

Kornelia KADAC*, Jacek NOWACZYK

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

* e-mail: k_kadac@doktorant.umk.pl

Wpływ procesu recyklingu na właściwości poli(tereftalanu etylenu)

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań poli(tereftalanu etylenu) w postaci zarówno czystego surowca jak i recyklatu. Analizie poddano budowę chemiczną badanych tworzyw. Widma IR oraz NMR pierwotnego PET-u i recyklatu nie wykazywały dużych różnic. Zbadano barwę folii i zaobserwowano jedynie nieznaczne zmiany parametrów a , b , L . Stwierdzono jednakże, iż proces recyklingu w znacznym stopniu wpływa na lepkość istotną surowca. Jest to powodowane osłabianiem lub pękaniem łańcuchów polimerowych. Podobny efekt obserwuje się badając właściwości mechaniczne. Zauważono obniżanie się wartości modułu Younga, wytrzymałość na rozciąganie, naprężenia przy zerwaniu, górnej granicy plastyczności, wydłużenia względnego przy zerwaniu folii z regranulatu w stosunku do folii z czystego surowca.

Słowa kluczowe: poli(tereftalanu etylenu), recyklat, właściwości mechaniczne, lepkość istotna, barwa

THE INFLUENCE OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) RECYCLING ON ITS PROPERTIES

Summary: The paper presents results of poly(ethylene terephthalate) studies in the form of pure material and recycle. We analyzed chemical structure of tested materials. The IR and NMR spectra of original and recycle PET do not show significant differences. The color of the film was examined. We observed the slight change of the parameters a , b , L . However, we found that the recycling process has a significant impact on the intrinsic viscosity of materials. It is caused by the weakening and cracking of polymer chains. A similar effect was observed by examining of mechanical properties. We have found decreasing of the Young's modulus, tensile strength, stress at break, the upper limit of plasticity, elongation at break of film with recycle PET to the foil of pure material.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), recycle, mechanical properties, intrinsic viscosity, color.

1. WPROWADZENIE

Powszechne wykorzystanie tworzyw sztucznych generuje powstawanie ogromnych ilości odpadów. Toteż ważnym elementem prowadzonych współcześnie prac badawczo-naukowych powinno być wykonywanie badań materiałowych w odniesieniu do coraz popularniejszych recyklatów polimerowych. Jednym z takich tworzyw jest poli(tereftalanu etylenu) – PET.

Poli(tereftalanu etylenu) to termoplastyczny polimer z grupy poliestrów, szeroko wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu. Znajomość podstawowych właściwości fizykochemicznych opisywanego materiału, a także zjawisk i zależności występujących w czasie procesu jego przetworstwa jest niezmiernie ważna bowiem umożliwia optymalizację produkcji oraz eliminację zbędnych strat w trakcie działań zmierzających do uzyskania końcowego wyrobu [1,2].

Celem prezentowanej pracy jest ocena wpływu procesu recyklingu na strukturę oraz właściwości poli(tereftalanu etylenu). Przewidywanie różnego rodzaju modyfikacji odgrywa bowiem dużą rolę w planowaniu składu przygotowywanych tworzyw i wpływa na właściwości użytkowe produktów wykonywanych z polimerów.

2. METODYKA BADAWCZA

Badania przeprowadzono z zastosowaniem folii z poli(tereftalanu etylenu) w formie virgin (czysty surowiec) i recyklatu pochodzącego z butelek po napojach (folia R-PET składała się w 10% z recyklatu pokonsumpcyjnego

PET). Surowiec otrzymano z firmy ABC SYSTEM Sp. z o.o. w Toruniu.

Technikę ATR/FTIR wykorzystano do określania i porównania struktur analizowanych związków przez wskazanie pasm pochodzących od drgań oscylacyjnych określonych grup funkcyjnych w cząsteczce. Widma w podczerwieni rejestrowano na spektrometrze Thermo Scientific IS10 Nicolet FTIR dla promieniowania o częstotliwości między 1800, a 600 cm^{-1} .

Dodatkowo wyniki badań strukturalnych potwierdzono stosując spektroskopię ^{13}C NMR. Analizę prowadzono dla próbek w formie ciała stałego. Zastosowano spektrometr Bruker 700 MHz oraz szybkość rotacji 13kHz.

