Prerada i ispitivanje mehaničkih svojstava recikliranih polietilenskih filmova

Režek, Ana Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:840229

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ana Marija Režek

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Dr. sc. Ana Pilipović, dipl. ing.

Student:

Ana Marija Režek

Zagreb, 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Ani Pilipović na pomoći, idejama, angažmanu i stručnosti prilikom izrade rada.

Veliko hvala mr. sc. Maji Rujnić Havstad na pomoći, stručnosti i savjetima prilikom izrade rada i provedbe eksperimentalnog dijela.

Zahvaljujem i tvrtki Optiplast d.o.o. na pomoći oko eksperimentalnog dijela.

Velika hvala mojim roditeljima na pomoći, strpljenju i podršci koju su mi pružili tijekom studija.

Zahvaljujem prijateljima, dečku i ostalim meni bliskim osobama na podršci i pomoći.

Ana Marija Režek

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **ANA MARIJA REŽEK** Mat. br.: 0035202398

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Prerada i ispitivanje mehaničkih svojstava recikliranih polietilenskih filmova**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Production and testing of mechanical properties of recycled polyethylene films**

Opis zadatka:

Već je odavno poznato da svaki proizvod utječe na okoliš, neovisno o tome od kojeg materijala je načinjen. Taj utjecaj ovisi o različitim čimbenicima tijekom proizvodnje sirovina, proizvodnje tvorevina, uporabe proizvoda, pa sve do njegova konačnog zbrinjavanja. Brojne procjene životnog ciklusa vrećica za kupovinu pokazale su da je najbolje rješenje polietilenska vrećica koja se više puta iskoristi i koja na kraju završi kao vrećica za smeće. Nažalost, plastične vrećice su postale simbolom današnje potrošačke kulture, a pogled javnosti nije uperen na neprimjereno ponašanje potrošača, već na materijal od kojih su najčešće načinjene - polietilen visoke ili niske gustoće. Polietilen se vrlo lagano može reciklirati, što se uspješno i radi. Svaki pogon za proizvodnju polietilenskih filmova i folija ujedno i reciklira svoj proizvodni otpad.

U radu je potrebno obraditi područje proizvodnje i primjene polietilenskih filmova i folija te opisati moguće načine njihove oporabe, s posebnim naglaskom na mehaničko recikliranje. Također je potrebno ispitati mehanička svojstva polietilenskih folija s različitim udjelima reciklata.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
24. rujna 2020.

Rok predaje rada:
26. studenog 2020.

Predviđeni datum obrane:
30. studenog do 4. prosinca 2020.

Zadatak zadao:
doc. dr. sc. Ana Pilipović

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA III
POPIS TABLICA V
POPIS KRATICA VII
POPIS OZNAKA VIII
SAŽETAK X
SUMMARY XI
1. UVOD 1
2. POLIETILENI 2
2.1. Proizvodnja polietilena 2
2.1.1. Proizvodnja polietilena pri visokim tlakovima 2
2.1.1.1. Autoklavni reaktor 3
2.1.1.2. Cijevni reaktor 3
2.1.2. Proizvodnja polietilena pri niskim tlakovima 4
2.1.2.1. Zieglerov postupak 4
2.1.2.2. Philipsov postupak 5
2.2. Vrste polietilena 5
2.2.1. Polietilen niske gustoće 7
2.2.2. Linearni polietilen niske gustoće 7
2.2.3. Polietilen visoke gustoće 7
2.2.4. Polietilen ultravisoke molekulne mase 8
2.2.5. Polietilen srednje gustoće 8
2.2.6. Polietilen vrlo niske molekulne mase 8
2.2.7. Polietilen ultra niske gustoće 8
2.2.8. Metalocenski polietilen 9
2.2.9. Umreženi polietilen 9
2.3. Usporedba svojstava polietilena 9
2.4. Primjena polietilena 10
2.4.1. Primjena polietilena u ambalaži 12
2.5. Tržište polietilena 14
3. PROIZVODNJA POLIETILENSKIH FILMOVA I FOLIJA 15
3.1. Ekstrudiranje ravnih filmova i folija 15
3.2. Ekstrudiranje crijevnih filmova i folija 16
3.2.1 Dijelovi linije za ekstrudiranje crijevnog filma 19
3.2.1.1. Lijevak 20
3.2.1.2. Kućište 20
3.2.1.3. Pužni vijak 20
3.2.1.4. Cilindar 22
3.2.1.5. Pogon i prigon 22
3.2.1.6. Grijala i hladila 22
3.2.1.7. Sita i cjedilo 23
3.2.1.8. Glava ekstrudera 23
3.2.1.9. Alat23
3.2.1.10. Izvlačilo 23

3.2.1.11. Uređaj za hlađenje crijevnog filma 23
3.2.1.12. Elementi za vođenje ekstrudiranog crijevnog filma 24
3.3. Koekstrudiranje filmova i folija 24
3.3.1. Dijelovi sustava za koekstrudiranje 24
3.3.1.1. Adapter 24
3.3.1.2. Dovodni blokovi 26
3.3.1.3. Alat 26
3.4. Izrada vrećica 27
3.4.1 Proizvodnja polietilenskih vrećica na primjeru tvrtke Optiplast d.o.o. 28
4. PROBLEM PLASTIČNOG OTPADA I UTJECAJA NA OKOLIŠ 33
4.1. Gospodarenje otpadom 33
4.1.1. Vrste otpada 35
4.2. Direktive Europske unije o plastičnom otpadu 36
4.3. Mogućnost zamjene polietilenskih vrećica 38
4.3.1. Biorazgradive vrećice 39
4.3.2. Papirnate vrećice 39
4.3.3. Oksorazgradive vrećice 39
4.3.4. Ostale alternativne zamjene 40
4.3.2. LCA analiza i usporedba različitih vrsta vrećica 41
5. MOGUĆNOST OPORABE POLIETILENSKIH FILMOVA I FOLIJA 46
5.1. Energijska oporaba 46
5.2. Kemijska oporaba 47
5.3. Mehaničko recikliranje 49
5.3.1. Primarno recikliranje 50
5.3.1.1. Toplinsko-mehanička razgradnja polimera 51
5.3.2. Sekundarno recikliranje 51
6. MEHANIČKA SVOJSTVA 58
6.1. Čvrstoća 58
6.2. Relaksacijska svojstva 60
6.2.1. Relaksacijska naprezanja 60
6.3. Žilavost 61
7. EKSPERIMENTALNI DIO 63
7.1. Ispitivani materijali 63
7.2. Ispitivanje rastezanjem polietilenskih filmova s različitim udjelima reciklata 65
7.2.1. Priprema ispitnih tijela 65
7.2.2. Provedba ispitivanja 69
7.2.3. Rezultati ispitivanja 75
7.3. Rastezna žilavost polietilena s različitim udjelima reciklata 81
7.3.1. Priprema ispitaka 81
7.3.2. Provedba ispitivanja 84
7.3.3. Rezultati ispitivanja 87
7.4. Diskusija rezultata 91
8. ZAKLJUČAK 94
LITERATURA 95
PRILOZI 99

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Shematski prikaz proizvodnje polietilena u cijevnom reaktoru 3
Slika 2.2. Shematski prikaz procesa proizvodnje polietilena Zieglerovim postupkom 5
Slika 2.3. Opća primjena polietilena 10
Slika 2.4. Područje primjene polietilena niske gustoće 11
Slika 2.5. Područje primjene polietilena visoke gustoće 11
Slika 2.6. Primjeri primjene PE-HD 13
Slika 2.7. Primjeri primjene PE-LD 14
Slika 3.1 Širokousna mlaznica za ekstrudiranje ravnog filma 16
Slika 3.2. Ekstrudiranje crijevnog filma 17
Slika 3.3. Karakteristične značajke pri proizvodnji crijevnih filmova 18
Slika 3.4. Presjek jednopužnog ekstrudera za ekstrudiranje polimernih materijala 20
Slika 3.5. Geometrijske značajke pužnog vijka 21
Slika 3.6. Adapter 26
Slika 3.7. Dovodni blokovi s ulaznim adapterima 26
Slika 3.8. Praćenje debljine crijevnog filma za vrijeme ekstrudiranja 28
Slika 3.9. Ekstrudiranje crijevnog filma polietilena 29
Slika 3.10. Namotavalica u liniji za proizvodnju crijevnog filma 30
Slika 3.11. Rezanje crijevnog filma na tri jednake širine 31
Slika 3.12. PE-HD plastična vrećica za nošenje s ručkom 32
Slika 4.1. Koncept kružnog gospodarenja otpadom 34
Slika 4.2. Hijerarhija gospodarenja otpadom 35
Slika 4.3. Rezultati LCA analize 43
Slika 4.4. Rezultati LCA analize 44
Slika 5.1. Usitnjavanje otpada 53
Slika 5.2. Tank za pranje frakcija polimera 54
Slika 5.3. Mokro odvajanje različitih vrsta polimernih materijala 54
Slika 5.4. Detektor metala 55
Slika 5.5. Silosi za miješanje 55
Slika 5.6. Ekstruder za granuliranje 56

Slika 5.7. Dijelovi ekstrudera 56
Slika 5.8. Prihvatni silosi 57
Slika 6.1. Opći oblik krivulje rasteznog naprezanja-istezanja za polimerne materijale 59
Slika 6.2. Relaksacija naprezanja polimernih materijala 61
Slika 7.1. Uzorci s različitim omjerima materijala 64
Slika 7.2. Dimenzije ispitnih tijela za ispitivanje rastezanjem 65
Slika 7.3. Uređaj za mjerenje debljine filmova i folija 67
Slika 7.4. Pripremljeni ispitci za ispitivanje rasteznih svojstava na kidalici 68
Slika 7.5. Kidalica Shimadzu korištena pr
kom ispitivanja 69
Slika 7.6. Čeljusti kidalice 70
Slika 7.7. Ispitivanje I. skupine ispitaka 71
Slika 7.8. Ispitivanje II. skupine ispitaka 72
Slika 7.9. Ispitivanje III. skupine ispitaka 73
Slika 7.10. Ispitivanje IV. skupine ispitaka 74
Slika 7.11. Dijagram rasteznog naprezanja - istezanja za sve ispitke 76
Slika 7.12. Grafički prikaz srednjih vrijednosti modula rastezljivosti 78
Slika 7.13. Grafički prikaz srednjih vrijednosti rastezne čvrstoće 79
Slika 7.14. Grafički prikaz srednjih vrijednosti prekidne čvrstoće 80
Slika 7.15. Grafički prikaz srednjih vrijednosti ukupnog istezanja 81
Slika 7.16. Dimenzije ispitka za ispitivanje rastezne žilavosti metodom Charpy 82
Slika 7.17. Pripremljeni ispitci za ispitivanje rastezne žilavosti 84
Slika 7.18. Uređaj za ispitivanje rastezne žilavosti – metoda Charpy 85
Slika 7.19. Prikaz postavljanja ispitka između pomičnog i nepomičnog jarma 86
Slika 7.20. Trenutak udara bata na pomični jaram 86
Slika 7.21. Grafički prikaz rezultata rastezne žilavosti 91
Slika 7.22. Nečistoće u uzorku s 50% recikliranog materijala 92

POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Različiti tipovi polietilena i postupci proizvodnje 6
Tablica 2.2. Svojstva različitih tipova polietilena 10
Tablica 2.3. Glavne primjene polietilena 12
Tablica 4.1. Vrećice, težine i volumeni uključeni u LCA analizu 42
Tablica 5.1. Prednosti i nedostaci postupaka kemijskog recikliranja 48
Tablica 5.2. Različite tehnike obrade otpada 52
Tablica 6.1. Metode ispitivanja žilavosti materijala 62
Tablica 7.1. Ispitivane kombinacije polietilena 63
Tablica 7.2. Izmjerene debljine ispitnih tijela 66
Tablica 7.3. Izmjerene debljine ispitnih tijela 67
Tablica 7.4. Srednje vrijednosti modula rastezljivosti 77
Tablica 7.5. Srednje vrijednosti rastezne čvrstoće 78
Tablica 7.6. Srednje vrijednosti prekidne čvrstoće 79
Tablica 7.7. Srednje vrijednosti ukupnog istezanja za svaki uzorak 80
Tablica 7.8. Oblici ispitnih tijela i dimenzije 82
Tablica 7.9. Vrijednosti debljine ispitaka za uzorke materijala I i II 83
Tablica 7.10. Vrijednosti debljine ispitaka za uzorke materijala I i II 83
Tablica 7.11. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za I. vrstu uzoraka 88
Tablica 7.12. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za I. vrstu uzoraka 88
Tablica 7.13. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za II. vrstu uzoraka 89
Tablica 7.14. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za II. vrstu uzoraka 89
Tablica 7.15. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za III. vrstu uzoraka 89
Tablica 7.16. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za III. vrstu uzoraka 90
Tablica 7.17. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za IV. vrstu uzoraka 90
Tablica 7.18. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za IV. vrstu uzoraka 90
Tablica 8.1. Rezultati mjerenja debljine za I. vrstu uzoraka 100
Tablica 8.2. Rezultati mjerenja debljine za I. vrstu uzoraka 100
Tablica 8.3. Rezultati mjerenja debljine za II. vrstu uzoraka 100
Tablica 8.4. Rezultati mjerenja debljine za I. vrstu uzoraka 101

Tablica 8.5. Rezultati mjerenja debljine za III. vrstu uzoraka 101
Tablica 8.6. Rezultati mjerenja debljine za III. vrstu uzoraka 101
Tablica 8.7. Rezultati mjerenja debljine za IV. vrstu uzoraka 102
Tablica 8.8. Rezultati mjerenja debljine za IV. vrstu uzoraka 102
Tablica 8.9. Rezultati ispitivanja rastezanjem za I. vrstu uzoraka 102
Tablica 8.10. Rezultati ispitivanja rastezanjem za I. vrstu uzoraka 103
Tablica 8.11. Rezultati ispitivanja rastezanjem za II. vrstu uzoraka..... 103
Tablica 8.12. Rezultati ispitivanja rastezanjem za II. vrstu uzorak..... 104
Tablica 8.13. Rezultati ispitivanja rastezanjem za III. vrstu uzoraka 104
Tablica 8.14. Rezultati ispitivanja rastezanjem za III. vrstu uzoraka 105
Tablica 8.15. Rezultati ispitivanja rastezanjem za IV. vrstu uzoraka 105
Tablica 8.16. Rezultati ispitivanja rastezanjem za IV. vrstu uzoraka 106

POPIS KRATICA

Kratica	**Opis**
3R	engl. *reduce,reuse,recycle*
CA	celulozni acetat
CNC	engl. *Computer Numerical Control*
CO_2	ugljikov dioksid
DIN	njem. *Deutsches Institut für Normung*
EU	Europska unija
GWP	engl. *Global Warming Potential*
ISO	engl. *International Organization for Standardization*
LCA	procjena životnog ciklusa (engl. *Life-Cycle Analysis)*
PA	poliamid
PA 6	poliamid 6
PA 66	poliamid 66
PC	polikarbonat
PE-HD	polietilen visoke gustoće
PE-LD	polietilen niske gustoće
PE-LLD	linearni polietilen niske gustoće
PE-m	metalocenski polietilen
PE-MD	polietilen srednje gustoće
PET	poli(etilen-tereftalat)
PE-UHMW	polietilen ultravisoke molekulne mase
PE-ULD	polietilen ultra niske gustoće
PE-VLD	polietilen vrlo niske molekulne mase
PE-X	umreženi polietilen
PP	polipropilen
PVC	poli (vinil-klorid)
UV	engl. *Ultraviolet index*

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
a	mm	područje poprečne orijentacije
A	mm^2	površina elemenata filma iznad granice očvršćivanje
A_0	mm^2	početni poprečni presjek ispitka
a_{tu}	kJ/m^2	rastezna žilavost
b	mm	područje uzdužne orijentacije
b	mm	širina uzorka
b'	mm	širina ispitka 5a za ispitivanje rastezne žilavosti
c	mm	ukupna orijentacija
e	mm	širina zavojnice (približno 10% promjera)
E	N/mm2	modul rastezljivosti
Ec	J	korigirana energija
E_{max}	J	maksimalna energija bata,
E_q	J	energija za izbacivanje jarma
E_s	kpcm	energija udara očitana na uređaju
F_{max}	N	maksimalna sila
F_p	N	prekidna sila
g	m/s^2	gravitacija
h	mm	dubina navoja
h	mm	debljina
h	mm	debljina uzoraka
L	mm	ukupna duljina pužnog vijka
l	mm	promjer pužnog vijka
l	mm	početna duljina ispitnog uzorka
L	mm	razmak između čeljusti
l_0	mm	ukupno produljenje
l_0	mm	duljina između mjernih oznaka
l_0	mm	duljina vrata ispitka za ispitivanje rastezne žilavosti
l'	mm	duljina ispitka 5a za ispitivanje rastezne žilavosti
Δl_0	mm	povećanje duljine između mjernih oznaka uslijed istezanja
L_0	mm	područje mjernih oznaka
L_1	mm	duljina prve zone pužnog vijka
L_2	mm	duljina druge zone pužnog vijka
L_3	mm	duljina treće zone pužnog vijka
L_3	mm	ukupna duljina uzorka

l_e	mm	razmak između jarmova
L_p	m	duljina bata
M	g/mol	molekulna masa
m_{cr}	kg	masa jarma
m_p	kg	reducirana masa bata
R	mm	radijus zakrivljenosti
R_m	N/mm^2	rastezna čvrstoća
R_p	N/mm^2	prekidna čvrstoća
r	mm	radijus zakrivljenosti ispitka
r'	mm	radijus zakrivljenosti ispitka 5a za ispitivanje rastezne žilavosti
r'	mm	promjer gotovog crijeva
r_0	mm	promjer mlaznice
S	mm	korak navoja
S_0	mm	debljina crijevnog filma na izlasku iz alata
S'_0	mm	debljina crijevnog filma iznad granice očvršćavanja
T_k	ºC	temperatura kristalizacije
T_z	ºC	temperatura rashladnog zraka pri izlasku crijeva iz alata
T'_z	ºC	temperatura rashladnog zraka oko područja granice očvršćavanja
v_1	m/s	brzina izlaska crijeva iz alata
v_2	m/s	brzina odvođenja gotovog ekstrudiranog filma
V_z	ºC	brzina rashladnog zraka pri izlasku crijeva iz alata
V'_z	ºC	brzina rashladnog zraka oko područja granice očvršćavanja
x_a	mm	širina vrata epruvete za rasteznu žilavost
α		kut između pozicije bata na maksimalnoj i minimalnoj visini
ε	%	ukupno produljenje
θ		kut uspona
σ	N/mm^2	vrijednost naprezanja
σ_1	N/mm^2	naprezanje mjereno pri vrijednosti istezanja ε_1
σ_2	N/mm^2	naprezanje mjereno pri vrijednosti istezanja ε_2
σ_∞	N/mm^2	vlačna čvrstoća s molekularnom težinom koja teži u beskonačnost
σ_p	N/mm^2	prekidno naprezanje
σ_s	N/mm^2	naprezanje u točki popuštanja
$\bar{x}$	mm	prosječna vrijednost debljine folije
x_a	mm	širina vrata ispitka za ispitivanje rastezne žilavosti

SAŽETAK

U ovom radu, nakon kratkih opisa konvencionalnih tipova polietilena, procesa proizvodnje i primjene istih, detaljno su opisani proizvodni postupci ekstrudiranja filmova i folija. Na primjeru tvrtke Optiplast d.o.o. prikazana je proizvodnja polietilenskih vrećica. Razrađen je koncept kružnog gospodarenja otpadom i objašnjene su direktive Europske unije, koje se direktno i indirektno odnose na plastičnu ambalažu. Navedene su alternativne zamjene za polietilenske vrećice, za koje je, zajedno s konvencionalnim polietilenskim vrećicama, prikazana analiza životnog vijeka proizvoda. Nabrojani su i objašnjeni načini oporabe polimernih materijala s detaljnijim opisom mehaničkog recikliranja. U eksperimentalnom dijelu provedeno je ispitivanje rastezne čvrstoće i rastezne žilavosti za uzorke s različitim udjelom reciklata dobivenog sekundarnim recikliranjem. Ispitivanje je provedeno u smjeru ekstrudiranja i okomito na smjer ekstrudiranja.

Ključne riječi: polietilen, ekstrudiranje, mehaničko recikliranje, rastezna svojstva

SUMMARY

In this thesis, starting with a short description of conventional polyethylene types, production processes and their applications, a detailed description of extrusion process for films and foils is made. Company Optiplast d.o.o's production process is used as an example for production of polyethylene bags. Furthermore, the concept of circular waste management is elaborated as well as the European Union guidelines that are directly and indirectly referring to plastic packaging. Alternative materials are listed for polyethylene bags, for which an Life-Cycle Analysis and comparison is made. Methods for polymer material recycling are listed, with mechanical recycling being described in depth. In the experimental part, an experiment of tensile strength and tensile toughness is performed for samples with different ratios of recycled material from secondary recycling. The experiment is performed in parallel as well as vertically to the direction of the extrusion.

Key words: polyethylene, extrusion, mechanical recycling, tensile properties

1. UVOD

Polietilen je jedan od najčešće korištenih polimernih materijala današnjice. Svjetska proizvodnja polietilena raste iz godine u godinu. Razlog tome je široki spektar različitih strukturnih stanja i mogućnost preradbe različitim postupcima. Najviše polietilenskih proizvoda dobiva se različitim postupcima ekstrudiranja. Najveće količine polietilena odlaze na proizvodnju filmova i folija, čiji najveći udio odlazi u industriju za proizvodnju ambalaže. Zbog kapitalizma i praćenja trendova raste proizvodnja i upotreba polimernih, ali i drugih materijala, što dovodi do nastajanja velike količine otpada. Otpad i adekvatno gospodarenje otpadom postaje sve veći izazov. Koncept gospodarenja otpadom o kojem se danas najviše priča je takozvano kružno gospodarstvo. Ideja je izbjeći nastajanje otpada ponovnom uporabom proizvoda, a potom isti nastojati razvrstati i reciklirati u što većim količinama. Upravo su polimerni materijali, a najviše plastične vrećice postale simbol potrošačke kulture i prva asocijacija na onečišćenje okoliša i probleme s nastajanjem velikih količina otpada. Pažnja je usmjerena na materijal od kojih se izrađuju – polietilen, a ne na neodgovorno ponašanje društva. Ipak, brojne procjene životnog ciklusa pokazale su, kako su polietilenske vrećice, u usporedbi s vrećicama od drugih materijala najbolje rješenje. Negativan utjecaj na okoliš smanjuje se ponovnom upotrebom i recikliranjem. Recikliranjem materijala i ponovnom upotrebom za proizvodnju istih ili drugačijih proizvoda zaokružuje se cjelokupno gospodarenje otpadom.

Polietilen je materijal koji se jednostavno može reciklirati i ponovno upotrebljavati. Recikliranjem polimernih materijala pogoršavaju se svojstva, stoga se reciklat zajedno s čistim materijalom miješa u određenom omjeru. Omjer recikliranog i čistog polimera određuje se prema zahtjevima koje materijal treba ispuniti ovisno o uvjetima eksploatacije. Mehaničkim ispitivanjem različitih omjera reciklata dobiva se uvid u utjecaj recikliranog materijala na svojstva, a time i primjenu.

2. POLIETILENI

2.1. Proizvodnja polietilena

Polietilen je jedan od najčešće korištenih polimera u svijetu. Proizvodi ga se gotovo 90 milijuna tona godišnje. Razlog tomu je široki spektar različitih svojstava, a time i mogućih primjena. Polietilen se dobiva od bilo kojeg modificirajućeg prirodnog plina poput mješavine metana, etana, propana ili krekiranjem sirove nafte. Pri određenim vrijednostima temperature i tlaka, uz prisutnost katalizatora, rastvara se dvostruka veza monomera etilena, koji se povezuju tvoreći dugačke lance. Proces proizvodnje polimernih materijala zove se polimerizacija. Tradicionalno, polimerizacija se odvijala pod visokim tlakom i visokoj temperaturi od 300 °C. Tijekom godina, unos energije smanjen je zbog korištenja katalizatora. Njihovim uvođenjem moguća je proizvodnja polietilena pri nižim tlakovima, stoga se danas postupci procesa polimerizacije dijele na polimerizaciju etilena pri visokim tlakovima, čime se obično proizvode polietileni niske gustoće i polimerizacija etilena pri niskim tlakovima za proizvodnju polietilena visoke gustoće i linearnog polietilena niske gustoće. Izbor procesa, tlaka, temperature i katalizatora može utjecati na molekulnu masu, njenu razdiobu, granatost makromolekula i kristalnost. Komercijalni polietilen ima ponavljanja mera u rasponu od 1000 do 10 000, a molekulna masa kreće mu se od 2000 do 280 000 g/mol. [1][2][3]

2.1.1. Proizvodnja polietilena pri visokim tlakovima

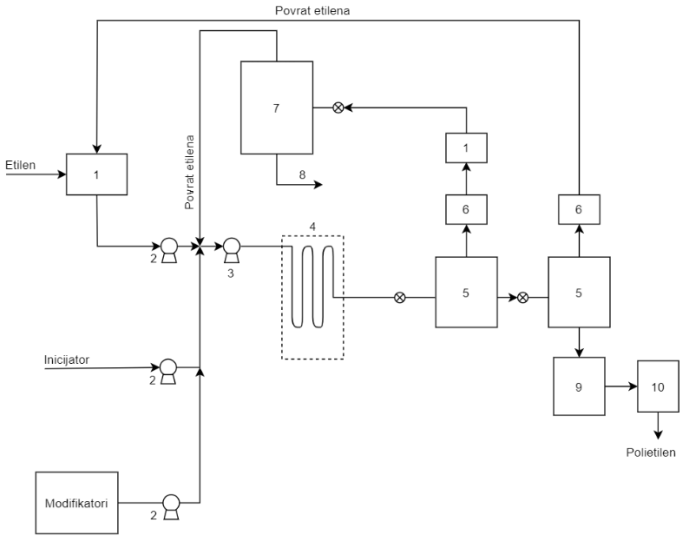
Za polimerizaciju etilena pri visokim tlakovima rabe se peroksid, azo-spojevi ili elementarni kisik, kako bi pospješili reakciju polimerizacije. Reakcija se odvija pri visokom tlaku koji pospješuje rast lanca, dok povišena temperatura utječe na stvaranje kraćih i dužih bočnih lanaca te povećava razgranatost. Etilen je u reaktoru pod tlakom od 100 do 300 MPa i na temperaturi od 200 do 300 °C. Visoki tlakovi potrebni su zbog niske reaktivnosti etilena, zbog čega ostaje dio etilena koji nije uspio reagirati. Etilen koji nije reagirao se vraća i reciklira. Tako dobivenom polietilenu dodaju se dodaci ovisno o tome kakva se svojstva žele dobiti. Na kraju se dobiveni polietilen granulira i skladišti. Reaktori za proizvodnju polietilena pri visokim tlakovima su autoklavni i cijevni. [1]

2.1.1.1. Autoklavni reaktor

Autoklavni reaktor širi je od cijevnog. Kako bi se smjesa etilena i katalizatora dobro izmiješala, reaktor je opremljen miješalicom. Autoklavi se obično sastoje od više odjeljaka tako da se etilen i katalizatori uvode na više mjesta. [2]

2.1.1.2. Cijevni reaktor

Cijevni reaktor sačinjen je od savijenih cijevi veličine od 300 do 800 metara i promjera 3 do 8 metara. Smjesa etilena i katalizatora dobro se miješa jer prolazi kroz cijevi velikom brzinom. Kroz cijevi oslobođena toplina može se dobro odvoditi. Omogućeno je oslobađanje veće količine topline, što povoljno utječe na polimerizaciju etilena. Shematski prikaz proizvodnje polietilena pri visokim tlakovima prikazan je na slici 2.1. Proces započinje komprimiranjem čistog tlaka i doziranjem katalizatora (1). Smjesa se pumpom (2) vodi do cijevnog reaktora (4). Reaktor se zagrijava na određenu temperaturu, koja uz visoki tlak i prisutnost katalizatora, potiče proces polimerizacije etilena. [2] Dobiveni polietilen ide do separatora (5) gdje se odvaja od etilena koji nije reagirao. Nadalje, polietilen ide na hlađenje (6) i pročišćavanje (7), a ostatak etilena vraća se u proces. [2]



Slika 2.1. Shematski prikaz proizvodnje polietilena u cijevnom reaktoru [2]

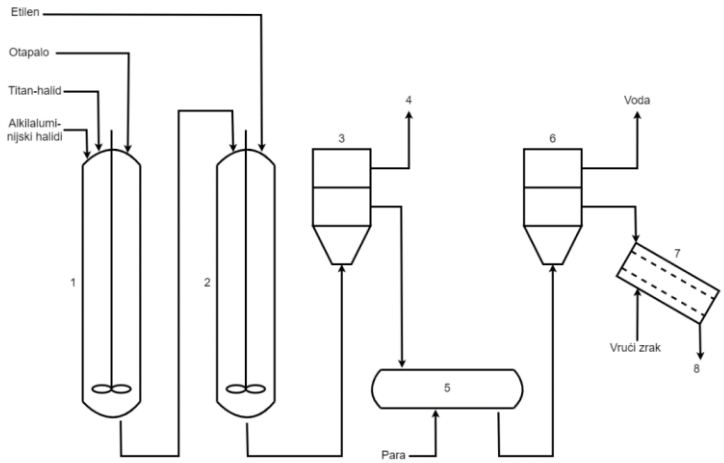
2.1.2. Proizvodnja polietilena pri niskim tlakovima

Proces proizvodnje polietilena pri niskim tlakovima zahtijeva tlak ispod 20 MPa i temperaturu od 70 do 300 °C. Polietilen se proizvodi od različitih fizičkih stanja: polimerizacijom u otopini, suspenzijskom polimerizacijom i polimerizacijom u plinskoj fazi. Opći koraci su priprema katalizatora, polimerizacija etilena, odvajanje i granulacija polimera. Katalizatori koji se primjenjuju su organometalni. Način na koji ovi katalizatori pospješuju proces polimerizacije je djelovanje organometalnih spojeva prijelaznog metala. Polimerizacija se odvija na način da se koordiniraju monomeri, a ugljik se ubacuje u kemijsku vezu. Ovim postupkom dobiva se polietilen visoke gustoće sa stupnjem kristalnosti od 80 do 90 %. Na veličinu molekula utječu parametri procesa, a najviše temperatura reakcije. Porastom temperature veličina molekula se smanjuje i razdioba molekulnih masa se sužava. Povećanje tlaka djeluje na povećanje molekulne mase spoja. Postoje dva osnovna postupka proizvodnje polietilena pri niskim tlakovima, a glavna razlika je vrsta katalizatora koja se rabe, to su: Zieglerov i Phillipsov postupak [1]

2.1.2.1. Zieglerov postupak

U ovom postupku primjenjuju se tlakovi do 1 MPa i temperature između 60 i 70 °C, a postupak polimerizacije provodi se u neutralnim ugljikovodicima, diskontinuirano ili kontinuirano. Postupak se temelji na sustavu katalizatora od dvije osnovne komponente: titanovi kloridi i vanadijevi trikloridi, te alkilaluminijski-halogenidi. Shematski prikaz proizvodnje ovim postupkom prikazan je na slici 2.2.

