

Karakterizacija otpadnog poli(etilen-tereftalata) nakon alkalne obrade

KUI – 15/2011
Prispjelo 19. listopada 2010.
Prihvaćeno 7. ožujka 2011.

A. Ptiček Siročić,^{a*} Lj. Kratofil Krehula,^a Z. Katančić,^a
A. Rešček,^b Z. Hrnjak Murgić^a i J. Jelenčić^a

^a Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

^b PIK Vrbovec – mesna industrija d. d., Zagrebačka 148, 10 340 Vrbovec

U radu je proveden postupak obrade otpadnog PET-a prije samog recikliranja, koji osim sakupljanja i mljevenja uključuje i alkalno pranje PET-a. Postupak pranja PET-a proveden je pri sljedećim uvjetima: temperaturama od 70 i 75 °C te u različitom trajanju (15, 18, 21, 25 i 30 minuta). Uzorci otpadnog PET-a okarakterizirani su prije i nakon alkalnog pranja infracrvenom spektroskopijom (FTIR), diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i metodom kontaktnog kuta. FTIR-spektroskopijom potvrđeno je nastajanje karboksilnih i hidroksilnih skupina na $\tilde{\nu} = 3428 \text{ cm}^{-1}$ tijekom alkalnog pranja. Smanjenje intenziteta karakterističnih vibracijskih vrpca (CO, COO i CH₂) također ukazuje na depolimerizaciju PET-a odnosno nastajanje kraćih polimernih lanaca. DSC-om su određene temperature kristalizacije i taljenja te se iz dobivenih rezultata može zaključiti da je tijekom pranja došlo do djelomične depolimerizacije PET-a. Metodom kontaktnog kuta određena je površinska energija, a povećanje polarne komponente površinske energije ukazuje na postojanje skupina –OH i –COOH na površini PET-a. Općenito se može zaključiti da tijekom postupka alkalnog pranja dolazi do djelomične promjene u strukturi PET-a zbog utjecaja alkalnog medija koji uzrokuje hidrolizu tj. djelomičnu depolimerizaciju, ali je PET na kraju postupka pranja ipak prikladan za recikliranje i dobivanje recikliranog materijala zadovoljavajuće kvalitete.

Ključne riječi: *Poli(etilen-tereftalat), depolimerizacija, recikliranje*

Uvod

U današnje je vrijeme otpad svakako velik problem društva zbog prekomjernog onečišćenja okoliša što neminovno dovodi do različitih negativnih posljedica. Dobro gospodarenje otpadom obuhvaća prevenciju nastanka otpada, zatim njegovo minimiziranje, ponovnu upotrebu i/ili recikliranje otpada. Problem pri zbrinjavanju polimernog otpada leži ponajprije u tome što neprestano nastaju sve veće količine, a polimerni otpad uglavnom nije podložan biorazgradnji i ne može se uključiti u prirodne kružne tokove. Zbrinjavanje polimernog otpada u prošlim je desetljećima podrazumijevalo uglavnom odlaganje i spaljivanje, no danas se ta dva postupka nastoje što više izbjegavati zbog štetnosti za okoliš, a sve se intenzivnije provode različiti postupci recikliranja polimernih materijala. Poli(etilen-tereftalat) je jedan od najčešće upotrebljivanih polimernih materijala, a najraširenija je njegova primjena za ambalažne svrhe u prehrambenoj industriji. Velikom upotrebom PET-a povećava se njegov udjel u ukupnoj količini čvrstog otpada te je stalno rastuću količinu otpadnih PET-boca potrebno zbrinuti na prikladan način. Metode koje se primjenjuju za recikliranje PET-a su mehaničko, kemijsko i energetsko recikliranje, a prije samog postupka recikliranja iznimno je važan korak priprema polimernog otpada koja obuhvaća prikupljanje, usitnjavanje i pranje PET-a. U radu je proveden postupak

alkalnog pranja na različitim temperaturama i u različitom trajanju radi praćenja promjena svojstava otpadnog PET-a i određivanja optimalnih uvjeta alkalnog pranja. Iz rezultata je vidljivo da PET ne podliježe znatnijoj depolimerizaciji tijekom postupka pranja tj. da ostaje postojan i dovoljno kvalitetan za daljnje recikliranje.

Eksperimentalni dio

Materijali i provedba pokusa

U radu su upotrebljavani sljedeći materijali: otpadne poli(etilen-tereftalatne) boce ($\vartheta_m = 252 \text{ °C}$, $\vartheta_g = 76 \text{ °C}$, veličina listića otpadnog PET-a = 3 mm x 3 mm, gustoća $\rho = 1,33 \text{ g cm}^{-3}$) i natrijev hidroksid (NaOH, molarna masa $M = 40,0 \text{ g mol}^{-1}$, gustoća $\rho = 2,13 \text{ g cm}^{-3}$ tvrtke Kemika, Zagreb). Nakon prikupljanja otpadnih PET-boca s boca su uklonjeni čepovi i naljepnice te su boce usitnjene rezanjem na trake i mljevenjem u mlinu Retsch SM 200. Nakon mljevenja prosijavanjem su izdvojeni listići PET-a željene veličine (oko 3 mm x 3 mm). Radi uklanjanja zaostalih nečistoća i ljepila kojim se naljepnice lijepe na PET-boce provedeno je alkalno pranje PET-a u otopini natrijeva hidroksida, $w(\text{NaOH}) = 2 \%$. Aparatura, koja je bila uronjena u vodenu kupelj, sastojala se od četverogrle tikvice obujma 300 ml s povratnim hladilom i miješalicom, a postupak pranja proveden je pri konstantnim temperaturama (70 °C i 75 °C) i u različitom trajanju (15, 18, 21, 25 i 30 min). Maseni udjel PET-a bio je

