



Taru Ahvenainen

Kierrätetyn PET-materiaalin vaikutus pullon laatuun

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

7.1.2025

Tiivistelmä

Tekijä: Taru Ahvenainen
Otsikko: Kierrätetyn PET-materiaalin vaikutus pullon laatuun
Sivumäärä: 56 sivua + 3 liitettä
Aika: 7.1.2025

Tutkinto: Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine: Kemian prosessitekniikka
Ohjaajat: Projektipäällikkö Johanna Siirilä
Lehtori Timo Seuranen

Insinööriyössä tutkitaan kierrätetyn polyeteenitereftalaatin eli rPET:n lisäämisen vaikutusta täysin neitseellisestä polyeteenitereftalaattista eli vPET:stä muodostuvan pullon laatuun. Työn taustana on 2025 voimaantulevan EU-direktiivin kierrätysmuovi-asetus, jossa rPET:iä tulisi olla PET-pullojen valmistuksessa 25 %. Kierrätetyn materiaalin lisääminen voi heikentää alkuperäisiä ominaisuuksia, jotka toimivat vaikuttavana tekijänä lopputuotteen laadussa. Kierrätettyä muovia voidaan saada joko mekaanisen tai kemiallisen kierrätyksen kautta. PET-muovin ollessa täysin kierrätettävä materiaali sen uudelleen hyödyntäminen vähentää jätteen määrää ja on ympäristöteko.

Työ koostuu teoreettisesta katsastuksesta molemmista materiaaleista, niiden keskenään vertailusta ja rPET:n saatavuudesta. Pullon laatua tutkiessa hyödynnetään eri analyysimenetelmiä. Työssä teoreettista osuutta hyödynnetään kokeellisessa osuudessa, jossa testataan uudella materiaalilla tehtyjä preformeja eli pullon aihioita.

Kokeellisesta osuudesta saatujen tuloksien avulla voidaan päätellä, läpäiseekö uusi materiaali sille asetetut laatuvaatimukset ja kuinka suuri vaikutus lisätyllä rPET:llä on. Tuloksien myötä tarkastellaan paineensietoa, pullon dimensionaalisuutta sekä materiaali jakaumaa.

Avainsanat: preformi, vPET, rPET

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author: Taru Ahvenainen
Title: Effects of recycled PET material in the plastic bottle
Number of Pages: 56 pages + 3 appendices
Date: 7th January 2025

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major: Chemical Process Engineering
Supervisors: Johanna Siirilä, Project Manager
Timo Seuranen, Senior Lecturer

This thesis studies the effects of adding recycled polyethylene terephthalate, also known as rPET, on the quality of a bottle made of virgin polyethylene terephthalate, also known as vPET. The background for the thesis is the EU directive on recycled plastics coming into effect in 2025, which requires that PET bottles must contain 25 % of rPET in their production. The addition of recycled material can weaken the materials' properties, which affects the quality of the finished product. Recycled plastic can be acquired through mechanical or chemical recycling. Since PET is a completely recyclable material, it reduces the amount of waste and therefore is an environmental act.

This thesis consists of a theoretical examination of both materials, their comparison and the availability of rPET. Different analysis methods are used when examining the bottles' quality. The theoretical inspection results are applied to the experimental inspection, which includes testing of preforms made of new material.

It can be concluded from the results whether the new material passes the quality requirements and how much the addition of rPET affects the bottle. The results are concentrated on studying bottle's pressure resistance, dimensionality and material distribution.

Keywords: preform, vPET, rPET

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	EU-direktiivi	2
2.1	Tausta	2
2.2	Sisältö	3
2.3	Toteutus Sinebrychoffilla	4
3	Neitseellinen ja kierrätetty muovi	5
3.1	Neitseellisen muovin ominaisuudet	6
3.1.1	Valon läpäisevyys	6
3.1.2	Lujuus	6
3.1.3	Lämpöominaisuudet	7
3.1.4	Ominaisviskositeetti (IV)	8
3.1.5	Korroosionkesto	9
3.2	Kierrätetyn muovin ominaisuudet	10
3.2.1	Lämpöominaisuudet	10
3.2.2	Kiteisyysaste	11
3.2.3	Ominaisviskositeetti	12
3.2.4	Lisäaineet	13
3.2.5	Valonläpäisevyys	14
3.2.6	Staattisuus	15
3.3	Muovien vertailu	16
3.4	Kierrätetyn muovin saatavuus	18
3.4.1	Mekaaninen kierrätys	20
3.4.2	Kemiallinen kierrätys	20
4	Analyysit	22
4.1	Analyysimenetelmät	22
4.1.1	Materiaalin jakautuminen	22
4.1.2	Korkeus ja tilavuus	24
4.1.3	Pohjan välyksen mittaus	25
4.1.4	Paineenkesto	26
4.1.5	Jännityshalkeama	27

4.1.6	Ylhäältäpäin kohdistuva voima	28
4.1.7	Hiilidioksidin pysyvyys	29
4.1.8	Lämpöstabiilius	30
4.1.9	Logistiikka	31
5	Kokeellinen osuus	32
5.1	Koesuunnitelma	32
5.2	Tulosten tarkastelu	32
5.2.1	Tuote A	33
5.2.2	Tuote B	37
5.2.3	Tuote C	43
6	Yhteenveto	50
	Lähteet	51

Liitteet

Liite 1: Luettelot muovisista materiaaleista ja tarvikkeista siirtyviä aineita koskevista siirtymän raja-arvoista

Liite 2: PET:n kemiallinen kestävyys

Liite 3: Lämpöstabiiliustestin mittaustulokset

Lyhenteet

BHET:	Bis(2-hydroksietyyli)tereftalaatti
CMI:	Custom Market Insight
DMT:	Dimetyylitereftalaatti
EFSA:	Euroopan elintarviketurvallisuusviranomainen
EG:	Etyleeniglykoli
EGDA:	Etyleeniglykolidiamidi
EVOH:	Eteenivinyylialkoholi
PEG:	Polyetyleeniglykoli
PET:	Polyeteenitereftalaattimuovi
PP:	Polypropeeni
Preformi:	Muovinen koeputkea muistuttava pullon aihio
PS:	Polystyreeni
PVC:	Polyvinylikloridi
rPET:	Kierrätetty polyeteenitereftalaattimuovi
IV:	Ominaisviskositeetti, intrisiivinen viskositeetti
SML:	Suurin sallittu siirtymän määrä (Specific migration limit)
SSP:	Kiinteän tilan polymerointi

SUP: Kertakäyttömuovi (Single Use Plastic)

TPA: Tereftalaattihappo

vPET: Neitseellinen polyeteenitereftalaattimuovi

1 Johdanto

Muovia käytetään nykyään lähes kaikkialla, varsinkin pakkausteollisuudessa. Osa tästä syntyvästä muovijätteestä päättyy usein mereen. Euroopan komissio on ryhtynyt toimiin jätteen vähentämiseksi, jota parannetaan EU-direktiivin kierrätysmuoviasetuksella (EU) 1616/2022, jossa vuoteen 2025 mennessä kierrätetyn muovin osuus muovipullojen valmistuksessa tulisi olla 25 %. Asetuksen tavoitteena on tehostaa kiertotaloutta ja hallita ympäristökriisiä. [1.]

Tämän insinööriyön tavoitteena on tutkia rPET:n eli kierrätetyn polyeteenitereftalaattimuovin vaikutusta pullon laatuun, kun sitä on lisätty 35 %. Kierrätetyn muovin rakenne ei eroa vPET:stä eli neitseellisestä polyeteenitereftalaattimuovista paljoa, mutta sen laatu heikentyy [2]. Työssä keskitytään ainoastaan 1,5 litran pulloihin kolmella eri tuotteella. Tässä työssä tuotteita kutsutaan nimellä A, B ja C.

Työn toimeksiantajana toimii Sinebrychoff, joka valmistaa laajan valikoiman alkoholijuomia sekä virvoitus- ja energiajuomia, Suomen ja kansainvälisille markkinoille. Sinebrychoff on aloittanut toimintansa vuonna 1819 Helsingin Hietalahdessa ja on Suomen johtava panimo. Vuonna 1992 yritys perusti tehtaansa Keravalle, joka on toiminut sen nykyisenä kotipaikkana. Yrityksen organisaatio koostuu noin 600 työntekijästä, ja sillä on noin 300 miljoonan euron liikevaihto. [3.]

Insinööriyö koostuu teoreettisesta ja kokeellisesta osuudesta. Luvussa 2 käsitellään direktiivin vaatimuksia ja taustaa sekä yrityksen roolia asetuksen toteutamisessa. Luvussa 3 käydään läpi vPET:n ja rPET:n ominaisuuksia sekä niiden keskenään vertailua. Tarkastellaan myös rPET:n saatavuutta ja polymeerin valmistustekniikoita. Luvussa 4 tutustutaan eri analyysiin laadunvalvonnassa. Luvussa 5 käsitellään työn kokeellista osuutta.

2 EU-direktiivi

Tämän insinööriyön taustana toimii EU-direktiivin vuonna 2025 voimaan tuleva uusi asetus kierrätysmuovimateriaalin käytöstä elintarvikemuoveissa. Tässä luvussa käsitellään direktiivin taustaa, sisältöä sekä sen toteutusta Sinebrychhoffilla. Työn tarkoituksena on tutkia asetuksen vaatimuksien toteutumista ja sen vaikutusta pullon laatuun. Kierrätyksen rooli maailmalla on kehittynyt vuosien mittaan, ja kierrätystä kehitetään jatkuvasti. Kehityksen taustalla on ilmastokriisi ja ympäristövaikutuksien vähentäminen [1]. Uuden EU-asetuksen myötä kehitys voidaan taata.

2.1 Tausta

Muovin ja sen myötä syntyneen muoviroskan nopea lisääntyminen maailmalla aiheuttaa ongelmia varsinkin valtamerissä. Meressä olevat muovijätteet koostuvat enimmäkseen kertakäyttömuovituotteista ja kalastusvälineistä. Muovipullot, korkit ja kannet luokitellaan kertakäyttömuovituotteiksi. Euroopan komissio on suunnitellut strategian, jonka avulla muovijätettä voitaisiin vähentää. Vuonna 2019 parlamentin täysistunnossa hyväksyttiin uudet EU-säännöt, joiden avulla pyritään vähentämään kertakäyttömuovia ja tehostamaan kierrätystä. Kertakäyttömuovin vähentämistä tehostetaan uudella kierrätysmuoviasetuksella, jossa muovipullojen materiaalille asetetaan kierrätetyn osuuden rajat tuleville vuosille. [4.]

Kierrätysmuoviasetus (EU) 1616/2022 [5] hyväksyttiin Euroopan unionin toimintasuunnitelmassa, jossa todettiin muovin kierrätyksen lisäämisen olevan edellytys kiertotalouteen siirtymisessä. Uusi kierrätysmuoviasetus (EU) 1616/2022 kumoaa tätä edeltävän kierrätysmuoveja koskevan asetuksen (EU) 282/2008 [6]. Kierrätysmuoviasetus koskee kaikenlaisia kierrätysmuovimateriaaleja ja kierrätystekniikoita. [5.] Asetuksessa kierrätetyn muovin osuus juomapullojen valmistuksessa tulee olla 25 % vuoteen 2025 mennessä ja 30 % vuoteen 2030 mennessä [4]. Täten se on osa EU-direktiivin strategiaa muovituotteiden ympäristövaikutuksen vähentämisestä, jossa pyritään reagoimaan ilmastokriisiin ja

vähentämään ympäristövaikutuksia. Direktiiviä sovelletaan kertakäyttöisiin muovituotteisiin, jotka on tyypillisesti tarkoitettu käytettäväksi vain kerran tai lyhyen aikaa. Direktiivi perustuu kiertotalouden edistämiseen ja siihen liittyviin toimintamalleihin. Uudessa toimintamallissa keskitytään kestäviin ja myrkyttömiin uudelleenkäytettäviin muovituotteisiin sekä asetetaan järjestelmät, joilla pyritään vähentämään syntyvää jätettä. Tuotteiden ja materiaalin arvon säilyttäminen mahdollisimman pitkälle aikajanelle tuo myös EU:n taloudelle kilpailukykyä ja kestoa. Samaan aikaan arvokkaisiin luontovaroihin ja ympäristöön kohdistuva paine vähenee. Direktiivin tavoitteina on suojella ympäristöä ja ihmisten terveyttä. [1.]

2.2 Sisältö

Kierrätysmuoviasetuksen tarkoituksena on lisätä muovin kierrätysastetta ja kierrätetyn materiaalin käyttöä elintarvikemuoveissa. Tämän saavuttamiseksi asetetaan erilaisia kannustimia kierrätysmuovin markkinoille. Kannustimia ovat mm. laatustandardien luominen kierrätysmuoville sekä sen sertifiointiin kannustaminen. Lisäksi asetetaan pakollinen osuus kierrätysmuovia tiettyihin tuotteisiin, kuten esimerkiksi muovipulloihin. [7.]

Uusi kierrätysmuoviasetus on tullut voimaan vuoden 2022 lopussa. Uuden asetuksen myötä lisätään kierrätysmuovimateriaalin käyttöä kontaktimateriaaleissa. [5.] Kontaktimateriaaleihin luokitellaan materiaalit ja tarvikkeet, jotka ovat joko suoraan tai välillisesti kosketuksissa elintarvikkeisiin [8]. Varmistetaan myös kierrätysmuovin turvallisuus. Elintarvikkeiden kanssa kosketuksessa olevan materiaalin tulee olla kemiallisesti ja mikrobiologisesti turvallinen. [5.]

Kierrätysmuoviasetus koskee muovimateriaalin lisäksi eri kierrätystekniikoita. Niiden tulee olla EU-komission hyväksymiä, ja ainoastaan hyväksytyistä tekniikoista saatu kierrätysmuovi sallitaan markkinoille. Nykyiset hyväksytyt kierrätystekniikat ovat kulutuksen jälkeisen PET:n mekaaninen kierrätys sekä kierrätys suljetussa ja valvotussa ketjussa tapahtuvasta tuotekierrrosta. Kierrätystekniikoissa voidaan myös soveltaa kemiallisen kierrätyksen eri muotoja.

Kierrätystekniikoiden vaatimuksissa tulee täyttyä tarkat turvallisuusvaatimukset, jotta ne voidaan hyväksyä. Näitä vaatimuksia on kierrätysmuovin vierasainetasojen ja tutkimustuloksien seuraaminen sekä yksityiskohtaisen raportin julkaiseminen tuotetusta kierrätysmuovista ja sen turvallisuudesta. Jatkuva vuoropuhelua tekniikkaa soveltavien kierrättäjien kanssa on osa turvallisuuden takaamisesta. [5.]

Turvallisuusvaatimuksissa tulee huomioida EFSA:n eli Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen asettamat säännöt kontaktimateriaaleille. Muovista tapahtuu usein migraatiota eli aineiden siirtymää elintarvikkeeseen, minkä takia EFSA on laatinut tarkat vaatimukset kontaktimateriaaleille. Säännöt sisältävät luettelon hyväksytyjen aineiden raja-arvoista, mitä saa käyttää kontaktimateriaaleissa lisäaineina sekä niiden valmistuksessa. Hyväksytyissä aineissa on mukana eri metalleja ja kemikaaleja. [9.] Liitteessä 1 käydään läpi näiden sallitut määrät kontaktimuoveissa.

Kemikaalien rajoituksia on huomattavasti enemmän, jonka takia niihin kohdistuvat rajoitukset esitetään liitteessä 1, taulukossa 2 ryhmärajoitusten mukaisesti [10]. EFSA perustelee aineiden käyttömäärän terveydellisillä syillä ja asettavat niiden ehdoilla raja-arvoja. Terveydellisiä syitä voi olla esimerkiksi aineen päiväsaannin määrä ja sen tarkkailu, vaarallisen aineen ja siirtymien pitoisuuden minimointi sekä tuotantoprosessin aikana syntyvien yhdisteiden tarkkailu. [9.] Tuotteen valmistajan tulee toteuttaa migraatiotestit käytetystä muovimateriaalista. Migraatiotesteistä tehdään migraatiotodistus, joka sisältää eri kemikaalien ja metallien siirtymämäärät. Migraatiotesteissä tutkitut kemikaalit ovat etanoli, asetaldehydi, etikka-, tereftalaatti- ja isoftalaattihappo sekä mono- ja dietyleeni-glykoli. [11.]

2.3 Toteutus Sinebrychoffilla

Uuden EU-asetuksen toteutus Sinebrychoffilla tapahtuu siten, että 1,5 litran muovipulloissa käytetään 35 % kierrätettyä PET-materiaalia. Näin direktiivin vaatimukset täyttyvät. Haasteina tulee olemaan rPET-materiaalin saatavuus

sekä sen vaikutus pullon laatuun. Työssä tarkastellaan rPET:n vaikutusta pullon laatuun teoreettisesti ja kokeellisesti.

Kierrätys ja pakkaushukan vähennys on ollut jo pidemmän aikaa osana Sinebrychoffin arvoja. Yrityksen tavoitteina vuoteen 2030 mennessä pakkaushukan suhteen ovat täysin kierrätettävät, uudelleen käytettävät tai uusiutuvat pakkaukset. Tämän lisäksi pulloissa ja tölkeissä puolet pakkausmateriaalista tulisi olemaan kierrätettyä materiaalia. [12.]

Sinebrychoff on jo parantanut aikaisempina vuosina kierrätyksen kulkua. Kevään 2022 jälkeen puolen litran pullot on valmistettu täysin kierrätetystä muovista, korkkia ja etikettiä lukuun ottamatta. Materiaali saadaan kierrätetyistä juomapulloista. [13.] Myös pullon korkit pysyvät pullossa kiinni SUP- eli kertakäyttömuovidirektiivin vaatimusten mukaisesti, joka on tullut voimaan heinäkuussa 2024. Korkkien kiinnittymisellä estetään muovijätteen päätyminen luontoon ja vesistöön. Korkin kiinnipysymisvaatimuksista ja testausmenetelmistä on laadittu standardi. Vaatimukset voivat kuitenkin täytyä, vaikka ne eivät olisi standardien kanssa yhdenmukaisia. SUP-direktiivillä taataan, että sekä pullo että korkki kierrätetään. [14.] Pullojen ja tölkkien palautus on ollut Suomessa jo pidemmän aikaa toiminut järjestelmä kannustaen kierrätykseen pantin kautta. Pantillisten pullojen palautusaste onkin 90 %. [15.]

3 Neitseellinen ja kierrätetty muovi

Monimuotoiset ominaisuudet omaava sekä täysin kierrätettävä PET-muovi on hyvin yleinen ja laajasti käytetty materiaali. Sitä hyödynnetään pakkausteollisuudessa virvoitusjuomapulloissa, ruokapakkauksissa ja kotitalouden välineissä sekä muilla teollisuuden aloilla. Laaja käyttöalue aiheuttaa ongelmia maailmalla muovin päätyessä jätteenä mereen ja luontoon. Tämän takia vPET:n kierrättäminen ja siitä saadun rPET:n käyttö tuotteissa, kuten pulloissa on kasvanut. Kierrätyksessä polymeerin rakenne ei muutu erityisesti, mutta sen laatu heikenee, minkä takia kierrätysprosessissa on tarkat vaatimukset. [2.]

3.1 Neitseellisen muovin ominaisuudet

PET-muovilla on hyvin monipuoliset ominaisuudet, minkä takia se on hyvin ideaalinen materiaali monelle eri käyttökohteelle. Sen ominaisuuksiin kuuluu korkea vetolujuus ja mitanpitävyys, lämpötilan kestävyys, läpinäkyvyys, keveys ja erinomainen kemiallinen kestävyys. PET on vahva ja kestävä materiaali sekä kestää monia eri kemikaaleja, kuten happoja, emäksiä ja liuottimia. [2.] PET:n kemiallisesta kestävyydestä kootaan taulukko, joka löytyy liitteestä 2 [16].

