



BIOHAJOAVAN PAKKAUSMUOVIN TUOTEKEHITYS KORROOSION- ESTOON

Julkinen osa

Minttu Pasanen

Opinnäytetyö
Toukokuu 2012
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikka
Kemiantekniikka

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tampere University of Applied Sciences

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikan suuntautumisvaihtoehto

PASANEN, MINTTU:

Biohajoavan pakkausmuovin tuotekehitys korroosionestoon

Opinnäytetyö 47 sivua, josta liitteitä 0 sivua
Toukokuu 2012

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli biohajoavan pakkausmuovin tuotekehitys korroosionestokalvoksi. Pakkausmuovin korroosionesto-ominaisuudet perustuvat kaasufaasi-menetelmään. Siinä pakkauskalvo vapauttaa inhibiittiaineita, jotka estävät tuotteen metalliosien ruostumisen.

Korroosionestoon käytetyn muovikalvon tuotekehityksessä tulee ottaa huomioon muun muassa kalvon korroosiosuojauksen toimivuus, kalvon soveltuvuus pakkausmateriaaliksi, muovin ominaisuudet eri sääolosuhteissa sekä ympäristön kuormitus. Näitä ominaisuuksia verrattiin neljään jo olemassa olevaan pakkauskalvoon ja yritettiin selvittää, täyttääkö uusi biohajoava tuote yrityksen asettamat vaatimukset. Tärkeimpiä vaatimuksia olivat korroosioneston toimivuus, mekaaniset ominaisuudet, lämpötilojen vaikutus, höyrynläpäisykerroin sekä kuuma saumattavuus.

Työssä käytettyjä tutkimusmenetelmiä olivat Jar test, Fourier-muunnokseen perustuva infrapunaspektrometri (FTIR), differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (DSC) sekä lämpökaappi. Lisäksi tehtiin Dart drop-, sääkaappi- sekä höyrynläpäisykerroin-, WVTR (water vapor transmission rate) -tutkimukset.

Opinnäytetyön kokeellinen osio on luottamuksellinen, joten julkisessa osiossa ei voida käsitellä tutkimusten tuloksia. Tutkimusten avulla on kuitenkin saatu vertailukelpoisia tuloksia eri muovikalvojen välille ja biohajoava korroosionestokalvo saatiin markkinoille. Jatkossa yritys voi hyödyntää saatuja tutkimustuloksia muun muassa tuotteidensa markkinoinnissa ja tuotekehityksessä.

Asiasanat: tuotekehitys, muovikalvo, korroosionesto, inhibiitti

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree programme in Paper, Textile and Chemical Engineering
Option of Chemical Engineering

PASANEN, MINTTU:

Product Development of Biodegradable Packaging Plastic for the Prevention of Corrosion

Bachelor's thesis 47 pages, appendices 0 pages
May 2012

The purpose was the development of biodegradable plastic to corrosion inhibiting packaging material. The corrosion preventing abilities of packaging material are based on vapor-phase method. The packaging material releases inhibition chemicals in the air and prevent the corrosion of the metallic parts in the product.

There are many aspects which need to be taken into account in developing of the packaging material. These are the efficiency of corrosion inhibiting, suitability for packaging material, abilities of the plastic in different conditions and the consequences to the environment. These features were compared on four already existing packaging materials trying to find out if the new biodegradable plastic meets the requirements of the company. The main requirements were the corrosion protection effect, mechanical properties, effect of temperatures, water vapor transmission rate and heat sealability.

The test methods used were the Jar test, FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), DSC (Differential scanning calorimetry) and the hot air oven test. In addition the Dart drop, weather chamber and WVTR (water vapor transmission rate) researches were made by other persons.

The test results are classified and they belong to the company. The tests themselves provided comparable results between plastic materials and also the biodegradable plastic got launched. The company can use the test results in marketing and product development in the future.

Key words: product development, plastic film, corrosion protection, inhibitor

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	KORROOSIO.....	7
2.1	Yleinen korroosio	7
2.2	Ilmastollinen korroosio	8
2.2.1	Kosteus.....	8
2.2.2	Epäpuhtaudet.....	9
2.2.3	Lämpötila	10
2.2.4	Muiden tekijöiden vaikutus.....	11
2.2.5	Korroosiorasitusten luokat	11
2.3	Korroosionesto inhibointi menetelmällä.....	12
3	MUOVIT	14
3.1	Polyeteeni.....	14
3.2	Biomuovit	17
3.2.1	Biopohjaiset muovit	18
3.2.2	Biohajoavat muovit	20
4	TUTKIMUSMENETELMÄT	26
4.1	Jar Test.....	26
4.2	FTIR-spektrometri	32
4.3	DSC.....	35
4.4	Lämpökaappi	39
4.5	Dart drop	39
4.6	Sääkaappi	41
4.7	Höyrynläpäisykerrointesti.....	42
5	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	43
	LÄHTEET.....	45

ERITYISSANASTO

PE	Polyeteeni (polyethylene)
PE-LD	Pienitiheyspolyeteeni (polyethylene low density)
PE-HD	Suuritiheyspolyeteeni (polyethylene high density)
PE-LLD	Lineaarinen pienitiheyspolyeteeni (polyethylene linear low density)
PE-MD	Keskitiheyspolyeteeni (polyethylene medium density)
PE-HMW	Suurimolekyylinen polyeteeni (polyethylene high molecular weight)
PE-UHMW	Suurimolekyylinen polyeteeni (polyethylene ultra high molecular weight)
PP	Polypropeeni (polypropane)
PS	Polystyreeni (polystyrene)
PET	Polyteenitereftalaatti (polyethylene terephthalate)
PVC	Polyvinyylikloridi (polyvinyl chloride)
PLA	Polylaktidi (polylactic acid)
PHB	Polyhydroksibutyraatti (polyhydroxybutyrate)
PHB/V	Polyhydroksibutyraatti-valeraatti (polyhydroxybutyrate-valerate)
PEA	Polyesteriamidi (polyester amid)
PGA	Polyglykoli (polyglycolic acid)
PCL	Polykaprolaktoni (polycaprolactone)
Kopolymeeri	Useammasta kuin yhdestä monomeerilajista muodostunut polymeeri
VCI	Haihtuvat korroosionestoaineet (volatile corrosion inhibitors)
Inhibiitti	Aine, joka pienentää metallien korroosionopeutta (inhibitor)
VPI-inhibiitit	Kaasufaasi-inhibiitit (Vapor phase inhibitors)

1 JOHDANTO

Ympäristöasiat ovat vaikuttaneet pakkausalan kehitykseen viimeiset 20 vuotta. Nykyisten ympäristöpaineiden ansiosta markkinoilta on poistumassa sellaiset teknisesti erinomaiset pakkausmateriaalit kuin polyvinyylidikloridi, PVC (polyvinyl chloride) ja vaahdotettu polystyreeni, PS (polystyrene). Lisäksi ympäristöhaasteisiin ja öljyriippuvuuden vähentämiseen kiinnitetään koko ajan enemmän huomiota. Näihin muutoksiin voidaan vastata muun muassa biopolymeereillä ja niistä valmistettavilla biopohjaisilla materiaaleilla. (Parjanen & Torssonen 2009, 2, 4.)

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia, onko biohajoava korroosionestomuovi käytötarkoitukseensa soveltuva. Pakkauskalvon tulee täyttää yrityksen asettamat vaatimukset korroosioneston toimivuudessa, mekaanisissa ominaisuuksissa, lämpötilojen vaikutuksissa, höyrynläpäisykertoisuudessa sekä kuumasaumattavuudessa. Kalvon tulee kestää ehjänä ja toimivana tuotteen kuljetuksen ja varastoinnin aika, vaikka lämpötila- ja kosteusolosuhteet vaihtelisivat. Mikäli tuotteen korroosio- tai pakkausominaisuudet eivät toimi vaaditulla tavalla, saattaa vahingot olla mittavia. Siksi sen ominaisuuksia tuli tutkia monipuolisesti ennen myyntiin asettamista. Erilaisilla tutkimusmenetelmillä saatiin tuloksia näistä ominaisuuksista, joiden avulla yritys voi tehdä jatkopäätöksen biohajoavan kalvon suhteen.

Työn teoriaosiossa on käsitelty tutkimuksien kannalta olennaista tietoa. Korroosiosiossa pääpaino on korroosionestokalvojen käyttöön liittyvässä teoriassa eli yleisessä korroosiossa, ilmastollisessa korroosiossa sekä kaasufaasimenetelmässä korroosionestomekanismina. Muoviosiossa käydään läpi polyeteenien ja biomuovien merkittävimmät ominaisuudet. Näitä vertaamalla voidaan tarkastella tutkimustuloksissa ilmeneviä eroja. Lisäksi käytetyt tutkimusmenetelmät on pyritty esittelemään perusteellisesti, jotta tutkimustulokset voidaan ymmärtää mahdollisimman selkeästi.

2 KORROOSIO

Korroosioksi sanotaan materiaalin ja sen ympäristön välistä reaktiota, jossa materiaali ja rakenne pyrkivät alkuperäisiin rakenneosiinsa ja olomuotoonsa. Korroosioympäristö voi olla kaasuna, nesteinä, kiinteänä aineena tai näiden yhdistelmänä (Tikkanen 1960, 36). Korroosioauriot ja korroosion estomekanismit voidaan jakaa monella tavalla ulkonäön tai korroosioon vaikuttavien tekijöiden perusteella. (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 17, 23.) Tässä työssä esittelen vain tutkimusteni kannalta olennaiset esiintymismuodot sekä estomekanismit, eli yleisen korroosion, ilmastollisen korroosion sekä korroosioneston inhibointi-menetelmällä.

2.1 Yleinen korroosio

Yleinen eli tasainen korroosio on yksin ilmenevänä harvinainen esiintymismuoto. Se ilmenee lähinnä suojaamattomilla metallipinnoilla ilmasto-olosuhteissa tai kemikaaleille altistettuna. (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 23,102; Aromaa 2005, 64; Metallipintojen teollinen maalaus 2009, 2.) Yleisessä korroosiossa metallin pinta syöpyy sähkökemiallisesti lähes tasaisella nopeudella anodisten ja katodisten alueiden vaihtaessa kokojen sijaintiaan (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 102). Aromaa (2005, 64) lisää, että mikroskooppisesti tarkasteltuna korroosio ei ole tasaista, sillä vain anodialueet syöpyvät. Kun anodi on kulunut tarpeeksi, anodin ja katodin osat vaihtuvat ja edelleen katodina ollut alue alkaa kulua anodina (Korroosiomekanismit 2009). Tällöin korroosionopeus voidaan mitata painohäviömittauksilla tai sähkökemiallisilla kokeilla ja sopiva rakenteen paksuus laskea niiden pohjalta (Tikkanen 1960, 17; Aromaa 2005, 65). Taulukossa 1 kuvataan yleisen korroosion keskimääräisiä syöpymisnopeuksia (Aromaa 2005, 65).

TAULUKKO 1. Yleisen korroosion keskimääräiset syöpymisnopeudet millimetreinä vuodessa (Aromaa 2005, 65)

Nopeus / vuosi	Soveltuvuus käyttökohteeseen
0,01 mm	Ei haitallista korroosiota
0,1 mm	Vaatii huoltotoimenpiteitä ja korroosiovaran käyttöä
1 mm	Ei ole käyttökelpoinen, ellei huoltoväli ole lyhyt
10 mm	Ei sovellu käytettävään kohteeseen

Yleisen korroosion hallinta on kaikista korroosion ilmenemismuodoista yksinkertaisinta. Korroosiota voidaan ehkäistä valitsemalla tiettyjä olosuhteita kestävä rakenneaine tai poistamalla mikä tahansa korroosioparin toiminnalle välttämättömistä edellytyksistä. Elektrolyytti voidaan kuivata, tai sen ominaisuuksia muuttaa pH:ta säätämällä, hapen poistolla tai inhibiitillä eli korroosiota hidastavalla aineella. Sähköä johtava yhteys anodin ja katodin välillä voidaan rajoittaa pinnoittamalla metalli jollakin olosuhteita kestäväällä materiaalilla ja tarvittaessa voidaan käyttää myös sähköisiä suojausmenetelmiä, eli anodista ja katodista suojausta. (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 24,193; Aromaa 2005, 66.) Myös ainevahvuuksiin voidaan laskea lisättävä määrä korroosiovaraa, joka saa syöpyä pois, ilman että rakenteen toiminta kärsii (Aromaa 2005, 66).

2.2 Ilmastollinen korroosio

Ilma on yleisin syövyttävä väliaine ja sen syövyttävyys riippuu eniten kosteudesta ja epäpuhtauksista (Tikkanen 1960, 36; Korroosiomekanismit 2009). Ilmakehään epäpuhtauksia tulee luonnon omasta toiminnasta sekä ihmisen toiminnasta. Luonnon aiheuttamia epäpuhtauksia ovat esimerkiksi biologisissa hajoamisprosesseissa muodostuvat rikkivedyt sekä merisuolojen kloridit ja sulfaatit. Ihmisen toimintaa ovat esimerkiksi lämmityksen, liikenteen ja teollisuuden aiheuttamat fossiiliset polttoaineet, joista muodostuu rikkidioksidia ja typen oksideja. (Suomen Korroosioyhdistys 1988,225.) Lisäksi syövyttävyyyteen vaikuttavat muun muassa lämpötila, sade, tuuli, vuodenaika ja paikka. (Tikkanen 1960, 36; Korroosiomekanismit 2009; Metallipintojen teollinen maalaus 2009, 2.)

2.2.1 Kosteus

Ilmastollisessa korroosiossa varsinainen korroosioympäristö on metallin pinnalle tiivistyvä ohut vesikalvo (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 21; Aromaa 2005, 24). Pinta voi kastua sateen tai sumun vaikutuksesta, tai ilmassa olevan vesihöyryn tiivistyessä metallin pintaan. Useille metalleille on löydettävissä kriittinen suhteellisen kosteuden arvo, jonka yläpuolella korroosio nopeutuu huomattavasti. Tämä arvo vaihtelee metallin ja sen korroosiotuotteiden sekä ilmasta pinnoille tulevien epäpuhtauksien mukaan. (Tikkanen 1960, 37–38; Suomen Korroosioyhdistys 1988, 224–225; Aromaa 2005, 24; Me-

tallipintojen teollinen maalaus 2009, 2.) Esimerkiksi teräs voi syöpyä ilman suhteellisen kosteuden ollessa alle 40 %, jos pinnalla on kloridipitoisia suoloja. Yleensä kriittisen kosteuden arvo vaihtelee välillä 60 – 95 %, mutta jos syöpyminen on jo alkanut, sen jatkumiseen tarvittava ilman kosteuspitoisuus voi olla matalampi. (Metallipintojen teollinen maalaus 2009, 2).

Korroosionopeuteen eniten vaikuttaa pinnan märkänäoloaika, eli ajanjakso, jolloin metallin pinta on kosteuden vaikutuksen alaisena (Metallipintojen teollinen maalaus 2009, 2). Yleensä sadetta haitallisempaa korroosion kannalta on sumu tai kaste. Näin muodostuva kosteus sisältää yleensä enemmän epäpuhtauksia ja haihtuu pinnoilta vaikeammin kuin sadevesi. Sateella on kostuttavan vaikutuksen lisäksi korroosioon myös mekaaninen vaikutus. Se saattaa laimentaa epäpuhtauksien vaikutusta huuhtelemalla pinnalta siinä olevia epäpuhtauksia, jolloin korroosio hidastuu. (Tikkanen 1960, 39; Suomen Korroosioyhdistys 1988,225.) Tikkanen (1960, 39) lisää, että huuhtelevalla vaikutuksella voi olla myös korroosiota kiihdyttävä vaikutus, sillä se saattaa huuhdella myös korroosiolta suojaavat korroosiotuotteet pois. Sateen, sumun ja kasteen lisäksi myös pinnan kaltevuus ja suunta vaikuttavat kosteuden ja pintaan pääsevien epäpuhtauksien määrään. Pystysuorat pinnat syöpyvät hitaammin kuin vaakasuorat pinnat, joille kosteus helpommin kerääntyy. (Tikkanen 1960, 37–38; Suomen Korroosioyhdistys 1988, 224–225; Aromaa 2005, 24.)

