

PUUVILLAKUITULUJITTEINEN POLYPROPEENI

Ekologinen luonnonkuitukomposiitti

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tekniikan ala
Muovitekniikan koulutusohjelma
Opinnäytetyö
Kevät 2011
Katja Kauppinen

Lahden ammattikorkeakoulu
Muovitekniikan koulutusohjelma

KAUPPINEN, KATJA: Puuvillakuitulujitteinen polypropeeni
Ekologinen luonnonkuitukomposiitti

Muovitekniikan opinnäytetyö, 53 sivua, 7 liitesivua

Kevät 2011

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyön tarkoituksena oli valmistaa ekologinen muovikomposiitti. Työssä tutkittiin muuhun käyttöön kelpaamattoman materiaalin soveltuvuutta lujitteeksi. Työhön sisältyi sopivien raaka-aineiden valitseminen, niistä muodostuvan komposiitin valmistus ja sen testaus. Lujitemateriaaliksi valittiin tekstiilijätteestä saatava puuvillakuitu ja matriisimuoviksi polypropeeni. Työ tehtiin Lahden ammattikorkeakoulun Tekniikan laitokselle.

Työn teoriaosassa tutustutaan tekstiilien kierrätykseen ja tarkastellaan muovikomposiittien, polypropeenin sekä puuvillan ominaisuuksia. Lisäksi perehdytään työssä käytettyihin valmistus- ja testausmenetelmiin. Valmistusmenetelminä käytettiin ekstruusiota ja ruiskuvalua ja valmistettujen koesauvojen testaukseen veto- ja iskukoetta. Lisäksi materiaalin lämpöominaisuuksia tutkittiin DSC:llä.

Tutkimusosassa käydään läpi uusiokuidun, komposiittiraaka-aineen sekä koekappaleiden valmistusta. Uusiokuidun valmistaminen tekstiileistä vaati hieman improvisointia, mutta lopputulos oli erittäin hyvä. Komposiittiraaka-aine valmistettiin ekstrudoimalla, mikä osoittautui hitaaksi ja vaivalloiseksi. Raaka-aineesta valmistettiin ruiskuvalamalla koekappaleita testejä varten. Kappaleissa käytettiin kahta lujitteen paino-osuutta (20 ja 40 p%), jotta voitiin tutkia lujitteen määrän vaikutusta komposiitin ominaisuuksiin.

Testitulokset osoittivat, että puuvillakuitu lisää muovin jäykkyyttä ja iskulujuutta. Se ei kuitenkaan lisää vetolujuutta, minkä syynä on todennäköisimmin se, ettei komposiitissa käytetty kytkentäaineita. Puuvillakuitulujitettua polypropeenia pitäisi voida käyttää samoissa käyttösovelluksissa kuin muitakin selluloosakuiduilla lujitettuja muovikomposiitteja, jos kytkentäaineella saataisiin materiaalista lujempaa.

Avainsanat: ekologinen kestävyys, komposiitit, luonnonkuidut, puuvilla, tekstiilit, uusiokäyttö

Lahti University of Applied Sciences
Degree Programme in Plastics Engineering

KAUPPINEN, KATJA: Cotton fiber reinforced polypropylene
Ecological natural fiber composite

Bachelor's Thesis in Plastics Engineering, 53 pages, 7 appendices

Spring 2011

ABSTRACT

The purpose of this study was to manufacture an ecological plastic composite. The study examined the suitability of a substance which is unsuitable for other use, as a reinforcement material. The work included the selection of suitable materials, manufacturing the composite and testing it. The chosen reinforcement material was cotton fiber, which was found in textile waste. The plastic matrix was polypropylene. The study was made for the Faculty of Technology of Lahti University of Applied Sciences.

The theoretical part of the study deals with the recycling of textiles and the properties of plastic composites, polypropylene and cotton fiber. It also includes the theory of the manufacturing and test methods used in this study. Manufacturing methods were extrusion and injection molding. Tensile and impact tests were used for the testing of the manufactured specimens. The thermal properties of the material were studied by DSC.

In the practical part, the manufacture of recycled fiber, composite material and test specimens are presented. The manufacturing of recycled fiber from textiles required some improvisation, but the result was very good. The composite material was manufactured by extrusion, which proved to be slow and difficult. The specimens for the tests were injection molded from that material. There were two weight proportions (20 and 40 w%) in order to examine the effect of the amount of fiber on the properties of the composite.

Test results show that the cotton fiber adds stiffness and impact strength to the plastic. It does not, however, increase the tensile strength, which is most likely due to the fact that no coupling agents were used in the composite. It should be possible to use cotton fiber reinforced polypropylene in the same applications as the other cellulose fiber reinforced plastic composites, if the coupling agent could make the material stronger.

Key words: ecological sustainability, composites, natural fibers, cotton, textiles, reuse

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	TEKSTIILIEN KIERRÄTYS	3
3	MUOVIKOMPOSIITTI	5
3.1	Yleistä	5
3.2	Lujitekuidut	7
3.3	Luonnonkuidut	7
4	MATRIISIMUOVI	10
4.1	Polypropeeni (PP)	10
4.1.1	Kemiallinen rakenne	10
4.1.2	Käyttösovellukset ja ominaisuudet	12
4.2	HE125MO-polypropeeni	13
4.3	Uusiomuoviraaka-aine	14
5	PUUVILLA	15
5.1	Ominaisuudet	15
5.2	Puuvillakuitu lujitteena	16
6	VALMISTUS- JA TESTAUSMENETELMÄT	18
6.1	Ekstruusio	18
6.2	Ruiskuvalu	19
6.3	Vetokoe	20
6.4	Iskukoe (izod)	22
6.5	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC)	23
7	LUONNONKUITUKOMPOSIITIN VALMISTUS	26
7.1	Uusiokuidun valmistus	26
7.2	Raaka-aineen valmistus ekstruuderilla	28
7.3	Koesauvojen ruiskuvalu	30
8	TULOKSET	33
8.1	Jälkikutistuma	33
8.2	Vetokoe	34
8.3	Iskukoe (Izod)	40
8.4	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC)	41
8.5	Mikroskopia	43

9	SOVELLUKSET	45
10	LUJITEMUOVIN KIERRÄTYS	46
11	YHTEENVETO	48
	LÄHTEET	50
	LIITTEET	53

1 JOHDANTO

Luonnonvarojen säästämiseksi ja jätteiden vähentämiseksi etsitään jatkuvasti uusia keinoja. Pyritään löytämään ekologisia ratkaisuja, jotka vähentäisivät ympäristön raskautta. Tällaiset ekologiset tuotteet valmistetaan käyttämällä mahdollisimman vähän energiaa, luonnonvaroja ja haitallisia kemikaaleja. Tuotteiden tulee olla pitkäikäisiä ja laadukkaita, ja niiden valmistuksen, käytön, kierrätyksen ja hävittämisen tulisi kuormittaa ympäristöä mahdollisimman vähän. Tässä opinnäytetyössä pyrittiin valmistamaan ekologinen muovikomposiitti, joka noudattaisi edellä mainittuja kriteereitä edes joiltain osin.

Työn tarkoituksena oli keksiä ja valmistaa luonnonkuitukomposiitti, jossa käytettävä lujitekuitu olisi muuhun käyttöön kelpaamatonta. Lujitemateriaaliksi valittiin tekstiilijätteestä saatava kuitu. Tekstiilijätteen pääasiallinen hävittämistapa on tällä hetkellä polttaminen, joten sen hyödyntäminen muovikomposiitissa olisi ekologista. Jätteestä päätettiin valita vielä jokin tietty kuitu, jotta saadut tulokset olisivat selkeämpiä ja helpommin perusteltavissa. Kuiduksi valittiin puuvilla, sillä sen osuus tekstiilikuiduista on suurin. Kuidut valmistettiin teollisuusrätteiksi tarkoitettuihin tekstiileihin. Teollisuusrätteinä käytetään pestyjä lumppeja, joten ne sopivat tähän käyttötarkoitukseen hyvin. Matriisimuovina käytettiin polypropeenaa, joka on hyvä perusmuovi. Vielä ekologisempaan lopputulokseen olisi päädytty käyttämällä uusiomuoviraaka-ainetta, mutta sen hankkimista ei nähty tarpeelliseksi. Olennaisinta oli selvittää uusiokuidun soveltuvuutta lujitteeksi.

Luonnonkuitukomposiitti on jo valmiiksi perinteisiä komposiitteja ympäristöystävällisempi vaihtoehto, sillä sen hävittäminen on helpompaa ja siinä käytettävät kuidut ovat peräisin uusiutuvista luonnonvaroista. Kun tähän lisätään vielä kierrättämällä saatu uusiokuitu, tuotteen ympäristöystävällisyys korostuu entisestään.

Työssä perehdyttiin uusiokuidun ja luonnonkuitukomposiitin valmistukseen sekä komposiitin ominaisuuksien selvittämiseen testien avulla. Erityisen mielenkiintoiseksi osoittautui uusiokuidun valmistus eli tekstiilien saattaminen takaisin kuitumuotoon. Muutoin komposiitin valmistus tapahtui perinteisillä menetelmillä, eli komposiittiraaka-aine valmistettiin ekstrudoimalla ja koekappaleet ruiskuvalamalla.

la. Testausmenetelminä käytettiin veto- ja iskukokeita sekä differentiaalista pyyhkäisykalorimetriaa. Lisäksi tarkasteltiin kuidun rakennetta mikroskoopin avulla.

2 TEKSTIILIEN KIERRÄTYS

Suomessa syntyy tekstiilijätettä vuosittain noin 70 000 tonnia. Tästä määrästä yli kaksi kolmasosaa tulee kotitalouksista ja vajaa kolmannes teollisuudesta. Tekstiilijätteen osuus kaikesta kotitalouksissa syntyvästä jätteestä on vähäinen, vain 1–5 %, kun esimerkiksi biojätteen osuus on n. 40 % ja paperijätteen osuus n. 30 %. Myös tekstiili- ja vaateusteollisuuden tuottama jätemäärä on todella pieni verrattuna muuhun teollisuuteen, vain noin 0,5 % koko teollisuuden jätemäärästä Suomessa. Tekstiilijättemäärät eivät siis ole valtakunnallinen ongelma eivätkä ne aiheuta ympäristölle merkittävää haittaa. Julkinen valta ja lainsäädäntö ohjaavat kuitenkin jätehuoltoa siihen suuntaan, että kaatopaikoille viedään tulevaisuudessa yhä vähemmän jätteitä ja kaatopaikkojen määrä Suomessa väheneekin vuosi vuodelta. (Talvenmaa 2002, 66.)

Kuluttajat voivat huolehtia tekstiilijätteensä kierrätyksestä monin eri tavoin. Käytökelpoiset tekstiilit voidaan myydä kirpputoreilla tai lahjoittaa hyväntekeväisyyteen. Rikkinäiset tekstiilit käyvät vielä matonkuteiksi tai räteiksi. Maailmalla on myös joitakin vaatteiden valmistajia, jotka ottavat takaisin valmistamansa käytetyt vaatteet ja huolehtivat niiden kierrätyksestä (Talvenmaa 2002, 66). Tekstiilituotteet voidaan vielä ennen lopullista hävittämistä työstää uudelleen raaka-aineeksi teollisilla prosesseilla (Talvenmaa 2002, 66).

Tekstiilejä voidaan prosessoida uudelleen raaka-aineiksi kolmella eri tavalla: mekaanisesti, sulatusmenetelmällä tai kemiallisesti. Mekaanisessa kierrätyksessä tekstiilit revitään aluksi repimäkoneissa uudelleen kuiduiksi. Revitty kuitumateriaali karstataan ja näin saadusta uusiokuidusta voidaan kehretä lankaa tai valmistaa erilaisia kuitukangastuotteita. Karstattua uusiokuitua voidaan käyttää myös täytemateriaalina. Mekaaninen menetelmä sopii kaikille kuituraaka-aineille. (Talvenmaa 2002, 68.)

Sulatusmenetelmässä kuituaines sulatetaan ensin lämmön avulla ja valmistetaan edelleen muovituotteiden raaka-aineiksi. Menetelmä soveltuu ainoastaan synteettisille tekokuiduille, koska ne on valmistettu samoista lähtöaineista kuin muovit.

Periaatteessa sulatetusta materiaalista voitaisiin valmistaa uudelleen myös kuituja, mutta ne eivät olisi riittävän hyvälaatuisia. (Talvenmaa 2002, 68.)

Kemiallisessa kierrätyksessä tuotteet palautetaan kemiallisilla prosesseilla alkuperäisiksi lähtöaineiksi. Menetelmiä on erilaisia, ja tarvittavat laitteistot ovat hyvin kalliita. Kemiallinen kierrätys soveltuu ainoastaan synteettisille tekokuiduille. (Talvenmaa 2002, 68.)

Suomessa ainoat realistiset tavat kierrättää tekstiilejä kirpputori- ja vaatekeräys-toiminnan ohella ovat mekaaninen kierrätys ja tekstiilijätteen polttaminen lämpö-energiaksi. Jätelaki velvoittaa kierrätyksen yhteydessä ensisijaisesti hyödyntämään jätteen sisältämän aineen ja vasta toissijaisesti energian. Sulatusmenetelmäkin on mahdollinen ja sitä on myös kokeiltu, mutta uusiokäyttöön soveltuvaa jätemuovia on jo ennestään tarjolla hyvin runsaasti. (Talvenmaa 2002, 68.) Sulatusmenetelmässä ongelmallisia ovat myös erilaiset sekoitemateriaalit, joista suuri osa tämän päivän tekstiileistä valmistetaan (Talvenmaa 2002, 68–69).

Teollisuuden tekstiilijätteet ovat helpommin hyödynnettävissä kuin kotitalouksien tekstiilit, sillä niistä pitää poistaa mm. vetoketjut ja napit, ja mahdollisesti ne pitää myös pestä. Teollisuuden tekstiilijätteitä ei kuitenkaan pidetä oikeina kierrätysmateriaaleina, sillä ne eivät ole käyneet läpi kuluttajaporrasta. (Talvenmaa 2002, 69.)

Tekstiilit sopivat kierrätysmateriaaliksi, eikä niiden kierrättäminen ole teknisesti vaikeaa. Syntyvän tekstiilijätteen määrä on kuitenkin niin pieni, ettei sen keräilystä ja hyödyntämisestä olla kovin kiinnostuneita. Se ei myöskään taloudellisten realiteettien takia ole toistaiseksi mahdollista. Tekstiilien kierrätys on parhaimmillaan sitä, että kierrätysmateriaalia käytetään alkuperäisen raaka-aineen asemasta sellaisiin käyttötarkoituksiin, joihin se hyvin soveltuu. Kierrätysraaka-aineen pitäisi olla myös halvempaa kuin alkuperäisen raaka-aineen. (Talvenmaa 2002, 69.)

3 MUOVIKOMPOSIITTI

Komposiitti on kahden tai useamman materiaalin yhdistelmä, jossa materiaalit eivät ole lienneet tai sulautuneet toisiinsa. Useimmiten komposiitissa on materiaaliyhdistelmän kokonaisuudeksi sitova ainesosa, jota kutsutaan matriisiksi. Muovikomposiiteissa matriisina on muovi. (Saarela, Airasmaa, Kokko, Skrifvars & Komppa 2007, 17.) Matriisiin lisäksi muovikomposiiteissa käytetään yleensä lujitekuituja ja täyteaineita. Lujitekuiduilla pyritään parantamaan muovin mekaanisia ominaisuuksia. Täyteaineita käytetään mm. alentamaan raaka-ainekustannuksia ja keventämään lopputuotetta. Täyteaineita ovat mm. hienojakoiset mineraalit, jauhemainen lasi ja eri materiaaleista valmistetut ontot ja umpinaiset pallot (Saarela ym. 2007, 20).

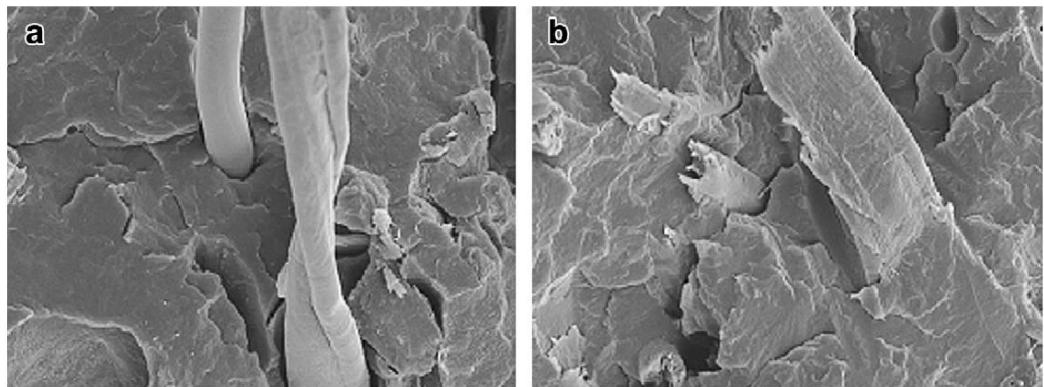
3.1 Yleistä

Matriisimuoveina voidaan käyttää sekä kesto- että kertamuoveja. Eniten käytettyjä kertamuovihartseja ovat tyydyttymättömät polyesterit, epoksit ja vinyyliesterit (Saarela ym. 2007, 35). Kestomuoveista tärkeimpiä matriisimuoveja ovat polypropeeni ja polyamidi (Saarela ym. 2007, 53).

Kestomuovien korkea viskositeetti vaikeuttaa kuitujen kastumista matriisimuoviin. Viskositeetti voi olla jopa 100-kertainen verrattuna kertamuovihartseihin (Saarela ym. 2007, 53). Kuitujen adheesiota matriisimuoviin voidaan parantaa kytkentäaineilla. Kytkentäaine on kemikaali, jolla muokataan kuidun ja matriisin pintaa siten, että niiden välille voi syntyä kemiallinen sidos. Yleisimmin käytettyjä kytkentäaineita ovat maleiinihapon anhydridillä modifioitu polypropeeni (MAPP), maleiinihapon anhydridi (MA ja MAH) ja erilaiset silaanit. (Fabrín & Vuorinen 2004, 18.)

