



Elina Ahvenainen

PET- ja rPET-muovi virvoitusjuomapulloissa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

1.6.2022

Tiivistelmä

Tekijä:	Elina Ahvenainen
Otsikko:	PET- ja rPET-muovi virvoitusjuomapulloissa
Sivumäärä:	45 sivua
Aika:	1.6.2022
Tutkinto:	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine:	Bio- ja elintarviketekniikka
Ohjaajat:	Kehityspäällikkö Hannu Sistonen Pakkauskehityksen projektipäällikkö Johanna Siirilä Yliopettaja Riitta Lehtinen

Opinnäytetyön aiheena oli tutkia PET- ja rPET-muovin ominaisuuksia virvoitusjuomapulloissa. PET on polyetyleenitereftalaattia ja rPET on kierrätettyä PET:tä. Tavoitteena oli selvittää, miten rPET eroaa PET:stä ja erityisesti haluttiin selvittää tekijät, jotka voivat aiheuttaa rPET-pullon turpoamista. Tietoa etsittiin kirjallisuudesta sekä verkkolähteistä. Työssä otettiin huomioon kierrätyksen, ympäristöolosuhteiden sekä tuotantolaitoksella tapahtuvan prosessoinnin vaikutukset PET- ja rPET-muoviin. Työn toimeksiantajana toimi Sinebrychoff Oy.

rPET:n laatu voi riippua muovipullojen keräys- ja lajittelutavoista sekä tavoista prosessoida muovi hiutaleiksi ja granulaateiksi. Lisäksi PET-pullojen kierrätystavat vaihtelevat eri EU-maiden välillä. Tämän takia on hankala määrittää tarkkoja arvoja tai ominaisuuksia rPET:lle. Kuitenkin merkittävimmät erot rPET- ja PET-muovin välillä ovat kierrätyksestä johtuva rPET:n tummempi sävy, mahdolliset epäpuhtaudet ja alhaisempi rajaviskositeetti-arvo. Onnistuneella kierrätyksellä voidaan rPET:stä saada lähes samanlaista kuin PET:stä. rPET:n tummemman sävyn ansiosta rPET-preformien esilämmityksessä voidaan käyttää vähemmän lämpöenergiaa. Työssä tarkasteltiin myös PET-muovin läpäisevyyttä, johon vaikuttavat muun muassa kosteus, lämpötila, orientointi, kiteisyys ja muovin paksuus. Nimenomaan muovipullojen turpoamisesta ei löytynyt kattavaa tutkimustietoa.

Työn kokeellisessa osuudessa tarkasteltiin 50 % rPET:tä ja 100 % rPET:tä sisältävien pullojen turpoamista sekä vertailtiin kahden eri puhallusreseptin vaikutusta turpoamiseen 100-prosenttisissa rPET-pulloissa. Uudella puhallusreseptillä ei ollut merkittävää vaikutusta turpoamiseen, mutta sillä saadaan säästettyä lämpöenergiaa. 50-prosenttisesti rPET-muovista valmistetut pullot turposivat hieman enemmän kuin 100-prosenttisesti rPET-muovista valmistetut pullot. Pullot turposivat vähemmän kuin oletettiin, eikä niin vähäisellä turpoamisella ollut vaikutusta pullojen lopulliseen laatuun.

Avainsanat: PET, rPET, kierrätysmuovi, muovipullo, polyetyleenitereftalaatti

Abstract

Author: Elina Ahvenainen
Title: PET and rPET Plastic in Soft Drink Bottles
Number of Pages: 45 pages
Date: 1 June 2022

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major: Biotechnology and Food Engineering
Supervisors: Hannu Sistonen, Development Manager
Johanna Siirilä, Packaging Development Project Manager
Riitta Lehtinen, Principal Lecturer

The topic of the thesis was to study the properties of PET and rPET plastic in soft drink bottles. PET is polyethylene terephthalate and rPET is recycled PET. The aim was to find how rPET differs from PET and in particular to find the factors that can cause rPET bottles to swell. Information was sought in the literature as well as online sources. The effects of recycling, environmental conditions and manufacturing processes on PET and rPET were taken into account. The thesis was commissioned by Sinebrychoff Oy.

The quality of rPET may depend on the way the plastic bottles are collected and sorted, as well as the ways in which the plastic is processed into flakes and granules. In addition, recycling methods for PET bottles vary from one EU country to another. This makes it difficult to determine the exact values or properties for rPET. However, the most significant differences between rPET and PET are the darker shade of rPET, possible impurities, and the lower intrinsic viscosity value of rPET. With successful recycling, rPET can be as high quality as PET. Due to the darker shade of rPET, less thermal energy can be used to preheat rPET preforms. The permeability of PET plastic was also examined, which is influenced by, among other things, humidity, temperature, orientation, crystallinity and the thickness of the plastic. No comprehensive research data were found specifically on the swelling of plastic bottles.

The experimental part of the work examined the swelling of bottles containing 50 % rPET and 100 % rPET and compared the effect of two different blowing recipes on swelling in 100% rPET bottles. The new blowing recipe did not have a significant effect on swelling, but it saves thermal energy. 50 % rPET bottles swelled slightly more than 100% rPET bottles. There was less swelling of the bottles than expected, and such low swelling had no effect on the final quality of the bottles.

Keywords: PET, rPET, recycled plastic, plastic bottle, polyethylene terephthalate

Sisällys

Lyhenteet ja käsitteet

1	Johdanto	1
2	Juomapakkausten kierrätys	2
3	PET ja rPET	4
3.1	PET	4
3.2	Muovin ja PET:n ympäristövaikutukset	5
3.3	PET:n ja rPET:n käyttökohteet	6
3.4	rPET:n kierrätys	7
3.4.1	Kierrätys yleisesti	7
3.4.2	Mekaaninen ja kemiallinen kierrätys	8
3.4.3	Avoin ja suljettu kierto	9
3.4.4	Kierrätys Euroopassa	9
3.5	rPET:n käyttökohteet	12
3.6	rPET:n ympäristövaikutukset	14
4	Muovipullot Sinebrychoffilla	14
5	Preformien ja muovipullojen valmistus – ruiskuvalu ja puhallusmuovaus	15
6	Muovipullon ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät	17
6.1	Muovin rakenne	18
6.1.1	Amorfisuus ja kiteisyys	18
6.1.2	Lasiutumis-, kiteytymis- ja sulamislämpötila	19
6.1.3	Rajaviskositeetti	21
6.1.4	Polymeroitumisaste ja moolimassajakauma	22
6.1.5	Orientaatio	22
6.1.6	PET-muovi hiutaleina, preformina ja pullona	23
6.2	Läpäisevyys	24
6.2.1	Kosteus	26
6.2.2	Lasiutumislämpötila, kiteisyys, orientaatio, moolimassa ja tiheys	28
6.2.3	Lämpötila	29
6.2.4	Polymeerikalvon paksuus	29

6.3	Paine	30
6.4	Kierrätysmuovin alkuperä ja määrä	31
7	Materiaalit ja menetelmät	32
7.1	Prosessikaavio	32
7.2	Kokeellisen osuuden toteutus	33
8	Tulokset	35
9	Yhteenveto	39
	Lähteet	41

Lyhenteet ja käsitteet

Barriermuovi: Muovi, joka on yleensä neste- tai kaasutiivis. Lisätään pakkauksen ulko-, sisä- tai välikerrokseen, jotta läpäisevyysominaisuudet paranevat.

DSC: *Differential Scanning Calorimetry*. Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria. Tekniikka, jota käytetään määrittämään materiaalin entalpian muutoksia.

DMTA: *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*. Dynaaminen mekaaninen lämpöanalyysi. Analyysimenetelmä polymeerien ominaisuuksien tutkimiseen.

Eteeniglykoli: Käytetään myös sanoja monoetyyliyglykoli, etyleeniglykoli ja glykoli. Yksi PET:n valmistuksessa käytetyistä raaka-aineista.

EVOH: Etyleenivinyylialkoholi. Muovilaji.

HDPE: Korkeatiheksinen polyetyleni. Muovilaji.

IV: *Intrinsic viscosity*. Rajaviskositeetti. Tärkeä arvo muovipullojen laadun kannalta.

LDPE: Pienitiheksinen polyetyleni. Muovilaji.

Muovilaji: Yleisnimitys muovimateriaalien materiaalinimestä (polymeerien nimestä). Esimerkiksi polyetyleenitereftalaatti (PET) on yksi muovilajeista.

PA: Polyamidi. Muovilaji.

PET: Polyetyleenitereftalaatti. Muovilaji, jota käytetään erityisesti virvoitusjuomapulloissa.

PE: Polyetylenei. Muovilaji.

PLA: Polylaktidi. Muovilaji.

PP: Polypropyleeni. Muovilaji.

PVC: Polyvinylikloridi. Muovilaji.

rPET: *Recycled polyethylene terephthalate*. Kierrätetty polyetyleenitereftalaatti.

SSP: *Solid-State-polycondensation*. rPET:in valmistuksessa käytettävä menetelmä.

Tereftaalihappo: PET:n valmistuksessa käytettävä raaka-aine.

1 Johdanto

Opinnäytetyön aiheena oli tutkia PET ja rPET-muovin ominaisuuksia muovipulloissa. rPET on kierrätettyä polyetyleenitereftalaattia, jota saadaan pääosin kierrätetyistä muovipulloista [1, s. 14]. rPET:n käyttöä lisätään jatkuvasti vesi- ja virvoitusjuomapulloissa, sillä sen käyttö vähentää neitseellisen muovin tarvetta sekä energian kulutusta, ja näin ollen pienentää ilmastokuormitusta [2, s. 1; 3]. Ensimmäiset, osittain kierrätysmuovista valmistetut muovipullot esiteltiin 1990-luvulla, ja tällä hetkellä osa juomista pakataan jopa 100-prosenttisiin rPET-muovipulloihin [3; 4].

Työn toimeksiantajana toimi Sinebrychoff Oy, joka on Pohjoismaiden vanhin panimo ja Suomen vanhin elintarvikealan yritys. Sinebrychoff koostuu Oy Sinebrychoff Ab:stä, joka vastaa juomien markkinoinnista ja myynnistä, sekä Sinebrychoff Supply Company Oy:stä, joka vastaa tuotteiden valmistuksesta ja jakelusta. Sinebrychoffilla valmistetaan oluita, siidereitä sekä virvoitus- ja energiajuomia, ja valikoimiin kuuluu myös kansainvälisiä oluita sekä yhteistyökumppanien kautta laaja valikoima muita alkoholijuomia. Sinebrychoff perustettiin jo vuonna 1819, ja ensimmäinen panimo valmistui Hietalahteen. Vuodesta 1992 Sinebrychoff on toiminut Keravalla. Sinebrychoffilla on noin 700 työntekijää ja liikevaihto on noin 300 miljoonaa euroa. [5.] Sinebrychoff on osana Carlsberg-konsernia sitoutunut Together Towards ZERO, Yhdessä kohti nollaa -ohjelmaan, jonka tavoitteena on poistaa hiilenkäyttö konsernissa kokonaan, puolittaa vedenkäyttö, vähentää ja jopa poistaa työtapa-urmat konsernissa sekä saada alkoholiton olut tarjolle yhdessä muiden oluiden kanssa vuoteen 2030 mennessä. Sinebrychoff on jo nyt hiilineutraali panimo eli NOLLA hiilidioksidipäästöjä -tavoitteeseen on päästy 9 vuotta etuajassa. [6.]

Osa Sinebrychoffin juomista pakataan jo 100-prosenttisiin rPET-muovipulloihin, mutta osa juomista pakataan pulloihin, joissa on myös neitseellistä muovia. Nykyään kehittyneillä muovin kierrätystavoilla saadaan rPET:tä, joka ei eroa lähes yhtään neitseellisestä PET:stä. Kuitenkin PET:n ja rPET:n ominaisuuksissa voi

olla pieniä eroja. Tämän takia haluttiin perehtyä, mitä tietoa löytyy kirjallisuudesta ja verkkolähteistä rPET- ja PET-muovin eroista. Erityisesti haluttiin löytää tietoa tekijöistä, jotka voivat vaikuttaa muovipullon turpoamiseen.

Työn alussa perehdytään juomapakkausten kierrätykseen. PET- ja rPET-materiaalit esitellään yleisellä tasolla, kerrotaan näiden materiaalien käyttökohteet ja ympäristövaikutukset. Tämän jälkeen käydään lyhyesti läpi, millaisia PET- ja rPET-pulloja Sinebrychoffilla on ja kerrotaan preformien ruiskuvalusta ja muovipullojen puhallusmuovauksesta. Seuraavana käsitellään PET- ja rPET-muovin ominaisuuksia. Luvut jaettiin käsittelemään muovin rakennetta, läpäisevyyttä, pullon painetta sekä tutkimusta liittyen kierrätysmuoviin. Luvuissa käsitellään muovin ominaisuuksia, jotka riippuvat niin kierrätyksestä kuin ympäristöolosuhteista ja muovin prosessoinnista esimerkiksi pullon puhalluksen yhteydessä.

Kokeellisessa osuudessa vertailtiin muovipullojen turpoamista 50 % rPET:tä sisältävissä pulloissa ja 100 % rPET:tä sisältävissä pulloissa sekä kahden eri puhallusreseptin vaikutuksia 100-prosenttisiin rPET-muovipulloihin. Kokeellisen osuuden tavoitteena oli selvittää, kuinka paljon pullot turpoavat, vaikuttaako puhallusresepti turpoamiseen ja onko rPET:n määrällä vaikutusta turpoamiseen.

2 Juomapakkausten kierrätys

Suomen juomapakkausten kierrätysjärjestelmää hallinnoi pääosin Suomen Palautuspakkaus Oy eli Palpa, joka vastaanottaa lasipulloja, alumiinitölkkejä sekä PET-muovipulloja. Toinen Suomessa toimiva kierrätysjärjestelmä on Lidl-kaupaketjulla. Palpa on voittoa tavoittelematon yritys, jonka toiminta perustuu jäseniltä kerättäviin jäsen-, kierrätys- ja rekisteröintimaksuihin sekä myyntituloihin, jotka tulevat kierrätetystä ja myydystä raaka-aineesta. [7.] Suomessa juomapakkausten palautusjärjestelmä perustuu panttiin, joka kannustaa kuluttajia juomapakkausten kierrätykseen. Juomien valmistajat ja maahantuojat taas eivät joudu maksamaan juomapakkausveroa liittyttyään hyväksytyyn kierrätysjärjestelmään. Valtaosa toimijoista onkin liittynyt Suomen Palautuspakkaus Oy:n palautusjärjestelmiin. Juomapakkausvero on 0,51 euroa litralta, ja sitä on maksettava

kaikista ei-pantillisista pulloista ja tölkeistä. Palpan omistavat Sinebrychoffin lisäksi Alko, Inex Partners, Ruokakesko, Tuko Logistics, Hartwall ja Olvi. [7; 8.]

Vuositasolla Palpa käsittelee 1 200 miljoonaa tölkkiä, 100 miljoonaa lasipulloa sekä 350 miljoonaa PET-muovipulloa. Pantilliset alumiinitölkit, muovipullot ja lasipullot voidaan palauttaa palautusautomaatteihin, jotka on usein sijoitettu kauppojen yhteyteen. Useissa palautusautomaateissa on pullojen ja tölkkien puristustoiminto, jotta niiden kuljettaminen olisi tehokkaampaa. [9, s. 40–41.] Tölkit ja muovipullot viedään käsittelylaitokselle, jossa ne puristetaan isoiksi paaleiksi. Tämän jälkeen kaikki alumiinitölkit viedään käsiteltäväksi Keski-Eurooppaan. Myös muovipulloista valtaosa viedään Keski-Eurooppaan kierrätysmateriaalia käsitteleviin yrityksiin, mutta osa pulloista viedään Toholammilla sijaitsevalle Pramia Plasticille. Palpan havainnollistama kuva muovipullojen kierrosta on kuvassa 1. Palpa arvioi, että PET-muovipullo kiertää takaisin kuluttajalle noin kahdessa kuukaudessa. Suomen pullonpalautusjärjestelmä toimii erittäin hyvin ja on yksi maailman kehittyneimmistä. [7.] Palpan mukaan muovipullojen kierrätysaste oli vuonna 2020 jopa 92 % [8].