2.2.2 Epäpuhtaudet

Kloridit ja rikkidioksidi kiihdyttävät metallin korroosiota epäpuhtauksista eniten. Rannikolla kloridit ovat peräisin merivedestä ja niiden vaikutus vähenee nopeasti mentäessä rannikolta sisämaahan päin. Klorideja ilmakehään siirtyy kuitenkin myös muun muassa maantiesuolasta. Kloridien vaikutuksesta pintojen kastumiseen tarvittava ilmansuhteellinen kosteus vähenee. Rikkidioksidi on yleensä rikkipitoisista polttoaineista peräisin, ja sen määrä ilmassa vaihtelee paljon paikasta ja ajasta riippuen. Rikkidioksidi (SO₂) hapettuu ilmassa rikkitrioksidiksi, joka reagoi ilman kosteuden kanssa ja muodostaa rikkihappoa. Rikkihappo muuttuu metallinpinnalla sulfaatiksi ja sen vaikutusmekanismi metallien korroosiossa vaihtelee eri metalleilla. (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 225; Metallipintojen teollinen maalaus 2009, 2.) Suomessa ilman rikkidioksidi- ja kloridipi-

toisuudet ovat alhaisia verrattuna ulkomaisiin suurkaupunkeihin tai valtameren rannalla oleviin kaupunkeihin. (Aromaa 2005, 26.)

Muita epäpuhtauksia voivat olla esimerkiksi typen oksidit (NO_x) sekä kiinteät partikkelit, kuten tomu ja noki. Typen oksidien vaikutuksesta, metallien ilmastolliseen korroosioon ei toistaiseksi ole käytettävissä luotettavia tutkimustuloksia. Typen oksidien ja rikkidioksidin yhteisvaikutuksen on todettu joissakin tapauksissa olevan korroosiota kiihdyttävä, ja joissakin tapauksissa korroosiota hidastava. (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 225.) Noki, tomu sekä muut kiinteät partikkelit saattavat edistää korroosiota absorboimalla kosteutta ja kaasumaisia epäpuhtauksia, jolloin ne kiihdyttävät syövyttävän elektrolyytin muodostumista. Reagoimattomien partikkelien kertyminen metallin pinnalle voi saada aikaan happipitoisuuseroja kappaleen pinnan eri kohtiin. Happipitoisuuserot kasvattavat anodin ja katodin välistä jännitettä eli potentiaaliero, jolloin myös korroosion mahdollisuus kasvaa. (Aromaa 2005, 24.)

2.2.3 Lämpötila

Ilman lämpötilan nousu kiihdyttää korroosioreaktiota, mutta sen suoranainen vaikutus ilmassa tapahtuvaan syöpymiseen on vähäinen verrattuna kosteuden ja rikkipitoisuuden vaikutuksiin. Lisäksi lämmön vaikutuksesta pintojen kuivuminen nopeutuu. (Tikkanen 1960, 39; Suomen Korroosioyhdistys 1988,225.) Toisaalta lämpötilan äkilliset muutokset voivat aiheuttaa metallin suojakalvon mekaanista vaurioitumista ja siten edistää korroosiota (Tikkanen 1960, 39).

Epäpuhtaalla pinnalla korroosiota voi jatkua myös pakkasella, sillä monet suolat alentavat elektrolyytin jäätympistettä (Suomen Korroosioyhdistys 1988,225). Esimerkiksi talvella korroosionopeus on alemmasta lämpötilasta huolimatta suurempi kuin kesällä, koska talvella ilman suhteellinen kosteus sekä rikkipitoisuus ovat suuremmat. Samoin korrosio on yöllä suuremman suhteellisen kosteuden sekä kasteen takia voimakkaampaa kuin päivällä. Noin -20 °C asteessa ruostumista ei yleensä kuitenkaan tapahdu enää ollenkaan. (Tikkanen 1960, 39; Aromaa 2005, 26.)

2.2.4 Muiden tekijöiden vaikutus

Lämpötilan ja kosteuden lisäksi korroosioon vaikuttaa myös tuuli, ilmansuunnat, rakenteen asennot, korkeus sekä valo. Tuulen vaikutus korroosioon on epäsuora, se kuljettaa syövyttäviä yhdisteitä ja lisää kosteuden haihtumista. Tuulen suoranainen mekaaninen vaikutus suojakalvoon on mitätön, mutta sen sijaan sen aiheuttama värähtely voi johtaa suojakalvon murtumiseen ja siten edistää syöpymistä. Ilmansuuntien vaikutus korroosioon johtuu siitä, että pohjoisen puoleisilla pinnoilla kosteus haihtuu hitaammin, jolloin korroosio edistyy. Rakenteen asennot ja sijainnit vaikuttavat korroosioon, koska vaakasuorassa tai vinossa olevissa rakenteissa korroosio on yläpinnoilla vähäisempää kuin alapinnoilla. Lisäksi korkealla sijaitsevilla rakenteissa korroosio on voimakkaampaa kuin maanpintaa lähempänä. Valon on todettu laboratoriokokeissa hidastavan sinkin, raudan ja kuparin korroosiota, mutta lisäävän nikkelin ja alumiinin korroosioreaktioita. (Tikkanen 1960, 40.)

2.2.5 Korroosiorasitusten luokat

Ilmastollisen korroosion voimakkuuden arvioimiseksi Suomen korroosiorasitukset voidaan jakaa standardin SFS-ISO 12944-2 mukaan kuuteen luokkaan: C1, C2, C3, C4, C5 ja C5-M. C1 merkitsee erittäin lievää korroosiorasitusta, joka ilmenee lämmitetyissä rakennuksissa, joissa on puhtaat ilmatilat. C2 kuvaa lievää korroosiorasitusta, joka vallitsee joko maaseudulla, jossa epäpuhtauksien määrä on alhainen, tai sisällä lämmittämättömissä rakennuksissa. C3 tarkoittaa kohtalaista korroosiorasitusta, jota esiintyy kohtalaisessa rikkidioksidikuormituksessa ulkona kaupunki- ja teollisuusilmassa, rannikkoalueilla, joilla on alhainen suolapitoisuus tai tuotantotilojen sisällä, joissa on korkea kosteuspitoisuus ja jonkin verran epäpuhtauksia ilmassa. C4 esiintyy teollisuusalueilla ja rannikkoalueilla, joissa suolapitoisuus on kohtalainen sekä kemianteollisuuden tuotantolaitoksissa, uima-altailla ja rannikoilla sijaitsevilla telakoilla. C5 merkitsee erittäin ankaraa teollisuusaluetta, jolla kosteus on korkea ja ilmatila on syövyttävä. C5 saattaa ilmetä myös rakennuksissa ja alueilla joilla kondensoituminen on miltei jatkuvaa ja saasteiden määrä on korkea. C5-M kuvaa erittäin ankaraa meri-ilmastoa, jota esiintyy rannikkoalueilla ja rannikon ulkopuolisilla alueilla, joilla suolapitoisuus on korkea sekä rakennuksissa tai alueilla, joilla kondensoituminen on miltei jatkuvaa ja saasteiden mää-

rä korkea. Luokittelu perustuu märkänäoloaikaan ja kloridin kulkeutumiseen metallin pinnalle. (Aromaa 2005, 25.)

2.3 Korroosionesto inhibointi menetelmällä

Korroosioinhibiitti on kemiallinen aine, joka yleensä pienentää metallien korroosionopeutta tai estää korroosion kokonaan alhaisinakin pitoisuuksina (Tikkanen 1960, 179; Fontana 1987, 282; Suomen Korroosioyhdistys 1988, 788; Winston 2000, 1089). Inhibiittien vaikutus perustuu yleensä siihen, että ne muodostavat metallipinnoille korroosiolta suojaavan kerroksen, joka syntyy eri tapauksissa eri mekanismilla (Tikkanen 1960, 179). Tässä työssä tutustutaan enimmäkseen kaasufaasi-inhibiitteihin, eli VPI-inhibiitteihin (vapor phase inhibitors).

Kaasufaasi-inhibiitit ovat huoneenlämmössä ja normaalissa ilmanpaineessa kaasuuntuvia orgaanisia yhdisteitä. Ne reagoivat ilman kosteuden kanssa ja hakeutuvat metallipinnoille muodostaen niihin korroosiolta ja hapettumiselta suojaavan ohuen kalvon. (Tikkanen 1960, 182; Aromaa 2005, 123–124.) Haihtuvia korroosionestoaineita eli VCI-aineita (volatile corrosion inhibitors) käytetään yleisimmin metallisosien ja laitteiden kuljetusten ja varastoinnin aikana, mutta myös niiden valmistuksen aikana tai muissa korroosion suojaus sovelluksissa. (Winston 2000, 1089) Käytettävä VCI-teknologia riippuu materiaalista, kappaleen monimutkaisuudesta, laitteen koosta, koostumuksesta, ympäristön lämpötilasta ja kosteudesta sekä valmistustekniikasta.

Korroosioinhibiittejä on useita eri tyyppisiä, esimerkiksi hapettavat inhibiitit, kalvonmuodostajat sekä adsorptioinhibiitit (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 788). Tikkanen (1960, 179) lisää, että lisäksi on olemassa anodisia ja katodisia inhibiittejä. Anodiset inhibiitit ovat aineita, jotka pystyvät muodostamaan metallipinnan anodisille kohdille suojakerroksia ja katodiset inhibiitit aineita, joiden vaikutus kohdistuu katodisiin pinnan kohtiin. Adsorptioinhibiitit adsorboituvat metallipinnoille ilman edellisen tapaista valikoivaa jakautumista. Jotkut inhibiitit saattavat lisätä korroosiota, mikäli niitä käytetään liian vähän. Periaatteessa kaikki anodiset inhibiitit ovat vaarallisia, koska ne liian pienissä määrin käytettyinä voivat aiheuttaa pistemäistä syöpymistä. Tällaisessa tapauksessa ei inhibiittimäärä riitä suojaamaan kuin osaa anodisista pinnoista, jolloin korroosiore-

aktion kohdistuessa entistä pienempään pinta-alaan, sen vaikutus kasvaa suojaamatta jääneissä kohdissa. (Fontana 1987, 283; Tikkanen 1960, 180.)

Yleisimmin käytettyjä inhibiittiaineita ovat, natriumkromaatti ja kaliumdikromaatti, natriumnitriitti, fosfaatit ja silikaatit, orgaaniset inhibiitit sekä tanniiniseokset. (Tikkanen 1960, 179–182.) Suuri osa inhibiiteistä on toiminnaltaan valikoivia, joten ne soveltuvat vain tietyille metalleille. Tietyille metallille sopiva inhibiitti ei yleensä vaikuta muihin metalleihin, tai sitten vaikutus voi olla negatiivinen. (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 788.) Inhibiittejä käytetään harvoin puhtaina aineina, sillä inhibiittejä sekoittamalla saadaan jokaiselle metallille kehitettyä täydellisesti suojaava yhdistelmä (Winston 2000, 1096). Taulukossa 2 esitetään yleinen luettelo eri inhibiittien vaikutuksesta metalleihin neutraalilla pH-alueella. (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 788.)

TAULUKKO 2. Yleinen taulukko eri inhibiittien tehokkuudesta neutraalilla pH-alueella (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 788)

	Hiiliteräs	Valurauta	Sinkki-seokset	Kupari-seokset	Alumiini-seokset	Lyijy-tina juotokset
Kromaattit	Tehokas	Tehokas	Tehokas	Tehokas	Tehokas	---
Nitriitit	Tehokas	Tehokas	Tehoton	Osittain tehokas	Osittain tehokas	Aggressiivinen
Bentsoaatit	Tehokas	Tehoton	Tehoton	Osittain tehokas	Osittain tehokas	Tehokas
Boraatit	Tehokas	Vaihteleva	Tehokas	Tehokas	Vaihteleva	---
Fosfaatit	Tehokas	Tehokas	---	Tehokas	Vaihteleva	---
Silikaatit	Kohtalaisen tehokas	Kohtalaisen tehokas	Kohtalaisen tehokas	Kohtalaisen tehokas	Kohtalaisen tehokas	Kohtalaisen tehokas
Tanniinit	Kohtalaisen tehokas	Kohtalaisen tehokas	Kohtalaisen tehokas	Kohtalaisen tehokas	Kohtalaisen tehokas	Kohtalaisen tehokas

Muiden kemikaalien avulla vähennetään metallirakenteiden korroosiota muuttamalla ympäristön aggressiivisuutta tekemällä siitä vähemmän syövyttävä. Hydroksien ja karbonaattien lisäys nostaa veden pH-arvoa ja pienentää rautametallien korroosiota, mutta ei ei-rautametallien, kuten esimerkiksi alumiinin korroosiota. (Suomen Korroosioyhdistys 1988, 788.)