Postupak započinje pročišćavanjem polietilena i pripremom katalizatora (1). Pročišćeni etilen zajedno s katalizatorom dovodi se do reaktora (2) gdje nastupa proces polimerizacije. Prilikom procesa polimer se taloži u obliku suspenzije i postiže se gotovo potpuna konverzija etilena brzinom od 200 m^3 etilena na jedan m^3 suspenzije katalizatora u jednom satu. Nastala suspenzija ide kroz filtar (3), gdje se nastali polimer čisti od otapala, do komore (5) na destiliranje vodenom parom. Polietilen zatim ide na sušenje i pripremu za homogeniziranje. [2]



Slika 2.2. Shematski prikaz procesa proizvodnje polietilena Zieglerovim postupkom [2]

2.1.2.2. Philipsov postupak

Polimerizacija se odvija pri temperaturama od 65 °C do 180 °C pri tlakovima do 20 MPa. U ovom postupku primjenjuju se heterogeni katalizatori. Jedan od najpoznatijih je kromov oksid na nosaču od aluminijeva oksida i silicijevog dioksida. Pri nižim temperaturama dobiveni polietilen se izdvaja u obliku suspenzije, dok pri višim temperaturama zaostaje u otopini. Reakcija polimerizacije se odvija kontinuirano, a katalizator se iz vruće otopine odvaja centrifugiranjem. Hlađenjem se izlučuju polimeri koji se potom suše i dalje obrađuju. [2]

2.2. Vrste polietilena

Polietilen je jedan od najjednostavnijih polimera, ali s najširim spektrom primjene. Struktura, a time i svojstva polietilena ovise o procesima proizvodnje. Tablica različitih tipova polimera i načina na koji se proizvode dani su u tablici 2.1.

Najznačajnija svojstva polietilena su dobra žilavost, relativno visok modul elastičnosti i voskasti izgled. Modul elastičnosti polietilena ovisi o kristalnosti, tj. gustoći. Struktura polietilena sastoji se od kristalnih i amorfnih područja. Gustoća se smanjuje povećanjem amorfne faze. Amorfna faza povećava se zbog nelinearnosti molekulnih lanaca i bočnih skupina. Padom gustoće smanjuju se

vrijednosti modula elastičnosti, čvrstoće, tvrdoće, smanjuje se krutost i kemijska postojanost, dok se vrijednost savojne žilavost i propusnost za plinove povećava. Također, polietilen je postojan na vodu i većinu kemikalija. [4]

Polietilen se dijeli prema molekulnoj strukturi i svojstvima (tablica 2.1). Najvažniji od njih su: polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD). Polietilen vrlo visoke molekulne mase (PE-UHMW), polietilen srednje gustoće (MD-PE), polietilen vrlo niske gustoće (PE-VLD), polietilen ultra niske gustoće (PE-ULD), metalocenski polietilen (PE-m) i umreženi polietilen (PE-X) proizvode i upotrebljavaju se u manjim količinama. [4]

Tablica 2.1. Različiti tipovi polietilena i postupci proizvodnje [4]

Tip polietilena	Postupak polimerizacije				
	Autoklavni	Cijevni	Plinovita faza, fluidizirani sloj	Autoklavni/ suspenzija	Autoklavni/ otopina
PE-LLD	P	P	N	N	N
PE-LLD	P	0	P	0	P
PE-VLD	P	0	P	N	P
PE-HD	0	N	P	P	N
PE-HMW	N	N	0	P	N
PE-UHMW	N	N	0	P	N
P - prikladno 0 – prikladno s ograničenjima N - neprikladno					

2.2.1. Polietilen niske gustoće

Polietilen niske gustoće je prvi otkriveni polietilen. Proziran je i polukrut materijal, primarno namijenjen za primjenu pri sobnim temperaturama. Neka od najvažnijih svojstava su: čvrstoća, savitljivost, postojanost na kemikalije i vremenske uvjete, niska apsorpcija vode i niska gustoća (0,915 do 0,935 g/cm3). Lako se prerađuje većinom metoda i relativno je jeftin. Postojan je na organske otopine pri sobnoj temperaturi i koroziju. Nije prikladan za ekstremno visoke temperature jer se počinje taliti na temperaturi od 110 °C, mekane je površine i niske rastezne čvrstoće. Prikladan je za primjene gdje se traži visoka postojanost na koroziju. [4]

2.2.2. Linearni polietilen niske gustoće

Linearni polietilen nastaje kopolimerizacijom etilena i dodatka alfa-olefina (5 do 10 %). Na taj način nastaje linearni polietilen s mnogo manjih bočnih skupina. Alfa-olefini koji se najčešće dodaju su 1-buten, 1-heksen ili 1-okten. Gustoća linearnog polietilena neznatno je viša u odnosu na polietilen niske gustoće, ali zbog linearne strukture sličniji je polietilenu visoke gustoće. Neka od svojstava ovog materijala su povišeno talište, povišen stupanj kristalnosti, dobra žilavost uz vrlo dobru čvrstoću. [4]

2.2.3. Polietilen visoke gustoće

Polietilen visoke gustoće je krući i čvršći u odnosu na materijale niže gustoće s molekulnom masom ispod 300 000 g/mol. Njegova gustoća kreće se u rasponu od 0,94 do 0,97 g/cm3 , a tali se pri temperaturi od 127 °C . Ima visoku rasteznu čvrstoću, 4 puta veću od polietilena niske gustoće, kao i pritisnu čvrstoću. Rabi se za pakiranje hrane, zato što zadovoljava zahtjeve za direktan kontakt s hranom. Kombinacija izuzetno visoke molekulne mase i vrlo niskog faktora trenja daje odličan materijal otporan na abraziju. Ima odličnu savojnu žilavost te je jedan od najboljih polimernih materijala otpornih na udare. Odlično se strojno obrađuje i posjeduje svojstvo samopodmazivanja. Svojstva polietilena visoke gustoće postojana su i na vrlo niskim temperaturama. Postojan je na koroziju i tekućine koje potiču koroziju. Vlaga i voda, uključujući i slanu vodu, nemaju utjecaj na ovaj materija. [4]

2.2.4. Polietilen ultravisoke molekulne mase

Polietilen ultravisoke molekulne mase je linearni homopolimer proizveden polimerizacijom etilena uz prisutnost visokoreaktivnog katalizatora. Ovaj materijal je prvi sintetizirao K. Ziegler u ranim 1950–im godinama, a komercijalno je dostupan od 1955. Strukturno je sličan polietilenu visoke gustoće, a razlikuje se u prosječnoj duljini lanaca. Prosječna molekulna masa je 10 do 100 puta veća nego kod polietilena visoke gustoće. Komercijalni polietileni ultravisoke molekulne mase imaju molekulne mase od 3 do 6·106 g/mol. Niske je mase, ima visoku rasteznu čvrstoću i lagano se strojno obrađuje. Pokazuje najbolji otpor na habanje i ima najbolju savojnu žilavost od svih polimernih materijala. Samopodmaziv je, otporan na abraziju i korozijski postojan. [4]

2.2.5. Polietilen srednje gustoće

Polietilen srednje gustoće je mješavina polietilena niske gustoće i polietilena visoke gustoće pa su mu i svojstva između svojstava ta dva polietilena. Ima dobru otpornost na udarce i osjetljivost na koncentraciju naprezanja, lošiju otpornost na pukotine od polietilena visoke čvrstoće, ali bolju tvrdoću i krutost. Primjenjuje se za proizvodnju folija, vrećica, vreća, plinskih cijevi i priključaka. Najbolja primjena polietilena srednje gustoće je u kombinaciji s polietilenom visoke gustoće, polietilenom niske gustoće ili linearnim polietilenom niske gustoće. Njihova kombinacija u obliku višeslojnih folija ima izvrsna svojstva nepropusnosti. [4]

2.2.6. Polietilen vrlo niske molekulne mase

Polietilen vrlo niske molekulne mase je kopolimer olefina koji pruža dodatnu savitljivost. Ima odličnu čvrstoću, tvrdoću i savitljivost u velikom temperaturnom intervalu. Rabi se za proizvodnju crijeva, cjevovoda, vrećica za zamrzavanje hrane, vrećica za pakiranje hrane i rastezljive omote. [4]

2.2.7. Polietilen ultra niske gustoće

Polietilen ultraniske gustoće je materijal koji je nastao kako bi zadovoljio specifičnosti tržišta u proizvodnji ambalaže. Pretežno se rabi za rastezljive omote i vrećice za pakiranje hrane. Ima odličnu savitljivost pri niskim temperaturama i otpornost na nastajanje pukotine prilikom savijanja i gužvanja. Zbog toga je hrana zaštićena, a kapljice vode koje nastaju prilikom kondenzacije

sigurne su od curenja. Uz to pruža odlična optička i druga svojstva koja su bitna za privlačenje kupca u prehrambenim trgovinama. [4]

2.2.8. Metalocenski polietilen

Metalocenski polietilen proizvodi se uz pomoć metalocenskog katalizatora. Ima vrlo uski pojas molekulnih masa i zbog toga je prikladan za rotacijsko kalupljenje. Ima vrlo dobra mehanička svojstva, nižu molekulnu masu i bolju prozirnost od linearnog polietilena niske gustoće. [4]

2.2.9. Umreženi polietilen

Umreženi polietilen ima molekulne lance koji su spojeni u trodimenzionalnu mrežu. Povezivanje lanaca može se dogoditi prilikom ili nakon postupka proizvodnje. Zbog umreživanja ima vrlo visoku tvrdoću i čvrstoću čak i na niskim temperaturama i otporni su na nastajanje pukotina. Ta svojstva čine ga idealnim za proizvodnju spremnika za agresivne kemikalije. U usporedbi s ostalim polietilenima, ima bolju toplinsku postojanost, radnu temperaturu do 95 °C, dinamičku izdržljivost, savitljivost, savojnu žilavost i rasteznu čvrstoću. Umreženi polietilen trajniji je u primjeni pri višim temperaturama i prilikom doticaja s kemikalijama. Primjenjuje se kao izolacija u proizvodnji kabela za napone više od 10 kV. Cijevi proizvedene od umreženog polimera otporne su na pucanje. [4]

2.3. Usporedba svojstava polietilena

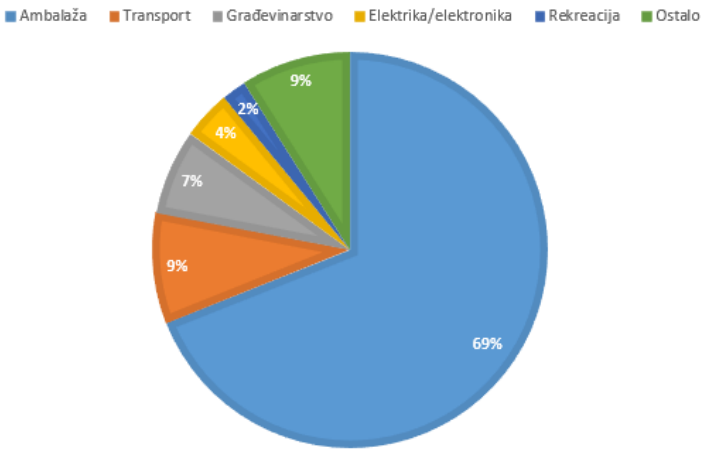
Razlike u svojstvima polietilena postoje zbog razlika u njihovoj strukturi. Polietilen ne sadrži samo linearne makromolekulne lance već i bočne skupine. Bočne skupine snizuju gustoću polietilena, a samim time i ostala svojstva. Razlike u fizikalnim, mehaničkim i toplinskim svojstvima različitih tipova polietilena dane su u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Svojstva različitih tipova polietilena [4]

Svojstvo	Tip polietilena				
	PE-LD	PE-LLD	PE-MD	PE-HD	PE-UHMW
Gustoća, g/cm^3	0,917-0,94	0,915-0,95	-	0,95	0,93-0,95
Specifični volumen, cm^3/g	1,10-1,08	-	1,08-1,06	1,06-1,04	1,06
Apsorpcija vode 24h, %	0,005-0,015	0,005-0,01	0,01	0,005-0,01	0,005-0,1
Modul elastičnosti, N/mm^2	0,13-0,3	0,266-0,525	-	0,5-1,1	0,3-0,6
Rastezna čvrstoća, MPa	10-17	20	14	20-35	21
Istezljivost, %	200-600	500	300-1000	900	200-500
Savojna čvrstoća, GPa	0,245-0,335	0,35	0,60-1,15	0,75-1,575	1-1,7
Pritisna čvrstoća, MPa	-	-	-	-	14
Tvrdoća, Rockwell, R	10		15	65	67
Maksimalna radna temperatura, °C	50	50	50	55	-
Talište, °C	105-120	220-260	105-120	120-130	-30

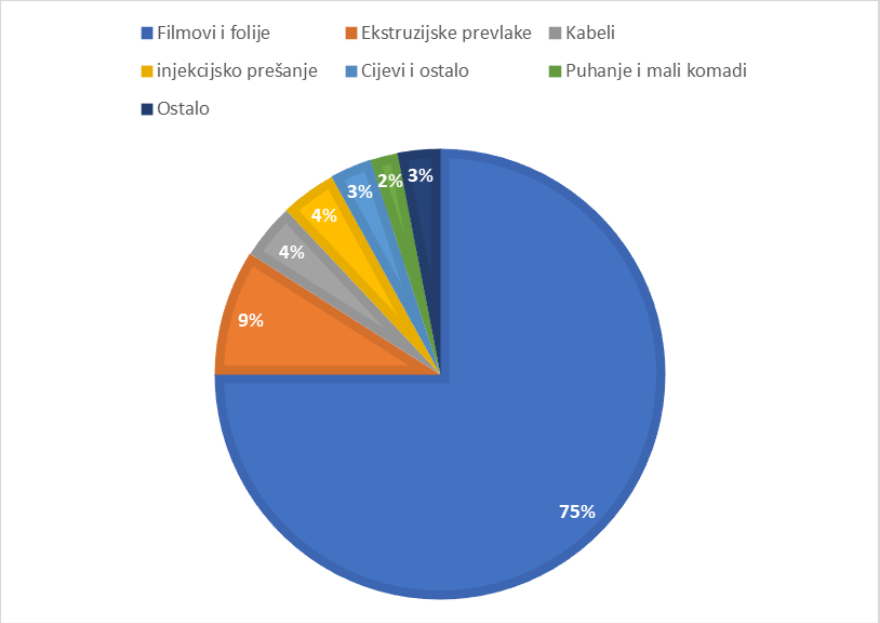
2.4. Primjena polietilena

Polietilen se upotrebljava u raznim područjima. Široki spektar vrsta polietilena i raznolikost svojstava učinili su ovaj materijal toliko zastupljenim. Opća primjena prikazana je na slici 2.3. Polietilen se najviše upotrebljava za proizvodnju ambalaže, zatim u industriji vozila, građevinarstvu, elektrici i elektronici.

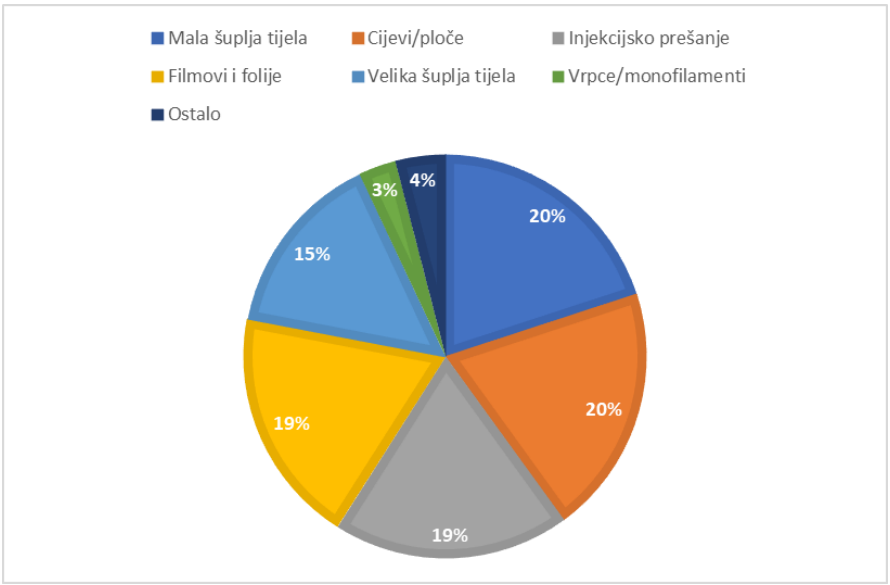


Slika 2.3. Opća primjena polietilena [4]

Slika 2.4 prikazuje primjenu polietilena niske gustoće. U Europi se godišnje iskoristi 4,7 milijuna tona polietilena niske gustoće. Od čega na proizvodnju filmova i folija otpada 75 %.



Slika 2.4. Područje primjene polietilena niske gustoće [4]



Slika 2.5. Područje primjene polietilena visoke gustoće [4]

Slika 2.5 prikazuje područje primjene polietilena visoke gustoće, koji se najviše upotrebljava za cijev, ploče i velika šuplja tijela.

U tablici 2.3. dani su najčešći tipovi polietilena i proizvodi koji se od njih izrađuju.

Tablica 2.3. Glavne primjene polietilena [4]

TIP POLIETILENA	PRIMJENA
PE-LD	kontejneri za pohranjivanje vode i pesticida, kontejneri za pohranjivanje hrane, laboratorijska oprema, cijevi za plin i vodu, izolacija za žice, kuhinjski pribor, igračke, filmovi za pakiranje, zdjele, ambalaža
PE-LLD	filmovi za vrećice, vodilice za kablele, igračke, poklopci kanta, kontejneri, cijevi za vodu
PE-HD	cijevi, spremnici za benzin, igračke, zdjele, kante, boce za mlijeko, kutije, ambalažni filmovi i folije, podloge za rezanje hrane, štitnici za radijaciju, pribor za kuhinju, izolacija za kabele, vrećice
PE-UHMW	ortopedske proteze, umjetna koljena, umjetna ramena, umjetni kukovi, podloge za pripremu hrane, dijelovi akumulatora i baterija, kevlar, strune i mreže za pecanje

2.4.1. Primjena polietilena u ambalaži

Na slici 2.3 vidljivo je da se najviše proizvedenog polietilena upotrijebi za proizvodnju ambalaže. Ambalaža je sve ono u što se pakira roba za sadržavanje, zaštitu, identifikaciju i proizvoda, a omogućava prodaju i distribuciju. [5]

Polietilena se u svijetu proizvede više od bilo kojeg drugog polimernog materijala. Najviše se rabi za proizvodnju filmova i folija, injekcijski prešanih, puhanih i ekstrudiranih proizvoda. Primjenu u ambalaži ima zbog male mase, odličnih kemijskih svojstava, niske cijene i lakoće preradbe, nepropusnosti za vodu i druge neagresivne kapljevine i mogućnosti zavarivanja. Neke od primjena

polietilena visoke gustoće za ambalažu su: vrećice za smeće, boce za deterdžente, posude za destiliranu vodu, ekstrudirani filmovi, posudice za jogurt, čepovi za boce i drugo (slika 2.6).



a) b)

c) d)

Slika 2.6. Primjeri primjene PE-HD: a) vrećice za smeće [6], b) boce za deterdžente [7], c) spremnici za destiliranu vodu [8], d) razni čepovi [9]

Primjene polietilena niske gustoće u ambalaži su: vrećice za kruh i zamrznutu hranu, spremnici za kompostiranje, folije, transportni omoti, omoti za pakiranje hrane i drugo (slika 2.7).



a)



b)



c)



d)

Slika 2.7. Primjeri primjene PE-LD: a) vrećice za pakiranje kruha [10], b)vrećice za nošenje [11], c) vrećice za pakiranje hrane [12], d) folije [13]

2.5. Tržište polietilena

Vrijednost tržišta polietilena procijenjeno je na 180 milijardi dolara u 2020. godini. Najveća primjena polietilena je u proizvodnji ambalaže, a najviše se proizvodi polietilena visoke gustoće. Azijsko-pacifička regija ima najveći udio tržišta. S obzirom na ovoliku vrijednost tržišta polietilena, postoji snažna mogućnost ulaganja i rasta u narednom razdoblju. Predviđa se rast vrijednost polietilena u narednim godinama s prosječnim rastom od 2,7 % godišnje. [14]

Glavni igrači na tržištu polietilena su DowDuPont, BASF SE, SABIC, BP plc, INEOS, Sinopec, Formosa Plastics Corporation, LyondellBasell Industries N.V., Chevron Phillips Chemical, Hanwha Group, Mitsui Chemicals, Inc., Repsol S.A., i Total S.A. [14]

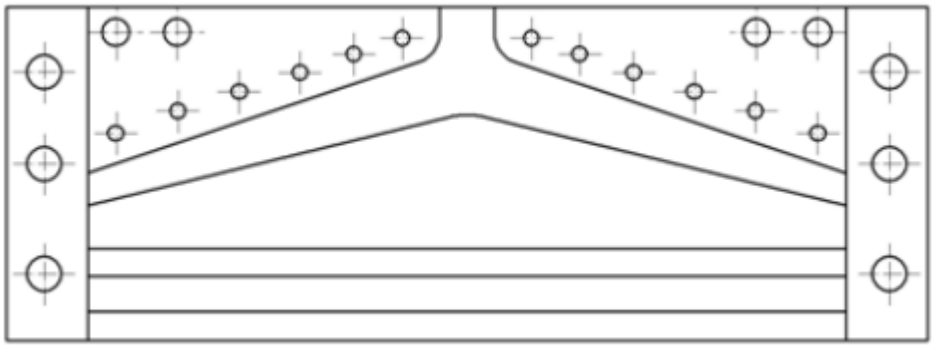
3. PROIZVODNJA POLIETILENSKIH FILMOVA I FOLIJA

Polietilen se prerađuje svim osnovnim postupcima preradbe polimera, a najviše ekstrudiranjem, puhanjem, injekcijskim prešanjem i rotacijskim kalupljenjem. Najviše polietilena prerađuje se za proizvodnju filmova i folija. Postupak kojim se proizvode filmovi i folije je ekstrudiranje. Filmovi koji se dobivaju postupkom ekstrudiranja debljine su od 0,005 do 0,20 mm, dok je folija nešto deblja, do 2 mm. Filmovi i folije mogu se ekstrudirati kao ravni ili kao crijevni.

Ekstrudiranje je proces kojim se pomoću pužnog vijka istiskuje taljevina prema alatu. Osim polimera, ekstrudirati se mogu i drugi materijali poput metala i keramike. Ekstruderi koji se danas najčešće primjenjuju za ekstrudiranje polimera, su oni s jednim pužnim vijkom, ali postoje i ekstruderi s više pužnih vijaka. Prvi ekstruder proizveden je 1935. godine i bio je namijenjen za ekstrudiranje gume. Prvi ekstruderi bili su vrlo kratki, omjer duljine i promjera pužnog vijka bio je oko 5, na današnjim ekstruderima omjer duljine i promjera pužnog vijka je između 20 i 30. Također, prvi ekstruderi su se grijali pomoću vodene pare, dok današnji imaju električna grijala i hladila. Duljina pužnog vijka ovisi o svojstvima materijala koji se prerađuje i zahtjevima na proizvodnost. Veći raspon dimenzija omogućava preradbu više vrsta materijala. Veća duljina pužnog vijka omogućuje bolje miješanje materijala i homogeniziranje te veće kapacitete proizvodnje ekstrudiranih proizvoda. [15]

3.1. Ekstrudiranje ravnih filmova i folija

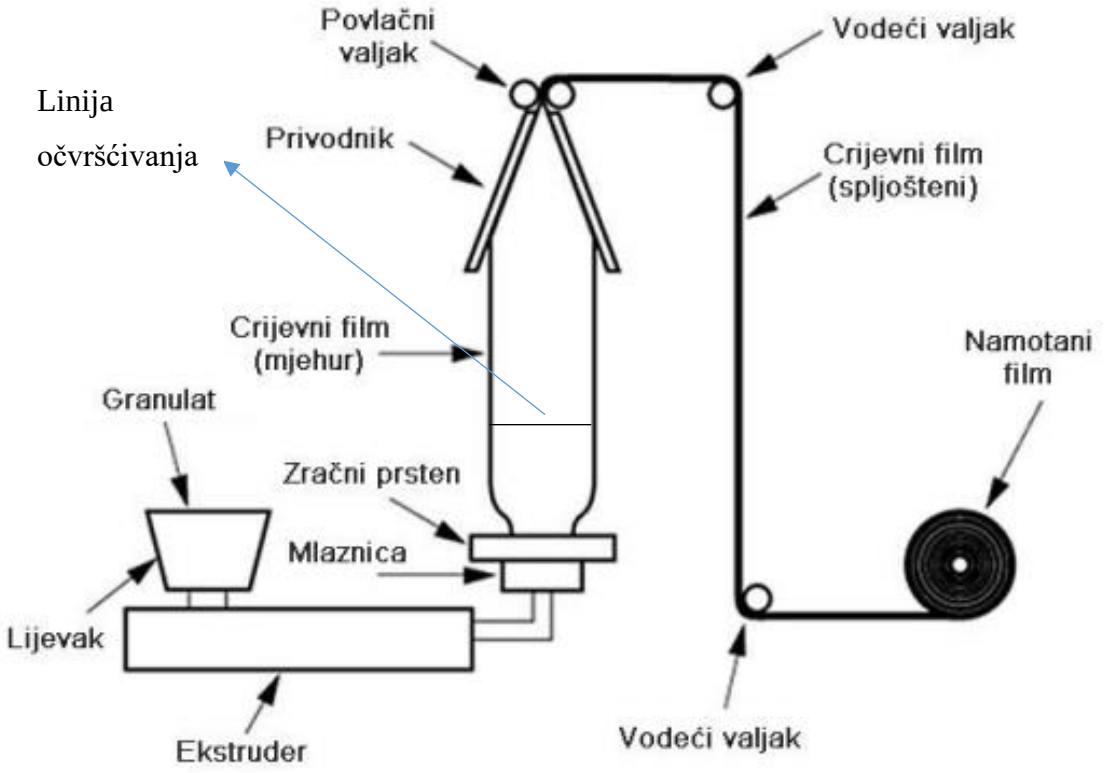
Alat potreban za ekstrudiranje ravnih filmova i folija je širokousna mlaznica, prikazana na slici 3.1. Osim polietilena, ovim postupkom se mogu dobiti ravni filmovi i folije od poliamida (PA), polipropilena (PP), celuloznog acetata (CA) i polikarbonata (PC). Postupak započinje ekstrudiranjem taljevine na kromirane valjke. Valjci moraju biti visokopolirani zato što njihova kvaliteta utječe na kvalitetu dobivenih filmova i folija. Ekstrudat na prvi valjak dolazi tangencijalno, a zatim putuje po S liniji oko dva ili više valjaka. Zračni nož služi za bolje prianjanje taljevine za valjke. Taljevina se postupno hladi prolaženjem kroz valjke. Prvi valjak je temperature do 40 °C, a sljedeći je nižih temperatura. Ponekad je potrebna i voda kako bi se taljevina skrutila. Nakon skrućivanja dobiveni se film suši, okrajčuje i namotava. Karakteristike filam ovise o dimenzijama alata, brzini ekstrudiranja, temperaturi taljevine, stajanjem zbog stezanja i temperaturi vode. [17]



Slika 3.1 Širokousna mlaznica za ekstrudiranje ravnog filma [16]

3.2. Ekstrudiranje crijevnih filmova i folija

Ovim postupkom najčešće se dobivaju polietilenski proizvodi. Uobičajeni proizvodi su vreće, poljoprivredni i građevinski filmovi. Ekstrudiranje crijevnih filmova i folija započinje dobavom granulata materijala od kojeg želimo proizvesti željeni film ili foliju. Granulat se kroz lijevak (dozator) dovodi do ekstrudera. U ekstruderu se granule zagrijavaju i tale. Taljevina se pužnim vijkom transportira kroz cilindar do mlaznice. Na kraju mlaznice nalazi se zračni prsten određene veličine iz kojeg polimer izlazi u obliku crijeva. U formirano crijevo kroz donju stranu mlaznice upuhuje se zrak pod određenim tlakom. Upuhivanjem zraka crijevo se razvlači i stanjuje te se privodnicima usmjerava prema valjcima. Crijevni film se hladi iznutra zrakom koji se upuhuje, a s vanjske strane atmosferskim zrakom i na taj način prelazi iz viskoelastičnog stanja u staklasto stanje. S pomoću privodnika i valjaka crijevo spljošti u ravni film i valjcima za vođenje ide na namotavalicu. Postupak ekstrudiranja crijevnih filmova i folija prikazan je na slici 3.2. [16]



Slika 3.2. Ekstrudiranje crijevnog filma [16]

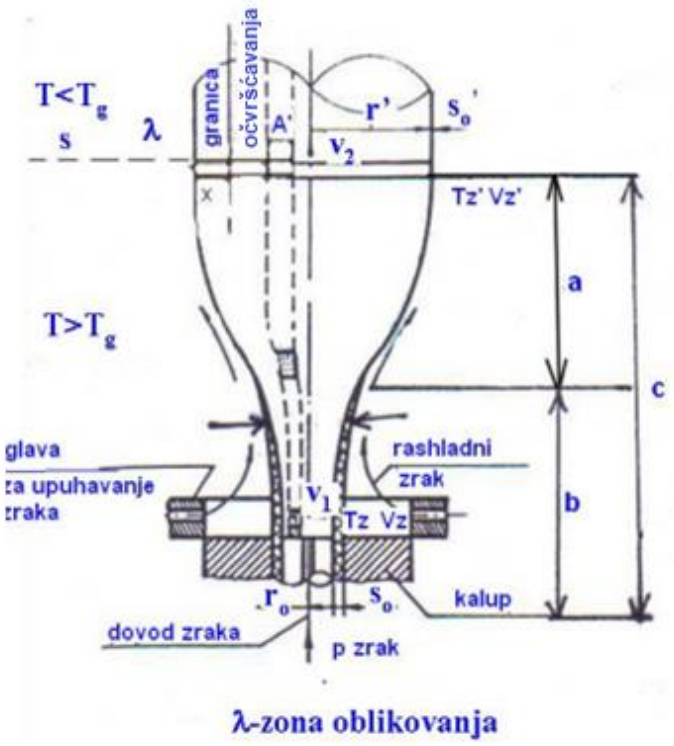
Prilikom izrade crijevnih filmova i folija najznačajniji parametri su: [17]

- brzina kojom se taljevina dovodi do mlaznice
- tlak zraka prilikom napuhivanja crijeva
- brzina izvlačenja filma
- temperatura taljevine.

