



LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Lahti University of Applied Sciences

BIOHAJOAVIEN

MUOVIKALVOJEN OMINAISUUKSIA

Polyeteenin ja biohajoavien muovikalvojen ominaisuuksien

vertailua

LAHDEN
AMMATTIKORKEAKOULU
Tekniikan ala
Muovitekniikka
Opinnäytetyö
Syksy 2012
Joni Majamaa

Lahden ammattikorkeakoulu
Muovitekniikka

MAJAMAA, JONI: Biohajoavien muovikalvojen ominaisuuksia
Polyeteenin ja biohajoavien muovikalvojen ominai-
suuksien vertailua

Muovitekniikan opinnäytetyö, 68 sivua, 15 liitesivua

Syksy 2012

TIIVISTELMÄ

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin tulevaisuuden materiaaleiksikin luonnehdittujen biohajoavien muovikalvojen ominaisuuksia ja ultraviolettivalon aiheuttamia muutoksia verrattuna maailman käytetyimpään muovikalvomateriaali PE-LD:hen. Biohajoavat materiaalit ovat suuressa osassa ratkottaessa tulevaisuudessa kestävä kehityksen periaatteelle sekä pakkauksien jäteongelmille haettavia ratkaisuja.

Tutkimuksessa käytettyjä erilaisia testimateriaaleja oli yhteensä 5. Vallitsevana muovikalvojen koetustapana oli ultraviolettivalolle altistaminen yhden viikon ja yhden kuukauden jaksoissa. Tämän valotuksen tarkoituksena oli simuloida nopeutettuna näytteille päivänvalon ja yleisesti ajan aiheuttamaa haurastumista. Vertailussa mukana oli jokaisessa testitilanteessa myös alkuperäinen kalvonäyte, jota ei ole rasitettu ultraviolettivalolla. Yhdessä tapauksessa altistus ennen testausta oli 6 kuukautta. Tämä opinnäytetyö suoritettiin yhteistyössä Plastiroll Oy:n kanssa.

Opinnäytetyön teoriaosuudessa käydään aluksi läpi kalvonpuhallusta valmistustapana ja sitten keskitytään tarkemmin testattaviin materiaaleihin, testaustapojen sertifiointiin ja niiden esittelyyn. Myös ultraviolettivaloon ja sen vaikutuksiin tutustuttiin.

Lopuksi käydään läpi erilaisiin tietolähteisiin vertailua sekä havainnoidaan ja analysoidaan tulosten valossa tapahtuvia päätelmiä. Kehittämisideoita ja haittatekijöitä on myös eritelty. Erityisesti biohajoavien näytteiden (polylaktideja) tutkiminen ja vertailu on mielenkiintoista, sillä näitä materiaaleja ei juurikaan ole aiemmin testattu. Ne ovat vielä jopa niin uusia, että vertailuarvojen löytäminen osoittautui hyvin vaikeaksi.

Tärkeimmäksi tulokseksi testien suhteen osoittautui se, että konesuuntaan tehdyt testit olivat vetokokeen suhteen huomattavasti paremmin kestäviä kuin poikkisuuntaan, mutta repäisytestissä poikkisuuntaan tehdyt testit kestivät suhteessa paljon enemmän kuin konesuuntaan.

Asiasanat: biohajoavuus, ekologisuus, kalvo, kestävä kehitys, kierrätys, lujuus, ominaisuus, ultraviolettivalo

Lahti University of Applied Sciences

Plastics engineering

MAJAMAA, JONI: Properties of biodegradable films
Comparing the properties of biodegradable materials
and polyethylene

Bachelor's Thesis in plastics engineering, 68 pages, 15 pages of appendices

Autumn 2012

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to examine the properties and differences of biodegradable materials (polylactids). The reference point for this comparing was the most widely used polymer film material in the world, low density polyethylene, a.k.a PE-LD. This thesis was accomplished in co-operation with Plastiroll Oy, a major company in manufacturing biodegradable films in Finland.

Nowadays, biodegradable materials have a great pressure to solve the increasing worldwide ecological problems of waste when aiming at the principles of sustainable development.

In all there were 5 different test materials and the main test for the materials was light exposure of ultraviolet light. The meaning of this light exposure was to simulate the embrittling effect of daylight and time itself. Time periods for the light exposure were 1 week and 1 month (6 months for one of the test materials). As a reference there was every time also an original test material without light exposure. Every sample in every test was measured 5 times to calculate average and standard deviation.

The theory part deals with plastic as a material and then the manufacturing process of plastic film. The materials, test methods, certificates and ultraviolet light are also introduced.

At the end of the thesis the results are presented and compared to reference information. The results are analysed and observations are introduced as conclusions. The possibilities of mistakes, miscalculations and adverse factors are defined and classified. The potential future of innovations and problems of biomaterials are also discussed.

When the results were explored, the main conclusion seemed to be that the machining direction of the film has a great role in how the film withstands stress and tearing.

Key words: biodegradable, ecology, film, sustainable development, recycling, strength, property, ultraviolet light

SISÄLLYS

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | JOHDANTO | 1 |
| 2 | YLEISTÄ MUOVEISTA | 2 |
| 3 | MUOVIEEN PERUSTEET JA RYHMITTELY | 6 |
| 3.1 | Muovien raaka-aineet | 6 |
| 3.2 | Muovien jaottelu | 6 |
| 3.2.1 | Jaottelu käytön perusteella | 7 |
| 3.2.2 | Jaottelu rakenteen ja muovattavuuden mukaan | 8 |
| 3.3 | Muovipolymeerin jaottelu, valmistus, rakenne ja lisäaineet | 9 |
| 3.3.1 | Polymeerit ja niiden rakenne | 10 |
| 3.3.2 | Muovipolymeerien valmistus ja raaka-aineet | 12 |
| 3.3.3 | Muovipolymeerit ja niiden lisäaineet | 15 |
| 4 | MUOVIKALVON VALMISTUS | 18 |
| 4.1 | Raaka-aineiden säilytys ja siirtotekniikka | 18 |
| 4.2 | Ekstruuderit | 19 |
| 4.3 | Ruuvi | 20 |
| 4.4 | Sylinteri | 21 |
| 4.5 | Sihtilevyt ja verkot | 22 |
| 4.6 | Suutinosat | 23 |
| 4.7 | Kalvonpuhallus | 23 |
| 4.7.1 | Oskillointi | 25 |
| 4.7.2 | Automatisointi kalvonvalmistuksessa | 26 |
| 4.7.3 | Koekonstruusio kalvonvalmistuksessa | 27 |
| 4.7.4 | Prosessiin liittyvät vaikutusmahdollisuudet | 28 |
| 4.8 | Tasokalvon valmistus | 29 |
| 5 | TESTATTAVAT MATERIAALIT, TESTIT JA VAIKUTTAJAT | 30 |
| 5.1 | Materiaalit | 30 |
| 5.1.1 | Biohajoava maatalouskalvo, näyte A | 30 |
| 5.1.2 | Biohajoava maatalouskalvo, näyte B | 30 |
| 5.1.3 | Biohajoava roskapussikalvo, näyte C | 31 |
| 5.1.4 | LD-roskapussikalvo, näyte D | 31 |
| 5.1.5 | Neitseellinen biohajoava roskapussi, näyte E | 31 |
| 5.2 | Testit | 31 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.2.1 | Repäisylujuus | 32 |
| 5.2.2 | Vetokoe | 32 |
| 5.2.3 | DSC (differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri) | 32 |
| 5.2.4 | FTIR (ATR) -spektrometri | 33 |
| 5.3 | Ultravioletivalo | 33 |
| 6 | REPÄISYLUJUUS | 35 |
| 6.1 | Kuvaajat | 35 |
| 6.2 | Analyysit | 37 |
| 7 | DSC | 39 |
| 7.1 | Analyysit | 40 |
| 8 | FTIR (ATR) -SPEKTROMETRI | 43 |
| 8.1 | Analyysit | 43 |
| 8.2 | Esimerkki kuvaajien analysoinnista | 44 |
| 9 | VETOKOE | 46 |
| 9.1 | Kuvaajat | 48 |
| 9.2 | Analyysit | 50 |
| 9.3 | Saumojen kestävyys | 54 |
| 10 | YHTEENVETO | 57 |
| 10.1 | Biohajoavuudesta ja kompostoitavuudesta | 57 |
| 10.2 | Testien tuloksista | 58 |
| 10.3 | Parannusehdotuksia | 59 |
| 10.4 | Tulevaisuuden näkymiä, sovelluksia ja ongelmia | 61 |
| | LÄHTEET | 63 |
| | LIITTEET | 67 |

1 JOHDANTO

Muovi on täysin ihmisen keksimä ja tekemä raaka-aine. Sitä voidaan pitää myös niin sanottuna 21. vuosisadan materiaalivalintana, sillä se on alati kehittyvä raaka-ainetyyppi. Tähän tilanteeseen on vaikuttanut suuresti se, että ne ovat monipuolisia, keveitä, kestäviä, kierrätysmahdollisuuksiltaan hyviä, helposti muovailtavissa ja energiahyötykäyttömahdollisuus on paljon parempi kuin muiden materiaalien. (Kurri ym. 2008, 5 - 6.)

Tämän päivän arkea on vaikea kuvitella ilman minkäänlaisia muovituotteita. Niin hyvin ne ovat jokapäiväiseen käyttöömme sulautuneet. Kuten tässä opinnäytetyössä jatkossa tutkittavat muovikalvot, ovat erilaiset kalvot valtavassa osassa nykypäivämme arjen kulutusta. Muovipusseihin, hygienia- ja elintarvikepakkauksiin sekä erilaisiin kutistekalvoihin törmää joka puolella. Näitä kalvoja valmistetaan ekstruusio- ja suulakepuristusmenetelmällä, jonka jatkona kalvonpuhallusmenetelmä on. Muovikalvon valmistus on innovatiivinen ja monipuolinen prosessi, sillä kalvoja voidaan valmistaa lukuisia eri paksuisia ja värisiä, niitä voidaan liittää toisiinsa monikerroskalvoiksi sekä niitä voidaan painaa ja leikata toiveiden mukaan.

Kalvonpuhalluksessa käytetyistä materiaaleista yleisimpänä voidaan pitää pientheyden polyeteeniä (PE-LD). Myös muut polyolefiinit ovat käytetyimpien listalla: PE-HD, PE-MD, PE-LLD ja bimodaalinen PE. (Järvinen 2000, 20 – 25; Kurri ym. 2008, 103 – 104.)

Työn tavoitteena on testata erilaisista materiaaleista valmistettuja kalvoja, tutkia niiden erilaisia ominaisuuksia, verrata saatuja tuloksia jo tehtyihin tuloksiin ja tietokantoihin sekä tehdä näistä johtopäätöksiä. Mikäli mahdollista, yrittää myös kehittää asioita parempaan suuntaan sekä ennakoida ongelmatekijöitä.

2 YLEISTÄ MUOVEISTA

Ollakseen melko uusi materiaali ja teollisuudenaloista nuorimpia (ensimmäiset kirjalliset merkinnät vuodelta 1862, jolloin A. Parkens kehitti selluloidin) muovit ovat kulkeneet pitkän matkan tämän päivän tilanteeseensa. Ensimmäiset muovit, joihin voidaan lukea lähinnä luonnonmuovit kuten puusta valmistettava selluloosa ja sokerista valmistettava glukoosi, tuntuvat kovin yksinkertaisilta verrattuna tämän päivän teknisiin-, biohajoaviin ja erikoismuoveihin.

Tässä ajankaassa muovit ovat saaneet mm. raaka-aineikseen fossiiliset raaka-aineet. Tosin nykypäivänä niiden käyttöä on pyritty jatkuvasti vähentämään ihmisen ymmärrettyä niiden lopullisen globaalin rajallisuuden. Vaihtoehtoversioina on alettu käyttää mm. rypsiöljyä, sokeria ja biohajoavuutta ajatellen erilaisia tärkkelysäilyksiä (maissi ja riisi). Kaiken takana on kasvava tarve alkaa seurata ja ymmärtää kestävä kehityksen vaatimuksia. Osasyinä kehitykseen tosin voitaneen pitää myös esimerkiksi öljynjalostuksen kehittymistä. Petrokemian sivutuotteena valmistettavia muoveja voidaankin pitää muovimateriaalien keihäänkärkenä kohti jokapäiväisten kulutustavaroiden yleisimmän materiaalin titteliä. (Järvelä 2006, 8; Kurri ym. 2008, 13 - 17.)

Teollisuudessa muovi määritellään seuraavasti: kemian teollisuuden valmistamia lopullisessa tilassaan kiinteitä suurimolekyylisiä polymeereja tai oleellisena osana niitä sisältäviä aineita, joiden yhteisominaisuutena on muovattavuus jossakin niiden käsittelyn vaiheessa, yleisimmin lämmön ja- tai paineen avulla. (Seppälä 2003, 1)

Yleisesti tunnetut ja samalle merkittävimmät ja käytetyimmät muovit voidaan sanoa keksittäneen noin vuodesta 1930 lähtien. Näitä ovat muun muassa polystyreeni (PS) 1930, polyesterit ja polyvinyylikloridi (PVC) 1936, maailman käytetyin muovi polyeteeni (PE) 1939, erilaiset epoksimuovit (EP) 1947, erityisesti erilaisissa laitteissa käytettävä akryyli-nitriili-butadieeni-styreeni (ABS) 1948, toinen maailman kätetyimmistä muoveista polypropeeni (PP) 1957 sekä samana vuonna kehitetty kirkas ja kova polykarbonaatti (PC). (Kurri ym. 2008, 14.)

Muovien tärkeimpiä ominaisuuksia, jotka korostuvat varsinkin muihin materiaaleihin verrattaessa, ovat mm. seuraavat (Kurri ym. 2008, 22):

- keveys ja lujuus suhteessa painoon
- hyvä korrosion kesto (ei ruostu eikä lahoa)
- helppo muovailtavuus
- hyvä kemikaalien kesto
- hyvä eristyskyky
- läpivärjäytyvyys ja- tai läpinäkyvyys (hyvät optiset ominaisuudet)
- kaasujen ja höyryjen läpäisemättömyys tai läpäisevyys
- pieni kitkakerroin
- tarvittaessa palavuus tai palamattomuus
- kierrätettävyys (tämän päivän ja tulevaisuuden kannalta ehdottomasti tärkeimpiä tekijöitä).

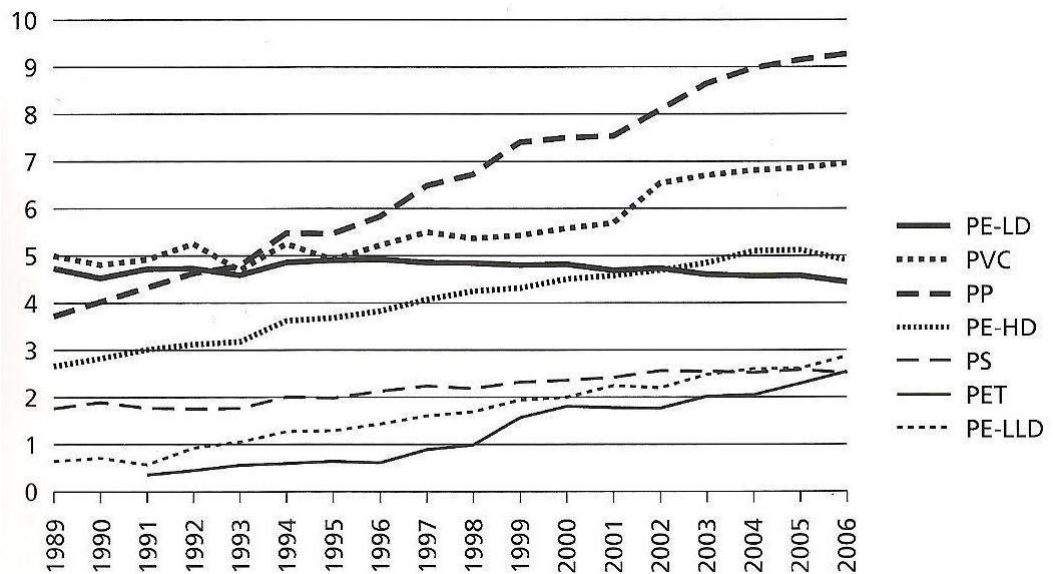
Muovit eivät ole silti korvaamattomia vaikka useita hyviä puolia löytyykin. Muihin materiaaleihin verrattuna ylivoimaisia ne voivat olla, mutta ominaisuuksien joukosta löytyy huonojakin puolia, riippuen käytön mukaan:

- mekaanisten ominaisuuksien riippuvuus ulkoisista tekijöistä (esim. lämpötila ja UV-valo)
- viruminen

Muovien tämänhetkinen tilanne on jatkuvasti kasvava, ja se valtaa jatkuvasti alaa muilta materiaaleilta. Tosin on hyvä muistaa, ettei niistä kannata valmistaa kaikkea. Tässäkin taustalla ovat kestävän kehityksen periaatteella toimivat vaatimukset, joihin parhaiten päästään soveltamalla tuntemusta, kokemusta ja innovaatiota sopivassa suhteessa. (Kurri ym. 2008, 15.)

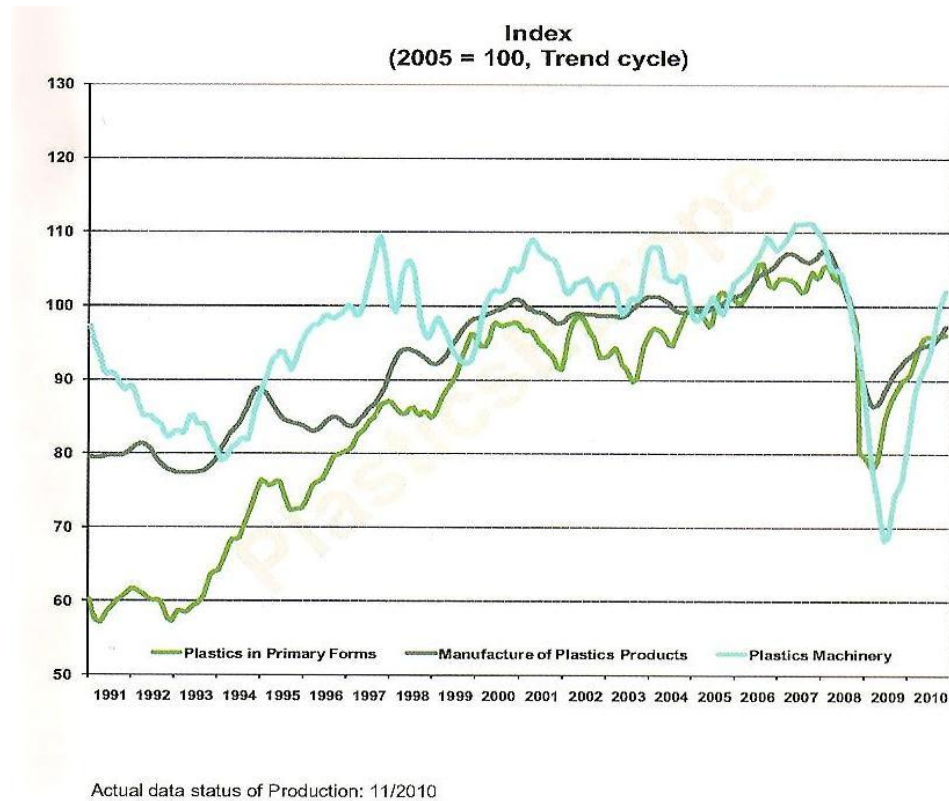
Suomessa kuluu muoveja eri tuotteiden valmistamiseen noin 600 000 tonnia vuodessa. Tästä määrästä valtamuoveja on noin 80 %. Se on talouksien kokoon suh-

teutettuna eurooppalaista keskitasoa. Yksistään Länsi-Euroopassa muovia kulutetaan vuosittain 45 - 50 miljoonaa tonnia vuodessa. (Muoviteollisuus ry 2012.)



KUVIO 1. Valtamuovien ja PET:n kokonaistuotannon kasvu (milj. tonnia) viime vuosikymmenten aikana Euroopassa. (Kurri ym. 2008, 15; Muoviteollisuus ry 2012.)

Tulevaisuudessa muovit tulevat todennäköisesti vain entistä enemmän vankistamaan asemaansa globaalissa kehityksessä ja sen yllä pitämisessä. Kestävän kehityksen mukana tulevat uusiutuvat energialähteet ja energiatehokkuus korostumaan, missä muovit ovat tiukasti mukana. Liikenne, sairaanhoito, viestintä ja moni muu infrastruktuurin lukemattomista perusasioista lakkaisi toimivasta ilman muovien tarjoamaa apua. Voidaankin sanoa, että ne turvaavat muun muassa vesi-, elintarvike- ja muun perushuollon perusperiaatteet kuten hygienin, säilyvyyden ja säilömisen paremmin kuin mikään muu materiaali. (Muovi & kumi 2011, 14.)



KUVIO 2. Muovien (plastics in primary forms), muovituotteiden (manufacture of plastics products) ja muovikoneiden (plastics machinery) valmistuksen muutokset ja nousu Euroopassa ennen lamaa ja varsinkin sen jälkeen (Muovi ja kumi 2011, 15)

Tähän loppuun, kuvatakseni lyhyesti muovien tämänhetkistä maailmantilannetta materiaaleina, lainaan pari otetta Kati Halosen pitämästä juhlapuheesta Muoviteollisuus ry:n 50-vuotisjuhlassa 17.11.2011:

”Muovisten tuotteiden käyttö säästää Euroopassa vuosittain energiaa 2 300 miljoonaa gigajoulea eli öljykvivalentteina 50 miljoonaa tonnia. Tämä määrä vastaa noin 194 tankkeria.” --

-- ” Muovit tulevat aina vaan vaativimpiin konstruktioihin ja tuotteista tehdään kerralla valmiimpia. Yhdistelmämaterialit ovat tulevaisuuden kompromissi. Biomuovit ovat olleet nouseva globaali teema jo vuosituhannen alusta saakka.” --

-- ” Innovatiivisuus, ympäristöystävällisyys, tehokkuus, käytettävyys ja verkottuminen – niillä tulevaisuuden muoviteollisuus pärjää.”

(Halonen, 2011.)

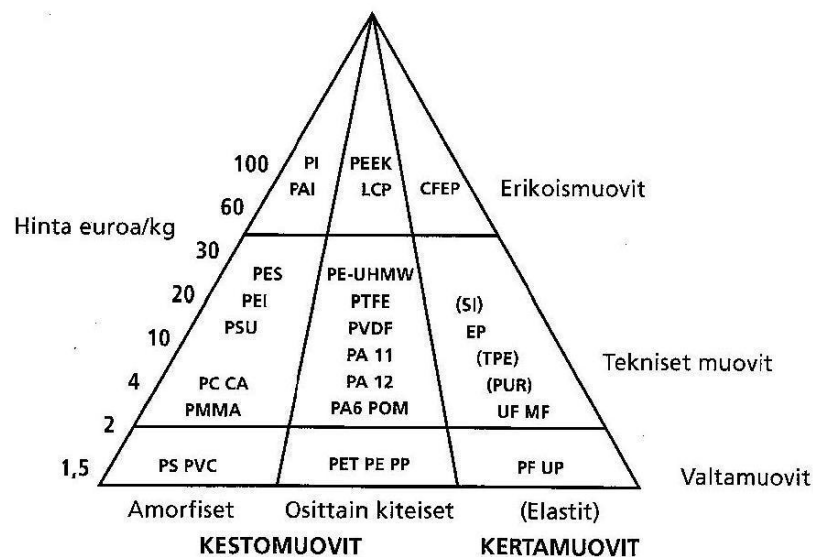
3 MUOVIEN PERUSTEET JA RYHMITTELY

3.1 Muovien raaka-aineet

Muovien perusaineena olevia polymeereja valmistetaan yleensä raakaöljystä jalostamalla. Se on nykyisin tärkein ja yleisin raaka-aine. Myös hiiltä ja maakaasua käytetään. Kestävän kehityksen idean kehittyessä vaihtoehtoja varsinkin öljylle on alettu etsiä yhä kiivaammin. Muovituotteiden hajoamattomuus onkin saanut aikaan sen, että on alettu kehittää ns. biohajoavia muoveja, joiden perimmäinen tarkoitus on jätteen vähentäminen. Tällaiset biohajoavat materiaalit käyttävät raaka-aineinaan petrokemian tuotteiden sijaan erilaisia tärkkelyksiä, kuten esimerkiksi maissia, riisiä, soijaa, viljatuotteita ja perunaa. (Järvelä 2006, 6 - 8; Wikipedia 2012b.)

3.2 Muovien jaottelu

Muovit voidaan jakaa ja lajitella monella eri tapaa, joista yleisimmät tavat ovat jakaa ne käytön ja rakenteen mukaan sekä rakenteen ja muovattavuuden perusteella. Kuviossa 3 muovit on jaoteltu pyramidin sisään näiden käyttötavan mukaan, tosin mukana on myös yhtenä tekijänä hinta. (Kurri ym. 2008, 19.)



KUVIO 3. Muovien jako valtamuoveihin, teknisiin muoveihin ja erikoismuoveihin. Tiedot vuodelta 2007 (Kurri ym. 2008, 20)

3.2.1 Jaottelu käytön perusteella

Muovien jako käytön perusteella on verrattain uusi jaottelutapa, joka perustuu muovien kulutukseen. Tätä jaottelua suosivat myös raaka-ainevalmistajat ympäri maailmaa.

Käytön mukaan lajiteltuna lokeroita on 3: valtamuovit (PE, PP, PVC, PS ja PET), tekniset muovit (esim. PA, POM, ja PTFE) sekä erikoismuovit (pitkä lista, sillä mukana on äärimmäisen harvinaisia muoveja ja uusia keksitään jatkuvasti) joista esimerkkeinä PSU, LCP ja PEEK. Epäkohtana tosin voitaneen pitää tälle jaottelutavalle sitä, että jotkin muovit saattavat kuulua useampaan kastiin tilanteesta riippuen (Kurri ym. 2008, 19.)

Valtamuovit ovat muoveja, joilla jo nimensä mukaisestikin on globaalilla tasolla erittäin laaja käyttömahdollisuus ja joiden käyttö verrattuna muihin muoveihin on moninkertaista. Pääasiallisesti valtamuoveihin voidaan lukea polyolefiinit eli polyeteenit (PE-LD, PE-MD, PE-HD ja PE-LLD), polypropeeni (PP), polystyreenit (PS ja PS-E) sekä polyvinyylidikloridi (PVC). Eräs tekijä, joka niiden valta-aseman perustana on, että valtamuovit ovat huomattavasti halvempia kuin muut muovimateriaalit. Niiden käyttö koko maailmanlaajuisesta kulutuksesta on yli 80 % eli erittäin paljon. Huonoina puolina voidaan pitää heikkoa lujuutta ja lämmönkestoa. Hintaluokka noin 0,7 - 1,7 €/kg. (Seppälä 2003, 11.)

Tekniset muovit ovat yleensä muoveja, joita käytetään tilanteissa, joissa valtamuoveja ei voida käyttää. Ne ovat siis vaativampien olosuhteiden ja paikkojen ratkaisuja, yleensä johtuen niiden huomattavasti paremmasta lämmön- ja lujuudenkestosta. Muita huomattavia piirteitä ovat pieni hitka, tarvittaessa läpinäkyvyys ja hyvä kemiallinen mestävyys. Tosin näistä syistä myös hinta on korkeampi. Esimerkkejä teknisistä muoveista ovat muun muassa polyamidi (PA), polymetyylimetakrylaatti (PMMA), polytetrafluorieteeni (eli teflon) (PTFE), polykarbonaatti (PC) ja akryylinitriilibutadienistyreeni (ABS) sekä muutamat styreenin kopolymeerit. Hintaluokka on n. 1,7 - 8,4 €/kg. (Seppälä 2003, 11.)

Erikoismuoveja voidaan äskeisten perusteella luonnehtia siten, että jollei valtamuoveja tai teknisiä muoveja voida jostain syystä käyttää, käytetään erikoismuoveja. Ne ovat verrattuna aiempiin huomattavankin kalliita, jopa 8,4 - 8,4 €/kg,

mutta niiden ominaisuudet tekevät niistä ylivoimaisia verrattuna muihin. Tästä syystä pienienkin määrien valmistus on yleensä kannattavaa. Niiden käyttökohteita ovat usein varsinkin elektroniikka ja lääketieteellisyys. Esimerkkeinä mainittakoon läpinäkyvät sulfonimuovit PSU ja PES, polyeetterieetteriketoni (PEEK) ja polyfenyleenisulfidi (PPS). (Seppälä 2003 12.)

3.2.2 Jaottelu rakenteen ja muovattavuuden mukaan

Muovausominaisuuksiensa perusteella muovit voidaan jakaa karkeasti kertamuoveihin ja kestumuoveihin. Tämän lisäksi on kuitenkin olemassa aineen sisäisen rakenteen järjestäytymisen perusteella tapahtunut jako kiinteisiin ja amorfisiin aineisiin. Rakennetta nimitetään kiteiseksi, kun erilaisten ja eri vahvuisten sidosvoimien yhdistämät atomit sekä atomiryhmät järjestäytyvät säännönmukaisesti. Muovien kiteisyys vaihtelee voimakkaasti, eikä käytännössä 100-prosenttisia kiteisyysarvoja ole. Yleensä kiteisyysaste onkin noin 10 - 80 %. Amorfisuuden vastakohtaisuutena onkin kannattavaa käyttää nimeä osittain kiteinen muovi. (Seppälä 2003, 38K; Järvelä 2006, 19;. Kurri ym. 2007, 43 – 44.)

