

UNIVERZA V MARIBORU
FAKULTETA ZA STROJNIŠTVO

Katja KUZMIČ

**KARAKTERIZACIJA RAZGRADNIH
PRODUKTOV POLIESTRNIH VLAKEN PO
KEMIJSKEM RECIKLIRANJU**

Diplomsko delo
univerzitetnega študijskega programa 1. stopnje
Tehniško varstvo okolja

Maribor, avgust 2017



KARAKTERIZACIJA RAZGRADNIH PRODUKTOV POLIESTRNIH VLAKEN PO KEMIJSKEM RECIKLIRANJU

Diplomsko delo

Študentka: Katja KUZMIČ
Študijski program: univerzitetni študijski program 1. stopnje
Tehniško varstvo okolja
Mentor: doc. dr. Julija VOLMAJER VALH
Somentor: asist. dr. Simona VAJNHANDL

Maribor, avgust 2017



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

Smetanova 17
2000 Maribor, Slovenija

Številka: TVO-B0050

Datum in kraj: 04.07.2017, Maribor

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Statut UM-UPB12, Uradni list RS, št. 29/2017) izdajam

SKLEP O ZAKLJUČNEM DELU

KATJI KUZMIČ, študentki univerzitetnega študijskega programa prve stopnje **TEHNIŠKO VARSTVO OKOLJA**, se dovoljuje izdelati zaključno delo.

Tema zaključnega dela je pretežno s področja **Katedre za energetske, procesne in okoljsko inženirstvo**.

Mentorica: **doc. dr. Julija Volmajer Valh**

Somentorica: **asist. dr. Simona Vajnhandl**

Zunanji delovni somentor: /

Naslov zaključnega dela: **Karakterizacija razgradnih produktov poliestrnih vlaken po kemijskem recikliranju**

Naslov zaključnega dela v angleškem jeziku: **Characterization of polyester fibers degradation products after chemical recycling**

Rok za izdelavo in oddajo zaključnega dela je: **30.09.2017**. Zaključno delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za pripravo diplomskega dela« in ga v treh izvodih oddati v pristojnem referatu članice. Hkrati se odda tudi izjava mentorice in somentorice o ustreznosti zaključnega dela ter poročilo o preverjanju podobnosti z drugimi deli.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat članice v roku 10 delovnih dni od dneva prejema sklepa.

Dekan:

red. prof. dr. Bojan Dolšak

Obvestiti:

- kandidatko,
- mentorico,
- somentorico,
- odložiti v arhiv.



16
FS

I Z J A V A

Podpisana Katja Kuzmič, izjavljam, da:

- je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela,
- predloženo delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe po študijskem programu druge fakultete ali univerze,
- so rezultati korektno navedeni,
- nisem kršil-a avtorskih pravic in intelektualne lastnine drugih,
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v Knjižnici tehniških fakultet ter Digitalni knjižnici Univerze v Mariboru, v skladu z Izjavo o istovetnosti tiskane in elektronske verzije zaključnega dela.

Maribor, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. Juliji Volmajer Valh in somentorici asist. dr. Simoni Vajnhandl za pomoč in vodenje pri opravljanju diplomskega dela.

Zahvaljujem se tudi mami in očetu ter celotni družini Kuzmič, Hameršak in Kolar-Senožetnik za vso podporo in spodbudo pri študiju. Prav tako se zahvaljujem mag. Skodič Lidiji in g. Šimon Ernestu za pomoč pri laboratorijskem delu.

KARAKTERIZACIJA RAZGRADNIH PRODUKTOV POLIESTRNIH VLAKEN PO KEMIJSKEM RECIKLIRANJU

Ključne besede: poliester, recikliranje, hidroliza, titracije, FTIR

UDK: 677.494.674.017(043.2)

POVZETEK

Poliester v kategoriji polimernih materialov zaradi široke uporabnosti zavzema visok delež v svetovni proizvodnji tekstila in plastičnih mas, ki neprestano narašča. Z ekonomskega in okoljevarstvenega vidika je zato potrebno recikliranje. Tekom diplomskega dela smo poliestrna vlakna reciklirali po postopku nevtralne hidrolize v visokotemperaturnem in visokotlačnem reaktorju. Produkte hidrolize smo nato okarakterizirali z metodo infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo in z metodo potenciometričnih titracij v nevodnem mediju z uporabo treh različnih topil (dimetil sulfoksida, kombinacija topil toluena in etanola ter benzil alkohola) z namenom določitve končnih karboksilnih skupin. Na podlagi dobljenih rezultatov smo lahko sklepali o učinkovitosti depolimerizacije pri različnih reakcijskih pogojih. Ugotovili smo, da se poliestrna vlakna najbolje razgradijo pri reakcijskih pogojih 250 °C, masno razmerje vlakna : voda 1:10 in 30 min reakcijskega časa po doseženi željeni temperaturi in tlaku. Dimetil sulfoksid se je izkazal za najustreznejše topilo za določitev končnih karboksilnih skupin s potenciometrično titracijo produktov v obliki prahu, benzil alkohol pa za produkte v obliki vlaken.

CHARACTERIZATION OF POLYESTER FIBERS DEGRADATION PRODUCTS AFTER CHEMICAL RECYCLING

Key words: polyester, recycling, hydrolysis, titrations, FTIR,

UDK: 677.494.674.017(043.2)

ABSTRACT

Polyester in category of polymer materials holds a major share in global production of textiles and plastics that is growing constantly. From economic and environmental aspect, recycling is essential for this matter. During diploma work, polyester fibres were recycled by using neutral hydrolysis process in high-temperature and high-pressure reactor. Products of hydrolysis were characterised using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and potentiometric titrations in non-aqueous solutions. Three different solvents were used: dimethyl sulfoxide (DMSO), combination of toluene and ethanol, and benzyl alcohol, with the aim to determinate number of available carboxyl end-groups. Based on the results, conclusions were made on the depolymerisation efficiency under different reaction conditions. We established that the most successful fibre degradation rate was by reaction conditions of 250°C, mass ratio of fibre and water 1:10 and 30 minute reaction time after reaching desired temperature and pressure conditions. Dimethyl sulfoxide (DMSO) turned out to be the most suitable solvent for determination of available carboxyl end-groups by potentiometric titrations of powder-form products and benzyl alcohol for titrations of fibre-form products.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opredelitev oz. opis problema.....	1
1.2	Opredelitev ciljev, predpostavk in omejitev diplomskega dela	2
1.3	Opis strukture celotnega dela.....	2
2	PREGLED STANJA OBRAVNAVANE PROBLEMATIKE	3
2.1	Poliestrna vlakna	3
2.2	Kemijsko recikliranje poliestrnih vlaken.....	5
3	UPORABLJENE METODE DELA	6
3.1	Uporabljeni vzorci	6
3.2	Potenciometrične titracije v nevodnem mediju	7
	Potek laboratorijskega dela.....	9
3.3	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) ..	12
4	REZULTATI IN DISKUSIJA REZULTATOV	14
4.1	Rezultati potenciometričnih titracij v nevodnem mediju.....	14
	Topilo: DMSO.....	16
	Topilo: TOLUEN + ETANOL	19
	Topilo: BENZIL ALKOHOL.....	22
4.2	Rezultati infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	26
4.3	Diskusija	33
	Rezultati potenciometričnih titracij – uporaba topila DMSO.....	33

	Rezultati potenciometričnih titracij – uporaba kombinacije topil toluena in etanola	33
	Rezultati potenciometričnih titracij – uporaba topila benzil alkohol...	34
	Rezultati FTIR spektroskopije.....	34
5	SKLEP	35
6	SEZNAM UPORABLJENIH VIROV.....	37

KAZALO SLIK

Slika 1.1: Hierarhija odpadkov - načelo ravnanja z odpadki po Zakonu o varstvu okolja.....	1
Slika 2.1: Polietilen tereftalat (PET)	3
Slika 2.2: Nastanek PET	3
Slika 2.3: Reciklirna koda na PET plastenkah	4
Slika 3.1: Graf titracijske krivulje	8
Slika 3.2: Graf prvega odvoda titracijske krivulje.....	8
Slika 3.3: METTLER TOLEDO DL28 Titrator.....	9
Slika 3.4: Princip delovanja spektrofotometra [10].....	12
Slika 4.1: Vrednosti kislinskega števila vzorcev pri uporabi topila DMSO.....	18
Slika 4.2: Koncentracija končnih karboksilnih skupin - DMSO	18
Slika 4.3: Vrednosti kislinskega števila vzorcev pri uporabi kombinacije topil toluena in etanola	21
Slika 4.4: Koncentracija končnih karboksilnih skupin – toluen + etanol.....	21
Slika 4.5: Vrednosti kislinskega števila vzorcev pri uporabi topila benzil alkohol	25
Slika 4.6: Koncentracija končnih karboksilnih skupin – benzil alkohol	25
Slika 4.7: IR spektri vzorca L29 v primerjavi s TK in PET vlakni	26
Slika 4.8: IR spektri vzorca L22 v primerjavi s TK in PET vlakni	27
Slika 4.9: IR spektri vzorca ITEM 13 v primerjavi s TK in PET vlakni.....	28
Slika 4.10: IR spektri vzorca L23 v primerjavi s TK in PET vlakni	29
Slika 4.11: IR spektri vzorca L24 v primerjavi s TK in PET vlakni	30
Slika 4.12: IR spektri vzorca L25 v primerjavi s TK in PET vlakni	31
Slika 4.13: IR spektri vzorca L24 v primerjavi s TK in PET vlakni	32

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 3.1: Pogoji razgradnje poliestrnih vlaken	6
Preglednica 3.2: Mase produktov nevtralne hidrolize glede na izgled.....	7
Preglednica 4.1: Izračunane vrednosti korekcijskega faktorja pri uporabi topila DMSO.....	16
Preglednica 4.2: Poraba titranta pri vzorcih s pogoji razgradnje pri uporabljenem topilu DMSO	17
Preglednica 4.3: Izračunane vrednosti korekcijskega faktorja vzorcev pri uporabi kombinacije topil toluena in etanola	19
Preglednica 4.4: Poraba titranta pri vzorcih s pogoji razgradnje pri uporabljeni kombinaciji topil toluena in etanola.....	20
Preglednica 4.5: Izračunane vrednosti korekcijskega faktorja vzorcev pri uporabi topila benzil alkohol - praškasti produkti	22
Preglednica 4.6: Poraba titranta pri praškastih vzorcih s pogoji razgradnje pri uporabljenem topilu benzil alkohol.....	23
Preglednica 4.7: Izračunane vrednosti korekcijskega faktorja vzorcev pri uporabi topila benzil alkohol - vlakna	24
Preglednica 4.8: Poraba titranta pri vlaknastih vzorcih s pogoji razgradnje pri uporabljenem topilu benzil alkohol.....	24

UPORABLJENE KRATICE

DMSO	dimetil sulfoksid
PET	polietilen tereftalat
TK	tereftalna kislina

1 UVOD

1.1 Opredelitev oz. opis problema

Potrošniške navade sodobne družbe vodijo v vse večjo proizvodnjo tekstilij. Te so v večinskem deležu proizvedene iz polimernih materialov, med njimi je na svetovnem trgu umetnih in naravnih tekstilij poliester oz. polietilen tereftalat (PET), ki zaradi svojih prednostnih lastnosti, široke uporabnosti in cenovne dostopnosti, zavzema kar 50% delež [1].

Povečevanje količin proizvedenih poliestrskih materialov pa pomeni tudi povečevanje količin nastalih odpadkov. Kot pri ostalih sintetičnih materialih je problematika poliestra njegova nerazgradljivost v naravi, kar predstavlja okoljevarstveno grožnjo. Evropa in s tem tudi Slovenija, je v namen trajnostnega ravnanja in varovanja okolja določila sistem prednostnega ravnanja z odpadki. Pri tem se »...ob poudarjanju preprečevanja odpadkov daje prednost pripravi odpadkov za ponovno uporabo in njihovemu recikliranju pred energetske predelavo odpadkov, predelavi odpadkov pa prednost pred njihovim odstranjevanjem, ...« [2].



