

Dorota CZARNECKA-KOMOROWSKA, Kinga MENCEL

e-mail: dorota.czarnicka-komorowska@put.poznan.pl

Instytut Technologii Materiałów, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Politechnika Poznańska, Poznań

## Wpływ warunków przetwórstwa na właściwości i strukturę regranulatu poli(tereftalanu etylenu) – rPET

### Wstęp

Poli(tereftalan etylenu) – PET jest powszechnie stosowanym polimerem do produkcji opakowań (butelki i folie) oraz taśm i włókien. Większość światowej produkcji PET obejmuje produkcję włókien syntetycznych (ponad 60%), kolejną część to produkcja butelek – która wynosi 30% światowego popytu. Przemysł produkcji PET stanowi około 18% światowej produkcji polimerów i jest trzecim najczęściej produkowanym polimerem po polietylenie (PE) i polipropylenie (PP). W roku 2012 światowe zużycie PET w przemyśle opakowań wyniosło około 16 mln ton, z czego 36% do produkcji butelek do napojów i 34% do wody [EREMA, 2014].

Recykling butelek z PET w 2012 roku obejmował 8,1 mln ton, z tego 29,9% w Europie i 30,6% Chinach. Prognozy wskazują, że w 2021 roku recykling i odzysk tego polimeru może osiągnąć poziom około 15 mln ton [PCI PET Packaging, Resin & Recycling Ltd, 2014].

Dane statystyczne wskazują, że obecnie na świecie występuje duże zapotrzebowanie na wtórny PET (rPET) głównie z przyczyn ekonomicznych, a także ekologicznych. Wzrastający popyt na ten surowiec wpływa na rozwój nowych technologii, innowacyjnych rozwiązań w recyklingu materiałowym, które umożliwiają produkcję regranulatów o zdefiniowanych cechach przetwórczych. Odpady z PET poddaje się powszechnie różnym technikom recyklingu materiałowego i chemicznego [Czarnecka-Komorowska i Ciesielska, 2005; Saikia i de Brito, 2014], bądź przekształca w energię cieplną lub elektryczną [Welle, 2011; 2012].

Jedną z technik wtórnego przetwarzania odpadów z PET jest recykling mechaniczny polegający na produkcji regranulatu z płatka za pomocą technologii zaproponowanej przez firmę Starlinger [2014]. W procesie tym ważnymi elementami są czystość i wilgotność surowca wejściowego oraz parametry technologiczne. W niniejszej pracy podjęto działania zoptymalizowania parametrów procesu w celu uzyskania dobrej jakości surowca wtórnego o zdefiniowanych cechach strukturalnych i przetwórczych.

### Badania doświadczalne

#### Zakres

Celem pracy była ocena wpływu temperatury i czasu suszenia na właściwości przetwórcze i krystaliczność regranulatów z poli(tereftalanu etylenu) – PET.

Zakres pracy obejmował przeprowadzenie prób technologicznych oraz określenie jakości surowca na podstawie wilgotności, wskaźnika szybkości płynięcia (MFI), lepkości istotnej (IV) oraz stopnia krystaliczności ( $X_c$ ).

#### Materiał i aparatura

Badanym materiałem były płatki z poli(tereftalanu etylenu) – PET, które przetwarzano na drodze wytlaczenia z granulowaniem w linii produkcyjnej RecoSTAR PET Starlinger o wydajności 150 kg/godz. (Rys. 1).

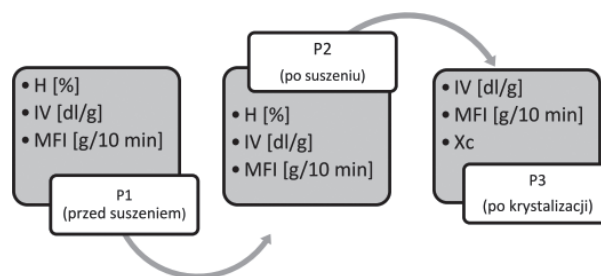
Proces produkcji regranulatu kontrolowano w wybranych trzech punktach linii RecoSTAR Starlinger, oznaczono kolejno: P1 – na wejściu do procesu suszenia płatka PET, P2 – po suszeniu surowca oraz P3 po procesie krystalizacji regranulatu, co pokazano na rys. 2.

#### Pomiary

We wskazanych punktach pomiarowych P1, P2, P3 pobierano próbki materiałowe i oznaczano ich cechy. Pomiary realizowano w stałej temperaturze suszenia wynoszącej 135°C i zmiennym czasie suszenia



Rys. 1. Linia RecoSTAR Starlinger



Rys. 2. Schemat punktów pomiarowych procesu regranulacji PET

równym  $t = 5, 4$  oraz  $3$  h. Następnie przeprowadzono badania przy stałym czasie suszenia 3 godz. i w temperaturze wynoszącej  $T = 120, 135$  oraz  $150^\circ\text{C}$ .

