

Poli(etilen-furanoat) (PEF) - polimer budućnosti: svojstva, prednosti i potencijalna primjena

Brkić, Lana

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:289097>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lana Brkić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Lana Brkić

Predala je izrađen završni rad dana: 3. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 6. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lana Brkić

POLI(ETILEN-FURANOAT) (PEF) - POLIMER BUDUĆNOSTI: SVOJSTVA,
PREDNOSTI I POTENCIJALNA PRIMJENA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

prof. dr. sc. Elvira Vidović

Zagreb, rujan 2024.

Zahvala

S dubokim poštovanjem zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Vesni Očelić Bulatović na njezinom vrijednom vremenu i trudu koji je uložila u pomoć pri izradi ovog završnog rada.

Također, neizmjereno sam zahvalna svojim roditeljima što su mi pružili podršku i vjerovali u mene tijekom obrazovanja. Njihova podrška olakšala mi je put tijekom cijelog školovanja.

Zahvaljujem i cijeloj obitelji te kolegama na korisnim savjetima, razumijevanju i podršci.

SAŽETAK

Plastika predstavlja neizostavni dio suvremenog društva, s proizvodnjom koja raste brže od bilo kojeg drugog masovnog materijala. Unatoč tome, vrlo mali postotak proizvedene plastike završava u reciklaži, dok veliki dio plastičnog otpada, koji se ne može reciklirati, završava u prirodi, gdje mu za potpunu razgradnju može trebati desetljećima ili čak stoljećima. Poli(etilen-tereftalat) (PET) je drugi najčešće korišteni polimer u plastici i najviše recikliran polimer u Europi. Međutim, današnja istraživanja su usmjerena prema poli(etilen-furanoatu) (PEF), potencijalnoj bio-baznoj alternativi za PET.

Pregledni rad fokusira se na sintezu PEF-a polimerizacijom iz 2,5-furandikarboksilne kiseline s etilen-glikolom. Analiziraju se svojstva PEF-a, uključujući toplinska i mehanička svojstva, te se ističu prednosti u odnosu na PET, kao što su bolja barijerna svojstva za plinove. Nadalje, razmatra se primjena PEF-a u ambalaži hrane s duljim vijekom trajanja te njegova potencijalna zamjena za staklene boce, limenke i višeslojne boce za pivo i sokove. Također, analiziraju se ključni načini recikliranja PEF-a, čime se dodatno naglašava njegova vrijednost u kontekstu kružnog gospodarstva i smanjenja plastičnog otpada.

Ključne riječi: poli(etilen-furanoat), poli(etilen-tereftalat), primjenska svojstva

ABSTRACT

Plastic represents an indispensable part of modern society, with production growing faster than any other mass material. Despite this, a very small percentage of produced plastic ends up being recycled while a large portion of non-recyclable plastic waste ends up in nature. There it can take decades or even centuries to fully decompose. Poly(ethylene-terephthalate) (PET) is the second most commonly used polymer in plastics and the most recycled polymer in Europe. As an answer, current research is focusing on poly(ethylene-furanoate) (PEF), a potential bio-based alternative to PET.

This review focuses on the synthesis of PEF by polymerization from 2,5-furandicarboxylic acid with ethylene glycol. The mechanical and thermal properties of PEF are analyzed, and its advantages over PET, such as better gas barrier, are highlighted. Furthermore, the application of PEF in food packaging with a longer shelf life and its potential replacement for glass bottles, cans, and multilayer bottles for beer and juices are considered. Key methods of recycling PEF are also analyzed, further emphasizing its value in the context of a circular economy and reducing plastic waste.

Key words: poly(ethylene-furanoate), poly(ethylene-terephthalate), application properties

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. POLIMERI	2
2.1. Definicija polimera.....	2
2.2. Podjela polimera.....	2
2.3. Polimeri na biološkoj osnovi.....	7
2.4. Biorazgradnja	8
3. POLI(ETILEN-FURANOAT) (PEF)	9
3.1. Sinteza poli(etilena-furanoata)	10
3.1.1. Biokatalitička proizvodnja 2,5-furandikarboksilne kiseline.....	13
3.2. Struktura poli(etilen-furanoata).....	15
3.2.1. Konformacija poli(etilen-furanoata).....	16
3.3. Svojstva poli(etilen-furanoata).....	16
3.3.1. Karakterizacija materijala poli(etilen-furanoata).....	16
3.3.2. Toplinska svojstva poli(etilen-furanoata)	17
3.3.3. Mehanička svojstva poli(etilen-furanoata)	18
3.3.4. Nanomaterijali na bazi poli(etilen-furanota)	19
3.4. Prednosti poli(etilen-furanoata).....	21
3.4.1. Svojstva poli(etilen-furanoata) u usporedbi s komercijalnim polimerima	21
3.4.2. Barijerna svojstva poli(etilen-furanoata)	23
3.5. Potencijalna primjena poli(etilen-furanoata).....	24
3.6. Tržište poli(etilen-furanoata).....	27
3.7. Recikliranje poli(etilen-furanoata)	30
3.7.1. Mehaničko recikliranje	31
3.7.2. Kemijsko recikliranje poli(etilen-furanoata)	32
3.7.3. Razgradnja poli(etilen-furanoata).....	33
4. ZAKLJUČAK.....	34
5. POPIS SIMBOLA	35
6. LITERATURA.....	36

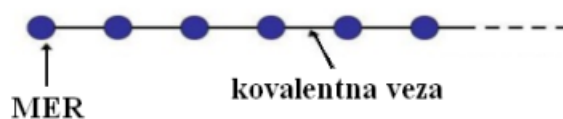
1. UVOD

Plastika je neizostavan i važan dio globalne ekonomije. Proizvodnja plastike postiže ogroman rast u posljednjih 50 godina. Osim što donosi izravne ekonomske koristi, plastika može povećati produktivnost resursa jer ambalaža od plastike može produljiti rok trajanja hrane i tako smanjiti otpad hrane. Smanjenje težine ambalaže također može smanjiti emisije prouzrokovane prijevozom ambalaže. Iako se svakodnevno koristi mnogo plastične ambalaže, samo 14 % se prikuplja za recikliranje [1]. Reciklirana plastika najčešće se koristi za proizvode niže vrijednosti (poznato kao otvoreno recikliranje ili *downcycling*), koji se nakon upotrebe više ne recikliraju. Značajan dio ne-reciklabilnog plastičnog otpada završava u okolišu. Mnoge današnje plastike trebaju desetljeća ili čak stoljeća da se razgrade u prirodi, rezultirajući godišnjim nakupljanjem [2]. Zbog toga su istraživanja sve više usmjerena na dobivanje plastike iz obnovljivih izvora. Biopolimeri su tvari koje nastaju iz biološkog sustava. Biopolimeri mogu u potpunosti nastati u prirodi ili se kemijski sintetiziraju iz bio-baziranih sirovina. Većina gradivnih blokova (monomera) dobiva se iz šećera. Neki primjeri su bio-etilen glikol, bio-etilen i 2,5-furandikarboksilna kiselina. Rezultirajuće polimere nazivamo biorazgradljivim polimerima [3]. Primjer je poli(etilen-furanoat) (PEF) na koji je ovaj rad usmjeren. Poli(etilen-furanoat) (PEF), je 100 % biljnog podrijetla i reciklabilan, osmišljen je kako bi poboljšao cirkularnost plastike [3]. Kao poliester, PEF ima nekoliko prednosti u pogledu cirkularnosti u usporedbi s drugim polimerima. Iako su PEF i PET dva poliesteri slične kemijske strukture, njihova toplinska, mehanička i barijerna svojstva se razlikuju. Čvrsti, amorfni PEF ima poboljšanu toplinsku stabilnost (viša temperaturna staklastog prijelaza od PET-a) i može se obraditi na nižim temperaturama (niža temperatura taljenja od PET-a). PEF ima veću krutost i čvrstoću pri naprezanju u usporedbi s PET-om, što rezultira većom mogućnosti oblikovanja. PEF ima iznimno dobra barijerna svojstva na vodenu paru i kisik u usporedbi s konvencionalnom plastikom, što produžuje rok trajanja pakiranih proizvoda. Navedena karakteristika je važna jer smanjuje potrebu za proizvodnjom velike količine plastike, što može značajno smanjiti emisije stakleničkih plinova. PEF se može uspješno sortirati i reciklirati mehanički i kemijski koristeći iste tehnologije koje se već primjenjuju za recikliranje [2].

2. POLIMERI

2.1. Definicija polimera

Polimeri su široka skupina prirodno stvorenih i sintetskih tvari izgrađenih od velikih molekula. Naziv “polimer” potječe iz grčkog jezika: “*poli*” znači “mnogo”, a “*meros*” znači “dio”. Makromolekule su kemijski spojevi s vrlo velikim molekulskim masama. Većina makromolekula sastoji se od istovrsnih ponavljanih jedinica, zbog čega ih nazivamo polimerima. Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj niskomolekularni spojevi, poznati kao monomeri, međusobno tvore makromolekule putem kovalentnih kemijskih veza kao što je prikazano na slici 1 [3].



Slika 1. Pojednostavljeni prikaz polimera [3]

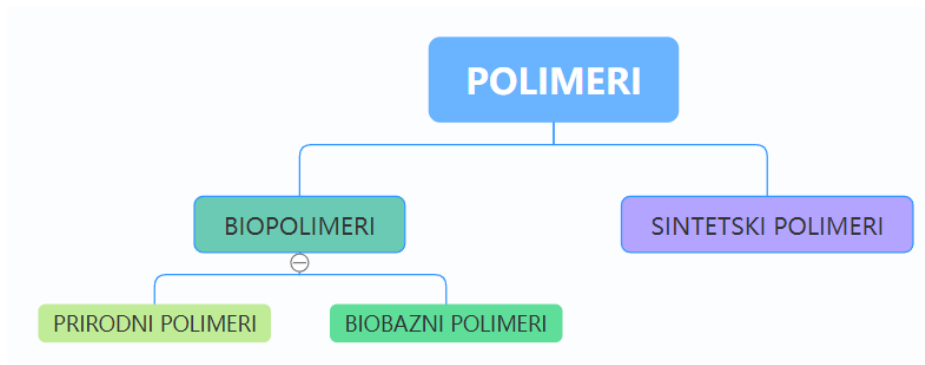
2.2. Podjela polimera

Polimeri su makromolekule sastavljene od ponavljajućih jedinica, a njihova podjela može se temeljiti na različitim kriterijima. U nastavku je navedena klasifikacija podjele polimera (slika 2.).

1. Prema porijeklu:

- Biopolimeri: Biopolimeri su polimeri koji se dobivaju iz obnovljivih izvora ugljika. Proizvode se iz biomase, odnosno iz stanica živih organizama, kao što su biljke i životinje [3]. Dijelimo ih na:
 - a) prirodne polimere koji su proizvedeni unutar stanica živih organizama [3]
 - b) polimere na biološkoj osnovi koji se kemijski sintetiziraju [3].
- Sintetski polimeri: Sintetski polimeri proizvode se iz neobnovljivih izvora ugljika. Najčešće se proizvode iz nafte, ali mogu se sintetizirati i iz metana ili ugljena zbog čega ih nazivamo petrokemijskim polimerima. Nisu ekološki prihvatljivi zato što

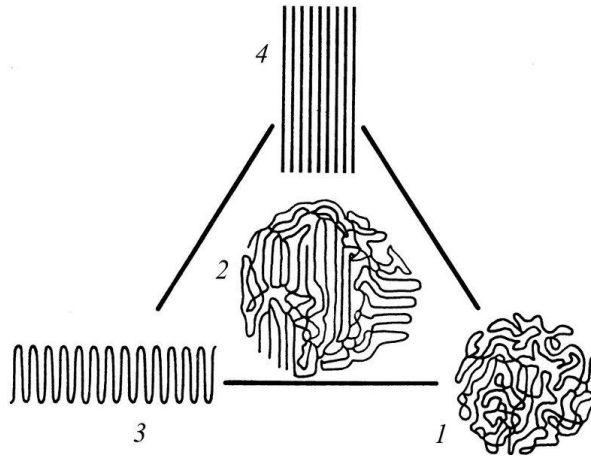
tijekom proizvodnje sintetskih polimera dolazi do emisije CO₂. Također većina sintetskih polimera nije biorazgradiva, što znači da se ne razgrađuju prirodno u okolišu [3].



Slika 2. Podjela polimera prema porijeklu

2. Prema morfološkoj strukturi (slika 3.):

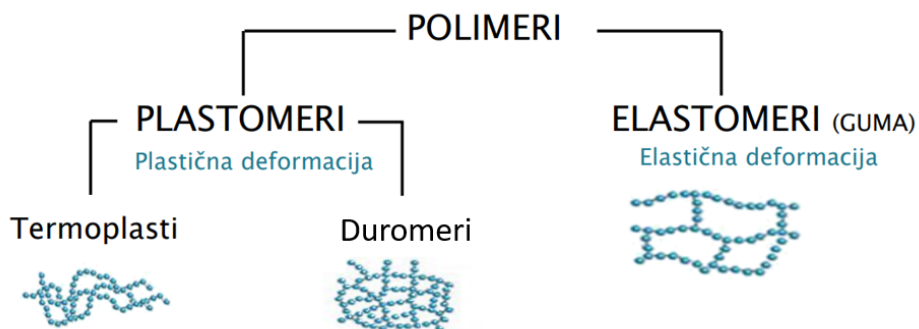
- Amorfna struktura: Amorfna struktura nema redovitog rasporeda atoma. Atomi su nasumično raspoređeni, što je tipično za staklo, polimere i neke metale [4].
- Amorfno-kristalna struktura (Semikristalna): Amorfno-kristalna struktura je kombinacija amorfne i kristalne strukture. Dio materijala ima uređeni raspored atoma (kristalni dio), dok drugi dio nema uređenosti (amorfni dio) [4].
- Kristalna-savijena struktura: Kristalna-savijena struktura je specifična za neke materijale gdje su atomi organizirani u uređenom rasporedu, ali se taj raspored savija ili uvija na određen način [4].
- Kristalna-izdužena struktura: Kristalna-izdužena struktura je također specifična za neke materijale gdje su atomi organizirani u uređenom rasporedu, ali se taj raspored izdužuje u jednom smjeru [4].



Slika 3. Morfološka struktura polimera: 1. amorfna, 2. amorfno-kristalna, 3. kristalna-savijena, 4. kristalna-izdužena [4]

3. Prema mehaničkim i toplinskim svojstvima (slika 4.):

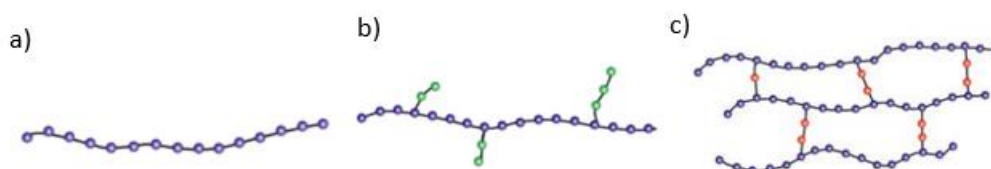
- Elastomeri: Elastomeri su polimeri čija je elastičnost poput gume. Prilikom primijenjene sile dolazi do elastične deformacije koja nije trajna nakon uklanjanja sile [3].
- Plastomeri: Plastomere karakterizira plastična deformacija odnosno trajna promjena oblika materijala pod utjecajem sile [3]. Plastomere dijelimo na:
 - a) termoplaste koji su kruti na sobnoj temperaturi i mogu se taliti više puta bez razgradnje [3].
 - b) duromere - umreženi (mrežasti) polimeri; makromolekule su im međusobno povezane kovalentnom vezom [3].



