

POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ



Rozprawa doktorska

Opracowanie receptury oraz technologii produkcji folii poliestrowej typu APET o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych, z wykorzystaniem maksymalnej ilości surowców wtórnych PET

mgr inż. Piotr Szymczak

Promotor:

dr hab. inż. Marek Szostak, prof. PP

Promotor pomocniczy:

dr hab. inż. Jacek Andrzejewski, prof. PP

Poznań 2024

Składam serdeczne podziękowania dla
dr hab. inż. Marka Szostaka, prof. PP oraz
dr hab. inż. Jacka Andrzejewskiego, prof. PP za
opiekę promotorską, okazane wsparcie oraz
umożliwienie rozwoju.

*Rozprawa doktorska została wykonana w ramach programu "Doktorat wdrożeniowy",
finansowanego z budżetu Państwa i realizowanego przy współpracy Politechniki Poznańskiej
oraz firmy Eurocast Sp. z o.o.*

Umowa nr DWD/4/22/2020

Opiekun pomocniczy: mgr inż. Krzysztof Wiśniewski

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE.....	7
2. RECYKLING PET	10
2.1 Recykling mechaniczny	11
2.1.1 Właściwości wtórnego PET	12
2.1.2 Mieszanie i kompatybilizacja	13
2.2 Recykling chemiczny	15
2.2.1 Glikoliza.....	15
2.2.2 Hydroliza	16
2.2.3 Metanoliza	17
2.3 Perspektywy na przyszłość	17
3. ANALIZA PROCESÓW MODYFIKACJI FOLII PET I ZASADY PROWADZENIA PROCESU PRODUKCYJNEGO WRAZ Z OCENĄ EFEKTÓW MODYFIKACJI	19
3.1 Modyfikacja folii PET	19
3.2 Zasady prowadzenia procesu	21
3.3 Sposoby kontroli efektów modyfikacji	22
4. CEL I ZAKRES PRACY	24
4.1 Cel i tezy pracy	24
4.2 Zakres pracy	24
5. PRACE BADAWCZE	26
5.1 Plan badań.....	26
5.2 Badania doświadczalne	27
5.2.1 Ocena wydajności procesu reaktywnego wytłaczania politereftalanu etylenu (PET). Monitorowanie procesu produkcji folii poprzez pomiary lepkości “In-Line”	27
5.2.1.1 Materiały	29
5.2.1.2 Przygotowanie próbek	30
5.2.1.3 Metodyka badań.....	31
5.2.1.4 Wyniki badań i ich dyskusja	33
5.2.1.5 Wnioski	40

5.2.2	Analiza wpływu rodzaju i ilości recyklatów oraz dodatku modyfikatora – „chain extendera” na właściwości folii APET	41
5.2.2.1	Materiały	43
5.2.2.2	Przygotowanie próbek	45
5.2.2.3	Metodyka badań.....	46
5.2.2.4	Wyniki i dyskusja	47
5.2.2.5	Wnioski.....	60
5.2.3	Analiza wpływu temperatury przetwórstwa sporządzonych kompozycji poliestrowych na właściwości wytrzymałościowe i funkcjonalne folii APET.....	61
6.	PRACE WDROŻENIOWE	66
6.1	Przygotowanie do procesu wdrożenia modyfikowanej kalandrowanej folii APET	66
6.2	Stosowane materiały	71
6.3	Opis linii technologicznej	72
6.4	Opis technologii wytworzenia prototypu kalandrowanej folii PET ze zdefiniowaną zawartością modyfikatora i ewentualnych napelnaczy.....	81
6.4.1	Test numer 1	85
6.4.2	Test numer 2	89
6.5	Dokumentacja techniczna i technologiczna.....	93
6.6	Uzyskane atesty i certyfikaty	96
6.7	Wdrożenie produktu i opinie klientów.	98
7.	WNIOSKI KOŃCOWE	100
7.1	Wnioski poznawcze	100
7.2	Wnioski utylitarne.....	100
8.	KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ	101
	BIBLIOGRAFIA	102
	STRESZCZENIE.....	117
	ABSTRACT.....	119
	SPIS RYSUNKÓW	121
	SPIS TABEL.....	124
	ZAŁĄCZNIKI	125

Wykaz oznaczeń

IV	lepkość istotna,
pH	skala kwasowości i zasadowości roztworów związków chemicznych,
T	temperatura
Δa	zmiana barwy w zakresie od koloru zielonego do czerwonego,
Δb	zmiana barwy w zakresie od koloru niebieskiego do żółtego,
ΔE	parametr różnicy koloru,
ΔH_m	zmierzona entalpia topnienia,
ΔH_{cc}	zmierzona entalpia zimnej krystalizacji,
ΔH_{100}	teoretyczna entalpia topnienia,
ΔL	jasność,
φ	zawartość wypełniacza/dodatku
ρ	gęstość,

Wykaz akronimów

APET	amorficzny politereftalan etylenu (ang. <i>Amorphous polyethylene terephthalate</i>),
APET/PE	laminat amorficznej folii politereftalanu etylenu z folią polietylenową
BOPET	dwuosiowo orientowana folia politereftalanu etylenu (ang. <i>Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate</i>),
COF	współczynnik tarcia (ang. <i>Coefficient of friction</i>)
DEG	glikol dietylenowy (ang. <i>Diethylene glycol</i>),
DMT	tereftalan dimetylu (ang. <i>Dimethyl terephthalate</i>),
DSC	skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. <i>Differential scanning calorimetry</i>)
EG	glikol etylenowy (ang. <i>Ethylene glycol</i>),
EVOH	alkohol etylowinyłowy (ang. <i>Ethylene vinyl alcohol</i>),
FFS	urządzenie do formowania, napełniania i zamykania opakowań (ang. <i>Form fill seal</i>),
MFI	wskaźnik szybkości płynięcia (ang. <i>Melt flow index</i>),
MFR	masowy wskaźnik szybkości płynięcia (ang. <i>Melt flow rate</i>),
MVR	objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia (ang. <i>Melt volume-flow rate</i>),
PCR	surowiec pochodzący z recyklingu odpadów pokonsumpcyjnych (ang. <i>Post consumer recycled material</i>)

PET	politereftalan etylenu (ang. <i>Polyethylene terephthalate</i>),
PET FLAKES	wtórny politereftalan etylenu w postaci płatka,
PET VIRGIN	pierwotny politereftalan etylenu w postaci granulatu forma pierwotna,
PG	glikol propylenowy (ang. <i>Propylene glycol</i>),
PMDA	przedłużacz łańcucha dibezwodnik piromelitowy (ang. <i>Pyromellitic Dianhydride</i>),
PVC	polichlorek winylu,
rPET	przetworzony, wtórny politereftalan etylenu (ang. <i>Recycled polyethylene terephthalate</i>),
SSP	polikondensacja w fazie stałej (ang. <i>Solid state polycondensation</i>)

1. Wprowadzenie

Ostatnie lata to swoista rewolucja w sposobie postrzegania tworzyw sztucznych, ich produkcji, konsumpcji i oczekiwań konsumenckich. To konsument stanowi kluczowe ogniwo w projektowaniu opakowań do żywności i materiału wykorzystanego do jego produkcji. Konsumenci wywierają ciągłą presję na całym łańcuchu dostaw oraz na ustawodawcach w celu wprowadzania na rynek dóbr zapakowanych w sposób zgodny z gospodarką o obiegu zamkniętym. „Recyklowalność” stała się głównym wyznacznikiem decydującym o atrakcyjności opakowania i produktu zapakowanego, nie tylko żywności. Coraz bardziej pożądane są opakowania wykonane z jednego polimeru (tzw. mono struktury) w porównaniu z wszechobecnymi opakowaniami wielomateriałowymi. Gospodarka o obiegu zamkniętym (ang.: „*Circular economy*”) jest koncepcją gospodarczą, w której produkty, materiały oraz surowce powinny pozostawać w gospodarce tak długo, jak jest to możliwe, a wytwarzanie odpadów powinno być jak najbardziej zminimalizowane. Idea ta uwzględnia wszystkie etapy cyklu życia produktu, zaczynając od jego projektowania, poprzez produkcję, konsumpcję, zbieranie odpadów, aż do ich zagospodarowania. W GOZ istotne jest to, żeby odpady – jeżeli już powstaną – były traktowane jako surowce wtórne. Temu mają służyć wszystkie działania poprzedzające powstanie odpadów. W roku 2018 kontynuowana była legislacyjna ofensywa Unii Europejskiej związana z dużym projektem Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ). Opublikowana w styczniu przez Komisję Europejską Strategia na rzecz tworzyw sztucznych (ang. „*Plastics Strategy*”), zwraca uwagę na określone aspekty związane z rolą tworzyw w GOZ, w szczególności na konieczność większego zawrócenia tworzyw do obiegu gospodarczego oraz zmniejszenie zaśmiecenia środowiska odpadami tworzyw sztucznych. W Strategii postuluje się, aby do 2030 roku wszystkie opakowania z tworzyw sztucznych nadawały się do ponownego użycia lub do recyklingu, a recyklingowi poddawane było co najmniej 55% konsumenckich odpadów opakowań z tworzyw sztucznych wprowadzonych na rynek europejski. Podkreślono także znaczenie takiego projektowania opakowań z tworzyw sztucznych, by mogły być one w jak największym stopniu poddane recyklingowi. Selektywną zbiórkę uznano za kluczowy czynnik warunkujący pozyskanie odpowiedniej ilości surowca do recyklingu, zwracając także uwagę na konieczność zwiększenia popytu na tworzywa sztuczne z recyklingu. Sieci handlowe w całej Europie poszukują opakowań, które mogłyby przedstawić konsumentom jako bardziej ekologiczne i recyklowalne. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/851 z dnia 30 maja 2018 r. jasno mówi o tym jaki nacisk powinniśmy kłaść na obniżenie odpadów z materiałów opakowaniowych, ale co ważniejsze obniżenie

odpadowości żywności. Aby stworzyć gospodarkę o rzeczywiście zamkniętym obiegu, należy wprowadzić dodatkowe środki w zakresie zrównoważonej produkcji i konsumpcji, kładąc główny nacisk na cały cykl życia produktów w sposób pozwalający oszczędzać zasoby i zamknąć obieg. To na producentach folii i przetwórcach wywierana jest największa presja w celu wyeliminowania tych opakowań które uznawane są za nie ekologiczne. Największe grupy supermarketów wprowadziły wytyczne dla swoich dostawców, jasno określając, które polimery mogą być stosowane, a które są niepożądane. Na wszystkich listach politeraftalan etylenu wskazywany jest jako jeden z surowców najbardziej pożądanym. Nawet w strukturze laminatu w przypadku PET stosując jeden rodzaj polimeru można uznać dane opakowanie jako wykonane z mono struktury i w pełni recyklowalne. To dlatego między innymi w Polsce i w wielu krajach Europy zmieniono opakowania (tzw. tacki) na świeże mięso z dwuwarstwowej struktury APET/PE na mono APET, zmieniając również zamknięcie tacki na monotorzowy laminat PET/PET. Poza tym cały czas prowadzone są poszukiwania rozwiązań bardziej przyjaznych dla środowiska, czy to o zmniejszonej grubości względem powszechnie stosowanych materiałów, czy też eliminującej jeden z substratów z laminatu. Podążając za tym trendem opracowałem monofolie APET produkowane na bazie recyklatów zgodnie z ideą gospodarki w obiegu zamkniętym, jako alternatywę dla folii sztywnej APET nie zawierającej w swojej strukturze recyklatu. Opracowywane produkty będą bezpośrednią odpowiedzią na problemy z jakimi borykają się producenci opakowań i sieci handlowe w obecnych czasach.

Opracowanie oryginalnej receptury oraz technologii produkcji folii poliestrowej typu APET (kalandrowanej) o dobrych właściwościach mechanicznych (porównywalnych z folią APET wyprodukowaną na surowcach pierwotnych), przy zastosowaniu maksymalnej ilości surowców wtórnych, w tym do 100% w warstwie rdzeniowej, pozwoli w wyższym stopniu zagospodarowywać w przemyśle zarówno odpady poprodukcyjne, jak i poużytkowe generowane przez konsumenta finalnego.

Opracowane w ramach doktoratu rozwiązania umożliwiają wytwarzanie znacząco ulepszonych wielowarstwowych folii APET, głównie dla przemysłu opakowaniowego, w wielu przypadkach bezodpadowo i ze 100% gwarancją powtarzalności. Przeprowadzone w ramach doktoratu prace umożliwiły stworzenie unikalnej w skali świata wiedzy technicznej, którą firma będzie mogła implementować w zastosowaniach praktycznych na polskim i światowym rynku produkcji wielowarstwowych folii APET dla przemysłu opakowaniowego, czym przyczynić się będzie mogła do dalszego rozwoju tej branży. Uzyskane wyniki badań podjętych podczas realizacji doktoratu przełożą się również na rozwój branży wytwarzania folii PET w skali krajowej i światowej.

Uzyskane efekty pracy bazując na zaawansowanych badaniach laboratoryjnych i unikalnych technologiach skłonić powinny do podobnych prac również inne przedsiębiorstwa produkcyjne, które chciałyby nadążać za ciągłym rozwojem firmy EUROCAST.

Eurocast Sp. z o. o. zajmuje się produkcją szerokiego asortymentu jedno i wielowarstwowych nowoczesnych folii sztywnych APET oraz folii giętkich z polipropylenu i polietylenu, przeznaczonych do produkcji opakowań do żywności, opakowań medycznych a także specjalistycznych zastosowań w przemyśle. Eurocast Sp. z o. o. rozpoczęła w 2000 roku produkcję w nowoczesnej fabryce zajmującej powierzchnię około 14.000 m² umiejscowionej na północy Polski w miejscowości Strzebielino. Posiadany specjalistyczny park maszynowy zakupiony w znacznym stopniu przy wsparciu środków UE jest jednym z najnowocześniejszych w Polsce i krajach UE. W Spółce zatrudnionych jest ponad 200 osób – wysoko wykwalifikowanych pracowników produkcji i technologii, posiadających wieloletnie doświadczenie w ekstruzji i uszlachetnianiu folii oraz działalności badawczo-rozwojowej opakowań. W Spółce został wyodrębniony nowocześnie wyposażony dział B+R, który zajmuje się rozwojem produktów. Główną działalnością Eurocast jest produkcja folii sztywnych APET, oraz laminatów APET/PE, znajdujących zastosowanie przy produkcji opakowań do żywności, głównie tzw. „świeżej”, jak: mięso, wędliny, ryby, przetwory mleczne. Z folii takiej produkowane metodą termoformowania są „tacki”, będące główną częścią opakowania. Dominującym obszarem dla firmy jest rynek producentów opakowań oraz sprzedaż bezpośrednio do producentów żywności. Firma współpracuje z ponad 250 klientami na całym świecie. Wśród klientów można wymienić międzynarodowe korporacje producentów opakowań i konwerterów: Mondi, Schur Flexibles, Amcor oraz czołowych producentów żywności w Polsce: Mowi, Suempol, Sokołów, Mlekovita. Poprzez nieustanny rozwój, dzięki zaangażowaniu w innowacyjne projekty badawczo rozwojowe, jak i inwestycyjne na przestrzeni lat, udało się Spółce zyskać miano jednego z najważniejszych producentów folii do kontaktu z żywnością w Europie Środkowej (w szczególności folii sztywnych APET) i zyskać solidną pozycję jako dostawca kompletnych innowacyjnych rozwiązań opakowaniowych. Uzyskane wyniki prac badawczych i wdrożeniowych niniejszego doktoratu wdrożeniowego a zwłaszcza opracowanie technologii wytwarzania trójwarstwowej kalandrowanej folii APET o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i z dopuszczeniem do kontaktu z żywnością, na bazie 75% surowców pochodzących z recyklingu (100% w warstwie rdzeniowej), tym bardziej ugruntują jej pozycję na rynku.

2. Recykling PET

Politereftalan etylenu PET to rodzaj tworzywa termoplastycznego szeroko stosowanego w różnych gałęziach przemysłu, takich jak tekstylia, opakowania, budownictwo, filtracja membranowa i biomedycyna [1–3]. Według doniesień PET stanowił 8% wagowo i 12% objętościowo całkowitej ilości odpadów stałych na świecie [4]. Poza tym butelki PET rozkładają się około 450 lat [5]. Biorąc pod uwagę problem rosnącego codziennego zużycia tworzyw sztucznych, konieczne jest obecnie znalezienie rozwiązania, które zaradziłoby problemowi utylizacji tworzyw sztucznych po ich użyciu [6]. Do wyboru są trzy główne możliwości gospodarowania odpadami z tworzyw sztucznych: składowanie, recykling lub spalanie [7]. Spośród tych trzech opcji recykling wykazuje najmniejszy wpływ na globalne ocieplenie i najmniejsze zużycie energii. Recykling może zmniejszyć emisję gazów cieplarnianych powstających na wysypiskach śmieci. W ostatnich latach badacze i naukowcy z całego świata w większym stopniu skupiają się na opracowywaniu zrównoważonych materiałów [8]. Recykling to najskuteczniejszy sposób na osiągnięcie bardziej zrównoważonego i zdrowszego środowiska. Jednakże pomimo różnych odkrytych technik recyklingu, tylko około 25% odpadów z tworzyw sztucznych jest na dzisiaj poddawanych recyklingowi na całym świecie.

Najpopularniejsze technologie recyklingu tworzyw sztucznych, które są szeroko stosowane to proces wytłaczania (znany również jako recykling mechaniczny), mieszanie i kompatybilizacja, recykling chemiczny oraz rozpuszczanie/wytrącanie. Głównym wyzwaniem związanym z procesem wytłaczania jest modyfikacja struktury molekularnej i masy cząsteczkowej tworzyw sztucznych, która wynika z poddania ich kilku cyklom ponownego przetwarzania [10]. Może to powodować zmiany ich właściwości mechanicznych, termicznych i reologicznych, czyniąc je niepożądanymi w zastosowaniach komercyjnych. W celu poprawy jakości i właściwości produktów końcowych branża wdrożyła skuteczną strategię ponownego ich przetwarzania, w których stosuje się kompatybilizatory, przedłużacze łańcucha i stabilizatory w celu poprawy właściwości polimerów pochodzących z recyklingu [11]. Wady recyklingu mechanicznego i ograniczenia w wykorzystaniu odpadów rPET skłoniły badaczy do opracowania nowych technologii, takich jak recykling chemiczny i rozpuszczanie/wytrącanie. Z rPET można stworzyć szereg produktów w różnych gałęziach przemysłu. Poleganie na łatwo dostępnych materiałach i źródłach nieodnawialnych było problemem jeszcze przed rewolucją przemysłową. Ze względu na negatywny wpływ tych materiałów i źródeł na środowisko, od przemysłu wymaga się obecnie poszukiwania

alternatywnych materiałów i źródeł energii, które są bardziej przyjazne dla środowiska. Według Fundacji Ellen McArthur gospodarka o obiegu zamkniętym to taka, którą można przywrócić i zregenerować, aby przez cały czas utrzymywać maksymalne wykorzystanie materiałów i produktów. Zrównoważony rozwój jest ważnym kluczem do gospodarki o obiegu zamkniętym, zakładając, że nowoczesna produkcja gospodarcza doprowadziła do ograniczenia zasobów naturalnych. Trzy ważne aspekty zrównoważonego rozwoju, które należy uwzględnić, to spójność, wystarczalność i wydajność. Zasady spójności i wydajności zależą od innowacji i technologii stosowanych w branżach, natomiast wystarczalność odnosi się do mentalności konsumenta opartej na poglądach społecznych [12]. W związku z dążeniem do nowej gospodarki o obiegu zamkniętym wzrosło zapotrzebowanie rynku na komponenty z tworzyw sztucznych pochodzące z recyklingu. Jeśli materiały wykorzystywane do różnorodnych zastosowań zostaną zastąpione komponentami z tworzyw sztucznych pochodzenia biologicznego lub pochodzącymi z recyklingu, ogólny wpływ na środowisko zostanie znacznie zmniejszony, co pomoże jednocześnie oszczędzić zasoby ropy [13]. Dzięki starannemu projektowaniu można wydłużyć żywotność produktów z PET, co pozwoli na ograniczenie zużycia pierwotnego surowca. Najbardziej znaną metodą recyklingu jest metoda mechaniczna, uważana za najprostszą i najbardziej uniwersalną w porównaniu z innymi. Są nimi metody chemiczne, w przypadku których odpady są poddawane w zdecydowanie mniejszych ilościach w porównaniu z metodami mechanicznymi. Udowodniono, że wartość ekonomiczna produktów końcowych uzyskanych metodami chemicznymi jest wysoka. Metoda ta jest jednak skomplikowana i wiąże się z dużymi kosztami. Dlatego nie wszystkie tworzywa sztuczne, zwłaszcza PET, można poddać recyklingowi ze względu na trudności chemiczne, niepożądane właściwości lub wysoki koszt. Ponadto wielomateriałowe opakowania z tworzyw sztucznych są nadal przedmiotem badań, ponieważ zwykle nie poddaje się ich recyklingowi ze względu na niemożność lub trudności w oddzielaniu różnych rodzajów tworzyw sztucznych. Chociaż podjęto wiele prób recyklingu wielowarstwowych tworzyw sztucznych, technologia ta w dalszym ciągu nie może zostać skomercjalizowana ze względu na wysoki poziom kosztów [14].

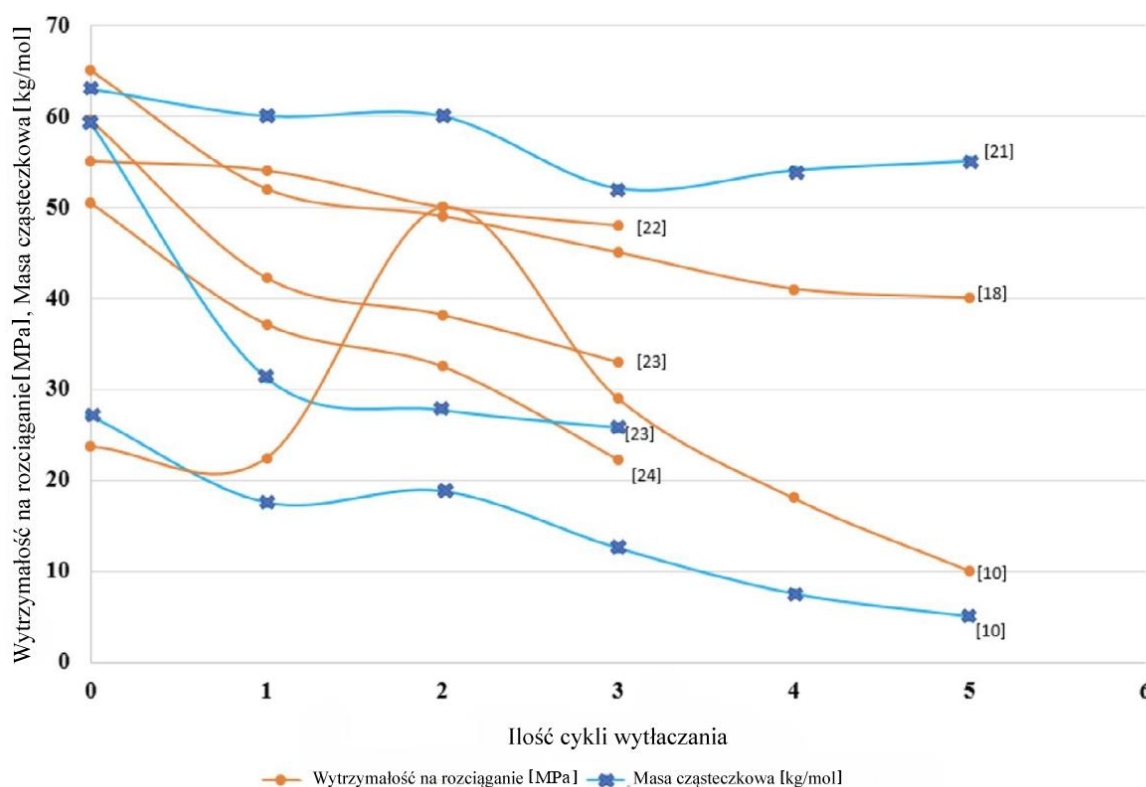
2.1 Recykling mechaniczny

Recykling mechaniczny to proces, w którym odpady tworzyw sztucznych są ponownie przetwarzane na surowce wtórne lub produkty za pomocą środków fizycznych [15]. Powszechny proces recyklingu mechanicznego obejmuje szereg etapów przygotowania i obróbki, a mianowicie zbieranie odpadów, sortowanie, mycie, mielenie, a na koniec odpady

zostają przekształcone w recyklat. W kolejnym etapie uzyskany recyklat zostaje ponownie przetworzony na pożądany produkt końcowy za pomocą różnych technologii formowania wyrobów z tworzyw sztucznych (np.: wytłaczanie, formowanie wtryskowe, formowanie z rozdmuchem) [15].

2.1.1 Właściwości wtórnego PET

Badania wpływu krotności przetwórstwa podczas recyklingu odpadów PET przedstawiono na rysunku (Rys. 2.1). Pokazują one, że masa cząsteczkowa PET stale spadała po każdym cyklu przetwarzania. PET zwykle ulega trzem różnym typom zjawisk degradacji podczas tego procesu, a mianowicie rozerwaniu łańcucha mechanicznemu, termicznemu i hydrolitycznemu. Rozerwanie łańcucha ma miejsce, gdy łańcuch polimeru ulega degradacji i często jest to spowodowane naprężeniem termicznym lub degradacją termomechaniczną [16]. Również woda bierze udział w rozrywaniu łańcucha, tworząc końcowe grupy karboksylowe i hydroksylowe [17].



Rys. 2.1 Wpływ zwiększania cykli przetwarzania na masę cząsteczkową i wytrzymałość na rozciąganie PET według różnych autorów. [10, 21–24/17–20, 18/21]

Rosnąca liczba grup karboksylowych może ostatecznie doprowadzić do zmniejszenia masy cząsteczkowej. Zjawisko to można także przyspieszyć wraz ze wzrostem temperatury.

Rozerwanie łańcucha można również powiązać z rozszczepieniem łańcucha wywołanym rodnikowymi reakcjami łańcuchowymi. Powoduje to przerwanie łańcucha polimeru w przypadkowym punkcie. Poza tym degradacja hydrolityczna jest najniebezpieczniejszym rodzajem degradacji, ponieważ zachodzi szybciej niż dwa pozostałe zjawiska i może powodować znaczną utratę właściwości PET [22]. Zjawisko to może prowadzić do zmniejszenia masy cząsteczkowej poliestru i degradacji jego właściwości mechanicznych.

2.1.2 Mieszanie i kompatybilizacja

Proces recyklingu mechanicznego jest stosunkowo łatwy i znacznie tańszy niż recykling chemiczny [23]. Jednakże recykling mechaniczny powoduje pewne pogorszenie właściwości mechanicznych materiałów odzyskiwanych tą metodą materiałów. Podjęto wiele wysiłków, aby ulepszyć te właściwości, aby rozszerzyć zastosowania wtórnego PET. Możliwą strategią jest dodanie nowych składników, takich jak wypełniacze [24,25], kompatybilizatory, stabilizatory, elastomery lub reaktywne polimery, podczas procesu topienia w celu poprawy właściwości produktów pochodzących z recyklingu [26].

Kompozyty polimerowe to mieszanina dwóch lub więcej polimerów lub kopolimerów [27]. Mieszanie polimerów jest niezbędne do opracowania nowych materiałów o wysoce pożądanych właściwościach [28]. Mieszanie polimerów pochodzących z recyklingu z innymi polimerami, np. rPET/alkoholem poliwinylowym i PP z recyklingu (rPP)/polistyrenem (PS) jest aktualnym trendem w zakresie recyklingu materiałów polimerowych. Różne typy polimerów miesza się razem z dowolnym wybranym kompatybilizatorem lub przedłużaczem łańcucha (chain-extender) za pomocą wylączarki jedno- lub dwuślimakowej w celu wytworzenia mieszanin polimerowych. Ta technika mieszania stanowi skuteczną metodę poprawienia właściwości mechanicznych produktów pochodzących z recyklingu. Istnieją jednak różne klasyfikacje mieszanin polimerów w oparciu o stopień ich mieszalności, a mianowicie mieszaniny całkowicie mieszalne, częściowo mieszalne i niemieszalne. Chociaż mieszaniny polimerów oferują dobre właściwości mechaniczne, ich zastosowania są nadal bardzo ograniczone. Często w przemyśle stosuje się kompatybilizatory w celu zwiększenia stopnia kompatybilności pomiędzy składnikami mieszaniny oraz poprawy ich właściwości [29]. Efekt kompatybilizacji często wiąże się z tworzeniem się warstwy międzyfazowej, która może ułatwiać adhezję międzyfazową. Kompatybilizator może również skutkować mniejszą dyspersją i lepszym rozkładem fazy drugorzędowej, wpływając w ten sposób na właściwości fizyko-mechaniczne mieszanych materiałów. Gdy do mieszaniny niemieszającej się dodaje się

kompatybilizator, jeden koniec kompatybilizatora może oddziaływać z jedną częścią mieszaniny polimerowej, podczas gdy drugi koniec może oddziaływać z jej inną częścią. Mechanizm ten jest bardzo pomocny w zmniejszeniu wymiaru fazy rozproszonej; w związku z tym stabilizuje mieszaniny polimerów. Kompatybilizator pomaga również poprawić adhezję pomiędzy składnikami różnych polimerów [27]. Zostało to udowodnione w badaniu przeprowadzonym przez autorów [30], gdzie kopolimer blokowy poli(styren-ko-[etyleno-butylen]-styren) z łańcuchem szczepionym bezwodnikiem maleinowym (SEBS-g-MA) dodano jako kompatybilizator do mieszanki rPET/PE z recyklingu. Dyspersja drobnej mieszaniny została poprawiona dzięki kompatybilizacji. Należy jednak pamiętać, że jeśli ilość kompatybilizatora jest zbyt duża, część frakcji może pozostać poza powierzchnią styku mieszaniny polimerowej i tworzyć oddzielną fazę. Właściwości mieszanin zawierających rPET przedstawiono w tabeli (Tab. 2.1).

Tab. 2.1 Zestawienie właściwości mechanicznych różnych mieszanin polimerowych zawierających rPET

Mieszaniny i ich skład	Kompatybilizator	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Udarność	Moduł Younga [MPa]	Inne ważne właściwości	Literatura
rPET/rPP (50/50)	SEBS-g-MA (5 phr)	-	$18 \pm 2 \text{ J/m}$	1102	Wytrzymałość na rozciąganie przy granicy plastyczności 32,5 MPa	[31]
Opaque rPET/rPP (30/70)	Brak	20,9	-	-	Moduł sprężystości 1,3 GPa	[32]
rPET/PP (15/85)	PP-g-MMI (5%)	39,4	34 J/m	-	-	[33]
rPET/rPP (90/10)	EVA-g-MA (5 phr)	44 ± 2	$38 \pm 2 \text{ J/m}$	1320 ± 20	-	[34]
rPET/rHDPE (25/75)	EGMA (5%)	-	$7,96 \text{ kJ/m}^2$	-	-	[35]
rPET/rHDPE (75/25)	EGMA (5%)	-	$5,8 \text{ kJ/m}^2$	-	Granica plastyczności 23,1 MPa	[36]
rPET/HDPE (70/15)	MAPE (15wt%)	42	-	-	Wytrzymałość na zginanie 65 MPa	[37]
rPET/HDPE (70/15)	SEBS-g-MA (15wt%)	32	-	-	Wytrzymałość na zginanie 45 MPa	[38]
rPET/HDPE (70/30)	Brak	-	-	1280	Napężenie maksymalne 27,9 MPa	[39]
rHDPE/rPET organoclay (75/25/3)	E-GMA (5%)	16,3	$3,04 \text{ kJ/m}^2$	759	Wydłużenie przy zerwaniu 10,3%	[40]
rPET/rLDPE/rHDP E (40/37/23)	NA	25	$4,8 \text{ J/m}^2$	-	Moduł sprężystości 70MPa	[41]
rPET/rLDPE (30/70)	EBAGMA (15pph)	-	$8,3 \pm 1,0 \text{ kJ/m}^2$	162 ± 12	Wydłużenie przy zerwaniu 15 ± 2 MPa	[42]

PET nie miesza się z takimi polimerami, jak PP, polietylen o małej gęstości (LDPE) i polietylen o dużej gęstości (HDPE), ze względu na różnice w ich strukturze chemicznej i polarności. Jednakże możliwe jest dobre zmieszanie PET z tymi polimerami i polepszenie właściwości mechanicznych mieszanin poprzez zastosowanie odpowiednio dobranego szczepionego kopolimeru blokowego [42].

2.2 Recykling chemiczny

Recykling chemiczny obejmuje chemiczny rozkład materiałów w celu wytworzenia przedmiotów różniących się od ich oryginalnych [43]. Proces ten przekształca tworzywa sztuczne w monomery składowe, w tym gazy lub ciecze, które można wykorzystać jako surowiec do produkcji nowych tworzyw sztucznych lub produktów petrochemicznych [44]. Powstałe monomery można stosować w różnych procesach polimeryzacji w celu odtworzenia pierwotnego produktu polimerowego. W zależności od stosowanych odczynników chemicznych procesy recyklingu chemicznego można podzielić na glikolizę, hydrolizę, i metanolizę.

2.2.1 Glikoliza

Glikoliza to reakcja transestryfikacji pomiędzy odpadami PET i nadmiarem glikolu w obecności katalizatora, prowadząca do wytworzenia bis-(tereftalanu hydroksyetylu) (BHET) lub tereftalanu dimetylu (DMT). Najpopularniejszymi katalizatorami stosowanymi w reakcji glikolizy są octan metalu, tlenki metali i ciecze jonowe [45]. Reakcja glikolizy polega na włączeniu glikolu etylenowego (EG), glikolu propylenowego (PG) i glikolu dietylenowego (DEG) do łańcucha PET w celu wytworzenia BHET [46]. Zwykle prowadzi się proces glikolizy w temperaturze od 180°C do 240°C [45].

Po zakończeniu procesu glikolizy, niedepolimeryzowane odpady PET należy szybko oddzielić od fazy ciekłej. Jednocześnie należy wytrącić większość produktów glikolizowanych [47]. W międzyczasie mieszaninę produktu glikolizy należy wymieszać, a następnie przesączyć. Następnie w przesączu tworzą się białe kryształy, czyli BHET, będący głównym produktem glikolizy płatków [47].

Wykazano to między innymi w badaniu [48] pokazując, że odkształcenie przy rozciąganiu regenerowanego PET z BHET zmniejsza się po procesie glikolizy z 25,4% do 19,4%. Chociaż naprężenie rozciągające spadło, nadal wykazywało lepsze odkształcenie przy

rozciąganiu niż w przypadku recyklingu mechanicznego PET (17,7%). Temperatura topnienia również nie uległa istotnym zmianom; od 253 °C dla pierwotnego PET do 251 °C dla chemicznie rPET. Inne badanie [49] wskazało, że stabilność termiczna regenerowanego PET była nieznacznie zwiększona w porównaniu ze stabilnością pierwotnego PET. Najczęściej proces glikolizy trwa około 8–10 godzin, aby uzyskać wyższy współczynnik konwersji PET do BHET. Stąd podejmowano wiele prób osiągnięcia wyższej wydajności konwersji BHET w krótszym czasie. Na przykład w innym opracowaniu [50] autorzy zaproponowali zastosowanie promieniowania mikrofalowego w celu osiągnięcia wyższego współczynnika konwersji przy krótszym czasie reakcji. Odpady PET napromieniano promieniowaniem gamma o różnej mocy (10, 30, 50, 70 i 100 kGy). Badania wykazały, że w dalszym ciągu nie udało się osiągnąć całkowitej konwersji BHET w docelowym czasie, czyli w ciągu 6 godzin. Jednak udało się uzyskać inny pozytywny wynik, gdyż promieniowanie gamma o mocy 50 kGy dało taki sam procent BHET jak w przypadku bez napromieniania mikrofalami, przy skróceniu czasu o 2 godziny.

2.2.2 Hydroliza

Hydroliza jest jedną z metod chemicznych stosowanych w recyklingu odpadów PET. Proces odbywa się poprzez reakcję PET z wodą w różnych środowiskach, zarówno obojętnym, kwaśnym, jak i zasadowym. Proces ten można przeprowadzić w laboratorium lub w zakładach przemysłowych, a w przypadku katalizy kwasowej, zasadowej lub obojętnej często wymagana jest wysoka temperatura i ciśnienie. W ostatnich latach istotnie wzrosła tendencja do stosowania katalizatorów cynkowych ze względu na ich skuteczność i wyższą szybkość przemiany, gdy reakcja zachodzi w temperaturach wyższych niż 250°C, w których PET znajduje się w stanie stopionym. Z drugiej strony w badaniach [51] do reakcji hydrolizy zastosowano nowe katalizatory, takie jak chlorek sodu, chlorek wapnia, wodorowęglan sodu, a nawet wodę morską. Badania wykazały, że może ona brać udział w procesie hydrolizy, gdy długie łańcuchy zostaną przekształcone w TPA i EG. Poza tym, jak podają autorzy [52] reakcję hydrolizy można przeprowadzić także pod wpływem promieniowania mikrofalowego w temperaturze 240 °C i pod ciśnieniem 2,1 MPa. Ostatnio zbadano prowadzenie hydrolizy w łagodniejszych warunkach. W tym badaniu [53] autorzy wykorzystali jako reaktancję wodorotlenek sodu, stąd reakcję przeprowadza się w warunkach hydrolizy alkalicznej. Reakcja polegała na mieszaniu płatków odpadowych PET, wodorotlenku sodu i EG w temperaturze 100 °C. Płatki zostały całkowicie zdepolimeryzowane już po 35 minutach i uzyskano 92% TPA.

2.2.3 Metanoliza

Metanoliza to proces katalityczny, w którym wykorzystuje się metanol pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze w celu rozkładu odpadów PET na DMT i EG, które są również surowcami w syntezie PET [54]. Depolimeryzacja PET w wyniku metanolizy jest znacznie łatwiejsze niż w przypadku glikolizy i hydrolizy [55]. Obróbka metodą metanolizy płatków PET wykonywana jest zwykle w temperaturze od 180 °C do 280°C i pod ciśnieniem od 2 do 4 MPa [54]. Ponieważ całkowity rozkład PET poprzez metanolizę wymaga wysokiej temperatury i ciśnienia, w kilku badaniach zbadano metanolizę PET w płynie nadkrytycznym (SCF) metanolu w celu poprawy wydajności procesu. Ten rodzaj depolimeryzacji umożliwia wysoką konwersję PET i zwiększa wydajność otrzymywania DMT, do poziomu około 95% w ciągu 1 godziny w temperaturze 260–270°C oraz ciśnieniu 9–11 MPa. Inne podejście do metanolizy polega na wykorzystaniu reakcji wspomaganej mikrofalami. Wykazano to w badaniu przeprowadzonym przez autorów [56], że przy użyciu cynku jako katalizatora i promieniowania mikrofalowego, można uzyskać ponad 80% DMT w ciągu zaledwie 30 minut w temperaturze 160°C.

2.3 Perspektywy na przyszłość

Politereftalan etylenu - PET, z którego wytwarzane są butelki, opakowania do żywności i pojemniki, jest jednym z najczęściej używanych tworzyw sztucznych w naszym codziennym życiu, a jego naturalny rozkład zajmuje wiele lat. W ostatnich latach podjęto wiele inicjatyw mających na celu recykling odpadów z tworzyw sztucznych i zmniejszenia ilości odpadów, które jednak nadal w większości trafiają na składowiska. Opracowano i zastosowano wiele technik recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych, takich jak: recykling mechaniczny (np. reaktywne wytłaczanie, formowanie wtryskowe, prasowanie, odlewanie rotacyjne), mieszanie i kompatybilizacja rPET, recykling chemiczny oraz rozpuszczanie i wytrącanie.

Recykling mechaniczny, taki jak np.: wytłaczanie reaktywne czy wtryskiwanie, jest szerzej stosowany ze względu na prostotę i stosunkowo niski koszt. Powoduje on jednak pewne pogorszenie właściwości produktów pochodzących z recyklingu, zwłaszcza mechanicznych i termicznych. Pozytywne efekty i znaczenie stosowania kompatybilizatorów w technologii wytłaczania reaktywnego i wtryskiwania zostały potwierdzone w wielu badaniach. W kilku z nich stwierdzono, że rPET wytwarzany przez wytłaczanie może być bardzo wartościowym materiałem, jeśli jego właściwości zostaną ulepszone dzięki technice kompatybilizacji.

Wykazano, że kompatybilność może w dużym stopniu utrzymać dobre właściwości produktów wytwarzanych z polimerów pochodzących z recyklingu. Kompatybilizatory mogą poprawiać właściwości mechaniczne produktów poddanych recyklingowi. Chociaż kompatybilizacja pomaga w rozwoju technologii polimerów, nadal wiąże się ona z kilkoma wyzwaniami. Po pierwsze, technika kompatybilizacji jest procesem w pewnym sensie selektywnym, czyli nie wszystkie kompatybilizatory nadają się do wszystkich typów mieszanin polimerowych. Dlatego też opracowanie uniwersalnego kompatybilizatora jest czymś, co powinno być przedmiotem przyszłych badań w najbliższych latach.

Recykling chemiczny okazuje się być najbardziej efektywny sposób produkcji tworzyw sztucznych pochodzących z recyklingu z najwyższym odzyskiem w porównaniu z innymi technikami. Recykling chemiczny jest w stanie zapewnić wysoki procent monomerów, eliminując ewentualny downcykling, który jest jednym z głównych problemów innych technologii, a także zapewnia więcej możliwości w różnych gałęziach przemysłu w zakresie ich odpowiedniego wykorzystania. Jednak głównym wyzwaniem związanym z tą techniką są wysokie koszty i specjalistyczna wiedza, którą należy zastosować. Produkty chemicznego recyklingu PET znalazły zastosowanie jako dodatki do zastosowań budowlanych oraz jako składniki mieszanin tworzących nanowłókna kompozytowe do materiałów cementowych.

Ogromny potencjał rPET doprowadził do badań nad nim w różnych dziedzinach, takich jak zastosowania biomedyczne i budownictwo [57]. Jednak wiele innych możliwych zastosowań nie zostało jeszcze odkrytych. Wdrożenie różnych badań nad rPET do różnych zastosowań będzie stanowić wielki przełom w gospodarce odpadami stałymi, ponieważ zmniejszy się istotnie liczba odpadów PET, takich jak: butelki, folie i opakowania żywności.

3. Analiza procesów modyfikacji folii PET i zasady prowadzenia procesu produkcyjnego wraz z oceną efektów modyfikacji

3.1 Modyfikacja folii PET

Politereftalan etylenu (PET), liniowy termoplastyczny poliester, znany jako jedno z głównych włókien syntetycznych, stał się ważnym materiałem handlowym o wielu innych zastosowaniach, na przykład: butelki do napojów bezalkoholowych, filmy fotograficzne, folie do pakowania żywności i materiał izolacyjny do kondensatorów. Do każdego zastosowania potrzeby jest recyklat PET o pewnej liczbowej średniej masie cząsteczkowej. W obecnych czasach wymagania dotyczące właściwości mechanicznych stają się bardziej rygorystyczne ze względu na działania prowadzące do zmniejszenia grubości produktów i zmaksymalizowaniu zawartości PCR przy zachowaniu takich samych właściwości mechanicznych, jak przy użyciu surowca pierwotnego. Głównym problemem stosowania recyklatów jest to, że w trakcie swojego cyklu życia PET ma kontakt z czynnikami degradującymi, takimi jak: tlen, światło, wysoka temperatura, ścinanie i woda (nie tylko jako pozostałość procesu mycia, ale także z powodu okresów przechowywania). Czynniki te powodują degradację materiału poprzez rozerwanie łańcucha, co skutkuje zmniejszeniem masy molowej polimeru, a w konsekwencji lepkości właściwej. Ponadto, wytrzymałość na topnienie i właściwości mechaniczne PET są ściśle związane z jego masą cząsteczkową. Obniżenie masy cząsteczkowej PET podczas degradacji termicznej, chemicznej i oksydacyjnej ogranicza jego zastosowanie w innych dziedzinach, takich jak: recykling i ponowne przetwarzanie. W takim przypadku należy zastosować działania prowadzące do poprawy właściwości recyklatów PET.

Jednym z najbardziej skutecznych metod jest proces polikondensacji w fazie stałej SSP (ang. *Solid state polycondensation*). W tej metodzie poprawa właściwości recyklatów polega na zwiększeniu masy molowej polimeru pochodzącego z recyklingu. Uzyskiwane jest to poprzez postkondensację w stanie stałym w reakcjach estryfikacji i transestryfikacji. Odbywa się to poprzez ogrzewanie polimeru poniżej jego temperatury topnienia przy jednoczesnym utrzymywaniu się powyżej temperatury zeszklenia. W tej temperaturze następuje spowolnienie procesu degradacji termicznej, polimer jest dalej zagęszczany, a masa molowa wzrasta, podczas, gdy podprodukty są usuwane przez próżnię lub przepłukiwania gazem obojętnym. Odpowiednio prowadzony proces SSP pozwala na uzyskanie średniej masy cząsteczkowej zbliżonej do surowca pierwotnego.

Kolejną metodą jest stosowanie dodatków nazywanych przedłużaczami łańcuchów (ang. *Chain extender*) w procesie produkcji PET. Chemiczna metoda przedłużania łańcucha jest szeroko stosowana w modyfikacji PET polegającej na przedłużaniu łańcucha i zagęszczaniu, ponieważ warunki reakcji, których wymaga się, są stosunkowo niskie, a jej zaletą jest niskie zużycie energii i wysoka wydajność w porównaniu z polikondensacją w stanie stałym i polikondensacją w stanie stopionym. Przedłużacze łańcucha to zwykle małe związki z co najmniej dwiema grupami funkcyjnymi, które są w stanie reagować z grupami końcowymi polimerów. Wiązania kowalencyjne mogą być tworzone między polimerami, co prowadzi do wydłużenia łańcucha i zwiększenia masy cząsteczkowej polimerów. Jednocześnie przy wyborze przedłużacza łańcucha najczęściej stosuje się typ addycyjny, aby uniknąć sytuacji, w której powstaje zbyt wiele drobnocząsteczkowych produktów ubocznych, co powoduje, że w procesie przedłużania łańcucha hamowana jest ta reakcja. Przedłużacze łańcucha, w tym dibenzodwukwas piromelitowy (PMDA), diizocyjaniany i dipoksydy, były szeroko badane pod kątem przedłużania łańcucha polimerów, takich jak PET. Substancje te mogą być wprowadzane w postaci płynnej przy użyciu odpowiedniego urządzenia dozującego do ekstrudera lub w postaci stałej zaciągane przy pomocy dozowników. Taki proces, w którym dodajemy środki przedłużające łańcuchy polimerów do maszyn wytłaczających nazywa się wytłaczaniem reaktywnym.

Prócz powyższych dwóch metod poprawy właściwości recyklatów PET, istnieją również inne sposoby o których warto wspomnieć. Jednym z nich jest wieża krystalizacyjna stosowana głównie dla recyklatów miękkich, takich jak: np. płatek PET. Zasada działania krystalizatorów opiera się na odpowiednim działaniu temperatury na polimer. W pierwszej fazie następuje zasyp zbiornika oczyszczonym płatkami PET, przeznaczonym do procesu krystalizacji. Zewnętrzny układ podawania połączony jest z łopatkowym czujnikiem maksymalnego poziomu. Po zasypaniu urządzenia uruchamia się proces krystalizacji – włącza się dmuchawa oraz grzałki. Rozpoczyna się stopniowe ogrzewanie tworzywa do zadanej temperatury T_1 . W momencie osiągnięcia zadanej temperatury T_2 w dolnej części leja, znajdujące się tam tworzywo zmienia swoją strukturę oraz stopień krystaliczności. Następuje proces automatycznego zsypywania skryształizowanego PET przez zawór rotacyjny. W miarę stopniowego opróżniania się zbiornika układ podawania uzupełnia surowiec ponownie do poziomu kontrolowanego przez czujnik łopatkowy. Cały proces krystalizacji zaczyna się od początku i działa w trybie automatycznym. Tak zbudowany system połączony jest z wytłaczarką ślimakową i sterowany układem krystalizatora.

3.2 Zasady prowadzenia procesu

Powszechnie wiadomo, że przedłużacze łańcucha są związkami małowcząsteczkowymi, które można stosować w celu zwiększenia ciężaru cząsteczkowego polimerów. W przypadku politereftalanu etylenu, wydłużenie łańcucha polega głównie na poliaddycji pomiędzy grupami końcowymi PET (grupy karboksylowe i hydroksylowe) a reagentem, który powinien mieć co najmniej dwa miejsca reaktywne. Poliaddycja może zachodzić w stanie stałym (SSPA) i w fazie stopionej (wytlaczanie reaktywne). Obie operacje mają swoje zalety i niedogodności związane z kontrolą reakcji lub złożonością układu. W szczególności, SSPA jest powolna i wymaga specjalnych urządzeń do pracy na dużą skalę. Natomiast proces wytłaczania reaktywnego jest szybszy i może być łatwo zastosowany podczas zwykłego przetwarzania stopu. W tym przypadku głównym problemem jest kontrola stopnia poliaddycji poprzez optymalizację parametrów pracy. Są to w szczególności: stężenie środka przedłużającego łańcuch, czas przebywania polimeru w wytłaczarce oraz temperatura pracy. Proces w przypadku reaktywnego wytłaczania polega na dostarczeniu do wytłaczarki odpowiednio przygotowanego surowca, który wcześniej został poddany procesowi rekrytalizacji i suszeniu w wieży dekontaminacyjnej przez czas około 6 godzin, w temperaturze do 160 stopni Celsjusza. Jednocześnie do procesu dostarczany jest przedłużacz łańcucha, w postaci płynnej lub stałej (granulat). W zależności od tego w jakiej formie podawany jest środek przedłużający łańcuch, potrzebny jest inny sprzęt do jego dozowania. W przypadku formy płynnej, środek dostarczany jest poprzez odpowiednią maszynę dozującą, która jest zsynchronizowana z wytłaczarką. Jego podawanie polega na wlewaniu go do zasypu, gdzie dozowany jest recyklat PET. Natomiast jeśli substancja występuje w formie granulek, gdzie nośnikiem jest PET, to dozowanie polega na zasypywaniu suszarki, która połączona jest z dozownikiem, który odpowiednio miesza recyklat z dodatkiem. Operacja suszenia przedłużacza jest niezbędna do jego prawidłowego działania ze względu na fakt, że jego nośnikiem jest PET o właściwościach higroskopijnych. Kolejnym etapem procesu jest mieszanie surowca i dodatku we wnętrzu wytłaczarki. W tym etapie ogromne znaczenie ma ilość przedłużacza łańcucha dozowana do surowca, zazwyczaj dodaje się go w zakresie od 0,1 do 1%. Nadmierne dozowanie „chain extendera” powoduje pogorszenie się właściwości wizualnych folii oraz prowadzi również do efektu odwrotnego niż założony, czyli zatrzymania się reakcji przedłużania łańcuchów polimeru. W wytłaczaniu reaktywnym najbardziej skuteczne są wytłaczarki dwuślimakowe o odpowiednio dopasowanej długości ślimaka oraz dobranym skoku. W trakcie mieszania kluczowymi parametrami są temperatura, która zbyt niska spowoduje, że reakcja nie zajdzie w odpowiednim stopniu lub

zbyt wysoka powodująca degradację łańcuchów polimeru. Tak samo ważny jest czas przebywania mieszanki wewnątrz wytłaczarki, zasada doboru czasu jest podobna, zbyt krótki czas mieszania może spowodować, że reakcja nie zajdzie w oczekiwanym stopniu, a zbyt długi czas spowoduje degradację materiału. Powyższe parametry muszą zostać odpowiednio ustawione i są one również uzależnione od grubości wytłaczanego produktu. Do wytłaczarki podłączone są odgazowania próżniowe, które pozwalają na odciąganie pozostałości wilgoci zarówno z surowców, jak i dodatku. Po wylaniu materiału na kalandry jest on przeciągany przez dodatkowe stacje do końcowej, na której folia nawijana jest na szpule. W tym etapie następuje stygnięcie folii i orientacja łańcuchów polimerowych. Należy odpowiednio dobrać temperatury kalandrów oraz szybkości nawijania folii, tak aby PET zdążył odpowiednio się zorientować i uzyskać oczekiwane właściwości. W powyższym procesie może występować dodatkowy wiskozymetr połączony z wytłaczarką, który pozwala na pomiar lepkości materiału przepływającego przez wewnętrzny obieg. Pozwala to na ciągłą obserwację procesu w instalacji i dopasowanie pozostałych parametrów procesu.