Lepkość istotna IV oraz MFI były określane z wykorzystaniem plastometru obciążnikowego firmy Dynisco typ LMI 4003. Pomiary przeprowadzono metodą A/B zgodnie z normą [PN EN-ISO 1133, 2011], wg której dla PET przyjęto następujące warunki pomiaru: obciążenie masą 2,16 kg oraz temperaturę wynoszącą  $285^\circ\text{C}$ .

Wilgotność surowca określano przy użyciu wagosuszarki RADWAG MAX.

Badania DSC wykonano przy użyciu aparatu Netzsch DSC204 F1 Phoenix. Badania prowadzono w atmosferze gazu obojętnego, zgodnie z następującym programem temperaturowym (ogrzewanie do  $300^\circ\text{C}$  z szybkością grzania  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , izotermiczne wygrzewanie w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  w czasie 5 min, chłodzenie do temperatury  $20^\circ\text{C}$  z szybkością  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Stopień krystaliczności wyznaczano ze wzoru:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

$\Delta H_m$  – entalpia topnienia badanej próbki, [J/g]

$\Delta H_m^0$  – entalpia topnienia polimeru 100% krystalicznego (dla PET wynosi 140 J/g).

### Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań wilgotności rPET dla stałej temperatury suszenia wynoszącej  $135^\circ\text{C}$  w czasie  $t = 3, 4, 5$  h przedstawiono w tab. 1. Wynika z niej, że platek na wejściu do procesu (bezpośrednio z big bags) za-

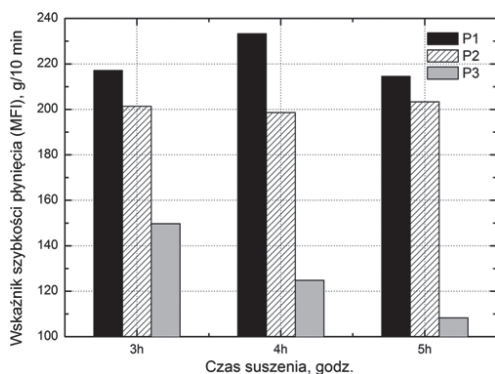
Tab.1 Wilgotność rPET w zależności od czasu suszenia (przy stałej temperaturze suszenia wynoszącej 135°C)

Czas suszenia, [h]	P1	P2	P3
	Wilgotność, %		
3	0,18	0,08	0,09
4	0,19	0,08	0,07
5	0,17	0,07	0,06

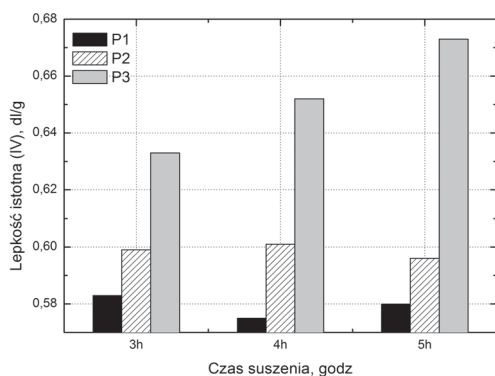
wiera najwięcej wilgoci, około 0,20% i dopiero po 3 godz. suszenia wilgotność surowca obniża się do 0,07%. Największy ubytek wilgoci, w najkrótszym czasie zachodzi dla rPET po procesie krystalizacji.

Z przeprowadzonych badań wilgotności widać, że optymalnym czasem suszenia rPET w temperaturze 135°C jest czas 5 godz. Średni ubytek wilgoci ( $\Delta m$ ) w czasie 1 godz. w krystalizatorze wynosi 0,01%.

Wyniki badań wpływu czasu suszenia rPET na wskaźnik szybkości płynięcia i lepkość istotną przedstawiono na rys. 3 i 4.



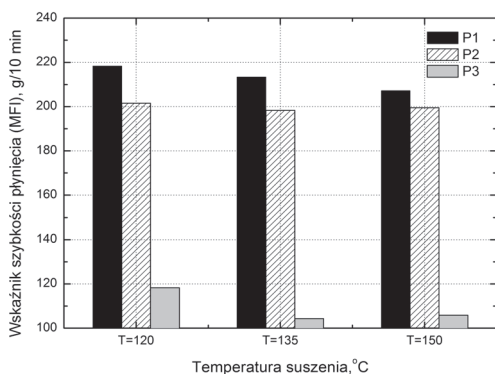
Rys. 3. Wpływ czasu suszenia na wskaźnik szybkości płynięcia rPET



