



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Ville Lamminpää

Vapaiden maalikalvojen venytysominaisuuksien testaus

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

21.10.2020

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Ville Lamminpää Vapaiden maalikalvojen venytysominaisuuksien testaus 60 sivua 21.10.2020
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Kemiantekniikka
Ohjaajat	Lehtori Timo Laitinen Erikoistutkija Riitta Eronen
<p>Insinööriyössä tavoitteena oli kehittää menetelmäohje ohutkalvomaalien mekaaniselle testaamiselle ja valmiin menetelmän soveltaminen maalikalvojen testaamiseen. Menetelmäohje koostui kahdesta osasta; itse ohutkalvojen valmistamisen, sekä testauksessa käytetyn laitteiston parametrien optimoinnista. Valmiilla menetelmällä testattiin keskeisiä maalikalvojen ominaisuuksia, joiden vaikutus mekaanisiin ominaisuuksiin tunnettiin. Insinööriyössä käytettiin Tikkurila Oyj:n tuotteita ja laitteistoa.</p> <p>Menetelmäohjetta kehitettiin standardien ja teorian pohjalta, jotka lopuksi sovellettiin yhtenäiseksi menetelmäohjeeksi. Menetelmää kehitettiin optimoiden käyttäjäystävällisyyttä, tehokkuutta ja tulosten tarkkuutta. Ohutmaalikalvojen valmistamisessa testattiin erilaisia valmistustekniikoita, joista käyttäjäystävällisin ja ajallisesti nopein tekniikka valittiin. Laitteistossa standardiin perustuvaa testausparametrejä muutettiin ja optimoitiin, jonka lopputuloksena laitteistoon ohjelmoitiin spesifiset ohutmaalikalvojen testausparametrit.</p> <p>Vapaiden kalvojen valmistusmenetelmä saatiin päätökseen ja niitä pystyttiin valmistamaan. Menetelmään kuluva työstöaika saatiin alkutilanteesta laskettua huomattavasti, vaikkakin menetelmän kokonaisaika ei voitu laskea. Laitteistolla olevat parametrit saatiin optimoituja. Parametrit tulevat suurella todennäköisyydellä muuttumaan, kun tuloksia saadaan enemmän ja laitteiston herkkyyttä lisättyä. Jännitys-venymä-kuvaajista saatiin oleellista dataa ja nämä tulokset tukevat menetelmän oikeellisuutta. Opinnäytetyön pohjalta valmistettu menetelmäohje luovutettiin Tikkurila Oyj:n haltuun. Saadut tulokset ovat kuitenkin sopusoinnussa teorian pohjalta ja toisen laboratorion tulosten kanssa.</p>	
Avainsanat	Venyvyys, Kimmomoduuli, Polymeeri, Maalikalvo

Author Title Number of Pages Date	Ville Lamminpää Testing the stretching properties of free paint films 60 pages 21 October 2020
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biological and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Timo Laitinen, Lecturer Riitta Eronen, Senior Researcher
<p>The aims of the engineering thesis were to develop a instructions for mechanical testing of free paint films and to apply the finished method to the testing of paint films. The instruction consisted of two parts; the manufacture of free paint films themselves, the optimization of the parameters of the equipment used for testing. The finished method was tested with a few properties of the paint film, the effect of which on the mechanical properties was known. Tikkurila Oyj's products and equipment were used in the engineering work.</p> <p>The instruction was developed on the basis of standards and theory, which were finally applied as a uniform methodological guide. The method was developed to optimize user-friendliness, efficiency, and accuracy of results. In the production of free paint films, various manufacturing techniques were tested from which the most user-friendly and time-fastest technique was selected. In the equipment, the standard-based test parameters were changed and optimized, as a result of which specific free paint film testing parameters were programmed into the equipment.</p> <p>The production method of free films was completed, and they could be prepared. The processing time required for the method was significantly reduced from the initial situation, although the total time of the method could not be calculated. The parameters on the equipment were optimized at some level. The parameters will most likely change as more results are obtained and the sensitivity of the hardware is increased. Stress-strain graphs provided relevant data and these results support the correctness of the method. The method guide prepared on the basis of the thesis was handed over to Tikkurila Oyj. However, the results obtained are consistent with the theory and with the results of another laboratory.</p>	
Keywords	Elongation, Elastic Module, Polymer, Paint Film

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Maalin määritelmä	2
3	Maalin mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät	4
3.1	Polymeerit	4
3.2	Sideaineet	4
3.3	Täyteaineet ja pigmentit	6
3.4	Kuivumistyytit	7
3.4.1	Fysikaalinen kuivumistapa	8
3.4.2	Kemiallinen kuivumistapa	10
4	Polymeerien rakenne ja sen muutos venytystapahtumassa	11
4.1	Isomorfia	12
4.2	Polymeerien reologia	16
4.3	Polymeerin venytystapahtuma	16
4.4	Lasinsiirtymälämpötila	19
5	Kokeellinen testaus	20
5.1	Käytetyt standardit	20
5.2	Laitteisto ja sen osat	21
5.3	Tarvittavat materiaalit	22
5.4	Menetelmän kehitystyö	22
5.4.1	Alustamateriaali	22
5.4.2	Kalvon irrotus	24
5.4.3	Kalvon paksuus	25
5.4.4	Kalvojen kuivaus	27
5.4.5	Näytteen leikkaus	28
5.4.6	Laitteiston parametrit	29
5.4.7	Maalikomponenttien vaikutus venyvyyteen	36

6	Mittaustulokset	37
6.1	Kalvonpaksuus	38
6.2	Vetonopeus	41
6.3	PVC	43
6.4	MFFT	46
6.5	Erilaiset formulaatit	51
7	Yhteenveto ja johtopäätökset	53
8	Pohdinta	57
	Lähteet	58

Lyhenteet

GTP	Group Transfer Polymerization, additiopolymerisaation muoto, toistuvat monomeerit lisätään polymeerin päähän, jossa on liittyneenä jokin toinen monomeeri katalyysiadditiolla, jonka johdosta polymeeriketjun pään jokin tietty ryhmä siirtyy lisättävään monomeeriin. Reaktio reversiibeli. [1]
MFFT	Minimum Film Forming Temperature, se lämpötila, jolla maali pystyy muodostamaan kalvon alustalleen ohuena kerroksena [2]. Se on yksi vesiohenteisten sideaineiden tärkeimmistä tekijöistä [3].
VOC	Volatile Organic Compound, tarkoittaa maalin haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Niiden kiehumispiste on alle 250 °C, ja niiden höyrynpaine lämpötilassa 20 °C on 0,01 kPa tai enemmän. [4]

1 Johdanto

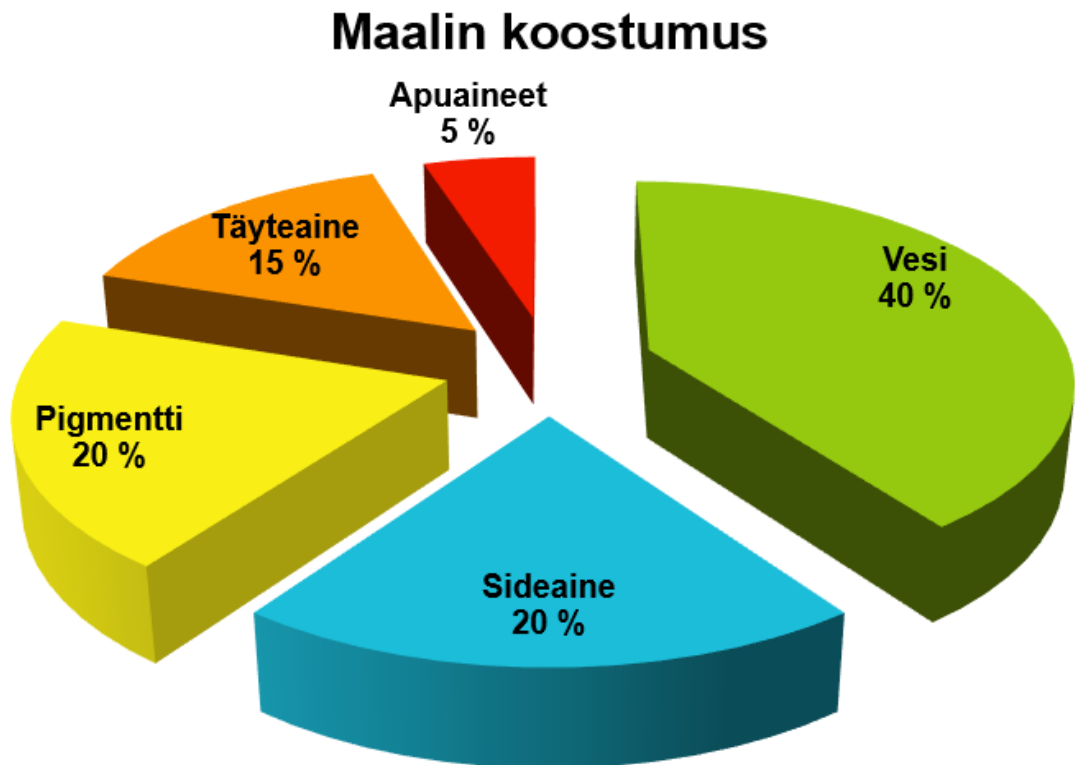
Nykyaikaisilta maaleilta vaaditaan yhä enemmän ja enemmän niin mekaanisia kuin visuaalisia ominaisuuksia. Alkujaan maalit olivat suunniteltu suojaamaan vain maalattavaa pintaa, mutta nykyään niiden ajatellaan kuuluvan jo yhdeksi sisustuselementiksi. Jotta maaleilla pystyttäisiin saavuttamaan näiden kahden käyttötarkoituksen tasapaino, maalien tuotekehitys on nostanut arvoaan maaliteollisuudessa. Jotta yritys pystyisi olemaan markkinoilla kilpailukykyinen, tarvitsee se menetelmiä testata tuotteensa nopeasti ja luotettavasti. Yksi suurimmista ongelmista onkin tuotteiden kehittäminen hitaus. Tällaista ongelmaa pyrittiin tässä opinnäytetyössä ratkaisemaan.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli luoda toimiva menetelmäpohja maalien mekaaniselle testaamiselle, minkä jälkeen Tikkurila Oyj:n Research and Development -osasto voisi myöhemmin tutkia omien maaliensa mekaanisia ominaisuuksia ja nopeuttaa uusien maalien kehitystä.

Tällaista tutkimusta tehdään myös muissa maaliteollisuuden yrityksissä. Vuoden 2016 International Woodcoatings Congressissa maalinvalmistajat Fraunhofer ja BASF esittelivät ensimmäisiä tuloksia ja johtopäätöksiä, joiden pohjalta opinnäytetyön menetelmän oikeellisuutta pystyttiin tarkastelemaan. Opinnäytetyö aloitettiin tutkimalla vapaiden kalvojen valmistusmenetelmää, joka valittiin optimoiden tehokkuutta ja tekijäystävällisyyttä. Menetelmän valmistuttua testattiin näitä kalvoja venytyslaitteistolla, jonka tuloksia verrattiin Fraunhoferin ja BASF:n tuloksiin. Opinnäytetyö rakennettiin siten, että ensin esitellään työhön liittyvä teoria, valmistusmenetelmän sekä laitteiston parametrien optimoinnin kehitys, mittaustulokset ja viimeisenä johtopäätökset ja pohdinta.

2 Maalin määritelmä

Maali voidaan yleisesti määritellä pintakäsittelyaineena, joka maalattavalle alustalle levitettyinä muodostaa kuivuessaan alustaan tarttuvan, peittävän kalvon [5]. Maali koostuu kalvonmuodostusaineesta, apuaineista, ohenteesta, pigmenteistä ja täyteaineista [6]. Kuvassa 1 on esitetty kaaviokuvana komponenttien suhteellinen määrä.



Kuva 1. Maalin koostumus kaaviokuvana komponenttikohtaisesti vesiohenteiselle maalille. Prosenttiluvut ovat likimääräisiä. [6]

Kalvonmuodostusaineet nimensä mukaisesti muodostavat kalvon kuivuessaan joko fyysikaalisesti tai kemiallisesti. Näitä aineita kutsutaan usein sideaineiksi. Maaleissa käytettyjä kalvonmuodostusaineita on monia erilaisia orgaanisia yhdisteitä, joiden tulee täyttää monia kriteerejä. Olennaisena kriteerinä on kalvon tarttuvuus alustaan sekä hyvä koheesio, joka on samaan aikaan elastinen. [6.] Kalvonmuodostusaineita käsitellään tarkemmin tässä opinnäytetyössä kohdassa 3.1.

Maali yleensä sisältää liuotinta kalvonmuodostusaineiden lisäksi. Ohenteen tehtävänä on tehdä maalista siveltävä ja haihtua maalikalvon kuivuessa. Oikeiden ohennemateriaalien käyttö on tärkeää, sillä oikealla ohenteella maalikalvo saadaan levitettyä alustaan. Oikea ohenne tulee valita käytetyn kalvonmuodostusaineen mukaan. Oikeanlainen ohenne käytetylle sideaineelle on sellainen, että se antaa hyvät käsittelyominaisuudet ja että ohenne haihtuu maalausympäristön olosuhteissa. [6] Opinnäytetyössä käytettiin vesiohenteisia maaleja, joiden ohenne on nimensä mukaisesti vesi.

Pigmentit ja täyteaineet käsitellään usein samassa yhteydessä, koska ne vähentävät alustan ennen aikaista hajoamista. Pääasiassa pigmenttien tehtävä on antaa maalille sävyä ja peittokykyä, kun taas täyteaineen tehtävä on antaa kalvolle karkeutta ja kovuutta. Monissa tapauksissa nämä kummatkin aineet parantavat niin kalvon kuin alustan sääolosuhteiden ja UV-valon aiheuttamaa vanhentumista. [6] Täyteaineita käsitellään tarkemmin tässä opinnäytetyössä kohdassa 3.2.

Apuaineiden tehtävä on tuoda maalikalvoille sellaisia ominaisuuksia, joita ei voida saavuttaa muilla maalin komponenteilla. Ne voivat myös parantaa jonkin komponentin antamaa ominaisuutta, kuten esimerkiksi käsittelyominaisuuksia. Esimerkiksi homeenestoaineet ovat maalin lisäaineita, joiden tehtävänä on vähentää kalvoon muodostuvaa homea. Apuaineiden määrä on yleensä hyvin pieni, mutta niiden vaikutus ominaisuuksiin voi olla merkittävä. [6]

3 Maalin mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät

Maalin mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttaa monia tekijöitä, joten maalien formulointi, eli maalien kaavamainen valmistaminen on haasteellista. Siksi maalia valmistaessa onkin syytä tuntea eri maalien komponenttien vaikutus näihin tekijöihin.

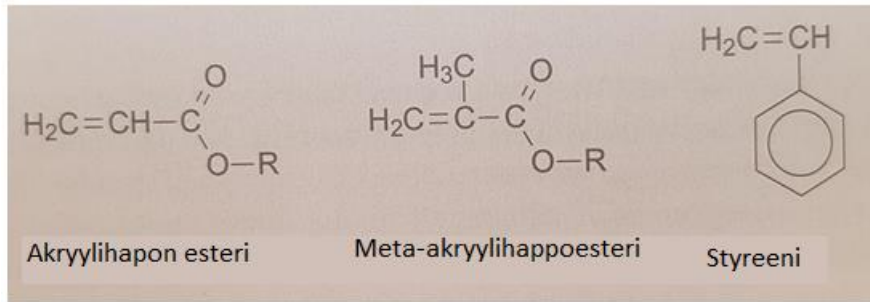
3.1 Polymeerit

Polymeerit ovat suurimolekyylisiä yhdisteitä, jotka koostuvat monista kemiallisin sidoksin toisiinsa liittyneistä pienimolekyylisistä rakenneyksiköistä, monomeereistä. Monomeerit voivat olla joko orgaanisia tai epäorgaanisia yhdisteitä. Yleisimpiä atomeja polymeeriketjussa ovat hiili, happi, typpi ja rikki. Kopolymeeri on polymeeri, joka on muodostunut kahdesta tai useammasta keskenään erilaisesta monomeeristä. [11]

Polymeerien fysikaaliset ominaisuudet riippuvat niiden kemiallisista rakenteista. Toinen vaikuttava tekijä on niiden kiderakenteet. Kiderakenne vaikuttaa esimerkiksi polymeerien lujuusominaisuuksiin, ulkonäköön ja lämpöominaisuuksiin. Polymeeriä venytettäessä tarkastellaan tätä tapahtumaa kolmessa vaiheessa: lamelli-, sferuliitti- ja kuituvaiheessa. [12] Nämä vaiheet käsitellään kohdassa 4.

3.2 Sideaineet

Opinnäytetyössä käytettiin vesiohenteisia maaleja, joissa on käytetty lähinnä akrylaattipohjaisia sideaineita, ja niitä käsitellään tässä kohdassa tarkemmin. Akrylaattisideainetta kutsutaan myös polyakrylaatiksi tai -akryyliksi. Terminä akrylaattisideaine ei pelkästään viittaa propeenihapon, eli akryylihapon eri johdannaisista, vaan myös akryylihapon esteereihin, meta-akryylihappoestereihin ja styreenin kopolymeereihin. [3, s. 117] Kuvassa 2. on esitetty edellä mainittujen yhdisteiden kemialliset kaavat.



Kuva 2. Akryylihajaisia sideaineita ja niiden kemialliset kaavat. R voi olla vety, metaani, etaani, propaani tai butaani. [3, s. 118]

Yksittäisiä monomeerejä voidaan yhdistää melkein kaikenlaisilla sekoitussuhteilla. Akryylirunkojen valmistusmenetelmä GTP eli Group Transfer Polymerization on saavuttanut tärkeän aseman akryyliä valmistuksessa. GTP on additiopolymerisaation muoto, jossa toistuvat monomeerit lisätään polymeerin päähän. Akryyliä luonne ja ominaisuudet määräytyvät käytettyjen monomeerien suhteen ja molekyylimassan mukaan. [3, s. 120]

Lämpömuokattavat eli termoplastiset akrylaattipohjaiset sideaineet ovat yleistyneet pinnoitetekniikassa. Käytetyt termoplastiset sideaineet omaavat suuren moolimassan. Lisäksi näillä sideaineilla ei ole reaktiivista päätä, johon esimerkiksi liika voisi reagoida. Termoplastisen sideaineen kalvon ominaisuuksiin ja kemialliseen reaktiivisuuteen vaikuttavat funktionaalisten ryhmien määrä sekä niiden tyyppi. Hydroksyyli, karbonyyli, amiini ja amidit ovat yleisessä suosiossa. [3, s. 120]

Kopolymeerin rakenteellisten elementtien sekoitussuhteella voidaan vaikuttaa kopolymeerin lasinsiirtymälämpötilaan eli tiettyyn lämpötila-alueeseen, jonka alapuolella polymeeriyhdiste alkaa muistuttamaan mekaanisilta ominaisuuksiltaan lasia. Lasinsiirtymälämpötila ei siis ole spesifinen lämpötila. Lasinsiirtymälämpötilaa käsitellään tarkemmin kohdassa 4.1.4. Metyyliä sisältävän sivuryhmän meta-akryyliesterin jäykkyys molekyylisarjassa on samankaltainen kuin styreenin aromaattisen renkaan. Polymetakrylaatit tai styreeniä sisältävät polyakrylaatit ovat siksi kovempia kuin puhtaat polyakrylaatit. Lasinsiirtymälämpötilaan pystytään myös vaikuttamaan akryyliä tai metakryyliä sisältävien alkoholiryhmien pituudella. Tämän ryhmän pituus vaikuttaa sekä mekaanisiin ominaisuuksiin että muihin ominaisuuksiin. Funktionaaliset polyakrylaatit

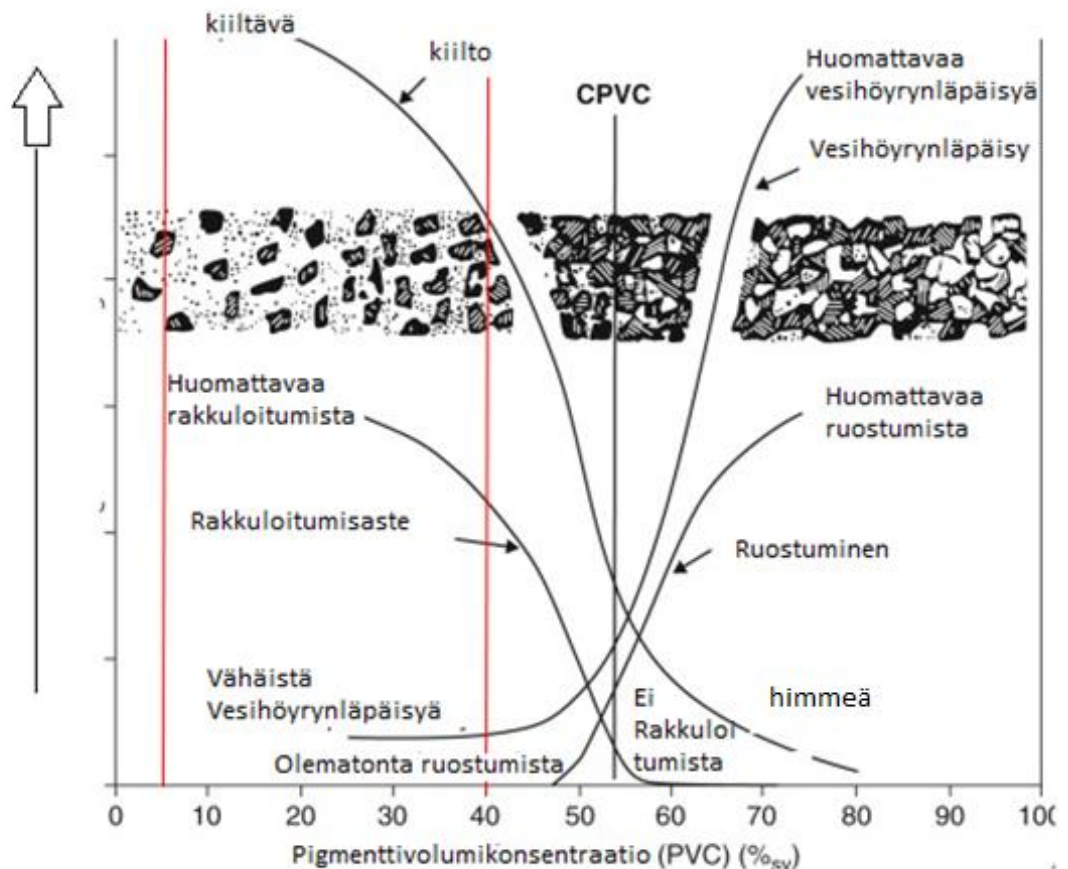
yhdistettynä melamiiniin tai isosyaniitti-kovettajaan, jolla saavutetaan ristisitoutuminen, ovat käytössä laajalti erilaisissa maaliteollisuuksissa. [3, s. 122]

3.3 Täyteaineet ja pigmentit

Täyteaineiden tehtävä on täyttää maalia tilavuudellisesti ja muodostaa yhdessä sideaineen kanssa runko. Tämän johdosta täyteaineilla voidaan muuttaa maalikalvon ominaisuuksia haluttuun suuntaan. Täyteaineet tyypillisesti ovat epäorgaanisia aineita, joiden niin kemialliset kuin mekaaniset ominaisuudet eroavat toisistaan. Täyteaineet eroavat pigmenteistä siinä, että täyteaineilla ei ole vaikutusta peittokykyyn ja täyteaineet vaikuttavat pinnoitteen mekaanisiin ja teknisiin ominaisuuksiin. Nämä asiat tulee ottaa huomioon laskettaessa maalikalvon formulaatioon liittyvää arvoa, PVC:ta eli pigmenttitilavuuskonsentraatiota. [3, s. 165]

Pigmenttitilavuuskonsentraatio (PVC) tarkoittaa pigmentin tilavuutta verrattuna sideaineen tilavuuteen kalvossa [7]. Se on yksi päätekijöistä, joka vaikuttaa maalin niin mekaanisiin kuin teknisiin ominaisuuksiin. Kun kalvon tilavuutta halutaan nostaa, on tärkeä huomioida täyteaineiden partikkelikoko. Oikealla suhteella isoja ja pienempiä partikkeleja saavutetaan hyvä pakkautumistiheys. [3, s. 165]

Jokaiselle maalille on olemassa kriittinen PVC-arvo (CPVC). Se tarkoittaa tiettyä prosenttiarvoa, jonka ylittyessä sideaine on kyllästetty pigmenteillä eikä voi sitoutua ylimääräiseen pigmenttiin. Kriittisen PVC:n ylityksellä voidaan vaikuttaa maalin mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten kiiltoon, pesunkestoon, hengittävyys ja iskunkestoon. [3, s. 205] Kuvassa 3. on esitetty joidenkin ominaisuuksien muuttumista eri PVC:n arvoilla.