3.3 Sposoby kontroli efektów modyfikacji

Do zwiększenia jakości folii PET używa się modyfikatorów płynnych i w dodatku stałym. Mają one na celu zwiększenie właściwości mechanicznych, optycznych oraz wizualnych. Aby kontrolować zabiegi „ulepszania” stosuje się różnego rodzaju urządzenia w zależności od parametru, który został poddany próbie modyfikacji. Używa się w tym celu maszyn wytrzymałościowych i optycznych sprawdzając przejrzystość, zamglenie i transmisję. Dokonując modyfikacji niewidocznej gołym jak poprawa lepkości, badanie folii przeprowadza się przy pomocy plastometru (wskaźnik szybkości płynięcia MFI) , wiskozymetru oraz przeprowadzając analizę termiczną polimerów metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Z punktu widzenia reologii lepkość i sprężystość są jedną z podstawowych właściwości reologicznych klasyfikując zjawiska pomiędzy stanem stałym i płynnym. Badając właściwości reologiczne można dowiedzieć się podstawowych informacji niezbędnych przy kontrolowaniu jakości produktów pośrednich i finalnych, czy projektowaniu. Ponadto wzrasta zainteresowanie badań w gałęziach przemysłowych co jest skutkiem modernizacji procesów technologicznych, które powstają na potrzebę wymagań jakości produktu końcowego.

Wskaźnik szybkości płynięcia MFI jest to wielkość wskazująca jaka ilość tworzywa termoplastycznego przepłynie przez dyszę kołową, która ma ustalone wymiary w określonym

czasie pod zadaniem ciśnieniem w zadanej temperaturze. Dodatkowo własności samego tworzywa są zależne od średniego ciężaru cząsteczkowego czy stopnia usieciowania. Wyróżnia się dwa wskaźniki szybkości płynięcia : masowy (MFR) oraz objętościowy (MVR). MFR wyraża masę tworzywa termoplastycznego przepływającego przez dyszę w znormalizowanych warunkach (jednostka: gram/10minut – metoda A wg normy ISO 1133), natomiast MVR wyraża objętość tworzywa termoplastycznego przepływającego przez dyszę w tych samych warunkach (jednostka: cm³ /10 minut – metoda B wg normy ISO 1133).

Kolejnym niezbędnym narzędziem do kontroli i pomiaru lepkości jest wiskozymetr, którego celem jest uzyskanie pomiarów porównywalnych z wynikami laboratoryjnymi oraz dostarczenie tych informacji do systemu, który analizuje dokładne wartości w sposób ciągły i bez wpływu na proces. Wiskozymetr jest montowany pomiędzy dwoma złączami kołnierзовymi na wytłaczarce ślimakowej . Dzięki specjalnej konstrukcji kanału topliwego i precyzyjnemu wykonaniu można uniknąć martwych punktów lub krawędzi, w których mogłyby się zatrzymywać polimery wrażliwe na ścinanie i temperaturę. Za pomocą precyzyjnej pompy zębatej dozującej, niewielka część stopionego polimeru (maks. 3 kg/h) jest oddzielana od głównego kanału stopionego materiału. Jest to pompowane przez kapilarę szczelinową. Ciśnienie wlotowe i wylotowe czy właściwości sprężyste, które zakłócają pomiar, są odfiltrowane za pomocą stref wlotowych i wylotowych w kapilarach w celu wyrównania przepływu laminarnego.

Badanie metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej pozwala na wykonanie analizy termicznej substancji. Dzięki tej analizie można zaobserwować zmiany właściwości fizycznych. Zachodzą one pod wpływem zmian różnicy strumienia cieplnego, który powstaje między próbką badaną i referencyjną. W piecu umieszcza się dwie próbki – referencyjną i badaną. Zachodzi tam różnica w przepływie strumieni cieplnych, dokładniej między piecem a próbką badaną i piecem a próbką referencyjną. Typowa krzywa DSC dla polimerów charakteryzuje się kilkoma typowymi przemianami termicznymi: temperaturą zeszklenia, topnienia, początku rozkładu, przemian fazowych, utleniania i krystalizacji.

4. Cel i zakres pracy

4.1 Cel i tezy pracy

Głównym celem pracy było opracowanie technologii produkcji folii poliestrowej typu APET (kalandrowanej) o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych z wykorzystaniem maksymalnej ilości surowców wtórnych PET (do 100% w warstwie rdzeniowej).

Hipoteza badawcza:

Istnieje możliwość wytworzenia z surowców wtórnych PET wielowarstwowej folii poliestrowej APET technologią wytłaczania z kalandrowaniem umożliwiającą uzyskanie bardzo dobrych właściwości mechanicznych.

4.2 Zakres pracy

Zakres pracy doktorskiej obejmował:

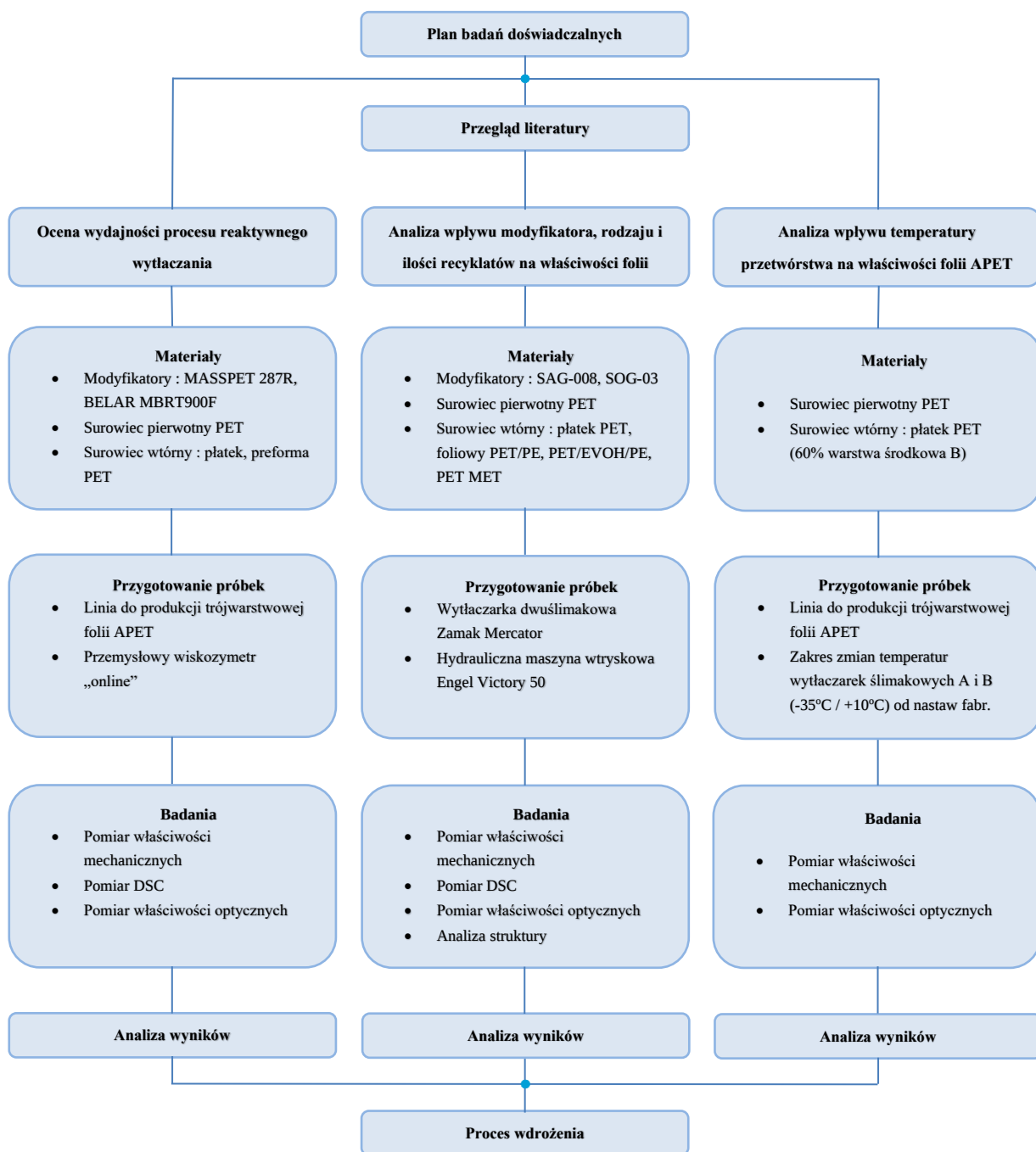
- Analizę literatury z zakresu tematyki pracy oraz przegląd dostępnych na rynku pierwotnych i wtórnych materiałów PET.
- Ocenę wpływu krotności przetwórstwa na lepkość istotną politereftalanu etylenu, analiza wpływu zawartości wilgoci i stopnia zanieczyszczenia na lepkość, strukturę i właściwości PET.
- Ocenę wpływu modyfikatorów lepkości na właściwości mechaniczne i przezroczystość folii PET oraz badania zależności uzyskiwanej struktury przetwarzanych materiałów PET w zależności od warunków przetwórstwa.
- Wyznaczanie kompleksowych charakterystyk procesów przetwórstwa trójwarstwowych folii APET.
- Badania korelacji właściwości mechanicznych wytwarzanych folii w zależności od warunków przetwórstwa.
- Wyznaczanie kompleksowych charakterystyk procesów przetwórstwa trój-warstwowych folii APET oraz ocena możliwości jej implementacji do technologii produkcji folii pięciowarstwowej.
- Analizę wpływu parametrów procesu wytłaczania folii APET na jej właściwości mechaniczne.

- Opracowanie optymalnej receptury przetwarzanych materiałów poliestrowych (pierwotnych i wtórnych) dla uzyskania zadanych właściwości mechanicznych i funkcjonalnych (przeźroczystość, barierowość).
- Testy opracowanej technologii i analizy opracowanego prototypu trójwarstwowej folii PET, z użyciem maksymalnej ilości materiałów wtórnych.
- Przygotowanie prototypu folii APET wraz z jej dokumentacją technologiczną i jakościową.
- Zestawienie i przygotowanie do pracy zaprojektowanej linii technologicznej, opracowanie kart technologicznych, kart kontroli jakości, karty produktu.
- Wykonanie badań właściwości mechanicznych i funkcjonalnych w laboratorium badawczym..
- Uzyskanie niezbędnych atestów i certyfikatów. Wytworzenie partii próbnej opracowanej folii APET.
- Próby eksploatacyjne u kilku wybranych odbiorców.

5. Prace badawcze

5.1 Plan badań

Prace przeprowadzono według przygotowanego schematu przedstawionego na rysunku (Rys. 5.1).



Rys. 5.1 Plan badań doświadczalnych

5.2 Badania doświadczalne

5.2.1 Ocena wydajności procesu reaktywnego wytłaczania politereftalanu etylenu (PET). Monitorowanie procesu produkcji folii poprzez pomiary lepkości „In-Line”

Zastosowanie metod pomiaru reologicznego inline podczas przetwarzania materiałów termoplastycznych jest od dawna przedmiotem badań naukowych [58-60]. Charakterystyki reologiczne stopionych polimerów, które można mierzyć konwencjonalnymi technikami off-line [61-62], zwykle nie są takie same jak właściwości tych materiałów w rzeczywistym procesie, takim jak wytłaczanie lub formowanie wtryskowe [63-64]. Głównym problemem tutaj są wysokie siły ścinające, którym poddawane są polimery podczas przepływu. Przy wielu standardowych urządzeniach stosowanych do określania lepkości, takich jak reometry rotacyjne i kapilarne, trudno jest osiągnąć rzeczywiste warunki procesu [65-66].

Temat badań dotyczący prób odzwierciedlenia warunków ścinania panujących podczas wytłaczania był przedmiotem wielu opracowań; w tym przypadku większość prac opiera się na analizie wyników pomiarów na reometrach kapilarnych [67-68]. Bardziej skomplikowanym problemem jest próba przeprowadzenia podobnych pomiarów podczas formowania wtryskowego, które wynika ze znacznie większych sił ścinających [69-71]. Jednak próby symulacji warunków procesów technologicznych w pomiarach „off-line” nigdy nie pozwolą na odzwierciedlenie wpływu całego procesu na właściwości materiału. Trudno jest uwzględnić czas przebywania materiału, zmiany geometrii narzędzi przetwórczych czy inne warunki specyficzne dla danego rodzaju techniki wytwarzania podczas standardowego testu. Zapotrzebowanie na pomiary „in-line” jest szczególnie ważne podczas produkcji materiałów wrażliwych na ciepło/ścinanie, ponieważ charakterystyka reologiczna surowca dostarczanego do procesu technologicznego znacznie różni się od właściwości próbek pobranych po etapie wytłaczania/wtryskiwania. W przypadku przetwórstwa tworzyw sztucznych potrzeba pomiarów może okazać się przydatna w kontrolowaniu właściwości kompozycji wieloskładnikowych, takich jak mieszanki polichlorku winylu (PVC) lub procesów opartych na materiałach o niestabilnych właściwościach, takich jak tworzywa sztuczne z recyklingu. Omawiany w tym artykule proces wytłaczania folii PET jest przykładem wykorzystania materiałów pokonsumpcyjnych. Pomimo zaawansowanych procesów oczyszczania, wsad materiałowy może okazać się mniej wartościowy ze względu na swoje pochodzenie. Najczęstszą formą PET z recyklingu są rozdrobnione płatki. Ten rodzaj materiału może składać się z butelek lub termoformowanych pojemników, co oznacza, że duża część materiału

wejściowego może być już kilkakrotnie przetworzona. Każde kolejne przetwarzanie znacząco wpływa na kluczowy parametr reologiczny PET, jakim jest lepkość istotna (IV). Chociaż w przypadku wytłaczania folii wylewanej tolerancja zakresu IV jest stosunkowo szeroka, zwykle od 0,7 do 1,0 dL/g, podczas gdy w przypadku butelek PET wynosi 0,78–0,85 dL/g [15–17/72–74], zmiany lepkości podczas procesu na dużą skalę mogą mieć wpływ na liczne właściwości funkcjonalne folii, takie jak wytrzymałość, grubość, przezroczystość. Spośród wielu metod poprawy lepkości PET, obecnie popularność zyskują techniki reaktywnego wytłaczania, w których materiał polimerowy o niskiej lepkości poddawany jest reakcji wydłużania łańcucha w fazie stopionej na wytłaczarce. Pozwala to na znaczne oszczędności kosztów w porównaniu z metodami takimi jak kondensacja w stanie stałym [75]. W przypadku reaktywnego wytłaczania poliestrów termoplastycznych, liczne związki chemiczne okazują się skuteczne [76–79], ale ze względu na wysoką wrażliwość reakcji na warunki termiczne, proces ten często wymaga optymalizacji. W prezentowanym badaniu głównym związkiem reaktywnym był dibenzodien piromelitowy (PMDA), którego skuteczność potwierdzono w wielu technikach przetwarzania [80–83]. Wiskozymetr liniowy (system VIS), który został użyty w przeprowadzonym badaniu, współpracował z pompą zębatą, która tworzy określony przepływ objętościowy polimeru z głównego kanału stopu układu wytłaczania do kapilary szczelinowej o określonej geometrii. Przetworniki ciśnienia mierzą różnicę ciśnień w kapilarze. Im wyższa różnica ciśnień, tym wyższa lepkość. Chociaż układy tego typu są doskonałym narzędziem do kontrolowania zmian lepkości, to jednak biorąc pod uwagę, że pomiar lepkości cieczy lepkosprężystych wymaga stosowania licznych obliczeń przeliczeniowych, tzw. poprawek reologicznych, pomiary w trakcie rzeczywistego procesu produkcyjnego nie dają takiej dokładności, jak wyniki z reometru kapilarnego. W przypadku pomiarów przepływu polimerów stosuje się kilka podstawowych współczynników przeliczeniowych: poprawkę Weissenberga–Rabinowitscha dla nieparabolicznego profilu prędkości [59,84–85]; poprawkę Bagleya — dla strat ciśnienia wlotowego i wylotowego [69,86–88]; poprawkę Mooneya — dla poślizgu ścianki w kapilarze [89–90]. Problemem w stosowaniu tego typu obliczeń jest konieczność wykonania kilku wstępnych pomiarów przy różnych szybkościach ścinania, często również dla różnych geometrii kapilar. W przypadku pomiarów in-line takich testów nie da się wykonać, ponieważ geometria kanału pomiarowego jest stała, a sam pomiar zwykle przeprowadza się przy stałej szybkości ścinania. W niniejszym opracowaniu omówiono wyniki przemysłowych testów reologicznego układu pomiarowego in-line. Właściwości materiałów uzyskane podczas testów technologicznych zostały poddane testom mechanicznym, analizie przezroczystości (test zamglenia) i analizie termicznej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

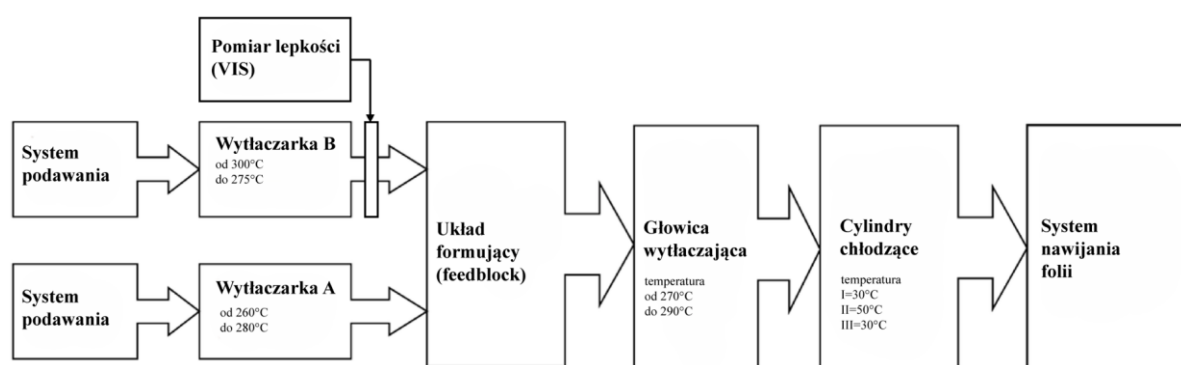
5.2.1.1 Materiały

Badania wytłaczania przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch rodzajów modyfikatorów lepkości. Materiały stosowane w postaci komercyjnie dostępnych granulek posiadają certyfikat dopuszczający do stosowania w produkcji folii spożywczych, co jest kluczowe w przypadku badań przeprowadzanych na konkretnej linii wytłaczania. Pierwszym modyfikatorem był Masspet 287R2 (Point Plastics SRL, Colleferro, Włochy), gdzie reaktywnym czynnikiem był dianhydryd piromelitowy (PMDA) w stężeniu 13%, a granulki przygotowano na nośniku na bazie PET. Drugim rodzajem modyfikatora był Belar MBRT900F (Belar SRL, Kair Montenotte, Włochy); dokładne charakterystyki tego dodatku nie zostały ujawnione przez producenta; dlatego traktujemy ten materiał jako próbkę porównawczą. W trakcie prac badawczych modyfikatory lepkości użyto w ilości 1%; dlatego dla próbek poddanych procesowi reaktywnego wytłaczania użyto dodatkowych oznaczeń B1 i M1, odpowiednio dla związków Belar i Masspet. Wyprodukowaną folię trójwarstwową przygotowano w systemie ABA; skład warstwy zewnętrznej (A) był zawsze taki sam, natomiast skład rdzenia wytworzonej folii był modyfikowany. Warstwa zewnętrzna (A) wykonana jest z czystego PET typu RAMAPET N1 (Indorama Ventures Poland, Włocławek, Polska), z dodatkiem 1% masterbatcha poślizgowego/antyblokującego Luvobatch PET SA/AB 5501 (Lehmann & Voss & Co., Hamburg, Niemcy).

Modyfikacja warstwy rdzenia jest głównym celem eksperymentów; w przypadku omawianego badania zastosowano trzy różne rodzaje składów matryc. Materiałem bazowym były nieprzetworzone granulaty PET typu Neopet 80 (NeoGroup, Wilno, Litwa); zgodnie z kartą techniczną, ten typ żywicy składa się z kopolimeru PET i jest przeznaczony do produkcji opakowań do żywności. W dalszej części tekstu materiał ten jest oznaczony jako pierwotny PET (V) i pierwotny-suszony PET (VD) w przypadku próbek poddanych dodatkowym procedurom suszenia. Drugim typem zmodyfikowanej kompozycji była mieszanka PET z recyklingu oznaczona jako MIX. System ten składał się z mieszanki płatków PET (PET 9000 Clear od Indorama Ventures Poland) i zmielonych preform butelek (od AlphaPlast, Leopoldhohe, Niemcy), a udział obu składników wynosił 50/50%. Ponieważ głównym składnikiem folii jest warstwa rdzeniowa, dalsze oznaczenia dotyczące folii będą odnosić się do składu warstwy rdzeniowej folii (B).

5.2.1.2 Przygotowanie próbek

Linia produkcyjna folii składa się z systemu dozującego, dwóch wylączarek, bloku podającego, głowicy matrycowej, sekcji kalandrującej oraz systemu odbioru i nawijania. System dozujący podaje surowiec do wylączarki. Instalacja obejmuje dwie wylączarki, obie wyprodukowane przez firmę Construzioni Meccaniche Luigi Bandera S.p.A. (Busto Arsizio, Włochy). Jednoślimakowa wylączarka A była maszyną wyposażoną w ślimak o średnicy 50 mm, $L/d = 30$. Dwuślimakowa wylączarka B była wyposażona w dwa ślimaki o średnicy 85 mm, $L/d = 52$. W wylączarce B, materiał tworzący główny rdzeń folii jest topiony i homogenizowany, podczas gdy wylączarka A formuje boczną warstwę folii. Z wylączarek materiał jest podawany do bloku podającego, co pozwala uzyskać folię o strukturze ABA. W bloku podającym materiał z ekstrudera A może zostać rozdzielony na dwie warstwy boczne, np. po 5% każda, a następnie otrzymuje się folię o strukturze ABA. Materiał z ekstrudera B stanowi 90% objętości produktu. Szerokość głowicy wynosi 1300 mm, a wydajność wylączania całej linii wynosi do 800 kg/h. Stopiony materiał bloku podającego jest podawany do głowicy, a przez szczelinę wylewany jest na ogrzewany cylinder (kalandr), gdzie formowana jest folia poliestrowa. Folia jest chłodzona podczas przechodzenia przez kolejne cylindry (kalandry), a następnie podawana przez system rolek do nawijarki. Krawędzie folii są cięte między kalandrem a systemem nawijającym. Materiał odpadowy uzyskany po przycięciu krawędzi folii jest mielony i poddawany recyklingowi jako surowiec do produkcji folii. Ważne jest, aby na potrzeby badania linia została wyposażona w dodatkowy system pomiaru lepkości tworzywa sztucznego, zlokalizowany przy wylocie wylączarki B. Schemat przedstawiający zasadniczy element linii wylączania jest przedstawiony na rysunku (Rys. 5.2 Schemat blokowy działania linii wylączania przeznaczonej do produkcji folii ABA [82]).



Rys. 5.2 Schemat blokowy działania linii wylączania przeznaczonej do produkcji folii ABA [82]

Testy technologiczne modyfikacji PET z zastosowaniem modyfikatorów lepkości wykonywano w trakcie normalnej pracy linii wytłaczania. Dlatego też procedurę testową przeprowadzono tak, aby nie zaburzać normalnego harmonogramu produkcji. Tabela (Tab. 5.1) przedstawia zestawienie materiałów wytworzonych w trakcie procedury testowej; kolejność materiałów na liście odpowiada kolejności wprowadzania materiału do procesu. Czas pracy linii na poszczególnych materiałach nie był taki sam, ale za każdym razem wynosił około 60–100 min; w przypadku dwóch rodzajów materiałów z dodatkiem związku M1 czas ten skrócił się do około 20 min, ze względu na rejestrowane wysokie lepkości i ryzyko uszkodzenia obciążonych elementów maszyny.

Tab. 5.1 Zestawienie próbek przygotowanych w trakcie badania.

Material	Oryginalny PET (V)	PET z recyklingu (MIX)	Modyfikator lepkości		Grubość [μm]
	[%]	[%]	MassPET (M)	Belar (B)	
VD*	100	-	-	-	400
VD-B1	99	-	-	1	400
VD-M1	99	-	1	-	400
V	100	-	-	-	400
V-B1	99	-	-	1	400
V-M1	99	-	1	-	400
MIX	-	99	1	-	400
MIX-B1	-	99	-	1	400
MIX-M1	-	100	-	-	400
Material referencyjny					
APET	Mono folia wytworzona w 100% z amorficznego PET				250
PET/PE	Folia PET laminowana z obu stron folią PE				250

* Litera D oznacza materiały, które zostały wysuszone

5.2.1.3 Metodyka badań

Pomiary reologiczne in-line przeprowadzono przy użyciu przemysłowego wiskozymetru VIS Online (Gneuss GmbH, Bad Oeynhausen, Niemcy). Tego typu urządzenie instaluje się za głównym kanałem wytłaczarki. Strumień materiału polimerowego jest więc pobierany bezpośrednio ze strumienia przetwarzanego materiału. Aby zapewnić stałą cyrkulację stopionego polimeru, wiskozymetr jest wyposażony w pompę zębatą. Lepkość jest mierzona podczas przepływu przez kapilarę pomiarową wyposażoną w dwa czujniki ciśnienia. Wszystkie elementy funkcjonalne wiskozymetru są podgrzewane, a dodatkowo urządzenie umożliwia bezpośredni pomiar temperatury przepływającego polimeru. Tego typu system

można zamontować na maszynie dowolnej wielkości; dodatkowo nie powoduje on strat materiału. Podczas omawianych testów temperatura elementów grzejnych wynosiła 285 C. Podczas całego eksperymentu reometr pracował ze stałą szybkością ścinania 100 1/s. Właściwości folii mierzono podczas statycznego testu rozciągania przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej (Instron, Norwood, MA, USA); maszyna była wyposażona w ogniwo obciążnikowe o siły 2000 N. Testy przeprowadzono zgodnie z normą ISO 527-3 przy użyciu próbek pasków o szerokości 15 mm. Pomiar przeźroczystości przeprowadzono za pomocą testów zamglenia, w których próbki folii mierzono zgodnie z normą ISO 14782. Pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przeprowadzono przy użyciu maszyny Phoenix DSC 204 F1 (Netzsch GmbH, Selb, Niemcy). Testy przeprowadzono przy użyciu standardowej procedury: 1. ogrzewanie/chłodzenie/2. ogrzewanie, w której szybkość grzania/chłodzenia ustawiono na 10 C/min. Pomiary wykonywano w temperaturze od 30 C do 300 C. Próbki przygotowano z małych kawałków folii; średnia waga pojedynczej próbki wynosiła około 5 mg. Zważone próbki umieszczono wewnątrz zamkniętego aluminiowego tygla; pokrywę przebito w celu wentylacji. Podczas badania komorę pieca przedmuchano azotem. Poziom krystaliczności obliczono zgodnie z poniższym wzorem:

$$\text{Stopień krystaliczności} = X_c = 100 \times \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{100} (1 - \varphi)} \quad (1)$$

gdzie:

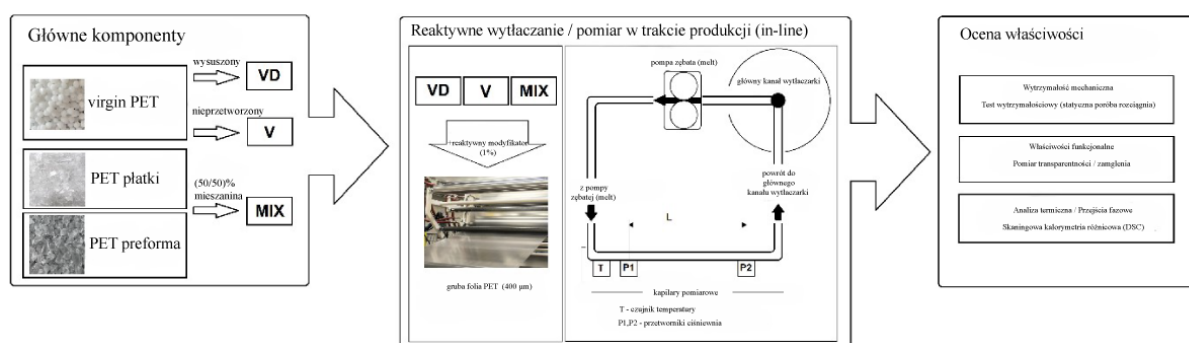
ΔH_m - zmierzona entalpia topnienia,

ΔH_{cc} - zmierzona entalpia zimnej krystalizacji,

ΔH_{100} - teoretyczna entalpia topnienia,

φ - odnosi się do zawartości wypełniacza/dodatku.

Entalpię topnienia dla 100% krystalicznej fazy PET zaczerpnięto z poprzedniej literatury [91-93]. Metodologia badań w prezentowanym badaniu przedstawiono na rysunku (Rys. 5.3).

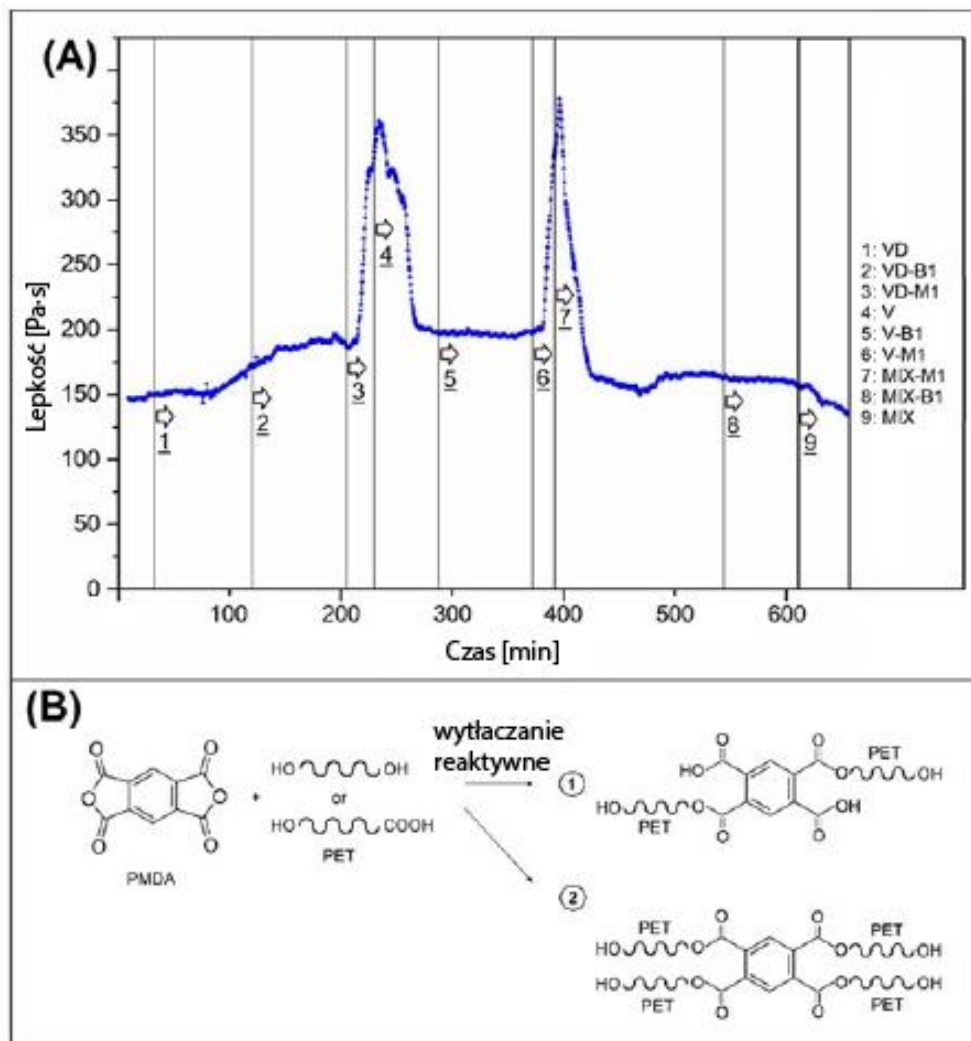


Rys. 5.3 Schemat blokowy badań [82]

5.2.1.4 Wyniki badań i ich dyskusja

Badania reologiczne w linii — różnica lepkości dla wytłaczania standardowego i reaktywnego

Wyniki pomiarów reologicznych w linii przedstawiono w formie wykresu zmiany lepkości w czasie, mierzonej podczas cyklu produkcyjnego trwającego kilka godzin (patrz rysunek 5.4A).



Rys. 5.4 (A) Wyniki pomiarów lepkości in-line przeprowadzonych podczas produkcji folii PET. (B) Możliwy przebieg reakcji w kompozycjach zawierających dodatek modyfikatora M1 (PMDA) do żywicy PET [82].

Schemat reakcji wydłużania łańcucha PET przedstawiono na rysunku 5.4B. Jak można wywnioskować, wartości lepkości zmieniają się w trakcie procesu i mogą znacznie się wahać. Dotyczy to w szczególności dwóch obszarów wykresu, które charakteryzują skok lepkości po dodaniu związku M1 w kroku nr 3 i nr 6. W obu przypadkach, gdy przetwarzano PET typu

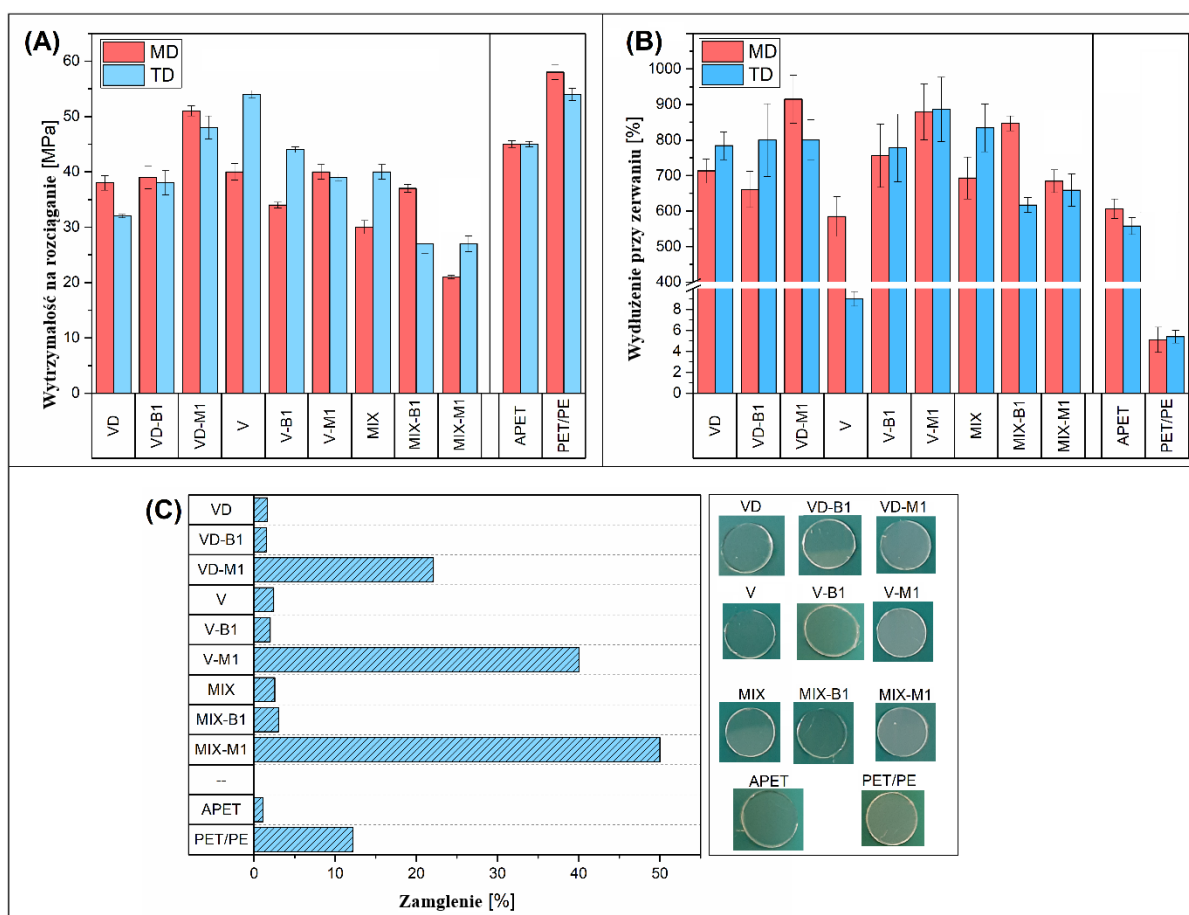
pierwotnego (V i VD), dodanie przedłużacza łańcucha M1 spowodowało nagły wzrost lepkości do 380 Pa·s. W tych dwóch przypadkach czas podawania materiału zawierającego modyfikator M1 (PMDA) został ograniczony do około 20 min, zapobiegając dalszemu wzrostowi lepkości polimeru. Oprócz dwóch wymienionych przykładów, dla pozostałych materiałów pomiary lepkości wykazują jedynie niewielką zmienność charakterystyki przepływu.

Począwszy od etapu nr 1, w którym przetwarzano materiał VD, dodanie modyfikatora B1 nie zmieniło znacząco właściwości. Wartości lepkości rejestrowane przez viskozymetr VIS zmieniły się od 150 Pa·s dla próbki VD do ok. 200 Pa·s dla materiałów VD-B1. Warto wspomnieć, że wahania lepkości podczas pomiarów dla poszczególnych materiałów są również znaczne i mogą sięgać nawet ± 15 Pa·s. W kolejnym etapie nr 3 można zaobserwować gwałtowny wzrost lepkości dla próbki VD-M1. Po przekroczeniu wartości lepkości 350 Pa·s nastąpiła kolejna zmiana składu materiału wsadowego na niesuszony, dziewiczy PET (V). Zmiana materiału pozwoliła na szybkie obniżenie lepkości i ponowne ustabilizowanie jej wartości na poziomie ok. 200 Pa·S; wartość ta utrzymywała się pomimo dodania B1 w etapie nr 5. Zmiana składu w etapie nr 6 do V-M1 powtórzyła sytuację z gwałtownym wzrostem lepkości. Ponownie skład materiału został zmieniony po przekroczeniu odczytu lepkości 350 Pa·s. Materiał przetworzony w etapie nr 7 składa się z poddanych recyklingowi płatków/preform PET z dodatkiem środka PMDA (MIX-M1). Ponownie zmiana składu materiału spowodowała spadek lepkości, która ustabilizowała się na poziomie około 180 Pa·s; jednak tym razem głównym czynnikiem zmieniającym charakterystykę polimeru była wymiana pierwotnej żywicy PET na poddaną recyklingowi mieszankę; dlatego też, jak można wnioskować, wydajność modyfikatora M1 (PMDA) w takich mieszankach jest niższa niż w przypadku nieprzetworzonego PET. Dalsza zmiana składu w etapie nr 8 na materiał MIX-B1 nie przynosi żadnych widocznych zmian lepkości, podczas gdy w przypadku niemodyfikowanej partii wytłaczanej w ostatnim etapie nr 9 zauważono zmniejszenie lepkości do poziomu około 130 Pa·s. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, należy stwierdzić, że dla materiałów pierwotnych skuteczność modyfikatora B1 jest pomijalna, natomiast dodatek M1 charakteryzuje się bardzo wysoką wydajnością reakcji wydłużania łańcucha PET. Przypuszczalny przebieg reakcji pomiędzy łańcuchami polimerowymi PET a dodatkiem M1 (PMDA) przedstawiono na rysunku 5.4B. W przypadku tego typu procesu wytłaczania reaktywnego możliwe jest uzyskanie różnej wydajności, gdzie pojedyncza cząsteczka PMDA może łączyć ze sobą od dwóch do czterech łańcuchów PET. Intensywność tej reakcji zależy głównie od czasu przebywania materiału w układzie wytłaczarki, gdzie dłuższy okres czasu zwiększa prawdopodobieństwo tworzenia wiązań [83,94]. Wyniki dla mieszanek z recyklingu

(MIX) nie są już tak jednoznaczne; jednak po dodaniu obu modyfikatorów rejestrowane wartości lepkości są wyższe niż w przypadku standardowego procesu bezreaktywnego.

Właściwości wyprodukowanej folii.

Wyniki testów mechanicznych przedstawiono na rysunku (Rys. 5.5), gdzie wykresy przedstawiają wartości wytrzymałości na rozciąganie (rysunek 5.5A) i wydłużenia przy zerwaniu (rysunek 5.5B).



Rys. 5.5 Wyniki pomiarów właściwości mechanicznych uzyskane podczas próby rozciągania. (A) Wytrzymałość na rozciąganie, (B) wydłużenie przy zerwaniu. (C) Wyniki pomiarów współczynnika zamglenia i wygląd próbek folii [82].

Wyniki obejmują pomiary wykonane w kierunku maszynowym (MD) i poprzecznym (TD). Oprócz próbek przygotowanych w ramach przeprowadzonego eksperymentu, wyniki obejmują również pomiary materiałów odniesienia, gdzie APET (amorficzny politereftalan etylenu) odnosi się do jednowarstwowej folii PET, podczas gdy PET/PE przygotowano z

dodatkową laminowaną warstwą polietylenu (PE). Ponadto rysunek 5.5C przedstawia wyniki pomiarów współczynnika zamglenia i wyglądu próbek folii.

Wstępne porównanie nie wykazuje korelacji między wynikami pomiarów reologicznych i mechanicznych; zwiększona lepkość materiałów VD-M1 i V-M1 nie przekłada się na zmiany wytrzymałości ani wydłużenia próbek folii. Jednowarstwowa folia APET może być traktowana jako podstawowy materiał odniesienia. Wytrzymałość folii APET na poziomie 45 MPa uzyskano tylko dla dwóch materiałów przygotowanych w trakcie przeprowadzonych testów, folii V i VD-M1. Trudno jednak wyciągnąć z tego faktu jakieś głębsze wnioski, ponieważ analiza porównawcza nie wskazuje na żadne wyraźne trendy wynikające z zastosowania modyfikatorów (M1/B1) lub innego rodzaju wsadu PET. Pewnymi wskaźnikami gorszych właściwości mogą być niskie wartości wytrzymałości dla próbek opartych na mieszance płatków PET i preform (MIX), ale wyniki pomiarów wydłużenia tego nie potwierdzają.

Jako przykład pewnej tendencji można rozważyć właściwości folii na bazie materiału VD (suszony pierwotny PET), podczas gdy dla materiału VD-M1 można zaobserwować widoczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie o około 20% i wydłużenia o około 15%. Warto wspomnieć, że dla tej grupy materiałów (VD) wyniki badań w obu mierzonych kierunkach MD i TD są bardzo podobne, co w przypadku innych materiałów nie jest regułą. Przykładem tego są wyniki dla materiałów niesuszonych (V), gdzie wytrzymałość w kierunku MD dla próbek V i V-M1 jest podobna (około 40 MPa), podczas gdy dla tej samej pary w kierunku TD wartości są mocno różne, odpowiednio 54 MPa i 39 MPa dla V i V-M1. W tym przypadku pomiary wskazują na niekorzystny wpływ przedłużaczy łańcucha na wytrzymałość na rozciąganie, ale analiza wydłużenia przy zerwaniu pokazuje zupełnie inne wnioski. W przypadku próbki V należy zwrócić uwagę na istotną różnicę wydłużenia dla próbki niemodyfikowanej, gdzie kierunek MD wynosił 585%, a dla TD tylko 9%. Po dodaniu modyfikatorów różnice dla kierunków MD i TD stały się nieistotne, dodatkowo średnie wydłużenie uległo poprawie. Dla próbki V-B1 do 780%, a dla V-M1 nawet 880%.

Analiza wyników dla mieszanki preform i płatków (MIX) nie wykazuje widocznych trendów, co nie jest zaskakujące w pewnym stopniu, ponieważ jako produkt przetworzony z odpadowej formy PET, materiał ten jest uważany za istotny. Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie dla tej grupy próbek wykazują nieco niższe wartości niż dla folii typu VD i V, podczas gdy pomiary wydłużenia sugerują stosunkowo dobre właściwości materiału, ponieważ wyniki dla wszystkich pomiarów mieściły się w zakresie od 600 do 850%.

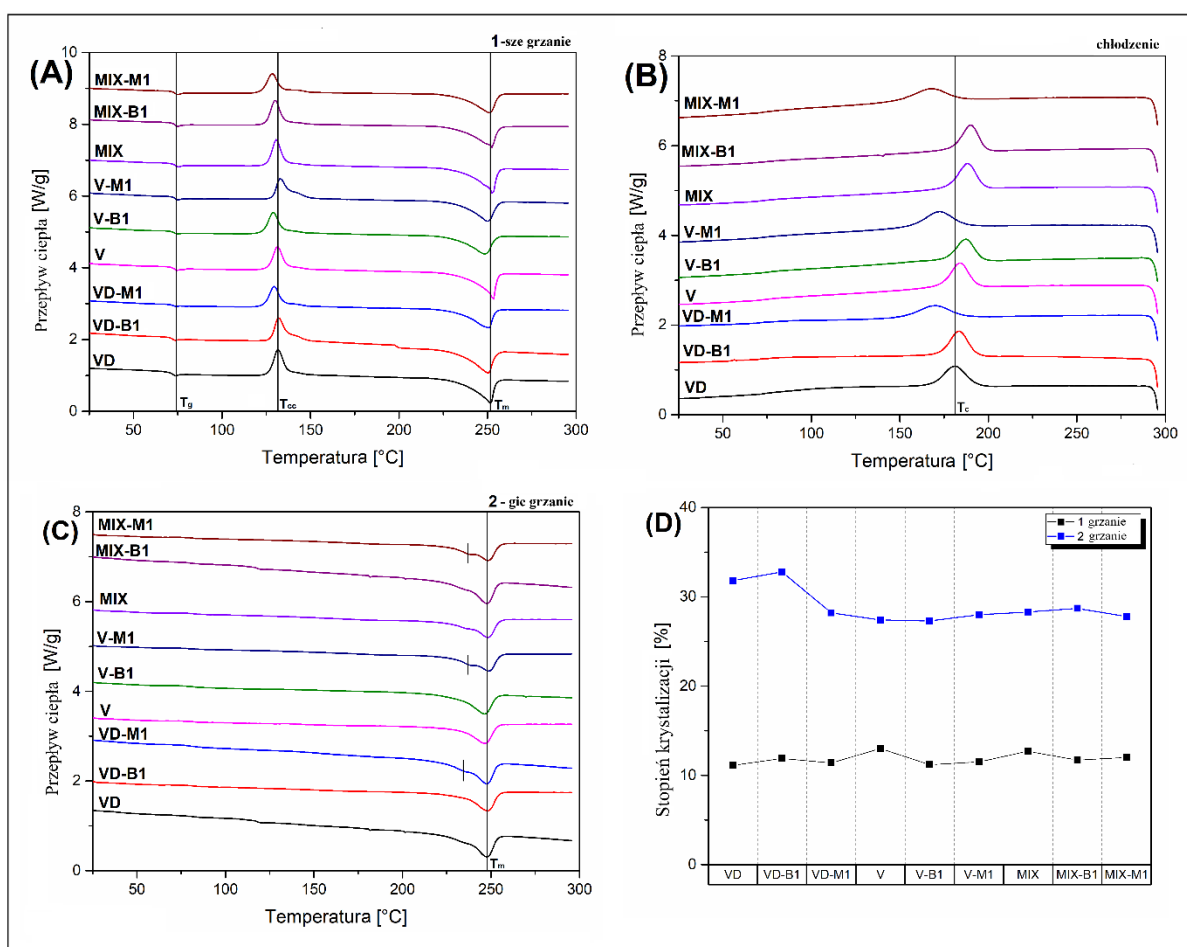
Biorąc pod uwagę niejednoznaczne zmiany właściwości folii PET po dodaniu przedłużaczy łańcucha, warto zauważyć, że pozytywnym aspektem zastosowania techniki wytłaczania reaktywnego jest poprawa jednorodności właściwości mechanicznych dla badanych kierunków MD i TD. W przypadku omawianych produktów poziom orientacji folii był niski, jednak dla technologii wytwarzania folii BOPET (bi-oriented PET) kwestia ta może być kluczowym aspektem aplikacji związków reaktywnych.

Analiza pomiarów zamglenia (patrz rysunek 5.5C) przynosi nieoczekiwane rezultaty. Dla większości przygotowanych próbek parametr zamglenia, będący pośrednią miarą przezroczystości folii, nie przekracza 2%, co świadczy o dobrych właściwościach optycznych. Warto wspomnieć, że dla referencyjnej folii APET parametr zamglenia był najniższy (ok. 1%), co wynika głównie z jednorodnej natury materiału tworzącego przekrój poprzeczny folii. Biorąc pod uwagę kwestię jednorodności materiałów, nie dziwi fakt, że wartość zamglenia jest nieznacznie wyższa dla folii wykonanej z laminatu PET/PE ($\approx 12\%$). Na zmniejszoną przezroczystość wpływa głównie dodatek PE i warstwy klejącej. PE, jako polimer o wyższym poziomie krystaliczności, ma zwiększony wskaźnik zamglenia; dodatkowo na przezroczystość wpływają różnice w kącie załamania dla rdzenia PET, kleju i warstwy PE. Z drugiej strony, wyniki pomiarów dla materiałów z dodatkiem modyfikatora M1 są mniej oczekiwane. Widać, że każde użycie PMDA w procesie zwiększa parametr zamglenia, nawet do 50%, jak w przypadku próbki MIX-M1. Tak znaczącą zmianę trudno wyjaśnić, biorąc pod uwagę stosunkowo niską zawartość modyfikatora. Nawet w przypadku materiałów zawierających dodatek wypełniaczy lub żywicy pochodzącej z recyklingu [95-96] przezroczystość nie uległa pogorszeniu w ten sposób; stąd nie ma wyraźnej przyczyny wzrostu współczynnika zamglenia wyprodukowanych folii. Ze względu na swoją wieloczynnikową naturę, kwestia ta zostanie przeanalizowana bardziej szczegółowo w dalszych badaniach.

