



Pirkanmaan vähähiiliset kalvoratkaisut

Tulosten esittely

8.10.2020 Workshop, Kampusareena

Enni Luoma, Jussi Lahtinen & Sanna Teinilä



Esityslista

1. PIHI-koeajot & päivitetty polymeeripilot
2. Biopolymeerikoeajo
3. Kierrätyskoeajot
4. Pinnoituskoeajot



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

PIHI-koeajot & päivitetty polymeeripilot

- Polymeeripilot mahdollistaa seuraavien kalvomaisten materiaalien valmistamisen:

- 5-kerroksiset tasokalvot (3 eri materiaalia/3 ekstruuderia)
- Ekstruusiopinnoitus
- Märkäpinnoitus (esim. dispersiopinnoitus)
- MD-orientointi

- PIHI-investoinnit mm.:

Online-viskometrit

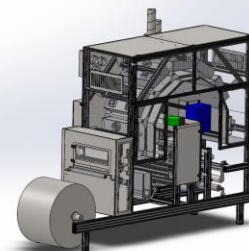
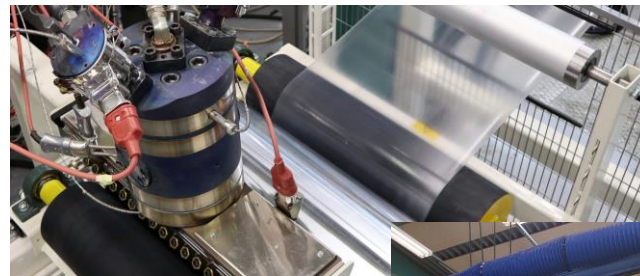
Jäähdytystelan
temperointiyksikkö

Uudet ruuvigeometrit &
energianseurantajärjestelmä

Datankeruujärjestelmä

Profiilinmittaus

+
Reunanauhaleikkaus
Kalvosulan elektrostaattinen pinnaus
Sulapumppu



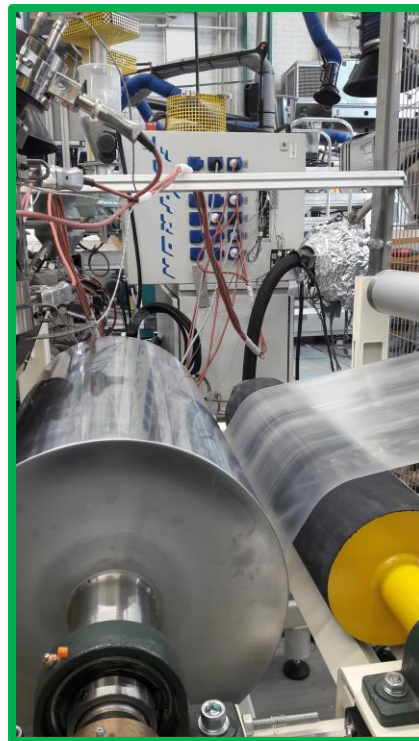
Suoritettujen PIHI koeajojen tavoitteet:

Tavoite	Lähestyminen
Biopolymeerikoeajot: kompostoitavat yksi- ja monikerroskalvot	Uudet materiaalikombinaatiot (blendit, monikerrokset), kompostoitavuuden analysointi, ominaisuuksien analysointi
Kierrätyskoeajot: kierrätysmuovin käyttö monikerrosratkaisuihin	Keskikerroksena, turvallisuuden verifiointi/analysointi/migraatiotestaus. Online viskometrien käyttöönotto & eri kerrosten viskositeettien säätäminen.
Pinnoituskoeajot: kompostoituvat pinnoitetut paperit / helpommin kierrätettävät monikerroskalvot	Uusien kompostoituvien pinnoitusmateriaalien käyttö, kierrätystä helpottavat materiaalivalinnat & kerrosten irroitettavuuden parantaminen

+ Viimeinen koeajokokonaisuus (käynnissä)

Biopolymeerikoeajot

- Biopolymeerit voivat olla biopohjaisia tai biohajoavia. Osa biohajoavista polymeereistä on syntetisoitu uusiutumattomista raaka-aineista. Kaikki biopohjaiset polymeerit eivät myöskään ole biohajoavia.
- Kalvoja valmistettiin pilot-mittakaavan cast-ekstruusiolinjalla
- Koeajoissa valmistettiin yksi- ja monikerroskalvoja eri biopolymeereistä
- Ominaisuuksia pyrittiin parantamaan polymeerien seostamisella ja konesuuntaisella orientoinnilla
- Materiaaleina olivat PHBV, bioPBS ja PLA
- Kalvoille tehtiin veto-, barrier- ja kuumasaumatuvuustestejä
- Termiset ominaisuudet määritettiin DSC:n avulla



Polylaktidi (PLA)

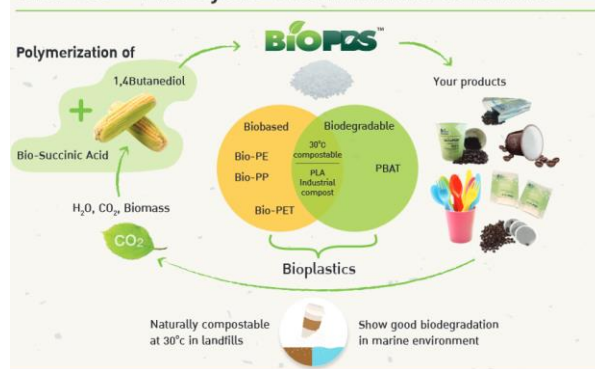
- Biopohjainen, kompostoituva muovi
- Saatavilla jo kaupallisesti
- "High heat" –laadut mm. kuumille nesteille
- Stereokompleksinen laatu mahdollistaa hyvin korkean lämpötilan keston
- Soveltuu myös kartonginpinnoitukseen
- Kierrätettävissä mekaanisesti ja kemiallisesti uusiomuoviksi, erottuu erinomaisesti NIR-tekniikalla
- Sopii myös teolliseen kompostointiin
- Suurimmat tuottajat: NatureWorks ja Total Corbion
- Tuotantomäärät: 212.000 tonnia vuosi (2022: 312.000T)



