

AMBALAŽA OD POLIMERNIH MATERIJALA

U toku poslednje dve godine u razvijenim zemljama sveta potrošnja standardnih (masovnih) polimera za izradu ambalaže dostigla je 50 mas.%. U istom periodu je ambalaža za preko 50% pakovnih jedinica koje se iznesu na svetsko tržište izrađena od polimernih materijala i pored toga što u svim materijalima koji se koriste za izradu ambalaže polimerni materijali imaju udeo od 17 mas.%. U okviru ovoga rada je ukazano na osnovna svojstva polimernih materijala i ekološke i ekonomske prednosti, koje im obezbeđuju takvo mesto među materijalima za izradu ambalaže. Ukazano je takođe na metode recikliranja, kao i na očekivane pravce razvoja ambalaže od polimernih materijala.

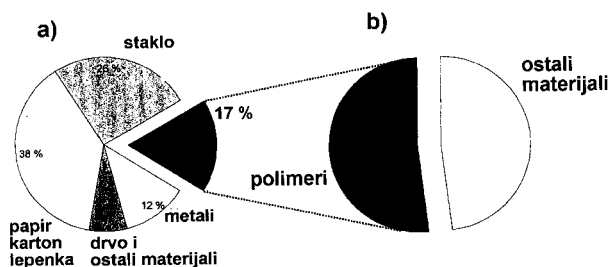
Savremeno organizovano tržište bilo kojeg proizvoda nije moguće zamisliti bez odgovarajuće ambalaže [1,2]. Uloga ambalaže je višestruka. Ambalaža treba da:

- štiti proizvod od oštećenja, a kod farmaceutskih, kozmetičkih i prehrambenih proizvoda sprečava njihovo kvarenje, odnosno opadanje kvaliteta sa vremenom,
- olakšava pakovanje željene količine proizvoda (porcioniranje),
- olakšava transport, lagerovanje i prodaju,
- omogućava kupcu uvid u kvalitet proizvoda, jer se na ambalaži štampaju informacije o vrsti i sastavu, masi, ceni, kvalitetu i postojanosti proizvoda, kao i uputstvo za njegovu upotrebu.
- omogućava atraktivnu i kvalitetnu promociju proizvoda,
- povećava produktivnost svih u proizvodnom lancu i trgovini,
- omogućava proveru da li se pakovani materijal nalazi u originalnom stanju i
- kod određenog broja farmaceutskih proizvoda ambalaža omogućava efikasno i pravovremeno korišćenje leka.

Koliki je značaj ambalaže npr. za pakovanje prehrambenih proizvoda ukazuje podatak UN da se u nerazvijenim zemljama sveta, koje inače nemaju dovoljno hrane, godišnje zbog nekorisćenja ambalaže ukvari do 50 % proizvedene hrane, dok se taj procenat u razvijenim zemljama sveta kreće od 1 do 2%.

Na svetskom tržištu se nalazi ogroman broj proizvoda različitog sastava i namene ali se za izradu ambalaže za njihovo pakovanje i u najrazvijenijim zemljama koristi praktično samo pet grupa materijala.

Na slici 1 su prikazane vrste i udeli najčešće korišćenih grupa materijala koji se koriste za izradu ambalaže [3].



Slika 1. a) maseni udeli najznačajnijih grupa materijala koji se koriste za izradu ambalaže, b) udeo broja pakovnih jedinica upakovanih u ambalažu izrađenu od polimernih (>50%) i drugih materijala

Figure 1. a) Fractions of the most important groups of materials used for packaging, b) the number fraction of packing units made of polymeric (>50%) and other materials

Sintetski polimeri su počeli intenzivno da se koriste za izradu ambalaže u poslednjih pedeset godina i u toj periodu njihov udeo u materijalima za izradu ambalaže, kao što se to vidi na slici 1b, dostigao je 17 mas.%. Interesantno je, da je i pored relativno malog masenog udela, od polimernih materijala izrađeno preko 50% od ukupnog broja proizvedenih pakovnih jedinica. U razvijenim evropskim zemljama svaki građanin u proseku koristi dnevno po sedam proizvoda pakovanih u ambalažu od polimernih materijala [4]. Za takvo stanje na tržištu postoji više razloga, a najznačajniji su sledeći:

- sintetski polimeri imaju malu gustinu,
- svojstva sintetskih polimera su takva da mogu da ispunje sve oštrije zahteve o kvalitetu ambalaže za pakovanje najvećeg broja proizvoda, koji se danas nalaze na tržištu,
- postoje dostupne i relativno jeftine sirovine za njihovu proizvodnju,
- jednostavnim i brzim postupcima prerade može se proizvesti ambalaža različitog oblika i namene,
- ambalaža od polimernih materijala je istovremeno laka i nesalomiva, prozirna i fleksibilna, lako se zatvara i otvara,

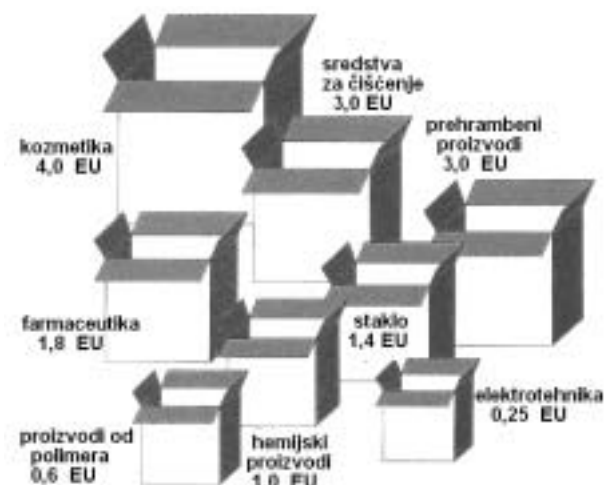
– sintetski polimerni materijali su u principu stabilni, netoksični (neškodljivi za ljude i okolinu) i u pravom smislu te reči ekološki materijali [5].

Zbog navedenih razloga u poslednjih petnaest godina zabeležen je stalni porast primene polimernih materijala za izradu ambalaže, koji je uslovljen ukupnim porastom broja proizvoda koji se pakuju, ali i laganom supstitucijom ambalaže od drugih materijala sa ambalažom od polimernih materijala.

Na tržištu postoji jako veliki broj polimernih materijala, pa se sa pravom postavlja pitanje koji od tih materijala mogu da se koriste za izradu ambalaže. U principu, u tu svrhu mogu da se koriste svi sintetski polimeri, koji zadovoljavaju kriterijume navedene na početku ovog rada i koji su definisani odgovarajućim domaćim zakonima i direktivama i propisima Evropske zajednice. Vrlo mali broj polimera ne ispunjava zakonom predviđene uslove. Međutim, pored navedenih, postoje i opšte prihvaćeni ekonomski kriterijumi po kojima udeo mase ambalaže u proizvodu treba da je što manji, kao i udeo cene ambalaže u ukupnoj ceni spakovanog proizvoda. Ilustracije radi, na slici 2 su prikazane ekonomski prihvatljive prosečne cene ambalaže za pakovanje nekoliko grupa proizvoda u slučaju kada je cena pakovanih proizvoda ista i iznosi 50 EU.

Zbog ekonomskih kriterijuma, za izradu ambalaže koriste se najčešće jeftini "masovni" polimeri kao što su [1]:

- standardni i metalocenski polieteni (PE–LD, PE–LLD, PE–VLD, PE–HD) i kopolimeri etena sa vinilacetatom, vinilalkoholom, akrilnom kiselinom itd.,
- standardni i metalocenski polipropeni (PP) i kopolimeri,
- polistiren (PS) i kopolimeri,
- polietilentereftalat (PET) i kopolimeri,
- polietilennaftalat (PEN)



Slika 2. Prosečna cena ambalaže za pakovanje različitih grupa proizvoda kada je cena pakovanog proizvoda ista – 50 EU

Figure 2. Average packaging cost of various product groups for equal prices of packed product – 50 EU

- polivinilhlorid (PVC),
- polivinilidenhlorid (PVDC),
- veći broj elastomera (fluorovanih), kao i ograničen broj termoplastičnih elastomera koji se koriste uglavnom kao zatvarači staklene i kombinovane ambalaže,
- višeslojna ambalaža od navedenih polimera i kopolimera,
- celofan, acetat i butirat celuloze i
- polistiren, poliuretani, kao i neki drugi polimeri u obliku čvrstih i elastičnih pena.

U poslednje vreme, pored navedenih "masovnih" polimera, počinju da se koriste i neki inženjerski polimeri (npr. cikloolefini) pa čak i neki znatno skuplji polimeri specijalnih svojstava. Ovi polimeri se za sada koriste u malim količinama i to samo za izradu ambalaže koja npr. omogućava primenu nekog skupog proizvoda ili značajno doprinosi povećanju cene proizvoda. Ovi i svi ostali polimeri u koje spadaju i biorazgradivi polimeri učestvuju u izradi ambalaže od polimernih materijala sa 1 do 3 mas.%.

Povećanje potrošnje polimernih materijala za izradu ambalaže, koje se za najveći broj navedenih polimera već desetak godina kreće od 3 do 8 mas.% je uslovljeno njihovim svojstvima i prilagodljivosti za pakovanje potpuno različitih proizvoda. Ilustracije radi, u tabeli 1 su dati podaci kojima je pokazano koliko mala

Tabela 1. Vrsta i masa izabranih polimernih materijala neophodna za izradu ambalaže za pakovanje nekoliko standardnih proizvoda [3]

Table 1. Type and mass of selected polymeric materials required for the production of packaging for several typical products [3]

Polimer za izradu ambalaže		Proizvod koji se pakuje	
masa	vrsta	masa	vrsta
0,5 – 2,0 g	PE (kese)	1000 g	različite robe
1,5 g	OPP (film)	150 g	keks
4,0 g	PE–LD (film)	210 g	viršle
5,0 g	PS (čšaša)	150 g	jogurt
6,0 g	ekspandirani PS (tacna)	1000 g	meso
6,5 g	PP (kesa)	–	muška košulja
7,0 g	PE–MD (posuda)	500 g	jagode
17,0 g	kombinovana folija	500 g	kafe
35,0 g	PE–HD (flaša)	1,0 dm ³	mleka
26,0–48,0 g	PET (flaša)	1,5 dm ³	voda osvežavajući napitak
70,0 g	PE–HD (flaša)	2,0 dm ³	sredstvo za za pranje veša
200,0 g	ekspandirani PS (sanduk)	15 kg	sveže ribe
310,0 g	PE–LD (kanister)	9 dm ³	vode
8,5 kg	PE–HD (bure)	220 dm ³	različiti tečnosti

masa polimernih materijala je neophodna za izradu ambalaže za pakovanje različitih proizvoda.

Rezultate prikazane u tabeli 1 nije moguće ostvariti primenom drugih vrsta materijala za izradu ambalaže. Kada se pored navedenih podataka uzme u obzir i činjenica da je ambalaža od polimernih materijala najjeftinija ambalaža, postaje jasno zašto se proizvođači trude da što više svojih proizvoda pakuju u ambalažu od polimernih materijala.

U svetu je u toku 2004. godine proizvodnja polimernih materijala dostigla cifru od 240 miliona tona. Potrošnja polimernih materijala za izradu ambalaže sa udelom od 29,5 mas.% je u 2004. godini izbila na prvo mesto, a zatim sledi potrošnja polimera u građevinarstvu (24,5 mas.%), proizvodnji transportnih sredstava (9,0 mas.%), elektronika sa elektrotehnikom (7,5 mas.%), industrija nameštaja (7 mas.%), izrada predmeta za domaćinstvo (4,5 mas.%), primena u poljoprivredi (2,0 mas.%) itd. [6]. Potrošnja polimernih materijala za izradu ambalaže je zbog toga postala vrlo značajna i to kako za proizvođače polimernih materijala, tako i za proizvođače opreme za njihovu preradu i proizvodnju ambalaže [7]. Ovako velika potrošnja je značajno doprinela da se proizvođači polimernih materijala, kao i proizvođači opreme za preradu polimernih materijala i izradu ambalaže sve više angažuju na poboljšanju svojstava starih i razvoju novih polimernih materijala prilagođenih za izradu različitih tipova ambalaže [8-11].

Pod polimernom ambalažom se podrazumeva ambalaža izrađena samo od polimernih materijala. Međutim, značajne količine polimernih materijala se koriste u kombinaciji sa drugim ambalažnim materijalima pri proizvodnji tzv. kombinovane ambalaže. Tanak sloj polimera nanet npr. na metalni lim omogućava da ambalaža izrađena od tog materijala može jednostavno da se zatvara (zatapanjem), štampa i da dobro zaptiva. Kombinacijom polimera i metalnog lima omogućena je njihova primena i za pakovanje proizvoda, koji se ne mogu pakovati u ambalažu izrađenu samo od metalnog lima.

