

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

NIKA BIZILJ

DEPOLIMERIZACIJA PET-A Z AMINOLIZO

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, december 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

DEPOLIMERIZACIJA PET-A Z AMINOLIZO

Diplomsko delo

Študentka: Nika BIZILJ
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: izr. prof. dr. Irena PULKO
Somentor: izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ

Slovenj Gradec, december 2023

IZJAVA

Podpisana Nika Bizilj izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici, izr. prof. dr. Ireni Pulko, ki me je vodila, mi svetovala in vedno bila pripravljena pomagati pri izdelavi te diplomske naloge.

Prav tako se zahvaljujem somentorju, izr. prof. dr. Miroslavu Huskiću, za svetovanje in pomoč pri pisanju diplomske naloge.

Rada bi se zahvalila tudi asistentki Lari Gosak, dipl. inž. tehnol. polim. za vso pomoč in svetovanje pri eksperimentalnem delu in Špeli Kajič Kmetič, prof. za jezikovni pregled.

Na koncu bi se rada zahvalila še svoji družini in prijateljem, ki so me podpirali in spodbujali v času študija.

POVZETEK

Depolimerizacija PET-a z aminolizo

Aminoliza je ena od metod kemične razgradnje polietilentereftalat PET, pri kateri se z uporabo različnih aminov depolimerizira PET. Pri tej diplomski nalogi smo v laboratoriju za sintezo polimerov depolimerizirali PET kosmiče in PET reciklat z etilendiaminom, 1,4-diaminobutanom in 1,6-diaminoheksanom ob prisotnosti katalizatorja 1,5,7-triazabicyklo [4.4.0] dec-5-en (TBD). Pripravili smo 18 vzorcev, ki so se med seboj razlikovali v molskem razmerju med PET-om in amini, ta razmerja so bila 1:4; 1:8 in 1:16. Namen te diplomske naloge je bil pripraviti ustrezne vzorce, pridobiti ustrezne tereftalamide kot produkte in jih okarakterizirati. Prav tako je bil cilj ugotoviti, pri katerem razmerju ter s katerim aminom dobimo največ produkta. Termične lastnosti smo določili z metodama DSC ter TGA. Prisotnost funkcionalnih skupin smo potrdili z ATR-FTIR.

Ključne besede:

Aminoliza, depolimerizacija, PET, amini, karakterizacija, tereftalamidi.

SUMMARY

Depolymerization of PET via aminolysis

Aminolysis is one of the methods of chemical degradation of polyethylene terephthalate (PET) in which PET is depolymerised using different amines. In this thesis, PET flakes and PET recyclate were depolymerised with ethylenediamine, 1,4-diamino-butane and 1,6-diamino-hexane in the presence of 1,5,7-triazabicyclo[4] catalyst. Eighteen samples were prepared, which differed in the ratio of PET to amines. These ratios were 1:4; 1:8 and 1:16. The aim of this thesis was to prepare suitable samples, obtain the corresponding terephthalamides, and characterise them. The aim was also to find out at which ratio and which amine gave the most product. The thermal properties were determined by DSC and TGA. The presence of functional groups was confirmed by ATR-FTIR.

Keywords:

Aminolysis, depolymerization, PET, amine, characterization, terephthalamides.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis področja	1
1.2	Cilji, hipoteze in omejitve	1
1.3	Kratek opis celotnega dela	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Kaj je PET in njegove lastnosti	3
2.2	Uporaba PET	4
2.3	Sinteza PET	4
2.4	Reciklaža PET	5
2.4.1	Primarno recikliranje	6
2.4.2	Sekundarno recikliranje – mehansko recikliranje	6
2.4.3	Terciarno recikliranje – kemično recikliranje (kemoliza)	7
2.4.4	Kvarterno recikliranje	12
2.5	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	12
2.6	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	12
2.7	Termogravimetrična analiza (TGA)	13
3	EKSPERIMENTALNI DEL	15
3.1	Materiali	16
3.2	Sinteza	16
3.2.1	Potek depolimerizacije	17
3.3	Karakterizacija	18
3.3.1	DSC	18
3.3.2	FTIR	20
3.3.3	TGA	21
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	22
4.1	Reakcija depolimerizacije	22
4.2	FTIR	23
4.2.1	PET kosmiči in PET reciklat	24
4.2.2	Etilendiamin	24
4.2.3	1,4-diaminobutan	25
4.2.4	1,6-diaminoheksan	27
4.3	DSC	28
4.4	TGA	30
5	SKLEP	32
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	33
	SEZNAM SLIK	35
	SEZNAM TABEL	36
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	37

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	38
PRILOGE	39
Priloga 1: DSC grafi	39
Priloga 2: TGA grafi	40

1 UVOD

1.1 Opis področja

Aminoliza je ena od metod kemičnega recikliranja v skladu z načeli trajnostnega razvoja, saj vodi do nastanka novih monomerov, ki jih lahko uporabimo za sintezo drugih polimerov. Ker je aminoliza nekoliko manj raziskana, smo v tej diplomski nalogi depolimerizirali PET z različnimi amini v prisotnosti katalizatorja 1,5,7 - triazabiciklo [4.4.0] dec-5-en (TBD).

1.2 Cilji, hipoteze in omejitve

Glavni cilj dela je ugotoviti, ali ima katalizator velik vpliv na potek reakcije ter na kakšen način vplivajo različni amini na depolimerizacijo in kako reagirajo.

Sprotni cilji dela so bili:

- izvesti depolimerizacijo PET-a,
- pripraviti tereftalamidne spojine ter jih okarakterizirati → bis (2-aminoetil)tereftalamid (BAETA), bis (4-aminobutil)tereftalamid (BABTA), bis (6-aminoheksil)tereftalamid (BAHTA),
- študirati vpliv razmerja med PET in aminom na količino sintetiziranega tereftalamida.

Reakcije smo izvedli pri različnih temperaturah, prav tako smo spreminjali čas trajanja reakcije.

Pripravili smo vzorce, kjer so bila razmerja med PET-om in aminom 1:4, 1:8 in 1:16. Predpostavljali smo, da bomo pri reakcijah, kjer bomo uporabili večji delež PET proti aminu, pridobili več produkta.

Pri diplomskem delu smo pričakovali težave pri eksperimentalnem delu, in sicer pri sami depolimerizaciji PET oz. sintezi tereftalamidnih spojin. V primeru, da PET, katalizator in amini ne bi reagirali, ne bi dobili ustrezne tereftalamidne spojine.

Težave smo pričakovali tudi pri čiščenju in izolaciji produkta.

Ob pripravi diplomskega dela smo:

- zbirali, pregledali in študirali literaturo s področja recikliranja materiala PET,
- pripravili vzorec materiala PET (plastenke) – jih oprali, posušili in zmleli,
- naredili sintezo tereftalamidnih spojin oz. izvedli depolimerizacijo PET z aminolizo,
- izvedli meritve diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC), termogravimetrične analize (TGA) in infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR).
- ovrednotili dobljene rezultate.

Odpadni PET za vzorec smo pripravili na Fakulteti za tehnologijo polimerov. Sintezo tereftalamidnih spojin oz. depolimerizacijo PET z aminolizo smo izvedli v Laboratoriju za sintezo polimerov. Produktu smo določili tališče z metodo DSC, izvedli smo tudi termogravimetrično analizo ter FTIR.

1.3 Kratak opis celotnega dela

Diplomska naloga je sestavljena iz petih glavnih poglavij, to so teoretični del, eksperimentalni del, rezultati in diskusija ter sklep. V teoretičnem delu diplomskega dela smo na kratko predstavili PET, njegove lastnosti, uporabo, sintezo in metode, s katerimi smo okarakterizirali naše produkte. Malo bolje smo obrazložili reciklažo, saj je aminoliza ena od metod kemične reciklaže. V eksperimentalnem delu smo popisali kemikalije, ki smo jih uporabili pri reakciji, opisali sintezo, čiščenje in sušenje produktov ter predstavili, kako smo pripravili vzorce za vsako metodo karakterizacije in opisali potek karakterizacije s posamezno metodo. V poglavju rezultati in diskusija smo s pomočjo tabel, grafov in slik prikazali rezultate sintez in karakterizacij ter rezultate komentirali. V sklepu smo povzeli rezultate in ugotovitve ter jih povezali s cilji in hipotezami.

2 TEORETIČNI DEL

Nedavni napredek pri preoblikovanju biomase je omogočil, da se poli(etilen tereftalat) (PET), ki je pogosto uporabljen termoplast, obravnava kot polimer na biološki osnovi. Zaradi vse večje proizvodnje PET je prisotna zaskrbljenost glede ravnanja s produkti, ko enkrat postanejo odpadki [1].

Naravni polimeri (celuloza, škrob, kavčuk, beljakovine itd.) in sintetični polimeri (polivinil klorid – PVC, polipropilen – PP, polietilen – PE, polistiren – PS, polietilen tereftalat – PET itd.), se razlikujejo v tem, da so naravni polimeri biorazgradljivi in zato manj trajni, sintetični polimeri pa imajo, zaradi skoraj popolne odpornosti na biorazgradnjo, dolgo življenjsko dobo [2].

Ocenjujejo, da je bilo doslej proizvedenih več milijard ton plastike [3]. Zaradi trenda uporabe se je leta 1987 začela množična proizvodnja plastenke za enkratno uporabo, za kar se je tistega leta porabilo več kot 700 milijonov kilogramov PET-a [2]. Zaradi znatnega povečanja količine odpadnih plastenke sta se začela uporabljati dva načina recikliranja: prvi je konvencionalno recikliranje, ki je postopek recikliranja z uporabo postopkov mletja, pranja in površinskega sušenja ponovno zbranih PET plastenke. Izhodni materiali tega postopka se uporabljajo za neprehrambene namene. Drugi je koncept »od plastenke do plastenke« (ang. bottle to bottle), ki je sistem, pri katerem se zbrane plastenke PET po porabi uporabijo za proizvodnjo nove embalaže iz PET predvsem za pijače, kar je mogoče z uporabo tako imenovanih super čistih postopkov recikliranja. Razvoj tega koncepta so zaradi ekoloških in tržnih razlogov spodbujala tudi podjetja, ki proizvajajo brezalkoholne pijače. Leta 1991 je bil v ZDA odobren prvi postopek recikliranja PET po porabi v aplikacijah za neposredni stik s hrano [4].

Raznolika uporaba PET izdelkov je povzročila nastajanje velike količine odpadkov iz PET, ki vključujejo odpadke iz proizvodnje polimerov in izdelke po izteku njihove življenjske dobe [2]. Zaradi vse večje porabe in nerazgradljivosti je odstranjevanje odpadkov PET povzročilo resne okoljske in gospodarske težave, zato je ravnanje z njimi postalo pomembno družbeno vprašanje [5]. Odlaganje na odlagališča in sežiganje odpadne plastike je znatno prispevalo k emisijam CO₂, zato je recikliranje odpadkov PET na okolju prijazen način edina rešitev [3]. Za recikliranje odpadnega PET se uporabljajo različne metode recikliranja: primarno ali "v obratu", sekundarno ali mehansko, terciarno ali kemično in kvarterno, ki vključuje pridobivanje energije. Izmed naštetih metod je le kemično recikliranje usklajeno z načeli trajnostnega razvoja, saj vodi do nastanka novih monomerov, ki jih lahko uporabimo za sintezo drugih polimerov [5].

2.1 Kaj je PET in njegove lastnosti

Poli(etilen tereftalat), ki je četrti najbolj zastopan polimer na svetu [3], velja za enega najpomembnejših termoplastičnih poliestrov, ki se trenutno uporabljajo, in je v zadnjih nekaj desetletjih doživel velik porast uporabe [6].

Uvršča se med polkristalinične polimere, njegovo kristaliničnost lahko povečamo z dodajanjem modifikacijskih dodatkov ali s toplotno obdelavo. Pri segrevanju nad 72 °C se iz togega, steklu podobnega stanja spremeni v gumijasto elastično obliko, v kateri se lahko polimerne verige raztegnejo in poravnajo v eno smer, da nastanejo vlakna, ali v dve smeri, da nastanejo filmi in platenke. Če ga hranimo v raztegnjeni obliki pri temperaturi nad 72 °C, počasi kristalizira, material postane netransparenten in manj prožen. Takrat govorimo o kristaliničnem PET. Če se talina hitro ohladi, ko je še vedno v raztegnjenem stanju, se verige zamrznejo v svoji prvotni orientaciji. Tako dobljeni material je izredno čvrsta plastika, značilna za platenke PET [4].

PET ima odlično natezno in udarno trdnost, kemično odpornost, prozornost, obdelovalnost, sposobnost obarvanja in dobro toplotno stabilnost [7]. Njegove lastnosti so zapisane v tabeli 1.

Tabela 1: Lastnosti PET-a [7]

Lastnosti	Vrednost
Molekulska masa (ponavljajoča enota)	192 g/mol
Gostota	1,41 g/cm ³
Talilna toplota	166 J/g
Temperatura taljenja	265 °C
Temperatura steklastega prehoda	69 – 85 °C
Modul elastičnosti (Youngov modul)	1700 MPa
Udarne trdnost	90 J/m

2.2 Uporaba PET

PET se uporablja za pripravo različnih izdelkov, ki se močno razlikujejo po svojih fizikalnih lastnostih in končni uporabi [2]. Zaradi izjemne trajnosti, toplotnih in reoloških lastnosti se uporablja za različne namene, kot so gospodinjska oprema, elektronika, za magnetofone in videotrake [8], za avtomobilske dele, športne izdelke in tekstil. Na področju embalaže za živila je PET postal najpogostejša izbira, zlasti za embalažo za pijače, saj so se platenke, ki so izdelane iz teh materialov, močno razširile. Predvsem zaradi svoje prozornosti, podobne steklu [4], visoke odpornosti teh platenk proti razbitju, temperaturi in difuziji plinov, majhne teže in nižje cene v primerjavi z drugimi embalažnimi materiali, kot so steklo in kovine [8].