Kuitujen ja matriisimuovin välisen adheesiovarmistaminen on tärkeää. Jotta kuitu parantaisi muovin mekaanisia ominaisuuksia, kuormittavan voiman tulisi välittyä muovin kautta kuituun. Kuitujen ja muovin välinen heikko sidos voi johtaa siihen, että komposiitti on jopa hauraampi materiaali kuin puhdas muovi. Ku-

viossa 1 on mikroskooppikuvia murtuneista luonnonkuitukomposiiteista, joista toiseen on lisätty kytöntäainetta. Kuvasta b nähdään, että kytöntäaine sitoo puuvillakuidun polypropeeniin, jolloin myös kuitu katkeaa komposiitin murtuessa. Näin ollen kuitu on kannatellut komposiittiin kohdistuvaa kuormaa. Näin ei ole käynyt kuvassa a, jossa kuidut ovat selvästi erillään muovista, ja murrettaessa ovat liukuneet muovista ulos.



KUVIO 1. Murtuneita luonnonkuitukomposiitteja (PP+20 p% puuvillaa) a) komposiitti ei sisällä kytöntäainetta b) komposiitti sisältää 5 p% kytöntäainetta (MAPP) (Kim, Moon, Kim & Ha 2008, 806)

Muovikomposiittikappaleiden valmistukseen on olemassa useita menetelmiä. Valmistusmenetelmien pääryhmät ovat laminointi-, puristus-, injektio- ja suulakemenetelmät. Näistä kaikista on olemassa useita muunnoksia. (Saarela ym. 2007, 153.) Lisäksi on vielä valssaus, joka on erikoismenetelmä jatkuvatoimiseen levyjen valmistukseen (Saarela ym. 2007, 154).

Lujitettuja kestopuoveja työstetään pääasiassa ruiskuvalulla. Silloin raaka-aineena käytetään lyhyitä lujitekuituja sisältäviä granulaatteja. (Saarela ym. 2007, 53.)

3.2 Lujitekuidut

Muovikomposiiteissa käytettävät lujitteet ovat ohuita, millin tuhannesosien paksuisia kuituja (Saarela ym. 2007, 19). Lujitteita käytetään parantamaan muovin mekaanisia ominaisuuksia. Niiden pääasiallisena tehtävänä on kantaa komposiittiin kohdistuvat kuormitukset. Matriisimuovi sitoo lujitteet toisiinsa, suojaa niitä ja siirtää kuormitukset niiden kannettavaksi. (Saarela ym. 2007, 74.)

Kaupallisesti ja teollisesti merkittävin lujitekuitu on lasikuitu. Sen osuus kaikesta lujitekäytöstä on yli 95 %. Muita merkittäviä lujitteita ovat hiili- ja aramidikuidut. Näitä käytetään erityisesti tuotteissa, joilta vaaditaan keveyttä ja samalla suurta lujuutta ja jäykkyyttä. Lisäksi on kehitetty joukko kuituja, joiden käyttö muovien lujittamiseen on vähäistä ja lähinnä erikoistapauksiin rajoittunutta. Näitä ovat mm. boori- ja piikarbidikuidut sekä keraamiset kuidut. Lujitekuitujen arvioitu valmistuskapasiteetti v. 2008 on esitetty taulukossa 1. (Saarela ym. 2007, 74.)

TAULUKKO 1. Lujitekuitujen arvioitu valmistuskapasiteetti v. 2008 (Saarela ym. 2007, 74)

Lujitekuitu	Valmistuskapasiteetti	
Lasikuidut	3 300 000 t	95,20 %
Hiilikuidut	56 000 t	1,60 %
Aramidikuidut	55 000 t	1,60 %
Luonnonkuidut	48 000 t	1,40 %
HP-polyeteenikuidut	8 000 t	0,20 %
Muut lujitekuidut	50 t	0,00 %
Yhteensä	3 467 050 t	100,00 %

3.3 Luonnonkuidut

Muovien lujittamiseen käytettiin alkuaikoina luonnonkuituja, joiden käyttö menetti merkityksensä, kun mekaanisilta ja fysikaalisilta ominaisuuksiltaan paremmat lujitekuidut tulivat markkinoille. Nyt kiinnostus luonnonkuituja kohtaan on teolli-

suusmaissa jälleen kasvanut johtuen lujitemuovituotteiden kierrätystä ja jätteiden hävittämistä koskevan lainsäädännön muutoksista. Erityisesti autoteollisuus on osoittanut kiinnostusta luonnonkuitujen käyttöön, sillä tätä teollisuutta koskevat ympäristömääräykset tiukentuvat vuosien 2005–2010 aikana. Uusien autojen muoviosilta tullaan edellyttämään kierrätettävyyttä ja luontoa rasittamatonta hävitettävyyttä. (Saarela ym. 2007, 99.)

Luonnonkuituja ovat eläinkarvat, puukuidut ja kasvikuidut. Eläinkarvojen käyttö muovien lujittamiseen on sangen vähäistä, mutta puusta prosessoituja selluloosa-pohjaisia kuituja käytetään eri muodoissa runsaasti Pohjois-Amerikassa ja Japanissa rakennusteollisuuden sovelluksissa. Kasvikuituja saadaan kasvien rungosta, lehdistä, siemenkodista, siemenistä, hedelmistä ja pähkinöistä. Käyttökelpoisiksi kasvikuuduiksi ovat osoittautuneet hamppu-, juti-, kenaf-, kookos-, pellava-, puuvilla-, rami-, sisal- ja soijakuidut. (Saarela ym. 2007, 99.)

Luonnonkuitujen, lähinnä kasvikuittujen käytön muovien lujittamiseen tekee houkuttelevaksi niiden halpa hinta, alhainen tiheys ja ympäristöystävällisyys, johon liittyy valmistettävien kappaleiden biohajoavuus ja kierrätettävyys. Lujuusominaisuuksien merkittävästi alentumatta tuotteita voidaan kierrättää useita kertoja. Luonnonkuidut kuluttavat myös vähemmän työkaluja. Luonnonkuiduilla lujitettuihin muovituotteisiin on hyvä iskulujuus ja iskusitkeys ja niillä saavutetaan paremmat äänieristysominaisuudet. Alhaisen tiheyden myötä kuitujen ominaislujuudet ja -kimmomoduulit ovat hyvät. (Saarela ym. 2007, 99.) Luonnonkuitujen käytön muita etuja ovat vielä imujen vähentyminen, pienempi muottikutistuma, lyhyempi valmistusjakso, pienempi lämpölaajeneminen, tuotteen hyvä tuntuma ja imago (Parjanen & Andersson 2009, 54).

Luonnonkuitujen käyttöä rajoittaa niiden herkkyys lämmölle (Saarela ym. 2007, 99). Esimerkiksi puumuovikomposiitti, jossa matriisina on polypropeeni, tulisi työstää alle 200 asteessa puukuitujen vaurioitumisen estämiseksi (WoodFiber Scandinavia AB 2010). Luonnonkuidut absorboivat vettä ja kosteutta ja ovat alttiita sienten ja hyönteisten hyökkäyksille. Niiden mekaaniset ja fysikaaliset ominaisuudet vaihtelevat erittäin paljon. Koska laatuvahtelut ovat suuret, valmistettävien kappaleiden mitoitus vaikeutuu. Pintakäsittelymättömät kuidut tarttuvat ja

kostuvat huonosti matriisimuoviin. Kuitujen virtaus muoteissa on hitaampaa, joka pidentää valmistusaikoja. Kappaleiden valmistuksen aikana saattaa esiintyä myös epämiellyttäviä hajuhaittoja. Näihin negatiivisiin ominaisuuksiin pyritään vaikuttamaan kuitujen jälkikäsittelyllä. Se taas lisää kustannuksia, mikä vähentää kiinnostusta kuituja kohtaan. Lisäksi jälkikäsittelyt saattavat heikentää käsittelemättömillä kuiduilla saavutettuja iskulujuus- ja iskusitkeysominaisuuksia. Myös kierrätettävyyteen jälkikäsittelyllä voi olla negatiivista vaikutusta. (Saarela ym. 2007, 99.) Luonnonkuitujen tulevaisuus muovien lujitteena näyttäisi olevan tuotteissa, joilta edellytetään biohajoavuutta ja kierrätettävyyttä, sekä tuotteissa, joille muut lujitekuidut antavat esim. tarpeettoman hyvät mekaaniset ominaisuudet (Saarela ym. 2007, 99–100).

4 MATRIISIMUOVI

Muoveja jaotellaan monella eri tavalla. Käytön mukaan jaoteltuna puhutaan valtamuoveista, teknisistä muoveista ja erikoismuoveista. Rakenteen muovattavuuden perusteella muovit jaetaan kestumuoveihin ja kertamuoveihin. (Kurri, Malén, Sandell & Virtanen 2008, 19.)

Kestumuovien molekyyliketjujen väliset sidokset katkeavat lämmitettäessä, joten niitä voidaan sulattaa, jähmettää ja muotoilla toistuvasti (Kurri ym. 2008, 23).

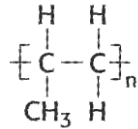
Kertamuovien polymeerirakenteeseen kuuluu lisäksi lujat poikittaiset sidokset, jotka eivät irtoa toisistaan lämmityksen avulla. Tästä syystä kertamuoveja voidaan muotoilla vain kerran. (Kurri ym. 2008, 24.) Nämä ovat kaksi yleisintä muovien jaottelutapaa.

4.1 Polypropeeni (PP)

Polypropeeni on kestumuovi, joka kuuluu valtamuoveihin. Lujitettuja ja täytettyjä polypropeeneja valmistetaan polypropeenin homo- ja kopolymeereistä (Saarela ym. 2007, 54). Opinnäytetyössä käytetyn polypropeenin tarkemmat tiedot löytyvät luvusta 4.2.

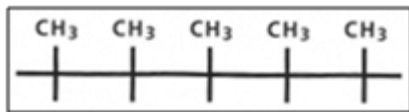
4.1.1 Kemiallinen rakenne

Polypropeeni koostuu pelkästään hiilestä ja vedystä (kuvio 2). Sitä valmistetaan propeenin polymeroinnilla Ziegler-Natta- tai metalloseenikatalyyttien läsnä ollessa kaasufaasissa. (Saarela ym. 2007, 53.) Polymerointi on kemiallinen reaktio, jossa monomeerit yhdistyvät polymeeriksi. Varsinkin kemiallisista ominaisuuksista puhuttaessa muovista käytetään nimitystä polymeeri. Polymeeri voi muodostua joko yhdestä (homopolymeeri), kahdesta (kopolymeeri) tai useammasta (yhteispolymeeri) erilaisesta monomeerista (Kurri ym. 2008, 38). Muovin polymeerirakenne ja mahdolliset lisäaineet vaikuttavat muovituotteiden valmistukseen ja ominaisuuksiin.

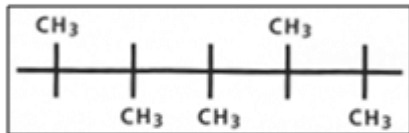


KUVIO 2. Polypropeenin molekyylikaava (Järvinen 2000, 26)

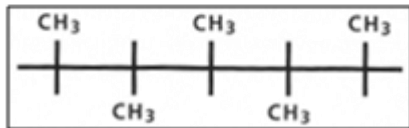
Muovin taktisuus eli se miten monomeerit muodostavat polymeerimolekyylin, määrää muovin kiteisyyden. Taktiset polymeerit ovat osittain kiteisiä ja ataktiset amorfisia. Taktisuutta on kolmea lajia: isotaktinen, ataktinen ja syndiotaktinen. Isotaktisen polymeerin sivuryhmät sijaitsevat samalla puolella molekyyli-runkoa. Ataktisessa sivuryhmät sijaitsevat satunnaisesti molemmilla puolilla runkoa, ja syndiotaktisessa ne sijaitsevat säännöllisesti rungon molemmin puolin. Polypropeenin yleisin käytetty muoto on isotaktinen eli osittain kiteinen. (Kurri ym. 2008, 38.) Kuviossa 3 esitetään polypropeenin taktisuustyypit.



Isotaktinen polypropeeni (IPP)



Ataktinen polypropeeni (APP)



Syndiotaktinen polypropeeni (SPP)

KUVIO 3. Polypropeenin taktisuustyypit (Kurri ym. 2008, 38)

4.1.2 Käyttösovellukset ja ominaisuudet

Polypropeeni on kolmanneksi eniten käytetty muovi. Sen käyttömahdollisuudet ovat laajat, sillä siitä on valmistettu jokaiselle muovituotteen työstötekniikalle soveltuva laatu. (Järvelä, Syrjälä, & Vastela 2000, 18.) Käytetyin polypropeenityyppi on homopolymeeri (Järvinen 2000, 27). Yleisin polypropeenituotteen valmistusmenetelmä on ruiskuvalu, jolla tehdään esim. rasioita ja koteloita. Lisäksi polypropeenista tehdään mm. kuitukankaita, naruja, köysiä, kalvoja ja levyjä (Järvinen 2000, 26). Polypropeenista voidaan valmistaa myös kalvosaranoita, jotka oikein valmistettuina kestävät miljoonia taivutuskertoja. Saranoita käytetään esim. maustepullojen korkeissa. (Järvinen 2000, 27.) Lujitettuja ja täytettyjä polypropeeneja valmistetaan polypropeenin homo- ja kopolymeereistä (Saarela ym. 2007, 54).

Eri työstömenetelmiä varten valmistettujen polypropeenilaatujen ominaisuudet eroavat hieman toisistaan. Taulukossa 2 on vertailtu ruiskuvalu- ja ekstruusiolaatujen ominaisuuksia. Mekaaniset ominaisuudet riippuvat sekä kiteisyysasteesta että moolimassasta. Moolimassan kasvaminen lisää aineen sitkeyttä, venyvyyttä ja sulan jäykkyyttä. Suuri moolimassa vaikeuttaa kiteytymistä, jolloin tiheys ja kiteisyydestä riippuvat lujuusominaisuudet (kovuus, jäykkyys ja myötörajan jännitysarvo) pienenevät. Taulukossa 2 esitellyn ruiskuvalulaadun moolimassa on pieni ja ekstruusiolaadun suuri. (Seppälä 1999, 141.) Taulukossa 3 esitetään polypropeenin termisiä ominaisuuksia.

TAULUKKO 2. Polypropeenin ruiskuvalu- ja ekstruusiolaatujen fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia (Seppälä 1999, 142; Saarela ym. 2007, 54)

Ominaisuus	Ruiskuvalulaatu	Ekstruusiolaatu
Tiheys, g/cm ³	0,907	0,902
Sulamassavirtaluku (230 °C/5,0 kg), g/10 min	27	1,3
Myötölujuus, MPa	38	31
Myötövenymä, %	12	16
Murtolujuus, MPa	25	34
Murtovenymä, %	20	700
Kuulapuristuskovuus (30 s), MPa	78	64
Lovi-iskulujuus, mJ/mm ²	5	11
Ominaisuus	Arvo yleensä	
Vetokimmomoduuli, GPa	0,6-1	
Lujitettuna vetokimmomoduuli, GPa	jopa 9	

TAULUKKO 3. Polypropeenin termisiä ominaisuuksia (Saarela ym. 2007, 54)

Ominaisuus	Arvo
Sulamislämpötila	160–175 °C
Lasittumislämpötila	-20...-10 °C
Korkein jatkuva käyttölämpötila	n.100 °C
Lyhytaikainen käyttölämpötila	130 °C
Kiteisyysaste	40–60 %
Kiteisyysaste (150 °C)	70 %

4.2 HE125MO-polypropeeni

Tässä työssä käytettiin Borealixen HE125MO-polypropeenä. Se on ruiskuvaluun tarkoitettua homopolymeeriä, jolla on hyvät virtausominaisuudet ja korkea jäykkyys (Borealis AG 2007). Fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet on esitelty taulukossa 4. Ohjeelliset prosessointiparametrit näkyvät taulukossa 5.

TAULUKKO 4. HE125MO-polypropeenin fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet (Borealis AG 2007)

Ominaisuus	Tyypillinen arvo	Testimenetelmä
Tiheys	908 kg/m ³	ISO 1183
Sulaindeksi (230 °C/2,16 kg)	12 g/10 min	ISO 1133
Vetokimmomoduuli (1 mm/min)	1,55 GPa	ISO 527-2
Myötövenymä (50 mm/min)	9 %	ISO 527-2
Myötölujuus (50 mm/min)	34,5 MPa	ISO 527-2
Taipumislämpötila (0,45 N/mm ²)*	88 °C	ISO 75-2
Iskulujuus, Charpy (lovettu) (23°C)	3,5 kJ/m ²	ISO 179/1eA
Kovuus, Rockwell R	100	ISO 2039-2

*Mitattu ruiskuvalukappaleilla ISO 1873-2 standardin mukaisesti.

TAULUKKO 5. Ohjeelliset prosessointiparametrit (Borealis AG 2007)

Ominaisuus	Ohjeellinen arvo
Työstölämpötila	220–260 °C
Paine	200–500 bar
Muottilämpötila	20–40 °C
Ruiskutusnopeus	suuri
Kutistuvuus	1–2 %

4.3 Uusiomuoviraaka-aine

Matriisimuovina voidaan käyttää myös kierrätettyä muoviraaka-ainetta. Opinnäytetyön tekemisen kannalta ei nähty tarpeelliseksi hankkia uusiomuovia, sillä tässä työssä tutkittiin erityisesti lujitteen vaikutusta komposiitin ominaisuuksiin. Esimerkiksi Ekiplast Oy valmistaa useista eri muoveista uusioraaka-ainetta. Jättemuovit sulatetaan, puhdistetaan ja granuloidaan tasalaatuiseksi uusiomuoviraaka-aineeksi tai murskataan rouheeksi (Ekiplast Oy 2008).