Kombinacijom polimernih sa drugim vrstama materijala pri izradi ambalaže uspešno se kombinuju njihova dobra svojstva i ostvaruju uštede u sirovinama i energiji. Interesantno je napomenuti da polimerni materijali zbog svojih izvanrednih svojstava i male cene sa jedne strane istiskuju neke materijale iz proizvodnje ambalaže, a sa druge strane u kombinaciji sa nekim drugim materijalima značajno doprinose njihovoj primeni za izradu ambalaže.

Ekološka svojstva polimernih materijala za izradu ambalaže

U svetu, a i kod nas, se dosta često čuju ideje da polimerni materijali zadovoljavaju sve tehničke i ekonomske uslove, ali zbog toga što ne mogu da se uklape u kružni tok materije u prirodi oni zagađuju čovekovu okolinu i samim tim ne zadovoljavaju ekološke uslove, pa ih ne treba koristiti za izradu ambalaže, a naročito ne

za pakovanje životnih namirnica. Najčešće se predlaže da se ambalaža od polimernih materijala zameni sa npr. ambalažom od papira, koji je biodegradabilan i u harmoniji je sa prirodom.

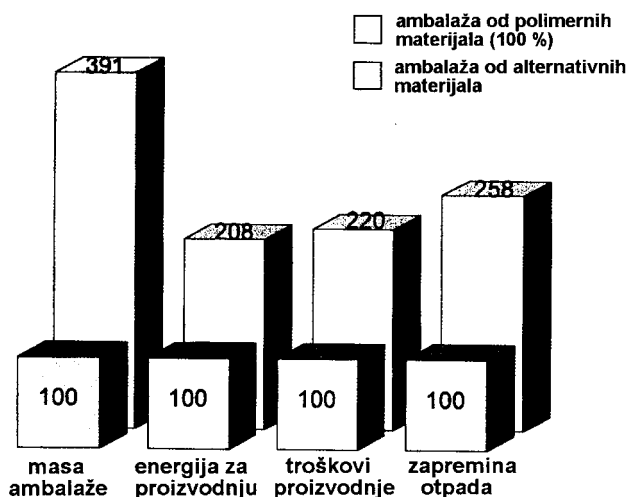
Saznanje i prihvatanje činjenice da su izvori sirovina i energije u svetu ograničeni i da ih treba štedeti, kao i narasla svest o neophodnosti zaštite životne sredine od štetnih supstanci i sve većih količina različitih vrsta otpada, doveli su do toga da se u poslednjih dvadesetak godina sve ozbiljnije postavlja pitanje o potrebi provere ekološke opravdanosti kako proizvodnje tako i primene svih, pa prema tome i materijala za izradu ambalaže. *Pod ekološkim materijalom se danas podrazumeva materijal pri čijoj se proizvodnji, primeni i recikliranju utroši manje sirovina i energije i manje zagađi životna sredina nego pri korišćenju drugih materijala, koji mogu da se koriste za istu namenu.*

Korektno poređenje ekoloških svojstava polimernih i drugih materijala bilo je moguće tek od 1984. godine kada je W. Thalmann razradio proceduru za izradu "ekološke lične karte", odnosno, ekološkog bilansa materijala, koji su korišćeni za izradu ambalaže u Švajcarskoj [12]. Ova procedura je 1991. godine dopunjena i još uvek se koristi za izradu ekološkog bilansa za sve materijale, koji se koriste na prostoru Evropske unije [13].

Kao pomoćno sredstvo za pravljenje ekološkog bilansa koristi se šema u koju se unose sve faze "života" nekog materijala [12]. Ekološki bilansi omogućavaju korektno poređenje različitih materijala, svih faza njihove proizvodnje, kao i doprinosa svake faze zagađenju životne sredine. Pored toga, omogućavaju i poređenje različitih postupaka proizvodnje jednog te istog proizvoda, pa samim tim i optimalan izbor kako materijala tako i postupka njegove proizvodnje, korišćenja i recikliranja. U okviru ovoga teksta neće biti prikazani kompletni ekološki bilansi za polimere i druge materijale koji se koriste za izradu ambalaže, već će samo na nekoliko odabranih primera biti ukazano na prednosti korišćenja polimernih materijala za izradu ambalaže u odnosu na druge materijale. Ilustracije radi na slici 3 je prikazano kakve bi posledice imala zamena polimernih materijala sa alternativnim materijalima pri izradi ambalaže [3].

Kao što se vidi na slici 3, korišćenjem alternativnih materijala za izradu ambalaže za pakovanje iste količine proizvoda, masa ambalaže porasla bi za skoro četiri puta. Za proizvodnju alternativne ambalaže bilo bi potrebno potrošiti dva puta više energije, što bi dodatno zagađilo atmosferu sa CO₂. Bilo bi potrebno utrošiti 2,2 puta više novca, a za odlaganje nastalog otpada bilo bi potrebno na deponijama obezbediti 2,6 puta više prostora.

U cilju zaštite životne sredine neka ekološka društva su se zalagala za zamenu npr. kesa od polimernih materijala papirnim kesama. Zbog toga su u tabeli 2 prikazani rezultati određivanja nekih ekoloških pokazatelja



Slika 3. Posledice zamene polimernih materijala pri izradi ambalaže sa alternativnim materijalima

Figure 3. Consequences of the replacement of polymeric materials by alternative materials in packaging production

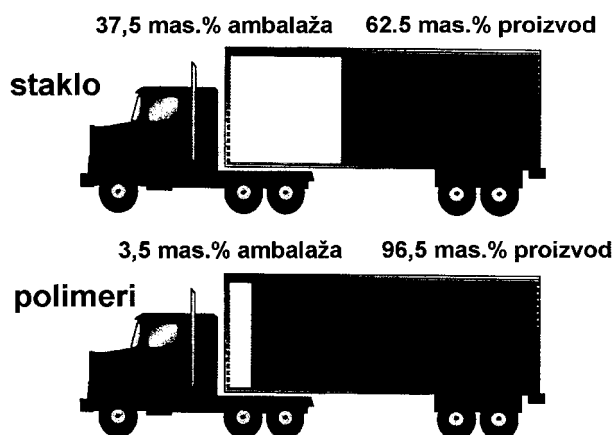
pri proizvodnji 50000 kesa od papira i polietena u kojima se može nositi ista količina kupljenih proizvoda.

Rezultati prikazani u tabeli 2 su za veliki broj ljudi predstavljali iznenađenje i značajno su doprineli da se izmeni shvatanje o ekološkoj podobnosti polimera za izradu ambalaže. U tabeli 2 nisu navedeni podaci o tome da je za zamenu jedne tone polimernih materijala pri izradi ambalaže sa papirom neophodno poseći 8 do 10 tona drveta i da se sečom šume smanjuje proizvodnja kiseonika i mnogo više doprinosi narušavanju ekološkog sistema zemlje nego proizvodnjom i primenom polimernih materijala za izradu ambalaže. Međutim, treba tako-

Tabela 2. Neki ekološki pokazatelji određeni pri proizvodnji 50000 kesa od papira i polietena [3]

Table 2. Some environmental indicators determined in the production of 50000 polyethylene or paper sacks [3]

Pokazatelj	Kese od	
	papira	polimera
Energija za proizvodnju, GJ	69	38
Energija sačuvana u materijalu, GJ	29	29
Emisija u vazduh:		
Sumpordioksid – SO ₂ , kg	28,1	9,9
Azotdioksid – NO ₂ , kg	10,8	6,8
Ugljovodonici – CH, kg	1,5	3,8
Ugljenmonoksid – CO, kg	6,4	1,5
Prašina, kg	3,8	0,5
Emisija u vodu:		
HPK, kg	107,5	0,5
BPK, kg	43,1	0,02
Ugljovodonici, kg	–	0,003
Hlorfenoli, kg	5,0	–
Fendi	–	tragovi



Slika 4. Udeo mase ambalaže i pakovanog proizvoda pri transportu jogurta u ambalaži od stakla i od polimera

Figure 4. The mass fractions of packaging and packed products in yogurt transport in glass or polymeric packaging

đe reći da pri sagorevanju polimernog otpada dolazi do povećanja sadržaja CO₂ u atmosferi, dok se pri sagorevanju papira bilans CO₂ u atmosferi ne menja.

Ekološke prednosti korišćenja polimernih materijala za izradu ambalaže se mogu ilustrovati i podacima o smanjenju troškova transporta i zagađenja životne sredine izazvane transportom proizvoda do kupca. Čaša od polistirena za pakovanje 150 g jogurta ima masu zajedno sa aluminijumskim poklopcem 5,5 g, a staklena čaša za pakovanje iste količine jogurta ima masu od 85 g. Šta to praktično znači prikazano je na slici 4.

Pedantni statističari u Nemačkoj su izračunali da bi zamenom ambalaže od polimernih materijala alternativnim materijalima i usled povećanja ukupne mase ambalaže četiri puta (slika 3) u toku 2004. godine za transport pakovanih proizvoda do kupca bilo neophodno potrošiti 18 miliona litara benzina više, odnosno u atmosferu bi otišlo više oko 40 miliona kilograma CO₂ [14].

Korišćenjem ambalaže od polimernih materijala za pakovanje naročito prehrambenih proizvoda značajno se doprinosi održivom razvoju. To se ostvaruje poboljšanom zaštitom ili racionalizacijom korišćenja prehrambenih proizvoda (veličinom pakovanja ili mogućnošću dobrog zatvaranja načetog pakovanja) čime se smanjuju gubici prehrambenih proizvoda usled kvarenja ili gubitka arome. Ovaj aspekt doprinosi primene ambalaže od polimernih materijala održivom razvoju se praktično ne uočava ili zanemaruje pri oceni ekoloških svojstava ambalaže. J. Kooijmann je u Holandiji izučavao mogućnost ekološke ocene korišćenja prehrambenih proizvoda u čitavom "životnom ciklusu" od proizvodnje do korišćenja u domaćinstvima uključujući i pakovanje [15]. Pri tome je između ostalog pratio i prosečnu potrošnju energije u svakoj fazi životnog ciklusa i došao do podataka da se najveći deo energije troši u poljoprivredi pri proizvodnji i pripremi prehrambenih proizvoda – 49%, za pakovanje – 11% za transport 6% i za korišćenje u domaćinstvu (kupovina, kuvanje ili hlađenje) – 34%.

Tabela 3. Potrošnja energije za proizvodnju, pripremu, transport i lagerovanje, kao i za pakovanje izabranih prehrambenih proizvoda po prosečnom potrošaču u jednoj godini u Holandiji

Table 3. Annual energy consumption for the production, preparation, transport and storage as well as packaging, of selected alimentary products per average consumer in the Netherlands

Prehrambeni proizvod	Proizvodnja, priprema, transport i lagerovanje, GJ/godina	Ambalaža GJ/godina	Ukupna energija GJ/godina	Udeo ambalaže u potrošnji energije, %
Hleb	0,15	0,01	0,16	6,25
Mleko	1,32	0,18	1,50	12,0
Meso i mesni proizvodi	2,21	0,10	2,31	4,3
Šećer	0,15	0,03	0,18	16,7
Povrće	0,31	0,03	0,34	8,8
Keks, biskviti	0,21	0,08	0,29	27,6

Odnos utrošene energije za proizvodnju prehrambenog proizvoda i pakovanje značajno zavisi od vrste prehrambenog proizvoda. U tabeli 3 su za izabrane primere prehrambenih proizvoda, koje u toku jedne godine utroši prosečan holandski građanin, prikazane vrednosti energije koja se utroši u toku jedne godine za proizvodnju, transport i korišćenje, kao i za pakovanje izabranih prehrambenih proizvoda [16].

Podaci navedeni u tabeli 3 ukazuju da se za proizvodnju i pakovanje prehrambenih proizvoda životinjskog porekla u proseku troši mnogo više energije nego za proizvode biljnog porekla. Ovi podaci takođe ukazuju da se malim utroškom energije za pakovanje i produženka vremena korišćenja proizvoda (sprečavanjem kvarenja) ostvaruju značajne uštede u osnovnim sirovinama i energiji, što bitno doprinosi pozitivnoj ekološkoj oceni ambalaže od polimernih materijala.

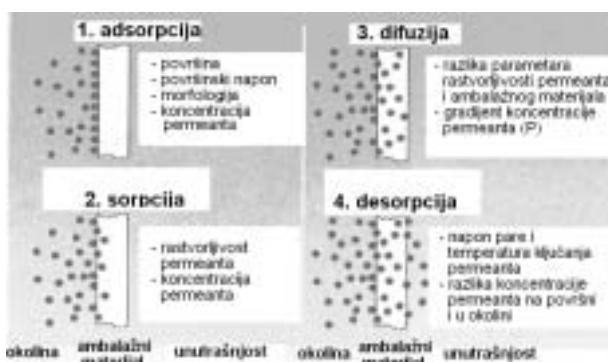
Kada se razmatraju ekološka svojstva polimernih materijala treba uzeti u obzir da su makromolekulske supstance – polimeri vrlo stabilne (sem biodegradabilnih) i da se vrlo sporo razgrađuju, pa da prema tome i ne mogu zagađivati čovekovu sredinu. Kada se ovaj problem korektno razmatra mora se, istini za volju reći i da se polimerni materijali ne sastoje samo od makromolekulskih supstanci, već da u njihov sastav ulaze i različiti aditivi, koji su niskomolekulske supstance i koji bi u principu mogli da difuzijom pređu u pakovani proizvod i da ga eventualno zagađe. Međutim, polimerni materijali su "najmlađi" materijali, pa je i njihova primena za izradu ambalaže u razvijenim zemljama u potpunosti regulisana vrlo strogim zakonskim propisima [17]. Zbog toga do sada nisu zabeleženi slučajevi zagađenja proizvoda ambalažom od polimernih materijala, koje bi imalo štetne posledice po zdravlje ljudi.