Slika 1.1: Hierarhija odpadkov - načelo ravnanja z odpadki po Zakonu o varstvu okolja

Smiselno in trajnostno je torej odpadni tekstil reciklirati oz. pripraviti za ponovno uporabo in izkoristiti njegov potencial, namesto energetske izkoristiti (npr. sežig) ali zavreči.

V okviru diplomskega dela smo kot postopek razgradnje za poliestrna (PET) vlakna izbrali kemijsko recikliranje z nevtralno hidrolizo. Ta postopek se izvaja brez dodanih kemikalij (npr. katalizatorjev) in je zato okolju prijaznejši. Razgradne produkte smo nato okarakterizirali s pomočjo potenciometričnih titracij z namenom določitve dostopnih končnih karboksilnih skupin ob uporabi različnih topil in infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR).

1.2 Opredelitev ciljev, predpostavk in omejitev diplomskega dela

Cilj te diplomske naloge je bil s pomočjo metod karakterizacije produktov hidrolize, izvedene pri različnih pogojih, ugotoviti ustrezne parametre razgradnje poliestrnih vlaken, ki bi najbolje razgradil vlakna do osnovnih enot, ki sta v tem primeru tereftalna kislina in etilen glikol. Hkrati pa je bil cilj pri uporabi potenciometričnih titracij poiskati najprimernejše topilo za določevanje prostih končnih karboksilnih skupin. Pričakovali smo, da se z depolimerizacijo število prostih karboksilnih skupin povečuje.

Pričakovano je bilo, da bomo uspeli izbrati in določiti primerno metodo za določevanje prostih karboksilnih skupin za dobljene produkte in hkrati ob uporabi analizne metode infrardeče spektroskopije ugotoviti učinkovit postopek kemijske razgradnje. Morebitne težave pri potenciometričnih titracijah bi lahko predstavljala izbira neprimerne topila.

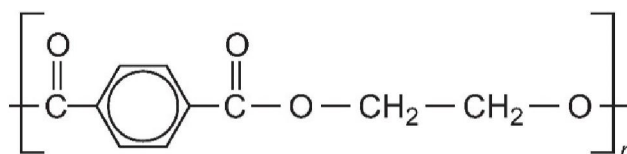
1.3 Opis strukture celotnega dela

V prvem poglavju je opisana problematika, ki jo obravnavamo tekom naloge. Opredeljeni so nameni, cilji, predpostavke in omejitve diplomskega dela. V drugem poglavju je opisan pregled stanja obravnavanega problema in so navedene dosedanje ugotovitve. Tretje poglavje prikazuje vse uporabljene metode dela, potek eksperimentalnega dela in opis uporabljenih analiznih metod (potenciometrične titracije in FTIR). Četrto poglavje vsebuje dobljene rezultate eksperimentalnega dela in njihovo obrazložitev v diskusiji. Diplomsko delo povzamemo v petem poglavju z zaključnimi ugotovitvami v sklepu. V zadnjem, šestem poglavju, so navedeni vsi uporabljeni viri.

2 PREGLED STANJA OBRAVNAVANE PROBLEMATIKE

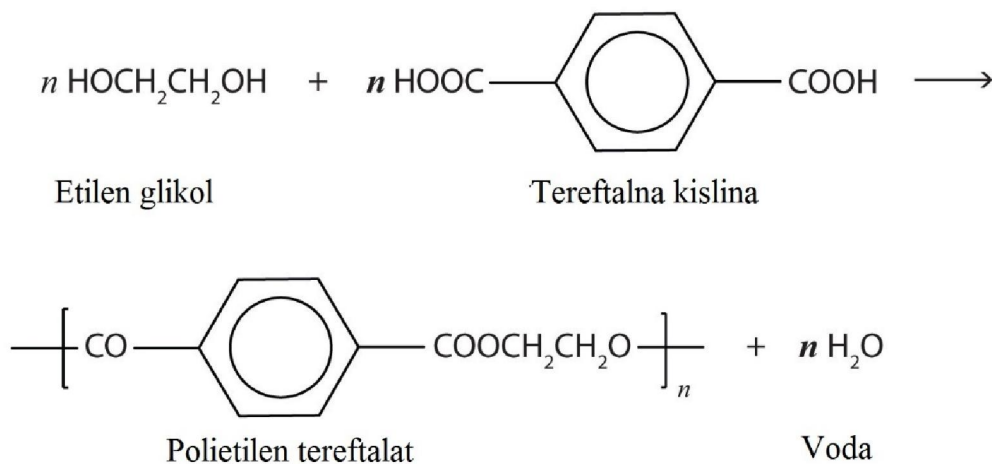
2.1 Poliestrna vlakna

Poliester je v družini polimernih materialov eden izmed najpogostejših pri svetovni proizvodnji. V skupino poliestrov sodi tudi PET (polietilen tereftalat), ki ima med njimi najširšo uporabo [3].



Slika 2.1: Polietilen tereftalat (PET)

PET spada med termoplastične poliestre in nastane s polikondenzacijo monomerov. Sintetizira se z esterifikacijo tereftalne kisline in etilen glikola [4].



Slika 2.2: Nastanek PET

PET ima zaradi močnih polimernih verig in visoko temperaturo tališča ($>250^{\circ}\text{C}$) [5] visoko trdnost in odpornost proti kemikalijam in topilom. Uporablja se v obliki vlaken ali plastičnih mas. PET vlakna, ki se uporabljajo za izdelavo najrazličnejšega tekstila, so visoko odporna proti deformacijam in mečkanju, pogosto jih uporabljajo kot dodatek k drugim naravnim vlaknom, kot so bombaž in volna, v namen izboljšanja lastnosti, kot je na primer mečkanje.

Široka uporaba je tudi v avtomobilski industriji (preja za pnevmatike, varnostni pasovi, jermeni...), za ojačitev gasilskih in vrtnih cevi, v preprogah, itd.

PET se uporablja tudi kot visoko trdnostna plastika v različnih oblikah. Najširša uporaba je v obliki plastenke za gazirane pijače zaradi neprepustnosti plinov in tekočin. V svetovnem merilu so PET platenke največkrat mehansko reciklirane in ponovno uporabljene ali v prvotni namen uporabe (kot platenke) ali pa so predelane v vlakna. [6]



Slika 2.3: Reciklirna koda na PET plastenkah

PET, ki se uporablja za proizvodnjo plastenke, ima drugačne lastnosti kot PET, ki se uporablja za proizvodnjo tekstila. V okviru diplomskega dela se osredotočamo samo na poliestrna oz. PET vlakna, ki se uporabljajo za proizvodnjo tekstila.

Zaradi navedenih lastnosti so poliestrna (PET) vlakna v naravi nerazgradljiva, kar predstavlja nevarnost za okolje in hkrati spodbuja k iskanju metod recikliranja.

2.2 Kemijsko recikliranje poliestrnih vlaken

Številni avtorji [3], [5], [7] poročajo o učinkovitosti razgradnje poliestrnih (PET) vlaken s pomočjo hidrolize. Hidroliza lahko poteka pri kisljih, bazičnih in nevtralnih pogojih. Kisli in bazični pogoji reakcijo pospešijo.

Ugotavljajo, da do hidrolize PET prihaja v mokrih oz. vlažnih reakcijskih pogojih nad temperaturo tališča, pri tem pa pride do porasta v številu končnih karboksilnih skupin in zmanjšanja molekulske mase. Hidrolitična razgradnja vključuje razpad esterske vezi v glavni verigi zaradi prisotnosti vode. Vsak tak razpad porabi do eno molekulo vode in s tem ustvari eno karboksilno in eno hidroksilno končno skupino. Pričakujejo, da se z daljšanjem časa poteka hidrolitične reakcije koncentracija karboksilnih skupin povečuje. Stopnjo razgradnje tako omogočajo različne metode preučevanja:

- infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR),
- viskozimetrija,
- analiza končnih karboksilnih skupin,
- diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC analiza),
- nuklearna magnetna resonanca (NMR), itd.

Pri uporabi metode potenciometričnih titracij za določevanje končnih karboksilnih skupin različni avtorji [8] [7] [3] kot topilo navajajo uporabo različnih topil, npr. benzil alkohol, dimetil sulfoksid (DMSO) in v primeru slabe topnosti toluen. Izbira primerne topila pri titracijah je ključnega pomena za detekcijo dostopnih končnih karboksilnih skupin.

3 UPORABLJENE METODE DELA

3.1 Uporabljeni vzorci

V okviru diplomskega dela smo izvedli kemijsko recikliranje poliestrnih vlaken proizvajalca Indorama iz Tajske, z viskoznostjo $0,752 \text{ dL g}^{-1}$. Kot postopek razgradnje smo izbrali nevtralno hidrolizo v visokotemperaturnem in visokotlačnem reaktorju. Izvedli smo 7 eksperimentov pri različnih pogojih:

- temperature
- tlaka¹
- masnega razmerja poliestrnih vlaken in vode
- časa obdelave po doseženi željeni temperaturi.

Pogoji razgradnje, pri katerih smo obdelali poliestrna vlakna so bili:

Preglednica 3.1: Pogoji razgradnje poliestrnih vlaken

VZOREC	POGOJI RAZGRADNJE			
	$\eta \text{ [dL g}^{-1}\text{]}$	T [°C]	RAZMERJE (PET : H ₂ O)	t [min]
<i>L29</i>	0,725	250	1:10	0
<i>L22</i>	0,725	250	1:10	30
<i>ITEM 13</i>	0,725	250	1:4	30
<i>L23</i>	0,725	250	1:4	0
<i>L24</i>	0,725	220	1:10	30
<i>L25</i>	0,725	220	1:4	0
<i>L26</i>	0,725	220	1:4	30

¹ Območje tlaka 38 – 40 bar v primeru razmerja vlaken in vode 1:10 ter 19 – 20 bar v primeru razmerja vlaken in vode 1:4.

Za vzpostavitev željenih reakcijskih pogojev temperature in tlaka, potrebujemo od 55 do 60 min. Čas obdelave t torej pomeni:

- 0 min – reakcijo ustavimo, takoj ko so pogoji doseženi,
- 30 min – reakcijo ustavimo 30 min po dosegu željenih pogojev.

Vlakna so se pri različnih pogojih razgradnje posledično različno razgradila. Po nevtralni hidrolizi smo iz vode izolirali netopne produkte s pomočjo filtracije pod znižanim tlakom. V naslednji preglednici so navedene mase trdnih produktov, ki v vodi niso topni ter njihov izgled.