Z uwagi na fakt, że PET należy do grupy polimerów półkrystalicznych, w wielu przypadkach jego właściwości zależą od morfologii fazy krystalicznej, pomimo faktu, że poziom krystaliczności dla większości folii nie przekraczał kilku procent. Analiza DSC stosowana do oceny poziomu krystaliczności jest również pomocna w głębszym zrozumieniu różnic w przejściu fazowym polimeru. Na potrzeby badania uzyskane wyniki przedstawiono w formie wykresów sygnału DSC, natomiast poziom krystaliczności przedstawiono na osobnym wykresie rysunek (Rys. 5.6). Poszczególne rysunki przedstawiają porównanie wykresów DSC z pomiarów 1. nagrzewania, chłodzenia i 2. nagrzewania. Ponadto tabela (Tab. 5.2) zawiera niektóre podstawowe właściwości termiczne odczytane z wykresów DSC.

Wygląd termogramów pierwszego ogrzewania wskazuje na pewne typowe właściwości termiczne poliestru termoplastycznego. Dla wszystkich testowanych próbek zakres zeszklenia, widoczny jako niewielka zmiana poziomu bazowego, był bardzo bliski 75 °C. Jest to typowa wartość dla czystej żywicy PET, ponieważ wiele innych badań wskazuje podobne wyniki [83,97-98]. Inną ważną cechą widoczną na krzywej DSC jest wyraźny pik egzotermiczny około 130°C. To zachowanie jest skorelowane ze zjawiskiem zimnej krystalizacji. Wygląd widocznych pików i powierzchnia przejścia (entalpia) sugerują dominującą naturę amorficzną przygotowanych materiałów.

Dla wszystkich testowanych próbek maksymalna temperatura (T_{cc}) i powierzchnia pików (ΔH) są bardzo podobne; stąd też trudno jest znaleźć jakiegokolwiek różnice dla poszczególnych materiałów. Brak istotnych różnic w wyglądzie termogramów DSC był widoczny również dla zakresu topnienia. Wartości entalpii uzyskane z zimnej krystalizacji i topnienia posłużyły do oceny stopnia krystaliczności, a wyniki przedstawiono w tabeli (Tab. 5.2).



Rys. 5.6 Wyniki analizy DSC dla przygotowanych próbek folii zarejestrowane w kolejnych etapach pomiaru: (A) 1. ogrzewanie, (B) chłodzenie, (C) 2. ogrzewanie. (D) Wyniki obliczeń krystaliczności z 1. i 2. etapu ogrzewania [82].

Tab. 5.2 Właściwości cieplne uzyskane z badań DSC

Próbka	Pozycja pików		Entalpia, ΔH		Krystaliczność (Zawartość) *	Pik krystalizacji
	[°C]		[J/g]			
	Zimnej krystalizacji	Topienia	Zimna krystalizacja	Topienie	[%]	[°C]
VD	137,7	251,8	33,9	49,5	11,1 (31,8)	180,8
VD-B1	132,0	250,4	34,1	50,8	11,9 (32,8)	183,5
VD-M1	129,6	250,5	29,4	45,4	11,4 (28,2)	169,9
V	131,3	253,2	30,4	48,7	13,0 (27,4)	183,9
V-B1	128,9	248,3	30,8	46,4	11,2 (27,3)	187,3
V-M1	133,0	250,3	31,1	47,2	11,5 (28,0)	172,6
MIX	130,7	253,1	32,1	49,8	12,7 (28,3)	188,4
MIX-B1	130,0	252,7	31,7	48,0	11,7 (28,7)	190,1
MIX-M1	128,5	250,8	30,3	47,2	12,0 (27,8)	168,1

* Wartości w nawiasach obliczono dla drugiego etapu grzania.

Zgodnie z obliczeniami zawartość fazy krystalicznej waha się od 11% do 13%. Zakres ten jest typowy dla szybko chłodzonej żywicy PET, co potwierdziły inne badania [92, 99-100]. Należy jednak zaznaczyć, że ponownie żadne z wyników nie wskazują na istotne różnice strukturalne, które mogłyby być spowodowane zastosowanymi dodatkami. Niewątpliwie jest to sytuacja potwierdzająca, że charakterystyka folii wytłaczarki, w tym jej właściwości strukturalne, nie uległy istotnym zmianom po procesie reaktywnego wytłaczania. Jednak wcześniej obserwowane zmiany parametru zamglenia dla próbek z dodatkiem PMDA są zwykle związane ze zmianami w morfologii fazy krystalicznej, co powinno być widoczne w badaniach DSC [96,101].

Brak istotnych różnic w wynikach dla materiałów poddanych analizie DSC nie zawsze oznacza, że zmiany strukturalne nie występują. W wielu przypadkach zmiany charakterystyk sygnału nakładają się, co oznacza, że informacja na krzywej DSC, ważna z punktu widzenia analizy, pokrywa się z sygnałem dla bardziej wyraźnego przejścia. W szczególności problem ten jest istotny dla wyników pierwszego etapu nagrzewania, gdy historia termomechaniczna próbki ma duży wpływ na przebieg sygnałów DSC. Po przetopieniu etap chłodzenia testu DSC ujawnił bardziej wyraźne różnice w charakterystykach cieplnych, zwłaszcza w przypadku próbek modyfikowanych PMDA. Omawiana zmiana dotyczy widocznego przesunięcia położenia pików egzotermicznych. W przypadku próbki referencyjnej PET (VD) maksimum pików krystalizacji znajdowało się w okolicach 181°C, podczas gdy dla większości próbek waha się ono między 183°C a 190°C. Obserwowany wzrost można powiązać z niewielkim efektem

zarodkowania, co zwykle ma miejsce nawet przy niewielkiej ilości dodatków lub zanieczyszczeń [92]. Bardziej interesującą zmianę zaobserwowano w przypadku próbek modyfikowanych PMDA, w których egzoterma krystalizacji została przesunięta w kierunku niższych temperatur. Niezależnie od zastosowanej matrycy, zaobserwowano spadek temperatury krystalizacji o około 10 °C dla wszystkich próbek. Zjawisko to wydaje się być związane z wydajnością procesu reaktywnego wytłaczania. Korelacja wydajności procesu reaktywnego wytłaczania ze zmianą przejścia fazowego podczas krystalizacji została już dokładnie opisana w innych artykułach, w szczególności dla przedłużaczy łańcucha opartych na grupach epoksydowych [102-105]. W omawianym przypadku wynik wskazuje na bardzo podobny mechanizm, gdzie w wyniku dodania PDMA masa cząsteczkowa przetworzonego PET wzrasta, co powoduje zmianę ruchliwości makrocząsteczek i zmniejszenie kinetyki tworzenia struktur lamelarnych fazy krystalicznej [106]. Co ciekawe, w przeciwieństwie do wyników pierwszej fazy nagrzewania, gdzie wygląd wykresu sugeruje brak różnic w przejściach fazowych, drugi etap nagrzewania ujawnia niewielką tendencję zauważalną dla próbek z dodatkiem modyfikatora PMDA (M1). W omawianym przypadku tendencja dotyczy pojawienia się dodatkowego piku topnienia w temperaturze około 235°C, co jest wynikiem pojawienia się drugorzędnych struktur krystalicznych o mniejszej grubości lameli. Jak donoszą inne badania, pojawienie się podwójnego piku jest indukowane przez dodatek przedłużacza łańcucha. Ze względu na wzrost masy cząsteczkowej tworzenie się struktur krystalicznych jest ograniczone, stąd powstawanie nie w pełni rozwiniętych kryształów pomocniczych [103,106].

Podsumowując, należy wyraźnie wskazać, że konieczne są dalsze prace w tym obszarze; jednak przedstawione badania wyraźnie pokazują skuteczność techniki in-line w wykrywaniu zmian lepkości przetworzonego materiału PET. Dalsze prace mogą pomóc w opracowaniu skutecznych metod wykrywania nieoczekiwanych zmian lepkości tworzywa sztucznego, zmniejszając liczbę wadliwych produktów.

5.2.1.5 Wnioski

Prezentowane badania miały na celu sprawdzenie koncepcji pracy badawczej w obszarze pomiarów na skalę przemysłową, gdzie ze względu na konieczność zachowania ciągłości produkcji, niektóre aspekty standardowej metodologii badawczej zostały podporządkowane metodologii produkcyjnej. Kilka głównych wniosków z badań można sformułować następująco:

- Można stwierdzić, że zaobserwowane wyniki potwierdzają skuteczność systemu „in-line” w wykrywaniu zmian lepkości PET. Zarejestrowane zmiany charakterystyk reologicznych wynikają ze stosowania różnych rodzajów składu materiałowego, w tym reaktywnych dodatków zwiększających lepkość istotną (IV).
- Badania pokazują, że skuteczność wielu komercyjnych dodatków tego typu jest wątpliwa; mają one niską wydajność lub wymagają procesu optymalizacji, którego przeprowadzenie na wysoko wydajnej linii przemysłowej byłoby problematyczne i kosztowne.
- Analiza porównawcza kluczowych właściwości rozciągających nie wykazała żadnych istotnych zmian w wydajności folii, co można uznać za wynik pozytywny.
- W przypadku najbardziej wydajnego związku M1 występuje znaczny spadek przejrzystości (zamglenie). Nie eliminuje to tego typu produktu z użycia, jednak w pewnym stopniu ogranicza jego zastosowania.

5.2.2 Analiza wpływu rodzaju i ilości recyklatów oraz dodatku modyfikatora – „chain extendera” na właściwości folii APET

Większość obecnie produkowanych tworzyw sztucznych powstaje na bazie nieodnawialnego surowca, jakim jest ropa naftowa. Obecnie oszczędzanie głównego surowca, w tym przypadku ropy naftowej i unikanie zanieczyszczenia środowiska to podstawowe cele światowej gospodarki. Cel ten można osiągnąć poprzez wykorzystanie materiałów odnawialnych i recykling odpadów pokonsumenckich (PCR). Koncepcje te są obecnie nie tylko wyrazem dobrej woli, ale także wymogiem ustawowym w wielu krajach [107-112].

Na podstawie bieżącej publikacji Parlamentu Europejskiego „Odpady z tworzyw sztucznych i recykling w UE: fakty i liczby” produkcja tworzyw sztucznych wzrosła w ciągu zaledwie kilku dekad — z 1,5 miliona ton w 1950 r. do 359 milionów ton w 2018 r., z czego produkcja opakowań stanowi ok. 40%. W ramach Zielonego Ładu 55% odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych powinno zostać poddanych recyklingowi do 2030 r. [113].

Należy jednak podkreślić, że w ostatniej dekadzie problem recyklingu produktów polimerowych zaczął być traktowany poważniej przez wielu producentów opakowań. Spośród wszystkich rodzajów materiałów opakowaniowych szczególnie efektywne systemy recyklingu zostały wdrożone dla materiałów na bazie PET (politereftalanu etylenu) [114-117]. Dzieje się tak w szczególności ze względu na właściwości PET stosowanego w przemyśle opakowaniowym, w którym dominują produkty transparentne o bardzo niskiej zawartości

wypełniaczy, barwników lub modyfikatorów. Problem recyklingu produktów polimerowych zaczął być traktowany poważniej przez wielu producentów opakowań. Dodatkowym bodźcem do zwiększenia udziału tworzyw sztucznych pochodzących z recyklingu są działania legislacyjne instytucji rządowych, których dyrektywy coraz częściej nakładają wymóg stosowania tworzyw sztucznych pochodzących z recyklingu. Jednak recykling opakowań wielomateriałowych nadal stanowi poważny problem [118-120], gdzie folie wielowarstwowe PET stanowią znaczną część rynku tego typu materiałów [121-122]. W przypadku laminatów folii PET najczęściej stosowanym dodatkiem jest warstwa PE, która ułatwia zgrzew. Modyfikacja tego typu materiału nadal stanowi istotny problem technologiczny, zwłaszcza w kontekście stabilności magazynowej, właściwości barierowych i możliwości zgrzewu [123-125]. Innym rodzajem dodatku jest EVOH jako warstwa barierowa lub warstwa metalizowana, zwykle na bazie stopu aluminium. Często dodatki tego typu są stosowane równocześnie.

Obecnie udoskonalone metody przetwarzania opakowań wielomateriałowych pozwalają na częściowe rozwiązanie problemu ich recyklingu, a dodatkowo przy pomocy nowo opracowanych modyfikatorów, które znacząco poprawiają właściwości produktów otrzymywanych z recyklatów. Reaktywne wytłaczanie z przedłużaczem łańcucha i modyfikatorem udarności może być stosowane w celu poprawy recyklingu opakowań wielomateriałowych, w tym opakowań PET [126-127]. Przedstawiona w pracy koncepcja poprawy właściwości układów polimerowych poprzez jednoczesne zastosowanie przedłużacza łańcucha i fazy elastomerowej okazała się być skuteczna w przypadku wielu typów poliestrów, takich jak PET [128], PBT [129] lub PTT [130]. Początkowo reaktywne dodatki miały postać nadtlenu dikumylu (DCP) [78,131] lub aromatycznego diizocyjanianu (MDI) [132-133]; jednak ze względu na duże problemy ze skutecznością i stabilnością termiczną tych związków, są one obecnie zastępowane przez oligomery z funkcjonalizacją epoksydową [126,134], takie jak stosowany kopolimer styrenu, akrylonitrylu i metakrylanu glicydyłu. Dominującym mechanizmem leżącym u podstaw skuteczności techniki wytłaczania z wykorzystaniem przedłużaczy łańcucha jest reakcja szczepienia łańcuchów polimerowych poprzez tworzenie wiązań z grupami funkcyjnymi kopolimerów i sekcjami makrocząsteczek modyfikowanego polimeru. Poprzednie prace miały na celu określenie skuteczności komercyjnych związków dedykowanych do recyklingu żywicy PET [116]; jednak wyniki częściowo potwierdziły, że oprócz zawartości użytego związku reaktywnego istnieje kilka innych czynników, które wpływają na wydajność procesu, w tym temperatura, czas procesu i wstępna obróbka materiału.

Ze względu na doświadczenia, w prezentowanych pracach zastosowano dodatkową modyfikację z wykorzystaniem fazy elastomerowej.

Ta strategia, zwana hartowaniem gumy, jest stosowana w przypadku wielu materiałów technicznych. W ostatnich latach coraz częściej stosuje się dedykowane modyfikatory udarności [135-136], co stanowi znaczną poprawę w porównaniu do pierwotnie stosowanych materiałów, takich jak kauczuk naturalny lub jego syntetyczne odmiany, takie jak EPDM [137-138] lub SEBS [139-140]. W badaniach zdecydowano na wykorzystanie kopolimeru POE-g-GMA, w którym obecność grup metakrylanu glicydyłu dodatkowo wpływa na kompatybilizację fazy elastomerowej.

W części prac zadanie koncentruje się na aspekcie technicznym wykorzystania wielowarstwowych recyklatów mieszanych z reaktywnymi przedłużaczami łańcucha i modyfikatorami udarności, wykorzystując mieszanki polimerów pochodzących z recyklingu w procesie wytłaczania reaktywnego w celu uzyskania lepszych właściwości chemicznych i reologicznych. Zastosowana receptura pozwala na realizację różnych zastosowań na bazie materiału pochodzącego z recyklingu. Możliwe jest zwiększenie ilości recyklatów przy zachowaniu właściwości mechanicznych produktu.

5.2.2.1 Materiały

W omawianej części prac wykorzystano jeden rodzaj recyklatu PET. Były to rPET—płatki PET (płatki klasy butelkowej) o MFI 85 g/10 min, gęstości 1,268 g/cm³ i lepkości właściwej IV 0,604 dl/g. Ponadto wykorzystano trzy rodzaje płatków PET z folii wielowarstwowych:

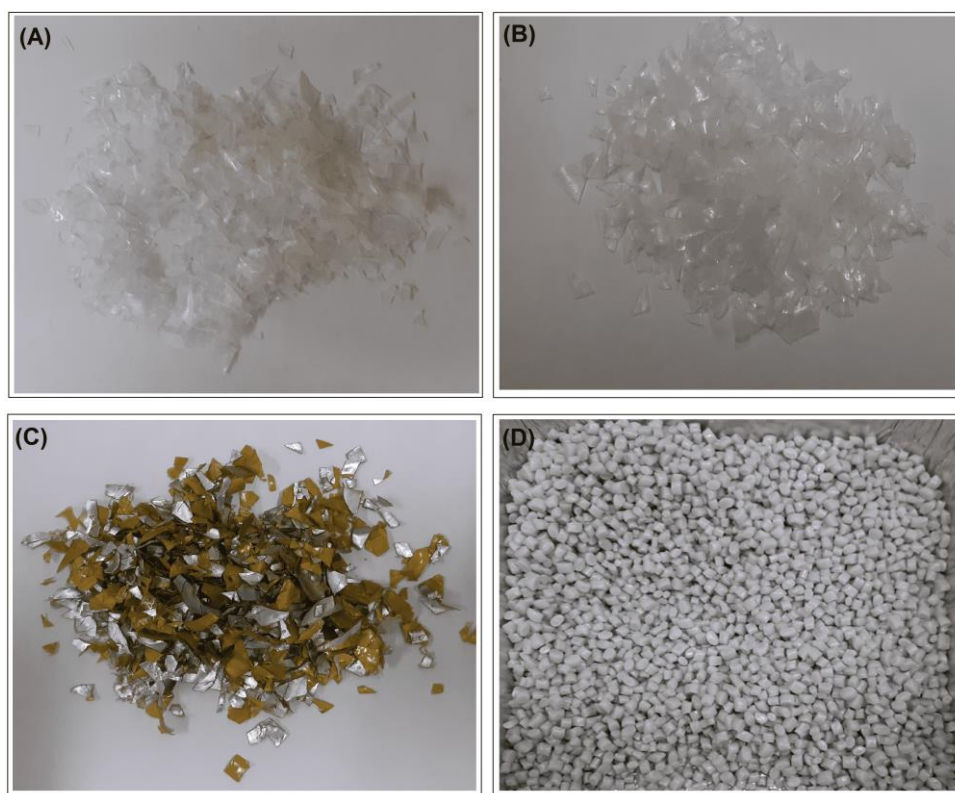
- Folia 1 (PET/PE)—płatki APET/PE wyprodukowane z folii APET/PE (APET i LLDPE) produkowanej w procesie termolaminacji.
- Folia 2 (PET/EVOH/PE)—płatki APET/PE wyprodukowane z folii APET/PE (APET i LLDPE/EVOH/LLDPE) produkowanej w procesie termolaminacji.
- Folia 3 (PET/MET)—płatki APET MET wykonane z folii metalizowanej APET. Warto zwrócić uwagę, że grubość pojedynczej warstwy PE wynosiła 50 µm, co oznacza, że w zależności od rodzaju materiału skład finalnego materiału był różny.

W przypadku płatków PET/PE zawartość PE wynosiła 10%. Folia PET/EVOH/PE składa się z 20% PE i 2% EVOH. Grubość warstwy aluminium w materiale metalizowanym PET (PET/MET) wynosiła około 10 nm, co przekłada się na pomijalną zawartość wagową.

Wszystkie przetworzone materiały, w tym płatki butelkowe i odpady folii wielowarstwowej, zostały dostarczone przez firmę Eurocast (Strzebielino, Polska), a materiał jest odpadem poprodukcyjnym powstałym podczas rozruchu linii technologicznych. Ze

względu na tajemnicę handlową nie opublikowano informacji o dokładnym składzie poszczególnych materiałów. Wygląd głównych składników mieszanki przedstawiono na rysunku (Rys. 5.7). Warto zauważyć, że folia PET/MET charakteryzowała się intensywnym złotym kolorem, który jest wynikiem dodatku żółtego barwnika.

Jako modyfikatory zastosowano dwa rodzaje materiałów: przedłużacz łańcucha (CE) — reaktywny związek na bazie epoksydu składający się z losowego kopolimeru potrójnego styrenu, akrylonitrylu i metakrylanu glicydyłu, SAG-008 dostarczonego przez firmę Fine-Blend Company oraz modyfikator udarność (IM) — elastomer na bazie poliolefin szczepiony grupami metakrylanu glicydyłu (POE-g-GMA); IM dostarczono w postaci przezroczystych granulek, a wykorzystanym typem był SOG-03, również firmy Fine-Blend.



Rys. 5.7 Wygląd surowców użytych do przygotowania mieszanki: (A) płatki PET/PE; (B) płatki PET/EVOH/PE; (C) płatki PET/MET; (D) granulki rPET [115].

5.2.2.2 Przygotowanie próbek

Przetwarzanie materiału rozpoczęto od przygotowania próbek folii. Folia z recyklingu została dostarczona w postaci zmielonych płatków. Aby uzyskać jednolite właściwości, płatki zostały zmieszane w stanie stopionym przy użyciu wylączarki dwuślimakowej, model Zamak EH16.2D (Zamak Mercator, Skawina, Polska). W przypadku próbek niemodyfikowanych płatki zostały dozowane bezpośrednio do leja maszyny i wylączane, natomiast w przypadku materiałów modyfikowanych płatki zostały zmieszane z granulami rPET, CE i IM. Przed każdym etapem przetwarzania wszystkie granulaty i płatki były suszone przez co najmniej 4 godziny w temperaturze 80 °C. W tym celu cylinder wylączarki został podgrzany do 280 °C, a wstępnie zmielony materiał folii został podany do leja maszyny. Po stopieniu i wymieszaniu materiał został schłodzony i zgranulowany. Przygotowane granulaty zostały wykorzystane jako materiał wejściowy do przygotowania mieszanek modyfikowanych. Drugi etap procesu wylączania przeprowadzono przy użyciu tej samej wylączarki dwuślimakowej; jednak tym razem wszystkie materiały były w formie granulatu. Wszystkie 9 rodzajów mieszanek przygotowano w tych samych warunkach, gdzie temperatura cylindra wynosiła: 255-255-280-280-280-280-270-270-260 °C. Prędkość ślimaka ustawiono na 120 obr./min. Użyto tego samego przenośnika taśmowego do chłodzenia wylączanego materiału i granulatu nożowego do przygotowania granulatu. Przygotowane granulki wykorzystano następnie do przygotowania próbek folii formowanych wtryskowo i wylączanych.

Proces formowania wtryskowego przeprowadzono przy użyciu maszyny hydraulicznej Engel Victory 50. Maszyna była wyposażona w ślimak 25 mm i prasę formującą 500 kN. Temperaturę ślimaka ustawiono na 265 °C; temperatura formy wynosiła 20 °C. Ciśnienie wtrysku ustawiono na 1100 bar, podczas gdy ciśnienie docisku wynosiło 650 bar. Czas utrzymywania wynosił 10 s, a czas chłodzenia 30 s. Podczas przetwarzania materiał był formowany w formę próbek hantli (1A—norma ISO 527) [141] i prętów próbnych (10 × 10 × 80 mm).

Próbki folii przygotowano przy użyciu wylączarki jednoślimakowej, model Metalchem W25-30D (IMPiB, Toruń). Maszyna była wyposażona w płaską matrycę i system chill-roll. Cylinder wylączarki został podgrzany do 275°C, a temperatura matrycy została ustawiona na 280°C. Podczas przetwarzania prędkość zespołu ustawiono na 80 obr./min dla wszystkich materiałów. Wszystkie próbki folii zostały wytłoczone z pojedynczą prędkością ciągnięcia 5 m/min. Temperaturę chill-roll ustawiono na 60°C. Pełną listę próbek z ich składem przedstawiono w tabeli (Tab. 5.3).

Tab. 5.3 Wykaz próbek wraz ze składem mieszanin.

Próbka	rPET	Folia 1 (PET/PE)	Folia 2 (PET/EVOH/PE)	Folia 3 (PET/MET)	Chain Extender (CE)	Modyfikator Udarności (IM)
rPET	100	-	-	-	-	-
PET/PE	70	30	-	-	-	-
PET/EVOH/PE	70	-	30	-	-	-
PET/MET	70	-	-	30	-	-
PET/PE(CE)	69	30	-	-	1,0	-
PET/EVOH/PE(CE)	69	-	30	-	1,0	-
PET/MET(CE)	69	-	-	30	1,0	-
PET/PE(CE-IM)	55	24	-	-	1,0	20
PET/EVOH/PE(CE-IM)	55	-	24	-	1,0	20
PET/MET(CE-IM)	55	-	-	24	1,0	20

5.2.2.3 Metodyka badań

Badania mechaniczne próbek formowanych wtryskowo i folii

Do oceny właściwości mechanicznych zastosowano badanie rozciągania zarówno dla próbek formowanych, jak i folii wytłaczanych metodą odlewania. Ze względu na różną metodologię badań stosujemy oddzielne procedury. Próbki formowane wtryskowo mierzono przy użyciu maszyny Zwick/Roell model Z010 (Zwick/Roell GmbH, Ulm, Niemcy). Badania przeprowadzono przy prędkości nagrzewania poprzecznego 10 mm/min. Próbki folii mierzono przy użyciu maszyny Instron 2519-101 wyposażonej w ogniwo obciążeniowe 2000 N. Badania przeprowadzono przy użyciu próbek o szerokości 15 mm, prędkość głowicy poprzecznej ustawiono na 500 mm/min. Wszystkie pomiary przeprowadzono zgodnie z normą ISO 527 [141]. Dodatkowe pomiary odporności na uderzenia przeprowadzono przy użyciu maszyny Zwick/Roell HIT 15 wyposażonej w młot 5 J. Badania przeprowadzono przy użyciu próbek z karbami i przyrządu do metody Charpy'ego (norma ISO 179) [142]. Wyniki testów mechanicznych, zarówno dla próbek formowanych, jak i próbek folii, uzyskano z co najmniej 5 powtórzeń.

Badanie zamglenia, transmisji i przejrzystości folii

Właściwości optyczne folii testowano przy użyciu aparatu Haze-Gard Plus Model 4725.

Analiza termiczna

Pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonywano przy użyciu standardowej procedury grzania/chłodzenia/grzania. Testy wykonywano w temperaturze od 20 do 300 °C przy szybkości grzania/chłodzenia 10 °C/min. Podczas pomiarów próbki (≈ 5 mg) umieszczano wewnątrz aluminiowego tygla; komorę pieca przedmuchano azotem (przepływ $N_2 = 20$ ml/min), a my użyliśmy przebitej pokrywy. Próbki wycinano z formowanych wtryskowo próbek. użytym aparatem był DSC F1 Phoenix firmy Netzsch (Selb, Niemcy).

Zmiany koloru

Określenie parametrów chromatycznych L^*a^*b , zgodnie z Międzynarodową Komisją Oświetleniową (CIE), zostało wykorzystane do oceny widocznych zmian koloru przygotowanych próbek. Pomiary przeprowadzono przy użyciu przenośnego spektrofotometru — NR145 Precision Colorimeter 3nh (Shenzhen, Chiny) wyposażonego w standardowe oświetlenie światłem D65 i aperturę $\Phi 8$.

Analiza struktury

Do obserwacji mikroskopowych wykorzystano powierzchnię pęknięcia próbki uderzeniowej Charpy'ego. W tym celu wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) typu MIRA3 (Tescan, Brno, Republika Czeska). Przed skanowaniem próbka została pokryta cienką warstwą węgla (≈ 20 nm) przy użyciu próżniowego parownika Jeol JEE 4B.

5.2.2.4 Wyniki i dyskusja

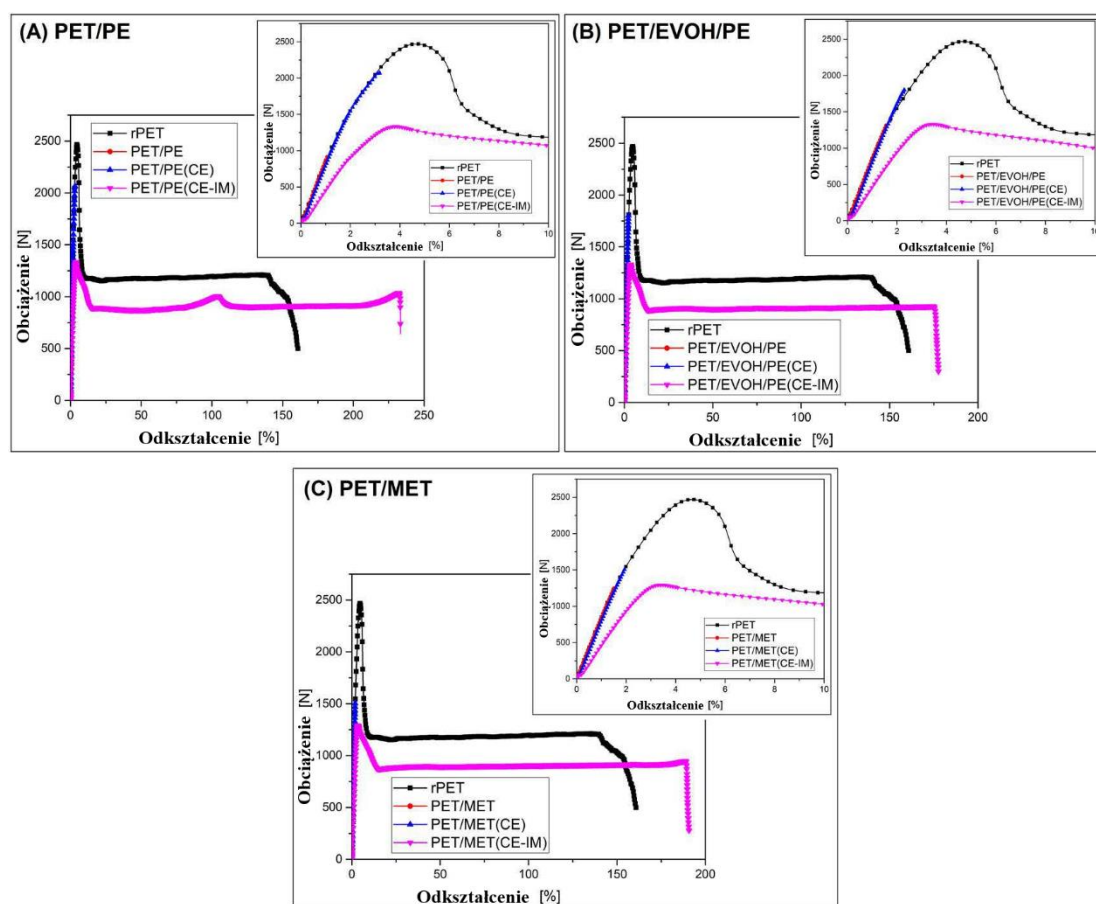
Właściwości mechaniczne materiałów formowanych wtryskowo i folii wytłaczanych

Załączona na kolejnej stronie tabela (Tab.5.4) przedstawia wyniki właściwości mechanicznych uzyskanych dla próbek formowanych wtryskowo. Moduł rozciągania, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu obliczono podczas statycznych pomiarów rozciągania, natomiast wartości wytrzymałości na uderzenie uzyskano z prób Charpy'ego. Ponadto krzywe obciążenia/odkształcenia zarejestrowane podczas próby rozciągania przedstawiono na rysunku (Rys. 5.8).

Tab. 5.4 Właściwości mechaniczne próbek formowanych wtryskowo.

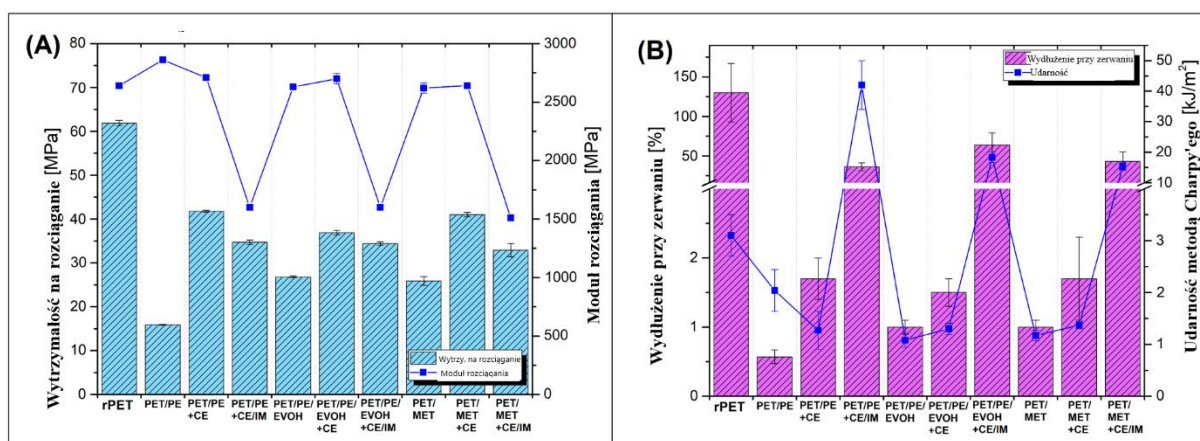
Próbka	Statyczna próba rozciągania						Test Charpy'ego	
	Moduł Younga [MPa]		Wytrzymałość na zerwanie [MPa]		Wydłużenie przy zerwaniu [%]		Udarowość z karbem [kJ/m ²]	
	Wartość średnia	SD *	Wartość średnia	SD *	Wartość średnia	SD *	Wartość średnia	SD *
rPET	2640	15,6	61,9	0,174	130	37	3,09	0,45
PET/PE	1780	172	25,6	3,6	1	0,11	1,27	0,37
PET/EVOH/PE	2230	101	30,9	2,12	1,2	0,09	1,28	0,97
PET/MET	2680	67,7	30,6	3,3	1,2	0,13	1,17	0,1
PET/PE(CE)	1400	18	48,3	3,58	2,2	0,3	2,04	0,4
PET/EVOH/PE(CE)	1370	23,7	44,1	2,93	2	0,34	1,3	0,11
PET/MET(CE)	1460	23,6	38,2	3,6	1,7	0,24	1,37	0,07
PET/PE(CE-IM)	1370	18,8	33,2	0,15	200	35	36,23	10,52
PET/EVOH/PE(CE-IM)	1360	57	33,3	0,129	170	56	18,33	1,72
PET/MET(CE-IM)	1420	28,1	32,2	0,193	150	25	15,35	1,17

* SD (odchylenie standardowe)



Rys. 5.8 Wyniki próby rozciągania próbek formowanych: (A) mieszanki PET/PE; (B) mieszanki PET/EVOH/PE; (C) próbki PET/MET [115].

Wszystkie najważniejsze charakterystyki przedstawiono w formie wartości średniej i odchylenia standardowego w tabeli (Tab. 5.4) i dla przejrzystości również w formie wykresów (Rys. 5.9).



Rys. 5.9 Właściwości mechaniczne zarejestrowane dla próbek formowanych wtryskowo: (A) wytrzymałość na rozciąganie/moduł; (B) wydłużenie przy zerwaniu/wytrzymałość na uderzenie [115].

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli (Tab. 5.4) można zaobserwować istotny wpływ dodatków CE i CE-IM na właściwości mechaniczne próbek uzyskanych w procesie formowania wtryskowego. Zaobserwowano wzrost wytrzymałości na rozciąganie próbek z dodatkiem przedłużacza łańcucha: od 25,6 MPa dla PET/PE do 48,3 MPa dla PET/PE (CE); od 30,9 MPa dla PET/EVOH/PE do 44,1 MPa dla PET/EVOH/PE (CE) i od 30,6 MPa dla PET/MET do 38,2 MPa dla PET/MET (CE). Po wprowadzeniu modyfikatora uderności wytrzymałość na rozciąganie badanych próbek nieznacznie spadła w porównaniu do materiałów z dodatkiem jedynie przedłużacza łańcucha. Wartości te wynosiły odpowiednio 33,2 MPa dla PET/PE (CE-IM); 33,3 MPa dla PET/EVOH/PE (CE-IM) i 32,2 dla PET/MET (CE-IM). Podobnie, po dodaniu przedłużacza łańcucha, wydłużenie przy zerwaniu wzrasta z 1% do 2,2% dla PET/PE (CE); z 1,2% do 2% dla PET/EVOH/PE (CE); i z 1,2% do 1,7% dla PET/MET (CE). Po dodaniu modyfikatora uderności do analizowanych materiałów, obserwowano szybki wzrost wydłużenia, odpowiadający następującym wartościom: 200% PET/PE (CE-IM); 170% PET/EVOH/PE (CE-IM); i 150% PET/MET (CE-IM). Tak więc, jest wzrost w stosunku do materiałów wyjściowych odpowiednio o 20%, 17% i 15%.

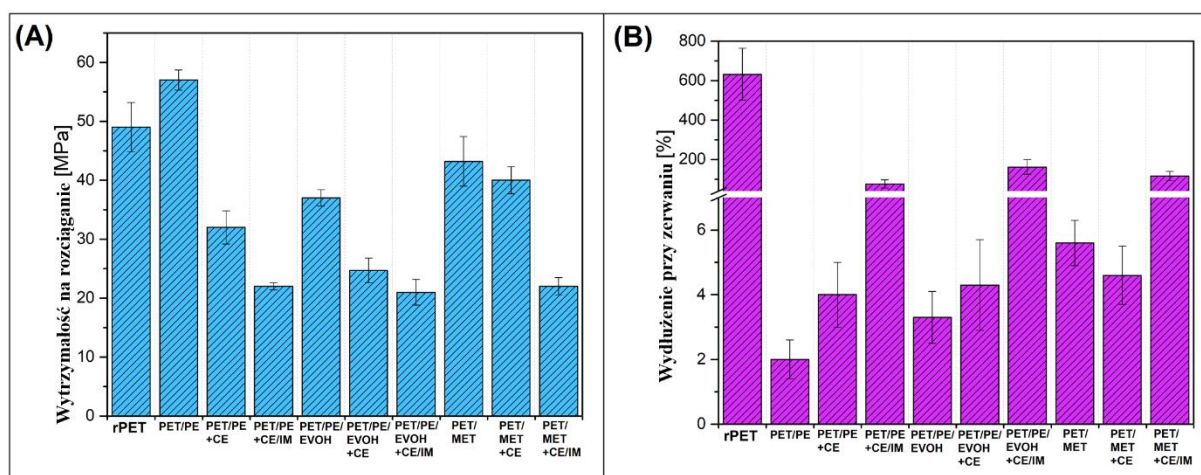
Analizując wyniki statycznej próby rozciągania, można zaobserwować znacznie większy wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie dla próbek z dodatkiem przedłużacza łańcucha CE w porównaniu do próbek z przedłużaczem łańcucha i modyfikatorem udarności CE-IM, przy czym największy wzrost zaobserwowano dla próbek PET/PE(CE). Wzrost naprężenia rozciągającego jest całkiem typowym zjawiskiem dla materiałów poddawanych procesowi reaktywnego wytłaczania, gdzie poprawiona masa cząsteczkowa skutkuje bardziej ciągłym zachowaniem badanego materiału, co w konsekwencji poprawia również wyniki współczynnika wytrzymałości. Uzyskane zmniejszenie wytrzymałości dla materiałów z dodatkiem elastomeru IM nie może być uznane za zjawisko negatywne, ponieważ zawartość zastosowanego związku elastomerowego była stosunkowo wysoka (20% wag.). Spadek wartości wytrzymałości na rozciąganie nie jest tak wyraźny dla próbek modyfikowanych, jak zmniejszenie wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu. Wraz ze wzrostem wydłużenia przy zerwaniu w każdym przypadku najkorzystniejsze są próbki z dodatkiem modyfikatora udarności. Wzrost wartości wydłużenia dla próbek CE-IM zdecydowanie przekracza 10 kJ. Jednak analizując wyniki badań wytrzymałości na uderzenie Charpy'ego z karbem, dodanie przedłużacza łańcucha powoduje nieznaczny wzrost udarności z 1,27 do 2,04 kJ/m² (PET/PE); 1,28–1,3 kJ/m² (PET/EVOH/PE) i 1,17–1,37 kJ/m² (PET/MET); jednak po dodaniu modyfikatora udarności, udarność próbek po modyfikacji wzrosła do 36,23 kJ/m²; 18,33 kJ/m²; i 15,35 kJ/m².

Jest to wzrost odpowiednio o 28,5; 14,3; i 13,1 razy. Podsumowując, wyniki powyższych testów mechanicznych dla materiałów wtryskiwanych, wartości wydłużenia przy zerwaniu i udarności Charpy'ego są wyższe dla CE-IM modyfikowanej próbki w porównaniu do rPET. W przypadku zastosowania wyłącznie przedłużacza łańcucha (CE) nie osiągnięto wartości dla przetworzonego rPET. Wyniki przedstawionych badań nie różnią się od wyników dotychczasowych prac, w tym mieszanek na bazie PET [127,143-144]. Pomijając modyfikatory udarności stosowane w innych pracach, które są niekiedy związkami na bazie kopolimerów styrenu lub akrylu [92,145], zbieżność z wynikami uzyskanymi dla kopolimeru POE-g-GMA jest nadal bardzo wysoka. W załączonej na następnej stronie tabeli (Tab. 5.5) przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych uzyskanych dla próbek folii wytłaczanej, a na rysunku (Rys. 5.10) wyniki przedstawiono w formie graficznej.

Tab. 5.5 Właściwości mechaniczne dla próbek wytłaczanej folii

Próbka	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]		Wydłużenie przy zerwaniu [%]	
	Wartość średnia	SD *	Wartość średnia	SD *
rPET	49	4,2	632	131
PET/PE	57	1,7	2	0,6
PET/EVOH/PE	32	2,8	4	1
PET/MET	22	0,6	76	21
PET/PE(CE)	37	1,4	3,3	0,8
PET/EVOH/PE(CE)	24,7	2,1	4,3	1,4
PET/MET(CE)	21	2,2	162	37
PET/PE(CE-IM)	43,2	4,2	5,6	0,7
PET/EVOH/PE(CE-IM)	40	2,3	4,6	0,9
PET/MET(CE-IM)	22	1.5	116	24

* SD (odchylenie standardowe)



Rys. 5.10 Właściwości mechaniczne zarejestrowane dla próbek folii: (A) wytrzymałość na rozciąganie; (B) wydłużenie przy zerwaniu [115].

Jak widać, w przypadku folii metalizowanych wzrost wydłużenia jest ponad dwukrotny. Po dodaniu modyfikatora udarności do analizowanych folii obserwuje się niewielki wzrost wydłużenia dla PET/PE (CE-IM) z 4,3% do 5,6% i dla PET/EVOH/PE(CEIM) z 4% do 4,3% oraz niewielki spadek dla PET/MET (CE-IM) ze 162% do 116%. Ostatni wynik jest zaskakujący, ponieważ można by oczekiwać dalszego wzrostu wydłużenia folii wraz z dodaniem modyfikatora udarności. Może to wynikać z faktu, że dodanie przedłużacza łańcucha do folii PET/MET, które wyraźnie poprawiło wydłużenie tych folii, wyczerpało wszystkie możliwe aktywne wiązania, a dalsze wprowadzenie modyfikatora udarności nie tylko nie poprawiło wydłużenia, ale wręcz przeciwnie, działało jako opóźniacz przedłużacza łańcucha.

Podsumowując wyniki testów folii wytłaczanych, widać wyraźnie, że wpływ dodania modyfikatorów w postaci przedłużacza łańcucha i modyfikatora udarności ma różny wpływ na poprawę właściwości folii wytłaczanych. Może to wynikać z faktu, że w laboratoryjnej ekstruderze jednoślismakowym mieszanie składników nie jest tak dobre, jak w przypadku testów laboratoryjnych z wykorzystaniem w procesie ekstrudera dwuślismakowego i wtryskarki. W żadnym z analizowanych przypadków uzyskane wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu nie osiągnęły wartości dla folii rPET.

Właściwości termiczne badanych materiałów

Przeprowadzono testy różnicowej kalorymetrii skaningowej w celu obliczenia podstawowych właściwości cieplnych przygotowanych materiałów. Najważniejsze charakterystyki, takie jak temperatura topnienia (T_m), entalpia (H_m) lub krystaliczność, zebrano w tabeli (Tab. 5.6).

Tab. 5.6 Właściwości cieplne materiałów uzyskane na podstawie pomiarów DSC

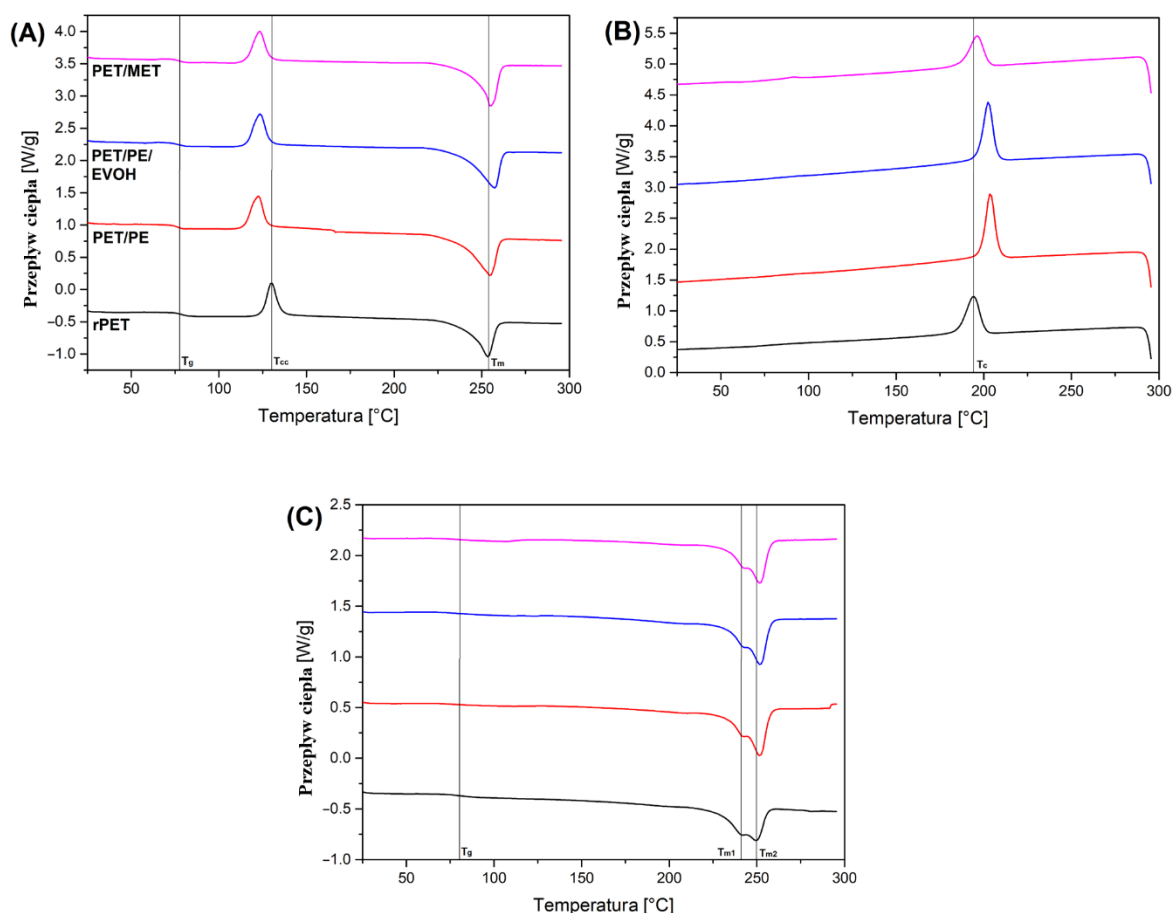
Próbka	T_m peak [°C]	T_{cc} peak [°C]	T_c [°C]	H_{cc} [J/g]	H_m [J/g]	X_c [%]
rPET	253,6	130,0	194,1	22,6	42,2	14,0
PET/PE	254,9	122,6	203,8	30,2	51,5	15,2
PET/EVOH/PE	257,5	123,6	203,6	28,7	49,7	15,0
PET/MET	254,9	123,2	203,6	25,2	48,2	16,4
PET/PE(CE)	254,4	122,7	194,1	24,3	45,3	15,0
PET/EVOH/PE(CE)	254,6	121,6	202,6	26,5	48,2	15,5
PET/MET(CE)	254,0	123,1	202,0	23,9	45,4	14,3
PET/PE(CE-IM)	253,9	124,1	196,3	20,0	36,2	14,5
PET/EVOH/PE(CE-IM)	251,4	123,3	195,8	19,9	33,9	12,5
PET/MET(CE-IM)	252,8	123,7	194,7	18,4	34,8	14,6

Analiza wartości tabelarycznych pokazuje jedynie niewielkie odchylenie poziomu krystaliczności, gdzie wartość odniesienia dla rPET wynosząca 14% została zmieniona tylko nieznacznie dla większości próbek. Obserwowane odchylenie wynoszące 2% nie może być traktowane jako znaczące przesunięcie, a niedokładność metody DSC.

Niektóre widoczne trendy są bardziej widoczne przy porównaniu termogramów z przedstawionymi rysunkami. W przypadku wszystkich próbek z dodatkiem odpadów

foliowych szczyt zimnej krystalizacji (T_{cc}) został przesunięty do niższej temperatury od odniesienia 130°C dla czystej żywicy rPET. Na przykład T_{cc} dla materiału PET/PE wynosiło 122,6°C, podczas gdy dla pozostałych próbek wartości zawierały się w zakresie od 121°C do 125°C. Ta niewielka zmiana sugeruje niewielki efekt nukleacji, który może być częściowo spowodowany niższą masą cząsteczkową poddanych recyklingowi odpadów foliowych i/lub wpływem zanieczyszczeń w mieszankach na bazie odpadów. Co ciekawe, w przypadku żadnej z przygotowanych mieszanek nie wykryto obecności fazy polietylenowej (PE) na wykresach DSC. Tego rodzaju zachowanie można wyjaśnić stosunkowo niewielką zawartością PE, gdzie dla PET/PE zawartość osiągnęła 3%, a dla PET/EVOH/PE, 6%. Jednak biorąc pod uwagę wyższą entalpię topnienia dla fazy krystalicznej, sygnał DSC powinien wskazywać na obecność PE. Pewnym wyjaśnieniem może być zachowanie struktur PE w wysokich temperaturach podczas przetwarzania PET, gdzie w przypadku tak niewielkiej zawartości fazy PE możliwe jest uzyskanie większego stopnia żelowania struktury polimeru i w konsekwencji niemożności tworzenia struktur krystalicznych podczas etapu chłodzenia. Temperatura topnienia analizowanych materiałów była nieznacznie powyżej 250°C, a jej najwyższą wartość odnotowano dla materiału PET/EVOH/PE. Obserwuje się wpływ modyfikacji struktury próbki na ten proces endotermiczny. Materiały CE-IM charakteryzują się najniższymi temperaturami topnienia w swoich grupach. W porównaniu do PET/PE, PET/EVOH i PET/MET, rPET ma najniższą T_m , która wynosi 253,6°C. Ciepło topnienia rPET wynosi 42,2 J/g i jest to najniższa wartość uzyskana dla testowanych, niemodyfikowanych materiałów. Wartość tego parametru zmniejsza się sukcesywnie dla następujących próbek: PET/PE, PET/EVOH/PE, PET/MET i rPET. Na termogramach DSC możemy zobaczyć mały dodatkowy pik topnienia przy około 235°C, który jest wynikiem pojawienia się wtórnych struktur krystalicznych o mniejszej grubości lameli. Jak donoszą inne badania, dodatek przedłużacza łańcucha powoduje pojawienie się podwójnego piku. Ze względu na wzrost masy cząsteczkowej, tworzenie struktur krystalicznych jest ograniczone, stąd powstawanie nie w pełni rozwiniętych kryształów pomocniczych [103,106].