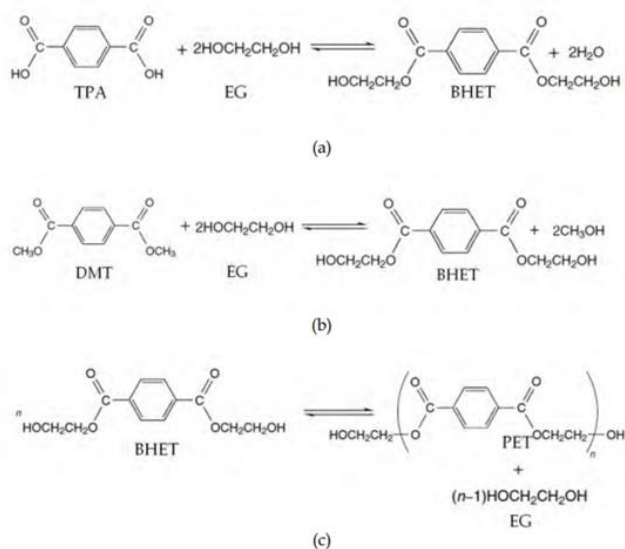
2.3 Sinteza PET

Proizvodnja PET vlaken se je začela v šestdesetih letih prejšnjega stoletja in od takrat je svetovno povpraševanje hitro naraščalo po stopnji 8,3 % na leto [2].

Proizvodnja oz. sinteza PET lahko poteka z dvema različnima reakcijama. Reakcijska shema sinteze PET je prikazana na sliki 1. Pogosteje se uporablja reakcija esterifikacije, kjer pri temperaturi med 240 °C in 260 °C in tlaku 300 - 500 kPa, etilen glikol (EG) reagira s tereftalno kislino (TPA). Produkt postopka je bis(hidroksietil) tereftalat (BHET). Sledi stopnja predpolimerizacije, pri kateri se bis (hidroksietil) tereftalat polimerizira do stopnje polimerizacije (DP) vrednosti vse do 30. Reakcija predpolimerizacije poteka pri temperaturi 250 °C - 280 °C in tlaku 2 - 3 kPa. Tretji korak je postopek polikondenzacije, pri katerem se DP poveča na 100. Reakcija poteka pri temperaturi 280 °C - 290 °C [9] oz. 270 °C - 285 °C [10] in 50 - 100 Pa. S tem načinom sinteze se proizvede nizkomolekularni PET, ki se uporablja tam, kjer ni zahtevana visoka molekulska masa [7].

Zahtevani visokomolekularni PET se proizvede v drugi fazi polimerizacije, ki poteka v trdnem stanju pri nižjih temperaturah (med 200 °C in 240 °C). Pri tem se učinkovito odstranijo vse hlapne nečistoče, kot so acetaldehid, prosti glikoli in voda. Visoka molekulska masa je bistvena za dobre mehanske lastnosti, ki zagotavljajo togost, žilavost in odpornost proti lezenju, hkrati pa zagotavljajo zadostno prožnost, da je odporen proti trganju in lomljenju pod pritiskom [11].

Proizvajalci PET-a so v zadnjih letih raje proizvajali kopolimer PET (npr. PET, modificiran z izoftalno kislino). Steklenice PET se običajno izdelujejo iz kopolimernega PET zaradi njegove manjše kristaliničnosti, boljše plastičnosti, lažje predelave in boljše prozornosti [7].



Slika 1: Reakcijska shema sinteze PET. Najprej nastane BHET pri reakciji TPA in EG (a) ali pri reakciji DMT in EG (b) ter na koncu polimerizira v PET (c) [4]

2.4 Reciklaža PET

Naravno počasno razpadanje materiala PET in slabo ravnanje z njim sta pri odlaganju po uporabi povzročila veliko nevarnost za okolje. Glede na vse večjo proizvodnjo in

uporabo tega materiala ima recikliranje pomembno vlogo pri zmanjševanju količine odpadkov s pretvorbo v nove kemikalije, monomere in druge izdelke z dodano vrednostjo [6].

Industrija recikliranja odpadnega PET se je začela razvijati zaradi okoljskega pritiska za izboljšanje ravnanja z odpadki, saj poraba na svetovni ravni močno narašča [12]. V naravnih razmerah je PET nerazgradljiva plastika, saj ni znan noben organizem, ki bi lahko njegove razmeroma velike molekule razgradil in porabil kot hrano. Za biološko razgradnjo PET so potrebni zapleteni in dragi postopki [7]. Vendar velja za enega od materialov, ki jih je najlažje reciklirati, po vrednosti odpadnega materiala za recikliranje pa je na drugem mestu za aluminijem. Zato je recikliranje PET eno najuspešnejših in najbolj razširjenih med reciklirani polimerov [4]. Po drugi strani pa nove in cenejše tehnologije za recikliranje PET prinašajo dodano vrednost industriji recikliranja PET, saj industriji zagotavljajo cenejši PET [7].

Recikliranje PET ni le delna rešitev problema trdnih odpadkov, temveč prispeva tudi k ohranjanju petrokemičnih surovin in energije. Izdelki iz reciklirane plastike lahko prinesejo 50 - 60 odstotni prihranek sredstev v primerjavi z izdelavo enakega izdelka iz primarnega granulata. Kljub temu je Frank Welle, vodja poslovnega razvoja za embalažo na inštitutu v Nemčiji, opozoril da glavna gonilna sila pri recikliranju PET ni zmanjševanje stroškov, temveč sprejemanje etike trajnosti v poslovnem sektorju in skrb za okolje [4].

Metode recikliranja PET je mogoče razvrstiti v štiri skupine, in sicer primarno, sekundarno, terciarno in kvarterno recikliranje [4].

2.4.1 Primarno recikliranje

Primarno recikliranje, znano tudi kot ponovno ekstrudiranje, je najstarejši način recikliranja PET [4]. Gre za recikliranje čistih, nekontaminiranih industrijskih odpadkov. Reciklirani ostanki ali odpadki se ali zmešajo s primarnim materialom, da se zagotovi kakovost izdelka, ali pa se uporabijo kot drugorazredni material. Ta postopek je enostaven in ga odlikujejo nizki stroški [13].

2.4.2 Sekundarno recikliranje – mehansko recikliranje

Mehansko recikliranje je običajno sestavljeno iz več stopenj, kot so sortiranje, granulacija, flotacija, pranje, sušenje, ekstrudiranje in peletiranje PET [6]. Pri sortiranju se plastenke PET ločijo od platenk iz PVC, PE in druge plastične embalaže. Po sortiranju se PET zmelje v kosmiče (ang. flakes) za enostavnejšo predelavo. Po mletju sledi pranje PET kosmičev, ki lahko poteka na dva načina, to je vodno pranje ali pranje s topilom. Sušenje je bistven korak pri recikliranju PET. Zmanjšanje vsebnosti vlage v PET kosmičih zmanjša učinek hidrolitične razgradnje in poveča trdnost taline. Pred dovajanjem v ekstruder se PET kosmiče (z uporabo sušilnikov) suši 6 ur pri 170 °C, da na koncu vsebujejo največ 50 ppm vode. PET kosmiče je v ekstruderju mogoče

predelati v uporaben granulat. Vendar ima proizveden granulat zaradi prisotnih nečistoč nizko molekulsko maso [7].

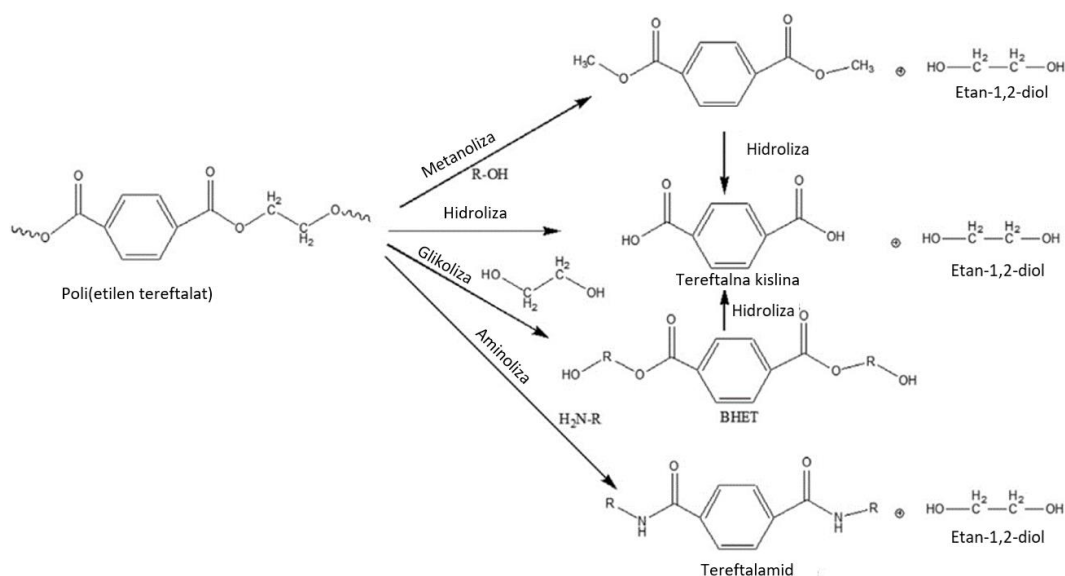
Glavna prednost mehanskega recikliranja PET je dejstvo, da je postopek razmeroma enostaven, okolju prijazen in zahteva nizko naložbo. Glavne pomanjkljivosti mehanskega recikliranja so zmanjšanje molekulske mase med predelavo [1], zmanjšanje viskoznosti taline, nečistoče, porumenelost polimera, kar je posledica reakcij oksidacije [13], ter da preostali kovinski katalizatorji, ki se uporabljajo pri proizvodnji PET, poslabšajo fizikalne lastnosti PET (viskoznost in prozornost) [7].

Z mehanskim recikliranjem lahko iz odpadnih plastenk PET dobimo folije, plošče, embalažo za trakove in vlakna, ki se uporabljajo za vrečke, preučena pa je bila tudi njihova uporaba za izolacijo in talne obloge [8].

2.4.3 Terciarno recikliranje – kemično recikliranje (kemoliza)

Kemično recikliranje (kemoliza) PET se doseže s popolno depolimerizacijo v monomere ali delno depolimerizacijo v oligomere. Med metodami recikliranja je kemično recikliranje edino sprejemljivo v skladu z načeli »trajnostnega razvoja«, saj vodi do nastanka surovin, iz katerih je polimer prvotno pridobljen [4].

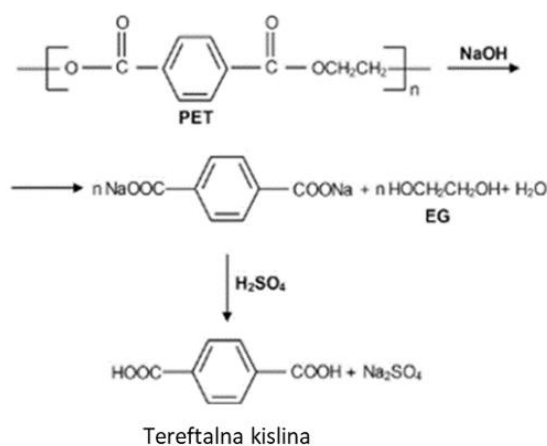
Kemoliza ima pomembno prednost pri izvajanju solvolitičnih reakcij cepljenja verig, kar omogoča proizvodnjo številnih izdelkov z dodano vrednostjo. Pri reakcijah solvolize se PET razgradi z uporabo različnih topil, kot so voda, amini, alkohol, kisline, glikoli itd., pri čemer nastanejo uporabni stranski proizvodi. Kemolizni procesi za PET (prikazani na sliki 2) se v glavnem delijo na naslednje: hidroliza, metanoliza, glikoliza aminoliza in amonoliza [6].



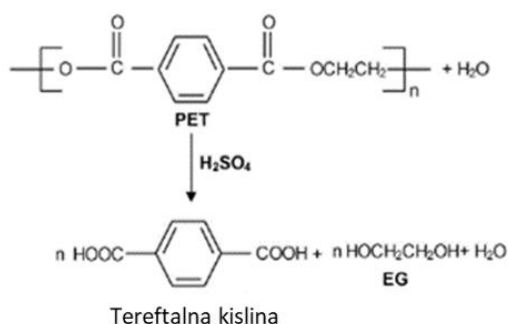
Slika 2: Različni načini kemičnega recikliranja materiala PET [6]

Hidroliza

Hidroliza vključuje depolimerizacijo PET v tereftalno kislino in etilen glikol z dodajanjem vode v kislem, alkalnem ali nevtralnem mediju. Produkti hidrolize se lahko uporabijo za proizvodnjo primarnega PET ali pa se pretvorijo v dražje kemikalije, kot je oksalna kislina [4]. Glavna pomanjkljivost te metode je uporaba visoke temperature (200 °C - 250 °C) in tlaka (1,4 - 2 MPa) ter dolg čas, ki je potreben za popolno depolimerizacijo. Za proizvodnjo recikliranega PET, za uporabo v živilski industriji, se hidroliza ne uporablja pogosto. Razlog je težavnost pridobivanja monomera TPA, ki zahteva številne korake, da se doseže zahtevana čistost. Izvaja se več vrst hidrolize PET to so alkalna hidroliza - uporaba vodne raztopine NaOH ali KOH (slika 3), kislina hidroliza - izvaja se s koncentrirano žveplovo kislino H₂SO₄ (slika 4) in nevtralna hidroliza - uporaba vode ali vodne pare [13].



