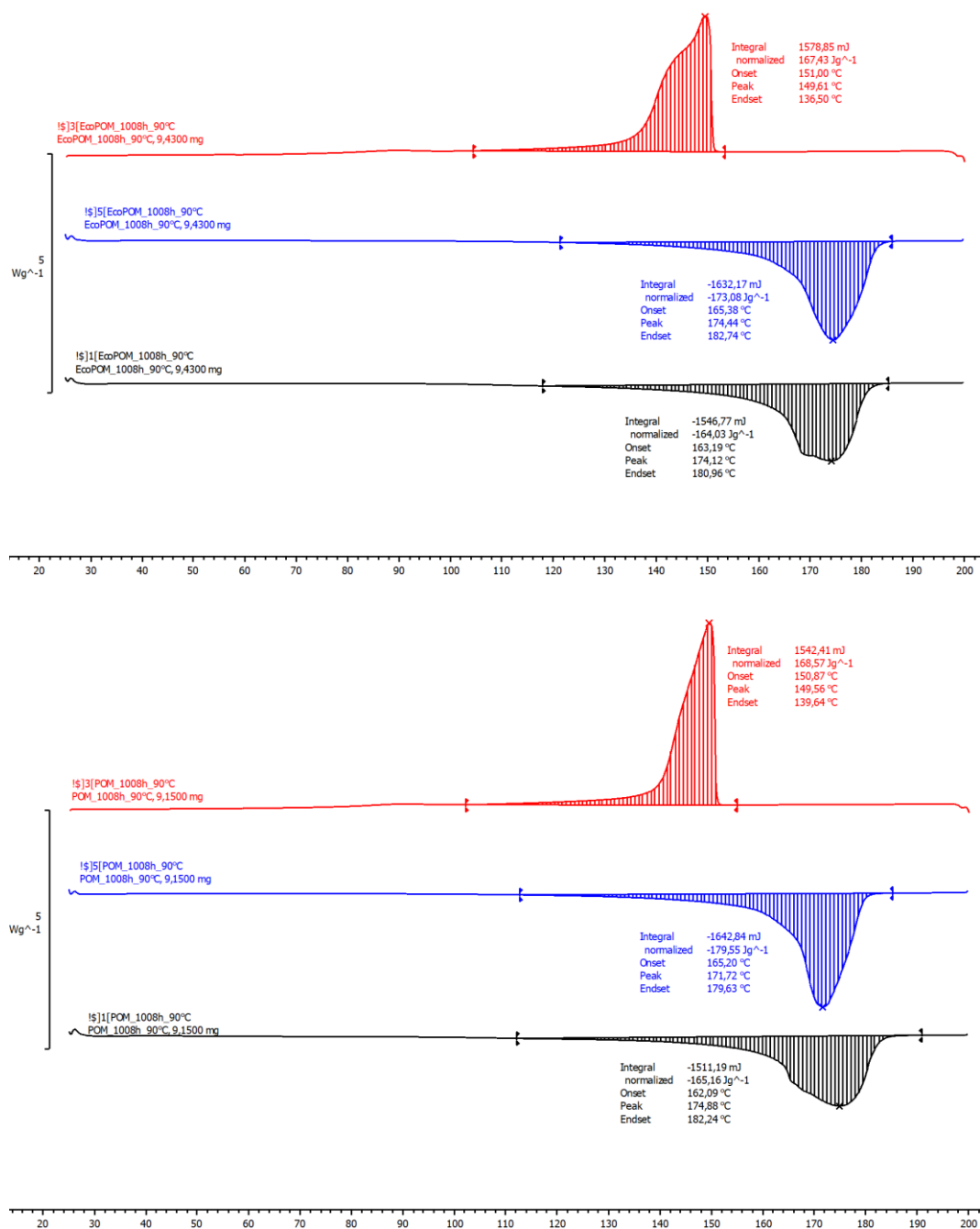
Výsledky DSC analýzy obou typů POM před expozicí zvýšeným teplotám jsou uvedeny na Obrázku 9. Píky směřující nahoru náleží exotermnímu procesu krystalizace, píky směřující dolů popisují tání při prvním ohřevu (černá křivka) a tání při druhém ohřevu (modrá křivka). Jak lze vidět, DSC odhalila pro tání i krystalizaci jeden pík. Mezi prvním a druhým ohřevem není zásadní rozdíl v tvaru ani šířce detekovaných píků tání a krystalizace. POM má lehce vyšší T_m , a to 171, resp. 174 °C, zatímco bio-based POM má pík tání při teplotě 170, resp. 171 °C. Tento lehce rozdílný průběh fázové změny je pozorovatelný i na píku krystalizace s T_c 151 °C u POM a 150 °C u bio-based POM. Většina změřených křivek probíhala velice podobně. Po vystavení vzorků zvýšené teplotě, došlo obecně k rozšíření píku tání při prvním ohřevu, které je pozorovatelné už od času 24 h. Vzhledem k tomu, že první ohřev vzorku a průběh tání polymeru odráží jeho tepelnou i procesní historii, je možné i v tomto případě usuzovat na změny ve struktuře způsobené zvýšenou teplotou, a tedy rozšíření distribuce molárních hmotností polymeru, což může naznačovat změny v uspořádání segmentů řetězců. Při druhém ohřevu došlo k opětovnému zúžení tohoto píku, a tedy k obnovení téměř stejné krystalické struktury jako u původních vzorků. Některé vzorky vykazovaly při prvním tání dvojitý pík tání při prvním ohřevu, který znázorňuje širší distribuci molárních hmotností. Tyto dvojpíky při druhém tání zmizely. Tato skutečnost je ukázána na Obrázcích 9-11 u vzorků po 336 h a 1008 h stárnutí. Všechny ostatní DSC křivky pro ostatní časy expozice jsou uvedeny v Příloze I. Výskyt těchto dvojpíků při tání POM a bio-based POM je zdánlivě nahodilý nicméně může být projevem zvýšené teploty. Roli v tomto může hrát, kde přesně byl vzorek pro DSC ze zkušebních těles odebrán, protože vliv teploty se pravděpodobně více projeví na povrchu zkušebního tělesa.



Obrázek 9 DSC analýza bio-based POM (nahore) a POM (dole) před tepelným stárnutím



Obrázek 10 DSC analýza bio-based POM, 90 °C a POM, 100 °C po dobu 336 h



Obrázek 11 DSC analýza bio-based POM, 90 °C (nahore) a POM, 100 °C (dole) po dobu 1008 h

Vývoj teploty krystalizace i teplot tání, společně s vypočítanými hodnotami krystalické fáze je znázorněn v Tabulkách 2 a 3. Pro výpočet podílu krystalické fáze byla použita rovnice (1) a hodnota $\Delta H_f^0 = 326 \text{ J/g}$ [49].

Obsah krystalické fáze vypočtený z píku tání při prvním ohřevu v čase spíše mírně klesal (0 h vs. 1008 h pro 90 °C a 100 °C) jak u bio-based POM (55 % vs. 50 a 55 %), tak u POM (57 % vs. 51 a 55 %), což souvisí s tepelnou zátěží. Teoretické základy popisovaly mírné navýšení krystalinity a s tím spojené navýšení teploty tání během několika prvních dní. Experiment tato zjištění potvrdil pouze z části. Teploty tání hodnoceny z druhého ohřevu, který již neodráží tepelnou historii vzorku, u bio-based POM stárnutých při obou teplotách mírně narostly v čase (171 °C vs. 173–174 °C). Podíly krystalických fází během času naopak spíše klesly. Hodnoty teplot tání pro konvenčně vyrobený POM se pohybovaly kolem původní hodnoty 174 °C s velmi mírným poklesem v některých časech expozice zvýšené teplotě a podíl krystalické fáze se držel na 54–55 %. I z těchto hodnot je patrné, že přesné místo odběru vzorku ze zkušebního tělesa mohlo hrát roli ve vlivu na výsledek měření.

Celkové porovnání obou materiálů dle DSC měření nenaznačuje zásadní rozdíly mezi teplotními vlastnostmi bio-based POM a POM.

Tabulka 2 Vývoj vlastností POM během teplotního stárnutí

	T [°C]	t [h]	T_c [°C]	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	ΔH_{m1} [J/g]	ΔH_{m2} [J/g]	X_{c1} [%]	X_{c2} [%]
POM	90 °C	0	149.54	170.62	174.07	-186.28	-177.25	57.14	54.37
		24	148.80	173.76	173.59	-153.93	-174.23	47.22	53.44
		72	148.98	171.29	173.11	-170.18	-179.27	52.20	54.99
		168	148.85	174.98	173.66	-179.41	-180.02	55.03	55.22
		336	149.67	170.71	171.3	-170.89	-180.34	52.42	55.32
		504	149.11	170.04	173.13	-180.08	-186.05	55.24	57.07
		1008	149.56	174.88	171.72	-165.16	-179.55	50.66	55.08
	100 °C	0	149.54	170.62	174.07	-186.28	-177.25	57.14	54.37
		24	149.06	172.09	173.33	-176.73	-181.39	54.21	55.64
		72	149.35	175.74	174.21	-174.34	-186.38	53.48	57.17
		168	148.93	173.67	173.94	-171.35	-177.53	52.56	54.46
		336	149.34	170.33	173.09	-187.76	-193.84	57.60	59.46
		504	149.21	173.61	174.16	-163.86	-169.42	50.26	51.97
		1008	148.91	173.55	173.93	-178.86	-182.95	54.87	56.12

Tabulka 3 Vývoj vlastností bio-based POM během teplotního stárnutí

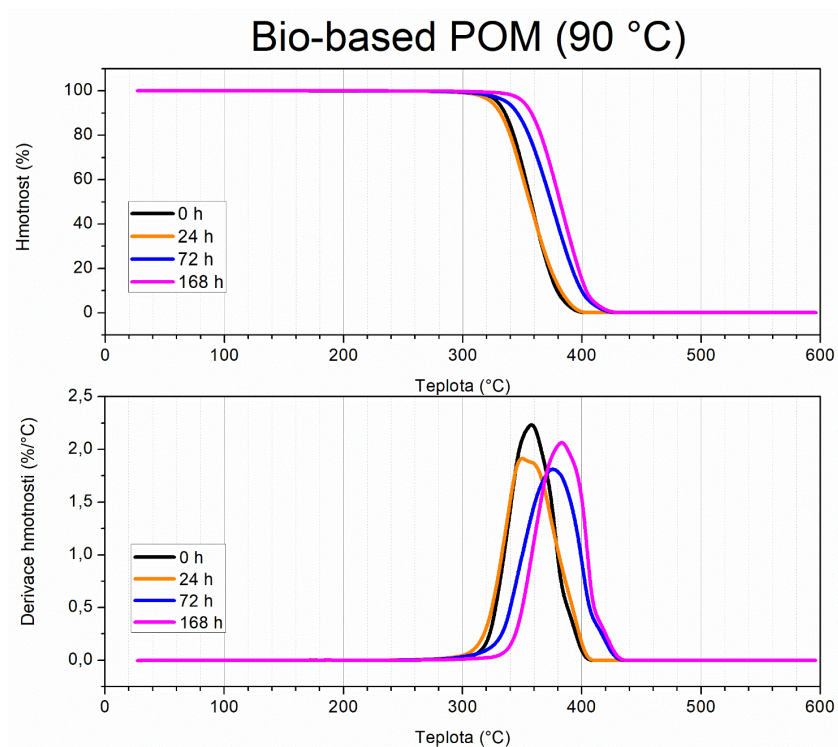
	T [°C]	t [h]	T_c [°C]	T_{m1} [°C]	t_{m2} [°C]	ΔH_{m1} [J/g]	ΔH_{m2} [J/g]	X_{c1} [%]	X_{c2} [%]
Bio-based POM	90 °C	0 h	150.03	170.37	171.47	-178.71	-194.99	54.82	59.81
		24 h	148.88	172.67	174.05	-147.09	-162.21	45.12	49.76
		72 h	149.69	174.94	174.23	-155.83	-178.22	47.80	54.67
		168 h	149.54	173.32	173.56	-180.84	-197.83	55.47	60.68
		336 h	149.12	169.32	173.75	-181.70	-197.12	55.74	60.47
		504 h	149.56	173.17	174.05	-158.76	-164.02	48.70	50.31
		1008 h	149.61	174.12	174.44	-164.03	-173.08	50.32	53.09
	100 °C	0 h	150.03	170.37	171.47	-178.71	-194.99	54.82	59.81
		24 h	149.07	173.36	174.25	-183.87	-191.75	56.40	58.82
		72 h	149.36	174.19	172.94	-171.29	-173.75	52.54	53.30
		168 h	149.58	172.86	174.16	-180.45	-187.83	55.35	57.62
		336 h	149.25	173.45	173.51	-163.98	-170.55	50.30	52.32
		504 h	149.70	173.90	174.74	-173.05	-173.91	53.08	53.35
		1008 h	149.58	174,00	174.76	-179.83	-186.44	55.16	57.19

Při termogravimetrické analýze byl měřen úbytek hmotnosti (TG křivka) a poté provedena derivace závislosti hmotnosti na teplotě (dTG křivka). Pík této derivace značí maximum rychlosti změny úbytku hmotnosti (rozkladu). Teplota maximální rychlosti rozkladu (T_{md}) se pohybovala mezi 350,0 a 389,8 °C. U vzorků před vystavením vyšším teplotám byla odečtena hodnota T_{md} 365 a 321 °C, postupně pro POM a bio-based POM. Takto široký interval T_{md} naznačuje změny ve vzorcích způsobené vlivem teploty. Je ale nestandardní, že pokles či nárůst T_{md} nenásleduje dobu vystavení vzorků zvýšeným teplotám. Pravděpodobně je to způsobeno rozdílem v místech odběrů vzorků. Protože stárnutí probíhá především na povrchu, mohla mít povrchová vrstva větší podíl krystalické fáze a s tím související vyšší T_m . Proto vzorek odebraný například z rohu testovacího tělesa, který obsahoval 3 strany stárnutého povrchu, vykazoval jinou teplotu degradace než vzorek odebraný z vnitřní části zkušebního tělesa. Pro všechny skupiny vzorků (POM, 90 °C; POM, 100 °C; bio-based POM, 90 °C; bio-based POM, 100 °C) T_{md} nejprve během 24 hodin klesla a následně po dobu jednoho až dvou týdnů rostla. Během následujících týdnů opět klesala. Podobný trend následují i hodnoty teploty degradace (T_d), které byly definovány jako 2% úbytek hmotnosti. Během měření došlo u všech vzorků k úplné degradaci, a zůstatek hmotnosti (m_{res}) na konci měření byl do 0,2 %. Vývoj hodnot během času pro všechny skupiny vzorků jsou také znázorněny v Tabulce 4. TGA křivky jsou znázorněny v Obrázcích 12–19.

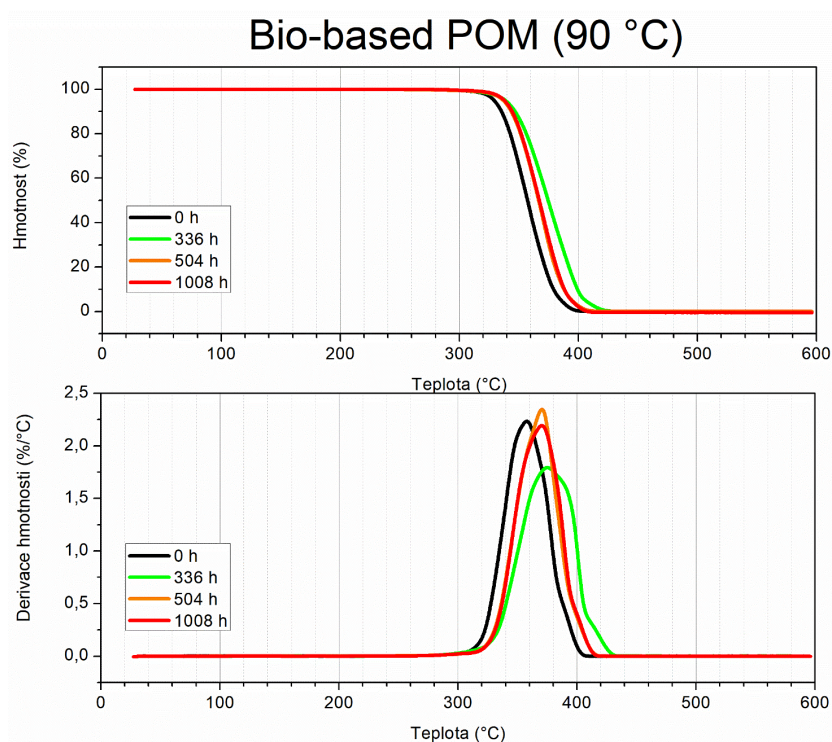
Na rozdíl od měření DSC tyto výsledky alespoň částečně následují teoretické podklady. Je možné, že zvyšující se maximum rychlosti degradace souvisí s dodatečnou krystalizací, ke které může při prvotní tepelné zátěži dojít.

Tabulka 4 Výsledky termogravimetrické analýzy

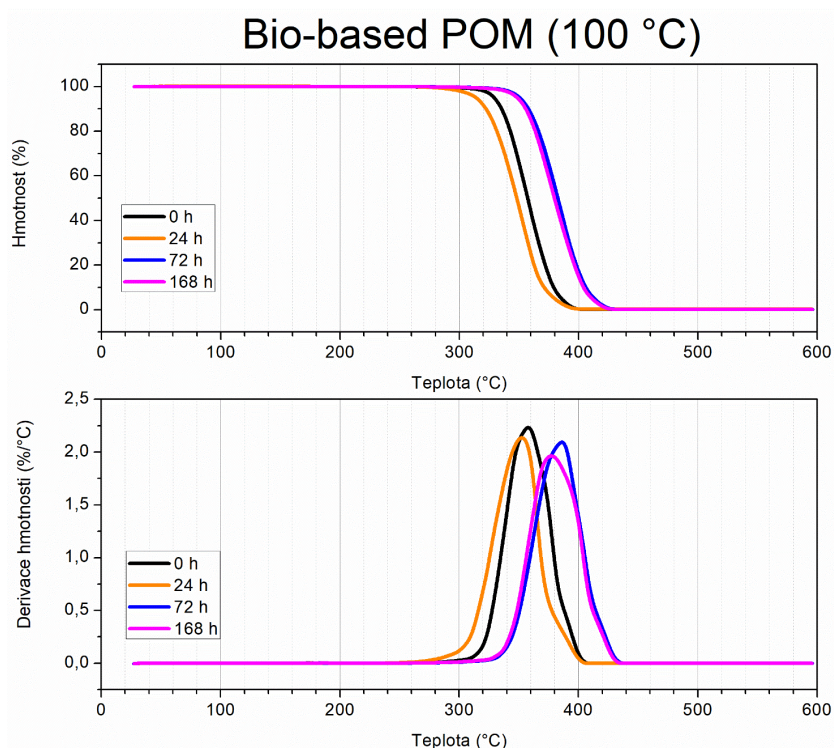
T [°C]	t [h]	Materiál	T_{md} [°C]	T_d [°C]	m_{res} [%]	Materiál	T_{md} [°C]	T_d [°C]	m_{res} [%]
90 °C	0	POM	365.4	317.9	0.11	Bio-based POM	357.8	320.7	0.09
	24		350.2	302.1	0.20		350.0	313.4	0.06
	72		373.5	302.7	0.18		375.4	321.7	0.05
	168		385.4	338.9	0.02		383.2	341.7	0.05
	336		389.8	343.3	0.05		375.1	325.5	0.03
	504		370.5	330.0	0.04		370.5	327.0	0.10
	1008		364.5	293.7	0.18		370.3	328.4	0.04
100 °C	0		365.4	317.9	0.11		357.6	320.7	0.09
	24		363.7	318.1	0.10		352.4	300.6	0.24
	72		389.8	342.7	0.08		386.3	340.9	0.04
	168		382.4	319.6	0.03		377.3	338.7	0.05
	336		384.5	342.0	0.05		387.0	341.5	0.07
	504		369.5	326.8	0.01		360.5	326.4	0.07
	1008		369.3	312.1	0.20		359.6	292.4	0.24



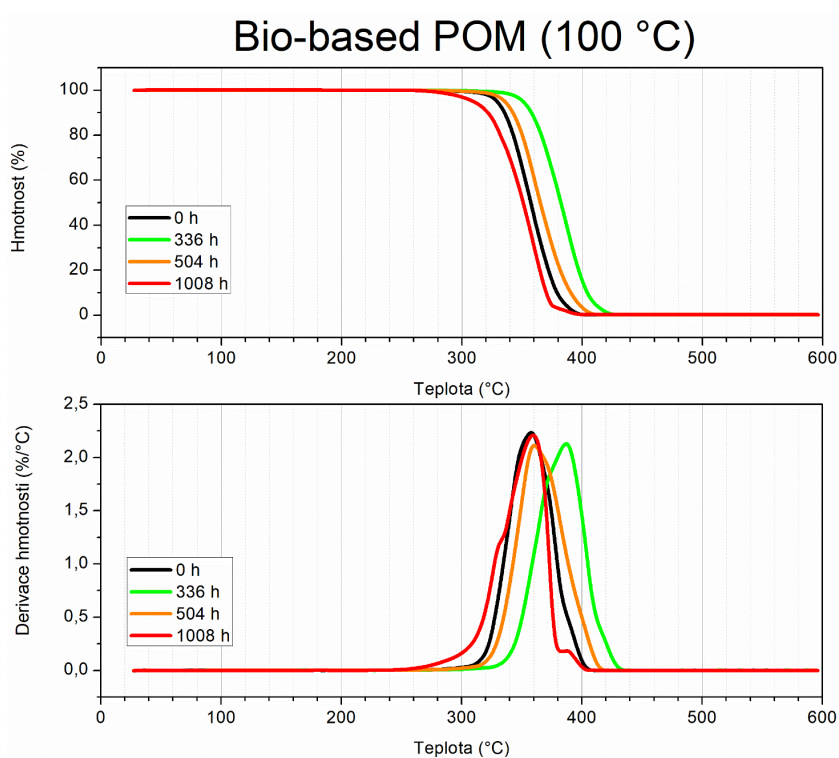
Obrázek 12 Průběh TG a dTG křivek bio-based POM při teplotě 90 °C, část 1.