Preglednica 3.2: Mase produktov nevtralne hidrolize glede na izgled

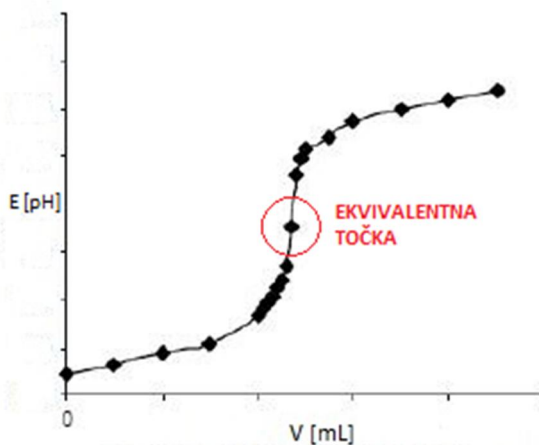
VZOREC	Masa (m) - prah [g]	Masa (m) - vlakna [g]
L29	21,4	-
L22	19,45	-
ITEM 13	23,95 ²	
L23	0,30	21,45
L24	24,1	-
L25	0,30	21,45
L26	4,30	20,20

3.2 Potenciometrične titracije v nevodnem mediju

Potenciometrične titracije temeljijo na merjenju spremembe potenciala ΔE v primerni ionsko selektivni elektrodi glede na referenčno elektrodo kot funkcijo dodanega volumna titranta. Najpogostejša ionsko selektivna elektroda je pH elektroda, ki jo uporabljamo pri kislinsko-baznih titracijah [9]. V bližini ekvivalentne točke se zgodijo največje spremembe v potencialu,

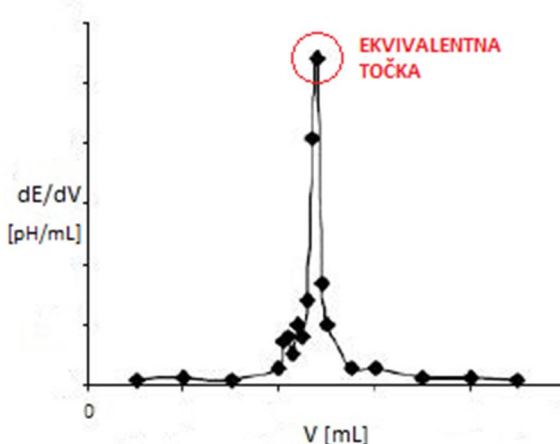
² Skupna masa produktov vlaken in prahu. Posamezne mase vlaken in prahu niso bile zabeležene.

ki jih meri elektroda, kar je razvidno na grafu spremembe pH (potenciala) v odvisnosti od volumna – titracijske krivulje.



Slika 3.1: Graf titracijske krivulje

Na grafu je viden prevoj funkcije, ki je posledica hitre spremembe potenciala. Točno na polovici tega prevoja oz. v najbolj strmi točki, je ekvivalentna točka, kar pomeni, da je število molov kisline in baze izenačeno – kislina in baza sta v stehiometričnem ravnotežju. Ekvivalentno točko lahko prikazemo tudi v grafu prvega odvoda potenciala po volumnu v odvisnosti od volumna dodanega titranta. Ekvivalentna točka se v tem primeru nahaja v najvišji točki prvega odvoda. Določevanje ekvivalentne točke se izkaže kot najbolj natančno pri uporabi prvega odvoda titracijske krivulje. [9]



Slika 3.2: Graf prvega odvoda titracijske krivulje

Potenciometrične titracije so v primerjavi z običajnimi titracijami, kjer uporabljamo indikatorje za vizualno določitev končne točke oz. ekvivalentne točke titracije, mnogo bolj zanesljive, saj s tem izključimo človeško napako subjektivnosti določanja spremembe barve. Titracije se lahko izvajajo ročno ali z uporabo avtomatskega titratorja.

Takšna analizna metoda je hitra, preprosta in daje relativno zanesljive in ponovljive rezultate, vendar so vzorci po analizi uničeni (je destruktivna metoda).

Potek laboratorijskega dela

Titracije smo izvajali s pomočjo avtomatskega titratorja znamke METTLER TOLEDO DL28 EQP/EP Titrator.



Slika 3.3: METTLER TOLEDO DL28 Titrator

Uporabili smo kombinirano stekleno pH elektrodo za nevodne medije tipa DG113-SC, ki se uporablja za kislinsko-bazne titracije. Specifikacije elektrode [10]:

- merilno območje: pH 0-12
- temperaturno območje: 0-60°C
- referenčni sistem: Ag/AgCl/LiCl
- referenčni elektrolit: 1 mol/L LiCl v etanolu.

POSTOPEK TITRACIJE

Vzorci, obdelane z nevtralno hidrolizo, smo titrirali z 0,1 M raztopino KOH (kalijevega hidroksida) raztopljenim v 96% etanolu, pred tem pa smo titer umerili oz. standardizirali. Izvedli smo 3 ponovitve za vsak vzorec in standard. Za produkte nevtralne hidrolize PET je bilo potrebno poiskati najprimernejše topilo, zato smo vzorce titrirali v treh različnih topilih ali kombinacijah topil:

- dimetil sulfoksid (DMSO),
- kombinacija topil: toluen in etanol v razmerju 3:1 in
- benzil alkohol.

Tekom titracij smo raztopino KOH v etanolu kontinuirano mešali z magnetnim mešalom, da ni prišlo do ponovne kristalizacije kalijevega hidroksida. Z uporabo parafilma smo preprečili izhlapevanje, ki bi povzročilo spreminjanje koncentracije.

Po koncu vsake titracije je bilo potrebno splahniti elektrodo z etanolom. Vse titracije smo iz varnostnih razlogov izvajali v digestoriju.

STANDARDIZACIJA

Pred začetkom eksperimenta smo izvedli 3 cikle čiščenja birete, da smo se izognili napakam zaradi morebitnih ujetih mehurčkov v cevkah. Pri postopku umerjanja titra smo za standardno raztopino izbrali raztopino benzojske kisline v etanolu. Natehtali smo 0,05 g benzojske kisline in jo raztopili v 50 mL etanola in nato pričeli s titracijo standarda. Uporabili smo metodo v programu titratorja 524 – EQP Titration, ki je kot rezultat izpisala porabo titranta pri ekvivalentni točki.

TITRACIJA VZORCEV

- *Topilo: DMSO*

DMSO smo kot topilo uporabili samo za praškaste razgradne produkte. Za produkte nevtralne hidrolize, ki so še zmeraj v obliki vlaken, DMSO ni primerno topilo.

Za vsako titracijo smo natehtali 0,05 g vzorca in ga raztopili v 40 mL topila.

- *Topilo: kombinacija topil toluena in etanola*

Tudi v tem primeru smo uporabili le praškasti del produktov. Topilo smo pripravili v razmerju toluen : etanol = 3 : 1. Za vsako titracijo smo torej v 30 mL toluena in 10 mL etanola raztopili 0,05 g vzorca.

- *Topilo: Benzil alkohol*

Slednje smo kot topilo uporabili tako za praškaste produkte kot za vlakna. Postopek priprave tega vzorca z titracijo je nekoliko drugačen. 50 mL benzil alkohola je bilo potrebno najprej segreti do vrelišča, t.j. 205,3°C, nato pa ohladiti na 80 °C in pri tej temperaturi izvesti titracijo. Pri praškastih produktih smo uporabili 0,05 g vzorca, za vlakna pa 0,25 g.

Kot standard za primerjavo smo pri vsakem topilu ali kombinaciji topil, titrirali še komercialno tereftalno kislino in pri uporabi benzil alkohola PET vlakna.

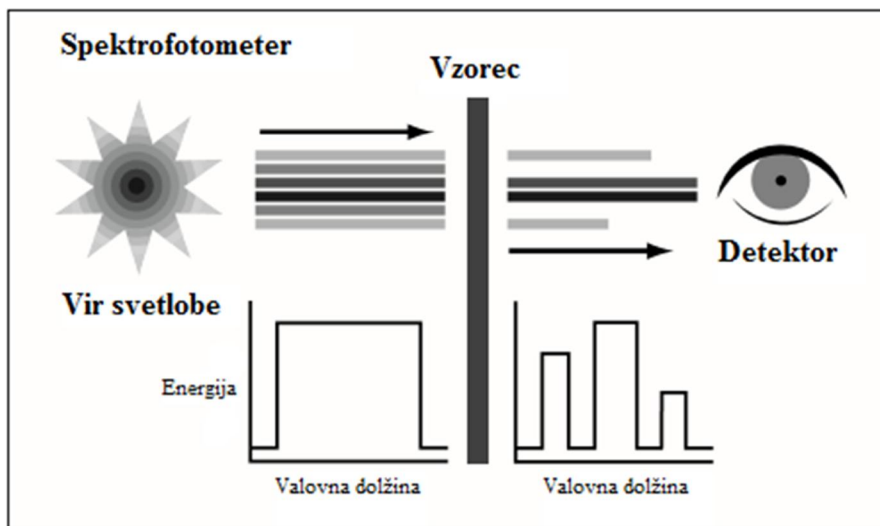
3.3 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Kot navajajo v virih [11], je metoda FTIR najpogosteje uporabljena metoda izmed analiznih metod infrardeče spektroskopije. Pri IR (infrardeči) spektroskopiji skozi vzorec pošljemo infrardeče sevanje, nato vzorec del sevanja absorbira in del prepusti (transmisija). Rezultat je torej spekter, ki predstavlja molekularno absorpcijo in transmisijo ter intenziteto posameznega, ki je za vsako strukturo različen. Ta lastnost metode omogoča široko uporabnost pri več tipih analiz. Metodo FTIR uporabljamo za:

- identifikacijo neznanih materialov,
- kvalitativno analizo vzorca ali njegovih komponent in
- kvantitativno analizo vzorca ali njegovih komponent.

Prednosti FTIR:

- je nedestruktivna metoda (vzorec po analizi ni uničen),
- zagotavlja natančno merjenje,
- je hitra, enostavna in zelo senzitivna metoda.



Slika 3.4: Princip delovanja spektrofotometra [11]

FTIR spektre smo snemali s Perkin Elmer Spectrum GX spektrofotometrom, ki je podprt s programsko opremo Spectrum. IR spektre smo snemali pri resoluciji 4 cm^{-1} , 16 posnetkih (scan 16), v območju valovnega števila od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} in intervalu $1,0\text{ cm}^{-1}$.

Produkte po nevtralni hidrolizi smo okarakterizirali z FTIR spektroskopijo. V FTIR spektru smo se osredotočili na signale pri naslednjih valovnih številih:

- na signal v območju valovnega števila 1680 cm^{-1} , kjer zasledimo tipične signale za karboksilne skupine in
- na signal v območju valovnega števila 1715 cm^{-1} , kjer zasledimo tipične signale za estrske vezi.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA REZULTATOV

4.1 Rezultati potenciometričnih titracij v nevodnem mediju

V nadaljevanju so prikazani rezultati titracij. Vrednosti, ki smo jih s tem postopkom dobili smo nato uporabili za izračun kislinskega števila posameznih vzorcev. Kislinsko število je definirano kot število miligramov KOH, ki so potrebni za nevtralizacijo 1 grama vzorca in je neposredno povezano s številom končnih karboksilnih skupin v vzorcu.

Izračuna se po naslednji enačbi [8]:

$$K\check{S} = \frac{V_t \cdot f \cdot c_t \cdot M_t}{m_v} \quad (4.1)$$

kjer je:

$K\check{S}$ [mg KOH/g]	– kislinsko število vzorca
V_t [mL]	– porabljen volumen titranta (KOH v etanolu) do prve ekvivalentne točke
f [-]	– korekcijski faktor za titer
c_t [mol/L]	– koncentracija titranta (KOH v etanolu)
M_t [g/mol]	– molekulska masa titranta (KOH v etanolu)
m_v [g]	– masa vzorca.

Korekcijski faktor f je potrebno izračunati za odpravo napake zaradi razlike med teoretično in realno koncentracijo titranta. Izračuna se po enačbi [8]:

$$f = \frac{m_s}{V_t \cdot c_t \cdot M_s} \quad (4.2)$$

kjer je:

f [-]	– korekcijski faktor za titer
m_s [g]	– masa standarda (BK)
V_t [mL]	– porabljen volumen titranta (KOH v etanolu) do prve ekvivalentne točke
c_t [mol/L]	– koncentracija titranta (KOH v etanolu)
M_s [g/mol]	– molekulska masa standarda (BK)

Pri enačbah so uporabljene sledeče konstante:

$$M_t = 56,11 \text{ g/mol}$$

$$M_s = 122,12 \text{ g/mol}$$

$$c_t = 0,1 \text{ mol/L}$$

$m_v = 0,05 \text{ g}$	} zatehtano na 4 } decimalke natančno
$m_s = 0,05 \text{ g}$	

Kot rezultat smo podali tudi koncentracijo dostopnih končnih karboksilnih skupin, ki se izračuna po sledeči enačbi [7]:

$$[COOH] = \frac{V_t \cdot c_t \cdot f \cdot 1000}{m_v} \quad (4.3)$$

kjer je:

$[COOH]$	– koncentracija končnih karboksilnih skupin [mmol/g]
V_t [mL]	– porabljen volumen titranta (KOH v etanolu) do prve ekvivalentne točke
c_t [mol/L]	– koncentracija titranta (KOH v etanolu)
f [-]	– korekcijski faktor za titer
m_v [g]	– masa vzorca.

