

Krystalizace polyetylentereftalátu s nukleačním činidlem

Aneta Švejdová

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Aneta Švejdová
Osobní číslo:	T22076
Studijní program:	B0711A130009 Materiály a technologie
Specializace:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Krystalizace polyetylentereftalátu s nukleačním činidlem

Zásady pro vypracování

Tato experimentální práce se zaměří na studium krystalizace PET s přidavkem minerálního nukleačního činidla v několika koncentracích. Kromě panenského PET bude testován také PET s přidavkem 30 % recyklátu. Studie bude prováděna za účelem optimalizace skladby materiálu pro výrobu zkrystalizovaných kelímků na potravinové účely, a to technologií tváření. Experiment bude spočívat v přípravě směsí a krystalizační chování bude sledováno pomocí diferenciální snímací kalorimetrie.

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

Seznam doporučené literatury:

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

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

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

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 3. března 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

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

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zaměřuje na studium krystalizace polyetylentereftalátu (panenského, recyklovaného a jejich směsi 70:30) s a bez přídavku komerčního nukleačního činidla ve formě předsměsi. Toto nukleační činidlo bylo analyzováno jako směs mastku a vápence a bylo použito ve dvou koncentracích 4,4 a 5,5 hm. %. Bylo zjištěno, že nižší koncentrace je dostačující pro výrazné zvýšení teploty krystalizace a také rychlosti krystalizace u panenského PET i směsi s recyklátem. Dále byly pomocí flash diferenciální snímací kalorimetrie zjišťovány limitní podmínky pro krystalizaci. Výsledky ukázaly, že nukleační činidlo nejlépe funguje v panenském PET a krystalizace se dosahuje při rychlosti chlazení 60 °C/min a ohřevu 1 000 °C/min, avšak použitá metoda si žádá ještě optimalizaci.

Klíčová slova: krystalizace, vPET, rPET, nukleační činidlo, DSC, FDSC.

ABSTRACT

The bachelor thesis focuses on the study of the crystallization of polyethylene terephthalate (virgin, recycled and their 70:30 mixtures) with and without the addition of a commercial nucleating agent in the form of a premix. This nucleating agent was analysed as a mixture of talc and limestone and was used at two concentrations of 4.4 and 5.5 wt.%. The lower concentration was found to be sufficient to significantly increase the crystallisation temperature and also the crystallisation rate for both the virgin PET and the blend with recycate. Furthermore, the limiting conditions for crystallization were determined using flash differential scanning calorimetry. The results showed that the nucleating agent works best in virgin PET and crystallization is achieved at a cooling rate of 60 °C/min and a heating rate of 1,000 °C/min, but the method used still requires optimization.

Keywords: crystallization, vPET, rPET, nucleating agent, DSC, FDSC.

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí své bakalářské práce Ing. Janě Navrátilové, Ph.D., za její odborné vedení, cenné rady, vstřícnost a trpělivost, kterou mi po celou dobu psaní práce věnovala. Její podpora a motivace pro mě byly velmi důležité.

Mé poděkování patří také mé rodině, především rodičům, za jejich neustálou podporu.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 KRYSTALIZACE.....	13
1.1 KINETIKA KRYSTALIZACE.....	14
1.1.1 Nukleace	15
1.1.2 Růst krystalů.....	16
1.1.3 Avramiho rovnice.....	16
2 POLYETYLENTEREFTALÁT	18
2.1 VÝROBA	18
2.2 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA	19
2.3 VLASTNOSTI	19
2.4 VYUŽITÍ.....	20
2.5 ZPRACOVÁNÍ.....	20
2.6 RECYKLACE	20
2.6.1 Mechanická recyklace.....	21
2.6.2 Chemická recyklace.....	21
2.6.3 Biorecyklace.....	22
2.7 KRYSTALIZACE	22
2.7.1 Homogenní a heterogenní nukleace	23
2.7.2 Růst krystalů.....	24
3 ANALYTICKÉ TECHNIKY PRO STUDIUM TEPELNÉHO CHOVÁNÍ MATERIÁLŮ	25
3.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	25
3.2 FLASH DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	26
3.3 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA.....	27
3.4 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ.....	27
3.5 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	27
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
4 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	29
4.1 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	29
4.2 REGRANULACE.....	29
4.3 LISOVÁNÍ.....	30
5 METODY ANALÝZ	31
5.1 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA.....	31
5.2 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ.....	31

5.3	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	31
5.4	ANALÝZA PODÍLU SLOŽEK.....	32
5.5	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	32
5.6	FLASH DSC	32
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	34
6.1	RTG.....	34
6.2	FTIR.....	35
6.3	TGA.....	36
6.4	ANALÝZA SLOŽENÍ NUKLEAČNÍHO ČINIDLA.....	38
6.5	DSC	39
6.6	FDSC.....	46
	ZÁVĚR.....	56
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	58
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	62
	SEZNAM TABULEK	64
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	65
	SEZNAM PŘÍLOH.....	67

ÚVOD

Krystalizace polymerů je klíčový proces ovlivňující jejich mechanické, fyzikální a optické vlastnosti. Polyetylentereftalát (PET) patří mezi semikrystalické polymery a nachází široké uplatnění v průmyslu, zejména v oblasti obalových materiálů, textilního průmyslu a technických aplikací. Schopnost PET krystalizovat významně ovlivňuje jeho zpracovatelnost i konečné vlastnosti výrobků. Tento proces lze regulovat různými faktory, např. procesními podmínkami či použitím přísad, zejména nukleačních činidel.

Nukleační činidla hrají zásadní roli v řízení krystalizační kinetiky polymerů, neboť podporují vznik krystalizačních jader a urychlují krystalizaci. V průmyslové praxi se využívají organická i anorganická nukleační činidla, která mohou zlepšit mechanické vlastnosti PET a optimalizovat jeho tepelné chování. Přídavek těchto látek může vést ke zkrácení výrobního cyklu, zvýšení pevnosti a zlepšení teplotní stability výsledného materiálu.

Tato bakalářská práce se zaměřuje na studium vlivu nukleačního činidla na krystalizaci PET. Cílem je analyzovat změny v krystalizačních vlastnostech PET v závislosti na rychlosti chlazení a přítomnosti nukleačního činidla. Vzhledem k legislativním požadavkům na povinný podíl 30 % recyklovaného PET v obalech do roku 2030 byla experimentální část zaměřena na zkoumání jak panenského PET, tak PET s 30% obsahem recyklátu.

Pro experimentální analýzu byly využity analytické metody, jako je diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a Flash DSC, které umožňují detailní zkoumání teplotních charakteristik a kinetiky krystalizace. Výsledky této práce mohou přispět k hlubšímu pochopení vlivu nukleačních činidel na termické chování PET a nabídnout možnosti pro optimalizaci jeho průmyslového zpracování. Jedním z v současnosti řešených problémů v praxi je výroba tvarovaných PET kelímků s podílem krystalické fáze. Takové kelímky je pak možné použít pro plnění za horka. Tato práce může pomoci optimalizovat zpracovatelský proces tak, aby bylo tohoto cíle dosaženo.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 KRYSTALIZACE

Pojem „krystalický“ v případě polymerů znamená, že řetězce jsou rovnoběžné a těsně uspořádané, zatímco „amorfní“ znamená, že polymerní řetězce jsou neuspořádané. Při krystalizační teplotě (T_c) se molekuly začínají organizovat do krystalických struktur a vznikají uspořádané krystalické oblasti vedle neorganizovaných amorfních oblastí. Ve vznikajících krystalických oblastech jsou pak části řetězců uloženy do útvarů, které lze charakterizovat některou základní krystalickou mřížkou. [1; 2; 3]

Krystalizace probíhá vždy nad teplotu skelného přechodu (T_g) a často je doprovázena molekulární orientací. Není možné dosáhnout 100% krystalinity s nejnižší volnou energií, protože polymery nemají jednotnou molekulovou hmotnost. Místo toho mohou polymery tvořit částečně krystalické struktury, které se obvykle nazývají semikrystalické. [1; 2; 3]

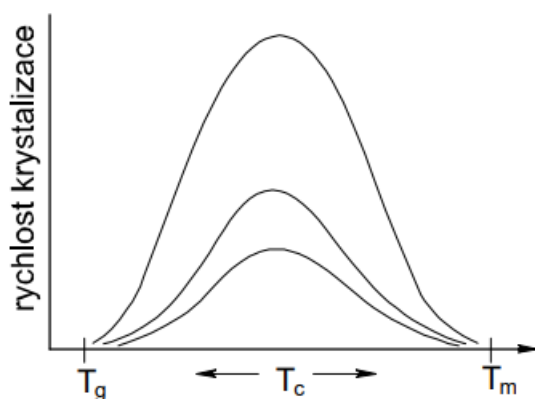
Semikrystalické polymery jsou charakterizovány teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tání T_m . Chování semikrystalických polymerů při skelném přechodu je výrazně ovlivněno faktory ovlivňujícími stupeň krystalinity, jako je molekulová hmotnost, ohebnost a pravidelnost. Teplota skelného přechodu semikrystalického polymeru je vyšší a širší než u amorfního polymeru. Amorfnní polymery T_m nemají a jsou charakterizovány jen T_g . Při zahřátí na teplotu tání přecházejí polymery do kapalně fáze – taveniny. Pro semikrystalické polymery byl vztah mezi T_g a T_m popsán takto [3]:

$$T_g = \frac{2}{3} T_m \quad (\text{pro nesymetrické řetězce}) \quad (1)$$

a

$$T_g = \frac{1}{2} T_m \quad (\text{pro symetrické řetězce}) \quad (2)$$

Ke krystalizaci může dojít buď při zahřívání (tzv. studená krystalizace), nebo při ochlazování z taveniny. Rovněž rychlost krystalizace je silně teplotně závislá. Dosahuje svého maxima zhruba v polovině teplotního rozmezí mezi T_g a T_m . (Obrázek 1). [2; 4; 5]



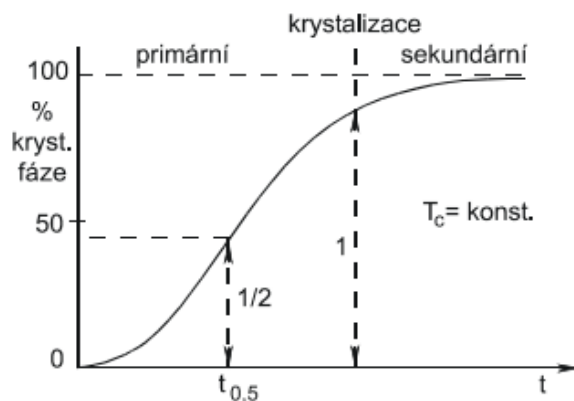
Obrázek 1: Závislost rychlosti krystalizace na teplotě [2]

Schopnost polymerů krystalizovat lze rozdělit na ty se sklonem k samovolné krystalizaci, samovolně nekystalizující a nekystalizující za žádných podmínek. Krystalizační schopnost polymeru ovlivňují především faktory jako polarita skupin v polymerním řetězci, jeho geometrická pravidelnost, velikost vázaných substituentů, u rozvětvených makromolekul také počet větvení a délka postranních řetězců, a ohebnost polymerního řetězce. [6]

1.1 Kinetika krystalizace

Krystalizace se dělí na dvě fáze. První fáze, během níž probíhá většina krystalizačních změn, se nazývá primární krystalizace. Druhá fáze je podstatně pomalejší a v jejím průběhu se zvyšuje stabilita polymeru, kdy dochází k přemísťování poruch v krystalové mřížce, čímž se snižuje poměr povrchu k objemu jednotlivých krystalů. Tento proces je známý jako sekundární krystalizace. [7]

Rychlost krystalizace se často vyjadřuje poločasem primární krystalizace, označovaným jako $t_{0,5}$, kvůli složitosti jejího časového průběhu (Obrázek 2). [2]



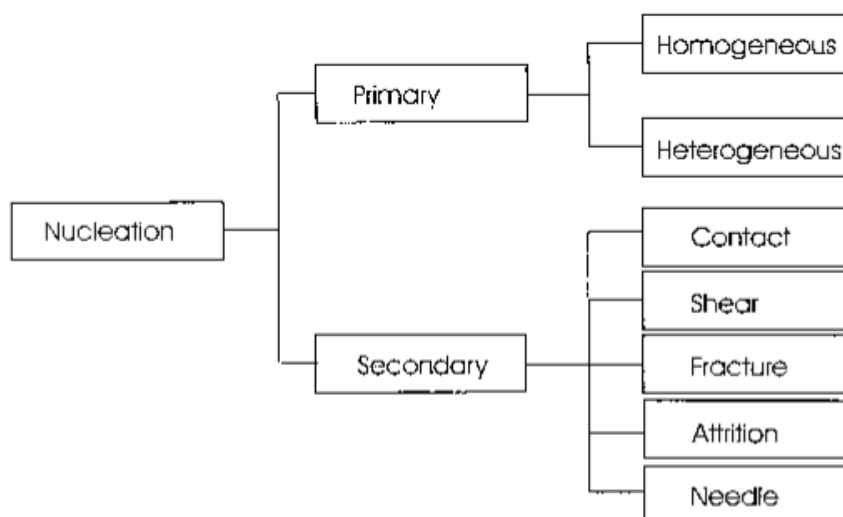
Obrázek 2: Krystalizační izoterma polymeru [2]

Proces krystalizace se skládá ze dvou hlavních dějů: nukleace a růstu krystalů. Krystaly vznikají při tvorbě zárodků, které následně rostou. Kinetické procesy nukleace a růstu krystalů vyžadují přesycení, kterého lze často dosáhnout změnou teploty, odstraněním rozpouštědla, nebo přidáním cizích látek nebo reakčních partnerů. Systém se pak snaží dosáhnout termodynamické rovnováhy prostřednictvím nukleace a růstu krystalů. [1; 8]

1.1.1 Nukleace

Nukleace krystalizujících polymerů se řídí Gibbsovou teorií, která tvrdí, že v tavenině vždy existuje určitý počet krystalizačních zárodků, jejichž počet klesá exponenciálně s rostoucí velikostí. Když se tavenina ochladí pod teplotu tání, rovnovážné množství zárodků se zvětší. Pro krystalizaci je nezbytné, aby volná entalpie systému klesala. [1]

Jádra vznikají buď **homogenní nukleací** (když v polymerní tavenině nejsou obsaženy pevné cizí částice ani krystaly) nebo **heterogenní nukleací** (když jsou přítomny cizí částice). Obě tyto formy nukleace se nazývají primární nukleace a probíhají při určitém přesycení. Nicméně bylo pozorováno, že v poloprovozních a průmyslových krystalizátorech dochází k nukleaci i při velmi nízkém přesycení, když jsou přítomny vlastní krystaly. Tato jádra se nazývají sekundární jádra a vznikají z různých fyzikálních mechanismů. Je však třeba poznamenat, že se rozlišuje mezi nukleací vzniklou kontaktem (contact), smykovým namáháním (shear), zlomem (fracture), abrazí (attrition) a jehlovou frakcí (needle) (*Obrázek 3*). [8]



Obrázek 3: Typy nukleace [8]

1.1.2 Růst krystalů

Růst krystalů je hlavní fází procesu krystalizace, která obvykle následuje po počáteční fázi homogenní nebo heterogenní nukleace. [1]

Dílčí procesy růstu krystalické fáze zahrnují: difuzi polymerních segmentů směrem k povrchu rostoucího krystalu, odsun segmentů odmítnutých krystalem od jeho povrchu, adsorpci segmentů na povrch krystalu, skládání molekul na jeho povrchu a vytváření molekulárních struktur v okolí přichyceného zárodku. [7]

Morfologie krystalických polymerů je ovlivněna podmínkami, za nichž probíhá růst krystalů. Podle vlivu teploty se krystalizace dělí na izotermní a neizotermní. [9]

Izotermní krystalizace – Tento proces probíhá při konstantní teplotě, což umožňuje studovat kinetiku krystalizace v kontrolovaném prostředí. [10]

Neizotermní krystalizace – Tento proces probíhá při měnících se teplotách, které lépe odpovídají reálným podmínkám zpracování polymerů. [3]

Růst krystalických útvarů lze z geometrického hlediska rozdělit na jednosměrný (fibrilární), dvousměrný (plošný) a trojsměrný (sférolitický). [2]

1.1.3 Avramiho rovnice

Avramiho rovnice je široce používaný matematický model, který popisuje a analyzuje kinetiku izotermické krystalizace, při které polymery krystalizují za konstantní teploty. Rovnice pomáhá pochopit, jak se polymerní krystaly tvoří, rostou a vyvíjejí v čase.

Obecný tvar Avramiho rovnice je:

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n) \quad (3)$$

kde:

$X(t)$ je relativní stupeň krystalinity v čase t [-]

K je rychlostní konstanta krystalizace [s^{-n}]

t je čas [s]

n je Avramiho exponent jehož hodnota závisí na mechanismu nukleace a formě růstu krystalů [-]

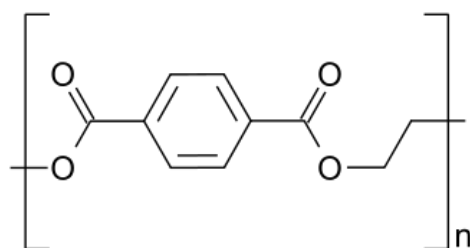
Avramiho exponent n může nabývat různých hodnot v závislosti na dimenzionalitě růstu krystalů (například jednorozměrný, dvojrozměrný nebo trojrozměrný růst) a typu nukleace (*Tabulka 1*). [11]

Tabulka 1: Hodnoty Avramiho exponentu [7]

n	nukleace	růst
1	heterogenní	fibrilární
2	heterogenní	plošný
2	homogenní	fibrilární
3	homogenní	plošný
3	heterogenní	sférolitický
4	homogenní	sférolitický

2 POLYETYLENTEREFTALÁT

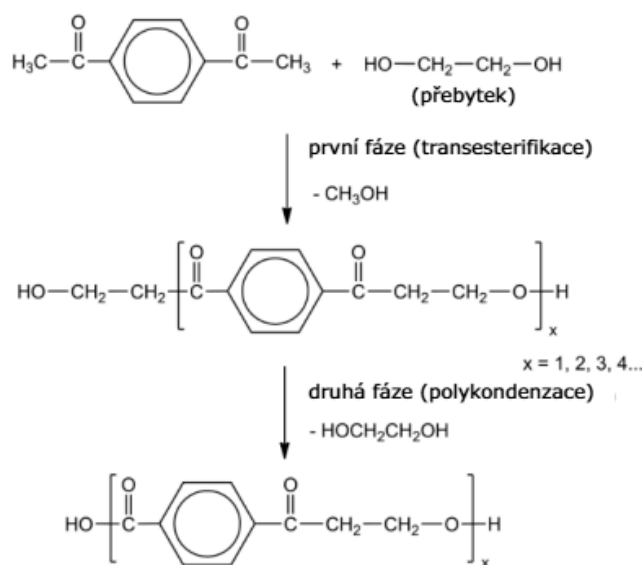
Polyetylenftereftalát (PET, *Obrázek 4*) je jedním z nejdůležitějších termoplastických polyesterů. Vyrábějí se z něj především vlákna a široké využití nachází také v obalovém průmyslu, zejména při výrobě obalů na potraviny a nápoje. [12; 13]



Obrázek 4: Vzorec PET [14]

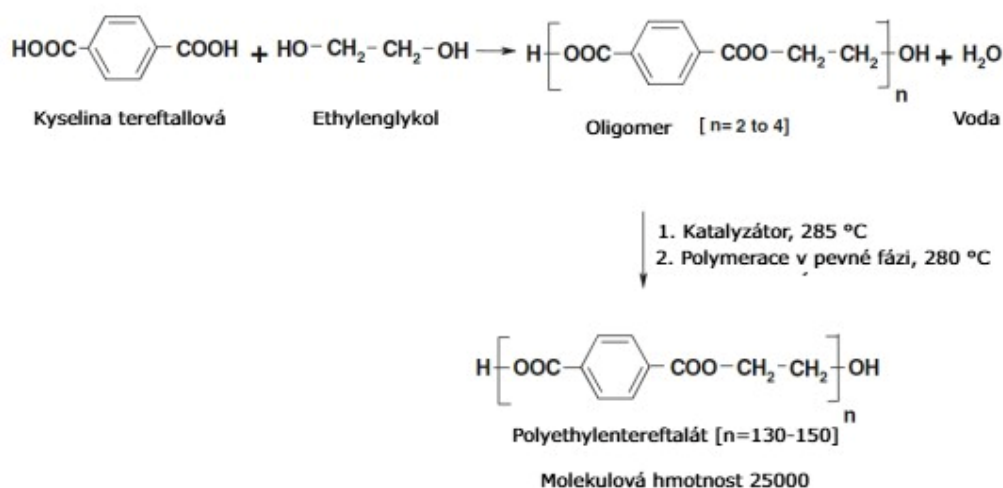
2.1 Výroba

PET se vyrábí polymerační reakcí mezi kyselinou a alkoholem, při níž se vytváří jednoduchý vedlejší produkt. Existují dvě různé metody výroby PET. Jedna z metod využívá dimetylttereftalát (DTM) a etylenglykol (EG) jako výchozí materiály, druhá pak kyselinu tereftalovou (TPA) a opět etylenglykol. Výrobní proces může mít až tři stupně, při nichž se jednotlivé látky taví a reagují za přítomnosti katalyzátorů (*Obrázek 5*). [12]



