



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

**STUDIUM VLIVU RECYKLACE POLYETHYLENTEREFTALÁTU
NA KVALITU VÝSLEDNÉHO RECYKLÁTU**

STUDY OF THE INFLUENCE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE RECYCLING ON THE QUALITY OF THE
RESULTING RECYCLATE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Mach

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1680/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Student: **Bc. Jakub Mach**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Vedoucí práce: **prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Studium vlivu recyklace polyethylentereftalátu na kvalitu výsledného recyklátu

Zadání diplomové práce:

1. Vypracování rešeršní práce na téma recyklace PET, typy recyklace a regranulace PET, metody analýzy výstupního materiálu, DSC při testování kvality PET.
2. Provedení DSC experimentů se vzorky regranulátů a čistého PET a vzorků s rozdílnou kontaminací.
3. Zpracování dat, vč. testování nových přístupů pro analýzu DSC záznamů.
4. Diskuze dosažených výsledků, vliv recyklace na recyklovaný a regranulovaný materiál a metody pro stanovení těchto vlivů.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

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

Bc. Jakub Mach
student

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Problematika plastů a jejich recyklace je v dnešní době velmi diskutovaným tématem. Produkce syntetických polymerů každoročně stoupá, a to exponenciálně. Pro udržitelný rozvoj je tedy nezbytné vyvíjet efektivní recyklační metody, kterými by obrovské objemy odpadů, které z plastů vznikají, byly zpracovány a využity jako surovina. Tato práce si klade za cíl studium vlivu způsobu výroby, různých procesů recyklace a míry degradace na kvalitativní výsledky analýzy polyethylentereftalátu pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). V rámci experimentální části této práce byla provedena analýza 62 druhů regranulovaného recyklátu PET. Vzorčky se navzájem lišily výrobcem (výrobci používají různé technologie výroby), mechanickými, fyzikálně-chemickými vlastnostmi nebo přidanými aditivami. Výsledky práce potvrzují, že tyto vlastnosti recyklovaného PET skutečně ovlivňují termické efekty sledované pomocí DSC. Na základě jednoduché DSC analýzy je možné sledovat základní kvalitativní vlastnosti PET, kterými jsou zejména krystalinita, teplota a entalpie tání, teplota a entalpie krystalizace a teplota skelného přechodu, přičemž výsledky této práce ukázaly, že vztahy mezi těmito vlastnostmi umožňují spolehlivě posoudit kvalitu recyklovaného materiálu, a tím určit možnosti jeho dalších využití.

KLÍČOVÁ SLOVA

Recyklace, regranulace, polyethylentereftalát, diferenční kompenzační kalorimetrie.

ABSTRACT

Plastics and recycling of plastics is a frequently discussed topic. The output of sythetic polymers is rising exponentially every year. In accordance with the sustainable development, development of effective recycling techniques enabling to process these huge amounts of waste and convert it back into useful material is essential. The aim of this work was to study qualitative effects of production methods, various types of recycling processes and degree of degradation of polyenthylene terephtalate on results of differential scanning calorimetry (DSC) analysis. In experimental part, analyzes of 62 regranulates of recycled PET were performed. The samples from various manufacturers differed (manufacturers use different technologies) in terms of mechanical and physico-chemical properties or additives. The results confirmed that the properties of recycled PET have an impact on thermophysical properties recorded using DSC. A simple DSC run enables distinguishing a number of fundamental qualitative properties of PET, in particular crystallinity, melting point and enthalpy, temperature and enthalpy of crystallization and glass transition temperature and in this work we show that their mutual relationship enables to estimate the quality of recycled material and the possibilities of its further use.

KEYWORDS

Recycling, regranulation, polyethylene terephtalate, differential scanning calorimetry.

CITACE

MACH, Jakub. *Studium vlivu recyklace polyethylentereftalátu na kvalitu výsledného recyklátu* [online]. Brno, 2022. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Jiří Kučerík.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl velmi poděkovat své konzultantce Ing. Lucii Šudomové a svému vedoucímu prof. Ing. Jiřímu Kučeríkovi, Ph.D. za jejich ochotu, odborné vedení a čas, který mi věnovali při zpracovávání práce. Dále bych chtěl poděkovat společnosti rPET InWaste s.r.o. za možnost spolupráce a poskytnutí vzorků pro diplomovou práci.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. CÍL PRÁCE	9
3. TEORETICKÁ ČÁST	10
3.1. Cirkulární ekonomika	10
3.2. Recyklace plastů	11
3.2.1. Recyklace PET	14
3.2.1.1. Polyethylentereftalát (PET)	14
3.2.2. Surovinová recyklace	16
3.2.2.1. Zplyňování	16
3.2.2.2. Krakování	16
3.2.2.3. Katalytická konverze (katalytické krakování)	17
3.2.3. Energetické využití	17
3.2.4. Chemická recyklace PET	17
3.2.4.1. Alkoholýza PET	17
3.2.4.2. Hydrolýza PET	18
3.2.4.3. Aminolýza PET	18
3.2.4.4. Amonolýza PET	18
3.2.4.5. Glykolýza PET	18
3.2.5. Mechanická (materiálová, fyzikální) recyklace PET	19
3.2.5.1. Výroba PET vložek	19
3.2.5.2. Regranulace	20
3.2.5.3. Degradční mechanismy PET	21
3.2.5.4. Optimalizace mechanické recyklace PET	23
3.2.5.5. Prodloužení řetězce PET recyklátu	23
3.3. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	24
3.3.1. Princip DSC	25
3.3.2. Typy DSC a instrumentace	25
3.3.2.1. DSC s tepelným tokem	25
3.3.2.2. DSC s kompenzací výkonu	26
3.3.2.3. Modulovaná DSC	26
3.3.2.4. Vysokorychlostní DSC	26
3.3.2.5. Vysokotlaká DSC	26

3.3.3.	Příprava vzorku	26
3.3.4.	Interpretace dynamických DSC křivek	27
3.3.4.1.	Identifikace artefaktů	27
3.3.4.2.	Fyzikální přechody.....	28
3.3.4.3.	Chemické reakce	31
3.3.5.	Vyhodnocení experimentu	32
3.4.	Testování kvality PET pomocí DSC	33
4.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
4.1.	Použité vzorky	35
4.2.	Použitý přístroj – kalorimetr DSC 2500, TA Instruments	35
4.3.	Nastavení experimentu	36
4.4.	Vyhodnocení.....	36
4.4.1.	Software TRIOS	36
4.4.2.	Korelační analýza	37
4.4.3.	Analýza hlavních komponent (PCA)	37
5.	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	38
5.1.	Sledované parametry	38
5.1.1.	Entalpie tání prvního ohřevu	41
5.1.2.	Chlazení - entalpie krystalizace.....	42
5.1.3.	Entalpie tání druhého ohřevu	44
5.1.4.	Teplota skelného přechodu.....	45
5.2.	Korelační analýza	46
5.2.1.	Big bag	46
5.2.2.	Anomálie	49
5.2.3.	Regranulát ostatních výrobců.....	50
5.2.4.	Korelace parametrů všech vzorků	52
5.3.	Analýza hlavních komponent (PCA).....	54
6.	ZÁVĚR.....	56
7.	POUŽITÁ LITERATURA	58
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	62
8.1.	Seznam zkratk.....	62
8.2.	Seznam symbolů.....	63

1. ÚVOD

Plasty jsou neoddělitelnou součástí moderní společnosti. Nacházejí využití napříč celým spektrem lidské činnosti. Důvodem jsou jejich vlastnosti, především nízká hmotnost, vysoká odolnost, a jejich výroba je zároveň také velmi levná. Kvůli všem výhodám, které využívání plastů nabízí, roste každým rokem exponenciálně jejich produkce. Za minulý rok bylo vyprodukováno 440 miliard kg plastů, v roce 2030 se počítá se 700 miliardami kg. Je potřeba mít na vědomí, že výrobky z plastů mají omezenou dobu využitelnosti a z každého z nich se jednou stane odpad. Pro zachování kvality životní úrovně lidstva a životního prostředí je nezbytné vytvořit strategie, jak s těmito obrovskými objemy odpadu nakládat. V posledních desetiletích se tímto problémem začal intenzivně zabývat západní svět. V roce 2014 byl jako cirkulární ekonomika definován Evropskou komisí koncept, v rámci kterého má být na odpad nahlíženo jako na druhotnou surovinu, kterou lze dále využít. K tomuto přístupu se má společnost postupně přibližovat.

O možnostech, jakými eliminovat skládkování výrobků z plastů a znovu pro ně najít využití v dnešní době každý mnohokrát slyšel. Jako nejvhodnější způsob se jeví jejich recyklace. Recyklace je souhrn všech technik nakládání s odpadem, který vede k dalšímu využití. V případě plastů existuje několik principů. Je možné odpadní materiál zpracovat jen mechanicky, tím vznikne produkt, který je chemicky stejná sloučenina, jako původní surovina. Tento přístup průmyslově naprosto dominuje, a to díky jeho jednoduchosti a relativní finanční nenáročnosti. Dále existuje tzv. chemická recyklace. To jsou všechny metody, při kterých dochází k depolymeraci odpadního materiálu, ze kterého jsou získávány monomery a oligomery, které lze dále využít. Pokud není možné polymerní odpad zhodnotit jedním z těchto způsobů, je možné využít alespoň jeho energetické hodnoty a spálit ve spalovně spolu s dalším odpadem. Tento způsob nakládání s plasty není zdaleka optimální, ale je rozhodně přijatelnější než skládkování.

Zaměření této práce je zejména na mechanickou recyklaci polyethylentereftalátu (PET), která průmyslově naprosto převládá. PET je jedním z nejrozšířenějších plastů, který se hojně využívá jako obalový materiál, typicky ve formě PET lahví pro potravinářský průmysl. Práce se proto zabývá možnostmi analýzy recyklovaného PET na základě různých kvalit a od různých producentů. Analýza je prováděna pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), kterou lze jednoduše sledovat základní kvalitativní vlastnosti PET, kterými jsou zejména krystalinita, teplota a entalpie tání, teplota a entalpie krystalizace a teplota skelného přechodu. Tyto údaje nám poskytnou spolehlivou informaci o kvalitě recyklovaného materiálu a o možnostech jeho dalšího využití.

2. CÍL PRÁCE

Tato práce studuje vliv způsobu výroby, různých procesů recyklace a míry degradace polyethylentereftalátu na výsledky jeho analýzy pomocí DSC. Je postavena na jednoduché metodě, která předpokládá, že různé vzorky recyklovaného PET mají charakteristické termofyzikální vlastnosti, podle kterých mohou být rozlišeny. Využívá základní parametry, jako jsou teplota a entalpie tání, teplota a entalpie krystalizace a teplota skelného přechodu.

Pro experimentální část bylo využito široké spektrum vzorků a cílem práce je určit, jakým způsobem ovlivňuje technologie výroby vlastnosti PET recyklátu. Zaměřena je zejména na různé možnosti zpracování (proces regranulace z PET vloček různými technologiemi), dále na regranulaci (na jedné lince) z PET vloček od různých dodavatelů, a také na vliv opakované recyklace a degradace.

DSC analýza je jeden z nejjednodušších způsobů, jak určit základní vlastnosti PET, a proto se pro tyto účely běžně využívá. Tato práce rozšiřuje jednoduchou metodu analýzy PET pomocí DSC. Pomocí jediné jednoduché analýzy by tedy mělo být možné rozlišit původ vzorku a jeho vlastnosti, které závisí na způsobu výroby.

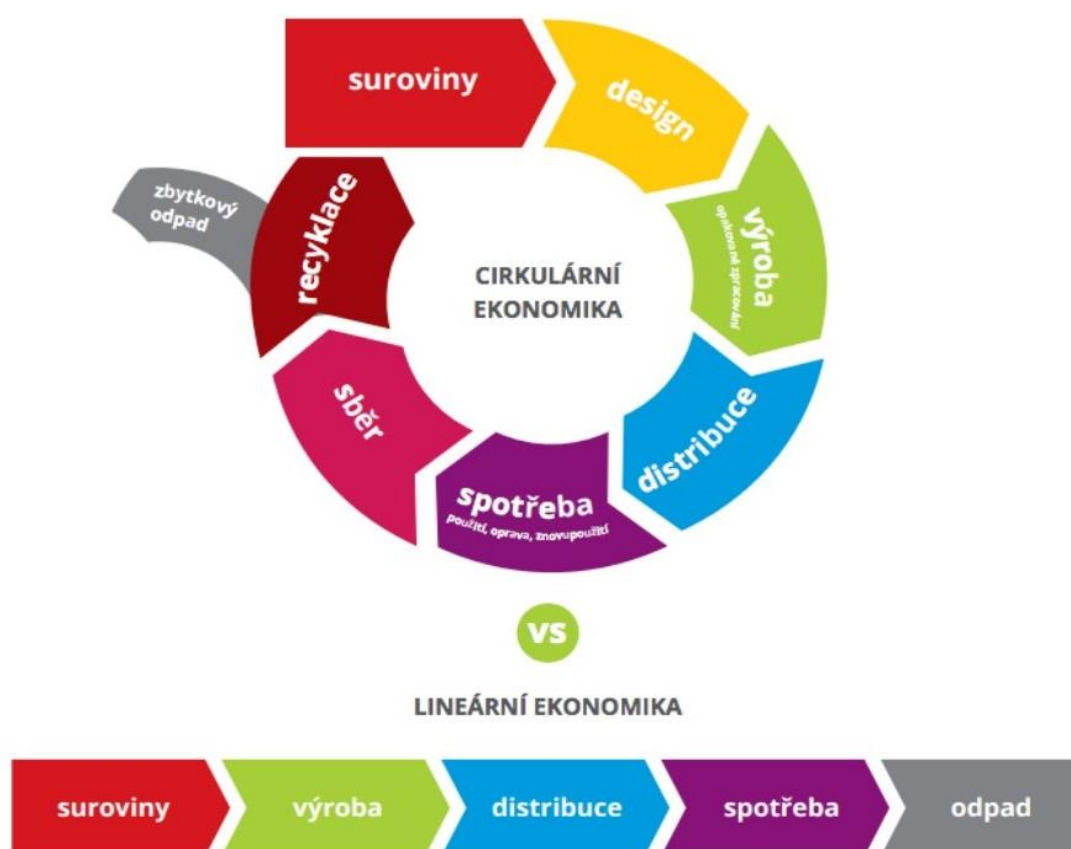
3. TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část je zaměřena na cirkulární ekonomiku a roli plastů v dnešní době, zejména pak polyethylentereftalát (PET). Dále na možnosti recyklace PET a na diferenční kompenzační kalorimetrii (DSC), která se pro studium vlastností PET využívá. Metodou DSC byl proto analyzován recyklovaný PET v experimentální části této práce.

3.1. Cirkulární ekonomika

„Cirkulární ekonomika je systém, který co nejdéle udržuje přidanou hodnotu produktu a eliminuje plýtvání. Když životnost produktu skončí, má se k němu přistoupit jako ke zdroji, který je možné znova využít a zhodnotit [1]“. Takto definovala cirkulární ekonomiku v roce 2014 Evropská komise jako koncept, ke kterému má hospodářství přejít ze zavedené lineární ekonomiky a tím zvýšit efektivitu produkce, kvalitu lidského života a životního prostředí.

Lineární ekonomika, která byla v oblasti plastů od počátku praktikována a stále převládá, předpokládá masovou produkci, využití produktu a následné uskladnění jako odpadu. Tento koncept má značné limitace a není udržitelný. Z ekonomického i ekologického hlediska je nutné jej pro rozvoj moderní společnosti co nejrychleji nahrazovat ekonomikou cirkulární, která nahlíží na odpad jako na druhotný zdroj surovin [2]. Princip obou těchto konceptů je naznačen na **obrázku 1**.



Obrázek 1: Cirkulární vs. lineární ekonomika [3]

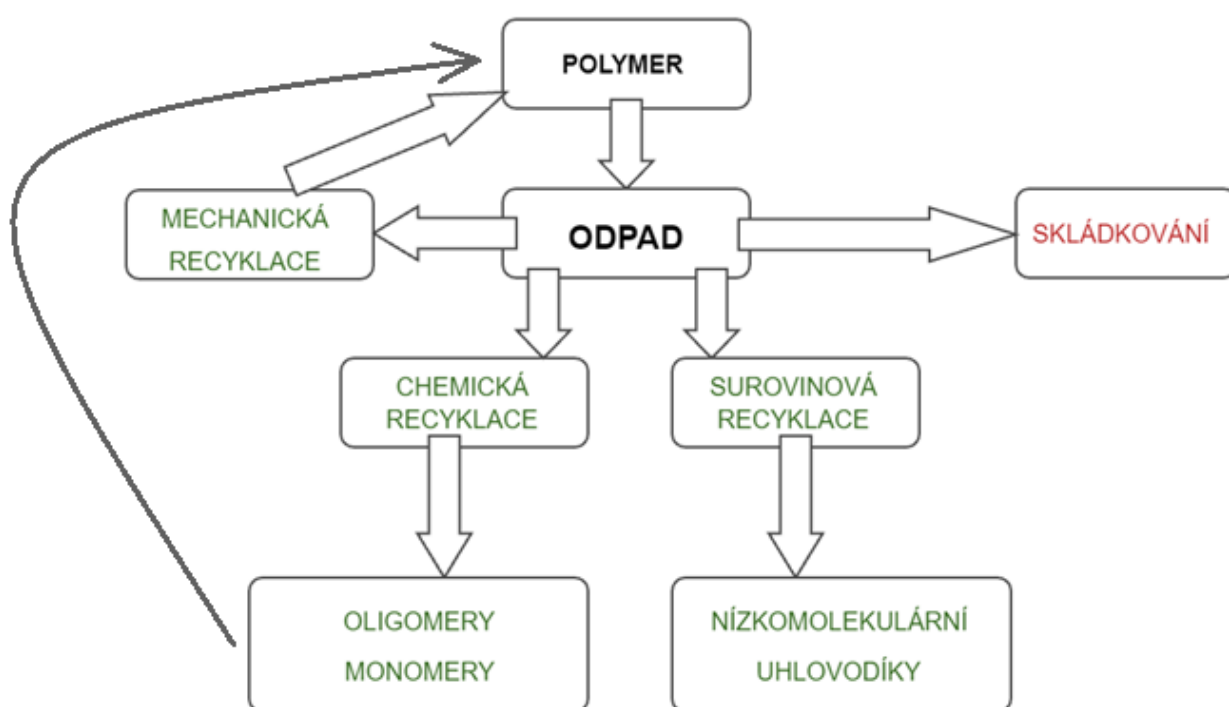
Přechod na cirkulární ekonomiku tedy znamená udržení zdrojů a také vyrobených produktů co nejdéle v oběhu a maximální využití jejich potenciální hodnoty. Zároveň to znamená minimalizaci tvorby odpadu – nevyužitelného, nehodnotného nebo potenciálně nebezpečného, menší zátěž životního prostředí skládkami a snížení rizika uvolnění nebezpečných látek ze skládek. Akcelerace přechodu na cirkulární ekonomiku v globálním měřítku představuje podle Organizace spojených národů velmi reálný a efektivní „katalyzátor“ udržitelného rozvoje – ekonomický rozvoj, nové pracovní příležitosti, dostupnou a čistou energii, a další [2].

Produkce syntetických polymerů (plastů) je momentálně 440 miliard kg ročně, v roce 2030 se dá předpokládat produkce asi 700 miliard kg. Celosvětově je necelých 20 % odpadu z polymerů recyklováno, 25 % je využito energeticky a zbytek je uložen na skládkách [4]. I přes intenzivní snahu o přechod na cirkulární ekonomiku napříč společnostmi tedy stále dominuje lineární ekonomika – přístup „vyrobit, použít, zahodit“. To mimo jiné problémy znamená negativní dopad na životní prostředí, a to jak na lokální (sklárky a jejich okolí), tak na globální úrovni [4]. Tento fakt v kombinaci s uvedenou momentální a předpokládanou produkcí polymerních látek jen potvrzuje nezbytnost přechodu na cirkulární ekonomiku, pokud má být zajištěn udržitelný rozvoj společnosti, a proto je třeba řešit otázku recyklace, která je základním kamenem cirkulární ekonomiky.

3.2. Recyklace plastů

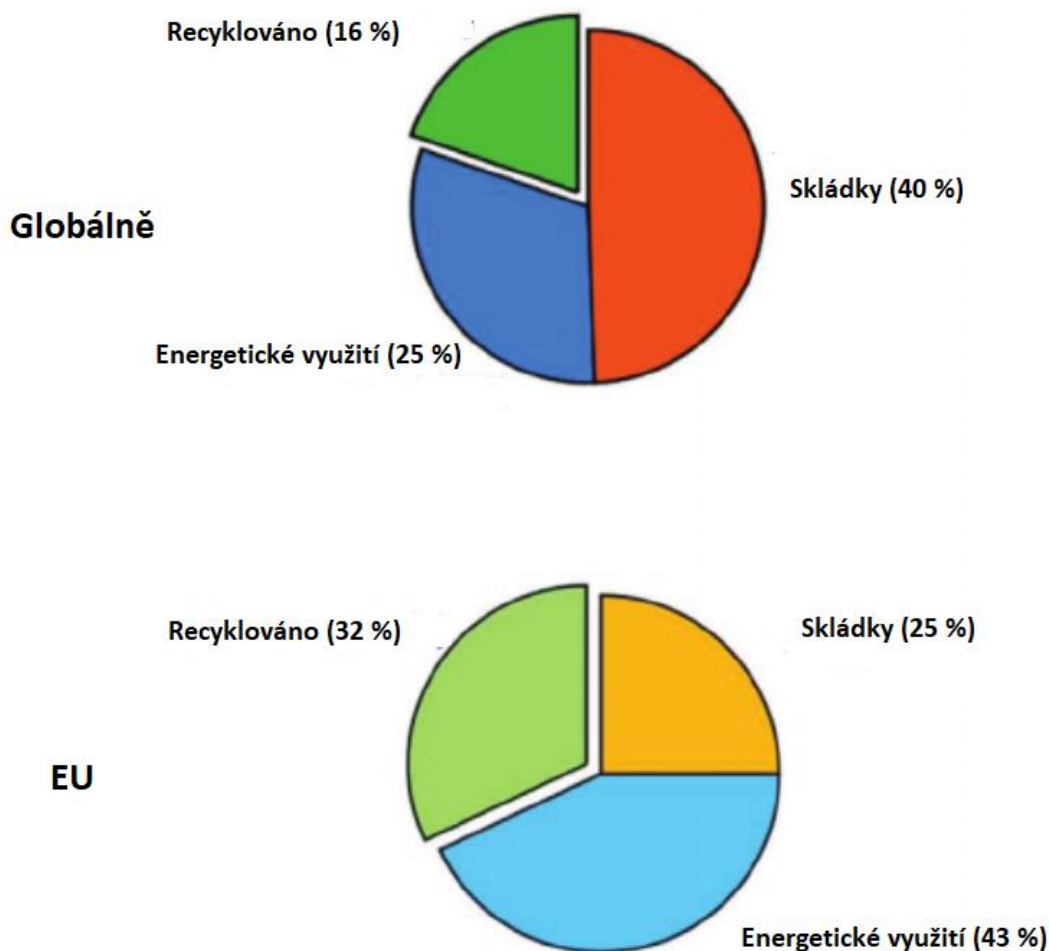
Vzhledem k rozsahu použití polymerů v dnešním světě je jeho opakované využití závažným tématem jak z environmentálního, tak z ekonomického pohledu. Recyklace plastů je komplexní problém, liší se podle typu polymeru, designu obalu a typu výrobku. Často bývá problémem kontaminace jiným plastem, který s daným plastem není kompatibilní. Proto často není možné přidávat recyklát k panenskému plastu bez snížení kvality výsledného produktu, jako je změna barvy, průhlednosti nebo snížení rázové pevnosti [5,6]. Problémem může být ale také například voda, která při recyklačním procesu může hydrolyzovat polymer, čímž dochází ke snížení hmotnosti molekul polymeru (štěpení polymerního řetězce), což znamená snížení kvality výsledného materiálu [7]. Schopnost nahradit panenský plast recyklovaným tedy závisí zejména na kvalitě recyklátu a na požadavcích kvality výstupního produktu. Současné recyklační schéma zahrnuje sběr, třídění, čištění, zmenšování objemu a separaci. Zaměření je pak při tomto procesu zejména na snadno oddělitelné a identifikovatelné zdroje, jako jsou například PET lahve [6].