Slika 4. Podjela polimera prema mehaničkim i toplinskim svojstvima [5]

4. Prema strukturi (slika 5.):

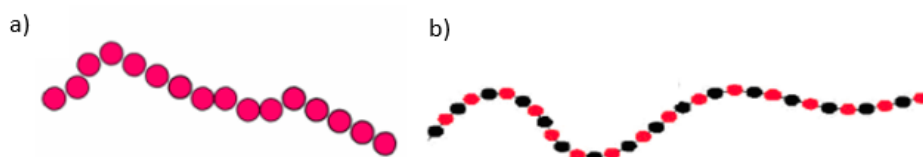
- Linearni polimer (slika 5 a)) - kontinuirani lanac sastavljen od linearno vezanih ponavljajućih jedinica [5].
- Razgranati polimeri (slika 5 b)) - imaju glavni lanac s bočnim lancima [5].
- Umreženi polimeri (slika 5 c)) - sadrže kovalentne veze između lanaca makromolekula [5].



Slika 5. Podjela polimera s obzirom na strukturu: a) linearni, b) razgranati, c) umreženi [5]

5. Prema broju monomera (slika 6.):

- Homopolimeri (slika 6 a)) - molekule su izgrađene od kemijski samo jednog tipa ponavljajućih jedinica [5].
- Kopolimeri (slika 6 b)) - molekule sadrže kemijski različite tipove ponavljajućih jedinica [5].

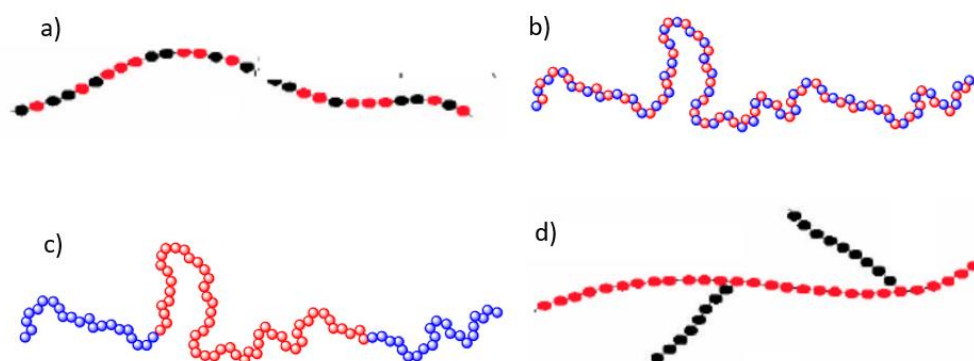


Slika 6. Podjela polimera prema broju monomera: a) homopolimeri, b) kopolimeri [5]

6. Prema redoslijedu pojavljivanja ponavljajućih jedinica (slika 7.):

- Statistički kopolimeri (slika 7 a)) - ponavljane jedinice pojavljuju se nasumično [5].
- Alternirajući kopolimeri (slika 7 b)) - ponavljane jedinice pojavljuju se u pravilnom redoslijedu [5].
- Blok kopolimeri (slika 7 c)) - naizmjenice dugi blokovi različitih vrsta ponavljajućih jedinica [5].

- Graft (cijepljeni) kopolimeri (slika 7 d)) - dugi glavni lanac jednog tipa ponavljajućih jedinica na koji su kemijski vežu kraći lanci drugog tipa ponavljajućih jedinica [5].

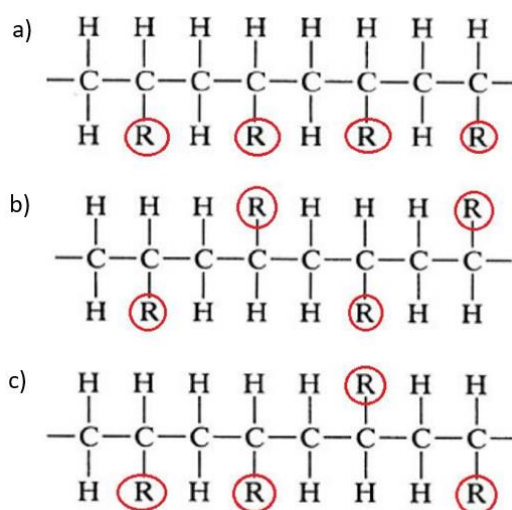


Slika 7. Podjela polimera prema redoslijedu pojavljivanja ponavljajućih jedinica:

a) statistički, b) alternirajući, c) blok, d) graft [5]

7. Prema konfiguraciji (slika 8.):

- Izotaktični polimeri (slika 8 a)) - ponavljajuće jedinice imaju istu konfiguraciju oko glavnog lanca [5].
- Sindiotaktični polimeri (slika 8 b)) - ponavljajuće jedinice imaju suprotnu konfiguraciju oko glavnog lanca [5].
- Ataktični polimeri (slika 8 c)) - konfiguracija ponavljajućih jedinica je nasumična [5].

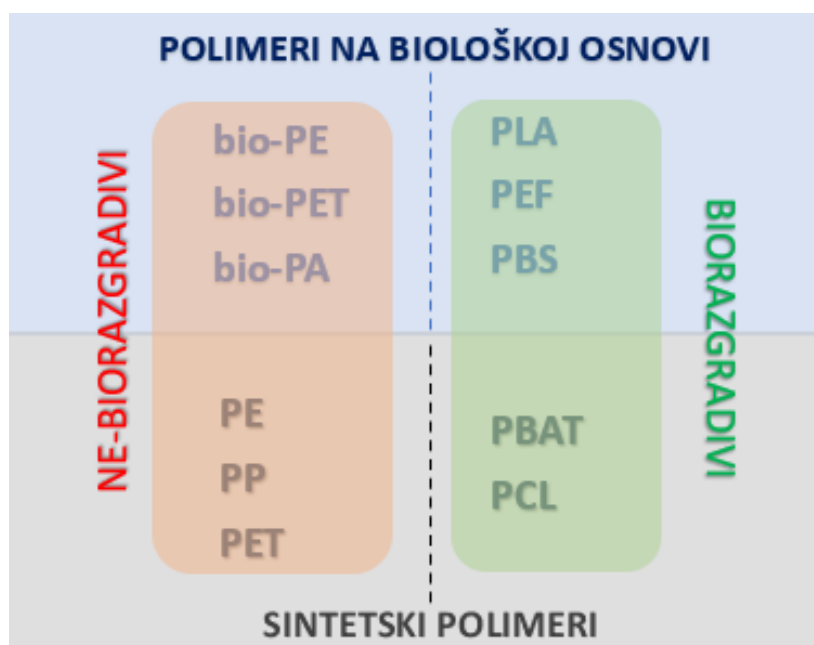


Slika 8. Podjela polimera prema konfiguraciji: a) izotaktični, b) sindiotaktični,

c) ataktični [5]

2.3. Polimeri na biološkoj osnovi

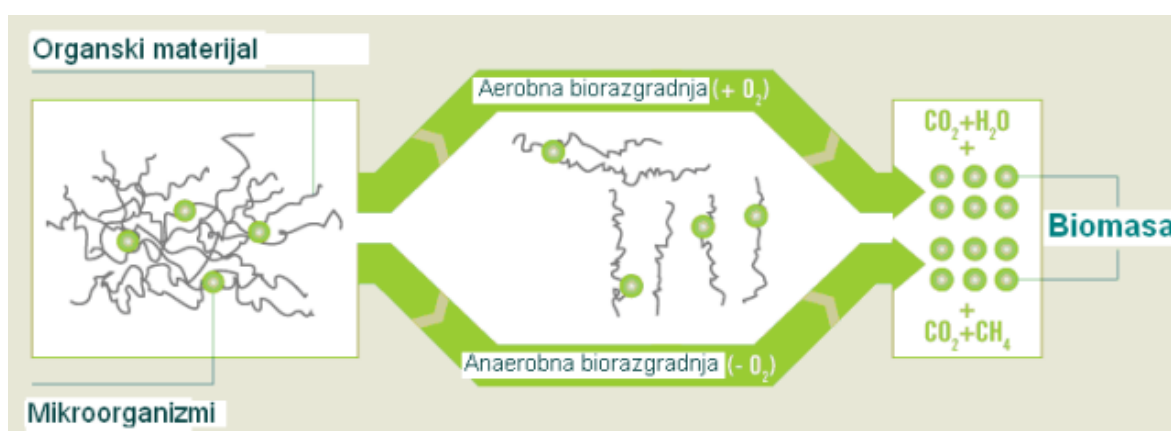
Polimeri na biološkoj osnovi potječu iz živih organizama. Njihova osnovna struktura su monomeri dobiveni iz biljaka, a konačni polimeri sintetiziraju se putem kemijskog procesa [3]. Mogu se proizvesti iz različitih bioloških izvora, uključujući škrob, celulozu, proteine i lipide. Polimeri na biološkoj osnovi nude prednosti u odnosu na sintetske polimere. Obnovljivi su i često biorazgradivi, što znači da se mogu prirodno razgraditi u okolišu. Također doprinose smanjenju ovisnosti o fosilnim gorivima. Važno je napomenuti različitost polimera na biološkoj osnovi i biorazgradivi polimeri, kao što je prikazano na slici 9 [6]. Prema Lambertu i Wagneru polimeri na biološkoj osnovi potječu iz obnovljivih izvora za razliku od biorazgradivih polimera koji mogu biti iz obnovljivih ili neobnovljivih sirovina, ali se mogu lako razgraditi u okolišu [7]. Prema tome polimeri na biološkoj osnovi se neće nužno razgraditi u okolišu zbog prisutnosti kemijskih dodataka koji produžuju njen životni ciklus [6, 8]. Međutim, polimeri na biološkoj osnovi također predstavljaju izazove, uključujući veće troškove proizvodnje i potencijalne probleme s dostupnošću sirovina [6].



Slika 9. Klasifikacija polimera

2.4. Biorazgradnja

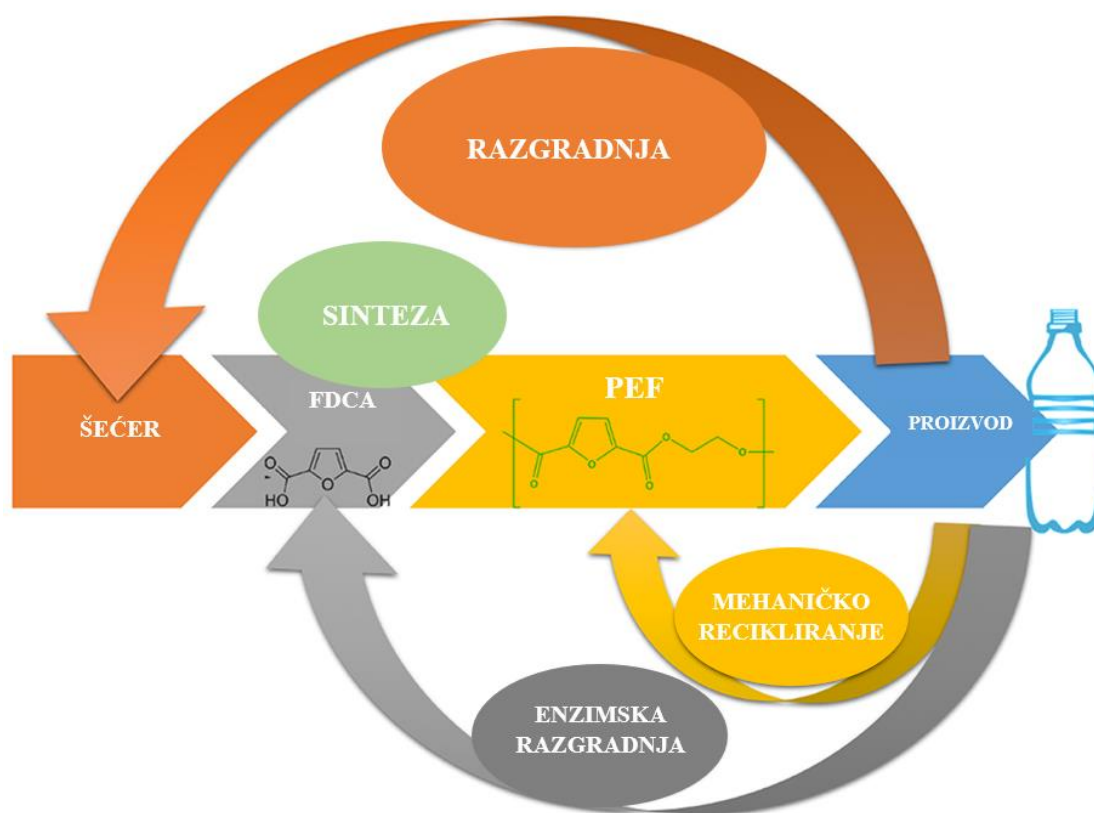
Biorazgradnja je proces koji provode gljive, bakterije i drugi organizmi, tijekom kojeg dolazi do razgradnje materijala. Izraz biorazgradnje prvi puta koristio se 1961. godine za opisivanje razgradnje materijala koji se sastoji od ugljika, vodika i kisika [9]. Biorazgradivi polimeri su polimeri koji se razgrađuju u bezopasne, jednostavne, plinovite proizvode u biološkoj okolini: tlu, moru, rijekama, jezerima ljudskom ili životinjskom tijelu. Biorazgradivi polimeri se u reakciji s biološkim enzimom razgrađuju na biomasu, ugljikov dioksid i vodu u određenom periodu i kontroliranoj okolini [5]. Biorazgradnja je ključna za održavanje života na kopnu, jer omogućuje stvaranje humusa koji biljkama vraća hranjive tvari, regulira populacije mikroorganizama i tlo čini plodnim. Bez biorazgradnje, ne bi se mogao stvoriti humus, a hranjive tvari ostale bi zarobljene u organizmima. Hranjive tvari se ne bi mogle ponovno koristiti u prirodi, što bi otežalo održavanje života na Zemlji kakvog poznajemo. U praksi su gotovo svi kemijski spojevi i materijali podložni biorazgradnji. Međutim, važnost je u vremenu koje zahtijeva svaka vrsta materijala. Biorazgradivost se može provoditi na nekoliko načina. Na primjer, testovi respirometrije mogu se koristiti za aerobne mikrobe. U tom slučaju se smjesi krutog otpada s mikroorganizmima i tlom dodaje kisik. Tijekom nekoliko dana, dok se mikroorganizmi probavljaju, oslobađa se ugljični dioksid, a ispuštena količina služi kao pokazatelj razgradnje. Biorazgradnju također mogu mjeriti anaerobni mikrobi i količina metana ili slitine koju oni mogu proizvesti [9]. Na slici 10 je prikazan proces anaerobne i aerobne biorazgradnje [5].



Slika 10. Prikaz aerobne i anaerobne biorazgradnje [5]

3. POLI(ETILEN-FURANOAT) (PEF)

Poli(etilen-furanoat) (PEF) predstavlja naprednu vrstu biopolimera s potencijalom potpunog recikliranja, koji se proizvodi iz obnovljivih biljnih izvora. PEF se ističe kao održiva alternativa poli(etilen-tereftalatu) (PET), koji se dobiva iz fosilnih izvora, te nudi poboljšane karakteristike. Izdvaja se svojom inovativnošću i potencijalom da preokrene tržište bio-plastike kao ključni materijal budućnosti. Doprinosi većoj održivosti ambalažnih materijala zahvaljujući svojoj proizvodnji iz 2,5-furandikarboksilne kiseline (FDCA). Međutim, njegova proizvodnja kroz standardni proces polikondenzacije može biti izazovna zbog mogućnosti razgradnje i promjene boje uslijed dugotrajnih reakcija [10]. Slika 11 prikazuje održivi pristup PEF-a kružnom gospodarstvu pri čemu se PEF može reciklirati, ponovno koristiti ili razgraditi [10]. Time smanjuje količine otpada i negativan utjecaj na okoliš.