Autor za dopisivanje: dr. sc. Anita Ptiček Siročić,
e-pošta: apteczek@fkit.hr

$w = 30\%$, a brzina vrtnje miješala pri miješanju suspenzije $n = 500 \text{ min}^{-1}$. U tikvicu je dodano i nekoliko listića PET-a dimenzija $7 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, na kojima je provedeno mjerenje površinske energije. Nakon pranja su listići PET-a sušeni 3 h u sušioniku pri temperaturi $\vartheta = 120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Karakterizacija

FTIR-spektroskopija

Karakterizacija otpadnog PET-a prije i poslije alkalnog pranja provedena je na spektrofotometru FTIR Spectrum One, u području valnih brojeva $\tilde{\nu}$ od 4000 do 450 cm^{-1} , praćenjem intenziteta karakterističnih vibracijskih vrpca za karbonske (CO), karboksilne (COOH) i hidroksilne (OH) skupine. PET je usitnjen u prah u laboratorijskom mlinu IKA WERKE M20 (Ika Werke GmbH&Co. KG, Njemačka) i pripremljene su pastile s kalijevim bromidom.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određene su temperature kristalizacije, ϑ_c i temperature taljenja, ϑ_m , otpadnog PET-a nakon alkalnog pranja na kalorimetru Mettler Toledo DSC 823eT. Uzorci mase $m \approx 10 \text{ mg}$ zagrijavani su od 25 do $280 \text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi dušika brzinom temperaturne promjene $\dot{\vartheta} = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a zatim su istom brzinom ohlađeni na $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Metoda kontaktnog kuta

Površinska energija uzoraka PET-a mjerena je prije i poslije postupka alkalnog pranja metodom kontaktnog kuta na instrumentu OCA 20 DataPhysics. Metodom kontaktnog kuta određene su karakteristike površine ispitivanih uzoraka, a mjereno je kontaktni kut s tri probne kapljevine: voda, formamid i diiodmetan, čije su vrijednosti komponenata površinske energije kapljevine prikazane u tablici 1.

Tablica 1 – Vrijednost komponenata površinske energije probnih kapljevina^{1,2}

Table 1 – Surface energies (γ) and their dispersive (γ_d) and polar (γ_p) components of test liquids^{1,2}

| Testna kapljevina Test liquids | Površinska energija Surface energy | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | $\gamma / \text{mN m}^{-1}$ | $\gamma_d / \text{mN m}^{-1}$ | $\gamma_p / \text{mN m}^{-1}$ |
| voda water | 72,8 | 21,8 | 51,0 |
| formamid formamide | 58,0 | 39,0 | 19,0 |
| dijodmetan diiodomethane | 58,0 | 58,0 | 0,0 |

γ – ukupna površinska energija; γ – total surface energy

γ_d – disperzna komponenta; γ_d – dispersive component

γ_p – polarna komponenta; γ_p – polar component

Mjerenja su provedena na uzorcima listića PET-a pri temperaturi $\vartheta = 23 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, a dobiveni rezultati izraženi su kao prosječne vrijednosti pet mjerenja pri čemu je standardna devijacija pojedinog mjerenja uvijek bila manja od $\sigma = 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrijednosti površinske energije za pojedinu probnu kaplje-

vinu izračunate su prema Wuovu¹ modelu koji se zasniva na pretpostavci aditivnosti komponenata površinske energije i na tome da je međupovršinska energija (γ_{sl}) jednaka harmonijskoj sredini površinskih energija pojedinih faza γ_s i γ_l koje su međusobno u kontaktu, jednadžba (1).

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4 \gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4 \gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (1)$$