Kuva 3. Pigmenttivilavuuskonsentraation vaikutus maalikalvon ominaisuuksiin. CPVC tarkoittaa kriittistä pigmenttivilavuuskonsentraatiota. Punaisten viivojen välillä on alue, jonka välillä opinnäytetyössä käytettyjen maalien PVC-arvot liikkuvat. [7]

Täyteaineita lisäämällä pinnoitteeseen saadaan esimerkiksi sen iskunkestävyyttä, viskositeettiä ja veden läpäisykykyä muutettua. Synteettisesti valmistettuja täyteaineita tehdään yleisesti samoista materiaaleista kuin luonnollisia täyteaineita. Toisaalta synteettiset täyteaineet ovat puhtaampia ja luotettavampia tuottaa. [3, s. 165]

3.4 Kuivumistyytit

Euroopassa on alettu siirtymään pelkästään vesiohenteisiin maaleihin niin teollisuudessa kuin kuluttajapuolella. Koska vesiohenteisissa maaleissa VOC-pitoisuus eli haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuus on huomattavasti pienempi kuin liuotinhenteisissä, on jouduttu kehittämään uusia kuivumistekniikoita vesiohenteisille maaleille. [8]

Arkikielessä puhutaan hieman harhaanjohtavasti maalin kuivumisesta, sillä todellisuudessa pitäisi puhua enemmän sideaineen kuivumismekanismeista. Sideaineet jaetaan yleensä kuivumistavan mukaan kahteen pääryhmään: fysikaalisesti ja kemiallisesti kuivuviin [9].

3.4.1 Fysikaalinen kuivumistapa

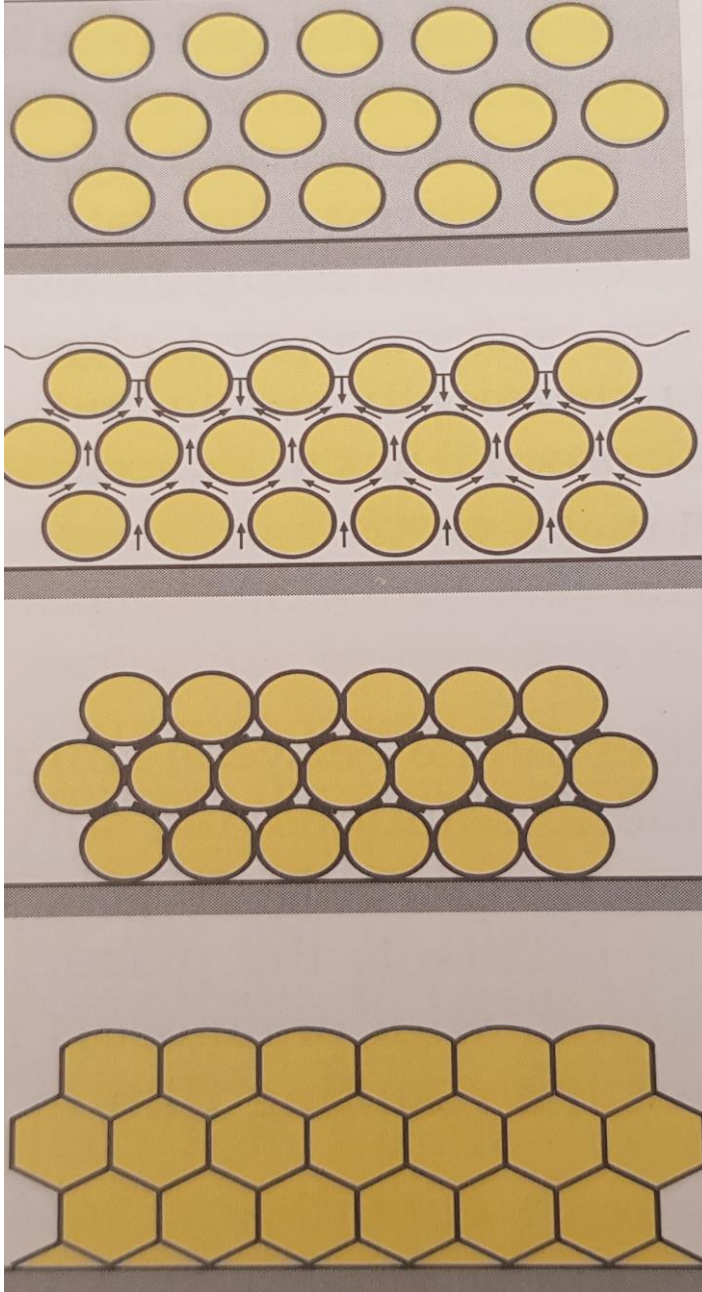
Fysikaalisesti kuivuvat sideaineet kuivuvat siten, että käytetty liuotin haihtuu ympäristöön, jolloin sideaine muodostaa maalikalvon [3]. Fysikaalisesti kuivuvat sideaineet ovatkin nopeasti kuivuvia, jos ympäristön olosuhteet ovat oikeanlaiset. Tällaiset sideaineet ovat termoplastisia, eli pehmenevät lämmön vaikutuksesta. [10] Fysikaaliset kuivumistavat jaetaan dispersiomaaleihin ja liuosmuodossa olevaan sideaineeseen [9]. Opinnäytetyössä käytettiin vesiohenteisia dispersiomaaleja ja tätä käsitellään alla tarkemmin.

Dispersio tarkoittaa seosta, jossa pienet hiukkaset, kuplat tai pisarat ovat sekoittuneet johonkin faasiin. Yksi dispersion alalaji on suspensio, joka tarkoittaa pienikokoisten hiukkasten sekoittamista nesteeseen. Maalialalla käytetään suspensiomaaleista harhaanjohtavaa nimitystä dispersiomaali. Erona toiseen fysikaalisesti kuivuvaan sideaineeseen on se, että kuivumisen jälkeen dispersiomaalin sideainemolekyylit kiinnittyvät toisiinsa niin, että niitä ei voi enää irrottaa toisistaan vedellä. Lisättävien sideainepartikkelien koko on huomioitavaa maalia tehdessä, sillä partikkelikoko vaikuttaa maalin ominaisuuksiin, kuten peittokykyyn ja kiiltoon. [3, s. 200]

Jos sideainepartikkelit ovat kovin pienikokoisia, ne pyrkivät yhtymään toisiinsa muodostaen suuremman partikkelin johtuen niiden muodosta ja polarisuudesta. Jos primääripartikkelit ovat kosketuksissa joko reunoista tai reunoista, niiden muodostaman rykelmän koko voi kasvaa jopa 100 µm:iin. Rykelmän partikkelien väliset vetovoimat kuitenkin pysyvät suhteellisen pieninä. [3, s. 201]

Pigmentin väliset voimat koostuvat Coulomb-, van der Waalsin voimista ja vetysilloista, riippuen pigmenttien kemiallisesta rakenteesta. Vaikuttava voima määrittää hyvin pitkälti sideainepartikkelien välisten sidosten etäisyydet ja voimat. Niin suurempien tai pienempien rykelmien hajottaminen primääripartiikeleiksi onnistuu vain erikoisilla kostutustekniikoilla. Tästä johtuen tavallisimmat sekoitustekniikat eivät sovellu dispergointiin. [3, s. 202]

Dispersiomaalikalvo muodostuu yksinkertaisuudessaan siten, että käytetty ohennin haihtuu ympäristöön ja alustaan tarttuneet sideainepartikkelit pääsevät näin kosketuksiin toistensa kanssa muodostaen keskinäisiä sidoksia, mistä syntyy maalikalvo. Kuvassa 4. on esitetty dispersiomaalin kalvon kuivumisprosessi. [3, s. 328]



Kuva 4. Dispersiomaalin kuivumisprosessi. Alussa sideainemolekyylit ovat irti toisistaan veden ja apuaineiden avulla. Kun vesi ja apuaineet alkavat vähentymään, sideainepartikkelit lähenevät toisiaan. Kun vesi ja apuaineet haihtuvat pois maalikalvosta, sideainemolekyylit kiinnittyvät toisiinsa. [10]

3.4.2 Kemiaallinen kuivumistapa

Kemiaallisesti kuivuvat sideaineet kuivuvat nimensä mukaisesti kemiallisen reaktion johdosta. Tällaisista sideaineista valmistetut maalit kuivuvat yleensä hitaasti, mutta kuivumisnopeutta voidaan säätää erilaisilla kovettimilla ja katalyyteillä. [9] Nämä sideaineet kestävät hyvin liuottimia eivätkä liukene liuottimiin saavuttaessaan lopullisen kovuuden. Lisäksi sideaineet muodostavat kovemman ja kestävämmän kalvon kuin fysikaalisesti kuivuvat sideaineet. [10] Kemiaallisessa kovettumisessa maalin sideaine reagoi jonkin toisen aineen kanssa, jolloin se polymeroituu ja muodostaa valmiin maalikalvon. Sideaineet voidaan jakaa hapettumalla, lämmöllä, reaktiolla ja UV:lla eli ultravioletivalolla kuivuviin sideaineisiin. [9]

Hapettumalla kuivuvat sideaineet reagoivat ympäristön hapen kanssa verkottoituen. Kun käytetty liuotin alkaa haihtumaan, kuivuminen vaihtuu fysikaaliseksi kuivumiseksi. [9] Hapettumalla kovettuvat maalit kovettuvat hitaasti ja niiden kovettuminen jatkuu pitkään, jopa vuosikymmeniä [10].

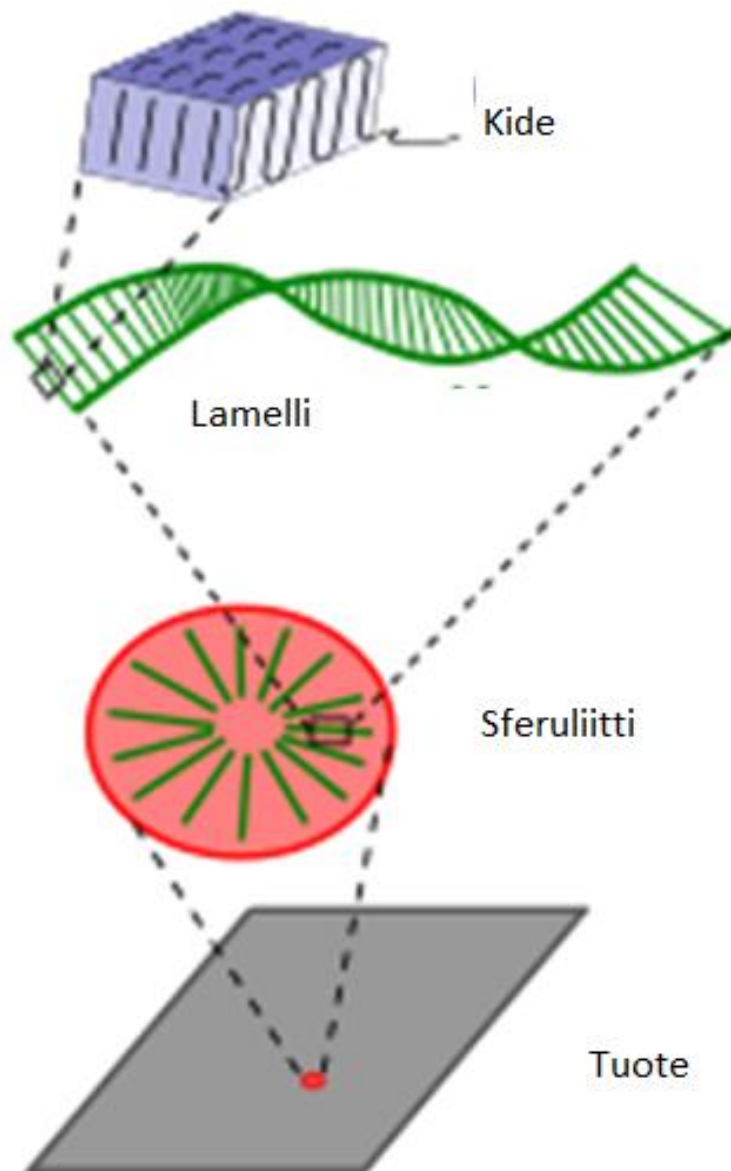
Lämmöllä kuivuvat sideaineet kuivuvat korotetuissa lämpötiloissa, jotka yleensä ovat huomattavasti huoneenlämpöä suurempia lämpötiloja. Korkeasta lämpötilasta johtuen niitä kutsutaan polttomaaleiksi. [10] Levitysvaiheessa polttomaali on osin kovettunutta, mutta ei vielä voi muodostaa maalikalvoa. Kun saatu polttomaali lämmitetään maalauksen jälkeen riittävän korkeassa lämpötilassa riittävän kauan voi sideaine sulaa ja kovetua maalikalvoksi. Kalvon kovettuminen on todella nopeaa, mutta vaatii paljon energiaa. [9]

Reaktiolla kuivuvia sideaineita kutsutaan arkikielessä 2-komponenttisina maaleina. Kuivuminen tapahtuu kemiallisen reaktion kautta, kun maaliin lisätään kovettaja. [9] Kovete haihtuu tämän jälkeen pois maalikalvosta tai jää osittain siihen. Kovettumisaikaa voidaan säädellä kovettimen avulla. [10]

UV-kuivuvat sideaineet kovetetaan UV-säteilyllä, joka saa maalin seassa olevat reaktion alulle panevat aineet eli initiaattorit hajoamaan, ja hajoamistuotteet taas saavat sideainemolekyylit muodostamaan maalikalvon. Kovettuminen on nopeaa, mutta UV-kovetusta voidaan käyttää ainoastaan suljetuissa uuneissa. [10]

4 Polymeerien rakenne ja sen muutos venytystapahtumassa

Ennen kohdassa 4.3 polymeerin jännitys-venymäkäyrän käsittelemistä käydään läpi polymeeriin ja polymeerin venytykseen liittyvää terminologiaa ja käsitteitä. Esimerkiksi polymeerejä venytettäessä ovat fysikaaliset ilmiöt täysin samanlaisia kuin vaikkapa metalleja venytettäessä, mutta niiden nimitykset eroavat toisistaan. Kuvassa 5. on esitetty, kuinka polymeerejä sisältävän tuotteen rakenne koostuu, ja sitä käsitellään seuraavissa luvuissa.

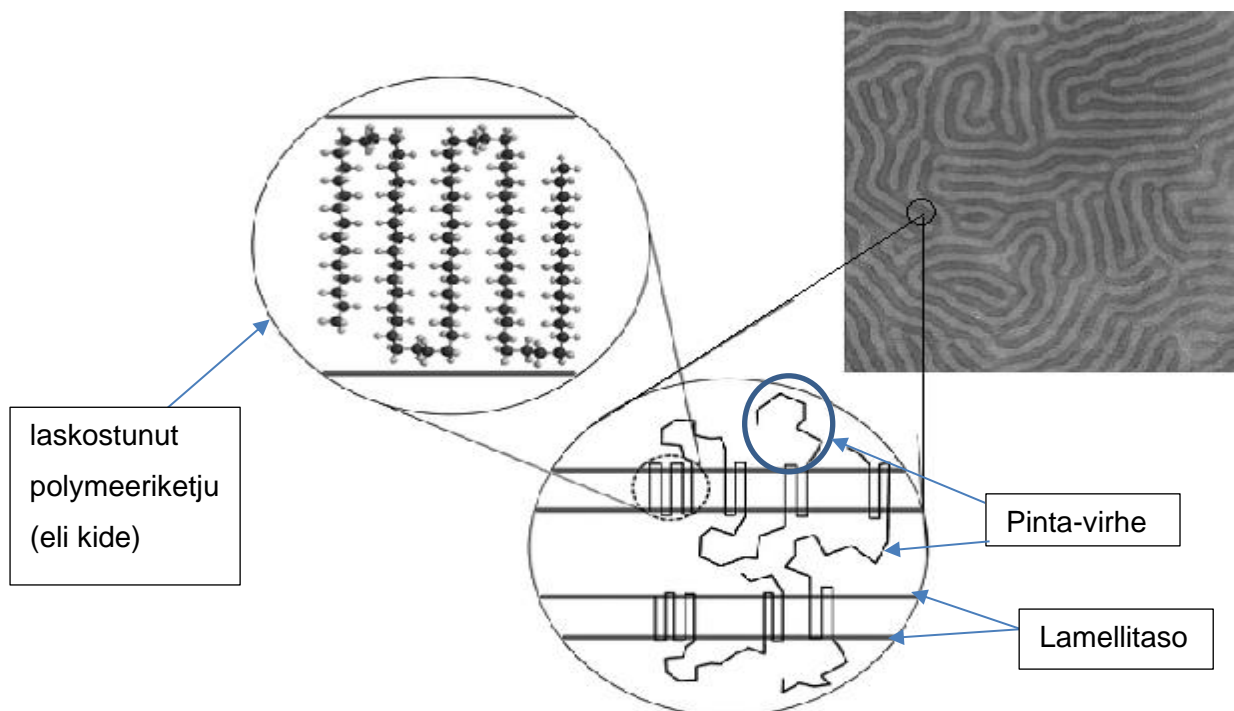


Kuva 5. Eri käsitteiden yhteys. Tuote (polymeerejä sisältävä) koostuu useista sferuliiteistä, joiden sisällä on lamelleja, jotka muodostuvat kiteistä. [13]

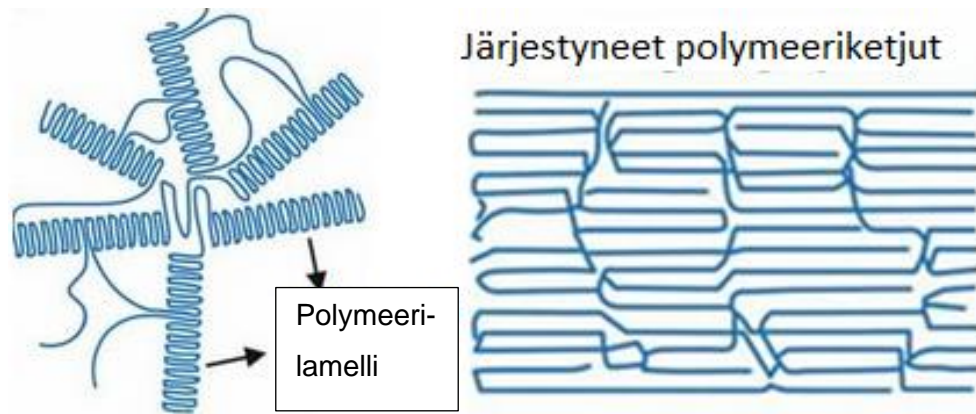
4.1 Isomorfia

Eri polymeeriyhdisteet kiteytyessään liuoksesta tai sulatteessa kiteytyvät samaan kiderakenteeseen, kutsutaan tätä ilmiötä isomorfiaksi. Edellytyksenä isomorfialle on yhdisteiden samankaltainen rakenne, eli atomien välisten sidosten samankaltaisuus, ketjuformaatioiden samankaltaisuus ja sama koko. Näiden edellytysten täyttävän rakenteen sanotaan muodostavan sekakiteen. Kuvan 5. kohdassa "Kide" on esimerkki ideaalisesta sekakiteestä. Kide muodostuu järjestäytyneistä polymeeriketjuista. [12, s. 23–24]

Lamelli ovat lastuja, jotka muodostuvat kiteistä. Lamelli koostuu useasta kiteestä, joissa kiteiden polymeerit sitoutuvat keskenään muodostaen yhtenevän lamellirakenteen. Rakenetta selitetään ketjujen laskostumisen avulla, jota havainnollistaa kuva 6. Polymeeriketju muodostaa laskosta siten, että sen ketjun sisältämät vetyatomit saisivat maksimaaliset van der Waals -voimat. [12, s. 24–32] Kuvassa 7. on esitetty kiteiden rakenteellinen järjestyminen lamellissa.

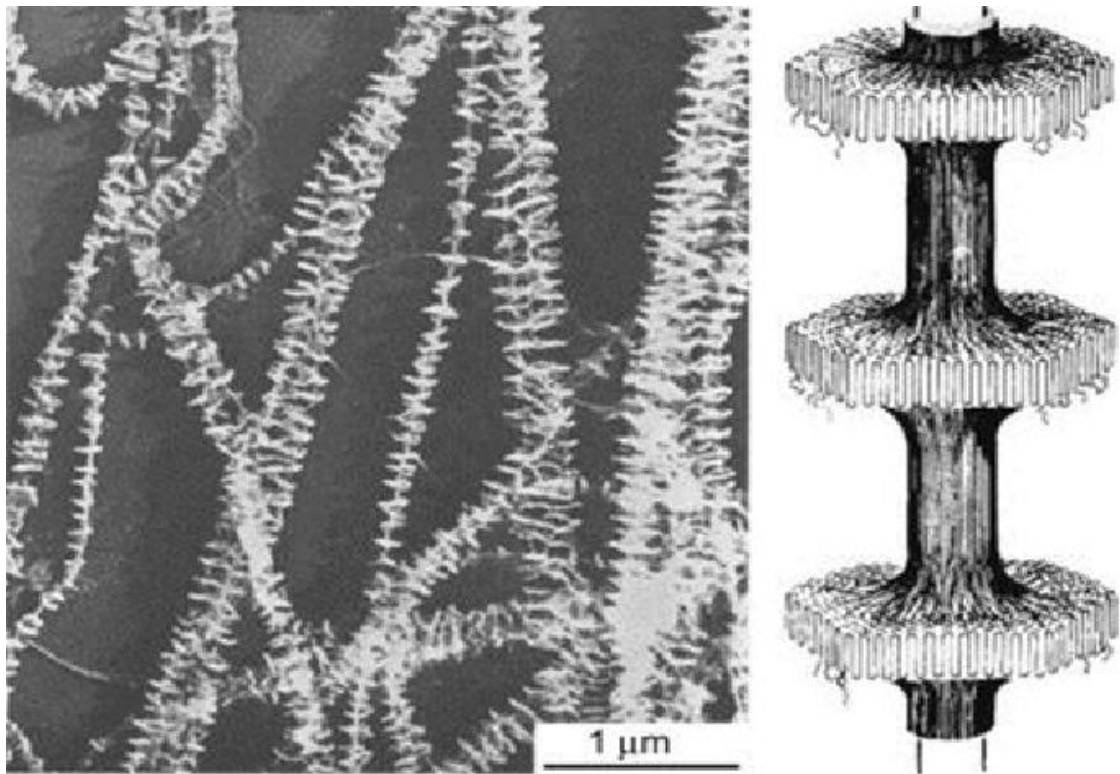


Kuva 6. Vasemmassa yläkulmassa on kaavamaisesti esitettyä järjestäytyneen kide. Alhaalla on kuvattu laskoksen todellinen muoto ja laskoksen mahdollinen pintavirhe. Tässä kohdassa paksumpi musta viiva edustaa lamellitasoa. [14] Oikealla ylhäällä on taas esitetty makroskooppisella tasolla lamelli, jossa tumma osa on kiteitä [15].



