

## Marek SZOSTAK

e-mail: marek.szostak@put.poznan.pl

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

## Wpływ krotności przetwarzania mieszanin PET/PEN na ich właściwości mechaniczne i cieplne

### Wstęp

Obok poli(tereftalanu etylenu) PET równie popularnym w przemyśle opakowaniowym poliestrem staje się poli(naftalen etylenu) (PEN). Od ponad dziesięć lat prowadzą nad nim badania dwa światowe koncerny – *Eastman Chemicals* oraz *Shell Chemicals* oraz liczni badacze [1–10]. Z powodzeniem mógłby on zastąpić całkowicie PET ze względu na znacznie lepsze właściwości – odporność cieplną i chemiczną. Jednakże jest on również pięciokrotnie droższy, dlatego też, w celu obniżenia kosztów, ale też skorzystania z wyjątkowych właściwości użytkowych PEN, częściej w praktyce przemysłowej stosuje się mieszaniny PET/PEN.

Obecnie mieszaniny PET/PEN znalazły głównie zastosowanie jako materiał na butelki do piwa a ponadto spotkać je można w aparaturze medycznej, sprzęcie gospodarstwa domowego i przemyśle motoryzacyjnym (układy paliwowe).

Celem badań było określenie podatności mieszaniny PET/PEN na recykling, dostarczenie wiedzy dotyczącej niektórych technik recyklingu, ich wpływu na właściwości recyklatów, jak również danych dotyczących wtórnych zastosowań uzyskanych tworzyw.

### Metodyka badań

Badaniom poddano poli(naftalen etylenu) PEN dostarczony przez koncern *Eastman Chemicals Company* w postaci półprzezroczystego granulatu oraz mieszaninę PET/PEN w postaci mlecznego granulatu o składzie 92%PET/8%PEN wyprodukowaną przez firmę *Toyobo* (Japonia).

### Przygotowanie próbek

Oba rodzaje tworzyw wtryskiwano, a następnie mielono i ponownie wtryskiwano. Wykonano trzy takie cykle.

Otrzymano w ten sposób 6 rodzajów znormalizowanych wiosełek (o wymiarach  $l = 150$  mm,  $b = 10$  mm,  $g = 4$  mm):

- PEN (100% PEN),
- PEN1 (jednokrotnie zmielony i wtryśnięty PEN),
- PEN2 (dwukrotnie zmielony i wtryśnięty PEN),
- PET/PEN (92%PET/8%PEN),
- PET/PEN1 (jednokrotnie zmielony i wtryśnięty PET/PEN),
- PET/PEN2 (dwukrotnie zmielony i wtryśnięty PET/PEN).

Proces wtryskiwania przeprowadzono na maszynie *Engel ES 80/20* HLS ze stosunkiem  $L/D = 18$  oraz  $D = 22$  mm.

Do rozdrobnienia materiału użyto młynka nożowego *TRIA* typ 25-16/TC-SL o 4 nożach obrotowych i 2 stałych. Wykorzystano sito o oczkach średnicy 3 mm.

### Przeprowadzone badania

W pracy przeprowadzono badania cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu zgodnie z normą PN-81/C-89034.

Ponadto wykonano badania udarności *Charpy'ego* z karbem zgodnie z normą PN-81/C-89029 oraz badania twardości *Brinella* zgodnie z normą PN-93/C-89030/01.

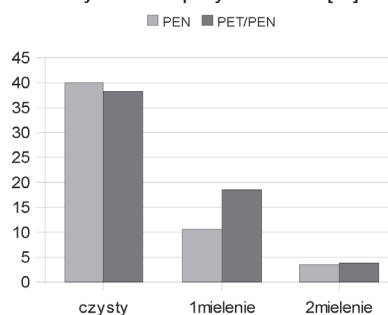
Ponadto przeprowadzono badania odporności cieplnej wg *Vicata* zgodnie z normą PN-85/C-89024.