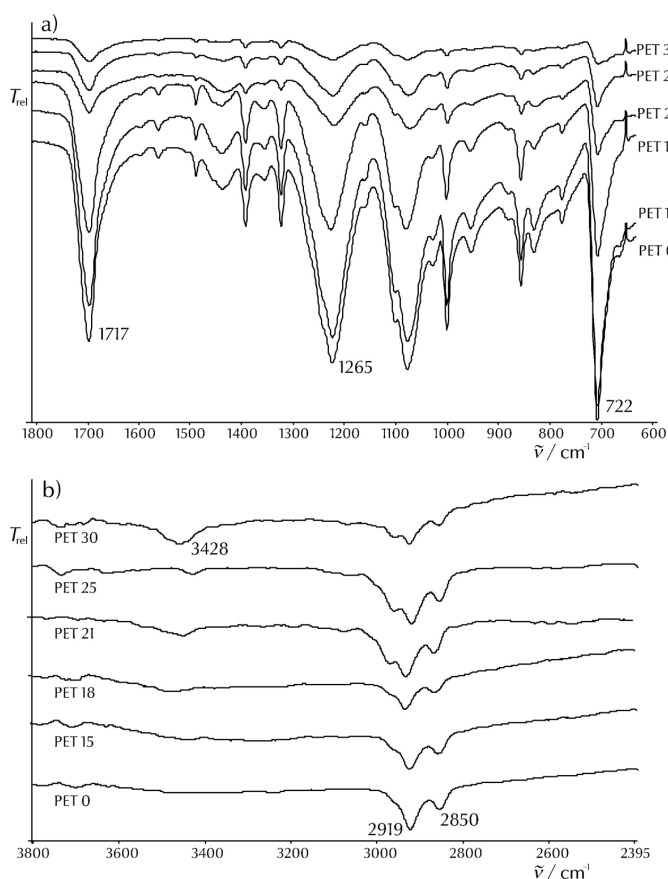
Rezultati i rasprava

FTIR-spektroskopija

Proces depolimerizacije odnosno degradacije PET-a tijekom alkalnog pranja praćen je preko promjene intenziteta vibracijskih vrpca karakterističnih za PET, kao i preko vibracijskih vrpca koje se pojavljuju depolimerizacijom, a spektri su prikazani na slikama 1 i 2. PET karakteriziraju sljedeće vibracijske vrpce: 3430 cm^{-1} – hidroksilna skupina (OH), 2919 i 2850 cm^{-1} – skupina CH, 1717 cm^{-1} – karbonska skupina (CO), 1270 cm^{-1} – esterska skupina (COO), 722 cm^{-1} – skupina CH_2 .³⁻⁶ Stupanj degradacije utvrđen je praćenjem intenziteta i oblika vibracijskih vrpca u području od 600 do 1800 cm^{-1} za CH_2 , CO i COO skupine te u području od 2400 do 3800 cm^{-1} za hidroksilnu (OH) i karboksilnu (COOH) skupinu. Alkalno se pranje otpadnog PET-a provodi na povišenim temperaturama, pri čemu može doći do manjeg stupnja degradacije zbog esterske veze koja je nestabilna i čijim razlaganjem nastaju reaktivne funkcijske skupine. Poznato je da PET podliježe depolimerizaciji zbog reakcije hidrolize koja se javlja i uz najmanje djelovanje vlage (H_2O) ili lužine.⁷ Kako se otpadni PET pere u lužnatoj otopini ($w(\text{NaOH}) = 2\%$) i na povišenim temperaturama, može se pretpostaviti da tijekom pranja dolazi do određenog stupnja depolimerizacije PET-a odnosno do smanjenja molekulske mase polimera, pri čemu nastaju polimeri s krajnjim hidroksilnim (OH) i karboksilnim (COOH) skupinama, a mogu nastati i dimeri, trimeri i oligomeri etilen-tereftalata.

Na spektrima (slika 1a i 2a) je vidljivo znatno smanjenje intenziteta karakterističnih vibracijskih vrpca s produljenjem vremena pranja, posebice za karbonsku (CO) na 1717 cm^{-1} , estersku (COO) na 1265 cm^{-1} i metilensku (CH_2) skupinu na 722 cm^{-1} . Pad intenziteta može se objasniti depolimerizacijom PET-a tijekom alkalnog pranja, odnosno dolazi do pucanja glavnog lanca PET-a i nastanka kraćih lanaca tj. oligomera. Nastanak polimera nižih molekularnih masa, kao i oligomera prati povećanje koncentracije karboksilnih i hidroksilnih skupina^{3,5,6} na 3428 cm^{-1} , što je vidljivo na spektrima 1b i 2b. Na slici 1b, gdje je prikazan spektar PET-a koji je opran pri $70 \text{ }^\circ\text{C}$, vidljivi su tek manji signali na 3428 cm^{-1} nakon pranja 21 – 30 minuta, dok su na slici 2b signali izraženiji i vidljivi već nakon 15-minutnog pranja.

Iz svega navedenog može se zaključiti da je pri temperaturi od $75 \text{ }^\circ\text{C}$ depolimerizacija PET-a intenzivnija u odnosu na PET koji je opran pri nižoj temperaturi. Nadalje, usporedimo li spektre uzoraka opranih pri $70 \text{ }^\circ\text{C}$ i $75 \text{ }^\circ\text{C}$, vidljive su razlike u intenzitetu vrpca koje odgovaraju CH-skupinama u području $2919 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ (slike 1b i 2b). Primijećeno je slično ponašanje kao i za ostale navedene karakteristične skupine, odnosno pri temperaturi od $70 \text{ }^\circ\text{C}$ uzorci PET-a ne