Propustljivost polimera za gasove i pare (barijerna svojstva)

Poznato je da polimerni materijali u ograničenim količinama propuštaju gasove, pare i tečnosti. Razlog tome je što polimerni materijali za razliku od metala ili stakla imaju veliku slobodnu zapreminu. Ta činjenica i velika pokretljivost molekula gasova, para i tečnosti omogućavaju njihovo prodiranje i transport kroz polimerni materijal. Brzina transporta zavisi od hemijske i namolekulske strukture polimera, kao i od temperature i hemijske strukture molekula permeanta. (Pri razmatranju transporta malih molekula kroz polimerni materijal ne uzima se u obzir da u polimernom materijalu postoje pore, pukotine ili kanali.) Sposobnost polimernog materijala da spreči propuštanje gasova, para i tečnosti se naziva barijerno svojstvo. Od ambalaže, a posebno ambalaže koja se koristi za pakovanje prehrambenih, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda i dolazi sa njima u direktan kontakt [18,19], očekuje se da ima takva barijerna svojstva koja će onemogućiti transport kiseonika iz okoline do zapakovanog proizvoda, kao i transport vodene pare i drugih para i gasova kako iz okoline do proizvoda tako i obrnuto. Izbor materijala za pakovanje zahteva dobro poznavanje fizičko-hemijskih svojstava pakovanog proizvoda i barijernog svojstava polimernog materijala koji se koristi za izradu ambalaže za njegovo pakovanje.

Poznavanje načina transporta molekula gasova i para kroz polimerne materijale ima kako naučni tako i praktičan značaj. Pri izboru polimernih materijala npr. za izradu ambalaže, cevi, različitih sudova ili za zaštitu metala od korozije, jedno od vrlo značajnih svojstava je propustljivost polimera za gasove, pare i tečnosti.

Transport (propuštanje, permeacija) gasova i para kroz neki polimer je vrlo složena pojava i odigrava se u više stupnjeva. Na slici 5 su prikazani stupnjevi transporta nekog permeanta (gas ili para) iz okoline kroz ambalažni materijal do npr. pakovanog prehrambenog proizvoda [20].



Slika 5. Šematski prikaz elementarnih stupnjeva transporta (permeacije) gasova i para kroz ambalažni materijal (polimerna folija debljine d)

Figure 5. Schematic presentation of the elementary transport (permeation) steps of gases and vapors through a packaging material (a polymer film of width d)

Kao što se vidi na slici 5, transport permeanta kroz polimer se odigrava u četiri stupnja. U prvom stupnju dolazi do adsorpcije permeanta na površini polimera (1). Ovaj stupanj zavisi od površinskih svojstava polimerne folije i koncentracije permeanta u okolini. U drugom stupnju dolazi do sorpcije – rastvaranja adsorbovanih molekula permeanta u polimeru. U trećem stupnju dolazi do difuzije rastvorenih molekula permeanta kroz polimer na drugu stranu folije i u četvrtom stupnju do desorpcije molekula permeanta sa površine polimerne folije u prostor u kome se nalazi pakovani proizvod.

U najvećem broju slučajeva adsorpcija molekula permeanta na površini folije (stupanj 1) i njihova desorpcija sa površine folije (stupanj 4) odigravaju se mnogo brže od rastvaranja – sorpcije molekula permeanta (stupanj 2) i njihove difuzije kroz foliju (stupanj 3). Zbog toga stupnjevi rastvaranja i difuzije molekula permeanta u polimeru imaju odlučujući uticaj na propustljivost polimera za gasove i pare, odnosno njihova barijerna svojstva.

Pod rastvorljivošću gasova i para u nekom polimeru se podrazumeva zapremina gasa ili pare koja se rastvara u jedinici zapremine polimera pod dejstvom jediničnog pritiska. Pod idealnim uslovima rastvorljivost je definisana Henry–jevim zakonom:

$$c = S p \quad (1)$$

gde je: c – količina rastvorenog gasa ili pare pri normalnim uslovima, S – koeficijent rastvorljivosti i p – pritisak gasa ili pare.

Brzina difuzije kroz homogeni polimerni materijal može se opisati prvim Fick–ovim zakonom:

$$\frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A} = D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

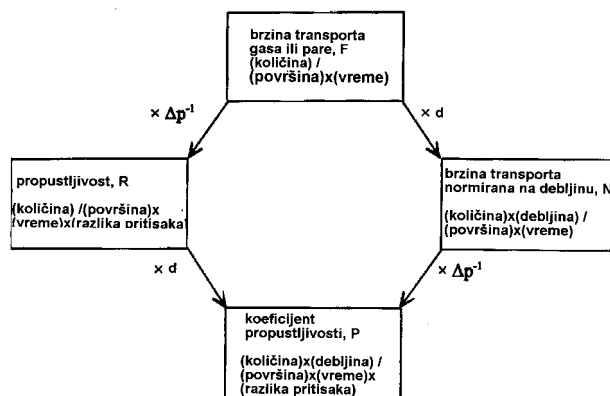
gde je: dm/dt – brzina difuzije molekula gasa ili pare kroz polimer, A – površina kroz koju se odigrava difuzija, D – koeficijent difuzije, dc/dx – gradijent koncentracije u pravcu difuzije.

Ako se posmatra difuzija molekula gasa ili pare kroz polimernu foliju debljine d i pri tome koeficijent difuzije ne zavisi od koncentracije, posle nekog vremena uspostaviće se stacionarno stanje, odnosno konstantan gradijent koncentracije pa se jednačina 2, posle uzimanja u obzir da je $\Delta c = S\Delta p$ može pisati u sledećem obliku:

$$m = D \cdot S \cdot A \cdot \frac{(p_1 - p_2)}{d} t \quad (3)$$

U jednačini 3 su: m – masa gasa koja prodira kroz foliju, p_1 i p_2 – pritisci gasa sa jedne i druge strane folije ($p_1 > p_2$). Proizvod koeficijenta rastvorljivosti i koeficijenta difuzije se naziva koeficijentom propustljivosti i obično obeležava sa P :

$$P \equiv DS = \frac{md}{At\Delta p} = \frac{(\text{količina gasa}) \times (\text{debljina folije})}{(\text{površina folije}) \times (\text{vreme}) \times (\text{razlika pritiska})} \quad (4)$$



Slika 6. Veličine koje se koriste za karakterisanje barijernih svojstava polimera i veza između njih

Figure 6. Parameters used for characterization and correlation of barrier properties the

Koeficijent propustljivosti bi prema jednačini 4 trebalo da se izražava u $\text{kg m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$. Međutim, u praksi se koeficijent propustljivosti za gasove vrlo često daje u sledećim jedinicama: $\text{cm}^3 \text{cm s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{mbar}^{-1}$.

Na slici 6 su pored koeficijenta propustljivosti prikazane i neke druge veličine koje se koriste za karakterisanje barijernih svojstava polimernih materijala [1].

Za veličine prikazane na slici 6 se u različitim delovima sveta koriste različite jedinice, pa je zbog toga potrebno biti vrlo oprezan pri poređenju brojnih vrednosti navedenih veličina.

Kod svih parova permeant/polimer koeficijent propustljivosti je funkcija temperature. U slučaju kada pri transportu gasova ili para kroz polimer ne dolazi do promena na polimeru (promena T_g , jako bubrenje, promena stepena kristaliničnosti) zavisnost P od temperature može se prikazati Arrhenius–ovom jednačinom:

$$P = P_0 \exp \frac{E_p}{RT} \quad (5)$$

u kojoj je: P_0 – predeksponencijalni faktor, R i T imaju uobičajena značenja, E_p – energija aktivacije propuštanja permeanta kroz polimer. E_p je uvek pozitivna vrednost. Zbog toga propustljivost polimera za gasove i pare uvek raste sa porastom temperature. Vrednost E_p za različite parove gas ili para / polimer se kreće u granicama od 14 do 70 kJ/mol.

Potpuno amorfni polimeri su uglavnom izotropni materijali i koeficijenti rastvaranja i difuzije gasova i para u njima imaju konstantnu vrednost. Kod delimično kristaliničnih polimera problem se komplikuje činjenicom da se rastvorljivost i difuzija značajno razlikuju za kristalne i amorfne oblasti polimera. Koeficijenti difuzije nekog gasa u amorfnoj i kristalnoj oblasti se razlikuju i za nekoliko redova veličine. Zbog toga se rastvorljivost i transport gasova i para kroz kristalite praktično može zanemariti. Kristaliti su haotično raspoređeni u amorfnoj matrici i molekuli gasa moraju da ih zaobilaze i tako produžavaju

put difuzije kroz polimer. Sličan uticaj (poboljšanje barijernih svojstava) imaju i neorganski punioci.

Pri izradi ambalaže obično se željena propustljivost ambalažnog materijala ne može ostvariti izradom folije od samo jednog polimera, već se koriste višeslojne folije i na taj način ostvaruju željena barijerna svojstva ambalažnog materijala. Ako su poznate vrednosti koeficijenta propustljivosti pojedinačnih slojeva, vrednost koeficijenta propustljivosti višeslojne folije se može izračunati iz sledeće jednačine:

$$\frac{1}{P} = \left(\frac{d_1}{d} \cdot \frac{1}{P_1} \right) + \left(\frac{d_2}{d} \cdot \frac{1}{P_2} \right) + \left(\frac{d_3}{d} \cdot \frac{1}{P_3} \right) \dots = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{P_i} \quad (6)$$

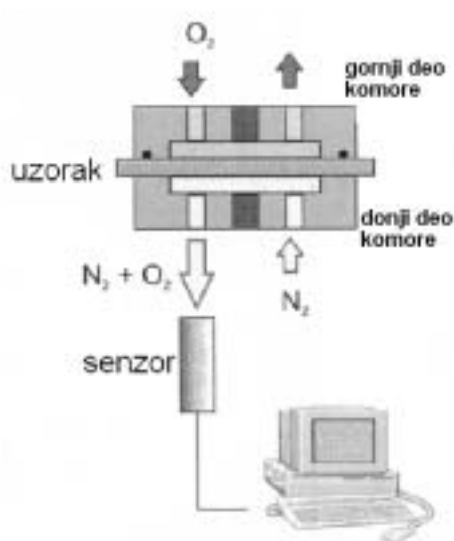
gde je: P – koeficijent propustljivosti višeslojne folije, d – debljina višeslojne folije, d_i – debljina i P_i – koeficijent propustljivosti i -tog sloja folije.

Eksperimentalno određivanje koeficijenta difuzije i propustljivosti

Za eksperimentalno određivanje koeficijenta difuzije i koeficijenta propustljivosti nekog polimera za gasove i pare najčešće se koriste: manometarska metoda i metoda sa inertnim gasom kao nosačem.

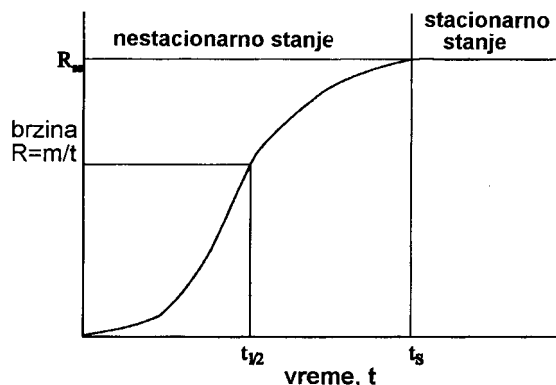
Na slici 7 je ilustracije radi šematski prikazana aparatura sa inertnim gasom (N_2) kao nosačem koja omogućava određivanje koeficijenta propustljivosti i koeficijenta difuzije [21].

