

Charakterizace mechanických vlastností recyklovaného polyethylentereftalátu

Bc. Adam Pančocha

Diplomová práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Adam Pančocha
Osobní číslo:	T21439
Studijní program:	N0711A130023 Materiálové inženýrství a nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Charakterizace mechanických vlastností recyklovaného polyethylentereftalátu

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši v oblasti recyklovaného polyethylentereftalátu.
2. Na základě vypracované literární rešerše zvolte metodiku přípravy vzorků polyethylentereftalátu.
3. Připravené vzorky charakterizujte pomocí dostupných charakterizačních technik.
4. Vyhodnoťte naměřená data, popište provedená měření, všechny výsledky interpretejte pomocí grafů, případně i tabulek a textového popisu.
5. Uvedte možnosti průmyslového použití recyklovaného polyethylentereftalátu.
6. Vzniklé závěry dostatečně popište a diskutujte.

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

Seznam doporučené literatury:

- [1]. FOOLMAUN, Rajendra Kumar and Toolseeram RAMJEAWON, 2020. Life cycle sustainability assessments (LCSA) of four disposal scenarios. B.m.: LAP Lambert Academic Publishing. ISBN 9786202527507.
- [2]. FORREST, Martin J., 2019. Recycling of Polyethylene Terephthalate. 2nd ed. Berlin, Germany: De Gruyter. ISBN 9783110640298.
- [3]. LANGER, Ewa, Krzysztof BORTEL, Marta LENARTOWICZ-KLIK and Sylwia WASKIEWICZ, 2019. Plasticizers derived from post-consumer PET: Research trends and potential applications. Norwich, CT: William Andrew Publishing. ISBN 9780323462006.
- [4]. SRITHEP, Yottha, Alireza JAVADI, Srikanth PILLA, Lih-Sheng TURNG, Shaoqin GONG, Craig CLEMONS and Jun PENG, 2011. Processing and characterization of recycled poly(ethylene terephthalate) blends with chain extenders, thermoplastic elastomer, and/or poly(butylene adipate-co-terephthalate). Polymer Engineering & Science [online]. 51(6), 1023–1032. ISSN 0032-3888. Available at: doi:10.1002/pen.21916.
- [5]. THOMAS, Sabu, Ajay Vasudeo RANE, Krishnan KANNY, V. K. ABITHA and Martin George THOMAS, eds., 2018. Recycling of polyethylene terephthalate bottles. Norwich, CT: William Andrew Publishing. ISBN 9780128113615.
- [6]. VISAKH, P. M. and Mong LIANG, eds., 2015. Poly(ethylene terephthalate) based blends, composites and nanocomposites. Norwich, CT: William Andrew Publishing. ISBN 9780323313063.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jiří Matyáš, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 20. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá problematikou recyklace polyethylentereftalátu, většina lidí ho zná pod zkratkou PET. Tato práce vznikla z důvodu nátlaku společnosti na cirkulární ekonomiku, která je příčinou zvýšeného podílu recyklovaného materiálu v oběhu. V následujících letech nastane doba, kdy některé výrobky budou mít za sebou více recyklačních cyklů a z důvodu udržení stejné kvality výrobků je nutné znát charakteristiku a chování těchto materiálů s více recyklačními cykly. Experimentální část začala přípravou zkušebních těles z panenského polyethylentereftalátu na vstřikovací stroji. Následně byly hotové výrobky pomlety na nožovém mlýnu zpátky na granulát a tento regranulát byl opět vystříknut na stroji. Tento proces se opakoval několikrát a výsledkem byly vzorky s různým recyklačním cyklem z předem definovaného panenského materiálu. Poté jsou zkoumány mechanické vlastnosti těchto různě recyklovaných vzorků a také jsou provedeny další charakterizace. Výsledkem tohoto experimentu je, že mechanické vlastnosti PET se rapidně mění s recyklačním cyklem. Tyto změny jsou dané především stupněm krystalinity, protože při mechanické recyklaci dochází k lámání vazeb, polymeru se zkracují řetězce a ty se dokážou rychleji uspořádat do krystalických struktur.

Klíčová slova: recyklace, polyethylentereftalát, mechanické vlastnosti, PET, vstřikování

ABSTRACT

The thesis deals with the recycling of polyethylene terephthalate, most people know it by its acronym PET. This work is due to society's pressure on the circular economy, which is responsible for the increased proportion of recycled material in circulation. There will be a time in the coming years when some products will have had more recycling cycles and in order to maintain the same product quality it is necessary to know the characteristics and behaviour of these materials with more recycling cycles. The experimental part began by preparing test bodies from virgin polyethylene terephthalate on an injection molding machine. Subsequently, the finished products were ground on the knife mill back onto the granulate and this regranulate was sprayed again on the machine. This process was repeated several times, resulting in samples with different recycling cycles of pre-defined virgin material. The mechanical properties of these differently recycled samples are then examined and further characterisations are carried out. As a result of this experiment, the mechanical

properties of PET change rapidly with the recycling cycle. These changes are mainly due to the degree of crystallinity, as mechanical recycling breaks bonds, polymer shortens chains and they can be arranged more quickly into crystalline structures.

Keywords: recycling, polyethylene terephthalate, mechanical properties, PET, injection molding

Chtěl bych poděkovat Ing. Jiřímu Matyáši Ph.D. za vedení diplomové práce. Jeho přístup byl velice profesionální a vždy byl ochoten poradit s problematikou.

Dále bych chtěl velice poděkovat Plastikářskému klastru pod vedením Ing. Davida Hausnera bez jehož cenných rad přímo z praxe.

Velké poděkování patří mé rodině a snoubence, kteří mě velice podporují a pomáhají mi na cestě životem.

A nakonec bych chtěl poděkovat Ústavu materiálového inženýrství a výzkumnému Centru polymerních systémů za vytvoření vhodných podmínek ke studiu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYETHYLENTEREFTALÁT	12
1.1 HISTORIE	12
1.2 VÝROBA	13
1.3 VLASTNOSTI.....	13
1.3.1 Vnitřní viskozita (IV).....	14
1.4 KRYSTALIZACE	15
1.5 APLIKACE A VYUŽITÍ.....	16
1.5.1 PET lahve	16
1.5.2 Potravinové obaly.....	18
2 RECYKLOVANÝ POLYETHYLENTEREFTALÁT	19
2.1 PROCES RECYKLACE.....	19
2.1.2 Možnosti recyklace	22
2.1.3 Formy recyklátu	25
2.2 VYUŽITÍ RECYKLOVANÉHO POLYETHYLENTEREFTALÁTU	25
2.2.1 Nepotravinové obaly	26
2.2.2 Textilní průmysl	27
2.2.3 Obuvnický průmysl.....	28
2.2.4 Kostičky LEGO.....	28
2.2.5 Stavební průmysl.....	29
2.2.6 Automobilový průmysl	30
2.2.7 Další možnosti využití.....	31
3 PROCES VSTŘIKOVÁNÍ	33
3.1 VSTŘIKOVÁNÍ POLYETHYLENTEREFTALÁTU.....	35
4 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ	36
4.1 STATICKÉ ZKOUŠKY MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	36
4.1.1 Zkoušky tahem	36
4.1.2 Zkoušky tlakem.....	38
4.1.3 Zkoušky ohybem.....	39
4.1.4 Zkoušky tvrdosti.....	40
4.2 DYNAMICKÉ ZKOUŠKY MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	41
4.2.1 Rázová a vrubová houževnatost metodou Charpy	41
4.2.2 Metoda IZOD	43
5 MĚŘÍCÍ METODY	44
5.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	44
5.2 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA.....	45

5.3	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	46
II	PRAKTICKÁ ČÁST	48
6	POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA VZORKŮ A POUŽITÉ MĚŘICÍ ZARÍZENÍ	49
6.1	CÍLE	49
6.2	POUŽITÉ MATERIÁLY	49
6.2.1	Panenský PET	49
6.3	PŘÍPRAVA VZORKŮ	50
6.3.1	Sada vzorků A	50
6.3.2	Sada vzorků B	54
6.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO MĚŘICÍ PŘÍSTROJE	55
6.4.1	Zkušební deformační zařízení – trhací přístroj	55
6.4.2	Charpyho kladivo	56
6.4.3	Tvrdoměr	57
6.4.4	Diferenciální skenovací kalorimetr	58
6.4.5	Difraktoметр s rentgenovým zářením	59
6.4.6	Skenovací elektronový mikroskop	59
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	61
7.1	MECHANICKÉ VLASTNOSTI	61
7.1.1	Pevnost v tahu	61
7.1.2	Tvrlost	62
7.2	CHEMICKÉ A STRUKTURNÍ ZMĚNY	63
7.2.1	Charakteristické teploty	63
7.2.2	Krystalinita	66
7.2.3	Struktura	67
7.3	SROVNÁNÍ S LITERATUROU	68
	ZÁVĚR	70
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	72
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	78
	SEZNAM OBRÁZKŮ	79
	SEZNAM TABULEK	81
	SEZNAM GRAFŮ	82

ÚVOD

Recyklace plastů (polymerů) je v dnešní době velmi diskutované téma. Plasty se ve volné přírodě velmi dlouho rozkládají (desítky až stovky let), proto je brán velký zřetel na nakládání s takovým odpadem. Tato práce se zaměřuje na nejvíce využívaný plast a to polyethylentereftalát (PET), který se využívá především na výrobu potravinářských a nepotravinářských lahví a obalů.

Teoretická část je rozdělena do pěti hlavních kapitol a je přehledem charakteru a vlastností čistého i recyklovaného PET. V teoretické části jsme taktéž obeznámeni se vstřikovacím procesem, což je důležitá metoda zpracování plastů. V souladu s experimentální částí jsou zde popsány mechanické vlastnosti a jejich testy. Nakonec jsou zde přiblíženy různé metody důležité pro charakterizaci materiálu.

V praktické části jsou nejprve definovány použité materiály. Následuje popis procesních parametrů pro vstřikování dvou sad vzorků. Sada A je určena pro potvrzení hypotéz. U sady B jsou optimalizovány parametry vstřikování pro panenský materiál a dále je tato sada určena pro porovnání s první sadou. Ve výsledcích jsou přehledně vyobrazeny změny mechanických vlastností s rostoucím recyklačním cyklem a jsou zde také diskutovány další charakterizace jako například charakteristické teploty, či měření krystalinity.

Hlavním cílem této práce je charakterizovat změnu mechanických vlastností v závislosti na recyklačním cyklu. Tento cíl má zajímavý potenciál s ekonomickým přesahem, neboť do budoucna je predikován vzrůst recyklovaného materiálu v oběhu a také budou materiály recyklovány vícekrát, tudíž je nezbytné znát chování materiálu při více recyklačních cyklech pro udržení stejné kvality výrobků.

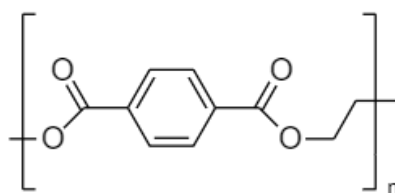
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYETHYLENTEREFTALÁT

Polyethylentereftalát (PET) je termoplastický materiál patřící do skupiny polyesterů s vysokým stupněm krystalinity. Jeho výhodou bývá zpravidla levná výroba a velká dostupnost na trhu. Dalšími výhodami PETu jsou jeho mechanické vlastnosti, kdy především jeho pevnost a tvárnost z něho dělají vůbec jeden z nejpoužívanějších plastů na světě. [1]

Sumární vzorec PET: $C_{10}H_8O_4$

Registrační číslo CAS: 25038-59-9 [2]



Obrázek 1 - Chemická struktura polyethylentereftalátu



Obrázek 2 - Uznávané značení polyethylentereftalátu

1.1 Historie

První zmínky o přípravě PET jsou z roku 1940 období druhé světové války z Anglie. John Rex Whinfield a James Tennant Dickson pracující ve firmě Calico Printers Association objevili tento materiál při studiu kyseliny ftalátové. [3]

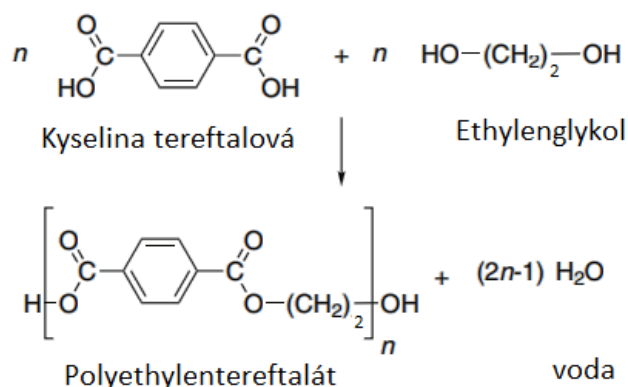
Patent byl udělen v roce 1941, ovšem stále probíhala druhá světová válka, tak se patent udržoval v tajném režimu a zapsán byl až v roce 1946. [4]

V roce 1945 americká firma DuPont vyvinula proces přípravy z kyseliny tereftalátové a v roce 1953 začala s výrobou vlákna pod názvem Dacron. [3]

Velký pokrok nastal v roce 1970, kdy americký inženýr Nathaniel Wyeth z firmy DuPont navrhnul vylepšené procesy vytlačování a vynalezl dnes známou PET láhev. Tímto patentem se podařilo vyřešit problém skladování sycených nápojů, kdy těžké sklo nahradila právě PET láhev. [5]

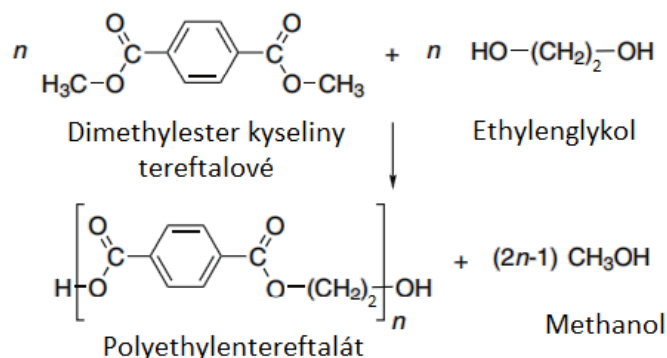
1.2 Výroba

PET se obvykle připravuje reakcí (esterifikací) kyseliny tereftalové a ethylenglykolu (viz. Obrázek 3). Reakce probíhá za zvýšené teploty 220-250 °C při čemž probíhá eliminace vody jakožto vedlejšího produktu destilací. [6] Momentálně je ethylenglykol získáván ze zemního plynu a kyselina tereftalová pochází z p-xylynu ze surové ropy. K výrobě jsou taktéž využívány různé katalyzátory např. sloučeniny titanu a antimonu a stabilizátory např. fosfit. [7]



Obrázek 3 – Výroba PET z kyseliny tereftalové a ethylenglykolu [8]

Další možností výroby je transesterifikace dimethylesteru kyseliny tereftalové s příslušným diolem (viz. Obrázek 4).



Obrázek 4 - Transesterifikace dimethylesteru kyseliny tereftalové s ethylenglykolem [8]

1.3 Vlastnosti

PET je řazen mezi semikrystalické polymery. V závislosti na procesních parametrech výroby lze dosáhnout amorfnní (PET-A), či krystalické (PET-C) struktury. Materiál odolává

velmi dobře plastické deformaci, tudíž je pevný a taktéž má velkou vrubovou houževnatost, což znamená, že je dobře odolný proti nárazu. Další jeho velkou výhodou je dobrá recyklovatelnost. [9] Tabulka 1 nám prezentuje důležité fyzikální vlastnosti PET.

Tabulka 1 - Důležité fyzikální vlastnosti [10]

Teplota skelného přechodu	75 °C
Bod tání	260 °C
Hustota amorfního PET	1,370 g/cm ³
Hustota krystalického PET	1,455 g/cm ³
Youngův modul (E)	(2800-3100) MPa
Tlak (σ)	(55-75) MPa
Index lomu	1,575
Elasticita	(50–150) %
Vrubová (rázová) houževnatost	3,6 kJ/m ²
Tepelná vodivost	0,24 W/(m·K)

PET je vysoce odolná vůči plynům a kapalinám, proto je hojně využívána na potravinové a medicínské obaly. [7]

1.3.1 Vnitřní viskozita (IV)

Důležitým parametrem pro kvalitu PET je vnitřní viskozita, udává v decilitrech na gram. Tato hodnota nám udává stupeň polymerizace, tudíž se dá zjistit délka polymerního řetězce. Čím delší je polymerní řetězec, tím více se řetězec zaplétá a vnitřní viskozita roste. Vztah mezi vnitřní viskozitou a molekulovou hmotností udává Mark-Houwinkova rovnice:

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

$[\eta]$... vnitřní viskozita,

M ... molekulová hmotnost

K, a ... konstanty pro polymer a rozpouštědlo. [11] [12]

Tabulka 2 - Typické hodnoty vnitřní viskozity pro různé aplikace [13]

Třída PET	Vnitřní viskozita IV [dl/g]
Potravinářská PET láhev	0,78-0,85
Nepotravinářská PET láhev	0,70-0,78
PET fólie	0,70-1,00
PET vlákna	0,40-0,70

V Tabulka 2 je možné pozorovat různé hodnoty vnitřní viskozity pro různé aplikace. Různorodost vnitřních viskozit je dána faktem, že vnitřní viskozita ovlivňuje například bod tání, krystalinitu a pevnost v tahu. [13]

1.4 Krystalizace

Z pohledu vnitřní struktury, můžeme PET rozdělit na amorfní (PET-A) a semikrystalický (PET-C). Krystalizace PET probíhá velmi pomalu a výsledná struktura je závislá na podmínkách zpracování. Například při rychlém ochlazení materiálu se nestihne uspořádat krystalická struktura a vzniká nám amorfní polyethylentereftalát. Uspořádání atomů má vliv na chování materiálu. PET-C, který je mléčně zakalený, má vysokou tuhost a tvrdost, avšak má nízkou rázovou houževnatost. Tyto vlastnosti dělají z PET-C vhodný materiál pro použití v elektrotechnice například kryty telefonů, počítačů. Dále má uplatnění ve strojírenství, kde se hlavně využívá na ozubená kola a ložiska. Kromě toho se také zpracovává na zipy, knoflíky a nábytkové kování. PET-A je naopak transparentní kvůli své neuspořádané struktuře, díky dobrým bariérovým vlastnostem je tento typ materiálu nejvíce využívá na výrobu PET lahví. Při zvýšení teploty nad 90 °C PET-A krystalizuje. [8]

Na Obrázek 5 můžeme vidět dva různé granulátu, mléčně zakalený je PET-C a transparentní je PET-A.



Obrázek 5 – Granulát semikrystalického PET (vlevo) a amorfního PET (vpravo)

1.5 Aplikace a využití

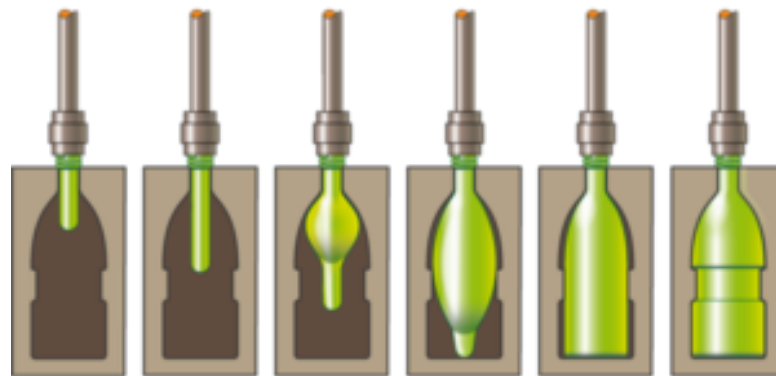
Dobré mechanické vlastnosti, cena materiálu, recyklovatelnost, či dobrá tvarovatelnost jsou ty vlastnosti, které zapříčiňují, že se PET využívá v mnoha různých odvětvích od potravinového průmyslu přes textilní průmysl až např. do stavebnictví.

