

Maja RUJNIĆ-SOKELE
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

*Posvećeno Prof. Georgu Mengesu za 80. obljetnicu rođenja
Dedicated to Prof. Dr. Ing. Georg Menges on the occasion
of his 80th birthday*

Izradba ambalaže od poli(etilen-tereftalata) te njezina uporaba i primjena u prehrambenoj industriji

ISSN 0351-1871

UDK: 678.027

Pregledni rad / Review article

Primljeno / Received: 20.10.2003.

Prihvaćeno / Accepted: 15. 12. 2003.

Sažetak

U radu je dan pregled najnovijih spoznaja i trendova na području proizvodnje PET ambalaže, s posebnim naglaskom na njezinu primjenu u prehrambenoj industriji. Navedeni su najvažniji utjecajni čimbenici na zapakirani sadržaj u PET bocama te je objašnjen postupak njihove izradbe injekcijskim razvlačnim puhanjem. Opisani su mogući postupci povećanja nepropusnosti PET boca, a opisane su i mogućnosti njihove uporabe.

KLJUČNE RIJEČI

poli(etilen-tereftalat)
prehrambena industrija
injekcijsko razvlačno puhanje

KEYWORDS

poly(ethylene terephthalate)
food industry
injection stretch blow moulding

Application and manufacturing of poly(ethylene terephthalate) packaging in food industry

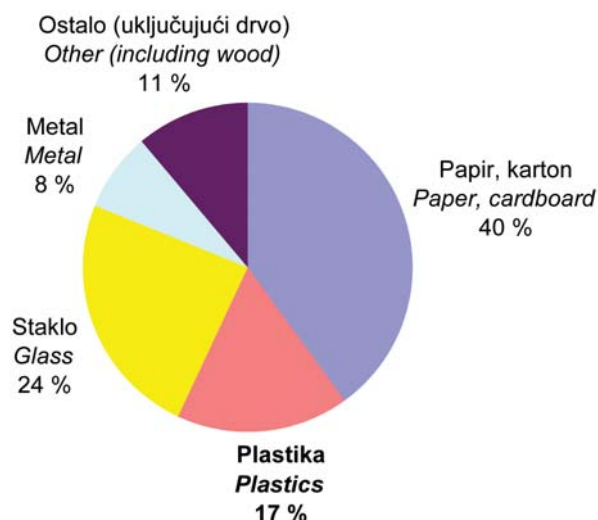
Summary

The paper reviews the latest trends in the field of PET packaging manufacturing, with special emphasis on its application in the food industry. The most important factors influencing the packed content in PET bottles are specified, as well as the procedure for their manufacture by injection stretch blow moulding. Also, possible procedures of enhancing PET bottles barrier properties and possibilities of their recovery are described.

Uvod / Introduction

Oko 50 % svih europskih proizvoda danas se pakira u plastičnu ambalažu, što odgovara masenom udjelu od 17 % cjelokupne ambalaže (slika 1). Zbog uspješnosti postupka izradbe plastične ambalaže, njezina je prosječna masa tijekom posljednjih 10 godina za određeni proizvod smanjena 28 %. Istodobno količina plastičnog

ambalažnog otpada na odlagalištima ne raste usprkos povećanju proizvodnje pojedinačnih pakovanja, zahvaljujući inovacijama u proizvodnji i postupcima uporabe. Potrošnja se energije i mogući utjecaj na okoliš također smanjuje zahvaljujući neprestanim inovacijama i optimiranju proizvodnje.¹



SLIKA 1. Podjela ambalaže po vrstama ambalažnog materijala u Zapadnoj Europi 1999. (maseni udio, %)¹

FIGURE 1. Percentage of plastics packaging in total packaging for Western Europe, 1999 (by weight, %)¹

Osnovne zadaće ambalaže su zaštita njenoga sadržaja, omogućavanje transporta i informiranje potrošača o zapakiranom proizvodu. Ambalaža mora biti i ekonomična za proizvodnju, okolišno pogodna uz mogućnost uporabe, te jednostavna i sigurna pri odlaganju.

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je plastični materijal koji udovoljava svim tim zahtjevima. Ambalaža od PET-a najčešće se upotrebljava za pakiranje raznovrsnih napitaka, mineralne vode, osvježavajućih pića, ulja i octa, a u novije vrijeme i mlijeka i piva.

Poli(etilen-tereftalat) – svojstva, primjena i mogućnosti preradbe / Poly(ethylene-terephthalate – properties, application and processing possibilities

Povijest uporabe PET-a / History of PET use

Poli(etilen-tereftalat) (PET) spada u skupinu zasićenih poliestera, polimernih materijala koji u temeljnim makromolekulnim segmen-

tima sadrže esterske skupine $-CO \cdot O-$. Osim PET-a najvažniji zasićeni poliesteri su poli(butilen-tereftalat) i polikarbonati.²

Pronalazak PET-a patentirali su 1941. John Rex Whinfield i James Tennant Dickson. PET je ušao u komercijalnu uporabu 1953. kao tekstilno vlakno i nedugo zatim u obliku filma. Biaksijalno orijentirani film počeo se primjenjivati početkom 50-ih godina 20. stoljeća.³

U početku je PET smatran nepogodnim za preradbene postupke kao što su ekstrudiranje i injekcijsko prešanje zbog krhkosti debelih dijelova kristaliziranih iz taljevine. Međutim, 1966. su se počeli primjenjivati tipovi PET-a pogodnih i za tu vrstu preradbe. Tipovi PET-a koji su danas u uporabi imaju dobra mehanička, kemijska i električna svojstva, a mogu biti i u amorfnom i kristalastom stanju.³ Kristalnost se može mijenjati od 0 do 60 %, a lanci mogu biti ili izotropno (slučajno) raspoređeni ili visoko orijentirani duž jedne (aksijalno) ili dvije (biaksijalno) osi. Parametri preradbe određuju stupanj kristalizacije i orijentacije.⁴

Najvažniji prodor u modernoj preradbi plastičnih materijala dogodio se 70-ih godina 20. stoljeća primjenom PET-a za proizvodnju boca za gazirana pića. Za tu primjenu, tipovi PET-a za razvlačno puhanje daju željenu žilavost i čistoću.³

PET se danas upotrebljava za ambalažu za prehrambene i ostale proizvode (npr. deterdženti i kozmetika), za folije za kućanstvo i industriju, ali i u zahtjevnim područjima kao što su medicina, kirurgija i farmacija.⁵

Svojstva i preradba PET-a / Properties and processing of PET

PET ne treba omekšavala ili neke druge dodatke. Žilav je i izvrsne je prozirnosti i sjaja. Lagan je i postojan na napukline zbog naprezanja (tenzokoroziju). Izvrsne je dimenzijske stabilnosti i posjeduje vrlo dobru nepropusnost na vodenu paru, kisik i ugljični dioksid. Postojanost PET-a na kemikalije i otapala bitno se poboljšava povišenjem kristalnosti polimera.^{3,6}