Slika 11. Održivi pristup poli(etilen-furanoata) [10]

3.1. Sinteza poli(etilena-furanoata)

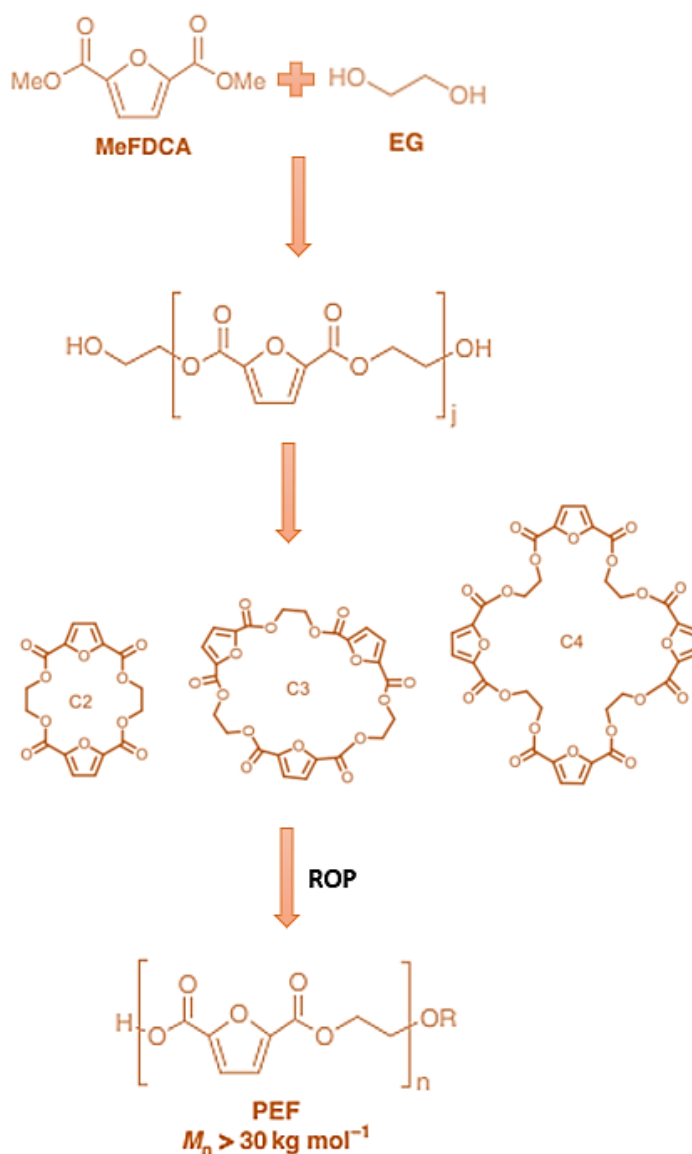
Prva sinteza PEF-a zabilježena je gotovo istovremeno s PET-om, 1946. godine, i patentirana je od strane *Celanese Corporation of America* [10]. Nakon toga, doprinosi sintezi PEF-a su rijetki sve do 2009. godine kada Gandini i suradnici ponovno započinju istraživanja koristeći politransesterifikacijsku reakciju kataliziranu antimon(III) oksidom [11]. Gruter i suradnici otkrili su da dolazi do žutog obojenja PEF-a pri povećanju temperature polimerizacije do 260-280°C kada se koristi dibutiltin(IV) oksid kao katalizator [12]. Primjer PEF boce žutog obojenja prikazano je na slici 12 [13]. Problemi s obojenjem primijećeni su i kod drugih polimera na bazi FDCA, što je pripisano nečistoćama šećera u FDCA, nuspojavama ili aditivima poput katalizatora. Metalni katalizatori (Sb, Ti, Ge i Sn) dobro djeluju u sintezi PEF-a, ali potpuno uklanjanje ostataka metala je teško, što negativno utječe na svojstva poliestera [12].



Slika 12. PEF boce žutog obojenja [13]

Kako bi se sinteza PEF-a učinila održivijom i riješili navedeni problemi, provedena su različita istraživanja. Rosenboom i suradnici su uspješno riješili problem razgradnje i obojenja koristeći tehniku brze polimerizacije otvaranjem prstena (ROP) (*eng. ring-opening polymerization*) s FDCA cikličkim oligomerima [14]. Pripremili su PEF visoke kvalitete za boce s visokom konverzijom i bezbojnošću u manje od 30 minuta, čime su izbjegnuti uobičajeni problemi

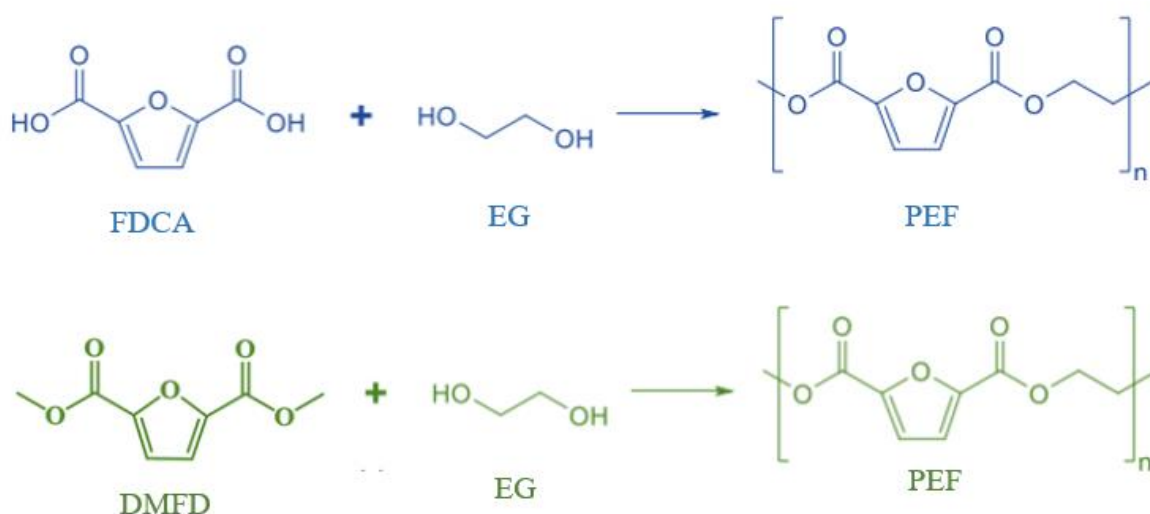
razgradnje i obojenja. Na slici 13 je prikazana sinteza PEF-a putem otvaranja prstena polimerizacijom (ROP). Monomeri dimetil furandikarboksilata (MeFDCA) i etilen glikola (EG), koji su 100 % obnovljivi, prepolimeriziraju se u kratke linearne PEF oligomere, koji se depolimeriziraju u ravnotežnom pomaku prema cikličkim oligomerima pod razrjeđenjem u visoko sumpornom otapalu. Pročišćeni ciklički oligomer zatim se može polimerizirati putem katalitičke polimerizacije otvaranjem prstena u manje od 30 minuta uz odgovarajuću plastifikaciju i inicijator za dobivanje PEF-a visoke molekulske mase prikladnog za proizvodnju boca [14].



Slika 13. Sinteza PEF-a; polimerizacija otvaranja prstena (ROP) [14]

Qu i suradnici istraživali su različite pristupe s ciljem razvoja ekološki prihvatljivijeg procesa sinteze PEF-a [15]. Istraživali su polikondenzaciju etilen glikola s FDCA koristeći ekološki prihvatljive ionske tekućine bez metala kao katalizatora. Otkrili su da je topljivost između ionskih tekućina i monomera glavni faktor koji utječe na katalitičku aktivnost. Za polimerizaciju PEF-a, otkrili su da su ionske tekućine na bazi imidazolija s jačom elektronegativnosti i sposobnosti doniranja protona učinkovitiji katalizatori [15].

Prema istraživanju Stanley i suradnika njihov cilj je bio proizvesti PEF visoke molekulske mase koristeći 2,5-furan dikarboksilnu kiselinu (FDCA) ili derivat dimetil 2,5-furandikarboksilat (DMFD), s fokusom na primjeni u pakiranju hrane [16]. Mnogi istraživači nastoje proizvesti visokomolekularni PEF sa smanjenim vremenom polikondenzacije kako bi se smanjio utjecaj monomera FDCA na boju PEF-a [16]. Prvo, FDCA se pretvara u DMFD putem esterifikacije s metanolom u kiselom okruženju. Nadalje, DMFD i EG prolaze kroz polikondenzaciju kako bi se proizveo PEF koristeći učinkovit, bezbojan i stabilan katalizatorski sustav [17]. Tvrtke poput DuPonta i Archer Daniels Midland (ADM) pretvaraju FDCA u dimetil ester (DMFD) kako bi stabilizirale FDCA i spriječile njegovu razgradnju pri visokim temperaturama. [18]. Sintaza PEF-a koristeći FDCA i njegov derivat DMFD prikazana je na slici 14 [17]. Iako se DMFD koristi u sintezi PEF-a s kraćim vremenom polikondenzacije i smanjenom obojanošću uzorka PEF-a, s industrijskog stajališta FDCA je poželjniji kao početni materijal jer je učinkovitiji za polimerizaciju FDCA u PEF [19].



Slika 14. Sintaza PEF-a iz FDCA (plavo), odnosno iz DMFD (zeleno) [17]

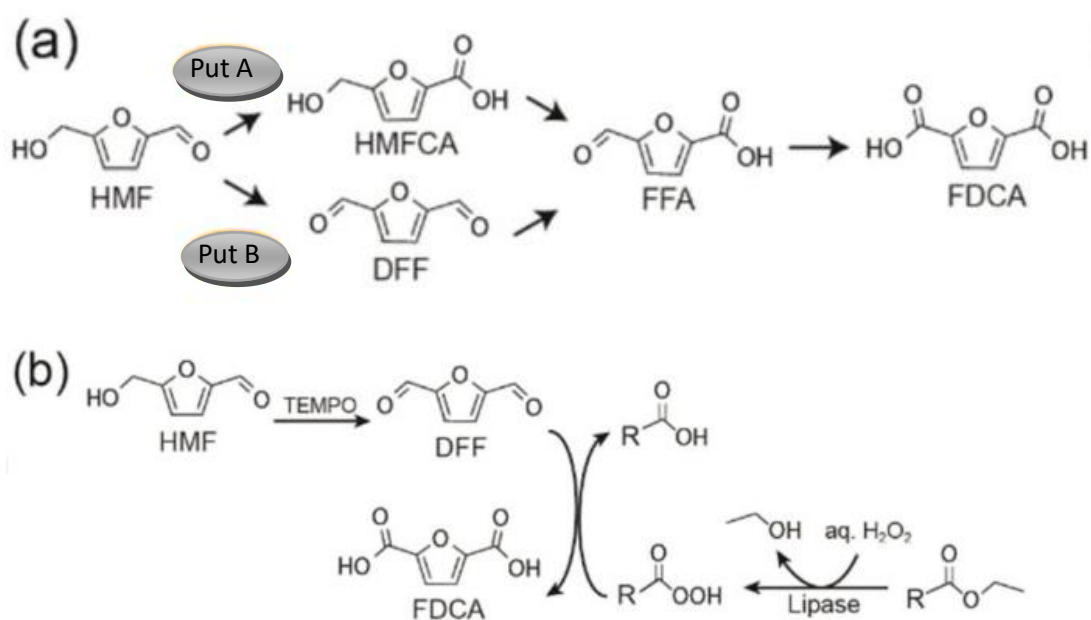
3.1.1. Biokatalitička proizvodnja 2,5-furandikarboksilne kiseline

2,5-furandikarboksilna kiselina (FDCA) postaje sve značajnija u znanstvenim istraživanjima kao potencijalna ekološka alternativa tereftalnoj kiselini koja se dobiva iz fosilnih izvora. Ova kiselina istražuje se kao ključan materijal za stvaranje polimera na biološkoj osnovi, poput poli(etilen-furanoata) [20]. Furanski derivati su prepoznati kao perspektivni kemijski spojevi zbog svoje izuzetne kemijske fleksibilnosti i raznolikih funkcionalnih mogućnosti, kako je dokumentirano u istraživanju Langea i suradnika [21]. Međutim, njihova sklonost ka nestabilnosti i negativni učinci na mikrobiološke organizme predstavljaju prepreku za njihovu široku primjenu u praksi, kao i za procese biološke razgradnje, što je dodatno pojašnjeno u studijama Galkina i suradnika [22] te Domíngueza de Maríe i Guajarda [23]. Postoji nekoliko katalitičkih pristupa za sintezu FDCA, uključujući kemokatalizu, biokatalizu, fotokatalizu i elektrokatalizu. Posebno se ističe biokataliza zbog svojih prednosti: blagi uvjeti reakcije, niži troškovi, visoka selektivnost i ekološka prihvatljivost [20]. U kontekstu proizvodnje FDCA iz hidroksimetilfurfurala (HMF), intenzivno se istražuju biokatalitičke metode, koje obuhvaćaju:

- Katalizu pomoću enzima (*in vitro*): Metoda koja koristi odabrane enzime za transformaciju HMF-a u FDCA, pružajući prednosti u pogledu energetske efikasnosti i ekološke prihvatljivosti [20].
- Katalizu s upotrebom cijelih stanica (*in vivo*): Pristup uključuje korištenje genetski modificiranih mikroorganizama koji metaboliziraju HMF i konvertiraju ga u FDCA, nudeći potencijal za upotrebu obnovljivih izvora i stabilnost procesa [20].

Yuan i suradnici proveli su proces biosinteze 2,5-furandikarboksilne kiseline (FDCA) iz 5-hidroksimetilfurfurala (HMF) uključuje seriju oksidativnih koraka koji se mogu odvijati putem dva različita mehanizma, kako je prikazano na slici 15 (a) [20]. U prvom mehanizmu, poznatom kao Put A, aldehidna funkcionalna skupina HMF-a se preferirano oksidira u karboksilnu skupinu, rezultirajući u formiranju 5-hidroksimetil-2-furankarboksilna kiselina (HMFCFA). Zatim, alkoholna skupina HMFCFA oksidira u aldehyd, što dovodi do formiranja slobodnih masnih kiselina (FFA), koje se dalje oksidiraju u FDCA [20]. Alternativno, Put B započinje oksidacijom alkoholne skupine HMF-a u aldehyd, čime se stvara diformilfuran (DFF) [20]. Naknadne oksidacije aldehidne skupine DFF-a rezultiraju u formiranju FDCA preko FFA. Obzirom na potrebu za oksidacijom i alkoholnih i aldehidnih skupina za proizvodnju FDCA iz HMF-a, većina enzima je specijalizirana ili za oksidaciju alkohola ili za oksidaciju aldehida [20]. Često se koristi kaskadna kataliza koja uključuje više enzima, kako bi se omogućila

biosinteza FDCA iz HMF-a, kako je opisano u radu Rudroffa i suradnika [24]. Krystof i suradnici predstavili su integrirani pristup koji koristi 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO) i lipazu u dvostupanjskoj reakciji u jednoj posudi za sintezu FDCA iz HMF-a [25]. U ovoj metodi, alkoholna skupina HMF-a prvo se oksidira pomoću imobiliziranog TEMPO-a na bazi silicijevog dioksida, što rezultira u formiranju DFF-a. DFF se zatim oksidira pomoću lipaze i *in-situ* formirane perkiseline, što dovodi do nastanka FDCA, kako je prikazano na slici 15 (b) [20, 25].



Slika 15. Shematski prikaz pretvorbe HMF u FDCA [20]

Biokatalitička proizvodnja FDCA iz alternativnih prekursora poput 5-metoksimetilfurfurala (MMF) i ferulinske kiseline (FA) pokazala se obećavajućom za proizvodnju 2,5-furandikarboksilne kiseline (FDCA) [20]:

- Proizvodnja FDCA iz 5-metoksimetilfuran-2-karbaldehida (MMF)

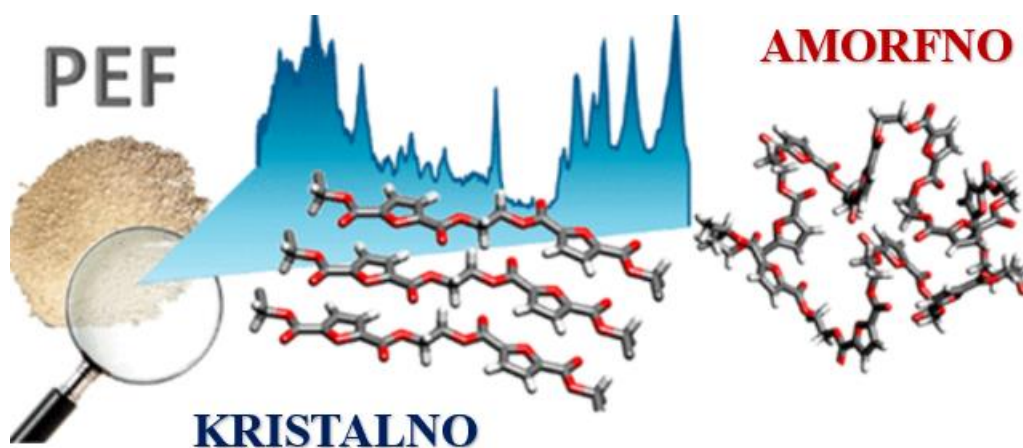
MMF se može sintetizirati eterifikacijom hidrosimetilfurfurala (HMF) ili dehidracijom fruktoze u metanolu, proces koji je manje sklon stvaranju nusproizvoda u usporedbi s dehidracijom u vodi [26, 27]. Chen i suradnici istaknuli su stabilnost MMF-a pri skladištenju u odnosu na HMF [28]. Pretvorba MMF-a u FDCA može se odvijati putem dvije rute, ovisno o tome rezultira li cijepanje eterske veze stvaranjem alkoholne ili aldehidne skupine [20].

