

Tatjana SVRTAN-BAKIĆ  
BBS d.o.o.  
Novi Marof

# Metode ispitivanja svojstava PET regenerata

ISSN 0351-1871

UDK 678.742.2

Stručni rad / Professional paper

Primljeno / Received: 17. 12. 2007.

Prihvaćeno / Accepted: 27. 3. 2008.

## Sažetak

U radu je dan pregled metoda ispitivanja regenerata poli(etilen-tereftalata) (PET): PET mljevine, PET regranulata, PET priprema i PET boca. Obuhvaćene su sve metode koje se primjenjuju za ispitivanje kvalitete navedenih proizvoda te omogućuju stalan nadzor nad procesom proizvodnje.

## KLJUČNE RIJEČI:

acetaldehid  
intrinzična viskoznost  
 $L^*a^*b^*$  vrijednost  
PET mljevina  
PET pripremak  
PET regenerat  
PET regranulat

## KEY WORDS:

acetaldehyde  
intrinsic viscosity  
 $L^*a^*b^*$  value  
PET flakes  
PET preform  
PET regenerate  
PET regranulate

## Methods of testing PET regenerates properties

### Summary

The work presents an overview of the methods of testing poly(ethylene-terephthalate) (PET) regenerates: PET flakes, PET regranulates, PET preforms and PET bottles. All the methods have been included that are implemented for the quality testing of the mentioned products and allow constant control over the production process.

### Uvod / Introduction

Prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže je tvrtka BBS d.o.o. Započela je s radom nakon donošenja zakonskih propisa o obveznom sakupljanju plastične ambalaže 2005. Tvrtka posjeduje vlastiti laboratorij za kontrolu kvalitete proizvoda: PET mljevine, PET regranulata, PET priprema i PET boca nastalih oporabom PET ambalaže sakupljene s cijelog područja Republike Hrvatske. Laboratorij je opremljen modernim uređajima koji omogućuju precizno i pouzdano ispitivanje svojstava PET regenerata (slika 1).



SLIKA 1. Laboratorij za kontrolu kvalitete proizvoda tvrtke BBS  
FIGURE 1. Laboratory for quality control of the BBS Company products

## Ispitivanja PET mljevine / Testing of PET flakes

Prvi korak ispitivanja je razvrstavanje sakupljene plastične ambalaže, nakon kojega samo PET ambalaža određene boje ulazi na liniju za pranje i mljevenje čiji je proizvod PET mljevina. Ispituje se svaka proizvedena vreća PET mljevine. Uzorkovanje PET mljevine provodi operater na liniji za pranje i mljevenje po pravilu četvrtanja.

Radi postizanja što bolje kvalitete PET mljevine provodi se određivanje zaostalih nečistoća u mljevini prema normiranom postupku *Brza metoda za određivanje zaostalih nečistoća u mljevini*.<sup>1</sup> Tim se postupkom dokazuje prisutnost nečistoća kao što su poli(vinil-klorid) (PVC), polipropilen (PP), polietilen (PE), poliamidi (PA), celuloza, papir, metal i ljepilo.

Poznata se količina mljevine stavi u ventilirajuću pećnicu, gdje se zagrijava na odgovarajuću temperaturu. Tijekom tretmana dolazi do degradacije i promjene boje onečišćenja te je moguće obaviti vizualno odvajanje iz uzorka. Nakon tretmana se mogu razlikovati rastaljeni i obojeni dijelovi, koji se razlikuju od PET-a po obliku i debljini (poliolefinski polimeri, PE i PP), crni karbonizirani dijelovi (PVC), kuglice ljepila, smeđkasti, djelomično spaljeni (celuloza i papir), sivi i sjajni dijelovi (metali). Također je nakon degradacije moguće razlikovati višeslojni PET. Odvojenim produktima degradacije odredi se masa na analitičkoj vagi i izračuna sadržaj nečistoća u uzorku.