Více než 99,9 % podniků zaměřených na recyklaci se zabývá recyklací mechanickou (materiálovou, fyzikální), kdy se nemění chemická struktura materiálu. Tato technologie má ale svoje limity. Hlavními překážkami mechanické recyklace jsou zbytky papírových etiket a lepidel, příměs polyvinylchloridu (PVC) nebo světelná a termooxidační degradace polymeru. Tyto faktory zhoršují jak mechanické, tak estetické vlastnosti recyklátu [8]. Proto se rozvíjejí alternativní techniky, chemické metody, při kterých dochází k rozkladu polymerního řetězce a následně je prováděna repolymerace. Tento proces vede k degradaci a evaporaci mnohých kontaminantů, což zajistí kvalitnější produkt [6]. Pokud není možné materiál recyklovat jedním z těchto způsobů, je možné jej využít alespoň energeticky. Možnosti recyklačních mechanismů jsou naznačeny na **obrázku 2**.



Obrázek 2: Recyklace polymerů

Na **obrázku 3** je zobrazen osud hlavních obalových materiálů – polyethylentereftalátu (PET), polystyrenu (PS), polyethylenu (PE), polypropylenu (PP) a polyvinylchloridu (PVC) v globálním měřítku a v EU. Celosvětově je 16 % těchto materiálů recyklováno, 25 % využito energeticky, 40 % je uloženo na oficiálních skládkách a 19 % na černých skládkách (data z roku 2016) [9]. V EU je recyklováno 32 %, energeticky využito 43 % a na skládkách je uloženo 25 % obalových materiálů (data z roku 2018) [10].



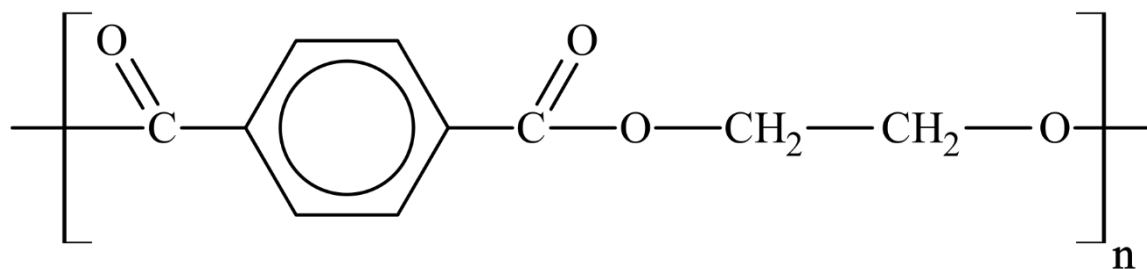
Obrázek 3: Porovnání osudu hlavních obalových materiálů (PET, PS, PE, PP, PVC) v odpadovém hospodářství v EU a globálně [10]

3.2.1. Recyklace PET

V rámci cirkulární ekonomiky se jeví jako nejefektivnější způsob nakládání s odpadem recyklace. Nejběžnější způsoby recyklace jsou materiálová, chemická a surovinová (pokud nebudeme uvažovat využití pro energetické účely). Výhody a úskalí jednotlivých možností jsou popsány níže. Podle evropské neziskové obchodní asociace Petcore je v dnešní době 59 % PET recyklováno (v Evropě), což je mnohem vyšší procento v porovnání s dalšími plasty. Sběr PET v Evropské unii je řízen směrnici o obalech a obalových odpadech (2004/12/EC). Každá členská země je povinna vytvořit vlastní, vyhovující strategii pro sběr. Z PET recyklátu jsou produkovány zejména lahve a jiné nádoby. Vysoký zájem o recyklaci PET pramení z jeho vhodných fyzikálně-chemických vlastností a pro možnost opakované recyklace [11].

3.2.1.1. Polyethylentereftalát (PET)

Polyethylentereftalát je polymer ze skupiny termoplastů. Po zahřátí na teplotu tání tyto polymery měknou a jsou tvarovatelné, po ochlazení jsou opět pevné a tento proces je možné opakovat. Chemickou strukturou patří mezi polyestery, což jsou organické sloučeniny, ve kterých je vodík hydroxylu karboxylové skupiny nahrazen organickým zbytkem. Ve struktuře PET (viz **obrázek 4**) je nahrazen vodík hydroxylu kyseliny tereftalové ethylem. PET je lehký a pevný, běžně využívaný jako obalový materiál, zejména v potravinářství. Vyrábí se esterifikací ethylenglykolu a tereftalové kyseliny za zvýšené teploty a zvýšeného tlaku a za katalýzy antimonem. Alternativní možností výroby je transesterifikace dimethyltereftalátu. Vzniká viskózní hmota, která může být přímo formována do výsledného produktu nebo může být solidifikována pro pozdější využití [12,13,14].



Obrázek 4: Struktura polyethylentereftalátu [15]

Poprvé byl PET syntetizován ve 40. letech 20. století chemiky z DuPont, kteří prováděli výzkum nových syntetických materiálů. Na konci 50. let byl vyvinut způsob, jak roztáhnout tenký extrudovaný list PET do dvou směrů a vytvořit PET film, který se využívá jako balicí fólie. V 70. letech byla vyvinuta technologie pro foukání a lisování PET lahví. PET lahev byla patentována v roce 1973 [13].

Fyzikálně-chemické vlastnosti PET

Fyzikálně chemické vlastnosti PET závisí na konkrétním materiálu, jeho krystalinitě, délce polymerního řetězce atd. Teplota skelného přechodu (T_g) se pohybuje v rozmezí 68-81 °C [16], teplota tání 246-267 °C [17]. Dalším významným parametrem je vnitřní viskozita (IV). Vnitřní viskozita je měřítkem molekulové hmotnosti polymeru, která přímo souvisí s mechanickou pevností materiálu. S rostoucí délkou polymerních řetězců tedy vnitřní viskozita stoupá. Tento parametr používá většina producentů PET ke kontrole svých polymeračních procesů a podle něj si následně uživatel může vybrat vhodný materiál pro své aplikace. Obecně tedy platí, že pokud je pro konkrétní aplikaci vyžadována vysoká pevnost materiálu, je nutné zvolit materiál s vysokou vnitřní viskozitou, pokud pevnost není zásadním parametrem, je možné využít materiál s nižší vnitřní viskozitou [18,19].

Krystalinita PET

Krystalický PET má polymerní řetězce paralelně uspořádané a v těsné blízkosti, naopak amorfni má řetězce neuspořádané. Většina plastů (PET nevyjímaje) existuje obvykle ve stavu, kdy některé části jsou krystalické a některé části amorfni. Dosáhnout úplné krystalizace PET je vzhledem k nejednotné molekulové hmotnosti nemožné, a tak jej označujeme jako semikrystalický (ale v čistě amorfni stavu může být). Podíl krystalické a amorfni části hraje zásadní roli ve fyzikálně-chemických vlastnostech. Se stupněm krystalinity roste teplota skelného přechodu, tvrdost, tuhost, pevnost v tahu, odolnost vůči rozpouštědlům, klesá rázová houževnatost a je také ovlivněna průhlednost materiálu [16].

Krystalizaci PET je možno vyvolat termicky nebo mechanickým namáháním. U tepelně indukované krystalizace je nutné zahřát polymer nad teplotu skelného přechodu, kdy dochází ke změnám v geometrickém uspořádání molekul a průhledný materiál se stává matným [16]. Při následném chlazení dochází ke krystalizaci. Teplota krystalizace záleží na rychlosti chlazení, čím vyšší rychlost, tím nižší teplota krystalizace [20]. U zahřívaného polymeru můžeme taktéž vyvolat krystalizaci mechanickým namáháním, což vede k paralelnímu uspořádání řetězců v jejich těsné blízkosti [16].

Krystalinita PET je zásadní kvalitativní parametr zejména při výrobě nádob pro potravinářský průmysl, ale také v automobilovém průmyslu nebo při výrobě PET vláken a filmů. Nejjednodušším způsobem stanovení krystalinity je analýza diferenční kompenzační kalorimetrií (DSC). Z DSC záznamu můžeme totiž určit entalpii tání, která je přímo úměrná krystalinitě PET [21].

3.2.2. Surovinová recyklace

Efektivním způsobem, jak naložit s velmi znečištěnými směsmi plastů je surovinová recyklace. Je to souhrn technik, kterými jsou tyto látky depolymerovány (termicky nebo chemickými sloučeninami) na směs nízkomolekulárních uhlovodíků. Produkty jsou energeticky využitelný plyn a kapalné uhlovodíky, využitelné pro další syntézu nebo jako topné oleje [22,23].

Hlavní metody, které se při surovinové recyklaci uplatňují, jsou:

- zplyňování,
- krakování,
- katalytická konverze.

3.2.2.1. Zplyňování

Zplyňování bylo vyvinuto pro zpracování uhlí, technologie byla poté úspěšně adaptována na využití těžkých ropných frakcí, zpracování zemního plynu, biomasy a širokého spektra organických materiálů a odpadů, včetně plastů [23].

Zplyňování plastů je prováděno částečnou oxidací organického materiálu při vysoké teplotě (obvykle 1200-1500 °C). Vzniká syntézní plyn (syngas), složením především oxid uhelnatý a vodík. Je možné jej využít k syntéze methanolu a amoniaku, syntetické nafty nebo jej použít přímo jako palivo [23]. Kvalita produkovaného syngasu závisí na vstupním materiálu. Tato technologie je výbornou alternativou k přímému spalování polymerního odpadu, jež má vysokou výhřevnost, z hlediska ochrany životního prostředí může být ale problematické kvůli uvolňování oxidů dusíku (NO_x), oxidů síry (SO_x) a dioxinů [24].

3.2.2.2. Krakování

Krakování je obecně štěpení uhlovodíků na menší molekuly. Je možné jej provádět reakcí s vodíkem, takzvané hydrokrakování, nebo reakcí v inertním prostředí (pyrolytické podmínky), pak se jedná o termické krakování [24].

Hydrokrakování se obvykle provádí ve vsádkovém autoklávu, za mírných teplot a tlaků. Typicky se používá pro polyolefiny, PET, PS, PVC a polymerní komunální odpad [24].

Termické krakování je degradace za vysoké teploty (500-800 °C) v anoxickém prostředí. Produkty jsou biouhel a volatilní frakce (uhlovodíkový olej a energeticky využitelný plyn). V případě polyolefinů je produkována směs lineárních olefinů a parafinů různých molekulových hmotností, v ostatních případech zejména konstituční monomery [23].

3.2.2.3. Katalytická konverze (katalytické krakování)

Oproti konvenčním pyrolytickým metodám má katalytická konverze plastového odpadu několik výhod. Díky degradaci za nižších teplot je méně náročná na spotřebu energie. Obrovskou výhodou je selektivita procesu – je možné vymezit úzké rozmezí produktů, jež jsou hodnotnější než spektrum produktů náhodných molekulových hmotností. Další výhodou je inhibiční efekt katalyzátoru na nežádoucí vedlejší produkty, například chlorované uhlovodíky při práci s odpadem kontaminovaným PVC [23].

3.2.3. Energetické využití

Kromě recyklace je možné (ale méně efektivní) polymerní odpad spalovat a získávat tak tepelnou energii. Proces má několik fází: ohřev – degradace – zážeh – spálení. Všechny fáze probíhají současně (závisle na složení odpadu). Nízkomolekulární sloučeniny mohou být spalovány přímo, vysokomolekulární musí být degradovány, aby došlo k zážehu [25]. Spalování plastů generuje dioxiny, furany, rtuť, polychlorované bifenylly, spalování PVC generuje chlorované sloučeniny, proto je možné jej provádět pouze v zařízeních k tomu určených [26]. Emisní limity v EU jsou stanoveny směrnicí 2010/75/EU Evropského parlamentu [27].

3.2.4. Chemická recyklace PET

PET je syntetizován kondenzací tereftalové kyseliny a ethylenglykolu nebo transesterifikační reakcí dimethyltereftalátu a ethylenglykolu. Chemickou recyklací je PET úplně degradován na monomery nebo částečně na oligomery. V minulosti byly tyto techniky chápány spíše jako způsob využití odpadního PET (zisk monomerů) pro jiné účely než opakovanou syntézu. V dnešní době, kdy se poptávka po tomto polymeru každým dnem zvyšuje, se rozvíjejí metody, kdy po rozkladu materiálu na monomery následuje repolymerace a opakovaná syntéza polymeru [28].

Mezi chemické recyklační metody patří:

- alkoholýza,
- hydrolýza,
- aminolýza,
- amonolýza,
- glykolýza.

3.2.4.1. Alkoholýza PET

Při tomto procesu reaguje PET s alkoholem (nejčastěji využíván je methanol) při teplotě 180-220 °C a tlaku 2-4 MN/m² za účasti katalyzátoru. Rozkládá se na monomery dimethyltereftalát a ethylenglykol, které jsou při navazujícím procesu obvykle repolymerovány na PET, nejčastěji jsou vyráběny lahve. Alkoholýza byla využívána zejména v minulosti mnohými podniky a v posledních letech je kvůli finanční náročnosti na ústupu [28].

3.2.4.2. Hydrolýza PET

Degradaci na monomery lze též vyvolat hydrolýzou funkční esterové skupiny PET. Při práci v neutrálním (vodném) prostředí je třeba zvýšit teplotu na 200-300 °C a tlak na 1-4 MN/m² a použít katalyzátor (používají se octany alkalických kovů). Pro kyselou hydrolýzu je nutné použít silnou kyselinu, není ale nutné zvyšovat teplotu a tlak. Bazická hydrolýza využívá 4-20% roztok hydroxidu sodného při teplotě 200-250 °C [28].

Hydrolýza je jediná depolymerační metoda, která poskytuje monomery přímo použitelné pro syntézu PET. Jejimi limity jsou náročné operační podmínky (teplota, tlak) a rychlost reakce (úplná degradace trvá obvykle 3-5 hodin). Také není příliš využitelná pro účely výroby obalů pro potravinářství – pro tyto účely je třeba směs monomerů před polymerací přechistit, což je velmi nákladné [28].

3.2.4.3. Aminolýza PET

Reakcí PET s primárními aminy při teplotě 20-100 °C vznikají monomery (TPA, EG), monoaminy a diaminy. Produkty aminolýzy je možné dalšími reakcemi převést na sekundární produkty – lze z nich syntetizovat bisoxyzolin, nenasycené polyesterové pryskyřice, nenasycený polyuretan, epoxidové pryskyřice nebo polymerní povrchově aktivní látky. Tato technologie je velmi málo rozšířená, v komerčním měřítku se takřka nevyskytuje [28].

3.2.4.4. Amonolýza PET

Jedná se o rozklad PET amoniakem při teplotách 70-180 °C za zvýšeného tlaku. Regulací teploty a tlaku lze ovlivnit produkty reakce. Amonolýzou jsou produkovány tereftalamidy, tereftaldiamidy a ethylenglykol, které jsou využity k syntéze tereftalonitrilů, xylylendiaminů a bis(amino-alkyl) cyklohexanů [28].

3.2.4.5. Glykolýza PET

Při teplotě 180-240 °C a zvýšeném tlaku lze rozkládat PET nadbytkem glykolu za produkce bis-2-hydroxyethyltereftalátu a hydroxypropylu. Z nich jsou produkovány polyizokyanurátové a polyuretanové pěny, oligomerní plastifikátory a azobarviva. Tento typ chemické recyklace je průmyslově nejrozšířenější [28].

3.2.5. Mechanická (materiálová, fyzikální) recyklace PET

Jak již bylo uvedeno výše, mechanická recyklace, při které se nemění chemické vlastnosti materiálu, v průmyslu naprosto převládá, protože je levná, jednoduchá a efektivní [29]. S tímto procesem také souvisí experimentální část této práce.

Recyklační proces je možné rozdělit na tři na sebe navazující části:

- sběr, konverze odpadu na vstupní surovinu a výroba PET vloček,
- výroba regranulátu,
- výroba produktů z PET recyklátu.

3.2.5.1. Výroba PET vloček

Nejprve je nutné surovinu (zejména PET lahve) vytrídít a odstranit nežádoucí materiály, které by mohly výstupní materiál znehodnotit. Je také potřeba odstranit součásti samotné lahve, jako např. etikety a víčka, které jsou obvykle vyrobeny z jiného plastu. Následuje drcení za mokra a předčištění vodou. Nadrcené vločky pak procházejí vysokorychlostní frikční pračkou, kde jsou v horké vodě se sodou vymyty oleje a lepidla a následuje další promývání ve vodě. Některé kroky se v závislosti na konkrétní technologii mohou opakovat. Závěrem jsou vločky vysušeny a zabaleny [11,30]. Výsledný produkt může mít například podobu, jako na **obrázku 5**.



Obrázek 5: PET vločky [31]

3.2.5.2. Regranulace

Regranulace je proces výroby regranulátu z vloček. Existuje několik firem, zabývajících se výrobou zařízení pro tento proces, každá má vlastní technologii, a proto se kvalita produkovaného recyklátu liší.

Technologie NGR (Next Generation Recyclingmaschinen GmbH)

NGR je největším výrobcem strojů pro mechanickou recyklaci PET na bázi polykondenzace v kapalném stavu (LSP), jejich nejběžnější zařízení má název F:GRAN 085-20 V LSP UWP. Při výrobě regranulátu tímto způsobem je z vloček nejprve odstraněna přebytečná voda. Vlhkost je z vloček vynášena horkým vzduchem ze sušičky do kondenzační jednotky. Po vysušení je surovina roztavena v extrudéru a tato tavenina je filtrována přes 50 µm síta. Odtud je roztavený materiál čerpán do nádrže reaktoru, kde za vakua při teplotě 270 °C probíhá dekontaminace a probíhá proces, při kterém se zvyšuje vnitřní viskozita suroviny. Po další filtraci je tavenina zpracována na granule o hmotnosti 15-30 mg. Granule jsou chlazené vodou o teplotě 80 °C, a tím se dostávají pod teplotu, kdy se z amorfního PET stává krystalický. Při této teplotě jsou drženy požadovanou dobu. Závěrem se produkt ustálí na zbytkovou hodnotu acetaldehydu <1 ppm [32]. Obsah acetaldehydu je zásadní parametr z hlediska dalšího využití recyklátu. Pro potravinářské účely je nutné jeho obsah snížit pod hodnotu 1 ppm.

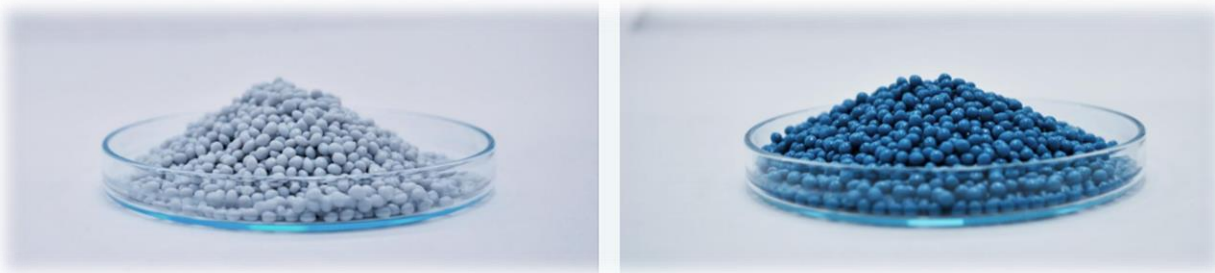
Výsledný produkt je vhodný pro potravinářské využití (foodgrade rPET), schválený jak FDA (Úřad pro kontrolu potravin a léčiv), tak EFSA (Evropský úřad pro bezpečnost potravin). Technologie využívá inovativního LSP reaktoru – polykondenzace probíhá v tekuté fázi, což umožňuje zvýšení vnitřní viskozity. Vysoká míra dekontaminace je zaručena několikastupňovou filtrací, a tak je zaručena stabilita a vysoká čistota vhodná pro potravinářské využití [33].

Technologie Starlinger & Co. Gesellschaft m.b.H.