Badaniom poddano po 10 znormalizowanych próbek dla każdego rodzaju materiału: 100% PEN, PEN1, PEN2, 92%PET/8%PEN, PET/PEN1, PET/PEN2.

### Wyniki badań

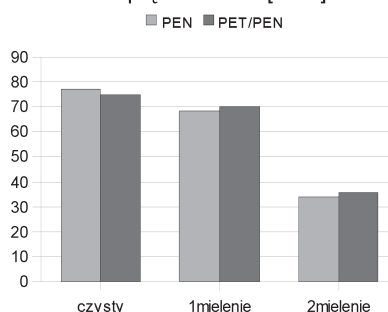
Na wykresach poniżej przedstawiono wyniki badań mechanicznych oraz cieplnych badanych próbek.

Wydlużenie przy zerwaniu [%]



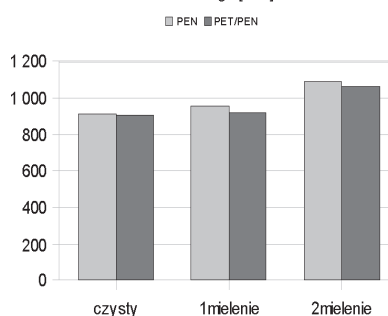
Rys. 1. Wydlużenie przy zerwaniu badanych próbek PEN i mieszanin PET/PEN

Napężenie max [MPa]



Rys. 2. Napężenie maksymalne badanych próbek PEN i mieszanin PET/PEN

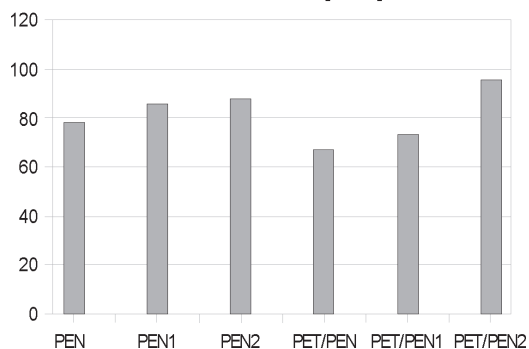
Moduł Younga [MPa]



Rys. 3. Moduł Younga dla badanych próbek PEN i mieszanin PET/PEN

Wraz ze wzrostem krotności przetwarzania zmniejsza się gwałtownie udarność badanych próbek. Dla czystego PEN po pierwszym przetworzeniu z wartości 189 do 17,8 kJ/m<sup>2</sup>, a dla mieszaniny PET/PEN z 190 do 40,7 kJ/m<sup>2</sup>. Po drugim mieleniu ta różnica gwałtownie się zmniejsza i oba materiały charakteryzują się podobną udarnością (PEN 13 kJ/m<sup>2</sup>, mieszanina PET/PEN 12,3 kJ/m<sup>2</sup>).

Twardość Brinella [MPa]



Rys. 4. Twardość Brinella badanych próbek PEN i mieszanin PET/PEN

Tab. 1. Temperatura mięknięcia wg Vicata

	Wartość średnia, °C
PEN	122,5
PEN2	121,0
PET/PEN	120,5
PET/PEN2	118,0

### Analiza wyników

Na wykresie wydłużenia przy zerwaniu można zauważyć, że zmniejszyło się ono ponad dziesięciokrotnie, dla poddanych podwójnemu recyklingowi tworzyw – z wartości powyżej 38% do ok. 3,5%. Jest to właściwość tworzyw najbardziej czuła na procesy wtórnego przetworstwa.

Wraz ze wzrostem krotności przetwarzania naprężenie maksymalne poli(naftalanu etylenu) i jego mieszanin z PET maleje z około 75 MPa dla czystego PEN i mieszaniny 92%PET/8%PEN do niewiele poniżej 70 MPa dla tych samych tworzyw poddanych jednokrotnemu recyklingowi. Dla materiałów poddanych dwukrotnemu przetworstwu wartość naprężeń maksymalnych maleje dwukrotnie. Przy czym porównując oba poddane dwu- i jednokrotnemu recyklingowi tworzywa widać, że minimalnie korzystniej wypada mieszanina PET/PEN.