3.1.1 Valon läpäisevyys

Muovin läpinäkyvyys laajentaa sen soveliaisuutta monessa eri käyttökohteessa ja viittaa sen kykyyn päästää valoa materiaalin läpi. Läpinäkyvyyttä voidaan parantaa erilaisilla lisäaineilla ja siihen vaikuttavia tekijöitä on mm. kiteisyysaste ja polymeerin rakenne. Kiteisyysasteen kasvaessa polymeerin kirkkaus vähenee ja tiheys kasvaa. Tiheyden suuruus vaikuttaa suoranaisesti valonläpäisevyyteen, sillä sen kasvaessa läpi kulkevan valon nopeus vähenee ja sumeus kasvaa. [17.] Puolikiteisillä polymeereillä kiteinen alue on tyypillisesti tiheämpää, jonka takia kiteisyysaste liittyy läpinäkyvyyteen [18, s. 520]. Myös vähemmän järjestäytyneet ketjut läpäisevät valoa huonommin, kuin järjestäytyneet ketjut [17]. PET on lineaarinen polyesteri, eli sen polymeeriketjut ovat pääasiassa suoraviivaisia [18, s. 70]. Valonläpäisevyyttä mitataan muovin läpi kulkevan valon läpäisyprosentilla. Läpinäkyvällä muovilla on korkea läpäisykyky ja alhainen sameus. PET:n valonläpäisevyysprosenttialue on 70—90 %. Tämä tekee PET-muovista hyvän vaihtoehdon elintarviketeollisuudessa. [17.]

3.1.2 Lujuus

Aromaattisen renkaan läsnäolo polymeerissä tuo muoville jäykkyyttä ja lujuutta [19]. Tämä huomataan korkeasta vetolujuudesta ja murtovenymästä (taulukko 1) [20]. Vetolujuus mittaa muovin kykyä kestää suurimman mahdollisen vetojännityksen ilman vaurioita. Vetojännitys on se kohta, jossa materiaali muuttuu elastisesta plastiseen. Elastisessa muodonmuutoksessa materiaali palautuu

alkuperäiseen muotoonsa, kun taas plastisessa muodonmuutoksessa materiaali ei palaudu ja muutos on pysyvä. Murtovenymä liittyy myös vetolujuuteen, sillä se on muovin alku- ja loppupituuden suhde ennen sen murtumista. Murtovenymä kuvastaa materiaalin kykyä vastustaa muodonmuutosta ilman hajoamista. [21.]

Taulukko 1. vPET:n mekaanisia ominaisuuksia [20]

Vetolujuus, σ	50—75 MPa
Taivutusmoduuli	2,4—3,1 GPa
Murtovenymä, ϵ	50—300 %

Mitanpitävyys kuvastaa polymeerien kykyä säilyttää kokonsa, muotonsa ja ominaisuutensa vaihtelevissa olosuhteissa. Varsinkin tilanteissa, jossa materiaali altistuu korkealle rasitukselle, mitanpitävyys on hyvä huomioida. Rasitusta voi syntyä esimerkiksi tilanteissa, missä materiaalia puhdistetaan höyryllä, kemikaaleilla tai kuumalla vedellä. Myös jännitys ja prosessien aikana esiintyvä lämpö vaikuttaa polymeerin kykyyn pitää muotonsa. Mitanpitävyyteen vaikuttavia tekijöitä on vedenimeytyvyys ja lämpölaajeneminen. Hyvän mitanpitävyyden omaavalla materiaalilla lämpölaajeneminen on matala ja lämpötilan kesto parempi. Myös vedenimeytyvyys on hyvin alhainen. [22.] Muodonpitävyys on tärkeää varsinkin puhallutuksessa, sillä korkin kierteiden muoto ja pullon tiiviiden laatu voi kärsiä muuten.

3.1.3 Lämpöominaisuudet

PET on termoplastinen muovi, ja sitä esiintyy yleisimmin osakiteisenä. Termoplastiset muovit kykenevät pitämään muotonsa tiettyyn lämpötilaan asti, jota määrää lasisiirtymislämpötila eli T_g ja sulamislämpötila eli T_m , jotka kirjataan taulukkoon 2. [18, s. 7—10.]

Taulukko 2. vPET:n lämpöominaisuudet [26, 18, s. 70, 84]

Lasiirtymälämpötila, T_g	69—115 °C
Sulamislämpötila, T_m	245 °C
Max käyttölämpötila, T_{max}	110 °C
Tiheys, ρ	1,37 g/cm ³

Lasiirtymälämpötilan alapuolelle mennessä molekyyliketjujen liikkeet ovat es-tyneet ja muovi on lasitilassa, jossa jäykkyys ja hauraus on tyypillistä. Lasiirtymälämpötilan yläpuolelle mennessä muovi on kumitilassa, jossa molekyyliketjut pääsevät liikkumaan vapaasti ja polymeeri on pehmeää. Osakiteisillä polymeereillä nestemäinen tila saavutetaan, kun sulamislämpötila ylitetään, jolloin kiteiset alueet eivät ole enää stabiileja. Polymeerin muovaus halutuksi lopputuotteeksi voidaan aloittaa, kun se saavuttaa nestemäisen tilan. [18, s. 7—10.] Lämpöominaisuuksien perusteella voidaan huomata laaja lämpötilakäyttöalue ja sitä myötä hyvä mitanpitävyys, sillä materiaali ei hajoa lämmönvaikutuksesta helposti.

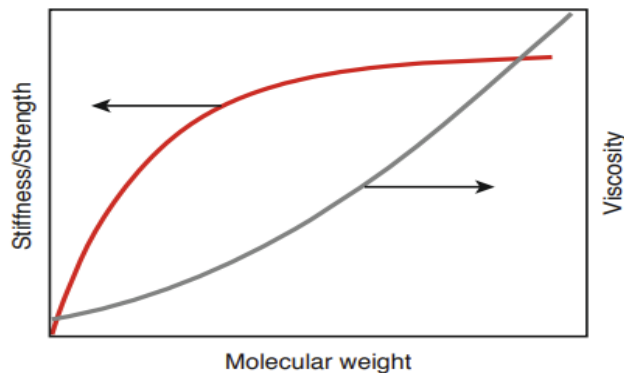
3.1.4 Ominaisviskositeetti (IV)

PET:n molekyylipaino on vaikuttava tekijä sen mekaanisissa ja fysikaalisissa ominaisuuksissa. Liian pienellä molekyylipainolla polymeerillä usein siirtymälämpötilat ja mekaaniset ominaisuudet ovat liian alhaisia, mitkä vaikuttavat sen käyttökelpoisuuteen kaupallisesti. Polymeerin molekyylipaino riippuu sen toistuvien polymeeriketjujen määrästä. Yleisesti PET:llä tämä on suurempi, sillä pidemmällä polymeeriketjulla materiaalin mekaaniset ominaisuudet, kuten lujuus paranevat. Täten eri PET-laadut vaativat erilaisia molekyylipainovaatimuksia, jotka ovat yhteydessä sen ominaiseen viskositeettiin. Eri PET-laaduilla ominaisviskositeetit (IV) vaihtelevat taulukon 3 mukaisesti ja siihen on kirjattu insinöörityön kannalta merkittävimmät arvot. [23, s. 144—145.]

Taulukko 3. Ominaisviskositeetin alue eri PET-laaduille [23, s. 144]

PET-laatu	Ominaisviskositeetti (dl/g)
Juomapullot	0,70—0,78
Hiilihapolliset virvoitusjuomat	0,78—0,85
Kalvomateriaali (lämpömuovauslevy-laatu)	0,70—1,00
Kalvomateriaali (kaksisuuntaisesti orientoituva kalvo)	0,60—0,70

Molekyylipainon vaikutus viskositeettiin ja lujuuteen esitetään kuvassa 1. Punainen käyrä kuvastaa lujuutta ja harmaa käyrä viskositeettia.



Kuva 1. Molekyylipainon vaikutus polymeerin mekaanisiin ominaisuuksiin [18, s. 51]

Molekyylipainon kasvu nostaa materiaalin lujuutta, kunnes tämä tasaantuu. Viskositeetti sen sijaan jatkaa kasvuaan molekyylipainon suurentuessa, luomalla pidempiä molekyyliketjuja. [18, s. 51—52.]

3.1.5 Korroosionkesto

PET on kestävä materiaali, mutta kuten kaikki orgaaniset materiaalit se on myös alttiina korroosiolle. Korroosio aiheuttaa materiaalin rappeutumista, joka voi syntyä fyysisen tai kemiallisen hyökkäyksen seurauksena. Vaikka PET onkin

kemiallisesti hyvin kestävä materiaali, sen ympäristöolosuhteet voivat heikentää sen kestävyttä. Rappeutumisen myötä aiheutuu jännityshalkeamia ja haurastumista, varsinkin amorfisilla alueilla, missä tiheys on usein alhaisempaa. Ympäristössä sijaitsevat väliaineet, kuten neste ja kaasu, diffundoituvat helpommin polymeeriin. [18, s. 545—546.] Korroosionkestoa voidaan parantaa erilaisilla stabilointiaineilla, kuten antioksidanteilla tai peroksidin hajottajilla, estämällä tai hidastamalla materiaalin rappeutumista ympäristön vaikutuksesta [18, s. 77—78]. PET:n korroosionkesto on hyvä, mutta sitä voidaan parantaa myös lisäämällä hiilipohjaisia lisäaineita kuten hiilinanoputkea (CNT) tai hiilikuitua (CF). Hiilikuituvahvistetun PET:n korroosionkesto ja ominaisuudet ovat erinomaiset, sekä sillä on laajat käyttökohteet. [23, s. 49—51.]

3.2 Kierrätetyn muovin ominaisuudet

Kierrätetyllä muovilla on monia eri etuja, mutta jokaisen kierrätyskerran jälkeen sen ominaisuudet ja laatu heikentyy hieman [24]. Kierrätetyn PET:n kemiallinen kestävyys vaihtelee hyvän ja erinomaisen välillä. Se kestää loistavasti eri happoja, alkoholeja, liuottimia ja hapettimia sekä kohtuullisesti emäksiä. [25.] Sillä on myös hyvä vetolujuus, lämpötilan kestävyys ja keveys. Kierrätetyn PET:n aineominaisuuksia tutkitaan Saksan yliopistossa toteutetun tutkimuksen tulosten kautta, jossa näytteinä käytettiin rPET:n granulaatteja ja hiutaleita. Tutkimuksessa käsiteltiin materiaalin lasisiirtymä- ja sulamislämpötilaa, lujuutta ja niihin vaikuttavia tekijöitä. [26.] Näiden lisäksi etsitään kirjallisuudesta rPET:n muita aineominaisuuksia.

3.2.1 Lämpöominaisuudet

Lasisiirtymälämpötilaan vaikuttaa polymeerin molekyyli rakenne, sen pooliset ryhmät sekä painojakauma. Siihen voi myös vaikuttaa jäännöskosteuspitoisuus, joka nousee kierrätysprosessiin liittyvän pesuvaiheen seurauksena. Jäännöskosteus vaikuttaa rPET:n eri ominaisuuksiin, minkä takia se tulee pitää mahdollisimman alhaisena. Esikuivaus on vaikuttava tekijä rPET:n laadussa, ja muoviosien valmistuksessa jäännöskosteus halutaan pitää alle 0,02 %:ssa. [26.]

Puolikiteisten polymeerien, kuten rPET, kiteytymislämpötilat vaikuttavat sen kiteiden kokoon ja vakauteen. Alhaisilla kiteytymislämpötiloilla syntyy epätäydellisiä kiteitä, mikä vaikuttaa sulamislämpötilaan. Polymeerin amorfisilla alueilla sijaitsevat pienet tai epätäydelliset kiteet sulavat ennen sulamispistettä, mikä viittaa rPET:n rakenteellisiin muutoksiin. Tällainen muutos voi olla esimerkiksi kierrätyksessä ja uudelleen käsittelyssä tapahtuva polymeeriketjujen halkeaminen. Tämä vaikuttaa rPET:n ominaisuuksiin, kuten sulamis- ja käyttölämpötilaan mitkä kirjataan taulukkoon 4. [26.]

Taulukko 4. rPET lämpöominaisuuksia [25, 26]

Sulamislämpötila, T_m	240 °C
Lasisiirtymislämpötila, T_g	78—81 °C
Käyttölämpötila	≈ —12—66 °C

Sulamislämpötila rPET:llä on korkea, ja syy tähän on esisulamien. Esisulamien tapahtuu jo ennen polymeerin varsinaista sulamispistettä ja on yhteydessä polymeerin kiteisyyteen. Myös jäännöskosteuspitoisuuden suuruus, joka voi johtua puutteellisesta esikuivauksesta, voi vaikuttaa esisulamiseen. Kuivausolosuhteet vaihtelevat lopputuotteen tarkoituksen mukaisesti. [26.]

3.2.2 Kiteisyysaste

Polymeerin moolimassa ja kiteisyys vaikuttaa lujuteen. Oletuksena on, että suurempi kiteisyys johtaa suurempaan lujuteen. Siihen vaikuttaa myös kierrätyksessä syntyneiden epäpuhtauksien läsnäolo. Myös muut ominaisuudet, kuten läpinäkyvyys ja tiheys voidaan yhdistää polymeerin kiteisyyteen. [26.] Puolikiteisillä polymeereillä kiteisten alueiden partikkelit ovat suurempia kuin sen läpäisevän valon aallonpituus, ja taitekerroin ja tiheys ovat korkeampia amorfisilla alueilla. Valonsäteen kulkiessa materiaalin läpi, jossa taitekertoimet eroavat toisistaan, valo siroilee. Täten puolikiteiset polymeerit voidaan yhdistää läpinäkyvyyteen niiden kiteisyysasteen perusteella. [18, s. 520.] Tiheyden on huomattu myös kasvavan kiteisyysasteen noustessa [18, s. 64]. Kiteisyysasteen

perusteella voidaan tehdä päätelmiä puolikiteisten kestmuovien, kuten rPET, ominaisuuksista. Kiteisyys rPET:llä vaihtelee 29,7—32,9 %. [26.] Kierrätetyn PET:n mekaaniset ominaisuudet ovat taulukossa 5.

Taulukko 5. rPET:n mekaaniset ominaisuudet [25]

Vetolujuus, σ	48,3—58,6 MPa
Taivutusmoduuli	2,24—2,55 GPa
Murtovenymä, ϵ	100—200 %
Läpinäkyvyys	\approx 85 %
Tiheys, ρ	1,33 g/cm ³

3.2.3 Ominaisviskositeetti

Ominaisviskositeettia eli IV:tä rPET:llä voidaan mitata MFI-tekniikalla, sulavirtausindeksistä, jossa käytetään kuumennuskammiota eri sulatusajoilla. IV selvitetään sulavirtausindeksistä, joka korreloidaan analyysissä käytetyn laitteen kalibrointikäyrällä. Näytteiden parhaimmaksi sulamisajaksi todetaan 120 sekuntia, sillä tällöin ei tapahdu polymeerin hajoamista korkeassa lämpötilassa liian pitkiä aikoja. IV:n arvot rPET:lle MFI-tekniikalla kirjataan taulukkoon 6. [23, s. 147—148.] Taulukon 6 rPET-komposiitissa polymeeriin on lisätty muita aineita, kuten lisäaineita ja kuituja sen ominaisuuksien parantamiseksi [23, s.115].

Taulukko 6. rPET:n ominaisviskositeetti (IV) MFI-menetelmällä [23, s. 147]

Näyte	Ominaisviskositeetti (dl/g)		
	Sulamisaika (s)		
	120	240	360
rPET	0,74	0,70	0,69
rPET-komposiitti	0,86	0,80	0,79

Komposiitit ovat polymeerimatriisiin hajautettuja hiukkasia sisältäviä seoksia, joiden fysikaaliset ominaisuudet ovat kahden ainesosan ominaisuuksien välimuotoa. Polymeerimatriisi saadaan polymeroimalla orgaanisia yhdisteitä ja niitä käytetään usein sen käyttökelpoisuuden, kulutus- ja korroosionkestävyyden sekä keveyden ja jäykkyyden vuoksi. Matriisit jaetaan neljään luokkaan, joita ovat puolikiteiset ja amorfiset termoplastit sekä amorfiset ja puolikiteiset termosetit. [27.]

3.2.4 Lisäaineet

Lisäaineita käytetään mekaanisen, optisen ja sähköisen suorituskyvyn parantamiseksi. rPET:llä suorituskyky saattaa heikentyä, minkä takia se sisältää erilaisia lisä- tai väriaineita parantaakseen laatua ja kestävyyttä. [18, s. 75—78.] Ominaisuuksien heikentyminen johtuu usein muovin uudelleenkäsittelystä. Esimerkiksi kierrätyksen pesuvaiheen aikana käytetyt aineet saattavat edistää hydrolyysiä, joka huonontaa rPET:n laatua. [23, s. 226.] Laadun parantamiseksi voidaan käyttää estolisäaineita, jotka estävät tiettyjä reaktioita. Tällaisia eston syitä voi olla ympäristölliset syyt kuten korkea paine tai lämpötila, liuotinjäämien vähentäminen sekä staattisuus, jossa polymeerikalvot saattavat tarttua toisiinsa. Estoaineiden avulla voidaan parantaa materiaalin laatua ja sen tasaista jakautumista. [28.]

Lisäaineet vahvistavat polymeeriä tai parantavat sen mekaanisia ominaisuuksia. Niitä käytetään myös tilan täyttämiseen polymeeriketjujen lyhentyessä tai katketessa kierrätyksen vaikutuksesta. Tilantäyttämiseen käytettyjä lisäaineita kutsutaan jatkeaineiksi, ja niitä hyödynnetään mekaanisten ominaisuuksien parantamisessa tai kustannuksien alentamisessa. Kustannuksien vähennyksessä jatkeaineena toimii usein hiukkasmainen aine, kuten kalsiumkarbonaatti, piijauhoke, puujauho tai -kuitu. Puukuidulla saadaan myös lisättyä lujuutta ja mekaanista suorituskykyä. Mekaanisten ominaisuuksien parantamisessa vahvistetaan joko korkeaa tai matalaa suorituskykyä. Korkeassa suorituskyvyssä lisäaine asetetaan polymeerin sisälle optimaalisella tavalla parhaimman mahdollisen käyttäytymisen saavuttamiseksi. Matalassa suorituskyvyssä vahvistus on

vähäisempää, mutta riittävää tasaisen polymeerimatriisin toteuttamiseksi. Yleisin polymeereissä käytettävä vahvistava lisäaine on lasikuitu. [18, s. 78—79.]

Yksi yleisesti käytetty lisäaine, joka parantaa polymeerin stabiiliutta ja toimii usein pintakäsittelyaineena, on polyetyleeniglykoli-esteri eli PEG-esteri. Yhdiste on vesiliukoinen ja toimii usein emulgointiaineena. PEG-esteri hydrolysoituu vedessä ja estää homeen kasvun, minkä takia se on suosittu lisäaine varsinkin elintarviketeollisuudessa. PEG-esterillä on laaja käyttöalue, ja sitä voidaan käyttää mm. emulgointi-, sakeuttamis- ja pehmentävänä aineena sekä viskositeetin kasvattamisessa. [29.]

3.2.5 Valonläpäisevyys

Polymeereillä tapahtuu lämpöhajoamista, jossa lämpö tai energia reagoi hapen kanssa muodostaen karbonyyliyhdisteitä, jotka vaikuttavat lopputuotteen väriin. Lisäämällä stabilointiaineita polymeeriin voidaan hidastaa lämpöhajoamisen reaktiota. [18, s. 77—78.] Lämpöhajoaminen heikentää myös laatua, sillä se aiheuttaa ketjujen katkeamista, substituenttien irtoamista ja hapettumista. Sen hidastamisella parannetaan kestävyyttä suurilla lämpötiloilla vastaan ja laajennetaan käyttökohtaa. [18, s. 481—482.]

Polymeerin värillä on suuri merkitys valon taitekertoimessa ja ominaisuuksissa. Taitekerroin kuvastaa valonsäteiden taipumista kulkiessaan materiaalien välillä ja on yhteydessä läpinäkyvyyteen. Kun valonsäteet kulkevat materiaalien välillä, joilla on erilaiset taitekertoimet, säteet saattavat siirtä eli vaihtaa suuntaa. Rajapinnassa esiintyvät epäjatkuvuudet, jotka ovat suurempia kuin valon aallonpituus, aiheuttavat siroilua ja sen myötä sumeutta. [18, s. 513—520.] Koska läpinäkyvyys on yhteydessä materiaalin väriin, lisäaineilla ja väriaineilla pyritään korjaamaan tätä. Sitä voidaan parantaa esimerkiksi lisäämällä vastakkaista väriainetta. rPET on usein hieman kellertävää, joten tätä voidaan korjata lisäämällä sopiva määrä violettiä väriainetta. [30.] Kierrättäessä valonläpäisevyys heikentyy yleisesti, mutta kuten taulukosta 5 nähdään, myös rPET:n läpinäkyvyys saadaan korkeaksi.