Slika 3: Alkalna hidroliza [13]

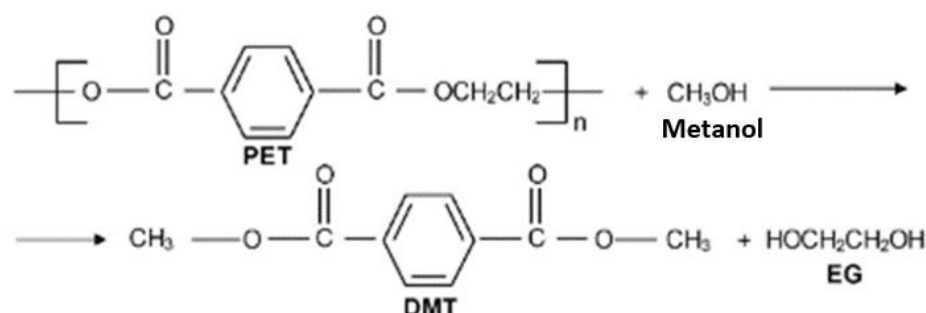


Slika 4: Kislina hidroliza [13]

Metanoliza

Metanoliza je razgradnja PET z metanolom pri visokih temperaturah (180 °C in 280 °C) in visokih tlakih (2 do 4 MPa), pri čemer sta glavna produkta dimetil tereftalat (DMT) in etilen glikol (EG). Reakcijska shema metanolize PET je prikazana na sliki 5. Metanoliza se uporablja za odpadne steklenice, odpadna vlakna, uporabljene folije in

rastlinske odpadke. Slabosti metode so visoki stroški, povezani z ločevanjem in prečiščevanjem mešanice reakcijskih produktov (glikolov, alkoholov in derivatov ftalatov). Glavna pomanjkljivost je povezana s težnjo vseh novih postopkov proizvodnje PET, da se kot surovina namesto DMT uporablja TPA. Pretvorba DMT, ki nastane pri hidrolizi, v TPA znatno poveča stroške postopka metanolize [4].

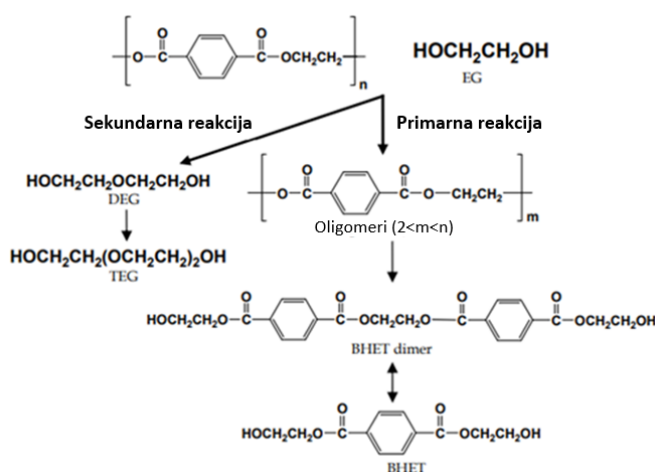


Slika 5: Metanoliza PET [4]

Glikoliza

Glikoliza (slika 6) se izvaja z etilen glikolom za proizvodnjo bis (2-hidroksietil) tereftalata (BHET) in drugih PET glikolitov, ki se lahko uporabljajo za proizvodnjo nenasičenih smol, poliuretanskih pen, kopoliestrov in akrilnih premazov. Kot topilo pri glikolizi PET se lahko uporabljajo tudi dietilen glikol, trietilen glikol, propilen glikol ali dipropilen glikol. Glikoliza je najpreprostejši, najstarejši in stroškovno najugodnejši postopek. Zaradi teh razlogov je bilo glikolizi PET posvečeno veliko pozornosti, objavljena so bila številna dela, v katerih so proučili potek v širokem temperaturnem in časovnem razponu [4].

Študije so pokazale, da je glikoliza brez katalizatorja zelo počasna, poleg tega popolne depolimerizacije PET v BHET ni mogoče doseči. Prav tako se pridobi končni produkt, ki poleg monomera BHET vsebuje še precej drugih oligomerov. [13].

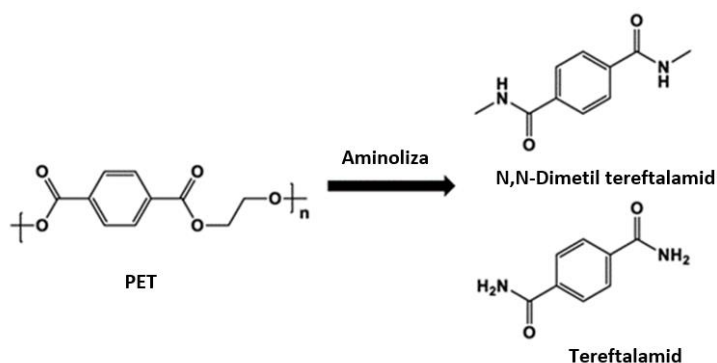


Slika 6: Glikoliza PET [4]

Aminoliza

Aminoliza je ena od metod kemične razgradnje PET, ki je v primerjavi z drugimi tehnikami malo manj raziskana. Je postopek depolimerizacije odpadnega PET z uporabo različnih aminov [13]. Reakcijska shema je prikazana na sliki 7.

Pri aminolizi PET nastanejo diamidi TPA, ki so znani kot bis(2-hidroksi etilen) tereftalamid (BHETA). V večini opisanih postopkov aminolize PET je bil polimer v obliki prahu ali vlaken. Reakcija je potekala z uporabo vodnih raztopin primarnih aminov, najpogosteje metilamina, etilamina in etanolamina, v temperaturnem območju od 20 °C do 100 °C [13].



Slika 7: Aminoliza PET [14]

Amin je derivat amonijaka (NH_3), v katerem je ena ali več N-H vezi nadomeščena z vezjo na ogljikov atom. Glede na to, koliko ogljikovih atomov je neposredno vezanih na dušik, se amini delijo na primarne, sekundarne ali terciarne. Amini so običajno srednje močne baze in dobri nukleofili. Pri tej diplomski nalogi smo uporabili naslednje amine: etilendiamin, 1,4-diaminobutan, 1,6-diaminoheksan.

Produkt reakcije aminolize PET so diamidi tereftalne kisline, ki se uporabljajo za polimerizacijske reakcije, kot so priprava ojačevalcev trdote epoksidnih smol in za sintezo toge poliuretanske pene itd [13]. Izkoristek in čistost proizvodov sta pri postopku aminolize na splošno visoka in omogočata sintezo uporabnih proizvodov z več kemijskimi reakcijami. Znano je, da se delna aminoliza uporablja za izboljšanje lastnosti PET pri proizvodnji vlaken [11].

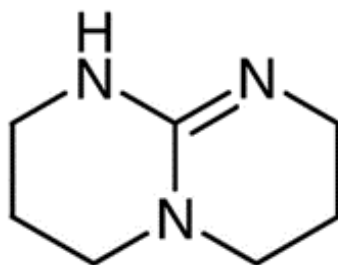
Shukla in Harad sta uporabila etanolamin za aminolizo odpadnih materialov PET v molarnem razmerju 1:6 (PET:etanolamin) 8 h v prisotnosti različnih katalizatorjev (ocetna kislina, natrijev acetat in kalijev sulfat).

Tawfik in Eskander sta raziskala razgradnjo odpadnega PET z aminolizo z etanolaminom (EA) v prisotnosti dibutil kositrovega oksida (DBTO) kot katalizatorja. Iz rezultatov karakterizacije so ugotovili, da so kot produkt pridobili bis(2-hidroksietil) tereftalamid (BHETA) [11].

Hoang in sodelavci so izvedli aminolizo že uporabljenega PET z etilen diaminom (EDA) brez dodatka katalizatorja. Kosmiči PET so 17 h reagirali z EDA pri 100 °C in potem pod refluxom 3 h z dodatkom metanola. Reakcijsko zmes so ohladili, sprali, filtrirali ter 24 h sušili v vakuumskem sušilniku pri 60 °C. Za odstranjevanje hlapnih snovi v filtratu so uporabili rotavapor. Viskozni material se je rekrystaliziral in so ga nato filtrirali, sprali in 24 h sušili v vakuumskem sušilniku. Rekrystalizacijo trdnega materiala so opravili iz dimetilsulfoksida [12].

Cata in sodelavci so izvedli aminolizo odpadkov PET s pomočjo organskega katalizatorja, 1,5,7-triazabicyklo [4.4.0] dec-5-ena (TBD). Odpadne plastenke so sprali z vodo, posušili in drobili do velikosti 3 mm. Uporabili so različne amine in pogoje obdelave, kar je privedlo do nastanka različnih spojin TPD. Reakcija je potekala v Schlenkovi liniji z različnimi količinami dodanih PET kosmičev, amina in TBD, v dušikovi atmosferi, pod različnimi temperaturnimi in časovnimi pogoji, produkte pa so izprali in filtrirali z različnimi topili. Prefiltrirani proizvod so vakuumsko posušili, pri čemer so pridobili proizvod v obliki belega prahu z različnimi izkoristki [12]. S tem postopkom so pridobili bis(2-hidroksietil) tereftalamid (BHETA). Slednjemu postopku podobno smo izvedli eksperimentalni del diplomskega dela.

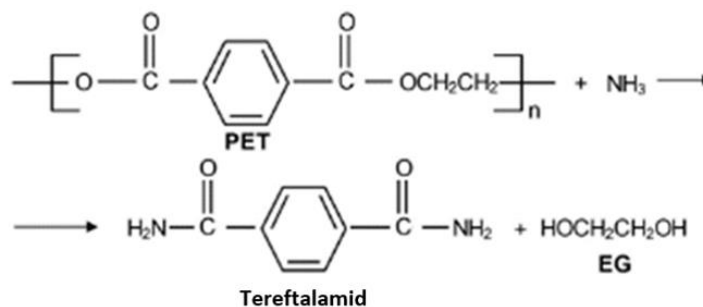
Gupta in sodelavci so uporabili katalizator 1,5,7 – triazabicyklo [4.4.0] dec-5-en (TBD), prikazan na sliki 8, ki je organska spojina z molekularno formulo $C_7H_{13}N_3$ z molekularno maso 139,20 g/mol. TBD je relativno močna baza, ki je pri 20 °C bel prah s čistostjo 98 %. Njegova temperatura taljenja je od 128 °C do 133 °C [14].



Slika 8: Katalizator 1,5,7 - triazabicyklo [4.4.0] dec-5-en [15]

Amonoliza

Pri amonolizi nastane tereftalamid z delovanjem amonijaka na PET. Postopek poteka 1 do 7 ur pod tlakom približno 2 MPa in pri temperaturi od 120 °C do 180 °C. Po končani reakciji se nastali amid prefiltrira, spere z vodo in posuši pri temperaturi 80 °C. Čistost produkta je najmanj 99 %, izkoristek pa nad 90 % [13]. Amonoliza poteka počasneje od aminolize in običajno zahteva uporabo katalizatorja, da se poveča hitrost razgradnje [14]. Reakcijska shema amonolize PET je prikazana na sliki 9.



Slika 9: Amonoliza PET [13]

2.4.4 Kvarterno recikliranje

Kvarterno recikliranje je pridobivanje energije iz plastičnih odpadkov s sežiganjem. Kadar so zbiranje, sortiranje in ločevanje plastičnih odpadkov problematični ali ekonomsko neupravičeni ali pa je ravnanje z odpadki strupeno in nevarno, je najboljša možnost ravnanja z odpadki sežig, s katerim se kemična energija, shranjena v plastičnih odpadkih, pretvori v toplotno energijo. Vendar velja, da je to ekološko nesprejemljivo zaradi morebitnih tveganj za zdravje zaradi strupenih snovi, ki lahko pri tem nastajajo [4].

