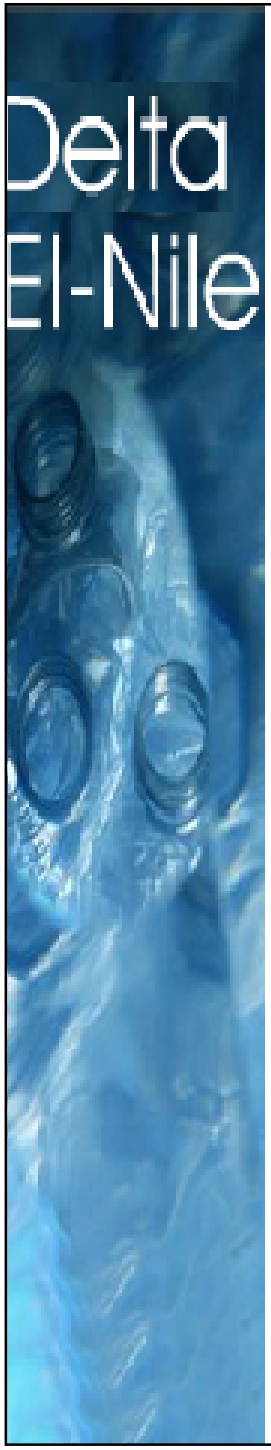
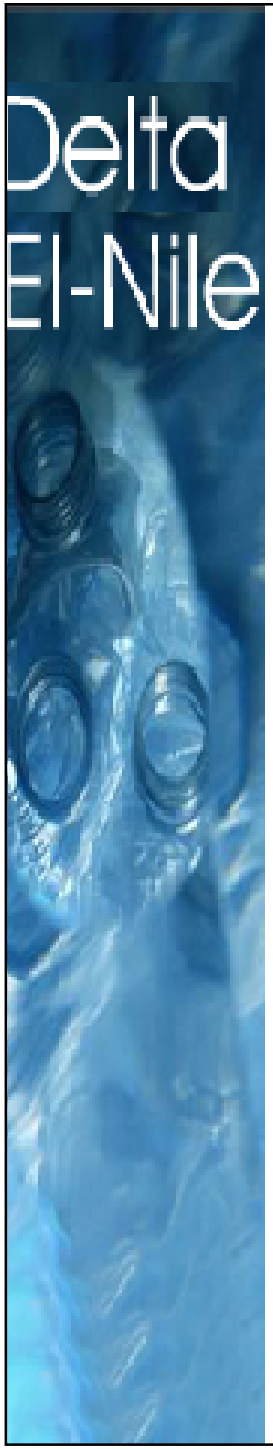
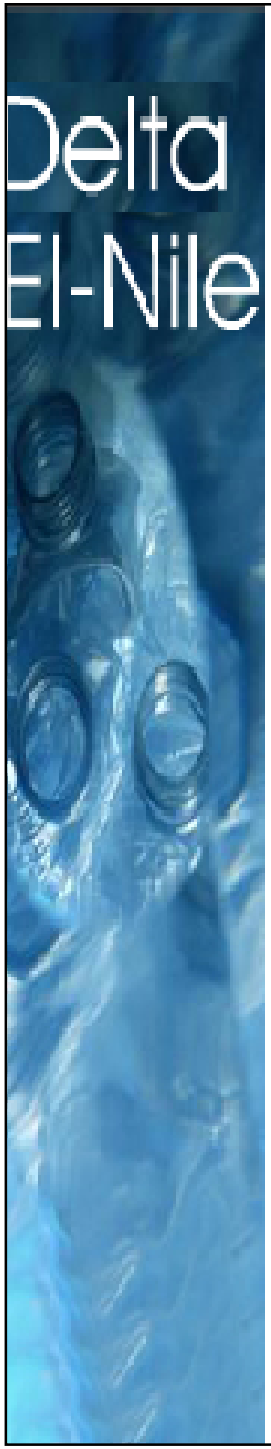


PET Training



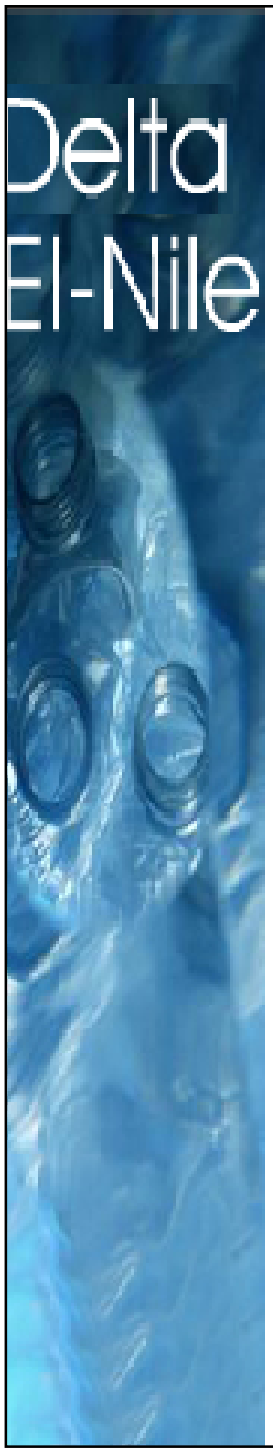
تاريخ PET

- 1941 تم إكتشافة علي يد **British Petroleum**
- 1952 اول استخدام في التطبيقات التجارية (خيوط الفيبر **Textile Fibers**)
- 1973 تم الحصول علي ترخيص منظمة **FAD**
- 1975 اول استخدام له في السوق الامريكية



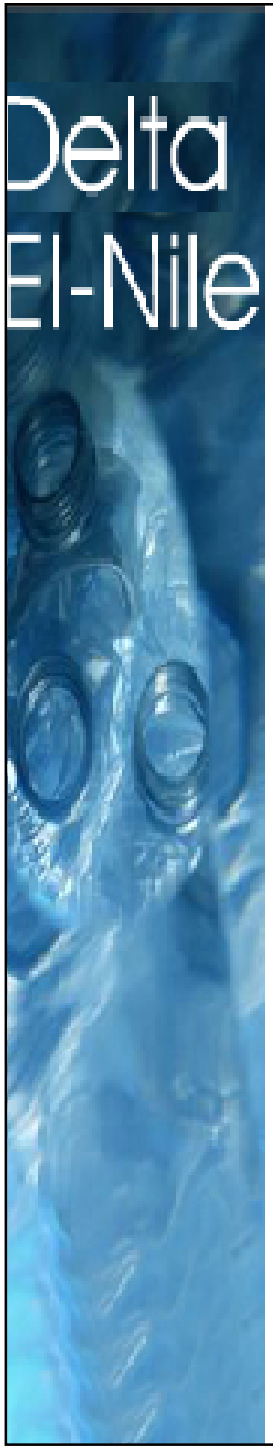
تاريخ PET

- 1976 موافقة منظمة FADعلي عبوات PET
- 1987 اول تطبيق في التعبئة علي الساخن
- 1989 بريفورم متعدد الطبقات
- 1997 العبوات المطلية



إختصارات

- **EG : Ethylene Glycol**
- **PTA : Terephthalic Acid**
- **PET : PolyEthylene Terephthalate**
- **AA : (CH3CHO) Acetaldehyde**
- **IV : Intrinsic Viscosity (unit : deci-litre/gram)**
  (الوحدة ديسلتر/جم) اللزوجة الحقيقية
- **Poly : Many** متعدد
- **Mers : Part** جزء
- **ESTER :** انضمام الحامض إلي الجليكول



اشكال PET

○ غير متبلور (Amorphous PET)