5 PUUVILLA

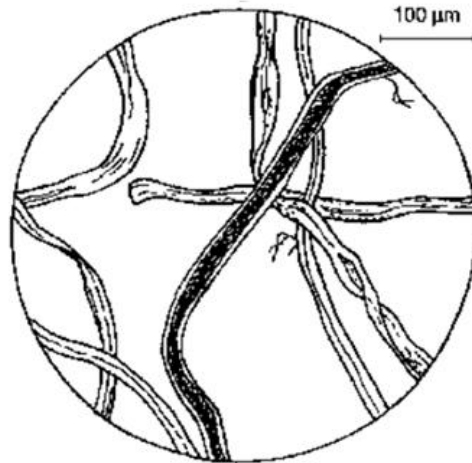
Puuvilla on maailman eniten tuotettu luonnonkuitu, ja kuituja saadaan puuvillakasvin siemenistä. Puuvillalla on paljon hyviä, erityisesti tekstiilikuidulta vaadittavia ominaisuuksia. Puuvilla on suhteellisen luja ja kestävä kuitu, joka ei sähköisty ja jota on helppo värjätä. Hinnaltaan puuvilla on melko edullinen raaka-aine. (Talvenmaa 2002, 14.) Puuvillan haittapuolena lujitekuituna on sen hyvä kosteudenimukyky.

Puuvilla viljellään trooppisilla ja subtrooppisilla ilmastovyöhykkeillä yli 70:ssä eri maassa ja suurimmat puuvillan tuottajamaat ovat Kiina, USA, Intia ja Pakistan. Näiden lisäksi puuvillaa viljellään merkittävästi Keski-Aasian maissa, Turkissa, Egyptissä, Brasiliassa ja Argentiinassa. Euroopassa puuvillaa viljellään Turkin lisäksi jonkin verran Kreikassa. Koko kuitutuotannosta puuvilla edustaa noin 38 % osuutta ja tuotetuista luonnonkuiduista noin 75 % on puuvillaa. (Talvenmaa 2002, 14.)

5.1 Ominaisuudet

Puuvilla on pääasiassa selluloosaa. Selluloosapitoisuus vaihtelee kasvuolosuhteista ja jalostusasteesta riippuen noin 87 %:sta 99,5 %:iin. (Boncamber 2004, 106.)

Puuvillakuidun pituus on 12–64 mm, paksuus 12–22 μm . Pituutensa perusteella puuvilla luokitellaan pitkiin (yli 30 mm), keskipitkiin (15–30 mm) ja lyhyisiin (10–20 mm) kuituihin. Mikroskooppikuvassa kuitu näyttää kierteiseltä. Merserointu kuitu näyttää suoralta, sillä merserointi turvottaa kuitua ja suoristaa kierteet. (Boncamber 2004, 105.) Merserointi on puuvillakuidun lipeäkäsittely, joka lisää sen kiiltoa, lujuutta ja siliävyyttä (Hintsanen 2008). Kuidun poikkileikkauskuva on litteä, papumainen ja keskusontelo on selvästi havaittavissa. Merserointi pyöristää poikkileikkauskuvaa. (Boncamber 2004, 105.) Kuvio 4 on mikroskooppikuva puuvillakuiduista.



KUVIO 4. Puuvillakuitu (Isotalo 1996, 123)

Puuvillakuidun murtolujuus on laadusta riippuen 18–52 cN/tex. Murtovenymä on 3–7 %, ja elastinen palautuma on hyvin pieni. Lujuus- ja venymäominaisuudet kasvavat kuidun kosteuspitoisuuden kasvaessa. Puuvillan taivutuslujuus on melko hyvä. Puuvillan tiheys on kuivana 1,55 g/cm³, ja standardikoetusolosuhteissa 1,52 g/cm³. (Boncamber 2004, 106.)

Puuvillakuidun terminen hajoaminen eli lämpötilan aiheuttama molekyyliketjun pilkkoutuminen alkaa 140 °C:ssa ja lopullinen hajoaminen tapahtuu 240 °C:ssa. Pidempiaikainen lämpövaikutus jo 120 °C:ssa aiheuttaa kuituvaurioita; kuidun lujuus alenee ja kuitu alkaa kellastua. (Boncamber 2004, 106.)

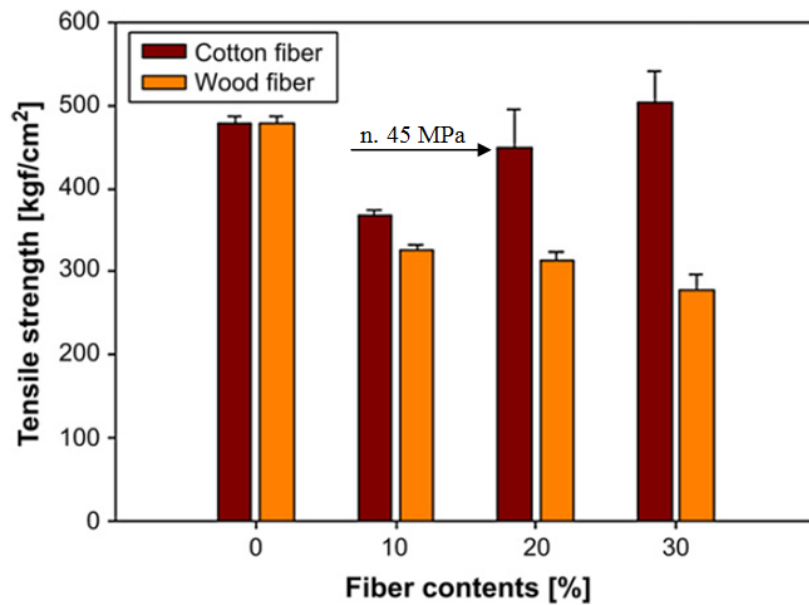
Puuvillan säänkesto on yleisesti hyvä. Auringon UV-säteily voi pitkäaikaisena alentaa kuidun lujuutta. (Boncamber 2004, 109.)

5.2 Puuvillakuitu lujitteena

Puuvillakuidulla on hyvät edellytykset lujitekuiduksi. Puuvillakuidun vetolujuus on 400 MPa ja kimmomoduuli 12 GPa (Koivurova 2009, 8). Verrattaessa puukuituun puuvillakuitu on jossain määrin parempi. Kuviossa 5 on vertailtu puukuitu- ja puuvillakuitulujitettujen polypropeenien vetolujuuksien eroja. Kuviosta nähdään, että puuvillakuidun osuuden ollessa 10 p% komposiitin vetolujuus laskee,

mutta sen ollessa 20 tai 30 p% lujuus jälleen kasvaa. Ilmiön selityksenä on se, että kuidun osuuden ollessa yli 10 p%, kuidut sotkeutuvat toisiinsa, ja materiaalista tulee kestävämpää (Kim ym. 2008, 802). Puukuidun paino-osuuden kasvaessa komposiitin vetolujuus laskee. Siihen on syynä se, että puukuidun ja muovin rajapintojen vuorovaikutus on heikko (Kim ym. 2008, 802). Mitä enemmän puukuitua on, sitä hauraammaksi muovi muuttuu.

Erot vetolujuuksissa voivat johtua myös kuidun pituudesta, sen kyvystä sitoa vettä ja kemiallisesta luonteesta. Yleensä lyhyt kuitu on parempi lujite. Tässä tapauksessa puuvillakuidut olivat puukuituja pidempiä, joten vetolujuuden kasvu johtuu puuvillan kemiallisesta luonteesta. (Kim ym. 2008, 802.)



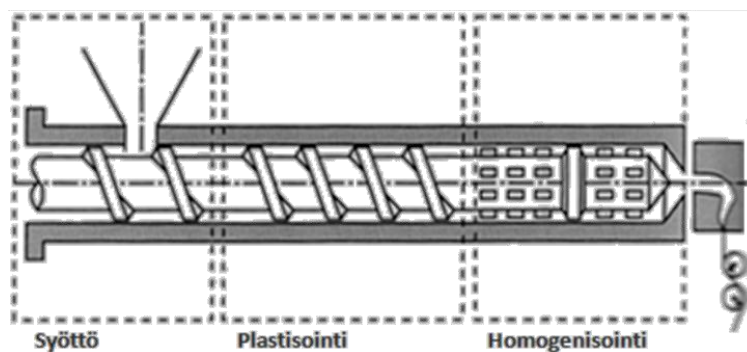
KUVIO 5. Luonnonkuitukomposiittien vetolujuuksia kuidun paino-osuuden funktiona. Matriisina PP (Kim ym. 2008, 803) $1 \text{ kgf/cm}^2 = \text{n. } 0,1 \text{ MPa}$

6 VALMISTUS- JA TESTAUSMENETELMÄT

Tässä luvussa esitellään opinnäytetyössä käytettyjä valmistus- ja testausmenetelmiä. Raaka-aineen valmistuksessa käytettiin ekstruusiota ja koekappaleiden työstämiseen ruiskuvalua. Veto- ja iskukokeella selvitettiin komposiitin lujuusominaisuuksia ja DSC:llä sen lämpöominaisuuksia.

6.1 Ekstruusio

Ekstruusio eli suulakepuristus on yleisesti lujittamattomien kestumuovien valmistusmenetelmä, mutta soveltuu myös lyhytkuituisten kestumuovien valmistukseen. Sillä voidaan valmistaa jatkuvaa profiilia, kuten putkea, kalvoa, levyä ja letkua. Menetelmässä raaka-aine ja mahdolliset lisäaineet syötetään suppilosta ruuville, joka kuljettaa massaa eteenpäin. Kuviossa 6 nähdään ruuvien eri osien nimet. Materiaali tiivistyy ruuvien syöttövyöhykkeellä, sulaa plastisointivyöhykkeellä ja sekoittuu homogenisointivyöhykkeellä. Lopulta massa tulee suuttimelle, joka antaa tuotteelle halutun muodon. (Saarela ym. 2007, 189.)

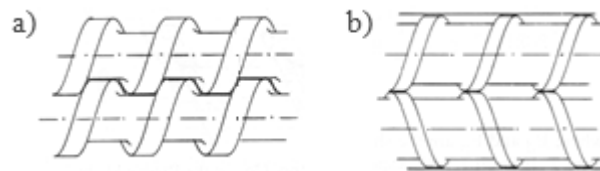


KUVIO 6. Ekstruuderin ruuvien eri osien toiminnot (Saarela ym. 2007, 190)

Ekstruusion perusperiaate on kaikkien tuotteiden valmistuksessa sama, mutta suutin ja sen jälkeiset laitteet vaihtelevat. Yksinkertaisin tapa, jota myös tässä opinnäytetyössä käytetään, on putkien ja profiilien valmistus. Siinä profiili ohjataan suuttimesta hihnalle, joka pitää pehmeän tuotteen muodossaan kunnes se jäähtyy.

Hihnan vetonopeus säädetään ekstruuderin tuotolle sopivaksi, jolloin hihna vain kuljettaa tuotetta eteenpäin. Vetonopeus voidaan säätää myös hieman tuottoa nopeammaksi, jolloin tuotteesta saadaan ohuempaa. Jos tuote tarvitsee erikseen jäähdyttää, laitteistoon voidaan lisätä vesiallas. Se tulee suuttimen ja hihnan väliin. Laitteiston loppupäässä profiili pilkotaan ja pakataan.

Muovin ja lisäaineiden sekoittamiseen eli kompaundointiin käytetään usein kaksiruuviekstruudereita. Ne sekoittavat materiaalin paremmin kuin yksiruuviekstruuderit. Ekstruuderissa on tällöin kaksi ruuvia, joiden asema toisiinsa nähden vaihtelee. Ruuvit voivat pyöriä joko samaan suuntaan tai eri suuntiin. Ne voivat pyöriä toisistaan erillään tai pureutua toisiinsa. Ruuvien väliin jää kuitenkin aina jonkinlainen rako, jossa materiaali muovautuu. Ekstruudereiden ruuvit voivat sijaita toisiinsa nähden monin eri tavoin, mutta edellä mainitut pääperiaatteet selviävät kuvista 7. Kaksiruuviekstruuderit operoivat suurilla nopeuksilla. (Rauwendaal 1994, 458.)



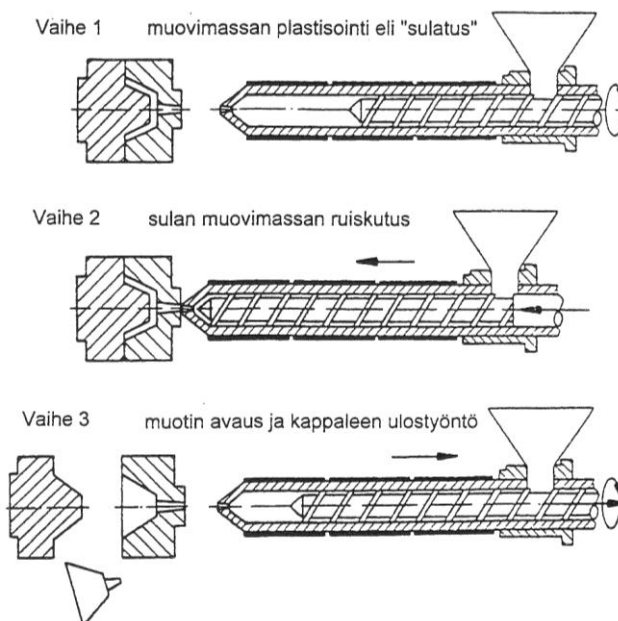
KUVIO 7. a) Kaksiruuviekstruuderin, jonka ruuvit pyörivät samaan suuntaan ja pureutuvat toisiinsa. b) Kaksiruuviekstruuderin, jonka ruuvit pyörivät eri suuntiin ja erillään (Rauwendaal 1994, 461, 487)

6.2 Ruiskuvalu

Ruiskuvalu on yleisin kestopuovikappaleiden valmistusmenetelmä, joka soveltuu myös lujitettujen kesto- ja kertamuovituotteiden valmistukseen (Saarela ym. 2007, 176). Menetelmää käytetään suhteellisen pienten ja muodoiltaan vaihtelevien kappaleiden valmistukseen sarjakoon ollessa suuri (Saarela ym. 2007, 178).

Ruiskuvaluprosessi on esitetty kuviossa 8. Kappaleiden valmistus alkaa raaka-aineen lisäämisestä syöttösuppilon. Raaka-aine on tavallisimmin granulaattia eli muovirakeista muodostuvaa massaa. Materiaali siirtyy suppilosta ruiskuvalukoneen ruuville. Ruiskuvaluprosessi koostuu kolmesta vaiheesta: plastisoinnista, ruiskutuksesta ja kappaleen poistosta.

Muovimassan plastisointi- eli sulatusvaiheessa ruuvi pyörii. Tällöin kestopuovi sulaa tai kertamuovi lämpiää kontrolloidusti (Saarela ym. 2007, 176). Samalla ruuvi liikkuu taaksepäin, jolloin massa kerääntyy ruuvin eteen (Saarela ym. 2007, 177). Kun massaa on tarpeeksi, tapahtuu ruiskutus, eli ruuvi liikkuu eteenpäin työntäen massan muottiin. Ruuvissa on sulkurengas, joka estää massan takaisvirtauksen ruiskutuksen aikana. (Saarela ym. 2007, 176.) Syklin viimeisessä vaiheessa muotti aukeaa ja kappale poistetaan.



KUVIO 8. Kaaviokuva ruiskuvalukoneesta (Järvelä ym. 2000, 92)

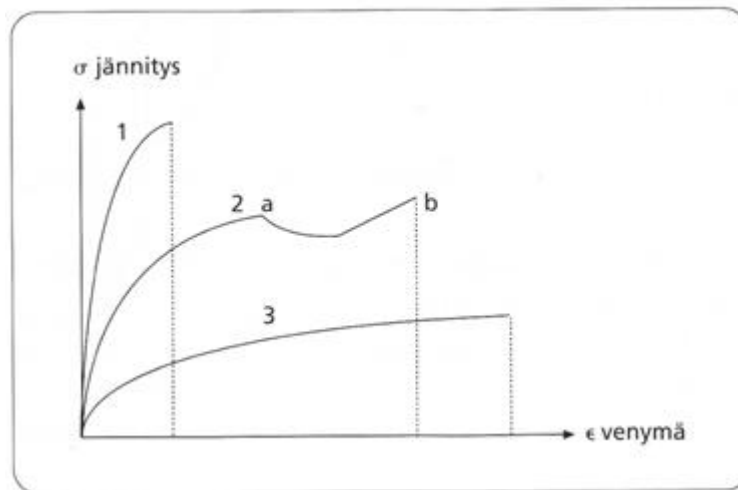
6.3 Vetokoe

Vetokoe on yksi tärkeimpiä muovien testausmenetelmiä. Kokeella saadaan tietoa materiaalin lujuus-, sitkeys- ja jäykkyysominaisuuksista. Sillä voidaan määrittää

mm. vetokimmomoduuli, vetolujuus, myötöraja ja venymä. (Kurri ym. 2008, 194.)

Vetokokeessa koesauvaa venytetään vakionopeudella pituussuunnassa ja mitataan venytystä vastustavaa voimaa. Testi kannattaa tehdä vähintään viidelle koekappaleelle, joista lasketaan keskiarvo. Ohjelma antaa jännitys-venymäkuvaajan, josta nähdään miten materiaali käyttäytyy. (Kurri ym. 2008, 195.)

Kuviossa 9 on esitetty tyypillisiä muovien jännitys-venymäkäyriä. Käyrän 1 materiaali murtuu lyhyen ajan kuluttua. Se kuvaa hauraan ja kovan muovin käyttäytymistä. Käyrällä 2 on myötökohta, jolloin kappale venyy hetkellisesti ilman, että voimaa lisätään. Myöhemmin se murtuu. Kohta a kuvaa myötölujuutta ja b murto-
lujuutta. Käyrä on tyypillinen sitkeälle ja kovalle muoville. Käyrän 3 materiaali kuroutuu eli ohenee eikä välttämättä katkea lainkaan. Se on ominaista sitkeälle ja pehmeälle muoville. (Kurri ym. 2008, 195.)