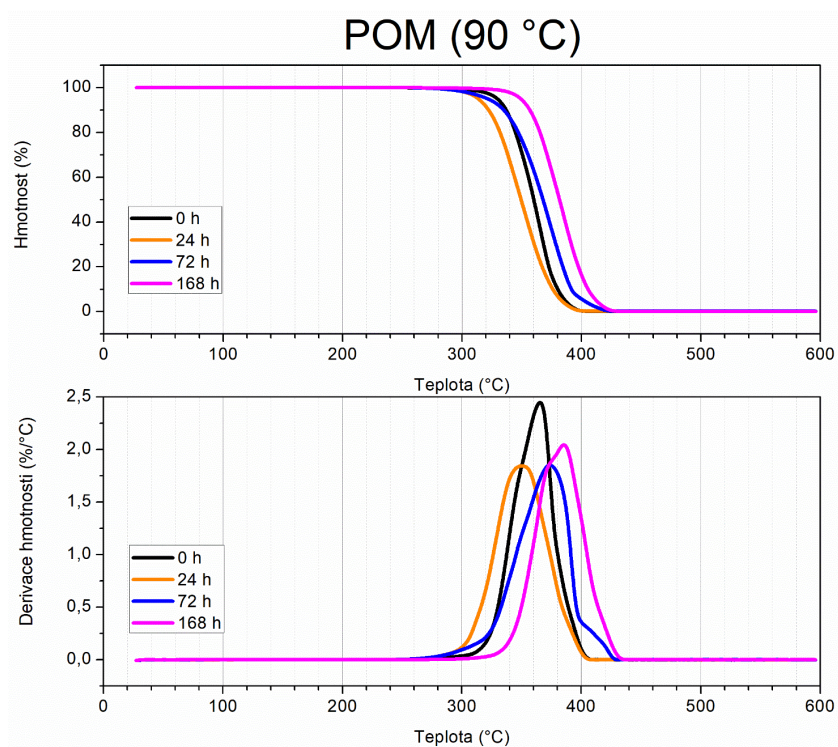
Obrázek 13 Průběh TG a dTG křivek bio-based POM při teplotě 90 °C, část 2.



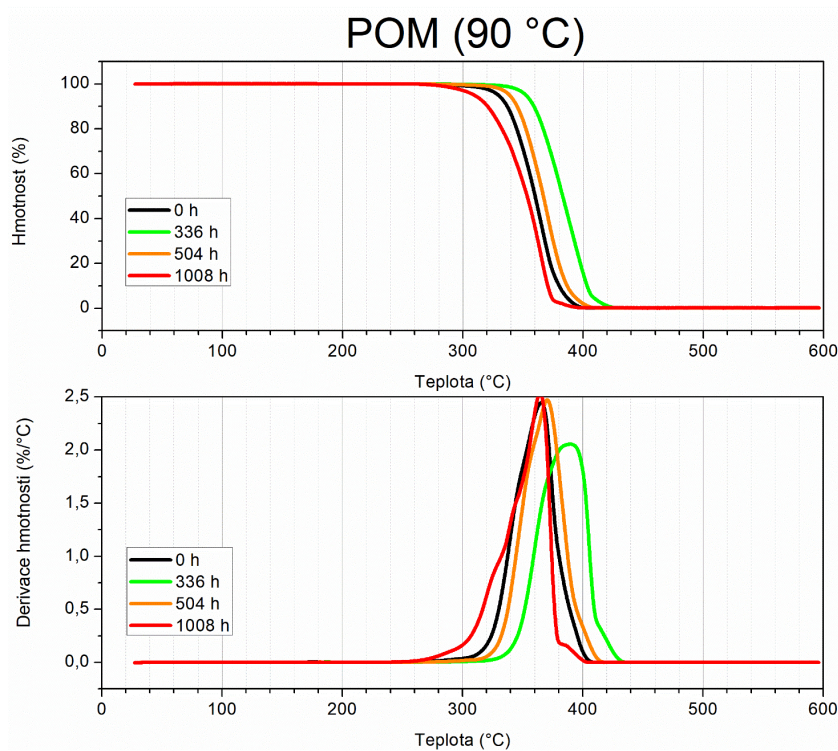
Obrázek 14 Průběh TG a dTG křivek bio-based POM při teplotě 100 °C, část 1.



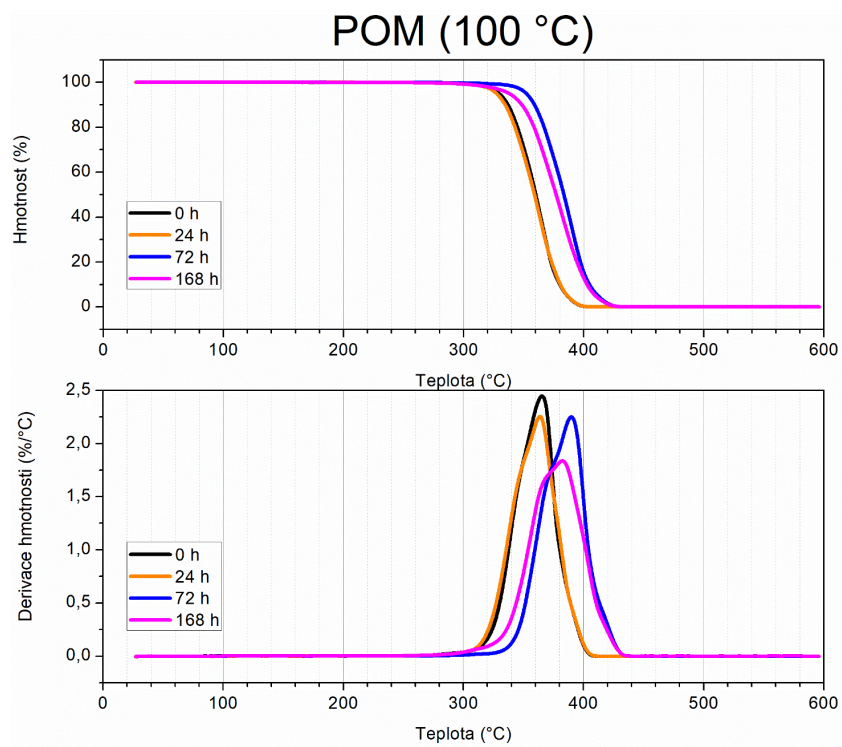
Obrázek 15 Průběh TG a dTG křivek bio-based POM při teplotě 100 °C, část 2.



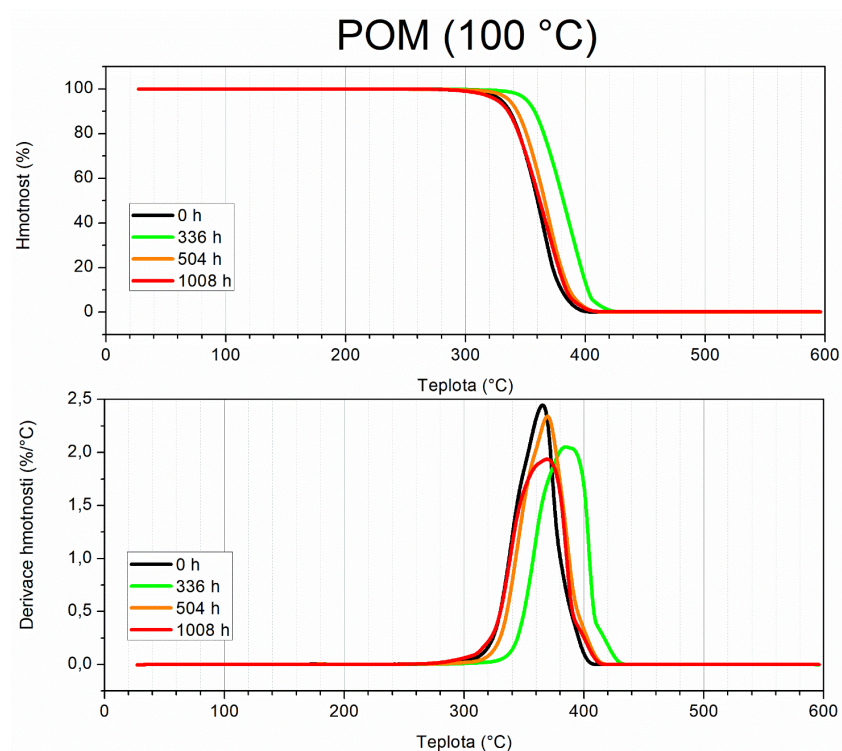
Obrázek 16 Průběh TG a dTG křivek POM při teplotě 90 °C, část 1.



Obrázek 17 Průběh TG a dTG křivek POM při teplotě 90 °C, část 2.



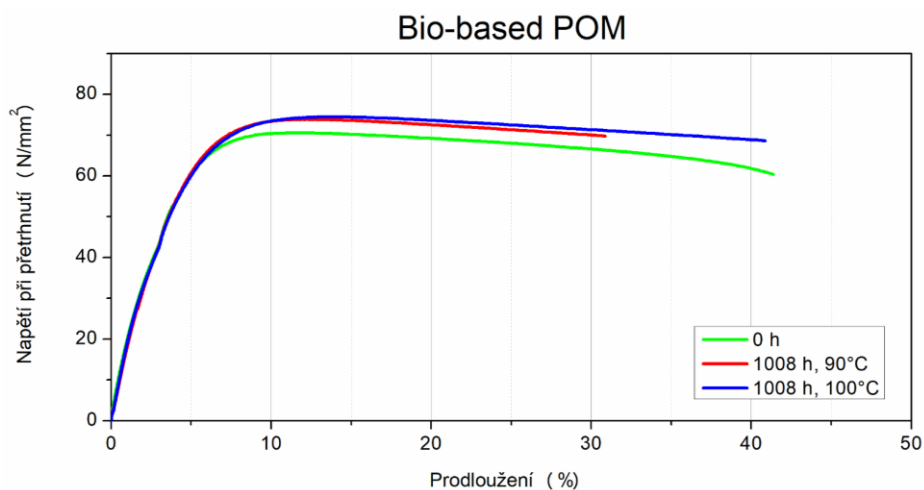
Obrázek 18 Průběh TG a dTG křivek POM při teplotě 100 °C, část 1.



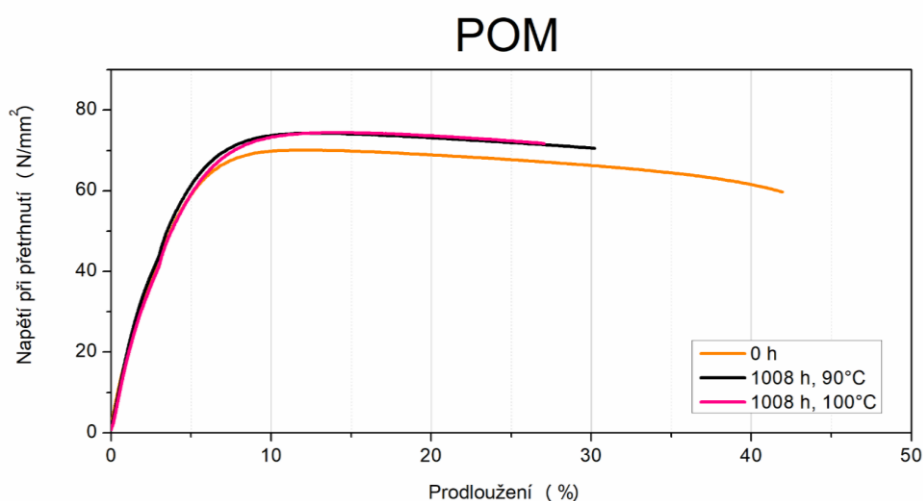
Obrázek 19 Průběh TG a dTG křivek POM při teplotě 100 °C, část 2.

6.2 Mechanické vlastnosti testovaných vzorků

Pro charakterizace mechanických vlastností byly zvoleny čtyři veličiny. Jsou to napětí při přetržení, prodloužení při přetržení, Youngův modul a Charpyho rázová houževnatost. Chování materiálu při tahovém namáhání přibližují také tahové křivky některých vybraných vzorků, viz Obrázky 20 a 21, na kterých je vidět závislost napětí na prodloužení. Jejich tvar je typický pro termoplasty. Na počátku se vyskytuje elastická oblast s lineárním chováním až těsně pod maximum, které značí mez kluzu. Za mezí kluzu dochází k plastické neboli nevratné deformaci až do přetržení. Oba typy POM mají shodný průběh takových křivek. Všechny naměřené křivky jsou souhrnně uvedeny v Příloze II.



Obrázek 20 Tahová křivka některých vzorků bio-based POM

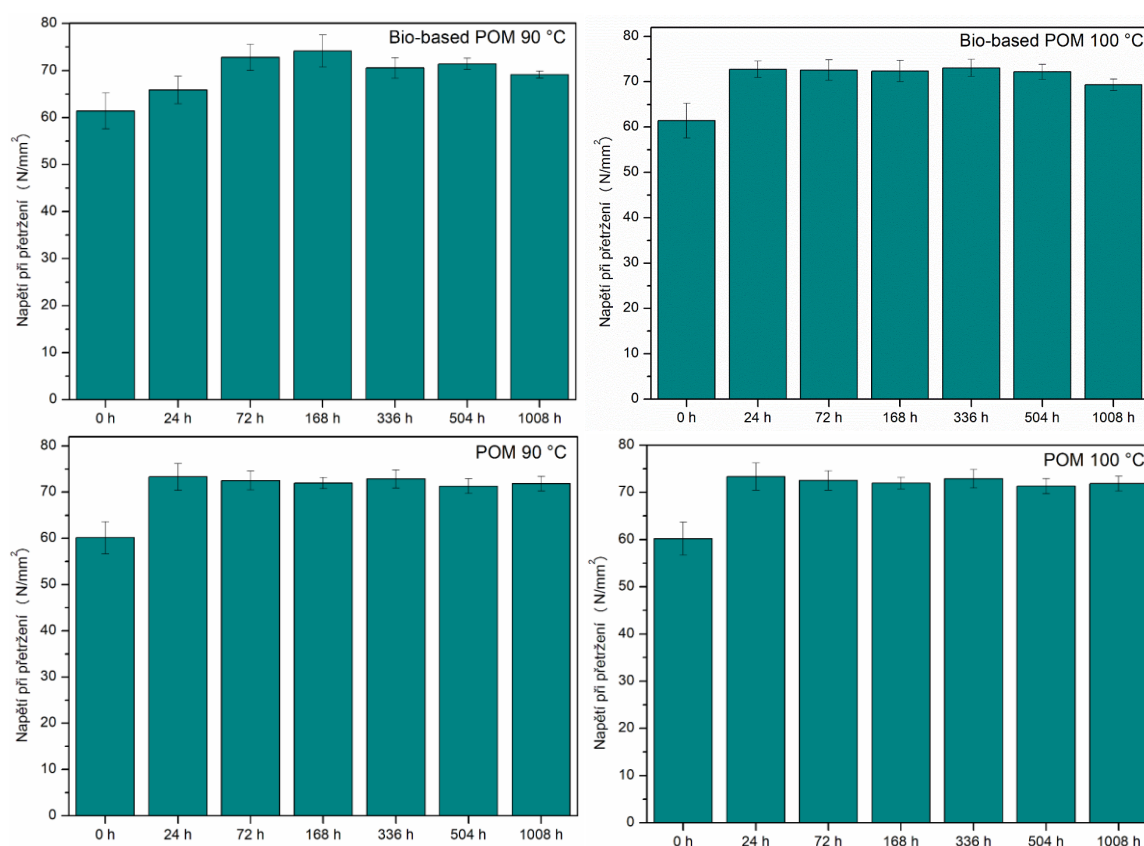


Obrázek 21 Tahová křivka některých vzorků POM

Závislost hodnot napětí při přetržení na čase můžeme pozorovat na Obrázku 22.

Odečtením napětí při přetržení bylo zjištěno, že u vzorků běžného POM vystaveného jak 90 °C, tak 100 °C, vzrostlo napětí při přetržení během 24 hodin přibližně o 20 % a po zbytek stárnutí byly tyto hodnoty zachovány. Bio-based POM, který byl zatěžován teplotou 100 °C zprvu vykazoval stejný nárůst napětí při přetržení, nicméně po 1008 h mírně kleslo. Napětí při přetržení vzorku bio-based POM, který byl vystaven teplotě 90 °C, narůstalo po dobu jednoho týdne. Po této době opět disponoval cca o 20 % vyšším napětím při přetržení, nicméně následně byl zaznamenán pokles. I přes to byly hodnoty napětí při přetržení po 1008 h vyšší než na začátku.

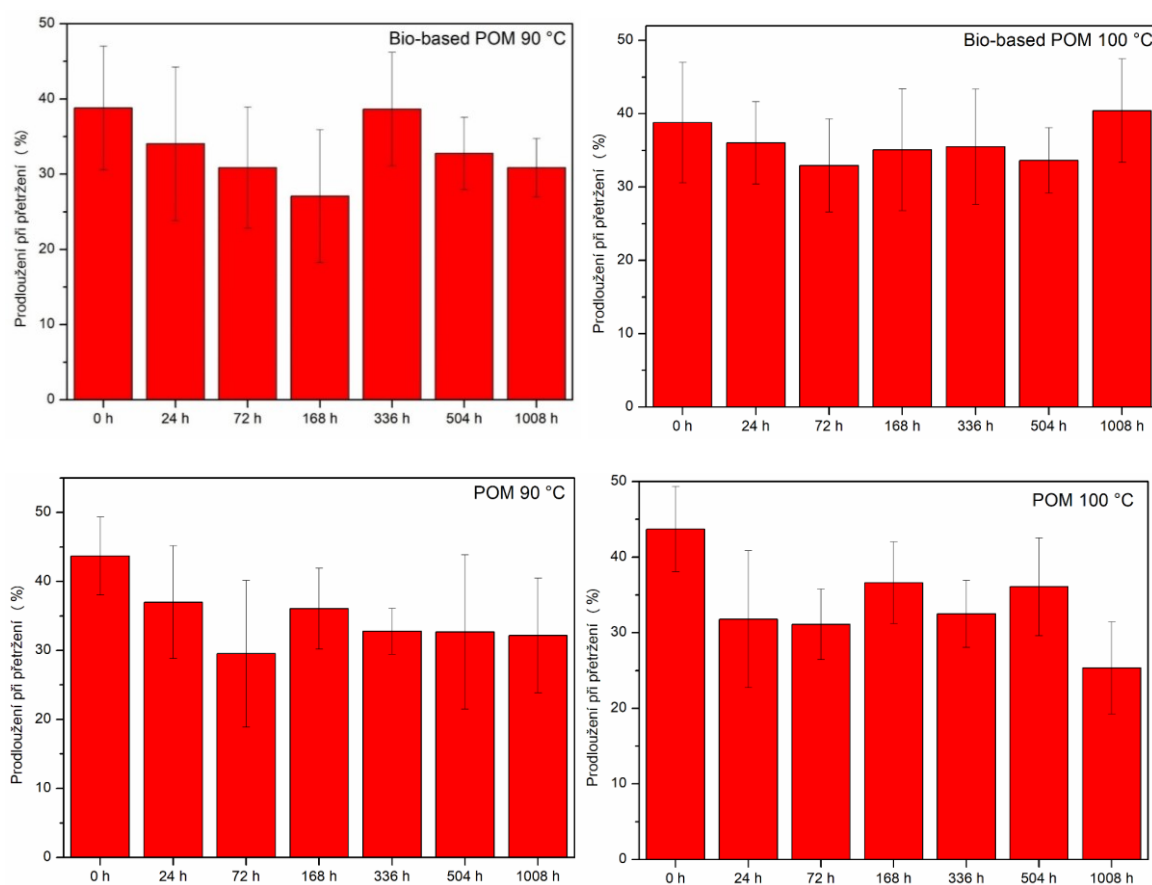
Souhrnně se dá vývoj popsat nejprve rychlým nárustem napětí při přetržení, který je pravděpodobně způsoben reorganizací molekul při relaxaci řetězce, následným obdobím konstantních vlastností a finálně postupné snižování napětí způsobené pozvolnou degradací materiálu.



Obrázek 22 Vývoj napětí při přetržení během stárnutí vzorků bio-based POM a POM

Při měření elongace při přetržení byly získány hodnoty přibližně mezi 30 % a 40 %, nicméně i přes statistický přístup k provedení toho experimentu byla při měření získána velká chyba. Proto jsou získané výsledky nespolehlivé a prakticky nepoužitelné pro porovnání nebo hodnocení vývoje. Naměřené hodnoty i chyba měření je znázorněna na Obrázku 23.

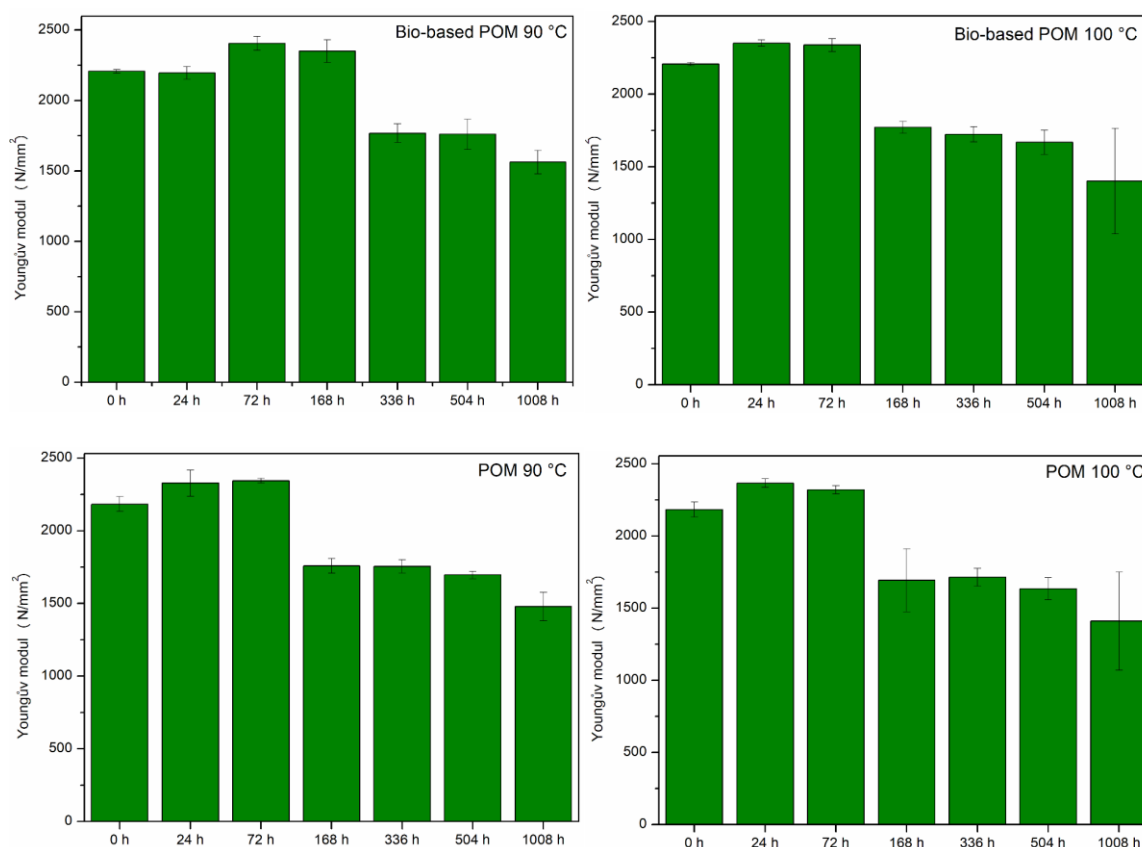
Chyba měření byla pravděpodobně způsobena charakterem samotného polymeru. Jelikož jde o velice tuhý materiál, dochází k přetržení náhle a pod velkým napětím. Proto může i malá chyba ve struktuře mít velký vliv na prodloužení při přetržení.



