

Kontrolovaná krystalizace polyetylentereftalátu

Bc. Jolana Filipčíková

Diplomová práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Jolana Filipčíková
Osobní číslo:	T24412
Studijní program:	N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Kontrolovaná krystalizace polyetylentereftalátu

Zásady pro vypracování

Tato práce se zaměří na studium krystalizace PET s přídavkem minerálního (mastek) a sorbitolového nukleačního činidla. Kromě panenského PET bude testován také PET s přídavkem 30 % recyklátu získaného z použitých lahví. Studie bude prováděna za účelem optimalizace skladby materiálu pro výrobu zkrystalizovaných kelímků na potravinové účely, a to technologií tvarování. Experiment bude spočívat v přípravě směsí a krystalizační chování bude sledováno pomocí diferenciatní snímání kalorimetrie a optického mikroskopu s využitím vyhřívaného stolku.

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

Seznam doporučené literatury:

1. X. L. Jiang, S. J. Luo, K. Sun, X. D. Chen. Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET. EXPRESS Polymer Letters, 1, 4, 245 (2007). <http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.37>
2. R. Nisticò. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. Polymer Testing, 90, 106707 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>
3. A. Gaonkar, V. Murudkar, V. D. Deshpande. Isothermal crystallization, melting behavior and mechanical properties of polyethylene terephthalate (PET) and reorganized PET (RPET). Journal of Macromolecular Science Part B – Physics, 62, 3, 105 (2023). <https://doi.org/10.1080/00222348.2023.2202927>
4. F. Erchiqui, Z. Annasabi, H. Kaddami, K. Ben Hamou, G. D. Ngoma. Effect of the cooling temperature of a PET sheet on the crystallinity and mould removal time for thermoforming applications. Canadian Journal of Chemical Engineering, 99, 3, 695 (2021). <https://doi.org/10.1002/cjce.23906>

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

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání diplomové práce: **9. 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 DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení diplomové práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji diplomovou 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 – diplomovou 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 diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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 diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá kontrolovanou krystalizací polyethylentereftalátu (PET) s cílem zhodnotit vliv různých nukleačních činidel na jeho krystalizační chování. Byly připraveny směsi panenského PET, recyklovaného PET (rPET) a jejich kombinace s komerčně dostupnými nukleačními činidly Millad 3988, CESA (na bázi mastku), Solution A a Solution B (neznámé složení). Bylo prokázáno, že Millad 3988 účinně nukleuje PET pouze při nízkých rychlostech chlazení, zatímco Solution A, Solution B a mastek prokazují výrazně vyšší nukleační účinek. Přídavek rPET měl u směsí se Solution A a B zanedbatelný vliv, zatímco u směsí s mastkem vedl k mírnému zhoršení krystalizačního chování při vyšších rychlostech chlazení.

Klíčová slova: Polyethylentereftalát, nukleační činidla, recyklace

ABSTRACT

The diploma thesis focuses on the controlled crystallization of poly(ethylene terephthalate) (PET) with the aim of evaluating the effect of various nucleating agents on its crystallization behavior. Blends of virgin PET, recycled PET (rPET), and their combinations with commercially available nucleating agents - Millad 3988, CESA (talc-based), Solution A, and Solution B (of unknown composition) were prepared. It was demonstrated that Millad 3988 effectively nucleates PET only at low cooling rates, whereas Solution A, Solution B, and CESA exhibit significantly stronger nucleating effects. The addition of rPET had a negligible impact on the blends containing Solution A and B, while in blends with CESA it led to a slight worsening of crystallization behavior at higher cooling rates.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), nucleating agents, recycling

Především bych chtěla poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za její ochotu a trpělivost.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYETYLENTEREFTALÁT	13
1.1 VÝROBA	13
1.1.1 Polykondenzace v tavenině	13
1.1.2 Polykondenzace v roztoku	15
1.2 ZPRACOVÁNÍ A APLIKACE	16
1.2.1 Aplikace	16
1.2.2 Zpracování.....	16
1.3 RECYKLACE	18
1.3.1 Mechanická recyklace	18
1.3.2 Chemická recyklace	19
1.3.3 Spalování.....	21
1.3.4 Biorecyklace.....	21
1.3.5 Využití recyklátu	22
2 KRYTALIZACE PET	23
2.1 MECHANISMUS A KINETIKA KRYTALIZACE	23
2.2 NUKLEAČNÍ ČINIDLA PRO PET	24
2.2.1 Uhlíkové nanotrubicce	25
2.2.2 Grafen.....	25
2.2.3 Montmorillonit	25
2.2.4 Mastek	26
2.2.5 Lignin	26
2.2.6 Polyhedrální oligomerní siloxany	27
2.2.7 Nitrid boritý.....	27
2.2.8 Hypervětvené polyestery	27
2.2.9 Benzoan sodný	28
2.2.10 Oxid zinečnatý	28
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	29
3 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	30
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	30
3.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	30
3.2.1 Míchání směsí	31
3.2.2 Regranulace směsí.....	32
3.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ	32
4 METODY ANALÝZY	33
4.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	33
4.2 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	33

4.3	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ	34
4.4	ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE	34
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	35
5.1	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	35
5.1.1	Krystalizace	35
5.1.2	Tání po kontrolované krystalizaci	45
5.2	ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE	53
5.3	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	55
5.4	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ	56
ZÁVĚR.....		59
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		61
SEZNAM OBRÁZKŮ		68
SEZNAM TABULEK.....		70
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		71
SEZNAM PŘÍLOH.....		73

ÚVOD

Polyetylentereftalát (PET) je termoplastický polyester, který se díky svým vynikajícím fyzikálně-mechanickým vlastnostem, chemické odolnosti, průhlednosti a zpracovatelnosti stal jedním z nejpoužívanějších polymerů v průmyslové výrobě. Nachází široké uplatnění v produkci textilních vláken, fólií, obalových materiálů, nápojových lahví či v automobilovém a elektrotechnickém průmyslu jako konstrukční plast. Přestože má PET řadu výhod, jednou z jeho zásadních nevýhod je relativně nízká rychlost krystalizace, která omezuje jeho využití v aplikacích vyžadujících rychlé zpracování a vysokou rozměrovou stabilitu. [32]

Z důvodu udržitelnosti je v současné době trendem používání jednodruhových plastů pro obalové účely. Nejvýhodnější se jeví využití PET, protože se snadno a efektivně recykluje. Nicméně z důvodu pomalé krystalizace jsou zpravidla vyrobené obaly v amorfním stavu, tedy teplotně málo odolné (nad teplotou skelného přechodu při cca 60 °C dochází k deformaci produktu). Obaly tedy není možné použít pro balení potravin za horka (např. ovocné pyré, paštiky apod.). Proto je snaha zajistit podmínky při výrobě obalů tak, aby došlo ke krystalizaci PET a jeho tepelná odolnost se zvýšila. K tomuto účelu se jeví jako nejeefektivnější cesta využít nukleačních činidel.

Od roku 2030 bude legislativně vyžadováno přidávání minimálně 30 % recyklovaného PET (rPET) do nápojových lahví. Tato změna vychází z evropské směrnice o plastových obalech a představuje zásadní výzvu pro recyklační průmysl i zpracovatele plastů. Přítomnost rPET může výrazně ovlivnit krystalizační chování směsi, jelikož recyklát často obsahuje degradované produkty, má nižší molekulovou hmotnost a větší polydisperzitu, což může ovlivnit krystalizaci PET a vést k horším fyzikálním vlastnostem výsledných výrobků. [40,41]

Zde hrají nukleační činidla klíčovou roli – pomáhají kompenzovat nevýhody rPET, zvyšují krystalizační rychlost směsí rPET a panenského PET a umožňují tak zachování kvalitativních parametrů původního PET. Vývoj nových nukleačních systémů, které budou kompatibilní i s recyklátem, se tak stává důležitým výzkumným směrem. [40]

Cílem této práce je studium krystalizačního chování PET, rPET a jejich směsí s komerčními nukleačními činidly Millad 3988, CESA, Solution A a Solution B.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYETYLENTEREFTALÁT

Polyetylen tereftalát je běžně používaný pro výrobu nápojových lahví, obalů, oblečení a koberců. Přibližně 60 % produkce PET je využíváno pro výrobu syntetických vláken, dalších 30 % připadá na výrobu lahví a obalů. Zbývajících 10 % nachází uplatnění například v automobilovém průmyslu, elektronice či medicíně. [1,2,9]

PET je semikrystalický, termoplastický polymer. Je bezbarvý, transparentní v amorfním stavu a průsvitný ve stavu semikrystalickém. [13]

1.1 Výroba

Tradičně se PET vyrábí z etylenglykolu a kyseliny tereftalové (či jejího esteru dimethyltereftalátu). Etylenglykol je vyráběn katalytickou oxidací etylenu s kyslíkem za přítomnosti stříbra naneseném na oxidu hlinitém jako katalyzátoru, přičemž vzniká etylenoxid. Následně se etylenoxid hydrolyzuje v kyselém prostředí, čímž vzniká etylenglykol.

Kyselina tereftalová se vyrábí pomocí oxidace para-xyleny v prostředí kyseliny octové za přítomnosti katalytického systému Co-Mn-Br.

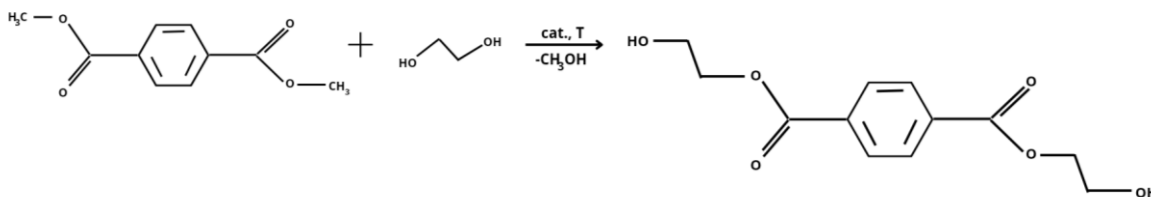
Dimethyltereftalát se vyrábí buď esterifikací kyseliny tereftalové s metanolem, nebo přímo z para-xyleny víceetapovým procesem, který zahrnuje předběžnou oxidaci směsi para-xyleny a metyl-para-toluátu za přítomnosti Co-Mn katalyzátoru a následnou esterifikaci metanolem. [13]

1.1.1 Polykondenzace v tavenině

Polykondenzace v tavenině se používá v konvenční průmyslové výrobě PET. Polymerace probíhá ve dvou hlavních krocích: esterifikace (nebo transesterifikace) a následná polykondenzace. PET je vyráběn z etylenglykolu a kyseliny tereftalové nebo dimethyltereftalátu. Během polymerace běžně dochází k vedlejším chemickým reakcím jako je hydrolýza, degradace polymerního řetězce nebo tvorba diethylenglykolu.

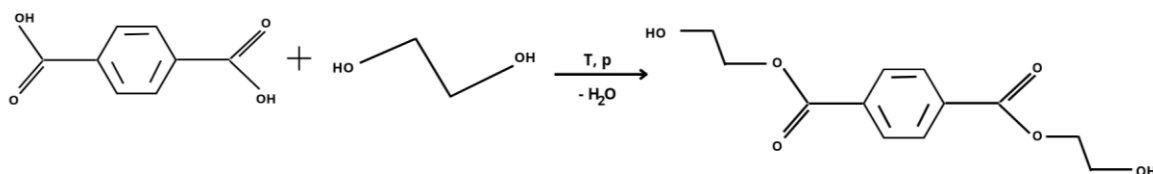
Transesterifikace (Obrázek 1): Reaktor je naplněn dimethyltereftalátem a etylenglykolem v molárním poměru 1:2,1 až 2,3 za přítomnosti katalyzátoru. Proces probíhá při teplotě 170–210 °C za mírného průtoku inertního plynu (např. dusíku nebo argonu). Během reakce vzniká jako vedlejší produkt metanol nebo voda, který je zachycován do nádoby a pomáhá

ovlivnit rozsah konverze reakce. V momentě, kdy se přestane uvolňovat, je reakce dokončena. Výsledným produktem je bis-(2-hydroxyetyl)tereftalát (BHET). [3,4]



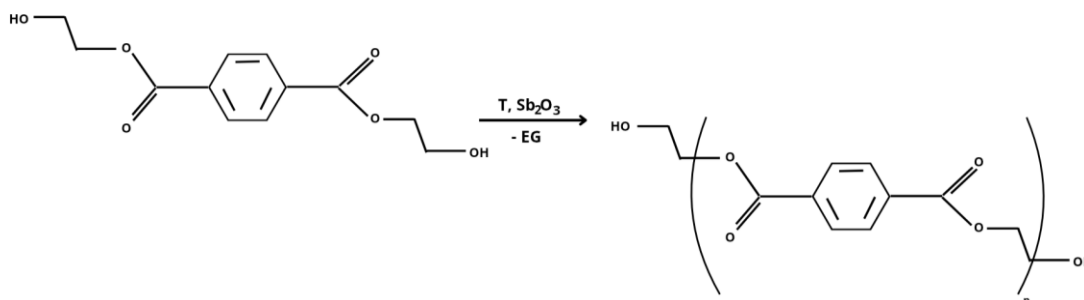
Obrázek 1: Transesterifikace při výrobě PET [13]

Přímá esterifikace (Obrázek 2): Jedná se o heterogenní reakci kyseliny tereftalové a etylenglykolu v molárním poměru 1:1,5–3. Reakce probíhá při vyšší teplotě (240–260 °C) bez přidavku katalyzátoru, neboť ji katalyzují funkční skupiny kyseliny tereftalové. I zde vzniká jako produkt BHET. [3]



Obrázek 2: Přímá esterifikace při výrobě PET [13]

Polykondenzace (Obrázek 3): BHET získaný pomocí esterifikace je při nízkém tlaku postupně zahříván na 280 °C. Jako vedlejší produkt vzniká etylenglykol. Souhrnný reakční čas je relativně dlouhý, běžně mezi 5 až 10 hodinami, ukončení reakce je indikováno dosažením požadované viskozity taveniny. Proces polykondenzace může být regulován různými procesními podmínkami. Např. vyšší rychlostí míchání může být dosaženo vyšší vnitřní viskozity nebo zvýšením teploty je možné zvýšit rychlost reakce. [3,4]



Obrázek 3: Polykondenzace BHET za vzniku PET

PET získaný tímto způsobem má standardně molární hmotnost 25 000 g/mol, která je vhodná pro výrobu vláken nebo fólií, avšak nedostatečná pro ostatní druhy zpracování. Mezi nevýhody dané metody patří potřeba vysokých teplot a vakua při procesních podmínkách, což může vést k sublimaci produktu a vytváření stechiometrické nerovnováhy. Z toho důvodu se používají katalyzátory na bázi titanu, antimonu nebo cínu. [4,13]

Katalyzátory na bázi titanu mohou způsobit žluté zabarvení produktu. Katalyzátory na bázi antimonu jsou spojené s možnou toxicitou a při jejich použití vznikají nežádané vedlejší produkty, které je obtížné odstranit z výsledného produktu.

1.1.2 Polykondenzace v roztoku

Polykondenzace v roztoku byla vyvinuta jako alternativní metoda k polymeraci v tavenině. Dochází k rozpuštění reaktantů v jejich společném rozpouštědle, což zajišťuje více homogenní směs a reakce může probíhat při mírnějších podmínkách než polymerace v tavenině. K dalším výhodám se řadí dostatečně nízká viskozita reakční směsi, což zjednodušuje proces míchání. Mezi nevýhody patří zvýšené ekonomické náklady, nutnost separace rozpouštědla a produktu a potenciální toxicita nebo hořlavost organických rozpouštědel. Polykondenzace v roztoku může probíhat jako jednokroková polykondenzace nebo jako polykondenzace s otevíráním kruhu.

Jednokroková polykondenzace: Reakce probíhá mezi tereftaloylchloridem a etylenglykolem bez přítomnosti katalyzátoru při teplotě kolem 160 °C. Vedlejším produktem je kyselina chlorovodíková, která se z reakční směsi odstraňuje pomocí inertního plynu nebo neutralizací pomocí terciárních aminů (např. triethylamin, pyridin). Rozpouštědlem bývá tetrahydrofuran, chloroform nebo 1,2-dichlorbenzen (DCB), přičemž při použití DCB je dosaženo nejvyšší molární hmotnosti i výtěžku. Výsledný polymer může být vhodný pro speciální aplikace, například v oblasti biomedicíny.

Polymerizace s otevíráním kruhu: Tato metoda je založena na polymeraci cyklických monomerů, které se otevírají a postupně navazují na aktivní centrum rostoucího polymerního řetězce. Výhodou je možnost řízeného ovlivnění struktury polymeru. Nevýhodou je však omezená dostupnost cyklických polyesterů. [4]

1.2 Zpracování a aplikace

1.2.1 Aplikace

PET má široké spektrum využití napříč různými průmyslovými odvětvími. Díky své vysoké pevnosti v tahu a rozměrové stabilitě je PET vhodným materiálem pro obalové aplikace, protože odolává mechanickému namáhání při přepravě a skladování. Jeho chemická odolnost zároveň umožňuje využití i v obalech určených pro nebezpečné chemikálie. PET vlákna se využívají při výrobě oděvů, koberců a dalších textilií a pro specifické aplikace mohou být kombinována s vlákny z jiných materiálů.

V elektrotechnickém průmyslu se PET používá pro výrobu izolačních fólií, součástek pro plošné spoje a další elektronické komponenty. Ve stavebnictví nachází využití při výrobě hydroizolačních membrán a protihlukových bariér. Automobilový průmysl využívá PET k výrobě interiérových prvků, jako jsou potahy sedadel a stropnice, ale také pro některé vnější části, jako jsou masky chladiče či nárazníky. Pro tyto aplikace je klíčová mechanická pevnost, odolnost vůči teplotám a dlouhá životnost materiálu.

V medicínské oblasti se PET využívá díky své chemické odolnosti a transparentnosti například v diagnostických pomůckách nebo zdravotnických trubicích, kde je požadována vizuální kontrola a ochrana vůči korozi. [9]

1.2.2 Zpracování

Mezi nejstarší způsoby zpracování PET patří vytlačování a zvlákňování. Pro různé způsoby zpracování je vhodná různá vnitřní viskozita PET. Vysoká viskozita je potřeba např. pro výrobu kordů pneumatik a nízká pro např. výrobu vláken. PET lze zpracovávat většinou konvenčních způsobů zpracování polymerů. Při vstřikování vykazuje nízkou krystalinitu a tudíž vyšší transparentci, ale horší tepelnou odolnost a mechanické vlastnosti.

Při vytlačování je PET ve formě taveniny vytlačován z extrudéru, následně je chlazen a následuje řezání na požadovanou velikost. Svůj tvar získává podle tvaru vytlačovací hlavy. Vytlačováním se vyrábějí fólie, struny, trubky, desky či další profily.

Vytlačovat lze také pěnový PET s využitím nadouvadla. Pro jeho výrobu je potřeba použít vysokomolekulární PET, který lze vyrobit přidáním multifunkčních modifikátorů, jako jsou trifenyl fosfát nebo diimidodiepoxidy. [45]

Vstřikovací vyfukování se používá pro výrobu dutých předmětů, jako jsou láhve nebo sudy. Polymerní řetězce produktu jsou biaxiálně orientované. Vstřikovací vyfukování může probíhat jednofázově nebo dvoufázově.

Při jednofázovém procesu je materiál vstříknut do formy ve tvaru větší zkumavky, poté je kondicionován na požadovanou teplotu a vyfouknut do požadovaného tvaru, a to vše v jednom procesu. Jednofázového vstřikovacího vyfukování se využívá pro speciální aplikace, kde není vyžadována vysoká rychlost výroby, například pro láhve se širokým hrdlem.

Při dvoufázovém procesu je opět vstřikováním vytvořen parizon (předlisek), který je následně skladován nebo převezen do jiné fabriky. Následně je parizon nahřát a vyfouknut do požadované formy. Tato technika je vhodná pro vysoké produkce, například výrobu lahví pro perlivé nápoje. [46]

PET netkaná vlákna lze vyrobit pomocí vyfukování z taveniny. Tavenina se vytlačuje přes vytlačovací hlavu s mnoha malými otvory. Následně se struny dluží za pomoci proudu horkého vzduchu proudícího z otvorů na okraji kruhové vytlačovací hlavy a zachycovány na pás. [49]

Nano a mikro PET vlákna lze vyrobit pomocí elektrospinningu, který může probíhat z taveniny nebo z roztoku. Elektrospinning z taveniny vyžaduje vysokou energetickou náročnost z důvodu tavení PET a vlákna mají průměr v řádu mikrometrů. Z těchto důvodů je v průmyslové praxi preferován elektrospinning z roztoku, který je méně energeticky náročný a je jednodušší regulovat tloušťku vláken. Princip elektrospinningu z roztoku spočívá v rozpuštění polymeru ve vhodném rozpouštědle a následném vystavení roztoku silnému elektrickému poli. To způsobí nabití polymerních řetězců, které se následně vlivem elektrostatických sil vzájemně odpuzují. Ve chvíli, kdy odpudivá síla překoná povrchové napětí roztoku, se z trysky začne vytahovat tenké vlákno. Během letu k zachytávací ploše se z něj rozpouštědlo postupně odpaří a na kolektoru se usadí již suché vlákno. [48]

PET lze dále zpracovávat technologií tvarování. Metoda spočívá v ohřevu vytlačené desky nebo fólie až do jejich změknutí. Je nezbytné dosáhnout vhodného teplotního rozmezí pro tvarování. Pokud je teplota příliš nízká, materiál zůstává příliš tuhý, zatímco při příliš vysoké teplotě dochází k nadměrnému tečení, což může negativně ovlivnit výsledný tvar. Po dosažení požadovaného stavu je materiál tvarován působením vnější síly, která jej přitlačí na povrch formy. Tato síla může být vyvolána podtlakem (negativní tvarování), přetlakem

(pozitivní tvarování) nebo jejich kombinací. V následující fázi dochází k ochlazování výrobku přímo ve formě. Rychlost a délka chlazení mají zásadní vliv na krystalizaci materiálu a zejména na míru smrštnutí produktu. Tvarováním lze vyrábět širokou škálu výrobků, jako jsou nápojové kelímky, potravinové nádoby, cestovní kufry a další spotřební zboží. [52,53]

1.3 Recyklace

Recyklaci plastů lze rozdělit do čtyř základních kategorií: primární, sekundární, terciární a kvarterní. Primární a sekundární recyklace představují mechanické metody, které probíhají buď v rámci uzavřeného výrobního cyklu, nebo formou recyklace post-spotřebitelského odpadu. V těchto případech nedochází k depolymeraci polymerního řetězce. Terciární recyklace, často označovaná jako chemická, zahrnuje rozklad polymeru na výchozí suroviny nebo nízkomolekulární látky. Kvarterní recyklace pak spočívá ve spalování plastového odpadu za účelem získání tepelné energie. [6,7]

1.3.1 Mechanická recyklace

Mechanická recyklace zahrnuje procesy jako je třídění, drcení, promývání, sušení a následná extruze materiálu. Výhodami oproti chemické recyklaci jsou relativně jednoduchý proces, možnost recyklace velkého objemu a používání zavedeného vybavení. Mezi hlavní nevýhody této metody patří postupná degradace materiálu v důsledku opakovaného tepelného zpracování, nedostatečná dekontaminace, vysoká spotřeba energie a značné počáteční investiční náklady. [7,11]

Z hlediska aplikace lze mechanickou recyklaci dále rozdělit na primární a sekundární. Primární recyklace se uplatňuje při zpracování čistého, nekontaminovaného odpadu vzniklého ve výrobě. Výsledný recyklát si zachovává své vlastnosti, a proto je možné jej znovu použít k výrobě identického produktu. Tento proces bývá označován jako uzavřený recyklační cyklus. [6,7,8]

K sekundární recyklaci dochází při recyklaci odpadu po spotřebitelích a ve většině případů dochází k výrobě produktu odlišného, než byl původní výrobek. Vyskytují se komplikace jako potřeba selektivního třídění materiálů a jejich dekontaminace, což vede ke zvýšení ceny recyklátu. Nedochází ke změně struktury polymeru, avšak může dojít ke zkracování řetězců. [6,8]

Ke zvýšení molekulové hmotnosti recyklované PET se mohou používat prodlužovače řetězců. Jedná se o relativně jednoduchou a levnou metodu, kterou lze použít při různých procesech zpracování PET. Při procesu reaguje v tavenině multifunkční nízkomolekulární látka s koncovými částmi PET řetězců. Látka naváže na polymerní řetězec a tím zvýší jeho molekulovou hmotnost. Jako prodlužovače řetězců se používají organické fosfity, diizokyanáty nebo bis-anhydridy. V průmyslovém měřítku lze prodlužovače řetězců přidávat do polymeru za pomoci reakčního vytlačování. [43, 44]

Ke speciálnímu druhu mechanické recyklace se řadí metoda rozpuštění a vysrážení materiálu. Směs materiálů je rozpuštěna v organickém rozpouštědle a selektivně vysrážena. Jedná se o mechanickou recyklaci, jelikož nedochází k rozložení polymeru na monomery. [6,8]

Postup mechanické recyklace:

Plastový odpad je nejprve svážen a skladován ve velkokapacitních halách. Vlastní třídící proces začíná naložením materiálu na systém dopravníkových pásů, kde je materiál manuálně nebo automaticky tříděn. K automatickému třídění jsou využívány optické separátory, které materiál třídí na základě barvy a tvaru a analyzátory rentgenové fluorescence (XRF) nebo analyzátory blízké infračervené spektroskopie (NIR), které třídí na základě chemického složení materiálu. Vytříděný materiál je následně nadrcen a namlet na menší částice o velikosti 1–12 mm. [8,9]

Nadrcený materiál je následně promyt při 80 °C 2% roztokem NaOH s detergentem a následně opláchnut studenou vodou. Pro mytí PET lze použít i mytí trichloretylen (TCE) rozpouštědlem. Během mytí jsou odstraněny kontaminanty jako etikety, adheziva, špína nebo zbytky jídla. Mytí lze využít i na separaci polymerů na základě hustoty, kdy nejběžnější plasty polypropylen (PP) a polyetylen (PE) zůstanou na hladině vody a PET, polystyren (PS) a polyvinylchlorid (PVC) klesnou ke dnu. Následně je materiál usušen pomocí horkého vzduchu a připraven na extruzi a peletizování. [8,9,11]

1.3.2 Chemická recyklace

Chemická recyklace neboli recyklace terciální označuje proces rozkladu polymerních řetězců na malé molekuly nebo monomery. Typickým produktem bývají kapaliny nebo plyny, které mohou být použity jako surovina pro výrobu paliva, nových polymerů nebo jiných chemikálií. Mezi výhody chemické recyklace patří možnost recyklace kontaminovaného nebo degradovaného materiálu a kvalita výsledného produktu. Náročnost

recyklace PET je ovlivněna mnoha procesními faktory jako typ rozpouštědla, katalyzátoru, doba a teplota reakce, tvar výrobku nebo velikost makromolekulárního řetězce. Mezi metody chemické recyklace se řadí glykolýza, metanolýza, hydrolýza, aminolýza a pyrolýza. [5,6,7]

Glykolýza je proces běžně využívaný pro průmyslové účely. Dochází k rozkladu polymerního řetězce za pomoci etylenglykolu při relativně nízkých teplotách ($<190\text{ }^{\circ}\text{C}$). Výsledným produktem je BHET, který může být vyčištěn a použit na výrobu recyklovaného PET (rPET). Výhoda glykolýzy spočívá v produkci vysoce kvalitního rPET, který má podobné vlastnosti panenskému PET, reagenty a produkty mají nízkou volatilitu, jsou netoxické a proces negeneruje kyselý ani zásaditý odpad. Produkty reakce lze snadno separovat a vyčistit. Dále je proces relativně nenákladný a vyžaduje méně energie a času v porovnání s ostatními metodami chemické recyklace. [7,9]

Hydrolýza rozkládá řetězce PET za pomoci vody, katalyzátoru, vysokých teplot a vysokého tlaku. Výslednými produkty jsou kyselina tereftalová a etylenglykol. Tato metoda je náročná energeticky, ekonomicky i časově. Hydrolýza se může provádět v kyselém, zásaditém i neutrálním prostředí za přítomnosti vody.