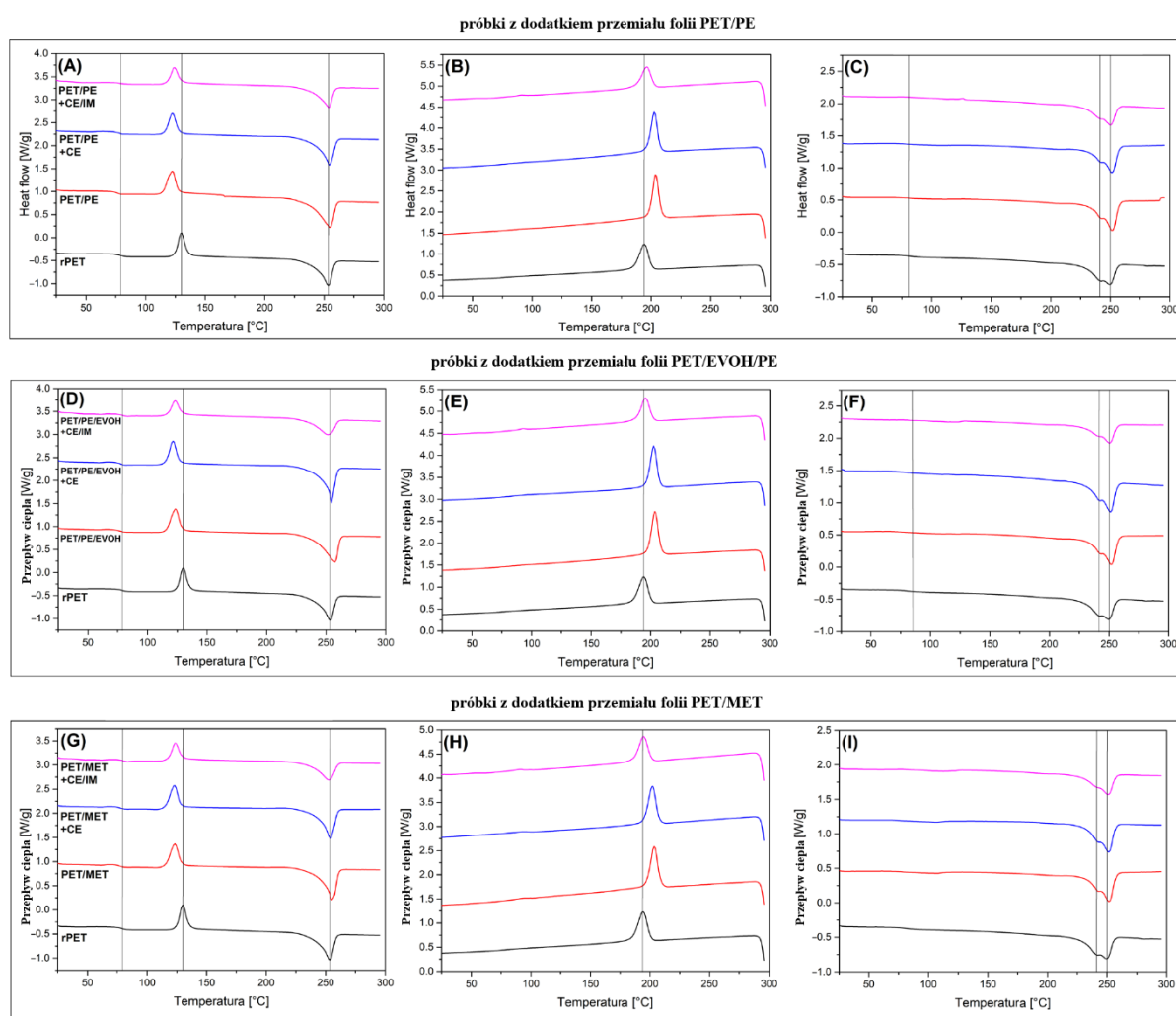
Załączone na następnej stronie wykresy przedstawiają porównanie wyglądu sygnałów DSC dla niemodyfikowanych rysunek (Rys. 5.11) i modyfikowanych mieszanek rysunek (Rys. 5.12).



Rys. 5.11 Wykresy DSC dla referencyjnych próbek rPET i niemodyfikowanych mieszanek z dodatkiem odpadów foliowych. (A) Pierwsze ogrzewanie, (B) chłodzenie, (C) drugi etap ogrzewania pomiarów [115].

Krystalizacja rPET zachodzi w najniższej temperaturze spośród badanych próbek. Również dla tego parametru obserwuje się wpływ modyfikacji struktury na uzyskane wyniki. Materiały CE-IM charakteryzują się natomiast najmniejszym T_c , który jest nadal wyższy niż dla rPET. Temperatura zimnej krystalizacji dla rPET jest nieco wyższa w porównaniu do analizowanych materiałów. W obrębie każdej grupy próbek: PET/PE, PET/EVOH/PE i PET/MET odnotowano podobne wartości tego parametru. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że ilość ciepła niezbędna do zimnej krystalizacji zmniejsza się wraz z modyfikacją materiałów, podczas gdy poprawa właściwości mechanicznych wpływa na ten parametr silniej niż rozgałęzienie łańcuchów polimerowych. Tę tendencję obserwuje się dla każdej grupy badanych próbek. Ciepło zimnej krystalizacji dla rPET wynosi 22,6 J/g i jest to najniższa ilość energii spośród niemodyfikowanych materiałów, która jest uwalniana podczas tego egzotermicznego procesu.

Uzyskane zawartości fazy krystalicznej w zakresie od 12,5 do 16,4%. Zakres ten jest typowy dla szybko chłodzonej żywicy PET, co zostało potwierdzone przez inne badania [92,99,146]. Najniższą wartość X_c odnotowano dla PET/EVOH/PE(CE-IM), a najwyższą dla PET/MET. Spośród niemodyfikowanych, analizowanych materiałów, porównywalne ilości fazy krystalicznej uzyskano dla PET/PE i PET/EVOH/PE, podczas gdy rozgałęzienie łańcucha i poprawa właściwości mechanicznych znacząco zmniejszyły wartość X_c dla drugiego z omawianych materiałów.



Rys. 5.12 Kompilacja wykresów DSC dla przygotowanych mieszanek. Wykresy przedstawiają porównanie pierwszego wykresu ogrzewania, chłodzenia i drugiego wykresu ogrzewania. (A–C) PET/PE, (D–F) PET/EVOH/PE, (G–I) próbki PET/MET [115].

Ocena koloru i wyglądu próbek

W tabeli (Tab. 5.7) przedstawiono wyniki pomiarów zmiany koloru wyrażone za pomocą współrzędnych CIE $L^*a^*b^*$. Zgodnie z wcześniej opisaną procedurą obliczamy również całkowity parametr różnicy koloru ΔE [147,148]:

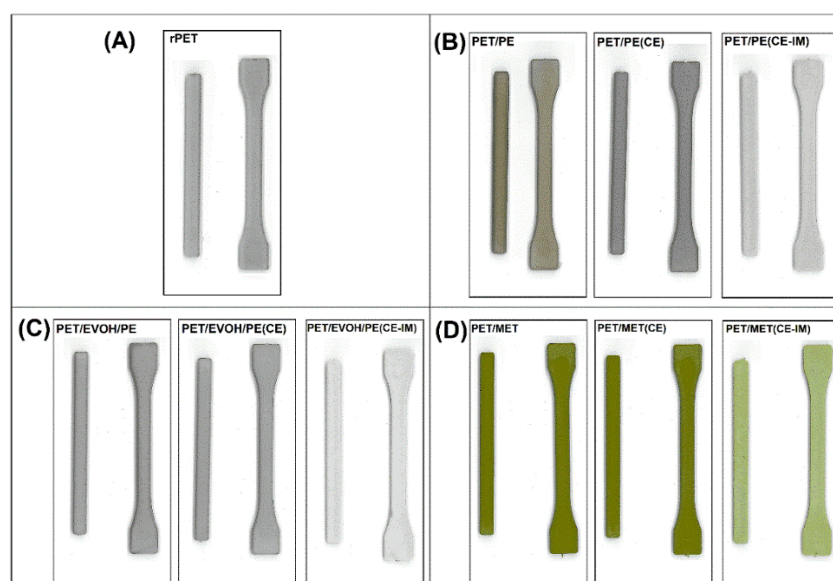
$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

Jak widać z tabeli (Tab. 5.7), najmniejsze całkowite różnice w zmianach koloru w porównaniu do przetworzonego PET występują w próbkach PET/PE(CE) i PET/EVOH/PE(CE) ($\Delta E = 0,3$ i $0,7$) z dodatkiem przedłużacza łańcucha, a następnie w próbkach PET/MET i PET/MET(CE) ($\Delta E = 1,73$ i $1,99$, odpowiednio). Jednak w przypadku próbek z dodatkiem folii metalizowanej możemy wyraźnie zobaczyć na zdjęciu (Rys. 5.13), że ich kolor stał się zielony (dla próbek PET/MET), ciemnozielony (dla próbek PET/MET(CE)) i jasnozielony dla próbek z przedłużaczem łańcucha i modyfikatorem udarności (PET/MET (CE-IM)). Jasnozielony kolor był konsekwencją zastosowania żółtego barwnika do folii metalizowanej. Podczas oceny koloru uzyskanych próbek za pomocą analizy wizualnej, wszystkie próbki z zawartością modyfikatora udarności wydają się być najjaśniejsze, co może być spowodowane wysoką wartością b^* (oznaczającą żółć próbek). W rezultacie próbka PET/EVOH/PE (CE-IM) wydaje się mieć najkorzystniejszy kolor światła, następnie próbka PET/PE (CE-IM) i na końcu próbka rPET. Analizując pomiary jasności próbek wykonane spektrofotometrem, próbki jasności okazały się być PET/PE ($L^* = 38,5$) i PET/EVOH/PE ($L^* = 43$), a następnie próbki PET/PE (CE-IM) ($L^* = 44$) i PET/EVOH/PE (CE-IM) ($L^* = 45$). Najciemniejsze próbki to jednak wszystkie próbki z dodatkiem jedynie przedłużacza łańcucha. Podsumowując analizę zmian koloru wytworzonych próbek, należy stwierdzić, że są one znaczące, ale nie eliminują możliwości wykorzystania przygotowanych mieszanek do produkcji folii z 30% zawartością odpadów folii wielowarstwowej PET. Najbardziej korzystnym i czystym kolorem charakteryzują się próbki wykonane z mieszanek zawierających zarówno przedłużacz łańcucha, jak i modyfikator udarności. Ciekawym wynikiem wydaje się również uzyskanie jasnozielonego koloru dla próbek przygotowanych z 30% dodatkiem odpadowej folii metalizowanej APET, przedłużacza łańcucha i modyfikatora udarności. Wszystkie uzyskane odcienie zieleni są konsekwencją zastosowania żółtego barwnika w folii PET/MET. W przypadku wyprodukowanej folii celem tej obróbki było uzyskanie efektu złocenia, który uzyskuje się poprzez odbicie światła od warstwy metalizowanej. W przypadku materiałów poddanych ponownej obróbce kolor żółty zmienia się na zielony. Taka zmiana może być wynikiem ograniczonej trwałości termicznej zastosowanego barwnika.

Tab. 5.7 Wyniki pomiarów zmiany koloru wyrażone za pomocą współrzędnych CIE $L^*a^*b^*$ dla próbek formowanych wtryskowo

Próbka	L	a	B	ΔE
	(jasność)	(-zielony/+czerwony)	(-niebieski/+żółty)	
rPET	60,13	-1,28	4,77	Bez zmian
PET/PE	38,50	3,41	13,45	4,11
PET/EVOH/PE	48,71	-0,99	5,14	0,30
PET/MET	43,83	-2,48	29,43	5,26
PET/PE(CE)	43,03	1,86	6,43	3,69
PET/EVOH/PE(CE)	49,19	-0,43	5,29	0,70
PET/MET(CE)	44,83	-3,38	28,91	5,33
PET/PE(CE-IM)	72,95	-2,57	-1,84	1,73
PET/EVOH/PE(CE-IM)	77,50	-2,98	-2,17	1,99
PET/MET(CE-IM)	67,74	-4,44	21,16	4,23

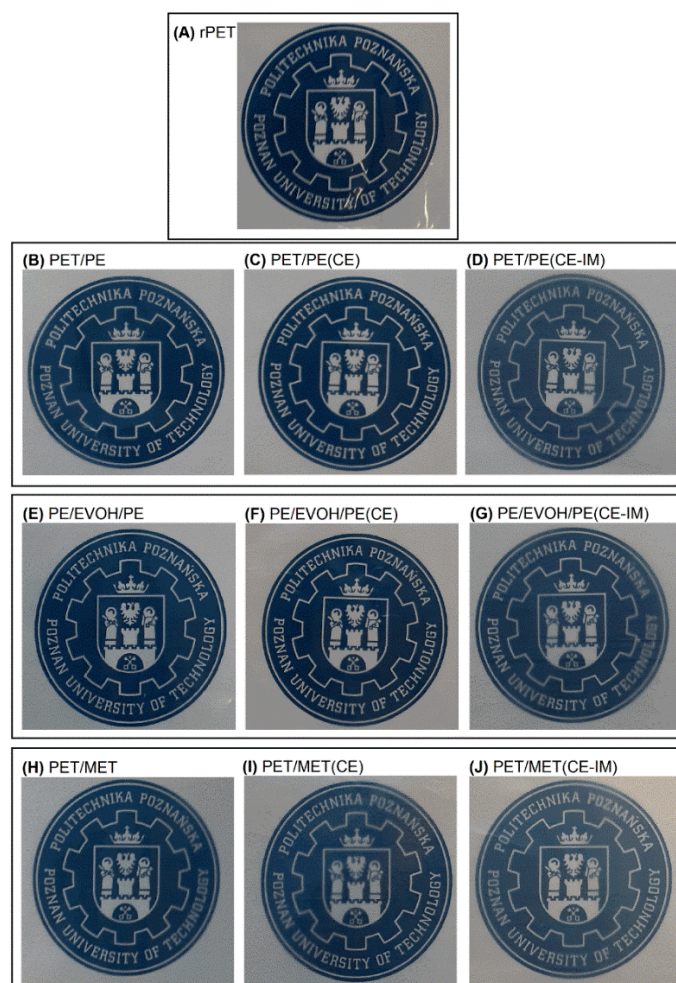
Jak widać z porównania parametru delta E w tabeli (Tab. 5.8), próbki wykonane z folii PET/MET różnią się najbardziej kolorem, a dla pozostałych próbek nie ma zasadniczo widocznej różnicy. Ten efekt obliczeniowy potwierdzają również zdjęcia wszystkich folii wykonane na tle logo Politechniki Poznańskiej, pokazane na rysunku (Rys. 5.14), gdzie największe zamglenie logo jest widoczne dla wszystkich próbek folii PET/MET, a następnie dla folii wykonanych z dodatkiem modyfikatora udarności (IM).



Rys. 5.13 Widok wszystkich przetestowanych typów próbek formowanych wtryskowo. (A) próbka referencyjna rPET; (B) materiały z dodatkiem folii PET/PE; (C) mieszanki z dodatkiem PET/EVOH/PE; (D) mieszanki z dodatkiem PET/MET [115].

Tab. 5.8 Wyniki pomiarów zmiany koloru wyrażone za pomocą współrzędnych CIE $L^*a^*b^*$ dla próbek foliowych

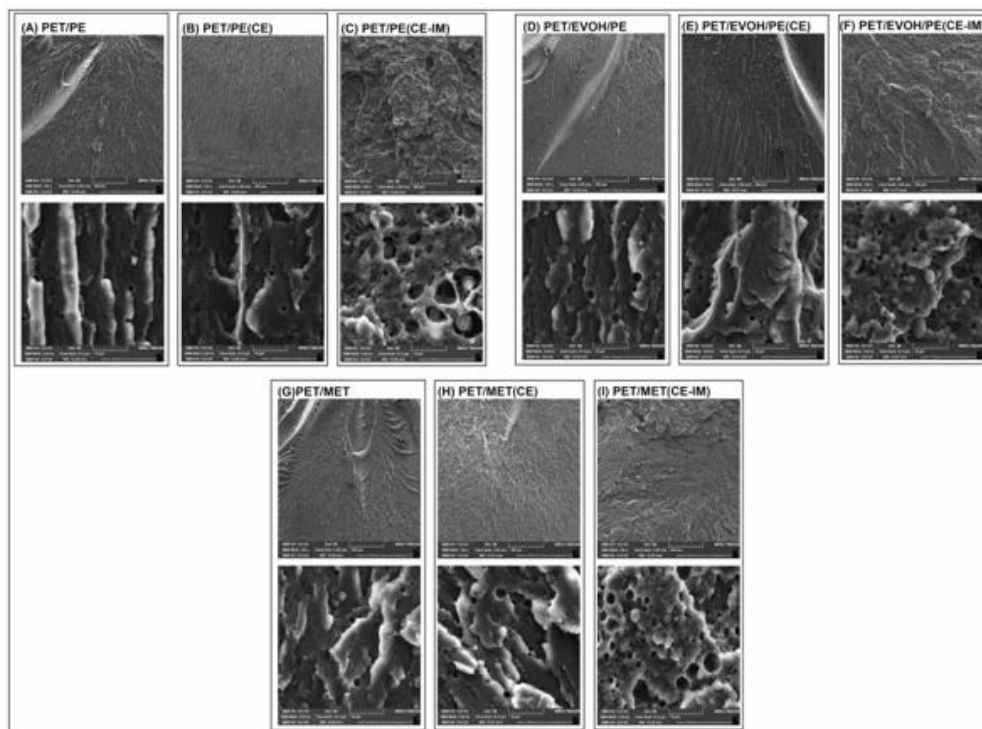
Próbka	L	a	B	ΔE
	(jasność)	(-zielony/+czerwony)	(-niebieski/+żółty)	
rPET	88,97	1,42	-2,37	Bez zmian
PET/PE	89,48	1,30	-2,34	0,08
PET/EVOH/PE	88,97	1,37	-2,17	0,09
PET/MET	84,35	-0,81	17,94	8,71
PET/PE(CE)	89,60	1,30	-2,42	0,09
PET/EVOH/PE(CE)	89,50	1,30	-2,48	0,10
PET/MET(CE)	86,87	0,16	12,78	6,45
PET/PE(CE-IM)	90,38	1,29	-1,59	0,34
PET/EVOH/PE(CE-IM)	90,43	1,34	-1,93	0,19
PET/MET(CE-IM)	85,85	-0,79	18,13	8,79



Rys. 5.14 Widok wszystkich badanych rodzajów próbek folii [115].

Ocena struktura modyfikowanych mieszanin za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

Strukturę przygotowanych mieszanek badano za pomocą analizy SEM. W tym celu wykorzystaliśmy powierzchnię pęknięcia próbki uderzeniowej. Obrazy wykonane przy powiększeniu $\times 200$ i $\times 5000$ zebrano na rysunku (Rys. 5.15).



Rys. 5.15 Zdjęcia SEM powierzchni przełomów próbek formowanych wtryskowo [115].

Jak widać porównując ogólną projekcję porównawczą wykonaną przy $\times 200$, nie ma widocznej różnicy między niemodyfikowaną mieszanką a próbkami modyfikowanymi przedłużaczem łańcucha (CE). Powierzchnia próbki była dość gładka, niezależnie od dodatku odpadów foliowych. Co ciekawe, po powiększeniu struktura materiału okazuje się dwufazowa. Ujawnia się duża liczba sferycznych inkluzji, gdzie średnica tych cząstek waha się od 1 do 3 μm . Geneza tego typu inkluzji jest ściśle związana z obecnością warstwy PE w odpadach foliowych wykorzystywanych podczas pracy. Zawartość PE w uzyskanej mieszance jest wyraźnie niższa niż w folii laminowanej i nie przekracza kilku procent, co jest spowodowane znacznym dodatkiem rPET w składzie. Spośród wszystkich analizowanych materiałów istotne zmiany strukturalne dotyczą przede wszystkim materiałów z dodatkiem IM. Wynika to głównie z zastosowania dość dużej ilości modyfikatora POE-g-GMA (20%).

Jednakże, obserwując powierzchnie próbek, oprócz widocznych wtrąceń elastomerowych, duża liczba otworów sferycznych sugeruje niewystarczający interfejs pomiędzy fazą elastomerową, a matrycą PET. Tego rodzaju zachowanie sugeruje, że

zastosowana metodologia kompatybilizacji nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. W przypadku tego typu materiałów oczekiwanym zachowaniem byłoby znaczne rozdrobnienie struktury, widoczne w postaci wtrąceń elastomerowych o rozmiarach poniżej 1 μm .

5.2.2.5 Wnioski

W powyższych badaniach przedstawiono techniczny aspekt wykorzystania wielowarstwowych recyklatów zmieszanych z reaktywnym przedłużaczem łańcucha (ang.: *Chain extender*) i modyfikatorem udarności. Opisano również sposób wykorzystania mieszanek polimerów pochodzących z recyklingu w procesie wytłaczania reaktywnego w celu uzyskania lepszych właściwości chemicznych i reologicznych. Zastosowanie przedłużacza łańcucha prowadziło do pewnej poprawy właściwości mechanicznych, ale dodatek modyfikatora udarności znacznie poprawił większość właściwości. Zaobserwowano również, że procedura wytłaczania reaktywnego doprowadziła do poprawy wytrzymałości stopu, co znacznie ułatwia proces produkcji folii. Zaobserwowane zmiany koloru i zamglenia wytworzonych folii (z wyjątkiem folii wykonanych z recyklatów PET/MET) są stosunkowo niewielkie. Zastosowana receptura pozwala na wdrożenie do praktyki przemysłowej różnych zastosowań na bazie materiału pochodzącego z recyklingu. Z przeprowadzonych badań możemy wnioskować, że możliwe jest zwiększenie ilości recyklatów przy zachowaniu właściwości mechanicznych produktu. Badania wykazały również, że wytłaczanie reaktywne z przedłużaczem łańcucha i modyfikatorem udarności może być stosowane w celu poprawy recyklingu opakowań wielomateriałowych PET. Ze względu na ograniczone możliwości rozdzielania składników folii, opracowana metoda recyklingu folii może być bardzo przydatna do wykorzystania do recyklingu opakowań wielowarstwowych. Przedstawione badanie dowodzi, że wykorzystanie metody wytłaczania reaktywnego może być skuteczną metodą kompatybilizacji wielowarstwowego typu odpadów folii PET. Opisane powyżej badania można traktować jako wstępne do dalszych prac wdrożeniowych, w których planuje się osiągnięcie kilku podstawowych celów:

- Produkcji funkcjonalnej folii o minimalnej zawartości wielowarstwowej folii odpadowej wynoszącej 50%;
- Optymalizację składu materiałowego w celu ograniczenia zawartości przedłużaczy łańcucha i elastomerowych modyfikatorów udarności;
- Przeniesienie opracowanej metodologii z procesu laboratoryjnego do skali przemysłowej w fabryce firmy EUROCAST.

5.2.3 Analiza wpływu temperatury przetwórstwa sporządzonych kompozycji poliestrowych na właściwości wytrzymałościowe i funkcjonalne folii APET

W ramach prac badawczych przeprowadzono analizę wpływu temperatury przetwórstwa sporządzonych kompozycji poliestrowych na ich właściwości wytrzymałościowe, optyczne i funkcjonalne folii APET. Do celów badawczych wykorzystano linię E3, będącą w posiadaniu firmy Eurocast, posiadającą dwie niezależne wylączarki ślimakowe (A i B), umożliwiającą produkcję folii w konfiguracji ABA oraz AB. Podczas przeprowadzanych prób zastosowano konfigurację ABA, gdzie A oznacza wylączarkę jednoślismakową produkującą obie warstwy zewnętrzne folii, natomiast B to wylączarka dwuślismakowa produkująca wewnętrzną (rdzeniową) warstwę folii. Stosowane w Eurocast parametry temperaturowe procesu produkcyjnego przedstawiono w tabeli (Tab. 5.9).

Tab. 5.9 Stosowane parametry temperaturowe procesu produkcyjnego folii APET

EKSTRUDER B - WYLĄCZARKA B

Nr strefy			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA		290	290	280	280	275	275	275	275	275	275	275	275	225	225	275
	RZECZY- WISTA	MIN	280	280	270	270	265	265	265	265	265	265	265	265	215	215	265
		MAX	300	300	290	290	285	285	285	285	285	285	285	285	235	235	285

Nr strefy			16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA		275	270	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275
	RZECZY- WISTA	MIN	265	260	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265
		MAX	285	280	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285

EKSTRUDER A - WYLĄCZARKA A

Nr strefy			31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA		265	275	275	275	275	275	275	275	280	280
	RZECZY- WISTA	MIN	255	265	265	265	265	265	265	265	270	270
		MAX	275	285	285	285	285	285	285	285	290	290

Nr strefy			41	42	43	44	45	46	47	48	49
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA		275	275	275	275	275	275	275	275	275
	RZECZY- WISTA	MIN	265	265	265	265	265	265	265	265	265
		MAX	285	285	285	285	285	285	285	285	285

GŁOWICA

Nr strefy			50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA		285	285	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	285
	RZECZY- WISTA	MIN	275	275	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	275
		MAX	295	295	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	295

Zgodnie z przedstawionym profilem temperaturowym wyprodukowana została pierwsza próbka folii. Następnie wyprodukowane zostały kolejne próbki ze zmienionymi temperaturami

procesu wytłaczarek A i B, w stosunku do parametrów z tabeli (Tab. 5.9), zgodnie z tabelą (Tab. 5.10). Zmiany dotyczyły wszystkich stref wytłaczarek A i B.

Tab. 5.10 Wprowadzone zmiany temperatur stref A i B

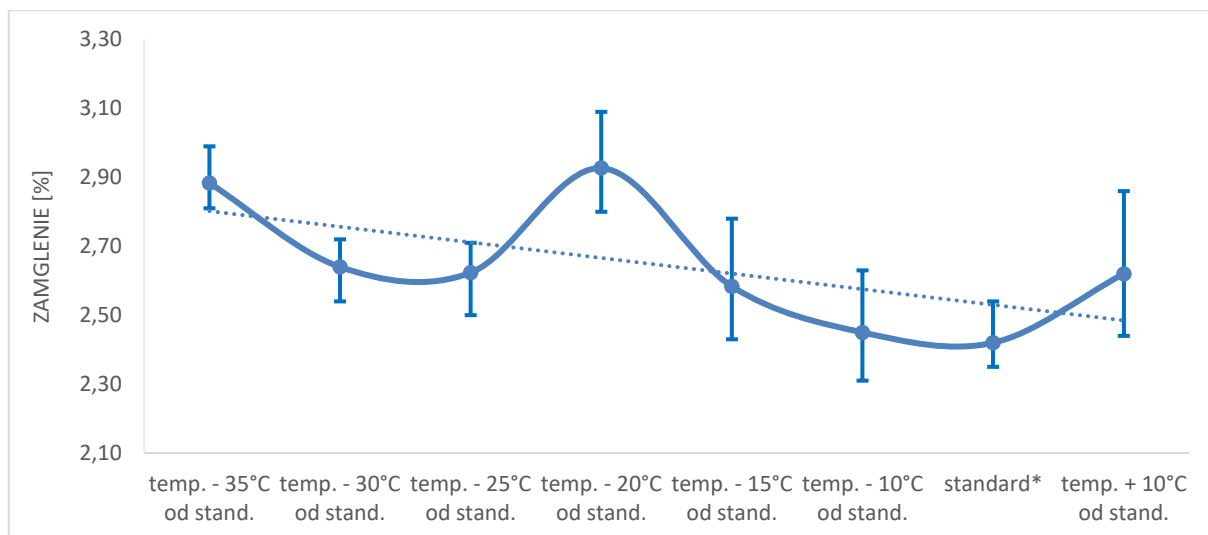
Nazwa próby	8	STANDARD	6	5	4	3	2	1
Temperatura	+10°C	tabela nr 1	-10°C	-15°C	-20°C	-25°C	-30°C	-35°C

Podczas procesu zastosowano recepturę, składającą się z płátka PET w warstwie wewnętrznej (B) w ilości 60% oraz pierwotny surowiec PET w ilości 40%, warstwy folii (A) wyprodukowane zostały z pierwotnego surowca PET wraz z dodatkami poślizgowo-antyblokingowymi w ilości 2,5%.

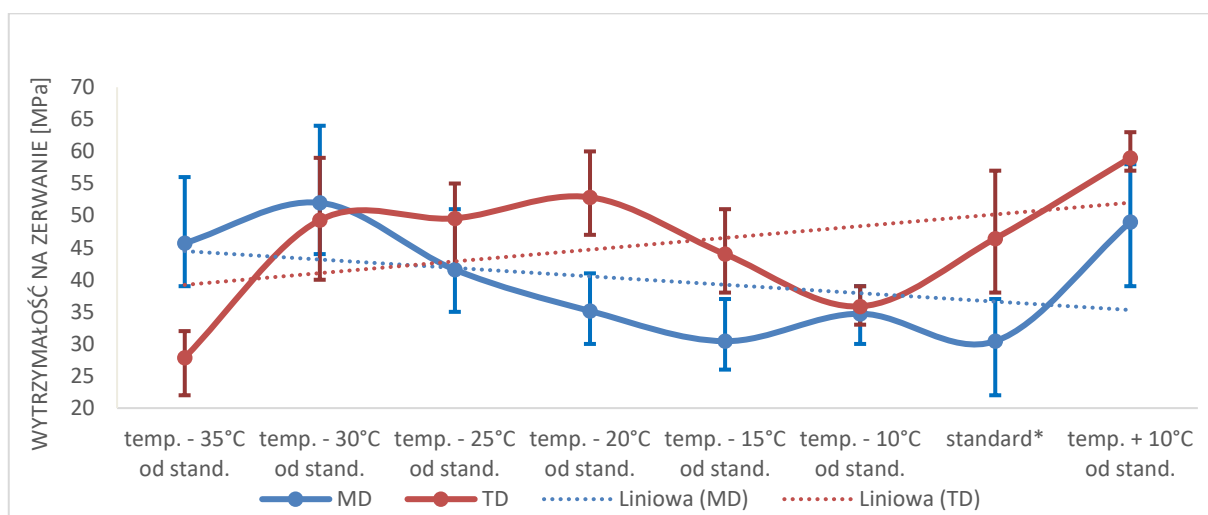
W ten sposób wytworzono 8 próbek folii wyprodukowanych na opisanych powyżej parametrach: jedną próbkę zgodnie z parametrami opisanymi w tabeli 5.9 oraz siedem próbek zgodnie z parametrami opisanymi w tabeli Tab. 5.10 (próba 1-6 oraz 8), ze zmienionymi nastawami temperatur procesu produkcyjnego. Próbki folii miały grubość 400 mikrometrów. Próbki te poddano następnie badaniom optycznym (zmętnieniu) oraz mechanicznym: wytrzymałości na rozciąganie w kierunku maszynowym (MD) i poprzecznym (TD), wydłużeniu przy zerwaniu w MD i TD, moduł Younga w MD i TD. Wyniki zostały przedstawione w tabeli (Tab. 5.11).

Tab. 5.11 Właściwości optyczne i mechaniczne wytworzonych próbek folii APET

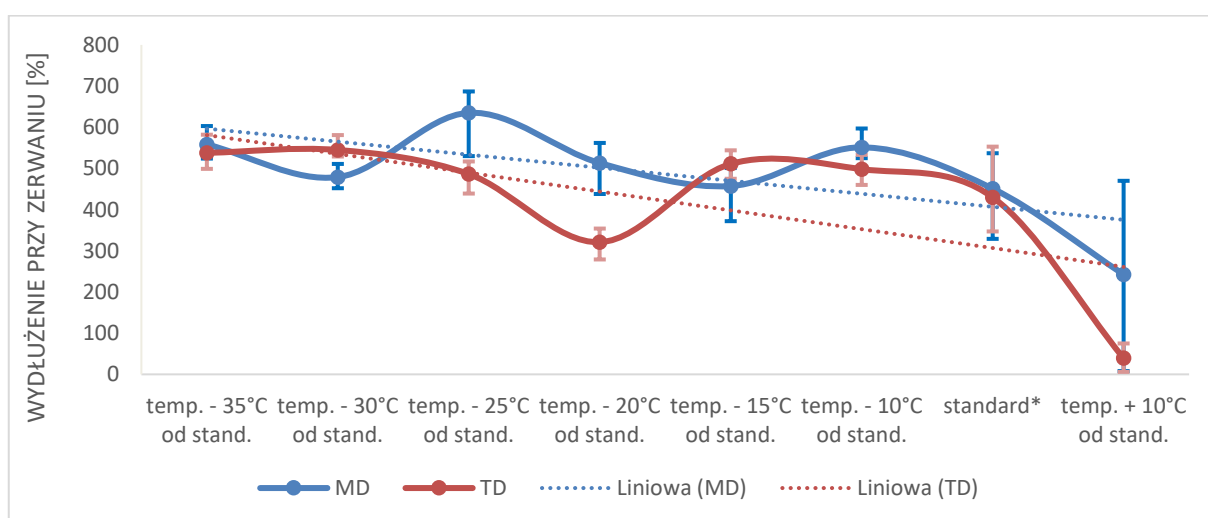
PRÓBA	Zamglenie [%]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]		Wydłużenie przy zerwaniu [%]		Moduł Younga [MPa]		Udarność [J]	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
1	2,88	46	28	558	538	1147	1175	0,161	0,152
2	2,64	52	49	479	545	1238	1232	0,162	0,158
3	2,62	42	50	635	486	1160	1204	0,185	0,181
4	2,93	35	53	513	321	1205	1220	0,181	0,163
5	2,58	30	44	457	511	1250	1202	0,163	0,185
6	2,45	35	36	551	498	1241	1195	0,190	0,167
Standard	2,42	30	46	451	430	1203	1222	0,184	0,159
8	2,62	49	59	243	39	1228	1180	0,201	0,159



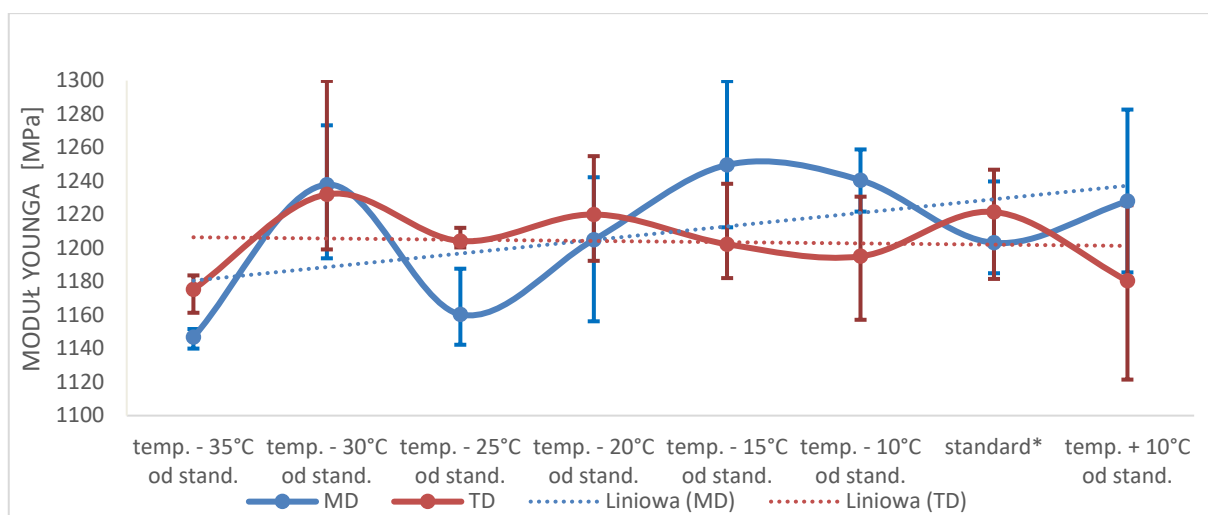
Rys. 5.16 Właściwości optyczne wytworzonych próbek folii APET.



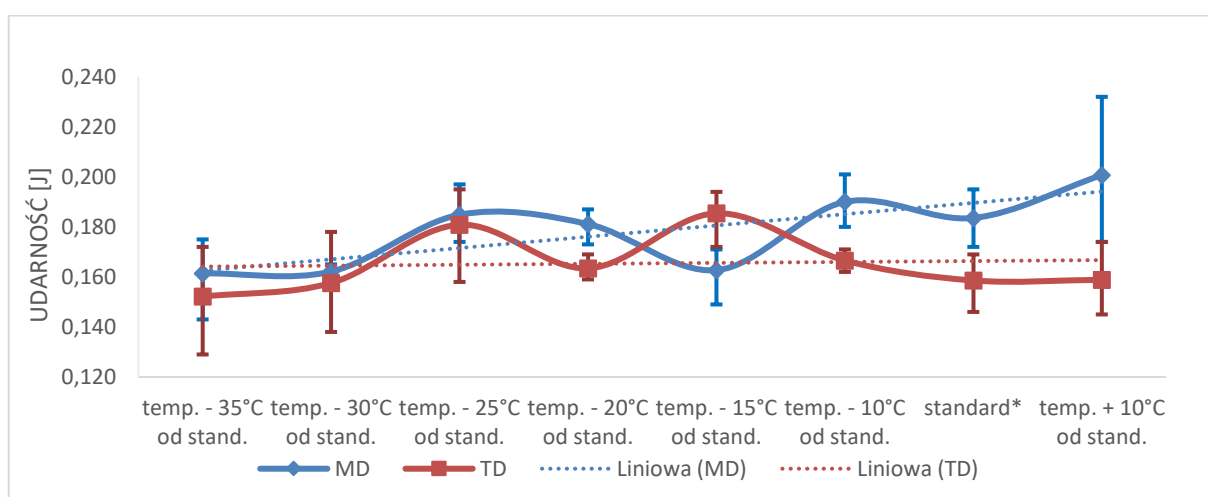
Rys. 5.17 Wytrzymałość na zerwanie wytworzonych próbek folii APET.



Rys. 5.18 Wydłużenie przy zerwaniu wytworzonych próbek folii APET.



Rys. 5.19 Moduł Younga wytworzonych próbek folii APET.



Rys. 5.20 Udarność wytworzonych próbek folii APET.

Analizy uzyskanych wyników badań wykazały istotny wpływ podwyższenia temperatury procesu o 10°C w stosunku do standardowej temperatury stosowanej w Eurocast. Folia z próby nr 8 podczas badania właściwości mechanicznych łamała się („pękała”), o czym świadczą niskie wyniki wydłużenia przy zerwaniu, zwłaszcza w kierunku poprzecznym (TD) wynoszące 39%. Tak niskie wyniki dyskwalifikują próbę jako możliwość stosowania w procesie technologicznym. Jednocześnie podwyższona temperatura procesu produkcyjnego nie miała istotnego wpływu na właściwości zmętnienia oraz pozostałe parametry mechaniczne. Obniżenie temperatury procesu o 35°C nie ma znaczącego wpływu na właściwości optyczne folii oraz wytrzymałość i wydłużenie przy zerwaniu. Otrzymane wartości są na zbliżonym poziomie. Zmiana temperatury poprzez obniżenie jej o 10-30°C, pozytywnie wpłynęła na właściwości udarowe folii. Badania dla folii oparto na serii składającej się z pięciu próbek dla każdej z prób. Pomiar wykonano w kierunku wytłaczania folii (MD) oraz w kierunku

poprzecznym (TD). Jak można zauważyć z tabeli (Tab. 5.11) oraz na wykresach (Rys. 5.16, Rys. 5.17, Rys. 5.18, Rys. 5.19, Rys. 5.20), największą wytrzymałością na zerwanie wykazała próba 2 z obniżoną temperaturą o 30°C, która wyniosła MD/TD = 52/49 MPa. Jest to wartość wyższa o 22/3 MPa w stosunku do folii wyprodukowanej na standardowych ustawieniach procesu produkcyjnego. Jednocześnie najlepsze parametry wydłużenia przy zerwaniu wykazała próba 3 z obniżoną temperaturą o 25°C, które wyniosły MD/TD = 635/486 MPa. Jest to wartość wyższa o 184/56 MPa w stosunku do folii wyprodukowanej na standardowych ustawieniach. Najwyższy moduł Younga wykazała próba 5 z obniżoną temperaturą o 15°C, która wyniosła MD/TD = 1250/1202 MPa. Jest to wartość wyższa w kierunku MD o 47 MPa i niższa w kierunku TD o 20 MPa w stosunku do folii wyprodukowanej przy standardowych ustawieniach. Natomiast najlepsze właściwości udarności uzyskano dla próby 3.

Analizując wszystkie wyżej zestawione wyniki badań można sformułować następujące wnioski:

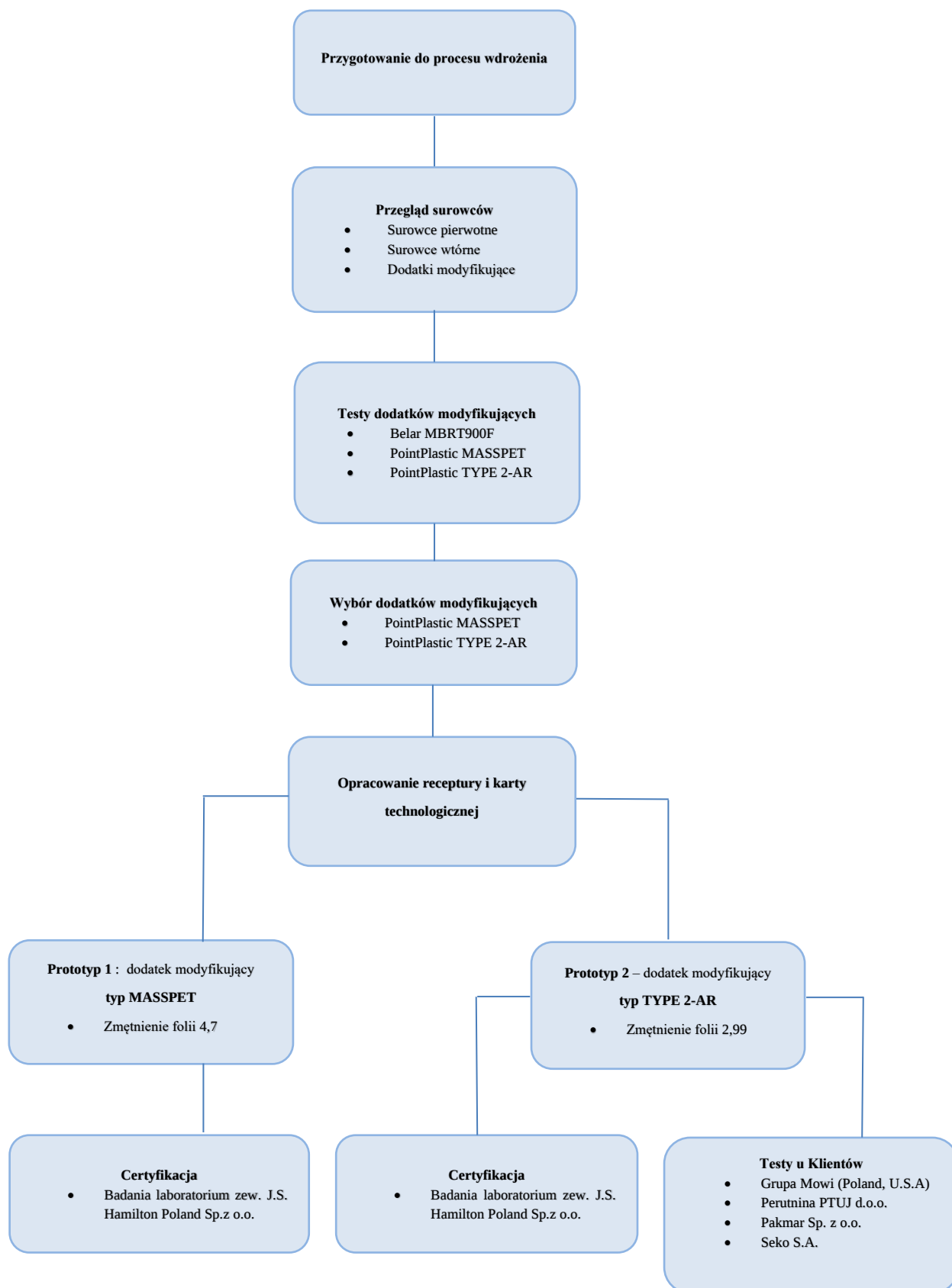
- Najlepszą wytrzymałość wykazała folia z próby nr 3.
- Najmniej obiecującym w perspektywie dalszych badań okazała się folia z próby 8, z podwyższoną temperaturą procesu produkcyjnego o 10°C. W tym przypadku wyniki udarności wskazują na kruchość (pękanie). Pozostałe parametry wytrzymałościowe (wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga oraz udarność) są na poprawnym poziomie. Jednak niskie właściwości wydłużenia przy rozciąganiu dyskwalifikują próbę jako możliwą do wdrożenia.
- Najkorzystniejszy stosunek parametrów folii i ekonomii (obniżenia kosztów procesu) wykazuje test nr 3, z obniżoną temperaturą procesu produkcyjnego o 25°C.
- Zmiana nastawy temperatury procesu produkcyjnego ma bezpośredni wpływ na obniżenie kosztów procesu, co jest związane z zastosowaniem niższych temperatur procesu technologicznego. Ma to bezpośredni wpływ na obniżenie zużycia energii elektrycznej o ok. 2% całkowitego zapotrzebowania linii produkcyjnej. Według danych za rok 2023 w przypadku dostawcy energii firmy PGE Obrót ślad węglowy wytworzonej 1MWh energii elektrycznej to 661,58kg CO₂. Przeliczając to na oszczędności wynikające z obniżenia temperatury procesu, a co za tym idzie zużycia energii elektrycznej w ciągu roku uwzględniając powyższe korekty temperatur można wyemitować do atmosfery o 200t mniej dwutlenku węgla, co wpisuje się w Europejską politykę Zielonego Ładu.

6. Prace wdrożeniowe

Przedmiotem prac wdrożeniowych było zastosowanie dostępnych na rynku pierwotnych i wtórnych surowców PET oraz modyfikatorów (ang. chain extenderów) w celu wytworzenia wielowarstwowych folii termoformowalnych typu APET o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych przy wykorzystaniu maksymalnej ilości materiałów wtórnych. Jako zastosowanie końcowe tego typu folii przewidziano wytworzenie opakowań do żywności przy wykorzystaniu technologii termoformowania. Testy końcowe zaplanowano bezpośrednio u producentów żywności na maszynach termoformujących typu FFS (ang. *Form fill seal*). Prace przeprowadzono według przygotowanego schematu przedstawionego na rysunku (Rys. 6.1).

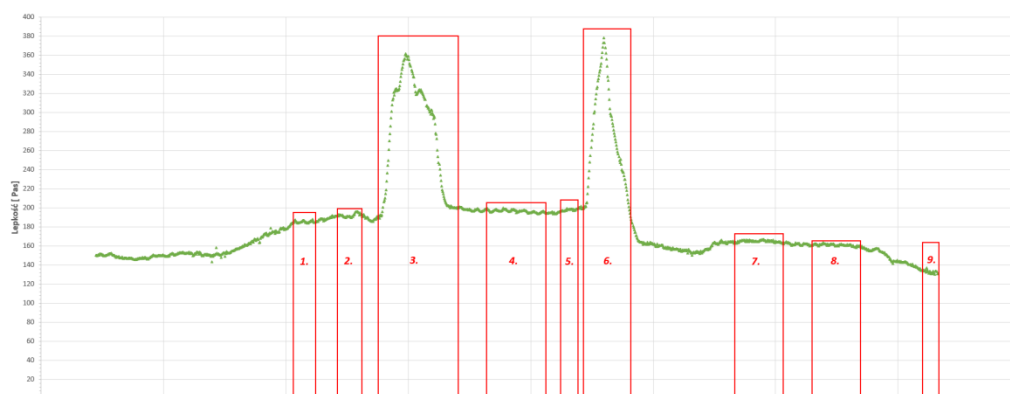
6.1 Przygotowanie do procesu wdrożenia modyfikowanej kalandrowanej folii APET

Prace o charakterze wdrożeniowym rozpoczęto poprzez dokonanie przeglądu dostępnych na rynku pierwotnych i wtórnych materiałów PET możliwych do wykorzystania w produkcji trójwarstwowych i pięciowarstwowych folii PET. Dla większości procesów przetwórstwa tworzyw polimerowych kluczowym aspektem decydującym o jakości otrzymanych wyrobów są właściwości reologiczne przetwarzanego materiału. Ponieważ jednak odzwierciedlenie warunków panujących w trakcie procesów technologicznych, jest niemożliwe dla standardowych urządzeń pomiarowych, takich jak: reometry rotacyjne lub kapilarne, dlatego istotny kierunkiem prac w dziedzinie rozwoju technik pomiaru właściwości polimerów jest opracowanie urządzeń pracujących w trybie in-line, gdzie lepkość mierzona jest bezpośrednio w trakcie procesu. Przykładem zastosowań tego typu układów jest między innymi proces technologiczny wytłaczania folii z politereftalanu etylenu, gdzie kluczowym wskaźnikiem skuteczności modyfikatora jest lepkość stopu mierzona za pomocą reometru/wiskozymetru zamontowanego w ciągu technologicznym. W pracach wstępnych wykonanych w ramach realizacji doktoratu wykorzystano kompozycje polimerowe składające się z materiałów pierwotnego PET, płatka PET lub mielonych preform PET oraz kompozycje z dodatkiem modyfikatorów (chain extenderów), a pomiary „in-line” realizowano na linii do wytłaczania folii płaskiej, gdzie zastosowany został wiskozymetr typu kapilarnego firmy Gneuss.



Rys. 6.1 Schemat procesu wdrożenia

Przykładowy przebieg pomiarów lepkości z zastosowaniem wiskozymetru in-line pokazano na rysunku (Rys. 6.2).



