

Kamil DYDEK, Paulina LATKO-DURALEK, Paulina TRYNKIEWICZ, Anna BOCZKOWSKA
Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering, ul. Woloska 141,
02-507 Warsaw, Poland
e-mail: kamil.dydek@wimpw.edu.pl

Właściwości termiczne i reologiczne regranulatu PET-G po recyklingu zadrukowanej folii odpadowej

Streszczenie: W pracy przedstawiono proces recyklingu materiałowego odpadowej folii z poli(tereftalanu etyleny) modyfikowanej glikolem (PET-G) do postaci regranulatu. Po zmyciu nadruku i wysuszeniu, folia została poddana procesowi wytłaczania w warunkach laboratoryjnych, co pozwoliło na uzyskanie jednorodnego regranulatu. Zbadano stabilność termiczną przy zastosowaniu analizy termogravimetrycznej TGA, a także temperaturę zeszklenia metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC. Zaobserwowano, iż niezmycie nadruku obniża stabilność termiczną folii, która to jest również niższa dla regranulatów, w odniesieniu do bazowego granulatu PET-G. Lepkosprężyste właściwości materiałów zostały zbadane przy użyciu reometru oscylacyjnego. Lepkość folii odpadowej była nieznacznie niższa niż dla regranulatów z kolei zależność ich modułu zachowawczego i stratności była identyczna jak dla wyjściowego PET-G.

Słowa kluczowe: PET-G, folie z nadrukiem, wytłaczanie, właściwości termiczne, recykling

THERMAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PET-G REGRANULATE AFTER RECYCLING OF PRINTED POST-CONSUMER FOILS

Abstract: In this paper, a recycling process of post-consumer poly(ethylene terephthalate) modified with ethylene glycol (PET-G) towards regranulate pellets was described. After prints washing and drying, foil was extruded in a lab conditions what allows to obtain uniform regranulate pellets. The thermal stability and glass transition temperature were examined using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. It was found that thermal stability is decreased in the presence of prints and also lower for PET-G regranulates than for starting PET-G. Viscoelastic properties were analyzed by an oscillatory rheometer. The viscosity of post-consumer foil was slightly lower than for regranulates while their dependence between storage and loss modulus was the same as for starting PET-G.

Keywords: PET-G, printed foils, extrusion, thermal properties, recycling

1. WPROWADZENIE

Skutkiem wciąż rosnącego zapotrzebowania na wyroby z tworzyw sztucznych jest problem ogromnej ilości odpadów, szczególnie pochodzących z przemysłu opakowaniowego. Jednym z przykładów są cienkie folie posiadające różnego rodzaju kolorowe nadruki stosowane jako etykiety na opakowaniach produktów spożywczych i chemicznych [1]. Takie folie bardzo często wytwarzane są z poli(tereftalanu etyleny) modyfikowanego glikolem etylenowym (PET-G) ze względu na dużą transparentność wynikającą z obniżenia zawartości fazy krystalicznej oraz wyższe właściwości mechaniczne

i dużą odporność chemiczną [2-3]. PET-G jako polimer amorficzny i liniowy jest doskonałym materiałem do przetwarzania metodą wytłaczania, wtrysku, wytłaczania z rozdmuchem oraz termoformowania.

Kolorowe etykiety opakowaniowe wytwarzane są przez nanoszenie na podłoże, czyli folię polimerową, farb drukarskich będących zawiesinami lub roztworami substancji barwiących. Jako substancje barwiące stosuje się organiczne, nieorganiczne, naturalne i syntetyczne barwniki i pigmenty, które nadają określony kolor etykiatom opakowaniowym. O ile proces recyklingu czystego PET-G jest procesem raczej łatwym o tyle obecność barwnych nadruków poważ-