Slika 1 – FTIR spektr PET-a prije i poslije alkalnog pranja pri 70 °C

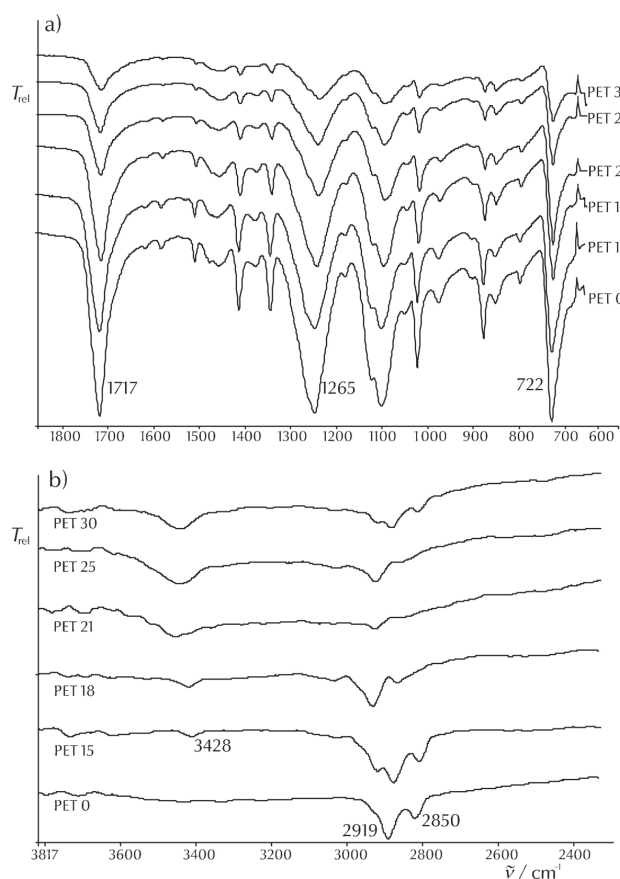
Fig. 1 – FTIR spectra before and after alkali treatment at 70 °C

pokazuju izraženu depolimerizaciju, dok je pri 75 °C vidljivo blago smanjenje intenziteta tih skupina što također upućuje na intenzivniju degradaciju. Međutim, čisti PET (PET 0) sadrži sve navedene karakteristične skupine, iz čega se može zaključiti da nakon upotrebe PET-boca, kao i nakon alkalnog pranja otpadnog PET-a nije došlo do većeg stupnja degradacije te je obrađeni otpadni PET prikladan za daljnje recikliranje.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom okarakterizirani su uzorci otpadnih PET-boca prije i poslije alkalnog pranja pri temperaturama 70 i 75 °C, a rezultati su prikazani na slikama 3 i 4.

Na temelju dobivenih termograma (slike 3a i 3b) vidljivo je da ne dolazi do znatnih promjena tališta ispitivanih uzoraka s produljenjem vremena pranja pri obje temperature pranja (primjerice, za PET 0 $\vartheta_m = 252$ °C, a ϑ_m preostalih uzoraka između 251 i 254 °C). Na temelju dobivenih vrijednosti tališta pojedinih uzoraka moguće je odrediti stupanj depolimerizacije PET-a odnosno strukturu nastalih oligomera.⁸ Pojava dvostrukih signala podrazumijeva postojanje oligomera različitih molekulskih masa nastalih tijekom pranja zbog djelomične depolimerizacije PET-a. Dakle, vidljivo je da se uz signal na 252 °C javlja novi (približno na 245 °C) slabijeg intenziteta koji označava frakciju PET-a manjih mo-

