



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Roni-Pekka Järvi

Merimuovin mekaanisten ominaisuuksien vertailu neitseelliseen muoviin ja kierrätysmuoviin 3D-tulostuksessa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

24.3.2021

Tekijä Otsikko	Roni-Pekka Järvi Merimuovin mekaanisten ominaisuuksien vertailu neitseelliseen muoviin ja kierrätysmuoviin 3D-tulostuksessa
Sivumäärä Aika	70 sivua + 4 liitettä 24.3.2021
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	materiaali- ja pinnoitetekniikka
Ohjaajat	yliopettaja Kai Laitinen toimitusjohtaja Atte Linna
<p>Tämä insinööri työ tehtiin yritykselle Bloft Design Lab. Työn päätavoitteena oli saada tutkimukseen perustuvaa tietoa tiettyjen kierrätettyjen polypropeenimuovien soveltuvuudesta mekaanisten ominaisuuksien osalta yrityksen 3D-tulostustuotantoa varten. Testeihin valittiin erilaisia polypropeenimateriaaleja.</p> <p>Työn aiheena oli tarkastella merimuovin olemusta globaalina saasteongelmana ja tämän kierrätyskäyttöä mahdollisena raaka-aineena 3D-tulostustuotannossa. Aihealueen valossa kierrätysmuovien mekaanisten ominaisuuksien tutkimisen keskeiseksi perustaksi valittiin vetokokeet. Siinä testattiin myös auringonvaloa simuloivan keinovanhennuksen vaikutuksia vetolujuusarvoon. Vetokokeiden tärkein testattava materiaali oli kotimainen polypropeenimerimuovi. Vertailuarvona käytettiin neitseellistä polypropeenityyppiä.</p> <p>Työssä tutkittiin myös pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla vanhennettun merimuovin mikrorakenteen muutoksia verrattuna uudelleen sulatettuun ja muovattuun näytteeseen. Näytteen tunnistuksessa käytettiin FTIR-laitetta. FTIR-laitteella tutkittiin myös neitseellistä muovia verrattuna sen UVA-keinovanhennettuun versioon.</p> <p>Suoritettujen vetokokeiden tuloksista huomattiin, että testatut materiaalit vastaavat vetomurtolujuuden tuloksien kesken suuruusluokaltaan pitkälti neitseellistä polypropeenia. UVA-keinovanhennettujen koekappaleiden vetokokeiden tulosten osalta kävi niin, että kierrätetty sekalainen polypropeeni kesti vetomurtolujuudeltaan ultravioletivaloa paljon paremmin verrattuna neitseelliseen polypropeeniin.</p> <p>FTIR-mittauksissa havaittiin, että absorptiospektrejä analysoimalla voidaan mahdollisesti tunnistaa UVA-haurastumisen aste. Elektronimikroskooppianalyysin tuloksista voidaan todeta, että lisää näytteitä ja kuvia vaadittaisiin luotettavien päätelmien tekemiseksi.</p>	
Avainsanat	3D-tulostus, vetokoe, polypropeeni, merimuovi, kiertotalous

Author Title	Roni-Pekka Järvi Properties Comparison Between Virgin and Recycled Plastic for 3D printing
Number of Pages Date	70 pages + 4 appendices 24 March 2021
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Bio- and Chemical Engineering
Professional Major	Materials and Surface Engineering
Instructors	Principal Lecturer, Kai Laitinen Chief executive officer, Atte Linna
<p>This Bachelor's thesis was made for Bloft Design Lab. The main goal of this thesis was to produce research-based information about mechanical properties of certain recycled polypropylene plastics for company's 3D printing manufacturing business. Different polypropylene materials were selected for the tests.</p> <p>The topic was to view ocean plastic from the perspective of a global pollution problem and its recycling use options for 3D printing manufacturing. In the light of the topic, tensile strength tests were selected as the basis of testing the mechanical properties of recycled waste plastic. These tests also included runs with UVA aged specimens. The main test material was Finnish polypropylene ocean plastic. Virgin polypropylene was used as a benchmark for the comparison.</p> <p>A scanning electron microscope was used to compare aged plastic with remelted and re-shaped plastic to find some microstructure differences. This investigated plastic was recognized with FTIR machine. There was also comparison made with virgin polypropylene and UVA-aged polypropylene.</p> <p>It can be concluded from the tensile tests results that the tested material's tensile strength is about the same order of magnitude as the virgin polypropylene. The UVA tensile test results indicate that recycled polypropylene retained its mechanical properties much better than virgin polypropylene.</p> <p>It can be concluded from the FTIR measurements that it may be possible to find information about the level of UVA-embrittlement by absorption spectrum analysis. Electron microscope analysis indicated that more samples and materials would have been needed for reliable conclusions.</p>	
Keywords	3D printing, tensile strength tests, polypropylene, ocean plastic, circular economy

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	3D-tulostus	3
2.1	3D-tulostustekniikat	9
3	Muovit	20
3.1	Muovien koostumus	20
3.2	Muovien jaottelu	21
3.3	Muovimateriaalien ominaispiirteitä ja vauriokäyttäytyminen	25
3.4	Polypropeeni	28
4	Muovituotteiden valmistus, muovijätesaaste ja kiertotalous	31
4.1	Muovituotanto	31
4.2	Muovijätesaaste ja mikromuovi	34
4.3	Muovien kiertotalous, biomuovit ja lainsäädäntö	36
5	Koemateriaalit	44
6	Koekappaleiden valmistus	44
6.1	Vetokoekappaleet	44
6.2	FTIR-mittauskappaleet	48
6.3	Pyyhkäisyelektronimikroskooppikappaleet	48
7	Kokeiden suoritus	49
7.1	Vetokoe	49
7.2	FTIR-mittaus	51
7.3	Kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskooppikuvaus	53
8	Koetulokset ja tarkastelu	54
8.1	Vetokoetulokset	54
8.2	FTIR-mittauksen spektrien analysointi	59

8.3	Pyyhkäiselektronimikroskooppikuvien tarkastelu	60
9	Pohdinta ja jatkotutkimusideat	60
10	Johtopäätökset	63
	Lähteet	65
	Liitteet	
	Liite 1. Vetokoemateriaalit ja vetosauvat	
	Liite 2. Vetokokeiden mittaustulokset	
	Liite 3. FTIR-spektrit sekä aaltoluvun ja funktionaalisten ryhmien korrelaatiotaulukko	
	Liite 4. Pyyhkäiselektronimikroskooppikuvat	

Lyhenteet

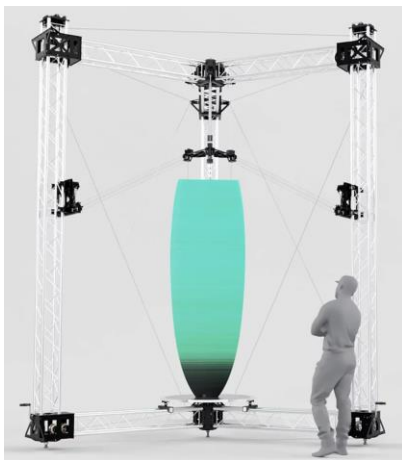
ABS	Akryylnitriilibutadieenistyreeni, kestopuovi.
AM	Additive Manufacturing, lisäävä valmistus.
ASA	Akryylin, styreenin ja akryylnitriilin kopolymeeri.
ATR	Attenuated Total Reflectance, heikennetty kokonaisheijastus. Infrapuna-mittauksessa käytetty näytteenottotekniikka.
CAD	Computer Aided Design, tietokoneavusteinen suunnittelu. Tietokoneohjelmisto, jonka avulla saadaan luotua kolmiulotteinen malli kappaleesta.
DSC	Differential Scanning Calorimetry, differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (pommikalorimetri).
FDM	Fused Deposition Modeling, pursotus-3D-tulostustekniikka.
FEG-SEM	Field Emission Gun Scanning Electron Microscope, kenttäemissioelektronimikroskooppi.
FGF	Fused Granular Fabrication, puristusruuviekstruusio-3D-tulostustekniikka.
FFF	Fused Filament Fabrication, Pursotus-3D-tulostustekniikka.
FTIR	Fourier Transform Infrared, Fourier-muunnosinfrapuna.
IR	Infrared, infrapuna.
LOM	Laminated Object Manufacturing, kerroslaminointi-3D-tulostustekniikka.
NIR	Near infrared, lähi-infrapuna. Muovilaatujen tunnistamiseen ja erottamiseen tarkoitettu optinen laite.
PA	Polyamidi, kestopuovi.

PC	Polykarbonaatti. Iskunkestävä kestopuovi.
PDCPD	Polydisyklpentadieeni.
PE	Polyeteeni. Maailman käytetyin puovi.
PEEK	Polyeetterieetteriketoni, kestopuovi.
PET	Polyeteenitereftalaatti, yleinen kestopuovi etenkin pakkausteollisuudessa.
PLA	Polylaktidi, uusiutuvista raaka-aineista valmistettu kestopuovi.
PP	Polypropeeni, kestopuovi.
PP-C	Blokkipolymeeri. Yksi polypropeenin tyypeistä.
PP-H	Homopolymeeri. Yksi polypropeenin tyypeistä.
PP-R	Satunnais- eli randompolymeeri. Yksi polypropeenin tyypeistä.
PVC	Polyvinyylikloridi, kestopuovi.
SEM	Scanning Electron Microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi.
SLA	Stereolithography, stereolitografia-3D-tulostustekniikka.
SLS	Selective Laser Sintering, lasersintraus-3D-tulostustekniikka.
UFP	Ultra Fine Particle, ultrapieni hiukkanen.
UVA	Ultraviolettisäteilyä aallonpituudella 315–380 nm. 95 % maahan tulevasta auringon ultraviolettisäteilystä on UVA-säteilyä.
VOC	Volatile Organic Compound, haihtuvat orgaaniset yhdisteet.

1 Johdanto

Maailman mittakaavassa laajenevana saasteongelmana tiedetään olevan merimuovijätteen lisääntyvä kasvu. Muovit hautautuvat maahan sekä hajoavat luonnossa eliöille vaarattoman kokoisiksi partikkeleiksi alkuaineiksi asti huomattavasti hitaammassa tahdissa kuin muovijätettä sinne joutuu. Edellä mainittujen tietojen valossa on ihmiskunnan kyettävä ennemmin tai myöhemmin paneutua yhä syvällisemmin muun muassa muoviin liittyvän kiertotalouden lisäämiseen sekä muovijätteiden poistamiseen etenkin meristä. Merimuovilla tarkoitetaan työn yhteydessä kaikkea sellaista jätemuovimateriaa pienistä partikkeleista isoihin kappaleisiin, mitkä eivät meriin kuulu.

Opinnäytetyö tehtiin Bloft Design Lab -yritykselle. Yrityksen päämääränä on valmistaa tuotteita etenkin kierrätetystä merimuovimurskasta innovatiivisen ja modulaarisen ruuviekstruusiotekniikalla toimivan 3D-tulostimen ansiosta. 3D-tulostimen visualisointi on esitetty kuvassa 1. Työn tärkein tavoite oli tuottaa yritykselle hyödyllistä tutkimukseen perustuvaa tietoa kestumuovisen merimuovijätteen soveltuvuudesta rakennusmateriaaliraaka-aineeksi 3D-tulostustuotannossa mekaanisten ominaisuuksien perspektiivistä. Työn tarkoitus oli myös lisätä, täydentää ja vahvistaa tietoutta aihepiiriin ympäriltä ja olla tukena yrityksen tulevilla tutkimuksilla. Työn tarkoituksena oli myös monipuolistaa näkemyksiä aiheen ympäriltä sekä toimia informatiivisena kokonaisuutena kohti 3D-tulostettavaa ja kestävämpää tulevaisuutta.



Kuva 1. Graafinen näkemys Bloft Design Labin 3D-tulostimesta ja sillä valmistettavasta Stand Up Paddle -surffilaudasta. [1]

Yleensä 3D-tulostinta hankittaessa sen suurin rajoittava tekijä on sen rakennusvolyymissa. Bloft Design Labin 3D-tulostin pyrkii poissulkemaan tämän tekijän modulaarisesti koottavalla ja laajennettavalla tulostimellaan. Tulostimen etuna on myös se, että tulos-tettava raaka-aine voidaan syöttää suoraan murskana laitteelle, eikä esimerkiksi fila-menttina.

Merimuovijätteen mekaanisten ominaisuuksien tutkimisen lähtökohtana pidettiin vertai-levaa mittauksiin perustuvaa tutkimusmenetelmää. Vertailtavien materiaalien valinnan perustana oli yrityksen tarpeet saada tutkimustietoa innovatiivisen konseptinsa tueksi. Kaikki tärkeimmät vertailtavat muovit olivat polypropeenaa. Työssä merimuovinäytekap-paleiden päävertailukohde oli neitseellinen polypropeeni. Pää tarkoituksena oli saada vertailevaa tietoa materiaalien lujuusominaisuuksista. Mekaanisiin ominaisuuksiin liitty-vät mittaukset tehtiin vetokokeilla.

Vetokokeiden osalta mekaanisten ominaisuuksien tutkimukset suoritettiin kahdessa osassa:

1. Ensimmäisessä ja tärkeimmässä osassa vertailtiin keskenään neitseellistä muo- via, kotimaista merimuovia ja yhdyskuntajättemuovia, hollantilaista yhdyskuntajä- temuovia sekä skotlantilaista kalastusverkkomerimuovia.
2. Toisessa osassa tarkasteltiin neitseellisen ja hollantilaisen yhdyskuntajäte- muovin UVA-keinovanhennuksen aiheuttamia vaikutuksia mekaanisiin ominai- suuksiin.

Työssä käytettiin myös Fourier-muunnosinfrapunaspektrometriä muovien tunnistukseen ja tutkimiseen. Kyseisellä laitteella tunnistettiin skotlantilainen merimuovimateriaali. Ver- tailuna tähän käytettiin varmasti tunnettua neitseellistä polypropeenaa sekä polypropee- niuomamukia. Tarkoituksena oli myös tutkia, näkykö laitteen tuottamassa spektrissä muutoksia saman materiaalin UVA-keinovanhennettun ja keinovanhentamattoman näyt- teen välillä.

Pyyhkäisyelektronimikroskooppitutkimuksen ideana oli saada tutkimukseen perustuvaa tietoa vanhentuneen ja haurastuneen skotlantilaisen merimuovin pinnan mikrorakenteesta ja sen eroavaisuuksista uudelleen sulatettuun ja muovattuun kappaleeseen.

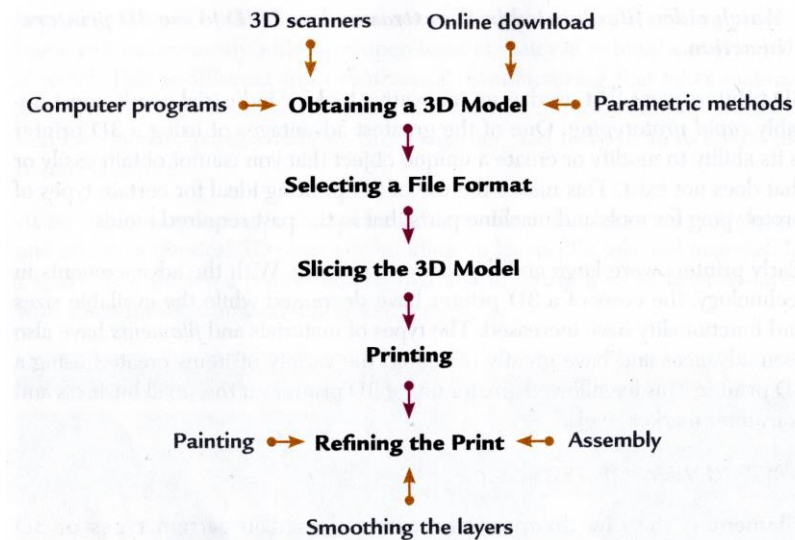
Työn teoreettisessa osuudessa koottiin tietoja 3D-tulostuksen edustuksesta nykyaikaisena ilmiönä osana teollista ja luovan luomisen ulottuvuutta. Tarkoituksena oli tarkastella lähemmin, mistä muovit koostuvat ja selvittää muovien tuotantoon liittyviä asioita. Tehävänä oli myös luoda katsantoa muovijätesaasteongelmaan ja kiertotalouden tuomaan ratkaisumalliin.

2 3D-tulostus

3D-tulostus on ainetta lisäävä valmistusmetodi eli AM-teknologia (Additive Manufacturing), missä luodaan kiinteitä kappaleita kolmiulotteisten mallinnusten sisältämän datan avulla. Objekti valmistuu asettamalla / liittämällä rakennusmateriaaliraaka-ainetta kontrolloidusti taso kerrallaan edellisen tasokerroksen jatkeeksi. Teknologian suurimpia raaka-ainemateriaaleja ovat toistaiseksi vielä muovit, mutta metallien ja metallikomposiittimateriaalien sallivat tulostustekniikat yleistyvät ja kehittyvät myös suhteellisen nopein askelin. [2, s. 4-6; 3, s. 186-191; 4, s. 4]

Tulostusalue koostuu kolmen akselin tilavuusavaruudesta: X-leveysakseli, Y-korkeusakseli ja Z-syvyysakseli. Edellä mainitun esimerkki on esitetty kuvassa 9 ”valmistusalue”. Näiden akselien sisälle tuloste luodaan 3D-tulostimen toimesta. Tilavuuskapasiteetti riippuu käytetystä tulostimesta [5.] Kolmiulotteisen kappaleen olemuksen voidaan matemaattisesti kuvailla olevan avaruusgeometrisesti kolmen toisiaan kohtisuorassa sijaitsevan akselin X, Y, Z -koordinaattijärjestelmän avaruusulottuvuudessa kappaleena, jolla on leveys, korkeus sekä syvyys. Näin ollen kolmiulotteisista kappaleista voidaan määrittellä tilavuussuure pinta-alan lisäksi. Vertailurinnastuksena tähän voidaan tarkastella 2D-tulostusta, jossa kuva tai teksti luodaan paperille tasaisesti kaksiulotteiseksi käyttäen vain pituus- ja leveysdimensioita [2, s. 4.]