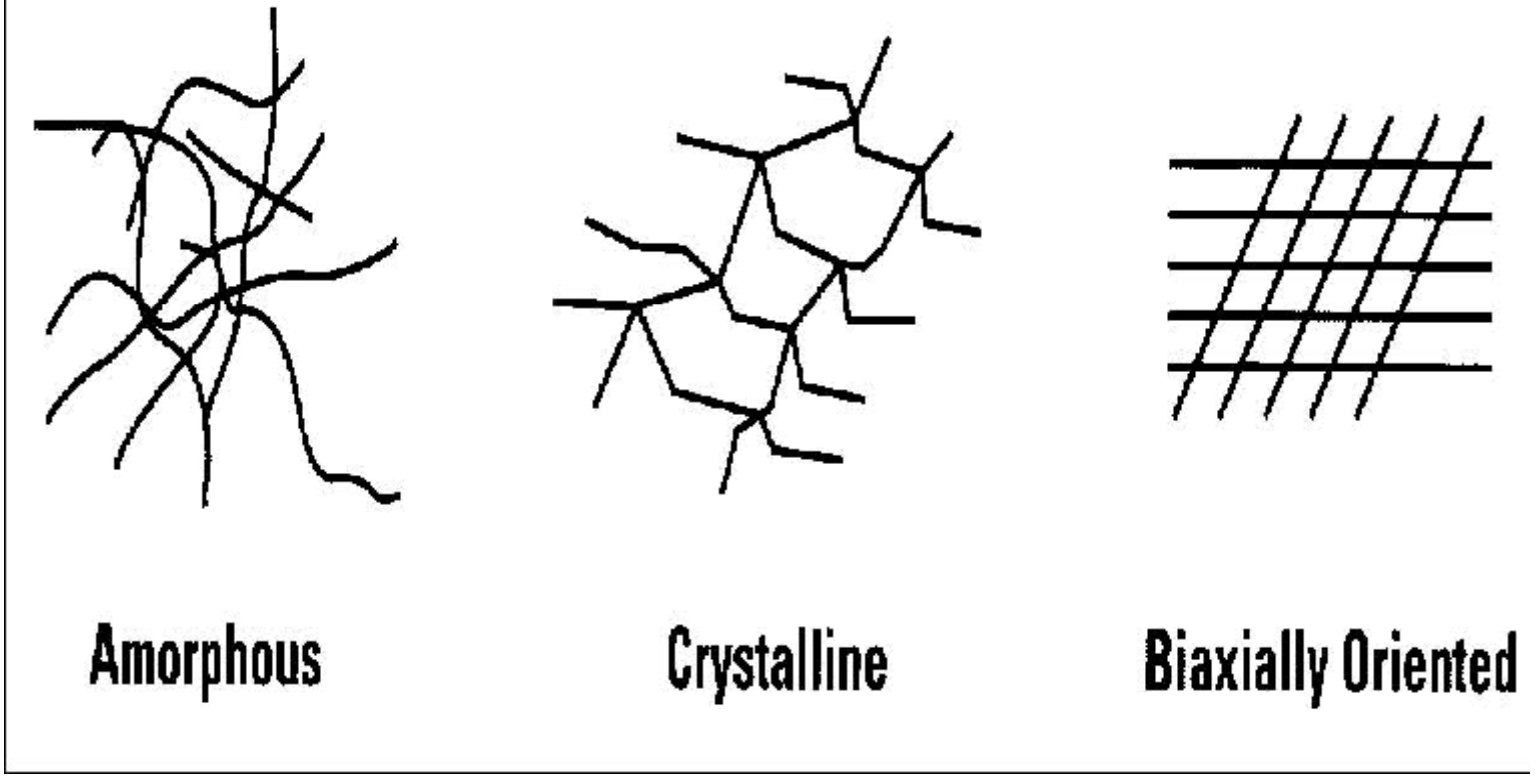
له مظهر شفاف وتكون الجزيئات في شكل غير متبلور (non-crystalline) وهو يشبه مصفوفة من السلاسل الملتوية الواحدة فوق الاخري (Spaghetti)

○ نصف بلوري (Semi-crystalline PET)

له مظهر معتم، وتكون الجزيئات منتظمة في شكلها البلوري حيث تكون البلورات في شكل مصفوفة متحازية

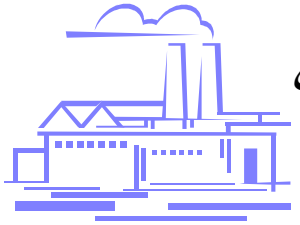
Delta El-Nile

PET اشكال



Delta El-Nile

المواد الخام للـ PET



زيت نفط مصفي

عامل مساعد

أنتيمونيا أو جيرمانيوم

+

حمض ترفثاليك (PTA)

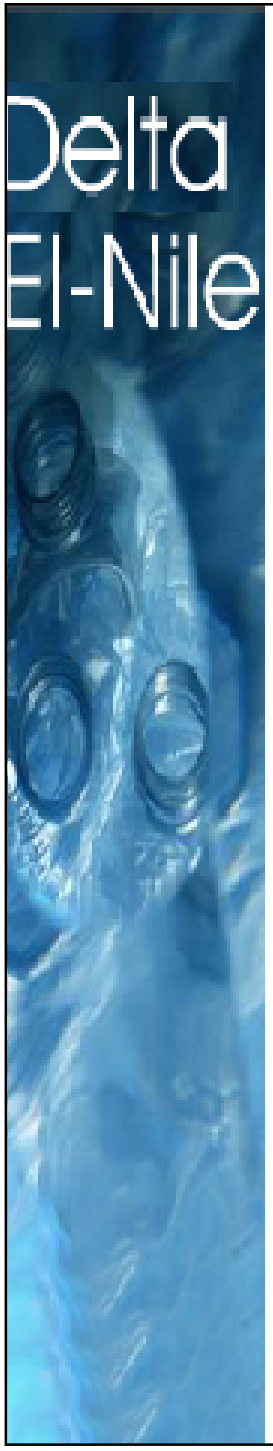
بودرة بيضاء

خامات التعبئة

+

إيثيلين جليكول (EG)

سائل



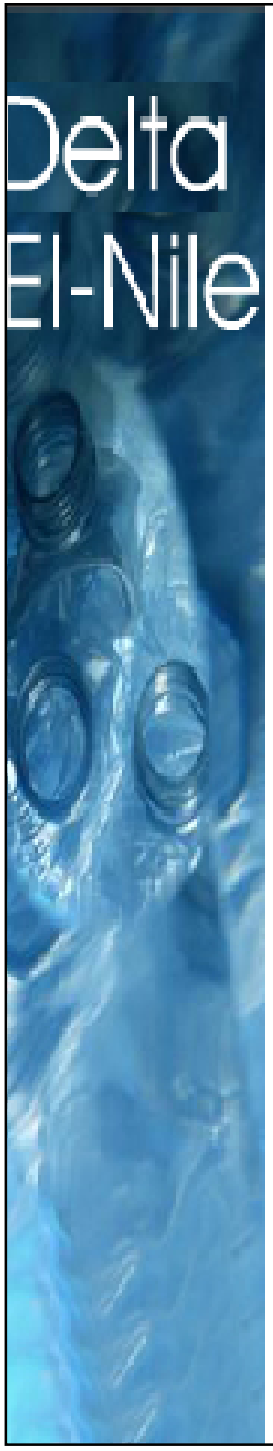
تصنيع PET

- جودة خام **PET** يتم تحديدها عن طريق نقاوة المواد الكيميائية المستخدمة وعن طريق التحكّم في التفاعلات الكيميائية وتتم عملية تصنيعه علي مرحلتين

- مرحلة الإذابة **Melting Phase**

1- عملية التفاعل **Esterification Process**

هي التفاعل بين **EG, TPA** في درجة 275 م في وعاء محكّم الضغط في وجود عامل مساعد مثل الانتيمونيا

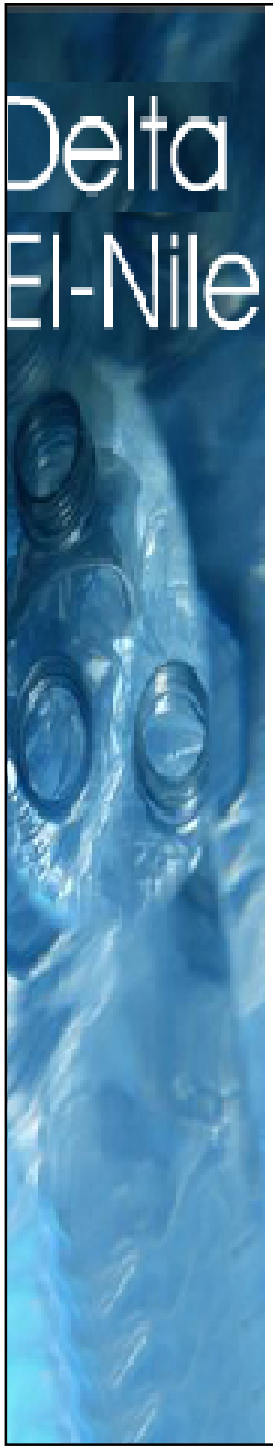


تصنيع PET

2- التكثيف PolyCondensation

هي عملية نزع الماء عن طريق التسخين والخلخلة بالتقطير وذلك لزيادة الوزن الجزيئي لإنتاج شرائح **PET** الغير متبلورة **FIBER GRADE** حيث ان العدد الجزيئي يكون من 1-20 قبل هذه العملية وبعدها يصبح من 90-200