Topilo: DMSO

V preglednici 4.1 so navedeni korekcijski faktorji posameznih vzorcev, ki smo jih uporabili pri izračunih za kislinsko število in koncentracijo končnih karboksilnih skupin pri uporabi topila DMSO.

Preglednica 4.1: Izračunane vrednosti korekcijskega faktorja pri uporabi topila DMSO

VZOREC	KOREKCIJSKI FAKTOR f
<i>L29</i>	0,7975
<i>L22</i>	0,8261
<i>ITEM 13</i>	0,7984
<i>L23</i>	0,8261
<i>L24</i>	0,8261
<i>L25</i>	0,7744
<i>L26</i>	0,7744
<i>TEREFTALNA KISLINA</i>	0,7744

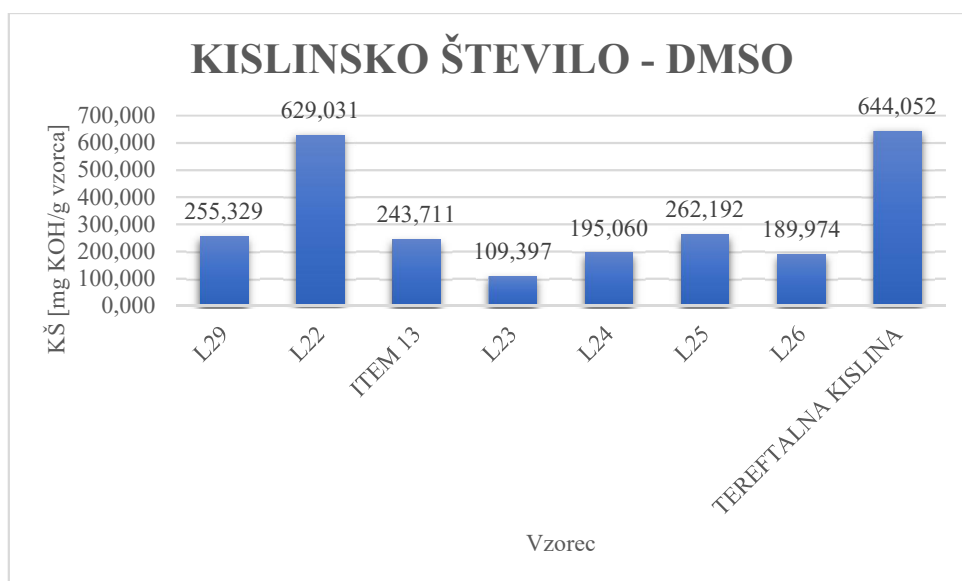
V preglednici 4.2 so podani neposredni rezultati titracij posameznih vzorcev, razvrščenih po pogojih obdelave. Rezultati so podani kot volumen (količina) porabljenega titranta, torej raztopine KOH v etanolu pri uporabi topila DMSO.

Preglednica 4.2: Poraba titranta pri vzorcih s pogoji razgradnje pri uporabljenem topilu DMSO

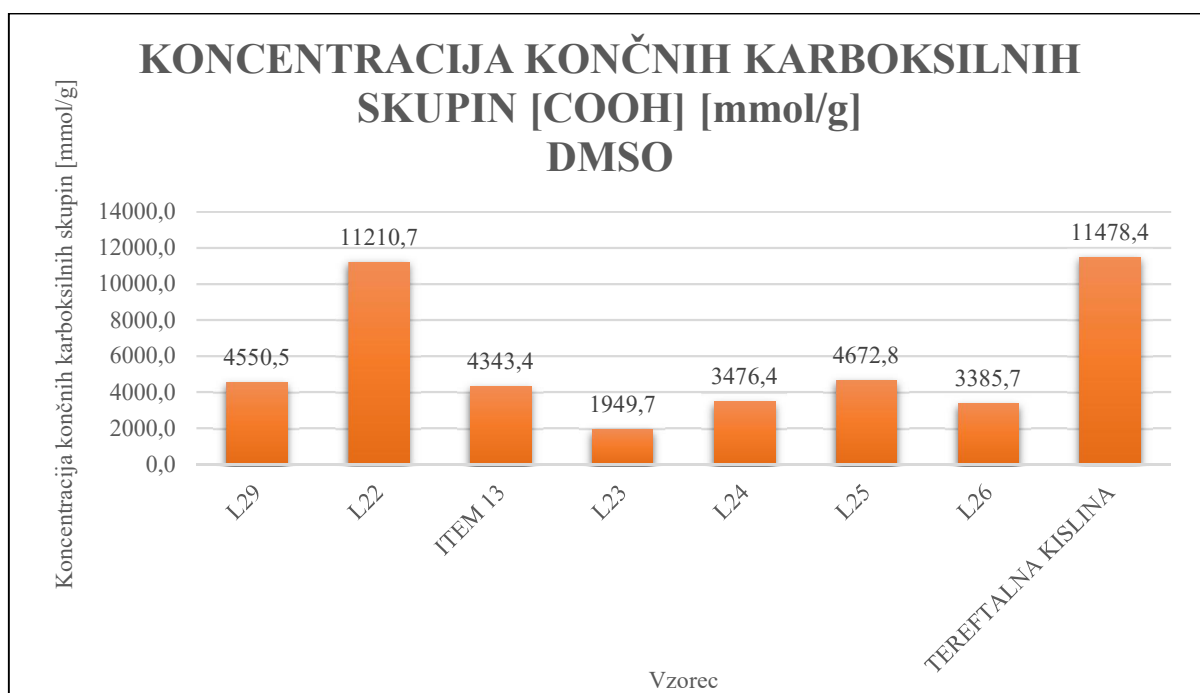
VZOREC	POGOJI RAZGRADNJE				PORABA RAZTOPINE KOH V ETANOLU [mL]	\bar{V} (KOH v etanolu) [mL]
	η [dL g ⁻¹]	T [°C]	RAZMERJE (PET : H ₂ O)	t [min]		
L29	0,725	250	1:10	0	2,812	2,853
					2,610	
					3,136	
L22	0,725	250	1:10	30	6,732	6,785
					6,711	
					6,910	
ITEM 13	0,725	250	1:4	30	2,486	2,720
					2,645	
					3,028	
L23	0,725	250	1:4	0	1,352	1,180
					0,926	
					1,262	
L24	0,725	220	1:10	30	1,898	2,104
					2,280	
					2,134	
L25 ³	0,725	220	1:4	0	0,504	3,017 ⁴
					3,032	
					5,516	
L26	0,725	220	1:4	30	2,180	2,186
					2,146	
					2,232	
TEREFTALN A KISLINA	-	-	-	-	7,662	7,411
					7,243	
					7,326	

³ Vzorec je bil nehomogen (v prašku so bila prisotna tudi vlakna), zato je prišlo do velike razlike med rezultati.

⁴ Vrednost je rezultat povprečja treh meritev, kjer je prišlo do velikega sipanja rezultatov, zato je tolikšna vrednost verjetno napačna.



Slika 4.1: Vrednosti kislinskega števila vzorcev pri uporabi topila DMSO



Slika 4.2: Koncentracija dostopnih končnih karboksilnih skupin - DMSO

Topilo: TOLUEN + ETANOL

V preglednici 4.3 so navedeni korekcijski faktorji posameznih vzorcev, ki smo jih uporabili pri izračunih za kislinsko število in koncentracijo končnih karboksilnih skupin pri uporabi kombinacije topil toluena in etanola.

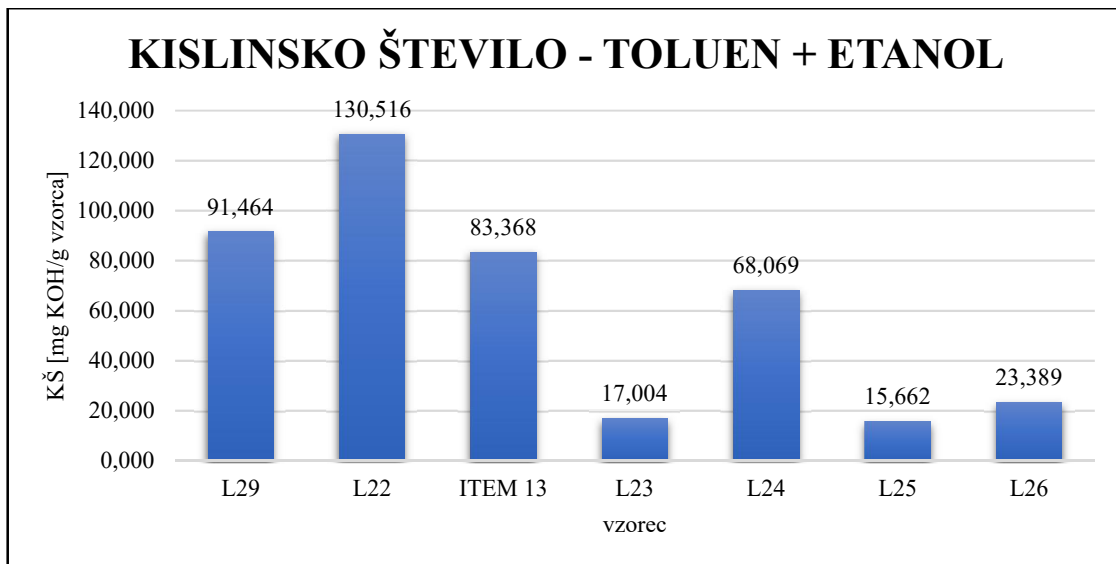
Preglednica 4.3: Izračunane vrednosti korekcijskega faktorja vzorcev pri uporabi kombinacije topil toluena in etanola

VZOREC	KOREKCIJSKI FAKTOR f
<i>L29</i>	0,7975
<i>L22</i>	0,6680
<i>ITEM 13</i>	0,7997
<i>L23</i>	0,7975
<i>L24</i>	0,6680
<i>L25</i>	0,7975
<i>L26</i>	0,6680

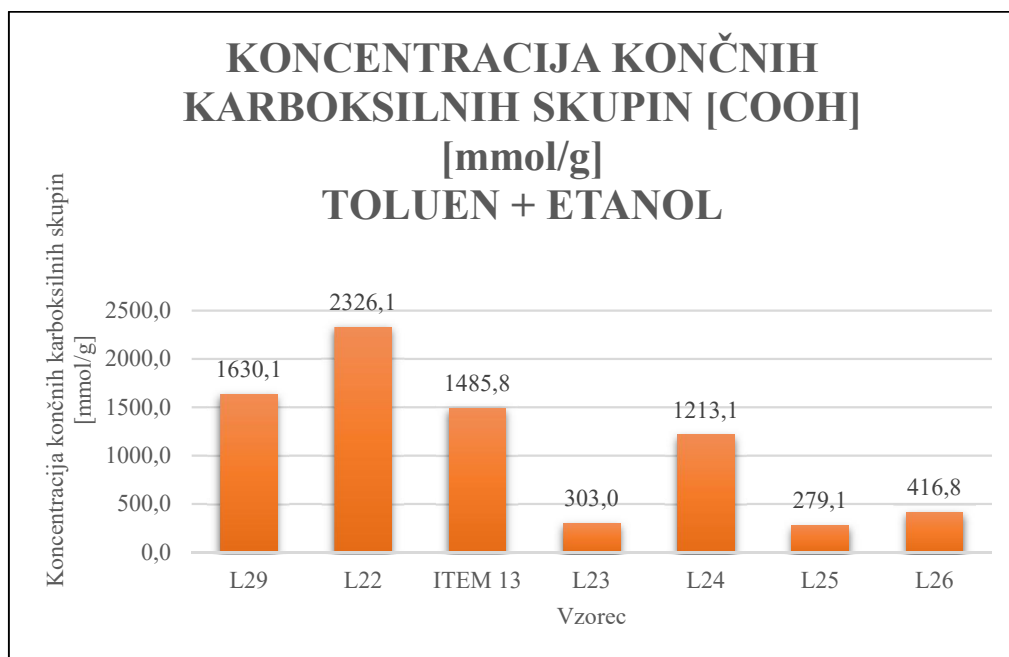
V preglednici 4.4 so podani neposredni rezultati titracij posameznih vzorcev, razvrščenih po pogojih obdelave. Rezultati so podani kot volumen (količina) porabljenega titranta, torej raztopine KOH v etanolu pri uporabi kombinacije topil toluen in etanol.