Radi kontrole proizvodnje mljevine primjenjuje se metoda za određivanje veličine i dimenzijske raspodijeljenosti mljevine.<sup>2</sup> Ispitivanje se provodi na uređaju *Retsch AS 200* (slika 2) mjerenjem količine mljevine koja je prošla kroz sita određene veličine te se, u odnosu na ukupnu masu mljevine, određuje dimenzijska raspodjela. Dosadašnja ispitivanja pokazuju da je veličina čestica mljevine u rasponu od 1 do 8 mm.



SLIKA 2. Uređaj za određivanje veličine i dimenzijske raspodjeljenosti mljevine Retsch AS 200

FIGURE 2. Instrument for determining size and dimensional distribution of flakes Retsch AS 200

Kontrola učinkovitosti pranja mljevine provodi se određivanjem zaostalih alkalija u dobivenoj smjesi potenciometrijskom metodom za određivanje ostatnih alkalija.<sup>3</sup> Određena količina mljevine izmiješa se s propisanom količinom destilirane vode te se nastaloj smjesi određuje pH-vrijednost, jer prisutnost zaostalih alkalija tu vrijednost povisuje. Mjerenja se provode s pomoću kombinirane staklene elektrode (*pH-metar Schott*). Izmjerene pH-vrijednosti u rasponu su od slabo kiselih (6,5) do slabo alkalnih (7,5), što upućuje na relativno dobru učinkovitost pranja mljevine.

Normiranom metodom za određivanja sadržaja vlage u mljevini<sup>4</sup> provodi se određivanje sadržaja vlage s pomoću uređaja *Hydro-Tracer* tvrtke *Aboni* (slika 3). Izvagani uzorak grije se na unaprijed određenu temperaturu, pri čemu voda isparava u gornji dio reaktora, gdje reagira s kalcijevim hidridom. Izmjerena koncentracija kalcijeva hidrida je mjera za vlažnost mljevine. U dosad provedenim ispitivanjima vlažnost PET mljevine bila je manja od 0,70 %.

Temeljem dobivenih rezultata, primjenom navedenih metoda PET mljevina se klasificira i time određuje njegova namjena, tj. ide li na regranuliranje ili u prodaju.

Na zahtjev kupca ili ako se pokaže potreba, moguće je odrediti graničnu viskoznost (intrinzičnu viskoznost) i sadržaj acetaldehida u mljevini.

### Metode ispitivanja PET regranulata / Methods of testing PET regranulates

PET mljevina ulazi u liniju za regranuliranje ako je zadovoljio propisane kriterije sadržaja nečistoće (tablica 1).

Kao kod PET mljevine, i tu se kontrolira svaka dobivena vreća regranulata uzorkovanjem po pravilu četvrtanja, a provodi ga operater



SLIKA 3. Uređaj HydroTracer za određivanje sadržaja vlage

FIGURE 3. HydroTracer instrument for determining the humidity content

TABLICA 1: Maksimalno dopuštene količine onečišćenja u PET-u  
TABLE 1. Maximum allowed amounts of contamination in PET

Vrsta onečišćenja u PET-u / Possible contamination in PET	Maksimalno dopuštena količina / Maximum allowed amounts
Obojena mljevina	500 ppm
Poli(vinil-klorid) (PVC)	50 ppm
Poliolefini (PE, PP)	50 ppm
Ostale polimerne nečistoće	50 ppm
Nepolimerne nečistoće	20 ppm
pH	6,5 – 7,5
Sadržaj vlage	0,7 %
Veličina čestica mljevine ispod 1 mm	< 0,5 %

linije za regranuliranje. Postoji nekoliko metoda ispitivanja svojstva PET regranulata, no najvažnija od njih je svakako određivanje intrinzične viskoznosti. Laboratorij provodi ispitivanja prema metodi ISO 1628<sup>5</sup> s otapalom 2-klorfenolom (ortoklorfenolom). Intrinzična viskoznost određuje se mjerenjem viskoznosti otapala u odnosu na viskoznost otopine PET regranulata.