Namještanjem navedenih parametara utječe se na: [15]

- promjer crijeva
- debljinu crijevnog filma
- brzinu izrade
- pomicanje linije očvršćivanja (više ili niže na crijevu).

Područje linije očvršćivanja (gdje polimer prelazi iz stupnja viskoelastičnosti u staklasto stanje) ima veliku ulogu na svojstva dobivenog filma. Ono izravno utječe na stupanj usmjerenosti makromolekula, a stupanj usmjerenosti makromolekula utječe na vrijednost rastezne čvrstoće, duktilnost i žilavost. Kako bi se postigle bolje vrijednosti navedenih svojstava, potrebno je da linija očvršćivanja bude što više. Pomak granice očvršćivanja je sporiji, ako je brzina kojom se film izvlači niža, hlađenje na prstenu sporije, a dotok taljevine veći. Na usmjerenost makromolekula utječu i sile na valjcima, dok se temperatura ne snizi ispod staklišta, Tg. Na promjer crijevnog filma može se utjecati tlakom zraka kojim se upuhuje taljevina, brzino dotoka taljevine i brzinom hlađenja. Na slici 3.3 su prikazane karakteristične značajke crijevnih filmova prilikom proizvodnje. [17]



Slika 3.3. Karakteristične značajke pri proizvodnji crijevnih filmova [17]

Gdje je:

a - područje poprečne orijentacije – do linije očvršćivanja

b - područje uzdužne orijentacije – važno za čvrstoću crijeva

c - ukupna orijentacija

T_k - temperatura kristalizacije

v_1 - brzina izlaska crijeva iz alata

v_2 - brzina odvođenja gotovog ekstrudiranog filma

r' - promjer gotovog crijeva

r_0 - promjer mlaznice

T_z - temperatura rashladnog zraka pri izlasku crijeva iz alata

T'_z - temperatura rashladnog zraka oko područja granice očvršćavanja

V_z - brzina rashladnog zraka pri izlasku crijeva iz alata

V'_z - brzina rashladnog zraka oko područja granice očvršćavanja

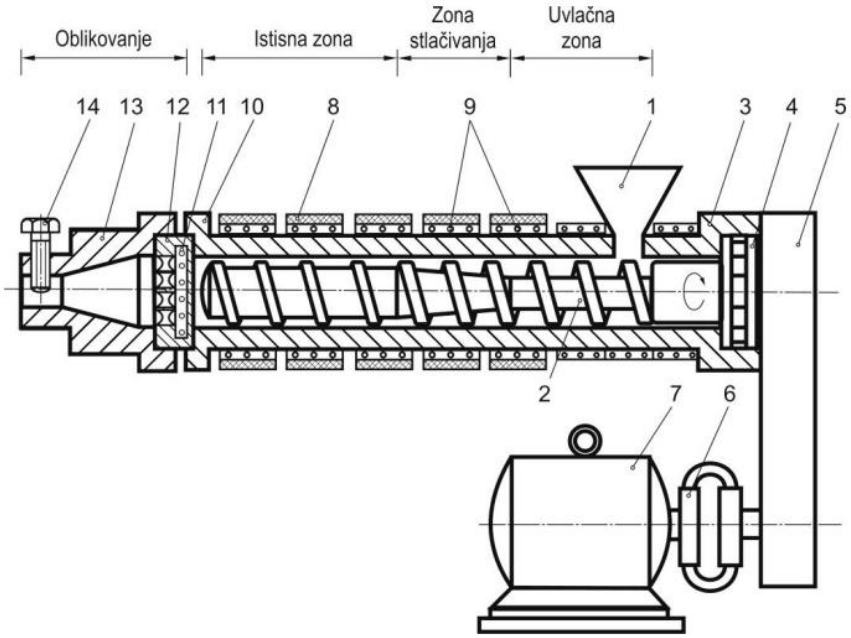
S_0 - debljina crijevnog filma na izlasku iz alata

S'_0 - debljina crijevnog filma iznad granice očvršćavanja

A - površina elemenata filma iznad granice očvršćavanja

3.2.1 Dijelovi linije za ekstrudiranje crijevnog filma

Na slici 3.4 prikazani su dijelovi tipičnog jednopužnog ekstrudera.



Slika 3.4. Presjek jednopužnog ekstrudera za ekstrudiranje polimernih materijala: 1- lijevak, 2- pužni vijak, 3- cilindar, 4- tlačni ležaj, 5- namjestivi prigon, 6- spojka, 7- pogonski motor, 9- hladila, 10- prirubnica, 11- sita, 12- cjedilo, 12- glava ekstrudera (mlaznica), 14- prigušnica [16]

3.2.1.1. Lijevak

Lijevak je dio uvlačne zone i služi za kontinuiranu dobavu granulata, tj. materijala za preradbu. Materijal se iz lijevka dalje prenosi u uvlačnu zonu cilindra. Lijevak se sastoji od poklopca koji sprečava ulazak nečistoća i kontrolnog okanca koji služi za prekinutu dobavu polimera. Polimer se može dobavljati ručno ili s pomoću sustava dobave. [18]

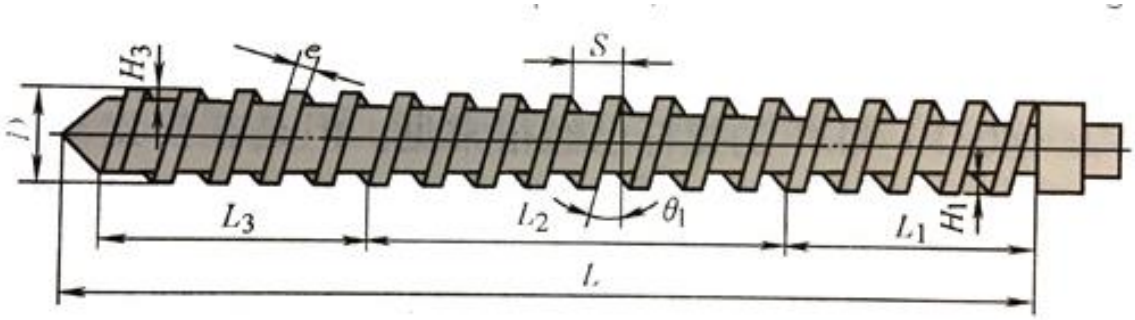
3.2.1.2. Kućište

Kućište povezuje sve nabrojene dijelove ekstrudera u funkcionalnu cjelinu.

3.2.1.3. Pužni vijak

Pužni vijak se sastoji od tri geometrijske cjeline: uvlačne zone, zone stlačivanja i istisne zone (slika 3.5). Dužina prve zone obično je 5D (5 promjera pužnog vijka). U toj zoni kanal je popunjen s

čvrstim polimerom. Zona stlačivanja ima postupno smanjujuću dubinu kanala. U zadnjoj, istisnoj zoni, dubina kanala je mala kako bi se dobio bolji pritisak. Istisna zona uglavnom je popunjena polimernom taljevinom. U većini standardnih ekstrudera radijalna zračnost između vijka i cilindra iznosi tisućinku promjera vijka. Kut zavojnice pužnog vijka je konstantan. Većina vijaka ima kut od 17,66°. Taj kut rezultira jednakim razmacima između navoja, a on je jednak promjeru vijka. [15]



Slika 3.5. Geometrijske značajke pužnog vijka [52]

L_1	duljina prve zone
L_2	duljina druge zone
L_3	duljina treće zone
L	ukupna duljina pužnog vijka
l	promjer pužnog vijka
e	širina zavojnice (približno 10 % promjera)
θ	kut uspona
S	korak navoja
h	dubina navoja

Zadaća pužnog vijka je dobro i temeljito miješanje polimernog materijala, kako bi se dobila homogena i jednolična smjesa. Ne postoji univerzalni pužni vijak, već se on konstruira i bira prema značajkama proizvodnog procesa i vrsti materijala.

3.2.1.4. Cilindar

Cilindar, zajedno s lijevkom, omogućava dobavu materijala, a zajedno s pužnim vijkom plastificiranje i taljenje granulata. Važan dio cilindra je uvlačna zona. Prema količini i kapacitetu koji može pohraniti dijeli se na glatku i užlijebljenu. Užlijebljena uvlačna zona ima veći kapacitet i dobavu, smanjeno titranje taljevine i omogućuje preradbu teže preradljivih polimera. Uvlačna zona hladi se vodom, kako ne bi došlo do prerane plastifikacije materijala, tj. temperatura mora biti ispod staklišta amorfnih polimera ili tališta kristalastih polimera kako se toplina ne bi prenosila na aksijalni ležaj pužnog vijka. [19]

3.2.1.5. Pogon i prigon

Pogon ima zadaću osigurati potrebnu snagu za rotaciju pužnog vijka. Postoje različite izvedbe pogona, ali danas je najprošireniji električni koji omogućava kontinuiranu promjenu broja okretaja. Pogon se može direktno spajati na prigon spojkom ili indirektno remenskim prijenosom. U gornjem dijelu prigona, obično postoji reduktor kako bi smanjio utjecaj frekvencije pogonskog motora i osigurao mirniji rad. [19]

3.2.1.6. Grijala i hladila

Cilindar ekstrudera ima grijala i hladila, tako da može održavati točno određenu temperaturu. Grijanje cilindra vrši uz pomoć grijala na električnu energiju koji su omotani oko cilindra, najčešće u 3 do 6 zona. Svaka zona ima svoje odvojeno osjetilo temperature, tako da se svaka zona individualno može kontrolirati. Hlađenje se vrši zrakom ili vodom. Hlađenje zrakom je obično uz pomoć ventilatora. Sustav za hlađenje također je podijeljen u zone i ima ih koliko i zona za grijanje. Vodeno hlađenje je bolje od hlađenja zrakom, ali je kontroliranje temperature otežano. Sustavi za hlađenje i grijanje pužnog vijka ekstrudera nisu toliko česti, ali se mogu relativno lako dodati. [15]

3.2.1.7. Sita i cjedilo

Cjedilo i sita dijelovi su glave ekstrudera. Nalaze se na izlasku taljevine iz cilindra i predstavljaju otpor prolaza taljevine, zaustavljaju moguće nečistoće, nedovoljno rastaljene granule i strana tijela te na taj način utječu na kvalitetu gotovog proizvoda. Omogućuju dopunsko miješanje i progrijavanje taljevine prije ulaska u alat. [18]

3.2.1.8. Glava ekstrudera

Glava alata mora biti takva da može prihvatiti alate različitih dimenzija, kako bi se na jednom ekstruderu mogli izrađivati dijelovi različitih oblika i dimenzija. [18]

3.2.1.9. Alat

Alat je završni dio ekstrudera koji služi za oblikovanje taljevine u konačni proizvod. Alati se obično dijele prema obliku proizvoda, tj. ekstrudata koji se dobiva. Alati su konstruirani i biraju se tako da omogućuju kontinuirano tečenje taljevine, tj. kontinuiranu brzinu duž cijelog izlaznog dijela alata, minimalni pad tlaka i stabilnost taljevine. Važno je da prilikom izlaska taljevine ne dolazi do zastoja, kako ne bi došlo do toplinske razgradnje polimera, zbog preduge izloženosti povišenoj temperaturi. Također, važno je da se alat jednoliko zagrije po cijeloj svojoj površini, kako ne bi došlo do nepravilnosti u proizvodnji. [18]

3.2.1.10. Izvlačilo

Izvlačilo služi za izvlačenje dobivenog crijevnog filma, tj. omogućuje kontinuiranu proizvodnju. Brzine izvlačenja kreću se od 0,5 do 0,8 m/s. Brzine mogu biti i više ukoliko se film kontinuirano hladi (izvana i iznutra). Brzine ovise o debljini filma (deblji filmovi se sporije hlade pa je i izvlačenje sporije), brzini hlađenja i željenoj kvaliteti. [18]

3.2.1.11. Uređaj za hlađenje crijevnog filma

Hlađenje crijevnih filmova važno je kako ne bi došlo do sljepljivanja filmova prilikom namotavanja. Hlađenje mora biti stabilno i simetrično, kako bi se postigla jednolika kvaliteta filmova i folija. O brzini hlađenja ovisit će i brzina, tj. kapacitet proizvodne linije. [18]

3.2.1.12. Elementi za vođenje ekstrudiranog crijevnog filma

Elementi za izvlačenje crijevnog filma udaljeni su od 3 do 8 metara od alata, kako bi se film ohladio i kako se ne bi spljoštio. Između alata i elementa za izvlačenje, zbog velike međusobne udaljenosti, postavljaju se elementi za vođenje kako crijevo ne bi osciliralo oko svoje osi. Elementi za vođenje postavljaju se u obliku privodnika na stupove koji diraju crijevo. Mogu se podešavati ovisno o promjeru crijeva. [18]

3.3. Koekstrudiranje filmova i folija

Koekstrudiranje je posebna vrsta ekstrudiranja. Ovim postupkom prave se višeslojni filmovi i folije. Onoliko koliko se želi dobiti slojeva toliko je potrebno i ekstrudera, odnosno onoliko koliko ima vrsta različitog materijala. Npr. ukoliko film sadrži pet slojeva, a dva sloja su od istog materijala, potrebno je ukupno četiri ekstrudera. Slojevi se spajaju prije ulaska u mlaznicu ili u mlaznici, pri čemu se slojevi ne miješaju. Način na koji se slojevi slažu ovisi o tome radi li se o ekstrudiranju ravnog ili crijevnog filma. Ovim se postupkom najviše proizvode filmovi i folije za ambalažu za pakiranje hrane. [16]

3.3.1. Dijelovi sustava za koekstrudiranje

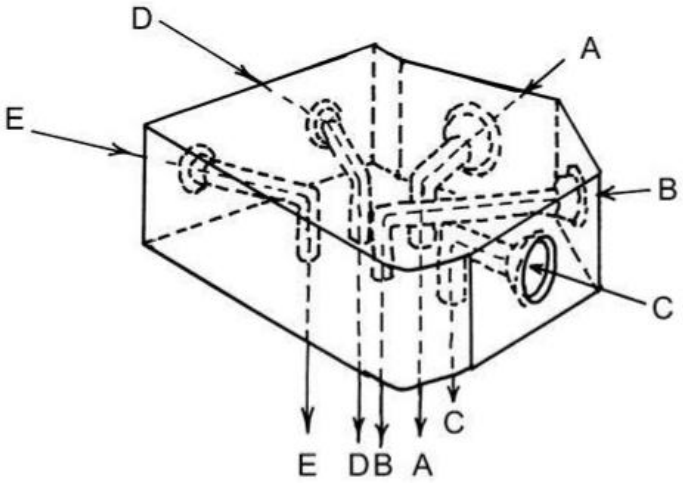
Linija za koekstrudiranje sastoji se od dijelova koji dobavljaju rastaljeni polimer, dva ili više ekstrudera, sustava za vođenje taljevine i mlaznice gdje se materijali spajaju i oblikuju u konačni izgled. Višeslojni filmovi i folije mogu se oblikovati u ravne ili crijevne filmove i folije, a dijelovi i način na koji se oblikuju objašnjeni su u prethodnim poglavljima zajedno s ekstruderom. U svojoj najopćenitijoj izvedbi koekstruder se sastoji od adaptera, ulaznog bloka i alata. [20]

3.3.1.1. Adapter

Adapter je konstruiran kako bi prikupio i usmjerio različite tokove taljevina od ekstrudera do dovodnog bloka. Slijedom toga, odabir adaptera ključna je odluka pri odabiru sustava koekstrudiranja i od presudne je važnosti, jer može biti ključ budućih promjena u keokstrudiranim proizvodima zato što kontrolira količinu opreme koja se mijenja. Adapter može biti zasebni dio ili se može ugraditi zajedno s dovodnim blokom. Adapter je most između ekstrudiranja i koekstrudiranja, stoga može biti dio ekstrudera ili dio koekstrudera. Adapter bi trebao biti takav

da omogućava dodavanje dodatnih slojeva bez potrebe za mijenjanjem cijele opreme. Drugim riječima, njegova fizička veličina bi trebala biti takva da dopušta dodavanje dodatnih ulaznih blokova bez potrebe mijenjanja svojih dimenzija. [20]

S obzirom na mogućnost upravljanja ulaznim kanalima dijele se na fiksne i adaptere s mogućnošću micanja ulaznih kanala. Glavna razlika je u tome što kod adaptera s mogućnošću micanja ulaznih kanala postoji opasnost od unakrsne kontaminacije taljevina, no s druge strane postoji mogućnost promjene redoslijeda slojeva (slika 3.6). [20]



a)

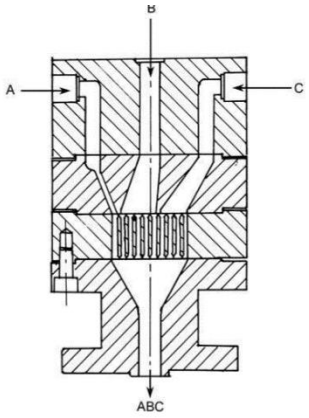


b)

Slika 3.6. Adapter: a) fiksni adapter, b) adapter s mogućnošću micanja ulaznih kanala [20]

3.3.1.2. Dovodni blokovi

Svrha dovodnih blokova je oblikovanje i kombiniranje višeslojnih polimernih filmova i folija. Taljevine ulaze iz adaptera i spajaju se na ulazu u blok (slika 3.7). Dovodni blokovi postoje u nekoliko osnovnih geometrija i kombinacija. Dijele se na: blokove nepromjenjive geometrije (*Dow* i *Welex*) i blok za dovod promjenljive geometrije (*Coleren*). Svaki od njih može se izmijeniti upotrebom zamjenljivih dijelova, ali tijekom rada može se podesiti samo blok promjenljive geometrije. [20]



Slika 3.7. Dovodni blokovi s ulaznim adapterima [20]

3.3.1.3. Alat

Dovodni blokova i alati su se do danas najviše razvili. Općenito, postoje dva glavna pristupa koekstrudiranja: alat s jednim razdjelnikom kombiniran s dovodnim blokom i alat s više razdjelnika, koji se također može kombinirati s dovodnim blokom. Veći broj razdjelnika omogućuje koekstrudiranje crijevnih filmova s više različitih slojeva bez međusobnog miješanja. Tako dizajniran alata omogućuje bolju kontrolu procesa i kvalitetu dobivenih proizvoda. Prvobitno je proizvodnja alata s više razdjelnika bila otežana i ograničena, ali s pojavom CNC obrade poteškoće su uklonjene. To je dovelo do dostupnosti alata s čak pet ili više pojedinačnih

razdjelnika. Broj pojedinačnih šupljina u alatu je ograničen širinom alata, troškovima i složenošću izrade. [20]

3.4. Izrada vrećica

Vrećice se izrađuju ekstrudiranjem crijevnog filma, nakon čega slijedi konfekcioniranje, odnosno izrada željenog oblika vrećice. Za dobivanje nabora (bočnih faldi) potrebno je, prije nego se filmovi spljošte jedan uz drugi, uvući bočne strane. Nakon toga film se izvlači i namotava. Jednostavnije vrećice spajaju se na istoj liniji kao i ekstrudiranje, dok se složenije vrećice odnose na liniju za daljnju obradu.

Ovisno o vrsti vrećice, različite su faze izradbe nakon ekstrudiranja, no one najčešće uključuju: [21]

- odmotavanje role crijevnog filma
- predobrada crijevnog filma za tisak (najčešće korona-predobrada, kojom se diže površinska energija polietilenskog filma, koja omogućuje nanošenje boje na površinu filma). Nuspojava tako obrađenog filma je da se on slabo ili uopće ne zavaruje na obrađenom području pa se mora zavarivati s druge strane filma [22]
- tisak
- odrezivanje crijevnog filma na željenu širinu vrućim noževima uz istovremeno spajanje rubova (dobivanje nekoliko crijevnih filmova iz jednog većeg crijevnog filma)
- zavarivanje vrha i dna vrećice
- izrezivanje ručki.

Moguća su dva načina spajanja, odnosno zavarivanja dijelova vrećice: [18]

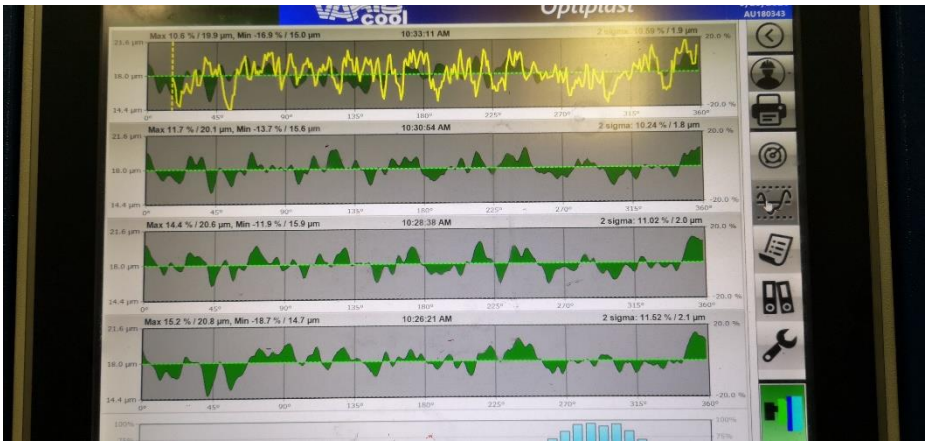
- toplinsko zavarivanje
- impulsno-toplinsko zavarivanje.

3.4.1 Proizvodnja polietilenskih vrećica na primjeru tvrtke Optiplast d.o.o.

Proizvodnja vrećica opisana je na primjeru tvrtke Optiplast d.o.o.

Tvrtka se bavi preradom polietilena za proizvodnju polietilenskih vrećica i folija. Materijali koje prerađuju uključuju PE-LD, PE-LLD, PE-MD i PE-HD. Navedeni materijali rabe se u kombinaciji, svaki za sebe i u kombinaciji s reciklatima.

Postupak proizvodnje započinje ekstrudiranjem crijevnog filma. Granulat se dovodi do ekstrudera, gdje se on tali i homogenizira. Taljevina polietilena se transportira do glave ekstrudera na kojoj je alat za puhanje crijevnog filma. Tijekom ekstrudiranja prati se debljina filmova. Grafovi koji pokazuju debljinu filmova prikazani su na slici 3.8. Važno je da debljina crijevnog filma bude unutar postavljenih granica i da varira oko srednje vrijednosti.



Slika 3.8. Praćenje debljine crijevnog filma za vrijeme ekstrudiranja

Slika 3.9 pokazuje razliku u ekstrudiranju crijevnog filma polietilena niske gustoće (Slika 3.9a) i polietilena visoke gustoće (Slika 3.9b) Razlika je u tome što se kod polietilena niske gustoće ne formira vrat, tj. razvlačenje nastupa odmah nakon izlaska alata. U slučaju ekstrudiranja PE-HD, oblik razvučenog crijevnog filma (visoki vrat) znači da je linija očvršćivanja viša nego pri ekstrudiranju PE-LD. To omogućuje PE-HD crijevnom filmu da se ohladi prije nego što se razvuče u svoj konačni promjer. U području gdje dolazi do razvlačenja crijevnog filma, film se razvlači primarno, poprečno na smjer ekstrudiranja (TD, *engl. transverse direction*). Što je film hladniji u

trenutku dolaska u područje razvlačenja, to će biti veće razvlačenje u poprečnom smjeru. Nakon prolaska linije očvršćivanja, film se dalje razvlači u smjeru ekstrudiranja (MD, *engl. machine direction*). Relaksacija makromolekula teža je u poprečnom smjeru ako je film hladniji pa se bolje zadržava orijentacija u poprečnom smjeru. Za dobivanje što boljih svojstava polietilenskog crijevnog filma, važno je da je orijentacija makromolekula u smjeru ekstrudiranja i poprečno na njega podjednaka.

Biaksijalna orijentacija PE-HD crijevnog filma teže se postiže nego ona PE-LD filma zbog razlike u strukturi PE-LD-a i PE-HD-a. PE-HD ima vrlo malo kratkih bočnih lanaca, za razliku od razgranatih i dugih bočnih lanaca kod PE-LD-a, stoga je puno lakše postići orijentaciju PE-HD filma u smjeru ekstrudiranja nego poprečno. [23]



a) b)

Slika 3.9. Ekstrudiranje crijevnog filma polietilena: a) visoke gustoće, b) niske gustoće

Nakon puhanja nastali film se s pomoću izvlačila i vodilica namotava na namotavalici, koja je prikazana na slici 3.10.



Slika 3.10. Namotavalica u liniji za proizvodnju crijevnog filma

Tako namotani crijevni film ide dalje za proizvodnju ambalaže i vrećica. Kako je širina ekstrudiranog filma dovoljna za 3 širine vrećica, ekstrudirani crijevni ide na rezanje. Crijevni film se odmotava i reže vrućim nožem uz istovremeno zavarivanje rubova na tri jednaka crijevna filma. Rezanje ekstrudiranog crijevnog filma na tri crijevna filma prikazana je na slici 3.11.



Slika 3.11. Rezanje crijevnog filma na tri jednake širine

Nakon rezanja i spajanja bočnih rubova, oblikuju se bočni nabori (falde) te slijedi odrezivanje vrećica na zadanu visinu i zavarivanje gornjeg i donjeg dijela vrećice. Završni dio je slaganje vrećica jedna na drugu, do određene količine i oblikovanje ručka za nošenje. Odrezani dio reciklira se u pogonu i vraća u proizvodnju vrećica. Na slici 3.12 prikazan je završni proizvod – plastična vrećica za nošenje s ručkom.



Slika 3.12. PE-HD plastična vrećica za nošenje s ručkom

4. PROBLEM PLASTIČNOG OTPADA I UTJECAJA NA OKOLIŠ

Veliki tehnološki napredci omogućuju stalne novitete na tržištu. Današnje potrošačko društvo te iste novitete nastoji pratiti, što za posljedicu ima nastajanje sve veće količine otpada. Dodatno povećanje otpada rezultat je povezanosti tržišta, odnosno međunarodna trgovina. Mogućnost uvoza iz različitih dijelova svijeta snižava cijenu proizvoda, a time se i vijek istih smanjuje. Količina otpada, također se povećava zbog urbanizacije i rasta populacije, stoga se predviđa rast otpada za 70 % do 2050. godine. Od ukupnog otpada na plastični otpad otpada 12 %.

