

# Postupak proizvodnje PET ambalaže

---

**Ravančić, Mario**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University North / Sveučilište Sjever**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:122:822044>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

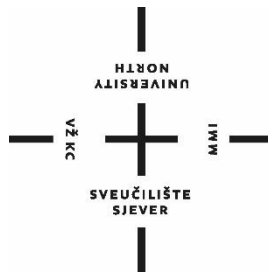
*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-24**



*Repository / Repozitorij:*

[University North Digital Repository](#)





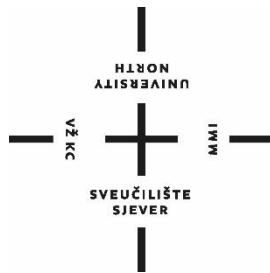
**Sveučilište  
Sjever**

DIPLOMSKI RAD br. 46/ARZO/2022

# **Postupak proizvodnje PET ambalaže**

Mario Ravančić, 2445041906

Koprivnica, rujan 2022.



**Sveučilište  
Sjever**

Odjel za ambalažu, recikliranje i zaštitu okoliša

DIPLOMSKI RAD br. 46/ARZO/2022

## **Postupak proizvodnje PET ambalaže**

**Student**

Mario Ravančić, 2445041906

**Mentor**

Prof. dr. sc. Božo Smoljan

Koprivnica, rujan 2022.

# Prijava diplomskog rada


## Definiranje teme diplomskog rada i povjerenstva

|                             |  |  |
|-----------------------------|--|--|
| ODJEL                       | Odjel za ambalažu, recikliranje i zaštitu okoliša  |  |
| STUDIJ                      | diplomski sveučilišni studij Ambalaža, recikliranje i zaštita okoliša  |  |
| PRISTUPNIK                  | Mario Ravančić   | MATIČNI BROJ 2445041906                  |
| DATUM                       | 09.09.2022.  | KOLEGIJ Ambalaža i tehnologija pakiranja |
| NASLOV RADA                 | Postupak proizvodnje PET ambalaže  |  |
| NASLOV RADA NA ENGL. JEZIKU | The manufacturing process of PET packaging   |  |
| MENTOR                      | dr.sc. Božo Smoljan  | ZVANJE redoviti profesor u tr. zv.       |
| ČLANOVI POVJERENSTVA        | 1. Izv. prof. dr. sc. Dean Valdec - predsjednik<br>2. Izv. prof. dr. sc. Krunoslav Hajdek - član<br>3. Prof. dr. sc. Božo Smoljan - mentor<br>4. Izv. prof. dr. sc. Bojan Šarkanj - zamjenski član<br>5. |  |

VŽIK

MMI

## Zadatak diplomskog rada

|                |   |
|----------------|---|
| BROJ           | 46/ARZO/2022  |
| OPIS           | <p>Povoljna svojstva PET-a, poput stabilnosti, prozirnosti i relativno niske gustoće PET-a dovela su do toga da se staklena i metalna ambalaža u mnogim slučajevima zamjenjuje PET ambalažom. Zbog stabilnosti materijala, višenamjenski sustav PET boca uobičajen je u mnogim zemljama.</p> <p>Cilj rada je definiranje i detaljan opis tehnološkog procesa proizvodnje predoblika PET boca. U radu će se prikazati načini proizvodnje PET materijala i prikazati će se proces izrade PET boca. Također će se prikazati kemijski procesi koji se mogu razviti u gotovom proizvodu tijekom držanja proizvoda u PET ambalaži. Prikazat će se osnovni postupci recikliranja PET ambalaže.</p> <p>U radu je potrebno:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Prikazati osnovne procese proizvodnje PET-a</li><li>- Prikazati vrste PET ambalaže</li><li>- Prikazati postupak proizvodnje PET boca</li><li>- Proanalizirati životni ciklus PET boca</li><li>- Prikazati metode recikliranja PET-a</li><li>- Definirati i opisati tehnološki proces proizvodnje predoblika PET boca</li></ul> |
| ZADATAK URUČEN | 12.09.2022.   |
| POTPIS MENTORA |   |



## Sažetak

PET je prozirna, čvrsta i lagana plastika koja se široko koristi za pakiranje hrane i pića, posebno bezalkoholnih pića, sokova i vode, u ambalažu praktične veličine. Osnovni građevni blokovi PET-a su etilen glikol i tereftalna kiselina koji nizom reakcija dovode do nastanka polimernog lanca. PET materijal se poput špageta ekstrudira, brzo ohladi i reže u male kuglice. Kuglice smole se zatim zagrijavaju do rastaljene tekućine koja se može lako istisnuti ili oblikovati u predmete praktički bilo kojeg oblika.

Boce se obično oblikuju puhanjem, iako postoji nekoliko tehnika, uključujući ponovno zagrijavanje i puhanje, ekstruzijsko puhanje i recipročno puhanje.

Prva faza tipičnog procesa proizvodnje boca sa strojem je puhanje u dva koraka. Plastične kuglice plastificiraju se u cijevi stroja za injekcijsko prešanje gdje se plastika topi toplinom i djelovanjem smicanja dovodnog vijka. Dodavanjem boje u rastopljeni materijal dobivamo obojane predoblike. Plastika se zatim ubrizgava u kalupe s više šupljina gdje poprima oblik dugih, tankih cijevi koje nazivamo predoblicima. Predoblici obično uključuju oblikovana grla i navoje koji će se koristiti za zatvaranje budućih boca. Svaka proizvodnja je izazov te je cilj proizvesti ispravne predoblike. Važnu ulogu ima kontrola kvalitete koja prati proizvodnju od ulaza materijala do isporuke kupcu.

PET predoblici se lako otpremaju u punionice jer su mnogo kompaktniji od potpuno oblikovanih boca. Druga faza je postupak u kojem, uz pomoć zraka pod visokim tlakom, započinje rastezljivo puhanje zagrijanog predoblika. Kao rezultat zraka pod visokim tlakom i topline, predoblik je upuhan i razvučen u kalup aksijalno i radijalno te poprima oblik boce. Ova faza se uglavnom odvija u pogonima proizvođača, odnosno neposredno prije punjenja tekućeg proizvoda u bocu. Obzirom da postoje specifični zahtjevi, kao npr. punjenje vrućeg sadržaja u PET bocu koja mora izdržati određene temperature i tlakove (posebno za vrijeme pasterizacije ili sterilizacije), proizvodnja se neprestano usavršava te se proizvode višeslojne boce koje imaju do pet

slojeva, a postoje i različiti premazi za poboljšavanje svojstava sve u cilju proizvodnje povoljne, kompaktne i kupcu vizualno primamljive boce s minimalnim utjecajem na upakirani sadržaj.

PET boca ima mnogo potencijala za uporabu i nakon životnog vijeka te, zahvaljujući učinkovitom načinu recikliranja, ima status jednog od najčešće korištenih plastičnih materijala za pakiranje u svijetu.

Ključne riječi: polietilen tereftalat, predoblik, polimer, polikondenzacija, kalup, puhanje, recikliranje.

## Abstract

PET is a clear, tough and lightweight plastic that is widely used to package food and beverages, especially soft drinks, juices and water, in convenient-sized containers.

The basic building blocks of PET are ethylene glycol and terephthalic acid, which lead to the creation of a polymer chain through a series of reactions. PET material is extruded like spaghetti, quickly cooled and cut into small balls. The resin beads are then heated to a molten liquid that can be easily extruded or molded into objects of virtually any shape.

Bottles are usually blow-molded, although several techniques exist, including reheat and blow, extrusion blow, and reciprocating blow. First stage of a typical machine bottle production process is two-step blow molding. Plastic balls are plasticized in the tube of the injection molding machine where the plastic is melted by the heat and shearing action of the feed screw. By adding color to the melted material, we get colored preforms. Plastic is then injected into multi-cavity molds where it takes the form of long, thin tubes called preforms. Preforms usually include molded necks and threads that will be used to close future bottles. Every production is a challenge and the goal is to produce correct preforms. An important role is played by quality control, which monitors production from the input of materials to delivery to the customer.

PET preforms are easy to ship to bottling plants because they are much more compact than fully formed bottles.

Second stage is a process in which, with the help of high-pressure air, stretch blowing of the heated preform begins. As a result of high-pressure air, heat and pressure, preform is blown and stretched into the mold axially and radially and takes the shape of the bottle. This phase mainly takes place in the manufacturer's facilities, i.e. immediately before filling the liquid product into the bottle.

Given that there are specific requirements, such as filling hot contents in a PET bottle that must withstand certain temperatures and pressures (especially during pasteurization or sterilization), production is constantly being improved and multilayer bottles are produced that have up to five layers, and there are also different coatings to improve properties, all with the aim of producing an affordable, compact and visually appealing bottle with minimal impact on the packaged content.

PET bottle has a lot of potential for use after its lifetime and, thanks to its efficient recycling method, it has the status of one of the most used plastic packaging materials in the world.

Key words: polyethylene terephthalate, preform, polymer, polycondensation, mold, blowing, recycling.



## Sadržaj

|   |    |
|---|----|
| 1. Uvod .....   | 9  |
| 2. Proizvodnja polietilen tereftalata (PET-a) .....                     | 2  |
| 2.1. Polimerizacija polietilen tereftalata (PET) .....                  | 3  |
| 2.2. Nusproizvodi reakcije u procesu proizvodnje PET-a .....            | 5  |
| 3. Proizvodnja PET boca .....   | 7  |
| 3.1. Injekcijsko brizganje PET predoblika .....                         | 7  |
| 3.2. Aditivi u PET predoblicima .....                                   | 9  |
| 3.3. Greške na predoblicima .....                                       | 10 |
| 3.3.1. Ponovno zagrijavanje PET predoblika .....                        | 12 |
| 3.3.2. Uravnotežavanje temperature .....                                | 13 |
| 3.3.3. Završno oblikovanje PET boca puhanjem .....                      | 13 |
| 3.3.4. Opuštanje PET boca .....   | 14 |
| 4. Pregled tržišta proizvoda .....                                      | 15 |
| 4.1. Polimerna struktura PET boce .....                                 | 15 |
| 4.2. Posebne tehnike proizvodnje PET boca za piće .....                 | 16 |
| 4.2.1. PET boce za vruće punjenje .....                                 | 16 |
| 4.3. Višeslojne boce i boce s funkcionalnim barijernim svojstvima ..... | 19 |
| 5. Analiza životnog ciklusa .....                                       | 24 |
| 5.1. Zahtjevi tržišta – recikliranje .....                              | 25 |
| 5.2. Ponovna upotreba i reciklaža PET boca .....                        | 28 |
| 5.3. Fizička prerada PET ambalažnog otpada .....                        | 29 |
| 5.4. Kemijska prerada PET-a nakon korištenja .....                      | 32 |
| 6. Migracije kod pakirane hrane .....                                   | 32 |
| 7. Proizvodnja PET predoblika u tvornici ALPLA, Sveta Nedjelja .....    | 34 |
| 7.1. Kontrola gotovog proizvoda .....                                   | 42 |
| 8. Zaključak .....  | 44 |
| .....   | 46 |
| 9. Literatura: .....  | 47 |
| Popis slika: .....  | 49 |
| Popis tablica: .....  | 51 |

# 1. Uvod

Svjetska tržišta hrane danas su prezasićena velikom raznolikošću polimernih ambalažnih materijala. Neki od njih su polietilen, polipropilen, polistiren i polikarbonat, a navedeni se koriste u obliku folija, vrećica i kutija. S uvođenjem boce zapremine 2 litre, 1976. godine, polietilen tereftalat (PET) je neprestano osvajao tržište i postao glavni materijal izrade boca za piće. Karakteristična svojstva PET-a, poput stabilnosti, prozirnosti i manje težine, dovela su do toga da se staklene boce sve više zamjenjuju upravo PET bocama. Zbog stabilnosti materijala, višenamjenski sustav PET boca uobičajen je u mnogim zemljama.

PET je akronim za polietilen tereftalat - dugolančani polimer koji pripada generičkoj obitelji poliestera. PET se stvara iz međuprodukata, tereftalne kiseline (TPA) i etilen glikola (EG), koji su dobiveni iz nafte. Postoje i drugi poliesteri na bazi različitih međuprodukata, a svi nastaju reakcijom polimerizacije između kiseline i alkohola što će biti prikazano u dijelu s kemijskim reakcijama.

U ovom radu prikazat će se način dobivanja PET materijala i proces izrade svima nam poznate PET boce. Kako sam zaposlenik vodećeg svjetskog proizvođača PET predoblika i radim na poziciji operatera, naglasak će biti na samoj tehnologiji proizvodnje i pripremi materijala. Navedeni su problemi i nedostaci koji se često pojavljuju tokom proizvodnje, ali i zadaci kontrole kvalitete tj. analize gotovog PET predoblika kao osnove za izradu boce. U radu će se prikazati i kemijski procesi koji se događaju u gotovom proizvodu tj. interakcija sadržaja s PET bocom. Prikazat će se postupak proizvodnje PET materijala te nusproizvodi polikondenzacije koji uvelike mogu štetno utjecati na kvalitetu finalnog proizvoda. Recikliranje PET materijala je danas rašireno te je javnost sve više svjesna važnosti recikliranja, stoga su u radu prikazani načini ponovne uporabe, fizikalnog i kemijskog recikliranja, kao i životni ciklus boce.

## 2. Proizvodnja polietilen tereftalata (PET-a)

Poliesteri nastaju reakcijom bifunkcionalnih kiselina i alkohola u prisutnosti metalnog katalizatora. Ključni korak polimerizacije poznat je kao reakcija kondenzacije u kojoj molekule reagiraju i oslobađaju vodu, nakon čega slijedi druga reakcija polimerizacije koja se događa u čvrstoj fazi.