nie ogranicza bezpośredni odzysk materiałowy tworzywa. Dlatego koniecznym jest usunięcie wszelkich zanieczyszczeń z odpadowej folii, w tym nadruków, a następnie przeprowadzenie recyklingu materiałowego [1].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie właściwości termicznych i reologicznych regranulatu PET-G otrzymanego w procesie wytłaczania w stosunku do wyjściowej folii odpadowej PET-G posiadającej nadruk barwny oraz czystego bazowego PET-G. Omawiane zagadnienie stanowi temat realizowanego projektu pt. „Opracowanie technologii odzysku i ponownego przetworzenia recyklatu na bazie poużytkowej folii PET-G zanieczyszczonej nadrukiem barwnym” (GEKON2/05/266860/24/216) finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Jako materiał bazowy zastosowano odpadową folię PET-G w formie drobnych ścinoków z nadrukiem w kolorze czerwonym, który zajmował 95% każdego ścinka. Najpierw ścinki folii były płukane przez 8 minut w dobranym rozpuszczalniku organicznym, a następnie suszone w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C przez 4 godziny. Następnie ścinki folii były przetwarzane przy użyciu laboratoryjnej dwuślimakowej wytłaczarki o ślimakach stożkowych pracujących w trybie współbieżnym (HAAKE MiniLab ThermoScientific, Niemcy). Próbki do badań zostały wytworzone w temperaturze 240°C, 210°C, 200°C, 190°C oraz tej samej prędkości obrotowej ślimaków równej 150 obr/min. Wytłoczyna otrzymana w temperaturze 240°C miała kolor prawie czarny, dlatego stwierdzono degradację materiału. Regranulaty otrzymane przy pozostałych temperaturach były koloru jasno żółtego bez makroskopowych cech degradacji termicznej. W celu dokonania analizy porównawczej wytłoczono również na tych samych parametrach czysty granulat PET-G (Estar™ copolyester 6763, Eastman Che-

mical, USA). Drugim odnośnikiem była folia odpadowa po wypłukaniu w rozpuszczalniku.

Wytłoczone granulaty, regranulaty oraz folie zadrukowane i bez nadruku zostały zbadane ze względu na ich właściwości termiczne. Analiza termograwimetryczna została wykonana przy użyciu termograwimetru TGA Q500 (TA Instruments, USA). Próbki badano do temperatury 800°C w atmosferze azotu przy szybkości spalania 10°C/min. Z uzyskanych krzywych termograwimetrycznych wyznaczono temperaturę ubytku 2% masy $T_{2\%}$, temperaturę ubytku 5% masy $T_{5\%}$, oraz temperaturę maksymalnej szybkości reakcji rozkładu T_{max} . Temperaturę zeszklenia granulatów i regranulatów wyznaczono przy użyciu skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) stosując kalorymetr Q1000 firmy TA Instrument (USA). Próbki o masach ok. 9 mg umieszczono w aluminiowych szalkach. Zastosowano następujący program: chłodzenie do temperatury -90°C, utrzymanie stałej temperatury przez 5 minut, grzanie do temperatury ($T_{2\%} - 10^\circ\text{C}$), chłodzenie do temperatury -90°C i grzanie do temperatury ($T_{2\%} - 10^\circ\text{C}$). Proces grzania prowadzono z szybkością 10°C/min, natomiast chłodzenia - 5°C/min.

Próbki do badań reologicznych zostały wykonane przez sprasowanie granulatów, regranulatów i folii przy użyciu pracy hydraulicznej. Właściwości reologiczne materiałów zostały zbadane przy użyciu reometru rotacyjnego ARES Rheology (TA Instruments, USA) z układem pomiarowym typu płytko-płytko. Średnica płytek wynosiła 25 mm, a odległości między nimi 1 mm. Zastosowano oscylacyjny tryb pracy reometru w funkcji częstotliwości, stałą temperaturę 190°C oraz odkształcenie 1%.

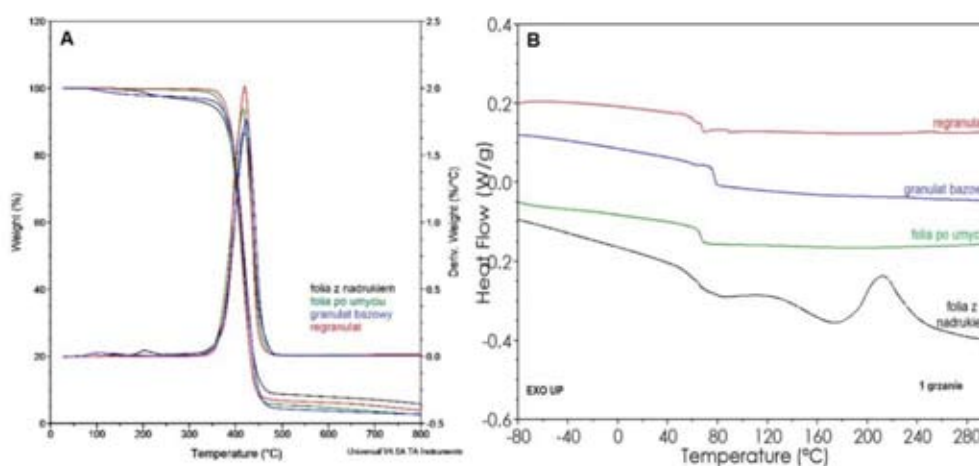
3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