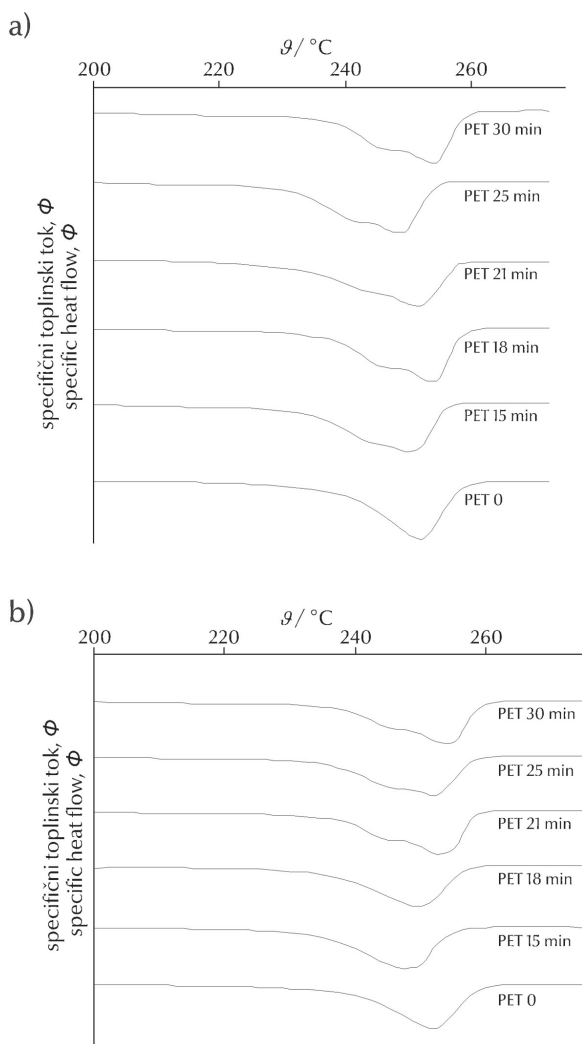


Slika 2 – FTIR spektr PET-a prije i poslije alkalnog pranja pri 75 °C

Fig. 2 – FTIR spectra before and after alkali treatment at 75 °C

lekulskih masa. Što je niža temperatura taljenja pojedinih nastalih oligomera, to je spoj jednostavnije strukture, odnosno manjih molekulskih masa i može se reći da je tijekom postupka alkalnog pranja došlo do djelomične depolimerizacije PET-a. Može se očekivati da će PET, s produljenjem vremena alkalnog pranja, imati jednostavniju strukturu i sve manju molekulsku masu kao i niže talište. Međutim rezultati nisu pokazali znatnije sniženje tališta s produljenjem vremena pranja te se može zaključiti da je došlo do depolimerizacije manjeg dijela PET-a tijekom alkalnog pranja, ali je unatoč tome PET ostao postojan te je prikladan za recikliranje. Termogrami (slika 3b) dobiveni nakon pranja otpadnog PET-a pri 75 °C pokazuju slično ponašanje kao i kod uzoraka koji su prani na 70 °C. Vidljivo je blago opadanje vrijednosti tališta, a zatim ponovni porast, što može ukazivati na povratnu reakciju odnosno na povezivanje nastalih radikala PET-a. Temperature kristalizacije, ϑ_c , koje su dane na slici 4 pokazuju da je došlo do promjene kristalnosti nakon pranja otpadnog PET-a. Kod obje temperature alkalnog pranja temperature kristalizacije porasle su s 196 °C prije pranja na 213 °C nakon 30 min pranja PET-a što ukazuje na to da je došlo do djelomične depolimerizacije PET-a, odnosno da su nastali oligomeri nižih molekulskih masa koji snižavaju viskoznost taline i omogućavaju kristalizaciju pri višoj temperaturi.⁹

Međutim na termogramima (slika 4b) dolazi do pojave novog signala nakon pranja ispitivanih uzoraka PET-a na 75 °C, 15 i 18 min, što ukazuje na novu frakciju nastalih polimera



Slika 3 – DSC krivulja zagrijavanja otpadnog PET-a prije i poslije alkalnog pranja pri 70 °C (a) i 75 °C (b)

Fig. 3 – DSC curve of heating of waste PET before and after alkali treatment at 70 °C (a) and at 75 °C (b)

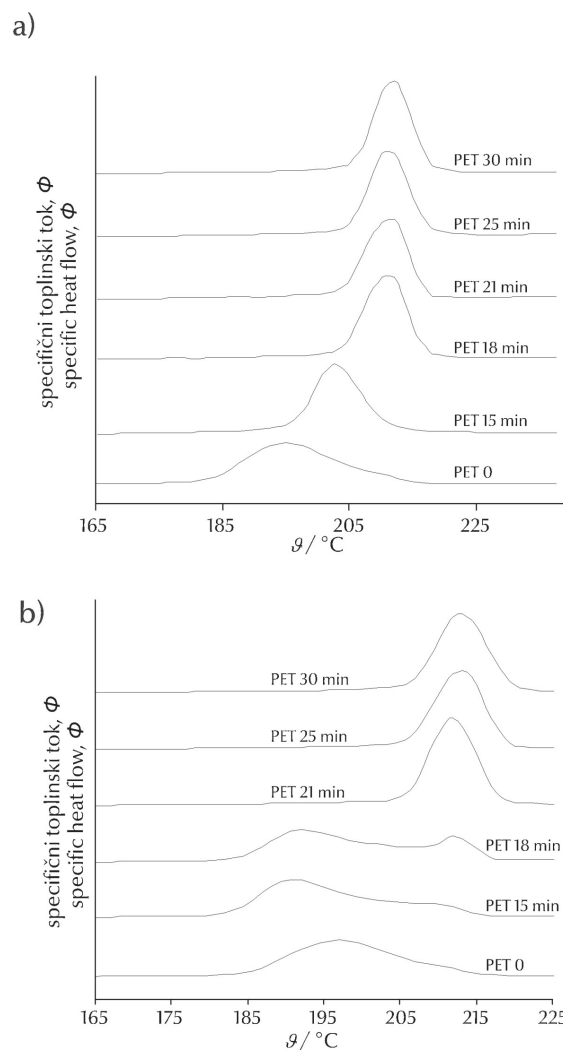
različitih molekularnih masa. S druge strane, pojava jednog signala pri duljim vremenima pranja (21, 25 i 30 min) ukazuje na to da je došlo do reverzibilne reakcije odnosno povezivanja polimernih radikala PET-a nastalih djelomičnom depolimerizacijom.¹⁰

Stupanj kristalnosti^{11,12} otpadnog PET-a prije i poslije alkalnog pranja izračunat je prema jednadžbi (2), a rezultati su prikazani u tablici 2.

$$X_c = \frac{\Delta h}{\Delta h_{0,\text{PET}}} \quad (2)$$

gdje je X_c – stupanj kristalnosti, Δh – specifična entalpija taljenja, $\Delta h_{0,\text{PET}}$ – specifična entalpija 100 % kristalnog PET-a (136 J g⁻¹).