Preglednica 4.4: Poraba titranta pri vzorcih s pogoji razgradnje pri uporabljeni kombinaciji topil toluena in etanola

VZOREC	POGOJI RAZGRADNJE				PORABA RAZTOPINE KOH V ETANOLU [mL]	$\bar{V}(KOH \text{ v etanolu})$ [mL]
	η [dL g ⁻¹]	T [°C]	RAZMERJE (PET : H ₂ O)	t [min]		
L29	0,725	250	1:10	0	1,163	1,022
					0,929	
					0,973	
L22	0,725	250	1:10	30	1,680	1,741
					1,812	
					1,730	
ITEM 13	0,725	250	1:4	30	1,048	0,929
					0,927	
					0,811	
L23	0,725	250	1:4	0	0,123	0,190
					0,273	
					0,175	
L24	0,725	220	1:10	30	1,084	0,908
					0,807	
					0,832	
L25	0,725	220	1:4	0	0,175	0,1755
					0,176	
					-	
L26	0,725	220	1:4	30	0,313	0,312
					0,314	
					0,310	
TEREFTALNA KISLINA	-	-	-	-	-	-
					-	
					-	



Slika 4.3: Vrednosti kislinskega števila vzorcev pri uporabi kombinacije topil toluena in etanola



Slika 4.4: Koncentracija dostopnih končnih karboksilnih skupin – toluen + etanol

Topilo: BENZIL ALKOHOL

V preglednici 4.5 in 4.7 so navedeni korekcijski faktorji posameznih vzorcev, ki smo jih uporabili pri izračunih za kislinsko število in koncentracijo končnih karboksilnih skupin pri uporabi topila benzil alkohol.

- *PRAŠKASTI PRODUKTI*

Preglednica 4.5: Izračunane vrednosti korekcijskega faktorja vzorcev pri uporabi topila benzil alkohol - praškasti produkti

VZOREC	KOREKCIJSKI FAKTOR f
<i>L29</i>	0,6344
<i>L22</i>	0,7728
<i>ITEM 13</i>	0,6344
<i>L24</i>	0,8001
<i>L26</i>	0,7602
<i>TEREFTALNA KISLINA</i>	0,8310

V preglednici 4.6 in 4.8 so podani neposredni rezultati titracij posameznih vzorcev, razvrščenih po pogojih obdelave. Rezultati so podani kot volumen (količina) porabljenega titranta, torej raztopine KOH v etanolu pri uporabi topila benzil alkohol.

Preglednica 4.6: Poraba titranta pri praškastih vzorcih s pogoji razgradnje pri uporabljenem topilu benzil alkohol

VZOREC	POGOJI RAZGRADNJE				PORABA RAZTOPINE KOH V ETANOLU [mL]	$\bar{V}(KOH \text{ v etanolu})$ [mL]
	η [dL g ⁻¹]	T [°C]	RAZMERJE (PET : H ₂ O)	t [min]		
<i>L29</i>	0,725	250	1:10	0	1,592	1,571
					1,548	
					1,574	
<i>L22</i>	0,725	250	1:10	30	5,710	5,441
					5,086	
					5,527	
<i>ITEM 13</i>	0,725	250	1:4	30	2,375	2,376
					2,396	
					2,358	
<i>L24</i>	0,725	220	1:10	30	2,148	1,715
					1,488	
					1,510	
<i>L26</i>	0,725	220	1:4	30	1,502	1,479
					1,450	
					1,486	
<i>TEREFTALNA KISLINA</i>	-	-	-	-	6,016	5,375
					4,990	
					5,118	

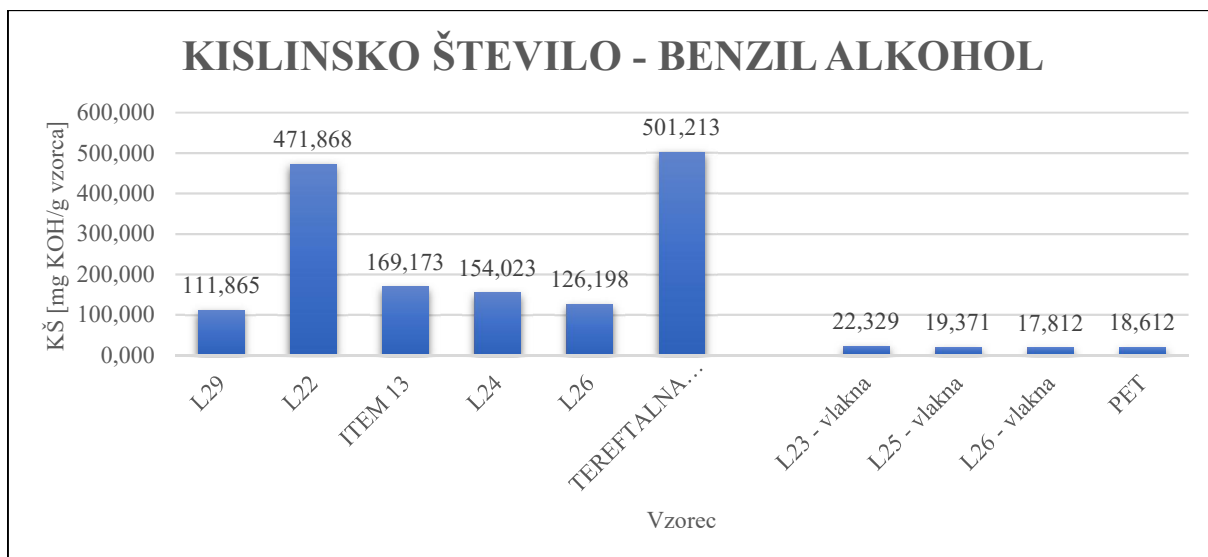
- *VLAKNA*

Preglednica 4.7: Izračunane vrednosti korekcijskega faktorja vzorcev pri uporabi topila benzil alkohol - vlakna

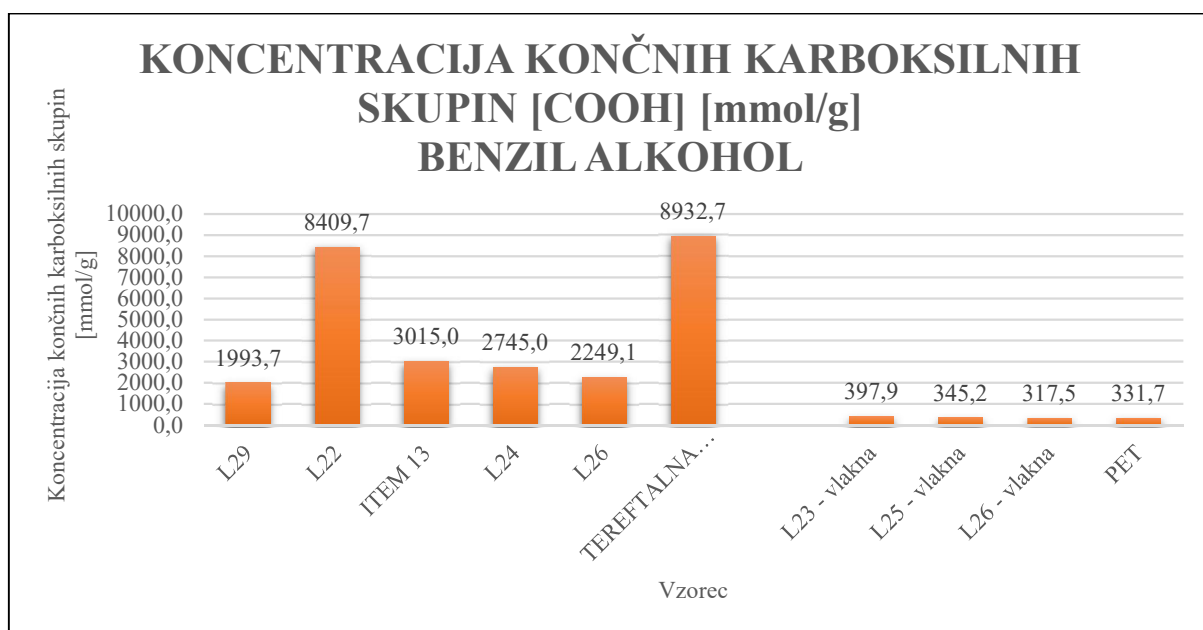
VZOREC	KOREKCIJSKI FAKTOR f
<i>L23</i>	0,7728
<i>L25</i>	0,8001
<i>L26</i>	0,7602
<i>PET</i>	0,8482

Preglednica 4.8: Poraba titranta pri vlaknastih vzorcih s pogoji razgradnje pri uporabljenem topilu benzil alkohol

VZOREC	POGOJI RAZGRADNJE				PORABA RAZTOPINE KOH V ETANOLU [mL]	\bar{V} (KOH v etanolu) [mL]
	η	T [°C]	RAZMERJE (PET : H ₂ O)	t [min]		
<i>L23</i>	0,725	250	1:4	0	1,288	1,287
					1,198	
					1,376	
<i>L25</i>	0,725	220	1:4	0	1,164	1,079
					0,954	
					1,118	
<i>L26</i>	0,725	220	1:4	30	1,054	1,044
					1,018	
					1,060	
<i>PET VLAKNA</i>	-	-	-	-	0,982	0,978
					0,981	
					0,969	



Slika 4.5: Vrednosti kislinskega števila vzorcev pri uporabi topila benzil alkohol

