BBS d.o.o.

epa®

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

METODE ISPITIVANJA PET REGENERATA

Voditelj kontrolnog laboratorija

Tatjana Svrtan-Bakić, dipl.ing.kemije

epa®

BBS d.o.o.

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

U sklopu tvornice i proizvodnog procesa djeluje i laboratorij za kontrolu ulaznih sirovina, poluproizvoda, gotovih proizvoda i parametara tehnološkog procesa sa 6 zaposlenih djelatnika.

Laboratorij je opremljen sa svom potrebnom opremom i uređajima koji omogućuju stalno, precizno i pouzdano praćenje kvalitete proizvoda tijekom svake faze tehnološkog procesa. Na osnovi dobivenih rezultata vrlo lako i pouzdano se može odrediti za koju je namjenu pogodan pojedini proizvod, a jednako tako moguće je pravovremeno utjecati na kvalitetu pojedinog proizvoda u svakoj tehnološkoj fazi proizvodnje.

Uz kontrolnu, laboratorij ima i razvojnu funkciju u smislu poboljšanja kvalitete postojećih proizvoda, ali i za ispitivanje svih mogućnosti miješanja PET regranulata i granulata, kako bi se dobio predoblik sa što većim udjelom regranulata, a koji mora zadovoljavati visoke standarde i kriterije kvalitete koje traži tržište.

Zdravstvena ispravnost regranulata i predoblika kontrolira se od strane Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo, dok se zdravstvena ispravnost po FDA normama kontrolira od strane laboratorija BIOCHEM iz Italije.

HRVATSKI ZAVOD ZA JAVNO ZDRAVSTVO HZJZ 1893

CSI

BBS d.o.o.

epa®

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

ISPITIVANJE PET MLJEVINE

Slika 1

Kontrola započinje već pri razvrstavanju sakupljene plastične ambalaže, nakon čega samo PET ambalaža određene boje ulazi na liniju za pranje i mljevenje čiji je proizvod PET mljevina. Kontrola se obavlja na svakoj proizvedenoj vreći PET mljevine, a uzorkovanje provodi operater na liniji po pravilu četvrtanja.

Radi postizanja što bolje kvalitete PET mljevine, čija kvaliteta u kasnijoj fazi uvjetuje i kvalitetu samog PET regranulata, provodi se određivanje količine zaostalih nečistoća u mljevini, prema normiranom postupku "Brza metoda za određivanje zaostalih nečistoća u mljevini".

Tim postupkom dokazuje se prisutnost i količina nečistoća kao što su PVC, PP, PE, PA, celuloza, papir, metal i ljepilo.

Poznata količina mljevine stavi se u ventilirajuću pećnicu na odgovarajuću temperaturu. Tijekom tretmana dolazi do do degradacije i promjene boje prisutnih čestica nečistoća, što olakšava njihovo uočavanje i odvajanje iz uzorka. Nakon tretmana se mogu razlikovati rastaljene i obojene čestice koje se od PET-a razlikuju po obliku i debljini (poliolefinski polimeri, PE i PP), crni karbonizirani dijelovi (PVC), kuglice ljepila, smeđkasti i djelomično spaljeni (celuloza i papir), sivi i sjajni dijelovi (metal). Moguće je i nakon degradacije razlikovati višeslojni PET.

Odvojenim produktima degradacije odredi se masa na analitičkoj vagi i izračuna sadržaj nečistoća u uzorku.

U kontroli mljevine primjenjuje se i "Metoda za određivanje veličine i dimenzijske raspodijeljenosti mljevine". Ispitivanje se provodi na uređaju RETSCH AS200 (slika 1) mjerenjem količine mljevine koja je prošla kroz sita određene veličine te se, u odnosu na ukupnu masu mljevine, određuje dimenzijska raspodjela. Dosadašnja ispitivanja pokazuju da se veličina čestica mljevine kreće u rasponu od 1 do 8 mm.

BBS d.o.o.