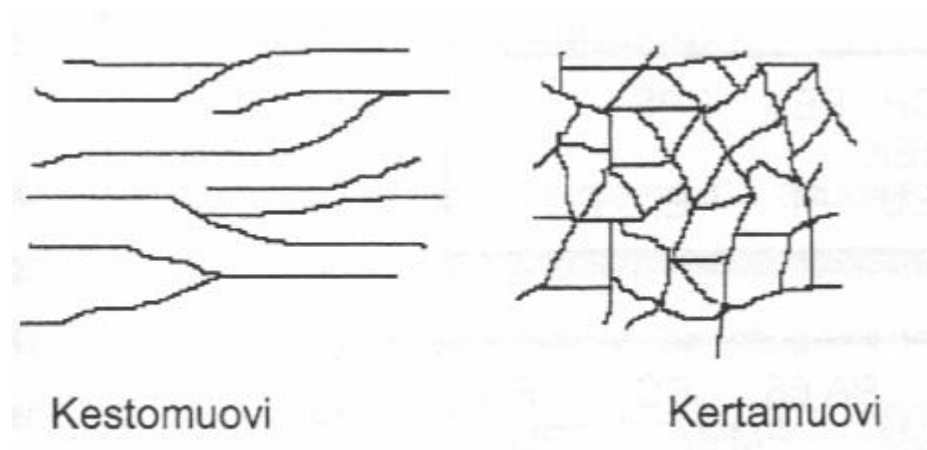
| Amorfinen muovi | Osakiteinen muovi |
|---|---|
| Lasinkirkas | Samea |
| Ei kestä liuottimia | Kestää liuottimia |
| Huono väsymis- ja kulumiskestävyys | Hyvä väsymis- ja kulumiskestävyys |
| Orientoiminen (venytys) heikkoa | Orientoiminen onnistuu |
| Vähäinen viruminen | Herkkä virumaan |
| Terävä pehmenemislämpötila-alue (T_g) | Kapea sulamisalue |
| Juoksevuus säilyy lähes samana pehmenemislämpötilan jälkeen | Juoksevuus paranee nostettaessa lämpötilaa yli $T_m:n$ |
| Vaikeammin virtaava | Helposi virtaava |
| Pieni kutistuma | Suuri kutistuma (kiteytyminen), noin kaksinkertainen virtaussuunnassa |
| Terävät kulmat ja suorat seinämät onnistuva | Pyöreät nurkat ja kaareutuvat seinämät onnistuvat |
| Ei yleensä keskikuplia ja painaamia | Keskikuplat ja painaumat uhkaavat, vetelyä |
| Ei jälkikutistumista | Hankala jälkikutistuminen |

KUVIO 4. Amorfisen ja kiteisen muovin yleisiä eroja (Järvelä 2006, 42)

Kertamuovi ja kestumuovi ovat kuitenkin yleisimmät globaalin teollisuuden jaoteltavat ja niistä seuraavassa.

Kestomuovien tilanteessa lineaariset ja haarautuneet mutta verkkoutumattomat muovien molekyyliketjut ovat kiinni toisissaan varsin löyhästi (ns. sekundäärisidos). Lämmön vaikutuksesta muovin molekyyliketjut saadaan erkanemaan toisistaan ja muovi alkaa pehmetä ja muuttuu lopulta sulaksi ja juoksevaksi. Tämän jälkeen muovimassaa voidaan sulattaa ja muovata uudestaan lukemattomia kertoja ilman kemiallista hajoamista. Kaikki valtamuovit ovat tällaisen jatkuvan muovattavuuden mahdollisuuden ansiosta lähes järjestään kestumuoveja. (Järvelä 2006, 11; Kurri ym. 2008, 19 - 23.)

Kertamuovien tilanteessa polymeerit ovat verkkoutuneet, ja näin on syntynyt molekyyliketjujen välille kovalenttisin sidoksin sitoutuneita siltoja. Tämän verkkoutumisen vuoksi polymeeriketjut ovat menettäneet kykynsä liukua toistensa ohi, rakenne on jäykistynyt eikä polymeeri enää ala sulaa ja virrata lämmön vaikutuksesta. Täten sitä ei myöskään voi muovata uudelleen lämmön ja paineen avulla kuten kestumuovia, vaan niille on annettava lopullinen muoto ennen niiden täydellistä polymeroitumista (kovettumista). Tällainen ketjujen verkostoitunut rakenne antaa näin kertamuoville hyvän mekaanisen kestävyuden ja lämmönkeston. (Järvelä 2006, 11; Kurri ym. 2008, 19 - 24.)



KUVIO 5. Kesto- ja kertamuovien polymeerirakenteet vertailussa (Seppälä 2003, 11)

3.3 Muovipolymeerin jaottelu, valmistus, rakenne ja lisäaineet

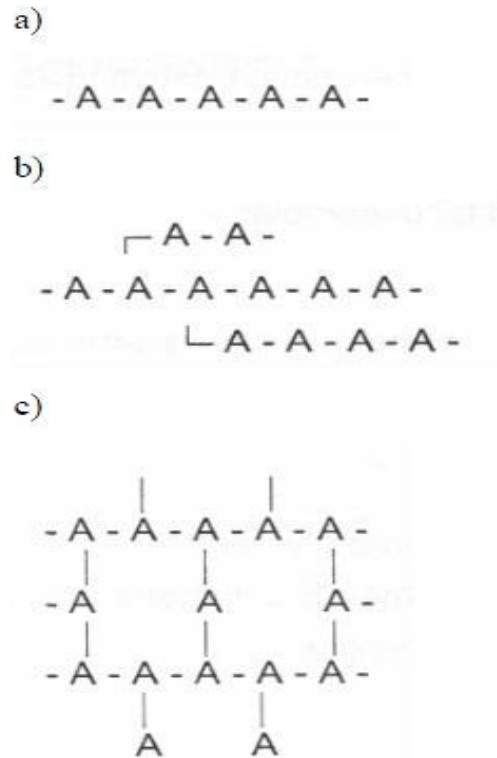
Muovien perusaineena ovat erilaiset polymeerit, jotka muodostuvat suhteellisen yksinkertaisista jaksottaisista ja toistuvista rakenneyksiköistä, monomeereista. Ne

ovat liittyneet yhteen polymerointireaktion avulla, jolloin on syntynyt pitkiä, suoraa ja haaroittuneita ketjuja. Lyhyesti sanottuna ne ovat siis joko synteettisesti valmistettuja tai luonnosta löytyviä suurimolekyylisiä yhdisteitä. Teollisuudessa käytettyjä polymeereja kutsutaan yleisesti muoviksi ja tyypillistä näille polymeereille on viskoelastinen käyttäytyminen. Nitä voidaan jaotella ryhmiin esimerkiksi alkuperänsä (luonnonpolymeerit, puolisynteettiset polymeerit, synteettiset polymeerit), rakenteensa (orgaaniset polymeerit, puoliorgaaniset polymeerit, epäorgaaniset polymeerit), ominaisuuksiensa, käyttötarkoituksensa, kiteisyytensä sekä monomeerien liittymistavan mukaan. (Kurri ym. 2008, 37; Seppälä 2003, 1 - 7.)

3.3.1 Polymeerit ja niiden rakenne

Täytyy aina muistaa, että muovit ovat anisotropisia aineita, mikä tarkoittaa sitä, että niiden ominaisuudet vaihtelevat sen mukaan, missä suunnassa tarkasteltavaa ominaisuutta mitataan. Hyvin pitkälti polymeerin kemialliset koostumukset määräävät lopullisen muovituotteenkin ominaisuudet. Useimmat polymeerit rakentuvat hiili-, vety-, typpi- tai happiatomeista. (Seppälä 2003, 7; Linnama 2007, 11; Kurri ym. 2008, 40.)

Homopolymeerit ovat nimensä mukaisesti muodostuneet vain yhdestä lähtöaineesta eli monomeerilajista. Sen rakenne voi olla lineaarinen, haaroittunut tai silloittunut. Lineaarinen homopolymeeri on koostunut vain yhdenlaisista monomeereista ja sen rakenne on ketjumainen (kuvio 6, a). Haaroittuneessa rakenteessa on nimensä mukaisesti polymeerin runkoon liittynyt haaroja, jotka voivat periaatteessa olla minkä pituisia tahansa, aina satoihin rakenneyksiköihin asti (kuvio 6, b). Silloittuneessa rakenteessa rakenneyksiköt (monomeerit) ovat muodostaneet kolmiulotteisen verkon (kuvio 6, c). (Seppälä 2003, 7; Linnama 2007, 11.)

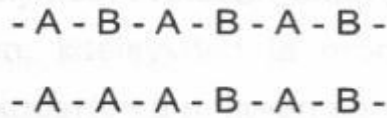


KUVIO 6. Homopymeerien rakenteita kuvaavia esimerkkejä. A kuvaa yhtä rakenneyksikköä eli monomeeria. a) lineaarinen, b) haaroittunut ja c) silloittunut. (Seppälä 2003, 7; Linnamaa 2007, 12)

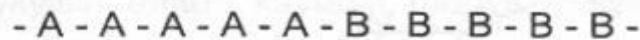
Kun tilanne on se, että monomeereja on kahta tai useampaa laatua tai muuten toistuvia yksiköitä, on kyseessä kopolymeeri (joissakin tilanteissa yhteispolymeeri). Kuten homopolymeerit, kopolymeereillakin on erilaisia rakenteita. Linearisessa kopolymeerissa monomeerit voivat olla epäsäännöllisesti tai säännöllisesti vuorotain polymeeriketjussa (kuvio 7, a). Tavallinen haaroittunut kopolymeeri on rakenteellisesti vastaava haaroittuneen homopolymeerin kanssa: sekä sen perusrunko että sen haarat sisältävät eri monomeerilajeista periytyneitä rakenneyksiköitä. Segmenttipolymeerissa (tunnetaan myös lohkosekapolymeerina ja blokkipolymeerina) esiintyy eri monomeerien muodostamia pitkiä, vain yhtä tiettyä monomeeria sisältäviä segmenttejä (kuvio 7, b). Oksastuskopolymeerissa taas yhdestä monomeerilajista koostuneeseen runkoon runko-osaan liittyy toisen monomeerilajikkeen muodostamia haaroja (kuvio 7, c). Silloittuneessa kopolymeerissa on silloittuneen homopolymeerin tavoin syntynyt kolmiulotteinen verkkorakenne. Tällainen avaruusverkkorakenne tekee polymeerin ominaisuuksiltaan sulamattomaksi

ja liukenemattomaksi. Tähän rakennetyyppiin kuuluvat muun muassa kerta-
muovit. (Seppälä 2003, 8; Niemi 2010, 15; Kurri ym. 2008, 38 - 39)

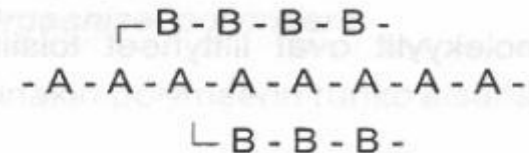
a)



b)



c)



KUVIO 7. Kopolymeerien rakenteita kuvaavia esimerkkejä. A ja B kuvaavat yhtä rakenneyksikköä eli monomeeria. a) lineaarinen kopolymeeri b) segmentti-polymeeri ja c) oksapolymeeri (Seppälä 2003, 8)

Polymeerimateriaalien tärkeimmät lajit ovat muovit ja elastit, ja näiden eroa ilmoitetaan kimmoisella venymisellä. Muovilla se on rajallinen, mutta elasteilla kimmainen venyvyys on suuri, moninkertainen. Polymeerimateriaali on määritelty polymeeri + siihen tarvittava(t) lisäaine(et), joista enemmän luvussa 3.3.3. Amorfiset muovit mielletään usein kirkkaiksi ja pienen kutistuman omaaviksi, kun taas osakiteiset ovat hyvin kulutusta kestäviä ja epätaisen kutistuman omaavia. (Seppälä 2003, 103; Järvelä 2006, 11; Järvinen 2000, 15.)

3.3.2 Muovipolymeerien valmistus ja raaka-aineet

Suurin osa muovien raaka-aineista on peräisin raakaöljystä ja maakaasusta. Eräs tärkeä muiden raaka-aineiden varjoon jäänyt aine on kivihiili, jonka prosessin tulos vastaa suunnilleen samanlaista polymeroitumisen tulosta kuin raakaöljystä

saatu vastaava. Prosessissa tarvittavat ainekset eristetään niistä tai ne pilkotaan pienimolekyylisiksi yhdisteiksi. Nämä yhdisteet joko polymeroidaan sellaisenaan muoviksi tai jalostetaan edelleen muihin tarkoituksiin meneviksi monomeereiksi ja polymeerimateriaaleiksi. (Seppälä 2003, 103; Järvelä 2006, 8.)

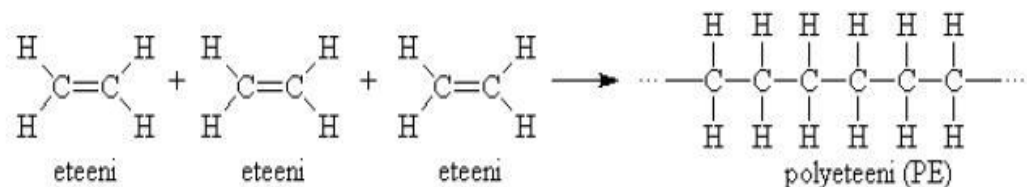
Vaikka muovien valmistus ei kuluta öljyvaroja kuin muutaman prosentin öljyn kokonaiskäytöstä, on öljyn tilalle sopivien vaihtoehtojen etsintä ollut viime vuosina kiivasta. Muovien tilanteessa esimerkiksi tuotantomäärät ja valmistusprosessit vaikuttavat kuluihin raaka-ainetta enemmän. (Kurri ym. 2008, 18; Järvelä 2006, 8; Linnamaa 2007, 13 - 14.)

Jatkuvan raaka-ainevaihtoehtoja kartoittavan tutkimustyön tuloksena on syntynyt useita variantteja, niiden mukana myös biohajoavat muovit. Tällöin raaka-aineina ovat toimineet jo edellämainitusti muun muassa sokeri (glukoosi), peruna (tärkkelys), maissi, riisi, soija, maito (kaseiini), viljatuotteet ja luonnonöljyt, kuten rypsiöljy. Biomolymeerit itsessään jaotellaan yleensä luonnon- ja synteettisiin polymeereihin. Luonnonpolymeereja ovat mm. proteiinit ja polysakkaridit (tärkkelys- ja selluloosa pohjaiset) sekä synteettisiä biopolymeereja alifaattiset polyesterit, polyanhydridit, polyortoesterit, vesiliukoiset polyvinyylialkoholit ja tietyt polyuretaanit. Nykyään biohajoava materiaali määritellään massaksi, joka kohtuullisessa ajassa hajoaa joko bakteerien entsyymitoiminnan tai hydrolyyttisen hajoamisen seurauksena. Teoriassa tämä määritelmä kattaa kaiken orgaanisen aineksen. Siksi biohajoavaksi materiaaliksi onkin alettu kutsua aineita, joilla korvataan hajoamattomia petrokemian tuotteita. Biohajoavuuden lisääminen tuotteisiin lisää usein varsinkin prosessoitavuuden vaikeutta, tuotekohtaisen materiaalmäärän suppenemista, käytettävän raaka-aineen hinnan kasvua sekä kauaskantoisemmat seuraukset maatalouteen (raaka-aineiden tuotto maataloudelta tilaa vievältä maaperältä). Biohajoavien muovien sovelluksia suunniteltaessa ideaalisimpia lähtökohtia olisivat mm. ne tekijät, että biohajoavan tuotteen tulisi kestää yhtä hyvin kuin ns. normaalin muovin, käytön jälkeen biohajoavan tuotteen tulisi päätyä olosuhteisiin, joissa hajoaminen olisi mahdollisimman hallittua, ja käytön aikana biohajoava tuote ei saisi joutua olosuhteisiin, joissa hajoamista alkaa tapahtua. Nykypäivän biohajoavien muovien edistyksellisimpinä sovelluksia voidaan pitää mm. pakkauskokonaisuuksien kokonaisvaltaista biohajoavuutta, hygieniatuotteiden vastaavaa kierrättävyyttä ja lääketieteen sovellutuksia (luukirurgia). Par-

haimmillaan biomuovit voivat ratkaista suuren osan muovien hävittämisiongelmissä matkalla kohti kestäväää kehitystä. (Kurri ym. 2008, 18; Järvelä ym. 2000, 42 – 43; Seppälä 2003, 191 – 194; Wikipedia, 2012b.)

Synteettisiä polymeereja valmistetaan pienimolekyylisistä aineista eli monomeereista ja ne liitetään toisiinsa erilaisten reaktiotyyppien mukaan. Kyseiset polymeeroitumistavat ovat polyadditio eli ketjupolymeraatio ja polykondensaatio eli askelpolymeraatio ja niistä seuraavassa. Näiden reaktioiden tuloksena syntyy pitkiä, suorita tai haaroittuneita monomeeriketjuja. Näiden ketjujen pituuksia voidaan säädellä prosessin aikana muuttamalla sen tärkeimpiä tekijöitä (paine, kiertonopeus, lämpötila, katalyytti) ja perusedellytyksenä on, että monomeerit sisältävät joko kaksois- tai kolmoissidoksia. (Seppälä 2003, 103 - 104; Kurri ym. 2007, 27; Järvelä 2006, 8.)

Polyadditio eli ketjupolymeraatio tarkoittaa erilaisten tai samanlaisten molekyylien välistä liittymisreaktiota, jonka muodostuessa minkäänlaisia pienimolekyylisiä sivutuotteita ei synny, kuten polykondensaatioissa. Liittyminen tosin tapahtuu aina heteroatomin välityksellä. Additiopolymerointi syntyy kolmesta eri vaiheesta: initaatiosta, jossa polymeerit yleensä aktivoidaan vapailla radikaaleilla tai ionisysteemillä; etenemisestä, eli ketjun kasvamisvaiheesta, jossa syntyneet radikaalit reagoivat monomeerien kanssa, minkä seurauksena syntyy uusia radikaaleja, jolloin ketju luonnollisesti jatkaa kasvuaan. Lopuksi vielä terminaatiosta, eli tavasta, jolla ketju jotenkin päättyy. Näitä tapoja on useita, mutta yleisin lienee se, että kaksi radikaaliketjua vain liittyy yhteen. (Seppälä 2003, 106 - 107; Järvelä 2006, 8; Niemi 2010, 16.)

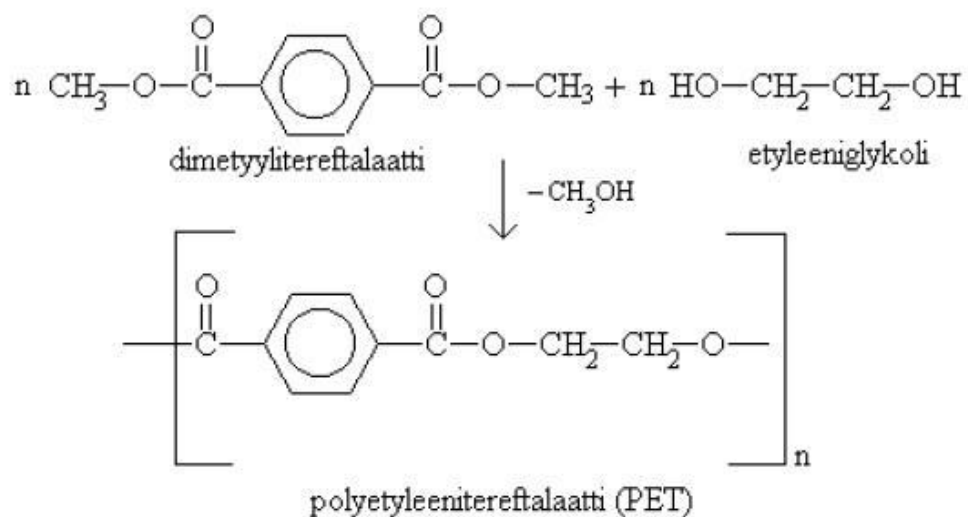


KUVIO 8. Esimerkki polyadditiosta (polyeteenin valmistus) (Niemi 2010, 16)

Polykondensaatioissa eli askelpolymeraatioissa erilaiset reaktiiviset ryhmät, joita on tässä tilanteessa kaksi tai useampia, reagoivat keskenään tuottaen sivutuotteita.

naan muun muassa vettä, alkoholia, kloorivetyä tai muita pienimolekyylisiä aineita. Samalla syntyy pitkiä polymeeriketjuja. Reaktio ei tapahdu hiiliatomin, vaan jonkin heteroatomin, kuten esimerkiksi happi- tai typpiatomin avulla. Ne muodostuvat siis polyfunktionaalisista monomeereista orgaanisen kemian kondensaatioreaktioiden mukaisesti. Mekanismina näille polymeroitumisille on askelpolymeroituminen. Tavanomaisimpia askelpolymeraatiolla valmistettuja polymeereja ovat muun muassa polyesterit, polyamidit ja polykarbonaatit.

Monomeerien rengasrakenne tarkoittaa sitä, että niitä voidaan polymeroida renkaanavautumispolymeroinnilla, ja tätä voidaan pitää myös kondensaatiopolymeerointiin kuuluvana polymerointina. Renkaanavautumispolymeroinnilla voidaan valmistaa muun muassa estereitä ja eettereitä. (Seppälä 2003, 104 - 105, Järvelä 2006, 8; Niemi 2010, 26 - 27.)



KUVIO 9. Esimerkki polykondensaatiosta (PET) (Niemi 2010, 17)

3.3.3 Muovipolymeerit ja niiden lisäaineet

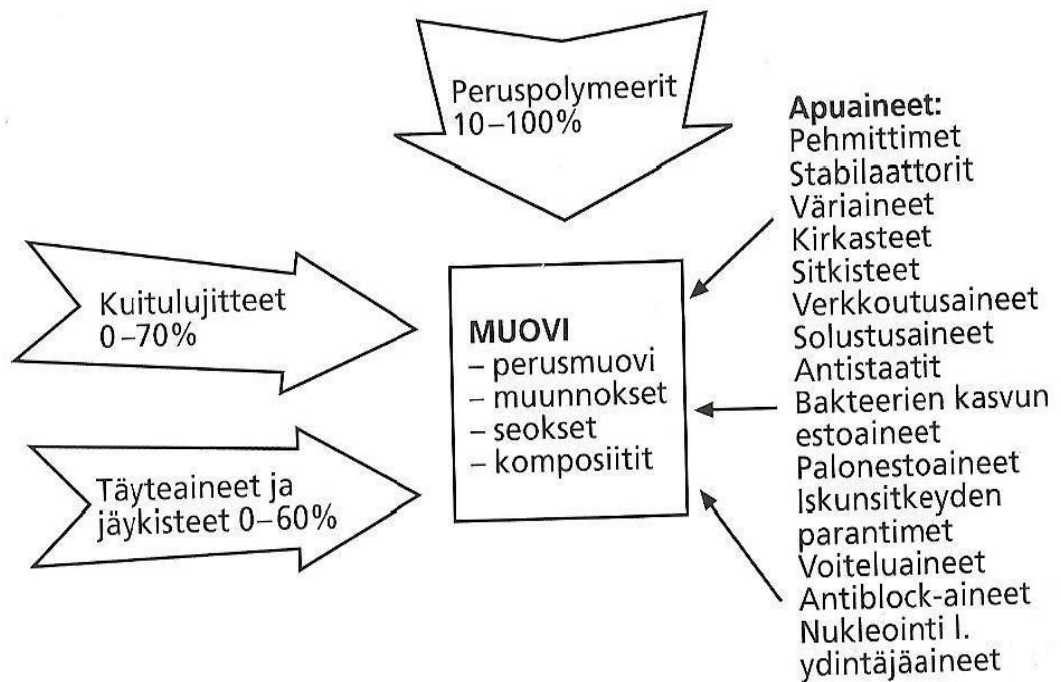
Käytännössä lähes jokainen muovi sisältää yhtä tai useampaa lisäainetta. Muovista puhuttaessa voidaankin siis puhua polymeerimateriaalista, sillä se käsittää koko valmiin polymeerien ja lisäaineiden seoksen. Lisäaineet taas ovat valmistusaineita, jotka lopulliseen muovituotteeseen jääneenä varioivat tuotteen ominaisuuksia. Lisäaineet jaetaan kolmeen ryhmään: täyte-, lujite- ja apuaineisiin (Järvelä 2006, 11; Kurri ym. 2007, 29 - 33.)

Täyteaineita ovat nimensä mukaisesti massassa mukana täytteenä ja korvikkeena pienentämään materiaalikustannuksia muoviraaka-aineiden kallistuessa. Niillä voidaan myös hakea tilavuuden kasvattamista, hävikin pienentämistä ja yleisesti mekaanisten ja fysikaalisten ominaisuuksien parantamista. Tällaisia täyteaineita ovat muun muassa karbonaatit (kalsium- ja magnesiumkarbonaatit), puu, talkki, kaoliini eli mahdollisimman hieno savi, piidioksidi eli kvartsi, veteen liukenematon alumiinin hydroksidimuoto ja erilaiset orgaaniset täytteet. Suurin osa edellä mainituista menee kestumuovien täytteeksi, kertamuovien suhteen käyttö on huomattavasti vähäisempää. Täyteaineiden käytöllä yritetään yleisimmin vaikuttaa jäykkyyteen, painoon ja viskositeettiin. Täyteaineen vaikutuksen kannalta erittäin tärkeimpiä nimetäkseni ovat ominaispinta-ala, partikkelin muoto, koko ja kokojakauma, lämpöominaisuudet, öljynabsorptioluku, tiheys, väri, kovuus sekä kemialliset, mekaaniset ja sähköiset ominaisuudet. Ehdottoman tärkeää täyteaineen käytössä on löytää sopiva suhdeluku, jolla kyseistä ainetta tulee käyttää sen heikentämättä alkuperäisen muovimateriaalin ominaisuuksia. (Järvelä 2006, 11; Kurri ym. 2008, 29 - 31; Wikipedia 2012a.)

Apuaineita käytetään paljon ja erityisesti kalvonvalmistuksessa. Yleimpiä ovat muun muassa lämpöstabilisaattoreina hajoamista ehkäisevät antioksidantit, UV-valon vaikutuksia ehkäisevät UV-stabilisaattorit, pintavarauksia purkavat antistatit (usein metallipulvereita), osakiteisen muovin kiteisyyttä lisäävät nukleointiaineet (yleensä talkkia tai alumiinisteariitti), solurakennetta parantavat vaahdotusaineet, ristisilloitusaineet, jotka parantavat lujuutta ja muuta kestoja, tarttuvuutta lisääviä tartunta-aineita, erilaisia iskunsitkeyden parantajia, kuormituskestävyyttä lisääviä kytkentäaineita, kahden eri muovin liittymistä toisiinsa parantavia sopeuttajia, vaahtoamisen tapahtumista työstössä ehkäiseviä vaahtonestoaineita, palamista hidastavat tai jopa kokonaan ehkäisevät palonestoaineet, valmistusta helpottavat sekä viskositeettia ja kitkaa alentavat voiteluaineet (prosessointiaineet), sitkeyttä parantavat ja haurautta ehkäisevät pehmittimet, kalvoissa kitkaa vähentäviä slipit-aineita, muovikalvoa karhentavat antiblock-aineet, kostutuksen edistäjät (vähentävät pintajännitystä), huurtumisen estoaineita (estävät vesihöyryn kerääntymisen kalvon pintaan), bakteerien kasvun estoaineet sekä värjäykseen käytettäviä masterbatcheja (Kurri ym. 2008, 31 - 33; Linnamaa 2007, 16 - 17.)

Erilaisia apuaineita on mahdollista käyttää myös monia samassa polymeerimateriaalissa, mutta silloin niiden ominaisuuksista on syytä olla hyvä kokemus, sillä joissakin tilanteissa tiedetään eri apuaineiden heikentävän toisten apuaineiden haettuja vaikutuksia. (Kurri ym. 2008, 31 – 33.)

Erilaisia lujiteaineita voi muovissa olla 0 - 70 %, mutta täytyy muistaa, että jos niitä on huomattavan paljon, puhutaan muovikomposiiteista. Tällöin materiaaliyhdistelmän kokonaisuudeksi sitovaksi ainesosaksi eli matriisiksi tarvittaisiin peruspolymeeriä. Nimensä mukaisesti lujiteaineet sitovat rakennetta lujempaan ja sitkeämpään muotoon, mutta voivat myös keventää tuotetta painollisesti. Yleensä lujitteet ovat kuidun muodossa ja käytetyimpiä niistä ovat hiilikuitu ja lasikuitu. Kuidut voivat rakenteellisesti olla pitkinä yksittäisinä kuituina, mattoina tai katkottuna kuituna. Lujiteaineet ovat yleisesti tunnettu kalliina lisäaineena. (Niemi 2010, 18; Wikipedia 2012c.)



KUVIO 10. Täyteaineiden suhdelukuja lopullista koostumusta ajatellen (Kurri ym. 2008, 30)

4 MUOVIKALVON VALMISTUS

Muovikalvoja voidaan valmistaa sekä puhallusmenetelmällä että tasokalvomenetelmällä. Koska tutkittavat materiaalit on valmistettu kalvonpuhallusmenetelmällä, käydään tasokalvomenetelmää läpi vain pintapuolisesti.

4.1 Raaka-aineiden säilytys ja siirtotekniikka

Pääsääntönä on, että raaka-aineen tulisi olla suojassa liian paljolta ja liian suoralta auringonvalolta (UV-säteilyltä). Lisäksi lämpötilan tulisi olla tarpeeksi lämmin, siis tässä tilanteessa nollan yläpuolella, sillä liian kylmä varastointi voi aiheuttaa tietyissä materiaaleissa veden tiivistymistä (kondensaatiovettä) (Kurri ym. 2008, 33).

Muoviraaka-ainetta toimitetaan nesteinä (hartseja), jauheina ja pelletti-muodossa eli rakeina. Toimitustapoina voivat olla suuret tankit, säkissä toimitettu raaka-aine (säkit n. 25 kg - 1000 kg) sekä tynnyrit ja pienemmät astiat. Pienempiä eriä ajettaessa säkkitavara soveltuu paremmin raaka-aineen pakkauskooksi. Erityisen paljon sitä käytetään pienempien ekstruuder- ja ruiskuvalukoneiden materiaalinjakelussa. Säkkitavara annostellaan sitten manuaalisesti tarpeen mukaan. Kalvonvalmistuksessa raaka-aineen tarve on yleensä niin suuria määriä vaativaa, että materiaalin syöttö tapahtuu suuresta siilosta, jolloin jatkuva materiaalivarannon tarkkailun tarve jää vähemmälle. (Kurri ym. 2008, 34.)