- مخرجات عملية الإذابة :
- حبيبات غير بلورية ذات **IV** منخفضة و **AA** عالية



تصنيع PET

- مرحلة التصلب **Solid Phase**

- المدخلات : حبيبات غير متبلورة

هي عملية الرفع من رتبة الفيبر **fiber grade** الي رتبة العبوات **bottle grade** أي من **amorphous to semi-crystallized**

وذلك برفع **IV**(الوزن الجزيئي) عن طريق التسخين حتي 240م (اقل من درجة الذوبان) مع نيتروجين نقي لطرد (**AA, Glycol**) وتستمر هذه العملية حتي الحصول علي حبيبات بلورية **crystalline pellets** عالية **IV** منخفضة **AA**

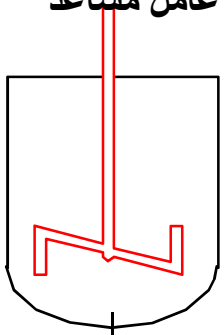
IV : (0.74 to 0.85 dl/g)

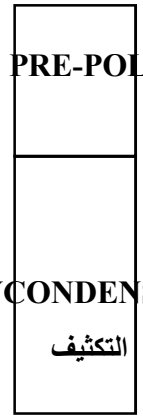
Delta El-Nile

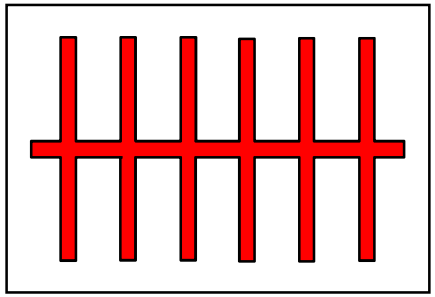
مرحلة الإذابة

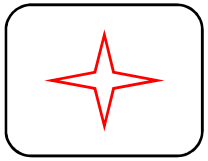
عجينة PTA;EG

عامل مساعد

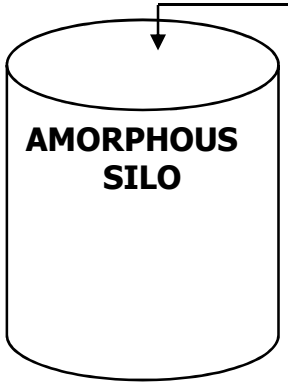




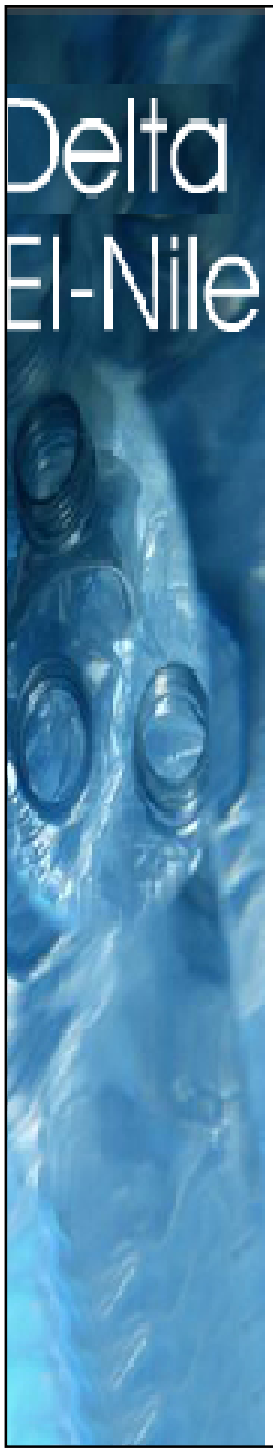




التقطيع والتجفيف



إلي مرحلة التصلب



مرحلة التصلب

حبيبات غير متبلورة low IV; high AA level

Crystalliseur

مخرج N2

مدخل N2

مسخن مبدئي

كلما زاد زمن البقاء زاد IV

مخرج N2

درجة حرارة 240 م أقل من درجة الذوبان

مدخل N2

وحدة تنقية النيتروجين

PELLET SILO

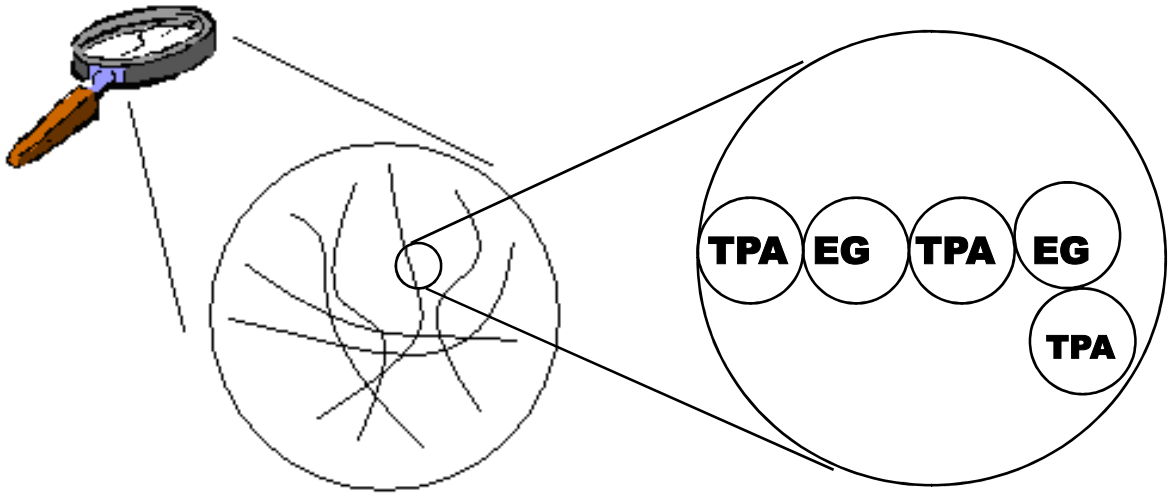
مبرد – فاصل أتربة

حاويات

جمبوهات 1000 كجم

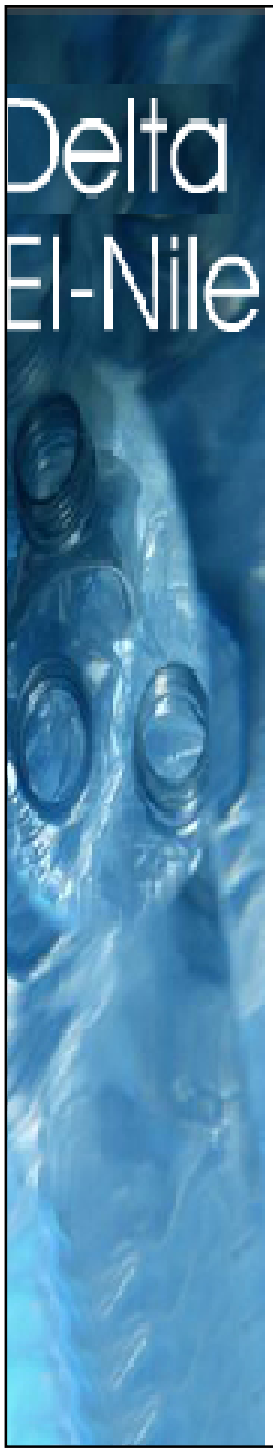
Delta El-Nile

PET بناء و تركيب



تركيب سلسلة **PET** مفردة

Acid terephphtalic TPA and Ethylene glycol EG



PET Polymers

- الـــ **PET** هو **polymers** وهذه الكلمة تنقسم الي جزئين

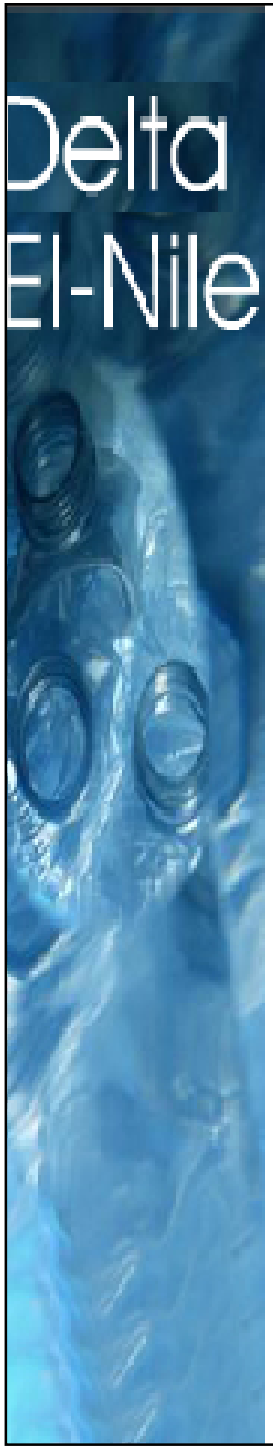
Poly = many (عديد)