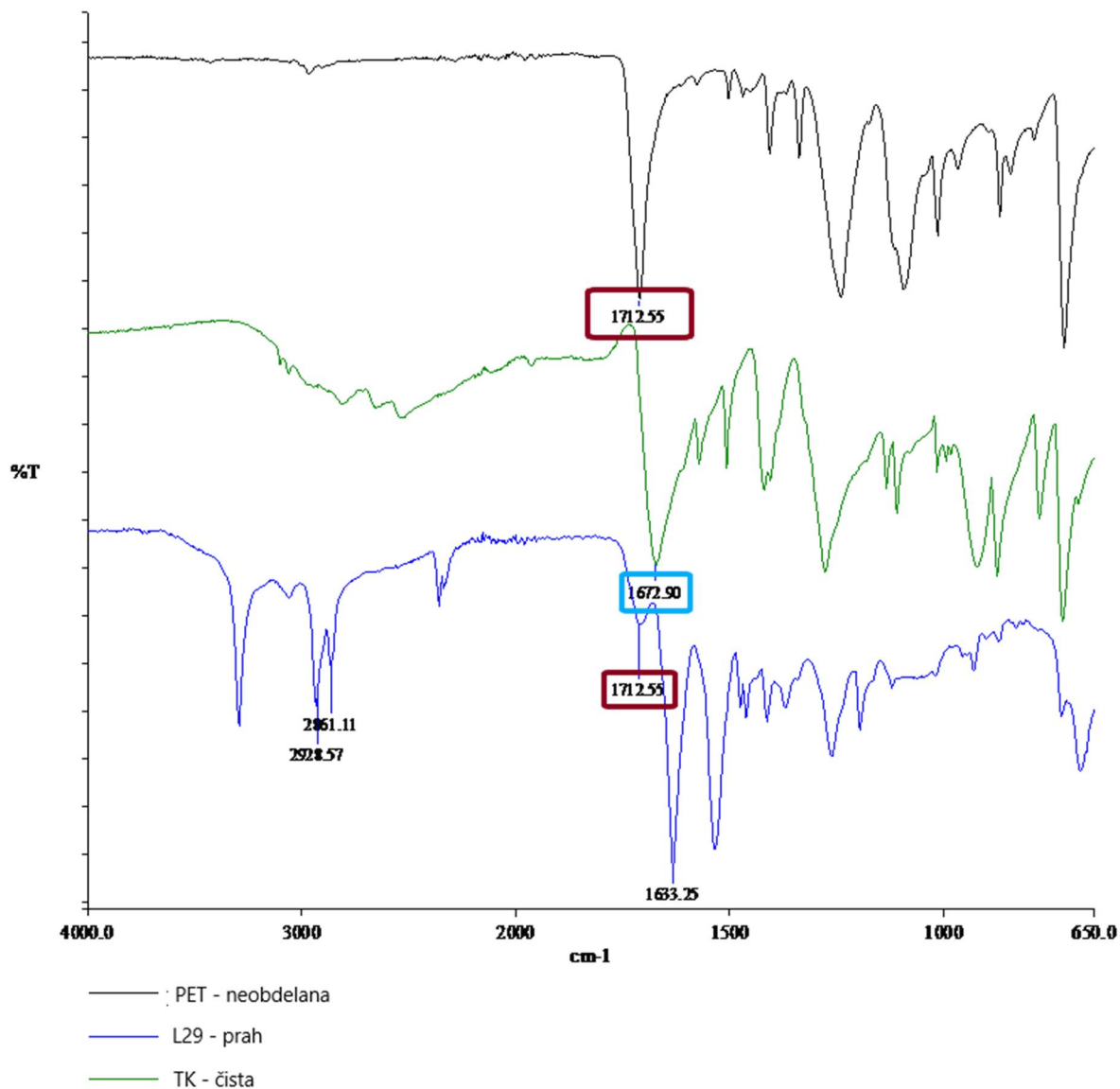


Slika 4.6: Koncentracija dostopnih končnih karboksilnih skupin – benzil alkohol

4.2 Rezultati infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

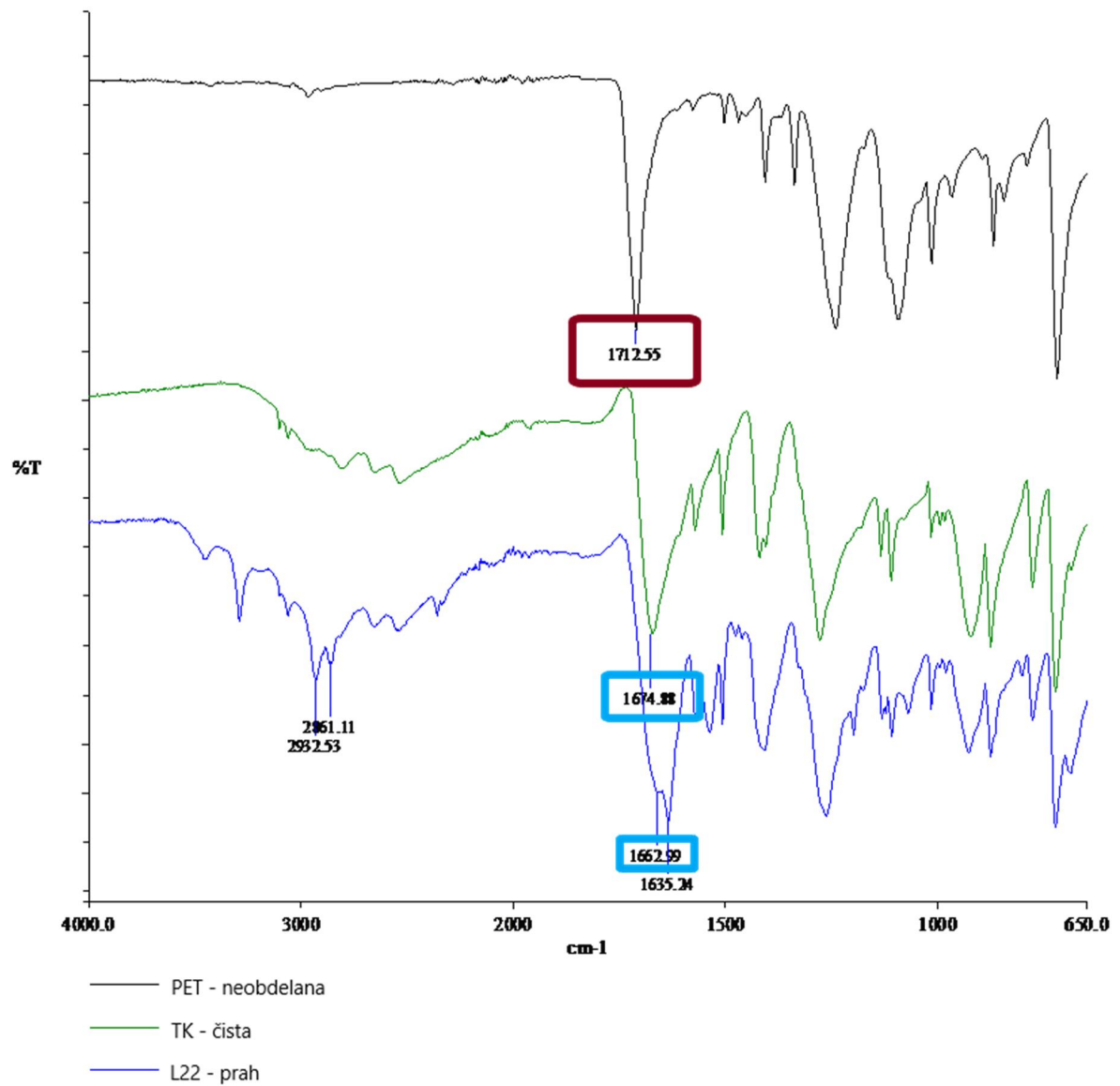
Sledijo FTIR spektri vzorcev v primerjavi s čisto tereftalno kislino in PET vlakni.

- *VZOREC: L29*



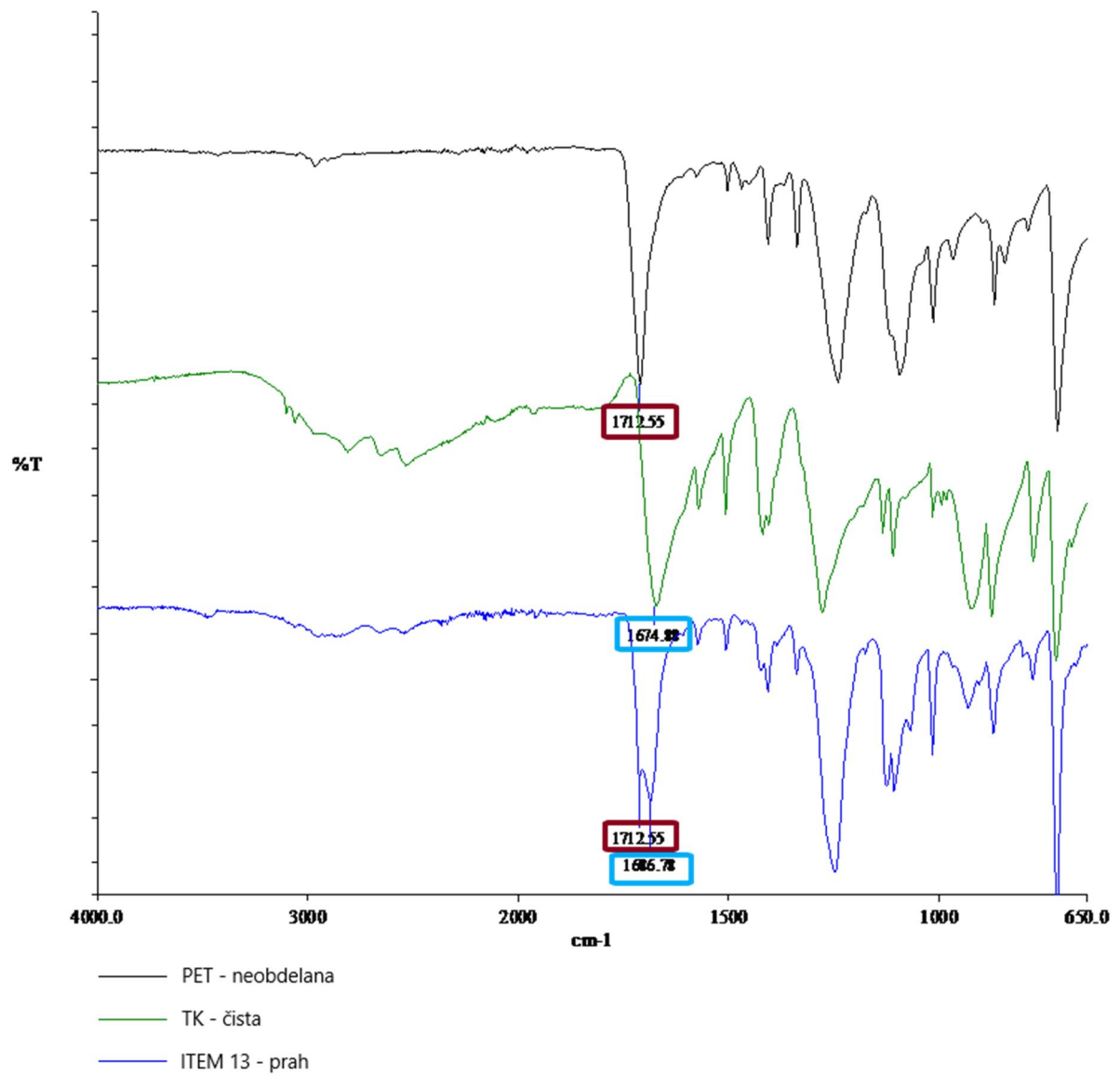
Slika 4.7: IR spektri vzorca L29 v primerjavi s TK in PET vlakni