Za proizvodnju PET-a, potrebni međuproducti su čista tereftalna kiselina (TPA) i etilen glikol (etandiol) koji se dobivaju iz sirove nafte. Kada se zajedno zagriju, prvi proizvod je monomer (BHET-bis-hidroksietil-tereftalat) pomiješan s polimerima male molekularne mase (oligomeri). Smjesa zatim dalje reagira, destilira se višak etilen glikola i nastaje PET. U ovoj fazi PET je viskozna rastaljena tekućina. Ekstrudira se i gasi vodom kako bi se formirao stakleni amorfni materijal. Neke vrste PET-a se proizvode tehnologijom koja se temelji na dimetil esteru tereftalne kiseline (DMT). [14]

Potrebni PET visoke molekularne mase proizvodi se drugom fazom polimerizacije koja se provodi u čvrstom stanju na nižim temperaturama. Time se učinkovito uklanjaju sve hlapljive nečistoće poput acetaldehida, slobodnih glikola i vode. Visoka molekularna težina ključna je za dobra mehanička svojstva koja osiguravaju krutost, žilavost i otpornost na kidanje, dok u isto vrijeme daje dovoljnu fleksibilnost za otpornost na pucanje i lomljenje pod pritiskom.

Jednom kada se polimer formira, vrlo ga je teško pročistiti i zbog toga je čistoća polaznih materijala ključ za postizanje vrlo visoke kvalitete polimera koja je potrebna za ambalažu hrane. Postupci vakuumske destilacije lako pročišćavaju etilen glikol dok se tereftalna kiselina pročišćava ponovljenom kristalizacijom iz otapala. [14]

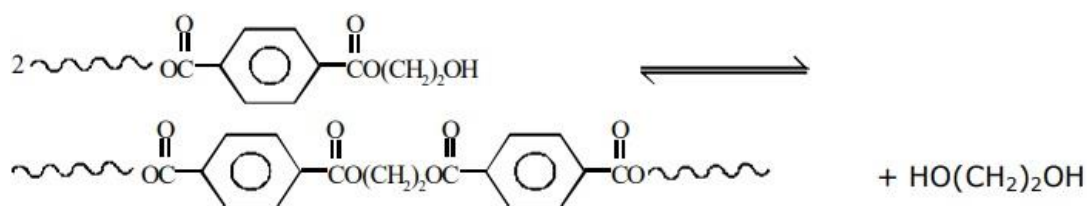
Katalizatori se koriste u iznimno niskim koncentracijama kako bi se potaknule reakcije i osigurala praktična ekonomičnost. Najčešći katalizator je antimonov trioksid, ali se također koriste i soli titana, germanija, kobalta, mangana, magnezija i cinka koje, u malim količinama, ostaju inkapsulirane u polimernoj matrici ili u samom polimernom lancu. [14]

## 2.1. Polimerizacija polietilen tereftalata (PET)

Konačni proizvod transesterifikacije, kao i procesa esterifikacije, sadrži oligomere. Prije procesa polikondenzacije, etilen glikol se mora ukloniti pod vakuumom zagrijavanjem na višim temperaturama.

Proces polikondenzacije, katalitički ubrzana izmjena reakcija, dovodi do stvaranja lanaca polietilen tereftalata (PET) uz eliminaciju etilen glikola.

Isparavanje etilen glikola kao nusproizvoda procesa poliesterske kondenzacije intenzivnim miješanjem u vakuumu i maksimiziranjem površine taline, pomiče ravnotežu kemijske reakcije prema dugim polimernim lancima što je prikazano na slici 2-1.



Slika 2-1: Ravnotežna reakcija procesa izmjene poliestera

(Izvor: ILSI EUROPE REPORT SERIES: Packing materials I. polyethylene terephthalate (PET) for food packing applications, 2000.)

Utjecaj na kinetiku reakcije i samu molarnu masu PET-a, osim isparavanja etilen glikola, imaju i :

1. temperatura taljenja (obično između 270 i 285°C)
2. koncentracija reakcijskih partnera
3. debljina taline
4. koncentracija terminalnih skupina
5. korištenje katalizatora

Za proces polikondenzacije polietilen tereftalata koriste se posebni katalizatori na bazi antimona, germanija, titana ili olova. Krajnji proizvod polikondenzacije taline je amorfnu PET smolu dobivenu nakon ekstruzije taline u obliku niti ili vrpce, ugašena u vodi i izrezana na željenu veličinu.[14]

Kvaliteta amornog PET-a proizvedenog polikondenzacijom taline nije prikladna za injekcijsko prešanje predoblika. Višemolekularni poliesteri s molarnom masom većom od 30 000 i poboljšanim mehaničkim i toplinskim svojstva veće su kvalitete, stoga se proizvode dodatnim procesom polikondenzacije u čvrstom stanju. Vrijeme reakcije polikondenzacije u čvrstom stanju bitno ovisi o difuziji etilen glikola na površinu poliesterskih čestica kao i o temperaturi polikondenzacije. Polikondenzacija u krutom stanju se stoga provodi ili pod vakuumom ili pod strujom inertnog plina. Tijekom polikondenzacije u čvrstom stanju ne odvija se samo izmjena poliestera, nego i poliestifikacija kao kompetitivna reakcija.[14]

## 2.2. Nusproizvodi reakcije u procesu proizvodnje PET-a

Za proizvodnju PET polimera namijenjenog za pakiranje hrane, danas postoje stroge specifikacije kvalitete industrijskih proizvoda. Stvaranje nepoželjnih nusproizvoda koji imaju utjecaj na svojstva PET polimera moraju se držati u granicama koje ne bi utjecale na zahtjeve kvalitete [3].

Najvažniji nusproizvodi koji utječu i mijenjaju svojstva materijala PET-a su:

- dietilen glikol
- terminalne karboksilne skupine
- terminalne vinilne skupine
- voda
- acetaldehid

Dietilen glikol je jedan od najvažnijih nusproizvoda procesa polikondenzacije. Najveći dio DEG-a nastaje tijekom predgrijavanja taline. Tijekom polikondenzacije, DEG se također kopolimerizira u poliesterskom lancu uzrokujući smanjenje temperature taljenja PET-a. Općenito, talište PET-a se smanjuje za oko 5°C za svaki postotak povećanja koncentracije DEG. [4]

Ugradnja DEG-a u polimerni PET također mehanički pogoršava svojstva, hidrolitičku i svjetlosnu stabilnost, kao i termičko i oksidacijsko ponašanje materijala. [14]

Druga važna nuspojava tijekom proizvodnje PET-a je razgradnja polimernih lanaca nasumičnim toplinskim cijepanjem esterskih veza koje tvore karboksilne terminalne skupine, odnosno vinilne terminalne skupine. Količina terminalnih karboksilnih skupina važan je čimbenik zbog podložnosti hidrolizi polimera budući da te krajnje skupine imaju katalitički učinak u procesu. Vinilne krajnje skupine se mogu polimerizirati u polivinil estere koji su odgovorni za obojenje PET-a. [3]

Količina vode je od velike važnosti za hidrolizu, što dovodi do smanjenja stupnja polimerizacije, odnosno intrinzične viskoznosti. Intrinzična viskoznost je mjera molekularne težine PET smole. Štoviše, voda također utječe na reološka i fizička svojstva PET materijala.[6]

Koncentracija acetaldehida u PET granulama od velike je važnosti pri proizvodnji PET boca za bezalkoholna pića, osobito kada se koristi za gaziranu mineralnu vodu. Migrirajući u napitak, zadržani acetaldehid može uzrokovati intenzivan i neugodan okus.

Acetaldehid je jednostavna, prirodna organska kemikalija koja se nalazi u mnogim zrelim plodovima, npr. jabukama, grožđu i citrusima. Nastaje fermentacijom šećera do alkohola i prirodni je sastojak maslaca, maslina, smrznutog povrća i sira. Acetaldehid je naveden kao odobreni aditiv i koristi se za poboljšanje okusa citrusa pomažući u stvaranju prirodnih, voćnih okusa i mirisa. Kao sastojak okusa može se naći u sladoledima, slatkišima, pekarskim proizvodima, čokoladama, rumu i vinu [14].

Acetaldehid je, dakle, bezopasna kemikalija u ovim okolnostima, ali ima okus i, u svom čistom stanju, oštru, prodornu voćnu aromu. Toksikološki podaci o acetaldehidu su lako dostupni, a izloženost i gutanje u koncentracijama dobivenim iz PET ambalaže se kontrolira. Acetaldehid ne nastaje samo tijekom procesa polikondenzacije, već također nastaje i tijekom puhanja PET boca.[3]

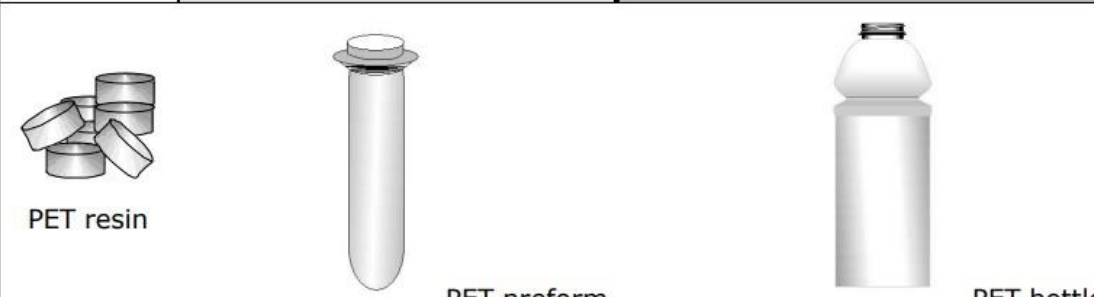
### 3. Proizvodnja PET boca

Proces proizvodnje PET boca može se podijeliti u dva dijela koji se mogu izvesti u jednoj ili u dvije različite procesne faze.

Prvi dio se sastoji od brizganja PET predformi tj. predoblika dok drugi dio obavlja završnu proizvodnju PET boce za piće. U tablici 3-1 prikazane su faze proizvodnje PET boce.

Tablica 3-1: Faze proizvodnje PET boce

(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: *Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.*)

|  | <b>Part I</b>      | <b>Part II</b>                 |
|--|--------------------|--------------------------------|
| <b>Product</b>   | PET preforms       | PET containers                 |
| <b>Process</b>   | injection moulding | stretch blow moulding          |
| <b>one stage</b>   | →                  |                                |
| <b>two stage</b>   | →                  | reheat-blow-moulding step<br>→ |
|  |                    |                                |

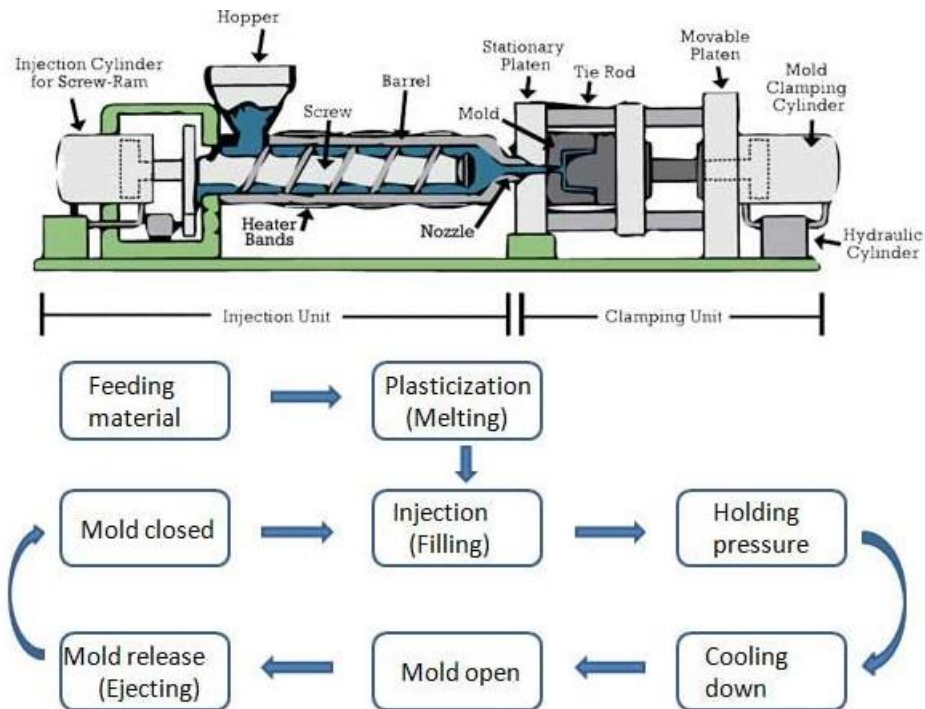
#### 3.1. Injekcijsko brizganje PET predoblika

Općenito, postoje tri problematična područja unutar procesa injekcijskog brizganja predoblika koja su specifična za PET u korelaciji s kvalitetom PET smole.



Problematična područja su pad viskoziteta, stvaranje acetaldehida kao i nedostatak bistrine predoblika [7]. Na slici 3-1 prikazan je proces injekcijskog brizganja, kao i prikaz osnovnih dijelova stroja za injekcijsko brizganje.

Injekcijsko brizganje PET predoblika sastoji se od pet koraka procesa.