Kao što se vidi na slici 7, jedna komora je podeljena ispitivanim uzorkom (polimerna folija) na dva dela. Kroz gornji deo komore se provodi npr. čist kiseonik pri pritisku od jednog bara, a kroz donji deo komore pri istom pritisku i konstantnom brzinom inertni gas npr. azot. Molekule kiseonika koji prolaze kroz uzorak prihvata gas – nosač i transportuje u kolonu sa senzorom (detekto-



Slika 7. Šematski prikaz aparature za određivanje propustljivosti folija od polimernih materijala za kiseonik (gasove i pare)

Figure 7. Schematic presentation of the equipment for the determination of oxygen permeation through polymeric sheet



Slika 8. Zavisnost brzine transporta kiseonika kroz polimernu foliju od vremena

Figure 8. Time dependance of oxygen transport rate through polymeric film

rom) pomoću kojeg se određuje količinu kiseonika u jedinici zapremine inertnog gasa koja protekne u jedinici vremena i unosi u kompjuter. Budući da u donjem delu komore praktično nema kiseonika (odnosi ga gas nosač) to je razlika pritiska kiseonika u gornjem i donjem delu komore približno jedan bar. Dobijeni eksperimentalni rezultati se obrađuju pomoću odgovarajućeg softvera i najčešće prikazuju u obliku zavisnost brzine transporta kiseonika kroz foliju, m/t , od vremena, t , kao što je to pokazano na slici 8.

Kao što se vidi na slici 8, posle određenog vremena, t_s , dostiže se stacionarno stanje pri kome se ista količina molekula kiseonika rastvara u polimeru i desorbuje sa druge površine polimerne folije, odnosno dostiže se maksimalna i konstantna brzina transporta kiseonika, R_{ss} . Očitavanjem vrednosti R_{ss} i $t_{1/2}$ i uvrštavanjem u jednačine 7 i 8 mogu se izračunati vrednosti koeficijenta propustljivosti, P , i koeficijenta difuzije, D :

$$P = R_{ss} \frac{d}{a \cdot \Delta p} \quad (7)$$

$$D = \frac{d^2}{7,2 t_{1/2}} \quad (8)$$

Iz eksperimentalno određenih vrednosti koeficijenta propustljivosti, P , i koeficijenta difuzije, D , može se korišćenjem jednačine 4 izračunati koeficijent rastvaranja: $S = P/D$.

Kada se u aparaturu prikazanu na slici 7 pre detektora ugradi gasni hromatograf moguće je, uvođenjem smeše gasova u gornji deo komore, odrediti koeficijente propustljivosti ispitivane polimerne folije za svaku komponentu smeše izvođenjem samo jednog eksperimenta.

Ilustracije radi u tabeli 4 su prikazane eksperimentalno određene vrednosti koeficijenta propustljivosti, P , za kiseonik, ugljen–dioksid, azot i vodenu paru kroz nekoliko polimernih materijala koji se vrlo često koriste za izradu ambalaže, kao i odgovarajuća energija aktivacije, E_p .

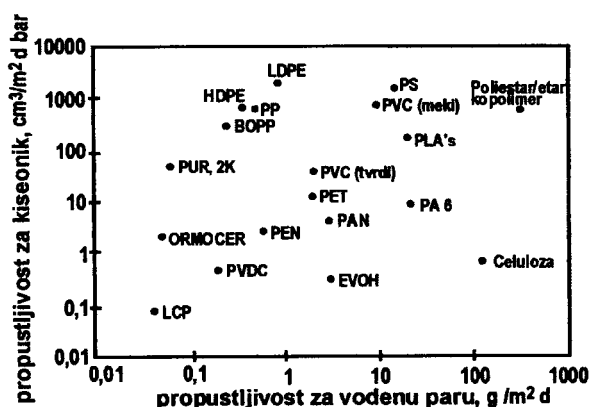
Tabela 4. Vrednosti koeficijenta propustljivosti, P , za O_2 , CO_2 , N_2 i H_2O pri temperaturi od $25^\circ C$ i odgovarajuće energije aktivacije, E_p , za nekoliko izabranih polimera [1]

Table 4. Permeation coefficient values, P , for O_2 , CO_2 , N_2 and H_2O at the $25^\circ C$ and corresponding activation energies, E_p , for selected polymers [1]

Polimer	P , $cm^3 cm/m^2 24 h atm$				E_p , kJ/mol			
	O_2	CO_2	N_2	H_2O	O_2	CO_2	N_2	H_2O
PE-LD	19	83	6,4	600	43	39	49	34
PE-HD	2,6	2,4	0,96	220	35	30	40	–
PP	11	47	2,0	340	48	38	56	42
PS, biaksijalno orijentisan	17,5	69	5,2	6300–7350	–	–	–	–
PVC	0,30	1,1	0,078	1800	56	57	69	23
PVDC	0,022	0,14	0,0039	61	67	52	70	46
PET, Amorfan	0,22	0,80	0,39	850	32	18	33	2,9
PC	9,1	5,2	1,9	9100	19	16	25	–
PA-6	0,19	0,76	0,046	–	44	41	47	–

Izbor materijala za pakovanje zahteva dobro poznavanje fizičko-hemijskih svojstava pakovanog proizvoda i barijernih svojstava polimernog materijala koji se koristi za izradu ambalaže. Za najveći broj polimernih materijala, koji se koriste za izradu ambalaže, brojne vrednosti npr. propustljivosti za kiseonik i vodenu paru se mogu naći u literaturi prikazane na način kao što je to ilustrovano na slici 9 [22].

Pri izboru polimernog materijala za pakovanje nekog proizvoda treba imati na umu da vrednosti propustljivosti za kiseonik ili vodenu paru, prikazane na slici 9, važe samo za navedene uslove određivanja. Eksperimentalno je konstatovano da se npr. propustljivost jedne folije od polimernog materijala za kiseonik i druge gasove, kao i za vodenu paru značajno menja sa porastom



Slika 9. Propustljivost izabranih polimera za kiseonik i vodenu paru. Određivanja propustljivosti su izvedena pri temperaturi od $23^\circ C$, padu relativne vlažnosti od 85 na 0 % i debljini uzoraka od 100 μm

Figure 9. Permeability of oxygen and water vapour through selected polymers determined at $23^\circ C$, relative moisture drop from 85 to 0 % and a sample thickness of 100 μm

vlažnosti okoline i temperature. To praktično znači da bi raspored polimera na slici 9 bio znatno drugačiji ako bi se određivanja propustljivosti polimera za vodenu paru i kiseonik izvela pri nekoj drugoj temperaturi i vlažnosti okoline. Zbog toga je za korektan izbor polimernog materijala, koji će se koristiti za izradu ambalaže za neki proizvod koji dolazi u direktan kontakt sa ambalažom, neophodno znati kako se propustljivost za vodenu paru i određene gasove menja sa temperaturom i vlažnošću, kao i klimatske uslove koji vladaju na teritoriji na koju će proizvod biti transportovan i čuvan do korišćenja.

Načini poboljšanja barijernih svojstava polimernih materijala

Trend u primeni folija od polimernih materijala za izradu ambalaže je da se smanjenjem debljine smanji potrošnja polimera po pakovanju. Folije od samo jednog polimera i još sa smanjenom debljinom nemaju zadovoljavajuća barijerna svojstva. Barijerna svojstva se mogu poboljšati proizvodnjom višeslojnih folija od odgovarajućih polimera ili neparavanjem npr. aluminijuma ili SiO_x . Ilustracije radi ovde će biti navedeno da se neparavanjem sloja aluminijuma od 35 nm na foliju od PET-a debljine 12 μm njena propustljivost za kiseonik smanji za 110 puta, propustljivost za vodenu paru više od 20 puta i propustljivost za svetlost više od 100 puta. Neparavanjem prvo sloja SiO_x na folije od PET-a i biaksijalno orijentisanog polipropena i zatim nanošenjem sloja Ormocer-laka moguće je propustljivost ovih folija za kiseonik smanjiti za oko 10^4 puta. Ovakav način poboljšanja barijernih svojstava se najčešće primenjuje na folije koje se koriste za pakovanje proizvoda prehrambene industrije. U farmaceutskoj industriji se češće koriste višeslojne folije, dobijene postupkom koekstruzije polimera sa različitim barijernim svojstvima. Danas se mogu proizvoditi folije i sa osam slojeva, ali se najčešće koriste folije sa tri sloja. Prvi sloj ima zaštitna svojstva i može se dobro štampati. Drugi sloj ima dobra barijerna svojstva za određene gasove ili vodenu paru, a treći sloj omogućava dobro zatvaranje i lako otvaranje pakovanja.

Migracija

Polimerni materijali koji se koriste za izradu ambalaže mogu da sadrže npr. zaostali monomer i čitav niz aditiva (niskomolekulske tečne ili čvrste supstance). Pakovani npr. prehrambeni proizvod takođe može da sadrži neke niskomolekulske supstance kao što su ulja, sirćetna kiselina, arome itd. Pri kontaktu polimernog ambalažnog materijala i pakovanog proizvoda može da dođe do prelaza navedenih niskomolekulskih supstanci iz ambalažnog materijala u pakovani proizvod i obrnuto. Ova pojava se naziva migracijom. Maksimalne količine supstanci koje smeju da migriraju iz ambalažnog materijala u pakovani proizvod i obrnuto su definisane odgovarajućim zakonima i propisima. Zbog toga, pri izboru polimernog ambalažnog materijala za pakovanje prehrambenih, farmaceutskih ili kozmetičkih proizvoda mo-

ra da se vodi računa da izabrani polimerni materijal ima zadovoljavajuća barijerna svojstva ali i da količine migrirane budu u zakonom dozvoljenim granicama [23].

Pri izboru polimernih materijala za izradu ambalaže je pored propustljivosti za gasove i pare i migracije neophodno poznavati i koju količinu vode polimeri trajno vežu pri određenoj vlažnosti vazduha ili u direktnom kontaktu sa vodom. Količina vezane vode zavisi od hemijske građe polimera, stanja u kome se nalazi polimer i naravno od temperature. Polarni polimeri kao što su PA, PUR ili estri celuloze vežu mnogo veću količinu vode od npr. PE, PP ili PTFE. Količina vezane vode zavisi i od vrste i sadržaja aditiva i punioca. Brzina vezivanja vode nekog polimera pri konstantnim uslovima zavisi i od odnosa površine i zapremine uzorka. Vezivanjem vode dolazi do pogoršanja zatezne čvrstoće i tvrdoće, kao i električnih i optičkih svojstava polimera. Žilavost polimernih materijala se u najvećem broju slučajeva poboljšava vezivanjem vode. Ravnotezna količina vezane vode se određuje merenjem promene mase uzorka polimera sa vremenom sve do dostizanja ravnotežnog stanja npr. pri temperaturi od 23°C i relativnoj vlažnosti vazduha od 50 % ili pri potapanju uzorka u vodu iste temperature (23°C). Sadržaj vode se izražava u procentima u odnosu na suv uzorak. Ilustracije radi biće navedeno da PE-HD veže oko 0,002 mas.% vode, a PA-6 oko 2,5 mas.% pri relativnoj vlažnosti vazduha od 50 % i 23°C i oko 10 mas.% pri potapanju u vodu iste temperature [24].

Na kraju treba napomenuti da se određivanje koeficijenta propustljivosti, koeficijenta difuzije ili vezivanja vode polimerima najčešće izvodi po standardizovanim metodama i da je uz dobijene eksperimentalne rezultate neophodno navesti i standard koji je pri tome korišćen.

Rešenje problema otpada nastalog korišćenjem ambalaže od polimernih materijala

Kada se razmišlja o primeni polimernih materijala za izradu ambalaže mora se imati u vidu da se najveći deo ambalaže koristi jednokratno i da se posle kratkog vremena ambalaža nađe u komunalnom otpadu, odnosno na deponijama za odlaganje komunalnog otpada. U svetu se nagomilavaju ogromne količine komunalnog otpada u kome značajno mesto zauzima i ambalaža izrađena od polimernih materijala. Činjenica, da polimerni materijali imaju malu gustinu i da se često radi o šupljim telima različitih boja, stiče se pogrešan utisak da je udeo ambalaže od polimernih materijala u komunalnom otpadu mnogo veći nego što u stvari jeste i da zauzima preveliki deo i onako oskudnog prostora na deponijama. Cena odlaganja komunalnog otpada u savremeno uređenim deponijama je vrlo visoka i iznosi oko 70 dolara u Americi, a oko 60 evra po toni otpada u Nemačkoj [25]. Deponije velikog broja gradova i u razvijenim zemljama su praktično popunjene, a nove se zbog visokih cena ne grade odgovarajućom brzinom. Zbog toga se godišnje oko jedan milion tona polimernog otpada, zajedno sa komunalnim otpadom nađe u moru [26]. Zbog ljudske

nebrige, ambalaža od polimernih materijala se i na kopnu vrlo često sreće van deponija, što iritira ekološka društva koja su u nekoliko razvijenih zemalja pokrenula inicijativu o zabrani korišćenja polimernih materijala za izradu ambalaže i to posebno za pakovanje prehrambenih proizvoda. Zbog toga su u velikom broju razvijenih zemalja u periodu od 1980. do 1990. godine angažovana značajna sredstva i naučni potencijali u cilju rešavanja problema komunalnog, a zajedno sa njim i polimernog otpada. Na osnovu rezultata sprovedenih istraživanja konstatovano je da se za svaku grupu materijala u komunalnom otpadu moraju iznaći posebna rešenja. Polimerni materijali u komunalnom otpadu predstavljaju poseban problem koji nije moguće rešiti na jednostavan način. Prema tadašnjim shvatanjima, koja se do danas nisu bitno izmenila, rešenje problema polimernog otpada može se ostvariti:

- smanjenjem otpada,
- recikliranjem polimernog otpada u cilju dobijanja:
 - materijala,
 - sirovina (hemijsko recikliranje) i
 - energije,
 - odlaganjem polimernog otpada u korektno uređene deponije,
 - sintezom i primenom biodegradabilnih polimera i njihovim kompostiranjem.

