

BOGUSŁAW KRÓLIKOWSKI*), RYSZARD SOJECKI**)

Ocena zjawisk termicznych zachodzących w poli(tereftalanie etylenu)

Cz. II. WYNIKI BADAŃ METODĄ RÓŻNICOWEJ KALORYMETRII SKANINGOWEJ (DSC) PET TYPU Akzo D04-300^{***)}

DSC STUDIES ON THERMAL PHENOMENA IN POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) (PET). Part II. DSC STUDIES ON THE Akzo-DO4 300 TYPE PET

Summary — A Dutch-made Akzo-DO4 300 PET was heated in a DSC instrument to simulate some processing and reuse steps. Two exotherms were recorded and assigned to cold crystallization. Successive heating runs were found to produce qualitative changes in the region of cold crystallization. While PET is being processed, its degree of crystallinity is inferred to become reduced.

Jako surowiec włóknotwórczy, poli(tereftalan etylenu) (PET) był znany już przed 1950 r. W latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych został zastosowany do produkcji folii, a w końcu lat sześćdziesiątych — do przetwórstwa wtryskowego. Od połowy lat siedemdziesiątych coraz więcej PET zużywa się do wytwarzania butelek do napojów gazowanych i przewiduje się dalszy wzrost jego zużycia w tej dziedzinie [1]. W Europie do końca 1997 r. mają powstać trzy duże wytwórnie PET w celu zaspokojenia zapotrzebowania na ten materiał.

W Polsce PET jest obecnie jednym z najbardziej rozpowszechnionych tworzyw. Używa się go masowo w produkcji opakowań jednostkowych do napojów gazowanych, nie gazowanych oraz innych produktów żywnościowych płynnych i półpłynnych. Ze względu na duże ilości stosowanych opakowań z PET pojawił się w ostatnich latach problem jego ponownej utylizacji jako odpadu konsumpcyjnego. Ilość odpadów PET kumulujących się na składowiskach śmieci zwiększa się w Polsce corocznie o ok. 12 000 ton, nie mówiąc już o objętości jaką zajmuje [2]. Zagadnieniem tym jest zainteresowanych oczywiście wiele instytucji odpowiedzialnych za problem odpadów komunalnych (por. Cz. I).

Problemem utylizacji PET zajmowali się od lat liczni badacze. Przede wszystkim, ze względów utylitarnych, badano włókna poliestrowe przeznaczone do produkcji materiałów włókienniczych [3–6]. W miarę upływu czasu zaczęto opracowywać i badać nowe odmiany tego tworzywa przeznaczone do produkcji opakowań jedno-

stkowych metodą dwustopniowego formowania [7–11], tj. rozdmuchiwania i rozciągania półproduktu zwanego kształtką wstępną. Każde tworzywo poddawane utylizacji podlega wielokrotnemu działaniu temperatury. PET od chwili wytworzenia w postaci granulatu aż do chwili wyprodukowania z niego elementów wtórnie przetworzonych (elementy wtryskowe, włókna itp.) podlega cyklom, które uwidoczniliśmy na schemacie I przedstawionym w cz. I.

Każde działanie temperatury wywołuje w strukturze nadcząsteczkowej tworzywa zmiany zarówno odwracalne (przemiana szklista, przemiany krystalizacyjne oraz topnienie [5, 8–11]), jak i nieodwracalne (rozkład termiczny).

W cz. I naszej pracy obiektem badań zjawisk termicznych zachodzących w PET podczas ogrzewania był PET o nazwie handlowej Elpet, produkcji ZWCh „Elana” S.A. w Toruniu; obecnie jest nim PET typu Akzo, produkcji holenderskiej. Jest bowiem rzeczą bardzo ważną poznanie właściwości termicznych rozmaitych typów PET pochodzących od różnych producentów, zwłaszcza w kontekście ich utylizacji [12].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badano PET o nazwie handlowej Akzo D04 300 produkcji firmy „Akzo Nobel Fibers Packaging Resins” b.v., Arnhem, Holandia. Wybór tego właśnie tworzywa jest uzasadniony dużymi jego ilościami sprowadzanymi do Polski. PET typu Akzo importuje się w postaci granulatu lub kształtek wstępnych, czyli preform. Obiektem naszych badań był granulát przeznaczony m.in. do wytwarzania metodą wtryskiwania kształtek wstępnych, z

*) Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Maszyn i Urządzeń Chemicznych „Metalchem”, Szosa Chełmińska 28, 87-100 Toruń.

**) Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

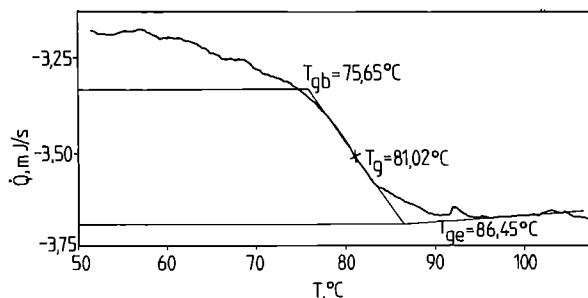
***) Cz. I. — por. Polimery 1996, 41, 92.

których przez rozdmuchiwanie produkuje się opakowania typu butelek i pojemników [13]. Przede wszystkim jednak omawiany materiał jest przewidziany do przetworstwa metodą wytłaczania i określany jako tworzywo o średniej lepkości. Wybrane do prób tworzywo ma liczbowo średni ciężar cząsteczkowy $\bar{M}_n \sim 26\,000$, graniczną liczbę lepkościową $[\eta] = 0,82 \pm 0,02$ dl/g i stopień krystaliczności $K > 55\%$. Powyższe informacje dotyczą produktu handlowego [13].

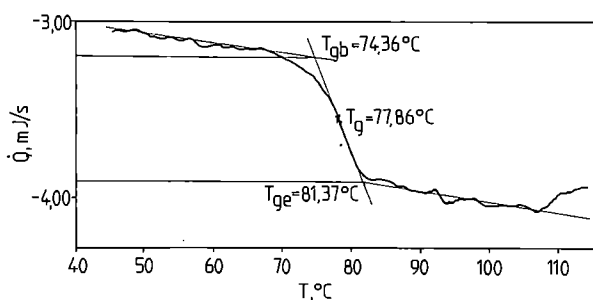
Metodykę badań opisaliśmy szczegółowo w cz. I.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

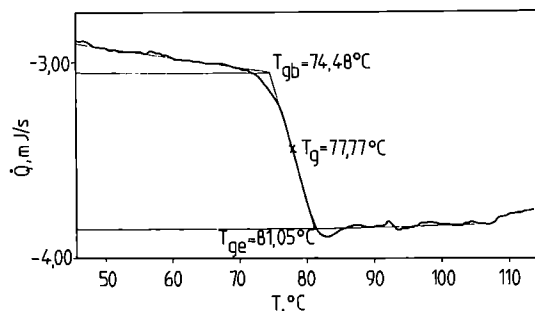
Wyniki przeprowadzonych przez nas pomiarów ilustrują termogramy DSC (rys. 1–6) przedstawiające przebieg zmian zachodzących w próbce Akzo D04 300 poddanej kolejnym cyklom ogrzewania. W związku z faktem, że na oryginalnych wykresach sporządzonych przez aparat DSC fragment termogramu w obszarze zeszklenia był słabo zaznaczony, wykonaliśmy powiększenie tego obszaru i podzieliśmy kolejne termogramy na dwie części, tzn. na osobne przedstawienie obszaru temperatury zeszklenia (T_g) oraz obszaru temperatury zmian krystalizacji zimnej i temperatury topnienia. Wykresy na rys. 1–3 przedstawiają zmiany zachodzące w próbce w przedziale temperatury 40–100°C, tzn. w obszarze T_g PET. Z termogramów tych wyzna-



Rys. 1. Termogram DSC próbki PET typu Akzo D04 300 w obszarze zeszklenia (1. cykl): $\dot{Q}$ — strumień ciepła
Fig. 1. An Akzo-D04 300 PET thermogram over the glass transition range (1st cycle); $\dot{Q}$ — thermal flux



Rys. 2. Termogram DSC próbki PET typu Akzo D04 300 w obszarze zeszklenia (2. cykl): $\dot{Q}$ — jak na rys. 1
Fig. 2. An Akzo-D04 300 PET thermogram over the glass transition range (2nd cycle); $\dot{Q}$ as in Fig. 1