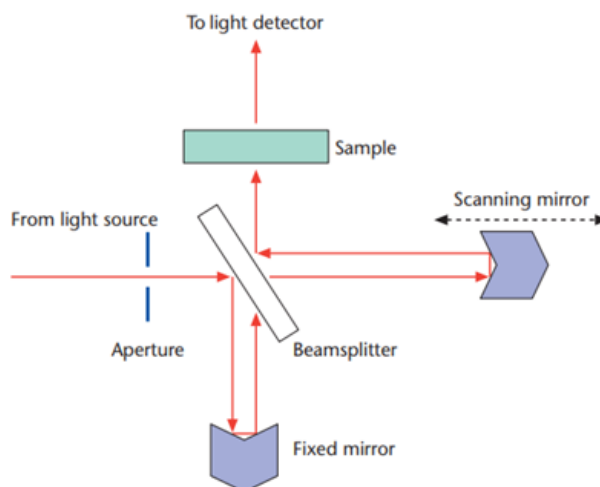
2.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Toplotne prehode merimo s spremembami v lastnostih v odvisnosti od temperature (specifični volumen, specifična toplota, mehanske lastnosti itd.). Med najpomembnejšimi instrumentalnimi tehnikami je diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), meritve se izvajajo v skladu s standardom ISO 11357. Poznamo dve vrsti kalorimetrov: s kompenzacijo moči (powercompensated DSC), ki meri razliko v toplotnem toku med vzorčno in referenčno celico, in DSC, ki meri razliko v temperaturi med obema celicama (heat flux DSC), ki se nato uporabi za izračun razlike v toplotnem toku. Temperaturno območje meritev je od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z DSC dobimo več vrst informacij: T_g , T_m , specifično toploto (c_p), talilno entalpijo (ΔH_m), entalpijo kristalizacije (ΔH_c), entalpijo polimerizacije (ΔH_r), zamreževanja (ΔH_r) ali razpada (ΔH_d) [16].

2.6 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) je tehnika, ki se uporablja za pridobivanje infrardečega spektra absorpcije ali emisije trdne snovi, tekočine ali plina. FTIR spektrometer hkrati zbira spektralne podatke visoke ločljivosti v širokem spektralnem območju [17]. Osnovno delovanje infrardečega spektrometra s Fourierjevo transformacijo (prikazano na sliki 10) je razdelitev vhodnega infrardečega svetlobnega žarka na dva posamezna žarka z optičnim razdelilnikom žarka, nato spreminjanje razlike optične poti med tema dvema žarkoma s premičnim zrcalom za en žarek in fiksnim zrcalom za drugega ter rekombinacija obeh ločenih žarkov z optičnim združevalnikom, da pride do interference [18]. Ko obsevamo vzorec z

infrardečo svetlobo, vezi preidejo v višje energetske stanje, saj pride do vibracije vezi in jih tako vzbudimo. Obsevamo z različnimi valovnimi dolžinami. Pri infrardeči svetlobi merimo absorpcijo infrardeče svetlobe. Ko IR sevanje prehaja skozi vzorec, nekaj sevanja absorbira vzorec, nekaj pa prehaja skozi (se prenese). Nastali trak na detektorju je spekter, ki predstavlja molekularni "prstni odtis" vzorca. Uporabnost infrardeče spektroskopije se pojavi, ker različne kemične strukture (molekule) proizvajajo različne spektralne prstne odtise. Različni materiali imajo različne vezi in vsaka vez pri določeni valovni dolžini absorbira različno svetlobo - lahko določimo kemijsko sestavo vzorca [17]. Signal detektorja v odvisnosti od razlike optičnih poti med zrcali je interferogram. Po hitri Fourierjevi transformaciji dobimo infrardeči spekter [18].



Slika 10: Osnovno delovanje infrardečega spektrometra s Fourierjevo transformacijo [18]

FTIR ima v primerjavi z drugimi spektroskopskimi tehnikami več prednosti - to so hkratno snemanje spektrov v širokem spektralnem območju s poljubno ločljivostjo; velika optična prepustnost, ker se namesto ozke reže kot pri običajnih spektrometrih uporablja krožna odprtina, in zelo natančna optična kalibracija z uporabo frekvenčno stabiliziranega referenčnega laserja za določitev razlike v optični poti med dvema svetlobnima snopoma. Čeprav se je FTIR sprva uporabljal predvsem za preučevanje majhnih anorganskih molekul, se je v zadnjih 20 letih razširil na biološke molekule, npr. za študije sekundarne strukture encimov, nukleinskih kislin, lipidov itd [18].

2.7 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza (TGA) je metoda, s katero ugotavljamo spremembo mase in hitrost spremembe mase vzorca - kot funkcija temperature, časa in atmosfere. Termogravimetrični analizatorji spremljajo in beležijo maso, čas in temperaturo vzorca. Temperaturni program lahko vključuje segrevanje, hlajenje, izotermno zadrževanje ali njihovo kombinacijo. Analizator je sestavljen iz natančne mikrotehnice, povezane s posodo za vzorec v pečici s programatorjem temperature in krmilnikom-termo-tehniko.

Tehtnica stehta vzorec v zaprti peči. Najpogosteje se TGA uporablja za preučevanje sestave kompleksnih materialov in napovedovanje njihove termične stabilnosti preko kontinuiranega spremljanja mase vzorca tekom kontrolirane spremembe temperature in/ali atmosfere (sestave in tlaka). Tako se lahko analizirajo materiali, katerih masa se zmanjšuje ali povečuje zaradi desorpcije ali absorpcije hlapnih snovi, razpada, oksidacije ali redukcije. Kvantitativno določamo izgubo vlage, topila, mehčala, nezreagiranih monomerov, razgradnjo polimerov, njihovo pirolizo ali oksidacijo, določamo delež anorganskih polnil ipd. [19].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

V laboratoriju za sintezo polimerov smo pripravili 18 vzorcev, ki so prikazani v tabeli 2. Vzorci se med seboj razlikujejo v molskem razmerju med PET-om in amini, uporabili smo 3 različne amine, in sicer etilendiamin, 1,4-diaminobutan in 1,6-diaminoheksan. Prav tako se vzorci razlikujejo v tem, ali je bila reakcija depolimerizacije izvedena s PET kosmiči ali PET reciklatom. Kot produkte naj bi dobili različne tereftalamide, in sicer bis (2-aminoetil)tereftalamid (BAETA), ki ga pridobimo pri reakciji med PET-om in etilendiaminom; bis (4-aminobutil)tereftalamid (BABTA), ki ga pridobimo pri reakciji med PET-om in 1,4-diaminobutanom ter bis (6-aminoheksil)tereftalamid (BAHTA), ki ga pridobimo pri reakciji med PET-om in 1,6-diaminoheksanom.

Tabela 2: Oznake vzorcev, reaktanti in molsko razmerje reaktantov v vzorcih

Oznaka vzorcev v laboratoriju	Oznaka vzorcev v diplomski nalogi	Polimer	Reagent	Molsko razmerje (polimer : reagent)
822_2023_0088-1	Vzorec 1	PET kosmiči	etilendiamin	1:16
822_2023_0088-2	Vzorec 2	PET kosmiči	1,4-diaminobutan	1:16
822_2023_0088-3	Vzorec 3	PET kosmiči	1,6-diaminoheksan	1:16
822_2023_0088-4	Vzorec 4	PET kosmiči	etilendiamin	1:4
822_2023_0088-5	Vzorec 5	PET kosmiči	1,4-diaminobutan	1:4
822_2023_0088-6	Vzorec 6	PET kosmiči	1,6-diaminoheksan	1:4
822_2023_0088-7	Vzorec 7	PET kosmiči	etilendiamin	1:8*
822_2023_0088-8	Vzorec 8	PET kosmiči	1,4-diaminobutan	1:8*
822_2023_0088-9	Vzorec 9	PET kosmiči	1,6-diaminoheksan	1:8*
822_2023_0088-10	Vzorec 10	PET kosmiči	etilendiamin	1:16*
822_2023_0088-11	Vzorec 11	PET kosmiči	1,4-diaminobutan	1:16*
822_2023_0088-12	Vzorec 12	PET kosmiči	1,6-diaminoheksan	1:16*
822_2023_0088-13	Vzorec 13	PET reciklat	etilendiamin	1:16*
822_2023_0088-14	Vzorec 14	PET reciklat	1,4-diaminobutan	1:16*
822_2023_0088-15	Vzorec 15	PET reciklat	1,6-diaminoheksan	1:16*
822_2023_0088-16	Vzorec 16	PET reciklat	etilendiamin	1:8*
822_2023_0088-17	Vzorec 17	PET reciklat	1,4-diaminobutan	1:8*
822_2023_0088-18	Vzorec 18	PET reciklat	1,6-diaminoheksan	1:8*

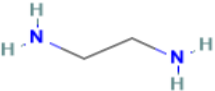
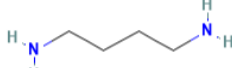
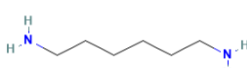
3.1 Materiali

Pri reakciji depolimerizacije smo uporabili PET kosmiče, ki smo jih pridobili iz plastenk za pijačo, ter PET reciklat, ki ga je priskrbela fakulteta. Lastnosti aminov, ki smo jih uporabili, so prikazani v tabeli 3.

Pri sintezi smo uporabili naslednje kemikalije:

- toluen $C_6H_5CH_3$ (Honeywell),
- etanol C_2H_6O , 96 % (KEFO),
- 1,6-diaminoheksan, $C_6H_{16}N_2$, 98 % (Thermo Fisher Scientific),
- 1,4-diaminobutan, $C_4H_{12}N_2$, 99 % (Sigma Aldrich),
- etilendiamin, $C_2H_8N_2$, 99,5 % (Sigma Aldrich),
- katalizator 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-en, $C_8H_{15}N_3$ (Sigma Aldrich).

Tabela 3: Amini, ki smo jih uporabili pri eksperimentalnem delu, in njihove lastnosti [20–22]

	Etilen diamin	1,4-diaminobutan	1,6-diaminoheksan
Molekulska formula	$C_2H_8N_2$	$C_4H_{12}N_2$	$C_6H_{16}N_2$
Kemijska struktura			
Molekulska masa (g/mol)	60,10	88,15	116,20
Temperatura tališča (°C)	8,5	27,5	42
Temperatura vrelišča (°C)	116 -117	158,5	205,0
Gostota pri 25°C (g/cm³)	0,898	0,877	Pri 60 °C 0,799
Izgled	Brezbarvna, viskozna tekočina	Brezbarvna tekočina	brezbarvna kristalinična trdna snov
Vonj	Po amonijaku	Po piperidinu (mešanica amonijaka in popra)	Po piperidinu (mešanica amonijaka in popra)

3.2 Sinteza

Plastenke za pijačo iz PET smo pred uporabo oprali, posušili in razrezali na majhne kvadratke (kosmiče) velikosti 1 cm x 1 cm (prikazano na sliki 11).



Slika 11: Predpriprava PET kosmičev (iz plastenke v kosmiče)

3.2.1 Potek depolimerizacije

V 25 ml bučko smo natehtali PET kosmiče, etilendiamin ter 0,0174 g katalizatorja TBD. V tabeli 4 so prikazane natehtane mase PET kosmičev in etilendiamina za posamezen vzorec. Bučko z reaktanti smo na peščeni kopeli segrevali 1 h ter 1,5 h pri 110 °C, pod dušikovo atmosfero (prikazuje slika 12). Homogeno raztopino smo nato prelili v 50 ml vročega toluena in prefiltrirali. Ostanek smo oprali z etanolom in posušili v vakuumskem sušilniku pri 80 °C, pri čemer smo kot produkt dobili bel prah. Postopek smo ponovili z 1,4-diaminobutanom ter 1,6-diaminoheksanom, pri slednjem smo spremenili čas reakcije in segrevali 2 h ter 2,5 h. Postopek depolimerizacije smo ponovili pri vzorcih 13 - 18 s PET reciklatom.

Pri vzorcih 4, 5 in 6 nam (zaradi neustreznega razmerja med polimerom in reagentom) reakcija ni potekla. To smo opazili, ker se nam polimer ni raztopil v reagentu. Zato smo potem tudi spremenili molsko razmerje med polimerom in reagentom.



Slika 12: Segrevanje bučk v peščeni kopeli

Tabela 4: Natehtane mase reaktantov in čas reakcij

Številka vzorca	Količina kosmičev PET (g)	Količina amina (g)	Čas reakcije (min)
1	0,48	2,42	60
2	0,48	3,56	60
3	0,48	4,66	120
4	1,92	2,42	90
5	1,92	3,56	90
6	1,92	4,66	180
7	1,92	4,84	90
8	1,92	7,12	90
9	1,92	9,32	180
10	0,96	4,84	90
11	0,96	7,12	90
12	0,96	9,32	180
Številka vzorca	Količina reciklata PET (g)	Količina amina (g)	Čas reakcije (min)
13	0,96	4,84	90
14	0,96	7,12	90
15	0,96	9,32	180
16	1,92	4,84	90
17	1,92	7,12	90
18	1,92	9,32	180

3.3 Karakterizacija

Produktom, pridobljenim pri reakcijah, smo določili termične lastnosti s pomočjo termičnih analiznih tehnik DSC in TGA, z metodo FTIR pa smo posneli IR spektre in vzorcem določili kemijsko sestavo vzorca oz. potrdili prisotnost določenih funkcionalnih skupin.

3.3.1 DSC

Pri DSC metodi smo termične lastnosti izmerili PET kosmičem, PET reciklatu in vsem vzorcem, razen vzorcem 4-6, pri katerih reakcija ni potekla. Pred izvedbo meritev v merilni napravi METTLER TOLEDO DSC 2, smo najprej pripravili vzorce. Za pripravo vzorcev smo potrebovali pripomočke, ki so prikazani na sliki 13. Najprej smo starirali lonček ter vanj natehtali vzorec mase 5 do 8 mg. Potem smo lonček zaprli s pokrovčkom, v katerega smo z buciko naredili 3 luknjice, da se niso ujeli plinasti produkti, in ga zatesnili z napravo (stiskalnico), ki je prav tako prikazana na sliki 13.