3 MUOVIT

3.1 Polyeteeni

Polyeteeni on molekyytirakenteeltaan yksinkertainen kestopuovi, ja se on kaikista muovilaaduista eniten käytetty. Polyeteeni voidaan jakaa kahteen päätyyppiin, pienitiheyspolyeteeniin PE-LD (polyethylene low density), jonka tiheys on 0,91 – 0,93 g/cm³, sekä suuritiheyspolyeteeniin PE-HD (polyethylene high density), jonka tiheys on 0,94 – 0,97 g/cm³. Muita laatuja ovat esimerkiksi keskitiheyspolyeteeni PE-MD (polyethylene medium density), lineaarinen pienitiheyspolyeteeni PE-LLD (polyethylene linear low density) sekä suurimolekyyliset polyeteenit PE-HMW (polyethylene high molecular weight) ja PE-UHMW (polyethylene ultra high molecular weight), jotka eroavat päätyypeistä kopolymeerien, erimuotoisten molekyyliketjujen, seosaineiden, moolimassan ja tiheyden perusteella. (Järvinen 2008, 28–39.) Eri polyeteenilaatujen erot ominaisuuksissa johtuvat eri tiheyksistä, moolimassoista ja moolimassajakaumasta. Taulukossa 3 on lueteltu polyeteenin ominaisuuksien muuttuminen tiheyden ja moolimassan vaikutuksesta. (Järvinen 2008, 28–39)

TAULUKKO 3. PE:n ominaisuuksien muuttuminen (Järvinen 2008, 28–39)

Ominaisuus	Tiheys kasvaa	Moolimassa kasvaa
Jäykkyys	Kasvaa paljon	Kasvaa
Iskulujuus	Vähenee paljon	Kasvaa paljon
Kiteytymisaste	Kasvaa paljon	Ei vaikutusta
Vetolujuus	Kasvaa	Kasvaa
Murtovenymä	Vähenee paljon	Kasvaa paljon
Jännityssäröilyn kestävyys	Vähenee paljon	Kasvaa paljon
Sulamislämpötila	Kasvaa	Ei vaikutusta
Pintakovuus	Kasvaa paljon	Kasvaa
Kaasunläpäisevyys	Vähenee paljon	Vähenee

Polyeteenien hyvät ominaisuudet

Polyeteeneistä voidaan valmistaa monenlaisia tuotteita eri tarkoituksiin, sillä käyttösovellukset riippuvat käytettävästä laadusta. Kaikilla polyeteeneillä on kuitenkin useita yhteisiä PE:lle tyypillisiä perusominaisuuksia. Polyeteenilaadut luokitellaan kovien ja

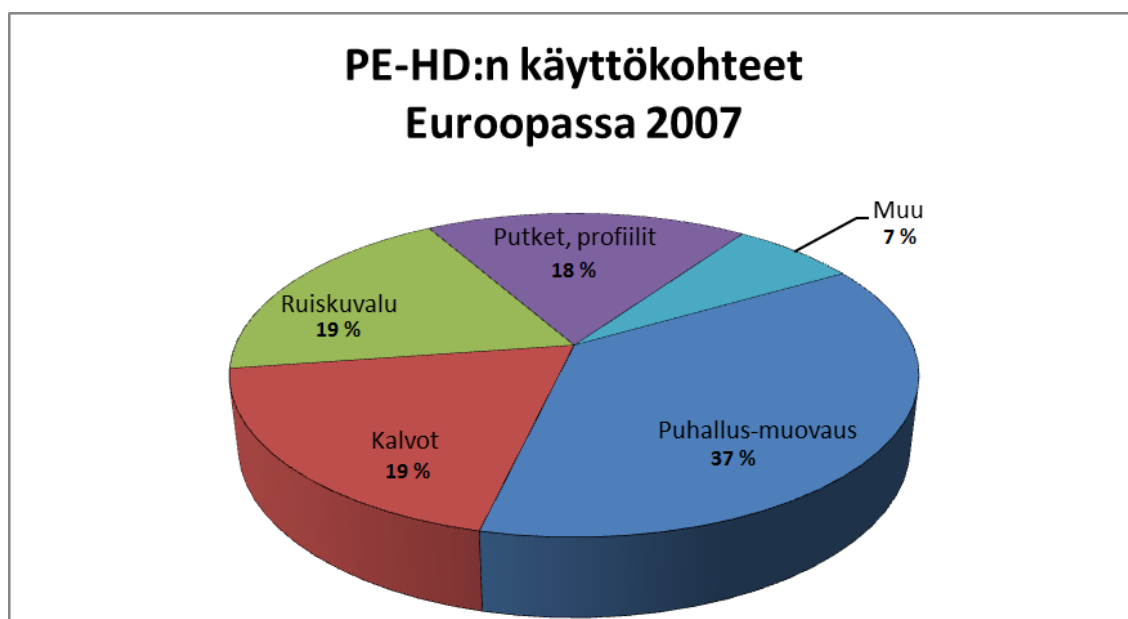
pehmeiden muovien välille ja ne ovat kevyitä, kestäviä, venyviä ja sitkeitä. Kaikille polyeteeneille on ominaista niiden liukas ja hylkivä pinta, joka kestää hyvin kosteutta. Ohuena kalvona polyeteenit ovat läpinäkyviä ja kestävät hyvin kemikaaleja, kuten suolaliuoksia, laimeita happoja ja alkaleja. Vahvoja happoja ne eivät kuitenkaan kestä. Tavallisessa lämpötilassa polyeteenit eivät liukene liuottimiin, eivätkä reagoi muihin aineisiin. Ne säilyttävät mekaaniset ominaisuutensa hyvin myös vanhetessaan, mutta pitkäaikainen UV-valo tekee polyeteenit hauraaksi. Suoja-aineiden avulla UV-valon aiheuttamaa haurastumista voidaan vähentää. Pehmittimiä polyeteenien valmistamiseen ei tarvitse käyttää, sillä ne ovat jo valmiiksi taipuisia. Jotkut PE-laadut taipuvat vielä jopa -60 °C:ssa. Polyeteenien lämmönsietoraja vaihtelee laadun mukaan 90 – 130 celsiusasteeseen, mutta käyttölämpötilat ovat kuitenkin alhaisempia. PE-LD:n ylin käyttölämpötila on 80 °C ja PE-HD:n 110 °C. Eri teollisuuden aloille PE:t soveltuvat hyvin, sillä niitä on helppo työstää, niillä on hyvä sähköneristävyys ja kuumasaumautuvuus. Lisäksi ne soveltuvat myös elintarvikepakkauksiin, koska niistä ei irtoa hajuja tai makuja. (Kulju 1965, 102–104; Seppälä 1998, 132; Järvinen 2008, 28–39.)

Polyeteenien huonot ominaisuudet

Polyeteenien huonoina ominaisuuksina voidaan pitää joissain käyttötarkoituksissa niiden kaasujen läpäisevyyttä sekä huonoa mittapysyvyyttä. Huono mittapysyvyys ilmenee etenkin lämpötilan vaihdellessa. Lisäksi PE:n sulamispiste on suhteellisen matala, joten lämpimissä kohteissa niiden käyttöä tulee suunnitella tarkoin. Polyeteenien jäykkyys ja vetolujuus ovat suhteellisen pieniä, eikä niistä sen takia voida valmistaa kantavia rakenteita, vaikka PE-HD:n mekaaniset ominaisuudet, kuten taiputus ja vetolujuusarvot, ovatkin paremmat kuin PE-LD:n. Lisäksi kaikki polyeteenit ylläpitävät palamista ja niiden liukkaan pinnan vuoksi liimaaminen, pinnoitus ja painatus voivat olla hankalia. PE:n ominaisuuksiin voidaan kuitenkin tarvittaessa vaikuttaa jonkin verran uusien seosaineiden ja tuotteen jälkikäsittelyn avulla. (Kulju 1965, 102–104; Seppälä 1998, 132; Järvinen 2008, 28–39.)

Eri kovuusasteiden käyttö ja valmistus

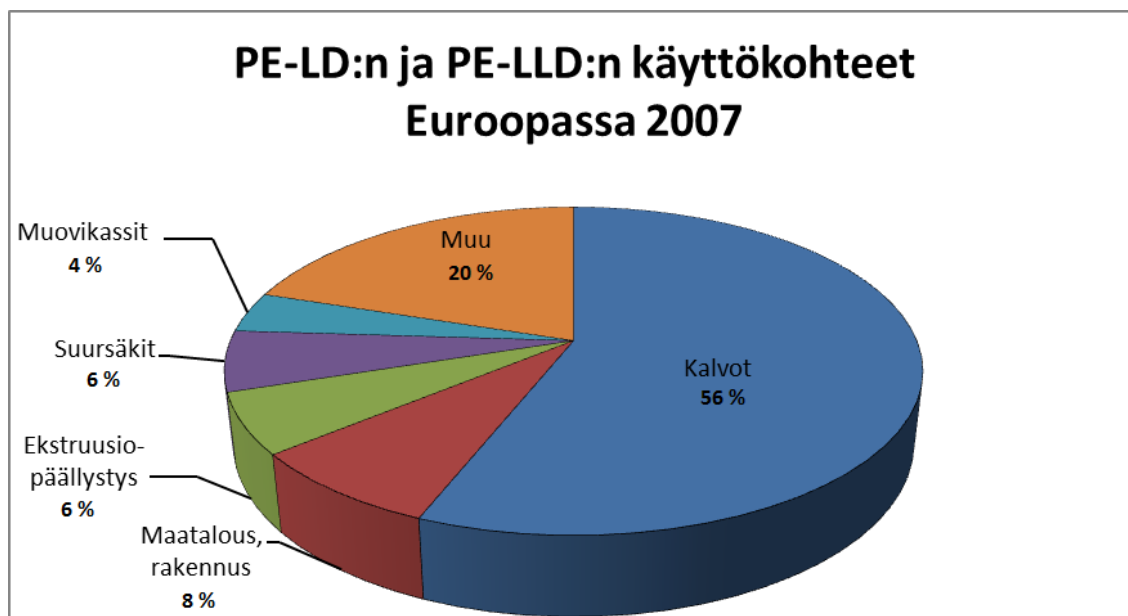
PE-LD polymeroidaan korkeapaineessa, ja PE-HD matalapaineessa. Tällöin polyeteeni saadaan tiheämmäksi ja kiteisemmäksi, joten siitä voidaan valmistaa jäykempiä tuotteita. PE-HD:ta käytetään muun muassa puhallusmuovaukseen, putkien valmistukseen, kalvoihin ja ruiskuvalutuotteisiin. (Seppälä 1998, 130; Järvinen 2008, 28–39). Kuviossa 1 näkyy PE-HD:n käyttökohteet Euroopassa vuonna 2007.



KUVIO 1. PE-HD:n käyttökohteet Euroopassa vuonna 2007 (Järvinen 2008, 28–39, muokattu).

Eri kovuusasteita saadaan helpoimmin sekoittamalla LD- ja HD-laatuja keskenään halutussa suhteessa, jolloin syntyy MD-laatuja, eli keskitiheyslaatuja, joita valmistetaan eri käyttötarkoituksiin erilaisin seossuhtein. (Kulju 1965, 102–104.) PE-MD -laatuja käytetään vahvojen kalvojen, säkkien ja säiliöiden valmistamiseen sekä puhallusmuovaukseen (Seppälä 1998, 130; Järvinen 2008, 28–39).

Seppälän (1998, 130) mukaan lineaarista pienitiheyspolyeteeniä (PE-LLD) valmistetaan nykyisin lisäämällä eteenin mukaan pidempiketjuista monomeeria. Järvinen (2008, 28–39) lisää, että pidempi ketjuisia monomeereja voivat olla muun muassa buteeni, hekseeni ja okteeni. PE-LLD polymeroidaan PE-LD:stä poiketen matalapainereaktorissa kuten PE-HD, mutta ominaisuuksien ja työstön optimoimiseksi seostetaan usein PE-LD:n kanssa. Ominaisuuksiltaan PE-LLD vaikuttaakin enemmän PE-LD:tä, mutta sen sitkeys ja lujuus ovat hieman parempia korkeissa ja matalissa käyttölämpötiloissa ja se on vähemmän altis jännityssäröilyyn. PE-LD:tä ja PE-LLD:tä käytetään yleisimmin erilaisissa pakkauskalvoissa. Kuviossa 2 näkyy PE-LD:n ja PE-LLD:n käyttökohteet Euroopassa vuonna 2007.



KUVIO 2. PE-LD:n ja PE-LLD:n käyttökohteet Euroopassa 2007 (Järvinen 2008, 28–39, muokattu)

Suurimolekyyliset polyeteenit PE-HMW ja PE-UHMW valmistetaan matalapaineprosesseilla, kuten PE-HD:kin, mutta niiden tiheydet ovat samaa luokkaa kuin PE-LD:llä, eli noin $0,93 \text{ g/cm}^3$. HMW-polyeteenien moolimassat ovat useita satoja tuhansia ja UHMW-polyeteenien useita miljoonia kertoja suurempia kuin PE-HD:n. (Seppälä 1998, 135; Järvinen 2008, 28–39.)

Kiteisyydestä riippuvat lujuusominaisuudet suurimolekyylisissä laaduissa ovat samantasoisia tai alempia kuin tavallisten HD-laatuisten, mutta molekyylien koosta riippuvat kestävyysominaisuudet ovat huomattavasti paremmat (Seppälä 1998, 135). Suurimolekyylisten polyeteenien pitkät ketjut kestävät erinomaisesti kulutusta ja iskuja ja lisäksi niillä on pieni kitkakerroin, erinomaiset itsevoiteluominaisuudet, korkea absorbointikyky sekä muita polyeteenejä huomattavasti vähäisempi taipumus jännityssäröilyyn (Seppälä 1998, 135). Järvinen (2008, 28–39) lisää, että niiden sulatyöstäminen on kuitenkin muita PE-tyyppejä huomattavasti vaikeampaa.

3.2 Biomuovit

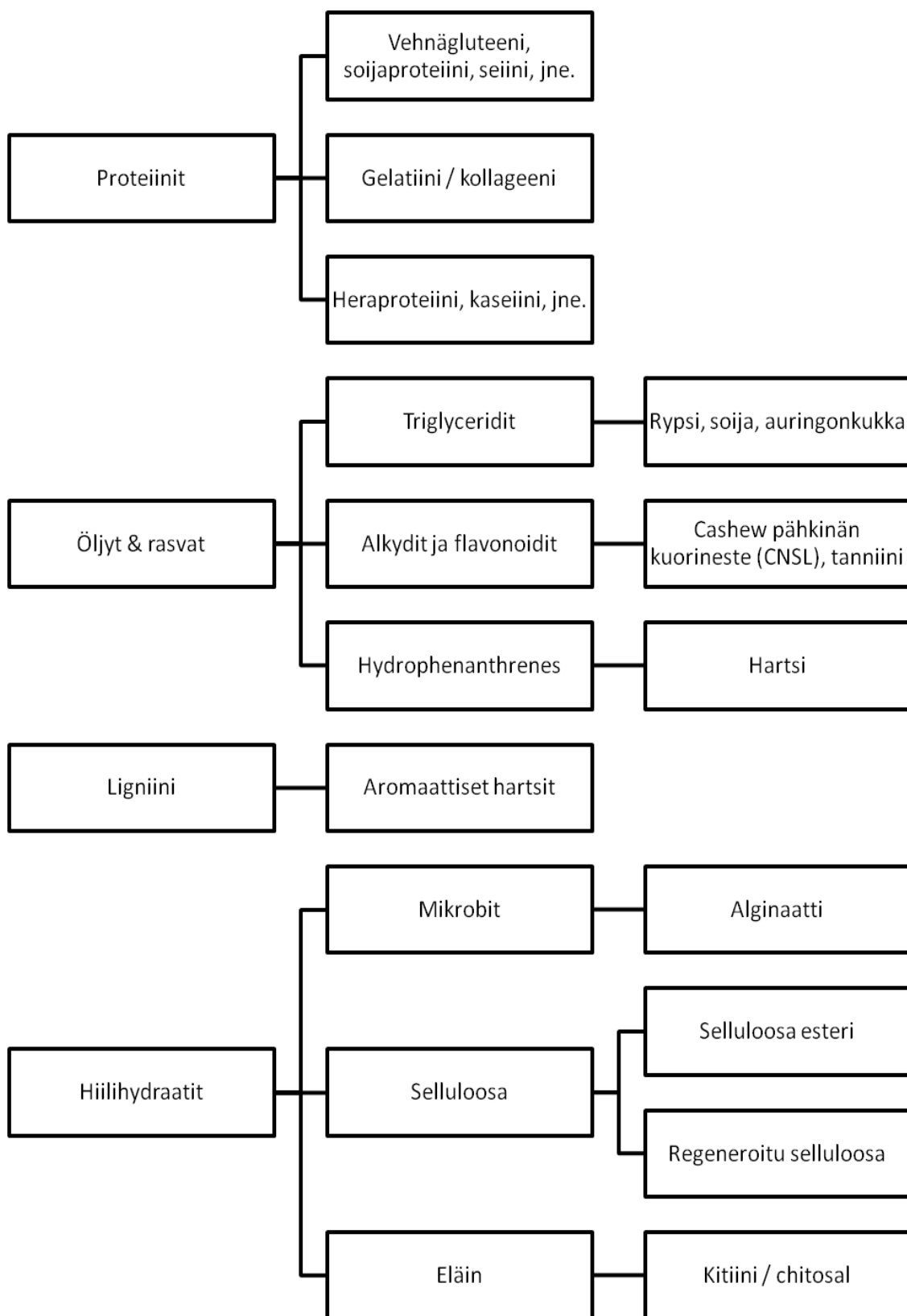
Biomuovit ovat polymeerejä, jotka voidaan jakaa biopohjaisiin ja biohajoaviin materiaaleihin, tai muoveihin, jotka täyttävät molemmat kriteerit. (Scott & Gilead 1995, 44, 45; Pinomaa 2008; Skrifvars 2011; The magazine of plastics... 2012.) Biohajoava tar-

koittaa sitä, että materiaali hajoaa ennalta määritetyissä olosuhteissa. Biopohjainen taas tarkoittaa, että materiaali pohjautuu johonkin uusiutuvaan raaka-aineeseen, esimerkiksi sokeriruokoon. (Scott & Gilead 1995, 44, 45; Pinomaa 2008; Skrifvars 2011; The magazine of plastics... 2012.) Nykyään tuotteen hajoavuutta voidaan parantaa myös lisäaineilla, mutta Euroopan standardien mukaan tämä ei tee tuotteesta biohajoavaa. (Pinomaa 2008; Skrifvars 2011.)