1.5.1 PET lahve

Nejznámější produkt z PET, konkrétně z PET-A, jsou obaly na pitnou vodu. Od objevu PET lahve v roce 1970 následoval strmý růst výroby PET lahví. Za rok 1988 byla celosvětová spotřeba polyethylentereftalátu 970 000 tun. V roce 2011 už byla spotřeba téměř 14 000 000 tun za rok. Při výrobě PET lahví se nejprve vyrobí pomocí vstřikování prefabrikáty, které můžeme vidět na Obrázek 6. Na Obrázek 7 je zobrazen následný proces vyfukování předem připravených prefabrikátů do předem definovaných forem. [14] Obrázek 8 nám prezentuje příklad skutečné formy na vyfukování PET prefabrikátů.



Obrázek 6 – Prefabrikáty PET lahví [14]



Obrázek 7 - Proces vyfukování PET lahví z prefabrikátu [15]



Obrázek 8 – Příklad formy na vyfukování PET lahví od firmy Suzhou Sipa Technology [16]

1.5.2 Potravinové obaly

Dále se PET využívá na potravinové obaly. Konkrétně se zde více využívá PET-C, který je odolnější vůči praskání při nižších teplotách oproti PET-A. Taktéž je flexibilnější a odolává vyšším teplotám, proto se hojně využívá v restauracích na balení teplých hotových jídel. [17]

Na Obrázek 9 je možné vidět různé typy obalových materiálů z PET. Vlevo můžeme vidět obalový materiál na teplá jídla vyrobená z PET-C a vpravo je možné vidět obalový materiál z PET-A, který je vhodný pro balení ovoce, či zeleniny.



Obrázek 9 – Příklady obalového materiálu v potravinářském průmyslu [18] [19]

2 RECYKLOVANÝ POLYETHYLENTEREFTALÁT




Recyklovaný polyethylentereftalát je nejběžněji recyklovaným plastem na planetě. Americká společnost Saint Jude Polymers je uváděna jako první firma, která začala v roce 1976 recyklací PET lahví. V roce 1977 začali na trh dodávat peletizovaný rPET (granulát). V následujících letech se začala míra recyklace rapidně zvyšovat a byly objeveny nové formy recyklace, kdy se např. začali vyrábět textilní vlákna z rPET. [20] [21]

2.1 Proces recyklace

Velkým problémem plastových výrobků, zde se konkrétně můžeme bavit o PET jakožto nejvyužívanějším plastem na světě, je jejich opětovné využití. Spoustu plastového odpadu končí na skládkách, v oceánech, či ve volné přírodě, což způsobuje velké znečištění. To se stává velkým tématem ve společnosti, proto se hledají různá řešení, která mají efektivně využívat plastový odpad. [22]

Např. Evropská unie vydala směrnici (EU) 2019/904 známou jako „směrnice o plastech na jedno použití“. V tomto dokumentu nařizuje povinný obsah 25 % rPET v nápojových lahvích a do roku 2030 by se tento obsah měl zvýšit na 30 % rPET. Dále je zde vymezen cíl, že do roku 2025 bude recyklováno 77 % odpadu z nápojového PET a do roku 2029 dokonce 90 %. [23]

Dále je velkým tématem zálohování PET lahví, které by zajistilo přísun vytrízeného PET znovu do oběhu a zredukovalo by se znečištění planety. Tento způsob boje proti znečištění je velice efektivní a má dvě hlavní výhody. První z nich je samozřejmě ekologie a ta druhá zajímavá především pro výrobce PET lahví, kdy se jim nabízí další možnost odběru materiálu k výrobě. [24] Obrázek 10 ukazuje státy, kde už zálohování PET lahví funguje. Jedná se především o severské státy, které jsou taktéž iniciátory této myšlenky zálohování, kdy např. ve Švédsku tento systém funguje již od roku 1984. Na Obrázek 11 jsou vyobrazeny další státy Evropy, které se chtějí k této reformě v nejbližších letech přidat.

 ŠVÉDSKO od roku 1984	 ISLAND od roku 1989	 FINSKO od roku 1996
 NORSKO od roku 1999	 DÁNSKO od roku 2002	 ESTONSKO od roku 2005
 NĚMECKO od roku 2003	 NIZOZEMSKO od roku 2005	 CHORVATSKO od roku 2006
 LITVA od roku 2016	 SLOVENSKO od roku 2022	 LOTYŠSKO od roku 2022

Obrázek 10 – Státy Evropy se zavedeným zálohovým systémem [24]

 BĚLORUSKO od roku 2022	 MALTA od roku 2022	 SKOTSKO od roku 2023
 PORTUGALSKO od roku 2023	 RUMUNSKO od roku 2023	 MAĎARSKO od roku 2024
 TURECKO od roku 2023	 WALES od roku 2024	 ANGLIE od roku 2024
 POLSKO od roku 2023	 RAKOUSKO od roku 2025	 ŘECKO od roku 2023
 IRSKO od roku 2024	 KYPR od roku 2025	 SRBSKO od roku 2025
 SEVERNÍ IRSKO od roku 2024		

Obrázek 11 - Státy Evropy s plánujícím zálohovým systémem [24]

Obrázek 12 ukazuje příklady znečištění přírody polyethylentereftalátem, který se v přírodě velmi pomalu rozkládá, konkrétně desítky až stovky let. V sekci A můžeme vidět vyplavený plastový odpad, v sekci B je vidět znečištění oceánu, snímek C ukazuje černou skládku plastového odpadu v přírodě a snímek D je příklad skládky plastového odpadu.



Obrázek 12 – Příklady znečištění životního prostředí od PET A [25], B [26], C [27], D [28]

2.1.1 Sběr a třídění

V České republice existuje již řadu let fungující systém sběru odpadu. Odpad z PET se třídí do žlutých kontejnerů, které jsou v ČR vzdálené průměrně sto metrů od obydlí, což dává každému člověku možnost třídít odpad. Na Obrázek 13 můžeme vidět, že do žlutých kontejnerů nepatří pouze PET, ale i jiné druhy plastů jako např. HDPE, LDPE, PS, PP atd. Tato směs plastového odpadu putuje z kontejnerů na třídící linky (viz. Obrázek 14), kde se tyto plastové odpady od sebe separují a zbavují nečistot. Na konci procesu vzniká vyseparovaný PET, který je připraven na různé formy recyklace. [29] [30]



Obrázek 13 – Kontejner na sběr plastů [31]

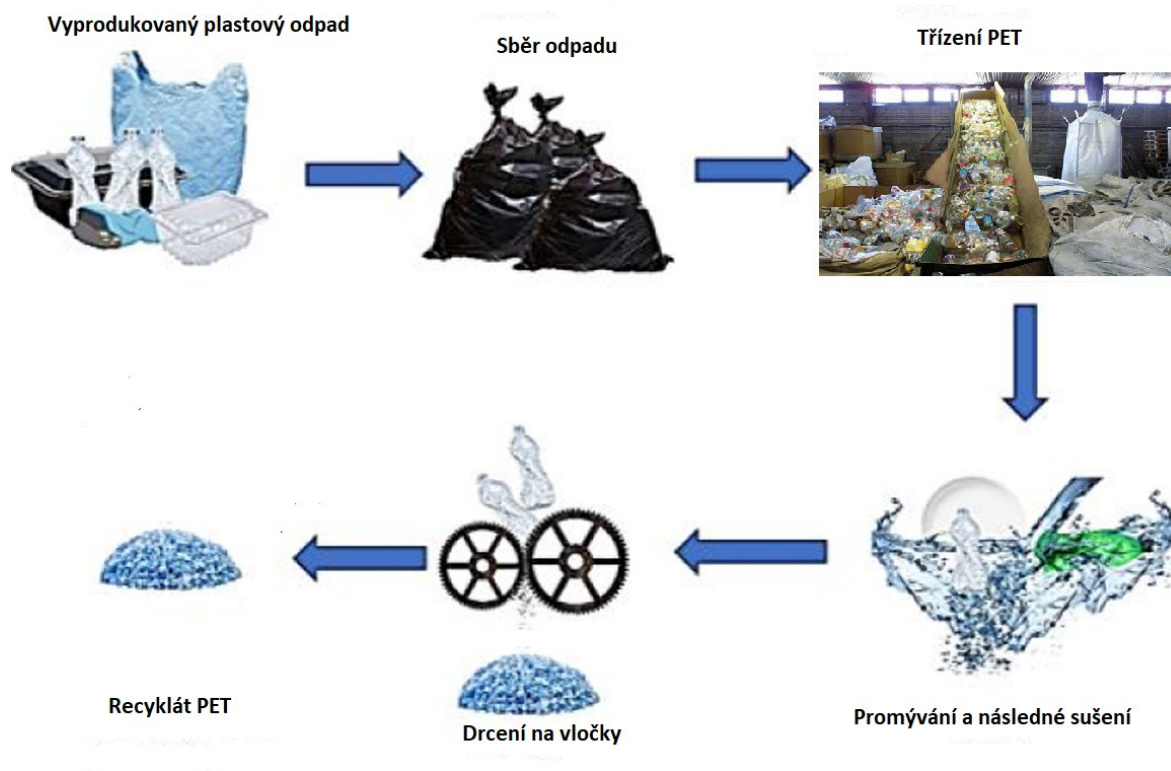


Obrázek 14 – Schéma třídící linky plastových výrobků [32]

2.1.2 Možnosti recyklace

Recyklace PET je v dnešní době velice diskutované téma. Pojd'me si nejprve definovat, jak je nakládáno s odpadním PET, jaké jsou výhody a nevýhody různého druhu zpracování a ukládání. PET je nejrozšířenější plast na planetě, hlavně díky využití v obalovém průmyslu, proto vzniká spousta odpadu, který je třeba nějak skladovat, či využít. První možností nakládání s odpadním PET je skládkování, které je však velmi nevýhodné, protože se zabírá moc prostoru, který velmi znečišťuje a zatěžuje životní prostředí. Další možnosti

je spalování PET, které je už lepší možností než skládkování, protože při spalování nám vzniká energie a také zredukujeme množství odpadu v oběhu. Nevýhodou při spalování je velké množství škodlivých látek, které se uvolňují do ovzduší. Proto ani s touto možností se lidstvo neuspokojuje a další možností je recyklace materiálu. Existuje mechanická a chemická recyklace, kdy mechanická recyklace je hojně využívána, protože je finančně výhodná a proces je velmi jednoduchý. Vytrízený PET se nejprve promývá při zvýšené teplotě proudem vody, aby byla odstraněna většina nečistot, následně je vysoušen a podrcen na vločky (flakes). Ty se následně můžou přeměnit na granulát, který se vrací do oběhu a může se z nich vyrobit nové produkty. Tento proces můžeme vidět na Obrázek 15. Úskalí mechanické recyklace je degradace a znečišťování materiálu. Tuto degradaci lze zmírnit přidáním různých kompatibilizátorů, například PP, HDPE, LDPE. [33] Ovšem tímto smícháním materiálů už si produkt znečistíme a další separace materiálů bude velmi obtížná a při dalším recyklačním cyklu materiál nejspíš skončí ve spalovnách.



Obrázek 15 – Proces mechanické recyklace [22]

Nejlepší možností recyklace je chemická. Ta je finančně nákladná, ale po tomto procesu získáme monomer PET, který lze považovat za nový PET. Existuje několik druhů chemické recyklace. Hojně je využívána glykolýza, kdy odpadní PET reaguje s přebytkem glykolu za

přítomnosti katalyzátoru za vzniku monomeru PET. Dalšími chemickými recyklacemi jsou např. hydrolýza, aminolýza, methanolýza a další. Všechny tyto reakce mají společnou vlastnost, že se provádí za zvýšené teploty a vzniká monomer PET. [22]

Tabulka 3 - Porovnání různých metod nakládání s PET odpadem [33]

Skládkování	Spalování	Mechanická recyklace	Chemická recyklace
- Znečištění půdy	+ Redukce odpadu	+ Žádné znečištění	+ Nové produkty
- Záběr prostoru	+ Výroba energie	+ Nové produkty	+ Dosažitelné původní
- Žádný nový produkt	- Škodlivý kouř	+ Levná recyklace	vlastnosti
	- Žádný nový produkt	- Nezachování	+ Žádné znečištění
		mechanických vlastností	± Výroba, či spotřeba
			energie
			- Velmi drahá

Tabulka 3 je přehled možností, jak nakládat s odpadním PET. Na první pohled se zdá být nejvýhodnější chemická recyklace, avšak díky své ekonomické stránce a jednoduchosti velmi výhodná mechanická recyklace. Při zvýšeném počtu cyklů sice dochází ke změnám vlastností rPET, ale pro vhodné aplikace bude tento rPET stále využitelný, nebo se může takto zdegradovaný rPET použít na výrobu energie.

2.1.3 Formy recyklátu



Obrázek 16 – Zpracovatelské formy recyklovaného polyethyltereftalátu A [34], B [35], C [36], D [37]

Na Obrázek 16 jsou vyobrazeny různé formy rPET. Na obrázku A je možné vidět PET slisovaný do kvádrů, tato forma se využívá hlavně kvůli logistice, kdy je potřeba naložit do přepravy co nejvíce PET. Na obrázku B se nachází rPET vlákno, které se využívá nejčastěji v textilním průmyslu. Na obrázku C můžeme vlevo vidět granulát a na obrázku D vločky recyklovaného polyethyltereftalátu, které se využívají pro většinu aplikací.

2.2 Využití recyklovaného polyethyltereftalátu

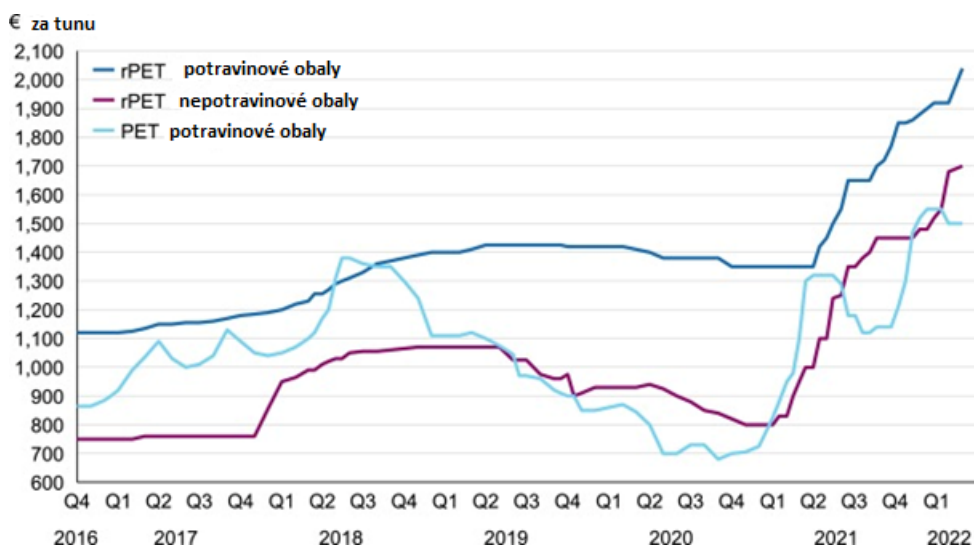
Recyklovaný polyethyltereftalát by měl být schopen být využíván ve všech aplikacích jako panenský PET, takže například by se měly vyrábět i potravinové obaly ze 100 % rPET, to ovšem není úplně jednoduché, protože rPET ztrácí s počtem recyklací mechanické vlastnosti a termo-oxidačně stárne. [38] I přes tyto překážky se firmy jako např. Coca-Cola a PepsiCo snaží vyrábět PET lahve pouze z rPET. V roce 2019 začala společnost Coca-Cola European Partners (CCEP) používat PET lahve vyrobené ze 100 % rPETu pro vybrané značky, včetně Chaudfontaine, Honest Tea a Glacéau Smartwater. [39]

2.2.1 Nepotravinové obaly

Historie nepotravinových obalů sahá na přelom dvacátého a dvacátého prvního století, kdy se v USA začaly vyrábět obaly z PET na kosmetické a čisticí obaly (viz. Obrázek 17). [40] Zpočátku se na výrobu nepotravinových obalů využíval spíše čistý PET, avšak postupem času se přechází na recyklovaný PET. Důvodů je hned několik. Jedním z faktorů je fakt, že pokud je čistý PET využit na obaly různých kosmetických a čisticích přípravků, tak je jeho intoxikace na použití do potravinových obalů velmi složitá, proto se takto znečištěný PET opět ve většině případů používá na nepotravinové obaly. Dalším důvodem je snaha Evropské unie o tzv. cirkulární ekonomiku, kdy je snaha o snižování množství nevyužitého odpadu. Na Obrázek 18 je zobrazen finanční vývoj různých druhů PET a rPET od roku 2016 po rok 2022. Z grafu je patrné, že nejdražším materiálem je rPET vhodný na potravinářské obaly, proto je tendence získávat právě tento typ. Pokud bychom čistý PET využili na nepotravinářské obaly, tak už by se nedal použít na potravinové obaly a jeho cena by nebyla tak vysoká. [40] [41]



Obrázek 17 – Ukázka nepotravinových obalů [40]



Obrázek 18 - Vývoj cen různých druhů PET [41]

2.2.2 Textilní průmysl

Recyklovaný PET se taktéž hojně využívá na výrobu různých textilií. Odpadní PET se zbaví nečistot a roztřídí podle barev a následně probíhá zvlákňování materiálu na polyesterová vlákna. [20] Takto vytvořená vlákna jsou velmi vhodná na výrobu triček a koberců (viz. Obrázek 19) díky své vysoké houževnatosti, malé navlhavosti a dobré odolnosti vůči namáhání. [42]



Obrázek 19 – Příklady textilií z polyesterových vláken rPET [43] [44]

2.2.3 Obuvnický průmysl

Recyklovaný PET se také používá v obuvnickém průmyslu konkrétně se z PET vláken vyrábí svršky bot. Velkým dodavatelem bot vyrobených z recyklovaného PET je francouzská firma SAOLA. Obrázek 20 prezentuje použití rPET vláken na výrobu svršků bot. [45]



Obrázek 20 – Symbol recyklačního procesu zvlákňování na výrobu bot [45]



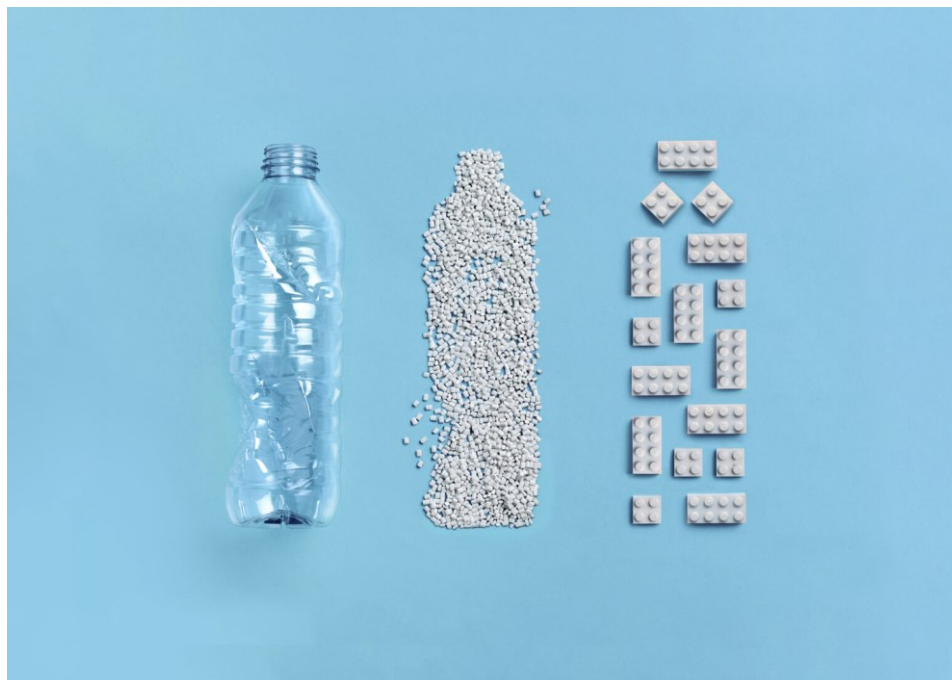
Obrázek 21 – Ukázka různých druhů obuvi od firmy SAOLA [45]

Obrázek 21 vizualizuje dva různé druhy pánské obuvi z rPET, svršek bot vlevo je vyroben z devadesáti procent z recyklovaného PET na jejich výrobu bylo použito šest PET lahví. Boty vpravo obsahují čtyři PET lahve, což je čtyřicet procent zbylých šedesát procent je zde vyrobeno z polyuretanu. Tyto boty jsou navíc i nepromokavé. [45]

2.2.4 Kostičky LEGO

Světová politika a vývoj cen na trhu nutí velké korporace přemýšlet o své budoucnosti. Firmě LEGO Group se v roce 2021 podařilo nahradit čistou vstupní surovinu recyklovaným polyethylentereftalátem. Aby zachovali kvalitu produktu, tak se do rPET přidávají posilující přísady, které dokážou zajistit stejnou pevnost jako z čistého materiálu. [46]

Na Obrázek 22 pak můžeme vidět přeměnu z použité PET lahve na LEGO kostky.