Kuva 7. Polymeerin lamellikiderakenne. Vasemmalla on satunnaisesti järjestäytynyt lamellirakenne, oikealla järjestäytynyt lamellirakenne. [16]

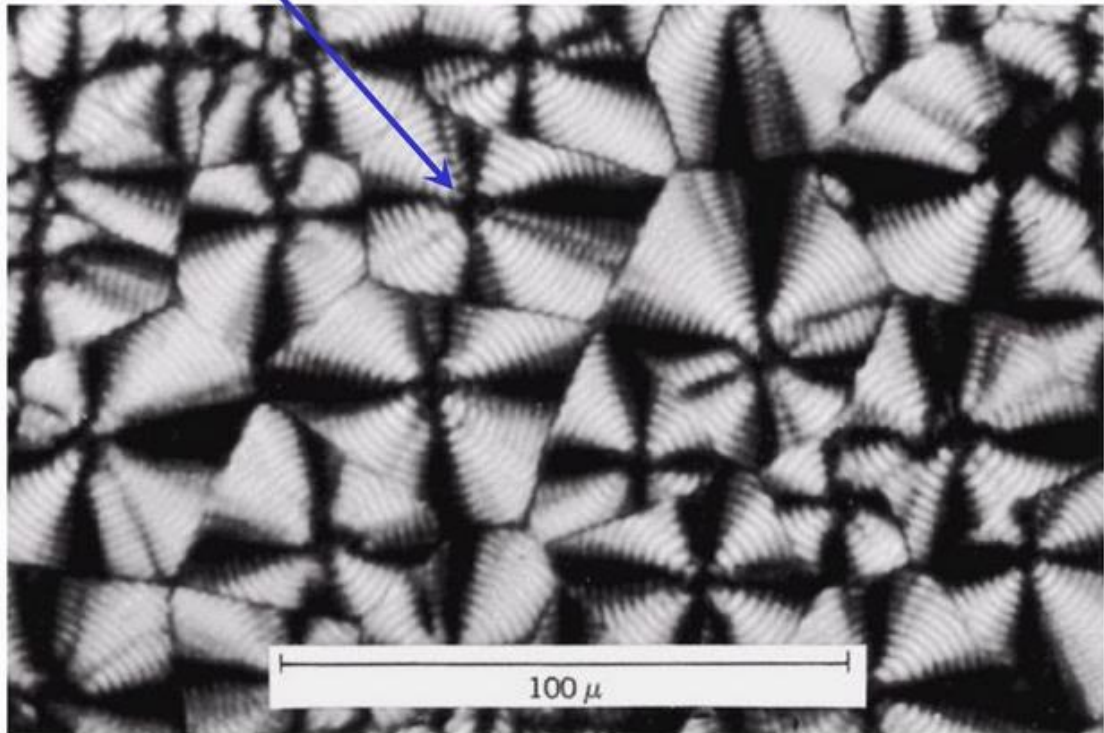
Lamellaarista kiteytymistä pystytään osittain muuttamaan venyttämällä polymeeriä sen kiteytymisen aikana. Käytännössä tämä saadaan aikaan sekoittamalla polymeeriä kiteytymisolosuhteissa. Tällöin molekyylit orientoituvat virtauksen ansiosta muodostaen kuidun ja lamellin yhdistelmän. Muodostuvaa rakennetta kutsutaan shish-kebab-kiteeksi. Kuten kuvasta 8. voidaan huomata, kiteytyessään molekyylit muodostavat rakenteen kuitumaisen osan. Lyhyet kiteet muodostavat lamellimaisia paksunnoksia kuituun laskeutumismekanismissa. Tällainen yhteisrakenne mahdollistaa polymeerikiteiden morfologisen vaihtelun. [12, s. 34]



Kuva 8. Shish-kebab-rakenne esitettynä kahdella tavalla. Vasemmalla elektronimikroskooppikuva rakenteesta, oikealla kaavakuva. Kaavakuvan tummempi suora osuus kuvaa kuitumaisia polymeerikiteitä ja valkeat osuudet ovat lamellimaisia paksunnoksia. [17]

Sferuliitti on polymeerin pallomainen kidefaasi-rakenne tasapainotilassa jähmettyneillä polymeereillä ja sen halkaisija vaihtelee eri polymeereillä. Sferuliitti voidaan tunnistaa sen tyypillisestä Maltanristi -kuvioista, joihin liittyy rengasmaisen juovitus, kuten kuvasta 9. voidaan huomata. [12, s. 36]

Maltan risti -kuvio



Kuva 9. Sferuliittirakenne, joka on heterogeenisesti ydintynyt. Ydintyminen tarkoittaa epämääräistä keskiötä, joka pystyy kasvamaan irreversiibelisti aina vain suuremmaksi ytimeksi. Tummat raidat ovat lamelleja. [18]

Sferuliittirakenteen ydintyminen voi olla joko homo- tai heterogeenistä. Erona näillä ydintymisillä on se, että homogeenisesti ydintyneellä sferuliitilla ei ole selkeää ydintä. Heterogeenisen ydintymisen saa aikaan esimerkiksi polymeerissä oleva epäpuhtaushiukkanen. Kuten kuvasta 9. voidaan nähdä, lamellit kasvavat säteisesti sferuliitin ytimeistä ulkokehään päin. Ne haarautuvat muodostaen pieniä kulmia säteeseen nähden täyttäen sferuliitin tilavuuden. Kiteytyvässä polymeerimassassa sferuliitit jatkavat kasvuaan, kunnes ne kohtaavat toisensa. Vierekkäiset lamellit voivat kasvaa toisen sferuliitin amorfiselle alueelle. Näin syntyy rajapintoja, jotka pitävät sferuliitit kiinni toisissaan. Molempia deformaatiotyyppäjä voi esiintyä samassa polymeerissä eri alueilla. Kokeellisesti on pystytty todistamaan, että sferuliitin koon pienentäminen parantaa polymeerin mekaanisia ominaisuuksia. [12, s. 36–38]

4.2 Polymeerien reologia

Reologia on tiede, joka tutkii materiaalien virtausta ja muodonmuutoksia. Polymeerien reologisten termien käyttö eroaa puhtaisten aineiden eli kaasujen ja nesteiden termeistä. [12, s. 66]

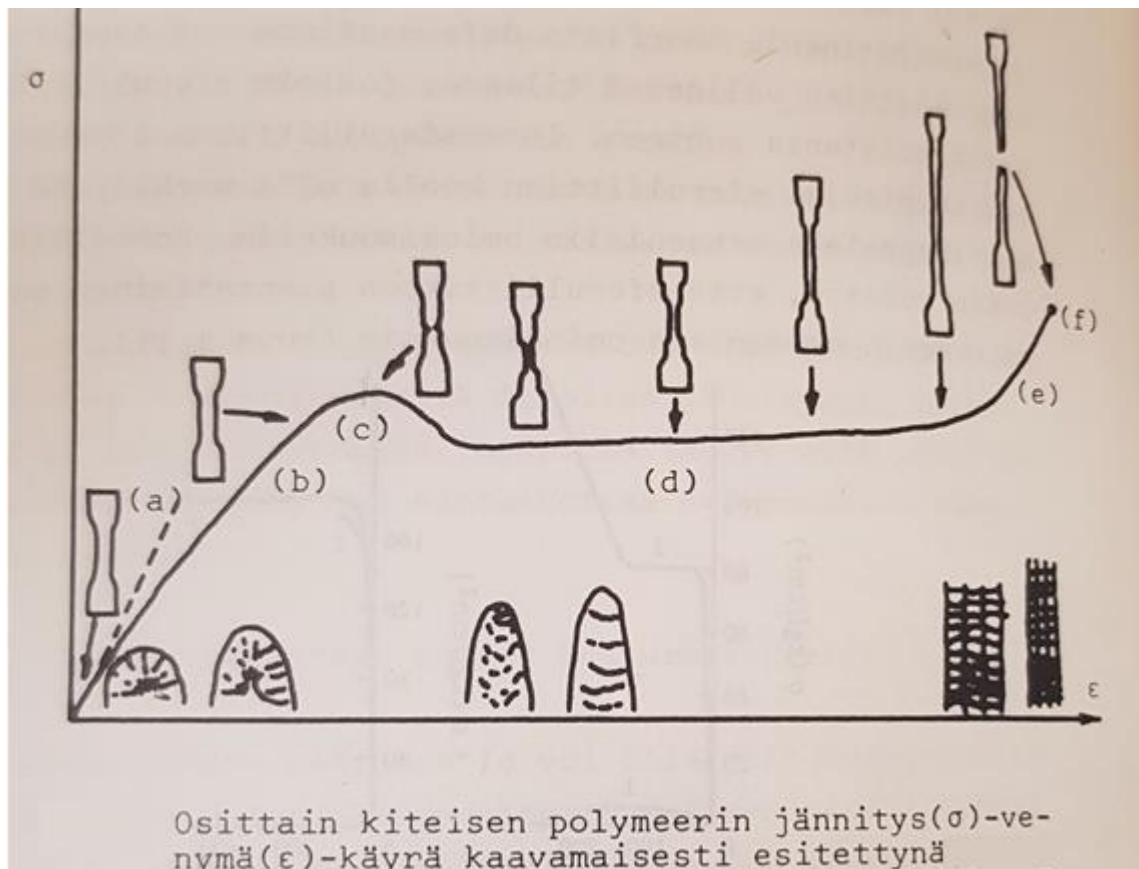
Mikäli kiinteiden aineiden muodonmuutos on palautumaton, sitä kutsutaan plastiseksi muodonmuutokseksi. Tämä tarkoittaa sitä, että kun kappaletta venytetään tarpeeksi, se ei palaa alkuperäiseen muotoonsa ajasta riippuvaisena. Kaikessa yksinkertaisuudessaan kappale ei ikinä palaudu alkuperäiseen muotoonsa venytyksen loppuessa. Ajasta täysin riippumatonta palautumista alkuperäiseen muotoon kutsutaan elastisuudeksi. Kaikessa yksinkertaisuudessaan venytetty kappale palaa alkuperäiseen muotoonsa melkein heti kun venytys lopetetaan. Polymeereille tyypillinen käyttäytyminen on elastisen ja plastisen muodonmuutoksen välillä, mitä kutsutaan viskoelastisuudeksi. [12, s. 66]

Toisin sanoen, jos palautuminen on ajasta riippuvainen ja osittain palautumatonta, sitä kutsutaan viskoelastisuudeksi. Polymeerien viskoelastiselle luonteelle on tyypillistä niiden hidas reagointi yhtäkkiisiin mekaanisiin voimiin. Tämä johtuu siitä, että polymeerin sisältämät molekyylit ja molekyylisegmentit eivät pysty liikkumaan nopeasti. Viskoelastinen muodonmuutos voi tapahtua jännitysolosuhteista ja ulkoisista olosuhteista riippuen joko leikkausmyötäisenä tai normaalijännitysmuotumisenä (säröilynä). Leikkausmuotuminen havaitaan ns. polvijuvien muodostumisena. Säröilyssä syntyy pitkiä, kapeita, kuitumaisia materiaalin täyttämiä onkaloita kohtisuoraan vetosuuntaan nähden. [12, s. 67]

4.3 Polymeerin venytystapahtuma

Muovien mekaaniset ominaisuudet riippuvat sisäisistä rakenneominaisuuksista (esim. kemiallinen koostumus, morfologia ja lisäaineet) ja ulkoisista tekijöistä (esim. lämpötila, paine ja kuormitustyyppi). Mekaanisten ominaisuuksien yleisin testausmenetelmä on jännitys-venymättestaus. Kokeessa standardoitu koesauvaa venytetään vakionopeudella ja samalla mitataan venytystä vastustavaa voimaa. Kokeen nimitys tulee siitä, että jännitys yleisesti esitetään graafisesti venymän funktiona. [12, s. 85–92]

Kuvassa 10. on esitetty kaavamainen polymeerin jännitys-venymäkuvaaja, jossa kuvaajan yläpuolella näkyy standardoidun vetokappaleen ulkonäöllinen käyttäytyminen.



Kuva 10. Jännitys-venymä-käyrä. (a) kulmakerroin, (b) muokauspehmeneminen, (c) myötöraja, (d) kylmäjuoksualue, (e) muokauslujittuminen ja (f) murtuminen. [12]

Vedon alussa tapahtuu jännityksen nopea nousu. Tällöin tapahtuu sferuliitin elastista deformaatiota ja se on kohta, josta pystytään laskemaan kimmomoduuli (tai Youngin moduuli) ja Poisson-suhde (kuvan 10. (a)-kohta). Nämä lukuarvot ovat tärkeitä arvoja puhuttaessa polymeerien jännitys-venymästä. Kimmomoduuli on se jännitys-venymäkuvaajan lineaarinen osa, joka alkaa venytyksen 0-kohdasta ja päättyy yleensä myötörajan alkukohtaan. Poisson-suhde määritellään hyvin pienillä venymän arvoilla. Se kuvaa kappaleen leveyden pienenemistä sen yksikköleveyttä kohden jaettuna pituuden lisäyksellä yksikköpituutta kohti. [12, s. 88]

Kun kuvaajan myötörajaa lähennetään, kulmakerroin alkaa pienentymään. Tässä vaiheessa alkaa tapahtua amorfisen faasin liukumista ja lamellien plastista liukumista toistensa suhteen. Homogeenisessä deformaatioissa sferuliitin muodonmuutos on reversiibeliä eli palautuvaa noin 100 %:iin asti alkuvienyvytydestä. Tätä kohtaa kutsutaan muokauspehmenemiseksi (kuvan 10. (b)-kohta). [12, s. 89]

Molekyyli-tason morfologian perinpohjainen muutos alkaa vasta myötörajalta, jolla tapahtuu kappaleen voimakasta kaventumista, kun kappaleen venytystä jatketaan. Kaventumiseen liittyy useita mikrorakenteen muutosmekanismeja, kuten pienten sferuliittien epähomogeeninen deformaatio, sferuliittien osittainen irtoaminen eli mikro-kaventuminen, uudelleen kiteytymistä ja polvijuoventen muodostuminen. Siirtymä irreversiibeliksi eli palautumattomaksi muutokseksi tapahtuu myötörajalta. Kun kappaleen myötöraja ylittyy, epähomogeeninen deformaatio lisääntyy vallitsevaksi ilmiöksi (kuvan 10. (c)-kohta). [12, s. 89]

Kaventumisen aikana sferuliittinen lamellirakenne muuttuu kuitumaiseksi eli fibrilliksi. Muutos tapahtuu mikro-kaventumisvyöhykkeillä, missä lamellit irtoavat toisistaan. Samanaikaisesti tapahtuu voimakasta liukumista, lamellien rikkoutumista ja muodostuneiden fragmenttien orientaatio muuttuu kohtisuoraksi alkutilanteeseen nähden. Lamellifragmentit ryhmittyvät jännittyneiden sidosmolekyylien avulla fibrilleiksi, joissa kiteiset ja amorfiset alueet vaihtelevat. Rakenne on erittäin luja johtuen sidosmolekyylien määrästä ja fibrillin paksuudesta (kuvan 10. (d)-kohta). [12, s. 90]

Jännitys pysyy likimain vakiona, kunnes kaikki sferuliittimateriaali on muuttunut fibrilleiksi. Tämän jälkeen jännitys alkaa nousta muokauslujittumisalueelle, koska sidosmolekyylien kiinnittämissä mikrofibrilleissa voi tapahtua vain rajoitettua plastista liukumista. (kuvan 10. (e)-kohta). Muokauslujittumisaluetta ei välttämättä ole kaikilla polymeereillä, sillä sferuliitit voivat muuttua fibrilleiksi jo kylmäjuoksualueella. [12, s. 90]

Kun kaikki plastinen liukuminen on tapahtunut, fibrillirakenne murtuu (kuvan 10. (f)-kohta). Muovien murtuminen on monimutkainen tapahtumasarja. Se voi sisältää molekyyliketjun liukumista, murtumista, laskosten aukeamista tai faasierottumista. Murtumisen muodostumiselle submikroskooppisella, eli atomisella tasolla on esitelty ainakin kolme erilaista mallia. Näiden mallien pohjalta on muodostettu muutamia päteviä teorioita murtumisen pohjalle. [12, s. 91]

Lasimaisten polymeerien murtuminen voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: lasimainen alkuperäinen vaihe, kumimainen pehmeä vaihe ja huokoinen orientoitunut vaihe. Ensimmäinen vaihe alkaa polymeerissä olleen rakennevirheen kohdalta. Sen kärjessä oleva paikallisjännitys nousee suuremmaksi kuin koko kappaleeseen kohdistuva jännitys. Toinen vaihe ajatellaan muodostuvan kohtaan, jossa jännitys saa kriittisen arvon. Muutosta voidaan pitää polymeerin lasinsiirtymänä jännityksestä riippuvaisesta lämpötilasta. T_g saa siis saman arvon kuin mittaustilavuus. Jännityksen aiheuttama siirtymälämpötilan alenema aiheutuu ilmeisesti tilavuuden laajentavan komponentin vaikutuksesta. [12]

Kolmannessa vaiheessa hydrostaattinen paine alkaa muodostaa onkaloita. Tällöin toisen faasinmuodostumisen aikana tilavuus muuttuu niin suureksi, että se saattaa sisältää rakennevirheitä, joiden koko ylittää tietyn kriittisen koon. Tämän kriittisen koon yläpuolella rakenne muuttuu epästabiiliksi ja se laajenee jännityksen vaikutuksesta lisää. Koska kumimaisilla materiaaleilla on maksimaalinen laajenevuus, särö pysähtyy kolmannen vaiheen kohdalla sisäisten ristiliitosten vastustaessa laajenemista. Varsinainen murtuminen tapahtuu, kun sisäinen rakenne murtuu. [12]

4.4 Lasinsiirtymälämpötila

Kaikki polymeerit, jotka sisältävät amorfisia alueita, käyttäytyvät jokaiselle polymeerille tyypillisellä lämpötila-alueella lasimaisesti. Tätä melko kapeaa aluetta kutsutaan lasinsiirtymälämpötilaksi, T_g . [12, s. 75]

Lineaaristen amorfisten polymeerien ja kopolymeerien kaikki fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet muuttuvat dramaattisesti lasinsiirtymäalueella. Lasinsiirtymälämpötilan alapuolella polymeerien laajamittaiset paikalliset liikkeet ovat täysin estyneet. Tämän johdosta polymeerit käyttäytyvät jäykän jousen tavoin varastoiden liike-energian potentiaalienergiaksi. Lämpötilaa nostettaessa tämä jousi alkaa veltostua, jolloin sen kyky varastoida energiaa alenee dramaattisesti alkutilanteeseen nähden. Alueen yläpuolella puolestaan polymeerin osasten yhtenäinen liikkuminen mahdollistuu, mutta sen osien paikallinen liikkuminen on jossakin määrin estynyt. Lämpötilaa edelleen nostettaessa selvästi yli T_g :n yhä suuremmat ketjut voivat liikkua. Toisin sanoen polymeeri muistuttaa lasia oltaessa lasinsiirtymän alapuolella ja kumia sen yläpuolella. [12, s. 103–108]

Polymeerien lasisiirtymälle ei ole vielä pystytty esittämään täysin tyydyttävää teoriaa. Tulkinnalliset vaikeudet aiheutuvat siitä, että lasinsiirtymään liittyy sekä termodynaamista ominaisuuksien ja molekyylien liikkeiden muutoksia. Siirtymää pystytään kuitenkin luonnehtimaan sekä kvalitatiivisesti että tilastollisesti. Tärkeimmät teoriat ovat ”vapaa tilavuuden teoria” ja ”statistinen teoria”. [12, s. 121]

Vapaa tilavuuden teoria esittää, että polymeerissä on olemassa käyttämätöntä tilavuutta, joka aiheuttaa polymeerin pakkautuessa amorfisten alueiden epäjärjestyneisyyttä. Vaikkakin vapaa tilavuus on hyvin epämääräinen, se kuitenkin on hyvin läheinen teoria nesteiden koloteoriaan. Vapaa tilavuus mahdollistaa ketjun laajamittaiset kooperatiiviset liikkeet. Teorian mukaan tämä tilavuus pienenee lämpötilan laskiessa polymeerin T_g -arvoon asti. Tämän lämpötilan jälkeen tilavuus pysyy vakiona. Tämän teorian pohjalta saatujen yhtälöiden todettiin pätevän alueella $T_g - T_g + 100$ K. [12, s. 122–126]

Statistinen teoria esittää, että lasinsiirtymässä on pohjimmiltaan kyse tasapainoilmiöstä. Lasinsiirtymän alue saadaan laskennallisesti suurienergisten primäärisidosten lukumäärän ja vapaan tilan muodostamien kolojen lukumäärän avulla, jolloin tämä teoria on hyvässä sopusoinnussa lähteessä esitettyjen kokeellisten tulosten kanssa. [12, s. 127–130]

5 Kokeellinen testaus

Kokeellinen testaus suoritettiin Tikkurila Oyj:n tiloissa ja laitteistoilla. Testauksessa käytetyt maalit tehtiin joko laboratoriossa tai käytettiin valmiita tehdaseriä. Testaus aloitettiin kehittämällä vapaiden kalvojen valmistusmenetelmä, minkä jälkeen etsittiin näille kalvoille oikeat ajoparametrit.

5.1 Käytetyt standardit

Uuden menetelmäohjeen pohjana käytettiin standardia SFS-ISO 37:2017. Standardi on suunniteltu määrittämään kappaleen venyvyyteen liittyviä ominaisuuksia vulkaanisille ja termoplastisille muoveille. Standardi esittää viisi erilaista koekappaletta, josta käytettiin tyyppiä 1 vetokappaletta.

5.2 Laitteisto ja sen osat

Laitteistona käytettiin INSTRON 5969 -vetolaitetta, ohjelmana oli Bluehill 3. Laitteeseen oli kytketty vetokourat, joiden vetokapasiteetti oli 50 kN. Ohjelmistoon suunniteltiin oma testimetodi, jonka parametrejä pystyttiin muuttamaan ilman järjestelmänvalvojan oikeuksia. Kuvassa 11. on esitetty testissä käytetty laitteisto vetokourineen.



Kuva 11. Vetolaite vetoleukoineen. Vetoleuat oli suunniteltu kestäämään 50 kN:n voimia. Laitteessa oleva näyttölaite näyttää siihen ohjelmoituja arvoja reaaliajassa ajon aikana.

5.3 Tarvittavat materiaalit

Maalikalvojen valmistamiset, eli applikoinnit tehtiin vetokaapissa säädettävällä applikaattorilla, jonka paksuuden säätöalue oli vähintään 150–500 µm. Applikoiteja kuivattiin vakiohuoneessa, jossa suhteellinen ilmankosteus (RH) oli 50 ± 10 ja lämpötila $23 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$. Kuivattujen kalvojen paksuus mitattiin kalvonpaksuusmittarilla. Näytteet leikattiin näytteenleikkauslaitteella, jossa leikkausterä oli standardin ISO 37:2017 malli S1.

5.4 Menetelmän kehitystyö

Uuden menetelmäohjeen kehittäminen aloitettiin suunnittelemalla aikataulua ja perehtymällä vanhoihin menetelmäohjeisiin, joilla oli aikaisemmin kokeiltu vastaavanlaisia mitauksia. Ensimmäisenä etsittiin oikeaa menetelmää maalikalvon valmistamiseen, koska sitä ei voitu tehdä jo olemassa olevalla menetelmäohjeella. Tämä johtui siitä, että kyseisen menetelmäohje oli suunniteltu paksuille kalvoille. Opinnäytetyössä tutkittiin maksimissaan 100 µm:n paksuisia kalvoja, kun olemassa olevassa menetelmäohjeessa kalvonpaksuudet olivat yli 1 mm:n paksuisia.

5.4.1 Alustamateriaali

Olemassa olevassa menetelmäohjeessa näytteet valettiin silikonimuottiin. Muotti ei soveltunut käytössä oleville maaleille, koska tämä menetelmäohje oli laadittu sellaisille maaleille, joiden kalvonpaksuus oli huomattavan suuri, joten muotti hylättiin. Tätä asiaa käsitellään tarkemmin kohdassa 5.4.3. Ongelmaa lähdettiin ratkaisemaan hylkäämällä ne alustamateriaalit, joista tiedettiin, etteivät maalit varmasti irtoa. Tällaisia materiaaleja olivat yrityksen käytössä olevat applikoitipaperit ja -pahvit, joiden tarkoituksena olikin saada tutkittava näyte tarttumaan alustaan.