Materiaalivirtaan lisättävät väri-, apu-, lisä- ynnä muut täyteaineet annostellaan yleensä erilaisilla vaaioilla, sillä niiden määrät ovat usein vain luokkaa 0,1 - 10 %. Tällainen annostelu on manuaalisesti vaikeaa, joten toiminta onkin yleensä automaatioitu automaattivaaioille. Näiden lisäaineiden varastointi on tilanteesta eli yleensä sen tarvittavasta määrästä riippuvaista, mutta esimerkiksi väriainetta kuuluu vain pieniä määriä, sillä jo pieni osa riittää värjäämään ekstruuderin läpi kulkevan massan. (Kurri ym. 2008, 34.)

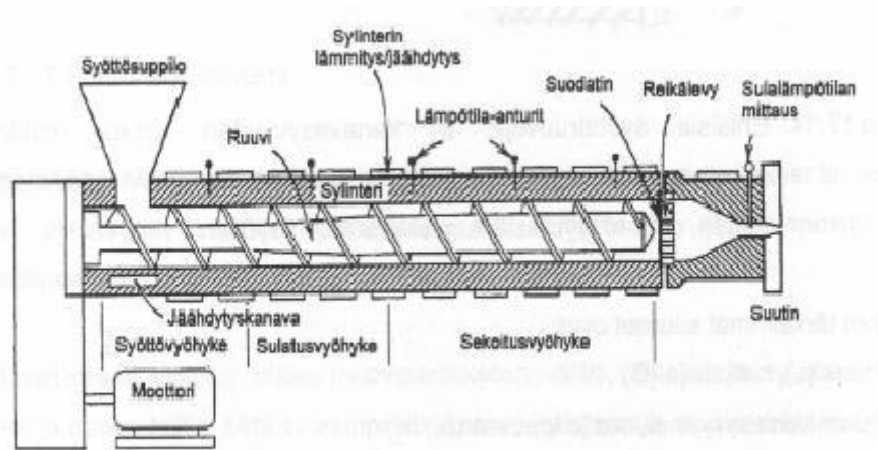
Materiaalin siirtotekniikka perustuu yleensä puhtaaseen gravitaation, eli maan vetovoimaan väliaineen ollessa ilma. Joissain tilanteissa käytetään myös erilaisia ruuvikuljettimia. Materiaalin, ja varsinkin jauhemaisen aineen holvautumisen ja muunlaisen säiliöön takertumisen estämiseksi on säiliötä koputeltava sen tyhjen-

tyessä. Koneelle asti raaka-aine yleensä imetään alipainejärjestelmällä, joka löytyy joka koneesta. Putkisto, jonka kautta raaka-aine siirretään, on syytä tarkistaa tietyin väliajoin, sillä siirtotyö on putkistoja kuluttavaa. Tätä kautta raaka-aine kulkeutuu säiliöstä koneen hopperiin eli suppiloon. (Kurri ym. 2008, 34.)

Automatisoinnin ansiosta koneista löytyvät tänä päivänä suppiloon yhdistetyt gravimetriset (raaka-aineen tarkka määrä) tai volumetriset (tilavuuteen perustuva) annostelulaitteet, joissa automaattivälikat mittaavat annosteltavat raaka-aineet. Mikäli plastisointiruuvin syöttövyöhyke ei toimi vaadittavalla tavalla, eli materiaalia tulee joko liian vähän tai liian paljon, painetta ei synny riittävästi ja kalvon laatu heikkenee. On tärkeää saada prosessille tasainen syöttö, sillä varsinkin muovikalvoa ajettaessa tasaisuus näkyy nopeasti kalvossa ja etenkin valmiiksi kelatussa rullassa. (Kurri ym. 2008, 35.)

4.2 Ekstruuderit

Ekstruusiosta eli suulakepuristuksesta puhuttaessa tarkoitetaan menetelmää, jossa muoviraaka-aine sulatetaan, sekoitetaan lisä- ja väriaineiden kanssa keskenään ja pursotetaan tietyn mallisen suulakkeen läpi. Muovituotteen valmistuksessa ekstruusio on osa suurempaa prosessikokonaisuutta. Menetelmällä on mahdollista valmistetaa muun muassa kalvoja, levyjä, putkia, tankoja ja köysiä. Ekstruusion avulla voidaan myös päällystää muita tuotteita. Tarkemmat tuotekohtaiset erot prosessissa määrää vasta loppuun asennettu suutinosa. Ekstruudereita on olemassa yksiruuvikoneita sekä kaksiruuvisia versioita, kaksiruuvikoneita tosin käytetään useammin pulverimaisten muovien kuten PVC:n työstössä. Ekstruuderin tarkemmat ja tärkeimmät osat on esitetty seuraavassa kuviossa 10. (Kurri ym. 2008, 100; Seppälä 2003, 241 - 242.)

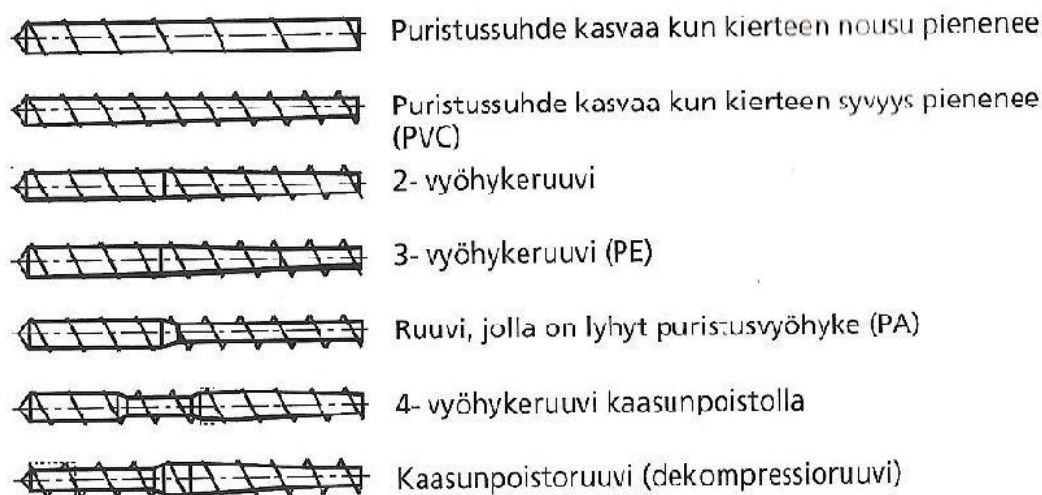


KUVIO 11. Ekstruuderin rakenne (Seppälä 2003, 243)

Ekstruuderin tärkeimpänä osana voidaan pitää sylinterin sisällä pyörivää ruuvia. Sen tarkoituksena on siirtää raaka-aine syöttösuppilosta suuttimelle ja sulattaa se joko kitkan tai kitkan ja sähkövastusten yhteisvaikutuksen avulla. Kuten kuviossa 11 näkyy, ruuvin loppupäässä varren halkaisija paksunee huomattavasti. Tätä osaa kutsutaan sekoitusvyöhykkeeksi, ja siinä muovisula homogenisoidaan eli tasa-aineistetaan. Muut ruuvin vyöhykkeet ovat syöttövyöhyke sekä puristus- eli sulatusvyöhyke. (Kurri ym. 2008, 101; Seppälä 2003, 243.)

4.3 Ruuvi

Ruuvien geometrialla on omat vaikutuksensa prosessiin. Sillä voidaan säädellä esimerkiksi paineenkorotusta, viskoosivoimien aiheuttamia termisiä ongelmia, kaasun poistoa ja materiaalin tarttuvuutta sylinterin seinämiin. Ruuvien L/D-suhteella eli pituuden suhteella halkaisijaan voidaan arvioida ekstruuderin suorituskykyä. Tämä suhde on myös ruuvien tärkein suure. Tavallisissa ja kaasunoistoruuveissa on yleensä ruuvien kärjessä oleva sekoitusosa, joka hajottaa sulamattomat osat muovimassaan. Lisäksi se saa lisäaineet sekoamaan paremmin polymeerien joukkoon. Ruuvien kierteissä olevan nousukulman suuruus riippuu muovin ja metallipinnan välisestä kitkakertoimesta syöttövyöhykkeessä. (Kurri ym. 2008, 101 - 102; Seppälä 2003, 244; Järvinen 2000, 109; Linnamaa 2007, 27.)



KUVIO 12. Ekstruuderiisa käytettäviä eri ruuvimuotoja (Kurri ym. 2008, 102)

Ekstruuderit voidaan jakaa karkeasti kolmeen eri ryhmään niiden toimintaperiaatteen perusteella. Näitä tyyppjä edustavat pitkärueviekstruuderit, adiapaattiset ekstruuderit ja kartioekstruuderit. Yleisimpiä käytön valossa ovat pitkärueviekstruuderit, joissa L/D-suhde vaihtelee välillä 20:1 - 35:1. Sulatukseen tarvitaan ulkopuolista lämmitystä, sillä kitkan avulla saadaan aikaan vain noin 70 % lämmöstä. Kapasiteetti on laaja, jopa 5 - 1000 kg/h. Adiapaattisessa ekstruuderissa sulatus tapahtuu kokonaan kitkalämmön perusteella korkean kierrosluvun ansiosta. Ne toimivat suhteellisen lyhyellä ruuvilla ja L/D-suhde on vain 10 - 15:1. Kartioekstruuderissa on nimensä mukaisesti kartion muotoinen ruuvi kartion muotoisessa sylinterissä. Tämä menetelmä on toistaiseksi vielä kehitysasteella ja suunniteltu monikerrosekstruusiomenetelmille. (Kurri ym. 2008, 102.)

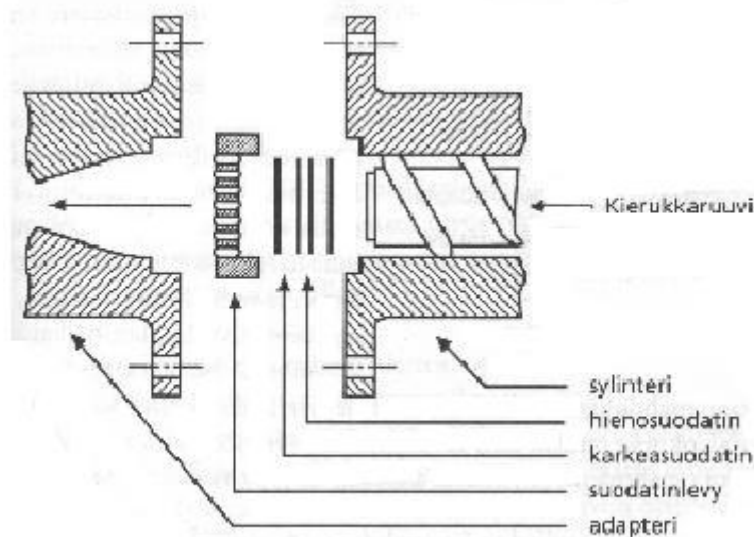
4.4 Sylinteri

Yhdessä ruuvin kanssa sylinteri muodostaa ekstruuderin plastisointiyksikön. Niiden väliin jäävä välys on vain joitakin kymmenesosa millimetrejä. Sylinterit on yleensä koottu vähintään kahdesta osasta ja niiden on kestävä kovaa, jopa 40 - 65 MPa painetta. Raaka-aine valuu täyttösuppilosta sylinteriin sen takaosassa olevasta syöttöaukosta. Näiltä main löytyy myös vesijähdytyskanava, jonka tarkoituksena on estää raaka-aineen jähmettyminen täyttösuppilon alaosaan sylinterissä syntyviin kuumien kaasupurkausten vuoksi. Sylinterin ulkopuolella ovat lämmitysvastukset, joita on tavallisesti 2 - 10, koneen koosta riippuen. Sylinterissä val-

litsevat lämpötilat vaihtelevat suuresti prosessoitavan materiaalin mukaan. Jäähdytys tapahtuu sylinterin ulkopinnalla olevien jäähdytyskanavien kautta, yleensä nesteellä tai kaasulla. (Seppälä 2003, 245; Linnamaa 2007, 28 - 29.)

4.5 Sihtilevyt ja verkot

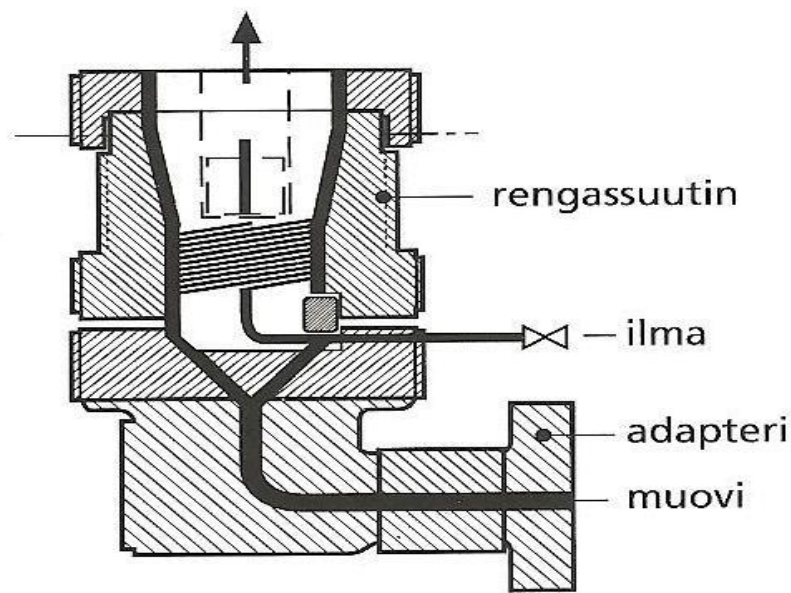
Ennen kuin muovisula johdetaan suuttimelle, se johdetaan sihtipakan läpi. Sen tarkoituksena on muokata muovin kiertävää liikettä koneen suuntaiseksi, seuloa joukosta epäpuhtauksia ja lisätä sylinterissä olevan muovisulan painetta. Verkkojen vaihdon ajaksi koko linjasto on pysäytettävä. Sihtilevy on valmistettu teräksestä, sen paksuus on noin 20 % sylinterin paksuudesta ja reikien halkaisija 3 - 6 mm. Verkot valmistetaan sitkeästä teräslangasta, sillä niiden täytyy kestää erittäin kovia paineita (5 - 40 MN/m²). Verkkoja löytyy eri silmäkokoja karkeista verkoista aina tarkempiin pienisilmäisempiin asti. Materiaali ratkaisee yleensä niiden silmäkoon. Kalvonpuhalluksessa sihtilevyn ja verkon valinta on jatkuvan ekstruusion takia huomattavasti helpompaa kuin esimerkiksi ruiskuvalussa. (Kurri ym. 2008, 102 - 103; Linnamaa 2007, 29; Seppälä 2003, 247; Järvelä ym. 2000, 325 - 326.)



KUVIO 13. Sihtipakan ja suuttimen sijainti sylinterin ja adapterin välissä (Kurri ym. 2008, 103)

4.6 Suutinosa

Ekstruuderin läpi kulkeva sula muovi johdetaan tämän jälkeen halutun laiselle suuttimelle, puhalluskalvon tilanteessa rengassuuttimelle. On äärimmäisen tärkeää, että virtausnopeus olisi suuttimen kaikissa kohdissa sama, eikä sulaan kohdistu minkäänlaista muotoa ja paksuutta heikentävää tekijää tai sulan katkaisukohtaa. Kaikkien suuttimen kanavien tulisi täten olla muodoltaan pyöreitä ja väljiä. (Sepälä, 2003, 247; Järvelä ym. 2000, 262.)

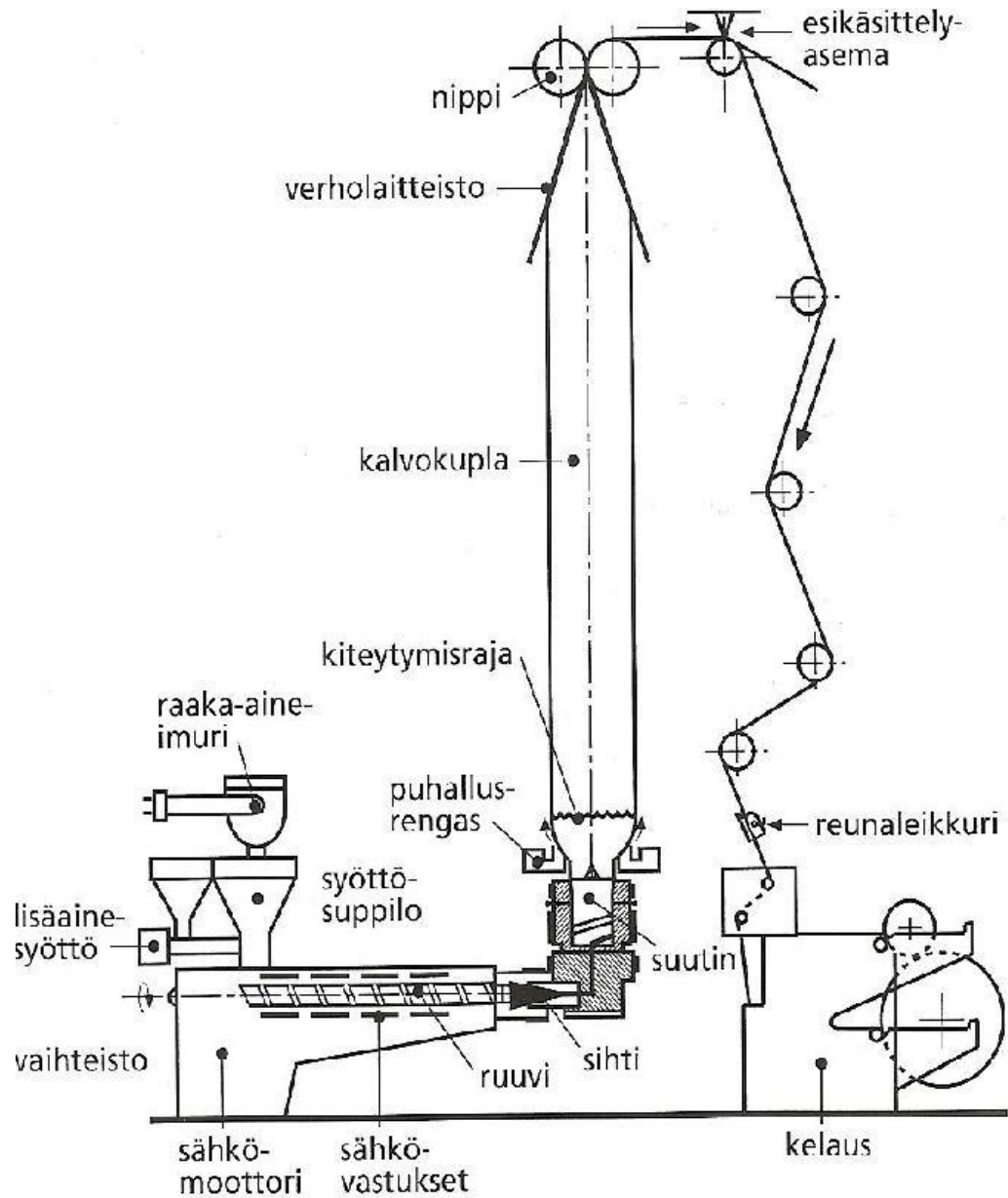


KUVIO 14.. Rengassuutin (Kurri ym. 2008, 104)

4.7 Kalvonpuhallus

Kalvonpuhalluslaitteiston pääkomponentteja ovat ekstruuderin ja rengassuuttimen lisäksi jäähdytysrengas sekä kelaus- ja vetolaitteisto. Kalvonpuhalluslaitteiston käynnistyksessä keskeisessä roolissa on myös pitkä naru, joka pujotetaan ainapuhallusrenkaalta nipin ja vetolaitteiston kautta kelaukselle. Kun muovi alkaa puresuuta suutinraosta, lisätään ilmanpuhallusta letkun sisältä. Nyt kalvoletku alkaa kovettua ja sitä voidaan alkaa kiskoa narun avulla kohti nippiä. Kun kalvo on kulkenut siitä läpi, nippi suljetaan. Nyt aletaan hakea sisä- ja ulkopuhalluksen jäähdytyksen suhteistamisella kalvokuplalle sopivaa halkaisijaa. Pääsääntöisesti jäähdytys tapahtuu ulkopuolisella puhalluksella. Mikäli kalvo on liian paksua tai ohutta, säädetään materiaalin syöttöä tai kelausnopeutta. Kuten kuviossa 15, kalvokuplan

rata kulkee yleensä aina alhaalta suoraa ylöspäin nippiä kohti. Nipin tarkoitus on litistää ja venyttää kalvo oikeanlaisen kalvo aikaansaamiseksi. Näistä syistä joh-tuen nipistä ei saa päästä ilmaa läpi. Nipin jälkeen kelauslaitteistolle voidaan asen-taa esimerkiksi reunaleikkureita, taittomekanismeja, rei'ittämiä, painokoneita, saumureita tai esikäsittelevaiheita kuten sähkövirralla toimiva koronakäsittely. Prosessissa kalvossa syntyy usein staattista sähköä, jota voidaan myös yrittää eh-käistä eri tavoin, muun muassa ilmankosteuden nostolla (sumuttimet) tai erilaisilla keveillä johtimilla. Jos ajetaan ns. kassikalvoa, käytetään ennen nippiä olevia vek-kilautoja (verholaitteisto) saattamaan kalvolle sopiva sivutaite. (Kurri ym. 2008, 103; Seppälä 2003, 252.)

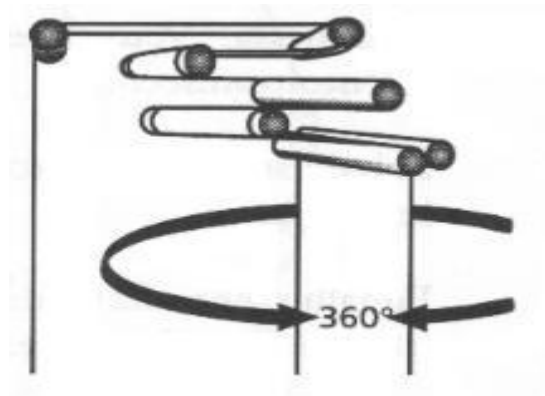


KUVIO 15. Kalvonpuhalluslaitteiston kekkeisimmät osat ja vaiheet (Kurri ym. 2008, 106)

4.7.1 Oskillointi

Puhalluskalvon tasaiseksi ja yhtä paksuksi saaminen on koko prosessin vaikein tehtävä. Puhallusvaiheessa kalvolle voi syntyä isoja paksuuseroja (ns. profiiliheittoja), jotka aiheuttavat kelattaessa kerrostuessaan kalvon venymistä ja rullan huonoa profiloitumista. Tätä estämään on kehitetty joko suuttimelle tai nipille laitteisto, joka pyörittää sitä 360° suuntaa välillä vaihtaen keskipisteensä ympäri.

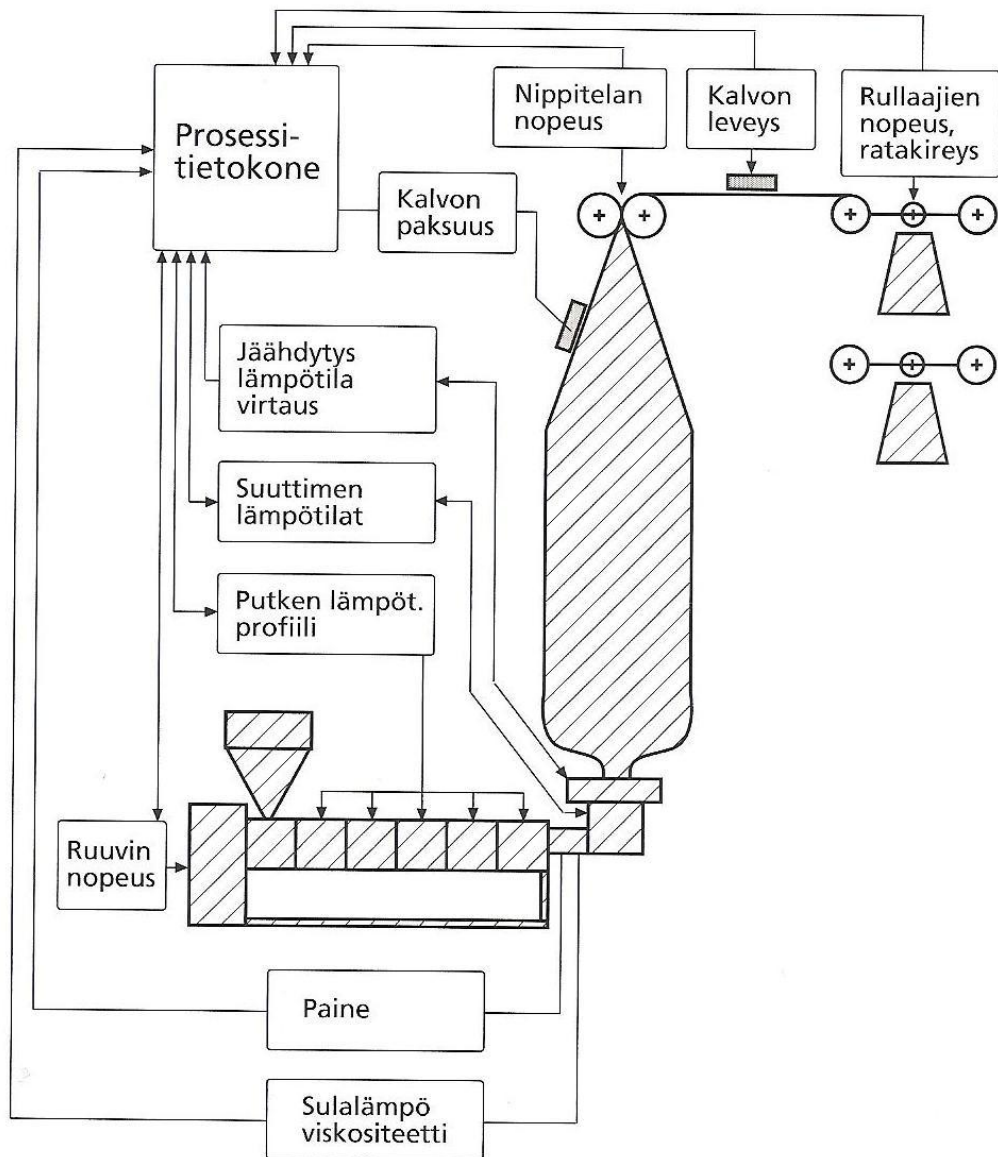
Tätä menetelmää kutsutaan oskilloivaksi periaatteksi. (Kurri ym. 2008, 106; Sepäälä 254 – 255.)



KUVIO 16. Oskilloivan nipin periaate (Kurri ym. 2008, 106)

4.7.2 Automatisointi kalvonvalmistuksessa

Ajon alussa prosessitietokoneelle annetaan asetusarvot tärkeimmistä muuttujista kalvonvalmistuksessa. Ajon aikana pitkin linjastoa sijoitetut anturit välittävät mitaustuloksia ajotietokoneelle. Jos mitta-arvot vaihtelevat liikaa asetusarvoista, kone tekee automaattiset korjaukset tai antaa varoituksen muutoksesta. Automatisoinnin perimmäisenä tavoitteena on tuottavuuden parantaminen, prosessin hallittavuuden parantaminen (käyntiajat, lajinvaihdot, häiriötilanteet ja työolosuhteet), laadun parantaminen (ISO 9001 -standardi jatkuvasta parantamisesta) sekä tuotannonohjauksen tukeminen (tietojen keruu, niiden käsittely, johtopäätökset ja raportointi). (Kurri ym. 2008, 108.)

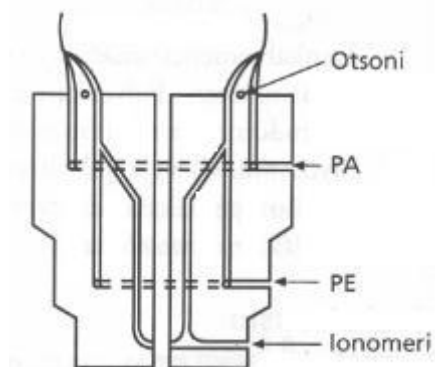


KUVIO 17. Prosessitietokoneen valvomaa tärkeimmät muuttujat ja ohjaamat osat (Kurri ym. 2008, 107)

4.7.3 Koekstruusio kalvonvalmistuksessa

Koekstruusiota, eli kahden tai useamman ekstruderin syöttöä samaan suuttimeen käytetään myös puhalluskalvon valmistuksessa. Näin voidaan valmistaa erilaisia monikerroskalvoja. Siinä ionomeeri ja ja tässä esimerkissä (kuvio 17) käytetty polyeteeni yhdistetään suuttimen sisällä polyamidiin Alkor-menetelmällä, eli johtamalla oksidoivaa kaasua niiden väliin tarttuvuuden parantamiseksi. Samaan suuttimeen voidaan tarvittaessa liittää useitakin ekstrudereita. Syitä useiden ma-

teriallien liittämiseksi toisiinsa voi olla useita, kuten esmieriksi taloudelliset kysymykset, kalvon ominaisuuksien muuttaminen tai pigmenttitasoon vaikuttaminen. (Kurri ym. 2008, 110.)