Materiaaliin kohdistuva jännitys vaikuttaa taitekertoimeen muuttaen sen suunnasta riippuvaiseksi. Valonsäteiden kulkiessa läpinäkyvän väliaineen läpi kohtisuorassa sisään tulevat valoaallot jakautuvat kahteen ja ne värähtelevät pääsuunnan mukaisesti. Näitä värähtelevien valoaaltojen välistä siirtymää kutsutaan viivästykseksi. Viivästys on suoraan yhteydessä väriin, sillä jännittyneen näytteen viivästys viittaa tiettyyn väriin. [18, s. 513—518.]

Valon läpäisevyyden ja absorptio eli imeytymän välillä on myös yhteys. Materiaaliin tunkeutuva valonsäde absorboituu osittain molekyyliin. Tämä valonsäteen osa vähenee kulkiessaan materiaalin läpi, mikä heikentää läpinäkyvyyttä. Suuremmalla paksuudella absorptio kasvaa ja läpinäkyvyys heikentyy. Eri väreillä on omat taitekertoimensa ja viivästykset. Täten paksummalla ja tummemmalla materiaalilla absorptio kasvaa ja valon läpäisevyys heikentyy. Myös valonsäteen osa, jonka materiaali absorboi, muuttuu lämmöksi sen sisällä. [18, s. 520—525.] Tämän perusteella tummempi materiaali lämpenee helpommin. Kuitenkin kierrätyksestä jääneet pienet määrät epäpuhtauksia vaikuttavat näihin tekijöihin [26].

3.2.6 Staattisuus

Polymeerien sähköinen johtavuus on usein erittäin alhainen ja niihin saattaa kertyä sähkövarauksia. Varaus määrätty sen syntymisen ja purkautumisnopeuden suhteesta. Purkautumisnopeutta saadaan pienennettyä lisäämällä pinnan sähkönjohtavuutta lisäämällä antistaattista ainetta. Antistaattinen aine on ionisoituva lisäaine, joka mahdollistaa varauksen siirtymisen pinnalle nopeuttamalla purkautumista ympäristöön kosteuden avulla. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi typpiyhdisteet kuten pitkäketjuiset amiinit ja amidit sekä muut vastaavat aineet. [18, s. 77—78.] Sähköstaattista varausta syntyy mekaanisen kitkan myötä, vaikuttaen elektronien epätasaiseen jakautumiseen. Staattisuus kerää myös pölyä ja likapartikkeleita muovin pinnalle vaikuttaen lopputuotteen laatuun. [18, s. 508.] Kitkan estämiseksi käytetään liukastuvuutta parantavaa lisäainetta, sillä se luo ongelmia prosessoinnissa ja käsittelyssä. Lisäaineen avulla materiaalin pinnalle muodostuu suojaava voitelukerros. [31.]

3.3 Muovien vertailu

Neitseellisen ja kierrätetyn PET:n välisiä eroavaisuuksia ei ole paljon, mutta niitä on eniten laatua ja suorituskykyä tarkastellessa. Materiaalien ominaisuuksien välillä ei ole suuria eroavaisuuksia, mutta niihin vaikuttavat tekijät ovat selvät. Polymeerin rakenteelliset muutokset, kuten kiteisyys ja moolimassa vaikuttavat mm. lasisiirtymä- ja sulamislämpötiloihin, läpinäkyvyyteen, lujuuteen sekä tiheyteen. Kierrätyksen jäljiltä jääneet epäpuhtaudet ja kosteuspiitoisuus vaikuttavat myös edellä mainittuihin ominaisuuksiin. Muovin valmistuksessa kuivausvaihe on tärkeä, mutta rPET:llä sen merkitys kasvaa. Kierrätetyn materiaalin laatu on yleisesti heikompi kuin neitseellisen, mikä voi johtua monesta syystä. [26.] Kemiallinen kestävyys rPET:n ja vPET:n välillä on hyvin samankaltainen, ja ne molemmat kestävät hyvin eri happoja, alkoholeja, liuoksia ja emäksiä. Täten molemmat ovat elintarviketeollisuudessa laajasti käytettyjä materiaaleja.

Kierrätetyllä muovilla on paljon etuja ympäristön kannalta. Se tuottaa jopa 75 % vähemmän CO₂-päästöjä, vaatii vähemmän energiaa ja muovin tuotannon raaka-aineet tulevat öljyntuotannon sivuvirroista. [32.] Neitseellisen muovin valmistuksessa käytetään fossiilisia ainesosia, mikä ei ole kestävä kehityksen mukaista [33]. Koska rPET:n suorituskyky heikkenee kierrätyksen myötä, siihen lisätään usein lisäaineita, joiden avulla korjataan tai parannetaan sen ominaisuuksia. Neitseellinen muovi sisältää välillä myös joitain lisäaineita, mutta niiden käyttö on yleisempää rPET:llä. [18, s. 77] Tämä monimutkaistaa rPET:n tuotantoa ja saattaa kasvattaa sen hintaa. Myös kierrätys ja uudelleenprosessointi tuo lisäkuluja rPET:lle. [26.]

Kuten taulukosta 7 huomataan rPET:n ja vPET:n ominaisuudet ovat hyvin lähellä toisiaan tarkasteltaessa materiaalin lujuutta. Kierrätetyllä PET:llä lujuuden arvot ovat hieman alhaisemmat kuin vPET:n. Lujuuteen saattaa vaikuttaa kierrätyksen jäljiltä jääneet epäpuhtaudet tai polymeeriketjujen halkeamiset. Polymeeriketjujen halkeamiseen viittaa myös monet muut tekijät kuten ominaisviskositeetti, siirtymislämpötilat ja tiheys. [26.] Ominaisviskositeetti, lujuus ja moolimassa ovat yhteydessä toisiinsa siten, että moolimassan kasvaminen vaikuttaa

myös niihin [18, s. 51—52]. Molekyyllipaino määräytyy polymeeriketjujen pituuden ja toistuvuuden myötä. Molekyyllipainon suuruus vaikuttaa siirtymislämpötiloihin ja sen kasvaessa, myös T_g ja T_m , kasvaa. [23, s. 144—145]. Koska rPET:n siirtymislämpötilat ovat hieman alhaisemmat kuin vPET:n, voidaan tehdä päätelmiä sen molekyyllipainosta. Molekyyllipainoa rPET:llä voidaan kasvattaa jopa 70 kg:aan/mol kierrätysprosessin vaiheen aikana [26].

Taulukko 7. rPET:n ja vPET:n ominaisuuksien vertailua [25, 26, 17, 20, 18 s. 70—84, 23 s. 144—147]

	vPET	rPET
Vetolujuus	50—75 MPa	48,3—58,6 MPa
Murtovenymä	50—300 %	100—200 %
Taivutusmoduuli	2,4—3,1 GPa	2,24—2,55 GPa
Lasiirtymälämpötila, T_g	69—115 °C	78—81 °C
Sulamislämpötila, T_m	245 °C	240 °C
Max käyttölämpötila, T_{max}	110 °C	66 °C
Tiheys, ρ	1,37 g/cm ³	1,33 g/cm ³
Ominaisviskositeetti	0,78—0,85 dl/g	0,69—0,74 dl/g

Myös kiteisyys on yhdistetty lujuuden käsitteeseen, jossa oletuksena on, että suurempi kiteisyys johtaa suurempaan lujuuteen. Kuitenkin alhainen kiteisyys on yhteydessä läpinäkyvyyden kanssa, jonka perusteella voisi kuvitella rPET:n omaavan suuremman kiteisyysasteen kuin vPET. Läpinäkyvyyteen vaikuttaa myös kierrätysprosessin vaiheista jääneet epäpuhtaudet ja materiaalin kokema rasitus, kuten lämpöhajoaminen, sen kulutuksen aikana. [18, s. 77—79] Tästä voidaan päätellä vPET:n suorituskykyyn liittyvien ominaisuuksien kuten, lujuuden olevan suurempi, kiteisyyden ollessa alhainen. Läpinäkyvyys riippuu valmistusprosessista ja materiaalin puhtaudesta. Läpinäkyvyys molemmilla materiaaleilla on lähellä 80—90 %. Kierrätyksen takia muovi värjäytyy hieman kellertäväksi ja sumeus kasvaa, mitä voidaan korjata lisäaineilla ja väriaineilla [30].

Yhteenvedona voidaan todeta rPET:n laadullisten muutosten johtuvan enimmäkseen rakenteellisista syistä, kuten polymeeriketjujen lyhenemisestä ja kiteisyydestä. Polymeeriin jääneet epäpuhtaudet ja kosteuspitoisuus ovat vaikuttavia tekijöitä suorituskyvyn suhteen. Tähän korjaavia keinoja on perusteellinen kuivaus, kierrätyksen pesuvaiheen jälkeen sekä lisäaineiden hyödyntäminen suorituskyvyn parantamisessa. Niinpä rPET on kaikki näkökannat huomioon ottaen kannattavampi vaihtoehto, sen ollessa parempi ympäristölle. Myös laatuun liittyviä ongelmia voidaan korjata eri keinoilla.

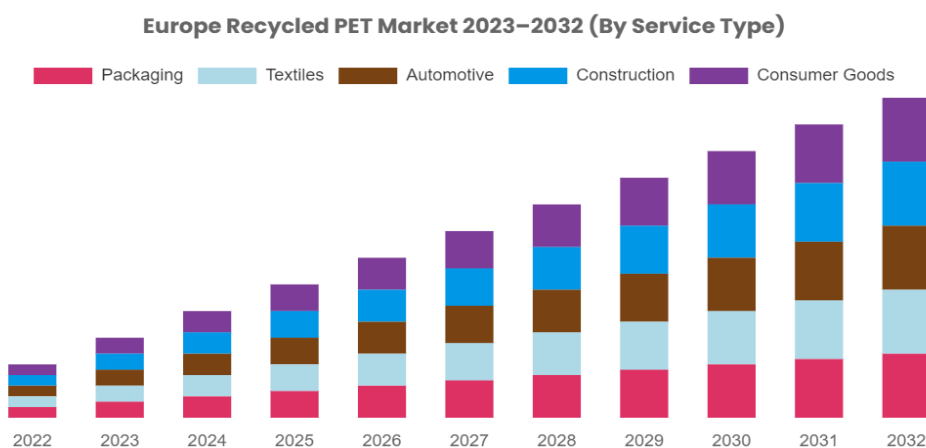
3.4 Kierrätetyn muovin saatavuus

Kierrätettyä muovia saadaan ainoastaan, jos muovin keräys toimii. Suomessa kierrätysjärjestelmästä vastaa Palpa, joka hoitaa mekaanisen kierrätyksen vaiheet. Palpan kautta kulutettu materiaali palautuu kiertoon ensin hiutaleina tai pelletteinä, mistä lopuksi ne muunnetaan pullon aihioiksi. Väriällisen muovimateriaalin kohdalla kierrätettyä materiaalia voidaan käyttää myös ruokapakkauksiin tai tekstiiliteollisuuteen. [34.]

Korkealaatuisen kierrätetyn muovin tuottaminen luo paljon ylimääräisiä kustannuksia sen valmistuksessa ja kuljetuksessa. Tämän vuoksi kierrätettyjen muovien hinta on usein korkeampi kuin neitseellisten muovien. Hinnan lisäksi hankaluuksia tuo saatavuuden rajallisuus, tavaratoimittajien puutteet tai syöttöviran laatu. [26.] Kierrätysmuoviasetuksessa edistetään lakeja, jossa kierrätetylle materiaalille voidaan saada läpinäkyvyyttä sen sisällöstä. Lisähaasteita saatavuudelle tuo suuri kysynnän kasvu ja kierrätetyn muovin käyttö muissa teollisuuden aloissa, kuten rakennus-, tekstiili- ja autoteollisuudessa [35].

Kierrätys on lisääntynyt maailmalla ja varsinkin Euroopassa ympäristökriisin lisääntyneen tietoisuuden myötä. Kierrättämällä PET-materiaaleja säästetään energiaa ja resursseja sekä vähennetään muovituotannosta syntyvää hiilijalanjälkeä. Euroopan kierrätysmarkkinat kattavat kulutuksen jälkeisen PET:n keräämisen, lajittelun, käsittelyn sekä uudelleenkäytön. Euroopan parlamentti on asettanut kierrätystavoitteita ja vaatimuksia edistääkseen rPET:n tuotantoa.

Kierrätysmarkkinoiden odotetaan nousevan ja CMI:n (Custom Market Insight) mukaan markkinan arvon kasvavan jopa 3,37 miljardiin euroon vuoteen 2032 mennessä. Kuten kuvasta 2 nähdään, rPET:n markkinat pakkausteollisuudessa ovat kasvaneet jopa kaksinkertaiseksi vain kahden vuoden aikana ja ennusteiden mukaan ne tulevat kasvamaan. Hiutaleista ja pelleteistä saadaan muovattua tuotteita moniin eri sovelluksiin, ja ne kattavat yhdessä yli puolet rPET:n tuotannosta. [35.]



Kuva 2. Euroopan rPET markkinaennuste vuoteen 2032 saakka [35]

Haasteita tulevaisuudessa tulevat olemaan hinnanvaihtelut rPET:n ja vPET:n kesken. Vielä tällä hetkellä vPET:n tuotanto on halvempaa, mikä laskee rPET:n kysyntää. Korkealaatuisen materiaalin tuottaminen aiheuttaa vaikeuksia, mikä vähentää sen käyttöaluetta esimerkiksi elintarviketeollisuudessa ja nostaa hintaa. Tämä lisää ongelmia varsinkin suorituskyvyssä ja estetiikassa. Näiden haasteiden takia on hyvin tärkeää lisätä tietoisuutta rPET:n eduista ja ominaisuuksista. Pohjoismaat asettavat ympäristönsuojelun etusijalle ja omaavat kehittyneitä kierrätysjärjestelmiä, jotka edistävät materiaalin syöttövirtaa. [35.] Suomessa rPET:n käyttö onkin jo hyvin yleistä pakkausteollisuudessa ja se tulee lisääntymään varsinkin tulevien direktiivien ja asetusten myötä. Käytettyinä kierrätysmenetelminä on mekaaninen ja kemiallinen kierrätys, jossa materiaalina käytetään kulutuksen jälkeistä PET:iä [26].

3.4.1 Mekaaninen kierrätys

Mekaaninen kierrätys sisältää esikäsittelyn eli lajittelun, muovin pilkkomisen ja pesun sekä jauhamisen hiutaleiksi epäpuhtauksien poistamiseksi ennen varsinaista sulatusta. Epäpuhtauksia on mm. paperi, puu, ruuanjämät ja muut muovit. Tarkka puhdistaminen on ratkaiseva tekijä laadukkaana rPET:n tuotannossa. Varsinkin muiden muovien kuten polyvinyylidikloridin (PVC), polystyreenin (PS), eteenivinyylialkoholien (EVOH) tai polypropeenin (PP) läsnäolo huonontaa jatko-prosessinvaiheita ja heikentää rPET:n laatua. Pesuprosessin jälkeen poistetaan kaikki kosteus, jonka jälkeen ne sulatetaan ja muovataan ekstruusiolla, muodostaen granulaatteja eli pieniä muovirakeita. Granulaatit altistetaan kiinteän tilan polymeroinnille (SSP) tai jälkikondensaatiolle. [26.] Jälkikondensaatioissa polymeeriketjujen pituutta kasvatetaan lämmöllä, ilman happea ja vettä, poistaen epäpuhtauksia ja samalla parantaen mekaanisia ominaisuuksia. [36.] SSP:n tarkoituksena on lisätä molekyylipainoa ja rajaviskositeettia. Prosessin aikana rPET:llä tapahtuu esteröintireaktioita. [26.]

3.4.2 Kemiallinen kierrätys

Kemiallisessa kierrätyksessä hyödynnetään harvinaisempaa uutta teknologiaa. Sen suurimpana etuna on korkealaatuinen rPET, joka on ominaisuuksiltaan vPET:n tasoinen. Prosessin monimutkaisuus ja erityislaitteiston puutteet luovat haasteita sekä korkean hinnan. Monivaiheinen prosessi pitää sisällään depolymeroinnin, puhdistuksen, uudelleenpolymeroinnin ja lopullisen muovauksen. Depolymeroinnin aikana pitkät polymeeriketjut hajotetaan yksittäisiksi monomeereiksi, joita käytetään uuden PET:n valmistuksessa. Se voidaan toteuttaa eri menetelmillä, kuten glykolyysillä, metanolyysillä ja aminolyysillä hyödyntäen katalyyttejä, painetta ja lämpötilaa. Puhdistuksen aikana poistetaan epäpuhtauksia ja uudelleenpolymeroinnissa muodostetut monomeerit yhdistetään lämmön ja katalyyttien avulla luomalla pitkiä polymeeriketjuja. [2.]

Glykolyysi on depolymerointimenetelmä, jossa tuotetaan bis(2-hydroksietyyli)tereftalaattia (BHET) sekä etyleeniglykolia (EG), mitä voidaan hyödyntää rPET:in

tuotannossa. Glykolyysi muuttaa PET:n rakennetta, mahdollistaen substraatin mukauttamisen ja prosessin sopeutumiskyvyn. Reaktiossa hyödynnetään monia eri katalyyttejä, jotka vaikuttavat reaktion nopeuteen. Katalyytin valinnassa tulee olla tarkka, sillä se luo vaihtelevia kustannuksia ja vaikuttaa loppupään prosesseihin, kuten uudelleenpolymerointiin. Muita haasteita tuo korkea lämpötila ja paine. Kuitenkin glykolyysi on yksinkertainen, kustannustehokas ja joustava vaihtoehto kemiallisessa kierrätyksessä, tehden siitä suosituksen valinnan. [2.]

Metanolyysi on reaktio, jossa PET:iä hajotetaan metanolin, korkean lämpötilan ja paineen avulla. Prosessissa käytetään transesteröintikatalyyttejä ja lopputuotteena saadaan dimetyylitereftalaattia (DMT) sekä etyleeniglykolia (EG). Prosessi sisältää PET oligomeerien muodostuksen sekä DMT:n depolymeroinnin ja puhdistuksen kiteytyksellä. Metanolyysissä katalyyttiin, lämpötilaan ja reaktioaikaan vaikuttavia asioita on katalyytin tyyppi ja alkutuotteen määrä. Reaktiosta saaduilla lopputuotteilla voidaan tuottaa uutta PET-materiaalia, jolla on hyvin samankaltaiset ominaisuudet kuin vPET:illä. [2.]

Aminolyysissä PET:n rakennetta ja ominaisuuksia muokataan amiineilla. Lopputuloksena syntyy tereftaalihappoa (TPA) sekä etyleeniglykolidiamidia (EGDA), mitä voidaan hyödyntää rPET:in tuotannossa. Reaktio vaatii hyvin vähän energiaa, sillä reaktiolämpötilan alue vaihtelee 20—100 °C. Sen lisäksi se vaatii vähän aikaa, mikä tekee siitä erinomaisen vaihtoehdon kierrätyksessä. [2.]

Kemiallinen kierrätys on vielä harvinaisessa käytössä ja siinä käytetään suhteellisen uutta teknologiaa. Kuitenkin osa yrityksistä on ottanut kemiallisen kierrätyksen käyttöön. Eräs yritys valmistaa rPET-hartsia depolymeroimalla PET-hiutaleita, jotka ovat peräisin kuluttajakäytön jälkeisistä PET-pulloista. Tämä kierrätetty rPET-hartsia on täysin uudelleenkierrätettävä ja vaatii vähemmän luonnonvaroja. Kemiallisen kierrätyksen ansiosta rPET:n laatu säilyy korkeana, jolloin lopputuote on lähes samaa tasoa kuin neitseellinen muovi. [37.]