Obrázek 23 Vývoj prodloužení při přetržení bio-based POM a POM

Další zkoumanou charakteristikou mechanických vlastností byl Youngův modul pružnosti, což je graficky uvedeno na Obrázku 24. Zde byl průběh stejný pro všechny skupiny vzorků. Během prvních 72 hodin modul rostl. Důvodem byla pravděpodobně relaxace vnitřního napětí materiálu a následná reorganizace molekul řetězce. Vliv může mít také sekundární krystalizace, ke které v tomto období také dochází. Po dosažení této maximální hodnoty po 72 h modul postupně klesal až do konce experimentu. Tento jev byl nejspíše způsoben pomalou degradací materiálu.

Počáteční hodnoty všech vzorků byly prakticky identické, byl však odečten větší pokles Youngova modulu pro teplotu stárnutí 100 °C oproti teplotě 90 °C. Pro bio-based POM klesl Youngův modul mezi hodnotou v 0 h a 1008 h o 29,2 % a 36,5 % (90 °C a 100 °C) a pro POM klesl mezi hodnotou 0 h a 1008 h o 32,3 % a 35,4 % (90 °C a 100 °C)

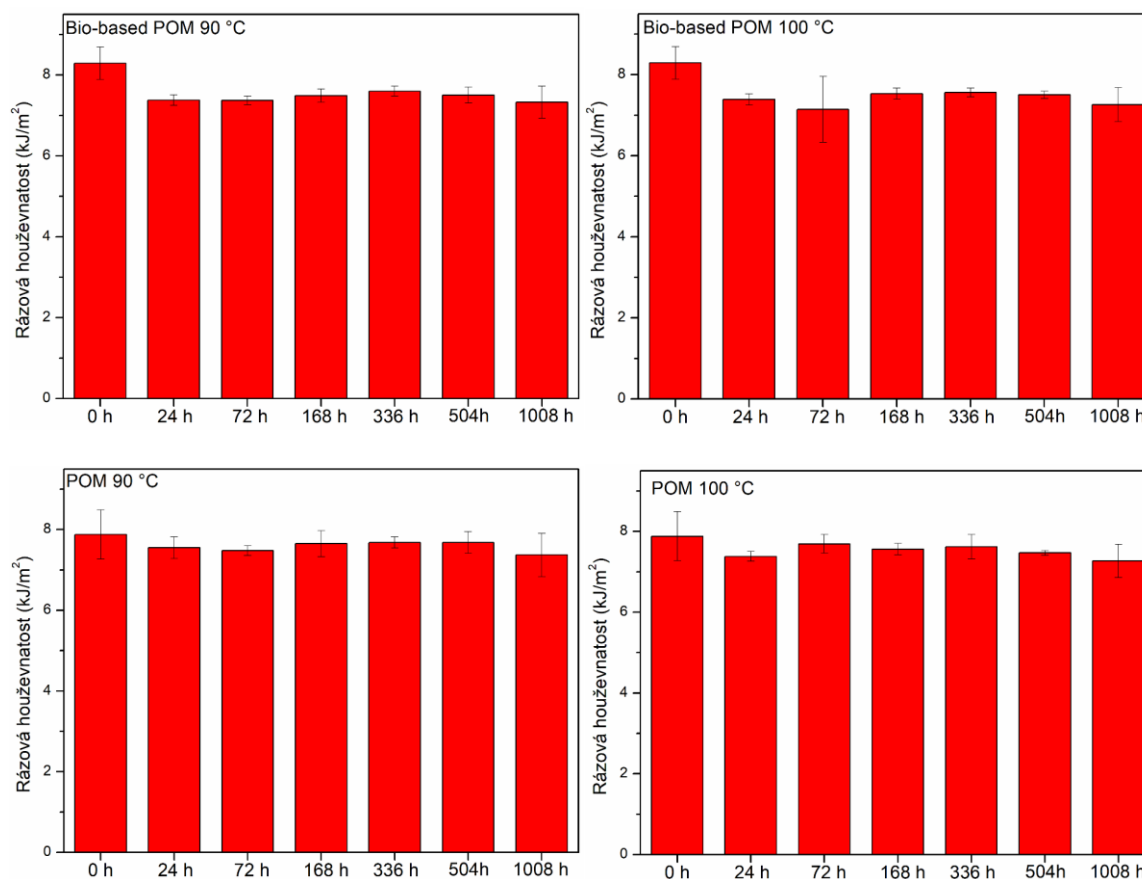


Obrázek 24 Vývoj Youngova modulu bio-based POM a POM

Vývoj Charpyho houževnatosti je znázorněn na Obrázku 25. Při měření Charpyho rázové houževnatosti se zaznamenává energie absorbovaná při nárazu. Ta se následně přepočítává na Charpyho vrubovou rázovou houževnatost. Zde bylo zjištěno, že rázová houževnatost byla nejvyšší na začátku experimentu a postupně velice pozvolna klesala. Tento pokles je významnější u bio-based POM. Rozdíly mezi 0 h a 1008 h byly následující. Rázová houževnatost POM exponovaného 90 °C poklesla o 6,5 %. U POM exponovaného 100 °C byl pokles 7,7 %. Bio-based POM zaznamenal snížení o 11,6 % a 12,4 % (90 °C a 100 °C expozice). Rázová houževnatost bio-based POM před expozicí teplotám byla naopak mírně větší, než počáteční rázová houževnatost standardního POM (rozdíl byl do 10 %). Po počátečním poklesu se hodnoty rázové houževnatosti u jednotlivých typů POM držely na podobné úrovni po celou dobu experimentu. Nebyl také zaznamenán zásadní rozdíl mezi teplotami stárnutí vzorků.

Rozdíly mezi 0 h a 1008 h byly následující. Rázová houževnatost POM exponovaného 90 °C poklesla o 6,5 %. U POM exponovaného 100 °C byl pokles 7,7 %. Bio-based POM zaznamenal snížení o 11,6 % a 12,4 % (90 °C a 100 °C expozice). Rázová houževnatost bio-based POM před expozicí teplotám byla naopak mírně větší, než počáteční rázová houževnatost standardního POM (rozdíl byl do 10 %). Po počátečním poklesu se hodnoty rázové houževnatosti u jednotlivých typů POM držely na podobné úrovni po celou dobu experimentu. Nebyl také zaznamenán zásadní rozdíl mezi teplotami stárnutí vzorků.

Výsledky z tahových zkoušek naznačují, že oblast elastické deformace a napětí při přetržení spolehlivě odráží změny ve vzorcích způsobené zvýšenými teplotami. Tyto veličiny byly u většiny vzorků vypočteny s poměrně malou chybou a sledují trendy v závislosti na rostoucím čase expozice zvýšené teplotě. Naopak prodloužení vzorku bylo vyhodnoceno s velkou chybou, i když byla testovací tělesa vyrobena vstřikováním a měřena dle normy.



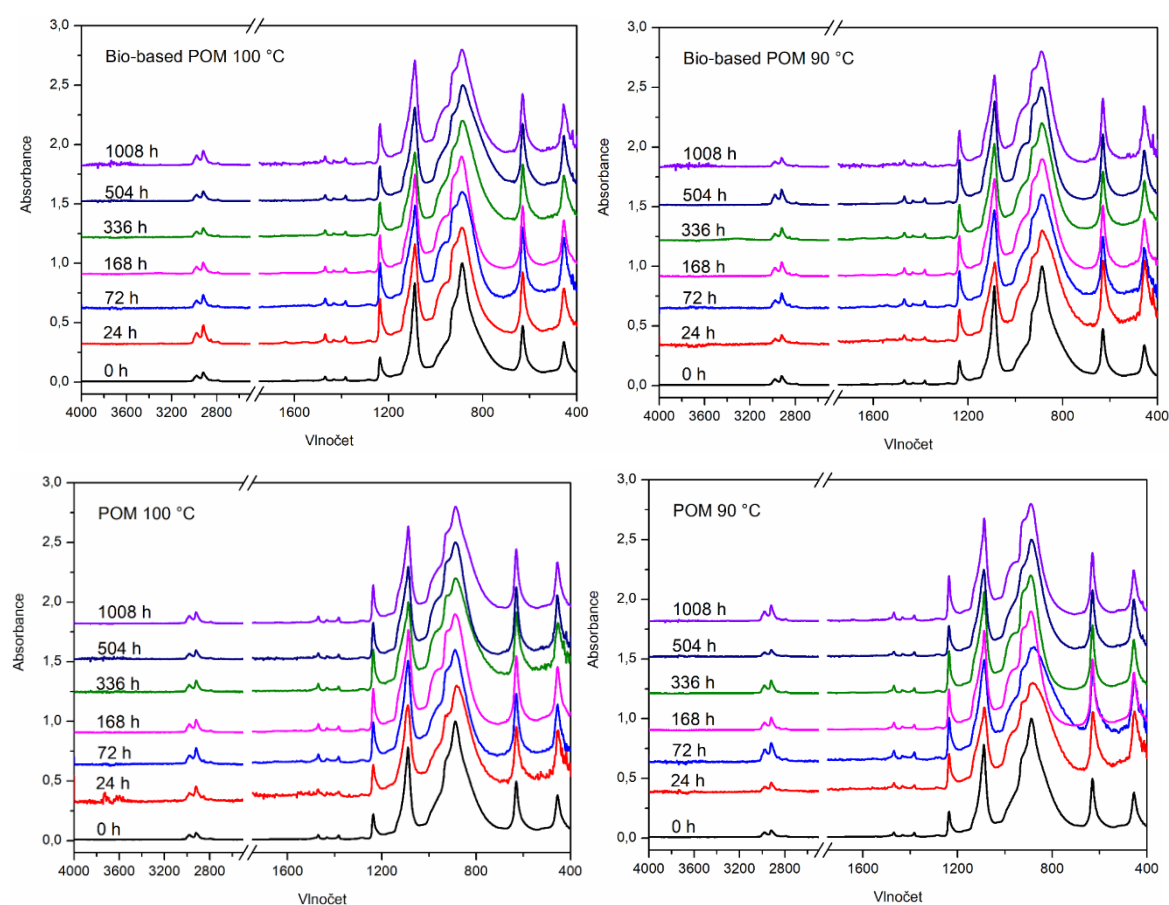
Obrázek 25 Vývoj Charpyho vrubové houževnatosti bio-based POM a POM

6.3 Struktura testovaných vzorků

Při měření infračervených spekter byly identifikovány tyto hlavní spektrální pásy [16], které lze pozorovat na Obrázku 27.

2980 a 2920 cm^{-1}	asymetrické a symetrické valenční vibrace CH_2 skupin
1471 a 1380 cm^{-1}	deformační vibrace CH skupin
1240 cm^{-1}	symetrické valenční vibrace C-O-C etherová skupina
1090 cm^{-1}	asymetrické valenční vibrace C-O-C etherová skupina
930 a 890 cm^{-1}	symetrická valenční vibrace C-O-C etherová skupina
630 a 455 cm^{-1}	deformační vibrace C-O-C

Mezi jednotlivými skupinami vzorků nebyly příliš znatelné rozdíly. Významným zjištěním je, že u žádného typu POM nedošlo k vytvoření karbonylových skupin, a tedy významné tepelné degradaci struktury polymerů. Vibrační pás karbonylové skupiny na pozici cca 1730 cm^{-1} nebyl ve spektrech pozorován. S rostoucí dobou tepelného stárnutí však došlo k nárůstu intenzity v oblasti symetrických valenčních vibrací etherové skupiny, cca 975 cm^{-1} . Nejspíše to souvisí s procesem uspořádání řetězce během začátku teplotního namáhání a související dokrystalizací, díky které mohou být tato spektra výraznější.



Obrázek 26 Vývoj FTIR spekter v čase expozice zvýšené teplotě bio-based POM a POM

ZÁVĚR

V této bakalářské práci byl analyzován vliv tepelného zatížení na vzorky kopolymeru polyoxomethylenu a jeho bio-based formy. Z obou materiálů byly vytvořeny dvě skupiny, které byly vloženy do sušáren. Tam byly exponovány teplotám 90 °C a 100 °C po dobu od šest týdnů. Vzorky byly připraveny vstřikováním a byly ve tvaru zkušebních těles pro tahové a rázové zkoušky.

Po vytažení vzorků v daných intervalech (24 h, 72 h, 168 h, 336 h, 504 h a 1008 h) následovala analýza vlastností, která proběhla využitím DSC, TGA, FTIR, tahových zkoušek a testů rázové houževnatosti. Vlastnosti těchto stárnutých vzorků pak byly porovnány mezi sebou i se vzorky, které tepelnou zátěží neprošly.

Analýza vzorků pomocí termických metod odhalila, že s největší pravděpodobností docházelo při tepelném stárnutí k lehké sekundární krystalizaci, což potvrdily primárně výsledky TGA. Při testech mechanických vlastností tato zjištění potvrzovala hodnoty Youngova modulu a také napětí při přetržení, které nejprve rostly a po nejčastěji 72 h začaly klesat. To poukazovalo na počátek degradace materiálu. Při analýze infračervených spekter nebyl zjištěn spektrální pás karbonylové skupiny okolo 1730 cm^{-1} , která by znamenala významnou teplotní degradaci. Byl však pozorován nárůst spektrálního pásu v oblasti cca 975 cm^{-1} , která pravděpodobně potvrzuje teorii sekundární rekrystalizace.

Během experimentu byly pozorovány známky degradace obou typů materiálu; mechanické zkoušky odhalily nepatrně větší degradaci u vzorků exponovaných 100 °C. Nebyly však zjištěny žádné zásadní rozdíly mezi polyoxomethylenem z fosilních zdrojů a jeho bio-based formou. Je tedy možné tvrdit, že bio-based POM je vhodnou náhradou klasického polyoxomethylenu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LÜFTL, S.; P.M., Visakh a CHANDRAN, S. (ed.). *Polyoxymethylene Handbook*. Online. Wiley, 2014. ISBN 9781118385111. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9781118914458>. [cit. 2025-05-10].
- [2] RUDIN, A. a CHOI, P. Ionic and Coordinated Polymerizations. Online. In: *The Elements of Polymer Science & Engineering*. Elsevier, 2013, s. 449-493. ISBN 9780123821782. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382178-2.00011-0>. [cit. 2025-05-11].
- [3] PENCZEK, S.; PRETULA, J. a SŁOMKOWSKI, S. Ring-opening polymerization. Online. *Chemistry Teacher International*. 2021, roč. 3, č. 2, s. 33-57. ISSN 2569-3263. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0028>. [cit. 2025-05-11].
- [4] *POM (copo): Polyoxymethylene (copolymer)*. Online. NETZSCH Polymers. Dostupné z: <https://polymers.netzsch.com/Materials/Details/31>. [cit. 2025-05-16].
- [5] CHEN, C. S. H. Polymerization and copolymerization of trioxane: Factors influencing molecular weight and end groups. Online. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1975, roč. 13, č. 5, s. 1183-1208. ISSN 0360-6376. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pol.1975.170130514>. [cit. 2025-05-11].
- [6] CHEN, C. S. H. Effect of gegen ion in cationic polymerization and copolymerization of trioxane. Online. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1976, roč. 14, č. 1, s. 129-142. ISSN 0360-6376. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pol.1976.170140113>. [cit. 2025-05-11].
- [7] *Use of biomass to produce polyoxymethylene copolymers (US)*. Přihl.: 13.08.2021. Uděl.: 17.02.2022. 045840. Dostupné také z: <https://patents.google.com/patent/WO2022036163A1/en>.
- [8] PIELICHOWSKA, K. Preparation and characterization of polyoxymethylene nanocomposites. Online. In: *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*. Elsevier, 2015, s. 103-125. ISBN 9781782423089. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-308-9.00006-9>. [cit. 2025-05-11].
- [9] PIOUS, C.V. a THOMAS, S. Polymeric Materials—Structure, Properties, and Applications. Online. In: *Printing on Polymers*. Elsevier, 2016, s. 21-39. ISBN 9780323374682. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37468-2.00002-6>. [cit. 2025-05-11].
- [10] LARSON, E. R. An Overview of Thermoplastic Materials. Online. In: *Thermoplastic Material Selection*. Elsevier, 2015, s. 97-143. ISBN 9780323312998. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31299-8.00004-0>. [cit. 2025-05-11].
- [11] MCKEEN, L. W. Polyether Plastics. Online. In: *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*. Elsevier, 2010, s. 73-98. ISBN 9780080964508. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096450-8.00005-3>. [cit. 2025-05-11].
- [12] MCKEEN, L. W. High-Temperature/High-Performance Polymers. Online. In: *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*. Elsevier, 2013, s. 271-297. ISBN 9781455728510. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2851-0.00011-6>. [cit. 2025-05-11].
- [13] ARCHODOULAKI, V.-M.; LÜFTL, S. a SEIDLER, S. Thermal degradation behaviour of poly(oxymethylene): 1. Degradation and stabilizer consumption. Online. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, roč. 86, č. 1, s. 75-83. ISSN 01413910.

- Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.011>. [cit. 2025-05-12].
- [14] SHI, J.; JING, B.; ZOU, X.; LUO, H. a DAI, W. Investigation on thermo-stabilization effect and nonisothermal degradation kinetics of the new compound additives on polyoxymethylene. Online. *Journal of Materials Science*. 2009, roč. 44, č. 5, s. 1251-1257. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3227-4>. [cit. 2025-05-12].
- [15] CRAIG, I.H.; WHITE, J.R. a KIN, P. Ch. Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene. Online. *Polymer*. 2005, roč. 46, č. 2, s. 505-512. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.019>. [cit. 2025-05-12].
- [16] PANG, Y.-J.; XU, W.-S.; YANG, B.-T.; NI, H.-Y. a CHEN, J. Influence of early thermal-oxidative ageing on the structure and properties of polyoxymethylene copolymer. Online. *Royal Society Open Science*. 2021, roč. 8, č. 6. ISSN 2054-5703. Dostupné z: <https://doi.org/10.1098/rsos.210034>. [cit. 2025-05-12].
- [17] KONARZEWSKI, M.; DUREJKO, T.; ŁAZIŃSKA, M.; CZERWIŃSKA, M.; PRASUŁA, P. et al. Thermo-oxidative aging of the polyoxymethylene (POM), acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polycarbonate (PC) polymers – a comparative study. Online. *Journal of Polymer Research*. 2022, roč. 29, č. 6. ISSN 1022-9760. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03065-8>. [cit. 2025-05-12].
- [18] ARCHODOULAKI, V.-M.; LÜFTL, S. a SEIDLER, S. Stabiliser consumption of polyoxymethylene investigated by means of the pressure oxidative induction time method. Online. *Polymer Testing*. 2008, roč. 27, č. 2, s. 234-242. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.11.001>. [cit. 2025-05-12].
- [19] *Polyoxymethylene Market*. Online. MARKETS AND MARKETS. Markets And Markets. 2023. Dostupné z: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polyoxymethylene-market-126414942.html>. [cit. 2025-05-16].
- [20] PRISMANE CONSULTING. *Global Polyoxymethylene (POM) Market Demand & Forecast Analysis, 2016-2032*. Online. Prismane Consulting. 2024. Dostupné z: <https://prismaneconsulting.com/report-details/global-polyacetal-pom-market-study>. [cit. 2025-05-12].
- [21] MORDOR INTELLIGENCE. *Polyoxymethylene (POM) Market SIZE & SHARE ANALYSIS - GROWTH TRENDS & FORECASTS UP TO 2029*. Online. Mordor Intelligence. 2023. Dostupné z: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/polyoxymethylene-pom-market>. [cit. 2025-05-12].
- [22] *Typical Applications of Acetal Resins*. Online. Omnexus. 2022. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyacetal-polyoxymethylene-pom-plastic/key-applications>. [cit. 2025-05-12].
- [23] *Discovering the POM Plastic: Polyoxymethylene and Acetal Applications*. Online. SUZHOU YIFUHUI NEW MATERIALS CO., LTD. Suzhou Yifuhui New Materials Co., Ltd. 2024. Dostupné z: https://pom-material.com/blog/discovering-the-pom-plastic-polyoxymethylene-and-acetal-applications/?utm_source=chatgpt.com. [cit. 2025-05-12].
- [24] *Milník ve výrobě společnosti Bosch: Vyrobeno 100 miliónů palivových modulů*. Online. MotoFocus.cz. 2011. Dostupné z: <https://motofocus.cz/vyrobci/1333,milnik-ve-vyrobe-spolecnosti-bosch-vyrobeno-100-milionu-palivovych-modulu>. [cit. 2025-05-12].