Při hydrolýze v neutrálním prostředí nevznikají anorganické soli, což je ekologicky výhodné, avšak je k procesu zapotřebí horké vody a dochází ke kontaminaci PET ve výsledné kyselině tereftalové, což vyžaduje extra čištění. Proces probíhá snadněji, když je PET v tavenině, tudíž probíhá při teplotách 200 až 300 $^{\circ}\text{C}$ a tlaku 1 až 4 MPa.

Kyselá hydrolýza probíhá za přítomnosti koncentrované kyseliny sírové (14,5 M) nebo dusičné. Probíhá rychle a nevyžaduje vysoké teploty ani tlak. Nevýhodou je kontaminace a koroze reakčního vybavení, vysoká produkce kyselé vody a vysoká cena z důvodu recyklace velkého objemu kyselin a nutnosti čištění etylenglykolu.

Zásaditá hydrolýza může probíhat ve vodném roztoku hydroxidu sodného, případně draselného o koncentraci 4 až 20 hm. %. Dále může probíhat v roztoku etylenglykolu. Produkty tohoto druhu hydrolýzy jsou etylenglykol a sodná sůl kyseliny tereftalové. [7,11]

Aminolýza je rozklad makromolekulárního řetězce za pomoci tri a tetraaminů, katalyzátoru a vysokých teplot. Většinou se reakce provádí použitím vodného roztoku primárního aminu při teplotě 20 až 100 $^{\circ}\text{C}$. Produkty jsou kyselina tereftalová a diaminy etylenglykolu. [7,9]

Metanolýza rozkládá polymerní řetězec pomocí metanolu za zvýšeného tlaku a teploty a za přítomnosti katalyzátoru. Výslednými produkty jsou dimetyltereftalát a etylenglykol.

Výhodou metanolýzy je krátký reakční čas. Nevýhodami jsou energetická náročnost a vysoké ekonomické náklady na získání čistého produktu. [7,9,11]

Pyrolýza je proces tepelného rozkladu bez přítomnosti kyslíku. Plastový odpad je nejprve nadrcen na menší částice a převeden do reaktoru temperovaného na 350 až 900 °C. V reaktoru dochází k evaporaci a dekompozici polymerů, 60 až 80 % materiálu je přeměněno na cenný produkt. Výsledný produkt obsahuje olej (74 %), syngas (6 %) a popel (20 %). Olej lze využít jako palivo, syngas při chemických syntézách a popel jako příměs do asfaltu. Při pyrolýze PET dochází k rozpadu esterových vazeb a produkci kyseliny tereftalové a etylenglykolu. Mezi nevýhody pyrolýzy patří vysoká spotřeba energie, nízká efektivita a složitý design reaktoru. [12]

1.3.3 Spalování

Principem spalování je přeměna materiálu na teplo za zvýšené teploty a přítomnosti kyslíku. V Evropě se jedná o nejvíce rozšířenou metodu snižování objemu plastového odpadu. Její použití je výhodné především pro různorodý vysoce kontaminovaný odpad, který nemůže být recyklován jinými metodami. [6,10]

Při spalování dochází k redukci celkového objemu odpadu na 1 % a k rozkladu toxických látek. Plastový odpad je využit jako vysokoenergetické palivo pro vysokoteplotní procesy. Výhřevná energie syntetických polymerů je obecně vyšší než výhřevná energie uhlí, což lze využít v cementových nebo metalurgických pecích, při spalování nebezpečného odpadu nebo elektřiny. Popel ze spalování lze využít jako plnivo do asfaltu. Mezi nevýhody této metody patří emise sazí, aromatických uhlovodíků, dioxinů a dalších škodlivých látek. [6]

1.3.4 Biorecyklace

Biorecyklace neboli enzymatická recyklace rozkládá polymer na monomery za pomoci enzymů. Oproti mechanické i chemické recyklaci vykazuje nižší spotřebu energie a nižší emise skleníkových plynů. Během biorecyklace je materiál tříděn na základě barvy, typu a kvality. Následně je za pomoci drcení zmenšen objem materiálu, což zvětší plochu částic a tím usnadní depolymerizaci. Při procesu jsou použity enzymy jako kutynáza, lipáza nebo esteráza, které hydrolyzují esterové vazby. Výsledkem procesu je směs monomerů a oligomerů, které je potřeba od sebe oddělit a vyčistit. Výhodou biorecyklace je možnost selektivního rozkladu materiálu, energetická nenáročnost procesu a produkce menšího

objemu odpadu oproti mechanické recyklaci. Mezi nevýhody se řadí vysoká cena enzymů a náročnost procesu jejich obnovy. [9]

1.3.5 Využití recyklátu

Použité PET lahve se dají znova využít například k produkci polyesterových (PES) vláken. Vločky recyklátu jsou vysušeny a následně extrudovány ve formě vláken. Ke zvlákňování lze použít i elektrospinning, K výrobě ultra tenkých rPET vláken se využívá filtrace.

rPET vlákna lze využít jako plnivo do betonu. Snižují emise a zlepšují mechanické vlastnosti produktu. Přídavkem rPET lze snížit praskání betonu, zpomalit korozi, zvýšit pevnost a odolnost materiálu. Další výhody jsou nižší cena a emise. Mezi nevýhody patří nižší tažnost a horší zpracovatelnost produktu.

Mezi další využití rPET vláken se řadí produkce netkaných textilií. Materiál lze využít na potahy autosedadel nebo filtrační tkaniny. Největší výhodou rPET pro tato využití je jeho cena. [47]

2 KRYTALIZACE PET

Krystalizace je spontánní pravidelné ukládání polymerních řetězců ve třech směrech. Útvary vzniklé tímto uspořádáním lze charakterizovat krystalickou mřížkou. Z termodynamického pohledu je krystalizace řízena snahou o co nejvíce efektivní uspořádání řetězců. Charakter opakuje se útvaru přispívá ke změně entalpie, například prostřednictvím tvorby vodíkových vazeb nebo jiných mezimolekulárních interakcí, a rovněž ovlivňuje konfigurační složku entropie. Tyto faktory společně přispívají ke snížení Gibbsovy volné energie systému. Významnou roli zde hraje například flexibilita polymerního řetězce. [19,20]

Krystalinita je charakteristickou vlastností polymeru, která ovlivňuje jeho chemické i mechanické vlastnosti. S rostoucím podílem krystalické fáze roste i pevnost a hustota polymeru. Krystalinita je definována jako hmotnostní zlomek krystalické a amorfni oblasti v materiálu. Krystalinitu lze ovlivnit rychlostí chlazení nebo procesními operacemi jako jsou smykové nebo tahové namáhání materiálu. [18,23]

2.1 Mechanismus a kinetika krystalizace

Ke krystalizaci dochází v oblasti mezi teplotou tání a teplotou skelného přechodu. Při konstantní teplotě krystalizace je rychlost krystalizace variabilní. Časový průběh krystalizace dělíme na část rychlou (primární) a část pomalou (sekundární). Rychlost krystalizace je charakterizována poločasem primární krystalizace $t_{0,5}$. [19]

Krystalizace se skládá ze dvou hlavních dějů: nukleace a samovolný růst krystalických tvarů. Během nukleace dochází k tvorbě krystalizačních zárodků a podle typu jejich vzniku se může dělit na homogenní a heterogenní. Homogenní nukleace probíhá při vysokorychlostním chlazení, kdy vznikají zárodky v důsledku termické fluktuace hustoty matečné fáze. Při nukleaci heterogenní dochází k rozptýlení nukleačního činidla v matrici polymeru. [19,27]

Při růstu krystalických útvarů roste poloměr sférolitů lineárně s časem. Rychlost růstu je dána sekundární krystalizací na povrchu rostoucího sférolitu. Růst lze rozdělit na jednosměrný (fibrilární), dvousměrný (plošný) a trojsměrný (sférolitický). [19]

Morfologii krystalů lze pozorovat podle měřítka na třech různých úrovních: krystalická jednotka, lamela (základní stavební jednotka polymerního krystalu) a sférolit (krystalický agregát organizovaných lamel). [19,27]

Časový průběh krystalizace je běžně popisován Avramiho rovnicí:

$$\theta = e^{-K \cdot t^n} \quad (1)$$

kde θ je zlomek nekrystalizované fáze, t doba krystalizace, K konstanta závislá na charakteru nukleace a růstu a n může nabývat hodnot 1, 2, 3 podle charakteru nukleace a růstu. [19]

Při neizotermní krystalizaci při zvyšování rychlosti krystalizace dochází k poklesu teploty krystalizace a snižování krystalického podílu v důsledku nedostatečného času na vytvoření dokonalejší krystalické struktury. [22]

PET krystalizuje při pomalém chlazení taveniny. 70 % krystalizace probíhá při primární krystalizaci. [34]

Pokud je materiál zchlazen prudce, řetězce zůstávají nehybné v neuspořádaném, amorfním stavu. Při opětovném zahřátí těsně nad T_g , dochází k tvoření semikrystalické struktury, pokud mají řetězce dostatek kinetické energie k započnutí krystalického růstu neboli studené krystalizace. Při charakterizaci pomocí DSC se studená krystalizace projevuje exotermním píkem. Studená krystalizace se v průmyslu využívá pro dosažení vyšší pevnosti a odolnosti. Rychlost studené krystalizace vzrůstá s krystalizační teplotou. [31]

2.2 Nukleační činidla pro PET

Výskyt rigidních benzenových molekul v PET vede k jeho nízké krystalinitě a rychlosti krystalizace. Existují tři hlavní možné způsoby, kterými lze upravit dané charakteristiky a to:

1. Směšování: PET se fyzikálně smísí s jiným polymerem (např. PBT). Metoda je procesně jednoduchá, ale finančně nákladná.
2. Kopolymerace: při syntéze PET je přidán kopolymer s flexibilními řetězci, např. PEG. Nevýhoda této metody je výrazná změna mechanických vlastností a vysoká cena produktu.
3. Přidání nukleačních činidel: Metoda je jednoduchá s uspokojivými výsledky. [33]

K dosažení homogenní krystalizace PET je potřeba jej chladit rychlostí nižší než 3 °C/s, což je v industriálním měřítku neefektivní, např. při vstřikování je dosahováno rychlosti chlazení okolo 100 °C/s. Přidáním nukleačních činidel lze snížit entropickou bariéru

k dosažení nukleace a tím nejen urychlit proces, ale zároveň modifikovat stupeň krystalinity a výsledné vlastnosti výrobku. [20,21,22]

Nukleační efekt činidel je závislý na velikosti a struktuře částic, struktuře povrchu a typu interakcí s polymerní matricí. [32]

2.2.1 Uhlíkové nanotrubice

Nanoplňiva mají často charakter heterogenních nukleačních center pro krystalizaci polymeru a výrazně ovlivňují proces krystalizace. Změna kinetiky krystalizace může ovlivnit semikrystalickou nano a mikrostrukturu a tím i makroskopické vlastnosti. [21]

Princip nukleace uhlíkovými nanotubicemi spočívá v orientaci polymerních řetězců podél osy nanotrubice a následném růstu krystalických útvarů. V případě PET dochází k přitáhnutí polymeru k povrchu nanotrubice pomocí $\pi - \pi$ interakcí, které významně zesílí a řetězec získá tendenci obalit nanotrubice, tedy vytvořit spirálovité uspořádání. [22]

Nukleace uhlíkovými nanotubicemi vede ke zvýšení krystalinity a teploty krystalizace PET, což dokazuje jejich efektivitu jako nukleačního činidla. Při 2% hm. podílu se T_c zvýší v průměru o 10 °C. Nevýhodou využití uhlíkových nanotubic v procesu je jejich vysoká cena. [22,33]

2.2.2 Grafen

Grafen je krystalický alotrop uhlíku, neboli jedna vrstva atomů uhlíku aranžovaná do dvoudimenzionální hexagonální struktury. Komerčně se grafen vyrábí ve formě nanodestiček neboli krátkých stohů grafenových plátů.

Nanokompozit PET/grafen vykazuje vyšší krystalinitu než samotný PET. Přídavek grafenu je efektivnější, když je přidáván do PET prášku než do PET pelet, při 10 hm. % grafenu se krystalinita PET zvýší až o 50 %. [17]

Při neizotermní krystalizaci je nukleační efekt grafenu větší než uhlíkových nanotubic. Grafen omezuje rychlost růstu krystalů, což vede k tvorbě těsněji naskládaných lamel a výsledné tvorbě perfektnějších krystalů. [24]

2.2.3 Montmorillonit

Montmorillonit patří mezi jílovité minerály a získává se z bentonitu. Jeho chemický vzorec je $(\text{NaCa})_{0,33}(\text{AlMg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Kompozit PET/montmorillonit se

zpravidla připravuje in situ polymerací, kdy dochází k interkalaci a exfoliaci silikátových vrstev polymerními řetězci. Pro metodu extruze v tavenině je používán modifikovaný montmorillonit, jelikož se bez modifikace začíná rozkládat při teplotách okolo 200 °C a látky uvolňované při dekompozici mohou způsobovat degradaci polymeru, což vede k horším mechanickým vlastnostem. [28,29,30]

Kompozit PET/montmorillonit vyrobený in situ má vyšší teplotu krystalizace, vyšší krystalinitu a kratší dobu krystalizace než samostatný PET. Dále kompozit vykazuje vyšší počet nukleačních zárodků. Nejlepší krystalizační vlastnosti kompozit vykazuje při 1 hm. % montmorillonitu. [28,29]

2.2.4 Mastek

Mastek je hydratovaný křemičitan hořečnatý s chemickým vzorcem $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Jedná se o přírodní minerál, který je nejnižší na Moshově stupnici tvrdosti. Má sendvičovou strukturu skládající se z hydroxidu sodného mezi vrstvami sloučenin křemíku. Struktura držená pohromadě van der Waalovými silami umožňuje klouzání vrstev po sobě. Mastek vyniká dobrými bariérovými vlastnostmi, nízkou abrazivitou a vysokou odolností. Jako plnivo je používán pro zvýšení tuhosti polymeru. [15]

I přes jeho nekompatibilitu na rozhraní s PET, dokáže podpořit vznik více sférolitů, čili vyšší krystalinitu polymeru. [16]

2.2.5 Lignin

Lignin je amorfní polyfenolický polymer pocházející z obnovitelných zdrojů. Jeho struktura závisí na typu dřeviny a procesních podmínkách. Standardní lignin s definovanou strukturou je vedlejší produkt z výroby papíru. Má excelentní tepelnou odolnost, korozivzdornost a velký měrný povrch. Výhodou ligninu je relativně nízká cena a ekologičnost. [33,34]

U kompozitu PET/lignin v závislosti na koncentraci ligninu dochází k podpoře primární krystalizace, kde vzniká v závislosti na obsahu ligninu až 85 % krystalizovatelné frakce. Krystalinita kompozitu je zhruba o 10 % vyšší než čistého PET, může se mírně lišit v závislosti na rychlosti chlazení. Přítomnost ligninu vede ke zvětšení krystalických lamel a k úbytku amorfni interlamelární fáze. [34]

Pro nukleaci PET je možné použít také karboxymetylovaný lignin. Dochází pak k heterogenní a chemické nukleaci. Kompozit vykazuje vyšší teplotu krystalizace a nižší

teplotu studené krystalizace. Krystalinitu má asi o 7 % vyšší než PET a poločas krystalizace nižší o 0,4 min. Má také lepší mechanické vlastnosti. [33]

2.2.6 Polyhedrální oligomerní siloxany

Polyhedrální oligomerní siloxany obsahují základní polyhedrální Si-O trojrozměrnou síť na kterou jsou jednotlivě navázány organické skupiny. Komerčně dostupných je více než 100 druhů molekul mnohostěnných oligomerních silsesquioxanů (POSS) s různými funkčními skupinami. POSS má jasně definovanou strukturu, monodisperzní rozložení molekulové hmotnosti, velmi nízkou dielektrickou konstantu a vysokou teplotní odolnost díky křemíkovému jádru. POSS se chemicky konjuguje na karboxylové skupiny řetězců PET během tavení polymeru. [25,26]

Při použití isobutylmonosilanu-POSS dochází ke zvýšení počtu aktivních center sférolitů. Jelikož nemají tato centra dostatek prostoru na další růst, logicky se snižuje jejich velikost a dochází tak k významnému zvyšování rychlosti krystalizace. Zároveň dochází ke zvýšení T_c . [25]

2.2.7 Nitrid boritý

Nitrid boritý má výborné vlastnosti jako jsou vysoká odolnost, korozivzdornost nebo dobrá tepelná vodivost. Jako plnivo PET se vyskytuje ve třech různých strukturách: dvoudimensionální nanovrstva, jednodimensionální whisker nebo jednodimensionální nanotrubičky.

Již při koncentraci 0,5 hm. % v polymeru výrazně ovlivňuje krystalinitu a rychlost krystalizace. Nejlepších krystalizačních výsledků dosahuje nitrid boritý ve formě nanotrubic. [35]

2.2.8 Hypervětvené polyestery

Hypervětvené polyestery jsou díky vysoké rozvětvenosti méně viskózní než standardní polyestery a zároveň mají stejnou molekulovou hmotnost. Mezi jejich výhody patří dobrá rozpustnost, nízká viskozita taveniny a cena oproti jiným produktům s podobnými vlastnostmi. Přidáním do polymeru zlepšují řadu vlastností, jako jsou zpracovatelnost, nepřilnavost nebo zpomalují hoření.

Hypervětvený PET (HBPET) se vyrábí polykondenzací v tavenině kyseliny adipové a floroglucinolu. Ve směsi s lineárním PET zvyšuje T_c , urychluje krystalizaci a zvyšuje krystalinitu. [37]

2.2.9 Benzoan sodný

Benzoan sodný působí jako chemické nukleační činidlo pro PET. Mechanismus reakce spočívá v interakci sodné složky (Na^+) s koncovými skupinami polymerních řetězců, čímž dochází k jejich přeměně na reaktivní aniontové koncové skupiny, které následně usnadňují a urychlují tvorbu krystalických struktur během krystalizace.

Při nukleaci rPET benzoanem sodným může docházet ke krácení polymerních řetězců, což zvyšuje jejich pohyblivost a tím i usnadňuje proces krystalizace. Zlepšené krystalizační vlastnosti tudíž mohou být doprovázeny zhoršením mechanických vlastností výsledného materiálu, například snížením pevnosti nebo tažnosti. [42]

2.2.10 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý (ZnO) se v přírodě vyskytuje jako minerál pod názvem zinkit. Nejčastěji se používá se jako polovodič nebo jako plnivo do pneumatik a betonu. [51]

ZnO zvyšuje T_c a rychlost krystalizace PET, snižuje aktivační energii krystalizace. Dále zvyšuje hydrofilitu materiálu a UV odolnost produktu. Kompozit PET/ ZnO vykazuje vyšší pevnost a zároveň křehkost než vPET. [50,54]

II PRAKTICKÁ ČÁST

3 PŘÍPRAVA VZORKŮ

3.1 Použité materiály

V této práci byly použity materiály panenský PET a směs recyklovaného a panenského PET v poměru 30:70. Do těchto materiálů byly přidány předsměsi s nukleačními činidly s označením Solution A, Solution B, komerční předsměs CESA, Avient, a dále komerční nukleační činidlo primárně určené pro polypropylen, Millad 3988.

Byl použit panenský PET NEOPET 80, Neogroup (viz Příloha I) a recyklovaný PET GP rPET Transparent, General Plastic (viz Příloha II). Předsměsi s nukleačním činidlem označené Solution A a Solution B byla neznámá nukleační činidla na nosiči PET dodaná externí společností a jsou v současné době ve fázi vývoje, předsměsi tedy nejsou komerčně dostupné. Předsměs CESA je komerčně dostupná, jedná se o mastek na nosiči PET (viz Příloha III). Bylo také použito komerční nukleační činidlo (zjasňovací činidlo) Millad 3988, Milliken, které má chemický název 1,3;2,4-bis(3,4-dimetylbenzyliden)sorbitol (viz Příloha IV). Toto nukleační činidlo se primárně používá pro polypropylen.

3.2 Příprava směsí

Byly připraveny následující směsi:

- vPET/rPET – směs panenského a recyklovaného PET v poměru 30:70;
- vPET_talc3 – směs panenského PET a 3 hm. % předsměsi CESA;
- vPET_millad05 – směs panenského PET a 0,5 hm. % nukleačního činidla Millad3988;
- vPET_A4 – směs panenského PET a 4 hm. % předsměsi Solution A;
- vPET_B2 – směs panenského PET a 2 hm. % předsměsi Solution B;
- vPET/rPET_talc3 – směs panenského PET, recyklovaného PET a 3 hm. % předsměsi CESA;
- vPET/rPET_millad05 – směs panenského PET, recyklovaného PET a 0,5 hm. % nukleačního činidla Millad 3988;
- vPET_A4 – směs panenského PET, recyklovaného PET a 4 hm. % předsměsi Solution A;

- vPET_B2 – směs panenského PET, recyklovaného PET a 2 hm. % předsměsi Solution B.

Celková hmotnost směsí činila 600 g (složení směsí je v Tabulce 1). Koncentrace nukleačních činidel byly zvoleny podle obvyklého průmyslového použití, jak je udává společnost, od které byla činidla získána. Tímto postupem bylo zajištěno, že experimentální podmínky odpovídají reálnému technologickému využití. Přesné navážky a koncentrace směsí jsou uvedeny v Tabulce 1.

Množství nukleačního činidla bylo počítáno na celkovou hmotnost 600 g. U směsí vPET a rPET byla pak poměrově upravena navážka jednotlivých složek. Pro zamíchání nukleačního činidla Millad 3988 bylo použito ještě 0,3 hm. % parafinového oleje pro lepší dispergaci prášku v granulátu, což je cca 2 ml.