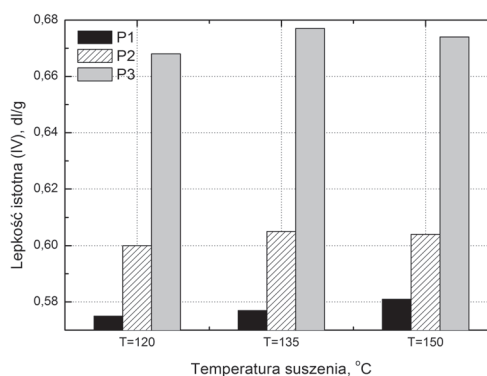
Rys. 4. Wpływ czasu suszenia na lepkość istotną rPET

Czas suszenia wywiera największy wpływ na wartość wskaźnika szybkości płynięcia rPET bezpośrednio po krystalizacji (Rys. 2). Wartość MFI po 5 godz. suszenia obniżyła się z 150 g/10 min do 40 g/10 min., co wskazuje na zmiany w strukturze PET, wynikającej ze wzrostu lepkości rPET. Z rys. 3 wynika, że lepkość istotna rPET po 5 godz. suszenia wzrosła do wartości 0,675 dl/g. Dla PET pierwotnego wartość ta, wynosi około 0,85 dl/g.

Na rys. 5 i 6 zilustrowano wpływ temperatury w zakresie od 120÷150°C na wskaźnik szybkości płynięcia i lepkość istotną regranulatów PET.



Rys. 5. Wpływ temperatury na wskaźnik szybkości płynięcia rPET



Rys. 6. Wpływ temperatury suszenia na lepkość istotną rPET

Stwierdzono, że proces krystalizacji zrealizowany w czasie 5 godz. w temperaturze 135°C wpłynął najbardziej na wzrost lepkości istotnej regranulatów PET w zakresie od 0,668 do 0,674 dl/g.

Po wytypowaniu odpowiednich warunków suszenia, czyli temperatury i czasu dokonano oceny właściwości cieplnych uzyskanych surowców. Regranulat PET, dla którego uzyskano najwyższą lepkość istotną poddano analizie stopnia krystaliczności techniką DSC.

Na podstawie przeprowadzonych badań DSC dla II grzania stwierdzono stopień krystaliczności wynoszący 26,8% dla surowca rPET po wyjściu z krystalizatora, dla czasu suszenia 5 godz. w temperaturze 135°C.

## Wnioski

Przeprowadzone próby technologiczne na linii do regranulacji PET pozwoliły na wytypowanie odpowiednich parametrów procesu produkcji regranulatów PET poprzez dobór optymalnego czasu wynoszącego 5 godz. oraz temperatury suszenia równej 135°C.

Badania DSC wykazały, że wyjściowy stopień krystaliczności wytwarzanych regranulatów PET dla temperatury 135°C wynosił około 27%. Zapewnia to możliwość otrzymywania wyrobów o dobrych właściwościach wytrzymałościowych.

Odpowiedni dobór warunków przetwórstwa pozwolił na uzyskanie surowca wtórnego o zdefiniowanych cechach reologicznych i strukturalnych, co dało możliwość poszerzenia zakresu aplikacji tego materiału.

Stosowanie surowców wtórnych o określonych cechach pozwala na ograniczenie surowców pierwotnych, co jest istotne z punktu widzenia ekologii i ekonomii produkcji.

## LITERATURA

- Czarnecka-Komorowska D., Ciesielska D., 2005. Wpływ liczby obiegów na właściwości regranulatów polimerowych. *Inż. Ap. Chem.*, **44**, nr 3s, 16-17
- EREMA 2014. *Plastic recycling system. Market database* (04.2014) <http://www.ere.ma.at>
- PCI PET Packaging, Resin & Recycling Ltd, 2014. *PCI PET Packaging Report, Forecast to 2021*, Resin&Recycling Ltd. (04.2014): <http://www.pcipetpackaging.co.uk>
- PN EN-ISO 1133, 2011. *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych*
- Saikia N., de Brito J., 2014. Mechanical properties and abrasion behaviour of concrete containing shredded PET bottle waste as a partial substitution of natural aggregate. *Construction and Building Materials* **52**, 236–244. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.11.049
- Starlinger, 2014. *Recyclinganlage – recoSTAR PET* (04.2014) <http://www.starlinger.com/recycling/recoSTAR-pet/>
- Welle F., 2011. Twenty years of PET bottle recycling – an overview. *Resources, Conservation and Recycling*, **55**, 865-875. DOI: 10.1016/j.resconrec.2011.04.009
- Welle F., 2012, Simulation of the decontamination efficiency of PET recycling processes based on solid-state polycondensation. *Packag. Technol. Sci.*, **27**, 141-148. DOI: 10.1002/pts.2013