3.2.1 Biopohjaiset muovit

Biopohjaiset muovit ovat uusiutuvista raaka-aineista valmistettuja orgaanisia materiaaleja. Orgaaniset aineet sisältävät hiili-pohjaisia yhdisteitä, joissa on hiiliatomien välisiä sidoksia, sekä niihin kiinnittyneenä vety-, happi tai muita alkuaineita muodostaen ketjuja, renkaita tai kolmiulotteisia rakenteita. Näitä biopohjaisia polymeerejä voidaan valmistaa kasvien, eläinten ja bakteerien avulla ja niiden kierrättäminen on turvallista ja ekologista, sillä luonto pystyy hajottamaan ne. (Graziani & Fornasiero 2007, 9,13.)

Biopohjaisista raaka-aineista voidaan tuottaa sekä biohajoavia että ihan tavallisia muoveja, kuten polyeteeniä (Skrifvars 2011). Viime vuosina biopohjaisista materiaaleista ja erilaisista kuiduista on kehitetty useita pakkausratkaisuja. Luonnosta peräisin oleva polymeeri voidaan erotella muista komponenteista tai jalostaa joko kemiallisesti tai bioteknologisesti. Esimerkkeinä ensin mainitusta ryhmästä mainittakoon selluloosa, tärkkelys, luonnonkumi ja bakteereissa muodostuneet polyesterit. Jälkimmäiseen ryhmään kuuluvat polymeerit, joiden raaka-aineena käytetyt monomeerit on valmistettu fermentoimalla eli käymisreaktion tuotteina. (Södergård 2005.) Kuviossa 3 esitetään biomassan lähteitä, joista polymeerejä valmistetaan.



KUVIO 3. Biomassa-lähteet, joista polymeerejä uutetaan (Skrifvars 2011, muokattu)

3.2.2 Biohajoavat muovit

Biohajoavat muovit on kehitetty tarkasti määritettyihin sovelluksiin ja käyttökohteisiin sopiviksi, kontrolloidusti hajoaviksi materiaaleiksi. (Lähteenkorva 1999, 97; Järvinen 2000, 58–59.) Biohajoavat muovit hajoavat kokonaan tai osittain luonnossa esiintyvien bakteerien, sienien ja levien vaikutuksesta (Lähteenkorva 1999, 97; Järvinen 2008, 110–112.) Suotuisissa olosuhteissa polymeeri hajoaa kokonaan hiilidioksidiksi, vedeksi ja biomassaksi, mutta jos hajoaminen tapahtuu anaerobisissa olosuhteissa, muodostuu lisäksi metaania. (Scott & Gilead 1995, 105; Järvinen 2008, 110–112; Kivioja 2008.)

Jotta pakkaus voidaan luokitella biohajoavaksi, sen tulee täyttää standardien mukaiset biohajoavuusmääritelmät. Standardeissa määritellään vaatimukset pakkauksen ja sen materiaalin kompostoituvuudelle. (Järvinen 2008, 110–112; Kivioja 2008.) Eurooppalainen standardi EN 13432, on amerikkalaista ASTM D 6400 -standardia vaativampi. (Järvinen 2008, 110–112.) Amerikkalainen ASTM D 6400 standardi vaatii, että 60 % biohajoavan muovin hiilestä muuttuu hiilidioksidiksi puolen vuoden aikana, kun taas eurooppalainen EN 13432 standardi vaatii, että 90 % biohajoavan muovin hiilestä muuttuu hiilidioksidiksi puolen vuoden aikana. Biohajoavan tuotteen polymeerien tulee hajota nopeasti kompostointiolosuhteissa, mutta hitaasti tuotteen käyttöolosuhteissa. Koska erilaisten tuotteiden käyttöolosuhteet vaihtelevat paljon, on polymeerejä suunniteltu joka sovellukseen erikseen. (Järvinen 2000, 58–59.) Biohajoavia materiaaleja kompostoitaessa mikrobit pystyvät entsyymiensä avulla hajottamaan polymeeriketjun rakenteen ja käyttämään sitä ravinnonlähteenään. Biomuovin kompostoitumisen nopeus riippuu lämpötilasta, kosteudesta sekä mikrobien määrästä ja lajikkeesta. (Scott & Gilead, 1995, 139; Kivioja 2008.)

Biohajoavat muovit voidaan jakaa raaka-ainepohjan mukaan synteettisiin polymeereihin ja luonnon polymeereihin (Lähteenkorva 1999, 97; Järvinen 2000 58–59; Järvinen 2008, 110–112; Kangasniemi 2010.) Synteettisiä biohajoavia polymeerejä voidaan valmistaa joko biopohjaisista raaka-aineista tai öljystä. Luonnon polymeerejä valmistetaan vain biopohjaisista raaka-aineista. Luonnon polymeerejä ovat siis muun muassa polysakkaridit, proteiinit ja bakteerien tuottamat polyhydroksialkaonaatit. (Seppälä 1998, 188; Järvinen 2008, 110–112.) Kangasniemi (2012) lisää, että myös soijaa, perunaa ja viljatuotteita voidaan käyttää polymeerien valmistukseen.

Sekä synteettiset että luonnon polymeerit hajoavat esimerkiksi säteilyn, hapettumisen, lämmön ja hydrolyysin vaikutuksesta. Hydrolyysin esitetään yleisesti olevan polyeste-
reiden hajoamisen päämekanismi. Hydrolyyttistä hajoamista tapahtuu, kun polymeeri,
joka sisältää hydrolysoituvia ryhmiä, kuten ester- amidi-, karbonaatti- tai uretaaniryh-
miä, altistuu kosteudelle. (Seppälä 1998, 190.)

Synteettiset polymeerit

Suurin osa muoveista valmistetaan nykyään synteettisistä polymeereistä (Stevens 2002,
83). Synteettisiä polymeerejä voidaan valmistaa kontrolloiduissa olosuhteissa, joten
niiden kemialliset ja mekaaniset ominaisuudet voidaan pitää samoina jokaisessa valmis-
tuserässä. Kemiallisia ja mekaanisia ominaisuuksia ovat muun muassa hajoamisnopeus,
elastisuus ja vetolujuus. (Lähteenkorva 1999, 97; Randén 2007, 16.) Synteettisesti val-
mistettuja biohajoavia ja kompostoituvia polymeerejä voidaan yleensä käsitellä ja pro-
sessoida samalla tavalla kuin tavanomaisia muoveja (Kivioja 2008).

Hajoavia synteettisiä polymeerejä ovat muun muassa alifaattiset polyesterit, polyanhyd-
ridit, polyortoesterit, vesiliukoiset polyvinylialkoholit ja tietyt polyuretaanit. Myös
tiettyjä polyamideja ja polyeettereitä voidaan pitää biohajoavina. (Seppälä 1998, 188.)
Valtaosa synteettisistä biopolymeereistä on valmistettu polyestereistä. Niistä tärkeimpiä
ovat bakteerien tuottamat polyhydroksialkaonaatit, jotka esittelen tarkemmin luonnon
polymeerien alla. (Lähteenkorva 1999, 97; Järvinen 2000, 58–59.)

Luonnon polymeerit

Polysakkarideista tärkeimpiä ovat tärkkelys- ja selluloosajohdannaiset (Lähteenkorva,
1999, 97). Muita polysakkarideja ovat muun muassa ligniini, sellakka ja luonnonkumi
(Muovin suomalainen käsikirja, 2000, 58–59). Järvinen (2008, 110–112) lisää, että
myös hyaluronihappo ja äyriäisten kuorista eristetty kitiini ja kitosaani ovat polysakka-
rideja.

Tärkkelys on runsas ja edullinen luonnon raaka-aine (Scott & Gilead 1995, 112), mutta
sen huonoina puolina voidaan pitää fyysisiä ominaisuuksia, kuten huonoa vedenkestä-
vyyttä (Stevens 2002, 128). Lisäksi tärkkelys-muoveja on yleensä vaikea käsitellä, sillä
ne ovat erityisen herkkiä korkeaprosessi lämpötiloissa (Selke 1996, 10). Vaikean käsit-
telyn vuoksi tärkkelystä usein sekoitetaan muihin raaka-aineisiin erilaisin sekoitussuh-
tein, jolloin näitä tärkkelyspohjaisia materiaaleja voidaan työstää normaaleilla kesto-

muovien prosessointimenetelmillä. Yleensä erilaiset biojättepussit ja muut kompostoituvat kalvot on valmistettu tällä tavoin. (Järvinen 2008, 110–112.)

Selluloosasta johdettu sellofaani oli ensimmäinen laajassa käytössä ollut biohajoava polymeeri (Järvinen 2008, 110–112). Kaikki selluloosa materiaalit, ovat vesiherkkiä, mutta ne eivät kuitenkaan liukene veteen. Vedelle altistuessaan niiden mekaaniset ominaisuudet huononevat. (Selke 1996, 24.) Selluloosa ja kitini eivät ole termoplastisia, eli lämpömuovattavia, joten niiden prosessointi on vaikeaa. Kalvojen valaminen niistä kuitenkin onnistuu. (Stevens 2002, 140.) Kun kitini reagoi väkevän emäksen kanssa, se muodostaa kitosaania. Kitosaanista voidaan valmistaa biohajoavia kalvoja, jotka perustuvat selluloosakuitujen ja kitosaanin yhdistelmiin. Tällaiset yhdistelmät ovat hydrofiilisiä, eli vesihakuisia ja veteen liukenemattomia. (Selke 1996, 20.) Selluloosa asetaatit kestävät vettä, bentseeniä, öljyä ja rasvoja, mutta eivät alkoholia, useita orgaanisia liottimia, happoja tai lipeää. (Lähteenkorva 1999, 103.)

Luonnon polymeereinä käytettäviä proteiineja ovat muun muassa kollageeni, silkki sekä kaseiini. Kollageeni on ihmiselimistön runsain proteiini ja sitä löytyy muun muassa ihosta, luista, jänteistä ja erilaisista kalvorakenteista. (Heino & Vuento 2004, 192.) Silkki on kehrääjähyönteisten kehräämää kuitua (Boncamper 1995, 3–4) ja kaseiini on maitoproteiini, jonka kemialliset ominaisuudet sopivat hyvin pinnoitteiden ja pakkausmateriaalien valmistukseen. Sen hauraus ja vesiliukoisuus vaativat kuitenkin vahvikkeeksi jonkin toisen aineksen, kuten saven (Kangasniemi 2010). Proteiineista muun muassa kaseiini ja seiini ovat veteen liukenemattomia ja termoplastista, mutta ne ovat huomattavasti kalliimpia kuin tärkkelys. (Stevens, 2002, 140.)

Bakteerien tuottamia polyhydroksialkaonaateista useimpia voidaan valmistaa joko synteettisesti tai fermentaation, eli käymisprosessin avulla. Yleisimpiä polyhydroksialkaonaatteja ovat PHB eli polyhydroksibutyraatti (polyhydroxybutyrate), PHB/V eli polyhydroksibutyraatti kovaleraatti (polyhydroxybutyrate-valerate), PLA eli polylaktidi (polylactic acid), PLLA eli poly-L-laktidi (poly-L-lactic acid), PGA eli polyglykoli (polyglycolic acid) sekä PCL eli polykaprolaktoni (polycaprolactone).

PHB valmistetaan polymeroimalla sokeri tietyntylaiseksi polymeeriksi. Se voidaan valmistaa joko synteettisesti tai fermentaation, eli käymisprosessin avulla. Käymisprosessissa *Alcaligenes eutrophus*-bakteeri konvertoi sokerin polymeeriksi, joka toimii baktee-

rin energiavarastona. PHB:llä on yleensä suuri kiteisyysaste ja sen sulamislämpötila on noin 173 – 180 °C ja lasittumislämpötila 5 °C. (Lähteenkorva 1999, 103–104.)

PHB/V valmistetaan samalla tavalla kuin PHB. Kopolymeerien valeraattipitoisuudella on voimakas vaikutus polymeerin fysikaalisiin ominaisuuksiin ja sitä voidaan säätää bakteerien ravintoon lisättävän hapon avulla. (Lähteenkorva 1999, 103.) PHB/V:n sulamislämpötila laskee suhteellisen tasaisesti valeraattipitoisuuden lisääntyessä. Valeraattipitoisuuden kasvaessa kopolymeeristä tulee joustavampi, sen iskulujuuskasvaa ja sitä on helpompi prosessoida, mutta vetolujuus ja kiteisyysaste pienenevät. Pehmittimien lisääminen kopolymeeriin alentaa lasisiirtymälämpötilaa ja lisää joustavuutta ja iskulujuutta etenkin alhaisissa lämpötiloissa. Myös vetolujuus ja sulaviskositeetti pienenevät pehmittimien vaikutuksesta. (Lähteenkorva 1999, 104.) PHB/V on erittäin kiteistä ja haurasta ainesta. Se ei ole termisesti stabiili, ja sitä on vaikea prosessoida, sillä se vaatii lämpötilan ja viipymääjan huolellista valvontaa. (Selke 1996, 12–13.)

PLA valmistetaan polymeroimalla maitohappoa, eli laktidia. Laktidia voidaan valmistaa joko synteettisesti tai fermentaation eli käymisprosessin avulla esimerkiksi tärkkelyksestä. (Järvinen 2008, 110–112; Skrifvars 2011.) PLA:n vesiliukoisuus on erittäin suuri, ja se hajoaa lähinnä hydralyysoitumalla, ilman auringon valon vaikutusta. (Lähteenkorva 1999, 108.) Parjanen ja Torssonen (2009, 2) lisäävät, että PLA muovit ovat helppoja polttaa sekä hävittää. Polylaktidia käytetään laajasti muun muassa pakkausteollisuudessa ja lääketieteellisissä sovelluksissa. Pakkauksissa PLA:ta voidaan käyttää korvaamaan esimerkiksi polystyreeniä tai polyetyleenitereftalaattia. (Järvinen 2008, 110–112.) Selke (1996, 15) lisää, että PLA- tuotteet ovat erittäin kalliita.

PLLA on optisesti aktiivinen, isoaktinen, puolikiteinen polymeeri. PLLA:a voidaan polymeroida joko suoraan L-laktidista, L-laktidinanhydrosulfiittihaposta tai O-karboksianhydridihaposta sekä L-dilaktidista. PLLA:n vesiliukoisuus on samaa luokkaa, kuin PLA:n ja se hajoaa myös hydrolyyttisesti, ilman auringon valon vaikutusta (Lähteenkorva 1999, 108.)