KUVIO 9. Muovien jännitys-venymäkäyriä (Kurri ym. 2008, 195)

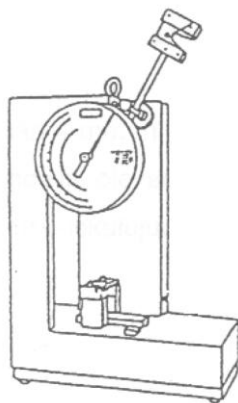
Vetokimmomoduuli kuvaa muovin jäykkyyttä. Sitä määritettäessä koekappaletta vedetään nopeudella 1 mm/min. Vetokimmomoduulin arvo saadaan jännitys-venymäkuvaajan 0,05–0,25 % välisen venymän kulmakertoimesta. (Järvinen 2000, 78.)

Vetolujuus ilmoitetaan joko murto- tai myötölujuutena. Haurailia eli alle 10 % venyvillä muoveilla vetonopeus on 5 mm/min ja vetolujuus ilmoitetaan murtolujuutena. Sitkeillä muoveilla käytetään 50 mm/min vetonopeutta ja vetolujuus määritetään myötörajasta. (Järvinen 2000, 79.)

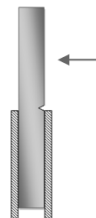
Venymän mittaamisessa käytetään samoja vetonopeuksia kuin vetolujuuden testauksessa. Venymä voidaan ilmoittaa mahdollisella myötörajalla, koska sen jälkeen kappaleen muodonmuutos on pysyvä. Jos kappale murtuu myötön jälkeen, puhutaan nimellisestä murtovenymästä. Myötämättömien materiaalien venymää kutsutaan murtovenymäksi. (Järvinen 2000, 80.)

6.4 Iskukoe (izod)

Iskukokeella tutkitaan kappaleen kykyä kestää äkillinen isku. Mittauslaitteisto koostuu heilurivasarasta, kiinnitystelineestä ja mittataulusta, kuten kuvista 10 ja 11 nähdään. Kuviossa 11 esitetään kappaleen kiinnitys ja heilurivasaran tulosuunta. Koekappale kiinnitetään tukien varaan pystysuoraan ja heilurivasara päästetään irti. Heilurivasara liikuttaa heilahtaessaan mittaviisaria, joka osoittaa iskuun kulutetun energian määrän. Iskulujuus ilmoitetaan energiana (loven kohdalla olevaa) poikkipinta-alaa kohden (kJ/m^2) (Seppälä 1999, 66).



KUVIO 10. Iskukoelaite
(Seppälä 1999, 68)



KUVIO 11. Lovetun koekappaleen
kiinnitys ja heilurivasaran tulosuunta

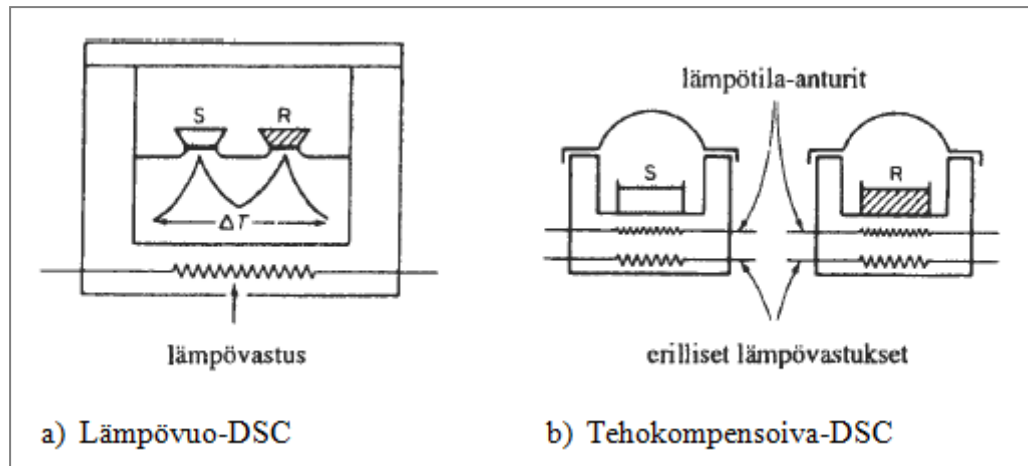
Iskukoekappale voi olla joko lovettu tai loveamaton. Koekappale voidaan leikata standardin SFS-EN ISO 3167 tyyppin A mukaisen koekappaleen keskiosasta (SFS-EN ISO 180 2001, 12). Standardin SFS-EN ISO 180 mukaan loveamattoman koekappaleen pituus on 80, leveys 10 ja paksuus 4 mm. Lovetun kappaleen loven syvyys on 2 mm, jolloin kappaleen leveys on 8 mm. (SFS-EN ISO 180 2001, 18.)

Iskukokeessa on neljä erilaista murtumatyyppiä: täydellinen murtuma, saranamurtuma, osittainen murtuma ja ei murtumaa. Täydellisessä murtumassa kappale hajoaa kahteen tai useampaan osaan. Saranamurtumassa kappaleen osia pitää yhdessä ohut, saranamainen kuorikerros. Osittainen murtuma on saranamurtuman tavoin epätäydellinen murtuma, joka ei vastaa saranamurtuman määritelmää. Viimeisessä murtumatyyppissä kappaleessa ei ole murtumaa, vaan se on taipunut. (SFS-EN ISO 180 2001, 20.)

6.5 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC)

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria on termoanalyttinen mittausmenetelmä, joka perustuu näytteen ja vertailuaineen eli referenssin lämpötilaerojen mittaamiseen. DSC-mittausmenetelmiä on kahta tyyppiä: lämpövu-DSC ja tehokompensoiva-DSC. (Kaukonen 1994, 16.)

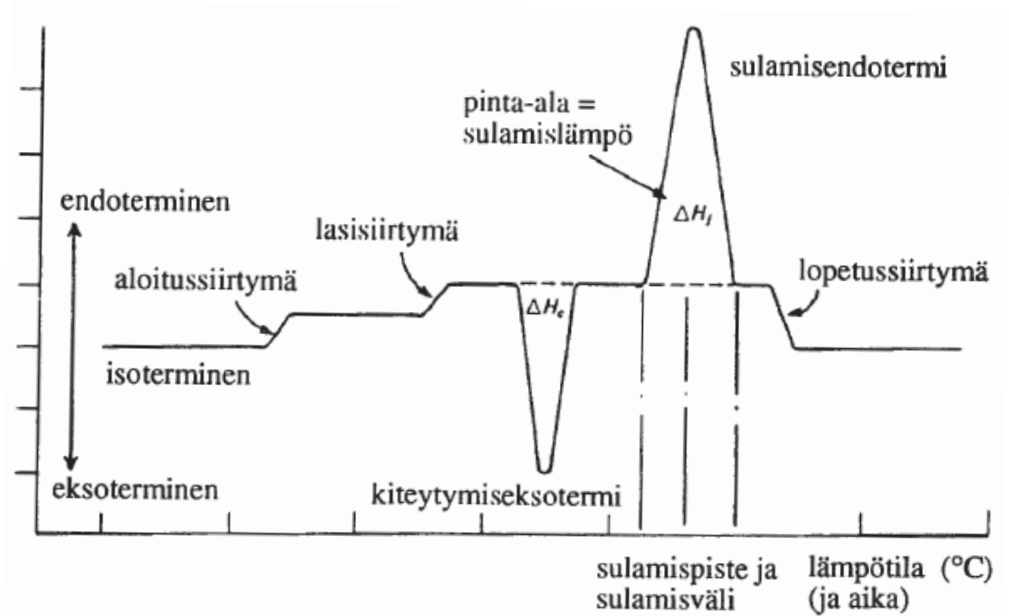
Lämpövu-DSC:ssä on yksi uuni, johon näyte ja referenssi laitetaan omille paikoilleen. Niillä on yhteinen lämmitysvastus, mutta erilliset lämpötilasensorit. Tehokompensoiva-DSC:ssä näytteelle ja referenssille on omat uuninsa, ja lämpötilasensoreiden lisäksi lämmitysvastuksetkin ovat erilliset. Menetelmien erot näkyvät kuviossa 12. Siinä S on näyte, R on referenssi ja ΔT tarkoittaa lämpötilaeroa. (Kaukonen 1994, 16.)



KUVIO 12. DSC-mittausmenetelmät (Kaukonen 1994, 17)

Kummassakin menetelmässä punnittu näyte laitetaan upokkaaseen, joka on tavallisesti ohut alumiinipannu. Upokas voi olla avoin tai suljettu. Referenssi on yleensä samanlainen kuin näytteen upokas, eli avoin tai suljettu alumiinipannu ilman sisältöä. Lämpövuomenetelmässä upokkaat sijoitetaan uuniin, jossa ne ovat kontaktissa uunin pohjan kanssa. Uunin pohjassa on lämpötilasensori ja sähkövastus. Sähkövastus lämmittää uunia, josta lämpöenergia siirtyy upokkasiin. Näytteessä tapahtuvat energiasisällön, eli entalpian muutokset aiheuttavat lämpötilaeron referenssiin verrattuna. Lämpötilaero mitataan ja sen avulla lasketaan tutkittavan näytteen entalpiamuutos. Tehokompensoivassa menetelmässä lämpötilaero pidetään nollassa erillisten lämmitysvastusten avulla. Entalpiamuutos lasketaan silloin lämmitysvastusten tehojen erotuksesta. (Kaukonen 1994, 17.)

Mittaustiedot esitetään kuvaajana, jossa lämpövuoto (mW) on pystyakselilla ja lämpötila ($^{\circ}\text{C}$) vaakakselilla. Jos näytteen entalpia kasvaa, eli näyte sitoo lämpöä, kyseessä on endoterminen muutos. Jos näyte vapauttaa lämpöä, puhutaan eksoteremisestä muutoksesta. Yleensä endoterminen reaktio kuvataan positiivisena, eli perustason yläpuolisena muutoksena. Kuviossa 13 esitetään DSC-käyrällä nähtäviä entalpiamuutoksia. (Kaukonen 1994, 17.)



KUVIO 13. DSC:n käyrä, jossa esitetään tyypillisiä entalpiamuutoksia (Kaukonen 1993, 18)

DSC:llä voidaan määrittää mm. näytteen sulamis-, kiteytymis- ja lasittumislämpötilat, sulamislämpö, kiteisyysaste ja ominaislämpö. Sulamislämpö näkyy sulamispiikin pinta-alana eli kuluneen energian määränä. Mitä kiteisempi näyte on, sitä suurempi on sen sulamislämpö. Täysin amorfisella näytteellä ei esiinny sulamispiikkiä lainkaan. Kiteisyysaste voidaan määrittää vertaamalla näytteen ja samaa ainetta olevan täysin kiteisen muodon sulamislämpöjä. (Kaukonen 1994, 23.) Lasittumislämpötila T_g on muutoslämpötila, jonka alapuolella näytteen amorfiset osat ovat kovia ja lasimaisia aineita (Seppälä 1999, 51).

7 LUONNONKUITUKOMPOSIITIN VALMISTUS

Komposiitin valmistukseen kuului kolme päävaihetta: uusiokuidun, raaka-aineen ja kappaleiden valmistus. Ensiksi tekstiilit muokattiin takaisin kuiduiksi. Tämän jälkeen kuiduista ja polypropeenista valmistettiin raaka-ainetta, josta tehtiin ruis-kuvalamalla koesauvoja. Tässä luvussa käydään näitä vaihteita läpi.

7.1 Uusiokuidun valmistus

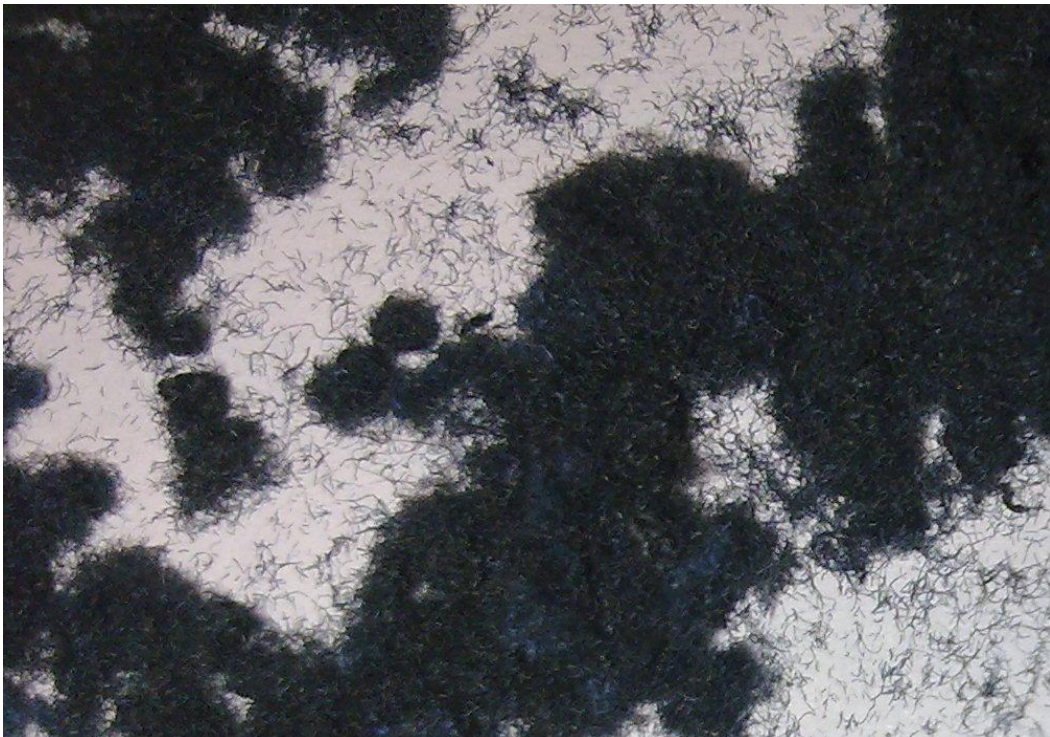
Kankaan muokkaaminen takaisin kuiduiksi toteutettiin mekaanisella tavalla. Periaatteessa kuidutus tapahtuu repimällä ja karstaamalla, ja näitä toimenpiteitä varten on olemassa koneita. Koska kyseisiä laitteita ei ollut käytettävissä, kankaat piti leikata käsin ja hienontaa murskaimella. Jos kankaat olisi laitettu kokonaisina murskaimeen, ne olisivat luultavasti jääneet jumiin.

Kankaat pyrittiin leikkaamaan mahdollisimman pieniksi palasiksi. Koska ihan pienen silpun tekemiseen olisi kulunut turhauttavan paljon aikaa, tyydyttiin leikkaamaan noin 10 mm²:n paloja. Leikatessa huomioitiin myös lankojen suunta, eli kankaat leikattiin vinosti lankoihin nähden, jotta ne hajoaisivat mahdollisimman hyvin. Suuntauksen näkee paloista otetusta kuvasta (kuvio 14). Materiaaliin ei otettu mukaan vaatteissa olevia saumoja tai muita vastaavia, sillä niiden hienontaminen ei välttämättä olisi onnistunut, ainakaan yhtä hyvin kuin yksinkertaisen kankaan. Kankaiden painetut osat jätettiin myös pois, sillä ne olisivat luultavasti heikentäneet lopputuotteen ominaisuuksia.

Kangaspalojen hienontamiseen käytettiin Rapid-merkkistä murskainta. Paloista tuli juuri toivotunlaista, pientä kuitumurskaa (kuvio 15). Osa materiaalista pakautui keräyskupin päällä olevalle ritilälle, mutta sekin saatiin talteen.



KUVIO 14. Leikatut kangaspalat



KUVIO 15. Kuitumurska

7.2 Raaka-aineen valmistus ekstruuderilla

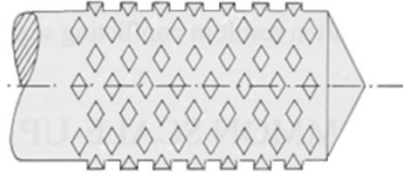
Ruiskuvalukoneen ruuvi ei plastisoidessaan sekoita materiaalia kovin hyvin, joten ruiskuvaluttavan materiaalin tulee olla valmiiksi mahdollisimman homogeenista. Tämän takia kuitumurska ja polypropeenigranulaatti ajettiin ensin ekstruuderilla nauhaksi, josta saatiin valmistettua granulaatin tapaista rouhetta. Ruiskuvaluttaessa raaka-aine homogenisoituu entisestään.

Materiaalia päätettiin valmistaa kahdenlaista, jotta lujitteen määrän vaikutusta kappaleen ominaisuuksiin voitaisiin vertailla. Ensimmäiseen erään tuli 20 p% kuitua ja toiseen 40 p%.

Työstölämpötilaksi asetettiin 190 °C. Sen määräävänä tekijänä oli puuvilla, joka ei kestä suuria lämpötiloja. Puuvillakuidun terminen hajoaminen alkaa 140 °C:ssa ja lopullinen hajoaminen tapahtuu 240 °C:ssa (Boncamber 2004, 106). Toisaalta puuvilla on selluloosaa, jonka työstölämpötilaksi suositellaan alle 200 astetta (WoodFiber Scandinavia AB 2010). Polypropeenin sulamislämpötila on 160–175 °C, ja työssä käytetyn polypropeenin prosessointilämpötilaksi suositellaan 220–260 °C (taulukko 3; taulukko 5).