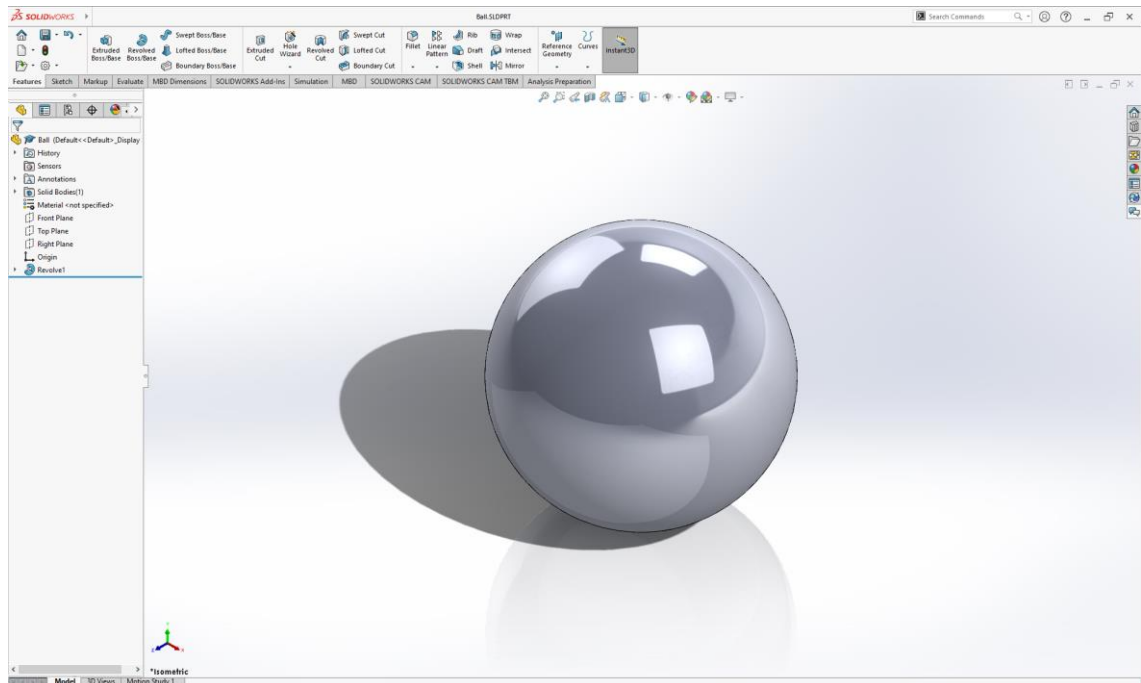
3D-tulostusprosessin runko on esitetty kuvassa 2. Se on aina samankaltainen riippumatta käytetystä 3D-tulostustekniikasta.



Kuva 2. 3D-tulostusprosessin kuvaus. [2, s. 8]

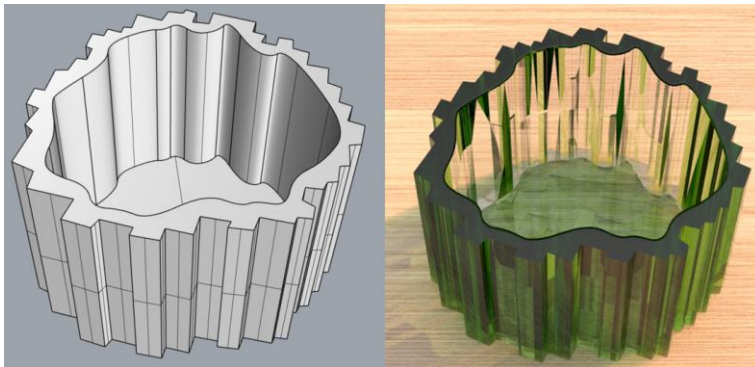
Tulostusprosessin vaiheet ovat seuraavat:

1. mallinnus voi olla pelkkä muistissa oleva idea tai karkea suunnitelma luotavasta kappaleesta. Yleensä prosessin pohjana on kuitenkin suunnitelma kappaleen mitoitukset sisältävä tekninen työpiirustus. Tämä sisältää vähintäänkin siis tärkeimmät ulkomitat, että mallinnus voidaan aloittaa, mutta mitä tarkemmin työpiirustus on toteutettu, sitä helpommin ja nopeammin mallinnuksen lopullinen versio voidaan saavuttaa. Parhaimmillaan työpiirustus sisältää useita perspektiivejä ja läpileikkauksuvia kappaleesta mallinnuksen suorittamisen helpottamiseksi. Suunnitelma voidaan toteuttaa myös esimerkiksi luonnoshahmotelmana paperille piirtäen tai käyttäen 2D-vektorigrafiikkaohjelmistoa.
2. Edellä mainitusta suunnitelmasta luodaan digitaalinen kolmiulotteinen mallinnus, kuten kuvassa 3. Mallinnus voidaan luoda erinäisten siihen soveltuvien tietokoneavusteisten CAD-sovellusten avulla. Tällaisten sovellusten tulee tukea myös 3D-tulostukseen soveltuvan mallinnustiedoston luomista valmiista mallinnuksesta. Kyseisen kaltaisia mallinnusohjelmistoa on olemassa lukemattomia. Kolmiulotteisia valmiita mallinnuksia löytyy myös lukemattomasti internetistä ilmaiseksi ladattavaksi (esimerkiksi osoitteesta: <https://www.thingiverse.com>) tai vaihtoehtoisesti voidaan luoda 3D-skannaus siihen soveltuvalla kameralla ja ohjelmistolla. [2, s. 8-9, 186-187]



Kuva 3. Esimerkinäkymä mallinnetusta pallon muotoisesta kappaleesta Solidworksin 3D CAD -mallinnusohjelmistolla.

Mallinnuksesta halutaan usein myös luoda realistinen hahmonnus eli renderöity kuva, kuten esitetty kuvassa 4. Sen ideana on nähdä niin sanotusti valmis tuote todenmukaisen kaltaisessa virtuaaliympäristössä ennen oikean fyysisen objektin luomista. Tämä helpottaa suunnittelijoita tekemään vielä aikaisemmassa vaiheessa huomaamatta jääneitä muutoksia tuotteeseen. Tämä johtuu siitä, että yksinkertaistettu mallinnus ei kerro esimerkiksi tuotteen visuaalisesta ilmeestä kovin paljon valojen, varjojen, tekstuuriin sekä materiaalien puuttuessa värittömästä ”rautalankamallista”. [6]

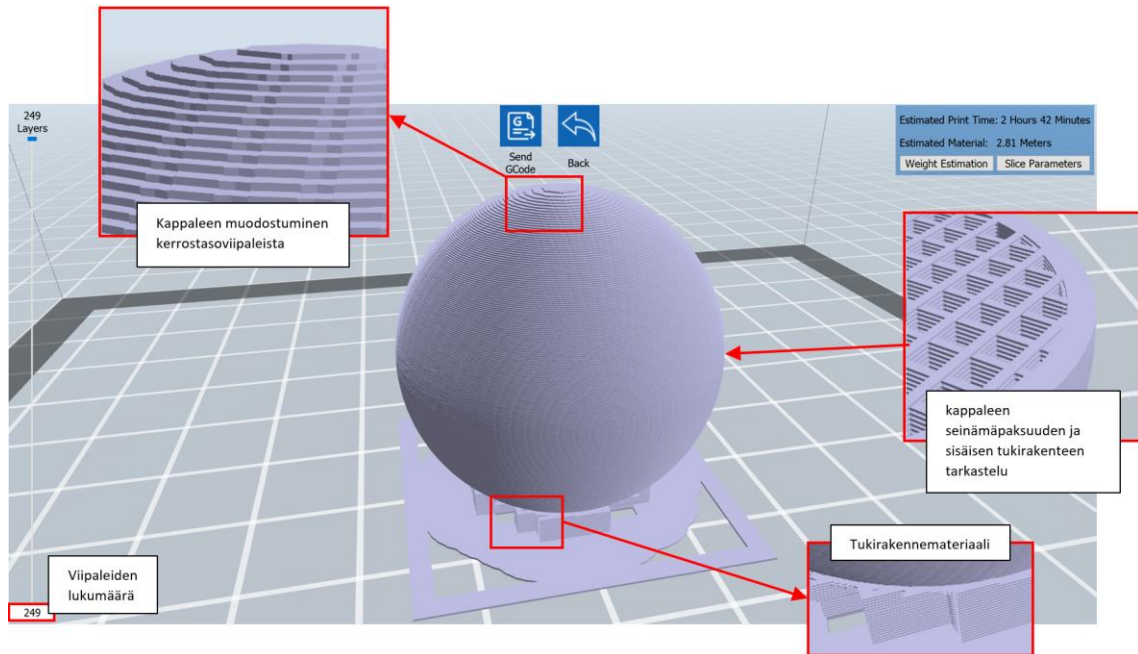


Kuva 4. Vasemmalla puolella Rhinoceros 3D -mallinnusohjelmistolla luotu yksinkertainen mallinnus ja oikealla puolella V-Ray-renderöintyökalulla luotu realistinen hahmonnus siitä.

3. Valmiista 3D-mallinnuksesta luodaan tiedosto tietokoneelle sopivana tiedostoformaattina seuraavaa työvaihetta varten. Tiedostomuotona käytetään yleisimmin STL-formaattia, mutta käytettäviä tiedostomuotoja on muitakin, kuten 3MF, AMF, OBJ. Eri tiedostomuodoilla on omat hyvät ja huonot puolensa: tiivistettynä eri tiedostoformaatit sisältävät vaihtelevasti informaatiota muun muassa mallinnuksen muodoista, materiaalista sekä väreistä, ja näin ollen ne ovat myös eri kokoisia tiedostoja. [2, s. 10, 188-189]

4. Edellisen vaiheen tiedostosta luodaan tässä työvaiheessa niin sanottu viipalointitiedosto, kuten näytetty kuvassa 5. Viipalointitiedoston luomiseen tarvitaan oma ohjelmistonsa ja tällä luotujen tiedostojen tulee olla yhteensopivia käytetyn 3D-tulostimen kanssa. Ohjelmisto tulee yleensä tulostimen oston yhteydessä mukana tai ohjeissa neuvotaan, mistä sopiva ohjelma ladataan ilmaiseksi internetin kautta. Viipalointiohjelmisto muuntaa 3D-mallinnuskappaleen kerrostasoista koostuvaksi kokonaisuudeksi ja luo kerroskohtaisen suunnitelman 3D-tulostimelle luettavaksi. Viipalointiohjelmisto näyttää kuvan 5 kaltaisen visualisoinnin, jossa näytetään valmis tuloste viipaletasot korostettuna. Tästä näkymästä tulostusoperoija voi tarkastella läpileikkauksia, tukirakennemateriaalin sijoitusta, syötettyjen tulostusparametrien vaikutusta mahdollisesti tulostukseen menevästä kappaleesta sekä voi laskea valmiin kappaleen massan ja filamentin kulutusmäärän. [2, s. 10-12, 178-182, 190-191, 206]

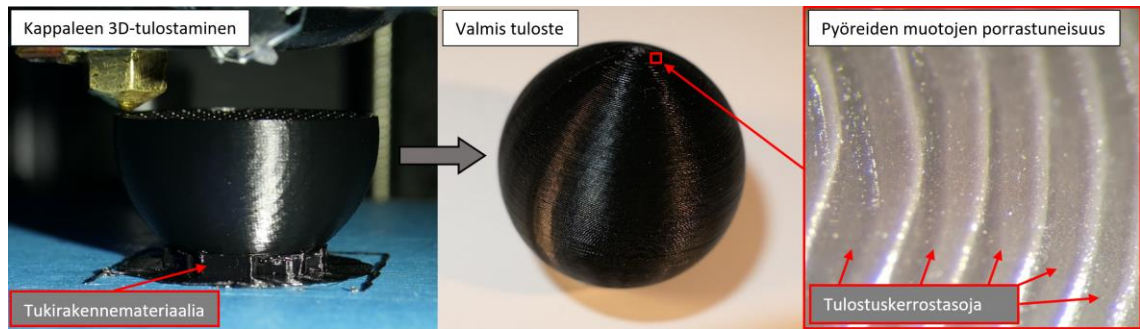
Koska 3D-tulostin rakentaa kappaleen tasokohtaisesti, on etenkin pyöreät muodot haastavia saada täysin sileänpyöreiksi, kuten kuvassa 6 huomataan kohdassa ”pyöreiden muotojen porrastuneisuus”. Pyöreiden muotojen kulmikkuutta ja porrastuneisuutta voidaan vähentää tulostamalla ohuempia viipaleita eli kerrostasoja korkeussuunnassa, tulostamalla pienemmällä suuttimella tai tulostamalla tarkemmalla 3D-tulostustekniikalla. Kerrostuneisuuden porrastuneisuuteen voidaan myös vaikuttaa valmiin tulosteen jälkikäsitteilyllä. [2, s. 10-12, 170-176]



Kuva 5. Visualisointi valmiista viipalointitiedostosta. Esimerkki luotu käyttäen Flashforgen Flash-Print-viipalointiohjelmistoa.

5. Tulostusvaiheessa viipalointitiedosto siirretään 3D-tulostimelle yksikköön sopivalla tiedonsiirtomenetelmällä. Tämä voi olla esimerkiksi USB-muistitikku, SD-kortti, siihen soveltuvan tiedonsiirtokaapeli tai vaihtoehtoisesti tiedoston voi mahdollisesti siirtää myös langattoman lähiverkon avulla. Tulostin ymmärtää viipalointitiedoston sisältöä ja tulostaa kappaleen. Tulostusvaihe on esitetty kuvassa 6. [2, s. 13-14, 183, 216]

3D-tulostimien liikkuva tulostuspäyksikkö eli tulostuspää, kuten kuvassa 6 ja 9 on näkyvissä, liikkuu G-koodi-ohjelmointikieleen perustuvien koordinaatteja vastaavien komentojen avulla. Esimerkiksi pursotus-3D-tekniikan jokaisesta kerrostasosta luodaan erikseen G-koodi, jonka mukaan tulostuspää liikkuu valmistettavan tason pinnalla kontrolloidusti ikään kuin ohjeena, minne asetetaan materiaalia, ja näin digitaalinen mallinnus kopioituu fyysiseksi kappaleeksi. [2, s 208; 7]



Kuva 6. Tulostusvaihe tyypillisellä FDM-tulostimella sekä valmis 3D-tuloste.

6. Loppukäsittelyssä valmis tuloste irrotetaan ensin tulostusalustasta ja tukimateriaali poistetaan työkaluilla. On myös olemassa tukirakennemateriaaleja, jotka liukenevat veteen tai muuhun sille tarkoitettuun kemikaaliin ja helpottaa näin huomattavasti tuen poistoa. Tämän jälkeen voidaan tehdä lukuisia erityyppisiä käsittelyjä pinnanlaadun muokkaamiseen tai kerrosten luomien epätasaisuuksien tasoittamiseen. Eri muovimateriaalien eroavat ominaisuudet vaikuttavat luonnollisesti esimerkiksi siihen mitä jälkikäsittelyjä voidaan suorittaa. [2, s. 14, 282-304]

Tukirakenteen lisäksi jälkikäsittelyjä ovat esimerkiksi kappaleen pintaan jääneiden ylimääräisten hapsujen tai muoviepämuodostumien poistaminen työkaluilla tai tasoittaminen kuumailmapuhaltimella, pinnan hiominen hiekkapaperilla, maalaaminen, sekä kolojen täyttäminen tai pinnan tasoittaminen täyteaineilla. [2, s. 14, 282-304]

Yksi 3D-tulostuksen suurimpana etuna moneen muuhun valmistusmenetelmään on sillä saavutettava suunnaton skaala kappaleen muotojen osalta. Eli 3D-tulostustekniikoilla kyetään aikaansaamaan lähes rajoittamattoman monimutkaisia muotoja, joissa yleensä suurin ja merkittävin rajoite on tulosteen koko. Isompaa tulostekappaletta tarvittaessa joudutaan tyytymään yleensä uuden ja isomman 3D-tulostimen hankintaan. Markkinoilla on myös rajallisesti erikokoisia tulostimia eri 3D-tekniikkoihin liittyen. [2, s. 5].

3D-tulostusta arvioitaessa on hyvä miettiä ja vertailla sitä muihin valmistustekniikoihin. Lisävän valmistuksen vastakohtaisena valmistusmetodia pidetään subtraktiivista valmistusta [4, s. 4]. Siinä materiaalia poistetaan alkuaihioista koneistamalla eli lastuavalla työstöllä haluttuun muotoon ja näin ollen tuotetaan valmistusprosessissa myös

enemmän jätettä [4, s 77; 3, s. 194-197]. Muita lisäävästä valmistuksesta eriäviä valmistusmetodeja on materiaalin muovaaminen sekä valutekniikat. Ainakin toistaiseksi lisäävän valmistuksen taloudellinen kannattavuus massatuotettujen kappaleiden osalta on verrattain huono verrattuna muihin massatuotannon teknologioihin, kuten valumuotittamiseen. Lisäävä valmistus onkin vallannut teollisuudessa tilaa erityisesti monimutkaisten ja yksittäistuotteiden sekä kustomoitujen komponenttien valmistuksessa. Piensarjatuotannossa lisäävä valmistus voi olla kustannustehokasta, koska ei tarvitse valmistaa esimerkiksi muotteja alkuinvestoinneissa ja tuotannon käynnistäminen on nopeaa. [4, s. 59-60.]