Starlinger & Co. Gesellschaft m.b.H. vyrábí zařízení recoSTAR PET 85 iV+, které pracuje na principu polykondenzace v pevném stavu (SSP). Stejně jako při LSP i tento proces začíná odstraněním přebytečné vlhkosti. PET vločky jsou dále zadržovány v reaktoru při vysoké teplotě, při které dochází k samovolné krystalizaci. Takto připravené vločky procházejí extrudérem, kde je vysoká teplota a vakuum a dochází zde k dekontaminaci. Vzniklé pelety putují do dalšího reaktoru, kde je vysoká teplota a atmosferický tlak a dochází zde ke zvýšení krystalinity. V poslední části linky vstupují pelety do SSP reaktoru, kde jsou zadrženy požadovanou dobu při vysoké teplotě a vakuu a dochází k další dekontaminaci výsledného produktu. Zásadní rozdíl LSP a SSP je v teplotě, na kterou je materiál zahříván. Zatímco LSP reaktor překračuje teplotu tání, SSP reaktor zahřívá recyklát na 200-240 °C, kdy PET je nad teplotou skelného přechodu, ale stále v pevném skupenství. Při LSP tedy dochází ke zvýšení vnitřní viskozity, u SSP pouze ke zvýšení krystalinity. Produkt je určen k potravinářskému využití [34,35].

Technologie EREMA (Engineering Recycling Maschinen und Anlagen Ges.m.b.H.)

VACUREMA® Prime firmy EREMA je další technologií, která produkuje recyklovaný PET vhodný pro potravinářské využití. Vstupující vločky jsou nejprve promyty roztokem hydroxidu sodného a vysušeny. V další fázi jsou vločky vedeny do reaktoru, kde jsou po definovanou dobu promíchávány pod vysokým tlakem a při zvýšené teplotě. Dochází zde k samovolné krystalizaci a zároveň k dekontaminaci, nečistoty jsou odpařeny. Dále jsou vločky taveny v extrudéru pod vakuem. Zbytek nečistot je odfiltrován a výsledný produkt je lisován do podoby pelet [36].

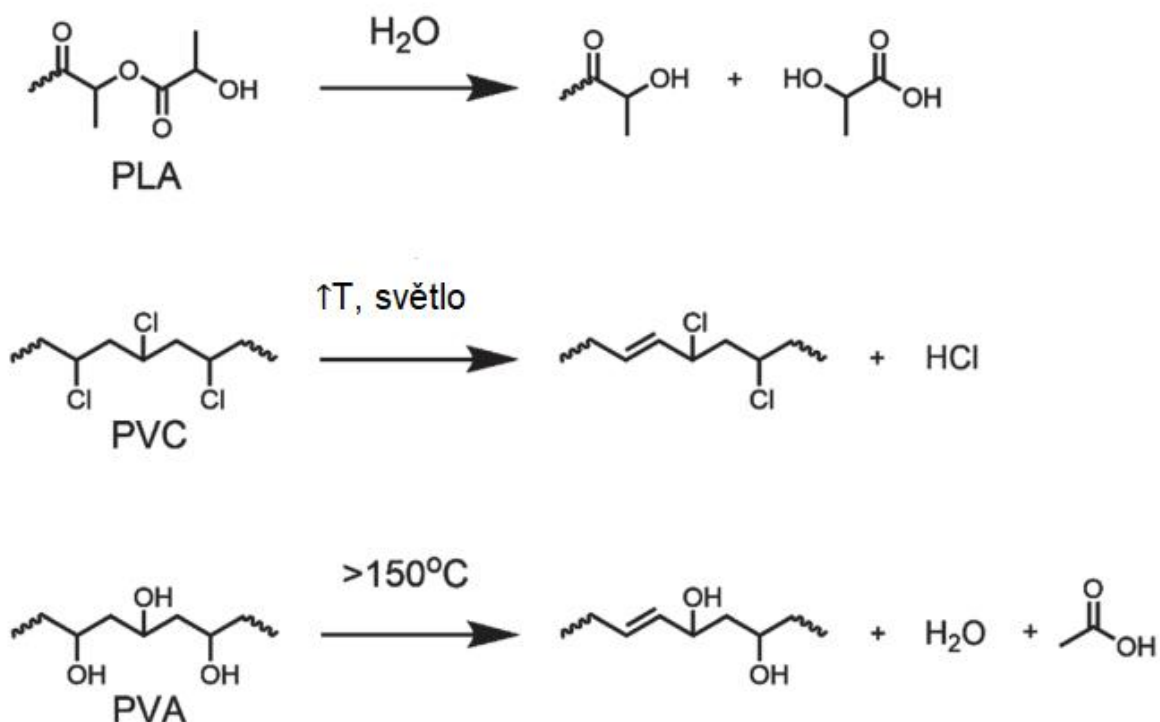


Obrázek 6: PET regranulát [33]

Pro ukázkou jsou na **obrázku 6** dva druhy regranulátu z linky NGR, využívající LSP technologii.

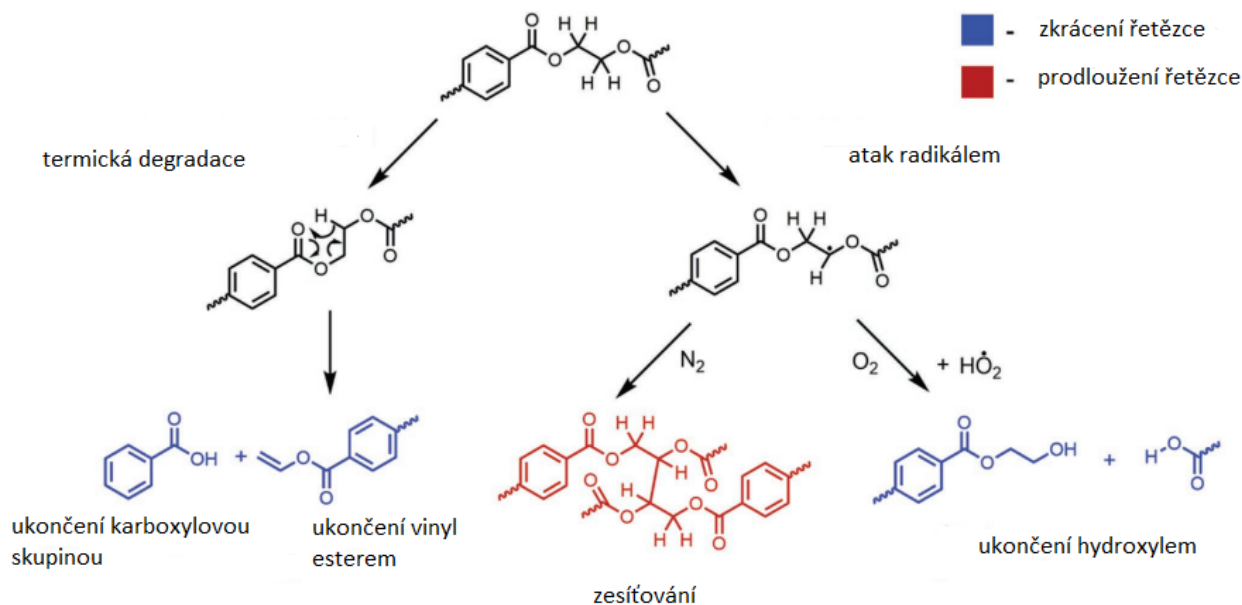
3.2.5.3. Degradční mechanismy PET

Při regranulaci může vlivem degradace docházet ke zkracování polymerního řetězce PET, což v průmyslu způsobuje značné problémy. Rozštěpení řetězce snižuje molekulovou hmotnost, to znamená znehodnocení produktu, a způsobuje vznik vedlejších produktů – oxidu uhličitého, vody, karboxylových kyselin a koncových skupin aldehydů. Zkrácením řetězce ztrácí PET elasticitu, viskozitu a křehne. Během extruze je štěpení polymerního řetězce podporováno nečistotami, které s PET interagují v době jeho životního cyklu. Komplikaci způsobuje obsah jiných polymerů, jako je polyvinylacetát (PVA), kyselina polymléčná (PLA) nebo polyvinylchlorid (PVC), ve zpracovávaném PET. Tyto plasty ve vodním prostředí mohou hydrolyzovat nebo se rozkládat za zvýšené teploty, tvořit příslušné kyseliny a ty následně podporují nežádoucí acidolýzu nebo hydrolýzu PET (**obrázek 7**). Taktéž může docházet k zesíťování PET, což může být komplikace v průmyslové výrobě, protože vede ke značnému nárůstu viskozity a zvýšený moment síly může poškodit průmyslové zařízení [10].



Obrázek 7: Degradální mechanismy PLA, PVC a PVA během extruze [10]

Při mechanické recyklaci dále dochází k degradaci kvůli reakci s volnými radikály nebo termicky. Makroradikály se v extrudéru tvoří kvůli mechanickému namáhání a teple. Oxidují se na peroxyradikály, ty se následně rozkládají a atakují řetězce PET. Může docházet k zesíťování nebo oxidaci polymerního řetězce. Zvýšené koncentrace karboxylových skupin ve směsi podporují termooxidaci, jež má za následek štěpení esterové vazby PET [10]. Reakční schéma je naznačeno na **obrázku 8**.



Obrázek 8: Schéma degradace PET při mechanické recyklaci [10]

3.2.5.4. Optimalizace mechanické recyklace PET

Technologické úpravy mechanické recyklace PET stojí z velké části na práci F. P. La Mantii a M. Vinciho z roku 1994. Jejich článek se zabývá závislostí vlastností PET na opakované recyklaci, tedy kolik recyklačních cyklů je možné provést, aby byl produkt stále využitelný. Bylo zjištěno, že kvalita PET se zásadně mění při prvních třech recyklačních cyklech, další cykly nemají na kvalitu tak velký dopad. Tím byla potvrzena hypotéza, že kinetika degradačního procesu závisí na délce polymerního řetězce. Čím je řetězec delší, tím rychleji probíhá degradace [37].

Pro prodloužení řetězce a jeho ochranu, zlepšení vlastností a celkové hodnoty PET recyklátu jsou přidávány aditiva. Vzhledem k tomu, že se PET při regranulaci taví, hrozí termická oxidace, které je možné předejít přidávkem stabilizátorů na bázi kovu (například ftalát olovnatý nebo cín-merkaptid). Pro obnovu rozštěpených vazeb lze využít polymeraci v pevném stavu, při které dochází k reakci koncových hydroxylových a karboxylových skupin a dochází tak k opaku nežádoucího štěpení řetězce. Útoky radikálů na polymerní řetězec lze zabránit například organickými fosfáty, které jsou schopné vychytávat volné radikály [10].

3.2.5.5. Prodloužení řetězce PET recyklátu

Jak již bylo uvedeno výše, s rostoucí délkou polymerního řetězce PET se zvyšuje jeho kvalita, a proto se často využívají aditiva, která v rámci procesu mechanické recyklace zvyšují molekulovou hmotnost. Využití prodlužovačů polymerního řetězce, který zvrátí degradační procesy, je jednoduché, ale také finančně velmi náročné. Tyto oligomery cílí přímo na reaktivní koncové skupiny, slučují je a zvyšují molekulovou hmotnost PET. Mohou mít jednu nebo několik reaktivních skupin, díky tomu je možné získat jak lineární, tak zesíťované molekuly.

Mezi využívané prodlužovače patří oxazoliny, izokyanáty, epoxidy, laktamy, karboxylové kyseliny nebo organické fosfáty [10,38].

Využití těchto látek se stalo v průmyslu běžnou praxí. Byly vyvinuty i takové prodlužovače, které jsou natolik efektivní, že produkovaný recyklát PET je kvalitnější než panenský PET [10] a podle článku Tavarese a kol. je dokonce kvalitnější než panenský PET po přidavku tohoto prodlužovače [39]. Jiný článek tvrdí opak, přídavek tohoto prodlužovače je efektivnější pro panenský PET než pro recyklát, ale potvrzuje, že jen malé množství této chemikálie je dostačující pro kompenzaci negativního účinku degradace [40].

3.3. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Jednoduchým způsobem, jak sledovat kvalitu PET, je diferenční kompenzační kalorimetrie. Jedinou analýzou je totiž možné zjistit všechny základní parametry, jako jsou teplota tání a krystalizace, jejich entalpie, a také teplota skelného přechodu. Z entalpie tání pak můžeme jednoduchým výpočtem získat počáteční krystalinitu PET, která je pro tuto práci zásadní, a proto byla jako analytická metoda zvolena DSC.

Diferenční kompenzační (též skenovací) kalorimetrie je termoanalytická technika, která sleduje rozdíl tepelného toku ve zkoumaném a referenčním vzorku při kontrolovaném teplotním programu [41]. Když vzorek prochází fyzikální transformací, například fázovou přeměnou, tak se zahřívá nebo ochlazuje jinou rychlostí než reference (typicky prázdný kelímek) a je měřen rozdíl teplot. Jiný princip, na kterém DSC může fungovat je, že ke vzorku proudí více nebo méně tepla než k referenci, a tím je udržována shodná teplota. V tomto případě je sledován rozdílný příkon [42]. Metoda umožňuje:

- detekovat exotermické a endotermické efekty,
- určit teplotu, při které dochází k těmto procesům,
- stanovit entalpie přechodů a reakcí,
- určit specifickou tepelnou kapacitu vzorku [43].

Sledované fyzikální a chemické procesy jsou zejména (kvalitativně i kvantitativně):

- teplota tání a měrné skupenské teplo tání,
- krystalické chování,
- polymorfismus,
- skelný přechod v amorfních materiálech,
- pyrolýza a depolymerace,
- reakce – jejich entalpie,

dále je možné sledovat reakční kinetiku, průběh reakcí, oxidační stabilitu, určit bezpečnost reakcí atd. [43].

3.3.1. Princip DSC

Tepelný tok, Φ , plyne radiálně skrz tepelný odpor, R_{th} , senzorů umístěných pod oběma pozicemi pro kelímky. Teplotní rozdíl je měřen radiálně umístěnými termočlánky.

Z Ohmova zákona vyplývá, že tepelný tok do kelímku a do vzorku je dán:

$$\Phi_1 = \frac{T_s - T_c}{R_{th}},$$

kde T_s teplota senzoru pod kelímkem se vzorkem, T_c je teplota pece. Stejně tak tepelný tok do prázdného referenčního kelímku:

$$\Phi_r = \frac{T_r - T_c}{R_{th}},$$

T_r je teplota senzoru pod referenčním kelímkem.

Tepelný tok do samotného vzorku je rozdílem těchto dvou tepelných toků:

$$\Phi = \Phi_1 - \Phi_r = \frac{T_s - T_c}{R_{th}} - \frac{T_r - T_c}{R_{th}}.$$

Tepelný odpor obou senzorů je stejný, stejně jako teplota pece, proto lze rovnici zjednodušit na:

$$\Phi = \frac{T_s - T_r}{R_{th}}.$$

Rozdíly teplot jsou měřeny termočlánky a je třeba definovat jejich citlivost:

$$\Phi = \frac{V}{R_{th}S} = \frac{V}{E},$$

kde V je termoelektrické napětí (signál senzoru). Součin $R_{th}S$ je kalorimetrická citlivost, E , R_{th} a S jsou funkcí teploty.

V DSC záznamech představuje plocha píku integrál tepelného toku v čase a odpovídá entalpii, ΔH [43].

3.3.2. Typy DSC a instrumentace

Na základě uspořádání a provedení experimentu můžeme rozlišit několik typů DSC:

- DSC s tepelným tokem,
- DSC s kompenzací výkonu,
- modulovaná DSC,
- vysokorychlostní (hyper) DSC,
- vysokotlaká DSC [41].

3.3.2.1. DSC s tepelným tokem

V tomto případě je měřen rozdíl tepelného toku do vzorku a reference, zatímco teplota vzorku se mění konstantní rychlostí. Vzorek i reference jsou umístěny na výstupcích na konstantanovém disku, přiléhajícím ke stříbrnému bloku, oba vzorky jsou v jedné peci, v jedné cele. Pod plochou pro vzorek a referenci jsou chromelové disky s drátkem, a tak jsou vytvořeny

chromel-konstantanové termočlánky, které měří změnu teploty. Do stříbrného bloku je zapuštěn samostatný termočlánek, kterým je kontrolována teplota programu. Skrz celu je veden konstantní proud inertního plynu [42].

3.3.2.2. DSC s kompenzací výkonu

Při DSC s kompenzací výkonu jsou vzorek a reference v samostatných celách. Teplotní program je nastaven tak, že teplota vzorku i reference lineárně roste nebo klesá. Měření je rozdíl výkonu, který je potřeba pro udržení vzorku a reference na shodné teplotě. Cely, ve kterých jsou kelímky umístěny, jsou obvykle velmi malé, což umožňuje pracovat s rychlými změnami teplot. Držáky vzorku i reference mají platinové odporové teploměry pro kontinuální měření teploty při experimentu. V porovnání s DSC s tepelným tokem je tato technika méně citlivá, ale má rychlejší odezvu na měřený signál, a proto je vhodná pro studie kinetiky. Je také schopna vyššího rozlišení než DSC s tepelným tokem [42].

3.3.2.3. Modulovaná DSC

Modulovaná DSC má stejné uspořádání, jako DSC s tepelným tokem. Na rozdíl od konvenční DSC jsou reference a vzorek podrobeny rozdílným teplotním režimům. Hlavní výhodou modulované DSC je separace teplotně či časově překrývajících se efektů. Používá se tedy jako doplněk ke konvenční DSC, zejména k přesnému určení skelného přechodu a relaxační entalpie [42].

3.3.2.4. Vysokorychlostní DSC

Vysokorychlostní DSC je schopna pracovat v režimech s ohřevem několika milionů K/min, což ji umožňuje zahřát a ochladit vzorek na požadovanou teplotu během několika milisekund [44]. Je vhodná zejména pro testování léčiv, kde jsou takto rychlé ohřevy potřebné, jinak by docházelo k nechtěným vedlejším reakcím [42].

3.3.2.5. Vysokotlaká DSC

Zde může být vzorek vystaven různým tlakům, což může pomoci s oddělením překrývajících se píků u reakcí citlivých na změnu tlaku [42].

3.3.3. Příprava vzorku

Příprava vzorku je zásadní pro dosažení optimální kvality experimentu. Kromě výběru správného kelímku je třeba zajistit dobrý kontakt mezi kelímkem a vzorkem a zabránit kontaminaci vnějšího povrchu kelímku, jak vzorkem, tak produkty jeho rozkladu [43].

Zabránit kontaminaci vnějšího povrchu kelímku je třeba zejména z důvodu ochrany přístroje. Vzorek ani produkty jeho reakcí by se nikdy neměly dostat do přímého kontaktu s přístrojem. Kontaminovaný senzor detekuje falešné tepelné efekty (artefakty) a také dochází ke špatnému přenosu tepla [43].

Pro experiment je možné zvolit otevřené nebo hermeticky uzavřené kelímky. Otevřený kelímek umožňuje kontakt vzorku s atmosférou, experiment tedy probíhá za izobarických podmínek. Pokud je vzorek hermeticky uzavřen, nemůže docházet k expanzi. Tlak se z důvodu rozkladných procesů zvyšuje, což vede k tomu, že onsety těchto procesů jsou posunuty do vyšších teplot (než v izobarickém prostředí). Tento izochorický typ experimentu může být omezen tlakovými limity kelímku [43].

Slabý kontakt vzorku s kelímkem vede k velkým teplotním gradientům ve vzorku. Efekty, které jsou reálně „ostré“, jsou na výstupu měření „rozmazané“. Malé teplotní gradienty vedou ke zvýšení ostroty, což zajistí opakovatelnost výsledků a lepší separaci pík [43].

3.3.4. Interpretace dynamických DSC křivek

Při interpretaci DSC křivky je vhodné mít co nejvíce informací o vzorku a znát reakce, ke kterým může docházet. Často je experiment uspořádán tak, že po prvním ohřevu je vzorek okamžitě chlazen a poté ještě jednou zahříván [43]. DSC křivka prvního ohřevu je ovlivněna tepelnou historií vzorku, při následném chlazení a druhém ohřevu nehraje tepelná historie roli. Přímo ze záznamu můžeme jednoduše určit, k jakému typu procesu dochází (fyzikální nebo chemické přeměny) a jestli je daný proces exotermický nebo endotermický. Také je třeba v záznamu označit, jaký směr mají exotermické a endotermické efekty (značí se obvykle „exo up“ nebo „endo up“), protože kalorimetry vždy měří jedním z těchto způsobů.

Pokud bychom měřili s prázdným přístrojem (bez kelímků se vzorky) nebo s prázdnými kelímky, dostali bychom v ideálním případě základní linii (tvar přímky), která vypovídá o vlastnostech měřicího systému. Pokud je výsledkem experimentu pouze základní linie, znamená to, že je vzorek v měřeném rozmezí teplot inertní a je možné určit pouze jeho tepelnou kapacitu. Odchyłky od základní linie jsou způsobeny fyzikálními přeměnami a chemickými reakcemi, ke kterým dochází při daném teplotním programu. Překrývající se efekty je někdy možné separovat změnou rychlosti ohřevu nebo snížením hmotnosti vzorku. Také je třeba brát v potaz, že čím vyšší je rychlost ohřevu, tím více jsou píky chemických reakcí posunuty k vyšším teplotám, protože reakce musí probíhat určitou dobu [43,45].

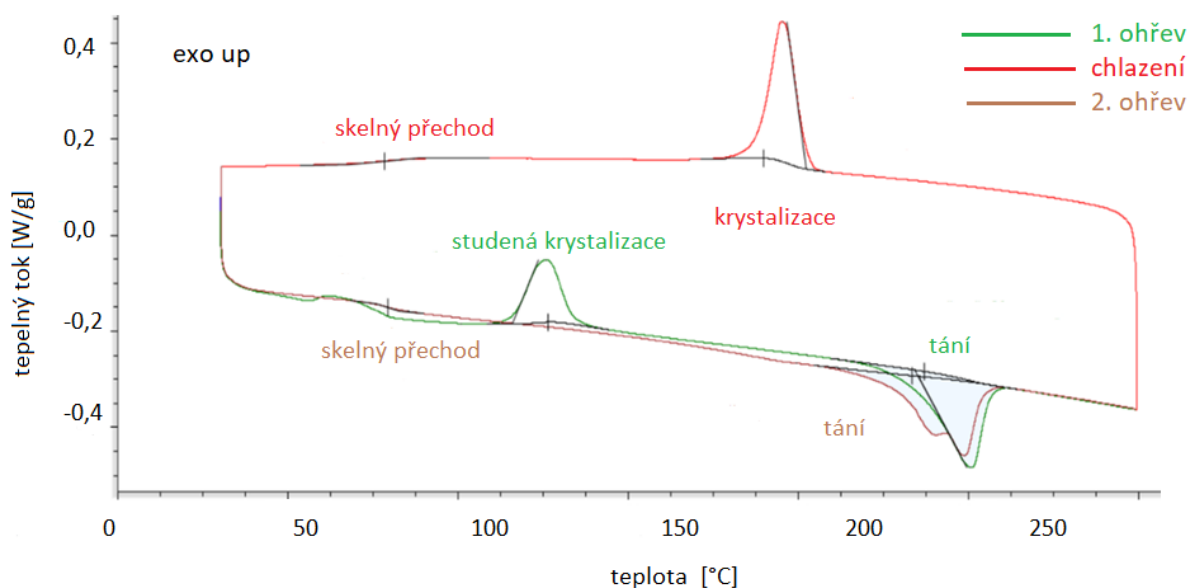
3.3.4.1. Identifikace artefaktů

Při vyhodnocení výsledků by vždy měli být nejprve identifikovány artefakty, aby nedošlo k chybné interpretaci. Artefakty jsou efekty, které nejsou způsobeny vzorkem a nesouvisejí s vlastnostmi vzorku, které sledujeme. Mohou být způsobeny například:

- náhlými změnami přenosu tepla ze vzorku do kelímku,
- náhlými změnami přenosu tepla z kelímku na DSC senzor,
- ovlivněním elektrickými jevy,
- změnou teploty v laboratoři, například vlivem slunečního záření,
- kontaminací DSC senzoru,
- problémy s víčkem v případě hermeticky uzavřených kelímků [43].