Kristalasti PET ima oštro izraženo talište koje se mijenja ovisno o sastavu i uvjetima kristalizacije. Talište kristalnoga homopolimernog PET-a je od 252 do 255 °C, a kopolimeri se tale već pri 235 °C. Ovisno o stupnju kristalnosti, gustoća PET-a je 1,31 do 1,45 g/cm.³ Može biti raznih boja, no glavna potražnja za ambalažu je za prozirnim PET-om.⁶

Molekulna masa obično se opisuje pojmom strukturne ili intrinzičke viskoznosti $[\eta]$. Strukturna viskoznost ima dimenziju recipročne gustoće, tj. cm^3/g , ali je vrlo često izražena i kao 100 mL/g (dL/g). Strukturna viskoznost PET-a obilježje je fizikalnih svojstava gotovoga proizvoda koji su posljedica viskoznosti taljevine.^{2,3} Strukturna viskoznost PET-a za boce za piće je 0,7 – 0,9 dL/g.⁶

PET je higroskopni materijal koji se mora sušiti prije preradbe da bi se spriječila hidrolitička degradacija koja snižava strukturnu viskoznost i pogoršava mehanička svojstva. PET se suši uporabom topline i podtlaka ili sikativnoga plina. Preradba pri razinama vlage većima od 0,005 % dovela bi do nepovratnoga loma polimernih lanaca, smanjenja molekularne mase, a time i pada strukturne viskoznosti odnosno čvrstoće proizvoda.^{3,6,7}

Ovisno o krajnjoj uporabi PET se može preraditi na više načina. Spremnici za piće prave se injekcijskim razvlačnim puhanjem odnosno prvotno se injekcijskim prešanjem prave predoblici ili pripremi koji se mogu pohraniti ili odmah preraditi u boce puhanjem.⁶

Još jedan postupak puhanja je ekstruzijsko puhanje. Budući da je za ekstruzijsko puhanje nužan materijal visoke čvrstoće taljevine, poliesteri su za taj postupak značajno modificirani ili imaju relativno visoku strukturnu viskoznost (oko 1,0 dL/g). Ekstruzijski puhanje boca mogu imati i drške.⁶

Primjena PET-a za ambalažu za prehrambene proizvode / Application of PET for food contact packaging applications

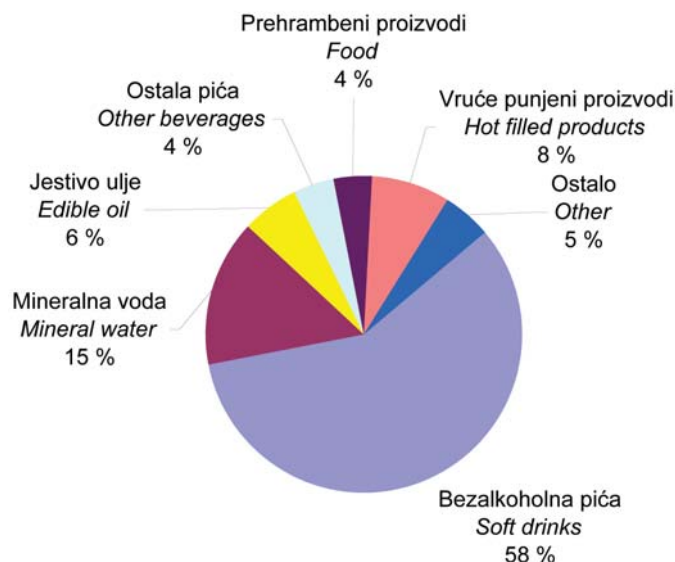
S porastom djelatnosti na otvorenim, ali i zatvorenim prostorima kao što su glazbeni festivali i sportski događaji, staklene boce koje se mogu razbiti predstavljaju moguću opasnost za ozljeđivanje. Današnji moderni stil života više voli ambalažu "uzmi-i-nosi". PET boce pogodne su za takve potrebe, a osim svega drugoga one su i lakše.⁸

Uporaba PET-a kao materijala za boce za pića počela je kasnih sedamdesetih, a ubrzana primjena devedesetih godina 20. stoljeća. Potrošnja PET-a za boce za pića udvostručila se između 1995. i 1999. godine. Od 1990. do 1998. PET je svoj rast na tržištu ambalaže bezalkoholnih pića povećao s 9 % na gotovo 30 %, pri čemu njegov udio na tržištu spremnika za vodu, gazirana pića i sokove i dalje raste, a najnovije tržište je ambalaža za pivo. U nekim zemljama Europe i u SAD-u, a u novije vrijeme i u Hrvatskoj, mlijeko i mliječni proizvodi nalaze se na tržištu pakirani u PET ambalaži.^{9,10}

Dugo se vremena PET boca upotrebljavala isključivo za pakiranje bezalkoholnih pića i negazirane vode. Kod gazirane mineralne vode postoji problem u kvaranju mineralne vode zbog acetaldehida (AA) koji se dobiva razgradnjom PET-a.¹¹ Prilikom proizvodnje PET predoblika dolazi do njegova stvaranja na osnovi dodatne reakcije pri temperaturi iznad 260 °C. Osobito je važno pri proizvodnji PET boca pažljivim upravljanjem parametrima injekcijskoga prešanja i puhanja smanjiti na najmanju moguću količinu stvaranje acetaldehida.^{3,12}

Novi preradbeni postupci i dodaci vežu ili smanjuju migraciju acetaldehida u sadržanu tekućinu, što je dovelo do preokreta i prodora PET-a na tržište mineralne vode.¹¹

Najvažnija područja primjene PET boca prikazana su na slici 2.



SLIKA 2. Područja primjene PET boca (udio, %) ¹³
FIGURE 2. PET bottles - fields of application (%) ¹³

Zahtjevi na ambalažu za prehrambene proizvode / Demands on packaging of food products

Prehrambeni se proizvodi mogu pakirati u razne ambalažne materijale, a neka od mjerila odabira ambalaže za prehrambene proizvode uključuju:¹⁴

1. Postojanost (stabilnost) prehrambenoga proizvoda s obzirom na kemijske, biokemijske i mikrobiološke reakcije koje se mogu

javiti a dovode do kvarenja sadržaja. Brzine tih reakcija ovise o unutrašnjim (strukturnim) i vanjskim (okolišnim) čimbenicima.

- Okolišni uvjeti kojima je proizvod izložen tijekom distribucije i pohrane. Najvažniji čimbenici su okolna temperatura i vlažnost, pa oni određuju zahtjevanu nepropusnost ambalaže.
- Spojivost (kompatibilnost) pakovanja s odabranim načinom konzerviranja hrane. Npr., ako se hrana toplinski obrađuje nakon pakiranja, tada ambalaža mora biti postojana na utjecaj topline.
- Sastav i odabir specifičnoga ambalažnog materijala i njegov mogući utjecaj na kvalitetu i sigurnost zapakirane hrane kao posljedica migracije sastavaka i ambalažnog materijala u hranu.

Posljednji kriterij, odnosno migracija može bitno toksičnih spojeva iz ambalažnog materijala u hranu, od najvažnijega je značaja pri odabiru i primjeni plastičnih materijala za pakiranje hrane.