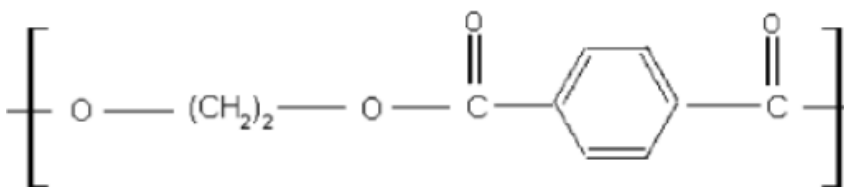


Kuva 1 Juomapakkauksen kierto [8].

3 PET ja rPET

3.1 PET

PET eli polyeteenitereftalaatti on polyestereihin kuuluva polymeeri, jota valmistetaan polymeroimalla eteeniglykolia ja tereftaalihappoa tai dimetyylitereftalaattia. Polymeerit ovat suuria makromolekyylejä, jotka koostuvat yhteen liittyneistä pienistä rakenneyksiköistä, monomeereista. PET:n rakennekaava on kuvassa 2. [10, s. 86, 97.]



Kuva 2 PET:n rakennekaava [11].

PET-polymeeri keksittiin 1950-luvulla, jolloin sitä käytettiin tekstiilikuituna [10, s. 97]. Nykyään PET-kuitu (polyesterikuitu) onkin käytetyin keinokuitu ja sitä käytetään esimerkiksi fleece-tuotteissa, peittojen ja tynnyjen täyteenä sekä autoteollisuudessa muun muassa suodattimissa, turvavöissä ja sisäverhoilukankaissa. PET-polymeeriä käytetään myös muovina. [9, s. 90–91.] PET:tä hyödynnetään suurissa määrissä virvoitusjuomapulloissa, joiden raaka-aineen käytetään amorfisessa muodossa olevaa PET:tä (PET-A). Osakiteistä muotoa (PET-C) käytetään muun muassa annosvuoissa, joiden on kestävä korkeita lämpötiloja. [10, s. 97.] PET-muovia hyödynnetään vesi- ja virvoitusjuomapullojen lisäksi myös hunaja- ja kastikepulloissa, läpipainopakkauksissa, kuplapakkauksissa, kirkkaissa nestesaippuapulloissa ja ruokaöljypulloissa. Amorfinen PET on 2000-luvulla kasvanut valtamuoviksi, koska sen käyttöä juomapulloissa on lisätty runsaasti. [9, s. 90–91.]

PET-muovi on suosittu materiaalia juomapulloissa, sillä se on väritöntä ja voi olla läpinäkyvää. PET on kevyttä ja joustavaa. PET-pullot ovat turvallisia, sillä ne ovat kestäviä eivätkä rikkoutuessaan aiheuta samanlaista vaaraa kuin esimerkiksi lasi. Lisäksi PET-muovi läpäisee vain vähän kosteutta ja CO₂:ta, se on kierrätettävää ja sitä voidaan sekoittaa muiden muovien sekaan. PET-muovin valmistus on myös edullista. [2, s. 3.]

3.2 Muovin ja PET:n ympäristövaikutukset

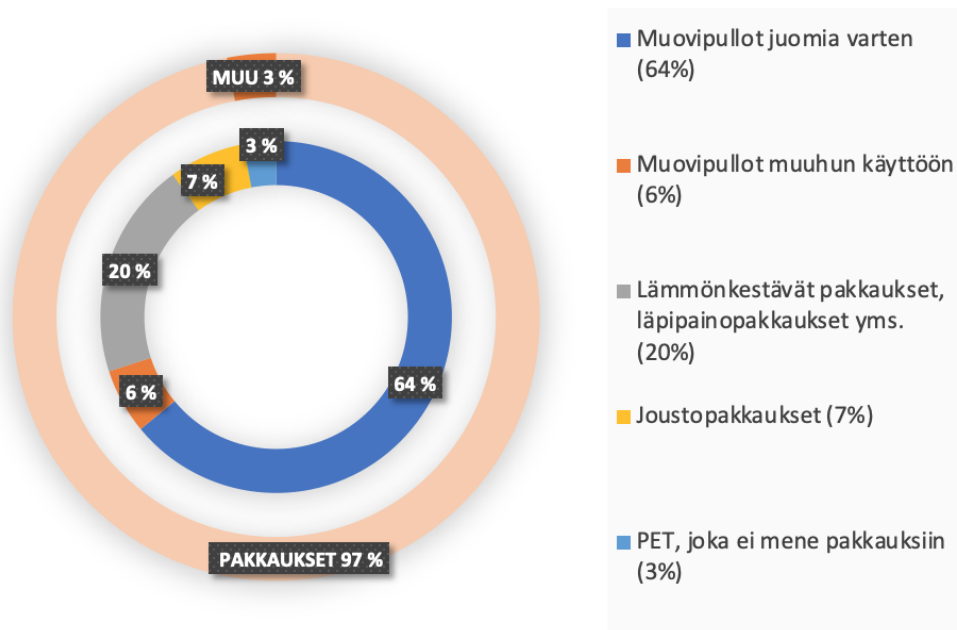
Muovin suurimpia haittapuolia on sen ympäristövaikutukset. Yli 99 % muoveista valmistetaan fossiilisista polttoaineista, pääosin öljystä ja maakaasusta. Tällä hetkellä 7 % öljystä käytetään muoviteollisuuteen, mutta jos muovin valmistus ja sen käyttö jatkaa kasvuaan, luku voi kasvaa 20 %:iin vuoteen 2050 mennessä. Suunnilleen puolet muoviteollisuuteen käytetystä öljystä käytetään itse muovituotteisiin ja puolet muovituotteiden valmistukseen tarvittavaan polttoainetuotantoon. Öljyn ja kaasun prosessoinnissa ilmaan vapautuu runsaasti kasvihuonekaasuja ja useita saastuttavia hiukkasia. Lisäksi suuria määriä öljyllä ja muilla vaarallisilla aineilla saastunutta vettä päätyy luontoon. Suurin muovin hyödyntäjä on pakkausteollisuus. Pakkausmuovi on hyötykäytössä vain hyvin lyhyen aikaa verrattuna esimerkiksi muoviin, jota käytetään rakennuksissa. Tämän takia pakkausmuovin kierrättämiseen on kiinnitettävä erityistä huomioita ja vältettävä sen päätymistä luontoon. [12, s. 29, 47.]

PET-muovi on kuitenkin kevyt pakkausmateriaali, joten kuljetukseen ei tarvita yhtä paljon energiaa kuin painavampiin pakkauksiin kuten lasiin. PET-muovi on myös täysin kierrätettävää. PET-muovin valmistukseen liittyen on kolme merkittävää innovaatiota, joiden ansiosta PET-muovin valmistuksesta on jo saatu tai voidaan saada ympäristöystävällisempää. Ensimmäisessä tavassa PET:tä voidaan kierrättää kemiallisesti, jolloin puhutaan vain yleisesti kierrätetystä PET:stä (R-PET/rPET). Lisäksi voidaan valmistaa biohajoavaa PET:tä, jota käsitellään entsyymaattisesti bakteerien tai entsyymien avulla. Tätä PET:tä on kutsuttu PETase-muoviksi. PET:tä voidaan valmistaa myös polymerointimekanismeilla, jossa käytetään monomeerejä biomassasta. Tätä PET-muovia sanotaan bio-

PET:ksi. [2, s. 4.] Esimerkiksi vuonna 2013 Suomen Coca-Colan pulloihin lisättiin öljypohjaisen raaka-aineen ohelle kasvipohjaista muovia, mikä vähensi pullojen ympäristöjalanjälkeä [4].

3.3 PET:n ja rPET:n käyttökohteet

PET Market in Europe State Of Play 2022 -raportissa esitellään EU27-maiden ja Ison-Britannian PET- ja rPET-muovin käyttökohteet. Tilasto on suuntaa antava ja vuodelta 2020. Tilastossa ei ole huomioitu polyesterikuitua. Kuten kuvassa 3 näkyy, 97 % PET- ja rPET-muovista menee pakkauksiin ja vain 3 % muuhun, kuten valokuvafilmeihin ja sähkön eristykseen. Pakkausmateriaalista 64 % menee muovipulloihin, joihin pakataan juomia kuten vettä ja virvoitusjuomia. Suurin osa näistä on läpinäkyviä pulloja, mutta osa myös maidonvalkosisia maitopurkkeja. 6 % PET:stä menee pulloihin, joihin pakataan esimerkiksi kastikkeita tai kosmetiikka- ja hygieniatuotteita. 20 % PET:stä menee muun muassa mikron- ja uunikestäviin annosvuokiin sekä läpipainopakkauksiin. 7 % PET-muovista hyödynnetään muun muassa joustopakkausiksi. Lisäksi raportissa mainitaan, että PET-muovipullojen määrä on kasvanut 6 %:lla vuodesta 2018. [1, s. 12.]



Kuva 3 EU27-maiden ja Ison-Britannian PET:n ja rPET:n käyttökohteet [1, s. 12].

3.4 rPET:n kierrätys

3.4.1 Kierrätys yleisesti

rPET tai R-PET eli recycled polyethylene terephthalate on kierrätettyä polyeteenitereftalaattia. Pulloautomaateista kerätyt PET-pullot tulevat käsittelylaitokselta suurina paaleina muovipullojen kierrätyslaitokselle, jossa niistä valmistetaan muun muassa muovigranulaatteja. Esimerkiksi Suomen Pramia Plasticin Toholammin tehtaan muovipullojen käsittely voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen. Alkuerottelussa erotellaan etiketit ja mukana kulkeutuneet alumiinit ja muut epäpuhtaudet. Toisessa vaiheessa eli hiutaletuotannossa tehdään pesu ja murskaus, josta saadaan suurimmaksi osaksi kirkasta rPET-hiutaletta, mutta myös pullonkorkkirouhetta ja sekaväristä rPET-hiutaletta. Sekavärinen ja hienojakoinen rPET-hiutale voidaan toimittaa esimerkiksi kuituteollisuuteen ja pullonkorkkirouhe ruisku- ja rotaatiovaluteollisuuteen. Viimeisessä vaiheessa kirkas rPET-hiutale granuloidaan, jolloin saadaan pääosin elintarvikekelpoista, kirkasta rPET-granulaattia, jota voidaan hyödyntää pulloaihioiden valmistuksessa sekä

kalvotteollisuudessa. [9, s. 41–43.] rPET:tä voidaan kuitenkin kierrättää usealla eri tavalla, mistä kerrotaan lisää seuraavassa luvussa.

3.4.2 Mekaaninen ja kemiallinen kierrätys

PET:n kierrätys voidaan jakaa mekaaniseen ja kemialliseen kierrätykseen. Luvussa 3.4.1 oleva esimerkki, jossa muovi lajitellaan, pestään, kuivataan ja sulatetaan, on mekaanista kierrätystä. Kemiallisessa kierrätyksessä PET depolymeerisoidaan monomeereiksi. Tämä menetelmä on kuitenkin vielä kallista ja vähemmän käytetty kuin mekaaninen kierrätys. [2, s. 4.] Mekaanisessa kierrätyksessä tapahtuu materiaalin huononemista/hajoamista, jota voidaan vähentää erilaisilla lisä- ja stabilointiaineilla sekä molekyyliketjujen pidentäjillä. Alustavat tutkimukset ovat vaikuttaneet lupaavilta, mutta lisäaineiden pitkäaikaisia vaikutuksia on vaikea arvioida. Sekä mekaanista että kemiallista kierrätystä kehitetään nopeaan tahtiin. [1, s. 38.]

Mekaanisen kierrätyksen loppuvaiheessa on tärkeää poistaa loputkin epäpuhtaudet. Menetelmiä on erilaisia, ja näistä yksi on SSP-menetelmä (Solid State Polycondensation). Siinä PET granulaatteja pidetään kuumassa kaasussa noin 200° C:ssa 4–6 tunnin ajan. Menetelmä on hyvin samankaltainen kuin neitseellisen PET:n valmistus. Menetelmän avulla voidaan parantaa PET-muoville tärkeää ominaisuutta, rajaviskositeettiarvoa (katso kpl 6.1.3). Toisessa tavassa epäpuhtaudet poistetaan suurimmaksi osaksi jo hiutalevaiheessa, jolloin hiutaleista tulee ”super-clean PET flakes” eli erittäin puhtaita hiutaleita. Tämä menetelmä on nopeampi ja energiaa säästävämpi, mutta sillä ei saada nostettua viskositeettia yhtä tehokkaasti kuin SSP-menetelmällä. [13, s. 8–9; 14.] Näiden lisäksi PET-granulaattien valmistuksessa voidaan käyttää URRC-tekniikkaa (United Resource Corporation), jossa materiaali puhdistetaan sekä kemiallisesti että mekaanisesti materiaalia sulattamatta [15, s. 25].

3.4.3 Avoin ja suljettu kierto

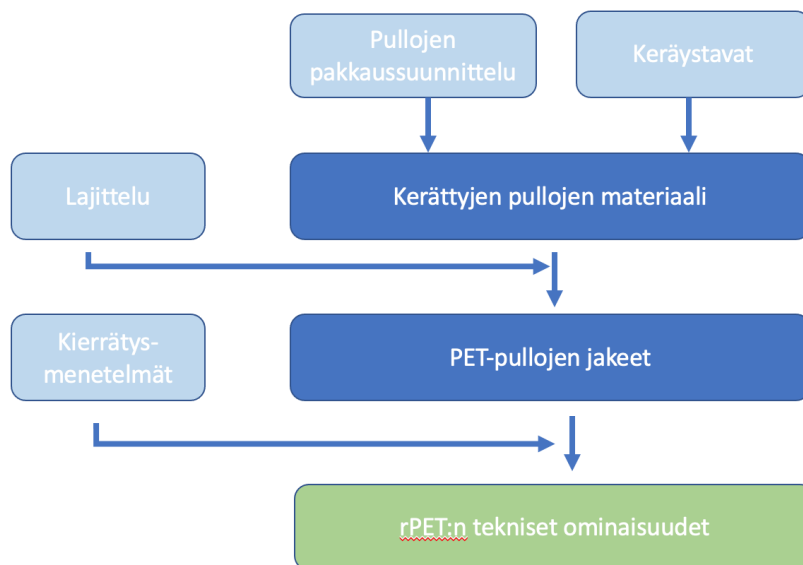
Sinebrychoffilla käytettyjen preformien rPET-muovi on peräisin pelkästään kierätysmuovipulloista, minkä ansiosta rPET-muovi preformeissa on hyvin korkealaatuista ja puhdasta. Myös väriero 50-prosenttisten rPET-pullojen ja 100-prosenttisten rPET-pullojen välillä on hyvin pieni. [16.] Voidaankin puhua suljetusta kierrosta, kun muovi päätyy saman kategorian tuotteeksi kuin se on alun perin ollut. Muovipullojen kierrätys uusiksi muovipulloiksi on hyvä esimerkki suljetusta kierrosta. Avoimessa kierrossa muovipullo voi päätyä esimerkiksi kierrätysmuovista valmistetuksi matoksi. Suljetun kierrätyksen ansiosta muovi säilyttää sen käyttökohteelle soveltuvat ominaisuudet. Vaikka on tähdättävä suljettuun kiertoon, avoin ja suljettu kierto olisi hyvä pitää kuitenkin yhteydessä toisiinsa. Esimerkiksi muovipulloon tarkoitettu muovi, joka ei kuitenkaan enää sovellu usean kierrätyskerran jälkeen muovipulloksi, voitaisiin hyödyntää esimerkiksi kierrätysmattojen valmistuksessa. [1, s. 25.]