Iz dobivenih vrijednosti vidljivo je da nije došlo do znatnije promjene stupnja kristalnosti PET-a. Stupanj kristalnosti PET-a najveći je nakon pranja 18 min pri 70 °C, a opada s produljenjem procesa pranja.



Slika 4 – DSC krivulja hlađenja otpadnog PET-a prije i poslije alkalnog pranja pri 70 °C (a) i 75 °C (b)

Fig. 4 – DSC curve of cooling of waste PET before and after alkali treatment at 70 °C (a) and 75 °C (b)

Tablica 2 – Stupanj kristalnosti PET-a prije i poslije alkalnog pranja na 70 i 75 °C

Table 2 – Crystallinity degree of PET before and after alkali treatment at 70 and 75 °C

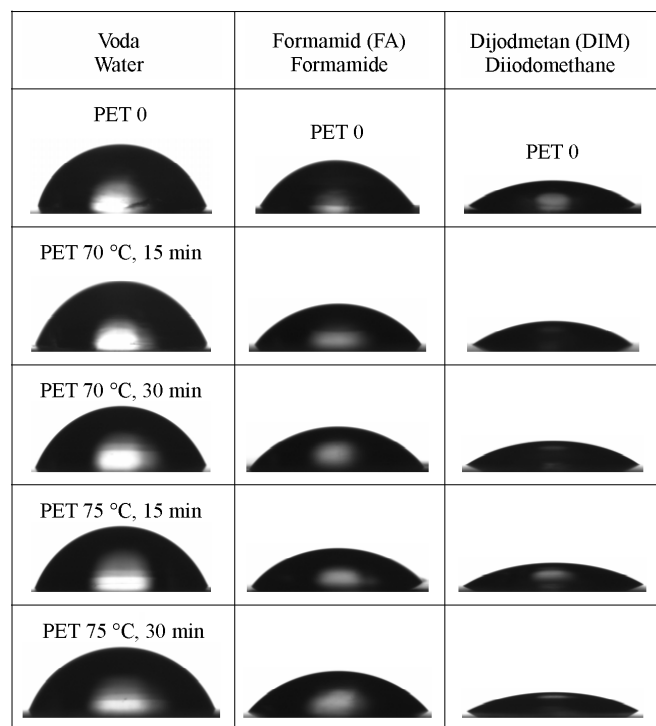
| Uzorak (70 °C) Sample (70 °C) | $X_c / \%$ | Uzorak (75 °C) Sample (75 °C) | $X_c / \%$ |
|----------------------------------|------------|----------------------------------|------------|
| PET 0 | 35 | PET 0 | 35 |
| PET 15 min | 34 | PET 15 min | 35 |
| PET 18 min | 37 | PET 18 min | 34 |
| PET 21 min | 35 | PET 21 min | 38 |
| PET 25 min | 32 | PET 25 min | 37 |
| PET 30 min | 33 | PET 30 min | 38 |

Za razliku od pranja na 70 °C, na 75 °C se smanjio stupanj kristalnosti nakon 18 min pranja, a nakon 21, 25 i 30 min kristalnost PET-a je povećana što upućuje na rekristalizaciju novonastalih polimera/oligomera odnosno na mogućnost njihova povezivanja. Navedeno neznatno povećanje stup-

nja kristalnosti posljedica je nastajanja niskomolekulskih tvari zbog djelomične depolimerizacije PET-a tijekom procesa pranja. S obzirom na to da rezultati stupnja kristalnosti nisu pokazali znatnija odstupanja od početne vrijednosti, može se zaključiti da primijenjeni postupak alkalnog pranja PET-a ne narušava bitnije njegova svojstva.

Metoda kontaktnog kuta

Metodom kontaktnog kuta određuju se karakteristike površina čvrstih uzoraka. Metoda se zasniva na mjerenju kuta kojega kap kapljevine zatvara s površinom na koju je kap nanosena. Voda je kapljevine izrazito polarnog karaktera, formamid je nešto niže polarnosti dok je dijodmetan najmanje polarna kapljevine. Slike kapljica različitih kapljevine (vode, formamida i dijodmetana) dobivene na pojedinim uzorcima PET-a tretiranih pri različitim temperaturama i pri različitim trajanju procesa pranja prikazane su na slici 5. Što je kvašenje bolje, testna kap bolje prianja uz površinu ispitivanog uzorka. Na slikama je vidljivo da se kontaktni kut ispitivanih uzoraka PET-a smanjuje u odnosu na početni PET što upućuje na promjene na površini PET-a tijekom alkalnog pranja. Smanjenje kontaktnog kuta koji je mjeren s vodom ukazuje na povećanje hidrofilnosti površine i broja polarnih skupina, vjerojatno –OH i –COOH, nastalih djelomičnom degradacijom, što je potvrđeno i FTIR-analizom.