Polimerni materijali sve više se primjenjuju zbog izvrsnih svojstava, niske cijene, trajnosti, svestranosti i povoljnog omjera snage i mase. Tako proizvodnja plastike u svijetu zadnjih desetljeća raste eksponencijalno, od 1,5 milijuna tona 1950. na 359 milijuna tona 2018. godine, u skladu s time raste i količina plastičnog otpada. [51] Sirovina za proizvodnju plastičnih proizvoda iz neobnovljivih je izvora (za proizvodnju plastičnih materijala troši se gotovo 5 % ukupno proizvedenih naftnih derivata), stoga je ona nerazgradiva u okolišnim uvjetima. Zagađenje plastičnim otpadom predstavlja globalnu zabrinutost koja se pojačava stalnim porastom godišnjeg porasta proizvodnje plastičnog otpada. Isto tako, velika raznovrsnost polimernih materijala otežava njegovo razvrstavanje, a time i recikliranje. Statistički podaci pokazuju kako u članicama Europske unije još uvijek 31 % plastičnog otpada završava na odlagalištima, dok se ista količina reciklira, a nešto više, 39 %, spaljuje. [24]

4.1. Gospodarenje otpadom

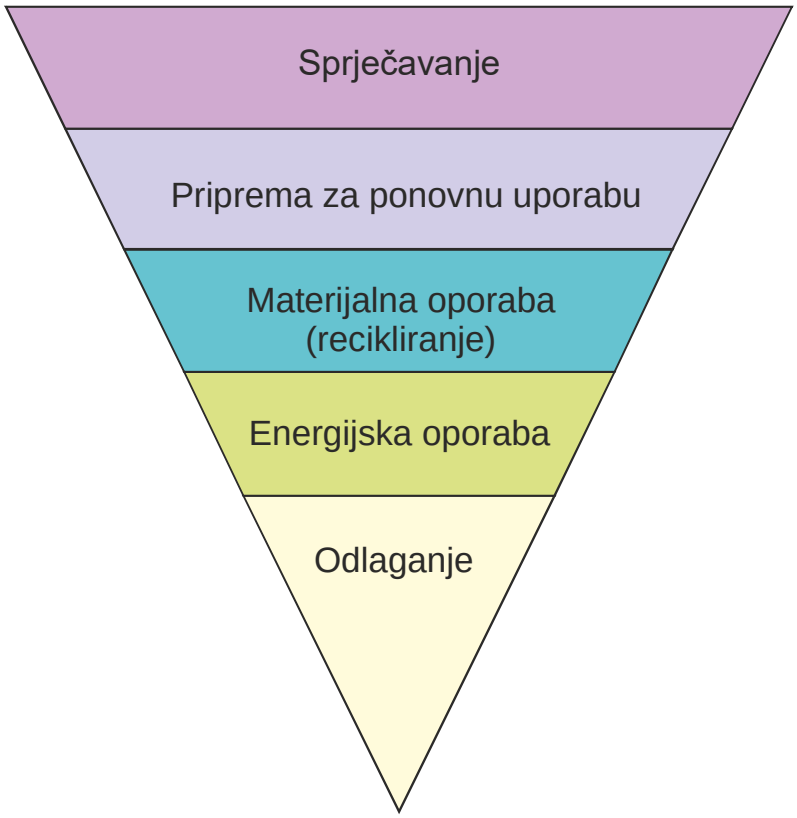
Gospodarenje otpadom podrazumijeva sakupljanje, prijevoz, oporabu i zbrinjavanje otpada uključujući nadzor nad tim postupcima i naknadno održavanje lokacija zbrinjavanja. Pridruživanje Hrvatske Europskoj uniji, znači da je Hrvatska morala prihvatiti i primijeniti čitav niz pravila, koja se tiču gospodarenja otpadom. Koncept koji se nastoji usvojiti naziva se kružno ili održivo gospodarenje otpadom. Takav način nastoji ne odbaciti sirovine koje se opet mogu uporabiti za izradu novih proizvoda. Nastoji se smanjiti iskorištavanje prirodnih resursa koji su ionako ograničeni. Faze ovakve ideje prikazane su na slici 4.1, a svaka od njih smanjuje troškove i ovisnost o prirodnim resursima, doprinosi rastu i stvaranju novih radnih mjesta te ograničava količinu otpada i štetnih emisija u okoliš.



Slika 4.1. Koncept kružnog gospodarenja otpadom [25]

Način na koji treba postupati s otpadom prikazan je slici 4.2, poznat kao obrnuta piramida gospodarenja otpadom ili 3R (eng. *reduce, reuse and recycle*), u prijevodu smanjiti, ponovno iskoristiti i reciklirati.

Kako je nastajanje otpada nemoguće spriječiti, potrebno je poduzeti sve mjere kako bi se maksimalno smanjilo njegovo nastajanje. Pri tome se treba držati smjernica sukladno hijerarhiji gospodarenja otpadom koja je prikazana na slici 4.2. [25]



Slika 4.2. Hijerarhija gospodarenja otpadom [26]

4.1.1. Vrste otpada

Otpad se definira kao skup tvari kemijskog, biološkog ili nuklearnog porijekla. Isključivo nastaje ljudskom djelatnošću i neadekvatan je za dalju upotrebu na klasičan način i zahtijeva nove načine obrade i prerade. [27] Postoji više podjela otpada. Prema mjestu nastanka, otpad može biti: [28]

- komunalni - iz kućanstava, čišćenjem javnih površina, otpad sličan otpadu iz kućanstava koji nastaje u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima
- industrijski - nastaje u proizvodnim procesima u gospodarstvu, ustanovama i u uslužnim djelatnostima
- ambalažni
- građevinski - gradnja, održavanje i uklanjanje građevina
- električki i elektronički

- otpadna vozila i gumeni pneumatici.

Prema svojstvima, otpad se dijeli na:

- opasni otpad: sadrži tvari koje su: eksplozivne, reaktivne, zapaljive, nadražljive, štetne, toksične, infektivne, kancerogene, mutagene, teratogene, ekotoksične, posjeduju svojstvo oksidiranja, svojstvo nagrizanja, svojstvo otpuštanja otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom
- neopasni otpad – otpad koji nema niti jedno od svojstava opasnog otpada
- inertni otpad – neopasni otpad koji ne podliježe značajnim fizičkim, kemijskim ili biološkim promjenama, netopljiv je u vodi, nije goriv, niti na koji drugi način reaktivan, te nije biorazgradljiv.

4.2. Direktive Europske unije o plastičnom otpadu

Hrvatska je ulaskom u Europsku uniju 2013. godine postala obveznom poštovati direktive EU. Neke od njih odnose se na način gospodarenja otpadom. Ciljeve koje treba ispoštovati utvrđeni su aktima, od kojih su neki obvezujući, a neki nisu. Pod pojmom pravnog akta podrazumijeva se uredba, direktiva, odluka, preporuka i mišljenje. U zakonskim aktima nisu postojali točni ciljevi koji se odnose samo na plastični otpad, sve do 2019. kada je izašla Regulativa o smanjenju utjecaja određenih plastičnih proizvoda na okoliš. Postoje i brojne druge regulative koje se (in)direktno odnose na plastični otpad. [29]

Direktiva (EU) 2019/904 europskog parlamenta i vijeća o smanjenju utjecaja određenih plastičnih proizvoda na okoliš

Ciljevi ove direktive su spriječiti i smanjiti utjecaj određenih plastičnih proizvoda na okoliš, posebno vodeni okoliš i na zdravlje ljudi te promicati prelazak na kružno gospodarenje otpadom s inovativnim i održivim poslovnim modelima, proizvodima i materijalima i na taj način doprinijeti funkcioniranju unutarnjeg tržišta. Ova se direktiva odnosi na plastične proizvode za jednokratnu uporabu te na ribolovni alat koji sadržava polimerni materijal. Također, ovom direktivom se zabranjuju svi proizvodi od oksorazgradive plastike. [30]

Direktiva Europskog parlamenta i Vijeća 94/62EZ od 20. prosinca 1994. o ambalaži i ambalažnom otpadu

Ova direktiva obuhvaća svu ambalažu stavljenu na tržište i sav ambalažni otpad neovisno o uporabljenom materijalu. Direktiva se odnosi na sprečavanje stvaranja ambalažnog otpada. Također, direktiva sadrži norme i normizaciju ambalažnog otpada, propisujući određeni sustav informiranja, označavanja, koncentraciju pojedinih tvari koje ambalažna smije/ne smije sadržavati, definira sustav povrata, prikupljanja i obnovu, stoga je cilj ove direktive uskladiti nacionalne propise za gospodarenje ambalažom i ambalažnim otpadom kako bi se spriječio svaki utjecaj na okoliš svih članica i na okoliš trećih zemalja svijeta te kako bi se osiguralo funkcioniranje unutarnjeg tržišta i izbjegle zapreke trgovini i ometanje i ograničavanje natjecanja u Zajednici. [31]

Direktiva (EU) Europskog Parlamenta i Vijeća od 29. travnja 2015. o izmjeni Direktive 94/62EZ u pogledu smanjenja potrošnje laganih plastičnih vrećica

Ova direktiva je donesena kako bi se smanjio utjecaj ambalaže i ambalažnog otpada na okoliš. Plastična vrećica predstavlja ambalažu u smislu ove direktive, ali ne sadrži specifične mjere u vezi potrošnje plastičnih vrećica. Direktiva govori i o tome kako je veliki problem plastičnih vrećica činjenica, kako u velikoj količini dospijevaju u okoliš. Također, najveći problem su vrećice debljine manje od 50 mikrometara poznate i kao „lagane plastične vrećice“ koje čine veliku većinu plastičnih vrećica za nošenje koje se troše unutar Unije, rjeđe se ponovno upotrebljavaju i češće onečišćuju okoliš. Ideja ove direktive je smanjiti potrošnju laganih plastičnih vrećica na način da se donesu odgovarajuće mjere. Potrošače je potrebno informirati o hijerarhiji gospodarenja otpadom i načinima pravilnog zbrinjavanja otpada i podignuti svijest o utjecaju plastičnih vrećica na okoliš. Mjere koje države članice mogu primjenjivati su uvođenje obveznog plaćanja laganih vrećica, porezi i pristojbe. Također, postoji opcija da se izuzmu plastične vrećice debljine stjenke manje od 15 mikrometara za potrebe pakiranja rasute hrane (najčešće voća i povrća) unutar trgovine. Države članica obavezne su podnositi izvještaje o laganim plastičnim vrećicama i procijeniti djelotvornost mjera. Također, direktiva se odnosi na biorazgradive vrećice i utvrđivanje specifikacija za naljepnice ili oznake koje osiguravanju priznavanje, na razini cijele Unije,

biorazgradivih vrećica za nošenje koje se mogu kompostirati i pružanju potrošačima točne informacije o uvjetima kompostiranja takvih vrećica. [32]

Izmjena Direktive 94/62/EZ o ambalaži i ambalažnom otpadu iz 2018.

Cilj ove direktive je uskladiti propise za gospodarenje otpadom ambalažom i ambalažnim otpadom, kako bi se spriječio negativan utjecaj na okoliš svih država članica i na okoliš trećih zemalja. Također, utvrđuju se dugoročni ciljevi Unije za gospodarenje otpadom te se članicama daju jasne smjernice za ulaganja, kako bi se postigli ciljevi. U tu svrhu direktiva utvrđuje mjere za primjenu hijerarhije otpada, uključujući ekonomske instrumente kojima je osnovni cilj sprečavanje proizvodnje ambalažnog otpada i dodatna temeljna načela oporabe ambalaže, recikliranje i drugih oblika obnove ambalažnog otpada i na taj način smanjiti konačnu količinu takvog otpada na odlagalištima, dajući prednost materijalima od bioloških sirovina i materijalima koji su prikladni za višestruko recikliranje. [33]

4.3. Mogućnost zamjene polietilenskih vrećica

Polietilenske vrećice često se mogu vidjeti u okolišu što stvara sliku o onečišćenju i stvara vrlo loš imidž plastičnim proizvodima. Bitno je naglasiti kako do onečišćenja dolazi zbog neodgovorne upotrebe za koju nisu krive same vrećice već ljudi. Polietilen je materijal koji se lako reciklira ukoliko se pravilno odloži i odvojeno sakupi. Kada se govori o alternativnim zamjenama za trenutne vrećice najviše se spominju biorazgradive vrećice, papirnate vrećice i oksorazgradive vrećice. Postavlja se pitanje je li isplativo zamijeniti polietilenske vrećice, gledajući s gospodarskog i ekološkog stajališta, kada se radi o svježim namirnicama poput ribe ili mesa u mesnicama, smrznutoj hrani u supermarketima ili vrećicama za komunalni otpad u kućanstvima. Također, polietilenske vreće i vrećice primjenjuju se u industriji i građevinarstvu za građevinski i industrijski otpad, kao i u medicini za sakupljanje medicinskog otpada. Postavlja se pitanje: koje je alternativno rješenje za takvu vrstu proizvoda? Rješenje je i dalje u polietilenskim folijama i vrećicama, ali s uređenim sustavom prikupljanja i mogućnošću mehaničke oporabe polietilenskih vrećica. Važno je napomenuti kako utjecaj plastičnog otpada na okoliš najviše ovisi o ljudskom faktoru i ponašanju. Najviše se može doprinijeti odgovornim ponašanjem pojedinaca i organiziranim sustavom gospodarenja otpadom.

4.3.1. Biorazgradive vrećice

Biorazgradive vrećice najčešće su na osnovi škroba iz uzgojina, ali mogu biti i na osnovi nafte. Za njihovu biorazgradnju nužni su točno definirani uvjeti (kisik, temperatura, vlaga itd.) koje je moguće postići isključivo u posebno izgrađenim industrijskim kompostanama. Ukoliko se one samo odlože u okoliš ili nepažnjom ljudi završe u okolišu, gotovo nikad ili nakon vrlo dugog vremena, će se razgraditi. U posljednje su vrijeme takve vrećice dosta popularne. Neki trgovački lanci uveli su takve vrećice, na način da se jednom kupi biorazgradiva vrećica, a nakon što dotraje može se besplatno zamijeniti potpuno novom. Kako biorazgradive vrećice ne bi onečistile okoliš potrebno ih je posebno odvajati i prikupiti, baš kao i polietilenske. Za razgradnju biorazgradivih vrećica potrebno je osigurati posebne uvjete. Isto tako, želi li se polietilensku vrećicu reciklirati, potrebno je osigurati liniju za recikliranje. Dobiveni reciklat može se ponovno iskoristiti za proizvodnju novih vrećica. Za proizvodnju biorazgradivih vrećica potrebno je osigurati plantaže i poljoprivredne površine za uzgoj.

Bez sustava odvojenog sakupljanja ovakvih vrećica i odvođenjem u industrijsku kompostanu ne rješava se osnovni problem – onečišćenje. [34]

4.3.2. Papirnate vrećice

Kao zamjena za polietilenske vrećice često se spominju i papirnate vrećice. Za njihovu proizvodnju potrebno je osigurati velike količine drvne mase i vode, a uz to se tijekom proizvodnje rabe razne kemikalije, ljepila i boje. Ukoliko završe u prirodi moguća je njihova razgradnja, međutim kemikalije i druge tvari ostaju u prirodi i završavaju u podzemnim vodama. Jedan od ključnih problem je što su papirnate vrećice dosta slabe i uglavnom se iskoriste samo jednom. [34]

4.3.3. Oksorazgradive vrećice

Oksorazgradivi polimeri su konvencionalni polimeri kojima su dodani aditivi za ubrzavanje fragmentacije materijala u sitne dijelove. Djelovanje aditiva potiče se UV zračenjem ili izloženosti toplini. Zbog navedenih aditiva polimer fragmentira u čestice plastike i naposljetku u mikroplastiku čija su svojstva slična konvencionalnoj mikroplastici, stoga se smatralo da je i to jedan od načina da se smanji utjecaj plastičnog otpada na okoliš. Ukoliko se vrećica od

oksorazgradive plastike neispravno zbrine, ona fragmentira i razgradi se u okolišu pri čemu ne ostavlja nikakve toksične ostatke ili fragmente polimera.

Pitanje je hoće li se nastali fragmenti u potpunosti razgraditi ili će i dalje ostati u okolišu kao mikroplastika. Poznato je da je upravo ona najveći problem u morima. Mikroplastika koja se ispusti ili dospije u morski okoliš dospijeva u prehrambeni lanac. Isto tako, upitno je, hoće li takvi polimerni materijali loše utjecati na društvo i njihov pogled na zbrinjavanje otpada. Moglo bi se potaknuti neodgovorno ponašanje potrošača i negativno utjecati na onečišćenje okoliša smećem. Uz sve to, aditivi koji se stavljaju u polimere, kako bi se dobio oksorazgradivi polimer, loše utječu na konvencionalno mehaničko recikliranje polimera. [35]

Zbog svega toga, Europska unija je odlučila zabraniti stavljanje oksorazgradivih proizvoda na tržište EU, što je regulirano direktivom 2019/94 o smanjenju utjecaja određenih plastičnih proizvoda na okoliš.

4.3.4. Ostale alternativne zamjene

Vrećice, tj. torbe namijenjene za dugotrajnu primjenu, koje se često znaju naći u trgovinama, osim gore navedenih su:

1. polipropilenske torbe od netkanih niti polipropilena ili vrećice od tkanog polipropilena. Glavna razlika je u načinu proizvodnje i slaganju niti. Obje varijante zamišljene su kako bi se upotrebljavale više puta, čvršće su i izdržljivije od jednokratnih vrećica.
2. pamučne torbe od neizbjeljenog pamuka. Dobivene su šivanjem pamučnog platna, čvrste su i mogu se više puta upotrebljavati. Dugotrajnije su od polipropilenskih i postoji mogućnost strojnog pranja takvih vrećica, što je velika prednost zbog doticaja s hranom.
3. jutene torbe proizvode se od vrlo čvrstih niti jute koje čini vrlo grubu tkaninu nakon tkanja. Torbe su vrlo čvrste i moguće ih je koristiti više puta.

Sve navedene alternative imaju svoje prednosti, ali i nedostatke u odnosu na postojeće rješenje – polietilenske vrećice. Jedan on načina na koji se može utvrditi utjecaj proizvoda na okoliš je provedba LCA analize, odnosno procjena životnog ciklusa proizvoda.

4.3.2. LCA analiza i usporedba različitih vrsta vrećica

LCA analiza ili procjena životnog vijeka ciklusa jednog proizvoda temelji se na konceptu „od koljevke do groba“, što znači da objedinjuje sve faze, od vađenja sirovina do odlaganja ili ponovne upotrebe. Analiza uključuje potrošnju energije, vode i drugih resursa, emisiju štetnih plinova, zbrinjavanje otpada i druge štetne učinke na proizvodni proces. Metoda je standardizirana i cilj je, prema dobivenim rezultatima, umanjiti štetnosti pojedinih faza proizvodnih procesa na okoliš. [36]

LCA analiza sastoji se od nekoliko koraka: [36]

1. sastavljanje popisa relevantnih ulaza i izlaza proizvodnog postupka
2. procjena potencijalnih utjecaja na okoliš povezanih s odabranim ulaznim veličinama
3. tumačenje rezultata analize, faza procjene utjecaja i odnosu prema ciljevima studije.

Procjena životnog ciklusa primjenjuje se za praćenje i mjerenje utjecaja industrijskih procesa na okoliš i ljudsko zdravlje. Danas je ova metoda široko korištena jer njezin model pokazuje složeni odnos između proizvodnje i okoliša.

LCA analiza, koju je provodila Agencija za zaštitu okoliša Velike Britanije, pokazuje procjenu životnog ciklusa za različite vrste vrećica. U nastavku su rezultati LCA analize za polietilenske vrećice niske gustoće, polietilenske vrećice visoke gustoće i sve navedene alternative. Vrećice koje se najčešće upotrebljavaju, njihove veličine i nosivost, prikazane su u tablici 4.1.

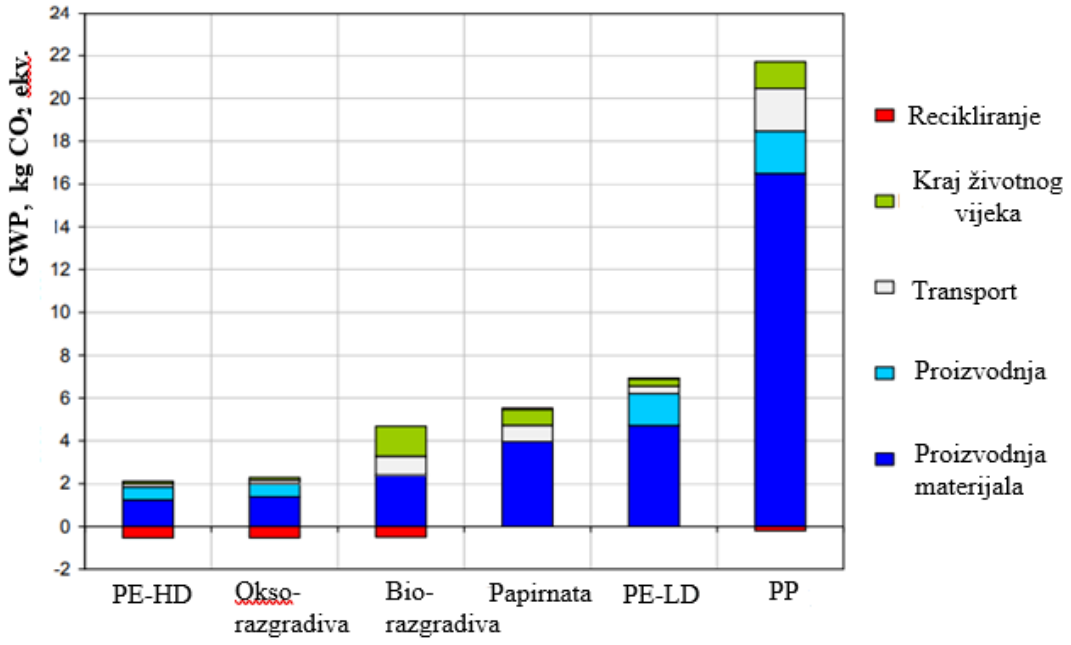
Tablica 4.1. Vrećice, težine i volumeni uključeni u LCA analizu [37]

Vrsta vrećice	Fotografija vrećice	Masa (g)	Nosivost (litre)
Konvencionalna PE-HD vrećica		7,5 – 12,6	17,9 – 21,8
PE-LD vrećica - dugotrajna		5,9 – 8,2	16 – 19,6
PE-HD vrećica s dodacima za razgradnju (oksorazgradiva vrećica)		27,5 – 42,5	19,1 – 23,9
Netkana PP vrećica		107,6 – 124,1	17,7 – 21,8
Papirnata vrećica		55,2	20,1
Biorazgradiva vrećica		15,8	18,3
Pamučna torba		78,7-229,1	17 – 33,4

LCA analiza kao ulazne podatke uzima: [37]

- proizvodnju polaznog materijala (PE-HD, PE-LD, PP, papir, pamuk i sl.)
- procese proizvodnje vrećica (potrošnja energije prilikom proizvodnje)
- transport (transport materijala do tvornice, transport konačnog proizvoda do kupca različitim prijevoznom sredstvima)
- zbrinjavanje na kraju životnog vijeka proizvoda (prikupljanje, odlaganje, spaljivanje)
- recikliranje (ponovna upotreba materijala prilikom proizvodnje izbjegavajući upotrebu čistih materijala).

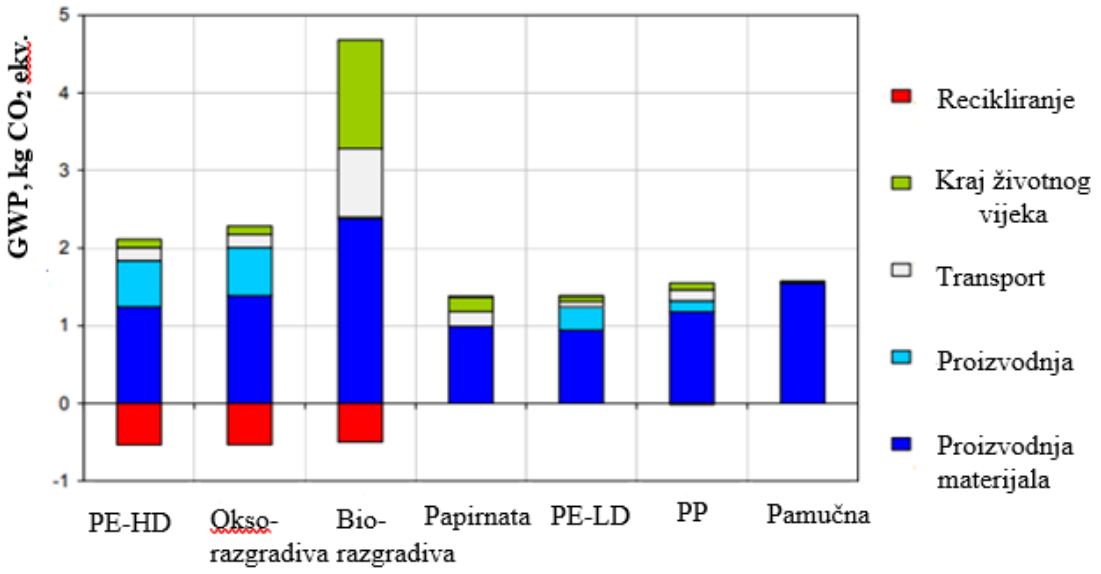
Važno je napomenuti kako pozitivne vrijednosti predstavljaju nepovoljan utjecaj. Negativne vrijednosti, koje proizlaze iz recikliranja i mogućnosti ponovne upotrebe, predstavljaju korist i smanjuju ukupni utjecaj na prikazani iznos.



Slika 4.3. Rezultati LCA analize – Utjecaj na globalno zatopljenje bez uključene ponovne upotrebe vrećica [37]

Na slici 4.3. prikazan je potencijal globalnog zatopljenja (*e. Global warming potential, GWP*), bez uključenja ponovne upotrebe, za svaku od navedenih faza životnog ciklusa vrećice. Na slici nije prikazan GWP za pamučnu vrećicu jer je veći za više od 10 puta od bilo koje druge vrećice. Na GWP najviše utječe proizvodnja sirovine za proizvodnju vrećica. Utjecaj proizvodnje sirovine za polietilenske (PE-HD) vrećice je otprilike 60 %, dok je za pamučne torbe taj postotak 99 %. Prema navedenoj LCA analizi, polietilenske vrećice najmanje utječu na GWP. Osim toga, kod polietilenskih vrećica kraj životnog vijeka ima znatno manji utjecaj na ukupan rezultat. Uzme li se u obzir mogućnost recikliranja polietilenskih vrećica i korištenje dobivenog reciklata za ponovnu proizvodnju istih, tada se ukupan utjecaj na globalno zatopljenje dodatno smanjuje.

Uzme li se u obzir ponovna upotreba navedenih vrećica dolazi se do sljedećih rezultata.



Slika 4.4. Rezultati LCA analize – Utjecaj na globalno zatopljenje s uključenom ponovnom upotrebom vrećica [37]

Jasno je da će tada vrećice koje se mogu ponovno iskoristiti dati bolje rezultate. Važno je napomenuti kako je papirnatu vrećicu potrebno koristiti najmanje 4 puta kako bi taj utjecaj bio manji, a platnenu vrećicu čak 173 puta. Studija također pokazuje, kako se većina polietilenskih

vrećica ponovno primjenjuje ili za kupnju namirnica ili kao vrećica za smeće. Ukoliko se polietilenska ponovno iskoristi, tada je papirnatu vrećicu potrebno iskoristiti najmanje 8 puta, a pamučnu 250 puta, kako bi utjecaj na okoliš bio niži. Na slici se također vidi, kako plastična vrećica s dodatkom za razgradnju ima bitno lošije rezultate od konvencionalnih vrećica.

Iz svega navedenog jasno je, kako je vrećice potrebno rabiti što više puta kako bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš. Nadalje, ponovno korištenje i recikliranje polietilenskih vrećica bitno pridonosi smanjenju negativnog utjecaja.

5. MOGUĆNOST OPORABE POLIETILENSKIH FILMOVA I FOLIJA

Oporaba je postupak kojim se iskorištava materijal koji je završio na otpadu. Kada se govori o polimernim materijalima tada postoje tri načina oporabe: [26]

- energijska oporaba
- kemijska oporaba
- mehaničko recikliranje.

Oporaba plastičnog otpada provodi se tako se utjecaj procesa oporabe na okoliš minimizira. Cilj je povećati djelotvornost samog postupka, ostvariti uštedu energije, a ujedno smanjiti onečišćenje.

5.1. Energijska oporaba

Polimerni materijali u pravilu su gorivi stoga su prikladni za postupak energijske oporabe. Energijska oporaba se primjenjuje zbog sve manjeg raspoloživog prostora za odlagališta. Ukoliko se otpad ne može zbrinuti na neki drugačiji način tada se, radi smanjenja njegova obujma, spaljuje. Proizvod energijske oporabe je električna energija, što doprinosi smanjenju upotrebe fosilnih goriva – loživog ulja.

Postoji nekoliko postupaka energijske oporabe: [38]

- spaljivanje otpada
- upotreba plastičnog otpada u cementnim pećima
- energijska obrada plastičnog otpada zajedno s muljem.

Spaljivanje otpada provodi se u energanama, kojima je cilj proizvodnja električne energije iz topline, koja se oslobađa prilikom izgaranja i spalionice koje pak služe za smanjenje obujma samog otpada.

Najveći problem postrojenja za spaljivanje otpada su ispušni plinovi. Europska unija izdala je direktivu o spaljivanju kojom zahtijeva 10 puta niže koncentracije ispušnih plinova u odnosu na termoelektrane na ugljen. [38]

Današnje spalionice opremljene su modernim sustavima za pročišćavanje tako da emisiju toksičnih plinova i čestica mogu smanjiti na vrlo nisku razinu.

5.2. Kemijska oporaba

Kemijsko recikliranje plastičnog otpada podrazumijeva pretvaranje polimernih materijala u manje molekule – depolimerizacija, najčešće kapljevine i plinove, koji su prikladna sirovina za proizvodnju novih petrokemijskih proizvoda i polimera. Kemijska oporaba podrazumijeva promjene u kemijskoj strukturi polimera. Produkti, nastali kemijskim recikliranjem, dokazano se mogu koristiti kao gorivo, tehnologija je visoko profitabilna, osigurava visoku proizvodnost uz minimalni otpad.