Seuraavaksi pohdittiin, minkälaisista alustoista maali irtoaisi. Kokemuksesta tiedettiin, että lasi olisi yksi tällainen materiaali, johon tutkittavat näytteet eivät luultavasti tarttuisi. Ensimmäisissä kokeiluissa applikoitiin tutkittavaa maalia suoraan lasialustalle. Näytteet irtosivat alustasta, mutta tarttuivat joistakin kohdista kiinni siten, että kalvo repesi. Alustoja kokeiltiin vielä niin, että ne pestiin huolellisesti saippualla ja vedellä. Pesu ei auttanut, joten tämä ongelma pyrittiin ratkaisemaan, sillä muita alustamateriaaleja ei vielä ollut.

Ensimmäisenä kokeiluna ongelman ratkaisemiseksi oli pinnoittaa lasilevy lisäaineella, joka oli silikonipohjainen rasva. Tarkoituksena oli saada tasainen kerros rasvasta, johon applikoitaisiin tutkittavaa maalia. Rasva ei toiminut, koska lasilevyä ei saatu pinnoitettua tällä lisäaineella. Tämä johti siihen, että silikoni sekoittui tutkittavaan näytteeseen, mikä alkoi muodostaa suuria reikiä ja epätasaisuuksia kalvolle.

Vaikkakin lasialustat toimivat siinä määrin että niiltä kalvo saatiin irrotettua, irrotuksessa tarvittava voima aiheutti huomattavaa räsitusta, joka vääristäisi tuloksia. Kirjallisuudesta lähdettiin etsimään teoreettisesti sopivaa alustaa, johon maali ei tulisi tarttumaan. Kirjallisuudesta löydettiin potentiaalisiksi ehdokkaaksi teflon [19]. Tämän johdosta lasilevyt hylättiin.

Päädyttiin testaamaan erilaisia muovisia alustoja. Kokemuksesta tiedettiin, että esimerkiksi rakennustyömailla käytettyihin suojapeitteisiin maali tarttuu, mutta se irttaa niistä myös nimenomaan kalvoina. Erilaisia muovialustoja kokeiltiin 14 kappaletta, joista kolme oli rakennustyömaalla käytettyjä muovisia suojapeitteitä.

Näiltä suojapeitteiltä näytteet kyllä irtosivat, mutta ongelmaksi muodostui kalvojen tasaisuus. Tämä johtui suojapeitteiden epätasaisuudesta, sillä niihin muodostui käsittelyssä kohoumia ja muita epämuodostumia. Tämä ongelma olisi voitu ratkaista sillä, että kalvoja olisi pingotettu esimerkiksi teipeillä tai alipaineella. Teipillä pingottaminen vei liian paljon ylimääräistä aikaa ja vaikeutti applikointia, joten se hylättiin. Alipainetta kokeiltiin olemassa olevalla laitteistolla. Laitteisto ei tuottanut riittävää alipainetta ja lisäksi sen ”pöydässä” olevat imureiät muodostivat painaumuksia kalvoon, joten sekin hylättiin. Eli toisin sanoen kaikki suojapeitteet hylättiin, koska niille ei saatu muodostettua tasaisen paksuja kalvoja.

Muovilevyistä yksi osoittautui hyväksi alustamateriaaliksi; polytetrafluorieteeni joka tunnetaan arkikielessä sen kaupanimellä Teflon. Maali muodosti sen päälle tasaisen kalvon, joka irtosi hyvin kuivumisen jälkeen. Loput muovilevyt sisälsivät yhteensä neljää erilaista polymeeriä, joihin näytteet tarroutuivat kiinni, ja siksi ne hylättiin. Yksi kokeiltavista alustoista väitettiin olevan silikonipinnoitettu levy, mutta se ei jostain syystä toiminut. Tämä johtunee siitä, että joko silikonipinnoite oli kärsinyt ajan saatossa tai levyä ei todellisuudessa ollutkaan päällystetty. Lisäksi levy oli liian ohut ja naarmuinen, joten

alustaa oli vaikea käsitellä ja kalvot repesivät näiden naarmujen johdosta. Alustan ja applikointiraudan välille muodostui myös paljon kitkaa, jolloin applikointi oli vaikea saada tasaiseksi.

Näytteitä valmistettiin jonkin aikaa Teflon-alustalle. Työn edetessä kokeiltiin silikonipinoitettuja papereita, joille näytteiden ei pitänyt tarttua. Kokeiluissa huomattiin, että paperilta näytteet irtosivat helposti. Jatkoa ajatellen päädyttiin käyttämään tätä paperia, sillä ne olivat huomattavasti halvempia, niitä oli helpompi käsitellä ja niistä sai enemmän näytteitä (katso kohta 5.5.1) kuin Teflon-alustalla.

Teflon ei tosin ollut yhtä arka kuivumispaikan suhteen, mikä johtui levyn paksuudesta. Paperille tehdyt applikoinnit olivat herkkiä kuivumispaikan tasaisuudelle, sillä jos kuivauspinnassa oli esimerkiksi kohoumia, ne näkyivät myös vapaisissa kalvoissa. Tämä vaikutti suoraan kalvojen tasalaatuisuuteen ja paksuuteen. Ongelma ratkaistiin kuitenkin siten, että paperille applikoituja kalvoja kuivatettiin lasilevyjen päällä.

5.4.2 Kalvon irrotus

Ensimmäisenä irrotusmenetelmänä oli ”pyykkinarumenetelmä”. Näytteet applikoitiin alustalle, annettiin kuivua tunti ja irrotettu vapaa kalvo laitettiin kuivumaan narulle. Tämä menetelmä hylättiin, sillä irrotettuja kalvoja oli vaikea käsitellä ja näin ollen saada kuivumaan narulle. Lisäksi myös tälle irrotusmenetelmälle olisi pitänyt rakentaa erillinen kuivauspaikka, jossa ilmavirta ei olisi liikuttanut kalvoja.

Toisena irrotusmenetelmänä oli ”tarramenetelmä”, jossa applikoinnit tehtiin alustalle ja annettiin kuivua tunti siten, että reunojen läheisyyteen laitettiin tarrat liimapinta alustaan päin, jolloin teipit muodostivat niin sanotun ”telakan”. Myöskään tämä menetelmä ei toiminut, sillä tarran teipissä oleva liima-aines häiritsi näytteiden kuivumismekanismeja. Tämä johti siihen, että näytteet tarttuivat alustaan kovemmin kiinni. Tätä testiä sovellettiin niin, että kalvo upotettaisiin veteen ja yritettäisiin irrottaa veden alla. Tämä onnistui, mutta teippi toi edelleen saman ongelman. Teipillä tehty ”telakka” hylättiin, joten siirryttiin käyttämään pelkkää veistä apuna kalvon irrotukseen alustastaan.

Viimeisenä irrotusmenetelmänä oli ”liivatemenetelmä”, mutta sitä ei päästy kokeilemaan. Menetelmän ajatuksena oli tehdä liivatelehden päälle maalikalvo, joka upotettaisiin veteen. Maalikalvon ajateltiin jäävän kellumaan, ja liivatteen olisi pitänyt liueta veteen. Ongelmiksi muodostui jo ideavaiheessa liivatelehtien koko ja lehtiin painettu kuvio. Näin ollen maalikalvoa ei olisi saatu tasapaksuiseksi, mikä johtikin menetelmän hylkäämiseen.

Applikoiteja alettiin tekemään niin, että näytteet applikoitiin suoraan alustaan ja annettiin kalvojen kuivua siinä. Kun ne olivat kuivuneet tietyn ajan, ne irrotettiin alustasta upottamalla ne vesihautteeseen ja tarvittaessa käyttäen veistä apuna. Irrottamisen helpottamiseksi kokeiltiin laittaa paperia applikoinnin alkupäähän, josta vetämällä vapaa kalvo irtoaisi helposti. Aluksi kokeiltiin kopiopaperia, mutta se ei toiminut. Paperi käpristyi ja vettyi upotettaessa veteen, jolloin se ei kestänyt vetämiseen tarvittavaa voimaa. Päätettiin kokeilla käytössä olevaa applikointipaperia, joka ei toiminut samasta syystä. Viimeisenä kokeiltiin polyvinyylidikloridi/asetatti kopolymeerialustaa, joka kesti upotuksen aiheuttaman rasituksen moitteettomasti muuttamatta muotoaan ja rasittamatta kalvoa. Upotuksen kuitenkin tiedettiin vaikuttavan maalin ominaisuuksiin, joten tälle menetelmälle täytyi löytää korvaava menetelmä.

Kohdan 5.4.1 silikonipinnoitetut paperit todettiin toimivaksi myös upotusmenetelmällä. Työn edetessä näistä papereista ei tarvinnut enää irrottaa kalvoja menetelmän alkuvaiheessa, vaan se tehtiin juuri ennen kuin näytteitä alettiin venyttää (kohta 5.5.1). Tämä vähensi kalvojen esikäsittelyssä tapahtuvia ylimääräisiä taivutteluja ja vesiupotuksen hylkäys antoi myös todellisempaa kuvaa, kuinka maalit kuivuvat alustoilla.

5.4.3 Kalvon paksuus

Olemassa olevan vapaiden kalvojen menetelmäohjeen mukaan maalinäyte valetaan ISO 37:2017 -standardin mukaiseen S1-muotiin, joka oli noin yhden millimetrin paksuinen. Tämän valamismenetelmän hylkäys johtui siitä, että tällaiset kalvonpaksuudet eivät ole realistisia puhuttaessa käytössä olevista maaleista. Tutkittavien maalien keskimääräinen kuivakalvonpaksuus käyttökohteessa on ~80 µm. Tämä tosin riippuu maalinäytteestä ja sen käyttötarkoituksesta. Lisäksi hylkäämiseen vaikutti kalvon paksuus, sillä

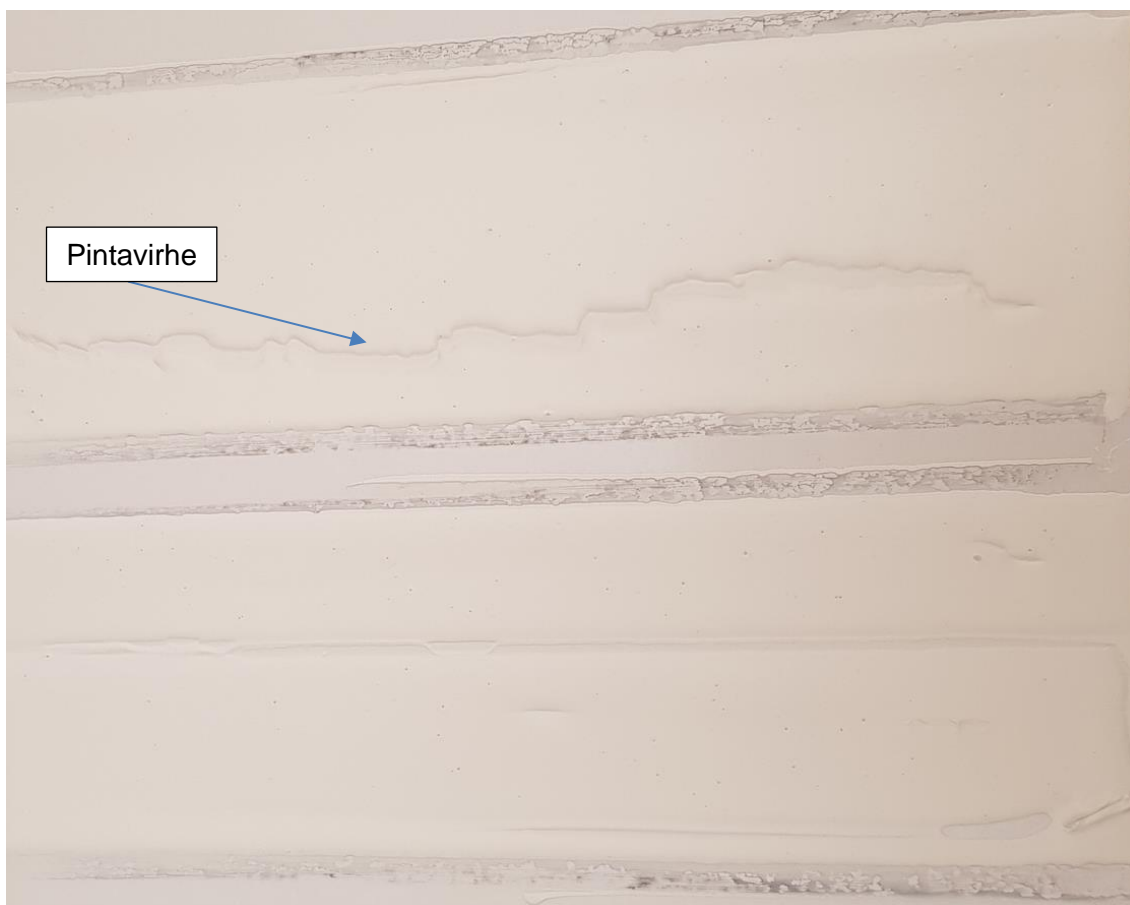
niin paksu kalvo muodostui liian hauraaksi ja kuivumismekanismi aiheutti kalvon epämuodostumisia. Toisin sanoen käytetyt maalit eivät pystyneet muodostamaan niin paksua kalvoa.

Ensimmäisenä etsittiin oikean kokoista applikaattoria, jolla kalvon saisi oikean paksuiksi siten, että se vastaisi jollakin tavalla oikean maalikalvon paksuutta. Applikointi tehtiin aluksi 300 µm:n märkäkalvon paksuudella. Applikoinnit onnistuivat hyvin mille tahansa alustalle, joten päätettiin kokeilla vielä 150 µm:n märkäkalvoa. Tämäkin onnistui ja applikointeja jatkettiin käyttäen 150 µm:n märkäkalvon paksuutta, joka kuivuessaan muodosti noin 60 µm:n kuivakalvon.

Kalvoja oli valmistettu kummallakin kalvonpaksuudella ja kun niitä päästiin ensimmäistä kertaa kokeilemaan, huomattiin moniakkin ongelmia. Kalvojen paksuus ei ollut sopiva laitteen parametreille (katso kohta 5.5.2). Koska näin ohuet kalvot eivät aluksi toimineetkaan, joten oletettiin virheellisesti, ettei laitteella voisi mitata niin ohuita kalvoja. Kalvoja alettiin valmistaa 400 µm:n märkäkalvon paksuudella, joka kuivuessaan muodosti noin 100 µm kuivakalvon.

Näitä kalvoja käytettiin laitteen parametrien etsimiseen, sillä ne antoivat suurempia voimia ja venyvyyksiä, mutta ne eivät vastanneet sellaisia paksuuksia, mitä todellisuudessa maalataan pinnoille. Ongelmaksi muodostuikin kalvojen liiallinen paksuus, sillä näitä maaleja ei ole suunniteltu noin suurille paksuuksille. Ne muodostivat kuivuessaan pieniä pintavirheitä, mutta kalvoon muodostui myös pieniä reikiä. Reiät vaikuttivat venytykseen, sillä näiden reikien kohdalta näytteet alkoivat murtua.

Aikaisemmissa esikokeissa oli kokeiltu valmistaa yhden millimetrin paksuisia kalvoja, mutta ne eivät toimineet. Ongelmaksi muodostuivat näin paksujen kalvojen rakennevirheet. Kuivuessaan kalvot repeilivät ja kuivuivat epätasaisesti. Tämä vielä testattiin varmistuaksemme ongelmasta tekemällä koevetoja kohdan 5.4.1 esitetyille silikonipinnoitetuille papereille. Vetojen huomattiin käyttäytyvän samalla tavallakuin esikokeissa, joten todettiin kalvojen paksuuden olevan maksimissaan 400 µm:n märkäkalvona. Kuvassa 12. on esitelty tällaisten kalvojen tyypilliset virheet.



Kuva 12. Tyypillinen rakennevirhe 1 mm paksuissa kalvoissa. Kalvot kuivuneet vasta muutaman päivän. Kuvassa harmaalla näkyvät "raidat" ovat applikaattorista jääneitä epäpuhtauksia.

5.4.4 Kalvojen kuivaus

Vapaita kalvoja tutkittaessa kokeiltiin lyhyitä kuivausaikoja, koska ensimmäisissä kokeissa haluttiin vain selvittää alustojen toimivuutta. Vapaan kalvon annettiin aluksi kuivua 30 minuutista muutamaan tuntiin. Kuivausaikoja alettiin pidentämään sitä mukaan, kun kohdassa 5.4.1 olevia toimivia alustamateriaaleja alkoi löytyä. Työn alkuvaiheessa olikin selvää, että vapaiden kalvojen tulisi kuivua huomattavasti pidempään. Tämä tieto perustui Tikkurilan asiantuntijoiden kokemukseen.

Kuivumisaikojen huomattiin vaihtelevan suuresti eri maalien välillä. Tämä tosin oli tiedossa kokemuksen perusteella, mutta alkuvaiheessa näillä kuivumisaajoilla oli suuri merkitys työn edistymisen kannalta. Kuivumistesteissä huomattiin myös, että Teflonin päälle tehdyt liuotinhenteiset vapaat kalvot eivät kuivu tarvittavan nopeasti edes nopeutetulla

kuivauksella. Tämä johti liuotinhenteisen maalin hylkäämiseen, ja testejä jatkettiin muutamilla maalinäytteillä.

Ensimmäiset venytyskokeet jouduttiin tekemään ”märillä” kalvoilla. Muutamien kokeiden jälkeen kalvoja alettiin kuivaamaan vakio-olosuhteissa, joossa suhteellinen ilmankosteus (RH) oli 50 ± 10 ja lämpötila $23 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$. Kuivumisajaksi päätettiin 28 vrk, jonka kokemuksesta tiedettiin olevan sopiva aika kalvon kuivumiselle. Tässä ajassa siis vapaa kalvo on niin sanottu ”läpikuiva”.

Valmiita vapaita kalvoja koitettiin varastoida siten, että niiden väliin laitettiin suojapaperi. Päälle laitettiin hieman painoa ja katsottiin, etteivät kalvot pääsisi rypistymään. Säilytyksen todettiin toimivan vain sellaisille kalvoille, jotka olivat kuivuneet vähintään yön yli vetokaapissa tai vakio-olosuhteissa.

5.4.5 Näytteen leikkaus

Vapaita kalvoja leikattiin pneumaattisella näytteenleikkalaitteella, jonka leikkausterän muoto oli standardin ISO 37:2017 S1-tyypin mukainen. Leikkaustapahtumaa kutsutaan arkikielessä stanssaukseksi ja laitetta stanssiksi. Stanssi siis painaa leikkausterää paineilman avulla näytteeseen, joka leikkaantuu leikkausterän muottiin.

Näytteiden stanssausta kokeiltiin ensin alustastaan irrotetuilla vapailta kalvoilla. Stanssauksen todettiin onnistuvan, mutta se oli haasteellista. Kalvot repeytyivät helposti, mikä johtui kalvojen ohuudesta. Kalvojen asettelu oikeaan kohtaan oli hankalaa, koska vapaat kalvot käpristyivät. Stanssaus vapaille kalvoille vaati huomattavaa tarkkuutta, joten tähän ongelmaan lähdettiin etsimään ratkaisua.

Kun kohdassa 5.4.1 esitetty silikonipinnoitteinen applikointipaperi todettiin toimivaksi alustamateriaaliksi, päätettiin kokeilla stanssausta erilaisella tekniikalla. Kalvo stanssattiin paperin päällä sitä irrottamatta. Näyte irrotettiin vasta, kun sitä alettiin venyttämään. Tämän todettiin olevan paljon helpompi tekniikka, sillä stanssaukseen ei tarvinnut näin ollen enää käyttää ylimääräistä aikaa. Näytteistä tuli myös varmemmin oikean kokoisia, koska inhimilliset virheet saatiin näin minimoitua.

5.4.6 Laitteiston parametrit

Perehdyttiin vetolaitteen toimintaan, sillä sen parametrien säätämisestä ei ollut aikaisempaa kokemusta. Laitetta varten täytyi laskea kuivakalvon paksuus. Paksuuteen vaikuttaa suuresti pigmenttivolyymin konsentraatio (PVC), jota käytetään laskennassa kertomalla se märkäkalvon paksuudella (WFT = Wet Film Thickness). Tämä tarkistetaan kalvonpaksuusmittarilla, mutta laskenta antaa suuntaa tarvittavalle märkäkalvonpaksuudelle.

Ongelmaksi muodostui laitteen herkkyys, sillä kalvot eivät tuottaneet suurta jännitystä vaan suuren venymän. Jännityksestä ei ole vielä varmaa suuruutta, mutta laite antoi noin yhden newtonin lukemia. Mittaustuloksen epävarmuus johtuu siitä, että vetolaitteen anturi ei ollut tarpeeksi herkkä niin pienille jännityksille. Valmistajan mukaan laitteen minimimittausjännitys on 50–100 N.

Herkkyuden puutos havaittiin jo alkuvenytyksessä. Laite alkoi venyttämään kappaletta siten, että kappale muodostaa pienen jännityksen. Eli laite ottaa näytteestä ”löysät” pois. Koska kalvot eivät anna tarvittavaa jännitystä koneelle, se alkaa vetämään kalvoja liikaa ja siksi ensimmäisistä kalvoista ei saatu tuloksia.

Toinen ongelma oli mittaustulosten heittäminen. Kuvaajat eivät olleet tarpeeksi selkeitä, jotta voitaisiin varmistua, missä kohdassa mikäkin venymä alkaa. Tämän ongelman ratkaisemiseksi kokeiltiin vetonopeuden muuttamista hitaammaksi, mikä oli testien aloituskokeiluissa 600 mm/min. Fraunhoferin tuloksista huomattiinkin, että hitaampi venytysnopeus voisi pienentää mittaustulosten epävarmuutta [20].

Ensimmäisten kokeiden jälkeen tuloksista voitiin päätellä, että sen hetkisillä laitteiston parametreillä tulokset eivät olleet luotettavia tai toistettavia. Tulokset eivät olleet selkeitä, toistettavia tai yksiselitteisiä, jotta niistä olisi voinut tehdä johtopäätöksiä. Perehdyttiämme tarkemmin Fraunhoferin ja BASF:n tuloksiin päätettiin käydä läpi kaikki mahdolliset laitteiston parametrit, joihin voitiin vaikuttaa venytyskokeessa [20]. Parametrien löytyttyä päätettiin ne systemaattisesti testata, jotta niille voitiin löytää alustava optimi. Taulukossa 1. on esitetty ne parametrit, joihin voitiin vaikuttaa ja minkälaisella välillä ne testattiin.

Taulukko 1. Laitteiston keskeiset parametrit. Testattavien välien valintaan vaikutti suuresti Fraunhoferin ja BASF:n tulokset sekä käytössä olleet välineet.

Testattava parametri	Yksikkö	Testattava väli
Vetonopeus	mm/min	10, 40, 100, 200, 400, 600
Alkuvenytys	-	Kokonaan pois vai muute- taanko sen parametrejä
Toistokokeiden määrä	kpl	10
Datapisteiden tiheys	sec/datapiste	Voiko muuttaa?

Alkuvenytyksen säätäminen muuttui ongelmaksi, joka johtui koneen sisäisistä parametreistä, joiden vaikutusta ei tiedetty. Koneen automaattinen alkuvenytys tapahtuu niin, että kun koneen kourissa olevat anturit saavat tietyn vastuksen, se lopettaa venytyksen, jonka se merkitsee 0-kohdaksi ja alkaa venyttää kappaletta. Laitteen herkkyys ei riittänyt testattavien kalvojen venytykseen, sillä koura on suunniteltu kestävämmän ja mittaamaan suurempia voimia, mitä maalikalvot tuottavat. Kalvojen maksimivoimat olivat noin 2–8 N:n suuruisia, siis 0,004 prosenttia laitteen maksimivetolujuudesta ja 4 prosenttia valmistajan ilmoittamasta minimiherkkydestä. Siksi mittausten jännityksiä ei voitu huomioida tuloksia tarkastellessa. Pääasiassa keskityttiin siihen, että poikkeamaa saataisiin mahdollisuuksien mukaan vähennettyä ja vapaiden kalvojen menetelmää kehitettyä luotettavien tulosten aikaansaamiseksi.