Koristeći rezultate navedenih istraživanja u Nemačkoj su, kao prvoj zemlji u Evropi, doneti propisi o korišćenju ambalaže, koji su imali snagu zakona. U tim propisima su taksativno dati i predloženi načini rešavanja problema polimernog otpada nastalog korišćenjem ambalaže od polimernih materijala. Prema ovim propisima su proizvođači materijala i ambalaže kao i proizvođači pakovanih proizvoda odgovorni za smanjenje mase korišćene ambalaže, prikupljanje i ponovno korišćenje ili reciklažu ambalaže u cilju dobijanja novih materijala ili sirovina. U prvoj verziji propisa dobijanje energije sagorevanjem otpada, kao i zaštita životne sredine nisu bili u žiži interesovanja, ali je to u kasnijim dopunama propisa ispravljeno. Da bi obezbedili primenu ovih propisa u Nemačkoj su udruženje proizvođača polimera, trgovina i proizvođača pakovanih proizvoda uz blagoslov države osnovali firmu DSD (Duale System Deutschland), koja se na celoj teritoriji zemlje bavi prikupljanjem i razvrstavanjem polimernog otpada. Za dalju obradu razvrstalog polimernog otpada je odgovorna firma DKR (Deutsche Gesellschaft für Kunststoffrecycling mbH). U DKR su udruženi proizvođači polimera, ambalaže i mašina za preradu polimera i DSD.

Troškove prikupljanja i razvrstavanja otpada DSD pokriva prodajom licence za stavljanje na ambalažu zaštićenog znaka "Zelena tačka", koji je prikazan na slici 10.

Znakom Zelena tačka dokazuje se dobrovoljno preuzimanje obaveza poštovanja najnovijih propisa o ambalaži. Licenca za Zelenu tačku se plaća prema masi korišćene ambalaže, pa su svi u lancu (proizvođači poli-



Slika 10. Izgled znaka Zelena tačka
Figure 10. Presentation of the green dot

mera, mašina za preradu polimera i izradu ambalaže kao i proizvođači pakovanih proizvoda) zainteresovani za smanjenje mase korišćene ambalaže po pakovnoj jedinici.

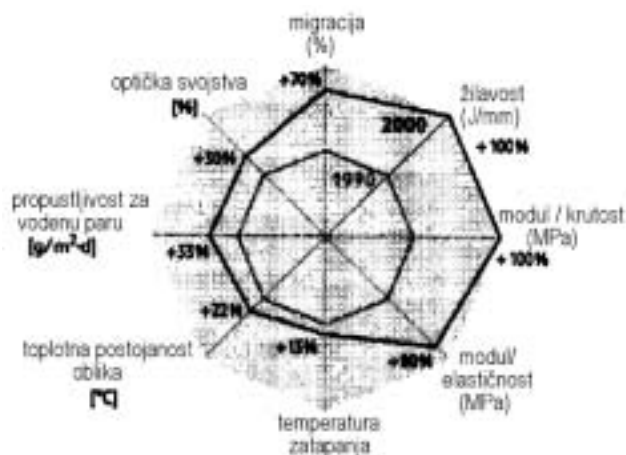
Posle Nemačke počele su i druge zemlje u Evropi da donose propise o ambalaži, pa je i Evropska unija 1994. godine u cilju harmonizacije ovih propisa donala direktivu kojom se ova materija reguliše (94/62/EG) i određuju količine (kvote) polimernog otpada koji svaka zemlja članica mora da reciklira. Revizijom stare i donošenjem nove direktive u 2004. godini (2004/12/EG) ove kvote su značajno povećane [28].

Sledeći primer Nemačke i privrednici u drugim evropskim zemljama su uveli sistem Zelene tačke i osnovali privatne neprofitabilne firme koje se bave istim poslom kao i DSD. Do kraja 2004. godine 22 zemlje EU su uvele sistem "zelene tačke" kao sistem za finansiranje sprovođenja direktiva Evropske Unije o prikupljanju i ponovnom korišćenju ambalaže. U tim zemljama preko 100000 firmi je otkupilo licencu za korišćenje ovoga znaka i tako je za skoro 230 miliona stanovnika Evrope obezbeđena mogućnost da svoj otpad prikupe razvrstaju i ponovo koriste. Zelena tačka je na taj način postala integralni deo evropske politike održivog razvoja [27].

Problematika prikupljanja, razvrstavanja i pripreme polimernog otpada za recikliranje u našoj zemlji još uvek nije sistemski sagledana, pa samim tim ni rešena. Zbog toga će ovde biti ukratko prikazani najznačajniji rezultati ostvareni u evropskim zemljama na primeni navedenih direktiva EU o ambalaži.

Smanjenje otpada

Kao posledica uvođenja direktiva EU i odgovarajućih propisa o ambalaži došlo je do značajnog poboljšanja kvaliteta polimernih materijala, kao i postupaka njihove prerade i izrade ambalaže. Time je postignuto da se za pakovanje iste količine proizvoda sada koristi znatno manje polimernog materijala nego pre npr. 15 godina, pa se samim tim pored uštede sirovina i energije smanjena i količina polimernog otpada. Posebno značajni rezultati su ostvareni pri proizvodnji poliolefina primenom metalocenskih katalizatora pomoću kojih je moguće dizajnirati makromolekule u odnosu na molarnu masu i raspodelu molarnih masa, uvođenjem dugih bo-



Slika 11. Prikaz poboljšanja izabranih svojstava polipropena koji se koristi za izradu fleksibilne ambalaže u periodu 1990–2000. godina
Figure 11. Presentation of the improvement of selected properties of polypropylene used for flexible packaging in the period 1990–2000.

čnih grana ili definisanom ugradnjom komonomera. Ilustracije radi na slici 11 prikazano je poboljšanje svojstava polipropena u periodu od 1990. do 2000. godine [29].

Poboljšanje svojstava polipropena je ostvareno izmenom dizajna makromolekula ali i poboljšanjem tehnologija prerade i konfekcioniranja.

Zahvaljujući poboljšanju svojstava polipropena (slika 11) u naznačenom periodu je došlo do značajnog povećanja njegove potrošnje za izradu ambalaže. Pri tome je polipropen delimično potisnuo primenu stakla, aluminijuma, belih limova i papira, ali i nekih drugih polimera kao što su PVC, PS i neki tipovi PE.

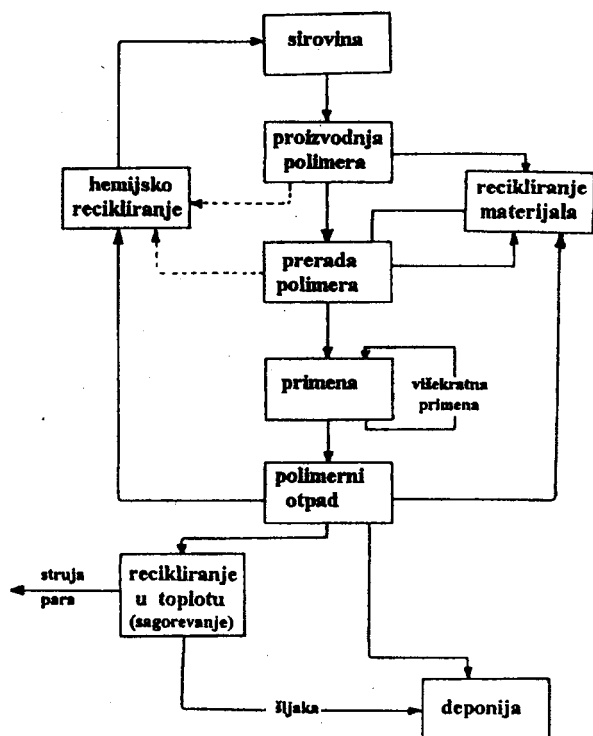
Zahvaljujući poboljšanju preradljivosti i svojstava PP sada je moguće proizvoditi folije npr. za pakovanje cigareta debljine 16 do 18 μm umesto 24 μm (1995. godina), folije za pakovanje hleba debljine 35 μm umesto 45 μm ili metalizirane folije za pakovanje čipsa i različitih peciva debljine 25 μm umesto 35 μm . Smanjenjem debljine folija se ostvaruju značajne uštede u sirovinama i energiji. Od PP poboljšanih svojstava proizvode se posude za pakovanje 250 i 500 grama kod kojih su zidovi debeli od 0,30 do 0,35 mm i na taj način je masa posuda smanjena za 2 odnosno 3 grama. Tako se npr. za izradu jedne kese za nošenje kupljene robe sada troši i do 70 mas.% manje polimernog materijala nego pre petnaest godina. Jedna čaša za pakovanje jogurta je 1980. godine zajedno sa poklopcem imala prosečnu masu 6,5 g, a sada 3,5 g. Nažalost, ovo značajno smanjenje potrošnje polimernih materijala pri izradi ambalaže nije doprinelo trajnom smanjenju mase polimernih materijala na otpadu, zato što je u međuvremenu značajno povećan broj proizvoda koji se pakuje u ambalažu od polimernih materijala, kao i broj pakovnih jedinica. Prema prognozama stručnjaka u narednom periodu se ne može očekivati značajan skok u poboljšanju svojstava polimera koji se koriste za izradu ambalaže, pa samim tim ni značajno smanjenje mase ambalaže po pakovnoj jedinici. Među-

tim, očekuje se da će se većom primenom kompjutera pri izboru vrste polimera, a naročito pri dizajnu oblika ambalaže u bliskoj budućnosti ostvariti određene uštede polimernih materijala, a samim tim i doprineti zaštiti životne sredine.

Ponovna upotreba polimernih materijala

Najveći doprinos rešavanju problema polimernog otpada i smanjenju njegove količine na deponijama za sada se ostvaruje recikliranjem, odnosno ponovnom upotrebom polimernog otpada u cilju dobijanja novih materijala, sirovina i energije. Na slici 12 je šematski prikazan opšteprihvaćeni koncept rešavanja problema polimernog otpada recikliranjem [30].

Najjednostavniji način recikliranja polimernog otpada u cilju dobijanja novih materijala je moguće ostvariti kada se radi o čistom otpadu termoplastičnih polimera. Takav otpad nastaje pri proizvodnji polimernih materijala i izradi ambalaže, pa se i najčešće koristi direktno na mestu nastajanja ili posle regranulacije i eventualnog dodavanja aditiva (interno recikliranje). Ako su količine takvog otpada male i ne isplati se njihova obrada na mestu nastajanja, tada se on prodaje specijalizovanim firmama, koje ga dalje obrađuju i iznose na tržište (eksterno recikliranje). Transportna i pomoćna ambalaža (palette, folije itd.) je uglavnom nezaprjana i može se takođe direktno reciklirati u materijal. Prema evropskoj di-



Slika 12. Šematski prikaz koncepta rešavanja problema polimernog otpada recikliranjem

Figure 12. Schematic presentation of the concept of polymer waste recycling

rektivi 94/62/EG za prikupljanje ove ambalaže zaduženi su proizvođači ambalaže i trgovina, a za recikliranje proizvođači ambalaže. Recikliranje korišćene transportne ambalaže je rentabilno i za sada je za takve reciklate obezbeđeno odgovarajuće tržište.

Najveći deo ambalaže u koju su direktno pakovani prehrambeni, farmaceutski, kozmetički i proizvodi za održavanje higijene se u razvijenim zemljama posle upotrebe proizvoda nađe u komunalnom otpadu. Prema podacima iz tabele 1 ova odbačena ambalaža ima masu najčešće od 2 do 50 g po pakovnoj jedinici, a sastoji se od većeg broja različitih, najčešće jako zaprljanih posuda i folija od različitih polimernih materijala i u komunalnom otpadu se nalazi zajedno sa drugim vrstama materijala. Da bi takav polimerni otpad mogao da se reciklira, neophodno ga je prvo sakupiti i pripremiti za recikliranje. Za prikupljanje i pripremu za recikliranje i recikliranje nisu zaduženi proizvođači ambalaže i pakovanih proizvoda, već za to specijalizovane firme kao npr. već pomenute DSD i DKR u Nemačkoj.

U okviru pripreme za recikliranje, polimerni otpad je neophodno [31,32]:

- odvojiti od drugih grupa materijala prisutnih u komunalnom otpadu,
- razvrstati prema vrsti polimernog materijala,
- usitniti,
- oprati,
- osušiti,
- umešati sa različitim aditivima i prevesti u granulat.