Mers = part (جزء)

- الـــ **Polymers** يتكون من العديد من **monomers** مكررة ن من المرات

- **E.g : the monomer Ethylene Glycol EG-EG**

- **Linear polyethylene glycol**
- **EG-EG-EG-EG-EG-EG-EG-EG-.....**



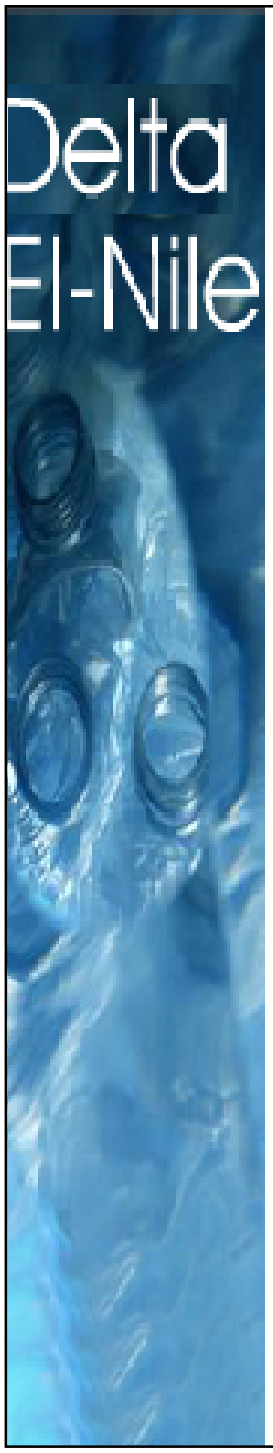
PET Homopolymer

- **PET Homopolymer :**

عبارة عن سلاسل جزيئية منتظمة – تكرار للوحدة التر كيبية (**TPA-EG**)

TPA-EG-TPA –EG-TPA-EG-TPA-EG.....

- معدل تبلور سريع
- درجة إذابة عالية 260 م



PET Copolymer

- **PET Copolymer :**

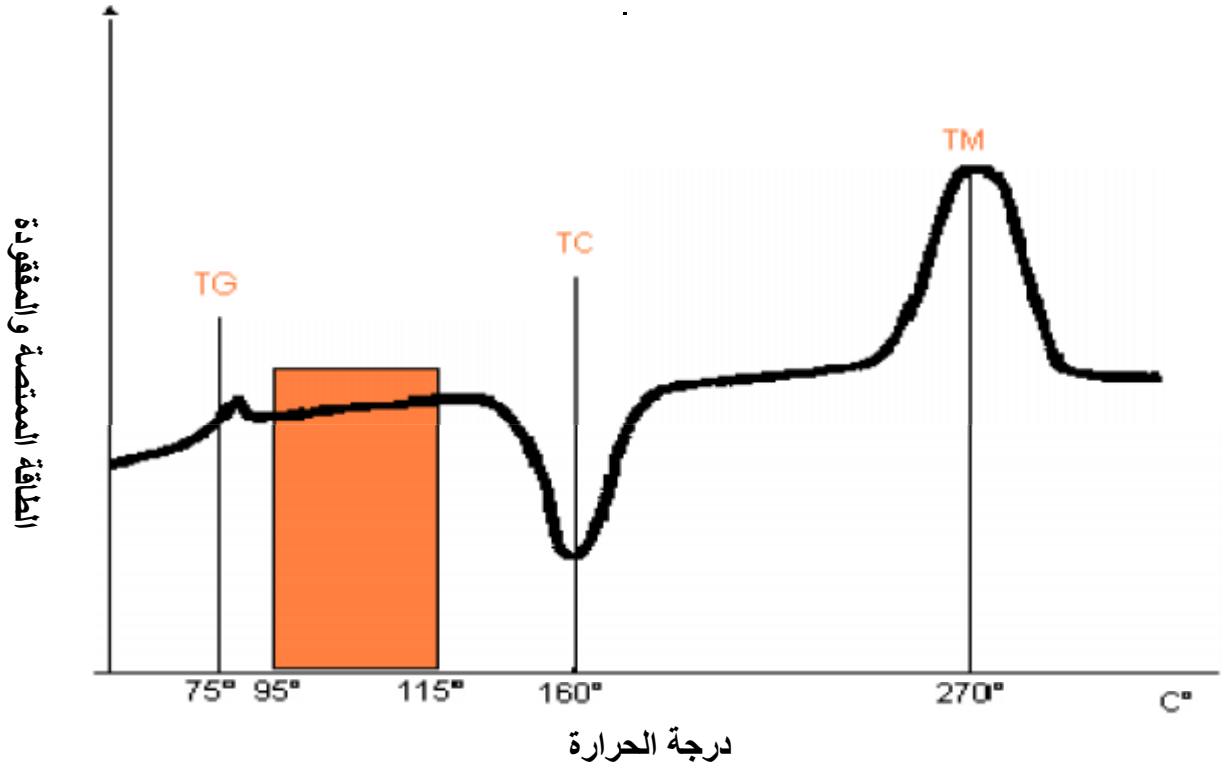
سلاسل جزيئية غير منظمة نتيجة اضافة عنصر اليها لتغيير الخواص

PTA-EG-IPA-PTA –EG-PTA-EG-IPA-PTA-EG-PTA-EG-IPA-PTA

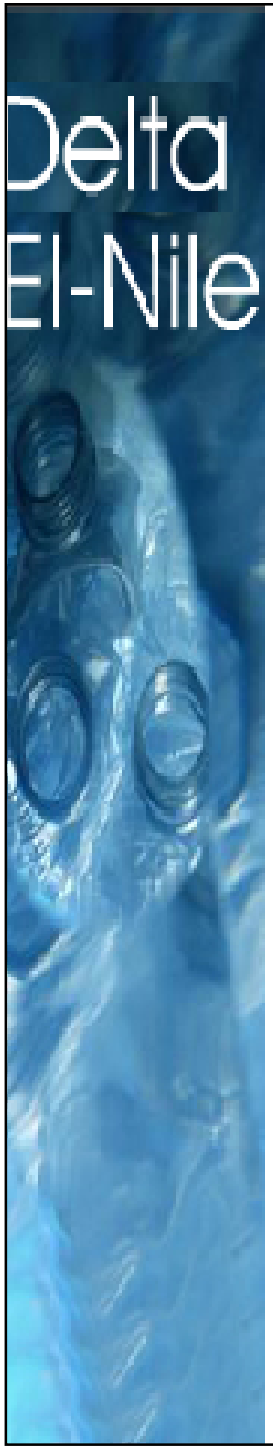
- **Isophthalic Acid (IPA)**
  - تقليل معدل التبلور - تقليل درجة الإدابة (245 الي 255)- تحسين العزل
- **Cyclohexane Dimethanol**
  - تقليل معدل التبلور – تحسين الشفافية – تحسين العزل

Delta El-Nile

درجات حرارة الانتقال



- **Tg : Glass Transition** — المرحلة الزجاجية — **75°**
- **Tc : Crystallisation Transition** — مرحلة التبلور — **160°**
- **Tm : Melting Transition** — مرحلة الإذابة — **270°**



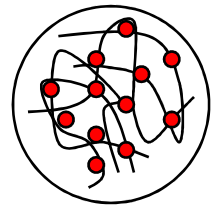
تركيب PET

قبل نقطة الإنتقال إلى المرحلة الزجاجية **TG** تكون السلاسل الجزيئية غير مرتبة مع وجود بعض الروابط فيما بينها (حالة عدم التبلور**Amorphous status**)

Tg :Glass Transition

Tg 75°: وهي نقطة الإنتقال إلي المرحلة الزجاجية وتكون بعدها السلاسل الجزيئية غير مرتبة ولا توجد فيما بينها روابط (حالة عدم التبلور**Amorphous status**)