Alkuvenytykseen kokeiltiin erilaisia laiteparametrejä. Ensin kokeiltiin asettaa laitteistolle pelkästään parametri, joka aloittaa hitaan venytyksen. Tämä venytys jatkuisi niin kauan, kunnes kourat ovat erottuneet alkukohdasta 15 prosenttia. Näissä venytyksissä huomattiin, että tulokset vaihtelivat suuresti sen takia, että inhimilliset virheet pääsevät vaikuttamaan tuloksiin. Kouriin laitettavan kappaleen asentoa pystyy vaikuttamaan niin suuresti, että jotkin kalvot saattavat jäädä liian kireälle tai liian löysälle. Lisäksi näyte on mahdollista laittaa vinoon, jolloin venytys kohdistuu enemmän kappaleen toiseen reunaan. Myöhemmissä testeissä huomattiin, että näin suuri alkuvenytys oli tarpeeton. Näytteistä ”löysät” poistuivat pienemmällä alkuvenytyksellä. Muutaman kokeen jälkeen huomattiin, että yhden millimetrin alkuvenytys riittäisi ja tuloksista tuli näin ollen yhdenmukaisia.

Toinen muutettava parametri myös löytyi venytyskokeiden aikana. Johtuen koneen herkkyydestä automaattinen veto ei pystynyt rekisteröimään pieniä voimia, jolloin se lopetti vetämisen liian aikaisin, ja näin ollen murtolujuutta ei saatu mitattua. Koneeseen asetettiin parametri siten, että se venyttää väkisin kappaletta 200 mm, joka vastaa 800 prosenttia murtovenymää. Tämän todettiin riittävän, koska toistojen perusteella tutkittavat maalinäyte venyvät maksimissaan noin 600 prosenttia. Koska kappaleet murtuvat aikaisemmin, mittaus piti pysäyttää siinä kohdassa manuaalisesti, kun kappaleen huomattiin visuaalisesti murtuneen. Todellisuudessa testin olisi voinut antaa jatkaa loppuun saakka, mutta kokeiden nopeuttamiseksi näin ei tehty.

Lopullisiksi alkuvenytyksen parametreiksi löydettiin sopivimmat asetukset. Se siis suunniteltiin niin, että näyte asetellaan huolellisesti vetokourien väliin niin, että kourien reunat ovat samalla tasolla näytekappaleen reunojen kanssa. Lisäksi kourien etäisyys tulee minimissään olla sellainen, että ainakin puolet näytteen ”vetokohdista” ovat kourien sisällä. Kuvassa 13. on esitetty oikeanlainen kiinnitystapa näytteelle. Alkuvenytys venyttäisi kappaletta yhden millimetrin, ennen kuin koe alkaa.



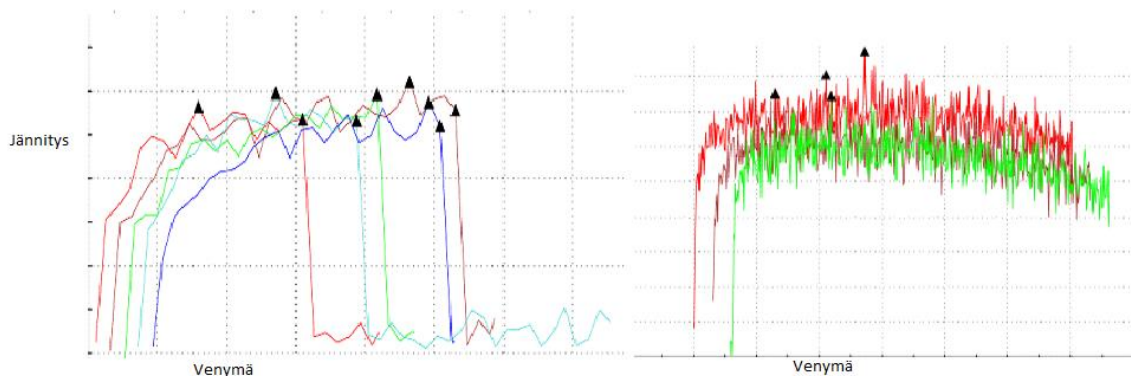
Kuva 13. Näytekappaleen kiinnitys vetokouriin oikeaoppisesti. Olennaista kiinnityksessä oli silmämääräinen tarkastus, että näytteen reunat olivat tasassa vetokourien kanssa ja näytekappaleen kiinnityskohdat olivat yhtä paljon vetokourien sisällä.

Laitteen ajoparametrit saatiin näin ollen määritettyä ja päästiin kokeilemaan, kuinka esikäsittelyt vaikuttavat tuloksiin. Näillä kokeilla pyrittiin vähentämään mittausepävarmuutta ja näissä kokeiluissa huomattiin olevan eroja. Tulosten perusteella vapaita kalvoja alettiin valmistamaan silikonipinnoitteiselle paperille, jonka vapaankalvon paksuus on ~ 100 μm , kuivausaika 28 vrk vakio-olosuhteissa ja ne stanssataan juuri ennen testausta ollessaan paperissa kiinni. Venytyskoe alkoi alkuvenytyksellä yhteen millimetriin asti, minkä jälkeen laite venyttää kappaleen maksimissaan 200 mm:iin asti tai kunnes koekappale murtuu.

Laitteen herkkyyttä ei pystytty parantamaan näillä muutoksilla, joten päätettiin kokeilla mittausdatan vaihtamista. Oletusasetuksena käytetty datapisteiden määrä oli liian suuri jopa alle 100 prosentin venytykselle, ja tälle matkalle datapisteitä tuli noin 50 pistettä. Ajoaikaa lähdettiin optimoimaan pienen PVC-prosentin omaavalla maalilla, joka venyy keskimäärin noin viisi kertaa enemmän kuin suuremman PVC-prosentin omaava maali. Erilaisia tiheyksiä kokeiltiin 0,5–8 s/datapiste.

Laitteiston parametrejä muutellessa huomattiin vahingossa kohta, jolla pystyi muuttamaan datapisteiden tiheyttä. Yllättäen kokeiluissa huomattiin, että oikealla datapiste-tiheydellä kuvaajista saatiin enemmän tietoa näytteistä. Tulosten perusteella hyväksi tiheydeksi valikoitui 2 s./datapiste. Jos tuloksia halutaan tutkia tarkemmin, oli 1 s./datapiste parempi, mutta pisteitä tuli todella paljon enemmän. 2 s./datapisteellä pystyi näkemään myötörajan paljon selkeämmin, vaikka sen huippu saattoi jäädä todellisuudessa hieman matalammaksi tai epäselväksi. Korkean PVC-prosenttisilla näytteillä todettiin paras tiheys olevan 0,5 s./datapiste, koska ne eivät venyneet yhtä paljon kuin pienemmän PVC-prosentin omaavat näytteet.

Kuvassa 14. on esimerkki siitä, kuinka mittausdatan määrä vaikuttaa kuvaajien selvyyteen. Kuten kohdan 4.3 kuvassa 10 on esitetty, venytys alkaa jännitys-venymäkuvaajan 0-kohdasta. Lineaarisen osan (kimmomoduulin) kulmakerroin alkaa pienentyä, jolloin alkaa muokkauspehmenemisvaihe. Tämän jälkeen alkaa likimain tasainen, kylmäjuoksu-alue. Lopuksi kappale murtuu, mikä näkyy kuvaajissa äkillisenä laskuna.



Kuva 14. Datapistetiheyden vaikutus. Vasemmalla puolella pienemmän PVC-prosentin omaavan näytteen mittaus 2 s./datapiste ja oikealla saman näytteen mittaus laitteen alkuperäisellä tiheydellä.

Tuloksia alkoi muodostua ja menetelmä oli kokonaisuudessaan valmis siinä muodossa, jolla jatkettaisiin tämän opinnäytetyön loppuun. Viimeiseksi ongelmaksi jäi mittaustulosten käsittely. Ongelma aluksi oli, että raakadataa ei saatu laitteelta, vaan sen oletuksena tekemä PDF-dokumentti. Laitteella pystyi säätämään dokumenttiin tulevia tuloksia ja kokeen ajoparametrejä. Näitä muuttamalla saatiin dokumenttiin sellaisia tuloksia, joita pystyttiin vertaamaan keskenään. Kuvassa 15. on esitetty tällainen dokumentti.



Method description	
Comments	
Temperature	23.0 C
Reference	Opinnäytetyö
Type of the specimen	<None>
Data capture scheme	Custom settings
Measurement 1	Time
Measurement 2	Load
Rate 1	40.00000 mm/min
Interval 1	1.00000 s
Interval 2	125.00000 N
Location	C:\Users\INSTRON\Documents\ISO 37
Sample file name	
Assign specimen parameters from	Last tested specimen
Last test date	
Number of specimens in sample	10
System of units	SI
Test type	Tension
Maximum measurement	Extension
Maximum value	1.00000 mm
Minimum measurement	Extension
Minimum value	0.99000 mm
Measurement	Tensile stress
Preload	True
Rate	10.00000 mm/min
Value	0.00000 MPa
Length	25.00 mm
Specimen label	
Thickness	0.10 mm
Width	6.00 mm

Sample file name: sample name unknown

Graph 1 placeholder

	Tensile strain [%]	Tensile stress at Maximum Load [MPa]	Tensile strain (Extension) at Break (% Maximum Load 95 %) [%]	Tensile stress at Break (% Maximum Load 95 %) [MPa]	Extension at Break (% Maximum Load 95 %) [mm]	Maximum Slope (Automatic Young's) [MPa/mm/mm]
Mean	----	----	----	----	----	----
Standard deviation	----	----	----	----	----	----
Median	----	----	----	----	----	----
Minimum	----	----	----	----	----	----
Maximum	----	----	----	----	----	----
Coefficient of variation	----	----	----	----	----	----

Results table 2

Kuva 15. PDF-dokumentti yhdestä koesarjasta. Tällaista dokumenttia tullaan käyttämään opinnäytetyön valmistuttua. Kuvan arvot eivät ole todellisia, sillä jotkin niistä muuttuvat, kun näytteen tietoja syötetään laitteistolle.

Viimeiseksi ongelmaksi muodostui raakadatan käsittely. Se haluttiin tallentaa muistiin myöhempää käyttöä ajatellen, kun todellisia ja luotettavia tuloksia tulisi saada. Raakadatan käsittely oli monimutkaista ja sen löytäminen alkuvaiheessa tuskallista. Laitteisto tallensi raakadatan eri paikkaan kuin PDF-dokumentit. Ne kuitenkin löydettiin päätelaitteen omasta tietokannasta.

Näiden monien muutosten ja lukuisien kokeilujen jälkeen testausmenetelmä oli valmis ja vihdoin päästiin siis testaamaan erilaisia maalin komponenttien vaikutuksia. Taulukossa 2. on esitettyä menetelmän laitteiston parametreja ja kalvojen esikäsittelyt, joilla komponenttien vaikutus testattiin.

Taulukko 2. Lopulliset parametrit. Taulukossa on listattuna niin laitteiston kuin kalvojen esikäsittelyarvot, joita käytettiin myöhemmissä kokeissa.

Testattava parametri	Yksikkö	Arvo
Vetonopeus	mm/min	40
(Kuiva-) kalvon paksuus	µm	~100
Alkuvenytys	-	Kyllä, 1mm jonka laite merkkää 0-kohdaksi.
Kuivumisaika	vrk	28
Toistokokeiden määrä	kpl	10
Datapisteiden tiheys	sec/datapiste	0,5

5.4.7 Maalikomponenttien vaikutus venyvyyteen

Päätettiin testata kehiteltyä menetelmää sellaisilla maalikomponenteilla, joiden tiedettiin vaikuttavan maalikalvojen mekaanisiin venyvyyksiin. Koesarjaa suunniteltaessa paneuduttiin Fraunhoferin ja BASF:n tuloksiin sekä teoriaan, jotta voitiin tehdä alustavia hypoteeseja. Koesarjaksi suunniteltiinkin taulukon 3. mukainen sarja, jonka arvot liikkuvat tuotteiden formuloinnin tai teorian pohjalta määräytyvien rajoitteiden alueella.

Taulukko 3. Kehitellyn menetelmän testaus sellaisilla maalikomponenteilla, joiden vaikutus venyvyyteen tiedettiin. MFFT-arvot oli ilmoitettu käytetylle sideaineelle.

Tutkittava ominaisuus	Yksikkö	Tutkittava alue
PVC	%	~15, 30 ja 40

MFFT	°C	~2–14
Formulointi	-	Kaksi näytettä, erilaiset sideaineet, PVC ja muut käytetyt raaka-aineet

PVC:n vaikutusta aiottiin testata siten, että erilaisia pitoisuuksia omaavia maaleja testataisiin. Kuitenkin päädyttiin siihen, että tietystä maalista formuloitiin sellaiset näytteet, joiden PVC tiedettiin. Tämä johtui siitä, että eri maaleilla oli erilaisia komponentteja, jotka voisivat vaikeuttaa tulosten vertailuja. PVC:n oletettiin vaikuttavan venyvyyteen siten, että PVC:n noustessa murtovenymä laskee ja murtojännitys kasvaa. BASF:n tulokset viittasivat myös vahvasti tähän suuntaan, vaikkakin ne oli testattu paljon pienemmillä PVC-prosenteilla [20].

MFFT testattiin myös omina näytteinään. Ne valmistettiin samaan pohjaan, jonka komponentit ja tarvittavat muut ominaisuudet tiedettiin, kuten esimerkiksi PVC. Näin ollen voitiin siis olettaa, että tuloksiin vaikuttaa vain käytetyn sideaineen MFFT. BASF:n tulokset viittasivat siihen, että MFFT:n laskiessa murtovenymä laskee [20]. Omissa tuloksissa huomattiinkin olevan suurta poikkeamaa niin teoriaan kuin toisen laboratorion tuloksiin, koska kaikki testit tehtiin huoneenlämmössä ja kuivaus tapahtui suurin piirtein samoissa olosuhteissa.

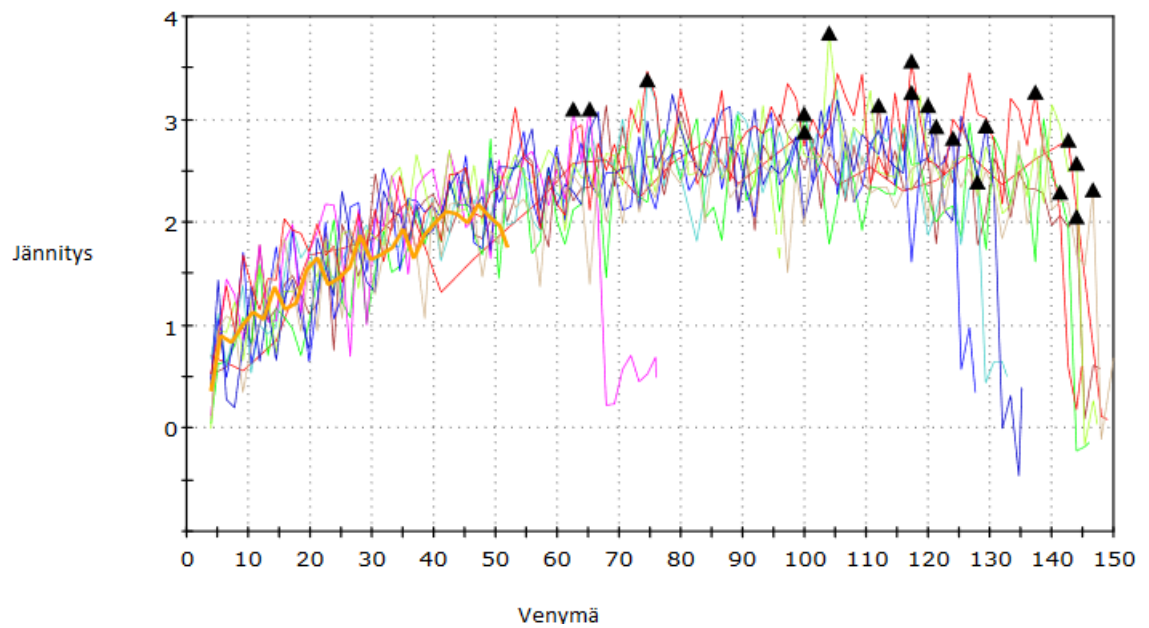
Formuloinnin vaikutus testattiin tuotantoeristä. Näiden kahden maalin suurimmat erot olivat PVC, käytetty sideaine ja muut komponentit. Näytteiden formuloinnin ja aikaisempien saamiemme esikokeiden tulosten perusteella oletettiin, että suuremman PVC-prosentin omaavan maalin murtovenymä olisi huomattavasti pienempi, mutta taas murtojännitys olisi huomattavasti suurempi.

6 Mittaustulokset

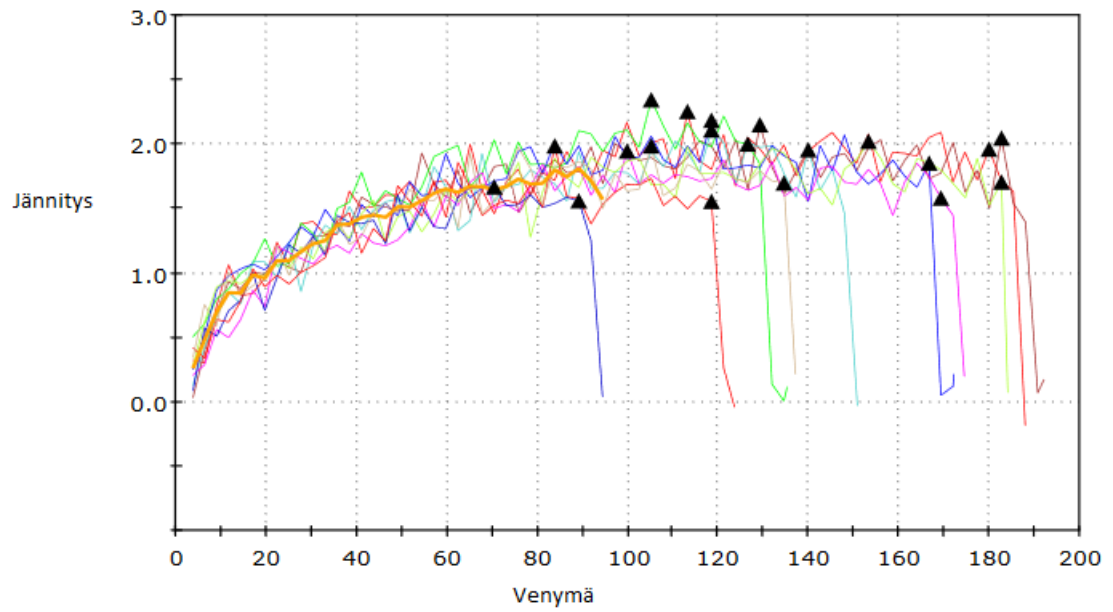
Tutkittavat näytteet testattiin ja niistä saatuja tuloksia muutettiin helposti analysoitaviin muotoihin. Tulokset vaihtelivat testattavien ominaisuuksien johdosta, joten tuloksia tarkastellessa on syytä huomioida kuvaajien asteikot. Tulokset pyrkivät todentamaan kehitellyn menetelmän toimivuutta.

6.1 Kalvonpaksuus

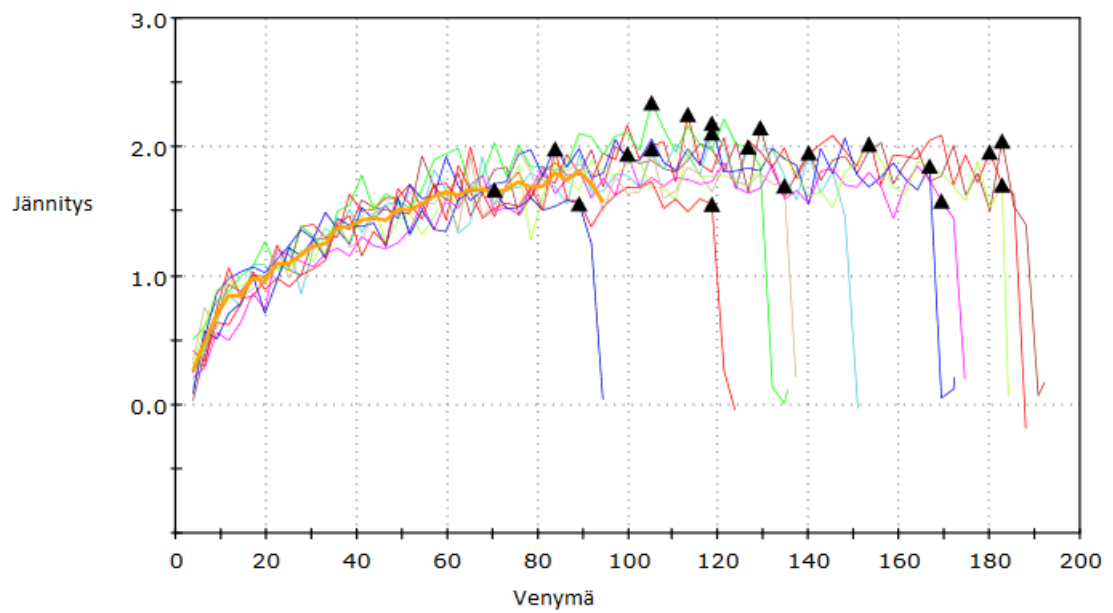
Vapaan kalvon paksuus vaikuttaa niin murtovenymään kuin -jännitykseen. Murtovenymä kasvaa kalvon paksuntuessa, kun taas murtojännitys laskee, kuten kuvista 16.–18. voidaan huomata. Kuvissa 19. ja 20. on esitetty tulokset pylväsdiagrammina koesarjojen keskiarvoilla.