Slika 5 – Kapi testnih kapljevine na površini PET-a
Fig. 5 – Drops of test liquids on the PET surface

Rezultati površinske energije određeni prema Wuovu modelu i proračunati iz dobivenih podataka kontaktnog kuta prikazani su u tablici 3. S obzirom na ostala dobivena mjerenja, pretpostavlja se da je zbog neravne površine uzorka prano 15 minuta i pri 70 °C došlo do eksperimentalne pogreške te nije razmatran u raspravi. Vrijednost polarne komponente površinske energije pri obje temperature porasla je

u odnosu na čisti PET, a zatim pokazuje tendenciju smanjivanja što ukazuje na pojavu reverzibilne reakcije kondenzacije. Nadalje, porast polarnosti površine ukazuje na postojanje polarnih skupina (–OH i –COOH) na površini PET-a koje su nastale tijekom depolimerizacije. S druge strane, neznatna promjena vrijednosti disperzne komponente upućuje na manje strukturne promjene do kojih je došlo tijekom alkalnog pranja te se iz tog razloga porast ukupne površinske energije može pripisati doprinosu polarne komponente.

Tablica 3 – Površinska energija otpadnog PET-a prije i poslije alkalnog pranja pri 70 i 75 °C izračunata prema Wuovu modelu

Table 3 – Surface energy of waste PET before and after alkali treatment at 70 and 75 °C calculated according to Wu model

| $\theta / ^\circ\text{C}$ | Uzorak Sample | $\gamma / \text{mN m}^{-1}$ | $\gamma_p / \text{mN m}^{-1}$ | $\gamma_d / \text{mN m}^{-1}$ |
|---------------------------|---------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| – | PET 0 | 47,51 | 9,58 | 37,92 |
| 70 | PET 15 min | 71,76 | 20,68 | 51,07 |
| | PET 18 min | 50,49 | 13,94 | 36,55 |
| | PET 21 min | 48,54 | 13,49 | 35,05 |
| | PET 25 min | 48,26 | 11,68 | 36,57 |
| | PET 30 min | 49,34 | 12,96 | 36,37 |
| 75 | PET 15 min | 49,94 | 12,28 | 37,66 |
| | PET 18 min | 50,35 | 10,75 | 39,60 |
| | PET 21 min | 50,66 | 12,65 | 38,02 |
| | PET 25 min | 51,04 | 15,51 | 35,53 |
| | PET 30 min | 49,90 | 10,27 | 39,64 |

γ – ukupna energija površine; γ – total surface energy
 γ_d – disperzna komponenta; γ_d – dispersive component of surface energy
 γ_p – polarna komponenta; γ_p – polar component of surface energy

Zaključci

Nakon provedenog postupka alkalnog pranja pri povišenim temperaturama (70 °C i 75 °C) te u različitim vremenskim intervalima, može se zaključiti da je došlo do djelomične depolimerizacije PET-a koja je intenzivnija na višoj temperaturi i s produljenim vremenom pranja. FTIR-spektroskopijom dokazane su prisutne skupine –OH i –COOH koje su posljedica djelomične depolimerizacije odnosno navedene skupine ukazuju na nastajanje polimernih lanaca manjih molekularnih masa što je potvrđeno i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Vrijednosti površinske energije proračunate prema Wuovu modelu ukazuju na promjene na površini PET-a nastale alkalnim pranjem. Porast vrijednosti ukupne površinske energije, uz porast vrijednosti polarne komponente, ukazuje na postojanje skupina –OH i –COOH na površini PET-a. Na temelju rezultata analize može se zaključiti da bi optimalni uvjeti pranja PET-a bili pri temperaturi od 70 °C i u trajanju od 15 i 18 minuta jer najmanje utječu na promjenu strukture PET-polimera. Dakle, alkalno pranje, kao korak predobrade prije samog postupka recikliranja, ne utječe znatnije na degradaciju otpadnog PET-a, što znači da je PET postojan te kao takav pogodan za daljnje recikliranje.

Literatura**References**

1. S. Wu, Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, *J. Adhesion*. **5** (1973) 39–55.
2. C. J. van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, Monopolar surfaces, *Adv. Colloid. Interface. Sci.* **28** (1987) 35–64.
3. G. J. M. Fechine, M. S. Rabello, R. M. Souto Maior, L. H. Catalani, Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers, *Polymer* **45** (2004) 2303–2308.
4. S. C. Domenech, V. L. S. Severgnini, E. A. Pinheiro, A. O. V. Avila, N. G. Borges, E. Lima, V. Drago, V. Soldi, Effect of chemical surface treatment on thermal stability of poly(ethylene terephthalate) films used in flexible circuits, *Polym. Degrad. Stab.* **88** (2005) 461–468.
5. C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films, *Polym. Degrad. Stab.* **67** (2000) 149–158.
6. G. J. M. Fechine, M. S. Rabello, R. M. Souto Maior, The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate), *Polym. Degrad. Stab.* **75** (2002) 153–159.
7. I. Goodman, Polyesters, u H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger i G. Menges (ur.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. 12, John Wiley & Sons, New York, 1985., str. 3–14.
8. A. K. van der Vegt, L. E. Govaert, From polymers to plastics, Delft University Press, Delft, 2002., str. 65–85.
9. I. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, 1975., str. V–74.
10. M. Pracella, L. Rolla, D. Chionna, A. Galeski, Compatibilization and properties of poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. *Macromol. Chem. Phys.* **203** (2002) 1473–1485.
11. Y. Kong, J. N. Hay, The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers as measured by DSC, *Eur. Polym. J.* **39** (2003) 1721–1727.
12. J. H. Flynn, Thermal analysis, u H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger i G. Menges (ur.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Supplement Vol. John Wiley & Sons, New York, 1989., str. 690–723.