Prehrambeni se proizvodi mogu razvrstati prema zahtjevanome stupnju zaštite, kao što je prikazano u tablici 1.¹⁴

Limenke i staklene boce mogu se smatrati nepropusnima na prolaz plinova, mirisa i vodene pare, dok se papirna ambalaža smatra relativno propusnom. Plastična ambalaža pruža različite stupnjeve zaštite, ovisno o tipu polimernoga materijala.

Utjecajni čimbenici na zapakirani sadržaj u PET bocama / Factors influencing the packed content in PET bottles

Najvažniji su utjecajni čimbenici na zapakirani sadržaj u PET bocama sljedeći:

1. Propusnost plinova / Gas permeability

Propusnost (permeabilnost) je prolaznost plinova, para i kapljevine (tzv. permeanata) kroz homogeni plastični materijal (folije ili stijenke šupljih spremnika).¹⁵ Najvažniji permeanti su vodena para, kisik,

ugljični dioksid, sumporni dioksid, dušik, aromatične tvari i pare, te ulja i masti.¹⁶ Propusnost može bitno utjecati na vijek proizvoda, a proizvod može dobiti ili izgubiti sastojke ili ostvariti neželjene kemijske reakcije s propusnim tvarima. Gubitak vode i ugljičnoga dioksida, upijanje vlage suhih proizvoda ili oksidacija proizvoda osjetljivih na kisik imaju utjecaj na trajnost proizvoda. Druge su posljedice propusnosti prijelaz sastojaka koji se prenose zrakom ili sastojaka koji utječu na proizvod, što može uzrokovati gubitak mirisa ili okusa.¹⁵

Karakteristična veličina, ovisna o materijalu i temperaturi, za ovaj je proces koeficijent permeacije P , koji pokazuje koja količina plina odnosno pare prođe kroz sloj polimera poznate ploštine i debljine u određenom vremenu, kada između obih strana postoji razlika parcijalnih tlakova, uslijed čega postoji neprestana izmjena plinova između unutarnje i vanjske strane.¹⁶

Količina plina Q koja u stacionarnome stanju tijekom vremena t pri razlici parcijalnih tlakova Δp prođe kroz određenu ploštinu pakovanja A debljine D je:¹⁶

$$Q = P \cdot \frac{A \cdot t \cdot \Delta p}{D} \quad (1)$$

P je koeficijent permeacije koji pokazuje koliko cm^3 plina odnosno vodene pare pri padu parcijalnoga tlaka od 1 bar prođe s jedne na drugu stranu ploštine od 1 m^2 debljine $1 \mu\text{m}$ tijekom 1 d, pri 23°C i 85 % relativne vlažnosti zraka.¹⁶

$$P = \left[\frac{\text{cm}^3 \cdot 100 \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}} \right] \text{ ili } \left[\frac{\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa}} \right] \quad (2)$$

pri čemu je A ploština ispitivanja (m^2), Δp je razlika parcijalnih tlakova površina folije (bar, kPa), t je vrijeme djelovanja (d – dan), D je debljina folije (μm).^{15,16} U tablici 2 navedene su vrijednosti koeficijenta permeacije za neke plastične materijale.

TABLICA 1. Primjeri zahtjevanoga stupnja zaštite za različite prehrambene proizvode i pića (uz pretpostavku jednogodišnjega vijeka trajanja pri 25°C)¹⁴

TABLE 1. Degree of protection required by various foods and beverages (assuming one year shelf life at 25°C)¹⁴

Hrana / piće Food / beverage	Maksimalna količina primljenoga kisika / Maximum amount of O_2 gain ppm	Potrebna zaštita za neki drugi plin / Other gas protection needed	Maksimalni primitak ili gubitak vodene pare / Maximum water gain or loss	Zahtijeva visoku postojanost na ulja / Requires high oil resistance	Zahtijeva dobru nepropusnost na hlapljive organske komponente / Requires good barrier to volatile organics
Pivo i vino / Beers and wine	1 – 5	gubitak / loss <20 % CO_2 (ili SO_2)	3 % gubitak / loss	ne / no	da / yes
Mlijeko i mesne prerađevine / Canned milk and flesh foods	1 – 5	ne / no	3 % gubitak / loss	da / yes	ne / no
Konzervirano voće / Canned fruits	5 – 15	ne / no	3 % gubitak / loss	ne / no	da / yes
Sokovi / Fruit juices	10 – 40	ne / no	3 % gubitak / loss	ne / no	da / yes
Gazirana pića / Carbonated soft drinks	10 – 40	gubitak / loss <20 % CO_2	3 % gubitak / loss	ne / no	da / yes
Ulja i masti / Oils and shortenings	50 – 200	ne / no	10 % primitak / gain	da / yes	ne / no
Začini / Condiments	50 – 200	ne / no	1 % primitak / gain	ne / no	da / yes

Koeficijent permeacije je veličina ovisna o vrsti materijala koja se odnosi na specifični plin i polimer.¹⁶

TABLICA 2. Propusnost nekih plastičnih materijala na kisik i vodenu paru pri debljini folije 100 μm ¹⁶

TABLE 2. Water vapour and oxygen permeability of some plastic materials at film thickness 100 μm ¹⁶

Plastični materijal / Plastic material	Propusnost / Permeability	
	Vodena para / Water vapour (rel. vl. 85 %) g / (m ² d)	Kisik / Oxygen cm ³ / (m ² d bar)
PE-LD	0,7 – 1,2	1 000 – 1 800
PE-HD	0,2 – 0,3	510 – 650
PP	0,2 – 0,9	500 – 650
PVC	1,5 – 3	20 – 30
PET	1,5 – 2	9 – 15
PS	10 – 13	1 000 – 1 300
PVDC	0,05 – 0,3	0,5 – 3
EVOH (30 % etilena)	-	0,03 – 0,07

Komercijalno održivi vijek trajanja nije teško postići s PET bocama koji sadrže proizvode neosjetljive na utjecaj kisika. Takvi su proizvodi voda i gazirana bezalkoholna pića, pa čak i neke vrste piva i jabukovača čiji je vijek trajanja tri do četiri mjeseca. Nakon toga vremena gubitak ugljičnoga dioksida i organoleptička degradacija zbog hlapljenja kisika kvare proizvod.⁸

Migracija / Migration

Migracija je prijenos tvari iz pakovanja u hranu. Tvari koje se prenose u hranu kao posljedica dodira ili međudjelovanja između hrane i ambalažnoga materijala nazivaju se migranti. Migracija je dvosmjerni proces budući da i sastojci hrane mogu migrirati u ambalažni materijal.^{14,15}