Tabulka 1: Složení směsí

Materiál	vPET		rPET		Nukleační činidlo		Celková hmotnost
	[hm. %]	[g]	[hm. %]	[g]	[hm. %]	[g]	
vPET/rPET	70,00	420,0	30,00	180,0	0,0	0	600
vPET_talc3	97,00	582,0	0,00	0,0	3,0	18	600
vPET_millad05	99,50	597,0	0,00	0,0	0,5	3	600
vPET_A4	96,00	576,0	0,00	0,0	4,0	24	600
vPET_B2	98,00	588,0	0,00	0,0	2,0	12	600
vPET/rPET_talc3	67,90	407,4	29,10	174,6	3,0	18	600
vPET/rPET_millad05	69,65	417,9	29,85	179,1	0,5	3	600
vPET/rPET_A4	67,20	403,2	28,80	172,8	4,0	24	600
vPET/rPET_B2	68,60	411,6	29,40	176,4	2,0	12	600

3.2.1 Míchání směsí

Před mícháním směsí byly materiály vPET a rPET sušeny 24 hodin při 100 °C. V prvním kroku míchání směsí probíhalo manuálně po dobu 10 minut v nádobě. Pro lepší dispergaci nukleačního činidla Millad 3988 bylo použito 0,3 hm. % parafinového oleje. Parafinový olej byl manuálně rozmícháván v granulátu vPET a směsi vPET/rPET po dobu 10 min, následně byla přidána odpovídající navážka nukleačního činidla Millad 3988 a směs byla míchána dalších 10 minut.

3.2.2 Regranulace směsí

Po ručním promíchání byly připravené směsi míchány na dvoušnekovém vytlačovacím stroji Scientifics s modulárními šneky o průměru 20 mm a délce 40D od společnosti LabTech Engineering Co. Směsi byly extrudovány při teplotách od 230 °C na vstupu do 280 °C na výstupu. Otáčky šneků byly průběžně upravovány podle potřeby.

Po výstupu z extrudéru byly struny vedeny přes vodní lázeň do granulovacího přístroje od firmy Brabender, kde byly nasekány na malé válečky.

3.3 Příprava vzorků

Pro další analýzu byly připraveny vylisované destičky. Lisování bylo provedeno na ručním lisu při teplotě 275 °C a navážka vzorku byla 8 g. Mezi desky a rámeček o tloušťce 1,2 mm byly vloženy teflonové separační fólie, aby nedošlo ke znehodnocení vzorku. Lisování probíhalo po dobu 1,5 min a následné chlazení desek probíhalo v hydraulickém lisu při pokojové teplotě po dobu 10 min.

4 METODY ANALÝZY

Pro studium krystalizace směsí byly použity metody diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXD). Za účelem identifikace předsměsí Solution A a Solution B a ověření složení předsměsi CESA byla využita termogravimetrická analýza (TGA) a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).

4.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Tepelné chování směsí bylo analyzováno pomocí DSC na přístroji DSC 1 od firmy Mettler Toledo. Vzorky byly připraveny odebráním cca 5 mg z vylisovaných desek a umístěním do hliníkových misek, které byly následně uzavřeny, a víčko bylo poté propíchnuto pro usnadnění proudění inertní atmosféry v průběhu měření, která byla zajištěna dusíkem s průtokem 20 ml/s.

Všechny připravené vzorky byly ohřívány z 20 °C na 280 °C rychlostí 10 °C/min, poté následovala prodleva na této teplotě po dobu 3 min pro smazání teplotní historie, pak byly vzorky ochlazeny různými rychlostmi zpět na 20 °C. Bylo použito celkem sedm rychlostí chlazení, a to 5, 10, 20, 30, 40, 50 a 60 °C/min. Poté následoval opět ohřev na 280 °C rychlostí 10 °C/min.

Byly také testovány předsměsi Solution A a Solution B, a to pouze v jednom cyklu při chlazení 10 °C/min.

Z výsledků analýzy byly vyhodnoceny charakteristické teploty T_g (teplota skleného přechodu), T_m (teplota tání) a T_c (teplota krystalizace) a T_{sc} (teplota studené krystalizace).

4.2 Termogravimetrická analýza

Pro zjištění degradačního chování byla použita termogravimetrická analýza za využití přístroje Netzsch STA 449F1. Měření proběhlo v atmosféře vzduchu. Teplotní rozsah měření byl stanoven od 25 do 600 °C a rychlost ohřevu byla 10 °C/min. Vzorky byly připraveny odříznutím z vylisovaných desek. Hmotnost se pohybovala kolem 16 mg. Vzorky byly umístěny do otevřených korundových (Al_2O_3) misek o objemu 85 μ l. Ze získaných dat byly vyhodnoceny degradační křivky a velikost anorganického podílu v materiálech.

Pomocí TGA byly analyzovány vzorky vPET, rPET, vPET/rPET a předsměsi CESA, Solution A a Solution B. Tato metoda sloužila zejména pro zjištění anorganického podílu

v použitých přesměších. U rPET bylo ověřováno, zda neobsahuje anorganickou složku. Pro srovnání byl analyzován také panenský PET.

4.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Pro identifikaci chemického složení předsměsí byla použita FTIR. Měření byla prováděna v rozsahu vlnových délek od 400 do 4 000 cm^{-1} s rozlišením 2 cm^{-1} s počtem snímků 32. Analýza probíhala metodou ATR na přístroji Bruker ALPHA, přičemž byla získána spektra jednotlivých vzorků s cílem určit jejich chemické složení a potvrdit přítomnost konkrétních molekulových vazeb. Výsledná spektra byla následně vyhodnocena s ohledem na typické absorpční píky jednotlivých funkčních skupin.

Za pomoci FTIR byly analyzovány předsměsi Solution A, Solution B a CESA. Pro srovnání byl testován také panenský PET. Dále byl analyzován popel po spálení předsměsí Solution A a Solution B. Popel byl získán nejprve spálením 6 g materiálu nad plamenem a následným vypálením v muflové peci při 650 °C.

4.4 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Pro charakterizaci krystalinity a fázového složení všech vzorků, i předsměsí, byla využita technika širokoúhlé rentgenové difrakce. Měření byla provedena na difraktometru XRDynamic 500, Anton Paar, v geometrii odrazu s detekcí v rozsahu úhlů 2θ 5 až 50 °. Předsměsi byly analyzovány z důvodu identifikace složení

Ze získaných difraktogramů byla vyhodnocena krystalinita směsí (X_c). Ta byla vypočítána jako podíl plochy pod difrakčními píky (I_c = krystalická fáze) a celkové plochy pod křivkou ($I_c + I_A$ = krystalická a amorfnní fáze):

$$X_c = \frac{I_c}{(I_c + I_A)} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

K analýze tepelného chování vzorků byla využita metoda diferenciální snímací kalorimetrie. Pomocí této techniky byly stanoveny charakteristické teploty skelného přechodu (T_g), tání (T_m), krystalizace (T_c) a studené krystalizace (T_{sc}). Naměřené hodnoty poskytují ucelený přehled o tepelné historii a krystalizačním chování zkoumaných materiálů. Všechny výsledky jsou přehledně shrnuty v Příloze V.

5.1.1 Krystalizace

Na Obrázcích 4 až 15 jsou vyobrazeny křivky chlazení všech vzorků při rychlostech chlazení 5, 10, 20, 30, 40, 50 a 60 °C/min. Obecně lze pozorovat zvětšování a rozšiřování exotermních píků s vyšší rychlostí chlazení, což poukazuje na pomalejší krystalizaci a vznik různorodějších krystalů. Píky se také s přibývající rychlostí posunují k nižším teplotám, čili se snižuje T_c , která byla odečtena z vrcholu píku. Tento jev je standardně pozorován.

Při chlazení vPET rychlostí 5 °C/min se objevuje velmi nízký, široký exotermní pík, zatímco při vyšších rychlostech chlazení jsou píky téměř nepozorovatelné (Obrázek 4). Jelikož nebyla přidána žádná nukleační činidla, předpokládá se, že proběhla nukleace homogenní. Výsledky ukazují, že krystalizace čistého vPET při zvolených rychlostech chlazení probíhá velmi pomalu a v malém rozsahu (krystalizační tepla odpovídající rozsahu krystalizace jsou také velmi malá, viz tabulka v Příloze V).

U křivek chlazení rPET (Obrázek 5) lze sledovat zřetelný exotermní pík spojený s procesem krystalizace u všech rychlostí chlazení, na rozdíl od panenského PET (Obrázek 4). Zdá se, že rPET obsahuje heterogenní nukleační zárodky, kterými mohou být různá aditiva, např. plniva nebo zbytkové krystalinity z předchozích zpracovatelských kroků, případně také nukleační činidla. Snadnější krystalizace může být také způsobena nižší molární hmotností recyklovaného PET a tedy vyšší pohyblivostí řetězců. V dalších experimentech bude ověřena přítomnost další složky v rPET.

U směsi vPET/rPET (Obrázek 6) je také možné pozorovat u všech rychlostí chlazení zřetelný krystalizační pík. Přídavek recyklátu tedy podporuje krystalizaci PET.

U směsi vPET_millad05 (Obrázek 7) je možné pozorovat krystalizační píky při nižších rychlostech chlazení. Při rychlosti chlazení 50 °C/min a vyšší píky téměř vymizí. Křivky pak vykazují podobný průběh jako u vPET (Obrázek 4), což naznačuje, že Millad 3988 působí jako nukleační činidlo pouze při nižších rychlostech chlazení.

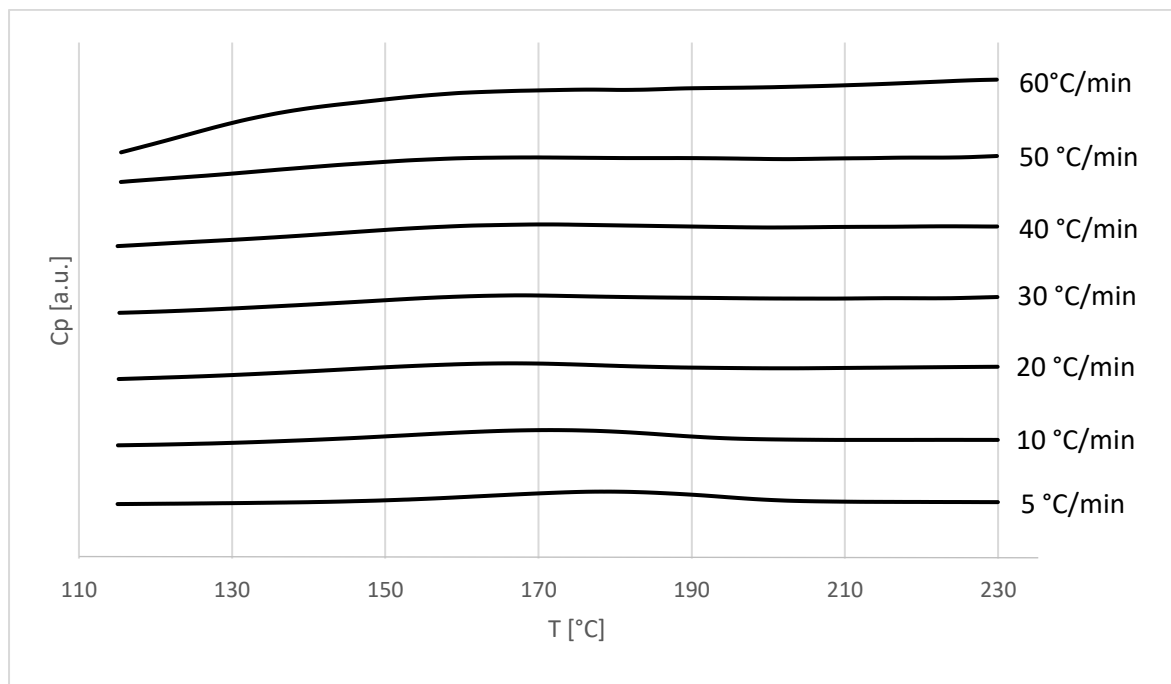
Směs vPET/rPET_millad05 (Obrázek 8) vykazuje podobné chování jako vPET_millad05, (Obrázek 7), krystalizační píky jsou však pozorovatelné i při vyšších rychlostech chlazení. Jelikož Millad 3988 se však neprokázal jako účinné nukleační činidlo PET, intenzivnější krystalizace je způsobena lepšími krystalizačními vlastnostmi rPET, obzvláště při vysokých rychlostech chlazení (Obrázek 5).

U křivek chlazení směsi vPET_talc3 (Obrázek 9) jsou exothermní píky jasně patrné, a to i při vysokých rychlostech chlazení, což potvrzuje, že mastek je vhodné nukleační činidlo pro PET.

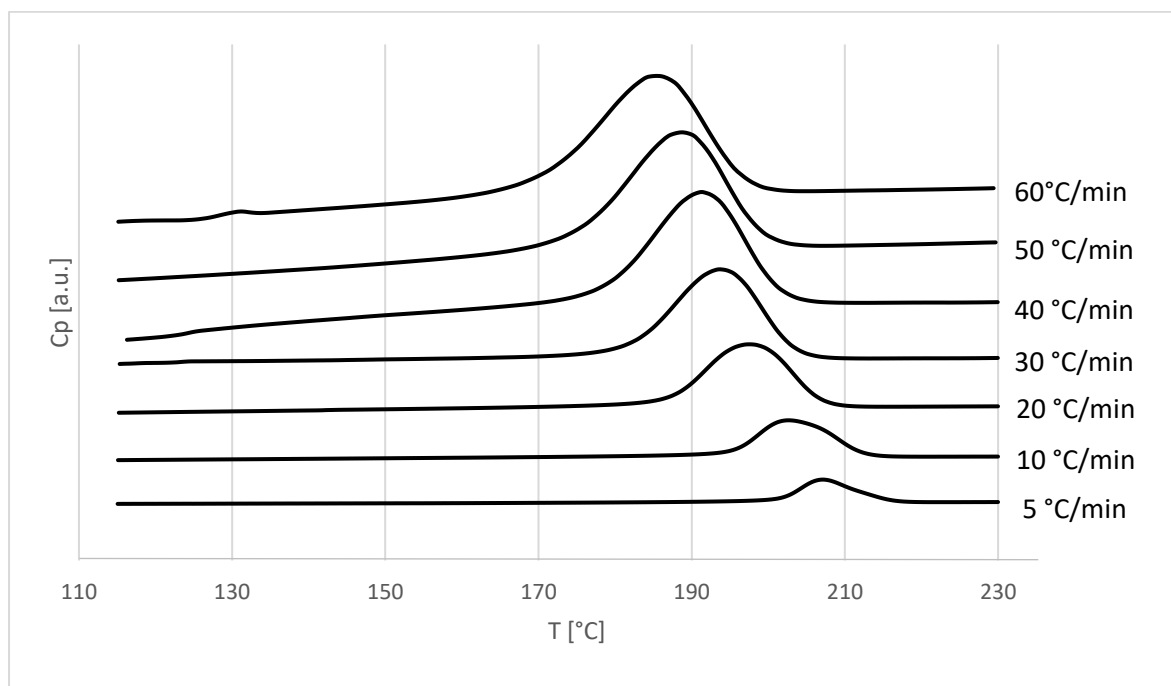
Na Obrázku 10 je vidět, že po přidavku recyklátu do směsi nukleované mastkem se exothermní píky zužují, což poukazuje na rychlejší krystalizaci a vyšší jednoditost vzniklých sférolitů. Tento jev může být důsledkem částečné degradace rPET během předchozího zpracování, kdy kratší polymerní řetězce zvyšují pohyblivost segmentů a tím podporují krystalizaci, ale zároveň snižují možnost vytvoření plně vyvinuté krystalické struktury.

Exothermy směsí vPET s nukleačními činidly Solution A a Solution B (Obrázky 11 a 13) vykazují podobné krystalizační chování. Exothermy jsou ve srovnání s vPET jasně zřetelné, a to i při vysokých rychlostech chlazení. Solution A i Solution B nevykazují téměř žádné změny při přidání recyklátu (Obrázky 12 a 14). Ukazuje se, že tato nukleační činidla jsou v PET velmi efektivní.

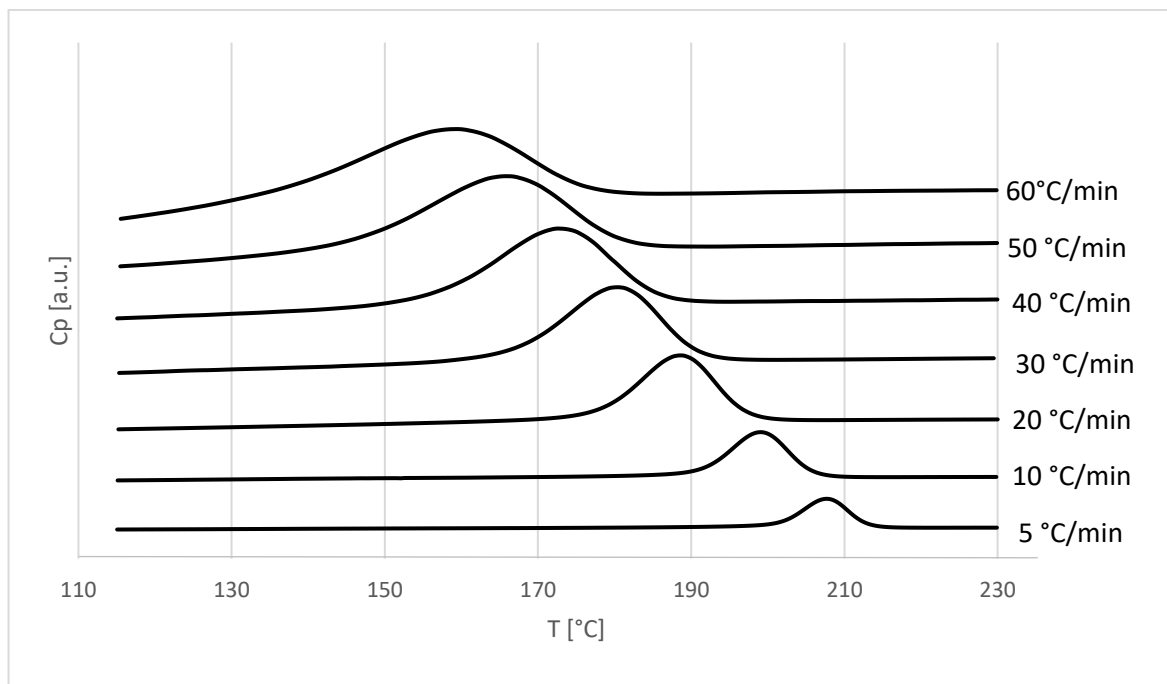
Křivky chlazení samotných předsměsí Solution A a Solution B vykazují jeden exothermní pík (Obrázek 15). Předsměs Solution A vykazuje nižší T_c než Solution B (Tabulka 2), efektivnější se tedy zdá předsměs Solution B.



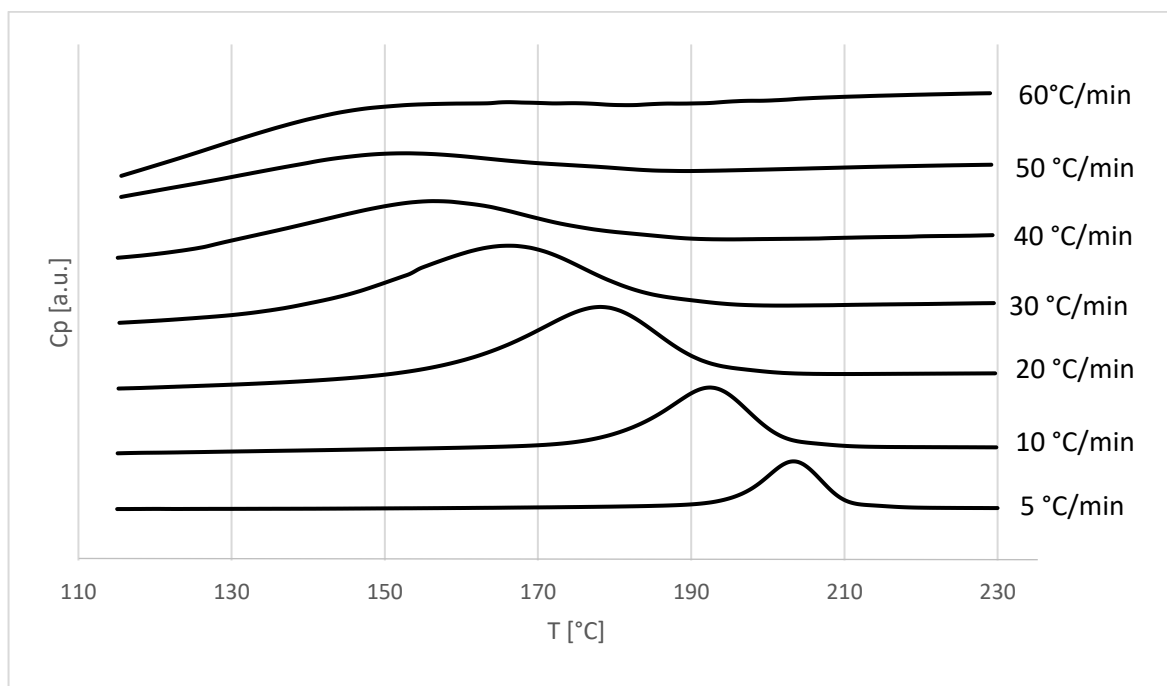
Obrázek 4: Exotermie vPET při různých rychlostech chlazení



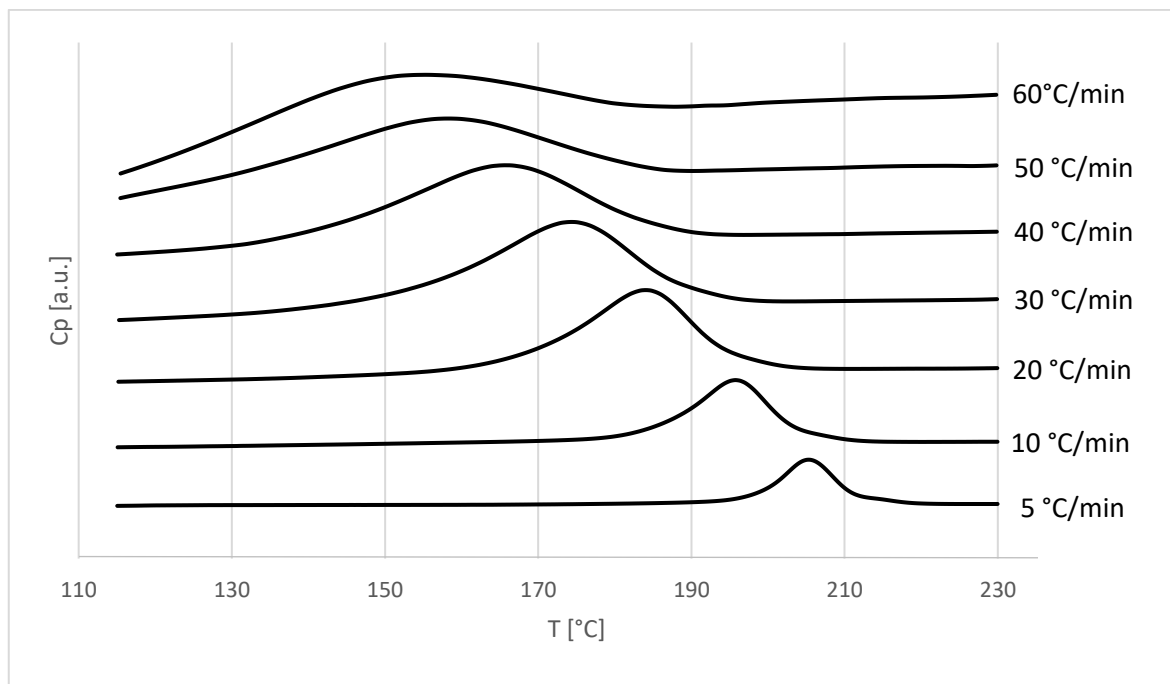
Obrázek 5: Exotermie rPET při různých rychlostech chlazení



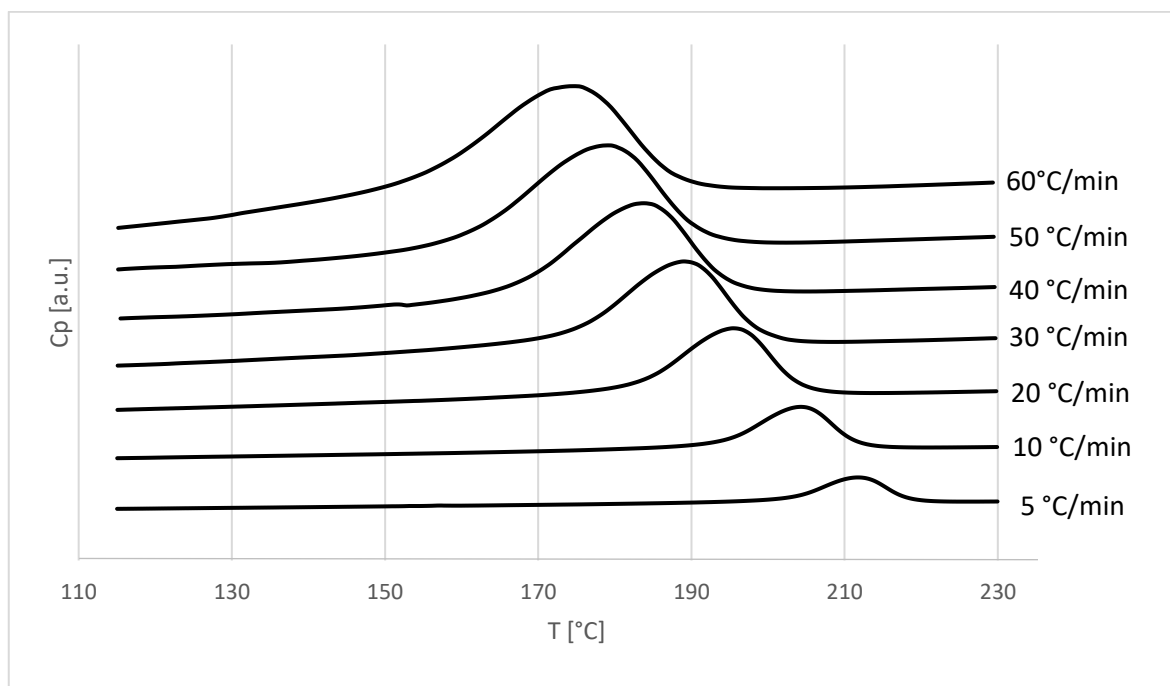
Obrázek 6: Exotermie vPET/rPET při různých rychlostech chlazení