- Proizvodnja FDCA iz ferulinske kiseline (FA)

Korištenje furfuralnog alkohola (FA) kao supstrata za sintezu 2,5-furandikarboksilne kiseline (FDCA) nudi određene prednosti u odnosu na hidrosimetilfurfural (HMF) [20]. FA se može proizvesti iz furfurala, za što je industrijski proces pretvorbe lignocelulozne biomase u furfural već dobro uspostavljen tijekom desetljeća [19, 29]. Osim toga, oksidacija furfurala u FA je jednostavnija nego oksidacija HMF-a u FDCA, kako navode Dick i suradnici [30]. Zanimljivo je da proces karboksilacije koji uključuje reakcije ugljik-vodik (C–H) za sintezu FDCA iz FA uključuje i CO₂, što predstavlja privlačan pristup za smanjenje emisija stakleničkih plinova [31].

3.2. Struktura poli(etilen-furanoata)

Kristalna struktura i proces kristalizacije poli(etilen-furanoata) privukli su značajnu pažnju istraživača poput Kazaryan i Medvedeva [32], kao i Mao i suradnika [33], uglavnom zbog toga što mirni ili naprezanjem inducirani kristali koji se mogu formirati tijekom obrade imaju utjecaj na obradu i na svojstva konačnih materijala [32, 33]. Osnovna mirna kristalna struktura PEF-a koju su predložili Kazaryan i Medvedeva bila je triklišna [32]. Mao i sur. izvijestili su o monoklišnoj jediničnoj ćeliji koja sadrži dva PEF lanca [33]. Stoclet i suradnici istraživali su kako se poli(etilen-furanoat) (PEF) ponaša tijekom višestrukog taljenja [34]. Koristili su rendgensku difrakciju i diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC) kako bi pratili promjene u kristalnosti PEF-a. Otkrili su da se PEF ponaša kao materijal s tri faze i da se kristalna faza ne mijenja tijekom taljenja. Kada se PEF kristalizira, formira se složena mikrostruktura koja se sastoji od tri dijela: pokretne i čvrste amorfne faze te kristalne komponente. Na slici 16 prikazana je 3D kristalna i amorfna struktura PEF-a [35].



Slika 16. 3D prikaz kristalne i amorfne strukture poli(etilen-furanoata) [35]

Stoclet i suradnici analizirali su strukturu PEF-a pri različitim temperaturama kristalizacije [34]. Koristili su difrakciju X-zraka pod širokim kutom (WAXS) i otkrili četiri glavna difrakcijska vrha. Pri temperaturama kristalizacije iznad 170 °C, kristalna struktura je savršena, dok je ispod 170 °C kristalna struktura više defektna [34].

3.2.1. Konformacija poli(etilen-furanoata)

Furan ima 6 π elektrona u prstenu, odnosno ima manju aromatičnost od benzenskog prstena i drugih heterocikličkih spojeva poput tiofena, a to utječe na njegovu reaktivnost i svojstva. Odnosno, to znači da njegov prsten nije jednako stabilan kao benzenski prsten. No, furanski prsten ima izraženiji dienski karakter. Molekule furanskog poliestera mogu se privući jedna prema drugoj zbog dipolnih sila uzrokovanih prisutnošću kisika u prstenu [10]. 2,5-furandikarboksilna kiselina (2,5-FDCA) ima posebne strukturne značajke u usporedbi s njezinim izomerima, 2,4-FDC i 3,4-FDCA, te s tereftalnom (TPA) i izoftalnom (IPA) kiselinom [35-38]. Provedena istraživanja rendgenske difrakcije na jednom kristalu pokazale su da je 2,5-FDCA izomer manje linearna molekula u usporedbi s njezinim izomerima [36]. Ne-linearna orijentacija, zajedno s nižom aromatičnošću, doprinosi manjoj kovalentnoj čvrstoći osi lanca u PEF-u. 2,5-furandikarboksilna kiselina u poli(etilen-furanoatu) (PEF) može zauzeti dvije konformacije: *anti* i *sin*. U *anti* konformaciji, kisik karbonilne skupine udaljen je od furanskog kisika, dok je u *sin* konformaciji usmjeren prema njemu. Također, etilen glikol (EG) u PEF jedinici može zauzeti dvije konformacije: *trans* i *gauche*. *Trans* konformacija ima kut od 180°, a *gauche* konformacija 60° [34]. U amorfnoj strukturi PEF-a, najstabilnija konformacija je *anti*^{FDCA} – *gauche*^{EG} što je potvrđeno i Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektroskopijom (FTIR) [34]. *Sin* i *trans* konformacije također su prisutne, ali u manjoj mjeri [34].

3.3. Svojstva poli(etilen-furanoata)

3.3.1. Karakterizacija materijala poli(etilen-furanoata)

Stoclet i suradnici proveli su karakterizaciju molekulske mase poli(etilen-furanoata) u obliku kuglica i pločica [34]. Tablica 1 prikazuje apsolutne vrijednosti molekularne mase dobivenih reaktorskih PEF kuglica i pločica. Sličnosti između molekularnih masa kuglica i pločica uzorka PEF-a ukazuju na to da rukovanje materijalom nije izazvalo značajnu toplinsku razgradnju [34]. Molekulska masa karakterizirana je trima različitim vrstama molekulske mase:

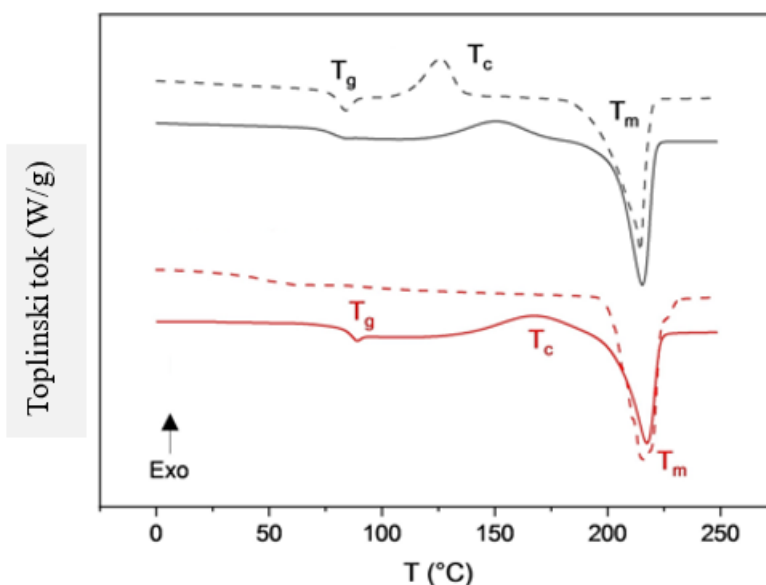
- Brojčana molekulska masa (M_n): statistička prosječna molekulska masa svih lanaca polimera u uzorku.
- Masena molekulska masa (M_w): masa koja se računa uzimajući u obzir masu svakog lanca u određivanju prosječne molekulske mase.
- Z-prosjek molekulskih masa (M_z): masa koja također uzima u obzir masu lanaca, ali s većim naglaskom na visokomolekularne komponente.

Tablica 1. Molekulske mase uzorka kuglica i pločica PEF-a [34]

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	M_w/M_n
kuglica	15000	28000	43000	1,87
pločica	16000	28000	47000	1,71

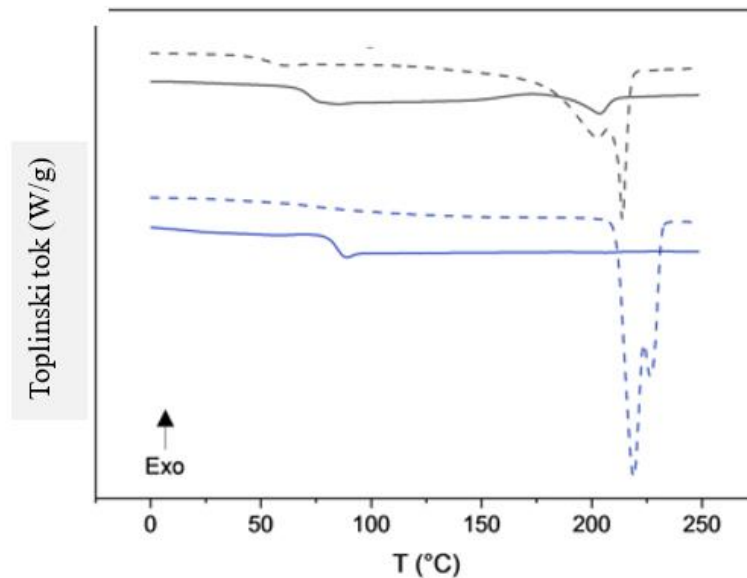
3.3.2. Toplinska svojstva poli(etilen-furanoata)

Prema provedenim istraživanjima poli(etilen-furanoat) ima temperaturu staklastog prijelaza (T_g) između 75 i 80 °C, temperaturu kristalizacije (T_c) pri 165 °C te temperaturu taljenja (T_m) između 210 i 215 °C [39-41]. Slične rezultate dobili su Niskanen i suradnici koristeći DSC analizu, pri čemu su zabilježili T_g u rasponu od 73 do 87 °C, T_c između 125 i 167 °C te T_m u rasponu od 208 do 219 °C, kao što je prikazano na slici 17 [42].



Slika 17. DSC termogram PEF uzorka [42]

Nakon zagrijavanja uzorka iznad temperature taljenja ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$), endotermni vrhovi niske temperature taljenja nestaju. Višestruki endotermni vrhovi na temperaturama od 204 do $226\text{ }^{\circ}\text{C}$ također se stapaju u jedan vrh taljenja kao što je prikazano na slici 18 [42]. Također slično su izvijestili Righetti i suradnici [43] te Papageorgiou i suradnici [44], kod većine uzorka visoke molekulske mase nije uočen vrh taljenja nakon aneliranja pri $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, zbog nedovoljnog vremena za organizaciju polimera u kristale tijekom eksperimenta [43, 44].



Slika 18. DSC termogram PEF uzorka [42]

3.3.3. Mehanička svojstva poli(etilen-furanoata)

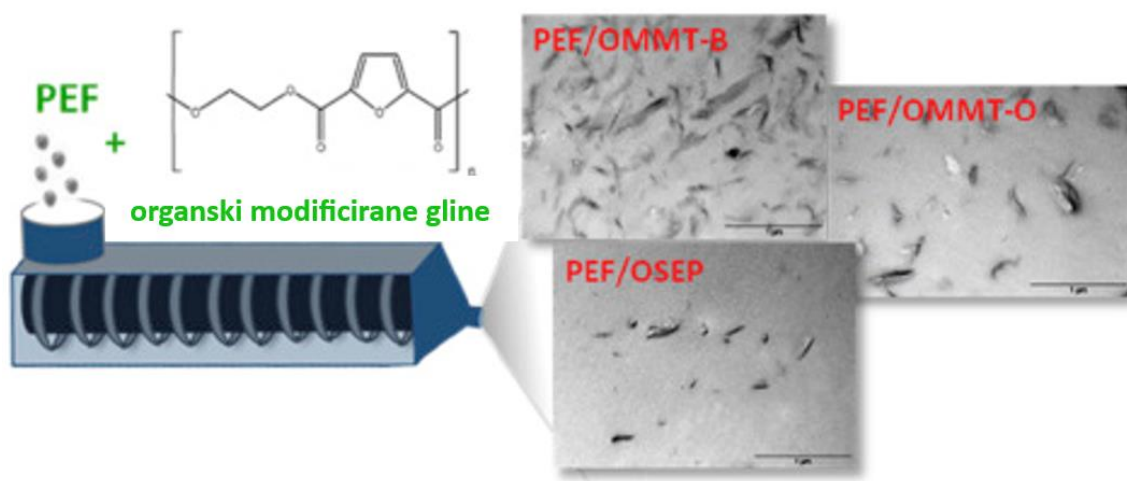
Niskanen i suradnici također su proveli istraživanje o mehaničkim svojstvima uzorka poli(etilen-furanoata) [42]. Pripremili su dva uzorka poli(etilen-furanoata) sličnih molekulskih masa, ali blago različitih sadržaja dietilen glikola (DEG), kao što je prikazano u tablici 2 [42]. Uzorci PEF-1 i PEF-2 pokazuju da su dobiveni materijali tvrdi i lomljivi, s modulom elastičnosti od $3,8$ i $3,6\text{ GPa}$, prekidnom čvrstoćom od $40,7$ i $29,8\text{ MPa}$ te prekidnim istezanjem od $1,2$ i $0,6\%$ (tablica 2) [42]. Sadržaj DEG-a značajno utječe na kristalnost i mehanička svojstva PEF-a. Povećanje sadržaja DEG-a za 1% u PEF-1 rezultiralo je većom prekidnom čvrstoćom i prekidnim istezanjem u usporedbi s PEF-2 [42].

Tablica 2. Svojstva poli(etilen-furanoata) [42]

	M_w (g/mol)	DEG (%)	E (GPa)	Prekidna čvrstoća (MPa)	Prekidno istezanje (%)
PEF-1	93600	6	3,8	40,7	1,2
PEF-2	98300	5	3,6	29,8	0,6

3.3.4. Nanomaterijali na bazi poli(etilen-furanoata)

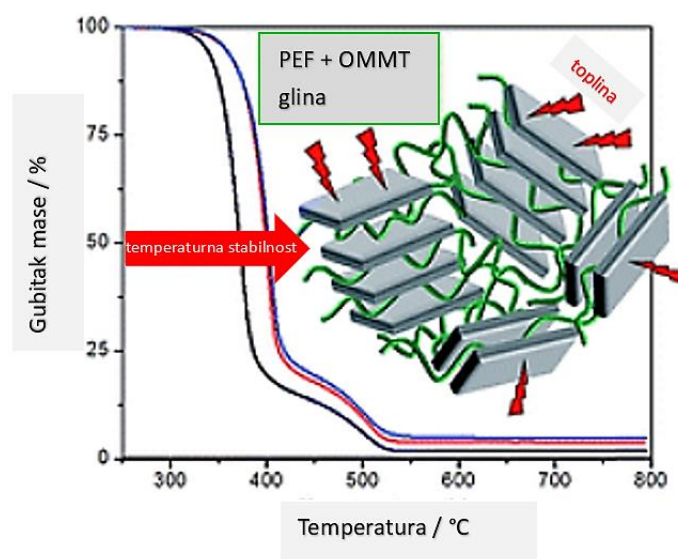
Lotti i suradnici pripremili su nekoliko PEF-nanohibridnih materijala koji sadrže 2,5 mas % višeslojnih ugljikovih nanocijevi (MWCNT) (*eng. multi-walled carbon nanotube*), ili funkcionaliziranih MWCNT, kao što su karboksil-MWCNT i amino-MWCNT, ili grafen oksid (GO), koristeći pristup *melt* polikondenzacije [45]. Većina PEF/MWCNT nanomaterijala pokazala je viši T_g izmjeren pomoću DSC-a i povećanje imobilizirane amorfne frakcije [45]. Martino i suradnici pripremili su nanomaterijale na bazi PEF-a, kombinirajući PEF s različitim organski modificiranim nanoglinama kao što su sepiolit (OSEP) (*eng. organo-sepiolite*) ili montmorilonit (OMMT) (*eng. organo-montmorillonite*) [46]. Morfologija uzorka istražena je transmisijском elektrоnskom mikroskopijom (TEM) i rendgenskom difrakcijom (XRD). Identificirana je dobra disperzija slojeva gline u PEF matrici, kao što je prikazano na slici 19 [46].