4 Analyysit

Tässä luvussa tarkastellaan pullon laadun analyysimenetelmiä ja niiden tarkoitusta. Lisenssivalmistajilla on tuotteilleen omat vaatimukset, mitä varten tehtiin erityyppisiä analyysejä. Analyysien myötä tarkasteltiin preformeja ja muovipulloja, jotka olivat koostumukseltaan 35 % rPET:iä ja 65 % vPET:iä.

Preformit ovat muovisia koeputkia muistuttavia pullojen aihioita, jotka voivat vaihdella kaulan, painon, värin sekä muodon suhteen. Ne suunnitellaan vastaamaan aina tavoiteltua lopputuotetta. Preformeista puhalletaan tehtaalla sijaitsevalla puhalluskoneella monivaiheisen prosessin kautta alkuperäistä muotoa pulleampi ja venytetty muoto. Lopputuloksena on valmis muovipullo. [38.]

4.1 Analyysimenetelmät

Eri lisenssivalmistajilla on omia vaatimuksiansa toteutettavista testeistä. Analyysit keskittyvät pulloon kohdistuvan rasituksen testaukseen ja kestävyys. Testikappaleiden määränä on eri muotista saatavat pullot, yhteensä 20 pulloa. Suurempi testierä takaa luotettavat tulokset, joita vertaillaan tuotteen vaadittuihin spesifikaatioihin.

Uutta materiaalia tutkitaan erityyppisillä mekaanisilla testeillä, jotka keskittyvät paineen- ja jännityksenkestoon, laadun tarkasteluun, materiaalijakauman tasaisuuteen, lämpölaajenemiseen sekä hiilidioksidin (CO₂) pitoisuuteen. Näistä tärkeimpinä ovat CO₂:n pysyvyys ja paineenkestoon liittyvät analyysit. Tarkoituksena on selvittää materiaalin sopivuus pullon laatuvaatimuksissa.

4.1.1 Materiaalin jakautuminen

Materiaalijakaumaa tutkitaan kolmen analyysin myötä, joita ovat visuaalinen tarkastus, pullonosien punninta ja seinämänpaksuuden määrittäminen.

Visuaalisessa tarkastuksessa pullo ja preformi tutkitaan silmämääräisesti näkyvien virheiden varalta. Siinä voidaan huomata esimerkiksi materiaalijakaumavirheitä tai sumeutta. Visuaalinen tarkastus on tärkeä osa ennen seuraavia vaiheita, sillä vaikka pullo läpäisisi muut testit ja olisi kooltaan oikeanlainen, siinä saattaa silti olla visuaalisia vikoja. Tällöin tuotetta ei voida päästää tuotantoon asti. Materiaalijakauman tasaisuutta tutkitaan punnitsemalla pullon osia. Pullo asetetaan sille suunniteltuun leikkuriin (kuva 3), joka leikkaa sen kolmeen osaan. Näitä ovat pullon pohja, keskiosa sekä kaula. [39.]



Kuva 3. Pulloleikkuri

Pullon osien painot mitataan ja tuloksia vertaillaan järjestelmässä sijaitseviin kontrolliarvoihin. Kontrolliarvot sisältävät jokaiselle pullotypille omat ylä- ja alarajansa sekä tavoitearvon pullonosien painojen suhteen $\pm 0,5$ g:n toleranssilla [40]. Testin tarkoituksena on selvittää materiaalijakauman tasaisuus ja sen myötä pullon laatu. Materiaalijakauman epätasaisuus voidaan huomata, jos pullon osien massa on kasvanut tai vähentynyt huomattavan määrän yli sallitun rajan tai niiden suhteet keskenään eroavat. Usein tämän huomaa ensimmäisenä visuaalisessa tarkastuksessa sumeudesta. Pullonseinämän paksuus on myös osa materiaalijakauman tarkastelussa. [39.] Seinämänpaksuus määräytyy pullon koon, käyttötarkoituksen ja materiaaliominaisuuksien perusteella [41].

Spesifikaatioiden mukaan pullonseinämän paksuuden tulee olla suurempi kuin 0,2 mm [40]. Seinämänpaksuus on muovipullon seinämän sisä- ja ulkopinnan välinen etäisyys. Se vaikuttaa pullon kestävyYTEEN, rakenteelliseen eheyteen ja toimivuuteen. Paksummalla seinämällä saadaan lisättyä pullon lujuutta ja paineenkestoa, kun taas ohuemmalla seinämällä säästetään tuotantokustannuksissa, mutta se voi vaarantaa kestävyyttä. Tämän takia seinämänpaksuutta tulisi tarkastella sen laatu- ja suorituskykyvaatimusten kautta. [41.]

4.1.2 Korkeus ja tilavuus

Pullon korkeus mitataan sille suunnitellulla mittalaitteella (kuva 4). Mittalaite sisältää säätökamman ja digitaalisen mittarin sekä tasaisen alustan, johon pullo asetetaan. Mittaus aloitetaan nollapisteen asettamisella, jossa säätökampi asetetaan ensin tasaiselle alustalle. Tämän jälkeen säätökampea nostetaan sen verran, että pullo mahtuu tämän alle. Pullon korkeus saadaan millin sadasosan tarkkuudella. [39.]



Kuva 4. Pullon korkeuden mittaus

Korkeudella katsotaan, että pullo täyttää kokovaatimukset ja on suurin piirtein suora. Hyvin vino pullo ei pysy pystyssä ja sen paine jakautuu epätasaisesti,

mikä tuo ongelmia jatkossa. Pullon korkeudella on myös merkitystä asiakastytyväisyyden ja varastoinnin näkökulmasta [42]. Korkeutta mitattaessa noudatetaan sille asetettuja spesifikaatioita, jotka ovat tuotekohtaisia. Korkeusvaatimukset 1,5 litran pulloille vaihtelevat 281—302 mm \pm 1,2 mm [40].

Tilavuutta mitataan, jotta tuotteen voidaan todeta täyttävän sille asetetut laatuvaatimukset. Vaatimuksien täyttämällä taataan johdonmukaiset tuotteet, jotka täyttävät asiakasvaatimukset sekä viranomaisten asettamat vaatimukset. Asiakastytyväisyys ja sen takaaminen ovat osa asiakasvaatimuksia. Tilavuuden perusteella voidaan myös optimoida säilytykseen liittyviä tekijöitä kuten varastointia ja kuljetusta, jotta saadaan mahdollisimman tehokas tuotanto. Viranomaiset voivat asettaa tilavuuteen ja materiaalin laatuun liittyviä vaatimuksia, jotka ovat erityisen tarkkoja varsinkin elintarviketuotteilla. [42.]

Tilavuuden mittaus toteutetaan 10 pullosta, ja sen tulee täyttää sille asetetut spesifikaatiot. Työssä keskitytään ainoastaan 1,5 litran pulloihin, joten tarkastellaan vain tämän tilavuusvaatimuksia. Tilavuuden tulee olla vaatimuksien mukaan \pm 1,25 % nimellisarvosta, joka on 1 500 ml [40]. Mittauksessa käytetään tyhjiä pulloja, jotka punnitaan ennen täyttöä ja sen jälkeen. Pullo täytetään nesteellä ja punnitaan, minkä jälkeen sitä poistetaan sen verran, että saavutetaan nominaalinen täyttötilavuus. Nesteen paino muunnetaan tilavuudeksi. [43.]

4.1.3 Pohjan välyksen mittaus

Pohjan välystä mitattaessa tutkitaan pullon pohjan syvyyttä tasaisesta pinnasta. Testillä varmistetaan pohjan oikea muotoilu puhalluksen jäljiltä [44]. Pohjan muoto on tärkeä rakenteellisesti ja sen tulee olla hieman kovera, paineenkeston ja suoruuden kannalta. Varsinkin hiilihapollisissa juomissa paineenkesto ja pohjan muoto ovat toisiinsa vaikuttavia asioita. [45.] Testi toteutetaan pohjanvälysmittarilla (kuva 5), jossa tulokseksi saadaan digitaalisesta mittarista lukema, jonka yksikkönä on millimetri. [44.]

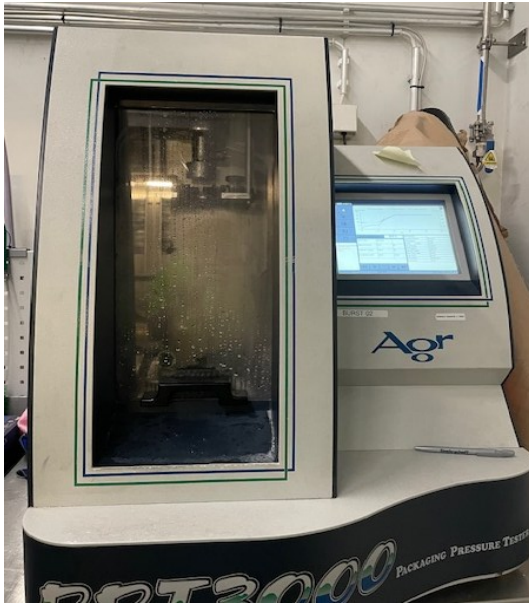


Kuva 5. Pohjanvällymittari

Pohjan vällyksen ollessa liian matala tai korkea pullon vakaus kärsii. Tämä voi johtaa pullon kaatumiseen tyhjänä ja täytettynä. Pohjan ollessa huonolaatuinen pullo saattaa muotoutua väärin, mikä aiheuttaa ongelmia varastoinnissa ja täytössä. [45.] Pohjan vällystä mitattaessa noudatetaan sille asetettuja spesifikaatioita, jotka sisältävät tavoitearvon, ala- ja ylärajan. Pohjan vällyksen mittauksessa spesifikaationa on $6 \text{ mm} \pm 4 \text{ mm}$. [40.]

4.1.4 Paineenkesto

Paineenkestotesti toteutetaan kuvan 6 laitteella. Tarkoituksena on mitata pullon paineenkesto sen ollessa täynnä vettä. Testipullo asetetaan laitteessa sijaitsevaan pullonpidikkeeseen, johon se lukittuu tiiviisti mittauksen ajaksi. Laitteessa on sisäinen tankki, jolla se täyttää pullon vedellä sen normaaliin täyttötilavuuteen. Mittaustilanteessa laitteiston sisälle tulee paineilmaa niin kauan, kunnes se räjähtää. Pullon tulee kestää vähintään 8,6 bar siihen kohdistuvaa painetta rikkoontumatta. [39.]



Kuva 6. Paineenkestotestin laitteisto

Virvoitusjuomat sisältävät hiilidioksidia, joka luo suuren paineen pullon sisälle. Pullon tulee kestää suuren määrän painetta puhalluksessa syntyvän lisäpaineen ja hiilidioksidista aiheutuvan paineen takia. Paineenkestotestillä tarkistetaan pullon kestävyyttä näissä olosuhteissa.

4.1.5 Jännityshalkeama

Jännityshalkeamatesti toteutetaan kuvan 7 laitteella. Analyysissä tutkitaan pullon kohdistuvan jännityksen kestoa ja vaikutusta. Jännityshalkeamassa materiaaliin syntyy halkeama, joko ulkoisesta kuormituksesta tai jännityksestä [46]. Laitteisto sisältää mittakammion, jonka sisälle laitetaan 0,2 % natriumhydroksidia eli NaOH-liuosta. Testissä kokeillaan jännityksen sekä emäksisyyden vaikutusta pulloon. [39.]



Kuva 7. Jännityshalkeaman testilaitteisto

Testikappaleet asetetaan laitteen sisällä sijaitseviin spiraaliletkuihin, joista tulee painetta ja jännitys saadaan aikaiseksi. Pullon pohjat jäähdytetään viileällä vedellä, minkä jälkeen ne täytetään vastaamaan pullon vaadittavaa tilavuutta. Analyysin aikana testipullot paineistetaan ja mittakammiossa sijaitseva NaOH-liuos siirtyy testikappaleiden alla sijaitseviin kuppeihin. [39.] Testin aikajakso on 10 minuuttia, jonka aikana pullon tulisi kestää painetta vähintään 11,9 bar [40].

Pullon tulee kestää tietty määrä painetta ja emäksisyyttä ilman halkeamien syntymistä. Testi on aiemmin toteutettu, sillä linjojen voiteluaineet ovat olleet hyvin emäksisiä, mutta nykyään tarkoituksena on tutkia pullon paineensietokykyä ja materiaalin kemiallista kestävyyttä korroosiota vastaan. Testin tulokset merkitään läpäistynä tai ei-läpäistynä.

4.1.6 Ylhäältäpäin kohdistuva voima

Uuden pullotyypin käyttöönotossa tulee myös testata pullon kestävyyttä ylhäältäpäin kohdistuvaa voimaa vastaan. Pullon tulee kestää päältä päin kohdistuvaa voimaa, jotta se ei rytisty kuljetuksissa tai säilönnässä. Analyysin myötä myös tarkastellaan pullon muodonpitävyyttä. Testi toteutetaan kuvan 8 laitteella. Ensin valitaan haluttu ohjelma, minkä jälkeen pullo asetetaan laitteen

mittausalustan keskelle. Ohjelman alkaessa pulloon kohdistuu ylhäältä voimaa hetken ajan. Testin valmistuessa tulokset ilmestyvät laitteen näytölle, ja tuloksien yksikkönä on kg. [39.]



Kuva 8. Ylhäältäpäin kohdistuvan voiman testilaitteisto

Pullon ollessa täysi se sisältää yleensä jonkin verran painetta, joka pitää sen kasassa kuljetuksessa. Tulokset tyhjällä paineettomalla pullolla ovat harvemmin kovin täsmällisiä, minkä takia kyseinen testi toteutetaan yleensä vain uuden pullotyypin yhteydessä. Analyysissä pullon tulisi kestää vähintään 20 kg ylhäältäpäin kohdistuvaa voimaa [40].

4.1.7 Hiilidioksidin pysyvyys

Paineistettu pullo sisältää alun perin tietyn määrän hiilidioksidia (CO_2). Materiaali päästää hieman CO_2 :ta läpi, minkä takia sen pysyvyyttä mitataan tietyn aikajaksoin. Mittausanalyysin myötä tarkastellaan tuotteen hyllyikää ja karbonatisoitumisen häviönopeutta. Analyysissä käytetään paineistettuja pulloja, jotka karbonoidaan kaasutilavuuteen 4,2, mikä kuvastaa liuenneen CO_2 :n määrää nesteessä. [47.]

Testikappaleita on yhteensä noin 50 kappaletta, joista puolet on referenssinäytteitä ja loput testinäytteitä. Analyysi kestää yhteensä 12 viikkoa ja CO₂-mittaukset toteutetaan neljä kertaa tietyin aikavälein. Näytteet asetetaan säilytykseen huoneenlämpötilaan ja näytteiden otto toteutetaan seuraavan kaavan mukaisesti:

- 24 tunnin kuluttua
- kahden viikon kuluttua
- kahdeksan viikon kuluttua
- 12 viikon kuluttua. [47.]

Tuloksia vertaillaan keskenään ja niiden myötä saadaan selville hiilidioksidin pysyvyys. Tyypillisesti CO₂-hävikkiä syntyy alkuvaiheissa enemmän, johtuen tilavuuden kasvusta ja diffuusiosta. Tämän jälkeen CO₂-hävikin tulisi kuitenkin hidastua. Hiilidioksidin pysyvyyttä mitataan, jotta voidaan taata pullon suorituskyvyn säilyminen, kuten kaasujen esteominaisuudet ja sisäinen CO₂-pitoisuuden pysyvyys tuotteen hyllyiän ajan. CO₂-pitoisuus vaikuttaa tuotteen makuun, suutuntumaan ja säilyvyyteen. [48.]

4.1.8 Lämpöstabiilius

Lämpöstabiiliuden analyysissä tutkitaan pullon lämpölaajenemista lämpökaapissa. Analyysin tarkoituksena on tutkia pullon käyttöiän aikana tapahtuvien lämpötilan ja paineen aiheuttamia muutoksia. Pullon ei tulisi pullistua liikaa sen ollessa lämpökaapissa, sillä tämä vaikuttaa sen virumisenkestävyyteen. Liiallinen viruminen aiheuttaa juoman täyttötason laskua, mikä vaikuttaa negatiivisesti pullon ulkonäköön ja laatuvaatimukseen. Analyysiä varten valitaan 12 näytepulloa sekä kolme lämpötilasäädelyä pulloa, joita käytetään CO₂:n mittauksessa. Ennen testin aloitusta näytepulloista mitataan sen keskimääräiset halkaisijat keskiosasta ja pohjasta. Lisäksi mitataan jokaisen pullon korkeus. Testiä varten pullon tulee olla täytetty hiilihapotetulla nesteellä, jonka tilavuus on 4,2. Neste voi olla itse pullon tuotetta tai hiilihapotettua vettä riippuen CO₂-pitoisuudesta. Pullon täyttötalavuuden kohta merkitään pulloon, jotta voidaan vertailla tilavuutta testin alussa ja lopussa. [49.]

Testi aloitetaan lämpökaapissa kaikilla pulloilla huoneenlämpöä muistuttavassa ympäristössä, 22 °C:n lämpötilassa. Pullot asetetaan lämpökaappiin tunnin ajaksi, jonka jälkeen aikaisemmin määritellyistä lämpötilasäätelypulloista otetaan CO₂-mittaukset. Tämän jälkeen jäljelle jääneet 12 testipulloa laitetaan takaisin lämpökaappiin 38 °C:seen vuorokauden ajaksi. Vuorokauden jälkeen näytteet poistetaan lämpökaapista ja niiden annetaan olla huoneenlämmössä noin 2—4 tuntia. Näistä ”kuumista” pulloista otetaan uudelleen ennen testin aloitusta toteutetut mittaukset sekä tarkkaillaan mahdollisia tilavuuden muutoksia. Saatuja tuloksia vertaillaan alkuperäisiin mittoihin. Tuloksien vertailulla saadaan selville pullon kasvun prosenttiosuus ja tilavuuden lasku. Analyysi lopetetaan vielä viimeisellä CO₂-pitoisuuden mittauksella. [49.]

4.1.9 Logistiikka

Pullon laatua ja kestävyyttä tarkastellaan myös logistiikan kannalta kolmen erityyppisen analyysin myötä. Näitä ovat linja-, kuljetus- ja kenttätesti. Kyseiset testit koettelevat pullon varastointiin liittyvää puolta ja kestävyyttä.

Linjatesti toteutetaan ajon aikana ja siinä tarkkaillaan mahdollisia häiriöitä liitetyen materiaaliin tai tuotantolaitteisiin. Tarkoituksena on tutkia uuden tuotteen sopivuutta tuotantolaitteisiin ja -ajoon sekä välttää mahdollisia ongelmia. [50.] Kuljetustestin avulla simuloidaan kuljetuksen olosuhteita, jotka ovat mekaaninen rasitus ja ympäristöllinen paine. Testin aikana pullot lastataan rekkaan ja siitä pois pariin kertaan. Tarkoituksena on tutkia pullon kestävyyttä kuljetuksen aikana ilman tuotteen vahingoittumista. [51.] Kenttätestissä testataan ja arvioidaan pullon suorituskykyä sen todellisissa olosuhteissa. Testin aikana tuote koee ympäristöllisiä rasitteita, ja tuloksien avulla voidaan testata tuotteen laatua ennen kuin se julkaistaan markkinoille. [52.] Kenttätestissä valmiit tuotteet varastoidaan pariin viikoksi päällekkäin imitoiden varastoinnin olosuhteita. Parin viikon jälkeen mitataan CO₂:n pitoisuus, jonka perusteella nähdään, onko pullo edelleen laatuvaatimuksien mukainen.

5 Kokeellinen osuus

Tässä luvussa tarkastellaan insinööriyön kokeellisessa osuudessa toteutettuja testiajoja sekä niiden tuloksia. Testiajojen tavoitteena on tutkia lisätyn rPET:n vaikutusta pullon laatuun. Testiajoissa toteutettiin luvussa 4 käsiteltyjä analyysijä ja niiden tuloksien perusteella tehdään päätelmiä materiaalista ja sen soveliaisuudesta kaupalliseen käyttöön. Tuloksien loppupäätelmiä käsitellään yhteenvedossa.