Badanie barwy wykonano przy wykorzystaniu kolorymetru MICRO COLOR II – Dr Lange. Otrzymane wyniki ukazano w formie współrzędnych chromatyczności a , b , L . Wielkość „ a ” odnosi się do zmiany barwy począwszy od zielonej (- a), a skończywszy na czerwonej (+ a), „ b ” od niebieskiej (- b) do żółtej (+ b). Maksymalna wartość parametrów „ a ” i „ b ” równa jest 100. Wielkość „ L ” określana także jako jasność lub luminacja odzwierciedla natomiast przedział barwy od czarnej ($L=0$) do białej ($L=100$). Dla obu materiałów analizę powtórzono pięciokrotnie.

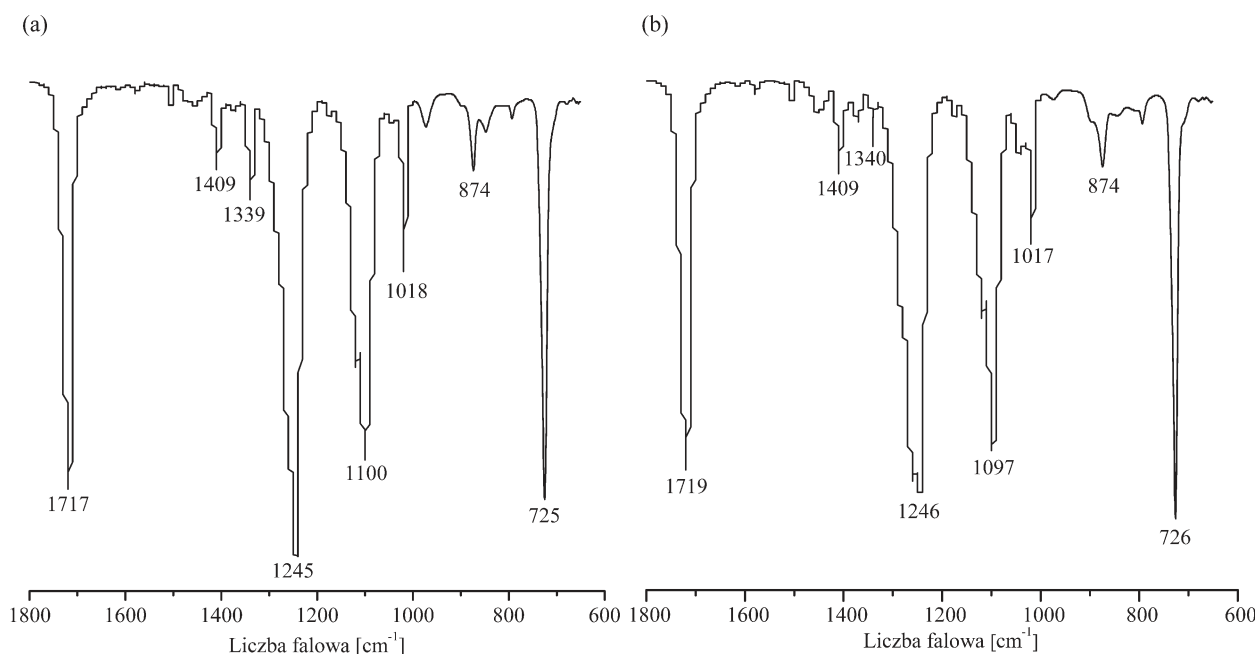
Lepkość istotną oznaczono stosując wiskozymetr kapilarny typu Ubbelohde'a oraz mieszaninę rozpuszczalników – fenol/1,2-dwuchlorobenzen (cz.d.a.) przygotowaną w stosunku 1:1. Stężenie polimerów w roztworze wynosiło ok. 0.5g/100 cm^3 . Analizy wykonano w temperaturze $25\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Badanie właściwości mechanicznych przeprowadzono z zastosowaniem aparatu Instron 1193 metodą statycznego rozciągania. Analizę wykonano dla 5 próbek obu rodzajów w formie prostokątnych kształtek o szerokości 15 mm, długości 70 mm i grubości 0.45 mm. Próbkę sezonoowano w temperaturze pokojowej w eksykatorze przez 24 h. Szybkość rozciągania wynosiła 10 mm/min.