Polybutyleenisukkinaatti (PBS)

- Saatavilla sekä biopohjaisena että fossiilipohjaisena
- Biopohjaisen PBS:n valmistus patentoitu Mitsubishi Chemical Corporationille (PTT MCC Biochem)
- Fossiilipohjaisena mm. Ecoflex (BASF) ja Ecovio (blendi)
- Elintarvikekelvoinen, biohajoaa matalissa lämpötiloissa
- Soveltuu pinnoitukseen, seostamiseen, kuidutukseen ja joustopakkausiiin
- Tuotantomäärät: n. 100.000 tonnia/v.

BioPBS™ Life cycle-From nature to nature



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

orientoimaton



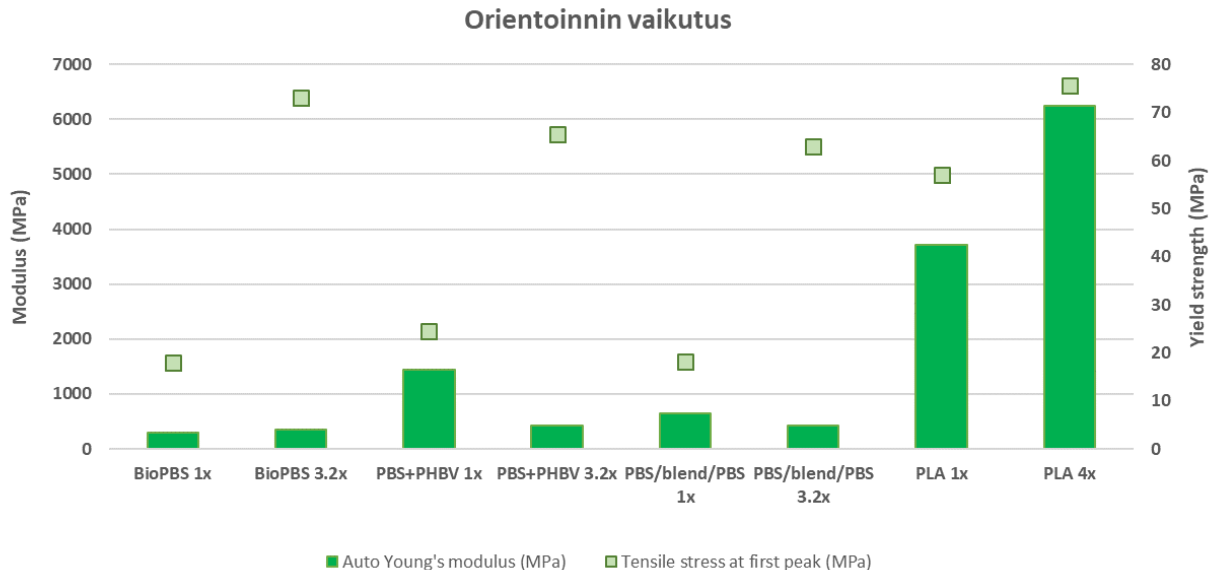
orientoitu



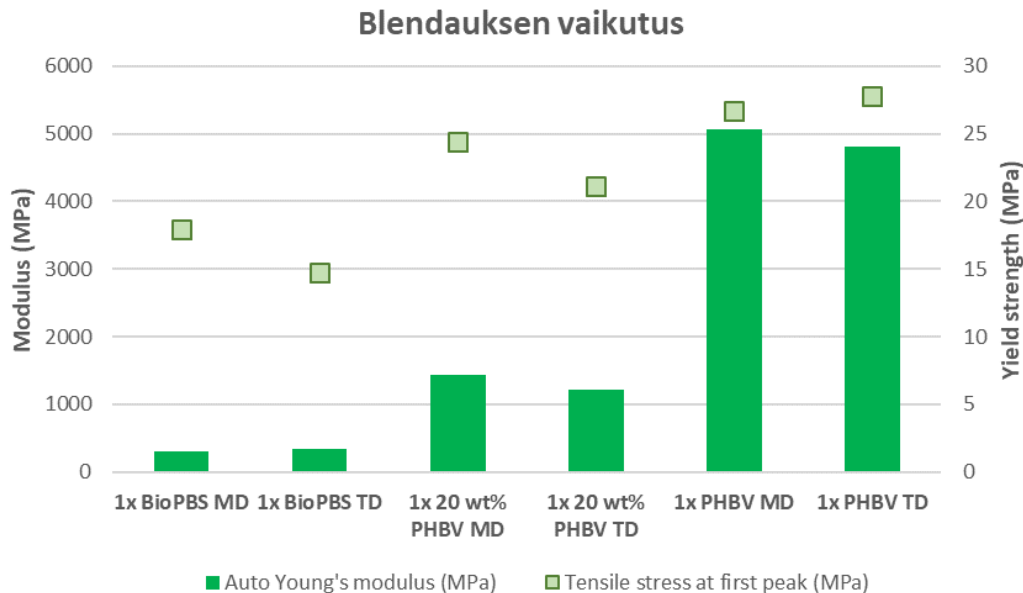
Polyhydroksialkaonaatit (PHA't)

- Mikro-organismien avulla syntetisoituja biopohjaisia polyestereitä
- PHB (polyhydroksybutyraatti) on tunnetuin tästä ryhmästä: korkean kiteisyyden vuoksi se on kuitenkin hauras materiaali
- PHBV (polyhydroksybutyraatti-co-valeraatti) soveltuu paremmin kalvosovelluksiin: hydroksyvaleraatti-copolymeeri parantaa sitkeyttä ja laskee sulamislämpötilaa
- Hyvä vesihöyrybarrier, kohtalainen happibarrier
- Haasteena kapea prosessointilämpötila
- Biohajoaa nopeasti, jopa vesiolosuhteissa
- Valmistajia mm. Danimer Scientific, Tianjin, Bio-On
- Tuotantomäärät vuodessa vajaa 50.000 tonnia/vuosi (ennuste n. 150.000 tonnia vuonna 2022)