Obrázek 22 – Vizualizace přeměny PET lahve na kostičky LEGO [46]

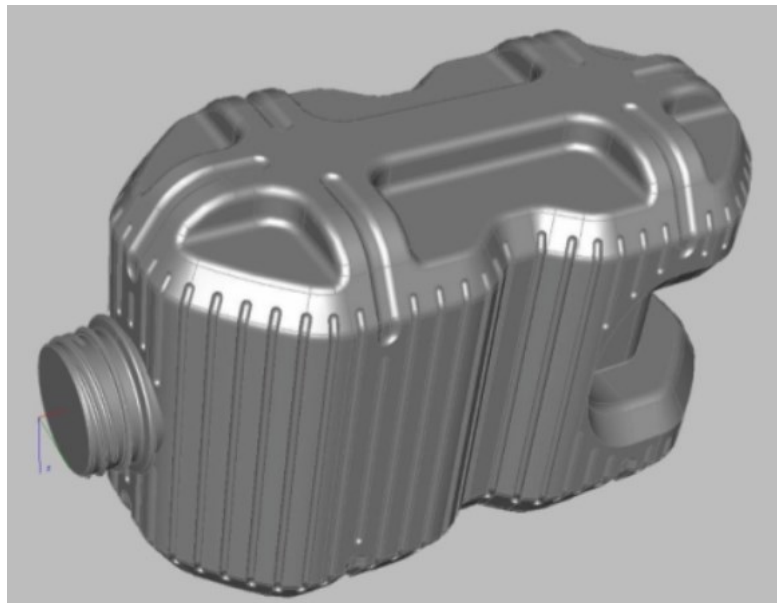
2.2.5 Stavební průmysl

Recyklovaný polyethyltereftalát (dále jen rPET) se v novodobé historii využívá velmi často v oblasti stavebnictví konkrétně se může použít jako pojivo v betonu. Velkou výhodou použití rPET ve stavebnictví je fakt, že při výrobě stavebních prvků může být použit nevyčištěný rPET a také může být využito více druhů vhodných polymerů do výsledného složení plastbetonu. [47] Tento plastbeton nebo také Polybet je využit k výrobě např. zámkových dlažeb (viz. Obrázek 23). Při porovnání klasického betonu a polybetu bylo zjištěno, že Polybet dosahuje vyšších hodnot pružnosti a také je nižších hodnot hmotnosti, což určitě usnadní lidem pracujícím ve stavebnictví jejich životy. Dále by měl beton splňovat určitou mrazuvzdornost, aby nedocházelo za snížených teplot k praskání, či lámání. I toto Polybet splňuje, protože plastové pojivo má nulovou nasákavost, tudíž se do stavebních dílců nedostane voda a materiál je odolným. [48]

Další aplikací rPET ve stavebnictví vyvinuli vědci z Fakulty architektury Českého vysokého učení technického a nazvali ho projektem PETMAT. Tento projekt využívá rPET a výsledný produkt je stavební cihla (PET(b)rick) (viz. Obrázek 24), která je navržena tak, aby se jednoduše dala spojovat s dalšími cihlami a tím zkonstruovat např. dům. [49]



Obrázek 23 – Zámková dlažba vyrobená z Polybetu [48]



Obrázek 24 – Konstrukce PET(b)ricks z projektu PETMAT [50]

Dalším využitím rPET je jeho přidávání do asfaltových směsí, kde plní funkci pojivového materiálu jako náhražka drobného kameniva. Takto modifikovaný asfalt vede ke zlepšení mechanických vlastností a životnosti konkrétně ke snížení citlivosti na vlhkost a zvýšení odolnosti proti deformaci. [51]

2.2.6 Automobilový průmysl

Recyklovaný polyethylentereftalát se v posledních letech začíná využívat v automobilovém průmyslu. Tento jev je zapříčiněn vlivem okolního světa o tzv. cirkulární hospodářství, které má za hlavní cíl snížit spotřebu nových materiálů a využívat těch již vyrobených. V automobilovém průmyslu se rPET nejčastěji využívá ve formě tkanin pro výrobu potahů sedadel, čalounění interiéru, bezpečnostních pásů, či zesílení pneumatik. [52]

Obrázek 25 ukazuje nový směr německé automobilky Audi, v jejich nových modelech A3, kdy se čtyřicet pět PET lahví spotřebuje na výrobu potahů sedadel do jednoho vozidla. Procentuální zastoupení recyklovaného materiálu je 89 %. Dalších šedesát dva PET lahví se spotřebuje na výrobu koberců. [53]

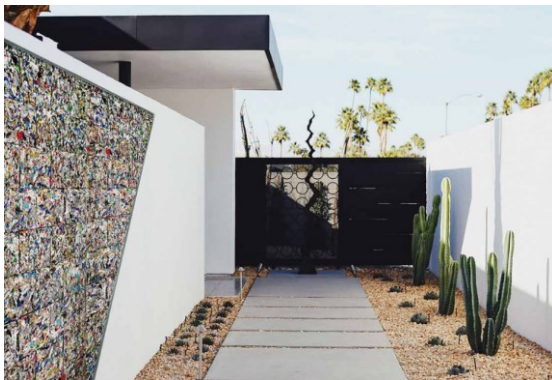


Obrázek 25 – Potahy sedadel v Audi A3 čtvrté generace [53]

2.2.7 Další možnosti využití

Je spousta dalších možností využívání rPET, v této podkapitole bych vyzdvihnul některé z nich. Například australská firma Byfusion vyvinula jisté bloky z rPET, které mají široké spektrum využití. Dají se využít např. jako opěrné zdivo, terasy, lavičky, či různé dekorace, které můžeme vidět na Obrázek 26.

Poté bych ještě zmínil vynalézavost lidí v České republice, kdy dokážou z použité PET lahve vyrobit prakticky cokoliv, tyto výrobky jsou k dispozici na Obrázek 27, kdy na obrázku A je krmítko pro ptáky, obrázku B květináč pro pěstování zeleniny, obrázku C krabička např. na kosmetiku a obrázku D zavlažovací soustavu.



Obrázek 26 – Možné výrobky z bloků od Byfusion [54]

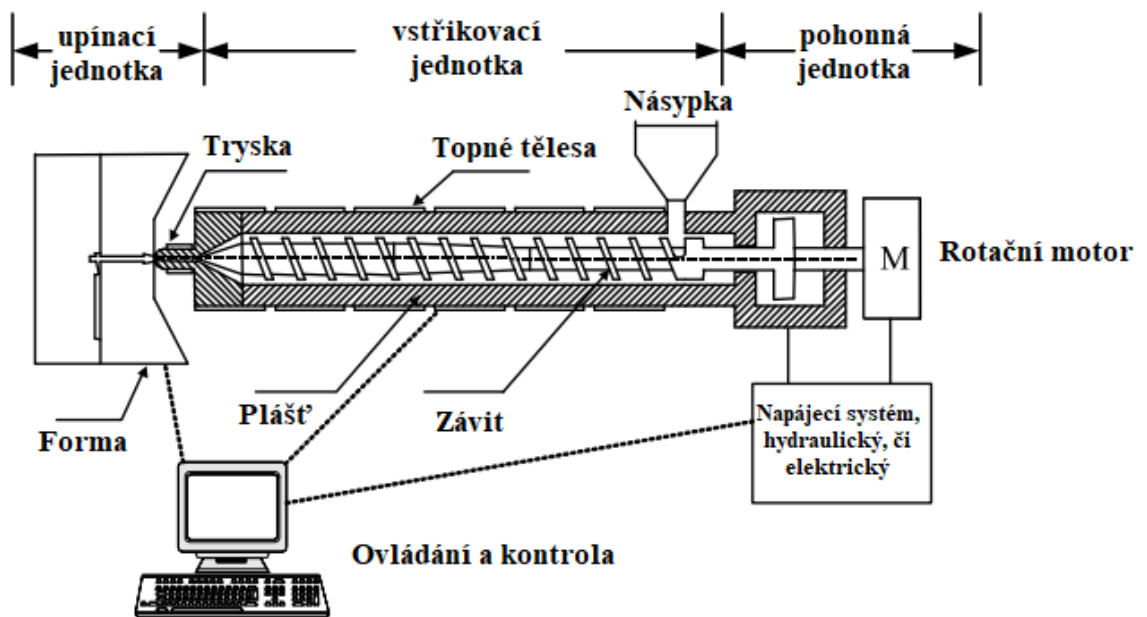


Obrázek 27 – Jednoduché možnosti využití odpadních PET lahví A,B [55], C [56], D [57]

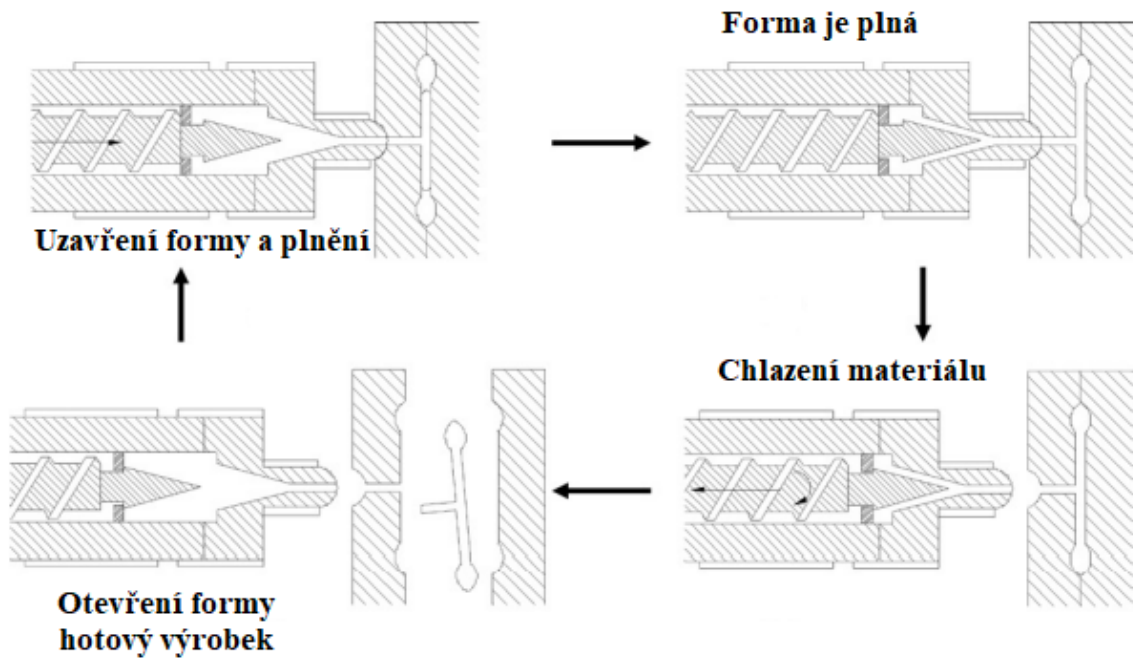
3 PROCES VSTŘIKOVÁNÍ

Proces vstřikování je cyklická velmi rychlá a efektivní metoda výroby plastových dílců libovolných tvarů a rozměrů. Za vynálezce vstřikovacího stroje je považován John Wesley Hyatt, když v roce 1872 vyvinul jednostupňový plunžrový stroj. V roce 1951 proběhla v oblasti vstřikování malá revoluce, když William H. Willert zdokonalil stroj od Hyatta pomocí vratného šneku. [58] [59]

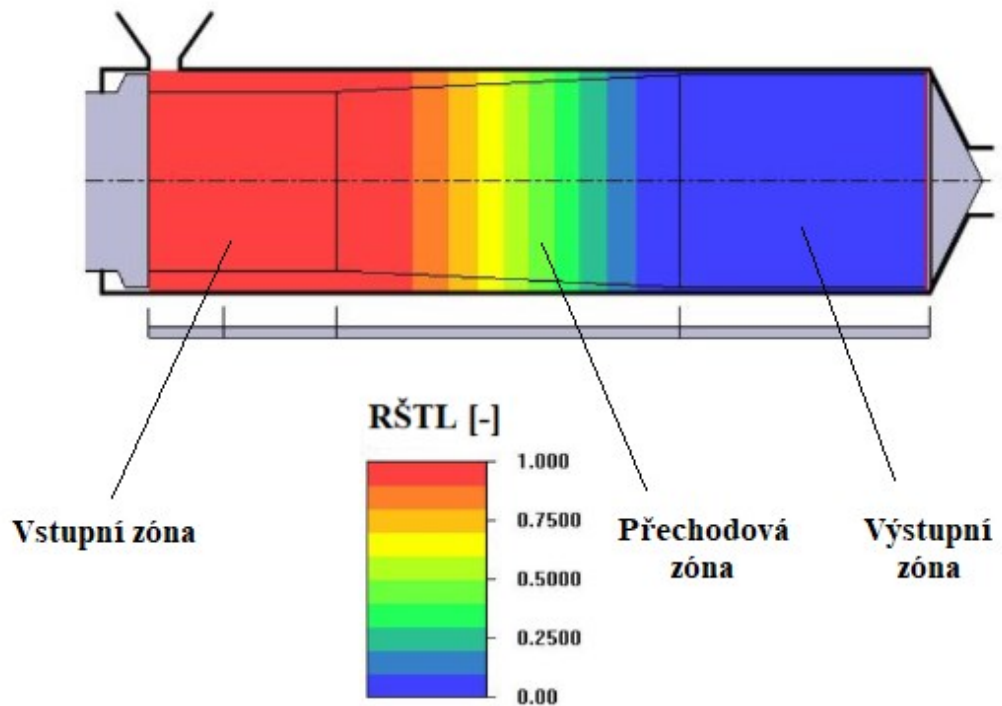
Na Obrázek 28 můžeme vidět schéma klasického vstřikovacího stroje. Je rozdělen do tří základních sekcí, tj. pohonná, vstřikovací a upínací část. Nejdříve je materiál např. ve formě granulátu vložen do násypky. Odtud putuje přes temperovaný šnek směrem k trysce. Během tohoto procesu se mění tuhý materiál na taveninu. Tato tavenina je vstřikována tryskou do formy, která je držena upínací jednotkou. Po vstříknutí do formy se šnek kousek vrátí a po zchlazení vypadávají z formy hotové výrobky (viz. Obrázek 29). Pohyb šneku zprostředkovává pohonná jednotka. [59] Obrázek 30 vyobrazuje přechod z tuhého materiálu a materiál ve formě taveniny.



Obrázek 28 - Schéma vstřikovacího stroje se šnekem [59]



Obrázek 29 - Cyklus vstřikování do forem [59]



Obrázek 30 - Schéma šneku, je zde zobrazeno tavení materiálu mezi šnekem a pláštěm. Relativní šířka tuhého lože (RŠTL) je ve vstupní zóně maximální (100 %) a na druhé straně šneku (výstupní zóna) je už šířka tuhého lože nulová a materiál je pouze ve formě taveniny

3.1 Vstřikování polyethylentereftalátu

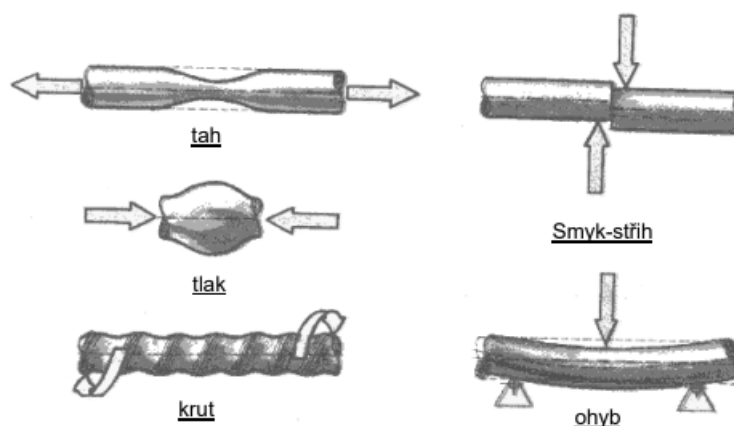
V této práci je vstřikování využito na výrobu zkušebních tělísek a také nahrazuje recyklační cyklus, proto si zde definujeme podmínky vstřikování a různé úskalí pro vstřikování PET.

Hned první problém při vstřikování PET se objeví kvůli hydrofilitě PET. Při vysokých teplotách může obsah vody překročit limit a u materiálu by rapidně klesla molekulová hmotnost a změnily by se jeho vlastnosti. Proto je nezbytné před zahájením procesu vstřikování materiál pořádně vysušit. Doporučuje se sušit nejméně 3-4 hodiny na 150 °C. [60] Dále je dobré optimalizovat poměr délky šneku ku průměru ($15 < L/D < 20$), kdyby tento poměr byl vyšší mohlo by docházet ke zvýšené degradaci materiálu z důvodu dlouhé doby tepelného působení. [61]

Dostáváme se k hlavním podmínkám pro vstřikování polyethylentereftalátu. Jednou z nejdůležitějších podmínek je teplota kolem šneku. Ideální teplota kolem šneku se pohybuje v rozmezí od (240-290) °C, teplota trysky bývá o pár stupňů nižší. Další důležitou teplotou je teplota formy, ta se doporučuje mezi (100-140) °C. Teplota formy velmi ovlivňuje krystalinitu, která má velký vliv na mechanické vlastnosti. O rychlosti vstřikování se dá říct, že musí být poměrně rychlá, aby se zabránilo předčasnému tuhnutí materiálu. Pokud by byla ovšem příliš rychlá, mohlo by vysoká rychlost smykové deformace zapříčinit zkřehnutí materiálu. Vstřikování PET trvá průměrně čtyři vteřiny. Vstřikovací tlak se zde využívá střední okolo 80-140 MPa. [60] [61]

4 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

Každý materiál je vystavován jistému mechanickému namáhání, které je nejčastěji tah, tlak, smyk, ohyb a krut (viz. Obrázek 31). Tyto namáhání vyvolávají deformace materiálu. Velikost a rychlost deformací ovlivňují mechanické vlastnosti např. pevnost, tuhost, pevnost, elasticitu a pružnost. [62] Polymery mají obecně velmi dobré mechanické vlastnosti, proto jsou využívány ve spoustě aplikací. Existuje spousta faktorů ovlivňujících mechanické vlastnosti od struktury polymeru (molekulová hmotnost, krystalinita, orientace, síťování a větvení atd.) po externí podněty působící na polymer (teplota, čas, tlak, historie materiálu, vlhkost, míra znečištění atd.) [63]



Obrázek 31 - Příklady mechanického namáhání, šipky reprezentují směr působení sil [62]

4.1 Statické zkoušky mechanických vlastností

Statické zkoušky jsou velmi používané díky své jednoduchosti a snadné proveditelnosti. Zkoušky fungují na základě definovaného zatížení na zkušební vzorek. Nejčastějšími zkouškami jsou zkoušky tahem, tlakem, ohybem, tlakem či zkoušky tvrdosti. [64]

4.1.1 Zkoušky tahem

Velice rozšířená zkouška mechanických vlastností, principem metody je destruktivní namáhání normovaného zkušebního tělesa (viz. Obrázek 32). Měření začíná na trhačím stroji upnutím zkušebního tělesa do čelistí, které se poté postupně oddalují až do přetržení zkušebního vzorku. Na záznamovém zařízení dostaneme tahový diagram, kde se dají vyčíst mez elasticity, mez úměrnosti, mez kluzu, mez pevnosti a mez přetržení (viz. Obrázek 33). V tahovém diagramu nám vystupuje mechanické napětí σ [Pa], které se počítá jako síla F [N] působící na zkušební těleso:

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

S ... průřez zkušební tělesa [m²].

