

VÄRINMUUTOSTEN HALLINTA SAIRAALAPAKKAUKSISSA

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Muovitekniikan koulutusohjelma
Opinnäytetyö
Kevät 2008
Riina Antamaniemi

ALKUSANAT

Opinnäytetyö suoritettiin Nastolassa Wipak Oy:lle syyskuun 2007 ja huhtikuun 2008 välisenä aikana. Tavoitteena oli selvittää värinmuutoksien aiheuttajat sairaalapakkausissa.

Haluan kiittää kaikkia työssäni mukana olleita, erityisesti työnohjaajiani Paavo Muhosta ja Kirsti Siltasta sekä työnvalvojaani Kari Perkiötä. Lisäksi suuri kiitos kuuluu läheisilleni kannustuksesta ja avustuksesta opinnäytetyöni valmiiksi saattamisesta.

Lahdessa 9.4.2008

Riina Antamaniemi

Lahden ammattikorkeakoulu
Muovitekniikan koulutusohjelma

ANTAMANIEMI, RIINA: Värimuutosten hallinta sairaalapakkauksissa

Muovitekniikan opinnäytetyö, 37 sivua, 11 liitesivua

Kevät 2008

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää muovisten sairaalapakkauksien varastointijaksojen aikaisten värimuutosten aiheuttajat. Steriloiduissa sairaalapakkauksissa tapahtuvat värimuutosilmiöt ovat sekä erittäin harvoin että satunnaisesti tapahtuvia. Värimuutosten hallintaa edelsi värimuutokseen liittyvän teorian kartoittaminen sekä värimuutoksen simuloiminen että saatujen tuloksien tulkinta.

Työn kirjallisessa osassa on kerrottu eri kellastumistyypeistä ja niihin liittyvistä tämän kyseisen työn kannalta tärkeimmistä asioista. Lisäksi on tutkittu kellastumiseen vaikuttavia ominaisuuksia, kuten muovimateriaalit ja sterilointimenetelmät, joita tässä projektissa tutkitaan.

Työn käytännön osassa on tutkittu kellastumistyypeistä yhtä ns. pahvikellastumista, koska se on yksi yleisin värimuutoksen aiheuttaja tutkimassamme projektissa. Värimuutoksen simuloimiseen kuului värimuutokseen liittyvän teorian soveltaminen käytännössä, tutkittavien sairaalapakkauksien valmistaminen, pakkausten sterilointi sekä ns. varastointiajan kulumisen odottelu että pakkausten tutkiminen ja tulosten tulkitseminen.

Yritys on saanut projektista lisävarmuutta siihen, että sen valmistamat muovikalvolaadut eivät kellastu yksin vaan tapahtuma vaatii useiden osatekijöiden yhtä aikaiset vaikutusmekanismit jälkikellastumisreaktion aikaansaamiseksi.

Avainsanat: värimuutos, jälkikellastuminen, sairaalapakkaus, sterilointi

Lahti University of Applied Sciences
Faculty of Technology

ANTAMANIEMI, RIINA: Managing discolouring in medical packages

Bachelor's Thesis in Plastics Engineering, 37 pages, 11 appendices

Spring 2008

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to clarify what caused the discolouring of the plastic medical packages during storage periods. In the sterilized medical packages the discolouring phenomenon takes place both particularly seldom and randomly. Before managing the discolouring the phenomenon was to be studied and simulated. The results were then interpreted.

In the theoretical part, the different kinds of yellowing types are described. It also brings out the points that are most important for this whole project. Furthermore, the properties causing yellowing, such as plastic materials and sterilization methods, which were investigated in this project, are also discussed.

In the practical part, one of the yellowing types, the so called cardboard yellowing is investigated. Cardboard yellowing is one of the most common reasons for the discolouring phenomenon investigated in this project. The simulation of discolouring included applying the related theory of discolouring in practice, the manufacturing of the investigated medical packages and the sterilization of the medical packages. Then, it was necessary to wait the so called storage period to pass by and also to study the medical packages and interpret the results.

As a result of the project, the company has received further confidence that their plastic films do not cause yellowing by themselves. The yellowing phenomenon is caused by several factors affecting simultaneously.

Keywords: discolouring, yellowing, medical package, sterilization

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	WIPAK.....	2
3	VÄRINMUUTOSTEN TEORIA	3
3.1	Materiaalit	4
3.1.1	Polyamidi - PA	4
3.1.2	Polyeteeni - PE	5
3.1.3	Polypropeeni - PP	6
3.2	Polymeerien lisäaineet	7
3.2.1	Täyteaineet	8
3.2.2	Apuaineet.....	9
3.2.3	Apuaineet – adheesio- ja slip-aineet	10
3.3	Sairaalapakkauksilta vaadittavia ominaisuuksia	10
3.4	Sterilointimenetelmät.....	11
3.4.1	Kaasusterilointi	12
3.4.2	Säteilysterilointi (γ - ja β -säteily)	13
3.4.3	Höyrysterilointi eli autoklavointi.....	15
3.5	Fenolit	16
3.6	Antioksidantit	17
3.7	Kellastumistyytit.....	18
3.7.1	Polyeteenikellastuminen.....	18
3.7.2	Pahvikellastuminen	19
3.7.3	Antioksidanteista johtuva kellastuminen	20
3.7.4	Ilmakellastuminen.....	22
3.7.5	Yhteenvedo kellastumistyyteistä	23
3.8	Värimuutokset polyolefiineissä.....	24
3.9	Rakenteiden mekaaniset ominaisuudet.....	25
4	JÄLKIKELLASTUMISEN SIMULOINTI	26

4.1	Keinotekoinen pahvikellastuminen	26
4.2	Altistus UV-valolle.....	28
4.3	Tutkittavat kalvot	29
4.4	Sterilointi.....	31
4.5	Käytetyt koneet ja laitteet	31
4.6	Pahvilaadut.....	32
5	YHTEENVETO.....	32
	LÄHTEET.....	34
	LIITTEET	37

1 JOHDANTO

Muovisten sairaalapakkauksien värinmuutokset ovat Wipak Oy:llä erittäin harvoin tapahtuva ilmiö. Värinmuutostapauksia ilmenee vain noin kerran kahdessa vuodessa. Värinmuutoksen satunnaisuuden sekä aiemmin suoritettujen hajanaisten tutkimusten vuoksi värinmuutosongelmaan ei ole tänä päivänäkään saatu yksiselitteisiä ratkaisuja. Myös värinmuutosilmiö sinään on hyvin monimutkainen ja vaikeasti lähestyttävissä oleva ongelma.

Tutkittavassa projektissa värinmuutos aiheuttaa varastointijakson aikana ilmentyvää jälkikellertymistä etyleenioksidilla steriloiduille muovisille sairaalapakkauksille, jotka ovat olleet pakattuina pahvilaatikoihin varastointijakson ajan. Kellertymää ilmenee erityisesti kohdissa, joissa sairaalapakkauksen muovikalvo on ollut kosketuksissa muuhun tuotteeseen tai pahviin. Värinmuutosilmiö on hyvin satunnaisesti ilmenevä. Ilmiön on todettu vaativan tietynlaiset ympäristöolosuhteet sekä useamman vallitsevan värinmuutoksen aiheuttajakatalyytin. Yksi värinmuutoksen aiheuttaja ei ole riittävän voimakas saadakseen aikaan ilmiön. Jälkikellertymisen ilmeneminen voi kestää muutamasta viikosta useampaan kuukauteen kellastumistyyppistä ja olosuhteista riippuen.

Työn tarkoituksena on luoda yhtenäinen käsitys värinmuutosilmiöstä sekä vallitsevista kellastumistyypeistä että kellastumiseen vaikuttavista substansseista. Värinmuutosta aiheuttavia tekijöitä, jotka ovat esiteltynä teoriaosuudessa, pyritään tutkimusosuudessa tukemaan simuloimalla kellastuminen.

Työn teoriaosuus käsittelee eri kellastumistyyppisiä sekä niihin liittyviä huomioitavia asioita että materiaaleja, joissa värinmuutosta on havaittu. Lisäksi teoriaosuus käsittelee sairaalapakkauksilta vaadittavia sekä steriloinnin vaativia ominaisuuksia. Työn tutkimusosuudessa simuloitiin jälkikellastuminen, jossa tutkittiin simuloimalla yhtä yleisintä kellastumistyyppiä, pahvikellastumista. Lisäksi tutkimme UV-valon vaikutuksia asiakkaalta saatuihin jälkikellastuneisiin näytetuotteisiin.

2 WIPAK

Wihuri konserni on yksi suurimmista perheyrittäjästä Suomessa sekä johtavista Suomen kansainvälisistä yrityksistä, joka jakaantuu neljään vahvaan osastoon usealla liike-elämän segmentillä. Wihuri Oy Aarnio on tukkukaupan pitkäikäisiä harjoittajia Suomessa. Tekninen Kauppa käsittää lukuisia työkoneita, trukkeja sekä työkaluja tarjoavia liikkeitä. Erityistoimialat tarjoavat lentopalveluja sekä vapaa-ajan vesillä liikkumisvälineitä. Wihurin kansainvälinen toimiala on pakkausteollisuus. Wihuri konsernin pakkausosastoon kuuluvat Wipak Euroopassa ja sen sisaryhtiö Winpak Pohjois-Amerikassa. Ne ovat erikoispakkausmateriaalien sekä elintarvike-, terveydenhuolto- ja sairaalatarviketeollisuuden pakkausmateriaalien ja -ratkaisujen valmistajia. Wipak ja Winpak konserneilla on yli 20:n tuotantolaitosta kahdessa maanosassa sekä lisäksi myyntikonttoreita Aasiassa, Australiassa ja Etelä-Amerikassa. Wipak käsittää kuusi tuotantolaitosta ja lukuisia myyntikonttoreita Euroopassa ja Kaukoidässä. Vuonna 2005 Wihuri-konsernin liikevaihto kokonaisuudessa oli noin 1,5 miljardia euroa ja yrityksessä työskenteli 4 600 työntekijää. (Wipak 2003.)