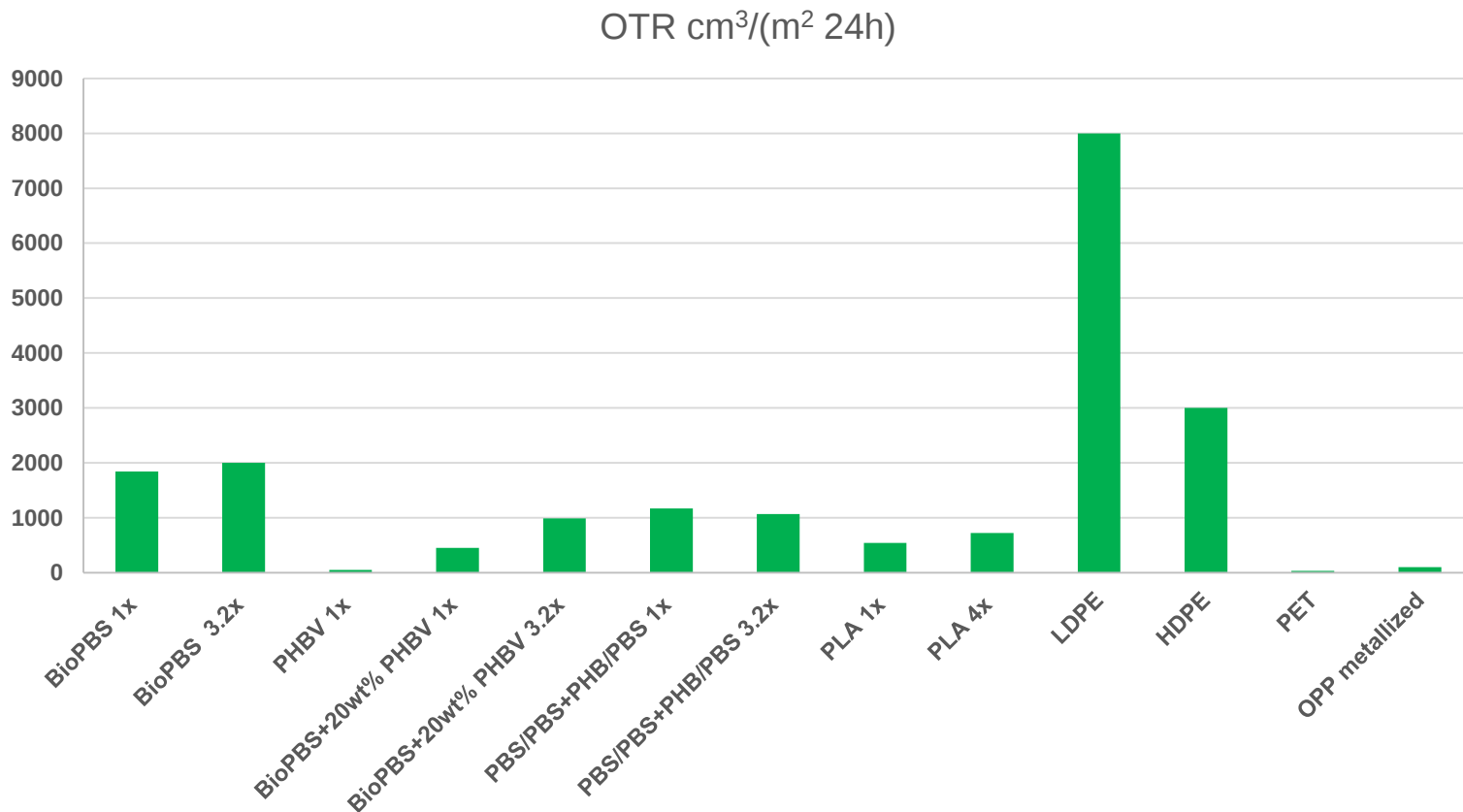
- MD Orientointi paransi etenkin PLA:n myötölujuutta ja jäykkyyttä
- PBS/PHBV blendillä myötölujuus laski, mutta jäykkyys parani orientoinnin vaikutuksesta
- Sama ilmiö oli havaittavissa PBS/blendi/PBS kalvolla