PET može adsorbirati i desorbirati različite tvari. To mogu biti tvari uporabljene za stvaranje kapljevine u boci koje se adsorbiraju pri dodiru sa stijenkom boce odnosno, to mogu biti kemijski spojevi nastali tijekom izradbe PET boca koje ulaze u proizvod iz plastičnoga materijala. Ovi spojevi kontroliraju se prema propisima za proizvodnju pića, a uključuju acetaldehide, etilene, dietilen glikole i katalizacijske ostatke. Razina acetaldehida može se povisiti zbog brojnih faktora. Što je PET stariji, to se acetaldehid lakše oslobađa. Reciklirani materijal oslobađa više acetaldehida od čistoga PET-a. Toplinsko opterećenje, poput vrućega punjenja PET boca, potpomaže oslobađanje kemijskih tvari iz ambalažnoga materijala.¹⁷

Svjetlost / Light

Svjetlost ima poseban utjecaj na plastične materijale, no utjecaj na sadržaj boce mnogo je opasniji. Jako tanka prozirna PET boca dopušta prodor svjetlosti do sadržaja i uzrokuje promjenu optičkih ili organoleptičkih svojstava pića. Slobodni radikali mogu se proizvesti pod utjecajem svjetla koji poslije reagiraju s određenim dijelovima sadržaja boce. Na način sličan oksidaciji mogu se javiti promjene u boji i stvaranje mirisa koji rezultiraju lošim okusom. Obojene boce ili dodatna vanjska ambalaža kao što su naljepnice koje obuhvaćaju cijelo oplošje boce smanjuju utjecaj svjetlosti na proizvod. Pravilno skladištenje, sa što manje svjetla, može omogućiti dobru zaštitu proizvoda.¹⁷

Temperatura preradbe i skladištenja / Processing and storage temperature

Ambalaža može pružiti ograničenu zaštitu od povišenih temperatura. Primarno (pakovanje u dodiru s proizvodom) i sekundarno pakovanje (sadrži više primarnih pakovanja) može biti dobar izolator pri kratkotrajnoj temperaturnoj promjeni, npr. prilikom utovara i istovara transportnih vozila. No, pakovanje ne može pružiti zaštitu od dugotrajnoga izlaganja povišenim temperaturama.¹⁸

Temperatura ključno utječe na preradbu i proizvodnju PET boca. Predoblici se moraju razvući i napuhati pri propisanoj temperaturi, koja se mora kontrolirati sve dok se boca ne izvadi iz kalupa. Ukoliko se mora izbjegavati uporaba konzervansa, nužno je vruće punjenje, budući da toplina uništava bakterije koje se mogu brzo razmnožavati u medijima kao što je gazirano piće.

Temperatura je važna i pri transportu i pohrani napunjenih boca. Prirodna degradacija proizvoda prije će se javiti pri višim temperaturama. To smanjuje procijenjeni vijek trajanja proizvoda pohranjenoga na višim temperaturama od sobne. Prikladno skladište u hladnom okolišu čuvat će proizvod od ubrzane prirodne razgradnje.¹⁷

Postupci povećanja nepropusnosti (barijernosti) PET boca / Methods of enhancing PET barrier properties

Razvoj prozirne, plastične, cijenom prihvatljive ambalaže za pića osjetljiva na prodor kisika dugo je vremena bio tehnički i proizvodni cilj ambalažne industrije. PET boce imaju masu 7 puta manju od odgovarajućega staklenog spremnika, nelomljive su i pokazale su se dobrim rješenjem za gazirana bezalkoholna pića, naročito za boce većeg obujma – 2 i 3 litre. PET boce su tijekom godina preuzele velik dio tržišta koji su do tada zauzimali stakleni i metalni spremnici.⁸

Barijerna svojstva PET-a zadovoljavajuća su za zadržavanje CO₂ pri pakiranju gaziranih pića. Dobra nepropusnost za kisik omogućava uporabu raznih tipova spremnika za hranu. Međutim, barijerna svojstva PET-a nisu zadovoljavajuća za pakiranje piva i nekih prehrambenih proizvoda koji su jako osjetljivi na kisik, pa su se u novije vrijeme razvili novi načini poboljšanja nepropusnosti PET boca.³

Pristup poboljšanju nepropusnosti PET-a može se podijeliti u dvije kategorije – ili se puhana boca oslojava (vanjskim ili unutrašnjim slojem) s barijernim materijalom, ili se postupkom puhanja izradi višeslojna plastična boca koja sadrži slojeve nepropusne za kisik.⁸

Oslojavanje / Coating

Postupci oslojavanja mogu se podijeliti u dvije skupine – oni koji se temelje na raspršivanju kapljeviti organiskih materijala na vanjske površine boca i oni koje primjenjuju podtlak ili plazmu za nanošenje vrlo tankoga filma materijala, npr. ugljika ili silicijskoga oksida. Idealno je da prevlake ne utječu na gospodarstvenost recikliranja niti ne škode izgledu boce, no treba paziti smiju li unutrašnje prevlake doći u dodir sa sadržajem.⁸

Vanjske organske prevlake pojavile su se početkom 80-ih godina 20. stoljeća, kad se upotrijebio poli(viniliden-klorid) (PVDC) za poboljšanje vijeka trajanja dvolitrenih PET boca. To je rezultiralo samo neznatnim poboljšanjima. Sredinom 90-ih godina razvijene su barijerne otopine za prevlake na temelju dvokomponentnih epoksidno-aminskih materijala da bi se produljio vijek trajanja bezalkoholnih pića u vrućim podnebljima, a nakon toga i piva. Takva vanjska raspršena prevlaka je prozirna, sjajna i osigurava odličnu nepropusnost ugljičnoga dioksida i kisika, a na nju ne utječe vlaga. Primjerice, poboljšanje uporabljivosti PET boca za pivo (najnovije područje primjene PET boca) koje nudi nepropustan sloj je veliko – oko 19

puta bolje od neprevučenog PET-a – što se očituje vijekom trajanja u maloprodaji od najmanje 9 mjeseci.⁸

Alternativne anorganske prevlake mogu se nanijeti unutar ili van boce nakon puhanja. Najnovija dostignuća postignuta su s prevlakama koje upotrebljavaju plazmu, koristeći ugljik ili silicij, te su razvijeni postupci koji omogućuju koherentno oslojavanje trodimenzionalnih oblika kao što su boce. *ACTIS* postupak oslojavanja tvrtke *Sidel* i *DLC (Diamond Like Carbon)*, postupak japanske pivovare *Kirin Brewery*, stvaraju tanki sloj amorfne ugljika, obično debljine 100 – 200 nm na vanjskoj površini boce. Sloj je nanešen iz plazme acetilenskoga plina visoke energije pri visokom podtlaku. Prevlaka osigurava odličnu nepropusnost na kisik i ugljični dioksid, a budući da je izvan boce, sprječava da kisik otopljen u PET matrici uđe u zapakirani napitak tijekom prvih nekoliko tjedana skladištenja.^{8,19}

Postupci *Glaskin* i *BestPET* temelje se na primjeni SiO_x podtlačne plazmatske prevlake, da bi se dobio nepropusni sloj debljine 40 – 60 nm. *Glaskin* postupkom prevlači se taj sloj unutar boce, a *BestPET* postupkom izvan boce.⁸