Nastolan tuotantoyksikkö Wipak Oy perustettiin vuonna 1950 ja vuonna 1967 se yhdistyi Wihuri-konsernin kanssa. Nastolan tuotantoyksikössä valmistetaan muovikalvoa sekä elintarvike- että lääketieteellisen ja tekniikan alan sovelluksiin. Wipak Oy työllistää 450 henkilöä. Wipak Oy on suurin lääketieteellisten pakkauksien valmistajayksikkö. Yritys lukeutuu myös niiden harvojen pakkausteollisuuden yritysten joukkoon, joilla on käytössä neljä sertifioitua toimintajärjestelmää: ISO 9001:2000 (Laatu), DS 3027 / HACCP (Hygienia), ISO 14001 (Ympäristö) ja OHSAS 18001 (Työterveys ja Turvallisuus). Wipak on monikerroskalvoteknologian johtava osaaja sekä pakkausteknologian jatkuva kehittäjä. (Wipak 2003.)

3 VÄRINMUUTOSTEN TEORIA

Polymeerien värinmuutosongelmaa pidetään yleisesti kaupallisten polymeerien ongelmana. Värinmuutos polymeereissä ilmenee yleisesti kellastumisena, mutta myös vaaleanpunaiset ja harmaat värinmuutokset ovat mahdollisia. Opinnäytetyössäni tutkittava värinmuutosongelma on jälkikellastuminen. Yleisimpiä kellastumisen tyyppejä ovat mm. terminen, valokemiallinen sekä radiolyysikellastuminen. Joitain yleisiä tekijöitä, joista värinmuutos polymeereissä voi saada alkunsa, ovat mm. valo, lämpö, kosteus, pH äärimmäisyydet, epäpuhtaudet ja muut saasteet sekä typpioksidi. Värinmuutoksen intensiteetti voidaan halutessa ja mahdollisuuksien mukaisesti tutkia spektrofotometrillä tai värimittarilla. (Peltonen 2007.)

Alla on listattuna joitain yksinkertaisia ja värinmuutoksen kannalta oleellisia käytäntöön perustuvia tietoja muovikalvojen kellastumisilmiöstä:

1. Polymeerit eivät suoranaisesti osallistu kellastumisreaktioon.
2. Vallitsevat ilmasto-olosuhteet, kuten lämpö ja kosteus kiihdyttävät värinmuutosreaktiota.
3. Jäännösmetallikatalyytti tai saasteet voivat olla reaktion aiheuttajina.
4. Ilmassa olevat saasteet voivat reagoida fenolien tai metallijäänteiden kanssa aiheuttaen keltaisen tai punaisen värin kehittymisen.
5. Kellastuminen katoaa yleensä auringon valossa tai UV-lampun alla, jos värinmuutoksen syy aiheutuu fenoliyhdisteistä. (Muhonen 2007.)

3.1 Materiaalit

Opinnäytetyöni käytännön simulointiosuudessa tutkittavia kalvomateriaaleja ovat polyamidista, polyeteenistä ja polypropeenista muodostetut erilaiset monikerroskalvot. Kahdesta viimeiseksi mainitusta muovimateriaalista, polyeteenistä ja polypropeenista käytetään yleisnimitystä polyolefiinit. Seuraavissa kappaleissa materiaaleihin tutustutaan yleisellä tasolla.

3.1.1 Polyamidi - PA

Polyamidissa monomeerit ovat yhdistyneet amidisidoksin. Polyamideilla tarkoitetaan yleensä vain keinotekoisia polymeerejä, vaikka luonnon proteiinejakin voidaan pitää polyamideina (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2007d). Polyamideista tunnetuin on 1930-luvulla kehitetty ja tuotenimellä ”nylon” markkinoitava materiaali. Polyamidien valmistuksessa käytetään kahta lähtöainetta, joista toinen on kaksi amiiniryhmää sisältävä yhdiste ja toinen dikarboksyylihappo. Myös yhtä lähtöainetta voidaan käyttää. Tällaisia ovat sekä amiini- että karboksyyliryhmän sisältävät yhdisteet tai rengasmaiset amidit eli laktaamit. Eri molekyyliin kuuluvien amiini- ja karboksyyliryhmien reagoiessa keskenään syntyy amidiryhmä, jotka liittävät lähtöaineyksiköt polymeeriksi. Polyamideja valmistetaan laajalti eri laatuina, kuten PA6-, PA66-, PA12-, PA11-laatuina sekä aromaattisina polyamideina, jotka polymeroidaan aromaattisista diamiineista ja hapoista. Ne ovat yleensä amorfisia. Aromaattiset polyamidit ovat erittäin kirkkaita ja niiden barrieromaisuudet ovat PA6:ta paremmat. Polyamidit ovat osakiteisiä ja ne luetaan kuuluviksi teknisiin muoveihin. Polyamidit ovatkin eniten käytettyjä teknisiä muoveja. Yleistäen polyamidit ovat kovia, jäykkiä, kimmoisia ja iskunkestäviä materiaaleja. Niillä on laaja käyttölämpötila-alue (laadusta riippuen $-50/-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $+135/+150\text{ }^{\circ}\text{C}$) sekä korkea sulamispiste. Lisäksi polyamideilla on erinomaiset kitkaominaisuudet: kitkakerroin terästä vasten on 0,25 - 0,35. Polyamidit ovat herkästi koste-

utta imeviä, minkä johdosta ne turpoavat. Tämä on polyamidin käyttöä rajoittava ominaisuus, toisaalta kosteuden imeytyminen parantaa entisestään aineen iskusitkeyttä. Polyamidit ovat värittömiä tai kellertäviä ja sitkeitä aineita. Polyamidien erityisominaisuus on suhtautuminen lämpötilan nousuun, sillä ne pysyvät sitkeinä ja lujina lähellä sulamispistettä. Tämä johtuu suurelta osalta vetysidoksista, jotka esiintyvät polymeeriketjujen välillä. Polyamidin sterilointimenetelmiä ovat sekä etyleenioksidi- että höyrysterilointi. Joitain modifioituja polyamidilaatuja voidaan steriloida säteilyllä. (Seppälä 2005, 211-216.)

3.1.2 Polyeteeni - PE

Polyeteeni on rakenteeltaan suoraketjuista, mutta se voi sisältää eripituisia haaroja riippuen valmistusmenetelmästä. Polyeteeniä valmistetaan polymeroimalla eteeniä. Eteenin polymerisaatioreaktiossa monomeerin kaksoissidokset hajoavat ja näin muodostuu uusia yksinkertaisia kovalenttisia sidoksia hiiliatomien välille, jolloin syntyy makromolekyylit (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2007e).

Polyeteenien jaottelu tapahtuu tiheyksien perusteella.

PE-LD (Pienitiheksinen)

PE-LLD (Lineaarinen pienitiheksinen)

PE-MD (Keskitiheksinen)

PE-HD (Suuritiheksinen)

PE-HMW (Suurimolekyylinen)

PE-X (Ristisilloitettu)

Polyeteeni on osakiteinen muovimateriaali. Ominaispiirteeltään se on pinnaltaan vahamaista ja kemiallisesti reagoimatonta muovia. Huoneenlämpötilassa polyeteeni ei liukene mihinkään tunnettuun liuottimeen. Polyeteeni kestää huonosti

lämpöä, se pehmenee jo +40 °C:ssa, lisäksi se on herkkä UV-säteilylle – erityisesti ilman UV-stabilisaattoreita. Polyeteeni on yksi yksinkertaisimmista ja halvimmista polymeereistä. Polyeteeni on myös käytetyin muovi ympäri maailmaa. (Seppälä 2005, 165-176.)

Ensimmäisenä polyeteeniä syntetisoinut henkilö oli saksalainen kemisti Hans von Pechmann, joka valmisti sitä sattumalta vuonna 1898. Eric Fawcetti ja Reginald Gibson kehittivät teollisen polyeteenin syntetisoinnin (jälleen vahingossa) vuonna 1933 ICI Chemicalsin laboratoriossa. Michael Perrin, ICI Chemicalsin tutkija hänkin, kehitti vuonna 1935 tätä vahinkoreaktiota eteenpäin ja polyeteenin teollinen tuotanto kykeni alkamaan vuonna 1939. (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2007e.)

3.1.3 Polypropeeni - PP

Polypropeeni on termoplastinen polymeeri (kestomuovi), jonka käyttökohteet ovat lukuisat. Polypropeenit ovat eräs eniten käytetty teknisten polymeerien ryhmä.

Propeenit syntyvät öljynjalostuksen sivutuotteena ja eteenin valmistuksessa rinnakkais- ja kaasu- ja kaasufaasimenetelmillä. Propeenin polymerointiprosessit muistuttavat läheisesti eteenin polymerointeja Ziegler-Natta -katalyyteillä. Saostusmenetelmä on yleisimmin käytetty, mutta on kehitetty myös joitain liuos- ja kaasufaasimenetelmiä. Polymeroinnissa voi muodostua katalyytin mukaan päätuotteeksi kolmea eri polymeerin avaruusrakennetta eli isotaktinen, ataktinen tai syndiotaktinen rakennemuoto. (Seppälä 2005, 176-178.)

Polypropeeni on myös erittäin vastustuskykyinen liuottimille, emäksille ja hapoil- le. Polypropeenin kiteisyysaste vaihtelee 40 - 60 % välillä, mutta sen kiteisyys voidaan saada usein 70 %:iin lämpökäsittelyllä 150 °C:ssa. Kiteisyysaste riippuu lähinnä isotaktisen polymeerin määrästä, myös molekyylien suuruus vaikuttaa kiteisyyteen - molekyylien kasvaessa kiteytymien kasvaa. Polypropeenin sulamispiste on 160 °C, joten polypropeenista valmistetut tuotteet kestävät käytössä hyvin

lämpöä - hieman paremmin kuin polyeteenin. Polypropeeni pehmenee 55 - 68 °C:ssa. Polypropeenin voidaan sanoa olevan monilta ominaisuuksiltaan hieman polyeteeniä parempi ja lähes yhtä edullinen osakiteinen muovi. Polypropeeni on läpikuultava materiaali, josta uusia entistä kirkkaampia laatuja tulee markkinoille. (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2007f.) (Seppälä 2005, 176-178.)

Polypropeeni keksittiin 1950-luvun alkupuolella Giulio Nattan innoittamana (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2007f).

3.2 Polymeerien lisäaineet

Teollisuuden polymeerit sisältävät poikkeuksetta erilaisia lisäaineita - joitain harvoja tapauksia lukuun ottamatta. Polymeereihin sekoitettavia lisäaineita ovat täyte-, lujite- ja apuaineet, jotka helpottavat valmistusprosessia ja lisäävät niiden käyttöikää sekä antavat niille haluttuja ominaisuuksia. Selkeää rajaa puhuttaessa lisä- tai apuaineista on lähes mahdotonta vetää.

Lisäaineita ovat mm.