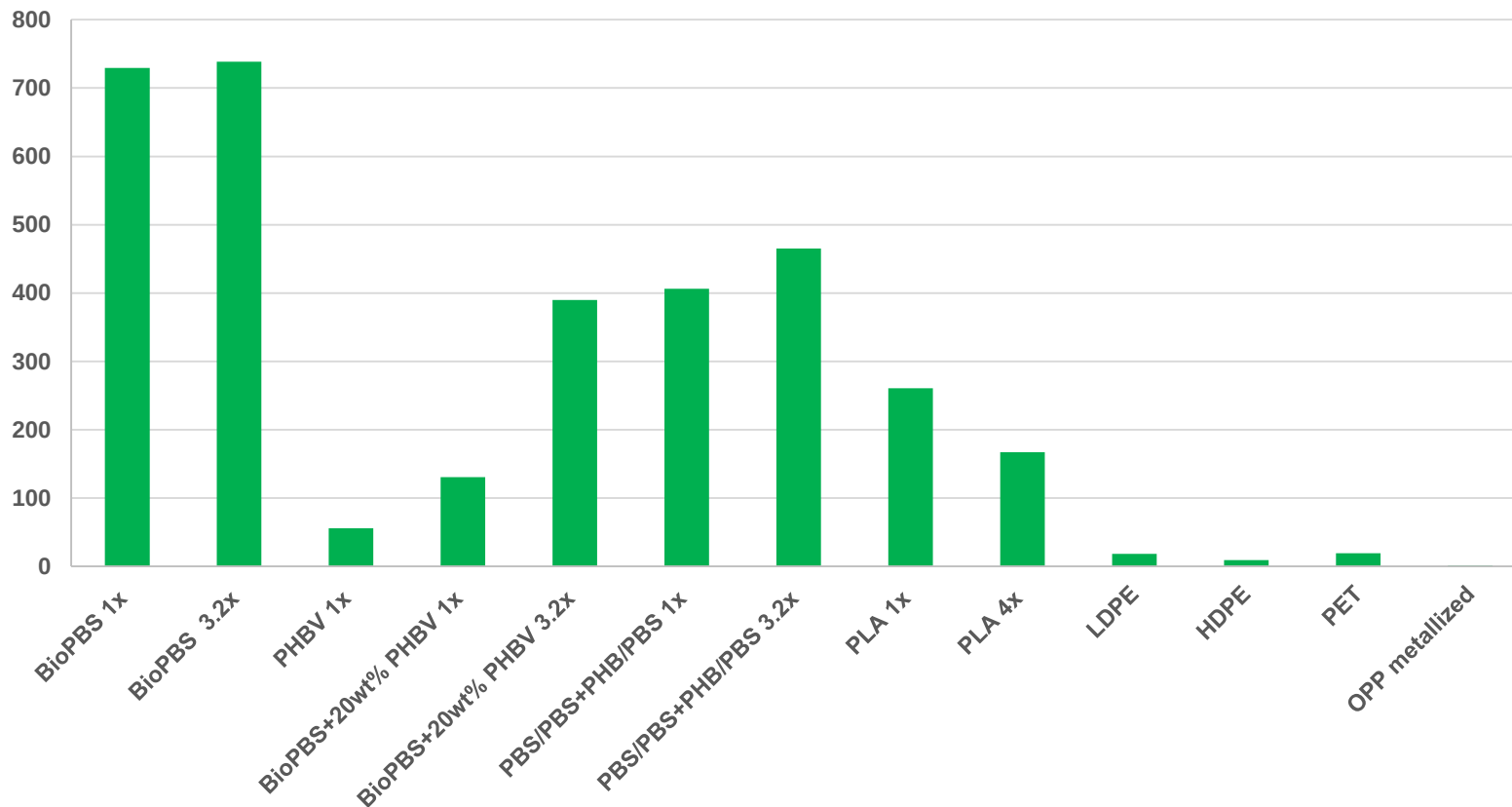
- BioPBS:n mekaanisia ominaisuuksia saadaan parannettua seostamalla siihen PHBV:ta
- Blendatun kalvon myötölujuus ja jäykkyys kasvoivat verrattuna puhtaaseen PBS:n

Materiaali	Tg (°C)	Tm (°C)	Kiteisyys (%)
PLA MD	60	176.1	50
BioPBS	- 45	85.5	62
PHBV	3-5	175.9	65
PBS/PHBV blend	- 45	85.5 ja 172.5	61
PET ref	80	260	-

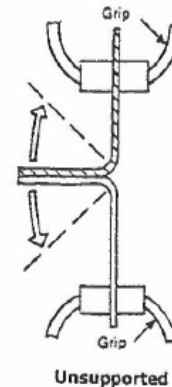
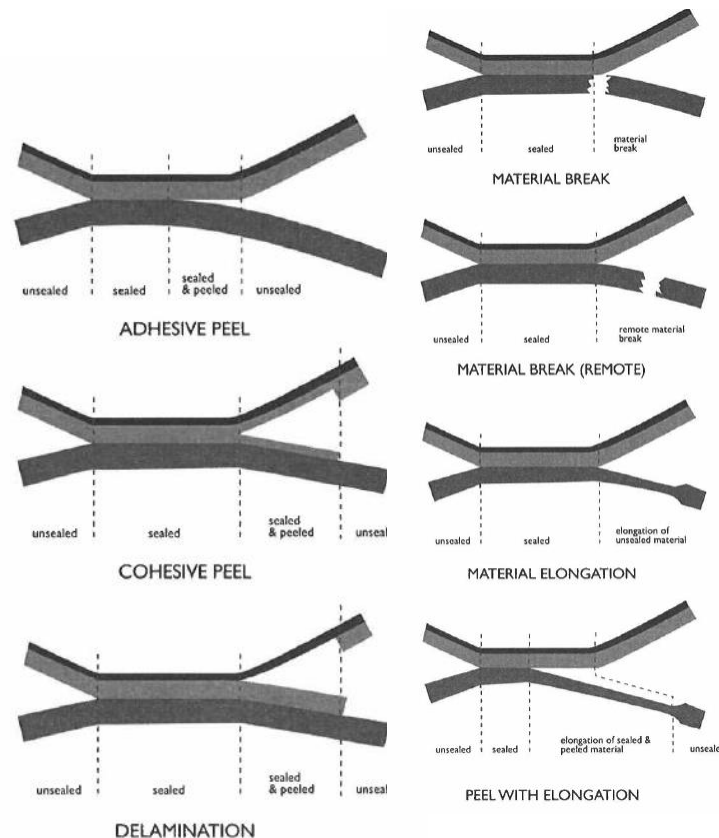
- Kalvojen lasisiirtymää ja sulamista tutkittiin differentiaalisen pyyhkäisykalrometrian (DSC) avulla
- Orientointi ja lämpökäsittely vaikutti etenkin PLA:n kiteisyyteen
- BioPBS:n kiteisyys nousi vain muutamalla prosentilla verrattuna orientoimattomaan – PBS kiteytyy helpommin jäähtyessään kuin PLA, jolloin kiteisyys ei välttämättä edellytä lämpökäsittelyä



WVTR g/(m²/24h)



- BioPBS, PHBV, PBS/PHBV-blendi ja PBS/blend/PBS –kalvojen kuumasaumautuvuutta tutkittiin
- Sauman lujuus määritettiin vetokokeiden avulla
- Puhdas bioPBS sulaa $\sim 85^{\circ}\text{C}$, joten yli 100°C lämpötilat olivat liian korkeita
- Orientoidun kalvon kurtistuminen viittaisi liian alhaiseen heat-set lämpötilaan
- PHBV:n sulamispiste on $\sim 175^{\circ}\text{C}$ joten testilämpötilat olivat liian matalia lujan sauman muodostumiseen.