PGA on puolikiteinen yksinkertainen alifaattinen polyesteri. Yleisin PGA:n valmistustekniikka glykolidista on bulkkipolymerointi. PGA:n hajoaminen glykolihapoksi tapahtuu esterisidosten hydroloituessa, ja kemiallisen tai fysikaalisen muokkaamisen avulla voidaan muuttaa sen hajoamiskäyttäytymistä. Kemiallisia ja fysikaalisia muokkaamisia

ovat esimerkiksi kopolymerisaatio, säteilytys, lämpökäsittely tai orientointi. (Lähteenkorva 1999, 107.)

PCL on öljypohjainen polyesteri (Selke 1996, 17; Järvinen, 2008 110–112.) PCL valmistetaan renkaanavautumispolymeroinnilla e-kaprolaktoni monomeerista. PCL:ät ovat hyvin sekoittuvia tai mekaanisesti sekoittuvia useimpien polymeerien kanssa ja niiden mekaaniset ominaisuudet ovat polyeteenin luokkaa. Polykaprolaktonia on helppo prosessoida tavallisilla sulatyöstömenetelmillä, koska sen sulamislämpötila on vain 60 °C. Polykaprolaktonia voidaan käyttää muiden polymeerien seosaineena helpottamaan prosessointia, sillä sen lisäys alentaa useimpien materiaalien sulaviskositeettia ja tällöin prosessointipaine ja -lämpötila laskevat. PCL:n lasisiirtymälämpötila on -60 °C ja sitä voidaan säädellä muuttamalla moolimassaa polymerointireaktiossa. (Lähteenkorva 1999, 108.) PCL alkaa hajota monomeereiksi noin 250 °C:ssa. Sen ominaisuudet muistuttavat polyeteeniä ja se on hyvin kiteinen. Yleensä PCL hajoaa 95 % 12 kuukauden kuluessa maaperään haudattuna. (Selke 1996, 17).

Käytetyimmät kompostoitavat biopolymeerit perustuvat tärkkelys-PCL-seoksiin, PLA:iin, synteettisiin polyestereihin ja kemiallisesti modifioituun selluloosaan. Näiden polymeerien ominaisuudet muistuttavat polyolefiinien, eli polyeteenin ja polypropeenin sekä polyeteenitereftalaatin ominaisuuksia. (Järvinen 2000, 58–59.)

Biomuovien ominaisuudet

Kaikkien biomuovien etuna voidaan pitää muun muassa uusiutuvien raaka-aineiden käyttöä, sillä fossiilisten varantojen kulutus ja hiilidioksidi päästöt vähenevät. Elinkaari-analysit osoittavat, että biomuoveilla voidaan vähentää hiilidioksidipäästöjä 30 – 80 % verrattuna tavanomaisiin muoveihin, riippuen tuotteesta ja käyttökohteesta. (Kivioja, 2008.) Biomuovit eivät erotu ulkomuodoltaan ja käyttöominaisuuksiltaan paljoa tavanomaisista muoveista, vaikka niiden kemiallinen rakenne on erilainen. Erot kemiallisessa rakenteessa aiheuttavat kuitenkin joitakin muutoksia muovien teknisiin ominaisuuksiin. Biomuoveista suurin osa päästää höyryjä läpi enemmän kuin tavanomaiset muovit ja joissain tapauksissa jopa moninkertaisesti. Biomuovit eivät tarvitse esikäsittelyä painatuksia varten ja niillä on useimmiten erinomainen kiilto, hyvä läpinäkyvyys, hyvät aromin ja rasvan esto -ominaisuudet, hyvät hapen esto -ominaisuudet, sekä miellyttävän tuntuinen ja sähköisyyttä estävä pinta. Lisäksi biomuoveilla on myös erilaisia mekaanisia ominaisuuksia, kuten tiettyjen polymeerien korkea iskunkestävyys. (Kivioja, 2008.)

Biomuovien jatkuva kehitys on mahdollistanut niiden käytön monenlaisissa sovelluksissa. Tuotteiden hallitusta hajoavuudesta on hyötyä etenkin lääketieteessä sekä pakkaus-, hygienia- ja maataloustuotteissa. (Scott & Gilead 1995, 30; Pinomaa 2008.) Myös Södergårg (2005) kirjoittaa, että uusiutuvan materiaalin käyttö pakkauksissa on tullut yhä ajankohtaisemmaksi viime vuosina ja biomuovien käyttö on selvästi lisääntynyt. Kehitykseen on myönteisesti vaikuttanut keskustelu hiilidioksidipäästöistä, muuttuva jätehuolto sekä kasvava öljyn hinta. EU on antanut uuden, kierrätystä suosivan pakkausdirektiivin, joka muun muassa määrää, että kierrättämättä jäävästä jätteestä on maksettava jätemaksu. Tällä on erittäin suuri merkitys Keski-Euroopassa, johon suurin osa pakkausmateriaalista myydään. Näissä maissa myös kompostointia on kehitetty pitkälle. Kangasniemi (2010) lisää, että periaatteessa kaikki muoviset pakkaukset voitaisiin nykyisellä teknologialla valmistaa biohajoavista aineksista, mutta tuotantokustannukset pitävät valikoiman vielä melko suppeana.

Biohajoavien materiaalien ominaisuuksia on mahdollista muokata monipuolisesti käyttökohteen mukaan, sillä biohajoavuus liittyy tuotteen kemialliseen rakenteeseen, eikä niinkään raaka-aineiden alkuperään. (Kivioja, 2008.) Polymeerien hajoamista on kuitenkin seurattava huolellisesti, jotta voidaan arvioida sen hyödyllisyyttä eri sovelluksissa. Hajoamisen seuraaminen ei aina ole yksinkertaista, koska polymeerin ikä riippuu hajoavan materiaalin ohella myös oikeanlaisesta hajoamisympäristöstä. (Scott & Gilead 1995, 29.) Scott ja Gilead (1995, 139) lisäävät, että edes parhaat biologisesti hajoavat muovit eivät hajoa, jos ne ovat liian paksuja.

4 TUTKIMUSMENETELMÄT

VCI-muovikalvon tuotekehityksessä tulee ottaa huomioon muun muassa kalvon korroosiosuojauksen toimivuus, kalvon soveltuminen pakkausmateriaaliksi, muovin ominaisuudet sekä ympäristön kuormitus. Tekemiini tutkimuksiin sisältyy viiden erilaisen muovikalvon ominaisuuksien tutkiminen Jar testin, Differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrim, DSC:n (Differential scanning calorimetry), Fourier-muunnos infrapunaspektroskopian, FTIR:n (Fourier Transform Infrared spectroscopy) sekä lämpökaapin avulla. Lisäksi muovikalvojen ominaisuuksia on tutkittu Dart dropin, sääkaapin ja höyrynläpäisykerroin testin avulla, mutta ne tutkimukset toteutettiin eri henkilöiden toimesta.

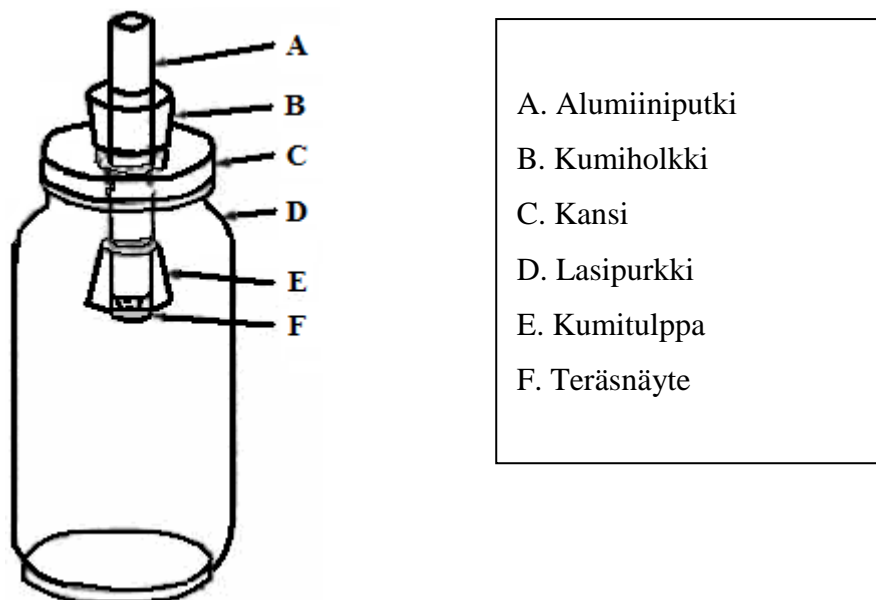
4.1 Jar Test

Jar test on NACE internationalin (The National Association of Corrosion Engineers) standardin (TM0208-2008 Jar test-1) mukainen laboratorio testi, jolla arvioidaan haihtuvien korroosionestoaineiden, VCI (Volatile corrosion inhibitors) kykyä suojata rautaisen materiaalin metallipintaa tilapäisesti korroosiolta. Testausmenetelmä on tarkoitettu käytettäväksi korroosionestoaineita sisältävien pakkausmateriaalien valmistajille ja käyttäjille. (TM0208-2008 Jar test-1.)

Jar test on suhteellisen nopea, edullinen ja helppo kvalitatiivinen laboratoriotesti. Se mahdollistaa VCI-materiaalien rajallisen vertailun toisiinsa, mutta tarkempia eroja materiaaleista ei tällä testillä voida selvittää. Laboratorion pitää pystyä saavuttamaan kohduttuullisia ja toistettavia tuloksia VCI-materiaalien välille, tai muuten tuloksia ei voida pitää luotettavina. Testi soveltuu ohuille, joustaville tai jäykille VCI-materiaaleille, kuten paperi, muovikalvo, levy tai pussi. (TM0208-2008 Jar test-1.)

Käytetty laitteisto ja periaate

Jar test suoritetaan kuudella standardin mukaisella purkilla, joiden kaikki osat on tarkoin määritelty standardissa. Purkin osia ovat lasipurkki, purkin kansi, tutkittava teräs-näyte sekä alumiininen putki, jonka toisessa päässä on kuminen tulppa ja toisessa päässä kuminen holkki. (TM0208-2008 Jar test-1.) Kuviossa 4 esitellään purkin osat.



KUVIO 4. Testipurkin osat (TM0208-2008 Jar test-1, muokattu)

Testipurkkeihin muodostetaan standardin mukaiset olosuhteet lämpötilan ja kosteuden suhteen. Lämpötilan tulee pysyä 20 tunnin ajan 22 ± 3 °C, mutta suhteellinen kosteusprosentti pidetään glyseroli-vesiliuoksen avulla 90 %. Yli 20 tunnin jälkeen jokaista purkkia lämmitetään yksitellen 50 °C vesihauteessa 5-20 sekuntia ja purkin alumiiniputki täytetään jäävedellä välittömästi. Tämän jälkeen purkit pidetään vielä 3h huoneenlämmössä, jonka aikana kosteusprosentti alkaa kasvaa purkkien sisällä yli 90 %:iin ja vakautuu. Mikäli korroosiota esiintyy vain kahdessa kontrollipurkissa, voidaan VCI-materiaalia pitää toimivana. Kontrollipurkki ei sisällä korroosionestoaineita, joten sen tulisi ruostua jokaisessa testissä eniten. (TM0208-2008 Jar test-1.)

Testin suoritus

Testin suoritus koostuu monesta eri osa-alueesta, jotka esittelen tässä kappaleessa. Jar testin eri vaiheista ja välineistä otettiin valokuvia dokumentointia ja havainnollistamista varten. Jokaisen purkin kanteen merkittiin purkin numero, jotta purkit eivät mene sekaisin testin aikana. Lisäksi suunnittelin purkkien merkitsemistä varten kuviossa 5 näkyvät tunnistelaput. Tunnistelapun ylin rivi osoittaa purkin numeron, keskimäinen rivi osoittaa materiaalikoodin ja monennettako kertaa kyseistä materiaalia tutkitaan. Alimmalla rivillä näkyy päivämäärä, jolloin kokeen suoritus aloitettiin.



KUVIO 5. Jar testin tunnistelappu

Testin valmistelut

Tutkittavista muovikalvoista leikataan tarvittava määrä 25 mm x 150 mm suikaleita. Testin alkaessa jokaiseen purkkiin asetetaan kaksi muovisuikaletta kansien sisäpuolille teipillä kiinni. Neljään purkkiin teipataan VCI-kalvoa ja kahteen purkkiin tavallista polyeteenikalvoa kontrollipurkeiksi. Testin lopuksi kontrollipurkkien teräsnäytteisiin muodostunutta korroosiota voidaan verrata VCI-kalvoa sisältäneiden purkkien teräsnäytteisiin ja sen pohjalta todeta toimiiko testattava VCI-kalvo. (TM0208-2008 Jar test-1.)

Testauspurkit ja kaikki purkkien osat pestään hyvin vedellä ja saippualla. Lopuksi osat huuhdellaan vielä tislatulla vedellä. Osien tulee olla täysin kuivia testin alkaessa. Myös tutkittavat teräskappaleet pestään pesuaineella ja huuhdellaan tislatulla vedellä, jonka jälkeen ne huuhdellaan vielä metanolilla ja annetaan kuivua. Jokaisesta teräksestä hiotaan käsin epäpuhtaudet 240 karheuksisella hiomapaperilla. Tämän jälkeen teräkset hiotaan vielä sileiksi 400 karheuksisella hiomapaperilla. Teräkset puhdistetaan mineraalitärpätissä pinsettien ja 250 ml dekantterilasin avulla lämpöhauteessa kannen alla. Teräkset ravistellaan ja asetetaan metanolia sisältävään dekantterilasiin kiehumaan. Ennen purkin kumitulppaan asettamista teräsnäyte kuivataan kuumapuhalluksella täysin kuivaksi. Teräsnäytteiden puhdistamisen jälkeen testi tulee aloittaa 24 h sisällä, tai muuten viimeisin hionta ja puhdistukset tulee suorittaa uudestaan. Kumitulppaan asettaminen tapahtuu puhtaiden hanskojen ja pyyhkeen avulla, niin, että 6 mm terästä jää paljastetuksi kumitulpassa. (TM0208-2008 Jar test-1.) Kuvassa 1 näkyy valmiit hiottu teräsnäytteet.



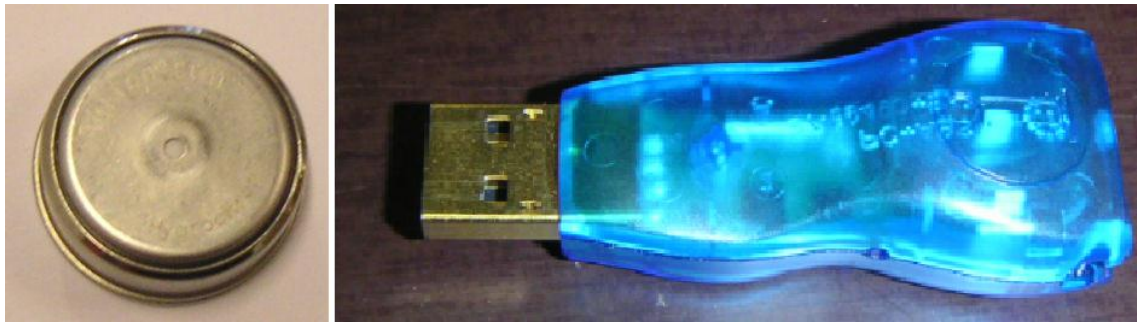
KUVA 1. Hiotut teräsnäytteet

Glyserolista ja tislattusta vedestä valmistetaan 26 % liuos, jota pipetoidaan täyspietillä 10 ml jokaiseen purkkiin. Glyseroli-vesiliuoksen tarkoituksena on tuottaa 90 % suhteellinen kosteus jokaiseen purkkiin testin ajaksi. Tislattu vesi ja glyseroli mitataan esimerkiksi mittapipettien avulla mittapulloon ja ravistellaan hyvin, jotta liuksesta saadaan tasainen. (TM0208-2008 Jar test-1.) Kuvassa 2 näkyy glyseroli-vesiliuoksen mittausvälineet.