- stabilisaattorit eli vanhenemisenestoaineet, joihin kuuluvat lämpövanhenemisenestoaineet, hapettumisenestoaineet (antioksidantit) ja UV -stabilisaattorit
- pehmittimet, jotka lisäävät polymeerin venyvyyttä ja muovattavuutta
- liukuaineet, jotka parantavat muovimassan muovattavuutta valmistusprosessin aikana
- antistaattiset aineet
- palonestoaineet
- värit ja pigmentit
- täyteaineet. (Seppälä 2005, 118-127.)

Edellä luetelluista lisäaineista kaikki muut paitsi täyteaineet kuuluvat apuaineiden ryhmään, joista kerron erikseen kohdassa 1.5.4 Apuaineet.

3.2.1 Täyteaineet

Täyteaineiden käyttö on lisääntynyt viime aikoina. Täyteaineiden käytön kasvua ovat aiheuttaneet mm. polymeerien raaka-aineiden hinnan nousu, täyteaineiden valikoiman laajeneminen, valmistusprosessien kehittyminen sekä ympäristön että yhteiskunnan asettamat vaatimukset ja asetukset. Lisäksi täyteaineiden käytöllä saavutetaan useimmissa tapauksissa myös parempia polymeerien mekaanisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Mutta silti pääasiallinen syy täyteaineiden käytölle löytyy tilavuuden kasvattamisesta ja kustannusten pienentämisestä. Lisäksi täyteaine nopeuttaa valmistusprosessia sekä pienentää hävikkiä. Jäykkyys, kovuus, paino ja viskositeetti ovat yleisimpiä ominaisuuksia, joihin täyteaineilla voidaan vaikuttaa. Markkinoilla olevista lukuista täyteaineista merkittävimpiä epäorgaanisia täyteaineita ovat esim. talkki, kaoliini, piidioksidi (silika), kalsiumkarbonaatti, alumiini- ja magnesiumhydroksidi, bariumsulfaatti, titaanidioksidi, sinkkidioksidi, hiili (nokimusta) ja grafiitti. Orgaanisiin täyteaineisiin kuuluvat mm. selluloosa, puujauho, sahajauho, paperi, ligniini, korkkijauho ja pähkinänkuorijauho.

Täyteaine koostuu erillisistä partikkeleista, joiden peruspartikkelimuotoja ovat pallo, kuutio, lohcare, hiutale ja kuitu ja joiden koko voi vaihdella mikrometrin kymmenesosista muutamiin millimetreihin. Ideaalisin partikkelimuoto on pallo ja tavanomaisten täyteaineiden partikkelikoko on kymmenien mikrometrien luokkaa. (Seppälä 2005, 123-124.) (Kurri, Malén, Sandell & Virtanen 2002, 27-31.)

3.2.2 Apuaineet

Apuaineet nimensä mukaisesti avustavat polymeerien prosessoinnissa. Yleisesti voidaan sanoa apuaineiden koostuvan antioksidanteista sekä erilaisista stabilisattoreista, joista yleisimpiä ovat bentsofenolit, triatsolit ja fosfaatit. Apuaineita käytetään hyvin pieninä määrinä – promilleista muutamiin painoprosentteihin.

Seuraavaksi on eriteltyä muutamia yleisimpiä apuaineita

- Antistaatit – Purkavat muovien pintaan syntyneet varaukset. Käytetään mm. metallipulvereita.
- Nukleoointiaineet – Lisäävät osakiteisten muovien kiteisyyttä sekä nopeuttavat jäähmettymistä, mutta samalla muovin haurastuttaminen mahdollistuu. Käytetään mm. talkkia ja alumiinistearaattia.
- Ristisilloitusaineet – Voidaan tehdä esim. polyeteenille (PE-HD), ristisilloitus lisää muovin lämmönkestoa ja jäykistää sekä lujittaa muovia. Käytetään silaania ja peroksideja.
- Tartunta-aineet – Polyisobuteenia käytetään kiristekalvoille parantamaan kalvojen tarttuvuutta toisiinsa.
- Iskusitkeyden parantajat (modifiointi) – Hauraiden muovien, nimenomaan amorfisten muovien sitkeyttä lisätään modifioimalla eli seostamalla butadieenikumihiuksia.
- Palonestoaineet – Hidastavat muovin palamista kuluttamalla happetai muodostamalla vettä, sisältävät yleensä halogeenejä, typpeä tai fosforia sekä lisäksi käytetään alumiini- ja magnesiumhydroksideja.
- Slip-aineet – keskitytään tarkemmin seuraavassa kohdassa.
- Antiblock-aineet – Epäorgaanisia yhdisteitä, kuten piidioksidia käytämällä muovikalvon pinta karhentuu.

- Bakteerien kasvun estoaineet – Nimen mukaisesti käytöllä estetään bakteerien kasvu muovin pinnalla. (Kurri ym. 2002, 27-31.)

3.2.3 Apuaineet – adheesio- ja slip-aineet

Adheesio tarkoittaa tarttumista eli toisiaan koskettavien kappaleiden kykyä tarttua toisiinsa. Adheesio-aineilla pienennetään esim. muovikalvojen kykyä tarttua toisiinsa. (Kurri ym. 2002, 27-31.)

Slip-aineet eli liukuaineet, joilla aikaan saadaan antiseal-ominaisuus. Slip-aineet ovat voitelevia rasvahappoamideja, joiden käyttö kohdistuu varsinkin kalvojen kitkan minimoimiseksi. Slip-aineiden käytön haittavaikutuksena on painovärien ja liimojen tarttuvuuden huononeminen. (Kurri ym. 2002, 27-31.)

3.3 Sairaalapakkauksilta vaadittavia ominaisuuksia

Steriloinnin onnistumista kontrolloidaan sairaalapakkauksissa olevilla indikaattoreilla eli steriiliyden osoittimilla. Jokaisessa steriilipakkauksessa on indikaattori, jonka pysyvä värinmuutos on todiste sterilointikäsitellyn onnistumisesta. Indikaattorien värit vaihtelevat sterilointitavasta riippuen.

Esimerkkejä indikaattorien värinmuutoksista. Alkuperältään sininen indikaattori muuttuu ruskeaksi höyrysteriloinnissa. Kun taas vaaleanpunainen indikaattori muuttuu keltaiseksi kaasusteriloinnissa käytettäessä etyleenioksidia mikrobisidiseinä kaasuna. Alkuperältään keltainen indikaattori muuttuu siniseksi plasmasteriloinnissa.

Sairaalapakkauksen käyttäjän tehtävänä on tarkistaa pakkauksien steriiliys aina ennen pakkauksen käyttöön ottoa. Tarkastettavia asioita ovat, että pakkaus on kuiva ja ehjä sekä viimeisen käyttöpäivän voimassaolon lisäksi indikaattorin värin on oltava asian mukainen. On myös huolehdittava sairaalapakkauksien oikeanlaisesta säilytyksestä.

Sairaalapakkauksen avaamisessa on huomioitavaa mm. pakkauksen avaaminen on suoritettava niin, että sisältö säilyy steriilinä. Lisäksi on huomioitava, että pesytyin ja desinfioiduin käsin avataan sairaalapakkaus niin, että pakkauksen reunat pysyvät ehjinä – paperin kuitujakaan ei saisi irrota pakkauksesta. (Kulmala, Tauriainen & Virri-Hanhijärvi 2001.)



KUVIO 1. Sairaalapakkauksen avaaminen. (Kulmala ym. 2001.)

3.4 Sterilointimenetelmät

Sterilointi voidaan toteuttaa vesihöyryllä, etyleenioksidikaasulla, beetasäteilyllä, gammasäteilyllä tai matalan lämpötilan sterilointimenetelmiä käyttäen. Matalan lämpötilan menetelmiä ovat mm. plasmakaasusterilointi sekä sterilointi peroksi-

dilla, otsonilla tai glutaraldehydillä. Sterilointi vahingoittaa kuitenkin usein muovituotteen pintaa ja aikaansaa siinä kemiallisia ja fysikaalisia reaktioita ja muutoksia. (Arra & Järvelä 2002.)

Autoklaavi on laite, jota käytetään sterilointiin. Autoklaavit voidaan jaotella väliaineen mukaan kolmeen ryhmään:

- höyryautoklaavi
- kaasautoklaavi
- plasma-autoklaavi. (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2007a.)

3.4.1 Kaasusterilointi

Kaasusterilointi soveltuu lämpöherkkien materiaalien käsittelyyn, sillä sen aiheuttama lämmön nousu on varsin pieni steriloitavassa materiaalissa. Väliaineena käytetään jotakin mikrobeja tappavaa eli mikrobisidista kaasua, yleisesti käytetään formaldehydiä ja etyleenioksidia sekä vetyperoksidia. Opinnäytetyössäni keskitytään pelkästään kaasusterilointiin, jossa käytettävänä mikrobisidisena kaasuna on etyleenioksidi, koska tutkittava jälkikellastumisilmiö on tapahtunut vain etyleenioksidisteriloinnin yhteydessä.

Kaasautoklaavin sterilointiteho perustuu käytettyjen kaasujen mikrobeja tuhoaviin ominaisuuksiin. Kaasusteriloinnin käyttölämpötila on huomattavasti pienempi verrattuna muihin sterilointimenetelmiin. Esimerkiksi etyleenioksidisteriloinnin sterilointilämpötila-alue on noin 40–45 °C. Etyleenioksidisterilointia käytetään mm. kuumuudelle aroille tuotteille, kuten kertakäyttöiset muovituotteet, sairaaloiden sidetarpeet ja terveystiteet. Kaasusteriloinnissa käytettävä kaasu kulkeutuu paperipuolen lävitse steriloitavaan tuotteeseen ja tuhoaa tuotteesta elolliset mikrobit. Tuote säilyy steriilinä paperi-laminaattipussissa avaamiseen/validoitumiseen asti. (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2007a.)

Kaasusterilointi etyleenioksidilla on edelleen yleisimmin käytetty sterilointimenetelmä sairaalateollisuudessa. Edellä mainittu matalampi sterilointilämpötila sallii laajemmat käyttökohteet, josta menetelmän yleisyyskin johtuu. Uusin kaasusterilointimenetelmä on ns. plasmasterilointi, jossa lämpötila on matala. Tässä menetelmässä tuuletusta ei tarvita.