Vzorci smo postavili na določene pozicije v merilno napravo, ki je prikazana na sliki 14. V programu METTLER STAR smo kreirali metodo, vpisali vse segmente, potrebne za izvedbo meritve, ki so prikazane v tabeli 5, ter izvedli vse meritve. Ko se je ena meritev zaključila, je robot vzel naslednji vzorec in pričel z naslednjo meritvijo. Po končanih meritvah smo pridobili graf za vsak vzorec posebej, na katerem smo na krivulji ohlajanja določili temperaturo ter entalpijo kristalizacije, na krivulji segrevanja pa smo označili vrhove, ki prikazujejo taljenje vzorca.

Tabela 5: Segmenti, potrebni za izvedbo meritev DSC metode

Segmenti	vrednost
Območje segrevanja	25 – 300 °C
Območje ohlajanja	300 – 25 °C
Hitrost segrevanja	10 °C/min
Atmosfera	dušikova
Pretok plina (N ₂)	20 ml/min



Slika 13: Pripomočki za pripravo vzorca za DSC meritev



Slika 14: METTLER TOLEDO DSC 2

3.3.2 FTIR

Pri metodi FTIR smo vse vzorce (razen 4, 5, 6, 10) testirali na infrardečem spektrometru Perkin Elmer Spectrum 65, ki je prikazan na sliki 15, s tehniko merjenja ATR. Območje merjenje je bil $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Vsaka vez pri določeni valovni dolžini absorbira svetlobo in tako smo lahko določili kemijsko sestavo vzorca. Določili smo tudi procent transmittance. Če je transmitanca enaka 100 %, pomeni, da vez prepušča svetlobo; če pa je enaka 0 %, pomeni, da ne prepušča svetlobe. Na spektru vzorca smo najbolj izrazitim vrhovom določili kemijske vezi, ki so prikazane v tabelah v poglavju Rezultati in diskusija.



Slika 15: Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR Spectrometer

3.3.3 TGA

S TGA metodo smo termične lastnosti določili le PET kosmičem, PET reciklatu in vzorcem številka 7, 8, 9, 16 in 17. Razlog za to je, da smo iz reakcij po ostalih recepturah pridobili premalo produkta ter da v določenih primerih reakcija ni potekla. Meritve smo izvajali na merilni napravi METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+, ki je prikazana na sliki 16. Najprej smo lonček starirali, nato smo vanj natehtali 6 do 11 mg vzorca. V programu METTLER STAR smo izbrali merilno metodo in vpisali vse segmente, potrebne za izvedbo meritve, prikazane v tabeli 6, in poslali meritev. Vsaka meritev je trajala približno 36 min, ko se je zaključila, se je morala celica ohladiti. Šele nato smo lahko ponovno tarirali lonček in natehtali nov vzorec. Po končanih meritvah smo pridobili graf za posamezni vzorec in ga uredili. Najprej smo na grafu zgladili krivuljo, naredili odvod krivulje in ponovno zgladili. Določili smo območja razpada vzorca, vrhove razpadov in opredelili, kolikšna masa vzorca je pri vsakem območju razpadla.

Tabela 6: Segmenti, potrebni za izvedbo meritev TGA metode

Segmenti	Vrednost
Območje segrevanja (atmosfera)	25 – 550 °C v dušikovi atmosferi
Hitrost segrevanja	20 °C/min
Izotermni segment (atmosfera)	550 °C v kisikovi atmosferi
Pretok plina (N ₂ , O ₂)	20 ml/min



Slika 16: METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Reakcija depolimerizacije

Po sušenju smo na analizni tehtnici stehali produkte reakcije. Začetne eksperimente (vzorci 1 do 3) smo izvedli z 0,48 g PET, zaradi majhne količine produkta smo se odločili, da reakcijo ponovimo z večjo količino PET (vzorci 10 do 12). Tudi pri ostalih reakcijah smo reakcije izvedli z 1 – 2 g PET. V tabeli 7 so prikazane mase produkta in izkoristki.

Za izračun izkoristka smo najprej izračunali teoretično maso produkta. To smo izračunali po enačbi 1:

$$m(\text{TA}) = \frac{m(\text{PET}) \cdot M(\text{TA})}{M(\text{PET})} \quad (1),$$

pri čemer je:

- $m(\text{PET})$ - masa poli(etilen tereftalata) (g),
- $M(\text{PET})$ - molska masa poli(etilen tereftalata) (g/mol),
- $m(\text{TA})$ - masa tereftalamida (g),
- $M(\text{TA})$ - molska masa tereftalamida (g/mol).

Izkoristke smo izračunali po enačbi 2:

$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 \% \quad (2),$$

pri čemer je:

- η - izkoristek (%),
- m_p - masa praktično (g),
- m_t - masa teoretično (g).

Reakcija s 4 % dodatkom amina (vzorci 4, 5 in 6) ni potekla z nobenim od izbranih aminov, saj se kljub vzdrževanju reakcije pri pravilni temperaturi ter podaljšanju časa reakcije, polimer ni raztopil v reagentih. Zato smo povečali količino amina iz 4-kratne na 8-kratno, kjer pa se je polimer uspešno raztopil v reagentu. Pri 8-kratni količini dodanega amina smo v primeru etilendiamina iz 1,92 g PET kosmičev pridobili 1,54 g BAETA (61 %), v primeru 1,4-diaminobutana iz 1,92 g PET kosmičev pridobili 2,51 g BABTA (82 %), v primeru 1,6-diaminoheksana iz 1,92 g PET kosmičev pridobili 4,09 g BAHTA (113 %). Pri 16-kratni količini dodanega amina smo v primeru etilendiamina iz 0,96 g PET kosmičev pridobili 0,02 g BAETA (1,8 %), v primeru 1,4-diaminobutana iz 0,96 g PET kosmičev pridobili 0,04 g BABTA (2,6 %), v primeru 1,6-diaminoheksana iz 0,96 g PET kosmičev pridobili 3,86 g BAHTA (169 %).

Pri reakcijah s 16-kratno količino amina glede na polimer smo dobili večjo količino produkta le pri vzorcu 12, kjer je reaktant 1,6-diaminoheksan. Ker pri vzorcih 10 in 11

nismo dobili večje količine produkta, smo se odločili, da spremenimo količino amina iz 16 na 8, kar se nam je obrestovalo, saj smo dobili razvidno večje mase produkta. Največ produkta smo dobili pri reakcijah, kjer smo kot reaktant dodali 1,6-diaminoheksan, in sicer je bil izkoristek v primeru 8-kratne količine dodanega amina 113% in 16-kratne količine 169% - v primeru, da smo kot polimer uporabili kosmiče PET. Izkoristek je višji kot 100%, kar je lahko posledica neustreznega spiranja ali neustreznega sušenja vzorca. Razlog za višji izkoristek je verjetno v tem, da so v polimeru ostali ujeti toluen in amini, saj imajo višje vrelišče in je pogosto težava iz polimera odstraniti vse topilo. V primeru uporabe reciklata je bil pri istem razmerju izkoristek reakcije nižji (2,5% pri 8-kratni količini amina in 62,5% pri 16-kratni količini amina).

Tabela 7: Mase vzorcev oz. produktov po sušenju

Vzorec	Masa produkta [g]	Večkratnik dodanega amina proti polimera (mol. razmerje)	Izkoristek [%]
1	0,13	16	20,1
2	0,24	16	30,7
3	0,37	16	41,0
4	0	4	0
5	0	4	0
6	0	4	0
7	1,54	8	61,1
8	2,51	8	82,1
9	4,09	8	112,9
10	0,02	16	1,8
11	0,04	16	2,6
12	3,86	16	169,0
13	0,24	16	19,5
14	0,27	16	17,7
15	1,13	16	62,5
16	2,89	8	115,3
17	1,93	8	62,9
18	0,09	8	2,5

4.2 FTIR

Kot rezultate metode FTIR smo dobili grafe oz. spektre vzorcev s trakovi. Vsakemu spektru smo označili glavne trakove in jim določili vrsto vezi. Opazili smo, da se s povečanjem vsebnosti PET povečuje izrazitost trakov. Prav tako pa smo opazili, da

daljši kot je tereftalamid, bolj je izrazit trak pri valovnem številu okoli 700 cm^{-1} , ki ponazarja CH_2 vez, ter valovnem območju 2800 do 3000 cm^{-1} , ki ponazarja CH vez. Na grafih vidimo, da pri etilendiaminu trak pri tem valovnem številu ni bil izrazit, pri 1,4-diaminobutanu je bil bolj viden, pri 1,6-diaminoheksanu pa je bil zelo izrazit.

4.2.1 PET kosmiči in PET reciklat

V tabeli 8 so zbrani rezultati analize FTIR za PET kosmiče in PET reciklat. Iz tabele razberemo, da so trakovi, ki so značilni za PET, in sicer za O-H (3300 cm^{-1}), za C-H (2918 cm^{-1} , 2945 cm^{-1}), za C=O (1720 cm^{-1}), za C=C (1542 cm^{-1}), za C-O (1240 cm^{-1} , 1316 cm^{-1} , 1339 cm^{-1}) in za CH_2 (725 cm^{-1}).

Tabela 8: Rezultati analize FTIR za PET kosmiče in PET reciklat

PET kosmiči	PET reciklat	Vrsta vezi
3304	3300	O-H
2918	2944	C-H
1714	1721	C=O
1542	1541	C=C
1339	1316	C-O
1241	1240	C-O
723	725	CH_2

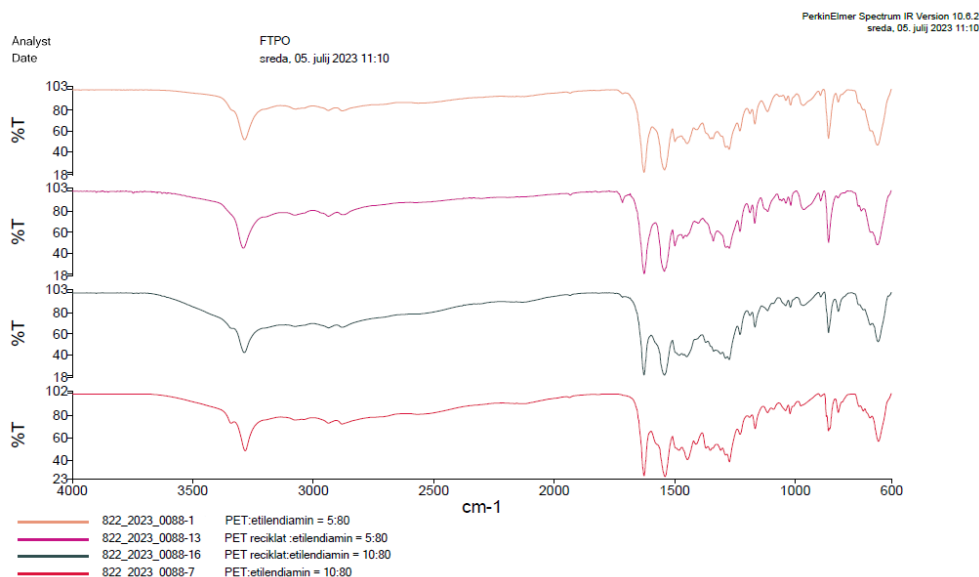
4.2.2 Etilendiamin

V tabeli 9 so podani trakovi in vrste vezi vseh vzorcev, ki jih vsebuje etilendiamin kot enega od reaktantov pri reakciji. Iz rezultatov iz tabele ter iz grafov na sliki 17 razberemo, da so reakcije uspešno potekle, saj so prisotni karakteristični trakovi za BAETA.

Kot je razvidno iz grafa in tabele, so v vzorcu prisotni trakovi, ki so značilni za BAETA, in sicer za N-H (3290 cm^{-1}), za C-H (2937 cm^{-1} , 2880 cm^{-1} , 1448 cm^{-1}), za C=O (1626 cm^{-1}), za deformacijo N-H vezi (1540 cm^{-1}), za deformacijo vodika v benzenu (860 cm^{-1}) in za C-H zunaj ravnine aromatskega pasu (655 cm^{-1}). Če torej primerjamo naš graf (prikazan na sliki 17) ter graf iz članka z naslovom Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with ethylenediamine and characterization of α,ω -diamine products, ki ga je objavil Cuong N. Hoang [23], lahko vidimo, da se pojavljajo trakovi pri enakih valovnih dolžinah. Sklepamo, da smo avtor članka z ekipo in mi pridobili enak produkt sinteze, in sicer bis(2-aminoetil) tereftalamid (BAETA). To pomeni, da je bila naša reakcija oz. depolimerizacija PET-a z etilendiaminom kot topilom uspešna, saj smo kot produkt pridobili ustrezen tereftalamid.