Rys. 6.2 Pomiary lepkości z zastosowaniem wiskozymetru Gneuss

Widoczna powyżej krzywa lepkości odzwierciedla zmiany właściwości reologicznych powodowane modyfikacją składu materiału wsadowego. Co jednak istotne wyraźny wzrost lepkości dla etapów 3 i 6 pomiarów, został uzyskany dzięki użyciu środków reaktywnych w postaci przedłużaczy łańcuchów. Zaletą tego typu środków jest możliwość ich stosowania bezpośrednio w trakcie przetwórstwa. Ze względu na swoją liniową budowę i niską masę cząsteczkową chain extendery wykazują wysoką mieszalność z większością poliestrów. Wpływa to na znaczne ograniczenie kosztów prowadzenia modyfikacji. Reakcja chemiczna pomiędzy łańcuchami polimerowymi modyfikowanego tworzywa, a grupami bocznymi w strukturze chain extendera prowadzi do wzrostu masy cząsteczkowej polimeru. Bezpośrednie odczyty lepkości przetwarzanego tworzywa pozwalają na natychmiastową weryfikację skuteczności danego modyfikatora i dalszą optymalizację składu kompozycji polimerowej. Tak więc, w przypadku wytłaczania reaktywnego PET zastosowanie pomiarów in-line okazuje się istotnym narzędziem pozwalającym na optymalizację składu kompozycji oraz kontrolę stabilności prowadzonego procesu.

W dalszym etapie na podstawie przeprowadzonych w części badawczej analiz :

- Wpływu rodzaju i ilości recyklatów na właściwości folii APET,
- Wpływu ilości modyfikatora – chain extendera na właściwości folii APET,
- Wpływu temperatury przetwórstwa sporządzonych kompozycji poliestrowych na ich właściwości wytrzymałościowe i funkcjonalne folii APET,

określone zostały surowce na bazie, których sporządzono receptury próbnych folii APET.

Przedstawione w części badawczej analizy pozwoliły na wstępny dobór parametrów technologicznych linii produkcyjnych folii APET, przedstawione w tabeli (Tab. 6.1) dla linii trójwarstwowej E3 i w tabeli (Tab. 6.2) dla linii pięciowarstwowej E7.

Opracowano również dla linii E7 i E3 pełne wstępne karty technologiczne, które zostały dołączone odpowiednio w (Załącznik 1) i (Załącznik 2).

Tab. 6.1 Parametry technologiczne linii E3

EKSTRUDER B - WYTŁACZARKA B																			
Nr strefy						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
TEMPERATURA [°C]				NASTAWA		295	295	295	295	285	285	275	275	275	275	275	245	245	
				RZECZY- WISTA	MIN	285	285	285	285	275	275	265	265	265	265	265	235	235	
					MAX	305	305	305	305	295	295	285	285	285	285	255	255		

Nr strefy						15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
TEMPERATURA [°C]				NASTAWA		275	270	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	
				RZECZY- WISTA	MIN	265	260	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265
					MAX	285	280	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285

PARAMETR		NASTAWA			
CIŚNIENIE EKSTRUDER B	RZECZY- WISTA	MIN	20	17	
		MAX		30	
OBROTY EKSTRUDER B	RZECZY- WISTA	MIN	150	130	
		MAX		185	

PARAMETR		NASTAWA			
CIŚNIENIE POMPA B	RZECZY- WISTA	MIN	20	20	
		MAX		25	
OBROTY POMPA B	RZECZY- WISTA	MIN	42	35	
		MAX		50	

EKSTRUDER A - WYTŁACZARKA A															
Nr strefy						30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
TEMPERATURA [°C]				NASTAWA		230	280	280	280	280	280	290	290	290	285
				RZECZY- WISTA	MIN	220	270	270	270	270	270	280	280	280	275
					MAX	240	290	290	290	290	290	300	300	300	295

Nr strefy						40	41	42	43	44	45	46	47
TEMPERATURA [°C]				NASTAWA		285	285	285	285	285	275	275	275
				RZECZY- WISTA	MIN	275	275	275	275	265	265	265	
					MAX	295	295	295	295	295	285	285	285

PARAMETR		NASTAWA			
CIŚNIENIE EKSTRUDER A	RZECZY- WISTA	MIN	28	20	
		MAX		35	
OBROTY EKSTRUDER A	RZECZY- WISTA	MIN	42	35	
		MAX		50	

PARAMETR		NASTAWA			
CIŚNIENIE POMPA A	RZECZY- WISTA	MIN	20	18	
		MAX		25	
OBROTY POMPA A	RZECZY- WISTA	MIN	23	18	
		MAX		35	

GŁOWICA															
Nr strefy						79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
TEMPERATURA [°C]				NASTAWA		260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
				RZECZY- WISTA	MIN	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
					MAX	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270

Nr strefy						90	91	92	93	94	95	96	97	98
TEMPERATURA [°C]				NASTAWA		260	260	260	260	260	260	260	260	260
				RZECZY- WISTA	MIN	250	250	250	250	250	250	250	250	260
					MAX	270	270	270	270	270	270	270	270	280

SEKCJA CYLINDRÓW (PARAMETRY KALANDRÓW)														
Modyfikacja folii		Klin wlotu [mm]	Synchronizm Pompy "B"/"C"	Klin wyloyu [mm]	GRUBOŚĆ FOLII [mm]	Temp. CYLINDRÓW								
						WŁOT	CENTRALNY	WYŁOT						
NN	MIN	0,05	0,448	2	≥200	15÷20	15÷22	27÷32						
	MAX	0,68				15÷21	15÷33							
OA	MIN	0,05	0,448	2	≥200	15÷22	15÷24	27÷34						
	MAX	0,68				15÷23	15÷25	27÷35						

Tab. 6.2 Parametry technologiczne linii E7

EKSTRUDER B - WYTŁACZARKA B																					
Nr strefy						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
TEMPERATURA [°C]				NASTAWA		295	295	295	295	285	285	275	275	275	275	275	245	245			
				RZECZY- WISTA	MIN	285	285	285	285	275	265	265	265	265	265	235	235				
					MAX	305	305	305	305	295	295	285	285	285	285	255	255				
Nr strefy						15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	
TEMPERATURA [°C]				NASTAWA		275	270	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	
				RZECZY- WISTA	MIN	265	260	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265
					MAX	285	280	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285
PARAMETR		NASTAWA																			
CIŚNIENIE EKSTRUDER B	RZECZY- WISTA	MIN	27	MAX	18																
				40																	
OBROTY EKSTRUDER B	RZECZY- WISTA	MIN	183	MAX	170																
				200																	
PARAMETR		NASTAWA																			
CIŚNIENIE POMPA B	RZECZY- WISTA	MIN	20	MAX	20																
				25																	
OBROTY POMPA B	RZECZY- WISTA	MIN	42	MAX	35																
				50																	
EKSTRUDER C - WYTŁACZARKA C																					
Nr strefy						48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61		
TEMPERATURA [°C]						NASTAWA		295	295	295	295	275	275	275	275	275	275	220	220		
						RZECZY- WISTA	MIN	285	285	285	285	285	265	265	265	265	265	265	265	210	210
							MAX	305	305	305	305	305	285	285	285	285	285	285	285	230	230
Nr strefy						62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75		
TEMPERATURA [°C]						NASTAWA		260	260	280	280	280	280	270	270	265	265	265	265		
						RZECZY- WISTA	MIN	250	250	270	270	270	270	260	260	255	255	255	255	255	
							MAX	270	270	290	290	290	290	290	280	280	275	275	275	275	275
Nr strefy						76	77	78													
TEMPERATURA [°C]						NASTAWA		265	265	265											
						RZECZY- WISTA	MIN	255	255	255											
							MAX	275	275	275											
PARAMETR		NASTAWA																			
CIŚNIENIE EKSTRUDER C	RZECZY- WISTA	MIN	45	MAX	40																
				55																	
OBROTY EKSTRUDER C	RZECZY- WISTA	MIN	210	MAX	190																
				230																	
PARAMETR		NASTAWA																			
CIŚNIENIE POMPA C	RZECZY- WISTA	MIN	20	MAX	20																
				25																	
OBROTY POMPA C	RZECZY- WISTA	MIN	38,5	MAX	35																
				50																	
EKSTRUDER A - WYTŁACZARKA A																					
Nr strefy						30	31	32	33	34	35	36	37	38	39						
TEMPERATURA [°C]						NASTAWA		230	280	280	280	280	290	290	290	285					
						RZECZY- WISTA	MIN	220	270	270	270	270	280	280	280	275					
							MAX	240	290	290	290	290	290	300	300	300	295				
Nr strefy						40	41	42	43	44	45	46	47								
TEMPERATURA [°C]						NASTAWA		285	285	285	285	285	275	275	275						
						RZECZY- WISTA	MIN	275	275	275	275	275	265	265							
							MAX	295	295	295	295	295	285	285							
PARAMETR		NASTAWA																			
CIŚNIENIE EKSTRUDER A	RZECZY- WISTA	MIN	28	MAX	20																
				35																	
OBROTY EKSTRUDER A	RZECZY- WISTA	MIN	42	MAX	35																
				50																	
PARAMETR		NASTAWA																			
CIŚNIENIE POMPA A	RZECZY- WISTA	MIN	20	MAX	18																
				25																	
OBROTY POMPA A	RZECZY- WISTA	MIN	23	MAX	18																
				35																	
GŁOWICA																					
Nr strefy						79	80	81	82	83	84	85	86	87	88						
TEMPERATURA [°C]						NASTAWA		260	260	260	260	260	260	260	260	260					
						RZECZY- WISTA	MIN	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250				
							MAX	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270			
Nr strefy						90	91	92	93	94	95	96	97	98							
TEMPERATURA [°C]						NASTAWA		260	260	260	260	260	260	260	260						
						RZECZY- WISTA	MIN	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250				
							MAX	270	270	270	270	270	270	270	270	270	280				
SEKCJA CYLINDRÓW (PARAMETRY KALANDRÓW)																					
Modyfikacja folii			Klin wlotu [mm]		Synchronizm Pompy "B" / "A"		Synchronizm Pompy "B" / "C"		GRUBOŚĆ FOLII [µm]	Temp. CYLINDRÓW [°C]											
										WLOT (WEJŚCIOWY)	CENTRALNY (MASTER)	WYLOT									
APET PRELIMINARY FILM			MIN	0,01	0,510		0,68		<200	23 (20-25)			45 (40-45)		23 (20-25)						
			MAX	0,3						≥200											

6.2 Stosowane materiały

W pracach wdrożeniowych zostały wykorzystane surowce pierwotne, wtórne i dodatki modyfikujące pochodzące od kwalifikowanych dostawców umieszczonych w tabeli (

Tab. 6.3).

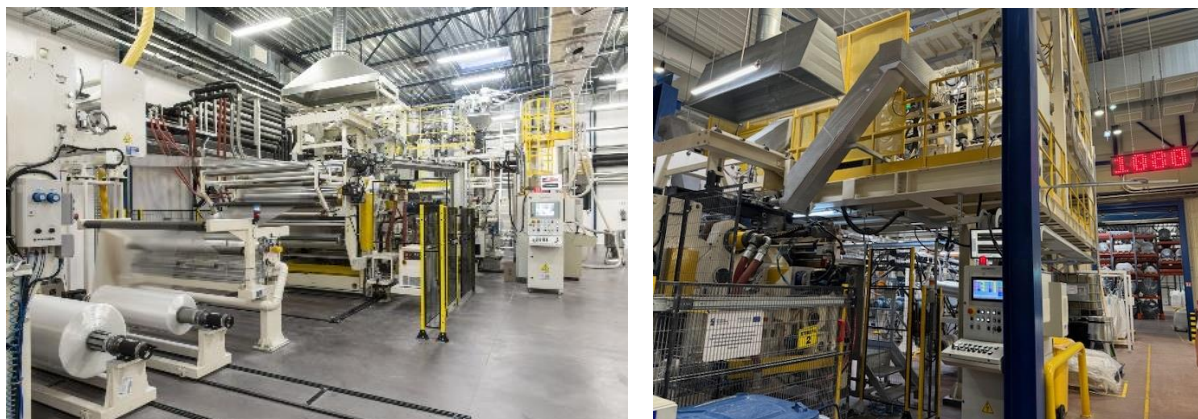
Tab. 6.3 Lista kwalifikowanych dostawców.

Typ surowca PET	Symbol	Właściwości							
		Lepkość [dl/g]	Gęstość [g/cm ³]	Zawartość wilgoci	PCV	Poliolefiny	Papier	Metal	Inne tworzywa
Surowiec pierwotny	PET Ramapet N1 (Indorama)	0,8 ±0,02	1,39 – 1,4	<0,3	-	-	-	-	-
	PET Neopet 80 (NeoGroup)	0,8 ±0,02	1,34	-	-	-	-	-	-
	PET APE 80 (Hertex)	0,8 ±0,02	1,38 – 1,42	-	-	-	-	-	-
Surowiec wtórny	PET flake transparent (Aloxe)	-	-	<0,1	≤20	≤50	≤10	≤20	≤50
	PET flake Baltija Clear	0,78 ±0,02	-	<0,1	0	≤50	≤20	≤20	≤50
	PET flake Indorama	-	-	1	50	50	-	10	-
	PET flake Rhenus	-	-	<1	<10	<50	<50	<10	-
	PET flake Veolia CleanPet WF SE	0,74 ±0,03	-	<1	≤10	≤30	-	≤10	-
	PET flake Petaló	>0,7	-	<0,6	<30	<10	0	<10	-
Dodatek poślizgowo - antyblokingowy	Sukano TdcS415	-	-	-	-	-	-	-	-
	ABSL PET 9277	-	-	-	-	-	-	-	-
	Luvobatch PET SA/AB 5501	-	1,37	-	-	-	-	-	-
	ASA 1041 ST Slip/AB	0,8	-	-	-	-	-	-	-
-Dodatek modyfikujący	MassPET 287R (PointPlastic)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Belar S.r.L. MBRT900F	-	-	-	-	-	-	-	-
	2AR (PointPlastic)	-	-	-	-	-	-	-	-

Zgodnie z wewnętrzną procedurą firmy, każdy potencjalny dostawca musi przedstawić komplet dokumentacji (certyfikaty, specyfikacje techniczne). Po jej pozytywnej ocenie zostaje wpisany na listę kwalifikowanych dostawców i w zależności od posiadanych certyfikatów podlega audytowi i/lub testowi identyfikowalności (traceability test) minimalnie raz na okres 3 lat. Karty z właściwościami wybranych w recepturach testowych i użytych materiałów zostały załączone (Załącznik 3).

6.3 Opis linii technologicznej

W ramach prac wdrożeniowych do wytworzenia prototypów folii APET metodą kalandrowania wytypowano dwie linie produkcyjne o symbolu E3 i E7 (Rys. 6.3).

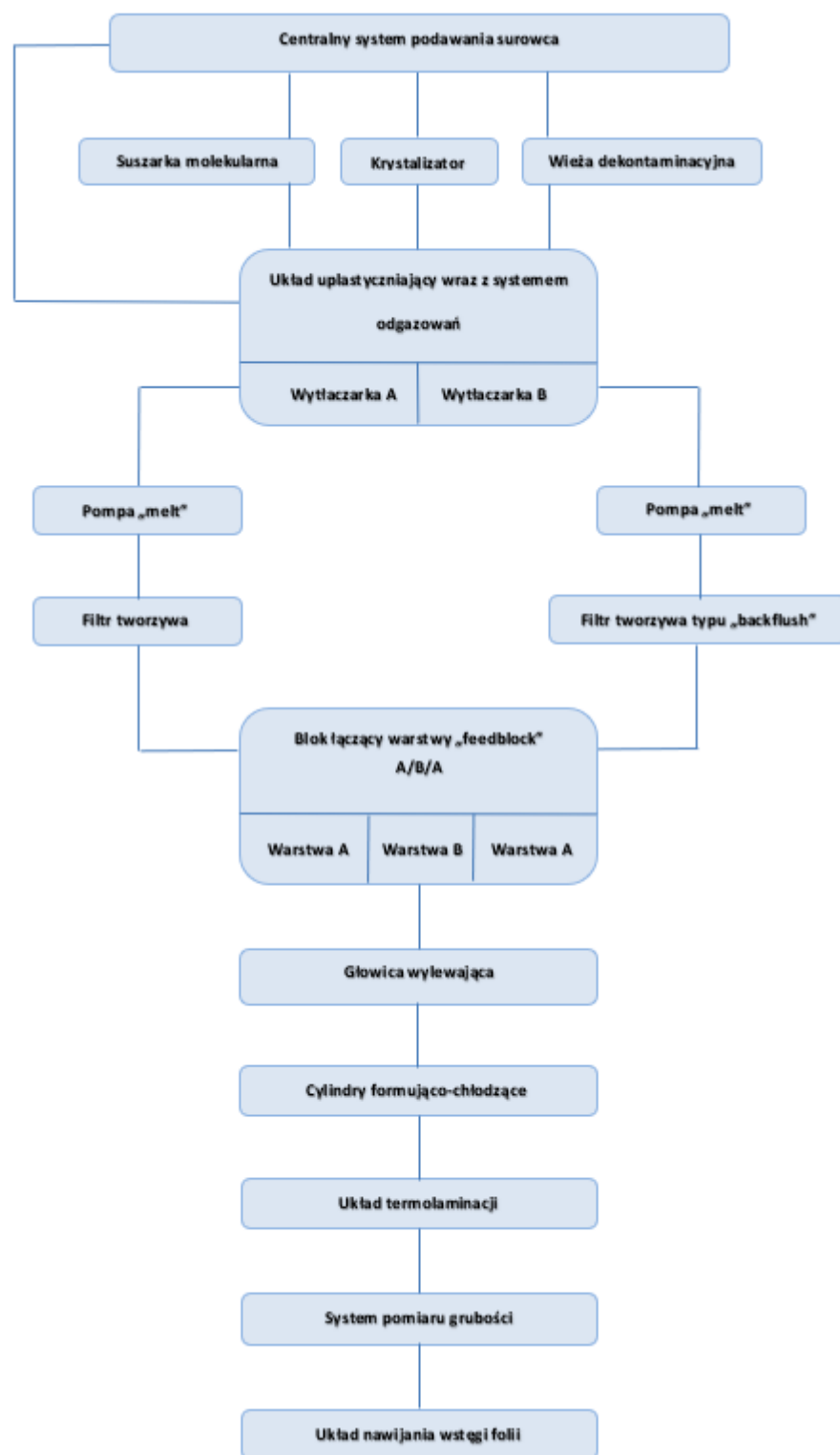


Rys. 6.3 Linia do produkcji folii APET (E3) i (E7)

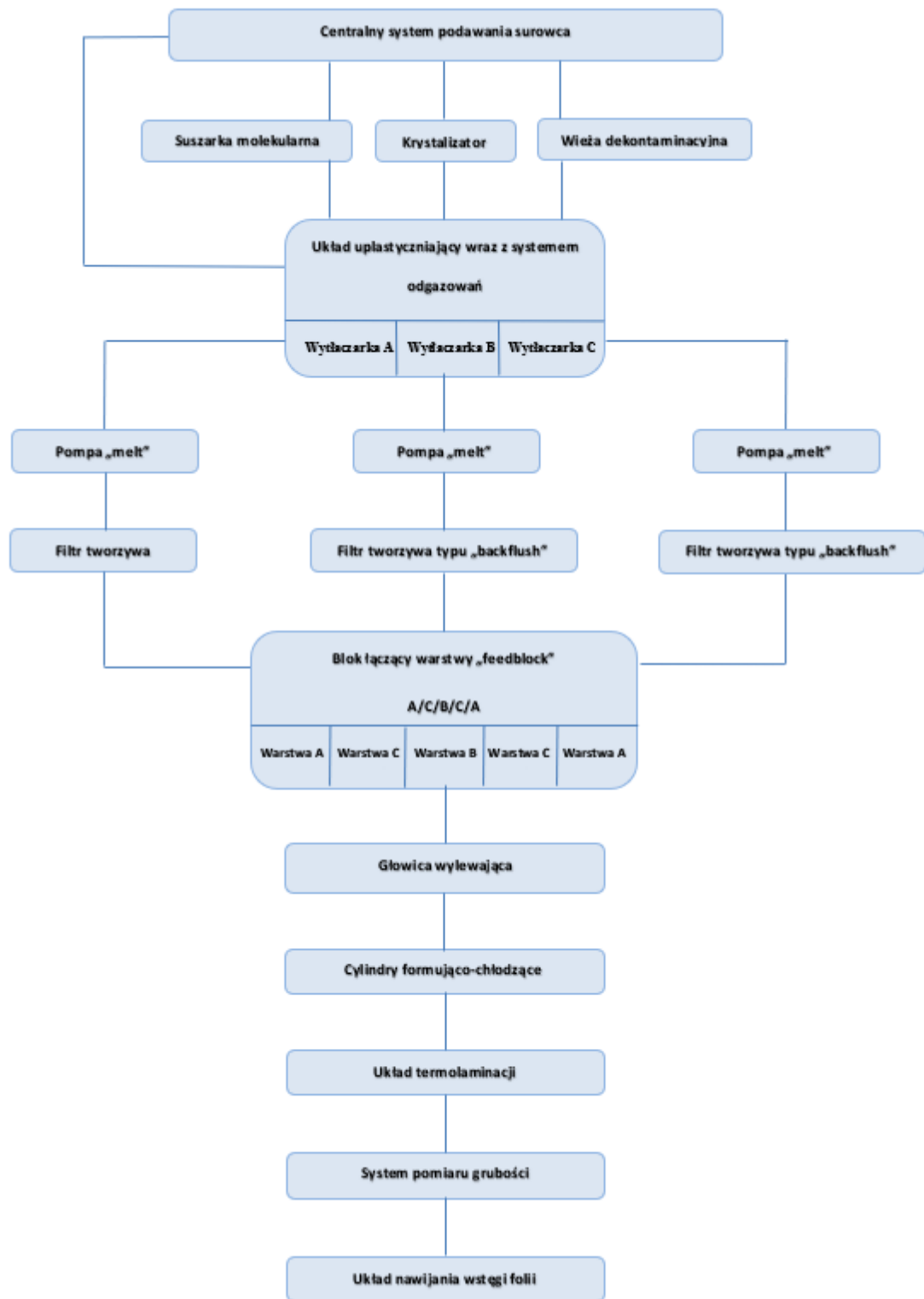
Linia E3 została zakupiona jako pierwsza linia do produkcji folii APET i uruchomiona w firmie Eurocast Sp. z o.o. w 2008 roku. Druga linia o symbolu E7 została zakupiona i uruchomiona w 2018 roku.

Główne różnice w specyfikacji technicznej obu linii to:

- Ilość układów uplastyczniających (wytłaczarek ślimakowych), gdzie w przypadku linii E3 są to dwa układy A/B (Rys. 6.4), a w przypadku linii E7 są to trzy układy A/B/C (Rys. 6.5),
- Ilość warstw folii, dla E3 folia max. trzywarstwowa o strukturze warstw A/B/A, a dla linii E7 folia max. pięciwarstwowej o strukturze warstw A/C/B/C/A.
- Max. wydajność linii : E3 – 800kg/h, E7- 1500kg/h,



Rys. 6.4 Schemat blokowy linii E3



Rys. 6.5 Schemat blokowy linii E7

Dostawcą linii był włoski producent maszyn do wytwarzania folii z tworzyw sztucznych firma Costruzioni Meccaniche Luigi Bandera SpA,. Firma ta do dnia dzisiejszego dostarczyła i

uruchomiła w firmie Eurocast sp. z o.o. pięć kompletnych linii różniących się szerokością wylewu, wydajnością i rozwiązaniami technologicznymi. Oprócz linii do produkcji folii sztywnych APET firma ta dostarczyła do fabryki Eurocast specjalistyczną linię do produkcji folii polietylenowej (PE) metodą rozdmuchu. Produkt ten jest wykorzystywany do wytwarzania laminatów APET/PE metodą termolaminacji bezpośrednio podczas produkcji folii APET na pięciu dostępnych liniach. Warstwa folii PE w laminacie pozwala na uzyskanie właściwości zgrzewalnych opakowania, a także w przypadku zastosowania folii barierowej dodatkowych właściwości barierowych.

W związku z podobieństwem rozwiązań w dalszej części opisu przedstawiono linię E3. Na przestrzeni lat linia E3 została wielokrotnie modernizowana i wyposażona w wiskozymetr umożliwiający wykonywanie pomiarów w trybie ciągłym firmy Gneuss (Rys. 6.6).

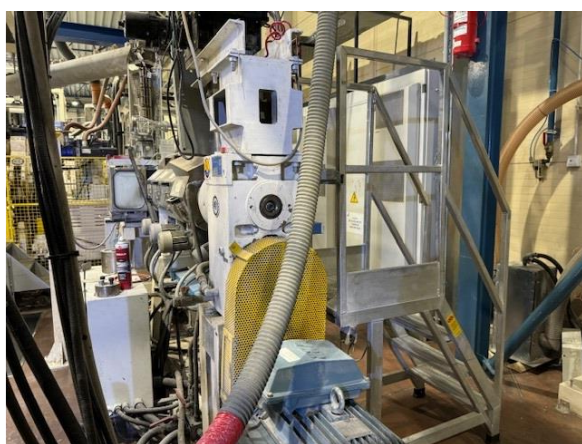


Rys. 6.6 Wiskozymetr Gneuss

Linia E3 posiada dwie niezależne wylączarki ślimakowe (Rys. 6.7), umożliwiające produkcję trójwarstwowej folii APET w zakresie grubości 0,15mm do 0,8mm w konfiguracji ABA oraz

AB przy całkowitej wydajności 800kg/h. Podczas przeprowadzanych prób zastosowano konfigurację ABA o procentowej strukturze warstw 12,5%/75%/12,5%, gdzie:

- A oznacza wytłaczarkę jednoślindakową o średnicy 50mm i współczynniku L/D 30 produkującą obie warstwy zewnętrzne folii tylko przy udziale surowca pierwotnego poddanego procesowi suszenia w suszarce molekularnej firmy Plastic System. Temperatura suszenia surowca wynosi 157°C (zakres 145-170°C) przez czas 9-12h.
- B oznacza współbieżną wytłaczarkę dwuślindakową o średnicy 85mm i współczynniku L/D 42 wytłaczającą wewnętrzną (rdzeniową) warstwę folii.



Rys. 6.7 Wytłaczarki ślimakowe A i B

Wytłaczarka dwuślindakowa jest wyposażona w układ odgazowań (Rys. 6.8) wykorzystujący podciśnienie do usunięcia wilgoci i lotnych związków z surowca w trakcie procesu ekstruzji. Ma to podstawowe znaczenie dla poprawy właściwości mechanicznych i przydatności do kontaktu z żywnością folii zwłaszcza przy wykorzystaniu surowców wtórnych. Maksymalna zawartość wilgoci w surowcu podawanym do wytłaczarki wynosi 0,7-1%.



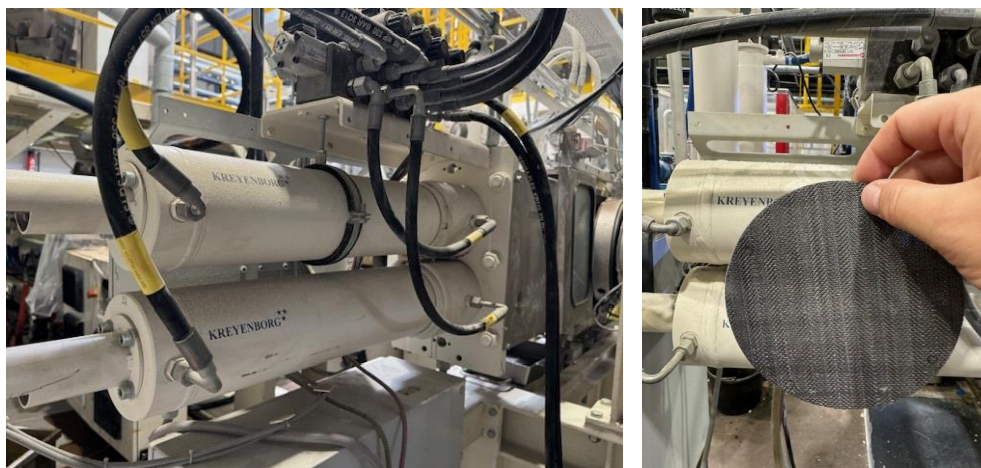
Rys. 6.8 Układ odgazowań wytłaczarki B

Dodatkowym rozwiązaniem technologicznym dla linii E3 umożliwiającym spełnienie wymagań higienicznych i chemicznych dla produkowanych wyrobów do kontaktu z żywnością jest zastosowanie w układzie przygotowania i podawania surowca wieży dekontaminacyjnej produkcji firmy Viscotec typ deCON 50 (Rys. 6.9). W urządzeniu deCON 50 surowiec wtórny jest ogrzewany poniżej jego temperatury topnienia przy jednoczesnym utrzymywaniu się powyżej temperatury zeszklenia. W tej temperaturze następuje spowolnienie procesu degradacji termicznej, polimer jest dalej zagęszczany, a masa molowa wzrasta, podczas gdy zanieczyszczenia są usuwane poprzez próżnię lub przepłukiwane gazem obojętnym. Urządzenie i proces technologiczny jest zarejestrowany w Europejskim Urzędzie ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) pod numerem RECYC0111 i umożliwia produkcję folii do kontaktu z żywnością na bazie surowców wtórnych nawet przy 100% ich zawartości.



Rys. 6.9 Wieża dekontaminacyjna deCON 50

Urządzeniem wspomagającym przetwórstwo surowców wtórnych jest samooczyszczający filtr firmy Kreyenborg typu K-SWE-125-4K-75 (Rys. 6.10) umożliwiający odseparowanie części stałych zanieczyszczeń za pomocą wkładów wykonanych z siatki nierdzewnej o średnicy otworów 0,04mm. Filtr posiada funkcję „backflush” pozwalającą w trakcie pracy na oczyszczenie wkładu filtra za pomocą ciśnienia wstecznego tworzywa bez wpływu na ciągłość produkcji i jakość produkowanej folii.



Rys. 6.10 Filtr tworzywa firmy Kreyenborg

Roztopiony i wymieszany surowiec po przejściu układów filtracji jest kierowany do pomp zębatych (ang. *Melt pump*) producenta firmy Xaloy, których zadaniem jest stabilizacja ciśnienia przed podaniem do bloku łączącego warstwy folii (ang. *Feedblock*). W tym bloku następuje ustalenie i uformowanie struktury warstw przed podaniem do głowicy wylewającej. Pozwala on na zmianę struktury folii (ABA, AB, BBB) w zależności od zamontowanego wkładu (ang. *Selector plug*). Możliwa jest także regulacja grubości każdej z warstw. Zakres ustawienia grubości warstw to 7,5-12,5%/85-75%/7,5-12,5% dla struktury A/B/A. Producentem bloku łączącego i głowicy wylewającej (Rys. 6.11) jest w przypadku linii E3 firma Farcon.

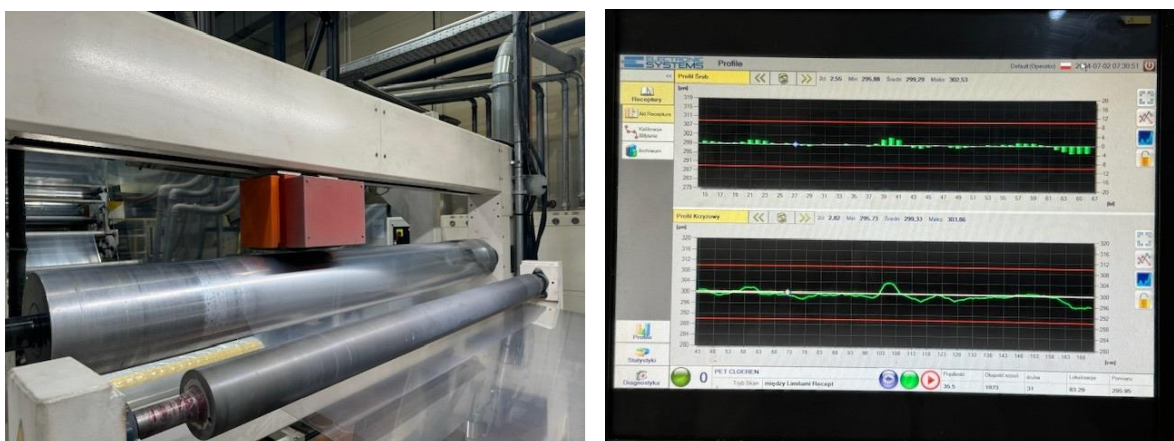


Rys. 6.11 Blok łączący warstwy i głowica wylewająca

Za pomocą głowicy wylewającej ręcznie regulowana jest ilość wylewanego tworzywa pomiędzy dwa cylindry formująco-chłodzące, gdzie prędkość obrotu cylindra wejścia jest obniżona w stosunku do cylindra master o 4% (zakres 3,5-4,5%). Temperatura cylindra master

wynosi 43°C (zakres (40 -45°C), a temperatura cylindra wejściowego wynosi 23°C w zakresie (20-25°C) i następnie podawana jest przez system wałków do układu nawijającego.

Temperatury głowicy ustawione są na poziomie 260°C (w tolerancji +/- 10°C). Regulacja odbywa się za pomocą 62 śrub nastawnych, co umożliwia uzyskanie równomiernego gwarantowanego profilu grubości folii w tolerancji od +/-1% do +/-6%. Przyjmuje się spadek procentowy tolerancji wraz ze wzrostem grubości. Odczyt profilu grubości w zakresie pełnej szerokości jest wykonywany w cyklu ciągłym za pomocą urządzenia firmy Electronic System (Rys. 6.12) wyposażonego w czujnik pojemnościowy.



Rys. 6.12 Pomiar profilu grubości

W zależności od końcowego zastosowania folii w trakcie procesu „kalandrowania” czyli formowania i schładzania folii na wałkach chłodzących można dokleić specjalistyczną folię PE z warstwą adhezyjną wykorzystując proces termolaminacji (Rys. 6.13). Pozwala to na uzyskanie dla wyrobu gotowego właściwości zgrzewalnych (efekt peel lub seel) oraz w przypadku użycia barierowej folii PE znacząco lepszych właściwości barierowych pozwalających na wydłużenie terminu przydatności do spożycia zapakowanego wyrobu.

W przypadku specjalnych zastosowań folii do automatycznych urządzeń pakujących wyroby w gotowe „tacki” klienci często wymagają dodatkowego obniżenia współczynnika tarcia. Wykonuje się to przy pomocy dodatkowego modułu maszyny systemu silikonowania, gdzie na folię z jednej lub obu stron nakładana i suszona jest warstwa silikonu, co zapewnia znaczące obniżenie współczynnika tarcia COF (ang. Coefficient of friction). W ten sposób zabezpiecza się gotowe „tacki” przed blokowaniem się w automatycznych urządzeniach podających.



Rys. 6.13 Układ termolaminacji

Końcowym etapem produkcji folii na linii E3 jest układ nawijania (Rys. 6.14), który pozwala na :

- Odcięcie brzegów folii będących technologicznie poza dopuszczalnym zakresem tolerancji grubości,
- Podzielenie szerokości folii na maksymalnie 3 użytki,
- Nawinięcie nawojów folii na papierowe gilzy o średnicy 76mm/152mm wg. zamówionej średnicy lub metrów bieżących,



Rys. 6.14 Układ nawijania folii

Kolejnym procesem po wyprodukowaniu folii jest jej konfekcjonowanie na maszynie przewijarko-krajarce (Rys. 6.15).



Rys. 6.15 Przewijarko-krajarka firmy Eutrolog

Urządzenie to pozwala na docięcie nawojów folii zgodnie z zamówieniem klienta, optyczną kontrolę jakości wyprodukowanej folii przy pomocy skanera oraz oczyszczenie wstęgi za pomocą podciśnieniowego systemu oczyszczania.

6.4 Opis technologii wytworzenia prototypu kalandrowanej folii PET ze zdefiniowaną zawartością modyfikatora i ewentualnych napelniaczy.

Rozpoczynając proces wytworzenia prototypu folii zamówiono surowce zgodnie z tabelą (Tab. 6.4).

Tab. 6.4 Lista wykorzystanych surowców

Typ surowca PET	Symbol	Właściwości							
		Lepkość [dl/g]	Gęstość [g/cm ³]	Zawartość wilgoci	PCV	Poliolefiny	Papier	Metal	Inne tworzywa
Surowiec pierwotny	PET Ramapet N1 (Indorama)	0,8 ±0,02	1,39 – 1,4	<0,3	-	-	-	-	-
Surowiec wtórny	PET flake transparent (Aloxe)	-	-	<0,1	≤20	≤50	≤10	≤20	≤50
Dodatek poślizgowo - antyblokingowy	Sukano TdcS415	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodatek modyfikujący	MassPET 287R (PointPlastic)	-	-	-	-	-	-	-	-
	2AR (PointPlastic)	-	-	-	-	-	-	-	-

Parametry techniczne zamówionych surowców sprawdzono na zgodność z przesłanymi przez dostawców specyfikacjami technicznymi (Załącznik 3) i raportami jakościowymi dostarczonych partii surowca.

Dla dostarczonych surowców pierwotnych i wtórnych wykonano wewnętrzne badania laboratoryjne :

- Badanie zawartości wilgoci,
- Badanie spektrofotometryczne zawartości zanieczyszczeń (wyłącznie dla surowców wtórnych),

Badanie zawartości wilgoci wykonane zostało zgodnie z wewnętrzną procedurą MB/MW/16. Pomiar wilgoci odbywa się na podstawie pomiaru strat masy dla próbki o masie 10g podczas jej ogrzewania przy wykorzystaniu wago-suszarki firmy Radwag typu MA X2.IC.A (Rys. 6.16). Częstotliwość badań jest wykonywana według wewnętrznego harmonogramu badań surowca.



Rys. 6.16 Wagosuszarka MA X2.IC.A

Dla zbadanych próbek wykazano wartości wilgoci na poziomie :

- PZ/00787/0201/11/2023 - 0,88% : płatek PET,
- PZ/00789/0201/11/2023 - 0,08% : granulat PET,
- PZ/00274/0201/04/2023 - 0,10% : granulat PET,
- PZ/00245/0201/04/2023 - 0,79% : płatek PET,

Przeprowadzone badania potwierdziły dla badanych próbek zgodność parametru wilgoci poniżej wartości dopuszczalnej określonej w specyfikacji technicznej dostawcy (Załącznik 3) czyli poniżej 1% dla surowców wtórnych (płatek PET) i poniżej 0,3% dla surowców pierwotnych (granulat PET).

Badanie spektrometryczne zawartości zanieczyszczeń wykonuje się zgodnie z wewnętrzną procedurą MB/MW/23. Celem badania jest określenie zawartości wtrąceń innych niż PET typów materiałów w tworzywie wtórnym używanym do produkcji folii APET. Badanie wykonuje się przy pomocy stacjonarnego spektrometru firmy GUT GmbH typ sIRoPAD (Rys. 6.18) w modelu matematycznym rozpoznawania ALL opartym na strukturze sieci neuronowych. Inowacyjne urządzenie bazuje na czujniku bliskiej podczerwieni (NIR).

Przeprowadzone badania potwierdziły dla badanych próbek zgodność ilości i rodzaju zanieczyszczeń poniżej wartości dopuszczalnej określonej w specyfikacji technicznej dostawcy (Załącznik 3). Przebadane zostały dwie dostawy surowca : PZ/00787/0201/11/2023, PZ/00245/0201/04/2023. Dla zbadanych próbek wykazano zgodność ilości zanieczyszczeń (Rys. 6.17, Tab. 6.5). Badania oznaczone znakiem (-) oznaczają nie rozpoznane surowce, które zgodnie z wiedzą technologiczną reprezentują zanieczyszczenia w postaci pyłów, co w przypadku zastosowanej technologii nie ma wpływu na jakość wyrobu finalnego.

Type	Counter	in %
- -	23732	0.0000
+ PET	184648	99.9989
- ---	366	0.0000
+ PES	2	0.0011

Info: WWWXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
WWWXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
WWWXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

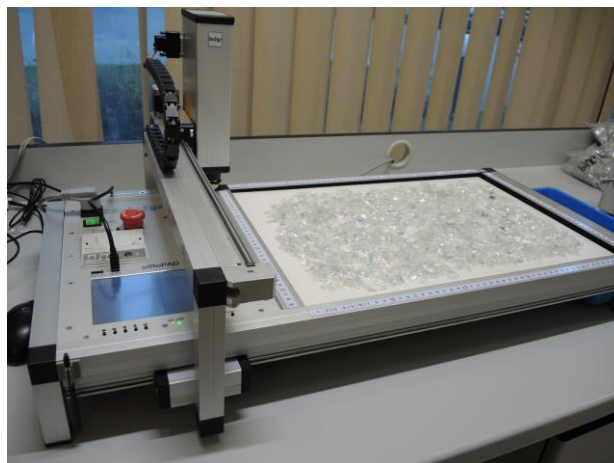
Date: 01.12.23 06:50

ScnSpd	3	LowLim	22	Ovflim	300
ScnVal	4	LightD	100	SigQua	0
Model	ALL	Size	1520	StepX	3

X
Signature _____

Tab. 6.5 Wyniki badań zanieczyszczeń surowca wtórnego.

Badany surowiec	Data badania / PZ	Zanieczyszczenie / Surowiec PET	Ilość	Zawartość procentowa [%]
PET Flakes Clear Aloxe	01.12.2023 / PZ/00787/0201/11/2023	PET	184648	99,9989
		PES	2	0,0011
		(-)	24098	-
PET Flakes Clear Aloxe	27.04.2023 / PZ/00245/0201/04/2023	PET	189658	99,9968
		PES	6	0,0032
		(-)	12692	-



Rys. 6.18 Spektrometr sIRoPAD

Surowce wtórne i surowiec pierwotny zostały dostarczone w opakowaniach typu big-bag i podane do maszyny przy wykorzystaniu wież rozładowniczych i centralnego systemu podawania surowca (Rys. 6.19).



Rys. 6.19 Centralny system podawania – surowiec pierwotny i płatek PET

Wszystkie dodatki ze względu na mały procent dozowania zostały podane bezpośrednio przy linii przy pomocy podciśnieniowego systemu linii E3 (Rys. 6.20).



Rys. 6.20 System podawania bezpośredni - dodatki modyfikujące

6.4.1 Test numer 1

W ramach prac wdrożeniowych w miesiącu maju 2023 przygotowano dwie receptury dla dwóch nawojów próbnych folii APET przedstawione w tabeli (Tab. 6.6).

Tab. 6.6 Skład recepturowy nawojów próbnych folii APET

Typ folii	Warstwa	Surowiec	Dozowanie [%]	Surowiec	Dozowanie [%]
FOLIA APET 100% VIRGIN	A	VIRGIN PET ¹	98	Dodatek SLAB ³	2
	B	VIRGIN PET ¹	100	-	-
	C	VIRGIN PET ¹	100	-	-
PROTOTYP 1 FOLII APET	A	VIRGIN PET ¹	98	Dodatek SLAB ³	2
	B	PET FLAKES ²	99	Dodatek modyfikujący ⁴	1
	C	PET FLAKES ²	99	Dodatek modyfikujący ⁴	1

Opis surowców :

1.VIRGIN PET : Indorama Ventures typ RAMAPET N1(S)

2.PET FLAKES : Aloxe typ rPET FLAKES CLEAR

3. Dodatek SLAB : Sukano typ dc S415

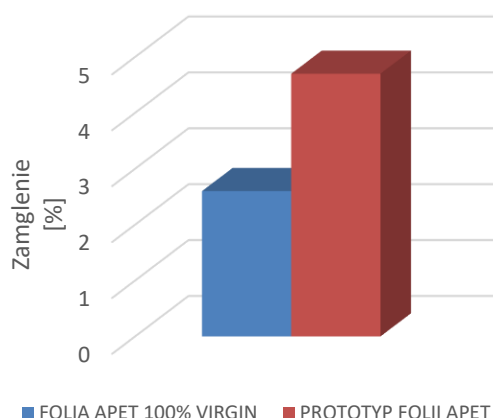
4. Dodatek modyfikujący : Point Plastic typ MASSPET 287R2

Produkcja prototypów folii została rozpoczęta na bazie wstępnej karty technologicznej prototypu folii dla linii E3, uwzględniając przeprowadzone badania naukowe, w zakresie modyfikacji, obniżenia temperatur procesu oraz dostosowując do linii E7. W trakcie produkcji wykonując bezpośrednio pomiary laboratoryjne i ocenę wizualną folii dokonano modyfikacji nastaw parametrów z wstępnej karty technologicznej. Na bazie przedstawionych powyżej receptur w oparciu o przygotowaną wstępnie karty technologicznej dla linii E7 wykonano dwa nawoje próbne folii APET:

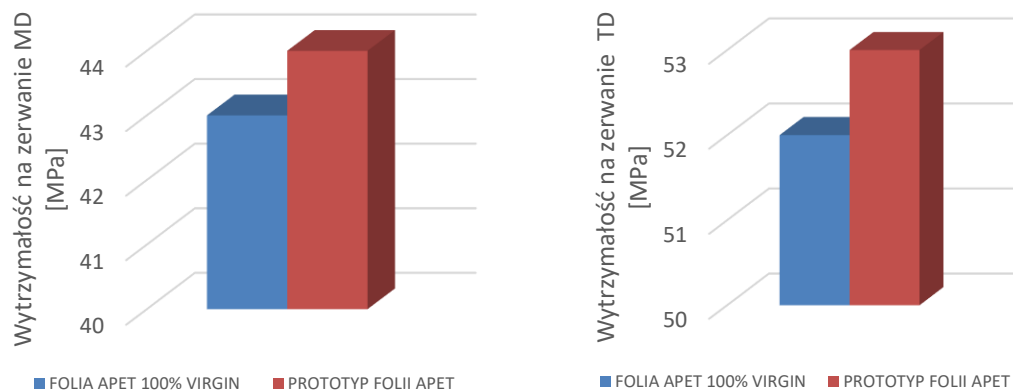
- Pierwszy nawój folii APET zawierający w swoim składzie 100% surowca pierwotnego (VIRGIN PET) oraz dodatek poślizgowo-antyblokingowy (SLAB), stosowany w celu prawidłowego procesu produkcyjnego (ograniczeniu blokowania się i przywierania folii do narzędzia formującego),
- Drugi nawój folii APET zawierający w swoim składzie modyfikator MASSPET oraz surowiec wtórny w warstwie rdzeniowej (B),

Dla nawojów próbnych wykonano badania dla każdej próby. Zakres badań obejmował :

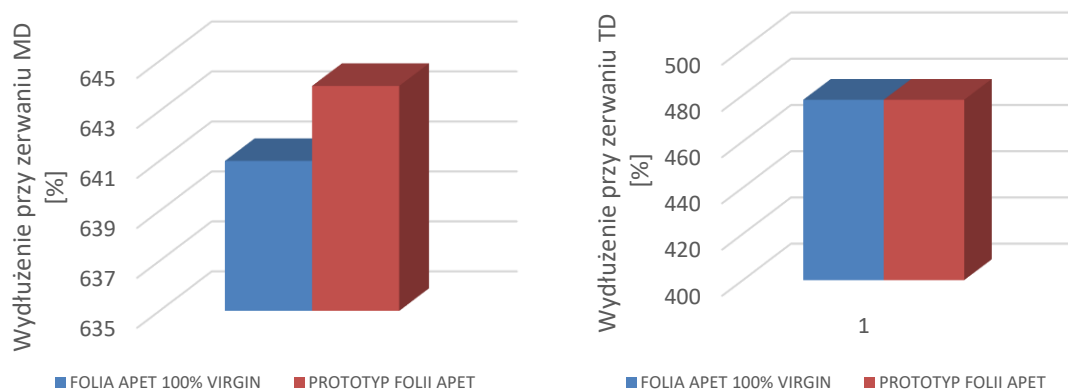
- Wykonanie badań mechanicznych (Rys. 6.22, Rys. 6.23, Rys. 6.24, Rys. 6.25),
- Pomiar zamglenia (Rys. 6.21),
- Analizę wyników badań i ocenę wpływu typu modyfikatora na właściwości folii APET bazującej na surowcu wtórnym w stosunku folii PET bazującej na surowcu pierwotnym.



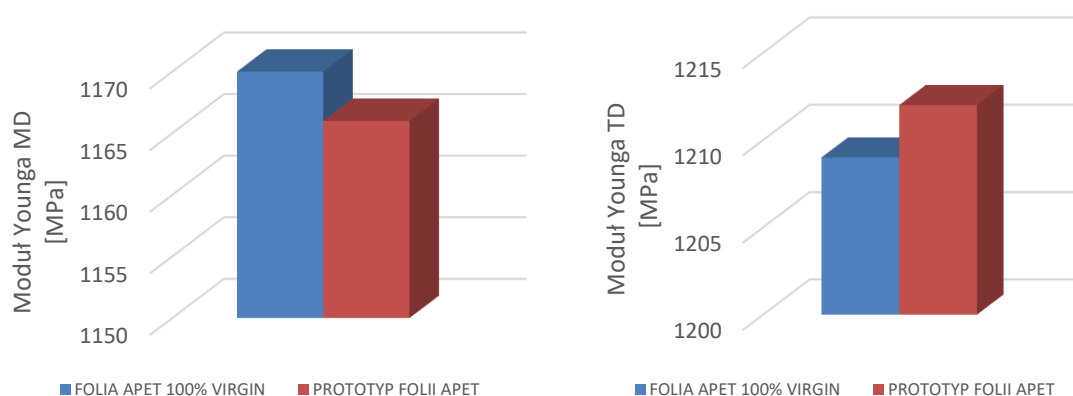
Rys. 6.21 Zamglenie wytworzonych próbek folii APET.



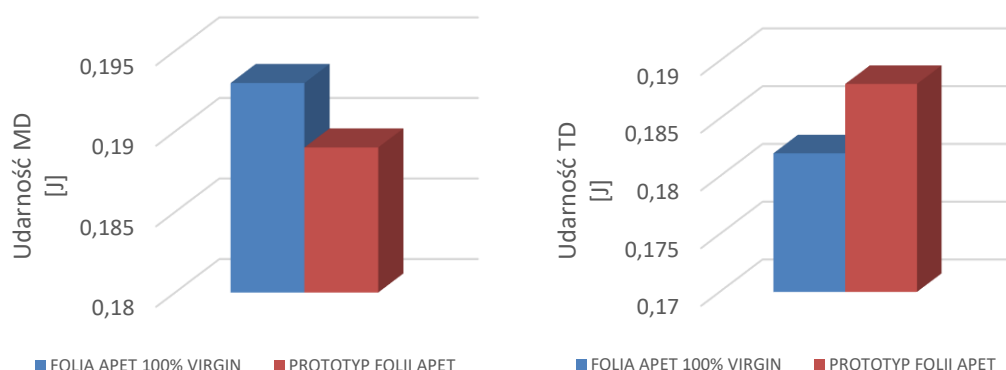
Rys. 6.22 Wytrzymałość na rozciąganie (MD/TD) wytworzonych próbek folii APET.



Rys. 6.23 Wydłużenie przy zerwaniu (MD/TD) wytworzonych próbek folii APET.



Rys. 6.24 Moduł Younga (MD/TD) wytworzonych próbek folii APET.



Rys. 6.25 Udarność (MD/TD) wytworzonych próbek folii APET.