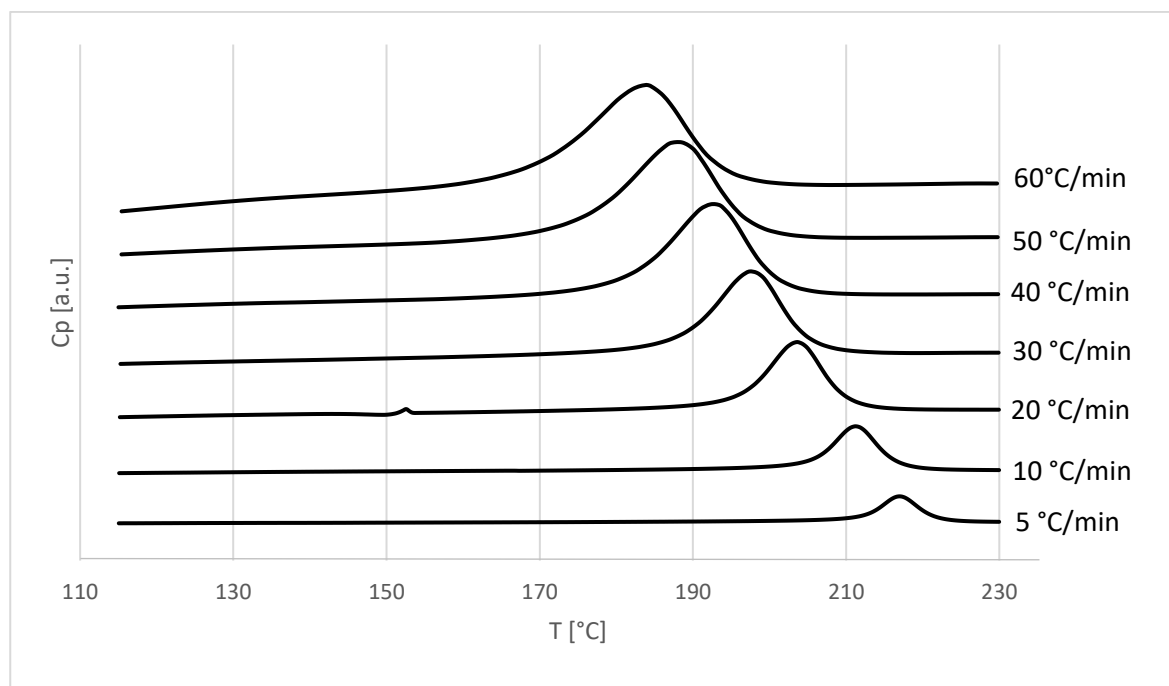
Obrázek 7: Exotermie vPET_millad05 při různých rychlostech chlazení



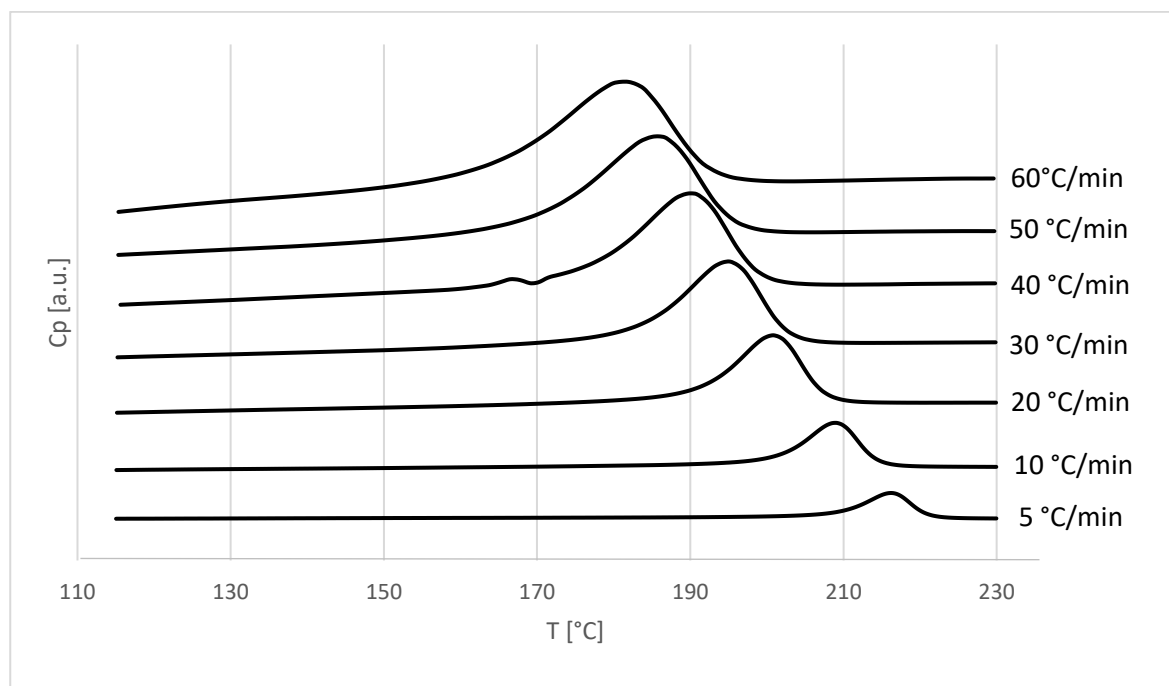
Obrázek 8: Exotermie vPET/rPET_millad05 při různých rychlostech chlazení



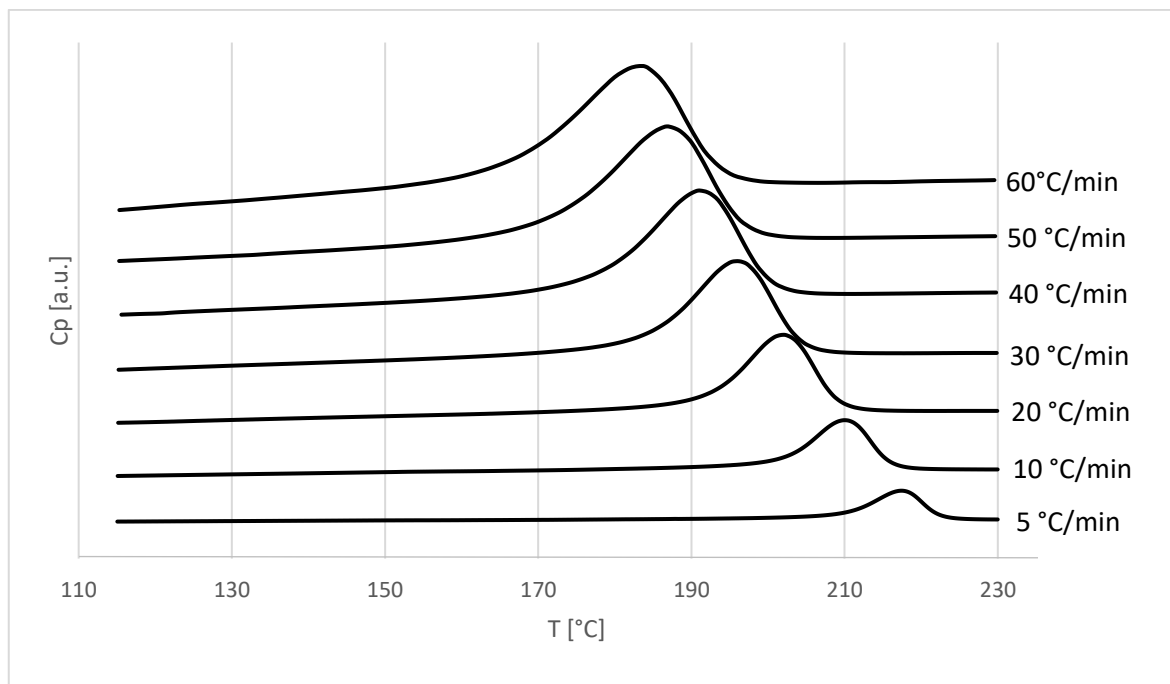
Obrázek 9: Exotermie vPET_talc3 při různých rychlostech chlazení



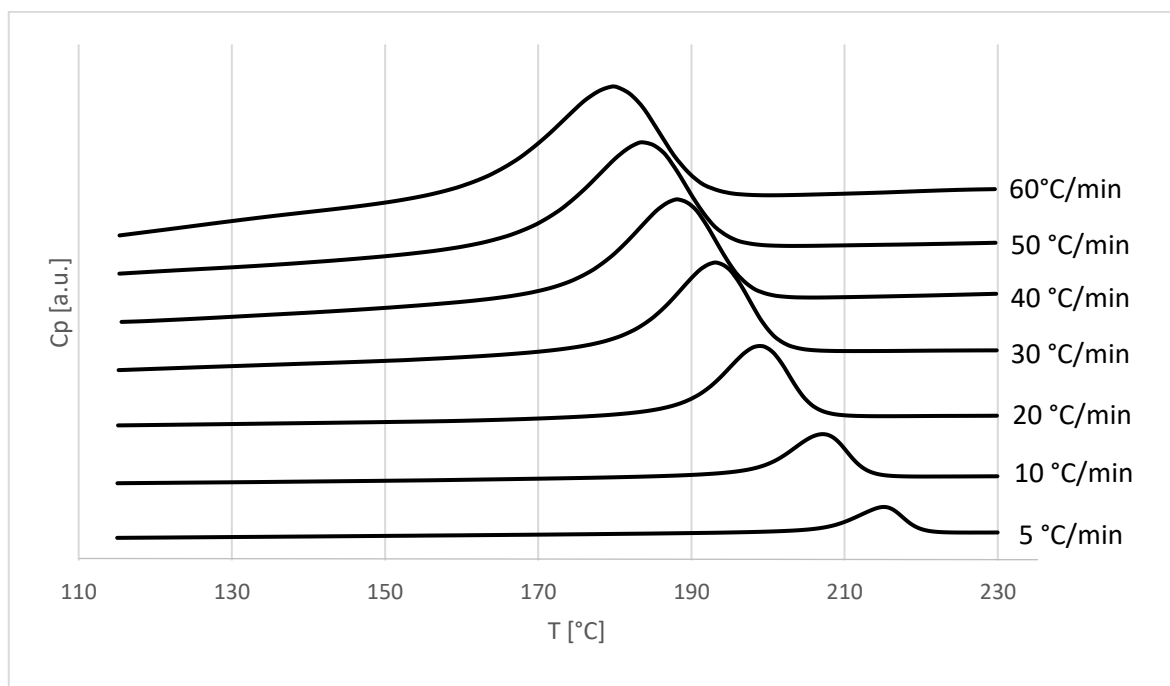
Obrázek 10: Exotermie vPET/rPET_talc3 při různých rychlostech chlazení



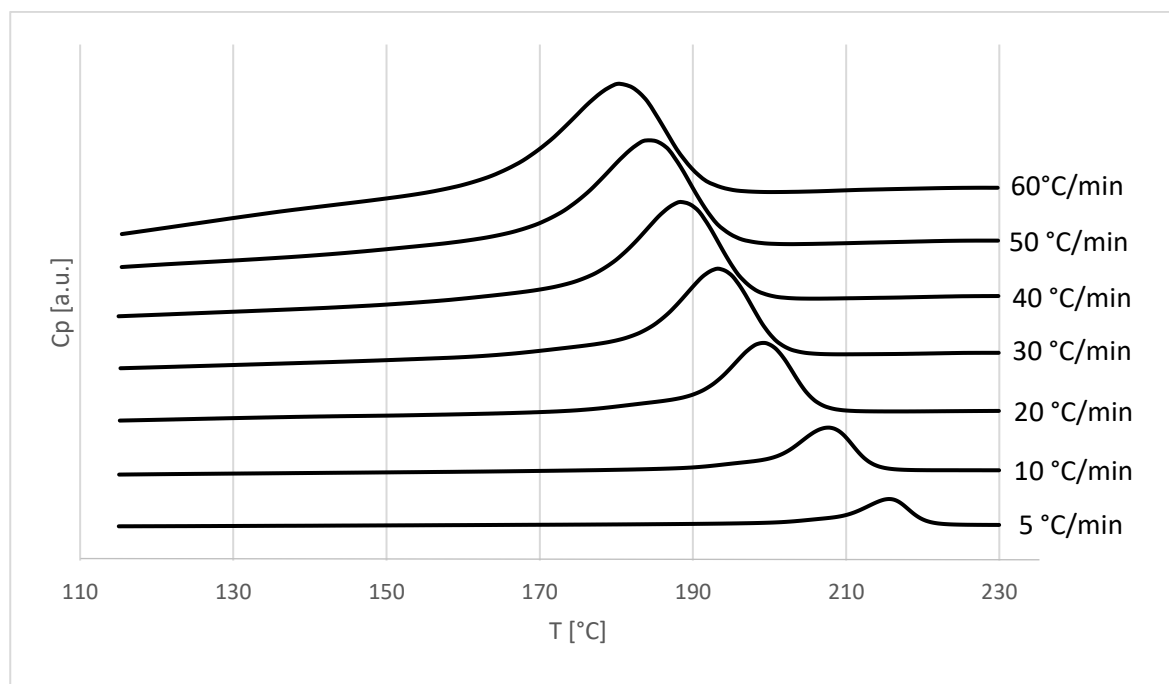
Obrázek 11: Exotermie vPET_A4 při různých rychlostech chlazení



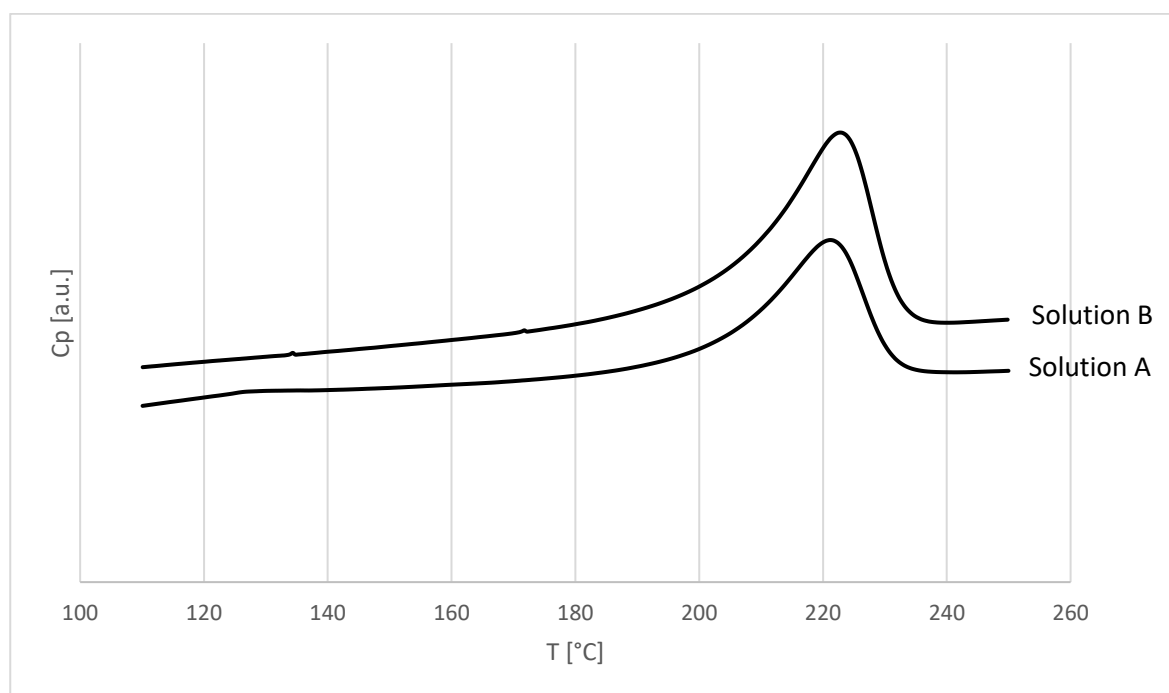
Obrázek 12: Exotermie vPET/rPET_A4 při různých rychlostech chlazení



Obrázek 13: Exotermie vPET_B4 při různých rychlostech chlazení



Obrázek 14: Exotermie vPET/rPET_B4 při různých rychlostech chlazení



Obrázek 15: Exotermie Solution A a Solution B při rychlosti chlazení 10 °C/min

Tabulka 2: Teplota tání předsměsí a
Solution A a Solution B

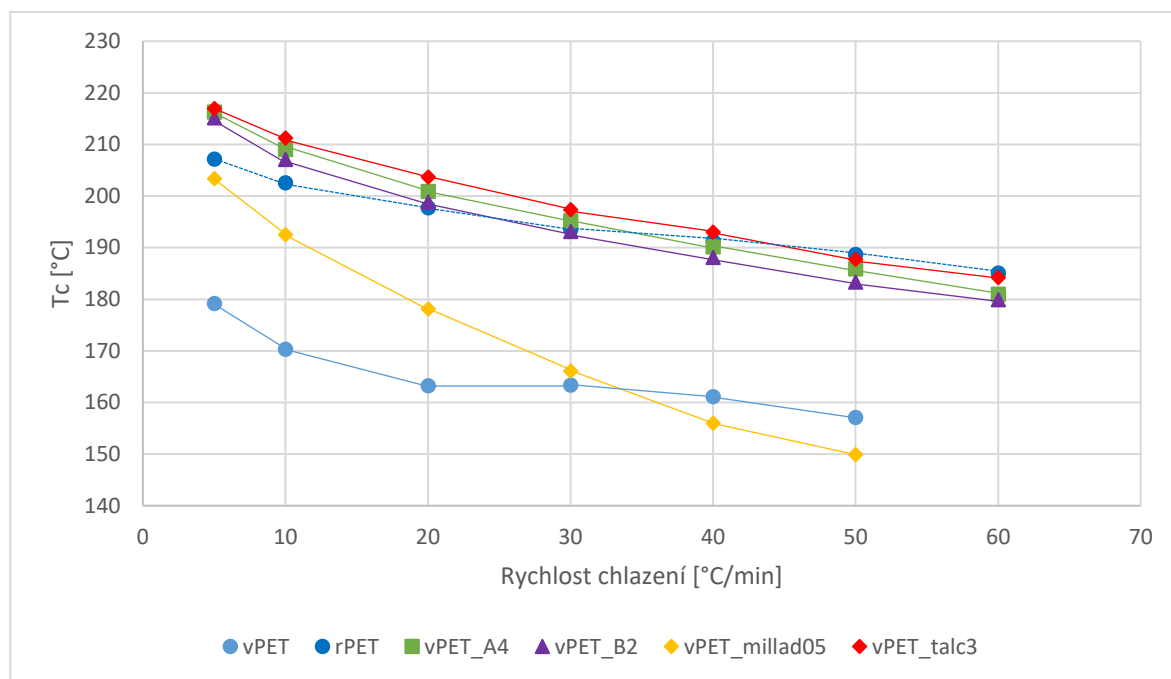
	T_c [°C]
Solution A	221,21
Solution B	222,77

Na Obrázku 16 je uvedena závislost teploty krystalizace všech materiálů, bez směsí s recyklátem, na rychlosti chlazení. Na Obrázku 17 je pak stejná závislost rPET a všech směsí s recyklátem. Pokles teploty krystalizace s rostoucí rychlostí chlazení je evidentní ve všech případech. Tento jev lze vysvětlit omezením pohyblivosti polymerních řetězců při rychlém ochlazení – řetězce mají méně času a flexibility k uspořádání do krystalické struktury, což vede k posunu T_c směrem k nižším teplotám. [22]

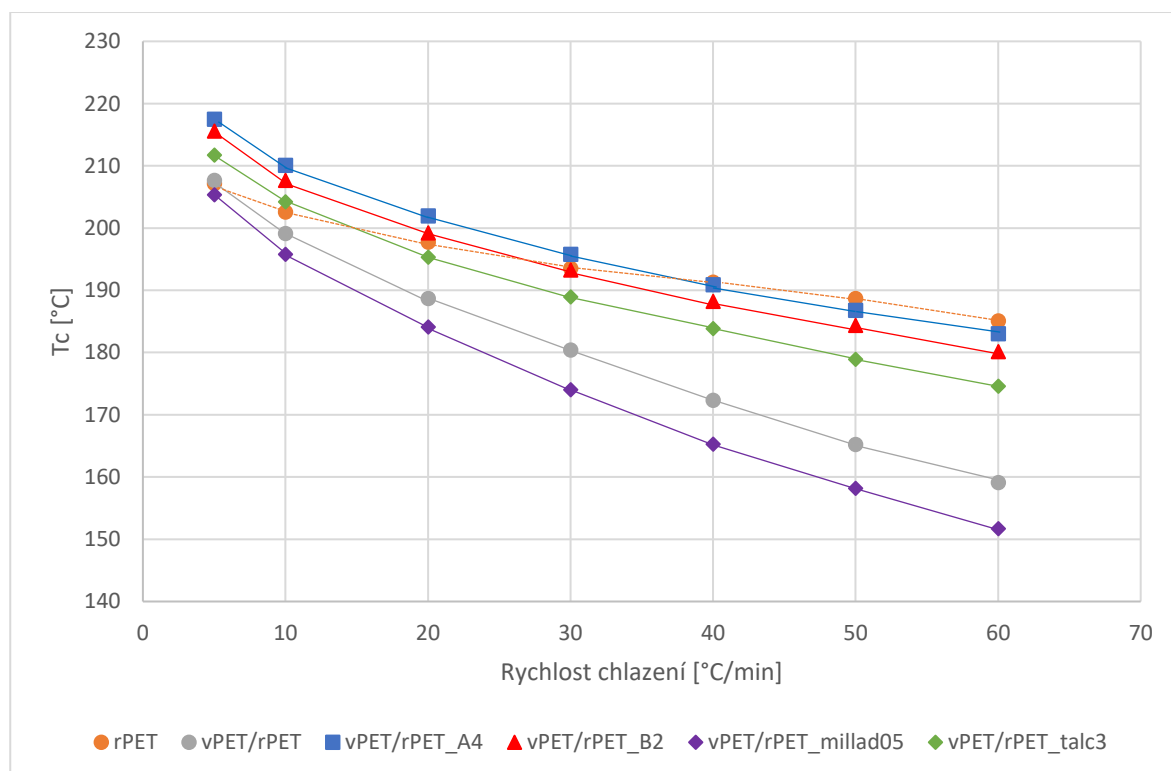
Dále lze na Obrázku 16 vidět, že obecně má vPET nejnižší T_c (179 °C při rychlosti chlazení 5 °C/min). Přídavek nukleačního činidla Millad 3988 vede ke zvýšení T_c , avšak jen u nižších rychlostí chlazení do 30 °C/min (zvýšení T_c na 203 °C při rychlosti chlazení 5 °C/min). Millad 3988 má tedy schopnost nukleovat PET při nižší rychlosti chlazení. Při vyšších rychlostech chlazení (40 °C/min a více) však T_c směsi klesá pod hodnoty čistého vPET, což naznačuje, že účinnost Milladu 3988 jako nukleačního činidla je při rychlejším ochlazování nulová, naopak krystalizaci omezuje. Při pomalejším chlazení rPET vykazuje třetí nejnižší hodnotu T_c , která je však oproti vPET vyšší o 28 °C (při rychlosti chlazení 5 °C/min). Nicméně při vyšších rychlostech chlazení rPET vykazuje podobné hodnoty T_c jako směsi s komerčními nukleačními činidly, což může být způsobeno přítomností aditiv, která byla původně přidána do lahví, ze kterých byl rPET vyroben. Směsi vPET se Solution A, Solution B a mastkem dosahují nejvyšších hodnot T_c (215 až 217 °C), což potvrzuje jejich vysokou účinnost. Nejúčinnější se zdá být přeměs CESA, tedy nukleační činidlo na bázi mastku.