- VZOREC: L22



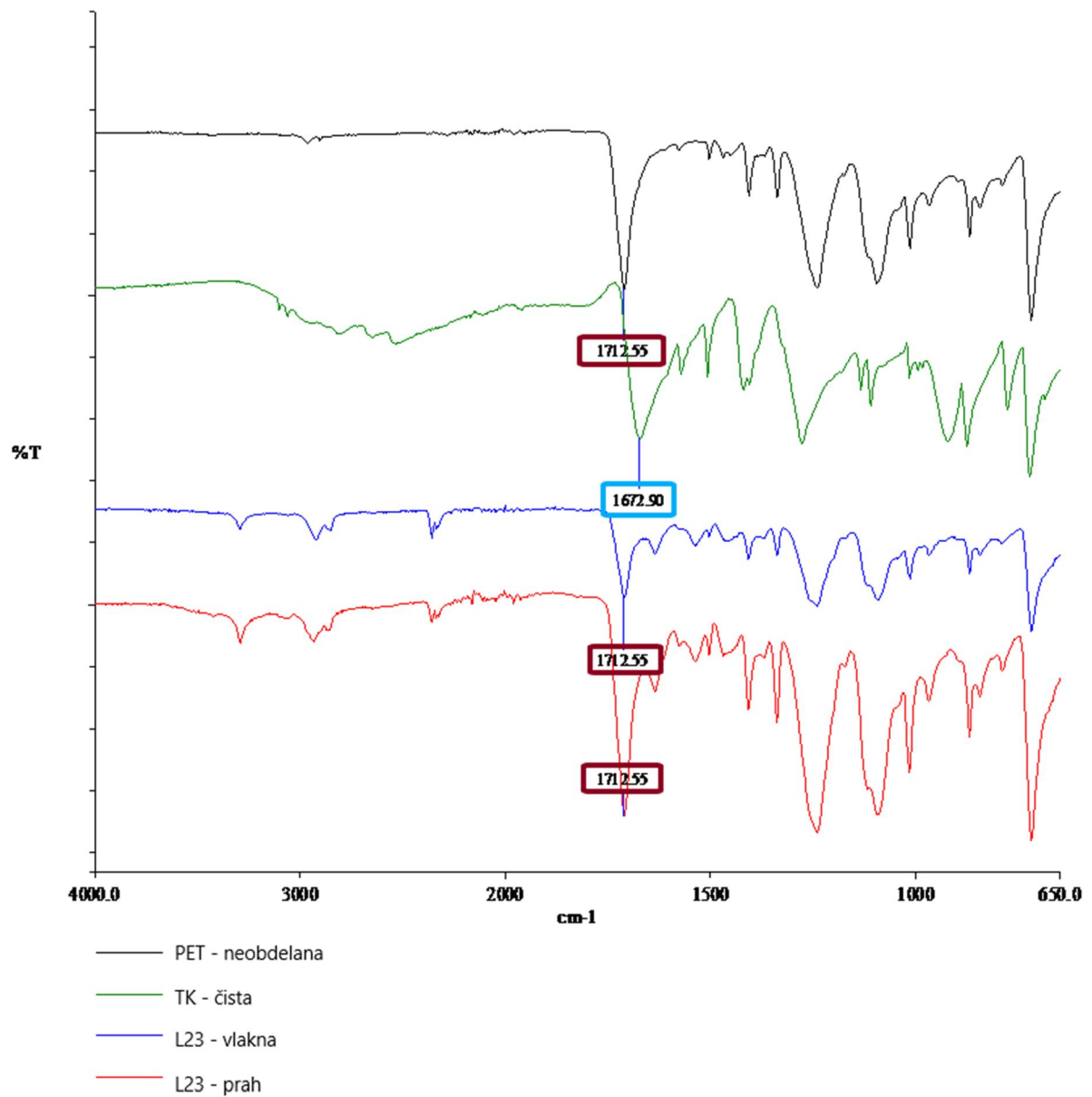
Slika 4.8: IR spektri vzorca L22 v primerjavi s TK in PET vlakni

- VZOREC: ITEM 13



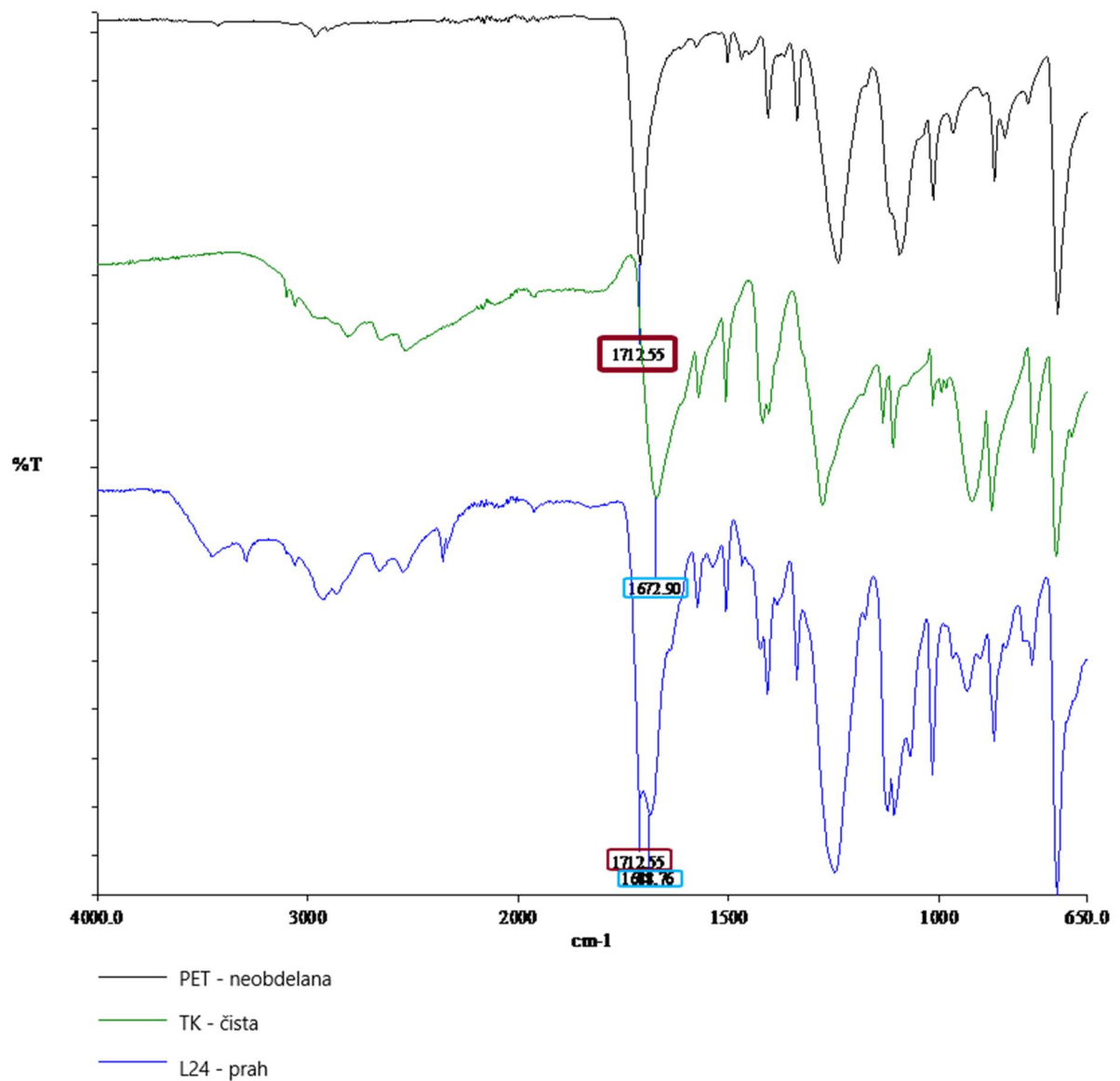
Slika 4.9: IR spektri vzorca ITEM 13 v primerjavi s TK in PET vlakni

- VZOREC: L23



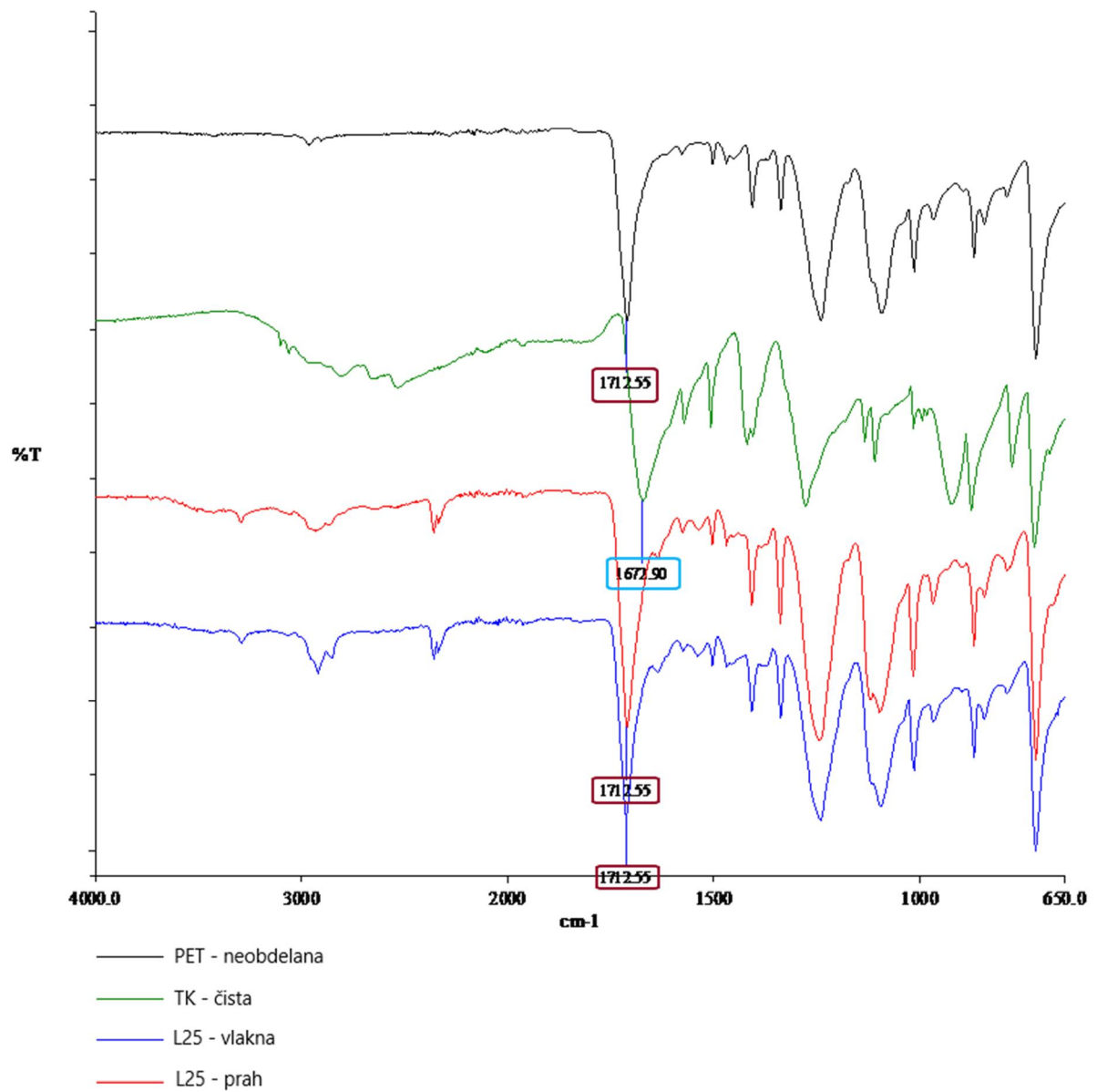
Slika 4.10: IR spektri vzorca L23 v primerjavi s TK in PET vlakni