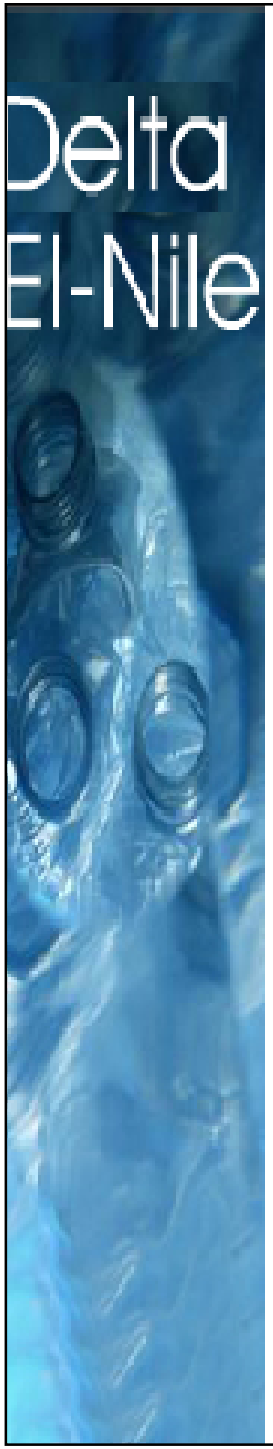
Tc 160° : Crystallisation Transition



وهي نقطة التحول إلي البلورة وتظهر كورات صغيرة مع إزدياد الطاقة الحرارية والتي بدورها تزيد من الكثافة (نصف متبلور **Semi crystalline**)

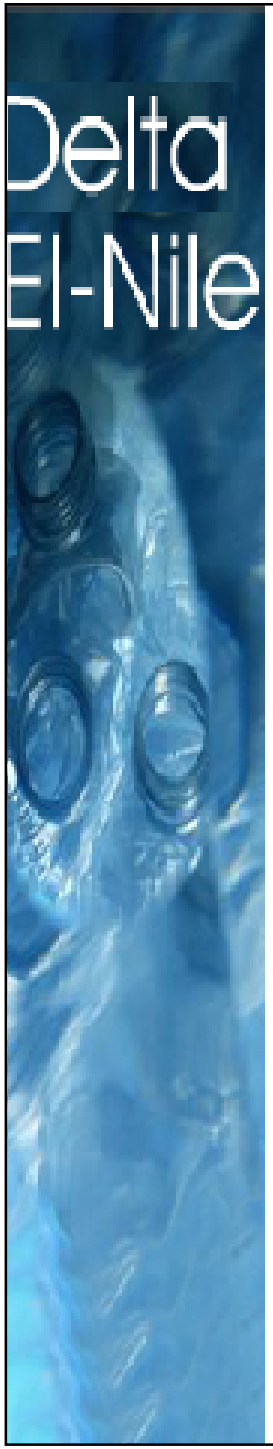
Tm 270° : Melt Transition

وعندها تتحطم هذه الكور الصغيرة بسبب الطاقة الحرارية



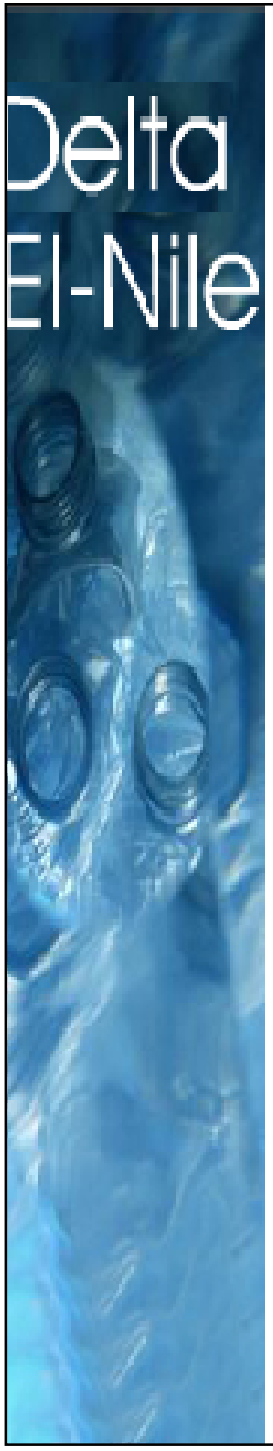
خصائص Amorphous PET

- شفاف المظهر
- الحبيبات غير محددة الشكل – تكون علي شكل رقائق.
- **IV** : من 0.6 الي 0.65 ديسلتر/جم.
- يمتص الرطوبة بسهولة (حتي 100 جزء في المليون).
- يصبح لزق وقابل للالتصاق فوق درجة **Tg**.
- يمكن ان تلتصق هده الرقائق مع بعضها اثناء التجفيف.
- ينتج اثناء عملية التكثيف **Polycondensation**.



Semi-crystalline PET خصائص

- معتم المظهر
- الحبيبات تكون دائرية عند 50% تبلور.
- درجة حرارة الذوبان البلوري **Tcm** تقريبا 250 م.
- **IV** : من 0.74 الي 0.85 ديسلتر/جم.
- خصائص تجفيف ممتازة بسبب ارتفاع درجة حرارة الذوبان.
- ينتج من مرحلة التصلب **Solid phase**.