Za pripremu otopine rabi se suhi PET regranulat, koji se, prethodno ohlađen na sobnu temperaturu, suši u podtlračnom sušioniku. Ako je sadržaj vlage ispitivane količine PET regranulata ispod 0,1 %, nije potrebno prethodno sušenje. Ispitna količina suhog PET regranulata hladi se ukapljenim dušikom te se usitnjuje u mlinu za fino mljevenje tvrtke *Retsch, ZM 200* (slika 4). Prilikom mljevenja treba paziti da ne dođe do zagrijavanja regranulata. Tako pripremljen regranulat potrebno je što preciznije izvagati i usuti u odmjernu tikvicu te kuhati zajedno s otapalom i magnetnim mješačem (služi za brže otapanje uzorka) pri 120 °C dok se ispitivana količina ne otopi. Otopina se zatim hladi do sobne temperature i dopuni otapalom. Kapilarni viskozimetar s *Ubbelohde* kapilarnom tvrtke *SCHOTT* (slika 5) povezan je s računalom. Nakon odabira odgovarajućeg programa te unošenja potrebnih podataka, pripremljena otopina ulijeva se preko sinteriranog lijevka u viskozimetar. Prije samog mjerenja potrebno je obaviti dva ispiranja otopinom, a tek nakon toga provesti po tri mjerenja za svaku otopinu regranulata. Ako je standardna devijacija rezultata veća od 0,2 %, računalo će ponavljati mjerenje tako dugo dok se ne dostigne ta vrijednost, ali najviše do 10 mjerenja, kad će prekinuti daljnje mjerenje. Računalo prikazuje tri vrijednosti mjerenja, njihovu srednju vrijednost, podatke vezane uz viskoznost: viskozni broj, vrijednost viskoznosti po *Billmeieru*, intrinzičnu viskoznost i specifičnu viskoznost s pripadajućim jedinicama. Prilikom

rada s otapalom obvezna je uporaba zaštitnih sredstva te rad u digestoru. Dosadašnji rezultati mjerenja intrinzične viskoznosti PET regranulata pokazuju raspon od 0,74 do 0,78 dL/g.



SLIKA 4. Mlin za fino mljevenje ZM 200 tvrtke Retsch  
FIGURE 4. Fine grinding mill ZM 200 of Retsch Company



SLIKA 5. Kapilarni viskozimetar s Ubbelohde kapilarnom tvrtke SCHOTT  
FIGURE 5. Capillary viscosimeter with Ubbelohde capillary of SCHOTT Company

Boja PET regranulata kontrolira se mjerenjem  $L^*a^*b^*$  vrijednosti<sup>6</sup>, koje se provodi spektralnim fotometrom X-RITE SP 62 (slika 6). U uređaj se plastičnom lopaticom stavlja PET regranulat, uključujući mjerenje i očitaju se  $L^*a^*b^*$  vrijednosti. Postupak se ponavlja tri puta. Mjerenje boje provodi se na tri vrste obojenog PET regranulata: bijelom, plavom te zelenom, proizvedenih od PET mljevine odgovarajuće boje.

Određivanje sadržaja acetaldehida u samljevenom i ohlađenom uzorku PET regranulata provodi se s pomoću plinske plamene kromatografije (kromatograf tvrtke VARIAN, slika 7), uz automatski sklop za uzorkovanje (autosampler) tvrtke TEKMAR. Acetaldehid ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) je prevladavajući, hlapljiv produkt koji nastaje toplin-

skom degradacijom PET-a pri taljenju polimera termokemijskom reakcijom. Kontrola sadržaja acetaldehida važna je zbog njegova svojstva da mijenja okus hrani i piću pakiranom u PET ambalažu. Priprema uzorka PET regranulata u prvoj je fazi jednaka pripremi uzorka za ispitivanje intrinzične viskoznosti, tj. potrebna količina materijala hladi se ukapljenim dušikom, a zatim melje u finome mlinu. Nakon mljevenja se potrebna količina materijala što brže važe na preciznoj vagi i stavlja u zagrijani tanjur autosamplera pri 150 °C, gdje se zagrijava 60 minuta sve dok se ne javi signal da je ispitna količina spremna za analizu. Nakon dobivanja signala plinski kromatograf radi prema zadanoj listi uzoraka koja je prethodno pohranjena u računalo plinskog kromatografa. Nakon što je kromatograf načinio usporedbu uz potrebna preračunavanja (ako su bila potrebna), računa se srednja vrijednost triju ispitivanja iskazana u ppm. Ispitivanja pokazuju da PET regranulat sadržava do 3,5 ppm acetaldehida.