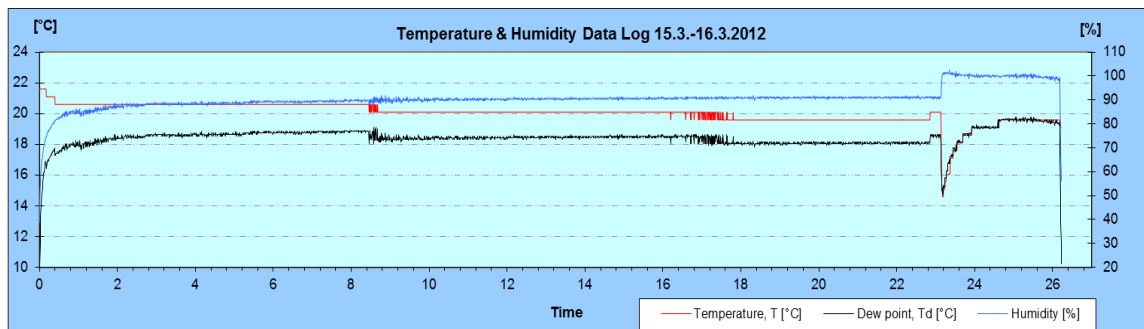
KUVA 2. Glyseroli-vesiliuoksen mittausvälineet

Osassa testeistä käytettiin dataloggeria, joka mittasi kontrollipurkin lämpötila- ja kosteusolosuhteita koko testin ajan. Se otettiin käyttöön, jotta testipurkkien olosuhteita voitiin seurata tarkemmin ja todeta, että olosuhteet ovat standardin mukaiset. Dataloggeri kiinnitettiin kontrollipurkin sisälle alumiiniseen putkeen teipin avulla sivuttain. Kuvassa 3 näkyy dataloggeri ja sen datan purkuun tarkoitettu USB-tikku.



KUVA 3. Dataloggeri ja datan purkuun tarkoitettu USB-tikku

Dataloggerin mitaamat tulokset piirrettiin samaan kuvaajaan Excelin avulla. Vasemman puoleiselle Y-akselille määritettiin lämpötila ja oikean puoleiselle Y-akselille suhteellisen kosteusprosentti. X-akselina käytettiin testin aikaa tunteina. Lisäksi kuvaajaan laskettiin kastepisteen lämpötila, eli dew point. Kun purkin sisällä vallitseva lämpötila ja kastepisteen lämpötila ovat yhtä suuret, on suhteellinen kosteus 100 %. Purkin lämpötilaa kuvataan punaisella viivalla, suhteellista kosteusprosenttia sinisellä viivalla ja kastepisteen lämpötilaa mustalla viivalla. Kuviossa 6 näkyy dataloggerin avulla saatu kuvaaja.



KUVIO 6. Dataloggerin tulosten pohjalta piirretty kuvaaja

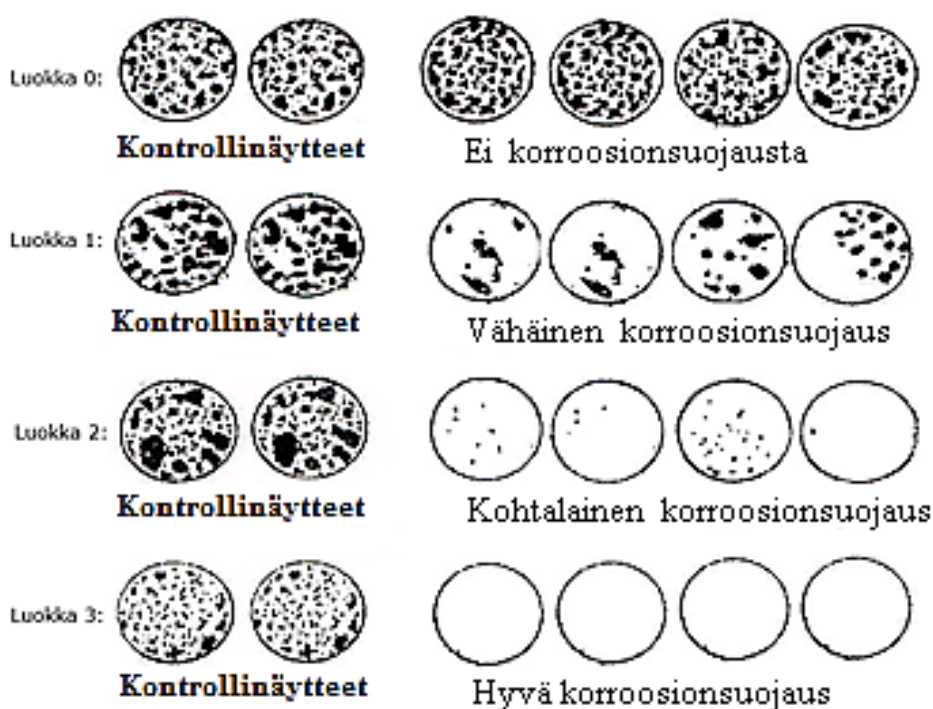
Tulosten arviointi

Haihtuvien korroosionestoaineiden toimivuus tutkitaan testimenetelmän mukaisesti testitulosten visuaalisella arvioinnilla. Testitulokset jaetaan viiteen luokkaan: 0, 1, 2, 3 ja 4. Luokka 0 osoittaa, ettei korroosionsuojausta ole, luokka 1 osoittaa vähäistä korroosionsuojausta, luokka 2 osoittaa kohtalaista korroosionsuojausta, luokka 3 osoittaa hyvää korroosionsuojausta ja luokka 4 osoittaa erinomaisen hyvää korroosionsuojausta. Luokkien perusteella tuotteen toimivuus todetaan joko hyväksytyksi tai hylätyksi. Arvosanat 0 – 3 annetaan normaalilla visuaalisella tutkimisella, mutta arvosana 4 perustuu 10-kertaisella mikroskoopi suurennoksella tehtävään tutkimiseen. (TM0208-2008 Jar test-1.) Taulukko 4 osoittaa teräsnäytteiden pohjalta tarkasteltujen testitulosten visuaalisen tarkastelun perusteet (TM0208-2008 Jar test-1).

TAULUKKO 4. Teräsnäytteiden testitulosten visuaalisen arvostelun perusteet (TM0208-2008 Jar test-1)

Kriteerit	Luokka 4	Luokka 3	Luokka 2	Luokka 1	Luokka 0
Korroosiopisteiden lukumäärä	≤ 3 (10X)	0	≤ 3	> 3	> 5
Syöpynyt pinta-ala (%)	-	0	< 1	1 – 10	> 10

Luokan 0 silmämääräinen tutkimus osoittaa, ettei korroosion vaikutuksissa ole merkittävää eroa kontrollinäytteiden ja muiden teräsnäytteiden välillä. Luokan 1 silmämääräisessä tutkimuksessa näkyy enintään kolme yli 1 mm halkaisijaltaan olevaa korroosiopistettä. Korroosion kokonaispinta-ala on tällöin noin 1 – 10 % teräksisen kappaleen pinta-alasta. Luokan 1 ja 0 välillä näkyy vain pieniä eroja. Luokan 2 silmämääräisessä tutkimuksessa näkyy enintään kolme korroosiopistettä, joista suurimman tulee olla alle 1 mm halkaisijaltaan. Luokan 2 ja 0 testitulosten ero on selkeä. Luokka 3 ja 4 näyttävät silmämääräisesti samalta, mutta 10-kertainen suurennus paljastaa luokan 4 edustavan erinomaista korroosiosuojaaja. Luokan 4 mikroskooppitutkimukset 10X suurennoksella saavat osoittaa enintään kolme korroosiopistettä, joista suurin on alle 7,6 μm halkaisijaltaan. (TM0208-2008 Jar test-1.) Kuvio 7 havainnollistaa testitulosten visuaalista tarkastelua eri luokkien välillä.



KUVIO 7. Testitulosten visuaalinen tarkastelu (TM0208-2008 Jar test-1, muokattu)

4.2 FTIR-spektrometri

FTIR-menetelmä eli Fourier-muunnokseen perustuva infrapunaspektrometria (Fourier transform infrared spectroscopy) on yksi spektroskopian alamuoto. Spektroskopiassa analysoidaan tutkittavasta kohteesta vastaanotettua säteilyä, esimerkiksi valoa. Säteily hajotetaan eri aallonpituus- tai taajuuskomponentteihinsa eli spektriiksi. IR-spektroskopiaa voidaan käyttää aineiden tunnistamiseen ja molekyylien rakenteiden selvittämiseen. Jokaisella näytteellä on sille ominainen IR-spektri, jonka avulla näyte voidaan tunnistaa vertaamalla näytteen spektriä referenssispektreihin. Saman aineen spektrit voivat olla vähän erilaisia riippuen esimerkiksi aineen olomuodosta tai lämpötilasta. Spektristä nähdään minkälaisia funktionaalisia ryhmiä näyte sisältää ja minkälaisilla sidoksilla atomit ovat kiinnittyneet toisiinsa. (Laitalainen & Simonen 1991, 54–55; Jaarinen & Niiranen 2005, 90.)

Spektrin mittaaminen perustuu sähkömagneettisen säteilyn ja aineen väliseen vuorovaikutukseen. IR-analytiikassa käytetään aallonpituusaluetta 2 – 50 μm eli aaltolukualuetta 5000 – 200 cm^{-1} . Absorptioiden paikat ilmoitetaan yleensä aaltolukuina eikä aallonpituuksina. Aaltoluku kuvaa, kuinka monta aaltoa mahtuu yhden senttimetrin alueelle. Funktionaalisten ryhmien aiheuttamat värähdykset esiintyvät alueella 4000 – 1000 cm^{-1} , ja aineen tunnistamisessa tärkeä alue on 1500 cm^{-1} pienemmällä aaltolukualueella. (Jaarinen & Niiranen 2005, 90–93.) IR-säteily absorboituu aineeseen ja saa molekyyliä värähdys- ja pyörähdysliikkeeseen. Jos molekyylin värähdys- ja pyörähdysenergiatilojen välinen ero vastaa näytteeseen osuvan IR-säteilyn energiaa, tapahtuu IR-absorptio. Tämä näkyy spektrissä piikkinä kyseistä energiaa vastaavalla aaltolukuarvolla. Näytteiden läpi kulkevan säteilyn intensiteetti eli transmitanssi-% rekisteröidään aaltoluvun funktiona. Näin saadaan aikaisesi IR-spektri. Spektristä tulkitaan piikkien muoto, paikka ja intensiteetti. (Laitalainen & Simonen 1991, 54–55; Jaarinen & Niiranen 2005, 90–92.)

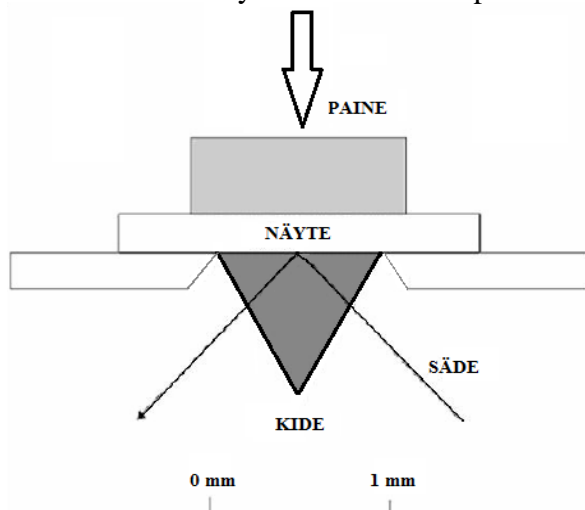
Nykyisin IR-analytiikassa käytettävät laitteet perustuvat FTIR-menetelmään. FTIR-laitteet ovat nopeampia ja tarkempia, kuin aiemmin käytetyt dispersiiviset, eli kaksisäteiset laitteet. FTIR-menetelmässä säteilylähteinä käytetään lämpösäteilijöitä, joiden lämpötila on yli 1200 °C. Spektrometri mittaa valon interferenssikuvion ja muuttaa sen Fourier-muunnoksen avulla spektriiksi. Mittaamiseen käytetään interferometriä, joka muodostuu kiinteästä ja liikkuvasta peilistä, säteenjakajasta sekä ilmaisimesta. Ensin mitataan taustan spektri, joka muodostuu valonlähteen emissiosta, interferometrin optii-

kasta, näytetilan atmosfääristä ja mahdollisesta tyhjästä näytetelineestä. Lopullinen spektri on näytteen spektrin ja taustan spektrin suhde. (Jaarinen & Niiranen 2005, 94–96.) Kuvassa 4 on FTIR-laitteisto sekä ATR-lisälaite.



KUVA 4. FTIR-laitteisto sekä ATR-lisälaite

Käytettävä näytetekniikka riippuu näytteen kemiallisesta koostumuksesta sekä aineen olomuodosta. Tässä työssä käytettiin ATR-tekniikkaa, eli vaimennettua kokonaisheijastusta (Attenuated total reflection). ATR-tekniikassa säde läpäisee vain muutaman μm :n verran tutkittavan näytteen pintaa, jolloin tulokseksi saadaan näytteen pintakerroksen absorptiospektri. Tämä mahdollistaa saamaan yhden kokonaisheijastuksen sijasta 50 kokonaisheijastusta. Näytteet voivat olla esimerkiksi jauheita, kuituja, kalvoja ja pinnoitteita. (Asp-Lehtinen 1999, 66; Jaarinen & Niiranen 2005, 102–103.) Kokonaisheijastus tapahtuu ATR-kiteestä, joka on katkaistu prisma. Näyte asetetaan kiteen päälle ja säde kulkeutuu näytteeseen kiteen läpi. ATR-tekniikan periaate on esitetty kuviossa 8.



KUVIO 8. ATR-tekniikan periaate (Häkkinen 2006, 11, muokattu)

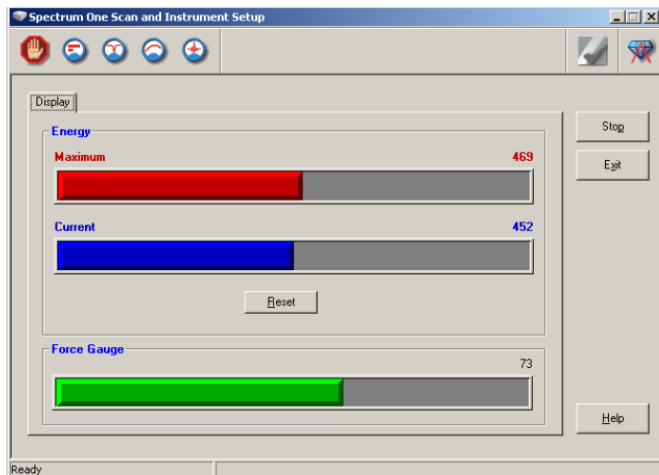
ATR-kide voi olla esimerkiksi sinkkiselenidiä, timanttia, sinkkisulfidia tai germaniumia. Eri kiteillä voidaan mitata IR-säteilyä eri aallonpituuksilla. Ajon onnistumisen kannalta on erittäin tärkeää, että näytteen ja kiteen välille saadaan riittävä kontakti. (Jaarinen & Niiranen 2005, 102–103.) Näyte puristetaan kideä vasten tarkoitukseen suunnitellulla puristimella, joka näkyy tarkemmin kuvassa 5.