3.1. WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE

Odporność termiczną badanych materiałów wyznaczono na podstawie krzywych TG i DTG (Rys. 1A). Wyznaczono wartości temperatury przy 2% i 5% ubytku masy oraz temperaturę maksy-

malnej szybkości ubytku masy (Tabela 1). Widać wyraźnie, że folia wyjściowa z nadrukiem charakteryzuje się najniższą $T_{2\%}$ oraz $T_{5\%}$ w stosunku do pozostałych badanych materiałów. Ponadto tylko dla folii z nadrukiem można zaobserwować pik w temperaturze 202°C co prawdopodobnie świadczy o degradacji farby. Po zmyciu barwnika folia posiada znacznie wyższe temperatury $T_{2\%}$ i $T_{5\%}$, odpowiednio 360°C i 377°C, oraz tylko jeden pik T_{max} równy 426°C. Przetłoczenie odpadowej folii w temperaturze 190°C, 200°C i 210°C skutkuje powsta-

niem regranulatu charakteryzującego się ubytkiem masy w niższej temperaturze w stosunku do folii po zmyciu nadruku oraz do przetłoczonego granulatu bazowego PET-G. Związane jest to z degradacją termiczną oraz mechaniczną łańcuchów poliestru zachodzącą podczas przetwórstwa [4]. Temperatura maksymalnej szybkości degradacji T_{max} regranulatu obniżyła się do wartości 414°C w stosunku do 426°C dla bazowego PET-G po przetłoczeniu. Nie zaobserwowano wpływu temperatury wytłaczania na odporność termiczną badanych materiałów.



Rys. 1. Krzywa TGA (A) i DSC (B) wytlózonego granulatu bazowego PET-G
Fig. 1. TGA (A) and DSC (B) curves of basic PET-G after extrusion

Tab. 1. Zestawienie wyników analizy TGA i DSC badanych próbek

Tab. 1. TGA and DSC results of tested samples

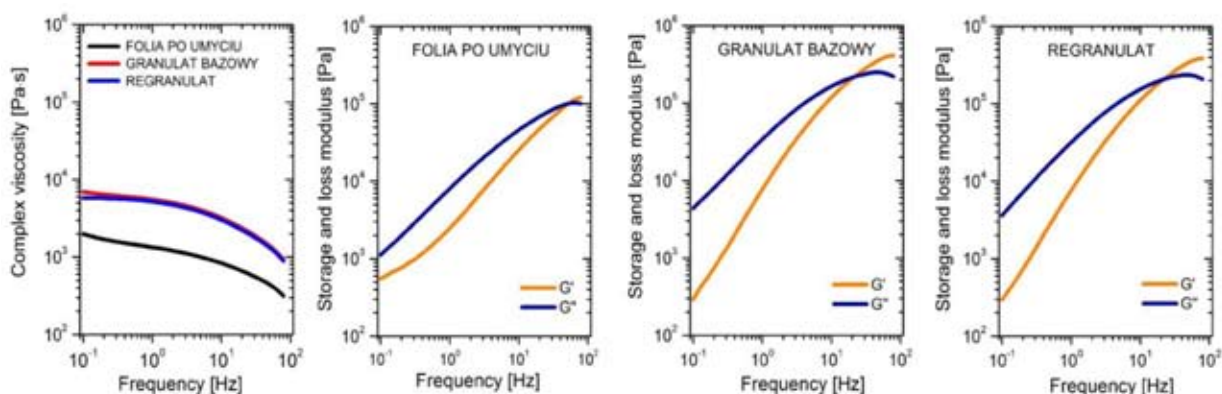
Próbka	Parametry wytłaczania	$T_{2\%}$ [°C]	$T_{5\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	T_g [°C]
Folia wyjściowa	---	223	345	$T_1=202$ $T_2=419$	68
Folia po zmyciu nadruku	---	360	377	426	70
Wytłoczony granulaty PET-G	190°C / 150rpm	372	384	426	73
	200°C / 150rpm	370	381	421	75
	210°C / 150rpm	362	373	403	73
Regranulat	190°C / 150rpm	353	371	417	66
	200°C / 150rpm	355	371	414	67
	210°C / 150rpm	353	370	414	66