- [25] *Seat Belt Safety: How to Fix a Buckle That Won't Latch*. Online. Safety Restore. 2023. Dostupné z: <https://www.safetyrestore.com/blog/seat-belt-safety-how-to-fix-a-buckle-that-wont-latch/>. [cit. 2025-05-12].
- [26] *Automotive*. Online. Epimon. 2025. Dostupné z: <https://epimon.ae/sectors/automotive>. [cit. 2025-05-12].
- [27] BEEPLASTIC. *What Are the Uses of Polyoxymethylene? Exploring POM Applications in Automotive, Electronics, and More*. Online. BEEPLASTIC. <https://www.beeplastic.com/>. 2024. Dostupné z: <https://www.beeplastic.com/blogs/plastic-insights/what-are-the-uses-of-polyoxymethylene-exploring-pom-applications-in-automotive-electronics-and-more?srltid=AfmBOoqfAcT9IqwnESr97dYP6h8hFOiwoRHOL6wgSImvMZrCj8DvIntb>. [cit. 2025-05-12].
- [28] *What is POM plastic? Key properties, benefits & applications*. Online. EUROPLAS. © 2025. Dostupné z: <https://europlas.com.vn/en-US/blog-1/what-is-pom-plastic-key-properties-benefits-applications>. [cit. 2025-05-12].
- [29] HARVARD HEALTH PUBLISHING. *Safe and effective use of insulin requires proper storage*. Online. HARVARD HEALTH PUBLISHING. Harvard Health Publishing. 2018. Dostupné z: <https://www.health.harvard.edu/blog/safe-and-effective-use-of-insulin-requires-proper-storage-2018120415486>. [cit. 2025-05-12].
- [30] *Acetal Plastic Radial Ball Bearings*. Online. KMS. 2021. Dostupné z: <https://www.kmsbearings.com/standard-bearings/plastic-radial-ball-bearings/acetal-plastic-radial-ball-bearings.html>. [cit. 2025-05-12].
- [31] *Chimica oggi: =Chemistry today*. 37/4. Tekno Scienze, 2019. ISSN 0392-839X. Dostupné také z: <https://www.teknoscienze.com/chemistry-today/>.
- [32] NIZAMUDDIN, S.; BALOCH, A. J.; CHEN, Ch.; ARIF, M. a MUBARAK, N. M. Bio-based plastics, biodegradable plastics, and compostable plastics: biodegradation mechanism, biodegradability standards and environmental stratagem. Online. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2024, roč. 195. ISSN 09648305. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2024.105887>. [cit. 2025-05-12].
- [33] *Demand for Sustainable Materials Driving Growth*. Online. GLOBE NEWSWIRE. GLOBE NEWSWIRE. 2025. Dostupné z: https://www.globenewswire.com/news-release/2025/03/03/3035784/0/en/Bio-Based-Polymers-Market-Projected-to-Reach-USD-46-93-Billion-by-2032-Rising-Demand-for-Sustainable-Materials-Driving-Growth.html?utm_source=chatgpt.com. [cit. 2025-05-12].
- [34] RAGAERT, K.; DELVA, L. a VAN GEEM, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. Online. *Waste Management*. 2017, roč. 69, s. 24-58. ISSN 0956053X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>. [cit. 2025-05-16].
- [35] ISIKGOR, F. H. a BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. Online. *Polymer Chemistry*. 2015, roč. 6, č. 25, s. 4497-4559. ISSN 1759-9954. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>. [cit. 2025-05-13].
- [36] *Acetal Copolymer*. Online. CELANESE. Celanese.com. Dostupné z: <https://www.celanese.com/en/products/hostaform-celcon-pom-acetal-copolymer>. [cit. 2025-05-16].
- [37] MAHDI, H. I.; RAMLEE, N. N.; SANTOS, D. H. da S.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; DE OLIVEIRA, L. H. et al. Formaldehyde production using methanol and

- heterogeneous solid catalysts: A comprehensive review. Online. *Molecular Catalysis*. 2023, roč. 537. ISSN 24688231. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.112944>. [cit. 2025-05-16].
- [38] YUSUF, N. a ALMOMANI, F. Highly effective hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: A process economy & environmental aspects. Online. *Fuel*. 2023, roč. 332. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126027>. [cit. 2025-05-16].
- [39] *A step closer to more sustainable manufacturing*. Online. Habasit. Dostupné z: <https://www.habasit.com/en-GB/Plain-Landing-Pages/Bio-POM>. [cit. 2025-05-16].
- [40] *Start of DURACON® bG-POM production utilizing biomass*. Online. Polyplastics. 2021. Dostupné z: https://www.polycsr.com/en/highlight/2021_01.html. [cit. 2025-05-16].
- [41] *Bio-Based Polymers Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2025 - 2030)* Source: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bio-based-polymers-market>. Online. Mordor Intelligence. Dostupné z: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bio-based-polymers-market>. [cit. 2025-05-16].
- [42] GUIGO, N. a SBIRRAZZUOLI, N. Thermal Analysis of Biobased Polymers and Composites. Online. In: *Recent Advances, Techniques and Applications*. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Elsevier, 2018, s. 399-429. ISBN 9780444640628. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00002-4>. [cit. 2025-05-10].
- [43] LYNCH, J. M.; CORNIUK, R. N.; BRIGNAC, K. C.; JUNG, M. R.; SELLONA, K. et al. Differential scanning calorimetry (DSC): An important tool for polymer identification and characterization of plastic marine debris. Online. *Environmental Pollution*. 2024, roč. 346. ISSN 02697491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123607>. [cit. 2025-05-14].
- [44] MENCZEL, J. D. a PRIME, R. B. (ed.). *Thermal Analysis of Polymers*. Online. Wiley, 2009. ISBN 9780471769170. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9780470423837>. [cit. 2025-05-14].
- [45] PAVLÍNKOVÁ, M. *ČSN EN ISO 527-1 - Stanovení tahových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [46] *ČSN EN ISO 179-1 Plasty: stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy. Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška = Plastics - Determination of Charpy impact properties - Part 1: Non-instrumented impact test*. Praha: Český normalizační institut, [2001].
- [47] FRANCA, A. S. a OLIVEIRA, L. S. Spectroscopic Methods for Chemometric Identification of Defective and Nondefective Coffees. Online. In: *Coffee in Health and Disease Prevention*. Elsevier, 2015, s. 943-952. ISBN 9780124095175. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00104-2>. [cit. 2025-05-14].
- [48] SMITH, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Online. CRC Press, 2011. ISBN 9780429140587. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/b10777>. [cit. 2025-05-14].
- [49] DECHET, M. A.; BAUMEISTER, I. a SCHMIDT, J. Development of Polyoxymethylene Particles via the Solution-Dissolution Process and Application to the Powder Bed Fusion of Polymers. Online. *Materials*. 2020, roč. 13, č. 7. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma13071535>. [cit. 2025-05-14].

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Polymerace formaldehydu (nahore) a stabilizovaný řetězec POM (dole).....	13
Obrázek 2 Kopolymerace trioxanu s ethylenoxidem.....	13
Obrázek 3 Katalyzátory hexafluorofosforečnan 4-chlorobenzendiazonia (vlevo) a hexafluoroarzeničnan 4-chlorobenzendiazonia (vpravo).....	14
Obrázek 4 Stabilizátory melamin a trifenylofosfát	15
Obrázek 5 Zastoupení průmyslových odvětví ve využití POM.....	17
Obrázek 6 Palivový modul (vlevo) a západka bezpečnostního pásu (vpravo)	17
Obrázek 7 Inzulínové pero (vlevo) a ložiska (vpravo)	18
Obrázek 8 Zkušební tělesa pro mechanické zkoušky (nahore bio-based POM, dole POM)	23
Obrázek 9 DSC analýza bio-based POM (nahore) a POM (dole) před tepelným stárnutím.....	29
Obrázek 10 DSC analýza bio-based POM, 90 °C a POM, 100 °C po dobu 336 h.....	30
Obrázek 11 DSC analýza bio-based POM, 90 °C (nahore) a POM, 100 °C (dole) po dobu 1008 h.....	31
Obrázek 12 Průběh TG a dTG křivek bio-based POM při teplotě 90 °C, část 1.....	35
Obrázek 13 Průběh TG a dTG křivek bio-based POM při teplotě 90 °C, část 2.....	35
Obrázek 14 Průběh TG a dTG křivek bio-based POM při teplotě 100 °C, část 1.....	36
Obrázek 15 Průběh TG a dTG křivek bio-based POM při teplotě 100 °C, část 2.....	36
Obrázek 16 Průběh TG a dTG křivek POM při teplotě 90 °C, část 1.....	37
Obrázek 17 Průběh TG a dTG křivek POM při teplotě 90 °C, část 2.....	37
Obrázek 18 Průběh TG a dTG křivek POM při teplotě 100 °C, část 1.....	38
Obrázek 19 Průběh TG a dTG křivek POM při teplotě 100 °C, část 2.....	38
Obrázek 20 Tahová křivka některých vzorků bio-based POM.....	39
Obrázek 21 Tahová křivka některých vzorků POM	39
Obrázek 22 Vývoj napětí při přetržení během stárnutí vzorků bio-based POM a POM	40
Obrázek 23 Vývoj prodloužení při přetržení bio-based POM a POM.....	41
Obrázek 24 Vývoj Youngova modulu bio-based POM a POM.....	42
Obrázek 25 Vývoj Charpyho vrubové houževnatosti bio-based POM a POM	44
Obrázek 27 Vývoj FTIR spekter v čase expozice zvýšené teplotě bio-based POM a POM.....	45

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Porovnání vlastností POM-H a POM-C	15
Tabulka 2 Vývoj vlastností POM během teplotního stárnutí	32
Tabulka 3 Vývoj vlastností bio-based POM během teplotního stárnutí	33
Tabulka 4 Výsledky termogravimetrické analýzy	34

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

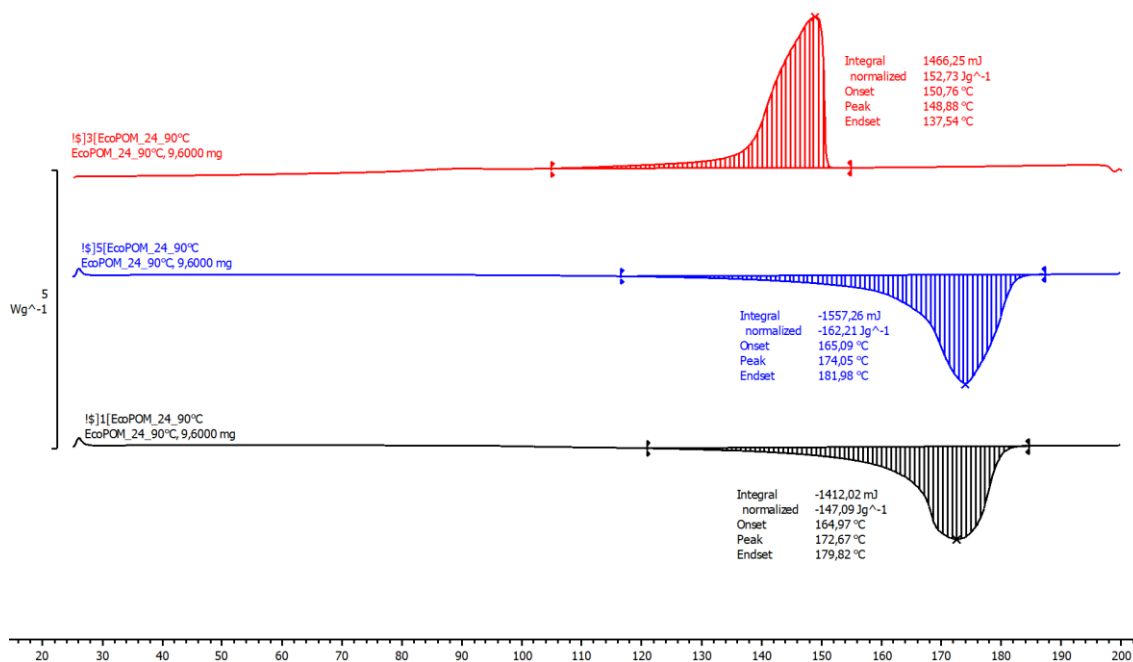
ATR	attenuated total reflectance
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTG	derivace termogravimetrie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HF C	Hostaform® C
ΔH	entalpie tání
ΔH_f^ρ	entalpie tání 100% krystalického polymeru
m_{res}	residuální hmotnost
POM	polyoxomethylen
POM-H	homopolymer polyoxomethylenu
POM-C	kopolymer polyoxomethylenu
TGA	termogravimetrická analýza
T_{md}	teplota maximální rychlosti rozkladu
T_d	teplota degradace
T_g	teplota skelného přechodu
T_c	teplota krystalizace
T_m	teplota tání
USD	americký dolar
X_c	podíl krystalické fáze

SEZNAM PŘÍLOH

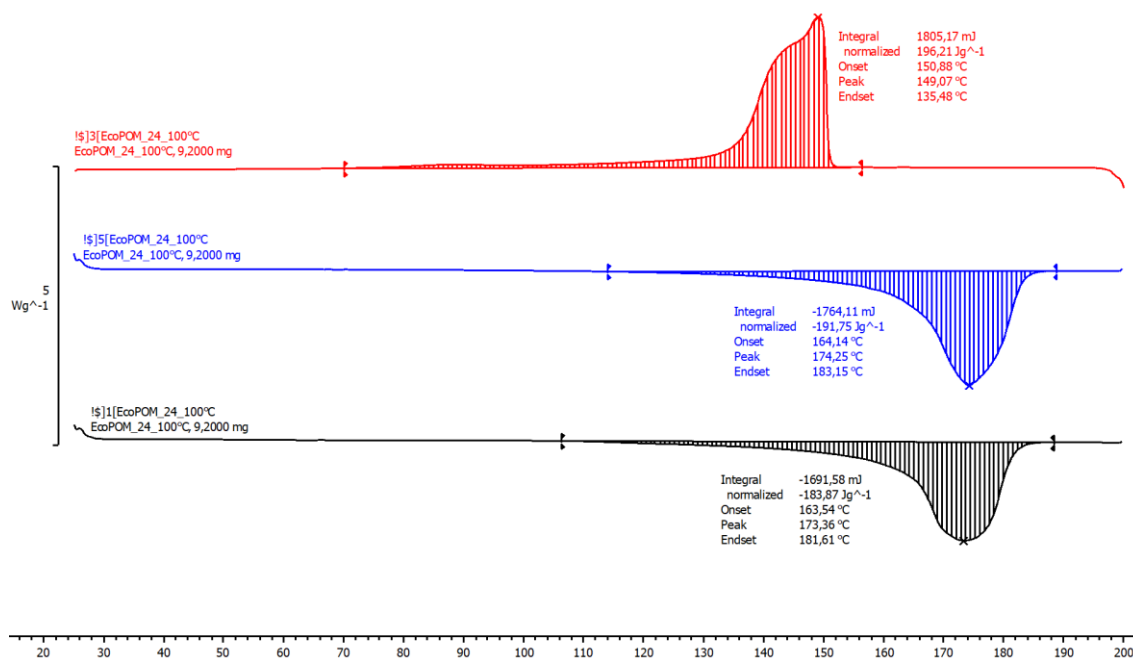
Příloha P I: DSC křivky

Příloha P II: Tahové křivky

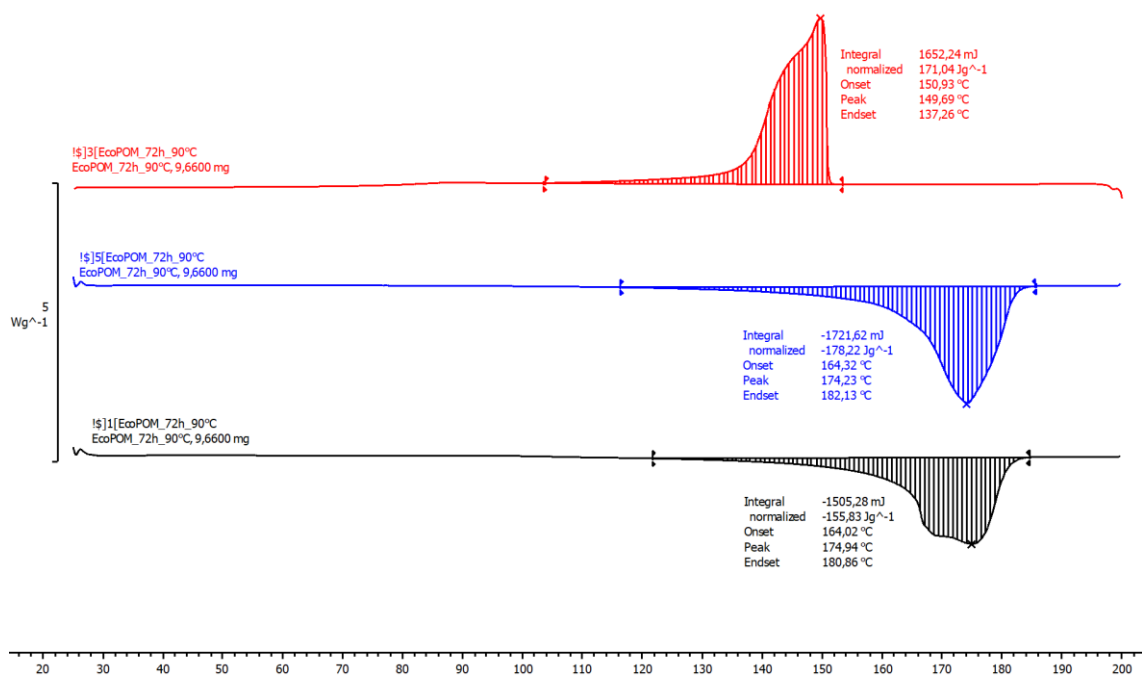
PŘÍLOHA P I: DSC KŘIVKY



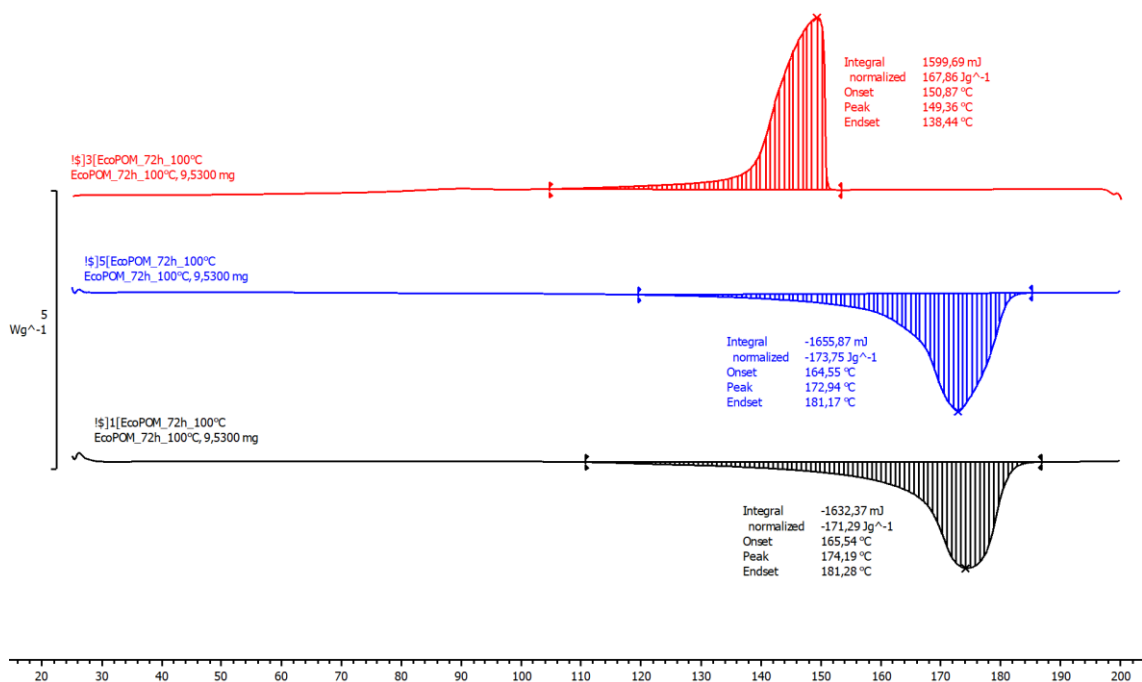
DSC křivka bio-based POM v čase 24 h a při teplotě stárnutí 90 °C



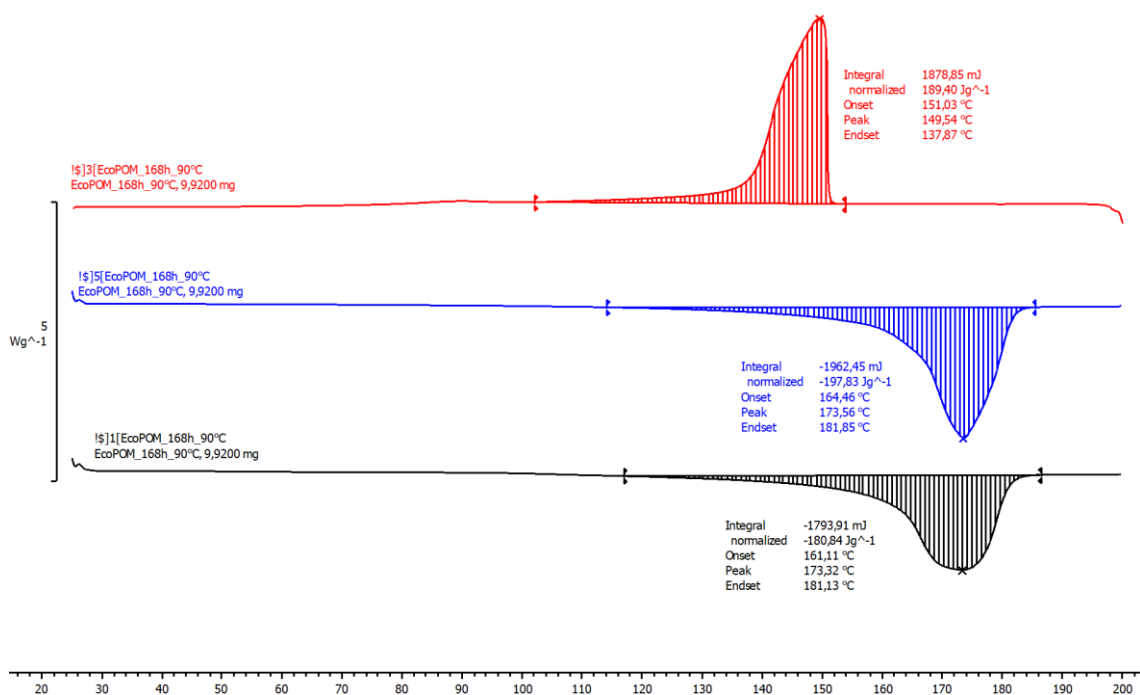
DSC křivka bio-based POM v čase 24 h a při teplotě stárnutí 100 °C