Obrázek 5: Výroba PET pomocí dimetylttereftalátu a etylenglykolu [12]

Další metoda využívá jako monomery kyselinu tereftalovou a etylenglykol (*Obrázek 6*). [12]



Obrázek 6: Výroba PET z kyselin tereftalové a etylenglykolu [12]

Při výrobě PET se často používají těžké kovy jako antimon, zinek, germanium a titan jako katalyzátory. Teplota se udržuje na nízké úrovni, aby se zabránilo sublimaci dimethyltereftalátu a metanol, který se uvolňuje během reakce, se odstraní. Meziprodukt bis(2-hydroxyethyl)tereftalát (BHET) se získá transesterifikací dimethyltereftalátu s etylenglykolem. Nakonec se polykondenzační reakce PET dokončuje při vysoké teplotě. [12; 15]

2.2 Nadmolekulární struktura

PET je lineární polymer, jehož vlastnosti se výrazně mění v závislosti na způsobu zpracování a teplotní historii. Při rychlém ochlazení zůstává amorfni a tudíž průhledný. Naopak při pomalém ochlazení nebo mechanickém protahování za studena dochází k tvorbě krystalických oblastí, což vede k semikrystalickému stavu. Tento stav zlepšuje mechanickou pevnost a chemickou odolnost materiálu, ale snižuje jeho průhlednost. [12; 16]

Zajímavým jevem je studená krystalizace, ke které dochází, pokud se amorfni PET po prudkém ochlazení znovu zahřeje nad teplotu skelného přechodu (T_g , přibližně 70–80 °C). [17]

Krystalická struktura PET má triklinickou krystalickou mřížku a polymer při zkrystalizování tvoří sférolity, které ovlivňují mechanické a optické vlastnosti materiálu. [17]

2.3 Vlastnosti

Polyethyltereftalát je pevný a odolný materiál s vysokou pevností v tahu, rozměrovou stálostí a chemickou odolností. Je odolný vůči různým chemikáliím, včetně kyselin, zásad a

rozpouštědel. PET je vhodný pro elektronické součástky, které vyžadují ochranu před korozivními látkami. Tento materiál snese teploty až 80 °C, a přitom si udržuje své mechanické vlastnosti. Jeho vlastnosti se liší v závislosti na krystalinitě. [18; 19]

2.4 Využití

PET je materiál s širokým spektrem využití v různých průmyslových odvětvích. Je používán v obalech, textiliích, izolačních fóliích, elektronických součástkách, stavebních materiálech, lékařských přístrojích a dalších výrobcích. Je ideální pro náročné podmínky přepravy a skladování. PET se také používá k výrobě oděvů a koberců a lze jej kombinovat s jinými vlákny pro dosažení specifických vlastností. Výhody PET zahrnují jeho pevnost, trvanlivost, teplotní odolnost, chemickou odolnost a průhlednost, které jej předurčují pro použití v automobilových součástkách a zdravotnických aplikacích, které vyžadují průhlednost a odolnost proti znečištění. Díky inovativním technologiím a aplikacím a snadné recyklaci je pravděpodobné, že poptávka po PET se bude v budoucnosti nadále zvyšovat. [16; 18; 19]

2.5 Zpracování

PET může být zpracován do požadované formy různými technologiemi pro plasty, tedy vytlačováním, vstřikováním, vyfukováním, lisováním či zvlákňováním. Zpracovatelnost ovlivňuje zejména jeho viskozita. Tento materiál je široce používán v průmyslu, především při výrobě lahví, fólií a vláken. Díky svým fyzikálním vlastnostem, jako je odolnost proti povětrnostním vlivům, dobrá mechanická pevnost a transparentnost, je PET velmi populární v různých odvětvích. [12]

2.6 Recyklace

Recyklace PET je klíčovým řešením pro snížení plastového odpadu a zmírnění ekologické krize. Tento materiál je možné recyklovat různými způsoby, zejména pak mechanicky, chemicky a biologicky. Všechny tyto metody přispívají k udržitelnosti a ochraně přírodních zdrojů. [18]

Mechanická recyklace je proces, při kterém se plastové odpady fyzikálními prostředky znovu zpracovávají na druhotné suroviny nebo výrobky. [20]

Chemická recyklace, například prostřednictvím glykolýzy nebo metanolýzy, rozkládá PET na základní monomery, které lze znovu použít k výrobě PET. [18]

Biorecyklace využívá enzymy nebo mikroorganismy k rozkladu PET na výchozí sloučeniny, ze kterých lze opět vyrobit PET. [18]

Každá z těchto technik má své výhody i omezení, přičemž kombinace těchto metod může přispět k efektivnějšímu a udržitelnějšímu využívání recyklovaného PET. [18]

2.6.1 Mechanická recyklace

Mechanická recyklace PET je nejběžnější metodou recyklace tohoto materiálu. Běžný proces mechanické recyklace zahrnuje řadu kroků přípravy a zpracování, a to sběr odpadů, třídění, mletí, praní. Poté jsou pomleté vločky roztaveny a znovu zpracovány na regranulát. Mechanickou recyklací lze získat vysoce hodnotné produkty, jako jsou vlákna, příze a kompozitní materiály, ale i obaly. [18; 20; 21]

Mechanická recyklace je nákladově a energeticky efektivní metoda. Je jednoduchá a lze pomocí ní získat kvalitní regranulát pro další použití. Nicméně, má několik omezení, jako je různorodá kvalita a množství shromážděných PET výrobků, kontaminace, a proto také různá kvalita výsledného recyklátu. V některých případech mohou být alternativní metody, jako je chemická nebo biorecyklace, vhodnější. [18; 20]

Proces mechanické recyklace zahrnuje několik fází. První fází je sběr a třídění PET plastového odpadu na základě barvy, tvaru a kvality. Následuje fáze drcení a mletí, ve které se PET výrobky rozdrtí na malé kousky. Další fází je praní, které zahrnuje namáčení plastového odpadu PET v roztoku vody a různých přísad a poté míchání, aby se odstranily nečistoty. Tato fáze je kritická, protože zajišťuje odstranění nečistot a kontaminujících látek a zajištění vysoce kvalitního materiálu. Následuje separace, při které se oddělí PET materiály od ostatních polymerů a neplastových materiálů. Poslední fáze mechanické recyklace zahrnuje sušení materiálu a jeho tavení za vhodné teploty, kdy také dochází odstranění organických nečistot a může současně také při použití tzv. prodlužovačů řetězce dojít ke zvyšování molární hmotnosti polymeru. Poté následuje vytlačování strun, které jsou následně granulovány za vzniku pelet, které jsou pak použity pro výrobu nových výrobků. [18; 20; 21]

2.6.2 Chemická recyklace

Chemická recyklace PET představuje pokročilou technologii zaměřenou na rozklad PET na základní monomery, které lze následně znovu použít k výrobě PET. [18; 22]

Proces chemické recyklace se skládá z několika fází, které zahrnují depolymerizaci, během níž dochází k rozkladu polymerních řetězců PET na monomery, následné čištění těchto monomerů a repolymerizaci. Kvalita získaného PET je vysoká a materiál lze všestranně použít. [18; 22]

Navzdory svým výhodám však chemická recyklace vyžaduje specializované technologie, odborné znalosti a vysoké investice do zařízení, což ji činí nákladnou a složitou na implementaci. Klíčovými výzvami této technologie zůstávají škálovatelnost a její širší komerční využití. S rostoucí poptávkou po recyklovaných PET materiálech však bude vývoj efektivnějších metod chemické recyklace zásadní. [18; 22]

2.6.3 Biorecyklace

Biorecyklace, také známá jako enzymatická recyklace, je nová metoda používající enzymy k rozkladu PET produktů na jednotlivé monomery. V zásadě se tedy jedná také o chemickou recyklaci. [18; 23]

Biorecyklace je stále ve fázi vývoje a vyžaduje další výzkum a optimalizaci, aby byla komerčně životaschopná. [18; 23]

Proces biorecyklace zahrnuje několik kroků, jako je sběr a třídění PET odpadu, zmenšení velikosti, enzymatická depolymerizace, čištění a polymerizace. Touto metodou je možné recyklovat i nekvalitní PET odpad a získat přitom vysoce kvalitní monomery, které lze použít k výrobě nového PET. Celkově má biorecyklace potenciál hrát významnou roli v dosažení udržitelnější budoucnosti. [18; 23]

2.7 Krystalizace

PET je krystalizaceschopný polymer díky své pravidelné chemické a geometrické struktuře. Nachází se buď v semikrystalickém, nebo v amorfním stavu, podle tepelné historie. Stupeň krystalinity a morfologie významně ovlivňují vlastnosti PET. Krystalinita v PET je obvykle vyvolána tepelnou krystalizací a/nebo krystalizací vyvolanou napětím nebo deformací. K tepelně indukované krystalizaci dochází, když je polymer zahřátý nad T_g a není dostatečně rychle ochlazen. Za tohoto stavu se polymer stává neprůhledným v důsledku sférolitické struktury. Rychlé ochlazení taveniny vede ke vzniku zcela amorfního PET. Krystalické polymery mají heterogenní strukturu díky prolínajícím se amorfním oblastem, zatímco amorfní polymery ve všech svých formách (taveniny, kaučuky, skla atd.) mají homogenní strukturu. [12; 16]

Krystalizace PET probíhá třífázovým procesem, který začíná primární nukleací a pokračuje růstem krystalů a sekundární krystalizací. Primární nukleace vytváří krystalová jádra buď prostřednictvím statistické fluktuace segmentů řetězce v tavenině (homogenní nukleace),

nebo díky přítomnosti rozptýlených heterogenit v polymeru (heterogenní nukleace). Heterogenní nukleace převažuje při zpracování taveniny a začíná na povrchu, v dutinách nebo trhlinách nečistot. Na těchto jádrech vyrůstají krystalické lamely a vytvářejí se trojrozměrné krystality, obvykle ve formě sférolitů. Sekundární krystalizace a zdokonalování krystalů probíhají buď po nárůstu sférolitů, nebo během jejich růstu. Během sekundární krystalizace dochází k růstu krystalů v geometricky omezených oblastech. [16; 19]

2.7.1 Homogenní a heterogenní nukleace

Malé shluky paralelních řetězců mohou fungovat jako jádra schopná iniciovat růst krystalů. Kritická velikost jádra závisí na teplotě krystalizace. Zvýšení podchlazení znamená menší velikost jádra, ale zároveň snížení teploty vede ke kinetickým omezením. Analýza homogenní krystalové nukleace není snadné, proto se často používají nepřímé metody, jako je analýza kinetiky růstu krystalů nebo odhad hustoty vzniklých krystalů. Tammannova dvou-
stupňová metoda se používá k analýze kinetiky tvorby krystalových jader v polymerech. Byla také použita ke stanovení rychlosti vývoje jader v PET pomocí skenovací kalorimetrie. Zvýšení teploty vede k rychlejší tvorbě jader, ale při teplotě nad 100 °C se tvorba a stabilizace jader překrývá s měřitelným růstem krystalů. Jádra se při přechodu z teploty jejich vzniku na teplotu růstu částečně rozpouštějí a tím vznikají větší a stabilnější jádra. Tato jádra udržují svoji velikost nadkritickou až do teploty nukleace. [19; 24]

Analýza kinetiky nukleace krystalů je důležitá pro výrobu semikrystalického PET i amorf-
ních polymerů. Pomalá rychlost krystalizace PET může být výhodná pro výrobu průhled-
ných výrobků, zatímco krystalizace při vyfukování vede k neprůhledným lahvám. Nižší krys-
talinita PET má pozitivní vliv na textilní výrobu a výrobu pěn. Nukleační činidla a změkčo-
vadla se používají k regulaci krystalizační kinetiky PET. Anorganická nukleační činidla jako
oxid křemičitý, jíl, uhličitán vápenatý a slída nemají dobrou kompatibilitu s PET, ale jejich
účinnost může být zlepšena úpravou povrchu. Organická nukleační činidla, jako jsou sodné
soli karboxylových kyselin, mohou vést k degradaci PET. Organicko-anorganické hybridy,
jako třeba polyedrické oligomerní silsesquioxan (POSS), modifikovaný oxid grafenu a or-
ganické kvantové tečky oxidu křemičitého (organic silica quantum dots), jsou účinná nukle-
ační činidla s vysokou kompatibilitou s PET. Některé polymery jako polyamid 6,6, kopo-
lyester s tekutými krystaly a ionomery také slouží jako nukleační činidla pro PET. [19; 25]

2.7.2 Růst krystalů

PET krystalizuje z taveniny s kulovitou morfologií a má maximální rychlost krystalizace kolem 160–180 °C. Rychlost krystalizace je ovlivněna více faktory, včetně molární hmotnosti, přítomnosti větví a katalyzátorů použitých během polymerace. Při analýze rychlosti krystalizace PET je důležité tepelné zpracování, které odstraní předchozí tepelnou historii polymeru. Molární hmotnost také ovlivňuje rychlost krystalizace, přičemž polymer s vyšší molární hmotností má nižší celkovou rychlost krystalizace. Celková rychlost krystalizace klesá s rostoucí délkou řetězce. [19; 26]

U PET s molární hmotností kolem 8–9 kDa, což je poměrně nízká hodnota, lze pozorovat netypické maximum rychlosti krystalizace. Toto maximum vzniká v důsledku rovnováhy mezi dvěma protichůdnými účinky: 1) poklesem volné energie pro tvorbu kritických jader pro následný růst krystalů s nárůstem molární hmotnosti a 2) nárůstem energie potřebné pro řetězový transport v důsledku vyšší viskozity. Rozdíl v aktivačních energiích řetězců s nejmenší a největší molární hmotností se připisuje jejich rozdílným krystalizačním mechanismům, které se liší s molární hmotností: krátké řetězce zaujímají při krystalizaci nataženou konformaci (vysoká aktivační energie), zatímco polymery s vysokou molární hmotností krystalizují se složenou konformací řetězce, která má nízkou aktivační energii a vede k rychlejšímu fázovému přechodu. Takové mechanismy byly zaznamenány i u několika dalších polymerů, jako je polyethylen, poly(ethylenoxid) a poly(ϵ -kaprolakton). [19; 27]

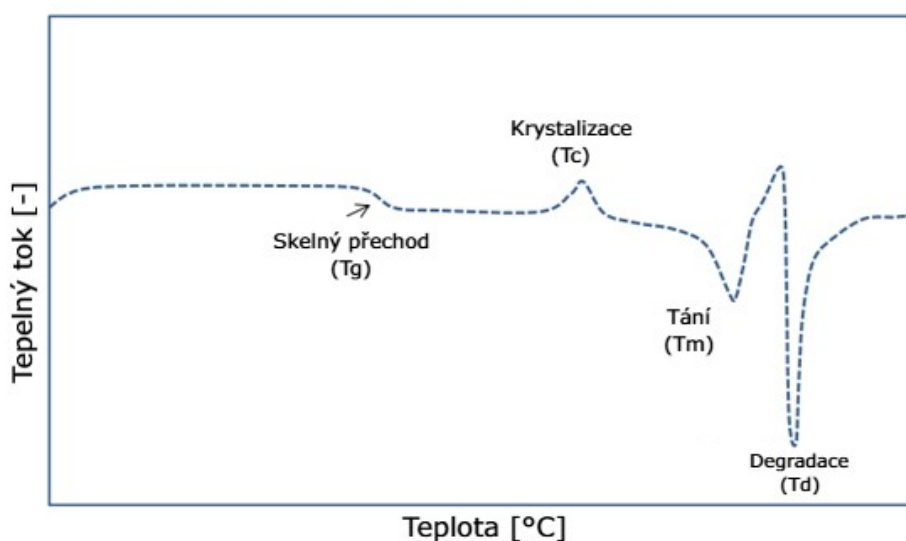
Celkově lze říct, že kinetika krystalizace PET je ovlivněna různými faktory, včetně molární hmotnosti, přítomnosti větví a tepelné historie materiálu. Porozumění těmto faktorům je důležité pro kontrolu procesů výroby a úpravy vlastností PET. [19]

3 ANALYTICKÉ TECHNIKY PRO STUDIUM TEPELNÉHO CHOVÁNÍ MATERIÁLŮ

3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je technika, kterou lze použít ke stanovení teplot fázového přechodu (T_g – teplota skelného přechodu, T_c – teplota krystalizace, T_m – teplota tání, T_d – teplota degradace) a tepelných kapacit (C_p) analyzovaných vzorků. Vzorky se vloží do misky známých rozměrů (v některých případech hermeticky uzavřené) a zahřívají se pevnou rychlostí ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$). [28]

Rozdíl v tepelném toku, který je nutné dodat vzorku a referenci, aby se udržely na stejné teplotě, se zaznamenává. Tento rozdíl tepelného toku je vykreslen proti teplotě nebo času, čímž vznikne typický termogram (Obrázek 7). [29]



Obrázek 7: Typický termogram DSC [29]

3.2 Flash diferenciální skenovací kalorimetrie

Flash diferenciální skenovací kalorimetrie (Flash DSC, *Obrázek 8*) rozšiřuje termickou analýzu na střední až velmi vysoké rychlosti skenování. Takové rychlosti skenování hrají důležitou roli v technických procesech a lze je využít ke studiu kinetiky vzniku struktur a fázových přechodů. Kromě možnosti měření při vysokých rychlostech skenování (typicky $1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ až $40\,000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) lze měření provádět také při normálních a středních rychlostech. To má tu výhodu, že výsledky lze přímo porovnávat s výsledky běžných DSC měření. [30]

Přístroj využívá čipové senzory s termočlánky k rychlému nastavení a monitorování teploty, čímž dosahuje přesných měření i u velmi malých vzorků. Tyto ultrarychlé rychlosti zahřívání/chlazení zabraňují procesům reorganizace, což umožňuje analýzu původní struktury materiálu.[31]

Vzorky pro tuto analýzu se rozřežou na malé rozměry a umístí se přímo na senzor pomocí pinzety nebo chloupku při využití mikroskopu. Senzory, které jsou k dispozici v opakovaně použitelných formách, jsou navrženy pro snadné umístění vzorku a bezpečné měření v prostředí bez přístupu kyslíku. [30; 31]



Obrázek 8: Flash DSC 1

3.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (RTG) je nedestruktivní technika sloužící k získávání detailních informací o krystalové struktuře, chemickém složení a fyzikálních vlastnostech materiálů. Princip této techniky spočívá v konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření s krystalickou strukturou vzorku. Rentgenové záření je elektromagnetické záření kratší vlnové délky, které vzniká při zpomalení elektricky nabitých částic s dostatečnou energií. [32]

3.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Principem infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je adsorpce světla v infračervené oblasti elektromagnetického spektra většinou molekul vzorku. Výsledné spektrum představuje absorpci a transmissi molekul, čímž se vytvoří molekulární otisk vzorku s absorpčními píky, které odpovídají frekvencím vibrací mezi vazbami atomů tvořících materiál. [33]

3.5 Termogravimetrická analýza

Při termogravimetrické analýze (TGA) se sleduje změna hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě a čase při zahřívání podle řízeného programu. Program často spočívá v lineárním zvyšování teploty nebo času. Tato technika je kvantitativní a je velmi užitečná pro studium reakcí/rozkladů probíhajících během zahřívání vzorku. [34]

II PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA VZORKŮ

V této práci byl použit panenský (virgin) PET (vPET) Neopet 80 (viz *Příloha I*) od firmy NEO Group, Litva, a recyklovaný PET GP rPET transparent (viz *Příloha II*) ve formě regranulátu od firmy General Plastics, Slovensko. Bylo použito komerční minerální nukleační činidlo Omyapet r100 MB MD – TST masterbatch od firmy Omya International AG, Švýcarsko. Nukleační činidlo je na bázi minerálů ve formě předsměsi na nosiči PET (viz *Příloha III*).

4.1 Příprava směsí

Celkem bylo připraveno pět směsí a složení každé směsi bylo vypočítáno na 1 000 g celkové hmotnosti. Tyto směsi byly vPET/rPET v poměru 70:30, vPET s 4,5 % a 5,5 % nukleačního činidla a směs vPET/rPET s přídavkem 4,5 % a 5,5 % nukleačního činidla.