3.4.2 Säteilysterilointi (γ - ja β -säteily)

Säteilysterilointi tarjosi aikoinaan oivallisen vaihtoehdon perinteisten sterilointimenetelmien rinnalle. Lämpöön perustuvien sterilointimenetelmien käyttöä rajoitti useiden materiaalien herkkyys lämmölle sekä lisäksi höyrysteriloinnissa kosteusherakkyys. Lisäksi kaasusterilointiin liittyi jäämä- ja työturvallisuusongelmia sekä ongelmallinen sterilointitehon kontrolloitavuus. Myös suodatuksen suhteen oli teknisiä ongelmia. Säteilysterilointia käytetään eräiden lääkeaineiden, pakkausmateriaalien, injektioruiskujen ja sidetarvikkeiden sterilointiin. Lisäksi säteilysterilointia voidaan hyödyntää kumista ja muovista (paitsi polyvinyylikloridista) valmistettujen pakkauksien steriloinnissa.

Gammasäteilyn ja kiihdytettyjen elektronien eli β -säteilyn mikrobeja inaktivoivan vaikutuksen on todettu käytännössä samaksi käytettäessä samaa annosta. Gammasäteily on luonteeltaan sähkömagneettista aaltoliikettä, sen aallonpituus on noin 0,001 nm. Gammasäteilyn lähteinä voivat toimia radioaktiiviset isotoopit, varsinkin Co^{60} (koboltti-isotooppi) ja Ce^{137} (kesiumisotooppi). Ionisoivaa säteilyä saadaan syntymään kiihdyttämällä mekaanisesti elektroneja elektronikihdyttimessä. Säteilysterilointiin käytettävä gammasäteily saadaan yleensä radioaktiivisesta Co^{60} -isotoopista, jonka puoliintumisaika on 5,26 vuotta.

Säteilysterilointi on monessa suhteessa edullinen sterilointimenetelmä, koska säteilyllä on alhainen kemiallinen reaktiivisuus ja käsiteltäviin materiaaleihin pidätyvät säteilyjäänteet ovat alhaisia ja helposti määritettävissä. Gammasäteilytys on luotettava sterilointimenetelmä säteilyn hyvän tunkeutumiskyvynsä vuoksi. Tämä

aiheuttaa sen, että steriloitavan tuotteen kaikki osat altistuvat säteilylle. Gammasterilointi suoritetaan huoneenlämmössä, joten mahdollinen lämpölabiilius ei aiheuta ongelmia. Gammasteriloinnin yksi tärkeimmistä eduista on mahdollisuus valita monentyyppisiä pakkauksia ja pakkausmateriaaleja - lasi, alumiinifolio ja useat muovilaadut soveltuvat gammasterilointiin. Gammasterilointi suoritetaan yleensä lopullisissa suljetuissa pakkauksissa. Näin tuotteiden kontaminoitumisvaara steriloinnin jälkeen on minimaalinen.

TAULUKKO 1. Eräiden muovien säteilynkesto

Materiaali	Säteilyn kesto (2,5 Mrad)
Akrylinitriili-butadieenistyreeni (ABS)	Hyvä
Polyamidit	melko hyvä
Polyeteeni	erittäin hyvä
Polypropeeni	huono (eräät modifioidut laadut soveltuvat)
Polyvinyylikloridi (PVC)	melko hyvä (värinmuutos, HCl:n vapautuminen)
Polytetrafluorieteeni (PTFE)	erittäin huono
Polystyreeni	erittäin hyvä

Säteilysterilointi, sekä gamma- että beta-säteily on tänä päivänäkin käytetty sterilointimenetelmä. Sekä gamma- että beta-säteily sopivat vaarattomasti tietyille polymeereille. (Lappalainen 2001.)

3.4.3 Höyrysterilointi eli autoklavointi

Höyryautoklaavin toiminta perustuu korkeaan lämpötilaan, riittävään käsittelyaikaan ja ylipaineeseen sekä kylläiseen vesihöyryyn. Sen toimintaperiaate mukailee painekattilan toimintaperiaatetta, joten höyrysterilointi voidaankin toteuttaa käyttäen joko autoklaavia tai painekattilaa. Autoklavoinnissa steriloitavat tuotteet kuumennetaan ylipaineessa kyllästetyssä vesihöyryssä. Höyrysteriloinnin mikrobien tappovaikutus perustuu lämpötilaan ja aikaan. Höyryautoklaavi soveltuu kaikille kuumennusta kestäville materiaaleille, kuten lasille, kumille ja metalleille sekä myös nesteille. Nykyään myös yhä useammat muovit kestävät autoklavoinnin.

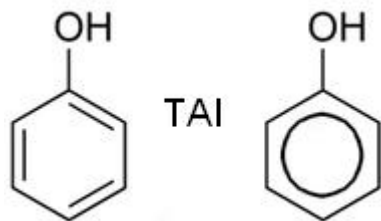
Tavallisessa höyrysterilointikäsittelyssä steriloitavaa tuotetta kuumennetaan 121 °C:n lämpötilassa 15-20 minuutin ajan. Lisäksi käytetään ylipainetta, joka on yhden ilmakehän eli 101 kPa:n (1 bar) suuruinen sekä kylläistä vesihöyryä. Yleisesti käytetään myös korkeampaa 134 °C:n lämpötilaa ja 3 bar:n painetta. Tästä johtuen käsittelyaika vastaavasti lyhenee vain 3,5–8 min. Edellä mainittua korkeamman lämpötilan menetelmää ei voida soveltaa herkimmille steriloitaville tuotteille, kuten kumia sisältäville osille. Autoklaavissa vesihöyryyn on täytettävä koko sterilointiastian sisätilan. Höyryautoklaavia pidetään tehokkaimpana sterilointimenetelmänä. Sen sterilointiteho johtuu lämmön tehokkaasta siirtymisestä.

Höyrysterilointi vaatii korkeamman sterilointilämpötilan kuin mikään muu sterilointimenetelmä ja siksi se ei sovellu kaikkien muoviraaka-aineiden käyttökohdeksi. Muovin täytyy kestää korkeampaa kuin 134 °C:sta. (Hämeen ammattikorkeakoulu – HAMK.)

3.5 Fenolit

Yleisesti voidaan todeta fenoliyhdisteiden olevan eräs jälkikellastumisen primääriaiheuttaja. Fenoli, fenyylialkoholi, karbolihappo, hydroksibentseeni on orgaaninen yhdiste, C_6H_5OH , jossa hydroksyyli-ryhmä (-OH) on liittyneenä suoraan bentseenirenkaaseen. Puhdas fenoli imee vettä ilmasta ja liukenee siihen. Fenoli liukenee osittain veteen sekä hyvin etanoliin, asetoniin ja eetteriin. Fenolit ovat heikkoja happeja. Bentseenirenkaan läheisyys vahvistaa OH -ryhmän polaarisuutta, jonka vuoksi vety pystyy irtoamaan siitä protonina. Fenolien käyttö nykyään kohdistuu mm. polymeerien, fenolihartsien ja maalien sekä elintarviketeollisuuden lisäaineiden valmistukseen. Fenoleita esiintyy yleisesti myös luonnossa.

Fenolin moolimassa on 94,1 g/mol, sulamispiste 40,5 °C, kiehumispiste 182 °C sekä tiheys 1,06 g/cm³ (vesi = 1,0 g/cm³). (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2008.)



KUVIO 2. Fenolin rakenneyksikkö (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2008).

Fenolien muita merkittäviä alkuperiä ovat mm.

- fenolia sisältävät pakattavat tuotteet
- liimat (mm. pahvilaatikoidenkin sulkemiseen käytetään liimaa)

- antioksidantit, kuten BHT - BHT (butyloituhydroksitolueeni on fenoliyhdiste).

Eräät fenolit ovat epävakaista, joten niitä löytyy varaston ilmasta, koska fenolia sisältäviä tuotteita on varastoitu. Fenoleita voi olla myös pakattavissa tuotteissa.

Fenolit voivat reagoida esim. hapen, typpioksidin, autojen pakokaasujen sekä seuraavien metalliatomien ja/tai ionien kanssa (rauta, titaani, nikkeli, koboltti, sinkki, kromi). (Muhonen 2007.)

3.6 Antioksidantit

Antioksidanttien jako kategorioihin perustuu yleisesti ensi- ja toissijaisiin antioksidantteihin. Kullakin kategorialla on tietty funktio polymeerien vakauttamisessa.

Ensisijaisia antioksidantteja käytetään suojelemaan valmista tuotetta. Tämän tyylinen vakaus takaa suorituskyvyn ylläpidon tuotteen eliniän ajan. Tyypillisiä kemian käyttämiä antioksidantteja ovat fenolipohjaiset.

Toissijaisia antioksidantteja käytetään tuottamaan stabilisaattoreita. Niiden käyttö on tehokas tapa suojella polymeeriä valmistuksen aikana varsinkin, kun polymeeriin kohdistuu moninkertainen kuumuus. Tyypillisesti käytetään fosfiitteja tai tioestereitä sisältäviä valmisteita.

Ensisijaisten ja toissijaisten antioksidanttien yhdistelmä: Molempia sekä ensisijaisia että toissijaisia antioksidantteja käytetään usein yhdistelminä. Tästä syystä polymeeri on suojattuna sekä valmistuksen että tuotteen eliniän ajan. Ilman antioksidantteja polymeeri hajoaa osiin, tulee hauraaksi sekä omistaa huonommat ominaisuudet. (AmpAcet.)

Fenolivärjäytymisen voivat aiheuttaa lukuisat reaktiot mukaan lukien ”piilottuneiden” fenoliantioksidanttien ylihapettuminen, pigmenttien vuorovaikutus fenolien kanssa (erilaatuiset TiO_2), pahvikellastuminen ja typpioksidipäästöjen läsnäolosta

(esim. trukkien tai kaasulämmittimien pakokaasut) johtuva ilmakellastuminen. ”Piiloutuneita” fenoleita käytetään antioksidanttien tapaan. (AmpAcet.)

3.7 Kellastumistyyppit

Opinnäytetyössäni esitellään neljä yleisintä kellastumistyyppiä, joita ovat polyeteeni-, pahvikellastumien sekä antioksidanttien itsenäisestä hapettumisesta johtuva kellastuminen ja ilmakellastuminen. Tutkimuksen selkeyttämiseksi käytännön simuloitiin valitsimme vain yhden kellastumistyyppin, pahvikellastumisen. Värimuutoksien syyt ovat useasti todella erilaiset, joten jälkikellertymisen aiheuttajien yhteensattumien summat täytyy minimoida koko prosessin aikana, jotta värimuutoksen sattumat saataisiin minimoitua.