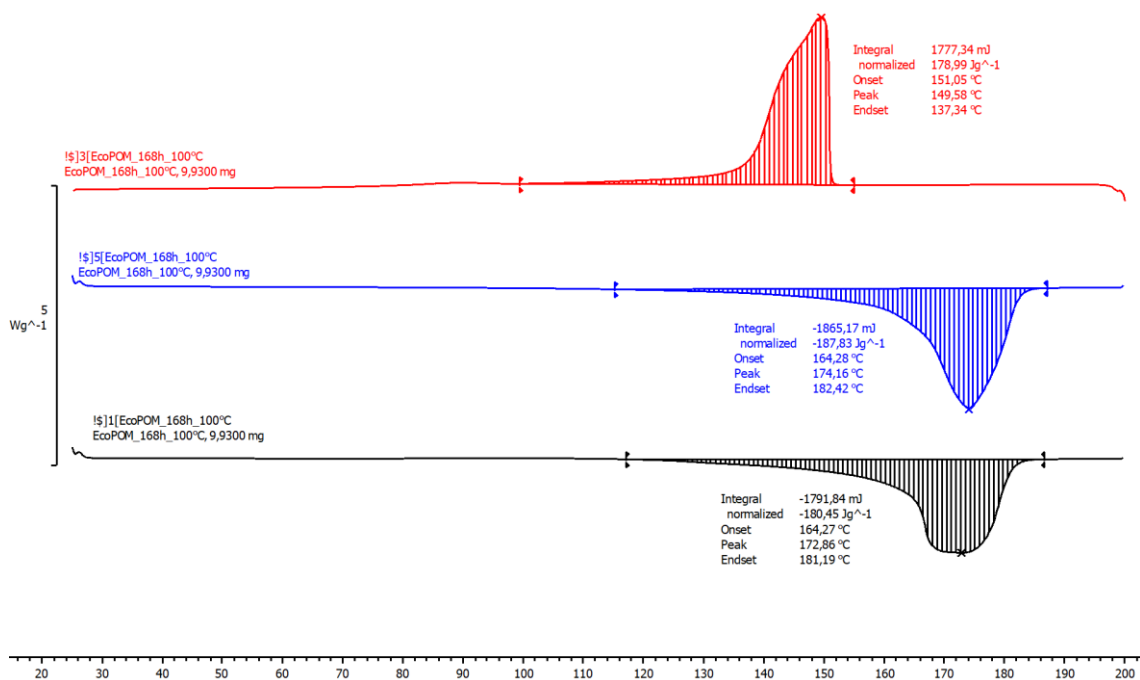
DSC křivka bio-based POM v čase 72 h a při teplotě stárnutí 90 °C



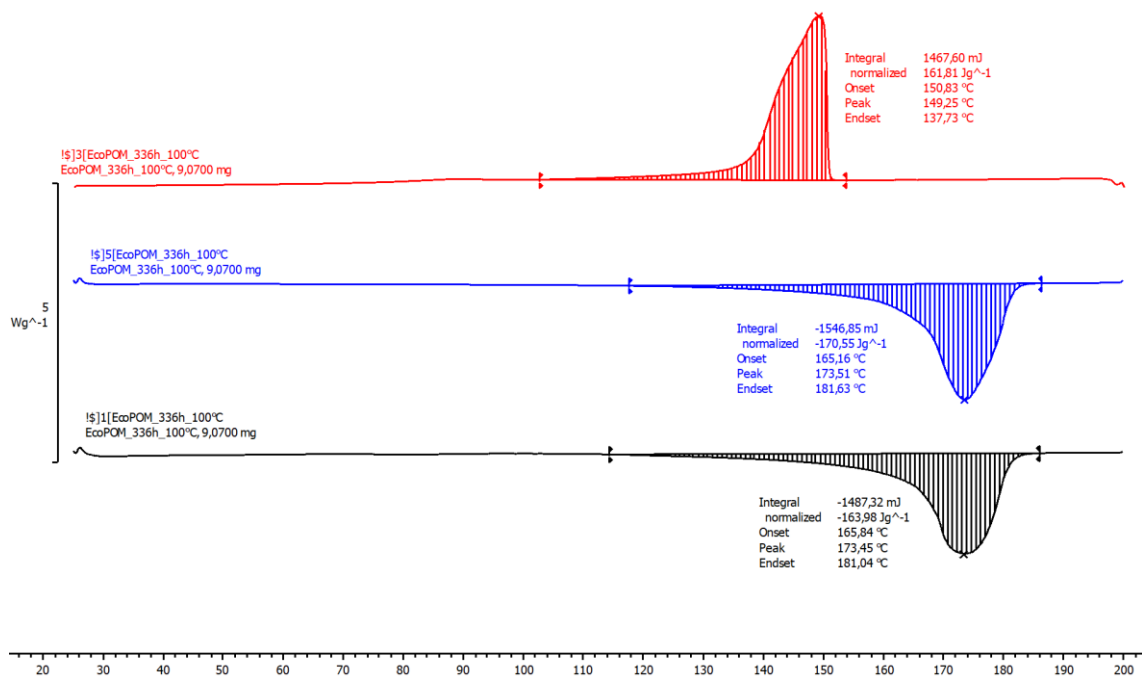
DSC křivka bio-based POM v čase 72 h a při teplotě stárnutí 100 °C



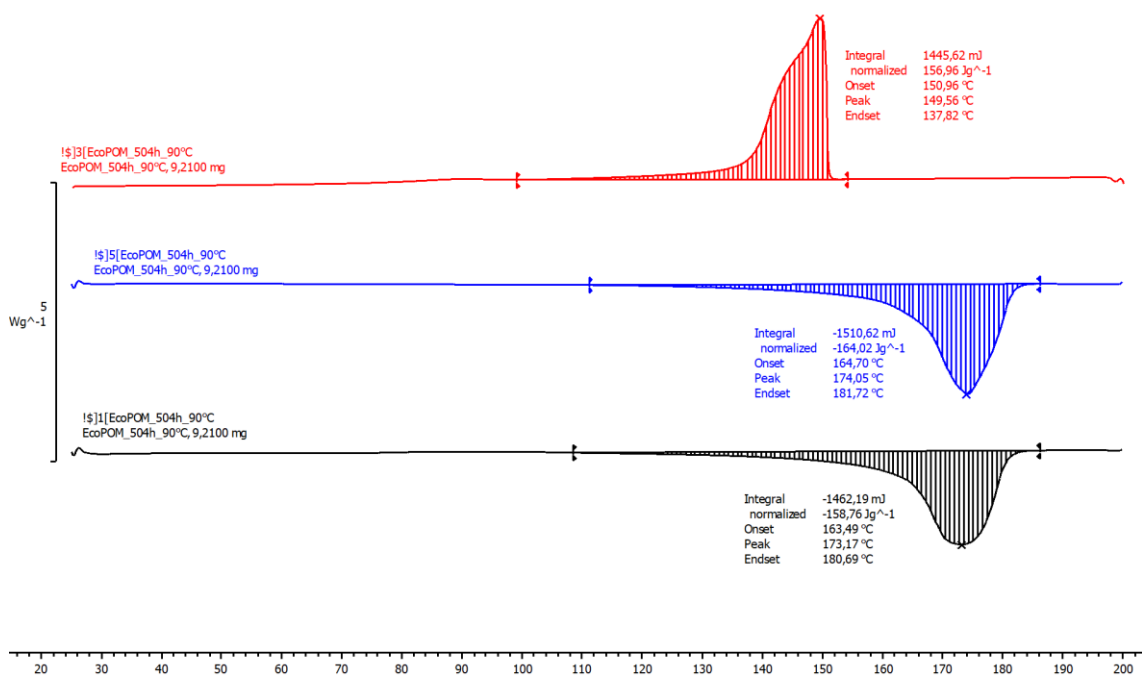
DSC křivka bio-based POM v čase 168 h a při teplotě stárnutí 90 °C



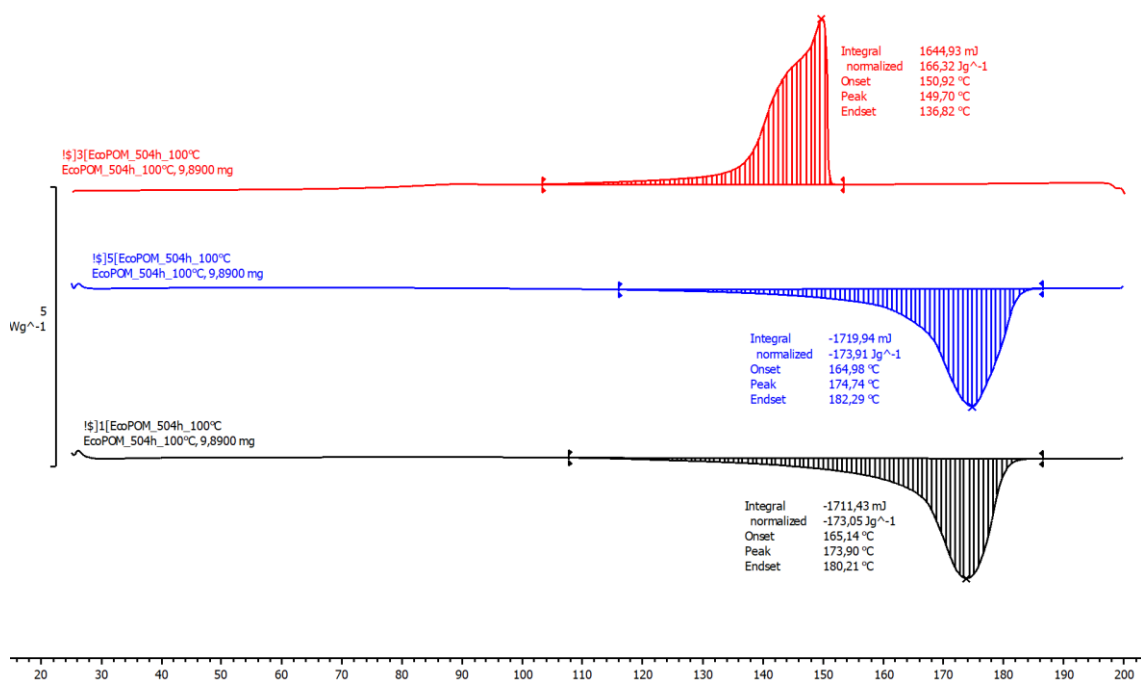
DSC křivka bio-based POM v čase 168 h a při teplotě stárnutí 100 °C



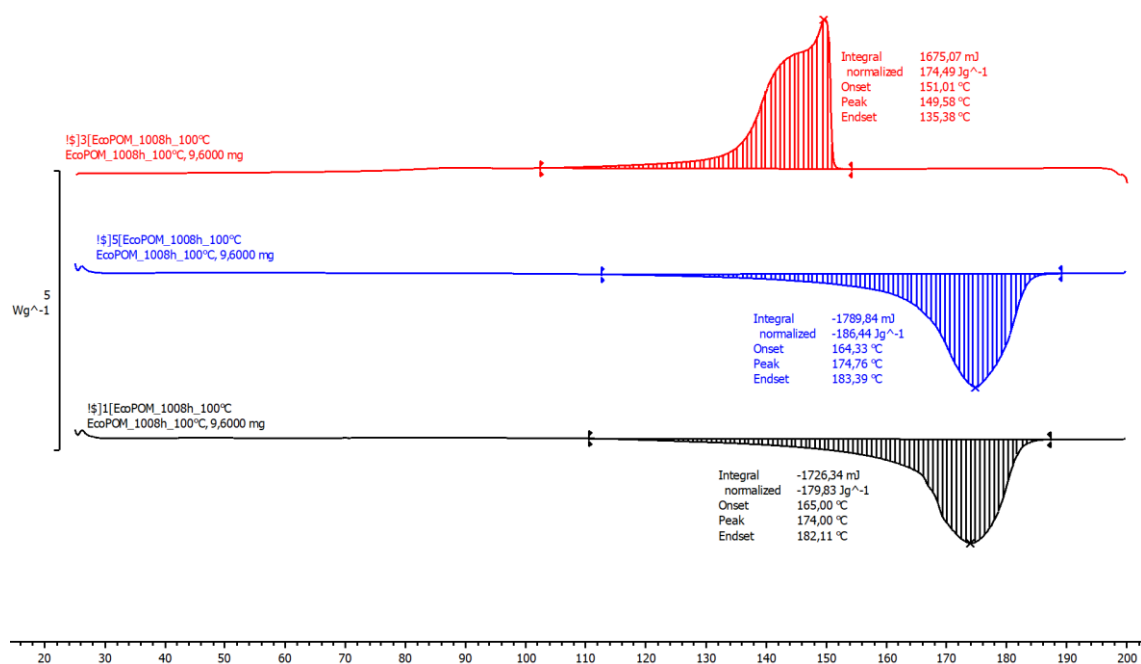
DSC křivka bio-based POM v čase 336 h a při teplotě stárnutí 100 °C



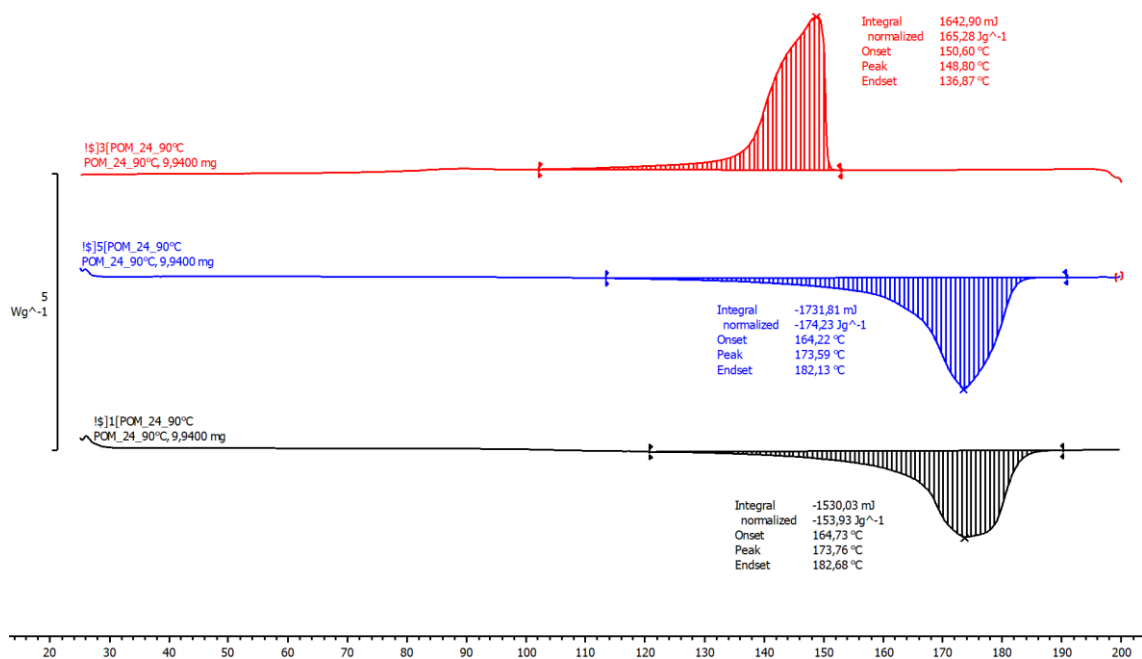
DSC křivka bio-based POM v čase 504 h a při teplotě stárnutí 90 °C



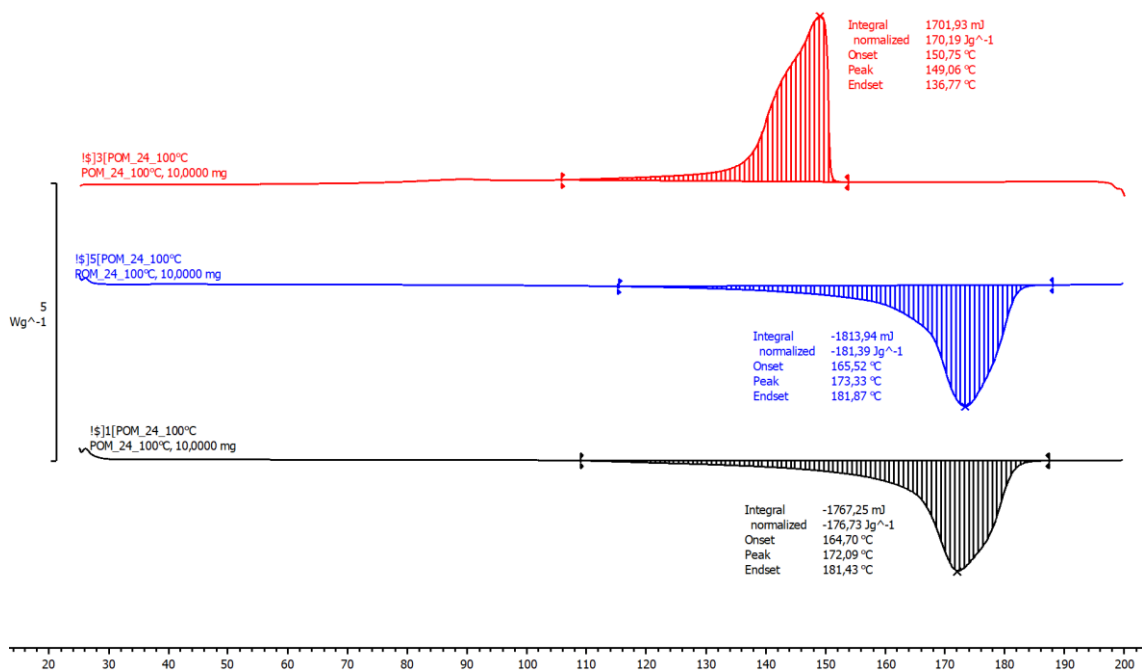
DSC křivka bio-based POM v čase 504 h a při teplotě stárnutí 100 °C



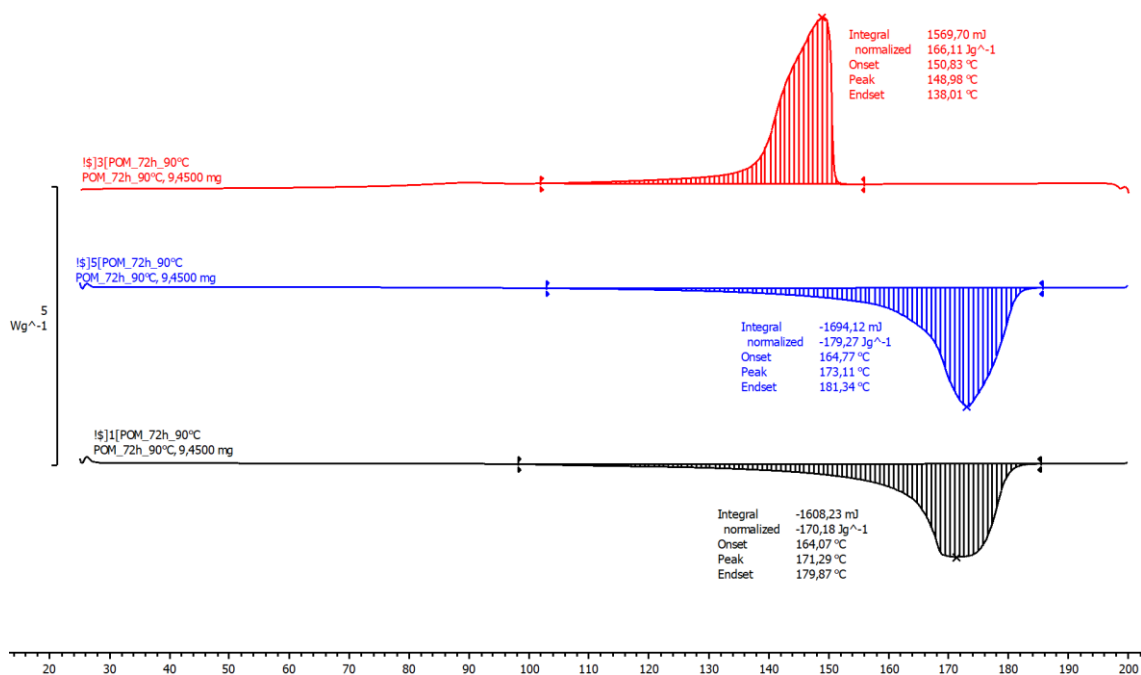
DSC křivka bio-based POM v čase 1008 h a při teplotě stárnutí 100 °C



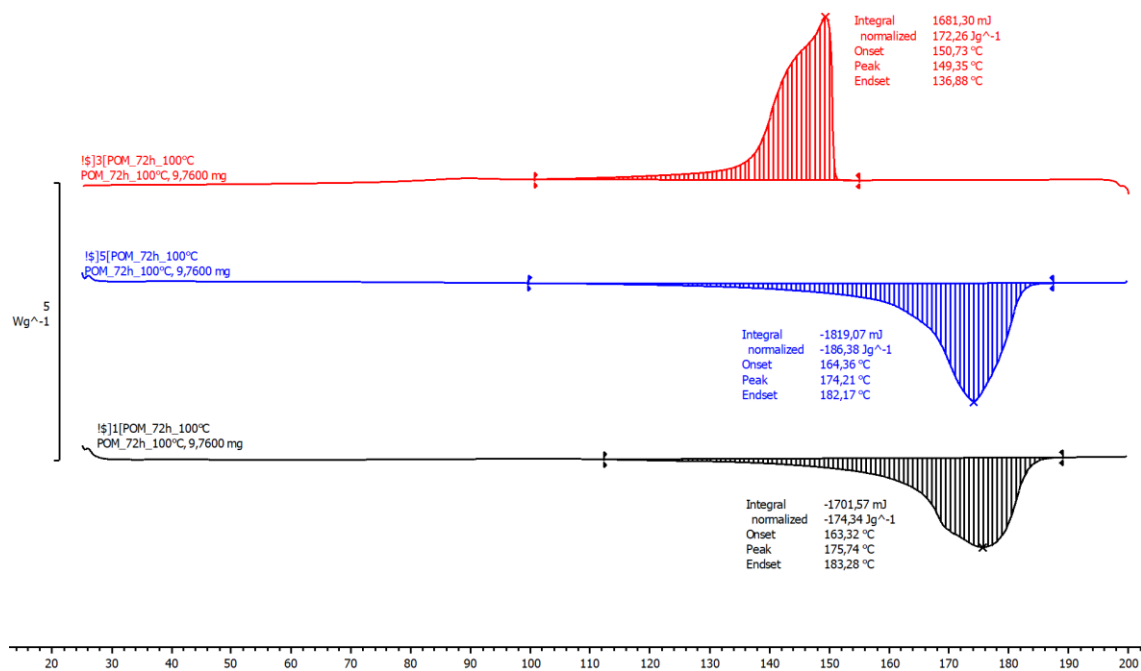
DSC křivka POM v čase 24 h a při teplotě stárnutí 90 °C