Slika 3-1 Prikaz procesa injekcijskog brizganja

(izvor: <https://www.ananindustry.com/article-plastic-injection.html>)

I. Prije taljenja PET smole, kristalizirane PET pelete moraju se osušiti do sadržaja vlage od 20 do 30 ppm. Veći sadržaj vode u peletima može uzrokovati hidrolitičku degradaciju poliesterskog lanca što će dovesti do pada intrinzične viskoznosti materijala. U otopljenom stanju molekule vode napadaju esterske veze kvantitativno. Smanjenje vlage granulata u predobliku znači smanjenje u molekularnoj veličini zbog procesa oblikovanja koji uzrokuje neželjene posljedice poput brže kristalizacije kao i smanjene žilavosti u dijelovima gotove boce. [7]

- II.** U drugom koraku postupka provodi se plastifikacija PET smole do taline. Okruženje taline opet ima velik utjecaj na toplinsku kao i oksidativnu razgradnju PET-a. Smanjenje viskoznosti kao varijabla za termičku razgradnju taline ovisi o parametrima kao što su temperatura taline, okruženje taline kao i vrijeme zadržavanja taline. Najbolje se pokazalo topljenje pod vakuumom i strujanjem dušika. Generiranje acetaldehida je izravno u korelaciji s toplinskom promjenom taline koja raste s temperaturom taline i vremenom zadržavanja.[7]
- III.** Treći korak procesa sastoji se od ubrizgavanja nakupljene taline u kalupne šupljine stroja za injekcijsko brizganje. Danas uglavnom postoje sustavi za brizganje s od 16 do 96 šupljina odnosno kalupa tj gnijezda.[8]
- IV.** Nakon ubrizgavanja taline PET-a provodi se brzo hlađenje korištenjem ohlađenih šupljina i površina šipki jezgre takozvanih trnova kalupa, dajući PET predoblik poput prozirnog amorfnog stakla. Kvaliteta PET predoblika dodatno se mjeri u obliku bistrine.
- V.** Završni korak procesa sastoji se od otvaranja alata i izbacivanja predoblika.

### **3.2. Aditivi u PET predoblicima**

U plastičnim materijalima koji se koriste u većini proizvoda, osnovni polimer ugrađen je u formulaciju (plastični spoj) s različitim „aditivima“, koji su kemijski spojevi dodani za poboljšanje performansi (npr. tijekom oblikovanja polimera, injekcijskim prešanjem, ekstruzijom, puhanjem, vakuumsko oblikovanje itd.), funkcionalnost i svojstva starenja polimera. Najčešće korišteni aditivi u različitim vrstama polimernih ambalažnih materijala su:

plastifikatori, usporivači gorenja, antioksidanti, sredstva za uklanjanje kiseline, stabilizatori svjetlosti i topline, maziva, pigmenti, antistatički agensi, spojevi za klizanje i toplinski stabilizatori. [11] Svaki od njih daje posebnu ulogu u poboljšanju (konačnih) funkcionalnih svojstava proizvoda od plastike.

Na primjer, deaktivatori katalizatora neutraliziraju sve preostale ostatke katalizatora, nukleatori povećavaju prozirnost smole i skraćuju vrijeme obrade, a pigmenti pružaju razne boje smole tj. predoblika.

Antistatički agensi dopuštaju pražnjenje statičkog elektriciteta iz filma ili dijela, a dodavanje usporivača gorenja omogućuje upotrebu u elektronici, građevinarstvu i transportu. Sredstva protiv blokiranja i klizanja obično se koriste u filmovima, kako bi se spriječilo da se oni slijepe na metalne površine. [11]

Svi gore navedeni aditivi uglavnom se mogu podijeliti u sljedeće 4 kategorije :

- Funkcionalni aditivi (stabilizatori, antistatički agensi, usporivači gorenja, plastifikatori, maziva, sredstva za klizanje, sredstva za otvrdnjavanje, sredstva za pjenjenje, biocidi itd.)

- Boje (pigmenti, topljivi azokoloranti itd.)

- Punila ( glina, kalcijev karbonat , barijev sulfat itd)

- Ojačanja (npr. staklena vlakna , ugljična vlakna).

### **3.3. Greške na predoblicima**

Nakon cijelog ciklusa injekcijskog prešanja te hlađenja, završni gotovi proizvod pada na transportnu traku, gdje ga ispušta robot, te ulazi u kutije ili kontejnere. Nekada ne ide sve po planu. Zbog optimiziranja parametara stroja ili neodgovarajućih parametara materijala, može doći do grešaka na predobliku.

Kritične greške su: nerastopljeni granulati, nedostatak navoja, mutnoća, pipci, žučkasti predoblik, crne točke, šupljina unutar dna predoblika, crna obilježja.

U tablici 3-2 su navedene neke od najčešćih grešaka s razlozima i rješenjima problema po kojoj operater na stroju korigira parametre proizvodnje.

Tablica 3-2: Prikaz kritičnih grešaka

(Izvor: interne upute, ALPLA)

| Defekti PET preforme                       | Razlozi uzrokovani nedostacima   | Rješenja  |
|--|--|---|
| AA vrijednost je visoka                    | R1: Kvaliteta sirovina ima problema s kvalitetom:<br>R2: Učinak sušenja<br>R3: Temperatura zagrijavanja bačve je previsoka<br>R4: Povratni pritisak vijka je previsok<br>R5: Vrijeme ciklusa je predugo  | A1: Kvaliteta sirovina MORA se provjeriti prije ulaska u skladište:<br>A2: Provjerite rad sušare (kao što su: rosište, temperatura/vrijeme sušenja)<br>A3: Pod premisom osiguravanja kvalitete, pokušajte smanjiti temperaturu<br>A4: Postavite protutlak ispod premise kvalitete (400 ~ 600 psi)<br>A5: Optimizirajte vrijeme ciklusa (kako biste izbjegli predugo zadržavanje sirovog materijala u vijku) |
| PET preforme su požutjele                  | R1: Vrijeme sušenja je predugo ili je temperatura zagrijavanja materijala previsoka<br>R2: Temperatura bačve je previsoka<br>R3: Temperatura kalupa je previsoka<br>R4: Sirovi materijal predugo ostaje u vijku  | A1: Preosušeni materijal se ispušta i materijal se ponovno suši.<br>A2: temperatura je snižena (općenito, predforma ne proizvodi bijelu maglu, povećanje temperature od 2 ~ 5 °C) je normalna temperatura<br>A3: temperatura je smanjena na odgovarajuću temperaturu (275 ~ 280 °C)<br>A4: prazno sirovina bačve  |
| 3. Debljina predformi je velika razlika    | R1: Temperatura puža je previsoka<br>R2: povratni pritisak vijka je prevelik<br>R3: brzina ubrizgavanja je prebrza<br>R4: temperatura vode za hlađenje kalupa je previsoka<br>R5: vrijeme hlađenja je prekratko  | A1: odgovarajuće prilagodite temperaturu vijka<br>A2: podesite povratni tlak vijka na odgovarajući tlak<br>A3: odgovarajuće za smanjenje brzine ubrizgavanja (obično 3,5 ~ 4 S kada se ubrizgava)<br>A4: provjerite temperaturu vode u ciklusu hlađenja (9 ~ 11 °C ± 2 °C)<br>A5: produžite vrijeme hlađenja (obično postavljeno na 3 ~ 4 S)  |
| Površinske ogrebotine (vez tijelo / konac) | R1: PET injekcijski kalup je zalijepljen<br>R2: PET preformirani kalup je oštećen<br>R3: Tlak izbacivanja je prevelik<br>R4: Položaj ploče za namotavanje nije ispravan.   | A1: Očistite kalup<br>A2: Zamijenite oštećene dijelove ili popravite kalup<br>A3: Podesite tlak izbacivanja na odgovarajuće stanje<br>A4: Provjerite položaj usisne ploče i ruba ploče (općenito postavljen na: 22 mm)  |
| Nerastopljeni materijal                    | R1: Temperatura zagrijavanja puža je preniska<br>R2: Klizanje vijaka ne može rezati sirovine<br>R3: Povratni pritisak vijka je premali<br>R4: Temperatura sušenja je preniska  | A1: Temperatura je odgovarajuće podignuta<br>A2: (opća proizvodnja ulja u boji ima samo ovaj fenomen) Provjerite je li ulje u boji previsoka, zamijenite ulje u boji<br>A3: Povećajte povratni pritisak vijka<br>A4: Provjerite ispunjava li temperatura dovoda puža zahtjeve (normalan zahtjev je 160 °C)  |
| Nedostatak grla boce                       | R1: Nedovoljan volumen ubrizgavanja<br>R2: Tlak ubrizgavanja je prenizak<br>R3: Brzina ubrizgavanja je prespora<br>R4: Položaj držanja tlaka je prevelik<br>R5: Tlak držanja je premali<br>R6: Temperatura vode ciklusa hlađenja kalupa je preniska            | A1: Povećajte volumen ubrizgavanja (preostali položaj nakon ubrizgavanja općenito je 5~8 mm)<br>A2: Povećajte tlak ubrizgavanja<br>A3: Ubrzajte brzinu ubrizgavanja (optimalno vrijeme ubrizgavanja: 3,5 ~ 4 s)<br>A4: Smanjite položaj zadržavanja pritiska (tlak ubrizgavanja: 900 ~ 1200 psi)<br>A5: Povećajte pritisak zadržavanja<br>A6: Povećajte temperaturu rashladne vode (postavljeno: 8 ~ 10 °C) |
| Dugačka produžna mlaznica                  | R1: Učinak sušenja sirovina je slab<br>R2: Blokada cilindra igle ventila za vrući kanal<br>R3: Temperatura vrućeg kanala / mlaznice je previsoka<br>R4: Vrijeme držanja tlaka je prekratko<br>R5: Tlak držanja je premali<br>R6: Vrijeme hlađenja je prekratko | A1: Zaustavite i ponovo osušite sirovinu<br>A2: Održavanje vrućeg kanala<br>A3: Pravilno snizite temperaturu<br>A4: Produžite vrijeme zadržavanja pritiska<br>A5: Povećajte pritisak zadržavanja<br>A6: Produžite vrijeme hlađenja  |
| Crtež otvora za ubrizgavanje               | R1: Vruća mlaznica ne može se zatvoriti ili je otvor mlaznice istrošen<br>R2: Temperatura vruće mlaznice je previsoka  | A1: cilindar vrućeg kanala za održavanje ili zamjena nove mlaznice<br>A2: Snizite temperaturu grijanja mlaznice<br>A3: Smanjite vrijeme odgode zatvaranja ventila mlaznice  |

Prednost jednostupanjskog procesa je u tome što se predoblici ne moraju ponovno zagrijavati tijekom proizvodnog procesa, čime se štedi energija i smanjuju troškovi, što je posebno bitno za male serije posebno dizajniranih boca.

Dvostupanjski proces se obično koristi za masovnu proizvodnju standardiziranih PET boca na tržištu. Punionice često posjeduju sustave za puhanje te kupuju PET predoblike sa svjetskog tržišta[9].

Sljedeće faze opisuju puhanje PET boca u dvostupanjskom procesu koji se može podijeliti kako slijedi:

- I. Faza Ponovno zagrijavanje PET predoblika*
- II. Faza Uravnotežavanje temperature*
- III. Faza Završno oblikovanje PET boce puhanjem*

### **3.3.1. Ponovno zagrijavanje PET predoblika**

Hladni PET predoblici se uvode u sustav grijanja koji se sastoji od različitih kratkovalnih infracrvenih grijača. Ne samo da se temperatura cijelog zida predoblika mora povisiti, već se mora povisiti i temperaturni profil u aksijalnom smjeru.

Profiliranje temperature predoblika u aksijalnom smjeru materijala može utjecati na izgled konačne PET boce. Uspoređujući apsorpcijski i transmisijski spektar, uočeno je da djelomična količina zračenja prolazi kroz materijal dok se drugi značajan dio apsorbira na površini PET predoblika.

Budući da je polimerni PET loš vodič topline, apsorbirana energija se ne može distribuirati odjednom i stoga se površina pregrijava, što uzrokuje intenzivnu kristalizaciju koja se mora spriječiti korištenjem hlađenja. [9]

### **3.3.2. Uravnotežavanje temperature**

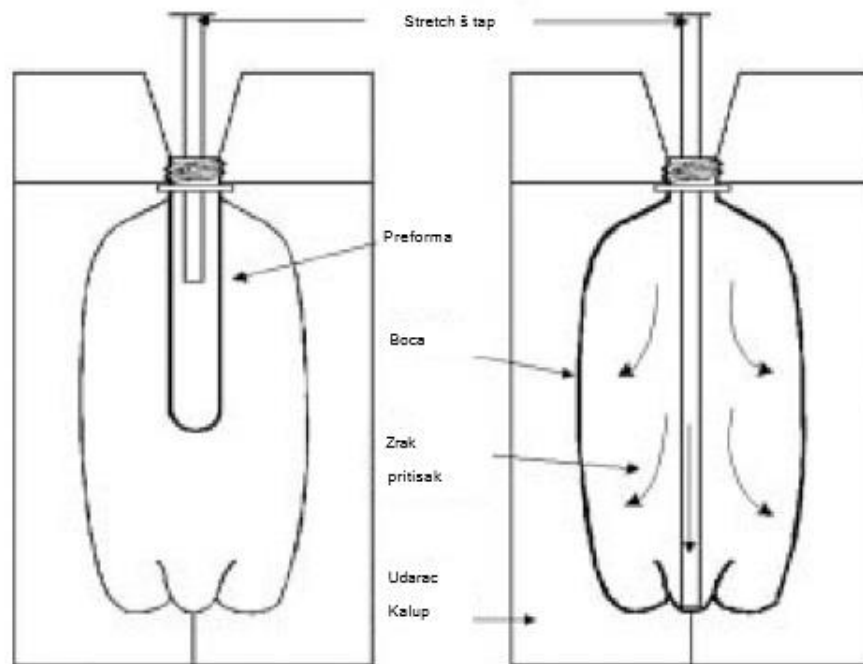
Drugu fazu procesa puhanja nazivamo „balansiranje“ tj. uravnotežavanje. Ono opisuje vremensko razdoblje potrebno za homogenizaciju temperature materijala predoblika, a dodatno uzimajući u obzir da se aksijalni temperaturni profil općenito održava stabilnim.[9]

### **3.3.3. Završno oblikovanje PET boca puhanjem**

Izraz puhanje znači da se temperirani predoblik (između 80°C i 125°C) najprije mehanički rasteže rastezljivom šipkom u aksijalnom smjeru i konačno se oblikuje puhanjem pomoću dvije sljedeće razine tlaka.