Tabela 9: Rezultati analize FTIR za vzorce, kjer je kot produkt nastal BAETA

Valovna števila (cm ⁻¹)				Vrsta vezi
Vzorec 1	Vzorec 7	Vzorec 13	Vzorec 16	
3286	3284	3292	3298	N-H
2938	2938	2939	2938	C-H
2880	2881	2878	2881	C-H
1626	1626	1626	1627	C=O
1541	1540	1542	1542	deformacija N-H vezi
1448	1446	1499	1449	C-H
860	861	860	860	deformacija H (para substituirani benzen)
657	653	658	655	C-H zunaj ravnine aromatskega pasu



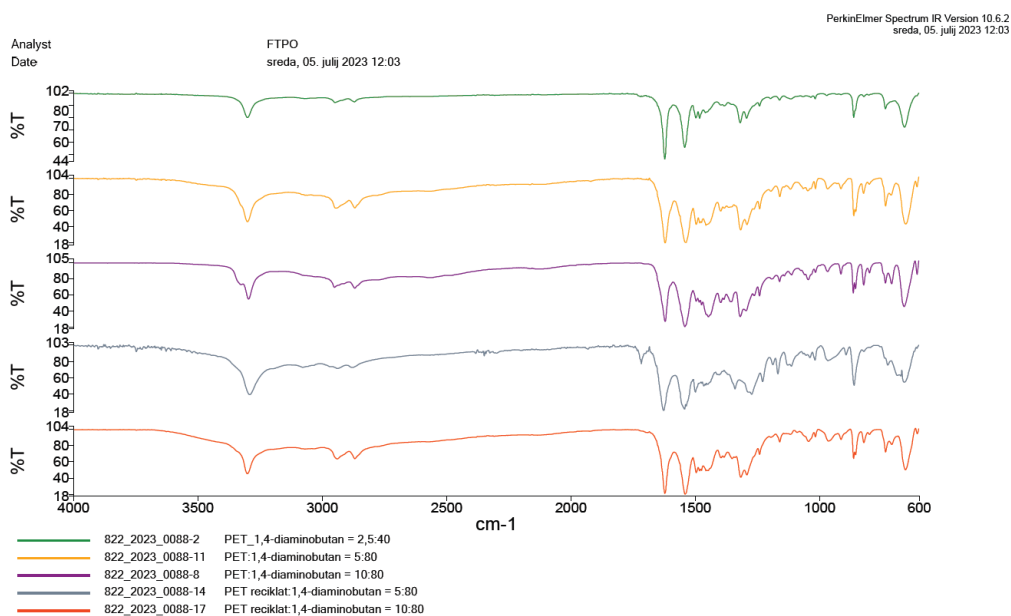
Slika 17: Graf primerjave FTIR spektrov vzorcev z etilendiaminom

4.2.3 1,4-diaminobutan

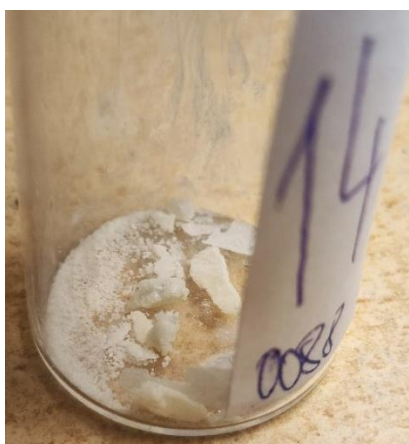
V tabeli 10 so podani trakovi in vrste vezi za vzorce, pripravljene z 1,4-diaminobutanom kot enim od reaktantov pri reakciji. Iz grafa na sliki 18 in tabele je razvidno, da so v vzorcu prisotni trakovi, ki so značilni za BABTA, in sicer trakovi za N-H (3300 cm⁻¹), za C-H (2945 cm⁻¹, 2870 cm⁻¹), za C=O (1622 cm⁻¹), za deformacijo N-H vezi (1540 cm⁻¹), za deformacijo vodika (861 cm⁻¹) in za C-H zunaj ravnine aromatskega pasu (655 cm⁻¹). Glede na prisotnost trakov so bile reakcije uspešne. Izjema je vzorec 14, pri katerem je opazno odstopanje. Opazili smo, da pri reakciji ves reciklat ni zreagirjal (slika 19) ter da smo dobili zelo malo produkta v primerjavi z drugimi vzorci. Sklepamo, da je to razlog za odstopanje vzorca 14 od ostalih vzorcev.

Tabela 10: Rezultati analize FTIR za vzorce, kjer je kot produkt nastal BABTA

Valovna števila (cm ⁻¹)					
Vzorec 2	Vzorec 8	Vzorec 11	Vzorec 14	Vzorec 17	Vrsta vezi
3302	3298	3302	3293	3302	N-H
2950	2952	2943	2942	2941	C-H
2871	2870	2870	2810	2870	C-H
1622	1621	1621	1627	1622	C=O
1542	1541	1537	1543	1541	deformacija N-H vezi
862	864	862	860	862	deformacija H (para substituirani benzen)
658	659	652	659	654	C-H zunaj ravnine aromatskega pasu



Slika 18: Graf primerjave FTIR spektrov vzorcev z 1,4-diaminobutanom



Slika 19: Vzorec št. 14 – produkt v obliki prahu in nezreagirani PET reciklat

4.2.4 1,6-diaminoheksan

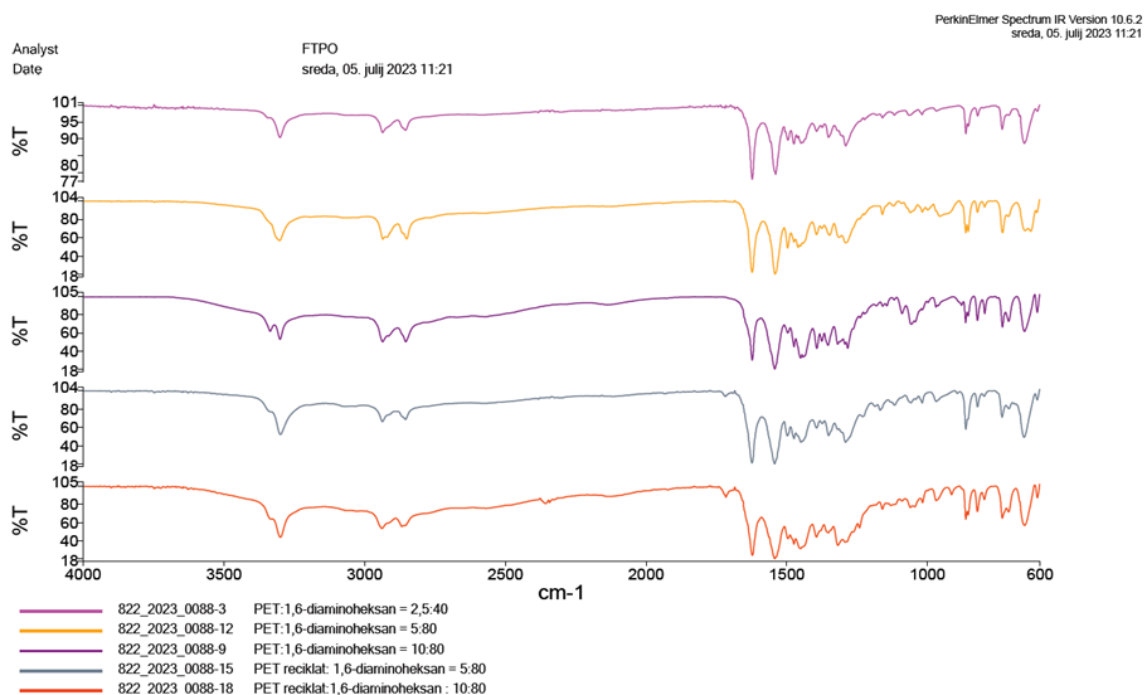
V tabeli 11 so podani trakovi in vrste vezi vzorcev, pripravljenih z 1,6-diaminoheksanom. Kot je razvidno iz grafa in tabele, so v vzorcu prisotni trakovi, ki so značilni za BAHTA, in sicer trakovi za N-H (3302 cm^{-1}), za C-H (2937 cm^{-1} , 2855 cm^{-1}), za C=O (1622 cm^{-1}), za deformacijo N-H vezi (1542 cm^{-1}), za deformacijo vodika (860 cm^{-1}), za CH₂ (732 cm^{-1}) in za C-H zunaj ravnine aromatskega pasu (654 cm^{-1}).

Iz grafa na sliki 20 lahko razberemo nekoliko odstopanje vzorcev 9 in 18, saj se pri valovnem številu okoli 3335 cm^{-1} pojavi dodaten trak, ki predstavlja O-H vez. Sicer je trak vzorca 9 nekoliko bolj izrazit kot pri vzorcu 18, kar je najverjetneje posledica neustreznega sušenja. Vzorca 18 pa enako kot vzorca 14 nismo dobili veliko, saj je reciklat ostal nezreagirani (slika 21).

Glede na primerjave spektrov vzorcev z etilendiaminom ter 1,4-diaminobutanom lahko pri grafu primerjave različnih vzorcev, ki vsebujejo 1,6-diamoniheksan kot enega od reaktantov, opazimo daljšanje verige, ki se izrazi v dodatnem traku pri valovnem številu okoli 730 cm^{-1} .

Tabela 11: Rezultati analize FTIR za vzorce, kjer je kot produkt nastal BAHTA

Valovna števila (cm^{-1})					Vrsta vezi
Vzorec 3	Vzorec 9	Vzorec 12	Vzorec 15	Vzorec 18	
	3337			3335	O-H
3303	3302	3304	3301	3301	N-H
2937	2937	2937	2938	2939	C-H
2856	2855	2852	2856	2869	C-H
1622	1622	1623	1623	1622	C=O
1539	1542	1541	1542	1542	deformacija N-H vezi
862	860	854	862	862	deformacija H (para substituirani benzen)
733	732	732	733	732	CH ₂
654	654	631	655	654	C-H zunaj ravnine aromatskega pasu



Slika 20: Graf primerjave FTIR spektrov vzorcev z 1,6-diaminohexanom



Slika 21: Vzorec št. 18 – nezreagiran PET reciklat

4.3 DSC

Kot rezultat metode DSC smo dobili grafe, za vzorce 3, 7 in 18, so priloženi v prilogi 1.

Rezultate iz grafov za PET kosmiče in PET reciklat smo zbrali v tabeli 12. Iz tabele razberemo, da temperatura kristalizacije PET kosmičev znaša 192,5 °C in je nekoliko višja kot temperatura kristalizacije reciklata, ki je 169,7 °C. Opazimo lahko, da je temperatura taljenja pri obeh oblikah PET skoraj enaka, in sicer znaša za kosmiče 246,2 °C za reciklat pa 249,5 °C.

Tabela 12: Rezultati DSC metode za PET kosmiče in PET reciklat

Vrsta polimera	T_c [°C]	T_m [°C]
PET kosmiči	192,5	246,2
PET reciklat	169,7	249,5

Na termogramih produktov reakcije z amini so poleg signalov za taljene tefertalamidov prisotni endotermni signali, ki so posledica taljenja ali celo izhlapevanja komponent vzorca. Te komponente so najverjetneje uporabljena topila, nezreagirani amini in voda. Opazimo tudi, da je prisoten signal za taljenja PET-a, z vrhom med 264,9 – 277,1 °C. Vendar glede na to, da smo uporabili PET, ki se tali pri temperaturi pod 250 °C, to po vsej verjetnosti ni signal taljenja PET, ampak gre lahko za nek drug efekt (degradacija ali odparevanje).

V nadaljevanju se bomo osredotočili zgolj na prisotnost signalov, ki označujejo tališče sintetiziranih produktov BAETA, BABTA, BAHTA.

Iz literature razberemo, da je temperatura tališča za BAETA v območju 170 °C - 180 °C [23], kar je skladno z rezultati, ki smo jih dobili pri naših vzorcih, in sicer 171,6 °C (vzorec 1), 182,5 °C (vzorec 7) in 167,7 oz. 178,6 °C (vzorec 16). Prisotnost signalov taljenja BAETA potrjuje uspešnost sinteze.

Na termogramih produktov reakcije z 1,4-diaminobutanom so prisotni signali za taljenje BABTA, in sicer pri 177,3 °C (vzorec 2), 173,9 °C (vzorec 8) in 174,9 °C (vzorec 17). Kot navaja Fukushima [1], je temperatura tališča za BABTA 217 °C, avtorji članka [24] pa so pridobili rezultate, da je temperatura tališča BABTA 187 °C. Menijo, da je vzorec BABTA, ki ga je izoliral Fukushima, vseboval več pentamerov kot trimerov, kar je možen razlog za višjo temperaturo taljenja. Iz tega sklepamo, da smo z reakcijo pridobili kot produkt trimere BABTA. V termogramih ni zaznati signalov za taljenje PET.

Rezultate grafov za vzorce, pri katerih je 1,6-diaminoheksan eden od reaktantov, smo prikazali v tabeli 13. Iz rezultatov v tabeli vidimo, da je pri vzorcih prišlo do dveh kristalizacij - ena se je zgodila okoli 120 °C druga pa pri okoli 200 °C. Na endotermni krivulji smo dobili več vrhov. Za vrhove, ki so se prikazali pred 100 °C, sklepamo, da so povezani z vlažnostjo vzorca. Pri vseh vzorcih smo dobili vrh v temperaturnem območju od 170 °C do 179 °C, ki v literaturi, ki navajajo Fukushimo in Krijgsmana ter sodelavce [24], ustreza temperaturi taljenja bis (6-aminoheksil)tereftalamida.

Tabela 13: Rezultati DSC metode za vzorce, katerih reaktant v reakciji je 1,6-diaminoheksan

Vzorec	T_{c1} [°C]	T_{c2} [°C]	T [°C]	T_m [°C]	T [°C]
3	118,8	219,4	69,4; 107,1	171,1	197,7; 205,4; 235,4

Vzorec	T_{c1} [°C]	T_{c2} [°C]	T [°C]	T_m [°C]	T [°C]
9	138,5	198,2	145,6	/	/
12	49,2	145,8	129,9	179,1	/
15	118,9	218,6	75,8	139,2	/

4.4 TGA

Rezultat metode TGA so grafi vzorcev, v katerih smo določili območja razpada vzorca, vrhove razpadov ter kolikšna masa vzorca je pri vsakem območju razpadla. Grafi za vzorce 8, 9 in 17, so prikazani v prilogi 2. V tabeli 14 so prikazane temperature, pri katerih je hitrost razpada največja (T_d) in deleži posameznih stopenj razpada (ΔY) za vzorce 7, 8, 9, 16 in 17. Pri temperaturi 550 °C smo preklobili v kisikovo atmosfero.