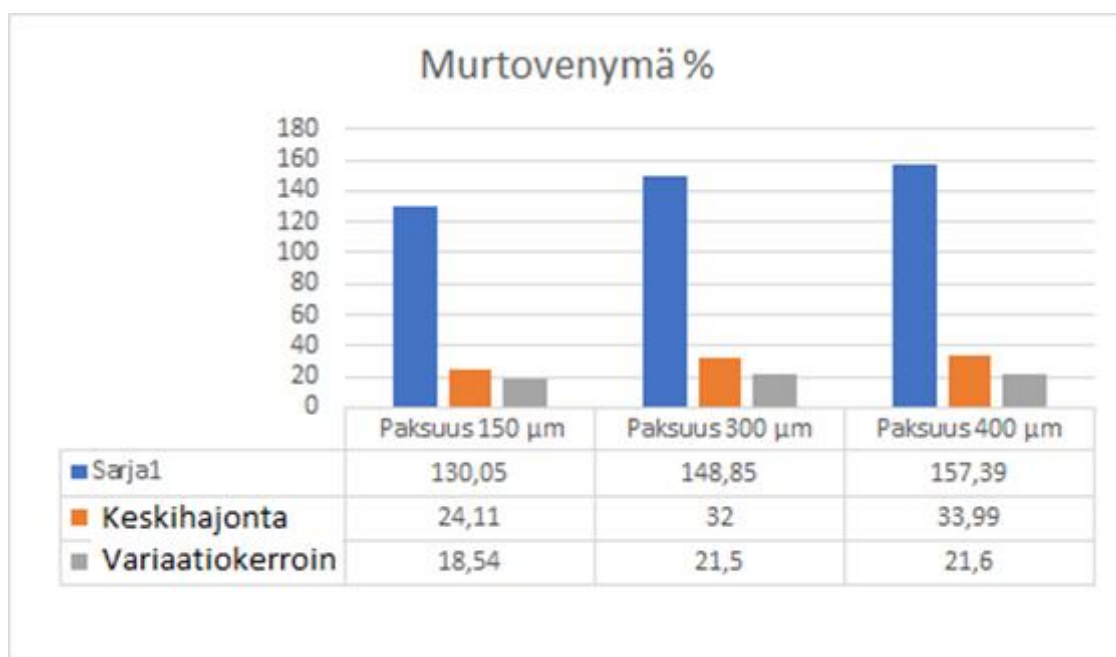
Kuva 16. 150 µm:n kalvonpaksuuden jännitys-venymäkuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



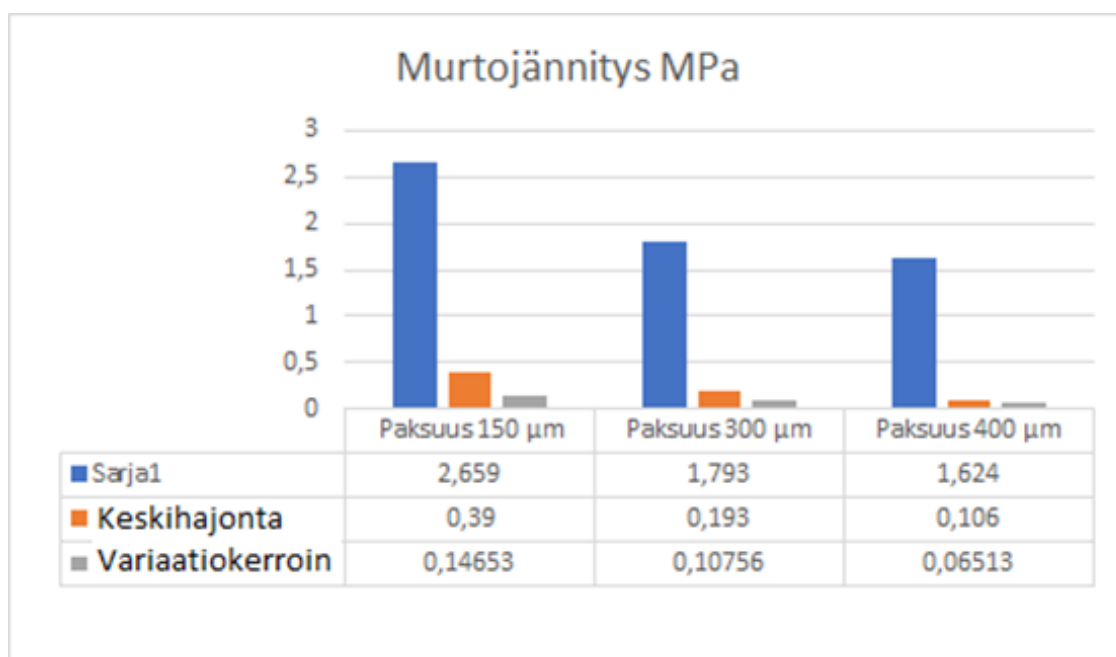
Kuva 17. 300 µm kalvonpaksuuden jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



Kuva 18. 400 µm kalvonpaksuuden jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



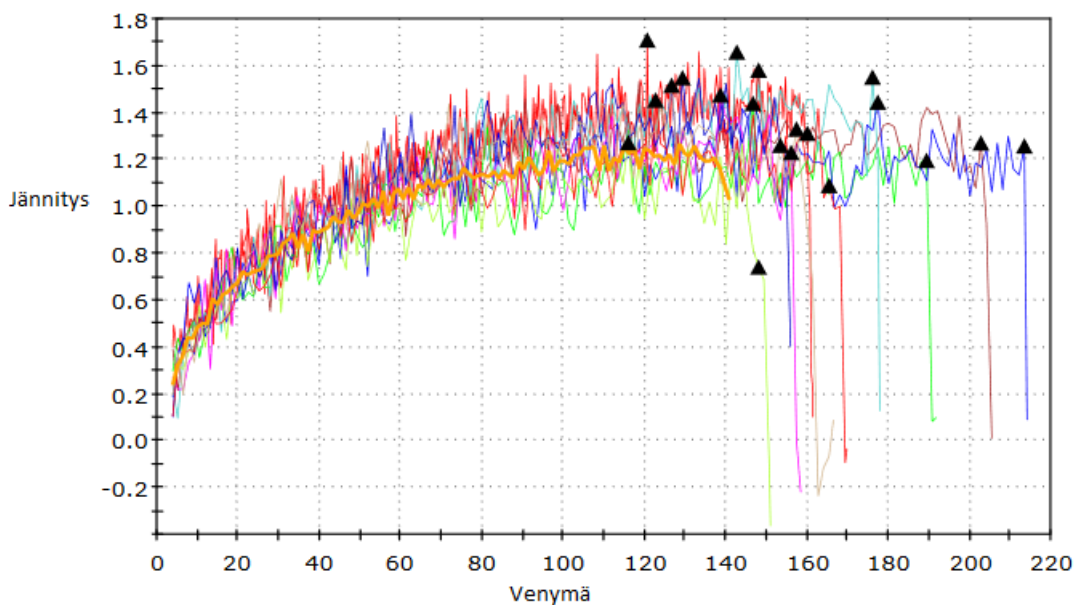
Kuva 19. Kalvonpaksuuden vaikutus murtovenymään. Kalvojen paksuudet on ilmoitettu niiden märkäkalvon paksuuden mukaan.



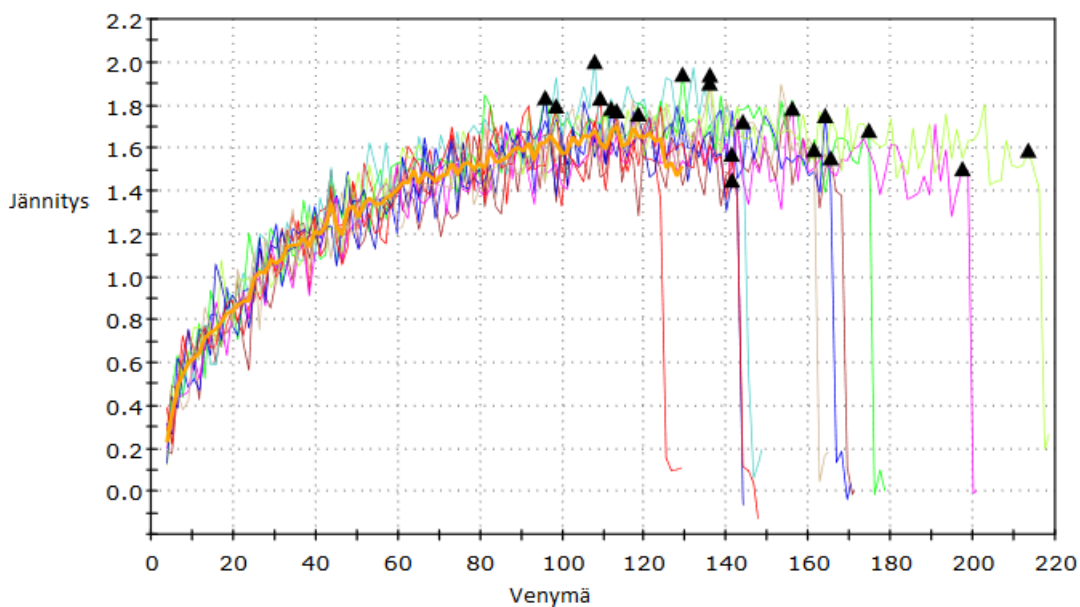
Kuva 20. Kalvonpaksuuden vaikutus murtojäännitykseen. Kalvojen paksuudet on ilmoitettu niiden märkäkalvon paksuuden mukaan.

6.2 Vetonopeus

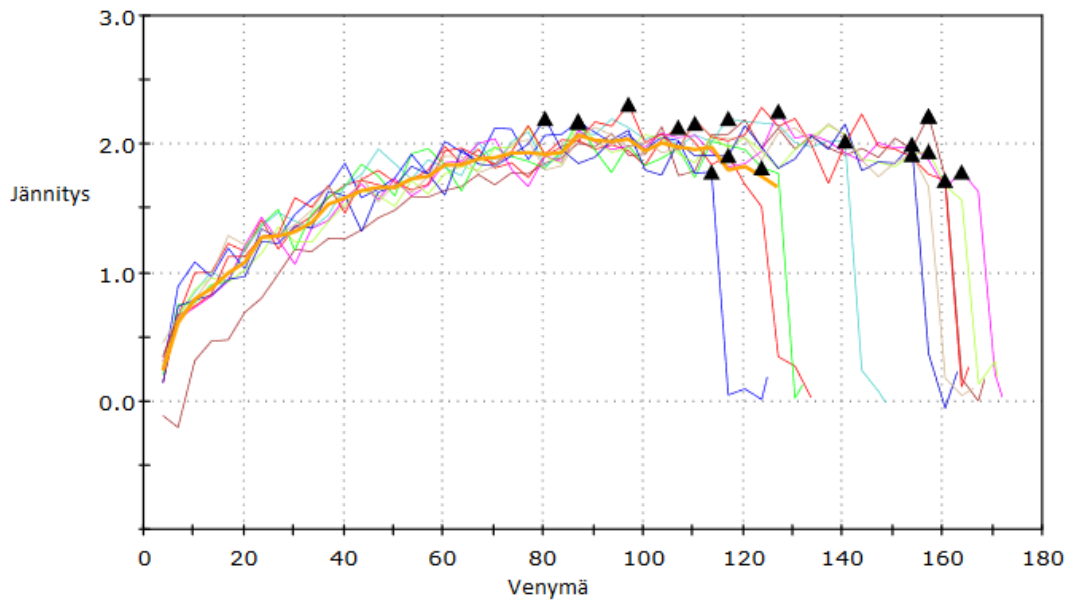
Vetonopeus vaikuttaa niin murtovenymään kuin -jännitykseen. Vetonopeuden kasvaessa murtovenymä laskee, kun taas murtojännitys kasvaa, kuten kuvista 21.–23. voidaan huomata. Kuvissa 24. ja 25. on esitetty tulokset pylväsdigrammina koesarjojen keskiarvoilla.



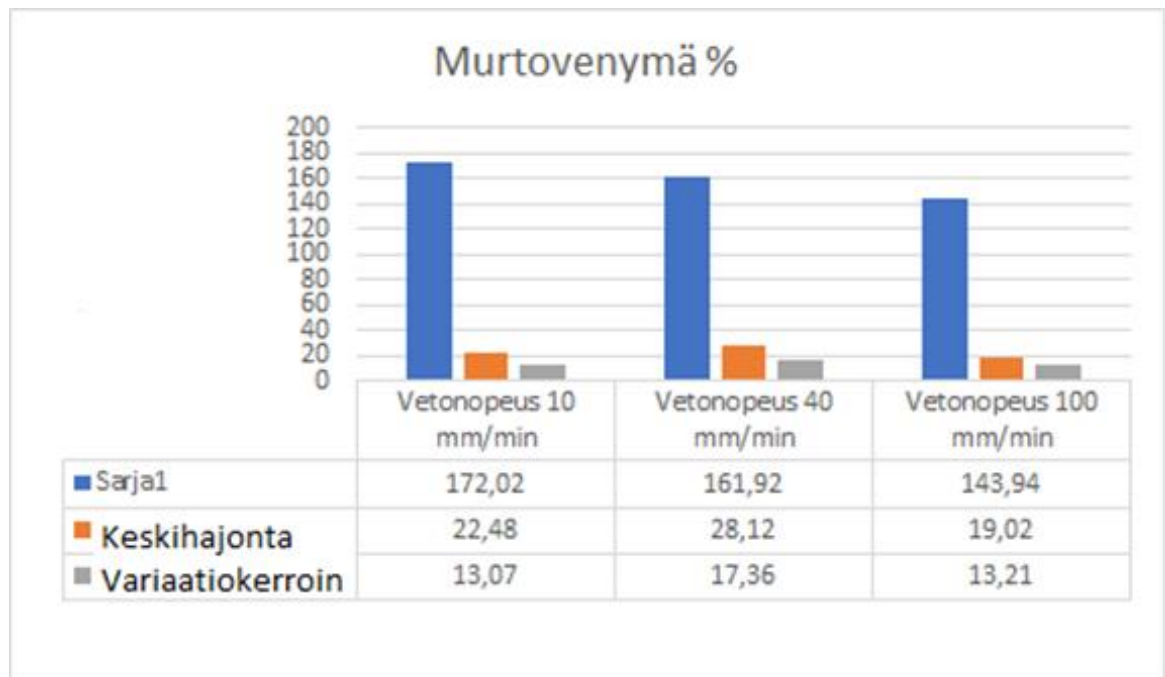
Kuva 21. 10 mm/min vetonopeuden jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



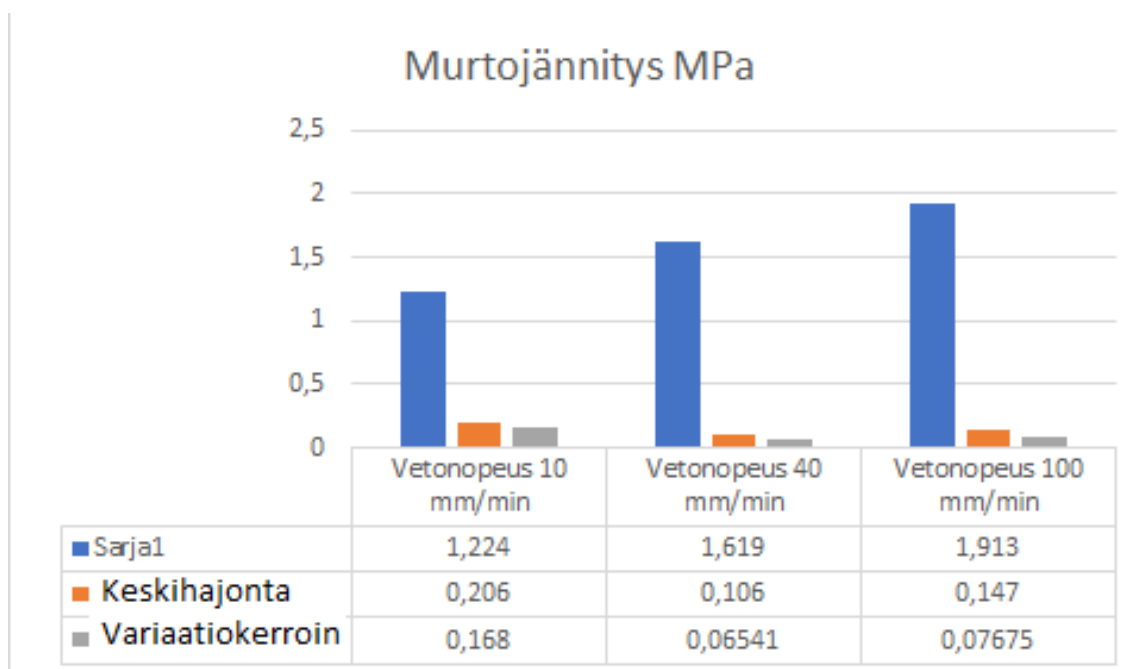
Kuva 22. 40 mm/min vetonopeuden jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



Kuva 23. 100 mm/min vetonopeuden jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



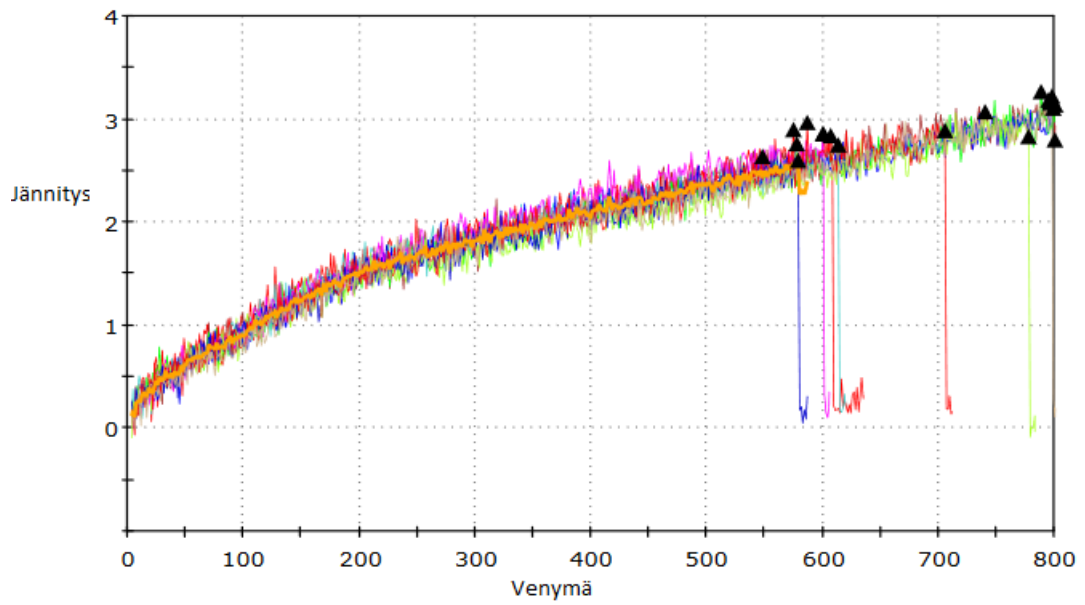
Kuva 24. Vetonopeuden vaikutus murtovenymään.



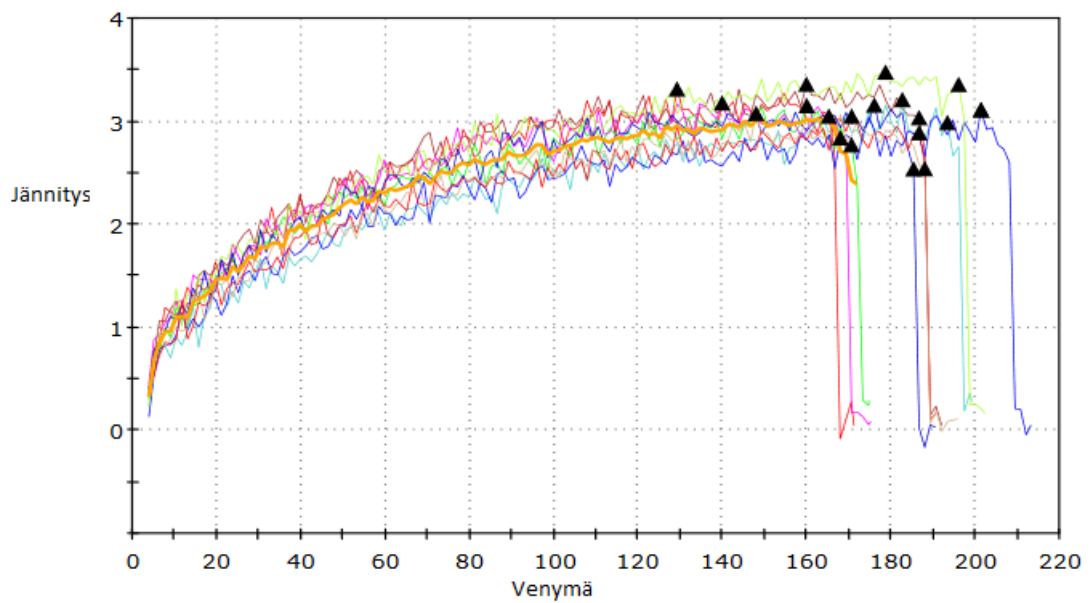
Kuva 25. Vetonopeuden vaikutus murtovenymään.

6.3 PVC

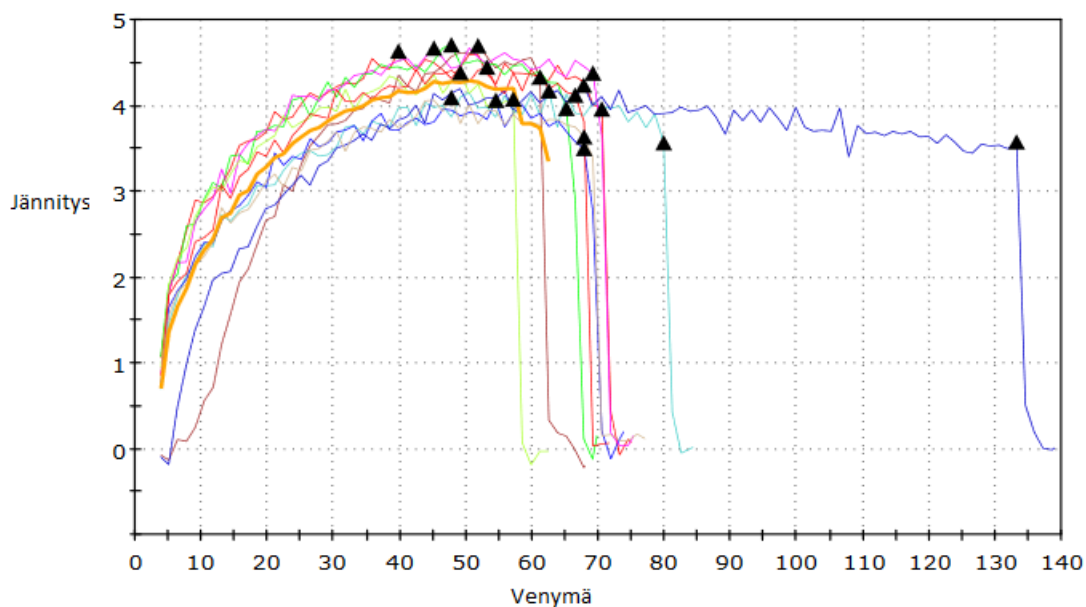
PVC vaikuttaa niin murtovenymään kuin -jännitykseen. PVC:n kasvaessa murtovenymä laskee huomattavasti, kun taas murtojännitys kasvaa kuten kuvista 26.–28. voidaan huomata. Kuvissa 29. ja 30. on esitetty tulokset pylväsdiagrammina koesarjojen keskiarvoilla.