Hmotnosti jednotlivých složek jsou uvedeny v *Tabulce 2*.

Tabulka 2: Složení směsí

Materiál	vPET		rPET		Předsměs NU		Celková hmotnost
	[hm.%]	[g]	[hm.%]	[g]	[hm.%]	[g]	
vPET/rPET	70	700	30	300	0	0	1 000
vPET-4,5	95,5	871	0	0	4,5	129	1 000
vPET-5,5	94,5	843	0	0	5,5	157	1 000
vPET/rPET-4,5	65,5	571	30	300	4,5	129	1 000
vPET/rPET-5,5	64,5	543	30	300	5,5	157	1 000

4.2 Regranulace

Materiály vPET a rPET musely být nejdříve vysušeny, aby nedošlo k degradaci při následném zpracování. Vzorky byly vloženy do sušárny 24 hodin před začátkem regranulace. Sušení probíhalo při 100 °C. Materiály byli naváženy (podle *Tabulky 2*) a ručně smíchány v nádobě. Regranulace byla provedena na dvoušnekovém vytlačovacím stroji LabTEch, kde na výstupu z vytlačovací hlavy bylo 275 °C. Otáčky se upravovaly v průběhu vytlačování podle potřeby v rozmezí 5–20 ot./min (nejvhodnější bylo 5 ot./min). Vytlačené struny byly poté chlazeny ve vodní lázni a okamžitě granulovány.

4.3 Lisování

Po opětovném vysušení (24 hodin, 100 °C) vPET, rPET a regranulátů bylo provedeno lisování na ručním lisu. Malé množství granulí bylo vloženo mezi lisovací desky do ručního lisu vyhřátého na 280 °C, následovalo zalisování po dobu 5 minut. Poté byly lisovací desky z lisu vyjmuty a zchlazeny ve studené vodě, vylisovaná fólie byla použita pro další analýzy. Stejným způsobem byly připraveny i fólie z předsměsi nukleačního činidla.

5 METODY ANALÝZ

5.1 Rentgenová difrakční analýza

Tato analýza byla provedena za účelem zjištění složení nukleačního činidla, konkrétně ověření přítomnosti CaCO_3 a mastku. Použité nukleační činidlo bylo dodáno ve formě předsměsi na nosiči PET. Jednalo se o směs dvou typů granulátu o neznámém složení a koncentraci. Pro jejich analýzu byly jednotlivé typy granulátů nejprve rozděleny na bílé (pravděpodobně CaCO_3) a šedé (pravděpodobně mastek). Z těchto granulí byly při teplotě $280\text{ }^\circ\text{C}$ a po dobu 3 minut vylisovány destičky, na nichž byla následně provedena analýza. Širokoúhlová rentgenová difrakce (WAXS) se prováděla na přístroji XRDynamic 500 od firmy Anton Paar, Austria. Měření probíhalo metodou na odraz s Bragg-Bretano paprskovou geometrií s monochromatickým zářením $\text{CuK}\alpha$ a niklovým filtrem ($\lambda=0,154\text{ nm}$). Radiální profily intenzity byly zaznamenány v difrakčním úhlovém rozmezí $5\text{--}50^\circ$.

5.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Tato metoda byla využita ke stejnému účelu jako rentgenová (RTG) analýza, tedy k určení složení nukleačního činidla. Měření bylo opět provedeno na vylisovaných destičkách připravených z obou druhů granulí tohoto činidla. Byl použit infračervený spektroskop s Fourierovou transformací Bruker ALPHA. Měřeno bylo metodou ATR s platinovým krystalem. Vzorky byly vystaveny infračervenému světlu v intervalu vlnových délek od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} s nominálním rozlišením 2 cm^{-1} . Během jednoho měření bylo pořízeno 32 snímků.

5.3 Termogravimetrická analýza

Pomocí termogravimetrické analýzy bylo analyzováno jak nukleační činidlo, tak vzorky PET. Cílem analýzy bylo stanovit množství vápence a PET v bílé granulí a množství mastku a PET v šedé granulí nukleačního činidla. U vzorků vPET a rPET byla metoda využita k jejich vzájemnému porovnání a k zjištění, zda rPET obsahuje anorganické látky, které by mohly fungovat jako nukleační činidlo.

TGA analýza byla provedena na zařízení Netzsch STA 449F1. Vzorek byl analyzován v otevřeném kelímku z oxidu hlinitého (Al_2O_3) o objemu $85\text{ }\mu\text{l}$. Referenční kelímek byl prázdný. Měření probíhalo v rozsahu teplot od $25\text{ }^\circ\text{C}$ do $600\text{ }^\circ\text{C}$ s rychlostí ohřevu $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ v atmosféře vzduchu.

5.4 Analýza podílu složek

Analýza byla provedena za účelem stanovení poměru složek v nukleačním činidle. Bylo odebráno pět reprezentativních vzorků o hmotnosti 50 g. Každý vzorek byl následně rozdělen na bílé a šedé granule, které byly zváženy a zaznamenány do tabulky. Na základě těchto údajů byl vypočítán poměr bílých a šedých granulí a také poměr účinných složek, přepočtený z výsledků TGA.

5.5 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie byla použita ke zjištění chování jednotlivých směsí při různých rychlostech chlazení. Byl použit přístroj DSC1 Mettler Toledo. Vzorek byl připraven navážením přibližně 5 mg regranulátu do hliníkových misek, které byly následně uzavřeny. Víčko bylo propíchnuto, aby se zlepšilo proudění inertního plynu.

Vzorky byly zahřívány z 20 °C na 280 °C rychlostí 10 °C/min. Po dosažení teploty 280 °C byla udržována konstantní teplota po dobu 2 minut, načež následovalo chlazení. Použity byly různé rychlosti chlazení: 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min a 40 °C/min. Po každém chlazení byla vzorkům opět ponechána dvouminutová stabilizační fáze, následovalo další zahřívání a poté chlazení na 20 °C. Rychlost ohřevu zůstala po celou dobu měření konstantní.

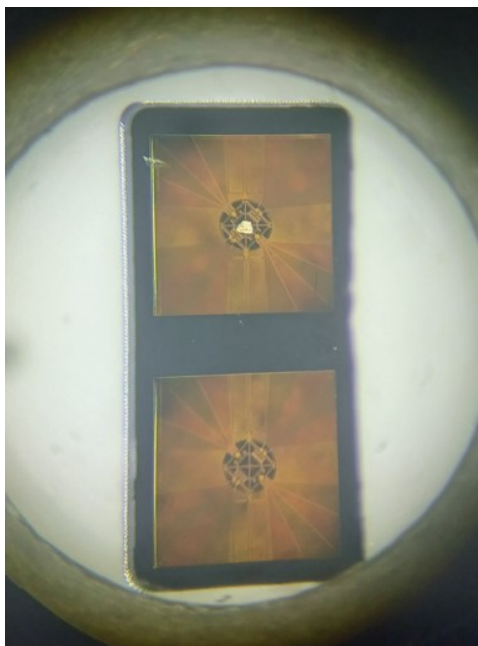
Z měření na DSC byly získány hodnoty teploty krystalizace T_c , tepla krystalizace ΔH_c , šířky krystalizačního píku, teploty skelného přechodu T_g , teploty studené krystalizace T_{cc} , teploty tání T_m a tepla tání ΔH_m .

Celé měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku, aby se zabránilo degradaci vzorku. Průtok dusíku (N_2) byl nastaven na 20 ml/min.

5.6 Flash DSC

Analýza vzorku pomocí Flash DSC se skládá z několika kroků: vložení čipu, kondicionace a korekce čipového senzoru, vytvoření metody, připravení a nalepení vzorku, provedení analýzy. [35]

Vzorky na FDSC byly připraveny z vylisovaných fólií a byly umístěny na příslušný čip (*Obrazek 9*). Vzorek je umístěn v horní části čipu a ve spodní části je reference.



Obrázek 9 Čip se vzorkem

Při měření FDSC byly měněny teploty chlazení (od 60 °C/min do 6 000 °C/s) a ohřevu (od 50 °C/min do 1 000 °C/s) za účelem nalezení vhodných podmínek pro krystalizaci PET.

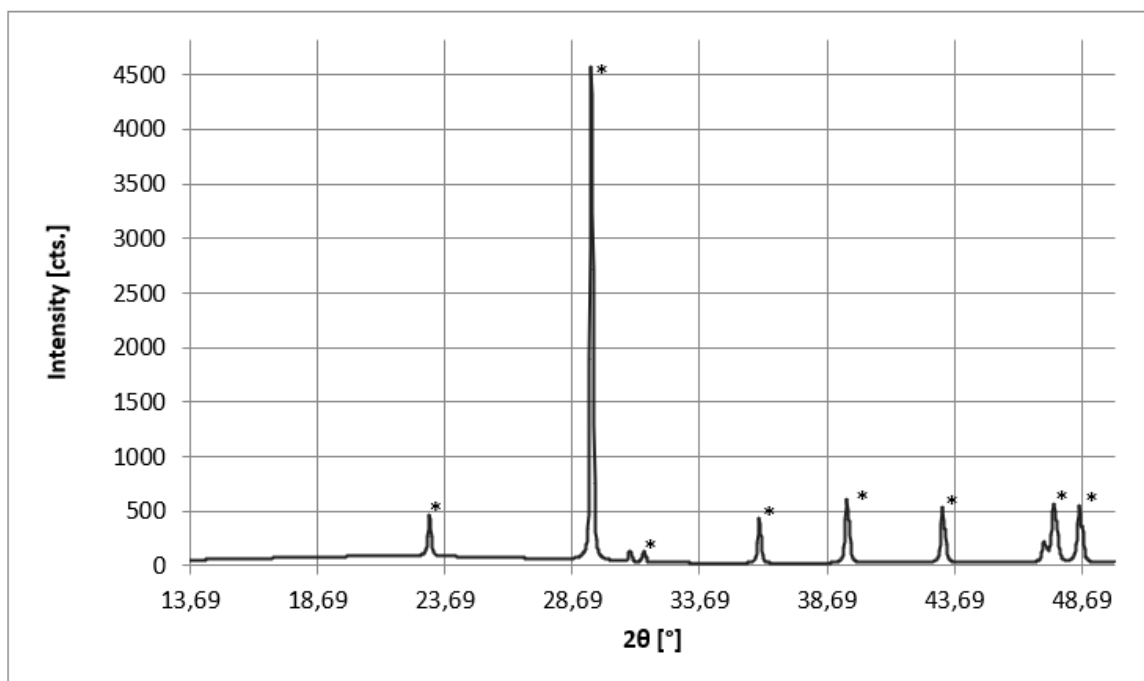
Metoda FDSC zahrnovala opakující se tepelný cyklus, jehož cílem bylo vymazání tepelné historie materiálu a následné vystavení vzorku opakovaným změnám teploty při různých rychlostech ohřevu a chlazení.

Cyklus začíná setrváním vzorku na teplotě 0 °C po dobu 2 s, čímž se stabilizuje výchozí teplota vzorku. Následuje rychlý ohřev na 280 °C rychlostí 1 000 °C/s, který slouží k odstranění tepelné historie materiálu. Po dosažení této teploty vzorek setrvává na 280 °C po dobu 2 s. Poté dochází k chlazení na 0 °C rychlostí v_1 (v rozmezí od 60 °C/min do 6 000 °C/s), což určuje požadovanou rychlost chlazení vzorku. Po ochlazení na 0 °C setrvá vzorek na této teplotě opět 2 s. Následuje ohřev na 280 °C rychlostí v_2 (v rozmezí od 50 °C/min do 1 000 °C/s), který určuje požadovanou rychlost následného ohřevu vzorku. Po dosažení teploty 280 °C vzorek opět setrvává na této teplotě po dobu 2 s. Celý cyklus se opakuje, přičemž hodnoty rychlostí v_1 a v_2 se mění podle specifických požadavků experimentu, což umožňuje sledovat vliv různých tepelných přechodů na vzorek.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 RTG

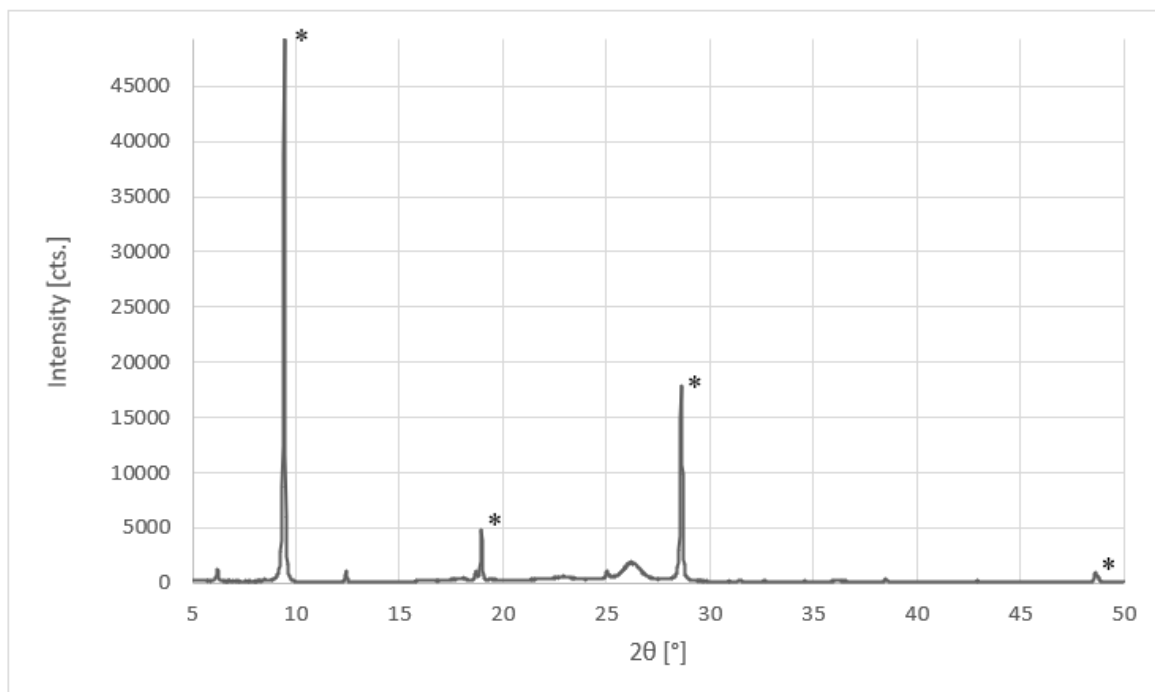
Na *Obrázku 10* je zobrazen difraktogram bílého granulátu vybraného ze směsi dvou typů granulí předsměsi nukleačního činidla. Záznam vykazuje ostré difrakční píky, které odpovídají charakteristickým difrakcím vápence, konkrétně kalcitu (označeno hvězdičkami na *Obrázku 10*). Mezi typické reflexe práškového kalcitu patří píky při $23,12^\circ$ (012), $29,48^\circ$ (104), $31,51^\circ$ (006), $36,04^\circ$ (110), $39,48^\circ$ (113), $43,24^\circ$ (202), $47,59^\circ$ (018), $48,59^\circ$ (116), přičemž nejvyšší intenzitu vykazuje pík při $29,48^\circ$. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že bílé granule obsahují vápenec. [36; 37]



Obrázek 10: Záznam RTG – bílá granule (CaCO₃);

**charakteristické reflexe pro CaCO₃*

Na *Obrázku 11* je difraktogram šedého granulátu z předsměsi nukleačního činidla (tedy druhého typu). Difrakční úhly odpovídají charakteristickým píkům práškového mastku (označeno hvězdičkou na *Obrázku 11*). Výsledky ukazují, že komerční nukleační činidlo se skládá z vápence a mastku na nosiči PET. Mezi typické reflexe mastku patří píky při $9,51^\circ$ (001), $19,04^\circ$ (002), $28,70^\circ$ (003), $38,56^\circ$ (004) a $48,73^\circ$ (005), přičemž nejintenzivnější pík se nachází při $9,51^\circ$. [38; 39]



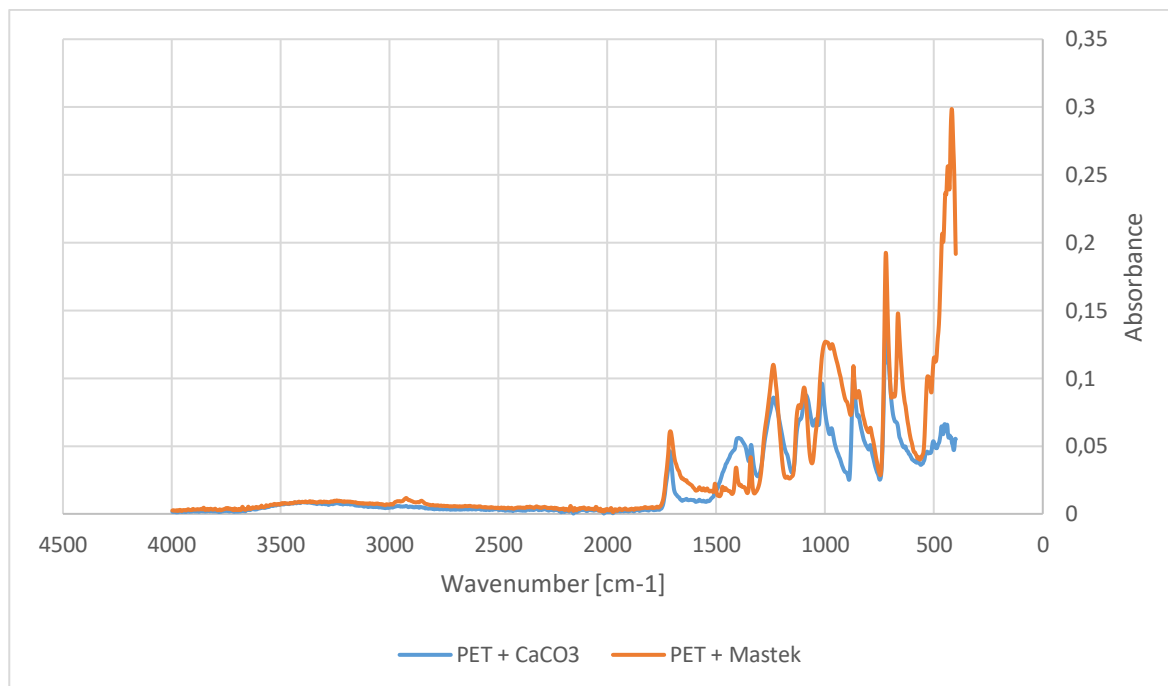
Obrázek 11: Záznam RTG – šedá granule (masteck);

**charakteristické reflexe pro masteck*

6.2 FTIR

FTIR analýza vzorků „bílých“ a „šedých“ granulí předsměsi nukleačního činidla potvrzuje přítomnost vápence a mastku, jak bylo zjištěno metodou WAXS. Charakteristické absorpční píky pro vápenec se nacházejí při 718 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , $1\,425\text{ cm}^{-1}$, $1\,798\text{ cm}^{-1}$, $2\,512\text{ cm}^{-1}$, $2\,872\text{ cm}^{-1}$, $2\,924\text{ cm}^{-1}$ a $3\,426\text{ cm}^{-1}$, zatímco pro masteck jsou typické píky při 458 cm^{-1} , 675 cm^{-1} , $1\,020\text{ cm}^{-1}$ a $3\,680\text{ cm}^{-1}$. Tyto výsledky odpovídají očekávaným spektrálním charakteristikám obou látek, což potvrzuje jejich přítomnost v analyzovaných vzorcích. [40; 41; 40]

Na Obrázku 12 lze také pozorovat absorpční píky nosiče PET, konkrétně při 723 cm^{-1} , $1\,097\text{ cm}^{-1}$, $1\,245\text{ cm}^{-1}$ a $1\,713\text{ cm}^{-1}$. [42]