σ ... mechanické napětí [Pa]

F ... síla působící na zkušební těleso [N]

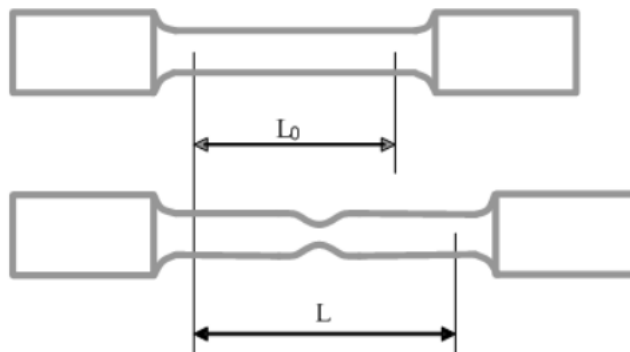
Na ose y vystupuje poměrné prodloužení ε [%], které se spočítá jako:

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0}$$

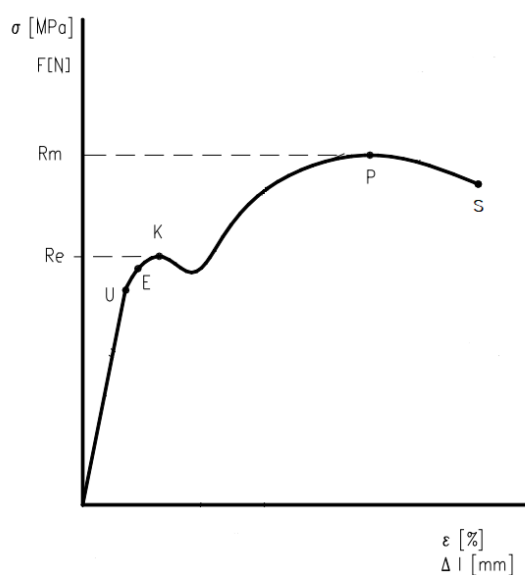
ε ... poměrné prodloužení [%]

L ... délka zkušební tělesa při/po mechanickém namáhání [m]

L_0 ... původní délka zkušební tělesa [m] (viz. Obrázek 32). [63]



Obrázek 32 – Zkušební tělísko během tahové zkoušky [65]



Obrázek 33 – Obecný tahový diagram, závislost napětí/síly na poměrném prodloužení [65]

Na tahovém diagramu (viz. Obrázek 33) můžeme vidět pět různých kritických bodů (U, E, K, P, S). Kritický bod U, jedná se **mez úměrnosti**, do tohoto místa platí Hookův zákon:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

σ ... mechanické napětí [Pa]

ε ... poměrné prodloužení [-]

E ... Youngův modul, nebo také modul pružnosti [Pa]

Youngův modul je veličina charakterizující především povahu vlastností materiálu. Bod **E** je **mez elasticity**, do této doby je deformace materiálu vratná. Kritický bod **K**, také R_e se nazývá **mez kluzu**, zde se materiál nevratně deformuje. Písmeno **P** (R_m) označuje **mez pevnosti**, na této hodnotě je největší hodnota napětí, které je materiál schopen snést. Kritický bod **S** (**mez přetržení**) už je poslední fáze testování, v tomto bodě dochází k přetržení materiálu. [66] [67]

4.1.2 Zkoušky tlakem

Na zkoušku tlakem se používá zkušební těleso ve tvaru válce, hranolu či trubky. Důležitým faktorem pro zkušební těleso je poměr mezi jeho délkou a průměrem. Délka musí být vždy větší než průměr. Na takovéto zkušební těleso začne působit síla z jedné strany až do jeho prasknutí, či úplného slisování. Tato zkouška se využívá nejčastěji pro stavební prvky, které

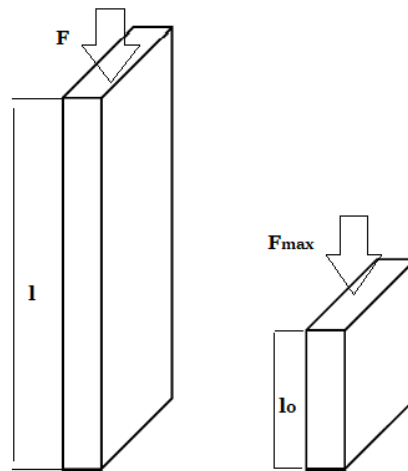
musí vydržet síly na ně působící např. opěrná zdiva. [68] Z tohoto testu se dá zjistit **pevnost materiálu v tlaku R** [Pa]:

$$R = \frac{F_{max}}{S}$$

R ... pevnost materiálu v tlaku [Pa]

F_{max} ... maximální síla působící na zkušební těleso při jeho porušení [N]

S ... původní plocha [m²]. [69]



Obrázek 34 - Princip působení síly při zkoušce tlakem [68]

4.1.3 Zkoušky ohybem

Zkoušky ohybem se využívají často u křehkých materiálu, kdy dojde ke zlomení. U houževnatých materiálu se těleso pouze ohne. Výhodou zkoušky ohybem je jednoduchost výroby zkušební tělesa. Zkušební těleso je předem definovaná plochá zkušební tyč. Odpadá zde problematika držení tělesa v čelistech jako při tahové zkoušce, protože těleso je volně položeno pod na držácích stroje (viz. Obrázek 35). Na střed zkušební těleso působí síla, která způsobí porušení zkušební tělesa. Z tohoto měření se počítá **pevnost v ohybu σ_f** [Pa]:

$$\sigma_f = \frac{M}{S} = \frac{3F_{max} \cdot l}{2b \cdot h^2}$$

σ_f ... pevnost v ohybu [Pa]

M ... ohybový modul [N·m]

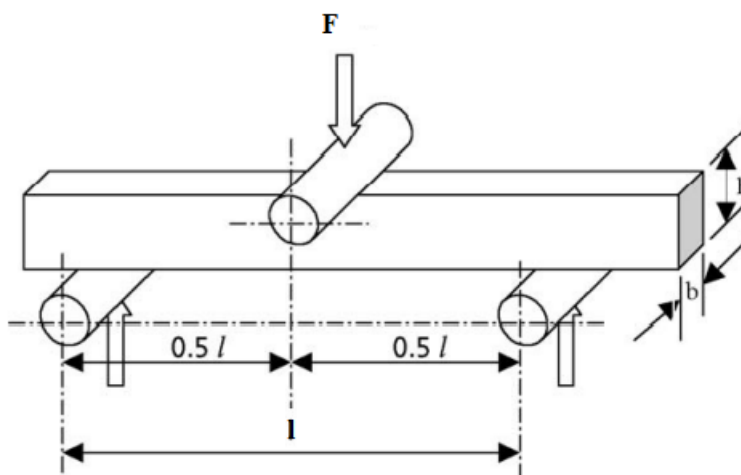
S ... průřez tělesa [m²]

F_{\max} ... maximální síla při deformaci tělesa [N]

l ... délka mezi držáky zkušebního tělesa [m]

h ... výška zkušebního tělesa [m]

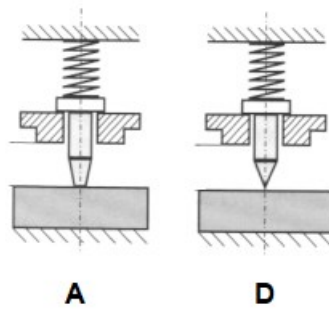
b ... šířka zkušebního tělesa [m] (viz. Obrázek 35). [70]



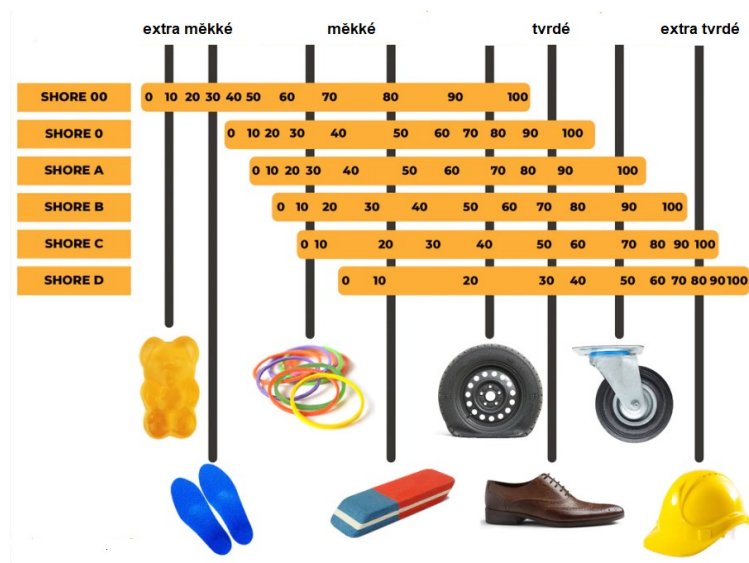
Obrázek 35 - Schéma zkoušky ohybem [70]

4.1.4 Zkoušky tvrdosti

Tvrdost je charakteristická vlastnost materiálu. Zjednodušeně se jedná o odolnost materiálu vůči průniku jiného tělesa. Existuje celá řada zkoušek tvrdosti např. tvrdost podle Vickerse, podle Knoop, podle Rockwella, podle Barcola. Avšak v průmyslu je nejvíce rozšířená metoda Shore. Můžeme se setkat s metodami Shore 00, Shore A, Shore B, Shore C, Shore D. Rozdíly mezi těmito zkouškami v typu vlačovacího tělíska s odlišným zkušebním zatížením. [64] Obrázek 36 ukazuje rozdíly mezi hroty vlačovacího tělíska zkoušek Shore A (plochý), Shore D (ostrý). Kvůli plochému hrotu se Shore A používá u měkčích materiálů než Shore D (viz. Obrázek 37).



Obrázek 36 - Rozdíl vlačovacího tělíska (hrotu), vlevo Shore A, vpravo Shore D [64]



Obrázek 37 – Rozdělení typů materiálů do stupnic Shore [71]

4.2 Dynamické zkoušky mechanických vlastností

Dynamické zkoušky se provádějí pomocí rázového namáhání tělesa tzn. intenzivní síla působící velmi krátkou dobu na zkušební těleso. [72]

4.2.1 Rázová a vrubová houževnatost metodou Charpy

Jedná se o dynamickou zkoušku a principiálně funguje velice jednoduše. Hlavní součástí stroje je kladivo, které je spuštěno na vodorovně uchycené zkušební těleso s drážkou (viz. Obrázek 38 a Obrázek 39), při nárazu dojde k poškození zkušebního tělesa a kladivo se dostane do koncové polohy. Z tohoto měření se dá zjistit **nárazová práce (A_R)** a **vrubová houževnatost (R)**. Nárazová práce se počítá pomocí vzorce:

$$A_R = G \cdot (h_s - h_e)$$

A_R ... nárazová práce [J]

G ... tíha kladiva [J]

h_s ... výška kladiva v počáteční poloze [m]

h_e ... výška kladiva v koncové poloze [m]

Následně se vrubová houževnatost (R) počítá jako nárazová práce (A_R) vydělená plochou příčného průřezu zkušebního tělesa v místě vrubu (S):

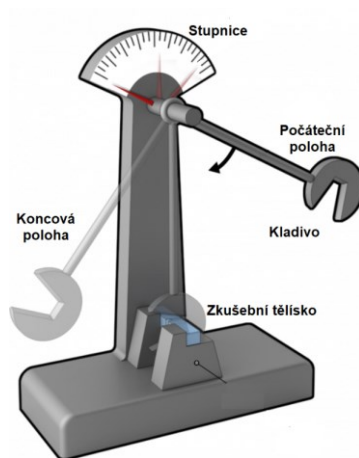
$$R = \frac{A_R}{S}$$

R ... vrubová houževnatost [J/m^2]

A_R ... nárazová práce [J]

S ... plocha příčného průřezu [m^2] [73]

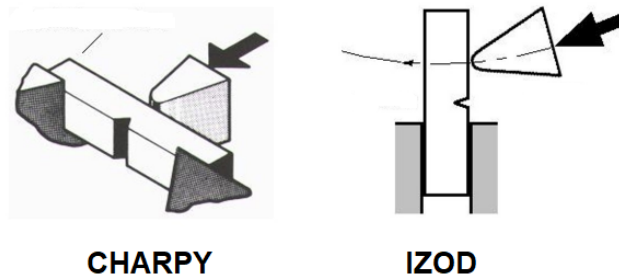
Tato zkouška je prováděna dle norem ČSN ISO 148-1 pro kovy a ČSN ISO 179-1 pro plasty. [66]



Obrázek 38 - Jednoduché schéma principu Charpyho kladiva [74]

4.2.2 Metoda IZOD

Tato zkouška se provádí dle normy ČSN ISO 180 a je velice podobná zkoušce Charpyho kladivem, hlavním rozdílem mezi těmito zkouškami je upnutí zkušebních těles, kdy u Charpyho zkoušky je těleso pouze položeno na volno a kladivo působí proti vrubu. Kdežto u metody IZOD je těleso necelou jednou polovinou upnuto napevno a kladivo působí na druhou polovinu ze strany vrubu (viz. Obrázek 39). [66]



Obrázek 39 - Rozdíly metod Charpy a IZOD [75]

5 MĚŘÍCÍ METODY

V průběhu experimentu se zabýváme změnou mechanických vlastností, abychom vysvětlili tyto změny, je potřeba použít i další charakterizační metody, které jsou zde popsány.

5.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie dále jenom DSC je metoda zkoumání tepelných vlastností různých materiálů. Metoda spočívá ve vytvoření předem definovaného teplotního programu, kdy se v čase mění teplota (zvyšuje, či snižuje) a měří se **tepelný tok \dot{Q}** , který je definován jako **množství tepla Q** dodaného za **čas t** :

$$\dot{Q} = \frac{Q}{t}$$

\dot{Q} ... tepelný tok [J/s]

Q ... množství odevzdaného tepla [J]

t ... čas [s]

Další důležitou veličinou je **tepelná kapacita C_p** , což je množství tepla potřebné k ohřevu materiálu o 1 kelvin.

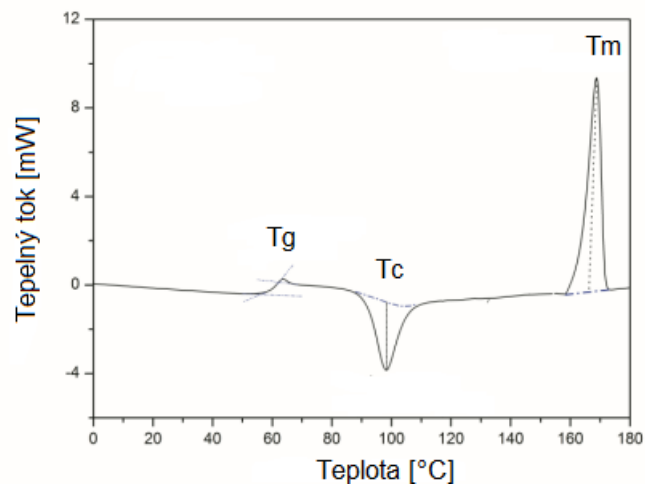
$$C_p = \frac{\dot{Q}}{v_t}$$

\dot{Q} ... tepelný tok [J/s]

C_p ... tepelná kapacita [J/K]

v_t ... rychlost ohřevu [K/s]

Tepelná kapacita je většinou v průběhu teplotního programu konstantní, mění se při charakteristických teplotách. Na Obrázek 40 je vidět záznam z měřicího zařízení, kdy můžeme vidět plynulou změnu tepelného toku v oblasti 60 °C, tento přechod značí teplotu skelného přechodu T_g a materiálu se mění vnitřní struktura. Dále můžeme vidět v oblasti 97 °C další přechod T_c , což je teplota krystalizace a dochází k exotermické reakci, tudíž dochází k odvodu tepla a na křivce se nám projeví záporný pík. Posledním přechodem je teplota tání T_m , což je endotermický děj, při němž vzorek absorbuje teplo a na křivce se projevuje kladný pík. [76] [77]



Obrázek 40 - Příklad naměřených dat z DSC, závislost tepelného toku na teplotě, T_g → teplota skelného přechodu, T_c → teplota krystalizace, T_m → teplota tání [77]

5.2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza zkráceně XRD funguje na principu difrakce rentgenového záření na krystalické mřížce. Tuto difrakci popisuje Braggův zákon (viz. Obrázek 41):

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

d ... vzdálenost mezi rovinami [m]

θ ... difrakční úhel [°]

n ... řád odrazu [-]

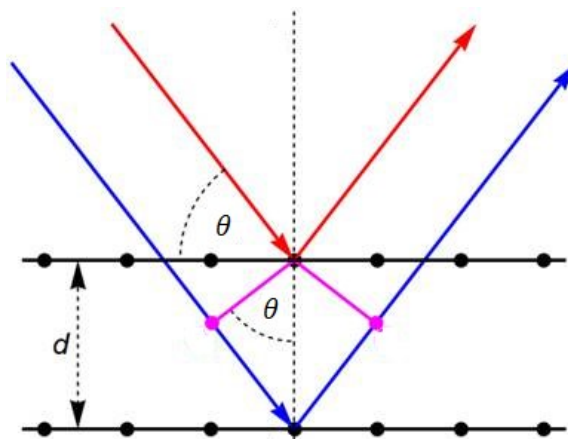
λ ... vlnová délka rentgenového záření. [m] [78] [79]

Z tohoto měření je možné zjistit procentuální obsah krystalické fáze (viz. Obrázek 42):

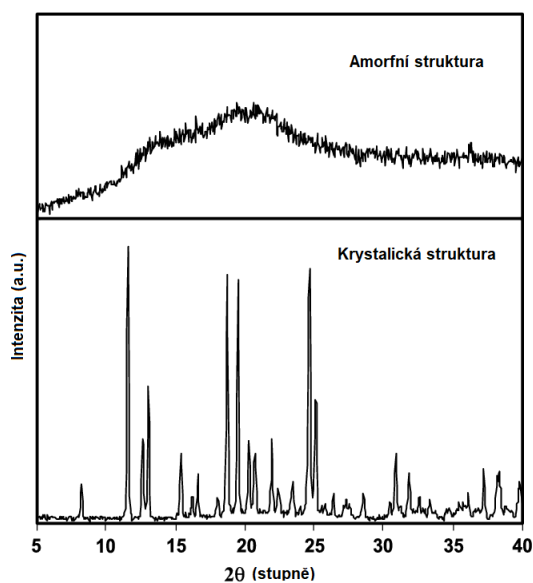
$$\text{crystallinity} = \frac{S_c}{S_c + S_A} \cdot 100 \text{ [%]}$$

S_c ... obsah plochy pod píky krystalické fáze [-]

S_A ... obsah plochy pod křivkou amorfní fáze. [-] [80]



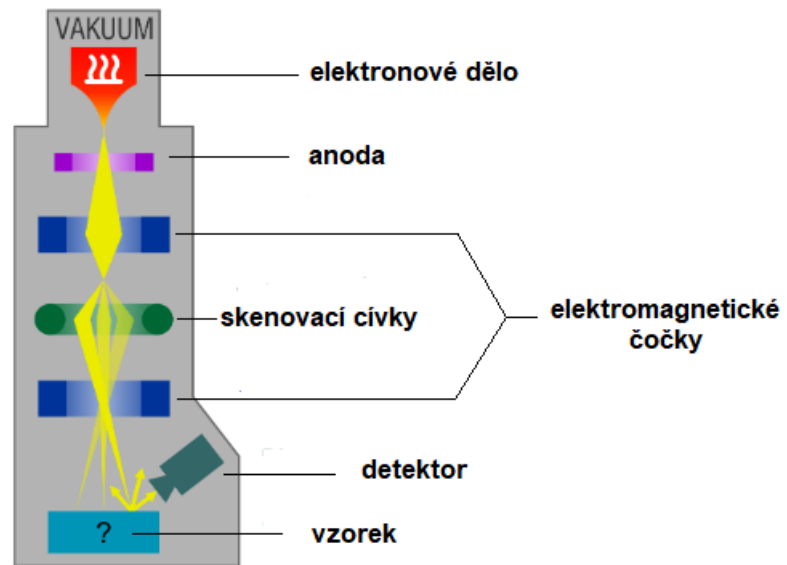
Obrázek 41 - Schéma difrakce pomocí Braggova zákona [81]



Obrázek 42 –Příklad záznamu ze XRD amorfního (nahore) a krystalického materiálu (dole) [82]

5.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je druhem elektronové mikroskopie. Tento mikroskop je složen z elektronového děla, různých typů čoček, detektorů (viz. Obrázek 43) Z elektronového děla jsou vysílány elektrony přes soubor cívek a čoček na vzorek. Na detektoru se snímají sekundární elektrony a na záznamovém zařízení se zobrazí výsledný obraz měřeného vzorku. Mezi výhody SEM se dá zařadit zvětšení a kvalita obrazu. A nevýhodou je hlavně destruktivní charakter, kdy elektrony poškozují povrch vzorku. [83] [84]



Obrázek 43 - Jednoduché schéma skenovacího elektronového mikroskopu [85]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA VZORKŮ A POUŽITÉ MĚŘICÍ ZAŘÍZENÍ

V této kapitole se zabýváme použitými materiály, přípravou vzorků na vstřikovacím stroji a poté následnou úpravou vzorků pro měřicí metody a taktéž jsou zde uvedeny použité měřicí materiály

6.1 Cíle

Hlavním cílem experimentální části je zjistit změny mechanických vlastností při zvyšování recyklačního cyklu.