5.1 Koesuunnitelma

Ennen uuden tuotteen ajoa tehdään koesuunnitelma. Suunnitelmasta pidetään palaveri, johon osallistuu projektipäällikkö, varaston henkilöstöä, laadun ja pakkaajan henkilöstöä sekä tarjonnan suunnittelija. Koesuunnitelman avulla käydään läpi testiajoihin liittyvät tiedot. Siinä noudatetaan Excel-kaavaketta, johon kuuluu logistiikkaan ja tuotantoon liittyviä seikkoja. [53.]

Koesuunnitelma sisältää tuotteen ajolinjan, tuotantomäärän, ylijäämän sijainnin, käytetyn materiaalin nimikkeen ja kuvauksen sekä suunnitellun ajopäivän. Näiden lisäksi suunnitelmassa käsitellään mahdollisia muutoksia normaaliin tuotantoon, kuten esimerkiksi uuden materiaalin saatavuus, muottien säätö, ylimääräiset pesut ja vaihtoaika. Testituote nimetään suunnitelmassa sekä määrätään, onko ajo kokeellinen, kaupallinen vai näiden yhdistelmä. Kokeellisessa ajossa tuotteet päätyvät karanteeniin lisäkokeita varten ja kaupallisessa ajossa tuote ajetaan myyntiin asti. Suunnitelmaan merkitään, kenelle asiasta on informoitu ja tarvitseeko ylimääräisiä analyysijä toteuttaa. Lopuksi suunnitelmasta tulee informoida tuotannon työnjohdolle. [53.]

5.2 Tulosten tarkastelu

Työn kokeellisessa osuudessa toteutettiin kolme ajoa eri tuotteilla. Ajojen tarkoituksena on testata uutta materiaalia ja toteuttaa aikaisemmin tarkasteltuja analyysijä. Osat analyysieistä toteutetaan tuotteen valmistajalla ja osa

Sinebrychoffilla. Kokeellinen osuus aloitetaan tuotteen A testiajolla, jonka jälkeen toteutetaan tuotteen B ajo. Tuotteella C on laajempi analysointi, jossa on mukana T1- ja T2-testaus. T1-testaus sisältää luvussa 4 käsitellyt analyysit lukuun ottamatta CO₂-pysyvyyden, lämpöstabiiliuden ja logistiikan analyysit, kun taas T2-testauksessa myös nämä ovat mukana [54].

Tuloksia vertaillaan yrityksen sisäisessä järjestelmässä oleviin spesifikaatioihin. Spesifikaatioissa on määrätty ylä- ja alarajat, joiden sisällä analyysituloksien tulisi pysyä. Testiajossa tuloksia vertaillaan määrättyihin spesifikaatioihin sekä 100 % vPET:istä koostuvien pullojen analyysituloksiin.

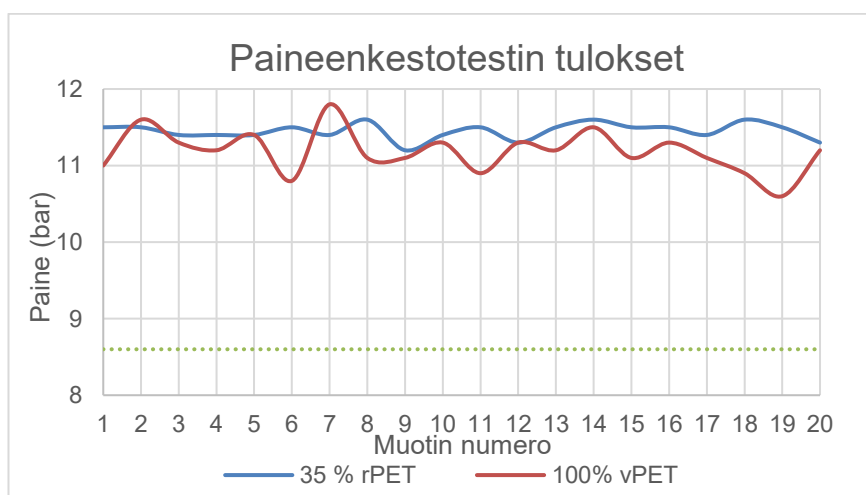
5.2.1 Tuote A

Työtä varten toteutetaan testiajo, jossa tutkitaan uuden materiaalin soveliaisuutta yrityksen omalla tuotteella, jota kutsutaan tuotteeksi A. Testiajossa käytetään preformeja, jotka sisältävät 35 % rPET:iä. Tuotantomääränä on kaksi konttia, joissa on noin 8 500 preformia per kontti. Testien myötä hyväksytään uusi materiaali, ja hypoteesina on, että pullon laatuvaatimukset edelleen täyttyisivät rPET:n lisäyksestä huolimatta.

Ajosta toteutetaan ensin koesuunnitelma, joka jaetaan tuotannon työjohdon kanssa. Testiajon tarkoituksena on kokeilla uuden materiaalin soveliaisuutta 1,5 litran pullossa eri analyysien myötä. Analyysien tuloksia vertailtiin tavoiteltuihin arvoihin sekä täysin vPET:stä tuotettujen pullojen tuloksiin. Toteutetaan seuraavat analyysit:

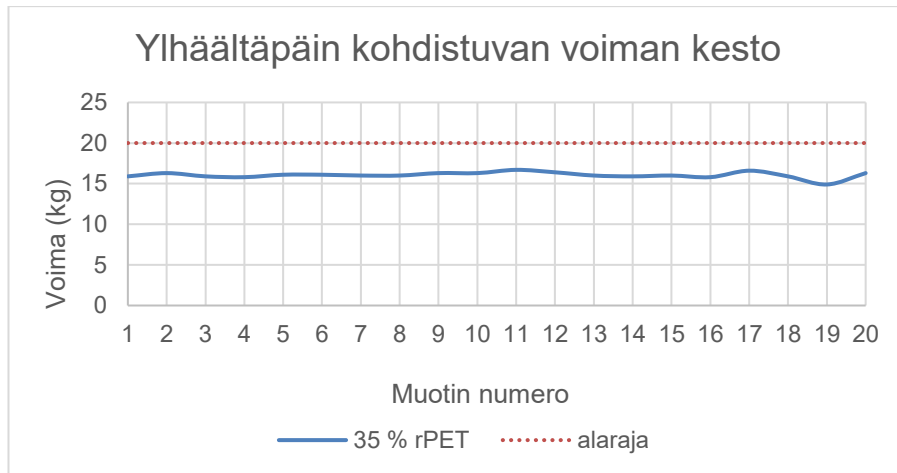
- paineenkesto
- ylhäältäpäin kohdistuva paine
- materiaali jakauma
- visuaalinen tarkastus
- pohjan välyksen mitta
- tilavuuden mitta.

Paineenkestoa tarkastellessa vertaillaan saatuja tuloksia täysin vPET:stä koostuvan pullon tuloksiin. Tulokset esitetään kuvassa 9, jossa nähdään molempien arvojen olevan lähellä toisiaan. Paineenkesto on myös ylittänyt huomattavasti alarajan eli pullo kestää loistavasti siihen kohdistuvaa painetta. Paineenkestoa tutkiessa tärkeimpänä on pullon paineensietokyky tiettyyn pisteeseen, sillä siihen kohdistuu suuri määrä painetta tuotantoprosessin eri vaiheiden aikana. Pullon tulee kestää painetta vähintään 8,6 bar, jotta se ei rikkoonnu täyttö- tai valmistusvaiheessa [40]. Kuten tuloksista nähdään, rPET:n lisääminen ei ole vaikuttanut pullon paineenkestokykyyn. Sen sijaan paineenkesto on parantunut, mikä on lupaava merkki ja voi indikoida materiaalijakauman tasaisuudesta. Tulosten perusteella ominaisuudet kuten vetolujuus ja mitanpitävyys eivät näytä kärsineen rPET:n lisäyksestä huolimatta.



Kuva 9. Tuotteen A paineenkestotestin tulokset

Kuljetuksessa ja varastoinnissa pullot kokevat ylhäältä päin kohdistuvaa rasi- tusta, mutta pullon ollessa paineistettu sen voimankesto kasvaa huomattavasti. Ylhäältäpäin kohdistuvaa voimaa tutkitaan tyhjällä pullolla, minkä takia tulokset eivät aina ole toivottavia. Kyseinen testi toteutetaan yleensä vain uudella pullo- tyypillä, jonka takia vertailutuloksia ei ole saatavilla. Saatuja tuloksia verrataan sille asetettuun alarajaan. Tulokset ovat kuvassa 10, josta nähdään, etteivät ne ole toivottavia. Tämä ei kuitenkaan tarkoita, etteikö pullo kestäisi kuljetusta, sillä sen ollessa täysi ja paineistettu se tulee kestämaan kuljetuksen ja varastoinnin.



Kuva 10. Tuotteen A ylhäältäpäin kohdistuva voima

Materiaalijakaumaa tutkiessa leikataan pullo kolmeen osaan, jotka sitten punnitaan. Testiajon tuloksia verrataan aikaisempaan vanhalla materiaalilla saatuihin tuloksiin. Testiajossa saadut tulokset ja niiden vertailu edellisiin tuloksiin on merkitty taulukkoon 8. Testikappaleita on ollut yhteensä 20 kappaletta, joten käytetään tuloksena näiden keskiarvoa. Kuten taulukossa 8 nähdään erot pullon osien massojen kesken ovat hyvin pienet eikä niiden suhde ole muuttunut merkittävästi. Tulokset ovat lupaavia ja niiden perusteella voidaan tehdä johtopäätös, että rPET:n lisääminen ei ole luonut epätasaista jakautumista.

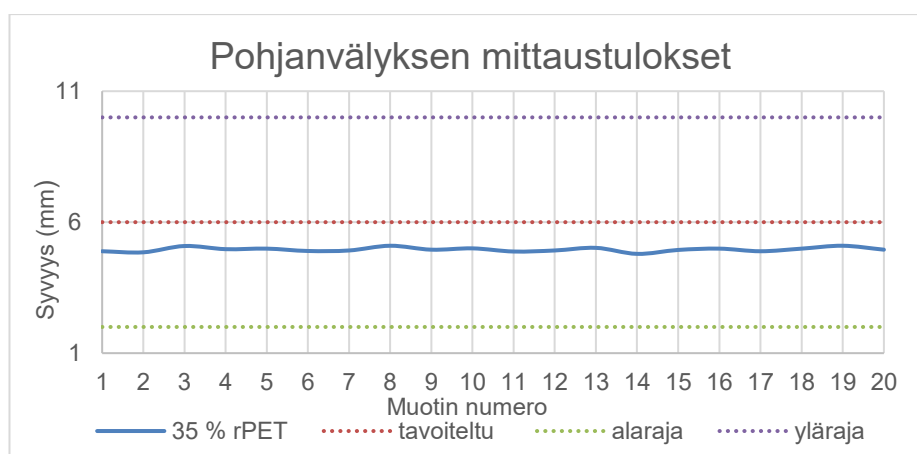
Taulukko 8. Pullonosien paino materiaalijakauman analyyseissä

Pullonosa	Testiajo 35 % rPET	Vertailu tulokset 100 % vPET
Pohja	9,1 g	9,4 g
Keskiosa	9,3 g	9,2 g
Kaula	20,1 g	19,9 g

Visuaalisessa tarkastuksessa tutkitaan preformin ja pullon laatu silmämääräisesti. Testiajossa ei ole huomattu visuaalisia virheitä, joten voidaan todeta, ettei rPET:n lisäys ole vaikuttanut pullon ulkomuotoon. Tulokset myös viittaavat siihen, että ylimääräisiä asetuksia tai säätöjä ei ole vaadittu puhalluksessa.

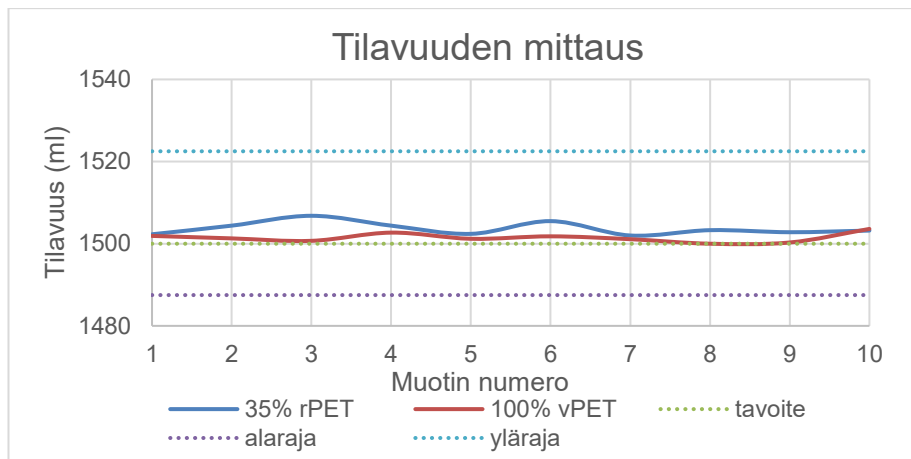
Kierrätysmateriaalia lisättäessä preformin väritys saattaa sumentua tai kellertyä, joka vaikuttaa lämmön ja painon jakautumiseen sekä läpinäkyvyyteen. Materiaalijakauman tuloksia tarkastellessa huomataan, ettei uuden materiaalin tuoma mahdollinen värimuutos ole vaikuttanut negatiivisesti pullon laatuun.

Pullon pohjanvälystä mitattaessa tuloksena saadaan noin 5 mm, joka on hyvin lähellä tavoitearvoa. Pullon pohjan ”tassujen” syvyys on tärkeä tekijä oikeassa muotoilussa ja laadussa [44]. Kuten kuvassa 11 nähdään, välyksen syvyys on hyvä ja spesifikaatioiden mukainen. Voidaan siis todeta, ettei rPET:n lisääminen ole vaikuttanut pullon pohjan muotoon negatiivisesti.



Kuva 11. Tuotteen A pohjanväly

Testikappaleista tuotettujen pullojen tilavuutta mitataan, jotta voidaan arvioida pullon oikeaa kokoa. Tilavuudella on omat ala- ja ylärajansa sekä tavoite tilavuus. Tilavuus ei välttämättä ole täysin tavoitearvoissa, mutta tässä sallitaan pientä toleranssia. Testiajon tuloksia verrataan 100-prosenttisesta vPET:istä tuotettujen pullojen tilavuuteen, ja tulokset ovat kuvassa 12. Kyseisellä testillä tilavuutta mitataan 10 pullolla. Kuten kuvasta 12 nähdään, tilavuus on erittäin lähellä tavoiteltuja arvoja, eli pullon muotoilu ja koko vaikuttaa oikealta. Pullojen kesken löytyy pientä eroavaisuutta, jossa lisätty rPET vaikuttaa kasvattaneen tilavuuden määrää hieman. Kyseessä on kuitenkin vain alle 10 ml:n suuruinen ero, joka voi johtua prosessin puhallusvaiheessa syntyneistä eroavaisuuksista.



Kuva 12. Tuotteen A tilavuus

Testiajon analyysistä on jäänyt uupumaan jännityshalkeaman analyysi, joka toteutetaan normaalisti vain kerran kuukaudessa, kommunikaatio-ongelmien takia. Testiajon lopputuloksena on kuitenkin onnistunut tuoteajo, jossa ei ole huomattu analyysien myötä virheitä lopputuotteessa. Ainoana poikkeuksena on ylhäältä kohdistuvan voiman kesto, mutta kuten aikaisemmin mainittiin tämä ei tarkoita, etteikö pullo kestäisi kuljetuksen ja varastoinnin aikana tuomaa rasitusta. Testiajon tuloksien perusteella rPET:n lisääminen ei tuo laadulle suuria ongelmia tai heikennä materiaalin ominaisuuksia.

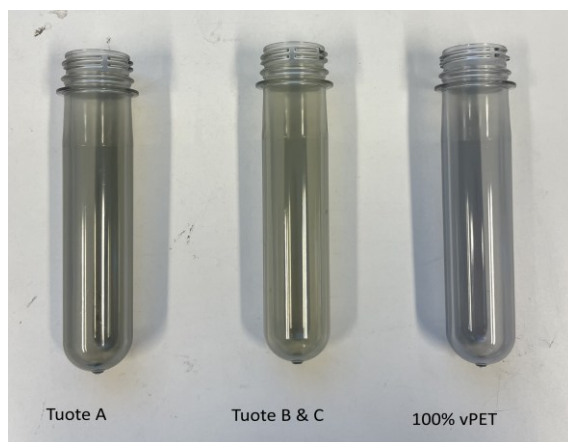
5.2.2 Tuote B

Tuotteelle B tehdään kokeellinen ajo, jossa noudatetaan lisenssivalmistajan asettamia vaatimuksia analyysissä sekä tuotetuissa testikappaleiden määrässä. Kokeellisessa ajossa tutkitaan uuden materiaalin vaikutusta laatuun pullossa. Haasteita ajoon tuo uuden vPET-materiaalin hankinta ja sen vaikutus lisättyyn rPET:iin. Pullossa rPET:n pitoisuus on 35 % ja vPET:n osuus 65 %. Lisenssivalmistajalle tuotetaan pakkausvalidaatio suunnitelman mukaiset määrät preformeja, tyhjiä pulloja sekä näytekappaleita ja referenssinäytteitä. Vakausanalyysiä varten tuotetaan 51 kappaletta nykyistä resiiniä sekä 51 kappaletta uutta resiiniä. Validaatio suunnitelmaa varten tuotetaan seuraavat määrät:

- 20 kappaletta käytettäviä preformeja
- 60 kappaletta tyhjiä pulloja
- 100 kappaletta täytettyjä pulloja
- 10 kappaletta referenssinäytteitä. [55.]

Tuotteen B testiajossa toteutetaan erilaisia analyyskejä määrittääkseen pullon laadun vaihtelevuutta, kun rPET:iä on lisätty 35 %. Kokeilussa on uusi vPET-materiaali, jonka vaikutusta laatuun ei vielä tiedetä entuudestaan. Laatua tutkitaan eri analyysien myötä sekä kerätyt näytteet lähetetään valmistajalla jatkokokeimuksia varten. Analyysseissä tutkitaan pullon materiaalijakaumaa, paineenkestoa ja pullon visuaalisuutta.

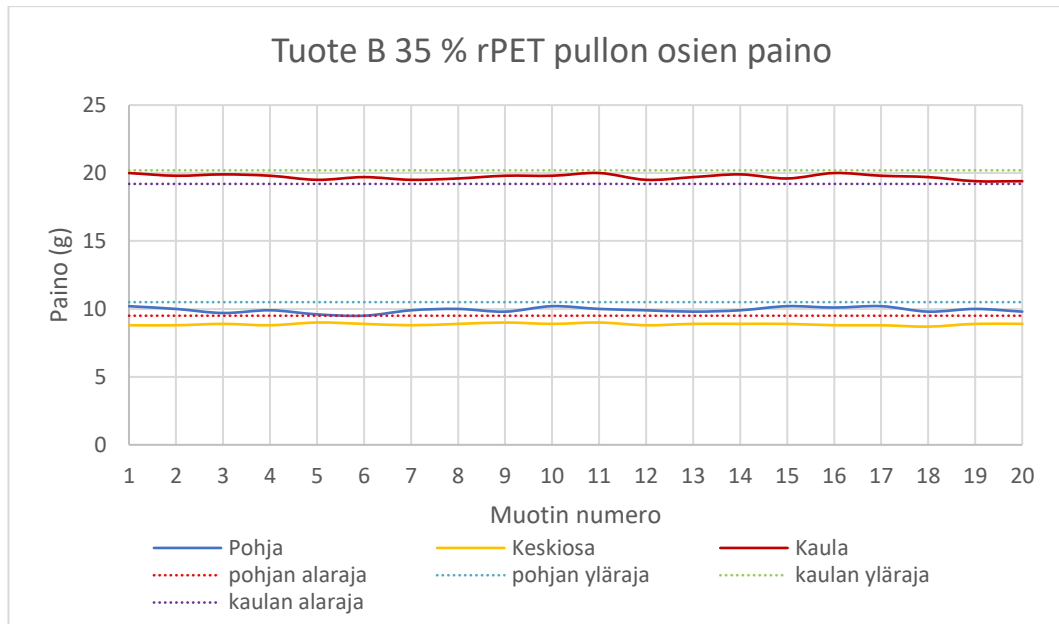
Tuotannon aloituksessa huomataan preformin olevan väriykseltään erilainen verrattuna aikaisemmin käytettyihin preformeihin. Uusi väritys on huomattavasti kellertävämpi kuin 100-prosenttisesta vPET:stä valmistettu preformi. Vertailun vuoksi kuvassa 13 näkyy myös tuotteen A testiajossa käytetty preformi. Tuotteen A preformin havaitaan muistuttavan väriykseltään enemmän 100-prosenttista vPET-materiaalia ja läpinäkyvyyden olevan parempi verrattuna tuotteen B preformiin. Merkittävimmät tekijät tähän ovat käytetyt lisäaineet sekä mahdolliset kierrätyksestä jääneet epäpuhtaudet tai värijäämät. Preformissa lisäaineina käytetään kitkanvähennys- ja estoainetta [56]. Kierrätyksen myötä muovi kokee lämpöhajoamista, joka aiheuttaa mm. kellertävyyttä ja ketjujen katkeamista vaikuttaen laatuun, mikä huomataan kokeellisen ajon aikana.