Tab. 6.7 Wyniki badań wytworzonych nawojów próbnych folii

Lp.	Zamglenie [%]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]		Wydłużenie przy zerwaniu [%]		Moduł Younga [MPa]		Udarność [J]	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
FOLIA APET 100% VIRGIN	2,6	43	52	641	478	1170	1209	0,193	0,182
PROTOTYP FOLII APET	4,7	44	53	644	478	1166	1212	0,189	0,188

Wyniki przeprowadzonych badań prototypowych nawoi folii (Tab. 6.7) wykazały skuteczność działania modyfikatora Masspet. Właściwości mechaniczne prototypu folii APET z udziałem recyklatu (płatka PET w warstwie rdzeniowej) nie odbiegają w znaczący sposób od folii bazującej na surowcu pierwotnym. Zastosowanie modyfikatora Masspet spowodowało wzrost zmętnienia do 4,7% w stosunku do 2,6% dla folii APET bazującej na surowcu pierwotnym, co będzie miało istotne ograniczenie wykorzystania tego typu receptury tylko do produkcji folii laminowanych APET/PE i barwionych.

Produkcję nawoju próbnego przewidziano pod klienta MOWI USA. Dla wyprodukowanego nawoju zostały wykonane standardowe badania jakościowe zgodnie z wewnętrznym harmonogramem i wykonano świadectwo jakości (Załącznik 4).

Ze względu na znacznie podwyższony parametr zamglenia nawój nie został wysłany do klienta na testy końcowe. W IV kwartale 2023 roku zaplanowano dalsze testy po ponownej analizie rynku pod kątem dostępności innych modyfikatorów.

6.4.2 Test numer 2

Ze względu na znaczący postęp technologiczny w zakresie dostępnych modyfikatorów w ramach prowadzonych prac wdrożeniowych w miesiącu grudniu 2023 do kolejnego etapu produkcji nawojów próbnych został wytypowany dodatkowy surowiec – chain extender typu TYPE 2-AR. Wstępne wyniki pomiaru lepkości z wykorzystaniem urządzenia Gneuss, parametrów mechanicznych oraz zamglenia pozwoliły na zakwalifikowanie modyfikatora do wykorzystania w recepturze nawoju próbnego. W ramach prac wdrożeniowych w miesiącu grudniu 2023 przygotowano trzy receptury dla trzech nawojów próbnych folii APET przedstawione w tabeli (Tab. 6.8).

Tab. 6.8 Skład recepturowy nawojów próbnych folii APET

Typ folii	Warstwa	Surowiec	Dozowanie [%]	Surowiec	Dozowanie [%]
FOLIA APET 100% VIRGIN	A	VIRGIN PET ¹	98	Dodatek SLAB ³	2
	B	VIRGIN PET ¹	100	-	-
PROTOTYP 1 FOLII APET	A	VIRGIN PET ¹	98	Dodatek SLAB ³	2
	B	PET FLAKES ²	99	Dodatek modyfikujący ⁴	1
PROTOTYP 2 FOLII APET	A	VIRGIN PET ¹	98	Dodatek SLAB ³	2
	B	PET FLAKES ²	99	Dodatek modyfikujący ⁵	1

Opis surowców :

1.VIRGIN PET : Indorama Ventures typ RAMAPET N1(S)

2.PET FLAKES : Aloxe typ rPET FLAKES CLEAR

3. Dodatek SLAB : Sukano typ dc S415

4. Dodatek modyfikujący : Point Plastic typ MASSPET 287R2

5. Dodatek modyfikujący : Point Plastic typ TYPE 2-AR

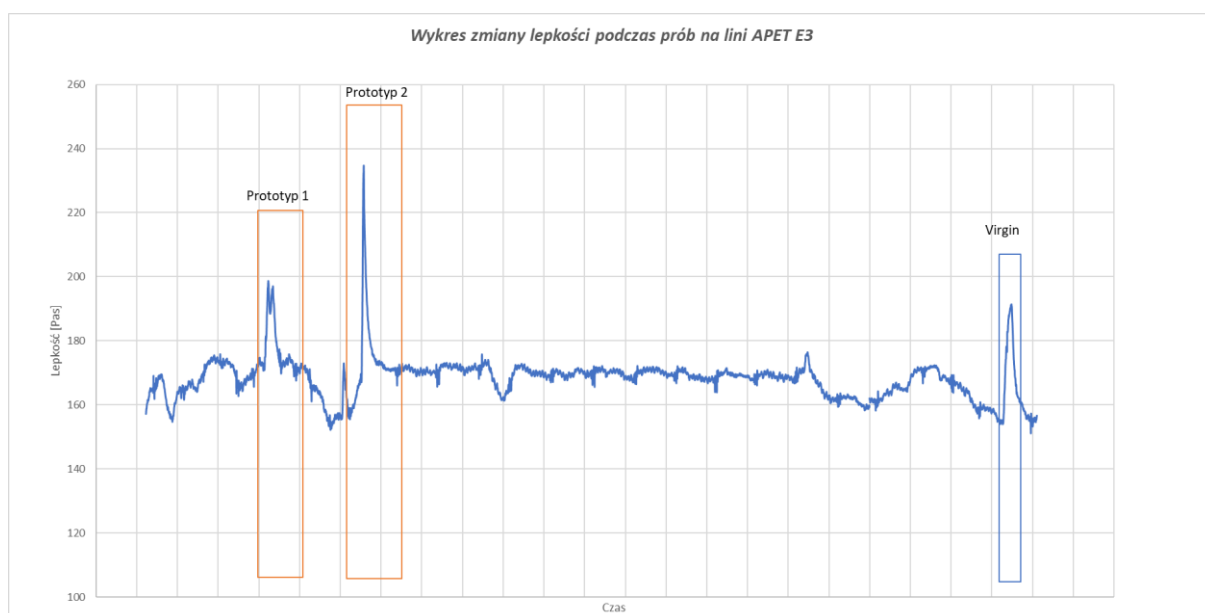
Produkcja prototypów folii została rozpoczęta na bazie wstępnej karty technologicznej prototypu folii dla linii E3, uwzględniającą przeprowadzone badania naukowe w zakresie modyfikacji, obniżenia temperatur procesu oraz przeprowadzonych prób w ramach testów nr 1 wykonanych w maju 2023r. W ramach prac wdrożeniowych na linii E3 wyprodukowane zostały trzy nawoje próbne folii APET:

- Pierwszy nawój folii APET zawierający w swoim składzie 100% surowca pierwotnego (VIRGIN PET) oraz dodatek poślizgowo-antyblokingowy (SLAB),

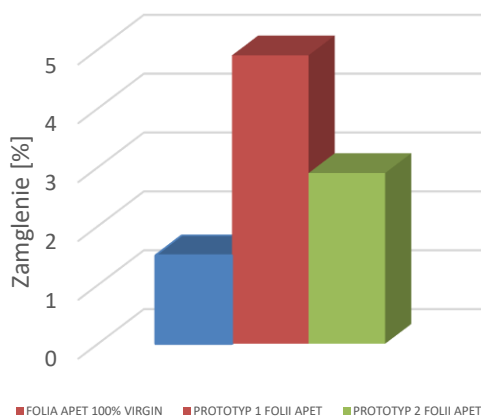
- Drugi nawój folii APET zawierający w swoim składzie modyfikator MASSPET oraz surowiec wtórny w warstwie rdzeniowej (B),
- Trzeci nawój folii APET zawierający w swoim składzie modyfikator TYPE 2-AR oraz surowiec wtórny w warstwie rdzeniowej (B),

Dla nawojów próbnych wykonano badania dla każdej próby. Zakres prac obejmował :

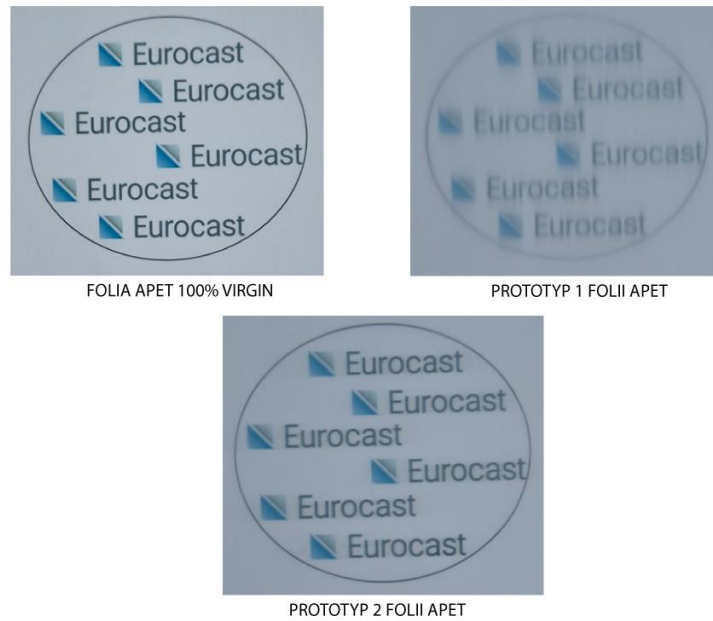
- Pomiar online lepkości na urządzeniu Gneuss (Rys. 6.26),
- Pomiar zamglenia (Rys. 6.27) i wykonanie zdjęć próbek folii (Rys. 6.28),
- Wykonanie badań mechanicznych (Rys. 6.29, Rys. 6.30, Rys. 6.31, Rys. 6.32),
- Analizę wyników badań i ocenę wpływu typu modyfikatora na właściwości folii APET bazującej na surowcu wtórnym w stosunku folii PET bazującej na surowcu pierwotnym.



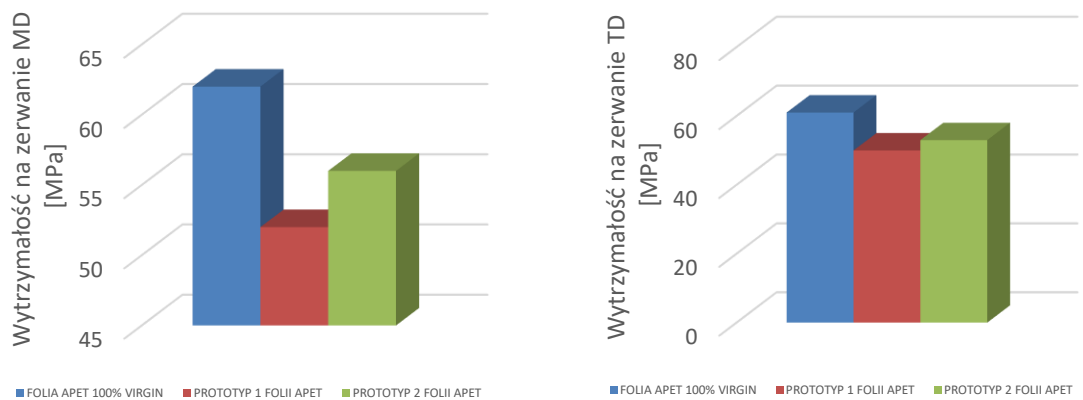
Rys. 6.26 Pomiary lepkości online dla nawojów próbnych



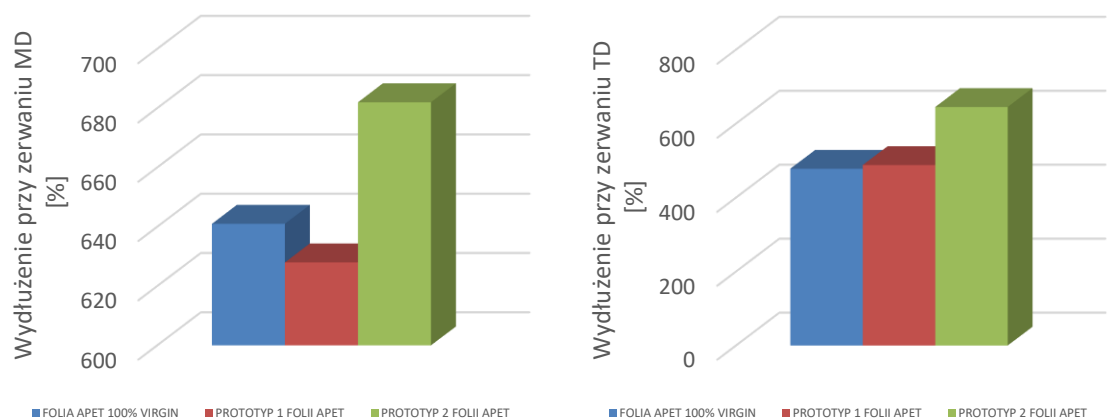
Rys. 6.27 Zamglenie wytworzonych próbek folii APET.



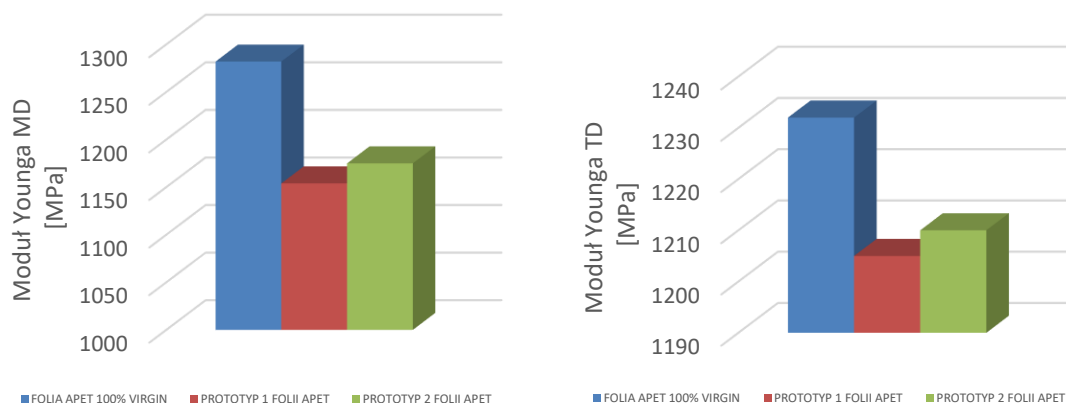
Rys. 6.28 Widok wytworzonych próbek folii



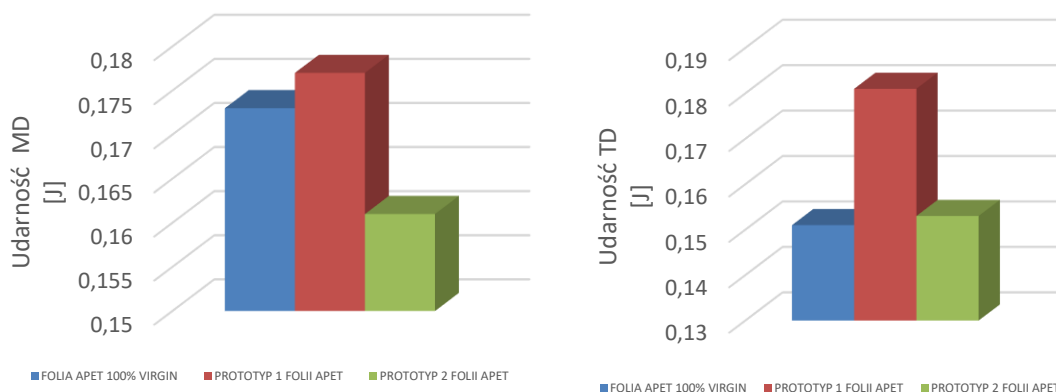
Rys. 6.29 Wytrzymałość na zerwanie (MD/TD) wytworzonych próbek folii APET.



Rys. 6.30 Wydłużenie przy zerwaniu (MD/TD) próbek folii APET.



Rys. 6.31 Moduł Younga (MD/TD) próbek folii APET.



Rys. 6.32 Udarność (MD/TD) próbek folii APET.

Tab. 6.9 Wyniki badań wytworzonych nawojów próbnych folii

Lp.	Zamglenie [%]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]		Wydłużenie przy zerwaniu [%]		Moduł Younga [MPa]		Udarność [J]	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
FOLIA APET 100% VIRGIN	1,5	62	61	641	478	1282	1232	0,173	0,151
PROTOTYP 1 FOLII APET	4,9	52	50	628	488	1154	1205	0,177	0,181
PROTOTYP 2 FOLII APET	2,9	56	53	682	645	1175	1210	0,161	0,153

Wyniki przeprowadzonych badań prototypowych nawoi folii (Tab. 6.9) wykazały skuteczność działania modyfikatora Masspet i TYPE 2-AR. Właściwości mechaniczne

prototypu folii APET z udziałem recyklatu (płatka PET w warstwie rdzeniowej) nie odbiegają w znaczący sposób od folii bazującej na surowcu pierwotnym. W przypadku prototypu folii z udziałem modyfikatora TYPE 2-AR zauważalny jest znaczący wzrost parametru wydłużenia przy zerwaniu, co powinno przełożyć się na poprawę przetwarzalności folii na maszynie termoformującej. Folia powinna być mniej wrażliwa na nieregularne zmiany naciągów wynikające z zużycia eksploatacyjnego maszyny termoformującej. Zastosowanie modyfikatora Masspet spowodowało wzrost zmętnienia do 4,9% w stosunku do 1,5% dla folii APET bazującej na surowcu pierwotnym, co będzie miało istotne ograniczenie wykorzystania tego typu receptury tylko w zakresie folii laminowanych APET/PE i barwionych (Rys. 6.28). Folia bazująca na modyfikatorze typu TYPE 2-AR posiada także podwyższony w stosunku do folii bazującej wyłącznie na surowcu pierwotnym PET parametr zamglenia 2,9, ale z praktycznego punktu widzenia nie ma wpływu na parametry optyczne końcowego opakowania. Folia bazująca na dodatku TYPE 2-AR będzie mogła znaleźć zastosowanie także w przypadku rozwijającego się rynku mono-opakowań. Produkcję nawoju próbnego na bazie dodatku TYPE 2-AR (Prototyp 2 folii APET) przewidziano pod klienta MOWI USA. Dla wyprodukowanego nawoju zostały wykonane standardowe badania jakościowe zgodnie z wewnętrznym harmonogramem i wykonano świadectwo jakości (Rys. 6.34). Nawój został zaakceptowany pod kątem jakościowym i został poddany konfekcji. Próbkę folii zostały wysłane do testów końcowych do wybranych klientów oraz do laboratorium zewnętrznego w celu wykonania badań do wystawienia certyfikatu zgodności do kontaktu z żywnością. Prototyp 1 folii APET ponownie ze względu na wysoki poziom zamglenia nie został przesłany do dalszych testów.

6.5 Dokumentacja techniczna i technologiczna

Dokumentacja techniczna i technologiczna została przedstawiona dla zaakceptowanego prototypu 2 folii APET na bazie dodatku TYPE 2-AR. W skład dokumentacji wchodzi :

- Receptura (Tab. 6.8),
- Specyfikacje techniczne surowców (Załącznik 3),
- Karta technologiczna (Rys. 6.33),
- Świadectwo jakości (Rys. 6.34),
- Specyfikacja techniczna folii (Załącznik 5)



Eurocast

KARTA TECHNOLOGICZNA - PROTOTYP 2 FOLII

INDEKS

KT /CastfolAPET E3

TYP FOLII

CastfolAPET 100% FLAKES

Data opracowania

30.11.2023

Wydanie

1

Strona

1/2

1. Układ warstw

Warstwa	Udział [%]	Tolerancja [%]	Grubość folii / Grubość warstw [µm]			
			200	250	300	400
WARSTWA ZEWNĘTRZNA WSPÓŁWYTŁACZARKA "A"	7,5	± 4	15,00	18,75	22,50	30,00
WARSTWA RDZENIOWA WYTŁACZARKA DWUŚLIMAKOWA "B"	85	± 4	170,00	212,50	255,00	340,00
WARSTWA ZEWNĘTRZNA WSPÓŁWYTŁACZARKA "A"	7,5	± 4	15,00	18,75	22,50	30,00

UWAGA:

Grubość poszczególnych warstw folii jest zależna od udziału procentowego każdej warstwy. Tolerancja grubości folii ±4%.

2. Wydajność linii produkcyjnej

Grubość folii [µm]	Wydajność [kg/h]
150 - 300	450 - 1000

Wydajność EKSTRUDEK uzależniona jest od przebiegu procesu produkcji oraz jakości produkowanych folii.

3. Skład recepturowy

Skład recepturowy (skład mieszanki) dla poszczególnych warstw folii określa Wstępna Lista Receptur projektowanej folii.

4. Parametry pracy linii produkcyjnej

UKŁAD DOZOWANIA - SUSZARKA

TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	157
	RZECZY- WISTA	MIN 145
		MAX 170

CENTRAŁKA B

TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	70
	RZECZY- WISTA	MIN 60
		MAX 110

EKSTRUDEK B - WYTŁACZARKA B

Nr strefy		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	265	265	255	255	250	250	250	250	250	250	250	250	200	200	250
	RZECZY- WISTA	MIN 255	255	245	245	240	240	240	240	240	240	240	190	190	240	
		MAX 275	275	265	265	260	260	260	260	260	260	260	210	210	260	

Nr strefy		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	250	245	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	RZECZY- WISTA	MIN 240	235	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
		MAX 260	255	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260

STREFY 1 - 12: strefy grzewcze wytłaczarki "B" (strefa cylinder)

STREFY 13 - 14: strefy grzewcze filtra wytłaczarki "B" (odgazowania)

STREFA 15 - 21: strafa grzewcza CP "B" (15 - adapter CF, 16 - złącze CF)

STREFA 22 - 23: strafa grzewcza pompy wolumetrycznej wytłaczarki B (22 - strefa adaptera pompy)

STREFA 24 - 29: strefy grzewcze łącznika ("PIPE") wytłaczarki "B"

PARAMETR	NASTAWA			
CIŚNIENIE EKSTRUDEK B	RZECZY- WISTA	MIN	20	17
		MAX		30
	RZECZY- WISTA	MIN	130	
OBROTY EKSTRUDEK B	MAX	185		

PARAMETR	NASTAWA			
CIŚNIENIE POMPA B	RZECZY- WISTA	MIN	20	20
		MAX		25
	RZECZY- WISTA	MIN	35	
OBROTY POMPA B	MAX	50		

94

	KARTA TECHNOLOGICZNA - PROTOTYP 2 FOLII										INDEKS WKT/CastfolAPET E3	
	TYP FOLII CastfolAPET 100% FLAKES					Data opracowania 30.11.2023					Wydanie 1	Strona 2/2

EKSTRUDER A - WYTŁACZARKA A

Nr strefy		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	240	250	250	250	250	250	250	250	255	255
	RZECZY- WISTA MIN	230	240	240	240	240	240	240	240	245	245
	MAX	250	260	260	260	260	260	260	260	265	265

Nr strefy		41	42	43	44	45	46	47	48	49
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	RZECZY- WISTA MIN	240	240	240	240	240	240	240	240	240
	MAX	260	260	260	260	260	260	260	260	260

STREFY 30 - 35: strefy grzewcze wytłaczarki "A" (strefa cylinder)
 STREFY 36 - 38: strefy grzewcze wytłaczarki CF "A" (36 - strefa złącza CF)
 STREFY 39 - 40: strefy grzewcze pompy wolumetrycznej wytłaczarki "A" (39-strefa adaptera pompy)
 STREFY 41 - 47: strefy grzewcze łącznika ("PIPE") wytłaczarki "A"

PARAMETR	NASTAWA			
CIŚNIENIE EKSTRUDER A	RZECZY- WISTA	MIN	28	20
		MAX		35
OBROT Y EKSTRUDER A	RZECZY- WISTA	MIN	42	35
		MAX		50

PARAMETR	NASTAWA			
CIŚNIENIE POMPA A	RZECZY- WISTA	MIN	20	18
		MAX		25
OBROT Y POMPA A	RZECZY- WISTA	MIN	23	18
		MAX		35

GŁOWICA

Nr strefy		50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	260	260	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	260
	RZECZY- WISTA MIN	250	250	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	250
	MAX	270	270	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	270

STREFY 79 - 81: strefy uwarstwiania termo głowicy Cloeren Epoch
 STREFY 82 - 88: strefy korpusu górnego termo głowicy Cloeren Epoch
 STREFY 90 - 96: strefy korpusu dolnego termo głowicy Cloeren Epoch
 STREFY 97: strefa uszczelki wargowej korpusu dolnego
 STREFY 98: strefa uszczelki wargowej korpusu górnego

SEKCJA CYLINDRÓW (PARAMETRY KALANDRÓW)

Modyfikacja folii	Klin wlotu [mm]	Synchronizm Pompy "B"/"C"	Klin wyłoyu [mm]	GRUBOŚĆ FOLII [mm]	Temp. CYLINDRÓW		
					WLOT	CENTRALNY	WYLOT
NN	MIN 0,05	0,448	2	<200	15÷20	15÷22	27÷32
	MAX 0,68				15÷21	15÷23	27÷33
OA	MIN 0,05	0,448	2	<200	15÷22	15÷24	27÷34
	MAX 0,68				15÷23	15÷25	27÷35

***	Imię i nazwisko	Stanowisko	Podpis	Data
OPRACOWAŁ	Piotr Szymczak	Dyrektor Operacyjny	Podpis znajduje się na oryginale dokumentu	30.11.2023

*Dokumentacja jest własnością firmy Eurocast Sp. z o.o.
 Udostępnianie jej bez zgody Właściciela jest zabronione.*

Rys. 6.33 Karta technologiczna Prototyp 2 folii APET

	FINAL QUALITY REPORT / ŚWIADECTWO JAKOŚCI
---	---

Material Type / Typ materiału	Film CASTFOL APET-400-NN-00-000 USA			Customer / Klient	MOWI USA, LLC		
Width/ Szerokość	423	[mm]	Confirmation Order / Potwierdzenie zamówienia	CO/02154/2023/AP			
Thickness / Grubość	400	[µm]	Production from date / Produkcja od dnia	01.12.2023			
Properties Właściwości	Method Metoda	Conditions Warunki badania	Unit Jednostka	MIN	MAX	MED	Typical value / Guarantee value¹ Wartość nominalna / gwarantowana¹
Thickness / Grubość	MB/MW/03 PN-ISO 4593	-	µm	400	413	407	400±8%
Density / Gęstość	ASTM D-1505	-	g/cm3	-	-	-	1,340
Unit weight / Gramatura	MB/MW/04 ASTM D 2673	-	g/m2	536,0	539,2	538	536,0 ± 8%
Yield / Wydajność opakowania	-	-	m2/kg	1,85	1,91	1,86	1,87 ± 8%
Tensile strength / Wytrzymałość na zerwanie	MB/MW/06 ASTM D 882; PN-EN ISO 527-1;3	MD	MPa	51	62	56	40
		TD		48	57	53	50
Elongation at break / Wydłużenie przy zerwaniu		MD	%	560	594	582	640
		TD		633	667	645	470
Young modulus / Moduł Younga [MPa]		MD	MPa	1154	1189	1175	1150
		TD		1196	1227	1210	1200
Oxygen transmission² / Przepuszczalność tlenu²	STM D-3985	23°, 0% RH	cm3 /m2 24h bar	8,5	9,3	8,7	8,8 / -
Water vapour transmission² / Przepuszczalność pary wodnej²	ASTM F-1249	38°, 100% RH	g/m2 24h	5,9	6,5	6,2	6,3 / -
Note/Uwagi: ¹ Typical and guaranteed value does not refer to film processed / Nominalne i gwarantowane zakresy dotyczą folii nie przetworzonej ² Results calculated in a scientific way / Wyniki wyliczone w sposób naukowy Haze value 2.0 / Poziom zamglenia 2,0							
Issued by / Wydane przez:	Magdalena Grubba			Approved by / Zatwierdzone przez:	F. Gromek		
Date/Data:	4. 12. 2023			Date/Data:	04.12.2023		

Rys. 6.34 Świadectwo jakości

6.6 Uzyskane atesty i certyfikaty

Na bazie przeprowadzonych badań migracji globalnej, sensoryki oraz zawartości metali ciężkich zgodnie z Rozporządzeniem 10/2011 dotyczącym wyrobów i materiałów do kontaktu z żywnością w laboratorium zewnętrznym - firmie J.S. Hamilton Sp. z o.o. wykonano badania i uzyskano pozytywne wyniki (Załącznik 6) umożliwiające wystawienie świadectwa zgodności dla materiałów do kontaktu z żywnością (Rys. 6.35).

DEKLARACJA ZGODNOŚCI

Z PRZEPISAMI DOTYCZĄCYMI WYROBÓW I MATERIAŁÓW PRZEZNACZONYCH DO KONTAKTU Z ŻYWNOSCIĄ

CASTFOL APET

FOLIA Z RECYKLETEM PET (PCR)

Firma EUROCAST Sp. z o.o. oświadcza, że wyżej wymieniona folia jest zgodna z przepisami, które mają zastosowanie wobec wyrobów i materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością:

- I. UNIA EUROPEJSKA:**
1. Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004
 2. Rozporządzenie (WE) nr 2023/2006
 3. Rozporządzenie (UE) nr 10/2011 (wraz z rozporządzeniami zmieniającymi opublikowanymi przed datą aktualizacji deklaracji).
- Wyrob zgodny z wymogami art. 13, ust. 2, 3 i 4 lub art. 14 ust. 2 i 3 ww. rozporządzenia.
4. Rozporządzenie (WE) nr 178/2002 (wraz z Rozporządzeniem zmieniającym (WE) nr 1642/2003)
 5. Rozporządzenie (WE) nr 1895/2005
 6. Dyrektywa 94/62/EC (wraz z późniejszymi zmianami)
 7. Rozporządzenie (UE) 2022/1616

- II. POLSKA:**
1. Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 roku o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz. U. 2006 nr 171 poz. 1225)
 2. Ustawa z dnia 8 stycznia 2010 o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia oraz niektórych innych ustaw (Dz.U. 2010 nr 21 poz. 105)
 3. Ustawą z dnia 22 października 2010 o zmianie ustawy o paszach oraz ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz. U. 2010 nr 230 poz. 1511)
 4. Ustawa z dnia 28 listopada 2014 r. o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz.U. 2015 poz. 35)
 5. Ustawa z dnia 14 września 2016 r. o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz.U. 2016 poz. 1760)

Wszystkie dodatki i/lub barwniki są zgodne z rezolucją AP (89) 1 w sprawie stosowania barwników w tworzywach sztucznych mających kontakt z żywnością.

Do produkcji folii CastfolAPET oferowanej przez firmę Eurocast Sp. z o.o. wykorzystywany jest polietylen etylenowy (CAS nr 25038-59-9) w postaci pierwotnej a także pokonsumpcyjnej (PCR) oraz dodatki, mające wpływ na właściwości folii (takie jak poślizgowe, antyblokingowe, modyfikujące, barwiące)

Należy zwrócić szczególną uwagę na wszelkie zmiany i przeznaczenie pakowanego produktu, a także wszelkie modyfikacje w warunkach obróbki materiału, aby być pewnym, że zawartość i opakowania spełniają wymagania zawarte w tej deklaracji.

Monomery, substancje wyściowe oraz inne substancje dodatkowe znajdujące się w w/w folii APET są wymienione w wykazach substancji, których stosowanie jest dozwolone w procesie wytwarzania lub przetwarzania materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością, załączonych do Rozporządzenia (UE) nr 10/2011 wraz z późniejszymi zmianami.

CastfolAPET / WYD.1.2024

EUROCAST Sp. z o.o., 84-220 Strzebielino, ul. Wejherowska 9, POLSKA
tel. (0 58) 676 51 00, fax (0 58) 676 51 10, www.eurocast.com.pl
KRS: 0000122686, NIP 588-20-24-234, BDO: 000013308, Sąd Rejonowy Gdańsk-Północ w Gdańsku;
wysokość kapitału zakładowego 42.290.500,00 zł

DEKLARACJA ZGODNOŚCI

Z PRZEPISAMI DOTYCZĄCYMI WYROBÓW I MATERIAŁÓW PRZEZNACZONYCH DO KONTAKTU Z ŻYWNOSCIĄ

CASTFOL APET

FOLIA Z RECYKLETEM PET (PCR)

Poziom migracji globalnej wykonanej zgodnie z art. 18 Rozporządzenia (UE) 10/2011 nie przekracza 10mg/dm².
Badania migracji globalnej zostały wykonane do trzech pływów modelowych zgodnie z niżej określonymi warunkami:
- 3% kwas octowy (S), warunki migracji – 10 dni w temp. 40°C
- 10% alkohol etylowy (A), warunki migracji – 10 dni w temp. 40°C
- izooktan/oliwa z oliwek (D₃), warunki migracji – 10 dni w temp. 40°C

Bazując na deklaracjach producentów surowców, informujemy iż wyżej wymieniona folia zawiera substancje dla których zostały określone limity migracji specyficznej. Migracja specyficzna niżej wymienionych substancji nie przekracza określonych limitów.

NR FCM	NR REF	NR CAS	SML	Dual Use
227	53650	0000107-21-1	30,0 mg/kg	NO
263	15760	0000111-46-6	30,0 mg/kg	NO
291	19150	0000121-91-5	5,0 mg/kg	NO
398	35760	0001309-64-4	0,04 mg/kg	NO
785	24910	0000100-21-0	7,5 mg/kg	NO

Specyfikacja dotycząca wykorzystania folii CastfolAPET

Folie CastfolAPET, których dotyczy Deklaracja Zgodności są przeznaczone do:

- termoformowania;
- pakowania produktów spożywczych (każdego rodzaju żywności), np. do ser w plastrach, wędzona ryba;
- laminacji z innymi foliami, np. PE.

Czas i temperatura obróbki:

- czas 10 s przy temperaturze 100 °C układu grzewczego - w zależności od grubości folii, głębokości formowania;
- przed pierwszym użyciem należy przeprowadzić testy termoformowania.

Czas i temperatura przechowywania w kontakcie z żywnością:

- jakiegokolwiek długotrwale przechowywanie w temperaturze pokojowej lub niższej
- czas przechowywania w warunkach chłodzenia i mrożenia, włączając podgrzewanie do 70 °C nie dłużej niż przez 2 godz. lub podgrzewanie do 100 °C nie dłużej niż przez 15 min (bazując na badaniach migracji);

Powierzchnia kontaktu/objętość płynu modelowego: ≈ 1,0 dm²/100 ml.

Ograniczenia w stosowaniu:

- folie nie są przeznaczone do gotowania, sterylizacji i pasteryzacji;
- odporność temperaturowa < 60°C;
- folie nie mogą służyć jako zabawki;
- folie nie mogą być spożywane;
- folie nie są przeznaczone do podgrzewania w kuchenkach mikrofalowych, jak i piekarnikach.

CastfolAPET / WYD.1.2024

EUROCAST Sp. z o.o., 84-220 Strzebielino, ul. Wejherowska 9, POLSKA
tel. (0 58) 676 51 00, fax (0 58) 676 51 10, www.eurocast.com.pl
KRS: 0000122686, NIP 588-20-24-234, BDO: 000013308, Sąd Rejonowy Gdańsk-Północ w Gdańsku;
wysokość kapitału zakładowego 42.290.500,00 zł

DEKLARACJA ZGODNOŚCI

Z PRZEPISAMI DOTYCZĄCYMI WYROBÓW I MATERIAŁÓW PRZEZNACZONYCH DO KONTAKTU Z ŻYWNOSCIĄ

CASTFOL APET

FOLIA Z RECYKLETEM PET (PCR)

Zgodnie z postanowieniami Rozporządzenia (WE) Nr 1935/2004 firma EUROCAST Sp. z o.o. wdrożyła:

- Artykuł 3: wyroby produkowane są zgodnie z dobrą praktyką produkcyjną;
- Artykuł 11 (5): zezwolenie wydane przez Wspólnotę;
- Artykuł 15 oraz 17: etykietowanie oraz identyfikacja w celu zapewnienia identyfikowalności folii na wszystkich etapach procesu produkcji, przetwarzania lub dystrybucji.

Zgodnie z postanowieniami Rozporządzenia (WE) Nr 2023/2006 (wraz z rozporządzeniem zmieniającym (WE) nr 282/2008) oraz Ustawy z dnia 25 sierpnia 2006 roku (Dz. U. 2006 nr 171 poz. 1225 wraz z kolejnymi zmianami) EUROCAST Sp. z o.o. ustanowił i wdrożył skuteczny i udokumentowany system zapewnienia jakości obejmujący zasady dobrej praktyki produkcyjnej (GMP) oraz dobrej praktyki higienicznej (HACCP) potwierdzeniem czego jest uzyskanie certyfikat zgodności systemu zarządzania firmy z normą ISO 22000:2018, BRC/IoP:2019 ed.6.

Sześciowartościowy chrom, ołów, kadm oraz rtęć nie są celowo dodawane do folii CastfolAPET.

Całkowita zawartość czterech metali ciężkich w foliach CastfolAPET (sześciowartościowy chrom, ołów, kadm, rtęć) nie przekracza 100 ppm – zgodnie z postanowieniami i wytycznymi Dyrektywy 94/62/WE znowelizowanej Dyrektywami 2004/12/WE, 2005/20/WE, Ustawy z dnia 13 czerwca 2013 roku o gospodarce opakowaniami i odpadami opakowanymi oraz Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 8 kwietnia 2003 roku w sprawie sposobu ustalania sumy zawartości ołowiu, kadmu, rtęci i chromu sześciowartościowego w opakowaniach (Dz. U. 2003 nr 66 poz. 619).

W przypadku folii metalizowanych niniejsza deklaracja dotyczy strony niemetalizowanej

Deklaracja nie obejmuje wyrobów powstałych w wyniku dalszych procesów przetwórczych (laminacja, drukowanie, itp.)

Niniejsza dokumentacja jest własnością firmy EUROCAST Sp. z o.o.

Udostępnianie jej bez zgody Właściciela lub osoby upoważnionej jest zabronione

Strzebielino, 25 kwietnia 2023

Kierownik Działu Badań i Rozwoju
Research & Development Manager
Damian Deladonnie

CastfolAPET / WYD.1.2024

EUROCAST Sp. z o.o., 84-220 Strzebielino, ul. Wejherowska 9, POLSKA
tel. (0 58) 676 51 00, fax (0 58) 676 51 10, www.eurocast.com.pl
KRS: 0000122686, NIP 588-20-24-234, BDO: 000013308, Sąd Rejonowy Gdańsk-Północ w Gdańsku;
wysokość kapitału zakładowego 42.290.500,00 zł

Rys. 6.35 Certyfikat dla folii APET (PCR) do kontaktu z żywnością

6.7 Wdrożenie produktu i opinie klientów

Próbki prototypu 2 folii APET zostały wysłane do testów na maszynach pakujących pięciu dotychczasowych klientów firmy Eurocast Sp. z o.o. :

- MOWI Poland S.A.
- Perutnina PTUJ d o.o.
- Pakmar Sp. z o.o.,
- MOWI U.S.A,
- SEKO S.A.,

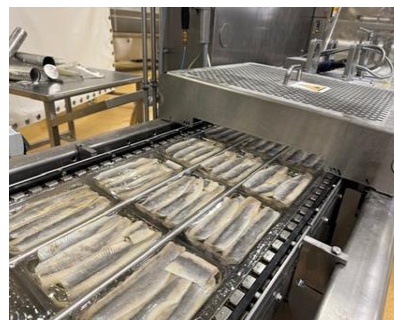
Ze względu na znaczne obostrzenia higieniczne przy produkcji żywności tylko testy w firmie SEKO S.A. przeprowadzono przy udziale doktoranta.

Podczas prób sprawdzano :

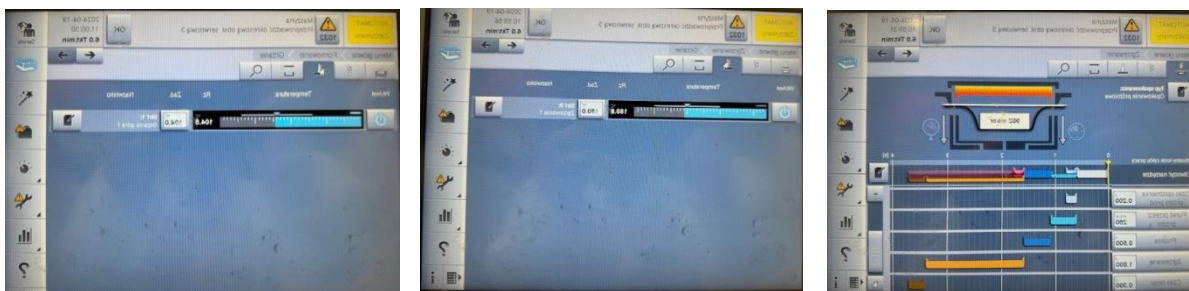
- Przetwarzalność folii na urządzeniach pakujących FFS (Rys. 6.36) przy standardowych nastawach maszyn (temperatura formowania 104°C, temperatura zgrzewania 150°C – (Rys. 6.37),
- Właściwości optyczne opakowania,
- Właściwości zgrzewalne opakowania.

Nie zaobserwowano znaczących rozbieżności w stosunku do obecnie przetwarzanych folii na bazie surowca pierwotnego. W zależności od typu maszyny FFS jedynie temperatura formowania wymagała korekty w dół o kilka stopni. Wszystkie zapakowane wyroby zostały zakwalifikowane do testów przechowalniczych, które w zależności od rodzaju zapakowanego produktu trwają od jednego do kilku miesięcy.

Ze względu na testowy charakter prób (zapakowana żywność nie trafia do klienta końcowego) część prób po uzgodnieniu z klientami była możliwa do przeprowadzenia przed uzyskaniem wyników badań z laboratorium zewnętrznego.



Rys. 6.36 Próby przetwórstwa



Rys. 6.37 Nastawy maszyny FFS

Raporty z testów wraz z nastawami maszyn pakujących zostały dołączone do załącznika 7.

Wszystkie przeprowadzone testy potwierdziły możliwość zastosowania prototypu 2 folii APET. Na dzień dzisiejszy produkt został bardzo pozytywnie przyjęty na rynku amerykańskim, gdzie testy potwierdziły pełną zastępowalność produktu wytworzonego tylko na bazie surowców pierwotnych produktem opartym w 75% (100% w warstwie rdzeniowej) o surowce pochodzące z recyklingu. Rynek amerykański cechuje się dużą innowacyjnością i pozytywnym kierunkiem rozwoju w stronę opakowań mono-materiałowych z wykorzystaniem surowców wtórnych. Klient po pozytywnych testach zwiększa ilości zamówień, które obecnie wynoszą już 120 ton, co przekłada się na zużycie surowców wtórnych w ilości 90 ton.

Pozytywne testy na pozostałych rynkach dodatkowo utwierdziły naszych klientów o możliwości zastąpienia istniejących rozwiązań opracowanymi w ramach prac związanych z realizacją doktoratu. Niestety wyższy koszt zaproponowanego materiału opakowaniowego powoduje jeszcze wykorzystywanie materiałów na bazie surowców pierwotnych. W ciągu najbliższych lat nasi klienci będą zmuszeni do dostosowywania się do przepisów Parlamentu Europejskiego i zapewnieniu w opakowaniu minimalnego procentu materiałów pochodzących z recyklingu (na dzień dzisiejszy przewidywalny poziom to min. 30% w 2030r). W związku z tym przewiduje się, że rynek na nowy produkt oparty o recyklaty powinien bardzo szybko się rozwijać. Do końca obecnej dekady produkty wytworzone tylko na bazie surowców pierwotnych zostaną w pełni zastąpione produktami wytworzonymi częściowo na bazie surowców wtórnych. Opracowana w ramach doktoratu wdrożeniowa technologia i receptura produkcji na bazie recyklatów pozwoli więc na dalszy rozwój firmy i płynną transformację w kierunku tego typu produktów.

7. Wnioski końcowe

Za główne wnioski poznawcze wynikające z badań w ramach realizacji mojego doktoratu uważam:

7.1 Wnioski poznawcze

1. Wykazano możliwość wytworzenia z surowców wtórnych PET trójwarstwowej folii poliestrowej APET technologią wytłaczania z kalandrowaniem umożliwiającą uzyskanie bardzo dobrych właściwości mechanicznych, porównywalnych z folią wykonaną z pierwotnych surowców.
2. Określono wpływ zawartości wilgoci i stopnia zanieczyszczenia na lepkość, strukturę i właściwości rPET.
3. Zdefiniowano wpływ różnych modyfikatorów lepkości na właściwości mechaniczne i przeźroczystość wytworzonej w ramach prac folii APET.
4. Określono wpływ warunków przetwórstwa na uzyskiwaną strukturę przetwarzanych materiałów PET.
5. Określono wpływ parametrów procesu wytłaczania folii APET na jej właściwości mechaniczne.
6. Wyznaczono kompleksowe charakterystyki procesów przetwórstwa trójwarstwowych folii APET.

7.2 Wnioski uytylitarne

1. Przeprowadzone w ramach doktoratu badania potwierdziły możliwość zastąpienia folii APET wytworzonej tylko na bazie surowców pierwotnych, folią rPET wykonaną w 75% (100% w warstwie rdzeniowej) z surowców pochodzących z recyklingu.
2. Wdrożono do praktyki przemysłowej prototyp kalandrowanej folii APET na bazie dodatku TYPE 2-AR. Dokumentacja techniczna prototypu zawiera:
 - Recepturę (Tab. 6.8),
 - Specyfikacje techniczne surowców (Załącznik 3),
 - Kartę technologiczną (Rys. 6.33),
 - Świadectwo jakości (Rys. 6.34),

- Specyfikację techniczną folii (Załącznik 5),
- Certyfikat do kontaktu z żywnością (Rys. 6.35) na bazie badań w atestowanym laboratorium badawczym (Załącznik 6).

W związku z powyższym zrealizowano *główny cel pracy*, a mianowicie opracowano i wdrożono technologię produkcji trójwarstwowej folii poliestrowej typu APET (kalandrowanej) o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych z wykorzystaniem 100% surowców wtórnych PET w warstwie rdzeniowej, co stanowi 75% całkowitej masy wytwarzanej folii trójwarstwowej.

8. Kierunki dalszych badań

Dalsze kierunki badań zarówno naukowych, jak i wdrożeniowych to moim zdaniem:

1. Ocena możliwości implementacji opracowanej technologii wytwarzania trójwarstwowej kalandrowanej folii poliestrowej ze 100% zawartością surowców wtórnych w warstwie rdzeniowej do technologii produkcji folii pięciowarstwowej.
2. Porównanie technologii wytwarzania trójwarstwowej i pięciowarstwowej folii APET wraz z weryfikacją jej wpływu na cechy wytrzymałościowe oraz właściwości funkcjonalne produkowanej folii APET.
3. Badania wpływu krotności przetwórstwa i recyklingu na lepkość istotną politereftalanu etylenu.
4. Wyznaczenie kompleksowych charakterystyk procesów recyklingu trój- i pięciowarstwowych folii APET.
5. Ocena możliwości sprzężenia systemu dozowania modyfikatora TYPE 2-AR z wiskozymetrem w celu automatycznego w trybie rzeczywistym doboru ilości modyfikatora. Takie sprzężenie powinno zapobiec obniżeniu jakości wyrobu gotowego wraz z obniżeniem jakości surowca wtórnego wynikającym z krotności przetwarzania.
6. Dalsze rozszerzenie prac na pozostałe elementy grzejne linii obejmujące analizę wpływu temperatury przetwórstwa sporządzonych kompozycji poliestrowych na właściwości wytrzymałościowe i funkcjonalne folii APET.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ronkay F., Molnar B., Gere D., Czigany T., Plastic waste from marine environment: Demonstration of possible routes for recycling by different manufacturing technologies. *Waste Manage.* 2021, 119, 101.
- [2] Lopez-Fonseca R., Duque-Ingunza I., de Rivas B., Arnaiz S., Gutiérrez-Ortiz J.I., Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95(6), 1022.
- [3] Sang T., Wallis C.J., Hill G., Britovsek G.J.P., Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions. *European Polymer Journal*, 2020, 136, 109873. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109873>.
- [4] Kathalewar M., Dhopatkar N., Pacharane B., Sabnis A., Raut P., Bhawe V., Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings. *Prog. Org. Coat.* 2013, 76(1), 147.
- [5] Nabid M.R., Bide Y., Jafari M., Boron nitride nanosheets decorated with Fe₃O₄ nanoparticles as a magnetic bifunctional catalyst for post-consumer PET wastes recycling. *Polymer Degradation and Stability*; 2019, 169, 108962. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108962>
- [6] Larrain M., Van Passel S., Thomassen G., Van Gorp B., Nhu T.T., Huysveld S., Van Geem K.M., De Meester S., Billen P., Techno-economic assessment of mechanical recycling of challenging post-consumer plastic packaging waste. *Resources, Conservation and Recycling* 2021, 170, 105607. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105607>.
- [7] Sureth K.I., Nutenki R., Joseph T.M., Murali S., Structural, molecular and thermal properties of cardanol based monomers and polymers synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP), *Journal of Macromolecular Science. Part A* 59 (2022) 403–410, <https://doi.org/10.1080/10601325.2022.2053288>.
- [8] Wang H., Du Y., Wang D., Qin B., Recent progress in polymer-containing soft matters for safe mining of coal, *Polymers* 11 (2019) 1706, <https://doi.org/10.3390/polym11101706>.
- [9] Yao Z., Seong H.J., Jang Y.S., Environmental toxicity and decomposition of polyethylene, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 242 (2022) 113933, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113933>.