3.3.4.2. Fyzikální přechody

Fyzikální procesy je možné měřit opakovaně za předpokladu, že se vzorek po ochlazení vrátí do původního stavu, a že nedochází k vypařování, sublimaci nebo rozkladu.

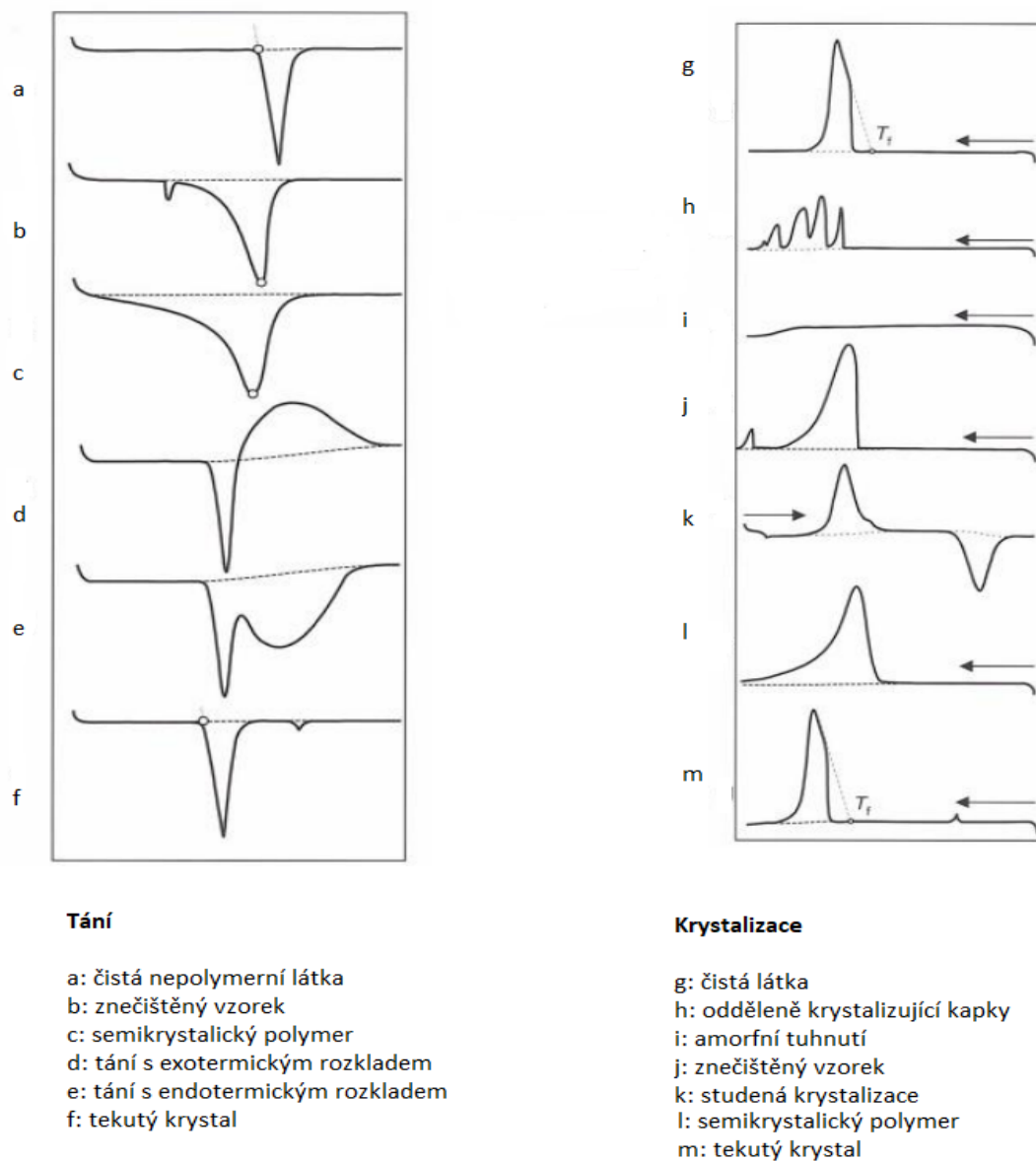


Obrázek 9: Fyzikální přechody ve vzorku PET při DSC analýze

Na **obrázku 9** jsou znázorněny procesy, ke kterým dochází během ohřevu, chlazení a opakovaném ohřevu PET při DSC analýze. Při ohřevu může docházet k exotermické studené krystalizaci a dalším zvýšením teploty dochází k tání, což je endotermický proces. Při chlazení PET krystalizuje, což je exotermický děj. Během každého ohřevu i chlazení je překročena teplota skelného přechodu, kdy dochází ke změně fyzikálních vlastností vzorku.

Tání a krystalizace

Vyhodnocením píku získáme entalpii a teplotu tání nebo krystalizace (případně rozsah teplot).



Obrázek 10: Grafy tání a krystalizace [43]

Různé tvary píků tání a krystalizace jsou na **obrázku 10**. U čisté látky je pík ostrý a teplota tání odpovídá teplotě onsetu (**7a**). Znečištěné látky mohou mít před onsetem vlastního píku odchylky od základní linie, které odpovídají těmto nečistotám (**7b**). Semikrystalické polymery mají široké píky z důvodu distribuce velikosti krystalů (**7c**). Organické sloučeniny se často při tání také rozkládají, exotermicky (**7d**) nebo endotermicky (**7e**).

Endotermický pík na křivce ohřevu považujeme za pík tání, pokud:

- nedochází ke značnému úbytku hmotnosti,
- z vizuální kontroly po experimentu je patrné, že vzorek byl ve formě taveniny,
- entalpie procesu je 10-400 J/g.

Exotermický pík na křivce chlazení považujeme za pík krystalizace, pokud:

- plocha píku přibližně odpovídá ploše píku tavení. Entalpie je závislá na teplotě, proto může docházet až k 20% odchylce, podle toho, jak vzorek podléhá podchlazení („supercooling“),
- stupeň podchlazení (rozdíl onsetu píku tání a krystalizace) je 1-50 K [43].

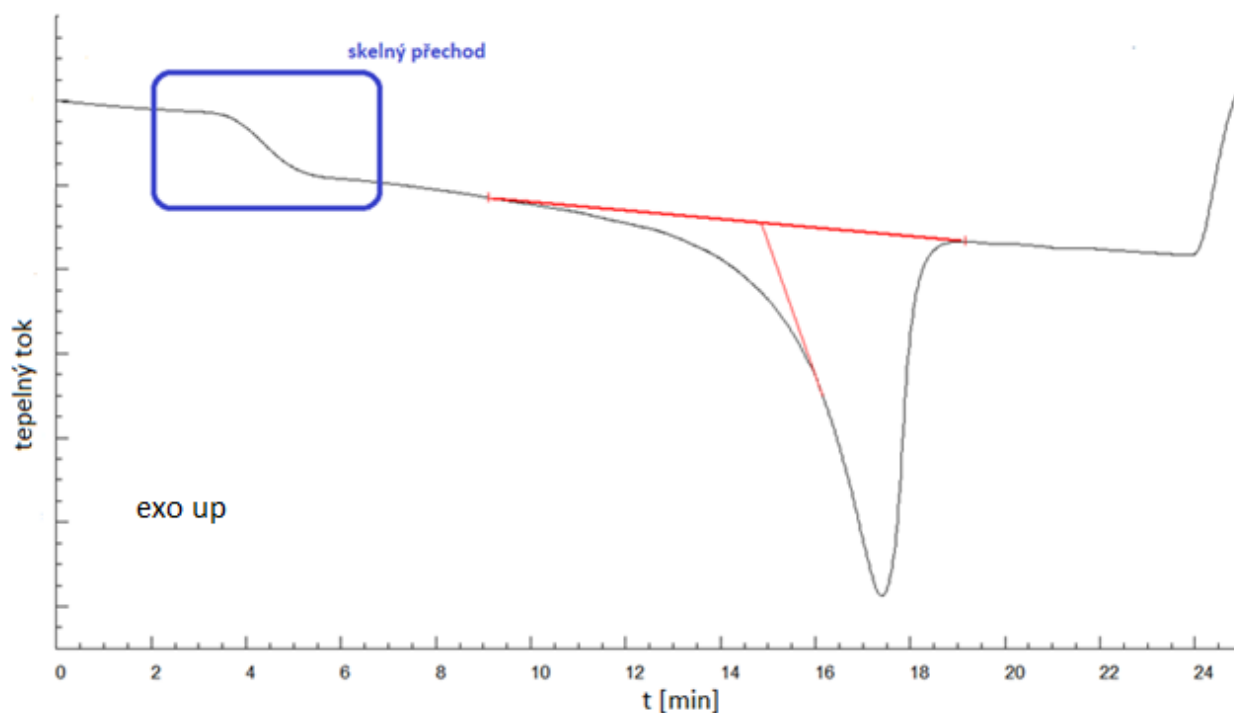
Pokud je kapalná fáze ve formě několika kapek, každá z nich je podchlazena jinak a krystalizují při rozdílných teplotách (**7h**). Špatně krystalizující látky mají při chlazení skelnou strukturu (**7i**). Následně mohou krystalizovat při zahřátí nad teplotu skelného přechodu. Tento proces se nazývá studená krystalizace (**7k**). Tavenina polymeru je před krystalizací podchlazena přibližně o 30 K (**7l**) [43].

Studená krystalizace je obecně definována jako exotermická krystalizace probíhající při ohřevu z amorfního stavu. Běžně probíhá při ohřevu polymerních materiálů, které jsou schopné krystalizace a její teplota je vždy nižší než teplota tání [46].

Skelný přechod

Při skelném přechodu se mění vnitřní struktura PET, což se projeví zejména změnou mechanických vlastností. Pod teplotou skelného přechodu je PET tvrdý a křehký, po překročení teploty skelného přechodu je pružný [47].

Při překročení teploty skelného přechodu se měrná tepelná kapacita amorfních materiálů zvyšuje o 0,1-0,5 J/gK. Výsledkem je charakteristický posun DSC křivky endotermickým směrem (viz **obrázek 11**). Pokud je vzorek před měřením dlouho držen pod teplotou skelného přechodu, často se za skelným přechodem v grafu vyskytne 1-10 J/g endotermický pík způsobený entalpickou relaxací. Entalpická relaxace se vyskytne pouze při prvním ohřevu, který „vymaže“ tepelnou historii vzorku a při následném chlazení, případně druhém ohřevu, je skelný přechod bez entalpické relaxace [43].

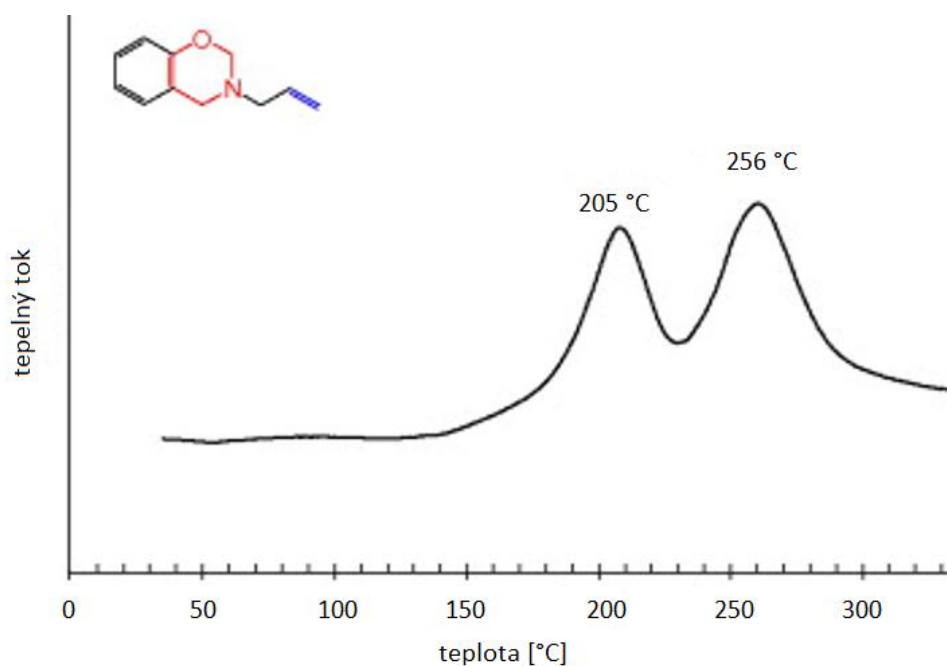


Obrázek 11: Skelný přechod [48]

3.3.4.3. Chemické reakce

Chemické reakce mohou být sledovány pouze při prvním ohřevu. Při chlazení na původní teplotu jsou produkty reakce chemicky stabilní, tudíž při druhém ohřevu žádné reakce neprobíhají. V některých případech se stává, že při prvním ohřevu reakce nestihne zcela proběhnout, a tak je možné pozorovat slabé efekty i u dalšího ohřevu [43].

Šířka píku chemické reakce bývá v rozmezí 10-70 K. Reakce bez značného úbytku hmotnosti jsou obvykle exotermické, u ostatních dochází k úbytku hmoty, objemové práci a reakce jsou endotermické. Ideální DSC křivkou chemické reakce je jediný hladký pík. V praxi je ale tvar píku obvykle ovlivněn překrývajícími se, sekundárními nebo rozkladnými reakcemi, jako například při rozkladné reakci na **obrázku 12** [43].

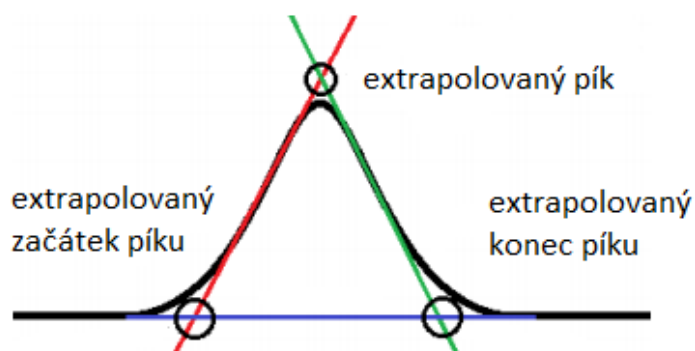


Obrázek 12: DSC záznam rozkladné reakce [49]

3.3.5. Vyhodnocení experimentu

V rámci vyhodnocení DSC analýzy se vždy stanovují charakteristické teploty, jež slouží jako ukazatel kvality, a entalpie přeměn, které vždy odpovídají ploše píků (získáme je integrací podle parametru na ose x – tzn. teploty nebo času) [43,45].

Pro určení charakteristické teploty je třeba použít extrapolovaný začátek a konec píku. Jimi vedeme tečnu na pík a jejich průsečík (extrapolovaný pík) odpovídá této charakteristické teplotě (viz **obrázek 13**) [45].



Obrázek 13: Určení charakteristické teploty [43]

3.4. Testování kvality PET pomocí DSC

V roce 1983 C. C. Lin ve své studii [50] sledoval DSC krystalizaci PET v izotermickém prostředí. Pro studii si vybral dvě molekulové hmotnosti a pracoval při teplotách 150-215 °C. Prokázal závislost molekulové hmotnosti na rychlosti krystalizace – čím vyšší hmotnost, tím menší rychlost krystalizace. Zároveň dokázal existenci primární a sekundární krystalizace a zjistil, že PET krystalizuje nejrychleji při teplotě přibližně 175 °C (izotermické prostředí).

Od roku 1993 se používá modulovaná DSC (MDSC). Na rozdíl od konvenční DSC jsou reference a vzorek podrobeny rozdílným teplotním režimům. MDSC umožňuje separovat teplotně či časově překrývající se tepelné efekty. Potenciál MDSC v roce 1993 demonstrovali na experimentu s PET P. Gill, S. R. Sauerbrunn a M. Reading [51].

Ke studiu změn struktury semikrystalického PET časem využili DSC v roce 2001 J. Zhao a kol. [52]. Fyzikální stárnutí PET se týkalo pouze amorfní fáze a bylo ovlivněno stupněm krystalinity a také morfologií krystalické části materiálu.

Stanovení krystalinity PET (a též PE) pomocí DSC se v roce 2002 věnovali Y. Kong a J.N. Hay [53]. Peletizovaný PET byl sušen ve vakuové peci 12 hodin při 100 °C a při tlaku 7,5 MN/m² lisován do podoby destiček o rozměrech 100 mm × 100 mm × 0,8 mm. Destičky byly následně chlazeny v ledové vodě, čímž materiál přecházel do amorfního stavu. Navážka pro DSC analýzu byla 10,00 mg, rychlost ohřevu 10 °C/min (teplotní rozsah 50-300 °C). Během ohřevu (v tomto teplotním rozsahu) při analýze dochází ke krystalizaci, částečnému tavení, žíhání, rekrystalizaci a úplnému roztavení, mění se tedy stupeň krystalinity vzorku a kvůli tomu je určení počáteční krystalinity komplikované [53].

Stupeň krystalinity je jedním z nejdůležitějších kvalitativních parametrů, se stupněm krystalinity roste pevnost, odolnost a chemická stabilita PET. Problémy spjaté s DSC analýzami polymerů jsou obecně konkurující si rekrystalizace a tání, také kolísání entalpie krystalizace a tání, tepelné kapacity a stupně krystalinity s teplotou. Proto byla navržena metoda prvního zákona („First Law method“), což je aplikace prvního zákona termodynamiky na krystalizaci a tání polymeru při ohřevu v kalorimetru. Spočívá ve dvou oddělených analýzách. V první je stanovena celková entalpie při ohřevu polymeru z laboratorní teploty na teplotu vyšší, než je teplota tání. Ve druhé je „virtuálně“ stanovena entalpie při chlazení s tím, že nedochází ke krystalizaci. Bylo prokázáno, že metoda poskytuje validní výsledky, naměřená počáteční krystalinita odpovídá výsledkům jiných metod [53].

Výhody teplotně modulované DSC ke stanovení počáteční krystalizace polymeru testoval v roce 2017 J. Schawe [54]. Podle hypotéz několika článků měla MDSC stanovit krystalinitu přesněji než konvenční DSC. Tato práce tyto teorie vyvrací, MDSC oproti konvenční DSC přesnější výsledky v této oblasti neposkytuje.

DSC je vhodná metoda pro studium produktů jak mechanické, tak chemické recyklace. Na hodnocení produktů chemické recyklace PET glykolýzou a hydrolýzou pomocí DSC se v roce 2009 zaměřil L. K. Krehula a kol. [55]. Studovali vzorky s poměry PET/ethylenglykol 1:5 a 1:18, teplotou depolymerace 170 °C a 190 °C při různých časech trvání procesu. Potvrdili, že glykolýza poskytuje vysoké koncentrace nízkomolekulárních oligomerů, které jsou výbornými

prekurzory pro syntézu vysokomolekulárního PET. V případě hydrolýzy byla objevena vysoká účinnost pro poměr PET/EG 1:18 při 170 °C, kde došlo za 3 hodiny pouze k 5% ztrátě oligomerů. Studie ukazuje, že DSC je vhodnou metodou pro popis různých struktur oligomerů, které jsou tvořeny během chemické recyklace PET.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V kapitole experimentální část jsou popsány použité vzorky, použitý přístroj a metoda, kterou je recyklovaný PET analyzován.

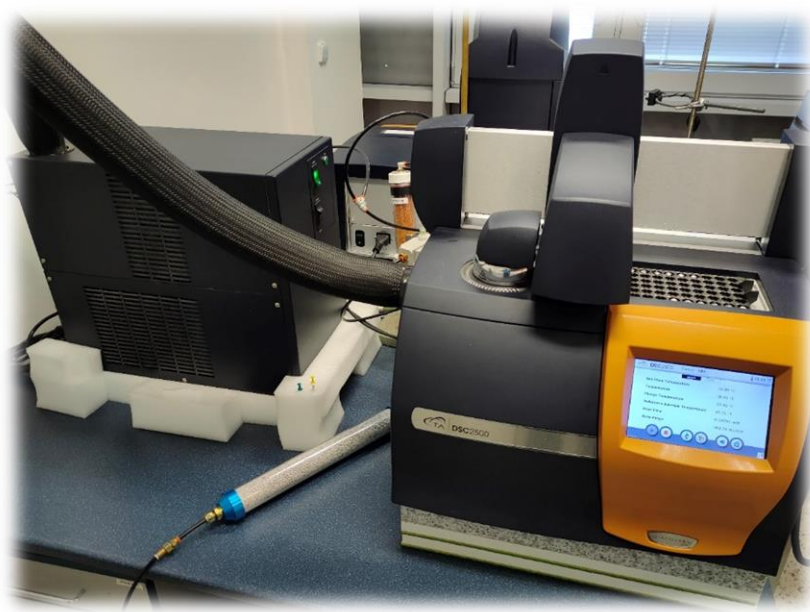
4.1. Použité vzorky

Bylo analyzováno celkem 62 vzorků PET regranulátu, rozdělených do 3 skupin, dle původu či vlastností:

- 32 vzorků skupiny „big bag“, které jsou produktem jedné regranulační linky. Mezi sebou se liší hodnotami vnitřní viskozity, různými aditivy nebo barvou výsledného produktu. Vločky pro jejich výrobu byly dodány různými výrobci, kteří používají odlišné způsoby recyklace a původní PET lahve pochází z různých částí Evropské unie.
- 15 vzorků nazvaných „anomálie“. Odlišují se od nich některými unikátními vlastnostmi. Několik vzorků je částečně degradovaných (stupeň degradace je různý, byl určen měřením vnitřní viskozity), další vzorky mají rozdílné přídavky pigmentu. Tyto anomálie by mohly ovlivnit termické efekty během analýzy a být tak z DSC analýzy patrné.
- 15 vzorků, které pocházejí od různých výrobců, kteří používají rozdílné technologie (viz kapitola 3.2.4.4.). Vlastnosti vzorků by se tedy měly do určité míry lišit.