SLIKA 6. Spektralni fotometar X-RITE SP 62  
FIGURE 6. Spectral photometer X-RITE SP 62



SLIKA 7. Kromatograf tvrtke VARIAN  
FIGURE 7. Chromatograph of the VARIAN Company



Uz spomenute metode i na regranulatu se određuje raspodjela veličine čestica te sadržaj vlage kao kod mljevine.

## Ispitivanja PET priprema / Testing of PET preforms

PET pripremi se u tvornici *BBS d.o.o.* proizvode od svježi granulata, ali i od mješavine svježi granulata i PET regranulata najbolje kvalitete dodanoga u određenom postotku. PET pripremi su različitih masa: 20 g, 25 g, 28 g, 35 g i 48 g.

Ispitivanje priprema provodi se određivanjem fizikalnih svojstava, sadržaja acetaldehida, intrinzične viskoznosti i boje. Ispitivanje navedenih svojstava radi se na kalupu od 48 gnijezda, a ispituje se svako gnijezdo. Kalup od 48 gnijezda uzorkuje se jedanput u tjednu za pojedinu težinu priprema, a zatim se određuju sljedeća svojstva i ostale karakteristike priprema:

1. ispitivanje masenog protoka taljevine (MFR)
2. mjerenje duljine
3. mjerenje debljine stijenke
4. mjerenje mase
5. mjerenje okomice
6. mjerenje promjera otvora ispod navoja
7. mjerenje promjera navoja
8. mjerenje duljine srha na ušću.

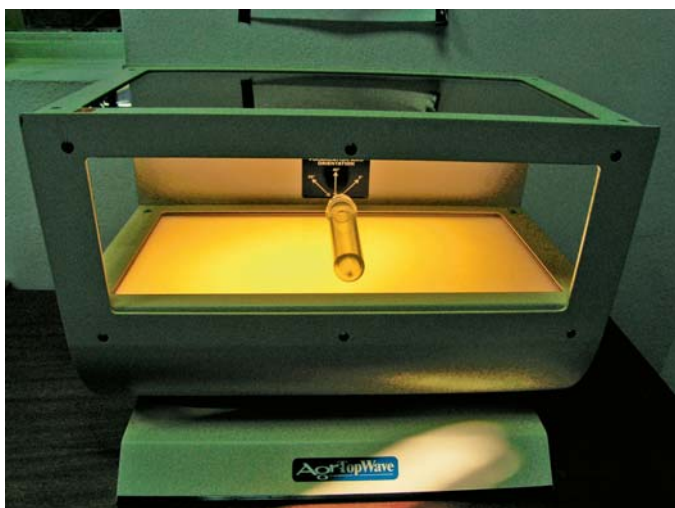
Ispitivanje masenog protoka taljevine priprema provodi se radi kontrole priprema i ispravnosti kalupa za injekcijsko prešanje. Izgled priprema promatra se pod polariziranim svjetlom i uspoređuje s etalonima kako bi se ustanovile moguće anomalije zbog problema tijekom proizvodnje (toplinska degradacija, pretjerana kristalnost, zračni mjehurići, turbulentna linija protoka, kondenzacija vode, bliještanje, nedovoljno materijala...). Pripremi se promatraju pod kutom od 0°, 45° i 90° na polarizatoru svjetla tvrtke *AgrTopWave* (slika 8). Ta se metoda svakodnevno primjenjuje pri ispitivanju PET priprema iz svake kutije.