Kao što se vidi, za dobijanje reciklata iz ove vrste polimernog otpada, neophodno je izvesti veliki broj operacija, za koje mora da se koristi specifična oprema, pa je i stvarna cena dobijanja reciklata visoka. Kvalitet reciklata je lošiji od kvaliteta svežih polimera i za njih na tržištu može da se ostvari cena koja je u proseku bar za 40 % manja od cene svežih polimera. Ilustracije radi u tabeli 5 su prikazane cene za nekoliko izabranih standardnih

Tabela 5. Rasponi cena svežih standardnih polimera i otpada od istih polimera u decembru 2004. i 2003. godine na evropskom tržištu (evro/kilogram)

Table 5. Price range of new standard polymers and wastes of the same polymers in December 2004 and 2003 on the European market (Euro/kg)

	Cena svežeg polimera		Cena polimernog otpada*	
	Decembar 04.	Decembar 03.	Decembar 04.	Decembar 03.
PE-LD	1,21-1,23	0,76-0,79	0,150-0,500	0,100-0,400
PE-LLD	1,14-1,18	0,67-0,74	0,180-0,360	0,100-0,210
PE-HD	1,09-1,13	0,70-0,76	0,320-0,500	0,150-0,400
PS	1,27-1,40	0,80-0,87	0,300-0,550	0,320-500
PP	1,03-1,16	0,72-0,81	0,120-0,470	0,080-0,440
PET	1,16-1,35	-	0,135-0,370	0,040-0,260
PVC	0,92-0,97	0,64-0,72	0,250-0,640	0,200-0,640

*Velike razlike u ceni polimernog otpada su uslovljene razlikama u kvalitetu otpada (prozračan, obojen, visoko-kristaliničan, pakovan u bale, mleven itd.)

svežih polimera i odgovarajućeg otpada na evropskom tržištu [33,34].

U poslednjih desetak godina mnogo je urađeno na poboljšanje tehnologije i opreme za recikliranje polimernog otpada nastalog korišćenjem ambalaže od polimernih materijala. Tako je npr. firma Nordenia (Nemačka) razvila postupak (NOREK – recikliranje polimera) kojim već reciklira oko 26 hiljada tona folija od PE-LD i PET-a koje su po kvalitetu uporedive sa odgovarajućim svežim polimerima. Cena dobijenog regranulata se kreće od 0,55 do 0,65 evra po kilogramu.

Pri recikliranju polimernog otpada u materijal za država se makromolekulska struktura otpada.

Hemijsko recikliranje

Hemijskom i termičkom obradom polimernog otpada moguće je dobiti čitav niz korisnih gasovitih i tečnih niskomolekulskih produkata. Kod nekih polimera, kao što su polimetilmetakrilat, poli(α -metilstiren) ili polioksimetilen pri zagrevanju dolazi do odigravanja reakcije depolimerizacije i dobijanja monomera od kojih su polimeri sintetizovani. Posle prečišćavanja ovi monomeri se mogu koristiti za sintezu polimera. Pri zagrevanju najvećeg broja polimera dolazi do statističke razgradnje i nastajanja čitavog niza niskomolekulskih supstanci. Ovim načinom recikliranja polimernog otpada, koji se najčešće naziva hemijskim recikliranjem, dobijaju se produkti, koje se posle prečišćavanja i dorade koriste kao petrohemijske sirovine umesto nafte ili zemnog gasa. Za razliku od recikliranja polimernog otpada u cilju dobijanja materijala, kod hemijskog recikliranja se makromolekuli razgrađuju do niskomolekulskih supstanci. Za hemijsko recikliranje je razrađen čitav niz postupaka od kojih su neki univerzalni, a neki prilagođeni samo jednoj vrsti polimernog otpada [35].

Polimeri dobijeni reakcijama polikondenzacije ili poliadicije mogu se u prisustvu vode ili alkohola pod relativno blagim eksperimentalnim uslovima razgraditi do polaznih monomera. Na slici 13 je ilustracije radi prikazana hidroliza jednog poliamida.

Postupci hidrolize, alkoholize i glikolize se već primenjuju u industrijskim razmerama za razgradnju PET-a

i nekih drugih poliestara, poliamida, poliuretana i polikarbonata do polaznih monomera [36]. Produkti dobijeni glikolizom boca od PET-a upotrebljavaju se za sintezu PET-a, koji se ponovo može koristiti za izradu boca za osvežavajuće napitke [37].

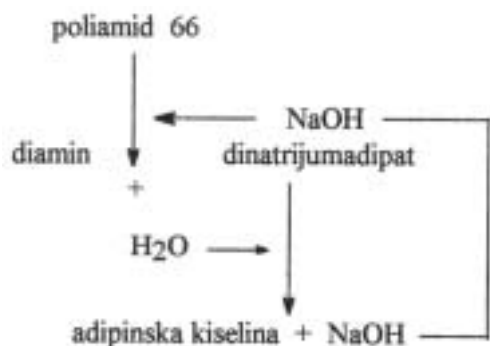
Za sada se za hemijsko recikliranje mešanog polimernog otpada u industrijskim razmerama koriste postupci pirolize, kombinovane pirolize i hidrogenovanja i visokotemperaturna gasifikacija. Hemijsko recikliranje je vrlo pogodno za recikliranje mešanog i zaprijanog polimernog otpada. Međutim, za sada je cena hemijskog recikliranja polimernog otpada, zbog nemogućnosti kvantifikovanja ekološke dobiti, još uvek visoka i ne pokriva troškove recikliranja. Očekuje se da će ovaj način recikliranja polimernog otpada u bliskoj budućnosti sve više dobijati na značaju.

Sagorevanje otpada

Polimerni materijali su petrohemijski proizvodi i u njima je sačuvana kompletna energija nafte. U tabeli 6 su prikazane vrednosti toplote sagorevanja za nekoliko polimernih materijala i standardnih goriva.

Imajući u vidu podatke iz tabele 6 bilo je blisko pameti da se polimerni otpad, koji više nije moguće reciklirati na druge načine, koristi za dobijanje energije sagorevanjem. Izdvojeni polimerni otpad iz komunalnog koristi se direktno najčešće kao pomoćno gorivo u visokim pećima i cementarama. Ispituju se mogućnosti primene polimernog otpada kao goriva i u drugim oblastima industrije. Interesantno je da je u razvijenim delovima sveta (Evropa, Japan, USA) sadržaj polimernog otpada u komunalnom otpadu se kreće od 5 do 7 mas.%. Toplota sagorevanja komunalnog otpada se kreće od 9 do 12 MJ/kg. Polimerni otpad u toploti sagorevanja komunalnog otpada učestvuje sa 25 do 30 %, a pored toga olakšava njegovo sagorevanje. U velikom broju razvijenih zemalja su već izgrađena ili se grade postrojenja za sagorevanje komunalnog otpada. Na slici 14 je dat uprošćen šematski prikaz jednog takvog postrojenja.

Posle sagorevanja otpada ostaju vreli gasovi sagorevanja, koji u zavisnosti od vrste postrojenja imaju tem-



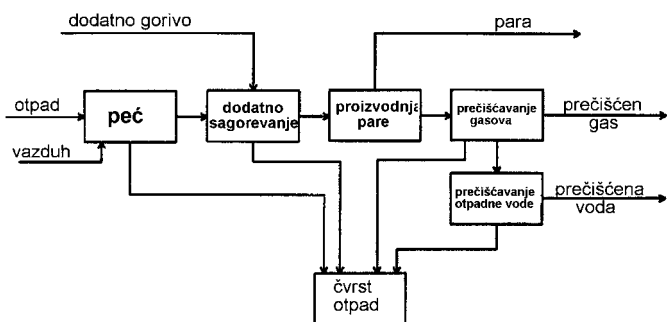
Slika 13. Prikaz hidrolize PA-66

Figure 13. Presentation of PA-66 hydrolysis

Tabela 6. Toplota sagorevanja nekih materijala

Table 6 Heat of combustion of some materials

Materijal	Toplota sagorevanja, MJ/kg
Poliolefini, polistiren	46,0
Polivinilhlorid	18,8
Papir, drvo	15 – 17
Komunalni otpad	6 – 10
Standardna goriva	
Ulje za grejanje	43,9
Zemni gas	33,0
Kameni ugaj	28,0
Mrki ugaj	18,0



Slika 14. Uprošćen šematski prikaz postrojenje za sagorevanje komunalnog otpada

Figure 14. Simplified schematic presentation of a municipal waste combustion plant

peraturu od 900°C do 1200°C. Ovi gasovi se u jednom razmenjivaču toplote koriste za proizvodnju pare, pri čemu se ohlade do temperature od 250°C do 300°C. Para može da se koristi za zagrevanje i/ili za proizvodnju električne energije. Ohlađeni gasovi sagorevanja se zatim uvode u uređaj za prečišćavanje gasova posle čega se mogu kroz dimnjak ispustiti u okolinu. Voda koja se koristi za prečišćavanje gasova se takođe mora prečišćavati. Prečišćena voda se ispušta u recipijent, a preostali mulj se najčešće sastavlja sa šljakom i drugim vrstama čvrstog otpada i odlaže na deponije.

Za sagorevanje komunalnog i čistog polimernog otpada se mogu koristiti peći različitih konstrukcija, ali moraju biti prilagođene vrsti, stanju i toplotnoj vrednosti otpada. Za sagorevanje komunalnog i polimernog otpada se ne preporučuje korišćenje peći namenjene nekom drugom gorivu. U principu takve peći se mogu koristiti, ali je prethodno neophodno proveriti da li takve peći omogućavaju potpuno sagorevanje otpada i da li su snabdevene sa uređajima koji omogućavaju prečišćavanje otpadnih gasova i voda u saglasnosti sa važećim zakonskim odredbama.

Za pojedine supstance u emisiji gasova i tečnosti pri sagorevanju komunalnog otpada propisane su dozvoljene maksimalne vrednosti koje smeju da se ispuste u okolinu. Sa porastom svesti o potrebi zaštite životne sredine, kao i brzom poboljšanju mernih tehnika, dozvoljene maksimalne količine štetnih supstanci u emisiji gasova i vode se stalno smanjuju. Ilustracije radi biće navedeno da su u poslednjih trideset godina dozvoljene koncentracije teških metala u emisiji smanjene za pojedine metale i do 400 puta [38]. To znači da se pri projektovanju novog postrojenja za sagorevanje komunalnog otpada moraju obezbediti takvi uslovi prečišćavanja otpadnih gasova i voda koji će omogućiti da u otpadnim gasovima i vodama ima štetnih supstanci bar oko 20% manje nego što je to dozvoljeno u vreme gradnje postrojenja.

Sva savremena postrojenja za sagorevanje kako komunalnog tako i izdvojenog polimernog otpada, su snabdevena efikasnim pećima za potpuno sagorevanje otpada i uređajima za prečišćavanje otpadnih gasova i

otpadnih voda. Zbog toga su novoizgrađena postrojenja za sagorevanje polimernog i komunalnog otpada bezbedna i ne zagađuju životnu sredinu. Troškovi sakupljanja, transporta i sagorevanja komunalnog otpada još uvek su veći od cene sagorevanjem dobijene energije, što nije slučaj za izdvojen polimerni otpad.

U prvoj fazi razvoja zakonske regulative u ovoj oblasti (94/62/EU) sagorevanje polimernog otpada se smatralo kao loše rešenje problema otpada. U međuvremenu, shvatanja odgovornih tela u EU i pojedinim razvijenim zemljama su se toliko izmenila da se sada sagorevanje polimernog otpada preporučuje kao ravnopravni način recikliranja polimera sa recikliranjem polimernog otpada u nove materijale ili sirovine. Tome su značajno doprinele činjenice da se sagorevanjem komunalnog otpada ostvaruje:

- smanjenje mase za više od 60 mas.%,
- smanjenje zapremine za oko 90 vol.%,
- dobijanje energije (toplotna, električna),
- smanjenje udela organskih supstanci,
- potpuno uništavanje bakterija i koncentrisanje teških metala u čvrstom otpadu,
- dobijanje novih materijala (čvrst otpad se u Japanu zatapa u staklo i dobijeni blokovi koriste u građevinarstvu, dok se u Švedskoj razrađuje korišćenje čvrstog otpada pri gradnji puteva).

U većem broju evropskih zemalja, a najviše u Švajcarskoj, Holandiji i Švedskoj, polimerni otpad se zajedno sa komunalnim otpadom sagoreva u posebno za tu namenu podignutim termoelektranama u cilju dobijanja toplote i električne energije. U navedenim zemljama veliki broj gradova pokriva značajan deo potreba za toplotnom i električnom energijom sagorevanjem komunalnog otpada koji u njima i nastaje.

Spaljivanjem otpada se koristi njegov energetski sadržaj i tako štede prirodni resursi. Šljaka koja zaostaje posle sagorevanja otpušta malo štetnih supstanci u okolinu i prema sadašnjim propisima može se bez problema odlagati na deponije.