Analizę DSC badanych materiałów wykonano w celu oceny wpływu rozpuszczalnika oraz procesu wytlaczania na właściwości folii (Fig. 1B). Podczas pierwszego grzania na krzywej DSC folii z nadrukiem oprócz T_g występują dwa piki endotermiczne i jeden egzotermiczny, które prawdopodobnie są związane z obecnością farby. Podczas drugiego grzania występuje tylko T_g , gdyż makrocząsteczki zostały już uporządkowane, a farba zdegradowana termicznie. Krzywa DSC pierwszego grzania dla folii po umyciu posiada znacznie słabsze piki endotermiczne oraz brak pikę egzotermicznego, co jest związane tylko z uporządkowaniem łańcuchów amorficznego PET-G. Najwyższe wartości T_g występują dla granulatu bazowego w okolicach 75°C , z kolei folia wyjściowa oraz po umyciu w użytym rozpuszczalniku posiadają zbliżone wartości T_g równe 70°C . W przypadku regranulatów widoczne jest obniżenie T_g (66°C), co może być efektem częściowej degradacji łańcuchów PET-G i obniżenia masy cząsteczkowej polimeru lub obecnością resztek rozpuszczalnika.

3.2. WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE

Zależności lepkości dynamicznej od częstotliwości oraz modułów zachowawczego (G') i stratności (G'') dla folii po umyciu w rozpusz-

czalniku oraz granulatu bazowego i regranulatu zostały przedstawione na rys. 2. Dla badanych materiałów na bazie PET-G widać spadek lepkości wraz ze wzrostem częstotliwości odkształcania (ciecze pseudoplastyczne), co jest charakterystyczne dla polimerów w stanie stopionym [5]. Lepkość przetłoczonego granulatu bazowego oraz regranulatu wynosi tyle samo i jest równa $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, z kolei sprasowana folia po umyciu charakteryzuje się niższą wartością lepkości. Zależność modułu zachowawczego (G') od modułu stratności (G'') przyjmuje typowy charakter jak dla nienapełnionych polimerów tzn. $G'' > G'$. Oznacza to, że badany PET-G jest materiałem lepkosprężystym, w którym dominuje lepki charakter odkształceń związany z rozpraszaniem zmagazynowanej energii. Ponadto, można zauważyć, że wartości modułów dla folii po zmyciu nadruku są nieznacznie niższe niż dla granulatu i regranulatu. W miarę wzrostu częstotliwości odkształceń, można zaobserwować punkt przecięcia krzywych G' i G'' , który informuje o zmianie charakteru odkształceń materiału lepkosprężystego z lepkich na bardziej sprężyste związane z magazynowaniem energii. Jest to istotna informacja dla doboru odpowiedniej metody przetwórczej. Należy również zaznaczyć, że nie widać różnic w przebiegu i wartości obu modułów dla przetłoczonego granulatu bazowego oraz regranulatu PET-G.



Rys. 2. Zależność lepkości, modułu stratności i modułu zachowawczego od częstotliwości w skali logarytmicznej

Fig. 2. Dependence among complex viscosity, loss modulus, storage modulus and frequency in logarithmic scale

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzono proces recyklingu materiałowego zadrukowanej folii PET-G, po zmyciu barwnego nadruku, do postaci regranulatu przy użyciu wyciarki dwuślimakowej. Badano również zadrukowane folie wyjściowe, folie po umyciu w rozpuszczalniku oraz granulaty bazowy PET-G. Wytworzone regranulaty były jednorodne i nie różniły się między sobą właściwościami termicznymi i reologicznymi. Zaobserwowano znacznie niższą stabilność termiczną folii PET-G z nadrukiem, co eliminuje jej bezpośredni recykling metodą wyciarki. W stosunku do pierwotnego granulatu PET-G, wytworzone regranulaty miały niższe temperatury na krzywych TGA oraz niższe wartości temperatury zeszklenia. Właściwości reologiczne tj. lepkość oraz zależność modułu zachowawczego i stratności nie różniły się dla bazowego PET-G oraz regranulatów i wykazywały lepki charakter odkształceń ($G'' > G'$).

BIBLIOGRAFIA

1. Zimniak J.: Recykling materiałowy folii termoplastycznych stosowanych w przemyśle opakowaniowym i rolno-spożywczym. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2013, vol. 50, s. 95-96.
2. Piecyk L.: PETG - modyfikowany PET w produkcji opakowań. *Opakowanie* 2006, vol. 9, s. 54-57.
3. Badia J. D., Strömberg E., Karlsson S., Ribes-Greus A.: The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET). *Polymer Degradation and Stability* 2012, vol. 97, s. 98-107.
4. Capone C., Di Landro L., Inzoli F., Penco M., Sartore L.: Thermal and mechanical degradation during polymer extrusion processing. *Polymer Engineering and Science* 2007, vol. 47, s. 1813-1819.
5. Wilczyński K., *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2011.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 15-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 02-08-2017