Primjenom od 12 do 25 bara u prvoj fazi kompresije već se dobiva 90 % oblika spremnika, dok se konačna kontura PET spremnika dobiva unutar druge kompresije primjenom do 40 bara.

S drugom fazom puhanja, PET materijal se pritisne na oblik kalupa i naglo se ohladi fiksiranjem strukture materijala PET boce.[9] Na slici 3-2 prikazano je puhanje boce i njeno rastezanje i poprimanje oblika kalupa.



*Slika 3-2: Prikaz puhanja u kalupu*

*(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.)*

### 3.3.4. Opuštanje PET boca

Zbog oblika i dizajna boce propisan je volumen koji puhana PET boca mora imati nakon izbacivanja iz kalupa. Međutim, mjerenje volumena svježe proizvedene PET boce u redovitim intervalima pokazuje da se izmjerena vrijednost smanjuje do određenog stupnja. PET boca obično doseže konačni volumen 72 sata nakon proizvodnje.

Skupljanje PET boce može se objasniti degradacijom napetosti materijala nastalih tijekom procesa proizvodnje. Pojava skupljanja naziva se „opuštanje“, a može se ubrzati korištenjem kaljenih oblika za kalupljenje. [9]

Štoviše, toplinska relaksacija PET boca tijekom procesa oblikovanja je dobro poznat proces za povećanje toplinske stabilnosti PET boca.

## 4. Pregled tržišta proizvoda

Danas na svjetskom tržištu hrane postoji veliki izbor PET boca za jednako raznolike vrste pića. Pokušavajući definirati i karakterizirati različite vrste PET boca, mogu se koristiti parametri poput sastava polimera, tehnike proizvodnje, ali i općih zahtjeva tržišta kako je prikazano u tablici 4-1.

*Tablica 4-1: Karakterizacija PET boca na tržištu*

*(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.)*

| polimerni sastav   | tehnika proizvodnje   | zahtjevi tržišta   |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>· homopolimer</li> <li>· ko-/ blok polimeri</li> <li>· polimerne mješavine</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>· hotfill - heatset boce</li> <li>· jednoslojne /višeslojne boce il</li> <li>· boce - s funkcionalnom barijerom</li> </ul> | <p>RECIKLABILNOST</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· jednosmjerne/</li> <li>· dvosmjerne boce</li> <li>· PET boce koje se mogu puniti</li> </ul> |

### 4.1. Polimerna struktura PET boce

Boce gaziranih bezalkoholnih pića koje se sastoje od PET-a kao homopolimera, obično pokazuju djelomično kristalnu strukturu koju treba razlikovati od amorfnih (APET) i kristaliziranih (CPET) PET boca. Orijentirani PET materijali (OPET) pokazuju



bolja svojstva barijere i toplinske stabilnosti od standardnog PET-a. Danas postoji ogromna raznolikost pića, od mineralne vode do piva. Zahtjevi koji proizlaze iz zaštitne funkcije PET boca su stoga različiti kao i sami napitci.

Kopolimerizacija PET-a s npr. izoftalnom kiselinom ili cikloheksan dimetanol glikolom (PETG) ili miješanje PET-a s polietilen naftalatom (PEN) dvije su od mnogih mogućnosti ispunjavanja zahtjeva kao što su otpornost na visoke temperature, poboljšana barijerna svojstva ili hidrolitička stabilnost. Posebno se povećava primjena kopolimerizacije PET-a s PEN-om u obliku kopolimera niske razine (do 15% PEN) ili visoke razine (više od 85% PEN) za pića koja zahtijevaju veća barijerna svojstva u pogledu propusnosti kisika i CO<sub>2</sub>. [9]

## **4.2. Posebne tehnike proizvodnje PET boca za piće**

### **4.2.1. PET boce za vruće punjenje**

Pića koja sadrže organske spojeve moraju se sterilizirati kako bi se izbjeglo kvarenje mikroorganizmima. Osjetljiva pića poput voćnih sokova moraju se pakirati u kontroliranim uvjetima i podvrgnuti postupcima kao što su pasterizacija, aseptično punjenje ili vruće punjenje u PET boce. Postupci sterilizacije ograničeni su na pakiranje u atmosferi npr. etilen oksida ili zračenja zbog hidrolitičke sklonosti PET-a. [10]

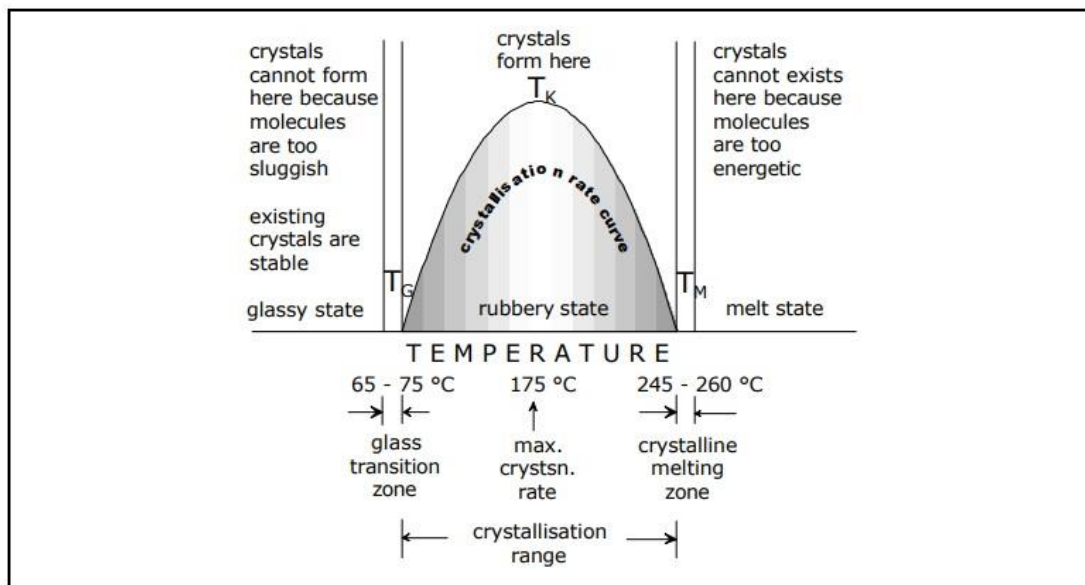
Za vruće punjenje namirnicama kao što su čajevi, izotonična pića, kao i sokovi od voća i povrća, PET boce za piće moraju izdržati temperature od 82 °C do 95 °C u različitim vremenskim periodima, ovisno o sastavu napitka.

Zahvaljujući tehnologiji proizvodnje i dizajnu, boce za vruće punjenje ne podnose samo toplinska već i mehanička naprezanja koja nastaju tijekom procesa vrućeg punjenja. PET boce za primjenu vrućeg punjenja mogu biti izrađene od homo- ili kopolimera.

Značajan parametar PET materijala namijenjenog za proizvodnju boce za vruće punjenje zasigurno je intrinzična viskoznost koja normalno iznosi između 0,70 do 0,85 dL/g. Štoviše, kristalizacija je posebno ponašanje PET materijala.

Za opis toplinskog ponašanja PET polimera od posebnog su značaja tri temperaturna raspona i tri veličine povezane s njima: temperatura staklaste strukture ( $T_G$ ), temperatura kristalizacije ( $T_K$ ) i temperatura taljenja ( $T_M$ ).

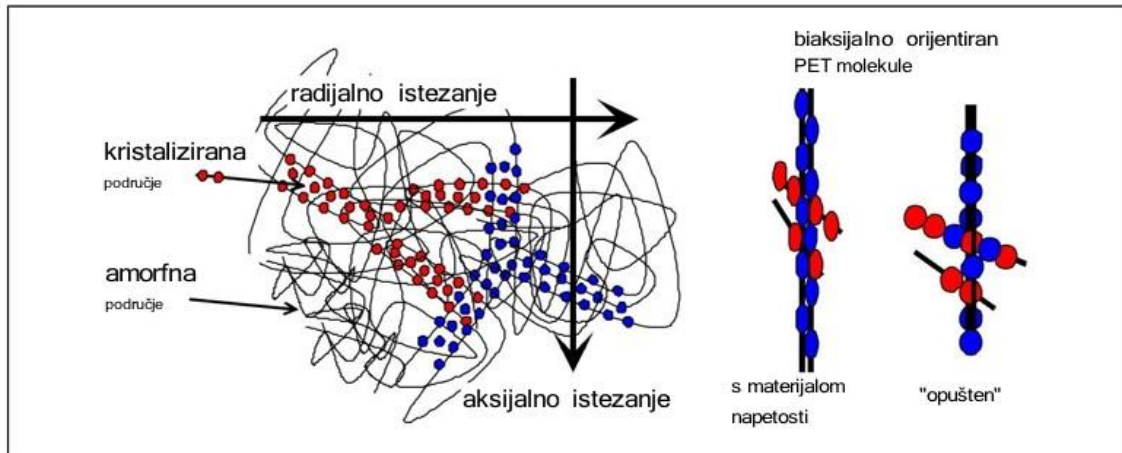
PET se zagrijavanjem ponaša kao kaučuk, kao elastična smjesa. Kristalizacija počinje kada dosegne temperaturni raspon kristalizacije. Kristalizacija PET materijala prikazana je na slici 4-1. Maksimalna brzina kristalizacije postiže se pri temperaturi kristalizacije  $T_K$ . Daljnje povećanje temperature dovodi do smanjenja kristalizacije sve dok se stanje taljenja PET materijala ne postigne na  $T_M$ . [7]



Slika 4-1: Kristalizacija polietilen tereftalata

(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.)

Stopa termički i mehanički inducirane kristalnosti, kao i morfološka struktura, značajno mogu utjecati na toplinsku stabilnost PET boce za piće [11]. Prikaz strukture polukristaliziranih lanaca vidljiv je na slici 4-2.



Slika 4-2: Morfološka struktura polukristaliziranih, orijentiranih lanaca

(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: *Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.*)

PET boce za vruće punjenje ne samo da moraju izdržati toplinska već i mehanička naprezanja materijala dok se pune vrućim sadržajem i nakon hlađenja. Prednost PET-a u odnosu na staklene boce je nepotrebno kaljenje boca prije procesa punjenja kako bi se spriječilo pucanje boca.

PET boce se mogu puniti sadržajem zagrijanim do 95 °C i izravno hladiti bez opasnosti od pucanja boce. Hlađenje napitka neposredno nakon vrućeg punjenja dovodi do nižeg atmosferskog tlaka u boci zbog promjene gustoće napitka. Izjednačujući promjenu tlaka, PET boce s vrućim punjenjem pokazuju posebno dizajnirane vakuumske površine duž stijenke boce koje kompenziraju hipotenziju unutar boce. [11] Primjene i uvjeti prikazani su u tablici 4-2.

Tablica 4-2 Područja primjene i uvjeti za vruće punjenje

(Izvor: APPEL, O.: Barriere-Eigenschaften von PET- und PEN-Flaschen : Getränkeflaschen mit verbesserter CO<sub>2</sub>-Barriere, Kunststoffe 1996.)

| BOTTLES                   | HOTFILL  | HEATSET   |  |
|---------------------------|--|---|--|
|                           | hot filling of   | refillable bottles for  | hot filling of   |
| Examples                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>isotonic beverages</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>soft drinks</li> <li>carbonated mineral water</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>fruit juices</li> <li>teas</li> <li>non-carbonated water</li> </ul> |
| <b>Filling conditions</b> |  |   |  |
| Filling temperature [°C]  | 28 - 88  |   | 85 - 95  |
| Pasteurisation time [s]   | 10 - 30  |   | 90 - 360   |
| Washing temperature [°C]  |  | 75 - 85   |  |
| Washing time [min]        |  | 20  |  |

### 4.3. Višeslojne boce i boce s funkcionalnim barijernim svojstvima

Uvođenjem boce od 2 litre za gazirana bezalkoholna pića 1976., novi materijal za pakiranje, PET, sve više osvaja police u supermarketima istiskujući aluminijske limenke i staklene boce. Mogućnosti manje težine, transparentnosti, fleksibilnog dizajna i otpornosti na lom doveli su do razvoja inovativnih tehnologija koje osiguravaju PET boce za široku paletu pića. Od tada se u PET pune ne samo gazirana bezalkoholna pića nego i osjetljivija pića poput mineralne vode, sokova od voća i povrća, čajeva, izotoničnih napitaka i piva.[11]

Zbog činjenice da su plastični materijali više ili manje propusni za plinove, hlapljive tvari ili vodenu paru, pitanje barijernih svojstava PET-a povezano je i s aspektom roka trajanja.

Za rok trajanja pića osjetljivih na kisik, poput voćnih sokova ili piva, svojstva PET-a za plinsku barijeru kisika, kao i CO<sub>2</sub>, od velike su važnosti. Opće pravilo za rok

trajanja piva definira se kao vrijeme unutar kojeg koncentracija prožetog kisika dosegne 1 mg/L piva. Međutim, ovisno o vrsti piva, pretpostavlja se da koncentracije apsorbiranog kisika od 1 mg do 4 mg po litri uzrokuju kvarenje piva.[11]

Nadalje, prodiranje kisika također može dovesti do promjena u boji napitka, pojave neugodnih okusa, mikrobiološkog kvarenja i razgradnje vitamina [13].