6.2 Použité materiály

Po zvážení přístupu k metodice práce bylo rozhodnuto následovně. Pro zjištění chování materiálu při recyklaci je nutné znát výchozí vlastnosti materiálu, a proto se v práci využívá panenský PET. Dílčími cíli jsou např. optimalizace vstřikovacích parametrů pro panenský PET (NEOPET 80), nebo také zjištění tepelného chování materiálu při vyšším recyklačním cyklu.

6.2.1 Panenský PET

Jako výchozí panenský materiál byl zvolen **NEOPET 80** (viz. Tabulka 4), který je vhodný pro potravinářský průmysl (nápojové lahve, oleje atd.) a i pro nepotravinářský průmysl (drogerie, kosmetika, obaly v domácnosti).

Tabulka 4 - Vybrané vlastnosti z materiálového listu NEOPET 80 [86]

Vlastnost	Hodnota	Testovací metoda
Vnitřní viskozita (IV)	$(0,80 \pm 0,02)$ dl/g	WN-B010-7040 D
Teplota tání (T_m)	(248 ± 4) °C	WN-B010-7089 D
Obsah acetaldehydu	≤ 1 ppm	WN-B010-9013 D
Obsah vody	$\leq 0,2$ %	WN-B010-7159 D
Váha pelet	$(1,7 \pm 0,1)$ g/100 pelet	WN-B010-9038 D
Tvar pelet	kulovité granule	-

6.3 Příprava vzorků

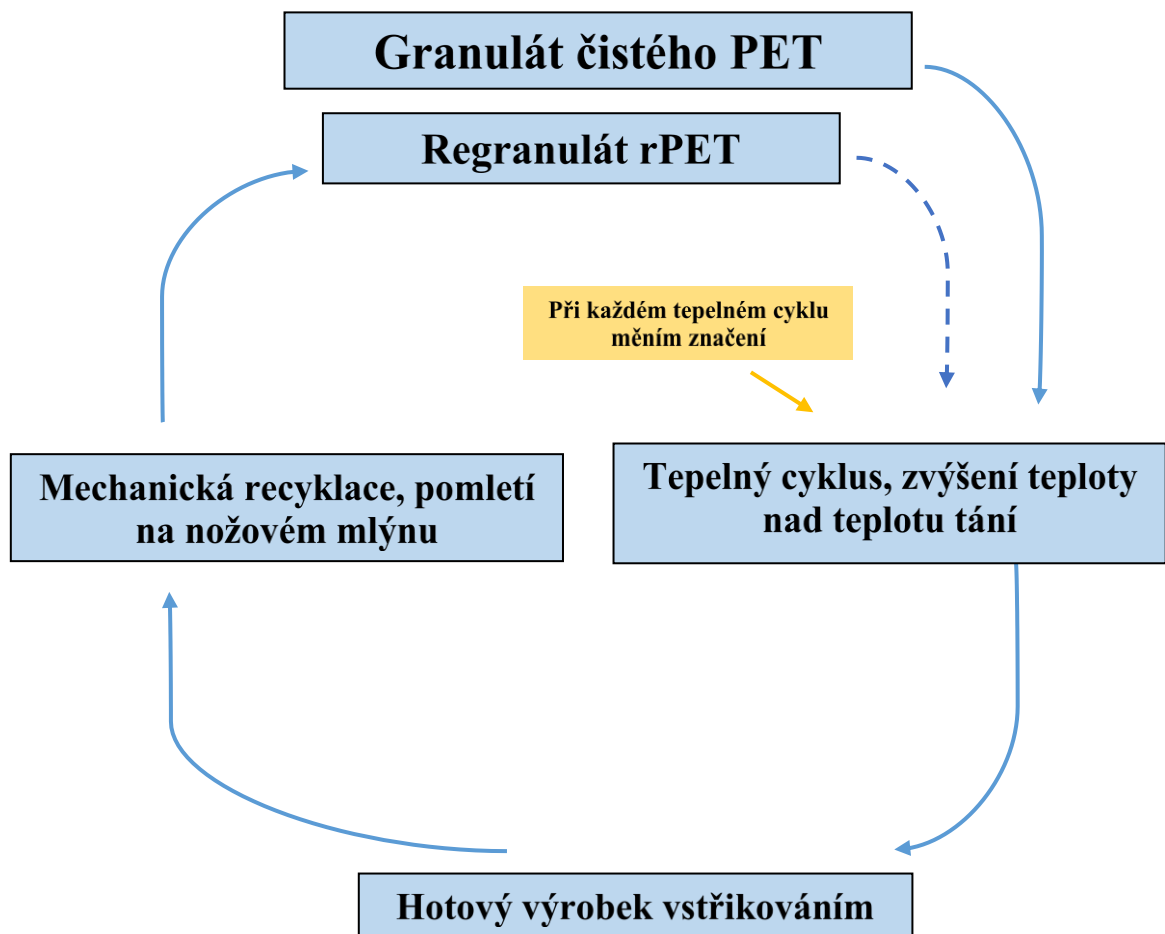
Zpočátku byla připravená sada vzorků A, která byla určena na prvotní testování chování PET při různém cyklu recyklace. Tyto vzorky sloužily k základnímu výzkumu problematiky a ověření/vyvrácení domněnek. Po potvrzení hypotéz byl zoptimalizován proces vstřikování a byla vyrobena sada vzorků B, kde bylo docíleno plně homogenně amorfni struktury pro vzorek z panenského materiálu. Obě sady vzorků jsou na hranici vyrobitelnosti s počtem recyklačních cyklů. Při dalším cyklu nebylo možné materiál vstřikovat při stejných parametrech.

6.3.1 Sada vzorků A

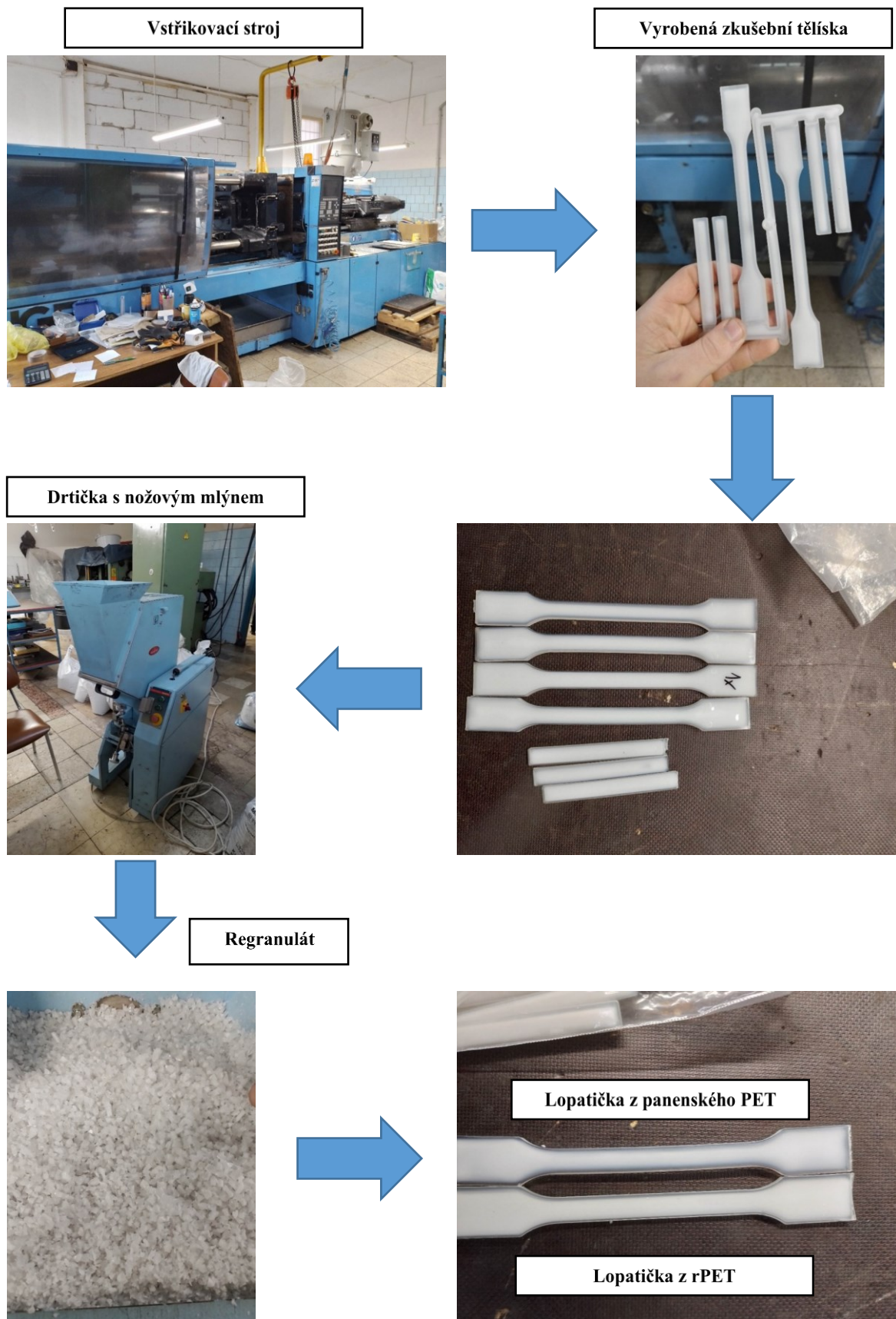
Tato sada byla připravena z panenského PET s názvem NEOPET 80 (viz. 6.2.1), tento komerčně dostupný polymer byl nejprve vysušen v sušárně po dobu 20 hodin při teplotě 60 °C. Po této úpravě byl granulát připravený na vstřikovací proces. Vstřikování probíhalo na vstřikovacím stroji Engel spritzgießmaschine G/10/7 typu ES 600/150 výrobního čísla 24282 a roku výroby 1993. Po vyrobění vzorků (standartní zkušební „lopaticky“ o celkové délce 170 mm, délce mezi uchyceními 110 mm, šířce uchycení 20 mm, šířce pro měření 10 mm a tloušťce 4 mm. a hranoly o celkové délce 80 mm, šířce 10 mm a tloušťce 4 mm) z panenského materiálu, byla část těchto tělísek ponechána na měření a zbylá byla mechanicky pomleta na nožovém mlýnu a následný regenerulát byl nasypán do vyčištěné násypky vstřikovacího stroje. Tento proces (viz. Obrázek 45) byl několikrát zopakován a pro měření jsme si odebrali vzorky 1x (pochází z panenského PET), 3x a 5x prošlé tepelným cyklem ve vstřikovacím stroji (viz. Obrázek 44). Parametry vstřikování byly pro všechny vzorky stejné, abychom mohli sledovat změny a můžeme je naléznout v Tabulka 5.

Tabulka 5 - Parametry vstřikovacího procesu pro sadu vzorků A (teploty jsou očíslované od trysky po násypku)

Tlak	60 MPa
Rychlost vstřiku	25 mm/s
Doba chlazení	15 s
Dotlak	40 MPa po dobu 1 s
$t_{(\text{tryska})}$	265 °C
t_1	260 °C
t_2	255 °C
t_3	245 °C
t_4	200 °C
$t_{(\text{forma})}$	25 °C



Obrázek 44 - Schéma recyklačního cyklu a definování značení počtu cyklů



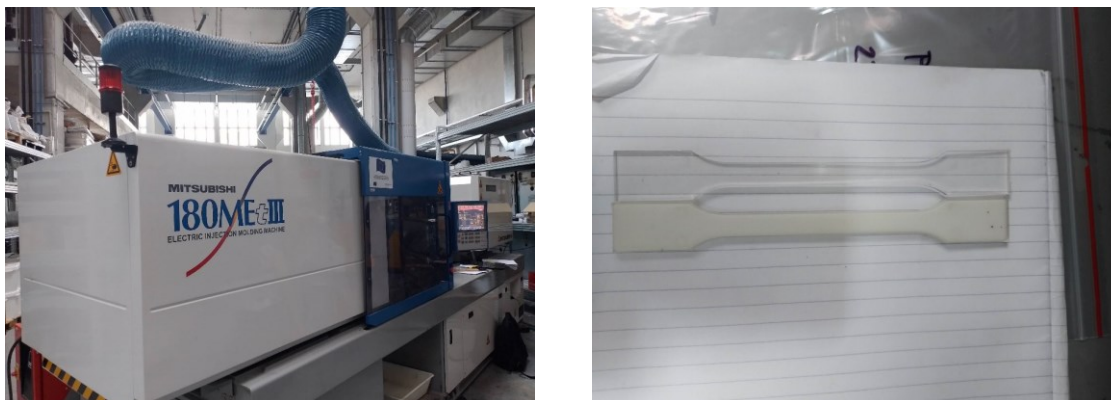
Obrázek 45 – Schéma postupu práce při přípravě vzorků sady A

6.3.2 Sada vzorků B

Tato sada byla připravena z panenského PET s názvem NEOPET 80 (viz. 6.2.1), tento komerčně dostupný polymer byl nejprve vysušen v sušárně po dobu 20 hodin při teplotě 60 °C. Po této úpravě byl granulát připravený na vstřikovací proces. Vstřikování probíhalo na vstřikovacím Mitsubishi 180 ME tIII (viz. Obrázek 46). Po vyrobení vzorků (standartní zkušební „lopaticky“ o celkové délce 170 mm, délce mezi uchyceními 110 mm, šířce uchycení 20 mm, šířce pro měření 10 mm a tloušťce 4 mm. a hranoly o celkové délce 80 mm, šířce 10 mm a tloušťce 4 mm) z panenského materiálu, byla část těchto tělísek ponechána na měření a zbylá byla mechanicky pomleta na nožovém mlýnu a následný regenerulát byl nasypán do vyčištěné násypky vstřikovacího stroje. Tento proces (viz. Obrázek 45) byl několikrát zopakován a pro měření jsme si odebrali vzorky 1x (pochází z panenského PET), 3x a 5x prošlé tepelným cyklem ve vstřikovací stroji (viz. Obrázek 44). Parametry vstřiku byly pro všechny vzorky stejné, abychom mohli sledovat změny a můžeme je nalézt v Tabulka 6, tyto parametry jsou optimální pro výrobu zkušebních tělísek z NEOPET 80. Dále je vhodné doplnit, že pro plynulost procesu byla forma po několika cyklech promazána silikonovým olejem.

Tabulka 6 - Parametry vstřikovacího procesu pro sadu vzorků B (teploty jsou očíslované od trysky po násypku)

Tlak	90 MPa
Rychlost vstřiku	90 mm/s
Doba chlazení	40 s
Dotlak	70 MPa po dobu 10 s
$t_{\text{(tryska)}}$	275 °C
t_1	270 °C
t_2	265 °C
t_3	260 °C
t_4	250 °C
$t_{\text{(forma)}}$	15 °C



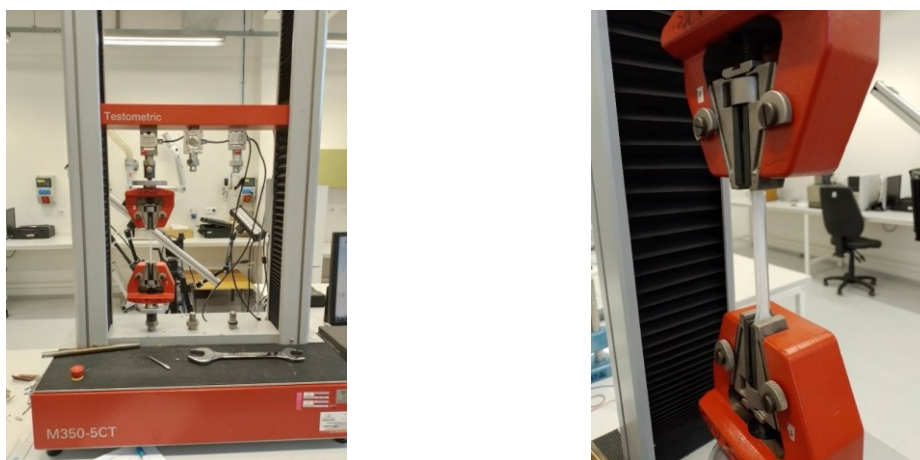
Obrázek 46 – Vstříkací stroj na sadu vzorků B (vlevo), vpravo hotové výrobky, nahoře PET_1_B, dole PET_3_B

6.4 Příprava vzorků pro měřicí přístroje

Pro měření bylo nutné připravit různé typy vzorků a jejich přípravy jsou popsány v této následující kapitole.

6.4.1 Zkušební deformační zařízení – trhací přístroj

Pro tahovou zkoušku na zkušebním zařízení Testometric M350-5CT (viz. Obrázek 47) byly použity zkušební tělíska (lopaticky) vyrobené na vstříkovacím stroji. Zkušební vzorek byl upnut do čelistí, mezi kterými byla vzdálenost 100 mm. Poté byl nastaven deformační program, kdy do 2 % relativního prodloužení ϵ byla rychlost protahování 1 mm za minutu, poté byla rychlost zvýšena na 50 mm za minutu. Velmi pomalý začátek nám zajistil přesnější měření Youngova modulu. Každý druh vzorků byl změřen na šesti zkušebních lopatickách.



Obrázek 47 – Použité zařízení pro tahovou zkoušku (Testometric M350-5CT)

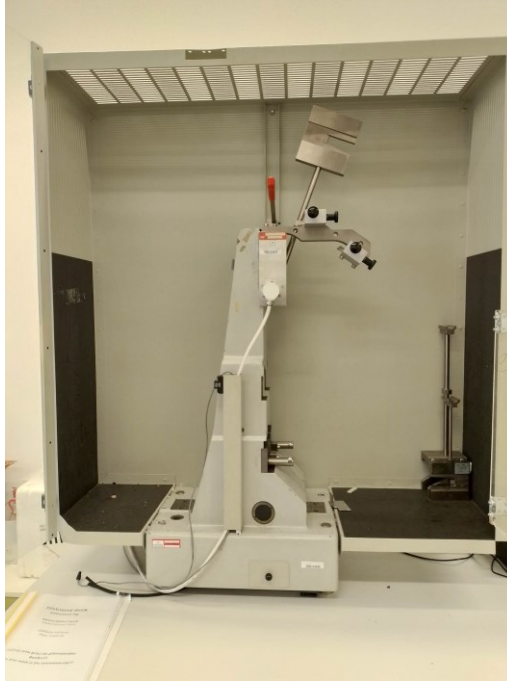
6.4.2 Charpyho kladivo

Na zkoušku Charpyho kladivem byly použity vstříkovaním vyrobené hranoly o délce 80 mm, tloušťce 4 mm a šířce 10 mm. Do těchto hranolů byl uprostřed pomocí vrubovacího zařízení Notchvis (viz. Obrázek 48) vyseknut dva milimetry dlouhý vrub, takže uprostřed byl vzorek 8 mm široký.