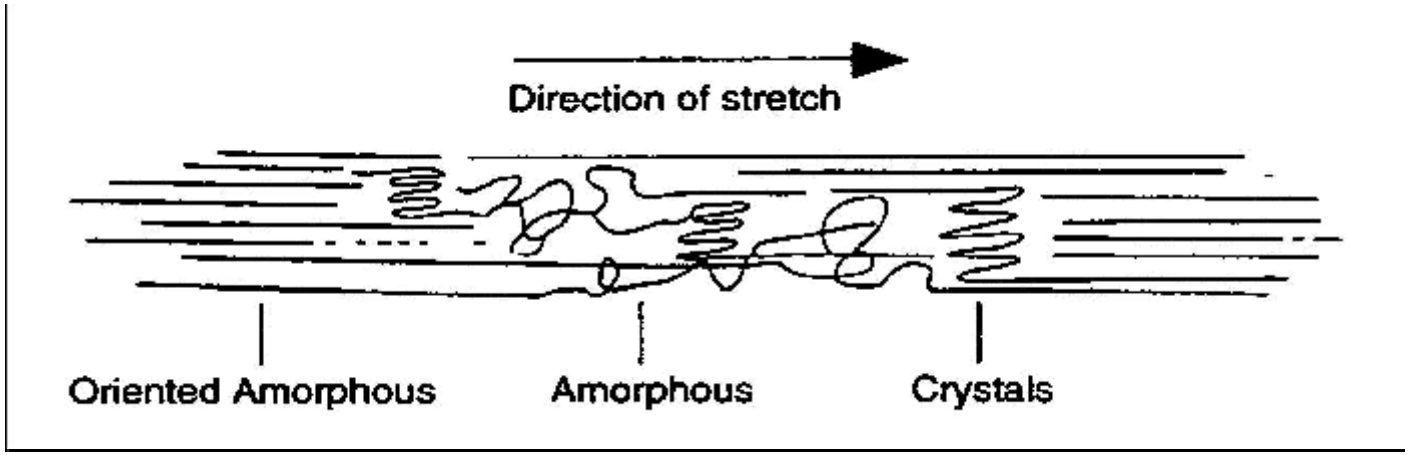
توجيه الجزيئات المسبب للبلورة

ORIENTATION INDUCED CRYSTALLIZATION

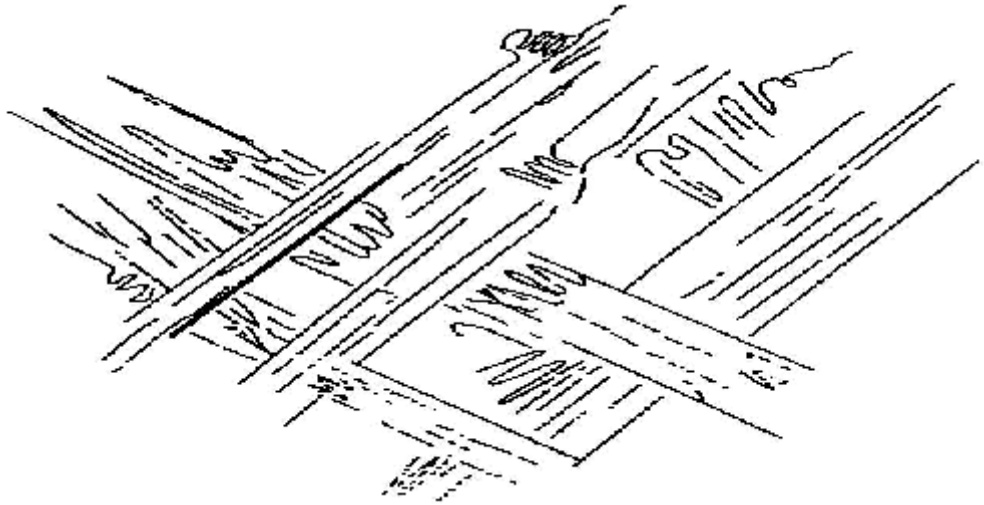
- توجيه الجزيئات (**Orientation**) : هي عملية صف ومحاذاه الجزيئات عن طريق المط **Streching**مثل ما يحدث عند التشكيل بالنفخ للبريفورم.
- عند تسخين مادة **PET** ومطها **Streching**يتم رص الجزيئات بالقوة.
- عندما تتحرك الجزيئات بالنسبة لبعضها البعض فاها تتحد في شكل بلوري.
- هذا الاجهاد يحدث بلورات ذات حجم صغير جدا ولهذا فاها لا تعكس الضوء ويكون المظهر شفاف
- بالاضافة الي الوضوح العالي فان الجزيئات تزداد في القوة والمقاومة للحرارة وبذلك تتحسن خصائص العزل للعبوة

توجيه الجزيئات المسبب للبلورة

ORIENTATION INDUCED CRYSTALLIZATION



Strain Effect (Single Plane) on Amorphous Polymer

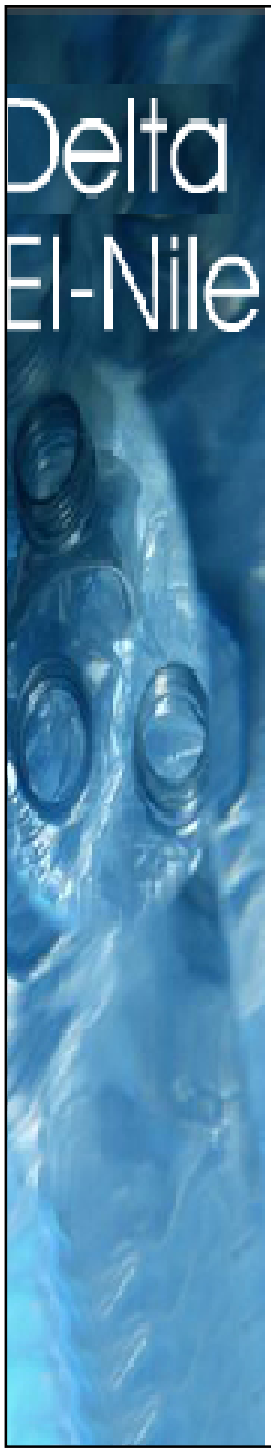


Strain Effect (Various Plane) on Amorphous Polymer

Delta El-Nile

خصائص PET
Intrinsic Viscosity (IV)

- اللزوجة الحقيقية **IV** : (دالة في الوزن الجزيئي للبولمر) وتزداد كلما ذادت طول السلسلة الجزيئية.
- وحدة القياس : ديسيلتر/جم **Deciliters /gram**
- **IV** عالي (سلاسل جزيئية طويلة) يمكن الحصول علية اثناء مرحلة التصلب بزيادة زمن البقاء وهذا يعني تأثير مباشر علي تكلفة التصنيع.
- التدرج الحراري اثناء التشغيل يؤدي الي انخفاض **IV**.
- وجود الرطوبة اثناء التشغيل يؤدي الي انخفاض **IV**.



خصائص PET
Intrinsic Viscosity (IV)

- ارتفاع **IV** يؤدي الي :

(بطئ السريان - بطئ التبلور – قوة عالية – **AA** عالي)

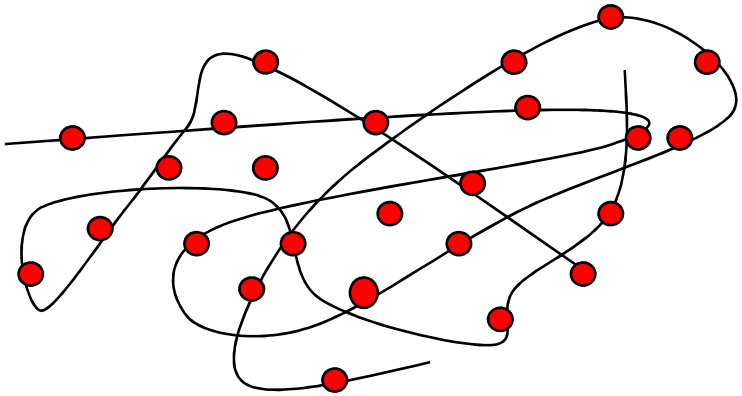
- انخفاض **IV** يؤدي الي

(سرعة السريان – تبلور معتدل – قوة منخفضة – **AA** منخفض)

- **IV (0.80 to 0.85)** : للمشروبات الكربونية
- **IV (0.76 to 0.80)** : للمشروبات الغير كربونية
- التجفيف المسبق يقلل من الهبوط الحاد للـــ **IV**.

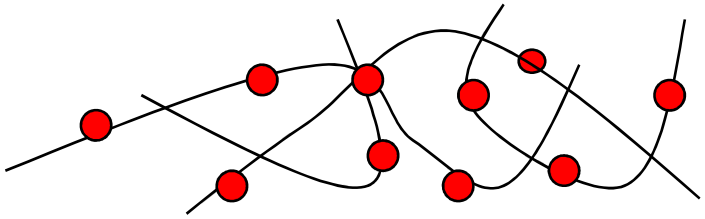
Delta El-Nile

PET خصائص
Intrinsic Viscosity (IV)



IV : 0.82 dl/gr

(سلسلة طويلة)



IV : 0.70 dl/gr

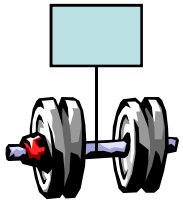
(سلسلة قصيرة)

Delta El-Nile

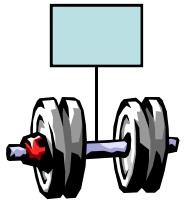
PET خصائص

Intrinsic Viscosity (IV)