	1. bioPBS orientoimaton	2. bioPBS orientoitu 3.2x	3. PHBV orientoimaton	4. bioPBS + 20 wt% PHBV orientoimaton	5. bioPBS + 20 wt% PHBV orientoitu 3.2x	6. bioPBS/blend/bioP BS orientoimaton	7. bioPBS/blend/b ioPBS orientoitu 3.2x
80 °C, 200 N, 1s	1.97 ± 0.11 N/mm Myötäminen	kurtistuu	Ei saumaudu	Sauma aukesi	kurtistuu	1.59 ± 0.17 N/mm Delaminaatio	0.70 ± 0.06 N/mm Murtuminen
100 °C, 200 N, 1s	1.96 ± 0.17 N/mm Myötäminen	Tarttui leukaan, repsi irrottaessa	Toinen liuska saumautui heikosti	Sauma aukesi	kurtistuu	1.44 ± 0.35 N/mm Delaminaatio/ murtuminen	Kurtistuu
120 °C, 200 N, 1s	Tarttui leukaan, repsi	Tarttui leukaan, suli, tarttui laitteeseen kiinni	Ei saumaudu	Sauma aukesi	kurtistuu	1.65 ± 0.08 N/mm Myötäminen/ murtuminen	0.93 ± 0.28 N/mm Murtuminen
140 °C, 200 N, 1s	Suli, tarttui leukaan kiinni	Ei tehty	0.063 ± 0.03 N/mm Adhesiivinen irtoaminen	0.065 ± 0.01 N/mm Hyvin heikko	Kurtistui, sulii	Suli, tarttui leukoihin	Suli, tarttui leukoihin

Kierrätyskoeajot

- Kalvoekstruusiassa kolmikerroskalvoa, jossa pinnoilla on neitseellinen PP ja keskikerroksessa viskositeettioptimoitu kierrätys-PP
- Kierrätetty PP Fortum Circo® PP-928, MFI 20 g/10min
- Neitseellinen PP Borealis RD208CF (pintakerrokseen), MFI 8 g/10min
- Neitseellinen PP Borealis HA507MO (sekoitettavaksi Circoon), MFI 0.8 g/10min
- Osassa koepisteistä sekoitettiin talkkia mukaan pintakerrokseen estämään migraatiota
- Prosessointi 230 °C pilot-mittakaavan kalvoekstruusiolinjalla
- Eri kerrosten sulaviskositeettia seurattiin Promix-viskositeettiantureilla reaaliaikaisesti
- Kalvojen kerrosrakennetta tutkittiin SEM:illä
- Tarkoituksena tutkia myös migraatiota (TAMK)

- Prosessointilämpötila 230 °C
- Chill roll 85 °C
- Feedblock C A B A C
- Fortum Circo ja siihen seostettu neutseellinen PP ajettiin Krausmaffein kaksiruuviekstruuderilla
- Pintakerrosten neutseellinen PP ajettiin Tandem yksiruuviekstruuderilla
- Kalvon paksuutta seurattiin optisella paksuusmittarilla



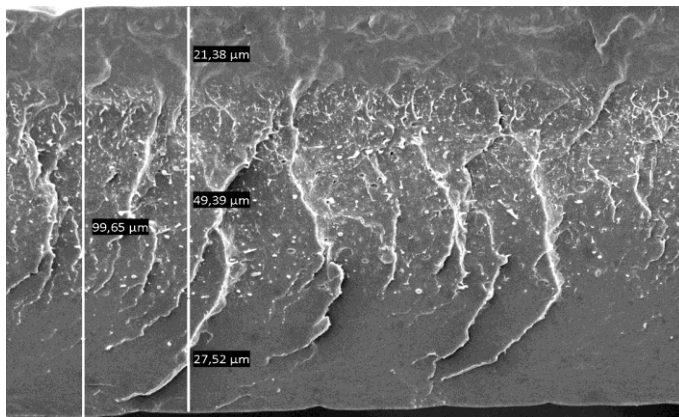
Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

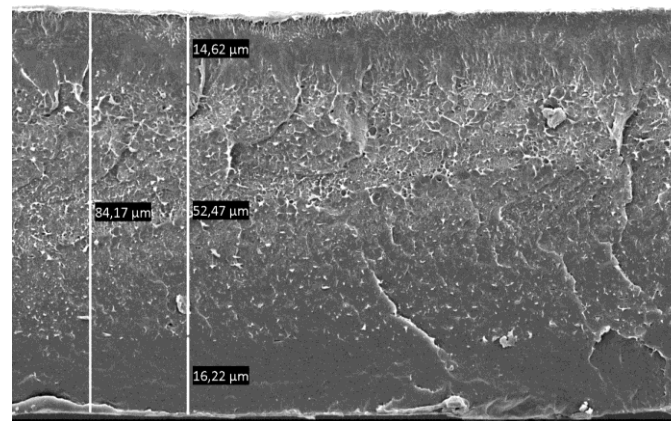
Kierrätyskoeajoissa valmistettiin 10 eri koepistettä, jotka ovat nähtävissä alla olevassa taulukossa