3. DYSKUSJA WYNIKÓW

Analiza wyników badań przeprowadzonych z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni umożliwia stwierdzenie, iż prowadzenie procesu recyklingu nie wywołuje zmian w budowie chemicznej meru. Analogiczne dane można znaleźć w publikacjach przedstawiających

Wyniki analiz uzyskanych techniką spektroskopii FTIR potwierdzają badania przeprowadzone z zastosowaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego – ^{13}C NMR (Rys. 2). Ugrupowania alifatyczne CH_2 poli(tereftalanu etylenu) ukazują się na widmie ^{13}C w formie pasm przy 62 ppm dla czystego surowca oraz dla recyklatu PET. Grupa funkcyjna CH występująca w pierścieniu benzenowym uwidacznia się w postaci pików przy 130 ppm (virgin) lub przy 129 ppm (recyklat). Sygnały C pochodzący również z pierścienia benzenowego ukazują się przy 134 ppm dla czystego surowca i dla recyklatu poli(tereftalanu etylenu). Pasma przy 164 ppm (virgin) i 165 ppm (regranulat) wynikają z obecności C grupy karboksylowej. Pozostałe piky występujące na widmie ^{13}C mają charakter pików rotacyjnych.



Rys. 1. Widmo FTIR poli(tereftalanu etylenu) (a) czysty surowiec (b) recyklat
Fig. 1. FTIR spectrum of poly(ethylene terephthalate) (a) pure material (b) of recyclate

właściwości tworzyw termoplastycznych, w tym zmiany struktury materiału zależnie od długości procesów przetwórstwa [3÷7].

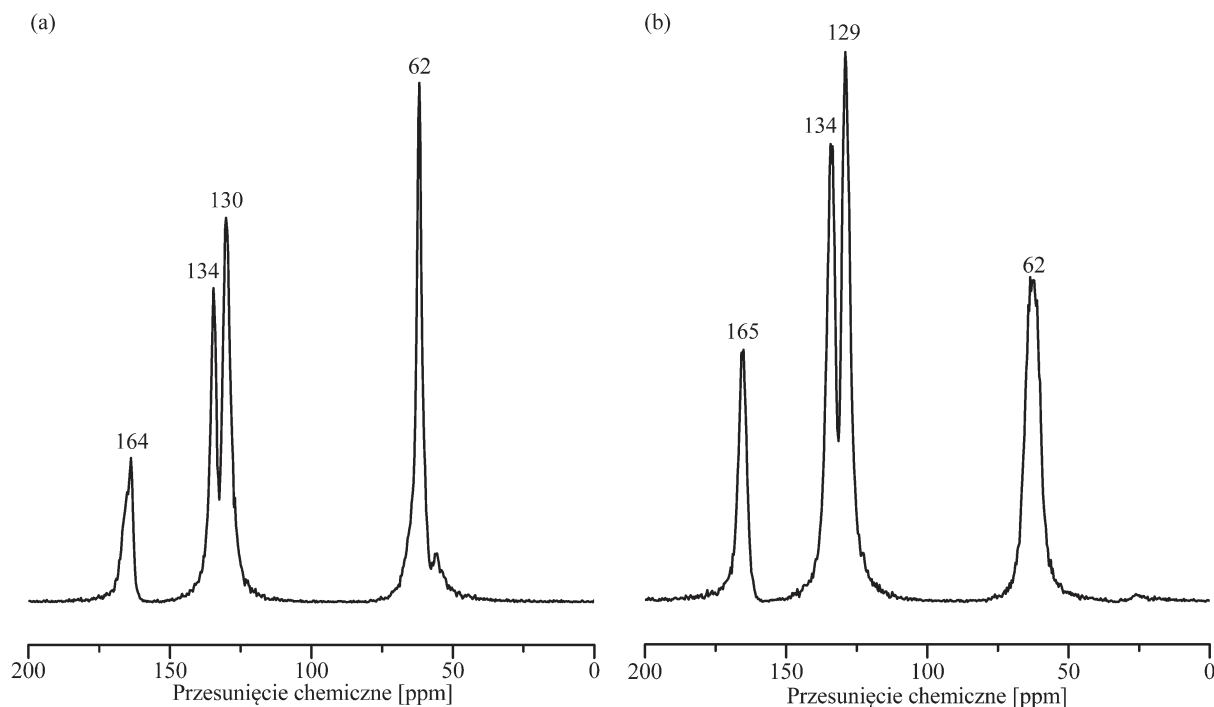
Uzyskane widma w podczerwieni przedstawiono na Rys. 1. Piki przy 1717 cm^{-1} dla czystego surowca i 1719 cm^{-1} dla recyklatu odpowiadają drganiom grupy $\text{C}=\text{O}$ w ugrupowaniu estrowym $\text{C}(\text{O})\text{O}$. Pasma przy 1409 cm^{-1} (virgin i recyklat) odnoszą się do drgań zginających ugrupowań CH_2 . Piki 1339 cm^{-1} (virgin) oraz 1340 cm^{-1} (recyklat) odpowiadają drganiom wahadłowemu ugrupowań CH_2 . Pasma przy $1245\text{--}1018\text{ cm}^{-1}$ (virgin) i $1246\text{--}1017\text{ cm}^{-1}$ (recyklat) to drgania pierścienia w płaszczyźnie. Pasma od 874 do 725 cm^{-1} dla czystego surowca oraz od 874 do 726 cm^{-1} dla recyklatu odpowiadają drganiom ugrupowań CH w pierścieniu.