SiO_x daje bolje svojstvo barijernosti od amorfne ugljika, ali je krtiji i mora se nanositi u tanjim slojevima, pa je ostvaraj koherentnoga sloja bez napuklina teško postići u boci za gazirana pića. Vijek je trajanja od 3 do 4 mjeseca koji daje sloj SiO_x prihvatljiv za gazirana bezalkoholna i neka alkoholna pića.⁸

Izrada višeslojnih boca / Manufacturing of multilayer bottles

Alternativni pristup uporabi prevlaka za poboljšanje barijernih svojstava PET-a je uporaba višeslojnih postupaka koji se temelje na proizvodnji koekstrudiranih ili koinjekcijski prešanih predoblika načinjenih od višeslojne strukture PET-a i drugih polimera. Konačnim oblikovanjem puhanjem dobije se boca s najviše 7 različitih polimernih slojeva, gdje slojevi djeluju ili kao fizička barijera propuštanja plina, ili su kemijski aktivni u pročišćavanju kisika iz PET-a i sprječavanju difuzije vanjskoga kisika prema unutrašnjosti.⁸

Višeslojna boca prvi se puta pojavila na tržištu piva 1997. godine. Poboljšana trajnost proizvoda postignuta je puhanjem koekstrudiranoga predoblika u troslojnu stijenku boce, s vanjskim slojevima od PET-a i središnjim barijernim slojem (između 5 i 10 % mase boce) od visokobarijernoga polimera etilen-vinil alkohola (EVOH) ili PA (MXD6). Kasniji razvoj omogućio je ugradnju recikliranoga materijala u unutrašnji sloj peteroslojne strukture, što je bila važna pozitivna točka prema recikliranju plastičnih spremnika. U unutrašnji sloj može se ugraditi do 25 % recikliranoga PET-a. Ova je vrsta ambalaže oko 6 puta poboljšala barijerna svojstva u usporedbi s jednoslojnom PET bocom.⁸

Sealica proces nudi drugačiji pristup s pomoću primjene barijernoga materijala na osnovi epoksida ubrizganoga kao prekrivni sloj na predoblik, debljine do 40 % debljine predoblika.^{8,20}

Najdjelotvorniji način rješavanja problema propusnosti je stvaranje "pametnije" ambalaže koja može kemijski odgovoriti na permeaciju plina. U polimerne slojeve mogu se ugraditi materijali koji brzo reagiraju s kisikom prije nego što dođe do sadržaja u boci. Takve aktivne barijerne boce obično su troslojne strukture, pri čemu vanjski PET slojevi okružuju barijerni sloj.⁸

Takav barijerni postupak je *Oxbar*²¹, pri čemu je materijal koji reagira s kisikom poliamid MXD6 s patentiranom reakcijom redukcije kisika metalnim katalizatorom. Sustav vrlo brzo reagira s kisikom u sustavu boce uz visoku djelatnu sposobnost, što osigurava trajnost proizvoda.⁸ S MXD6 kao djelujućom barijerom, postiže se trajnost piva od oko 4 mjeseca, mada je sposobnost barijernoga sloja za reagiranje s kisikom oko 24 mjeseca.^{8,22}

Razvoj je doveo do brojnih tehničkih rješenja za PET bocu koja zadovoljavaju zahtjeve na barijernost, no nema pojedinačnoga, samo jednoga postupka koji bi idealno zadovoljio spektar uporaba. Postupci prevlačenja rezultiraju najduljom trajnošću proizvoda s obzirom na gubitak CO_2 i dobru barijernost na kisik, dok višeslojne boce omogućuju proizvodnu fleksibilnost i odličnu barijernost na kisik, ali lošu na CO_2 .⁸

Međutim, bez obzira koliko će određeni postupak poboljšati barijerna svojstva PET-a, još uvijek je upitno zatvaranje boce. Permeacija plina kroz zatvarač boce može biti bitna za male veličine boca. Dostupni sustavi zatvaranja su metalne krune, plastični zatvarači i aluminijски "twist-off" zatvarači. Za dobar sustav zatvaranja potrebna je barijera i način zatvaranja koji zadovoljava zahtjeve uporabljivosti boce. Stoga razvoj barijernih zatvarača mora ići usporedno s razvojem boce.⁸

Izrada PET boca injekcijskim razvlačnim puhanjem / PET bottles manufacturing by injection stretch blow moulding

Poliesteri se najlakše prerađuju razvlačnim puhanjem. Lagano teku i injekcijski se prešaju te procesom razvlačenja postižu izvrsna svojstva.

Razvlačno puhanje upotrebljava se za izradbu boca obujma između 500 mL i 2 L, iako su napravljene i boce obujma 25 L. S preciznim kondicioniranjem razvlačno puhanje utječe na molekulu strukturu određenoga materijala orijentiranjem biaksijalnosti molekula. Prednost postupka je poboljšanje svojstava materijala, što omogućuje izradbu lakših i jeftinijih boca, primjenu jeftinijih materijala s manje modifikatora žilavosti i pakiranje proizvoda koji se inače ne bi mogli pakirati u tu vrstu ambalaže. Može se zaključiti, što se potvrdilo i u praksi, da su biaksijalnim razvlačenjem moguće uštede materijala između 15 i 30 %. Međutim, ovaj postupak je ograničen na iznimno jednostavne oblike boca.^{23,24}

Važne su neke promjene svojstava tijekom biaksijalnoga razvlačenja.²⁵

- povišena čvrstoća i smanjeno istezanje u smjeru razvlačenja
- poboljšana do potpuna prozirnost
- poboljšana žilavost, posebno pri niskim temperaturama
- smanjena propusnost na plinove i pare.

Razvlačno se puhanje temelji na molekularnom ponašanju materijala; pripremak ili predoblik se toplinski kondicionira i nakon toga brzo razvlači i hladi.²³ Prilikom toplinskoga kondicioniranja predoblici se, već prema vođenju procesa, prevode iz stanja plastičnosti u stanje entropijske ili gumaste elastičnosti. U tom području bitno raste rastezljivost u više ili manje uskome temperaturnom pojasu (već prema tome radi li se o amorfnim ili kristalastim polimerima), s rastućom temperaturom materijala koja, međutim, ponovo opada s daljnjim porastom temperature.²⁴

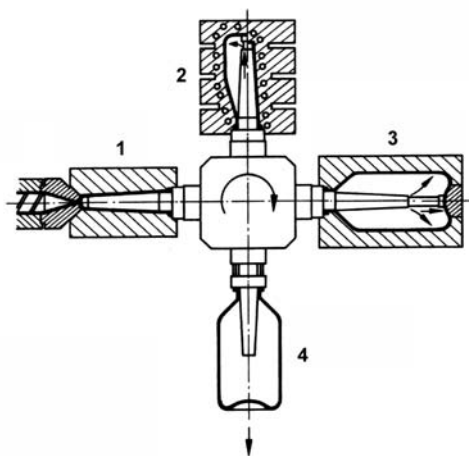
Ako se u ovom relativno uskom temperaturnom području, koje se kod amorfnih polimera nalazi iznad staklišta a kod kristalastih materijala neznatno ispod tališta kristalita, materijal biaksijalno razvlači, tada se najprije sklopčane makromolekule parcijalno usmjeravaju u smjeru deformiranja, što dovodi do višega stanja uređenosti koje se može učvrstiti spontanom hlađenjem.²⁴

Za uspješnu orijentaciju pripremak mora biti zagrijan unutar raspona temperature orijentacije lanca, ispod tališta ali iznad staklišta. Za PET ta temperatura iznosi 88 – 116 °C.¹⁵

Za razvlačno puhanje upotrebljavaju se injekcijski puhanje pripremaci u jednostupnom ili dvostupnom postupku.²³

U jednofaznom postupku, faze izradbe priprema, razvlačenja i puhanja odvijaju se u istom stroju. U dvofaznom postupku, izradba priprema radi se odvojeno od razvlačenja i puhanja.²³

Postupak jednofaznog razvlačnog puhanja prikazan je na slici 3.