Rys. 3. Termogram DSC próbki PET typu Akzo D04 300 w obszarze zeszklenia (3. cykl): $\dot{Q}$ — jak na rys. 1

Fig. 3. An Akzo-D04 300 PET thermogram over the glass transition range (3rd cycle); $\dot{Q}$ as in Fig. 1

czaliśmy wartości T_g badanej próbki poddanej kolejnym cyklom ogrzewania i chłodzenia, temperatury początku (T_{gb}) i końca (T_{ge}) przemiany szklistej oraz zmianę ciepła właściwego (Δc_p) w obszarze zeszklenia. Wartość Δc_p , podobnie jak w cz. I, obliczaliśmy wg wzoru (1) [8]:

$$\Delta c_p = \frac{\Delta H / \Delta t}{m_p \cdot V_H} \quad (1)$$

gdzie: $\Delta H / \Delta t$ — zmiana szybkości strumienia energii w obszarze zeszklenia w J/s rejestrowana przez aparat pomiarowy na osi Y wykresu w jednostkach mcal/s; m_p — masa próbki w g; V_H — szybkość ogrzewania próbki w deg/s.

Tabela 1. ZESTAWIENIE WARTOŚCI PARAMETRÓW PRZEMIAN SZKLISTYCH PRÓBKII Akzo D04 300 PODDANEJ TRZEM KOLEJNYM CYKLOM OGRZEWANIA

Wielkość	1. cykl	2. cykl	3. cykl
Temperatura początku przemiany szklistej T_{gb} , °C	75,65	74,36	74,48
Temperatura końca przemiany szklistej T_{ge} , °C	86,45	81,37	81,05
Obszar temperatury zjawiska zeszklenia $T_{ge} - T_{gb}$, °C	10,80	7,01	6,57
Temperatura zeszklenia T_g , °C	81,02	77,86	77,77
Zmiana ciepła właściwego Δc_p , J/(g·K)	0,142	0,232	0,329

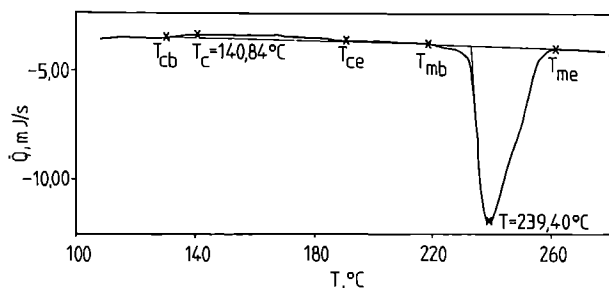
Wartości liczbowe T_g , T_{gb} , T_{ge} i Δc_p zawiera tabela 1.

Przebieg zmian zachodzących w próbce w zakresie temperatury 100–300°C, tzn. w obszarze przemiany krystalizacji zimnej i topnienia, przedstawiają rys. 4–6.

Z termogramów przedstawionych na tych rysunkach wyznaczyliśmy wartości temperatury początku krystalizacji zimnej (T_{cb}), temperatury krystalizacji zimnej (T_c i T'_c), temperatury końca krystalizacji zimnej (T_{ce}), temperatury początku topnienia (T_{mb}), temperatury topnienia (T_m), temperatury końca topnienia (T_{me}), zmiany entalpii krystalizacji zimnej (ΔH_c) i zmiany entalpii topnienia (ΔH_m). Obliczaliśmy również stopień krystaliczności K badanej próbki na podstawie zależności (2), przedstawionej już w cz. I:

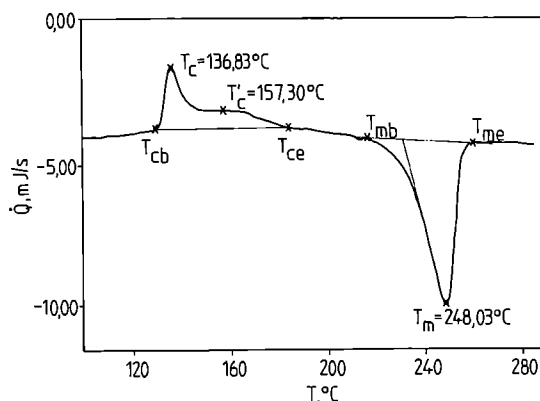
$$K = (\Delta H_m / \Delta H_k) \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: ΔH_k — zmiana entalpii topnienia PET o stopniu krystaliczności równym 100%, J/g; ΔH_m — zmiana entalpii topnienia PET w warunkach pomiaru, J/g.