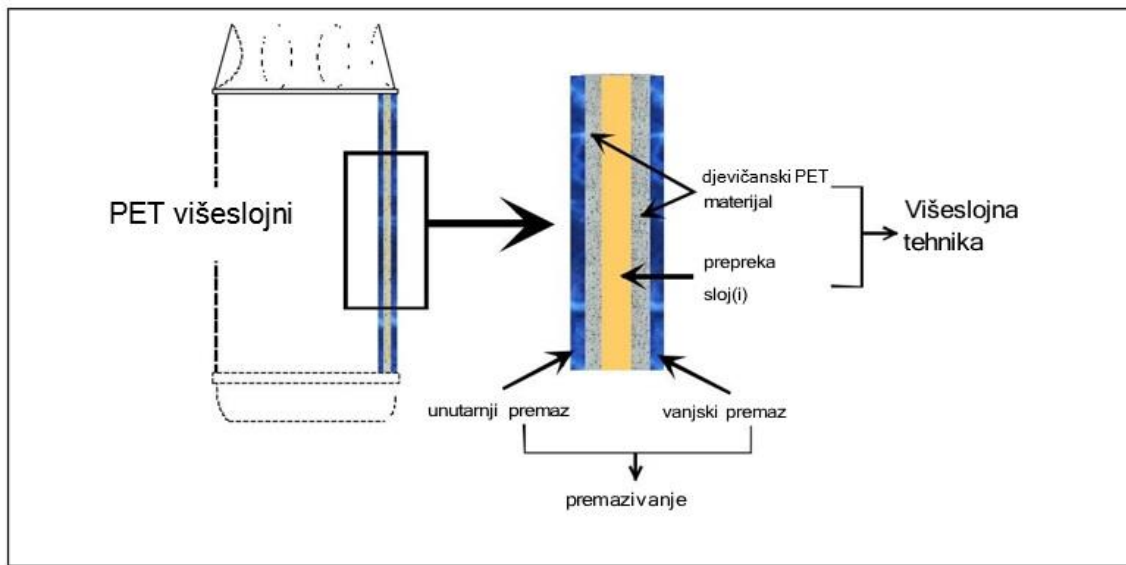
Barijerna svojstva standardnih PET materijala koji se koriste za boce gaziranih bezalkoholnih pića nisu dovoljno visoka za zahtjeve napitaka osjetljivih na kisik. Punjenje osjetljivih napitaka u boce u prošlosti je značilo da se moraju razvijati PET materijali s boljim barijernim svojstvima.

Danas je dostupno nekoliko tehničkih rješenja za PET materijale s boljim barijernim svojstvima. Kao što je već spomenuto, orijentacija PET-a dovodi do veće gustoće materijala, a time i do veće barijere za plinove.

Kopolimerizacija PET-a također je mogućnost poboljšanja svojstava plinske barijere. Uz razvoj višeslojne tehnike PET boce za piće otvorene su nove perspektive i područja primjene[13].

Višeslojna tehnika može se opisati kao „sendvič” stijenka PET boce. Pritom, PET okružuje eventualno do tri unutarnja sloja koji se sastoje od drugog materijala kao funkcionalne barijere.

Unutarnji i vanjski premaz dodatna je tehnika poboljšanja barijernih svojstava PET boca kao što je prikazano na slici 4-3.



Slika 4-3: Shematska struktura višeslojne PET boce

(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: *Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.*)

Prikazani su uobičajeni materijali koji se koriste za izradu višeslojne boce kao i premazi za oblaganje:

- **BESTPET** - (PET obrađen silicijevim dioksidom s poboljšanom barijerom)

**BESTPET** je postupak premazivanja vanjske površine PET boce koji se temelji na fizičkom taloženju pare (PVD) silicijevog oksida ( $\text{SiO}_x$ ) primjenom visokog vakuuma u uvjetima plazme.

- **Glaskin-System**

Slično BESTPET procesu za vanjsku površinu PET boce, Glaskin sustav stavlja tanak sloj silicijevog oksida na unutarnji sloj PET boce.

- ***Poliviniliden klorid (PVDC)***

Novi premazi u fazi razvoja:

- ***Ugljik „poput dijamanta“ (DLC)***

U Japanu je razvijen proces korištenjem ugljika kvalificiranog za dijamante kao unutarnjeg ili vanjskog sloja za PET boce. Osim izvrsnih zaštitnih svojstava, DLC kao vanjski sloj također može smanjiti i habanje PET boca. Sloj ugljika ne može se ukloniti s površine PET boce i stoga recikliranje može biti ograničeno. [14]

- ***ACTIS - postupak***

Unutarnja površina PET boca obložena je amorfnim ugljikom koji pruža prihvatljiva svojstva barijere, ali je osjetljiv na mehanička naprezanja [14].

- ***Epoksidni amin***

Velika prednost epoksi amina kao zaštitnog premaza za PET boce je mogućnost uklanjanja premaza pomoću aktivatora tijekom procesa pranja. Trenutno je to jedini proces premazivanja PET-a koji omogućuje recikliranje od boce do boce. [14]

Višeslojni materijali:

- ***Najlon/ MXD6 (poliamid)***

Najčešća višeslojna proizvodnja je troslojna PET boca koja se sastoji od PET-a/ najlona kao barijere/PET-a. Prednost najlona je visoka transparentnost i niska cijena [14].

- ***Etilen vinil alkohol (EVOH)***

EVOH ima bolja barijerna svojstva od najlona, proziran je i također pokazuje dobra mehanička svojstva. Nedostatak EVOH-a je apsorpcija vlage i stoga se EVOH može koristiti samo ako su PET boce izrađene od najmanje pet slojeva, obično u obliku PET/Nylon/PET/ EVOH/PET [14].

- *Polimeri s tekućim kristalima (LCP)*

Korištenje LCP je kombinirani proces višeslojne i blend tehnike. LCP se pomiješa s PET-om (15 % / 85 %, w/w) i koristi se kao unutarnji sloj debljine do 30 % ukupne debljine boce. Tijekom oblikovanja puhanjem LCP tvori mikro strukturu poput pahuljastog tijesta. Ova struktura ima labirintski učinak na prodiranje plinova. Budući da LCP nije dopušten za izravan kontakt s hranom, koristi se kao unutarnji sloj višeslojnih PET boca. Nedostatak LCP-a je što nije transparentan. [12] Tablica 4-3 prikazuje prosječne podatke o permeaciji kisika kao i ugljičnog dioksida različitih PET materijala.

*Tablica 4-3: Podaci o permeaciji različitih PET materijala*

(Izvor: HERTLEIN, J.; BORNAROVA, K.; WEISSER, H.: Eignung von Kunststoffflaschen für die Bierabfüllung, Brauwelt 1997.)

ž

|                  | <b>CO<sub>2</sub> permeation</b><br>[cm <sup>3</sup> · mm/(m <sup>2</sup> · d· bar)] | <b>O<sub>2</sub> permeation</b><br>[cm <sup>3</sup> · mm/(m <sup>2</sup> · d· bar )] |
|------------------|--|--|
| PET              | 16   | 4  |
| OPET             | 8  | 2  |
| PEN              | 2  | 0.5  |
| PVDC coating     | 0.05   | 0.03   |
| EVOH             | 0.05   | 0.01   |
| SiO <sub>2</sub> | 0.01   | 0.002  |

Višeslojna tehnika ne samo da pruža mogućnost poboljšanja svojstava barijere u obliku posebnih unutarnjih slojeva, već je također prikladna za upotrebu i prerada recikliranog PET-a (RPET). PET kao materijal za pakiranje nije potpuno inertan zbog propusnosti plastičnih materijala općenito. Dakle, reciklirani PET može sadržavati onečišćenja koja bi u slučaju izravnog kontakta mogla nedopustivo remigrirati iz pakiranja u hranu. Korištenje recikliranog PET-a kao unutarnjeg sloja znači da okolni netaknuti slojevi predstavljaju funkcionalnu barijeru protiv migracije potencijalnih



zagađivača. Više puta provedene studije su pokazale da djevičanski PET sloj od približno 25 µm predstavlja učinkovitu funkcionalnu barijeru protiv migracije svih mogućih kontaminanata kapsuliranih u recikliranom PET materijalu pod normalnim uvjetima uporabe za boce bezalkoholnih pića. Stoga bi se najmanje 25 % recikliranog PET materijala moglo koristiti kao unutarnji sloj koji bi se nadalje mogao povećati na bilo koji tehnički izvediv postotak pod uvjetom da svojstva djevičanskog PET-a kao funkcionalne barijere ostanu nepromijenjena. [15]

## **5. Analiza životnog ciklusa**

Procjena životnog ciklusa (LCA) također se može definirati kao sustavni skup postupaka za prikupljanje, ispitivanje ulaza i izlaza materijala kao i energije s pridruženim utjecajem na okoliš koji se mogu izravno pripisati funkcioniranju sustava proizvoda ili usluga tijekom cijelog životnog ciklusa. Plastična boca evoluira kroz nekoliko faza svog života, počevši od ekstrakcije sirovina pa do odlaganja ili recikliranja.

LCA vuče korijene iz 1960-ih, kada su znanstvenici bili zabrinuti zbog brzog iscrpljivanja fosilnih goriva. Nekoliko godina kasnije, studije globalnog modeliranja predviđele su učinke promjena u svijetu stanovništva na potražnju za ograničenim sirovinama i zalihama energetske resursa.[16]

Predviđanja brzog iscrpljivanja fosilnih goriva i posljedične klimatske promjene su potaknule zanimanje za izvođenje detaljnijih energetske proračuna industrijskih procesa.

Godine 1969. Midwest Research Institute (i kasnije, Franklin Associates) pokrenuli su studiju o tvrtki Coca-Cola kako bi utvrdila koja je vrsta boce za piće ima najmanje ispuštanja tvari u okoliš, i postavlja najmanje zahtjeva za sirovinama i energijom. [16] Ovo je bila prva analiza životnog ciklusa plastične boce.

Za ovaj LCA plastične boce trebaju proći će kroz pet (5) faza:

**Faza 1:** Ekstrakcija sirovina - ova faza uključuje sve procese uključene u ekstrakciju resursa iz zemlje. To će uključivati bušenje, pročišćavanje, itd.

**Faza 2:** Proizvodnja - uključuje sve procese u kojima prolaze ekstrahirane sirovine sve do točke da je proizvedena boca kao što je polimerizacija i kalupljenje.

**Faza 3:** Transport i distribucija- Ova faza uključuje transport i distribuciju gotove boce industriji koja će je koristiti.

**Faza 4:** Korištenje proizvoda - ovo je faza u kojoj se proizvod (plastična boca) kupuje i koju koristi krajnji potrošač.

**Faza 5:** Kraj životnog vijeka - ovo je faza u kojoj se boca ili odlaže ili reciklira.

Napomena: postoji posebna interakcija koja povezuje jednu fazu s drugom i između njih se mnogo toga događa uz korištenje energije. Ove interakcije uglavnom imaju CO<sub>2</sub> kao nusprodukt. [16]

## **5.1. Zahtjevi tržišta – recikliranje**

Svake minute u svijetu se kupi milijun proizvoda pakiranih u plastične boce, a broj će porasti dodatnih 20% do 2025., stvarajući ekološku krizu koju neki aktivisti predviđaju uz ozbiljne klimatske promjene. U idealnom slučaju, sve iskorištene plastične boce trebale bi završiti u reciklaži. Ali to naravno nije slučaj i to je glavni nedostatak kod upotrebe plastičnih boca.

PET je materijal koji se može 100% reciklirati koji je zamijenio je PVC 1990-ih. PET je lakša komponenta nego PVC. Težina plastičnih boca za vodu smanjena je za 1/3 korištenjem PET-a. PET se reciklira u nove proizvode ili materijale, poput odjeće, tepiha, industrijskih proizvoda i, naravno, novih plastičnih boca.

Plastične boce prolaze kroz proces recikliranja da bi se zatim ponovno upotrijebile za nove proizvoda. PET se najprije izreže na komadiće, a zatim se čisti i

pretvara se u materijal koji se kasnije koristi za proizvodnju novih proizvoda. Ako se reciklirani materijal koristiti u izradi nove plastične boce, ciklus se nastavlja, ali ovaj put počinje u proizvodnji budući da nema potrebe za vađenjem sirovina.

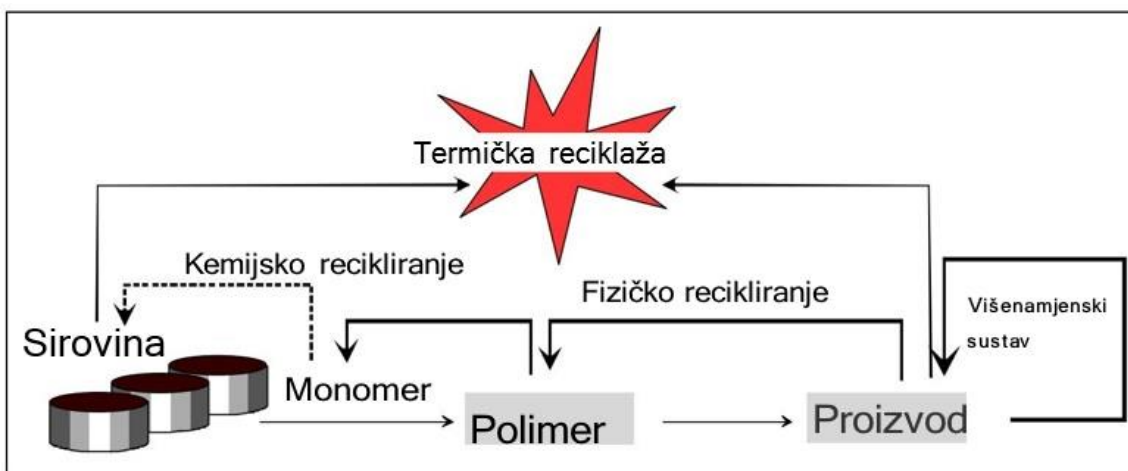
Činjenica o milijardama PET boca na tržištu postavlja pitanje na koji način se uz minimalno onečišćenje okoliša može prevladati problem ambalažnog otpada. Novi materijali se sve više pojavljuju na tržištu te je razmišljanje o načinu reciklaže plastičnog materijala prisutno u razvijanju i lansiranju proizvoda. Iako plastični materijali doprinose samo s oko 4% do 7% težini čvrstog komunalnog otpada, oni se okrivljuju kao glavni prinositelji odlagalištima otpada zbog njihovog značajnog udjela uzrokovanog nepovoljnim omjerom mase i volumena. [17]

PET kao plastični materijal za pakiranje ne stvara izravnu opasnost za okoliš, ali se zbog visoke otpornosti na atmosferske i biološke agense te zbog velikog volumena smatra štetnim materijalom. Godine 1993. Europska unija izradila je Direktivu o ambalaži i ambalažnom otpadu radi zaštite okoliša. Prema ovoj Direktivi 94/62/EZ najmanje 50% masenog udjela ambalažnog otpada mora se reciklirati, dok se najmanje 25% masenih postotaka plastičnih materijala mora reciklirati i najmanje 15% masenog udjela za svaki ambalažni materijal. [18]

Pri gospodarenju s PET ambalažnim otpadom prednost treba dati sprječavanju nastanka ambalažnog otpada u vidu smanjenja količine PET ambalaže. Dodatno, ponovna uporaba PET ambalažnog materijala, recikliranje PET materijala kao i drugi oblici uporabe predstavljaju daljnja temeljna načela gospodarenja otpadom.