SLIKA 3. Postupak jednofaznog injekcijskoga razvlačnog puhanja, 1 – injekcijsko prešanje predoblika, 2 – kondicioniranje odnosno prepuhanje, 3 – razvlačenje i puhanje, 4 – izbacivanje gotovih proizvoda¹⁶
FIGURE 3. Single stage stretch injection blow moulding, 1 – pre-form injection moulding, 2 – conditioning, pre-blowing, 3 – stretching and blowing, 4 – ejection of final product¹⁶

U slučaju dvofaznoga postupka predoblik se zagrijava s okolne temperature na temperaturu oblikovanja s pomoću infracrvenoga zračenja koje dolazi od grijaćih peći. Nakon izlaska iz peći predoblik se toplinski kondicionira da bi se postigla ravnotežna temperatura kroz debljinu stijenke prije nego što predoblik dođe do pihalice. Predoblici s bitnim razlikama u temperaturnome profilu mogu dovesti do nejednakomjernih stijenki boca.²⁶

Toplinski kondicionirani predoblik umetne se u kalup za puhanje, a zatim naglo rastegne. Za aksijalno razvlačenje najčešće se primjenjuje šipka za razvlačenje u kombinaciji s visokim tlakom zraka koji predoblik razvlači radijalno.²³

Svojstva PET boce ovise od udjelima amorfne i kristalaste faze u materijalu. Dobra mehanička svojstva s visokom čvrstoćom i krutošću postižu se orijentiranjem linearnih molekulnih lanaca uz istodobnu kristalizaciju.^{9,12}

Temperatura i brzina razvlačenja imaju odlučujući utjecaj na granicu razvlačenja, kao i na naprezanje i istezanje. Prema tim parametrima određuje se mjera orijentiranosti koja vodi do kristalizacije i povišenja gustoće PET-a.²⁷

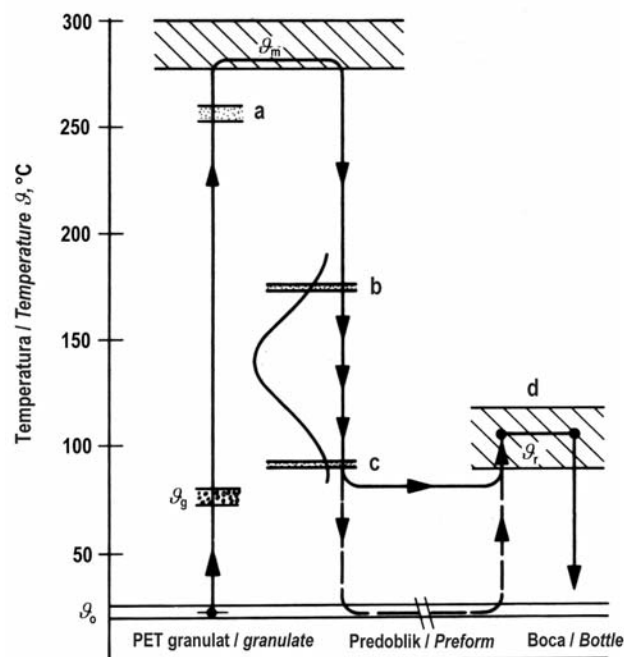
U tablici 3 prikazana je ovisnost kristalnosti i gustoće PET-a.

TABLICA 3. Ovisnost kristalnosti i gustoće PET-a⁹

TABLE 3. Relationship between the degree of crystallinity and PET density⁹

Stupanj kristalnosti / Degree of crystallinity %	Gustoća PET-a / Density of PET g/cm ³
0	1,320
20	1,355
40	1,380
60	1,404
80	1,430
100	1,459

Na slici 4 prikazan je tijek injekcijskoga razvlačnog puhanja PET boca.



SLIKA 4. Tijek injekcijskoga razvlačnog puhanja PET boca; a – područje taljenja kristalita, b – područje maksimalne brzine rasta sferulita, c – područje maksimalne brzine rasta klica (nukleacije), d – područje razvlačenja, T_m – temperatura materijala, T_g – staklište, T_0 – temperatura okoline, T_r – temperatura razvlačenja²⁸
FIGURE 4. Injection stretch blow moulding of PET bottles; a – crystallites melting zone, b – maximum spherulite growth rate zone, c – maximum nucleation rate zone, d – stretching zone, T_m – stock temperature, T_g – glass transition temperature, T_0 – ambient temperature, T_r – stretching temperature²⁸

Oporaba boca od poli(etilen-tereftalata) / Recovery of PET bottles

Jedna od osnovnih prednosti PET-a kao ambalažnoga materijala je mogućnost oporabe. To je ekološki razlog koji može pozitivno utjecati na kupčevu odluku o kupnji proizvoda zapakiranoga u PET ambalažu.⁹

Dodatni čimbenik za unapređenje oporabe PET-a je utjecaj legislativne. U Zapadnoj Europi, npr. *Smjernice o ambalažnom otpadu* iz 1994, zahtijevaju da se oporabljuje najmanje 20 % plastičnoga ambalažnog otpada. Visoka razina oporabe PET-a dat će veliki doprinos pri ostvarivanju potrebnoga dijela, što će poboljšati njegove "ekološke" preporuke.^{9,29} Predviđa se da će se sakupljanje iskorištenih PET boca u Europi povećavati za prosječno 20 % godišnje.³⁰

U Republici Hrvatskoj organizirano se ne oporabljuje niti jedna vrsta otpadne plastične ambalaže, pa tako niti iskorištene PET boce. U Zagrebu se od 1995. godine prikupljaju otpadne PET boce kojima se skidaju čepovi i ovratnici, te djelomično naljepnice, nakon čega se razvrstavaju po bojama, baliraju i skladište. Tako pripremljene otpadne PET boce prodaju se najpovoljnijem ponuđaču i izvoze.³¹

PET se može oporabiti s pomoću tri različite skupine postupaka:³²

1. mehanička oporaba (recikliranje)
2. kemijska oporaba
3. energijska oporaba.