Slika 19. Mikrografije disperzije organski modificiranih gline u PEF matrici [46]

Učinak gline na toplinsko ponašanje nanokompozita određen je diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Rezultati pokazuju da prisutnost gline inducira blagi nukleacijski učinak na kristalizaciju PEF-a. Slika 20 prikazuje

da slojevi gline značajno povećavaju toplinsku stabilnost PEF-a odgađajući početnu degradaciju za + 20 °C [47].



Slika 20. Prikaz toplinske stabilnosti PEF + OMMT gline [47]

Xie i suradnici također su pripremili PEF/OMMT nanokompozite, ali putem *melt* polikondenzacije DMF-a i EG-a u prisutnosti organskog montmorilonita modificiranog s oktadecil hidroksietil dimetil amonijem (DK2) [48]. Dobivene su djelomično eksfolirane strukture, a PEF nanokompoziti koji sadrže 2,5 % DK2 pokazali su značajno poboljšanje stupnja kristalnosti, Youngovog modula i prekidne čvrstoće [48]. Codou i suradnici izvijestili su o pripremi nanokompozita na bazi PEF-a (polietilen furanoata) i nanokristalne celuloze (NCC), koristeći jedinstvene značajke NCC-a kao punila u termoplastičnim nanokompozitima [49, 50]. Autori su koristili dva pristupa za izradu nanokompozita: obradu taline i metodu lijevanja otopine. Kod obrade taline, mikrometrijske pahuljice celuloze bile su dobro raspršene u PEF matrici bez dekohezije, a kristalnost kompozita bila je dvostruko veća od čiste PEF-a. Metoda lijevanja otopine bila je izazovna zbog mutne suspenzije, ali ultrazvučna kupka se pokazala najpovoljnijom za raspršivanje celuloze. DSC analiza pokazala je blagi nukleacijski učinak celuloze. TGA analiza pokazala je blagi pomak temperature toplinske razgradnje na više temperature: 348 °C za PEF i 355-363 °C za PEF nanokompozite [49, 50]. Stanley i suradnici su u svom radu opisali izradu nanokompozita na bazi PEF-a korištenjem srebrnih nanočestica (AgNP) i titanovih nanočestica (TNP) metodom *in-situ* polimerizacije [51]. Cilj ovog istraživanja bio je poboljšati antimikrobna svojstva nanokompozita. SEM mikrografije pokazale su da dodatak punila dovodi do stvaranja aglomerata na površini nanokompozita. Oba nanokompozita pokazala su početnu inhibiciju bakterije *E. coli* i *S. aureus* [51].

3.4. Prednosti poli(etilen-furanoata)

3.4.1. Svojstva poli(etilen-furanoata) u usporedbi s komercijalnim polimerima

PEF ima zanimljiv skup svojstava usporedivih s komercijalnim aromatskim poliesterima poput PET-a ili poli(butilen-tereftalata) (PBT) [10]. Gabirondo i suradnici su u svom istraživanju analizirali odnos između strukture i svojstava poli(etilen-furanoata) te ih usporedili s komercijalnim PET filmovima i drugim biopoliesterskim materijalima [52]. Primijenili su metodu termokompresije koja se često koristi za male uzorke, ali se lako može skalirati na veće količine [52].

Termička svojstva

U tablici 3 prikazani su glavni toplinski parametri PET-a i PEF-a dobiveni DSC analizom [52]. Amorfni dio PEF-a pokazuje temperaturu staklastog prijelaza, T_g pri 84 °C, nešto višu od PET-a (69 °C). Hladna kristalizacija nije primijećena pri višim temperaturama. Primijećen je oštar endotermni vrh postignut pri 220,5 °C, što odgovara temperaturi taljenja (T_m) PEF kristala. Stoga je temperatura taljenja PEF-a niža od temperature taljenja PET-a za otprilike 25 °C [52]. Naime, u usporedbi s PET-om, PEF obično pokazuje nižu kristalnost i niže stope kristalizacije [53]. Odsutnost hladne kristalizacije i prisutnost jednog vrha taljenja sugeriraju da PEF razvija savršenije pojedinačne kristale s sličnom debljinom lamela tijekom hlađenja nakon termokompresije [52].

Tablica 3. Usporedba DSC parametara PEF i PET-a [52]

	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
PEF	84.3 ± 0.2	220.5 ± 2.7	44.0 ± 1.2	32.1 ± 0.8
PET	69.0 ± 1.1	245.0 ± 2.3	18.0 ± 0.8	12.9 ± 1.4

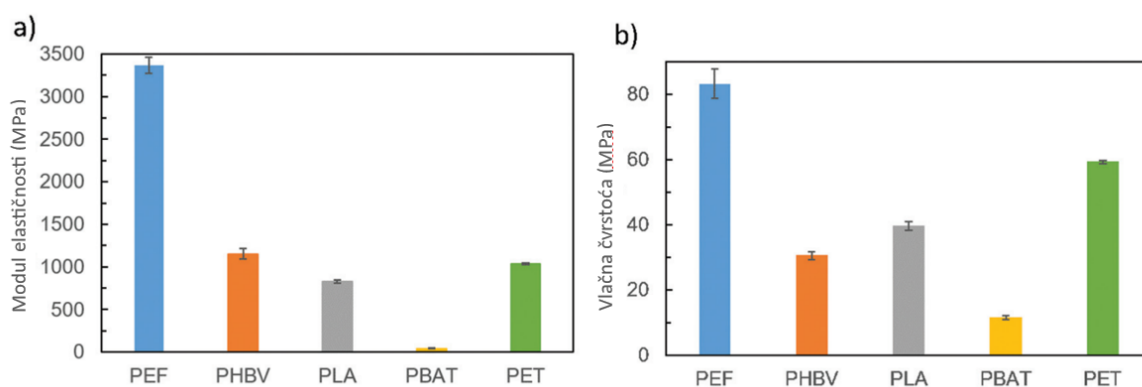
Gabirondo i suradnici proveli su termogravimetrijsku analizu na komercijalnom uzorku PEF-a zagrijavanjem pri 10 °C/min u inertnoj atmosferi i usporedili s komercijalnim PET-om, kako je prikazano u tablici 4 [52]. Pri promjeni mase u odnosu na temperaturu, primjećuje se da se razgradnja PEF-a dogodila u jednom koraku gubitka mase i da je profil toplinske razgradnje PEF-a sličan kao kod bio-PET-a [52].

Tablica 4. Rezultati TGA analize PEF-a i PET-a [52]

	$T_{5\%}$ (°C)	T_{deg} (°C)	Δm (%)	ostatak (%)
PEF	324.9 ± 2.3	396.7 ± 3.4	56.7 ± 2.2	10.6 ± 0.2
PET	405.4 ± 1.9	446.8 ± 4.0	58.3 ± 0.7	1.3 ± 0.1

Mehanička svojstva

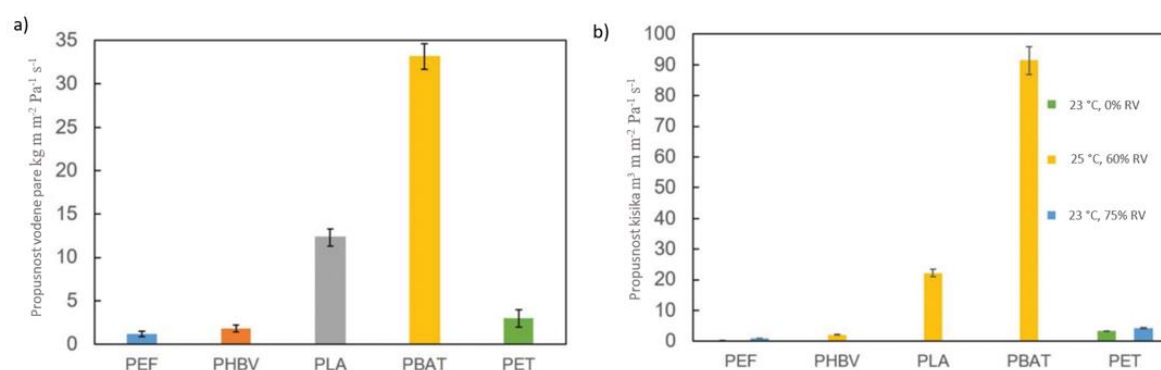
Mehanička svojstva PEF i drugih biopoliestera prikazan je na slici 21 [52]. PEF ima visoki modul elastičnosti (3500 MPa) i visoku prekidnu čvrstoću (75 MPa), što ga čini jednim od najjačih i najelastičnijih materijala. PEF može podnijeti veća opterećenja prije nego što se deformira. Ističe se boljom kombinacijom visoke prekidne čvrstoće i elastičnosti, što može rezultirati poboljšanom termomehaničkom stabilnošću u usporedbi s PET-om. Poli(butilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) ima najniže vrijednosti modula elastičnosti (1500 MPa) i prekidne čvrstoće (25 MPa) među navedenim polimerima. Prema tome PBAT je manje pogodan za primjene koje zahtijevaju visoku čvrstoću i elastičnost, dok PEF nudi znatno bolje mehaničke karakteristike. PEF i polilaktid (PLA) imaju slične vrijednosti modula elastičnosti (3500 MPa), ali PEF ima veću prekidnu čvrstoću (75 MPa naspram 60 MPa). Prema tome PEF može podnijeti veća opterećenja prije loma, što ga čini boljim izborom za primjene koje zahtijevaju visoku prekidnu čvrstoću. PHBV ima niže vrijednosti modula elastičnosti (2000 MPa) i prekidne čvrstoće (50 MPa) u usporedbi s PEF-om, znači da je PEF bolji izbor za primjene koje zahtijevaju visoku mehaničku otpornost i elastičnost [52].



Slika 21. Grafički prikaz (a) modula elastičnosti i (b) prekidne čvrstoće poli(etilen-furanoata) (PEF), poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV), polilaktid (PLA), poli(butilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) i polietilen tereftalat (PET) [52]

3.4.2. Barijerna svojstva poli(etilen-furanoata)

Osim optimalnih toplinskih i mehaničkih svojstava, veliki značaj čine barijerna svojstva poli(etilen-furanoata). Slika 22 prikazuje propusnost vodene pare i kisika filmova PEF-a, PET-a i drugih biopolimera [52]. PEF je pokazao vrijednost propusnosti vodene pare otprilike 2,5 puta niže od vrijednosti propusnosti vodene pare PET-a. Spomenuto smanjenje propusnosti može se pripisati temeljnim razlikama u segmentnoj pokretljivosti koje proizlaze iz krutog furanskog dijela u PEF-u u usporedbi s pokretnim fenilnim dijelom u PET-u. U usporedbi s drugim komercijalnim biopolimerima, svojstva propusnosti vodene pare PEF-a pokazala su blago poboljšanje u odnosu na PHBV i značajno su bolja od PLA i PBAT. Nadalje, vrijednost propusnosti vodene pare PEF-a je vrlo slično polietilenu niske gustoće (LDPE) i polipropilenu (PP). Također se može primijetiti da je PEF pokazao značajno poboljšana svojstva propusnosti za kisik (OP) (*eng. oxygen permeability*) u usporedbi s PET-om. Veća kristalnost postignuta u termo-komprimiranim PEF filmovima također doprinosi visokim svojstvima propusnosti za plinove. PEF filmovi također su nadmašili svojstva propusnosti za kisik filmova napravljenih od PLA, PHBV i PBAT. Niske vrijednosti propusnosti za vodu i što je još važnije, kisik dodatno potvrđuju ideju da PEF može potencijalno poslužiti kao održiva alternativa PET-u na tržištu ambalaže za pića [52].



Slika 22. Grafički prikaz propusnosti za (a) vodenu paru i (b) kisik za poli(etilen furanoat) (PEF), poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksivalerat) (PHBV), polilaktid (PLA), poli(butilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) i polietilen tereftalat (PET) [52]

3.5. Potencijalna primjena poli(etilen-furanoata)

Avantium je nizozemska tehnološka tvrtka u području obnovljive kemije čiji su korijeni u naprednim katalitičkim proizvodima i uslugama, a temelji su postavljeni za razvoj i komercijalizaciju održivih kemijskih tehnologija. *Avantium* je dokazao da PEF nudi izvanredna rješenja za pakiranje u smislu karakteristika i ekoloških koristi u usporedbi s konvencionalnim plastikama na bazi fosila. PEF pruža jedinstveno rješenje za suočavanje s globalnom potrebom za smanjenjem plastičnog otpada, pomaže u suočavanju s klimatskim promjenama i omogućava prijelaz prema kružnom, održivom gospodarstvu [54]. Očekivanja su da će se PEF koristiti u mnogim primjenama, za pakiranje bezalkoholnih i alkoholnih pića, kao i u filmovima koji se primjenjuju u sektoru pakiranja ili kao vlakna za tekstil. PEF boce predstavljaju inovativnu alternativu konvencionalnim sintetskim bocama. Boce su izrađene od jednoslojnog PEF materijala, koji ima niži ugljični otisak u usporedbi s drugim materijalima. PEF boce vizualno su atraktivne i mogu se kombinirati s drugim materijalima. Konkurentne su u odnosu na staklene, aluminijske, papirnate, PET i višeslojne boce, a godišnji volumen proizvodnje iznosi 100 milijuna tona. Osim toga, pružaju dulji rok trajanja za svježije proizvode, uključujući pivo [55]. Jedan primjer koji koristi PEF, a koji je objavila *Carlsberg Grupa*, je prototip “*Green Fibre Bottle*” prikladan za pakiranje piva, kao što je prikazano na slici 23 [56]. Vanjski omotač boce, koji proizvodi tvrtka za pakiranje *Paboco*, ima prednost boljih izolacijskih svojstava koja mogu pomoći da pivo ostane duže hladno, u usporedbi s limenkama ili staklenim bocama. *Carlsbergova* vizija, potkrijepljena trenutačnim projekcijama, jest da *Fiber Bottle* postigne do 80% manje emisije od trenutnih staklenih boca za jednokratnu upotrebu. Prema tome, za svaku izrađenu staklenu bocu za jednokratnu upotrebu, moglo bi se izraditi pet boca od PEF vlakana koristeći isti ugljični otisak. U konačnici, *Carlsberg* ima za cilj da boca izrađena od PEF vlakana postigne isti niski ugljični otisak kao i staklena boca koja se može ponovno puniti, koja je trenutno primarna ambalaža s najboljim svojstvima kada se prikuplja i ponovno koristi u učinkovitim sustavima [56].