KUVIO 18. Alkor-menetelmä materiaalien toisiinsa liittämiseksi kalvonpuhalluksessa (Kurri ym. 2008, 109 - 110)

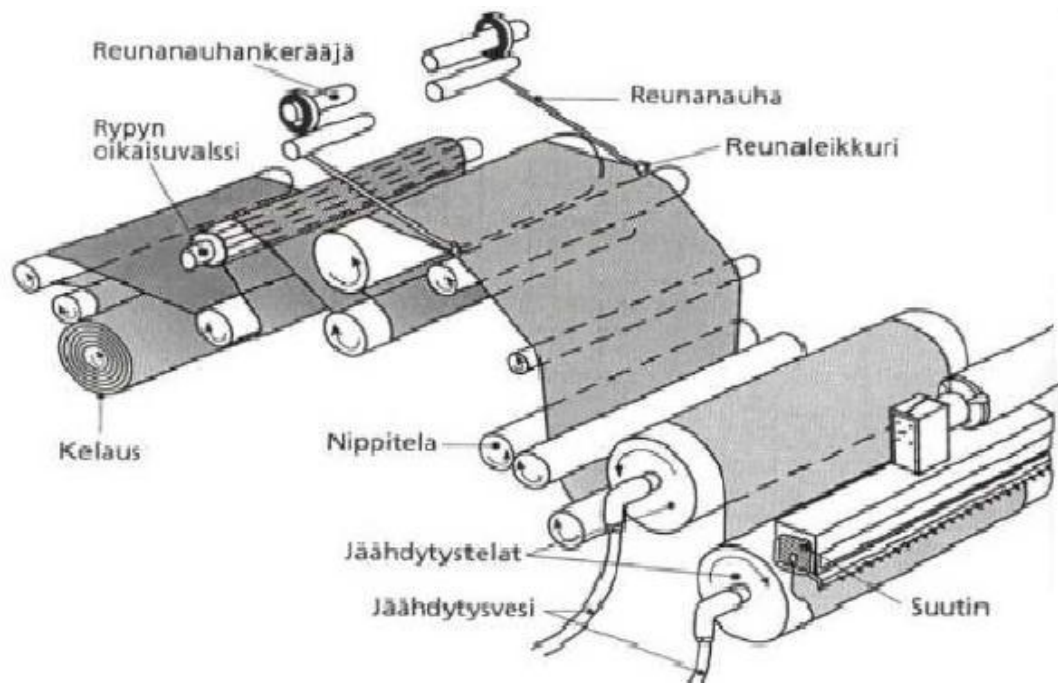
4.7.4 Prosessiin liittyvät vaikutusmahdollisuudet

Kuten jo mainittiin, ekstruuderin pyörimisnopeudella voidaan vaikuttaa massan homogeenisuuteen. Tällöin ulosvirtausnopeuden kasvaessa jähmettymisraja (kts. kuvio 14) ja kiteisyysaste kasvaa. Kalvokuplan jäähtymiseen voidaan vaikuttaa kuplaa ohjailevan häkin nostokorkeudella, puhallettavalla ilmalla sekä muutamalla kelausnopeutta. Syntyvän kalvon orientoitumista voidaan muuttaa kalvon vetosuhtetta ja puhallussuhdetta säätelämällä. Näistä vetosuhte tarkoittaa kalvon vetonopeuden suhdetta sulan muovimassan nopeuteen suuttimessa. Sitä muuttamalla voidaan vaikuttaa kalvon pituussuunnan orientoitumiseen. Puhallussuhde taas tarkoittaa kalvonkuplan haalkaisijan suhdetta suuttimenhalkaisijaan, eli sillä vaikutetaan poikittaissuuntaiseen orientoitumiseen. Puhallussuhteet vaihtelevat 1 - 6.

Materiaalia valitessa on syytä tuntea siitä kaksi arvoa, joilla on merkitystä kalvonvalmistuksessa: tiheys ja sulaindeksi. Varsinkin sulaindeksi eli sulaviskositeettia kuvaava suure on tärkeä, sillä sen mukaan sylinterin lämmöt asetetaan. Kalvoraaka-aineissa se vaihtelee välillä 0,1 - 10 g/10min. Teoriassa se voidaan mieltää siten, että mitä suurempi sulaindeksi-arvo on, sitä vähemmän lämpöä ekstruuderin tarvitsee. (Kurri ym. 2008, 104 - 105; Seppälä 254 - 255.)

4.8 Tasokalvon valmistus

Tasokalvomenetelmässä ekstruuderista tuleva sulatettu muoviraaka-aine johdetaan vaakatasossa olevalle tasosuuttimelle, josta se valuu kapeasta suutinraosta jäähdytystelalle. Kalvo pyritään johtamaan ilmararjoja apuna käyttäen tai sähköisesti mahdollisimman nopeasti vasten jäähdytystelaa. Linjastolle voidaan sijoittaa vastaavia lisälaitteita ja käsittelyjä kuten puhalluskalvonvalmistuksessaakin. Suuttimesta virtaavan muovin nopeus sekä telojen kehänopeus määrittävät kalvon paksuuden. Siinä missä puhalluskalvon valmistuksessa polyolefiinit ovat yleisimpiä raaka-aineita, käytetään tasokalvon valmistuksessa eniten PVC:tä, PP:tä ja PS:ää. (Järvinen 2000, 109 - 110; Kurri ym. 2008, 108 - 109.)



KUVIO 19. Tasokalvolaitteisto (Kurri ym. 2008, 108)

5 TESTATTAVAT MATERIAALIT, TESTIT JA VAIKUTTAJAT

Tässä luvussa esitellään tutkimuksen testattavat materiaalit, niiden testitavat sekä UV-säteily, jonka annettiin vaikuttaa materiaaleihin yhden viikon ja yhden kuukauden jaksoissa. Tämän säteilytyksen tarkoituksena oli simuloida päivänvalon ja ajan heikentävää vaikutusta muovikalvoon. Tutkittavat materiaalit olivat pitkälti Plastiroll Oy:n toivomuksesta valittuja, itse myös toivoin testiin biohajoavia materiaaleja, sillä niitä ei ole juurikaan testattu. Osiltaan tästä johtuen myös vertailukohtia saaduille ja mitatuille tuloksille oli osin hyvin vaikea löytää. Lisäksi biohajoavat kalvot ovat tulevaisuuden tuotteita ja siten niiden testaus tuntui täten varsin tärkeältä. Tulevaisuudessa kestävä kehitys on avainsana etsittäessä raaka-ainevaihtoehtoja yhä kasvavalle ihmisen kulutustarpeen tyydyttämiseksi. Tässä asiassa biohajoavuus tulee olemaan ehdoton avaintekijä varsinkin ratkottaessa maailman jäteongelmaa. Nämä tekijät tekivät tärkeäksi vertailla varsinkin biohajoavien kalvojen tuloksia maailman kätetyimpään muoviin eli polyeteeniin. PE-LD -kalvo on Plastiroll Oy:n käytetyimpiä kalvomateriaaleja sekä eräs maailman kätetyimmistä muoveista. Biohajoavat raaka-aineet ovat kansainvälisen standardin EN 13432 mukaan biohajoavaa.

5.1 Materiaalit

5.1.1 Biohajoava maatalouskalvo, näyte A

Tehtyjen kokeiden A-näytteenä oli maatalouskalvo, joka oli uutta tyyppiä. Tiheys on noin $1,27 \text{ gr/cm}^3$. Testattavan kalvon paksuus on noin $10 \mu\text{m}$. Kalvoa käytetään usein viljelmillä, joissa esimerkiksi rikkaruohohaittojen takia joudutaan käyttämään aluskalvoja. Sadonkorjuun jälkeen sitä ei tarvitse kerätä pois vaan maan voidaan kyntää normaalisti ja kalvo hajoaa maan-ainekseen.

5.1.2 Biohajoava maatalouskalvo, näyte B

Maatalouskalvo, joka on vanhempaa mallia. Vertailukohtana on A-näyte. Tiheys noin $1,30 \text{ gr/cm}^3$. Testattavan kalvon paksuus noin $10 \mu\text{m}$. Käyttökohde on sama kuin A-näytteellä.

5.1.3 Biohajoava roskapussikalvo, näyte C

Biohajoava Bioska-kalvo. (500 x 500 pussi). mukaan massaan on sekoitettu noin 10 % biohajoavaa kierrätysraaka-ainetta. Tiheys on noin $1,24 \text{ gr/cm}^3$. Testattavan kalvon paksuus on noin $10 \mu\text{m}$. Kierrätystavaran joukossa olevat painovärin jäänteet värjäävät massaa vihreäksi Käyttötarkoitus roskapussina biojätteille, maatuu toimivassa kompostissa biojätteen mukana 100-prosenttisesti.

5.1.4 LD-roskapussikalvo, näyte D

PE-LD-kalvosta valmistettua roskapussikalvoa. On ajettu PE-HD:n käyttöön tarkoitetulla koneella, jolla teoriassa ei pitäisi edes pystyä ajamaan LD-kalvoa. Tutkitaan ominaisuuksia ja verrataan muihin tietoihin. Tiheys on noin $0,92 \text{ gr/cm}^3$. Testattavan kalvon paksuus on noin $10 \mu\text{m}$. Käyttötarkoituksena on perusroskapussi.

5.1.5 Neitseellinen biohajoava roskapussi, näyte E

Biohajoava Bioska-kalvo. (400 x 500 pussi) Puhtaasta neitseellisestä raaka-aineesta valmistettua kalvoa. Verrataan tuloksia C:hen. Tiheys on noin $1,24 \text{ gr/cm}^3$. Testattavan kalvon paksuus on noin $10 \mu\text{m}$. Käyttötarkoitus on sama kuin näyte C:llä.

5.2 Testit

Työssä käytetyt testit ovat muovien testaamisessa varsin yleisiä selvitettäessä muovien ominaisuuksia ja lujuusarvoja. Varsinkin kalvoja testattaessa repäisyjuus on vallitseva testausmenetelmä. Testausmenetelmä on sekä yksinkertainen että luotettava. Vetokoetta on käytetty lähinnä materiaaleille, jotka on valmistettu ruiskuvalulla erityiseen koesauvan muotoon. Nyt yrityksenä oli testata kalvoja samalla tavalla kuin moninkertaisesti jäməkämpää sauvoja. DSC-testaus on polymeereille varsin yleinen tapa testata materiaalista endotermisiä reaktioita, kuten sulamista, että eksotermisiä reaktioita, kuten kiteytymistä. Kun materiaalia lämmitetään tai jäähdytetään, näkyvät kuvaajassa välittömästi aineessa tapahtuvat lämpökapa-

siteetin muutokset lämpövirrassa. FTIR (ATR) -testaus on varsin uusi menetelmä, jolla tutkitaan polymeerien infrasppektrometriaa.

5.2.1 Repäisylujuus

Repäisytestissä tutkitaan alkuleikatun kalvon rikkirepäisyyden tarvittavaa energiaa, joka ilmoitetaan repäisymatkaa kohti (yksikkönä J/m eli N). Laitteena toimi muovikalvojen repäisylujuustesteihin tarkoitettu Elmendorf-repäisylujuuskone. Testissä voidaan käyttää eri painoja testattavien materiaalien lujuudesta riippuen. Testi suoritettiin standardin ISO 6383-2 mukaisesti, paitsi että paino otettiin kokonaan pois. Näin kalvoja voitiin testata yksi kerrallaan eikä niitä tarvinnut laittaa useampia päällekkäin. Tällä toimenpiteellä saatiin yhtenäisempiä tuloksia.

5.2.2 Vetokoe

Vetokoneella määritettiin materiaalin sekanttimoduuli, vetolujuus ja murtovenymä. Testillä saatavasta kuvaajasta voidaan laskea vetomurtolujuus ja sitä vastaava venymä, vetomyötölujuus ja vetokimmomoduuli. Vetokoe suoritettiin päästandardin ISO 527 ja alastandardin ISO 527-3 mukaan. Ainoa muutos on vetonopeuden muuttaminen nopeuteen 50 mm/min. (Plastic technology laboratories 2012.)

5.2.3 DSC (differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri)

DSC-testi on termanalyttinen muovien tutkimusmenetelmä, jolla voidaan määrittää tutkittavasta näytteestä reaktioissa vapautuva tai sen sitoma energia lämpötilan funktiona. Näin pyritään tulkitsemaan näytteessä tapahtuvia muutoksia. Tulos esitetään analyysikäyränä. Kuvaajasta pystytään lukemaan lasisiirtymä- eli T_g -lämpötila, sulamislämpötila, ominaislämpö ja kiteisyysaste. Piikin suunnasta saadaan myös tietoa siitä, onko reaktio endo- vai eksoterminen. Testi suoritettiin suljetussa astiassa olevilla näytteillä usein käytetyn avoimen sijasta. (Tampereen Teknillinen Yliopisto 2012.)

5.2.4 FTIR (ATR) -spektrometri

Infrapunaspektrometria on menetelmä tutkittaessa molekyylien rakennetta ja materiaalin koostumusta. Molekyylien rakenteen tärkeimmät säännönmukaisuudet aiheuttavat infrapunasäteilyn emissiota tai absorptiota. FTIR-analyysi tehdään yleensä kokonaisheijastustekniikalla (ATR). Näistä erityisesti orgaaniset molekyylit absorboivat infrapunasäteilyä, ja näin rekisteröimällä syntyneen absorptiospektrin pohjalta voidaan suorittaa aineen kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen analyysi. IR-menetelmällä mitataan tutkittavan näytteen kykyä absorboida silmälle täysin näkymätöntä infrapunasäteilyä. FTIR-laite ilmoittaa tutkittavan näytteen lävitse kulkevan säteilyn näytteeseen tulleen säteilyn voimakkuuksien suhteen (Tätä nimitetään transmittanssiksi eli läpäisysuhteeksi). Kidettä vasten asetetusta näytteestä läpi kulkeva IR-säde heijastuu kiteen pinnasta useita kertoja osuen samalla näytteeseen. Käytössä oleva ATR-laite on enemmän orientoitunut pintatutkimuksen tekoon. Laite on mallia Bruker Alpha FTIR ATR -spektrometri. (Opetushallitus 2012; Lappeenrannan teknillinen yliopisto 2012.)

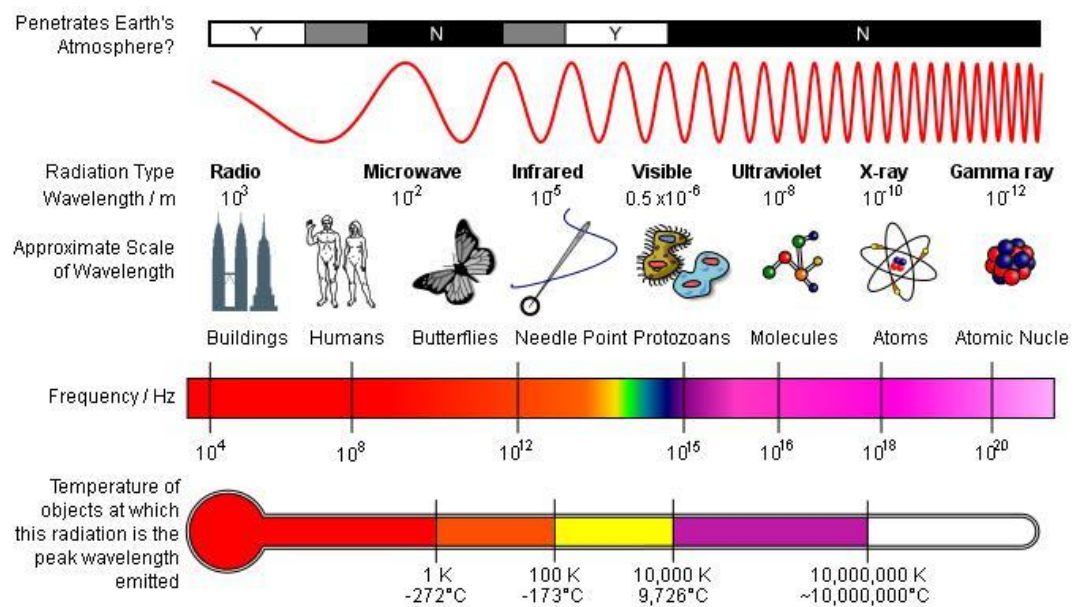
5.3 Ultraviolettivalo

Ultraviolettisäteily eli UV-säteily on sähkömagneettista säteilyä. Se luokitellaan kolmeen eri säteilyalueeseen pääasiassa säteilyn ihmisterveyteen ja ympäristöön aiheuttamiensa vaikutusten mukaan:

- UVA-säteily, aallonpituus 315 - 380 nm
- UVB-säteily, aallonpituus 280 - 315 nm
- UVC-säteily, aallonpituus 100 - 280 nm.

Auringostavalosta tulevan säteilyn UVC suodattuu pois ilmakehän otsonikerroksessa, samoin osa UVB:stä. Suurina kerta-annoksina ja pitkään altistettaessa ultraviolettisäteily on haitallista eliöille, ja suurimmalle osasta eri materiaaleja sen vaikutus on haurastuttava. Sillä on eri tilanteissa ja oikein annosteltuna mahdollista tappaa bakteereja esimerkiksi juomavedestä. Violetti on lyhyin näkyvän valon aallonpituuden väri (kuvio 20). Ultraviolettisäteilyä kutsutaan usein mustavaloksi, koska UV-säteily on ihmissilmälle näkymätöntä ja mahdollinen näkyvä aallonpi-

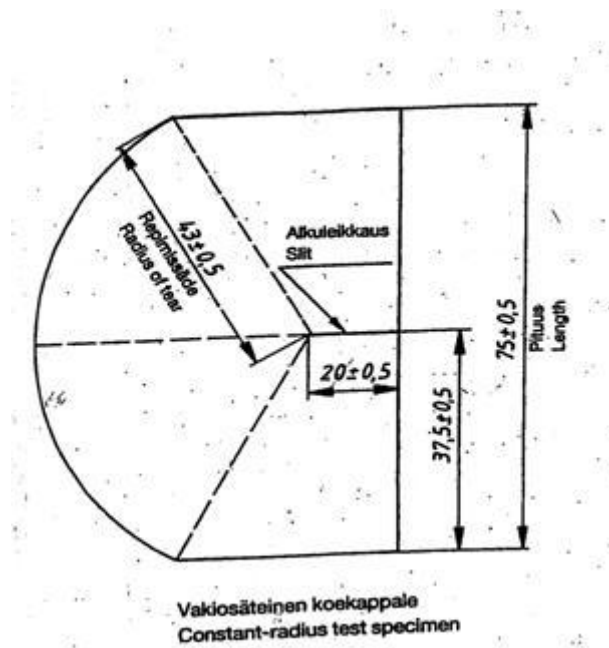
tuus on väriltään tummanviolettiä. UV-valoa käytettiin keinona simuloida kalvojen altistumista auringonvalolle. Suhteessa voi verrata, että kalvot olisi jätetty aurinkoon pitkäksi aikaa, ja haurastuminen johtuisi tästä. UV-valokaapissa oli yhteensä 4 UV-loistelamppua ja etäisyys valotettaviin kappaleisiin oli noin 25 cm tai hieman tästä enemmän, riippuen, missä kaapin pohjalla reunoja kohti mentäessä kalvot olivat. Lamput ovat kaapissa päällekkäin keskellä noin 5 cm välein toisistaan, mikä mahdollistaa tasaisemman valotuksen eri kulmista kaapin pohjalla oleville kappaleille. Kaappi on muuten alumiinista ja teräksestä valmistettu ja virtalähteenä verkkovirta. (Wikipedia 2012d; Ilmatieteenlaitos 2012.)



KUVIO 20. Ultraviolettisäteilyn aallonpituuden vertailu (Wikipedia 2012d)

6 REPÄISYLUJUUS

Testissä suoritettiin 5 mittausta jokaiselle eri tilassa olevalle näytteelle. Huomioitavaa on, että radan mukaista konesuuntaa (ylöspäin kulkeva kalvo) eli pystyleikkausta nimitetään lyhenteellä KS ja 90 asteen kulmassa olevaa poikittaista suuntaa nimitetään vaakaleikkaukseksi PS (poikittaissuunta). Testissä käytettyyn kappaleeseen tehty viilto on samassa suunnassa kuin leikkauskin, eli koekappaleen pyöreä sivu on joko kohti KS:aa tai PS:aa.



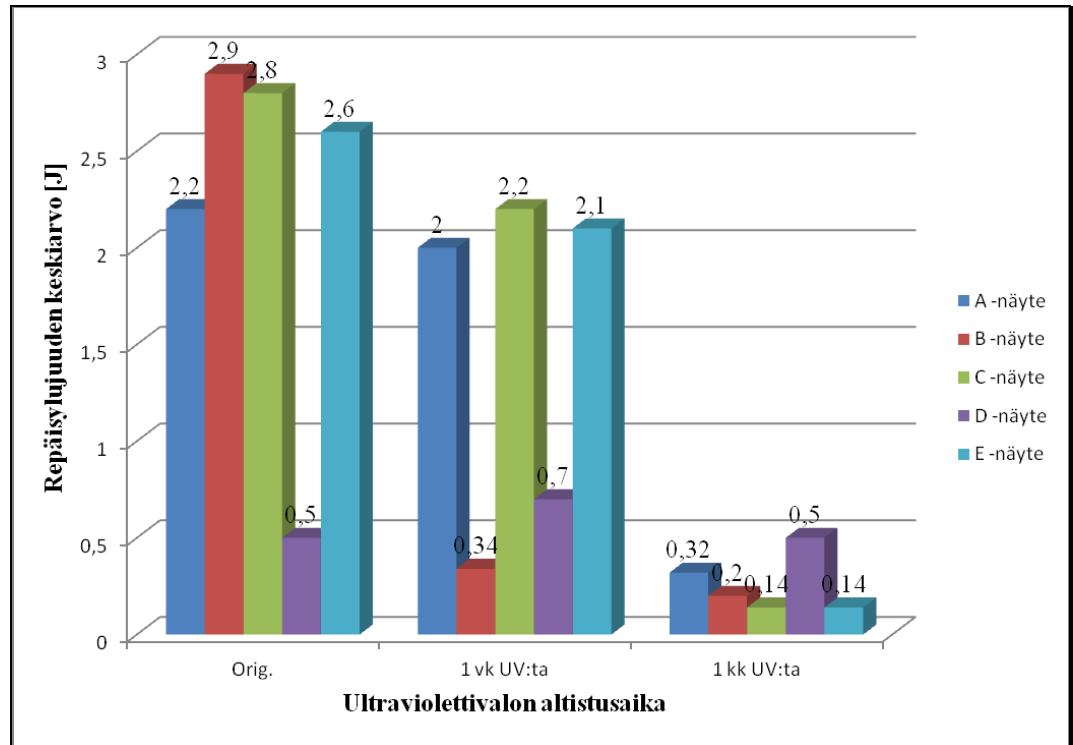
KUVIO 21. Repäisylujuustestissä kalvosta leikattu ja käytetty koekappale.

Repäisylujuuden [J/m] laskennallinen kaava:

$$\left(\text{Asteikon lukema} / 100 * 0,276 \text{ [J]} \right) / \left(43 * 10^{-3} \right)$$

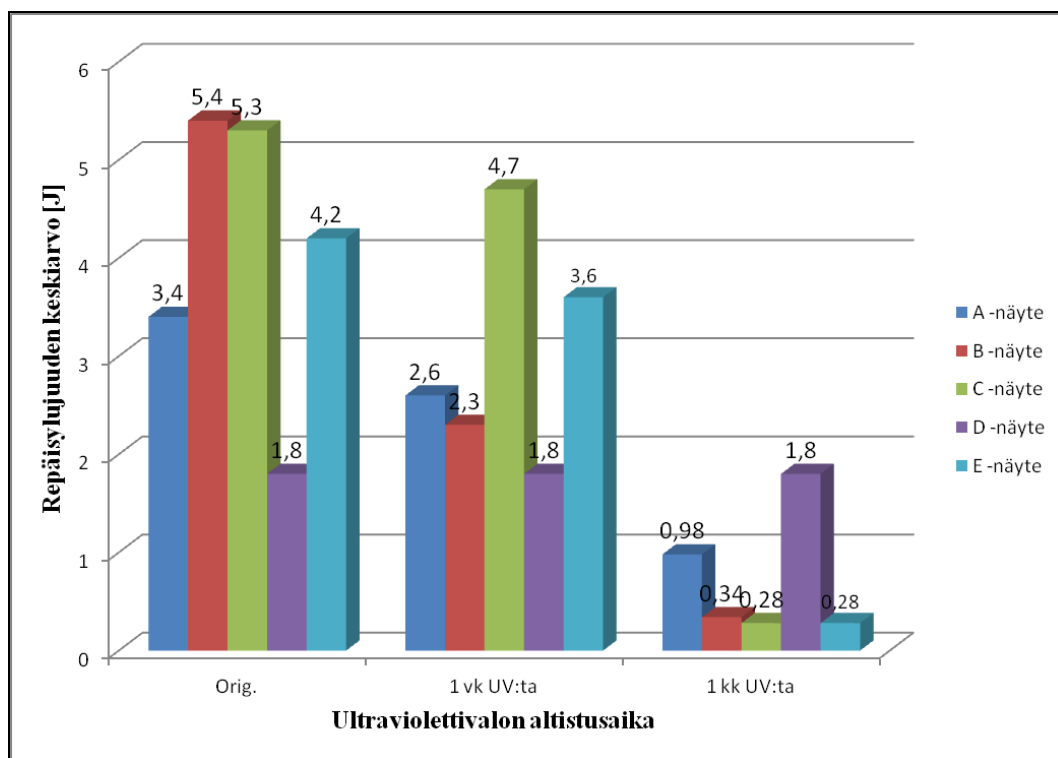
6.1 Kuvaajat

Kuvio 22 on kuvaaja repäisylujuuksien keskiarvosta konesuuntaan pylväsdiaqrammin muodossa. Kuvaaja on esitetty repäisylujuuden keskiarvon ja ultravioletivalon altistusajan funktiona. Loput arvot arvot ja laskut löytyvät lopussa olevista liitteestä 1 alkaen.



KUVIO 22. Konesuuntaisen leikkauksen repäisylujuudet

Kuvaaja 23 on repäisylujuuksien keskiarvosta poikkisuuntaan pylväsdiagrammin muodossa. Kuvaaja on esitetty repäisylujuuden keskiarvon ja ultraviolettivalon altistusajan funktiona. Loput arvot ja laskut löytyvät lopussa olevista liitteestä 1 alkaen.



KUVIO 23. Poikkisuuntaisen leikkauksen repäisylujuudet

6.2 Analyysit

Testin tuloksista näkyy hyvin LD:n parempi UV-valon kesto mitattuna repäisylujuuden avulla. Biohajoavilla materiaaleilla lujuusarvojen lasku on huomattavasti jyrkempi. LD:lle tehtiin myös repäisytesti, jossa kalvot olivat 6 kk UV-kaapissa. Tämä valotusannos kerralla oli kuitenkin liikaa ja kalvot hapertuivat niin pahasti, ettei niistä saanut juuri minkäänlaisia lujuusarvoja. Käytännössä kalvo mureni jo käsissä. Vertailu biokalvoihin oli vaikeaa, sillä niille 1 kuukausi valotusta tuntui olevan maksimimäärä. Kuukaudessa LD ei osoittanut vielä varsinaisia heikkene-
misen merkkejä. Biohajoavat kestivät selvästi paremmin repäisytestistä alkupe-
räisversioina, ja siksi voidaan todeta, että niiden polymeeriketjut ovat lujempia kuin LD:llä, mutta pienikin annos valotusta heikentää niitä selvästi. Tosin varsin-
kin maatalouskalvon tapauksessa tämä on tietysti määrin toivottavaakin, sillä kalvon toivotaan hajoavan lopulta, jos esim. maa kynnetään, se halutaan hajoavan maaperään. Joka tapauksessa biomateriaalien kesto alkuperäiskalvojen osalta osoittaa, että niiden repäisylujuusarvot ovat huomattavasti parempia kuin maailman käytetyimmän muovin eli PE-LD:n. Tämä pätee niin konesuunnassa kuin poikkisuunnassakin. Jos on mitenkään mahdollista, kannattaa suosia poikkisuun-

taista leikkausta, mikäli rasituksen kestoa tarvitaan. Helppoa tämä ei varmasti ole, mutta on se tietyissä olosuhteissa ja vaatimuksissa selvästi kestävämpi vaihtoehto.

Suhteessa vertailuarvoihin tulokset ovat yhteneviä, vaikka testi suoritettiin El-mendorf-laitteella ilman painoa. Silti suhdeluvut tuloksille ovat samaa luokkaa. Lähdevertailutestissä käyttämä kalvo on myös ollut testissä paksumpaa, joten tämä on mahdollistanut painon käytön testissä. Myös heidän tietojensa mukaan poikkileikkaukset olivat biomateriaaleissa huomattavasti vahvempia. C- ja E-näytteiden lähdetiedoissa poikkisuuntaa ei ollut testattu lainkaan vaan vain konesuunta. Tässä tutkimuksessa C- ja E-näytteet vastasivat A- ja B-näytteiden trendiä.

LD:n repäisykestoarvojen osittainen nousu konesuuntaisessa testissä yhden viikon jälkeen voi johtua hyvin esimerkiksi puhtaasta virhemarginaalista, sillä kuukaudenkaan valotus ei näyttänyt saavan liikaa vaikutusta aikaiseksi. Sitä paitsi kun arvot ovat noin pieniä, tulee yhdestä hajamittausarvosta silmiinpistävä heitto.

7 DSC

Differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä eli DSC-laitteistolla tutkitaan aineiden reagoimista lämmitykseen ja sen lämpökapasiteetin muutosta sekä aineen termistä käyttäytymistä ja sen muutoksia. Testausmenetelmä on varsin käytetty etenkin menetelmänä, jonka avulla voidaan paremmin ymmärtää käyttämiemme aineiden termisiä ominaisuuksia kuten tässä tapauksessa polymeerien. Sulamislämpötilojen ja lasinsiirtymisen vertailun ja suhteuttamisen avulla voidaan haarukoida ja sen myötä käyttää parhaita mahdollisia olosuhteita materiaalin jatkotoimenpiteissä ja työstössä.

DSC-testissä on huomioitavaa, että ominaislämpökapasiteettia määritettäessä lämpötilaraja yritettiin rajata hieman huone lämpötilan yläpuolelle. Kuvaajissa alue on hieman tuon alueen yläpuolella eli noin 24°C - 29 °C. Sulamiscalpialarvoista löytyi väliin ristiriitaistakin tietoa. Näiden tietojen pohjalta biohajoavien materiaalien yhteiseksi vakioksi valikoitui arvo 93,1 J/g ja PE-LD:lle 180. Laitteena toimi TA instruments Q -100 pyyhkäisykalorimetri. (Henton ym. 2005, 24; Maier 1998, 15.)