Takto připravená zkušební tělíska byla testována na rázovém kladivu Zwick 5113 15 J (viz. Obrázek 49), přičemž vzorky byly upevněny jako na Obrázek 39 pro Charpyho test. Měření proběhlo šestkrát pro každý druh vzorku.



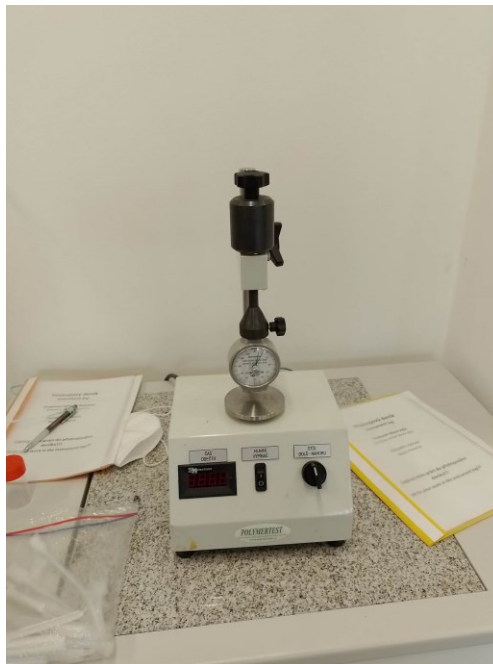
Obrázek 48 - Použité vrubovací zařízení Notchvis, sloužící pro přípravu vzorků na zkoušku Charpyho kladivem



Obrázek 49 - Použité rázové kladivo Zwick 4113 na Charpyho zkoušku

6.4.3 Tvrdoměr

Tvrdomost Shore D byla testována na tělíčkách o tloušťce 4 mm na tvrdoměru Shore A(D) (viz. Obrázek 50). Měření probíhalo dle následujícího postupu: vzorek byl umístěn na podložku a bylo spuštěno měření. Po patnácti sekundách působení síly byly odečteny hodnoty a pro každý druh vzorku se toto měření provádělo desetkrát.



Obrázek 50 - Použitý tvrdoměr se závažím SHORE D

6.4.4 Diferenciální skenovací kalorimetr

Na diferenciální skenovací kalorimetrii byly nachystány tenké plátky ze středu zkušebního tělesa vyrobeného ze vstřikovacího stroje na rotačním mikrotomu Leica RM2265 (viz. Obrázek 51). Z takto připravených plátků bylo naváženo malé množství (5-20) miligramů do pánvičky, která je vložena do skenovacího kalorimetru Pyris 1 DSC od firmy PerkinElmer (viz. Obrázek 52). Pro sadu vzorků A byly naváženy hodnoty $m_{\text{PET}_1\text{A}} = 10,22$ mg, $m_{\text{PET}_3\text{A}} = 11,28$ mg, $m_{\text{PET}_5\text{A}} = 14,78$ mg a pro sadu vzorků B byly naváženy hodnoty $m_{\text{PET}_1\text{B}} = 9,94$ mg, $m_{\text{PET}_3\text{B}} = 9,92$ mg. Pro měření charakteristických teplot byl nastaven následující program:

1. Držet teplotu po dobu minuty na 20 °C
2. Zvyšovat teplotu z 20 °C na 300 °C rychlostí 20 °C/min
3. Držet teplotu po dobu minuty na 300 °C
4. Snižovat teplotu z 300 °C na 20 °C rychlostí 20 °C/min



Obrázek 51 - Použitý rotační mikrotom Leica RM2265 pro přípravu tenkých vrstev



Obrázek 52 - Použitý difenziální skenovací kalorimetr Pyris 1 od firmy PerkinElmer

6.4.5 Difraktoměr s rentgenovým zářením

Na měření difraktoměrem s rentgenovým zářením (XRD) byly nachystány tenké plátky ze středu zkušebního tělesa vyrobeného vstříkovaním na rotačním mikrotomu Leica RM2265 (viz. Obrázek 51). Následně byl malý plátek umístěn mezi krycí sklíčka a poté byl vzorek umístěn do difraktoměru Rigaku Miniflex 600 (viz. Obrázek 53) a na bylo spuštěno měření.



Obrázek 53 - Použitý difraktoměr s rentgenovým zářením Rigaku MiniFlex 600

6.4.6 Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop Nova NanoSEM 450 (FEI) (viz. Obrázek 54) byl použit jako měřicí zařízení pro zkoumání vrstvy vzorku. Vrstva vzorku byla připravena stejně jako u DSC a XRD tzn. na mikrotomu Leica RM2265 byly vyříznuty jádra připravených tělísek.



Obrázek 54 - Použitý skenovací elektronový mikroskop Nova NanoSEM 450 (FEI)

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou nejprve popsány a diskutovány výsledky mechanických vlastností dvou sad vzorků (A,B). Poté jsou uvedeny výsledky a diskuze pro chemické a strukturní změny.

7.1 Mechanické vlastnosti

Práce se zabývá změnou mechanických vlastností, proto je stěžejní částí experimentální práce měření mechanických vlastností. Postupně jsou zde uvedeny naměřené hodnoty z tahové zkoušky, ze zkoušky Charpyho kladivem a ze zkoušky tvrdosti SHORE.

7.1.1 Pevnost v tahu

V Tabulka 7 můžeme pozorovat naměřené hodnoty Youngova modulu, pevnosti v tahu a prodloužení při maximální pevnosti pro pět různě zrecyklovaných PET vzorků. Na začátku je vhodné zmínit, že vzorky PET_1_A, PET_3_A a PET_1_B tvořily při tahové zkoušce krček, avšak pro PET_5_A i PET_3_B už nastával pouze křehký lom. Youngův modul vyjadřuje poměr mezi pevností (napětím) a deformací (prodloužením) tzn. čím vyšší je Youngův modul, tím je potřeba vyššího napětí pro dosažení stejné deformace. Z výsledků vyplývá, že největší pevnost v tahu vydržel třikrát vstříkovaný PET. Avšak Youngův modul měl nejvyšší jednou vstříknutý PET, který se tímto dá považovat za nejtuzší. Když porovnáme sadu A, B, tak můžeme u sady B můžeme vidět snížení jak Youngova modulu, tak pevnosti v tahu. Toto zjištění je dáno odlišnými parametry při přípravě vzorků.

Tabulka 7 – Naměřené hodnoty Youngova modulu, pevnosti v tahu a prodloužení při maximální pevnosti s odchylkami z tahové zkoušky pro sady vzorků A, B

vzorek	Youngův modul (N/mm ²)	Pevnost v tahu (MPa)	Prodloužení při maximální pevnosti (%)
PET_1_A	2150 ± 110	60 ± 3	4,34 ± 0,09
PET_3_A	1920 ± 50	65,0 ± 1,7	5,3 ± 0,3
PET_5_A	2090 ± 80	62 ± 6	3,8 ± 0,6
PET_1_B	1800 ± 80	59,4 ± 0,5	4,87 ± 0,12
PET_3_B	1800 ± 20	46 ± 5	3,3 ± 0,5

Tabulka 8 je souhrn naměřených hodnot ze zkoušky Charpyho kladivem pro obě sady vzorků A, B. V tabulce jsou hodnoty pro práci potřebnou na přeražení vzorku a vrubovou houževnatost. Můžeme zde pozorovat zajímavý trend, že vrubová houževnatost a práce potřebná na přeražení je nejvyšší u panenského vzorku a s počtem recyklací celkem konstantně klesá. Porovnáme-li obě sady, tak je patrné, že vzorky sady B mají nadstandardně (téměř 40 %) vysokou vrubovou houževnatost i práci potřebnou na přeražení (viz. 1.3).

Tabulka 8 – Naměřené hodnoty práce nezbytné k přeražení vzorku a vrubové houževnatosti s odchylkami ze zkoušky Charpyho kladivem pro sadu vzorků A i B

vzorek	Práce potřebná na přeražení (J)	Vrubová houževnatost Charpy (kJ/m ²)
PET_1_A	$(116 \pm 17) \cdot 10^{-3}$	$3,6 \pm 0,6$
PET_3_A	$(111 \pm 13) \cdot 10^{-3}$	$3,5 \pm 0,5$
PET_5_A	$(106 \pm 8) \cdot 10^{-3}$	$3,3 \pm 0,3$
PET_1_B	$(170 \pm 9) \cdot 10^{-3}$	$5,3 \pm 0,3$
PET_3_B	$(151 \pm 7) \cdot 10^{-3}$	$4,8 \pm 0,3$

7.1.2 Tvrдость

V Tabulka 9 můžeme vidět naměřené hodnoty SHORE D s odchylkami. Tyto hodnoty nám udávají klesající trend tvrdosti SHORE D s rostoucím recyklačním cyklem. Tento trend ukazují obě testovací sady. U sady A je rozdíl SHORE D mezi nejméně a nejvíce recyklovaným vzorkem 2,6 %.

Tabulka 9 - Naměřené hodnoty SHORE D s odchylkami pro sadu vzorků A i B

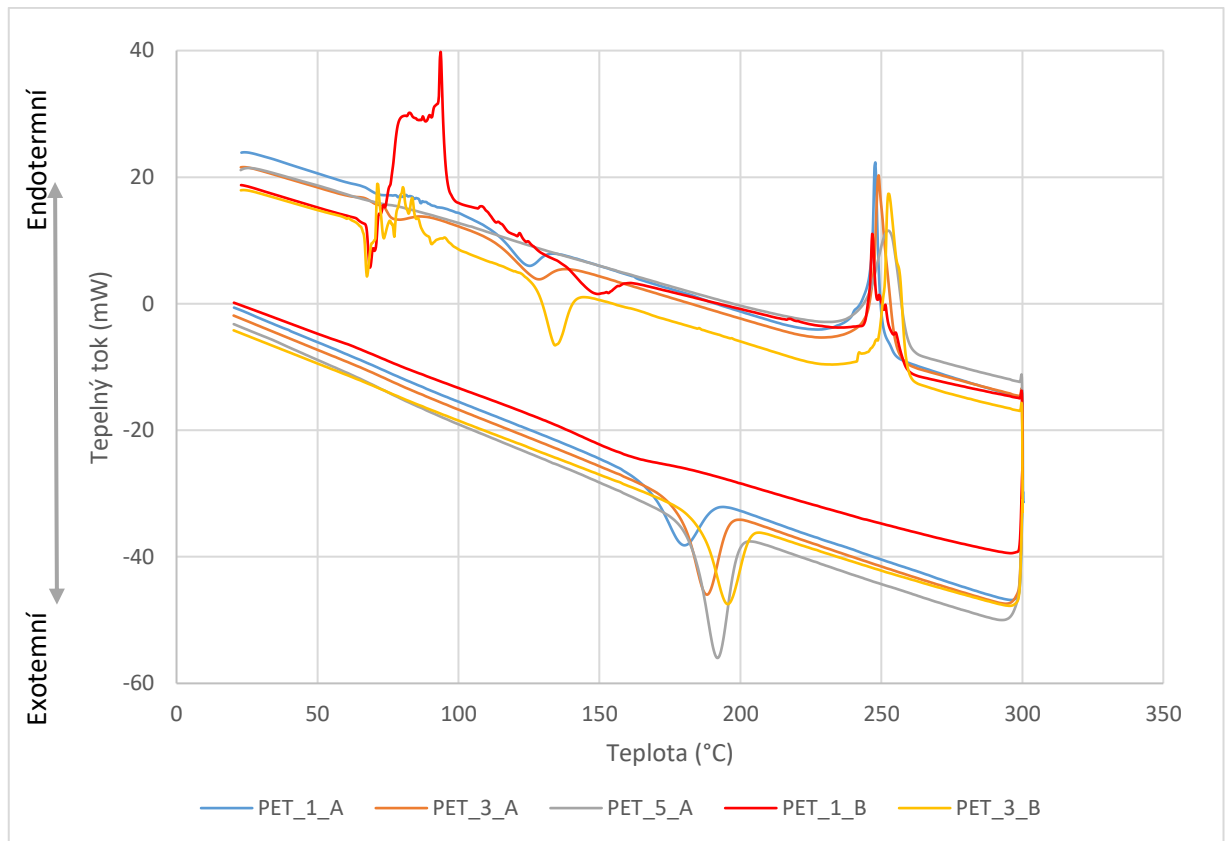
vzorek	SHORE D
PET_1_A	$73,5 \pm 1,3$
PET_3_A	$72,3 \pm 1,3$
PET_5_A	$71,6 \pm 1,2$
PET_1_B	$72,7 \pm 0,7$
PET_3_B	$72,2 \pm 0,9$

7.2 Chemické a strukturní změny

V této kapitole sledujeme chemické, či strukturní změny materiálu jako např. změny charakteristických teplot, změnu stupně krystalinity, či optickou změnu struktury.

7.2.1 Charakteristické teploty

Graf 1 prezentuje chování pěti vzorků s různým recyklačním cyklem a způsobem přípravy při ohřevu a chlazení. Můžeme zde vidět různé píky, které značí různé charakteristické teploty. PET je semikrystalický, tudíž se u něj objevuje teplota tání (T_m) i teplota skelného přechodu (T_g), druhá zmíněná teplota ovlivňuje amorfní složku. U vzorků PET_1_A, PET_3_A, PET_1_B a PET_3_B je patrná studená krystalizace u PET_5_A už není. Teplota skelného přechodu T_g se u vzorků pohybuje mezi (70-80) °C, z hodnot nelze usoudit nějaký trend, či závislost změny na recyklačním cyklu, Avšak je patrné, že u vzorků sady B je intenzivnější přechod skelného přechodu (souvisí s amorfní složkou), tudíž se dá usuzovat, že vzorky sady B mají nižší krystalinitu než vzorky sady A. Dále je možné vidět v oblasti 250 °C pík, který je charakteristický pro teplotu tání T_m . Z grafu i tabulky je patrné, že teplota tání se se zvyšujícím recyklačním cyklem zvyšuje, a tudíž se zhoršují zpracovatelské podmínky a při zpracování takového materiálu musíme vynaložit více energie (finančních prostředků) na výrobu. Rozdíl teploty tání mezi nejméně a nejvíce recyklovaným materiálem je 4,53 °C. Když se podrobněji podíváme na křivku chlazení, můžeme pozorovat píky v oblasti (150-200) °C, které reprezentují krystalizaci materiálu při chladnutí. Tyto teploty krystalizace se zvyšují s rostoucím recyklačním cyklem. Pro lepší přehlednost jsou v Tabulka 10 vyzdvihnuty hodnoty charakteristických teplot.



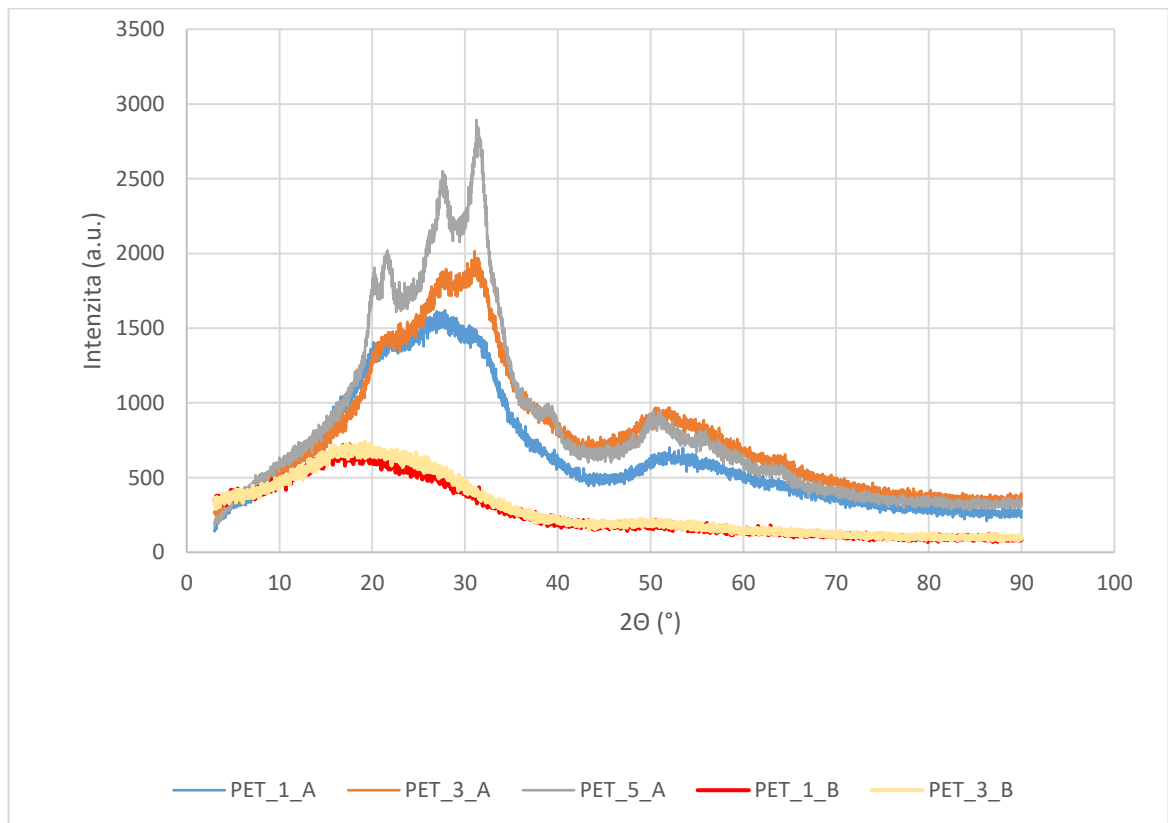
Graf 1 - Naměřené hodnoty diferenciální skenovací kalorimetrie pro sadu A, B

Tabulka 10 - Zjištěné hodnoty charakteristických teplot pro různé vzorky sady A, B

Skelný přechod pro amorfni složku		
vzorek	Teplota skelného přechodu T_g (°C)	
PET_1_A	72,04	
PET_3_A	77,23	
PET_5_A	72,83	
PET_1_B	75,92	
PET_3_B	70,27	
Studená krystalizace		
vzorek	Teplota st. krystalizace (°C)	Entalpie (J/g)
PET_1_A	124,47	-145,43
PET_3_A	127,65	-148,28
PET_5_A	Nevykazuje studenou krystalizaci	
PET_1_B	148,51	-140,35
PET_3_B	134,05	-206,16
Tání		
vzorek	Teplota tání (°C)	Entalpie (J/g)
PET_1_A	247,89	471,93
PET_3_A	248,08	556,30
PET_5_A	252,42	632,35
PET_1_B	246,75	230,61
PET_3_B	252,78	569,39
Krystalizace		
vzorek	Teplota krystalizace (°C)	Entalpie (J/g)
PET_1_A	179,47	-432,58
PET_3_A	188,07	-479,60
PET_5_A	191,75	-667,44
PET_1_B	165,61	-50,22
PET_3_B	195,21	-251,57