IV 0.84



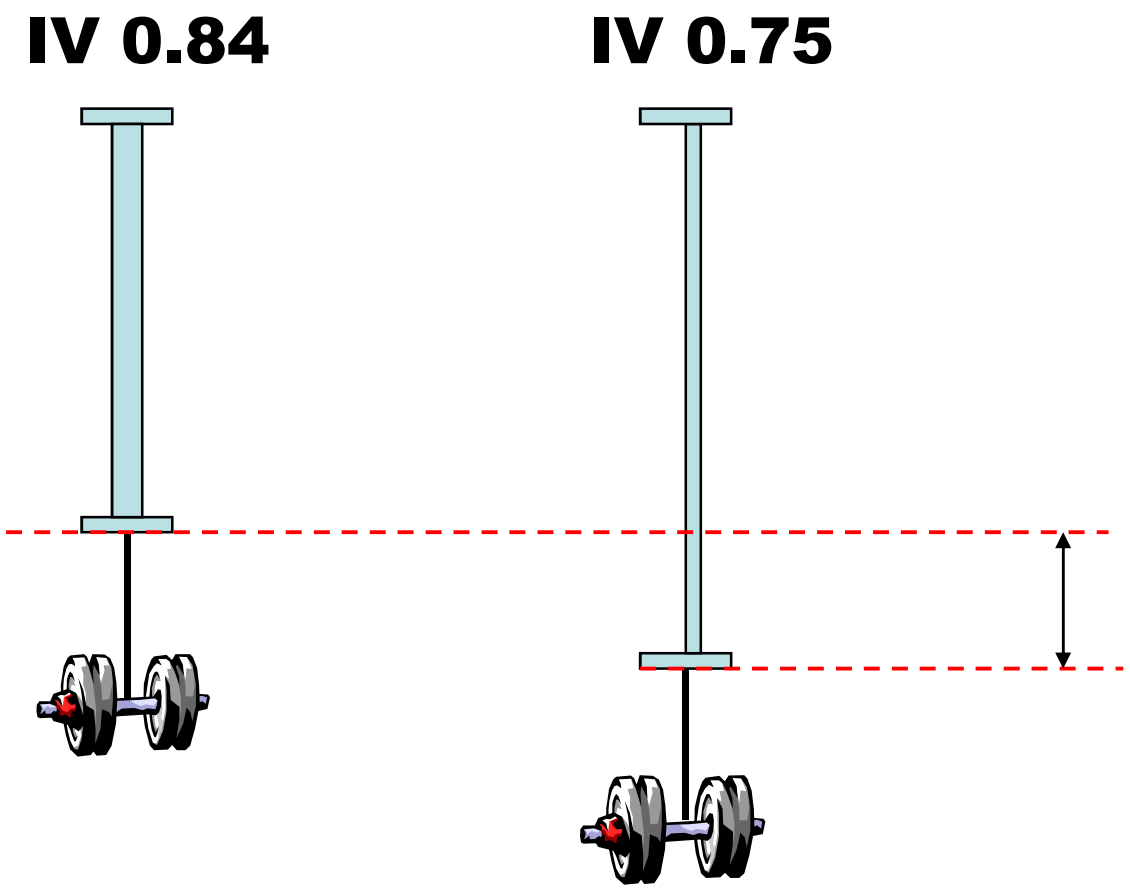
IV 0.75



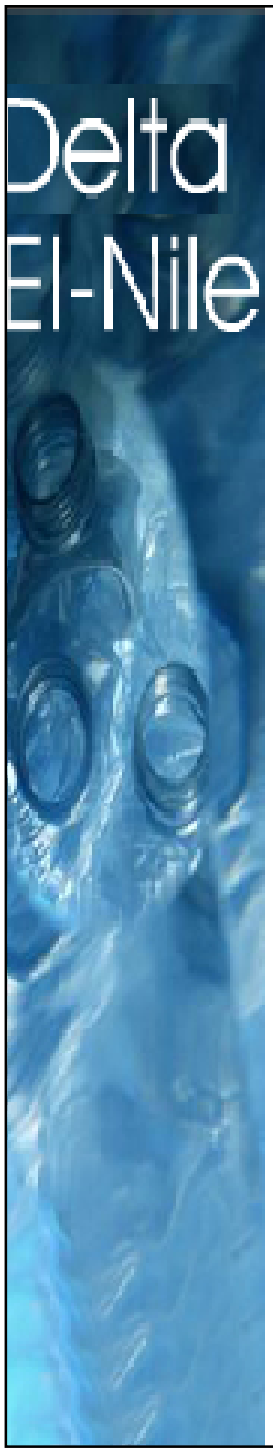
نفس القطعة من **pet** ولكن مختلفة في **IV**

Delta El-Nile

PET خصائص
Intrinsic Viscosity (IV)



نفس القطعة من **pet** ولكن مختلفة في **IV**



PET خصائص
Intrinsic Viscosity (IV)

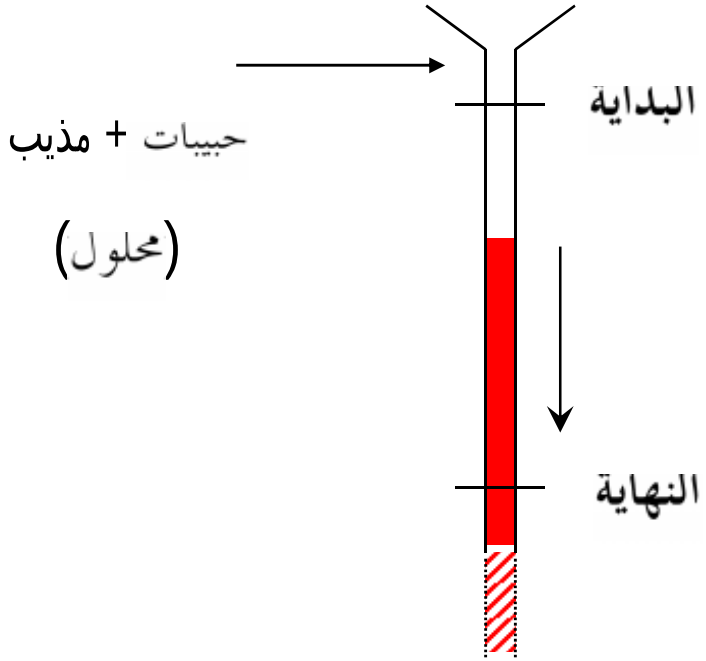
تطبيقات IV

Application	IV (dl/gr)
Textile (خيوط)	0.55-0.65
Film and magnetic band	0.65-0.75
Bottles	0.75-0.85