Iz rezultatov v tabeli razberemo, da je vsak vzorec izkazoval več razpadov oz. izgub mase. Vzorca 7 in 16, katerih reaktant pri reakciji je bil etilendiamin, sta razpadla pri podobnih temperaturah, in sicer pri cca 132 °C, 350 °C in 440 °C. Pri vzorcu 7 opazimo dodaten razpad pri 311,2 °C v obsegu 15,6 %. Vzorca 8 in 17, katerih reaktant je bil 1,4-diaminobutan, sta imela prvi razpad pri 168,6 oz. 154 °C, drugega pri 377,6 oz. 410,3 °C, tretjega pri 473,0 °C 476,2 °C.

Izgube mase, ki so se zgodile pri temperaturah pod 200 °C, niso razpadi, značilni za produkt, ampak je prišlo do izhlapevanja aminov in drugih topil.

Tabela 14: Rezultati metode TGA za vzorce 7, 8, 9, 16 in 17

	T_{d1} [°C]	ΔY_1 [%]	T_{d2} [°C]	ΔY_2 [%]	T_{d3} [°C]	ΔY_3 [%]	T_{d4} [°C]	ΔY_4 [%]	Razpad v O ₂ [%]	Skupni razpad [%]
Vzorec 7	132,8	40,7	311,2	15,6	358,9	18,7	443,1	17,3	7,1	99,5
Vzorec 8	168,6	85,7	377,6	12,5	473,0	2,2	/	/	0,2	100,5
Vzorec 9	144,1	82,2	375,9	10,6	478,1	8,4	/	/	0,1	101,3
Vzorec 16	131,6	57,5	349,9	26,1	440,5	11,8	/	/	4,4	99,8
Vzorec 17	154,0	61,2	410,3	19,7	476,2	17,7	/	/	1,6	100,2

Iz rezultatov v tabeli 15 razberemo, da so PET kosmiči in PET reciklat razpadali v eni stopnji, in sicer v obsegu 87,1 oz. 88,5 %, z najvišjo hitrostjo degradacije pri temperaturi 452,8 °C za kosmiče in 459 °C za reciklat. Po preklopu v kisikovo atmosfero ostanka ni bilo.

Tabela 15: Rezultati metode TGA za PET kosmiče in PET reciklat

Vzorec	T_{d1} [°C]	ΔY_1 [%]	Razpad v O₂ [%]	Skupni razpad [%]
PET kosmiči	452,8	87,1	12,3	100,3
PET reciklat	459,3	88,5	11,0	100,2

5 SKLEP

Z vzorci PET kosmičev in PET recyklata smo izvedli reakcije aminolize s tremi različnimi amini, in sicer etilen diaminom, 1,4-diaminobutanom in 1,6-diaminoheksanom. Ugotovili smo, da na reakcijo depolimerizacije vpliva razmerje med PET-om in aminom. Eksperimente smo izvedli pri treh različnih molskih razmerjih med PET in aminom, in sicer 1:4, 1:8 in 1:16. Pri najnižji količini dodanega amina (razmerje 1:4) tereftalamidnega produkta nismo dobili. Produkt je nastal pri ostalih uporabljenih razmerjih, največ v primeru uporabe 1,6-diaminoheksana kot reagenta (62,5 %).

Nastale produkte smo okarakterizirali s tehnikami ATR-FTIR, DSC in TGA, s čimer smo potrdili prisotnost produktov, bis (2-aminoetil)tereftalamid, bis (4-aminobutil)tereftalamid, bis (6-aminoheksil)tereftalamid. Na FTIR spektrih je prisoten trak pri okoli 1622 cm^{-1} , ki je značilen za C=O vez amidne skupine. Kot nakazujejo DSC termogrami, so v produktih zraven tereftalamidov prisotna še topila, nezreagirani amini in PET. Prisotnost tereftalamidov smo potrdili s signali z vrhovi, ki so značilni za taljenje navedenih amidov, in sicer z vrhovi $168\text{ }^{\circ}\text{C}$, $172\text{ }^{\circ}\text{C}$, $178\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $182\text{ }^{\circ}\text{C}$, ki so značilni za bis (2-aminoetil)tereftalamid; $174\text{ }^{\circ}\text{C}$, $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $177\text{ }^{\circ}\text{C}$, ki so značilni za bis (4-aminobutil)tereftalamid ter $170\text{ }^{\circ}\text{C} - 179\text{ }^{\circ}\text{C}$, ki so značilni za bis (6-aminoheksil)tereftalamid.

Največ produkta smo dobili z razmerjem PET:amin 1:8. Izbrani način sinteze se je izkazal kot naprimernejši za sintezo bis (6-aminoheksil)tereftalamida, saj so bili pri ostalih produktih izkoristki slabši. Tudi pri tej sintezi bi bilo smiselno opraviti študijo optimalne količine dodanega amina, katalizatorja, temperature, pri kateri se reakcija izvede, in časa trajanja reakcije.

V eksperimentalnem delu je prišlo tudi do določenih napak, ocenjujemo, da predvsem pri čiščenju in sušenju produkta. Po končani reakciji smo homogeno raztopino obarjali v toluenu in produkt filtrirali. Zaradi močnih vodikovih vezi med aminom in produkti, ki imajo C-O in N-H skupine, produkta nismo uspeli dovolj očistiti. To je vodilo do uparevanja aminov in fizikalnega ujetja toluena. Produkt smo nato sušili v vakuumskem sušilniku na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in verjetno se tam, kjer smo dobili več produkta, zaradi večje količine ves produkt ni popolnoma posušil, kar je opazno na določenih DSC termogramih in na TGA krivuljah. Predvidevali smo, da bomo s sušenjem v vakuumu odstranili ves toluen in topila, ampak je zaradi vodikovih vezi očitno prišlo do fizičnega ujetja toluena in aminov. Ne smemo izključiti možnosti, da so pri obarjanju s toluenom nastali manjši produkti tekočega agregatnega stanja, ki smo jih potem izgubili pri sušenju pod vakuumom.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] K. Fukushima, J.M. Lecuyer, D.S. Wei, H.W. Horn, G.O. Jones, H.A. Al-Megren, A.M. Alabdulrahman, F.D. Alsewailam, M.A. McNeil, J.E. Rice, J.L. Hedrick, Advanced chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) through organocatalytic aminolysis, *Polym. Chem.* 4 (2013) 1610–1616. <https://doi.org/10.1039/c2py20793a>.
- [2] S.R. Shukla, A.M. Harad, Aminolysis of polyethylene terephthalate waste, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1850–1854. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2005.11.005>.
- [3] K. Chan, A. Zinchenko, Conversion of waste bottles' PET to a hydrogel adsorbent via PET aminolysis, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106129. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106129>.
- [4] L. Bartolome, M. Imran, B.G. Cho, W.A. Al-Masry, D.H. Kim, L. Bartolome, M. Imran, B.G. Cho, W.A. Al-Masry, D.H. Kim, Recent Developments in the Chemical Recycling of PET, *Mater. Recycl. - Trends Perspect.* (2012). <https://doi.org/10.5772/33800>.
- [5] F. Welle, Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview, *Resour. Conserv. Recycl.* 55 (2011) 865–875. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2011.04.009>.
- [6] R.K. Padhan, A. Sreeram, Chemical Depolymerization of PET Bottles via Combined Chemolysis Methods, *Recycl. Polyethyl. Terephthalate Bottles.* (2019) 135–147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00007-9>.
- [7] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET, *Eur. Polym. J.* (2005) 1453–1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>.
- [8] M. Khoonkari, A.H. Haghghi, Y. Sefidbakht, K. Shekoohi, A. Ghaderian, Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts, (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/124524>.
- [9] M.R. Ravindranath K, Polyethylene terephthalate-chemistry, thermodynamics and transport properties, *Chem. Eng. Sci.* (1986) 2197–214.
- [10] Olabisi O., *Handbook of thermoplastics*, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 1997.
- [11] P.A. Mikhaylov, K. V. Zuev, M.P. Filatova, B.K. Strelets, V.G. Kulichikhin, Synthesis and properties of thermotropic copolyesters based on poly(Ethylene terephthalate) and 4'-acetoxy-4-biphenyl-carboxylic acid, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 1–17. <https://doi.org/10.3390/polym13111720>.
- [12] A. Căta, M. Miclău, I. Ienașcu, D. Ursu, C. Tănăsie, M.N. Ștefănuț, CHEMICAL RECYCLING OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) WASTE USING SUB-AND SUPERCRITICAL WATER INTRODUCTION, *Rev. Roum. Chim.* 60 (2015) 579–585. <http://web.icf.ro/rrch/> (accessed March 14, 2023).
- [13] A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, G. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally, Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate, *Egypt. J. Pet.* 25 (2016) 53–64. <https://doi.org/10.1016/J.EJPE.2015.03.001>.
- [14] P. Gupta, S. Bhandari, Chemical Depolymerization of PET Bottles via Ammonolysis and Aminolysis, Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/b978->

- 0-12-811361-5.00006-7.
- [15] O. Mahé, D. Frath, I. Dez, F. Marsais, V. Levacher, J.F. Brière, TBD-organocatalysed synthesis of pyrazolines, *Org. Biomol. Chem.* 7 (2009) 3648–3651. <https://doi.org/10.1039/B911577C>.
- [16] M. Žigon, *Preizkušanje in karakterizacija polimernih materialov ter zagotavljanje kakovosti: Termične in termomehanske metode*, Slovenj Gradec, 2021.
- [17] G. Merck KGaA, Darmstadt, What is FTIR Spectroscopy?, *Photometry & Reflectometry*. (2023). <https://www.sigmaaldrich.com/SI/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy> (accessed May 25, 2023).
- [18] M.A. Mohamed, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, *Membr. Charact.* (2017) 3–29. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>.
- [19] Termogravimetrična analiza TGA - Labtim d.o.o., (n.d.). <https://labtim.si/termicna-analiza/termogravimetricka-analiza-tga/> (accessed January 14, 2023).
- [20] PubChem Compound Summary for CID 3301, Ethylenediamine - PubChem, Natl. Cent. Biotechnol. Inf. (2004). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylenediamine> (accessed March 27, 2023).
- [21] PubChem Compound Summary for CID 1045, 1,4-Diaminobutane - PubChem, Natl. Cent. Biotechnol. Inf. (2004). https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_4-Diaminobutane (accessed March 27, 2023).
- [22] PubChem Compound Summary for CID 16402, 1,6-Hexanediamine - PubChem, Natl. Cent. Biotechnol. Inf. (2004). https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_6-Hexanediamine (accessed March 27, 2023).
- [23] C.N. Hoang, Y.H. Dang, Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with ethylenediamine and characterization of α,ω -diamine products, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 697–708. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2012.12.026>.
- [24] C.N. Hoang, Y.H. Dang, Thermal properties of α,ω - aminoalkylterephthalamides prepared from waste poly(ethyleneterephthalate) bottle and aliphatic diamines, *Sci. Technol. Dev. J. - Nat. Sci.* 1 (2017) 36–47. <https://doi.org/10.32508/stdjns.v1it4.501>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Reakcijska shema sinteze PET. Najprej nastane BHET pri reakciji TPA in EG (a) ali pri reakciji DMT in EG (b) ter na koncu polimerizira v PET (c) [4]	5
Slika 2: Različni načini kemičnega recikliranja materiala PET [6]	7
Slika 3: Alkalna hidroliza [13]	8
Slika 4: Kisla hidroliza [13]	8
Slika 5: Metanoliza PET [4]	9
Slika 6: Glikoliza PET [4]	9
Slika 7: Aminoliza PET [14]	10
Slika 8: Katalizator 1,5,7 - triazabicyklo [4.4.0] dec-5-en [15]	11
Slika 9: Amonoliza PET [13]	12
Slika 10: Osnovno delovanje infrardečega spektrometra s Fourierjevo transformacijo [18]	13
Slika 11: Predpriprava PET kosmičev (iz plastenke v kosmiče)	17
Slika 12: Segrevanje bučk v peščeni kopeli	17
Slika 13: Pripomočki za pripravo vzorca za DSC meritev	19
Slika 14: METTLER TOLEDO DSC 2	20
Slika 15: Perkin Elmer Specturm 65 FT-IR Spectrometer	20
Slika 16: METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+	21
Slika 17: Graf primerjave FTIR spektrov vzorcev z etilendiaminom	25
Slika 18: Graf primerjave FTIR spektrov vzorcev z 1,4-diaminobutanom	26
Slika 19: Vzorec št. 14 – produkt v obliki prahu in nezreagirani PET reciklat	26
Slika 20: Graf primerjave FTIR spektrov vzorcev z 1,6-diaminoheksanom	28
Slika 21: Vzorec št. 18 – nezreagirani PET reciklat	28
Slika 22: Graf DSC za vzorec 3	39
Slika 23: Graf DSC za vzorec 7	39
Slika 24: Graf DSC za vzorec 18	39
Slika 25: Graf TGA za vzorec 8	40
Slika 26: Graf TGA za vzorec 9	40
Slika 27: Graf TGA za vzorec 17	40