Na Obrázku 17 lze pozorovat, že nejnižší T_c při všech rychlostech chlazení má směs vPET/rPET_millad05, druhou nejnižší vPET/rPET. Nejvyšší naopak směsi nukleované Solution A a Solution B, což ukazuje, že přídavek recyklátu nemá velký vliv na krystalizaci směsí. rPET má při nízkých rychlostech chlazení nižší T_c než většina směsí, při vyšších rychlostech má T_c nejvyšší. Změna teploty krystalizace u rPET se změnou rychlosti chlazení je rPET nejmenší, má tedy nejstabilnější krystalizační chování při proměnlivých podmínkách. Jak již bylo uvedeno, rPET může obsahovat neznámá aditiva a roli také může hrát molární hmotnost.

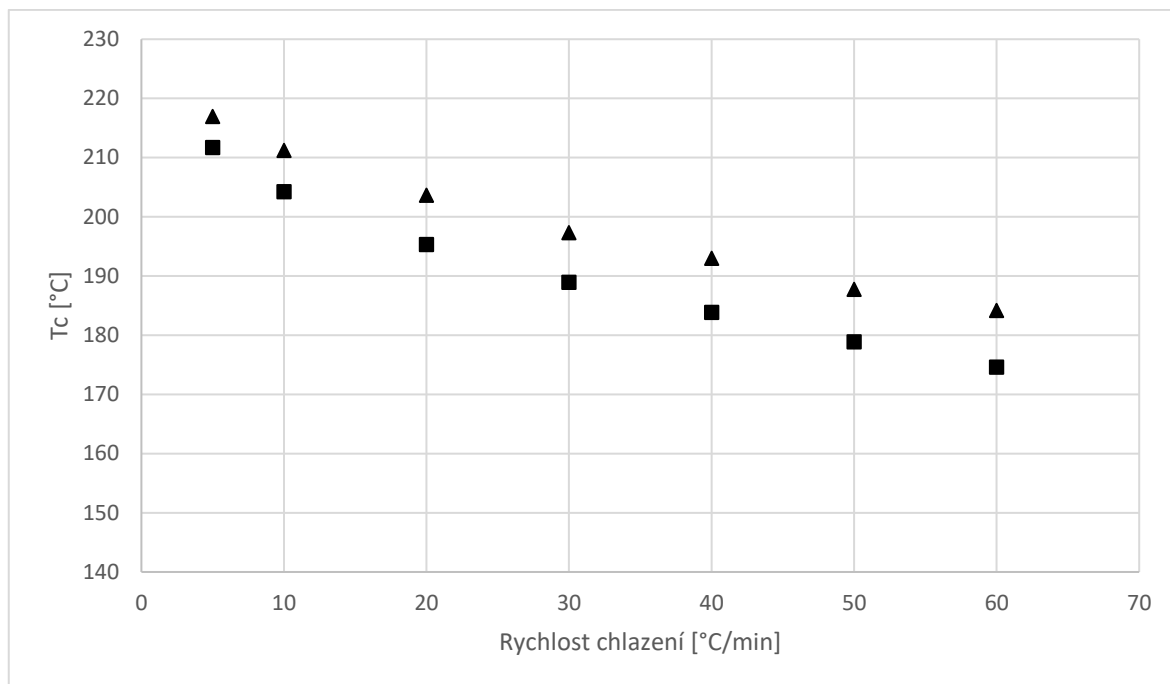
Panenský vPET nukleovaný mastkem dosahoval obecně nejvyšších T_c . Přídavek recyklátu však vedl ke snížení T_c (viz Obrázek 18). Zřejmě přísady obsažené v recyklovaném PET mají zásadní vliv na krystalizační chování.



Obrázek 16: Teploty krystalizace rPET, vPET a směsí vPET v závislosti na rychlosti chlazení



Obrázek 17: Teploty krystalizace rPET, vPET/rPET a směsí rPET/vPET v závislosti na rychlosti chlazení



Obrázek 18: Teploty krystalizace směsí vPET_talc3 (▲) a vPET/rPET_talc3 (■) v závislosti na rychlosti chlazení

5.1.2 Tání po kontrolované krystalizaci

Na Obrázcích 19 až 30 jsou znázorněny křivky ohřevu jednotlivých vzorků (rychlostí 10 °C/min), který následoval po předchozím kontrolovaném chlazení různými rychlostmi: 5, 10, 20, 30, 40, 50 a 60 °C/min.

Při ohřevu vPET (Obrázek 19) lze pozorovat krystalizační píky (exotermie) při teplotě cca 160 °C, které odpovídají studené krystalizaci, ke které dochází po překročení teploty skelného přechodu při zhruba 80 °C. To značí, že během rychlého ochlazení došlo k zachycení kinetické energie v polymerních řetězcích, která se následně uvolnila při opětovném ohřevu materiálu [31]. Se zvyšující se rychlostí předchozího ochlazení docházelo k většímu „zamrznutí“ této energie, což se projevilo nárůstem intenzity krystalizačního píku (viz hodnoty entalpie studené krystalizace v Příloze V). Při nejnižší rychlosti ochlazení (5 °C/min) nebyl výskyt studené krystalizace pozorován, ke krystalizaci tedy došlo už při ochlazování. Při teplotě cca 250 °C je u všech vzorků jasně patrný symetrický endotermní pík tání zkrystalizované fáze a je v zásadě nezávislý na předchozí tepelné historii.

Vzorek rPET známky studené krystalizace nevykazoval (Obrázek 20). Ke krystalizaci došlo při předešlém ochlazování. Výraznější tendence krystalizovat ve srovnání s panenským PET může být způsobena přítomností neznámých aditiv či rozdílnou molekulovou strukturou (zejména nižší molární hmotností). Po ochlazení rychlostí 5 °C/min

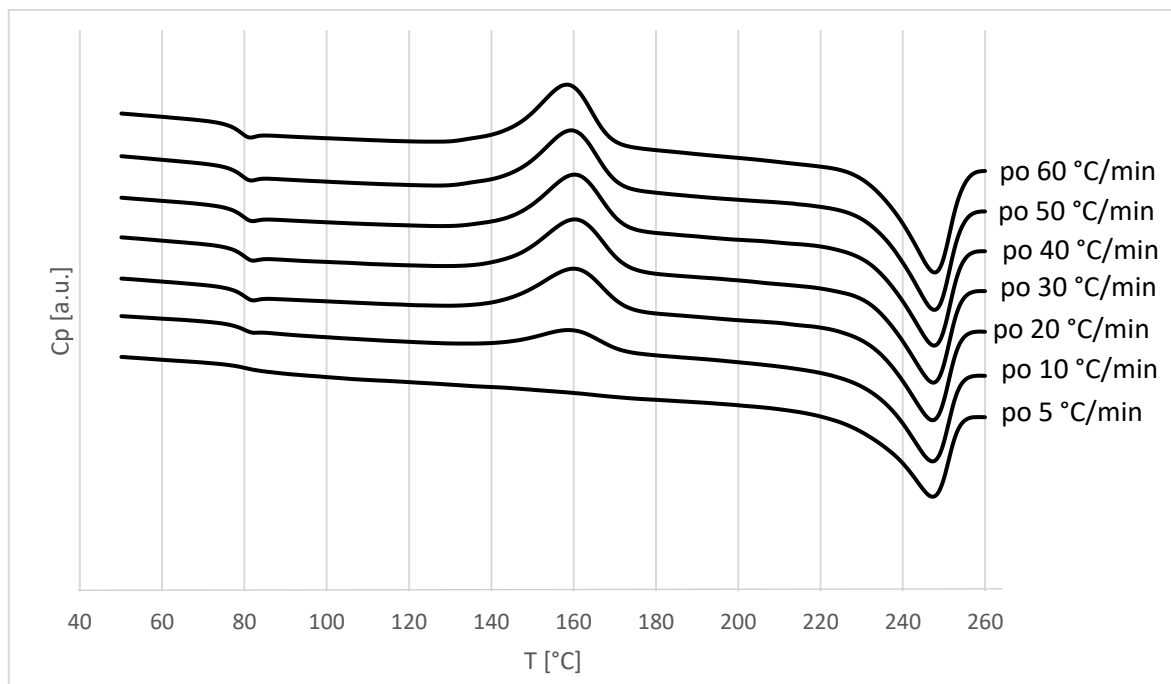
byl zaznamenán pouze jeden endotermní pík, zatímco při vyšších rychlostech ochlazení (≥ 10 °C/min) se objevoval druhý endotermní pík při nižší teplotě. Ten může souviset s táním méně stabilních krystalitů, které vznikly v důsledku rychlého podchlazení. Tyto krystalické struktury se při následném ohřevu mohou částečně přetavit a znovu uspořádat, což vede k dvojitému tání. S rostoucí rychlostí chlazení se intenzita nižšího píku postupně snižovala, což může souviset se studenou krystalizací (spojenou se zdokonalováním krystalitů) těchto rychle zchlazených vzorků, která ale proběhla jen v malém rozsahu, na křivce není jasně patrná. [36] Podobné chování je pozorováno i u směsi vPET/rPET (Obrázek 21).

Na endotermních křivkách směsi vPET_millad05 (Obrázek 22) a vPET/rPET_millad05 (Obrázek 23) jsou vidět píky odpovídající studené krystalizaci, stejně jako u čistého vPET (Obrázek 19). U směsi vPET/rPET_millad05 dochází k nástupu studené krystalizace při ohřevu po ochlazení rychlostí 50 °C/min a vyšší, zatímco u směsi vPET_millad05 se studená krystalizace objevuje již při ochlazení rychlostí od 40 °C/min. Jelikož studená krystalizace byla u vPET zaznamenána už při chlazení rychlostí 10 °C/min, přídavek nukleačního činidla Millad 3988 zjevně podporuje krystalizaci, avšak jen při pomalém ochlazování. Při vyšších rychlostech chlazení je již neúčinný. Naopak u směsi s recyklátem přídavek tohoto nukleačního činidla krystalizaci brání – u rPET studená krystalizace pozorována vůbec nebyla. Může to souviset s rozpustností nukleačního činidla v tavenině PET. Endotermny tání mají u těchto směsí podobný charakter jako u rPET, respektive vPET/rPET.

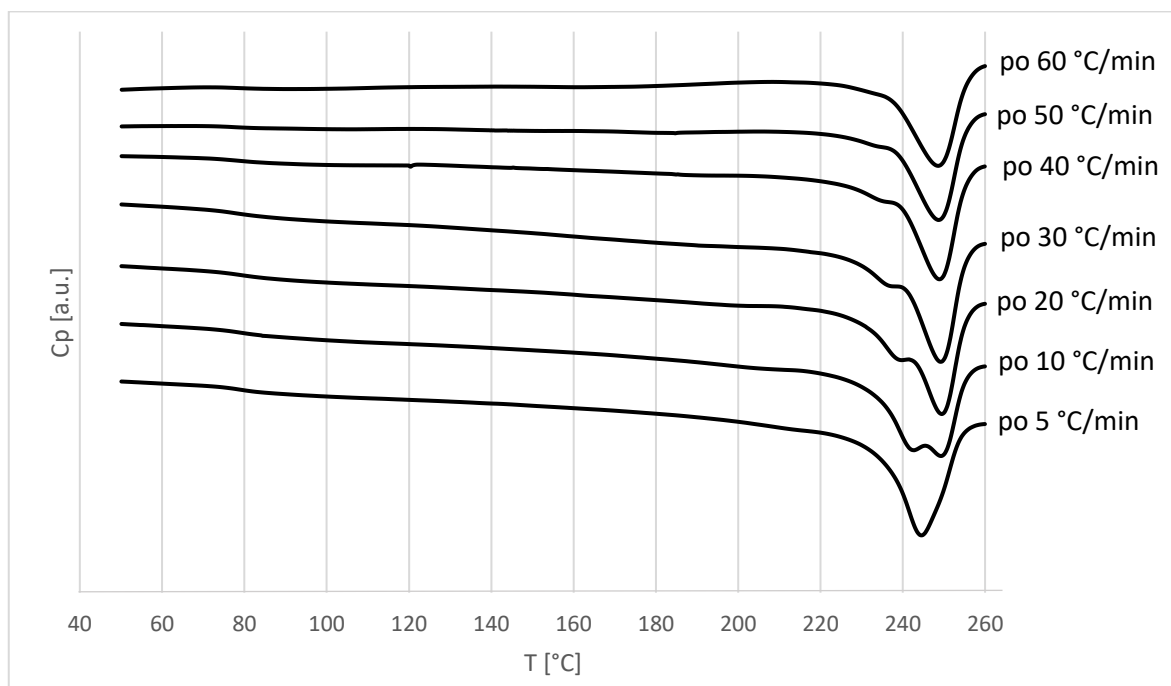
Ve všech ostatních vzorcích (tj. mimo směsi obsahující Millad 3988 a vPET) se studená krystalizace neprojevila, což naznačuje, že Millad 3988 nefunguje jako účinné nukleační činidlo pro PET za podmínek rychlého ochlazení. Tento výsledek naznačuje omezenou schopnost Milladu 3988 iniciovat krystalizaci při vyšších rychlostech chlazení.

U směsí nukleovaných mastkem, Solution A a Solution B (Obrázky 24 až 29) lze pozorovat dvojitý pík tání od rychlosti 20 °C/min a vyšších. Pík může souviset s přítomností krystalických struktur s různou mírou dokonalosti.

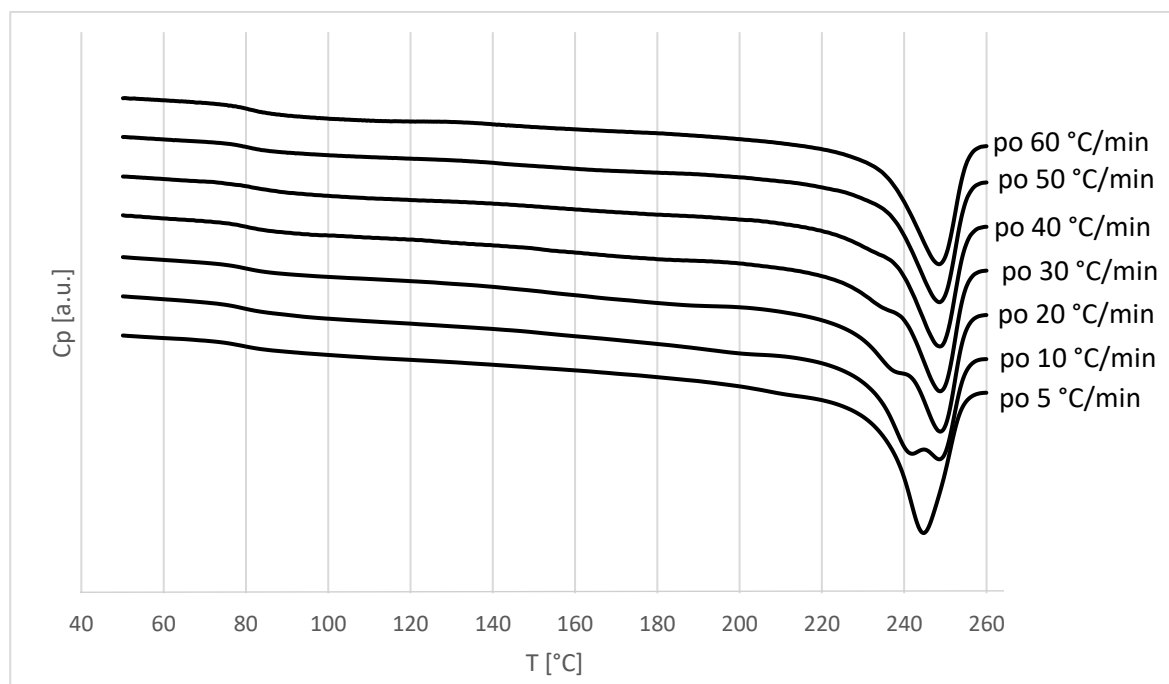
Na Obrázku 30 lze vidět křivky tání předsměsí Solution A a Solution B, s jasně patrným endotermem tání PET při teplotě cca 245 °C. Křivky jsou si velmi podobné. V Tabulce 3 jsou uvedeny vyhodnocené teploty tání.



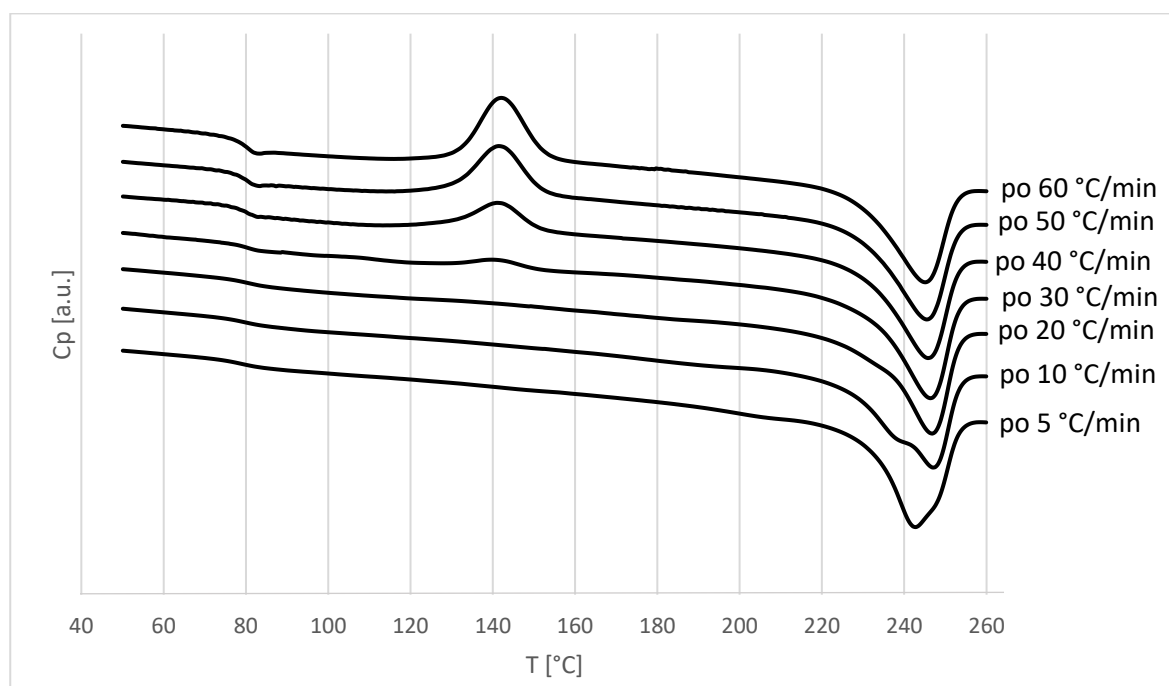
Obrázek 19: Endotermy vPET při ohřevu po různých rychlostech chlazení



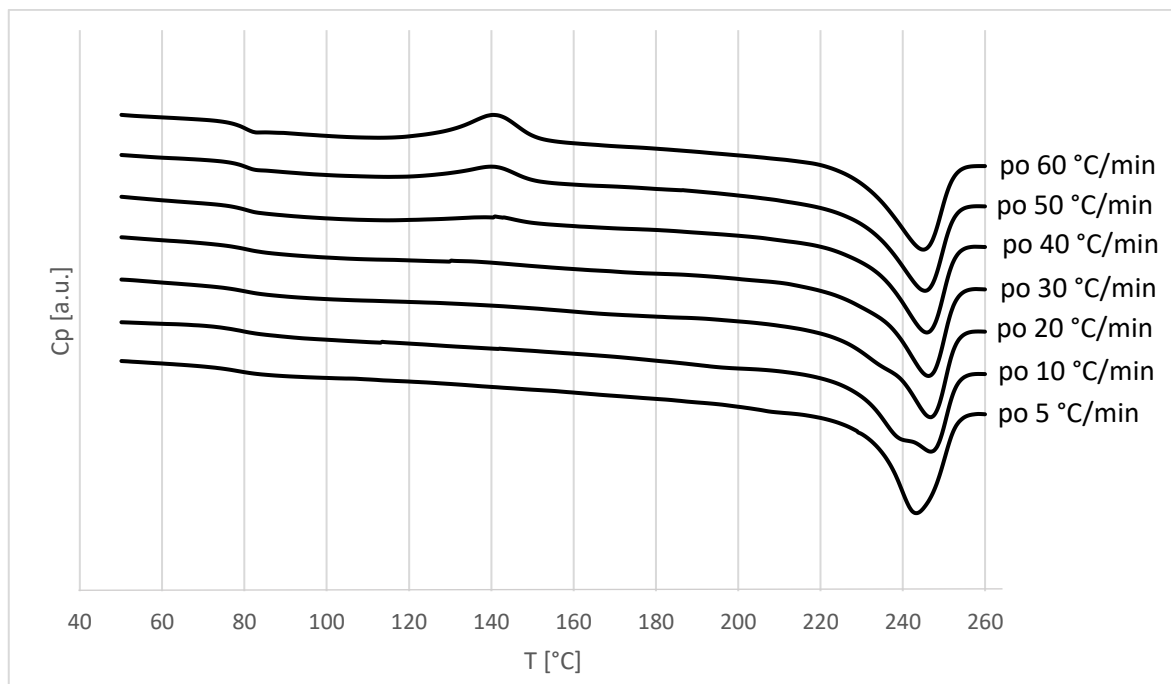
Obrázek 20: Endotermy rPET při ohřevu po různých rychlostech chlazení



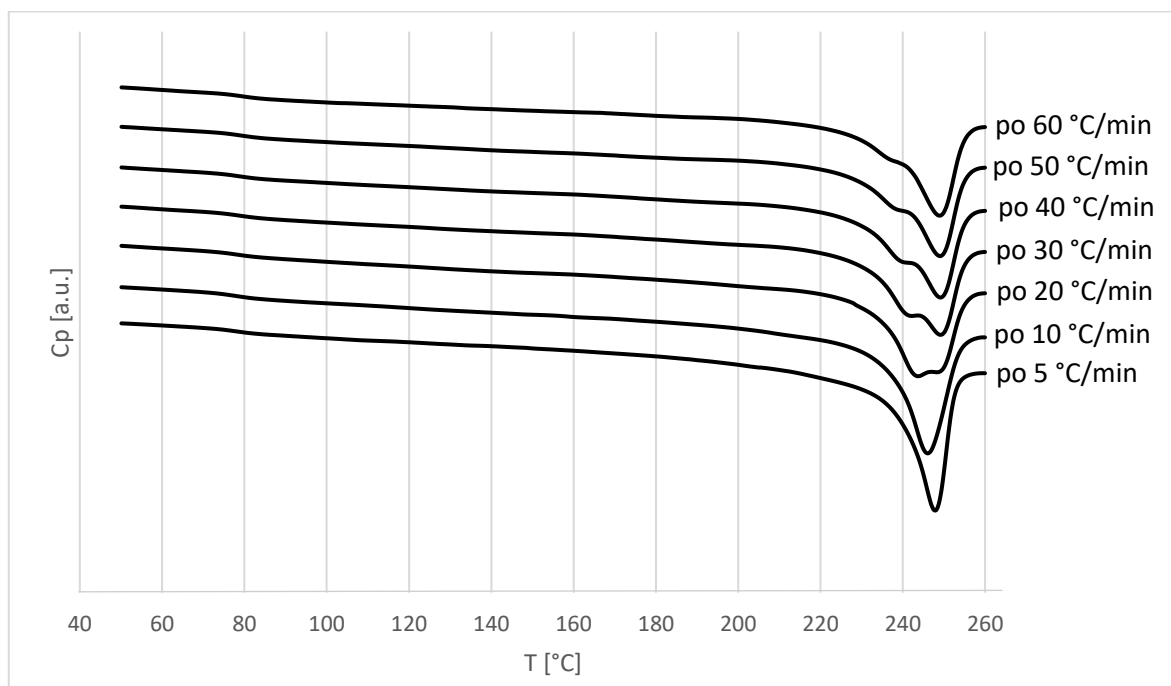
Obrázek 21: Endotermy vPET/rPET při ohřevu po různých rychlostech chlazení