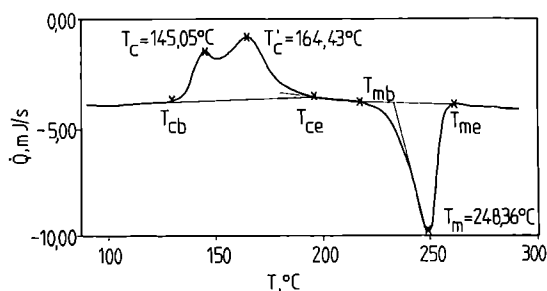
Rys. 4. Termogram DSC próbki PET typu Akzo D04 300 w obszarze krystalizacji i topnienia (1. cykl). Wartości liczbowe T_{cb} , T_{ce} , T_{mb} i T_{me} patrz tabela 2; $\dot{Q}$ — jak na rys. 1

Fig. 4. An Akzo-D04 300 PET thermogram over the crystallization and melting range (1st cycle); for values of T_{cb} , T_{ce} , T_{mb} and T_{me} see Table 2; $\dot{Q}$ as in Fig. 1.



Rys. 5. Termogram DSC próbki PET typu Akzo D04 300 w obszarze krystalizacji i topnienia (2. cykl). Wartości liczbowe T_{cb} , T_{ce} , T_{mb} i T_{me} patrz tabela 2; $\dot{Q}$ — jak na rys. 1

Fig. 5. An Akzo-D04 300 PET thermogram over the crystallization and melting range (2nd cycle); for values of T_{cb} , T_{ce} , T_{mb} and T_{me} see Table 2; $\dot{Q}$ as in Fig. 1



Rys. 6. Termogram DSC próbki PET typu Akzo D04 300 w obszarze krystalizacji i topnienia (3. cykl). Wartości liczbowe T_{cb} , T_{ce} , T_{mb} i T_{me} patrz tabela 2; $\dot{Q}$ — jak na rys. 1

Fig. 6. An Akzo-D04 300 PET thermogram over the crystallization and melting range (3rd cycle); for values of T_{cb} , T_{ce} , T_{mb} and T_{me} see Table 2; $\dot{Q}$ as in Fig. 1

Do obliczeń K wg wzoru (2) przyjęliśmy wartość $\Delta H_k = 140$ J/g [14].

Wartości liczbowe powyższych wielkości (T_{cb} , T_c , T'_c , T_{ce} , T_{mb} , T_m , T_{me} , ΔH_c , ΔH_m i K) zawiera tabela 2.

Część powyższych wartości została wyznaczona przez komputer z odpowiednim oprogramowaniem, sprzężony ze stosowanym w badaniach aparatem DSC.

Z termogramów zamieszczonych na rys. 1—3 oraz z danych liczbowych w tabeli 1 wynika, że różnica pomiędzy T_{gb} i T_{ge} podczas pierwszego cyklu ogrzewania próbki była większa (10,80°C), niż w przypadku cyklu drugiego i trzeciego (odpowiednio 7,01°C i 6,57°C).

Zjawisko to może świadczyć o zmniejszaniu się stopnia krystaliczności wraz z poddawaniem próbki Akzo D04 300 kolejnym cyklom ogrzewania i chłodzenia [6]. Potwierdzeniem powyższego są również zmiany wartości ciepła właściwego (Δc_p) przemiany szklistej (tabela 1) w kolejnych cyklach [8, 15]. Analiza zakresu endotermicznych stref zeszklenia pozwala na stwierdzenie, że w warunkach produkcyjnych badany przez nas Akzo D04 300 był chłodzony ze znacznie mniejszą szybkością (największa wartość K w tabeli 2 po operacji granulowania, czyli po 1. cyklu ogrzewania) [10, 13] niż w zastosowanych w tej pracy warunkach doświadczalnych obrazujących w przybliżony sposób etapy przetwórstwa PET [3, 4].