Monimuotoisuutensa ja joustavuutensa ansiosta lisäävää valmistusteknologiaa voidaan ja pyritään hyödyntämään yhä enemmän kauttaaltaan läpi teollisuudesta aina liiketoiminnan aloihin. Sovellutuksia löytyy etenkin muun muassa kuljetus- ja liikennealoilta, lääketieteestä, taiteesta, viihdealoilta, arkeologiasta sekä arkkitehtuurissa suunnittelusta tulostettuihin rakennelmiin. Teollisuudessa lisäävä valmistus muuttaa tuotantoa ja työnkulkua monin eri tavoin. Kustannustehokkuudeltansa 3D-tulostus on erinomainen metodi muun muassa prototyyppien ja pienoismallien valmistuksessa tuotekehitystoiminnassa tai vaikkapa kustomoitujen proteesien valmistuksessa. Lisäävän valmistuksen teknologian vahva kehitys johtaa vääjäämättä myös yhä helpommin laadultaan suoraan valmiiden, myytäväksi kelpaavien kappaleiden valmistamiseen. [2, s. 24-51]

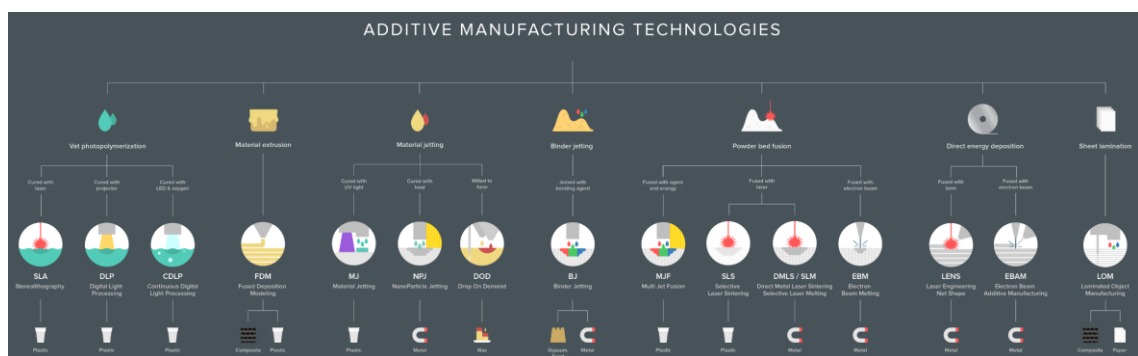
Lisäävän valmistuksen tekniikkavalikoimasta löytyy sovellutus valmistamaan melkein mistä tahansa raaka-aineesta tuotteita: esimerkiksi muoveista, metalleista, puusta, keeramista, lasista, hiilikuidusta, jne. Jos käytössä olevalla tulostimella ei pystytä valmistamaan yhtä kestäväää kappaletta esimerkiksi valumuottikappaleeseen verrattuna, voidaan tätä puutetta korvata muun muassa vaihtamalla tulostusmateriaalia ominaisuuksiltaan kestävämpään. [2, s. 130]

2.1 3D-tulostustekniikat

Ennen 3D-tulostamisen aloittamista on tärkeää tietää laajalti eri tulostimista ja kuvassa 7 esitetyistä erityyppisistä tekniikoista etenkin, jos hyödyntää kyseistä teknologiaa yritystoiminnassa. Käytettävä 3D-tekniikka tulisi valita huolella käyttökohteen vaatimusten mukaan. Valinnalla voi olla suuri merkitys etenkin kappaleen tavoitellun lopputuloksen

mekaanisten ominaisuuksien, visuaalisen laadun sekä kustannusten kannalta, koska niillä on huomattavia eroja esimerkiksi raaka-aine- ja tukimateriaalikäytettävyyden, tulostustarkkuuden ja resoluution, tulostusnopeuden ja -tilavuusmittojen, hintojen, sekä esimerkiksi luotettavuuden ja saatavilla olevien tukipalveluiden näkökulmasta. [2, s. 24-25, 77-103, 106-127, 196-198]

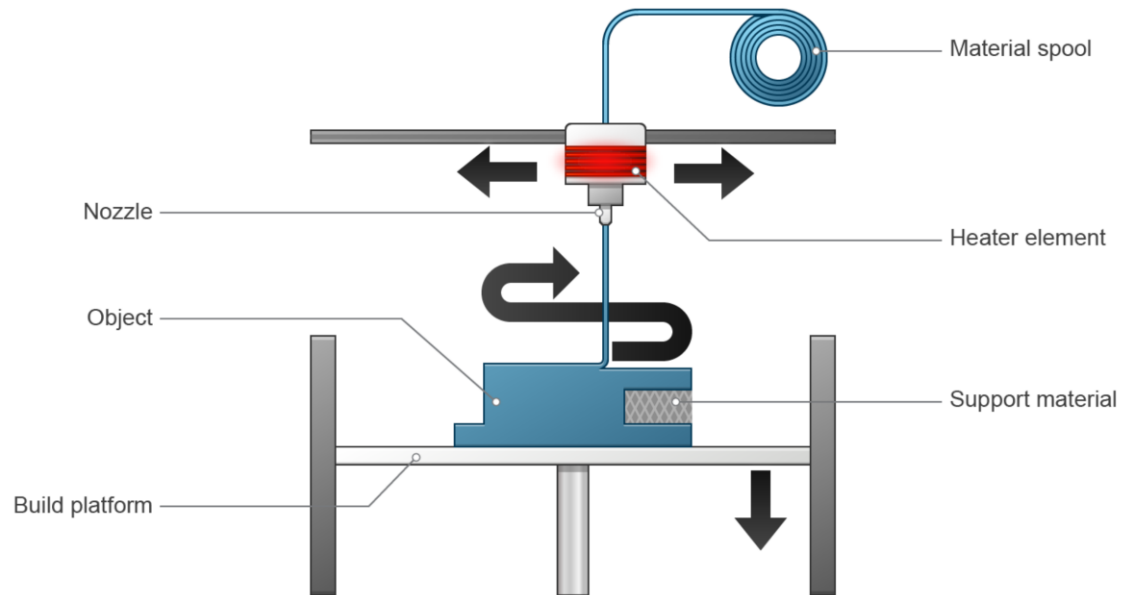
3D-tulostimet voidaan jakaa teolliseen ja kotikäyttöön soveltuviin yksikköihin. Yleisesti eron huomaa 3D-tulostimien hintaluokissa; halvimmat kotikäyttöiset tulostimet voi ostaa osissa helposti kolminumeroisella summalla, ja teollisuuteen tarkoitetut koneet maksavat yleensä vähintään viisinumeroisen summan. 3D-tulostimen hankinta yksilötasolla perustuu siis yleensä hinnan lisäksi eri tekniikoiden hyvien ja huonojen puolien punnitsemiseen sekä niiden specialiteettiominaisuuksiin ja kyvykkyyksiin muihin tekniikoihin verrattuna. [2, s. 24-25, 77-103, 106-127, 196-198]



Kuva 7. Ainetta lisäävän valmistusteknologian 3D-tulostustekniikoiden luokittelu. [4, s. 6; 8]

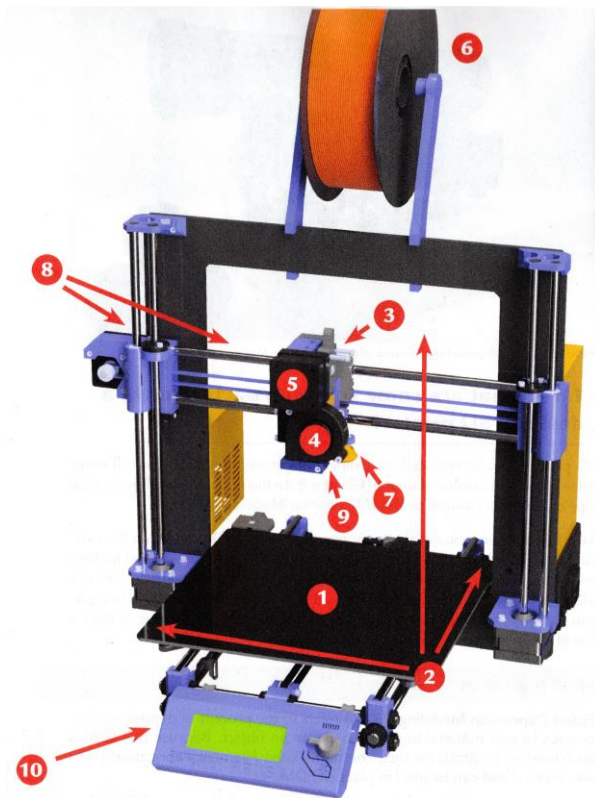
Materiaalin pursotus

Pursotus- eli ekstruusio- eli FDM-tekniikassa (fused deposition modeling / fused filament fabrication) sulatetaan ja pursotetaan rakennusmateriaaliraaka-ainetta filamenttikelasta ekstruuderin läpi tulostusalustalle, kuten kuvassa 8 on visualisoitu. Tämä on kotikäytössä yleisimmin sovellettu 3D-tulostusmenetelmä sen helppokäyttöisyyden sekä verrattain järkevän hinta-laatusuhteen vuoksi muihin lisäävän valmistuksen tekniikoihin verrattuna. [2, s. 108-109] Yleisimmin raaka-aineena käytetään kestumuoveja, kuten ABS, PLA, ASA, PET, PC, PEEK, PP ja PA [10; 11].



Kuva 8. Materiaalin pursotusmenetelmä eli FDM-tulostus. [9]

FDM-tulostimia myydään sekä täysin kasattuna heti valmiina tulostamaan että osissa. Omaa kehittymistä varten parhaimman tuntuman ja osaamisen asetelman 3D-tulostamisessa saadaan tuntemalla ensinnäkin tulostimen osat, jotka ovat numeroituna kuvassa 9, sekä ymmärtämällä niiden tarkoitus tulostusprosessissa, kuten taulukossa 1 selittää. Osat perusteellisesti oppimalla päästään helpoiten tilanteeseen, missä kyetään ymmärtämään sekä tunnistamaan epäonnistuneen tulosteen syyt ja ylläpitämään laadukkaita onnistuneita tulosteita asetusten säätöön ja tulostimen modifiointiin perustuvan jatkuvan optimoinnin avulla. [2, s. 15-17]



Kuva 9. Tyypillinen FDM-tulostin numeromerkityillä osilla. Osien selitykset taulukossa 1. [2, s. 16]

Taulukko 1. Tyypilliset FDM-tulostimen osat. [2, s. 17]

	Osa	Selitys ja Merkitys
1.	Tulostusalusta, -peti, -taso	Tulosteen sijoitus tulostettaessa
2.	Valmistusalue	Tulosteen suurin mahdollinen tilavuuskapasiteetti
3.	Syöttökuilu	Ohjaa tulostusfilamentin lämmitysyksikköön
4.	Tuuletin	Viilentää moottoria, tulostuspäätä ja ekstruudattua filamenttia
5.	Suulakepuristin / ekstruuder	Sähkömoottorin avulla pyörivä suulakepala tarraa filamentista kiinni puristaen ja työntäen sitä tulostaessa lämmitysyksikköä kohden
6.	Filamenttikela	Muoviraaka-aineen lähde ja sijainti
7.	Lämmitysyksikkö	Johdinputken osa, missä filamentti lämmitetään sekä sulatetaan haluttuun lämpötilaan
8.	Kisko / tanko	Auttaa tulostinosaa liikkumaan tasaisesti / luotettavasti
9.	Tulostuspää / suutin	Pieni suutinosa, jonka kanavan läpi sulanut filamentti johdetaan läpi
10.	Ohjain	Kontrolloi ja ohjaa tulostimen liikkeitä

FDM-tulostuksessa voidaan käyttää samoja muovimateriaaleja kuin ruiskuvaluissa ja muovien lastuavassa työstössä [3, s. 190]. Nykyään tavallisen muovimateriaalin sijaan kyseisellä tulostustekniikalla voidaan myös käyttää raaka-aineena komposiittimateriaaleja, missä muovin mukaan on sekoitettu metalli-, hiili- tai lasikuituja. Näiden materiaalien mekaaniset ominaisuudet onnistuneesti tulostettuna eroaa pelkästä muovista huomattavasti. On myös lukuisia hybridimateriaaleja, missä tavallisen tulostusmuovimateriaalin sekaan on sekoitettu jotakin eri materiaalia jauheena. Hybridimateriaaleilla ei ensisijaisesti välttämättä haeta mekaanista kestävyyttä vaan tietynlaista haluttua tekstuuria ja visuaalista ilmettä tai esimerkiksi helpompaa kompostoitavuutta. [11]

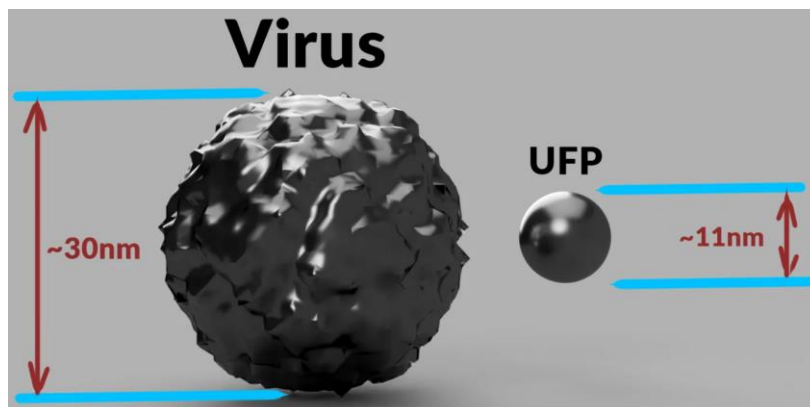
Filamenttimuovityyppiä projektiin valikoitaessa kannattaa ensin miettiä, mihin tarkoitukseen tuloste on tulossa ja minkälaisia ominaisuuksia sen tulisi näin ollen sisältää. Tähän erinomainen apuväline on etsiä ja listata projektiin vaihtoehtoisten muovien ominaisuuksia. Vaihtoehtoisesti voidaan etsiä valmiita vertailutaulukoita ja listauksia materiaaliominaisuuksista sekä eri materiaalien suositelluista tulostusasetuksista. [2, s. 131-133; 11]

FDM-tulostimissa on muihin tekniikoihin verrattuna loistava hinta-laatusuhde. Tällä viitataan kyseisellä tekniikalla saavutettavaan kustannustehokkuuteen, kun verrataan koneen ja raaka-aineen hintaa saavutettavaan ominaisuuksien ja ulkonäön kombinaation. Siksi se onkin suosituin tekniikka yksityisharrastelijoiden keskuudessa. Tulosteen resoluutio on kuitenkin epätarkinta eli jälkikäsitteilyä todennäköisesti voidaan tarvita, jos halutaan täysin sileä pinta. Pienempi suutin antaa tarkempaa jälkeä, mutta liian pieni suutin aiheuttaa huomattavaa tulostusajan kasvamista. Yleensä FDM-tulostimissa käytetään suuttimia halkaisijaltaan 0,4–0,8 mm. Näin ollen, jos tarkoituksena on tehdä suurimmaksi osaksi esimerkiksi silmämunaa pienempiä muovikappaleita, voisi nesteen polymerisointitekniikkaa hyödyntävä 3D-tulostin olla parempi vaihtoehto. Todennäköisesti paras ominaisuus FDM-tulostimilla verrattuna muihin tekniikoihin on sen suurin käytettävissä oleva materiaalivalikoima etenkin kestumuovien sekä komposiitti- ja hybridimateriaalien osalta. [2, s. 106-111; 3, s. 187-191; 12]

Hyvä esimerkki FDM-tulostimen käytännöllisyydestä on tilanne, missä jokin esine tarvitaan paikan päällä heti ja halvalla valmistettua tai vaikkapa tilanteessa missä tarvitaan jokin kustomoitu komponentti, mitä ei voi edes tilata kaupallisesti. Tämä on myös luonnollisesti ympäristöystävällisempi tapa luoda tarvittava kappale. FDM-tulostuksessa ei

tarvitse käyttää vaarallisia kemikaaleja, kuten monessa muussa tekniikassa ja käytetyt kestopuovimateriaalit voidaan kierrättää. [2, s. 26]

Etenkin pursotustulostimien tuottamien ultrapienien nanomuovihiukkasemissioiden aiheuttamat mahdolliset terveysvaarat olisi hyvä ottaa tarkemman tarkastelun alle [13; 14]. Eli koska käytetty kestopuoviraaka-aine lämmitetään tulostussuuttimen kohdalla sulaan tilaan, se aiheuttaa pienimuotoista kaasumaista orgaanisten aineiden eli VOC-yhdisteiden haihtumista [15]. Nämä hiukkaset ovat parhaimmillaan huomattavasti läpimitaltaan pienempiä kuin virus, kuten kuvassa 10 esitetään.