4.2. Použitý přístroj – kalorimetr DSC 2500, TA Instruments

Termické vlastnosti recyklátu PET byly analyzovány na kalorimetru DSC 2500, TA Instruments, USA, Delaware vybaveným chladičím systémem RCS90.



Obrázek 14: Kalorimetr DSC 2500 s chladičím systémem RCS90

4.3. Nastavení experimentu

Navážka 5-10 mg vzorku byla umístěna do otevřených kelímků (Tzero Aluminium), a ty byly následně umístěny do automatického vzorkovače přístroje. Experiment probíhal při průtoku 50 μ l dusíku (99,999%).

Po automatickém vložení do přístroje byly vzorek a reference zahřívány rychlostí 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ze 30 $^{\circ}\text{C}$ na 300 $^{\circ}\text{C}$, poté stejnou rychlostí chlazeny zpět na 30 $^{\circ}\text{C}$ a znovu zahřívány na 300 $^{\circ}\text{C}$.

První ohřev přímo odráží termickou historii PET – metodu a proces jeho výroby. Zároveň termickou historii vymaže. Fyzikální vlastnosti PET odráží druhý ohřev a chlazení.

4.4. Vyhodnocení

Úvodem byly vyhodnoceny základní parametry přímo v softwaru TRIOS. Naměřené hodnoty byly vyhodnoceny dvěma způsoby – korelační analýzou a analýzou hlavních komponent. Vyhodnocení je popsáno níže.

4.4.1. Software TRIOS

Základní parametry analýzy byly vyhodnoceny v softwaru TRIOS, přímo z DSC křivek.

- 1. ohřev (ze 30 $^{\circ}\text{C}$ na 300 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Byla vždy stanovena teplota tání PET, včetně extrapolovaného náběhu píku, integrací píku byla stanovena entalpie tání. V několika analýzách se vyskytla studená krystalizace, byla stanovena její teplota a entalpie.

- chlazení (z 300 $^{\circ}\text{C}$ na 30 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Z DSC křivky chlazení byla vždy stanovena teplota a entalpie krystalizace, a také teplota skelného přechodu a extrapolované náběhy těchto termických efektů.

- 2. ohřev (ze 30 $^{\circ}\text{C}$ na 300 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Z DSC křivky druhého ohřevu byla vždy stanovena teplota skelného přechodu a teplota a entalpie tání a extrapolované náběhy těchto termických efektů.

Podrobné vyhodnocení v softwaru TRIOS je popsáno níže v diskuzi, pomocí **obrázku 15**.

4.4.2. Korelační analýza

Parametry byly vyhodnoceny v programu MS Excel. Nejprve byly samostatně porovnány jednotlivé parametry pro celé spektrum vzorků. Bylo zde sledováno, jak odlišné vlastnosti vzorků ovlivňují naměřená data.

Na toto vyhodnocení navázala korelační analýza, jejímž cílem bylo najít souvislosti mezi sledovanými parametry v rámci 3 skupin, do kterých byly vzorky rozděleny. U skupiny big bag bylo pozorováno, jakým způsobem ovlivňují použité vločky kvalitu produktu jedné technologické linky. Cílem studia skupiny anomálií bylo zjistit, jak se tyto anomálie projevují na DSC záznamu a jestli je možné je touto metodou detekovat a případně i kvantifikovat. U regranulátu ostatních producentů byly pozorovány projevy termické historie (tj. použité technologie výroby) na kvalitu PET recyklátu.

4.4.3. Analýza hlavních komponent (PCA)

Pro rozšíření a zároveň zjednodušení popisu skupin vzorků byl použit program Statistica, ve kterém byla provedena analýza hlavních komponent (PCA). Touto metodou jsou původní parametry, získané z DSC záznamů, lineárně transformovány na nové, nazvané hlavní komponenty. Základním cílem PCA je transformace původních parametrů do proměnných, kterých je výrazně méně, vystihují celou proměnlivost původních znaků a jsou vzájemně nekorelované. Pomocí PCA je možné v jediné analýze porovnat více nezávislých parametrů. Z tohoto důvodu byla využita pro účely této práce, ve které je posuzováno 15 na sobě nezávislých parametrů.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Parametry získané z DSC záznamů 62 vzorků, rozdělených do 3 skupin, byly posouzeny nejprve čistě dle jednotlivých parametrů, pak korelační analýzou a následně pokročilou PCA. Byly hledány podobnosti, nebo naopak odlišnosti, které by mohly indikovat rozdílné vlastnosti.

Do skupiny vzorků big bag bylo zařazeno celkem 32 vzorků. Vložky pro jejich výrobu byly dodány 9 různými výrobci, kteří používají odlišné technologie, a proto by se z hlediska kvality měly už jen z tohoto důvodu do jisté míry lišit. Vnitřní viskozita regranulátu je přímo úměrná veličina molekulové hmotnosti, závisí na délce polymerního řetězce, a proto je při regranulaci používána jako ukazatel kvality produktu. U sledovaných vzorků se pohybovala v rozmezí 0,66-0,87 dl/g. Obsah acetaldehydu byl u většiny vzorků nižší než 1 ppm. U několika byla tato hodnota překročena, a tak není možné tyto druhy regranulátu použít pro potravinářské účely. Tato skupina obsahuje materiály různých barev, regranuláty bez aditiv i s aditivu. Jak se všechny tyto aspekty projeví na DSC analýze je diskutováno níže.

Mezi anomálie bylo zařazeno 15 vzorků, z nichž 5 je degradovaný materiál (různý stupeň degradace byl označen číselně 1-5, kde 1 je nejmenší degradace, 5 největší). Degradace v tomto případě znamená zkrácení polymerního řetězce PET a snížení vnitřní viskozity, což by se mělo na DSC jasně projevit v různých parametrech. Dále bylo do této skupiny zařazeno 5 vzorků, na kterých byly zkoumány projevy přídavku pigmentu na DSC analýzu. Množství přidávaného pigmentu je v rozmezí 0-1 kg/h. Do této skupiny bylo zařazeno ještě dalších 5 vzorků lišících se pouze dobou vzniku. Všechny vzorky této skupiny prošly pouze částí regranulační linky. Pochází z LSP technologické linky, byly odebrány po peletizaci a neprošly tedy procesem, při kterém jsou odstraňovány těkavé látky a materiál krystalizuje do výsledné podoby (LSP technologie je popsána v kapitole 3.2.4.2.). Od těchto vzorků se očekávají rozdílné vlastnosti oproti ostatním, a to zvláště v krystalizaci.

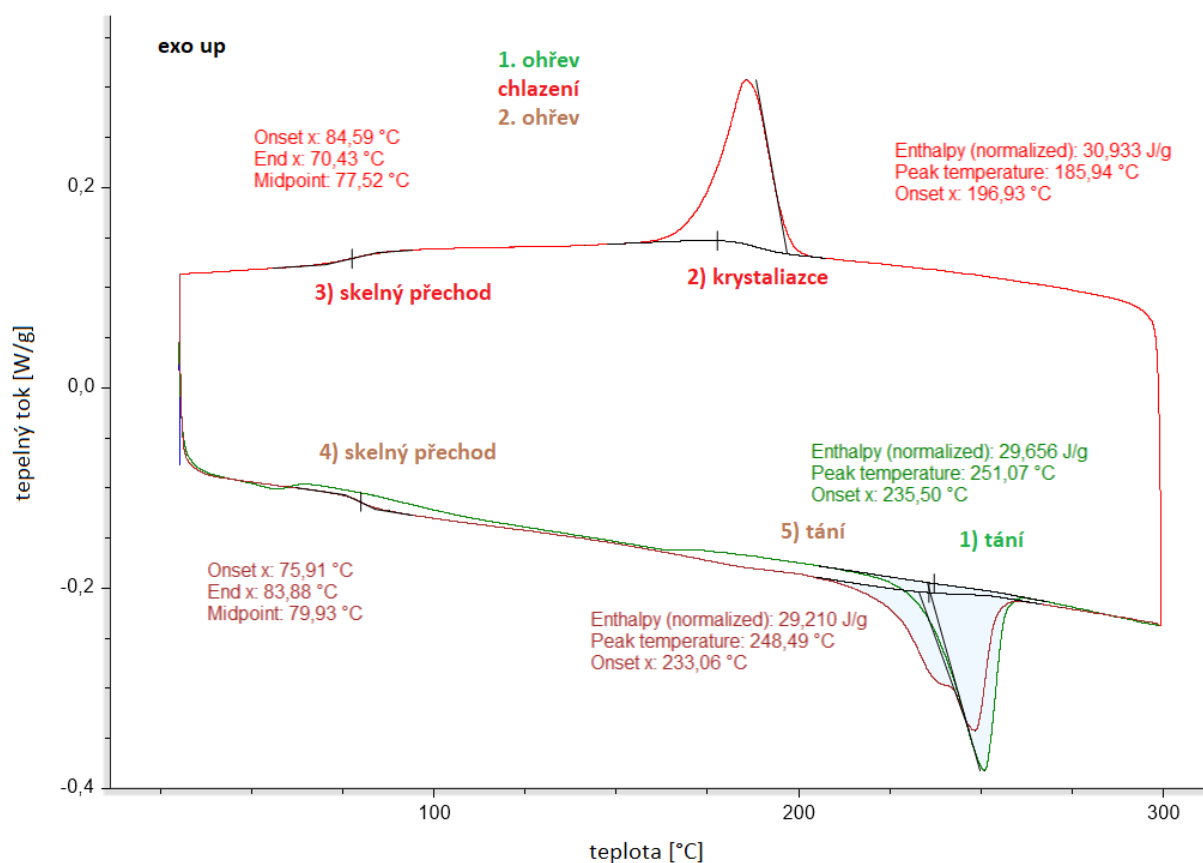
Poslední skupina obsahuje 15 vzorků, z nichž jedním jsou granule panenského PET a ostatní jsou regranuláty různých výrobců. Tito výrobci používají různé regranulační technologie a produkují materiály různých mechanických kvalit, barev, pro potravinářské i jiné účely. Lze tedy předpokládat značné kvalitativní odlišnosti a mnohem slabší korelace mezi jednotlivými parametry, než mezi parametry regranulátu pocházejícího z jedné výrobní linky. Tyto vzorky mají odlišnou termickou historii (ta je dána především technologií výroby), a tak lze očekávat významné rozdíly zejména v entalpii a teplotě tání prvního ohřevu, který je vždy ovlivněn termickou historií.

5.1. Sledované parametry

V DSC záznamech byly identifikovány různé termické efekty, které byly již zmíněny v kapitole 3.3.4.. Z každé analýzy byly jako hlavní parametry zaznamenány entalpie tání a její teplota (obou ohřevů), entalpie a teplota krystalizace a teplota skelného přechodu při chlazení a při druhém ohřevu. Skelný přechod prvního ohřevu není možné touto metodou určit (metoda je popsána v kapitole 4.4.1.), viz **obrázek 15**. Skelný přechod nebylo možné určit ani upravenou metodou, kde byla na začátek experimentu zařazena izoterma při laboratorní teplotě.

Studená krystalizace, která se může vyskytnout při ohřevu semikrystalických polymerů, byla zaznamenána pouze u dvou sledovaných vzorků, a tak jí v dalších kapitolách diskuze není věnována pozornost.

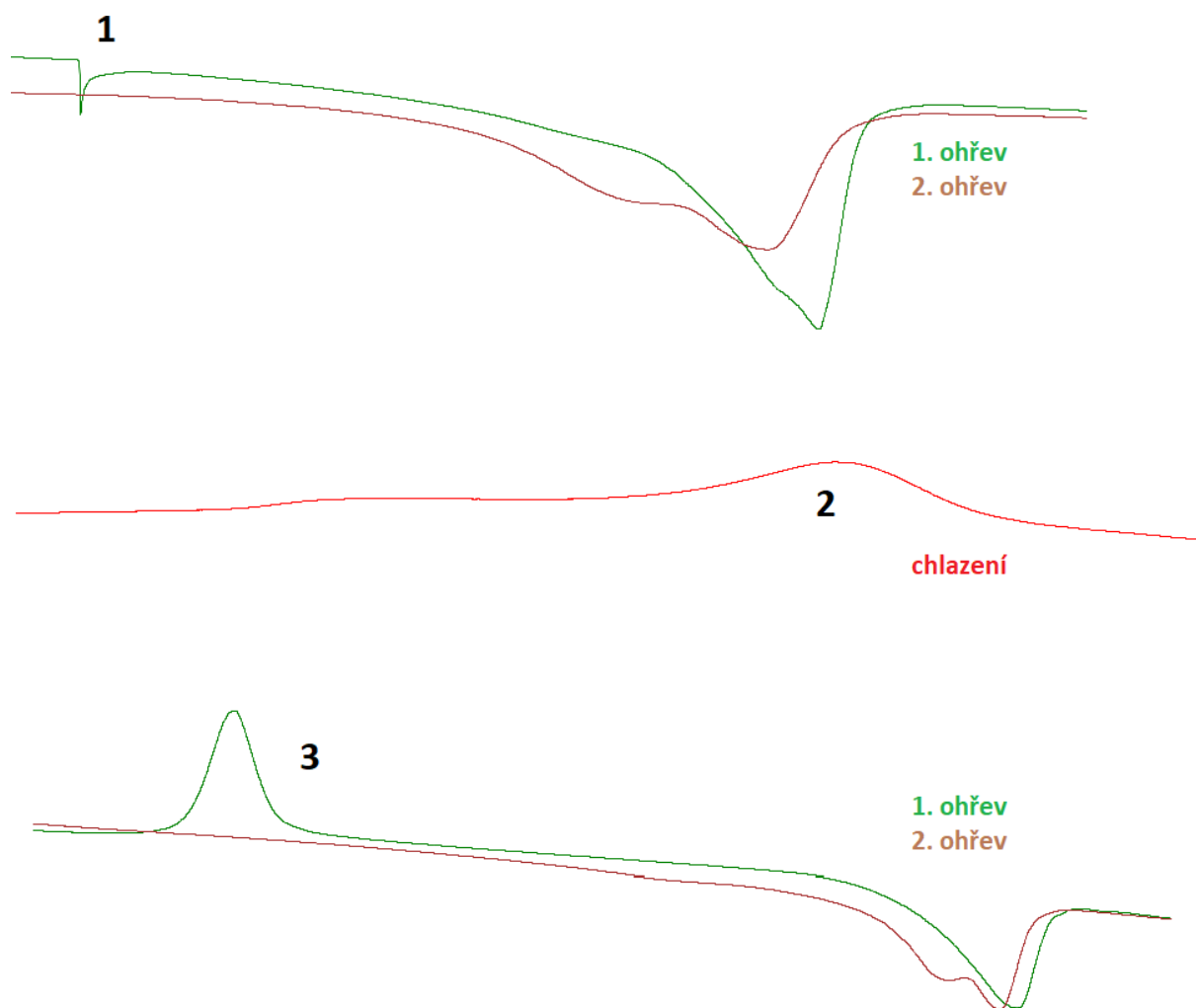
Jako doplňkové parametry byly sledovány také teploty extrapolovaných náběhů píků tání a krystalizace a teploty extrapolovaných náběhů a konců skelných přechodů. **Obrázek 15** je zde jako názorná ukázka, tento tvar měly DSC křivky v naprosté většině záznamů.



Obrázek 15: Sledované parametry DSC analýzy

Každý z parametrů byl samostatně porovnán mezi všemi vzorky a bylo sledováno, jak se vlastnosti vzorků (míra degradace, přidání pigment, materiál od různých výrobců) projevují na každém z parametrů. Nejzajímavější parametry jsou rozepsány v následujících částech diskuze.

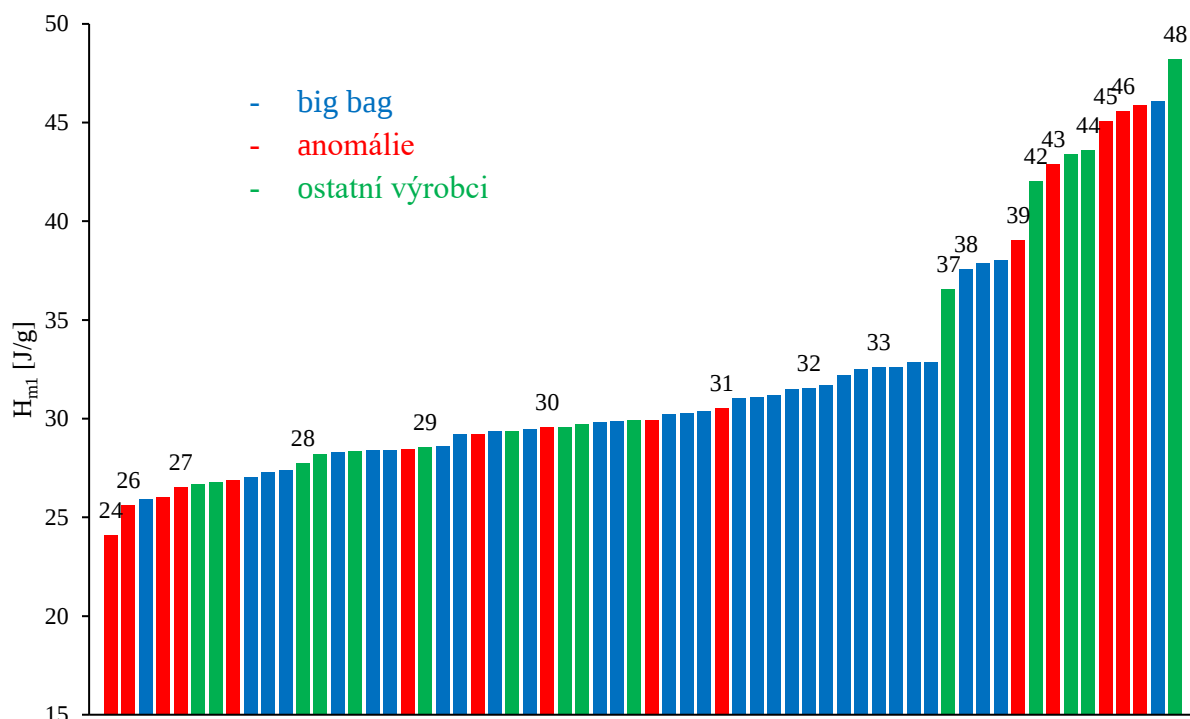
Výjimečně se v záznamech objevovaly anomálie, též popsané v kapitole 3.3.4.. Příklady těchto anomálií jsou zobrazeny na **obrázku 16**. V několika případech byly zaznamenány artefakty při náběhu píku tání (**1**), tudíž v tomto případě nebylo možné vyhodnotit extrapolovaný náběh píku. U dvou vzorků se v grafu objevily velmi široké píky krystalizace (**2**) a u dalších dvou byla při prvním ohřevu detekována již zmíněná studená krystalizace (**3**).



Obrázek 16: Ukázky anomálií: 1 – artefakt při náběhu píku tání, 2 – rozšířený pík krystalizace, 3 – studená krystalizace

5.1.1. Entalpie tání prvního ohřevu

V **grafu 1** je zobrazeno, jak se lišila entalpie tání prvního ohřevu u sledovaných druhů regranulátu.



Graf 1: Entalpie tání prvního ohřevu všech vzorků

Entalpie tání je funkcí krystalinity (je přímo úměrná):

$$\text{krystalinita [\%]} = H_{m1} \cdot 140.$$

Krystalinita byla vypočítána dle literatury [56]. Je tedy patrné, že počáteční krystalinita se mezi vzorky liší. Regranulát s nejnižším krystalickým podílem měl počáteční krystalinitu 17 %, na opačné straně spektra je vzorek s 34% krystalinitou. Jelikož je entalpie funkcí krystalinity, je dále v grafech zobrazena z těchto dvou parametrů vždy jen entalpie, protože je přímo stanovitelná z DSC záznamu.

Vzorky v rozmezí 28-33 J/g, kde entalpie narůstá postupně, můžeme považovat za kvalitativní standard. Je dostatečně zkrystalizovaný (podle naměřené entalpie) a zároveň se zdá (též z naměřené entalpie a také z vizuálního porovnání), že nedošlo k degradaci. Regranulát s nižšími naměřenými hodnotami je pravděpodobně nedostatečně zkrystalizovaný, což by odpovídalo takto sníženým hodnotám entalpie.