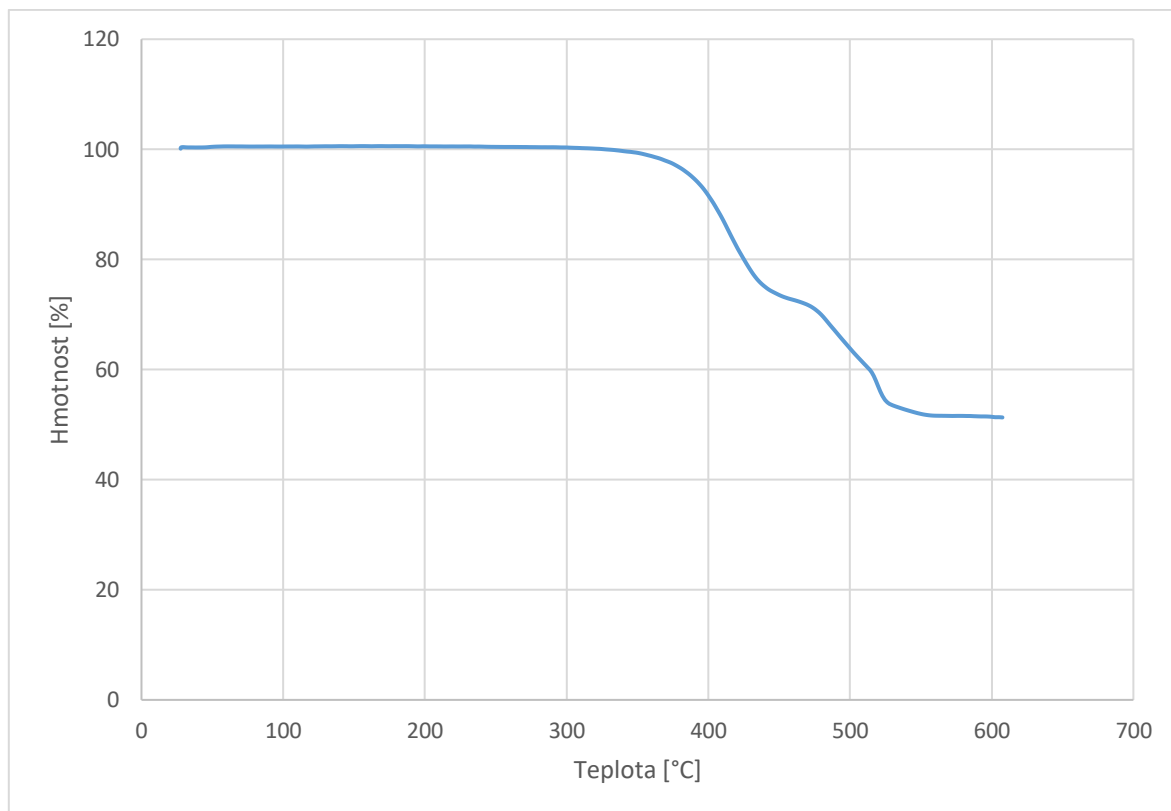


Obrázek 12: FTIR analýza nukleačního činidla („bílých“ a „šedých“ granulí)

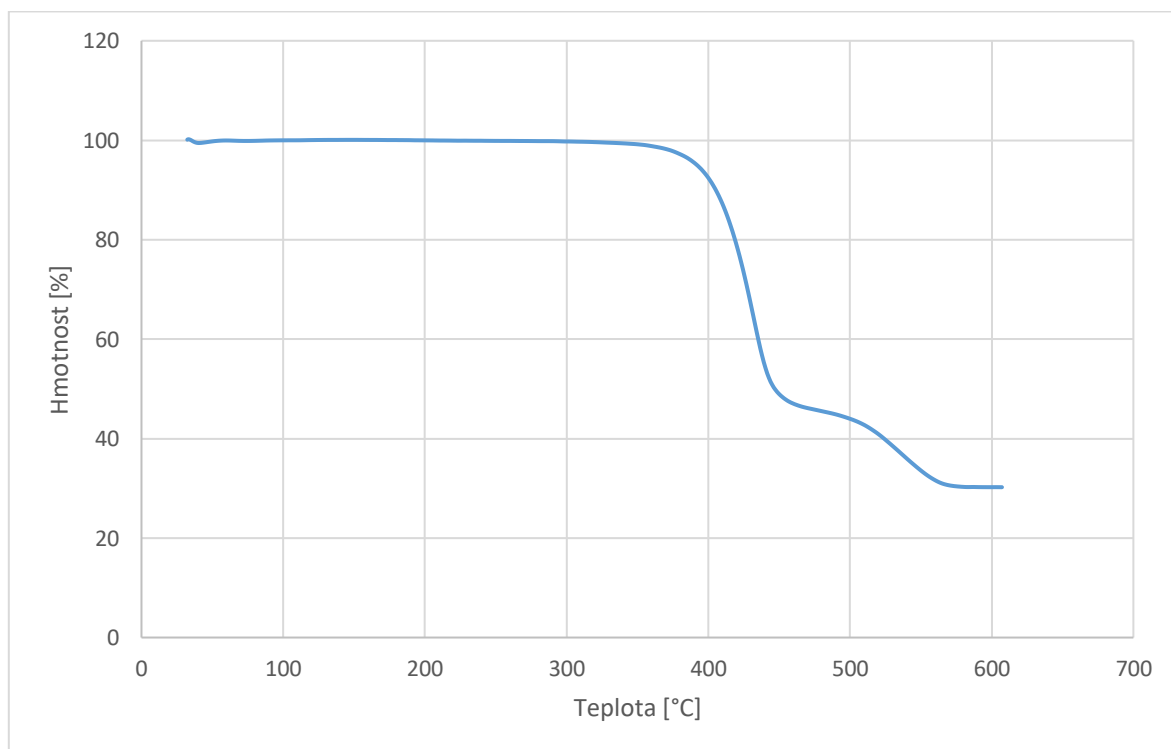
6.3 TGA

Pomocí TGA bylo zjištěno, jaké množství minerálu je obsaženo v obou typech granulí předsměsi nukleačního činidla. Z *Obrázku 13* je vidět, že množství vápence v „bílých“ granulích je 51,3 %, což odpovídá zbytkové hmotnosti po spálení organické složky. V případě mastku v „šedých“ granulích je to 30,2 % (viz *Obrázek 14*).

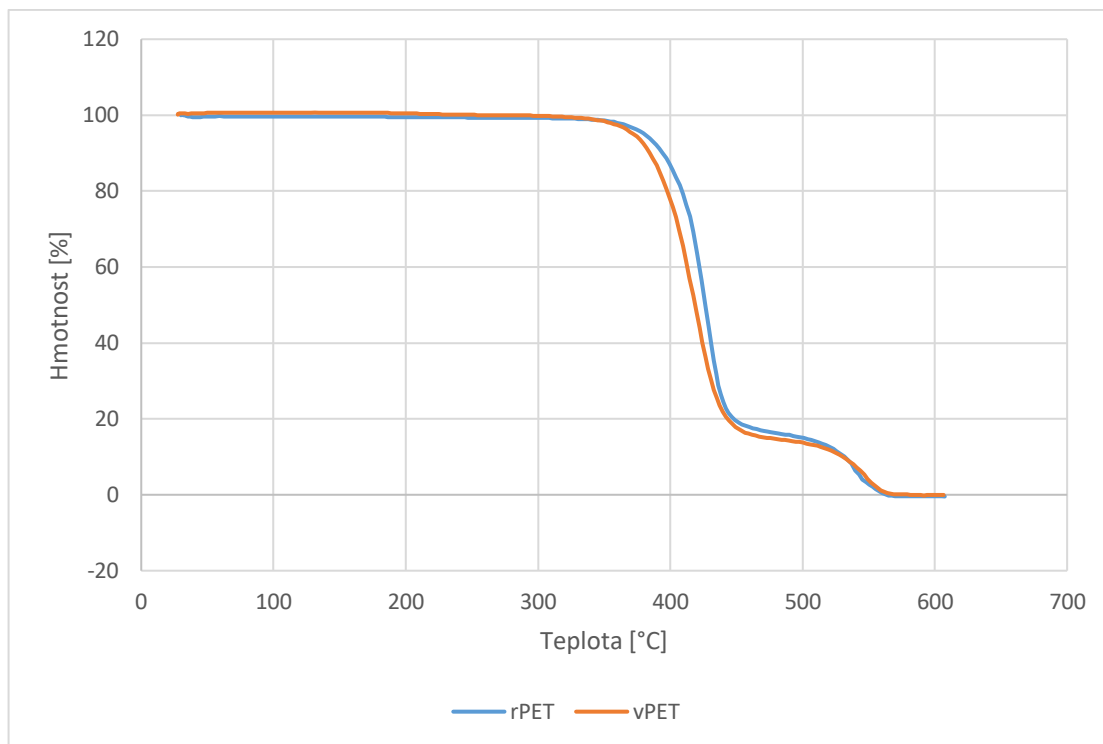
Průběh tepelné degradace vPET a rPET je znázorněn na *Obrázku 15*. Na základě TGA křivky lze identifikovat dvoustupňový proces degradace, kdy počáteční degradace začíná při relativně nízké teplotě a následuje sekundární degradační fáze při vyšší teplotě. Nejvýraznější úbytek hmotnosti byl zaznamenán během prvního rozkladného procesu, který probíhal mezi 400 a 500 °C. Podle literatury souvisí s rozkladem molekul řetězce mechanismem iniciovaným koncovou skupinou a následným tepelným rozkladem produktů vzniklých během výše uvedeného degradačního procesu. Druhá degradační fáze – odpovídající tepelnému rozkladu zesíťovaných uhlíkatých struktur, které vznikly během první fáze – začala při 500 °C a probíhala do 570 °C. TGA křivky vPET a rPET jsou téměř shodné, v rPET nebyla zaznamenána žádná anorganická přísada. [43]



Obrázek 13: TGA křivka – bílý granulát obsahující vápenec



Obrázek 14: TGA křivka – šedý granulát obsahující mastek



Obrázek 15: Srovnání TGA křivek vPET a rPET

6.4 Analýza složení nukleačního činidla

Jak již bylo uvedeno, předsměs nukleačního činidla sestávala ze dvou typů granulí. Podle výsledků WAXS a FTIR se jedná o granuláty obsahující jednak vápenec a jednak mastek. Vzájemný poměr granulátů byl zjištěn statisticky odebráním vzorků o hmotnosti 50 g, následným ručním roztríděním granulí a jejich opětovným vážením (Tabulka 3). Takto byl zjištěn poměr jednotlivých granulí v předsměsi na cca 75:25 (mastek:vápenec).

Poměr mastku a vápence v nukleačním činidle (bez PET) byl přepočítán podle zjištěného množství minerálů z TGA křivky takto: cca 64:36 (mastek:vápenec).

Tabulka 3: Analýza složení nukleačního činidla

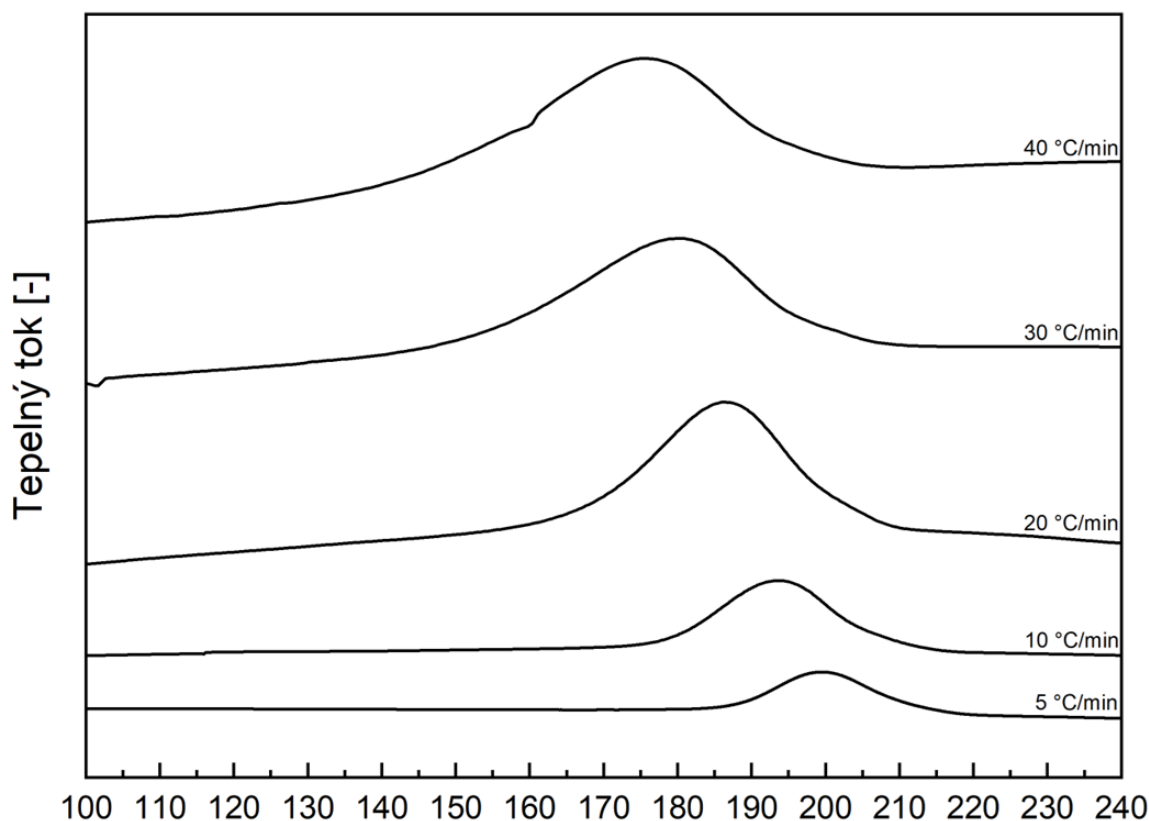
Číslo vzorku	Hmotnost vzorku [g]	Mastek		Vápenec	
		[g]	[hm.%]	[g]	[hm.%]
1.	50	37,8	75,6	12,2	24,4
2.	50	36,8	73,6	13,2	26,4
3.	50	37,3	74,6	12,7	25,4

4.	50	38,3	76,6	11,7	23,4
5.	50	36,6	73,2	13,4	26,8
Průměr	50	37,4	74,7	12,6	25,3
Směrodatná odchylka	0	0,7	1,4	0,7	1,4

6.5 DSC

Pomocí DSC byla sledována krystalizace a tání zkoumaných materiálů. Krystalizace probíhala neizotermně při různých rychlostech chlazení.

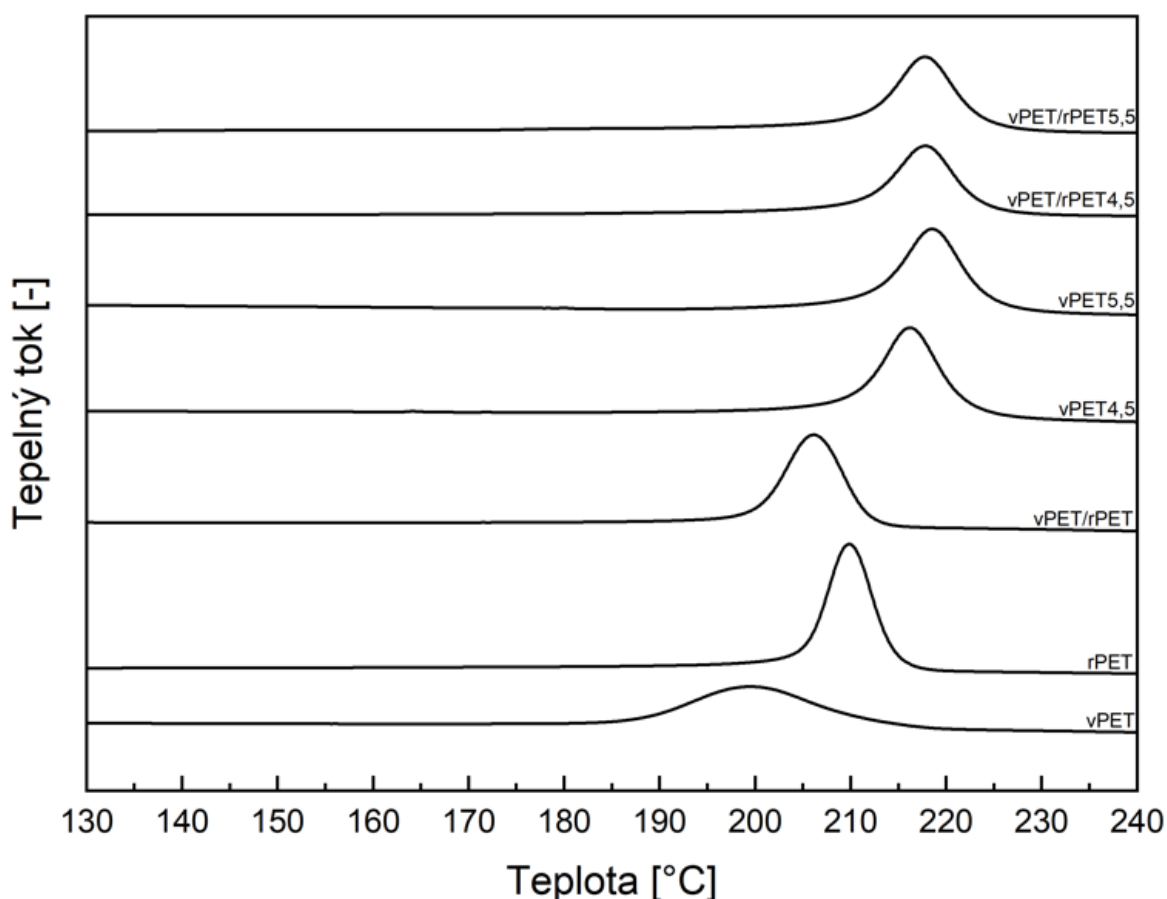
Na *Obrázku 16* jsou vidět krystalizační exotermny vPET při různých rychlostech chlazení. S rostoucí rychlostí chlazení klesá teplota krystalizace (vrchol krystalizačního píku) a tento trend byl patrný u všech sledovaných materiálů. Porovnání krystalizačních teplot bude dále diskutováno. Z výsledků vyplývá, že při daných rychlostech chlazení (od 5 do 40 °C/min) dochází i u vPET bez přídavku nukleačního činidla ke krystalizaci.



Obrázek 16: Exotermny vPET při různých rychlostech chlazení

Na *Obrázku 17* jsou srovnány krystalizační exotermy všech zkoumaných materiálů chlazených rychlostí 5 °C/min. Panenský PET bez nukleačních činidel vykazuje nejširší krystalizační pík při nejnižší teplotě – krystalizuje tedy nejméně ochotně. Naproti tomu rPET krystalizuje při výrazně vyšší teplotě a šířka píku je menší. Z analýzy TGA vyplývá, že rPET neobsahuje žádné anorganické nukleační činidlo, může však obsahovat činidlo organické, případně roli může také hrát jiná molární hmotnost regenerulátu. Směs vPET a rPET pak vykazuje krystalizační pík s teplotou tání a šířkou píku mezi těmito krajními hodnotami.

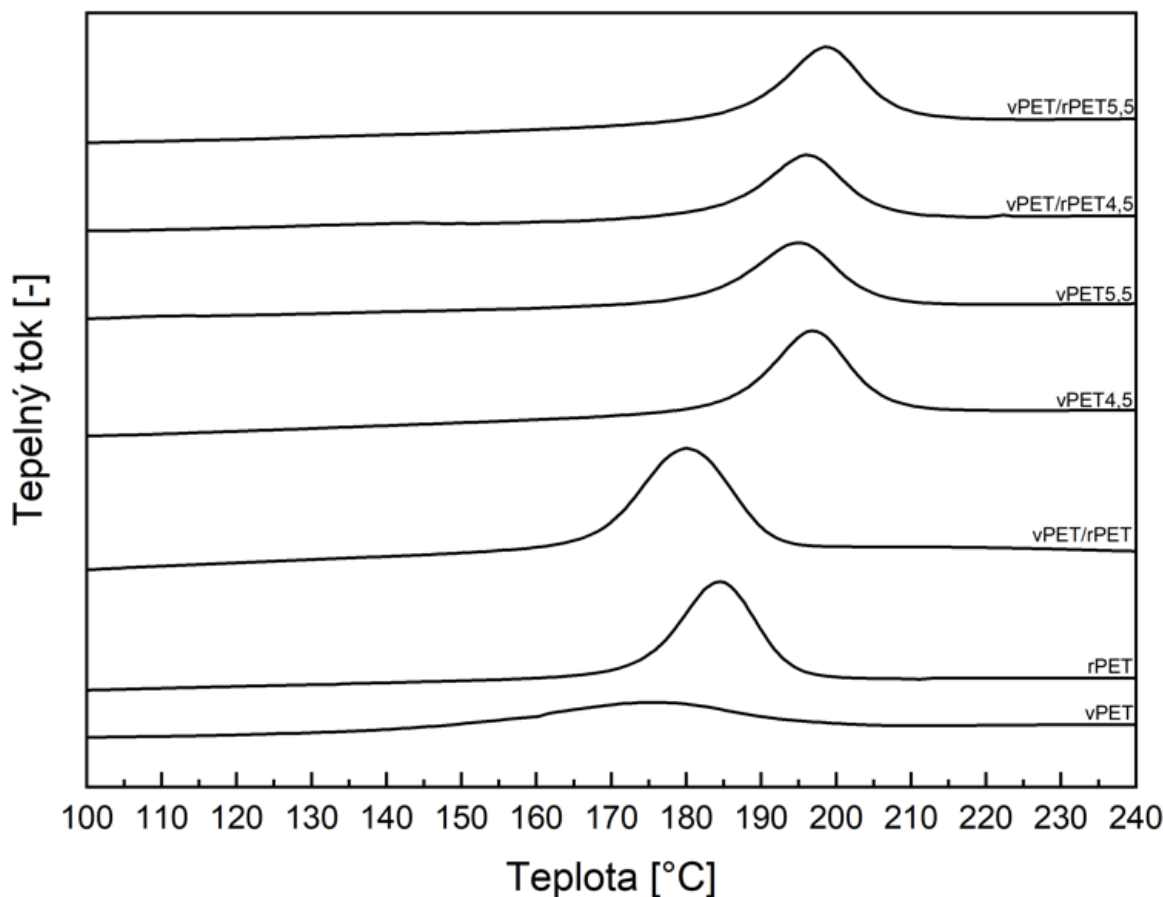
Přídavek nukleačního činidla, ať už do vPET nebo do směsi, vede ke zvýšení teploty krystalizace nad hodnotu rPET, a to nezávisle na koncentraci nukleačního činidla. Je tedy zřejmé, že nukleační činidlo plní svou funkci a zrychluje proces krystalizace. Popsaný trend je pozorovatelný i v případě nejvyšší rychlosti chlazení, tedy 40 °C/min (viz *Obrázek 18*).