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Lastnosti PET-a [7]	4
Tabela 2: Oznake vzorcev, reaktanti in molsko razmerje reaktantov v vzorcih	15
Tabela 3: Amini, ki smo jih uporabili pri eksperimentalnem delu, in njihove lastnosti [20–22]	16
Tabela 4: Natehtane mase reaktantov in čas reakcij	18
Tabela 5: Segmenti, potrebni za izvedbo meritev DSC metode	19
Tabela 6: Segmenti, potrebni za izvedbo meritev TGA metode	21
Tabela 7: Mase vzorcev oz. produktov po sušenju	23
Tabela 8: Rezultati analize FTIR za PET kosmiče in PET reciklat	24
Tabela 9: Rezultati analize FTIR za vzorce, kjer je kot produkt nastal BAETA	25
Tabela 10: Rezultati analize FTIR za vzorce, kjer je kot produkt nastal BABTA	26
Tabela 11: Rezultati analize FTIR za vzorce, kjer je kot produkt nastal BAHTA	27
Tabela 12: Rezultati DSC metode za PET kosmiče in PET reciklat	29
Tabela 13: Rezultati DSC metode za vzorce, katerih reaktant v reakciji je 1,6-diaminoheksan	29
Tabela 14: Rezultati metode TGA za vzorce 7, 8, 9, 16 in 17	30
Tabela 15: Rezultati metode TGA za PET kosmiče in PET reciklat	31

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ppm - »parts per million« število delcev na milijon (mg/l)

ΔY - stopnja razpada

T_d - temperatura razpada

$m (PET)$ - masa poli(etilen tereftalata)(g)

$m (TA)$ - masa tereftalamida (g)

$M (PET)$ - molska masa poli(etilen tereftalata) (g/mol)

$M (TA)$ - molska masa tereftalamida (g/mol)

m_p - masa praktično (g)

m_t - masa teoretično (g)

η - izkoristek (%)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

PET - poli(etilen tereftalat)

PVC - poli(vinil klorid)

PP - polipropilen

PE - polietilen

PS - polistiren

ZDA - Združene države Amerike

EG - etilen glikol

TA - tereftalamid

TPA - tereftalna kislina

DP - stopnja polimerizacije

BHET - bis (hidroksietil) tereftalat

BHETA - bis (2-hidroksietil) tereftalamid

BAETA - bis (2-aminoetil) tereftalamid

BABTA - bis (4-aminobutil) tereftalamid

BAHTA - bis (6-aminoheksil) tereftalamid

EA - etanol amin

DBTO - dibutil kositrov oksid

TBD - 1,5,7 – triazabicyklo [4,4,0] dec-5-en

EDA - etilendiamin

CO₂ - ogljikov dioksid

MW - molska masa

NaOH - natrijev hidroksid

KOH - kalijev hidroksid

H₂SO₄ - žveplova (VI) kislina

NH₃ - amonijak

N - dušik

H - vodik

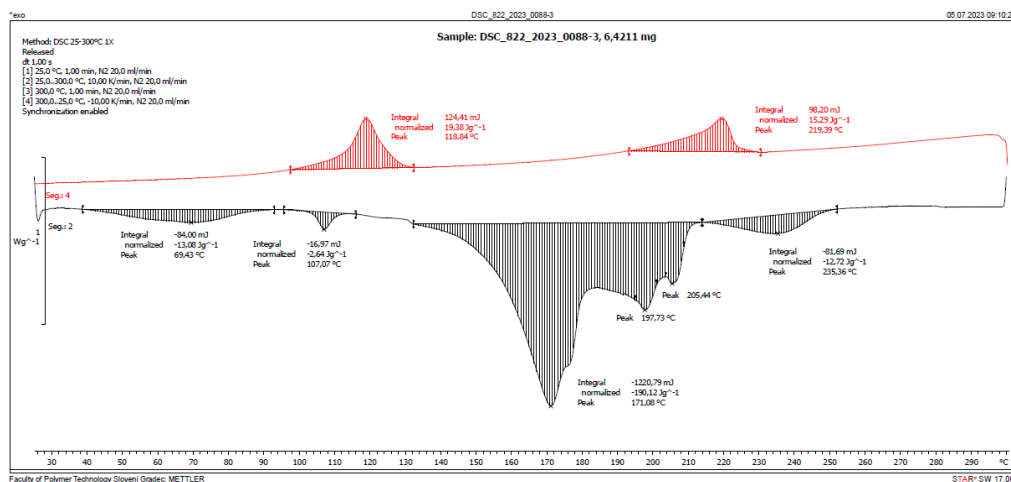
C₂H₈N₂ - etilen diamin

C₄H₁₂N₂ - 1,4-diaminobutan

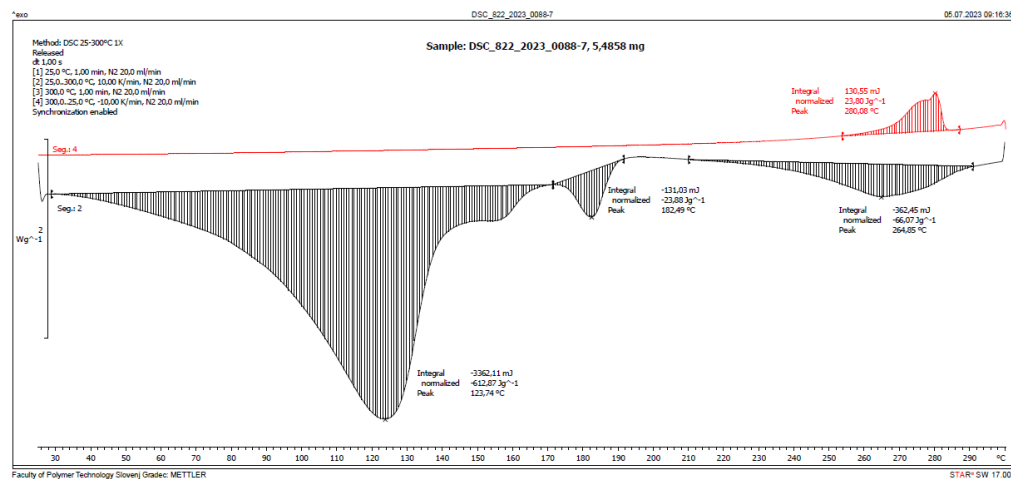
C₆H₁₆N₂ - 1,6-diaminoheksan

PRILOGE

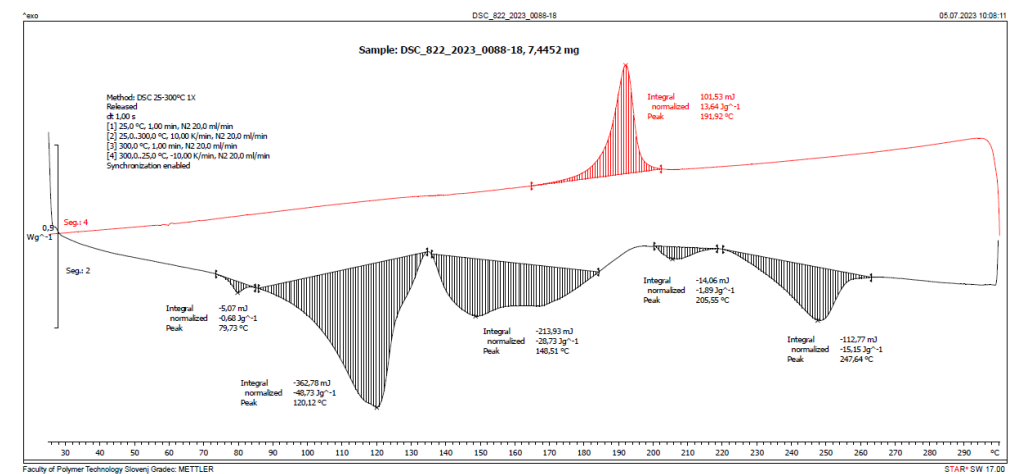
Priloga 1: DSC grafi



Slika 22: Graf DSC za vzorec 3

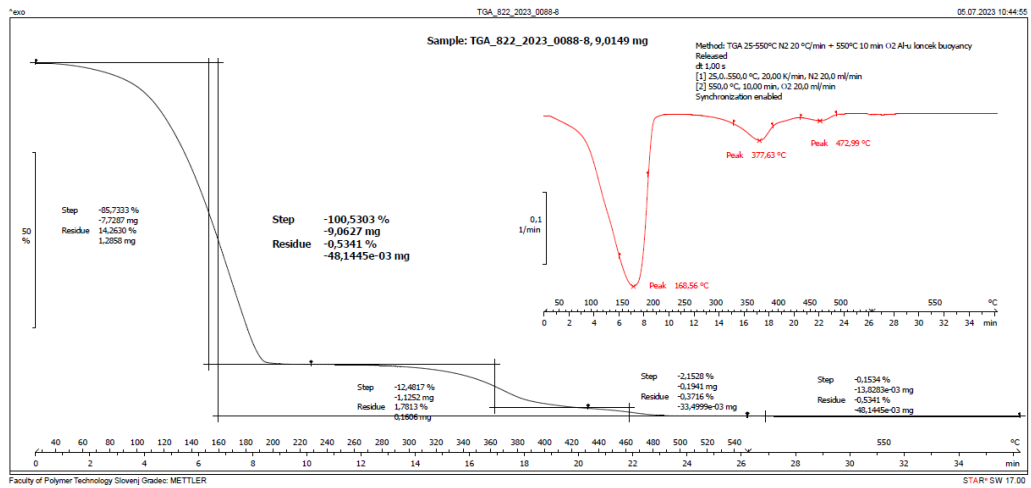


Slika 23: Graf DSC za vzorec 7

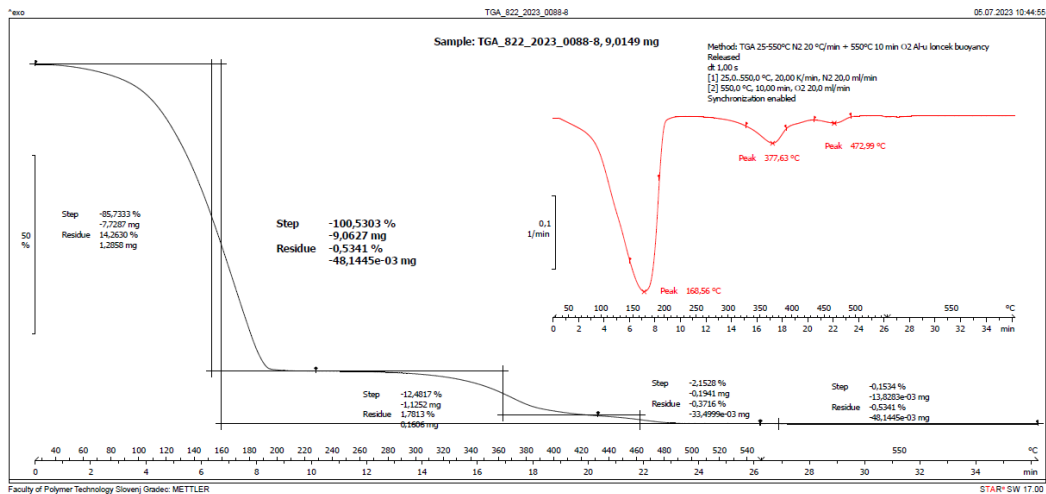


Slika 24: Graf DSC za vzorec 18

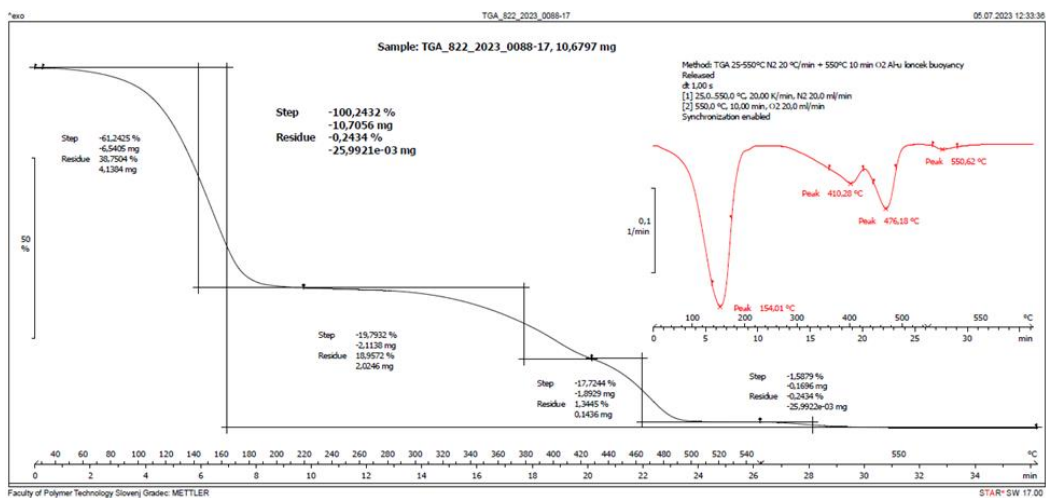
Priloga 2: TGA grafi



Slika 25: Graf TGA za vzorec 8



Slika 26: Graf TGA za vzorec 9



Slika 27: Graf TGA za vzorec 17