- [10] Wojnowska-Baryła I., Bernat K., Zaborowska M., Plastic waste degradation in landfill conditions: the problem with microplastics, and their direct and indirect environmental effects, *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 19 (2022) 13223, <https://doi.org/10.3390/ijerph192013223>.
- [11] Sarda P., J.C. Hanan, J.G. Lawrence, M. Allahkarami, Sustainability performance of polyethylene terephthalate, clarifying challenges and opportunities, *J. Polym. Sci.* 60 (2022) 7–31, <https://doi.org/10.1002/pol.20210495>.
- [12] Kibria MdG., Masuk N.I., Safayet R., Nguyen H.Q., Mourshed M., Plastic waste: challenges and opportunities to mitigate pollution and effective management, *Int. J. Environ. Res.* 17 (2023), 20, <https://doi.org/10.1007/s41742-023-00507-z>.
- [13] Soong Y.H.V, Sobkowicz M.J., Xie D., Recent advances in biological recycling of polyethylene terephthalate (PET) plastic wastes, *Bioengineering* 9 (2022), 98, <https://doi.org/10.3390/bioengineering9030098>.
- [14] Andrady A.L., Neal M.A., Applications and societal benefits of plastics, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 364 (2009) 1977–1984, <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>.
- [15] Recycling of Polyethylene Terephthalate. Available online: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110640304/pdf?licenseType=restricted> (accessed on 3 February 2024).
- [16] Suhaimi N.A.S., Muhamad F., Abd Razak N.A., Zeimaran E., Recycling of polyethylene terephthalate wastes: a review of technologies, routes, and applications, *Polym. Eng. Sci.* 62 (2022) 2355–2375, <https://doi.org/10.1002/pen.26017>.
- [17] Lin C.C., Recycling technology of poly(ethylene terephthalate) materials, *Macromol. Symp.* 135 (1998) 129–135, <https://doi.org/10.1002/masy.19981350115>.
- [18] Jang J.Y., Sadeghi K., Seo J., Chain-extending modification for value-added recycled PET: a review, *Polym. Rev.* 62 (2022) 860–889, <https://doi.org/10.1080/15583724.2022.2033765>.
- [19] Vilaplana F., Karlsson S., Quality concepts for the improved use of recycled polymeric materials: a review, *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 274–297, <https://doi.org/10.1002/mame.200700393>.
- [20] Kumartasli S., Avinc O., Important step in sustainability: polyethylene terephthalate recycling and the recent developments, in: S.S. Muthu, M.A. Gardetti (Eds.), *Sustainability in the Textile and Apparel Industries: Sourcing Synthetic and Novel Alternative Raw Materials, Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing*

- & Chemistry, Springer International Publishing, Cham, 2020, pp. 1–19. ISBN 978-3-030-38013-7.
- [21] Bhandari K.K, J.R. Joshi J.R., Patel J.V., Recycling of polyethylene terephthalate (PET or PETE) plastics – an alternative to obtain value added products: a review, *J. Indian Chem. Soc.* 100 (2023) 100843, <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100843>.
 - [22] Celik Y., Shamsuyeva M., Endres M.J., Thermal and mechanical properties of the recycled and virgin PET—Part I, *Polymers* 14 (2022) 1326, <https://doi.org/10.3390/polym14071326>.
 - [23] Pudack C., Stepanski M., Fassler P., PET recycling – contributions of crystallization to sustainability, *Chem. Ing. Tech.* 92 (2020) 452–458, <https://doi.org/10.1002/cite.201900085>.
 - [24] Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T.R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K.L., Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science* 347 (2015) 768–771, <https://doi.org/10.1126/science.1260352>.
 - [25] Roungpaisan N., Srisawat N., Rungruangkitkrai N., Chartvivatpornchai N., Boonyarit J., Kittikorn T., Chollakup R., Effect of recycling PET fabric and bottle grade on R-PET fiber structure, *Polymers* 15 (2023) 2330, <https://doi.org/10.3390/polym15102330>.
 - [26] Eshkeiti A., Reddy A.S.G., Emamian S., Narakathu B.B., Joyce M., Joyce M., Fleming P.D., Bazuin B.J., Atashbar M.Z., Screen printing of multilayered hybrid printed circuit boards on different substrates, *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.* 5 (2015) 415–421, <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2015.2391012>.
 - [27] Limami H., Manssouri I., Cherkaoui K., Khaldoun A., Study of the suitability of unfired clay bricks with polymeric HDPE & PET wastes additives as a construction material, *J. Build. Eng.* 27 (2020) 100956, <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.100956>.
 - [28] Sadiku R., Ibrahim D., Agboola O., Owonubi S.J., Fasiku V.O., Kupolati W.K., Jamiru T., Eze A.A., Adekomaya O.S., Varaprasad K., et al., 15 - automotive components composed of polyolefins, in: S.C.O. Ugbole (Ed.), *Polyolefin Fibres*, second edition. The Textile Institute Book Series, Woodhead Publishing, 2017, pp. 449–496. ISBN 978-0-08-101132-4.
 - [29] Chen W., Clinical applications of PET in brain tumors, *J. Nucl. Med.* 48 (2007) 1468–1481, <https://doi.org/10.2967/jnumed.106.037689>.
 - [30] Frounchi M., Studies on degradation of PET in mechanical recycling, *Macromol. Symp.* 144 (1999) 465–469, <https://doi.org/10.1002/masy.19991440142>.

- [31] Jehanno C., Alty J.W., Roosen M., De Meester S., Dove A.P., Chen E.Y.X., Leibfarth F.A., Sardon H., Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers, *Nature* 603 (2022) 803–814, <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04350-0>.
- [32] Mancini S.D., Schwartzman J.A.S., Nogueira A.R., Kagohara D.A., Zanin M., Additional steps in mechanical recycling of PET, *J. Clean. Prod.* 18 (2010) 92–100, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.09.004>.
- [33] J. Cui J., Forssberg E., Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, *J. Hazard Mater.* 99 (2003) 243–263, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X).
- [34] Montava-Jorda S., Lascano D., Quiles-Carrillo L., Montanes N., Boronat T., Martinez-Sanz A.V., Ferrandiz-Bou S., Torres-Giner S., Mechanical recycling of partially bio-based and recycled polyethylene terephthalate blends by reactive extrusion with poly(styrene-Co-glycidyl methacrylate), *Polymers* 12 (2020) 174, <https://doi.org/10.3390/polym12010174>.
- [35] Vollmer I., Jenks M.J.F., Roelands M.C.P., White R.J., van Harmelen, de Wild T.P., van der Laan G.P., Meirer F., Keurentjes J.T.F., Weckhuysen B.M., Beyond mechanical recycling: giving new life to plastic waste, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 15402–15423, <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>.
- [36] Schyns Z.O.G., Shaver M.P., Mechanical recycling of packaging plastics: a review, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (2021) 2000415, <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>.
- [37] Perugini F., Mastellone M.L., Arena U., Environmental aspects of mechanical recycling of PE and PET: a life cycle assessment study, *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* 20 (2004) 69–84, <https://doi.org/10.1177/147776060402000106>.
- [38] Kassouf A., Maalouly J., Rutledge D.N., Chebib H., Ducruet V., Rapid discrimination of plastic packaging materials using MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA), *Waste Management.* 34, (2014), 2131–2138, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.015>.
- [39] Kumagai M., Suyama H., Sato T., Amano T., Ogawa N., Discrimination of plastics using a portable near infrared spectrometer, *J. Near Infrared Spectrosc.* 10 (2002) 247–255.
- [40] McClure, W.F. Near-Infrared Spectroscopy The Giant Is Running Strong Available online: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00073a730> (accessed on 7 February 2024).

- [41] Park S.H., Kim S.H., Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles, *Fash. Text.* 1 (2014) 1, <https://doi.org/10.1186/s40691-014-0001-x>.
- [42] Fomina N., Khozin V., Strakhov A., Ismagilov A., Shredding of polyethylene terephthalate waste, *E3S Web Conf.* 263 (2021) 01018, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126301018>.
- [43] Kumar R., Sadeghi K., Jang J., Seo J., Mechanical, chemical, and bio-recycling of biodegradable plastics: a review, *Sci. Total Environ.* 882 (2023) 163446, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163446>.
- [44] Joseph T.M., Azat S., Ahmadi Z., Jazani O.M., Esmaeili A., Kianfar E., Haponiuk J., Thomas S.: Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9 (2024) 100673; <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100673>
- [45] Hiraga K., Taniguchi I., Yoshida S., Kimura Y., Oda K., Biodegradation of waste PET, *EMBO Rep.* 20 (2019) e49365, <https://doi.org/10.15252/embr.201949365>.
- [46] Kawai F., Emerging strategies in polyethylene terephthalate hydrolase research for biorecycling, *ChemSusChem* 14 (2021) 4115–4122, <https://doi.org/10.1002/cssc.202100740>.
- [47] Balu R., Dutta N.K., Choudhury N. R., Plastic waste upcycling: a sustainable solution for waste management, product development, and circular economy, *Polymers* 14 (2022) 4788, <https://doi.org/10.3390/polym14224788>.
- [48] Zhao X., Boruah B., Chin K.H., Đokic M., Modak J.M., Soo H.S., Upcycling to sustainably reuse plastics, *Adv. Mater.* 34 (2022) 2100843, <https://doi.org/10.1002/adma.202100843>.
- [49] Roy P.S., Garnier G., Allais F., Saito K., Strategic approach towards plastic waste valorization: challenges and promising chemical upcycling possibilities, *ChemSusChem* 14 (2021) 4007–4027, <https://doi.org/10.1002/cssc.202100904>.
- [50] Moshood T.D., Nawanir G., Mahmud F., F. Mohamad F., Ahmad M.H., Ghani A., Sustainability of biodegradable plastics: new problem or solution to solve the global plastic pollution? *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 5, (2022), 100273 <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100273>.
- [51] García-Meseguer R., Ortí E., Tunon T., Ruiz-Pernía J.J., Arago J., Insights into the enhancement of the poly(ethylene terephthalate) degradation by FAST-PETase from computational modeling, *J. Am. Chem. Soc.* 145, (2023), 19243–19255, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04427>.

- [52] A. Carniel A., Waldow V. de A., de Castro A.M., A comprehensive and critical review on key elements to implement enzymatic PET depolymerization for recycling purposes, *Biotechnol. Adv.* 52 (2021) 107811, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2021.107811>.
- [53] Ma M.A., Wang L.Y., Zhu H.Y., Enzymatic degradation of polyester-nanoparticles by lipases and adsorption of lipases on the polyester-nanoparticles, *Adv. Mater. Res.* 418–420 (2012) 2302–2307, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.418-420.2302>.
- [54] Wang X., Lu D., Jonsson L.J., Hong F., Preparation of a PET-hydrolyzing lipase from *Aspergillus oryzae* by the addition of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate to the culture medium and enzymatic modification of PET fabrics, *Eng. Life Sci.* 8 (2008) 268–276, <https://doi.org/10.1002/elsc.200700058>.
- [55] Sulaiman S., Yamato S., Kanaya E., Kim J.J., Koga Y., Takano K., Kanaya S., Isolation of a novel cutinase homolog with polyethylene terephthalate-degrading activity from leaf-branch compost by using a metagenomic approach, *Appl. Environ. Microbiol.* 78 (2012) 1556–1562, <https://doi.org/10.1128/AEM.06725-11>.
- [56] Tiso T., Narancic T., Wei R., Pollet E., Beagan N., Schroder K., Honak A., Jiang M., Kenny S.T., Wierckx N., et al., Bio-Upcycling of Polyethylene Terephthalate 2020 (2020), 03.16.993592.
- [57] Kim D.H., Han D.O., Shim K., Kim J.K., Pelton J.G., Ryu M.H., Joo J.C., Han J.W., Kim H.T., Kim K.H., One-pot chemo-bioprocess of PET depolymerization and recycling enabled by a biocompatible catalyst, betaine, *ACS Catal.* 11 (2021) 3996–4008, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04014>.
- [58] Hilliou, L.; Covas, J.A. In-Process Rheological Monitoring of Extrusion-Based Polymer Processes. *Polym. Int.* 2021, 70, 24–33. <https://doi.org/10.1002/pi.6093>.
- [59] Kastner, C.; Altmann, D.; Kobler, E.; Steinbichler, G. Development of a Rheology Die and Flow Characterization of Gas-Containing Polymer Melts. *Polymers* 2021, 13, 3305. <https://doi.org/10.3390/polym13193305>.
- [60] Silva, J.; Santos, A.C.; Canevarolo, S.V. In-Line Monitoring Flow in an Extruder Die by Rheo-Optics. *Polym. Test.* 2015, 41, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.10.007>.
- [61] Kłozinski, A.; Barczewski, M. Comparison of Off-Line, on-Line and in-Line Measuring Techniques Used for Determining the Rheological Characteristics of Polyethylene Composites with Calcium Carbonate. *Polimery/Polymers* 2019, 64, 83–92. <https://doi.org/10.14314/polimery.2019.2.1>.

- [62] Kłodziński, A.; Jakubowska, P. The Effect of the Addition of a Slip Agent on the Rheological Properties of Polyethylene: Off-Line and in-Line Measurements. *J. Polym. Eng.* 2019, 39, 422–431. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2018-0199>.
- [63] Fernandez, A.; Muniesa, M.; Javierre, C. In-Line Rheological Testing of Thermoplastics and a Monitored Device for an Injection Moulding Machine: Application to Raw and Recycled Polypropylene. *Polym. Test.* 2014, 33, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.11.008>.
- [64] Lewandowski, K.; Piszczek, K.; Zajchowski, S.; Mirowski, J. Rheological Properties of Wood Polymer Composites at High Shear Rates. *Polym. Test.* 2016, 51, 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.02.004>.
- [65] Khan, A.U.; Mahmood, N.; Bazmi, A.A. Direct Comparison between Rotational and Extrusion Rheometers. *Mater. Res.* 2009, 12, 477–481. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400017>.
- [66] Covas, J.A.; Maia, J.M.; Machado, A.V.; Costa, P. On-Line Rotational Rheometry for Extrusion and Compounding Operations. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 2008, 148, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2007.04.009>.
- [67] Barczewski, M.; Barczewski, R.; Chwalczuk, T. The In-Line Detection Method of Sharkskin Melt Flow Instability during Polyethylene Extrusion Based on Pressure Analysis. *J. Manuf. Process.* 2020, 59, 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.046>.
- [68] Barczewski, M.; Lewandowski, K.; Schmidt, M.; Szostak, M. Melt Fracture and Rheology of Linear Low Density Polyethylene—Calcium Carbonate Composites. *Polym. Eng. Sci.* 2017, 57, 998–1004. <https://doi.org/10.1002/pen.24477>.
- [69] Lewandowski, K.; Piszczek, K.; Skórczewska, K.; Mirowski, J.; Zajchowski, S.; Wilczewski, S. Rheological Properties of Wood Polymer Composites at High Shear Rates—Evaluation of Additional Pressure Losses as a Result of Inlet Effects. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2022, 154, 106804. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.106804>.
- [70] Trotta, G.; Stampone, B.; Fassi, I.; Tricarico, L. Study of Rheological Behaviour of Polymer Melt in Micro Injection Moulding with a Miniaturized Parallel Plate Rheometer. *Polym. Test.* 2021, 96, 107068. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107068>.
- [71] Zhang, N.; Gilchrist, M.D. Characterization of Thermo-Rheological Behavior of Polymer Melts during the Micro Injection Moulding Process. *Polym. Test.* 2012, 31, 748–758. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.04.012>.

- [72] Awaja, F.; Pavel, D. Recycling of PET. *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 1453–1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>.
- [73] Wu, W.J.; Sun, X.L.; Chen, Q.; Qian, Q. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) from Waste Textiles with Improved Thermal and Rheological Properties by Chain Extension. *Polymers* 2022, 14, 510. <https://doi.org/10.3390/polym14030510>.
- [74] Zhao, Z.; Wu, Y.; Wang, K.; Xia, Y.; Gao, H.; Luo, K.; Cao, Z.; Qi, J. Effect of the Trifunctional Chain Extender on Intrinsic Viscosity, Crystallization Behavior, and Mechanical Properties of Poly(Ethylene Terephthalate). *ACS Omega* 2020, 5, 19247–19254. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02815>.
- [75] Bolt, R.R.A.; Leitch, J.A.; Jones, A.C.; Nicholson, W.I.; Browne, D.L. Continuous Flow Mechanochemistry: Reactive Extrusion as an Enabling Technology in Organic Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 2022, 51, 4243–4260. <https://doi.org/10.1039/d1cs00657f>.
- [76] Yuryev, Y.; Mohanty, A.K.; Misra, M. A New Approach to Supertough Poly(Lactic Acid): A High Temperature Reactive Blending. *Macromol. Mater. Eng.* 2016, 301, 1443–1453. <https://doi.org/10.1002/mame.201600242>.
- [77] Nofar, M.; Oğuz, H. Development of PBT/Recycled-PET Blends and the Influence of Using Chain Extender. *J. Polym. Environ.* 2019, 27, 1404–1417. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01435-w>.
- [78] Tang, X.; Guo, W.; Yin, G.; Li, B.; Wu, C. Reactive Extrusion of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with Polycarbonate by Addition of Chain Extender. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104, 2602–2607. <https://doi.org/10.1002/app.24410>.
- [79] Liu, B.; Xu, Q. Effects of Bifunctional Chain Extender on the Crystallinity and Thermal Stability of PET. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 2013, 1, 9–15. <https://doi.org/10.4236/msce.2013.16002>.
- [80] Qu, M.; Lu, D.; Deng, H.; Wu, Q.; Han, L.; Xie, Z.; Qin, Y.; Schubert, D.W. A Comprehensive Study on Recycled and Virgin PET Melt-Spun Fibers Modified by PMDA Chain Extender. *Mater. Today Commun.* 2021, 29, 103013. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.103013>.
- [81] Härth, M.; Dörnhöfer, A. Film Blowing of Linear and Long-Chain Branched Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymers* 2020, 12, 1605. <https://doi.org/10.3390/polym12071605>.
- [82] Szymczak, P.; Dziadowiec, D.; Andrzejewski, J.; Szostak, M. The Efficiency Evaluation of the Reactive Extrusion Process for Polyethylene Terephthalate (PET). Monitoring of

- the Industrial Foil Manufacturing Process by In-Line Rheological Measurements. *Appl. Sci.* 2023, 13, 3434. <https://doi.org/10.3390/app13063434>.
- [83] Arayesh, H.; Golshan Ebrahimi, N.; Khaledi, B.; Khabazian Esfahani, M. Introducing Four Different Branch Structures in PET by Reactive Processing—A Rheological Investigation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, 137, 49243. <https://doi.org/10.1002/app.49243>.
- [84] Wittmann, L.M.; Drummer, D. Two Layer Sheets for Processing Post-Consumer Materials. *Polymers* 2022, 14, 1507. <https://doi.org/10.3390/polym14081507>.
- [85] Kloziński, A.; Sterzyński, T. Evaluation of Correction Factors in Rheological Investigations of Polyethylene. Part II. Power Low Index, Rabinowitsch Correction. *Polimery* 2007, 52, 583–590.
- [86] Filip, P.; Hausnerova, B.; Hnatkova, E. Continuous Rheological Description of Highly Filled Polymer Melts for Material Extrusion. *Appl. Mater. Today* 2020, 20, 100754. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100754>.
- [87] Wilczynski, K.; Buziak, K.; Lewandowski, A.; Nastaj, A.; Wilczynski, K.J. Rheological Basics for Modeling of Extrusion Process of Wood Polymer Composites. *Polymers* 2021, 13, 622. <https://doi.org/10.3390/polym13040622>.
- [88] Kloziński, A.; Sterzyński, T. Bagley Correction Evaluation on the Basis of Measurements in Extrusion Line. *Polimery* 2005, 50, 459–462.
- [89] Abchiche, H.; Mellal, M.; Bensakhria, A.; Trari, M. Comparative Study of Correction Methods of Wall Slip Effects for CMC Solutions. *Comptes Rendus Mec.* 2015, 343, 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.crme.2015.02.006>.
- [90] Meng, L.; Wu, D.; Kelly, A.; Woodhead, M.; Liu, Y. Experimental Investigation of the Rheological Behaviors of Polypropylene in a Capillary Flow. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133, 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.43459>.
- [91] Awad, S.A.; Khalaf, E.M. Improvement of the Chemical, Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Polyethylene Terephthalate–Graphene Particle Composites. *Bull. Mater. Sci.* 2018, 41, 67. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1587-1>.
- [92] Torres, N.; Robin, J.J.; Boutevin, B. Study of Thermal and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) before and after Injection Molding. *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 2075–2080. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00301-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00301-8).
- [93] Aging, T.; Panowicz, R.; Konarzewski, M.; Durejko, T.; Szala, M.; Łazi, M. Properties of Polyethylene Terephthalate (PET) after Thermo-Oxidative Aging. *Materials* 2021, 14, 3833.

- [94] Yang, Z.; Xin, C.; Mughal, W.; Li, X.; He, Y. High-Melt-Elasticity Poly(Ethylene Terephthalate) Produced by Reactive Extrusion with a Multi-Functional Epoxide for Foaming. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 45805. <https://doi.org/10.1002/app.45805>.
- [95] Itoh, T.; Uchida, T.; Izu, N.; Matsubara, I.; Shin, W. Effect of Core-Shell Ceria/Poly(Vinylpyrrolidone) (PVP) Nanoparticles Incorporated in Polymer Films and Their Optical Properties. *Materials* 2013, 6, 2119–2129. <https://doi.org/10.3390/ma6062119>.
- [96] Alvarado Chacon, F.; Brouwer, M.T.; Thoden van Velzen, E.U. Effect of Recycled Content and RPET Quality on the Properties of PET Bottles, Part I: Optical and Mechanical Properties. *Packag. Technol. Sci.* 2020, 33, 347–357. <https://doi.org/10.1002/pts.2490>.
- [97] Kráčalík, M.; Studenovský, M.; Mikešová, J.; Kovářová, J.; Sikora, A.; Thomann, R.; Friedrich, C. Recycled PET-Organoclay Nanocomposites with Enhanced Processing Properties and Thermal Stability. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106, 2092–2100. <https://doi.org/10.1002/app.26858>.
- [98] Anis, A.; Elnour, A.Y.; Alam, M.A.; Al-Zahrani, S.M.; Al Fayez, F.; Bashir, Z. Aluminum-Filled Amorphous-PET, a Composite Showing Simultaneous Increase in Modulus and Impact Resistance. *Polymers* 2020, 12, 2038. <https://doi.org/10.3390/POLYM12092038>.
- [99] Negoro, T.; Thodsaratpreeyakul, W.; Takada, Y.; Thumsorn, S.; Inoya, H.; Hamada, H. Role of Crystallinity on Moisture Absorption and Mechanical Performance of Recycled PET Compounds. *Energy Procedia* 2016, 89, 323–327. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.05.042>.
- [100] Elamri, A.; Zdiri, K.; Harzallah, O.; Lallam, A.; Elamri, A.; Zdiri, K.; Harzallah, O.; Lallam, A.; Lallam, A. Progress in Polyethylene Terephthalate Recycling. In *Polyethylene Terephthalate: Uses, Properties and Degradation*; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2017; Volume 1. ISBN 9781536119916.
- [101] Bashir, Z.; Al-Aloush, I.; Al-Raqibah, I.; Ibrahim, M. Evaluation of Three Methods for the Measurement of Crystallinity of PET Resins, Preforms, and Bottles. *Polym. Eng. Sci.* 2000, 40, 2442–2455. <https://doi.org/10.1002/pen.11376>.
- [102] Benvenuta Tapia, J.J.; Hernández Valdez, M.; Cerna Cortez, J.; Díaz García, V.M.; Landeros Barrios, H. Improving the Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Macromolecular Chain Extenders Synthesized by Controlled Radical

- Polymerization. *J. Polym. Environ.* 2018, 26, 4221–4232. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1294-4>.
- [103] Montava-Jorda, S.; Lascano, D.; Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Boronat, T.; Martinez-Sanz, A.V.; Ferrandiz-Bou, S.; Torres-Giner, S. Mechanical Recycling of Partially Bio-Based and Recycled Polyethylene Terephthalate Blends by Reactive Extrusion with Poly(Styrene-Co-Glycidyl Methacrylate). *Polymers* 2020, 12, 174. <https://doi.org/10.3390/polym12010174>.
- [104] Awaja, F.; Daver, F.; Kosior, E.; Cser, F. The Effect of Chain Extension on the Thermal Behaviour and Crystallinity of Reactive Extruded Recycled Pet. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004, 78, 865–884. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0454-0>.
- [105] Raffa, P.; Coltelli, M.B.; Savi, S.; Bianchi, S.; Castelvetro, V. Chain Extension and Branching of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) with Di- and Multifunctional Epoxy or Isocyanate Additives: An Experimental and Modelling Study. *React. Funct. Polym.* 2012, 72, 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.10.007>.
- [106] Kiliaris, P.; Papaspyrides, C.D.; Pfaendner, R. Reactive-Extrusion Route for the Closed-Loop Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104, 1671–1678. <https://doi.org/10.1002/app.25795>.
- [107] Antonopoulos, I.; Faraca, G.; Tonini, D. Recycling of Post-Consumer Plastic Packaging Waste in the EU: Recovery Rates, Material Flows, and Barriers. *Waste Manag.* 2021, 126, 694–705. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.04.002>.
- [108] Franz, R.; Welle, F. Recycling of Post-Consumer Packaging Materials into New Food Packaging Applications—Critical Review of the European Approach and Future Perspectives. *Sustainability* 2022, 14, 824. <https://doi.org/10.3390/su14020824>.
- [109] Hahladakis, J.N.; Iacovidou, E. An Overview of the Challenges and Trade-Offs in Closing the Loop of Post-Consumer Plastic Waste (PCPW): Focus on Recycling. *J. Hazard. Mater.* 2019, 380, 120887. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120887>.
- [110] Fei, X.; Wang, J.; Zhu, J.; Wang, X.; Liu, X. Biobased Poly(Ethylene 2,5-Furancoate): No Longer an Alternative, but an Irre-placeable Polyester in the Polymer Industry. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8, 8471–8485. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01862>.
- [111] Lee, T.-H.; Liu, H.; Forrester, M.J.; Shen, L.; Wang, T.; Yu, H.; He, J.-H.; Li, W.; Kraus, G.A.; Cochran, E.W. Next-Generation High-Performance Biobased Naphthalate-Modified PET for Sustainable Food Packaging Applications. *Macromolecules* 2022, 55, 7785–7797. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00777>.

- [112] European Parliament. Plastic Waste and Recycling in the EU: Facts and Figures; European Parliament: 2018.
- [113] Luijsterburg, B.; Goossens, H. Assessment of Plastic Packaging Waste: Material Origin, Methods, Properties. *Resour. Conserv. Recycl.* 2014, 85, 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.10.010>.
- [114] de Jesus Pacheco, D.A.; ten Caten, C.S.; Jung, C.F.; Sassanelli, C.; Terzi, S. Overcoming Barriers towards Sustainable Product-Service Systems in Small and Medium-Sized Enterprises: State of the Art and a Novel Decision Matrix. *J. Clean. Prod.* 2019, 222, 903–921. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.152>.
- [115] Piotr Szymczak, Damian Dziadowiec, Adam Piasecki, Marek Szostak, Jacek Andrzejewski; Utilization of Multilayered Polyethylene Terephthalate (PET) – Based Film Packaging Waste Using Reactive Compatibilizers and Impact Modifier, , Sustainability, 17 October 2023. DOI: [10.3390/su152014986](https://doi.org/10.3390/su152014986)
- [116] Lee, T.; Forrester, M.; Wang, T.; Shen, L.; Liu, H.; Dileep, D.; Kuehl, B.; Li, W.; Kraus, G.; Cochran, E. Dihydroxyterephthalate—A Trojan Horse PET Count for Facile Chemical Recycling. *Adv. Mater.* 2023, 35, 2210154. <https://doi.org/10.1002/adma.202210154>.
- [117] de Mello Soares, C.T.; Ek, M.; Östmark, E.; Gällstedt, M.; Karlsson, S. Recycling of Multi-Material Multilayer Plastic Packaging: Current Trends and Future Scenarios. *Resour. Conserv. Recycl.* 2022, 176, 105905. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105905>.
- [118] Sergi, C.; Tirillò, J.; Valente, T.; Sarasini, F. Effect of Basalt Fibres on Thermal and Mechanical Properties of Recycled Multi-Material Packaging. *J. Compos. Sci.* 2022, 6, 72. <https://doi.org/10.3390/jcs6030072>.
- [119] Bauer, A.-S.; Tacker, M.; Uysal-Unalan, I.; Cruz, R.M.S.; Varzakas, T.; Krauter, V. Recyclability and Redesign Challenges in Multilayer Flexible Food Packaging—A Review. *Foods* 2021, 10, 2702. <https://doi.org/10.3390/foods10112702>.
- [120] Grant, A.; Lahme, V.; Connock, T.; Lugal, L. How Circular Is PET? A Report on the Circularity of PET Bottles, Using Europe as a Case Study. *Eunomia/Zero Waste Eur.* 2022.
- [121] Howard, M.; Yan, X.; Mustafee, N.; Charnley, F.; Böhm, S.; Pascucci, S. Going beyond Waste Reduction: Exploring Tools and Methods for Circular Economy Adoption in Small-Medium Enterprises. *Resour. Conserv. Recycl.* 2022, 182, 106345. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106345>.

- [122] Kaiser, K.M.A.; Ginzinger, T. Production of a PET//LDPE Laminate Using a Reversibly Crosslinking Packaging Adhesive and Recycling in a Small-Scale Technical Plant. *Recycling* 2021, 6, 47. <https://doi.org/10.3390/recycling6030047>.
- [123] Boonthanakorn, J.; Daud, W.; Aontee, A.; Wongs-Aree, C. Quality Preservation of Fresh-Cut Durian Cv. ‘Monthong’ Using Micro-Perforated PET/PE Films. *Food Packag. Shelf Life* 2020, 23, 100452. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100452>.
- [124] Dziadowiec, D.; Matykiewicz, D.; Szostak, M.; Andrzejewski, J. Overview of the Cast Polyolefin Film Extrusion Technology for Multi-Layer Packaging Applications. *Materials* 2023, 16, 1071. <https://doi.org/10.3390/ma16031071>.
- [125] Makkam, S.; Harnnarongchai, W. Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. *Energy Procedia* 2014, 56, 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.191>.
- [126] Asensio, M.; Nuñez, K.; Guerrero, J.; Herrero, M.; Merino, J.C.; Pastor, J.M. Rheological Modification of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate): Blending and Reactive Extrusion. *Polym. Degrad. Stab.* 2020, 179, 109258. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109258>.
- [127] Zander, N.E.; Boelter, Z.R. Rubber Toughened Recycled Polyethylene Terephthalate for Material Extrusion Additive Manufacturing. *Polym. Int.* 2021, 70, 742–748. <https://doi.org/10.1002/pi.6079>.
- [128] Hert, M. Tough Thermoplastic Polyesters by Reactive Extrusion with Epoxy-containing Copolymers. *Die Angew. Makromol. Chemie* 1992, 196, 89–99. <https://doi.org/10.1002/apmc.1992.051960107>.
- [129] Snowden, M.R.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Effect of Compatibilization on Biobased Rubber-Toughened Poly(Trimethylene Terephthalate): Miscibility, Morphology, and Mechanical Properties. *ACS Omega* 2018, 3, 7300–7309. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00490>.
- [130] Przybysz-Romatowska, M.; Haponiuk, J.; Formela, K. Reactive Extrusion of Biodegradable Aliphatic Polyesters in the Presence of Free-Radical-Initiators: A Review. *Polymer Degradation and Stabilization* 2020, 182, 109383. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109383>.
- [131] Ebadi, H.; Yousefi, A.A.; Oromiehie, A. Reactive Extrusion and Barrier Properties of PP/PET Films. *Iran. Polym. J. (Engl. Ed.)* 2007, 16, 659–669.

- [132] Jang, J.; Shin, H.; Seo, J. In-Situ Chain Extension of Polyethylene Terephthalate Flakes Using Reactive Extrusion as an Upcycling Approach. *Chem. Eng. Sci.* 2023, 282, 119289. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119289>.
- [133] Candal, M.V.; Safari, M.; Fernández, M.; Otaegi, I.; Múgica, A.; Zubitur, M.; Gerrica-Echevarria, G.; Sebastián, V.; Irusta, S.; Loaeza, D.; et al. Structure and Properties of Reactively Extruded Opaque Post-Consumer Recycled PET. *Polymers* 2021, 13, 3531. <https://doi.org/10.3390/polym13203531>.
- [134] Nagarajan, V.; Zhang, K.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Overcoming the Fundamental Challenges in Improving the Impact Strength and Crystallinity of PLA Biocomposites: Influence of Nucleating Agent and Mold Temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 11203–11214. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01145>.
- [135] Mohanty, A.K.; Misra, M.; Behazin, E.; Rodriguez-Urbe, A. Toughened Polyolefin and Biocarbon Based Light-Weight Bio-composites and Method of Making the Same. *US* 2018/0066087 A1, 8 March 2018.
- [136] Bartczak, Z.; Argon, A.S.; Cohen, R.E.; Weinberg, M. Toughness Mechanism in Semi-Crystalline Polymer Blends: I. High-Density Polyethylene Toughened with Rubbers. *Polymer* 1999, 40, 2331–2346. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00445-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00445-5).
- [137] Pesetski, S.S.; Filimonov, O.V.; Koval, V.N.; Golubovich, V.V. Structural Features and Relaxation Properties of PET/PC Blends Containing Impact Strength Modifier and Chain Extender. *Express Polym. Lett.* 2009, 3, 606–614. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.76>.
- [138] Torrado, A.R.; Shemelya, C.M.; English, J.D.; Lin, Y.; Wicker, R.B.; Roberson, D.A. Characterizing the Effect of Additives to ABS on the Mechanical Property Anisotropy of Specimens Fabricated by Material Extrusion 3D Printing. *Addit. Manuf.* 2015, 6, 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.02.001>.
- [139] Li, J.; Wang, X.; Yang, C.; Yang, J.; Wang, Y.; Zhang, J. Toughening Modification of Polycarbonate/Poly(Butylene Terephthalate) Blends Achieved by Simultaneous Addition of Elastomer Particles and Carbon Nanotubes. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2016, 90, 200–210. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.07.006>.
- [140] Suhaimi N. A. S., Muhamad F., Abd Razak N. A., Zeimaran E., Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications. *Polymer Engineering and Science*, 2022, 62(8), 2355. <https://doi.org/10.1002/pen.26017>
- [141] ISO-Committee Plastics - Determination of Tensile Properties (ISO 527-1); Geneva, 2012;

- [142] ISO-Committee Plastics - Determination of Charpy Impact Properties (ISO 179-1); Geneva, 2010;
- [143] Dal Lago, E.; Boaretti, C.; Piovesan, F.; Roso, M.; Lorenzetti, A.; Modesti, M. The Effect of Different Compatibilizers on the Properties of a Post-Industrial PC/PET Blend. *Materials* 2018, 12, 49. <https://doi.org/10.3390/ma12010049>.
- [144] Pracella, M.; Chionna, D.; Pawlak, A.; Galeski, A. Reactive Mixing of PET and PET/PP Blends with Glycidyl Methacrylate-Modified Styrene-b-(Ethylene-Co-Olefin) Block Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 98, 2201–2211. <https://doi.org/10.1002/app.22413>.
- [145] Tahmasebi, F.; Jafari, S.H.; Farnia, S.M.F. SbB-g-GMA Copolymer as a Dual Functional Reactive Compatibilizer and Impact Modifier for Potential Recycling of PET and PS via Melt Blending Approach. *J. Polym. Environ.* 2023, 31, 3106–3119. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02803-3>.
- [146] Elamri, A.; Zdiri, K.; Harzallah, O.; Lammam, A. Progress in Polyethylene Terephthalate Recycling. In *Polyethylene Terephthalate: Uses, Properties and Degradation*; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2017.
- [147] Aniśko, J.; Barczewski, M. Uniaxial Rotational Molding of Bio-Based Low-Density Polyethylene Filled with Black Tea Waste. *Materials* 2023, 16, 3641. <https://doi.org/10.3390/ma16103641>.
- [148] Bociąga, E.; Trzaskalska, M. Influence of Polymer Processing Parameters and Coloring Agents on Gloss and Color of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer Moldings. *Polimery* 2016, 61, 544–550. <https://doi.org/10.14314/polimery.2016.544>

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska opisuje zagadnienia z zakresu technologii wytwarzania kalandrowanych wielowarstwowych folii APET z wykorzystaniem do jej produkcji recyklatów poliestrowych oraz doboru odpowiednich modyfikatorów celem poprawy ich właściwości użytkowych. Praca podzielona została na dwie podstawowe części: badawczą i wdrożeniową. Pierwsza z nich obejmuje 5 rozdziałów: W rozdziale pierwszym - wprowadzeniu, uzasadniono podjęcie tematyki doktoratu oraz przedstawiono firmę Eurocast, następnie w rozdziałach 2 i 3 przedstawiono część teoretyczną rozprawy. Omówiono w nich podstawowe technologie recyklingu PET oraz analizę procesów technologicznych produkcji folii PET i ich modyfikacji. W rozdziale 4 zawarto opis celu, tez i zakresu pracy. Rozdział 5 rozprawy to opis prac badawczych, z przedstawionym na wstępie rozdziału planie badań. Obejmowały one trzy główne obszary: (1) Ocenę wydajności procesu reaktywnego wytłaczania politereftalanu etylenu (PET) wraz z monitorowaniem procesu produkcji folii przemysłowej poprzez pomiary lepkości „In-Line”, (2) Analizę wpływu rodzaju i ilości recyklatów oraz dodatku modyfikatora – „chain extendera” na właściwości folii APET oraz (3) Analizę wpływu temperatury przetwórstwa sporządzonych kompozycji poliestrowych na właściwości wytrzymałościowe i funkcjonalne folii APET. Kolejny 6 rozdział rozprawy doktorskiej obejmuje część wdrożeniową doktoratu i przedstawia on przeprowadzone prace wdrożeniowe zrealizowane w przedsiębiorstwie Eurocast Sp. z o.o.. Zawiera on opis stosowanych materiałów i linii technologicznej wraz z opisem technologii wytworzenia prototypu kalandrowanej folii PET ze zdefiniowaną zawartością modyfikatora i napelniaczy. Prezentuje sporządzoną dokumentację techniczną i technologiczną oraz uzyskane atesty i certyfikaty. Rozdział ten opisuje również przebieg wdrożenia produktu i prezentuje opinie klientów. Ostatni 7 rozdział pracy przedstawia wnioski końcowe (poznawcze i użytkowe) oraz kierunki dalszych badań. Ponadto rozprawa doktorska zawiera: spis treści, wykaz oznaczeń i akronimów oraz bibliografię, streszczenie w języku polskim i angielskim a także 7 załączników.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie technologii produkcji kalandrowanej folii poliestrowej typu APET o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych z wykorzystaniem maksymalnej ilości surowców wtórnych PET (do 100% w warstwie rdzeniowej). Postawiona hipoteza badawcza zakładała, że istnieje możliwość wytworzenia z surowców wtórnych PET wielowarstwowej folii poliestrowej APET technologią wytłaczania z

kalandrowaniem umożliwiającą uzyskanie bardzo dobrych właściwości mechanicznych. W wyniku przeprowadzonych prac i opracowaniu receptury wraz z technologią wytwarzania trójwarstwowej folii APET z zawartością 75% recyklatów PET (100% w warstwie rdzeniowej) oraz wdrożeniu jej do produkcji można stwierdzić, że powyższa hipoteza została potwierdzona. Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę wpływu: zawartości wilgoci i stopnia zanieczyszczenia na lepkość, strukturę i właściwości PET oraz wpływu modyfikatorów lepkości na właściwości mechaniczne i przezroczystość folii APET. Badania wykonane w ramach realizacji pracy doktorskiej pozwoliły ponadto na wyznaczenie kompleksowych charakterystyk procesów przetwórstwa trójwarstwowych folii APET i opracowanie korelacji właściwości mechanicznych wytwarzanych folii w zależności od parametrów procesu jej wytłaczania.

W ramach prac wdrożeniowych przygotowano natomiast prototyp folii APET wraz z jej dokumentacją technologiczną i jakościową. Uzyskano wymagane atesty i certyfikaty oraz wykonano z wynikiem pozytywnym testy u wybranych klientów. Opracowane w ramach doktoratu rozwiązania umożliwiają wytwarzanie znacząco ulepszonych wielowarstwowych folii APET, głównie dla przemysłu opakowaniowego.

Przeprowadzone prace pozwoliły także na stworzenie unikalnej w skali świata wiedzy technicznej, którą firma będzie mogła implementować w zastosowaniach praktycznych zarówno na polskim, jak i europejskim rynku produkcji wielowarstwowych folii APET. Na dzisiaj najbardziej pożądane opakowania to takie, które wykonane są z jednego polimeru (nawet wielowarstwowe) i są w pełni recyklowalne. Podążając za tym trendem w wyniku realizacji niniejszego doktoratu wdrożeniowego opracowano i wdrożono do produkcji monofolie APET produkowane na bazie recyklatów zgodnie z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), jako alternatywę dla folii sztywnej APET nie zawierającej w swojej strukturze recyklatu.

ABSTRACT

This doctoral dissertation describes issues related to the technology of manufacturing calendered multilayer APET films using polyester recyclates for their production and the selection of appropriate modifiers to improve their functional properties. The work has been divided into two basic parts: research and implementation. The first of them includes 5 chapters: The first chapter - introduction, justifies the undertaking of the subject of the doctoral dissertation and presents the Eurocast company, then in chapters 2 and 3 the theoretical part of the dissertation is presented. They discuss basic PET recycling technologies and the analysis of technological processes of PET film production and their modification. Chapter 4 contains a description of the purpose, theses and scope of the work. Chapter 5 of the dissertation is a description of the research work, with the research plan presented at the beginning of the chapter. They covered three main areas: (1) Evaluation of the efficiency of the reactive extrusion process of polyethylene terephthalate (PET) together with monitoring of the industrial film production process through "In-Line" viscosity measurements, (2) Analysis of the effect of the type and amount of recyclates and the addition of a modifier - "chain extender" on the properties of APET film and (3) Analysis of the effect of the processing temperature of the prepared polyester compositions on the strength and functional properties of APET film. The next 6th chapter of the doctoral dissertation covers the implementation part of the doctoral dissertation and presents the implementation work carried out at the Eurocast Sp. z o.o. company. It contains a description of the materials used and the technological line together with a description of the technology for producing a prototype of calendered PET film with a defined content of modifier and fillers. It presents the prepared technical and technological documentation and the obtained approvals and certificates. This chapter also describes the course of product implementation and presents customer opinions. The last 7th chapter of the work presents the final conclusions (cognitive and utilitarian) and directions of further research. In addition, the doctoral dissertation includes: a table of contents, a list of designations and acronyms and a bibliography, a summary in Polish and English, and 7 appendices.

The aim of this doctoral dissertation was to develop a technology for the production of calendered APET polyester film with very good mechanical properties using the maximum amount of PET secondary raw materials (up to 100% in the core layer). The research hypothesis assumed that it is possible to produce a multilayer APET polyester film from PET secondary

raw materials using extrusion with calendering technology, which allows for obtaining very good mechanical properties. As a result of the work carried out and the development of a recipe together with the technology for the production of a three-layer APET film with a content of 75% PET recyclates (100% in the core layer) and its implementation into production, it can be stated that the above hypothesis has been confirmed. The conducted research allowed for the assessment of the influence of: moisture content and degree of contamination on the viscosity, structure and properties of PET and the influence of viscosity modifiers on the mechanical properties and transparency of APET films. The research conducted as part of the doctoral thesis also allowed for the determination of comprehensive characteristics of the processing processes of three-layer APET films and the development of correlations of mechanical properties of the produced films depending on the parameters of the extrusion process.

As part of the implementation work, a prototype of the APET film was prepared together with its technological and quality documentation. The required approvals and certificates were obtained and tests were performed with positive results at selected customers. The solutions developed as part of the doctoral thesis enable the production of significantly improved multilayer APET films, mainly for the packaging industry.

The work carried out also allowed for the creation of unique technical knowledge on a global scale, which the company will be able to implement in practical applications both on the Polish and European market for the production of multilayer APET films. Today, the most desirable packaging is one made of a single polymer (even multi-layer) and is fully recyclable. Following this trend, as a result of this implementation doctorate, APET monofilms produced on the basis of recyclates were developed and implemented in production in accordance with the idea of a circular economy (CE), as an alternative to rigid APET film that does not contain recycle in its structure.

SPIS RYSUNKÓW

RYS. 2.1 WPŁYW ZWIĘKSZANIA CYKLI PRZETWARZANIA NA MASĘ CZĄSTECZKOWĄ I WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE PET WEDŁUG RÓŻNYCH AUTORÓW. [10, 21–24/17-20, 18/21].....	12
RYS. 5.1 PLAN BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH.....	26
RYS. 5.2 SCHEMAT BLOKOWY DZIAŁANIA LINII WYTŁACZANIA PRZEZNACZONEJ DO PRODUKCJI FOLII ABA [82]	30
RYS. 5.3 SCHEMAT BLOKOWY BADAŃ [82].....	32
RYS. 5.4 (A) WYNIKI POMIARÓW LEPKOŚCI IN-LINE PRZEPROWADZONYCH PODCZAS PRODUKCJI FOLII PET. (B) MOŻLIWY PRZEBIEG REAKCJI W KOMPOZYCJACH ZAWIERAJĄCYCH DODATEK MODYFIKATORA M1 (PMDA) DO ŻYWICY PET [82].	33
RYS. 5.5 WYNIKI POMIARÓW WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH UZYSKANE PODCZAS PRÓBY ROZCIĄGANIA. (A) WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE, (B) WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU. (C) WYNIKI POMIARÓW WSPÓŁCZYNNIKA ZAMGLENIA I WYGLĄD PRÓBEK FOLII [82].....	35
RYS. 5.6 WYNIKI ANALIZY DSC DLA PRZYGOTOWANYCH PRÓBEK FOLII ZAREJESTROWANE W KOLEJNYCH ETAPACH POMIARU: (A) 1. OGRZEWANIE, (B) CHŁODZENIE, (C) 2. OGRZEWANIE. (D) WYNIKI OBLICZEŃ KRYSTALICZNOŚCI Z 1. I 2. ETAPU OGRZEWANIA [82].....	38
RYS. 5.7 WYGLĄD SUROWCÓW UŻYTYCH DO PRZYGOTOWANIA MIESZANKI: (A) PŁATKI PET/PE; (B) PŁATKI PET/EVOH/PE; (C) PŁATKI PET/MET; (D) GRANULKI RPET [115].	44
RYS. 5.8 WYNIKI PRÓBY ROZCIĄGANIA PRÓBEK FORMOWANYCH: (A) MIESZANKI PET/PE; (B) MIESZANKI PET/EVOH/PE; (C) PRÓBKI PET/MET [115].	48
RYS. 5.9 WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE ZAREJESTROWANE DLA PRÓBEK FORMOWANYCH WTRYSKOWO: (A) WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE/MODUŁ; (B) WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU/WYTRZYMAŁOŚĆ NA UDERZENIE [115].....	49
RYS. 5.10 WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE ZAREJESTROWANE DLA PRÓBEK FOLII: (A) WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE; (B) WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU [115].	51
RYS. 5.11 WYKRESY DSC DLA REFERENCYJNYCH PRÓBEK RPET I NIEMODYFIKOWANYCH MIESZANEK Z DODATKIEM ODPADÓW FOLIOWYCH. (A) PIERWSZE OGRZEWANIE, (B) CHŁODZENIE, (C) DRUGI ETAP OGRZEWANIA POMIARÓW [115].....	54
RYS. 5.12 KOMPILACJA WYKRESÓW DSC DLA PRZYGOTOWANYCH MIESZANEK. WYKRESY PRZEDSTAWIAJĄ PORÓWNANIE PIERWSZEGO WYKRESU OGRZEWANIA, CHŁODZENIA I DRUGIEGO WYKRESU OGRZEWANIA. (A–C) PET/PE, (D–F) PET/EVOH/PE, (G–I) PRÓBKI PET/MET [115].	55
RYS. 5.13 WIDOK WSZYSTKICH PRZETESTOWANYCH TYPÓW PRÓBEK FORMOWANYCH WTRYSKOWO. (A) PRÓBKA REFERENCYJNA RPET; (B) MATERIAŁY Z DODATKIEM	

FOLII PET/PE; (C) MIESZANKI Z DODATKIEM PET/EVOH/PE; (D) MIESZANKI Z DODATKIEM PET/MET [115].	57
RYS. 5.14 WIDOK WSZYSTKICH BADANYCH RODZAJÓW PRÓBEK FOLII [115].	58
RYS. 5.15 ZDJĘCIA SEM POWIERZCHNI PRZEŁOMÓW PRÓBEK FORMOWANYCH WTRYSKOWO [115].	59
RYS. 5.16 WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	63
RYS. 5.17 WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZERWANIE WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	63
RYS. 5.18 WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	63
RYS. 5.19 MODUŁ YOUNGA WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	64
RYS. 5.20 UDARNOŚĆ WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	64
RYS. 6.1 SCHEMAT PROCESU WDROŻENIA.	67
RYS. 6.2 POMIARY LEPKOŚCI Z ZASTOSOWANIEM WISKOZYMETRU GNEUSS.	68
RYS. 6.3 LINIA DO PRODUKCJI FOLII APET (E3) I (E7).	72
RYS. 6.4 SCHEMAT BLOKOWY LINII E3.	73
RYS. 6.5 SCHEMAT BLOKOWY LINII E7.	74
RYS. 6.6 WISKOZYMETR GNEUSS.	75
RYS. 6.7 WYTŁACZARKI ŚLIMAKOWE A I B	76
RYS. 6.8 UKŁAD ODGAZOWAŃ WYTŁACZARKI B.	76
RYS. 6.9 WIEŻA DEKONTAMINACYJNA DECON 50.	77
RYS. 6.10 FILTR TWORZYWA FIRMY KREYENBORG	78
RYS. 6.11 BLOK ŁĄCZĄCY WARSTWY I GŁOWICA WYLEWAJĄCA	78
RYS. 6.12 POMIAR PROFILU GRUBOŚCI.	79
RYS. 6.13 UKŁAD TERMOLAMINACJI	80
RYS. 6.14 UKŁAD NAWIJANIA FOLII	80
RYS. 6.15 PRZEWIJARKO-KRAJARKA FIRMY EUTROLOG.	81
RYS. 6.16 WAGOSUSZARKA MA X2.IC.A	82
RYS. 6.17 WYDRUK WYNIKÓW BADAŃ ZANIECZYSZCZEŃ SUROWCA WTÓRNEGO	83
RYS. 6.18 SPEKTROMETR SIROPAD	84
RYS. 6.19 CENTRALNY SYSTEM PODAWANIA – SUROWIEC PIERWOTNY I PŁATEK PET	84
RYS. 6.20 SYSTEM PODAWANIA BEZPOŚREDNI - DODATKI MODYFIKUJĄCE	85
RYS. 6.21 ZAMGLENIE WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	86
RYS. 6.22 WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE (MD/TD) WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	87
RYS. 6.23 WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU (MD/TD) WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	87
RYS. 6.24 MODUŁ YOUNGA (MD/TD) WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	87
RYS. 6.25 UDARNOŚĆ (MD/TD) WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	88
RYS. 6.26 POMIARY LEPKOŚCI ONLINE DLA NAWOJÓW PRÓBNYCH	90
RYS. 6.27 ZAMGLENIE WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	90
RYS. 6.28 WIDOK WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII	91
RYS. 6.29 WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZERWANIE (MD/TD) WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET.	91

RYS. 6.30 WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU (MD/TD) PRÓBEK FOLII APET	91
RYS. 6.31 MODUŁ YOUNGA (MD/TD) PRÓBEK FOLII APET.....	92
RYS. 6.32 UDARNOŚĆ (MD/TD) PRÓBEK FOLII APET.....	92
RYS. 6.33 KARTA TECHNOLOGICZNA PROTOTYP 2 FOLII APET	95
RYS. 6.34 ŚWIADECTWO JAKOŚCI	96
RYS. 6.35 CERTYFIKAT DLA FOLII APET (PCR) DO KONTAKTU Z ŻYWNOŚCIĄ.....	97
RYS. 6.36 PRÓBY PRZETWÓRSTWA.....	98
RYS. 6.37 NASTAWY MASZYN FFS	99

SPIS TABEL

TAB. 2.1 ZESTAWIENIE WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH RÓŻNYCH MIESZANIN POLIMEROWYCH ZAWIERAJĄCYCH RPET	14
TAB. 5.1 ZESTAWIENIE PRÓBEK PRZYGOTOWANYCH W TRAKCIE BADANIA.	31
TAB. 5.2 WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE UZYSKANE Z BADAŃ DSC	39
TAB. 5.3 WYKAZ PRÓBEK WRAZ ZE SKŁADEM MIESZANIN.	46
TAB. 5.4 WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE PRÓBEK FORMOWANYCH WTRYSKOWO.....	48
TAB. 5.5 WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE DLA PRÓBEK WYTŁACZANEJ FOLII	51
TAB. 5.6 WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNE MATERIAŁÓW UZYSKANE NA PODSTAWIE POMIARÓW DSC .	52
TAB. 5.7 WYNIKI POMIARÓW ZMIANY KOLORU WYRAŻONE ZA POMOCĄ WSPÓŁRZĘDNYCH CIE $L^*A^*B^*$ DLA PRÓBEK FORMOWANYCH WTRYSKOWO	57
TAB. 5.8 WYNIKI POMIARÓW ZMIANY KOLORU WYRAŻONE ZA POMOCĄ WSPÓŁRZĘDNYCH CIE $L^*A^*B^*$ DLA PRÓBEK FOLIOWYCH	58
TAB. 5.9 STOSOWANE PARAMETRY TEMPERATUROWE PROCESU PRODUKCYJNEGO FOLII APET	61
TAB. 5.10 WPROWADZONE ZMIANY TEMPERATUR STREF A I B	62
TAB. 5.11 WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE I MECHANICZNE WYTWORZONYCH PRÓBEK FOLII APET .	62
TAB. 6.1 PARAMETRY TECHNOLOGICZNE LINII E3	69
TAB. 6.2 PARAMETRY TECHNOLOGICZNE LINII E7	70
TAB. 6.3 LISTA KWALIFIKOWANYCH DOSTAWCÓW.	71
TAB. 6.4 LISTA WYKORZYSTANYCH SUROWCÓW	81
TAB. 6.5 WYNIKI BADAŃ ZANIECZYSZCZEŃ SUROWCA WTÓRNEGO.....	83
TAB. 6.6 SKŁAD RECEPTUROWY NAWOJÓW PRÓBNYCH FOLII APET	85
TAB. 6.7 WYNIKI BADAŃ WYTWORZONYCH NAWOJÓW PRÓBNYCH FOLII	88
TAB. 6.8 SKŁAD RECEPTUROWY NAWOJÓW PRÓBNYCH FOLII APET	89
TAB. 6.9 WYNIKI BADAŃ WYTWORZONYCH NAWOJÓW PRÓBNYCH FOLII	92

ZAŁĄCZNIKI

Załącznik nr 1 : Wstępna karta technologiczna linia E7

 Eurocast	WSTĘPNA KARTA TECHNOLOGICZNA			INDEKS WKT/CastfolAPET E7	
	TYP FOLI	CastfolAPET	Data opracowania 11.05.2022	Wydanie 1	Strona 1/2

1. Układ warstw - przykładowe grubości

Warstwa	Udział [%]	Tolerancja [%]	Grubość folii / Grubość warstw [µm]			
			200	250	300	350
WARSTWA ZEWNĘTRZNA WSPÓŁWYTLACZARKA "A"	7,5	± 4	15,00	18,75	22,50	26,25
WARSTWA WEWNĘTRZNA WYTLACZARKA DMUSOWA "C"	10	± 4	20,00	25,00	30,00	35,00
WARSTWA RDZENIOWA WYTLACZARKA DMUSOWA "B"	65	± 4	130,00	162,50	195,00	227,50
WARSTWA WEWNĘTRZNA WYTLACZARKA DMUSOWA "C"	10	± 4	20,00	25,00	30,00	35,00
WARSTWA ZEWNĘTRZNA WSPÓŁWYTLACZARKA "A"	7,5	± 4	15,00	18,75	22,50	26,25

UWAGA:
Grubość poszczególnych warstw folii jest zależna od udziału procentowego każdej warstwy. Tolerancja grubości folii ±4%.