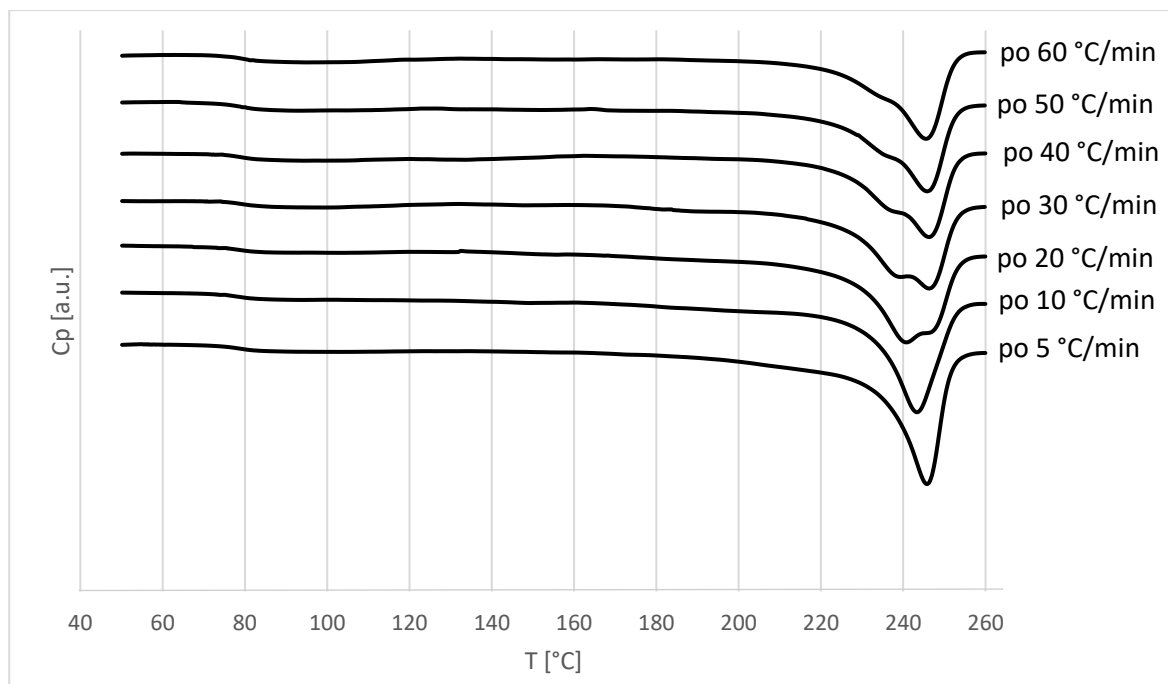
Obrázek 22: Endotermy vPET_millad05 při ohřevu po různých rychlostech chlazení



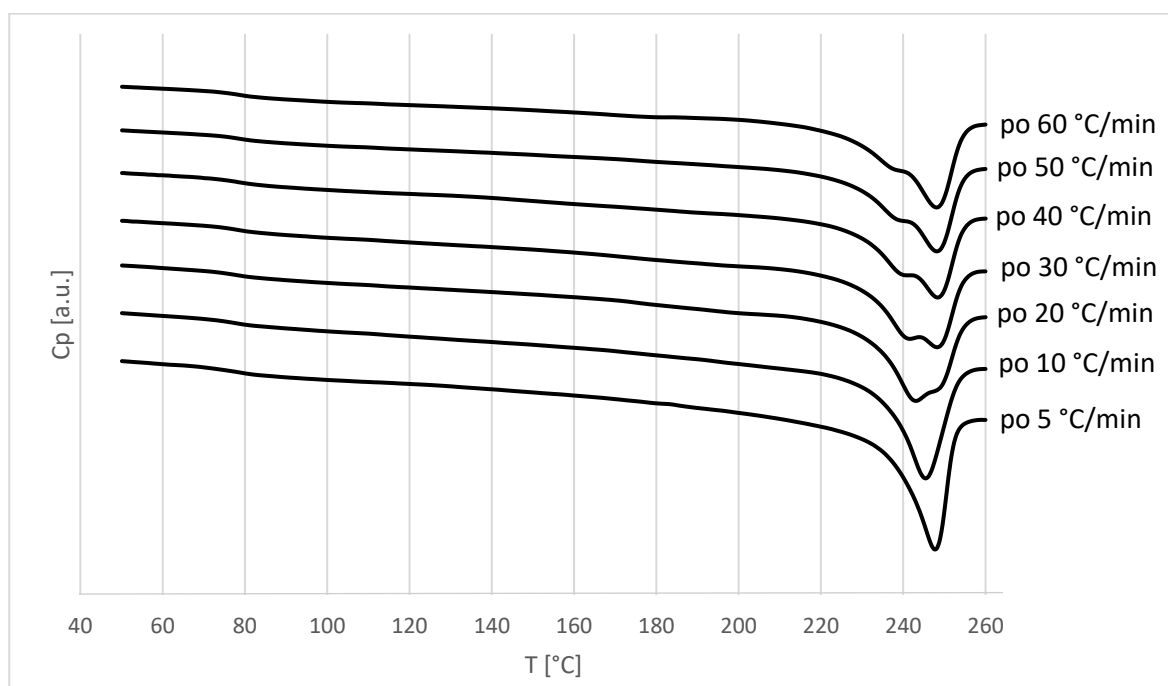
Obrázek 23: Endotermie vPET/rPET_millad05 při ohřevu po různých rychlostech chlazení



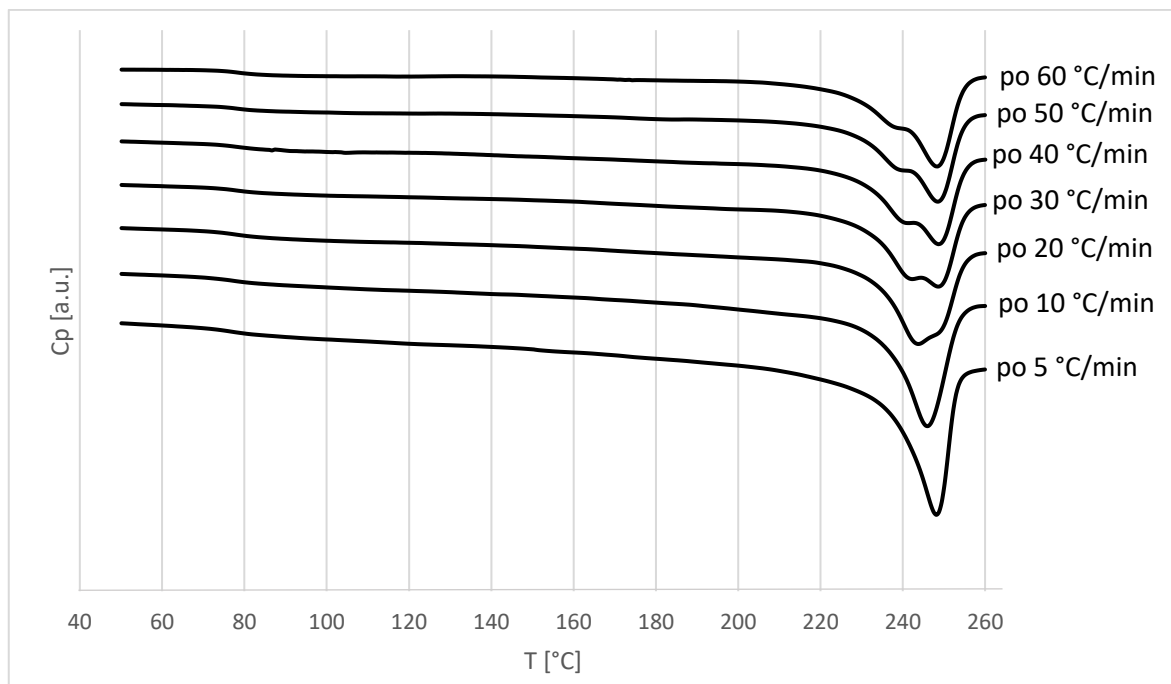
Obrázek 24: Endotermie vPET_talc3 při ohřevu po různých rychlostech chlazení



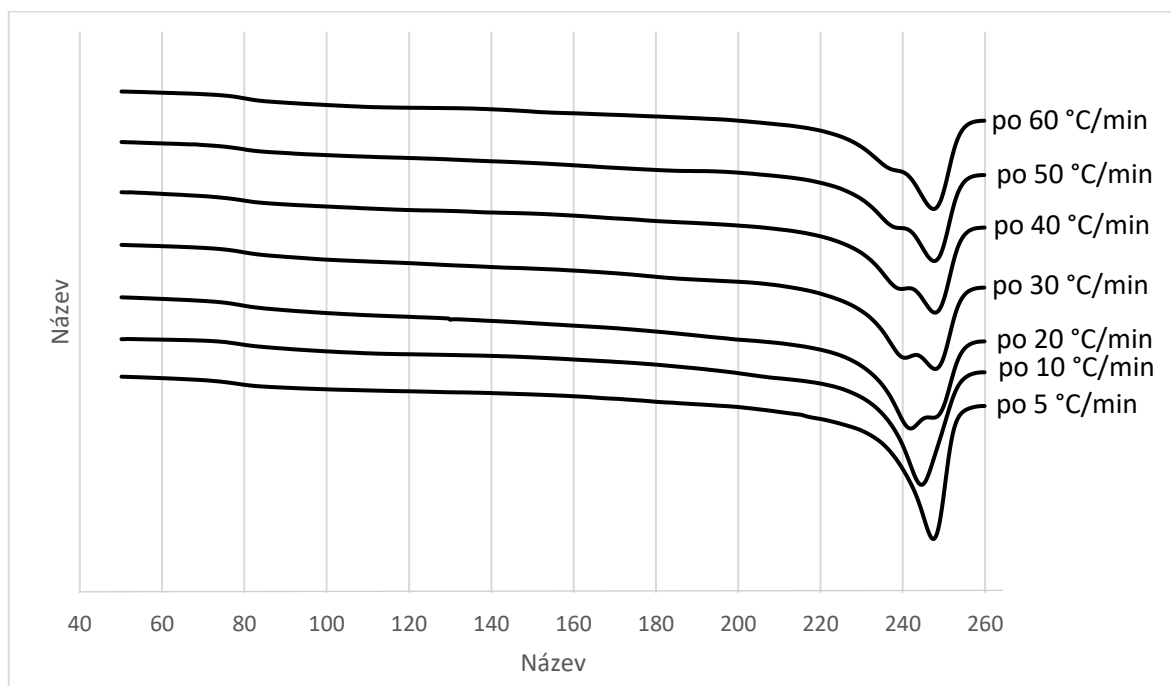
Obrázek 25: Endotermie vPET/rPET_talc3 při ohřevu po různých rychlostech chlazení



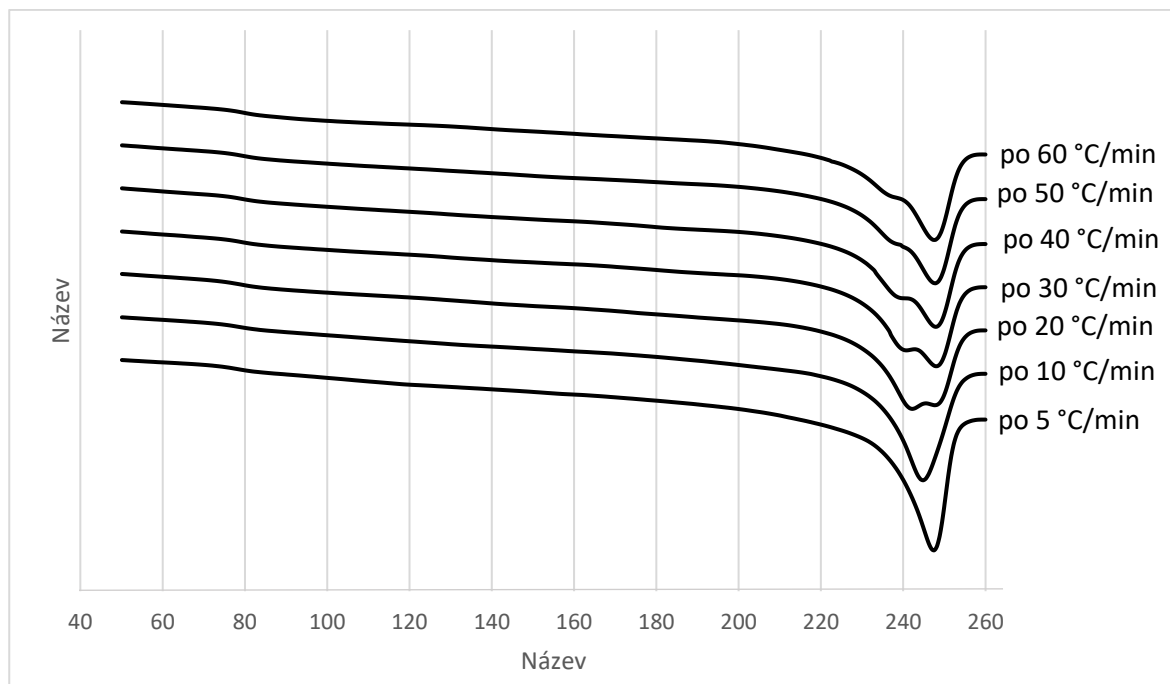
Obrázek 26: Endotermie vPET_A4 při ohřevu po různých rychlostech chlazení



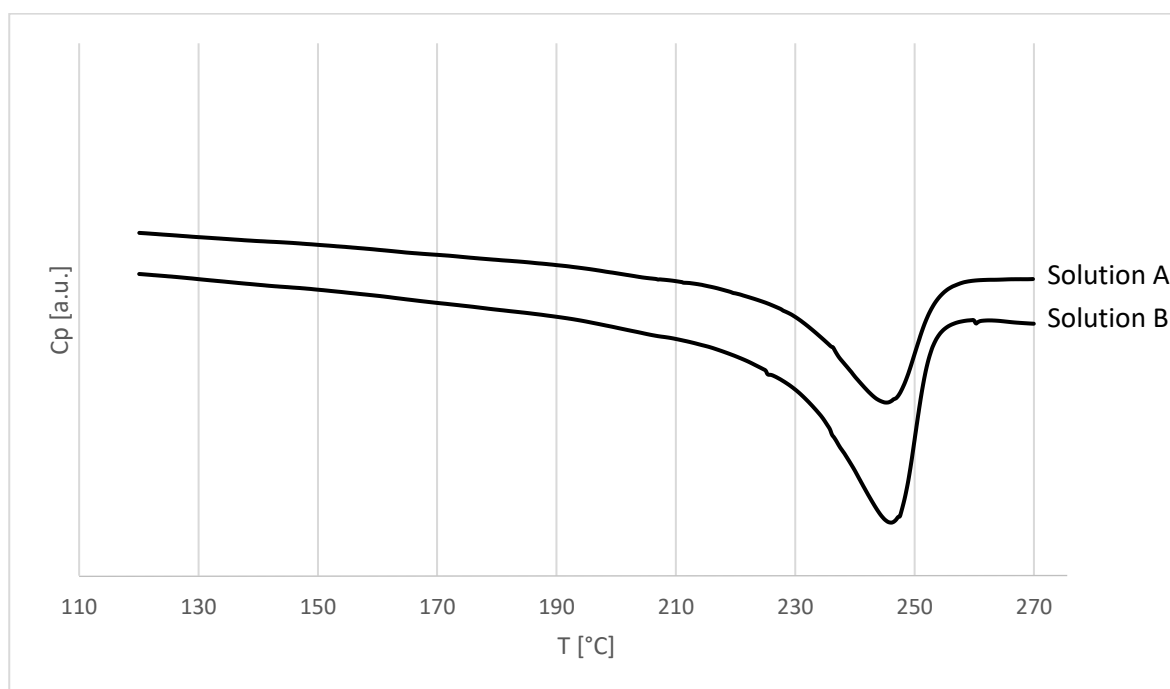
Obrázek 27: Endotermy vPET/rPET_A4 při ohřevu po různých rychlostech chlazení



Obrázek 28: Endotermy vPET_B2 při ohřevu po různých rychlostech chlazení



Obrázek 29: Endotermie vPET/rPET_B2 při ohřevu po různých rychlostech chlazení



Obrázek 30: Endotermie Solution A a Solution B při rychlosti ohřevu 10 °C/min

Tabulka 3: Teploty tání T_m
předsměsí Solution A a Solution B

	T_m [°C]
solution A	245,27
solution B	246,19

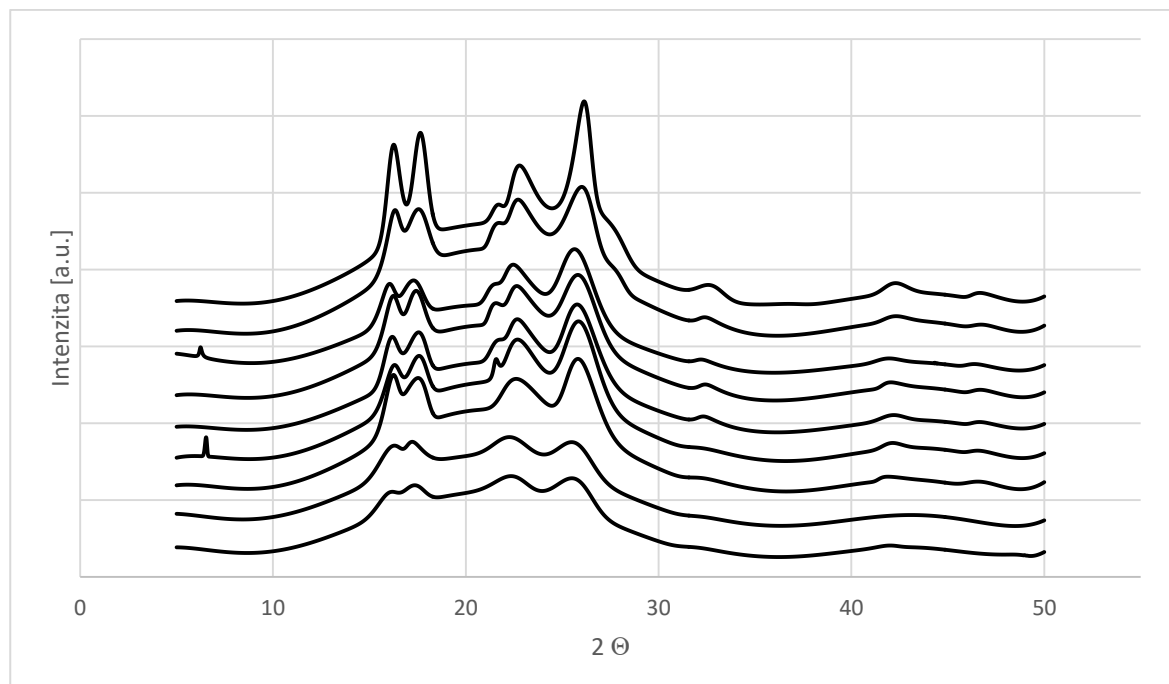
5.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Krystalická struktura připravených směsí byla analyzována pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce. Následně byla z difraktogramu vypočítána krystalinita. Nebyla vyhodnocena krystalinita směsí nukleovaných mastkem z důvodu možného zkreslení výsledků krystalinitou mastku.

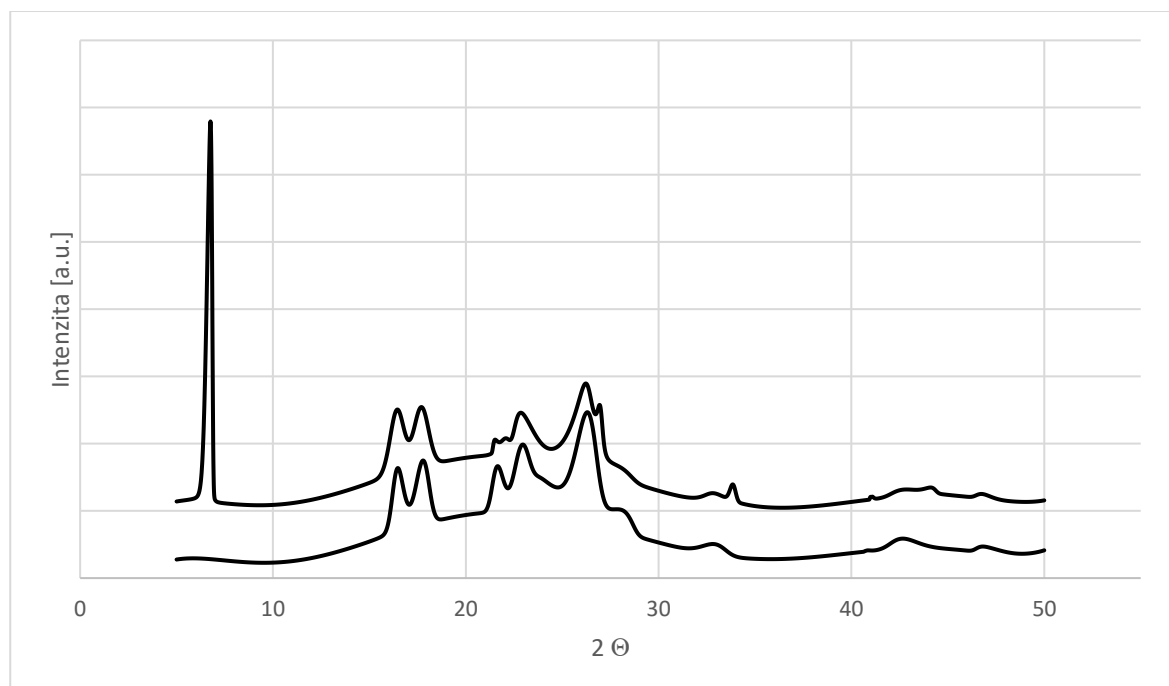
Na difraktogramu (Obrázek 31) jsou znázorněny difraktogramy všech vzorků směsí (jedná se o lisované desky). Lze rozeznat typické reflexe pro PET při úhlech 2θ 16,0 °, 17,5 °, 22,5 ° a 25,5 °. U křivek směsí se Solution B lze pozorovat malý pík při úhlu 6,5 °, který souvisí se složením použitého nukleačního činidla, může se jednat např. o montmorillonit či některý ze silikátů. U všech nukleovaných směsí jsou také vidět píky okolo 21 ° a 32 °, které souvisí s vyšší krystalinitou PET.

Na Obrázku 32 jsou znázorněny difraktogramy předsměsí Solution A a Solution B. U solution B píky při úhlech 6,8 °, 26,3 ° a 32 ° odpovídají difraktogramu montmorillonitu nebo jiných silikátů. [55] Na difraktogramu Solution A nejsou mimo píky charakteristické pro PET zaznamenány žádné výrazné píky.

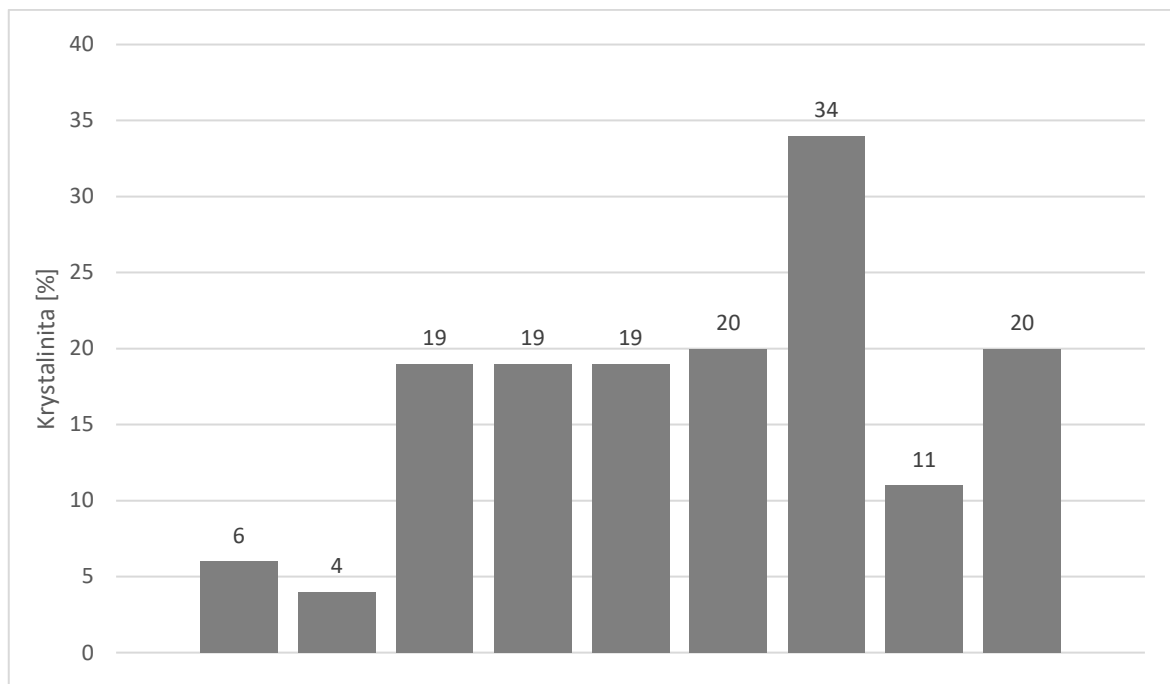
Na Obrázku 33 je znázorněna krystalinita jednotlivých směsí. Nejnížší krystalinitu měly materiály vPET a rPET (6 a 4 %). Směs vPET_B2 vykazovala také relativně nízkou krystalinitu (11 %). Nejvyšší krystalinitu měla směs vPET/rPET_A4. Zbytek směsí měl krystalinitu 19 až 20 %. Přídavek recyklátu zvýšil krystalinitu směsí nukleovaných Solution A a Solution B. Na krystalinitu směsí s Milladem 3988 přídavek recyklátu neměl žádný vliv. Překvapivá se zdá být nízká krystalinita rPET, když výsledky z DSC naznačují zlepšenou schopnost krystalizace tohoto materiálu. Obecně lze pozorovat pozitivní vliv přídavku recyklátu na krystalizaci PET. Krystalinity vzorků však mohou být zkreslené ne úplně jednotnými podmínkami při přípravě testovacích desek. Chlazení po lisování má zásadní vliv na krystalizaci a nelze v podmínkách přípravy zaručit úplně stejné podmínky.