S obzirom na utjecaj na okoliš, ponovnu upotrebu i recikliranje PET-a treba informirati javnost i razmotriti sve načine i dostupne tehnologije.

Mogućnosti uporabe PET ambalažnog otpada su sažete na slici 5-1.



Slika 5-1: Mogućnosti uporabe PET ambalažnog materijala

(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: *Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.*)

PET kao plastični ambalažni materijal ima povoljnije karakteristike recikliranja u odnosu na druge plastične ambalažne materijale pod uvjetom da je maksimalni mogući povrat ambalažnog otpada zajamčen opsežnim sustavima prikupljanja.

Švicarska je na primjer do sada zemlja s najvećom stopom uporabe PET ambalažnog otpada još od 90-tih godina, kao što je prikazano u tablici 5-1.

Tablica 5-1: Oporaba otpada od PET ambalaže u Švicarskoj

(izvor: <https://www.petrecycling.ch/de/home>)

| year | total consumption | collection results | collection quote |
|------|-------------------|--------------------|------------------|
| 1991 | 4175 t            | 548 t              | 13 %             |
| 1992 | 6196 t            | 3300 t             | 53 %             |
| 1993 | 8473 t            | 6136 t             | 72 %             |
| 1994 | 13623 t           | 9454 t             | 70 %             |
| 1995 | 17023 t           | 12609 t            | 74 %             |
| 1996 | 18245 t           | 14448 t            | 79 %             |
| 1997 | 21471 t           | 17086 t            | 79.6 %           |
| 1998 | 24081 t           | 19100 t            | 79.1 %           |
| 1999 | 27600 t           | 22700 t            | 82 %             |

## 5.2. Ponovna upotreba i reciklaža PET boca

Oporaba ambalažnog otpada jedan je od glavnih ciljeva EU Direktive 94/62/EEC. Međutim, oporaba PET ambalažnog otpada korisna je i profitabilna, sve dok su dostupna nova tržišta i aplikacije za krajnju upotrebu. Ispunjavanje prisilnog zahtjeva za oporabu od najmanje 15 % PET otpada po težini, stavlja pritisak na pronalaženje tržišnih rješenja za reciklirani PET materijal, posebno u slučaju recikliranja PET materijala koji će imati kontakt s hranom. Reciklirana plastika za izravan kontakt s hranom mora ispunjavati sve zahtjeve odgovarajućih direktiva o kemijskom sastavu i migraciji na isti način kao i čisti (djevičanski) materijali.

Kao što je već prikazano u slici 5-1 recikliranje PET ambalažnog materijala može se izvesti pomoću tri različita pristupa. PET ambalaža može se ponovno upotrijebiti izravno, podvrgnuti fizičkoj upotrebi i ponovnoj preradi, ili podvrgnuti kemijskoj obradi pri čemu se njegove komponente izoliraju i ponovno obrađuju. [19].

Prema dokumentima koje je objavio njemački "Savezni zavod za zaštitu zdravlja potrošača i veterinarstvo" (BgVV) danas raširena nomenklatura i kategorizacija povratnih proizvoda za recikliranje uspostavljeni su kako bi se pružile smjernice za mogućnosti primjene u području pakiranja hrane. Oporavljeni materijali za PET ambalažu mogu se kategorizirati na sljedeći način (BgVV, 1995.):

### a) Ponovno korištenje

Povratni artikli za pakiranje koji se mogu ponovno puniti proizvodom

### b) Fizička obrada

(b1) Primarni materijal za recikliranje (predpotrošački karakter)

(Klasa1) Proizvodni otpad usporediv po kvaliteti s djevičanskim materijalom

(b2) Sekundarni materijal za recikliranje (potrošački karakter)

(Klasa 2) Materijal visoke čistoće gotovo primarne kvalitete zbog kontrole povratnog sustava i potpunog poznavanja prethodne primjene.

(Klasa 3) Materijal niske čistoće bez ikakve kontrole sustava povrata i znanja o prethodnoj primjeni.

### **c ) Kemijska obrada**

Tercijarni reciklažni materijal

## **5.3. Fizička prerada PET ambalažnog otpada**

Fizičku preradu PET ambalažnog otpada možemo podijeliti na primarno i sekundarno recikliranje ovisno o izvoru i sastavu otpada PET ambalaže.

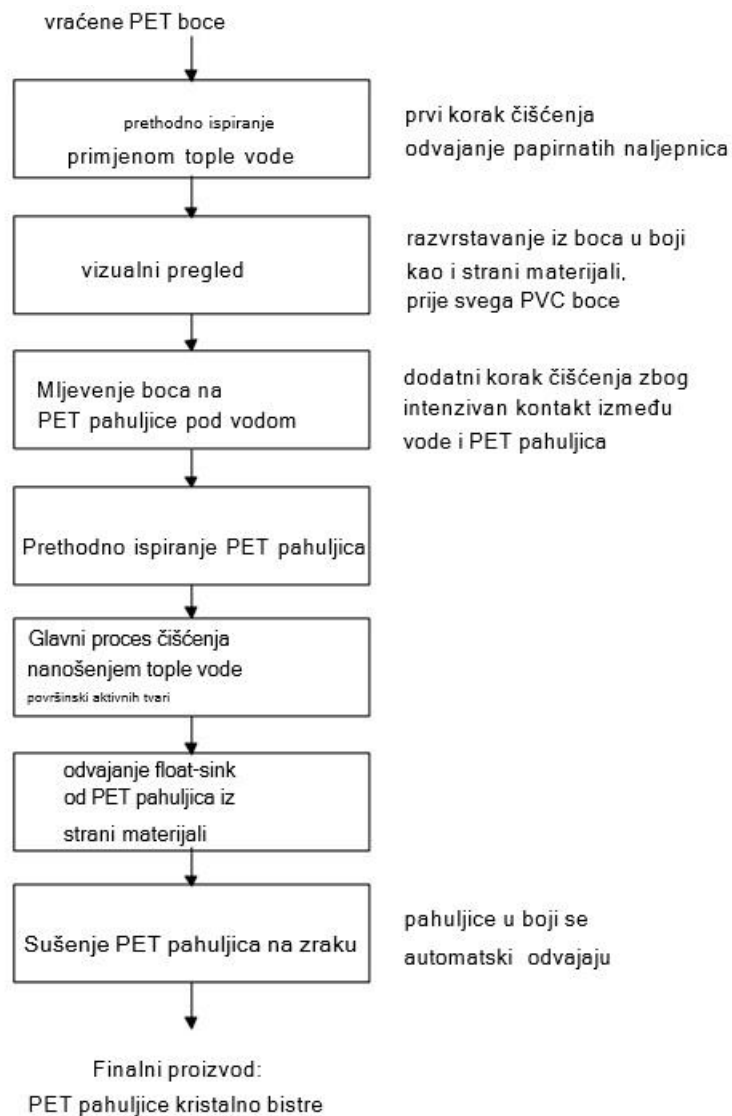
Dok se PET materijali s predpotrošačkim karakterom koriste kao izvor za primarnu reciklažu, sekundarna reciklaža se provodi korištenjem PET-a nakon potrošnje, koji se vraća iz potrošačkih kućanstava različite kvalitete.

Kvaliteta otpada proizvodnje PET-a za primarnu reciklažu usporediva je s izvornim materijalima i sve se više koristi za kemijsku preradu PET-a. Mogućnost lociranja postrojenja za kemijsku reciklažu u proizvodnoj liniji polimera dovela je do činjenice da veliki proizvođači PET-a izravno obnavljaju monomere iz otpadnog PET-a koji nastaje u proizvodnom ciklusu.[20]

Fizička prerada sekundarnih materijala za recikliranje uključuje mljevenje, taljenje i ponovnu preradu otpada od PET ambalaže. Na kvalitetu i sigurnost recikliranog PET otpada nakon konzumacije uvelike utječe kontrola izvora, učinkovito uočavanje mogućih kontaminanata kao i količina nastalih produkata razgradnje tijekom ponovne obrade. Kontrola izvora PET ambalažnog otpada je odlučujuća za korištenje mehanički recikliranog PET-a kao ambalažnog materijala za prehrambene proizvode.

Korištenje mehanički recikliranog PET-a kao materijala za pakiranje hrane uglavnom zahtijeva da se mogući zagađivači učinkovito smanje na razinu koja ne može ugroziti zdravlje ljudi.[20] PET materijali visoke čistoće gotovo primarne kvalitete i potpunog poznavanja prethodne primjene mogu se dobiti zahvaljujući kontroli povratnih sustava za jednosmjerne, odnosno dvosmjerne PET boce.

PET niske čistoće su materijali bez ikakve kontrole sustava povrata i znanja o prethodnoj primjeni a mogu se koristiti samo za neprehrambene proizvode [20]. Cilj ovakvog tipa recikliranja je dobiti materijal u obliku pahuljica što je prikazano na slici 5-2.



Slika 5-2: prerada PET boce u pahuljice

(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: *Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.*)

Uklanjanje papira, ljepila i nečistoća značajan je korak u recikliranju PET boca. Nakon intenzivnog pranja, PET se mora osušiti na manje od 20 ppm vode jer zaostala vlaga uzrokuje hidrolitičku degradaciju tijekom operacija poput ekstruzije ili termoformiranja. Mehanički prerađene PET pahuljice mogu se koristiti za proizvodnju



rezanih vlakana, tekstila, tepiha, termoformiranih kadica za pakiranje za neprehrambenu primjenu, a od nedavno se koriste i u automobilske industriji.[21].

Nadalje, visokokvalitetne PET pahuljice mogu se mehanički reciklirati u kristalizirane PET granule za neprehrambenu i u posebnim slučajevima za primjenu prilikom pakiranja hrane.

#### **5.4 Kemijska prerada PET-a nakon korištenja**

Velika prednost kemijskog (tercijarnog) recikliranja je potpuna ili djelomična depolimerizacija koja omogućuje da se bilo koja onečišćenja vezana na polimerni lanac mogu ukloniti pročišćavanjem. Reakcije koje se koriste u recikliranju PET-a su glikoliza, metanoliza i hidroliza korištenjem etilen glikola, metanola kao i vode. Nakon depolimerizacije, monomeri se pročišćavaju i ponovno polimeriziraju s etilen glikolom kako bi se ponovno dobio djevičanski PET. Međutim, kemijski reciklirani PET uglavnom se može koristiti u kontaktu s hranom, ali samo ako je ekonomski poticajan i nije skuplji od djevičanskog PET-a.[22]

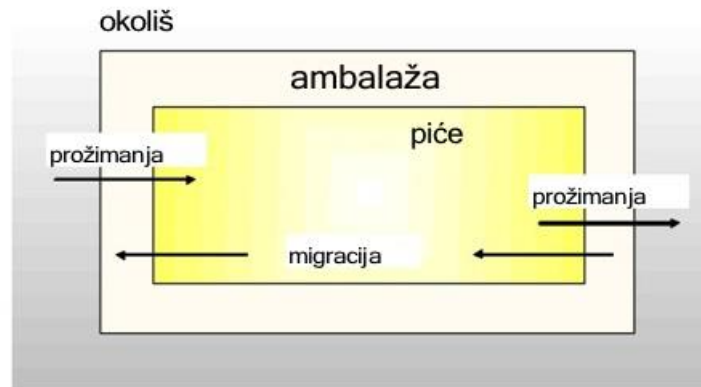
### **6. Migracije kod pakirane hrane**

Kako bi ispunili niz funkcija, plastični materijali za pakiranje u većini slučajeva dolaze u izravan kontakt s hranom. Zbog toga su interakcije izravnog kontakta između plastične ambalaže i hrane, može doći i tijekom često dugog vremena skladištenja. Pojam „interakcija“ može se sažeti kao prijenos tvari iz ambalaže i okoline u pakiranu hranu kao i u suprotnom smjeru. [22]

Interakcije koje se mogu dogoditi u sustavu pakiranja dijele se na procese permeacije i migracije kao što je prikazano u slici 6-1.

Permeacija znači prijenos tvari kroz materijal za pakiranje.

Migracija s druge strane označava transport tvari iz plastične ambalaže u hranu, kao i obrnuto. Iako je poznato da PET ima veliku otpornost na apsorpciju i desorpciju „tvari“ u usporedbi s ostalim plastičnim ambalažnim materijalima potrebno je napomenuti da ambalaža nije potpuno inertna.