- VZOREC: L24



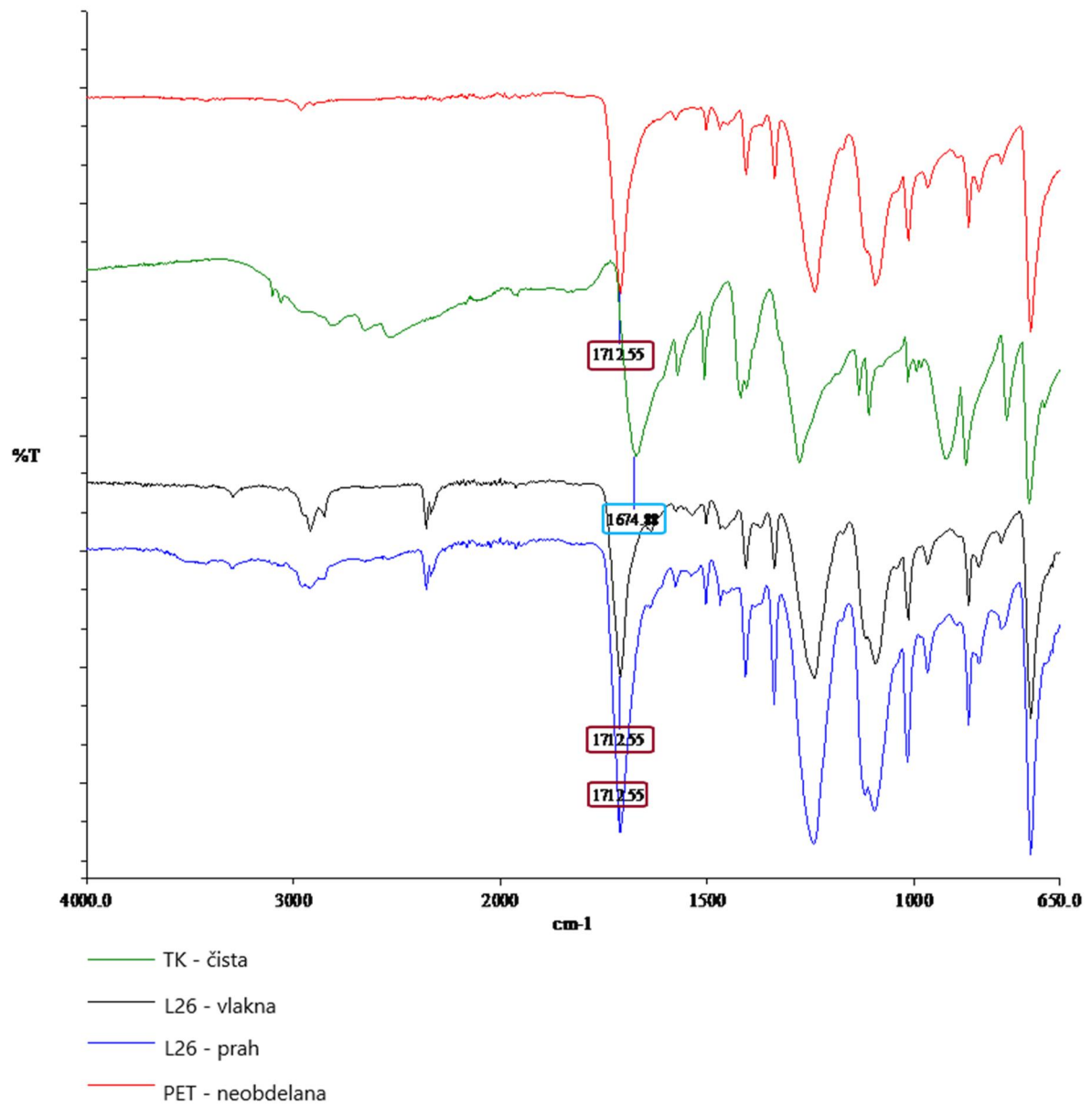
Slika 4.11: IR spektri vzorca L24 v primerjavi s TK in PET vlakni

- VZOREC: L25



Slika 4.12: IR spektri vzorca L25 v primerjavi s TK in PET vlakni

• VZOREC: L26



Slika 4.13: IR spektri vzorca L26 v primerjavi s TK in PET vlakni

4.3 Diskusija

Rezultati potenciometričnih titracij – uporaba topila DMSO

Kot je razvidno iz slik 4.1 in 4.2 je vzorec L22 dosegel najvišje vrednosti kislinskega števila in koncentracije končnih karboksilnih skupin, kar nakazuje na uspešno razgradnjo; uspešna razgradnja poliestrnih vlaken je torej pri pogojih: 250 °C, 30 minut in razmerje mase vlaken in vode 1:10. Slednji pogoj je predvsem pomemben, saj zaradi večje količine vode nastane več pare in posledično naraste tlak in s tem temperatura v reaktorju. Titracijo smo izvedli tudi s tereftalno kislino, kar je služilo za primerjavo z ostalimi vzorci.

Pri ostalih vzorcih lahko prav tako opazimo povečane vrednosti kislinskega števila in koncentracije končnih karboksilnih skupin, vendar ne v tolikšni meri, še posebej pri eksperimentih, kjer je bilo razmerje PET vlaken in vode 1:4.

Vzorec L25 ni pokazal realnih rezultatov, saj je bil nehomogen – v prašku so bila prisotna tudi vlakna, kar je povzročilo, da se vzorec v topilu ni raztopil.

Rezultati potenciometričnih titracij – uporaba kombinacije topil toluena in etanola

Kombinacija topil toluena in etanola, se je za produkte nevtralne hidrolize PET vlaken, izkazala za neprimerno. V primerjavi z DMSO so bili vzorci slabše topni, kar je vodilo do precej neuspešnih titracij, še posebej za tereftalno kislino, kjer ekvivalentne točke ni bilo mogoče doseči. Kot je razvidno iz slik 4.3 in 4.4 sicer obstajajo podobnosti trendov z eksperimenti, kjer smo kot topilo uporabili DMSO, lahko opazimo najvišje vrednosti kislinskega števila in tudi koncentracijo končnih karboksilnih skupin pri vzorcu L22 in najnižje pri L23 in L25.

Rezultati potenciometričnih titracij – uporaba topila benzil alkohol

Titracije v benzil alkoholu so se izkazale kot ustrezne, predvsem za določevanje kislinskega števila pri vlaknih, kar je bilo pri ostalih topilih nemogoče. Vsi uporabljeni vzorci so se popolnoma raztopili, tako praškasti kot vlakna, kar je omogočilo dobre pogoje za titracije. Pojavil se je zelo podoben trend kot pri uporabi DMSO – vidno na sliki 4.5 in 4.6; spet je največje vrednosti kislinskega števila in koncentracije končnih karboksilnih skupin dosegel vzorec L22. Rezultati nakazujejo, da so se vsi produkti do določene mere razgradili, vendar pa lahko opazimo (slika 4.5 in 4.6), da so vzorci L23, L25 in L26, ki so bili vlaknasti, po vrednostih kislinskega števila in koncentraciji končnih karboksilnih skupin precej podobni čistim poliestrnim vlaknom. Dosegajo sicer višje vrednosti, kar kaže na večja števila končnih karboksilnih skupin, kar posledično pomeni, da so polimerne verige krajše, kot pri poliestrnih vlaknih.

Rezultati FTIR spektroskopije

Iz FTIR spektrov smo lahko sklepali ali je pri nevtralni hidrolizi PET vlaken prišlo do popolne ali delne depolimerizacije. V primeru delne polimerizacije, smo v IR spektru še zmeraj zasledili prisotnost signala za estrsko vez. Ta signal je lahko prisoten zaradi nezreagiranih PET vlaken ali pa kaže na prisotnost višjih oz. nižjih oligomerov v produktu. V primeru popolne depolimerizacije estrskega signala v FTIR spektru ne opazimo.

Uspešnost razgradnje pri vzorcu L22 smo potrdili tudi s FTIR spektri. Pri tem vzorcu nismo zasledili prisotnosti signala za estrsko vez, kar kaže na visoko stopnjo depolimerizacije. Prisoten je tudi močan signal pri valovni dolžini 1670 cm^{-1} , kjer se nahajajo tipični signali za karboksilne skupine. Signal za karboksilne skupine je prisoten še pri dveh drugih vzorcih in sicer pri ITEM 13 in L24, vendar ne v tolikšni intenziteti. Pri vseh drugih vzorcih pa zaznavamo le signale za estrsko vez, torej pri valovni dolžini 1715 cm^{-1} .

5 SKLEP

Rezultati potenciometričnih titracij in FTIR spektroskopije so pokazale smiselne rezultate in trende glede na pogoje pri katerih so bili razgrajeni uporabljeni vzorci.

Ugotovili smo:

- da je najprimernejše topilo za izvedbo titracij s praškastimi vzorci, torej vzorci, v katerih so prisotne manjše enote (monomeri, nižjih oligomeri), DMSO, saj je bila topnost vzorcev zelo dobra, kar omogoča dobre pogoje za titracijo in s tem boljše rezultate,
- da se je kombinacija topil toluena in etanola izkazala za neustrezno za uporabo pri titracijah razgradnih produktov. Uporabljeni vzorci so bili mnogo slabše topni, kot v primeru uporabe DMSO in
- da je topilo benzil alkohol najustreznejše za izvedbo titracij vlaken oz. pri vzorcih, v katerih so prisotne daljše polimerne verige. Vsi uporabljeni vzorci, vključno s praškastimi, so bili v benzil alkoholu zelo dobro topni.

S potenciometričnimi titracijami smo tako uspeli prikazati, da je najuspešnejši postopek kemijskega recikliranja z nevtrarno hidrolizo pri pogojih: 250 °C, 30 minut (zaustavitev reakcije 30 minut po doseženih pogojih temperature in tlaka) ter razmerje mase vlaken in vode 1:10 (vzorec L22). Poleg visoke vrednosti kislinskega števila in koncentracije končnih karboksilnih skupin, ki smo jih določili s titracijami za vzorec L22, smo ugotovitve potrdili s FTIR spektroskopijo. FTIR spekter vzorca L22 je primerljiv s FTIR spektrom komercialne tereftalne kisline. Za natančnejše podatke o stopnji depolimerizacije bi bilo potrebno opraviti dodatne analize.

Glede na ugotovljeno, bi lahko takšno metodo recikliranja in metode karakterizacije, uporabili na realnih vzorcih polimernih vlaken, novih ali odpadnih, vendar je pri tem mogoče pričakovati težave pri razgradnji in karakterizaciji zaradi vplivov barvil in raznih dodatkov itd., ki bi lahko ovirali samo razgradnjo ter kasneje tudi detekcijo iskanih spojin (v primeru tega diplomskega dela karboksilnih skupin) v vzorcu.

Kljub temu bi lahko takšen reciklirni postopek pripomogel k zmanjšanju nastajanja odpadnega poliestrnega tekstila, saj bi v tem primeru reciklirana vlakna lahko uporabili kot sekundarno surovino.

6 SEZNAM UPORABLJENIH VIROV

- [1] IHS Markit [splet], dosegljivo: <https://www.ihs.com/products/polyester-fibers-chemical-economics-handbook.html> [Datum dostopa: 13. avgust 2017].
- [2] Ministrstvo za okolje in prostor [splet], dostopno: http://www.mop.gov.si/si/delovna_podrocja/odpadki/ [Datum dostopa: 11. avgust 2017].
- [3] E. Pirzadeh, A. Zadhoush in M. Haghghat, "Hydrolytic and Thermal Degradation of PET fibers and PET Granule: The Effects of Crystallization, Temperature, and Humidity", *Journal of Applied Polymer Science*, str. 1544-1549, 2007.
- [4] E. S. Wilks, *Industrial Polymers Book: products, processes, applications*, 2001, str. 305-342.
- [5] S. Venkatachalam, S. G. Nayak, J. V. Labde, P. R. Gharal, K. Rao in A. K. Kelkar, "Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate)", *Polyester*, 2012.
- [6] Encyclopædia Britannica [splet], dosegljivo: <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>. [Datum dostopa: 8. avgust 2017].
- [7] S. S. Hosseini, S. Taheri, A. Zadhoush in A. Mehrabani-Zeinabad, "Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, str. 2304-2309, 2007.
- [8] Metrohm International Headquarters, "Determination of the acid value, hydroxyl value, and isocyanates in raw materials for fabrication of plastics by automatic potentiometric titration" *Application Bulletin*, Izv. 200/3 e, str. 1-2, 2015.
- [9] S. P. J. Higson, *Analytical Chemistry*, 2004, str. 84-85, 311-313.

- [10] Mettler Toledo International Inc. [splet], dosegljivo:
https://www.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/Product_Family_Browse_titrators_main/Product_Family_Titration_Sensors/Titration_pH_glass_sensors_Family/DG113SC.html. [Datum dostopa: 20. julij 2017].
- [11] Thermo Nicolet. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. (2001)
dosegljivo: <http://www.niu.edu/analyticallab/pdf/ftir/FTIRintro.pdf>. [Datum dostopa: 10. avgust 2017]