Obrázek 31: Záznam rentgenové difrakce směsí (shora: vPET/rPET_A4, vPET/rPET_millad05, vPET/rPET_B2, vPET_millad05, vPET_A4, vPET_B2, vPET/rPET, rPET, vPET)



Obrázek 32: Záznam rentgenové difrakce předsměsí (shora: Solution B, Solution A)



Obrázek 33: Krystalinita směsí (zleva: vPET, rPET, vPET/rPET, vPET_millad05, vPET/rPET_millad05, vPET_A4, vPET/rPET_A4, vPET_B2, vPET/rPET_B2)

5.3 Termogravimetrická analýza

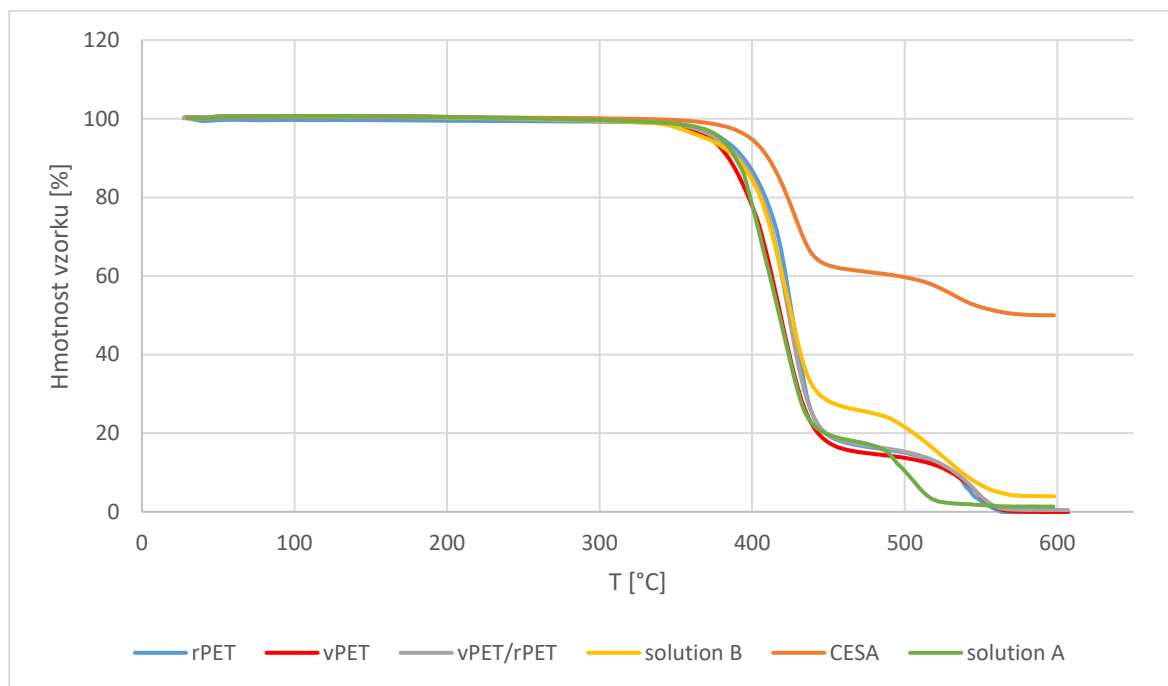
Pro zjištění degradačního chování výchozích předsměsí a rPET a jejich charakterizaci byla provedena termogravimetrická analýza v atmosféře vzduchu. Pro srovnání byl testován také vPET.

Na Obrázku 34 lze vidět, že u většiny materiálů začíná docházet k degradaci v oblasti teplot 380 až 400 °C, což je typická teplota pro rozklad PET. Přítomnost masku v předsměsi CESA zvyšuje tepelnou odolnost PET. Rozklad rPET a vPET probíhá téměř totožně, charakteristicky pro PET. Předsměs Solution A se ze začátku také rozkládá podobně jako PET, poté má druhý prudký pokles okolo 480 °C. Obsahuje zřejmě složku, která urychlí proces degradace PET. Předsměs Solution B a předsměs CESA mají podobný profil degradační křivky jako PET, jen z důvodu přítomnosti anorganické složky nedochází k úplnému spálení.

V Tabulce 4 je uvedena zbytková hmotnost materiálů po degradaci. vPET a rPET mají nulovou zbytkovou hmotnost, což odpovídá jejich organickému složení a úplnému spálení. Směs vPET/rPET měla zbytkovou hmotnost 0,47 %, což je zanedbatelné. Významně vyšší zbytkové hmotnosti byly zaznamenány u předsměsí Solution A a Solution B (1,33 a 3,94 %), což poukazuje na přítomnost anorganických látek nebo tepelně stabilních organických

látek. V případě mastku činila zbytková hmotnost téměř 50 %, což odpovídá jeho anorganickému charakteru, v předsměsi je tedy hmotnostně 50% podíl mastku.

Pomocí TGA nebyla v rPET zjištěna žádná anorganická složka – neobsahuje tedy anorganická nukleární činidla. Avšak může obsahovat aditiva na organické bázi.



Obrázek 34: Úbytek hmotnosti materiálů v závislosti na teplotě

Tabulka 4: Procentuální zbytek materiálů

Materiál	Zbytková hmotnost [%]
rPET	0
vPET	0
vPET/rPET	0,4683
CESA	49,9933
Solution A	1,3343
Solution B	3,9427

5.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Pro identifikaci funkčních skupin a ověření chemického složení jednotlivých vzorků byla provedena analýza pomocí FTIR.

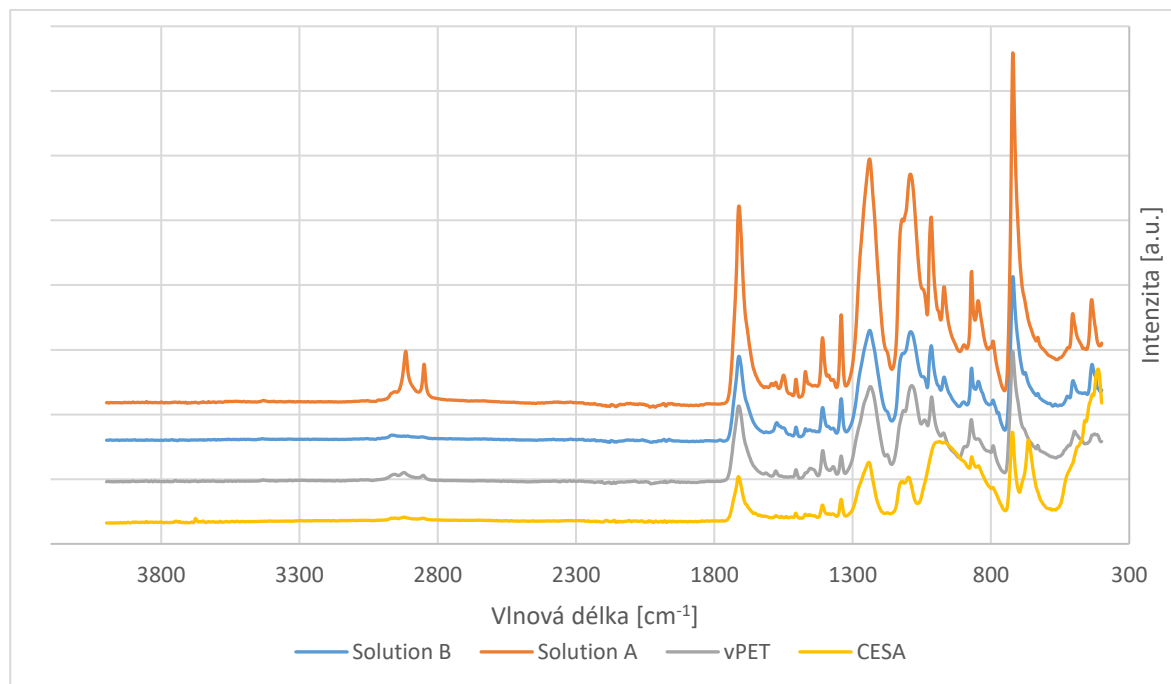
Na Obrázku 35 jsou vyobrazena FTIR spektra použitých předsměsí CESA, Solution A a Solution B a pro srovnání vPET. U všech materiálů lze pozorovat píky charakteristické pro PET: oblast okolo 2900 cm^{-1} odpovídá alkylovým skupinám CH, CH₂ a CH₃, pík v oblasti

1 700 cm^{-1} pak C=O esterovým skupinám PET, píky v oblasti 1 000 až 1 200 cm^{-1} odkazují na C-O-C=O esterovou vazbu a píky v oblasti 720 cm^{-1} jsou typické pro krystalické oblasti polymeru, čím vyšší je pík, tím je větší podíl krystalické fáze v polymeru. [38]

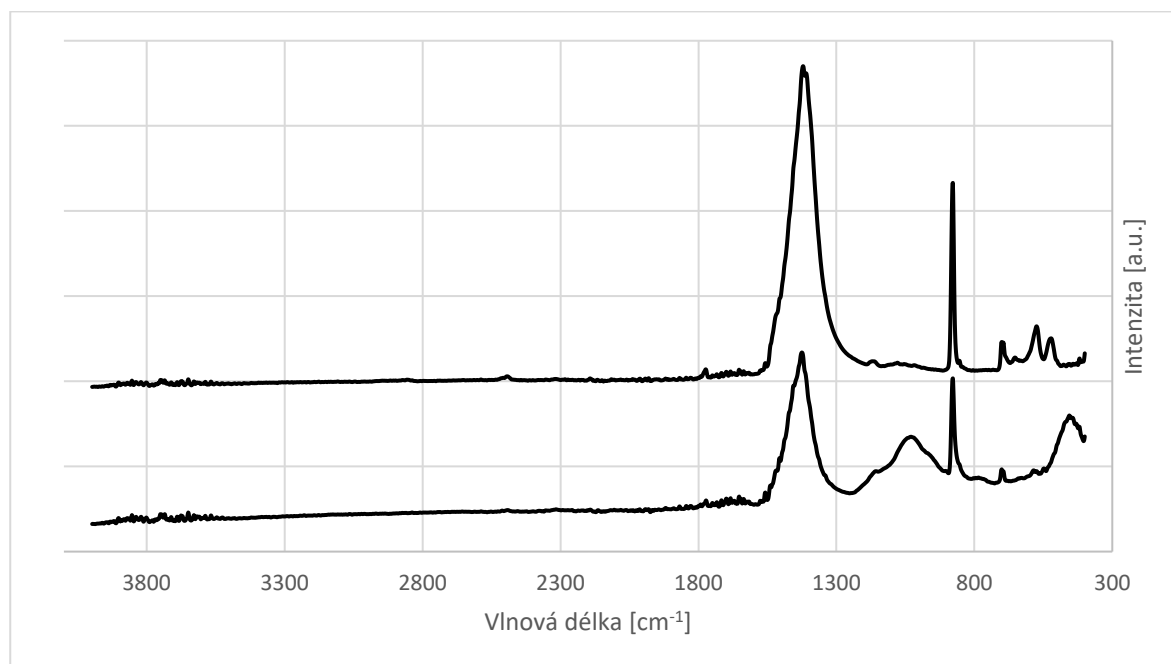
U předsměsi CESA (na bázi mastku) lze na Obrázku 35 vidět malý pík při vlnové délce 3 679 cm^{-1} , který ukazuje na přítomnost OH vazeb mastku, v oblasti okolo 1 020 cm^{-1} lze pozorovat asymetrické protahování Si-O-Si vazeb. Další pík se vyskytuje při vlnové délce 675 cm^{-1} a může odkazovat na symetrické protahování vazeb Si-O-Si nebo vazeb Si-O-Mg. Při 458 cm^{-1} se vyskytuje pík pro vazby Mg-O a Mg-OH. [39]

Na Obrázku 35 se záznamy předsměsí Solution A a Solution B téměř neliší od vPET. Solution A oproti vPET vykazuje velmi malý pík při 1 593 cm^{-1} a Solution B má velmi malé píky při 1 780 cm^{-1} a 773 cm^{-1} . Je složité tyto píky vyhodnotit, jelikož píky PET jsou dominantní a mohou překrývat značnou část spektra aditiv.

Na Obrázku 36 jsou zobrazena spektra popela předsměsí Solution A a Solution B. Na obou křivkách jsou výrazné píky při vlnových délkách 1 424 cm^{-1} a 876 cm^{-1} . Tyto píky odpovídají aniontu CO_3^{2-} . Z teoretické znalosti nukleačních činidel lze vyvodit, že by směs mohla obsahovat benzoan sodný (po spálení přeměněný na uhličitan sodný). U Solution B se navíc vyskytuje velký pík při 1 020 cm^{-1} , který odpovídá Si-O-Si vazbám a 400 cm^{-1} , který odpovídá vazbám Mg-O. Tyto vazby naznačují, že je předsměs Solution B obsahuje siloxany, což potvrzuje i záznam z rentgenové difrakce (Obrázek 32).



Obrázek 35: FTIR spektra analyzovaných materiálů



Obrázek 36: FTIR spektra popela Solution A (nahore) a Solution B (dole)

ZÁVĚR

Cílem práce bylo připravit směsi panenského PET a recyklovaného PET s komerčními nukleačními činidly Millad 3988, předsměsí CESA (na bázi mastku), a předsměsmi ve fázi vývoje Solution A a Solution B a analyzovat jejich vliv na krystalizační vlastnosti PET. Vedlejším cílem práce bylo zjistit neznámé složení předsměsí Solution A a Solution B. Bylo připraveno celkem 11 směsí vPET, rPET, vPET/rPET s nukleačními činidly.

Teplotní průběh krystalizace a tání směsí byl charakterizován pomocí DSC. Byla provedena neizotermní krystalizace vzorků za různých rychlostí chlazení (5, 10, 20, 30, 40, 50 a 60 °C/min). Rychlost ohřevu byla stále stejná a to 10 °C/min. Následně byly vyhodnoceny charakteristické teploty. Bylo zjištěno, že T_c s rostoucí rychlostí chlazení klesá. Na T_m má rychlost chlazení zanedbatelný vliv. Nukleační činidlo Millad 3988 zlepšuje krystalizaci PET pouze při nízkých rychlostech krystalizace. Solution A, Solution B a CESA se jeví jako dobrá nukleační činidla pro PET. Přídavek recyklátu má zanedbatelný vliv na směsi nukleované Solution A a Solution B. Směs vPET/rPET obsahující CESA (mastek) vykazuje horší krystalizační chování při vyšších rychlostech chlazení než vPET s mastkem. I přesto je mastek dobrým nukleačním činidlem pro směs vPET/rPET. vPET a směsi nukleované činidlem Millad 3988 vykazovaly studenou krystalizaci, která je výraznější se zvyšující se rychlostí předešlého chlazení. Složení směsí nemá zásadní vliv na průběh tání zkrytalizovaných PET.

Pomocí WAXD byla analyzována krystalická struktura směsí. Nukleační činidla výrazně zvyšují krystalinitu PET. Krystalinitu shodnou s nukleovanými materiály vykazovala i směs vPET/rPET. Nejvyšší krystalinitu měla směs vPET/rPET nukleovaná Solution A.

Termogravimetrickou analýzou bylo zjištěno, že předsměsi Solution A i Solution B obsahují malé množství anorganických příměsí.

Vyhodnocením FTIR analýzy bylo zjištěno, že předsměsi Solution A i Solution B pravděpodobně obsahují benzoan sodný. Solution B navíc pravděpodobně obsahuje siloxany, což bylo potvrzeno i WAXD analýzou.

Na základě výsledků práce lze potvrdit, že nukleační činidla CESA na bázi mastku i nově vyvíjená nukleační činidla Solution A a Solution B jsou vhodnými činidly pro PET a výrazně zrychlují proces krystalizace. Nejefektivnější je činidlo na bázi mastku CESA,

naopak činidlo Millad 3988 se jeví jako málo efektivní (jen při pomalém chlazení). Krystalizační vlastnosti jsou také značně ovlivněny přidavkem recyklátu. Použití nukleačních činidel tyto rozdíly do značné míry eliminuje a zajišťuje tak stabilní krystalizaci nezávislou na složení PET.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KHODIDAS K. BHANDERI, JEIMIN R. JOSHI, JIGAR V. PATEL. Recycling of polyethylene terephthalate (PET Or PETE) plastics – An alternative to obtain value added products: A review. Journal of the Indian Chemical Society [online]. 2023 [cit. 2025-04-25]. ISSN 0019-4522. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100843>.
- [2] THACHNATHAREN N., SHAHABUDDIN S., SRIDEWI N. The Waste Management of Polyethylene Terephthalate (PET) Plastic Waste: A Review. Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. [online]. 2019 [cit. 2025-04-21]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1127/1/012002>.
- [3] PANG K., KOTEK R., TONELLI A., Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters, .Progress in Polymer Science [online] 2006 [cit. 2025-04-21]. ISSN 0079-6700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.08.008>.
- [4] DE VOS L., VAN DE VOORDE B., VAN DAELE L., DUBRUEL P., VAN VLIERBERGHE S.. Poly(alkylene terephthalate)s: From current developments in synthetic strategies towards applications. European Polymer Journal [online]. 2021 [cit. 2025-04-21]. ISSN 0014-3057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110840>.
- [5] YANG T., FAN Q., HE H., GAO CH., YANG Z., XU J. Closed-loop recycling for poly(ethylene terephthalate) (PET) plastic: depolymerization, monomer separation, and recycled PET (rPET). Chemical Engineering Journal. [online] 2025 [cit. 2025-04-21]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.163038>.
- [6] IGNATYEV, I. A., THIELEMANS, W. AND VANDER BEKE, B. Recycling of Polymers: A Review. ChemSusChem [online]. 2014 [cit. 2025-04-21]. ISSN 1579-1593. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.
- [7] BABAEI M., JALILIAN M., SHAHBAZ K. Chemical recycling of Polyethylene terephthalate: A mini-review. Journal of Environmental Chemical Engineering [online]. 2024 [cit. 2025-04-21]. ISSN 2213-3437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112507>.
- [8] RAGAERT K., DELVA L., VAN GEEM K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. Waste Management [online]. 2017 [cit. 2025-04-21]. ISSN 0956-053X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.

- [9] MURINGAYIL JOSEPH T., AZAT S., AHMADI Z., MOINI JAZANI O., ESMAEILI A., KIANFAR E., HAPONIUK J., THOMAS S. Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* [online]. 2024 [cit. 2025-04-21]. ISSN 2666-0164. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.csee.2024.100673>.
- [10] KOSHTI, R., MEHTA, L., SAMARTH, N. Biological Recycling of Polyethylene Terephthalate: A Mini-Review. *J Polym Environ* [online]. 2018 [cit. 2025-04-21]. ISSN 3520–3529. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1214-7>.
- [11] AL-SABAGH A.M., YEHIA F.Z., ESHAQ GH., RABIE A.M., ELMETWALLY A.E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum* [online]. 2016 [cit. 2025-04-21]. ISSN 1110-0621. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>.
- [12] HASAN M. M., HAQUE R., JAHIRUL M. I., RASUL M.G. Pyrolysis of plastic waste for sustainable energy Recovery: Technological advancements and environmental impacts, *Energy Conversion and Management* [online]. 2025 [cit. 2025-04-21]. ISSN 0196-8904. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2025.119511>.
- [13] NISTICÒ R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing* [online]. 2020 [cit. 2025-04-21]. ISSN 0142-9418. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>.
- [14] PFAENDNER R. How will additives shape the future of plastics? *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2006 [cit. 2025-05-02]. ISSN 0141-3910. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.017>.
- [15] MAK S. L., WU M. Y. T., TANG W. F., LI C. H., CHAN T. W. A Review on Mechanical Properties Modification of Polymer with Talc Powder. *International Symposium on Product Compliance Engineering - Asia* [online]. 2021 [cit. 2025-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/ISPCE-ASIA53453.2021.9652179>.
- [16] Kunimune N., Kunimune T., Tamada S., Thumsorn S., Yamada K., Leong Y. W., Hamada W. Effectiveness of talc as reinforcement for recycled-PET/PE-G-MA blends. *Annual Technical Conference – ANTEC* [online]. 2010 [cit. 2025-05-04]. Dostupné z:
- [17] SHABAFROOZ, V., BANDLA, S., ALLAHKARAMI, M. ET AL. Graphene/polyethylene terephthalate nanocomposites with enhanced mechanical and

thermal properties. J Polym Res [online]. 2018 [cit. 2025-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1621-4>.

[18] UZUN, İ. Methods of determining the degree of crystallinity of polymers with X-ray diffraction: a review. J Polym Res [online]. 2023 [cit. 2025-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03744-0>.

[19] STOKLASA K. Makromolekulární chemie I. Učební texty Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, 2005, 106 s.

[20] MILEVA D, TRANCHIDA D, GAHLEITNER M. Designing polymer crystallinity: An industrial perspective. Polymer Crystallization [online]. 2018 [cit. 2025-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pcr2.10009>.

[21] WURM, A., HERRMANN, A., CORNELIUS, M., ZHURAVLEV, E., POSPIECH, D., NICULA, R. AND SCHICK, C. Temperature Dependency of Nucleation Efficiency of Carbon Nanotubes in PET and PBT. Macromol. Mater. Eng [online]. 2023 [cit. 2025-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/mame.201400405>.

[22] CRUZ-DELGADO V. J., ÁVILA-ORTA C. A., ESPINOZA-MARTÍNEZ A. B., MATA-PADILLA J. M., SOLIS-ROSALES S. G., JALBOUT A. F., MEDELLÍN-RODRÍGUEZ F. J., HSIAO B. S. Carbon nanotube surface-induced crystallization of polyethylene terephthalate (PET). Polymer, [online]. 2014 [cit. 2025-05-02]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.029>.

[23] ZHONG G. J., CHEN Z. C., LI Z. M., SHE, K. Z., LI L., HSIAO B. S. Shear Enhanced Crystallization and Tensile Behaviors of Oscillation Shear Injection Molded Poly(ethylene terephthalate). Journal of Macromolecular Science [online]. 2010 [cit. 2025-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00222341003772274>.

[24] AOYAMA S., PARK Y. T., OUGIZAWA T., MACOSKO C. W. Melt crystallization of poly(ethylene terephthalate): Comparing addition of graphene vs. carbon nanotubes, Polymer [online]. 2014 [cit. 2025-05-02]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.055>.

[25] ZHANG X., ZHAO S., MOHAMED M.G. et al. Crystallization behaviors of poly(ethylene terephthalate) (PET) with monosilane isobutyl-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). J Mater Sci [online]. 2020 [cit. 2025-05-02]. ISSN 14642–14655. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05003-9>.

- [26] LEE A. S., JEON H., CHOI S., PARK J., HWANG S. Y., JEGAL J., OH D. X., KIM B. C., HWANG S. S. Crystallization derivation of amine functionalized T12 polyhedral oligomeric silsesquioxane-conjugated poly(ethylene terephthalate). *Composites Science and Technology* [online]. 2017 [cit. 2025-05-02]. ISSN 0266-3538. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.04.015>.
- [27] WYPYCH G. *Handbook of nucleating agents*. 2. vyd. Kanada: ChemTec Publishing, 2021. 279 s. ISBN 9781927885826.
- [28] UDDIN, F. *Clays. Nanoclays, and Montmorillonite Minerals*. *Metall Mater Trans* [online]. 2008 [cit. 2025-05-02]. ISSN 2804–2814. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9603-5>.
- [29] WANG Y., GAO J., MA Y., AGARWAL U. S. Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2006 [cit. 2025-05-02]. ISSN 1359-8368. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.02.014>.
- [30] ANTONIADIS G., PARASKEVOPOULOS K. M., VASSILIOU A.A., PAPAGEORGIOU G.Z., BIKIARIS D., CHRISSAFIS K. Nonisothermal melt-crystallization kinetics for in situ prepared poly(ethylene terephthalate)/monmorillonite (PET/OMMT). *Thermochimica Acta* [online]. 2011 [cit. 2025-05-02]. ISSN 0040-6031. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.019>.
- [31] WELLEN R. M. R., RABELLO M. S. The kinetics of isothermal cold crystallization and tensile properties of poly(ethylene terephthalate). *J Mater Sci* [online]. 2005 [cit. 2025-05-02]. ISSN 6099–6104. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-3173-3>.
- [32] JIANG X. L., LUO S. J., SUN K., CHEN X. D. Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET. *Express polymer letters* [online]. 2007 [cit. 2025-05-03]. ISSN 6099–6104. Dostupné z: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.37>.
- [33] LIU S., GUO Z., LIU Z., LIAO X., LIU S., WANG Q., LI Y., WANG H. Preparation of lignin-based nucleating agents and their effects on the crystallization behavior and properties of poly(ethylene terephthalate) esters. *Polymer* [online]. 2025 [cit. 2025-05-03]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2025.128272>.
- [34] CANETTI M., BERTINI F. Supramolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites. *Composites Science and Technology*

[online]. 2007 [cit. 2025-05-03]. ISSN 3151-3157. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.04.013>.

[35] WANG S., WEN B. Effect of functional filler morphology on the crystallization behavior and thermal conductivity of PET resin: A comparative study of three different shapes of BN as heterogeneous nucleating agents. *Composites Science and Technology* [online]. 2022 [cit. 2025-05-03]. ISSN 0266-3538. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109346>.