Zmianę barwy poli(tereftalanu etylenu) po procesie recyklingu przedstawiono w Tab. 1. Uzyskane wyniki ukazują jedynie nieznaczną zmianę wartości trzech składowych a, b, L.

Tab. 1. Zestawienie wyników pomiaru barwy poli(tereftalanu etylenu) w postaci czystego surowca i recyklatu

Tab. 1. The comparison of the results of the color measurement of poly(ethylene terephthalate) as pure material and recyclate

Typ tworzywa	Średnia barwa poli(tereftalanu etylenu)		
	a	b	L
Czysty surowiec	-4.5 ± 0.2	0.1 ± 0.4	62.5 ± 0.8
Recyklat	-5.6 ± 0.8	-1.0 ± 0.4	63.3 ± 0.9



Rys. 2. Widmo NMR poli(tereftalanu etylenu) (a) czysty surowiec (b) recyklat

Fig. 2. NMR spectrum of poly (ethylene terephthalate) (a) pure material (b) of recycle

Lepkość istotną badanych tworzyw polimerowych – $[\eta]$, obliczono z równania Huggins'a:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1,4\eta_w} - 1}{0,7c} \quad (1)$$

$$\eta_w = \eta_{wzgl} - 1 \quad (2)$$

$$\eta_{wzgl} = \frac{t}{t_0} \quad (3)$$

η_w – lepkość właściwa

c – stężenie poli(tereftalanu etylenu) [$\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]

η_{wzgl} – lepkość względna

t – średni czas wypływu roztworu polimeru [s]

t_0 – średni czas wypływu czystego rozpuszczalnika [s]

Wartość lepkości istotnej otrzymana dla czystego PET-u wynosi $0,771 \text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$, a dla recyklatu $0,568 \text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$. Poniższe dane wskazują, iż recykling poli(tereftalanu etylenu) powoduje spadek lepkości istotnej polimeru pierwot-

nego w stosunku do materiału przetworzonego. Fakt ten uwidacznia termiczną oraz mechaniczną degradację badanego tworzywa, w skutek osłabiania lub pękania łańcuchów makrocząstek. Obserwuje się skracanie łańcuchów, osłabianie międzyłańcuchowych sił kohezji oraz wzrost ruchliwości powstałych makrocząstek. Efekt ten powodowany jest występowaniem naprężeń ścinających [5,6,8].

Wyniki badań właściwości mechanicznych poli(tereftalanu etylenu) w formie czystego surowca i recyklatu przedstawiono w Tab. 2. Analizie poddano moduł sprężystości wzdłużnej (moduł Younga), maksymalne naprężenie rozciągające (wytrzymałość na rozciąganie), naprężenie przy zerwaniu, górną granicę plastyczności, wydłużenie względne przy zerwaniu. Uzyskane wyniki wskazują, iż zastosowanie regranulatu znacznie pogarsza właściwości mechaniczne folii, bowiem wszystkie podane w ta-

Tab. 2. Porównanie wybranych właściwości mechanicznych poli(tereftalanu etylenu) w postaci czystego surowca i regranulatu
Tab. 2. The comparison of the selected mechanical properties of poly (ethylene terephthalate) as pure material and recycle

Typ tworzywa	E [MPa]	S_E [MPa]	σ_{\max} [MPa]	$S_{\sigma_{\max}}$ [MPa]	σ_z [MPa]	S_{σ_z} [MPa]	σ_p [MPa]	S_{σ_p} [MPa]	ε_z [%]	S_{ε_z} [%]
Czysty surowiec	2316	311	164	18	163	19	137	10	34	9
Recyklat	2286	104	48	5	33	4	12	2	28	4