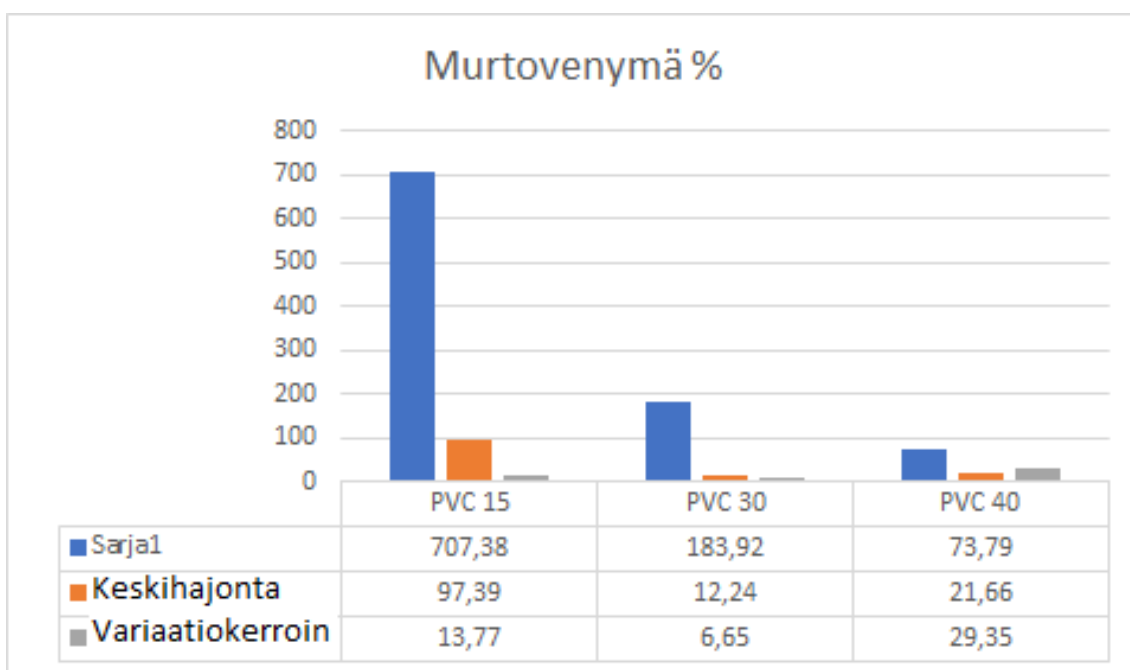
Kuva 26. PVC 15 %:n jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



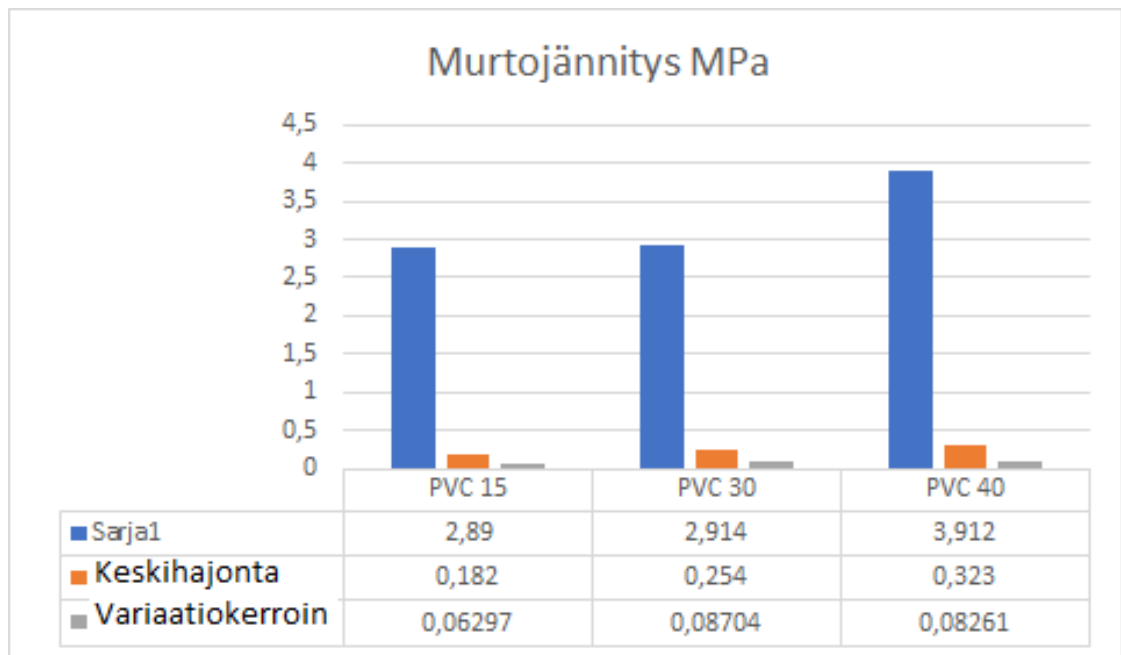
Kuva 27. PVC 30 %:n jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



Kuva 28. PVC 40 %:n jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



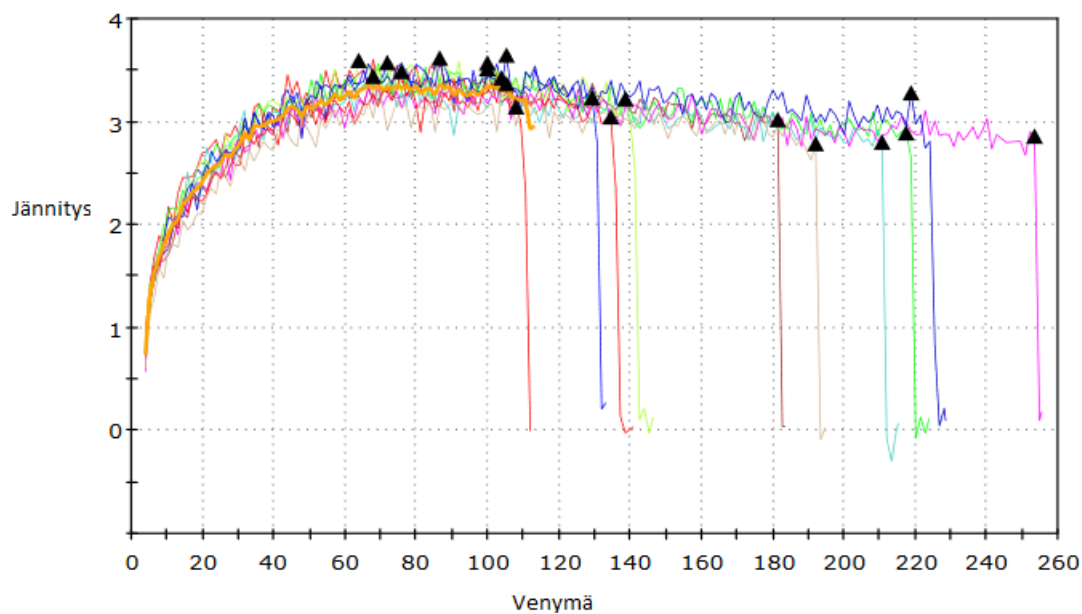
Kuva 29. PVC:n vaikutus murtovenymään.



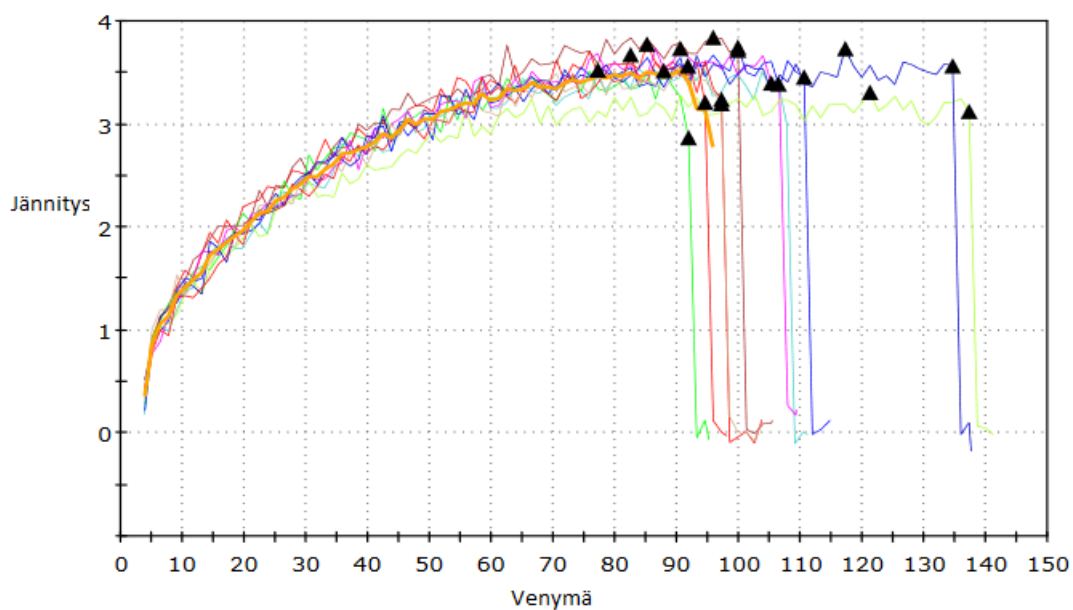
Kuva 30. PVC:n vaikutus murtojännitykseen.

6.4 MFFT

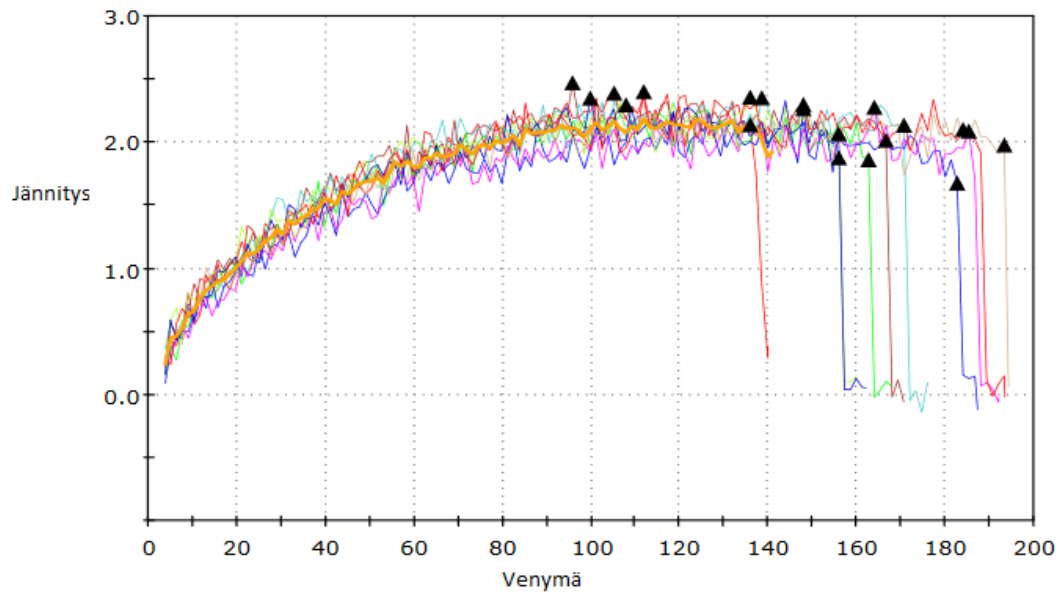
Tuloksista ei voida tehdä suoria johtopäätöksiä, mutta niistä saadaan silti tärkeää tietoa. Maalin MFFT ei suoraan vaikuta venyvyyteen tai jännitykseen. Testattavista maaleista kolmella oli sama MFFT, mutta siitä huolimatta nämä sideaineet antoivat eri tuloksia. On syytä kuitenkin huomioida, että sideainetyypit vaihtelivat näillä kolmella näytteellä. Kuvista 31.–36. on esitetty MFFT-koesarjojen tulokset. Kuvissa 37. ja 38. on esitetty tulokset pylväsdiagrammina koesarjojen keskiarvoilla.



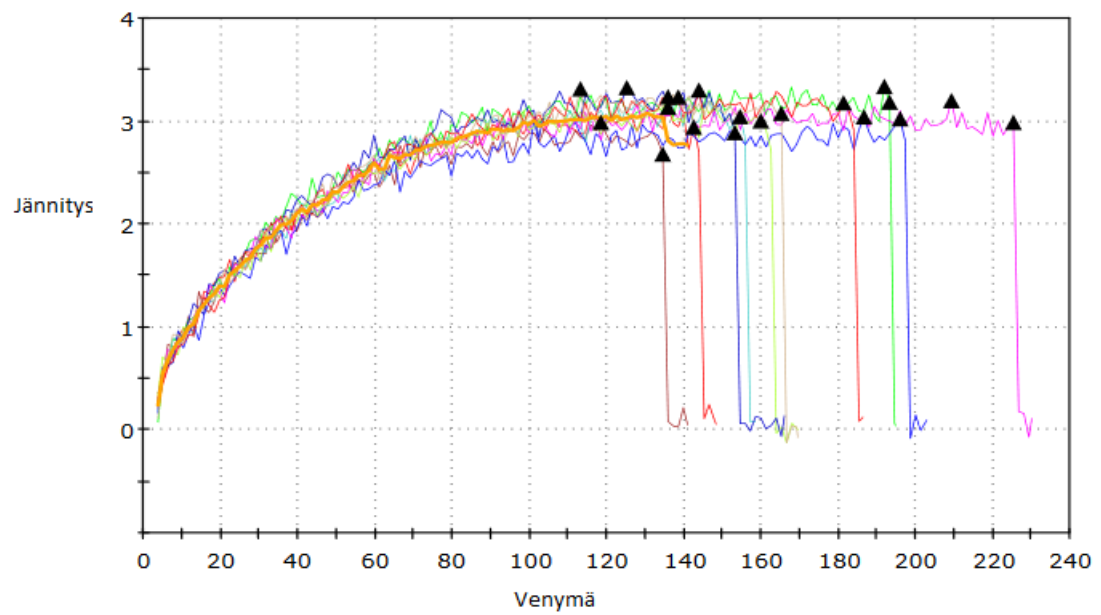
Kuva 31. Sideaine 1 (SD 1) jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



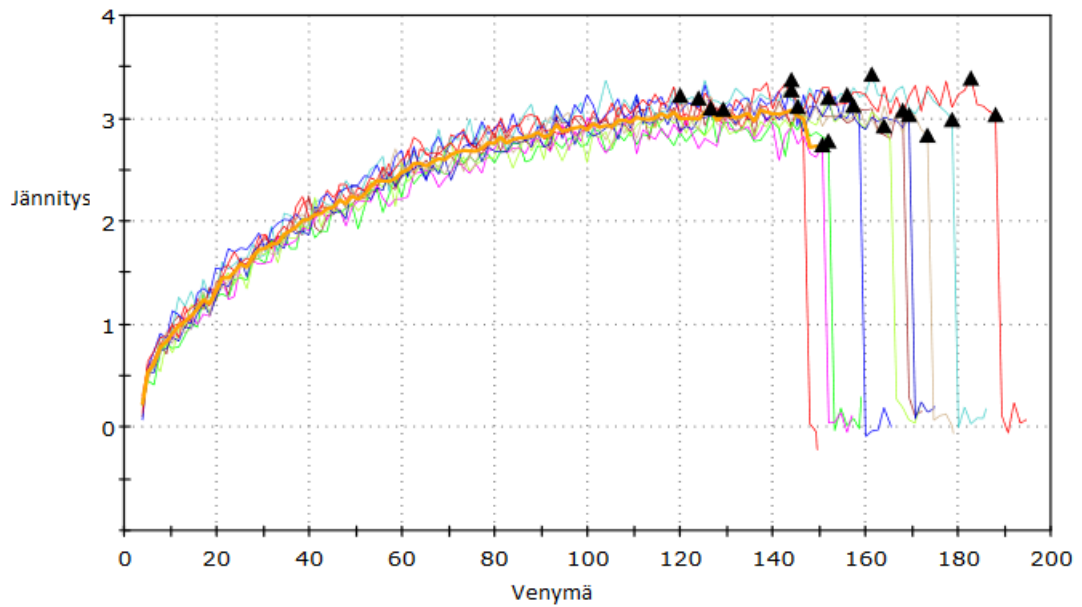
Kuva 32. Sideaine 2 (SD 2) jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



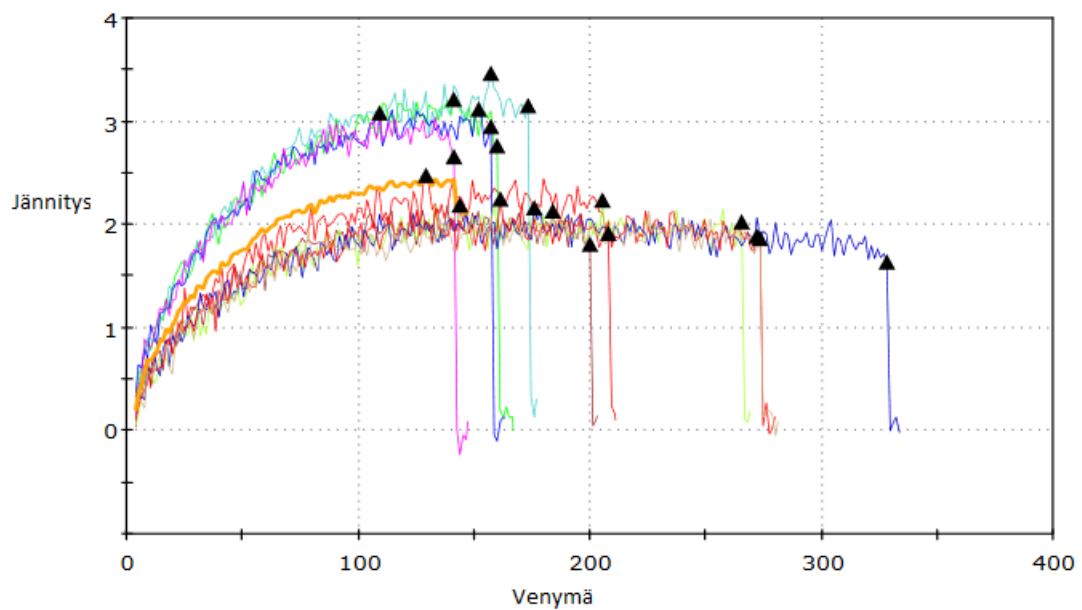
Kuva 33. Sideaine 3 (SD 3) jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



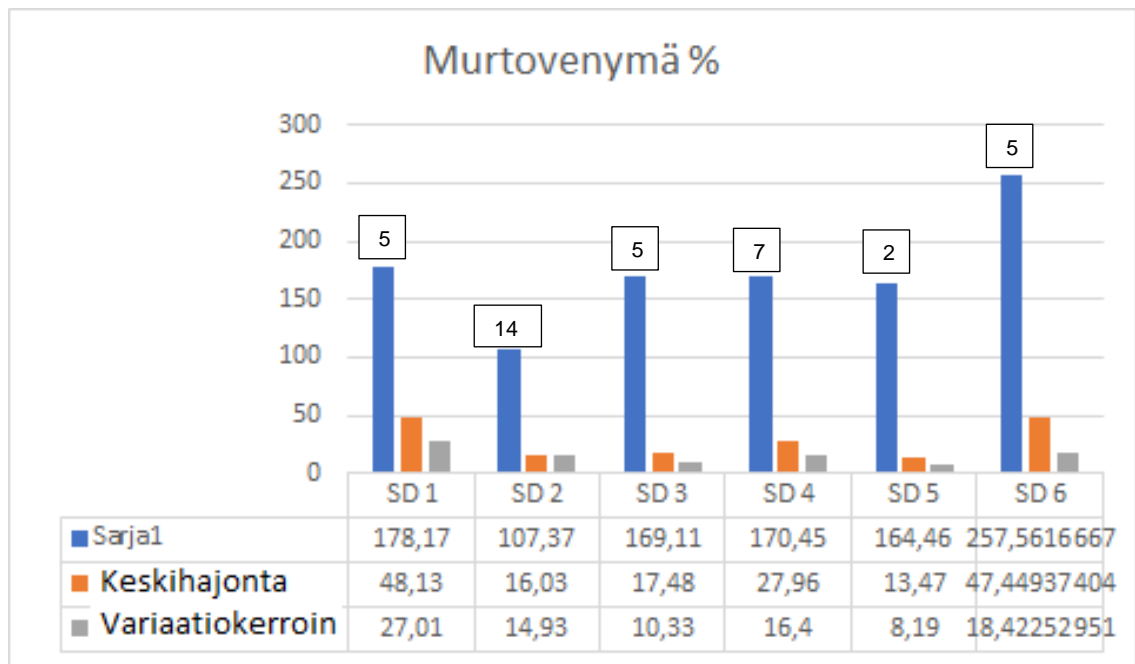
Kuva 34. Sideaine 4 (SD 4) jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



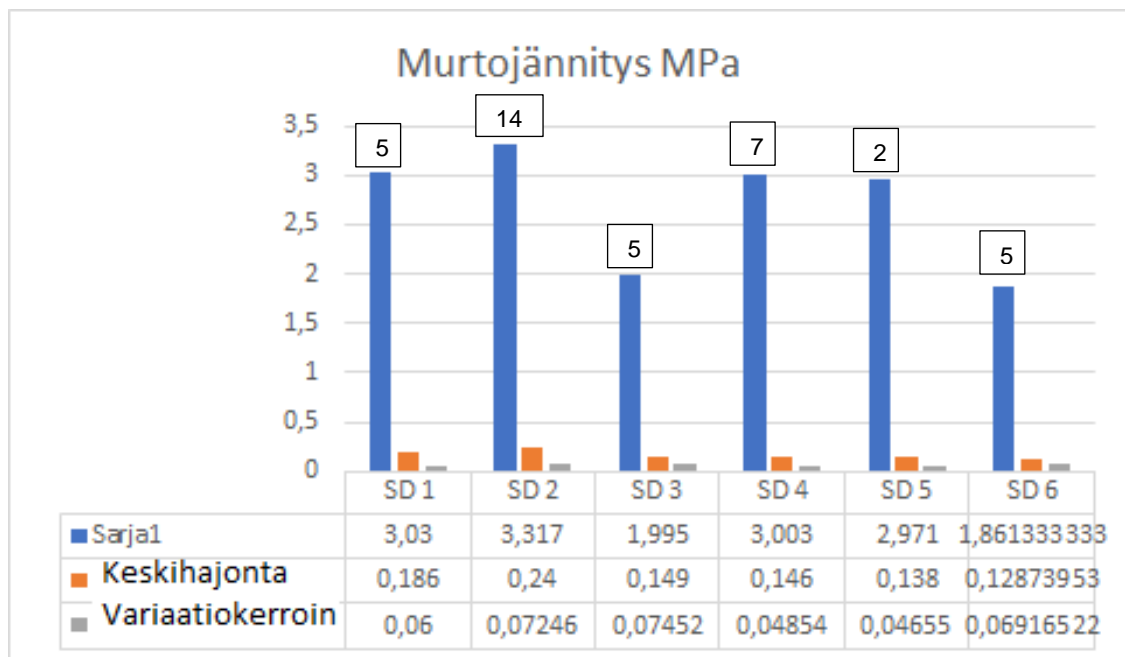
Kuva 35. Sideaine 5 (SD 5) jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



Kuva 36. Sideaine 6 (SD 6) jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



Kuva 37. MFFT:n vaikutus murtovenymään. SD=sideaine. Pienet luvut pylväiden päällä kuvaa kyseisen sideaineen MFFT:tä.

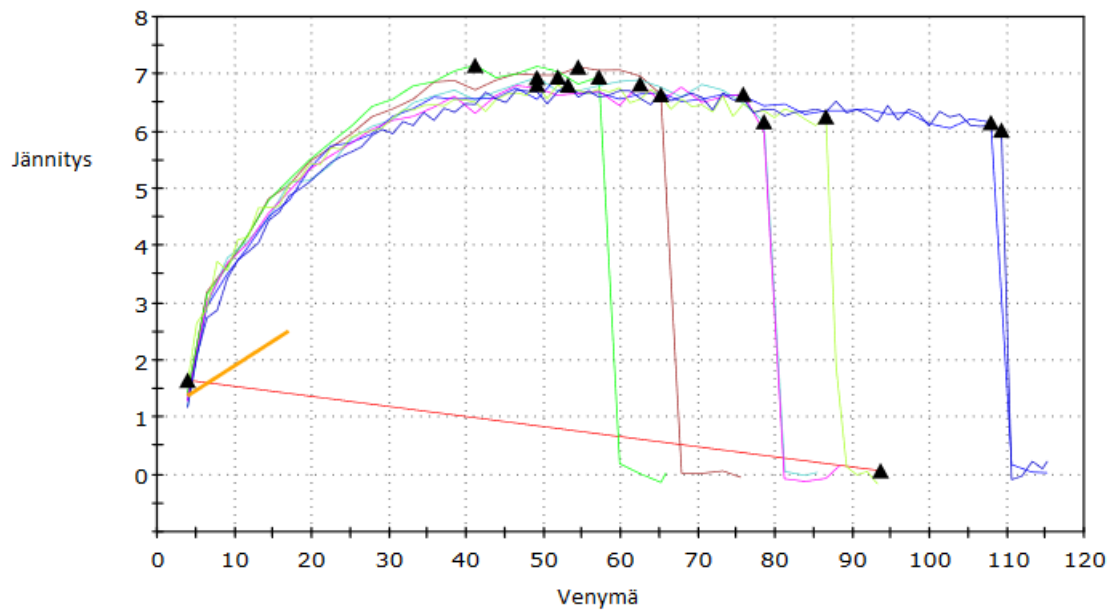


Kuva 38. MFFT:n vaikutus murtojännitykseen. SD=sideaine. Pienet luvut pylväiden päällä kuvaa kyseisen sideaineen MFFT:tä.