3.4.4 Kierrätys Euroopassa

PET-muovin kierrätystavat vaihtelevat EU-maiden välillä. Esimerkiksi Alankomaissa PET-pulloja kerätään pantillisen keräysjärjestelmän, erillisen pullonkeräyksen sekä mekaanisen palautusjärjestelmän avulla. Näistä jokaisesta järjestelmästä saaduista pulloista valmistetaan uusia pulloja, kalvoja ja kuitua. Kuitenkin PET-pullot, jotka eivät ole pantillisesta järjestelmästä käyvät läpi ylimääräisen lajitteluvaiheen. Belgiassa, Ranskassa ja Sveitsissä PET-pullot kerätään erillisellä järjestelmällä ja kierrätetään mekaanisesti kuiduksi, kalvoksi ja pulloiksi. Espanjassa on kaksi eri tapaa kerätä PET-pulloja, ja sielläkin muovi kierrätetään samankaltaisiksi tuotteiksi kuin ne ovat alun perin olleet. Saksassa, Tanskassa ja Ruotsissa on taas pantillinen keräysjärjestelmä, jonka avulla myös saadaan muovi kierrätettyä samoiksi tuotteiksi kuin ne ovat alun perin olleet. Tämä siis todistaa, että suljettu kierrätysjärjestelmä on mahdollinen toteuttaa monin eri tavoin. [17, s. 15.]

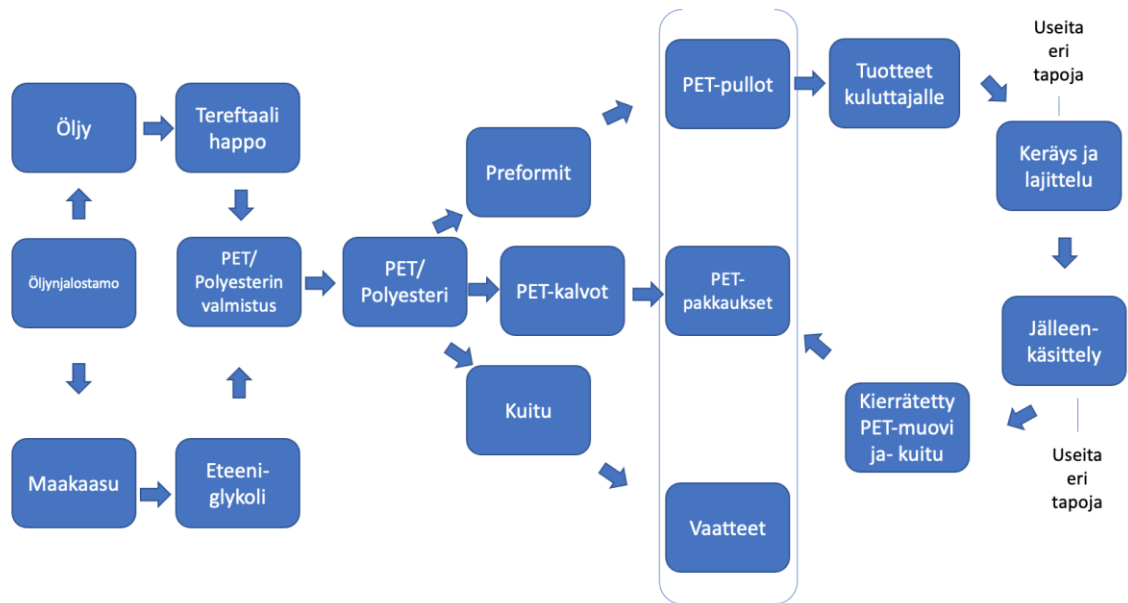
Vuonna 2020 EU 27 maissa ja Iso-Britanniassa kierrätykseen päätyi 49 % PET-muovista, josta noin 61 % oli muovipulloja ja 21 % oli muovikalvoja. Luku on suuntaa antava ja vain tilastoidusta muovista. Kierrätystä kehitetään jatkuvasti usealla eri osa-alueella, jotta kierrätysprosentti kasvaisi. Esimerkiksi pakkaus-suunnittelussa pyritään huomioimaan tuotteen kierrätettävyys. PET-muovin keräystä pyritään kehittämään tuomalla pullonpalautusjärjestelmiä yhä useampaan EU-maahan sekä yhtenäistämällä pullonpalautusjärjestelmät EU-maiden välillä. [1, s. 14, 15, 26, 31, 38.]

Tällä hetkellä pantillinen pullojen kierrätysjärjestelmä on 10 EU-maassa, Norja ja Islanti mukaan lukien. Keräyksellä ja lajittelulla pyritään erottamaan PET-muovipullot ja muut PET-pakkausmuovit toisistaan, sillä niiden kierrättäminen yhdessä heikentää kierrätetyn muovin laatua. Joissain maissa saatetaan esimerkiksi tavallisesta muovijätteestä eroteltu PET-pakkausmuovi lajitella PET-muovipullojen sekaan, mikä ei ole yleensä kannattavaa kierrätysmuovin laadun kannalta. Lisäksi kehitetään erilaisia lajittelua helpottavia, muun muassa sensoreihin perustuvia teknologioita. Myös rPET-muovin prosessointimenetelmiä hiutaleiden ja granulaattien tuotannossa kehitetään jatkuvasti. [1, s. 14, 15, 26, 31, 38.] Lopullisen kierrätysmuovin laatuun vaikuttavat kaikki kierrätyksen eri vaiheet, jota havainnollistaakin alla oleva kuva 4.



Kuva 4 rPET:n teknisiin ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät [17, s. 14].

Parhaimmillaan kierrätysmuovin laatu ei köyhdy vaan se voi olla yhtä hyvälaatuista kuin neitseellinen muovi ja sitä voi kierrättää yhä uudelleen [7]. Kuvassa 5 on vielä yksinkertaistettuna PET:n kierto. Kuten jo yllä todettiin, keräys ja lajittelu voi vaihdella eri maiden välillä. Jos muovipullot ovat pantillisesta järjestelmästä, ne lajitellaan yleensä jälleenkäsittelijällä. Muissa tapauksissa pullot saatetaan lajitella jo ennen jälleenkäsittelijää erillisissä lajittelulaitoksissa, jossa pullot lajitellaan muun muassa materiaalin ja värin perusteella. Pullojen paalaus tapahtuu vasta tämän jälkeen. [18.]



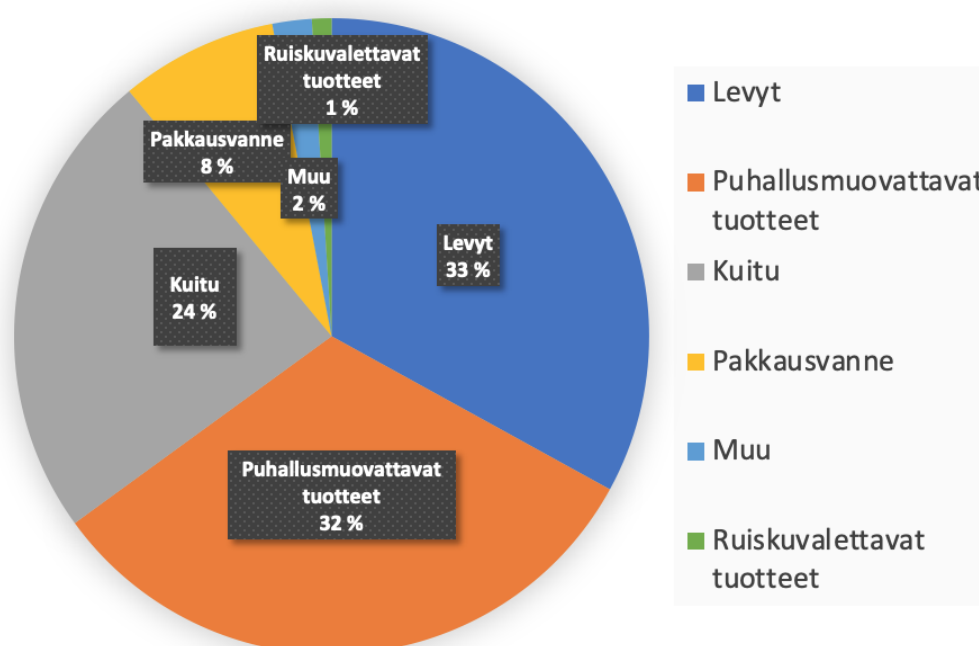
Kuva 5 PET:n kierto - Öljynjalostamolta saadaan raaka-aineet PET:n valmistukseen. PET:stä tehdään kuitua, kalvoja tai preformeja, jotka kierrätetään kierrätysmuoviksi. Keräys, lajittelu ja jälleenkäsittely voidaan toteuttaa monella eri tavalla. [19.]

EU-maissa, joissa pantillinen muovipullojen kierrätysjärjestelmä on käytössä, muovin kierrätysluvut ovat korkeammat ja kierrätysmuovi on paremman laatuista. Pullonkeräysjärjestelmän ansioista paaleissa on pelkästään elintarvikkeiden pakkauksessa käytettyä muovia, mikä helpottaa muovin kierrättämistä muoviksi, joka edelleen soveltuu elintarvikekontanktimateriaaliksi. [1, s. 15.] Euroopan elintarviketurvallisuusviraston (EFSA, European Food Safety Authority) määräyksen mukaan kierrätysmuovi voi sisältää enintään 5 % ei-elintarvikekel-poista materiaalia, ja pullonpalautusjärjestelmä helpottaa tämän määräyksen toteuttamista [1, s. 15; 20].

3.5 rPET:n käyttökohteet

Vuosien 2018 ja 2020 välillä rPET:n valmistuksen määrä kasvoi 3,8 %:lla ja neitseellisen PET:n valmistus väheni 2,7 %:lla. Kuvasta 6 näkyy EU27-maiden ja Ison-Britannian vuoden 2020 rPET-materiaalin jakautuminen eri tuoteryhmiin. Tässä on otettu huomioon niin PET-muovi kuin PET-kuitu. Tilasto on suuntaa antava, sillä kaikkea markkinoilla olevaa rPET-muovia ei pystytty ottamaan

huomioon. Suurin osa rPET-muovista menee levyihin, jolla viitataan rPET-levyihin, joista valmistetaan mikron ja uuninkestäviä ruoka-astioita, läpipainopakauksia tai sitä käytetään joustopakauksissa. Puhallusmuovausryhmään kuuluvat elintarvikekäyttöön menevät rPET-muovipullot sekä muut puhallusmuovattavat tuotteet, jotka eivät ole kosketuksissa elintarvikkeiden kanssa. rPET-muovin määrästä noin neljäsosa menee kuituteollisuuteen. 8 % menee pakkausvanneihin ja loput 3 % ruiskuvalutuotteisiin tai muihin käyttökohteisiin. [1, s. 19.]



Kuva 6 EU27-maiden ja Ison-Britannian rPET:n käyttökohteet [1, s. 19].

Suomessa PET-pullot tulivat pantillisiksi vuonna 2008, jolloin PET-pulloja koskeva laki astui voimaan. Muovipullojen etiketteihin lisättiin panttimerkintä ja palautusautomaatteihin käsittelyohjeet. [9, s. 91; 21.] Sinebrychoff on Suomen juomateollisuuden pitkäaikaisin kierrätetyn muovin käyttäjä, sillä kierrätetyn muovin osuutta on alettu lisäämään jo vuonna 2013 [22]. The Coca-Cola Company oli puolestaan maailman ensimmäinen yhtiö, joka esitteli osittain kierrätysmuovista valmistetun juomapullon jo vuonna 1991 [4]. Suomessa Coca-Colan pulloissa

kierrätysmuovia on ollut vuodesta 2014 [3]. Vuonna 2018 Euroopan PET-pulloissa oli noin 11 % kierrätettyä muovia [2, s. 2].

3.6 rPET:n ympäristövaikutukset

Kiertotalouteen keskittyvä, rekisteröity hyväntekeväisyysjärjestö WRAP (Waste & Resources Action Programme) on arvioinut, että jokainen kilo kierrätettyä PET-muovia, joka korvaa neitseellisen muovin, säästää 1,5 kilogrammaa hiilidioksidia [13, s. 7]. rPET-muovin käyttö muovipulloissa vähentää uuden muovin tarvetta. Kierrättämällä pulloja vähennetään luontoon päätyvää muovia, pidetään pullojen muovi hyötykäytössä sekä pienennetään pakkauksen hiilijalanjälkeä. Muovin hiilijalanjälki on pienempi kuin alumiinin tai lasin, ja rPET-muovista valmistetun pullon hiilijalanjälki on noin kolmanneksen pienempi kuin uudesta muovista valmistetun pullon. Sinebrychoffilla on otettu käyttöön 100-prosenttisesti kierrätetystä muovista valmistetut Bonaqua-pullot, ja tämän seurauksena uutta muovia tarvitaan jopa 210 000 kiloa vähemmän ja hiilidioksidipäästöjä tulee noin 30 % vähemmän kuin jos pullot olisivat valmistettu neitseellisestä muovista. [3.]

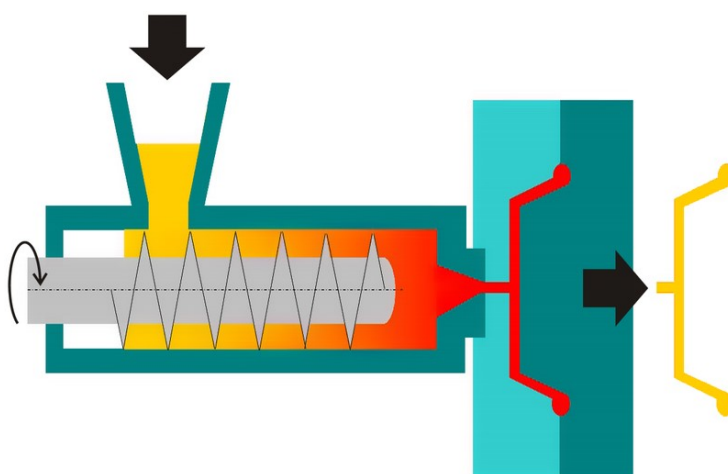
4 Muovipullot Sinebrychoffilla

Vuoden 2022 maaliskuusta alkaen Sinebrychoff valmistaa kaikki Coca-Cola-yhtiön 0,5 litran muovipullot rPET:stä. Coca-Cola juomiin kuuluvat Coca-Colan lisäksi Fanta, Sprite ja Bonaqua. Saman vuoden toukokuun loppuun mennessä myös muut juomat, kuten Dr. Pepperit sekä Muumi- ja Smurffi-virvoitusjuomat pakataan täysin kierrätysmuovista valmistettuihin pulloihin. Sinebrychoffin 1,5 litran muovipulloissa kierrätysmuovia on 25 %, mutta myös tätä osuutta aiotaan nostaa. Coca-Colan suunnitelmissa on, että tulevaisuudessa 70–80 % muovipullojen materiaalista olisi peräisin mekaanisesta kierrätyksestä. Loput muovista olisi joko biopohjaista muovia tai kemiallisesta kierrätyksestä saatavaa kierrätysmuovia. [23.] Euroopan komission uudessa toimintasuunnitelmassa määrätään, että vuoteen 2025 mennessä juomapakkausten muovista 25 % on oltava

kierrätettyä muovia ja vuoteen 2030 mennessä kierrätetyn muovin määrän on oltava 30 %. Sinebrychoffilla on jo hyvin päästy näihin tavoitteisiin. [3.]

5 Preformien ja muovipullojen valmistus – ruiskuvalu ja puhallusmuovaus

Muovipullot valmistetaan aihioista, joita sanotaan preformeiksi. Preformit valmistetaan ruiskuvalulla, ja Sinebrychoffille preformit tulevat toimittajalta. [16.] Ruiskuvalussa muovi ja mahdolliset lisäaineet sulatetaan ruiskuvalukoneen ruuvimaisessa ekstruuderiosassa. Yleisin menetelmä on ruuviplastisointimenetelmä, jossa raaka-aine sulaa sylinterin lämpövastusten sekä ruuvin kitkalämmön avulla. Ruuvin pyöriessä raaka-aine siirtyy ruiskumäntänä toimivan ruuvin eteen samalla sulaen. Tämän jälkeen sula muovimassa ruiskutetaan suurella paineella muottiin ja aloitetaan kappaleen (preformin) jäähdytys. Muotissa on jäähdytystä varten kanavia, jossa kiertää jäähdytysneste. [10, s. 105–106.] Kuvassa 7 on ruiskuvalu yksinkertaistettuna.