Zajímavá je v tomto případě mezera mezi hodnotami entalpie 33 J/g a 37 J/g. Entalpii vyšší než 37 J/g má celkem 14 vzorků. Mezi nimi je všech 5 degradovaných ze skupiny anomálií. Degradace materiálu tedy zvyšuje entalpii tání. Dalších 9 vzorků, které mají vysokou entalpii tání, jsou různými druhy regranulátu ze skupiny big bag a ze skupiny od různých dodavatelů. Liší se však mezi sebou jak výrobci, tak použitými aditivami a dalšími vlastnostmi, tudíž jasnou

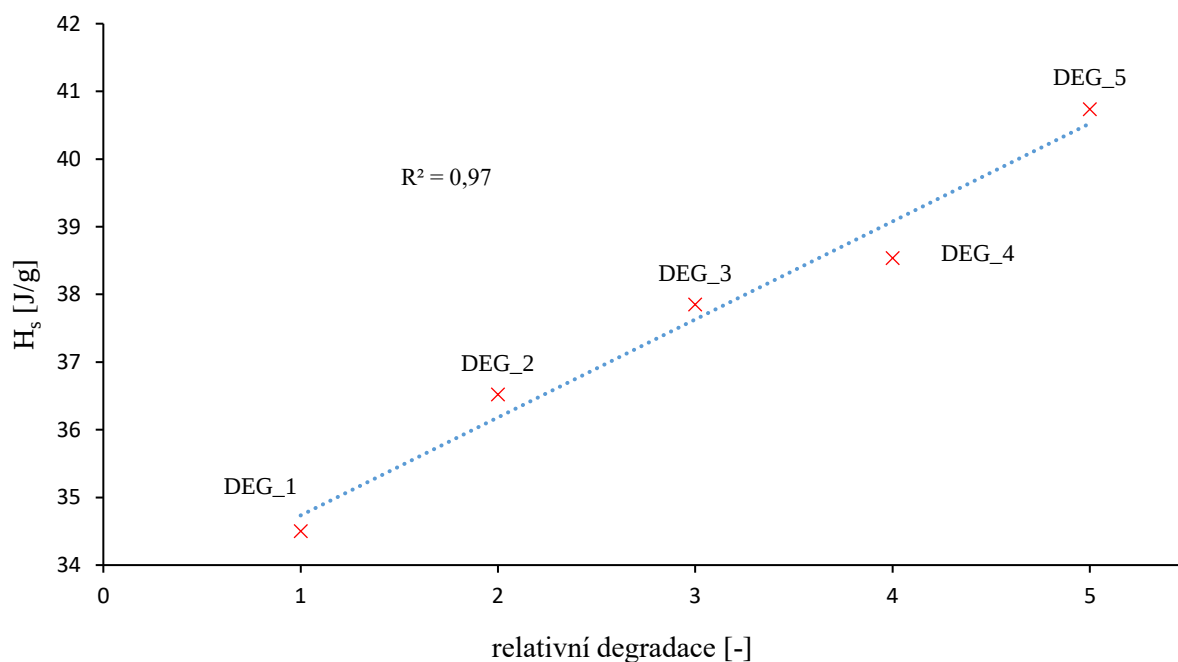
5.1.2. Chlazení - entalpie krystalizace



Největší zastoupení vzorků je mezi hodnotami 29-34 J/g. Od hodnot 35 J/g je možné pozorovat nárůst entalpií. Jedná se znovu o všech 5 degradovaných regranulátů z kategorie anomálií a 3 vzorky z big bag výroby. U jednoho z nich bylo vzhledem k barvě též podezření na degradaci a podle naměřené entalpie by se skutečně o degradovaný materiál mohlo jednat. Další 2 vzorky (označené 733 a 763) jsou vyrobeny z vloček 2 různých dodavatelů. Tyto 2

vzorky jsou naměřenou entalpií od ostatních big bag regranulátů odlišné a pravděpodobně se na nich projevuje vliv kvality vloček – vstupního materiálu pro regranulaci. Mají velmi nízké entalpie tání (vzorky jsou nedostatečně zkrystalizované), ale mají vysoké entalpie krystalizace, tento trend je podrobně rozebrán níže.

Zmíněné degradované materiály ze skupiny anomálií mají relativní míru degradace 1-5. Mezi sebou se liší pouze stupněm degradace. Bylo zjištěno, že entalpie krystalizace přímo závisí na stupni degradace. Koeficient determinace je $R^2 = 0,97$. Závislost je zobrazena v grafu 3.

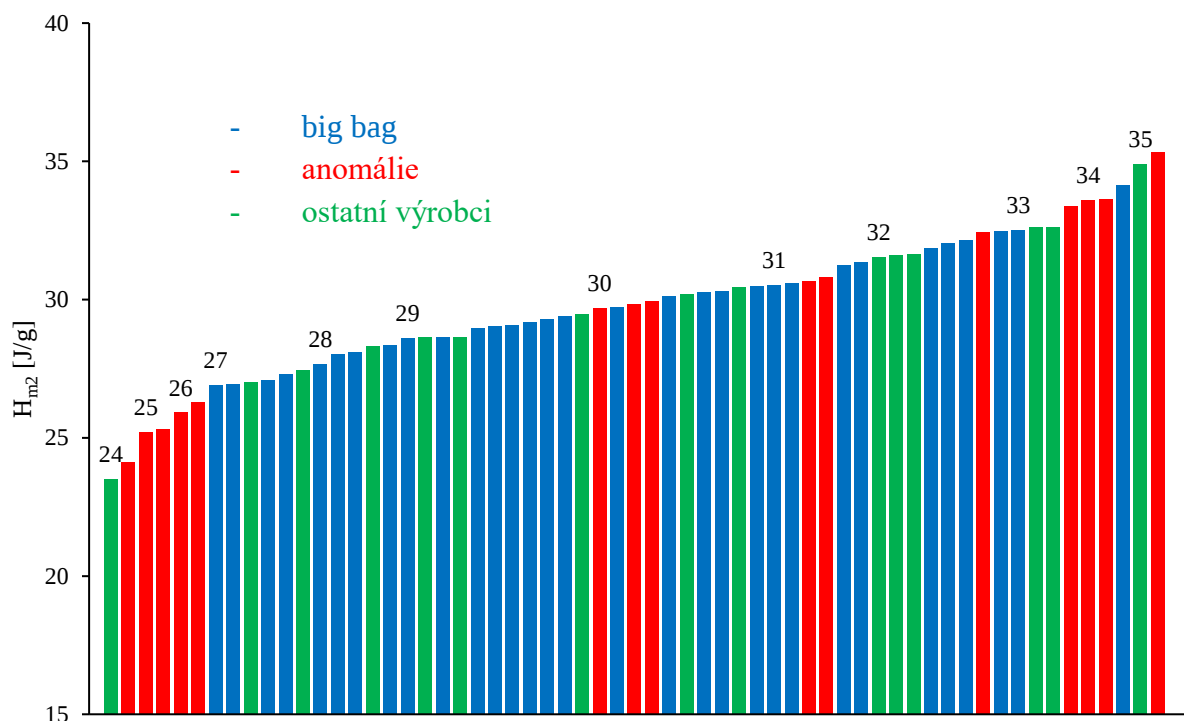


Graf 3: Závislost entalpie krystalizace na stupni degradace

To znamená, že pokud bychom měli vzorek s neznámou mírou degradace a příslušný standardní materiál (odlišovaly by se pouze stupněm degradace), mohli bychom pomocí DSC metodou kalibrační křivky míru degradace neznámého vzorku stanovit.

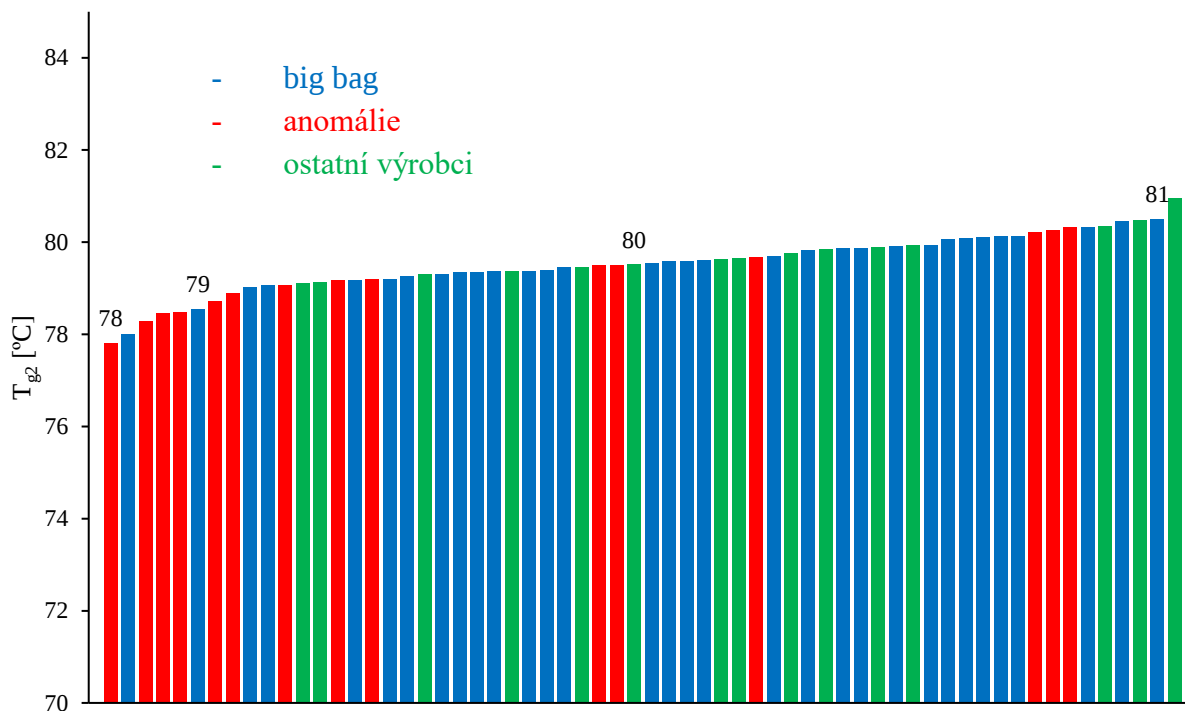
5.1.3. Entalpie tání druhého ohřevu

V **grafu 4** je zobrazeno, jak se lišila entalpie tání druhého ohřevu u sledovaných druhů regranulátu.



5.1.4. Teplota skelného přechodu

Teplota skelného přechodu při chlazení i při druhém ohřevu se u všech analyzovaných vzorků pohybuje ve velmi úzkém rozmezí. Teplota skelného přechodu pozorovaného při chlazení je v rozmezí 76-79 °C, u druhého ohřevu 78-81 °C. Ze statistického hlediska se jedná o velmi malé rozdíly a tento parametr tedy pravděpodobně není spolehlivý pro posouzení kvality PET.



Graf 5: Teplota skelného přechodu druhého ohřevu všech vzorků

Zajímavý trend lze pozorovat u skelného přechodu při druhém ohřevu, v **grafu 5**. Ze 7 vzorků s nejnižší teplotou skelného přechodu je 5 z nich degradovaných a 2 jsou z big bag výroby (označené 733 a 763, které se od ostatních big bag kvalitativně odlišují). Za povšimnutí stojí také vzorek s nejvyšší naměřenou teplotou, který je od ostatních vzdálen přibližně o 0,5 °C. Jedná se o jediný vzorek panenského PET v této sadě.

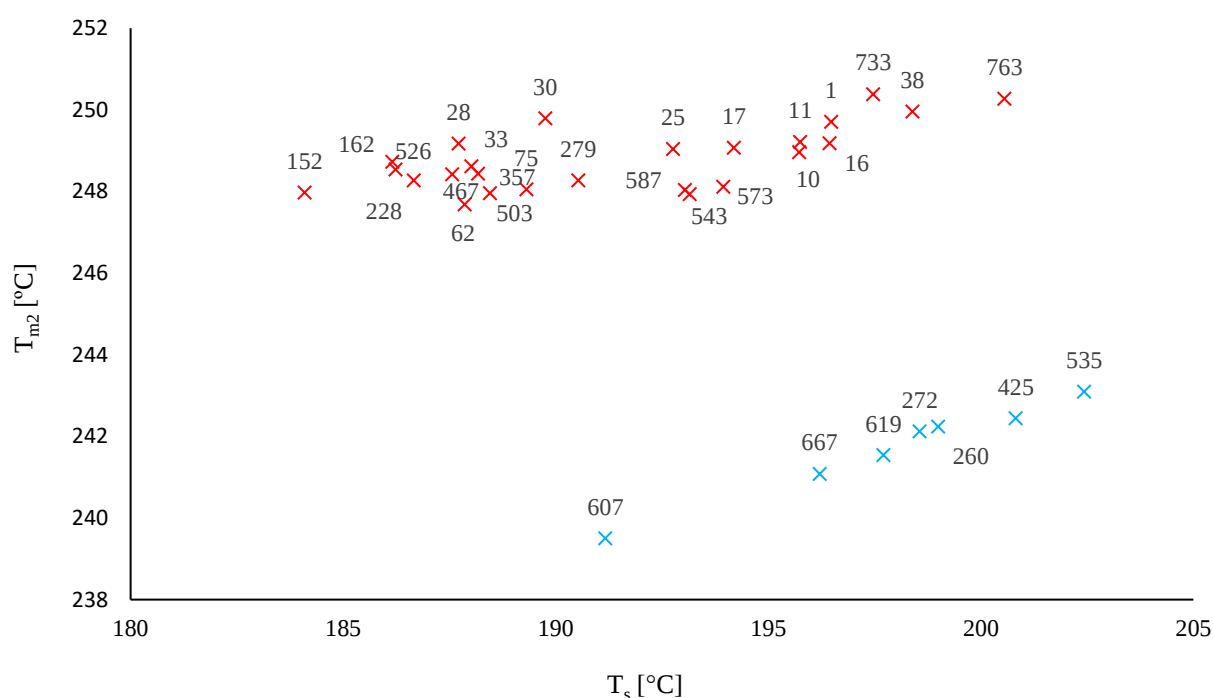
Můžeme tedy uvažovat o tom, že vzorky s teplotou skelného přechodu druhého ohřevu nižší než 80 °C by mohly být degradované. Naopak kvalitnější recyklovaný PET, který má vyšší molekulovou hmotnost, stejně jako panenský PET, by měl dosahovat teploty skelného přechodu minimálně 80 °C. Zdá se, že čím vyšší je molekulová hmotnost PET, tím má vyšší teplotu skelného přechodu druhého ohřevu. Teplota skelného přechodu druhého ohřevu by tedy mohla být jistým indikátorem kvality PET. Z důvodu velmi malých, statisticky téměř nevýznamných, naměřených rozdílů by však bylo vhodné toto tvrzení ověřit jinou metodou.

5.2. Korelační analýza

V této části je diskutováno, jak jsou v rámci skupin na sobě závislé naměřené parametry a jak jsou tyto korelace ovlivněny vlastnostmi materiálu. Nejsilnější korelace lze předpokládat ve skupině anomálií, ve které jsou skupinky vzorků lišící se pouze určitou vlastností (přídavek pigmentu, degradace). Naopak v případě regranulátu od ostatních producentů lze předpokládat kvalitativní rozdíl a slabší korelace z důvodu rozdílných vstupních materiálů a rozdílných technologií výroby vloček a samotného regranulátu. Podobně u vzorků big bag lze předpokládat, že nebudou korelace existovat. V tomto případě ale z toho důvodu, že vzorky pochází ze stejné regranulační linky, a kvůli tomu budou v grafech tvořit spíše shluky s podobnými naměřenými hodnotami.

5.2.1. Big bag

Nejvýraznějším trendem, který lze v rámci této skupiny pozorovat, je rozdělení na dvě části podle teploty tání druhého ohřevu (T_{m2}). Z celkových 32 vzorků má 7 teplotu tání v rozmezí 240-243 °C a všechny ostatní v rozmezí 248-250 °C. Také zde byla zjištěna závislost teploty tání při druhém ohřevu na teplotě krystalizace, tato závislost je znázorněna v **grafu 6**.

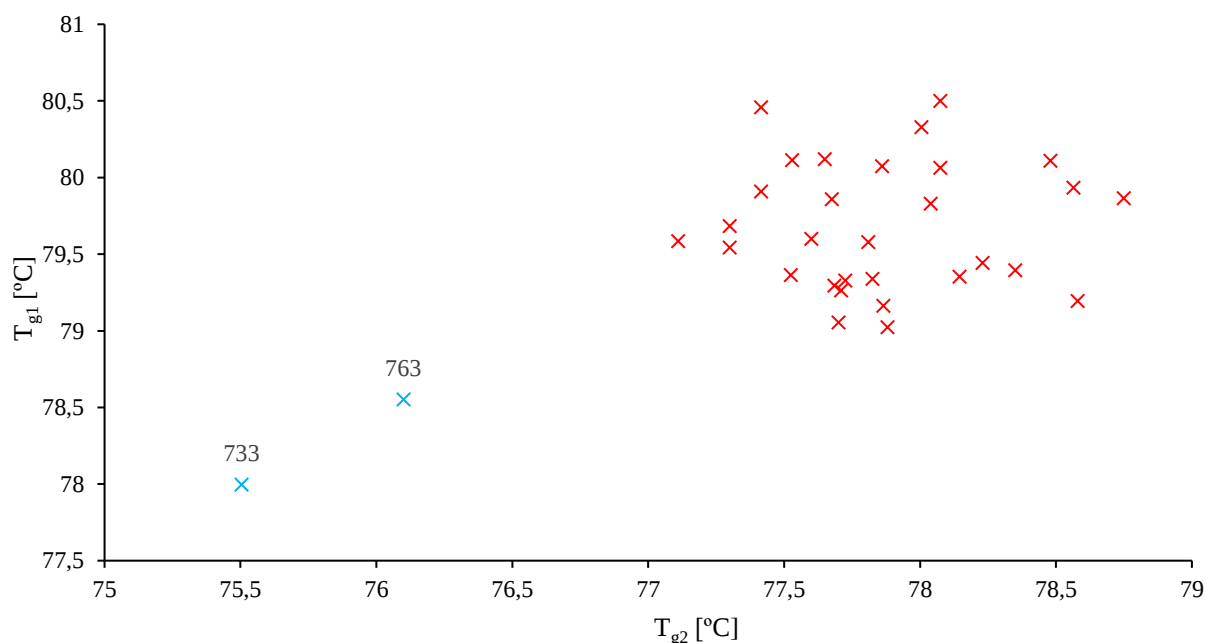


Graf 6: Závislost teploty tání druhého ohřevu (T_{m2}) na teplotě krystalizace (T_s)

Z grafu je zřejmé, že tyto dvě skupiny vzorků jsou kvalitativně odlišné. Ze skupiny s nižší teplotou tání byly 4 vzorky (260, 272, 619, 667) vyrobeny z vloček stejného výrobce (a žádné další big bag vzorky nejsou z vloček tohoto výrobce). Dá se tedy předpokládat, že rozdílná kvalita regranulátu je v tomto případě přímým důsledkem technologie výroby PET vloček.

Vzorky s vyšší teplotou druhého tání můžeme podle teploty krystalizace rozdělit na dvě skupiny. První skupina je v rozmezí teplot 184-190 °C, druhá v rozmezí 193-200 °C a je mezi nimi patrný rozestup. Mezi těmito skupinami je pravděpodobně určitý kvalitativní rozdíl. Použitou metodou však nebyla odhalena konkrétní příčina těchto odlišností. Zdá se, že rozdíly nejsou způsobeny technologií výroby vloček ani přidanými aditivami.

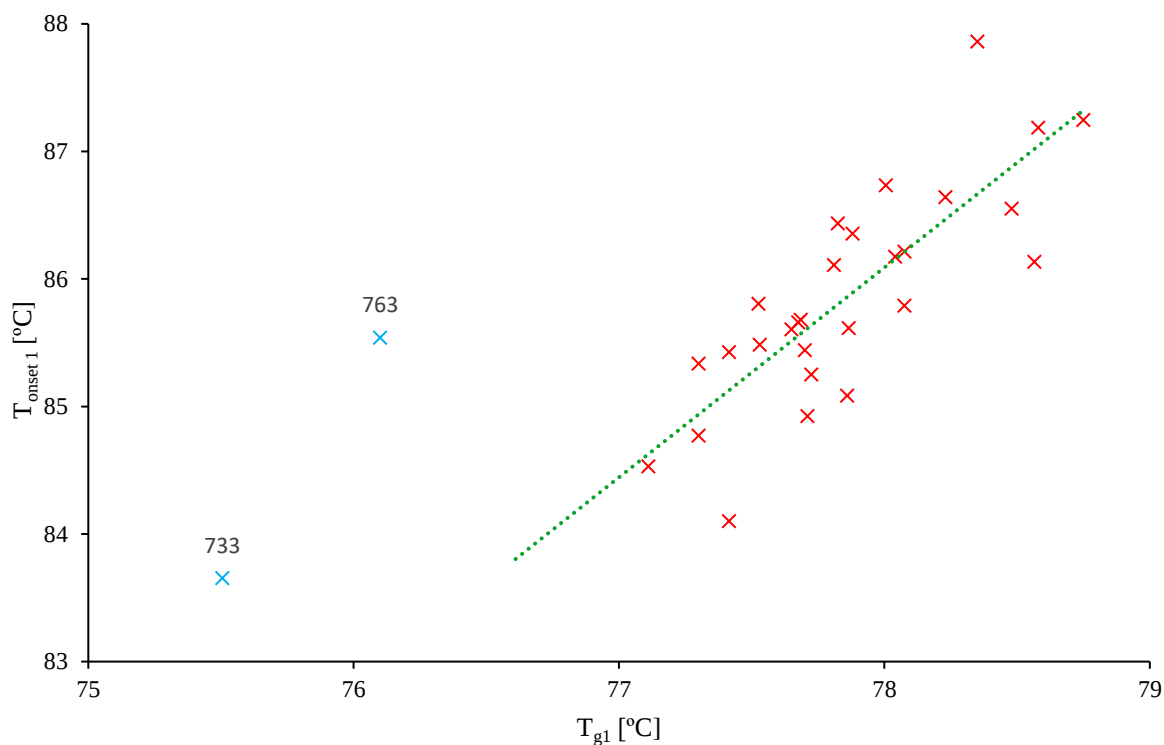
Korelace teploty skelného přechodu chlazení a druhého ohřevu (v **grafu 7**) odhaluje odlišnost dvou vzorků (733 a 763), pro které byla naměřena nejnižší teplota obou skelných přechodů z celé škály regranulátů. Vločky pro jejich výrobu pocházejí od dvou různých výrobců a žádný další regranulát není vyroben z vloček těchto výrobců. Odlišnost těchto vzorků od ostatních ze skupiny big bag byla zaznamenána již ze sloupcových grafů, kde pro tyto dva regranuláty byly často měřeny minimální nebo maximální hodnoty několika parametrů. Entalpií krystalizace se blížily degradovaným materiálům, naopak entalpií tání se blížily nedostatečně zkrystalizovaným materiálům. Vzhledem k tomu, že všechny vzorky byly zpracovány na jedné lince, to může potvrzovat domněnku, že kvalita vstupního materiálu má zásadní vliv na výsledný regranulát.



Graf 7: Korelace skelného přechodu chlazení (T_{g1}) a druhého ohřevu (T_{g2})

To potvrzuje i fakt, že všechny teploty skelného přechodu ostatních vzorků této skupiny vzorků jsou ve velmi úzkém rozmezí, a tak je z hlediska kvality není možné na základě těchto parametrů odlišit. Podobná kvalita je u big bag produktů očekávána a zároveň vyžadována. Veškeré produkty této linky by měly být co možná nejvyšší, tudíž by měly mít podobné vlastnosti, což by se na DSC záznamech mělo projevit tak, že budou měřeny podobné hodnoty napříč celým spektrem regranulátů. Pokud bude následně provedena analýza korelací mezi těmito vzorky, budou z grafu patrné shluky tak, jako v tomto případě (s výjimkou vzorků 733 a 763), které jsou důkazem těchto podobností a vysoké kvality.