Recikliranje PET boca / Recycling of PET bottles

Prva je faza uporabe, nakon što prikupljeni i razvrstani PET otpad dođe do prerađivača, granuliranje, pri čemu se dobivaju tzv. pahuljice. Mješavina pahuljica zatim prolazi kroz niz čišćenja i razvrstavanja u svrhu njihova odvajanja od nečistoća, etiketa i drugih materijala. Najprije se odvajaju etikete. Mješavina pahuljica se zatim temeljito pere, pri čemu se otklanjaju i najmanje količine ostataka hrane i nečistoća s pomoću industrijskih sredstava za čišćenje. Dalje slijedi odvajanje na temelju gustoće tvari, gdje pahuljice PET-a tonu, a lakša plastika kao što su zatvarači i prstenovi plivaju na površini. Nakon temeljitoga sušenja PET pahuljice prolaze kroz elektrostatičko odvajanje, pri čemu se odstranjuju sve zaostale nečistoće (npr. aluminij od zatvarača) te se dobiju "čiste pahuljice".^{33,34}

Tako oporabljeni PET može se upotrijebiti kao sirovina za razne proizvode – u novim bocama, u tepisima te automobilskim dijelovima (odbojnici, tkanina za unutrašnjost automobila itd.). Poliesterska vlakna od oporabljena PET-a u velikoj se mjeri upotrebljavaju u tekstilnoj industriji za proizvodnju cipela, vesta i majica.³³

Međutim, 80 % novoga, čistog PET-a danas se upotrebljuje za proizvodnju boca. No tržište vlakna je u opasnosti od zagušenja s reciklatom od otpadnih boca, pa se sve više očekuje od postupka uporabe uz načelo "boca-u-bocu".⁹

Jedinstvena karakteristika recikliranoga PET-a je da tijekom procesa uporabe može poboljšati svojstva na višu razinu od onih čistoga PET-a. Tijekom procesa naknadne kondenzacije molekularna masa recikliranoga PET-a može se povećati na višu vrijednost od molekularne mase čistoga PET-a, pa se može upotrebljavati za posebne namjene.^{30,35}

Načelo je postupka "boca-u-bocu" ekstrudiranje i naknadna kondenzacija. Mljeveni otpad PET-a prvo prolazi dvopužni ekstruder. S pomoću točno određenoga položaja pužnih vijaka te položaja zona otplinjavanja, meljava se predusuje, a taljevina dobro otplinjava. Posebni filter osigurava odvajanje netaljivih čvrstih sastojaka od taljevine. Nakon prve faze dobiveni amorfni granulat PET-a dolazi do automatiziranoga, diskontinuiranog procesa naknadne podtladne kondenzacije, gdje se, ovisno o šarži, fleksibilno podešavaju svojstva prema nužnim zahtjevima za pakiranje prehrambenih proizvoda.³⁶

Kemijska uporaba PET boca / Feedstock recovery of PET bottles

Kemijska uporaba uključuje podvrgavanje reakcijama koje su suprotne reakcijama polimerizacije u svrhu dobivanja prijelaznih proizvoda kao što su poliglikoli ili monomera, poput tereftalne kiseline ili dimetil-tereftalata.³²

Depolimerizacija se provodi obradom PET-a kemijskim sredstvima pri čemu se cijepaju polimerni lanci i ponovo stvaraju osnovne sirovine. Najčešće se primjenjuju postupci glikolize (obrada s etilen-glikolom u svrhu dobivanja djelomično polimeriziranoga PET-a), metanolize (obrada s metanolom, pri čemu se dobije dimetil-tereftalat) i hidrolize (obrada s vodom ili alkalijama, pri čemu se dobije tereftalna kiselina i etilen-glikol). Odabir najprikladnijega postupka ovisi o kvaliteti dostupnoga otpada i željenoj kvaliteti krajnjega proizvoda.^{37,38}

Postupak omogućava postavljanje svih mogućih vrijednosti viskoznosti, do vrijednosti strukturne viskoznosti od 1,1 dL/g, već prema

tržišnim zahtjevima. Osim pravljenja novih boca, mogu se praviti posebna vlakna za remenje i trake, kord za pneumatike ili zračni jastuci.³⁷

Energijska uporaba PET boca / Energy recovery of PET bottles

Otpadni PET je vrijedno gorivo s visokim sadržajem energije (23 MJ/kg), što je ekvivalentno energijskom sadržaju drvenoga ugljena. Sagorijevanje s uporabom energije, bilo samostalno ili kao sastojak čvrstoga kućnog otpada, energijski je opravdano.³⁹

PET sagorijeva čisto, s niskim sadržajem pepela, a budući da je hidrofolni materijal, njegov je sadržaj vode nizak. Zbog toga je otpadni PET pogodno gorivo za spalionice, bilo čisti ili miješan s drugim tvarima.⁴⁰

Glavne tvari koje nastaju sagorijevanjem proizvoda od PET-a su voda i ugljični dioksid. Međutim, izgaranjem u atmosferi s manjom zrakom stvara se ugljični monoksid, što nije pojava koja se događa samo pri spaljivanju PET-a, već i pri spaljivanju bilo koje tvari koja sadrži ugljik u nepovoljnim izgaranim uvjetima.³⁹

Izgaranjem PET-a ne stvaraju se dioksini (PET ne sadrži halogene elemente), tvari koje su štetne za ozonski sloj, a količina stakleničkih plinova (ugljični dioksid) koja se stvara nije različita od one količine koja se stvara izgaranjem bilo kojega fosilnog goriva. U PET-u nema ni sumpora ni dušika, pa se izgaranjem ne stvaraju SO₂ i NO_x, odnosno spaljivanjem PET-a u svrhu iskorištenja energije ne povećava se opasnost od tzv. kiselih kiša. Naprotiv, budući da tradicionalna goriva sadrže određenu količinu sumpora, tijekom spaljivanja se stvara SO₂, pa je zamjena goriva PET-om opravdana.³⁹

Ostale su tvari koje se mogu naći u izgaranim plinovima metan, etilen, acetaldehid i tereftalna kiselina. Niti jedna od tih tvari nije razvrstana u otrovne.³⁹

Zaključak / Conclusion

Ambalaža je ključno sredstvo za predstavljanje proizvoda. Kupci traže da im je zapakirana hrana sve dulje svježja, a da pritom ima izvorni okus, miris i izgled. Također žele jamstvo da nitko nije neovlašteno utjecao na sadržaj zapakiranoga proizvoda, sigurnost i ekološku podobnost.

Proizvođači potrošnih dobara žele ambalažu koja štiti proizvod, omogućava siguran transport, izrada joj je ekološki pogodna, lagano se oporabljuje i može se sigurno zbrinuti. Poli(etilen-tereftalat) odgovara svim tim zahtjevima.

Pića se pakiraju u PET ambalažu više od 20 godina zbog svojih izvrsnih svojstava: prozirnosti i nepropusnosti na kisik i ugljični dioksid. Može se prerađivati pri relativno velikim brzinama, a PET boce su lagane, vrlo čvrste i skoro nelomljive. Zbog svega toga u mnogim zemljama imaju vodeću ulogu u ambalaži za pića.