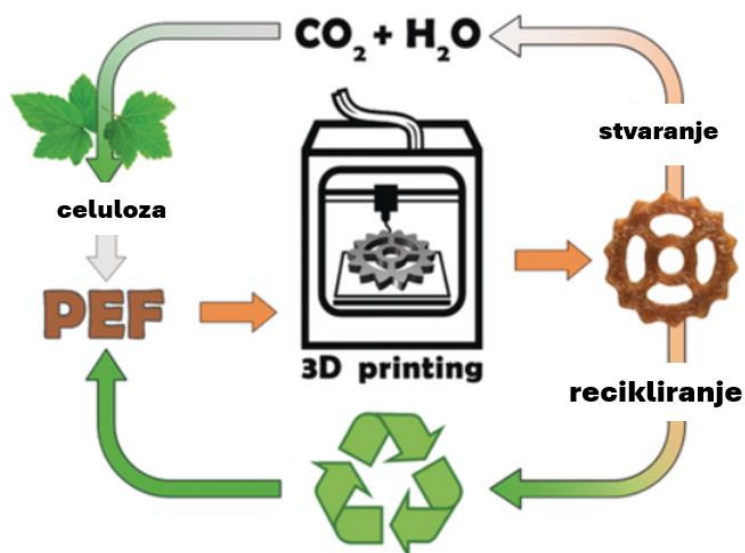
Slika 23. "Green Fibre Bottle" [56]

PEF vlakna prikazana na slici 24 također su značajna inovacija, imaju niži ugljični otisak i koriste se kao alternativa materijalima koji se mogu reciklirati [55]. Primjenjuju se u tekstilnoj industriji, presvlakama, automobilskim gumama i industrijskim vlaknima. PEF vlakna konkurentna su u odnosu na materijale poput PET-a, najlona i pamuka, a godišnji volumen proizvodnje premašuje 50 milijuna tona [10]. *Avantium* surađuje s tekstilnim stručnjacima *Monosuisse* i *Antexom* kako bi razvili PEF vlakna za upotrebu u madracima pod brendom *Auping* [57]. *Monosuisse* će se specijalizirati za monofilamentna PEF vlakna, dok će *Antex* opskrbljivati multifilamentne PEF vlakna. *Auping*, brend madraca, testirat će dizajn i proizvodnju madraca koristeći PEF-temeljenu tkaninu [57].



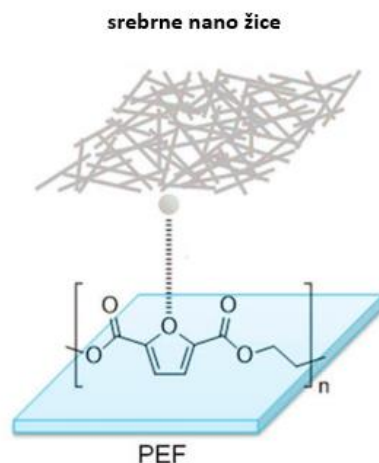
Slika 24. PEF vlakna [57]

Kucherova i suradnici istraživali su trodimenzionalno (3D) printanje poli(etilen-furanoat). Uzastopne ciklusi 3D printanja i recikliranja PEF-a prikazani su na slici 25 [58]. Tijekom četiri ciklusa recikliranja PEF je zadržao svoju strukturalnu cjelovitost pri ekstruziji na 215 °C, što ga izdvaja od drugih materijala poput poli(mliječne kiseline) (PLA), akrilonitril butadien stirena (ABS) i polietilen glikol-ko-1,4-cikloheksandimetanol tereftalata (PETG). Rezultat istraživanja je visoka toplinska stabilnost PEF-a koja omogućuje recikliranje 3D printanih objekata bez primjetnog gubitka kvalitete [58].



Slika 25. Shematski prikaz ciklusa 3D printanja i recikliranja PEF-a [58]

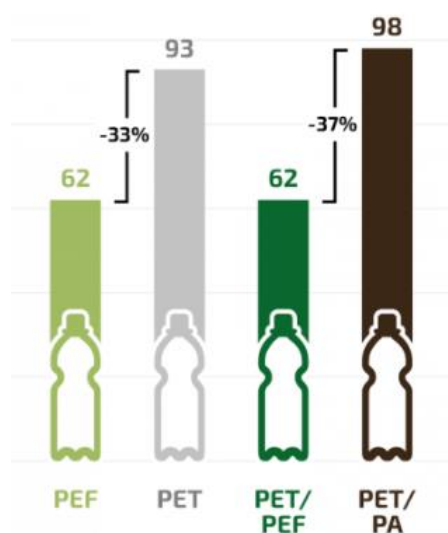
Razvoj potrošačke elektronike usmjeren je na iskorištavanje fleksibilnih uređaja s transformativnim svojstvima. U tranziciji s krutih uređaja na fleksibilne aparate, istraživanje fleksibilnih materijala za upotrebu kao poluvodičkih komponenti i podloga vrlo je traženo. PEF pokazuje kompetentni potencijal za primjenu u fleksibilnoj elektronici jer može poboljšati trajnost izvedenog uređaja protiv toplinske obrade, kisika i vlage. U radu Lam i suradnika, razvijena je fleksibilna provodljiva folija polimera na biološkoj osnovi, koristeći obnovljivi PEF plastični supstrat i Ag NW (*eng. silver nanowires*) kao što je ilustrirano na slici 26 [59]. PEF ima visoku prozirnost i dobru adheziju s Ag NW, što omogućuje očuvanje provodljivosti čak i nakon savijanja. Izrađeni uređaji pokazuju obećavajuće performanse. Rezultati ukazuju na potencijal PEF-a kao zamjene za petrokemijski dobiveni PET u fleksibilnoj elektronici [59].



Slika 26. Shematski prikaz PEF/Ag NW vodljivog filma [59]

3.6. Tržište poli(etilen-furanoata)

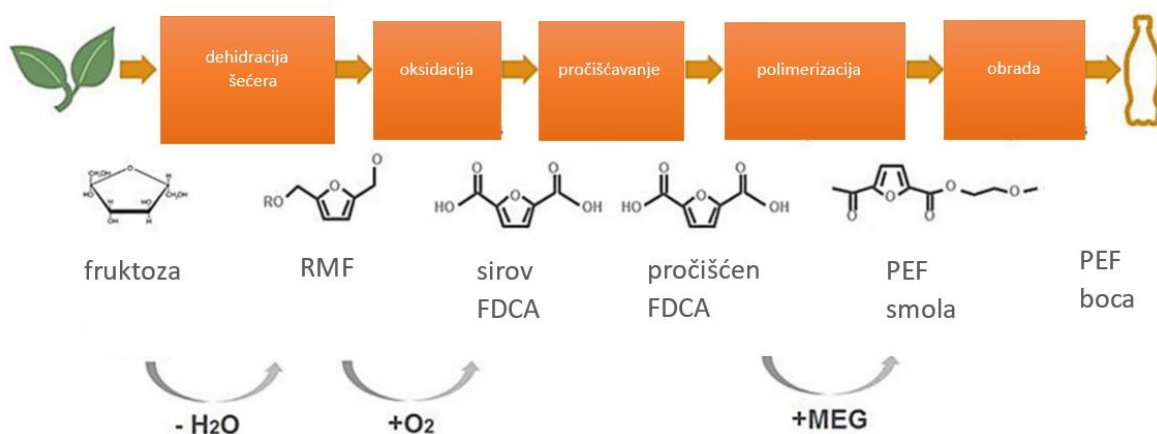
Polimeri na biološkoj osnovi ključni su za zamjenu materijala temeljenih na fosilnim sirovinama u prijelazu prema održivijem načinu života. Monomeri biljnog podrijetla hitno su potrebni kako bi se suočili s raznim klimatskim i materijalnim izazovima s kojima se svijet trenutno suočava. Na slici 27 prikazana je analiza utjecaja PEF boca u usporedbi s konvencionalnim materijalima [60]. PEF boce dovode do značajnog smanjenja emisije stakleničkih plinova (-33 %) u usporedbi s PET bocama. Također PET/PEF boce dovode do značajnog smanjenja emisije stakleničkih plinova (-37 %) u usporedbi s PET/PA bocama [60].



Slika 27. Usporedna analiza učinkovitosti materijala [60]

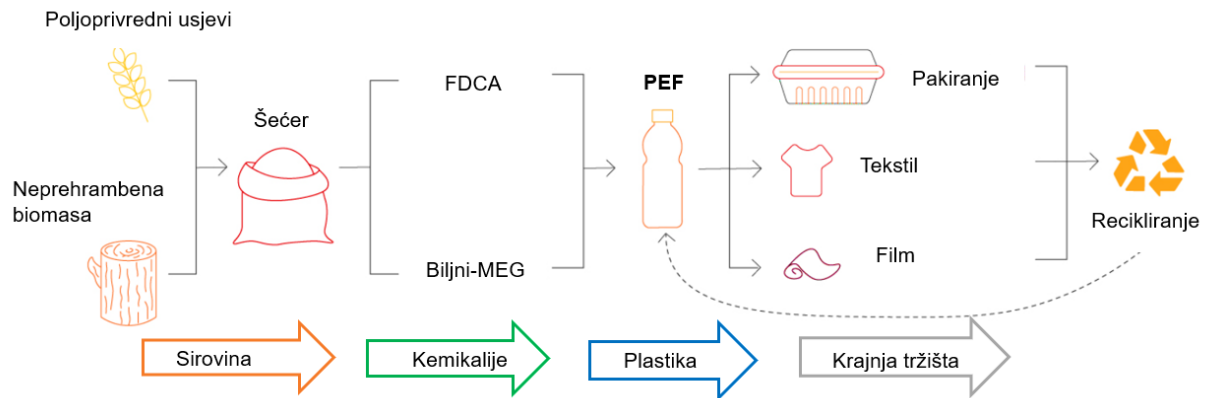
Avantium je prva tvrtka koja je razvila ekonomski održivu proizvodnju FDCA na velikoj industrijskoj skali. Tehnologija za proizvodnju PEF-a može se podijeliti na nekoliko katalitičkih koraka, od kojih su na slici 28 prikazani najvažniji [60]:

1. Dehidracija šećera: Katalitička dehidracija (tj. uklanjanje kisika putem eliminacije vode) biljnih šećera (visokofruktozni sirup) u alkoholu kako bi se stvorio alkoksimetil furfural poput metoksimetil furfurala (MMF) [60].
2. Oksidacija: Katalitička oksidacija alkoksimetil furfurala (poput MMF-a) u octenoj kiselini za dobivanje 2,5-furandikarboksilne kiseline („sirovi“ FDCA) [60].
3. Pročišćavanje: Uklanjanje nečistoća proizvoda putem pročišćavanja za dobivanje čistog FDCA [60]
4. Polimerizacija: Toplinska polimerizacija FDCA i biljnog-monoetilenglikola (biljni-MEG) kako bi se stvorio polimer na biološkoj osnovi, poli(etilen-furanoat) (PEF). Toplinska polimerizacija slijedi korak polimerizacije u čvrstom stanju kako bi se postigla željena molekulska masa polimera, ovisno o ciljanoj primjeni [60].
5. Obrada PEF-a: PEF se obrađuje u boce metodom injekcijskog puhanja, ekstruzija i termoformiranje, i folije ekstruzijom, laminacijom [60].



Slika 28. Koraci pretvorbe za transformaciju fruktoze u FDCA i nakon toga u PEF [60]

Put od izuma do komercijalizacije najnaprednije tehnologije YXY “od biljaka do plastike” prikazana je na slici 29 [60]. Opskrba sirovinama za proizvodnju PEF-a *Avantiuma* temelji se na škrobu iz pšenice, koji se koristi za proizvodnju fruktoze, te na biljnom monoetilenglikol (biljni-MEG) proizvedenom od šećerne trske. Proizvodnja PEF-a uključuje uzgoj pšenice, mokro mljevenje i proizvodnju fruktoze, a zatim proizvodnju FDCA putem YXY tehnologije. FDCA se zatim kopolimerizira s biljnim-MEG-om kako bi se dobila PEF granulacija [60].

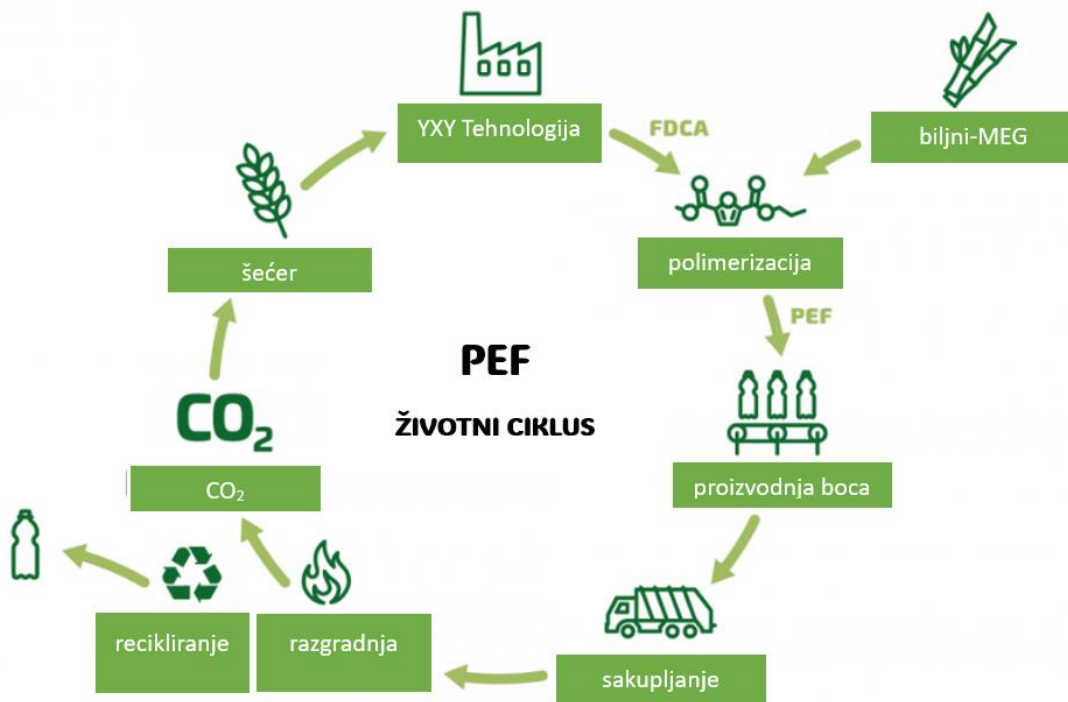


Slika 29. Pregled lanca vrijednosti tehnologije YXY od sirovine do FDCA i PEF-a do zajedno s tehnologijom Dawn Technology za industrijske šećere [60]

Druga tehnologija koju *Avantium* razvija je Ray Technology, koja katalitički pretvara šećere u glikole. Primjeri glikola uključuju biljni-MEG, važan monomer za PEF i PET, te biljni monopropilenglikol (biljni-MPGTM) koji se koristi kao gradivni blok za nezasićene poliestere i kao funkcionalna tekućina (za odleđivanje i prijenos topline). Treća tehnologija je Dawn Technology, koja pretvara nejestivu lignoceluloznu biomasu u industrijske šećere i lignin. Ova tehnologija omogućava prelazak kemijske i materijalne industrije na ne-fosilne, neprehrambene resurse. Korištenje ne-prehrambene biomase ključno je za održiv rast industrije. Osim tehnologija koje koriste biljne izvore ugljika, *Avantium* teži razvoju materijala koji koriste ugljični dioksid (CO₂) kao sirovinu. Dok za energiju postoje mnoge obnovljive opcije, za materijale osim biomase, CO₂ je jedini drugi obnovljivi izvor ugljika. *Avantiumova* Volta Technology, važan korak u korištenju i pretvorbi CO₂, elektrokatalitička je platforma koja CO₂ pretvara u kemijske gradivne blokove i visokovrijedne proizvode, poput poliesterskih monomera oksalne kiseline i glikolne kiseline [60].