Ominaislämpökapasiteetti C lasketaan kaavalla:

$$C = \frac{\text{entalpiamuutos}}{\text{lämmitysnopeus}}$$

Kiteisyysaste C lasketaan kaavalla:

$$C_{\alpha} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_c} * 100 \% , \text{jossa}$$

ΔH_f = näytteen sulamiscalpia

ΔH_c = täysin kiteisen materiaalin sulamiscalpia

TAULUKKO 1. Näytteiden DSC-tuloksia

| <i>Näyte</i> | <i>Paino [mg]</i> | <i>Sulamislämpötila T_m [°C]</i> | <i>Ominaislämpökapasiteetti [°C / J/gK]</i> | <i>Kiteytymislämpötila °C</i> | <i>Kiteisyysaste %</i> |
|--------------|-----------------------|---|---|-------------------------------|----------------------------|
| A (orig) | 13,1 | 123,6 | 24,6 / 1,89 | 92,5 | 17,3 |
| A (UV 1 kk) | 7,5 | 132,9 | 24,8 / 2,00 | 126,6 | 10,7 |
| B (orig) | 11,0 | 125,8 | 27,0 / 1,72 | 102,8 | 7,0 |
| B (UV 1 kk) | 22,8 | 123,9 | 27,6 / 2,00 | 94,2 | 9,3 |
| C (orig) | 17,3 | 120,9 | 28,2 / 1,43 | 94,4 | 11,1 |
| C (UV 1 kk) | 16,5 | 94,0 | 28,6 / 1,78 | 68,9 | 13,0 |
| D (orig) | 19,1 | 124,7 | 26,4 / 1,69 | 86,5 | 41,0 |
| D (UV 1 kk) | 10,5 | 120,9 | 29,1 / 2,11 | 93,0 | 22,7 |
| E (orig) | 16,7 | 119,8 | 28,7 / 1,78 | 91,6 | 13,0 |
| E (UV 1 kk) | 12,5 | 90,1 | 27,1 / 2,02 | 68,8 | 10,1 |

7.1 Analyysit

Sulamispisteen aleneminen viittaisi moolimassan vähenemiseen eli ketjujen pilkkoutumiseen. Biohajoavissa sulamislämpötila laskee selvästi UV-valotuksen myötä. A-näytteen valotukselle altistetussa versiossa toisinpäin mutta tämä saattaa johtua näytteen painon vähäisyydestä suhteessa muihin. Ominaislämpökapasiteetti on pysynyt suhteellisen samanlaisena suhteessa toisiinsa, eli lämpötilan hieman laskiessa valotuksen myötä ja energian vastaavasti kasvaessa. Testin ja laskun tarkkuudesta johtuen voidaan epäillä E-näytteen tuloksen vastakkaisuutta suhteessa muihin. Testin onnistumista voidaan arvioida sillä, että kirjallisena vertailukohdana toimiva valuatlas antaa PE-LD:n sulamispisteelle arvon 110 – 135 °C kun

tässä testissä se oli 124,7 °C. Sulamislämpötiloja tarkasteltaessa huomattavaa on, että valotusaika on näyttänyt laskevan sulamislämpötilaa. Vain A- näyte on poikkeus. Lasku ei ole suurta B- näytteessäkään, mutta silti laskeva eikä kasvava. Varsinkin biohajoavissa C- ja E- näytteissä lasku on erityisen huomattavaa. Tämä tukee jälleen selitystä siitä, kuinka biohajoavien materiaalien polymeeriketjujen pilkkoutuminen suhteessa esimerkiksi PE-LD:hen (eli D-näyte) on huomattavasti nopeampaa. Näytteen painoerotkin saattavat vaikuttaa. (Valuatlas 2012.)

Muiden lähdetietojen mukaan A- ja B-näytteiden sulamispisteet ovat hieman korkeammat, kun taas C- ja E-näytteiden vastaavasti matalammat. D-näyte oli haarukoita samoin kuin valuatlaksen tiedoissa.

Huomattavaa on, ettei C- ja E-näytteiden sulamislämpötilojen muutoksissa ole suurempia eroja, vaikka toisessa on mukana kierrätysmateriaalia. Tällä ei siis ole mainittavaa vaikutusta sulamispisteen alenemiseen. Testissä tullut ero mahtuu virhemarginaaliin tai voi olla pelkkää epäpuhtauksien aikaansaamaa.

Mitä pienempi on kiteytymislämpötila, sitä suurempi on kiteytymisaste, E- näytteessä taas hieman eri tavalla, mutta tässä tilanteessa voidaan jälleen epäillä testin tarkkuutta. Vaikka esimerkiksi pääasiallisesti havaittavissa oleva lasisiirtymälämpötila on yleisesti vain amorfisilla muoveilla, on sitä havaittavissa myös joillain kiteisillä polymeereillä. Tämä johtuu siitä, etteivät kaikki kiteiset polymeerit ole täysin kiteisiä, vaan niillä on myös amorfisia alueita. Vaikka tällainen lasisiirtymälämpötila määrää amorfisen polymeerin korkeimman käyttölämpötilan, voidaan osakiteisiä polymeerejä käyttää lasisiirtymälämpötilan yläpuolella. Siksi päätelmiä tehtäessä on syytä muistaa polymeerien termisen käyttäytymisen muutoksia.

Testinäytteen tulisi olla täydellisen puhdas ideaalia testiä varten. Sormenjäljestäkin jäävät epäpuhtaudet vaikuttavat tulokseen. Lisäksi se, että mittaus suoritettiin ns. ”suljetulla pannulla”, saattoi vaikuttaa asiaan. Kalvosta otettava näyte oli nimittäin suhteellisen hankala saada pieneen astiaan. ”Avoimella pannulla” tehty testi on suhteessa helpompi suorittaa, mutta vain astian pohjan peittävä kalvonäyte oli niin kevyt, ettei siitä tahtonut edes saada kunnollista mittausta. Tällaiset näytteet olivat liian kevyitä, ja suljettuun astiaan saaduista kalvonäytteistä taas saattoi jo tulla liian painavia.

Analyysejä tehtäessä on syytä muistaa, että DSC on laitteistona hyvin laaja ja sen kokonaisvaltainen ymmärtäminen vaatii useiden vuosien perehtymisen. Kuvaajien tulkintaan vaaditaan hyvin paljon perehtymistä ja termisten muutosten tuntemusta. Kun materiaalien käyttäytyminen on selvillä, erilaisten polymeerien käyttölämpötiloihin voidaan vaikuttaa muokkaamalla niiden rakenteita.

8 FTIR (ATR) -spektrometri

FTIR (ATR) -spektrometrillä tutkittiin ultraviolettivalon mahdollista vaikutusta molekyylien rakenteeseen ja materiaalin koostumuksen muutoksiin. Tulokset jokaisen näytteen mukaan löytyvät liitteistä 4 a - b. Jokaisessa kuvassa ovat yhden näytteen kuvaajat alkuperäisestä materiaalista ja 1 kuukauden UV-valotuksen alaisena olleesta näytteestä.

8.1 Analyysit

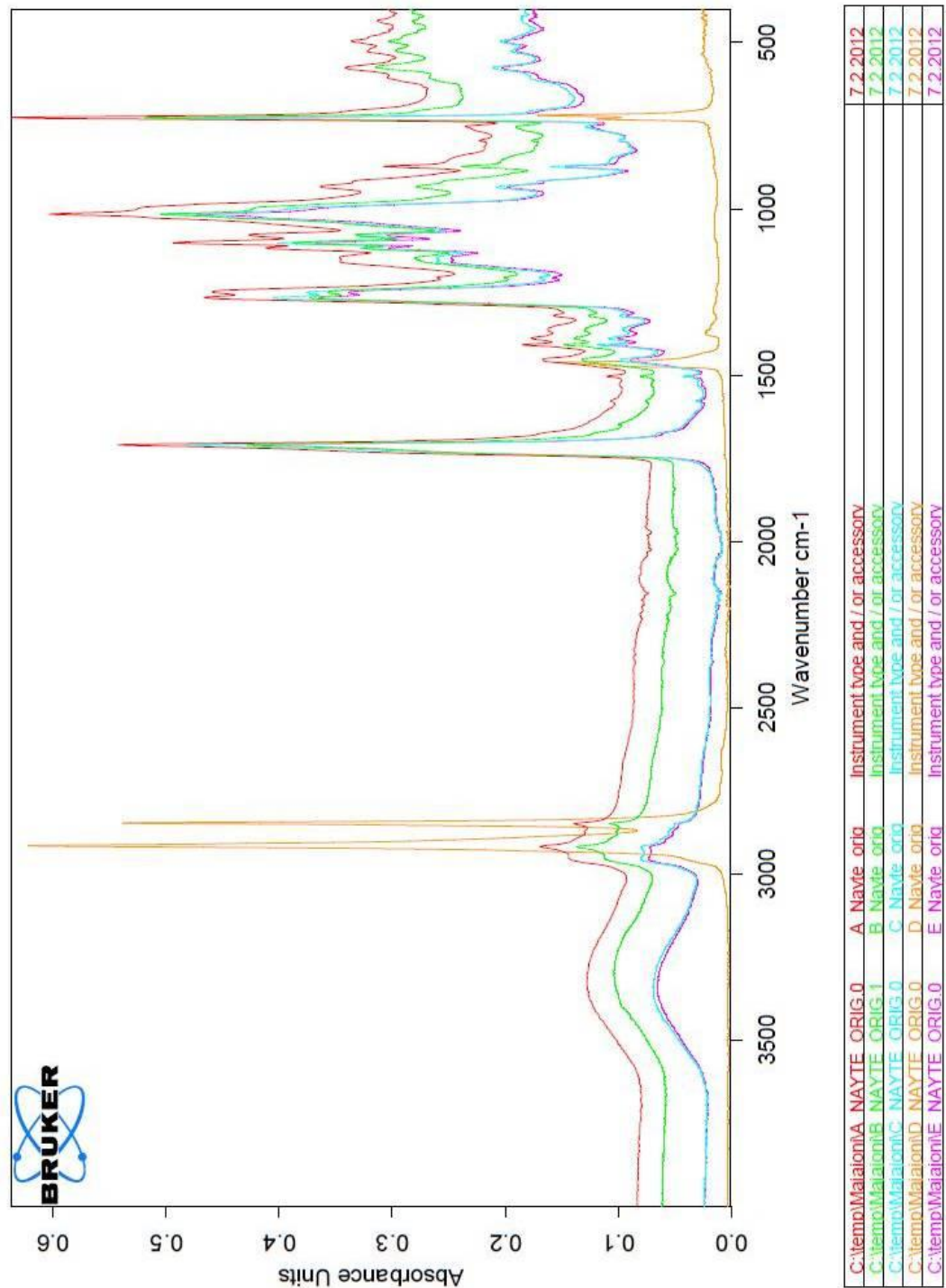
Huomattavaa on, että jokaisessa tilanteessa UV-valolla kyllästetyn materiaalin IR-käyrät ovat laskevia verrattuna alkuperäiseen valottamattomaan näytteeseen. Mainittakoon tosin, että D-näytteen tilanteessa muutos on liki olematon, mutta silti muutostrendiä noudattava. D-näytteen tilanteessa pitempi UV-valotusaika olisi varmasti tuonut esiin radikaalimpia muutoksia käyrään.

Tämän pohjalta voidaan todeta, että jokaisessa tilanteessa absorption taso on selvästi laskenut ja kemialliset sidokset ovat heikentyneet tehden materiaalista hauraamman. Uusia kemiallisia yhdisteitä ei näytä minkään materiaalin tilanteessa syntyneen, vaan vaikutus on enemmän kemiallisten sidosten tasolla. Parhaiten absorption, eli kuvaajissa ”piikkien” tasoittumisen näkee näytteissä A ja B.

Tuloksia verrattiin myös laitteen mukana tulevaan laajaan sähköiseen tietokantaan. Biohajoavat materiaalit laite tunnisti orgaanisen raaka-ainepohjan omaavaksi, sekä PE-LD:n (D-näyte) selvästi omaan kategoriaansa kuuluvaksi. Kuviossa 24 on esimerkkikuva, jossa on jokaisesta materiaalista alkuperäinen valottamaton kuvaaja.

Se, että polymeerejä käytetään usein seoksina, vaikeuttaa IR-spektroskopian tutkimista, sillä seokset sisältävät runsaasti lisä- ja apuaineita, joilla ominaisuuksia on korostettu. Tällöin spektrit ovat paljon monimutkaisempia ja polymeerit vaikeita tunnistaa. Spektrien muotoon vaikuttavat myös suuresti lämpötila, näytteen olomuoto, isomeria ja sekä muut ulkoiset tekijät, jotka voivat vaikeuttaa tunnistusta. Yleisesti kuvaajasta voidaan todeta, että aaltoluku on sitä suurempi mitä vahvempi sidos on ja mitä kevyempiä atomit ovat.

8.2 Esimerkki kuvaajien analysoinnista



KUVIO 24. Esimerkkikuva FTIR (ATR) -testistä saatavasta kuvaajasta, jossa kaikki testattavat materiaalit(orig.) ovat samassa kuvassa.

Esimerkkikuvassa on havaittavissa, että eroja samankaltaisten materiaalien välillä löytyy osin paljonkin. Varsinkin näytteet A ja B ovat molemmat maatalouskalvoja, mutta eroavaisuutta on silti paljon varsinkin verratessa muihin biohajoaviin

kalvoihin eli näytteisiin C ja E. Myös kalvoissa olevilla mahdollisilla paksuuseroilla on todennäköisesti vaikutusta kokonaisabsorbtiioeroihin, samoin materiaalien isomerialla. Seuraavassa taulukossa on havainnollistettu karkeasti aaltoluvun ja sidosvahvuuden sekä atomimassan suhdetta.

| Väртеlevä ryhmä | Aaltoluku | Havainto |
|-----------------|-----------------------|---------------------------------------|
| C-H | 3000 cm ⁻¹ | massa kasvaa, aaltoluku pienenee |
| C-C | 1000 cm ⁻¹ | |
| C-I | 500 cm ⁻¹ | |
| C-N | 1070 cm ⁻¹ | sidusvoimakkuus ja aaltoluku kasvavat |
| C=N | 1650 cm ⁻¹ | |
| C≡N | 2250 cm ⁻¹ | |

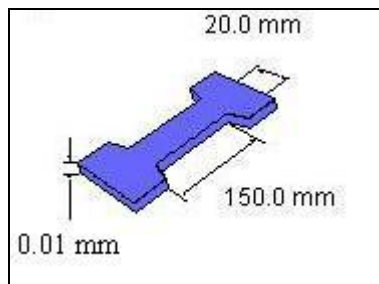
KUVIO 25. Aaltoluvun havainnoillinen riippuvuus atomimassasta ja sidusvoimakkuudesta (Jaarinen ym. 2005, 223.)

Varsinkin kohdassa 2900 cm⁻¹ on tyypillinen piikki jokaisella materiaalilla, LD:llä vielä erityisen korkea, tosin LD:lle korkea piikki on tuossa kohtaa ominainen. On myös tutkittu, että kohdassa 1740 cm⁻¹ tapahtuva piikki johtuu absorboivan karboksyyli-ryhmän piikistä, joka kasvaa tilanteessa, jossa polymeerit ovat vanhentuneet auringonvalossa. Tässä tilanteessa on kyse puhtaasti polymeerin hapettumisesta. Vastaavien tutkimusten mukaan myös eteenijohdannaisten kolmannen monomeerin määrällä ja laadulla on vaikutusta näytteen UV-stabilisuuteen. (Boersma ym. 2004.)

9 VETOKOE

Vetotestejä tehtiin jokaiselle materiaalille eri koestussuuntiin 5 kappaletta (jollei testissä tapahtunut mitään ennalta-arvaamatonta). Silloin taulukossa oleva näyte on merkitty ”*” :llä. Syyn voi etsiä arkistoiduista(?) testeistä.

Huomioitavaa on, että radan mukaista konesuuntaa eli pystyleikkausta nimitetään lyhenteellä (KS) ja 90 asteen kulmassa olevaa poikittaista suuntaa eli vaakaleikkausta (PS).



KUVIO 26. Vetokokeessa käytetyn kalvon mitat

Käytetyt kaavat

Vetolujuus:

$$\text{Vetolujuus } \sigma = \frac{F}{A}$$

missä: F = (korkein) mitattu voima [N]

A = mitattavan koekappaleen poikkipinta-ala [mm^2]

$$(A = 20.0 \text{ mm} * 0.01 \text{ mm} = 0.2 \text{ mm}^2)$$

Venymä, alkuperäisestä murtumispisteeseen:

$$\text{Venymä } \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

missä: L_0 = koekappaleen pituus lähtötilanteessa [mm]

ΔL = koekappaleen mittapituuden muutos [mm]

(ΔL -piste on laskettu testin F-arvon murtopisteestä.)

Sekanttimoduuli, eli jännitys tietyllä venymän arvolla, kaavasta:

$$\text{Sekanttimoduuli} = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$$

missä ISO 527:n mukaan kimmomoduulia määritettäessä:

σ_2 = jännitys mitattuna venymän arvolla $\varepsilon_2 = 0,0025$

σ_1 = jännitys mitattuna venymän arvolla $\varepsilon_1 = 0,0005$

Lasku yksinkertaistettu muotoon: $((F/A-0)/(L_{(2N)}/L_0-0/L_0))$

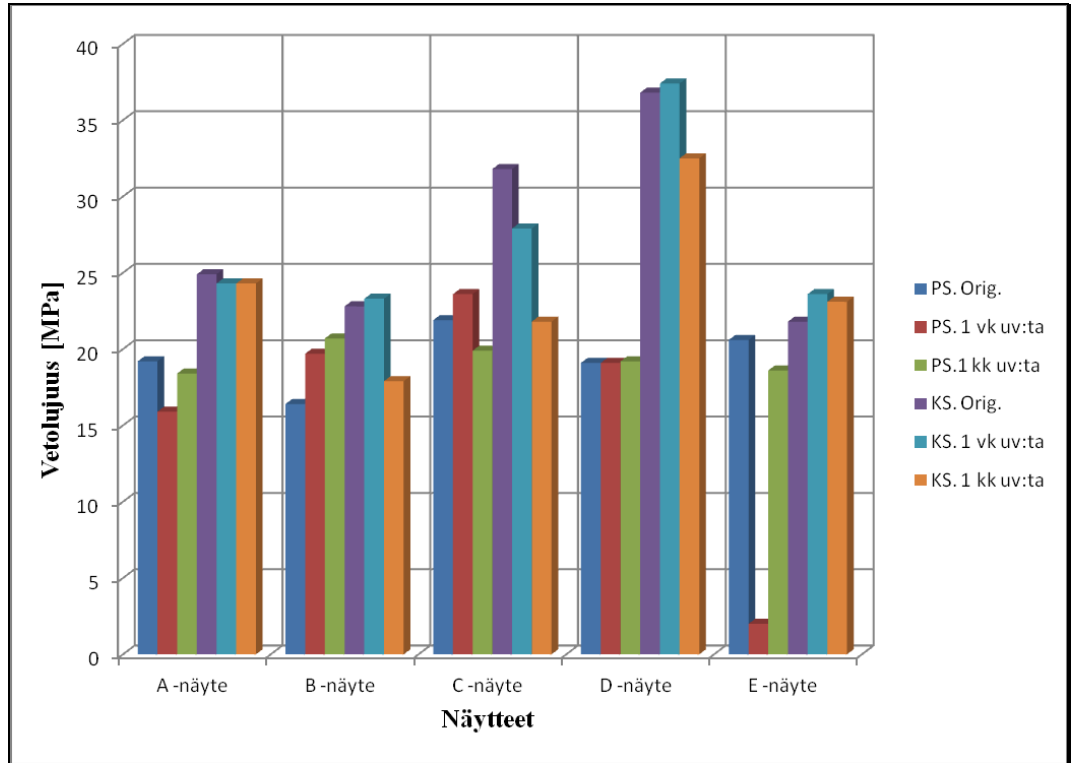
Keskihajonta kaavasta:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$$

Seuraavassa pylväsiagrammit vetolujuuden, venymän ja sekanttimoduulin keskiarvoista. Laskut löytyvät liitteistä alkaen liitteestä 3a.

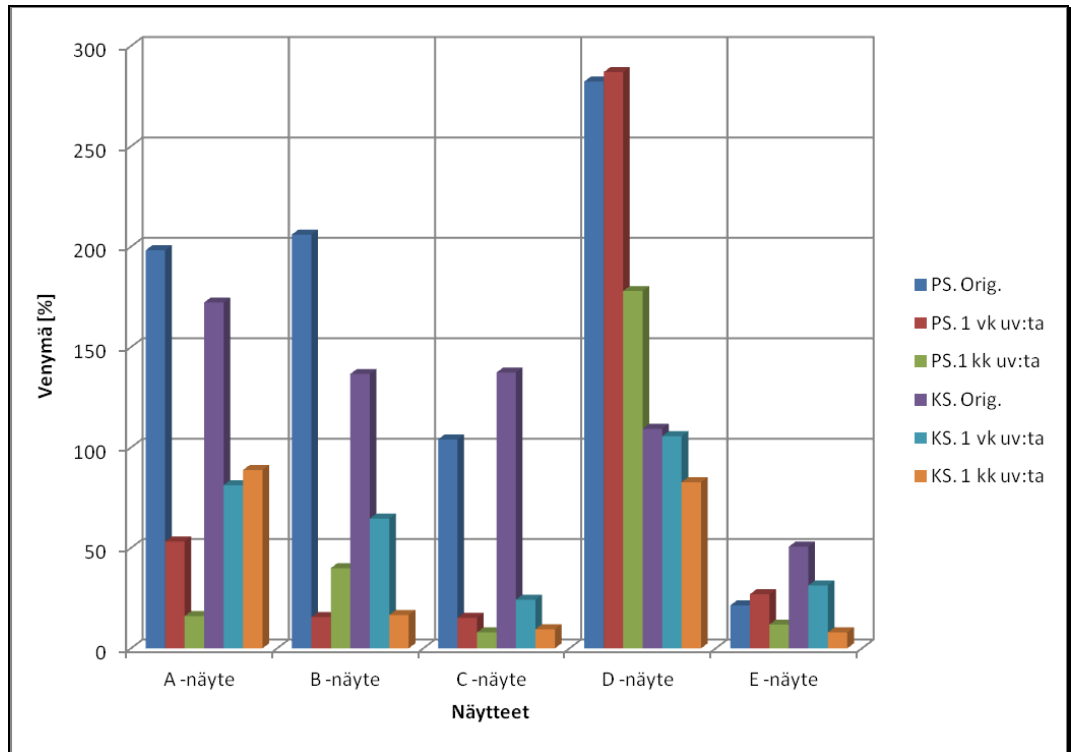
9.1 Kuvaajat

Kuvaajassa 32 ovat vetolujuudet vetolujuuden ja eri näytteiden funktiona. Vierekkäisissä pylväissä ovat näytteiden eri UV-altistus ja leikkaussuunta.



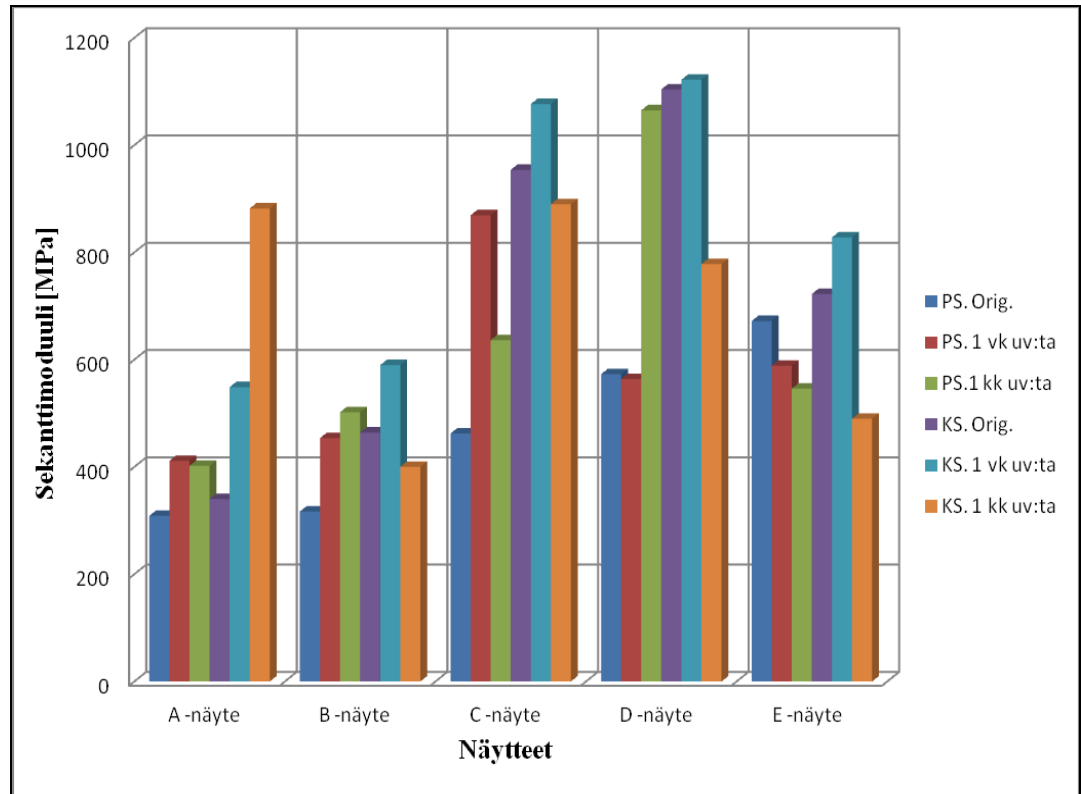
KUVIO 27. Pylväsdiagrammi vetolujuuksien keskiarvoista.

Kuvaajassa 33 ovat venymät venymän ja eri näytteiden funktiona. Vierekkäisissä pylväissä ovat näytteiden eri UV-altistus ja leikkaussuunta.



KUVIO 28. Pylväsdiagrammi venymien keskiarvoista.

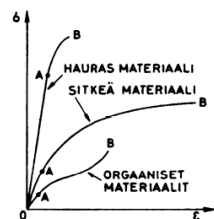
Kuvaajassa 34 ovat sekanttimoduulit sekanttimoduulin ja eri näytteiden funktiona. Vierekkäisissä pylväissä ovat näytteiden eri UV-altistus ja leikkaussuunta.



KUVIO 29. Pylväsdiagrammi sekanttimoduulin keskiarvoista.

9.2 Analyysit

Eri materiaalit käyttäytyvät eri tavoin ja niiden käyttäytymistä vetokokeessa voidaan kuvata materiaalien suuntautuvuudella. Muistettava on, että vetokokeessa kalvot ja vetosauvat saattavat käyttäytyä hyvinkin eri tavoin.



Sitkeät (ductile) materiaalit:

- venyvät voimakkaasti ennen murtumista
- monet teräkset ja metalliseokset

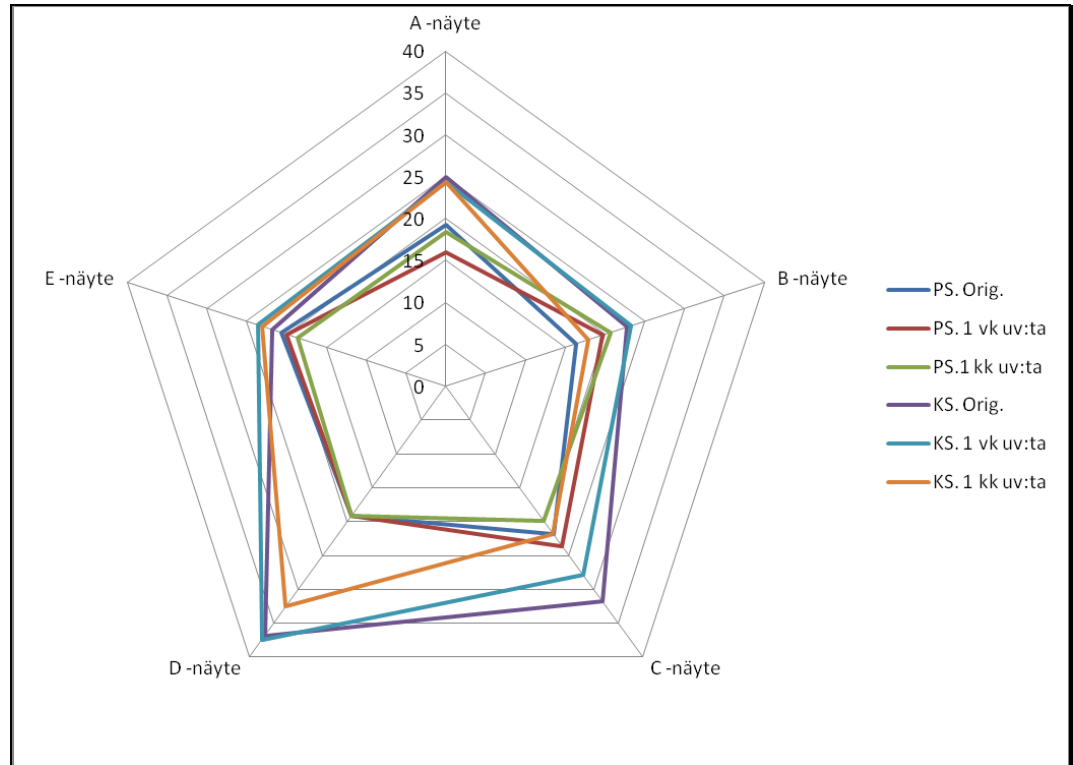
Hauraat (brittle) materiaalit:

- murtuvat jo pienillä venymillä
- valurauta, keraamiset materiaalit, betoni, eräät metalliseokset ja lasi

KUVIO 30. Vetokokeessa tapahtuvien myötöalueiden suuntautuvuus. (Aalto-yliopisto, opetusmateriaalit, Rak-54.1200, 2.)

Vetolujuudet alkuperäisten valottamattomien kalvojen kohdalla olivat toisiinsa verrattuna hyvinkin samantapaisia. Suurempia eroja saatiin vasta, kun valotus alkoi vaikuttaa materiaalien rakenteeseen. Tämä käy hyvin ilmi kuviosta 32.