Popis simbola**List of symbols**

- M – molarna masa, g mol^{-1}
– molar mass, g mol^{-1}
- m – masa, g
– mass, g

- n – brzina vrtnje, min^{-1}
– rotation speed, min^{-1}
- T_{rel} – relativna transmitancija
– relative transmittance
- w – maseni udjel, %
– mass fraction, %
- χ_c – stupanj kristalnosti, %
– crystallinity degree, %
- Δh – specifična entalpija taljenja, J g^{-1}
– specific melting enthalpy, J g^{-1}
- γ – površinska energija, mN m^{-1}
– surface energy, mN m^{-1}
- γ_d – disperzna komponenta površinske energije, mN m^{-1}
– dispersive component of surface energy, mN m^{-1}
- γ_l – površinska energija kapljevine faze, mN m^{-1}
– surface energy of liquid phase, mN m^{-1}
- γ_p – polarna komponenta površinske energije, mN m^{-1}
– polar component of surface energy, mN m^{-1}
- γ_s – površinska energija čvrste faze, mN m^{-1}
– surface energy of solid phase, mN m^{-1}
- γ_{sl} – međupovršinska energija, mN m^{-1}
– interface energy, mN m^{-1}
- ϑ – temperatura, $^{\circ}\text{C}$
– temperature, $^{\circ}\text{C}$
- ϑ_c – kristalište, $^{\circ}\text{C}$
– crystallization point, $^{\circ}\text{C}$
- ϑ_g – staklište, $^{\circ}\text{C}$
– glass point, $^{\circ}\text{C}$
- ϑ_m – talište, $^{\circ}\text{C}$
– melting point, $^{\circ}\text{C}$
- $\dot{\vartheta}$ – brzina temperaturne promjene, $^{\circ}\text{C min}^{-1}$
– rate of temperature change, $^{\circ}\text{C min}^{-1}$
- $\tilde{\nu}$ – valni broj, cm^{-1}
– wavenumber, cm^{-1}
- ρ – gustoća, g cm^{-3}
– density, g cm^{-3}
- σ – standardna devijacija
– standard deviation
- Φ – specifični toplinski tok, W g^{-1}
– specific heat flow, W g^{-1}

SUMMARY

Characterization of Waste Poly(Ethylene-Terephthalate) after Alkali Treatment*A. Ptiček Siročić,^{a*} Lj. Kratožil Krehula,^a Z. Katančić,^a A. Rešček,^b Z. Hrnjak Murgič^a, and J. Jelenčić^a*

Poly(ethylene terephthalate), PET, recycling represents one of the most successful and widespread examples of polymer recycling. This material is fully recyclable and may be used for manufacturing new products in many industrial areas. Nevertheless, the excellent properties of PET needed for its many applications are also responsible for the difficult degradation of PET and an accumulation of polymer waste, which in turn creates serious environmental problems connected to littering and illegal landfilling or incineration. The main goal of this study was to examine the effect of alkali pretreatment on the properties of PET flakes. PET flakes were washed at two temperatures, 70 °C and 75 °C and in various time intervals of 15, 18, 21, 25, and 30 min. All samples were characterized by FTIR spectroscopy, differential scanning calorimetry and by contact angle measurements. The results showed that during the alkali treatment the partial depolymerization of PET was obtained, which resulted in the formation of various types of oligomers with hydroxyl and carboxyl end groups, which were the result of loss of high molecular structure. Decrease of intensity of characteristic vibrational bands (CO at 1717, COO at 1265 and CH₂ at 722 cm⁻¹) with extended time was observed (Figs. 1 and 2). Further on, the formation of hydroxyl groups at $\tilde{\nu} = 3428$ cm⁻¹ was also observed as a result of PET depolymerization during the alkali treatment, which behaviour was better visible for samples washed at 75 °C and with extended washing time (Fig 2b). During the DSC thermal analysis, multiple melting peaks were observed in some studied samples which could be linked to partial melting and re-crystallization of PET or to the occurrence of new polymer fractions of lower molecular mass (Figs. 3 and 4). It is evident that the contact angle of PET samples (Fig. 5) decreases in comparison to the PET 0, which points to the changes on the PET surface during the alkali treatment. Decrease in contact angle (which is measured with water) indicates an increase in surface hydrophilicity and increase in the number of present polar –OH and –COOH groups formed during the partial degradation. Also, the values of total surface energies and their polar and dispersive components indicate that during the alkali treatment the surface characteristics of PET flakes were slightly changed due to depolymerization (Table 3). Generally, it can be concluded that partial depolymerization of PET flakes occurs during the alkali treatment but the material retains its good properties and it is appropriate for the further recycling process.

^a Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

^b PIK Vrbovec – meat industry,
Zagrebačka 148, 10 340 Vrbovec

Received October 19, 2010

Accepted March 7, 2011