Obrázek 17: Exotermie všech směsí při rychlosti chlazení 5 °C/min

Na *Obrázku 18* jsou srovnány krystalizační exotermie všech zkoumaných materiálů chlazených rychlostí 40 °C/min, což je nejvyšší použitá rychlost chlazení u metody DSC. Pozoro-

vané trendy ve změnách krystalizační teploty vlivem přídavku recyklátu či nukleačního činidla jsou stejné, jako v případě rychlosti chlazení 5 °C/min (Obrázek 18), jen jsou posunuty cca o 10 °C k nižším hodnotám.



Obrázek 18: Exotermie všech směsí při rychlosti chlazení 40 °C/min

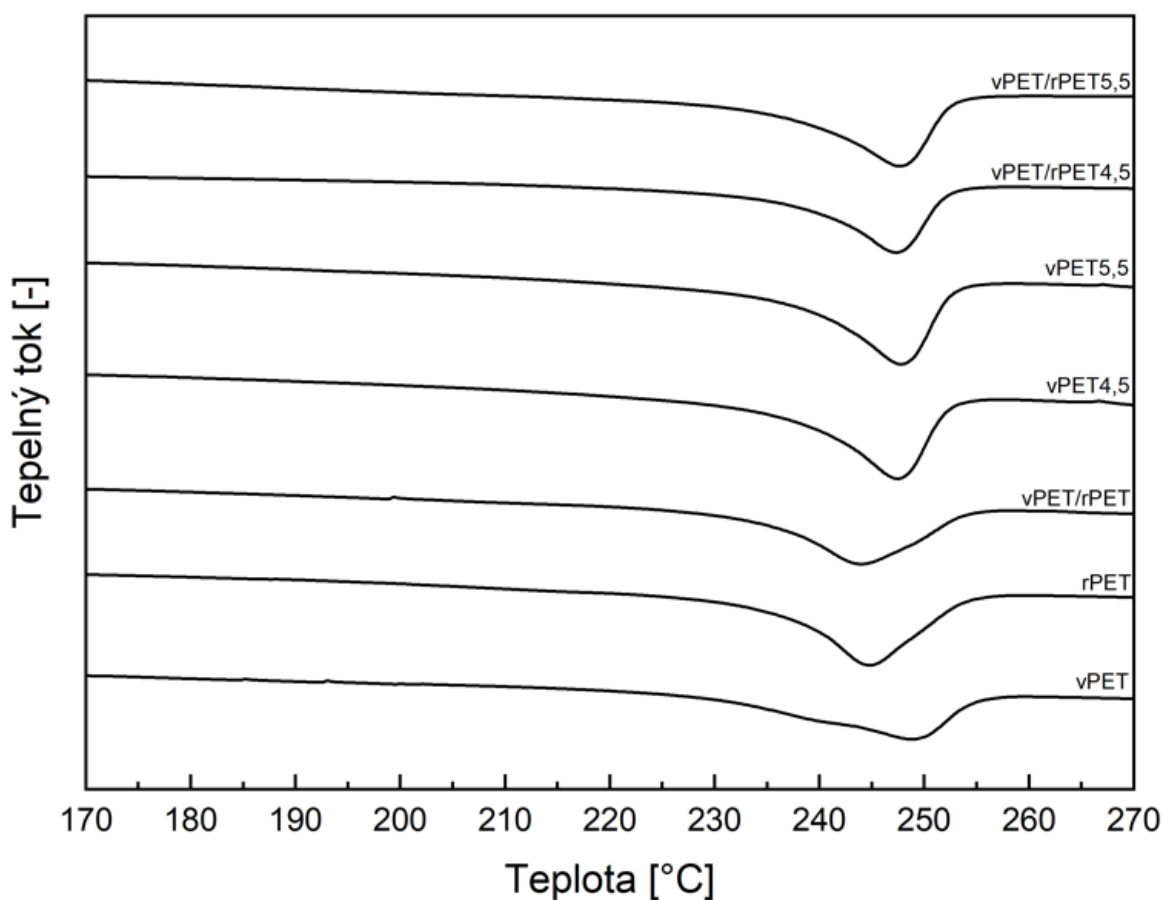
Na Obrázku 19 jsou zobrazeny endotermie tání všech zkoumaných materiálů po předchozím ochlazení rychlostí 5 °C/min. Z grafu je patrné, že teplota tání odpovídá teplotě tání PET. U čistých PET (panenský, recyklát i jejich směs) je pozorováno zdvojení píku tání (či vznik ramene), což naznačuje neuniformní strukturu. Přídavek nukleačního činidla vede ke vzniku symetrického píku tání při vyšší teplotě, vzniká tak uniformní struktura s dobře vyvinutými krystality.

Obecně zdvojení píku tání naznačuje přítomnost dvou vrcholů – tedy dvou teplot tání. První vrchol (či jeho náznak) je pozorován při cca 240 až 245 °C a ten druhý pak při cca 250 °C, rPET a směs vPET/rPET mají dominantní pík při nižší teplotě tání, vPET naopak při vyšší. Všechny nukleované materiály vykazují jeden vrchol píku při vyšší hodnotě teploty tání. Nižší teplota tání odpovídá nižší tloušťce lamel – jedná se tedy o méně dokonalé krystality.

Zdvojení píku může být způsobeno nejen přítomností dvou typů krystalitů, ale také rekrytalizací původních méně dokonalých krystalitů na lépe uspořádané během ohřevu. Nukleační činidlo zjevně vede ke vzniku stabilnějších krystalitů.

Lze tedy říci, že přidavek nukleačního činidla do vPET nebo jeho směsi vede k vytvoření jednotné dobře vyvinuté krystalické struktury, přičemž koncentrace použitého nukleačního činidla (v rámci této práce) nehraje významnou roli.

Dále lze pozorovat, že při této rychlosti chlazení ($5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) a ohřevu ($10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) nedochází ke studené krystalizaci.

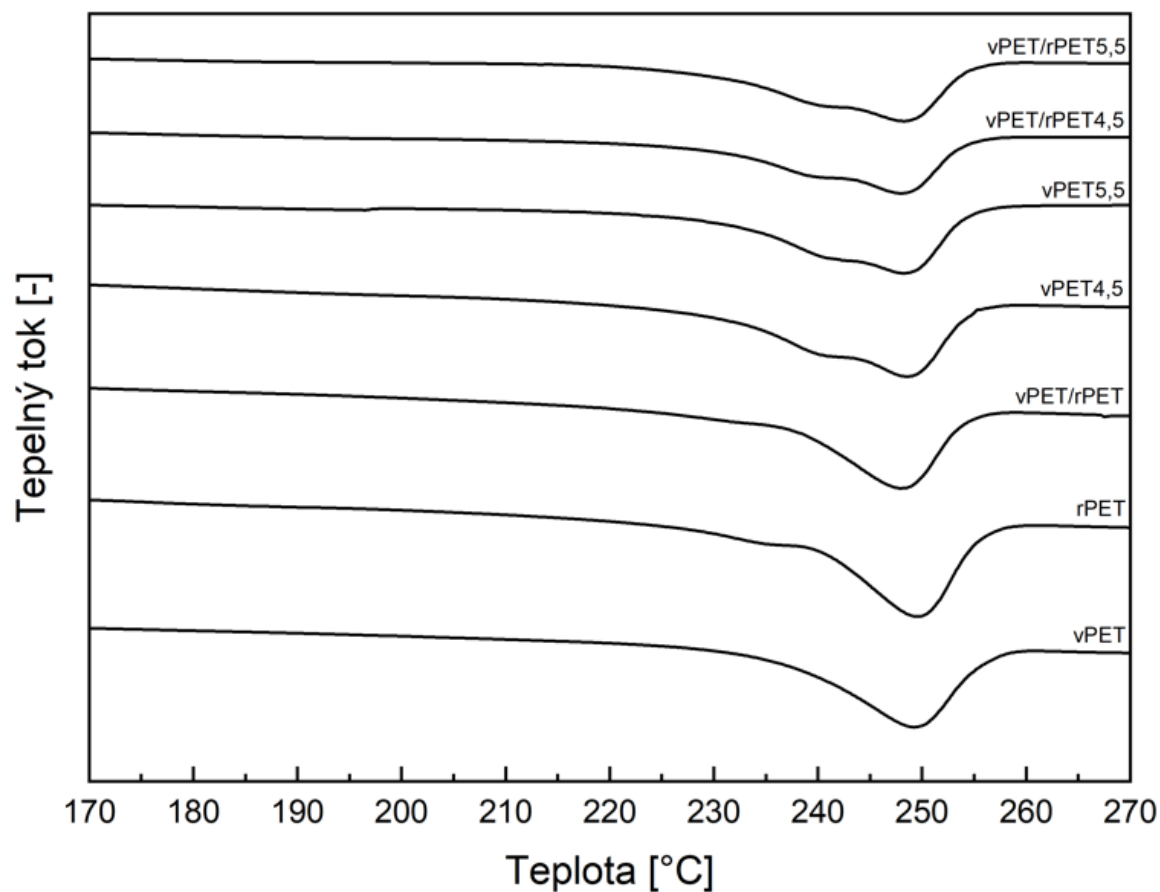


Obrázek 19: Endotermy tání všech směsí (rychlost chlazení $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$)

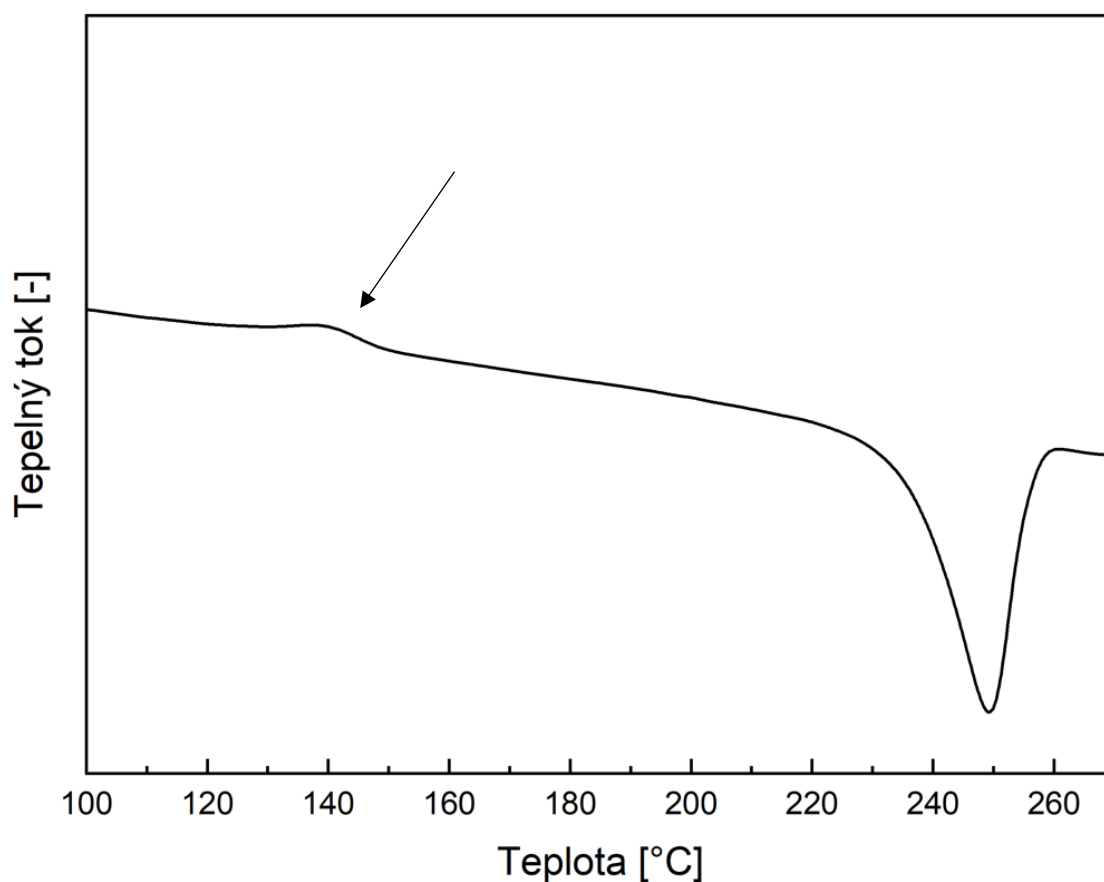
Na Obrázku 20 jsou zobrazeny endotermy tání všech zkoumaných materiálů po předchozím ochlazení rychlostí $40\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Ve srovnání s nižší rychlostí chlazení lze pozorovat, že uniformní struktura (tedy symetrický pík tání) vzniká pouze u vPET, u všech ostatních materiálů se objevují zdvojené píky (všechny nukleované materiály) či dva samostatné píky (rPET) nebo alespoň náznak téhož (vPET/rPET). Symetrický pík tání u vPET může souviset s tím, že jako u jediného materiálu byla pozorována studená krystalizace při cca $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obrázek

21), kdy mohlo dojít ke zdokonalení již existujících krystalitů vzniklých při předešlé krystalizaci z taveniny.

Dominantní pík tání u všech materiálů je v tomto případě při vyšší teplotě, a to při cca 250 °C.



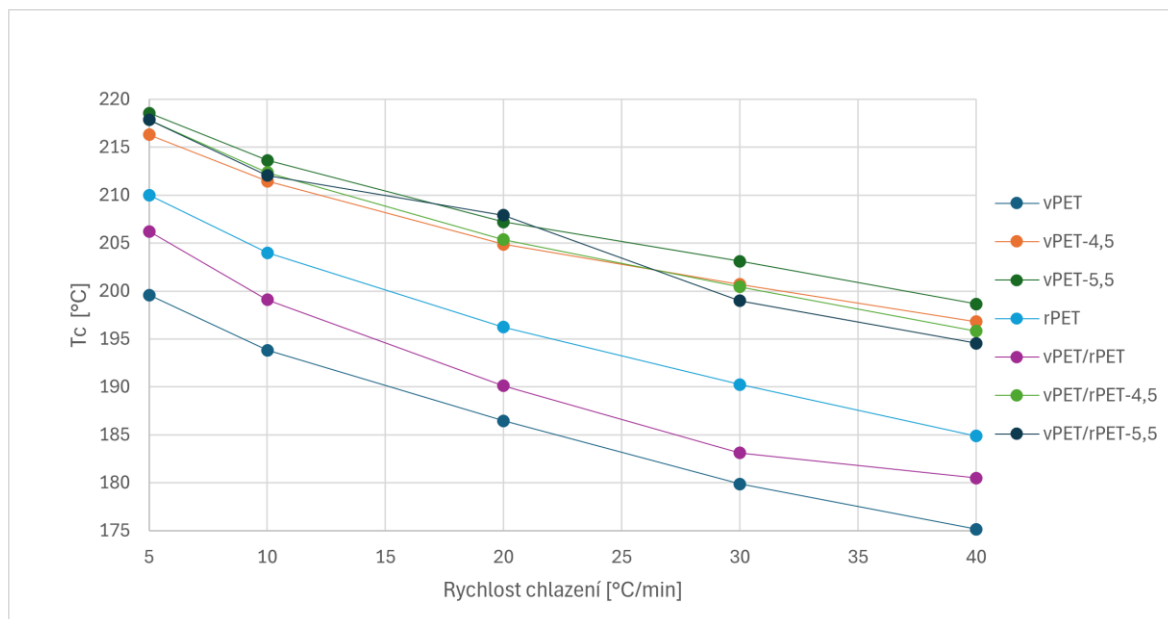
Obrázek 20: Endotermy tání všech směsí při rychlosti ohřevu 40 °C/min



Obrázek 21: Detail křivky ohřevu vPET po chlazení rychlostí 40 °C/min. Šipka ukazuje na pík studené krystalizace.

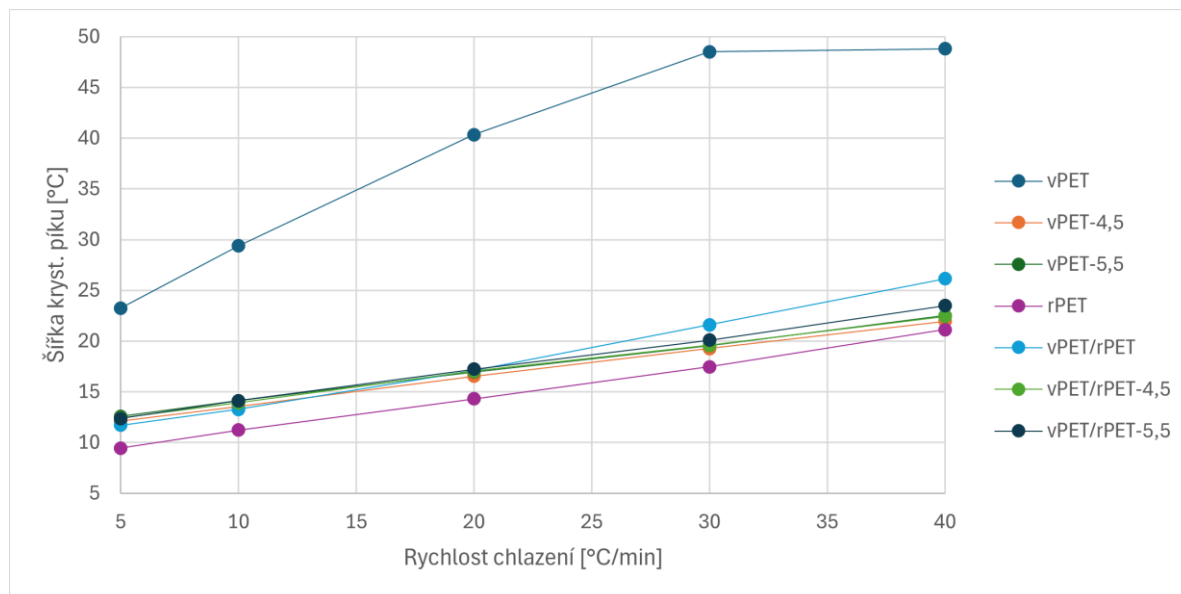
Na Obrázku 22 je znázorněna závislost teploty krystalizace na rychlosti chlazení pro jednotlivé materiály. Z grafu je patrné, že nejnižší teplotu krystalizace vykazuje vPET. Po přidání nukleačního činidla se teplota krystalizace výrazně zvyšuje, více než o 15 °C. Vyšší teplotu krystalizace vykazuje také rPET (o cca 10 °C proti vPET), což naznačuje přítomnost nukleační složky také v recyklátu. Odpovídajícím způsobem došlo ke zvýšení teploty krystalizace také u směsi vPET/rPET, a to cca o 6 °C. Přídavek nukleačního činidla do směsi vPET/rPET vedl ke zvýšení teploty krystalizace na podobnou hodnotu jako v případě nukleovaného vPET.

Dále lze pozorovat, že s rostoucí rychlostí chlazení teplota krystalizace klesá. Stejně jako v předchozích případech se ukazuje, že koncentrace nukleačního činidla nemá výrazný vliv.