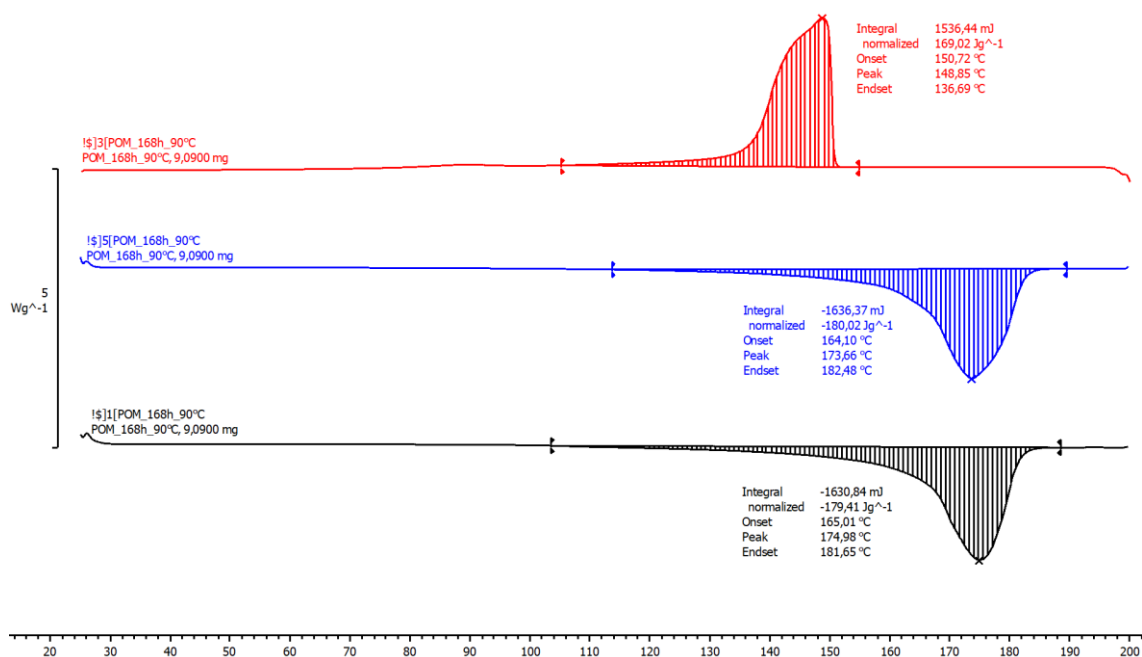
DSC křivka POM v čase 24 h a při teplotě stárnutí 100 °C



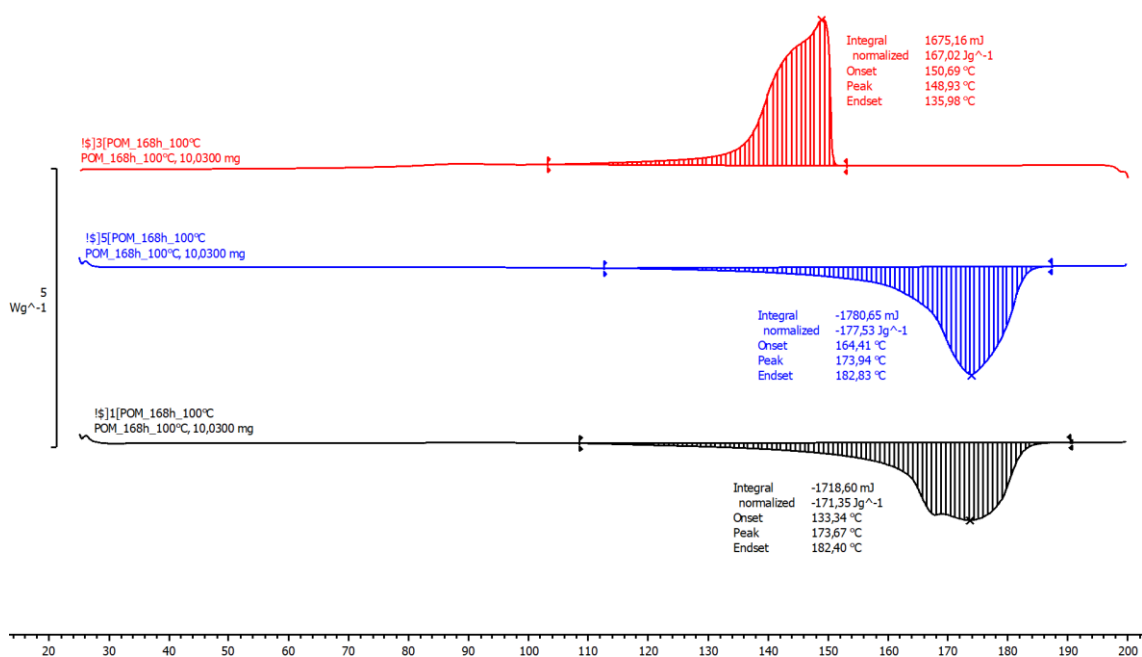
DSC křivka POM v čase 72 h a při teplotě stárnutí 90 °C



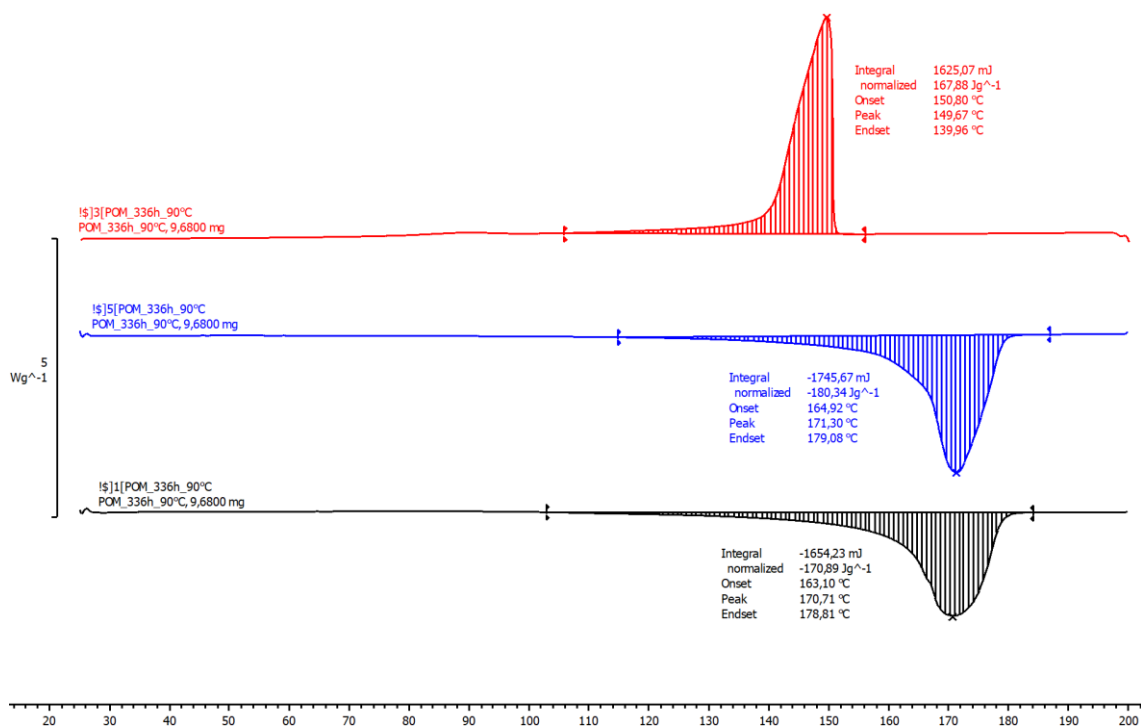
DSC křivka POM v čase 72 h a při teplotě stárnutí 100 °C



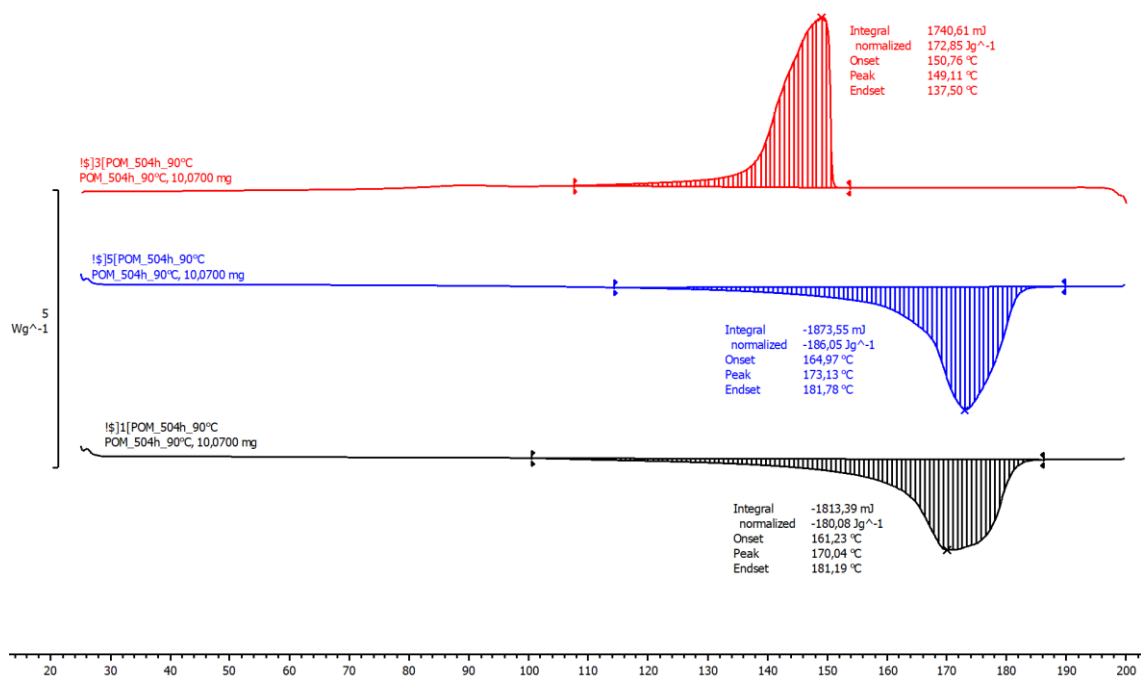
DSC křivka POM v čase 168 h a při teplotě stárnutí 90 °C



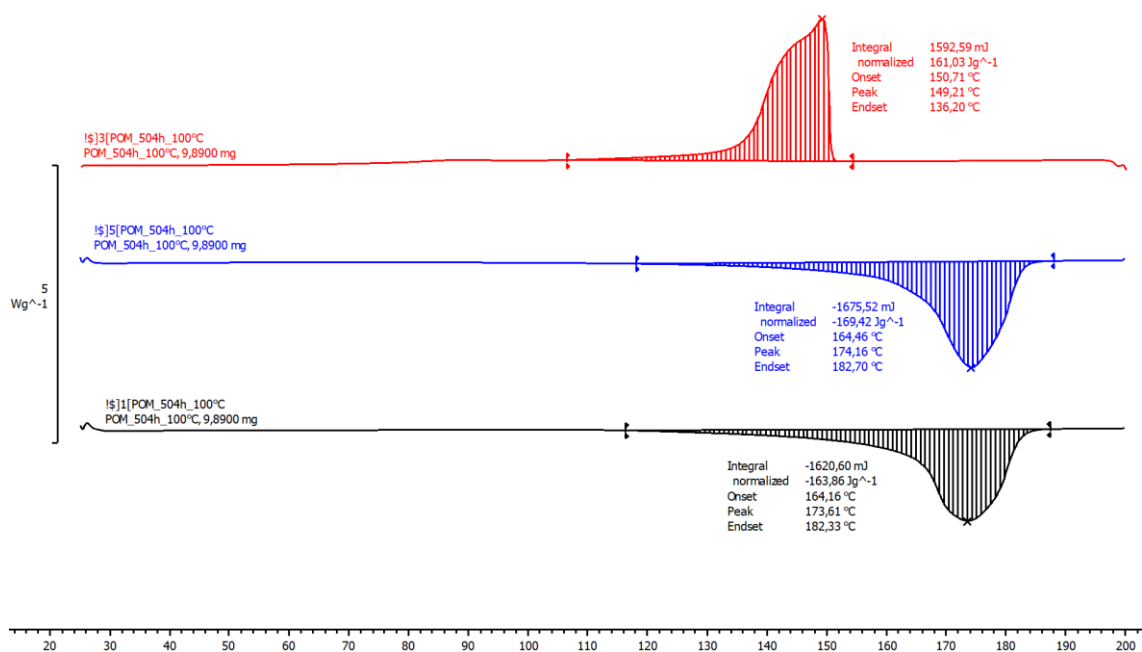
DSC křivka POM v čase 168 h a při teplotě stárnutí 100 °C



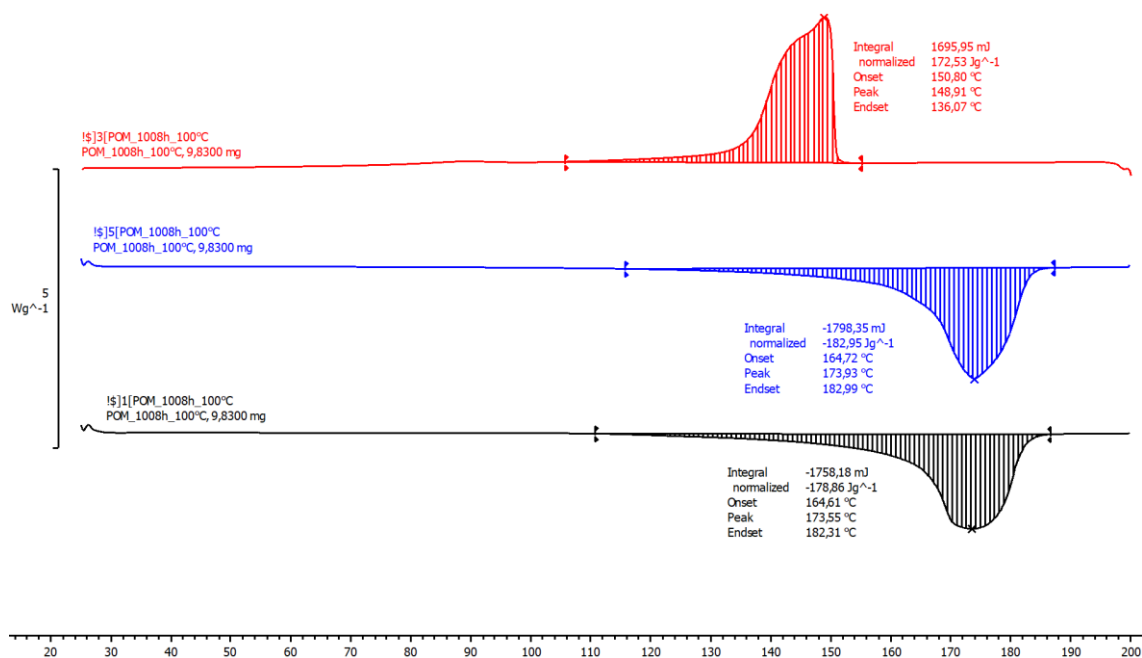
DSC křivka POM v čase 336 h a při teplotě stárnutí 90 °C



DSC křivka POM v čase 504 h a při teplotě stárnutí 90 °C

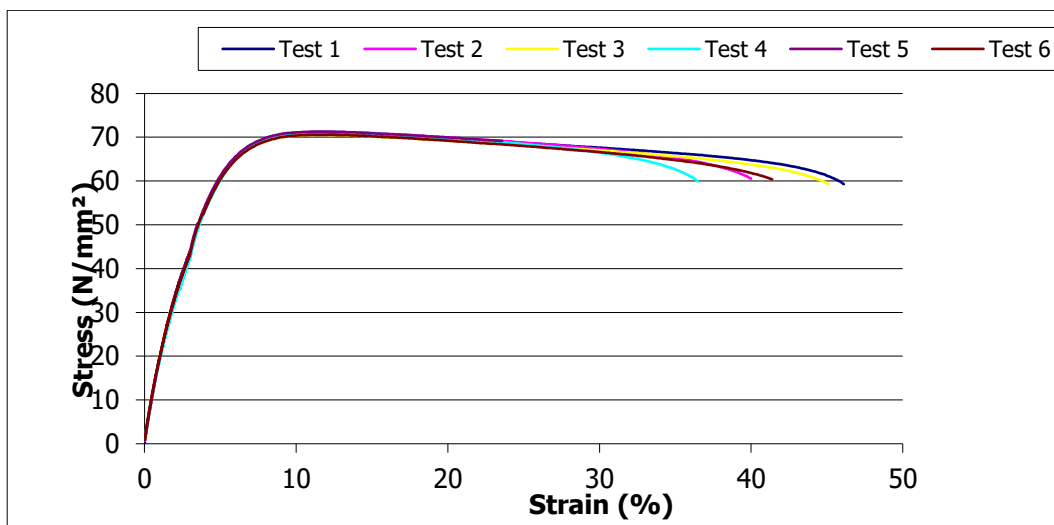


DSC křivka POM v čase 504 h a při teplotě stárnutí 100 °C

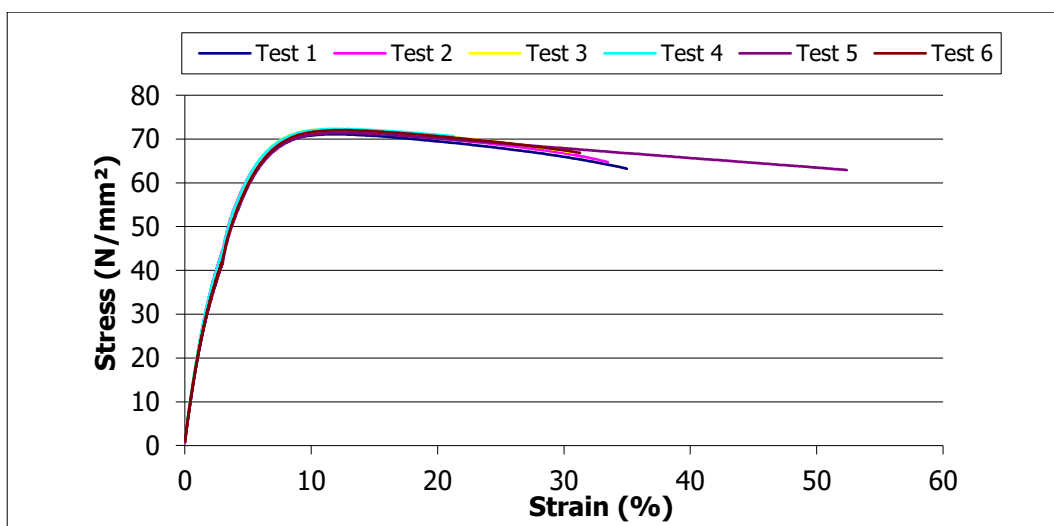


DSC křivka POM v čase 1008 h a při teplotě stárnutí 100 °C

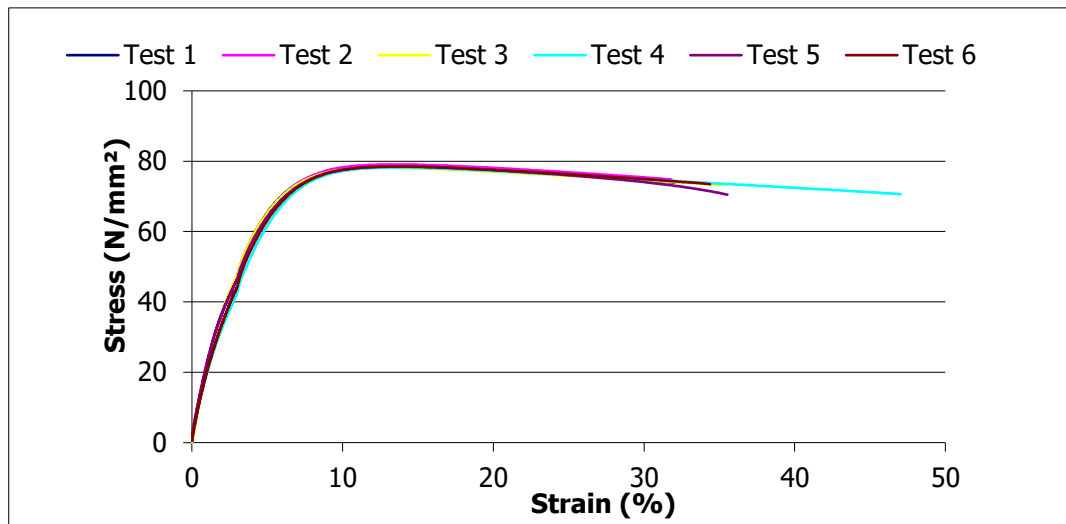
PŘÍLOHA P II: TAHOVÉ KŘIVKY



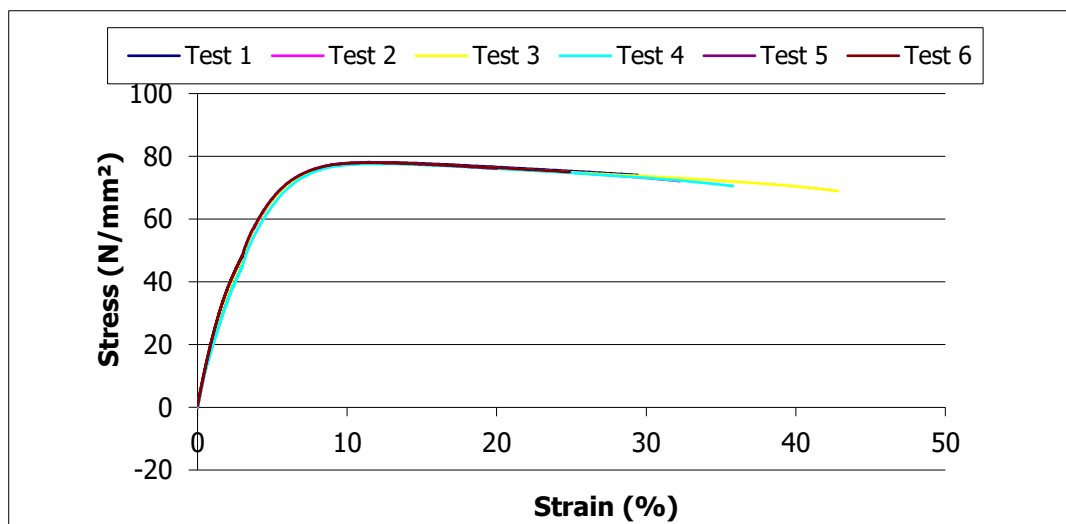
Tahová křivka bio-based POM před tepelným stárnutím