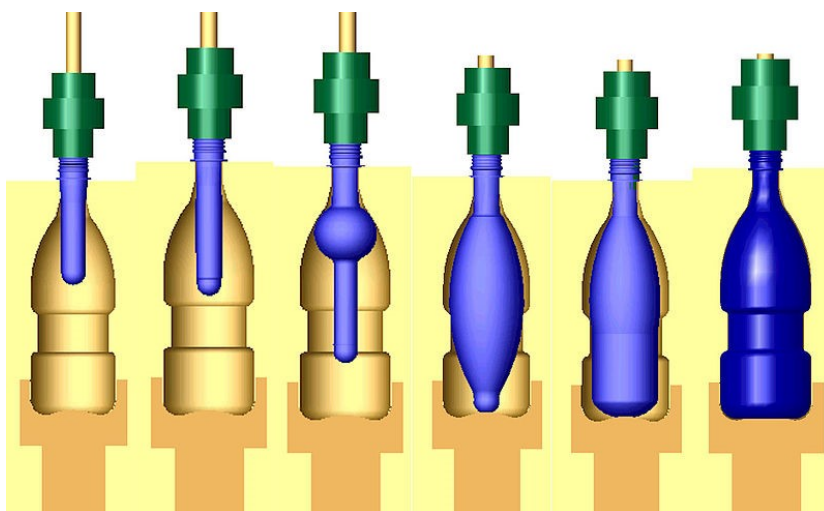
Kuva 7 Ruiskuvalu yksinkertaistettuna [24].

Valmiista preformista puhalletaan pullo. Pullon puhallusmuovaustapoja ovat ekstruusiopuhallusmuovaus, ruiskutuspuhallusmuovaus sekä venytys- ja ruiskutusvenytyspuhallusmuovaus, joista venytyspuhallusmuovausta käytetään Sinebrychoffilla. Venytyspuhalluksessa pullojen preformit on valmistettu etukäteen

eli niitä ei valmisteta samalla linjastolla, jossa pullot puhalletaan. [25, s. 1,10,14,15, 23–28.]

Venytyspuhallusmuovauksessa preformit esilämmitetään infrapunalamppujen avulla, minkä jälkeen preformit siirtyvät puhallusmuotteihin. Preformien lämpö tasataan, ja muotti sulkeutuu heti, jottei tapahtuisi lämpöhäviötä. Preformi venytetään venytystapilla, joka liikkuu kohti preformin pohjaa, venyttäen preformin muotin pohjaan. Venytys on tehtävä nopeasti, ettei preformi jäähdy lähelle lasiutumislämpötilaa. Samaan aikaan aloitetaan esipuhallus, jolloin alkaa muodostumaan kupla. Kun venytystappi on lähellä preformin päätä, kupla laajenee entisestään. Venytyksen lopussa annetaan paineen vielä vaikuttaa sen verran, että kupla laajenee ja muovia siirtyy enemmän pullon pohjaan. Esipuhalluspaineen jälkeen laitetaan vielä jälkipainevaihe, jota sanotaan myös vain puhallusvaiheeksi. Tässä kohtaa alkaa muovin orientoituminen. [25, s. 1,10,14,15, 23–28.]

Viimeistelypuhallus on nopea, noin 0,02 sekunnin puhallus, jossa kuplasta muotoutuu muotin muotoinen pullo. Muotin seinämät ovat viileät, joten pullon viilenneminen alkaa. Venytystappi lähtee pullosta ja paine vähenee, minkä jälkeen puhallettu pullo jäädytetään ja se siirtyy täytettäväksi. Prosessia voidaankin sanoa 4-vaiheiseksi aukipuhaltamiseksi, johon kuuluu muotin sulkeutuminen, venytys ja esipuhallus, jälkipaineistus sekä viimeistelypuhallus. [25, s. 1,10,14,15, 23–28.]



Kuva 8 Muovipullon venytyspuhallusmuovaus [26].

6 Muovipullon ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät

Muovin ominaisuuksiin kuten läpäisevyyteen ja väriin vaikuttavat hyvin monet tekijät kuten muovin rakenne ja ympäristön kosteus. Lopullisen muovipullon ominaisuuksiin vaikuttavat kaikki sen elinkaaren aikana tapahtuneet muutokset. Muovin ominaisuudet voivat muuttua niin kierrätyksen, ympäristön olosuhteiden kuin prosessien vaikutuksesta.

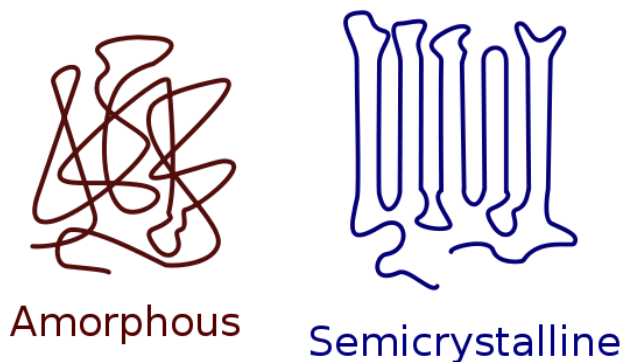
Muovin laadun testausmenetelmiä on lukuisia, ja ne voidaan jakaa reologisiin, mekaanisiin, termisiin, sähköisiin ja muihin ominaisuuksiin (veden imeytyminen ja tiheys) [27]. Muovin laatu tutkimuksia voidaan suorittaa jo ennen muovin kierrättämistä, tutkimalla esimerkiksi muovin koostumusta. Kierrätetyille muoville sovelletaan pääosin samoja testejä kuin uusiomuoville, mutta on myös erillisiä testejä ja standardeja nimenomaan kierrätetyille muoville. Yleisiä ominaisuuksia, joita kierrätetystä PET:stä tutkitaan, ovat sulavirta (melt flow rate), rajaviskoositeetti, moolimassajakauma, moolimassa, kiteisyysaste sekä väri. Fysikaalisten ominaisuuksien testaamiseen tarvitaan esimerkiksi ruiskuvalettu kappale, jolle voidaan tehdä iskulujuustesti, vetolujuus ja -venymätetit, sekä määrittää taivutuskerroin ja pehmenemispiste. Kierrätysmuovista valmistetuille muovipulloille tehdään usein paineenkestotesti. Suurelle osalle testeistä löytyy standardit. Kierrätetyille muoville, joka on tarkoitettu elintarvikekäyttöön, on EU:n asetus EY

282/2008. Elintarvikekäyttöön menevän muovin kierrätyksessä on erityisen tärkeää poistaa muovin epäpuhtaudet ja suorittaa erilaisten aineiden liukenemistestit. [28, s.121–124, 127.]

6.1 Muovin rakenne

6.1.1 Amorfisuus ja kiteisyys

Muovin rakenteella on merkittävä vaikutus sen ominaisuuksiin, ja yksi tekijä on muovin kiteisyys. Muovin rakenne voi olla amorfista tai osakiteistä. Osakiteisillä muoveilla osa polymeeriketjuista järjestäytyvät säännölliseen kiderakenteeseen (katso kuva 9). Kiteisyysaste voi vaihdella 5–95 %, ja esimerkiksi hitaalla jäähtymisellä voidaan lisätä kiteisyyttä. Yksinkertaiset polymeerit kiteytyvät herkemmin. Osakiteiset muovit virtaavat hyvin, eivät yleensä ole läpinäkyviä ja ne kestävät hyvin erilaisia kemikaaleja. Amorfiset muovit eivät jäähtyessään muodosta säännöllistä kiderakennetta eli polymeeriketjut eivät järjesty säännöllisesti. Amorfiset muovit ovat kovia, hauraita, usein läpinäkyviä, ne kestävät hyvin korkeita lämpötiloja, mutta huonosti kemikaaleja ja ne kutistuvat vain vähän. [29, s. 139.]



Kuva 9 Muovi voi olla amorfista tai osakiteistä [30].

6.1.2 Lasiutumis-, kiteytymis- ja sulamislämpötila

Sulamislämpötilalla (T_m) tarkoitetaan lämpötilaa, jossa kiteet sulavat, ja se voidaan määrittää vain kiteisille polymeereille [10, s. 88]. Osakiteisen PET:n sulamislämpötila on 250–254 °C, ja tässä lämpötilassa PET voi saavuttaa maksimaalisen kiteisyysasteensa [31, s. 57]. Toisen lähteen mukaan PET:n sulamislämpötila on 255–265 °C ja maksimaalisen kiteisyyden se voi saavuttaa jo lämpötiloissa 150–180 °C [11, s. 1455–1456]. Lasiutumislämpötila (T_g) voidaan määrittää sekä kiteisille että amorfisille muoveille. Lasiutumislämpötilan alapuolella muovit ovat kovia, sillä amorfiset osat ovat jähmettyneenä, kun taas kyseisen lämpötilan yläpuolella muovit ovat pehmeitä ja osittain joustavia. [10, s. 88.] PET-muovin lasiutumislämpötila vaihtelee hieman lähteestä riippuen, mutta on suunnilleen 67 °C ja 80 °C:n välillä [2, s. 2]. Toisen lähteen mukaan se voi vaihdella 69 °C ja 115 °C:n välillä [11, s. 1455]. Lisäksi voidaan määrittää kiteytymislämpötila (T_c), jossa polymeeriketjun kiteiset alueet järjestäytyvät [15, s. 39]. Kiteisyys muodostuu lasiutumislämpötilan ja sulamislämpötilan välillä [32, s. 9]. Lämpötilan lisäksi kiteisyyteen vaikuttavat muun muassa moolimassa, ydintämisaineet, orientaatio, muovin terminen historia ja mahdollisesti käytetyt katalyytit [11, s. 1456].

Alankomaiden muovipullojen kierrätykseen liittyvässä tutkimuksessa selvitettiin kymmenen epäpuhtauden vaikutuksia rPET:iin. PET hiutaleet tehtiin puhtaista virvoitusjuomapulloista, jotka olivat osittain rPET:tä. Epäpuhtaudet sekoitettiin hiutaleiden sekaan, jonka jälkeen valmistettiin granulaatteja ekstruusion avulla ja tämän jälkeen käytettiin SSP-menetelmää. SSP (Solid-state-polycondensation) on yksi rPET-muovin valmistusmenetelmistä. PET-granulaatteja kuumentettiin 40 °C:sta 280 °C:seen, jäähdytettiin 40 °C asteeseen ja jälleen kuumentettiin 280 °C asteeseen. Lähes kaikki epäpuhtaudet vaikuttivat negatiivisesti rPET:n laatuun.

Yleisin vaikutus epäpuhtaudella oli kiteisyyden muutokset. Jäähdytyksen aikana kiteytyminen tapahtui korkeammassa lämpötilassa, kun kontaminaationa olivat PVC (polyvinyylialkoholi) ja EVOH (etyleenivinyylialkoholi). Lämmityksessä

kiteytyminen tapahtui matalammassa lämpötilassa, kun epäpuhtauksina oli PE:tä (polyeteeni) ja PLA:ta (polylaktidi). Usean muun kontaminaation tapauksessa lämmityksen yhteydessä kiteytyminen tapahtui korkeammassa lämpötilassa. PE ja PLA siis poikkesivat tästä. Tämä voisi aiheuttaa kiteisyyttä liian aikaisin puhallusprosessissa, mikä ei ole toivottavaa. PE, PLA ja PVC voivat päätyvät kierrätysmuoviin lajitteluvirheiden takia. EVOH on barriermuovi, jota käytetään joissain juomapulloissa. Tutkimuksessa kuitenkin myös huomattiin PE:n ja PLA:n laskevan kiteisyyttä. Myös muste ja nailoni laskivat kiteisyyttä. Tämä pieni kiteisyyden lasku voisi vaikuttaa negatiivisesti PET-materiaaliin ominaisuuksiin, kuten kaasujen läpäisevyyteen, mikä taas vähentäisi hiilihapotettujen juomien säilyvyyttä. Tämä ei ole kuitenkaan kovin todennäköistä, sillä puhallusmuovaus yleensä nostaa kiteisyyttä ja näin kompensoi kontaminaatioiden vaikutusta. Tämä alhaisempi kiteisyys on kuitenkin ristiriidassa sen kanssa, että kiteytymislämpötila todettiin PE:llä ja PLA:lla alhaisemmaksi kuin puhtaalla rPET:llä. [17, s. 9, 34, 65.]

Tutkimuksen keskimääräinen lasiutumislämpötila oli 74–76 °C. Kiteytyminen alkoi 120 °C asteessa lämmityksen yhteydessä ja jäähdytyksessä 200 °C:n kohdalla. Lämmityksen lämpötila on tärkeä pullojen puhalluksessa, sillä silloin lämpötilan pitäisi olla mahdollisimman suuri (mahdollisimman lähellä 120 °C). Jäähdytyslämpötila pitäisi ottaa huomioon preformien valmistuksessa, koska sillä voidaan vaikuttaa preformien kiteisyyteen. Tutkimuksessa todettiin, että kontaminaatioiden vaikutukset ovat kuitenkin rajalliset ja vähäiset. Lisäksi todettiin, että lisäaineilla ja PET:n lämpöhistorialla on vaikutusta tuloksiin. Tutkimuksen tulokset saatiin differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin avulla (DSC). [17, s. 65–66.]

Tutkimuksen muissa osissa todettiin, että epäpuhtaudet voivat aiheuttaa muovin kellastumista, pienentää rajaviskositeettia ja lisätä sameutta [17, s. 71]. Lisäksi DMTA:n avulla (dynamic mechanical thermal analysis) selvitettiin kiteisyyttä ruiskuvaletuissa kappaleissa. Ruiskuvalussa PET muuttuu amorfiseksi, joten näytteet kuumennettiin kaksi tuntia 120 °C:ssa, jotta muodostuisi kiteisyyttä. DMTA:n avulla huomattiin, että PE, PP ja EVOH laskivat hieman

kiteytymislämpötilaa, mutta yleisellä tasolla todettiin, etteivät epäpuhtaudet vaikuta lähes yhtään DMTA:n tuloksiin. DMTA ei ollut myöskään paras tapa tutkia kiteisyyttä SSP-menetelmän yhteydessä. [17, s. 66–69.]

Sinebrychoffilla käytetyt preformit valmistetaan kuitenkin pantillisesta kierrätysjärjestelmästä tulevista juomapulloista, joten epäpuhtauksien määrä on hyvin vähäinen tai olematon. Lämpötila pitäisi ottaa huomioon, jos preformeja ja pulloja työstettäisiin yli 120 °C:n lämpötilassa, sillä tällöin muovi alkaisi kiteytymään, ja kiteytyminen aiheuttaisi muutoksia pullon ominaisuuksissa.

Toinen asia, joka voi vaikuttaa PET-muovin prosessointilämpötiloihin, on rPET-preformien tummempi sävy. Preformeja kuumennettaessa tummemmat ja vaaleammat preformit absorboivat itseensä eri määrän infrapunaenergiaa. [33.] rPET:stä valmistetut preformit voivat siis vaatia alhaisemman työstölämpötilan. Tämä tuli selkeästi esille myös keskusteltaessa asiaan perehtyneen henkilön kanssa. On kuitenkin otettava huomioon, että preformien esilämmitykseen vaikuttavat myös preformin ikä, IV-arvo, preformin sävy ja väri, mahdolliset lisäaineet, preformin jäähdytys sekä tuotannon olosuhteet. Esimerkiksi IV-arvo voi olla rPET:llä alhaisempi, mikä on otettava huomioon pullojen puhallusprosessin muuttamisessa. [34.]

6.1.3 Rajaviskositeetti

Rajaviskositeetti on yksi tärkeimmistä arvoista, joita tarkastellaan PET-muovissa. Rajaviskositeetti (intrinsic viscosity) eli IV-arvo on polymeerien molekyylipainon mitta ja kertoo, kuinka vahva ja toimiva PET/rPET-molekyyli on. Mitä korkeampi luku, sitä korkeampi sulamispiste, matalampi jäähtymispiste ja suurempi vetolujuus. Pakkaukset, joiden rajaviskositeetti on pieni, ovat hauraampia ja herkempiä halkeilulle. [35.] Rajaviskositeetti riippuu siis molekyylipainosta, joka voi laskea PET-muovin kierrätyksessä. Kierrätetystä muovista valmistetun preformin IV-arvo voi olla jopa 0,04 yksikköä pienempi tai enemmänkin, riippuen kierrätysprosessin onnistumisesta. [32, s. 188] Viskositeettia voidaan säätää muun muassa SSP-menetelmän avulla [14].