Tabela 2. ZESTAWIENIE WARTOŚCI PARAMETRÓW PRZEMIAN KRYSZALIZACYJNYCH (ZIMNYCH) I TOPNIENIA PRÓBKII PET TYPU Akzo D04 300 PODDAWANEJ TRZEM KOLEJNYM CYKLOM OGRZEWANIA

Wielkość	1. cykl	2. cykl	3. cykl
Temperatura początku krystalizacji zimnej T_{cb} , °C	130,32	124,00	134,89
Temperatura głównego efektu krystalizacji zimnej T_c , °C	140,84	136,83	145,05
Temperatura drugiego efektu krystalizacji zimnej T'_c , °C	—	157,30	164,43
Temperatura końca krystalizacji zimnej T_{ce} , °C	188,50	179,50	194,50
Zmiana entalpii krystalizacji zimnej ΔH_c , J/g	2,68	16,63	38,25
Temperatura początku topnienia T_{mb} , °C	218,60	216,11	216,11
Temperatura topnienia T_m , °C	239,40	248,03	248,36
Temperatura końca topnienia T_{me} , °C	260,08	258,02	258,78
Zmiana entalpii topnienia ΔH_m , J/g	47,19	35,03	34,65
Stopień krystaliczności K , %	33,70	25,02	24,75

Stosując analizę termograficzną DSC, można uzyskać wiele informacji dotyczących zmian krystalizacyjnych i rekrytalizacyjnych w PET. Wg [8], problem ten dotyczy wcześniej zamrożonych obszarów amorficznych polimeru, które w wyniku ogrzania powyżej T_g ulegają rozluźnieniu (ruchy Browna) i stan ten utrzymuje się do osiągnięcia temperatury krystalizacji zimnej. W badanym PET typu Akzo D04 300 krystalizacja ta rozpoczyna się w temperaturze przekraczającej T_{ge} i kończy w temperaturze niższej od T_{mb} . Dotyczy ona warstw powie-

rzchniowych krystalitów i jej efektem mogą być zmiany uporządkowania cząsteczkowego wewnątrz tych warstw, powodujące utworzenie obszarów o wysokim stopniu uporządkowania cząsteczek bezpośrednio na powierzchni krystalitów. Wyższy stopień uporządkowania tych cząsteczek może prowadzić do osiągnięcia wyższej początkowej temperatury topnienia próbki T_{mb} [5]. Efekt taki nie ma odzwierciedlenia w badanych próbkach (tabela 2), gdyż zjawisko to dotyczy raczej PET orientowanego (np. włókno Torlen) [5].

Krystalizacja zimna jest efektem egzotermicznym. Efekt ten oznacza osiągnięcie stanu bardziej stabilnego oraz tworzenie się w PET typu Akzo D04 300 obszarów o wysokim stopniu uporządkowania. Podobne zjawisko obserwowaliśmy w odniesieniu do Elpetu (por. cz. I).

Termogram próbki Akzo D04 300 dotyczący pierwszego cyklu (rys. 4) wykazuje istnienie minimalnego efektu egzotermicznego. Obliczona wartość ΔH_c wynosi 2,68 J/g (tabela 2). Tak mały efekt egzotermiczny świadczy o dużym stopniu krystaliczności badanej próbki [8, 10]. Jest to wynikiem historii termicznej próbki i stanowi wynik podobny, jak w przypadku Elpetu (por. cz. I).

Kolejne dwa termogramy (rys. 5, 6) wykazują w obszarze krystalizacji zimnej opisany już w cz. I naszej pracy dodatkowy efekt egzotermiczny, zlewający się z zasadniczym efektem egzotermicznym krystalizacji zimnej. Ten dodatkowy efekt egzotermiczny wykazuje maksimum w temperaturze T'_c wynoszącej ok. 157°C w drugim cyklu ogrzewania i ok. 164°C w trzecim cyklu ogrzewania. Wytlumaczeniem tego faktu, obok przedstawionego w [5], może być, podobnie jak w Elpecie (por. cz. I), występowanie (w różnych proporcjach wzajemnych) dwóch faz amorficznych [7], powstałych w wyniku zastosowanego przez nas swobodnego chłodzenia próbki. Ma to również odzwierciedlenie w zmianie entalpii krystalizacji zimnej (ΔH_c), którą wyznaczaliśmy rutynowo jako sumę integracyjną dwu efektów egzotermicznych krystalizacji zimnej.