KUVA 5. ATR-tekniikka ja näytteen puristin

Käytetty laitteisto ja menetelmä

Tässä työssä käytettiin Tampereen ammattikorkeakoulun laboratorion Perkin Elmer Spectrum One FTIR-laitteistoa ja siihen liitettyä ATR-lisälaitetta. Laitteessa on aaltoluokalueella $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ toimiva sinkkiselenidikide. Muovikalvojen tutkimukset pyrittiin pitämään samankaltaisina käyttämällä puristusvoimana aina noin 74 % käytettävissä olevasta voimasta. Liiallinen voimankäyttö voi johtaa kiteen hajoamiseen, joten käytettäväksi voimaksi tulee valita riittävä, mutta turvallinen voima. (Häkkinen 2006, 11.) Kuviossa 9 näkyy puristusvoiman säätäminen tietokoneohjelmalla.



KUVIO 9. Puristimen voiman määrittäminen

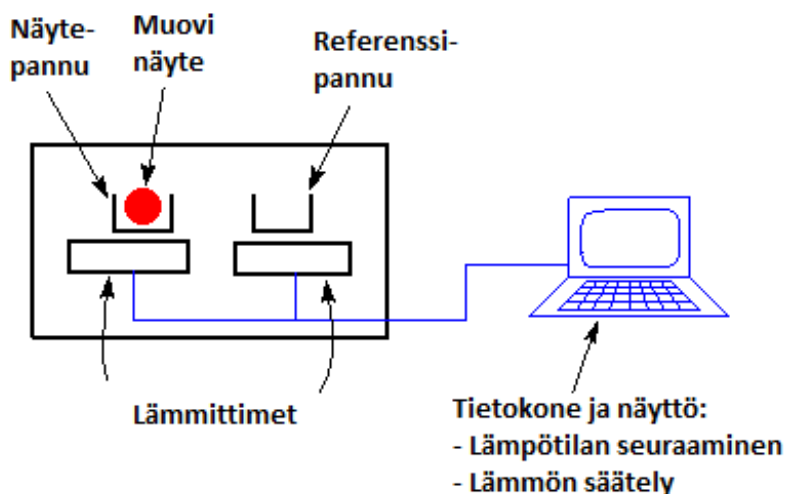
Ohjelma, jolla näytteet ajettiin, oli Spectrum v5.0.1. Spektri ajettiin jokaisella mittauskerralla automaattisesti neljä kertaa. Kaikille spektreille tehtiin samat korjaustoimenpiteet ennen spektrien vertailua. ATR-korjauksella korjattiin spektrejä enemmän normaali-IR-spektrien kaltaisiksi, jotta vertailu niihin olisi helpompaa. ATR-korjaus ei muuta piikkien paikkoja, vaan korjaa niiden keskinäisiä suhteita. (Häkkinen 2006, 12, 27.)

4.3 DSC

DSC:tä, eli Differentiaalista pyyhkäisykalorimetriä käytetään, kun tutkitaan aineiden reagoimista lämmitykseen ja niiden lämpökapasiteetin muutosta sekä aineiden termisiä ominaisuuksia. Laitteistolla voidaan tutkia ohuita filmejä, kuituja, jauhetta, kiinteää ainetta tai nestettä. Tärkeimpiä tutkittavista ominaisuuksista ovat lasisiirtymä- ja sulamislämpötilat, kiteisyys, koostumus ja hapettumisilmiöt. (Tiala 2011, 6–8.)

DSC:n avulla saadaan enemmän tietoa käyttämistämme aineista ja siten voimme kehittää niiden käyttöä monipuolisemmaksi. Lääketeollisuus selvittää DSC:n avulla lääkeaineiden puhtauksia ja eri kemikaalien ominaisuuksia, polymeeriteollisuus tutkii polymeeriseosten ominaisuuksia ja muita käyttökohteita ovat muun muassa huumeet, elintarvikkeet, maalit sekä liimat. Sulamislämpötilojen ja lasinsiirtymisen avulla voidaan esimerkiksi käyttää parhaita mahdollisia olosuhteita materiaalin työstössä. Kun materiaalia lämmitetään tai jäädytetään, näkyvät aineessa tapahtuvat lämpökapasiteetin muutokset lämpövirrassa. Tarkat detektorit kirjaavat muutokset ja muuntavat signaalin lämpövirran ja lämpötilan funktioksi. Piirtyvästä kuvaajasta voidaan erotella endotermiset ja eksotermiset reaktiot kuten sulaminen ja kiteytyminen. (Tiala 2011, 6–8.)

DSC-laitteistoa on saatavilla yleisesti kahtena erilaisena versiona, heat flow ja heat flux. Heat flow on kaksisuuntainen laitteisto, joka mittaa suoraan näytteeseen kulkevaa ja näytteestä poistuvaa lämpövirtaa. Tässä tekniikassa käytetään silmukkaa, jonka avulla saadaan näyte pysymään halutussa ja asetetussa lämpötilassa, mitattaessa siihen vaadittua energian määrää. Tämän tekniikan avulla päästään hyvin tarkkoihin lämpötiloihin ja saadaan mitattua erittäin tarkasti entalpia ja lämpökapasiteetti. (Tiala 2011, 7.) Kuviossa 10 esitellään yksinkertainen periaatekuva heat flow laitteistosta.



KUVIO 10. Periaatekuva heat flow DSC -laitteistosta (Tiala 2011, 6, muokattu)

Heat flux laitteistolla voidaan mitata samoja asioita kuin heat flow laitteistolla. Ilman asetuksien ja kalibroinnin säätämistä heat fluxilla mitataan vain lämpötilaeroa, mutta se voidaan kuitenkin saada toimimaan kuten heat flow. Heat flux -menetelmässä on vain yksi uuni, joten se ei ole niin herkkä pienille muutoksille ja ärsykkeille. Siksi myös lämpökapasiteetin ja entalpiian muutokset ovat hieman epätarkempia kuin käytettäessä keksisuuntaista versiota. (Tiala 2011, 7.)

Testin suoritus

Näyte valmistetaan mahdollisimman ohuesta ja tasaisesta näytemateriaalista. Tärkeintä on mahdollisimman suuri näytteen ja alumiinipannun välinen kosketus pinta-ala, jolloin lämmönsiirtovastus on pieni. Näin varmistetaan mahdollisimman hyvä lämpövirran johtuminen näytteeseen. Näytettä on käsiteltävä aina pinseteillä, eikä se saa olla kosketuksissa muihin muoveihin. Näytettä valmistettaessa voidaan käyttää erillistä matto-puukkoa. (Tiala 2011, 15.)

Suosittelava näytemäärä on noin 10 milligrammaa polymeereille. Mikäli tehdään vertailuvia ajoja, tulisi näytemäärän olla mahdollisimman sama, jotta ajot olisivat vertailukelpoisia. Tutkittava näyte punnitaan alumiinisessa pannussa, jonka jälkeen pannun päälle prässätään DSC:n omalla prässäyslaitteella kansi kiinni. Yleensä polymeerejä tutkittaessa käytetään reiällistä kantta, jotta näyteastian sisälle muodostuva paine ei pullistaisi pannun pohjaa, jolloin lämmönjohtuminen näytteeseen huononee. (Tiala 2011, 15.) Kuvassa 6 näkyy näytepannu telineessään, kuvassa 7 näkyy näytepannu ja pannun kansi ja kuvassa 8 näkyy näyteprässi.



KUVA 6. Näytepannu telineessä



KUVA 7. Näytepannu ja kansi



KUVA 8. Näyteprässi

DSC-laitteistoon, intracooleriin ja tietokoneeseen tulee kytkeä virta hyvissä ajoin ennen testin aloittamista, sillä intracoolerilla kestää noin tunti, ennen kuin se on jäähtynyt -80°C :seen. Myös typpivirtaus laitetaan päälle heti kuin mahdollista. Tämän jälkeen tietokoneen avulla määritetään analyysille metodi. Metodiin kirjataan näytteen paikka ja paino, operaattori sekä lämpötilaohjelma, jonka mukaan näytettä lämmitetään ja jäähdytetään. Yleensä polymeerien tutkimisessa käytetään kaksivaiheista lämmitystä, jolloin näyte jäähdytetään ja lämmitetään kahteen kertaan, jotta näyte saadaan mahdollisimman tasaisesti näytepannun pohjaa vasten ja lämmönsiirto tulee paremmaksi. Lisäksi tällöin näytteestä poistuu ylimääräisiä epäpuhtauksia. Kun ajo voidaan aloittaa, saadaan näyte ladattua uuniin autosampler control painikkeesta. Avautuvaan ikkunaan määritetään näytteen sijainti näytekiekossa, jonka jälkeen autosampleri lataa näytteen uuniin. (Tiala 2011, 17–18, 21.)

Käytetty laitteisto

Tampereen ammattikorkeakoulun laitteisto on Perkin Elmerin malliston DSC 4000. Siinä on kaksivaiheinen järjestelmä, jossa on erillinen jäähdytysjärjestelmä sekä automaattinen näytteen asetin eli autosampleri. Jäähdytyslaitteiston avulla voidaan näytteiden ajaminen aloittaa -80 °C alkaen. Huuhtelukaasuna laitteistossa käytetään typpikaasua (20 ml/min), jonka tarkoituksena on huuhdella mittapää ja toimia ylläpitokaasuna. Kaasun tehtävä on pitää laitteisto kuivana ja puhtaana, jolloin mittapäähän ei pääse kääntymään epäpuhtauksia, eikä kosteus pääse kondensoitumaan. (Tiala 2011, 13.) Kuvassa 9 on esitetty Tampereen ammattikorkeakoulun laboratorion laitteisto. Pöydän päällä on autosamplerilla varustettu DSC, ja pöydän alla intracooler jäähdytyslaitteisto.



KUVA 9. DSC 4000 laitteisto

4.4 Lämpökaappi

Lämpökaapin avulla selvitetään eri muovikalvojen eroja lämmönkestossa. Kolmea eri-laista muovikalvoa lämmitetään seitsemässä lämpötilassa puolentunnin ajan. Lämpötiloja ovat 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C ja 140 °C. Kustakin muovikalvosta leikataan 35 samankokoista näytekappaletta, jotta yhtä lämpötilaa kohden on viisi vertailunäytettä. Lopputulos arvioidaan visuaalisesti, sekä massan muutoksen perusteella. Vertailunäytteiden muutokset tulee olla keskenään samansuuntaiset, tai muuten tuloksia ei voida pitää luotettavina. Ennen lämpökaappiin laittamista, muovinäytteet punnitaan ja asetetaan niille suunnitellun ruudullisen alustan päälle. Lisäksi jokainen muovinäyte valokuvataan alustan päällä, jotta mahdolliset koon muutokset olisi yksinkertaisin havaita. Kuvassa 10 näkyy lämpökaappi, jota käytettiin muovikalvojen lämmönkeston tutkimiseen.



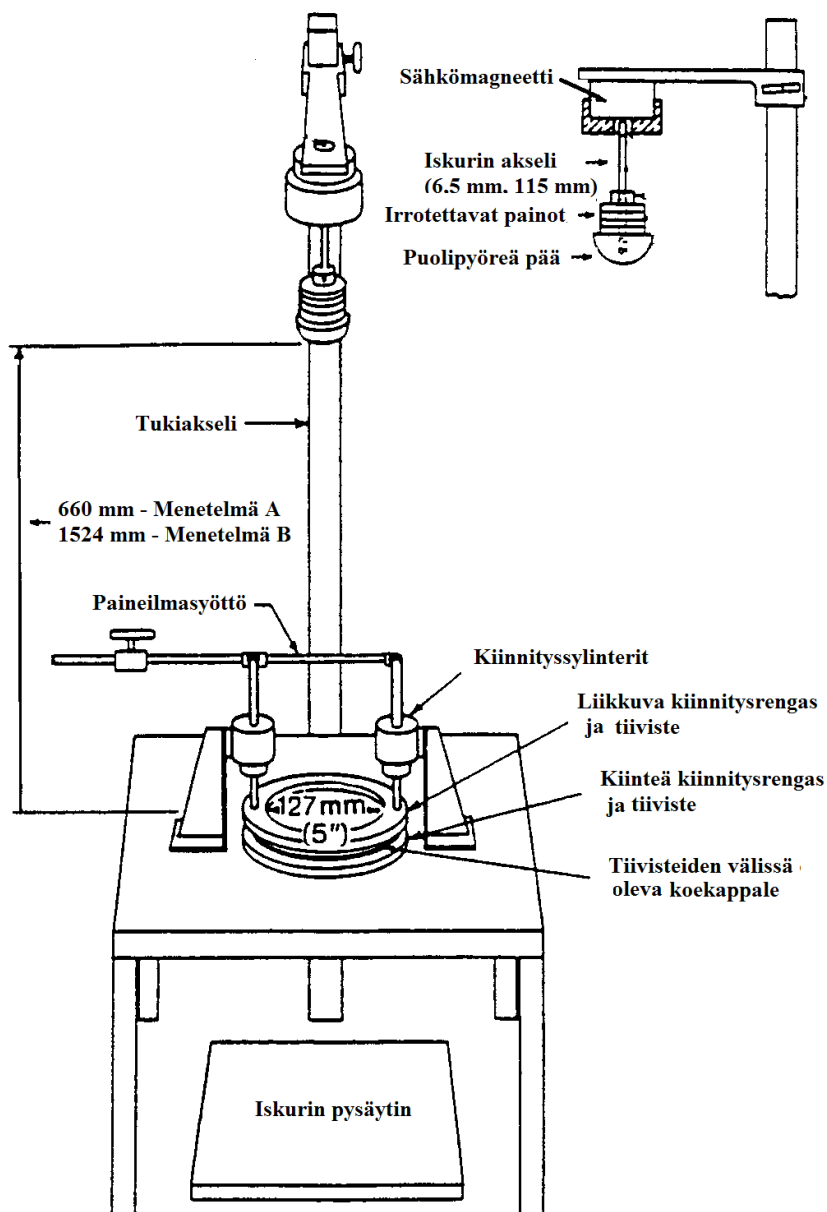
KUVA 10. Lämpökaappi

4.5 Dart drop

Dart drop on standardin (ISO-7765-1) mukainen testausmenetelmä, jonka avulla voidaan määrittää energia, jolla putoava iskuri lävistää 50 % tutkituista muovikalvoista tietyissä olosuhteissa. Testimenetelmässä käytetään vakiokorkeudelta vapaasti putoavaa iskuria, johon testituloksesta riippuen joko lisätään tai vähennetään massaa aina saman-

suuruisella määrällä. Iskurin pään tulee olla puolipallon muotoinen ja halkaisijaltaan $38 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. Menetelmää voidaan käyttää sellaisten materiaalien testaamiseen, joiden vaurioituminen vaatii noin $0,05 - 2 \text{ kg:n}$ massan. Koekappaleita testataan 20 kpl tai enemmän, riippuen vaurioiden määrästä. (ASTM D 1709-91.)

Koekappaleiden tulee olla niin isoja, että ne ulottuvat joka kohdasta kiinnitystiivisteiden ulkopuolelle. Näytteet tulee ottaa koemateriaalista siten, että näyte on edustava. Materiaalimäärän tulee olla sellainen, että voidaan valmistaa vähintään 30 koekappaletta. Koekappaleissa ei saa olla reikiä, ryppyjä, taitteita eikä muita virheellisyyksiä. Kappaleen paksuus saa vaihdella enintään $\pm 10 \%$ nimellisarvoon nähden. (ASTM D 1709-91.) Kuviossa 11 on esitetty dart drop menetelmässä käytetyn laitteiston periaatekuva.