E – moduł sprężystości, S_E – odchylenie standardowe modułu sprężystości,

σ_{\max} – naprężenie maksymalne, $S_{\sigma_{\max}}$ – odchylenie standardowe naprężenia maksymalnego,

σ_z – naprężenie przy zerwaniu, S_{σ_z} – odchylenie standardowe naprężenia przy zerwaniu,

σ_p – górna granica plastyczności, S_{σ_p} – odchylenie standardowe granicy plastyczności,

ε_z – wydłużenie względne przy zerwaniu, S_{ε_z} – odchylenie standardowe wydłużenia przy zerwaniu

beli parametry uległy zmniejszeniu dla folii zawierającej recyklat w porównaniu z folią wykonaną z czystego surowca PET. Najmniejszą zmianę zanotowano w wartości modułu Younga (około 1%). Wytrzymałość na rozciąganie zmalała ponad trzykrotnie dla folii zawierającej recyklat w stosunku do folii z czystego surowca. Natomiast naprężenie przy zerwaniu zmalało prawie pięciokrotnie. Górna granica plastyczności zmieniła się jedenaście razy, a wydłużenie względne przy zerwaniu zmalało o ponad 18% dla folii składającej się z recyklatu PET.

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzona dyskusja pozwala na stwierdzenie, iż porównując widma uzyskane metodą spektroskopii w podczerwieni oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego otrzymane dla folii z czystego surowca i folii zawierającej recyklat nie zauważa się zmian w budowie chemicznej meru. Odpowiadające sobie widma są niemalże identyczne. Podobnie barwa analizowanego tworzywa zmienia się jedynie nieznacznie.

Na podstawie przedstawionych wyników badań można jednak stwierdzić, iż recykling poli(tereftalanu etylenu) przyczynia się do pogorszenia właściwości przetwórczych analizowanego polimeru. Obserwuje się transformacje strukturalne badanego tworzywa, bowiem proces recyklingu w dużym stopniu wpływa na obniżenie wartości lepkości istotnej. Zdegradowane makrocząsteczki wykazują większą ruchliwość. Jest to powodowane osłabianiem łańcuchów polimerowych, pękaniem i w konsekwencji zmniejszaniem się ich długości. Podobny efekt obserwuje się analizując właściwości mechaniczne. Stwierdzono obniżenie wartości modułu Younga, wytrzymałość na rozciąganie, naprężenia przy zerwaniu, górnej granicy plastyczności, wydłużenia względnego przy zerwaniu folii z regranulatu w stosunku do folii z czystego surowca. Zmniejszenie wytrzymałości polimeru również wynika z degradacji tworzywa.

Podsumowując można stwierdzić, iż obserwowane efekty ograniczają możliwości wykorzystania materiału zawierającego recyklat polimerowy, jednakże w żaden sposób nie eliminują go z sektora opakowań. Stosowanie recyklatów jest bowiem korzystna ze względów ekologicznych, daje możliwość zagospodarowania odpadów pokonsumpcyjnych.

LITERATURA

- [1] Rabek F. J., *Polimery – Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013, 38.
- [2] Hutny W., *Przetwórstwo PET – wybrane problemy*, *Opakowanie*, 2009, 6, 32-35.
- [3] Czarnecka D., Ciesielska D., Szostak M., Jurga J., *The effect of reprocessing on the fracture behaviour of poly(ethylene terephthalate) – PET*, *Archives of Mechanical Technology and Automation*, 2004, 24(1), 75-83.
- [4] Czarnecka-Komorowska D., Ciesielska D., *Wpływ liczby obiegów na właściwości recyklatów polimerowych*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2005, 3, 16-17.
- [5] Vilaplana F., Ribes-Greus A., Karlsson S., *Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation*, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 2163-2170.
- [6] Czarnecka-Komorowska D., *Recykling niskoudarowego polistyrenu (GPPS): struktura, właściwości*, *Przetwórstwo tworzyw*, 2013, 5, 485-589.
- [7] Czarnecka-Komorowska D., Mencil K., *Wpływ warunków przetwórstwa na właściwości i strukturę regranulatu poli(tereftalanu etylenu) – rPET*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2014, 53(6), 374-375.
- [8] Maharana T., Negi Y.S., Mohanty B., *Recycling of Polystyrene*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2007, 46, 729-736.