Näytteen nimi	Pintakerrokset	Keskikerros	Keskikerroksen viskositeetti (Pa s)
PP-ref	PP (MFI 8) -monokalvo	PP-monokalvo	2800-2900 (ref. tavoite)
Circo-ref	Circo (MFI 20) -monokalvo	Circo-monokalvo	1500
PP-C	PP (8 MFI)	Circo	1500-1600
PP-CPP10	PP (8 MFI)	Circo + 10% PP (0.8 MFI)	1900-2000
PP-CPP20	PP (8 MFI)	Circo + 20% PP (0.8 MFI)	2600
PP-CPP30	PP (8 MFI)	Circo + 30% PP (0.8 MFI)	3200-3300
PPX2-CPP20	PP (8 MFI) Pintakerros yhtä paksu kuin keskikerros	Circo + 20% PP (0.8 MFI)	2600
PPT10-CPP20	PP (8 MFI) + 10% talkki	Circo + 20% PP (MFI 0.8)	2600
PPT20-CPP20	PP (8 MFI) + 20% talkki	Circo + 20% PP (MFI 0.8)	2600
PPT30-CPP20	PP (8 MFI) + 30% talkki	Circo + 20% PP (MFI 0.8)	2600

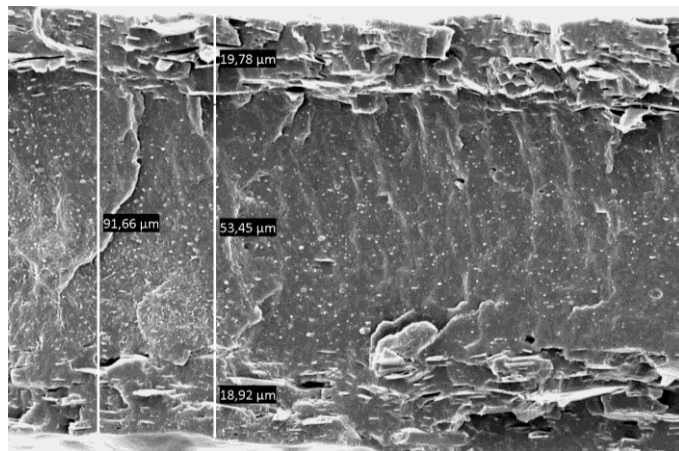
- Osaa näytteistä (PP-C, PP-CPP20, PPT30-PPC20) tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) kerrosten paksuuksien ja adheesion tarkkailemiseksi.
- Koepisteestä otettiin 5 näytettä eri kohdista kalvon leveyttä ja näistä valmistettiin poikkileikkeet katkaisemalla nestetyössä



PP-C



PP-CPP20 (viskositeettioptimoitu)



PPT30-CPP20

- SEM kuvista oli havaittavissa kerrosrajat neutiseelliselle PP:lle ja kierrätys PP:lle
- Kerrosten välinen adheesio on hyvä, kerrokset eivät irtoa toisistaan eikä niiden välillä ole teräväpiirteistä rajaa SEM kuvissa
- Viskositeettioptimoidussa näytteessä keskikerros vaikuttaisi olevan paksumpi kuin näytteessä, jossa kierrätys-PP ajettiin sellaisenaan
- Talkki erottuu selkeästi hiutalemaisina partikkeleina kalvon pintakerroksissa

- Kalvoista tarkoituksena oli myös tutkia migraatiota (TAMK)

Pinnoituskoeajot

Ekstruusio	Märkäpinnoitus	Substraatti
Borealis PE CA7230	Mitsubishi Chemical G-polymer AZF8035Q	UPM Labelcoat 60 gsm
Total Corbion PLA Luminy L175	Kiilto Sitol 1600 PVAC	Amcor PET 36
Mitsubishi Chemical BioPBS FZ79AC		

Näytteen nimi	Pohja	Märkäpinnoite	Ekstruusio-pinnoite	Ekst. lämpötila	Pinnoite kiinni?
PE	Labelcoat		PE CA7230	315	+
PE+G	Labelcoat	30 % G-pol	PE CA7230	315	-
PBS	Labelcoat		BioPBS FZ79AC	260(-275)	+
PBS+G	Labelcoat	30 % G-pol	BioPBS FZ79AC	260	-
PLA	Labelcoat		PLA L175	200, 210	-
PLA+J	Labelcoat		PLA L175 + Joncryl ADR 4368 MB	200, 210	-
PLA+G	Labelcoat	30 % G-pol	PLA L175	200, 210	-
PLA+PVAC	Labelcoat	PVAC	PLA L175	200, 210	-
PE+PET	PET 36		PE CA7230	275	++
PE+G+PET	PET 36	30 % G-pol	PE CA7230	290	-

Ekstruusio-pinnoitteen paksuus ~20 µm, Plasma 1300 W, linjanopeus 10 m/min, Ekstruuderilla 10 RPM

PE sulaverhon tasaisuus ja pinnoitteen tarttuminen



PE



PE+G



opan unioni
an aluekehitysrahasto

ouvoimaa

U:lta

14-2020

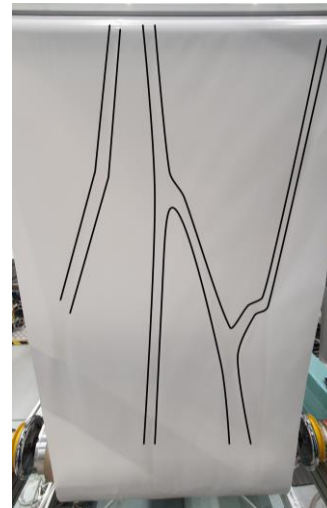
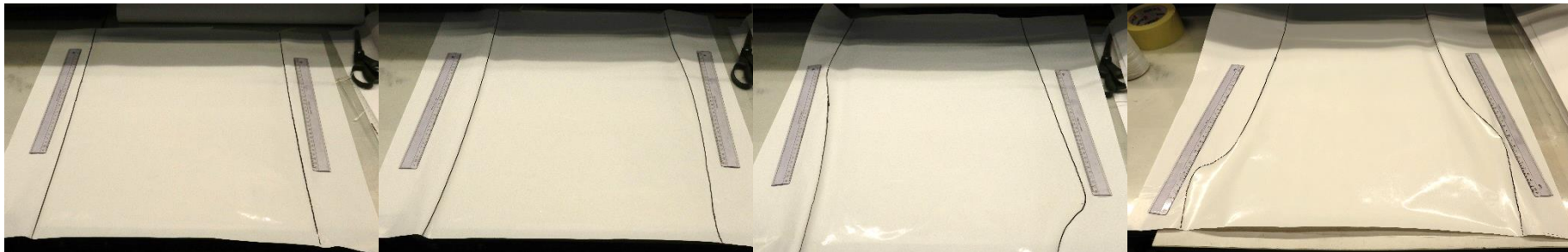
PBS sulaverhon tasaisuus