Ověřit rozdílnou kvalitu vzorků 733 a 763 lze z **grafu 8**. Za předpokladu, že je skupina vzorků stejně kvalitní, měla by být teplota extrapolovaného náběhu píku skelného přechodu a teplota skelného přechodu při chlazení v přímé úměře a v úzkém rozmezí. U všech ostatních vzorků je korelace znatelná, ale vzorky 733 a 763 jí jasně neodpovídají a jsou tedy skutečně odlišné.

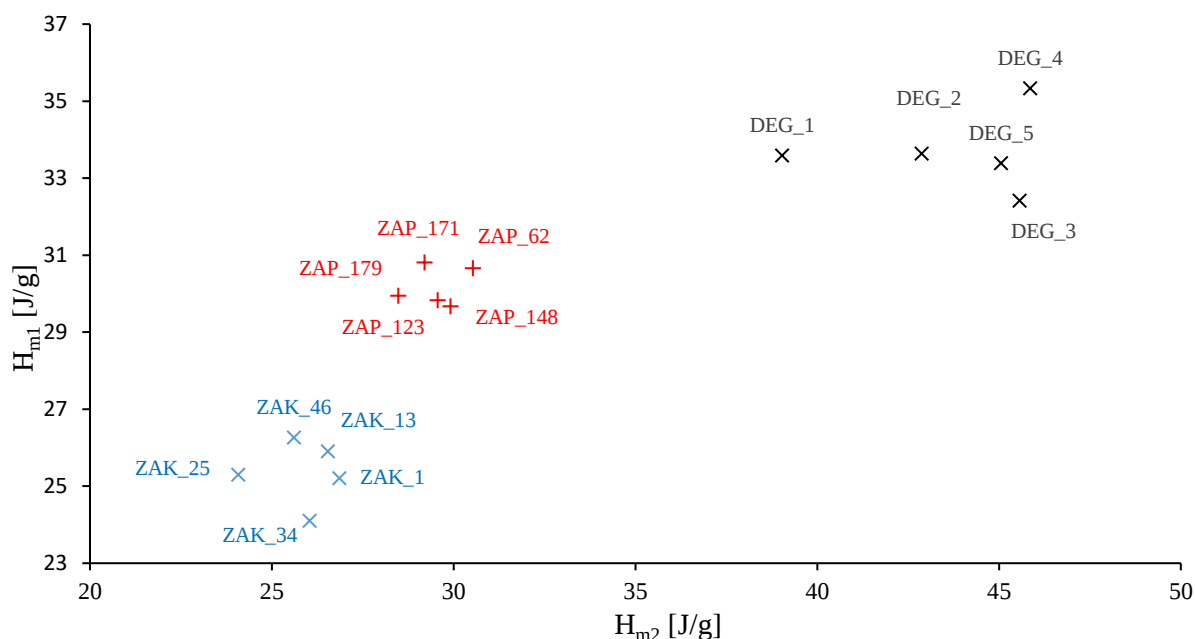


Graf 8: Závislost extrapolovaného náběhu píku skelného přechodu ($T_{onset 1}$) a teploty skelného přechodu (T_{g1}) při chlazení – potvrzení odlišností vzorků 733 a 763

5.2.2. Anomálie

Tato skupina obsahuje celkem 15 vzorků, které neprošly celou technologickou linkou a je na nich sledována účinnost LSP procesu. Detaily a očekávané výsledky byly uvedeny v počátečních odstavcích diskuze. Rozdílné vlastnosti vzorků těchto tří podskupin lze nejlépe pozorovat ze závislosti entalpie prvního a druhého tání (viz **graf 9**). Zde je jasně zřetelné, že jsou rozděleny do 3 oblastí grafu. Podle předpokladu jsou u všech 5 vzorků z každé skupiny relativně malé rozdíly entalpie prvního tání, což znamená, že mají podobnou tepelnou historii (byly vyrobeny stejnou technologií). U vzorků s označením ZAK a ZAP lze pozorovat též úzké rozmezí hodnot entalpie druhého tání. Lze tedy konstatovat, že jejich vzájemné odlišnosti entalpii tání neovlivňují. To například znamená, že přidavek pigmentu pravděpodobně krystalinitu produktu neovlivňuje.

V případě degradovaných materiálů je situace odlišná, entalpie tání se v rámci této skupiny liší o 3 J/g. Tento jev je v souladu s očekáváním, protože s degradací se mění fyzikálně-chemické vlastnosti PET, které by z hodnot entalpie tání měly být patrné.



Graf 9: Závislost entalpií prvního (H_{m1}) a druhého (H_{m2}) ohřevu u anomálií

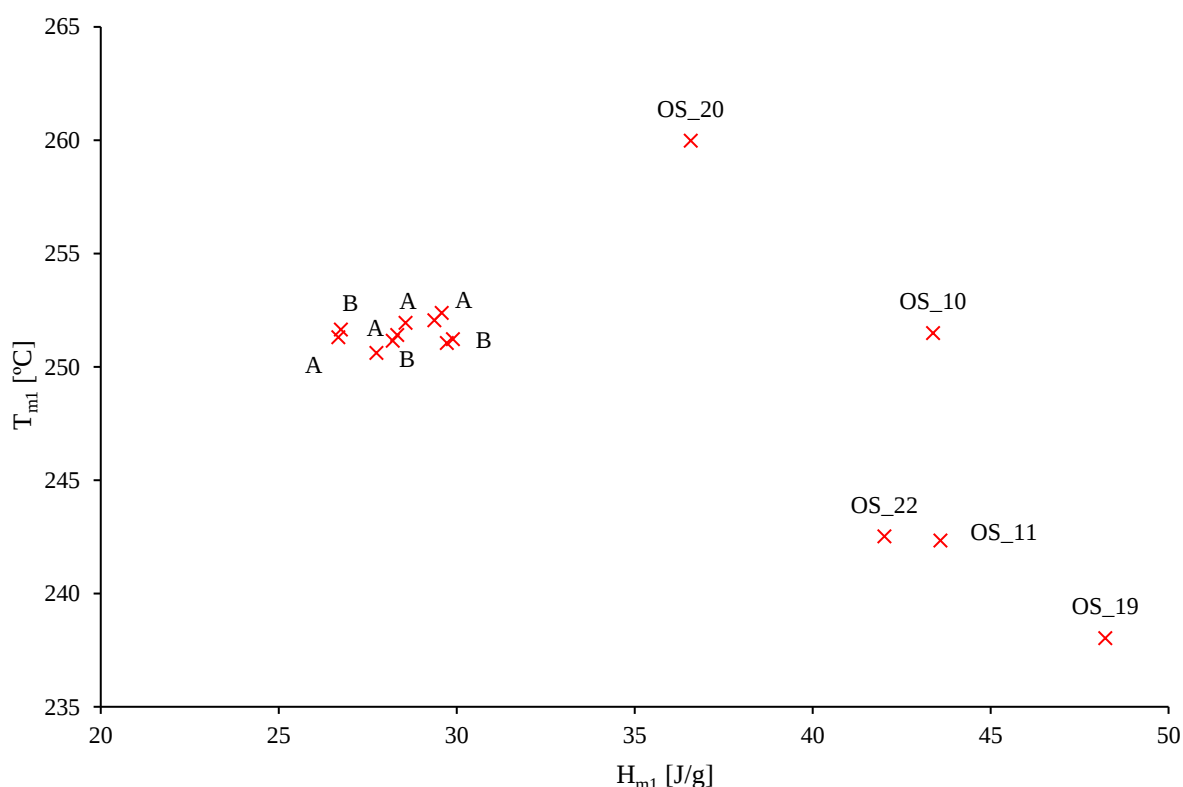
Způsob, kterým je možné stanovit relativní míru degradace pomocí metody DSC, je již popsán výše (viz **graf 3**). Bylo zjištěno, že entalpie krystalizace přímo závisí na stupni degradace.

Pro vzorky s přidavkem pigmentu byla provedena korelační analýza, kde bylo pozorováno, zda existuje závislost některého z naměřených parametrů na přidavku pigmentu. Bylo zjištěno, že množství přidaného pigmentu nekoreluje s žádným sledovaným parametrem. Pravděpodobně tedy použitou metodou není možné rozlišit vzorky na základě různého množství přidaného pigmentu.

5.2.3. Regranulát ostatních výrobců

V rámci této skupiny jsou naměřené parametry v poměrně širokém rozmezí. Je to způsobeno zejména rozdílnými technologiemi, které různí výrobci používají. Vločky, které používají jako surovinu, pochází též z rozdílných výrobních linek. Produkují materiály různé kvality, různé krystalinity, recyklát pro potravinářské i ostatní účely.

Rozdílné technologie by se měly projevit v DSC záznamu zejména na prvním ohřevu, proto je v **grafu 10** zobrazena korelace teploty a entalpie prvního tání. Tyto dva parametry by měly nejlépe odrážet krystalinitu a taktéž rychlost ohřevu, chlazení a dobu krystalizace při výrobě.

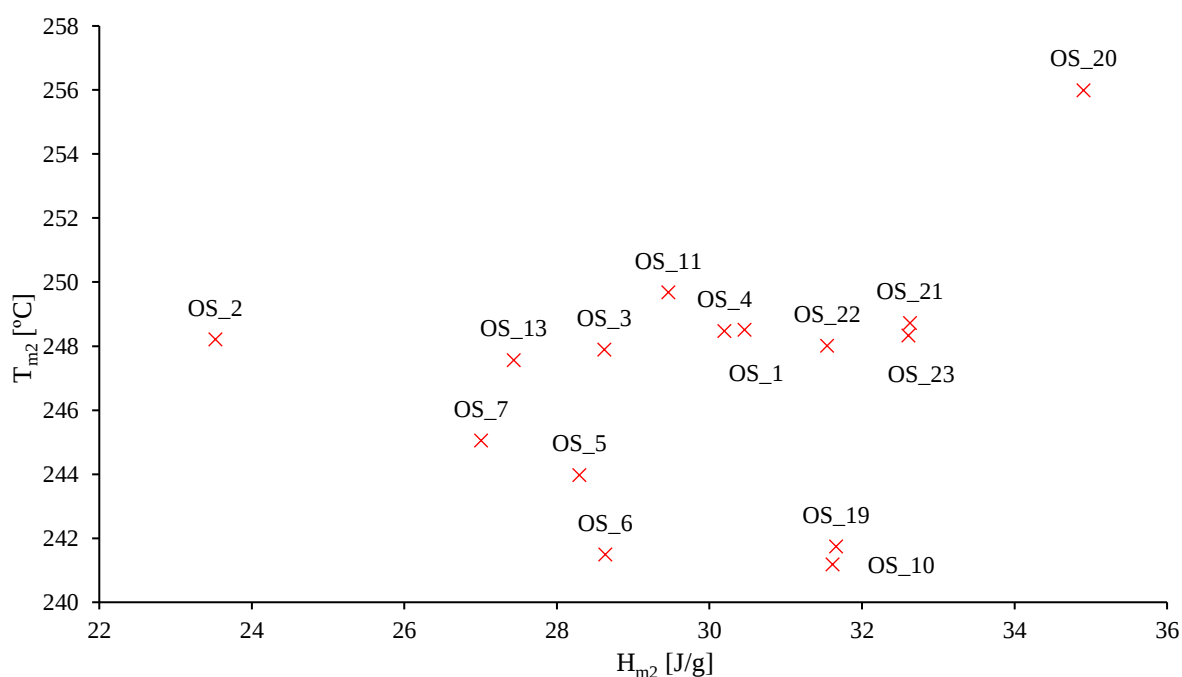


Graf 10: Závislost teploty tání (T_m) na entalpii tání (H_{m1}) prvního ohřevu regranulátu ostatních výrobců

Z celkových 15 vzorků 4 pocházejí od výrobce A, 3 pocházejí od výrobce B, každý další od jiného výrobce. V grafu je patrný shluk 10 vzorků, které mají velmi podobné teploty tání (251-252 °C) a též entalpie tání (27-30 J/g). V tomto úzkém rozmezí jsou jak všechny vzorky od výrobce A, tak všechny vzorky od výrobce B. Je tedy potvrzeno, že vzorky vyrobené na jedné technologické lince mají podobné parametry prvního ohřevu, a že první ohřev odráží tuto termickou historii. Lze předpokládat, že jak výrobci A a B, tak i další 3, jejichž vzorky mají tyto parametry v úzkém rozmezí, používají stejnou technologii, to znamená zařízení od stejného výrobce. Stejně tak lze předpokládat podobnou technologii výroby OS_11 a OS_22, které mají naměřené hodnoty podobné.

Vzorky OS_10 a OS_19 se odlišují a byly tedy zřejmě vyrobeny rozdílnými technologiemi. Vzorek OS_20 je v rámci této skupiny anomálie, jedná se o panenský PET. Má jednoznačně nejvyšší teplotu tání (což bylo zaznamenáno již ze sloupcových grafů) a termickou historií recyklovaným materiálům neodpovídá. Je to dáno tím, že syntéza panenského PET a mechanická recyklace jsou naprosto rozdílné technologie. Panenský PET je syntetizován za účasti katalyzátoru, naopak při recyklaci jsou prováděny mechanické a termické procesy, obvykle bez účasti katalyzátoru. To potvrzuje i umístění vzorků OS_10 a OS_19. Vzorky panenského a recyklovaného PET je tedy možné tímto způsobem (pomocí teploty a entalpie prvního tání) identifikovat.

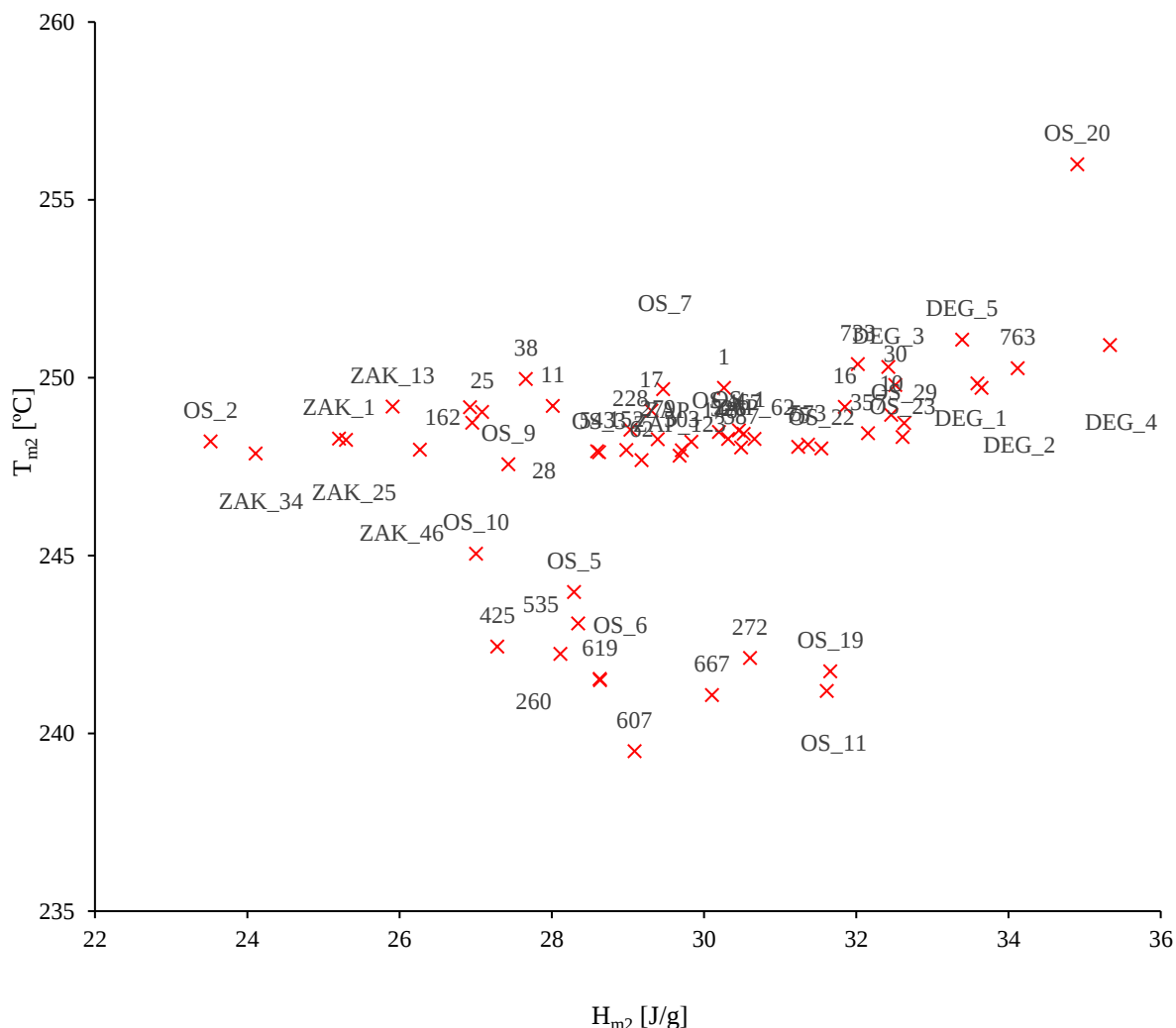
Pro porovnání a znázornění, jakým způsobem je termická historie prvním ohřevem vymazána, je zde uveden **graf 11**. Tentokrát se jedná o korelaci teploty a entalpie druhého tání. Na první pohled je zřejmé, že naměřené hodnoty jsou v mnohem užším rozmezí. Výrazně znovu vyčnívá OS_20, panenský PET, a také OS_2 (od výrobce A), který má sníženou entalpii tání, což může být zapříčiněno nízkým podílem krystalické části. Ostatní vzorky jsou v úzkém rozmezí entalpie 27-33 J/g a v rozmezí teplot 241-250 °C.



Graf 11: Závislost teploty tání (T_{m2}) na entalpii tání (H_{m2}) druhého ohřevu regranulátu ostatních výrobců

5.2.4. Korelace parametrů všech vzorků

Závěrem byly sledovány korelace již výše uvedených parametrů, tentokrát napříč celým spektrem vzorků, s cílem nalézt podobné vlastnosti napříč skupinami.



Graf 12: Závislost teploty tání (T_{m2}) na entalpii (H_{m2}) druhého ohřevu

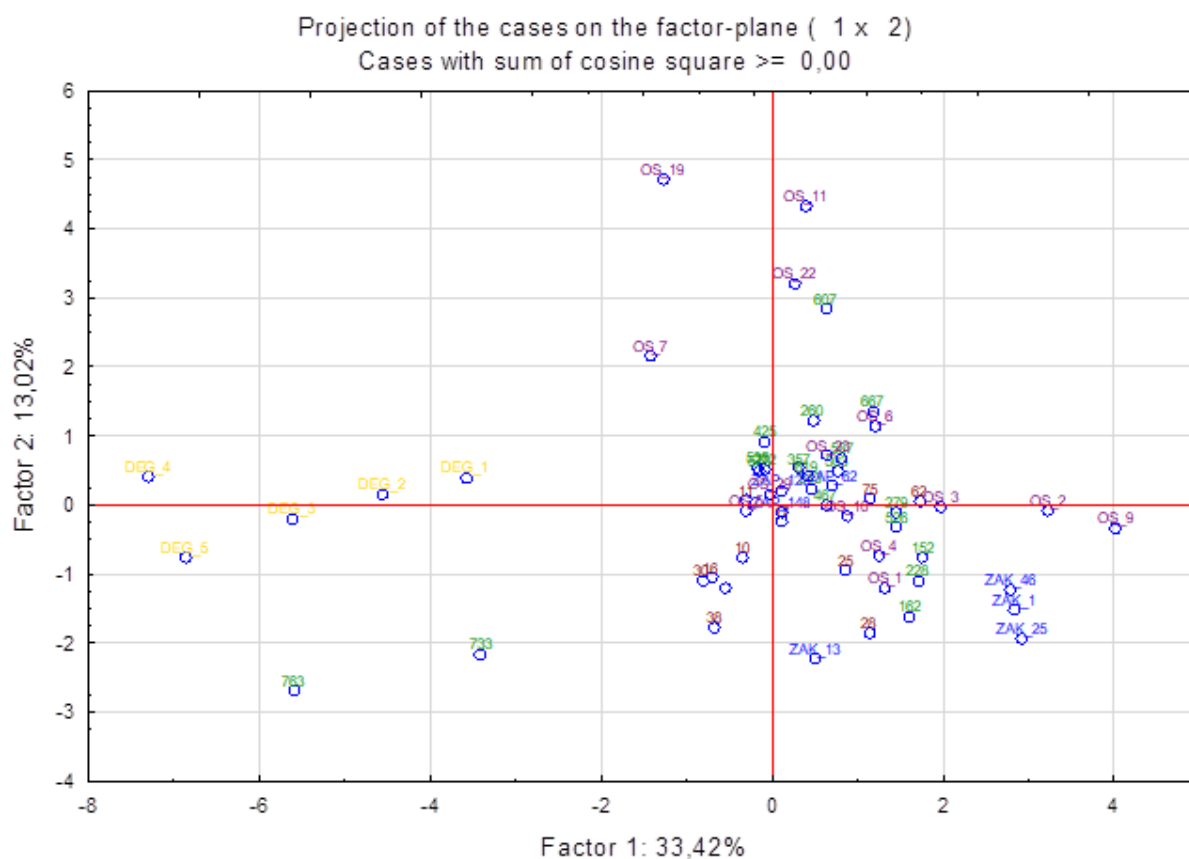
V **grafu 12** lze znovu pozorovat výraznou odlišnost panenského PET (OS_20), který má nejvyšší teplotu druhého tání a entalpii druhého tání se mu blíží pouze degradované materiály. Degradovaným regranulátům se zde velmi blíží vzorek 763 z big bag výroby, a to oběma parametry. Je to jeden ze dvou regranulátů, které se v rámci skupiny big bag značně lišily od ostatních. Zdá se tedy, že v tomto případě by se skutečně mohlo jednat o degradovaný vzorek.