Kuva 13. Käytetyt preformit

Väriytyksen vaikutus huomataan materiaalijakaumaa tutkiessa. Tummemmalla muovilla läpinäkyvyys on huonompi, mikä vaikuttaa mm. materiaalin sumeuteen, valonläpäisevyyssprosenttiin ja painon tasaiseen jakautumiseen [17]. Tasaista jakautumista tutkiessa merkittävimpinä on pullon pohjan ja kaulan paino. Pullon osien painot ja niiden ala- ja ylärajat ovat kuvassa 14.

Pullon visuaalisessa tarkastuksessa voidaankin huomata paljon sumeutta. Sumeuteen vaikuttaa mm. materiaalin puute, ylikuormitus ja liian viileä lämpötila [57]. Tämä johtuu luultavasti materiaalin läpinäkyvyydestä sekä puhallusprosessista. Tummempi materiaali vaikuttaa lämmön absorptioon ja teoriassa tummempi materiaali vaatii vähemmän energiaa, sillä sen absorboima energia muuttuu lämmöksi [18, s. 520—525]. Kuitenkin ajon tuloksien perusteella uusi materiaali vaatii enemmän energiaa, joka saattaa johtua viskositeetin laskusta tai jäähdytysajan puutteellisuudesta. Jäähdytysaika vaikuttaa materiaalin ylikuormittumiseen luoden sille liian suuren jännityksen. rPET:n lisäys on saattanut laskea viskositeettia, altistaen uuden preformin ylikuormitukselle tai -venymiselle. Myös alhainen tuotantoerän määrä vaikuttaa tulosten tasaisuuteen. Tämä johtaa siihen, ettei lämpötila ole tarpeeksi korkea tai jäähdytysaika riittävä. Uudessa pullotyypissä alkuperäistä reseptiä joudutaan muokkaamaan, prosessin vaatiessa enemmän energiaa.



Kuva 14. Tuotteen B pullonosien painot

Sumeuden lisäksi pullon osien painon tuloksissa nähdään vaihtelua ja voidaan todeta, että materiaali jakaumassa on epätasaisuutta. Pohjan paino hyppii ala- ja ylärajan välillä, mutta pysyy spesifikaatioiden, $10 \pm 0,5$ g sisällä. Pullon kaulan paino on korkeampi tavoitearvosta, joka on 19,5 g, ja liikkuu ylärajan lähistöllä. Kuitenkin tulokset ovat spesifikaatioiden sisällä ja niiden keskiarvot menevät tavoitearvojen lähelle. Pullon osien keskiarvot kirjataan taulukkoon 9.

Taulukko 9. Pullonosien painojen keskiarvo materiaali jakauman analyyseissä

Pullonosa	Massa keskiarvona (g)	Tavoitearvo (g)
Pohja	≈ 9,9	10,0
Keskiosa	≈ 8,9	8,7
Kaula	≈ 19,7	19,5

Paineenkestoa tutkiessa toteutetaan seuraavat analyysit: paineensietokyky, jännityshalkeama, ylhäältä päin kohdistuva paine ja pohjan välyksen mittaaminen.

Paineensietokykyä tarkastellessa ensimmäisenä huomataan tulosten tasaisuus. Analyysissä laitteisto nostaa painetta niin kauan, kunnes pullo räjähtää paineen vaikutuksesta. Paineenkestoa mitataan muotin jokaisella pullolla, joista niille saadaan tuloksena 12 bar. Alarajana on 8,6 bar, eli pullot kestävät prosessin aikana syntyvän paineen erinomaisesti. Suuri paineenkestokyky voi olla merkki hyvästä vetolujuudesta ja mitanpitävyydestä. Tämä osoittaa, että muista haasteista, kuten materiaali-jakaumaan tai pienemmän tuotantoerän kokoon liittyvistä ongelmista huolimatta, pullon mekaaniset ominaisuudet eivät ole heikentyneet.

Jännityshalkeamaa testatessa tuloksiksi saadaan 1002, joka viittaa analyysin epäonnistumiseen ja 1001, joka viittaa analyysin läpäisyyn. Jännityshalkeama-analyysissä tärkeimpänä on tutkia pullon kemiallista kestävyyttä paineenalaisena. Materiaalin tulee kestää tietyn aikaa hyvin emäksistä yhdistettä ja siihen kohdistettua painetta, ilman halkeamista. Tuloksien perusteelle pullo on läpäisyt jännityshalkeamatestin vain kolmella näytepullolla. Jännityshalkeamatestin perusteella pullon rakenteellisuus tai kemiallinen kestävyys ei ole toivottavaa, mutta tähän todennäköisin syy on pohjan muotoilu.

Lisenssivalmistajan toteuttamissa testeissä huomataan pohjan ”tassujen” seinämänpaksuuden olevan liian ohut [59]. Tämä vaikuttaa siihen, miten pullo kestää jännityshalkeamaa ja on merkki ylikuormituksesta. Ylikuormituksen myötä pullon jännityksenkesto on jo entuudestaan kärsinyt, mikä johtaa ei toivottuihin tuloksiin. Sen todennäköisimpänä aiheuttajana on puhallusprosessi ja jäähdytysaika. Myös tuotantoerän koko vaikuttaa pullon stabiiliuuteen ja sen tulisi jatkossa olla suurempi, jotta saadaan tasaisia tuloksia.

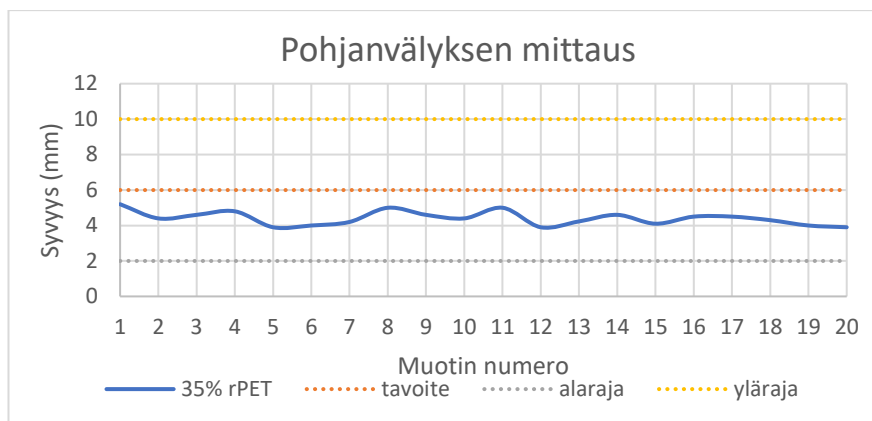
Ylhäältä päin kohdistuvaa voimaa mitataan muotin jokaisella pullolla ja tulokset ovat kuvassa 15. Tulokset vaihtelevat 12,5—14,5 kg, vaikka toivottuna alarajana on 20 kg. Kyseisessä analyysissä usein tulokset jäävät uupumaan tavoitellusta arvosta, sillä analyysi toteutetaan tyhjillä pulloilla. Tyhjillä pulloilla voimansietokyky ylhäältä päin ei vastaa todellista arvoa, kun kyseessä on täytetty ja paineistettu pullo. Tällöin pullo saa suuremman voimankestokyvyn ja kestää kuljetuksesta syntyvän paineen. Analyysin tuloksiin saattaa vaikuttaa myös

pullon muoto ja sen tekstuuri. Pullon muotoilu vaikuttaa sen sisäisen jännityksen voimakkuuteen, ja varsinkin pohjan muotoilulla on suuri merkitys tässä [58]. Pullon korkeudella ja tekstuurilla on myös vaikutus seinämänpaksuuteen ja täten paineenjakautumiseen.



Kuva 15. Tuotteen B ylhäältä päin kohdistuva voima

Pohjanvälyksen mittauksessa tutkitaan pullon pohjan muotoutumista. Pohjan muotoutuminen on yhteydessä materiaalijakauman tasaisuuteen, sillä sen muoto vaikuttaa painon jakautumiseen pullon osien kesken. Tuotteen B testijossa pohjanvälyksen mittaustulokset ovat kuvassa 16. Mittaustulokset vaihtelevat 4—5 mm välillä, jossa tavoitearvona on 6 mm. Välyksen syvyys kuitenkin ylittää reippaasti alarajan. Puhallusprosessi vaikuttaa myös pohjan muotoon ja tuloksien perusteella pohjan syvyys näyttäisi olevan oikeanlainen eikä suuruus kärsi.



Kuva 16. Tuotteen B pohjanvälyys

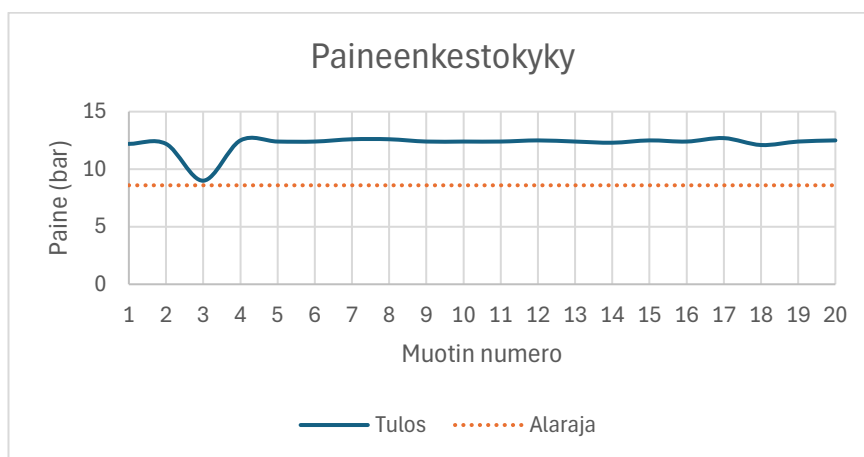
Testiajosta kerätyt näytteet lähetetään jatkotutkimuksia varten lisenssivalmistajalle, mutta toteutettujen analyysien perusteella pullon laatu olisi tuotantokelpoinen. Testiajon aikana ongelmina on ollut vanhan puhallusreseptin epäsoveliaisuus uuden materiaalin kanssa, mikä on näkynyt mm. materiaalijakauman epätasaisuudessa ja puhallukseen vaaditussa lisäenergiassa. Huomataan kuinka suuri vaikutus puhallusprosessilla ja preformin koostumuksella on pullon laadussa. Kuitenkin eri ongelmista huolimatta lisenssivalmistaja hyväksyy uuden materiaalin, kun epäkohtiin puututaan [59]. Auttavana tekijänä jatkossa on suurempi tuotantoerä ja uuden puhallusreseptin laatiminen. Tällöin tuloksissa ei ole huomattavaa vaihtelua ja prosessin lämpötila on oikeanlainen.

5.2.3 Tuote C

Työn viimeisenä osuutena toteutetaan kokeellinen ajo tuotteelle C. Tuotteen C ajossa tehdään laajempi analysointi, jossa normaalien analyysien lisäksi tarkastellaan pullon lämpöstabiiliutta, CO₂-pysyvyyttä sekä logistiikan puolia. CO₂-pysyvyyden analyysissä menee monia viikkoja, minkä takia Sinebrychoffin työntekijät toteuttavat analyysin loppuun asti. Ajon tarkoituksena on tutkia materiaalin sopivuutta eri näkökulmista, jotta uudet preformit voidaan hyväksyä markkinoille. Tuotantoeränä on 2 000 myyntiyksikköä, joka kuvastaa noin 24 000 pulloa. Kokeellisessa ajossa käytetään samoja preformeja kuin tuotteen B ajossa

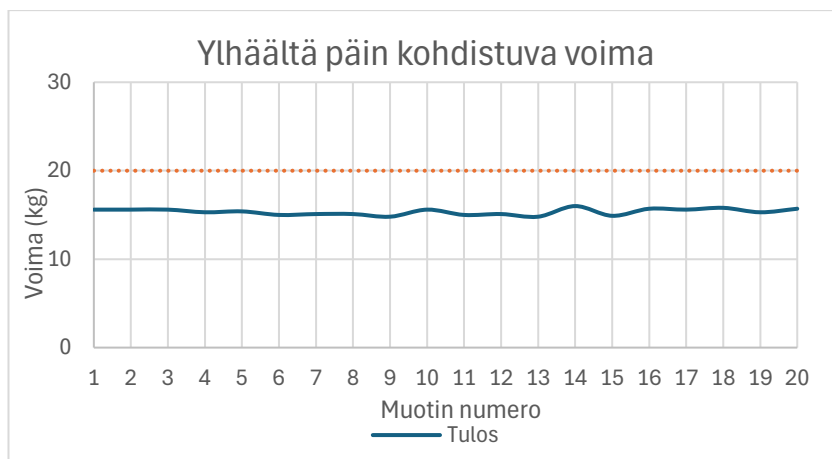
ja kiinnitetään tällä kertaa enemmän huomiota aikaisemmin todettuihin ongelmiin.

Pullon tärkeimpinä ominaisuuksina on luultavasti sen paineenkesto vaihtuvissa olosuhteissa. Paineenkesto uudella pullolla on erinomainen, mikä voidaan todeta eri analyysien myötä. Paineenkesto uudella pullolla on kuvassa 17, josta huomataan sen olevan 12 barin alueella, mikä vihjaa hyvää lujuutta ja murtovenymää.



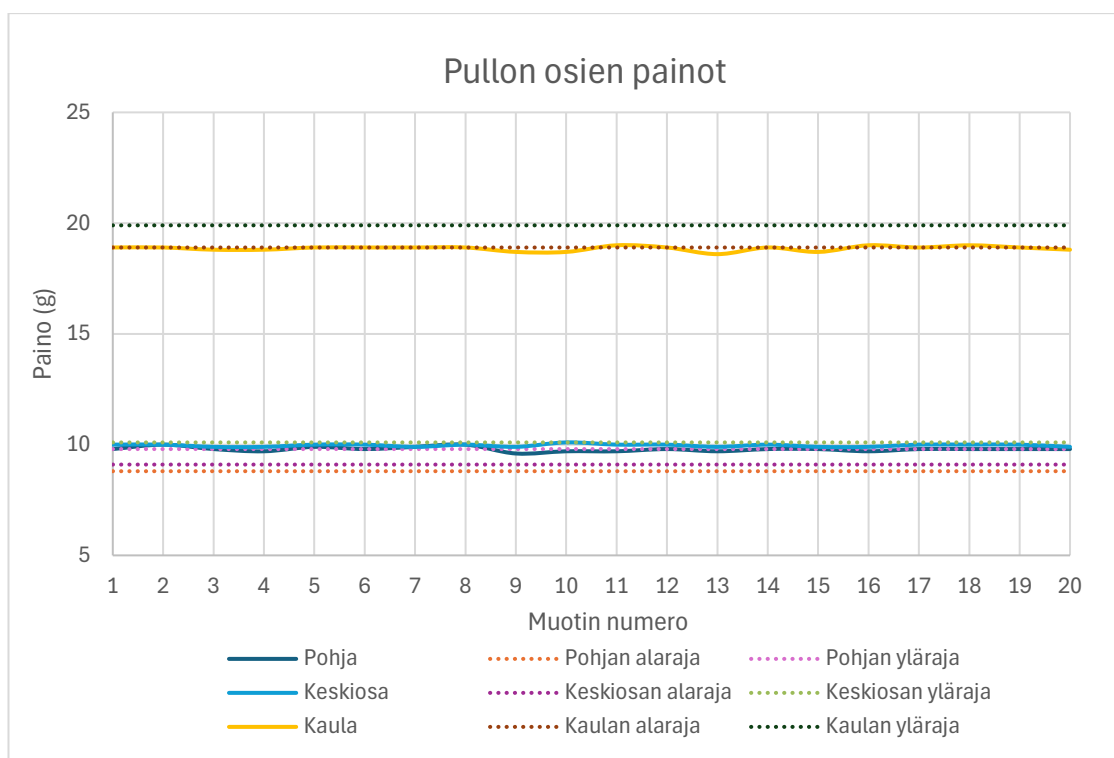
Kuva 17. Tuotteen C paineenkestokyky

Paineensietoa tarkastellessa tutkittiin myös jännityshalkeamaa. Analyysi toteutettiin 20 pullolla, joista kaikki läpäisivät testin vaatimukset. Vaatimuksien läpäisemiseksi pullon tulee kestää vähintään 5 minuuttia hyvin emäksisessä liuoksessa paineen alaisena. Testipulloista 19 kestävät 10 minuuttia ilman halkeamista ja yksi hajoaa 8 minuutin jälkeen. Tulokset viittaavat hyvään kemialliseen kestoan, vetolujuuteen ja murtovenymään. Painetta koetaan myös ylhäältä päin varastoinnin ja kuljetuksen aikana, minkä takia pullon voimankestoa testataan. Testin tulokset eivät pääse alarajaan asti, mutta kuten aikaisemmin todettiin pullon ollessa paineistettu sen voimankestokyky kasvaa ja täten sen tulisi kestää kuljetusta. Voimankestokyvyn testin tulokset ovat kuvassa 18. Tuloksiin on saatanut vaikuttaa pullon muotoilu ja puhallusprosessi. Asetettu alaraja on myös mahdollisesti tehty eripainoisia preformeja varten, minkä takia sen saavuttaminen on hankalaa.



Kuva 18. Tuotteen C ylhäältä päin kohdistuva voima

Pullon puhallusprosessilla on suuri vaikutus loppulaatuun, mikä huomataan materiaali jakaumasta. Materiaali jakaumaa tutkitaan kolmen osan punnitsemisella ja pohjanvälyksen mittauksella sekä visuaalisella tarkastelulla. Puhallusprosessiin vaadittu energia ja jäähdytysaika vaikuttaa pullon läpinäkyvyyteen ja muotoiluun. Epäsoveliaalla puhallusreseptillä lopputuloksena saadaan epätasainen materiaali jakauma, joka huomataan sumeudesta ja mahdollisista jäljistä pullossa. Myös uusi materiaali saattaa vaikuttaa painon jakautumiseen ja aiemmat spesifikaatiot eivät välttämättä pidä paikkansa. Materiaali jakaumassa tärkeimpänä on tarkastella pullon osien painojen suhdetta toisiinsa ja tuloksien tasaisuutta. Osien painot ovat kuvassa 19, josta huomataan uuden materiaalin jakautuvan enemmän pohjalle. Pullon osien painojen keskiarvot ja niiden spesifikaatiot ovat taulukossa 10.