Ongelmia sulaverhon kanssa – Kuivaus todennäköisesti auttoi

Ennen kuivausta: 725 ppm



Kuivauksen jälkeen: 119 ppm



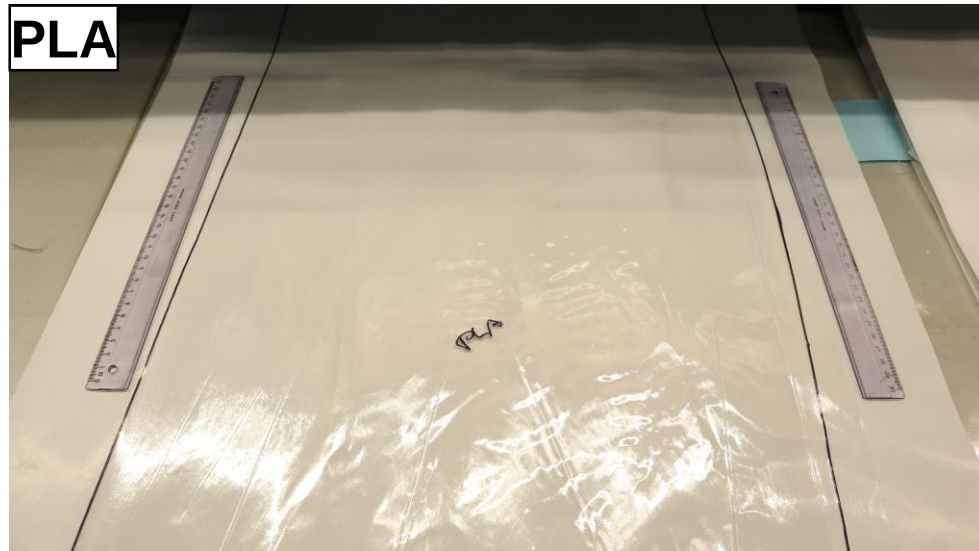
Recommended Processing Parameters	
Melt Temperature	260°C
Feed Throat	160°C
Barrel Temperature	160-265°C
Adapter Temperature	265°C
Die Temperature	265°C
Chill Roll Temperature	20°C
Minimum Coating Thickness	16 µm
Minimum Coating Weight	20 gsm
Corona Treatment	≥4 kW