Nejnižší entalpie druhého tání mají vzorky s přidavkem pigmentu (ZAK) a jeden vzorek od jiného výrobce (OS_2), což už bylo zjištěno ze sloupcových grafů. OS_2 má také teplotu tání, která odpovídá těmto vzorkům s pigmentem, se sníženou kvalitou. Lze tedy předpokládat, že OS_2 má značně sníženou krystalinitu a je méně kvalitní než regranulát dalších výrobců.

5.3. Analýza hlavních komponent (PCA)

Pro potvrzení domněnek získaných posuzováním sloupcových grafů (vždy jeden parametr) a korelační analýzou (vždy dva parametry) byla použita vícerozměrná analýza hlavních komponent. Jedinou analýzou bylo zpracováno 15 pozorovaných parametrů kvality PET.

Grafem 14 by měly být potvrzeny základní informace o vzorcích, které byly předchozí analýzou získány.



Graf 14: Analýza hlavních komponent všech vzorků

Kvalitativní standard regranulátu je kolem souřadnic [0;0], těmito hodnotám se podle očekávání blíží většina big bag vzorků. Odchylka je u vzorku 604 a dále u 733 a 763, u kterých je tímto grafem potvrzena kvalitativní odlišnost od standardu a požadovaných vlastností big bag recyklátu.

Degradace PET radikálně mění vlastnosti, které se na DSC záznamu projevují. Faktorem 1 se degradovaný PET naprosto odlišuje od ostatních, v tom se jim podobají pouze vzorky 733 a 736. Podle této analýzy jsou tyto dva vzorky pravděpodobně degradované, ale od DEG_1-5 se liší určitými vlastnostmi (faktor 2 neodpovídá). Z **entalpie tání prvního ohřevu** bylo podezření na degradaci několika dalších vzorků z důvodu vysoké entalpie. PCA tyto domněnky vyvrací. O degradaci se s velkou pravděpodobností nejedná a vysoká entalpie tání je důsledkem vysoké krystalinity (při výrobě PET pravděpodobně krystalizoval delší dobu).

Panenský PET (OS_20) je od recyklátu naprosto odlišný. V případě této PCA, kdy uvažujeme všech 15 parametrů, leží tak daleko od hodnot standardní kvality recyklátu, že jej do grafu nebylo možné umístit. Metodou DSC lze tedy spolehlivě určit, zda se jedná o recyklát nebo nově syntetizovaný PET.

Regranuláty s přídavkem pigmentu, které neprošly celou linkou (ZAK), mají nižší kvalitu než standard (jedná se zde pravděpodobně o nižší podíl krystalické části). Problém s nízkou krystalinitou je pravděpodobný také v případě OS_2 a OS_9, které mají vysoký faktor 2.

Regranuláty pocházející z linek různých výrobců (vzorky OS) mají mnohem větší celkový rozptyl parametrů než big bag regranuláty, které byly vyrobeny jednou linkou (pokud nebudeme uvažovat 733 a 763, které jsou v rámci big bag anomáliemi). To potvrzuje domněnku, že technologie výroby zásadně ovlivňuje kvalitu výstupního materiálu a lze ji touto metodou rozlišit. Zároveň můžeme konstatovat, že i přes značné rozdíly, zejména v krystalinitě, regranulátu ostatních výrobců, žádný z těchto vzorků pravděpodobně není degradovaný.

6. ZÁVĚR

Metoda DSC byla využita pro studium skelného přechodu, tání a krystalizace 61 vzorků recyklovaného PET a pro porovnání též jednoho vzorku panenského PET. Při prvním ohřevu vzorku byly pozorovány termické efekty ovlivněné termickou historií materiálu. Následně byl vzorek chlazen a poté znovu zahříván a zde byly sledovány termické efekty dané jeho termofyzikálními vlastnostmi.

Z entalpie tání prvního ohřevu bylo zjištěno, že krystalinita regranulátu se pohybuje v poměrně širokém rozmezí (17-34 %). 14 vzorků mělo značně zvýšenou entalpii prvního tání, což bylo způsobeno technologií výroby, kdy vzorky krystalizovaly delší dobu, nebo se jednalo o degradovaný PET.

Entalpie krystalizace se kromě výjimek pohybovala v rozmezí 31-35 J/g. Bylo zjištěno, že stupeň degradace PET přímo ovlivňuje entalpii krystalizace. Díky tomuto parametru byla navržena metoda, kterou je možné stanovit míru degradace neznámého vzorku na základě použité metody DSC.

Z naměřených hodnot entalpie druhého tání bylo potvrzeno, že termická historie je prvním ohřevem vymazána a z druhého ohřevu sledujeme pouze termofyzikální vlastnosti. Bylo prokázáno, že vzorky, které prošly pouze částí výrobní linky, jsou nedostatečně zkrystalizované, tudíž méně kvalitní než standard.

Teplota skelného přechodu při chlazení i při druhém ohřevu se pohybovala ve velmi úzkém rozmezí. Nejnižší teplotu skelného přechodu měly degradované regranuláty. Při druhém ohřevu byla naměřena jednoznačně nejvyšší teplota skelného přechodu u panenského PET.

Korelační analýzou big bag regranulátu bylo prokázáno, že kvalita výstupního materiálu je závislá na kvalitě vstupní suroviny, tedy PET vložek, které byly pro výrobu dodány různými výrobci. Výrobce regranulátu má podobně kvalitní PET napříč výrobou, až na výjimky způsobené použitím méně kvalitních vložek. Tyto výjimky byly odhaleny korelací teplot skelného přechodu chlazení a druhého ohřevu. Tato odlišnost byla následně potvrzena korelací mezi teplotou skelného přechodu při chlazení a teplotou extrapolovaného náběhu tohoto skelného přechodu.

Vzorky s anomálními vlastnostmi byly rozděleny na základě korelace entalpie tání prvního a druhého ohřevu, kde bylo prokázáno, že se mezi sebou kvalitou značně liší. Bylo potvrzeno, že pomocí DSC můžeme pozorovat degradaci PET. Ovlivnění DSC záznamu přídavkem pigmentu nebylo prokázáno.

Podle předpokladu bylo zjištěno, že recyklát různých výrobců, kteří vyrábí PET jak pro potravinářské, tak pro ostatní účely, se kvalitativně liší. Rozdíly vznikají zejména technologií regranulace a jsou také umocněny tím, že výrobci používají jako surovinu PET vložky různých kvalit. Na základě korelace teploty a entalpie tání byl pravděpodobně nalezen způsob, kterým je možné identifikovat výrobce, kteří používají stejné technologie regranulace.

Pro ověření získaných domněnek byla použita analýza hlavních komponent, kde byly v jedné analýze zpracovány všechny sledované parametry. Bylo ověřeno, že degradace zásadním způsobem ovlivňuje DSC analýzu. Panenský PET má od recyklátu naprosto odlišné vlastnosti a pomocí DSC je od sebe můžeme rozlišit. Regranuláty big bag, které pochází z jedné regranulační linky, jsou podobné kvality (v porovnání s výrobky ostatních producentů). Výjimkami jsou 2 big bag vzorky, u kterých s velkou pravděpodobností došlo k degradaci. Zároveň bylo pomocí PCA zjištěno, že žádný z regranulátů ostatních výrobců pravděpodobně nebyl degradovaný.

Metoda DSC byla úspěšně použita pro studium recyklovaného PET. Ze základních parametrů DSC záznamů se podařilo identifikovat různé druhy PET regranulátu, který se liší různými vlastnostmi a také původem, a tím byl splněn vytyčený cíl práce.

Tato práce je zaměřena výhradně na proces regranulace, ale zároveň bylo zjištěno, že kvalitu výsledného recyklátu ovlivňuje také vstupní surovina, tedy vločky PET. Bylo by tedy vhodné navázat práci zabývající se celým recyklačním procesem.

Tato práce přispěje k porozumění recyklačních procesů v reálném průmyslovém měřítku, protože na základě získaných poznatků je možné kontrolovat kvalitu produkovaného recyklátu pomocí DSC. Je možné identifikovat degradaci a nedostatečnou krystalizaci recyklátu a rozlišit je na základě použité rozdílné vstupní suroviny, tedy PET vloček. Lze také prokázat použití stejné technologie regranulace různými výrobci.

7. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SARIATLI, Furkan, Natasa VASILJEVIC a Zheng CHEN. Linear Economy Versus Circular Economy: A Comparative and Analyzer Study for Optimization of Economy for Sustainability. *Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development*. 2017, **6**(1), 31-34. ISSN 1339-3367. Dostupné z: doi:10.1515/vjbsd-2017-0005
- [2] SILLANPÄÄ, Mika a Mohamed Chaker NCIBI. *The Circular Economy: Case Studies about the Transition from the Linear Economy*. Department of Green Chemistry LUT University, Finland: Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-815267-6.
- [3] *Nalezeno.cz* [online]. [cit. 2021-10-4]. Dostupné z: <https://www.nazeleno.cz/>
- [4] KARUPPALAH, Chockkalingam, Natasa VASILJEVIC a Zheng CHEN. Circular Economy of Polymers - Electrochemical Recycling and Upcycling. *The Electrochemical Society Interface*. 2021, **30**(3), 55-58. ISSN 1064-8208.
- [5] HOPEWELL, Jefferson, Robert DVORAK a Edward KOSIOR. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2009, **364**(1526), 2115-2126. ISSN 0962-8436.
- [6] PUDACK, Claudia, Manfred STEPANSKI a Peter FÄSSLER. PET Recycling – Contributions of Crystallization to Sustainability: challenges and opportunities. *Chemie Ingenieur Technik*. 2020, **92**(4), 452-458. ISSN 0009-286X.
- [7] AWAJA, Firas a Dumitru PAVEL. Recycling of PET. *European Polymer Journal*. 2005, **41**(7), 1453-1477. ISSN 00143057.
- [8] HOŘEŇOVSKÝ, Radek. *Co je mechanická recyklace a proč (ne) funguje?* [online]. 9.9.2021 [cit. 2021-10-5]. Dostupné z: <https://www.komunalniekologie.cz/info/co-je-mechanicka-recyklace-a-proc-ne-funguje>
- [9] HUNDERTMARK, Thomas, Mirjam MAYER, Chris McNALLY, Theo Jan SIMONS a Christof WHITTE. How plastics waste recycling could transform the chemical industry. Dostupné z: <https://www.mckinsey.com/industries/chemicals/our-insights/how-plastics-waste-recycling-could-transform-the-chemical-industry>
- [10] SCHYNS, Zoé O. G. a Michael P. SHAVER. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications*. 2021, **42**(3). ISSN 1022-1336.
- [11] RAGAERT, Kim, Laurens DELVA a Kevin VAN GEEM. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 2017, **69**, 24-58. ISSN 0956053X.
- [12] BOURLAND, Larry G. *Polyethylene terephthalate graft copolymers acting as an interfacial modifier in rubber modified polyethylene terephthalate compounds*. 2015, **31**(4), 363-378. ISSN 8756-0879.
- [13] *PETRA: Pet Resin Association* [online]. 55 Lexington Ave., 15th Floor; New York, NY 10017, 2015 [cit. 2021-9-27]. Dostupné z: <http://www.petresin.org/>
- [14] Polyethylene tereftalate. *Britannica* [online]. [cit. 2021-9-27]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>
- [15] Polyethylentereftalát. *Wikiwand* [online]. [cit. 2021-9-27]. Dostupné z: <https://www.wikiwand.com/cs/Polyethylentereftal%C3%A1t>

- [16] DEMİREL, Bilal, Ali YARAŞ a Hüseyin ELÇİÇEK. Crystallization Behavior of PET Materials. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt.* **2011**, 26-35.
- [17] EHRENSTEIN, Gottfried W. Polymeric materials: structure, properties, applications. Munich: Carl Hanser Verlag, 2001. ISBN 3446214615.
- [18] *Polisan Hellas* [online]. [cit. 2021-9-27]. Dostupné z: https://www.polisanhellas.com/pdf/Doc_PetResins_Physicochemical_Properties_of_PET_Resins.pdf
- [19] FAKIROV, Stoyko. Handbook of thermoplastic polyesters: homopolymers, copolymers, blends, and composites. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. ISBN 3527301135.
- [20] JABARIN, S. A. Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. II. Dynamic crystallization of PET. *Journal of Applied Polymer Science.* **34**(1), 97-102. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1987.070340108
- [21] KONG, Y., J.N. HAY, Jasenka JELENČIĆ a Branka ANDRIČIĆ. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer.* 2002, **43**(14), 3873-3878. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(02)00235-5
- [22] SOVA, Miloš a Verlag DASHÖFER. *Surovinová recyklace termoplastů* [online]. 6.1.2015 [cit. 2021-10-15]. Dostupné z: <https://www.techportal.cz/33/surovinova-recyklace-termoplastu-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EqQUkSFod1Gxtj1E7sEG0S8/>
- [23] European trends in the feedstock recycling of plastic wastes. *Global NEST Journal.* 2019, **9**(1), 12-19. ISSN 1790-7632. Dostupné z: doi:10.30955/gnj.000432
- [24] GARFORTH, Arthur A., Salmiaton ALI, Jesús HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ a Aaron AKAH. Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 2004, **8**(6), 419-425. ISSN 13590286.
- [25] NAGY, Ágnes a Rajmund KUTI. The Environmental Impact of Plastic Waste Incineration. *AARMS.* 2015, **2016**(3), 231-237.
- [26] VERMA, Rinku, K.S. VINODA, M. PAPIREDDY a A.N.S. GOWDA. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. *Procedia Environmental Sciences.* 2016, **35**, 701-708. ISSN 18780296.
- [27] Publication of new EU environmental standards for the waste incineration sector. *European Commission* [online]. Brusel, 18.12.2019 [cit. 2021-10-16]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/info/news/publication-new-eu-environmental-standards-waste-incineration-sector-2019-dec-18_en
- [28] RAHEEM, Ademola Bolanle, Zainura Zainon NOOR, Azman HASSAN, Mohd Kamaruddin ABD HAMID, Sani Amril SAMSUDIN a Ali Hussein SABEEN. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review. *Journal of Cleaner Production.* 2019, **225**, 1052-1064. ISSN 09596526.
- [29] HOŘEŇOVSKÝ, Radek. *Co je mechanická recyklace a proč (ne) funguje?* [online]. 9.9.2021 [cit. 2021-10-5]. Dostupné z: <https://www.komunalniekologie.cz/info/co-je-mechanicka-recyklace-a-proc-ne-funguje>
- [30] *SKM Plast* [online]. [cit. 2022-03-10]. Dostupné z: <http://skmplast.com/>
- [31] Pet flake. *Polyvim* [online]. [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://polyvim.ge/pet-flake/>

- [32] Regranulační linka. *RPET InWaste*, s.r.o. [online]. [cit. 2022-03-10]. Dostupné z: <https://www.rpet-inwaste.com/regranulacni-linka/>
- [33] *RPET InWaste*, s.r.o. [online]. [cit. 2022-03-10]. Dostupné z: <https://www.rpet-inwaste.com/#>
- [34] *EFSA Journal*. 13. 2015. ISSN 18314732. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.2903/j.efsa.2015.4169>
- [35] Starlinger - Spolid State Polycondensation. *Starlinger* [online]. [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: https://www.starlinger.com/fileadmin/user_upload/03_recycling_technology/recoSTAR_SSP/FB_en/2/
- [36] EFSA CEF Panel (EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids), 2013. Scientific Opinion on the safety evaluation of the following processes based on EREMA Basic technology used to recycle post-consumer PET into food contact materials “Octal”, “Pregis”, “Sabert”, “Linpac”, “ExtruPET”, “Evertis”, “Holfeld”, “Huhtamaki”, “Snelcore”, and “Re-PET”. *EFSA Journal* 2013;11(11):3462, 26 pp. doi:10.2903/j.efsa.2013.3462 [online]. b.r. [cit. 2022-04-19]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2013.3462>
- [37] LA MANTIA, Francesco P. a Michele VINCI. Recycling poly(ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 1994, **45**(1), 121-125. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/0141-3910(94)90187-2
- [38] CAVALCANTI, F.N., E.T. TEÓFILO, M.S. RABELLO a S.M.L. SILVA. *Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite*. 2007, **47**(12), 2155-2163. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.20912
- [39] TAVARES, Albaniza A., Diêgo F.A. SILVA, Poliana S. LIMA, Daniela L.A.C.S. ANDRADE, Suédina M.L. SILVA a Eduardo L. CANEDO. Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate. *Polymer Testing*. 2016, **50**, 26-32. ISSN 01429418.
- [40] DUARTE, Izabelle S., Albaniza A. TAVARES, Poliana Silva LIMA, Daniela L.A.C.S. ANDRADE, Laura H. CARVALHO, Eduardo L. CANEDO a Suédina M.L. SILVA. Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*. 2016, **124**, 26-34. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.021
- [41] AKASH, Muhammad Sajid Hamid a Kanwal REHMAN. Differential Scanning Calorimetry. *Essentials of Pharmaceutical Analysis*. Singapore: Springer Singapore, 2020, 2020-12-18, , 199-206. ISBN 978-981-15-1546-0
- [42] KODRE, K., S. ATTARDE, P. YENDHE, R. PARTIK a V. BARGE. Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*. **2014**. ISSN 2320-0812.
- [43] WAGNER, Matthias. *Thermal Analysis in Practise*. Mettler Toledo, 2009. ISBN 978-1-56990-643-9.
- [44] MATHOT, V., M. PYDA, T. PIJERS, G. VANDEN POEL, E. VAN DE KERKHOF, S. VAN HERWAARDEN, F. VAN HERWAARDEN, A. LEENAERS. *Thermochim. Acta* 2011, **522**, 36-45.

- [45] HÖHNE, G. W. H., W. F. HEMMINGER a H.-J. FLAMMERSHEIM. DSC Curves and Further Evaluations. *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, 2003, 115-146. ISBN 978-3-642-05593-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-662-06710-9_5
- [46] TSUJIMOTO, Yuki, Tsuneaki SAKURAI, Yuichiro ONO, Shusaku NAGANO a Shu SEKI. Cold Crystallization of Ferrocene-Hinged π -Conjugated Molecule Induced by the Limited Conformational Freedom of Ferrocene. *The Journal of Physical Chemistry B*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019, 2003, **123**(39), 8325-8332. ISBN 978-3-642-05593-5. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.9b06880
- [47] ROOS, Yrjö H., Tsuneaki SAKURAI, Yuichiro ONO, Shusaku NAGANO a Shu SEKI. Mapping the Different States of Food Components Using State Diagrams. *Modern Biopolymer Science*. Berlin, Heidelberg: Elsevier, 2009, 2009, **123**(39), 261-276. ISBN 9780123741950. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-374195-0.00008-2
- [48] Differential Scanning Calorimetry. *Advanced Cooling Technologies* [online]. [cit. 2021-11-17]. Dostupné z: <https://www.1-act.com/differential-scanning-calorimetry-dsc/>
- [49] ISHIDA, Hatsuo, Tarek AGAG, Yuichiro ONO, Shusaku NAGANO a Shu SEKI. Handbook of Benzoxazine Resins. *Modern Biopolymer Science*. Berlin, Heidelberg: Elsevier, 2009, 2011, **123**(39), 261-276. ISBN 9780123741950. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1016/C2010-0-66598-9
- [50] LIN, C. C. The rate of crystallization of poly(ethylene terephthalate) by differential scanning calorimetry. *Polymer Engineering and Science*. 1983, **23**(3), 113-116. ISSN 0032-3888.
- [51] GILL, P. S., S. R. SAUERBRUNN a M. READING. Modulated differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis*. 1993, **40**(3), 931-939. ISSN 0368-4466.
- [52] ZHAO, J., R. SONG, Z. ZHANG, X. LINGHU, Z. ZHENG a Q. FAN. A Study of the Physical Aging in Semicrystalline Poly(ethylene terephthalate) via Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*. 2001, **34**(3), 343-345. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma000796m
- [53] KONG, Y., J.N. HAY, Jasenka JELENČIĆ a Branka ANDRIČIĆ. The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers as measured by DSC. *European Polymer Journal*. 2003, **39**(8), 1721-1727. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-3057(03)00054-5
- [54] SCHAWÉ, Jürgen E.K., J.N. HAY, Jasenka JELENČIĆ a Branka ANDRIČIĆ. Remarks regarding the determination of the initial crystallinity by temperature modulated DSC. *Thermochimica Acta*. 2017, **657**(14), 151-155. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2017.09.006
- [55] KREHULA, Ljerka, Zlata HRNJAK-MURGIĆ, Jasenka JELENČIĆ a Branka ANDRIČIĆ. Evaluation of Poly(ethylene-terephthalate) Products of Chemical Recycling by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Polymers and the Environment*. 2009, **17**(1), 20-27. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-009-0121-3
- [56] *Materials Research*. 17. 2014. ISSN 1516-1439.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8.1. Seznam zkratek

Zkratka	Význam
PET	polyethylentereftalát
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
PVC	polyvinylchlorid
PS	polystyren
PE	polyethylen
PP	polypropylen
EU	Evropská unie
IV	vnitřní viskozita
NO _x	oxidy dusíku
SO _x	oxidy síry
TPA	kyselina tereftalová
EG	ethylenglykol
rPET	recyklovaný polyethylentereftalát
FDA	Úřad pro kontrolu potravin a léčiv
EFSA	Evropský úřad pro bezpečnost potravin
LSP	polykondenzace v tekutém stavu
SSP	polykondenzace v pevném stavu
PVA	polyvinylacetát
PLA	kyselina polymléčná
H ₂ O	voda
HCl	kyselina chlorovodíková
kol.	kolektiv
MDSC	modulovaná diferenční kompenzační kalorimetrie
PCA	analýza hlavních komponent
R ²	koeficient determinace

8.2. Seznam symbolů

Symbol	Název veličiny
kg	kilogram
%	procento
T_g	teplota skelného přechodu
$^{\circ}\text{C}$	stupeň celsia
MN/m^2	meganewton na metr čtvereční
μm	mikrometr
mg	miligram
ppm	částic z milionu (parts per milion)
Φ	tepelný tok
R_{th}	tepelný odpor
T_s	teplota senzoru pod kelímkem se vzorkem
T_c	teplota pece
T_r	teplota senzoru pod referenčním kelímkem
V	termoelektrické napětí
K/min	kelvin za minutu
W/g	watt na gram
J/g	joul na gram
K	kelvin
J/gK	joul na gram krát kelvin
min	minut
MN/m^{-2}	meganewton na metr čtvereční
mm	milimetr
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	stupeň celsia za minutu
μl	mikrolitr
dl/g	decilitr na gram
H	entalpie