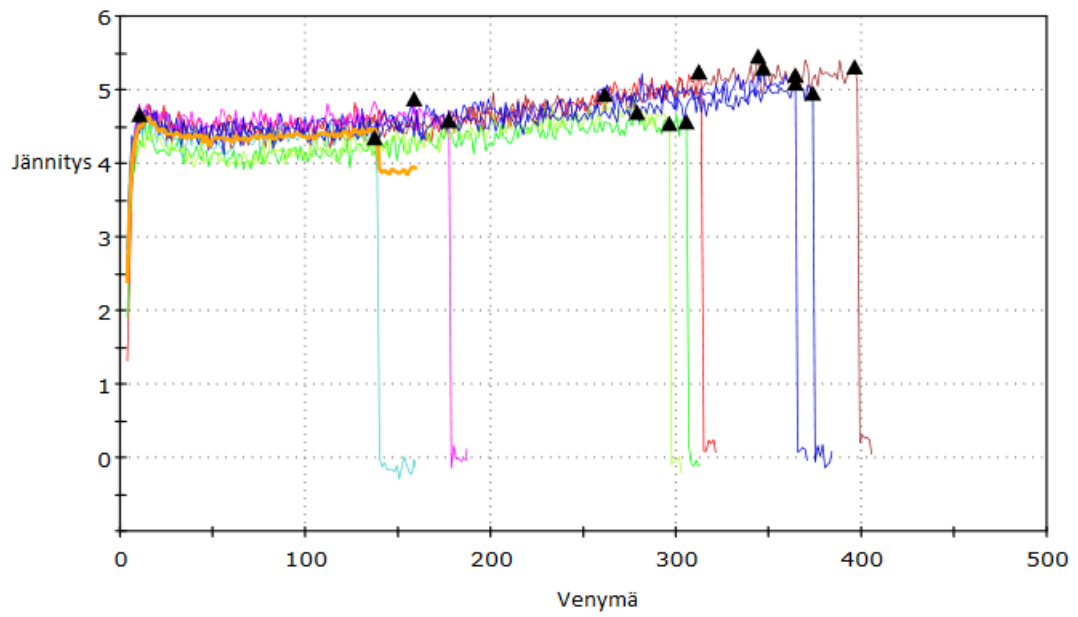
Kuva 39.

6.5 Erilaiset formulaatiot

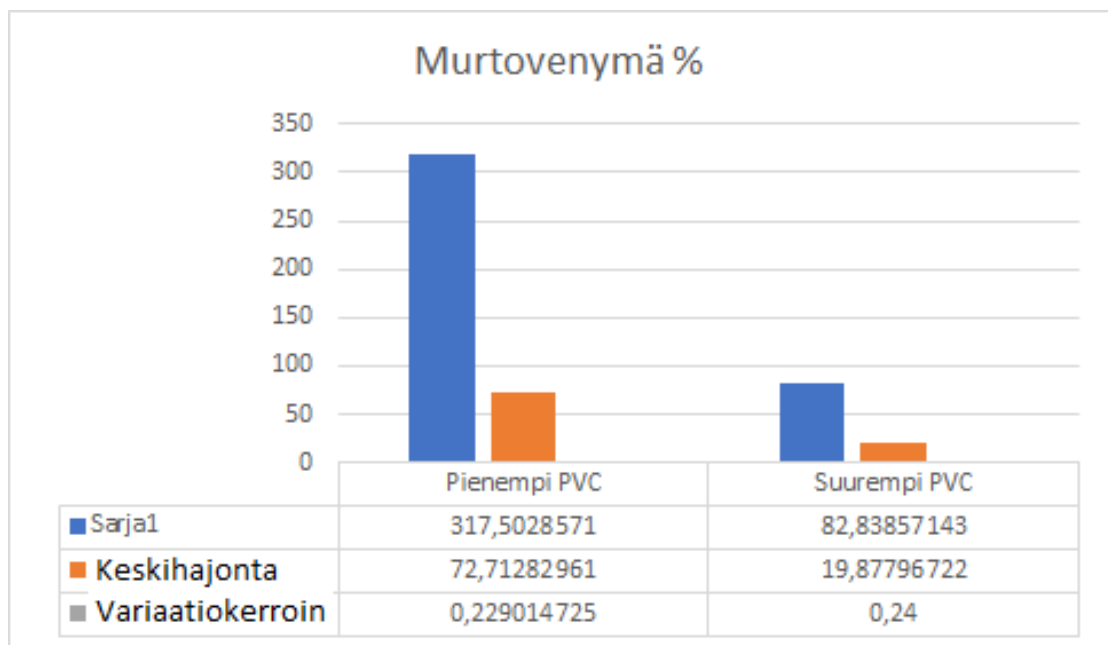
Formulaatio vaikuttaa niin murtovenymään kuin -jännitykseen, kuten teorian ja BASF:n tuloksista voitiin päätellä. Tutkittujen kahden (2) maalin formulaatiot eroavat suuresti toisistaan niissä käytettyjen sideaineiden, raaka-aineiden ja PVC:n osalta. Kumpiakaan maaleja ei ollut sävytetty. Lisäksi maalien käyttötarkoitukset erosivat toisistaan suuresti. Maalien PVC erosi noin 30 %. Kuvissa 39.–42. on esitetty formuloinnin vaikutus murtovenymään ja -jännitykseen.



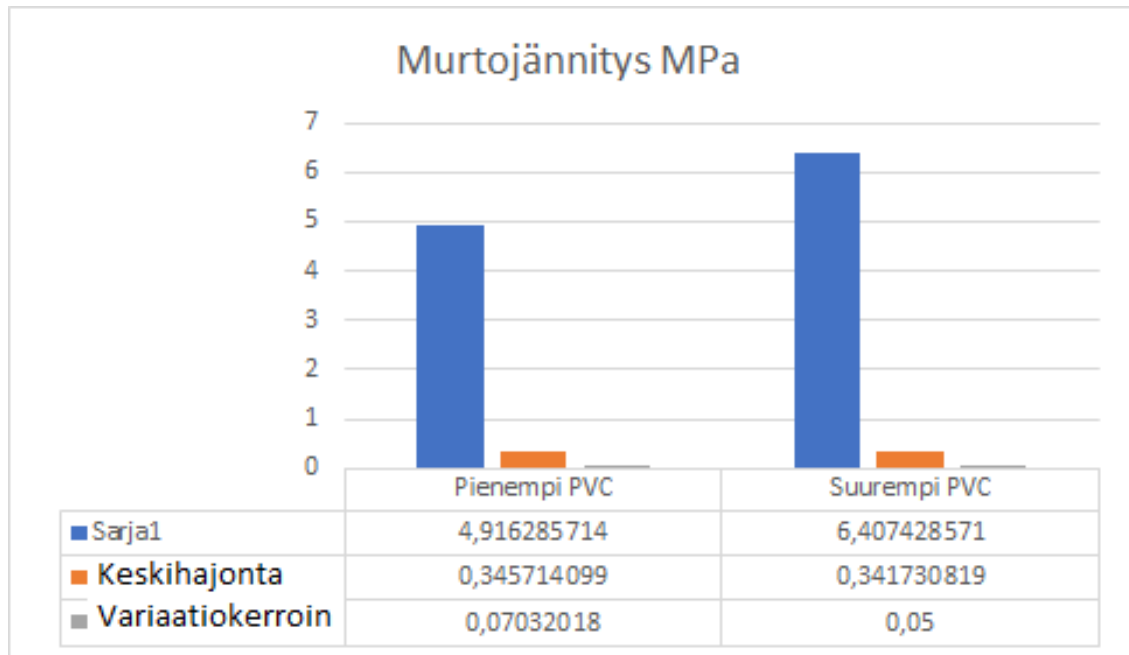
Kuva 40. Suuremman PVC:n omaavan maalin jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta. Punaisella ja keltaisella viivalla esitettyjä tuloksia ei otettu huomioon, sillä laitteisto ei rekisteröinyt parametrien muutosta näissä kokeissa.



Kuva 41. Pienemmän PVC:n omaavan maalin jännitys-venymä-kuvaaja. Jokainen erivärinen viiva tarkoittaa koesarjan yksittäistä tulosta.



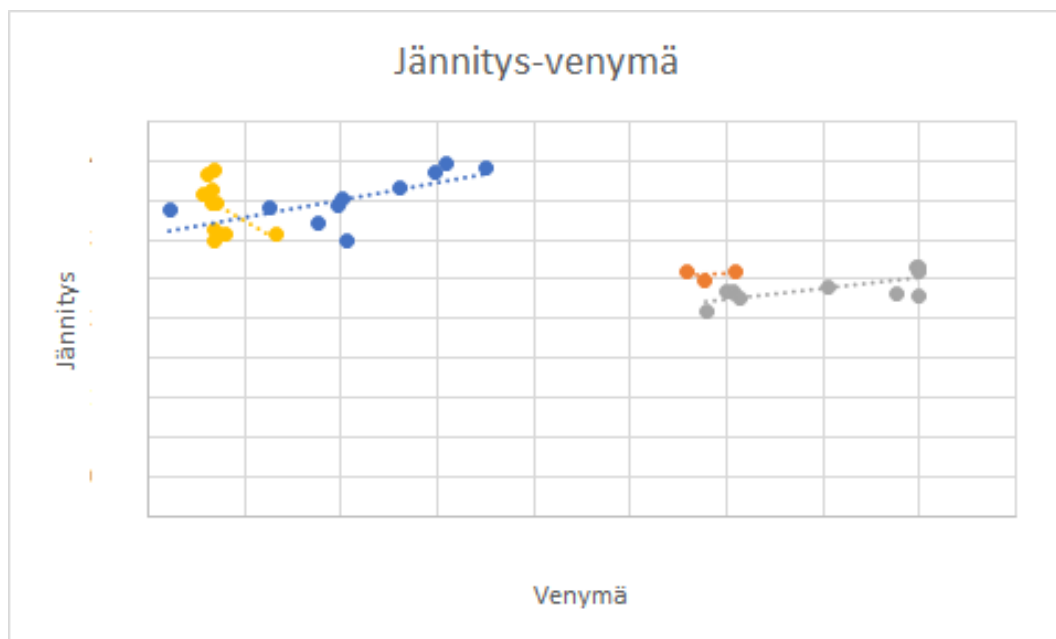
Kuva 42. Formulaation vaikutus murtovenymään.



Kuva 43. Formulaation vaikutus murtovenymään.

7 Yhteenveto ja johtopäätökset

Omista tuloksista voitiin ottaa kantaa teorian pohjilta väitettyihin hypoteeseihin. Nämä tulokset kulkevat kutakuinkin käsi kädessä Fraunhoferin ja BASF:n tulosten kanssa. Ensimmäisenä huomiona raakadatasta löydetty yhteys jäännityksen ja venymän suhteen. Tuloksissa on yhtenevä trendi: jos kappaleen murtovenymä on suuri, sen murtojäännitys on pieni. Huomioitavaa kuitenkin on, että tämä trendi pätee vain samanlaisilla parametreillä ajettuja näytteitä. Kuvassa 43. havainnollistetaan tätä huomiota.



Kuva 44. Havainnollistus, kuinka jännitys nousee venymän laskiessa. Koesarjat ovat testattu samoilla parametreilla. Saman väriset pisteet ovat yhden koesarjan tulokset ja katkoviiva näiden koesarjojen trendiviiva.

Omista tuloksista pääteltiin vapaan kalvon paksuuden vaikuttavan niin murtovenymään kuin -jännitykseen, kuten teoriasta ja Fraunhoferin tuloksista voitiin päätellä [20]. Murtovenymä kasvaa kalvon paksuntuessa, kun taas murtojännitys laskee. Tämän ilmiön selittää mahdollisesti teorian kohta 4.3. Kun polymeerien lukumäärä kasvatetaan, lisääntyy myös polymeeriketjujen pituus. Näin ollen polymeeriketjujen pituus lisääntyy, mikä johtaa hieman kasvavaan murtovenymään. Tämä myös tosin johtaa ketjujen epäjärjestyneisyyden kasvuun, joka taas lisää epähomogeenistä deformaatiota. Tämä johtaa tietyissä kalvonpaksuuksissa pintavirheisiin, jotka alentaa murtojännitystä. Lisäksi maalin muut komponentit eivät pääse haihtumaan kuivuvasta maalikalvosta, koska sen pinta saattaa kuivua liian nopeasti (katso kohta 3).

Toisin sanoen polymeerejä on paksummassa kalvossa enemmän. Tämä johti maalinäytteen suurempiin venyvyyksiin, mutta niihin muodostui pintavirheitä. Pintavirheet taas laskivat murtojännitystä. Jos tietty raja ylitetään, kalvot muodostavat rakennevirheitä, kuten esimerkiksi kuvan 13 kuivakalvolla todettiin tapahtuvan. Käytettyjä maaleja ei ollut suunniteltu muodostamaan paksuja kalvoja. Huomioitavaa on, että tämä tulkinta pätee vain, jos verrataan samalla polymeerillä valmistettua maalia. Tulosta ei tule sekoittaa formulaation vaikutukseen.

Omista tuloksista pääteltiin vetonopeuden vaikuttavan niin murtovenymään kuin -jännitykseen, kuten teoriasta ja Fraunhoferin tuloksista voitiin päätellä [20]. Omien kokeiden tulokset viittaavat samanlaiseen päätelmään. Tämän ilmiön selittää mahdollisesti teorian kohta 4.3. Polymeeriketjuja venytettäessä nopeasti sen rakenne myös muuttuu nopeasti. Polymeeriketjun rakenne ei ehdi muuttumaan yhtä nopeasti esimerkiksi sferuliitistä kuituksi. Näin ollen kemialliset sidokset alkavat hajoamaan muodostaen suurta epähomogeenista deformaatiota. Ketjun rakenne vastustaa venytyksen voimaa enemmän, mutta samalla se venyy vähemmän. Kokeiden aikana huomattiinkin, että tuloksiin voidaan vaikuttaa säätämällä vetonopeutta. Tuloksista huomattiin, että hidas venytys antaa ennemminkin koesarjan näytteiden välisen eron, kun taas nopealla venytyksellä ei tuloksista saa eroja näkyviin.

Toisin sanoen liian suuri tai pieni vetonopeus antaa vääristäviä tuloksia. Teorian pohjalta ei löydetty sellaista vetonopeutta, joka antaisi ”oikeita arvoja”. Valinta vetonopeudeksi pohjautui Fraunhoferin tuloksiin sekä omien vetokokeiden tulosten vaihtelun vähentymisestä. Vetonopeutta säätämällä tuloksiin voidaan vaikuttaa huomattavasti. Näitä tuloksia voidaan analysoida vasta, kun laitteiston herkkyyttä saadaan parannettua.

Omista tuloksista pääteltiin PVC:n vaikuttavan niin murtovenymään kuin -jännitykseen, kuten teoriasta ja BASF:n tuloksista voitiin päätellä [20]. Omien kokeiden tulokset viittaavat samanlaiseen päätelmään. Koska tällainen tulos oli odotettavissa, tulosten suuri lasku yllätti venyvyyttä tarkastellessa. Maalit oli tehty täysin samanlaisella formulaatiolla, joskin 15%:n kohdalla täyteaineet jouduttiin jättämään kokonaan pois saavuttaaksemme tuon PVC-prosentin.

MFFT:n pitäisi vaikuttaa murtovenyvyyteen ja -jännitykseen. BASF:n saamista tuloksissa tämä näkyi selvästi [20]. Omien kokeiden tulokset eivät tosin suoranaisesti viittaa tällaisiin tuloksiin. Tämä johtuu siitä, että käytössä olleessa laitteistossa ei ollut mahdollisuutta mitata vapaita kalvoja eri lämpötiloissa. Lisäksi kalvojen kuivausta ei voitu myöskään tehdä muussa kuin aikaisemmin esitetyissä vakio-olosuhteissa. Myöskään sideaineen polymeerin seossuhteita ei tunnettu tarkemmin. Näin ollen MFFT:n vaikutusta ei näistä tuloksista voida tulkita.

BASF:n tuloksista voitiin siis päätellä, että riippumatta MFFT:stä murtovenymä laskee lämpötilan laskiessa. Tämä laboratorio oli testannut kuutta erilaista akryylisideainetta samalla maalin formuloinnilla. Ainoa selvä ero sideaineiden välillä oli venymän muutos. Murtovenymä oli suurimmillaan laskenut noin 200 %, kun lämpötilaa oli laskettu 28 °C:lla. Toisaalta pienin ero samalla lämpötilan laskulla oli toisella sideaineella vain 40 %, loput tulokset asettuivat näiden väliin. [20]

Omista tuloksista pääteltiin maalin formuloinnin vaikuttavan niin murtovenymään kuin -jännitykseen, kuten teoriasta ja kohdan 6.3 tuloksista voitiin päätellä. Teorian pohjalta voitiinkin olettaa, että suuremman PVC prosenttien omaava maali venyisi vähemmän, mutta antaisi suuremman jännityksen. Tämä hypoteesi osoittautui oikeaksi tulosten pohjalta. Sideaineet eivät olennaisesti vaikuttaneet tähän hypoteesiin, vaikkei sitä voida tuloksista suoraan osoittaa. Tämä puolestaan selittyy nimenomaan formuloinnilla, sillä maalit olivat suunniteltu eri käyttötarkoituksiin. Kokeen tulokset viittaavatkin enemmän siihen, että samankaltaisten maalien PVC vaikuttaisi enemmän murtovenymään ja -jännitykseen, kuin maalien formulointi.

Vapaiden kalvojen valmistusmenetelmä saatiin päätökseen ja vapaita kalvoja pystyttiin valmistamaan. Menetelmään kuluva työstöaika saatiin alkutilanteesta laskettua huomattavasti, vaikkakin menetelmän kokonaisaika ei voitu laskea, joka johtuu maalien kuivumisesta.

Laitteistolla olevat parametrit saatiin optimoituja. Parametrit tulevat suurella todennäköisyydellä muuttumaan, kun tuloksia saadaan enemmän ja laitteiston herkkyyttä lisättyä. Opinnäytetyön pohjalta valmistettu menetelmäohje luovutettiin Tikkurila Oyj:n haltuun. Saadut tulokset ovat sopusoinnussa teorian pohjalta ja Fraunhoferin ja BASF:n tulosten kanssa, paitsi MFFT.

Kaikkia ongelmia ei saatu ratkaistua ajanpuutteen tai laitteiston soveltumattomuuden takia. Voidaan kuitenkin todeta, että kaikkiin opinnäytetyön aikana kohdattuihin ongelmiin suunniteltiin jonkinlaiset korjaustoimenpiteet, jotka löytyvät opinnäytetyön kohdasta 8.

8 Pohdinta

Laitteiston herkkyyttä tulee parantaa huomattavasti. Ensimmäisten kokeiden kohdalla tämä ongelma jo huomattiinkin ja sitä lähdettiin ratkaisemaan. Ongelman todettiin olevan itse laitteistossa, joten herkkyys vaikuttaa tuloksiin niin kauan, kunnes laitteistoon investoidaan sopivampi anturi. Erilaisia antureja etsittiinkin opinnäytetyön aikana, mutta niitä ei pystytty tilaamaan anturien hinnan takia. Jotta menetelmää saataisiin kehitettyä eteenpäin, ehdotettiin ratkaisuksi jonkin kotimaisen yliopiston tai yhtiön vetolaitteella testaamista. Sopivan laitteiston löydyttyä olisi mahdollista saada oikeellisia tulosten lukuarvoja, joiden pohjalta voitaisiin investoida varmemmin oikeaan anturiin.

Toinen huomioitava seikka on vapaan kalvon valmistus. Vaikkakin kalvoja saadaan irrotettua alustalta, olisi syytä tarkistella kalvojen rasiutusta tarkemmin eri työvaiheiden aikana. Esimerkkinä tästä oli kalvojen kuivaus 28 vrk niin, että ne kuivuisivat vertikaalissa asennossa. Haasteena kuivatuksella saattaa olla se, että maan vetovoima voi vaikuttaa kalvon paksuuteen niin, että kalvon yläpää jää ohuemmaksi kuin alapää. Tämän voisi mahdollisesti välttää kuivuttamalla kalvoja esimerkiksi viikko horisontaalisesti ja tämän jälkeen kuivattaa vertikaalisesti.

Viimeisenä pohdittavana asiana on 150 μm :n ja 300 μm :n applikointien leikkaus. Näillä kalvonpaksuuksilla valmistetut applikoinnit voidaan stanssata joko applikoinnin suuntaisesti tai poikittain. Tätä ei ehditty testaamaan opinnäytetyön aikana ajanpuutteen takia. Teorian pohjalta voisi ajatella, että leikkaussuunta tulisi vaikuttamaan tuloksiin. Koska näytteet stanssattiin aina applikoinnin suuntaisesti, olivat polymeeriketjut luultavasti järjestyneet tasaisemmin. Jos näytteet stanssattaisiinkin applikoinnin suuntaan nähden poikittain, pienentyisi polymeeriketjujen pituudet. Näin ollen poikittain stanssatut näytteet eivät teoreettisesti venyisi yhtä paljon kuin applikoinnin suuntaisesti stanssatut näytteet.

Lähteet

- 1 Silver, Eric. 2009. GTP: Group Transfer Polymerization. Verkkoaineisto. <<http://willson.cm.utexas.edu/Teaching/Chem367L392N/Files/Group%20Transfer%20Polymerization.pdf>>. Luettu 6.9.2020
- 2 Green, Philip. 2003. Coming to Terms: M.F.F.T. = Minimum Film Foaming Temperature. European Coatings Journal. Issue 03/2003, s. 112.
- 3 Coldschmidt, Arthur & Streitberger, Hans-Joachim. 2003. Basics of Coating Technology. Germany: Primedia.
- 4 Orgaanisten liuottimien käyttö tietyissä maaleissa ja lakoissa sekä ajoneuvojen korjausmaalaustuotteissa aiheutuvien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöjen rajoittaminen. 2004. 2004/42/EY.
- 5 Maalialan sanasto. Verkkoaineisto. Tikkurila Oyj. <<https://tikkurila.fi/tikkurilan-maalilinja/maalialan-sanasto>>. Päivitetty 2020. Luettu 6.9.2020.
- 6 Mitä maali on. Yrityksen sisäinen dokumentti. Tikkurila Oyj.
- 7 Helio, Claire & Yebra, Diego. 2009. Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- 8 Nienhuis, James. 2004. Review on drying and curing techniques of coatings. <virtual.vtt.fi/virtual/proj6/coste18/nienhuisdryingpaper.pdf>. Luettu 6.9.2020
- 9 Maalin komponentit. Yrityksen sisäinen dokumentti. Tikkurila Oyj.
- 10 Jokinen, Isto. Maalikemiaa. Verkkoaineisto. <<http://pintaweb.net/Kalvonmuodostus.pdf>>. Luettu 6.9.2020.
- 11 Törmänen, Pertti; Järvelä, Pentti & Lidberg, J. Johan. 1986. Polymeeritiede ja muoviteknologia Osa 1. 2., muuttamaton painos. Helsinki: Otakustantamo.
- 12 Törmänen, Pertti; Järvelä, Pentti & Lidberg, J. Johan. 1986. Polymeeritiede ja muoviteknologia Osa 2. 2., muuttamaton painos. Helsinki: Otakustantamo.
- 13 Giles, F. & Paul, Donald E. 2011. Materials Science and Engineering. E-kirja. ASM International.
- 14 Milner, Scott T. 2011. Polymer crystal–melt interfaces and nucleation in polyethylene. Soft Matter. Issue 7, s. 2909–2917.

- 15 Park, Cheolmin; Yoon, Jongseung & Thomas, Edwin. 2003. Polymer. Vol. 44, issue 22, s. 6725–6760.
- 16 Yapeng, Chen; Jingyao, Gao; Qingwei, Yan; Xiao, Hou; Shengcheng, Shu; Mingliang, Wu; Nan, Jiang; Xinming, Li; Jian-Bin, Xu; Cheng-Te, Lin & Jinhong, Yu. 2016. Advances in graphene-based polymer composites with high thermal conductivity. VERUSCRIPT FUNCTIONAL NANOMATERIALS. Vol. 2, s. 1-17.
- 17 Amirjalal, Jalali. 2017. Quiescent and flow-induced crystallization of poly(lactic acid). Väitöskirja. Université de Sherbrooke, Département de génie chimique et de génie biotechnologique. Semantic Scholar-tietokanta.
- 18 Pakarinen, Anja. Polymeerien rakenteet. Verkkoaineisto. <<https://slideplayer.fi/slide/13941349/>>. Luettu 6.9.2020.
- 19 Kaplan, Tobi & Tilley, Leslie. 2007. Modern Paints Uncovered. California: Getty Conservation Institute.
- 20 Schirp, Claudia; Hofmeister, Sandra & Baumstark, Roland. 2016. Fraunhofer-Gesellschaft WKI & BASF SE, Alankomaat. Kongressi 25.–26.10.2016.