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

Slika 2

Kontrola učinkovitosti pranja mljevine provodi se određivanjem zaostalih alkalija u dobivenoj smjesi potenciometrijskom metodom za određivanje ostatnih alkalija.

Određena količina mljevine izmiješa se sa propisanom količinom destilirane vode, te se tako pripremljenom uzorku određuje pH vrijednost. Prisutnost zaostalih alkalija, nakon pranja mljevine, povisuje pH vrijednost.

Mjerenje se provodi s pomoću kombinirane staklene elektrode na pH-metru SCHOTT.

Izmjerene pH vrijednosti kreću se u rasponu od slabo kiselih (pH 6.5) do slabo alkalnih (pH 7.5).

Ovi rezultati upućuju na dobru učinkovitost pranja mljevine.

Normiranom metodom za određivanje sadržaja vlage u mljevini provodi se određivanje sadržaja vlage s pomoću uređaja HYDRO-TRACER tvrtke Aboni (slika 2).

Izvagani uzorak grije se na unaprijed određenu temperaturu, pri čemu voda isparava u gornji dio reaktora gdje reagira sa kalcijevim hidridom. Izmjerena koncentracija kalcijeva hidrida je mjera za vlažnost mljevine.

U dosad provedenim ispitivanjima vlažnost PET mljevine bila je manja od **0.70%**

Temeljem rezultata svih navedenih ispitivanja mljevina se klasificira i time se određuje njena daljnja namjena tj. ide li dalje u tehnološku fazu regranuliranja ili postaje gotov proizvod.

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

BBS d.o.o.

epa®

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

ISPITIVANJE PET REGRANULATA

Ako PET mljevina zadovoljava propisane kriterije sadržaja nečistoća i nakon što je provedeno klasificiranje, mljevina odlazi na liniju za regranuliranje.

VRSTA ONEČIŠĆENJA U PET-u	MAX. DOPUŠTENA KOLIČINA
Obojena mljevina	500 ppm
Poli(vinil-klorid) (PVC)	50 ppm
Poliolefini (PE, PP)	50 ppm
Ostale polimerne nečistoće	50 ppm
Nepolimerne nečistoće	20 ppm
pH	6.5 – 7.5
Sadržaj vlage	0,7 %
Veličina čestica mljevine ispod 1 mm	< 0,5%

BBS d.o.o.

epa®

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

Slika 3

Slika 4

Kao i kod PET mljevine, i tu se kontrolira svaka dobivena vreća regranulata uzorkovanjem po pravilu četvrtanja, a uzorkovanje provodi operater na liniji za regranuliranje.

Postoji nekoliko metoda ispitivanja svojstava PET regranulata, no najvažnija od njih je svakako metoda određivanja intrinzične viskoznosti. Laboratorij provodi ispitivanja prema metodi ISO 1628 s otapalom 2-klorfenolom (ortoklorfenolom). Intrinzična viskoznost određuje se mjerenjem viskoznosti otapala u odnosu na viskoznost otopine PET regranulata.

Za pripremu otopine koristi se se suhi PET regranulat, koji se, prethodno ohlađen na sobnu temperaturu, suši u podtlačnom sušioniku. Ako je sadržaj vlage ispitivane količine PET regranulata ispod 0.1%, nije potrebno prethodno sušenje. Ispitna količina suhog PET regranulata hladi se ukapljenim dušikom, te se usitnjuje u mlinu za fino mljevenje tvrtke RETSCH ZM200 (slika 3). Prilikom mljevenja treba paziti da ne dođe do zagrijavanja regranulata. Tako pripremljen uzorak regranulata potrebno je što preciznije izvagati i usuti u odmjernu tikvicu te kuhati zajedno sa otapalom uz pomoć magnetnog mješača pri temperaturi od 120^0 C dok se regranulat ne otopi. Otopina se zatim hladi do sobne temperature i dopuni otapalom.