Vetolujuudet poikkisuuntaan osoittautuivat heikommiksi kuin konesuuntaan.



KUVIO 31. Vetolujuuden arvot esiteltynä erilaisessa kuvaajassa

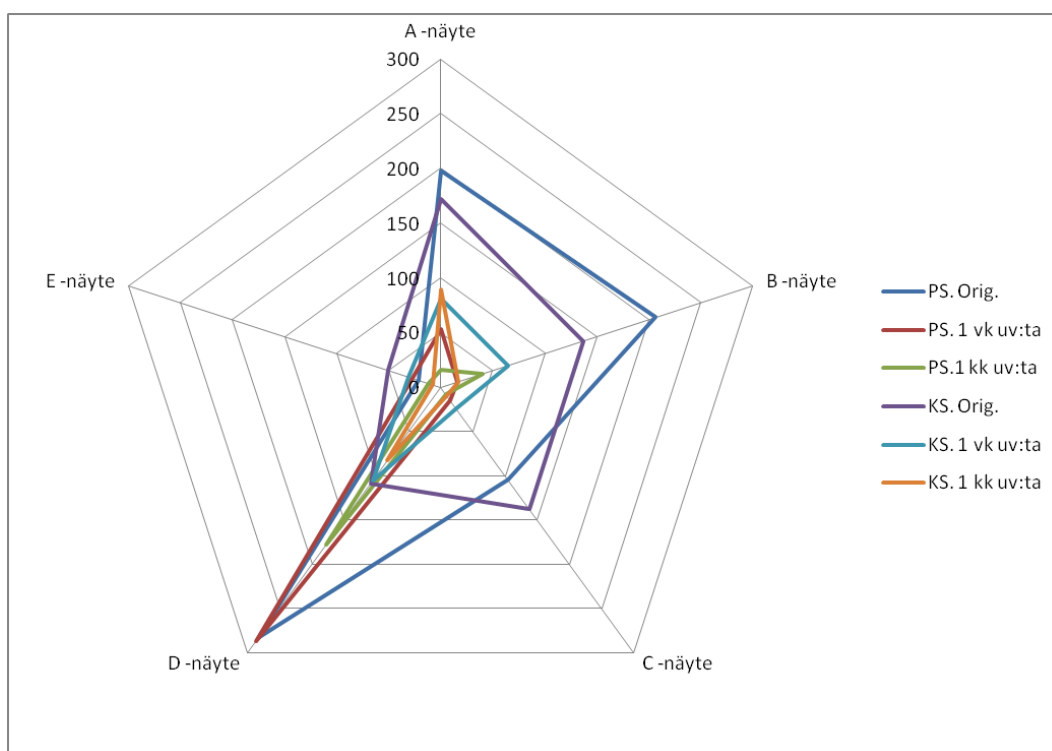
Huomattavaa on konesuunnan huomattavasti paremmat kestävyudet verrattuna poikkisuuntaan. Ultraviolettivalon aiheuttama polymeeriketjujen katkeaminen on vähentänyt venymäarvoja ja näin ollen heikentänyt sitkeyttä. Konesuunta on myös venymän tapauksessa vahvempi leikkaussuunta kestävämmän rasiutusta.

Vetokokeen voidaan arvioida sujuneen hyvin, sillä kalvoille tehdyt vetokokeet mahtuvat toisena kirjallisena lähteenä toimivan valuatlaksen vetolujuudelle annettuun keskimääräisen arvojakauman ylärajalle (alaraja 2,4 MPa ylärajalla 31,7 ja orig. D-näyte n. 36 MPa). (Valuatlas 2012.)

Valmistajan tietokantoja on vaikeampi verrata, sillä heillä testissä käytetty kalvo on nähtävästi ollut huomattavasti paksumpi. Suhteessa kuitenkin luvut ovat hyvinkin samaa luokkaa. Tietokannassa olleet tiedot D-näytteen vetolujuuksista piti-

vät myös paikkansa ja ovat näin verrannolliset tuloksiin. Konesuunta oli osoittautunut myös näissä testeissä kestävämmäksi.

Venymien suhteen alkuperäisten valottamattomien näytteiden venymät olivat täysin eri luokkaa kuin jo esimerkiksi viikon valotuksen alaisena olleet. Poikkisuuntaisten leikkausten venymä 1 viikon valotuksen alaisena olleelle oli laskenut A-näytteen kohdalla alkuperäisestä noin neljäsosaan ja B-näytteen kohdalla jopa noin kymmenesosaan. D-näyte venyi enemmän kuin muut, niin alkuperäisen näytteen osalta kuin valotettujenkin. Biohajoavien kalvojen osalta venymien arvot laskivat radikaalisti UV-valotuksen lisääntyessä. Haurastuminen oli näin huomattavaa suhteessa venymään.



KUVIO 32. Venymän arvot esiteltynä erilaisessa kuvaajassa

Huomaa venymien laatu: Alkuperäiset valottamattomat kalvot venyvät paljon enemmän kuin valotetut. UV-valo siis vaikuttaa rakenteen kimmoisuuteen ja heikentää ratkaisevasti kalvon sitkeyttä. On havaittavaa, että haurastuvissa materiaaleissa jäykkyys ja voima-arvot ovat materiaaleista riippuen nousevia. Toisissa materiaaleissa koko rakenne muuttuu, toisissa vain pintakerrokseen alkaa muodostua

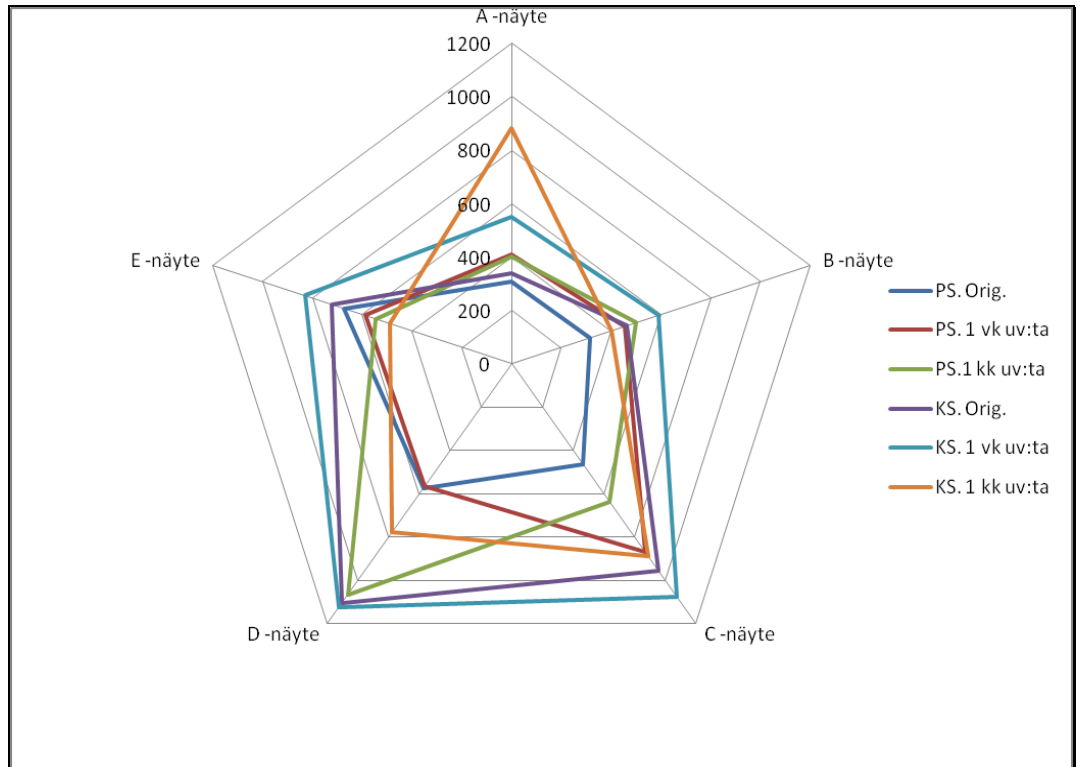
heikentynyttä ainesta, joka silti on jäykempää ja näin ollen vaikuttaa mittaustulokseen suurempana tuloslukuarvona.

Valmistajan omat vertailuarvot venymistä ovat huomattavasti suurempia. Tämä selittyy jälleen huomattavasti paksummalla vetonäytteellä.

LD kalvo käyttäytyy (D-näyte) erilaisilla kuin biohajoavat kalvot. Alkuperäisnäytteiden vetolujuusarvot poikkisuuntaan ovat suurin piirtein samaa tasoa, mutta konesuuntaan D-näyte on huomattavasti vahvempaa. Edes valotukselle altistaminen ei ole vielä kuukauden jälkeen aiheuttanut erityistä romahdusta. D-näytteelle tehtiin testit myös 6 kk:n valotusajalla, mutta näin pitkäkestoinen altistus oli materialille liikaa ja se haurastui niin pahasti ettei testiä pystynyt edes tekemään. Käytännössä kalvo mureni jo käsissä.

Huomattavaa D-näytteen tapauksessa oli, että vaikka vetolujuus oli konesuuntaan kestävämpi, oli poikkileikkauksen venymäarvo paljon suurempi kuin konesuuntaan. Poikkileikkaus on siis vetokokeessa huomattavasti sitkeämpää kuin konesuuntaan, mutta lopullisen vetokuormituskeston kannalta hieman heikompi.

Sekanttimoduulin suhteen heitot ovat suurempia, mutta suhteessa poikkisuuntaan konesuuntaan tehdyt testit ovat paljon suurempia. Tästä voidaan todeta, että jännitys tietyllä venymän arvolla voi vaihdella kalvoissa paljonkin, ja kun valotusta lisättiin, heitot vain kasvoivat. UV-valo siis aiheutti rakenteessa niin paljon muutoksia ja vaihtelevia paikoittaisia heikkenevyyksiä, että kalvon tasaisuus kuormituksen suhteen kärsi merkittävästi. Lisäksi kaavassa on enemmän tekijöitä, jotka aiheuttavat laajempaa keskipoikkeamaa. Tämän tulosten heittelyn huomaa erityisesti konesuunnassa tehdystä 1 kuukauden valotuksella tehdystä testistä.



KUVIO 33. Sekanttimoduulin arvot esiteltynä erilaisessa kuvaajassa

D-näytteestä on huomattava muistaa, että se on ajettu PE-HD- materiaalille tarkoitettulla kalvonpuhalluskoneella, jossa kalvon sisälle puhalletun ilman määrä on vakio. Tällaisen kalvon valmistuksen tällaisella koneella pitäisi olla mahdotonta, mutta jostain syystä se nykyään onnistuu. Syynä saattavat olla pitkäaikaisen käytön jälkeen syntyneet välykset koneen eri osiin, mistä sula massa pääsee kulkemaan. Tämä on aiheuttanut massalle paremman liikkuvuuden mahdollisuudet ja näin ollen virtaamisominaisuuksien kasvaessa puhallus on mahdollistunut.

9.3 Saumojen kestävyys

A- ja B-näytteet olivat yhtenäistä kalvoa, mutta C-, D- ja E-näytteet olivat valmiiksi rullalle viikatussa pussimuodossa. Siksi pusseista löytyi jo valmiit pohja- ja sivusaumat. Seuraavassa on lyhyt yhteenveto saumojen kestävyyksistä vetokokeessa.

TAULUKKO 2. Saumojen kestävyys vetokokeessa

| Näyte | Sauma | Orig. | 1 vk uv:ta | 1 kk uv:ta |
|-------|------------------------|---|-------------------------------------|--|
| C | Pohjasauma | Katkesi aina muualta kuin saumasta. | Katkesi aina muualta kuin saumasta. | Katkesi joka kerta saumasta. Joko suoraan napsahtaen tai hitaasti reveten. |
| | Sivusauma | Katkesi aina muualta kuin saumasta. | Katkesi aina muualta kuin saumasta. | Katkesi aina muualta kuin saumasta. |
| D | Pohjasauma | Yksi viidestä katkesi saumasta. (Epäpuhtauksia saumassa?) | Katkesi aina muualta kuin saumasta. | Katkesi aina muualta kuin saumasta. |
| | Sivusauma | Katkesi aina muualta kuin saumasta. | Katkesi aina muualta kuin saumasta. | Katkesi aina muualta kuin saumasta. |
| E | Pohjasauma | Kaksi viidestä repeytyi saumasta. (Ainakin toisessa oli leikkauksessa vikaa.) | Katkesi aina muualta kuin saumasta. | Katkesi joka kerta saumasta. Napsahtaen kuin tyhjää vain. |
| | Sivusauma (ohut sauma) | Katkesi aina muualta kuin saumasta. | Katkesi aina muualta kuin saumasta. | Kaksi viidestä katkesi saumasta. |
| | Sivusauma | Kahdessa koh- | Yhdessä tapaukses- | Katkesi joka ker- |

| | | | | |
|--|---------------|-----------------------|-------------------------------|--|
| | (Paksu sauma) | taa katkesi saumasta. | sa viidestä katkesi saumasta. | ta saumasta. Joko repeytyen tai suoraa napsahtaen. |
|--|---------------|-----------------------|-------------------------------|--|

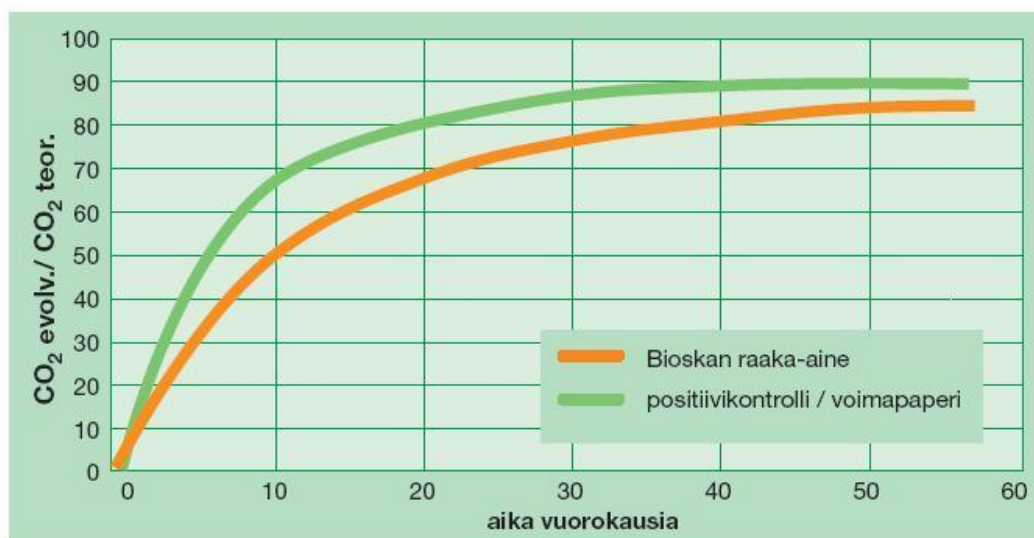
Tärkein asia, mikä saumojen vetokokeista ilmeni, oli se, että alkuperäisissä valotamattomissa kalvoissa saumaa ei voinut pitää millään tavalla kalvon heikoimpana osana. Vaikka joissakin tapauksissa katkeaminen tapahtuikin saumasta, on syytä epäillä myös mahdollista epätasaisuutta leikatussa kalvonäytteessä. Usein näytteessä tapahtui kuroutumista molemmiin puolin saumaa vetovoiman kasvaessa, eli kuormitusta saumaa kohti kyllä tuli. On myös syytä muistaa, että varsinkin E-näytteen tapauksessa sivusaumoja oli kaksi, eli kelausratoja on täytynyt olla neljä ja saumausteriä näin ollen radalla useampia. Jokainen saumausterä on joka tapauksessa uniikki ja vain tähän tarpeeseen valmistettu, joten eroja syntyy väkisinkin. Lisäksi jo kalvon pieni epätasainen ”eläminen” linjastolla vaikuttaa aina saumaukseen (kalvon syöttökulma sen saapuessa terälle). Lisäksi biohajoavat kalvot ovat kemiallisen rakenteensa ansiosta herkkiä säilytysolosuhteille, joten tällaisetkin tekijät ovat saattaneet vaikuttaa sauman rakenteelliseen kestävyYTEEN. Kaikki pienetkin tekijät ja muuttujat vaikuttavat tässäkin tilanteessa kaikkeen.

10 YHTEENVETO

Biohajoavista materiaaleista puhuttaessa tulee yleensä aina puhe niiden biohajoavuudesta kestosta ja tehokkuudesta eli kokonaisuudessaan kompostoitumisen tehokkuudesta. Ihannetavoitehan olisi valmistaa biohajoava materiaali, joka sen lisäksi että hajoaa toimivissa kompostiolosuhteissa nopeasti, kestäisi myös käytössä vaadittavaa kuormitusta.

10.1 Biohajoavuudesta ja kompostoitavuudesta

Biohajoavuutta istessään olisi ollut mielenkiintoista tutkia, mutta tälle testille rajoituksia aiheuttavat monet asiat. Kompostoitumista tai hajoamista on testiolosuhteissa erittäin vaikea tastata, sillä vaadittavien olosuhteiden simuloiminen, toteuttaminen ja ylläpito olisivat hyvin vaikeita toteuttaa. Lisäksi testiä on yhtä vaikea standardisoida ja tulokset olisivat täysin tulkinnanvaraisia. Keski- ja Itä-Euroopassa tällaisia testejä on tehty, mutta jo pelkästään lopputulosten analysointi on ollut täysin silmämääräistä. Tämän lisäksi jokaista kompostia voidaan pitää melko yksilöllisenä mukaan lukien jo pelkästään kompostin sijoitus aurinkoiseen paikkaan ja jäätyminen mahdollisuus talvisin muuttavat tilannetta. Kaatopaikalle biojätepussit eivät kuulu, siellä ne eivät kompostoidu olosuhteiden takia, kuten on uutisoitu. (Yle Uutiset 2009.)



KUVIO 34. Plastiroll oy:n teettämä tutkimus näytteiden kumulatiivisesta biohajoamisesta kontrolloidussa kompostitestissä ajan funktiona (Plastiroll 2012.)

Kompostointituotteisiin perehtynyt Biolan- yritys mainitsee sivuillaan myös kompostoinnissa tarvittavien ainesosien tärkeydestä.

--- Kompostissa on harvoin puutetta hiilestä. Sen sijaan typpeä on usein liian vähän erityisesti puutarhakompostissa. Typen puute hidastaa pieneliöiden lisääntymistä. Tällöin komposti ei lämpene, sen lahoaminen hidastuu ja lopputuote on niukkara-vinteista eli "laihaa" maanparannusainetta.

(Biolan 2012.)

Tämä typen puute toimii hyvänä esimerkkinä siitä, kuinka paljon yhden ainesosan puute voi hidastaa hajoamisprosessia. Tämän lisäksi lopputuote ei ole parasta mahdollista raaka-ainetta uusiokäyttöön. Tällaisten tekijöiden vähentäminen parantaa huomattavasti biohajoamisprosessia ja mahdollisuutta kestävän kehityksen jatkuvuuden parantamiseen. Kuten jo useaan otteeseen tekstissä on mainittu, kestävän kehityksen periaatteen vaaliminen on tänä päivänä sekä tulevaisuudessa entisestään ensiarvoisen tärkeää. Globaali luonnonvarojen liikakulutus on noussut nykyaikana sellaisiin mittasuhteisiin, ettei kierrätyksen ja biohajoavuuden kehittämisen mahdollisuuksia voida yksinkertaisesti sivuuttaa.

10.2 Testien tuloksista

Biomateriaaleilta odotetaan käytössä hyvää kestävyyttä, mutta olosuhteiden muuttuessa hajoamisen pitäisi olla nopeaa ja hallittua. Siksi tulosten pohjalta olikin myönteistä huomata, että varsinkin repäisyjuutta ja vetolujuutta mitattaessa biomateriaalit kestivät enemmän kuin vertailukohtana käytetty polyeteeni, mutta ultravioletivalotusta lisättäessä materiaalit heikkenivät selvästi ja nopeasti. Tämä tukee huomattavasti perusedellytyksiä.

Mielenkiintoinen tulos syntyi myös vetolujuustestin ja repäisyjuuden ristikkäisyydestä: Vetolujuuksien suhteen poikkisuuntaan tehdyt testit osoittautuivat heikommiksi kuin konesuuntaan tehdyt. Repäisyjuuustestissä poikkisuuntaan tehdyt testit taas osoittautuivat vahvemmiksi kuin konesuuntaan tehdyt. Tästä voidaan tehdä johtopäätös, että ekstruuderista tullessaan sulassa massassa on tapahtunut polymeeriketjujen orientoitumista nimenomaan konesuunnassa ja näin konesuunnassa oleva kalvo on näin vetosuunnassa lujempaa ja poikkisuunnassa sitkeämpää.

Kalvon suunnalla linjastossa on siis suurestikin merkitystä mietittäessä rasitusten suuntaa ja tyyppiä.

FTIR (ATR) -testin tulokset olivat johdonmukaisia sen mukaan, miten materiaalin rakenne heikkeni UV-altistusta lisättäessä. Jokainen käyrä on laskeva alkuperäiseen verrattuna. Arjen Boersman ja hänen kollegoidensa tekemän tieteellisen tutkimuksen mukaan eteenijohdannaisten kolmannen monomeerin määrällä ja laadulla näyttäisi olevan vaikutusta näytteen UV-stabilisuuteen. Tässä testissä siis UV-stabilisuus kasvoi kolmannen monomeerin määrän kasvaessa. Testissä käytettiin kolmantena monomeerinä 5-etyylidieeni-2-norborneeniä, ja tällöin UV-stabilisuus oli huomattavasti korkeampi kuin käytettäessä esimerkiksi disyklopentadieeniä. (Boersma ym. 2004.)

10.3 Parannusehdotuksia

Helsingin yliopistossa tehdyssä väitöstyössä oli tutkittu eri yhdisteiden vaikutusta perunatärkkelyskalvojen fysikaalis-kemiallisiin ominaisuuksiin. Tulokset oli suunnattu elintarvike- ja lääkesovelluksia myötäileviksi. Tämän tutkimuksen pohjalta oli todettu mm. seuraava:

Työssä tarkasteltiin eri perunatärkkelyksien ja polyolien (glyserolin, erytritolin, ksylitolin ja sorbitolin) soveltuvuutta biomateriaalikalvojen valmistamiseen. Pehmitin lisää kalvon käsiteltävyyttä ja sen taipuisuutta – jos pehmitintä ei käytetä, kalvo on kova ja hauras. Kuitenkin pehmittimen lisääminen heikentää kalvon muita ominaisuuksia.

(Talja 2007.)

Tässä on jälleen nähtävissä seikka, että toisten ominaisuuksien vahvistuessa osa heikkenee. Tässä tutkimuksessa oli myös määritetty eri perunatärkkelyksien amyloosipitoisuuksia ja liisteröitymisominaisuuksia. Huomattavaa on, että tutkimuksessa käytetyillä amyloosilla on tärkeä vaikutus kalvon muodostumisessa, sillä se muodostaa kalvon verkkomaisen tukirakenteen. Jos tällaisia sovelluksia käytetään arvokkaisiin hygienia-, lääke- ja elintarvikesovelluksiin, voitaisiin niistä ottaa mallia muun pakkausteollisuuden tarpeisiin. Lisäksi varsinkin maatalouskäyttöön tuotettavissa kalvoissa on tärkeä vaikuttaa veden sorptioon ja vesihöyrynlä-

päisevyyteen. Siksi esimerkiksi polyolin vaikutus tässä tutkimuksessa on huomattavaa.

Kun pehmittimenä käytettiin pelkästään ksylitolia tai sorbitolia yksinään, pehmittimen havaittiin kiteytyvän kalvossa, minkä seurauksena polyolin pehmittävä vaikutus pieneni. Pehmittimen kiteytyminen voitiin ehkäistä käyttämällä kalvossa kahden polyolin seosta. Kalvoissa käytetyllä pehmittimillä ja pehmitinpitoisuuksilla oli vaikutusta veden sorptioon ja vesihöyrynläpäisevyyteen. Pehmitinpitoisuuden ja ilman suhteellisen kosteuden kasvaessa kalvon veden sorptio ja vesihöyrynläpäisevyys kasvoivat.

(Talja 2007.)

Materiaalin koostumusta itsessään ajateltaessa voisi lisäaineeksi lisätä esimerkiksi jonkinlainen vahvaa kuitulujiketta sisältävä materiaali, kuten jokin puuhakepohjainen lisäaine. Tällainen materiaali hajoaisi ja kompostoituisi, mutta myös rakenteellisesti vahvistaisi. Halpa hintakin voitaisiin lukea positiivisiin puoliin.

Biohajoavia materiaaleja voitaisiin myös yhdistellä, vaikkapa yleisimpien polymerien kuten juuri polyeteenin kanssa. Hajoavuus varmasti hidastuisi (kuinka paljon, sitä on vaikea päätellä) mutta mekaaniset ominaisuudet paranisivat huomattavasti.

Biohajoava materiaali menettää ikääntymisen takia mekaanisia ominaisuuksiaan ja heikkenee. Tästä asiaa on tutkittu paljon. Mater-Bi:n ominaisuuksista on tutkinut mm. D. Briassoulis, joka muistuttaa materiaalien ikääntymisen, varastoinnin ja käyttötavan tärkeydestä. Hänkin oli tutkinut raaka-aineeltaan samaa mustaa maatalouskalvoa. (Briassoulis 2005.)

Käyttöältään biomateriaalit eivät nouse todennäköisesti koskaan kerta- ja kesto-muovien tasolle, mutta niiden käyttötavan kuuluisikin ratkaista. Vertailu valta-muoveihin on tästä syystä hankalaa. Lisäaineilla saadaan ominaisuuksia muunneltua, mutta ei biohajoavia tuotteita olekaan tehty kestävämmän vaan nimenomaan päinvastoin.

10.4 Tulevaisuuden näkymiä, sovelluksia ja ongelmia

Biomateriaalien näkymät ovat käytön laajenemisen kautta erittäin hyvät, sillä kierrätys näyttelee tulevaisuudessa entistä parempaa ja suurempaa osaa. Skeptisyyttä siitä, ratkaistaanko biohajoavuudella ja kierrätyksellä jäteongelmia itsessään, kannattaa esittää, mutta jostain on pakko aloittaa ja kestävä kehityksen kannalta tämä on ensiarvoisen tärkeää.

Maatalouskäytössä biomateriaaleja, ja varsinkin kalvoja kuten testien näytteet A ja B, käytetään parantamaan satoa tiettyjä tekijöitä mukaillen. Tämä onkin erityisen tärkeää, sillä biohajoavien kalvojen raaka-aineet ovat maasta peräisin. Tällaista hyvin uusiutuvaa raaka-ainetta, joka ei kuormittaisi liikaa maaperää mm. eroosion muodossa, on etsitty jo pitkään. Jonkin tällaisen materiaalin löytyminen ratkaisisi varmasti tulevaisuudessa entistä pahemmaksi käyviä ongelmia mm. liikkansoituksesta syntyneiden ruokaongelmien suhteen.

Biomateriaalien uusimpia ja kehittyneimpiä sovelluksia ovat olleet muun muassa lääketieteelliset sovellukset ja erityisesti käyttö kirurgiassa titaanin korvikkeena. Tätä päättötyötä tehtäessä löytyi useita käynnissä olevia tutkimuksia tämän aiheen tiimoilta. Lisäksi biotekniikassa kehitetään jatkuvasti uusia ratkaisuja esimerkiksi kudosis- ja kantasoluteknologiaan. Biomateriaalien suhteen tulevaisuuden kehitystyössä rajana on pitkälti vain mielikuvitus. Muistetaan, että liki rajattomat sovellusmahdollisuudet ovat alunperinkin nostaneet muovit niiden korkeaan käyttöasteeseen.

Eräs ongelmista biomateriaalien suhteen tuli viime vuoden puolella ilmi, kun ST1:n bioetanolin valmistukseen tarkoitettussa laitoksessa oli jätteiden pienentämiseen tarkoitettun silppurin akseliin alkanut kertyä biohajoavista jätepusseista sitkeää paakkua. Lisäksi ne olivat tukkineen kuljettimia ja putkia. Nämä johtuvat siitä syystä, etteivät pussit olleet ehtineet alkaa hajota kuten niiden oli tarkoitettu, vaan ne olivat joutuneet silppuriin kuten normaalit muovipussit. Materiaali on venyvää ja täysin normaaliin muovipussiin verrattavissa, kuten vetotestienkin pohjalta näkyy. Jos pussien käyttötarkoitus olisi tällainen, missä ne eivät toisin sanoen pääse oikeuksiinsa eli kompostoitumaan rauhassa, vaan ominaisuuksiltaan niiden leikkautuvuutta pitäisi parantaa, voitaisiin lisäaineeksi lisätä esimerkiksi

kalsiumkarbonaattia, joka parantaa juuri leikkautuvuusominaisuuksia. Vastaavasti repäisominaisuudet tästä tosin kärsisivät. Lisäksi kokemuksia siitä, auttaako tämä biopoltttoaineen jalostuksen jatkotoimenpiteissä, pussin osalta ei ole. Tämä tilanne bioetanolin jalostamolla johti biojätepussien kieltoon mm. Keravalla ja lähialueilla. (Kuningaskuluttaja 2011.)

Kalvojen hajoavuutta voitaisiin myös koettaa nopeuttaa tietyillä lisäaineilla, mutta mitä ne tekisivät kesto-ominaisuuksille, jäisi arvailujen varaan. Lisäksi ulkopuoliset seikat, kuten kosteus ja korkeampi lämpötila, alkaisivat nopeammin haurastuttaa kalvoa. Myös kompostoitumiseen tarvittavaa bakteerikantaan voisi yrittää vaikuttaa.

Kuten jo aiemmin mainitsin, lisäaineilla saadaan tarvittavia ominaisuuksia korostettua ja paranneltua, mutta ei biohajoavaa materiaalia alun perin olekaan suunniteltu kestämään suurta kulutusta vaan nimenomaan hajoamaan. Huippukestävä ja huippunopeasti hajoava biomateriaali voi kysyä jo mielikuvituksen rajoiltakin venymistä. Tai ehkä vain muutaman vuoden suunnittelutyön, kuka tietää.