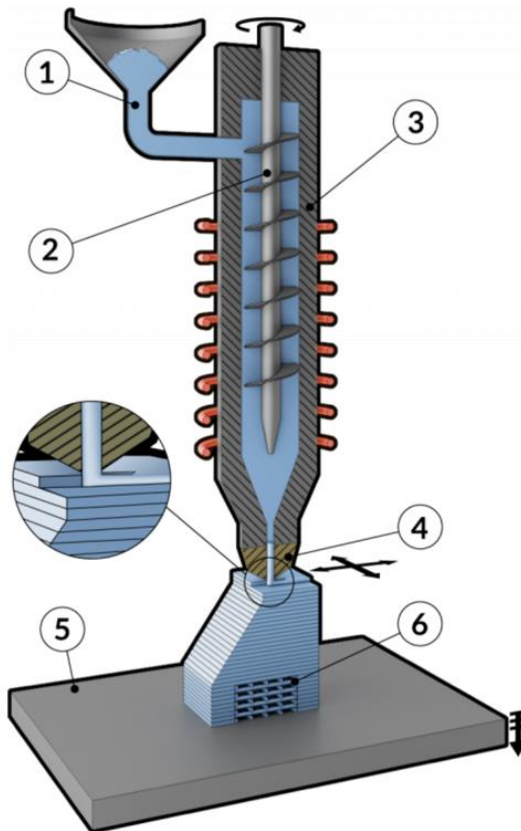


Kuva 10. Ultrapienien hiukkasten (ultra fine particle / UFP) kokosuhteen hahmottaminen. [15]

Ne ovat läpimitaltaan alle 100 nm, kun taas virukset ovat kokoluokaltaan 20–250 nm [13; 14; 16]. Näin ollen niitä ei pysäytä hepasuodattimet, jotka parhaimmillaan nappaavat halkaisijaltaan 0,3 mikrometrin eli 300 nanometrinen partikkelikoot [16; 17]. Ultrapienet hiukkaset ovat siis kokoluokaltaan sellaisia, että ne voivat hengitettynä siirtyä elimistön verenkiertoon limakalvojen ja keuhkorakkuloiden solukalvojen läpi imeytymällä. Tämä on tärkeä tiedostaa ja käyttää tulostimen ympärillä tiivistä alipaineella varustettua kaasut sisätiloista ulkoilmaan ohjaavaa kaappijärjestelmää [14]. Vaihtoehtoisesti kannattaa ainakin yrittää käyttää suodattimien yhdistelmää. Tässä yhdistelmässä suurimmat partikkelit suodattavat fyysisesti hepasuodattimet. Seuraavana aktiivihiilisuodattimet, joiden toiminta perustuu hiukkasten suureen adsorptio eli sitomiskykyyn [18]. Suodatuksen jälkeen ilma ohjataan takaisin alipaineistettuun tulostinkaappiin, mistä suodatettu ilma ohjautuu uudelleen suodatettavaksi. Enemmän tietoa tästä edellä mainitusta epäpuhtauspäästöaiheesta kuitenkin tarvittaisiin esimerkiksi siksi, koska tutkimuksissa on havaittu ultrapienien hiukkasten yhteydestä keuhkosityöpään [16].

Puristusruuviekstruusio

Puristusruuviekstruusio (fused granular fabrication / FGF) muistuttaa FDM-tekniikkaa, koska siinä pursotetaan raaka-ainetta ekstruuderin avulla suuttimen läpi. Tässä tekniikassa raaka-aineen tulee kuitenkin filamentin sijasta olla pelletteinä, granulaatteina tai murskana, koska ekstruuderin työntää raaka-ainemassaa siivekkeiden välissä eteenpäin kuvan 11 mukaisesti.



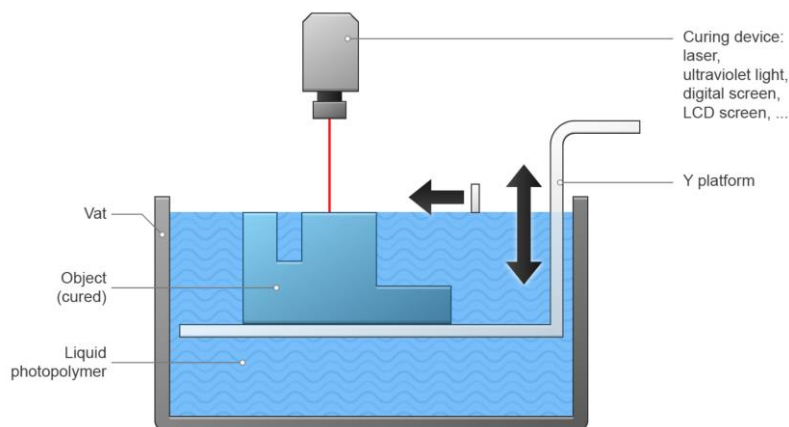
1	Raaka-aineen syöttösuppilo ja kanava ekstruuderisylinteriin
2	Raaka-ainetta eteenpäin työntävä pyörivä ekstruuderiruuvi
3	Lämmitettävä syöttöruuvien sylinteri
4	Vaihdeettava tulostuspää
5	Tulostusalusta
6	Tulosteen tukirakenne

Kuva 11. Puristusruuviekstruusiotekniikka. [19]

Ekstruusioruuvissa siivekkeiden urasyvyys madaltuu suutinta kohden. Tämä ahtaa raaka-ainemassaa tiiviimpään tilaan niin, että ylimääräiset kaasut poistuvat. Raaka-aine sulaa asteittain ulkoisesti lämmitetyn sylinterin ja muovikappaleiden ja sylinterin seinämien puristuksen kitkalämmön avulla sen edetessä kohti suutinta. Ekstruuderin tarkoituksena on sekoittaa ja luoda mahdollisimman yhtenäinen homogeeninen muovimassa. Tekniikan etuna on mahdollisuus käyttää esimerkiksi kierrätysmuovimurskaa sellaisenaan raaka-aineena poistaen FDM-tulostukseen vaaditun filamentointivaiheen. [19; 20]

Nesteen polymerisointi

Nesteen polymerisointitekniikassa (vat photopolymerization) ideana on, että kerrostasot luodaan UV-valossa kovettuvan nestemäisen polymeerin avulla kuvan 12 mukaisesti. Kerrostasojen luomisessa ei käytetä lämpöä. Tämän tekniikasovellutuksen alalajien eroavaisuudet liittyvät ultraviolettivalon säteilyn projisoinnin tyyppiin. Tekniikan nestemäinen kovettuva aine tunnetaan myös nimillä fotopolymeeri tai hartsi ja se on kertamuovia, eli sen kierrättäminen tuo haasteen. Fotopolymeerin molekyylit läpikäyvät muodonmuutosprosessin nimeltä fotopolymeeraatio tietyn ultraviolettivalon aallonpituuden osuttua niihin ja kovettuvat. Kyseisen tekniikan avulla saadaan aikaan yleensä tarkempaa jälkeä ja pienempiä kappaleita suhteessa esimerkiksi pursotustekniikkaa hyödyntävään tulostukseen. Tekniikan rajoittavimmat tekijät liittyvät vaarallisten kemikaalien käsittelyyn ja raaka-ainemateriaalien suppeaan valikoimaan. Edellä esitetyn tekniikan tunnetuin ja käytetyin sovellus on tällä hetkellä stereolitografia- eli SLA-tekniikka. [2, s. 109; 3, s. 187-188; 8; 9; 12]

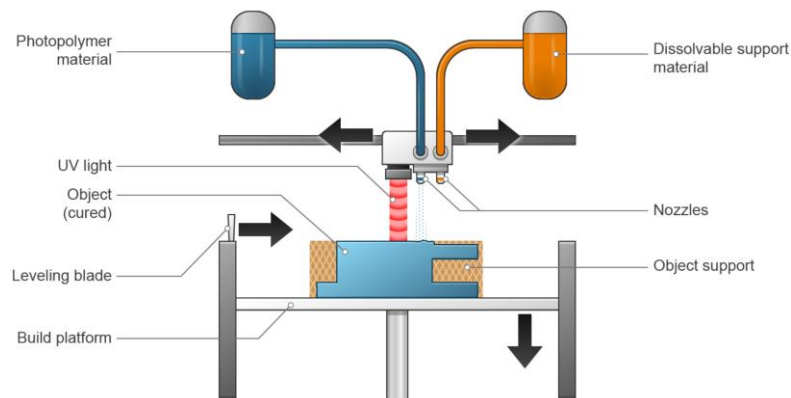


Kuva 12. Nesteen polymerisointi altaassa. [9]

Materiaaliruiskutus

Materiaaliruiskutustekniikassa (material jetting) käytetään edellisen tekniikan tavoin kovettuvia fotopolymeerejä. Laitteen liikkuva pää syöttää tasokerrokselle koordinoitusti hartsikerroksen ja kovettaa tämän tulostuspäässä sijaitsevan ultraviolettivalon avulla ennen kuin se siirtyy seuraavalle kerrokselle kuvassa 13 esitetyn kaltaisesti. Suurimpina

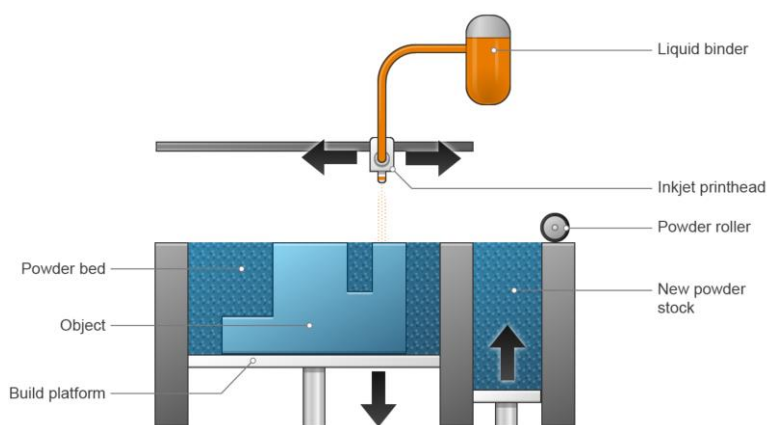
etuina ovat mahdollisuudet tehdä monivärisiä ja monimateriaalisia kappaleita suoraan tulostamalla ja lopputulos on varsin tarkka ja sileä. [2, s. 108; 9; 8]



Kuva 13. Materiaaliruiskutus. [9]

Sideaineruiskutus

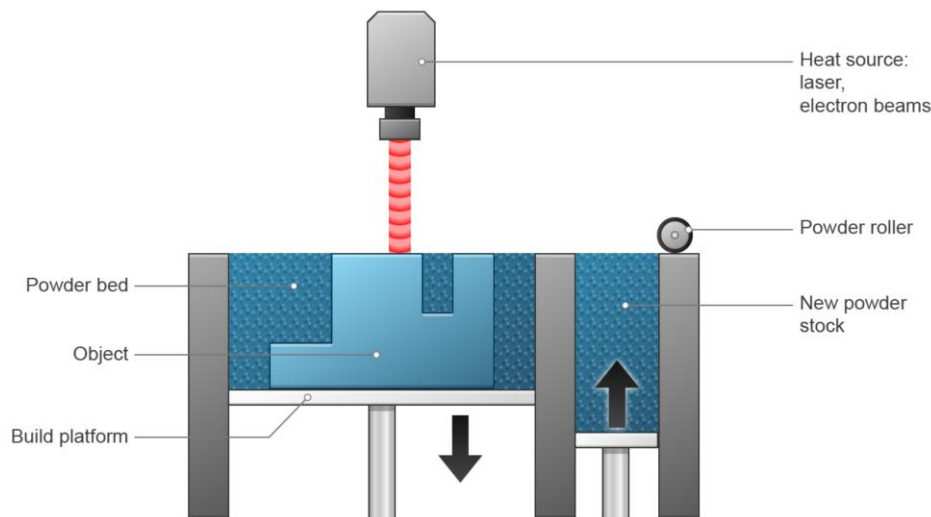
Sideaineruiskutustekniikassa (binder jetting) käytetään rakennemateriaalina jauhetta, mihin liikkuva tulostinpää syöttää sideainetta hallitusti niin, että jauhekerrokset tarttuvat yhteen kuvan 14 mukaisesti. Tekniikan suurimmat edut ovat sen laajat raaka-ainemateriaalivaihtoehdot. Valmistustekniikka mahdollistaa muun muassa jauhemaisesta metallista, -lasista, -keraamista ja hiekasta käytettäviä raaka-aineita. Metodi vaatii loppukäsittelyjä, ja lopputulos on yleensä helposti särkyvän hauras, mikä tarkoittaa, että tämä tekniikka soveltuu lähinnä taiteellisiin sovellutuksiin. [2, s. 108; 9]



Kuva 14. Sideaineruiskutus. [9]

Jauhepetimenetelmä

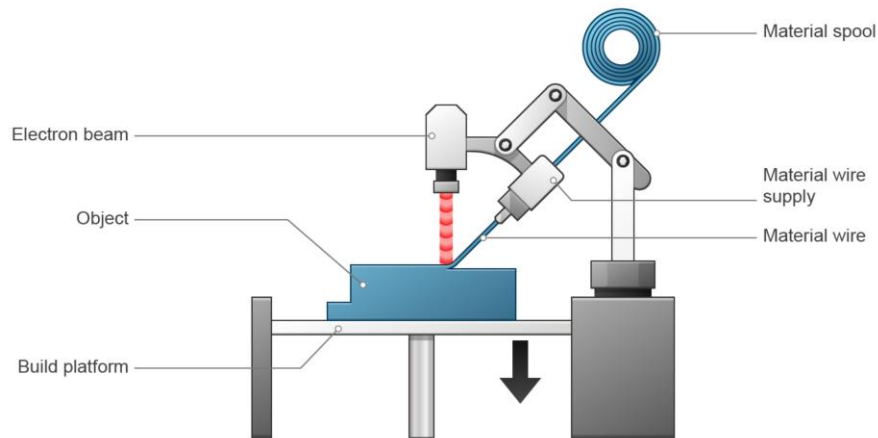
Jauhepetitekniikassa (powder bed fusion) jauhemainen rakennusraaka-aine sulatetaan kerros kerrokselta edellisen tason päälle, kuten kuvassa 15 on havainnoitu. Eli ennen seuraavaa sulatettavaa jauhekerrosta, laite levittää edellisen kovetetun kerroksen päälle ohuen jauhekerroksen. Tämä jauhekerros sulatetaan selektiivisesti käyttämällä esimerkiksi laseria tai elektronisuihkua. Eri jauhepetitekniikat voidaan jakaa sulattavan energialähteen- ja käytettävän jauheen perusteella. Tunnetuin jauhepetimenetelmä on tällä hetkellä lasersintraus- eli SLS-tekniikka. [2, s. 107; 9]



Kuva 15. Jauhepetimenetelmä. [9]

Suorakerrostus

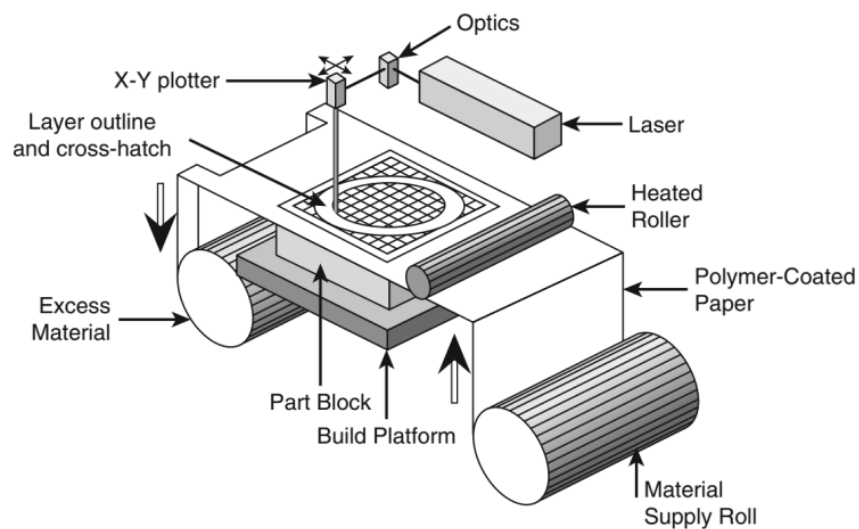
Suorakerrostusmenetelmässä (direct energy deposition) valmistusmateriaalia lisätään kohteen pintaan jauheena tai lankakelasta ja sulatetaan edellisen kerroksen päälle välittömästi materiaalin syöttönopeuden mukaan yhtenevällä vauhdilla. Tekniikassa käytetään raaka-aineena lähinnä metallimateriaaleja, kuten alumiinia, kuparia, titaania, terästä jne. Valmistusraaka-aineen sulatukseen käytetään lasersädettä, elektronisuihkua tai plasmakaarta. Menetelmän visuaalinen kokonaisuus esitetty kuvassa 16. [2, s. 108; 9]



Kuva 16. Suorakerrostus. [9]

Kerros laminointi

Kerros laminoinnissa (sheet lamination / LOM) kerrostus tapahtuu vuorottelemalla valmistusmateriaalia sekä liima-ainetta keskenään. Hyvin ohut kerros rakennusmateriaalia lisätään edelliseen kerrostukseen luomiseksi, kuten kuvassa 17 on illustroitu. Lopuksi kerroskokonaisuus leikataan oikeaan haluttuun muotoon laserin tai leikkausterän avulla. Menetelmässä voidaan käyttää raaka-aineena paperia, metallia ja muovia. [2, s. 109; 9; 21]



Kuva 17. Kerros laminointitekniikka. [21]

3 Muovit

3.1 Muovien koostumus

Muoveja alettiin kehittää ja käyttää yli sata vuotta sitten ajatuksena luonnonmateriaalien korvaaminen. Tuolloin luonnonmateriaalien kasvaneen kysynnän takia tutkijat olivat sitä mieltä, että monet eläinlajit olivat vaarassa kuolla sukupuuttoon. Ensimmäisten muovien raaka-aineena käytettiin biopohjaisia tuotteita, mutta nopeasti kuitenkin öljy valikoitui ensisijaiseksi valmistusainelähteeksi sen riittoisuuden ja vaivattomaan saatavuuteen perustuen. Muoveista on sittemmin kuoriutunut äärimmäisen suosittu valmistusmateriaali edullisuutensa ja monimuotoisten käyttömahdollisuuksiensa ansiosta. [22, s. 7]

Muovit ovat polymeereistä koostuvia orgaanisia materiaaleja eli koostuvat hiiltä sisältävistä yhdisteistä, kuten kuvassa 18 havainnoidaan [23]. Niiden ominaisuudet eroavat huomattavasti metalleista, ja eri muovien ominaisuudet poikkeavat toisistaan samaan tyyliin, kuten eri metallien ominaisuudet vaihtelevat keskenään [24].