Obrázek 22: Graf závislosti teploty krystalizace na rychlosti chlazení

Na Obrázku 23 je znázorněna závislost šířky krystalizačního píku na rychlosti chlazení pro jednotlivé materiály. Z grafu je patrné, že obecně se šířka krystalizačního píku s rostoucí rychlostí chlazení zvětšuje. Zajímavé však je, že vPET vykazuje výrazně širší krystalizační pík než zbylé materiály, krystalizuje tedy nejpomaleji. Ostatní zkoumané směsi se v tomto ohledu výrazně neliší, přičemž nejužší pík byl pozorován u rPET. To podporuje domněnku, že rPET obsahuje nějakou nukleace-schopnou složku, která navíc zrychluje krystalizaci ve větší míře než v této práci použité nukleační činidlo na bázi minerálů. Roli také může hrát rozdílná molární hmotnost.



Obrázek 23: Závislost šířky krystalizačního píku na rychlosti chlazení všech materiálů

Veškeré výsledky DSC jsou uvedeny v souhrnné tabulce (viz Příloha IV).

6.6 FDSC

Pomocí FDSC bylo zkoumáno chování materiálů při různých rychlostech ohřevu a chlazení, s cílem získat takové podmínky, při kterých lze pozorovat změny v procesu krystalizace.

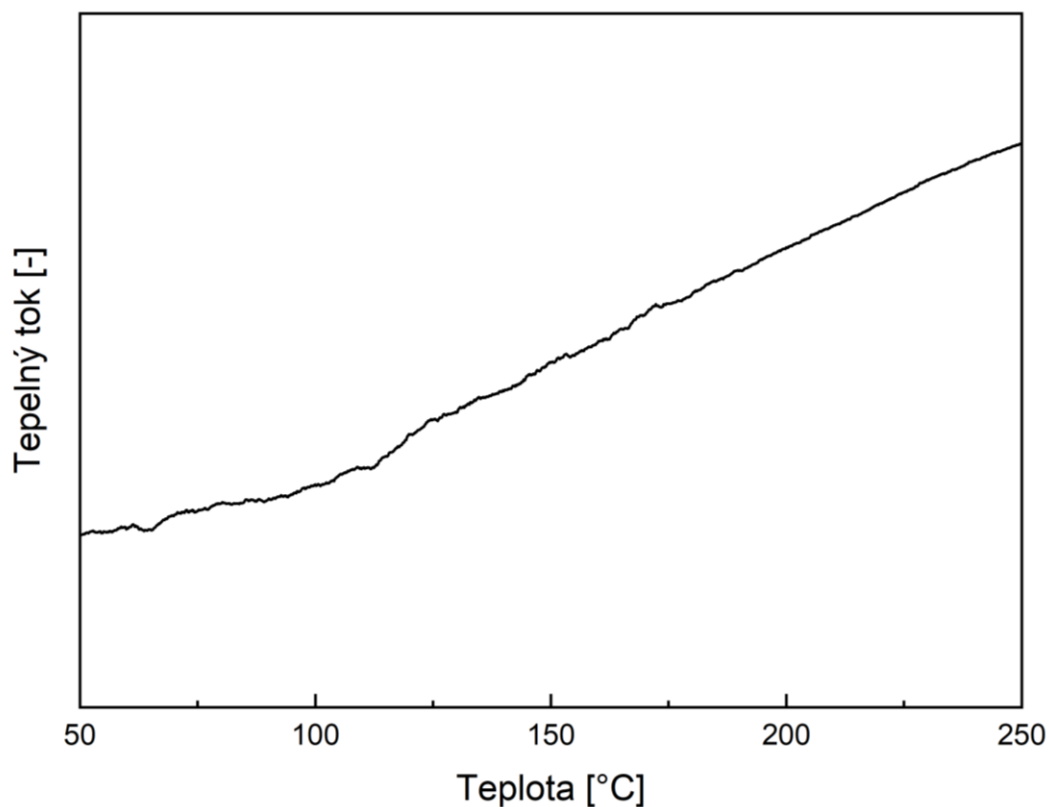
Měření pomocí DSC ukázalo, že koncentrace nukleačního činidla nemá výrazný vliv, a proto další experimenty probíhaly pouze na materiálech s jeho nižší koncentrací 4,5 %. Zároveň bylo upuštěno od měření rPET, protože ve výrobě zatím standardně není využíván výhradně recyklovaný PET a cílem práce bylo sledovat zejména účinek použitého nukleačního činidla.

Nejprve byly testovány rychlosti chlazení v rozmezí 60 °C/min až 6 000 °C/min a rychlosti ohřevu od 50 °C/min do 1 000 °C/s. Na Obrázku 25 jsou znázorněny křivky ohřevu vPET při rychlostech ohřevu 50 °C/min, 100 °C/min, 1 000 °C/min a 1 000 °C/s. V tomto případě byl materiál před ohřevem zchlazen rychlostí 60 °C/min. Křivka chlazení při rychlosti chlazení 60 °C/min je znázorněna na Obrázku 24.

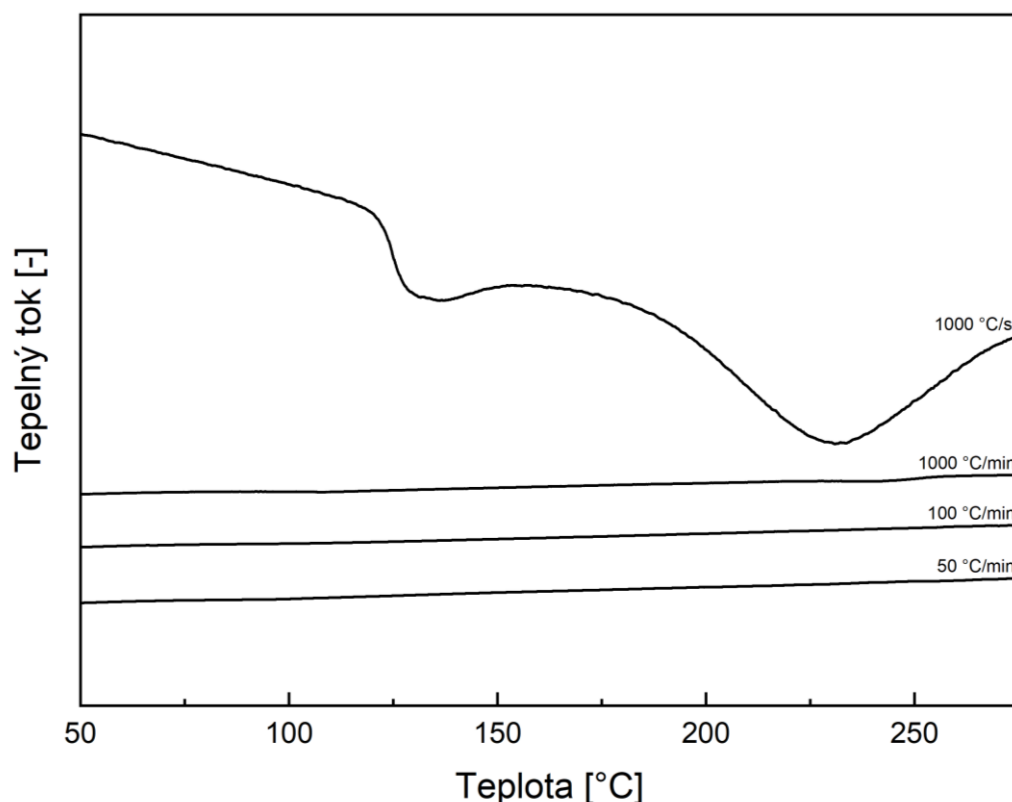
Na křivce chlazení uvedené na Obrázku 24 nebyly pozorovány žádné charakteristické píky odpovídající krystalizaci. Křivky ohřevu zobrazené na Obrázku 25 byly naměřeny po tomto zchlazení.

Z Obrázku 25 je patrné, že při rychlostech ohřevu 50, 100 a 1 000 °C/min nebyly zaznamenány žádné píky tání. Teprve při ohřevu rychlostí 1 000 °C/s lze pozorovat píky tání a také skelný přechod potenciálně spojený s píkem studené krystalizace. Proto jsou na Obrázku 30

porovnávány pouze křivky tání při rychlosti ohřevu 1 000 °C/s. Vzhledem k tomu, že ani u ostatních směsí nebyly zaznamenány žádné píky tání při ohřevu 50, 100 a 1 000 °C/min, nejsou tyto výsledky dále uvedeny a porovnávány budou pouze ohřevy při 1 000 °C/s. Tato vysoká rychlost je pro metodu FDSC vhodnější.



Obrázek 24 Křivka chlazení vPET při rychlosti chlazení 60 °C/min

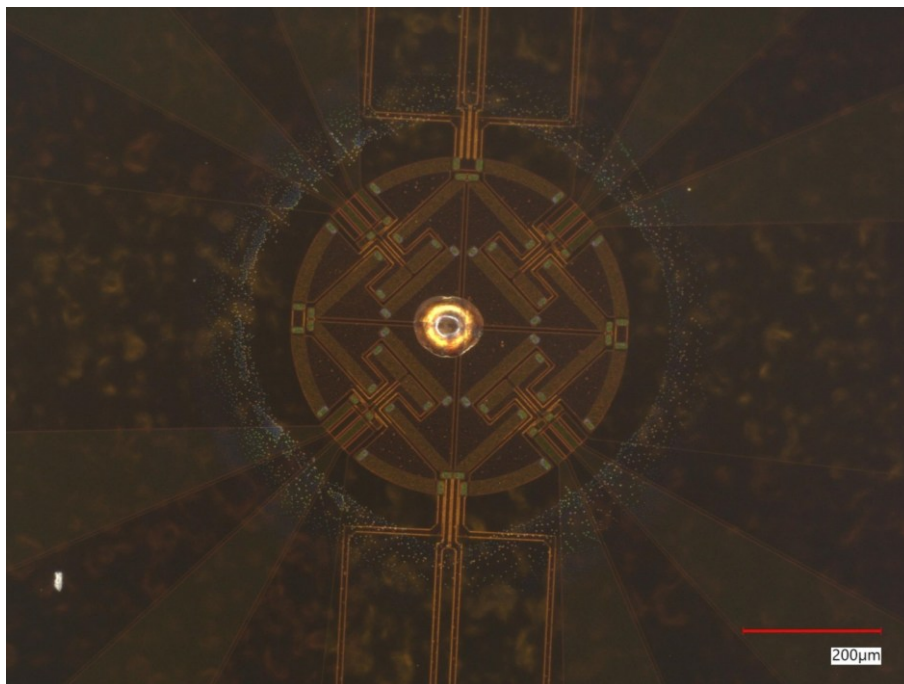


Obrázek 25: Křivky ohřevu vPET při různých rychlostech ohřevu po kontrolované krystalizaci při rychlosti chlazení 60 °C/min

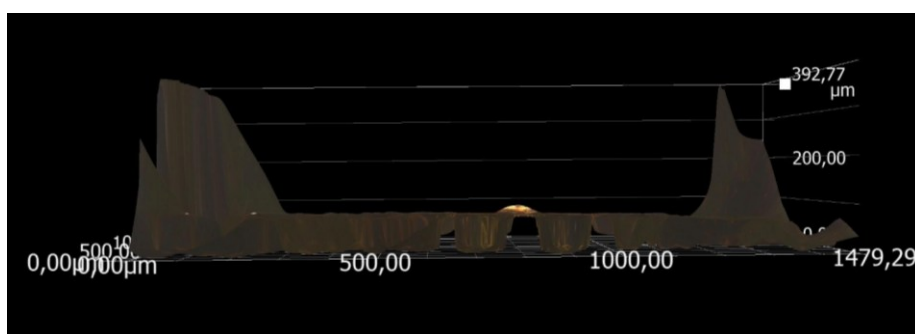
Na základě výsledků z Obrázku 25, kde FDSC nezaznamenalo žádné změny při rychlostech ohřevu 50, 100 a 1 000 °C/min, byly pořízeny snímky z optického mikroskopu. Bylo zjišťováno, zda je vzorek na čipu dobře umístěn. Na Obrázcích 26 až 28 jsou snímky použitého čipu se vzorkem vPET-4,5, po kontrolované krystalizaci.

Ze snímků bylo zjištěno, že materiál vykrytalizoval do obloukovitých struktur s pravděpodobně dutým středem, proto zřejmě nebyly pozorovány exotermie krystalizace (Obrázek 24), případně endotermie tání při pomalejších rychlostech ohřevu. Metodou FDSC je možné zaznamenat tání až při vysokých rychlostech ohřevu (Obrázek 25). Takovýmto způsobem vykrytalizovaly i ostatní směsi.

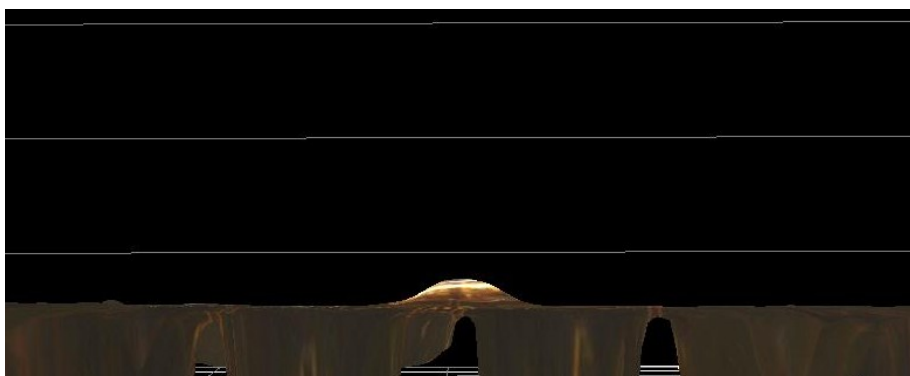
Snímky na Obrázcích 26 až 28 byly pořízeny ihned po měření uvedeném na Obrázcích 24 a 25.



Obrázek 26: Snímek z optického mikroskopu – pohled na FDSC čip shora (vPET-4,5)



Obrázek 27: Snímek z optického mikroskopu – pohled na FDSC čip ze strany (vPET-4,5)

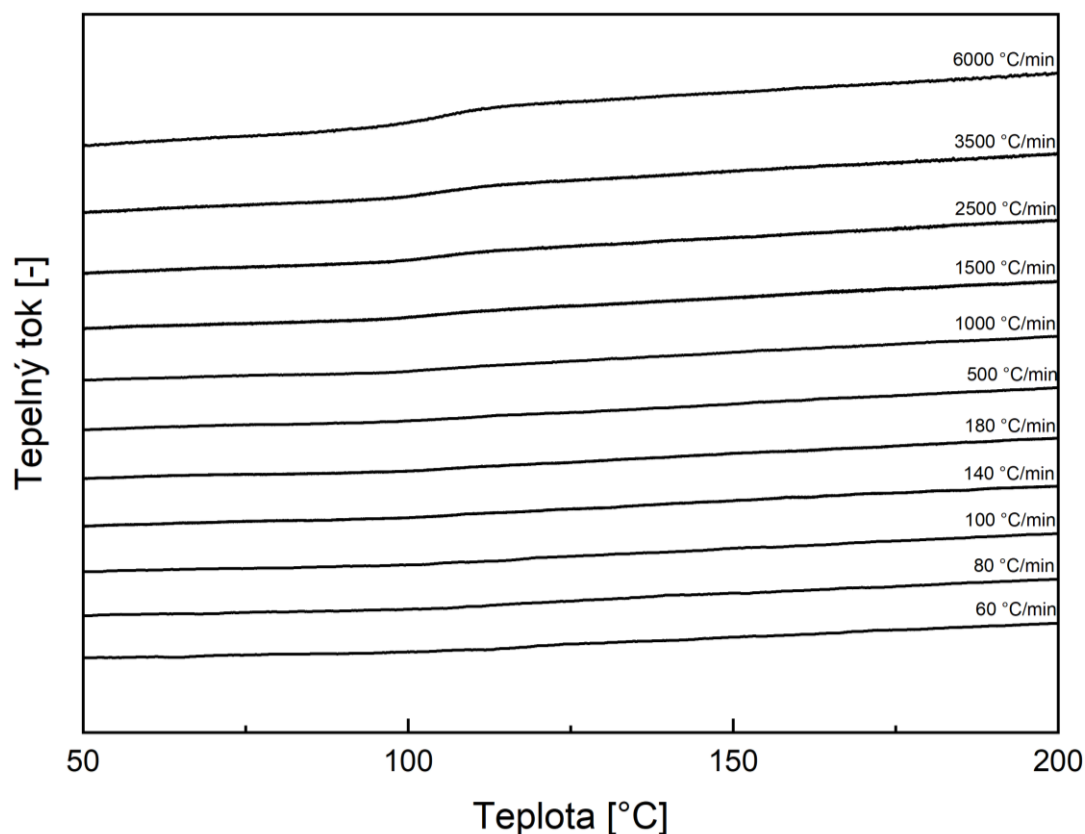


Obrázek 28: Detail vzorku na snímku z optického mikroskopu (viz Obrázek 27)

Na Obrázku 29 je patrné, že při zvolených vysokých rychlostech chlazení nedochází u vPET ke krystalizaci materiálu, nejsou pozorovány žádné exotermny krystalizace. Je také možné,

že exotermie nebyly zaznamenány právě z důvodu vykrytalizování za vzniku dutiny, a materiál pak nepřiléhá k čipu. Při vyšších rychlostech chlazení lze pozorovat teplotu skelného přechodu kolem 100 °C. Na *Obrázku 30* jsou uvedeny odpovídající křivky tání.

Obrázek 29 znázorňuje chování vPET, přičemž podobný trend byl zaznamenán i u ostatních materiálů. Z tohoto důvodu je tento graf uveden pouze pro jeden materiál.

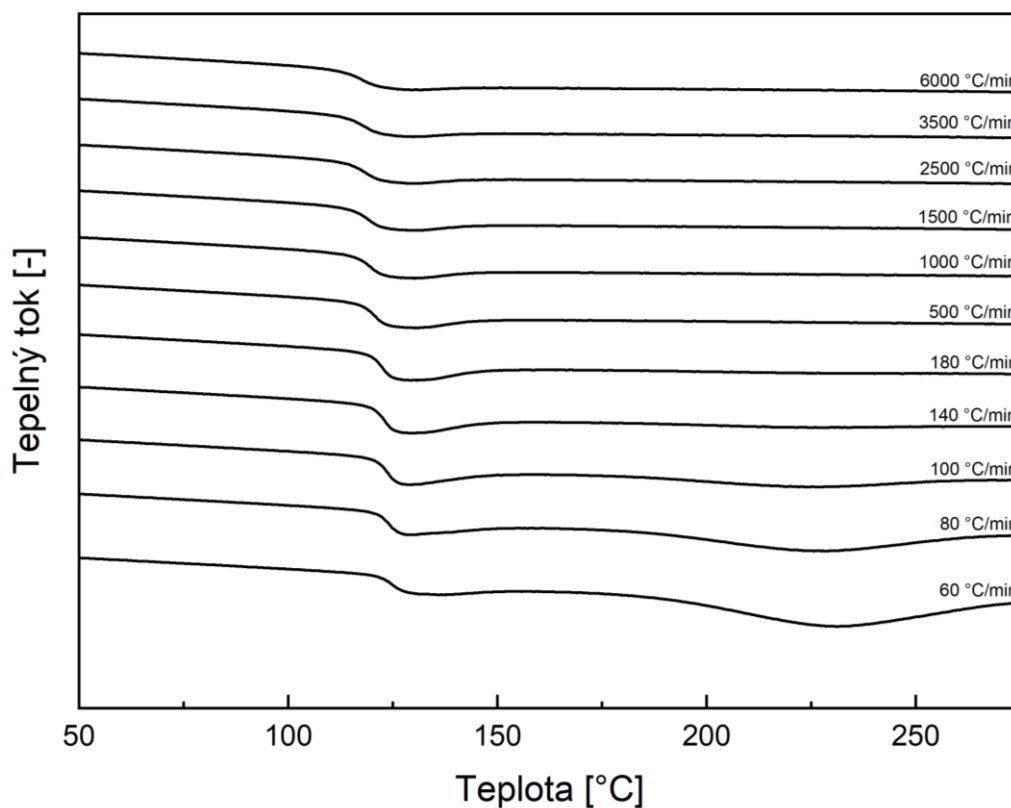


Obrázek 29 Křivky chlazení vPET při různých rychlostech chlazení

Na *Obrázku 30* jsou znázorněny křivky ohřevu rychlostí 1 000 °C/s po předchozím zchlazení rychlostmi v rozmezí 60–6 000 °C/min. Z grafu je patrné, že viditelné píky tání se vyskytují při rychlostech chlazení 60–100 °C/min. S rostoucí rychlostí chlazení se obecně pík tání postupně zmenšuje, což platí pro všechny testované materiály. Nicméně i přes detekci píků tání u vzorků krystalizovaných nižší rychlostí nebyly pozorovány exotermie krystalizace (viz *Obrázek 30*). Je možné, že krystalizační pík je velmi široký a špatně detekovatelný či nebyl zaznamenán z již zmíněných důvodů špatného kontaktu materiálu s čipem.