Valmistuksessa käytettiin muovilaboratorion Brabender-merkkistä yksiruuviekstruuderia. Kaksiruuviekstruuderiksi olisi ollut paras vaihtoehto matriisiin ja kuidun kompaundointiin, mutta sellaista ei ollut käytettävissä. Ruuvi oli tyypiltään ananasruuvi (kuvio 16), ja ekstruuderin kierrosnopeutena käytettiin 60 rpm. Suuttimessa oli 4 reikää, joiden halkaisijat olivat 4 mm. Ekstrudointi täytyi suorittaa siten, että lujitetta ja matriisimuovia lisättiin syöttösuppiloon vähitellen. Jos ne olisi sekoitettu keskenään ja koko seos lisätty kerralla, lopputulos olisi ollut epätasainen. Polypropeenigranulaatit olisivat painuneet syöttösuppilon pohjalle, ja sulaneet ensin. Kevyt kuitu olisi laskeutunut ruuvien päälle hitaammin, ja ilman matriisimuovia se olisi vain tukkinut suuttimen. Säännöstelevästä syöttötavasta huolimatta, suurimman osan ajasta joku suuttimen rei'istä tai kaikki reiät olivat tukossa. Raaka-ainetta täytyi hieman tökkiä, jotta nauhaa alkoi taas tulla. Nauhat ohjattiin hihnalle jäähtymään, minkä jälkeen ne katkottiin lyhyemmiksi pätkiksi. Koska

nauhan valmistaminen oli hidasta, materiaalia saatiin aikaiseksi suhteellisen vähän.



KUVIO 16. Ananasruuvin sekoitusosa (Rauwendaal 1994, 433)

Nauha (kuvio 17) syötettiin murskaimeen, joka jauhoi materiaalin rouheeksi (kuvio 18). Rouhe laitettiin kuivauskaappiin 80 °C:n lämpötilaan muutamaksi tunniksi, jotta materiaali olisi täysin kuivaa.



KUVIO 17. Ekstrudoitu nauha



KUVIO 18. Valmis raaka-aine

7.3 Koesauvojen ruiskuvalu

Kuivasta materiaalista tehtiin koesauvoja veto- ja iskukokeita varten. Kappaleiden valmistukseen käytettiin muovilaboratorion Battenfeld Austria -merkkistä ruiskuvalukonetta.

Ajon aloituksessa on aina se ongelma, että ensimmäisiin kappaleisiin jää edellisen ajon materiaalia. Koska raaka-ainetta ei ollut tuhlattavaksi, sylinteri haluttiin mahdollisimman tyhjäksi. Koneen annettiin siis pyöriä tyhjänä hetken aikaa. Raaka-ainetta syötettäessä huomattiin, että se holvaantuu syöttösuppilossa. Tämä johtui siitä, että aine oli karkeaa, eikä liukunut suppilon seinämää vasten. Tämäkin valmistusvaihe vaati hieman tökkimistä, jotta raaka-aine saatiin syötettyä ruuville.

Valmistuksessa käytettiin taulukossa 6 esitettyjä ajoparametreja. Työstölämpötila oli sama 190 astetta, mitä käytettiin ekstruusiossakin. Koesauvoja saatiin riittävästi kokeita varten, eli kahdeksan kappaletta molempia komposiitteja (20 ja 40 p%).

Kuviossa 19 näkyvän valmiin koesauvan keskiosan paksuus on 4 mm, leveys 10 mm ja koko sauvan pituus 169,80 mm. Koesauva on standardin SFS-EN ISO 3167 mukainen, kuten käy ilmi taulukosta 7 ja kuviosta 20.

TAULUKKO 6. Ruiskuvalun ajoparametrit

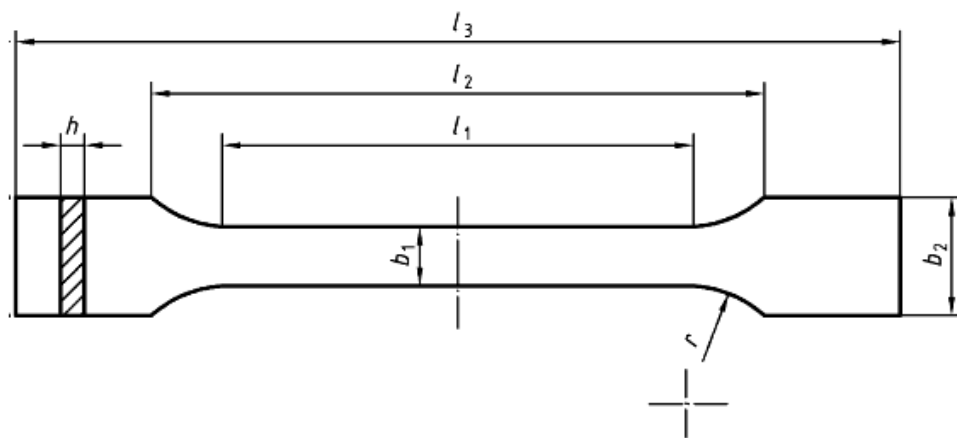
Parametri	Arvo
Muottilämpötila	27 °C
Asetusarvot	190 °C
Jälkipaine	40 bar
Jälkipaineaika	6 s
Jäähdytysaika	15 s
Annostelunopeus	6
Ruiskutusnopeus	5
Annostelumatka	60 mm
Jälkipaineenvaihtoraja	12 mm
Ruuvien halkaisija	22 mm



KUVIO 19. Ruiskuvalettu koesauva (PP+40 p% puuvillaa)

TAULUKKO 7. Standardin SFS-EN ISO 3167 mukaisen koekappaleen mitat (SFS-EN ISO 3167 2003, 10)

Mitta		Tyypin A koekappale mm
Kokonaispituus	l_3	≥ 150 suositeltu arvo 170
Kapean yhdensuuntaisen osan pituus	l_1	80 ± 2
Säde	r	20–25 suositeltu arvo 24 ± 1
Leveiden yhdensuuntaisten osien välinen etäisyys	l_2	104–113
Päiden leveys	b_2	$20,0 \pm 0,2$
Kapean osan leveys	b_1	$10 \pm 0,2$
Paksuus	h	$4,0 \pm 0,2$



KUVIO 20. Standardin SFS-EN ISO 3167 mukainen koekappale (SFS-EN ISO 3167 2003, 10)

8 TULOKSET

Tässä osuudessa käydään läpi testien tuloksia.

8.1 Jälkikutistuma

Ruiskutuksen jälkeen muovi alkaa jäähtyä, ja samalla se kutistuu. Kutistumia on kahta tyyppiä: muotti- ja jälkikutistuma. Muottikutistuma tapahtuu muotissa kappaleen jäädyttämisen aikana ja jälkikutistuma kappaleen muotista poiston jälkeen. Jälkikutistumaa saattaa tapahtua vielä seuraavana päivänäkin.

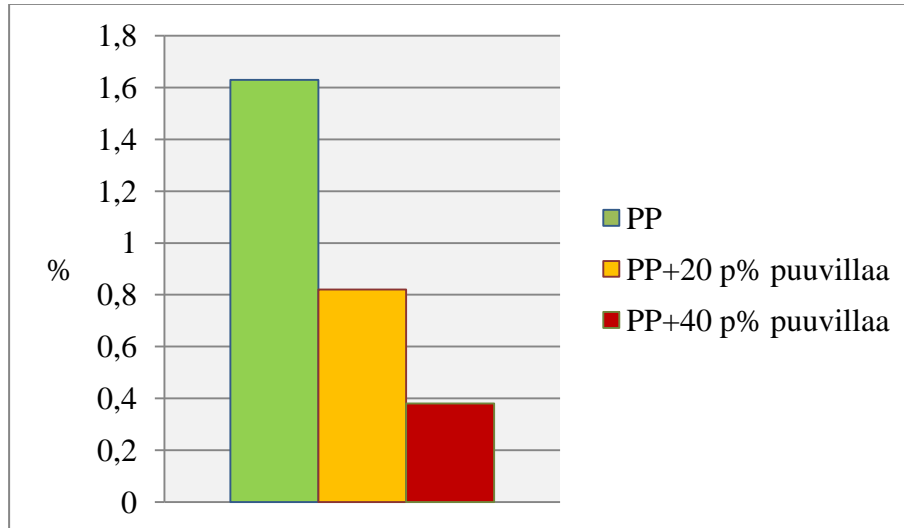
Koesauvojen alkuperäinen pituus oli 169,80 mm. Pituudet mitattiin uudelleen muutaman päivän päästä ruiskuvalusta. Mittaukset tehtiin samoille sauvoille, joita käytettiin myöhemmin vetokokeessa. Taulukon 8 keskiarvot ja -hajonnat ovat siis neljän rinnakkaismittauksen tuloksia. Borealixen antamien tietojen (taulukko 5) mukaan polypropeenin kutistuvuus on 1–2 %. Saatu keskiarvo 1,63 % vaikuttaa siis luotettavalta.

TAULUKKO 8. Kutistumien keskiarvot ja -hajonnat

Materiaali		Kutistuma %
PP	Keskiarvo	1,63
	Keskihajonta	0,20
PP+20 p% puuvillaa	Keskiarvo	0,82
	Keskihajonta	0,05
PP+40 p% puuvillaa	Keskiarvo	0,38
	Keskihajonta	0,07

Keskiarvojen pohjalta piirrettiin kuvio 21. Kuviosta nähdään, että kuidun määrän kasvaessa koesauvan kutistuma pienenee. Kuitu siis jäykistää kappaleen rakennet-

ta, jolloin sen muodonmuutos on vähäisempää. Koekappaleiden mittaustulokset löytyvät liitteestä 1.



KUVIO 21. Koesauvojen kutistumat

8.2 Vetokoe

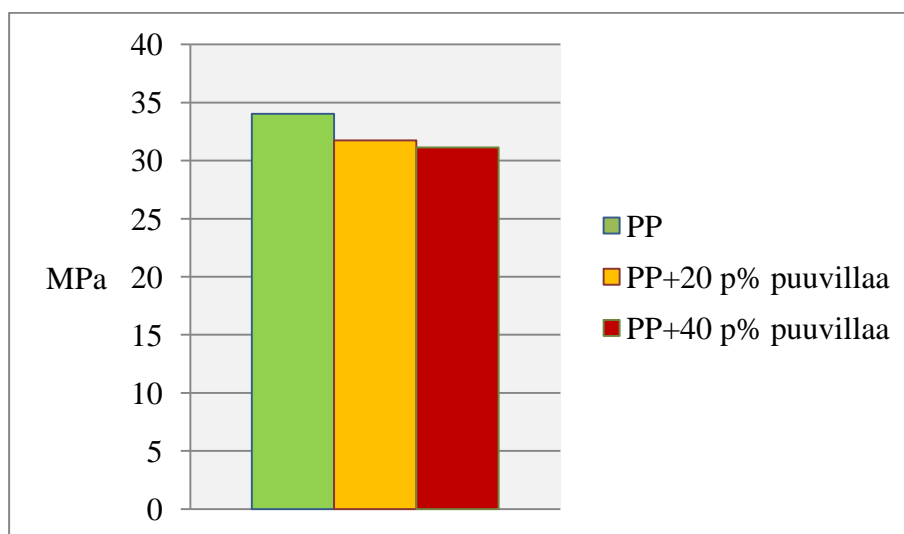
Vetokokeessa tehtiin neljä rinnakkaiskoetta kaikille materiaaleille. Kokeiden suorituksessa käytettiin Matertest -nimistä konetta. Vetonopeutena oli yleisesti käytetty 50 mm/min. Vetokimmomoduulin määrittämisessä vetonopeutena käytetään tavallisesti 1 mm/min, mutta koekappaleiden vähyyden vuoksi kimmomoduulille ei tehty omia vetokokeita.

Ohjelma ei antanut luotettavia numeerisia arvoja, joten ne on laskettu liitteessä 2 olevilla kaavoilla. Tulosten keskiarvot ja -hajonnat näkyvät taulukossa 9. Koesauvojen kappalekohtaiset vetokoetulokset on esitetty liitteessä 2. Keskiarvojen perusteella piirrettiin pylväsdiagrammit vetolujuudelle, -kimmomoduulille ja murtovenymälle (kuviot 22, 23 ja 24). Kimmomoduulin ja venymän laskemiseen olisi tarvittu erilliset tulosteet, mutta ohjelma antoi jokaisesta vetokokeesta vain yhden tulosteen. Koska venymän arvoa ei tässä opinnäytetyössä tarvittu, tuloste skaalattiin siten, että kimmomoduuli saatiin laskettua.

TAULUKKO 9. Vetokokeen tulosten keskiarvot ja -hajonnat

Materiaali		Vetolujuus MPa	Kimmomoduuli GPa	Murtovenymä %
PP	Keskiarvo	34,02	2,61	-
	Keskihajonta	0,63	0,26	-
PP+20 p% puuvillaa	Keskiarvo	31,75	3,35	2,66
	Keskihajonta	0,64	0,12	0,25
PP+40 p% puuvillaa	Keskiarvo	31,13	4,75	1,95
	Keskihajonta	0,83	0,18	0,11

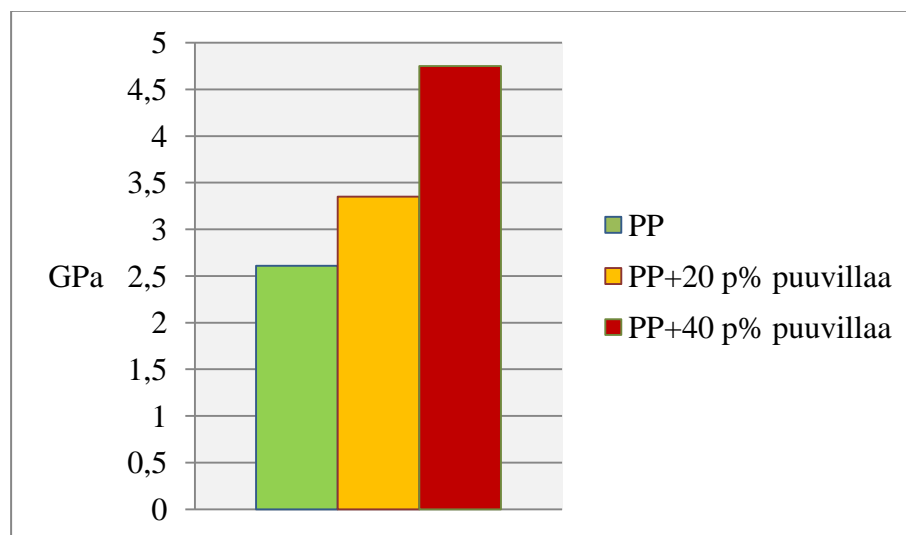
Vetolujuus (jännitys) on suurimman voiman suhde kappaleen poikkipinta-alaan. Kokeessa käytettyjen koesauvojen poikkipinta-ala oli 40 mm^2 . Polypropeenisauvojen vetolujuus saatiin myötörajusta, ja lujitettujen sauvojen murtorajasta. Vetolujuuden pitäisi kasvaa lujitteen lisäämisen vaikutuksesta, mutta tässä on käynyt juuri päinvastoin, kuten kuviosta 22 nähdään. Syynä voi olla se, ettei komposiiteissa käytetty kytkentäaineita. Tästä johtuen kuitujen ja matriisin väliset sidokset olivat heikkoja, ja ne katkesivat helposti. Kuvion 5 perusteella voidaan kuitenkin todeta, että jopa 45 MPa:n vetolujuus on puuvillakuitulujitetulle polypropeenille (PP+20 p% puuvillaa) mahdollista saavuttaa. Polypropeenin vetolujuudeksi saatu 34,02 MPa on lähes sama kuin tavarantoimittajan arvo 34,5 MPa (taulukko 4).



KUVIO 22. Vetolujuudet

Kimmomoduuli lasketaan samalla tavalla kuin suoran kulmakerroin. Sen määrittämiseksi käyrän lineaariselta alkuosalta valitaan kaksi pistettä. Pisteiden y-arvo vastaa jännitystä ja x-arvo siirtymää. Kimmomoduulin laskemiseen tarvitaan jännityksen ja venymän arvoja, joten venymän arvot piti laskea erikseen. Ne saatiin jakamalla siirtymät sauvojen alkuperäisillä pituuksilla.

Venymien arvoina tulisi käyttää 0,0005:tä ja 0,0025:tä, mutta sellaisten arvojen määrittäminen kuvaajasta oli mahdotonta. Kimmomoduulien laskennassa käytetyt pisteet on valittu käyrän alkuosalta siten, että ne voitiin vielä kuvaajasta lukea. Tuloksia ei siis voida pitää vertailukelpoisina kirjallisuuden arvoihin. Polypropeenin kimmomoduuli 2,61 GPa on huomattavasti suurempi kuin Borealixen antama arvo 1,55 GPa (taulukko 4). Tähän voi vaikuttaa lisäksi vielä kokeissa käytettyjen vetonopeuksien erot. Tulokset ovat silti hyödyllisiä, sillä niiden avulla voidaan verrata lujitteen määrän vaikutusta kimmomoduulin arvoon. Tulosten (kuvio 23) perusteella voidaan todeta, että kuidun lisääminen kasvattaa kimmomoduulin arvoa, eli rakenne jäykistyy.