Kapilarni viskozimetar s Ubbelohde kapilarom tvrtke SCHOTT (slika 4) povezan je sa računalom. Nakon odabira odgovarajućeg programa te unošenja potrebnih podataka, pripremljena otopina ulijeva se preko sinteriranog lijevka u viskozimetar. Prije samog mjerenja potrebno je obaviti dva ispiranja otopinom, a tek nakon toga provesti po tri mjerenja za svaku otopinu regranulata. Ako je standardna devijacija rezultata veća od 0.2%, računalo će ponavljati mjerenje tako dugo dok se ne dostigne ta vrijednost, ali najviše do 10 mjerenja kada će prekinuti daljnje mjerenje. Računalo prikazuje tri vrijednosti mjerenja, njihovu srednju vrijednost, podatke vezane uz viskoznost: viskozni broj, vrijednost viskoznosti po Billmeieru, intrinzičnu viskoznost i specifičnu viskoznost s pripadajućim jedinicama.Dosadašnja mjerenja intrinzične viskoznosti PET

BBS d.o.o.

epa®

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

Slika 5

Slika 6

Boja PET regranulata kontrolira se mjerenjem L $^*a^*$ b^* vrijednosti koja se provodi spektralnim fotometrom X-RITE SP62 (slika 5).

U uređaj se plastičnom lopaticom stavlja PET regranulat, uključi mjerenje i očitaju se L $^*a^*$ b^* vrijednosti. Postupak se ponavlja tri puta. Mjerenje boje provodi se na tri vrste obojenog PET regranulata: bijelom, plavom i zelenom proizvedenih od PET mljevine odgovarajuće boje.

Određivanje količine acetaldehida u samljevenom i ohlađenom uzorku PET regranulata provodi se s pomoću plinske plamene kromatografije u kromatogarfu tvrtke VARIAN (slika 6) uz automatski sklop za uzorkovanje (autosampler) tvrtke TEKMAR.

Acetaldehid (CH_3CHO) je prevladavajući, hlapljiv produkt koji nastaje toplinskom degradacijom PET-a pri taljenju polimera termokemijskom reakcijom.

Kontrola sadržaja acetaldehida važna je zbog njegovog svojstva da mijenja okus hrani i piću pakiranom u PET ambalažu.

Priprema uzorka PET regranulata, u prvoj fazi jednak je pripremi uzorka za ispitivanje intrinzične viskoznosti. Nakon mljevenja se potrebna količina PET regranulata što brže važe na analitičkoj vagi i stavlja u zagrijani tanjur autosamplera pri temperaturi od 150^0 C , gdje se zagrijava 60 minuta sve dok se ne javi signal da je ispitna količina spremna za analizu.

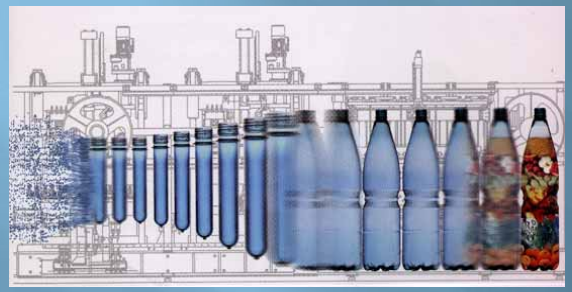
Nakon dobivanja signala plinski kromatograf radi prema zadanoj listi uzoraka koja je prethodno pohranjena u računalo plinskog kromatografa. Nakon što je kromatogarf načinio usporedbu uz potrebna preračunavanja (ako su bila potrebna) računa se srednja vrijednost triju ispitivanja iskazana u ppm. Dosadašnja ispitivanja pokazuju da se sadržaj acetaldehida u PET regranulatu kreće oko **3.5 ppm**

BBS d.o.o.

epa®

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

ISPITIVANJE PET PREDOBLIKA



PET predoblici se u tvornici BBS d.o.o. proizvode od svježeg granulata, ali i od mješavine svježeg PET granulata i PET regranulata najbolje kvalitete dodatnog u određenom postotku. Predoblici su standardnog PCO grla 28 mm u gramaturama od : 20g, 25g, 28g, 35g, 42g, 48g i 52g. Ispitivanje predoblika provodi se određivanjem fizikalnih svojstava, sadržaja acetaldehida, intrinzične viskoznosti i boje.