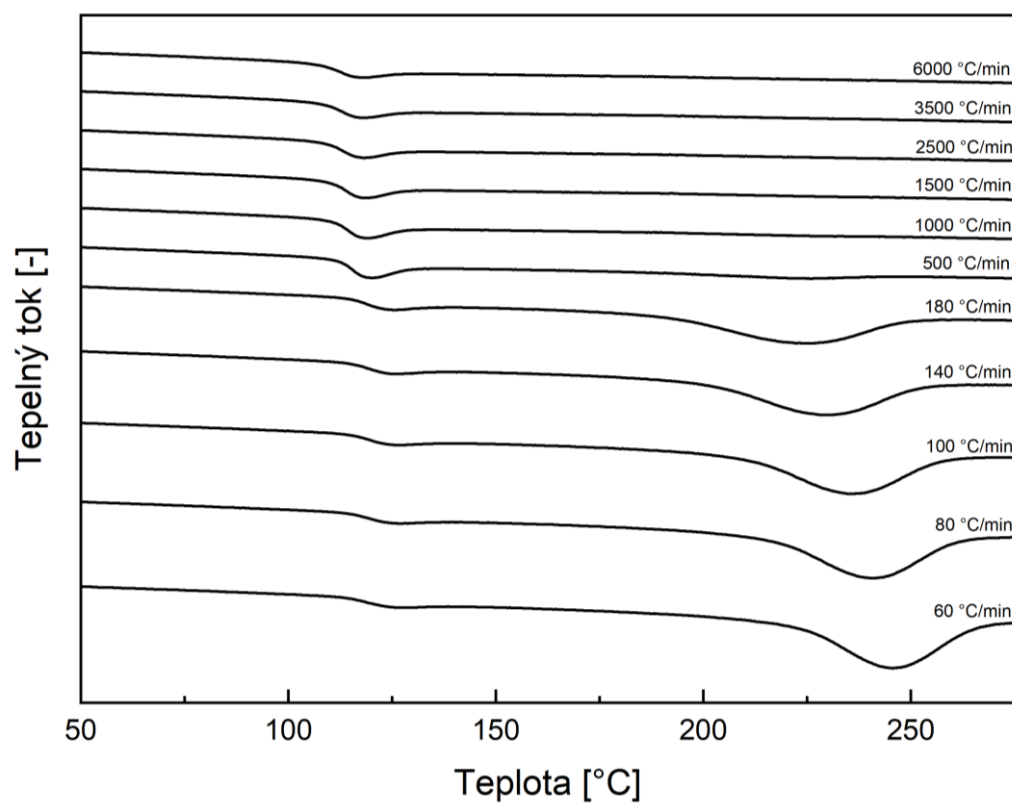
Píky studené krystalizace nejsou v grafu jednoznačně viditelné. Naopak teplota skelného přechodu kolem 120 °C je jasně patrná ve všech případech. Při zvolené rychlosti ohřevu zřejmě studená krystalizace neprobíhá, případně pík studené krystalizace může být spojen

se skelným přechodem a nemusí být v grafu jednoznačně identifikován. Na základě průběhu píků tání se zdá, že při rychlosti hlazení větší než 100 °C/min u vPET už ke krystalizaci vůbec nedochází a vzniká amorfní materiál.



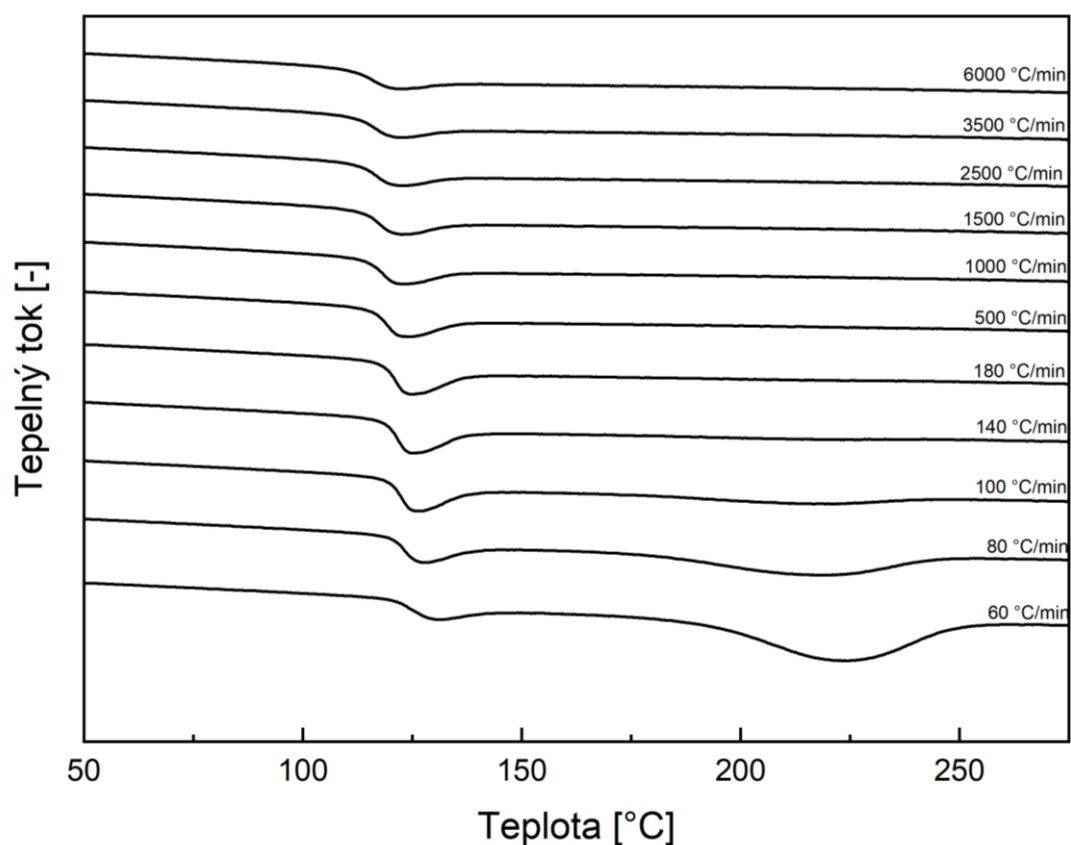
Obrázek 30: Křivky ohřevu vPET rychlostí 1 000 °C/s při různých rychlostech chlazení

Na Obrázku 31 jsou znázorněny stejné křivky ohřevu, tentokrát však pro materiál vPET-4,5. Teploty tání lze pozorovat při rychlostech chlazení do 180 °C/min, což je více než u vPET. Stejný trend se opakuje – pík studené krystalizace není zaznamenán a s rostoucí rychlostí chlazení postupně zaniká i pík tání. To naznačuje, že při vyšších rychlostech chlazení již nedochází ke krystalizaci a materiál zůstává zcela amorfní. Použití nukleačního činidla však zvyšuje teplotu chlazení, při které ještě dochází ke krystalizaci, z cca 100 °C/min u vPET na cca 180 °C/min.



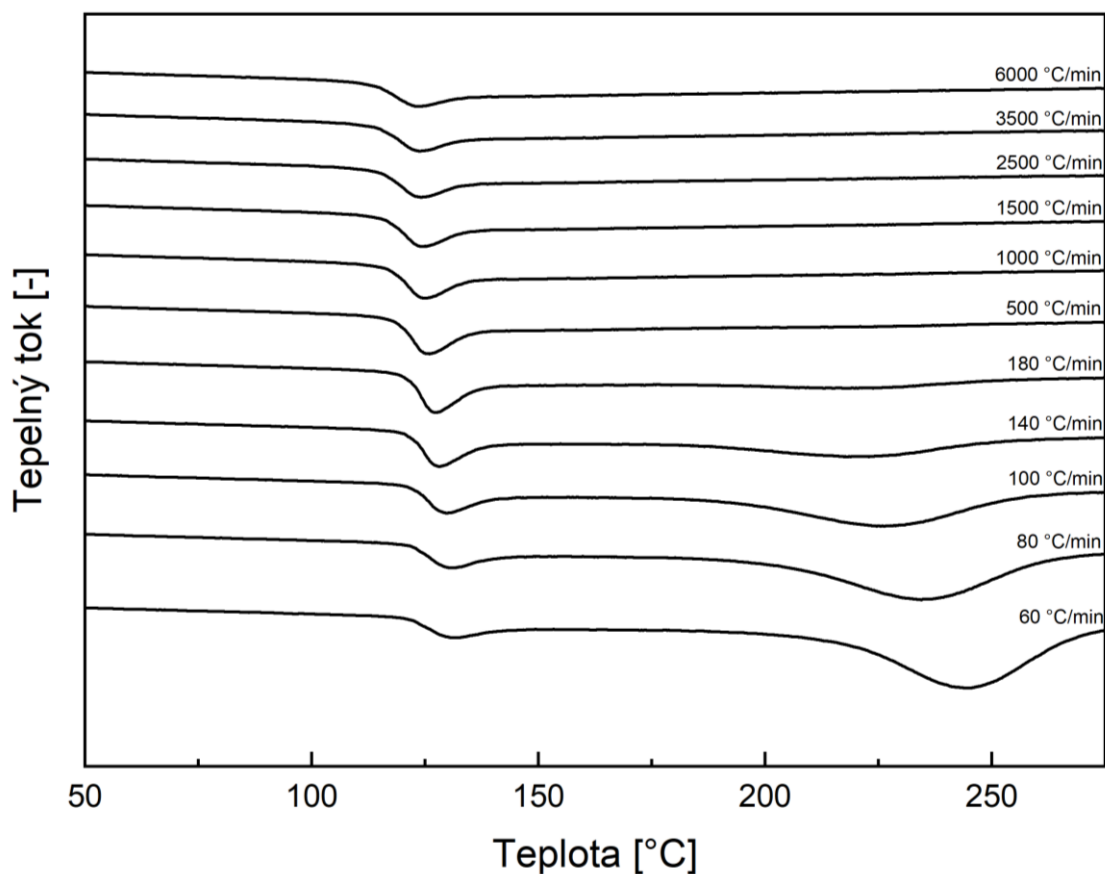
Obrázek 31: Křivky ohřevu vPET-4,5 rychlostí 1 000 °C/s při různých rychlostech chlazení

Na Obrázku 32 je znázorněna směs vPET/rPET. Trend se opět opakuje, avšak pík tání je patrný pouze při rychlostech chlazení do 100 °C/min, jako v případě vPET.



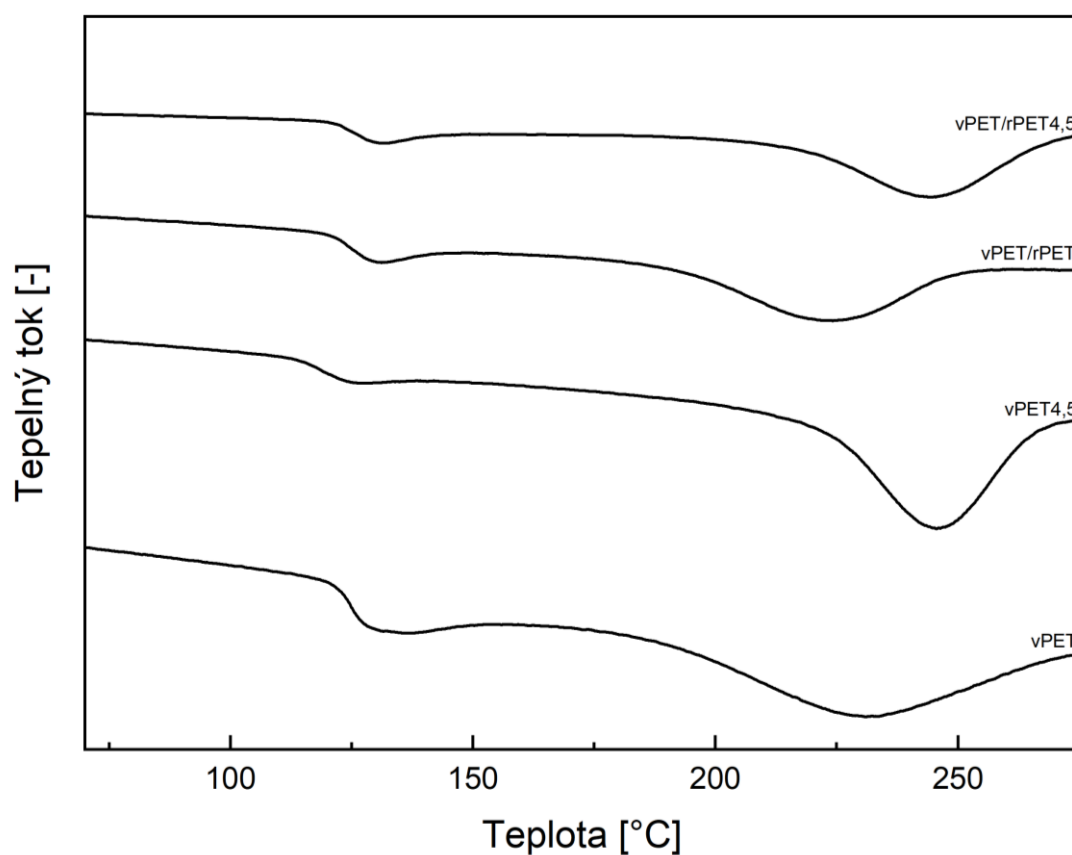
Obrázek 32 Křivky ohřevu vPET/rPET rychlostí 1 000 °C/s při různých rychlostech chlazení

Na Obrázku 33 je znázorněna směs vPET/rPET s přídavkem 4,5 % nukleačního činidla. Pík tání je v tomto případě patrný až do rychlosti chlazení 140 °C, respektive nepatrný pík je zaznamenán i při rychlosti chlazení 180 °C/min, podobně jako v případě nukleovaného vPET.



Obrázek 33: Křivky ohřevu vPET/rPET-4,5 rychlostí 1 000 °C/s při různých rychlostech chlazení

Na Obrázku 34 jsou porovnány křivky ohřevu jednotlivých materiálů rychlostí 1 000 °C/s po předchozím zchlazení rychlostí 60 °C/min. Z grafu je patrné, že přítomnost nukleačního činidla posouvá pík tání k vyšším teplotám a zároveň jej zužuje. Výsledky korespondují s těmi získanými z klasické metody DSC.



Obrázek 34: Křivky ohřevu rychlostí 1 000 °C/s při rychlosti chlazení 60 °C/min

U všech materiálů jsou nejlépe pozorovatelné krystalizační píky zaznamenány u chlazení rychlostí 60 °C/min, popřípadě 80 °C/min. Při vyšších rychlostech chlazení funguje nukle-ační činidlo nejlépe v materiálu vPET.

ZÁVĚR

Tato práce se zabývá procesem krystalizace polyetylentereftalátu (PET) a jeho modifikací pomocí nukleačního činidla. Hlavním cílem bylo analyzovat vliv různých parametrů, jako jsou rychlost chlazení a ohřevu či přítomnost nukleačního činidla, na krystalizační chování PET. Zkoumána byla nejen panenská a recyklovaná forma PET, ale také jejich směs v poměru 70:30 s přídavkem 4,5 nebo 5,5 hm.% nukleačního činidla.

Pro určení složení nukleačního činidla byly využity metody RTG difrakce, infračervené spektroskopie (FTIR) a termogravimetrické analýzy (TGA). RTG difrakce prokázala, že hlavními složkami komerčního nukleačního činidla byly vápenec a mastek. FTIR analýza potvrdila chemickou strukturu. TGA analýza umožnila kvantifikaci jednotlivých složek a ukázala rozdílné složení bílých a šedých granulí nukleační předsměsi. Bylo zjištěno, že „bílé“ granule obsahovaly vápenec a „šedé“ granule obsahovaly mastek na nosiči PET. Poměr jednotlivých složek činil přibližně 75 % granulátu s mastkem a 25 % granulátu s vápenecem, přičemž obsah vápence v jedné granulaci dosahoval 51,3 % a obsah mastku 30,2 %. Celkově je tedy poměr minerálů v předsměsi 63:36 (mastek: vápenec). TGA analýza byla také provedena pro zjištění, zda jsou v recyklovaném PET přítomny nějaké anorganické složky, které by mohly mít vlastnosti jako nukleační činidlo. Tyto nebyly zjištěny.

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) potvrdila, že rychlost chlazení má zásadní vliv na krystalizaci PET. S rostoucí rychlostí chlazení docházelo k posunu teploty krystalizace směrem k nižším hodnotám, což bylo pozorováno u všech testovaných materiálů. Recyklovaný PET (rPET) krystalizoval při vyšších teplotách než panenský PET (vPET), což naznačuje možnou přítomnost organických nukleačních činidel nebo rozdílnou molekulovou hmotnost materiálu. Přídavek nukleačního činidla výrazně zvyšoval teplotu krystalizace.

Dále byla využita metoda rychlé diferenciální skenovací kalorimetrie (FDSC), která umožnila analýzu chování PET při extrémních rychlostech chlazení a ohřevu. Výsledky ukázaly, že optimální podmínky pro dosažení požadovaných krystalizačních vlastností PET by mohly zahrnovat nižší rychlost chlazení (~60 °C/min), následovanou rychlým ohřevem (~1 000 °C/min). Tento přístup vede zřejmě ke krystalizaci při chlazení. Nicméně metodika FDSC si v tomto případě žádá optimalizaci, zřejmě dochází k problémům s přiléháním vzorku na čip, a tudíž nemusí být pozorovatelné některé charakteristické píky.

Celkově výsledky ukázaly, že přítomnost nukleačních činidel výrazně zlepšuje krystalizaci PET. Rychlost krystalizace v recyklovaném PET je pravděpodobně způsobena přítomností látek podporujících nukleaci, jako jsou organické sloučeniny nebo obsah kratších řetězců.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KOVÁŘ, L. *High Pressure Crystallization of Long Chain Branched Polypropylene*. Online, Master thesis. Zlín: Tomas Bata University in Zlín, Faculty of technology, 2010. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/11919/kov%20a1%20c5%99_2010_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. [cit. 2025-04-15].
- [2] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I*. UTB Zlín, FT, 2005.
- [3] DI LORENZO, M.L. a SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. Online. *Progress in Polymer Science*. 1999, roč. 24, č. 6, s. 917-950. ISSN 00796700. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00019-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00019-2). [cit. 2024-10-30].
- [4] METTLER TOLEDO. Online. Dostupné z: <https://www.mt.com/cz/cs/home.html>. [cit. 2024-10-30].
- [5] METTLER-TOLEDO INTERNATIONAL INC. *Krystalizace polymerů pomocí termické analýzy*. Online. METTLER TOLEDO. Dostupné z: https://www.mt.com/cz/cs/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/Application_Browse_thermal_analysis/polymer-crystallization.html. [cit. 2024-10-30].
- [6] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Online. 2. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2006. ISBN 80-708-0617-6. Dostupné z: <https://kramerius.techlib.cz/kramerius-web-client/uuid/uuid:35816d67-d780-48df-a523-4865ef0849b1>. [cit. 2024-10-30].
- [7] *Studium kinetiky krystalizace polymerů*. Online. Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf. [cit. 2024-10-30].
- [8] MERSMANN, A. *Crystallization Technology Handbook*. 2. THE UNITED STATES OF AMERICA: Marcel Dekker, 2001. ISBN 0-8247-0528-9.
- [9] MACHŮ, V. *Izotermní krystalizace nukleovaného větveného polypropylenu*. Online, Bakalářská práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2020. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/handle/10563/49040>. [cit. 2025-04-15].
- [10] LIU, Z; OUYANG, J; RUAN, C a LIU, Q. Simulation of Polymer Crystallization under Isothermal and Temperature Gradient Conditions Using Particle Level Set Method. Online. *Crystals*. 2016, roč. 6, č. 8. ISSN 2073-4352. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/cryst6080090>. [cit. 2024-10-30].
- [11] LIANG, G; BAO, S a ZHU, F. Theoretical Aspects of Polymer Crystallization in Multiphase Systems. Online. *Crystallization in Multiphase Polymer Systems*. 2018, s. 17-48. ISBN 9780128094532. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809453-2.00002-5>. [cit. 2024-11-05].
- [12] OLAM, M. Chapter 4. PET: Production, Properties and Applications. Online. In: *Advances in Materials Science Research*. Inonu University, Engineering Faculty, Department of Chemical Engineering, Malatya, Turkey, 2021, s. 131-163. ISBN 978-1-68507-371-8. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/358574336_PET_PRODUCTION_PROPERTIES_AND_APPLICATIONS#full-text. [cit. 2024-10-30].
- [13] NISTICÒ, R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. Online. *Polymer Testing*. 2020, roč. 90, s. 1-18. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>. [cit. 2024-11-13].