3.7. Recikliranje poli(etilen-furanoata)

Društvena svijest o negativnom utjecaju polimera, posebno kada završe napušteni na odlagalištima ili se nakupljaju u vodenom okolišu, zajedno s restriktivnijim zakonodavstvom, potiče industriju i znanstvenike da traže rješenja za kraj životnog ciklusa [10]. Biomasa i recikliranje su među opcijama za smanjenje emisija stakleničkih plinova u sektoru plastike. Istraživanja Stegmanna i suradnika pokazuju da bi PEF nakon jednog recikliranja mogao imati 50–74 % manje emisija stakleničkih plinova tijekom životnog ciklusa u usporedbi s PET-om, ovisno o načinu upravljanja otpadom [61]. Kombiniranje mehaničkog i kemijskog recikliranja može doprinijeti postizanju ciljeva cirkularne ekonomije i ublažavanja klimatskih promjena. Nedostatak razumijevanja utjecaja opcija na kraju životnog ciklusa može otežati prijelaz na cirkularnu (bio)ekonomiju u lancima vrijednosti plastike i rezultirati nepotpunim procjenama ukupne klimatske koristi bio-bazirane plastike u usporedbi s fosilnom plastikom. Iako plastika na biološkoj osnovi može imati manji potencijal globalnog zatopljenja u proizvodnji od fosilnih konkurenata, ta se prednost može djelomično poništiti lošijim performansama na kraju životnog ciklusa [62]. Zbog raznih tehničkih prepreka ili kontaminacija, plastika na biološkoj osnovi ima otežanu integraciju u postojeće sustave recikliranja [63]. Istovremeno, zasebno prikupljanje i obrada plastike na biološkoj osnovi su ekonomski izazovni zbog njihovog trenutno malog tržišnog udjela [64]. Obzirom na novost PEF plastike, ne postoje dostupni podaci o obradi otpada PEF-a. Zbog sličnosti između PET-a i PEF-a, *Avantium* tvrdi da se PEF može reciklirati koristeći postojeće mehaničke reciklažne uređaje za PET, kao što su sušilice, ekstruderi i kristalizatori [60]. Testovi su također pokazali da mali udjeli PEF-a ne bi imali negativan utjecaj na reciklirani PET ako se pomiješaju [65, 66]. Procjena *Avantiuma* je da bi udio od samo 5 % PEF-a u procesu recikliranja PET-a poboljšao njegovu kvalitetu i doveo do bolje kristalnosti i duljeg roka trajanja [67]. S malim tržišnim udjelima u kratkom roku, *Avantium* očekuje da će se PEF integrirati u procese recikliranja PET-a (otvorena petlja), ali su zatvoreni sustavi recikliranja PEF-a u PEF (zatvorena petlja) preferirani, posebno pri većim tržišnim udjelima [60]. Izraz “otvorena petlja” koristi se kada se PEF reciklira zajedno s PET-om, a “zatvorena petlja” koristi se za recikliranje PEF-a u PEF ili PET u PET. Slika 30 ilustrira životni ciklus PEF-a [60].



Slika 30. Životni ciklus PEF-a [60]

3.7.1. Mehaničko recikliranje

Plastika prikupljena odvojenim izvorima sortira se u frakcije na temelju vrste plastike. Standardni postupak sortiranja uključuje uklanjanje nečistoća poput metala, zatim sortiranje u različite materijale i boje, koristeći postupak *sink-float* separacije, elektroničko sortiranje pomoću lasera i blisko infracrvenih senzora te na kraju ručno sortiranje [61]. Kod višestrukog mehaničkog recikliranja, sortirane bale PET boca otvaraju se, pročišćavaju (uklanjanjem naljepnica, čepova i nečistoća) te se usitnjavaju, prije nego što se pročišćeni PET listi operu i osuše [67]. Reciklirani PET i PEF koji su namijenjeni za primjenu u bočicama također prolaze kroz proces polimerizacije u čvrstom stanju kako bi se poboljšala kristalnost [61].

Mehaničko recikliranje: Zatvorena petlja

Najpovoljniji oblik recikliranja je zatvorena petlja mehaničkog recikliranja jer održava materijal u petlji na istoj razini kvalitete. Zahtijeva metodu za obnavljanje molekula nakon svake petlje kako bi se kompenzirali gubici u kvaliteti s kojima se polimer susreće svaku petlju, posebno zbog gubitka molekulske mase tijekom postupka toplinskog tretiranja. PEF je poliestar koji ima krajeve na svojem polimernom lancu koji još uvijek mogu reagirati. Time omogućuje povrat molekulske mase putem postupka polimerizacije u čvrstom stanju (SPP)

(eng. *solid state polymerization*) uz polikondenzacijsku reakciju. Korak SPP-a može kompenzirati tipične gubitke molekulske mase s kojima se polimeri susreću tijekom postupaka toplinskog tretiranja potrebnih za izradu konačnih proizvoda. Poliesteri poput PEF-a i PET-a imaju prednost da se molekulska masa recikliranog polimera može održavati na konstantnoj razini, petlja nakon petlje. To je ključno svojstvo polimera koje omogućuje petlju materijala bez potrebe za povratom na monomere ili prekursore polimera [61].

Mehaničko recikliranje: Otvorena petlja

Recikliranje u otvorenoj petlji može značiti da se PEF gubi u drugom toku recikliranja ili da je vrsta krajnjeg proizvoda napravljenog od recikliranog PEF-a drugačija od krajnjeg proizvoda iz kojeg je nastao reciklat. Potencijalni uzrok za prvi scenarij je uporaba PEF-a kao "barijernog materijala", bilo u obliku mješavine ili višeslojnog sloja u PET-u. Iako je važno izbjegavati miješanje polimera tijekom recikliranja, postoje primjene u kojima je potrebno koristiti "barijerne materijale" uz PET kako bi se zadovoljili visoki standardi performansi barijere. Na primjer, mnoge višeslojne PET boce trenutno sadrže poluaromatski poliamid (PA) smole kako bi se poboljšala svojstva barijere za plin, što je posebno važno za male količine piva, vina i gaziranih bezalkoholnih pića u PET bocama. U slučaju da PEF uđe u proces recikliranja PET-a, na primjer zbog pogrešaka u sortiranju, PEF ima korisno svojstvo da se može transesterificirati s PET-om, kako su također izvijestili Papageorgiou i suradnici [68]. FDCA će biti izgrađen u PET lancima. Rezultat je kopoliester bez zamućenja, čak i pri visokim razinama PEF-a. U drugoj vrsti recikliranja u otvorenoj petlji, gdje bi PEF ušao u drugo polje primjene, *Avantium* je pokazao da se mogu ispredati vlakna i proizvesti majicu kratkih rukava od rPEF-a [61].

3.7.2. Kemijsko recikliranje poli(etilen-furanoata)

Neki otpadni tokovi mogu biti previše kontaminirani ili reciklirani toliko puta da je potreban striktniji korak recikliranja. U takvim slučajevima, koristi se depolimerizacija, filtracija/pročišćavanje i repolimerizacija, što se naziva kemijsko recikliranje kako bi se postigla željena kvaliteta rezultirajućeg polimera. Pojam kemijskog recikliranja koristi se za različite procese koji imaju polimere kao ulaz. Oligomere, monomere ili čak prekursore monomera kao izlaz. U slučaju poliestera, najistraživanije rute su različite rute solvolize, gdje se poliestar razgrađuje reakcijom s otapalom, obično pri povišenim temperaturama. Najčešće rute solvolize poliestera su glikoliza, metanoliza i hidroliza (kiselinsko, neutralno ili alkalno okruženje) [69].

3.7.3. Razgradnja poli(etilen-furanoata)

Nekoliko drugih istraživanja bavilo se pitanjem prilagođavanja stope razgradnje PEF-a koristeći modificiran PEF. Jedan od glavnih pristupa koji su do sada proučavani bila je sinteza furan-alifatskih kopoliestera uvođenjem treće komponente u PEF okosnicu kako bi se prilagodila toplinska i mehanička svojstva kao i profil razgradnje [70]. Istraživanje koristeći furan-alifatski pristup, je rad Jia i suradnika [71]. Izvijestili o slučajnim poli(etilen dodekandioat-ko-etilen 2,5-furandikarboksilat) kopolimerima (PEDF) s različitim molarnim omjerima diacida. Polimeri su se mijenjali od polukristalnog termoplasta do potpuno amornog elastomera s kontroliranim tvrdim segmentom (FDCA) i mekim segmentima (dodekandioična kiselina) [71]. Enzimski testovi razgradnje provedeni pomoću lipaze iz svinjske gušterače dosljedno su pokazali povećanje gubitka težine s povećanjem alifatskih jedinica, osim u slučaju kopolimera s 60 % dodekandioatnih jedinica [71].

Enzimski razgradnja poli(etilen-furanoata)

Istraživanja su pokazala da enzimski hidroliza PEF-a ovisi o faktorima kao što su molekulska masa, kristaliničnost i vrsta enzima [10]. Istraživačka grupa Weinberger i suradnika je proučavala utjecaj kristaliničnosti i veličine čestica PEF praha na enzimsku hidrolizu [72]. Zaključeno je da povećana kristaliničnost značajno smanjuje oslobađanje FDCA, posebno kod uzoraka s 20 % kristaliničnosti. Također, uzorci s nižom molekularnom masom brže su se hidrolizirali, dok je utjecaj veličine čestica postao zanemariv kod visokih molekularnih masa. Ukupno gledano, PEF filmovi enzimski se hidroliziraju 1,7 puta brže od PET filmova [73]. Istraživači Austin i suradnici su koristili novootkriven enzim PET-a za razgradnju PEF-a [74]. Enzim, izlučuje bakterija *Ideonella sakaiensis*, a modificiran je kako bi razgradio PET i PEF [74]. Enzim predstavlja važan napredak prema održivoj i potpunoj razgradnji PET-a.

4. ZAKLJUČAK

Globalna klimatska kriza zahtijeva potpuno novi pristup poslovanju, prelazak s fosilnih resursa na održivu budućnost temeljenu na obnovljivoj energiji i materijalima. Većina plastike ima korisnu, ali kratku životnu upotrebu, što uzrokuje značajnu i dugotrajnu štetu za naš planet, kako tijekom proizvodnje, tako i nakon odlaganja. Kao društvo, hitno moramo promijeniti način na koji proizvodimo, koristimo i odbacujemo plastiku. Ključno je preći s linearnog modela na kružnu upotrebu plastike. Kemijska i plastična industrija trebaju primjenjivati održivije prakse i stvarati proizvode i materijale koji podržavaju kružno gospodarstvo. To će smanjiti onečišćenje plastikom i ukupni ugljični otisak. U okviru strategije obnovljivog ugljika za kemijsku industriju, proizvođači bi trebali prestati koristiti fosilne izvore i umjesto toga koristiti obnovljivi ugljik, poput glukoze ili saharoze iz biljaka ili ugljika iz CO₂. Industrija mora ići dalje od korištenja obnovljive energije. Rješenja poput poli(etilen-furanoata) (PEF) bit će ključna za kemijsku i plastičnu industriju kako bi se udaljila od fosilnih resursa i omogućila održive, kružne tehnologije za zeleniju budućnost. PEF može pomoći u suočavanju s klimatskim promjenama i rješava globalnu potrebu za smanjenjem plastičnog otpada. Ovaj materijal je 100% biljnog podrijetla i reciklabilan. PEF se proizvodi od šećera dobivenih iz biljaka, kao što su pšenica, kukuruz i šećerna repa. Također se može proizvoditi od celuloznih šećera koji su obilni u nejestivim biomasama, poput ostataka iz poljoprivrede i šumarstva. PEF ima nekoliko prednosti u pogledu kružnosti u usporedbi s drugim polimerima. Može se mehanički i kemijski reciklirati koristeći iste tehnologije koje se koriste za recikliranje PET-a. Također se lako razlikuje i sortira od PET-a i drugih plastika pomoću NIR (bliska infracrvena) tehnike sortiranja. To je ključno za stvaranje zatvorenog kruga recikliranja PEF-a, bilo u obliku ambalaže (ponovna upotreba), polimera (mehaničko recikliranje) ili monomera/prepolimera (kemijsko recikliranje). PEF je polimer sa širokim rasponom primjena kao što su ambalaža, tekstil, tanki filmovi i mnoge druge. Također ima snažnu kombinaciju ekoloških značajki i izvrsna svojstva. Pokazuje poboljšana barijerna svojstva, što doprinosi dužem roku trajanja pakiranih proizvoda.. U kombinaciji s biljnim sirovinama, ove funkcionalnosti omogućuju PEF-u da postane poliester nove generacije.

5. POPIS SIMBOLA

PEF - poli(etilen-furanoat)

PET - poli(etilen-tereftalat)

FDCA - 2,5-furandikarboksilna kiselina

ROP - polimerizacija otvaranjem prstena

MeFDCA - dimetil furandikarboksilat

EG - etilen glikol

HMF - hidroksimetilfurfural

ROS - reaktivne vrste kisika

MMF - 5-metoksimetilfuran-2-karbaldehid

FA - 4-hidroksi-3-metoksicimetna kiselina (ferulinska kiselina)

HMFCa - 5-hidroksimetil-2-furankarboksilna kiselina

FFA - slobodne masne kiseline

DFF - diformilfuran

TEMPO - 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil

DEG - dietilen glikol

OMMT - montmorilonit modificiran organofilnim amonijevim kationima

HFIP - 1,1,1,3,3,3-heksafluoro-2-propanol

DK₂ - oktadecil hidroksietil dimetil amonijem

NCC - nanokristalna celuloza

PHBV - poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)

PLA - polilaktid

PBAT - poli(butilen adipat-ko-tereftalat)

ABS - akrilonitril butadien stirena

PETG - polietilen glikol-ko-1,4-cikloheksandimetanol tereftalat

MEG - monoetilenglikol

MPGTM - monopropilenglikol

RMF - 5-(metoksimetil) furfural

SPP - polimerizacije u čvrstom stanju

PIA - izoftalna kiselina

CHDM - cikloheksandimetanol

6. LITERATURA

1. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics> (pristup 20.7.2024.)
2. Gruter, G.-J. M. Using Carbon above the Ground as Feedstock to Produce Our Future Polymers. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2023, 40, 100743.
3. Kratofil Krehula, L.; Katančić, Z. Polimeri I Polimerizacijski Procesi. Interna skripta, FKIT, Sveučilište u Zagrebu 2023.
4. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/polimeri> (pristup 27.5.2024.).
5. Govorčin Bajsić, E. Struktura i svojstva polimernih materijala. Interna skripta, FKIT, Sveučilište u Zagrebu 2023.
6. Okolie, O.; Kumar, A.; Edwards, C.; Lawton, L. A.; Oke, A.; McDonald, S.; Vijay Kumar Thakur; Njuguna, J. Bio-Based Sustainable Polymers and Materials: From Processing to Biodegradation. *Journal of Composites Science* 2023, 7 (6), 213–213.
7. Lambert, S.; Wagner, M. Environmental Performance of Bio-Based and Biodegradable Plastics: The Road Ahead. *Chemical Society Reviews* 2017, 46 (22), 6855–6871.
8. <https://europas.com.vn/en-US/blog-1/what-is-polyethylene-furanoate-pef-market-trends> (pristup 27.5.2024.).
9. <https://hr.renatureinc.com/921-what-is-biodegradation> (pristup 27.5.2024.).
10. Loos, K.; Zhang, R.; Pereira, I.; Agostinho, B.; Hu, H.; Maniar, D.; Sbirrazzuoli, N.; Silvestre, A. J. D.; Guigo, N.; Sousa, A. F. A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life. *Frontiers in Chemistry* 2020, 8 (10.3389/fchem.2020.00585).
11. Gandini, A.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; Sousa, A. F.; Gomes, M. The Furan Counterpart of Poly(Ethylene Terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2008, 47 (1), 295–298.
12. Gruter, G.-J. M. Using Carbon above the Ground as Feedstock to Produce Our Future Polymers. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2023, 40, 100743.
13. de Jong, E.; Visser, H. (Roy) A.; Dias, A. S.; Harvey, C.; Gruter, G.-J. M. The Road to Bring FDCA and PEF to the Market. *Polymers* 2022, 14 (5), 943.
14. Rosenboom, J.-G.; Hohl, D. K.; Fleckenstein, P.; Storti, G.; Morbidelli, M. Bottle-Grade Polyethylene Furanoate from Ring-Opening Polymerisation of Cyclic Oligomers. *Nature Communications* 2018, 9 (1).