Tyypillisesti vesi- ja virvoitusjuomien pullojen rajaviskositeetti on 0,78–0,85 [36]. Korkeampi IV-arvo on parempi virvoitusjuomapulloissa tiettyyn rajaan asti, mutta mitä korkeampi IV-arvo, sitä kalliimpaa myös PET-muovi yleensä on. Hintaa nostaa kallis kuivausprosessi. [34.]

6.1.4 Polymeroitumisaste ja moolimassajakauma

Moolimassajakaumalla tarkoitetaan pitkien, keskikokoisten ja lyhyiden molekyyliketjujen määrää polymeerissä. Jos suurin osa ketjuista on pituudeltaan lähellä keskiarvoa, massajakaumaa sanotaan kapeaksi. Kun ketjujen pituus vaihtelee, jakaumaa sanotaan leveäksi. [37.] Yleensä kapea moolimassajakauma toimii muoveissa paremmin, mutta joissain tapauksissa myös laaja moolimassajakauma voi olla eduksi. Pienet polymeeriketjut heikentävät muovin mekaanisia ominaisuuksia, mutta helpottavat muovautuvuutta. Isot molekyyliketjut puolestaan ovat vaikeasti muovattavia, mutta tuovat tuotteelle lujuutta. [10, s. 87.]

Moolimassajakauman vaikutukset voivat tulla esille rPET-muovipullon seinämissä. SSP-menetelmän (Solid-state-polycondensation) avulla voidaan saada rPET-molekyyleistä yhtä pitkiä kuin neitseellisellä PET-muovilla on. Kuitenkin tiedetään, että rPET-muovin prosessointi muuttaa sen molekyyliarakennetta. SSP:ssa molekyyli-massajakauma laajentuu, mikä voi epäsuorasti vaikuttaa muovin prosessoitavuuteen ja aiheuttaa pullon seinämän paksuuden vaihtelevuutta. [17, s. 18.]

6.1.5 Orientaatio

Orientaatiolla tarkoitetaan molekyylien järjestäytymistä, kun kuumaa muovimassaa venytetään tai sitä jäähdytetään. Polymeeriä voidaan orientoida yhteen tai kahteen suuntaan, jolloin molekyylit järjestäytyvät pitkittäin vetosuunnan mukaan. Tällä menetelmällä polymeerin mekaaniset ominaisuudet paranevat. Amorfiset polymeerit venytetään lasiutumislämpötilan alapuolella, kun taas kiteiset polymeerit sulamislämpötilan alapuolella. [10, s. 89.] Molekyylien orientoitumista tapahtuu pullon puhalluksen yhteydessä, jolloin preformin amorfiset ketjut

venyvät ja orientoituvat venytyssuunnan mukaisesti ja muodostuu orientaatioon perustuvaa kiteytymistä [32, s.10]. Venytyspuhallusmuovauksessa PET:n molekyylien orientaatio saavutetaan venyttämällä preformia lasiutuslämpötilan ja sulamislämpötilan välisessä lämpötilassa. Yleensä preformien esilämmityksessä lämpötila nostetaan noin 10 °C lasiutumislämpötilan yläpuolelle. Biakksiaalisen venytyksen (kahteen suuntaan tapahtuva venytys) seurauksena tapahtuu orientaatioon perustuvaa kiteytymistä sekä itse molekyylien orientoitumista. Orientaatio ja- kiteisyysaste vaikuttavat pullon mekaanisiin, optisiin ja barrieriominaisuuksiin. [11, s. 1457, 1468.]

Yuan ym. [28, s. 155] tutkivat 30 % rPET:tä ja 100 % rPET:tä sisältävien, markkinoilta saatavien, hiilihapotetuille juomille tarkoitettujen pullojen ominaisuuksia. He tutkivat lyhyen ja pitkän aikavälin muutoksia pulloissa, jotka altistuivat jatkuvalla CO₂-paineelle. Vetolujuuskokeiden mukaan 100-prosenttiset rPET-pullot olivat jäykempiä ja sitkeämpiä aksiaalisuunnassa, mutta pehmeämpiä ja heikompiä pullon renkaiden suuntaisesti verrattuna 30-prosenttisiin rPET-pulloihin. Virumiskokeen mukaan 100-prosenttiset rPET-muovipullot viruivat 50 % nopeammin. Testien tulokset kuvaavat vain testissä käytettyjen pullojen ominaisuuksia. rPET-pulloja voidaan valmistaa usealla eri tavalla, jolloin myös tuloksetkin voivat vaihdella. Viruminen on erityisesti kestopuoveissa tapahtuva palautumaton muodonmuutos, joka tapahtuu jo huoneenlämpötilassa. Muutokset tapahtuvat vedon, taivutuksen tai muun jatkuvan kuormituksen takia. [10, s. 88.] Vetolujuus taas kertoo suurimman voiman pinta-alayksikköä kohden, jonka muovi kestää murtumatta. Vetolujuuden synonyyminä käytetään myös sanaa murtolujuus. [38.]

6.1.6 PET-muovi hiutaleina, preformina ja pullona

PET-muovi muuttuu useita kertoja sen elinkaaren aikana eli kun se on hiutaleina, granulaattina, preformina ja pullona. Kierrätykseen päätyvä PET-muovi lajitellaan värin mukaan, pestään ja murskataan, minkä jälkeen saadaan kirkasta PET-hiutalletta ja se voidaan edelleen jalostaa granulaatiksi. [9, s. 42–43] PET-hiutaleita kristalloidaan lämmön avulla kiteisyysasteeseen väliltä 50–70 %, joten

PET-granulaateista tulee valkoisia. Ruiskuvalussa, eli preformien valmistuksessa, kiteet sulavat, joten sulatetuista hiutaleista tai granulaateista tulee amorfisia. Preformit jäädytetään nopeasti, jottei tapahtuisi uudelleenkiteytymistä, eli myös preformit säilyvät amorfisina. Amorfisuuden takia preformit ovat kirkkaita. Pullon puhalluksessa materiaalia venytetään ja puhalletaan muotoon, jolloin muodostuu pieniä, rasituksesta aiheutuvia kiteitä. Nämä kiteet eivät heijasta valoa, joten pullo näyttää kirkkaalta. Kiteytymisen myötä pullosta tulee vahva ja läpäisevyysominaisuudet paranevat. Pullon sivujen kiteisyysaste voi olla yli 25 %. Lopullisessa pullossa amorfisia alueita ovat pullon kaula ja pohjan keskiosa. Pullon sivut ovat orientoituneita alueita ja pullon pohjassa voi olla lämmöstä kiteytyneitä alueita. [32, s.10–11.] Usein lämmöstä aiheutunut kiteytyminen ei ole tavoiteltava ominaisuus muovipulloissa, ja preformien valmistuksessa kiteisyysaste pitäisi minimoida, jotta preformit ja niistä valmistetut pullo olisivat kirkkaita [11, s.1470].

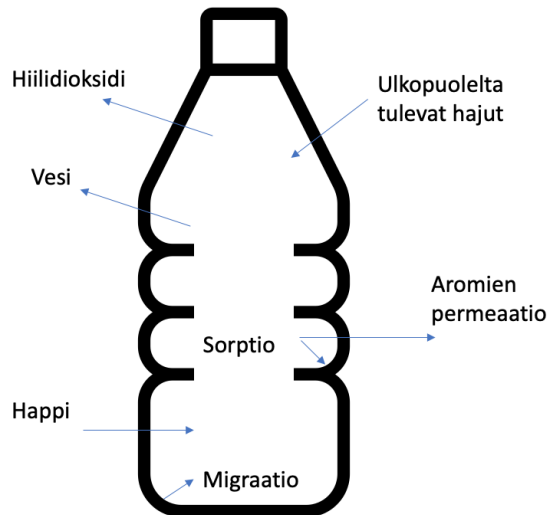
6.2 Läpäisevyys

Työssä otettiin huomioon myös läpäisevyys, sillä haluttiin selvittää, voiko läpäisevyyden muutokset aiheuttaa pullon turvotusta. Esimerkiksi, jos rPET olisi kiteisempi, voisiko tämä pienentää CO₂:n läpäisevyyttä, jolloin CO₂ turvottaisi pulloa. Alla käydään läpi PET-muovin läpäisevyyteen vaikuttavia tekijöitä. Kerätystä tiedosta ei voida kuitenkaan tehdä johtopäätöksiä, että pienempi läpäisevyys voisi aiheuttaa pullon turvotusta.

Yleisellä tasolla voidaan todeta, että muovin kierrätyskertojen noustessa muovin läpäisevyysominaisuudet muuttuvat [39, s. 39]. Muovipullo voi päästää lävitseen kaasuja, höyryjä ja nesteitä, jos siinä on selkeitä epäkohtia kuten huono saumaus, reikiä tai halkeilua. Tällöin juoman laatu heikkenee nopeasti. Aine voi liikkua kuitenkin myös hitaasti, diffundoitumalla. Diffundoituminen johtuu osapaineeroista muovipullon sisällä ja ulkopuolelta. Kaasun läpäisevyyteen vaikuttaa molekyylikoon lisäksi kaasun liukenemiskerroin. [10, s. 117–118.] PET-muovilla ja usealla muullakin muovilla typen läpäisevyys on pienempi kuin hapen ja hapen läpäisevyys on pienempi kuin hiilidioksidin [11, s. 1470; 10, s. 117–118].

Vaikka hiilidioksidi on suurin näistä kolmesta kaasumolekyyleistä, sen läpäisevyyskerroin on suurin, sillä hiilidioksidin liukenemiskerroin moniin muoveihin on suurempi kuin työllä tai hapella. Yleisesti kaasunläpäisykerroin (P) määritetään läpimenevän aineen virtauksen (tilavuus jaettuna pinta-alalla ja ajalla) sekä läpäisyä ajavan voiman (paine-ero jaettuna kalvon paksuudella) suhteena. Hapen, typen ja hiilidioksidin läpäisevyydestä ei voida kuitenkaan päätellä vesihöyryn läpäisevyyttä. [10, s. 117–118.] Molekyylikoosta johtuva läpäisevyys perustuu muovin molekyyliketjujen etäisyyksiin toisistaan. Molekyyliketjut ovat hieinan alle 1 nm:n etäisyydellä toisistaan, kun taas CO₂- ja O₂-molekyylien koot ovat noin 0,3–0,4 nm, mikä johtaa siihen, että ajan saatossa happi- ja hiilidioksidimolekyylit voivat kulkeutua pullon läpi ja näin lyhentää juoman säilyvyyttä. [32, s. 164.] PET-muovi toimii kuitenkin hyvänä CO₂-barrierina verrattuna moniin muihin muoveihin [10, s. 97; 40, s. 108].

Aineiden liikkuminen elintarvikepakkausten muoveissa voidaan jakaa läpäisyyn (permeability), migraatioon ja sorptioon. Läpäisyllä (permeaatiolla) tarkoitetaan aineen liikkumista ympäristöstä elintarvikkeeseen tai elintarvikkeesta ympäristöön. Liikkuvina aineina voivat olla happi, vesihöyry, hiilidioksidi ja muut kaasut. Migraatiossa pakkauksesta siirtyy ainetta elintarvikkeeseen ja tässä siirtyvinä aineina voivat olla monomeerit ja pakkauksen lisäaineet. Sorptiossa ainetta siirtyy elintarvikkeesta pakkaukseen. Tällaisia aineita ovat aromit, rasvat, orgaaniset hapot ja pigmentit. [10, s. 118; 39, s. 15.] Kuvassa 10 on esitetty tekijät, jotka vaikuttavat hiilihapollisen juoman laatuun.



Kuva 10 Muovipullon juomaan vaikuttavat tekijät [40, s.583].

Aine voi läpäistä kalvon kolmella eri tavalla. Pienet molekyylit voivat kulkea polymeerikalvon huokosten ja mikroriekin läpi. Toinen tapa, jolla pienet molekyylit voivat liikkua, on aktivoitu diffuusio, joka perustuu kalvon ja ympäristön tai elintarvikkeen osapaine-eroihin. Täysin kehittyneessä diffuusiosta tapahtuu sekä aktivoitunutta diffuusiota että aineen virtausta huokosten ja mikroriekin läpi. [10, s. 118–119.] Jopa 80–100 % CO₂-molekyyleistä voivat hävitä PET-pulloista läpäisevyyden ja absorptioita takia [11, s. 1469].

6.2.1 Kosteus

Joidenkin polymeerien kaasunläpäisykerroin voi olla riippuvainen kosteudesta. Polymeeri absorboi vettä, kun se tasapainottuu ympäröivän kosteuden kanssa. Kaasujen kulkeutuminen muovin läpi helpottuu, sillä aineen liukeneminen saa aikaan polymeerimatriisin turpoamisen. [10, s. 120.] Kosteus voi siis aiheuttaa pullon turpoamista [40, s.112]. Polymeerien kyky sitoa vettä riippuu niiden funktionaalisesta ryhmästä. Esimerkiksi hydroksyyli- ja amidiryhmät lisäävät polymeerin kosteutta, kun taas ester- ja syanoryhmiä sisältäviin polymeereihin kosteus ei vaikuta yhtä voimakkaasti. Näin ollen PET-muovin läpäisevyysominaisuuksiin ei juuri vaikuta ympäristön kosteus. [10, s. 117–121.] Esimerkiksi PET:n hapen läpäisevyyskerroin on 0,023 sekä 0 %:n suhteellisessa

kosteudessa että 100 %:n suhteellisessa kosteudessa, lämpötilan ollessa 20 °C [40, s.111]. Taulukossa 1 näkyy vesihöyryn läpäisevyydet eri muoveilla kahdessa eri suhteellisessa kosteudessa (RH) ja lämpötilassa. Taulukon muovit ovat LDPE eli pienitiheyksinen polyetyleni, HDPE eli suuritiheyksinen polyetyleni, PP eli polypropyleeni, PVC eli polyvinyylikloridi, PET eli polyetyleenitereftalaatti sekä PA eli polyamidi. Polyamidi 6 on yksi useista erilaisista polyamideista. Vesihöyryn läpäisy (Water vapor transmission rate eli WVTR) kertoo, kuinka paljon vettä tai vesihöyryä läpäisee materiaalin tietyssä ajassa [41].

Taulukko 1 Eri muovilajien vesihöyryn läpäisy eri lämpötiloissa ja suhteellisessa kosteudessa [40, s. 118].

Polymer (25 µm Thick)	WVTR	WVTR
	(38°C/90% RH) g/m ² *24h	(25°C/75% RH) g/m ² *24h
Low density polyethylene	12,5	4
High density polyethylene	3,7	1,45
Polypropylene (cast)	8,2	3,3
Polyvinyl chloride (rigid)	32	12
Polyethylene terephthalate	20	7
Polyamide (nylon) 6	280	80-110

Useamman eri lähteen mukaan PET-muovia pidetään kuitenkin hygroskooppisena materiaalina eli materiaalina, joka sitoo itseensä vettä [42, s. 217; 43; 44] Hygroskooppisuus on otettava huomioon esimerkiksi preformien ruiskuvalussa, jossa granulaattien on oltava tarpeeksi kuivia, jotta preformin ruiskutus onnistuu. Granulaatteja on tämän takia pidettävä kuivassa ja ne kuivataan ennen käyttöä. Jos granulaatit ovat kosteita, niiden IV-arvo laskee, mikä huonontaa preformin työstettävyyttä. [25, s. 11.] Myös preformit on säilytettävä suojassa kosteudelta ja lämmöltä. Preformit voivat vanheta ja ne absorboivat vettä. Preformien säilyvyys siis riippuu ympäristön olosuhteista, ja esimerkiksi 1 kuukauden säilyttäminen polyetyleenipusseissa on osoittautunut toimivaksi tavaksi. [32, s. 182–183.] 3, 6 ja 12 kuukautta säilytyksessä olevat preformit käyttäytyvät kaikki eri lailla. Mitä vanhempi preformi, sitä vaikeampi sitä on työstää, sillä

vanhempi preformi absorboi enemmän lämpöä ja venyy enemmän kuin kuiva preformi. [45.] Myös lopputuotteen varastoinnissa on otettava huomioon lämpötila ja kosteus. Erityisesti lämpimissä maissa varastointiolosuhteiden lämpötilat voivat nousta jopa 75 °C:seen. [32, s. 182–183.] Kattavaa tutkimusta kosteuden vaikutuksesta rPET:iin ei löytynyt.