Postoje tri glavne tehnologije kemijskog recikliranja plastičnog otpada: [39]

- proces cijepanja polimera u monomere pomoću topline
- djelomična oksidacija, proces razbijanja polimera u monomere pomoću topline s ograničenom količinom kisika
- proces depolimerizacije kemijskim agensima.

Polimeri imaju niz prednosti za postupke kemijskog recikliranja. Poli (etilen-tereftalat) (PET) i pojedini poliamidi (PA6 i PA66) mogu se uspješno depolimerizirati. Polietilen je deklariran kao potencijalna sirovina za postupke koji proizvode gorivo. Toplinskim raskidanjem veza PE-HD-a, s pomoću pet primarnih i dvije sekundarne reakcije, dobiva se plin, kapljevina, vosak, aromatske tvari i čađa. Rastući je interes za razvoj tehnologija kojima bi se toplinskom razgradnjom polietilena dobio proizvod dodane vrijednosti.

Najpoznatije i najzastupljenije tehnologije kemijskog recikliranja kojima se može reciklirati plastični otpad su:

- piroliza – plazmatska i mikrovalna
- katalitička piroliza
- hidroliza
- konvencionalni postupak rasplinjavanja

- plazmatsko rasplinjavanje.

U tablici 5.1 prikazani su postupci kemijskog recikliranja koji se danas najviše primjenjuju te njihove prednosti i nedostaci.

Tablica 5.1. Prednosti i nedostaci postupaka kemijskog recikliranja [39]

TEHNOLOGIJA	TEMPERATURA	PREDNOSTI	NEDOSTACI
PIROLIZA	300 – 700 °C	• Jednostavna tehnologija • Fleksibilan proces	• Niska tolerancija na sadržaj PVC -a • Osjetljivost na kontaminacije • Dobivenim produktima prije upotrebe treba poboljšati svojstva
PLAZMATSKA PIROLIZA	1800 – 10000 °C	• Dovoljno visoka temperatura za razgradnju toksičnih plinova pogodan za miješani plastični otpad • Niski udio katrana i visoka ogrjevna vrijednost produkta	• Tehnički izazovno • Velika potrošnja električne energije
MIKROVALNA PIROLIZA	do 1000 °C	• Ravnomjerna raspodjela temperature • U usporedbi s klasičnim postupkom pirolize ima veće brzine, bolju kontrolu nad postupkom	• Potrebne velike količine sirovina

Nastavak tablice 5.1. Prednosti i nedostaci postupaka kemijskog recikliranja [39]

TEHNOLOGIJA	TEMPERATURA	PREDNOSTI	NEDOSTACI
KATALITIČKA PIROLIZA	450 – 550 °C	• Niže radne temperature • Veće količine ulja • Smanjeni troškovi proizvodnje • Proizvod sa sličnim svojstvima kao fosilna goriva	• Osjetljiv na kontaminacije • Deaktivacija katalizatora
HIDROLIZA	375 – 500 °C	• Visokokvalitetni proizvod	• Visoka cijena vodika • Osjetljivost na prisutnost PVC-a • Veliki investicijski i operativni troškovi
KONVENCIONALNO RASPLINJAVANJE	700 – 1200 °C	• Pogodan za miješani plastični otpad • Višestruka primjena produkta	• Nusprodukti: katran i čađa • Visoki troškovi • Potrebno pročišćavanje produkta
PLAZMATSKO RASPLINJAVANJE	1200 – 15000 °C	• Visokokvalitetni produkt • Smanjena količina katrana • Visoka tolerancija na nisku kvalitetu sirovine • Kontrola temperature neovisno o fluktuacijama sirovina	• Visoki investicijski i operativni troškovi • Velika potrošnja električne energije

5.3. Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje je postupak oporabe čvrstog plastičnog otpada za ponovnu uporabu u plastičarskim pogonima. Mehaničko recikliranje zahtijeva velike količine istovrsnog materijala kako bi ono bilo isplativo. Onečišćeni otpad zahtijeva dodatne pripreme, kao što su razvrstavanje i pranje. Navedeni postupci su nužni kako bi dobiven reciklat bio kvalitetan, čist i homogen. Obilježje ovog postupka je proizvodnja granulata ili praha od otpadnih polimernih materijala i

gume, koji se dalje koristi za proizvodnju novih proizvoda ili kao punila. Glavni nedostatak mehaničkog recikliranja je degradacija i heterogenost plastičnog otpada. [26]

Postupak mehaničkog recikliranja kreće od rezanja, tj. mljevenja velikih komada plastičnog otpada, zatim uklanjanja nečistoća (pranja), flotacijskog odvajanja gdje se različite vrste polimernih materijala odvajaju u spremniku s tekućinom (najčešće se primjenjuje pri recikliranju PET boca za odvajanje čepova od PP-a ili PE-HD-a od PET-a), ovisno o njihovoj gustoći. Sljedeći korak je sušenje, a dobivena mljevina se skladišti za prodaju ili se prerađuje ekstrudiranjem u granulat. [41]

Poznato je kako se organski materijali ne mogu beskonačno mnogo puta reciklirati jer se svakim procesom taljenja gubi dio svojstava. Time se mehaničkoj oporabi postavljaju granice, najčešće do 10 ponovnih preradba. Cilj je stoga izraditi reciklat osigurane kvalitete, pronaći tržište za njega i time zatvoriti kružni tok materijala. [40]

Razlikuju se dva osnovna tipa mehaničkog recikliranja: primarno i sekundarno recikliranje. [18]

5.3.1. Primarno recikliranje

Primarno recikliranje definira se kao recikliranje homogenog, čistog otpada nastalog prilikom proizvodnje.

Neki od problema koji se mogu javiti su:

- mogućnost toplinsko-mehaničke razgradnje zbog ponavljanja procesa što rezultira promjenama u molekulnoj masi ili stvaranju oksidiranih sastojaka. Ova vrsta razgradnje uzrokovana je kombinacijom topline i mehaničkog djelovanja (usitnjavanje i sl.)
- mogućnost onečišćenja nastalog otpada
- količine nastalog otpada mogu biti nepredvidive
- osiguranje prostora za sigurno skladištenje otpada kako ne bi došlo do onečišćenja
- ukoliko se u pogonu koriste različite vrste polimernih materijala tada ih je potrebno razvrstati i odvojeno skladištiti što zahtijeva dodatno.

5.3.1.1. Toplinsko-mehanička razgradnja polimera

Toplinsko-mehanička razgradnja javlja se zbog zagrijavanja i mehaničkog smicanja materijala tijekom postupka recikliranja. U polimeru se pokreću različiti procesi kada se podvrgne kombinaciji zagrijavanja i smicanja. Najčešći mehanizmi koji se javljaju u polimerima su cijepanje lanca i razgranavanje lanca. Ovisno o vrsti polimera, početnoj molekulnoj masi i temperaturi, jedan od navedenih mehanizma postaje dominantniji. Toplinsko-mehanička razgradnja započinje cijepanjem kovalentne veze ugljikovodika, stvarajući slobodne radikale. Dolazi do različitih kemijskih reakcija svojstvenih za određene vrste polimera. Reakcije rezultiraju određenim stupnjem zasićenja i oslobađanjem niskomolekulnih hlapljivih spojeva. Sniženje molekulne mase dovodi do sniženja svojstava polimera. Uz to, javlja se polidisperznost i pomak u distribuciji molekulnih masa, što ukazuje na pojavu različitih duljina lanca. Ovi učinci toplinsko-mehaničke razgradnje mogu se nadoknaditi dodavanjem različitih aditiva poput toplinskih stabilizatora. Pored stabilizatora topline, također se dodaju umreživala, kompatibilizatori, pigmenti i punila. [41]

5.3.2. Sekundarno recikliranje

Sekundarno recikliranje je recikliranje proizvoda koji su bili u upotrebi. Nastali otpad može biti heterogen, ukoliko se otpad ne odvaja ili homogen, ako se otpad pravilno razvrsta prilikom odlaganja. Problemi koji se mogu javiti su slični onima kao kod primarnog recikliranja, samo što postoji opasnost od razgradnje prilikom upotrebe proizvoda. Proizvodi su izloženi čimbenicima koji vladaju u okolišu (toplina, kisik, svjetlost, vlaga…) Također, postupak recikliranja je nešto dugotrajniji. Potrebno je razvrstavanje različitih vrsta polimernih materijala. Ukoliko se radi o heterogenom otpadu, tada je potreban dodatni korak – razvrstavanje. [42]

Proces mehaničkog recikliranja dijeli se na sljedeće faze:

1. prikupljanje otpada i doprema do sabirnog centra
2. razvrstavanje otpada i otprema do pogona za recikliranje
3. usitnjavanje, miješanje otpada i pranje otpada (uz eventualno pretpranje)
4. regranuliranje
5. miješanje i skladištenje regranulata
6. ponovna preradba.

1. Prikupljanje otpada i doprema do sabirnog centra

Otpad se iz različitih izvora prikuplja i kamionima doprema se do sabirnog centra. Otpad može biti iz kućanstva-komunalni otpad, građevinski otpad, industrijski otpad…

2. Razvrstavanje otpada i otprema do pogona za recikliranje

Otpad bi se prilikom odlaganja trebao razvrstati, što bi uvelike olakšalo proces recikliranja, a dobivenom reciklatu bi se poboljšala svojstva. Ukoliko otpad nije razvrstan, tada se on odvaja u sabirnim centrima. Odvajanje može biti ručno ili automatizirano. U tablici 5.2 navedeni su postupci razvrstavanja otpada, fizikalna svojstva po kojima je moguće razdvajanje otpada i materijali koji se mogu razdvajati pojedinom tehnikom. [43]

Tablica 5.2. Različite tehnike obrade otpada [44]

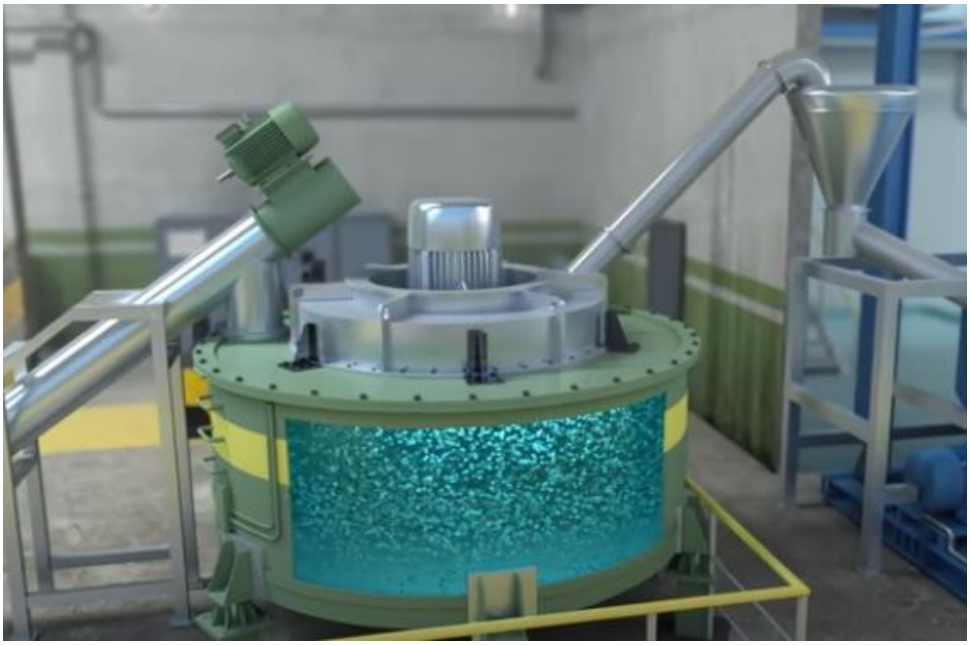
Tehnika odvajanja	Svojstvo	Materijali koji se izdvajaju
Ručno odvajanje	Vizualno ispitivanje	Polimerni materijali, glomazni dijelovi otpada
Rotacijska sita	Veličina	Papir - veći, staklo, polimeri, organske - fine frakcije
Zračno odvajanje	Težina	Frakcije polimera - manje, staklo, kamen, papir
Magnetno odvajanje	Magnetna svojstva	Magnetični materijali
Odvajanje strujom	Električna provodljivost	Nemagnetični materijali (obojeni metali)
Optičko odvajanje	Difrakcija	Polimeri (PVC)
Tehnologija mokrog odvajanja	Gustoća	Polimeri, papir, teške frakcije kojima je gustoća veća od medija za mokru separaciju
Balističko odvajanje	Gustoća i elastičnost	Polimeri, papir, kamenje, staklo

3. Usitnjavanje, miješanje otpada i pranje otpada

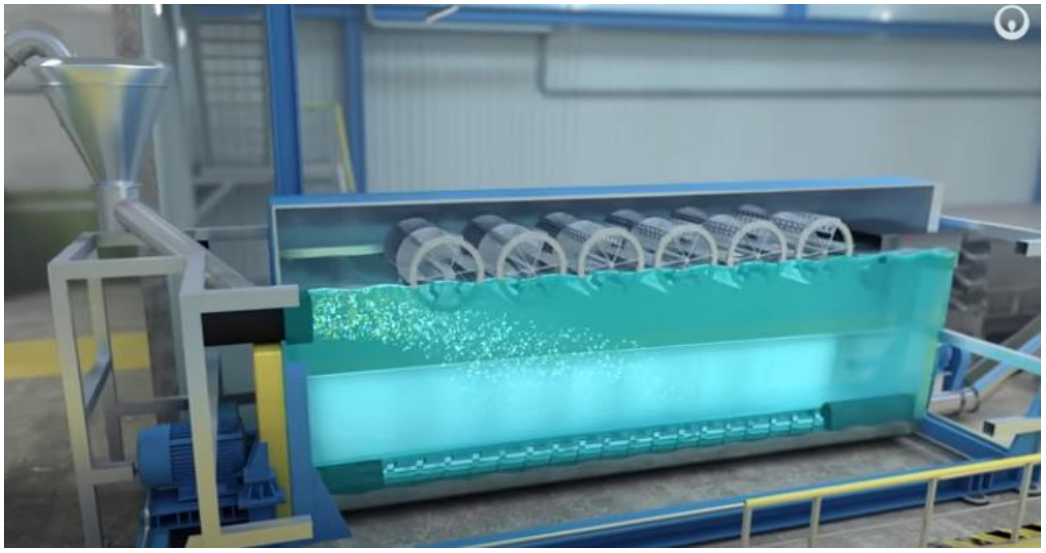
Osnovni način usitnjavanja otpada je rezanje, mljevenje i aglomeriranje. Aglomeriranje je usitnjavanje s pomoću topline, a dobiveni aglomerat može se rabiti za manje zahtjevne proizvode. Kada se govori o polietilenskim filmovima, tada je glavni način mljevenje. Grubim mljevenjem se usitnjava krupni otpad, kako bi se mogao finije samljeti i pripremiti za granuliranje (slika 5.1). Prije samog postupka mljevenja otpad prolazi kroz detektor metala (slika 5.4) kako bi se uklonili metalni dijelovi. Prije nego što se otpad transportira do silosa ulazi u tank za pranje (slika 5.2) kako bi se uklonile sve nečistoće. Voda koja se koristila za pranje odvodi se na pročišćavanje i ponovno se upotrebljava za pretpranje. Frakcije polimernih materijala, ukoliko postoji potreba za odvajanjem različitih vrsta polimera, dovode se do tanka s vodom (slika 5.3), gdje polimerni materijali niže gustoće od gustoće vode ostaju na površini, a one više gustoće padaju na dno i pužnim vijkom transportiraju se dalje prema silosima. Otpad se skladišti u određenim silosima, gdje se neprestano (slika 5.5) miješa. Prije početka regranuliranja važno je da se frakcije polimera dobro osuše, kako ne bi došlo do hidrolitičke degradacije, pada molekulne mase i sniženja svojstva reciklata. [43]



Slika 5.1. Usitnjavanje otpada [45]



Slika 5.2. Tank za pranje frakcija polimera [45]



Slika 5.3. Mokro odvajanje različitih vrsta polimernih materijala [45]



Slika 5.4. Detektor metala [45]



Slika 5.5. Silosi za miješanje [45]

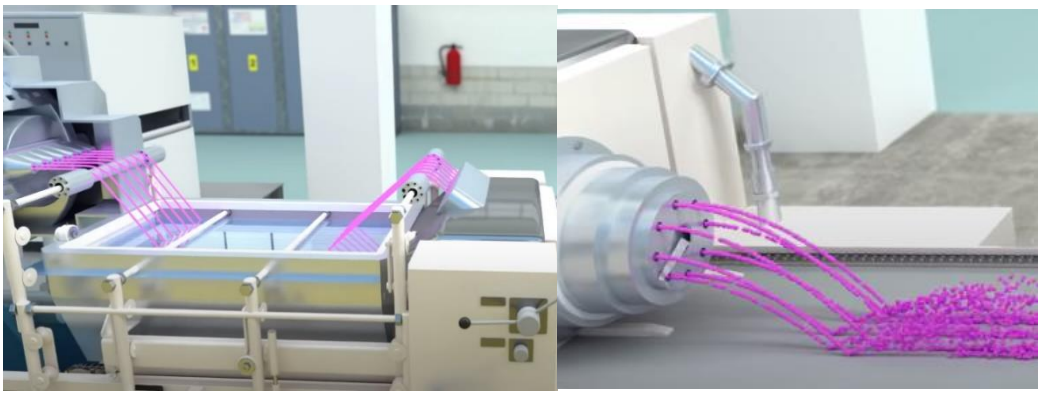
4. Regranuliranje

Mljeveni otpad se dozatorom dobavlja u lijevak ekstrudera. U ekstruderu se otpad zagrijava, miješa i homogenizira (slika 5.6). S pomoću pužnog vijka smjesa se istiskuje prema alatu kroz cijedilo i sito. Prolaskom kroz sito odvajaju se sitne čestice koje su zaostale u otpadu. Ukoliko je

potrebno, dok je smjesa u cilindru, dodaju se dodaci i boje. Na izlasku iz alata ekstrudat, vođen valjcima, prolazi kroz kadicu gdje se hladi (slika 5.7). Prolaskom kroz vodu dolazi do ohlađivanja i nastaju dugački, neprekinuti polimerni filamenti, koji prolaze kroz sjeckalicu, gdje nastaje granulat određene veličine. [43]



Slika 5.6. Ekstruder za granuliranje [45]



a) b)

Slika 5.7. Dijelovi ekstrudera: a) kadica s vodom za hlađenje, b) alat za ekstrudiranje [45]



Slika 5.8. Prihvatni silosi [45]

5. Miješanje i skladištenje regranulata

Iz prihvatnih silosa (slika 5.8) regranulat se pužnim vijkom transportira do homogenizatora. Transporter s pužnim vijkom služi za izuzimanje regranulata iz homogenizatora kako bi ga transportirao do spremnika. [43]

6. Ponovna preradba regranulata

Kvalitetni regranulat može se ponovno koristiti za ekstrudiranje crijevnog filma. Ukoliko on nije dovoljno visoke kvalitete, može se prenamijeniti za proizvodnju cijevi za odvodnju oborinske vode. Također, može se prodati proizvođačima da ga prerađuju nekim drugim postupcima.

Opće je poznato da se polimerni materijali ne mogu bezbroj puta reciklirati. Svako recikliranje rezultira lošijim svojstvima dobivenog polimernog materijala. Upravo je to jedan od glavnih nedostatak recikliranja ove vrste materijala, stoga je prilikom korištenja polimernog reciklata potrebno dodati veću količinu novog polimera, kako bi se dobila bolja svojstva. [43]

6. MEHANIČKA SVOJSTVA

Od velike je važnosti prije primjene bilo kojeg materijala pa tako i polimera poznavati njegova mehanička svojstva – rastezna, savojna, pritisna, tvrdoću, itd. Mehanička svojstva polimera ovise o prosječnoj molekulnoj masi, raspodjeli molekulnih masa, stupnju polimerizacije polimera, stupnju kristalnosti i kemijskom sastavu. Mehanička svojstva polimernih materijala ovise i o primijenjenom opterećenju i temperaturi primjene.

6.1. Čvrstoća

Jednostavnim riječima, čvrstoća je naprezanje koje je potrebno da bi došlo do loma. Osnovni tipovi sila koje djeluju na tijelo su rastezna, smična i pritisna sila. U određenim uvjetima na tijelo mogu djelovati i kompleksnije sile, kao što su torzijska i savojna. Povećanje čvrstoće kod polimernih materijala povezano je sa stupnjem umreženosti polimera. Pa tako, umreženi polimeri imaju višu čvrstoću od razgranatih, a razgranati višu od linearnih. Osim razgranatosti, čvrstoća ovisi i o molekulnoj masi. Rastezna čvrstoća polimera raste s porastom molekulne mase, ali doseže razinu zasićenosti pri nekoj vrijednosti. Rastezna čvrstoća povezana je s molekulnom masom sljedećom jednadžbom 6.1: [46]

$$\sigma = \sigma_{\infty} - \frac{A}{M} \tag{6.1}$$

gdje je σ_{∞} rastezna čvrstoća s molekulnom masom koja teži u beskonačnost, A je konstanta, a M molekulna masa. Pri nižim molekulnim masama polimerni lanci su labavo vezani slabim Van der Waalsovim vezama, stoga se mogu lako micati zbog čega se snižava čvrstoća, iako je prisutna kristalnost. U slučaju visoke molekulne mase lancu su dugački zbog čega se zapliću dajući čvrstoću polimeru.

Čvrstoća polimera ovisi i o umreženosti. Umreživanje ograničava pokretljivost i povisuje čvrstoću polimera.

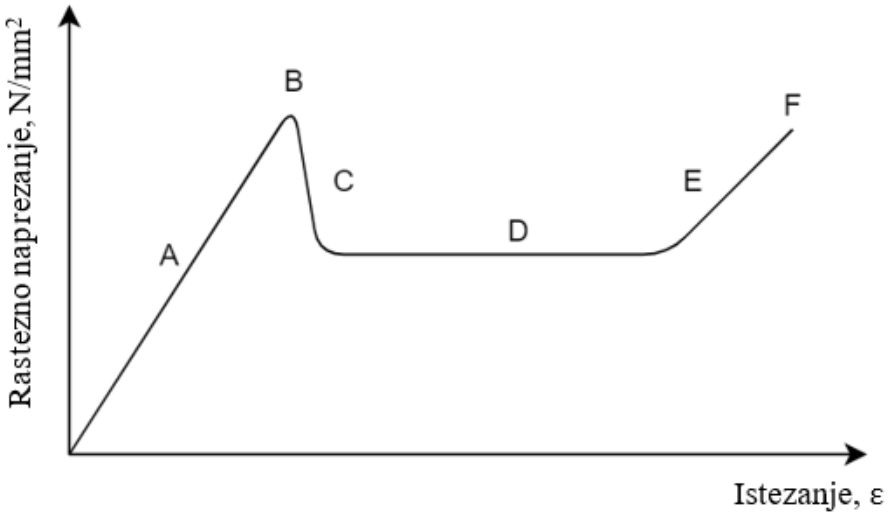
Kristalnost također utječe na čvrstoću polimera. Kristalnost povisuje čvrstoću jer su u kristalnoj fazi jače međumolekulne veze.

Ispitivanje koje se najčešće provodi kako bi se utvrdio utjecaj primjene sile na polimerne materijale je metoda ispitivanja rastezanjem. Ovom metodom mogu se ispitati elastična svojstva i lom. Uređaj za ispitivanje ovisnosti naprezanja i istezanja je univerzalna kidalica. Ukupna deformacija, tj. produljenje računa se prema formuli 6.2: [46]

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}, \tag{6.2}$$

gdje je l_0 početna duljina ispitnog uzorka, a l ukupno produljenje.

Rezultati ispitivanja obično se prikazuju krivuljama naprezanja-istezanja. Karakteristična krivulja za polimerne materijale prikazana je na slici 6.1.



Slika 6.1. Opći oblik krivulje rasteznog naprezanja-istezanja za polimerne materijale [47]

Područje od ishodišta do točke A je područje gdje vrijedi Hookov zakon proporcionalnosti, gdje se naprezanje računa prema jednadžbi 6.3: [46]

$$\sigma = \varepsilon E, \tag{6.3}$$

gdje je *E* Youngov modul elastičnosti. Youngov modul elastičnosti je mjera krutosti materijala. Za polimerne materijale područje proporcionalnosti je onaj dio gdje, nakon rasterećenja, materijal pokazuje do 0,1 % zaostatka duljine.

Područje od ishodišta do točke B je područje elastičnih deformacija, što znači da se nakon rasterećenja polimer vraća u prvobitno stanje, tj. sve nastale deformacije su reverzibilne.

U točki B prestaju elastične deformacije i nastupaju plastične. Polimerni materijal trajno se kreće deformirati, pojavljuju se mikropukotine i nastupaju promjene u strukturi, tj. dolazi do promjene u orijentaciji makromolekulnih lanaca. Nakon prestanka djelovanja rastezne sile uzorak je trajno deformiran.

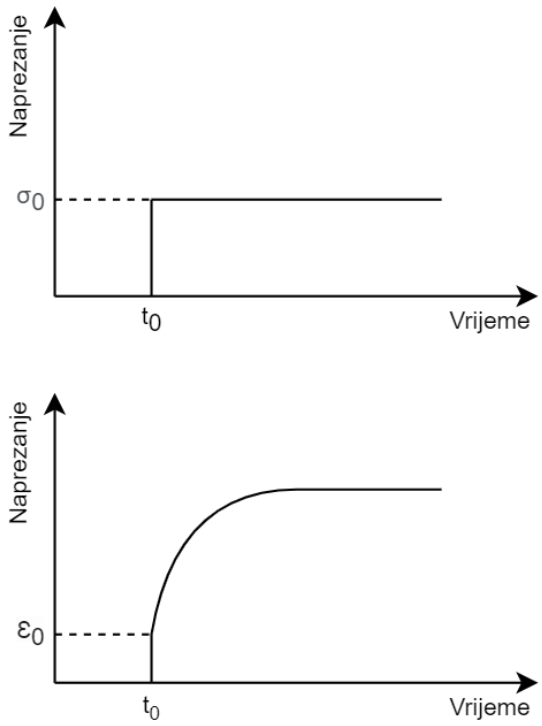
U području od točke D do točke E istezanje se povećava uz gotovo pa konstantno naprezanje. Dolazi do suženja presjeka zbog snažnog preuređenja polimernog lanca. U točki B nastaje početak suženja lanca¸, na nekoj površini uzorka i putuje duž cijele dužine, stoga je u područje od točke C do točke D naprezanje konstantno. Nakon toga dolazi do očvršćenja polimera zbog izduženja i orijentacije molekulnih lanaca. Zbog toga se od točke E do točke F naprezanje kreće naglo povećavati. U točki F nastupa lom materijala. [46]

6.2. Relaksacijska svojstva

Polimerni materijali ponašaju se kao elastični materijali i djelomično kao viskozne kapljevine. Osim o sili i temperaturi, čvrstoća materijala ovisi o brzini i vremenu opterećenja. Polimerni materijali pokazuju relaksacijska svojstva u uvjetima statičkog naprezanja pri sobnim temperaturama. [46]

6.2.1. Relaksacijska naprezanja

Pri određenoj temperaturi, polimer se napreže na zadanu vrijednost, a zatim se naprezanje koje je potrebno da se to održi smanjuje. Relaksacijska svojstva se definiraju kao promjena naprezanja u vremenu pri konstantnoj deformaciji i temperaturi (Slika 6.2). Nakon nekog vremena, za održavanje zadane deformacije, naprezanje će se krenuti smanjivati zbog toga što se kreće razvijati visokoelastična deformacija. Modul relaksacije je mjera relaksacijskih svojstava. Modul relaksacije smanjuje se s porastom temperature i vremena. [46]



Slika 6.2. Relaksacija naprezanja polimernih materijala [46]

6.3. Žilavost

Žilavost je sposobnost materijala da se odupire lomu i deformacijama. Jedan od uobičajenih načina određivanje žilavosti materijala je određivanje područje ispod krivulje naprezanje-istezanje određenog polimera. Što znači da je žilavost kombinacija čvrstoće i duktilnosti. Da bi materijal bi žilav mora imati dobru kombinaciju čvrstoće i duktilnosti, kako bi se mogao oduprijeti deformacijama i pucanju pri udarnim opterećenjima. Ispitivanje materijala udarcem određuje se njegova žilavost, tj. sposobnost materijala da apsorbira energiju tijekom plastične deformacije. Apsorpcija energije izravno je povezana s krhkošću materijala. Rezultati ispitivanja žilavosti iskazuju se: [48]

- u količini apsorbirane energije – Nm
- količini apsorbirane energije po jedinci poprečnog presjeka Nm/cm^2.

Najčešće metode kojima se mjeri žilavost polimera su Izod i Charpyjev test. Obje metode temelje se na zajedničkom principu mjerenja količine apsorbirane energije prilikom udara. Međutim, postoje i razlike u ove dvije metode, a to su: veličina i oblik ispitnog tijela, način držanja ispitka i maksimalni sadržaj energije njihala kojima se ispitak pogađa prilikom ispitivanja (tablica 6.1). [48]

Tablica 6.1. Metode ispitivanja žilavosti materijala [48]

Metoda ispitivanja žilavosti	Ispitak	Način držanja ispitka
Izod	Stavlja se okomito	Konzolni tip, urez okrenut prema batu
Charpy	Stavlja se vodoravno	Urez na suprotnoj strani udara bata

Mora se uzeti u obzir kako žilaviji materijali imaju bolju otpornost na udar i veće produljenje pri lomljenju, no takvi materijali imaju nižu krutost.