15. Qu, X.; Jiang, M.; Wang, B.; Deng, J.; Wang, R.; Zhang, Q.; Zhou, G.; Tang, J. A Brønsted Acidic Ionic Liquid as an Efficient and Selective Catalyst System for Bioderived High Molecular Weight Poly(Ethylene 2,5-Furandicarboxylate). *ChemSusChem* 2019, 12 (22), 4927–4935.
16. Stanley, J.; Terzopoulou, Z.; Klonos, P. A.; Zamboulis, A.; Xanthopoulou, E.; Koltsakidis, S.; Tzetzis, D.; Fras Zemljič, L.; Lambropoulou, D. A.; Kyritsis, A.; Papageorgiou, G. Z.; Bikiaris, D. N. Effect of Monomer Type on the Synthesis and Properties of Poly(Ethylene Furanoate). *Polymers* 2023, 15 (12), 2707–2707.
17. Qu, X.; Zhou, G.; Wang, R.; Zhang, H.; Wang, Z.; Jiang, M.; Tang, J. Insights into High Molecular Weight Poly(Ethylene 2,5-Furandicarboxylate) with Satisfactory Appearance: Roles of In-Situ Catalysis of Metal Zinc. *Journal of industrial and engineering chemistry* 2021, 99, 422–430.
18. Marshall, A.; Jiang, B.; Gauvin, R. M.; Thomas, C. M. 2,5-Furandicarboxylic Acid: An Intriguing Precursor for Monomer and Polymer Synthesis. *Molecules* 2022, 27 (13), 4071.
19. Papadopoulos, L.; Zamboulis, A.; Kasmi, N.; Wahbi, M.; Nannou, C.; Lambropoulou, D. A.; Kostoglou, M.; Papageorgiou, G. Z.; Bikiaris, D. N. Investigation of the Catalytic Activity and Reaction Kinetic Modeling of Two Antimony Catalysts in the Synthesis of Poly(Ethylene Furanoate). *Green Chemistry* 2021, 23 (6), 2507–2524.
20. Yuan, H.; Liu, H.; Du, J.; Liu, K.; Wang, T.; Liu, L. Biocatalytic Production of 2,5-Furandicarboxylic Acid: Recent Advances and Future Perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2019, 104 (2), 527–543.
21. Lange, J.-P.; van der Heide, E.; van Buijtenen, J.; Price, R. Furfural-A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels. *ChemSusChem* 2011, 5 (1), 150–166.
22. Galkin, K. I.; Krivodaeva, E. A.; Romashov, L. V.; Zalesskiy, S. S.; Kachala, V. V.; Burykina, J. V.; Ananikov, V. P. Critical Influence of 5-Hydroxymethylfurfural Aging and Decomposition on the Utility of Biomass Conversion in Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* 2016, 55 (29), 8338–8342.
23. Domínguez de María, P.; Guajardo, N. Biocatalytic Valorization of Furans: Opportunities for Inherently Unstable Substrates. *ChemSusChem* 2017, 10 (21), 4123–4134.
24. Rudroff, F.; Mihovilovic, Marko D; Gröger, H.; Snajdrova, R.; Iding, H.; Bornscheuer, Uwe T. Opportunities and Challenges for Combining Chemo- and Biocatalysis. *Nature Catalysis* 2018, 1 (1).
25. Krystof, M.; Pérez-Sánchez, M.; Domínguez de María, P. Lipase-Mediated Selective Oxidation of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem* 2013, 6 (5), 826–830.

26. Douša, M.; Gibala, P.; Břicháč, J.; Havlíček, J. The Formation of Furfural Compounds in Selected Saccharide- and Polysaccharide-Based Pharmaceutical Excipients. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 2012, *101* (5), 1811–1820.
27. Zhu, H.; Cao, Q.; Li, C.; Mu, X. Acidic Resin-Catalysed Conversion of Fructose into Furan Derivatives in Low Boiling Point Solvents. *Carbohydrate Research* 2011, *346* (13), 2016–2018.
28. Chen, G.; Wu, L.; Fan, H.; Li, B. Highly Efficient Two-Step Synthesis of 2,5-Furandicarboxylic Acid from Fructose without 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Separation: In Situ Oxidation of HMF in Alkaline Aqueous H₂O/DMSO Mixed Solvent under Mild Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018, *57* (48), 16172–16181.
29. Moreau, C.; Belgacem, M. N.; Gandini, A. Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers. *Topics in Catalysis* 2004, *27* (1-4), 11–30.
30. Dick, G. R.; Frankhouser, A. D.; Banerjee, A.; Kanan, M. W. A Scalable Carboxylation Route to Furan-2,5-Dicarboxylic Acid. *Green Chemistry* 2017, *19* (13), 2966–2972.
31. Banerjee, A.; Dick, G. R.; Yoshino, T.; Kanan, M. W. Carbon Dioxide Utilization via Carbonate-Promoted C–H Carboxylation. *Nature* 2016, *531* (7593), 215–219.
32. Kazaryan L. G.; Medvedeva F. M. Vysokomolekulyarnye Soedineniya. *Seriya B Kratk Soobshcheniya* 1946, 305–306
33. Mao, Y.; Kriegel, R. M.; Bucknall, D. G. The Crystal Structure of Poly(Ethylene Furanoate). *Polymer* 2016, *102*, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.052>.
34. Stoclet, G.; Gobius du Sart, G.; Yeniad, B.; de Vos, S.; Lefebvre, J. M. Isothermal Crystallization and Structural Characterization of Poly(Ethylene-2,5-Furanoate). *Polymer* 2015, *72* (16), 165–176.
35. Araujo, C. F.; Nolasco, M. M.; Ribeiro-Claro, P. J. A.; Silvestre, A. J. D. S.; Vaz, P. D.; Sousa, A. F.; Rudić, S. Inside PEF: Chain Conformation and Dynamics in Crystalline and Amorphous Domains. *Macromolecules* 2018, *51* (9), 3515–3526.
36. Thiagarajan, S.; Pukin, A.; van Haveren, J.; Lutz, M.; van Es, D. S. Concurrent Formation of Furan-2,5- and Furan-2,4-Dicarboxylic Acid: Unexpected Aspects of the Henkel Reaction. *RSC Advances* 2013, *3* (36), 15678–15686.
37. Vogelzang, W.; Knoop, J. R. I.; A.E. Frissen; J. van Haveren; Es, van; Thiagarajan, S. Biobased Furandicarboxylic Acids (FDCAs): Effects of Isomeric Substitution on Polyester Synthesis and Properties. *Green Chemistry* 2014, *16* (4), 1957–1966.

38. Nolasco, M. M.; Araujo, C. F.; Thiyagarajan, S.; Rudić, S.; Vaz, P. D.; Silvestre, A. J. D.; Ribeiro-Claro, P. J. A.; Sousa, A. F. Asymmetric Monomer, Amorphous Polymer? Structure–Property Relationships in 2,4-FDCA and 2,4-PEF. *Macromolecules* 2020, *53* (4), 1380–1387.
39. Burgess, S. K.; Leisen, J. E.; Kraftschik, B. E.; Mubarak, C. R.; Kriegel, R. M.; Koros, W. J. Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(Ethylene Furanoate) Compared to Poly(Ethylene Terephthalate). *Macromolecules* 2014, *47* (4), 1383–1391.
40. Endah, Y. K.; Han, S. H.; Kim, J. H.; Kim, N. K.; Kim, W. N.; Lee, H. S.; Lee, H. Solid-State Polymerization and Characterization of a Copolyamide Based on Adipic Acid, 1,4-Butanediamine, and 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Journal of applied polymer science* 2016, *133* (18).
41. Zubkiewicz, A.; Paszkiewicz, S.; Szymczyk, A. The Effect of Annealing on Tensile Properties of Injection Molded Biopolyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Polymer Engineering and Science* 2021, *61* (5), 1536–1545.
42. Niskanen, J.; Mahlberg, R.; van Strien, N.; Rautiainen, S.; Kivilahti, E.; Koivuranta, K.; Anghelescu-Hakala, A. Upcycling of Agricultural Waste Stream to High-Molecular-Weight Bio-Based Poly(Ethylene 2,5-Furanoate). *ChemSusChem* 2024, *17* (9).
43. Righetti, M. C.; Marchese, P.; Vannini, M.; Celli, A.; Tricoli, F.; Lorenzetti, C. Temperature-Induced Polymorphism in Bio-Based Poly(Propylene 2,5-Furandicarboxylate). *Thermochimica Acta* 2019, *677*, 186–193.
44. Papageorgiou, G. Z.; Tsanaktsis, V.; Bikiaris, D. N. Synthesis of Poly(Ethylene Furandicarboxylate) Polyester Using Monomers Derived from Renewable Resources: Thermal Behavior Comparison with PET and PEN. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014, *16* (17), 7946–7958.
45. Lotti, N.; Munari, A.; Gigli, M.; Gazzano, M.; Tsanaktsis, V.; Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, G. Z. Thermal and Structural Response of in Situ Prepared Biobased Poly(Ethylene 2,5-Furan Dicarboxylate) Nanocomposites. *Polymer* 2016, *103*, 288–298.
46. Martino, L.; Guigo, N.; van Berkel, J. G.; Sbirrazzuoli, N. Influence of Organically Modified Montmorillonite and Sepiolite Clays on the Physical Properties of Bio-Based Poly(Ethylene 2,5-Furandicarboxylate). *Composites Part B: Engineering* 2017, *110*, 96–105.
47. Martino, L.; Niknam, V.; Guigo, N.; Gabriël van Berkel, J.; Sbirrazzuoli, N. Morphology and Thermal Properties of Novel Clay-Based Poly(Ethylene 2,5-Furandicarboxylate)

- (PEF) Nanocomposites. *RSC Advances* 2016, 6 (64), 59800–59807.
48. Xie, H.; Meng, H.; Wu, L.; Li, B.-G.; Dubois, P. In-Situ Synthesis, Thermal and Mechanical Properties of Biobased Poly (Ethylene 2,5-Furandicarboxylate) / Montmorillonite (PEF/MMT) Nanocomposites. *European Polymer Journal* 2019, 121, 109266.
49. Codou, A.; Guigo, N.; van Berkel, J. G.; de Jong, E.; Sbirrazzuoli, N. Preparation and Crystallization Behavior of Poly(Ethylene 2,5-Furandicarboxylate)/Cellulose Composites by Twin Screw Extrusion. *Carbohydrate Polymers* 2017, 174, 1026–1033.
50. Codou, A.; Guigo, N.; van Berkel, J.; de Jong, E.; Sbirrazzuoli, N. Preparation and Characterization of Poly(Ethylene 2,5-Furandicarboxylate)/Nanocrystalline Cellulose Composites via Solvent Casting. *Journal of polymer engineering* 2017, 37 (9), 869–878.
51. Stanley, J.; Xanthopoulou, E.; Zemljič, L. F.; Klonos, P. A.; Kyritsis, A.; Lambropoulou, D. A.; Bikiaris, D. N. Fabrication of Poly(Ethylene Furanoate)/Silver and Titanium Dioxide Nanocomposites with Improved Thermal and Antimicrobial Properties. *Materials* 2024, 17 (7), 1606.
52. Gabirondo, E.; Melendez-Rodriguez, B.; Arnal, C.; Lagaron, J. M.; Martínez de Ilarduya, A.; Sardon, H.; Torres-Giner, S. Organocatalyzed Closed-Loop Chemical Recycling of Thermo-Compressed Films of Poly(Ethylene Furanoate). *Polymer Chemistry* 2021, 12 (10), 1571–1580.
53. Moore, J. A.; Bunting, W. W. Polyesters and Polyamides Containing Isomeric Furan Dicarboxylic Acids. *Springer eBooks* 1985, 51–91.
54. <https://avantium.com/technologies/yxy/> (pristup 23.5.2024.).
55. <https://avantium.com/lead-products/> (pristup 23.5.2024.).
56. <https://www.carlsberggroup.com/newsroom/carlsberg-makes-bio-based-and-fully-recyclable-bottles-available-to-consumers-in-its-largest-ever-trial/> (pristup 23.5.2024.).
57. <https://www.sustainableplastics.com/news/avantium-collaborates-pef-yarn-production-mattresses> (pristup 23.5.2024.).
58. Kucherov, F. A.; Evgeny Gordeev; Kashin, A. S.; Ananikov, V. P. Three-Dimensional Printing with Biomass-Derived PEF for Carbon-Neutral Manufacturing. *Angewandte Chemie International Edition* 2017, 56 (50), 15931–15935.
59. Lam, J.; Shih, C.; Lee, W.; Chueh, C.; Jang, G.; Huang, C.; Tung, S.; Chen, W. Bio-Based Transparent Conductive Film Consisting of Polyethylene Furanoate and Silver Nanowires for Flexible Optoelectronic Devices. *Macromolecular Rapid Communications* 2018, 39 (13).

60. <https://www.petnology.com/online/news-detail/new-bio-based-polymer-pef-shows-low-co2-footprint-peer-reviewed-lca-study-with-in-depth-assessment-of-industrial-pef-production-and-its-use-as-raw-material-for-bottles> (pristup 20.5.2024.)
61. Stegmann, P.; Gerritse, T.; Shen, L.; Londo, M.; Puente, Á.; Junginger, M. The Global Warming Potential and the Material Utility of PET and Bio-Based PEF Bottles over Multiple Recycling Trips. *Journal of Cleaner Production* 2023, 395 (5), 136426.
62. Alaerts, L.; Augustinus, M.; Van Acker, K. Impact of Bio-Based Plastics on Current Recycling of Plastics. *Sustainability* 2018, 10 (5), 1487.
63. Carus, M.; Dammer, L. The Circular Bioeconomy—Concepts, Opportunities, and Limitations. *Industrial Biotechnology* 2018, 14 (2), 83–91.
64. <https://www.basf.com/global/en/media/news-releases/2017/05/p-17-229> (pristup 20.8.2024.).
65. <https://avantium.com/epbp-gives-3-year-endorsement-to-allow-multilayer-pet-pef-packaging-in-pet-bottle-recycling-stream/> (pristup 20.7.2024.)
66. <https://www.petnology.com/online/news-detail/pet-and-pef> (pristup 23.7.2024.).
67. Haupt, M.; Kägi, T.; Hellweg, S. Life Cycle Inventories of Waste Management Processes. *Data in Brief* 2018, 19, 1441–1457.
68. Papageorgiou, D. G.; Tsetsou, I.; Ioannidis, R. O.; Nikolaidis, G. N.; Exarhopoulos, S.; Kasmi, N.; Bikiaris, D. N.; Achilias, D. S.; Papageorgiou, G. Z. A New Era in Engineering Plastics: Compatibility and Perspectives of Sustainable Aliphatic Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Ethylene 2,5-Furandicarboxylate) Blends. *Polymers* 2021, 13 (7), 1070.
69. Siddiqui, M. N.; Redhwi, H. H.; Al-Arfaj, A. A.; Achilias, D. S. Chemical Recycling of PET in the Presence of the Bio-Based Polymers, PLA, PHB and PEF: A Review. *Sustainability* 2021, 13 (19), 10528.
70. Xie, H.; Wu, L.; Li, B.; Dubois, P. Poly(Ethylene 2,5-Furandicarboxylate-Mb-Poly(Tetramethylene Glycol)) Multiblock Copolymers: From High Tough Thermoplastics to Elastomers. *Polymer* 2018, 155, 89–98.
71. Jia, Z.; Wang, J.; Sun, L.; Zhu, J.; Liu, X. Fully Bio-Based Polyesters Derived from 2,5-Furandicarboxylic Acid (2,5-FDCA) and Dodecanedioic Acid (DDCA): From Semicrystalline Thermoplastic to Amorphous Elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* 2017, 135 (14), 46076.

72. Weinberger, S.; Haernvall, K.; Scaini, D.; Ghazaryan, G.; Zumstein, M. T.; Sander, M.; Pellis, A.; Guebitz, G. M. Enzymatic Surface Hydrolysis of Poly(Ethylene Furanoate) Thin Films of Various Crystallinities. *Green Chemistry* 2017, 19 (22), 5381–5384.
73. Weinberger, S.; Canadell, J.; Quartinello, F.; Yeniad, B.; Arias, A.; Pellis, A.; Guebitz, G. Enzymatic Degradation of Poly(Ethylene 2,5-Furanoate) Powders and Amorphous Films. *Catalysts* 2017, 7 (11), 318.
74. Austin, H. P.; Allen, M. D.; Donohoe, B. S.; Rorrer, N. A.; Kearns, F. L.; Silveira, R. L.; Pollard, B. C.; Dominick, G.; Duman, R.; El Omari, K.; Mykhaylyk, V.; Wagner, A.; Michener, W. E.; Amore, A.; Skaf, M. S.; Crowley, M. F.; Thorne, A. W.; Johnson, C. W.; Woodcock, H. L.; McGeehan, J. E. Characterization and Engineering of a Plastic-Degrading Aromatic Polyestherase. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2018, 115 (19), E4350–E4357.