3.7.1 Polyeteenikellastuminen

Polyeteenikellastuminen on järjestäytyneiden yhdisteiden muodostelmien loppu-tulos aktiivisten titaanilajien ja fenolien välillä. Väri ilmaantuu todella nopeasti, muutaman päivän kuluessa prosessoinnista. Nämä aktiiviset titaanilajit ovat yleensä vapaita titaanisuoloja, ne ovat tyypillisesti TiO_2 -epäpuhtauksia. Valkoinen pigmentti ei ole deaktivoituva päällystäessään partikkeleita tai lisäämällä metallisteeraatteja (kuten CaSt_2 , MgSt_2 tai ZnSt_2) tai orgaanisia fosforeita. Kuitenkin suurin osa titaanioksidoista, jotka ovat tänä päivänä markkinoilla, ovat käytännössä katsoen tehty aktiivoimattomista titaanioksidoista. (Muhonen 2007.)

3.7.2 Pahvikellastuminen

Pahvikellastumiseen perustuva värinmuutos on luonnehdittavissa seuraavasti:

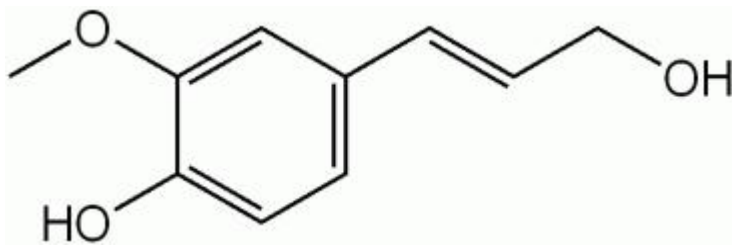
- Ilmestyy vain useiden kuukausien varastoinnin jälkeen tuotteissa, jotka ovat olleet kosketuksissa tietyn tyyppisten paperien ja pahvien kanssa.
- Keltainen väri häviää altistuessaan auringonvalolle (UV-valo/lamppu).
- Väri on tummin osissa, jotka ovat suoranaisesti kosketuksessa pahvin kanssa ja jossa ilman (kaasut, etyleenioksidi-sterilointi parametrit) saatavuus on suurin.

Pahvikellastumisen pääsyyt ovat erilaiset fenolit tai fenolien turmelevat tuotteet, joita pahvit, paperit tai valkaisuaineet sisältävät. Nämä saattavat johtua ligniineistä, bakteerioksideista, adheesioaineista sekä liimoista. Jotkut näistä aineista ovat epävakaita ja näin voivat kulkeutua pahvilaatikon pintaan. Pahvilaatikon sisällä pitoisuudet ovat huomattavasti väkevämmät kuin laatikon ulkopuolella varastossa. Toisaalta ne voivat olla hapettuneina ilman hapesta (tai otsonista) tai edelleen hydrolysoituneet kosteudesta ja näin ollen värjäytyneet valon pois jäädessä. Kellertymisreaktion muutosvauhti kasvaa lämmön vaikutuksesta. Varastointi täytyisi tapahtua kaukana lämmönlähteistä kuten kuumailmapuhaltimista, pattereista jne. Slip-aineiden ja antistaattien läsnäolon on myös todettu kiihdyttävän muutosvauhtia. (Muhonen 2007.)

Pahvikellastumisessa huomioitavat asiat: pahvilaatikat toimivat kaasuille suurina varastoina ja tuoreet pahvilaatikat aiheuttavat enemmän ongelmia kuin vanhat. Lisäksi valkoinen pahvi on huomattavasti parempi kuin ruskea pahvi. (Muhonen 2007.)

Ligniini on vahvoja sidoksia muodostava polyfenoli. Se on maapallon toiseksi yleisin biopolymeeri. Puussa on selluloosan jälkeen eniten ligniiniä, noin 20–30 prosenttia. Ligniini on puussa kuitujen sidosaineena ja sen vuoksi puun väri on yleensä kellertävä. Ligniinillä ei ole selkeää kemiallista rakennetta, mutta sille

voidaan määrittää keskimääräinen kemiallinen kaava. Useita erilaisia rakennemuotoja on ehdotettu ja tiedetään, että ligniinin rakentuu monolignoleista, joita ovat p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi, ja sinapyylialkoholi. Ligniinin rakenne myös vaihtelee riippuen kasvista. Ligniini on hyvin haaroittunut polymeeri ja siten täysin amorfinen eikä sitä voida kiteyttää. (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2007c.)



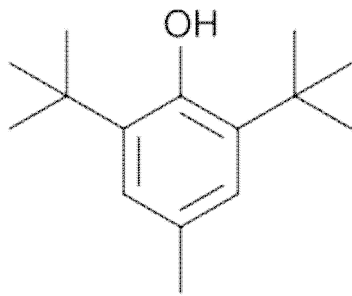
KUVIO 3. Ligniinin rakenneyksikkö (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2007c).

3.7.3 Antioksidanteista johtuva kellastuminen

Antioksidanttien itsenäisen hapettumisen voi aiheuttaa antioksidanttien läsnäolo hartsissa, masterbatsissa tai joissain painoliuottimissa. Myös pakattavien tuotteiden sisältämät antioksidantit voivat aiheuttaa kellastumisen. Tämän tyylinen värinmuutos saa alkunsa monien erilaisten olosuhteiden yhteensattumista. Antioksidanttien itsenäinen hapettuminen tapahtuu pitkien varastointiaikojen jälkeen valon pois ollessa. Värinmuutos häviääkin tuotteen ollessa altistuksessa UV-valolle. Värinmuutos on vallitsevin olosuhteissa, joissa kaasujen määrä on suurin. (Muhonen 2007.)

Herkkä antioksidantti, tässä BHT, on valkoinen ja kiinteä sekä alhaisen (+ 71 °C) sulamispisteen omaava sekä veteen liukenematon aine. BHT:llä on pikemminkin korkea kiehumispiste ja sillä on suuri haihtuvuus. Se ei myöskään ole kovin liu-

keneva polyeteeniin ja polypropeeniin, siksi se hajoaa helposti tuotteen pinnasta. BHT on laajasti käytetty polyeteeniteollisuudessa, koska se on hinnalta kilpailukykyisin ja tällä hetkellä parhaiten saatavilla. BHT:llä on hapettava vaikutus, siksi se on antioksidantti. Sen hapettamisreaktio tapahtuu vapaita radikaaleja käyttäen ja se on nopeampi kuin ympäröivän matriisin hapetusreaktio. Typpioksidi reagoi BHT:n kanssa poistamalla vetyatomien OH-ryhmästä. Näin muodostuu typpihappoa ja vapaita radikaaleja. Reagoinnista johtuen aryyli rakenne ryhmittyy uudelleen enemmän vakaammaksi kinoni-vapaaradikaaliksi, joka reagoi toisen typpioksidimoolin kanssa muodostaen kinoninitrolin. (Muhonen 2007.)



KUVIO 4. Butyloidun hydroksitolueenin (BHT:n) rakenneyksikkö. (Wikipedia – The Free Encyclopedia 2008.)

Monet kellastumisreaktioista sisältävät ”piilotettuja” fenoleita, jotka ovat yleisesti liittyneet polymeerin primääreihin antioksidantteihin tai stabilisaattoreihin. Antioksidanttien itsestään hapettuminen voi muodostaa molekyyliä, jotka aikaansaa-
vat värinmuutoksen kalvossa. Pigmentit voivat olla myös vuorovaikutuksessa antioksidanttien kanssa aiheuttaen kellastumisen. Toinen värinmuutoksen lähde on ns. vieraiden aineiden migrautuminen tai absorboituminen, kuten paperi tai pahvi tai jopa painomuste. (Jackie 2003.) (Van Duine 2006.)

3.7.4 Ilmakellastuminen

Erityisen vaivalloinen värinmuutoksen aiheuttaja on ns. ilmakellastuminen. Tämän aiheuttaa polymeerin altistuminen ilmakehän saasteille, kuten typpioksidille (NO_x) sekä typpioksidin ja fenoliyhdisteiden välinen reaktio. Ilmakehän typpioksidipäästöt, jopa todella alhaisina pitoisuuksina, voivat reagoida ”piilotettujen” fenoliantioxidanttien kanssa polymeerissä käynnistäen värinmuutoksen, joka ulottuu pinkistä keltaiseen. Värinmuutoksen voimakkuus kasvaa typpioksidipäästöjen altistusajan kasvaessa. Altistusaika myös yleisesti pitenee piilotettujen fenoliantioxidanttien pitoisuuden kasvaessa polymeerissä. Nämä reaktiot voivat tapahtua polymeerin ollessa missä muodossa vain - pellettinä, valettuna kappaleena, kalvona. Värinmuutos tapahtuu yleensä valon poissa ollessa. Itse asiassa UV-valolle altistuminen aiheuttaa värinmuutoksessa haalistumaa ja jopa kokonaan häviämistä, joten se on käänteinen edellisiin kellastumistyyppeihin verrattuna. Värinmuutos on tyypillisesti voimakkainta eniten altistetulla pinnalla. Pigmentit, kuten TiO_2 voivat tehdä ongelmista pahempia – riippuen pigmentin päällystyksestä. Typpioksidi voi toimia katalyyttinä etyleenioksidi-steriloinnissa ja näin nopeuttaa entisestään kellastumisreaktiota. (Jackie 2003.)

Typpioksidi vaikuttaa BHT (fenoliantioxidantin) kanssa muodostaen kinoninitroliin, joka sen vakiintumattoman luonteen takia hajottaa hitaasti typpihappoa toiseen mooliin ja kellastumisainesosat korvaavat p-kinonimetaaniin. Tapahtuma on käänteinen - typpihappo liittyy takaisin kinonimetaaniin. On huomioitavaa, että 3,5-di-teri-butyl-p-kinonimetaani on yksi vähiten vakaa ja reagoivin kinonimetaani. Tämä kinonimetaani on helposti syövyttävä sekä nukleofiilisille että elektrofiilisille saostuskemikaalireagensseille. Se myös reagoi vapaiden radikaalien kanssa ja se helposti supistuu ja palautuu takaisin BHT:hen UV-valon vaikutuksen alaisena. UV-valon altistus aiheuttaa vapaita radikaaleja, jotka muodostavat kinonimetaania. Reaktion lopputulos on kinonimetaani, joka aiheuttaa keltaisen värin sen sisältämän kaksoissidoksen vuoksi. Kinonimetaani on vakiintumaton, joten väri katoaa UV- tai auringonvalon vaikutuksesta. (Muhonen 2007.)