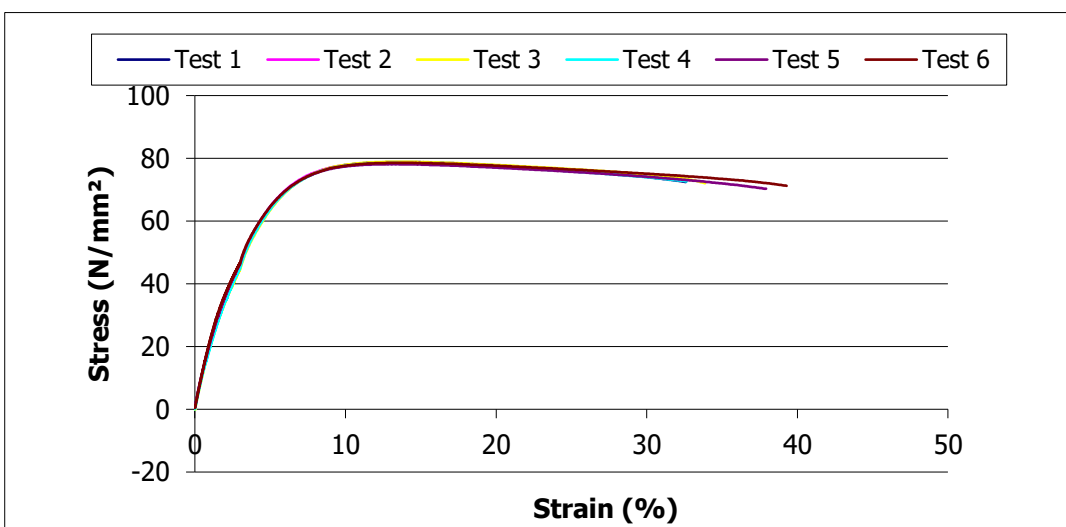
Tahová křivka bio-based POM v čase 24 h při teplotě stárnutí 90 °C



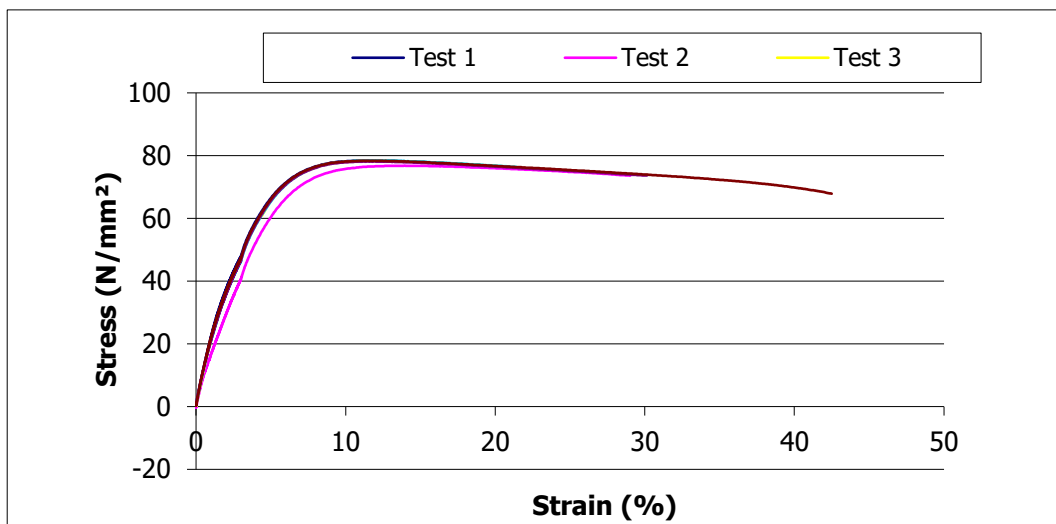
Tahová křivka bio-based POM v čase 24 h při teplotě stárnutí 100 °C



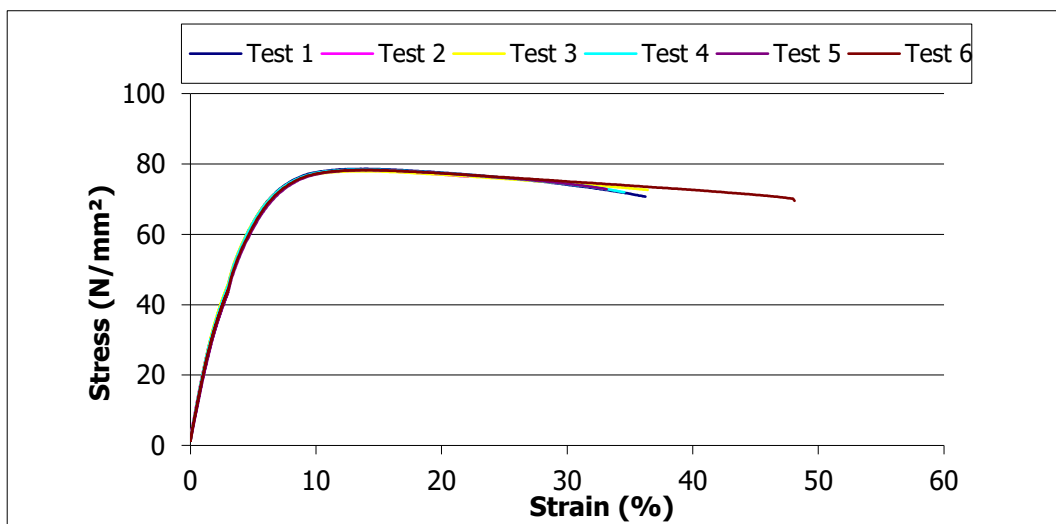
Tahová křivka bio-based POM v čase 72 h při teplotě stárnutí 90 °C



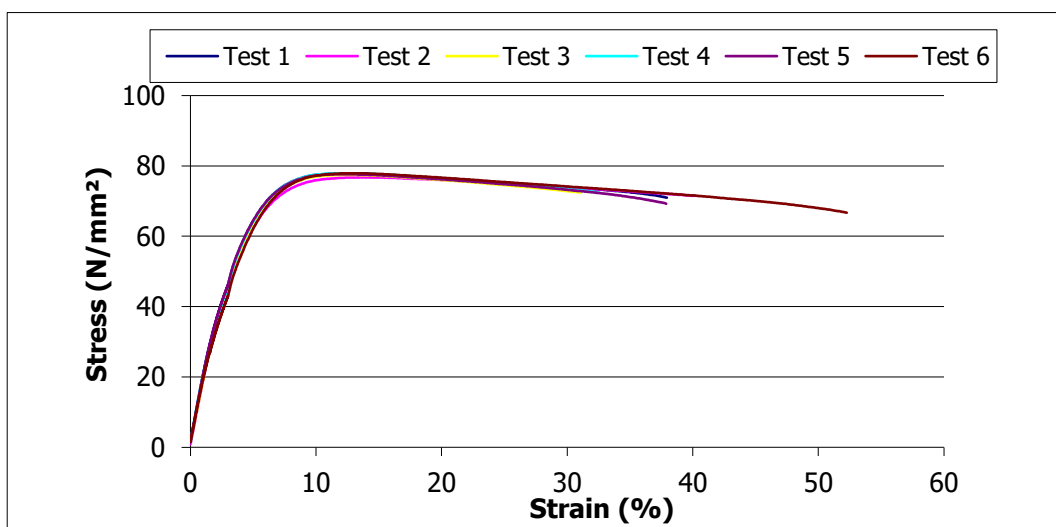
Tahová křivka bio-based POM v čase 72 h při teplotě stárnutí 100 °C



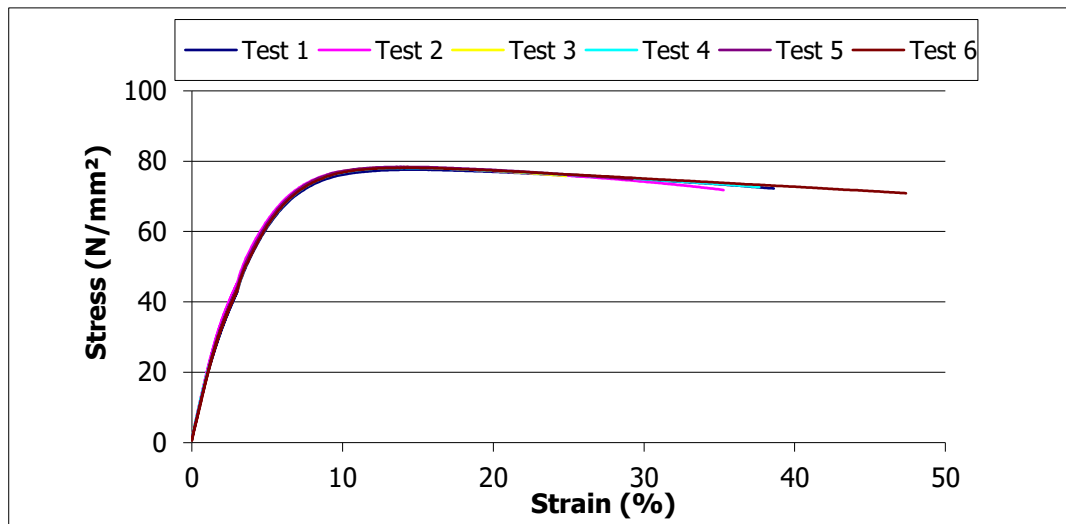
Tahová křivka bio-based POM v čase 168 h při teplotě stárnutí 90 °C



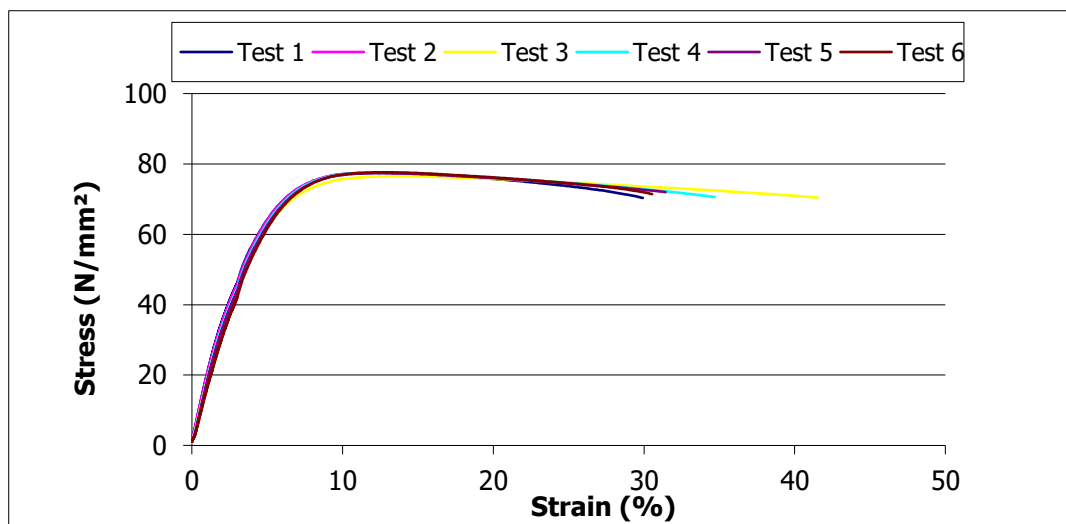
Tahová křivka bio-based POM v čase 168 h při teplotě stárnutí 100 °C



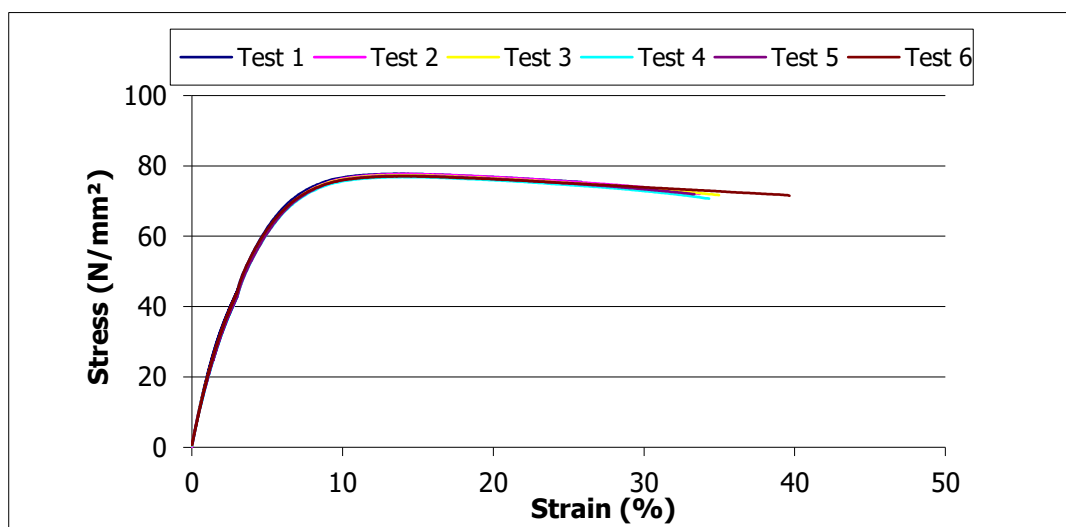
Tahová křivka bio-based POM v čase 336 h při teplotě stárnutí 90 °C



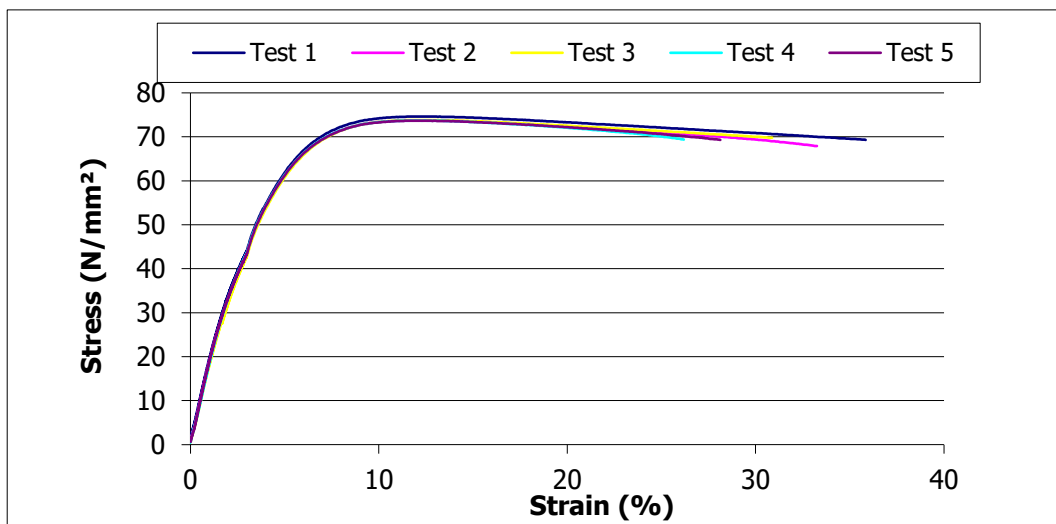
Tahová křivka bio-based POM v čase 336 h při teplotě stárnutí 100 °C



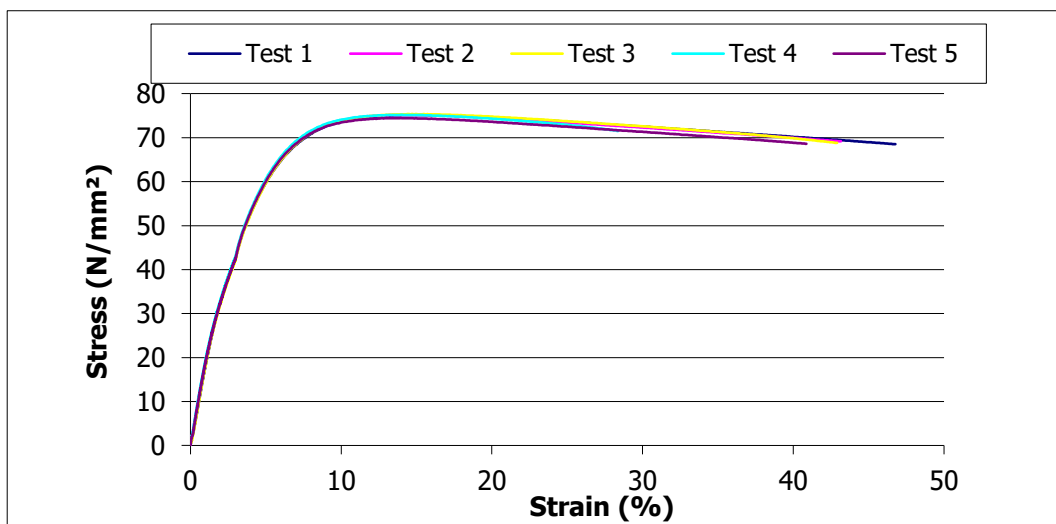
Tahová křivka bio-based POM v čase 504 h při teplotě stárnutí 90 °C



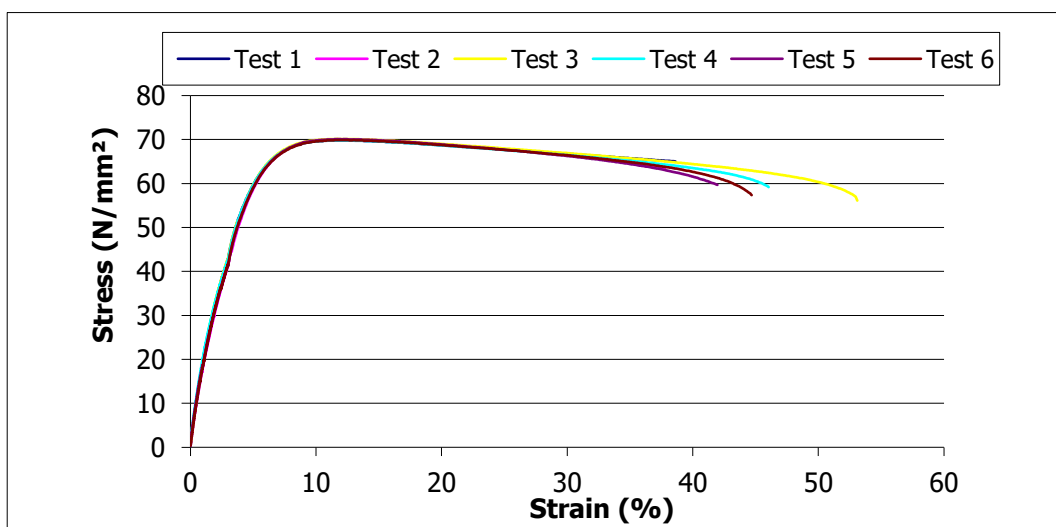
Tahová křivka bio-based POM v čase 504 h při teplotě stárnutí 100 °C



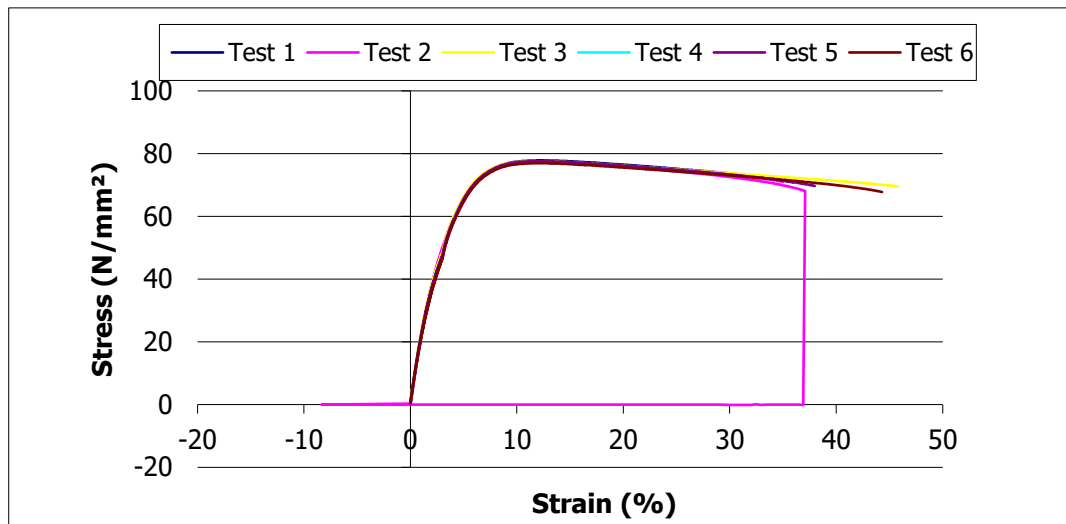
Tahová křivka bio-based POM v čase 1008 h při teplotě stárnutí 90 °C