6.2.2 Lasiutumislämpötila, kiteisyys, orientaatio, moolimassa ja tiheys

Kuten aikaisemmin todettiin, lasiutumislämpötilassa (T_g) polymeerin ominaisuudet muuttuvat merkittävästi. Lasiutumislämpötilan alapuolella muovi on kovaa, sillä amorfiset osat jäähmettyvät. Näin ollen myös muovin barrieriominaisuudet paranevat, kun polymeerimolekyylien liikkuvuus toisiinsa nähden pienenee. Lasiutumislämpötilalla ei ole lähes yhtään merkitystä pienten molekyylien kulkeutumiseen polymeerin läpi. [10, s. 88,120.]

Mitä kiteisempi polymeerikalvo on, sitä paremmat barrieriominaisuudet sillä on. Myös orientoinnilla voidaan vaikuttaa kalvon barrieriominaisuuksiin. Orientoinnissa kiteet järjestäytyvät ja asettautuvat järjestelmälliseen, vähemmän tilaa vievään asentoon, jolloin kiteisyysaste kasvaa ja aineiden pääsy kalvon läpi pienenee. [10, s. 121–122.] PET-pullon CO₂:n läpäisevyys laskee, kun kiteisyys kasvaa. Kiteisessä muodossa vapaata tilaa on vähemmän, mikä vähentää hiilidioksidin migraatiota pullosta. [11, s. 1469–1470.] Taulukossa 2 on esitetty vesihöyryn, hapen ja hiilidioksidin läpäisevyyden erot amorfisessa ja orientoituneessa PET-muovissa.

Taulukko 2 Vesihöyryn, hapen ja hiilidioksidin läpäisevyydet ei-orientoituneessa ja orientoituneessa PET-muovissa [32, s. 21].

Property	Unoriented (amorphous)	Oriented
Thickness, mm	0,36	0,36
Water vapor transmission rate $\text{g/m}^2 \times 24\text{h}$	3,4	2,3
Oxygen permeability $\text{cm}^3 \times \text{mm/m}^2 \times 24\text{h} \times \text{atm}$	2,9	2,2
Carbon dioxide permeability $\text{cm}^3 \times \text{mm/m}^2 \times 24\text{h} \times \text{atm}$	15,7	14

Pidemmillä polyymeriketjuilla läpäisevyys yleensä hieman laskee, mutta muuten moolimassalla ei ole kovin suurta merkitystä läpäisevyyteen. Kuitenkin polymeerin tiheyden kasvaessa aineiden läpäisynepeudet pienevät. [10, s.121.] PET on melko raskas muovi ja sen tiheys on noin $1,31\text{--}1,36 \text{ g/cm}^3$ [9, s. 91].

6.2.3 Lämpötila

Myös ympäristön korkea lämpötila nostaa läpäisevyyttä. Korkeat lämpötilat saavat PET-molekyylit liikkumaan, mikä helpottaa hiilidioksidin ja hapen läpäisevyyttä [32, s. 165]. Pullon sisältö voi turvota, jos tuote pullotetaan viileässä tilassa, ja tämän jälkeen se viedään kuumaan ympäristöön [46]. Useissa lähteissä käsiteltiin korkeiden tai alhaisten lämpötilojen vaikutuksia PET-muoviin, mutta tietoa pienten lämpötilaerojen vaikutuksista pullon turpoamiseen ei löytenyt.

6.2.4 Polymeerikalvon paksuus

Läpäisevyyteen vaikuttaa myös polymeerikalvon paksuus. Kaasun läpäisevyys on kääntäen verrannollinen kalvon paksuuteen. [10, s. 120.] Juomapullojen valmistajat joutuvatkin tasapainottelemaan pullon painon ja fysikaalisten ominaisuuksien kanssa, sillä pullon barrieriominaisuudet ja mekaaniset ominaisuudet heikkenevät, kun pullon painoa vähennetään [11, s. 1469]. Läpäisevyyteen

liittyvät ongelmat ovat yleisempiä pienemmillä pulloilla, sillä pinnan ja tilavuuden suhde on isompi kuin isoilla pulloilla. Eli mitä isompi pullo, sitä hitaammin hiilidioksidi läpäisee pullon. [2, s. 4; 47, s.16.]

Muovipullon läpäisevyyssominaisuuksia voidaan parantaa lisäämällä preformiin toinen kerros jotakin muuta muovia kuten etyleenivinyylialkoholia (EVOH), päällystämällä muovi läpäisevyyttä pienentävillä lisäaineilla, lisäämällä erilaisia lisäaineita preformien ruiskuvalussa, sekä kokeilemalla muita muoveja [32, s.167–175]. Tällä hetkellä on monia tutkimuksia materiaaleista, jotka vaikuttavat PET-muovin läpäisevyyteen. Nämä materiaalit voivat keventää lopputuotteen painoa ja parantaa barrieriominaisuuksia, mutta ne eivät ole kuitenkaan PET-pohjaisia, mikä aiheuttaa ongelmia kierrätyksessä. Barrierimateriaalit voivat olla sisä- tai ulkopinnalla tai näiden välissä. Barrierimateriaalien erottaminen PET-materiaalista voi olla haastavaa, ja tämän takia kierrätys monimutkaistuu. Siksi yleensä suositellaan välttämään muiden kuin PET-muovien lisäämistä PET-muovipulloihin. [13, s. 21.]

6.3 Paine

Yksi tekijöistä, joka voi vaikuttaa pullon turpoamiseen on pullon sisäinen paine, jonka takia juoman CO₂-pitoisuus on otettava huomioon [47, s. 14.] Paineen vaikutuksesta pullo voi alkaa turpoamaan, vuotamaan tai se voi jopa räjähtää. Pullo voi turvota myös, jos se pullotetaan matalassa paineessa ja tämän jälkeen viedään esimerkiksi vuoristoon, jossa paine on korkeampi. Sama ilmiö tapahtuu lentokoneessa. [46.] Yhdysvalloissa Coca-Cola-brändin juomia on jo pullotettu 100-prosenttisiin rPET-muovipulloihin. Siellä on huomattu, että rPET:n laadulla ja alkuperällä on suuri vaikutus muovipullon laatuun. Hiilihaposta johtuva paine aiheuttaa herkemmin pullon vaurioitumista, jos käytetty rPET ei vastaa odotuksia. [48.] Hiilihapollisissa juomissa, jossa sisäinen paine ylittää yhden baarin, käytetään usein terälehdien muotoista pohjaa (petaloid base). Pohjasta on monta erilaista versioita ja niiden ansiosta pullo kestää hyvin sisäistä painetta. [47, s. 9.]

6.4 Kierrätysmuovin alkuperä ja määrä

Netherlands Institute for Sustainable Packaging -instituutin sekä Top Institute Food and Nutrition -instituutin tutkimusprojektissa selvitettiin rPET:n alkuperän ja määrän vaikutusta juomateollisuuden juomapullojen laatuun. Projektissa selvitettiin muovin ainesosien liukenemista sekä rPET:n vaikutuksia pullon sameuteen, väriin sekä halkeilukestävyyteen. Projekti tehtiin vuosina 2014–2019. [49.]

Tutkimuksessa käytettiin kolmea markkinoilla olevaa rPET-muovityyppiä sekä tavallista raakaöljystä valmistettua muovia. Yksi rPET-muovilaji tuli kierrättäjältä, joka kierrättää vain panttipulloja (monokeräys) ja kaksi muuta rPET-muovia kierrättäjältä, joka hyödyntää kerättyjä ja lajiteltuja pulloja sekalaisesta pakkausjätteestä (yhteiskeräys). Tutkimukseen haluttiin parempi- ja huonompilaatuista muovia. Näistä muoveista tehtiin pullot mahdollisimman yhtenäisellä tavalla ja pulloja oli yhteensä satoja. rPET-osuudet pulloissa olivat 25 %, 50 %, 75 % sekä 100 %. Lisäksi tehtiin vain raakaöljyä sisältäviä pulloja. Tutkimuksen yleinen johtopäätös oli, että rPET:in laadulla oli suurin vaikutus materiaalin ominaisuuksiin. Huonolla laadulla oli hyvin suuret vaikutukset muovin ominaisuuksiin. Myös rPET:n suuri määrä suhteessa neitsytöljyyn heikensi materiaalin laatua. Tutkimuksen perusteella pullot, jossa oli rPET-muovia, sisälsivät enemmän kontaminoivia partikkeleja, erityisesti kun kyseessä oli yhteiskeräys. Pullon sameus korreloi näiden kontaminoivien partikkelien määrään. Myös pullon väri riippui rPET:in määrästä sekä alkuperästä. Mitä enemmän rPET:iä, sitä harmaampi ja keltaisempi pullo oli. Harmaantumiseen vaikutti vain rPET:in määrä, kun taas keltaisuuteen vaikuttivat sekä alkuperä että rPET:in määrä. Kuitenkaan keltaisuuteen ei välttämättä vaikuta vain kontaminoivat partikkelit, vaan muovin valmistajat voivat korjata keltaisuutta lisäämällä sinistä pigmenttiä. [49.]

rPET:in harmaus johtuu yleensä partikkelikontaminaatioista ja harmaus voi voimistua, jos lisätään sinisiä väriaineita kellastumisen estoon tai lisääaineita muovin lämmönkestoan. Sameus voi johtua isoista kiteistä, jotka voivat muodostua pullon puhalluksen yhteydessä. Tämä kuitenkin yleensä osataan ottaa huomioon pullojen prosessoinnissa, joten rPET-pullojen sameus johtuu yleensä

nimenomaan partikkeleista. Partikkelit ovat yleensä peräisin muista materiaaleista (paperista, metallista, lasista, orgaanisista aineista, pölystä ja hiekasta), lisäaineista ja polymeereistä (PS, PVC, PE, PP jne.), joita ei ole saatu poistettua lajittelussa ja kierrätyksessä. [50.] Keltaisuus voi johtua PVC:n, EVOH:n, barrieripullojen ja lisäaineiden lämmöstä johtuvasta degradaatiosta (materiaalin hajoamisesta), sekä SSP-menetelmästä ja käytetystä neutseellisestä PET:stä [17, s. 18].

Tutkimus myös osoitti, että pullot, joilla on suurempi rajaviskositeetti, eivät yhtä helposti vuoda tai halkeile jännityshalkeilutestissä (stress cracking). Selkeää yhteyttä rajaviskositeetin arvojen ja rPET:in määrälle tai alkuperälle ei kuitenkaan havaittu. Kaikki käytetyt muovirakeet täyttivät markkinoiden asettamat standardit IV-arvolle. Puhalletuilla pulloilla, joiden rajaviskositeetti oli suurempi kuin muilla pulloilla, jännityshalkeilun riski pieneni. Tutkimuksen tuloksia on tarkasteltava kriittisesti, sillä pullot valmistettiin pienessä mittakaavassa, joten pullojen viipymääjat eri vaiheissa olivat pidempiä kuin suurissa tuotantolaitoksissa. [49.]

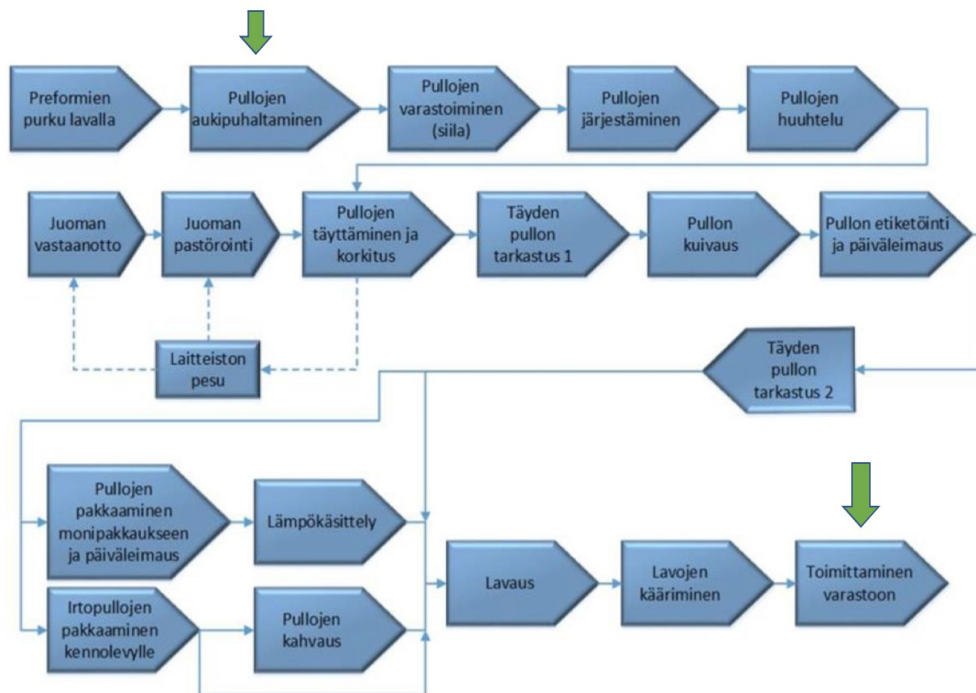
7 Materiaalit ja menetelmät

Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa tarkasteltiin 0,5 litran pullojen turpoamista. Pullot puhallettiin 450-konesarjalla, jossa puhalletaan 0,5 litran pullojen lisäksi 0,33 ja 0,4 litran pullot. 7.1 luvussa kerrotaan lyhyesti 450-konesarjan prosessikaaviosta ja 7.2 kappaleessa kerrotaan työn toteutuksesta.

7.1 Prosessikaavio

Konesarjan 450 prosessikaavio näkyy kuvassa 11, johon on merkitty kokeellisen osuuden tärkeimmät kohdat. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa preformit kaadetaan konteista preformikaukaloon ja siitä hihnoille. Hihnat kääntävät preformit oikein päin, jotta preformit voivat asettua tähtipyörälle. Tähtipyörältä preformit kulkeutuvat puhalluskoneen uuniin. Puhalluskone on työn kokeellisen osuuden tärkein vaihe, sillä siinä tapahtuu preformien esilämmitys ja pullojen puhallus. Tästä vaiheesta on selitetty tarkemmin jo luvussa 5. Puhalletut pullot

kulkeutuvat siloihin, josta pullot siirtyvät koneelle, joka kääntää pullot niin, että pullot putoavat suppiloon oikein päin. Pullot kulkeutuvat suppilosta tähtipyörälle ja siitä ilmakuljetinta pitkin täyttökoneelle. Täyttökoneessa rinseri eli huuhtelulaite huuhtelee tyhjät pullot puhtaksi, jonka jälkeen pullot kulkeutuvat täyttöreinkaalle. Pullot täytetään juomalla, lisätään hiilidioksidi ja pullot korkitetaan. Täyttökoneen lopussa pullot huuhdellaan vedellä. Seuraavaksi pullot kulkevat pinnan korkeustarkastajan ja korkituksen tarkastajan läpi, joka varmistaa, että pullo on laatukriteerien mukainen. Tämän jälkeen pullot etiketöidään ja tarkastetaan toisella tarkastajalla. Pullot ajetaan pakkaus koneelle, joka pakkaa pullot kennolevyille tai muoviseen monipakkaukseen. Pakkaukset ajetaan lavaajalle, jossa robotti asettaa pakkaukset lavalle. Tämän jälkeen lavat kulkevat varastoon. Kokeellisen osuuden pullot olivat täällä säilytyksessä. [51, s.19–21.]



Kuva 11 Prosessikaavio [52]. Nuolilla on merkitty kokeellisen osuuden tärkeimmät kohdat eli pullojen aukipuhaltaminen ja varasto.

7.2 Kokeellisen osuuden toteutus

Työn kokeellisessa osuudessa tarkasteltiin 0,5 litran virvoitusjuomapullojen turpoamista.