Typpioksidialtistumat pitäisi minimoida polymeerin prosessoinnin, varastoinnin ja kuljetuksen aikana. Kalvoteknologiauksessa tämä merkitsee huolellista kaasujen ilma-
poistoa koronakäsittelyssä. (Jackie 2003.)

Kalvot itsessään eivät sisällä fenoliryhmiä ja tämä ilmiö tapahtuu vain satunnaisesti. Paras selvitys värinmuutokselle on, että fenolit tulevat ympäröivästä ympäristö- tai varasto-olosuhteista tai pakatuista tuotteista. Tämän kaltainen värinmuutos ei ole myrkyllinen tai millään muulla tapaa terveydelle haitallinen. Koska tämän kaltainen värinmuutos johtuu molekyylien kaksoissidoksista, reaktiotuotteet eivät ole myrkyllisiä - vaikutus on pääasiassa vain visuaalinen ongelma.

Kinoni on erittäin tehokas antioksidantti, joka kykenee neutraloimaan UV-säteilystä syntyviä vapaita radikaaleja ja on yhdessä muiden isoprenoidien kanssa suojannut ensimmäisiä alkeellisia bakteereita, joista kaikki elämä maapallolla on saanut alkunsa.

Tietyillä yhdisteillä on tietty väri - kinoni on keltaista, klorofylli vihreää, riippuen kaksoissidoksien konjugoinnista 2,4-dinitrofenyylihydratsonin johdannaisten värit vaihtelevat kirkkaan keltaisesta syvän punaiseen. (Wikipedia – vapaa tietosanakirja 2007b.)

3.7.5 Yhteenveto kellastumistyypeistä

Kellastumistyyppinä yksityiskohtaisemmin tarkastellessa jokaisesta kohdasta löy-
tyy yksi substanssi, joka on osallisena värinmuutosreaktioon. Tämä substanssi on fenolit. Käytännössä voidaan sanoa, että vähintään kahden jälkikellastumisen aiheuttajan täytyy olla vallitsevia samanaikaisesti kellastumisen aikaansaamiseksi. Fenoliyhdisteiden kriittinen pitoisuusaste täytyy saavuttaa. Eikä ole väliä, mistä ne ovat peräisin. Lisäksi täytyy olla tietynlaiset ympäristöolosuhteet, jotta värinmuutos saa alkunsa. Vallitsevia olosuhteita, joissa jälkikellastumista on havaittu tapahtuvan, aiheutuvat fenolien läsnäolo (BHT), typpioksidi sekä kosteus ja viimeistelyssä emäksellä käsittely.

Seuraavilla huomioon otettavilla asioilla onnistutaan vähentämään tai jopa poistamaan kellastumisongelma:

- 1) Typpioksidipitoisuus tehtaassa ja varastoissa on saatava mahdollisimman alhaiseksi. Paras tilanne olisi täysin typpioksiton tehdas- sekä varastoilma. Ilmastointilaitteet pitäisi tarkastaa. Rakennuksen ilmastoinnin ulostulot pitäisi sijoittaa mahdollisimman kauas ilman otonaukoista. Kaikkien lämmittimien täytyisi olla ulkoilmajähdytteisiä. Tämä on erityisen tärkeää talvella kun varasto pidetään ilmatiiviinä, jotta vähennettäisiin lämmön karkausta. Sähkötrukkeja pidetään parempina verrattuna propaanikäyttöisiin. Lisäksi pakattavien tuotteiden täydellinen typpioksidivapaus pitäisi varmistaa. (Van Duine 2006.)
- 2) Mikäli mahdollista niin BHT:tä sisältäviä polyeteenituotteita ei pitäisi käyttää.
- 3) Etyleenioksidisteriloinnissa typen määrä pitäisi saada mahdollisimman alhaiseksi. Lisäksi steriloituja pakkauksia pitäisi suojella pahvilaatikolta käyttämällä pahvilaatikoissa suojakalvoja tai valkaistuja pahvilaatikoita ruskeiden sijasta sekä varastoinnin että steriloinnin aikana. (Muhonen 2007.)

3.8 Värimuutokset polyolefiineissä

Polyolefiinit on yleisnimitys polyeteeni- ja polypropeenimuoveille. Polyolefiineiksi kutsutaan hiilivetypolymeerejä, jotka eivät perustu vinyylimonomeereihin ja joissa ei ole aromaattisia ryhmiä. Yleisesti voidaan sanoa, että värimuutokset polyolefiineissä syntyvät sekä kompaundoinnissa, varastoinnissa että tuotteen käytön aikana. Tutkimassamme ongelmassa värimuutokset ovat tapahtuneet varastoinnin aikana. Yleisellä tasolla voidaan myös todeta polyolefiineissä tapahtuvien värimuutoksien aiheutuvan polymeerien lisäaineista.

Joitain yleispäteviä syitä polyolefiineissä esiintyviin värimuutoksiin:

- Antioksidanttien muuntumistuotteet → värimuutokset vaaleanpunaisia ja keltaisia

- Antioksidanttien ja katalyyttijäännösten väliset reaktiot → värinmuutokset vaaleanpunaisia ja keltaisia
- Antioksidanttien ja titaanidioksidin väliset reaktiot → värinmuutokset keltaisia
- Antioksidanttien ja happojäännösten väliset reaktiot
- Antioksidanttien ja typpioksidien väliset reaktiot varastoinnin aikana
- Epäpuhtauksien kulkeutuminen kuljetussäiliöistä varastoinnin aikana
- Rauta- ja nikkeli-ionien läsnäolo johtuen ekstruusiolaitteistosta ja kuljetusputkistosta. (Peltonen 2007.)

3.9 Rakenteiden mekaaniset ominaisuudet

Opinnäytetyössäni tutkittavalla värinmuutoksella ei ole muovikalvon mekaanisia ominaisuuksia haurastuttavaa vaikutusta.

Värinmuutoksen aiheuttamien kemiallisten rakenteiden määrittäminen on edelleen useista tutkimuksista huolimatta kiisteltyä. Esimerkiksi polyeteenin tai polyamidin värinmuutoksiin ei ole edelleenkään löydetty yksiselitteistä ratkaisua, eivätkä ne ole helposti selitettävissä oleva ongelma, vaikka erilaisista lähteistä peräisin olevia julkaisuja on saatavilla sekä useita teorioita mahdollisista värinmuutoksen aiheuttajista on laadittu. Jotkut polymeerit silloittuvat ja muodostavat liukenemattomia geelejä termisten, fotokemiallisten ja säteilykäsittelyjen takia. Tämä johtaa siihen, että mahdollisten analysointimenetelmien määrä pienenee. Värinmuutoksen aiheuttajat ovat yleensä sijoittuneet polymeeriketjuihin tai niiden päihin, jolloin niiden erottaminen on todella epätodennäköistä. Kun taas jotkut aiheuttajat ovat sekä termisesti että fotokemiallisesti epästabiileja ja näin ollen lyhytikäisiä eli ne voivat hajota. (Peltonen 2007.)

4 JÄLKIKELLASTUMISEN SIMULOINTI

Opinnäytetyöni tutkimusosuudessa simuloidaan jälkikellastuminen. Neljästä edellä mainitusta kellastumistyyppistä tutkitaan käytännössä vain yhtä, pahvikellastumista. Näin saadaan mahdollisimman yhtenäinen ja selkeä kuva saaduista tuloksista ja päätelmiä voidaan tehdä sen perusteella joko pois sulkemalla pahvikellastumistyyppi tai pitämällä sitä ainakin yhtenä relevanttina syynä. Lisäksi tutkitaan asiakkaalta saatu näyte, jossa jälkikellertyminen on tapahtunut käyttäytymistä UV-valolle altistaessa.

4.1 Keinotekoinen pahvikellastuminen

Valitsimme käytännössä simuloitavaksi kellastumistyyppiksi pahvikellastumisen sen vuoksi, että sen nähdään olevan tutkittavassa ongelmassamme yksi varteenotettavista syistä muovikalvojen värinmuutokselle. Käytännön simulointi olosuhteissa pahvikellastumisen ilmenemiselle olisi selkeät substanssit toisin kuin muille kellastumistyypeille, jotka pääsääntöisesti ilmenevät tietynlaisten olosuhteiden yhteisvaikutuksesta.

Valmistimme 27.11.2007 kolmea erilaista kalvolaatua (laadut kerrotaan seuraavassa kappaleessa) käyttämällä sterilointipakkauksia kellastumisen simuloimiseksi. Kullakin kolmella eri kalvolaadulla teimme kolmea erilaista pakkausta, joihin pakkasimme pahvin paloja täyttömäärän mukaisesti – pakkaus 1 - tyhjä pakkaus (LIITE 1), pakkaus 2 - 1/3 täytetty pakkaus (LIITE 2) sekä pakkaus 3 - 2/3 täytetty pakkaus (LIITE 3). Jokaisella kolmella eri kalvolaadulla teimme jokaista pakkaustyyliä 30 kappaletta. Joten pakkauksia valmistimme yhteensä 90 kappaletta jokaisesta eri kalvolaadusta.

TAULUKKO 2. Simulointiin eri kalvolaaduista tehdyt pakkaukset.

KALVOLAATU	1. PAKKAUS	2. PAKKAUS	3. PAKKAUS
PE 80 S	30	30	30
MW 70	30	30	30
ML P 70 MEDI	30	30	30
YHT.	90	90	90

Teimme sterilointipakkaukset pakkaus koneella, joissa käytimme jokaisella kolmella eri kalvolaadulla alaratana samaa kaasupaperia.

Valmiit sterilointipakkaukset pakattiin kolmeen erilliseen pahvilaatikkoon ilman pakkauksia pahvilaatikolta suojaavaa polyeteenisuojakalvoa. Täyttömäärän perusteella (TAULUKKO 2) sterilointipakkaukset laitettiin satunnaisessa järjestyksessä pahvilaatikkoon. Kolmesta eri kalvolaadusta valmistetut pakkaukset laitettiin satunnaisessa järjestyksessä pahvilaatikoihin, joten jokaisessa pahvilaatikossa oli 90 pakkausta (LIITE 4). Steriilipakkauksien tutkimisen helpottamiseksi eri kalvolaadut merkittiin leikkaamalla MLP 70:stä toisesta päästä kummatkin kulmat pois, MW 70:stä yksi kulma pois ja PE 80 S jätettiin leikkaamattomaksi. Leikkaamista merkitsemistapana käyttämällä ehkäistiin ns. ylimääräisten asioiden pääsy pakkauksia vääristämään.