Zahvala / Acknowledgement

Rad je dio istraživanja što ga financira Ministarstvo znanosti i tehnologije Republike Hrvatske u okviru projekta *Unaprijeđeni postupci proizvodnje polimernih tvorevina*. Autorica zahvaljuje Ministarstvu na novčanoj potpori.

LITERATURA / REFERENCES

1. N. N.: *Plastics - A material of choice for the packaging industry: Insight into consumption and recovery in Western Europe*, APME, 2001.
2. Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
3. McFarlane, F. E.: *Thermoplastic Polyesters, Poly(ethylene terephthalate) (PET)*, Rubin, I. I. (Ed.): *Handbook of Plastic Materials and technology*, John Wiley & Sons, New York, 1990, 639 – 647.
4. Everall, N.: *Polymers: Improving Film and Fiber Production*, Raman Review, Spring 1999.
5. N. N.: *PET – ein Material mit vielen Gesichtern*, www.forum-pet.de/mitteilungen/material.html, 18. 1. 2002.
6. Tershansy, R., Cornell, D.: *Polyethylene Terephthalate*, *Modern Plastics World Encyclopedia* 2001, B-27-B-28.
7. N. N.: *Alternative to Solvents for Analysis of Hygroscopic Polymers*, www.analis.be.uk/products/applications/en_application4.htm, 21. 1. 2002.
8. Bucklow, I., Butler, P.: *Plastic proves it can hold its beer*, *Materials World* 8(2000)8, 14-16.
9. O'Neill, T.: *Dressed to fill: Producing and filling PET bottles*, PETplanet Publisher GmbH, Heidelberg, Germany, 2000, ISBN 3-9807-0-3.
10. N. N.: *PET tries to milk the market*, *European Plastics News* 28(2001)7/8, 16.
11. Langowski, H.-C., Welle, F.: *PET in der Verpackung*, *Kunststoffe* 91(2001)8, 98-102.
12. Blumschein, H.-W.: *PET – ein Werkstoff in voller Fahrt*, Die Blasformtechnik: Herausforderung durch Wirtschaftlichkeit und Qualität, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1995, 229-243.
13. Appel, O.: *Entwicklung bei Polyesterflaschen – Kostensenkung und neue Anwendungen*, u *Blasformen '97: Innovationen und Perspektiven*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1997, 83-111.
14. Robertson, G. L.: *Food Packaging, Principles and Practice*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1998.
15. Hernandez, R. J., Selke, S. E. M., Cutter, J. D.: *Plastics Packaging: properties, processing, applications and regulations*, Hanser Publishers, Munich, 2000.
16. Ahlhaus, O. E.: *Verpackung mit Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München, 1997.
17. N. N.: *Packaging of beverages in PET*, www.petpla.net/petplanet/insider/articles/bottlingfilling5.html, 17. 12. 2001.
18. Applewhite, T. A. (Ed.): *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 4th ed., vol. 3., John Wiley & Sons, New York, 1985.
19. Wirsig, G.: *Sag niemals nie zu PET*, *Plastverarbeiter* 49(1998)12, 26-30.
20. N. N.: *Inside or outside? Plastic or plasma?*, www.petpla.net/petplanet/insider/2001/08/articles/bottlemaking5.shtml, 23. 3. 2002.
21. Robinson, D.: *Microbrewery opens doors with plastic bottle*, www.foodengineeringmag.com/articles/2002/0302/packaging.htm, 21. 4. 2002.
22. N. N.: *Excellent Gas Barrier*, <http://www.mgc-a.com/Pages/MXD6/mxd6-barr.html>, 17. 4. 2002.
23. Irwin, C.: *Blow Molding*, Rubin, I. I. (Ed.): *Plastic Materials and Technology*, *Handbook of Plastic Materials and technology*, John Wiley & Sons, New York, 1990, 1063-1098.
24. Fritz, H.-G.: *Systematische Verfahrensdarstellung angewandter Blasformtechnologien*, Technologie des Blasformens, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1997, 1-38.
25. Boes, D.: *Grundlagen für das Streckblasformen*, Technologien des Blasformens, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1977, 71-84.
26. Haberstroh, E., Detours, C.: *Capabilities and Limitations of Injection Stretch Blow Moulding Process Simulation*, www.petnology.com/english/zine/innovation/beitraege_innovation/detours_ikv/detours_ikv.html, 17. 12. 2001.
27. N. N.: *PET Bottle's Stretch Blow Molding Simulation*, <http://www.riken.go.jp/lab-www/mat-fab/blow/PETBlow.html>, 11. 1. 2001.
28. Raddatz, E.: *Polypropylen und Polyester*, u *Technologien des Blasformens*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1977, 99-110.
29. N. N.: *The Packaging and Packaging Waste Directive: a summary*, www.eu-ropen.be/issues/wastedirective1.html, 19. 4. 2002.
30. N. N.: *Reciclado de envase de PET*, *Revista de Plasticos Modernos*, 82(2001)542, 136-137.
31. N. N.: *Gute Aussichten*, *Plastverarbeiter* 52(2001)7, 42-43.
32. Skupina autora: *Primarna reciklaža (PR) i izdvajanje štetnih tvari (IŠT) - izvješće za 2000. godinu*, ZGO, Sustav OHO, IPZ Uniprojekt MCF, Zagreb, 2001.
33. Mancini, S. D., Zanin, M.: *Recyclability of PET from Virgin Resin*, *Materials Research* 2(1999)1, 33-38.
34. Schmidt, L. B.: *NAPCOR – Bottled Water Article*, 6/96, <http://www.napcor.com/botwater.htm>, 25. 2. 1999.
35. N. N.: *Crecimiento del PET*, *Revista de Plasticos Modernos* 80(2000)533, 490-491.
36. N. N.: *Gute Aussichten*, *Plastverarbeiter* 52(2001)7, 42-43.
37. Ohl, H.-P.: *PET wirtschaftlich aufbereiten*, *Kunststoffe* 91(2001)2, 70.
38. N. N.: *Reprocessing of PET From Waste Sources*, PETCORE, June 1994.
39. Matthews, V.: *Recovery and Recycling of PET Containers in Europe*, PETCORE, December 2000.
40. N. N.: *Incineration of PET packaging articles and of municipal solid waste containing PET*, APME, Brussels, 3. 2001.
41. Mark, F.: *Energy Recovery through Co-Combustion of Mixed Plastic Waste and Municipal Solids Waste*, APME Report, June 1994.

DOPISIVANJE / CORRESPONDENCE

Mr. sc. Maja Rujnić-Sokele

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia

Tel.: +385-1-61-68-191, Faks: +385-1-61-56-940, E-mail: mrujnic@fsb.hr

Sustav Kvalitete
ISO
9001:2000

kaplast d.d.
dioničko društvo za preradu polimera
metalno-plastične galanterije i trgovinu

OOS
SYSTEMZERTIFIZIERT
ISO 9001:2000 NR. 3147/D



47000 Karlovac, Borlin gaj 1, HRVATSKA

tel: +385 (0)47 451 145 • fax: +385 (0)47 451 148 • e-mail: info@kaplast.hr • prodaja@kaplast.hr • www.kaplast.hr