LÄHTEET

PAINETUT LÄHTEET

Jaarinen, S. & Niiranen J. 2005. Laboraation analyysitekniikka. Helsinki: Edita Oy.

Järvelä, P. Syrjälä, K. & Vastela, M. 2000. Ruiskuvalu. Tampere: Plastdata Oy.

Järvelä, P. 2006. Muovitekniikan peruskurssi - luentomoniste. Lahti: Lahden ammattikorkeakoulu.

Järvinen, P. 2000. Suomalaisen muovin käsikirja. Porvoo: Muovifakta Oy.

Kurri, V. Malén, T. Sandell, R. & Virtanen, M. 2008, Muovitekniikan perusteet. Helsinki: Edita Prima Oy.

Maier, C. & Calafut, T. 1998. Polypropylene: The definitive user's guide and databook. Plastic design library. Norwich, United States of America.

Muovi & Kumi. 2011. Muoviteollisuus ry:n vuosikirja 2011. Helsinki 2011.

SFS-käsikirja. 2001. Muovit. Sanasto. Suomen standardisoimisliitto ry. Helsinki: Kemiateollisuus ry.

Seppälä, J. 2003. Polymeeritekniikan perusteet. Helsinki: Valopaino Oy.

ELEKTRONISET LÄHTEET

Aalto-yliopisto. 2012. Opetusmateriaalit. Polymeerilabra, mekaaniset ominaisuudet. [viitattu 23.8.2012]. Saatavissa: https://noppa.aalto.fi/.../Puu-0_1200_polymeerilabra__mekaaniset_...

Aalto-yliopisto. 2012. Opetusmateriaalit. Rak-54.1200 Rakenteiden lujuusoppi kalvoja, osa II [viitattu 23.8.2012]. Saatavissa: https://noppa.aalto.fi/noppa/kurssi/rak.../Rak-54_1200_kii_4_2.pdf.

- Biolan 2012. Kompostin perustarpeet. [viitattu 26.8.2012]. Saatavissa: http://www.biolan.fi/suomi/default4.asp?active_page_id=524.
- Boersma, A. Noordermeer, J. Snijders, E. A. & van Baarle, B. 2004. Effect of third monomer type and content on UV-stability of EPDM. [viitattu 20.8.2012]. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004004008>.
- Briassoulis, D. Agricultural University of Athens, Department of Agricultural Engineering. 2006. [viitattu 26.8.2012]. Saatavissa: www.sciencedirect.com/.../S0141391005004210.
- Talja, R. Helsingin yliopisto 2007. Lehdistötiedotteet. Biokalvojen kehittäminen mahdollistaa kiinnostavia elintarvike- ja lääkesovelluksia [viitattu 26.8.2012]. Saatavissa: <http://savotta.helsinki.fi/halvi/tiedotus/lehti.nsf/e1e392ad852e72f5c225680000404fa8/664eb10daa33355dc22573a3003cf7d3?OpenDocument>.
- Henton, D. E. Gruber, P. Lunt, J. & Randall, J. 2005. Polylactic acid technology. [viitattu 6.6.2012]. Saatavissa: http://www.jimluntllc.com/pdfs/polylactic_acid_technology.pdf.
- Ilmatieteenlaitos. 2012. Ultraviolettisäteily. [viitattu 23.4.2012] Saatavissa: <http://ilmatieteenlaitos.fi/ultraviolettisateily>.
- Kauppalehti.fi [viitattu 12.3.2010] Saatavissa: <http://www.kauppalehti.fi/5/i/talous/uutiset/avoinarkisto/index.jsp?xid=1116011&date=2004/08/17>.
- Kuningaskuluttaja. 2011. Biohajoavat pussit aiheuttavat ongelmia jätelaitoksilla [viitattu 26.8.2012]. Saatavissa: <http://kuningaskuluttaja.yle.fi/node/2970>.
- Lappeenranta teknillinen yliopisto. 2012. Tutkimukset. [viitattu 25.5.2012]. Saatavissa:

<http://www.lut.fi/fi/technology/lutchemistry/research/groups/membrane/Documents/IR.pdf>.

Linnamaa, A. 2007. Standardin mukaisen pistolujuustestausmenetelmän soveltuvuuden selvitys elintarvikepakkauskalvoille. Tampere, Tampereen ammattikorkeakoulu. Kemiantekniikka [viitattu 12.3.2012]. AMK-päätötyö. Saatavissa: <https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/8606/TMP.objres.978.pdf?sequence=4>.

Muoviteollisuus ry. 2012a. [viitattu 12.3.2012]. Saatavissa: <http://www.luemuovia.net/fin/muovit/>.

Muoviteollisuus ry. Kati Halosen juhlapuheenvuoro Muoviteollisuus ry:n 50-vuotisjuhlassa. [viitattu 12.3.2012] Saatavissa: www.luemuovia.net.

Niemi, O. 2010. Muovikalvon valmistusmenetelmät. Tampere, Tampereen ammattikorkeakoulu. Kemian tekniikka ja prosessitekniikka [viitattu 12.3.2012]. AMK-päätötyö. Saatavissa: https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/14399/Oskari_Niemi.pdf?sequence=1.

Opetushallitus. 2012. Laboratorioanalyysit [viitattu 21.4.2012]. Saatavissa: http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-4_infrapunaspektrometria.html.

Plastic technology laboratories. 2012. Propagation Tear Resistance of Plastic Film and Thin Sheeting by Pendulum Method (Elmendorf Tear). [viitattu 23.4.2012]. Saatavissa: <http://www.ptli.com/testlopedia/tests/ElmendorfD1922.asp>.

Plastiroll. 2012. Biohajoavuus testattu, VTT tutkimusraportti No BEL514/99. [viitattu 26.8.2012]. Saatavissa: <http://www.plastiroll.fi/index.php?main=395>

Tampereen Teknillinen Yliopisto. 2012. Tutkimuslaitteet, terminen analyysi [viitattu 21.4.2012]. Saatavissa:

<http://www.tut.fi/fi/yksikot/laitokset/materiaalioppi/tutkimus/tutkimuslaitteet/terminen-analyysi-ja-palonkeston-tutkimus/dsc/index.htm>.

Valuatlas. Kolev, M. Technical University of Gabrovo. Käännös: Nykänen, S. Tampereen teknillinen yliopisto. [viitattu 26.8.2012]. Saatavissa: http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PE_FI.pdf.

Wikipedia 2012a. Alumiinihydroksidi [viitattu 2.4.2012]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Alumiinihydroksidi>.

Wikipedia 2012b. Biohajoava materiaali [viitattu 19.2.2012]. Saatavissa: http://fi.wikipedia.org/wiki/Biohajoava_materiaali.

Wikipedia 2012c. Lujitemuovi [viitattu 2.4.2012]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Lujitemuovi>.

Wikipedia 2012d. Ultraviolettisäteily. [viitattu 23.4.2012]. Saatavissa: <http://fi.wikipedia.org/wiki/Ultraviolettis%C3%A4teily>.

Yle Uutiset. 2009. Biojätepussi ei hajoa kaatopaikalla. [viitattu 26.8.2012]. Saatavissa: http://yle.fi/uutiset/biojatepussi_ei_hajoa_kaatopaikalla/1112853

LIITTEET

LIITE 1 Kalvojen repäisylujuus

LIITE 2 DSC-käyrät

LIITE 3 Vetokoe

LIITE 4 FTIR (ATR)

KALVOJEN REPÄISYLUJUUS

Näyte A (10 µm)

| NÄYTTEEN TILA | TULOKSET (J) | KESKIARVO (J) | KESKI- POIKKEAMA |
|--------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|
| PS ORIG. | 3,0/3,3/3,1/3,7/3,8 | 3,4 | 0,3 |
| KS ORIG. | 2,6/2,2/2,0/2,1/2,0 | 2,2 | 0,2 |
| PS 1 VK UV:TÄ | 2,8/3,5/2,5/1,9/2,2 | 2,6 | 0,5 |
| KS 1 VK UV:TÄ | 2,6/2,0/1,9/1,5/1,9 | 2,0 | 0,3 |
| PS 1 KK:UVTA | 1,2/0,8/0,9/0,8/1,2 | 0,98 | 0,18 |
| KS 1 KK UV:TÄ | 0,3/0,3/0,3/0,4/0,3 | 0,32 | 0,03 |

Näyte B (10 µm)

| NÄYTTEEN TILA | TULOKSET | KESKIARVO (J) | KESKI- POIKKEAMA |
|--------------------------|--|---|-----------------------------|
| PS ORIG. | 5,6/5,7/5,0/5,1/5,5 (Kalvoista vain 4. repeytyi loppuun asti, muut kestivät!) | 5,4 | 0,3 |
| KS ORIG. | 2,7/3,0/3,1/2,5/3,1 | 2,9 | 0,2 |
| PS 1 VK UV:TÄ | 5,6/2,6/0,7/1,9/0,9 (Kalvoissa jostain syystä huimia eroja; 1. ei revennyt edes loppuun asti ja 3. ja 5. erittäin heikkoja!) | 2,3 (Jos otetaan kaikista pahimmat hajaratvot pois, eli 1. ja 3 saadaan keskiar- | 1,2 (0,4) |

| | voksi 1,8) | | |
|------------------|---------------------|------|------|
| KS 1 VK UV:TÄ | 0,3/0,3/0,4/0,3/0,4 | 0,34 | 0,05 |
| PS 1 KK:UVTA | 1,3/1,9/1,6/1,9/1,2 | 1,6 | 0,3 |
| KS 1 KK UV:TÄ | 0,3/0,1/0,1/0,2/0,3 | 0,20 | 0,08 |

Näyte C (10 µm)

| NÄYTTEEN TILA | TULOKSET | KESKIARVO | KESKI- POIKKEAMA |
|--------------------------|---------------------|------------------|-----------------------------|
| PS ORIG. | 5,5/5,7/4,4/5,6/5,2 | 5,3 | 0,4 |
| KS ORIG. | 2,9/2,8/3,1/2,5/2,8 | 2,8 | 0,1 |
| PS 1 VK UV:TÄ | 4,8/4,5/5,0/5,0/4,4 | 4,7 | 0,2 |
| KS 1 VK UV:TÄ | 2,2/1,9/2,5/1,7/2,6 | 2,2 | 0,3 |
| PS 1 KK:UVTA | 0,3/0,3/0,2/0,3/0,3 | 0,28 | 0,03 |
| KS 1 KK UV:TÄ | 0,2/0,1/0,2/0,1/0,1 | 0,14 | 0,05 |

Näyte D (10 µm)

| NÄYTTEEN TILA | TULOKSET | KESKIJARVO | KESKI- POIKKEAMA |
|--------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------|
| PS ORIG. | 1,8/1,7/1,9/1,8/1,7 | 1,8 | 0,1 |
| KS ORIG. | 0,7/0,6/0,5/0,3/0,4 | 0,5 | 0,1 |
| PS 1 VK UV:TÄ | 2,0/1,6/1,7/1,8/1,7 | 1,8 | 0,1 |
| KS 1 VK UV:TÄ | 0,8/0,8/0,5/0,7/0,9 | 0,7 | 0,1 |
| PS 1 KK:UVTA | 1,7/1,8/1,9/1,7/1,8 | 1,8 | 0,1 |
| KS 1 KK UV:TÄ | 0,6/0,4/0,3/0,5/0,5 | 0,5 | 0,1 |
| PS 6 KK UV:TÄ | 0,6/0,5/0,7/0,5/0,5 | 0,6 | 0,1 |
| KS 6 KK UV:TÄ | 0,5/0,4/0,3/0,6/0,3 | 0,4 | 0,1 |

Näyte E (10 µm)

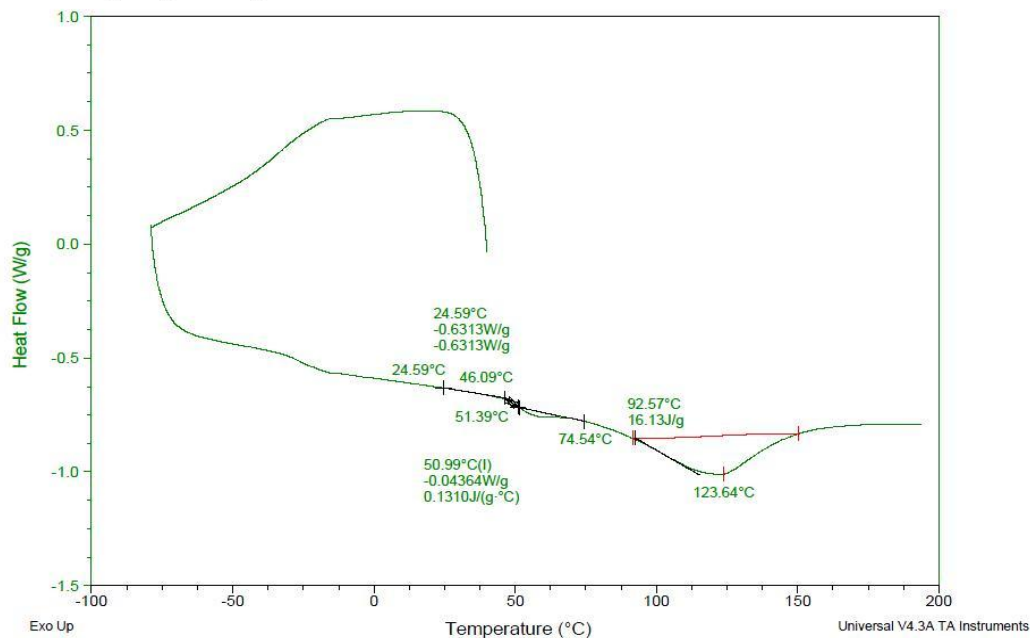
| NÄYTTEEN TILA | TULOKSET | KESKIJARVO | KESKI- POIKKEAMA |
|--------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------|
| PS ORIG. | 4,1/4,0/4,1/4,2/4,6 | 4,2 | 0,2 |
| KS ORIG. | 2,3/2,6/2,6/2,6/3,1 | 2,6 | 0,2 |
| PS 1 VK UV:TÄ | 4,1/3,8/3,2/3,5/3,3 | 3,6 | 0,3 |
| KS 1 VK UV:TÄ | 1,3/2,1/2,1/2,1/2,8 | 2,1 | 0,2 |
| PS 1 KK:UVTA | 0,3/0,3/0,3/0,3/0,2 | 0,28 | 0,03 |
| KS 1 KK UV:TÄ | 0,2/0,1/0,2/0,1/0,1 | 0,14 | 0,05 |

DSC-KÄYRÄT A-NÄYTE

Sample: A_ORIG_SULJETTU_KIPPO
 Size: 13.1000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: A_ORIG_SULJETTU_KIPPO

DSC

File: C:\...MAJAMAAVA_ORIG_SULJETTU_KIPPO.00
 Operator: rh
 Run Date: 10-Feb-2012 12:25
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296

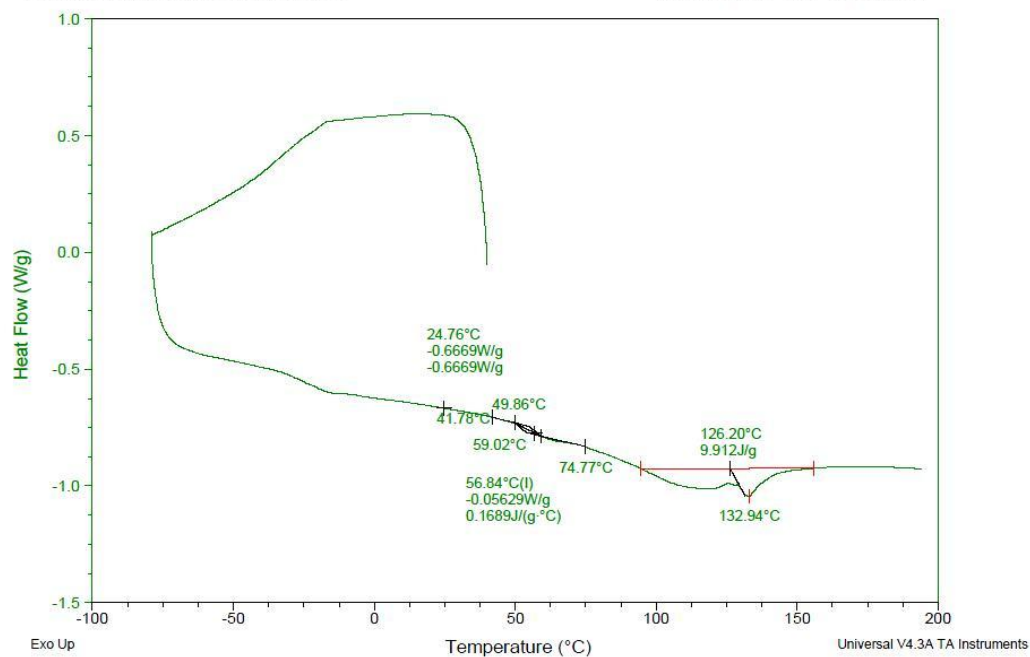


A -näyte (orig.)

Sample: A_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO
 Size: 7.5000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: A_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO

DSC

File: C:\...A_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO.001
 Operator: rh
 Run Date: 13-Feb-2012 11:33
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296



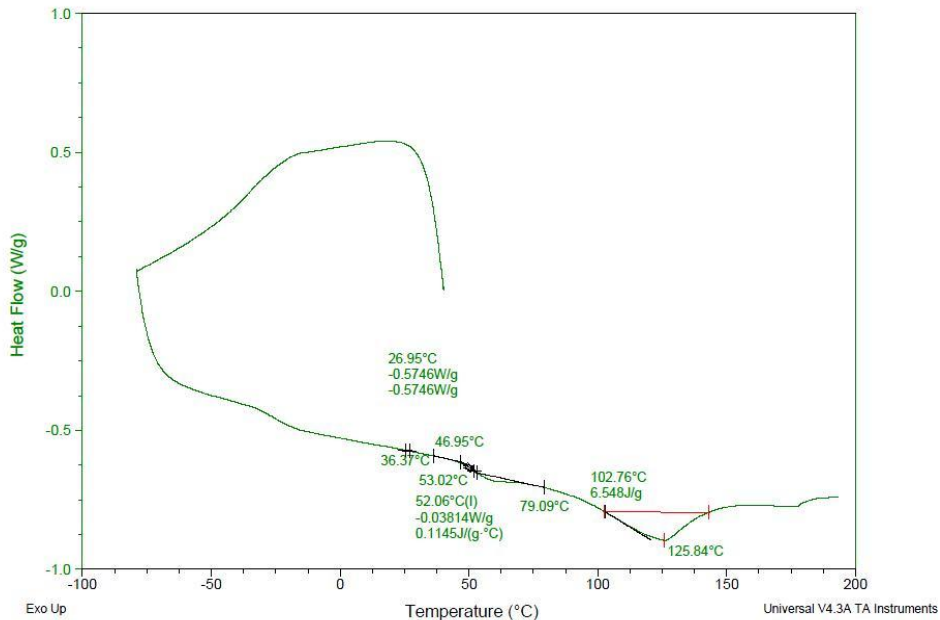
A -näyte (1 kk UV:tä)

DSC-KÄYRÄT B-NÄYTE

Sample: B_ORIG_SULJETTU_KIPPO
 Size: 22.8000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: B_ORIG_SULJETTU_KIPPO

DSC

File: C:\...MAJAMAIB_ORIG_SULJETTU_KIPPO.01
 Operator: rh
 Run Date: 10-Feb-2012 12:52
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296

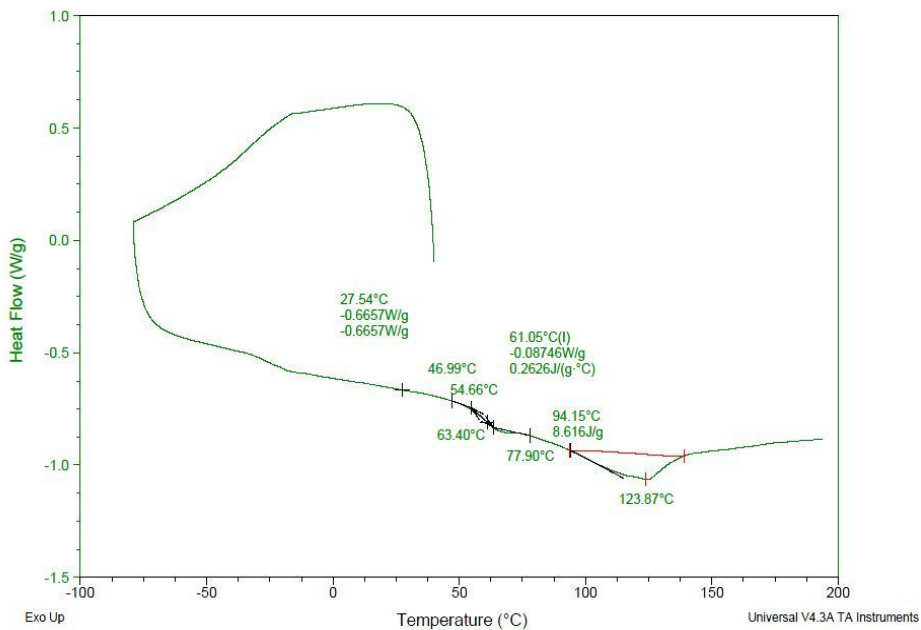


B -näyte (orig.)

Sample: B_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO
 Size: 11.0000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: B_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO

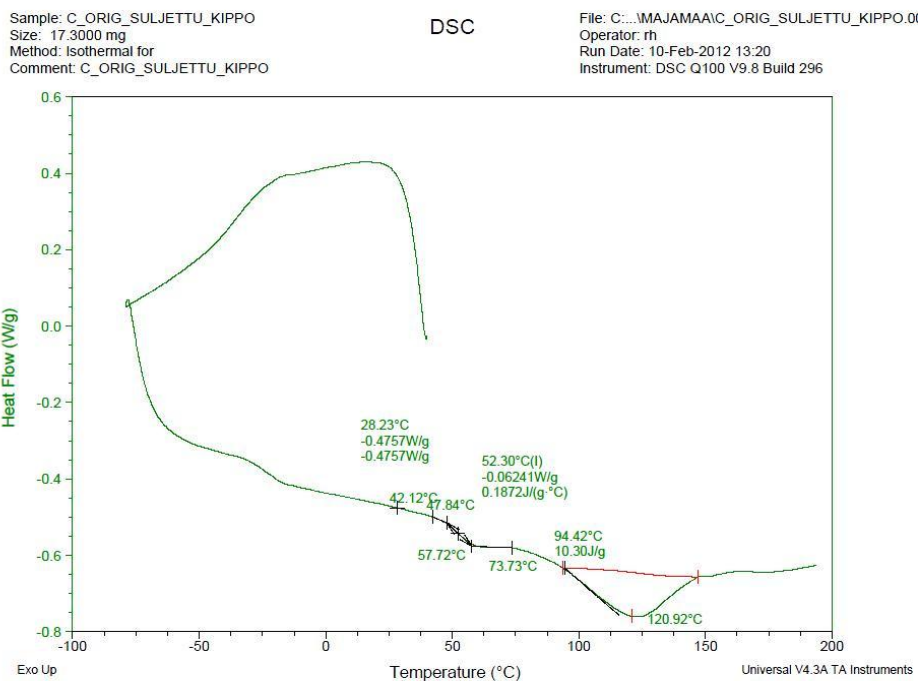
DSC

File: C:\...B_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO.001
 Operator: rh
 Run Date: 13-Feb-2012 12:14
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296

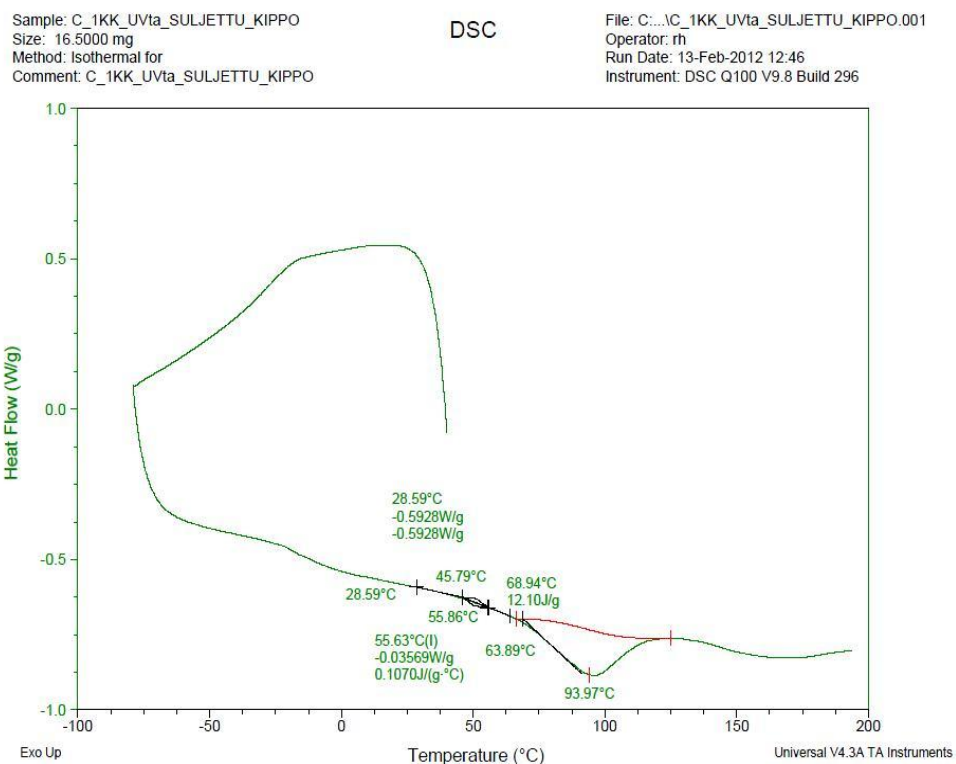


B -näyte (1 kk UV:tä)

DSC-KÄYRÄT C-NÄYTE



C -näyte (orig.)



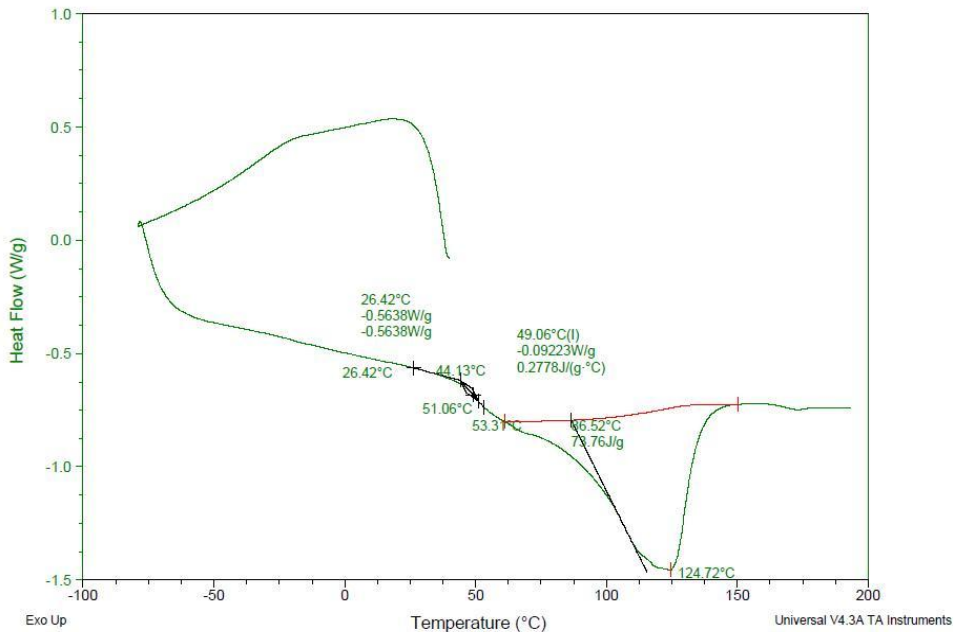
C -näyte (1 kk UV:tä)

DSC-KÄYRÄT D-NÄYTE

Sample: D_ORIG_SULJETTU_KIPPO
 Size: 19.1000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: D_ORIG_SULJETTU_KIPPO

DSC

File: C:\...MAJAMAAD_ORIG_SULJETTU_KIPPO.0
 Operator: rh
 Run Date: 10-Feb-2012 13:48
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296

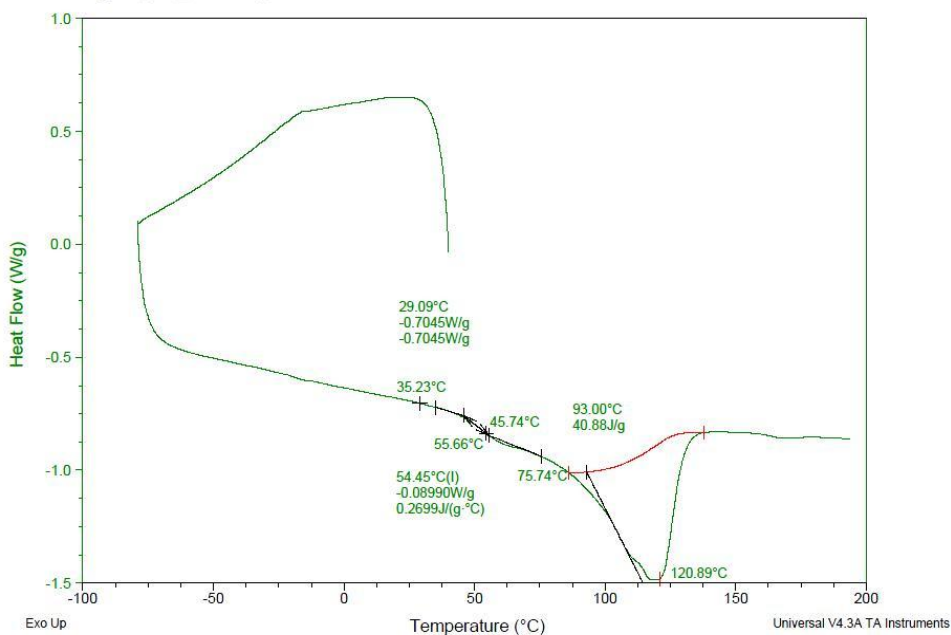


D -näyte (orig.)