Työssä haluttiin selvittää seuraavat asiat:

- Onko rPET:n määrällä (50 % rPET : 50 % PET tai 100% rPET) vaikutusta turpoamiseen?
- Paljonko turpoamista tapahtuu?
- Vaikuttaako puhallusreseptin vaihto 100-prosenttisten rPET-muovipullojen turpoamiseen?
- Onko turpoamisella vaikutusta lopputuotteen laatuun?

Työssä tarkasteltiin muovipulloja, joita säilytettiin varasto-olosuhteissa ja huoneenlämmössä. Yhteensä tarkasteltiin neljää eri kombinaatiota, jotka ovat seuraavat:

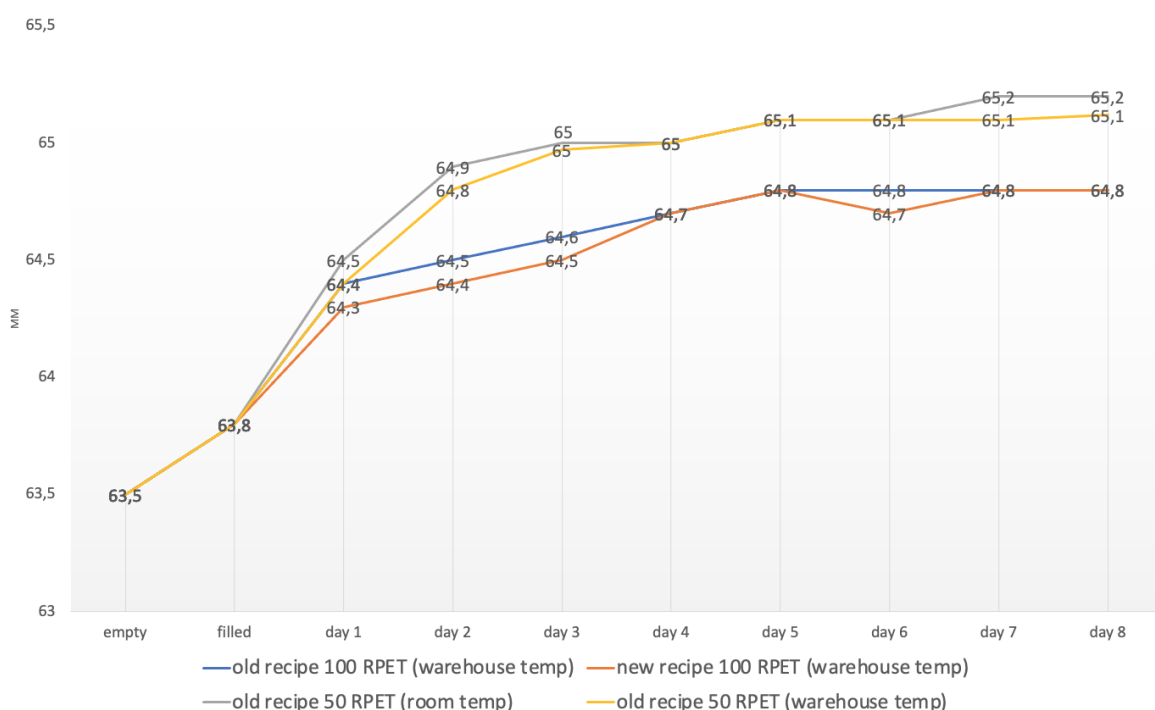
- 50 % PET : 50 % rPET-pullo, vanha puhallusresepti, huoneenlämpö, 22 °C
- 50 % PET : 50 % rPET, vanha puhallusresepti, varasto-olosuhteet, 19 °C
- 100 % rPET-pullo, vanha puhallusresepti, varasto-olosuhteet, 19 °C
- 100 % rPET-pullo, uusi puhallusresepti, varasto-olosuhteet, 19 °C

Jokaisesta yllä olevasta kombinaatiosta otettiin 24 pulloa, joista mitattiin ympärysmitta ympärysmittanauhalla pullon keskikohdasta. Sama henkilö suoritti kaikki mittaukset, jotta mittaus olisi mahdollisimman samanlainen ja mittausepävarmuus olisi pienempi. Seuranta oli kahdeksan päivää ja mittaukset tehtiin tyhjiä pulloista, juuri täytetyistä pulloista, pulloista 12 tunnin jälkeen, pulloista ensimmäisen vuorokauden jälkeen sekä 4, 5, 6, 7 ja 8 vuorokauden jälkeen. Mittauksia ei otettu 2 ja 3 vuorokauden jälkeen viikonlopun takia. Työn tuloksia käsiteltiin Microsoft Excelillä sekä Minitab-ohjelmalla.

Uudessa puhallusreseptissä preformien esilämmitykseen käytettiin vähemmän lämpöä ja puhalluspainetta kuin vanhassa reseptissä. Pullon materiaalia siirrettiin enemmän pullon keskialueeseen. Asiantuntija muokkasi reseptiä. Reseptin muutosta varten tutkittiin energiansäästömahdollisuuksia puhallusreseptissä sekä perehdyttiin tarkemmin puhallusprosessiin. Reseptin muokkaaminen paremmaksi onnistui myös rPET-preformien tummemman sävyn ansiosta.

8 Tulokset

Kuvasta 12 näkyy kaikkien neljän eri pullokombinaation kuvaajat. X-akselilla on aikajana ja Y-akselilla pullon keskikohdan ympäröimä millimetreinä. Kaikkien pullojen ympäröimä tyhjinä oli 63,5 mm ja täytettyinä 63,8 mm. Turpoamisen tiedettiin loppuvan kahdeksantena päivänä, jolloin myös seuranta loppui.



Kuva 12 Pulloista mitattujen ympäröimien keskiarvot eri päivinä. X-akselilla on aikajana, joka alkaa tyhjästä pullosta (empty), jonka jälkeen tulee täytetyt pullo (filled) ja tämän jälkeen eri päivät. Y-akselilla on ympäröimien keskiarvo millimetreinä. Sininen viiva: vanha resepti, 100 % rPET-pullot, säilytys 19 °C:ssa. Oranssi viiva: uusi resepti, 100 % rPET-pullot, säilytys 19 °C:ssa. Harmaa viiva: vanha resepti, 50 % rPET-pullot, säilytys 22 °C:ssa. Keltainen viiva: vanha resepti, 50 % rPET-pullot, säilytys 19 °C:ssa.

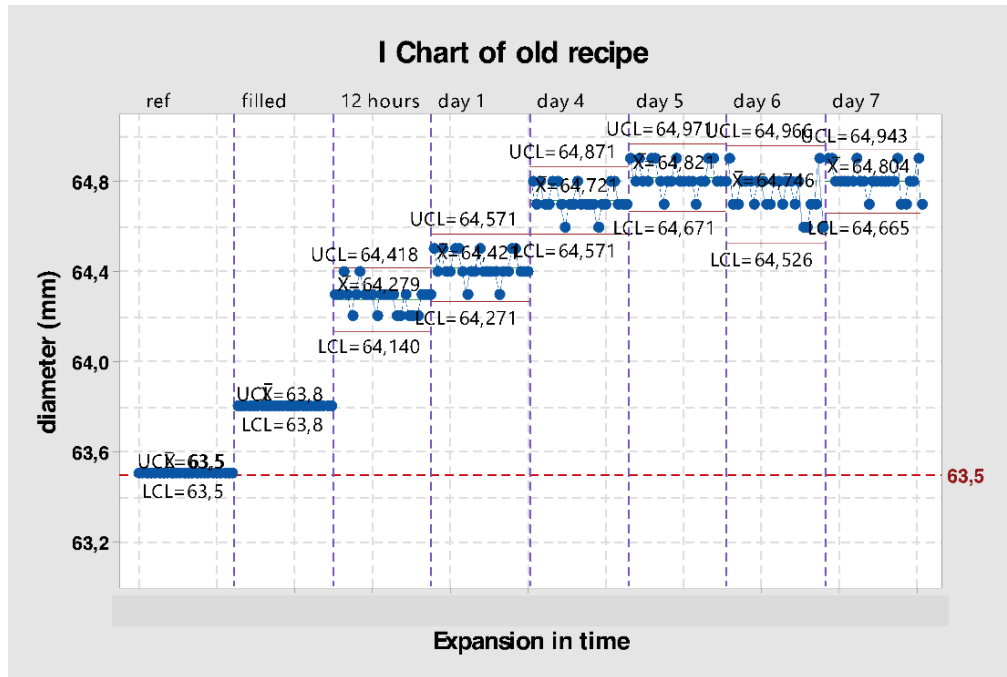
Kuvan 12 perusteella pullojen turpoaminen uudella reseptillä 100-prosenttisissa rPET-pulloissa oli hieman pienempää neljän ensimmäisen päivän aikana kuin 100-prosenttisissa rPET-pulloissa, jotka puhallettiin vanhalla reseptillä. Neljäntenä ja viidentenä päivänä molemmilla resepteillä pullojen ympärysmittojen keskiarvo oli 64,7–64,8 mm. Kuudentena päivänä uuden reseptin pullojen ympärysmittan keskiarvo näyttäisi laskevan ja sitten taas nousevan seitsemäntenä päivänä, mikä johtuu Excelissä tapahtuvasta keskiarvon pyöristyksestä. Uusi resepti ei laskenut pullon turpoamista selkeästi ja molemmilla resepteillä pullo turposivat 64,8 mm:iin asti. Lisäksi on huomioitava, että lähes kaikkina päivinä pullojen ympärysmittojen suurimmat ja pienimmät mitatut arvot olivat sekä uudella että vanhalla reseptillä samat. Mitatut arvot vaihtelivat vain 0,1 mm keskiarvosta. 0,1 mm:n vaihtelu voi johtua siis myös mittaustavasta, joka suoritettiin manuaalisesti mittanauhalla, eikä koneellisesti.

Kuvasta 12 nähdään myös, että vanhalla reseptillä puhalletut, 50-prosenttiset rPET-pullo varasto-olosuhteissa turposivat hieman enemmän kuin vanhalla reseptillä puhalletut 100-prosenttiset rPET-pullo varasto-olosuhteissa. Keskiarvot poikkesivat toisistaan kuitenkin vain 0,3–0,4 mm. Varastointilämpötila oli pulloilla sama (19 °C), joten vaihtelu voi johtua rPET:n määrästä. Siis tulosten perusteella suurempi määrä rPET:tä pulloissa vähentäisi turvotusta. Tämä on päinvastaista, kuin mitä oletettiin tapahtuvan. Kuitenkin vaihtelu tuloksissa voi johtua osittain myös mittausepävarmuudesta. Lisäksi tuloksiin saattoi vaikuttaa tekijät, joita ei otettu huomioon työssä. Tällaisia voisivat olla esimerkiksi ympäristön kosteus ja preformien ikä. Työn teoriakatsauksessa ei löydetty tekijöitä, joilla voisi perustella 100-prosenttisten rPET-pullojen vähäisemmän turvotuksen.

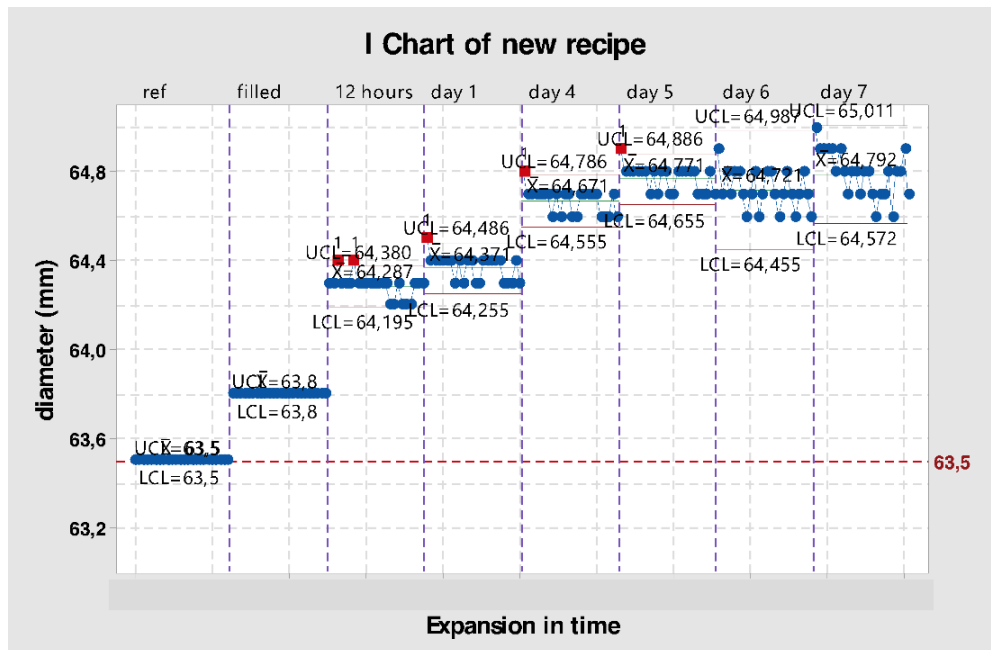
Pullojen keskiarvoissa on vielä vähemmän vaihtelua, kun verrataan 50-prosenttisiä rPET-pulloja huoneenlämmössä ja 50-prosenttisiä rPET-pulloja varasto-olosuhteissa. Keskiarvot vaihtelivat vain 0,1 mm. Tämän perusteella 3 °C:n muutoksella ei olisi vaikutusta turpoamiseen 50-prosenttisissä rPET-pulloissa. Huoneenlämmössä olleet 50-prosenttiset rPET-pullo turposivat kaikista eniten, 65,2 mm:iin asti. Tuloksista kuitenkin nähdään, että turpoamista tapahtui

maksimissaan 1,7 mm. Tämän ei huomattu aiheuttavan merkitystä lopputuotteen laadun kannalta. Laatua tarkasteli pakkaustiimi, eikä laatua koskevia tuloksia voida tässä työssä tarkastella.

Kuvasta 13 ja 14 näkyy 100-prosenttisista rPET-pulloista mitattujen ympärysmitta-arvojen hajonta. Raja-arvoina on kolme kertaa keskihajonta (3σ , jossa σ on keskihajonta). Minitab-ohjelma laskee keskihajonnan ja raja-arvot automaattisesti syötetyistä arvoista. Kuvassa 13 ja 14 arvot näkyvät kolmen desimaalin tarkkuudella Minitabin asetuksien takia. Todellisuudessa mittaukset tehtiin ja syötettiin Minitabiin yhden desimaalin tarkkuudella. Vanhalla reseptillä puhalletuissa pulloissa kaikki arvot ovat raja-arvojen sisällä. Uudessa reseptissä muutama yksittäinen pullo on 12 tunnin kohdalla ulkona raja-arvoista. Myös 1, 4 ja 5 päivän tuloksissa on yksi pullo ulkona raja-arvoista. Arvot, jotka ovat rajojen ulkopuolella, ovat vain 0,1 mm isompia tai pienempiä kuin muut samana päivänä mitatut arvot. Esimerkiksi viidentenä päivänä 23 pullosta mitattiin ympärysmitaksi 64,7 mm tai 64,8 mm. Yksi pullo oli 64,9 mm. Kuten jo yllä todettiin, 0,1 mm:n vaihtelu voi johtua mittaustavasta. Kokonaisuudessa hajonta oli pientä ja mittaukset onnistuivat hyvin.



Kuva 13 Vanhalla reseptillä puhallettujen 100-prosenttisten rPET-pullojen ympärysmittojen hajonta. X-akselilla on aikajana, jossa on tyhjät pulloista (ref), jonka jälkeen tulee täytetyt pullo ja tämän jälkeen tulokset 12 tunnin jälkeen ja eri päivinä. Y-akselilla pullojen ympärysmittojen keskiarvo millimetreinä. UCL (upper control limit) on suurempi laskettu raja-arvo ja LCL (lower control limit) on alempi laskettu raja-arvo.