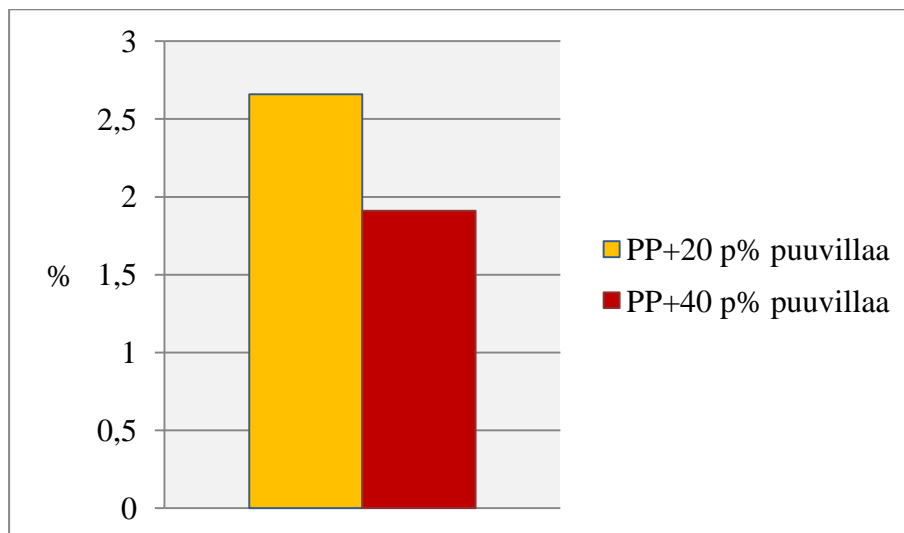
KUVIO 23. Vetokimmomoduulit

Kimmomoduulin selvittämisen vuoksi kuvaajaa piti skaalata siten, että käyrän alkupään suora osuus olisi hyvin näkyvässä. Tämä johti siihen, että käyrän loppuosasta jäi kuvaajan ulkopuolelle monen koesauvan kohdalla. Loppuosasta olisi sel-

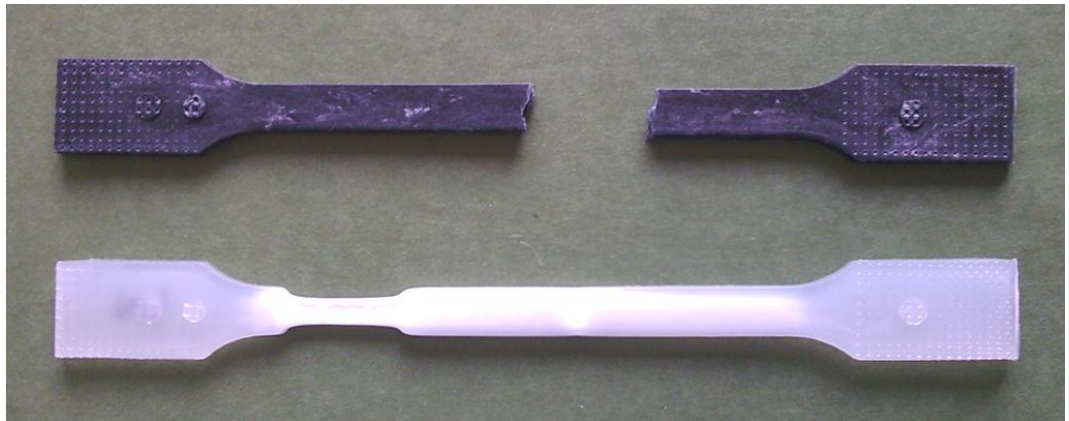
vinnyt kappaleen pituuden muutos murtorajalla, jota tarvitaan murtovenymän määrittämiseen. Polypropeenisauvojen vetokäyrien myötörajat jäivät niin ikään kuvaajien ulkopuolelle.

Venymiä pystyttiin kuitenkin laskemaan, sillä vetonopeus tiedettiin ja kokeeseen kulunut aika saatiin tulosteesta. Ajanlasku päättyi siihen hetkeen, kun suurin voima oli saavutettu. Lujitetuille sauvoille se antoi siis murtumis- ja polypropeenisauvoille myötämisaikankohdan. Kertomalla vetonopeus kuluneella ajalla saatiin siirtymä, jonka avulla voitiin laskea venymä.

Kuviossa 24 on vertailtu vain lujitettujen koesauvojen murtovenymiä, sillä polypropeenisauvat (yhtä lukuun ottamatta) eivät katkenneet. Kyseiselle sauvalle voitiin määrittää murtovenymä, mutta käyrällä olevan myötörajan vuoksi se ei ole vertailukelpoinen. Sitä kutsutaankin nimelliseksi murtovenymäksi. Kuvion 9 käyrä 2 kuvaa polypropeenin vetokäyttäytymistä. Myötörajan jälkeen polypropeeni kuroutuu. Kuroutuneen koesauvan ero murtuneeseen selviää kuviosta 25. Loppujen polypropeenisauvojen kokeet keskeytettiin vähän myötörajan jälkeen, sillä niiden loppuun asti vetäminen oli opinnäytetyön kannalta tarpeetonta.



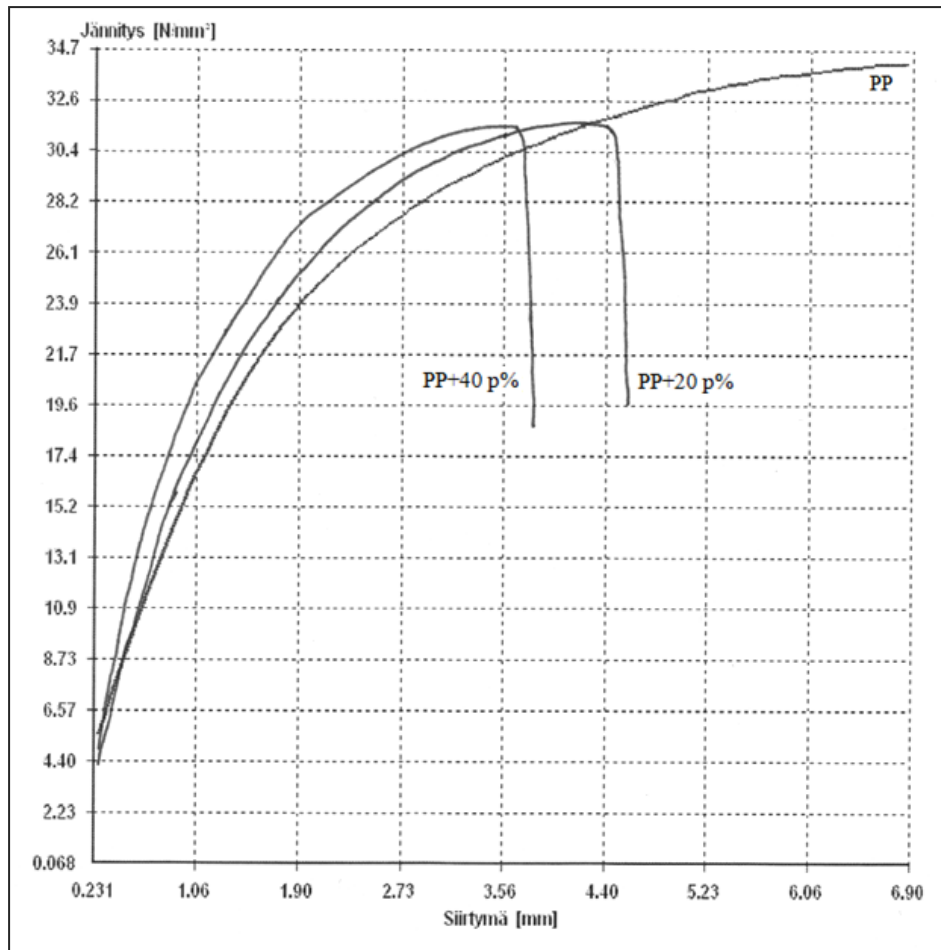
KUVIO 24. Murtovenymät



KUVIO 25. Vedetyt sauvat. Kuvan ylempi koesauva on lujitettu (PP+20 p%), ja alempi on puhdas polypropeenisauva

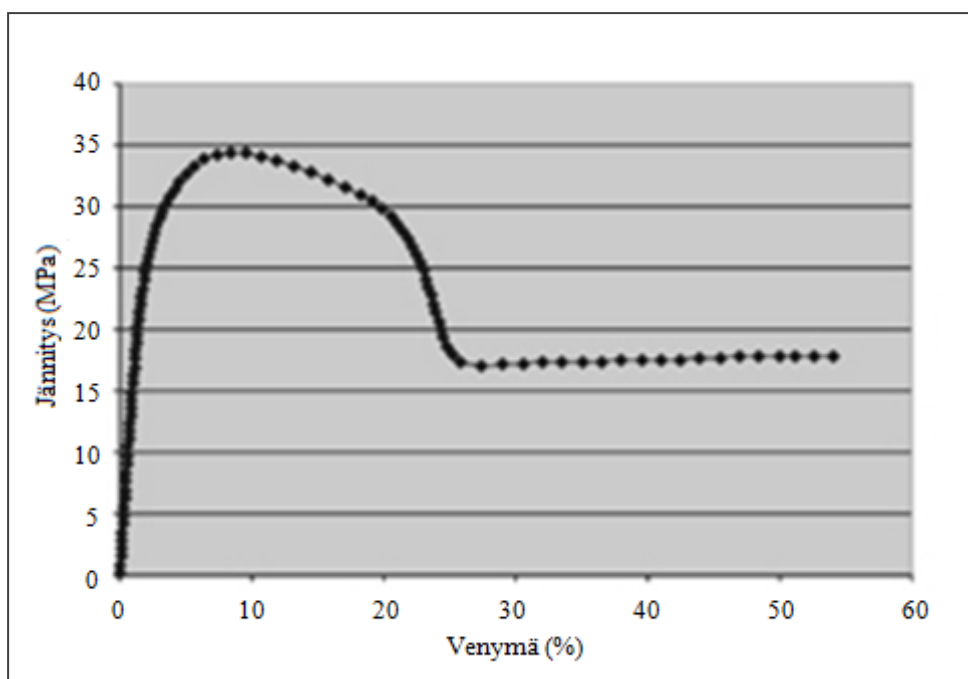
Polypropeenisauvojen myötövenymät on esitelty liitteessä 2. Tuloksista puuttuu kokonaan neljännen polypropeenisauvan venymä, sillä laite ei jostain syystä laskenut kokeeseen kulunutta aikaa. Näin ollen venymää ei voitu selvittää. Kolmen tuloksen keskiarvo oli 4,9 %, joka poikkeaa jonkin verran taulukon 4 arvosta 9 %. Tulosten laskutapa ei venymienkään määrittämisessä ollut tarkka ja luotettava, mutta tärkeintä on, että tuloksia voidaan tässä työssä verrata toisiinsa.

Kuviossa 26 on polypropeenin jännitys-venymäkuvaaja, johon on piirretty myös lujitettujen materiaalien käyrät. Lujitettujen koesauvojen käyrien arvot eivät siis ole tarkkoja. Kuvaajasta nähdään kuitenkin käyrien erot. 40 p% puuvillaa sisältävän polypropeenin käyrä nousee jyrkimmin. Murtoraja näkyy käyrällä siinä kohdassa, missä se muuttuu pystysuoraksi viivaksi. Polypropeenin käyrä nousee loivimmin, ja jatkuu kuvan ulkopuolelle. 20 p% puuvillaa sisältävän polypropeenin käyrä on näiden kahden välissä.



KUVIO 26. Jännitys-venymäkuvaaja. PP+40 p% on kolmannen koesauvan käyrä, PP+20 p% on neljännen koesauvan käyrä ja PP on kolmannen koesauvan käyrä

Kuvio 27 on tyypillinen polypropeenin käyrä. Käyrän korkeimmasta kohdasta nähdään sen myötöraja. Ylitettyään rajan kappale myötää, ja sen jälkeen se kuroutuu. Kuroutuminen näkyy käyrällä suorana vaakaviivana. Käyrä ei liity opinnäytteen koekappaleisiin, vaan on mukana vertailun vuoksi.



KUVIO 27. Tyypillinen polypropeenin jännitys-venymäkuvaaja (Imould 2009)

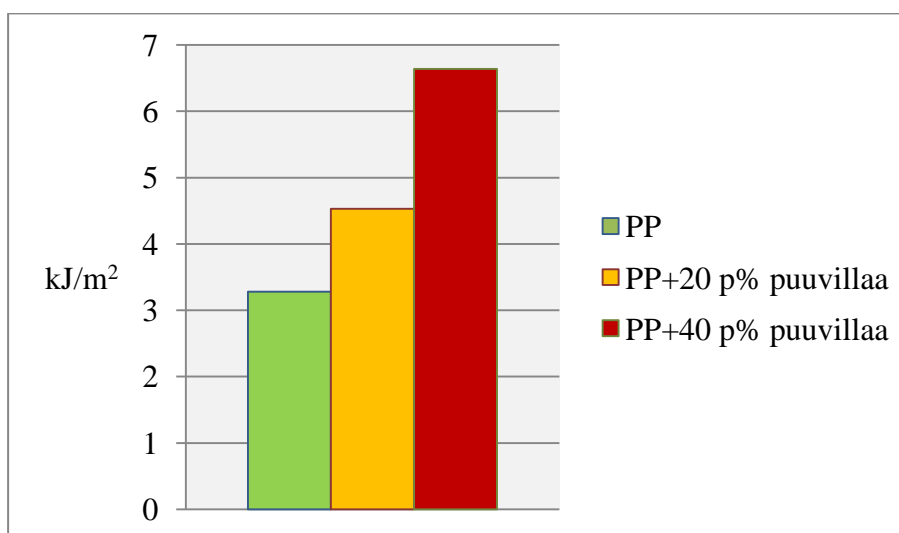
8.3 Iskukoe (Izod)

Materiaalien iskulujuudet mitattiin muovilaboratorion Izod-iskukoelaitteella. Kustakin materiaalista tehtiin neljä rinnakkaiskoetta. Koekappaleet olivat lovettuja, ja loven syvyys oli 2 mm.

Kaikki koekappaleet murtuivat täydellisesti, ja saadut tulokset (taulukko 10 ja kuvio 28) olivat loogisia. Kuidun lisääminen lisäsi iskulujuutta. HE125MO-polypropeenin Charpy-iskukoemenetelmällä saatu tulos on $3,5 \text{ kJ/m}^2$ (taulukko 4). Siihen verrattuna puhtaalle polypropeenille saatujen mittausten keskiarvo $3,28 \text{ kJ/m}^2$ vaikuttaa luotettavalta. Tarkemmat tulokset löytyvät liitteestä 3, jossa on myös tulosten laskentaan käytetty kaava.

TAULUKKO 10. Iskulujuuksien keskiarvot ja -hajonnat

Materiaali		Iskulujuus kJ/m ²
PP	Keskiarvo	3,28
	Keskihajonta	0,31
PP+20 p% puuvillaa	Keskiarvo	4,53
	Keskihajonta	0,18
PP+40 p% puuvillaa	Keskiarvo	6,64
	Keskihajonta	0,47



KUVIO 28. Iskulujuudet

8.4 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC)

DSC:llä tutkittiin puuvillan ja polypropeenin sekä näiden seosten lämpökäyttämistä. Mittaukset suoritettiin muovilaboratorion DSC Q100 -laitteella. Mittausjaksoksi asetettiin pyyhkäisy -80 asteesta 300 asteeseen. Lämmitys alkaa aina alkulämpötilasta 40 °C. Lämmitysnopeus oli 20 °C/min. Koe tehtiin puhtaalle polypropeenille, 20 p% ja 40 p% puuvillaa sisältäneille koesauvoille, tekstiilien puuvillakuidulle sekä puhtaalle puuvillalle. Näiden DSC-käyrät ovat liitteessä 4. Kuvaajissa eksotermiset reaktiot ovat positiivisia. Kokeiden tulokset näkyvät taulukossa 11.

Polypropeenin DSC-käyrä antoi odotetunlaiset tulokset, jotka täsmäävät taulukon 3 tietojen kanssa. Taulukossa annettujen tietojen mukaan PP:n sulamislämpötila on 160–175 °C ja lasittumislämpötila -20...-10 °C.

Puuvilla on lähestulkoon kokonaan selluloosaa. Sen vuoksi puuvillan lämpökäyttäytymistä voidaan verrata selluloosan termisiin ominaisuuksiin. Kuivan selluloosan lasittumislämpötila on n. 230 °C. Vesipitoisuuden kasvaessa lasittumislämpötila alenee. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 127.)

Puuvillan DSC-käyrällä ilmeni laaja sulamisalue, jonka syyksi epäiltiin tekstiilissä olevia lisäaineita. Syyn selvittämiseksi päätettiin testata täysin puhdasta puuvillaa, jota saatiin vanulapusta. Senkin käyrässä näkyi samanlainen sulamislämpöalue. Kävi ilmi, että endotermisen reaktion taustalla on selluloosan sisältämä kosteus. Veden höyrystyminen aiheuttaa endotermisen piikin 0–127 asteen välille (Hatakeyama & Hatakeyama 2004, 42). Puuvillakuitujen DSC-käyrillä on muitakin poikkeamia perusviivasta, mutta niille ei löydetty selitystä.