H 1																	He 2																												
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10																												
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18																												
K 19	Ca 20	Cs 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																												
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																												
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																												
Fr 87	Ra 88	Ac 89																																											
<table border="1"> <tr> <td>Ce 58</td> <td>Pr 59</td> <td>Nd 60</td> <td>Pm 61</td> <td>Sm 62</td> <td>Eu 63</td> <td>Gd 64</td> <td>Tb 65</td> <td>Dy 66</td> <td>Ho 67</td> <td>Er 68</td> <td>Tm 69</td> <td>Yb 70</td> <td>Lu 71</td> </tr> <tr> <td>Th 90</td> <td>Pa 91</td> <td>U 92</td> <td>Np 93</td> <td>Pu 94</td> <td>Am 95</td> <td>Cm 96</td> <td>Bk 97</td> <td>Cf 98</td> <td>Es 99</td> <td>Fm 100</td> <td>Md 101</td> <td>No 102</td> <td>Lw 103</td> </tr> </table>																		Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71																																
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103																																

Kuva 18. Polymeerien sisältämät pääasialliset alkuaineet kuvattuna jaksollisessa järjestelmässä. [23]

Polymeerit ovat orgaanisia makromolekyylivetjuja ja toimivat muovimateriaalien pääasiallisina rakennusyksikköinä eli lähtöaineina. Polymeerimolekyyli koostuu kulloisellekin polymeerityypille olennaisista toistuvista monomeeri-yksiköistä [24; 25, s. 9.] Monomeeri on pieni molekyyli, mikä reagoi vastaavien molekyylien sekä samankaltaisten

molekyylien kanssa [25, s. 9]. Muovi koostuu yhdenlaisista tai monenlaisista polymeeri-molekyylytyypistä. Nämä molekyylit ovat ketjuutuneet polymerisoinnin takia pitkiksi ketju-maisiksi muodostelmiksi. Yksittäisen polymeerimolekyyliketjua pitää koossa kovalentti-set sidokset [25, s. 9; 26.] Muovit sisältävät myös lisä- ja apuaineita, joiden tarkoitus on lisätä tai vähentää jotakin ominaisuutta kulloisenkin käyttökohteen mukaan, esimerkiksi mekaanista-, ultraviolettisäteilyn- tai palonkestävyyttä. Tämä ominaisuuksien muokkaaminen voi olla halvempaa kuin vaihtaa kokonaan eri materiaaliin. [25, s. 9; 26]

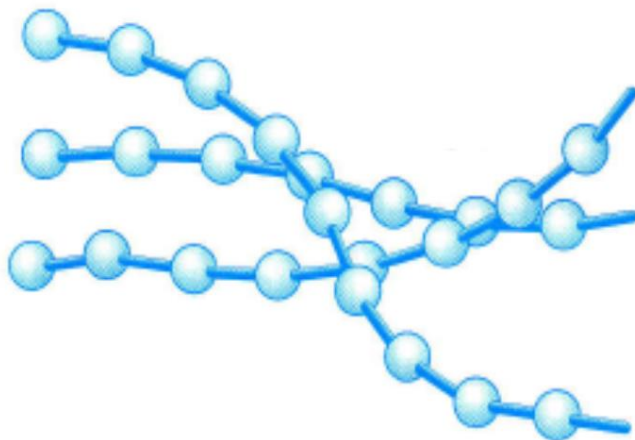
Polymeerit ovat joko synteettisiä tai puolisynteettisiä sen mukaan, onko polymeeri valmistettu tuotantolaitoksessa tai laboratoriossa vai onko sen lähtöaine luonnonpolymeeri, jota on muokattu. Luonnossa esiintyviä luonnonpolymeerejä sekä molekyylijä ovat muun muassa ligniini, selluloosa, tärkkelys, maitohappo, kaseiini, kautsu ja kitosaani. Näitä edellä mainittuja voidaan prosessoida eteenpäin muoveiksi. [22, s. 24]

Polymeerien rakennusaineet erotellaan öljynjalostusprosessissa muovien valmistukseen. Erotetut molekyylikomponentit, toisin sanoen monomeerit, yhdistetään pitkiksi polymeeriketjuiksi eli polymeroidaan. Esimerkiksi polyeteenipolymeeri koostuu yksittäisten eteenimonomeerien yhteen ketjuttamisen seurauksena [22, s. 24]. Kestomuovien polymeroitumisen perusta liittyy tyydyttymättömiä kaksoissidoksia sisältävien monomeerien yhteenliittymisellä. Kaksoissidosten aukeaminen toteutuu, kun oikea määrä lämpöä, painetta tai katalysaattorin vaikutusta on kohdistettu monomeeriin [27]. Muovien valmistuksen raaka-aineena käytetään nykyään erilaisten öljyjen lisäksi muun muassa maissia, viljaa, maitoa, puuta, katkarapujen kuoria ja erilaisia rasvoja [22, s. 24].

3.2 Muovien jaottelu

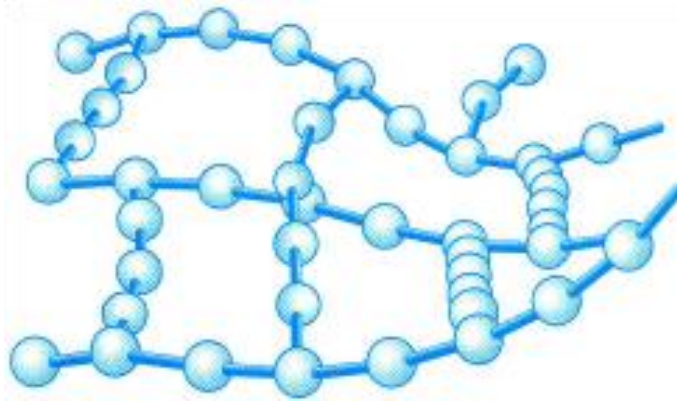
Muovit voidaan jaotella rakenteellisten erojen myötä kesto- ja kertamuoveihin, kuten kuvassa 21 on eroteltu, niiden käyttäytymisen sekä rakenteensa perusteella. Kesto- ja kertamuovin suurin ero liittyy uudelleentyöstöominaisuuksiin [3, s.10]. Kestomuoveja eli termoplastisia polymeerejä voidaan uudelleen muovata pehmentämällä sitä liuottimien avulla tai lämpötilaa tarpeeksi kohottamalla. Tämä johtuu siitä, että kesto- ja kertamuovien polymeeriketjujen välillä on ainoastaan heikkoja Van der Waals -sidoksia eli sekundaarisia dispersiovoimia ja rakenne muodostuu atomien suuntaisuudesta ikään kuin spagettimaisesta asetelmasta, kuten kuvassa 19 on esitetty. Nämä heikot sidokset sitten

purkaantuvat muovin pehmennyksen myötä uudelleentyöstön yhteydessä. Kestomuovin rakenne koostuu siis lineaarisista polymeeriketjuista, jotka voivat olla itsessään haaroittuneita, mutta ne eivät ole ristosilloittuneita verkkomaiseksi rakenteeksi toistensa kanssa. [3, s. 10; 24; 25, s. 9; 26]



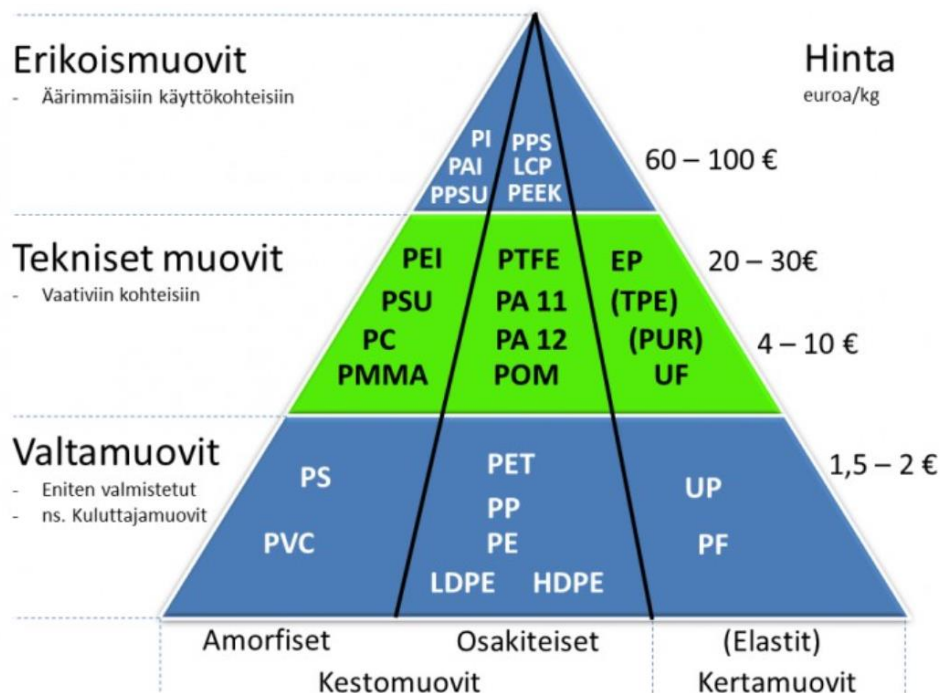
Kuva 19. Kestomuovin rakenne. [24]

Kertamuoveilla polymeeriketjujen välillä on lujia kovalenttisia sidoksia, eikä niitä voi muokata uudelleen pehmentämällä muovia hajottamatta sitä [3, s. 10]. Kertamuovi muodostaa polymeeriketjujen välisten sidosten vuoksi komiulotteisen ristosilloittuneen verkkomaisen rakenteen, kuten kuvassa 20 on näytetty [24]. Tämän eron vuoksi kertamuovit ovat jäykempiä, lujempia, virumiskestävämpiä ja mittapysyvämpiä myös korotetuissa lämpötiloissa kuin kestomuovit. Kertamuovien lähtöaineet koostuvat nestemäisistä esipolymeereistä eli hartseista. Kertamuovit polymeroidaan lopulliseen muotoonsa tuotteen valmistuksessa [27.] Tämä tarkoittaa sitä, että kertamuoveja ei kyetä saamaan enää uudelleenmuovattavaan tilaan polymerisoitumisen jälkeen. Kertamuovi hajoaa hiiltymällä, kun sitä lämmittää [26]. Tämä ominaisuus tekee luonnollisesti kertamuovin kierrätyksestä haasteellisempää ja tapauskohtaisesti jopa mahdotonta. Kierrätys onnistuu, jos rikkinäinen tuote kelpaa esimerkiksi sellaisenaan seuraavaan kohteeseen tai leikattuina kappaleina.



Kuva 20. Kertamuovin rakenne. [24]

Muovit voidaan edelleen jaotella hintansa, suorituskyvyn ja käyttömäärien perusteella valtamuoveihin, teknisiin muoveihin ja erikoismuoveihin, kuten kuvan 21 luokittelupyramidissa on esitetty. Valtamuovit ovat nimensä mukaisesti eniten käytettyjä ja edullisimpia. Tekniset muovit ovat käyttömäärältään vähemmän käytettyjä ja hinnakkaampia kuin valtamuovit. Erikoismuovit ovat kalliimpia, vähiten käytettyjä ja tarkoitettu räätälöintiä tarvitseviin äärimmäisiin käyttökohteisiin. Esimerkiksi tekninen muovi voi muuttua erikoismuovin kaltaiseksi lisäämällä täyteaineksi hiilikuitua. [3, s. 10]



Kuva 21. Muovien luokittelupyramidi. [28]

Kestomuovit voidaan jakaa amorfisiin ja osakiteisiin muoveihin, kuten kuvassa 21 on havainnoitu. Sulasta muodosta kiinteäksi jäähtyessään osakiteinen kesto- muovi muodostaa sisäiseen rakenteeseensa kiteytymistä (enimmillään n. 95 %) ja amorfinen kesto- muovi on kokonaan kiteytymätön eli sen molekyylit ovat ryhmittyneet sekalaisesti toisiinsa sotkeutuneista polymeeriketjuista. [3, s. 10; 26]

Lineaariset ja vähän haarautuneet polymeeriketjut voivat kiteytyä. Kiteytyneiden polymeeriketjujen olemus on pakkautunut laskostumisen tai lomittumisen johdosta. Tätä voi esiintyä yhdessä tai useammassa ketjussa [26.] Kiteisyys parantaa mekaanisia ominaisuuksia, sillä tämä edellä selitetty tiivis kompakti rakenne heikentää molekyylien liikku- mista toistensa lomitse, etenkin optimaalisesti jäsenytyneiden sekundaarisidosten run- sauden myötä [24; 26]. Kiteisillä polymeereillä on sulamislämpötila, jolloin niistä tulee juoksevia samalla tavalla kuin metalleista eli ne muuttuvat sulaksi äkillisesti sulamispis- teen lämpötilan saavutettua. Amorfiset polymeerit eivät sula, vaan lämmitettäessä niiden viskositeetti vähenee vakaasti, kunnes ne ovat juoksevia. Amorfisilla polymeereillä on lasimuutoslämpötila, minkä alapuolella ne muuttuvat lasimaiseksi eli käyttäytyy jäykästi ja hauraasti. Tässä yhteydessä on myös muistettava, että runsaskiteisetkin polymeerit ovat osittain amorfisia osakiteisyyden asteen mukaan. Näin ollen osakiteisten muovien amorfisessa osassa tapahtuu lasimuutos ja kiteinen osa sulaa. [26]

Muovit voidaan myös jakaa sen mukaan, onko polymeeri valmistettu useammasta eri monomeeristä tai vain yhdestä tyypistä. Vain samoja monomeerejä sisältävät muovit ovat homomeerejä, kuten vaikka PS eli polystyreeni, joka koostuu vain styreenistä. Kahta tai useampia monomeerityyppejä yhteen polymeroimalla valmistuu kopolymee- rimuovit, kuten esimerkiksi ABS eli akryylinitriilibutadienistyreeni. [3, s. 10, 62-63; 26]

Elastit ovat myös polymeereistä koostuvia materiaaleja. Niiden tärkein ero kesto- ja ker- tamuoveihin on niiden suuri kimmoisuus eli palautuva venyvyys. Elastit voidaan jakaa edelleen kumeihin ja termoelasteihin. Kumeja eli elastomeerejä ei voi uudelleentyöstää ja termoelastit voidaan. [3, s. 10; 26; 28]

3.3 Muovimateriaalien ominaispiirteitä ja vauriokäyttäytyminen

Muovimateriaalien käytön yleisyys perustuu niiden suunnattoman monitahoiseen räätälöitävyyteensä. Tämä tarkoittaa sitä, että muovimateriaalit voidaan kustomoida vastamaan käyttökohteensa mukaisia tarpeita hyvinkin joustavalla skaalalla. Etenkin veden- ja kemikaalienkestävyytensä, keveytensä sekä monipuolisen muovattavuutensa vuoksi se on syrjäyttänyt monia eri alojen sovellutuksia metalli-, puu-, keraami- ja lasimateriaaleilta. [22, s. 28] Suurimmalta osin muovien mekaaniset ominaisuudet eivät yleisesti pärjää muille materiaaleille, mutta täsmennetyissä käyttökohteissa ne kuitenkin monesti riittävät [22, s. 37]. Metalleihin ja keraameihin verrattuna muovit ovat huomattavasti pehmeämpiä materiaaleja ja käyttölämpötilahaarukka on kapeampi [24].

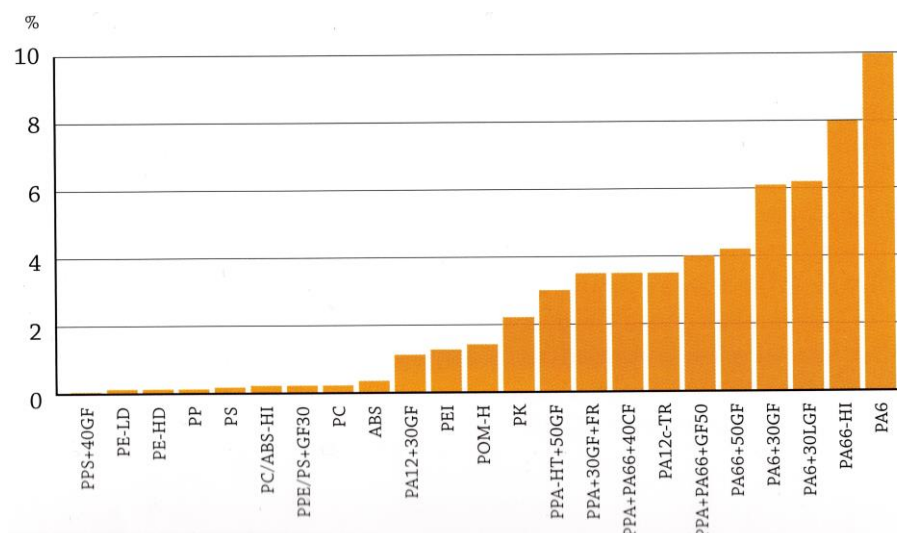
Yleiskäsityksenä kaikkien muovien ominaisuuksiin kuuluvat keveys, pehmeys, sähkön- ja lämmöneristävyys, korroosionkestävyys, heikko lujuus ja jäykkyys [26.] Polymeerien palautumaton muodonmuutos eli plastinen muodonmuutos selittyy polymeeriketjujen välisenä liukumisena toistensa suhteen sekä kovalenttisten sidosten katkeamisena. Ketjujen liukumisessa heikot sekundaarisidokset katkeavat ja liukumisen jälkeen ketjujen heikot sidokset palautuvat ja ketjut järjestäytyvät uudestaan dispersiovoimien avulla. Kertamuovien murtovenymät jäävät pienemmiksi kuin kestopuoveilla, koska ne ovat ristisilloittuneita [26.] Muovien vaurioituminen voi tapahtua vanhenemisena tai fysikaalisten, kemiallisten ja mikrobiologisten vaikutusten nimissä tai niiden yhteisvaikutuksen alaisena [24].