Kuva 14 Uudella reseptillä puhallettujen 100-prosenttisten rPET-pullojen ympärysmittojen hajonta. X-akselilla on aikajana, joka alkaa tyhjästä pulloista (ref), jonka jälkeen tulee täytetyt pullot (filled) ja tämän jälkeen tulokset 12 tunnin jälkeen ja eri päivinä. Y-akselilla pullojen ympärysmittojen keskiarvo millimetreinä. UCL (upper control limit) on suurempi laskettu raja-arvo ja LCL (lower control limit) on alempi laskettu raja-arvo.

Kokeellisen osuuden avulla saatiin tietoa muovipullojen turpoamisesta. Kaikkiin 7.2 kappaleessa mainittuihin asioihin saatiin vastaukset.

9 Yhteenveto

Opinnäytetyön avulla saatiin tietoa virvoitusjuomapullojen turpoamisesta. Tutkittujen pullojen rPET-muovin osuudet olivat 50 % sekä 100 %. 50 % rPET-muovia sisältävissä muovipulloissa loput 50 % oli neitseellistä PET-muovia. Työssä haluttiin selvittää, kuinka paljon muovipullot turpoavat sekä onko rPET:n määrällä tai säilytysolosuhteilla vaikutusta pullojen turpoamiseen. Lisäksi tarkasteltiin kahden eri muovipullojen puhallusreseptin vaikutusta turpoamiseen 100-prosenttisesti rPET-muovista valmistetuissa pulloissa. 50-prosenttisesti rPET-muovista valmistetut pullot turposivat hieman enemmän kuin 100-prosenttisesti rPET-muovista valmistetut pullot, mikä oli päin vastaista kuin mitä oletettiin.

tapahtuvan. Työn teoriaosuudessa tehtiin laaja katsaus PET- ja rPET-muovin ominaisuuksiin, mutta löydetyn tiedon perusteella ei voida määrittää syytä, miksi 100-prosenttisesti rPET-muovista valmistetut pullot turposivat vähemmän kuin 50-prosenttisesti rPET-muovista valmistetut pullot. Puhallusreseptin vaihdolla ei ollut selkeää vaikutusta 100-prosenttisesti rPET-muovista valmistettujen pullojen turpoamiseen. 3 °C:n muutos säilytyslämpötilassa ei vaikuttanut lähes yhtään 50-prosenttisesti rPET-muovista valmistettujen pullojen turpoamiseen. Turpoamista tapahtui kaikissa pulloissa hyvin vähän, eikä sillä ollut vaikutusta muovipullojen lopulliseen laatuun. Laatua tarkasteli Sinebrychoffin pakkaustiimi, eikä tässä työssä voitu kertoa tarkemmin, mitä laatua koskevia asioita otettiin huomioon. Tutkittujen pullojen ympärysmittat vaihtelivat keskenään hyvin vähän, ja vaihtelu saattoi osittain johtua myös mittaustavasta, joka suoritettiin manuaalisesti ympärysmittanauhalla. Opinnäytetyön teoriaosuuden perusteella muovipullojen turpoaminen on vielä suppeasti tutkittu aihe. Kokeellisen osuuden perusteella virvoitusjuomapullot turpoavat pullotuksen jälkeen vain vähän ja tiettyihin muovipullon laatua koskeviin tekijöihin tämä vähäinen turpoaminen ei vaikuttanut.

Lähteet

- 1 PET Market in Europe State of Play 2022. 2022. Verkkoaineisto. Unesda. <<https://www.unesda.eu/wp-content/uploads/2022/01/PET-Market-in-Europe-State-of-Play-2022.pdf>>. 1.2022. Luettu 24.3.2022.
- 2 Tsironi, Theofania; Chatzidakis Stylianos & Stogoros Nikolaos. 2022. The future of polyethylene terephthalate bottles: Challenges and sustainability. Verkkoaineisto. Wiley Online Library. <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pts.2632>>. 3.1.2022. Luettu 24.3.2022.
- 3 Mikkola, Timo. 2020. Sinebrychoff ja Coca-Cola ottavat käyttöön 100% kierrätetystä muovista valmistetut vesipullot. Verkkoaineisto. Sinebrychoff asiakas. <<https://sinebrychoff-asiakas.fi/sinebrychoff-ja-coca-cola-ottavat-kayttoon-100-kierratetysta-muovista-valmistetut-vesipullot/>>. 8.6.2020. Luettu 25.1.2022.
- 4 Coca-Cola Finland ja Sinebrychoff ottavat käyttöön kasvipohjaista muovia sisältävät virvoitusjuomapullot ensimmäisinä Suomessa. 2013. Verkkoaineisto. Coca-Cola Suomi. <https://www.mynewsdesk.com/fi/coca_cola_finland/pressreleases/coca-cola-finland-ja-sinebrychoff-ottavat-kaeyttooehen-kasvipohjaista-muovia-sisaeltaevaet-virvoitusjuomapullot-ensimmaeisinae-suomessa-897257>. 26.8.2013. Luettu 2.2.2022.
- 5 Sinebrychoff lyhyesti. Verkkoaineisto. Sinebrychoff. <<https://www.sinebrychoff.fi/yhtio/lyhyesti/>>. Luettu 1.4.2022.
- 6 Sinebrychoff ja ympäristö 2021. Verkkoaineisto. Sinebrychoff. <<https://www.sinebrychoff.fi/vastuu/tavoitteemme/sinebrychoff-ja-ymparisto-2021/>>. Luettu 1.4.2022.
- 7 Peltola Satu. 2018. Suomalainen pullonpalautusjärjestelmä on kallis ja useita työvaiheita vaativa – katso, miten pullo kiertää ja materiaalit matkustavat edes takaisin. Verkkoaineisto. Aamulehti. <<https://www.aamulehti.fi/talous/art-2000007563016.html>>. 2.3.2018. Luettu 24.3.2022.
- 8 Pantillinen järjestelmä. Verkkoaineisto. Palpa. <https://www.palpa.fi/juomapakkausten-kierratys/pantillinen-jarjestelma/#mce_temp_url>. Luettu 24.3.2022.
- 9 Järvinen, Pasi. 2016. Muovien kierrätys ja hyötykäyttö Suomessa. Porvoo: Bookwell Oy.

- 10 Järvi-Kääriäinen, Terhen & Ollila, Margareetta. 2007. Toimiva Pakkaus. Helsinki: Hakapaino Oy.
- 11 Firas, Awaja & Dumitru, Pavel. 2005. Recycling of PET. Verkkoaineisto. Research Gate. <https://www.researchgate.net/publication/222220710_Recycling_of_PET>. 7.2005. Luettu 10.4.2022.
- 12 Plastics, the circular economy and Europe's environment. 2021. Verkkoaineisto. EEA. <<https://www.eea.europa.eu/publications/plastics-the-circular-economy-and>>. 28.1.2021. Luettu 28.3.2022.
- 13 Van Dongen, Cees; Dvorak, Robert & Kosior, Ed. 2011. Design Guide for PET Bottle Recyclability. Verkkoaineisto. EFBW & Unesda. <<https://www.yumpu.com/en/document/read/10097334/coca-cola-pet-bottle-recyclability-design-guidelines-efbw->>. 2011. Luettu 24.3.2022.
- 14 Welle, Frank. 2011. Twenty years of PET bottle to bottle recycling – An overview. Verkkoaineisto. Science direct. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344911000656>>. 8.7.2011. Luettu 24.3.2022.
- 15 Ryyppö, Johanna. 2012. R-PET pullomateriaalina. Opinnäytetyö. Lahden Ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 16 Sistonen, Hannu. 2019. Kehityspäällikkö, Oy Sinebrychoff Ab & Sinebrychoff Supply Company Oy, Kerava. Suullinen tiedonanto 4.3.2022.
- 17 Dr. E.U. Thoden van Velzen; ir. M.T. Brouwer & ir. K. Molenveld. 2015. Technical quality of rPET. Ladattava verkkoaineisto. Wageningen University & Research. <<https://www.wur.nl/en/Publication-details.htm?publicationId=publication-way-353038313036>>. 2015.
- 18 Sorting. Verkkoaineisto. Petcore Europe.<<https://www.petcore-europe.org/sorting.html>>. Luettu 10.4.2022.
- 19 PET recycle brochure. Verkkoaineisto. Indorama ventures. <<https://sustainability.indoramaventures.com/storage/content/environmental/recycling/education/pet-recycle-brochure/2018-PET-Recycle-Brochure-02-en-01.pdf>>. Luettu 10.4.2022.
- 20 Muovit. 2019. Verkkoaineisto. Ruokavirasto. <<https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/elintarvikeala/valmistus/pakkaukset-ja-muut-elintarvikekontaktimateriaalit/kysyttya-kontaktimateriaaleista/muovit/>>. 31.12.2019. Luettu 24.3.2022.

- 21 Pantilliset. Verkkoaineisto. Suomen Palautuspakkaus Oy. <<http://pantilliset.fi/perustietoa/>>. Luettu 1.2.2022.
- 22 Sinebrychoff lisää kierrätetyn muovin käyttöä Coca-Colan juomien pulloissa: nyt myös FuzeTea -pullot 100% uusiomuovia. 2021. Verkkoaineisto. Coca-Cola Suomi. <https://www.mynewsdesk.com/fi/coca_cola_finland/pressreleases/sinebrychoff-lisaaeae-kierratetyn-muovin-kaeyttoeae-coca-colan-juomien-pulloissa-nyt-myoes-fuzetea-pullot-100-percent-uusiomuovia-3093986>. 27.4.2021. Luettu 2.2.2022.
- 23 Onali, Alma. 2022. Juomajätти ajaa globaalia muovivallankumousta, ja Suomi on yksi sen ensimmäisistä areenoista – ”Tekemättä jättäminen olisi suuri bisnesriski”. Verkkoaineisto. Helsingin Sanomat. <<https://www.hs.fi/talous/art-2000008712772.html>>. 5.4.2022. Luettu 06.04.2022.
- 24 File: Injection moulding process (1).png. Verkkoaineisto. Wikimedia Commons. <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Injection_moulding_process_\(1\).png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Injection_moulding_process_(1).png)>. Luettu 14.4.2022.
- 25 Koponen, Mari. 2014. PET-pullojen puhaltaminen ja laaduntestaus. Opinäytetyö. Lahden Ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 26 File: Blow molding process.jpg. Verkkoaineisto. Wikimedia Commons. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Blow_molding_process.jpg> Luettu 14.4.2022.
- 27 Kurri, Veijo; Malén, Timo; Sandell, Risto & Virtanen, Matti. 2008. Muovitekniikan perusteet. Edita Prima Oy.
- 28 Forrest, Martin J. 2019. Recycling of Polyethylene Terephthalate. 2:nd edition. S.I: DE GRUYTER.
- 29 Lehtinen, Liisa. 2021. Kestävä pakkaus. Forssa: PunaMusta Oy.
- 30 File: Polymerketten – amorph und kristallinEN.svg. Verkkoaineisto. Wikimedia Commons. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polymerketten_-_amorph_und_kristallinEN.svg>. Luettu 14.4.2022.
- 31 Campo, E. Alfredo. 2008. Industrial polymers. Munich: Hanser.
- 32 Brandau, Ottmar. 2017. Stretch blow molding. 3rd edition. Amsterdam: Elsevier/William Andrew.

- 33 How to make good preforms and bottles in rPET, always. 01.2020. Verkkoaineisto. SIPA Solutions. <<https://www.sipasolutions.com/en/magazine/how-to-make-good-preforms-and-bottles-in-rpet-always>>. 1.2020. Luettu 17.1.2022.
- 34 Sistonen, Hannu. 2019. Kehityspäällikkö, Oy Sinebrychoff Ab & Sinebrychoff Supply Company Oy, Kerava. Suullinen tiedonanto 7.4.2022
- 35 PET & rPET Plastic. Verkkoaineisto. PinnPack. <<https://www.pinnpack.com/rpetplastic>>. Luettu 12.1.2022.
- 36 Polymers – intrinsic Viscosity Measurements for Quality Control of PET. Verkkoaineisto. Anton Paar. <<https://www.anton-paar.com/corp-en/services-support/document-finder/application-reports/polymers-intrinsic-viscosity-measurements-for-quality-control-of-pet/>>. Luettu 24.3.2022.
- 37 Moolimassajakauma. Verkkoaineisto. TEPA-termipankki. <<https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/moolimassajakauma>>. Luettu 10.4.2022.
- 38 Murto- ja myötölujuus. Verkkoaineisto. <<https://jkorpela.fi/yksikot/9.7.html>>. Luettu 10.4.2022.
- 39 Widén, Heléne. 1998. Recycled plastics for food packaging. Verkkoaineisto. <<https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:959078/FULLTEXT01.pdf>>. 1998. Luettu 20.3.2022.
- 40 Robertson, L. Gordon. 2013. Food Packaging – Principles and Practice. E-kirja. <<https://foodscience-technology.com/wp-content/uploads/2020/07/1-Food-Packaging-Principles-and-Practice-Third-Edition.pdf>>. Boca Raton, Florida : CRC Press.
- 41 Vesihöyryn läpäisy. Verkkoaineisto. Measurlabs. <<https://measurlabs.com/fi/menetelmat/vesihoyryn-lapaisy-wvtr/>>. Luettu 25.2.2022
- 42 Giles, F. Harold; Wagner, R. Joh & Mount, M. Eldridge. 2005. Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook. E-kirja. <<https://books.google.fi/books?id=kGBkwC4akrsC&printsec=frontcover&hl=fi#v=onepage&q&f=false>>. William Andrew, inc.
- 43 Eckerstorfer, Michael. Influence of humidity on PET. Verkkoaineisto. Viscotec. <https://www.viscotec.at/fileadmin/user_upload/Visconews/11/Humidity/VIS-viscoNews_11-1018-RZ-Humidity.pdf>. Luettu 10.4.2022.
- 44 Pandya, Sapan. 2016. Quality Aspects of Rigid PET for Beverage Packaging. Verkkoaineisto.

- Slideshare. <<https://www.slideshare.net/sapanpandya1/quality-aspects-of-rigid-pet-for-beverage-packaging-61679896>>. 04.05.2022. Luettu 10.4.2022.
- 45 Many of PET bottle performance problems could be caused by the pre-form storage length/conditions. 2019. Verkkoaineisto. LinkedIn, Export Sales. <<https://www.linkedin.com/pulse/many-pet-bottle-performance-problems-could-caused-preform-nguyen/>>. 25.12.2019. Luettu 10.4.2022.
- 46 McNally, Jack. 2019. Rigid Packaging Failure 101 – Bloating – Causes and Correction. Verkkoaineisto. Mindustries. <https://mindustries.com/wp-content/uploads/2019/05/M_Ind_bloating_whitepaper.pdf>. 04.2019. Luettu 10.4.2022.
- 47 Brandau, Ottmar. 2012. Bottles, Preforms and Closures: A Design Guide for PET Packaging. E-kirja. <https://books.google.fi/books?id=tBSPM8Nx85AC&printsec=copyright&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false>. 2nd edition. Waltham: William Andrew.
- 48 Jacobsen, Jessica. 2021. The Coca-Cola Co. launches 100 percent rPET bottle in various brands, markets. Verkkoaineisto. Beverage industry. <<https://www.bevindustry.com/articles/93993-the-coca-cola-co-launches-100-percent-rpet-bottle-in-various-brands-markets>>. 1.4.2021. Luettu 3.2.2022.
- 49 Summary – Recycled PET in new bottles – The effect on migration, discoloration, and bottle strength. Verkkoaineisto. <<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiQprHHmor3AhU-GrYsKHQCiAEkQFnoECAkQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.wur.nl%2Fen%2Fshow%2FRecycled-PET-in-new-bottles-1.htm&usg=AOv-Vaw0HpqFKpALTyEZM6XgD3F1->>>. Luettu 10.4.2022.
- 50 Chacon, Alvarado Fresia; Brouwer, T. Marieke & Thoden van Velzen, Ulphard Eggo. 2020. Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part 1: Optical and mechanical properties. Verkkoaineisto. Wiley Online Library. <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pts.2490>>. 12.1.2020. Luettu 10.4.2022.
- 51 Venäläinen, Antti. 2020. PET-muovipullojen hävikin seuranta pullotusprosessissa. Insinööriyö. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 52 Prosessikartta. 2022. Yrityksen sisäinen dokumentti. Oy Sinebrychoff Ab & Sinebrychoff Supply Company Oy.