Delta El-Nile

IV قياس

Solution Viscosity Method

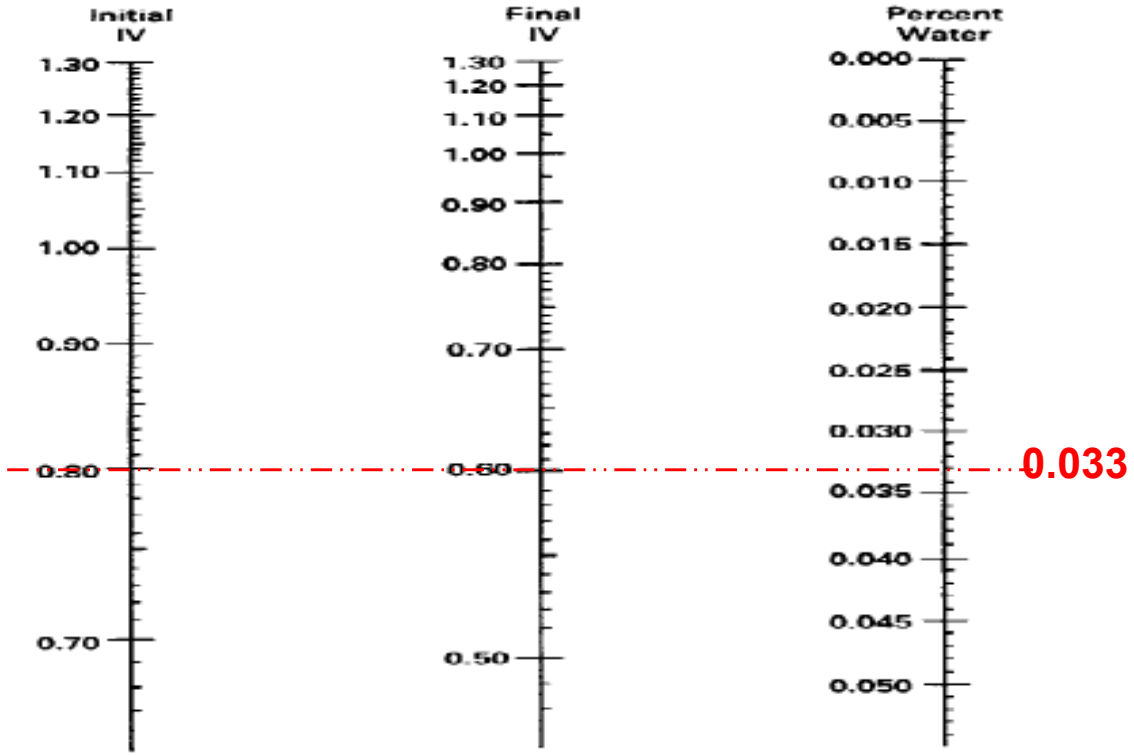


الزمن المقاس والمطلوب لانسياب 100 ملیلتر من المحلول خلال ابنوبة معايرة

Delta El-Nile

خصائص PET

الرطوبة



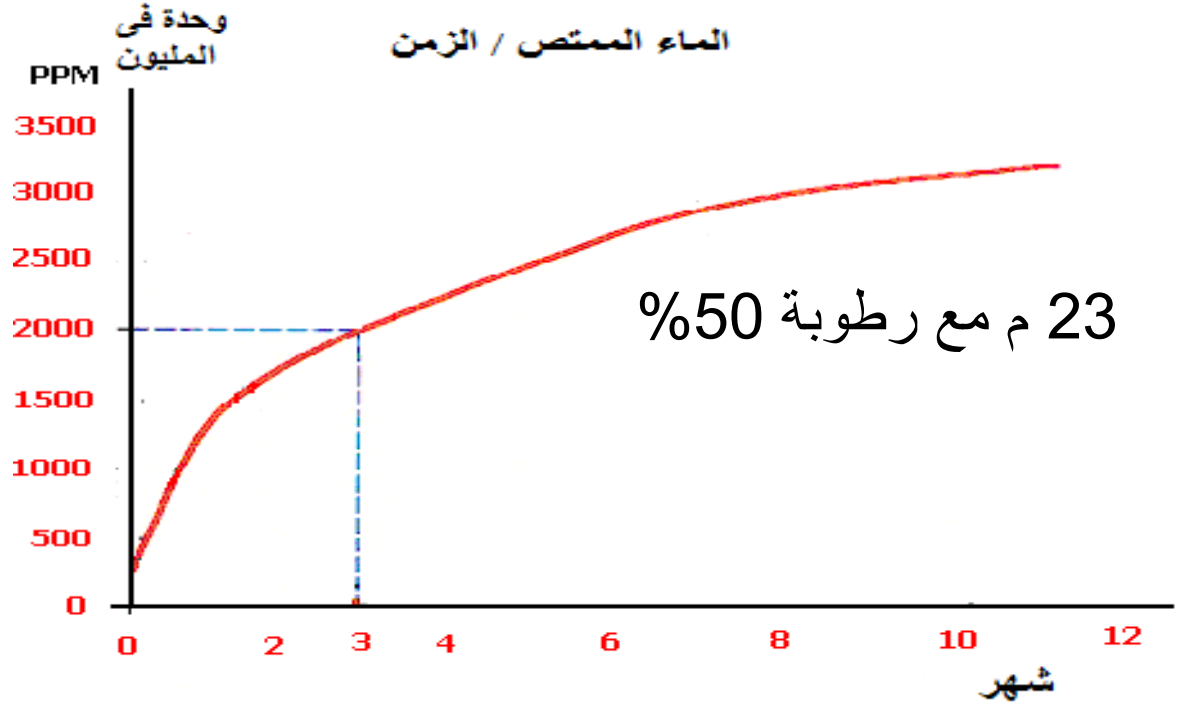
لاحظ : التاثير النظري للرطوبة علي IVالنهائية يمكن أن يحدد برسم خط مستقيم من IV المبدئية يمر بنسبة المياه. نقطة التقاطع تشير إلي IV النهائية المتوقعة.

التاتير النظري للرطوبة علي **IV**

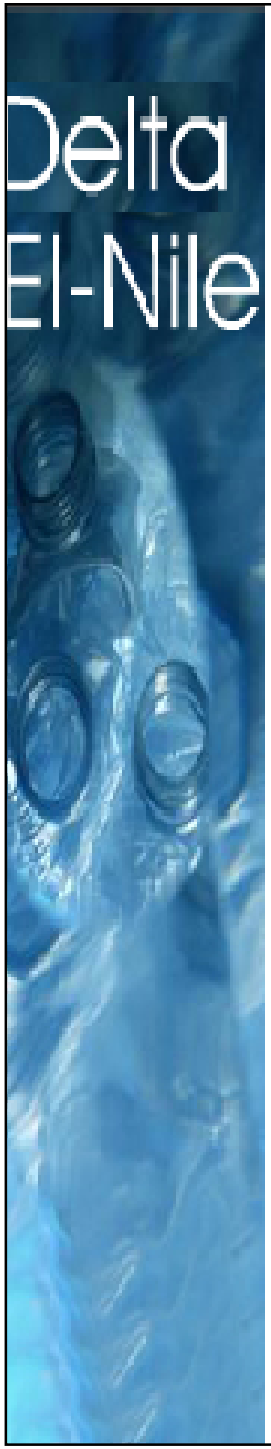
Delta El-Nile

تاثير الرطوبة

مادة **PET** ماصة للرطوبة (**HYGROSCOPIC**) مثل الاسفنج والرطوبة تؤثر بالسلب علي **IV** وامتصاص الماء يعتمد علي ظروف التخزين والمدة ومستوي الرطوبة في الجو.

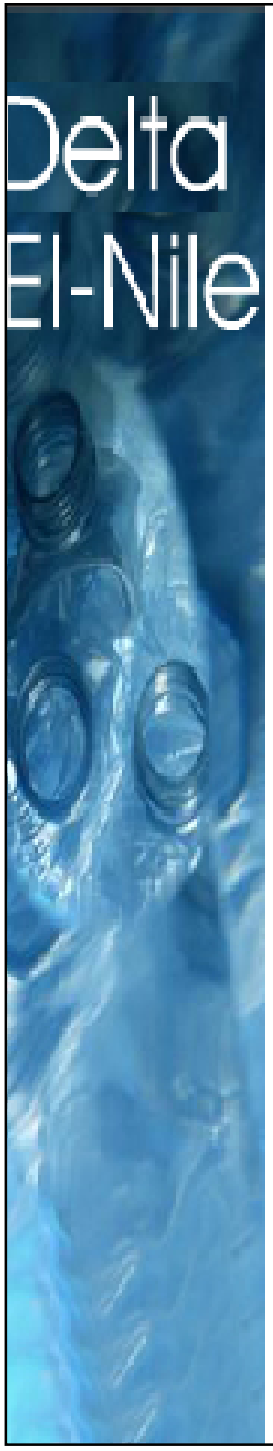


تاثر جودة **PET** بعد 3 شهور



خصائص PET
Acetaldehyde (AA)

- يجب ان يكون **AA** اقل ما يمكن.
- ينتج **AA** اثناء إنتاج **PET** وعند إذابته اثناء التشغيل.
- مستوي تواجد **AA** في علاقة خطية مع الزمن الذي يظل فيه **PET** في حالة انصهار وفي علاقة اسية مع درجة حرارة الانصهار.
- بمرور الوقت يخرج **AA** من الجدار الداخلي للعبوة الي المنتج (محتوي العبوة)
- يكون للـــ **AA** مذاق ورائحة محدود عندما يكون **(10 to 40 ppm in water)**
- في العبوات المثالية يمكن ان نصل خلال شهر او شهرين إلي كمية (**40 ppm AA**).
- يوجد **AA** بشكل مثالي عند (**1-3 PPM**) في العبوات الجيدة.
- ارتفاع حرارة **Extruder** وسرعة الاسكرو **rpm** وزيادة زمن البقاء في **Extruder** تزيد من **AA**.



خصائص PET
قياس AA

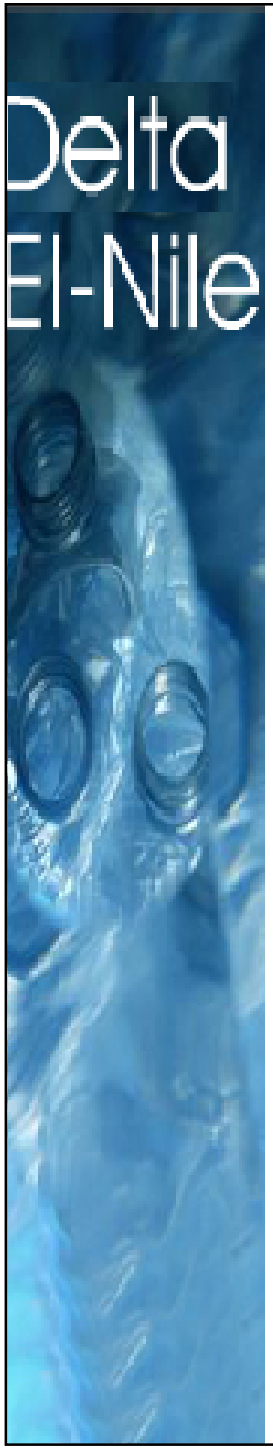
نظرا لاهمية موضوع وجود **AA** في البريفورم والعبوات توجد طريقتين لقياسه.

- **Grind method**

وتستخدم لقياس **AA** في البريفورم وتعطي نتيجة القياس بوحدة جزء في المليون (**ppm**).

- **Head Space method**

وتستخدم لقياس **AA** في العبوات وتعطي نتيجة القياس بوحدة ميكرو جرام في اللتر (**µg/l**).



ملخص PET

- يصنع **PET** من عنصرين اساسين هما **Acid Terephtalic +** **Ethylene Glycol**.
- يوجد نوعان من **PET** **Homopolymers &** **Copolymers**.
- **IV & AA** هما المعاملين الا كثر تاتير علي جودة **PET**.
- البناء التر كيبي للـــ **PET** يمكن تعديله من

from Amorphous to Crystalline structure

- انخفاض درجة جودة **PET** له علاقة اساسية بامتصاص الماء الذي يؤتر علي **IV**