W przypadku drugiego i trzeciego cyklu, wartości ΔH_c (tabela 2) różnią się między sobą ponad dwukrotnie, a w trzecim cyklu występuje ponadto wyraźna zmiana maksimów efektów egzotermicznych w kierunku drugiego efektu krystalizacji zimnej oraz przesunięcie temperatury obu efektów (tabela 2, rys. 5 i 6). Wzrost udziału obu faz w cyklu trzecim (większy efekt egzotermiczny w obszarze T'_c) w porównaniu z cyklem drugim wskazuje na zmniejszenie się stopnia krystaliczności całej próbki, pomimo zachowania identycznych warunków ogrzewania i swobodnego schładzania próbek. Próbka po pierwszym cyklu ogrzewania wykazuje wyższą początkową temperaturę topnienia T_{mb} w porównaniu z próbkami po kolejnych cyklach ogrzewania. Próbka ta ma też większy stopień krystaliczności K i największą zmianę entalpii topnienia (ΔH_m).

Literatura podaje również, że drugi efekt krystalizacji zimnej może wystąpić i wtedy, gdy ulegają rekrytalizacji bardziej doskonałe struktury (wyższe wartości temperatury T'_c niż T_c) [4].

Zmiany zachodzące podczas pierwszego cyklu ogrzewania próbki Akzo D04 300 (rys. 1, tabela 1) wyraźnie potwierdzają fakt, że największy stopień krystaliczności ma materiał wyjściowy [13], poddawany następnie obróbce termicznej. W toku kolejnych etapów przetworstwa PET typu Akzo D04 300 następuje więc zmniejszenie stopnia jego krystaliczności; podobne zjawisko występowało w przypadku Elpetu (por. cz. I).

PODSUMOWANIE

Zmiany zachodzące podczas trzech cykli ogrzewania próbki Akzo D04 300 wskazują na podobieństwo cieplne tego tworzywa z tworzywem Elpet produkcji krajowej. Pośrednio świadczy to także o podobnych właściwościach przetwórczych; fakt bardzo ważny przy ewentualnej zmianie tworzywa w maszynie produkcyjnej, ale również mający znaczenie przy ponownym zagospodarowaniu utylizowanego, pokonsumpcyjnego odpadu PET, który, będąc statystyczną mieszaniną różnych tego typu tworzyw spotykanych na rynku, będzie miał uśrednione, powtarzalne właściwości, bardzo przydatne do dalszego przetworstwa.

LITERATURA

1. Blumschein H. W.: *Kunststoffe — Plast Europ.* 1992, 5, 605.
2. Królikowski B.: *Polimery* 1996, 41, 174.
3. Vaniček J.: *Thermal Anal.* 1974, 3, 379; Materiały IV ICTA, Budapeszt 1974.
4. Vaniček J.: *Thermochim. Acta* 1979, 30, 1.
5. Jeziorny A.: *Acta Polym.* 1991, 42, 5.
6. Tant R. M., Wilkes G. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, 26, 2813.
7. Schick C., Krämer L., Mischok W.: *Acta Polym.* 1995, 36, 47.
8. Knappe S.: *Kunststoffe* 1992, 82, 993.
9. Müller H.: *Kunststoffe* 1994, 84, 736.
10. Żenkiewicz M.: Materiały konferencji Postęp w przetwórstwie tworzyw sztucznych", Częstochowa, październik 1993, str. 158.
11. Koszkuł J.: Materiały z konferencji jw., str. 113.
12. Sojecki R.: *Opakowanie* 1996, nr 6, 31.
13. Prospekt firmy Akzo Nobel Fibers Packaging Resins" b.v., Velperweg 76, 6800 SB Arnhem, Holandia (1995).
14. Jeziorny A.: *Polimery* 1989, 34, 210.
15. Sikora R.: Tworzywa wielkocząsteczkowe — rodzaje, właściwości i struktura", Wydawnictwo Uczelniane, Lublin 1991.
16. Koszkuł J.: *Polimery* 1992, 37, 408.
17. Koszkuł J.: *J. Thermal Anal.* 1992, 38, 2311.

Otrzymano 2 IV 1996 r.