Duljina priprema mjeri se elektroničkom pomičnom mjerkom *Sylvac* s preciznošću od  $\pm 0,01$  mm.

Za određivanje debljine stijenke priprema primjenjuje se magnetno-induktivna metoda i uređaj za mjerenje debljine tvrtke *AgrTopWave*, *MBT 7000*.

Mjerenje mase priprema provodi se vagom preciznosti od  $\pm 0,0001$  g.

Za mjerenje okomice priprema rabi se perpekulat tvrtke *Sylvac*, radi utvrđivanja eventualnog odstupanja od okomice.



SLIKA 8. Polarizator svjetla tvrtke *AgrTopWave*  
FIGURE 8. Light polarizer of *AgrTopWave* Company

Mjerenje promjera otvora ispod navoja, promjera navoja i duljine ušća priprema provodi se elektroničkom pomičnom mjerkom.

Određivanje navedenih svojstava i ostalih karakteristika provodi se radi ispitivanja kontrole kvalitete PET priprema i ispravnosti kalupa za injekcijsko prešanje.

Određivanje sadržaja acetaldehida te intrinzične viskoznosti u PET pripremcima provodi se kao i ispitivanje s PET regranulatom. No kako je ovdje riječ o pripremcima prije mljevenja u mlinu za fino mljevenje, priprema se usitnjava u mlinu za grubo mljevenje tvrtke *Retsch*, *SM 100* (slika 9).



SLIKA 9. *SM 100*, mlin za grubo mljevenje tvrtke *Retsch*  
FIGURE 9. Rough grinding mill *SM 100* of the *Retsch* Company

Rezultati ispitivanja pokazuju da je intrinzična viskoznost PET priprema u rasponu od 0,76 do 0,80  $\text{cm}^3/\text{g}$  ako je riječ o pripremcima proizvedenima od svježega granulata i regranulata, odnosno od 0,78 do 0,82  $\text{cm}^3/\text{g}$  ako je riječ o pripremcima načinjenima samo od svježega granulata. Sadržaj acetaldehida uglavnom je do 3,5 – 4 ppm.

Kako je trend u svijetu korištenje što većeg postotka regranulata u proizvodnji priprema, laboratorij uz kontrolnu ima i razvojnu funkciju. Svakodnevnom istraživanjem što boljeg omjera svježega granulata i regranulata, nastoji se dobiti priprema sa što boljim karakteristikama (viskoznost, sadržaj acetaldehida, boja). Prije negoli se krene u proces miješanja svježega granulata s regranulatom, nastoji se odabrati regranulat najbolje kvalitete, što se ponajprije odnosi na intrinzičnu viskoznost i  $L^*a^*b^*$  vrijednost boje. Tijekom same proizvodnje konstantno se kontrolira boja određivanjem  $L^*a^*b^*$  vrijednosti proizvedenih priprema u odnosu na postavljene zahtjeve. Ako dođe do odstupanja od zahtijevane boje, pri proizvodnji se prema potrebi dodatak bojila smanjuje ili povećava. Ispitivanje boje priprema provodi se s pomoću spektralnog fotometra *X-RITE SP 62*, povezanoga s računalnim programom u kojem su pohranjeni standardi. Standardi boje priprema rade se prema

želji kupca. Mjerenje  $L^*a^*b^*$  vrijednosti priprema provodi se tako da se pripremak stavi u držač na spektralnom fotometru, a zatim se sve zajedno stavi u kutiju koja se zatvori. Na računalu se pokrene program *X-RiteColor Master* te se izabere prethodno izrađen standard i opcija mjerenja  $L^*a^*b^*$  vrijednosti u odnosu na standard. Unesu se potrebni podaci i obavi mjerenje. Postupak valja ponoviti na pet priprema iz iste serije, pri čemu se svaki pripremak mjeri pet puta pazeći da se pri svakom mjerenju ravnomjerno zaokreće. Kada boja priprema zadovolji u odnosu na standard, odredi se intrinzična viskoznost i sadržaj acetaldehida prema prethodno opisanim metodama.