7.2.2 Krystalinita

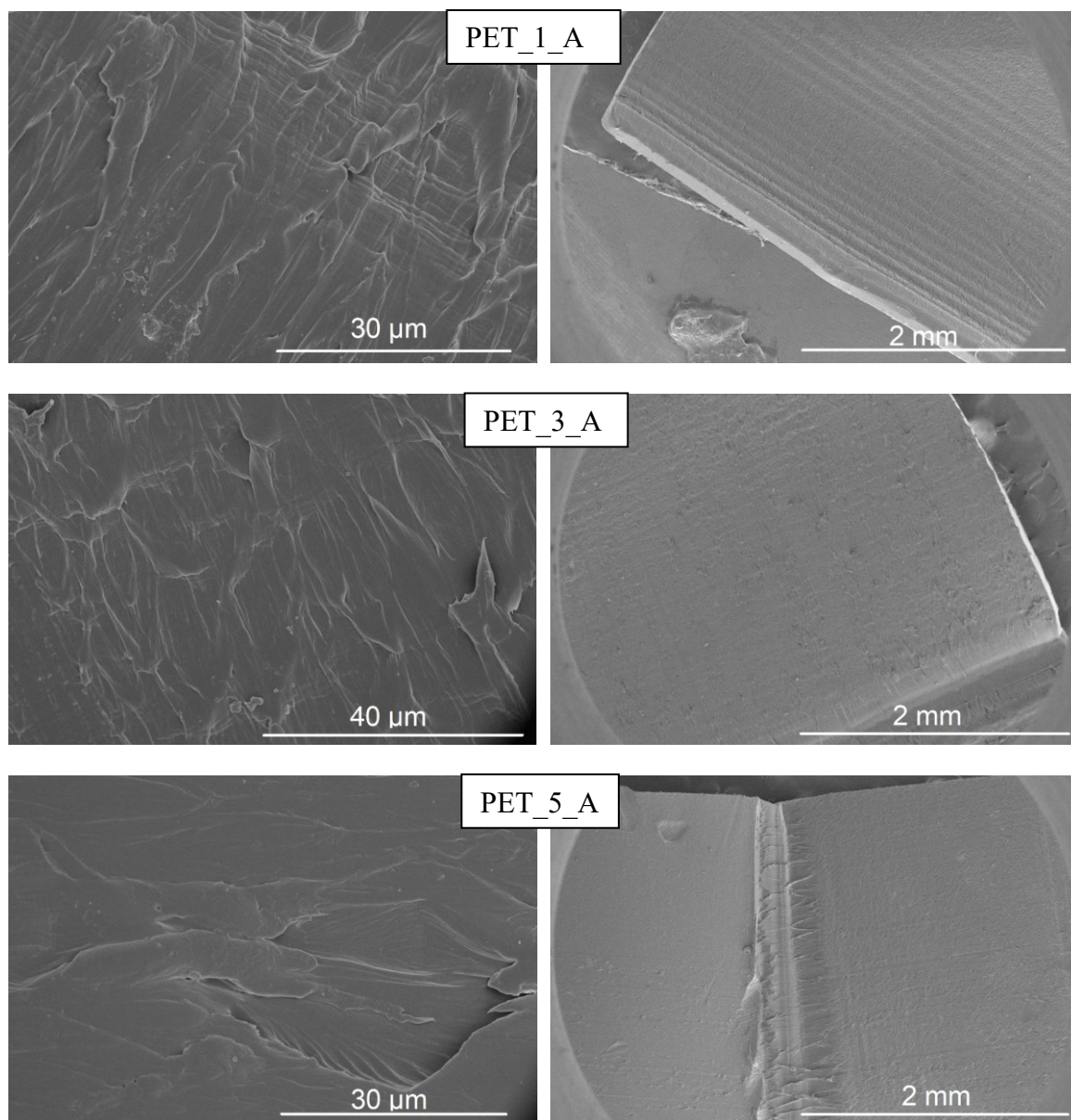
Na Graf 2 jsou vyobrazeny křivky závislosti intenzity difraktujícího záření na úhlu mezi dopadajícím a difraktovaným rentgenovým zářením. Se znalostí teorie (viz. Obrázek 42) zde můžeme jednoznačně říct, že vzorek s větším počtem recyklačních cyklů je více krystalický než vzorek s menším počtem. Porovnáním sady vzorků A a B můžeme taktéž jasně říct, že nastavené parametry vstřikování pro sadu B vedly k amorfnější struktuře. Materiál PET_1_B je opticky zcela transparentní.

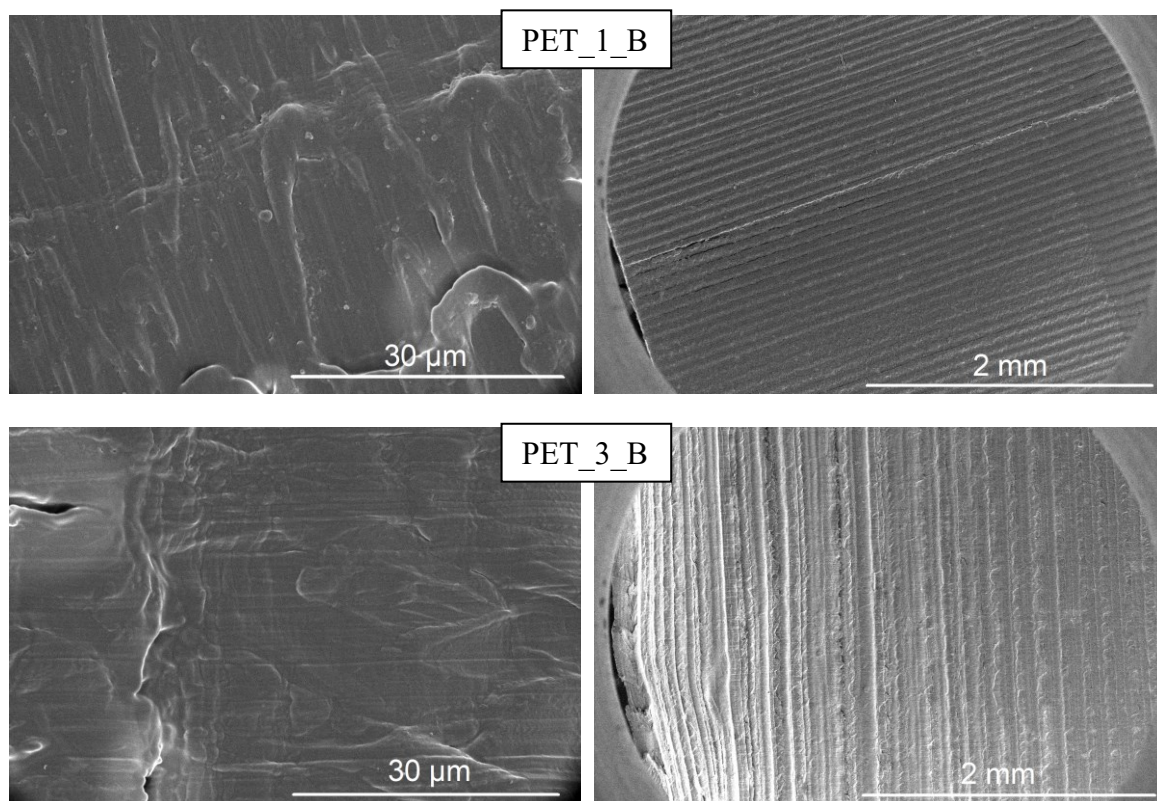


Graf 2 - Závislost intenzity difraktujícího záření na úhlu mezi dopadajícím a difraktovaným rentgenovým zářením pro sadu vzorků A a B

7.2.3 Struktura

Obrázek 55 je přehledem struktury povrchu PET vzorků. Ze snímků (SEM) nejsou vidět markantní změny povrchu, proto se přikláním k názoru, že recyklační cyklus nemá zásadní vliv na homogenitu výrobku.





Obrázek 55 – Snímky povrchu ze skenovací elektronové mikroskopie pro sadu A, B

7.3 Srovnání s literaturou

Ve své práci Marulanda a spol. (2014) [87] zkoumají chování materiálu v závislosti na procentuálním obsahu recyklovaného materiálu ve směsi s čistým. Tento výzkum přinesl podobné výsledky jak v této práci v oblasti mechanického chování, kdy SHORE D klesá s procentuálním plněním rPET, pevnost v tahu u recyklovaného materiálu je taky vyšší, avšak výsledky se rozcházejí v rázové (vrubové houževnatosti má v jejich práci při vyšším plnění rPET stoupající trend, kdežto v našem měření jsme zjistili trend opačný.

Dalším srovnání rPET a panenského PET se zabývali Oussai a spol. (2021) [88], kdy zkoumali pevnost v tahu u PET vláken s různým plněním rPET, kdy pevnost v tahu byla mírně vyšší u vláken s více obsahem rPET.

Velmi zajímavou a cennou prací je López a spol. (2014) [89], kdy byly vyrobeny vzorky s různými recyklačními cykly (1-5) a u Youngova modulu byl zpočátku pozorován pokles až do třetího cyklu, kdy se Youngův modul výrazně zvýšil. To bylo zdůvodněno krácením vazeb a s tím spojeným poklesem molekulové hmotnosti. V práci byla molekulová hmotnost odhadovaná pomocí reologických měření. Pro přesnější řešení výsledků jsou další měření

molekulové hmotnosti jako třeba gelová permeační chromatografie, či měření vnitřní viskozity. Velké úskalí tohoto měření je rozpustnost PET, které se velmi špatně rozpouští v běžných rozpouštědlech a je rozpustné většinou za zvýšení teplot a použití sofistikovanějších rozpouštědel jako třeba hexafluorisopropanol (HFP). [90]

Většina studií má společnou jednu věc. Zabývají se pouze základní problematikou rozdílů čistého a recyklovaného PET. Vůbec se nedívají na počet cyklů u rPET. Tento fakt dělá tuto práci jedinečnou, protože zkoumá právě změnu vlastností při různém recyklačním cyklu. Výsledky mohou pomoci specifikovat chování vícekrát recyklovaného materiálu, kterého v průběhu následujících let bude přibývat a přibývat.

ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla studována problematika recyklovaného polyethylentereftalátu. Nejprve proběhlo seznámení s možnostmi přípravy vzorků z rPET. Zvolená příprava byla kombinací vstřikování a mechanické recyklace. U takto připravených vzorků byla provedena série mechanických testování (tahová zkouška, Charpyho zkouška a měření tvrdosti). Taktéž byly vzorky charakterizovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, rentgenové difrakční spektroskopie a skenovací elektronové mikroskopie.

Při přípravě vzorků byly zjištěny zajímavé poznatky. Abychom dosáhli požadované amorfnní (transparentní) struktury v celé tloušťce (4 mm), je nutné zvýšit čas chlazení ve formě na nízkou teplotu. Pro prevenci proti zatuhnutí materiálu v trysce je dobré zvýšit rychlost vstřiku a také zvýšit tlak vstřiku. Abychom dosáhli vzorků v rovném povrchem bez vypouklin je vhodné zvýšit dobu dotlaku ve formě.

Velmi důležitým zjištěním je prudké zhoršování zpracovatelských podmínek při vstřikování při zvyšujícím počtu recyklačních cyklů, kdy v našem experimentu jsme se dostali u jedné sady na maximální recyklační cyklus číslo pět a v druhé sadě pouze na recyklační cyklus číslo tři. Zhoršení zpracovatelských podmínek je opřeno o výsledky z diferenciální skenovací kalorimetrie, kdy se nám při každém recyklačním cyklu zvyšuje hlavně teplota tání T_m .

Hlavním výstupem této práce je zjištění mechanického chování při různém recyklačním cyklu. U Jednou zpracovaného materiálu se při zkoušce tahem vytváří krček a s rostoucím recyklačním cyklem je materiál náchylnější ke křehkému lomu. Youngův modul se snižuje s roustoucím cyklem až do doby, kdy se začne projevovat křehký lom, poté Youngův modul stoupne. Z měření Charpyho kladivem byly zjištěny veličiny jako práce potřebná na přeražení a vrubová houževnatost. Obě tyto veličiny se zvyšujícím recyklačním cyklem zaznamenávají pokles hodnot, materiál se stává méně odolným proti rázu. Poslední měřenou mechanickou vlastností je tvrdost SHORE D, která je nejvyšší u nejméně recyklovaného materiálu a se zvyšujícím recyklačním cyklem tato tvrdost pravidelně klesá.

Souhrnem získaných výsledků můžeme vyvrátit různá tvrzení, že polyethylentereftalát se dá mechanickou cestou recyklovat neustále bez nutnosti vnějšího zásahu pro získání stejných vlastností. Při mechanické recyklaci dochází ke změnám mechanických vlastností, změně charakteristických teplot i ke změně krystalinity vlivem zkracování vazeb. Abychom eliminovali tyto změny, tak recyklovaný polyethylentereftalát může být využit jako přídavek

k panenskému materiálu, či se musí zajistit zvýšení molekulové hmotnosti na původní hodnoty. To se dá zajistit například chemickou recyklací, či postprocesní rekrystalizací.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MCKEEN, Laurence W. 4 - Effect of Radiation on the Properties of Polyester Polymers. In: *Plastics Design Library*. Elsevier, 2020, s. 93-128. ISBN 978-0-12-819729-5.
- [2] CAS: A division of the American Chemical Society [online]. [cit. 2022-08-03]. Dostupné z: <https://www.cas.org/cas-data/cas-registry>
- [3] Polyethylene terephthalate: chemical compound [online]. [cit. 2022-08-03]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>
- [4] Improvements relating to the manufacture of highly polymeric substances. 1946. United Kingdom. GB578079A. Uděleno 1941-07-29. Zapsáno 1946-06-14.
- [5] Biaxially oriented poly(ethylene terephthalate)bottle. 1973. United States. US3733309A. Uděleno 1970-11-30. Zapsáno 1973-05-15.
- [6] Production of polyethylene terephthalate. 1998. United States. US5898059A. Uděleno 1997-03-14. Zapsáno 1998-02-19.
- [7] Polyethylene Terephthalate: Uses, Advantages, and Disadvantages [online]. 2022 [cit. 2022-08-08]. Dostupné z: <https://www.xometry.com/resources/materials/polyethylene-terephthalate/>
- [8] Typische Polykondensate. In: KOLTZENBURG, Sebastian, Michael MASKOS a Oskar NUYKEN. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer Spektrum, 2014, s. 194-196. ISBN 978-3-642-34772-6.
- [9] MARGOLIS, James M. *Engineering Thermoplastics: Properties and Applications*. Dekker, 1985, 2007, 393 s. ISBN 978-1-000-10411-0.
- [10] VEGT, A.K. van der a L.E. GOVAERT. *Polymeren: van keten tot kunststof. 5e dr.* Delft: DUP Blue Print, 2003. ISBN 90-407-2388-5.
- [11] THIELE, Ulrich K. *Polyester Bottle Resins, Production, Processing, Properties and Recycling*. Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-9807497-4-9.
- [12] PET Thermoplast [online]. [cit. 2022-08-10]. Dostupné z: <http://tiefziehen.com/en/PET/>
- [13] *Polymers: Intrinsic Viscosity Measurements for Quality Control of PET* [online]. [cit. 2022-08-10]. Dostupné z: <https://anton-paar.com/corp-en/services-support/document-finder/application-reports/polymers-intrinsic-viscosity-measurements-for-quality-control-of-pet/>
- [14] BRANDAU, Ottmar. *Bottles, Preforms and Closures: A volume in Plastics Design Library. 2nd edition.* William Andrew, 2012, 170 s. ISBN 978-1-4377-3526-0.
- [15] L'Injection Plastique Dans Tous Ses États [online]. [cit. 2022-08-15]. Dostupné z: <https://www.infos-net.com/injection-plastique/>
- [16] PET Blowing Mold [online]. Suzhou Sipa Technology Co.,Ltd., 2013 [cit. 2022-08-15]. Dostupné z: https://suzhousipa.en.ec21.com/PET_Blowing_Mold--8395832_8397593.html
- [17] Types of Plastic Food Packaging [online]. 2020 [cit. 2022-08-15]. Dostupné z: <https://www.p5pkg.com/blog/types-of-plastic-food-packaging/>
- [18] Kuchynské potreby [online]. In: . [cit. 2022-09-27]. Dostupné z: <http://nett-komp.ru/jednorazove-obaly-na-jedlo/>
- [19] #tomato #packaging #PET [online]. In: . [cit. 2022-09-27]. Dostupné z: <https://cz.pinterest.com/pin/384283780680186464/>

- [20] FORREST, Martin. Recycling of Polyethylene Terephthalate. Smithers Rapra Technology, 2016, 348 s. ISBN 978-1910242605.
- [21] FORREST, Martin. Recycling of Polyethylene Terephthalate. 2nd edition. De Gruyter, 2019. ISBN 978-3-11-064029-8.
- [22] SUHAIMI, Nur Aina Syafiqah a Farina MUHAMAD. Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications [online]. [cit. 2022-09-23]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/pen.26017>
- [23] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (EU) 2019/904: o omezení dopadu některých plastových výrobků na životní prostředí. In: .
- [24] Kde to funguje [online]. 2022 [cit. 2022-09-27]. Dostupné z: <https://www.zalohujme.cz/>
- [25] Vědci na Madeiře tvrdí, že našli nový typ znečištění moře plasty Zdroj: https://www.lidovky.cz/orientace/veda/vedci-na-madeire-tvrdi-ze-nasli-novy-typ-znecisteni-more-plasty.A190626_092030_In_veda_ape [online]. In: . [cit. 2022-09-27]. Dostupné z: https://www.lidovky.cz/orientace/veda/vedci-na-madeire-tvrdi-ze-nasli-novy-typ-znecisteni-more-plasty.A190626_092030_In_veda_ape
- [26] Bali: el paraiso perdido y lo que esconden sus mares [online]. In: . [cit. 2022-09-27]. Dostupné z: <https://buenavibra.es/entretodos/ecologia/bali-el-paraiso-perdido-y-lo-que-esconden-sus-mares/>
- [27] Is this the beginning of the end for the Pinelands? [online]. In: . [cit. 2022-09-27]. Dostupné z: <https://eu.app.com/story/news/investigations/2015/06/22/new-jersey-pinelands-stress/28894731/>
- [28] <https://nasregion.cz/hleda-se-firma-ktera-provede-rekultivaci-skladky-ve-velke-chuchli-90260/> [online]. In: . 2019 [cit. 2022-09-27]. Dostupné z: <https://nasregion.cz/hleda-se-firma-ktera-provede-rekultivaci-skladky-ve-velke-chuchli-90260/>
- [29] VŠE O TRÍDĚNÍ A RECYKLACI PET LÁHVÍ [online]. In: . [cit. 2022-10-04]. Dostupné z: <https://www.samosebou.cz/2017/10/17/vse-o-trideni-recyklaci-pet-lahvi/>
- [30] Co se děje se starými plasty?: Nakládání s odpady [online]. In: . [cit. 2022-10-04]. Dostupné z: <https://ecoservis.eu/co-se-deje-se-starymi-plasty/>
- [31] EKO-KOM [online]. In: . [cit. 2022-10-04]. Dostupné z: <https://www.ekokom.cz/>
- [32] RECYKLACE PLASTŮ: EKOLOGICKÁ RECYKLACE PLASTŮ MODERNÍMI TECHNOLOGIEMI [online]. In: . [cit. 2022-09-23]. Dostupné z: <http://www.schwakov.cz/cs/recyklace-plastu>
- [33] RAHEEM, Ademola Bolanle, Zainura Zainon NOOR a Azman HASSAN. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review. *Journal of Cleaner Production*. 2019, **225**. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:[org/10.1016/j.jclepro.2019.04.019](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.019)
- [34] Recyclage plastique, verre, ferraille [online]. In: . [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://www.millennium-sas.com/recyclage-plastique-verre-ferraille/>
- [35] Polyethylene terephthalate Flakes [online]. In: . [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://www.tradekorea.com/product/detail/P728523/Polyethylene-terephthalate-Flakes.html>
- [36] Polyethylene Terephthalate (Pet) [online]. In: . [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://www.indiamart.com/proddetail/polyethylene-terephthalate-pet-1814922762.html>