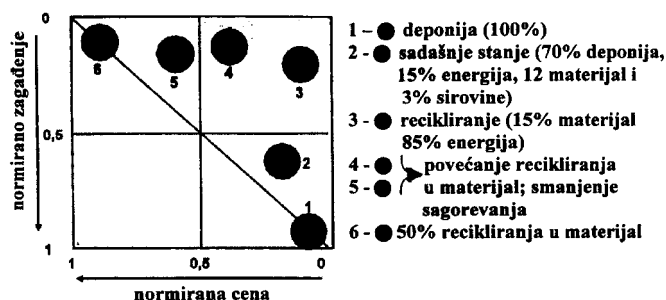
Odlaganje otpada u deponije

Najveći deo komunalnog otpada, a samim tim i polimera korišćenih za izradu ambalaže, se još uvek i u najrazvijenijim zemljama odlaže na deponije [35]. Rešavanje problema komunalnog otpada njegovim odlaganjem na deponije je i pored velike primene, najnepovoljnije rešenje, jer se njime praktično na neodređeno vreme odlaže korišćenje sirovina i energije vezane u polimerima a značajno povećava količina otpada na već skoro popunjenim deponijama.

Prema najnovijim propisima Evropske zajednice posle 2005. godine na javne deponije će moći da se odlaže samo otpad koji ima gubitke pri žarenju manje od 5 mas. %. Taj uslov će moći da se ispuni samo sagorevanjem otpada. Zbog toga se u poslednjih nekoliko godina sve više pažnje poklanja spaljivanju otpada, odnosno recikliranju u energiju i to kako komunalnog, tako i industrijskog otpada koji ima zadovoljavajući sadržaj sagorivih supstanci.

Izbor načina rešavanja problema polimernog otpada

U prvoj direktivi EU o ambalaži (94/62/EU) bio je podstican način recikliranja polimernog otpada u nove materijale i čak propisane količine otpada koje se moraju na taj način reciklirati. Kada se shvatilo da zadate količine otpada nije bilo moguće reciklirati na predložene načine, kao i da takva zakonska regulativa ograničava kreativnost u iznalaženju novih načina rešavanja problema otpada nastalog korišćenjem ambalaže, od takvih zahteva se odustalo. Najnovijom direktivom EU (2004/12/EG) svi načini rešavanja problema otpada su ravopravni, a koji od njih će biti korišćen zavisi od vrste otpada i vrste i stanja polimera u otpadu, sredine u kojoj se otpad prikuplja i čitavog niza drugih parametara. Da bi se odabrao najpovoljniji način rešavanja problema otpada u datoj sredini prave se modeli koji omogućavaju ocenu najboljeg načina ili kombinacije načina rešavanja problema otpada. Ilustracije radi na slici 15 su prikazani rezultati koji omogućavaju izbor optimalnog načina rešavanja problema polimernog otpada u slučaju kada se kao najznačajniji parametri izaberu normirano zagađenje i cena recikliranja.



Slika 15. Različite opcije rešavanja problema ambalažnog otpada od polimernih materijala

Figure 15. Various problem solving options of polymeric packaging wastes

Naravno, kada bi se za ocenu rentabilnosti načina rešavanja problema polimernog otpada izabrali drugi kriterijumi dobila bi se drugačija slika i druga lista prioriteta.

Sinteza i primena biorazgradivih polimera za izradu ambalaže [39]

Već duži niz godina se istražuju mogućnosti sinteze i primene za izradu ambalaže takvih polimera, koji bi se u prirodnim uslovima spontano i potpuno razgradili do proizvoda koji mogu da se uključe u kružni tok materije u prirodi ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). (To naravno ne znači da bi ambalažu izrađenu od takvih polimera bilo poželjno razbacivati po okolini, već da se ona može kompostirati i bez štetnih posledica koristiti u poljoprivredi.) Razrađena je sinteza čitavog niza polimera od kojih najveći značaj imaju polimlečna kiselina, poli(3-hidroksi butir-3-hidroksivalerat), neki derivati prirodnih polimera celuloze i

skroba, kao i nekih poliestara i alifatskih poliestaramida. Pored toga, razvijeni su i postupci izrade potpuno biorazgradivog termoplastičnog skroba [40]. Razvijeni su takođe i različiti aditivi standardnim polimerima, koji omogućavaju npr. vezivanje sunčeve energije i njihovu vremenski dirigovanu fotodegradaciju i biodegradaciju. Očekivalo se da će navedeni biorazgradivi polimeri vrlo brzo naći svoje mesto na tržištu polimernih materijala za izradu ambalaže. Međutim, od kako su počeli da se prave ekološki bilansi za polimerne materijale za izradu ambalaže, došlo se do zaključka da biodegradacija nije rentabilna za sintetske polimere, jer se tako gubi ukupna energija koju polimeri sadrže, a sadržaj CO_2 u atmosferi se povećava kao i pri njihovom sagorevanju. Zbog toga se danas posebna pažnja posvećuje dobijanju biodegradabilnih termoplastičnih polimera modifikacijom prirodnih polimera npr. skroba ili celuloze, jer u tome slučaju se pri pravljenu ekološkog bilansa ne uzimaju u obzir sirovine i utrošena energija za sintezu polimera. Potrebe za biorazgradivim polimerima u Evropi se procenjuju na oko 300000 tona godišnje. Cena ovih polimera je viša od cene sintetskih polimera, pa se oni za sada koriste samo u razvijenim zemljama i to u oblastima u kojima je biodegradabilnost neophodno svojstvo npr. kese za prikupljanje bio-otpada predviđenog za kompostiranje ili biorazgradnju u cilju dobijanja biogasa. Zbog toga je za sada porast primene biorazgradive ambalaže na bazi obnovljivih sirovina delimično usporen. Međutim, kada se ima u vidu da su obnovljive sirovine praktično jedina alternativa nafti, kao i kolika sredstva se u svetu ulažu u razvoj tehnologija korišćenja obnovljivih sirovina za proizvodnju osnovnih hemikalija, može se očekivati da će neminovno doći i do ubrzane primene polimera na bazi obnovljivih sirovina za izradu ambalaže [42].

Zakonska regulativa u oblasti primene polimernih materijala za izradu ambalaže

Svi koji se bave proizvodnjom materijala za izradu ambalaže, a naročito izradom ambalaže za pakovanje i proizvodnjom prehrambenih, farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda moraju da budu upoznati sa osnovnim zakonskim odredbama, kojima se reguliše ova oblast i to kako u svojoj zemlji tako i u zemljama u koje žele da izvoze svoje proizvode. Samo dobro poznavanje svojstava polimernih materijala i zakonske regulative u ovoj oblasti omogućava da se izabere pravi materijal za izradu ambalaže i tako smanji rizik od štetnog uticaja ambalaže, odnosno neadekvatno spakovanog proizvoda na zdravlje ljudi. Zakonskim odredbama su tačno definisane obaveze proizvođača polimernih materijala, proizvođača ambalaže i proizvođača proizvoda koji se pakuju. Polimerni materijali su "najmlađi" materijali, pa je i njihova primena za izradu ambalaže u razvijenim zemljama u potpunosti regulisana vrlo strogim zakonskim propisima. Zbog toga do sada nisu zabeleženi slučajevi zagađenja

proizvoda ambalažom od polimernih materijala, koje bi imalo štetne posledice po zdravlje ljudi.

Trend u razvoju ambalaže od polimernih materijala

Zahvaljujući odnosu svojstvo/kvalitet/cena polimerni materijali će biti sve više korišćeni za izradu ambalaže i to kako u obliku homo- i kopolimera tako i u kombinaciji sa drugim vrstama materijala.

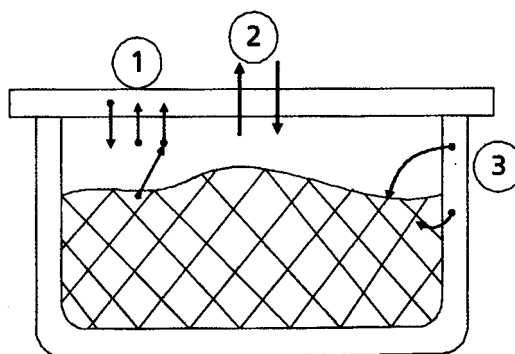
Permanentno poboljšanje kvaliteta polimernih materijala, kao i korišćenje kompjutera za izbor materijala i dizajna proizvoda omogućiće da se u sve manje polimernog materijala pakuju sve veće količine različitih proizvoda.

Broj stanovnika na svetu, kojima su dostupni korektno upakovani proizvodi, raste sporije od ukupnog broja stanovnika, ali će sigurno doprineti da se potrošnja polimera kao najpogodnijeg materijala za izradu ambalaže permanentno povećava.

Demografske promene u narodima razvijenih zemalja imaju značajan uticaj na strukturu ambalaže. U najvećem broju razvijenih zemalja sveta ukupan broj stanovnika se smanjuje, a životni vek produžava. Raste broj starijih građana. Mlađi članovi porodice se vrlo brzo osamostaljuju, a brak zasnivaju tek posle 30. godine. Broj razvoda se značajno povećava. Statističari su pokazali da je npr. u Nemačkoj u toku 1933. godine broj domaćinstava sa 5 i više članova iznosio 26 %, a broj jednočlanih domaćinstava 8 %, dok je u toku 1990. godine udeo domaćinstava sa 5 i više članova sveden na 5 %, a jednočlanih domaćinstava se popeo na 31 %. U 1999. godini broj jednočlanih domaćinstava se popeo na 35,7 %, a dvočlanih na 33,2 %. Ovaj trend se širi i na građane srednje razvijenih zemalja. Navike stanovnika razvijenih zemalja se takođe menjaju. Sve više ljudi uzima međubroke i obroke "usput". Umesto zajedničkih obroka članovi domaćinstva uzimaju obroke u različito vreme. Članovi domaćinstva imaju sklonosti ka različitim vrstama hrane itd. Sve navedene činjenice imaju značajan uticaj na strukturu ambalaže koja se koristi za pakovanje npr. prehrambenih proizvoda, odnosno na povećanje broja malih pakovanja. Tako je npr. u periodu od 1991. do 1997. godine u Nemačkoj broj malih pakovanja porastao za 11 %, a količina utrošenih polimera za njihovu izradu je povećana za 3,2 mas.% [43]. Ovaj trend se nastavlja i u drugim manje razvijenim zemljama.

Ambalaža će pored već navedenih dobijati i nove namene, što će sigurno uticati na povećanu potražnju ambalaže i to naročito od polimernih materijala.

Poslednjih nekoliko godina kreativni istraživači u svetu rade na razvoju takozvane "aktivne" i "inteligentne" ambalaže [45]. Pod time oni podrazumevaju sa jedne strane aktivno učešće ambalaže u npr. produžavanju vremena održavanja željenog kvaliteta pakovanog proizvoda ili uspostavljanju komunikacije sa potrošačem, tako što će ambalaža sakupljati npr. podatke o stanju kvaliteta pakovanog proizvoda i saopštavati ih potrošaču. Takođe je moguće da proizvođač proizvoda u amba-



- ① aktivno regulisanje sastava gasne faze neispunjenog prostora
- ② aktivno regulisanje propustljivosti ambalaže
- ③ otpuštanje i doziranje supstanci koje štite kvalitet pakovanog proizvoda

Slika 16. Šematski prikaz mogućih funkcija aktivne ambalaže
Figure 16. Schematic presentation of possible active packaging functions

lažu smesti dodatne informacije (polimerni čipovi) i tako ih učini dostupnim zainteresovanom potrošaču. Ove ideje se razvijaju i za ambalažu od drugih materijala, ali se za sada najviše napredovalo kod polimerne ambalaže i kombinovane ambalaže kod koje je bar jedna komponenta od polimernog materijala.

Ilustracije radi na slici 16 su šematski prikazane funkcije aktivne ambalaže.

Aktivna ambalaža može da:

- veže ostatke kiseonika u prostoru neispunjenom pakovanim proizvodom,
- veže kapi vode na poklopcu i zidovima ambalaže i tako reguliše vlažnost,
- prema potrebi veže ili otpušta CO₂ u neispunjen prostor pakovanja,
- kontrolisano otpušta (dozira) u pakovani materijal,
- veže neželjene aromatične supstance i
- apsorbuje ili reemituje svetlost specifične talasne dužine.

Navedene funkcije najlakše mogu da se realizuju tako što se u makromolekule polimera ugrade odgovarajuće funkcionalne grupe ili se u jedan sloj npr. višeslojne polimerne folije umešaju niskomolekulske supstance sa željenim svojstvima koje polimer može da otpušta kontrolisanom brzinom. Aktivna ambalaža će imati najveću primenu pri pakovanju prehrambenih i farmaceutskih proizvoda jer će doprineti značajnom smanjenju brzine opadanju kvaliteta pakovanih proizvoda, odnosno produžiti vreme upotrebe.