Ispitivanje navednih svojstava radi se na kalupu od 48 gnijezda, a ispituje se se svako gnijezdo. Uzorci sa kalupa od 48 gnijezda uzimaju se jedanput u tjednu za pojedinu gramaturu predoblika, a zatim se kontroliraju slijedeći parametri:

- Ispitivanje protoka taljevine pod polariziranim svjetlom
- Mjerenje dužine predoblike
- Mjerenje debljine stjenke predoblika
- Mjerenje mase predoblika
- Mjerenje okomice
- Mjerenje promjera grla ispod navoja
- Mjerenje promjera predoblika na navoju
- Mjernje dužine srha na ušću

epa®

BBS d.o.o.

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

Slika 7

Slika 8

Slika 9

Ispitivanje protoka taljevine predoblika provodi se radi kontrole predoblika i ispravnosti kalupa za injekcijsko prešanje.

Izgled predoblika promatra se pod polariziranim svjetlom i uspoređuje s etalonima kako bi se ustanovile moguće anomalije nastale zbog problema tijekom proizvodnje (toplinska degradacija, pretjerana kristalnost, zračni mjehurići, turbulentna linija protoka, kondenzacija vode, bliještanje, nedostatak materijala…)

Predoblici se promatraju pod kutom od 0^0, 45^0 i 90^0 na polarizatoru svjetla tvrtke AgrTopWave (slika 7). Navedena metoda se primjenjuje svakodnevno prilikom ispitivanja PET predoblika iz svake kutije.

Dužina predoblika mjeri se elektroničkom pomičnom mjerkom SYLVAC s preciznošću od ± 0.01 mm.

Debljina stijenke predoblika određuje se magnetno-induktivnom metodom i uređajem za mjerenje debljine stijenke AgrTopWave MBT 7000 (slika 8)

Mjerenje mase predoblika provodi se analitičkom vagom preciznosti od ± 0.0001 g.

Mjerenje okomice predoblika radi se uz pomoć perpetikulata tvrtke SYLVAC (slika 9), radi utvrđivanja eventualnog odstupanja od okomice.

Mjerenje promjera grla ispod navoja, mjerenje promjera predoblika na navoju i mjerenje dužine srha na ušću provodi se elektroničkom pomičnom mjerkom.

BBS d.o.o.

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

Slika 10

Određivanje količine acetaldehida i određivanje intrinzične viskoznosti u PET predoblicima provodi se kao i kod istih ispitivanja u PET regranulatu. S obzirom da je ovdje riječ o predoblicima, prije mljevenja u mlinu za fino mljevenje, predoblici se usitnjavaju u mlinu za grubo mljevenje tvrtke RETSCH SM100 (slika 10).

Dosadašnji rezultati ispitivanja:

MATERIJAL	INTRINZIČNI VISKOZITET
GRANULAT + REGRANULAT	0.76 – 0.80 cm^3/g
GRANULAT	0.78 – 0.82 cm^3/g

SADRŽAJ ACETALDEHIDA : 3.5 – 4 ppm

Kako je trend u svijetu korištenje predoblika sa što većim učešćem regranulata u proizvodnji predoblika, kontrolni laboratorij ima i razvojnu funkciju. Cilj svakodnevnih istraživanja je doći do što boljeg omjera miješenja svježeg granulata i regranulata kako bi se dobio predoblik sa što boljim karakteristikama (viskozitet, sadržaj acetaldehida i cijenovno prihvatljiv.

Prije nego se krene u proces miješanja svježeg granulata sa regranulatom, odabire se regranulat najbolje kvalitete, što se ponajprije odnosi na intrinzični viskozitet i $L^*a^*b^*$ vrijednost boje.