Čimbenici koji utječu na žilavost polimernih materijala su: [48]

- stupanj kristalnosti – što je kristalnost veća žilavost je manja
- temperatura – promjene ponašanja polimera pri temperaturi prijelaza iz duktilnog u krhko
- duljina makromolekulnog lanca – što je duljina lanaca veća to su i vrijednosti žilavosti veće.

7. EKSPERIMENTALNI DIO

7.1. Ispitivani materijali

U eksperimentalnom dijelu provedena su ispitivanja polietilenskih filmova s različitim udjelima reciklata. Polietilenski filmovi proizvedeni su ekstrudiranjem crijevnog filma te su uzorci ispitivani u smjeru ekstrudiranja i u smjeru okomitom na smjer ekstrudiranja filmova. Ispitana su rastezna svojstva – modul rastezljivosti i prekidna čvrstoća te rastezna žilavost.

Ispitivanje je provedene na uzorcima materijala s različitim omjerima dvije vrste reciklata polietilena:

- 1. vrsta polietilena je reciklat koji se dobiva primarnim recikliranjem PE-LD vreća u kojima je pakiran granulat polietilena. Vreće su načinjene od PE-LD folije bijele boje s tiskom i dodatkom metalocena.
- 2. vrsta polietilena je reciklat nastao sekundarnim recikliranjem. Reciklat je dvostruko filtrirani PE-LD s manjim udjelom PE-LLD.

Uzorci folija za ispitivanje dobiveni su ekstrudiranjem različitih omjera navedenih reciklata, što je prikazano u tablici 7.1 (slika 7.1).

Tablica 7.1. Ispitivane kombinacije polietilena

	Vrste uzoraka			
Vrste polietilena	Uzorak I	Uzorak II	Uzorak III	Uzorak IV
(1) Reciklat PE-LD dobiven primarnim recikliranjem u pogonu	100 % (1)	75 % (1)	50 % (1)	25 % (1)
(2) Reciklat PE-LD s udjelom PE-LLD dobiven sekundarnim recikliranjem	0 % (2)	25 % (2)	50 % (2)	75 % (2)

Osim navedenih uzoraka, pokušao se dobiti i 5. uzorak sa 100 % druge vrste materijala, ali postupak ekstrudiranja crijevnog filma nije bio uspješan.

U uzorcima nema dodataka drugih aditiva, osim onih inicijalno prisutnih u početnom materijalu - granulatu.

Uzorci su debljine 30 μm i širine 500 mm.

Uzorci su pripremljeni u tvrtki Optiplast d.o.o. Navedena tvrtka bavi se preradom polietilena i proizvodnjom polietilenskih vrećica i folija.



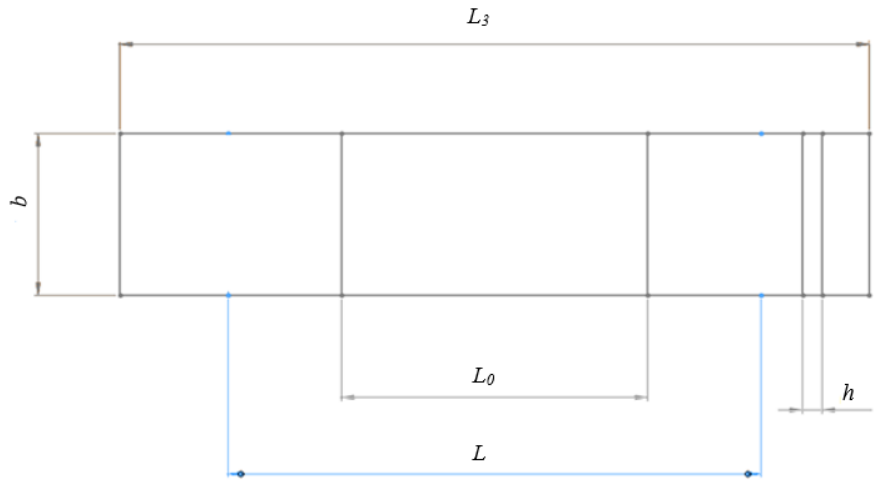
Slika 7.1. Uzorci s različitim omjerima materijala

Ispitak je izrezan u smjeru ekstrudiranja (oznake U) i okomito na smjer ekstrudiranja (oznake P) za svaki uzorak.

7.2. Ispitivanje rastezanjem polietilenskih filmova s različitim udjelima reciklata

7.2.1. Priprema ispitnih tijela

Jednoosnim ratezanjem materijala dobivaju se rastezna svojstva polimera. Ispitivanje se provodi na univerzalnoj kidalici prema normi HRN EN ISO 527-3:2019. Norma propisuje način i dimenzije ispitaka za navedeno ispitivanje. Ispitci su oblika i dimenzija kako je prikazano na slici 7.2.



Slika 7.2. Dimenzije ispitnih tijela za ispitivanje rastezanjem [49]

b	širina: 10 mm do 25 mm
h	debljina: ≤ 1 mm
L_0	mjerna oznaka: 50mm ± 0,5 mm
L	razmak između čeljusti: 100 mm ± 5 mm
L_3	ukupna duljina: ≥150 mm

Ispitci u ovom ispitivanju su dimenzija:

- širina (*b*): 25 mm
- mjerno područje (*L*): 100 mm
- debljina je određena za svaki uzorak mjerenjem uređajem za mjerenje debljine filmova i folija (slika 7.3). Debljina je mjerena u tri različite točke duž mjernog područja. Za ispitivanje je izračunata srednja vrijednost izmjerenih debljina. U tablicama 7.2 i 7.3 dane su vrijednosti izračunatih debljina, a vrijednosti svih izmjerenih debljina su u prilogu II.

Tablica 7.2. Izmjerene debljine ispitnih tijela (aritmetičke sredine i standardne devijacije za uzorak I i II)

Ispitak	Debljina, *h*, mm	Standardna devijacija	Ispitak	Debljina, *h*, mm	Standardna devijacija
100U1	0,0363	0,00208	75U1	0,0437	0,00321
100U2	0,0400	0,00100	75U2	0,0453	0,00306
100U3	0,0390	0,00173	75U3	0,0367	0,00058
100U4	0,0403	0,00058	75U4	0,0430	0,00100
100U5	0,0367	0,00115	75U5	0,0417	0,00416
100P1	0,0430	0,00781	75P1	0,0353	0,00153
100P2	0,0377	0,00115	75P2	0,0463	0,00503
100P3	0,0377	0,00231	75P3	0,0423	0,00321
100P4	0,0380	0,00100	75P4	0,0393	0,00208
100P5	0,0357	0,00153	75P5	0,0463	0,00833
100P6	0,0387	0,00208			

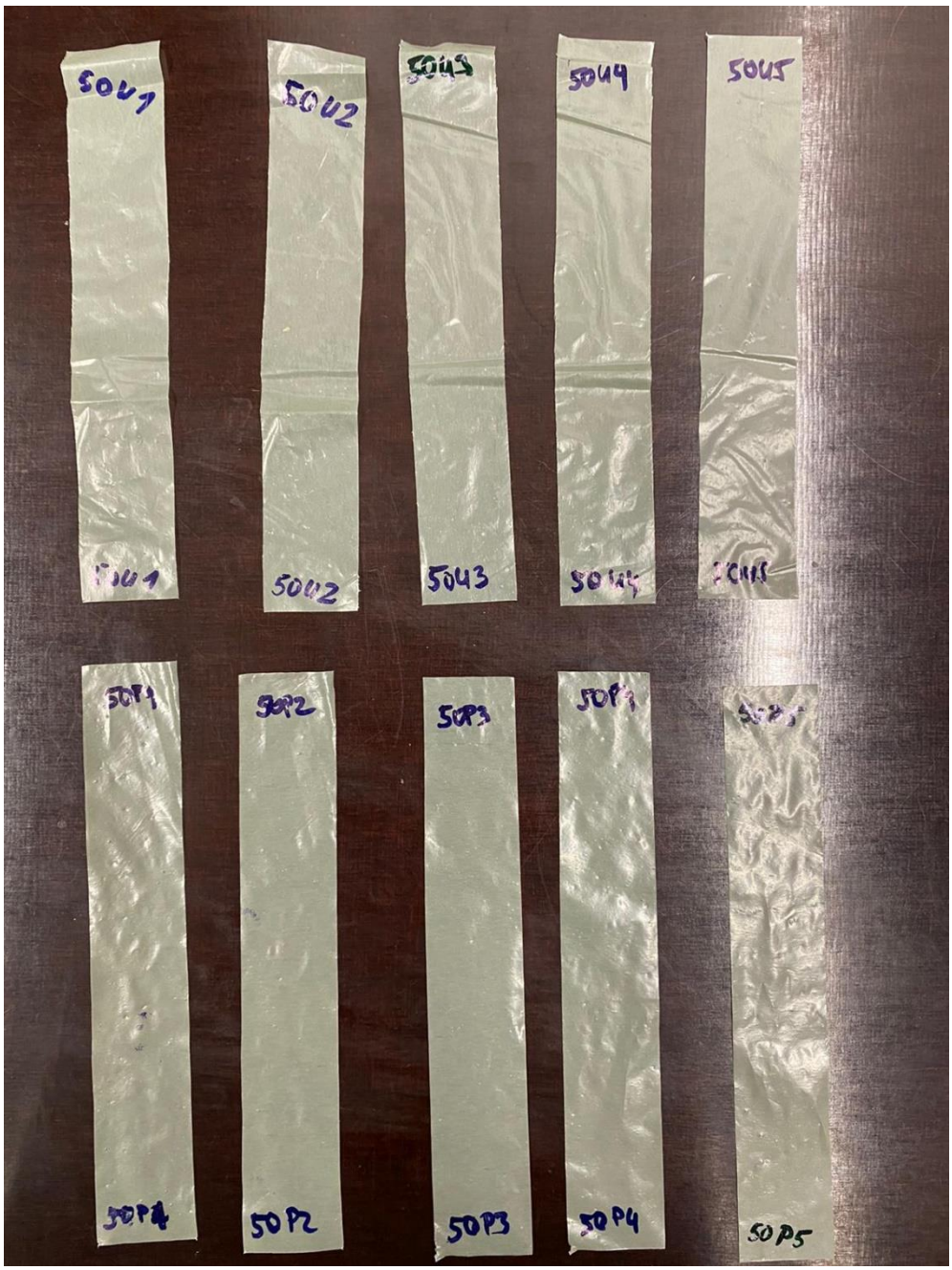
Tablica 7.3. Izmjerene debljine ispitnih tijela (aritmetičke sredine i standardne devijacije za uzorak III i IV

Ispitak	Debljina, *h*, mm	Standardna devijacija	Ispitak	Debljina, *h*, mm	Standardna devijacija
50U1	0,0543	0,00451	25U1	0,0543	0,00569
50U2	0,0507	0,00231	25U2	0,0483	0,00666
50U3	0,0460	0,00346	25U3	0,0460	0,00436
50U4	0,0527	0,00252	25U4	0,0563	0,00503
50U5	0,0470	0,00529	25U5	0,0383	0,00153
50P2	0,0460	0,00265	25P1	0,0477	0,00351
50P3	0,0493	0,00777	25P2	0,0510	0,00557
50P4	0,0547	0,00961	25P3	0,0433	0,00058
50P6	0,0463	0,00709	25P4	0,0483	0,00231
50P7	0,0460	0,00529	25P5	0,0517	0,00611



Slika 7.3. Uređaj za mjerenje debljine filmova i folija

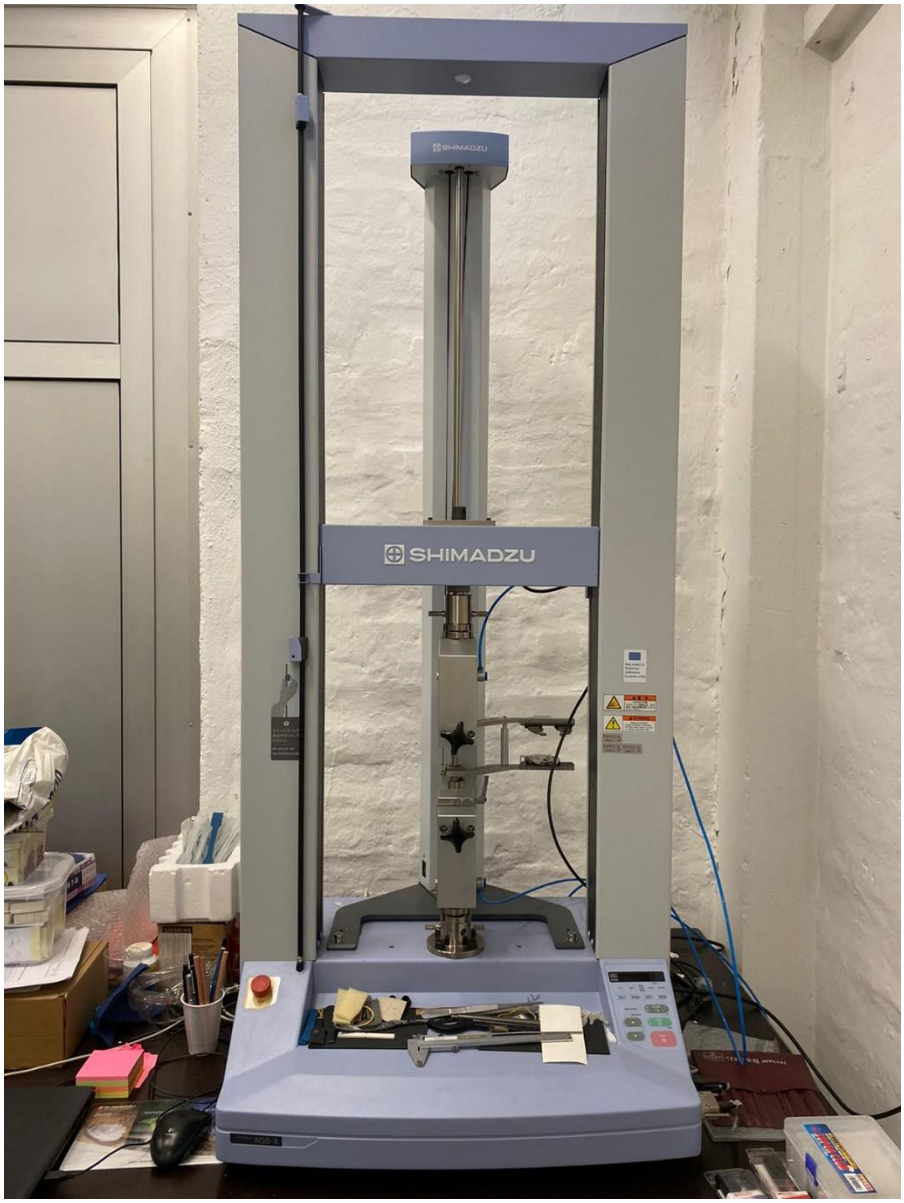
Ispitci su izrezani iz ekstrudiranih folija s pomoću šablone dimenzija prema navedenoj normi. Ispitci su prikazani na slici 7.3.



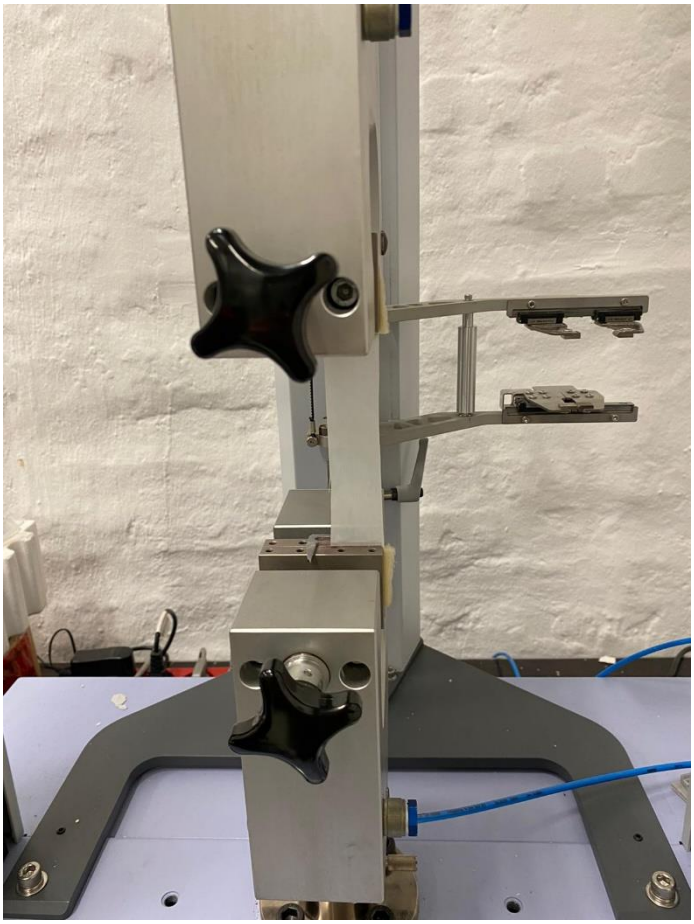
Slika 7.4. Pripremljeni ispitci za ispitivanje rasteznih svojstava na kidalici - III. grupa uzoraka: 1. red – ispitci izrezani u smjeru ekstrudiranja, 2. red - okomito na smjer ekstrudiranja

7.2.2. Provedba ispitivanja

Univerzalna kidalica, marke Shimadzu, na kojoj je provedeno ispitivanje prikazana je na slici 7.4 Kidalica je spojena na računalo gdje se unose svi relevantni parametri poput: debljine uzorka, razmaka čeljusti i brzine ispitivanja.



Slika 7.5. Kidalica Shimadzu korištena prilikom ispitivanja



Slika 7.6. Čeljusti kidalice

Ispitak se postavlja u dvije čeljusti koje su na propisanom razmaku. Prilikom postavljanja ispitka važno je da on bude što ravniji, kako bi rezultati bili što pouzdaniji. Kako su ispitci tanki, na njihove krajeve se postavlja pojačanje, da ne bi došlo do izvlačenja iz čeljusti kidalice. Ispitivanje traje dok ne dođe do loma ispitka ili se podesi do određenog produljenja ispitka.

Parametri ispitivanja koji se podešavaju su:

- razmak između čeljusti: 100 mm
- brzina ispitivanja: 100 mm/min
- temperatura ispitivanja: sobna, 22 °C.

Fotografije ispitivanja prikazane su na slikama od 7.7 do 7.10.



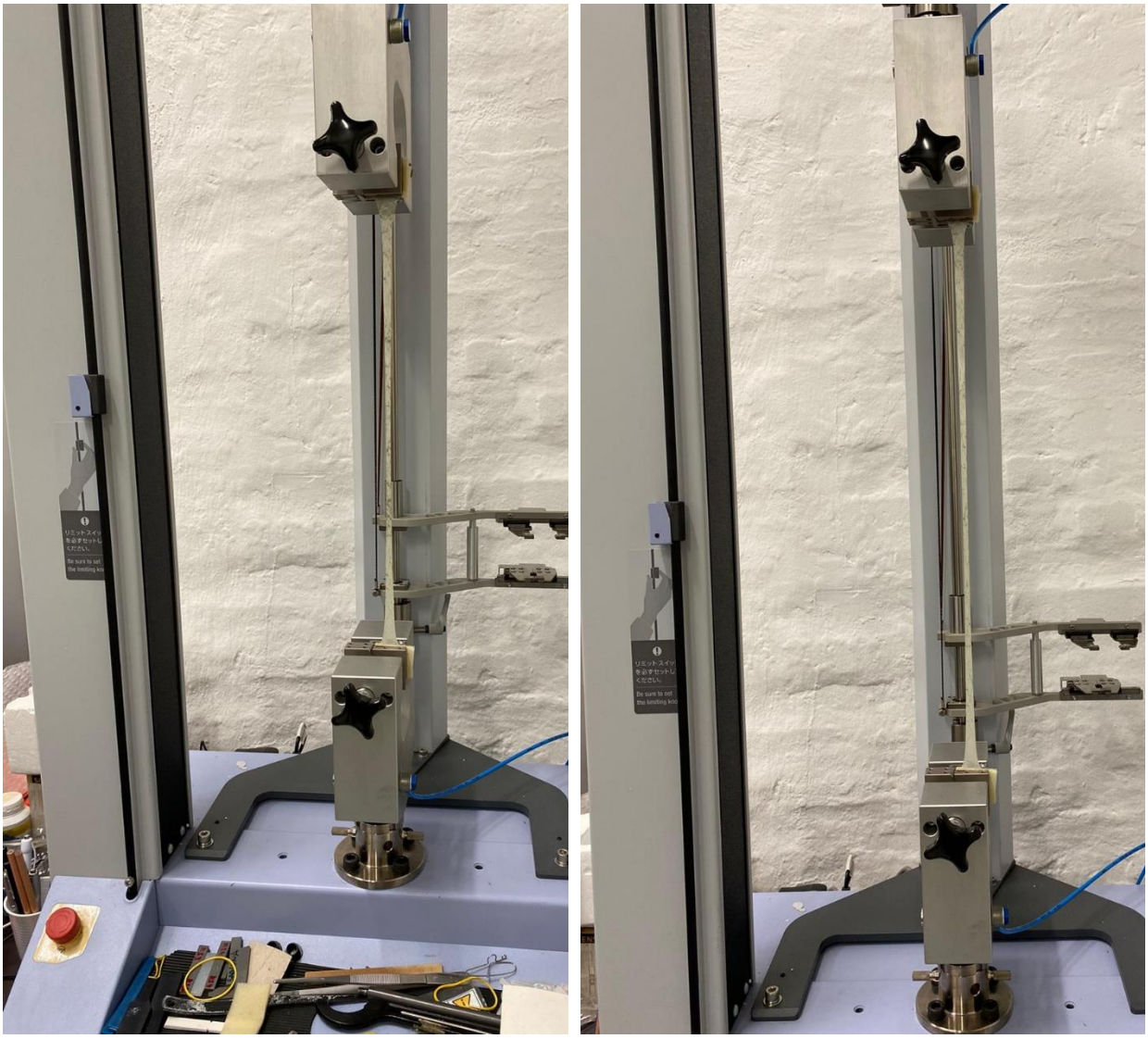
a) b)

Slika 7.7. Ispitivanje I. skupine ispitaka: a) u smjeru ekstrudiranja, b) okomito na smjer ekstrudiranja



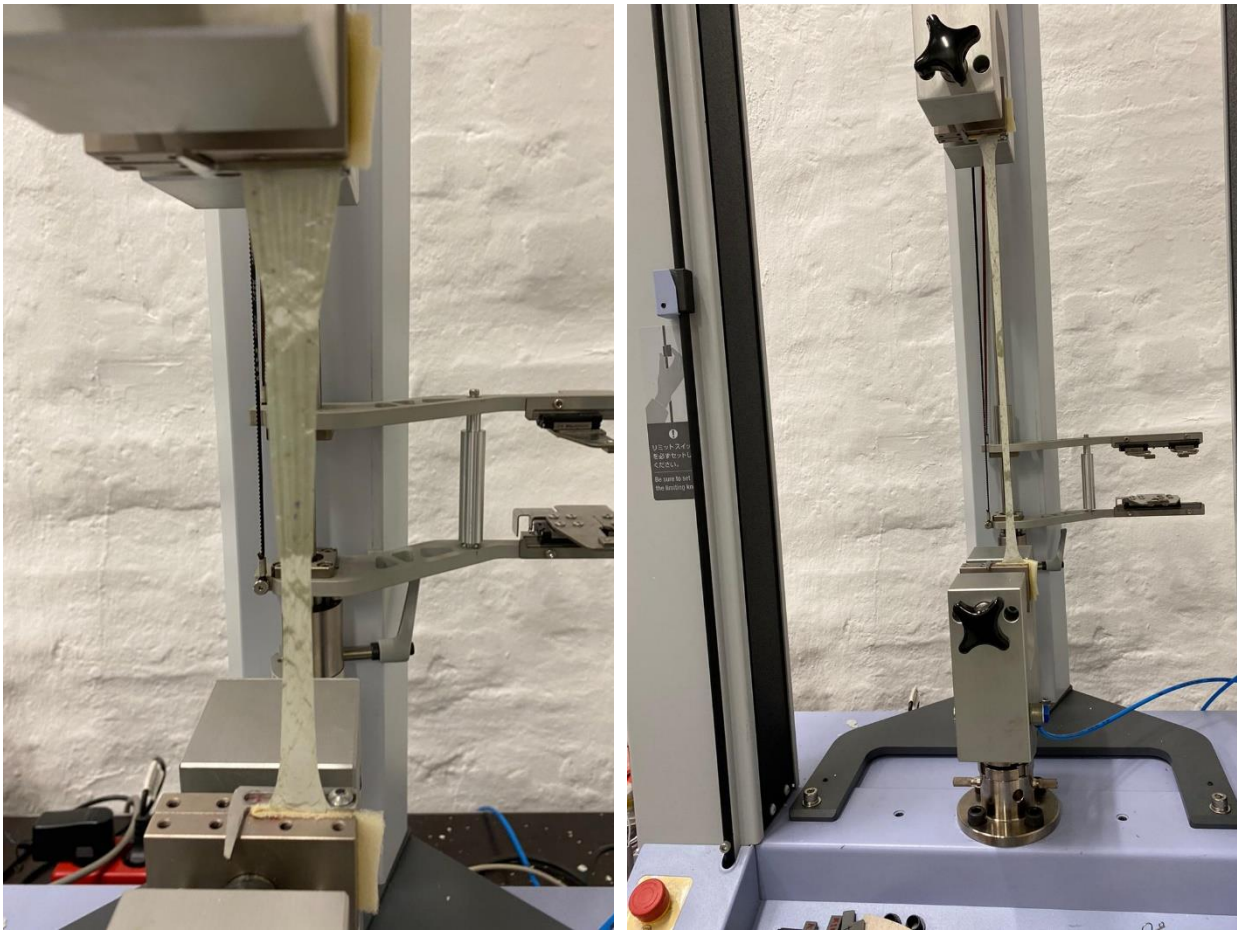
a) b)

Slika 7.8. Ispitivanje II. skupine ispitaka: a) u smjeru ekstrudiranja, b) okomito na smjer ekstrudiranja



a) b)

Slika 7.9. Ispitivanje III. skupine ispitaka: a) u smjeru ekstrudiranja, b) okomito na smjer ekstrudiranja



a) b)

Slika 7.10. Ispitivanje IV. skupine ispitaka: a) u smjeru ekstrudiranja, b) okomito na smjer ekstrudiranja

7.2.3. Rezultati ispitivanja

Rezultati ispitivanja provedeni su na 5 ili više ispitaka za svaki uzorak. Ispitci su izrezani tako da se rastezanje odvija u smjeru ekstrudiranja crijevnog filma i u smjeru okomitom na smjer ekstrudiranja. Rezultati u nastavku su srednje vrijednosti od svih ispitaka za svaki uzorak i smjer ekstrudiranja. Rezultati za svaki ispitak su u prilogu.

Na slici 7.11 prikazan je dijagram rasteznog naprezanja i istezanja. Prema dijagramu u nastavku su dani rezultati za:

- modul rastezljivosti - područje u kojem vrijedi Hookeov zakon i područje je povratnih, elastičnih deformacija, rezultati modula nisu izračunati kako je propisano normom (za 0,05 % i 0,25 %), već za 1 i 4 MPa
- rastezna čvrstoća - točka djelovanja maksimalne sile nakon koje dolazi do njezina pada
- prekidna čvrstoća - naprezanje u kojem dolazi do loma ispitka
- ukupno istezanje ispitka.