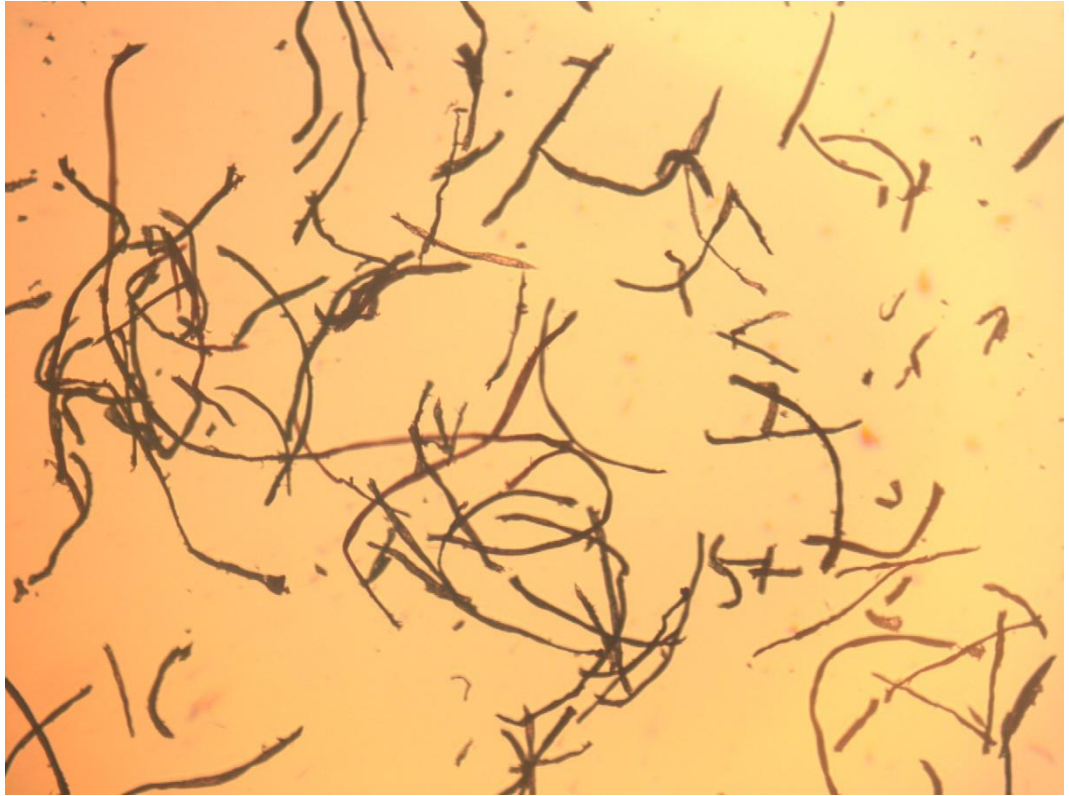
Komposiittien tulokset ovat hieman epäselviä. Sulamislämpötilaan kuidulla ei ole vaikutusta. Lasittumislämpötilat ovat vähän alhaisemmat kuin puhtaalla PP:llä. Lisäksi molemmilla käyrillä näkyi toiset, lasisiirtymän kaltaiset hyppäykset. Niiden syynä voisi olla puuvillan kosteuden höyrystymisen alkamishetki. Kuidun lisääminen ei tuloksissa anna selkeää muutosta mihinkään suuntaan, mutta siihen voi vaikuttaa näytteiden koostumus. Kuidun osuus vaihtelee koesauvojen eri kohdissa. Tämän takia kannattaisi tehdä rinnakkaistestejä, mutta tässä työssä sitä ei nähty tarpeelliseksi

TAULUKKO 11. DSC:n tulokset

Materiaali	Näytteen paino, mg	Sulamislämpötila °C	Sulamisväli, °C	Lasittumislämpötila, °C
PP	2,9	166	138–175	-11
PP+20 p% puuvillaa	2,0	164	138–175	-18
PP+40 p% puuvillaa	3,4	167	142–183	-20
Materiaali	Näytteen paino, mg	Veden höyrystymislämpötila, °C	Veden höyrystymisväli, °C	Lasittumislämpötila, °C
Puuvilla (tekstiili)	2,3	100	34–175	-
Puhdas puuvilla	2,4	96	31–172	225

8.5 Mikroskopia

Mikroskoopilla tutkittiin puuvillakuidun rakennetta. Kuitu on komposiitissa käytettyä kuitumurskaa. Kuvio 29 on mikroskooppikuva murskasta. Siinä kuitujen pituudeksi määritettiin 0,2–1 mm. Kuvio 30 on 200-kertainen suurennos murskasta. Siinä kuidun leveydeksi on mitattu 25 µm ja paksuudeksi 7,5 µm.



KUVIO 29. Mikroskooppikuva kuitumurskasta



KUVIO 30. 200-kertainen suurennos kuitumurskasta

9 SOVELLUKSET

Olemassa olevia luonnonkuitukomposiitteja on markkinoilla mm. Euroopassa, Aasiassa ja Yhdysvalloissa. Merkittävimpiä käyttökohteita tulevaisuuden näkökulmasta ovat rakennus- ja autoteollisuus sekä kulutustuotteet ja logistiikka. (Parjanen & Andersson 2009, 14.)

Kareline natural composites valmistaa luonnonkuitulujitettuja kestopuovikomposiittimateriaaleja. Niissä matriisimuovina käytetään neitseellisiä muoveja ja lujitteena havusellua (Kareline natural composites 2011). Polypropeenipohjaisia Kareline® PPMS -komposiitteja voidaan käyttää mm. koneiden ja laitteiden osissa, koteloissa, kalusteissa, ovissa, auto- ja veneteollisuuden koriste-paneeleissa, kojetauluissa ja kädensijoissa (Kareline natural composites 2006).

Puuvillakuitulujitettua polypropeenaa voidaan käyttää samanlaisissa sovelluksissa kuin muitakin selluloosakuiduilla vahvistettuja kestopuovikomposiitteja. Luonnonkuitukomposiiteilla on positiivinen imago, sillä ne ovat ympäristöystävällisiä ja kierrätettäviä. Tässä opinnäytetyössä valmistetun materiaalin tekee ainutlaatuiseksi se, että käytetty puuvillakuitu on valmistettu kierrätysmateriaaleista. Luonnonkuitukomposiitit ovat hyviä vaihtoehtoja nykyisin käytetyille materiaaleille, joissain tapauksissa jopa parempia. Yleisesti ottaen luonnonkuitujen käyttö soveltuu sellaisiin tuotteisiin, joilta edellytetään biohajoavuutta ja kierrätettävyyttä ja joille muut lujitekuidut antavat esim. tarpeettoman hyvät mekaaniset ominaisuudet (Saarela ym. 2007, 99–100).

10 LUJITEMUOVIN KIERRÄTYS

Lujitemuovijätteitä ovat käytöstä poistetut tuotteet ja tuotannossa syntyneet jätteet. Suomessa on arvioitu syntyvän vuodessa noin 4 000 tonnia lujitemuovijätettä, josta puolet on tuotejätettä ja loput tulee tuotannosta. Käytöstä poistetut lujitemuovituotteet muodostavat sekalaisen ryhmän jätettä. Jätteen määrää, kulkua ja laatua on hyvin vaikea selvittää. Tuotteilla on tyypillisesti pitkä käyttöikä, niiden koostumus vaihtelee paljon ja ne rakentuvat usein monesta eri tavoin yhdistetystä komponentista. Tämän takia lujitemuovituotteiden keräys, lajittelu ja käsittely on hankalaa ja kallista. (Saarela 2007, 425.)

Tuotantojätteen hyödyntämistä hankaloittaa sen sekalainen koostumus. Se voi sisältää mm. likaantunutta, kovettunutta tai vanhentunutta muovia ja komposiittia, leikkaus- ja työstöjätettä sekä hylkytuotteita. Siksi tuotantojätteen hyödyntäminen edellyttää sen lajittelua jo syntyvaiheessa. (Saarela 2007, 426.)

Kierrätys on jätteen hyödyntämistä materiaalina, raaka-aineena tai energiana. Kierrätysmenetelmät voidaan jakaa mekaaniseen ja kemialliseen kierrätykseen sekä polttamiseen. Mekaanisessa kierrätyksessä lujitemuovi murskataan sopivaan kokoon, minkä jälkeen se jauhetaan kuitupitoiseksi tai pulverimaiseksi massaksi. Massasta voidaan erottaa esim. kuitupituuden tai partikkelikoon mukaan erilaisiin sovelluksiin sopivia raaka-aineita. Mekaaninen kierrätys hyödyntää jätteen materiaalina. Käsittely voidaan toistaa, jos materiaalin ominaisuudet eivät huonone. Tätä kierrätystapaa käytetään myös kestumuovien kierrätyksessä. Kestumuovit voidaan jauhaa granulaateiksi ja prosessoida uusiotuotteiksi. (Saarela 2007, 427.)

Kemiallista kierrätystä ovat erilaiset kemialliset käsittelyt, kuten hydrolyysi, pyrolyysi, kaasutus tai hydraus, joilla materiaali hajotetaan uusioraaka-aineeksi. Lujitemuovien kemiallinen kierrätys edellyttää hyvin suuria materiaalimääriä ja kallista laiteinvestointeja. (Saarela 2007, 427.)

Jätteen polttaminen kierrätysmenetelmänä perustuu sen sisältämän energian talteenottoon. Lujitemuovijätteen polttamisessa ongelmana on sen sisältämä palamaton lujite. Lujite siirtyy tuhkaan ja pitää hävittää muun tuhkamateriaalin kanssa.

Lujitemuovissa voi toisaalta olla korkean lämpöarvon omaavaa hiilikuitua tai luonnonkuituja, jotka palavat myös hyvin. (Saarela 2007, 428.)

Puuvillakuitulujitteinen polypropeeni voidaan kierrättää mekaanisesti tai se voidaan polttaa. Polypropeeni ja luonnonkuidut palavat hyvin. Mekaanisesti kierrättämällä voidaan valmistaa granulaattia, jota voi uusiokäyttää ruiskuvalettavissa tuotteissa.

11 YHTEENVETO

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää ekologinen muovikomposiitti. Tarkoituksena oli selvittää, soveltaisiko jokin muuhun käyttöön kelpaamaton materiaali muovikomposiitin lujitteeksi. Näin saataisiin hyödynnettyä olemassa olevia materiaaleja, ja siten luonnonvaroja säästyisi.

Lujitteeksi valittiin tekstiilikuitu, tarkemmin sanottuna puuvillakuitu. Sitä saatiin vanhoista, rikkinäisistä vaatteista. Tällaisia tekstiilejä voidaan hyödyntää vielä matonkuteina tai rätteinä, mutta lopulta ne täytyy kuitenkin hävittää. Osa tekstiilijätteestä päätyy kaatopaikoille. Suomessa ainoat realistiset tavat tekstiilien viimeiseen hyödyntämiseen ovat mekaaninen kierrätys ja tekstiilijätteen polttaminen lämpöenergiaksi. Opinnäytetyössä on hyödynnetty tätä mekaanista kierrätystä, tosin vähän soveltaen. Repimisen ja karstauksen sijaan uusiokuidun valmistuksessa käytettiin saksia ja murskainta. Tekstiilien purkaminen takaisin kuiduiksi vaikutti aluksi vaikealta toteuttaa, mutta murskain hoiti asian yllättävän helposti. Sen sijaan sitä edeltävä kankaiden leikkaaminen oli aikaa vievää työtä.

Toinen työläs vaihe oli komposiittiraaka-aineen valmistus. Annostelu oli hidasta ja tarkkaa, ja sen lisäksi ekstruuderin suutin oli jatkuvasti tukossa. Sen takia koe-kappaleita saatiin valmistettua aika vähän. Ne riittivät kuitenkin neljään rinnakkaismittaukseen kussakin kokeessa. Ruiskuvalussa oli sama ongelma kuin ekstruusiossakin, eli raaka-aineen syöttäminen ruuville vaati hieman edesauttamista. Muutoin kappaleiden ruiskuvalaminen onnistui hyvin.

Tuloksista saatiin paljon hyödyllistä tietoa. Tärkeimpänä voidaan pitää vetokeen tuloksia, joissa kuidun lisääminen osoitti komposiitin lujuuden heikentymistä. Onneksi tämä ei kuitenkaan vienyt pohjaa koko opinnäytetyöltä, sillä tuloksiin löytyi järkevä selitys. Komposiitissa ei käytetty kytkentäainetta. Ilman sitä lujitekuitu ja matriisi ovat toisistaan irrallaan, jolloin komposiittiin kohdistuva rasitus ei välity lujitteelle. Tällöin komposiitti on matriisimuoviakin heikompaa. Kytkentäaineen oletetaan siis parantavan vetolujuutta, mutta se voi myös vaikuttaa muihin ominaisuuksiin.

Muut vetokokeen tulokset olivat järkeviä ja positiivisia. Puuvillakuitu lisäsi muovin jäykkyyttä ja vähensi sen venyvyyttä. Jälkikutistuman tulokset osoittivat, että kuitu pienentää myös kappaleen kutistumista, mikä on järkeenkäypä ja hyvä asia. Kuitu jäykistää kappaletta. Mitä vähemmän kappale kutistuu ruiskuvalun jälkeen, sen helpompaa on sen suunnittelu. Iskukoetulokset olivat nekin lupaavia, sillä kuitu lisäsi muovin iskunkestävyyttä.

Puuvillakuidun DSC-käyrä aiheutti hämmästyksiä, sillä siinä esiintyi laaja, endoterminen piikki. Koska puuvilla ei sula, selitystä täytyi etsiä muualta. Lopulta selvisi, että kuiduissa olevan kosteuden höyrystyminen aiheutti reaktion.

Tutkimuksen tuloksista voidaan päätellä, että tekstiileistä saatu uusiokuitu sopii muovikomposiitin lujitteeksi. Sen ominaisuuksia täytyy vielä paremmin tutkia, mutta ainakin tämä työ osoittaa, ettei kuidun käyttämiselle lujitteena ole suurempia esteitä. Tekstiilien mekaaninen kierrätys on helppoa, joten raaka-aineen valmistus ei ole ongelma. Sen sijaan puhtaan tekstiilijätteen keräys ja lajittelu voi olla hankalaa ja resursseja vaativaa. Tekstiilijätteen vähäisen määrän vuoksi se ei myöskään vaikuta kannattavalta. Toisaalta jätteiden määrää pyritään jatkuvasti vähentämään, joten on mahdollista, että tulevaisuudessa tekstiilikuitujen hyödyntämistä muovikomposiiteissa kehitetään.

Tuotteen ekologisuutta voidaan perustella siten, että sen valmistukseen on käytetty vähemmän luonnonvaroja. Kierrätysmuovia käyttämällä siihen ei olisi tarvittu lainkaan uutta materiaalia. Lujitetut muovit ovat yleensä pitkäikäisiä ja laadukkaita. Lisäksi luonnonkuitukomposiitit ovat helposti hävitettävissä polttamalla, ja niitä voidaan kierrättää mekaanisesti. Komposiitin vaatimat lisäaineet tosin vähentävät sen ekologisuutta ja voivat vaikeuttaa sen kierrätettävyyttä. Perinteisiin lasikuitulujitettuihin muoveihin verrattuna puuvillakuiduilla lujitettu polypropeeni on kuitenkin parempi vaihtoehto.

LÄHTEET

PAINETUT LÄHTEET

Boncamber, I. 2004. Tekstiilioppi. 2. korjattu painos. Hämeenlinna: Hämeen ammattikorkeakoulu.

Fabrin, P. & Vuorinen, J. 2004. Luonnonkuitulujitteinen polypropeeni. Raportti 10/04. Tampere: Tampereen teknillinen yliopisto.

Isotalo, K. 1996. Puu- ja sellukemia. 2. uudistettu painos. Helsinki: Opetushallitus.

Järvelä, P., Syrjälä, K. & Vastela, M. 2000. Ruiskuvalu. 3. painos. Tampere: Plastdata Oy.

Järvinen, P. 2000. Muovin suomalainen käsikirja. Porvoo: Muovifakta.

Jääskeläinen, A.-S. & Sundqvist, H. 2007. Puun rakenne ja kemia. Helsinki: Otatieto.

Kurri, V., Malén, T., Sandell, R. & Virtanen, M. 2008. Muovitekniikan perusteet. 4. tarkistettu painos. Helsinki: Opetushallitus.

Rauwendaal, C. 1994. Polymer extrusion. 3. uudistettu painos. München; Wien; New York: Hanser.

Saarela, O., Airasmaa, I., Kokko, J., Skrifvars, M. & Komppa, V. 2007. Komposiittirakenteet. Helsinki: Muoviyhdistys ry.

Seppälä, J. 1999. Polymeeritekniikan perusteet. 3. tarkastettu ja korjattu painos. Helsinki: Otatieto Oy.

SFS-EN ISO 180. 2001. Muovit. Izod-iskulujuuden määrittäminen. 3. painos. Helsinki: Suomen standardoimisliitto.

SFS-EN ISO 3167. 2003. Muovit. Yleiskoekappaleet. 2. painos. Helsinki: Suomen standardoimisliitto.

Talvenmaa, P. 2002. Tekstiilit ja ympäristö. 2. uudistettu painos. Tampere: Tekstiili- ja vaatetusteollisuus ry, Tekstiili- ja Jalkine-toimittajat ry ja Tekstiilikauppiainliitto ry.