BBS d.o.o.

epa®

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

Tijekom procesa proizvodnje kontinuirano se kontrolira boja određivanjem L *a* b* vrijednosti boje na proizvedenim predoblicima. Ukoliko tijekom proizvodnje dođe do odstupanja boje od zahtijevane količina bojila se smanjuje ili povećava.

Ispitivanje boje predoblika provodi se s pomoću spektralnog fotometra X-RITE SP62, povezanog sa računalnim programom u kojem su pohranjeni standardi. Standardi boje predoblika rade se prema želji kupca.

Mjerenje L *a* b* vrijednosti predoblika provodi se tako da se predoblik stavi u držač na spektralnom fotometru, a zatim se sve zajedno stavi u kutiju koja se zatvori. Na računalu se zatim pokrene program X-RiteCOLOR Master te se izabere prethodno izrađen standard boje i opcija mjerenja L *a* b* vrijednosti u odnosu na standard. Unesu se potrebni podaci i obavi se mjerenje. Postupak valja ponoviti na 5 predoblika iz iste serije, pri čemu se svaki predoblik mjeri pet puta, pazeći da se pri svakom mjerenju ravnomjerno zaokreće.

Kada boja predoblika odgovara u odnosu na standard, određuje se intrinzična viskoznost i sadržaj acetaldehida prema prethodno opisanim metodama.

Mehanička svojstva predoblika ispituju se jednom tjedno ili kod izmjene kalupa, dok se boja ispituje nekoliko puta tijekom smjene.

BBS d.o.o.

epa®

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

ISPITIVANJE PET BOCA

Kako se puhanje PET boca iz proizvedenih predoblika provodi uglavnom radi iprocjene kvalitete PET predoblika, ispitivanja kvalitete PET boca nisu tako česta kao ostala ispitivanja.

Na PET bocama provode se slijedeća ispitivanja i mjerenja :

- Mjerenje debljine stijenke boce - uređajem AgrTopWave MBT 7000 s preciznošću od ± 0.01 mm
- Visina boce – pomičnom mjerkom
- Masa boce – preciznom vagom
- Masa dna boce – preciznom vagom
- Volumen boce – s pomoću menzure
- Sadržaj acetaldehida
- Intrinzična viskoznost

Mnogii rezultati ispitivanja uspoređuju se sa rezultatima sličnih vanjskih laboratorija, jer se u Republici Hrvatskoj takva ispitivanja ne provode ili nisu tako česta.

Usporedbom rezultata potvrđena je ispravnost svih ispitivanja, metoda i rezultata.

BBS d.o.o.

epa®

prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže, Podrute, Hrvatsko Zagorje

ZAKLJUČAK

Kako proizvodnja zaokružuje proces “od boce do boce”, kontrolni laboratorij radi sva ispitivanja i mjerenja kojima se kontinuirano prati kvaliteta svakog proizvoda u tom procesu. Takav pristup nam omogućuje rano otkrivanje nedostataka, brzu reakciju u poduzimanju svih potrebnim mjera i aktivnosti u otklanjanju istih tokom svake faze u tehnološkom procesu.

Na osnovi dobivenih rezultata svih ispitivanja i mjerenja, vrlo lako se može odrediti za koju je namjenu pogodan pojedini proizvod, a jednako tako moguće je utjecati na kvalitetu proizvoda u svakoj tehnološkoj fazi.

Važno je naglasiti da ovdje nisu predstavljene sve metode koje se primjenju u ispitivanju PET regenerata. U budućnosti nas očekuje uvođenje dodatnih metoda i ispitivanja, koja trebaju dati još kvalitetniju sliku svojstava i kvalitete PET regranulata, poput određivanja masenog protoka taljevine (MFR), te nabava uređaja za diferencijalnu dinamičku kalorimetriju. Time ćemo steći sve uvjete da postanemo certificirani i referentni laboratorij.

CROLAB

RB CRL 096-06