[36] GROENINCKX, G., REYNAERS, H., BERGHMANS, H. AND SMETS, G. Morphology and melting behavior of semicrystalline poly(ethylene terephthalate). I. Isothermally crystallized PET. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* [online]. 1980 [cit. 2025-05-06]. ISSN 1311-1324. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pol.1980.180180612>.

[37] SAEED, H.A.M., ELTAHIR, Y. A., XIA, Y. ET AL. Non-isothermal crystallization kinetics and nucleation activity of hyperbranched polyester (HBPET) in recycled PET. *Polym. Bull* [online]. 2014 [cit. 2025-05-07]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00289-013-1080-3>.

[38] CHEN Z., HAY J. N., JENKINS M. J. FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization. *European Polymer Journal* [online]. 2012 [cit. 2025-05-07]. ISSN 0014-3057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.06.006>.

[39] BELGACEM K., LLEWELLYN P., NAHDI K., TRABELSI-AYADI M. Thermal behaviour study of the talc. *Optoelectron Adv Mat Rapid Comm* 2 [online]. 2008 [cit. 2025-05-07].

[40] Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/904 ze dne 5. června 2019 o omezení dopadu některých plastových výrobků na životní prostředí (Text s významem pro EHP) [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/cs/TXT/?uri=CELEX:32019L0904>.

[41] CELIK Y., SHAMSUYEVA M., ENDRES H. J. Thermal and Mechanical Properties of the Recycled and Virgin PET-Part I. *Polymers* [online]. 2022 [cit. 2025-05-07]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym14071326>.

[42] WANG M., LIN F., ZHAO F., DONG Y. ET AL. The Application of a Sodium Benzoate Salt-Nucleating Agent in Recycled Polyethylene Terephthalate: Crystallization

Behavior and Mechanism. *Molecules* [online]. 2025 [cit. 2025-05-07]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules30010037>.

[43] TAVARES A. A., SILVA D. F. A., LIMA P. S., ANDRADE D. L. A. C. S., SILVA S. M. L., CANEDO E. L. Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate. *Polymer Testing* [online]. 2016 [cit. 2025-05-07]. ISSN 0142-9418. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.11.020>.

[44] AWAJA F., DAVER F. Recycled Poly(ethylene terephthalate)Chain Extension by a Reactive Extrusion Process. *Society of Plastics Engineers* [online]. 2004 [cit. 2025-05-08]. ISSN 0142-9418. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.20155>.

[45] AWAJA F., PAVEL D. Recycling of PET. *European Polymer Journal* [online]. 2005 [cit. 2025-05-07]. ISSN 0014-3057. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>.

[46] McEvoy J.P., Armstrong C.G., Crawford, R.J. Simulation of the stretch blow molding process of PET bottles. *Adv. Polym. Technol* [online]. 1998 [cit. 2025-05-08]. ISSN 1098-2329. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2329\(199824\)17:4<339::AID-ADV5>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2329(199824)17:4<339::AID-ADV5>3.0.CO;2-S).

[47] SADEGHI B., MARFAVI Y., ALIAKBARI R. ET AL. Recent Studies on Recycled PET Fibers: Production and Applications: a Review. *Mater Circ Econ* [online]. 2021 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s42824-020-00014-y>.

[48] GERGELY A., KÁNTOR J., BITAY E., BIRÓ D. Electrospinning of Polymer Fibres Using Recycled PET. *Acta Materialia Transylvanica* 2/1 [online]. 2019 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.33924/amt-2019-01-04>.

[49] ŚWIĄTEK J., JARZĘBOWSKI J., CICHÓN J. Investigation of Fibre Diameter Distribution in Non-Woven Textiles for Medical Applications in Melt-Blown Polyester Technology [online]. 2006 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: <http://www.fibtex.lodz.pl/2008/3/14.pdf>.

[50] HE J., SHAO W., ZHANG L., DENG C., LI C. Crystallization behavior and UV-protection property of PET-ZnO nanocomposites prepared by in situ polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* [online]. 2009 [cit. 2025-05-08]. ISSN 1303-1311. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.30614>.

- [51] KLINGSHIRN C. ZnO: From basics towards applications. *phys. stat. sol. (b)*. [online]. 2007 [cit. 2025-05-08]. ISSN 3027-3073. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pssb.200743072>.
- [52] ERCHIQUI F., FOTSO TALLA A. S., KADDAMI H. A numerical investigation of the use of novel melt processed PET-hemp fiber composites for thermoforming applications. *Polym Eng Sci* [online]. 2016 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.24332>.
- [53] ERCHIQUI F., ANNASABI Z., KADDAMI H., BEN HAMOU K., NGOMA G-D. Effect of the cooling temperature of a PET sheet on the crystallinity and mould removal time for thermoforming applications. *Can J Chem Eng.* [online]. 2021 [cit. 2025-05-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/cjce.23906>.
- [54] AGRAWAL H., AWASTHI K., SARASWAT Y. K., SARASWAT V. K. ZnO nanoparticles favours heterogeneous nucleation in PET–ZnO nanocomposites. *Philosophical Magazine* [online]. 2015 [cit. 2025-05-08]. ISSN 2306–2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/14786435.2015.1057254>.
- [55] GALLO C., RIZZO P., GUERRA G. Intercalation compounds of a smectite clay with an ammonium salt biocide and their possible use for conservation of cultural heritage. *Heliyon* [online]. 2019 [cit. 2025-05-09]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02991>.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Transesterifikace při výrobě PET [13]	14
Obrázek 2: Přímá esterifikace při výrobě PET [13].....	14
Obrázek 3: Polykondenzace BHET za vzniku PET	14
Obrázek 4: Exotermie vPET při různých rychlostech chlazení	37
Obrázek 5: Exotermie rPET při různých rychlostech chlazení.....	37
Obrázek 6: Exotermie vPET/rPET při různých rychlostech chlazení	38
Obrázek 7: Exotermie vPET_millad05 při různých rychlostech chlazení.....	38
Obrázek 8: Exotermie vPET/rPET_millad05 při různých rychlostech chlazení	39
Obrázek 9: Exotermie vPET_talc3 při různých rychlostech chlazení	39
Obrázek 10: Exotermie vPET/rPET_talc3 při různých rychlostech chlazení.....	40
Obrázek 11: Exotermie vPET_A4 při různých rychlostech chlazení	40
Obrázek 12: Exotermie vPET/rPET_A4 při různých rychlostech chlazení.....	41
Obrázek 13: Exotermie vPET_B4 při různých rychlostech chlazení	41
Obrázek 14: Exotermie vPET/rPET_B4 při různých rychlostech chlazení.....	42
Obrázek 15: Exotermie Solution A a Solution B při rychlosti chlazení 10 °C/min	42
Obrázek 16: Teploty krystalizace rPET, vPET a směsí vPET v závislosti na rychlosti chlazení	44
Obrázek 17: Teploty krystalizace rPET, vPET/rPET a směsí rPET/vPET v závislosti na rychlosti chlazení	44
Obrázek 18: Teploty krystalizace směsí vPET_talc3 (▲) a vPET/rPET_talc3 (■) v závislosti na rychlosti chlazení.....	45
Obrázek 19: Endotermie vPET při ohřevu po různých rychlostech chlazení.....	47
Obrázek 20: Endotermie rPET při ohřevu po různých rychlostech chlazení.....	47
Obrázek 21: Endotermie vPET/rPET při ohřevu po různých rychlostech chlazení	48
Obrázek 22: Endotermie vPET_millad05 při ohřevu po různých rychlostech chlazení.....	48
Obrázek 23: Endotermie vPET/rPET_millad05 při ohřevu po různých rychlostech chlazení	49
Obrázek 24: Endotermie vPET_talc3 při ohřevu po různých rychlostech chlazení	49
Obrázek 25: Endotermie vPET/rPET_talc3 při ohřevu po různých rychlostech chlazení....	50
Obrázek 26: Endotermie vPET_A4 při ohřevu po různých rychlostech chlazení	50
Obrázek 27: Endotermie vPET/rPET_A4 při ohřevu po různých rychlostech chlazení	51
Obrázek 28: Endotermie vPET_B2 při ohřevu po různých rychlostech chlazení	51
Obrázek 29: Endotermie vPET/rPET_B2 při ohřevu po různých rychlostech chlazení.....	52
Obrázek 30: Endotermie Solution A a Solution B při rychlosti ohřevu 10 °C/min.....	52

Obrázek 31: Záznam rentgenové difrakce směsí (shora: vPET/rPET_A4, vPET/rPET_millad05, vPET/rPET_B2, vPET_millad05, vPET_A4, vPET_B2, vPET/rPET, rPET, vPET).....	54
Obrázek 32: Záznam rentgenové difrakce předsměsí (shora: Solution B, Solution A).....	54
Obrázek 33: Krystalinita směsí (zleva: vPET, rPET, vPET/rPET, vPET_millad05, vPET/rPET_millad05, vPET_A4, vPET/rPET_A4, vPET_B2, vPET/rPET_B2).....	55
Obrázek 34: Úbytek hmotnosti materiálů v závislosti na teplotě	56
Obrázek 35: FTIR spektra analyzovaných materiálů	58
Obrázek 36: FTIR spektra popela Solution A (nahore) a Solution B (dole)	58

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Složení směsí	31
Tabulka 2: Teplota tání předsměsí a Solution A a Solution B.....	42
Tabulka 3: Teploty tání T_m předsměsí Solution A a Solution B.....	53
Tabulka 4: Procentuální zbytek materiálů	56

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PET	Polyethylentereftalát
BHET	Bis-(2-hydroxyethyl)tereftalát
DCB	1,2-dichlorbenzen
HCl	Kyselina chlorovodíková
rPET	Recyklovaný polyethylentereftalát
PS	Polystyren
PE	Polyethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PP	Polypropylen
NIR	Blízká infračervená spektroskopie
XRF	Rentgenová fluorescence
NaOH	Hydroxid sodný
TCE	Tetrachlorethylen
CO ₂	Oxid uhličitý
Co	Kobalt
Mn	Mangan
Br	Brom
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
T _c	Teplota krystalizace
T _{sc}	Teplota studené krystalizace
T _g	Teplota skelného přechodu
T _m	Teplota tání
POSS	Mnohostěnné oligomerní silsesquioxany
PEG	Polyetylen glykol
vPET	Panenský polyethylentereftalát

rPET Recyklovaný polyetylentereftalát

H_m Entalpie tání

H_c Entalpie krystalizace

HBPET Vysokovětvřený polyetylentereftalát

FTIR Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

TGA Termogravimetrická analýza

WAXD Širokoúhlá rentgenová difrakce

PES Polyester

ZnO Oxid zinečnatý

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Technický list NEOPET

Příloha P II: Technický list GP rPET transparent

Příloha P III: Technický list CESA®

Příloha P IV: Technický list Millad 3988

Příloha P V: T_m , T_c , H_m , H_c , T_{sc} , H_{sc} vyhodnocené za pomoci DSC

PŘÍLOHA P I: TECHNICKÝ LIST NEOPET

PRODUCT TECHNICAL DATA SHEET

Rev.04.2017/09/11



General information

Product Description

NEOPET 80 is a food grade PET copolyester designed for general purposes, and suitable for a wide variety of beverage and juice containers, mineral water and carbonated soft drink bottles, milk, edible oil, and soy sauce containers. This product is also recommended for thermoformable sheets, cosmetics and household packaging. It is an excellent transparent product with very high mechanical and barrier properties and a low level of acetaldehyde.

Application / Uses

- ◆ Still and carbonized beverages and water bottles
- ◆ Edible oil, juice, sport drinks, soy sauce and beer bottles
- ◆ PET film
- ◆ Containers for Cosmetics and Households

Product Properties

Property	Value	Test method
Intrinsic Viscosity (IV)*	0.80 ± 0.02 dl/g	WN-B010-7040 D (Capillary visc.)
Melting Temperature (T _m)	248 ± 4 °C	WN-B010-7089 D (DSC)
Acetaldehyde content (AA)	≤ 1 ppm	WN-B010-9013 D (GC)
Color b	≤ 1	WN-B010-7136 D (HUNTER Lab)
Fines	≤ 50 ppm	WN-B010-9031 D
Water content	≤ 0.2 %	WN-B010-7159 D
Pellets weight	1.7 ± 0.1 g/100 pellets	WN-B010-9038 D
Pellets shape	Spherical granules	-

*Ph/DCB 2 : 3 (w/w), 25°C

Notes

NEOPET 80 resin is considered safe for food packaging applications.

Warranty

NEO GROUP warrants that its products will comply with specifications and related regulatory compliance detailed in its publications

Company code 126142011
VAT code LT261420113
Phone +370 46 466700, 466710
Fax +370 46 466711, 466721

Company data are collected and stored in
the Register of Legal Entities of the
Republic of Lithuania, managed by
VĮ Registrų centras, Klaipėda branch

Bank Swedbank, AB
LT79 7300 0100 8895 5103, HABALT22
Bank AB SEB bankas,
LT10 7044 0600 0382 3173, CBVILT2X



PŘÍLOHA P II: TECHNICKÝ LIST GP rPET TRANSPARENT

 General Plastic	Product specification			Valid from: 21.6.2023
				Version no. 2

Name of product:	GP rPET transparent			
Producer:	General Plastic a.s, Priemysel'ný areál 3677, 946 03 Kolárovo, Slovakia			
Product characteristics:	Recycled polyethylene terephthalate granules from EFSA approved process EFSA-Q-2022-00037 General Plastic, based on the Starlinger iV+ technology.			
Process characteristics:	Hot washed PET flakes are dried and crystallized in a reactor under air flow at high temperature. The flakes are extruded under vacuum at high temperature and then crystallized, the crystallized pellets are preheated before being treated in a solid-state polycondensation (SSP) reactor at high temperature and under vacuum.			
Microbiological parameters:	Not relevant, followed by further processing using high temperatures.			
Physics-chemical parameters:	Attribute	Value	Unit	Method / Laboratory equipment
	<i>Intrinsic viscosity (iV)</i>	0,80 ± 0,02	dl/g	ISO 12418-2 Dynisco viscosimeter LMI 5500
	<i>Pellet size</i>	55 ± 5	pcs/g	Internal method
	<i>Moisture</i>	≤ 0,2	%	Analysator of moisture Mettler-Toledo HX204/M
	<i>Bulk density</i>	850 ± 50	g/l	ISO 12418-2
	<i>L</i>	≥ 68	-	Spectro-photometer Konica Minolta CM-5
	<i>Color a</i>	-6 to 0	-	
	<i>b</i>	-2 to 3	-	
	<i>Crystallinity</i>	> 30	%	DSC method (external)
	<i>Melting point</i>	≈ 250	°C	DSC method (external)
	<i>Acetaldehyd</i>	< 1	ppm	ASTM F2013 Headspace GC (external)
	<i>Other contamination</i>	0	%	Internal method

Sensory parameters:	Appearance, shape: spheric Consistency: solid, rigid Odor: no foreign odors Color: clear, transparent
Packaging:	Primary packaging: big - bag (PP fabric) Net product weight: 900 kg to 1200 kg
Requirement:	Input PET flakes are at least 95% from post-consumer PET bottles

PŘÍLOHA P III: TECHNICKÝ LIST CESA®

Technical Product Information



CESA® -nucleant NEA0025830-ZA

General	Nucleating agents are often used to optimize physical and optical properties of partially crystalline polymers. When incorporated in the polymer, they provide numerous nucleation sites, reducing the size of the spherulites and producing uniform structures. The addition of CESA- nucleant masterbatches accelerates crystal formation and leads to an even shrinkage. This improves mechanical and optical properties and leads to shorter cycle times.		
Description	CESA®-nucleant NEA0025830-ZA is a nucleating agent masterbatch based on polyester.		
Physical form	Pellets		
Applications	Extrusion		
Typical Properties	Property	Value	Norm
	n/a	n/a	n/a
Processing Guidelines	Predrying: 4-6 h at 150°C Processing temperature: same as the polymer to be equipped Thermal stability of the additive system: >280°C		
Dosage	From 2% depending on the required effect.		
Packaging	25 kg PE-valve bag		
Remarks	This material should be stored in a cool and dry place, and should be kept away from direct sunlight.		

AVIENT WORLDWIDE CONTACT INFORMATION

<http://www.avient.com/contact/global-directory-and-contacts>

September 2020

Copyright © 2020, Avient Corporation. Avient makes no representations, guarantees, or warranties of any kind with respect to the Information contained in this document about its accuracy, suitability for particular applications, or the results obtained or obtainable using the information. Some of the Information arises from laboratory work with small-scale equipment which may not provide a reliable indication of performance or properties obtained or obtainable on larger-scale equipment. Values reported as "typical" or stated without a range do not state minimum or maximum properties; consult your sales representative for property ranges and min/max specifications. Processing conditions can cause material properties to shift from the values stated in the Information. Avient makes no warranties or guarantees respecting suitability of either Avient's products or the Information for your process or end-use application. You have the responsibility to conduct full-scale end-product performance testing to determine suitability in your application, and you assume all risk and liability arising from your use of the Information and/or use or handling of any product. AVIENT MAKES NO WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO, IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY AND FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, either with respect to the Information or products reflected by the Information. This data sheet shall NOT operate as permission, recommendation, or inducement to practice any patented invention without permission of the patent owner.

PŘÍLOHA P IV: TECHNICKÝ LIST MILLAD 3988



Reliance Value Innovation

SHANGHAI SUNWISE CHEMICAL Co., Ltd.

ISO9001:2008 certified
www.sunwisechem.com

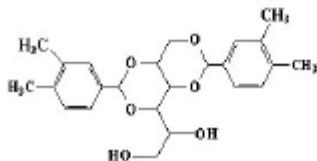
TECHNICAL DATA SHEET

Product Name Nucleating Agent SW-ZC-3988
Equivalent Brand Millad 3988

Identification

Synonyms 1,3:2,4-Bis(3,4-dimethylbenzylideno) sorbitol
Molecular Formula $C_{24}H_{30}O_5$
Molecular Weight 414.49
CAS Number 135861-56-2
EINECS/ELINCS N/A

Structure



Properties

Appearance White powder
Melting point 250 °C min
Density 1.195
Stability stable under ordinary conditions

Specification

Item	Specification
Appearance	White powder
Moisture	0.5% max
Melting point	250 °C min
Particle size	325mesh min

Introduction

Nucleating transparent agent SW-ZC-3988 promotes the resin to crystallize by providing crystal nucleus and makes the structure of the crystal grain fine, thus improving the products' rigidity, heat distortion temperature, dimension stability, transparency and luster. In addition, nucleating transparent agent SW-ZC-3988 can shorten the molding cycle of products, expand the processing conditions and strengthen the smoothness. Nucleating transparent agent SW-ZC-3988, the third generation of sorbitol nucleating transparent agent, has the same chemical structure and application performance with Millad 3988. Compared with the first generation DBS and the second generation MDBS, it has superior biological applicability, as it is non-toxic and tasteless and will not produce undesirable smell when processing. Nucleating transparent agent SW-ZC-3988 is especially applicable to resin of top-grade polypropylene

products, such as medical supplies and food packaging. And it is more suitable for food packaging materials than the second generation.

Application

Nucleating transparent agent SW-ZC-3988 is especially applicable to transparent plastic products like medical supplies, stationery, beverage packaging, transparent cups, bowls, basins, plates, CD boxes and so on, also fit for the high-temperature sterilization products and widely used in PP sheet and transparent PP tubes. It can directly be used after mixing with PP dryly and also be used after being made into 2.5~5% seed grains. Generally, the transparency of 0.2~0.4% nucleating transparent agent is rather significant. The proposed amount of addition is 0.2~0.4% and the processing temperature is 190 ~ 260 °C.

Packing and Storage

Packing: In 5 kg or 10 kg carton with inner bag

Storage: Keep container tightly closed in a dry and cool place.

Safety Information

Non-hazardous for air, sea and road freight.

Detailed safety information is contained in each Material Safety Data Sheet, which can be obtained from our company. Please contact at: sales@sunwisechem.com.

PŘÍLOHA P V: T_M , T_C , H_M , H_C , T_{SC} , H_{SC} VYHODNOCENÉ ZA POMOCI DSC

Směs/ materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	$T_m(T_{m2})$ [°C]	ΔH_m [J/g]	T_{sc} [°C]	ΔH_{sc} [J/g]	T_g [°C]
vPET	5	179,16	39	247,22	39			79,86
	10	170,30	25	247,22	37	159,57	10	78,49
	20	163,24	10	247,22	36	160,09	23	78,71
	30	163,35	6	247,55	35	160,43	27	78,47
	40	161,14	5	247,55	38	160,27	28	78,53
	50	157,07	7	247,54	37	159,44	26	78,04
	60			247,87	40	158,61	26	78,16
rPET	5	207,14	42	244,61	44			78,59
	10	202,55	45	249,32 (241,50)	41			79,75
	20	197,70	45	249,46(2 38,90)	41			80,92
	30	193,50	45	249,12(2 36,26)	40			83,25
	40	191,27	45	237,46 (234,38)	36			123,74
	50	188,67	42	248,98	33			
	60	185,08	38	248,86	36			
vPET/rPET	5	207,67	43	244,76	46			76,98
	10	199,09	46	248,48 (240,66)	40			76,18
	20	188,69	43	248,8 (236,90)	42			75,25
	30	180,36	42	248,64 (234,27)	39			80,98
	40	172,30	38	248,66	39			82,29
	50	165,20	40	248,69	37			79,89
	60	159,07	33	248,51	34			79,84
vPET_milad05	5	203,36	42	242,78	36			78,89
	10	192,47	42	246,97 (237,52)	38			81,14
	20	178,14	38	246,80	34			84,07
	30	166,08	30	246,31	36	141,03	2	78,73
	40	155,99	20	245,81	33	141,39	8	79,26
	50	149,90	10	245,32	33	141,58	14	79,23
	60			244,99	33	142,10	17	78,94
vPET/rPET_milad05	5	205,31	32	243,21	33			79,73
	10	195,75	40	246,9 (238,42)	35			78,90
	20	184,07	39	238,28	35			80,22
	30	174,01	37	246,23	35			79,32
	40	165,26	29	245,90	33			80,06
	50	158,15	19	245,40	32	140,74	4	79,49
	60	151,70	14	233,93	33	140,75	7	78,67

Směs/ materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	T _c [°C]	Δ H _c [J/g]	T _m (T _{m2}) [°C]	Δ H _m [J/g]	T _{sc} [°C]	Δ H _{sc} [J/g]	T _g [°C]
vPET_talc3	5	216,96	43	247,79	46			77,79
	10	211,22	45	246,16	44			77,97
	20	203,65	43	243,72 (249,39)	41			77,61
	30	197,33	44	249,22 (240,59)	40			79,52
	40	192,98	39	249,23 (238,95)	39			79,38
	50	187,75	39	249,07 (237,64)	39			79,60
	60	184,17	38	249,08 (236,33)	37			77,09
vPET/rPET_talc3	5	211,70	33	245,65	42			71,20
	10	204,20	35	243,35	32			78,44
	20	195,32	33	240,87 (247,12)	35			78,05
	30	188,91	34	246,38 (237,73)	34			79,52
	40	151,51	30	246,22 (236,08)	31			77,19
	50	178,87	29	246,05 (235,09)	33			78,79
	60	174,59	27	245,72	31			77,09
vPET_A4	5	216,25	47	247,66	51			74,79
	10	208,98	45	245,54	46			76,70
	20	200,86	43	243,08 (249,10)	38			77,58
	30	195,18	40	240,28 (235,47)	38			78,02
	40	190,14	34	248,28 (238,98)	38			77,73
	50	185,88	37	248,28 (237,99)	35			77,75
	60	180,95	37	248,12 (237,01)	37			78,65
vPET/rPET_A4	5	217,46	46	248,12	53			76,23
	10	210,04	47	246,03	46			76,52
	20	201,93	45	243,76 (249,11)	39			77,83
	30	195,75	41	248,79 (240,97)	38			77,77
	40	190,86	39	248,63 (239,50)	36			82,39
	50	186,77	39	248,64 (238,19)	33			78,88
	60	183,00	35	248,48 (237,37)	34			78,41

Směs/ materiál	Rychlost chlazení [°C/min]	T _c [°C]	Δ H _c [J/g]	T _m (T _{m2}) [°C]	Δ H _m [J/g]	T _{sc} [°C]	Δ H _{sc} [J/g]	T _g [°C]
vPET_B2	5	215,15	39	247,43	48			78,11
	10	207,09	42	244,61	47			81,12
	20	198,80	40	241,95 (248,29)	40			77,78
	30	193,14	41	247,96 (239,64)	39			79,63
	40	188,08	43	247,97 (238,17)	36			78,58
	50	183,33	41	247,81 (237,18)	34			78,70
	60	179,91	35	247,65 (236,36)	38			79,14
vPET/rPET_B2	5	215,59	47	247,49	51			77,32
	10	207,64	42	244,86	43			77,75
	20	199,21	42	241,57 (242,24)	41			78,44
	30	193,23	43	247,9 (239,64)	39			79,39
	40	188,21	41	247,9 (237,94)	40			78,92
	50	184,34	39	247,74 (236,63)	37			79,52
	60	180,11	35	247,58 (235,80)	37			80,49