Modul rastezljivosti računa se prema formuli 7.1:

$$E = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \tag{7.1}$$

gdje je:

E – modul rastezljivosti, N/mm^2

σ_1 – naprezanje mjereno pri vrijednosti istezanja ε_1

σ_2 – naprezanje mjereno pri vrijednosti istezanja ε_2

Naprezanje se računa prema formuli 7.2:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}, \tag{7.2}$$

gdje je:

σ – vrijednost naprezanja N/mm^2

F – izmjerena vrijednost sile, N

A_0 – početni poprečni presjek ispitka, mm^2

Ukupno istezanje računa se po formuli 7.3:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_0}{l_0} \cdot 100, \tag{7.3}$$

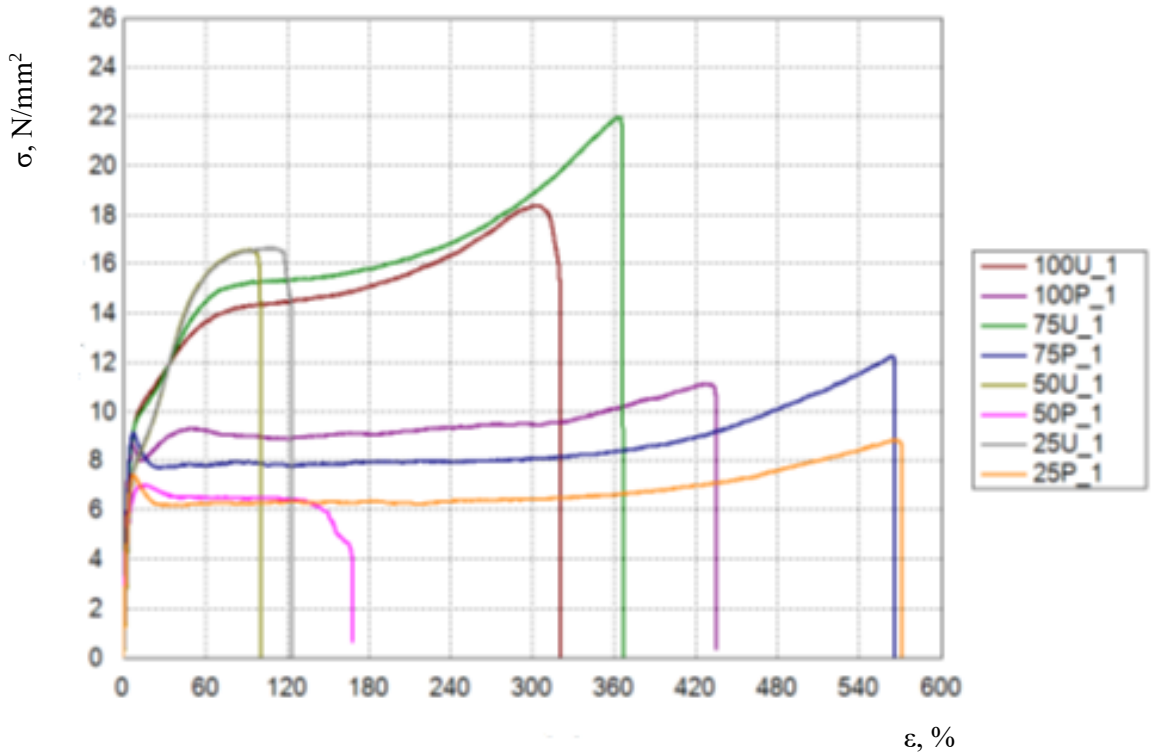
gdje je

ε – vrijednost istezanja , %

l_0 – duljina između mjernih oznaka, mm

Δl_0 – povećanje duljine između mjernih oznaka uslijed istezanja, mm

Dijagram rastezno naprezanje-istezanje



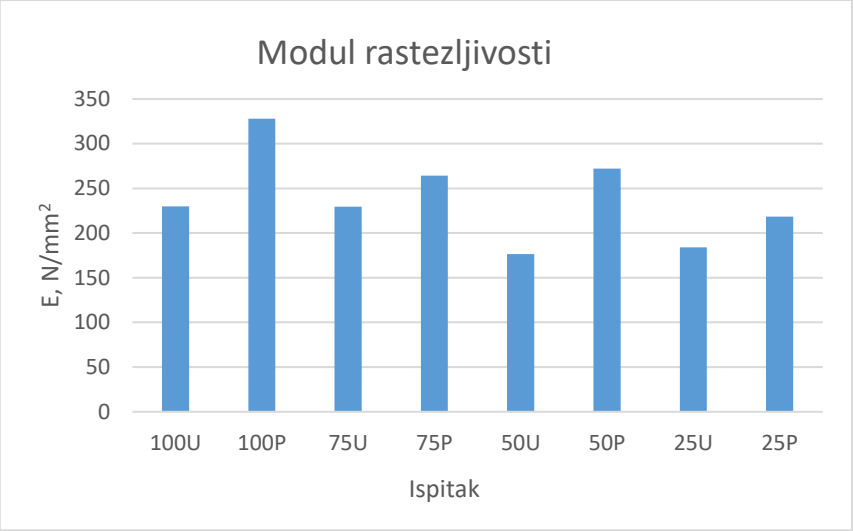
Slika 7.11. Dijagram rasteznog naprezanja - istezanja za sve ispitke

Modul rastezljivosti

Tablica 7.4. Srednje vrijednosti modula rastezljivosti

Ispitak	Modul rastezljivosti, E, N/mm^2	Standardna devijacija
100U	229,99	42,52
100P	328,06	129,61
75U	229,56	26,52
75P	264,11	65,38
50U	176,51	55,48
50P	272,08	66,98
25U	184,01	44,83
25P	218,42	73,14

Tablica 7.4. prikazuje vrijednosti modula rastezljivosti za svaki ispitak ispitan u smjeru ekstrudiranja i okomito na smjer ekstrudiranja. Veće vrijednosti modula rastezljivosti dobivene su za ispitke ispitane okomito na smjer ekstrudiranja. Razlog tome je što se prilikom ekstrudiranja filmova makromolekulni lanci izdužuju, zbog čega su vrijednosti naprezanja veće, a istezanja manje. Dodavanje 25 % sekundarnog reciklata u primarni reciklat PE-LD vrećica nije bitno utjecalo na vrijednosti modula rastezljivosti, a kod ispitivanja ispitaka s višim udjelima sekundarnog reciklata (50 i 75 %), modul rastezljivosti se smanjio za oko 20 %. Na slici 7.12 grafički su prikazani dobiveni rezultati.



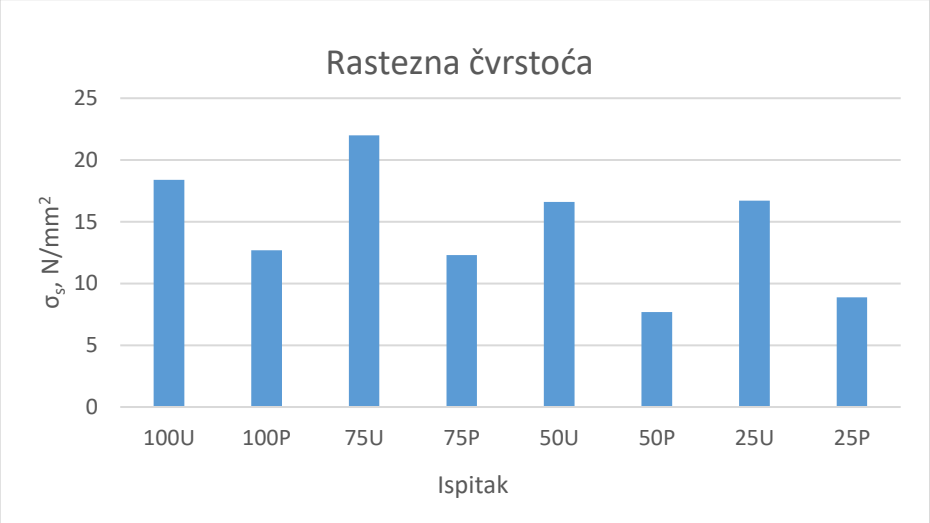
Slika 7.12. Grafički prikaz srednjih vrijednosti modula rastezljivosti

Rastezna čvrstoća

Tablica 7.5. Srednje vrijednosti rastezne čvrstoće

Ispitak	Rastezna čvrstoća, R_m, N/mm^2	Standardna devijacija
100U	18,39	3,25
100P	12,69	2,42
75U	22,00	2,51
75P	12,30	1,81
50U	16,61	1,09
50P	7,70	0,61
25U	16,70	1,12
25P	8,89	0,55

Tablica 7.5. prikazuje srednje vrijednosti rastezne čvrstoće. Nakon te točke, dolazi do pada opterećenja (sile ispitivanja). Vrijednosti rastezne čvrstoće veće su za ispitke ispitane u smjeru ekstrudiranja. Povećanje udjela recikliranog materijala bitnije utječe na vrijednosti rastezne čvrstoće za ispitke ispitane u poprečnom smjeru, dok na vrijednosti u uzdužnom smjeru ima manji utjecaj. Neočekivana je vrijednost rastezne čvrstoće za ispitak s 25 % sekundarnog reciklata. Slika 7.13 grafički prikazuje rezultate iz tablice 7.5.



Slika 7.13. Grafički prikaz srednjih vrijednosti rastezne čvrstoće

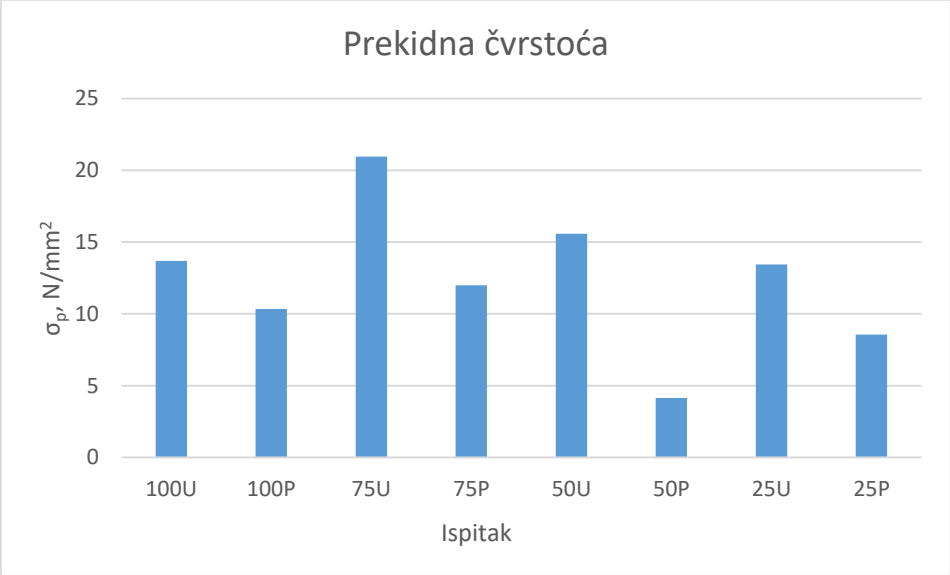
Prekidna čvrstoća

Tablica 7.6. Srednje vrijednosti prekidne čvrstoće

Ispitak	Prekidna čvrstoća, R_p, N/mm^2	Standardna devijacija
100U	13,69	6,03
100P	10,35	5,51
75U	20,96	3,12
75P	12,00	1,61
50U	15,58	1,07
50P	4,14	1,88
25U	13,44	0,54
25P	8,56	0,54

Tablica 7.6 prikazuje srednje vrijednosti prekidne čvrstoće. Prekidna čvrstoća veća je za ispitke ispitane u smjeru ekstrudiranja. Udio sekundarnog reciklata smanjuje vrijednosti prekidne čvrstoće za ispitke ispitane u poprečnom smjeru. Za ispitke ispitane u smjeru ekstrudiranja rezultati su

nedosljedni, pa tako najviše vrijednosti pokazuje uzorak s 25 % sekundarnog reciklata. Slika 7.14 grafički prikazuje rezultate iz tablice 7.7.



Slika 7.14. Grafički prikaz srednjih vrijednosti prekidne čvrstoće

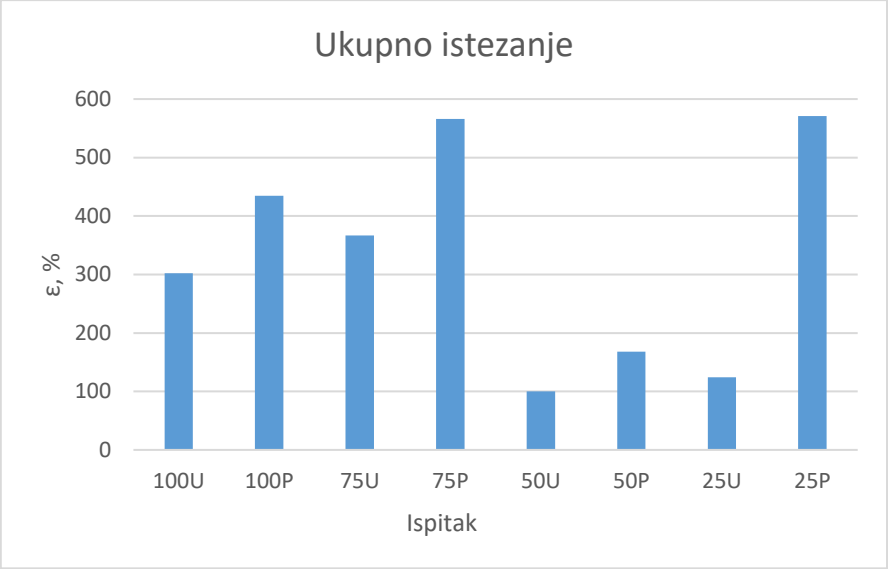
Ukupno istezanje

Tablica 7.7. Srednje vrijednosti ukupnog istezanja za svaki uzorak

Ispitak	Ukupno istezanje, ε, %	Standardna devijacija
100U	302,25	75,92
100P	434,87	197,52
75U	366,65	30,67
75P	566,15	31,13
50U	100,24	13,22
50P	168,04	101,70
25U	123,97	25,27
25P	571,034	40,01

Tablica 7.7 prikazuje srednje vrijednosti ukupnog istezanja. Vrijednosti ukupnog istezanja veće su za ispitke ispitivane u poprečnom smjeru, što je očekivano, jer se lanci prilikom ekstrudiranja crijevnog filma izdužuju. Prema rezultatima, uzorci s 25 % i 75 % sekundarnog reciklata imaju

veće vrijednosti. Razlog tomu može biti niža gustoća i veći udio amorfne faze, koja se može više istezati. Ono što je neočekivano su velika odstupanja u izmjerenim vrijednostima ukupnog istezanja za ispitke načinjene od 100 % primarnog reciklata. Slika 7.15 grafički prikazuje rezultate iz tablice 7.7.



Slika 7.15. Grafički prikaz srednjih vrijednosti ukupnog istezanja

7.3. Rastezna žilavost polietilena s različitim udjelima reciklata

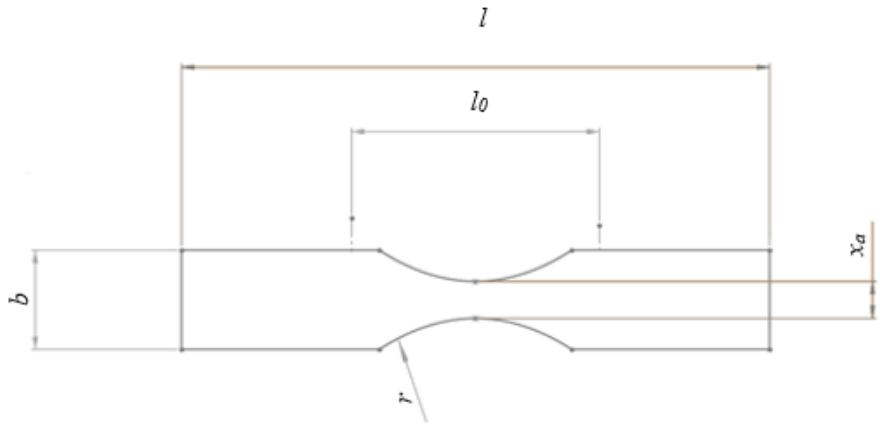
7.3.1. Priprema ispitaka

Kako su uzorci polietilena tanji od 4 mm, provodi se test rastezne žilavosti. Ispitivanje se provodi prema normi HRN EN ISO 8256:2004. Za navedeno ispitivanje norma opisuje 5 mogućih načina pripreme ispitka i provedbe ispitivanja (tablica 7.8). U tablici 7.8 plavom bojom su označene dimenzije ispitaka za provedeno ispitivanje. Ovo ispitivanje provedeno je prema načinu 4.

Ispitci su oblika i dimenzija kako je prikazano na slici 7.16.

Tablica 7.8. Oblici ispitnih tijela i dimenzije [50]

Oblik ispitnog tijela	Dužina l	Širina b	Poželjna vrijednost dimenzije x_a	Poželjna vrijednost dimenzije l_0	Razmak između jarmova l_e	Radijus zakrivljenosti r
1	80 ± 2	10 ± 0,2	6 ± 0,2	-	30 ± 2	-
2	60 ± 2	10 ± 0,2	3 ± 0,2	10 ± 0,2	25 ± 2	10 ± 1
3	80 ± 2	15 ± 0,2	10 ± 0,2	10 ± 0,2	30 ± 2	20 ± 1
4	60 ± 2	10 ± 0,2	3 ± 0,2	-	25 ± 2	15 ± 1
5a	80 ± 2	15 ± 0,2	5 ± 0,2	10 ± 0,2	50 ± 2	20 ± 1
Za ispitak 5a: b'=23 ± 2, r'=4 ± 5 l'=11 ± 1						
Dimenzije su iskazane u mm						



Slika 7.16. Dimenzije ispitka za ispitivanje rastezne žilavosti metodom Charpy [50]

Ispitci u ovom ispitivanju su dimenzija:

- duljina ispitka l: 60 mm
- širina ispitka b: 60 mm
- širina vrata ispitka (mjernog područja) x_a: 3 mm
- debljina ispitka određena je za svaki ispitak mjerenjem uređajem za mjerenje debljine filmova i folija (Slika 7.3). Debljina je mjerena na vratu ispitka. U tablici 7.9 i tablici 7.10 su vrijednosti izmjerenih debljina za svaki uzorak.

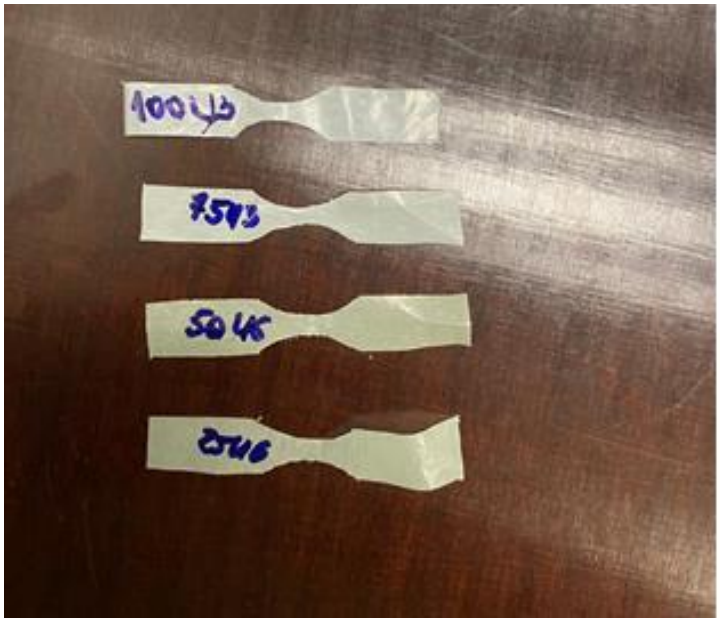
Tablica 7.9. Vrijednosti debljine ispitaka za uzorke materijala I i II

Ispitak	Debljina, *h*, mm	Ispitak	Debljina, *h*, mm
100U1	0,0380	75U1	0,0320
100U2	0,0350	75U2	0,0550
100U3	0,0380	75U3	0,0410
100U4	0,0400	75U4	0,0300
100U5	0,0510	75U5	0,0380
100P1	0,033	75P1	0,0370
100P2	0,036	75P2	0,0400
100P3	0,037	75P3	0,0340
100P4	0,037	75P4	0,0360
100P5	0,037	75P5	0,0300
100P6	0,038	-	-

Tablica 7.10. Vrijednosti debljine ispitaka za uzorke materijala I i II

Ispitak	Debljina, *h*, mm	Ispitak	Debljina, *h*, mm
50U1	0,0470	25U1	0,0390
50U2	0,0450	25U2	0,0490
50U3	0,0430	25U3	0,0360
50U4	0,0440	25U4	0,0560
50U5	0,0550	25U5	0,0320
-	-	25U6	0,0620
50P1	0,0730	25P1	0,0530
50P2	0,0500	25P2	0,0410
50P3	0,0520	25P3	0,0440
50P4	0,0360	25P4	0,0410
50P5	0,0400	25P5	0,0480

Ispitci su izrezani iz uzoraka ekstrudiranih folija s pomoću šablone dimenzija prema navedenoj normi. Ispitci su prikazani na slici 7.17.



Slika 7.17. Pripremljeni ispitci za ispitivanje rastezne žilavosti

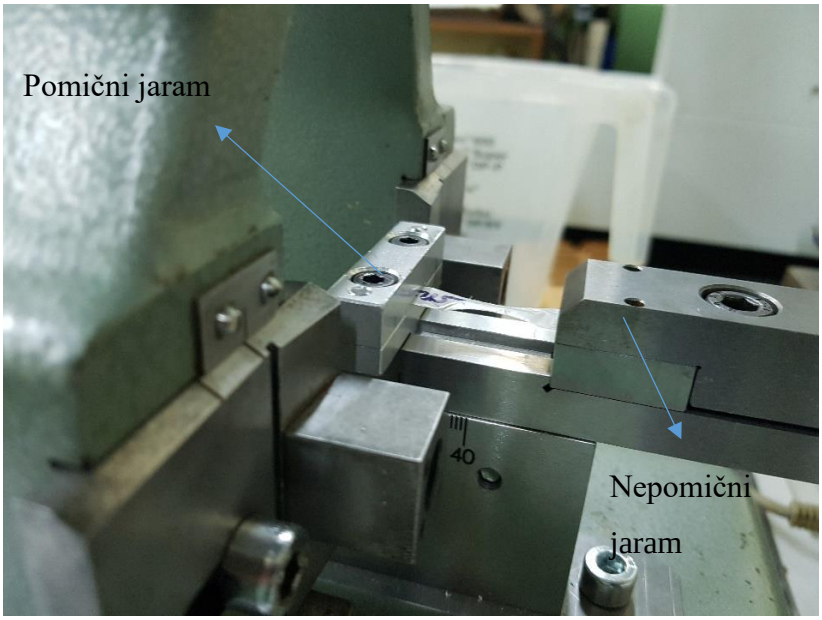
7.3.2. Provedba ispitivanja

Test je proveden metodom Charpy, na uređaju za mjerenje savojne žilavosti (slika 7.18). Kako bi se mogla ispitati rastezna žilavost, na uređaj se postavlja nepomični jaram i držač za pomični jaram.

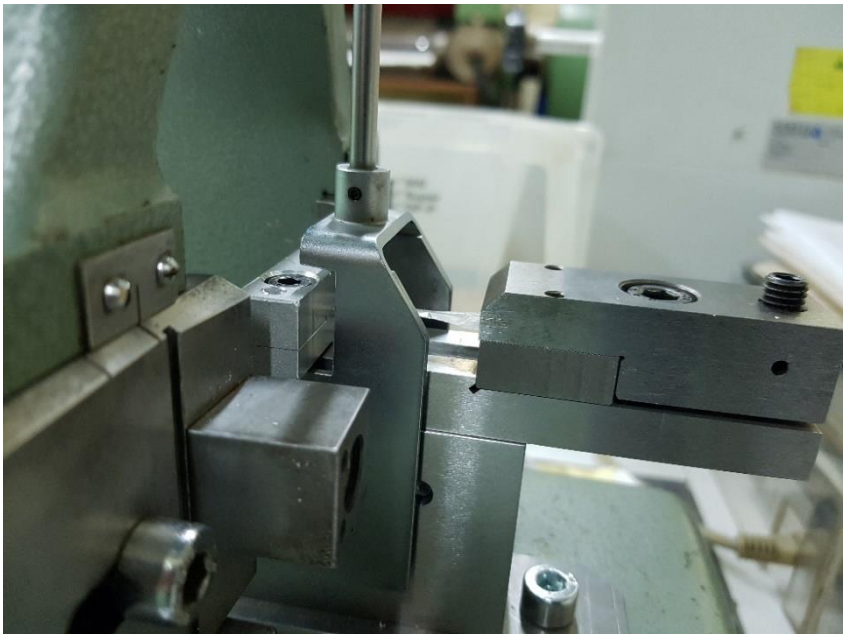


Slika 7.18. Uređaj za ispitivanje rastezne žilavosti – metoda Charpy

Ispitivanje se provodi na način da se ispitak postavi horizontalno između pomičnog i nepomičnog jarma (slika 7.19). Pomični jaram leži slobodno na postolju uređaja, a uzdužna os ispitka postavlja se u smjeru udaranja bata. Ispitak se kida na način da utor na batu (slika 7.20) udara u pomični jaram u najnižem položaju. Prilikom udara u pomični jaram, bat odnosi pomični jaram i kida ispitak.



Slika 7.19. Prikaz postavljanja ispitka između pomičnog i nepomičnog jarma



Slika 7.20. Trenutak udara bata na pomični jaram

Parametri ispitivanja su:

- razmak između jarmova: 25 mm
- energija bata: 0,5 J

- temperatura ispitivanja: sobna, 22 °C.

7.3.3. Rezultati ispitivanja

Rezultati ispitivanja izračunati su na način da se od apsorbirane energije oduzme vrijednost korekcije energije uslijed plastične deformacije i kinetičke energije pomičnog jarma. Prvo je potrebno izračunati reduciranu masu bata prema formuli 7.4:

$$m_p = \frac{E_{max}}{(g \cdot L_p)(1-\cos\alpha)}\text{, kg,} \tag{7.4}$$

gdje je:

g – gravitacija, m/s^2

Lp – duljina bata, m

α – kut između pozicije bata na maksimalnoj i minimalnoj visini,

zatim se računa energija za izbacivanje bata prema formuli 7.5:

$$E_q = \frac{3}{2} E_{max} \cdot \mu\text{, J ,} \tag{7.5}$$

gdje je:

E_{max} –maksimalna energija bata, J

μ – masa, kg,

Nakon toga se oduzmu vrijednosti energije očitane na uređaju i energija za izbacivanje bata kako bi se dobila korigirana energija, E_c.

U konačnici se rastezna žilavost računa prema formuli (7.6):

$$a_{tu} = \frac{E_c}{(x \cdot h)} \cdot 1000\text{, kJ/m}^2\text{ .} \tag{7.6}$$

Ulazne vrijednosti:

- duljina bata, L_p: 0,2 m
- kut između pozicije bata na maksimalnoj i minimalnoj visini (Charpy), α: 2,793
- maksimalna energija bata, E_{max}: 0,5 J
- masa jarma, m_{cr}: 0,0277 kg.

Iz navedenih formula i podataka u nastavku se dobivaju vrijednosti rastezne žilavosti (od tablice 7.11 do tablice 7.17).