*Slika 6-1: Osnove utjecaja ambalaže*

*(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.)*

Prijenos mase pokretnih tvari, posebice niskomolekularnih spojeva iz plastičnog materijala u pakiranu hranu posljedica je difuzijskih procesa u polimeru i može se opisati Fickovim prvim i drugim zakonom.

U prvom koraku spojevi mogu migrirati u hranu zbog difuzije graničnog područja. Kao rezultat ovog prijenosa mase osiromašene regije niske molekularne tvari nastaju na površini plastičnog materijala. Ove površine s niže koncentriranim mobilnim spojevima izjednačene su termičkim djelovanjem uklanjanja tvari iz dubljih slojeva plastike. [22]

Područje kontakta s hranom plastičnog materijala je stalna polazna regija za migraciju plastičnih spojeva. Potencijal migracije plastičnog materijala ovisi o nekoliko parametara. Početna koncentracija mobilnih spojeva u plastičnom materijalu

proporcionalna je količini koja migrira u hranu, stoga fizikalna i kemijska svojstva polimernih materijala kao i kemijske karakteristike komponenti od velike su važnosti. [22]

Na migracijski potencijal također može utjecati proizvodnja i tehnika u obliku morfoloških svojstava poput kristalnosti, površinske poroznosti ili debljine stijenke. Intenzitet interakcije između pakiranja i hrane također ovisi o sastavu i teksturi pakirane hrane. Konačno, utjecaj vremena kontakta i temperature skladištenja u ne treba izostaviti. [21]

Mehanizam migracija za polimere također uključuje obično „otapanje“ tvari i punjenje „rupa“. Pri niskim koncentracijama migranti su kvazi-kemijski vezani ili imobilizirani unutar polimera, a ne fizički zarobljeni.

Sigurna uporaba PET-a kao materijala za pakiranje hrane povezana je sa stupnjem do kojeg PET komponente migriraju u hranu, kao i sa toksikološkim svojstva materijala. Tvari koje mogu migrirati iz djevičanskog PET-a boce mogu se odrediti rutinski jer su dobro definirane i ograničene ali i sažete u takozvanoj pozitivnoj listi. Međutim, PET boce koje se ponovno pune i PET boce koji se sastoje od recikliranih materijala mogu sadržavati nebrojene i nepoznate onečišćivače zbog zloupotrebe potrošača.

## **7. Proizvodnja PET predoblika u tvornici ALPLA, Sveta Nedjelja**

Alpla d.o.o. iz Svete Nedelje je dio Alpla obitelji koja je svjetski lider u proizvodnji PET predoblika. Sjedište ove multinacionalne kompanije je u Austriji (Hard), te je generacijski u stopostotnom obiteljskom vlasništvu. Veličinu ove

kompanije mogli bi prikazati činjenicama da je u njoj zaposleno 22 100 radnika, ima 177 proizvodnih pogona u svijetu tj. u 45 zemalja. Posluje od 1955. godine.

Kao praktični dio bit će prikazana proizvodnja 16 gramskih predoblika na 72 kalupna gnijezda bijele boje na stroju Husky Hypet 400. Predoblik prikazan na slici 7-1 će kupac (u konkretnom slučaju mljekara) napuhati u bocu od 200ml (tekući jogurt).



*Slika 7-1: Predoblik*

*(Izvor: Autor)*

Proizvodnja je dvostupanjska što znači da Alpla tvornica proizvodi predoblike i takve ih dostavlja kupcu koji će izvršiti drugu fazu tj. puhanje u boce prije punjenja proizvoda.

Proizvodnju bi mogli prikazati najjednostavnije u 5 koraka:

Dobava PET granulata

Sušenje i zagrijavanje granulata

Dodavanje bojila

Injekcijsko brizganje

## Pakiranje proizvoda i isporuka kupcu

PET kao sirovina odnosno materijal u obliku granulata u tvornicu se isporučuje pakiran u vreće (bigbag) mase 1000 do 1250 kg. Granulat se viličarima preko pumpne stanice upumpava u silose koji služe kao skladište materijala. Kapaciteti silosa su 2 x150t prikazani na slici 7-2.



Slika 7-2: Silosi sirovine

*(Izvor: Autor)*

Pumpe odnosno turbo puhala preko cjevovoda koji su pod zemljom iz silosa dopremaju PET materijal do sušača. Sušač materijala, prikazan na slici 7-3 je sastavni dio linije proizvodnje što znači da svaki stroj za brizganje posjeduje vlastiti sušač materijala. Kapacitet sušača je 2200 do 5000kg materijala što je dovoljno za kontinuiranu proizvodnju odnosno stabilne parametre pripremljenog materijala za rad 24 sata i 7 dana u tjednu. Regulirana je zadana razina napunjenosti sušača koja je uvijek konstantna kroz proizvodnju. Sušač se sastoji od silosa tj. spremnika materijala i uređaja

za sušenje koji uz pomoć električnih grijača, ventilatora i silikagela zagrijava materijal i smanjuje vlagu do dozvoljenih 30 ppm vlage i temperaturu od 170 do 180°C.



*Slika 7-3: Sušać materijala*

*(Izvor: <https://weima.com/en/compacting/packaging/>)*

Kako je samo jedna vrsta PET materijala u silosu često dolazimo do potrebe da se čisti (djevičanski) PET materijal miješa s drugim vrstama PET-a odnosno R-PET-a tj. recikliranog materijala ovisnosti o zahtjevima kupca tj. proizvoda. Na isti način u određenom postotku može se koristiti i tkz. mljevenac što je ustvari mljeveni škart iz proizvodnje u obliku listića do 5 mm. Propisano pravilo je korištenje do 100% R-PET-a i mješanje do 5% mljevenca.



*Slika 7-4: Uređaj za mješanje više materijala*

*(Izvor: <https://www.tschitter.com/>)*

Kako bi smjesa materijala bila konstantna i ujednačena umješavanje se vrši preko automatiziranog uređaja za mješanje s vagom tkz. Tschitter-a prikazan na slici 7-4, koji može pripremiti smjesu kao kombinaciju i do 5 različitih materijala ovisno o zahtjevima proizvoda. Tako pripremljen materijal ulazi kroz otvor na ekstruderu stroja za injekcijsko brizganje koji zagrijava kroz različite temperaturne zone (280 do 300°C) električnim grijačima te sabija i miješa vijkom ekstrudera.

Ako proizvodimo predoblik u boji ili proizvod zahtjeva posebne dodatke, potrebno je uređajem za doziranje boje umiješati boju u materijal neposredno prije ulaska u ekstruder. Doziranje boje se obavlja uređajem koji je programiran na određeni postotak dodavanja boje i u određenom vremenskom periodu koji ovisi o samom vremenskom ciklusu potrebno za izradu jednog seta od 72 komada predoblika. Uređaj za dodavanje tekuće boje prikazan je na slici 7-5.



*Slika 7-5: Uređaj za doziranje tekuće boje*  
(Izvor: <https://repi.com/en/polyurethanes/products/additives/>)



*Slika 7-6: Stroj za injekcijsko brizganje*  
(Izvor: <https://www.husky.co/en/solutions/systems/>)



U stroju za injekcijsko brizganje koji je prikazan na slici 7-6, dolazi do zatvaranje alata koji je sastoji iz dva dijela. Prvi dio su ustvari kalupne šupljine tkz. gnijeza koja u sebi imaju otvor za brizganje zatvoren iglama koji ga otvara u trenutku brizganja i zatvara nakon brizganja. Brizganje se vrši snažnim hidrauličkim potiskom. Kalupi, prikazan na slici 7-7, u sebi imaju i spiralni sistem kanala kojim prolazi voda za hlađenje temperature 8 do 11°C.



*Slika 7-7: Kalup za injekcijsko brizganje*

*(Izvor: Autor)*

Kada je predoblik formiran i ohlađen na manje od 60°C, alat se otvara i uz dodatno hlađenje na tkz. trnovima alata, prilazi robotska ruka s šupljinama u koju izbacivači pneumatski guraju predobljke na dodatno hlađenje i ispuštanje na transportnu traku odnosno softdrop. Transportna traka elektro motorima prenosi predobljke do prethodno pripremljenih kartonskih kutija ili metalnih kontejnera. Kutije prikazane na slici 7-8. Punjenje je konstruirano tako da je uvijek jedna prazna kutija spremna za unaprijed zadan broj komada u pakiranju. Zbog uštede prostora moguće je postaviti program vibriranja tokom punjenja.



*Slika 7-8: Punjenje predoblika u kartonske kutije*

*(Izvor: Autor)*

Tako napunjene kutije se zatvaraju kartonskim poklopcem, izrađuje se deklaracija s bar kodom, koje se mogu omatati automatizirano strech folijom i slažu u skladište gotove robe, vidljivi na slici 7-9, do isporuke.



*Slika 7-9: Regalno skladište gotove robe*

*(Izvor: <https://itsupplychain.com/renovotecs-life-after-brexit-warehouse-consulting-service-deploying-technology-to-replace-people/>)*

## 7.1. Kontrola gotovog proizvoda

Proizvedeni predoblici se kontroliraju na početku i tokom proizvodnje u razmaku od jednog sata. Najvažnija metoda analize je vizualna, kojom se uočavaju nepravilnosti poput nedostatka materijala (najčešće u području navoja), pojave „pipaca“ koji prilikom puhanja mogu ometati ispravnu proizvodnju boce. Česte su i pojave stranih kontaminanata u obliku obojanih točkica u stjenci predoblika. Nečistoće mogu dospjeti u materijal nepropisnim rukovanjem prilikom manipulacije materijala kao što je npr. punjenje silosa. Vizualno se može kontrolirati i sama boja predoblika i to usporednom metodom prema unaprijed izrađenom uzorku koji je potvrđen od strane naručitelja.

Uz vizualnu kontrolu rade se i instrumentalne metode koje obavlja odjel kontrole kvalitete koji je nužan pri ovakvom načinu proizvodnje.

Vrši se kontrola boje predoblika na spektrofotometru, koji analizira propuštanje svjetla.

Uređaj AA analyser prikazan na slici 7-10, zagrijavanjem uzorka daje nam rezultat o prisutnosti acetaldehida čije je dozvoljeno prisustvo propisano.



*Slika 7-10: Uređaj za mjerenje acetaldehida u predobliku  
(Izvor: <https://spectraservices.com/category/spectrophotometers.html>)*

Sam materijal za proizvodnju predoblika se svaka četiri sata analizira uređajem hydro tracer, prikazan na slici 7-12, koji nam daje informaciju o prisutnosti vlage izražen u ppm.



*Slika 7-12: Uređaj za mjerenje vlage u materijalu (Izvor: <https://www.tiniusolsen.com/product/hydrotracer-moisture-analyzer/>)*

Gotova serija predoblika (72 ili 48 komada, ovisno o broju kalupa) prilikom početka proizvodnje i svaka 24 sata u laboratoriju se važe radi provjere odstupanja u masi, kao i mjerenje debljine stjenke i samog dna kuglicom u više točaka.

## 8. Zaključak

Danas postoji veliki izbor plastičnih materijala za pakiranje prehrambenih proizvoda. Ovisno o karakterističnim svojstvima namirnica i zahtjevima njihove kvalitete, plastična pakiranja mogu se specifično i namjenski dizajnirati. Proizvodnja PET boce koja je postala dio svakodnevice, te se uvukla u naše živote, nije jednostavna. Krajnji potrošači nisu svjesni potrebnog kompliciranog postupka proizvodnje materijala iz sirove nafte do brizganja u ekstruderima, puhanja i punjenja.

Trenutno najpopularniji plastični materijal za pakiranje tekućih namirnica svakako je polietilen tereftalat. U prošlosti su karakteristična svojstva PET-a, poput manje težine, dovela do toga da su staklene boce sve više zamjenjivane upravo PET bocama. Prednosti nisu samo s aspekta pakiranja, već i s aspekta okoliša. Godine 1993., Europska unija izradila je Direktivu o ambalaži i ambalažnom otpadu radi zaštite okoliša.

Prema utjecaju na okoliš, PET se zbog svog velikog volumena i visoke otpornosti na atmosferske i biološke agense smatra štetnim materijalom. Zbog toga se PET ambalažnim otpadom danas ponajprije gospodari u obliku sustava ponovne uporabe ili postrojenja za recikliranje.

U sustavu ponovne uporabe, snaga i robusnost PET-a jedan je od razloga zašto PET boce za piće mogu postići visoke stope cirkulacije i do 15 ciklusa između punionica i potrošača. Međutim, korištenje robusnog i izdržljivog materijala poput PET-a ne može isključiti činjenicu da se tijekom životnog vijeka PET boce mogu dogoditi promjene u materijalu.

Nadalje, zbog izravnog kontakta pića i PET boca, tijekom često dugog skladištenja, mogu se dogoditi procesi migracije. Pritom je od velike važnosti aspekt da postupanje potrošača s PET bocama za piće ostaje nepoznanica prilikom vraćanja PET boca. PET boca je trenutno najraširenije ambalažno sredstvo s razlogom. Raširena upotreba uvelike olakšava svakodnevni život u razvijenom svijetu, a svakako olakšava život i u nerazvijenim zemljama s nedostatkom vode. PET plastične boce imaju mnoge

prednosti, ne samo za proizvode koje se skladište, već i za potrošače i okoliš. Neke od ovih prednosti uključuju uštedu energije i fosilnih goriva u usporedbi sa staklenom ambalažom.