Pakkauksia säilöttiin reilu kolme kuukautta steriloinnin jälkeen. Sterilointipakkaukset poistimme pahvilaatikoista mielestämme riittävän ns. varastointiajan jälkeen 18.3.2008, jolloin aloitimme kellastumisen simuloinnin tutkimisen. Tässä ajassa oletimme kellastumisen ilmenevän, mikäli kellastuminen ilmenisi simulointiolosuhteissa.

Kellastumista ei ilmentynyt missään pakkauksissa eikä kalvolaaduissa. Simulointia ei voida pitää epäonnistuneena kokeena. Päinvastoin huolestumisen aihe olisi ollut suuri, mikäli kaikki pakkaukset olisivat kellastuneet simulointiolosuhteissa. Simulointi tukee teoriaosuudessa esitettyjä väitteitä, että kellastuminen tarvitsee tietyt olosuhteet sekä useamman kellastumisen aiheuttajan. Yksi aiheuttaja ei ole

riittävän voimakas aikaansaamaan kellastumisreaktiota, josta jälkikellastumisilmiö saakin satunnaisen ilmenemismuotonsa.

4.2 Altistus UV-valolle

Lisätutkimuksena tutkittiin UV-valolle altistamisen vaikutuksia jälkikellastuneille näytteille (LIITE 5). Näytteet olivat MW 120:stä valmistettuja sairaalapakkauksia, joihin asiakas oli pakannut jo tuotteitaan. Näytteet oli kaasusteriloitu ja steriloinnissa mikrobisidiseina kaasuna oli käytetty etyleenioksidia. Jälkikellertymisestä näytteenä tulleet sairaalapakkaukset teipattiin kohdasta, jossa kellastumista ilmeni eniten (LIITE 6). Teippauksien avulla UV-valon vaikutukset saataisiin näkyviin mahdollisimman voimakkaasti. Pakkaukset asetettiin UV-lampun alle 18.3.2008 ja poistettiin 20.3.2008 oltuaan tämän välisen ajan, noin 2 vuorokautta kokonaan altistettuina UV-valolle (LIITE 7).

UV-valolle altistamisen aikana keltainen sävy oli hävinnyt kokonaan muualta pakkauksesta, paitsi tietenkin kohdista joista ne olivat teipattuina. Teipin alla keltainen sävy oli pysynyt niin kuin oletimmekin (LIITE 8). Koska keltainen sävy oli hävinnyt UV-valolle altistamisen aikana, jälkikellertymisen aiheuttajana nähdään olevan fenolit. Mitä luultavimmin pakattu tuote sisältää fenoleita joko siksi että pakkaukset ovat turmeltuneet, jolloin fenolit ovat tulleet ilmasta, tai siksi että pakatut tuotteet tai jokin osa tuotetta itsessään sisältää fenoleita. Tämän ilmiön tunnistaminen on suhteellisen yksinkertaista ja helppoa.

4.3 Tutkittavat kalvot

Tutkittavina kalvoina käytimme PE 80 S, MW 70 sekä MLP 70 kalvoja, joissa kaikissa on havaittu jälkikellertymistä. Seuraavaksi on kerättyä tietoa kalvolaa-
duittain käytetyistä kalvoista sekä kaasupaperista:

PE 80 S:

Rullan nro. 1358398 0002

Tilaus nro. 1506729

Sopii vain kaasusterilointiin

PP/tie/PE saum.

Uuden sukupolven koekstrudoitu polyolefiinipohjainen seitsemänkerroksinen monikerroskalvo. PE 80 S:n ainutlaatuiset ominaisuudet sallivat erityisen ekstru-
dointimenetelmän. PE 80 S:llä on parantunut jäykkyys sekä puhkaisulujuus.

Käyttösovellukset:

- Yleinen lämpömuovauksen avulla pakkaamiseen lääketieteen sovel-
luksissa.
- Laaja pakkausvolyymi läpinäkyville kertakäyttöisille tuotteille, esim
ruiskuille.

MW 70:

Rullan nro. 1402457 0001

Tilaus nro. 7812198/001

Saumautuva puoli: sisäpuoli

Sopii kaasu- sekä säteilysterilointiin

PA/tie/PE saum.

Koekstrudoitu 5-7 kerroksinen monikerroskalvo yleisesti lämpömuovattaviin kohteisiin. Laaja sauma-alue ulomman PA kerroksen hyvän lämmönkeston vuoksi.

Käyttösovellutukset:

- Yleinen lämpömuovauksen avulla pakkaamiseen lääketieteen sovelluksissa.
- Käy tekstiileille, kuten siteille.

ML P 70 MEDI:

Rullan nro. 1349422 0001

Tilaus nro. 7810683/001

Saumautuva puoli: sisäpuoli

Sopii vain kaasusterilointiin

PP/tie/PA/tie/PE saum.

Uuden sukupolven korkean suorituskyvyn omaava, vahva, rypistymätön koekstrudoitu viisi kerroksinen monikerroskalvo. Erinomainen muovattavuus ja läpinäkyvyys sekä hyvät leikkautumisominaisuudet.

Käyttösovelluksia:

- Yleinen lämpömuovauksen avulla pakkaamiseen lääketieteen sovelluksissa.
- Ideaalinen teräväkulmaisten tuotteiden pakkaamiseen, esim. ruiskujen ja liitimien.

Kaasupaperi:

Tuotekoodi: 5B60032SX1

Työnro. 1146672

Tuotenimi: Paper gas 60g

Saumautuva puoli: sisäpuoli. (Wipak 1999).

4.4 Sterilointi

Simulointiin valmistamamme sterilointipakkaukset steriloitiin pahvilaatikoissaan 10.12.2007. Steriloidut pakkaukset saapuivat takaisin Wipakille 12.12.2007, jonka jälkeen ne ovat olleet pakkaushuoneessa säilytyksessä pahvilaatikoissaan varastointiaikaa simuloitaessa.

Pakkaukset steriloitiin kaasusteriloinnilla, jossa mikrobisidisenä kaasuna käytettiin etyleenioksidia. Kostutusvaiheessa lämpötila oli 51-58 °C ja kosteusprosentti > 90 %. Sterilointivaiheessa lämpötila oli aluksi 45-75 °C. Sen jälkeen lämpötila tippui melkein nolnaan ja pysyi siinä steriloinnin loppuun asti.

4.5 Käytetyt koneet ja laitteet

Käytimme sterilointipakkauksien valmistukseen Wipakin omistamaa Tiromat-pakkauskonetta (LIITE 9). Käyttämämme Tiromat-pakkauskonetta valmistaja on Krämer+Grebe, joka on saksalainen rautavalimotuotteiden suunnittelija ja valmistaja.

Pakkausten valmistuksessa Tiromat-pakkauskonetta ajosykli oli seuraavanlainen:

1. Lämmitys
2. Muovaus
3. Täyttö

4. Saumaus
5. Leikkaus

Käyttämämme ajoarvot olivat seuraavat:

- Muovauslämpötila 110 °C
- Saumaslämpötila 150 °C
- Muovausaika 1,5 s
- Saumausaika 1,5 s
- Muovauspaine 4 bar => vakio
- Saumauspaine 4 bar => vakio

4.6 Pahvilaadut

Valmistamiemme sairaalapakkauksien sisään täytön mukaan pakattu pahvilaatu oli normaalia Stota Enson valmistamaa pakkauspahvia. Pahvilaaduksi valitsimme normaalin pakkauspahvin siksi, että kellastumisen simulointi olisi mahdollisimman todellinen ja riittävästi normaaleja varastointiolosuhteita noudattava.

5 YHTEENVETO

Yhteenvetona voidaan sanoa teoriaosuuden antamien tietojen ja käytännön simulointiosuudesta saatujen tuloksien yhteensopivuuden olleen moitteetonta. Vaikka käytännön simulointiosuudessa kellastumista ei onnistuttu simuloimissamme olo-

suhteissa aikaansaamaan, koetta ei voida pitää epäonnistuneena. Käytännön simulointi tukee edellä esitettyä teoriaosuutta.

Kellastumiseen tarvitaan useampi kuin yksi kellastumisen aiheuttaja – yksi aiheuttaja ei ole riittävä aikaan saadakseen jälkikellastumisilmiön. Tiettyjen aiheuttajien lisäksi olosuhteiden on oltava kellastumisen aikaansaamiselle optimaalit. Kellastumiselle tyypillisiä olosuhteita ovat mm. fenolien läsnäolo, typpioksidi, ilmassa olevat muut saasteet, kuten pakokaasut sekä pahvien sisältämä ligniini. Lisäksi korkea varastointilämpötila ja -kosteus ovat kellastumista kiihdyttäviä tekijöitä.

Tarkasti ei pystytä määrittämään, mitkä kellastumisen aiheuttajat saavat keskenään aikaiseksi kellastumisen tai mitkä tietyt olosuhteet yhdessä aiheuttavat kellastumisen. Kellastumisen aikaansaamiseksi täytyy yllämainituista ns. varmoista aiheuttajista ja olosuhteista joidenkin olla vallitsevia. Silti lukuisista tutkimuksista huolimatta kellastumista tapahtuu satunnaisesti. Eikä kellastumisen ilmenemiselle voida osoittaa selkeitä ja yksioikoisia substansseja.

LÄHTEET

Ampacet. 2008. Antioxidants. Ampacet European headquarter.

Arra, M. & Järvelä, P. 2002. RAPORTTI 2/98 Muovituotteiden sterilointi [verkkojulkaisu]. Tampereen teknillinen yliopisto - Muovi- ja elastomeeritekniikan laboratorio [viitattu 16.10.2007]. Saatavissa:
<http://www.tut.fi/public/index.cfm?MainSel=1&Sel=3745&Show=3345&Siteid=66#2>

Hämeen ammattikorkeakoulu – HAMK. Mikrobiologisia työmenetelmiä – Sterilointi [viitattu 16.10.2007]. Saatavissa:
<http://www.elearningcentre.hamk.fi/tyomenetelmat/index.php?level=2&submit=sterilointi/autoklavointi.html>

Jackie. 2003. Tip from technology - Discoloration [verkkojulkaisu]. Exxon Mobil Corporation [viitattu 5.3.2008]. Saatavissa:
http://exxonmobilchemical.com/Public_Files/Polyethylene/Polyethylene/NorthAmerica/Technology_tip_5.pdf

Kulmala, A., Tauriainen, M. & Virri-Hanhijärvi, L. 2001. Aseptiikan perusteet [verkkojulkaisu]. Tampereen kaupunki. Tampereen ammattiopisto – Tampereen terveydenhuolto-oppilaitos [viitattu 29.11.2007]. Saatavissa:
<http://koulut.tampere.fi/materiaalit/sote1/aseptikka/steril.html>

Kurri, V., Malèn, T., Sandell, R. & Virtanen, M. 2002. Muovitekniikan perusteet. 3. tarkastettu painos. Opetushallitus. Hakapaino Oy

Lappalainen, M. 2001. Säteilysterilointi [verkkojulkaisu]. Liikenneministeriö [viitattu 16.10.2007]. Saatavissa:
www.pharmtech.helsinki.fi/kurssit/590016/phantom2000/sateilysterilointi.pdf

Muhonen, P (R&D Manager - Wipak Medical). 2007. Discolouring of films and about yellowing phenomenon (Wipak Oy, internal use only). Yhteenveto.