Tablica 7.11. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za I. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

Ispitak	Energija udara očitana na uređaju, E_s, kpcm	Energija udara očitana na uređaju, E_s, J	Korigirana energija, E_c, J	Rastezna žilavost, $a_{tu,}$ kJ/m^2
100U1	2,70	0,275326	0,117256	1028,56
100U2	2,65	0,270228	0,112157	1068,16
100U3	2,20	0,22434	0,06627	581,31
100U4	2,45	0,249833	0,091763	764,69
100U5	2,30	0,234537	0,076467	499,78
Prosječna vrijednost, kJ/m^2				788,50
Standardna devijacija, kJ/m^2				256,27

Tablica 7.12. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za I. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

Ispitak	Energija udara očitana na uređaju, E_s, kpcm	Energija udara očitana na uređaju, E_s, J	Korigirana energija, E_c, J	Rastezna žilavost, a_{tu}, kJ/m^2
100P1	2,30	0,234537	0,076467	772,39
100P2	2,30	0,234537	0,076467	708,03
100P3	2,50	0,254932	0,096861	872,63
100P4	2,30	0,234537	0,076467	688,89
100P5	2,35	0,239636	0,081565	734,82
100P6	2,30	0,234537	0,076467	670,76
Prosječna vrijednost, kJ/m^2				735,03
Standardna devijacija, kJ/m^2				80,50

Tablica 7.13. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za II. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

Ispitak	Energija udara očitana na uređaju, E_s, kpcm	Energija udara očitana na uređaju, E_s, J	Korigirana energija, E_c, J	Rastezna žilavost, a_{tu}, kJ/m^2
75U1	2,20	0,22434	0,06627	690,31
75U2	2,20	0,22434	0,06627	401,63
75U3	2,60	0,265129	0,107059	870,40
75U4	2,20	0,22434	0,06627	736,33
75U5	2,50	0,254932	0,096861	849,66
Prosječna vrijednost, kJ/m^2				709,67
Standardna devijacija, kJ/m^2				188,02

Tablica 7.14. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za II. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

Ispitak	Energija udara očitana na uređaju, E_s, kpcm	Energija udara očitana na uređaju, E_s, J	Korigirana energija, E_c, J	Rastezna žilavost, a_{tu}, kJ/m^2
75P1	2,40	0,244734	0,086664	780,76
75P2	2,30	0,234537	0,076467	637,22
75P3	2,30	0,234537	0,076467	749,68
75P4	2,40	0,244734	0,086664	802,45
75P5	2,40	0,244734	0,086664	962,93
Prosječna vrijednost, kJ/m^2				786,61
Standardna devijacija, kJ/m^2				117,32

Tablica 7.15. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za III. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

Ispitak	Energija udara očitana na uređaju, E_s, kpcm	Energija udara očitana na uređaju, E_s, J	Korigirana energija, E_c, J	Rastezna žilavost, a_{tu}, kJ/m^2
50U1	2,00	0,203945	0,045875	325,36
50U2	2,35	0,239636	0,081565	604,19
50U3	2,40	0,244734	0,086664	671,81
50U4	2,50	0,254932	0,096861	733,80
50U5	2,50	0,254932	0,096861	587,04
Prosječna vrijednost, kJ/m^2				584,44
Standardna devijacija, kJ/m^2				156,10

Tablica 7.16. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za III. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

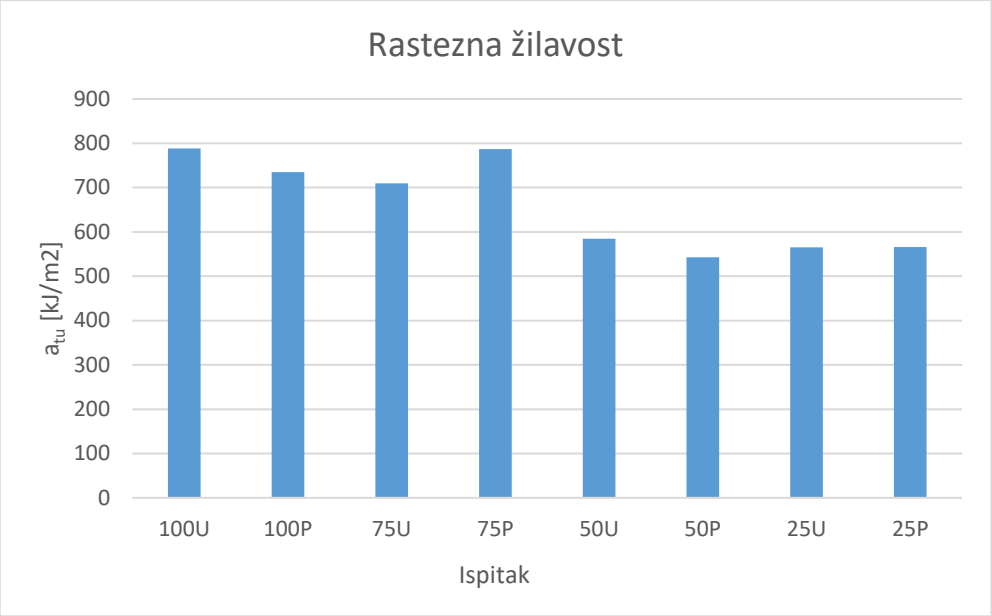
Ispitak	Energija udara očitana na uređaju, E_s, kpcm	Energija udara očitana na uređaju, E_s, J	Korigirana energija, E_c, J	Rastezna žilavost, a_{tu}, kJ/m^2
50P1	2,30	0,234537	0,076467	349,16
50P2	2,50	0,254932	0,096861	645,74
50P3	2,25	0,229438	0,071368	457,49
50P4	2,30	0,234537	0,076467	708,03
50P5	2,20	0,22434	0,06627	552,25
Prosječna vrijednost, kJ/m^2				542,53
Standardna devijacija, kJ/m^2				143,84

Tablica 7.17. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za IV. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

Ispitak	Energija udara očitana na uređaju, E_s, kpcm	Energija udara očitana na uređaju, E_s, J	Korigirana energija, E_c, J	Rastezna žilavost, a_{tu}, kJ/m^2
25U1	2,40	0,244734	0,086664	740,72
25U2	2,30	0,234537	0,076467	520,18
25U3	2,10	0,214143	0,056072	519,19
25U4	2,50	0,254932	0,096861	576,56
25U5	2,20	0,22434	0,06627	690,31
25U6	2,50	0,254932	0,096861	520,76
Prosječna vrijednost, kJ/m^2				565,40
Standardna devijacija, kJ/m^2				73,99

Tablica 7.18. Rezultati ispitivanja rastezne žilavosti za IV. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

Ispitak	Energija udara očitana na uređaju, E_s, kpcm	Energija udara očitana na uređaju, E_s, J	Korigirana energija, E_c, J	Rastezna žilavost, a_{tu} [kJ/m^2]
25P1	2,25	0,229438	0,071368	448,86
25P2	2,30	0,234537	0,076467	621,68
25P3	2,25	0,229438	0,071368	540,67
25P4	2,25	0,229438	0,071368	580,23
25P5	2,45	0,249833	0,091763	637,24
Prosječna vrijednost, kJ/m^2				565,74
Standardna devijacija, kJ/m^2				75,40



Slika 7.21. Grafički prikaz rezultata rastezne žilavosti

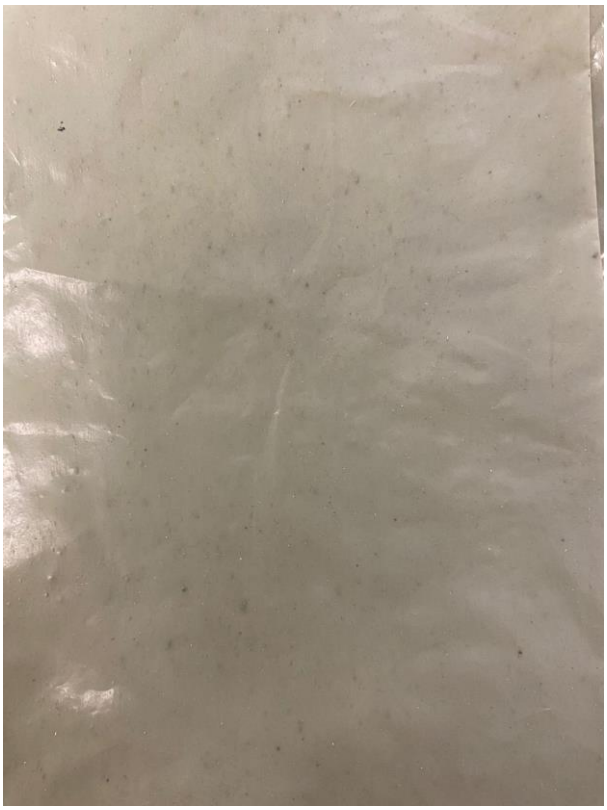
Od tablice 7.11 do tablice 7.18 prikazani su rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti rastezne žilavosti. Slika 7.21 grafički prikazuje srednje vrijednosti rastezne žilavosti za sve ispitke. Rezultati pokazuju kako orijentiranost molekula nema bitan utjecaj na konačni rezultat. Udio sekundarnog reciklata smanjuje vrijednosti rastezne žilavosti, što je bilo i očekivano.

7.4. Diskusija rezultata

Rezultati ispitivanja pokazali su kako najbolje rezultate ima materijal s udjelom sekundarnog reciklata od 25 %. To je pomalo neočekivano, zato što reciklirani materijali imaju nešto lošija svojstva nakon proizvodnje. Recikliranjem dolazi do toplinsko-mehaničke razgradnje polimera, a kako je korišteni reciklat dobiven postupkom sekundarnog recikliranja, bio je izložen djelovanju okolišnih uvjeta. Zbog toga je bilo očekivano kako će, polietilenski film s dobiven primarnim recikliranjem (oznake 100), dati najbolje rezultate. Razlog tome mogu biti parametri proizvodnje, vođenje proizvodnog procesa ili promjene u strukturi nastale miješanjem različitih materijala. Polietilen je materijal s udjelom kristalne i amorfne faze. Veći udio kristalne faze daje bolje rezultate čvrstoće, a nešto lošije rezultate ukupnog istezanja. Veći udio amorfne faze povisuje žilavost materijala jer se makromolekule izdužuju i poravnavaju.

Također, veliko odstupanje rezultata za I. vrstu uzorka pokazuje nedosljednost u svojstvima.

Najlošije rezultate ima uzorak s 50 % sekundarnog reciklata. Slika 7.22 pokazuje nečistoće u materijalu. Nečistoće u materijalu razlog su lošijih rezultata u svojstvima za uzorke s 50 i 75 % sekundarnog reciklata. Dodavanje sekundarnog reciklata može uzrokovati povećanje udjela amorfne faze u polietilenskom filmu što također može biti razlog padu čvrstoće.



Slika 7.22. Nečistoće u uzorku s 50 % recikliranog materijala

Rezultati u poprečnom smjeru pokazuju lošija svojstva rastezne čvrstoće, ali bolja svojstva žilavosti. Prilikom proizvodnje polietilenskih filmova, zbog razvlačenja crijevnog filma i vođenja materijala s pomoću vodilica i izvlačila, makromolekule se izdužuju. Zbog toga su svojstva žilavosti u smjeru ekstrudiranja niža, a čvrstoća je viša. Rezultati ukupnog istezanja ponovno su neočekivani za materijale s 25 % i 75 % sekundarnog reciklata.

Veći udio sekundarnog reciklata negativno je utjecao na vrijednosti rastezne žilavosti. S porastom udjela sekundarnog reciklata vrijednosti rastezne žilavosti se smanjuju. Ukupno smanjenje je gotovo neznatno.

8. ZAKLJUČAK

U radu su ispitani uzorci s različitim udjelima recikliranog materijala. Prvi uzorak je od reciklata polietilena niske gustoće dobiven primarnim recikliranjem u pogonu. Drugi uzorak je kombinacija 75 % materijala prvog uzorka i 25 % polietilena nastalog sekundarnim recikliranjem s dodatkom linearnog polietilena niske gustoće. Treći uzorak se sastoji od 50 % prvog materijala i 50 % polietilena nastalog sekundarnim recikliranjem s dodatkom PE-LLD, a četvrti uzorak se sastoji od 25 % prvog materijala i 75 % polietilena dobivenog sekundarnim recikliranjem s dodatkom PELLD. Kako je sekundarno recikliranje, recikliranje proizvoda koji su već bili u upotrebi, bilo je za očekivati kako će mehanička svojstva s povećanjem udjela sekundarnog reciklata davati lošije rezultate. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava, rastezne čvrstoće i rastezne žilavosti, bili su neočekivani. Najbolji rezultati dobiveni su za uzorak s 25 % polietilena nastalog sekundarnim recikliranjem. Neki od mogućih razloga su: povećanje kristalne faze dodavanjem recikliranog materijala, veća debljina uzoraka ili pogreške prilikom proizvodnje filma od polietilena nastalog primarnim recikliranjem. Najlošiji rezultati dobiveni su za uzorak s 50 % sekundarnog reciklata. Uzorci s 50 % i 75 % sekundarnog reciklata imaju velike količine nečistoća. Nečistoće i strukturne nepravilnosti imaju bitan utjecaj na vrijednosti svojstava, stoga nije neočekivano da su njihova svojstva lošija u odnosu na ostale uzorke. Kako bi se mogli donijeti konkretniji zaključci, trebalo bi istražiti2413131313 strukturu, pratiti proizvodni proces i ispitati veće količine uzoraka. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- vrijednosti rastezne čvrstoće veće su u smjeru ekstrudiranja polietilenskog filma, dok su vrijednosti ukupnog istezanja više u smjeru okomitom na smjer ekstrudiranja
- udio sekundarnog reciklata ima značajniji utjecaj na poprečna svojstva polietilenskog filma
- većim udjelom sekundarnog reciklata smanjuju se vrijednosti rastezne čvrstoće
- kod uzoraka s većim udjelom sekundarnog reciklata rezultati ispitivanja više variraju.

LITERATURA

[1] Zhong X., Zhao X., Qian Y., Zou Y., *˘Polyethylene plastic production process"* Insight-Material Science, 2018.

[2] Podhorsky R., Viličić, H. Požar H., Štefanović D., *Tehnička enciklopedija 1963-9* https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_gmaterijali_sve.pdf

[3] Lepoutre P.: *The manufacture of polyethylene,* New Zeland Institute of Chemistry, 2017.

[4] Vasile C*., Pascu M., „Practical Guide to Polyethylene"* Rapra Technology Limited, UK, 2005.

[5] Rujnić-Sokele M., Predavanje iz kolegija „Proizvodnja plastične ambalaže" 2016./2017., 1 dio

[6] *Lovran dijeli vrećice za otpad,* https://www.rivijeranews.hr/lovran-dijeli-vrecice-za-otpad/, 20.08.2020.

[7] *Uskoro stižu nove oznake na deterdžentima i sredstvima za čišćenje*, https://www.poslovni.hr/hrvatska/uskoro-stizu-nove-oznake-na-deterdzentima-i-sredstvima-za-ciscenje-evo-sto-se-mijenja-351202, 22.11.2020.

[8] *Službena stranica INA grupe,* http://www.ina-maziva.hr/hr, 20.08.2020.

[9] *Sakupljanjem čepova pomozimo oboljelima od leukemije i limfoma,* https://novosti.hr/sakupljanjem-cepova-pomozimo-oboljelima-od-leukemije-i-limfoma/, 20.08.2020.

[10] *Vrećice za pakiranje kruha*, https://tehnotrade.eu/vrecice-za-pakiranje-kruha-cpp, 20.08.2020.

[11] *Nema više besplatnih plastičnih vrećica, bez plaćanja samo one najtanje,* https://www.poslovni.hr/hrvatska/nema-vise-besplatnih-plasticnih-vrecica-bez-placanja-samo-one-najtanje-350053, 22.11.2020.

[12] *Set 10 kvačica za plastične vrećice Pinza,* https://www.vivre.hr/p-1093591/set_10_kva%C4%8Dica_za_plasti%C4%8Dne_vre%C4%87ice_pinza, 22.11.2020.

[13] *Zašto biste plastičnu foliju trebali držati u zamrzivaču?*, https://tuzlanski.ba/lifestyle/zasto-biste-plasticnu-foliju-trebali-drzati-u-zamrzivacu/ 20.11.2020.

[14] *Polyethylene market research report,* https://www.industryarc.com/Report/16134/polyethylene-market.html, 14.11.2020.

[15] Rubin I.; *Handbook of plastic materials and technology*

[16] Rujnić-Sokele M., Predavanje iz kolegija „Proizvodnja plastične ambalaže“ 2016./2017., 4 dio

[17] Govorčin Bajsić E.: Interna skripta za predmet Prerada Polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.

[18] Mičić I., Diplomski rad *„Suustav gospodarenja otpadom polietilenskih filmova, folija i vrećica“* , Zagreb, 2014.

[19] Šetinc. M, Diplomski rad *„Modernizacija uređaja za ekstrudiranje polimera“,* Zagreb, 2018.

[20] Wagner J.R.: *Multilayer flexible packaging*, 2016.

[21] *How are plastic bags made?* https://accutechfilms.com/news/how-are-plastic-bags-made/, 20.11.2020.

[22] Muraplast: Česta pitanja, https://muraplast.com/tehnologija/cesta-pitanja/,20.11.2020.

[23] *Polyethylene film processing guide*, Formosa Plastics, 23.11.2020.

[24] „Plastični otpad i reciklaža u EU – u: Činjenice i brojke“ https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20181212STO21610/plasticni-otpad-i-reciklaza-u-eu-u-cinjenice-i-brojke, 07.09.2020.

[25] „Gospodarenje otpadom“, Fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost, http://www.fzoeu.hr/hr/gospodarenje_otpadom/

[26] Žmak I., Predavanje iz kolegija „Recikliranje materijala“, autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2019.

[27] „Analiza iskustava u proizvodnji i korištenju RDF u Jugoistočnoj Europi“, I. Silajdžić, https://www.rez.ba/wp-content/uploads/2017/11/Publ-021-Analiza-RDF.pdf, 07.09.2020.

[28] „Otpad“, *Wikipedia,* https://hr.wikipedia.org/wiki/Otpad, 07.09.2020.

[29] Europska unija. Uredbe, direktive i ostali akti. http://europa.eu/eulaw/index_hr.htm

[30] *Direktiva (EU) 2019/904 europskog parlamenta i vijeća o smanjenju utjecaja određenih plastičnih proizvoda na okoliš*, Službeni list Europske unije, 05.6.2019.

[31] *Direktiva Europskog parlamenta i Vijeća 94/62EZ* od 20. prosinca 1994. o ambalaži i ambalažnom otpadu, Službeni list Europske unije, 20.12.1994.

[32] Schulz M.: *Direktiva (EU) 2015/720 Europskog parlamenta i vijeća,* Službeni list Europske unije, 29.4.2015.

[33] Europska unija, Direktiva europskog parlameneta i vijeća o ambalaži i ambalažnom otpadu

[34] Flexopak, Ekologija, https://www.flexopak.hr/ekologija.html

[35] Europska unija, Izvješće komisije europskom parlamentu i vijeću o otjecaju upotrebe oksorazgradive plastik, uključujući oksorazgradive vrećice za nošenje, na okoliš

[36] Edwards C., Meyhoff Fry J.: *Life cycle assessment of supermarket carrier bags: a review of the bags available in 2006*, Environment Agency UK, 2011.

[37] Edwards C., Meyhoff Fry J.: *Life cycle assessment of supermarket carrier bags: a review of the bags available in 2006*, Environment Agency UK, 2011.

[38] Čatić, I.: Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.

[39] M. Solis, „*Potential of chemical recycling to improve the recycling of plastic waste*“ , KTH School of Industrial Engineering and Managment, Stockholom, 2018. Turkalj J.

[40] Održivo upravljanje polimernim otpadom˘, FSB, Zagreb, 2009.

[41] Ragaert K., Delva L., Van Geem K.: *Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste*, Center for Polymer & Material Technologies, Ghent University, Zwijnaarde, 2017.

[42] „Gospodarenje otpadom“, Fond za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost, http://www.fzoeu.hr/hr/gospodarenje_otpadom/,

[43] Rujnić-Sokele M., Predavanje iz kolegija „Proizvodnja plastične ambalaže“ 2016./2017., 7 dio

[44] „Analiza iskustava u proizvodnji i korištenju RDF u Jugoistočnoj Europi“, I. Silajdžić, https://www.rez.ba/wp-content/uploads/2017/11/Publ-021-Analiza-RDF.pdf, 26.08.2020.

[45] *Waste sorting and recycling*, Veolia, https://www.youtube.com/watch?v=g_ajkE77Nik

[46] Gupta A., Joshi M.R., Mahato N., Balani K.: *Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective*, Department of Materials Science and Engineering, Indian Institute of Technology Kanpur, 2015.

[47] *Stress-strain curve for a polymer*, https://study.com/academy/answer/this-figure-shows-the-stress-strain-curve-for-a-polymer-1-what-do-the-region-a-b-c-d-e-and-f-means-2-what-type-of-polymer-this-curve-represents.html, 16.11.2020.

[48] *Polymer Properties: Toughness*, https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/toughness, 16.11.2020.

[49] Plastika – određivanje rasteznih svojstava – 3. dio – Ispitni uvjeti za filmove i folije (HRN EN ISO 527 – 3)

[50] Plastika – Određivanje rastezne žilavosti (ISO 8256:2004, EN ISO 8256: 2004)

[51] PlasticEurope https://www.plasticseurope.org/en, 23.11.2020.

[52] *Single Screw Extruder knowledge-Part 1*, http://www.fusion-plastech.com/news/single-screw-extruder-SJ.html, 16.11.2020.

PRILOZI

I. CD-R disc

II. Rezultati ispitivanja

Prilog II. Rezultati ispitivanja

Tablica 8.1. Rezultati mjerenja debljine za I. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

	Mjerenje				
ISPITAK	1	2	3	Prosječna vrijednost, mm	Standardna devijacija
100U1	0,034	0,037	0,038	0,0363	0,00208
100U2	0,039	0,041	0,040	0,0400	0,00100
100U3	0,040	0,037	0,040	0,0390	0,00173
100U4	0,040	0,041	0,040	0,0403	0,00058
100U5	0,036	0,038	0,036	0,0367	0,00115

Tablica 8.2. Rezultati mjerenja debljine za I. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

	Mjerenje				
ISPITAK	1	2	3	Prosječna vrijednost, mm	Standardna devijacija
100P1	0,038	0,052	0,039	0,0430	0,00781
100P2	0,037	0,037	0,039	0,0377	0,00115
100P3	0,039	0,039	0,035	0,0377	0,00231
100P4	0,037	0,038	0,039	0,0380	0,00100
100P5	0,034	0,037	0,036	0,0357	0,00153
100P6	0,041	0,037	0,038	0,0387	0,00208

Tablica 8.3. Rezultati mjerenja debljine za II. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

	Mjerenje				
ISPITAK	1	2	3	Prosječna vrijednost, mm	Standardna devijacija
75U1	0,046	0,045	0,04	0,0437	0,00321
75U2	0,048	0,042	0,046	0,0453	0,00306
75U3	0,037	0,036	0,037	0,0367	0,00058
75U4	0,043	0,042	0,044	0,0430	0,00100
75U5	0,037	0,043	0,045	0,0417	0,00416
75U6	0,033	0,034	0,041	0,0360	0,00436

Tablica 8.4. Rezultati mjerenja debljine za I. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

	Mjerenje				
ISPITAK	1	2	3	Prosječna vrijednost, mm	Standardna devijacija
75P1	0,034	0,035	0,037	0,0353	0,00153
75P2	0,041	0,047	0,051	0,0463	0,00503
75P3	0,041	0,040	0,046	0,0423	0,00321
75P4	0,037	0,041	0,040	0,0393	0,00208
75P5	0,053	0,037	0,049	0,0463	0,00833
75P6	0,041	0,041	0,044	0,0420	0,00173

Tablica 8.5. Rezultati mjerenja debljine za III. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

	Mjerenje				
ISPITAK	1	2	3	Prosječna vrijednost, mm	Standardna devijacija
50U1	0,059	0,05	0,054	0,0543	0,00451
50U2	0,052	0,048	0,052	0,0507	0,00231
50U3	0,048	0,048	0,042	0,0460	0,00346
50U4	0,053	0,05	0,055	0,0527	0,00252
50U5	0,049	0,051	0,041	0,0470	0,00529

Tablica 8.6. Rezultati mjerenja debljine za III. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

	Mjerenje				
ISPITAK	1	2	3	Prosječna vrijednost, mm	Standardna devijacija
50P1	0,056	0,048	0,056	0,0533	0,00462
50P2	0,048	0,047	0,043	0,0460	0,00265
50P3	0,047	0,043	0,058	0,0493	0,00777
50P4	0,065	0,053	0,046	0,0547	0,00961
50P5	0,049	0,047	0,058	0,0513	0,00586
50P6	0,054	0,045	0,04	0,0463	0,00709
50P7	0,044	0,042	0,052	0,0460	0,00529

Tablica 8.7. Rezultati mjerenja debljine za IV. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

	Mjerenje				
ISPITAK	1	2	3	Prosječna vrijednost, mm	Standardna devijacija
25U1	0,059	0,048	0,056	0,0543	0,00569
25U2	0,041	0,05	0,054	0,0483	0,00666
25U3	0,048	0,049	0,041	0,0460	0,00436
25U4	0,061	0,057	0,051	0,0563	0,00503
25U5	0,038	0,04	0,037	0,0383	0,00153

Tablica 8.8. Rezultati mjerenja debljine za IV. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

	Mjerenje				
ISPITAK	1	2	3	Prosječna vrijednost, mm	Standardna devijacija
25P1	0,051	0,048	0,044	0,0477	0,00351
25P2	0,057	0,046	0,05	0,0510	0,00557
25P3	0,043	0,043	0,044	0,0433	0,00058
25P4	0,051	0,047	0,047	0,0483	0,00231
25P5	0,053	0,057	0,045	0,0517	0,00611

Tablica 8.9. Rezultati ispitivanja rastezanjem za I. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

Ispitak	Maksimalna sila F_{max}, N	Rastezna čvrstoća R_m, N/mm^2	Modul rastezljivosti, E, N/mm^2	Prekidna sila, F_p, N	Prekidna čvrstoća, R_p, N/mm^2	Ukupno istezanje, ε, %
100U1	14,0603	15,4935	170,429	8,45591	9,31781	230,869
100U2	21,5896	21,5896	21,5896	20,7567	20,7567	374,519
100U3	16,3603	16,3603	17,2214	10,2425	10,7815	288,987
100U4	22,2858	22,2858	22,1199	19,7776	19,6304	387,436
100U5	14,4672	14,4672	15,5145	7,44502	7,98393	229,436
Prosječne vrijednosti	17,7526	17,7526	18,3878	13,3356	13,6941	302,249
Standardna devijacija	3,92549	3,92549	3,24705	6,41579	6,02829	75,9153

Tablica 8.10. Rezultati ispitivanja rastezanjem za I. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

Ispitak	Maksimalna sila F_{max}, N	Rastezna čvrstoća R_m, N/mm^2	Modul rastezljivosti, E, N/mm^2	Prekidna sila, F_p, N	Prekidna čvrstoća, R_p, N/mm^2	Ukupno istezanje, ε, %
100P1	11,0658	10,2938	340,404	1,65145	1,53623	84,6585
100P2	11,3678	11,8724	393,53	9,19183	9,59982	485,886
100P3	12,2817	13,0657	221,915	12,037	12,8053	510,469
100P4	14,9775	16,6416	502,051	14,7279	16,3644	553,303
100P5	12,0481	11,5569	182,385	11,9384	11,4517	540,035
Prosječne vrijednosti	12,3482	12,6861	328,057	9,90932	10,3515	434,87
Standardna devijacija	1,55028	2,42128	129,614	5,01423	5,51499	197,517

Tablica 8.11. Rezultati ispitivanja rastezanjem za II. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

Ispitak	Maksimalna sila F_{max}, N	Rastezna čvrstoća R_m, N/mm^2	Modul rastezljivosti, E, N/mm^2	Prekidna sila, F_p, N	Prekidna čvrstoća, R_p, N/mm^2	Ukupno istezanje, ε, %
75U1	20,5882	18,8451	198,414	17,8671	16,3543	319,436
75U2	25,4138	22,4405	228,589	24,6875	21,7991	396,035
75U3	23,1171	25,4734	247,334	22,5814	24,8831	384,886
75U4	24,5237	22,8128	263,413	23,392	21,76	379,436
75U5	21,464	20,4419	210,042	21,0174	20,0166	353,452
Prosječne vrijednosti	23,0214	22,0027	229,558	21,9091	20,9626	366,649
Standardna devijacija	2,02087	2,51497	26,5231	2,62218	3,11598	30,6711

Tablica 8.12. Rezultati ispitivanja rastezanjem za II. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

Ispitak	Maksimalna sila F_{max}, N	Rastezna čvrstoća R_m, N/mm^2	Modul rastezljivosti, E, N/mm^2	Prekidna sila, F_p, N	Prekidna čvrstoća, R_p, N/mm^2	Ukupno istezanje, ε, %
75P1	11,4918	13,0218	229,563	11,3169	12,8237	12,8237
75P2	14,9091	12,8804	327,988	14,561	12,5797	585,17
75P3	15,1491	14,3254	333,394	14,3528	13,5724	604,837
75P4	11,5665	11,7725	247,706	11,4012	11,6043	561,452
75P5	10,9768	9,48319	181,921	10,8989	9,4159	522,469
Prosječne vrijednosti	12,8187	12,2967	264,114	12,5062	11,9992	566,153
Standardna devijacija	2,03235	1,81471	65,3802	1,79242	1,60633	31,1259

Tablica 8.13. Rezultati ispitivanja rastezanjem za III. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

Ispitak	Maksimalna sila F_{max}, N	Rastezna čvrstoća R_m, N/mm^2	Modul rastezljivosti, E, N/mm^2	Prekidna sila, F_p, N	Prekidna čvrstoća, R_p, N/mm^2	Ukupno istezanje, ε, %
50U1	23,3777	17,2212	244,154	21,7819	16,0456	91,3201
50U2	19,7585	15,4063	123,952	18,5378	14,4545	114,587
50U3	19,3358	17,578	216,743	17,724	16,1128	82,452
50U4	22,9295	17,4038	118,621	22,1793	16,8344	109,636
50U5	18,1373	15,436	179,059	16,9802	14,4512	103,219
Prosječne vrijednosti	20,7078	16,6091	176,506	19,4406	15,5797	100,243
Standardna devijacija	2,316	1,09177	55,4851	2,38734	1,07414	13,2191

Tablica 8.14. Rezultati ispitivanja rastezanjem za III. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

Ispitak	Maksimalna sila F_{max}, N	Rastezna čvrstoća R_m, N/mm^2	Modul rastezljivosti, E, N/mm^2	Prekidna sila, F_p, N	Prekidna čvrstoća, R_p, N/mm^2	Ukupno istezanje, ε, %
50P2	9,85463	8,56925	363,1	1,98523	1,72629	50,7524
50P3	9,47793	7,69001	316,585	7,04447	5,7156	147,153
50P4	9,74814	7,12844	208,198	7,08739	5,18274	219,254
50P6	9,17912	7,98184	258,958	2,84036	2,46988	109,603
50P7	8,24769	7,12544	213,549	6,45955	5,58061	313,436
Prosječne vrijednosti	9,3015	7,699	272,078	5,0834	4,13502	168,04
Standardna devijacija	0,6446	0,61072	66,9782	2,46908	1,88814	101,699

Tablica 8.15. Rezultati ispitivanja rastezanjem za IV. vrstu uzoraka u smjeru ekstrudiranja

Ispitak	Maksimalna sila F_{max}, N	Rastezna čvrstoća R_m, N/mm^2	Modul rastezljivosti, E, N/mm^2	Prekidna sila, F_p, N	Prekidna čvrstoća, R_p, N/mm^2	Ukupno istezanje, ε, %
25U1	22,6831	16,7095	155,826	22,0092	16,2131	122,636
25U2	18,8081	15,576	165,493	11,5411	9,5578	103,57
25U3	17,9291	15,5905	150,034	15,9057	13,831	136,619
25U4	24,902	17,6924	189,054	23,8705	16,9595	159,603
25U5	17,1884	17,9513	259,664	10,198	10,6506	97,4032
Prosječne vrijednosti	20,3021	16,7039	184,014	16,7049	13,4424	123,966
Standardna devijacija	3,33116	1,12305	44,8346	6,10583	3,28185	25,2658

Tablica 8.16. Rezultati ispitivanja rastezanjem za IV. vrstu uzoraka okomitih na smjer ekstrudiranja

Ispitak	Maksimalna sila F_{max}, N	Rastezna čvrstoća R_m, N/mm^2	Modul rastezljivosti, E, N/mm^2	Prekidna sila, F_p, N	Prekidna čvrstoća, R_p, N/mm^2	Ukupno istezanje, ε, %
25P1	9,50813	7,97328	138,327	9,20296	7,71736	528,535
25P2	11,5315	9,04432	176,671	11,4822	9,00568	557,019
25P3	10,2552	9,47361	320,238	9,82126	9,07275	585,369
25P4	10,9323	9,05365	264,984	10,3045	8,53371	551,436
25P5	11,4838	8,88497	191,862	10,972	8,48899	632,769
Prosječne vrijednosti	10,7422	8,88597	218,416	10,3566	8,5637	571,026
Standardna devijacija	0,86157	0,55487	73,1408	0,90359	0,54251	40,0105