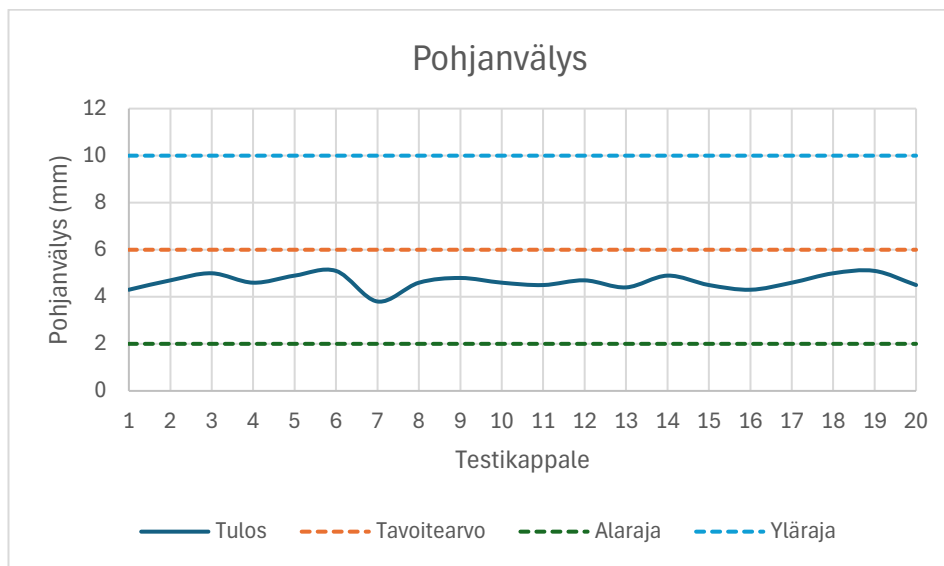
Kuva 19. Tuotteen C pullonosien painot

Pullon kaulanpaino on joko lähellä alarajaa tai ylittää sen. Pullon pohjan ja keskiosan paino on joko ylärajan lähistöllä tai sen yli. Kuitenkin painojen suhde toisiinsa on tasainen. Uudet spesifikaatiot muodostuvat keskiarvosta ja puolen gramman toleranssista. Visuaalisessa tarkastelussa huomattiin hieman sumeutta pullon pohjalla, jota oli vaikea saada pois. Tämä voi johtua epätasaisesta materiaalijakaumasta, liian lyhyestä jäähdytysajasta tai prosessin vaiheista.

Taulukko 10. Tuotteen C pullonosien painojen keskiarvot ja niiden spesifikaatiot

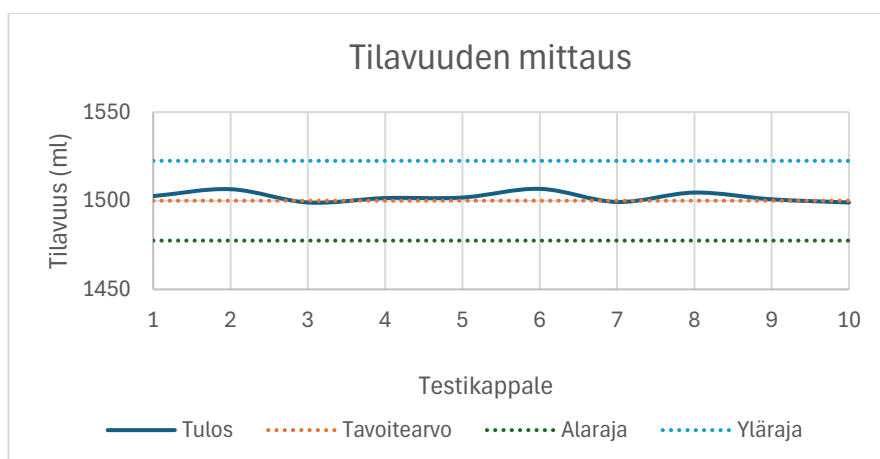
Pullonosa	Paino	Vanha spesifikaatio	Uusi spesifikaatio
Pohja	9,795 g	9,3 g \pm 0,5 g	9,8 g \pm 0,5 g
Keskiosa	9,965 g	9,6 g \pm 0,5 g	10,0 g \pm 0,5 g
Kaula	18,885 g	19,4 g \pm 0,5 g	18,9 g \pm 0,5 g

Pohjanvälystä mitataan, jotta tiedetään pullon pysyvän pystyssä ja paineen jakautuvan tasaisesti. Pohjanväläyksen mittauksessa tulokset ovat lähellä 5 mm, joka on hyvin lähellä tavoitearvoa, eikä ylitä ala- tai ylärajaa. Ainoana eroavaisuutena on muottinumero 7:n pullo, jonka arvo on lähellä 4 mm:ä. Tässä syynä saattaa olla vaurioitunut pullo, jossa pohjan muodostuminen on epäonnistunut. Kyseessä on kuitenkin vain yksi pullo, jota ei huomata tapahtuvan uudelleen. Pohjanväläyksen mittaustulokset ovat kuvassa 20.



Kuva 20. Tuotteen C pohjanväläys

Tilavuutta mitataan, jotta tiedetään pullon koon olevan oikea. Tilavuuden mittauksessa tulokset ovat hyvin lähellä tavoitearvoa, eikä suurta vaihtelua havaita. Tilavuuden keskiarvona on 1 502 ml. Tämän perusteella pullon koko vaikuttaa hyvältä ja ongelmia sen suhteen ei pitäisi olla. Tilavuuden mittaustulokset ovat kuvassa 21.



Kuva 21. Tuotteen C tilavuus

Tuotteelle C tehtiin laajempi testaus, joka piti sisällään logistiikkaan liittyviä puolia. Näitä ovat linja-, kenttä- ja varastointitesti. Linjatestissä puhallusprosessissa oli ongelmia, varsinkin lisäenergian vaatimuksissa ja pullon laadussa. Pullon pohjaan jäi huomattavasti sumeutta, ja sen lämmittämiseen vaadittiin enemmän energiaa. Pohjan sumeudessa syynä saattoi olla puhalluksessa pullon venytykseen käytettävän venytyspiikin menevän liian pitkälle, aiheuttaen pullon keskipisteen sijoittuvan epäsuorasti. Keskipisteen ollessa vino pullon pohja ylikuumentuu, mikä johtaa liian lyhyeen jäähtymisaikaan. Ongelma voidaan korjata kiristämällä laitteiston osaa eikä muissa prosessin vaiheissa ilmene ongelmia. Kenttätestissä viikon varastoinnin jälkeen päällekkäin varastoitujen pullojen CO₂-pitoisuus on 4,03 vol. eikä pulloissa näy visuaalisia virheitä. Pitoisuus on laskenut paineenalaisena noin 5 %. Kuljetustestissä viikon varastoinnin jälkeen parille lavalle tehdään simulaatio kuljetuksesta, jossa ne lastataan rekkaan pariin kertaan. Testissä ei ole todettu ongelmia kuljetuksen suhteen. Näillä perusteilla uuden pullon tulisi kestää hyvin prosessin vaiheet, varastointi ja kuljetus.

Hiilidioksidin pysyvyyttä mitataan uudella pullotyypillä, jotta tuotteen laatu pysyy hyvänä sen hyllyiän ajan. Analyysi kestää yhteensä 12 viikkoa, minkä takia analyysiä ei keretä toteuttamaan loppuun asti työn aikana. Testiä varten kerätään kaksi kennoa testikappaleita sekä kaksi kennoa referenssi näytteitä. Näiden CO₂-pitoisuutta mitataan tietyin aikavälein. Testin tähän asti kerätyt tulokset ovat taulukossa 11. CO₂-pysyvyys on laskenut hieman enemmän uudella

materiaalilla, mutta eroavaisuus ei ole kovin suuri. Ensimmäisen päivän aikana tapahtuu suurin hiilidioksidikatoavaisuus, minkä takia tulokset vaikuttavat lupavilta.

Taulukko 11. Hiilidioksidin pitoisuus

Alkuarvo CO₂ vol.	Referenssi 24 h jälkeen	Näyte 24 h jälkeen
4,23	4,02	3,99
4,18	4,06	4,01

Pullon lämpöstabiiliutta tutkitaan täytetyistä ja paineistetuista pulloista, joiden CO₂-pitoisuus on 4,2 vol. Testissä vertaillaan alku- ja loppuarvoja keskenään, jotta saadaan selville lämmön aiheuttamat muutokset. Testipulloista tarkastellaan mm. sen korkeuden, leveyden ja täyttötilavuuden muutoksia. Näille kaikille on asetettu omat spesifikaationsa, joita ei saa ylittää. Lämpöstabiiliustestin mitaustulokset esitetään liitteessä 3. Tärkeimpänä tarkkailun kohteena on pohjan muutokset, jota tarkkaillaan pohjan pullistumista seuraamalla. Lähes vuorokauden jälkeen 38 °C:ssa pohjassa ei havaittu virumista. Testissä syntynyt lämpölaajeneminen on vaikuttanut mm. korkeuden ja halkaisijan kasvuun, minkä myötä myös täyttötilavuus on laskenut noin 10 mm. Myös CO₂-pitoisuus laskee lämmön myötä hieman, mutta liitteen 3 taulukosta 2, nähdään pitoisuuden vähentyneen vain noin 5 %. Kaikki syntyneet muutokset ovat spesifikaatioiden sisällä, mikä tarkoittaa, että pullo kestää lämpötilavaihtelut ilman vaurioitumista.

Kaiken kaikkiaan uusi pullotyyppi läpäisee validaatio suunnitelman mukaiset vaatimukset. Analyysien tulokset viittaavat kestävään ja ominaisuuksiltaan hyvään pulloon. Kuitenkin ongelmia syntyi varsinkin puhallusprosessissa, joka toimii hyvin vaikuttavana tekijänä pullon laadussa. Tämä kasvattaa oikeaoppisen prosessin merkitystä, kun halutaan parhainta laatua ja säästää mahdollisissa ylimääräisissä kustannuksissa.

6 Yhteenveto

Polyeteenitereftalaatti eli PET on yleinen pakkausteollisuudessa käytettävä kierrätettävä muovi. Sen ominaisuuksiin kuuluu korkea vetolujuus ja mitanpitävyys, lämpötilan kestävyys, läpinäkyvyys, keveys sekä erinomainen kemiallinen kestävyys. Kierrätyksen myötä muovin ominaisuudet heikentyvät, minkä takia kierrätetyn PET:n eli rPET:n lisääminen vaikuttaa muovin ominaisuuksiin eri tavoin. Työssä tutkittiin, miten rPET:n lisäys on vaikuttanut pullon laatuvaatimukseen, kun sen pitoisuus on 35 %, monien analyysien avulla.

Työn kokeellisen osuuden myötä huomattiin materiaalin hyvä vetolujuus ja mitanpitävyys. Kuitenkin osat ominaisuuksista kuten läpinäkyvyys heikentyi, mikä vaikuttaa painon tasaiseen jakautumiseen ja materiaalin sumeuteen. Syynä tähän on usein kierrätyksen aikana tapahtuvat ketjujen katkeamiset, mikä saattaa kasvattaa kiteytysastetta sekä lämpöhajoaminen, joka luo materiaalille kellertävän ja tummemman sävyn.

Tummempi väri voi olla tekijänä myös materiaalijakaumassa, jossa absorption myötä materiaaliin tunkeutuva energia muuttuu lämmöksi. Tällä perusteella prosessi vaatisi vähemmän energiaa. Kuitenkin huomattiin lisäenergian vaatimus, jossa syynä voi olla rPET:n lisäyksestä johtuva viskositeetin lasku. Viskositeetin lasku helpottaa muovausta, joka voi johtaa pullon ylivenymään ja -rasitukseen, mikä nähtiin pohjan sumeutena. Materiaalin jakautuminen myös muuttui ja pohjalle jäi enemmän materiaalia. Pullon puhallusprosessin merkitys kasvoi työn ohella, ja huomattiin kuinka suuri vaikutus lämpötilalla ja jäähdytysajalla on laatuun. Koska pohjalla oli enemmän painoa, saattoi jäähdytysaika olla liian lyhyt. Prosessin puhallusvaiheessa vaadittiin suurta pullon puhallusreseptin muovausta, ja jatkossa jokaisen pullotyyppin reseptiin tulee varata aikaa ja kärsivällisyyttä hyvien tuloksien aikaansaanniksi.

Työn tavoitteena oli saada tuloksien kautta hyväksytty materiaali, joka täyttää kaikki laatuvaatimukset. Työn tavoitteissa on onnistuttu, sillä saatiin hyvälaatuinen pullo, jonka ominaisuudet viittaavat kestävään pulloon.

Lähteet

- 1 Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi tiettyjen muovituotteiden ympäristövaikutuksen vähentämisestä. 2019. Direktiivi 2019/904/EU. Euroopan unionin virallinen lehti. 5.6.2019. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=celex%3A32019L0904>>. Luettu 30.8.2024.
- 2 T. Joseph, S. Azat, Z. Ahmadi, O. Jazani, A. Esmaeili, E. Kianfarf, J. Haponiuk & S. Thomas. 2024. Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review. Verkkoaineisto. ScienceDirect. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666016424000677>>. 6/2024. Luettu 4.9.2024.
- 3 Sinebrychoff lyhyesti. Verkkoaineisto. Sinebrychoff. <<https://sinebrychoff.fi/yhtioe/lyhyesti/>>. Luettu 30.8.2024.
- 4 Merten muovijäte: taustatietoa, haittavaikutuksia ja uudet säännöt. Verkkoaineisto. Euroopan parlamentti. <<https://www.europarl.europa.eu/topics/fi/article/20181005STO15110/merten-muovijate-taustatietoa-haittavaikutuksia-ja-uudet-saannot>>. 21.11.2023. Luettu 30.8.2024.
- 5 Komission asetus elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvista kierrätysmuovimateriaaleista ja -tarvikkeista ja asetuksen (EY) N:o 282/2008 kumoamisesta. 2022. Asetus 2022/1616/EU. Euroopan unionin virallinen lehti. 15.9.2022. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32022R1616>>. Luettu 29.8.2024.
- 6 Komission asetus elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvista kierrätysmuovimateriaaleista ja -tarvikkeista ja asetuksen (EY) N:o 2023/2006 muuttamisesta. 2008. Asetus 2008/282/EY. 27.3.2008. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32008R0282>>. Luettu 29.8.2024.
- 7 Muovijäte ja kierrätys EU:ssa. Verkkoaineisto. Euroopan parlamentti. <<https://www.europarl.europa.eu/topics/fi/article/20181212STO21610/muovijate-ja-kierratys-eu-ssa>>. 10.7.2024. Luettu 29.8.2024.
- 8 Mitä ovat elintarvikekontaktimateriaalit? Verkkoaineisto. Ruokavirasto. <<https://www.ruokavirasto.fi/elintarvikkeet/elintarvikeala/pakkaukset-ja-kontaktimateriaalit/mita-ovat-kontaktimateriaalit/>>. Luettu 1.9.2024.
- 9 Komission asetus elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvista muovisista materiaaleista ja tarvikkeista annetun asetuksen 2011/10/EU muuttamisesta ja oikaisemisesta. 2020. Asetus 2020/1245/EU. Euroopan unionin

- virallinen lehti. 2.9.2020. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32020R1245>>. Luettu 1.9.2024.
- 10 Komission asetus elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvista muovisista materiaaleista ja tarvikkeista. 2011. Asetus 2011/10/EU. Euroopan unionin virallinen lehti. 14.1.2011. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32011R0010>>. Luettu 4.11.2024.
 - 11 Siirilä, Johanna. 2024. Projektipäällikkö, Sinebrychoff, Kerava. Sähköpostikeskustelu 30.10.2024.
 - 12 Yhdessä kohti nollaa ja edemmäs. Verkkoaineisto. Sinebrychoff. <<https://sinebrychoff.fi/vastuu/tavoitteemme/>>. Luettu 30.8.2024.
 - 13 Sinebrychoff ja ympäristö 2024. Verkkoaineisto. Sinebrychoff. <<https://sinebrychoff.fi/vastuu/tavoitteemme/sinebrychoff-ja-ympaeristoe-2024/>>. Luettu 29.8.2024.
 - 14 Kertakäyttöiset muovituotteet, SUP (Single-Use Plastics). Verkkoaineisto. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto. <<https://tukes.fi/tuotteet-ja-palvelut/kertakayttoiset-muovituotteet-sup>>. Luettu 30.8.2024.
 - 15 Pantillinen järjestelmä. Verkkoaineisto. Suomen palautuspakkaus oy. <<https://www.palpa.fi/juomapakkausten-kierratys/pantillinen-jarjestelma/>>. Luettu 4.9.2024.
 - 16 Chemical resistance chart. Verkkoaineisto. Plastics International. <<https://www.plasticsintl.com/chemical-resistance-chart/>>. Luettu 13.11.2024.
 - 17 Transparency of Polymers. Verkkoaineisto. Omnexus. <<https://omnexus.specialchem.com/polymer-property/transparency>>. Luettu 28.10.2024.
 - 18 Osswald, Tim. Menges, George. 2012. E-kirja. Material Science of Polymers for Engineers (3rd Edition). Hanser.
 - 19 Polyethylene terephthalate. Verkkoaineisto. Britannica. <<https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>>. Luettu 13.9.2024.
 - 20 J. Preston. Man-made fibre. Verkkoaineisto. Britannica. <<https://www.britannica.com/technology/man-made-fiber/Chemical-composition-and-molecular-structure>>. Luettu 13.9.2024.

- 21 Strength at Break (Tensile). Verkkoaineisto. Omnexus. <<https://omnexus.specialchem.com/polymer-property/strength-at-break-tensile#definition-tensile-strength>>. Luettu 10.9.2024.
- 22 Dimensional stability in engineering plastics. Verkkoaineisto. Mitsubishi Chemical Group. <<https://www.mcam.com/en/support/material-properties/dimensional-stability>>. Luettu 10.9.2024.
- 23 Visakh, P.M. & Liang, Mong. 2015. Poly(ethyleneTerephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites. E-kirja. Elsevier Science & Technology Books. <<https://ebookcentral.proquest.com/lib/metropolia-ebooks/reader.action?docID=2192075>>.
- 24 rPET – all about recycled PET. Verkkoaineisto. AreYouR. <<https://www.aryour.org/en/2022/05/19/rpet-all-about-recycled-pet/>>. Luettu 21.10.2024.
- 25 Alcoa KAMA 4200 rPET. Verkkoaineisto. Matweb Material Property Data. <<https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=ccca9a2847f94a19b0a6fed8a5880d48>>. Luettu 6.11.2024.
- 26 Celik, Yasemin; Shamsuyeva, Madina & Endres, Hans Josef. 2022. Thermal and Mechanical Properties of the Recycled and Virgin PET—Part I. Verkkoaineisto. MDPI. <<https://www.mdpi.com/2073-4360/14/7/1326>>. 24.3.2022. Luettu 5.11.2024.
- 27 Polymer Matrix. Verkkoaineisto. ScienceDirect. <<https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/polymer-matrix>>. Luettu 19.11.2024.
- 28 What are anti-blocking additives? Verkkoaineisto. PurePolymers. <<https://purepolymers.net/post/what-are-anti-blocking-additives/>>. Luettu 29.11.2024.
- 29 Polyethylene glycol (PEG) esters. Verkkoaineisto. Dyna Glycols. <[https://www.dynaglycolsindia.com/chemistries/esters/polyethylene-glycol-\(peg\)-esters.html](https://www.dynaglycolsindia.com/chemistries/esters/polyethylene-glycol-(peg)-esters.html)>. Luettu 29.11.2024.
- 30 Using recycled PET plastics (rPET). Verkkoaineisto. HCA Holland Colours. <<https://www.hollandcolours.com/markets/packaging/issues-facing-the-rpet-plastic-market>>. Luettu 28.11.2024.
- 31 Slip. Verkkoaineisto. Cargill. <<https://www.cargill.com/bioindustrial/polymer-additives/slip>>. Luettu 28.11.2024.
- 32 rPET – All about recycled PET. Verkkoaineisto. AreYouR. <<https://www.aryour.org/en/2022/05/19/rpet-all-about-recycled-pet/>>. Luettu 21.10.2024.