PET je plastika kojoj se najviše vjeruje za izravni kontakt, posebno za pakiranje pića i hrane. Mnogo je razloga zašto ga toliko mnogo tvrtki i marki koristi. Velika prednost je uštede energije prilikom proizvodnje u dvofaznom procesu, posebice na uštedama u transportu ako uspoređujemo veličinu predoblika i napuhane boce. Čvrstoća i fleksibilnost PET-a usporedivi su sa staklom, ali je jeftiniji za proizvodnju i transport prije i nakon punjenja u boce. PET boce su svuda oko nas i nema trenutno bolje i isplativije tehnologije pakiranja tekućina. To bi svi morali prihvatiti. Prednosti PET ambalaže su daleko veće od njenih nedostataka, a s aspekta zaštite okoliša potrebno je samo ispravno postupanje s otpadom koji nam mora biti sirovina, a ne smeće i globalni problem.



IZJAVA O AUTORSTVU  
I  
SUGLASNOST ZA JAVNU OBJAVU

Završni/diplomski rad isključivo je autorsko djelo studenta koji je isti izradio te student odgovara za istinitost, izvornost i ispravnost teksta rada. U radu se ne smiju koristiti dijelovi tuđih radova (knjiga, članaka, doktorskih disertacija, magistarskih radova, izvora s interneta, i drugih izvora) bez navođenja izvora i autora navedenih radova. Svi dijelovi tuđih radova moraju biti pravilno navedeni i citirani. Dijelovi tuđih radova koji nisu pravilno citirani, smatraju se plagijatom, odnosno nezakonitim prisvajanjem tuđeg znanstvenog ili stručnoga rada. Sukladno navedenom studenti su dužni potpisati izjavu o autorstvu rada.

Ja, MARIO RAVANČIĆ (ime i prezime) pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor/ica završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom POSTUPAK PROIZVODNJE PET AMBALAŽE (upisati naslov) te da u navedenom radu nisu na nedozvoljeni način (bez pravilnog citiranja) korišteni dijelovi tuđih radova.

Student/ica:  
(upisati ime i prezime)

Mario Ravančić  
(vlastoručni potpis)

Sukladno Zakonu o znanstvenoj djelatnosti i visokom obrazovanju završne/diplomske radove sveučilišta su dužna trajno objaviti na javnoj internetskoj bazi sveučilišne knjižnice u sastavu sveučilišta te kopirati u javnu internetsku bazu završnih/diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice. Završni radovi istovrsnih umjetničkih studija koji se realiziraju kroz umjetnička ostvarenja objavljuju se na odgovarajući način.

Ja, MARIO RAVANČIĆ (ime i prezime) neopozivo izjavljujem da sam suglasan/na s javnom objavom završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom POSTUPAK PROIZVODNJE PET AMBALAŽE (upisati naslov) čiji sam autor/ica.

Student/ica:  
(upisati ime i prezime)

Mario Ravančić

## 9. Literatura:

- [1] BRODY, Aaron L. ; KENNETH, Marsh S.: The Wiley Encyclopaedia of Packaging Technology. New York, USA : J. Wiley and Sons, 1997, stranica: 742 - 745
- [2] BOTTENBRUCH, Ludwig (Hrsg.); BINSACK, R.: Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München : Carl Hanser Verlag, 1992.
- [3]. BESNOIN, J. M.; CHOI, K. Y.: Identification and Characterization of Reaction Byproducts in the Polymerisation of Polyethylene Terephthalate. In: Journal of Macromolecular Science - Rev. Macromol. Chem. Phys. 29 (1989), No. 1, stranica: 55 - 81
- [4] CHEN, Jong-Wu; CHEN, Leo-Wang: The Kinetics of Diethylene Glycol Formation in the Preparation of Polyethylene Terephthalate. In: Journal of Polymer Science, New York, (1998), No. 17, stranica: 3073 - 3080
- [6] JABARIN, S. A.; LOFGREN, E. A.: Thermal Stability of Polyethylene Terephthalate. In: Polymer Engineering and Science 24 (1984), stranica: 1056 - 1063
- [7]. SCHAUL, Jerome S.: Drying and Injection Moulding PET for Beverage Bottle Prefoms. In: Polym. - Plast. Technol. Eng. 16 (1981), stranica: 209 - 230
- [8] SCHRAMM, K.; SÜDDEUTSCHES KUNSTSTOFF ZENTRUM SKZ (Veranst.): Stand der Spritzgießtechnik bei der Herstellung von Vorformlingen (Tagungshandbuch Zukunft der Getränke- und Lebensmittelverpackung in Polyesterflaschen (PET)). Würzburg : SKZ, 1996
- [9]. LERCHE, F.; SÜDDEUTSCHES KUNSTSTOFF ZENTRUM SKZ (Veranst.): Streckblasmaschinen für hohen Kundennutzen (Tagungshandbuch Zukunft der Getränke- und Lebensmittelverpackung in Polyesterflaschen (PET)). Würzburg : SKZ, 1996.



- [10] DOMININGHAUS, Hans: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. Berlin : Springer, 1998, stranica: 753 - 795
- [11] APPEL, O.: Barriere-Eigenschaften von PET- und PEN-Flaschen : Getränkeflaschen mit verbesserter CO<sub>2</sub>-Barriere. In: Kunststoffe 86 (1996), stranica: 650 - 654
- [12] WIRSIG, G.: Sag niemals nie zu PET. In: Neue Verpackung (1998), stranica: 34 – 40.
- [13] HERTLEIN, J.; BORNAROVA, K.; WEISSER, H.: Eignung von Kunststoffflaschen für die Bierabfüllung. In: Brauwelt (1997), stranica: 860 – 863
- [14] ILSI EUROPE REPORT SERIES: Packing materials I. polyethyethylene terephthalate (PET) for food packing applications (2000.)
- [15] FRANZ, Roland; HUBER, Monika; PIRINGER, Otto G.; DAMANT, Andrew; JICKELLS, Sue M.; CASTLE, Laurence: Study of Functional Barrier Properties of Multilyer Recycled Poly(ethylene terephthalate) Bottles for Soft Drinks. In: Journal of Agricultural and Food Chemistry 44 (1996.), No. 3, stranica: 892 - 897
- [16] DAVID W. BROOKS; GEOFF A. GILES: PET Packaging Technology, Corporate Technologies Crown Cork & Seal Oxford (2002.)
- [17] MILTZ, J.; RAM, A.; NIR, M. M.: Prospects for application of post-consumer used plastics in food packaging. In: Food Additives and Contaminants, 14 (1997), BR. 6 - 7, stranica: 649 - 659
- [19] HUBER, Monika; FRANZ, Roland: Studies on Contamination of Post Consumer Plastics from Controlled Resources for Recycling into Food Packaging Applications. In: Deutsche Lebensmittel-Rundschau 93 (1997), BR. 10, stranica: 328 - 331
- [20] PASZUN, Daniel; SPYCHAJ, Tadeusz: Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). In: Industrial and Engineering Chemistry Research 36 (1997), BR. 4, stranica: 1373 - 1383

[21] SCHEIRS, John (Hrsg.): Polymer recycling - science, technology and applications. New York : John Wileys and Sons, (1998)

### **Popis slika:**

*Slika 2-1 Ravnotežna reakcija procesa izmjene poliestera (Izvor: ILSI EUROPE REPORT SERIES: Packing materials1. polyethylene terephthalate (PET) for food packing applications, 2000.)*

*Slika 3-1 Prikaz procesa injekcijskog brizganja  
(Izvor: <https://www.pngwing.com/en/free-png-klrjc>)*

*Slika 3-2: Prikaz puhanja u kalupu  
(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.)*

*Slika 4-1: Kristalizacija polietilen tereftalata  
(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.)*

*Slika 4-2: Morfološka struktura polukristaliziranih, orijentiranih lanaca  
(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.)*

*Slika 4-3: Shematska struktura višeslojne PET boce  
(Izvor: BOTTENBRUCH, Ludwig, BINSACK, R.: Technische Thermoplaste : Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester. München, 1992.)*

*Slika 5-1: Mogućnosti uporabe PET ambalažnog materijala  
(Izvor: DAVID W. BROOKS; GEOFF A. GILES: PET Packaging Technology, Corporate Technologies Crown Cork & Seal Oxford, 2002.)*

*Slika 5-2: Prerada PET boce u pahuljice*

*(Izvor: ILSI EUROPE REPORT SERIES: Packing materials, polyethyethylene terephthalate (PET) for food packing applications, 2000.)*

*Slika 6-1: Osnove utjecaja ambalaže*

*(izvor: ILSI EUROPE REPORT SERIES: Packing materials, polyethyethylene terephthalate (PET) for food packing applications, 2000.)*

*Slika 7-1: Predoblik – 16grama*

*(Izvor: Autor)*

*Slika 7-2: Silosi sirovine*

*(Izvor: Autor)*

*Slika 7-3: Sušać materijala*

*(Izvor: <https://weima.com/en/compacting/packaging/>)*

*Slika 7-4: Uređaj za mješanje više materijala*

*(Izvor: <https://www.tschritter.com/>)*

*Slika 7-5: Uređaj za doziranje tekuće boje*

*(Izvor: <https://repi.com/en/polyurethanes/products/additives/>)*

*Slika 7-6: Stroj za injekcijsko brizganje*

*(Izvor: <https://www.husky.co/en/solutions/systems/>)*

*Slika 7-7: Kalup za injekcijsko brizganje*

*(Izvor: Autor)*

*Slika 7-8: Punjenje predoblika u kartonske kutije*

*(Izvor: Autor)*

*Slika 7-9: Regalno skladište gotove robe*

*(Izvor: <https://itsupplychain.com/renovotecs-life-after-brexite-warehouse-consulting-service-deploying-technology-to-replace-people/>)*

*Slika 7-10: Uređaj za mjerenje acetaldehida u predobliku*

(Izvor: <https://neofyton.com/wp-content/uploads/2019/10/Piovan-PETes-AA-Analyzer.pdf>)

*Slika 7-12: Uređaj za mjerenje vlage u materijalu*

(Izvor: <https://www.tiniusolsen.com/product/hydrotracer-moisture-analyzer/>)

## **Popis tablica:**

*Tablica 3-1: Faze proizvodnje PET posuda za piće (izvor: ILSI EUROPE REPORT SERIES: Packing materials, polyethylene terephthalate (PET) for food packing applications, 2000.)*

*Tablica 3-2: Prikaz kritičnih greški*

(Izvor: *alpla-interne upute*)

*Tablica 4-1: Karakterizacija PET boca na tržištu*

(izvor: JABARIN, S. A.; LOFGREN, E. A.: *Thermal Stability of Polyethylene Terephthalate. In: Polymer Engineering and Science*)

*Tablica 4-2: Područja primjene i uvjeti za vruće punjenje*

(Izvor: APPEL, O.: *Barriere-Eigenschaften von PET- und PEN-Flaschen : Getränkeflaschen mit verbesserter CO2-Barriere, Kunststoffe 1996.*)

*Tablica 4-3: Podaci o permeaciji različitih PET materijala*

(Izvor: HERTLEIN, J.; BORNAROVA, K.; WEISSER, H.: *Eignung von Kunststoffflaschen für die Bierabfüllung, Brauwelt 1997.*)

*Tablica 5-1: Oporaba otpada PET ambalaže u Švicarskoj*

(izvor: <https://www.petrecycling.ch/de/home>)

3.6%

PlagScan by Turnitin Results of plagiarism analysis from 09/05/2022, 11:19 PM  
postupak proizvodnje PET ambalaže Mario\_Ravančić\_final.docx

Date: 09/05/2022, 11:11 PM

\* All sources 7 | Internet sources 7

- [0] [www.thevespiary.org/rhodium/Rhodium/Vespiary/talk/files/5199-palzer9490.pdf](http://www.thevespiary.org/rhodium/Rhodium/Vespiary/talk/files/5199-palzer9490.pdf)  
2.8% 30 matches
- [1] [depositonce.tu-berlin.de/bitstream/11303/2903/1/Dokument\\_18.pdf](http://depositonce.tu-berlin.de/bitstream/11303/2903/1/Dokument_18.pdf)  
1.2% 11 matches
- [2] [travelsdocbox.com/Eastern\\_Europe/97562774-Sveuciliste-u-zagrebu-fakultet-strojarsstva-i-brodogradnje-primjena-poli-etilen-tereftalata-za-pakir](http://travelsdocbox.com/Eastern_Europe/97562774-Sveuciliste-u-zagrebu-fakultet-strojarsstva-i-brodogradnje-primjena-poli-etilen-tereftalata-za-pakir)  
0.5% 6 matches  
2 documents with identical matches
- [5] [repositorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit:587/datastream/PDF/view](http://repositorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit:587/datastream/PDF/view)  
0.3% 3 matches  
1 documents with identical matches
- [7] [nardus.mpn.gov.rs/bitstream/handle/123456789/18406/Disertacija.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://nardus.mpn.gov.rs/bitstream/handle/123456789/18406/Disertacija.pdf?sequence=1&isAllowed=y)  
0.2% 3 matches
- [8] [repositorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos:320/datastream/PDF/view](http://repositorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos:320/datastream/PDF/view)  
0.1% 1 matches
- [9] [www.academia.edu/9367267/The\\_kinetics\\_of\\_diethylene\\_glycol\\_formation\\_from\\_bis\\_hydroxyethyl\\_terephthalate\\_with\\_antimony\\_catalyst\\_in\\_t](http://www.academia.edu/9367267/The_kinetics_of_diethylene_glycol_formation_from_bis_hydroxyethyl_terephthalate_with_antimony_catalyst_in_t)  
0.1% 1 matches

59 pages, 8879 words

PlagLevel: 3.6% selected / 3.6% overall

39 matches from 10 sources, of which 10 are online sources.

#### Settings

Data policy: *Compare with web sources, Check against organization repository, Check against the Plagiarism Prevention Pool*

Sensitivity: *Medium*

Bibliography: *Consider text*

Citation detection: *Reduce PlagLevel*