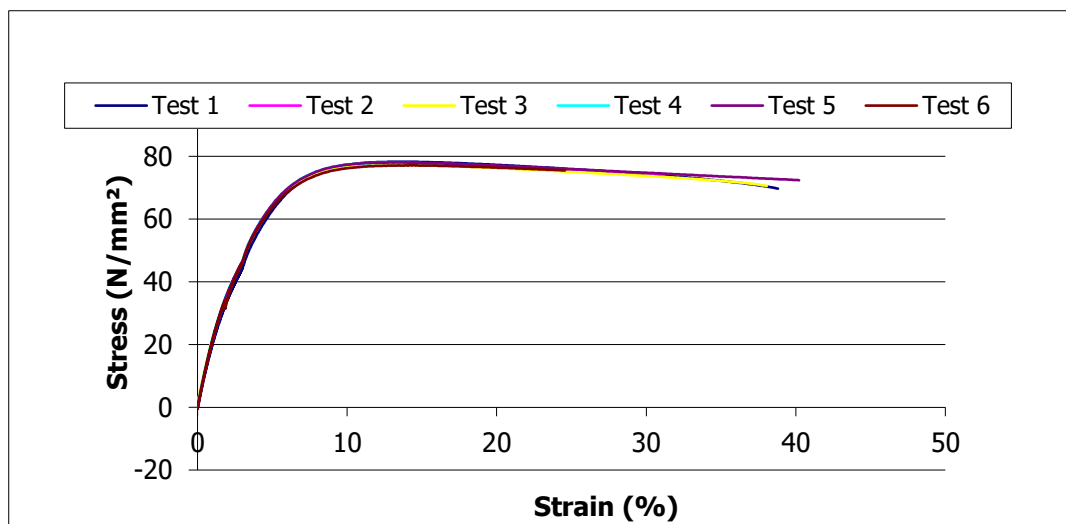
Tahová křivka bio-based POM v čase 1008 h při teplotě stárnutí 100 °C



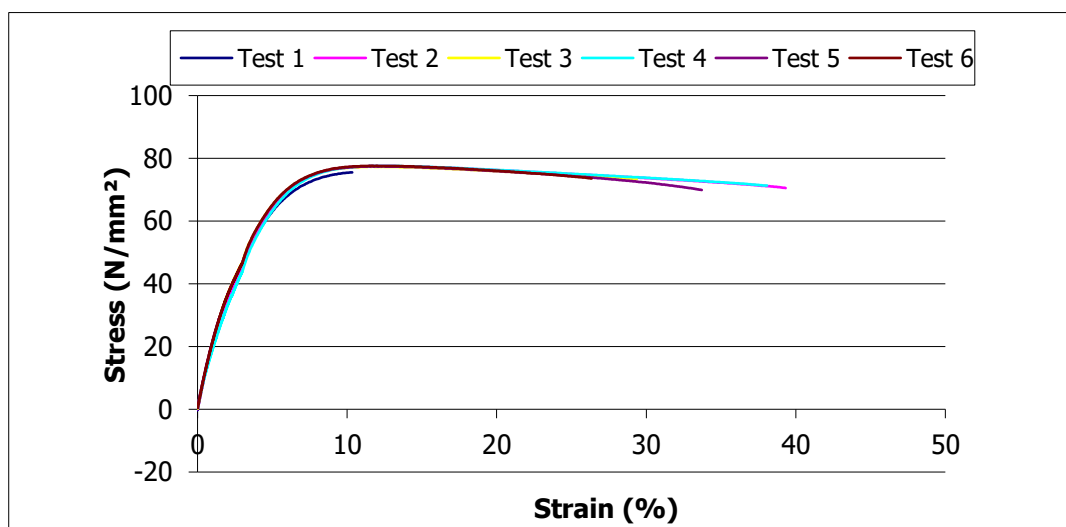
Tahová křivka POM před tepelným stárnutím



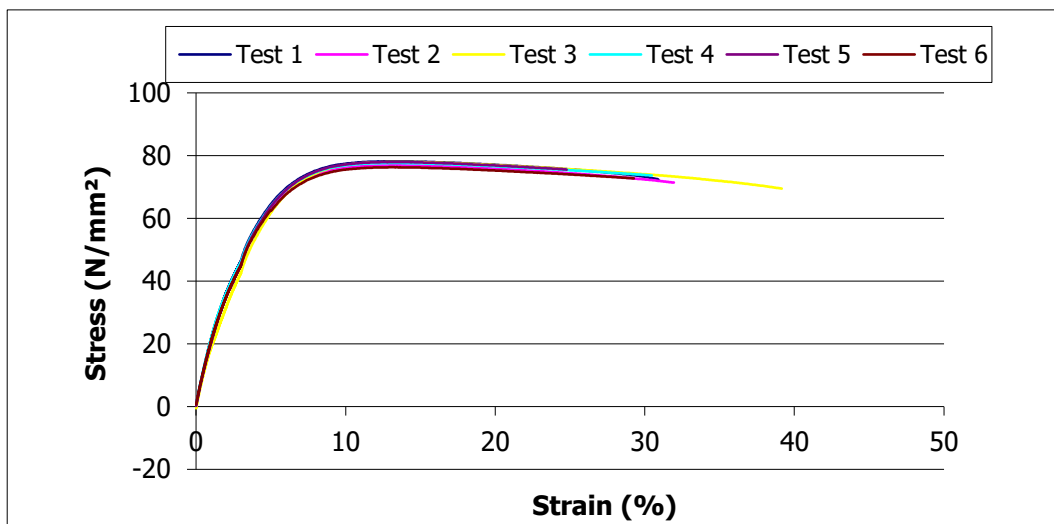
Tahová křivka POM v čase 24 h při teplotě stárnutí 90 °C



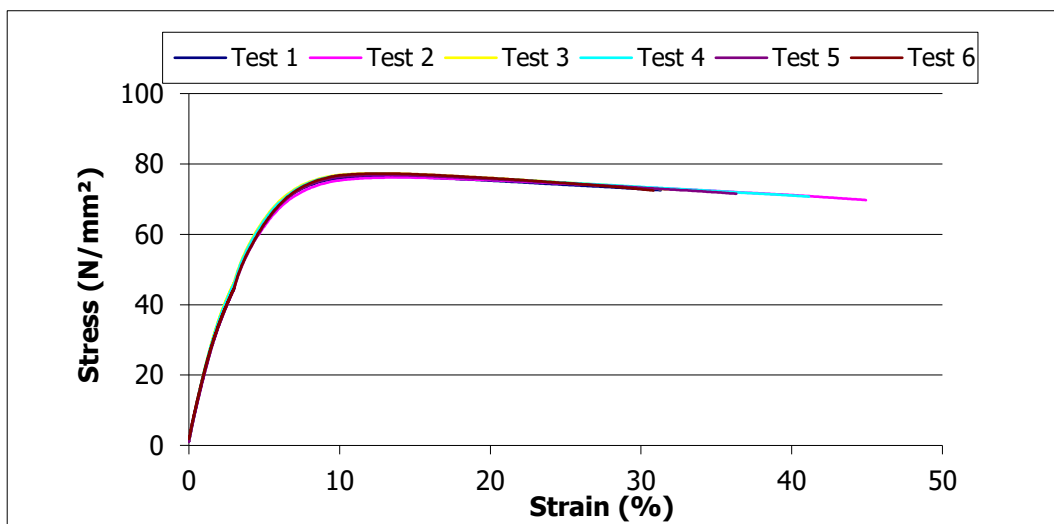
Tahová křivka POM v čase 24 h při teplotě stárnutí 100 °C



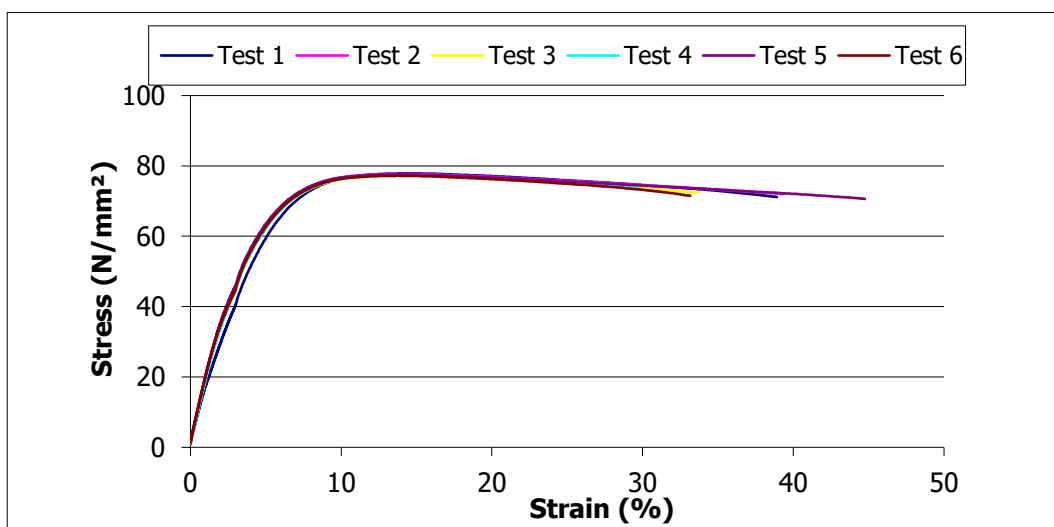
Tahová křivka POM v čase 72 h při teplotě stárnutí 90 °C



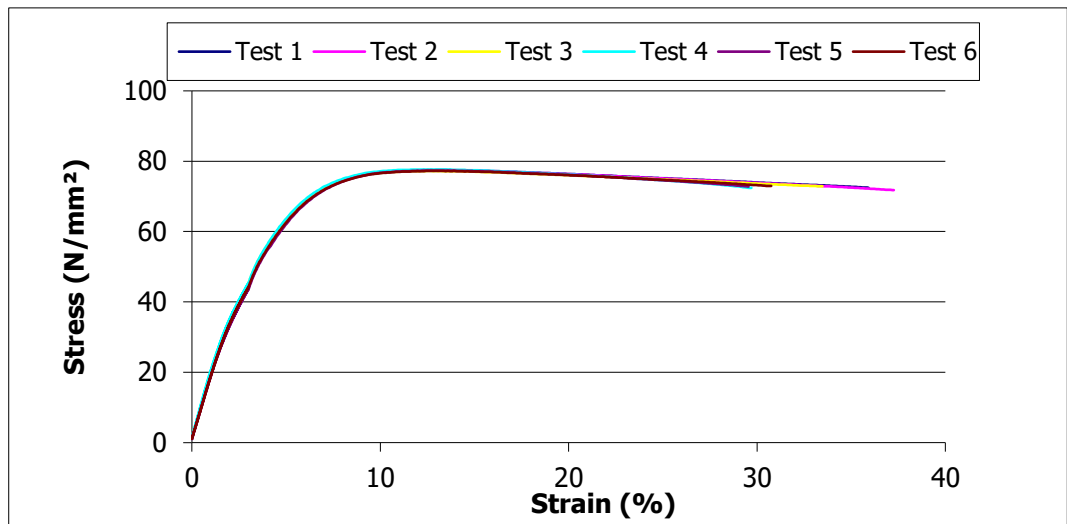
Tahová křivka POM v čase 72 h při teplotě stárnutí 100 °C



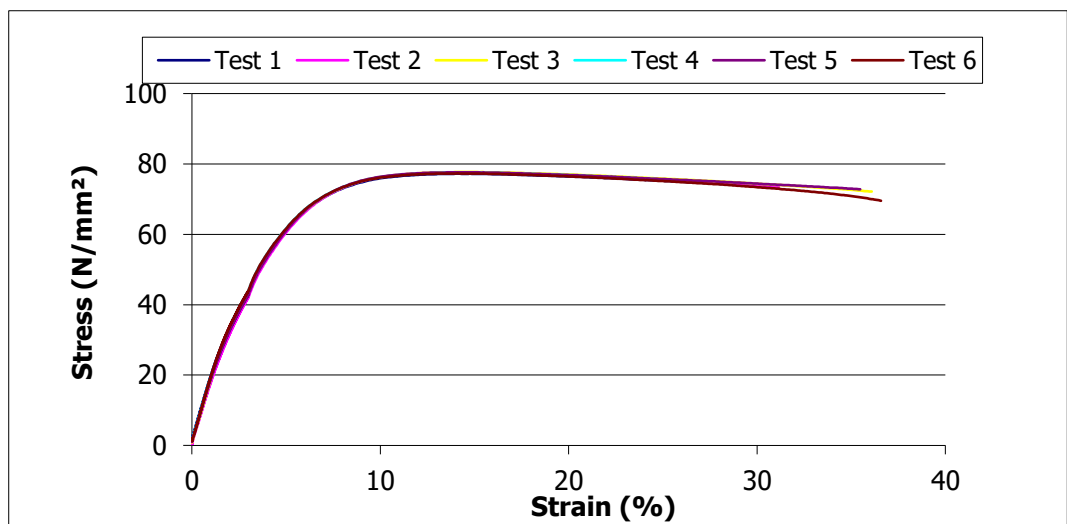
Tahová křivka POM v čase 168 h při teplotě stárnutí 90 °C



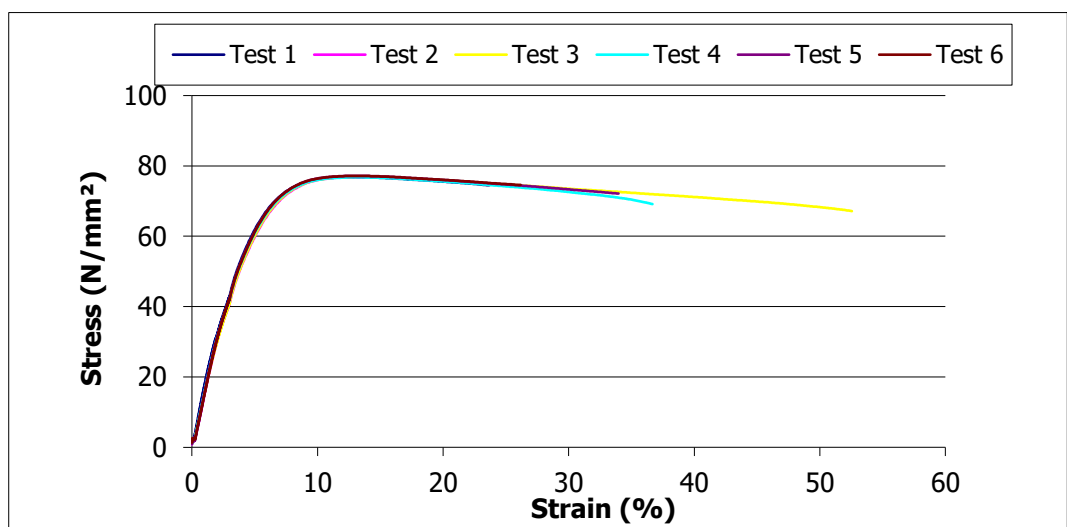
Tahová křivka POM v čase 168 h při teplotě stárnutí 100 °C



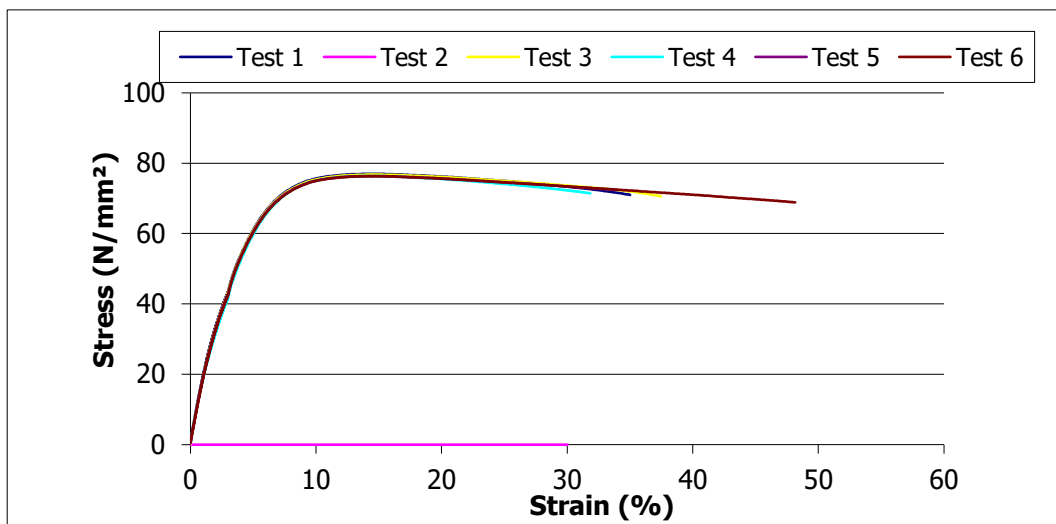
Tahová křivka POM v čase 336 h při teplotě stárnutí 90 °C



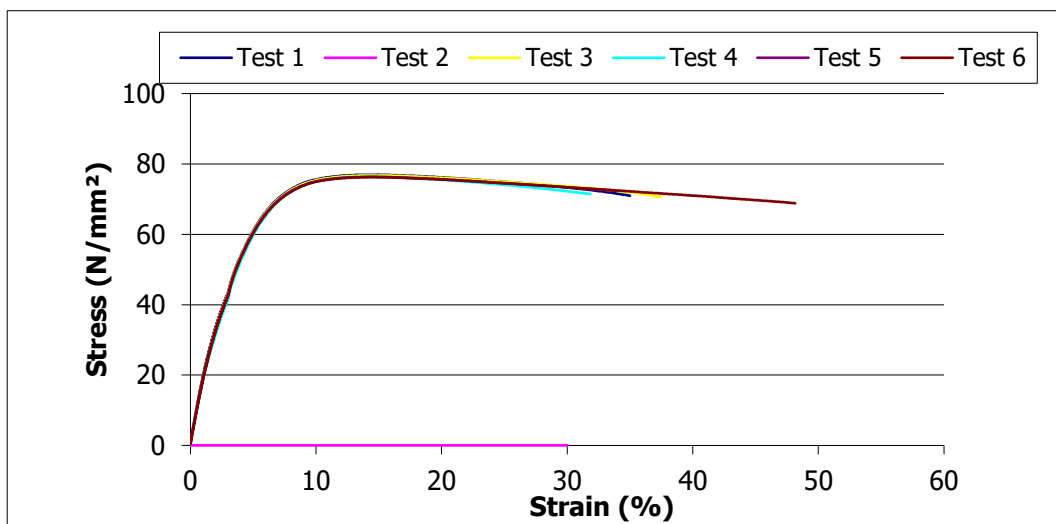
Tahová křivka POM v čase 336 h při teplotě stárnutí 100 °C



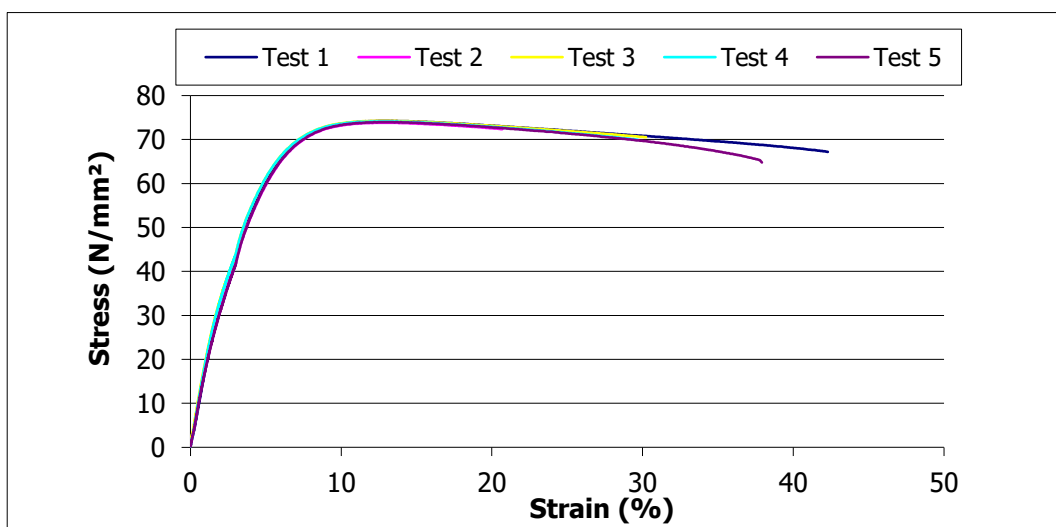
Tahová křivka POM v čase 504 h při teplotě stárnutí 90 °C



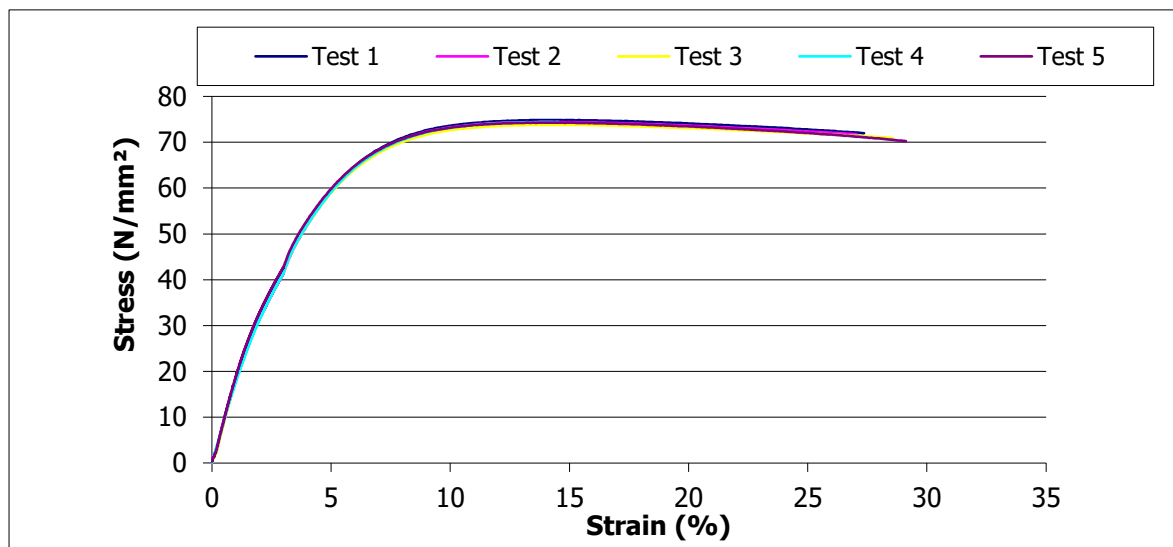
Tahová křivka POM v čase 504 h při teplotě stárnutí 90 °C



Tahová křivka POM v čase 504 h při teplotě stárnutí 100 °C



Tahová křivka POM v čase 1008 h při teplotě stárnutí 90 °C



Tahová křivka POM v čase 1008 h při teplotě stárnutí 100 °C