Wraz z krotnością przetworstwa rośnie moduł Younga. Wzrost ten jest niewielki, ale wyraźny (z 870 do 1120 MPa dla PEN i z 850 do 1080 MPa dla mieszaniny PET/PEN). Jak widać moduł Younga dla czystego PEN jest wyższy od modułu mieszaniny PET/PEN.

Analizując wyniki przeprowadzonych badań twardości nie trudno zauważyć, że wzrasta ona wraz z liczbą cykli recyklingu. Przy czym dla czystego PEN poddanego dwukrotnemu recyklingowi wzrasta ona o 12% (z 78 do 88 MPa), a dla mieszaniny PET/PEN2 o 41% (z 67 do 95 MPa).

Analizując wyniki pomiarów temperatury mięknięcia wg Vicata można zauważyć, że różni się ona nieznacznie dla poddanego podwójnemu przetworstwu PEN od pierwotnego PEN. Różnica ta to zaledwie 1,5°C. Dla mieszanin PET/PEN poddanych podwójnemu przetworstwu następuje obniżenie temperatury mięknięcia o 2,5°C w porównaniu z czystą mieszaniną PET/PEN. Stwierdzić więc można, że ta cecha materiałowa nie zmienia się istotnie wraz z krotnością przetworstwa. Badania pokazały również, że spadek temperatury dla czystego PEN jest mniejszy od spadku dla mieszanin PET/PEN.

### Wnioski

- Parametry przetworstwa, głównie temperatura formy i warunki chłodzenia mają zasadniczy wpływ na właściwości otrzymywanych wyrobów.
- Mieszanina 92%PET/8%PEN odznacza się szczególnymi właściwościami wytrzymałościowymi i cieplnymi, ponieważ dodatek składnika PEN do PET w tej ilości powoduje wzrost właściwości plastycznych (wydłużenia, udarności) mieszaniny zachowując jednocześnie wysokie wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz twardości.
- Wraz ze wzrostem krotności przetworstwa mieszanina PET/PEN staje się coraz bardziej krucha i twarda.
- Wraz z kolejnymi procesami przetworstwa maleje wydłużenie i naprężenie maksymalne poli(naftalanu etylenu) i jego mieszanin natomiast rośnie moduł Younga i twardość Brinella.
- Badania temperatury mięknięcia wg Vicata nie wykazały większych różnic w odporności cieplnej badanych mieszanin, spadek temperatury mięknięcia wraz z krotnością przetworstwa wynosił maksymalnie 1,5°C w stosunku do polimeru pierwotnego.
- Obserwowana zmiana właściwości PEN i jego mieszanin z PET wraz z krotnością przetworstwa istotnie wpływa na możliwości ich zastosowań, ale nadal pozwala na dalsze wykorzystanie badanych materiałów w praktyce przemysłowej.
- Recykling mieszanin PET/PEN nie jest jeszcze powszechny, ponieważ stosowanie samych mieszanin tych tworzyw jest również ograniczone.

### LITERATURA

- [1] Y. Ulcer: Polymer, **35**, nr 26, 5651, (1994).
- [2] Y. Ulcer, M. Cakmak: Polymer, **38**, nr 12, 2907 (1997).
- [3] M. Okamoto, T. Kotaka: Polymer, **38**, nr 6, 1357 (1997).
- [4] L. Elinor, S. Bedia, S. Murakami: Polymer, **42**, 7299 (2001).
- [5] W. Kampert, B. Sauer: Polymer, **42**, 8703 (2001).
- [6] T. Patchek, S. Jabarin: Polymer, **42**, nr 21, 8975 (2001).
- [7] M. Ito, M. Takahashi: Polymer, **43**, 3675 (2002).
- [8] M. Fermeglia, P. Cosoli, M. Ferrone: Polymer **47**, (2006).
- [9] Y. Aoki, L. Li: Macromolecules, **32**, 1923 (1999).
- [10] M. Szostak: Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **354**, 347 (2000).