- [14] *Polyethylene Terephthalate | PET Structure, Properties*. Online. Study.com. 2022. Dostupné z: <https://study.com/academy/lesson/polyethylene-terephthalate-structure-uses.html>. [cit. 2024-11-05].
- [15] CHENG, Z.; LIU, Y.; LI, Z.; SONG, Y.; SUN, J. et al. Condensation polymers: synthesis, properties, and applications. Online. *E3S Web of Conferences*. 2021, roč. 290. ISSN 2267-1242. Dostupné z: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202129001025>. [cit. 2025-04-15].
- [16] DEMIREL, B; YARAŞ, A a ELÇİÇEK, H. *Crystallization Behavior of PET Materials*. Online. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2011. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/290429725_Crystallization_Behavior_of_PET_Materials. [cit. 2024-10-30].
- [17] NAVRÁTILOVÁ, J. *Přednášky z makromolekulární chemie II*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2024.
- [18] MURINGAYIL JOSEPH, T; AZAT, S; AHMADI, Z; MOINI JAZANI, O; ESMAEILI, A et al. Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review. Online. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2024, roč. 9. ISSN 26660164. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100673>. [cit. 2024-10-30].
- [19] DI LORENZO, M. L. Crystallization of Poly(ethylene terephthalate): A Review. Online. *Polymers*. 2024, roč. 16, č. 14. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym16141975>. [cit. 2024-11-03].
- [20] SUHAIMI, N. A. S.; MUHAMAD, F.; ABD RAZAK, N. A. a ZEIMARAN, E. Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications. Online. 2022, roč. 62, č. 8, s. 2355-2375. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.26017>. [cit. 2024-10-31].
- [21] REN, T; ZHAN, H; XU, H; CHEN, L; SHEN, W et al. Recycling and high-value utilization of polyethylene terephthalate wastes: A review. Online. *Environmental Research*. 2024, roč. 249. ISSN 00139351. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118428>. [cit. 2024-10-31].
- [22] BABAEI, M.; JALILIAN, M. a SHAHBAZ, K. Chemical recycling of Polyethylene terephthalate: A mini-review. Online. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024, roč. 12, č. 3. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112507>. [cit. 2025-04-15].
- [23] CHEN, Ch.-Ch.; LI, X.; SHEN, P.; YANG, Y.; MIN, J. et al. The future for biochemical recycling of poly(ethylene terephthalate): From lab to process. Online. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2023, roč. 42. ISSN 24522236. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100822>. [cit. 2025-04-15].
- [24] ANDROSCH, R.; SCHICK, Ch. a RHOADES, A. M. Application of Tammann's Two-Stage Crystal Nuclei Development Method for Analysis of the Thermal Stability of Homogeneous Crystal Nuclei of Poly(ethylene terephthalate). Online. *Macromolecules*. 2015, roč. 48, č. 22, s. 8082-8089. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01912>. [cit. 2025-04-10].
- [25] ZHANG, X.; ZHAO, S.; MOHAMED, M. G.; KUO, S.-W. a XIN, Z. Crystallization behaviors of poly(ethylene terephthalate) (PET) with monosilane isobutyl-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). Online. *Journal of Materials Science*. 2020, roč. 55, č. 29, s. 14642-14655. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05003-9>. [cit. 2025-04-11].

- [26] WUNDERLICH, B. *Macromolecular physics*. 2. New York: Academic Press, 1973. ISBN 0-12-765602-2.
- [27] VILANOVA, P.C.; RIBAS, S.M. a GUZMAN, G.M. Isothermal crystallization of poly(ethylene-terephthalate) of low molecular weight by differential scanning calorimetry: 1. Crystallization kinetics. Online. *Polymer*. 1985, roč. 26, č. 3, s. 423-428. ISSN 00323861. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90205-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90205-8). [cit. 2025-04-15].
- [28] MAHMOUD, M. E. a TAN, J.-C. 4.22 Metal–Organic Framework Based Composites. Online. *Comprehensive Composite Materials II*. 2018, roč. 4, s. 525-553. ISBN 9780081005347. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09974-4>. [cit. 2024-11-06].
- [29] LEYVA-PORRAS, C.; CRUZ-ALCANTAR, P.; ESPINOSA-SOLÍS, V.; MARTÍNEZ-GUERRA, E.; PIÑÓN-BALDERRAMA, C. I. et al. Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries. Online. *Polymers*. 2020, roč. 12, č. 1. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym12010005>. [cit. 2024-10-31].
- [30] METTLER-TOLEDO INTERNATIONAL INC. *Practical Aspects of the Flash DSC I: Sample Preparation for Measurements of Polymers*. Online. METTLER TOLEDO. Dostupné z: https://www.mt.com/us/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_UC364.html. [cit. 2024-11-06].
- [31] METTLER-TOLEDO INTERNATIONAL INC. *Flash Differential Scanning Calorimetry, Gain New Insight into Materials*. Online. METTLER TOLEDO. 2021. Dostupné z: https://www.testunlimited.com/pdf/MT_DSC2_Datasheet.pdf. [cit. 2024-11-06].
- [32] RAJA, P. B.; MUNUSAMY, K. R.; PERUMAL, V. a IBRAHIM, M. N. M. Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. Online. *Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications*. 2022, s. 57-83. ISBN 9780128239629. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823962-9.00037-4>. [cit. 2025-01-31].
- [33] JAFARI, S. M.; FARIDI ESFANJANI, A.; KATOUZIAN, I. a ASSADPOUR, E. Release, Characterization, and Safety of Nanoencapsulated Food Ingredients. Online. *Nanoencapsulation of Food Bioactive Ingredients*. 2017, s. 401-453. ISBN 9780128097403. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809740-3.00010-6>. [cit. 2025-01-31].
- [34] RATNA, D. Characterization, performance evaluation and lifetime analysis of thermoset resin. Online. *Recent Advances and Applications of Thermoset Resins*. 2022, s. 503-582. ISBN 9780323856645. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85664-5.00004-1>. [cit. 2025-01-31].
- [35] METTLER-TOLEDO. *Operating Instructions: Flash DSC I*. Online. 2022.
- [36] FALINI, G.; MANARA, S.; FERMANI, S.; ROVERI, N.; GOISIS, M. et al. Polymeric admixtures effects on calcium carbonate crystallization: relevance to cement industries and biomineralization. Online. *CrystEngComm*. 2007, roč. 9, č. 12. ISSN 1466-8033. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b707492a>. [cit. 2025-03-09].
- [37] *Calcite R040070*. Online. RRUFF. Dostupné z: <https://rruff.info/calcit/display=default/R040070>. [cit. 2025-03-09].
- [38] Online. [cit. 2025-03-09].
- [39] *Talc R040137*. Online. RRUFF. Dostupné z: <https://rruff.info/talc/display=default/R040137>. [cit. 2025-03-09].

- [40] HAJJI, S.; TURKI, T.; BOUBAKRI, A.; AMOR, M. B. a MZOUGH, N. Study of cadmium adsorption onto calcite using full factorial experiment design. Online. *Desalination and Water Treatment*. 2017, roč. 83, s. 222-233. ISSN 19443986. Dostupné z: <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21079>. [cit. 2025-03-10].
- [41] MARZBANI, P.; RESALATI, H.; GHASEMIAN, A. a SHAKERI, A. Surface Modification of Talc Particles with Phthalimide: Study of Composite Structure and Consequences on Physical, Mechanical, and Optical Properties of Deinked Pulp. Online. *BioResources*. 2016, roč. 11, č. 4, s. 8720-8738. ISSN 1930-2126. Dostupné z: <https://doi.org/10.15376/biores.11.4.8720-8738>. [cit. 2025-03-10].
- [42] *POLYMER RECYCLING COMPENDIUM*. Online. In: PerkinElmer. 2022. Dostupné z: <https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/app-polymer-recycling-compendium.pdf>. [cit. 2025-03-10].
- [43] CHOWREDDY, R. R.; NORD-VARHAUG, K. a RAPP, F. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites: Rheology, Thermal and Mechanical Properties. Online. *Journal of Polymers and the Environment*. 2019, roč. 27, č. 1. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1320-6>. [cit. 2025-02-10].

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Závislost rychlosti krystalizace na teplotě [2].....</i>	<i>14</i>
<i>Obrázek 2: Krystalizační izoterma polymeru [2]</i>	<i>14</i>
<i>Obrázek 3: Typy nukleace [8].....</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 4: Vzorec PET [14]</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 5: Výroba PET pomocí dimethyltereftalátu a etylenglykolu [12].....</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 6: Výroba PET z kyseliny tereftalové a etylenglykolu [12].....</i>	<i>19</i>
<i>Obrázek 7: Typický termogram DSC [29].....</i>	<i>25</i>
<i>Obrázek 8: Flash DSC I</i>	<i>26</i>
<i>Obrázek 9 Čip se vzorkem</i>	<i>33</i>
<i>Obrázek 10: Záznam RTG – bílá granule (CaCO₃);</i>	<i>34</i>
<i>Obrázek 11: Záznam RTG – šedá granule (mastek);.....</i>	<i>35</i>
<i>Obrázek 12: FTIR analýza nukleačního činidla („bílých“ a „šedých“ granulí)</i>	<i>36</i>
<i>Obrázek 13: TGA křivka – bílý granulát obsahující vápenec</i>	<i>37</i>
<i>Obrázek 14: TGA křivka – šedý granulát obsahující mastek.....</i>	<i>37</i>
<i>Obrázek 15: Srovnání TGA křivek vPET a rPET</i>	<i>38</i>
<i>Obrázek 16: Exotermie vPET při různých rychlostech chlazení</i>	<i>39</i>
<i>Obrázek 17: Exotermie všech směsí při rychlosti chlazení 5 °C/min</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 18: Exotermie všech směsí při rychlosti chlazení 40 °C/min</i>	<i>41</i>
<i>Obrázek 19: Endotermie tání všech směsí (rychlost chlazení 5 °C/min)</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 20: Endotermie tání všech směsí při rychlosti ohřevu 40 °C/min</i>	<i>43</i>
<i>Obrázek 21: Detail křivky ohřevu vPET po chlazení rychlostí 40 °C/min. Šipka ukazuje na pík studené krystalizace.</i>	<i>44</i>
<i>Obrázek 22: Graf závislosti teploty krystalizace na rychlosti chlazení</i>	<i>45</i>
<i>Obrázek 23: Závislost šířky krystalizačního píku na rychlosti chlazení všech materiálů....</i>	<i>46</i>
<i>Obrázek 24 Křivka chlazení vPET při rychlosti chlazení 60 °C/min</i>	<i>47</i>
<i>Obrázek 25: Křivky ohřevu vPET při různých rychlostech ohřevu po kontrolované krystalizaci při rychlosti chlazení 60 °C/min</i>	<i>48</i>
<i>Obrázek 26: Snímek z optického mikroskopu – pohled na FDSC čip shora (vPET-4,5).....</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 27: Snímek z optického mikroskopu – pohled na FDSC čip ze strany (vPET-4,5)49</i>	
<i>Obrázek 28: Detail vzorku na snímku z optického mikroskopu (viz Obrázek 27)</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 29 Křivky chlazení vPET při různých rychlostech chlazení</i>	<i>50</i>
<i>Obrázek 30: Křivky ohřevu vPET rychlostí 1 000 °C/s při různých rychlostech chlazení ..</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 31: Křivky ohřevu vPET-4,5 rychlostí 1 000 °C/s při různých rychlostech chlazení</i>	<i>52</i>

<i>Obrázek 32 Křivky ohřevu vPET/rPET rychlostí 1 000 °C/s při různých rychlostech chlazení</i>	<i>53</i>
<i>Obrázek 33: Křivky ohřevu vPET/rPET-4,5 rychlostí 1 000 °C/s při různých rychlostech chlazení.....</i>	<i>54</i>
<i>Obrázek 34: Křivky ohřevu rychlostí 1 000 °C/s při rychlosti chlazení 60 °C/min.....</i>	<i>55</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Hodnoty Avramiho exponentu [7]</i>	<i>17</i>
<i>Tabulka 2: Složení směsí</i>	<i>29</i>
<i>Tabulka 3: Analýza složení nukleačního činidla</i>	<i>38</i>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PET	Polyethylentereftalát
T	Teplota
T _c	Teplota krystalizace
T _g	Teplota skelného přechodu
T _m	Teplota tání
X(t)	Relativní stupeň krystalinity v čase t
K	Rychlostní konstanta krystalizace
t	Čas
n	Avramiho exponent
DTM	Dimethyltereftalát
EG	Ethylenglykol
TPA	Kyselina tereftalová
BHET	Bis(2-hydroxyethyl)
POSS	Polyedrický oligomerní silsesquioxan
kDa	Kilodalton
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
T _d	Teplota degradace
C _p	Tepelná kapacita
FDSC	Flash diferenciální skenovací kalorimetrie
RTG	Rentgenová difrakční analýza
FTIR	Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací
TGA	Termogravimetrická analýza
NČ	Nukleační činidlo
vPET	Virgin polyethylentereftalát
rPET	Recyklovaný polyethylentereftalát

vPET/rPET	Směs virgin a recyklovaného polyethyltereftalátu v poměru 70:30
vPET-4,5	Virgin polyethyltereftalát s 4,5 % nuklečního činidla
vPET-5,5	Virgin polyethyltereftalát s 5,5 % nuklečního činidla
vPET/rPET-4,5	Směs virgin a recyklovaného polyethyltereftalátu v poměru 70:30 s 4,5 % nuklečního činidla
vPET/rPET-5,5	Směs virgin a recyklovaného polyethyltereftalátu v poměru 70:30 s 5,5 % nuklečního činidla
CaCO_3	Uhličitan vápenatý (vápenec)
Al_2O_3	Oxid hlinitý
ΔH_c	Teplo krystalizace
ΔH_m	Teplo tání

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Neopet 80

Příloha P II: GP rPET transparent

Příloha P III: Omyapet r100 MB MD – TST masterbatch

Příloha P IV: Tabulka s výsledky z DSC

PŘÍLOHA P I: NEOPET 80



UAB "NEO GROUP"

www.neogroup.eu

Industrijos St. 2, LT-95346 Rimkai
Dovilai Eldership, Klaipėda District, Lithuania
Phone +370 46 466710
Fax +370 46 466711
E-mail info@neogroup.eu

PRODUCT TECHNICAL DATA SHEET

Rev.04.2017/09/11



General information

Product Description

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

Application / Uses

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

Product Properties

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

*Ph/DCB 2 : 3 (w/w), 25°C

Notes

NEOPET 80 resin is considered safe for food packaging applications.

Warranty

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

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

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

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



PŘÍLOHA P II: GP rPET TRANSPARENT

 General Plastic	Product specification			Valid from: 21.6.2023
				Version no. 2
Name of product:	GP rPET transparent			
Producer:	General Plastic a.s, Priemyselný areál 3677, 946 03 Kolárovo, Slovakia			
Product characteristics:	Recycled polyethylene terephthalate granules from EFSA approved process EFSA-Q-2022-00037 General Plastic, based on the Starlinger iV+ technology.			
Process characteristics:	Hot washed PET flakes are dried and crystallized in a reactor under air flow at high temperature. The flakes are extruded under vacuum at high temperature and then crystallized, the crystallized pellets are preheated before being treated in a solid-state polycondensation (SSP) reactor at high temperature and under vacuum.			
Microbiological parameters:	Not relevant, followed by further processing using high temperatures.			
Physics-chemical parameters:	Attribute	Value	Unit	Method / Laboratory equipment
	<i>Intrinsic viscosity (iV)</i>	0,80 ± 0,02	dl/g	ISO 12418-2 Dynisco viscosimeter LMI 5500
	<i>Pellet size</i>	55 ± 5	pcs/g	Internal method
	<i>Moisture</i>	≤ 0,2	%	Analysator of moisture Mettler-Toledo HX204/M
	<i>Bulk density</i>	850 ± 50	g/l	ISO 12418-2
	<i>L</i>	≥ 68	-	Spectro-photometer Konica Minolta CM-5
	<i>Color a</i>	-6 to 0	-	
	<i>b</i>	-2 to 3	-	
	<i>Crystallinity</i>	> 30	%	DSC method (external)
	<i>Melting point</i>	≈ 250	°C	DSC method (external)
	<i>Acetaldehyd</i>	< 1	ppm	ASTM F2013 Headspace GC (external)
	<i>Other contamination</i>	0	%	Internal method
Sensory parameters:	Appearance, shape: spheric Consistency: solid, rigid Odor: no foreign odors Color: clear, transparent			
Packaging:	Primary packaging: big - bag (PP fabric) Net product weight: 900 kg to 1200 kg			
Requirement:	Input PET flakes are at least 95% from post-consumer PET bottles			

PŘÍLOHA P III: OMYAPET R100 MB MD – TST MASTERBATCH

Product Information



Omya International AG
P.O. Box
CH-4865 Oftringen
+41 62 789 29 29
+41 62 789 20 77
www.omya.com

OMYAPET r100 MB MD - TST

COUNTRY OF ORIGIN: Austria

SHORT DESCRIPTION OF THE PRODUCT:

OMYAPET r100 MB MD - TST is a mineral masterbatch for the crystallization of PET.
Due to its composition, OMYAPET r100 MB MD - TST is recommended for the production of heat-stable PET articles with medium draw ratio.

SPECIFIC PRODUCT DATA:

Masterbatch:	
Mineral content	35 %
Polymer content	65 %
Density (ISO 787-10)	1.7 g/cm ³

MAIN APPLICATIONS:

PET thermoforming sheets, in particular for single-step thermoforming lines.

STANDARD PACKAGING:

Octabin of 1250 kg with PE inliner on pallet
Bag (Aluminium) of 25 kg

The information contained in this Product Information Sheet relates only to the specific material designated herein and does not relate to use in combination with any other material or in any process. The information provided herein is based on technical data that Omya believes to be reliable, however Omya makes no representation or warranty as to the completeness or accuracy thereof and Omya assumes no liability resulting from its use or for any claims, losses, or damages of any third party. Recipients receiving this information must exercise their own judgement as to the appropriateness of its use, and it is the user's responsibility to assess the material's suitability (including safety) for a particular purpose prior to such use.

edition : 13.10.2022
version : 1

PŘÍLOHA P IV: TABULKA S VÝSLEDKY Z DSC

Rychlost chlazení [°C/min]	Krystalizace			Ohřev po krystalizaci			
	T _c [°C]	ΔH _c [J/g]	Šířka kryst. píku	T _g [°C]	Studená krystalizace [°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]
vPET							
5	199,57	46	23,25	81,39	-	248,73	-41
10	193,82	45	29,39	79,09	-	249,23	-43
20	186,44	42	40,33	78,00	-	249,23	-41
30	179,87	40	48,50	77,81	-	249,22	-42
40	175,14	36	48,80	91,46	139,41	249,23	-43
vPET-4,5							
5	216,30	44	12,11	-	-	247,45	-40
10	211,45	42	13,52	-	-	245,81	-40
20	204,86	43	16,54	-	-	244,04	-38
30	200,68	42	19,26	-	-	248,24	-39
40	196,80	40	21,96	-	-	248,59	-38
vPET-5,5							
5	218,55	41	12,58	-	-	247,79	-43
10	213,62	43	14,12	-	-	246,31	-40
20	207,21	44	16,95	-	-	244,60	-36
30	203,10	39	19,57	-	-	247,99	-31
40	198,65	38	22,52	-	-	248,34	-37
rPET							
5	210,00	47	9,45	-	-	244,67	-49
10	203,99	45	11,23	-	-	248,86 (242,20)	-50
20	196,24	45	14,30	-	-	249,52 (239,58)	-46
30	190,25	46	17,46	-	-	249,52	-44
40	184,87	46	21,12	-	-	249,52	-44
vPET/rPET							
5	206,21	48	11,71	-	-	244,03	-41
10	199,09	47	13,27	-	-	248,21 (240,23)	-45
20	190,12	46	17,10	-	-	248,20	-40
30	183,10	49	21,60	-	-	248,03	-43
40	180,50	44	26,15	-	-	248,06	-38
vPET/rPET-4,5							
5	217,85	41	12,43	-	-	247,58	-40
10	212,37	44	13,92	-	-	245,61	-36
20	205,36	45	17,05	-	-	243,51	-35
30	200,43	41	19,58	-	-	247,87 (240,55)	-34
40	195,82	37	22,42	-	-	248,04	-36
vPET/rPET-5,5							
5	217,86	42	12,38	-	-	247,56	-43
10	212,05	42	14,11	-	-	246,09	-35
20	207,90	41	17,22	-	-	244,15	-32
30	198,97	40	20,09	-	-	247,84	-30
40	194,55	37	23,50	-	-	248,18	-35