Muovimateriaalit koostuvat seoksesta, missä on polymeerien lisäksi lisä- ja apuaineita, kuten väripigmentejä, täyteaineita, lujiteaineita, UV-stabilisaattoreita, antioksidanteja, kemiallista kestävyyttä lisääviä aineita, pehmittimiä, antistaattisia aineita, sitkisteitä, palamista hidastavia aineita, kirkasteita, lämmönkestävyyttä lisääviä aineita, sekä työstämistä helpottavia aineita [26]. Nämä ovat joko kiinteitä tai nestemäisiä aineita, joilla voidaan vaikuttaa haluttuun ominaisuuteen. Esimerkiksi UV-stabilisaattorit estävät muoveille ultraviolettivalon seurauksesta johtuvaa hapettumista. UV-Stabilisaattorit joko absorboivat ultraviolettivalon ja muuttaa tämän lämpöenergiaksi tai muuntavat UV-valon vaikutuksesta fotolyysissä syntyneet reaktioherkät radikaalit. Tumma väri heikentää myös osaltaan ultraviolettivalon vaikutuksia absorboimalla säteilyä ja muuttamalla sitä

lämmöksi. Näiden aineiden oikea annostelu suhteessa muihin muovin sisältämiin aineisiin tuottaa omanlaisensa haasteen. [3, s. 212-219]

Muovit ovat viskoelastisia materiaaleja eli käyttäytymisen voidaan kuvitella vastaavan elastisesti toimivaa jouta tai nesteveimentimen tavoin viskoosisti. Tämänkaltaisen käyttäytymisen suuruus riippuu huomattavasti lämpötilasta sekä kuormitusnopeudesta. Eli kun kohdistuva jännitys on iskun kaltainen ja muovin muodonmuutos nopea, polymeeriketjut eivät ehdi liikkua, vaan murtuminen tapahtuu hauraasti. Haurasmurtuminen tapahtuu myös matalissa lämpötiloissa, jolloin muovit muuttuvat koviksi. Kestomuovien kiteisyys parantaa mekaanisia ominaisuuksia tiiviisti pakkautuneiden molekyylien ansiosta. Näiden kiteisten muovien elastinen muodonmuutos on vähäinen. Sitkeä murtopinta on epätasainen ja haurasmurtuma verrattain sileä. [24, 26] Viskoelastisten ominaisuuksien takia etenkin kestomuovien ongelmana on viruminen. Vakiokuormituksessa kesto-
muovin polymeerien ketjut alkavat ajan mittaan liukua toistensa suhteen [24].

Kaikki muovit imevät itseensä ympäristönsä kosteutta, ja tämä muuttaa niiden mittoja sekä ominaisuuksia. Veden imeytyminen muoviin aiheuttaa fysikaalista, fysikaaliskemiallista tai mekaanista hajoamista. Tätä imeytymistä kutsutaan hydrolyysiksi ja sen suuruus riippuu siitä, mikä muovi on kyseessä, kuten voidaan kuvan 22 pylväsdiagrammista havaita. Esimerkiksi polyamidin mitat ja ominaisuudet muuttuvat huomattavasti herkemmin kuin polypropeenin. [24; 25, s. 15]



Kuva 22. Veden imeytyminen veteen upotettuun muoviin. [3, s. 131]

Mekaanisen ja kemiallisen yhteisvaikutuksen tuloksena imeytynyt vesi voi aiheuttaa jännityssäröilyä muoviin ja jäätyvä vesi edesauttaa tätä ilmiötä. Fysikaalisesti vaikuttaessa veden imeytyminen muoviin aiheuttaa pehmenemistä ja tämän kautta heikentää mekaanisia ominaisuuksia. Fysikaalisen hydrolyysin altistuminen on vahvinta nitrili-, esterisekä amidiryhmiä sisältävillä polymeereillä. Fysikaalis-kemiallinen vaikuttaminen voidaan havaita kiteisyyden muuttumisena sekä erilaisten muovin sisältämien seosaineiden ja stabilointiaineiden liukenemisena. Näin ollen ominaisuudet muuttuvat ja vaurioitumista syntyy. Murtuminen alkaa aina pinnalta, siltä alueelta, missä suurin jännityskeskittymä sijaitsee. Esimerkiksi kemikaalien tunkeutuminen muoveihin aiheuttaa niiden pehmenemistä ja kovalenttisten sidosten katkeamista. Tämä johtuu siitä, että kemikaali heikentää polymeeriketjujen sisältämien molekyylien ja atomien välisiä sidosvoimia. Kemikaalin tuhovoimaa muoveissa lisää sen pieni molekyylikoko, koska pienet molekyylit pääsevät tunkeutumaan syvemmälle muovin rakenteisiin. Kiteiset muovit ovat vähemmän herkkiä säröilylle kuin amorfiset muovit, koska tiivis rakennelma estää kemikaalin tunkeutuvuutta. Vaikka monet muovit kestävätkin yksittäisiä kemikaaleja varsin hyvin, ne saattavat silti hajota eri kemikaalien seoksien vaikutuksesta. [24]

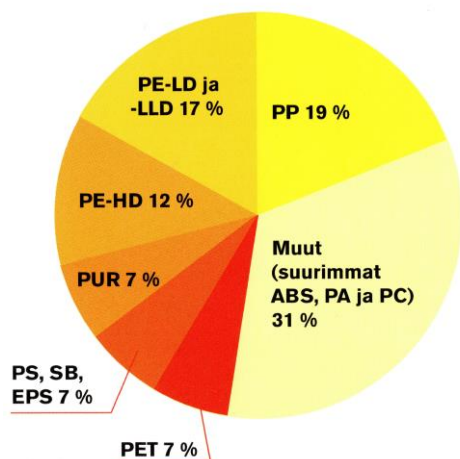
Osassa muoveja esiintyy värinmuutoksia säröilyn aikana. Tätä kutsutaan valkomurtumaksi. Värinmuutokset johtuvat pinnan säröjen erilaisesta valon säteiden emissiokäyttäytymisestä eli heijastuksesta. [24]

Yhteenvetona yksittäisten polymeerien ominaisuuksiin vaikuttavat sen rakenteen osalta monomeerien sisältämät atomit (sidosenergiat) sekä polymeeriketjujen pituudet (polymeroitumisaste), haaroittuminen, niiden orientoituminen toisiinsa nähden (kiteisyys, isomeria) ja verkottuneisuus (ristisilloittuminen). [24; 26; 27]

Sekä kesto- että kertamuoveja käytetään paljon 3D-tulostuksessa muovien edellä mainittujen monipuolisten ominaisuuksien, edullisuuden, helppokäyttöisyyden ja vaivattoman saatavuuden takia. Esimerkiksi kestopuoveilla on alhainen sulamispiste verrattuna metalleihin ja keraameihin eikä siksi vaadi läheskään niin paljon energiaa tulostaa sitä. Muovien 3D-tulostus on myös yleensä turvallisempaa kuin metallien. [2]

3.4 Polypropeeni

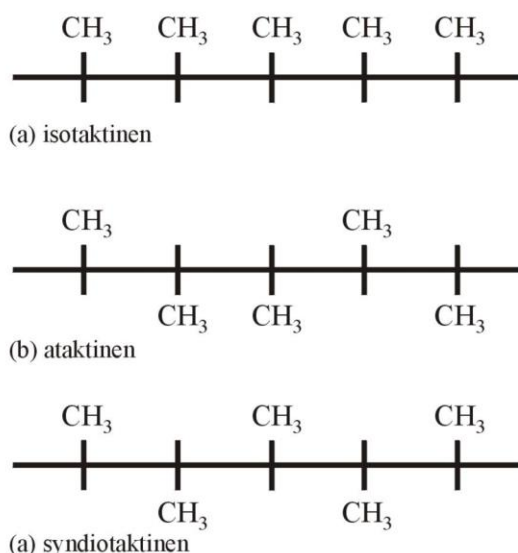
Polypropeeni keksittiin 1950-luvulla ja tästä vasta 1980-luvulla siitä kehiteltiin pakkasta kestäviä tyyppejä. Nykypäivänä polypropeeni on toiseksi käytetyin muovimateriaali Euroopassa polyeteenin jälkeen, kuten kuvasta 23 havaitaan. Sen käyttökohdevalikoima on laajin kaikista muoveista. [30, s. 98]



Kuva 23. Eniten käytetyt muovit Euroopassa 2014 (yht. 47,8 miljoonaa tonnia) [30, s. 88].

Polypropeeni on kiteinen ja kevyt valtamuovi, mikä kuuluu polyolefiineihin. Polyolefiinit ovat polymeerityyppejä, jotka valmistetaan yksinkertaisesta hiilivedystä eli alkeenista. Polypropeeni valmistetaan yksinkertaisesta hiilivedystä nimeltä propeeni eli propyleeni. Se on kevein käytetyimmistä muoveista (tiheys on 0,91-0,93 g/cm³) ja sen sulamispiste n. 160 °C. Sen atomikoostumus sisältää vain hiiltä ja vetyä. Molekyylikaava on (C₃H₆)_n, missä "n" kuvaa polymeeriketjun pituutta. Polypropeenin metyyliiryhmä "CH₃" voi sijaita eri puolilla polypropeenipolymeeriketjua ja tämä vaikuttaa siihen, mikä kuvan 24 isomeeri on kyseessä. [29; 30, s. 98-99; 31]

Polypropeenilla on kolme tunnettua isomeeriä, jotka poikkeavat toisistaan polypropeenipolymeerin kolmiulotteisten molekyyliarakenteidensa osalta [22, s. 25; 26]. Isomeerit on esitetty kuvassa 24.



Kuva 24. Polypropeenin isomeeriset muodot [26]

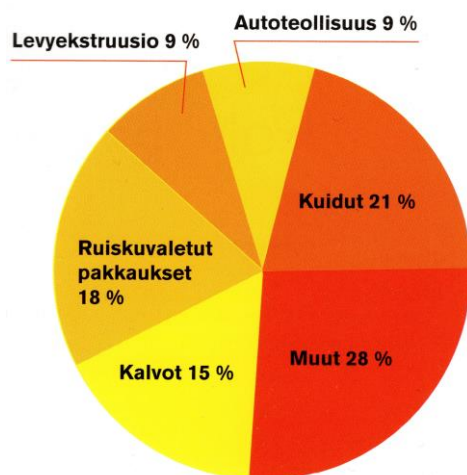
Seuraavassa on tarkemmin selitettynä polypropeenin isomeeriset muodot:

- a) Isotaktisessa rakenteessa metyyliryhmät sijaitsevat samalla puolella polymeeriketjua. Tämän tyyppin kiteisyysaste on suuri ja näin ollen lujempi kuin ataktinen versio. Myös sulamispiste on korkeampi kuin muissa muodoissa. Teknisesti tärkein muovi. [29; 31]
- b) Ataktisessa polypropeenissa metyyliryhmät ovat satunnaisesti sijoittunut. Sille on ominaista pehmeys ja amorfinen käyttäytyminen. Lämmön- ja kemikaalikesto huono. [29; 31]
- c) Syndiotaktisessa rakenteessa metyyliryhmät ovat ryhmittyneet säännöllisesti vuoron perään eri puolille ketjua. Sen ominaisuudet ovat ataktisen ja isotaktisen muodon välimuoto. [29; 31]

Polypropeenin kehitettyjä ja käytössä olevia polymeerimuotoja ovat homopolymeeri (PP-H), blokkikopolymeeri (PP-C) ja satunnais- eli randomkopolymeeri (PP-R). Homopolymeeri on perinteinen polypropeenin muodoista. Sen lähtöaineena on ainoastaan propeeni. Se on useimmiten lämmönkestävin sekä jäykin kaikista PP-tyypeistä. Blokkipolymeerissä on kopolymeroituna eteeniä propeenin kanssa. Nämä eteenijaksot ovat

polymeerissä säännönmukaisina blokeiksi sanottuina jaksoina. Tämä parantaa pakkasenkestävyyttä, mutta heikentää usein samalla lämmönkestävyys- sekä jäykkyysominaisuuksia. Satunnaiskopolymeerissä eteeni sijaitsee satunnaisesti pääketjussa ja sen sivuhaaroissa. Tämä tekee muovista hyvin läpinäkyvän. [3, s. 34-39; 30, s. 98-99]

Polypropeeni on käyttökohteiltaan monipuolisempi kuin juuri mikään muu muovi [3, s. 36]. Polypropeenin tärkeimmät käyttökohteet ovat kuidut, kalvot, putket, autosat sekä jäykät pakkaukset, kuten kuvassa 25 havainnoidaan [30, s. 99]. Polypropeenikuiduista valmistetaan muun muassa köysiä, mattoja, teollisuussäkkejä, huonekalukankaita. Ruiskuvaletuiden pakkausten osalta polypropeeni kilpailee PE-HD:n eli suuritiheyspolyeteenin kanssa. Sitä käytetään korkkeihin, pakasterasioihin kansiin ja elintarvikepakkauksiin. Autoteollisuudessa polypropeeni on käytetyin muovi. Jokainen auto sisältää arviolta 70 kiloa polypropeeniosia. Polypropeenia käytetään myös hyvin paljon kirkkaisiin ruokapakkauksen kalvoihin, kuten makeisten, naposteluruokien ja pastojen pakkauksiin. [3, s. 36-37]



Kuva 25. PP:n käyttökohteet Euroopassa (n. 9500 tuhatta tonnia) [30, s. 99]

Polypropeenin työstömäärät ovat lähes yhtä suuret sekä ekstruusiolla että ruiskuvalamalla tuotettuna. Ekstruusiossa käytetään yleensä homopolymeeriä ja ruiskuvaluissa satunnais- ja blokkipolymeerejä. PP-homopolymeerituotteet ovat suurelta osin PE-HD:n kaltaisia. Polypropeeni kestää kuitenkin vähän enemmän lämpöä ja on pinnaltaan vähemmän liukas. PP-homopolymeerillä on kuitenkin rajalliset pakkasenkesto-ominaisuudet. Polypropeeni soveltuu PE-HD:tä paremmin muun muassa kuitujen valmistamiseen.

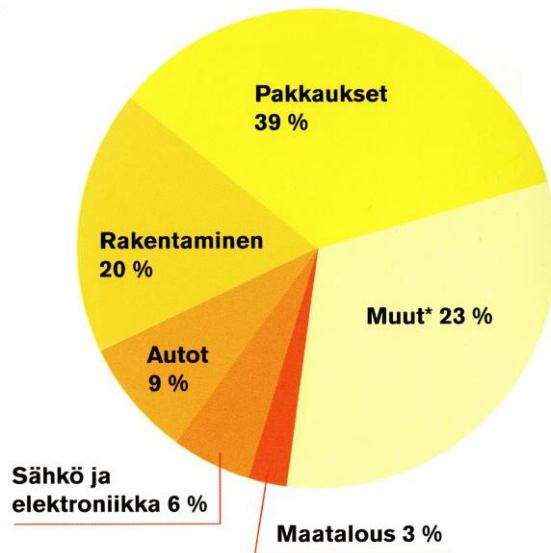
Polypropeenin hyvän saranaominaisuuden vuoksi sitä sovelletaan esimerkiksi saranoituihin korkkeihin. PP-blokkipolymeerin pakkasenkesto on parempi homopolymeeriin verrattuna. Siitä voidaan valmistaa muun muassa joustavia ja pehmeitä tuotteita ulkokäyttöön tai pakastimeen. PP-satunnaiskopolymeeri on läpinäkyvää, mutta sen pakkasenkesto ei ole blokkipolymeerin tasolla. [3, s. 36-37]

4 Muovituotteiden valmistus, muovijätesaaste ja kiertotalous

4.1 Muovituotanto

Suomessa muovialan yrityksiä on noin 500 kpl, joissa työskentelee suunnilleen 10 000 työntekijää, ja muovien hankintamäärät pyörivät arviolta 600 000 tonnissa. Muovien monikäyttöisyydestä sekä yleisyyden takia Suomestakin löytyy valmistaja suurimmalle osalle kaikista muovituotteista. Lisäksi löytyy laajalti muoveihin liittyviä erilaisia palveluja, kuten muun muassa kierrätystä, tuotteiden suunnittelua, tuotantotyöstölaitteiden valmistusta ja niiden kunnossapitoa. Vaikka kustannustasot ovat melko korkeat moneen muuhun maahan verrattuna, Suomesta löytyy myös kansainvälisille markkinoille vientiin monia menestyviä ja vaativia vesihuollon, terveydenhuollon sekä pakkausalan tuotteita. [3, s. 14-17]

Muovituotteista suurin osa fokusoidaan erilaisia pakkauksia varten, mikä tarkoittaa esimerkiksi Euroopan tasolla noin 39 %:n osuutta, kuten kuvassa 26 ilmennetään [30, s. 88]. Ruoantuotanto vastaa noin kolmannesta kaikesta ihmiskunnan ympäristökuormituksesta. Näin ollen muovipakkaustuotteilla on hyvin merkittävä toimenkuva ruokahävikin vähentämisessä. Muovipakkausten rooli ruoan säilyvyyden ja käyttöturvallisuuden kannalta on oleellista. [22, s. 7]



Kuva 26. Muovien käyttökohteet Euroopassa 2014 (yht. 47,8 miljoonaa tonnia) [30, s. 88]