ELEKTRONISET LÄHTEET

Borealis AG. 2007. Polypropylene HE125MO [viitattu 29.11.2010]. Saatavissa: <http://www.borealisgroup.com/datasheets/10015662>

Ekiplast Oy. 2008. Ekiplast - kumppani muoveissa [viitattu 30.11.2010]. Saatavissa: <http://www.ekiplast.fi/main.site?action=siteupdate/view&id=3>

Hatakeyama, T. & Hatakeyama, H. 2004. Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites. Yhdysvallat: Springer [viitattu 12.3.2011]. Saatavissa: <http://www.springerlink.com/content/g48lk6>

Hintsanen, P. 2008. John Mercer (1791–1866) [viitattu 1.3.2011]. Saatavissa: <http://www.coloria.net/henkilot/mercer.htm>

Imould. 2009. Why is FEA of plastic parts so often wrong? [viitattu 1.4.2011]. Saatavissa: http://www.imould.com/News_show/2009/12/4/Why%20is%20FEA%20of%20plastic%20parts%20so%20often%20wrong.html

Kareline natural composites. 2006. Kareline komposiittien soveltuvuus ja tyypillisiä käyttökohteita [viitattu 18.3.2011]. Saatavissa: <http://www.kareline.fi/binary/file/-/id/7/fid/141/>

Kareline natural composites. 2011. Tervetuloa tutustumaan! [viitattu 25.3.2011].
Saatavissa: <http://www.kareline.fi/fi/etusivu/tervetuloa+tutustumaan/>

Kaukonen, J. 1994. Termoanalyysi (DSC ja TG). Polymorfi 2/1994, 13–27 [viitattu 2.3.2011]. Saatavissa:
http://www.fysikaalinenfarmasia.fi/pdf/polymorfi1994_Fysikaalisen_farmasian_mittausmenetelmat_I.pdf

Kim, S.-J., Moon, J.-B., Kim, G.-H. & Ha, C.-S. 2008. Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: Comparison of wood fiber and cotton fiber. Teoksessa Brown, R. Polymer testing. Elsevier, 801–806 [viitattu 18.3.2011]. Saatavissa sciencedirect -tietokannassa:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.06.002>

Koivurova, H. 2009. Puukomposiittirakenteiden uudet liiketoimintamahdollisuudet [viitattu 18.3.2011]. Saatavissa:
<http://www.oske.net/@Bin/169101/Heikki+Koivurova+Mli+28+10+2009.pdf>

Parjanen, J.-P. & Andersson, M. 2009. Luonnonkuitukomposiittien tarve-selvitys. Projektin loppuraportti. Kokkola: Ketek Oy [viitattu 12.3.2011]. Saatavissa:
http://www.ketek.fi/oske/Luonnonkuitukomposiittien_tarveselvitys_Loppuraportti_julkinen.pdf

WoodFiber Scandinavia AB. 2010. Woodfiber inject, moulding guide [viitattu 16.3.2011]. Saatavissa:
http://www.woodfiber.se/Pdf/woodfiber_mouldingguide.pdf

LIITTEET

- LIITE 1 Koesauvojen kutistumat
- LIITE 2 Vetokokeen tulokset ja niiden laskemiseen käytetyt kaavat
- LIITE 3 Iskukokeen tulokset ja niiden laskemiseen käytetyt kaavat
- LIITE 4 DSC-käyrät

Koesauvojen kutistumat (alkuperäinen pituus = 169,80 mm)

Koesauva		Pituus mm	Kutistuma %
Polypropeeni	1.	166,85	1,74
	2.	167,55	1,33
	3.	166,85	1,74
	4.	166,90	1,71
PP+20 p% puuvillaa	1.	168,30	0,88
	2.	168,45	0,80
	3.	168,40	0,82
	4.	168,50	0,77
PP+40 p% puuvillaa	1.	169,25	0,32
	2.	169,20	0,35
	3.	169,00	0,47
	4.	169,20	0,35

Vetokokeen tulosten laskemisessa käytetyt kaavat

Kaava	Muuttujat		
$\sigma = \frac{F}{A}$	$\sigma =$ jännitys, MPa	F = suurin voima, N	A = koesauvan poikkipinta-ala, mm ²
$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0}$	$\varepsilon =$ venymä, %	$\Delta L_0 =$ koesauvan mittapituuden muutos, mm	$\Delta L_0 =$ koesauvan mittapituus lähtölanteessa, mm
$E = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$	E = vetokimmomoduuli, MPa	$\sigma_1 =$ jännitys mitattuna venymän arvolla ε_1	$\sigma_2 =$ jännitys mitattuna venymän arvolla ε_2
$\Delta L_0 = vt$	$\Delta L_0 =$ koesauvan mittapituuden muutos, mm	v = vetonopeus, mm/s	t = koeaika, s

Vetokokeista saadut voimat ja niistä lasketut vetolujuudet (pinta-ala = 40 mm²)

Koekappale		Voima kN	Lujuus MPa
Polypropeeni	1.	1,38	34,35
	2.	1,32	33,08
	3.	1,37	34,33
	4.	1,37	34,33
PP+20 p% puuvillaa	1.	1,26	31,55
	2.	1,31	32,65
	3.	1,25	31,15
	4.	1,27	31,65
PP+40 p% puuvillaa	1.	1,23	30,63
	2.	1,28	32,08
	3.	1,26	31,55
	4.	1,21	30,28

Vetokimmomoduulit ja niiden laskemiseen käytetyt arvot

Koesauva		ϵ_1	ϵ_2	σ_1 MPa	σ_2 MPa	Kimmomoduuli GPa
PP	1.	0,00166	0,00583	4,38	15,3	2,62
	2.	0,00202	0,00362	6,17	10,2	2,52
	3.	0,00276	0,00552	8,73	15,2	2,34
	4.	0,00156	0,00377	4,43	11	2,97
PP+20 p% puuvillaa	1.	0,00141	0,00342	6,58	13,1	3,24
	2.	0,0014	0,00267	6,58	10,9	3,40
	3.	0,00148	0,0028	6,58	10,9	3,27
	4.	0,00149	0,00273	6,58	10,9	3,48
PP+40 p% puuvillaa	1.	0,0012	0,00209	6,61	11	4,93
	2.	0,00091	0,00184	6,59	10,9	4,63
	3.	0,00121	0,00215	6,59	10,9	4,59
	4.	0,00115	0,0016	6,58	8,75	4,82

Koesauvojen venymät ja niiden laskemiseen käytetyt arvot

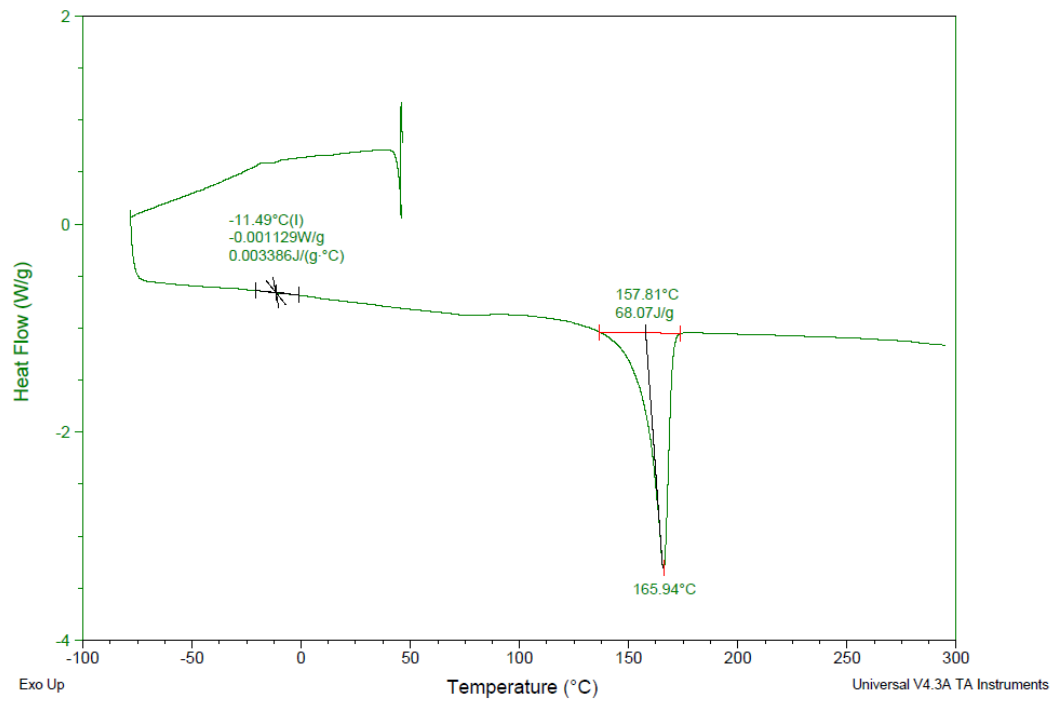
Koesauva	Pituus mm	Venymän tyyppi	Pituuden muutos mm	Venymä %
Polypropeeni	1. 166,85	myötö	8,75	5,24
		nimellinen murto	19,00	11,39
	2. 167,55	myötö	7,88	4,70
	3. 166,85	myötö	7,97	4,78
	4. 166,90	-	-	-
PP+20 p% puuvillaa	1. 168,30	murto	4,59	2,73
	2. 168,45	murto	5,02	2,98
	3. 168,40	murto	4,07	2,42
	4. 168,50	murto	4,24	2,52
PP+40 p% puuvillaa	1. 169,25	murto	3,03	1,79
	2. 169,20	murto	3,38	2,00
	3. 169,00	murto	3,46	2,05
	4. 169,20	murto	3,29	1,94

Iskulujuuden kaava

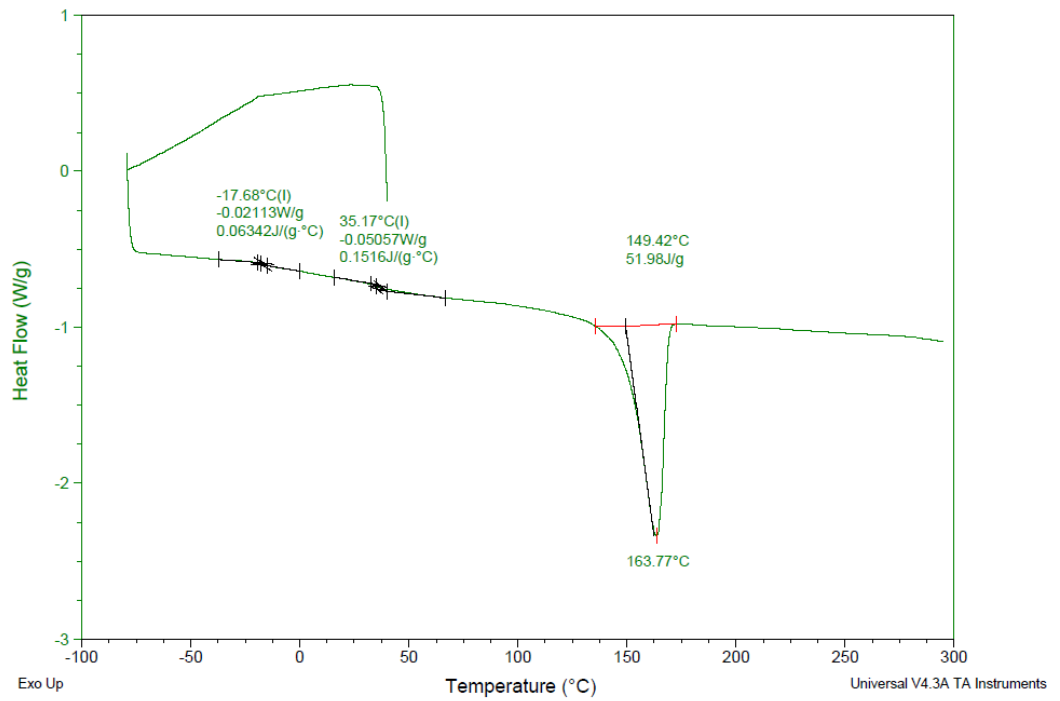
Kaava	Muuttujat		
$\text{Iskulujuus (kJ/m}^2\text{)} = \frac{W}{b \cdot h} \cdot 10^3$	W = kappaleen absorboima iskuenergia, J	b = kappaleen leveys loven kohdalta, mm	h = kappaleen paksuus, mm

Iskukokeen tulokset (ala 32 mm²)

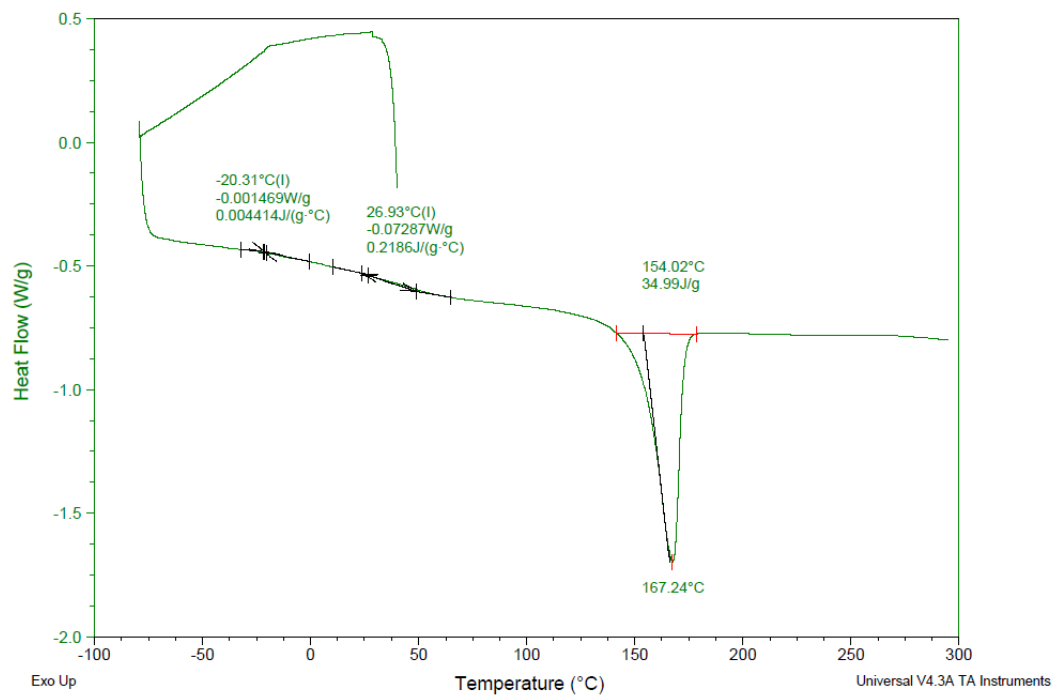
Koekappale		Iskuenergia J	Iskulujuus kJ/m ²
Polypropeeni	1.	0,10	3,13
	2.	0,10	3,13
	3.	0,10	3,13
	4.	0,12	3,75
PP+20 p% puuvillaa	1.	0,15	4,69
	2.	0,14	4,38
	3.	0,15	4,69
	4.	0,14	4,38
PP+40 p% puuvillaa	1.	0,20	6,25
	2.	0,22	6,88
	3.	0,20	6,25
	4.	0,23	7,19



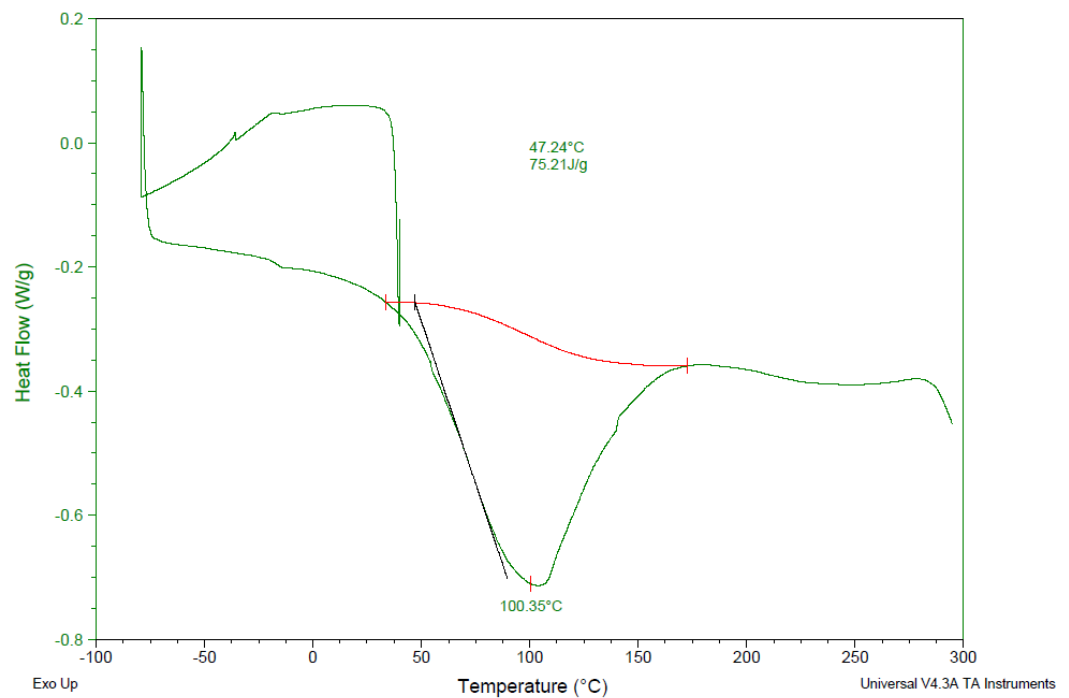
Polypropeneeni



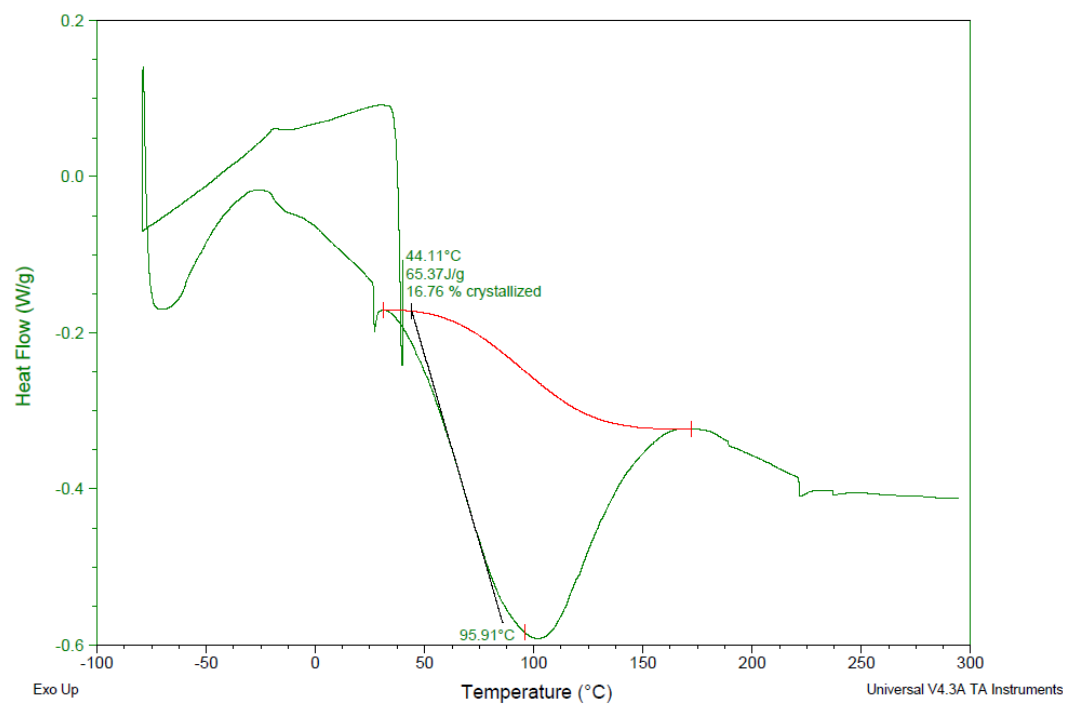
PP + 20 p% puuvillaa



PP + 40 p% puuvillaa



Puuvillakuitu (tekstiili)



Puhdas puuvilla