- Peltonen, H. 2007. Elastomeerien tunnistus ja analysointi [verkkójulkaisu]. Tampereen teknillinen yliopisto – Muovi- ja elastomeeritekniikka [viitattu 24.9.2007]. Saatavissa: www.tut.fi/plastics/liitteet/MOL6600/MOL6600_luento9.pdf
- Seppälä, J. 2005. Polymeeritekniologian perusteet. 5. tarkastettu ja korjattu painos. Helsinki: Hakapaino Oy
- Van Duine, M. 2006. Volume 23: Phenolic Yellowing [verkkodokumentti]. Ashland [5.3.2008]. Saatavissa: <http://www.ashland.com/pdfs/technical/Cycletime%20Tips%20-%20General%20-%20Volume%2023%20-%20Phenolic%20Yellowing.pdf>
- Wikipedia – vapaa tietosanakirja. 2007a. Autoklaavi [verkkójulkaisu]. [viitattu 19.10.2007]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Autoklaavi>
- Wikipedia – The Free Encyclopedia. 2008. Butylated hydroxytoluene [verkkójulkaisu]. [viitattu 30.3.2008]. Saatavissa: http://en.wikipedia.org/wiki/Butylated_hydroxytoluene
- Wikipedia – vapaa tietosanakirja. 2008. Fenoli [verkkójulkaisu]. [viitattu 9.1.2008]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Fenoli>
- Wikipedia – vapaa tietosanakirja. 2007b. Kinoni [verkkójulkaisu]. [viitattu 24.9.2007]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Kinoni>
- Wikipedia – vapaa tietosanakirja. 2007c. Ligniini [verkkójulkaisu]. [viitattu 24.9.2007]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Ligniini>
- Wikipedia – vapaa tietosanakirja. 2007d. Polyamidi [verkkójulkaisu]. [viitattu 24.9.2007]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Polyamidi>
- Wikipedia – vapaa tietosanakirja. 2007e. Polyeteeni [verkkójulkaisu]. [viitattu 24.9.2007]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Polyeteeni>
- Wikipedia – vapaa tietosanakirja. 2007f. Polypropeeni [verkkójulkaisu]. [viitattu 24.9.2007]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Polypropeeni>

Wipak. 1999. Wipak Medical – markkinointiesite.

Wipak. 2003. [verkkojulkaisu]. [viitattu 21.3 2008]. Saatavissa:
<http://www.wipak.com>

LIITTEET

- LIITE 1 Pakkaus 1 - tyhjä pakkaus
- LIITE 2 Pakkaus 2 – 1/3 täytetty pakkaus
- LIITE 3 Pakkaus 3 - 2/3 täytetty pakkaus
- LIITE 4 Kolmeen erilliseen pahvilaatikkoon satunnaisesti pakatut kolmesta eri kalvolaadusta valmistetut sterilointipakkaukset
- LIITE 5 Reklamaationa tulleet jälkikellastuneet tuotteet
- LIITE 6 Jälkikellastuneet pakkaukset teipattiin eniten kellastuneesta kohdasta, jotta UV-valolle altistuksen vaikutukset tulisi parhaiten esiin
- LIITE 7 UV-valolle altistamisen vaikutuksien tutkiminen reklamaationa tulleille tuotteille
- LIITE 8 UV-valolle altistamisen aikana keltainen sävy oli hävinnyt muualta pakkauksesta, paitsi kohdista joista ne olivat teipattuina
- LIITE 9 Tiromat-pakkauskone

Pakkaus 1 - tyhjä pakkaus



Pakkaus 2 – 1/3 täytetty pakkaus



Pakkaus 3 - 2/3 täytetty pakkaus



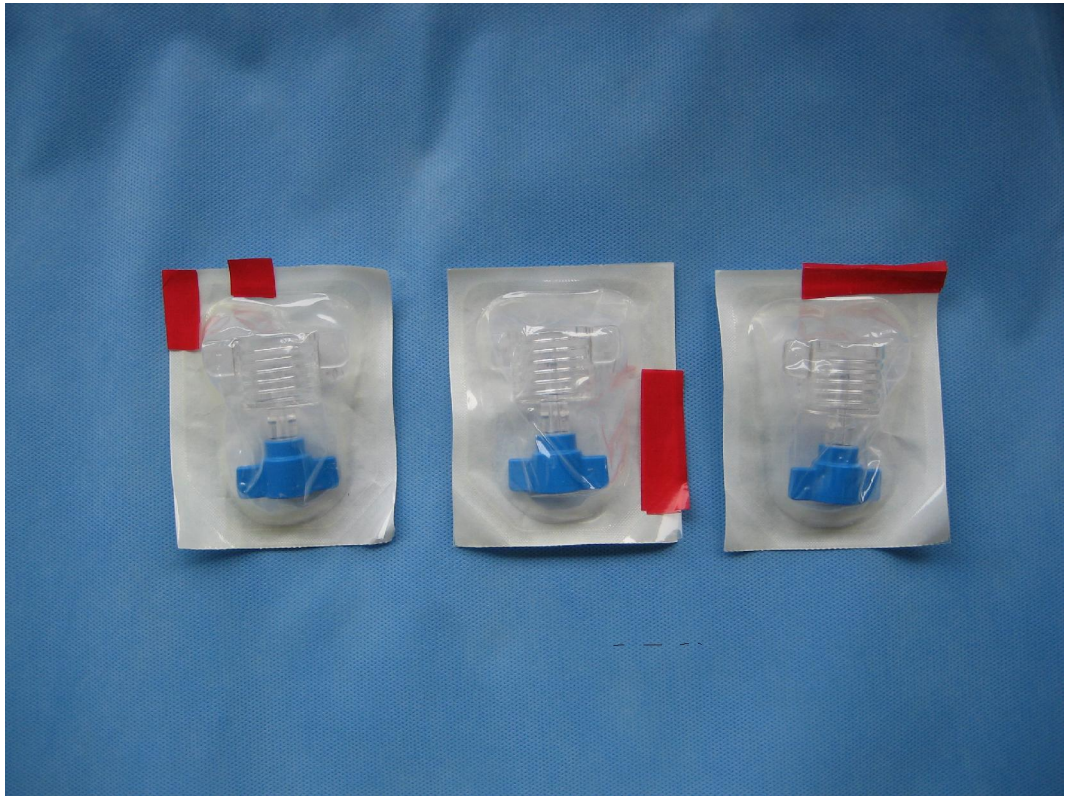
Kolmeen erilliseen pahvilaatikkoon satunnaisesti pakatut kolmesta eri kalvolaa-
dusta valmistetut sterilointipakkaukset



Reklamaationa tulleet jälkikellastuneet tuotteet



Jälkikellastuneet pakkaukset teipattiin eniten kellastuneesta kohdasta, jotta UV-valolle altistuksen vaikutukset tulisi parhaiten esiin



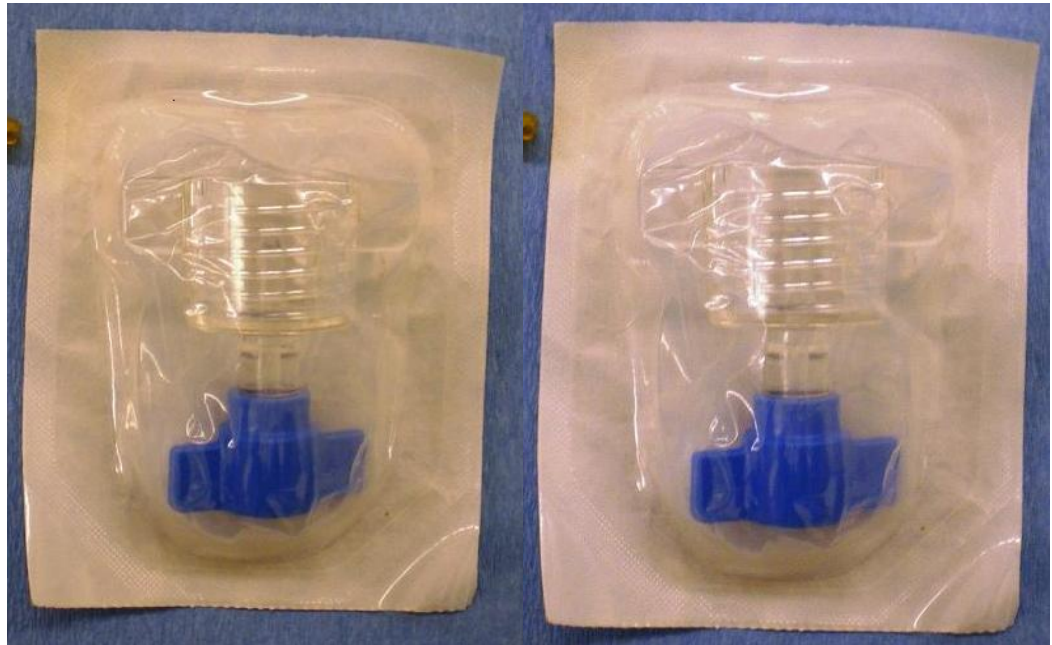
Jälkikellastuneet pakkaukset teipattiin eniten kellastuneesta kohdasta, jotta UV-valolle altistuksen vaikutukset tulisi parhaiten esiin



UV-valolle altistamisen vaikutuksien tutkiminen reklamaationa tulleille tuotteille



UV-valolle altistamisen aikana keltainen sävy oli hävinnyt muualta pakkauksesta, paitsi kohdista joista ne olivat teipattuina



UV-valolle altistamisen aikana keltainen sävy oli hävinnyt muualta pakkauksesta, paitsi kohdista joista ne olivat teipattuina



Tiromat-pakkaus kone