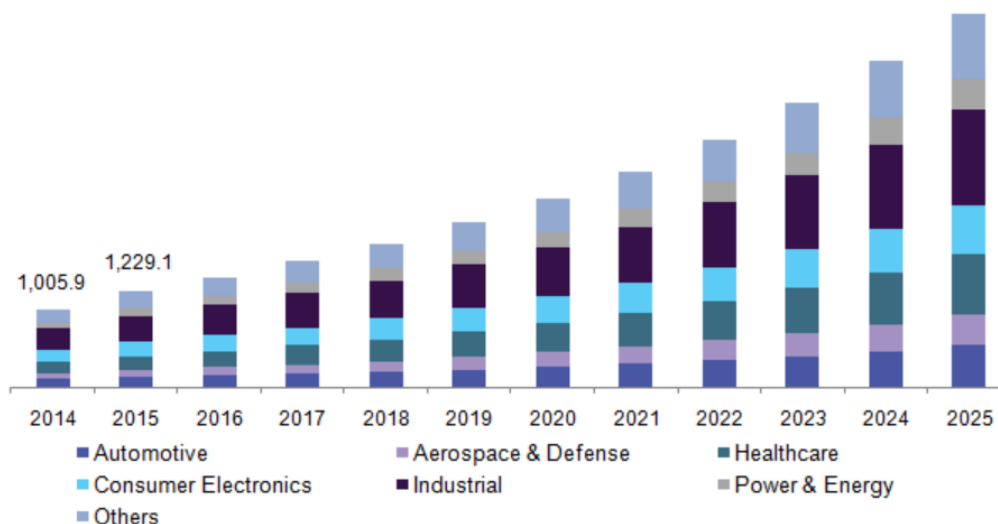
Muovituotanto on kasvanut 20-kertaiseksi 1960-luvulta mitattuna. Vuonna 2015 muovituotanto oli noin 322 miljoonaa tonnia ja alan liikevaihto 340 miljardia euroa maailmanlaajuisesti [32.] muovituotannon nähdään edelleen lisääntyvän nopeaa tahtia tulevaisuudessa kysynnän kasvaessa etenkin kulkuneuvoihin, energiantuotantoon, terveydenhuoltoon, vedenkäsittelyyn sekä moniin muihin laitteisiin liittyvillä sektoreilla. Myös Suomessa muovien kierrätykseen liittyvä ala on kasvussa. Tulevaisuudessa tullaan näkemään uusia erilaisia muovien sekä luonnonkuitujen seoksia ja biohajoavia versioita. [3, s. 16-17]

Suomessa muovien suulakepuristus- eli ekstruusiovalmistusta tapahtuu enemmän kuin ruiskuvalvaimistusta. Useimmiten kestumuvituotteiden työstössä käytetään yksiruuvipuristinta ja kaksiruuvipuristinta käytetään pääasiallisesti PVC:n eli polyvinyylidikloridin työstöön, kitkalämmön vähentämiseksi. Suulakepuristustekniikka on ekstrusiotekniikan kannalta samankaltainen kuin puristusruuviekstruusiossa. Eli pyörivä ruuvi plastisoi muovimassan kitkan ja lämmitetyn sylinterin avulla ja puristaa sen ulos suulakkeen kautta. Ekstrusiotyyppi määrittyy sen mukaan, mitä massalle tehdään suulakkeen jälkeen. Näitä eri tyyppisiä on muun muassa putki-, letku-, profiili-, levy-, tasokalvo- ja puhalluskalvoekstruusio. [3, s. 154]

Muovituotteiden valmistus ruiskuvalamalla tapahtuu seuraavissa vaiheissa: raaka-aineen syöttö, muotin sulkeminen, täyttö, jäähdytys, muotin avaus ja ulostyöntö. Raaka-aine syötetään sylinteriin usein suppilon avulla. Tämän jälkeen muotti suljetaan ja liikkuvat osat asetetaan ruiskutusasentoon. Sitten muotin täyttö aloitetaan, mikä tarkoittaa, että sula muovimassa valetaan paineella muottipesään. Muotitushetki kestää ajallisesti niin kauan, kunnes massa on saavuttanut tasaisesti koko valumuotin. Massan virtausnopeus riippuu olennaisesti syötetystä raaka-aineesta. Seuraavaksi muottimassa jäähdytetään ja sylinterissä kerätään syöttöruuvien eteen annos sulaa massaa seuraavaa täyttöä varten. Jokaisella muovilla on määritelty maksimilämpötila, jolloin muotti voidaan aikaisintaan avata. Lopuksi muotti avataan ja tuote ulostyönnetään pois muottiosasta. Ruiskuvalulaitteistoiesimerkki on kuvassa 33. [3, s. 164-166]

Reaktiovalussa valumuottiin yhdistetään kaksi keskenään reagoivaa nestemäisessä muodossa olevaa muovikomponenttia. Näin valmistetaan esimerkiksi suuria muotokappaleita, kuten moottorinsuojuksia, lokasuojia ja monia muita ulospäin näkyviä muoviosia. Yleensä reaktiovalussa käytetään polydisyklpentadieeniä eli PDCPD:tä, joka on kaksikomponenttista kertamuoviraaka-ainetta. PDCPD on iskunkestävää, joustavaa sekä kevyt materiaali, jonka ominaisuudet kestävät laajalla lämpötila-alueella. Se on myös helppo maalata. Tässä yleisessä valmistusmetodissa on etuna erityisesti se, että muotin täyttöön ei tarvita suurta painetta, koska raaka-aine on juoksevaa. Tämä tarkoittaa myös sitä, että teräsmuotin sijaan voidaan käyttää alumiinia, joka on halvempaa. Näin ollen pienistäkin sarjakoista voidaan saada kustannustehokkaita, koska muottikustannus jää pienemmäksi. [3, s. 174-176]

Yksi uusimmista ja kehittyvimmistä muovituotteiden valmistusmetodeista on 3D-tulostus eli lisäävä valmistus. Kyseisen valmistusmetodin markkina-arvo-osuus maailmalla oli vuonna 2019 noin 11,6 miljardia euroa ja tämän odotetaan kasvavan tutkimuksen mukaan noin 24 miljardiin euroon vuoteen 2025 mennessä. Teknologia on jo laajalti tunnettu ja käyttöön otettu maailmanlaajuisesti teollisuudessa monella sektorilla, kuten Yhdysvaltojen markkinoita kuvaava pylväsdiagrammi osoittaa kuvassa 27. [33; 34]



Kuva 27. 3D tulostuksen sovellusalueiden markkinoiden kasvuodotukset Yhdysvaltojen markkinoilla (miljoonaa dollaria). [33]

Lisäävän valmistuksen nähdään tuovan huomattavia taloudellisia hyötyjä teollisuudessa prototyyppien valmistuksessa, koneistussektorilla sekä toimivien yksittäisten komponenttien saralla. Kuten kuvasta 27 voidaan huomata, vahvimpia tämän teknologian hyödyntäjiä ovat ainakin Yhdysvalloissa auto- ja lentoteollisuus, terveydenhuolto sekä armeija. [33; 34]

4.2 Muovijätesaaste ja mikromuovi

Muovien keskeiset ongelma-alueet nähdään liittyvän ihmiskunnan tapaan luopua muovituotteista kestävien kehitysperiaatteiden vastaisella tavalla sekä muovien luonteeseen olla hajoamatta luonnossa. On arvioitu, että 2015 vuoteen mennessä muovia on valmistettu 8,3 miljardia tonnia. Tästä 5,8 miljardia tonnia on päätynyt jätteeksi, mistä arviolta vain 9 % on kierrätetty, 12 % on mennyt poltettavaksi ja uskomattomat 79 % joutunut loppusijoitukseltaan kaatopaikoille tai valitettavasti luontoon [22, s. 8.] Maailmassa muovin tuotanto on noin 300 miljoonaa tonnia vuositasona. Tästä noin 6,4 – 8 miljoonaa tonnia päätyy meriin. Perspektiivinä sanottakoon, että edellä mainittu määrä vastaa rekka-lastillista per minuutti. [22, s. 57]

Luonnossa muovit eivät käytännössä maadu, vaan hajoavat pikkuhiljaa yleensä satojen, jopa tuhansien vuosien kuluessa yhä pienemmiksi partikkeleiksi mikromuoveista nanomuoveiksi. Muovituotteiden hajoamisen elinkaariesimerkkejä on havainnollistettu kuvassa 28. Suuremmat muovikappaleet, kuten verkot ja siimat voivat aiheuttaa esimerkiksi takertumis- tai tukehtumisvaaran mereneläville ja pienemmät muovikomponentit puolestaan joutuvat esimerkiksi syötävien kalojen kautta ihmisten elimistöön [22, s. 7-8].



Kuva 28. Muovituotteiden arvioituja hajoamisaikoja mikro- ja nanomuoveiksi. [22, s. 58]

Mikromuoveiksi määritellään halkaisijaltaan alle 5 mm:n ja nanomuoveiksi alle 1 µm:n kokoisia polymeerimateriaalipartikkeleja. Meriin päätyvät muovit ovat suurimmilta osin peräisin maalta, teollisuuslaitoksista, jätevedenpuhdistamoilta, vesien lähetyviltä sijaitsevilta puutteellisesti hoidetuilta tai laittomilta kaatopaikoilta sekä toki myös tuulen, hulevesijärjestelmän ja jokien toimittamana. Suurin osa merien roskaantumisesta syntyy kehittyvien maiden vajaan jätetuhollosta. Muovit poikkeavat muista mereen joutuvista materiaaleista etenkin sillä, että ne usein ovat sen verran kevyempiä, että kelluvat pitkän aikaa ja kauas ennen kuin ne haurastuvat ja hajoavat auringon ultravioletisäteilyn, lämmön ja kulumisen vaikutuksesta ja uppoavat. [22, s. 57-59, 72]

Mikromuovien terveyshaitoista ja reaktiivisuudesta ei ole vielä tarpeeksi tieteellistä tutkimusnäyttöä. On arveltu, että muovit voivat toimia yhdisteiden kantajina ja absorboida itseensä kaikenlaisia elimistölle vaarallisia aineita ja näin aiheuttaa vahingollisen ilmiön

joutuessaan esimerkiksi syötävän kalan kautta ihmiskehoon. Tehtyjen eläinkokeiden nojalla voidaan todeta, että ainakaan muovihiukkasten imeytyminen suoliston solukalvojen läpi ei ole kovin mittavaa. Suurimmat terveysuhat mikro- ja nanomuovien osalta aiheuttaa mitä luultavimmin niiden runsas hengittäminen esimerkiksi teollisuusympäristöissä. Viittauksena aikaisempaan täytyy myös muistaa, että kotiloissakin on ilmassa melko paljon normaalin huonepölyn seassa muovipartikkeleja esineistä, laitteista, matoista ja etenkin vaatteista peräisin olevia mikrokuituja, eikä nämä näytä aiheuttavan esimerkiksi asbestin kaltaisia selviä haittavaikutuksia. [22, s. 60-61; 35]

Pohjoismaiden suurin jätevedenpuhdistamo toimii Viikissä, Helsingissä. Se käsittelee Helsingin seudun ja seitsemän muun viereisen kunnan teollisuusjätevedet ja noin 800 000 ihmisen jätevedet sekä Helsingin seudun hulevedet [36.] Tämän järjestelmän läpi kulkee näin ollen luonnollisesti lukematon määrä mikromuovipartikkeleja. Näistä pienimmät mikromuovipartikkelit ja nanomuovit pääsevät kuitenkin monivaiheisen puhdistusprosessin läpi [37].

4.3 Muovien kiertotalous, biomuovit ja lainsäädäntö

Kiertotalous on osa kestävästä kehityksestä. Kiertotalouden toimintamallilla tuotteen ympäristövaikutuksia pyritään mittaamaan ja arvioimaan sekä näistä saatujen tietojen perusteella tekemään kehitystyötä ympäristövaikutuksien minimoimiseksi. Kiertotalouden ihannetila tai utopistinen lopputavoite koostuu talousjärjestelmästä, missä tuotteet sekä raaka-aineet kiertäisivät systeemissä loputtomiin. [22, s. 46, 71]

Kiertotaloudessa tähdätään monenlaisiin hyötyihin, kuten kuvassa 29 on listattuna. Kiertotaloudessa tavoitellaan käyttöönotettujen raaka-aineiden sekä luonnonvarojen mahdollisimman pitkää käyttöikää niin, että ne kiertävät käytön jälkeen takaisin tuotannon korjattavaksi ja uudelleenkäsiteltäväksi niin tehokkaasti ja kestävästi kuin suinkin mahdollista. Eli käytön jälkeen tuotteet kierrätetään takaisin kuluttajille samoina tai uusiksi muunneltuina tuotteina. Tällainen toiminta vähentää neitseellisten raaka-aineiden käyttöönottoa sekä näin ympäristökuormitushaittoja. Kiertotalouden tarkoituksena on vahvistaa taloutta kustannustehokkaiden materiaalien uusiokäytön myötä. Kiertotalouden ilmiön pyrkimykseen kuuluu myös työllisyyttä parantavien vaikutusten lisääminen muun muassa kierrätysprosessien tutkimuksen, kehittämisen sekä ylläpidon vaatimien

työntekijäresurssien muodossa. Kiertotalouden vastakohtana pidetään lineaarista kulumallia, missä neitseellisiä raaka-aineita sekä luonnonvaroja otetaan käyttöön ja lopuksi hylätään pysyvästi. [22, s. 71; 30, s. 11; 38]



Kuva 29. Kiertotalouden konstruktion luomia etuja havainnollistava ja selittävä kuva. [38]

Kiteytettynä yllä mainittuun perustuen voidaan ilmaista, että kiertotalous vastaa materiaalitekniikan näkökulmasta kokonaisvaltaista ajattelumallia, missä tuotteen suunnittelussa otetaan huomioon ympäristön rasittavuusnäkökulmat ja helpottavat ratkaisut kierrätysmahdollisuuksien parantamiseksi mahdollistaen samalla tuotteen käyttöään mukaisen pitkän elinkaaren.

Muovien kierrätykseen liittyy vahvasti yksilötason panostus muovien lajitteluun kuluttajapakkausten osalta [30, s. 48-49]. Suomessa suurin osa sekajätteestä poltetaan myös sinne joutuneet kierrätykseen soveltuvat materiaalit, kuten muovit [39]. Suomen suurin polttolaitos Suomessa on Vantaan Energian jätteenpolttolaitos. Noin 18 % kyseisen laitoksen energiana hyödyntämästä jätemassasta koostuu muoveista [30, s. 76-81.] Uunin jatkuvasti korkea lämpötila (noin 1100 °C) varmistaa, että suurin osa myrkyllisistä yhdisteistä hajoavat [39]. Jätteiden poltosta vapautuvat savukaasut ja hiukkaset johdetaan puhdistusprosessilaitteistoon, missä sekaan lisätään mm. vettä, kalkkia ja aktiivihiiltä ja viimeisessä vaiheessa sähkösuodatin erottaa sähkökentän avulla noin 90 % siinä vaiheessa jäljellä olevista savukaasun hiukkasista. Savupiipusta ulostulevan savukaasun puhtaus varmistetaan mittalaitteilla [30, s. 80-81.] Vantaan jätevoimalassa 95 % poltettavasta energiasta saadaan talteen ja tämä hyödynnetään sähköinä sekä kaukolämpönä

[30, s. 78; 39]. Vantaan jätteenpolttolaitoksen energiasta jopa 30 % saadaan muoveista [30, s. 78]. Muovien polttaminen luonnollisesti päättää muovimateriaalin elinkaaren, kun se vaihtoehtoisesti voitaisiin kierrättää. Muovin kierrätyksessä suurimmat ympäristöhyödyt syntyvät ajan myötä siinä, ettei uutta fossiilista raaka-ainetta tarvitse luoda enää niin paljon ja käytetään jo sidottu hiili materiaalihyötykäytössä mahdollisimman kauan ilman sen polttamista. [39]

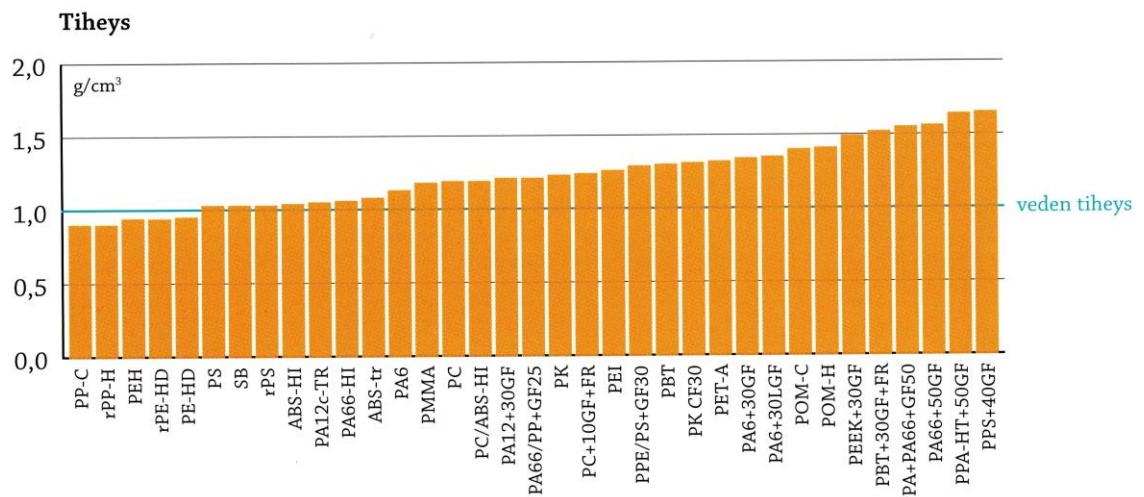
Maailman mittakaavassa vallitsevaan kertakäyttökulttuuriin muovien osalta etsitään ratkaisuja kierrätykseen ja uusiokäyttöön liittyvien perspektiivien kautta. Toistaiseksi uusiomuovimarkkinat ovat hintelät ja markkinoilla olevia muovipakkauksia ei täysin vielä ole suunniteltu kiertotalouden sapluunaan sopiviksi. Myös halpa raakaöljyn hinta heikentää osaltaan kierrätystoteutuksia. [22, s. 71; 39]