Sample: D_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO
 Size: 10.5000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: D_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO

DSC

File: C:\...D_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO.001
 Operator: rh
 Run Date: 13-Feb-2012 13:41
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296



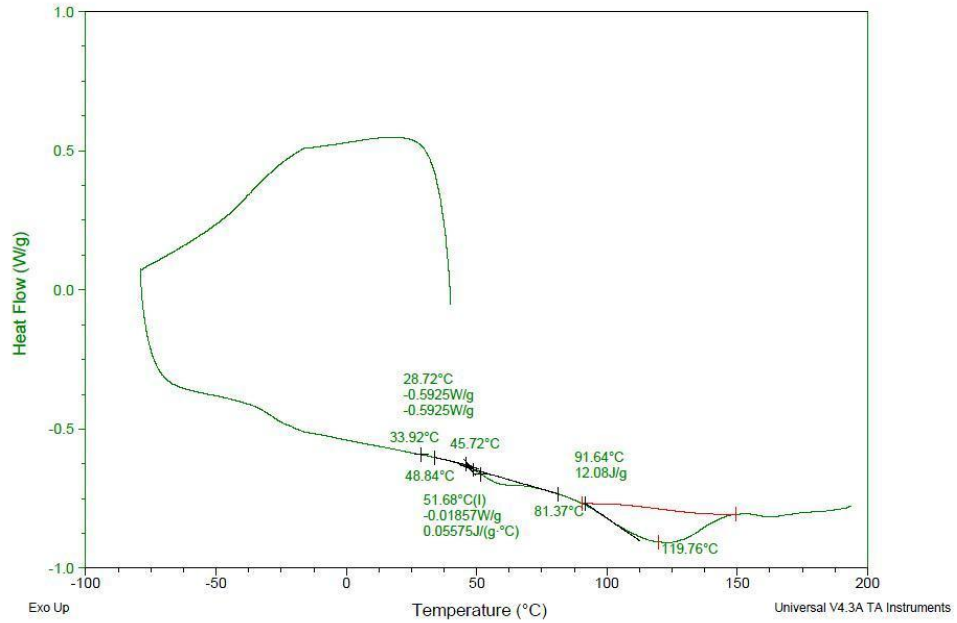
D -näyte (1 kk UV:tä)

DSC-KÄYRÄT E-NÄYTE

Sample: E_ORIG_SULJETTU_KIPPO
 Size: 16.7000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: E_ORIG_SULJETTU_KIPPO

DSC

File: C:\...MAJAMAAE_ORIG_SULJETTU_KIPPO.0
 Operator: rh
 Run Date: 10-Feb-2012 14:19
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296

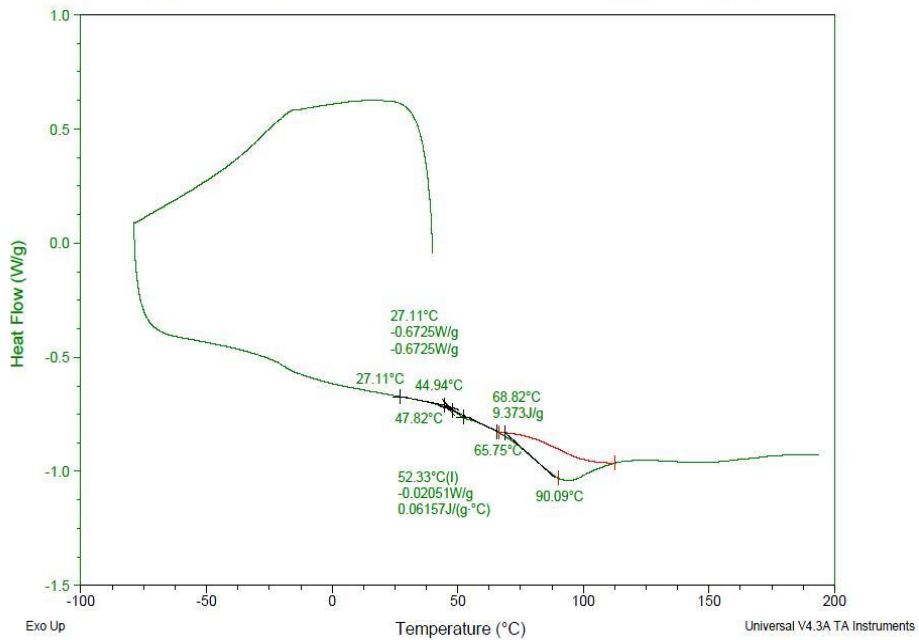


E -näyte (orig.)

Sample: E_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO
 Size: 12.5000 mg
 Method: Isothermal for
 Comment: E_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO

DSC

File: C:\...E_1KK_UVta_SULJETTU_KIPPO.001
 Operator: rh
 Run Date: 13-Feb-2012 14:26
 Instrument: DSC Q100 V9.8 Build 296



E -näyte (1 kk UV:tä)

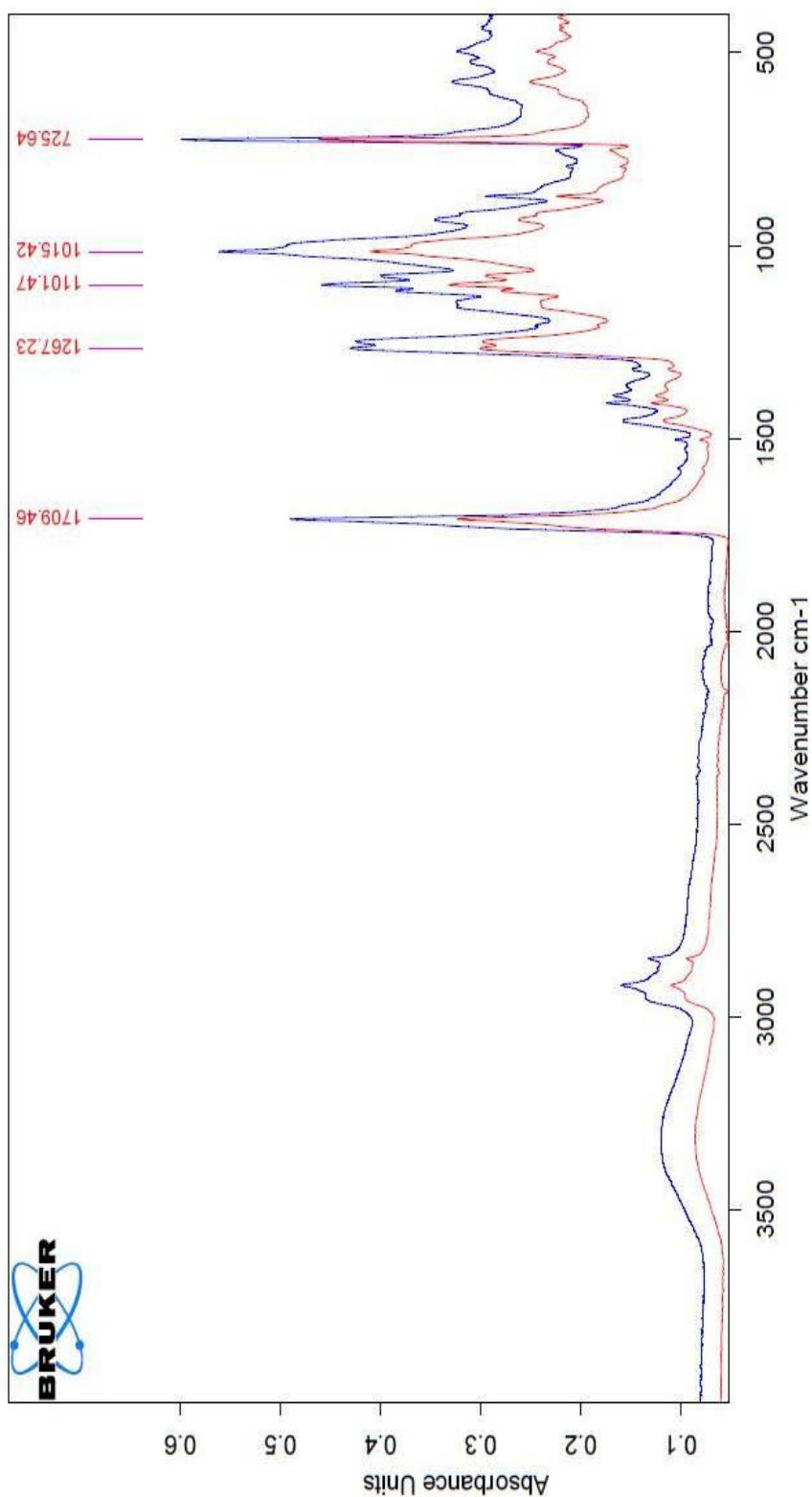
VETOKOE

| Koestussuunta | Vetolujuus | Venymä ϵ | Sekanttmoduuli E |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| | σ [MPa] ka/ σ | [%] ka/ σ | [MPa] ka/ σ |
| A-näyte. PS orig. | 19,2/1,7 | 198,2/3,8 | 309,0/38,0 |
| A-näyte. PS 1 vk UV:tä. | 15,9/1,0 | 53,2/20,1 | 411,4/69,9 |
| A-näyte. PS 1 kk UV:tä. | 18,4/0,2 | 16/2,23 | 402,1/42,1 |
| A-näyte. KS orig. | 24,9/0,4 | 172,2/21,2 | 340,1/86,4 |
| A-näyte. KS 1 vk UV:tä. | 24,3/0,8 | 81,2/10,4 | 548,9/285,3 |
| A-näyte. KS 1 kk UV:tä | 24,3/1,5 | 88,8/15,4 | 882,0/262,7 |
| B-näyte. PS orig. | 16,4/0,6 | 206/74,7 | 317,0/33,8 |
| B-näyte. PS 1 vk UV:tä. | 19,7/2,4 | 15,5/1,46 | 453,8/136,3 |
| B-näyte. PS 1 kk UV:tä. | 20,7/2,5 | 39,9/14,8 | 502,1/85,1 |
| B-näyte. KS orig. | 22,8/0,9 | 136,6/23,8 | 464,2/134,0 |
| B-näyte. KS 1 vk UV:tä. | 23,3/2,1 | 64,6/30,5 | 590,0/192,5 |
| B-näyte. KS 1 kk UV:tä. | 17,9/0,4 | 16,6/2,1 | 400,3/42,8 |
| C-näyte. PS orig. | 21,9/1,7 | 104,0/53,6 | 462,4/83,6 |
| C-näyte. PS 1 vk UV:tä. | 23,6/0,9 | 15,2/0,8 | 869,3/122,0 |
| C-näyte. PS 1 kk UV:tä. | 19,9/1,1 | 7,9/1,0 | 636,4/158,5 |
| C-näyte. KS orig. | 31,8/2,4 | 137,3/41,2 | 954,0/72,4 |
| C-näyte. KS 1 vk UV:tä. | 27,9/2,3 | 24,2/5,2 | 1076,7/113,8 |
| C-näyte. KS 1 kk UV:tä. | 21,8/0,9 | 9,5/2,3 | 890,0/166,8 |

| | | | |
|-------------------------|----------|------------|--------------|
| D-näyte. PS orig. | 19,1/0,7 | 177,9/92,3 | 564,0/17,1 |
| D-näyte. PS 1 vk UV:tä | 19,1/0,7 | 282,2/16,9 | 573,0/22,2 |
| D-näyte. PS 1 kk UV:tä. | 19,2/0,4 | 286,6/8,4 | 1065,0/108,1 |
| D-näyte. KS orig. | 36,8/2,1 | 109,3/16,8 | 1104,0/65,0 |
| D-näyte. KS 1 vk UV:tä. | 37,4/1,5 | 82,7/43,4 | 1122,0/46,7 |
| D-näyte. KS 1 kk UV:tä. | 32,5/2,7 | 105,6/29,4 | 778,3/117,4 |
| E-näyte. PS orig. | 20,6/0,4 | 21,4/13,0 | 672,1/105,3 |
| E-näyte. PS 1 vk UV:tä. | 20,0/0,7 | 26,9/12,8 | 588,7/19,4 |
| E-näyte. PS 1 kk UV:tä. | 18,6/1,0 | 11,8/0,6 | 546,0/57,7 |
| E-näyte. KS orig. | 21,8/1,3 | 50,6/24,7 | 722,6/185,5 |
| E-näyte. KS 1 vk UV:tä. | 23,6/0,8 | 31,3/9,3 | 828,0/78,2 |
| E-näyte. KS 1 kk UV:tä. | 23,1/0,5 | 7,9/1,8 | 489,9/169,3 |

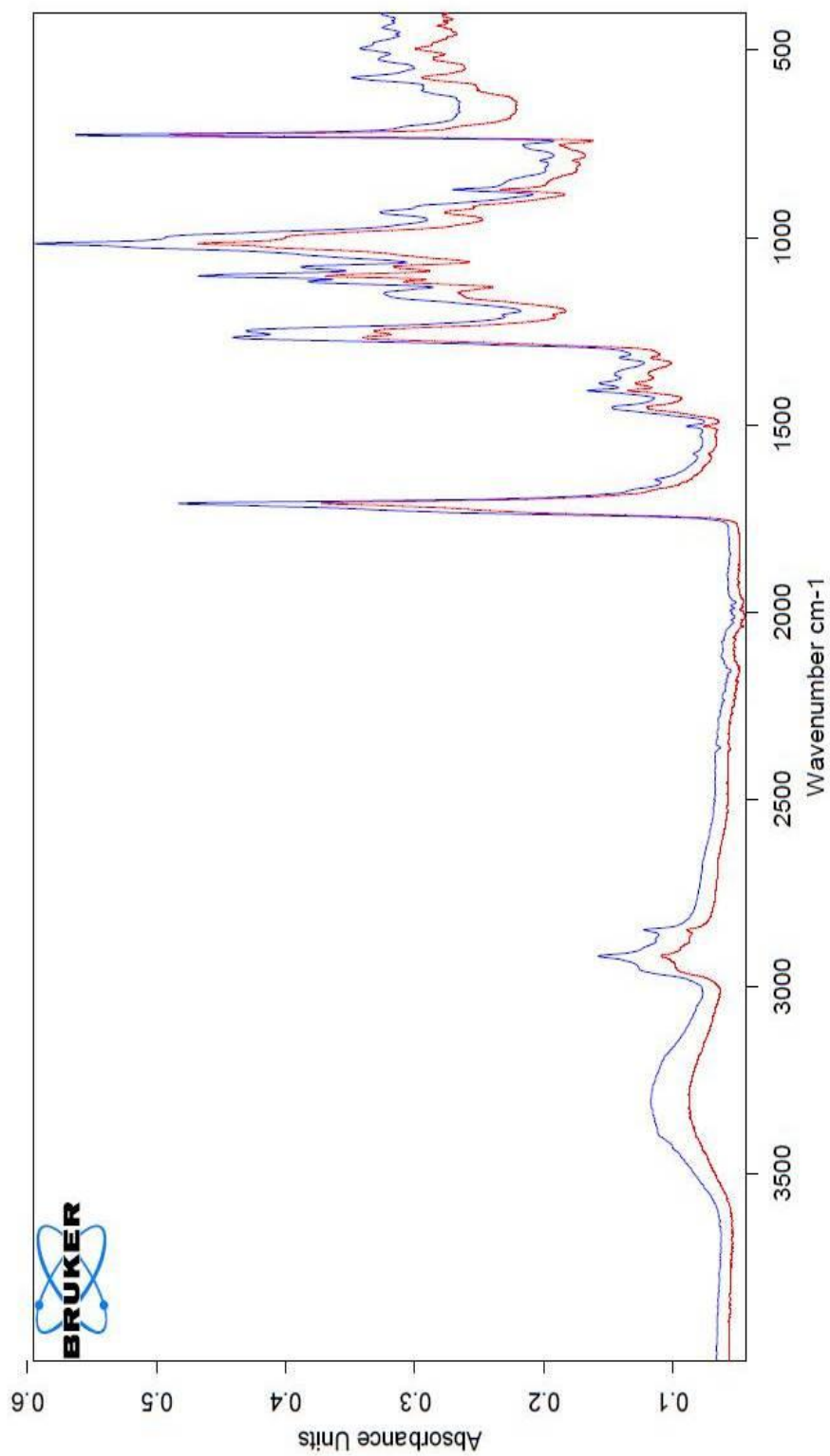
(\bar{x}/σ = keskiarvo/keskipoikkeama)

FTIR (ATR) A-NÄYTE



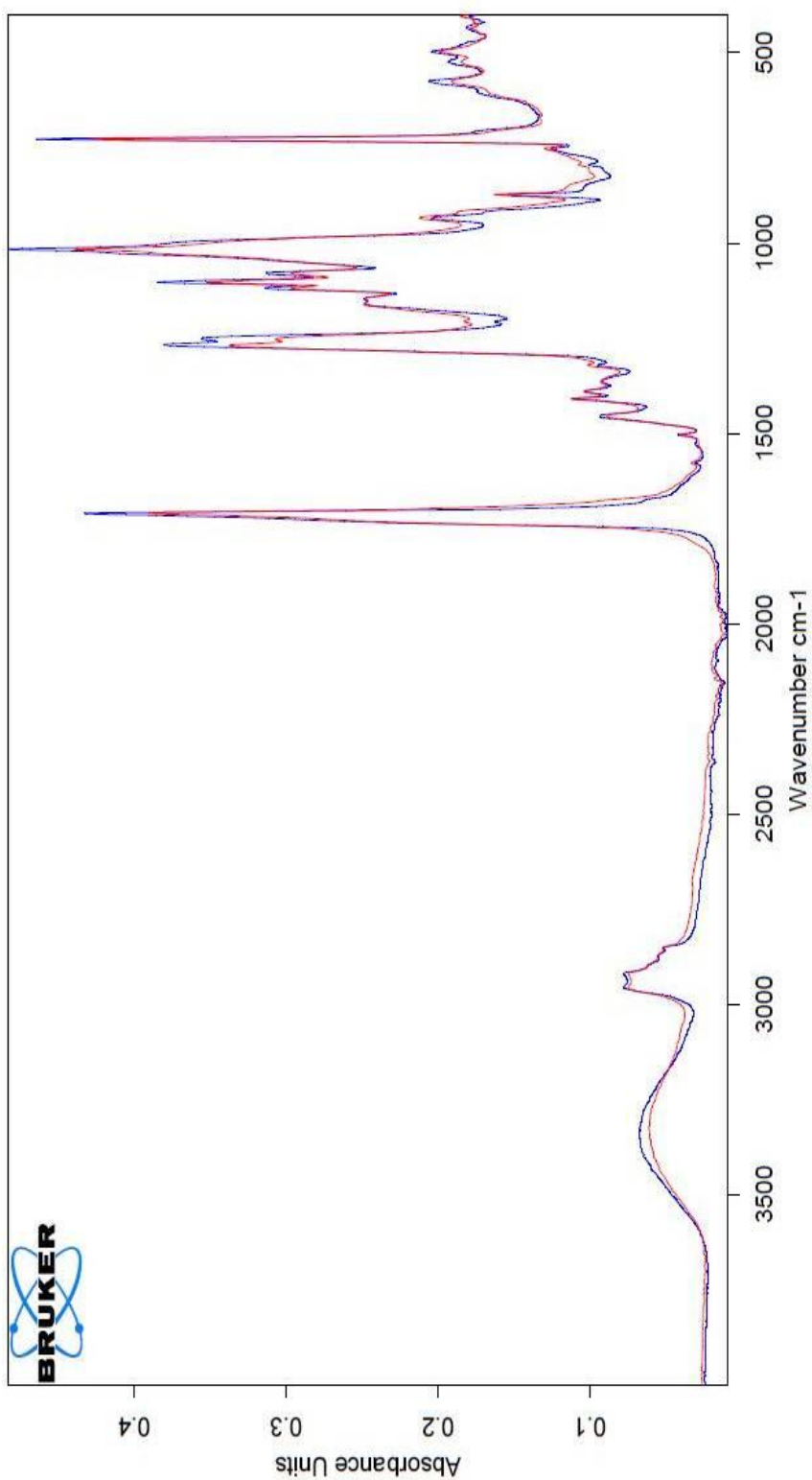
| | | | |
|---|----------------|------------------------------------|----------|
| C:\temp\Majajoni\1KK_UVA_NÄYTE_1KK_UV.0 | A_NÄYTE_1KK_UV | Instrument type and / or accessory | 8.2.2012 |
| C:\temp\Majajoni\MEASIA_NÄYTE_ORIG.0 | A_ORIG | Instrument type and / or accessory | 1.2.2012 |

FTIR (ATR) B-NÄYTE



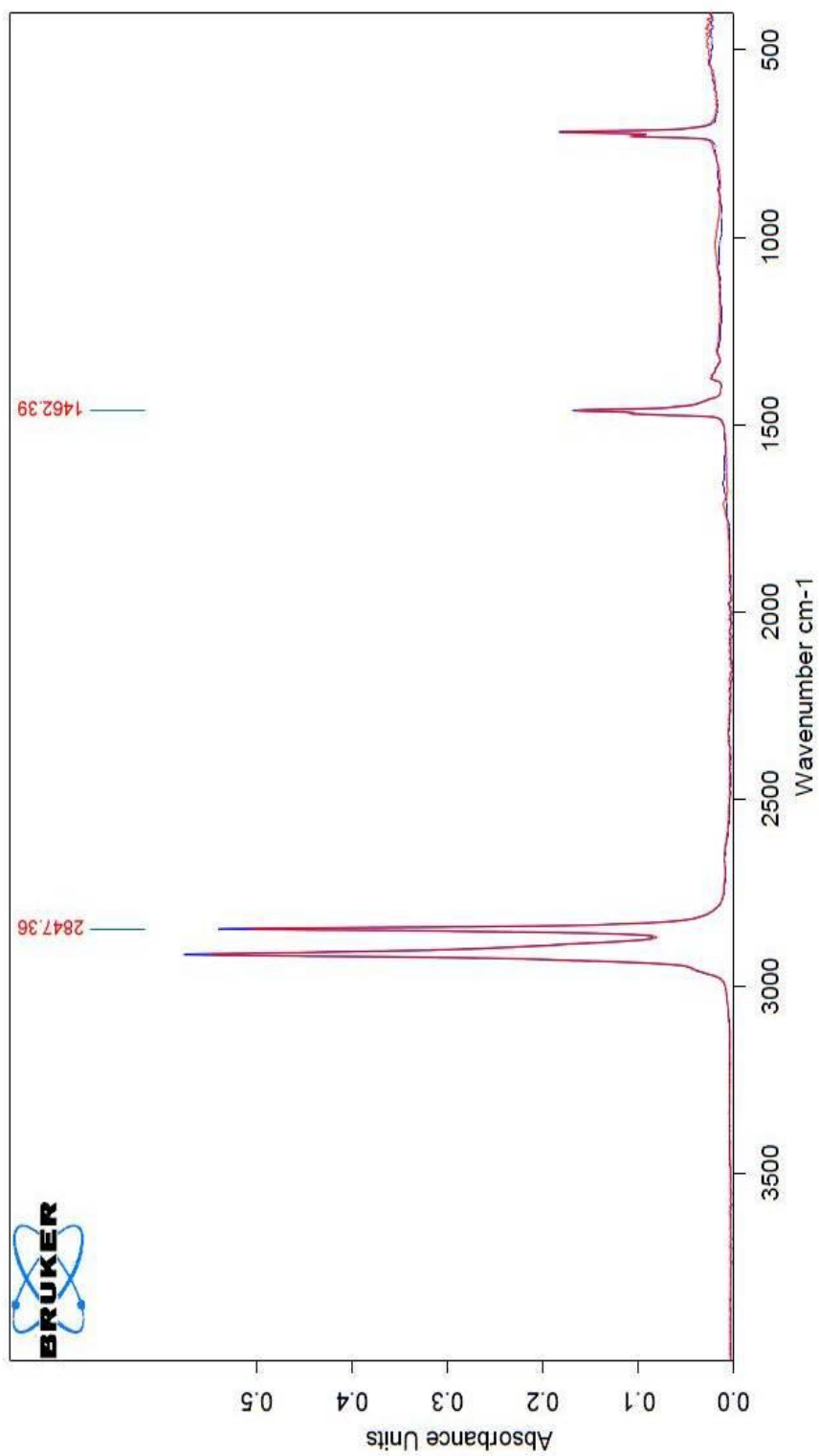
| | | | |
|--|----------------|------------------------------------|----------|
| C:\temp\Majajoni\MEASIB_NÄYTE_ORIG.0 | B_ORIG | Instrument type and / or accessory | 1.2.2012 |
| C:\temp\Majajoni\1KK_UVIB_NÄYTE_1KK_UV/2 | B_NÄYTE_1KK_UV | Instrument type and / or accessory | 8.2.2012 |

FTIR (ATR) C-NÄYTE



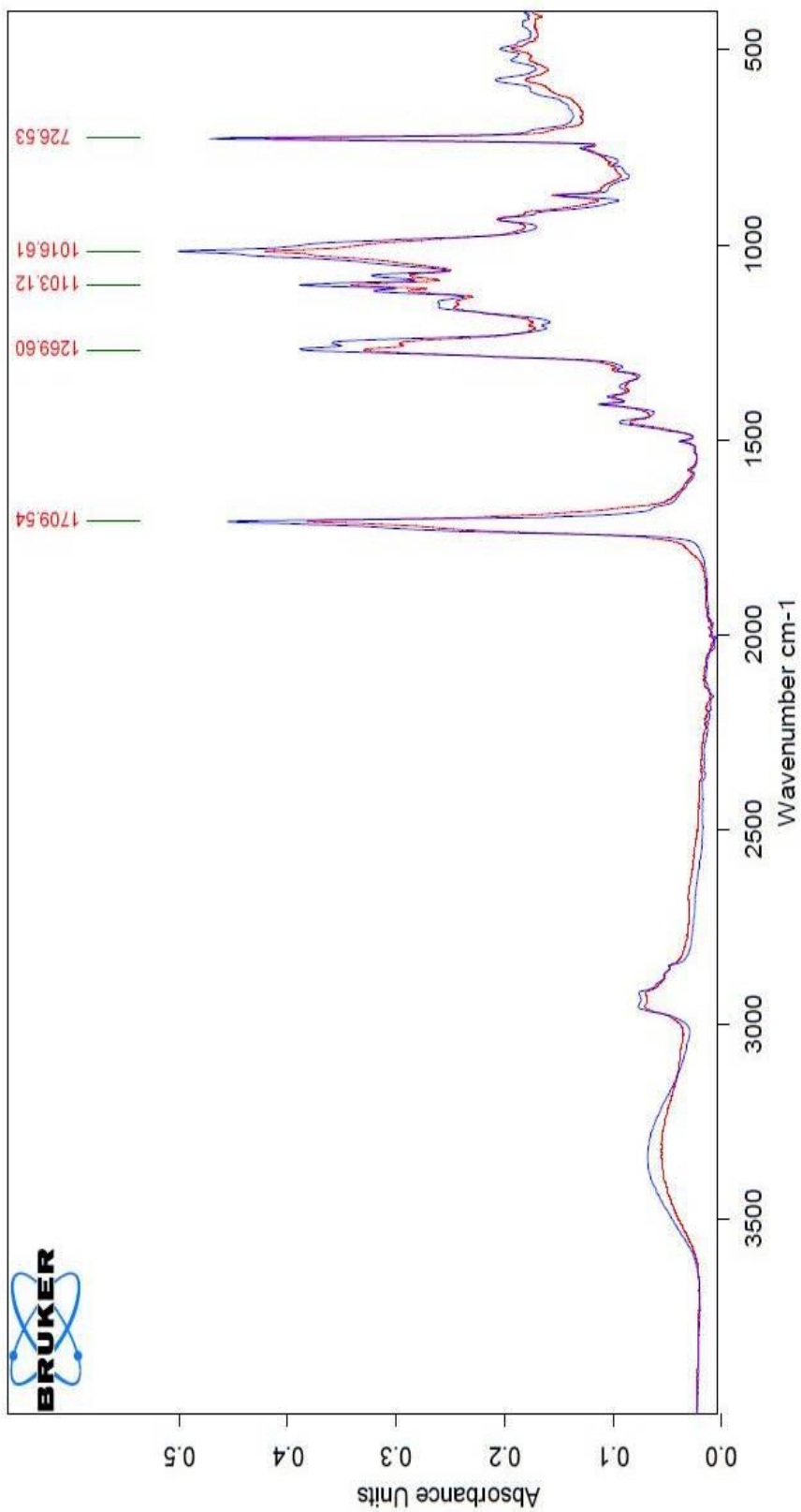
| | | | |
|--|----------------|------------------------------------|----------|
| C:\temp\Majajoni\1KK_UVAC_NÄYTE_1KK_UV.0 | C_NÄYTE_1KK_UV | Instrument type and / or accessory | 8.2.2012 |
| C:\temp\Majajoni\MEAS\C_NÄYTE_ORIG.0 | C_ORIG | Instrument type and / or accessory | 1.2.2012 |

FTIR (ATR) D-NÄYTE



| | | | |
|---|----------------|------------------------------------|----------|
| C:\temp\Majajoni\1KK_UVD_NÄYTE_1KK_UV.1 | D_NÄYTE_1KK_UV | Instrument type and / or accessory | 8.2.2012 |
| C:\temp\Majajoni\MEASID_NÄYTE_ORIG.0 | D_ORIG | Instrument type and / or accessory | 1.2.2012 |

FTIR (ATR) E-NÄYTE



| | | | |
|---|----------------|------------------------------------|----------|
| C:\temp\Majajoni\MEASIE_NÄYTE_ORIG.1 | E_ORIG | Instrument type and / or accessory | 1.2.2012 |
| C:\temp\Majajoni\1KK_UVE_NÄYTE_1KK_UV.1 | E_NÄYTE_1KK_UV | Instrument type and / or accessory | 8.2.2012 |