2. Wydajność linii produkcyjnej

Grubość folii [µm]	Wydajność [kg/h]
150 - 300	550 - 1.200

Wydajność EKSTRUDERA uzależniona jest od przebiegu procesu produkcji oraz jakości produkowanych folii.

3. Skład recepturowy

Skład recepturowy (skład mieszanek) dla poszczególnych warstw folii określa Wstępna Lista Receptur projektowanej folii.

4. Parametry pracy linii produkcyjnej

UKŁAD ROZKŁOWANIA - SUSZARKA

TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	
	RZECZY- WISTA	MIN MAX
		157 145 170

CENTRAŁKA B

TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	
	RZECZY- WISTA	MIN MAX
		70 60 110

CENTRAŁKA C

TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	
	RZECZY- WISTA	MIN MAX
		70 60 110

EKSTRUDER B - WYTLACZARKA B

Nr strefy		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	205	205	205	205	205	205	275	275	275	275	275	275	245	245
	RZECZY- WISTA	205	205	205	205	275	275	265	265	265	265	265	265	235	235
	MIN	305	305	305	305	205	205	205	205	205	205	205	205	255	255
	MAX														

EKSTRUDER C - WYTLACZARKA C

Nr strefy		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	275	270	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275
	RZECZY- WISTA	265	260	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265
	MIN	205	200	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205
	MAX															

STREPY 1 - 12: strefy grzewcze wylaczniki "B" (strefa cylindra)
STREPA 13 - 14: strefy grzewcze filtra wylaczniki "B" (odgazowania)
STREPA 15 - 21: strefa grzewcza CP "B" (15 - adapter CP, 16 - złącze CP)
STREPA 22 - 23: strefa grzewcza pompy wolumetrycznej wylaczniki B (22 - strefa adaptera pompy)
STREPA 24 - 29: strefy grzewcze łącznika ("Y9PE") wylaczniki "B"

PARAMETR		NASTAWA	
CIŚNIENIE EKSTRUDER B	RZECZY- WISTA	MIN	MAX
		27	18 40
OBROT Y EKSTRUDER B	RZECZY- WISTA	MIN	MAX
		183	170 200

PARAMETR		NASTAWA	
CIŚNIENIE POMPA B	RZECZY- WISTA	MIN	MAX
		20	20 25
OBROT Y POMPA B	RZECZY- WISTA	MIN	MAX
		42	35 50

EKSTRUDER C - WYTLACZARKA C

Nr strefy		48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	205	205	205	205	205	275	275	275	275	275	275	275	220	220
	RZECZY- WISTA	205	205	205	205	205	265	265	265	265	265	265	265	210	210
	MIN	305	305	305	305	305	205	205	205	205	205	205	205	230	230
	MAX														

Nr strefy		62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	260	260	260	260	260	260	260	270	270	265	265	265	265	265
	RZECZY- WISTA	250	250	270	270	270	270	270	260	260	255	255	255	255	255
	MIN	270	270	290	290	290	290	290	280	280	275	275	275	275	275
	MAX														

Nr strefy		76	77	78
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	265	265	265
	RZECZY- WISTA	255	255	255
	MIN	275	275	275
	MAX			

STREPY 48 - 59: strefy grzewcze wylaczniki "C" (strefa cylindra)
STREPY 60 - 61: strefy grzewcze wylaczniki "C" (odgazowania)
STREPY 62 - 68: strefa grzewcza CP "C" (62 - adapter CP, 63 - złącze CP)
STREPA 69 - 70: strefa grzewcza pompy wolumetrycznej wylaczniki "C" (69 - strefa adaptera pompy)
STREPA 71 - 78: strefy grzewcze łącznika ("Y9PE") wylaczniki "C"

	WSTĘPNA KARTA TECHNOLOGICZNA				INDEXS WKT/CastfolAPET	
	TYP FOLII	CastfolAPET	Data opracowania 11.05.2022		Wydanie 1	Strona 2/2

PARAMETR	NASTAWA			
CIŚNIENIE EKSTRUDER C	RZECZY-	MIN	45	40
	WISTA	MAX		55
OBROT Y EKSTRUDER C	RZECZY-	MIN	210	190
	WISTA	MAX		230

PARAMETR	NASTAWA			
CIŚNIENIE POMPA C	RZECZY-	MIN	20	20
	WISTA	MAX		25
OBROT Y POMPA C	RZECZY-	MIN	38,5	35
	WISTA	MAX		50

Ekstruder A - WYTLACZARKA A

Nr strefy		NASTAWA		30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
TEMPERATURA [°C]		NASTAWA		230	280	280	280	280	280	290	290	290	285
		RZECZY-	MIN	220	270	270	270	270	270	280	280	275	
		WISTA	MAX	240	290	290	290	290	290	300	300	295	

Nr strefy		NASTAWA		40	41	42	43	44	45	46	47
TEMPERATURA [°C]		NASTAWA		285	285	285	285	285	275	275	
		RZECZY-	MIN	275	275	275	275	275	265	265	
		WISTA	MAX	295	295	295	295	295	285	285	

STRĘPY 30 - 35: strefy grzewcze wylotarki "A" (strefa cylindra)
 STRĘPY 36 - 38: strefy grzewcze wylotarki CP "A" (36 - strefa łącząca CP)
 STRĘPY 39 - 40: strefy grzewcze pompy wolumetrycznej wylotarki "A" (39-strefa adaptora pompy)
 STRĘPY 41 - 47: strefy grzewcze łącznika ("90°") wylotarki "A"

PARAMETR	NASTAWA			
CIŚNIENIE EKSTRUDER A	RZECZY-	MIN	28	20
	WISTA	MAX		35
OBROT Y EKSTRUDER A	RZECZY-	MIN	42	35
	WISTA	MAX		50

PARAMETR	NASTAWA			
CIŚNIENIE POMPA A	RZECZY-	MIN	20	18
	WISTA	MAX		25
OBROT Y POMPA A	RZECZY-	MIN	23	18
	WISTA	MAX		35

SŁOWICA

Nr strefy		NASTAWA		79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
TEMPERATURA [°C]		NASTAWA		260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
		RZECZY-	MIN	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
		WISTA	MAX	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270

Nr strefy		NASTAWA		90	91	92	93	94	95	96	97	98
TEMPERATURA [°C]		NASTAWA		260	260	260	260	260	260	260	260	260
		RZECZY-	MIN	250	250	250	250	250	250	250	250	260
		WISTA	MAX	270	270	270	270	270	270	270	270	280

STRĘPY 79 - 81: strefy uwarstwiania termu głowicy Cloeren Epoch
 STRĘPY 82 - 88: strefy korpusu górnego termu głowicy Cloeren Epoch
 STRĘPY 90 - 96: strefy korpusu dolnego termu głowicy Cloeren Epoch
 STRĘPY 97: strefa uszczelnienia wargowej korpusu dolnego
 STRĘPY 98: strefa uszczelnienia wargowej korpusu górnego

SEKCJA CYLINDRÓW (PARAMETRY KALANDRÓW)

Modyfikacja folii	Klin wlotu [mm]	Synchronizm Pompy "B"/"A"	Synchronizm Pompy "B"/"C"	GRUBOŚĆ FOLII [µm]	Temp. CYLINDRÓW [°C]		
					WLOT (WCIŚCOWY)	CENTRALNY (MASTER)	WYLOT
APET PRELIMINARY FILM	MIN 0,01 MAX 0,3	0,510	0,68	<200 ≥200	23 (20-25)	45 (40-45)	23 (20-25)

***	Imię i nazwisko	Stanowisko	Podpis	Data
OPRACOWAŁ	Piotr Szymczak	Dyrektor Operacyjny		11.05.2022

Dokumentacja jest własnością firmy Eurocast Sp. z o.o.
 Wstępnie udostępnienie jej bez zgody Właściciela jest zabronione.

Załącznik nr 2 : Wstępna karta technologiczna linia E3

 Eurocast	WSTĘPNA KARTA TECHNOLOGICZNA		INDEKS WKT/CastfolAPET E3	
	TYP FOLII CastfolAPET	Data opracowania 11.05.2022	Wydanie 1	Strona 1/2

1. Układ warstw - przykładowe grubości

Warstwa	Udział [%]	Tolerancja [%]	Grubość folii / Grubość warstw [µm]			
			200	250	300	350
WARSTWA ZEWNĘTRZNA WSPÓŁWYTLACZARKA "A"	7,5	± 4	15,00	18,75	22,50	26,25
WARSTWA ROZCZENIOWA WYTLACZARKA ODMUSZNIACZKA "B"	85	± 4	170,00	212,50	255,00	297,50
WARSTWA ZEWNĘTRZNA WSPÓŁWYTLACZARKA "A"	7,5	± 4	15,00	18,75	22,50	26,25

UWAGA:
Grubość poszczególnych warstw folii jest zależna od udziału procentowego każdej warstwy. Tolerancja grubości folii ±4%.

2. Wydajność linii produkcyjnej

Grubość folii [µm]	Wydajność [kg/h]
150 - 500	450 - 950

Wydajność EKSTRUORA uzależniona jest od przebiegu procesu produkcji oraz jakości produkowanych folii.

3. Skład recepturowy

Skład recepturowy (skład mieszanki) dla poszczególnych warstw folii określa Wstępna Lista Receptur projektowanej folii.

4. Parametry pracy linii produkcyjnej

UKŁAD ROZCZEWIANIA - SUSZARKA

TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	
	RZECZY- WISTA	MIN MAX
		157 145 170

CENTRALKA B

TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	
	RZECZY- WISTA	MIN MAX
		70 60 110

STRĘPY

TEMPERATURA [°C]	NASTAWA		Nr strępy														
	RZECZY- WISTA	MIN MAX	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
					205	205	205	205	205	205	275	275	275	275	275	275	275
			305	305	305	305	305	205	205	205	205	205	205	205	205	205	205

STRĘPY

TEMPERATURA [°C]	NASTAWA		Nr strępy														
	RZECZY- WISTA	MIN MAX	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
					275	270	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275	275
			265	260	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265	265
			285	280	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285	285

STRĘPY 1 - 12: strępy grzewcze wydłaczarki "B" (strępa cylindra)
 STRĘPY 13 - 14: strępy grzewcze filca wydłaczarki "B" (odparowania)
 STRĘPA 15 - 21: strępa grzewcza CPB" (15 - adapter CP, 16 - właz CP)
 STRĘPA 22 - 23: strępa grzewcza pompy wolumetrycznej wydłaczarki B (22 - strępa adaptacja pompy)
 STRĘPA 24 - 29: strępy grzewcze łącznika ("90PE") wydłaczarki "B"

PARAMETR

PARAMETR	NASTAWA	
	RZECZY- WISTA	MIN MAX
CIŚNIENIE EKSTRUDER B		20 17 30
OBRÓTY EKSTRUDER B		150 130 185

PARAMETR

PARAMETR	NASTAWA	
	RZECZY- WISTA	MIN MAX
CIŚNIENIE POMPA B		20 20 25
OBRÓTY POMPA B		42 35 50

 Eurocast	WSTĘPNA KARTA TECHNOLOGICZNA										INDEKS WKT/CastfolAPET E3	
	TYP FOLII CastfolAPET					Data opracowania 11.05.2022					Wydanie 1	Strona 2/2

EKSTRUZER A - WYTŁACZARKA A

Nr strofy		30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	230	280	280	280	280	280	280	280	280	285
	RZECZY- WISTA	MIN	220	270	270	270	270	280	280	280	275
	MAX	240	290	290	290	290	290	300	300	300	295

Nr strofy		40	41	42	43	44	45	46	47
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	285	285	285	285	285	275	275	275
	RZECZY- WISTA	MIN	275	275	275	275	265	265	265
	MAX	295	295	295	295	295	285	285	285

STRIPY 30 - 35: strofy grzewcze wylazarki "A" (strofa cylinder)
STRIPY 36 - 38: strofy grzewcze wylazarki "CF" "A" (36 - strofa zlacza CF)
STRIPY 39 - 40: strofy grzewcze pompy wolumetrycznej wylazarki "A" (39-strofa adaptacja pompy)
STRIPY 41 - 47: strofy grzewcze laczni (YPE) wylazarki "A"

PARAMETR	NASTAWA			
CIŚNIENIE EKSTRUZER A	RZECZY- WISTA	MIN	28	20
	MAX		35	
OBROT Y EKSTRUZER A	RZECZY- WISTA	MIN	42	35
	MAX		50	

PARAMETR	NASTAWA			
CIŚNIENIE POMPA A	RZECZY- WISTA	MIN	20	18
	MAX		25	
OBROT Y POMPA A	RZECZY- WISTA	MIN	23	18
	MAX		35	

SŁOWICA

Nr strofy		79	80	81	82	83	84	85	86	87	88
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260
	RZECZY- WISTA	MIN	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	MAX	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270

Nr strofy		90	91	92	93	94	95	96	97	98
TEMPERATURA [°C]	NASTAWA	260	260	260	260	260	260	260	260	260
	RZECZY- WISTA	MIN	250	250	250	250	250	250	250	250
	MAX	270	270	270	270	270	270	270	270	280

STRIPY 79 - 81: strofy ustawienia termu głowicy Cloeren Epoch
STRIPY 82 - 88: strofy korpusu górnego termu głowicy Cloeren Epoch
STRIPY 90 - 96: strofy korpusu dolnego termu głowicy Cloeren Epoch
STRIPY 97: strofa uszczelnienia wargowej korpusu dolnego
STRIPY 98: strofa uszczelnienia wargowej korpusu górnego

SEKCJA CYLINDRÓW (PARAMETRY KALIBRÓW)

Modyfikacja folii	Klin wlotu [mm]	Synchronizacja Pompy "B"/"C"	Klin wylotu [mm]	GRUBOŚĆ FOLII [mm]	Temp. CYLINDRÓW		
					wlot	centrum	wylot
NN	MIN 0,05	0,448	2	<200	15±20	15±22	27±32
	MAX 0,08				15±21	15±23	27±33
QA	MIN 0,05	0,448	2	<200	15±22	15±24	27±36
	MAX 0,08				15±23	15±25	27±35

***	Imię i nazwisko	Stanowisko	Podpis	Data
OPRACOWAŁ	Piotr Szyniczak	Dyrektor Operacyjny	<i>Podpis znajduje się na oryginale dokumentu</i>	11.05.2022

Dokumentacja jest własnością firmy Eurocast Sp. z o.o.
Udostępnianie jej bez zgody Właściciela jest zabronione.



WWW.POINTPLASTIC.IT

THE PET SPECIALIST FOR A BETTER WORLD

Release date 22/06/2016
Specification N° PP200287R2

Revision 1.0

TECHNICAL SPECIFICATION

MASSPET 287R2

CHARACTERISTIC	SPECIFICATION	METHOD
PHYSICAL FORM	1.5-3mm	PP20
ADDITIVE CONCENTRATION	13+/-2%	PP18
HUMIDITY	< 0.35%	PP11
CONTAMINATION	NONE	PP19
DENSITY	1.15 +/- 0.1 g/cc	PP16

POINT PLASTIC SRL

SEDE LEGALE:
Via Comunale Calzatora, 92
03012 Anagni (FR) Italy

Tel./Fax +39 06 97 08 00 20
Mob. +39 328 29 98 397

UFFICI E MAGAZZINO:
Località Piombinara snc
00034 Colleferro (RM) Italy

Email: info@pointplastic.it
C.F. - P.IVA 09107811003

Release date: 28/06/2022
Specification N° PP300225

Revision 2/1

TECHNICAL SPECIFICATION

TYPE 2-AR

CHARACTERISTIC	UNIT	SPECIFICATION	METHOD
PHYSICAL FORM	mm	1.5-3mm	PP20
ADDITIVE CONCENTRATION	%	7.5 ± 1%	PP18
YELLOW INDEX		≤50	PP09
HUMIDITY	%	≤0.05	PP11
CONTAMINATION	VISIVA	NONE	PP19

POINT PLASTIC SRL

SEDE LEGALE:
Via Comunale Calzatora, 92
03012 Anagni (FR) Italy

Tel./Fax +39 06 97 08 00 20
Mob. +39 328 29 98 397

UFFICI E MAGAZZINO:
Località Piombinara snc
00034 Colleferro (RM) Italy

Email: info@pointplastic.it
C.F. - P.IVA 09107811003

Technical Data Sheet



SUKANO® T dc S415

Slip/Antiblock MB for PET

1. Masterbatch Properties

Properties	Unit	Typical value
Polymer		PET (polyester, crystallizable)
Additives		Inorganic antiblock additive and slip agent
Glass transition temperature (DSC)	°C	approx. 80
Specific gravity at 20°C	g / cm ³	approx. 1.4
Bulk density	kg / m ³	approx. 800
Surface moisture	%	max. 0.5
Pellet size	mm	approx. 3.2 (length)
Form of delivery		Yellowish, opaque, cylindric pellets
Method of packaging		25kg PE bags, octabins, big bags

2. Processing References

Parameter	Recommendation
Processing technology	Film extrusion
Processing temperature	Corresponding with raw material supplier's processing conditions
Drying	4 hours @ 60°C The use of a dehumidifying air dryer with dew point -40°C, as well as material conveying with dry air, is recommended.
Dosage	1.5 - 3.0% The most efficient dosage needs to be determined by customer trials and based on test results.
Storage	Reclose opened bags and store at room temperature in a dry area, avoiding direct sunlight.

3. End use and Characteristics

Application	Properties
Flat films	Haze (ASTM 1003, 2.2% MB in 310micron mono film, typical value): 3.3% Coefficient of friction (EN ISO 8295, 2.2% MB in 310micron mono film, typical value): 0.22
Thermoformed packaging	Blister pack; clam shells; trays; snap-on lids
Printing	Printable with offset and gravure printing, screen- und tampon printing, thermo transfer printing
Regulatory compliance	For detailed information please refer to the regulatory status information.

Revision: 08.01.2020

1/1

This information is based on Sukano's current state of knowledge and is intended to provide general notes on its products and their uses. Sukano seeks to present reliable information concerning the composition, properties and use of its products, services and processes. However Sukano AG does not warrant for the accuracy and completeness of the information offered, nor for the fitness of any product, method, or apparatus mentioned for any specific use. Characteristics mentioned in this documentation are in no way express warranties. Any user of Sukano's product is responsible for determining its suitability for its particular application. Any existing intellectual and/or industrial property rights must be observed. The responsibility regarding the observance of third-party rights in the course of a subsequent processing and marketing of our products lies with the buyer. No assumption should be made that all safety or environmental protection measures are indicated, nor that other measures may not be required. Sukano does not take any responsibility or liability for any information offered herein. SUKANO® is a registered trademark of Sukano Finance AG, Switzerland. The copyright of the present documentation remains with Sukano AG.

Sukano AG • Chaltenbodenstrasse 23 • 8834 Schindellegi/Switzerland • Phone +41 44 787 57 77 • Fax +41 44 787 57 78 • www.sukano.com



DESCRIPTION

Recycled PET Flakes from post-consumer bottles.

PROPERTY	VALUES	GRADE OF PURITY	VALUES
Humidity	< 1%	Metals (Al, Fe, etc.)	≤ 20 ppm
pH	7 - 8	Paper	≤ 10 ppm
Density	0,250 - 0,400 g/cm³	Polyolefins	≤ 50 ppm
Granulometry	≤ 5% (≥ 12mm)	PVC	≤ 50 ppm
	≤ 1% (≤ 1mm)	Flakes with Glue	≤ 2000 ppm
		Other Plastics	≤ 50 ppm
		Multilayer	≤ 1%
		Light Blue Flakes	≤ 1%
		Other Colors Flakes (except Light Blue)	≤ 500 ppm

The indications on the parameters of our product represent average values verified on production lot, according to the described methods.

APPLICATIONS

Recycled PET replaces virgin material in the food contact packaging applications.

CARACTERISTICS

- Absence of contaminants
- Transparent
- Odorless
- Consistent quality, sorted with optical sorter
- Smaller carbon footprint compared to virgin PET

Products to be stored in a dry place

PACKAGING



- PP woven big bags on wooden pallets
- 245x95x95 cm
- Or 245x99x99 cm

PRODUCTION SITE

Gdynia - 81-336, Poland

Technical Datasheet

RAMAPET N1(S)

RAMAPET N1(S) is a general purpose, non-reheat PET resin for bottles, film, thermoformed containers and other transparent applications. It has good optical properties; the mechanical properties are representative for a PET resin with IV of 0.80. RAMAPET thermoplastic polyesters are condensation polymers produced by a continuous melt-phase polymerization process followed by a solid-state polymerization process.

RAMAPET N1(S) has a spherical (round) pellet shape.

Applications and use:

- Carbonated soft drinks
- Water bottles
- Juices, beer, wine and spirits
- Household products
- Food packaging
- APET sheet and thermoformed containers
- Pharmaceutical and medical applications (European and US Pharmacopoeia approved)

Sales specification:

Property	Unit	Test method	RAMAPET N1 (S) value
Intrinsic Viscosity	dl/g	IVP-01-PL-04P	0.80 ± 0.02
Acetaldehyde	ppm	IVP-01-PL-06P	Max 1
Colour L*	-	IVP-01-PL-01P	Min 82
Colour a*	-	IVP-01-PL-01P	-3.8 to -0.8
Colour b*	-	IVP-01-PL-01P	-3.5 to 1
Pellet weight	Pieces/gram	IVP-01-PL-05P	65 ± 5
Fines	Wt%	IVP-01-PL-08P	Max 0.05

The specification describes a grade of clear co-polyester in the form of pellets which meets all of the requirements when tested as directed by the referenced methods.

Product shipments are not tested for acetaldehyde. Samples that are representative of product are tested in a monitor program to ensure that the process capability for acetaldehyde in the polymer is less than the specification limit.

Neither Indorama Ventures Europe BV, UAB Orion Global PET, Indorama Ventures Poland Sp. z o.o., Indorama Ventures Química S.L.U. nor their marketing affiliates shall be responsible for the use of this information, or of any product, method or apparatus mentioned, and you must make your own determination of its suitability and completeness of your own use, for the protection of the environment, and for the health and safety of your employees and purchasers of your products. No warranty is made of the merchantability or fitness of any product, and nothing herein waives any of the Seller's conditions of sale.

Indorama Ventures Europe BV - UAB Orion Global PET- Indorama Ventures Poland Sp. z o.o. - Indorama Ventures Química S.L.U.

Załącznik nr 4 : Świadcstwo jakości dla Test nr 1

	FINAL QUALITY REPORT / ŚWIADECTWO JAKOŚCI
---	---

Material Type / Typ materiału	Film CASTFOL APET-400-NN-00-000 USA		Customer / Klient	MOWI USA, LLC			
Width / Szerokość	423	[mm]	Confirmation Order / Potwierdzenie zamówienia	CO/00825/2023/AP			
Thickness / Grubość	400	[µm]	Production from date / Produkcja od dnia	18.05.2023			
Properties Właściwości	Method Metoda	Conditions Warunki badania	Unit Jednostka	MIN	MAX	MED	Typical value / Guarantee value ¹ Wartość nominalna / gwarantowana ¹
Thickness / Grubość	MB/MW/03 PN-ISO 4593	-	µm	393	410	401	400±8%
Density / Gęstość	ASTM D-1505	-	g/cm3	-	-	-	1,340
Unit weight / Gramatura	MB/MW/04 ASTM D 2673	-	g/m2	522	538	532	536,0 ± 8%
Yield / Wydajność opakowania	-	-	m2/kg	1,86	1,92	1,87	1,87 ± 8%
Tensile strength / Wytrzymałość na zerwanie	MD	-	MPa	48	58	54	40
				50	57	53	50
Elongation at break / Wydłużenie przy zerwaniu	MD	-	%	632	667	644	640
				468	483	478	470
Young modulus / Moduł Younga [MPa]	MD	-	MPa	1149	1178	1166	1150
				1205	1223	1212	1200
Oxygen transmission ² / Przepuszczalność tlenu ²	STM D-3985	23°, 0% RH	cm3 /m2 24h bar	7,2	8,4	7,9	8,8 / -
Water vapour transmission ² / Przepuszczalność pary wodnej ²	ASTM F-1249	38°, 100% RH	g/m2 24h	6,1	6,8	6,4	6,3 / -
Note/Uwagi: ¹ Typical and guaranteed value does not refer to film processed / Nominalne i gwarantowane zakresy dotyczą folii nie przetworzonej ² Results calculated in a scientific way / Wyniki wyliczone w sposób naukowy aze value out of specification mod 4,7 / Parametr zamglenia powyżej wartości ze specyfikacji technicznej śr. 4,7							
Issued by / Wydane przez:	Magdalena Gmibka		Approved by / Zatwierdzone przez:	P. Gmibka			
Date/Data:	19.05.2023		Date/Data:	19.05.23			

Załącznik nr 5 : Specyfikacja techniczna folii

	TECHNICAL DATA SHEET		Edition Wydanie 1
	POLYESTER FILM APET FOLIA POLIESTROWA APET FOLIA APET (PROTOTYP 2)		Date of description Data wydania 06.12.2023
ul. Wejherowska 9, 84-220 Strzebielino, Poland			

ZASTOSOWANIE

Folia APET to folia przeznaczona do produkcji opakowań metodą termoformowania oraz pakowania produktów spożywczych. Folia zawiera w swoim składzie 85% surowców pochodzących z recyklingu (100% w warstwie rdzeniowej folii).

UWAGA: W przypadku przechowywania lub przetwarzania folii poniżej +15°C, przed dalszym przetwórstwem zaleca się jej sezonowanie w temperaturze powyżej 20°C przez minimum 24 godziny. W przypadku przechowywania lub przetwarzania folii poniżej 5°C należy wydłużyć czas sezonowania do minimum 48 godzin. Przestrzeganie powyższego gwarantuje prawidłowe przetwórstwo folii i zachowanie wskazanych właściwości folii.

DOPUSZCZENIE DO KONTAKTU Z ŻYWOŚCIĄ

Oferowana przez EUROCAST Sp. z o.o. folia **CastfolAPET** spełnia wymagania Dyrektywy Unii Europejskiej oraz Ustawodawstwa Polskiego w zakresie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością, oraz nie stanowi zagrożenia dla zdrowia o ile jest stosowana zgodnie z przeznaczeniem i ogólnymi zasadami bezpieczeństwa i higieny. Każdorazowo na życzenie Klienta EUROCAST Sp. z o.o. przedstawi deklarację zgodności potwierdzającą powyższy zapis wraz z powołaniem się na aktualnie obowiązujące dokumenty.

Technical parameters / Parametry techniczne

Properties Właściwości	Method Metoda	Conditions Warunki badania	Unit Jednostka	Typical value / Guarantee value ¹ Wartość nominalna / gwarantowana
Thickness Grubość	MB/MW/03 PN-ISO 4593	---	µm	400 ± 8%
Density Gęstość	ASTM D-1505	---	g/cm³	1,340
Unit weight Gramatura	MB/MW/04 ASTM D 2673	---	g/m²	536,0 ± 8%
Yield Wydajność opakowaniowa	---	---	m²/kg	1,87 ± 8%
Tensile strength Wytrzymałość na zerwanie	MB/MW/06 ASTM D 882; PN-EN ISO 527-1;3	MD	MPa	40
		TD		50
Elongation at break Wydłużenie przy zerwaniu		MD	%	640
		TD		470
Young modulus Moduł Younga [MPa]		MD	MPa	1150
		TD		1200
Oxygen transmission² Przepuszczalność tlenu	ASTM D-3985	23°, 0% RH	cm³/m² 24h bar	8,8 / ---
Water vapour transmission² Przepuszczalność pary wodnej	ASTM F-1249	38°, 100% RH	g/m² 24h	6,3 / ---

¹ Typical and guaranteed value does not refer to film processed / Nominalne i gwarantowane zakresy dotyczą folii nie przetworzonej

² Results calculated in a scientific way / Wyniki wyliczone w sposób naukowy

The parameter values shown in this specification are the result of the experience and knowledge of EUROCAST Sp. z o.o. based on the current analysis of mean values of the produced film. Information contained in this specification should only be treated as directions in the choice of the final application of the film. EUROCAST Sp. z o.o. does not bear responsibility for unsatisfactory results of processing as the processing conditions are beyond our control. In order to choose the product and processing parameters EUROCAST Sp. z o.o. advises you to carry out tests.

Wartości parametrów zawarte w niniejszej specyfikacji są wynikiem doświadczeń i zdobytej wiedzy firmy EUROCAST Sp. z o.o., opartej na bieżącej analizie średnich wartości oferowanych folii. Informacje podane w specyfikacji należy jedynie traktować jako wskazówki w zakresie doboru folii do jej finalnego zastosowania. Firma EUROCAST Sp. z o.o. nie ponosi odpowiedzialności za niesatysfakcjonujące wyniki przetworstwa, ponieważ warunki produkcji są poza naszą kontrolą. W celu doboru parametrów produktu i jego przetworstwa zaleca się przeprowadzenie prób.

***	Name	Position	Signature	Date
PREPARED BY	Anna Grajewska	Research and Development Junior Specialist	Signature on the original document Właściwy podpis na oryginale dokumentu	06.12.2023
CHECKED BY	Damian Dziadowiec	Research and Development Manager		
APPROVED BY	Piotr Szymczak	Operations Director		
This documentation is the property of EUROCAST Sp. z o.o. Providing access to this documentation without the owner's consent is prohibited				

Załącznik nr 6 : Sprawozdanie z badań w laboratorium zewnętrznym

**HAMILTON**

AB Q79

SPRAWOZDANIE Z BADAŃ NR 168110/24/GDY

Zleceniodawca EUROCAST Sp. z o.o. ul. Wejherowska 9 84-220 Strzebielino		Próbka (wg deklaracji Zleceniodawcy) Opis próbki: CASTFOL APET [4954718]
Data przyjęcia próbki	20.03.2024	Stan próbki: bez zastrzeżeń Próbka otrzymana od Zleceniodawcy
Data rozpoczęcia badań	25.03.2024	
Data zakończenia badań	24.04.2024	
Data utworzenia sprawozdania	24.04.2024	

Rodzaj badania Metoda	Płyn modelowy	Warunki kontaktu	Jednostka	Wynik	Kryterium	Stwierdzenie zgodności
* Analiza sensoryczna - metoda punktowa (6 oceniających) ⁶⁾ DIN 10955:2023-02 (wycofana)						
Zapach	woda	10 d/ 40°C	-	0,0	-	-
Smak	woda	10 d/ 40°C	-	0,0	-	-
* Migracja globalna - płyn modelowy A ^{1) 2) 3) 7)} PN-EN 1186-1:2005	10% EtOH	10 d/ 40°C	mg/dm ²	< 0,5 (0,5 ± 0,5) (< 0,5; < 0,5; < 0,5)	≤ 10	Zgodny
* Migracja globalna - płyn modelowy B ^{1) 2) 3) 7)} PN-EN 1186-1:2005	3% AA	10 d/ 40°C	mg/dm ²	< 0,5 (0,5 ± 0,5) (< 0,5; < 0,5; < 0,5)	≤ 10	Zgodny
* Migracja globalna - płyn modelowy D2 ^{1) 2) 3) 7)} PN-EN 1186-1:2005	oliwa z oliwek	10 d/ 40°C	mg/dm ²	< 2,0 (2,0 ± 1,0) (< 2,0; < 2,0; < 2,0)	≤ 10	Zgodny
* Zawartość pierwiastków (metale ciężkie wg Dyrektywy 94/62/WE) ^{5) 7)} PB-233/ICP wyd. II z dn. 15.11.2017						
Kadm (Cd)	-	-	mg/kg	< 0,5 (0,5 ± 0,1)	-	-
Ołów (Pb)	-	-	mg/kg	< 2,0 (2,0 ± 0,4)	-	-
Rtęć (Hg)	-	-	mg/kg	< 0,5 (0,5 ± 0,1)	-	-
Chrom całkowity (Cr)	-	-	mg/kg	< 2,0 (2,0 ± 0,4)	-	-
Suma zawartości metali ciężkich	-	-	mg/kg	< 100	≤ 100	Zgodny
* Zawartość chromu VI (wg Dyrektywy 94/62/WE) ⁴⁾ PN-EN 71-3:2019+A1:2021						
Chrom VI (Cr VI)	-	-	mg/kg	0,005 ± 0,001	-	-

1) Metoda badania migracji: komora.

2) Powierzchnia kontaktu/objętość płynu modelowego: 0,43 dm²/45 ml.

3) Rozporządzenie Komisji (WE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością, które stanowi szczególnie środek w rozumieniu art. 5 ust. 1 Rozporządzenia (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG ze zm.

4) Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych ze zm., w zakresie zawartości ołowiu, kadmu, rtęci i chromu(VI).

SPRAWOZDANIE Z BADAŃ NR 168110/24/GDY

Zleceniodawca EUROCAST Sp. z o.o. ul. Wejherowska 9 84-220 Strzebielino		Próbka (wg deklaracji Zleceniodawcy) Opis próbki: CASTFOL APET [4954718]
Data przyjęcia próbki	20.03.2024	Stan próbki: bez zastrzeżeń Próbka otrzymana od Zleceniodawcy
Data rozpoczęcia badań	25.03.2024	
Data zakończenia badań	24.04.2024	
Data utworzenia sprawozdania	24.04.2024	

Rodzaj badania Metoda	Płyn modelowy	Warunki kontaktu	Jednostka	Wynik	Kryterium	Stwierdzenie zgodności
* Analiza sensoryczna - metoda punktowa (6 oceniających) ³⁾ DIN 10955:2023-02 (wycofana)						
Zapach	woda	10 d/ 40°C	-	0,0	-	-
Smak	woda	10 d/ 40°C	-	0,0	-	-
* Migracja globalna - płyn modelowy A ^{1) 2) 3) 7)} PN-EN 1186-1:2005	10% EtOH	10 d/ 40°C	mg/dm ²	< 0,5 (0,5 ± 0,5) (< 0,5; < 0,5; < 0,5)	≤ 10	Zgodny
* Migracja globalna - płyn modelowy B ^{1) 2) 3) 7)} PN-EN 1186-1:2005	3% AA	10 d/ 40°C	mg/dm ²	< 0,5 (0,5 ± 0,5) (< 0,5; < 0,5; < 0,5)	≤ 10	Zgodny
* Migracja globalna - płyn modelowy D2 ^{1) 2) 3) 7)} PN-EN 1186-1:2005	oliwa z oliwek	10 d/ 40°C	mg/dm ²	< 2,0 (2,0 ± 1,0) (< 2,0; < 2,0; < 2,0)	≤ 10	Zgodny
* Zawartość pierwiastków (metale ciężkie wg Dyrektywy 94/62/WE) ^{5) 7)} PB-233/ICP wyd. II z dn. 15.11.2017						
Kadm (Cd)	-	-	mg/kg	< 0,5 (0,5 ± 0,1)	-	-
Ołów (Pb)	-	-	mg/kg	< 2,0 (2,0 ± 0,4)	-	-
Rtęć (Hg)	-	-	mg/kg	< 0,5 (0,5 ± 0,1)	-	-
Chrom całkowity (Cr)	-	-	mg/kg	< 2,0 (2,0 ± 0,4)	-	-
Suma zawartości metali ciężkich	-	-	mg/kg	< 100	≤ 100	Zgodny
* Zawartość chromu VI (wg Dyrektywy 94/62/WE) ⁴⁾ PN-EN 71-3:2019+A1:2021						
Chrom VI (Cr VI)	-	-	mg/kg	0,005 ± 0,001	-	-

1) Metoda badania migracji: komora.

2) Powierzchnia kontaktu/objętość płynu modelowego: 0,43 dm²/45 ml.

3) Rozporządzenie Komisji (WE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością, które stanowi szczególny środek w rozumieniu art. 5 ust. 1 Rozporządzenia (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG ze zm.

4) Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych ze zm., w zakresie zawartości ołowiu, kadmu, rtęci i chromu(VI).

SPRAWOZDANIE Z BADAŃ NR 168110/24/GDY



KONIEC SPRAWOZDANIA

Strona 3 / 3



Chojnice, dnia 26.04.2024

Raport z testów przetwórczych folii APET

Testowana folia : : *PROTOTYP 2 FOLII APET*

Data testów: 26.04.2024

Maszyna pakująca: FFS machine Multivac R245

Testy przy udziale przedstawicieli firmy Eurocast Sp. z o.o.:

- Piotr Szymczak,
- Damian Dziadowiec,

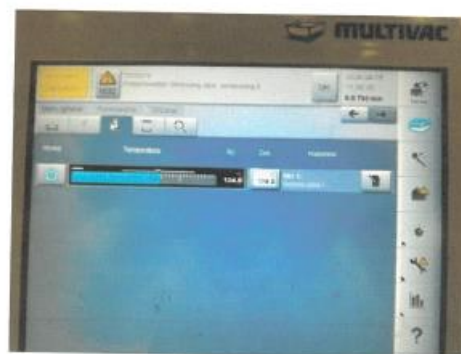
Próby wykonano dla pustych opakowań i zapakowanych produktem w podciśnieniu i atmosferze modyfikowanej (MAP).

Zdjęcia z procesu i finalne opakowania przedstawione zostały na poniższych zdjęciach.

Ustawienia linii pakującej :

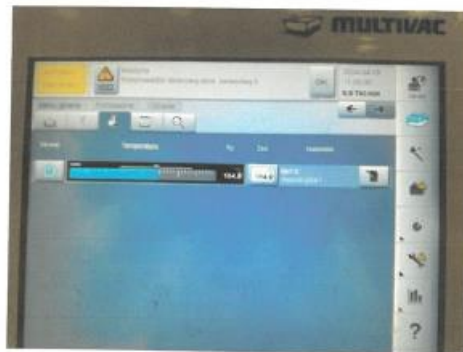
1. Temperatura termoformowania: zadana 104 °C,
2. Czas nagrzewania : 1,8 s
3. Czas termoformowania : 1 s.
4. Temperatura zgrzewu folii górnej : zadana 150 °C,

Głębokość formowania : 25 mm.



SEKO S.A.

ul. Zakładowa 3, 89-620 Chojnice, Polska, tel. +48 52 510 81 40, fax +48 52 396 73 51,
NIP 586 010 29 90 www.sekosa.pl



Uwagi / Wnioski:

1. Jakość wizualna wytworzonych opakowań bez zastrzeżeń,
2. Prawidłowe termoformowanie,
3. Nie zaobserwowano problemów przy cięciu wzdłużnym i poprzecznym,
4. Nie zaobserwowano problemów podczas procesu przetwarzania monofolii,
5. Prawidłowy zgrzew z monofolią zamykającą (górną) – lock seal,
6. Nie stwierdzono różnic pomiędzy folią bazującą na surowcu oryginalnym, a folią testową na bazie surowców wtórnych.

Imię i nazwisko

Podpis

WICEPREZES ZARZĄDU
Tomasz Kusza
Tomasz Kusza



MOWI®

Bottom film, Mono material

Date 02/19/2024

Description:

APET film from the order CO/02154/2023/AP (ALL REELS) we used recipe based on PCR and virgin PET.

• Manufacturer: Eurocast. • Mils : 16 • Color : Clear • Roll Size : 423 mm X 300 mts	
--	--

Final report

The new bottom film from supplier Eurocast film CASTFOL APET -400-NH-00-000-123 mm PO# 4557376 and item 341644, was processed in our Medley plant.

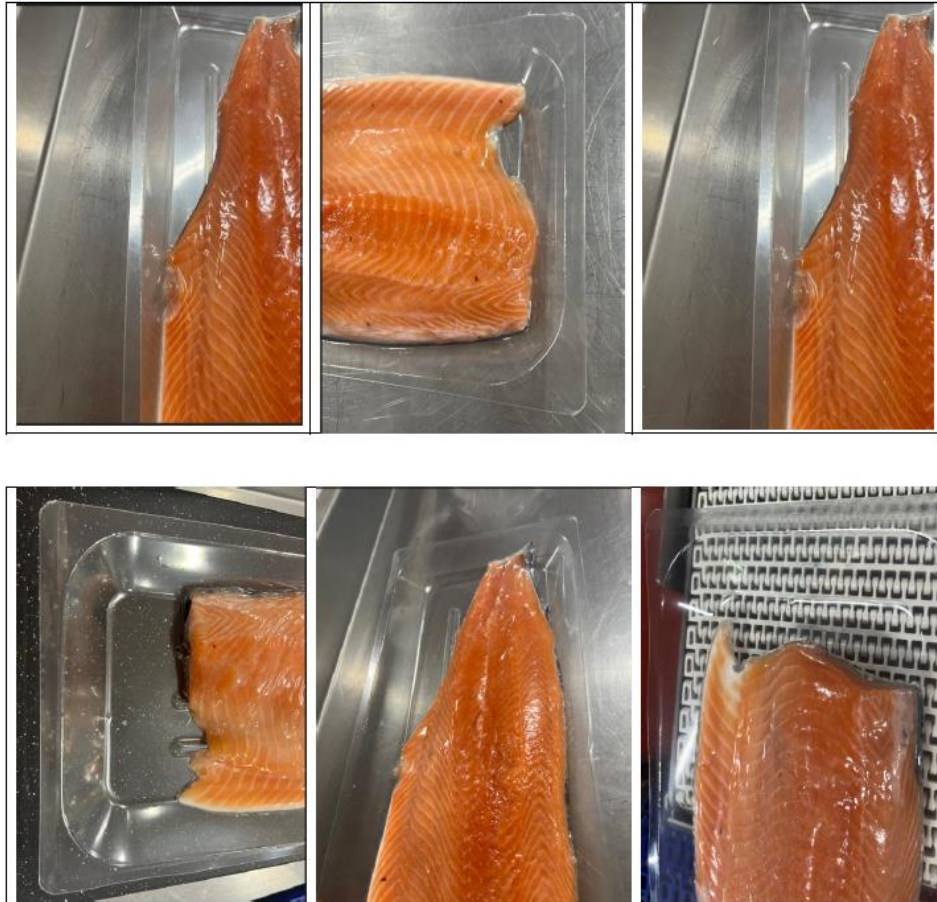
Results:

- ✓ The top film adheres very well to the new bottom film.
- ✓ The waste of the circular blades is less, the amount of dust after 3 hours of work is less.
- ✓ The Multivac's blades of line 8 and 9 are cutting well, and I could see good finishes on the edges of the trays.
- ✓ Tare value is the same as the regular one film we have used.
- ✓ The Tray looks good, and we have not have cracks or broken trays so far.
- ✓ We see an improvement, less brittle, seals better, metalizacja, at least this lot.



Pictures

MOWI®



If you have any questions, please let me know.

Thank you.

Nicolas Bahamon
Purchasing Manager

Mowi USA



PERUTNINA PTUJ d.o.o.

Potrčeva cesta 10
2250 Ptuj, Slovenija

tel.: 02 / 74 90 100

fax: 02 / 74 90 130

Reg. Number: 5141966

VAT Number: SI54003121

Page 1 of 1

TEST REPORT

Tested material: APET film based on recycled material

Name of the tested film: *PROTOTYP II FOLII APET*

Test date: 05_01_2024

Machine: FFS machine

Machine setting:

1. Thermoforming temperature: set 105°C (real: 102-110°C)
2. Thermoforming time: 1,5 and 2 s.

Tray depth: 25 mm.

Conclusions:

1. No problems were observed during the thermoforming process
2. No problems were observed during the cutting in both direction (machine and transverse direction) of the trays
3. Visual quality of the trays - no qualitative remarks

Ptuj, 05.01.2024

TEST REPORT

Testom na maszynie typu FFS poddano folię dostarczoną przez Eurocast Sp. z o.o.

Materiał testowany wg. opisu rolki **PROTOTYP 2 FOLII APET**

Jednym ze składników folii wg opisu jest recyklat PET

Data przetwarzania folii: 10.01.2024

Zastosowano takie same parametry procesu termoformowania jak podczas stosowania aktualnie używanej folii APET składającej się w 100% z materiału pierwotnego:

1. Czas: 2 s
2. Temperatura: 105-110°C

Wytworzono tacki opakowaniowe o głębokościach 5 mm, 15mm, 25mm.

Uwagi/wnioski:

1. Podczas wprowadzania folii na maszynę nie zaobserwowano nieprawidłowości.
2. Temperatury termoformowania nie wpływały negatywnie na jakość opakowania - brak przebiegnięć.
3. Proces termoformowania prawidłowy.
4. Wycinanie gotowego opakowania zgodne.
5. Jakość wizualna wytworzonych opakowań zgodna.
6. W celu walidacji folii APET z udziałem recyklatu wymagana jest partia testowa materiału w ilości 5-8 T.

Z poważaniem

Imię i nazwisko

Podpis
Prezes ds. Inwestycyjno-Technicznych


Ludovic le Fur

Raport z testu

Przetwarzanie folii APET z udziałem recyklatów

Data testu: 14/12/2023

Testowana folia: PROTOTYP 2 FOLII APET (folia z recyklatem)

Podczas przeprowadzonych prób wytworzono tacki opakowaniowe puste oraz z zapakowanym produktem w atmosferze modyfikowanej. Tacki zostały przedstawione na zdjęciach.

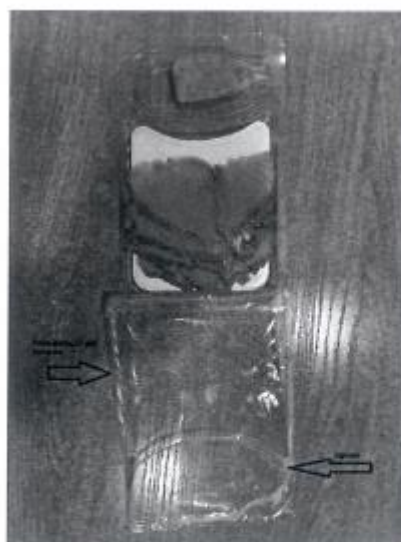
Ze względu na tajemnicę firmy nie możemy podać składu % mieszanki atmosfery modyfikowanej.

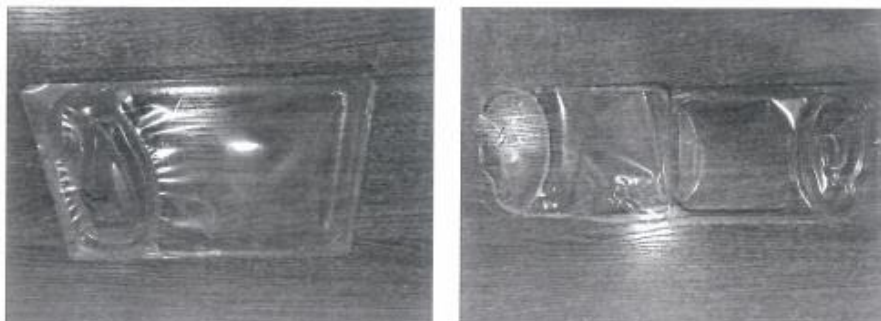
Wykonano testy na maszynie typu FFS.

Parametry procesu termoformowania

1. Temperatura: 105°C
2. Czas termoformowania: 1,5s

Wykonane opakowania





Uwagi/wnioski:

1. Nie zaobserwowano problemy podczas procesu przetwarzania folii sztywnej APET.
2. Brak pęknięć na krawędziach podczas przetwarzania folii.
3. Prawidłowe termoformowanie.
4. Wycinanie opakowań – nie zaobserwowano wad.
5. Prawidłowe zgrzewanie folii górnej do tacki opakowania.
6. Jakość wizualna zastosowanej tacki nie budzi zastrzeżeń.
7. Nie zaobserwowano różnic pomiędzy testowaną folią a folią APET bazującą na surowcu pierwotnym.

Z poważaniem

Piotr Rój

MOWI

MOWI POLAND S.A.
Duninowo 39, 76-270 Ustka
NIP 8511809184 REGON 810933035
DZIAŁ ZAKUPÓW
(1)