Već nekoliko godina se na tržištu nalaze i dupleks folije za pakovanje i zaštitu od korozije metalnih proizvoda. Zaštita od korozije se ostvaruje tako što se u sloju folije do pakovanog proizvoda umeša neko antikorozijsko sredstvo (npr. neki niskomolekulski amin) koje folija po-

Iako otpušta i tako štiti pakovani proizvod od korozije. Ovakav način zaštite od korozije se koristi npr. za pakovanje pušaka i drugog sitnijeg naoružanja pri njihovom odlaganju u magacine. Na ovaj način se izbegava konzerviranje naoružanja pomoću specijalnih masti i oružje se po potrebi može odmah koristiti. Japanski proizvođači motocikla koriste ovakvu ambalažu za transport svojih proizvoda brodovima za udaljene delove sveta.

Umešavanjem npr ciklodekstrina u prvi sloj višeslojne ambalaže biće omogućeno vezivanje aroma koje otpušta pakovani proizvod i sprečeno njihovo prodiranje kroz ambalažu.

Razvojem "inteligentne" ambalaže potrošaču će se omogućiti usmerena komunikacija sa pakovanim proizvodom. U ovome slučaju se ne radi o dodatnim informacijama vezanim za reklamu i osnovna uputstva za upotrebu, već o informacijama o stanju pakovanog proizvoda i samim tim i zaštiti potrošača. Inteligentna ambalaža treba da omogući potrošaču:

- dobijanje informacija o "životnom putu" ambalaže posle punjenja (npr. zavisnost temperature ili dejstva svetlosti od vremena lagerovanja) i pokazuje da li te promene imaju negativno dejstvo na kvalitet pakovanog proizvoda,

- dobijanje informacija o eventualnim oštećenjima (neodobrenom otvaranju) i posledicama po pakovani proizvod,

- dobijanje informacija o stanju pakovanog proizvoda i vremenu do koga se mora upotrebiti itd.

Zavisnost temperature pakovanog proizvoda od vremena može se određivati npr. praćenjem odigravanja jedne enzimske reakcije. U tu svrhu se jedan enzim zajedno sa odgovarajućim supstratom inkapsulira u polimer i zalepi na pakovani proizvod. Vreme i temperatura određuju brzinu odigravanja enzimske reakcije, a proizvod reakcije daje određeno obojenje. Intenzitet obojenja ukazuje na dužinu i temperaturu lagerovanja, odnosno veličine koje najviše utiču na očuvanje kvaliteta pakovanog proizvoda.

Za određivanje uticaja svetlosti i očuvanje kvaliteta pakovanog svežeg prehrambenog proizvoda mogu se koristiti npr. reakcije inicirane svetlošću koje daju obojene proizvode. Jedna komponenta prehrambenog proizvoda, koja se pod dejstvom svetlosti razgrađuje na supstance koje doprinose opadanju kvaliteta pakovanog proizvoda, se ugradi u ambalažu tako da ne dođe u kontakt sa pakovanim proizvodom. Tako svetlost koja pada na upakovani proizvod inicira fotohemijsku reakciju u ambalaži i ne dopire do pakovanog proizvoda. Sa vremenom izlaganja dejstvu svetlosti povećava se intenzitet boje osvetljenog dela ambalaže sve dok se ne dostigne jedna kritična vrednost, koja ukazuje potrošaču da može očekivati da će sa produžavanjem dejstva svetlosti fotohemijske reakcije početi da se odigravaju i u pakovanom proizvodu i da ga je neophodno što pre upotrebiti.

Veliki broj istraživača se bavi iznalaženjem senzora koji će moći da osete prisustvo vrlo malih količina štetnih supstanci koje nastaju tokom opadanja kvaliteta različitih proizvoda sa vremenom i emituju signale koji će moći da se transformišu u električne signale i povežu sa odgovarajućim čipom i date signale prijke i prenesu potrošaču.

Pored svih navedenih zadataka koje ambalaža treba da ispuni intenzivno se radi i na razvoju ambalaže koja ima i dodatne funkcije. To je naročito izraženo u razvoju ambalaže za pakovanje farmaceutskih proizvoda i primene u medicini [46].

Sa tim u vezi u poslednjih nekoliko godine intenzivno se radi na razvoju novih načina davanja leka bolesnicima. Bolesnici su sve češće u prilici da sami sebi doziraju i daju lek. Da bi se ove potrebe zadovoljile došlo je do razvoja nove – funkcionalne ambalaže, koja omogućava i olakšava ne samo pakovanje već i komforno korišćenje pakovanih proizvoda, kao što je to npr u farmaceutskoj industriji.

Primeri radi ovde će biti navedeno da se sve više koriste injekcije za jednokratnu upotrebu u koje je već u fabrici uneta tačno predviđena količina leka. Ovakve injekcije mogu da koriste i sami bolesnici van zdravstvenih ustanova. Međutim, primena ovakvih injekcija se širi i u zdravstvenim ustanovama zato što se tako izbegavaju greške u doziranju leka, kao i mogućnost kontaminacije. Pored injekcija punjenih lekom razvijeni su i sve više se koriste sistemi za unošenje leka u organizam bez igle, kojima je moguće potrebnu količinu leka u tečnom stanju na željenom mestu uneti u organizam u toku jedne sekunde. Ilustracije radi na slici 17 je prikazana "ambalaža" za lek protiv migrene, koja omogućava bolesnicima samostalno korišćenje leka van zdravstvene ustanove.



Slika 17. "Ambalaža" za lek protiv migrene koja omogućava bolesniku korišćenje leka van zdravstvene ustanove

Figure 17. "Packaging" of a headache drug enabling the patient to use it outside a health institution



Slika 18. Slika preseka "ambalaže" za inhaliranje lekom u obliku praha

Figure 18. Cross-section of packing for a powdered inhalation drug

Na slici 18 je prikazana "ambalaža" za pakovanje i korišćenje leka u prahu putem inhaliranja. U ambalaži je ugrađen i čip koji prati potrošnju leka i o tome informiše bolesnika i šalje informacije na uvid lekaru koji je u zdravstvenoj ustanovi zadužen za zdravlje bolesnika. Ova "ambalaža" je u toku 2004. godine dobila nagradu za inovaciju od Proizvođača ambalaže i Proizvođača farmaceutskih proizvoda u Engleskoj.

Za izradu navedene funkcionalne ambalaže ne mogu da se koriste polimerni materijali navedeni u ovoj radu već polimerni materijali specijalnih svojstava.

Na razvoju ambalaže u svetu je angažovan veliki broj istraživača pa se sa velikom pouzdanošću u ovoj oblasti u budućnosti može očekivati veliki broj inovacija.

LITERATURA

- [1] S.E.M. Selke, J.D. Culter, R.H. Hernandez, PLASTICS PACKAGING, Carl Hanser Verlag, Munich, 2004
- [2] W. Soroka, Fundamentals of Packaging Technology, Institute of Packaging Professionals, Naperville, 2002
- [3] Verpacken in Kunststoff, IK Industrieverband Kunststoffverpackungen, Bad Homburg, 2005
- [4] K. Vorspohl, J. Bruder, Kunststoffe, **6** (2004) 41
- [5] Kunststoffverpackungen im Direktkontakt mit Lebensmitteln, IK Industrieverband Kunststoffverpackungen, Bad Homburg, 1995
- [6] Lesing Spezial, Marktbericht Kunststoff- und Gummimaschinen, Ausgabe 4, 2-10 (2004)
- [7] H. Emminger, Kunststoffe, **6** (2004) 46
- [8] M. Tesche, H. Steupert, Kunststoffe, **9** (2004) 220
- [9] L. Ederleh, Kunststoffe, **12** (2004) 67
- [10] Ch.H. Lengerich, Kunststoffe, **4** (2002) 35
- [11] A. Pelcz, T. Illes, Kunststoffe, **10** (2002) 260
- [12] W. Thalmann: Ökobilanzen für Kunststoffe, in RECYCLING VON KUNSTSTOFFE, s.17-47. G.Mengess, W. Michaeli, M. Bittner (Hrsg), Carl Hanser Verlag, München, 1992
- [13] J. Brandrup, M. Bittner, W. Michaeli und G. Menges, Die Wiederverwertung von Kunststoffen, s.596-603. Carl Hanser Verlag, München, 1995.
- [14] A. deVries, Einfluss der Rohstoffentwicklung auf Innovationen im Kunststoff-Verpackungsbereich, Verpackungs Symposium, Dokumentation, s. 35-44, Berlin, 13.12.2001
- [15] J.M. Kooijmann, Packaging Technology and Science, **7** (1994) 111
- [16] J.M. Kooijmann, Journal of Waste Management and Resource Recovery, **3** (1996) 73
- [17] S. Jovanović, Savremeno pakovanje, **36** (1995) 26
- [18] D. Brown, Taschenbuch – Kunststoff Prüftechnik, s. 413-421, Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1984
- [19] O.G. Piringer, A.L. Baner, Plastic Packaging Materials for Food, Wiley, New York, 2000
- [20] H. Schenk, J. Andre, Kunststoffe, **89** (1999) 106
- [21] A. Jacpbs-Hartwig, Kunststoffe, **92** (2002) 40
- [22] J. Brandrup, E. Immergut, Eds., POLYMER HANDBOOK, Wiley, New York, 2001
- [23] J.A. Sidwell, The Rapra Guide to EC Directives and Proposals t Food Contact Polymers, Rapra Technology Limited, Shawbury-Shrewsbury-Shropshire, 1996
- [24] W. Hellerich, G. Harsch, S. Haenle, Werkstoff-Führer Kunststoffe, s.423-434, Carl Hanser Verlag, München-Wien, 2004
- [25] B. Huckestein, T. Plesnivý, Chemie in unserer Zeit, **34** (2000) 276
- [26] Kunststoff kann man wieder verwerten, Verband Kunststoffherzeugende Industrie, Frankfurt, 1998.
- [27] Europa kommt zum Punkt, Der Grüne Punkt – Duales System Deutschland AG, Köln, 2004/2005
- [28] Grundlegende Anforderungen der EU an Verpackungen, IK Industrieverband Kunststoffverpackungen, Bad Homburg, 2004
- [29] A. Wolfsberger, M. Gahleitner, Kunststoffe, **6** (2004) 62
- [30] R. Riess, 1.Nordrhein-Westfälischer Recycling-Kongress, Tagungsbuch, s.55-63, Duisburg 1990.
- [31] Wir bringen Kunststoffe zum Recycling, Deutsche Gesellschaft für Kunststoff-Recycling mbH, Köln 1997.
- [32] S. Jovanović, Hemijska industrija, **53** (1999) 31
- [33] Europäischer Wirtschaftsdinst (EUWID), Verpackung, **25** (2004) 6
- [34] Europäischer Wirtschaftsdinst (EUWID), Recycling und Entsorgung, **52** (2004) 21, 23
- [35] M.D. Lechner, K. Gerke, E. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, s.491-514, Birkhäuser Verlag, Basel-Boston-Berlin, 2003
- [36] T. Spsychaj, D. Paszun, Macromol. Symp., **135** (1998) 137
- [37] V. Kosmidis, D. Achillas, G. Karayannidis, Macromol. Mater. Eng., **286** (2001) 640
- [38] J. Wolters, K. Marwick, K. Regel, V.Lackner, B. Schefer, Kunststoff Recycling, s.273-282, Carl Hanser Verlag, München - Wien, 1997.
- [39] Biologisch abbaubare Kunststoffverpackungen und -folien, IK Industrieverband Kunststoffverpackungen, Bad Homburg, 2002
- [40] K. Jeremić, B. Dunjić, J. Đonlagić, S. Jovanović, J. Srb. Chem. Soc., **63** (1998) 753
- [41] H. Käß, Kunststoffe, **9** (2002) 34
- [42] S. Jovanović, Ž. Stojanović, K. Jeremić, Hemijska industrija, **56** (2002) 447

- [43] Kunststoffkleinverpackungen im Spiegel von Konsumverhalten und Ökologie, IK Industrieverband Kunststoffverpackungen, Bad Homburg, 2000
- [44] Inovation Kunststoff, Verband Kunststofferzeugende Industrie e.V., Frankfurt, 2004
- [45] W. Holley, Aktive und Intelligente Kunststoffverpackungen, Verpackungs Symposium, Dokumentation, s. 61-66, Berlin, 2001
- [46] T. Vaahs, Kunststoffe, **10** (2000) 242

SUMMARY

PACKAGING BASED ON POLYMERIC MATERIALS

(Review paper)

Slobodan Jovanović¹, Predrag Živković¹, Dragoslav Stoiljković²

¹Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

²Faculty of Technology, Novi Sad

In the past two years the consumption of common in the developed countries world wide (high tonnage) polymers for packaging has approached a value of 50 wt.%. In the same period more than 50% of the packaging units on the world market were made of polymeric materials despite the fact that polymeric materials present 17 wt.% of all packaging materials. The basic properties of polymeric materials and their environmental and economical advantages, providing them such a position among packaging materials, are presented in this article. Recycling methods, as well as the development trends of polymeric packaging materials are also presented.

Ključne reči: Ambalaža • Polimerni materijali • Svojstva • Recikliranje • Pravci razvoja •

Key words: Packaging • Polymeric materials • Properties • Recycling • Development trends •