- [37] PET Fiber [online]. In: . [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://www.geosynthetic.com/product/list/pet-fiber-296.html>
- [38] PANOWICZ, Robert, Marcin KONARZEWSKI a Tomasz DUREJKO. Properties of Polyethylene Terephthalate (PET) after Thermo-Oxidative Aging. *Materials*. MDPI, 2021, 14(14). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/ma14143833>
- [39] What Is Recycled Polyethylene Terephthalate (rPET)? [online]. In: . [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://beadthechange.eco/blogs/news/what-is-recycled-polyethylene-terephthalate-rpet#:~:text=PET%20can%20also%20be%20recycled%20into%20dozens%20of,Felt%20for%20tennis%20balls%206%20Tennis%20ball%20canisters>
- [40] PET packaging in non-food areas. PETplanet insider [online]. Německo [cit. 2022-09-17]. ISSN 1438-9452. Dostupné z: <https://petpla.net/2019/09/25/pet-packaging-in-non-food-areas/>
- [41] KAHLERT, Sebastian a Catharina R. BENING. Why pledges alone will not get plastics recycled: *Comparing* recycle production and anticipated demand. *Resources, Conservation and Recycling*. 2022, 181. ISSN 0921-3449. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106279>
- [42] PAUL, Roshan, ed. *Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection*. 1st edition. Woodhead Publishing, 2014. ISBN 9780857098399.
- [43] Training Poly T-Shirt Fb26 Rot | Umbro Herren T-Shirts [online]. In: . [cit. 2022-10-11]. Dostupné z: <https://www.carstentrapp.de/herren/training-poly-t-shirt-fb26-rot-umbro-herren-t-shirts/>
- [44] PET Carpets [online]. In: . [cit. 2022-10-11]. Dostupné z: <http://creativsphere.blogspot.com/2012/02/pet-carpets.html>
- [45] INNOVATE FOR A MORE SUSTAINABLE FUTURE: recycled plastic bottles [online]. In: . [cit. 2022-09-16]. Dostupné z: <https://uk.saolashoes.com/>
- [46] The LEGO Group reveals first prototype LEGO® brick made from recycled plastic [online]. In: . [cit. 2022-09-16]. Dostupné z: <https://www.lego.com/en-us/aboutus/news/2021/june/prototype-lego-brick-recycled-plastic>
- [47] ČERMÁK, Jan, Jakub JOHN a Stanislav ŠTASTNÍK. Možnosti využití odpadních termoplastů ve stavebnictví. In: *Waste forum*. 4. Praha: CEMC – České ekologické manažerské centrum, 2016, s. 202-208. ISSN 1804-0195. ISSN 1804-0195.
- [48] Polybet – technologie materiálového využití odpadních plastů [online]. In: . [cit. 2022-10-13]. Dostupné z: https://www.imaterialy.cz/rubriky/technologie/polybet-technologie-materialoveho-vyuziti-odpadnich-plastu_45553.html
- [49] KATEŘINA, Nováková. PET-MAT: architektura z lahví. In: *Odpadové fórum: Odborný měsíčník pro průmyslovou a komunální ekologii*. 18. Praha: CEMC – České ekologické manažerské centrum, 2017, s. 28-29. ISSN 1212-7779. ISSN 1212-7779.
- [50] Cihla z recyklovaných PET lahví je ideální stavební materiál, tvrdí čeští vědci [online]. In: . Praha [cit. 2022-10-13]. Dostupné z: <https://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/cihla-z-recyklovanych-pet-lahvi-je-idealni-stavebni-material-tvrdi-cesti-vedci>
- [51] ZAIR, Mohamed Meftah Ben, Fauzan Mohd JAKARNI, Ratnasamy MUNIANDY a Salihudin HASSIM. A Brief Review: Application of Recycled Polyethylene Terephthalate in Asphalt Pavement Reinforcement. *Sustainability*. 2021, 13(3). ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3390/su13031303>

- [52] ALBINI, Giulia, Valentina BRUNELLA, Bartolomeo PLACENZA, Brunetto MARTORANA a Vito Guido LAMBERTINI. Comparative study of mechanical characteristics of recycled PET fibres for automobile seat cover application. *Journal of Industrial Textiles*. 2019, **48**(6), 992-1008. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1177/1528083717750887>
- [53] MIČUDA, Martin. Nové Audi A3 dostane potahy sedadiel vyrobené z recyklovaného materiálu [online]. 2020 [cit. 2022-10-15]. Dostupné z: <https://refresher.sk/81193-Nove-Audi-A3-dostane-potahy-sedadiel-vyrobene-z-recyklovaneho-materialu>
- [54] RESHAPING THE FUTURE OF PLASTIC WASTE [online]. [cit. 2022-10-15]. Dostupné z: <https://www.byfusion.com/>
- [55] Domáci recyklace plastu: typy na výrobky z PET lahví [online]. In: . [cit. 2022-10-15]. Dostupné z: <https://www.chytre-bydleni.cz/usporne-bydleni/domaci-recyklace-plastu-tipy-na-vyrobky-z-pet-lahvi>
- [56] 22 geniálních nápadů, jak využít PET lahve [online]. In: . [cit. 2022-10-15]. Dostupné z: <https://carujeme.cz/22-genialnich-napadu-jak-vyuzit-pet-lahve/>
- [57] Chvála zahradních petek aneb zaléváme dobře namířenou konví [online]. In: . [cit. 2022-10-15]. Dostupné z: <https://izahradkar.cz/zahrada/rady/tipy-zahradkaru/chvala-zahradnich-petek-aneb-zalavame-dobre-namirenou-konvi/>
- [58] Injection molding: Introduction and general background. In: KAMAL, Musa R., Avraam ISAYEV a Shih-Jung LIU. Injection molding: technology and fundamentals. Cincinnati: Hanser, 2009, s. 1-70. Progress in polymer processing. ISBN 978-1-56990-434-3.
- [59] Injection molding: background. In: YANG, Yi, Xi CHEN, Ninguin LU a Furong GAO. Injection molding process control, monitoring, and optimization. Cincinnati: Hanser Publishers, 2017, s. 1-37. ISBN 978-1-56990-592-0.
- [60] PET Injection Molding [online]. In: . [cit. 2022-11-18]. Dostupné z: <https://www.plasticmold.net/pet-injection-molding/>
- [61] PET Injection Molding Process [online]. In: . China [cit. 2022-11-18]. Dostupné z: <https://alleycho.com/pet-injection-molding-process/>
- [62] DRIML, Bohuslav. ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI MATERIÁLŮ A JEJICH ZKOUŠENÍ [online]. [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: http://chemikalie.upol.cz/skripta/mvm/zkousky_mat.pdf
- [63] LANDEL, Robert a Lawrence NIELSEN. Mechanical Properties of Polymers and Composites. 2nd edition, revised and expanded. CRC Press, 1993, 580 s. ISBN 978-0824789640.
- [64] UNIVERZITA TOMÁŠE BAŤI, fakulta technologická. STATICKÉ ZKOUŠKY KRÁTKODOBÉ: 9. kapitola [online]. In: . [cit. 2023-01-30]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_09.pdf
- [65] Tensile test and Stress-Strain Diagram [online]. 2014 [cit. 2022-11-19]. Dostupné z: https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=tensile_test_and_stress-strain_diagram
- [66] DAVIS, Joseph R. Tensile Testing. 2nd edition. ASM International, 2004, 283 s. ISBN 978-0-87170-806-9.
- [67] ŠULC, Jan. Technologická a strojnická měření. Praha: SNTL, 1982. ISBN 04-214-82.

- [68] Compression Stress-Strain. In: BROWN, Roger. Handbook of Polymer Testing: Short-term Mechanical Tests. iSmithers Rapra Publishing, 2002, s. 127-133. ISBN 978-1-85957-324-2.
- [69] LECIÁN, Václav. Studium mechanických vlastností kompozitů na bázi Kordcarbon tkaniny. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati, fakulta technologická. Vedoucí práce Milan Žaludek.
- [70] Flexural Stress-Strain. In: BROWN, Roger. Handbook of Polymer Testing: Short-term Mechanical Tests. iSmithers Rapra Publishing, 2002, s. 143-152. ISBN 978-1-85957-324-2.
- [71] What is 'Shore' hardness? [online]. In: . [cit. 2023-01-30]. Dostupné z: <https://www.totallyseals.com/blogs/news/what-is-shore-hardness>
- [72] UNIVERZITA TOMÁŠE BAŤI, fakulta technologická. DYNAMICKÉ ZKOUŠKY: 11. kapitola [online]. In: . [cit. 2023-01-30]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_11.pdf
- [73] Strojírenství: Dynamické zkoušky [online]. In: . [cit. 2023-02-02]. Dostupné z: <https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/1106>
- [74] MANUFACTURINGGUIDE. Charpy impact test [online]. In: . [cit. 2023-01-31]. Dostupné z: <https://www.manufacturingguide.com/en/charpy-impact-test>
- [75] OBSNAPGROUP. Testing Toughness with Impact [online]. In: . [cit. 2023-01-31]. Dostupné z: <https://www.obsnap.com/testing-toughness-with-impact/>
- [76] HÖHNE, G., W. HEMMINGER a H.-J FLAMMERSHEIM. Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners. 2nd rev. and enl. ed. New York: Springer, 2003. ISBN 35-400-0467-X.
- [77] GREGOROVA, Adriana, ed. Application of Differential Scanning Calorimetry into Pharmaceuticals. In: ELKORDY, Amal Ali. Applications of calorimetry in a wide context: differential scanning calorimetry, isothermal titration calorimetry and microcalorimetry. Rijeka: InTech, 2013, s. 1-70. ISBN 978-953-51-0947-1.
- [78] SCOTT, Robert A. a Charles M. LUKEHART. Applications of physical methods to inorganic and bioinorganic chemistry. Hoboken, NJ: Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-032176.
- [79] ŽÁK, Zdirad. Rentgenová difrakce a studium struktury látek. Rentgenová difrakce a studium struktury látek, 1982, 214 s.
- [80] Percent Crystallinity Calculator form XRD (X-Ray Diffraction) [online]. In: . [cit. 2023-02-05]. Dostupné z: <https://instanano.com/all/characterization/xrd/percent-crystallinity/>
- [81] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. ENCYKLOPEDIÉ FYZIKY: Braggův zákon [online]. In: . [cit. 2023-02-05]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1683-bragguv-zakon>
- [82] NUNES, Cletus, Arumugam MAHENDRASINGAM a Raj SURYANARAYANAN. Quantification of Crystallinity in Substantially Amorphous Materials by Synchrotron X-ray Powder Diffractometry. Pharmaceutical Research [online]. 2005, 22(11), 1942-1953 [cit. 2023-02-05]. ISSN 0724-8741. Dostupné z: doi:10.1007/s11095-005-7626-9
- [83] KHURSHEED, Anjam. Secondary Electron Energy Spectroscopy in the Scanning Electron Microscope. World Scientific Publishing, 2020. ISBN 981122702.

- [84] BRETON, Bernard C., Dennis MCMULLAN a Kenneth C.A. SMITH. Sir Charles Oatley and the Scanning Electron Microscope. Elsevier, *Academic Press*, 2004. ISBN 978-0-12-014775-5.
- [85] Skenovací elektronový mikroskop (SEM) [online]. In: . [cit. 2023-02-09]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>
- [86] NEOGROUP. Product technical data sheet - NEOPET 80: Rev.04.2017/09/11 [online]. In: . [cit. 2023-02-11]. Dostupné z: <https://neogroup.eu/wp-content/uploads/2017/07/TDS-NEOPET-80-Rev-04-2017-09-11-EN.pdf>
- [87] MARULANDA, Diana, Marco PÉREZ a Luis CORREA. Influence of the percentage of recycled material on the mechanical properties of low-density polyethylene, polyethylene *terephthalate*, and *polyvinyl chloride* [online]. 2014, **46**(4), 355-367 [cit. 2022-11-24]. ISSN 0095-2443. Dostupné z: doi:10.1177/0095244312469125
- [88] OUSSAI, Alaeddine, Zoltán BÁRTFAI a László KÁTAI. Development of 3D Printing Raw Materials from Plastic Waste. A Case Study on Recycled Polyethylene Terephthalate. *Applied Sciences* [online]. 2021, **11**(16) [cit. 2022-11-24]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app11167338
- [89] LÓPEZ, María del Mar Castro a Ana Isabel ARES PERNAS. Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus *postconsumer* recycled material. *Materials Chemistry and Physics*. 2014, **147**(3), 884-894. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2014.06.034
- [90] 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol [online]. In: . [cit. 2023-04-06]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/105228>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PET polyethylentereftalát

CAS originální registrační číslo pro chemické látky

Např. například

Atd. a tak dále

IV intrinsic viscosity (vnitřní viskozita)

PET-A amorfní polyethylentereftalát

PET-C krystalický polyethylentereftalát

rPET recyklovaný polyethylentereftalát

DSC diferenční skenovací kalorimetrie

XRD rentgenová difrakční analýza

SEM skenovací elektronová mikroskopie

Tzn. to znamená

Tzv. tak zvaný

ČR Česká republika

HDPE vysokohustotní polyethylen

LDPE nízkohustotní polyethylen

PP polypropylen

PS polystyren

ppm parts per million

HFP hexafluorisopropanol

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Chemická struktura polyethylentereftalátu	12
Obrázek 2 - Uznávané značení polyethylentereftalátu	12
Obrázek 3 – Výroba PET z kyseliny tereftalové a ethylenglykolu [8]	13
Obrázek 4 - Transesterifikace dimethylesteru kyseliny tereftalové s ethylenglykolem [8].	13
Obrázek 5 – Granulát semikrystalického PET (vlevo) a amorfního PET (vpravo).....	16
Obrázek 6 – Prefabrikáty PET lahví [14]	17
Obrázek 7 - Proces vyfukování PET lahví z prefabrikátu [15].....	17
Obrázek 8 – Příklad formy na vyfukování PET lahví od firmy Suzhou Sipa Technology [16]	17
Obrázek 9 – Příklady obalového materiálu v potravinářském průmyslu [18] [19]	18
Obrázek 10 – Státy Evropy se zavedeným zálohovým systémem [24]	20
Obrázek 11 - Státy Evropy s plánujícím zálohovým systémem [24]	20
Obrázek 12 – Příklady znečištění životního prostředí od PET A [25], B [26], C [27], D [28]	21
Obrázek 13 – Kontejner na sběr plastů [31]	22
Obrázek 14 – Schéma třídící linky plastových výrobků [32]	22
Obrázek 15 – Proces mechanické recyklace [22]	23
Obrázek 16 – Zpracovatelské formy recyklovaného polyethylentereftalátu A [34], B [35], C [36], D [37]	25
Obrázek 17 – Ukázka nepotravinových obalů [40]	26
Obrázek 18 - Vývoj cen různých druhů PET [41]	27
Obrázek 19 – Příklady textilií z polyesterových vláken rPET [43] [44]	27
Obrázek 20 – Symbol recyklačního procesu zvlákňování na výrobu bot [45]	28
Obrázek 21 – Ukázka různých druhů obuvi od firmy SAOLA [45]	28
Obrázek 22 – Vizualizace přeměny PET lahve na kostičky LEGO [46].....	29
Obrázek 23 – Zámková dlažba vyrobená z Polybetu [48]	30
Obrázek 24 – Konstrukce PET(b)ricks z projektu PETMAT [50]	30
Obrázek 25 – Potahy sedadel v Audi A3 čtvrté generace [53]	31
Obrázek 26 – Možné výrobky z bloků od Byfusion [54]	32
Obrázek 27 – Jednoduché možnosti využití odpadních PET lahví A,B [55], C [56], D [57]	32
Obrázek 28 - Schéma vstřikovací stroje se šnekem [59]	33
Obrázek 29 - Cyklus vstřikování do forem [59]	34

Obrázek 30 - Schéma šneku, je zde zobrazeno tavení materiálu mezi šnekem a pláštěm. Relativní šířka tuhého lože (RŠTL) je ve vstupní zóně maximální (100 %) a na druhé straně šneku (výstupní zóna) je už šířka tuhého lože nulová a materiál je pouze ve formě taveniny	34
Obrázek 31 - Příklady mechanického namáhání, šipky reprezentují směr působení sil [62]	36
Obrázek 32 – Zkušební tělísko během tahové zkoušky [65]	37
Obrázek 33 – Obecný tahový diagram, závislost napětí/síly na poměrném prodloužení [65]	38
Obrázek 34 - Princip působení síly při zkoušce tlakem [68]	39
Obrázek 35 - Schéma zkoušky ohybem [70]	40
Obrázek 36 - Rozdíl vtačovacího tělíska (hrotu), vlevo Shore A, vpravo Shore D [64]....	41
Obrázek 37 – Rozdělení typů materiálů do stupnic Shore [71]	41
Obrázek 38 - Jednoduché schéma principu Charpyho kladiva [74]	42
Obrázek 39 - Rozdíly metod Charpy a IZOD [75]	43
Obrázek 40 - Příklad naměřených dat z DSC, závislost teplotního toku na teplotě, $T_g \rightarrow$ teplota skelného přechodu, $T_c \rightarrow$ teplota krystalizace, $T_m \rightarrow$ teplota tání [77]	45
Obrázek 41 - Schéma difrakce pomocí Braggova zákona [81]	46
Obrázek 42 –Příklad záznamu ze XRD amorfního (nahore) a krystalického materiálu (dole) [82].....	46
Obrázek 43 - Jednoduché schéma skenovacího elektronového mikroskopu [85]	47
Obrázek 44 - Schéma recyklačního cyklu a definování značení počtu cyklů	52
Obrázek 45 – Schéma postupu práce při přípravě vzorků sady A	53
Obrázek 46 – Vstřikovací stroj na sadu vzorků B (vlevo), vpravo hotové výrobky, nahore PET_1_B, dole PET_3_B	55
Obrázek 47 – Použité zařízení pro tahovou zkoušku (Testometric M350-5CT).....	55
Obrázek 48 - Použité vrubovací zařízení Notchvis, sloužící pro přípravu vzorků na zkoušku Charpyho kladivem.....	56
Obrázek 49 - Použité rázové kladivo Zwick 4113 na Charpyho zkoušku.....	57
Obrázek 50 - Použitý tvrdoměr se závažím SHORE D	57
Obrázek 51 - Použitý rotační mikrotom Leica RM2265 pro přípravu tenkých vrstev	58
Obrázek 52 - Použitý difenční skenovací kalorimetr Pyris 1 od firmy PerkinElmer	59
Obrázek 53 - Použitý difraktoměr s rentgenovým zářením Rigaku MiniFlex 600	59
Obrázek 54 - Použitý skenovací elektronový mikroskop Nova NanoSEM 450 (FEI).....	60
Obrázek 55 – Snímky povrchu ze skenovací elektronové mikroskopie pro sadu A,B.....	68

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Důležité fyzikální vlastnosti [10]	14
Tabulka 2 - Typické hodnoty vnitřní viskozity pro různé aplikace [13]	15
Tabulka 3 - Porovnání různých metod nakládání s PET odpadem [33]	24
Tabulka 4 - Vybrané vlastnosti z materiálového listu NEOPET 80 [86]	49
Tabulka 5 - Parametry vstřikovacího procesu pro sadu vzorků A (teploty jsou očíslované od trysky po násypku).....	51
Tabulka 6 - Parametry vstřikovacího procesu pro sadu vzorků B (teploty jsou očíslované od trysky po násypku).....	54
Tabulka 7 – Naměřené hodnoty Youngova modulu, pevnosti v tahu a prodloužení při maximální pevnosti s odchylkami z tahové zkoušky pro sadu vzorků A.....	61
Tabulka 8 – Naměřené hodnoty práce nezbytné k přeražení vzorku a vrubové houževnatosti s odchylkami ze zkoušky Charpyho kladivem pro sadu vzorků A i B.....	62
Tabulka 9 - Naměřené hodnoty SHORE D s odchylkami pro sadu vzorků A i B.....	62
Tabulka 10 - Zjištěné hodnoty charakteristických teplot pro různé vzorky sady A,B	65

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 - Naměřené hodnoty diferenciální skenovací kalorimetrie	64
Graf 2 - Závislost intenzity difraktujícího záření na úhlu mezi dopadajícím a difraktovaným rentgenovým zářením pro sadu vzorků A a B	66