Mehanička svojstva priprema ispituju se jedanput na tjedan ili kod promjene kalupa, dok se boja ispituje nekoliko puta u tijeku smjene.

### Ispitivanja PET boce / Testing of PET bottles

Kako se puhanje PET boca iz proizvedenih priprema provodi uglavnom radi procjene kvalitete PET priprema, ispitivanja kvalitete PET boca nisu tako česta kao ostala ispitivanja. Na PET bocama provode se sljedeća mjerenja:

1. debljine stijenke boce s pomoću uređaja za mjerenje debljine *MBT 7000, Agr TopWave*, s preciznošću  $\pm 0,01$  mm
2. duljine boce s pomoću ravnala s preciznošću  $\pm 0,5$  mm
3. promjera navoja boce elektroničkom pomičnom mjerkom
4. mase boce preciznom vagom
5. mase dna boce preciznom vagom
6. volumena boce menzуром.

Također se ispituje sadržaj acetaldehida i intrinzična viskoznost PET boca prema ranije opisanim metodama.

Kako proizvodnja zaokružuje proces *od boce do boce* (e. *bottle to bottle*), laboratorij radi na ispitivanjima koja omogućuju praćenje kvalitete svakog proizvoda u tom procesu te uočavanje nedostataka i brzu reakciju tijekom proizvodnje.

Mnogi rezultati ispitivanja uspoređeni su s vanjskim laboratorijima, jer se u Republici Hrvatskoj ta ispitivanja ne provode ili nisu tako česta. Usporedbom rezultata potvrđena je ispravnost ispitivanja i metoda, kao i rad laboratorija.

### Zaključak / Conclusion

Opisana ispitivanja PET regenerata omogućuju stalno praćenje kvalitete PET proizvoda tijekom proizvodnje: PET mljevine, PET regranulata i PET priprema te gotovih proizvoda, PET boca. Na osnovi dobivenih rezultata vrlo se lako može odrediti za koju je namjenu pogodan pojedini proizvod, a jednako tako moguće je utjecati na kvalitetu proizvodnje u svakoj fazi. Važno je naglasiti da ovo nisu sve metode ispitivanja PET regenerata. U budućnosti se očekuje uvođenje dodatnih postupaka, koji daju još opširniju sliku svojstva PET regenerata, poput određivanja masenog protoka taljevine (MFR), te nabava uređaja za diferencijalnu dinamičku kalorimetriju (e. *Differential Scanning Calorimeter, DSC*).

### LITERATURA / REFERENCES

1. prWI 249547:2004, Annex A (normative): *Method for the determination of size and distribution of PET-R flakes by sieving (Brza metoda za određivanje zaostalih nečistoća u mljevini)*
2. prWI 249547:2004, Annex D (normative): *Rapid method for the determination of residual impurities (Metoda za određivanje veličine i dimenzijske raspodjeljenosti mljevine i regranulata)*
3. prWI 249547:2004, Annex E (informative): *Potentiometric method for the determination of the residual alkalinity (Potenciometrijska metoda za određivanje ostalih alkalija)*
4. ISO 1552:2003: *Metoda određivanja sadržaja vlage*
5. ISO 1628: *Plastics- Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers (Metoda određivanja intrinzične viskoznosti)*
6. SMS 2789: *Determination of Colour of Poly(ethylene terephthalate) chips (Mjerenje  $L^*a^*b^*$  vrijednosti)*
7. SMS 2791: *Determination of Residual Acetaldehyde content in Poly(ethylene terephthalate) (Mjerenje sadržaja acetaldehida)*

### DOPISIVANJE / CONTACT

Tatjana Svrtan-Bakić, dipl. ing. kemije  
 BBS d.o.o.  
 Podrute 29  
 HR-42220 Podrute, Hrvatska / Croatia  
 Tel.: +385-42-379-427, faks: 385-42-379-740  
 E-mail: lab@bbs-doo.hr