PBS

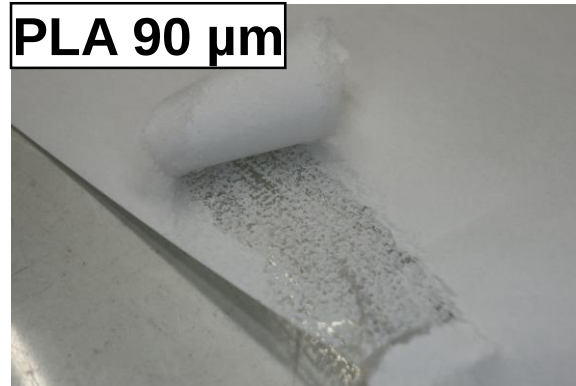


PBS+G

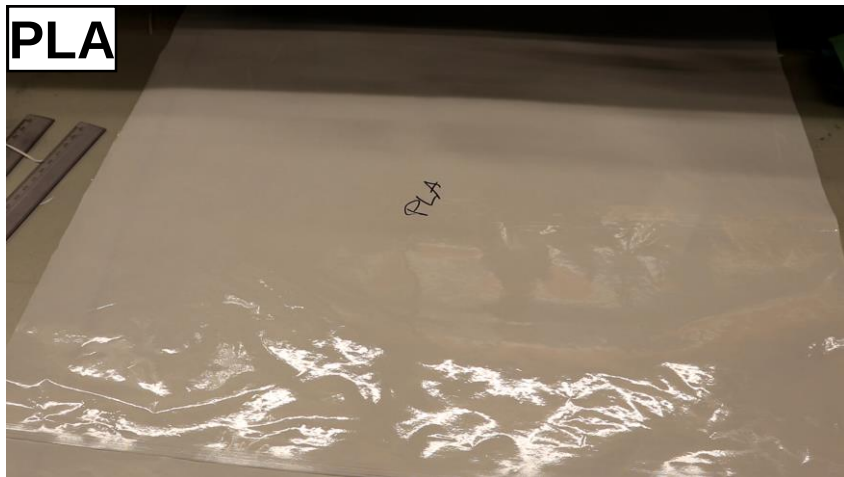




PLA 90 µm

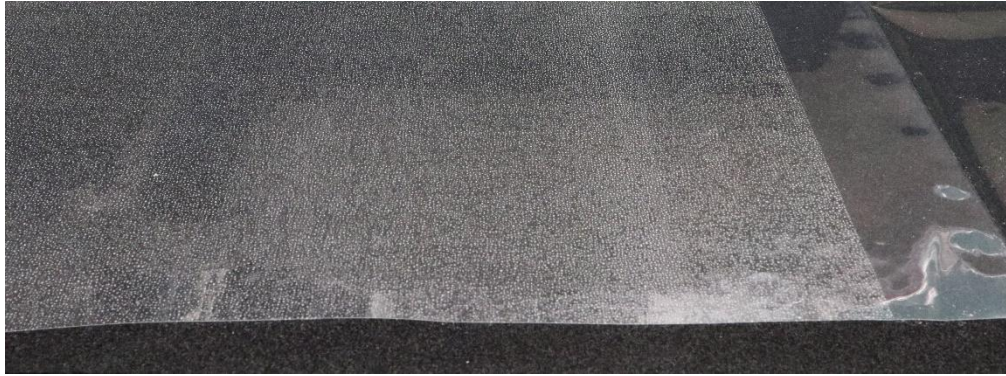
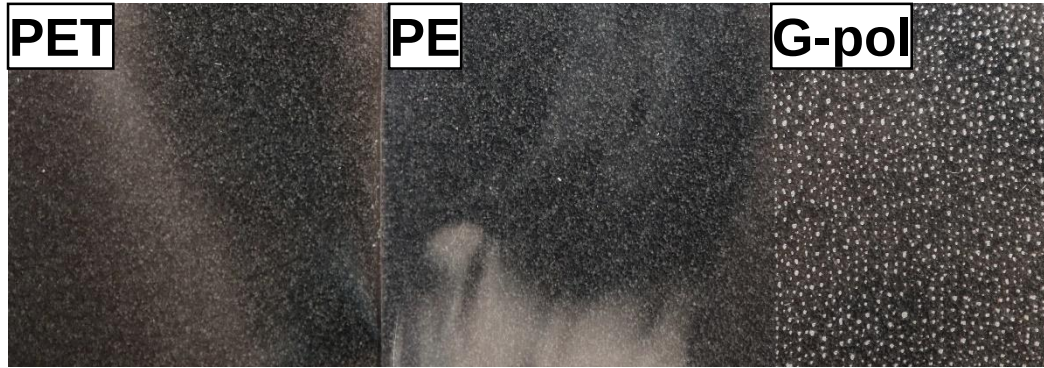


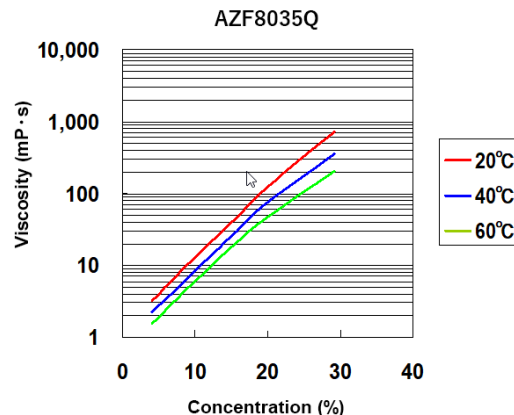
PLA



PLA+PVAC







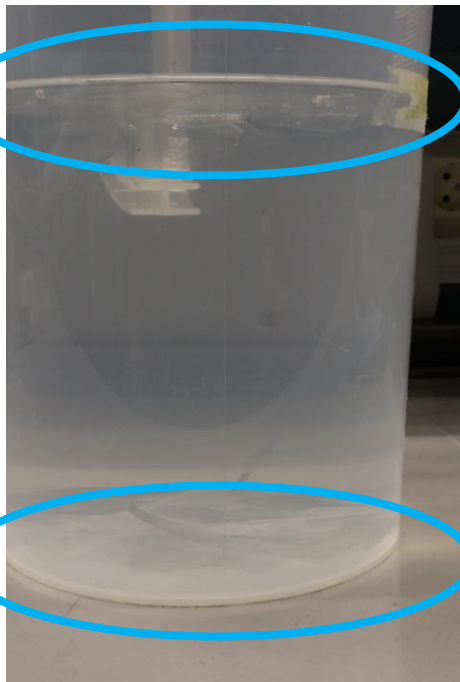
Anchor coat agents

- When Nichigo G-Polymer solution is coated on plastic films such as OPP and OPET, an anchor coat agent is necessary for adequate bond strength.
- Polyethylene imine is recommendable.

Trade name	Titabond T-100	Dicdry AC-108
Manufacture	Nippon Soda	DIC Graphics
Base resin	Polyethylene imine	Polyethylene imine
Concentration	11 wt%	8 wt%
Solvent	Water	Methanol
Recommendable dilution	1/29	1/29
Dilution solvents	Water/EtOH 20/96 wt%	Water/Alcohol 10/19 wt%

Film structure	Peel point	Adhesive Strength (N/15mm)
Corona treated O-PET/Titabond T-100/BVE8049Q	Ac/PET	0.86
Non-corona treated O-PET/Titabond T-100/BVE8049Q	Ac/PET	0.07
Corona treated O-PP/Titabond T-100/BVE8049Q	Ac/PP	0.94

PET+G+PET kerrosten irtoaminen



Kierrätysmuovikoeajo:

<https://youtu.be/1VrOMTYVRQs>

Linjaston esittely ja paperin märkä- ja ekstruusiopinnoitus:

<https://www.youtube.com/watch?v=rQfQKqnZ4XY>

PET-kalvon märkä- ja ekstruusiopinnoitus:

<https://www.youtube.com/watch?v=gnBm6YTaOZo>

Kompostoituvuusympäristö:

<https://youtu.be/Vrry8ajMiWU>

VTT:

Projektipäällikkö: Jussi Lahtinen, jussi.h.lahtinen@vtt.fi puh. 040 6738083

Kalvolinjaan liittyvät asiat: Tero Malm, tero.malm@vtt.fi puh. 040 5363841

TAMK:

Vastuuhenkilö: Marita Hiipakka, marita.hiipakka@tuni.fi puh. 040 6342808

Ekokumppanit:

Vastuuhenkilö: Suvi Holm, suvi.holm@tampere.fi puh. 040 7044099

Viestintävastaava: Sanna Teinilä, sanna.teinila@tampere.fi puh. 044 4309969

pihi 