KUVIO 11. Dart drop testauslaitteisto (ASTM D 1709-91, muokattu)

Puhkaisumassa m_f grammoina voidaan laskea seuraavasti (ASTM D 1709-91):

$$m_f = m_0 + \Delta m \left(\frac{A}{N} - 0,5 \right) \quad (1)$$

m_0 on pienin käytetty massa grammoina, jolla vaurio esiintyi;

Δm on käytetty massan vakiolisäys grammoina;

$$A = \sum_{i=1}^k n_i z_i \quad (2)$$

n_i on niiden koekappaleiden lukumäärä, jotka vaurioituivat massalla m_i ,

z_i on massan m_0 :sta alkava ja m_i :hin päättyvä järjestysnumero (m_0 :aa vastaava z on 0);

k on käytettyjen erisuuruisten massojen lukumäärä, joista vähintään yksi johti vaurioon,

N on vaurioituneiden koekappaleiden lukumäärä

$$N = \sum_{i=1}^k n_i \quad (3)$$

4.6 Sääkaappi

Sääkaapin avulla testataan korroosioneston toimivuutta simuloiduissa kuljetuksen ja varastoinnin olosuhteissa. Testissä luodaan standardin mukaiset lämpötila- ja kosteusolosuhteet, joiden pohjalta näytteen soveltuvuus käyttökohteeseen arvioidaan. Näyte käy testin aikana stabilointi-, 24h kondensointi- ja palautumisvaiheen. (CEI IEC 68-2-30.)

Stabilointivaiheessa näyte saatetaan tasaiseen 25 ± 3 °C lämpötilaan ja standardin mukaiseen suhteelliseen kosteusprosenttiin. 24-tunnin kondensointivaiheessa sääkaapin lämpötilaa nostetaan sopivaan ylälämpötilaan. Ylälämpötila tulee saavuttaa $3h \pm 30$ min aikana, jolloin suhteellisen kosteuden tulee olla vähintään 95 % ja kondensoitumista näytteen pinnalla näkyä. Ylälämpötila ja kosteusprosentti säilytetään 12 ± 30 min ajan, jonka jälkeen lämpötilaa aletaan laskea tasaisesti huoneenlämpöön 3-6 tunnin ajan. Lämpötilaa pidetään huoneenlämmössä ja suhteellista kosteutta yli 95 % kunnes 24h kondensointivaiheen aloituksesta on kulunut. Palautumisvaiheessa suhteellinen kosteus lasketaan 75 ± 2 % ja lämpötila ± 1 °C puolentunnin sisällä. Palautumisaika on 1 – 2

tuntia ja se lasketaan siitä hetkestä, kun yllä olevat palautumisolosuhteet on saavutettu. Palautumisvaiheen jälkeen näytteet tulee tutkia puolentunnin sisällä. Ne parametrit, jotka ovat herkimpiä ilmankosteuden muutoksille, tulee mitata ensimmäisinä. Näytteet tarkastetaan silmämääräisesti, sähköisesti ja mekaanisesti standardin ohjeiden mukaisesti. Kuvassa 11 näkyy sääkaappi. (CEI IEC 68-2-30.)



KUVA 11. Sääkaappi (Metric industrial 2010)

4.7 Höyrynläpäisykerrointesti

Höyrynläpäisykerroin testi on standardin mukainen testausmenetelmä, jonka avulla määritetään materiaalien vedenläpäisevyyden nopeus, WVTR (water vapor transmission rate). WVTR:n mittaamiselle on olemassa useampia erilaisia standardien mukaisia mitaustekniikoita, jotka ovat toimialakohtaisia. (Massey 2003, 54.) ASTM E96 standardin mukaisessa testausmenetelmässä käytetään kahta kammiota, joiden välillä on tutkittavaa materiaalia, jonka pinta-ala tiedetään. Toinen kammioista on kuiva ja toinen on asetettu standardin mukaiseen kosteuspitoisuuteen. Kammioiden välinen kosteus ero mitataan ja sen pohjalta lasketaan vesimolekyylien liike tunnetun pinta-alan läpi. Vesimolekyylien liikkeen ja ajan pohjalta voidaan laskea höyrynläpäisevyyskerroin. (ASTM E96.)

5 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli biohajoavan pakkausmuovin tuotekehitys korroosionestokalvoksi. Korroosionestokalvon tuotekehityksessä tulee ottaa huomioon muun muassa kalvon korroosiosuojauksen toimivuus, kalvon soveltuvuus pakkausmateriaaliksi, muovin ominaisuudet eri sääolosuhteissa sekä ympäristön kuormitus. Näitä ominaisuuksia verrattiin neljään jo olemassa olevaan pakkauskalvoon ja yritettiin selvittää, täyttääkö uusi biohajoava tuote yrityksen asettamat vaatimukset. Tärkeimpiä vaatimuksia olivat korroosioneston toimivuus, mekaaniset ominaisuudet, lämpötilojen vaikutus, höyrynläpäisykerroin sekä kuuma saumattavuus. Muun muassa näitä ominaisuuksia tutkittiin Jar testin, FTIR:n, DSC:n, lämpökaapin, Dart dropin, sääkaapin ja höyrynläpäisykerrointestin avulla.

Tutkimusmenetelmien avulla saatiin luotettavia ja vertailukelpoisia tuloksia eri muovikalvojen välille ja opinnäytetyön aikana kehitetty uusi tuote voitiin todeta käyttötarkoituksessaan toimivaksi. Tutkimustulosten luotettavuutta voidaan perustella mittaustulosten toistettavuudella, standardien noudattamisella sekä teorian vastaavuudella. Jatkossa yritys voi hyödyntää saatuja tutkimustuloksia muun muassa markkinoinnissa ja tuotekehityksessä.

Biomuovit ovat tutkimuskohteena mielenkiintoisia, ja niiden merkitys kasvaa tulevaisuudessa. Lainsäädäntöön on lähitulevaisuudessa tulossa uusia määräyksiä ja tarkennuksia biohajoavien sekä biopohjaisten muovien osalta. Lainsäädännössä on esimerkiksi noussut esille öljypohjaisten muovien korvaaminen biopohjaisilla muoveilla sekä muovijätteen ja pakkausmateriaalien vähentäminen. Tämän vuoksi myös yrityspuolelta on osoitettu merkittävää kiinnostusta aihepiireihin. (Parjanen & Torssonen 2009, 2.) Opinnäytetyön aikana on ollut havaittavissa, että biohajoavaa pakkausmuovia kohtaan oleva kiinnostus tulee erityisesti yrityksen nuoremmilta henkilöiltä. Tämän suppean otoksen pohjalta näyttää siltä, että eri sukupolvien välillä saattaa olla erilainen näkemys biomuoveista ja ympäristöasioista.

Lähivuosina markkinoille on tullut suuri määrä sellaisia erilaisia biomuovisia tuotteita kuin kertakäyttöastioita ja jätessäkkejä. Tuotteiden jatkokäsittelyissä on kuitenkin ollut eroa keskenään ja osa on jopa aiheuttanut ongelmia vääränlaisen hävittämisen seurauk-

senä. Etenkin biohajoavien muovien hajoamisominaisuuksia ja mekanismeja olisi tarpeellista tutkia tarkemmin. Esimerkiksi erot biomuovien hajoamisnopeuksissa erilaisissa olosuhteissa voitaisiin kartoittaa tarkemmin sekä niiden käyttäytymisen erot maatuessa, poltettaessa, sulattaessa, lajittelussa tai kotikompostoinnissa. Myös biomuovien kierrätyksen kannalta olisi tärkeää tutkia eroavaisuudet hävittämisessä, jotta yritykset osaisivat kierrättää tuotteensa oikein. Lisätutkimuksien avulla voitaisiin saada biomuoveista myös uusia tietoja, joiden pohjalta tuotteille voitaisiin löytää uusia käyttökohteita ja biomuovien ominaisuuksia parantaa.

Tällä hetkellä teollisuuden aloilla biomuovien käyttöä rajoittaa vielä korkea hinta öljypohjaisiin muoveihin verrattuna. Suurin syy korkeaan hintaan on biomuovien pieni tuotantokapasiteetti. Lisäksi biomuovisten raaka-aineiden saatavuus on vielä heikko ja varsinkin biopohjaisia raaka-aineita on markkinoilla vain vähän. Pakkaava teollisuus on osoittanut biomuoveista valmistettuja tuotteita kohtaan mielenkiintoa, mutta huomattava hintaero, ilman lainsäädännön vaatimuksia, rajoittaa käyttöä. Jotta biomuovien hinta saataisiin kilpailukykyisemmäksi, olisi tuotantomenetelmiä kehitettävä ja tuotantokapasiteettia lisättävä. Lisäksi lainsäätäjien asettamat kannustimet sekä öljyn hinnan nousu saattavat edesauttaa biomuovien käytön yleistymistä.

LÄHTEET

Ajoranta, R. 2006. Bimodaalisen polyeteenipulverin näytteenoton edustavuus ja homogointi. Kemianteekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Aromaa, J. 2005. Korroosionestotekniikan perusteet. Teknillisen korkeakoulun materiaalitekniikan julkaisuja. Helsingin teknillinen korkeakoulu. Materiaalitekniikan osasto. Korroosio ja materiaalikemian laboratorio. Espoo: Otamedia Oy.

Asp-Lehtinen, M. 1999. Käytännön muovitietoutta. IR-spektroskopia muovien analysoinnissa. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Kemian laitos.

ASTM D 1709-91. Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method. 1993. Philadelphia: ASTM (American Society for Testing and Materials).

ASTM E96. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.

Boncamper, I. 1995. Tekstiilioppi. Kuituraaka-aineet. Julkaisuja B/3. Neljäs korjattu painos. Hämeen ammattikorkeakoulu. Hämeenlinna: Wetterhoffin Käsi- ja taideteollisuusoppilaitos.

CEI IEC 68-2-30. Basic environmental testing procedures. Part 2: tests. Test Db and guidance: Damp heat, cyclic (12+12 h). 1980. 2nd edition. Genewa: IEC (International Electrotechnical Commission).

Fontana, M. 1987. Corrosion engineering. Third edition. Singapore: McGraw-Hill Book Company.

Graziani, M., Fornasiero, P. 2007. Renewable resources and renewable energy. A Global Challenge. Boca Raton: CRC Press

Heino, J., Vuento, M. 2004. Solubiologia. Porvoo: WSOY.

Häkkinen, E. 2006. FTIR-laitteiston ATR-menetelmä polymeerien analysoinnissa. Kemianteekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu.

Jaarinen, S., Niiranen, N. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. painos. Helsinki: Edita.

Järvinen, P. 2000. Muovin suomalainen käsikirja. Porvoo: WS Bookwell Oy.

Järvinen, P. 2008. Uusi muovitieto. Porvoo: WS Bookwell Oy.

Kangasniemi, T. 2010. Biohajoavat materiaalit. [www-sivut]. [Tekniikka & Talous]. Tulostettu 07.02.2012.

http://www.bioteknologia.info/etusivu/ymparisto/Biomassa/fi_FI/Biohajoavat_tuotteet/

Kivioja, J. 2008. Biohajoavat pakkausmateriaalit yhteiskunnassa. [www-sivut]. Julkaisu 19.05.2008. Tulostettu 07.02.2012. <http://www.lykobene.fi/leipis/tietopaketti.pdf>

Korroosiomekanismit. 2009. [www-sivut]. Julkaistu 28.01.2009. Tulostettu 07.02.2012. <http://koti.mbnet.fi/~hellunen/Korroosionesto%20-%20t%e4rpit.rtf>

Kulju, A. 1965. Muovien teknologia. Porvoo: WSOY

Laitalainen, T., Simonen, T. 1991. Orgaaninen kvalitatiivinen analyysi, IR-analytiikka. Helsinki: VAPK-kustannus.

Lähteenkorva, K. 1999. Käytännön muovitietoutta. Biohajoavat muovit. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Materiaaliopin laitos. Muovitekniikka.

Lämsä, M. 2008. Muovilattiapäällysteen raaka-ainereseptin kehittäminen. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Massey, L. 2003. Permeability properties of plastics and elastomers. A guide to packaging and barrier materials. 2nd edition. Norwich: William Andrew Publishing.

Metallipintojen teollinen maalaus. 2009. 5. korjattu painos. Tikkurilan omatarvepaino, Tikkurila Coatings.

Metric industrial. 2010. Sääkaappi, valokuva. [www-sivut]. Luettu 12.3.2012. <http://www.metric.fi/uutiset-fi/uutiset/maailman-johtavat-weiss-saakaapit-nyt-metricilta>.

Parjanen, J., Torssonen, S. 2009. Kestävän kehityksen mukaiset materiaalit pakkausteollisuudelle. Teknoliakeskus Ketek Oy. Projektin loppuraportti.

Pinomaa, R. Muovialan insinööri, Muoviteollisuus ry. 2008. Biomuovit tulevat. Sähköpostiviesti. [rasmus.pinomaa\(a\)plastics.fi](mailto:rasmus.pinomaa(a)plastics.fi). Tulostettu 19.03.2012.

Randén, R. 2007. Biohajoavien ja biostabiilien polymeerien aiheuttamat pehmytkudosreaktiot. Jyväskylän yliopisto. Biotekniikka. Pro gradu -tutkielma.

Scott, G., Gilead, D. 1995. Degradable polymers. Principles & applications. London: Chapman & Hall.

Selke, S. 1996. Biodegradation and packaging. 2nd edition. Surrey: Pira international

Seppälä, J. 1998. Polymeeritekniikan perusteet. Toinen tarkastettu ja korjattu painos. Helsinki: Hakapaino Oy.

Skrifvars, M. professori. 2011. Tiedettä ja tuotteita – muovitekniikka tänään. Seminaari. 17.11.2011. MuoviPlastics-messut. Lahti.

Stevens, E. 2002. Green plastics. New Jersey: Princeton University Press.

Suomen Korroosioyhdistys. 1988. Korroosioikäkirja. Suomen korroosioyhdistyksen julkaisuja; n:o 6. Päätoimittaja: P.J. Tunturi. Hanko: Hangon kirjapaino Oy.

Södergård, A. 2005. Biomuovit vaihtoehto teollisuudelle. [www-sivut]. Julkaistu 29.12.2005. Tulostettu 07.02.2012.

http://www.bioteknologia.info/uutiset/toimiala_ja_yritystalous/fi_FI/Biomuovit_vaihtoeto_teollisuudelle/

The magazine of plastics. 2012. Did you say "bio-based"? [www-sivut]. Julkaistu 26.01.2012. Tulostettu 19.03.2012. <http://www.plastics-themag.com/eco-plastics/did-you-say-bio-based>

Tiala, J. 2011. Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri. Kemianteeniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Tikkanen, M. 1960. Korroosio ja sen estäminen. Kemian keskusliiton julkaisuja N:o 23. Lahti: Lahden kirjapaino- ja sanomalehti-osakeyhtiö.

TM0208-2008 Jar test-1. Laboratory Test to Evaluate the Vapor-Inhibiting Ability of Volatile Corrosion Inhibitor Materials for Temporary Protection of Ferrous Metal Surfaces. 2008. Texas: NACE International (the National Association of Corrosion Engineers).

Winston, R. 2000. Uhlig's Corrosion Handbook. 2nd edition. Ottawa: John Wiley & Sons.