- 33 How PET Plastic is Made: From Raw Materials to Recyclable Containers. 18.6.2024. Verkkoaineisto. WKAI. <<https://wkaiglobal.com/blogs/how-pet-plastic-is-made-from-raw-materials-to-recyclable-containers>>. Luettu 20.11.2024.
- 34 Suomen palautuspakkaus Oy (Palpa). Verkkoaineisto. Palpa. <<https://www.palpa.fi/>>. Luettu 10.10.2024.
- 35 Europe Recycled PET Market 2024–2033. Verkkoaineisto. CMI Consulting. <<https://www.custommarketinsights.com/report/europe-recycled-pet-market/>>. Luettu 10.10.2024.
- 36 Post condensation. Verkkoaineisto. SPIC – Emmen <<https://www.spic-emmen.com/technology-overview/post-condensation/>>. Luettu 10.10.2024.
- 37 rPET resin. <<https://www.meltemkimya.com.tr/en/rpet-resin-2/>>. Verkkoaineisto. MeltemKimya. Luettu 12.10.2024.
- 38 PET PREFORMS. Verkkoaineisto. Retal. <<https://www.retalgroup.com/products/preforms/#:~:text=A%20preform%20is%20an%20intermediate,customers%20in%20different%20market%20segments>>. Luettu 10.9.2024.
- 39 Toimintaohje puhalluskoneet G050 ja G051- näytteenotto-ohjelma. 2014. Yrityksen sisäinen aineisto. Sinebrychhoff.
- 40 Puhallettujen KMP-pullojen ja DM-astioiden ja pakkaus materiaalien spesifikaatiot. 2023. Yrityksen sisäinen aineisto. Sinebrychhoff.
- 41 Bottle 101. Verkkoaineisto. Flexcraft. <<https://flexcraft.com/home/knowledge-center/bottle-101>>. Luettu 15.11.2024.
- 42 SFS-EN 9001:2015. Laadunhallintajärjestelmät. Vaatimukset. 5. painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 2015. Luettu 15.11.2024.
- 43 Capacity – NR Plastic Bottle. 2011. Yrityksen sisäinen aineisto. Sinebrychhoff.
- 44 Base Clearance Tester. Verkkoaineisto. Perfect Group. <<https://www.perfectgroupindia.co.in/product-detail.php?name=Base-Clearance-Tester#:~:text=A%20Base%20Clearance%20Tester%20is,skirt%20height%22%E2%80%94is%20required>>. Luettu 10.9.2024.

- 45 How to Enhance the Quality of PET Bottles? Verkkoaineisto. Presto Testing Instruments. <<https://www.testing-instruments.com/blog/how-to-enhance-the-quality-of-pet-bottles/>>. Luettu 1.10.2024.
- 46 Causes Of Cracks In Common Concrete. 26.12.2022. Verkkoaineisto. Zhuoxing Chemical Polycarboxylate Superplasticizer. <<https://fi.cnzxpce.com/info/causes-of-cracks-in-common-concrete-78201681.html>>. Luettu 10.9.2024.
- 47 Carbonation Retention – FT IR Method – NR Plastic Bottle. 2017. Yrityksen sisäinen aineisto. Sinebrychoff.
- 48 F. Licciardello, C. Coriolani & G. Muratore. 2011. Improvement of CO2 retention of PET bottles for carbonated soft drinks. Verkkoaineisto. Research Gate. <https://www.researchgate.net/publication/260277890_Improvement_of_CO2_retention_of_PET_bottles_for_carbonated_soft_drinks>. Luettu 29.11.2024.
- 49 NR Plastic Bottle Thermal Stability Test. 2011. Yrityksen sisäinen aineisto. Sinebrychoff.
- 50 7 Ps to a Successful Line Trial. 6.4.2021. Verkkoaineisto. Adept Group. <<https://adeptpackaging.com/blog/7-ps-to-a-successful-line-trial/>>. Luettu 30.11.2024.
- 51 What is Transportation Testing. 2.5.2023. Verkkoaineisto. FDM Environment Makers. <<https://www.dellamarca.it/en/what-are-transportation-tests/>>. Luettu 30.11.2024.
- 52 Kumari, Ritika. 28.7.2023. What is Field Testing? Explained With Example. Verkkoaineisto. Testsigma. <<https://testsigma.com/blog/field-testing/>>. Luettu 30.11.2024.
- 53 Siirilä, Johanna. 2024. Projektipäällikkö, Sinebrychoff, Vantaa. Palaveri 13.9.2024.
- 54 KMP-pullojen testaus T1 ja T2. 2022. Yrityksen sisäinen aineisto. Sinebrychoff.
- 55 Yrityksen yhteistyöhenkilö. 2024. Sähköpostikeskustelu. 23.8.2024.
- 56 Yrityksen yhteistyöhenkilö. 2024. Sähköpostikeskustelu 6.11.2024.
- 57 Yrityksen yhteistyöhenkilö. 2024. Sähköpostikeskustelu 11.12.2024.

- 58 Demirel, Bilal & Daver, F. 2009. The Effects on the Properties of PET Bottles of Changes to Bottle-Base Geometry. Verkkoaineisto. Research Gate. <https://www.researchgate.net/publication/230392183_The_Effects_on_the_Properties_of_PET_Bottles_of_Changes_to_Bottle-Base_Geometry>. Luettu 26.11.2024.
- 59 Yrityksen yhteistyöhenkilö. 2024. Sähköpostikeskustelu 4.12.2024.
- 60 Non-Refillable Plastic Bottle Packaging Specifications. 2023. Yrityksen sisäinen aineisto. Sinebrychoff.

Liite 1. Luettelot muovisista materiaaleista ja tarvikkeista siirtyviä aineita koskevista siirtymän raja-arvoista

Taulukko 1. Yleinen luettelo muovisista materiaaleista ja tarvikkeista siirtyviä aineita koskevista siirtymän raja-arvoista [9]

(1)	(2)	(3)	(4)
Nimi	6 artiklan 3 kohdan b alakohdan mukaisesti sallitut suolat	SML [mg/kg elintarviketta tai elintarvikesimulanttia]	Huomautus
Alumiini	kyllä	1	
Ammonium	kyllä	—	(1)
Antimoni	ei	0,04	(2)
Arseeni	ei	ND	
Barium	kyllä	1	
Kadmium	ei	ND (LOD 0,002)	
Kalsium	kyllä	—	(1)
Kromi	ei	ND	(3)
Koboltti	kyllä	0,05	
Kupari	kyllä	5	
Europium	kyllä	0,05	(4)
Gadolinium	kyllä	0,05	(4)
Rauta	kyllä	48	
Lantaani	kyllä	0,05	(4)
Lyijy	ei	ND	
Litium	kyllä	0,6	
Magnesium	kyllä	—	(1)
Mangaani	kyllä	0,6	

Elohopea	ei	ND	
Nikkeli	ei	0,02	
Kalium	kyllä	–	(1)
Natrium	kyllä	–	(1)
Terbium	kyllä	0,05	(4)
Sinkki	kyllä	5	

ND: Ei osoitettavissa; osoitusraja osoitetaan 11 artiklan 4 kohdan toisen alakohdan mukaisesti. LOD: Täsmennetty osoitusraja.

Huomautukset

- 1) Siirtymiseen sovelletaan 11 artiklan 3 kohtaa ja 12 artiklaa.
- 2) Sovelletaan liitteessä I olevan taulukon 1 FCM-ainetta nro 398 koskevaa huomautusta: SML saattaa ylittyä hyvin korkeassa lämpötilassa.
- 3) Tämän asetuksen noudattamisen varmistamiseksi kokonaiskromiin sovelletaan osoitusrajaa 0,01 mg/kg. Jos materiaalin markkinoille saattanut toimija pystyy kuitenkin aiemman asiakirjanäytön perusteella todistamaan, että kuu-siarvoisen kromin esiintyminen materiaalissa voidaan sulkea pois, koska sitä ei käytetä tai sitä ei muodostu tuotantoprosessin aikana, kokonaiskromiin sovelletaan rajaa 3,6 mg/kg elintarviketta.
- 4) Lantanoidiaineita – europiumia, gadoliniumia, lantaania ja/tai terbiumia – saa käyttää 6 artiklan 3 kohdan a alakohdan mukaisesti, jos
 - a) kaikkien elintarvikkeeseen tai elintarvikesimulanttiin siirtyvien lantanoidiainneiden summa ei ylitä ainekohtaisen siirtymän raja-arvoa 0,05 mg/kg; sekä
 - b) osana 16 artiklassa tarkoitettua asiakirja-aineistoa on annettu analyttistä näyttöä asianmukaisesti kuvattuine menetelmineen sen osoittamiseksi, että käytettyä lantanoidiainetta tai käytettyjä lantanoidiaineita esiintyy dissosioituneessa ionimuodossa elintarvikkeessa tai elintarvikesimulantissa.

Taulukko 2. Ryhmärajoitusten luettelo muovisista materiaaleista ja tarvikkeista siirtyviä aineita koskevista siirtymän raja-arvoista [10]

(1)	(2)	(3)	(4)
Ryhmärajoitus-numero	FCM-nro	SML (T) [mg/kg]	Ryhmärajoituseritelmä
1	128	6	ilmaistuna asetaldehydinä

	211		
2	89 227 263	30	ilmaistuna etyleeniglykolina
3	234 248	30	ilmaistuna maleiinihappona
4	212 435	15	ilmaistuna kaprolaktaamina
5	137 472	3	ilmaistuna aineiden summana
6	412 512—513 588	1	ilmaistuna jodina
7	19—20	1,2	ilmaistuna tertiäärisenä amiinina
8	317—319 359 431 464	6	ilmaistuna aineiden summana
9	650 695 697—698 726	0,18	ilmaistuna tinana
10	28—33 466 582 618—620 646 676 736	0,006	ilmaistuna tinana
11	66 645 657	1,2	ilmaistuna tinana
12	444	30	ilmaistuna aineiden summana

	469—470		
13	163 285	1,5	ilmaistuna aineiden summana
14	294 368	5	ilmaistuna aineiden summana
15	98 196	15	ilmaistuna formaldehydinä
16	407 583—584 599	6	ilmaistuna boorina rajoittamatta direktiivin 98/83/EU säännösten soveltamista
17	4 167 169 198 274 354 372 460—461 475—476 485 490 653	ND	ilmaistuna isosyanaattiryhmänä
18	705 733	0,05	ilmaistuna aineiden summana
19	505 516 519	10	ilmaistuna SO ₂ :na
20	290 386 390	30	ilmaistuna aineiden summana
21	347 349	5	ilmaistuna trimellitiinihappona

22	70 147 176 218 323 325 365 371 380 425 446 448 456 636	6	ilmaistuna akryylihappona
23	150 156 181 183—184 355 370 374 439—440 447 457 482	6	ilmaistuna metakryylihappona
24	756 758	5	ilmaistuna aineiden summana
25	720 747	0,05	mono-n-dodekyylitina-tris(iso-oktyylimerkaptoasettiin), di-ndodekyylitina-bis(iso-oktyylimerkaptoasettiin), monododekyylitinatrikloridin ja didodekyylitinadikloridin) summa ilmaistuna mono- ja didodekyylitinakloridin summana
26	728—729	9	ilmaistuna aineiden summana
27	188	5	ilmaistuna isoftaalihappona

	291		
28	191—192 785	7,5	ilmaistuna tereftaalihappona
29	342 672	0,05	ilmaistuna 6-hydroksiheksaanihapon ja kaprolaktonin summana
30	254 672	5	ilmaistuna 1,4-butaanidiolina
31	73 797	30	ilmaistuna aineiden summana
32	8 72—73 138 140 157 159 207 242 283 532 670 728—729 775 783 797—798 810 815	60	ilmaistuna aineiden summana

Huomioitavaa:

Sarake 1 (Ryhmärajoitusnro): sen aineryhmän tunnistenumero, johon ryhmärajoitusta sovelletaan. Numero esitetään EFSA:n sivuilla löytyvästä taulukon 1 sarakkeessa 9.

Sarake 2 (FCM-nro): niiden aineiden yksilölliset tunnistenumerot, joihin ryhmärajoitusta sovelletaan. Numero esitetään EFSA:n sivuilla löytyvästä taulukon 1 sarakkeessa 1.

Sarake 3 (SML (T) [mg/kg]): kaikkien aineiden ainekohtaisen kokonaissiirtymän raja-arvo, jota sovelletaan tähän ryhmään. Se ilmoitetaan muodossa mg:aa

ainetta elintarvikekilogrammaa kohti. Ilmoitetaan "ND", jos ainetta ei saa siirtyä osoitettavissa olevia määriä.

Sarake 4 (Ryhmärajoituseritelmä): ilmoitetaan aine, jonka molekyylipaino muodostaa perustan tuloksen ilmaisemiselle

PET:n kemiallinen kestävyys

Taulukko 1. PET:n kemiallinen kestävyys [16]

<p>A = No Attack, possibly slight absorption. Negligible effect on mechanical properties.</p> <p>B = Slight attack by absorption. Some swelling and a small reduction in mechanical likely.</p> <p>C = Moderate attack of appreciable absorption. Material will have limited life.</p> <p>D = Material will decompose or dissolve in a short time.</p> <p>Aq. = Aqueous Solution</p> <p>CONC = Concentrated Aqueous Solution</p> <p>SAT = Saturated Aqueous Solution</p>		
Alphabetical Listing of Materials	Concentration + Weight %	PET
Acetaldehyde Aq.	40	A
Acetic Acid Aq.	10	B
Acetone		B
Alcohols, Aliphatic		A
Aluminum Chloride Aq.	10	A
Aluminum Sulphate Aq.	10	*
Ammonia Gas		A
Ammonium Carbonate Aq.	10	A
Ammonium Chloride Aq.	10	A
Amyl Acetate		*
Aniline		A
Antimony Trichloride Aq.	10	*
Barium Chloride Aq.	10	*
Barium Sulphate Aq.	10	*
Benzene		A
Benzene Sulphonic Acid	10	*

Bleaching Lye	10	*
Boric Acid Aq.	10	A
Boron Trifluoride		*
Bromine Aq.	30	*
Butanol		B
Butyric Acid Aq.	20	*
Butyric Acid	COINC	*
Calcium Hypochlorite		A
Camphor		*
Carbon Tetrachloride		A
Chloral Hydrate		*
Chlorine Aq.	10	*
Chloroform		D
Chlorosulphonic Acid Aq.	10	*
Chrome Alum Aq.	10	*
Chromic Acid Aq.	10	A
Citric Acid Aq.	10	A
Creosote		*
Cresylic Acid		*
Cyclohexanol		A
Cyclohexanone		A
Detergents, Organic		A
Dibutylphthalate		*
Dioxan		A
Ether, Diethyl		A
Ethyl Acetate		*
Ethylene Dichloride		A
Ethylene Glycol Aq.	96	*

Ferrous Chloride Aq.	10	*
Fluorine		*
Fluosilicic Acid Aq.	10	*
Freon 12 (Arcton 12)		A
Formaldehyde Aq.	40	A
Formic Acid Aq.	3	B
Fruit Juices	COINC	A
Glycerine		A
Heptane		A
Hydrobromic Acid Aq.	10	*
Hydrochloric Acid Aq.	0.4	A
Hydrofluoric Acid Aq	4	B
Hydrogenated Vegetable Oils		A
Hydrogen Peroxide Aq.	0.5	A
Hydrogen Peroxide Aq.	1	A
Hydrogen Peroxide Aq.	3	A
Hydrogen Sulphide Aq.	SAT	C
Hydroquinone		*
Iodine (in Alcohol)		*
Iodine (in Pot Iodine) Aq.	3	*
Isopropylalcohol		A
Lactic Acid Aq.	10	A
Lactic Acid Aq.	90	*
Lead Acetate Aq.	10	*
Magnesium Chloride Aq.	10	A
Maleics Acid	COINC	*
Malonic Acid Aq.	COINC	*
Mercuric Chloride Aq.	6	*

Methyl Acetate		A
Methyl Ethyl Ketone		A
Methyl Chloride		D
Naphthalene		A
Nickel Sulphate Aq.	10	*
Nitric Acid Aq.	0,1	*
Nitric Acid Aq.	10	C
Oleic Acid		*
Oxalic Acid Aq.	10	*
Ozone		A
Paraffin		A
Perchloric Acid Aq.	10	A
Petrol		A
Phenol Aq.	75	C
Phosphoric Acid Aq.	0,3	A
Phosphoric Acid Aq.	3	A
Phosphoric Acid Aq.	10	B
Phthalic Acid Aq.	SAT	*
Potassium Bicarb. Aq.	60	A
Potassium Chloride Aq.	90	A
Potassium Ferrocyanide Aq.	30	*
Propane Gas		A
Salicylic Acid		A
Silicone Fluids		A
Silver Nitrate		A
Soap Solutions		A
Sodium Acetate Aq.	60	A
Sodium Bicarbonate Aq.	50	A

Sodium Hypochlorite 15% (Chlorine Bleach)		A
Sodium Nitrate Aq.	50	A
Stannic Chloride Aq.	10	*
Stearic Acid		*
Styrene (Monomer)		C
Sulphur Dioxide (Dry Gas)	100	B
Sulphuric Acid Aq.	2	A
Sulphuric Acid Aq.	5	A
Sulphurous Acid Aq.	10	C
Toluene		A
Trichlorethylene		B
Triethanolamine		B
Trisodium Phosphate Aq.	95	A
Water		A
Xylene		A
Zinc Chloride Aq.		*

Lämpöstabiiilustestin mittaustulokset

Taulukko 1. Lämpöstabiiilustestin mittaustulokset

Pullo	Korkeus (mm)	Halkaisija (mm)		22 h (38 °C)	Halkaisija (mm)		CO ₂ -pitoisuus	
		Keski-osa	Pohja	Korkeus (mm)	Keski-osa	Pohja	22 h (38 °C)	1 h (22 °C)
1	317,65	29,89	30,40	321,27	30,11	30,49	3,82	-
2	317,54	29,89	30,40	321,05	30,11	30,43	3,83	-
3	317,38	29,83	30,40	320,98	30,14	30,46	3,83	-
4	317,7	29,83	30,40	321,34	30,18	30,43	3,83	-
5	317,6	29,86	30,43	321,07	30,24	30,49	3,83	-
6	317,4	29,83	30,40	321,11	30,14	30,43	3,86	-
7	317,1	29,76	30,40	321,01	30,14	30,56	3,85	-
8	317,36	29,83	30,40	321,29	30,11	30,46	3,83	-
9	317,31	29,83	30,40	320,81	30,18	30,49	3,83	-
10	317,22	29,79	30,43	320,94	30,18	30,53	3,84	-
11	317,49	29,83	30,40	321,6	30,21	30,56	3,82	-
12	317,16	29,79	30,43	321,04	30,11	30,53	3,83	-
13	-	-	-	-	-	-	-	4,03
14	-	-	-	-	-	-	-	4,03
15	-	-	-	-	-	-	-	4,05
Keskiarvo	317,41	29,83	30,41	321,13	30,15	30,49	-	-

Taulukko 2. Muutokset 22 tunnin jälkeen 38 °C:ssa

Pullo	Täyttötö-lävyyden	Muutos (mm)			Prosentuaalinen kasvu %			
		Korkeus	Keski-osa	Pohja	Korkeus	Keski-osa	Pohja	CO ₂

	lasku (mm)							
1	10	3,62	0,22	0,10	1,14	0,75	0,31	-5,67
2	8	3,51	0,22	0,03	1,11	0,75	0,10	-5,40
3	10	3,6	0,32	0,06	1,13	1,07	0,21	-5,40
4	10	3,64	0,35	0,03	1,15	1,17	0,10	-5,40
5	11	3,47	0,38	0,06	1,09	1,28	0,21	-5,40
6	10	3,71	0,32	0,03	1,17	1,07	0,10	-4,58
7	11	3,91	0,38	0,16	1,23	1,28	0,52	-4,85
8	10	3,93	0,29	0,06	1,24	0,96	0,21	-5,40
9	8	3,5	0,35	0,10	1,10	1,17	0,31	-5,40
10	9	3,72	0,38	0,10	1,17	1,28	0,31	-5,12
11	11	4,11	0,38	0,16	1,29	1,28	0,52	-5,67
12	10	3,88	0,32	0,10	1,22	1,07	0,31	-5,40
\bar{x}	9,83 mm	3,72 mm	0,33 mm	0,08 mm	1,17 %	1,09 %	0,27 %	-5,31 %

Taulukko 3. Spesifikaatit lämpöstabiliuden muutoksiin [60]

Koko	Suurin sallittu muutos	
	Keskiarvo	Yksittäinen
> 1 l	3,00 %	3,50 %
Korkeus		
> 221 mm	9,0 mm	
Täyttötilavuus	Ei saa laskea yli 35—40 mm nominaalisesta pisteestä	