Muovien tunnistus on tärkeä osa niiden kierrätystä. Tarkoin jaotelluista muovikappaleista voidaan parhaimmillaan valmistaa uudelleen sen edellinen tuotemuoto. Näin muovi pysyy kauemmin kierrossa, eikä joudu vielä muovien sekoituksista koostuvaksi tuotteeksi [39.] Riihimäen muovijalostamolla muovit erotellaan neljään tai viiteen päämuovivirtaan. Muovien tunnistamiseen käytetään Riihimäellä, ja teollisuudessa yleensä, optista lähi-infrapunaspektroskopiitekniikkaa (NIR). Jaottelun jälkeen muovit puhdistetaan pesuprosessissa. Lopuksi jae sulatetaan ekstruuderin avulla ja siitä valmistetaan teollisuudelle myytäviä granulaatteja. [29, s. 54-59; 39; 40]

Muovien tunnistamiseen voidaan käyttää myös dispersiivistä infrapunaspektrometriä (IR) tai Fourier-muunnosinfrapunaspektrometriä (FTIR). Dispersiivinen infrapunamittaus perustuu valon dispersioon ja Fourier-muunnosinfrapunamittaus perustuu valon interferenssin mittaukseen. Mainittujen infrapunatekniikoiden toiminta perustuu laitteella havaittuun aineiden molekyylien värähtelytaajuuksien vuoksi johtuvan absorption eroavaisuuksiin. Eri aineilla on molekyyliensä atomien sidosten kesken niille ominaista yksilöllistä värähtelyä. Siksi niihin kohdistetun säteilyn absorption on myös muista aineista poikkeavaa eli aineet imevät eri aallonpituuksia yksilöllisesti. Fourier-muunnosinfrapunaspektrometrillä voidaan mitata aineiden absorptiota ja tunnistaa mittauksen aikana laitteen luoman spektrin avulla kyseessä oleva aine. FTIR-Tekniikalla ei pystytä tunnistamaan aineiden sekoituksia, koska spektri luodaan vain pistemäiseltä alueelta ja lähinnä pinnan perusteella. [41; 42]

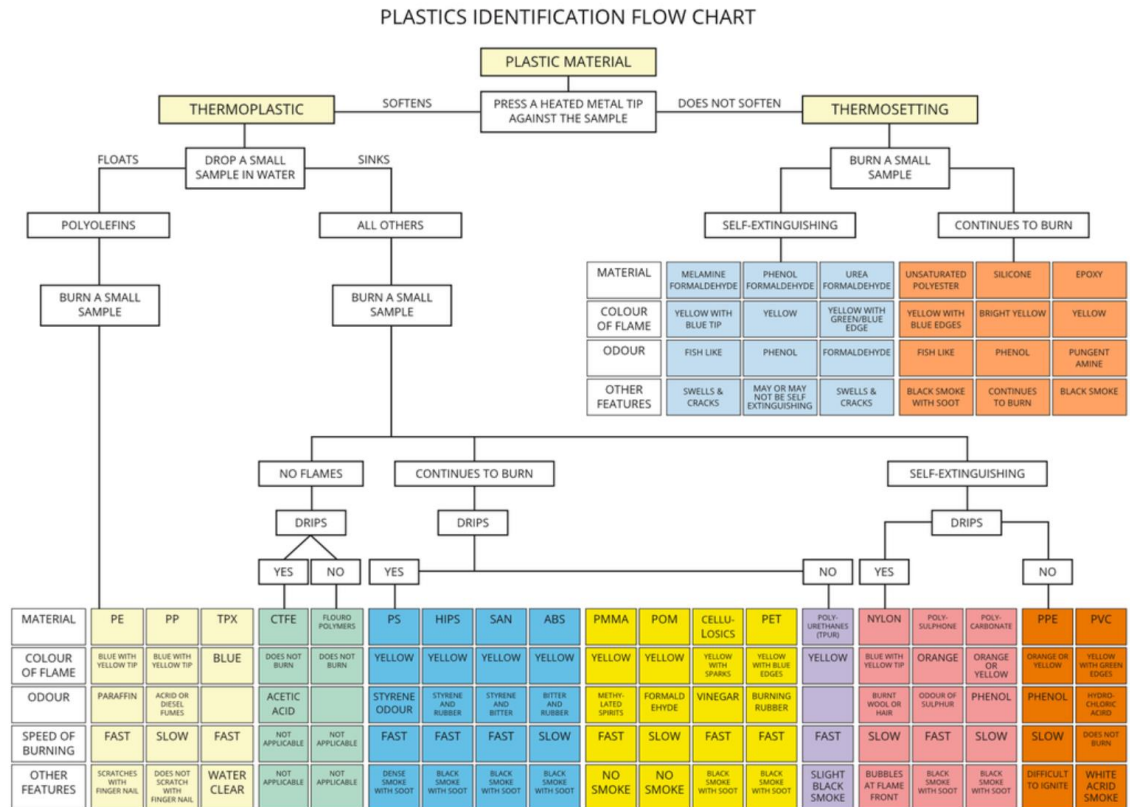
Muovien tunnistus voidaan suorittaa differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin (DSC) avulla. Sen toimintaperiaate perustuu lämpövirtojen erojen mittaamiseen näytteen ja referenssin välillä termodynaamisessa systeemissä. Muoveista saadaan kyseisellä tekniikalla tutkittua esimerkiksi sulamispistettä, kiteytymistä ja ominaislämpötilakapasiteettia. [43]

Kun ei ole käytössä kalliita laitteita, täytyy tyytyä käytössä oleviin halvempiin ratkaisuihin. Muoveja voidaan erotella eri kemikaaleihin upottamalla. Vaihtoehtoisesti muovit voidaan laskea myös veteen. Kuvassa 30 on listattu ja vertailtu muoveja veden tiheyteen. Tästä voidaan päätellä, että pelkästään vesiupotuskokeella voidaan erotella hyvin polypropeeni sekä polyeteeni, jotka kelluvat vedessä. [3, s. 131]



Kuva 30. Muovien tiheyksien vertailua. [3, s. 131]

Muoveja voidaan tunnistaa myös polttamiskokeella. Siinä pieni pala muovia poltetaan ja palamisreaktiota analysoidaan visuaalisesti. Kyseiselle taktiikalle löytyy paljon listoja ja kaavioita, mihin omia tuloksia voi verrata. Esimerkki polttotekniikkaprosessia ilmentävästä vuokaaviosta on kuvassa 31. [44]



Kuva 31. Muovien tunnistuskaavio. [44]

Biomuovit

Kasvi- ja eläinpohjaisista luonnonvaroista kehitetyt bio- eli puolisynteettiset muovit tekevät tuloaan öljyraaka-aineen korvaajana muovituotannossa [22, s. 15]. Biomuovimateriaalin määritelmän mukaan vähintään 20 % sen raaka-aineista tulee olla peräisin kasveista ja eläimistä. Suotuisista ympäristövaikutuksista puhuttaessa on vähintäänkin kyseenalaista, jos esimerkiksi biomuovien raaka-aineen viljelyyn käytetään tulevaisuudessa yhä enemmän energiaa ja viljelytilaa syrjäyttäen maata kasvavan väestömme ruoantuotannon viljelyksiltä. Siksi olisi ehdottoman tärkeää paneutua ensisijaisesti ruoantuotannon muovijätevirtojen kierrättämiseen ja hyödyntämiseen. Viljelytilan kasvattamisella polymeerien tuotantoa varten voi myös olla muita ympäristölle epäedullisia vaikutuksia, kuten eroosio, pintavesien rehevöityminen sekä metsien hakkuiden vuoksi hiilinielujen vähentyminen. [22, s. 63-64]

Biohajoaviksi muoveiksi sanotaan biopohjaisia muoveja, joiden polymeeriketjut ovat herkempiä jakaantumaan yhä pienemmiksi osiksi. Siten ne hajoavat luonnossa yleensä nopeammin kuin muut muovit. Nopeampi hajoaminen tarkoittaa, että polymeeriketjut pilkkoutuvat ympäristössä kemiallisen vaikutuksen alaisena, usein hydrolyysin tuloksena. Tätä hajoamista on pyritty kustomoimaan niin, että polymeeriketjut hajoaisivat vasta tietyssä lämpötilassa, happamuudessa sekä kosteudessa. Ruokateollisuudessa käytettyjen määritelmien mukaan biohajoavan tuotteen on hajottava teollisessa kompostissa alle kuudessa kuukaudessa ja kotikompostorissa kahdessatoista kuukaudessa. Kompostoiduksi määritellyn pakkauksen tulee hajota teollisessa kompostissa alle kahdessatoista viikossa ja kotikompostorissa alle kuuden kuukauden aikana. Monet biohajoaviksi tai kompostoitaviksi väitetyt modifioidut muovit, kuten PLA voivat vaatia 50–70 °C:n lämpötiloja. Tällaisia olosuhteita ei useimmiten ole tavallisesti esimerkiksi metsissä tai luonnonvesissä, vaan ainoastaan teollisissa kompostointilaitoksissa. [22, s. 64]

Koska biohajoavat muovit koostuvat fossiilisten raaka-ainelähteiden kaltaisesti myös pääasiallisesti hiilestä ja vedystä, ne käyttäytyvät myös hajotessaankin yleensä samoin kuin muut muovit, eli niistä muodostuu mikromuoveja ja ne hajoavat perusmolekyyleiksi, kuten hiilidioksidiksi sekä metaaniksi ja alkuaineiksi, kuten hiili sekä vety atomeiksi vasta kymmenien, jopa satojen vuosien päästä. [22, s. 63-64]

Tiivistettynä biohajoavat muovit eivät ole ratkaisu kiertotalouden periaatteiden näkökulmasta, koska niiden on tarkoitus hajota heti käytön jälkeen, eikä niitä voida kierrättää. Ne eivät myöskään tue täysin ajatusta ympäristön puolesta, koska kompostoiminen, polttaminen ja biokaasun tuottaminen ei pitäisi olla ensisijaisena tavoitteena tuotesuunnittelussa. Biomuovien tuotantokin on kyseenalaista juuri sen seikan takia, että niiden valmistaminen vaatii paljon viljelytilaa. Biohajoavien muovien tutkimuksiin on kuitenkin satsattava, koska fossiiliset raaka-aineet loppuvat joka tapauksessa joskus. Kestävän kehityksen kannalta ja kiertotalouden näkökulmasta tuotteet pitäisi suunnitella ajatuksena materiaalitehokkuus, kierrätettävyys ja uudelleen käytettävyys. [22, s. 65-68]

Muovien lainsäädännöstä

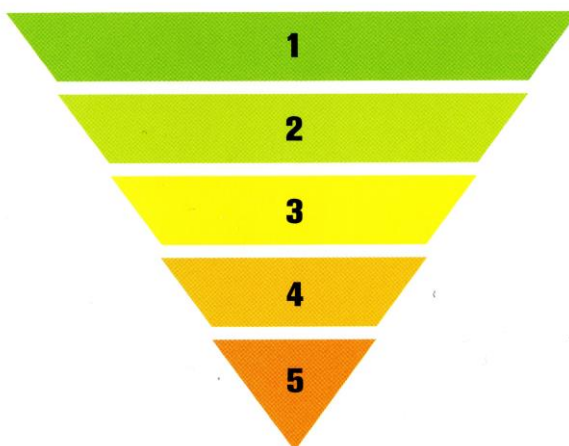
Valtioiden kierrätystavoitteet ja sääntely ovat tiukkenemassa esimerkiksi EU-tasolla, missä muun muassa Euroopan komissio julkaisi EU:n kiertotalouspaketin ehdotuksensa 2015 ja tähän pohjautuen muovistrategian 2018. Kiertotalouspaketti sisältää kattavan toimintasuunnitelman ja siihen liittyviä esityksiä säädösmuutoksista kohti kiertotaloutta muovien suhteen. [22, s. 8; 30, s. 16; 45]

Euroopan unioni julkaisi 2018 muovien kiertotaloutta koskien strategiasuunnitelman, jossa käydään läpi muovien aiheuttamien ympäristöongelmien parantavia ratkaisuja sekä päätöksiä kiertotalouden suhteen. Siinä mainitaan tavoitteeksi, että 2025 mennessä 55 % kaikista muovipakkauksista tulisi kierrättää EU:ssa ja 2030 mennessä kaikkien muovipakkauksien tulisi olla kierrätettäviä tai uudelleenkäytettäviä. Strategiaan liittyy luoda perusta uudelle älykkäälle ja innovatiiviselle muovitaloudelle, missä jo suunnitteluvaiheessa pyritään ottamaan huomioon muovituotteen aspektit uudelleenkäytön, kierrätettävyyden, materiaalikestävyys sekä korjaustarpeiden ympäriltä. Se sisältää myös kansalaisten tietouden ja vastuunkannon lisäämistä aiheeseen liittyen [22, s. 73; 30, s. 17; 32.] EU:n ajankohtaisimpana toimeenpantavana direktiivinä on kieltää muoveista valmistettujen kertakäyttöisten ruokailuvälineiden, pumpulipuikkojen, pillien ja juomansekoittimien käyttö 2021 mennessä. Direktiivi sisältää myös muovipullojen raaka-aineen kierrätetyn osuuden kasvattamisen 25 %:iin vuoteen 2025 mennessä sekä pullojen kierrätysasteen nostamisen 90 %:iin vuoteen 2029 mennessä. [32; 46]

Suomen jätelainsäädännön periaatteena on niin sanottu ”etusijajärjestys”, joka pohjautuu EU:n jättepuitedirektiivistä. Tämä tarkoittaa, että ensisijaisena tavoitteena on välttää syntyvää jätettä, kuten kuvan 32 hierarkiapyramidissa on havainnoitu. Jos sitä kuitenkin syntyy, on se valmistettava uudelleenkäyttöä varten eli siitä on saatava mahdollisimman paljon kierrätettäväksi.

Jätehuollon etusijajärjestys:

1. *jätteen synnyn ehkäisy*
2. *uudelleenkäyttö*
3. *kierrätys*
4. *energiahyötykäyttö*
5. *loppusijoitus*



Kuva 32. Jätehuollon etusijajärjestys. [30, s. 16]

Tuote on ensisijaisesti kierrätettävä aineena ja toissijaisesti hyödynnettävä energiana. Kaatopaikkasijoitus on sallittua vain, jos sen hyödyntäminen ei teknisesti tai taloudellisesti ole suoritettavissa. Vuonna 2014 Suomessa poltettiin yhdyskuntajätteistä puolet, kaatopaikalle 17 % ja 32,5 % kierrätettiin [22, s. 52-53; 30, s. 17; 47.] Orgaanisten jätteiden osalta on ollut 2016 lähtien voimassa kielto, jonka mukaan muovia ei saa enää sijoittaa kaatopaikoille suurina määrinä sekajätteen joukossa [22, s. 52-53; 30, s. 17].

Tuotteiden ekologinen suunnittelu tai toisin sanoen materiaalitehokkuus on ensisijainen askel jätteen vähentämisessä. Materiaalitehokkaalla tuotteella on markkinoilla kilpailukykyä ja sen elinkaarisuunnittelu on luonnonvarojen säästämiseen tähtäävää. Materiaalitehokkuuden lisääminen sisältää tuotannon sekä kuljetusten tehostamista ja mahdollisimman vähäpäästöisiä valintoja valmistamiseen käytettyjen energiamuotojen sekä materiaalivalintojen osalta [22, s. 52-53; 30, s. 17]. Esimerkki materiaalitehokkuudesta on myös, kun tuotteen käyttöaika tiedetään olevan lyhyt tai kertaluontoinen, ja se optimoidaan täten kestäväksi vain sille oletettu elinaika [22, s. 37]. Materiaalitehokkuutta vaaditaan, koska nykyisellä tahdilla uusiutumattomat luonnonvarat loppuvat aikaisemmin. Tässä yhteydessä on myös muistettava, että uusiutuvien luonnonvarojenkin jatkuva luominen aiheuttaa mittavia päästöjä. Materiaalitehokkuuden lisääminen sekä neitseellisten raaka-aineiden vähentäminen parantaa yritysten kilpailukykyä, koska materiaaleja voidaan käyttää vähemmän tai tehostuneen tuotannon avulla tuotantokapasiteettia voidaan kasvattaa. [22, s. 52-53; 30, s. 17]

5 Koemateriaalit

Vetolujuuskoemateriaaleina käytettiin kierrätysmuoveja ja niiden päävertailukohtana neitseellistä muovia. Nämä vetokokeissa käytetyt materiaalit olivat siis: neitseellinen polypropeeni [48], suomalainen polypropeenimerimuovi, hollantilainen polypropeenyhdyskuntajätemuovi, Fortum Circo -yhdyskuntajätepolypropeeni [49] sekä luonnosta kerätty skotlantilainen kalastusverkkomuovi. Kaikki koemateriaalit ja niistä valmistetut lattavetokoesauvat on esitetty liitteessä 1. Kuvassa 33 on esimerkki kokeisiin valmistetusta vetokoesauvasta.



Kuva 33. Esimerkki vetolujuustestejä varten valmistetusta lattavetokoesauvasta.

FTIR-mittauksessa tunnistettiin ja varmistettiin liitteessä 1 mainittu vihreä kalastusverkkomerimuovi. FTIR-mittauksessa neitseellistä polypropeenia verrattiin keinovanhennettuun neitseelliseen polypropeeniin. Lisänä mitattiin myös polypropeenista valmistettu muovimuki.

Kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopissa käytettiin pelkästään skotlantilaisen kalastusverkkomuovin kahta eri tavalla käsiteltyä näytettä. Toinen näytteistä oli vanhentunut luonnossa sekä UVA-keinovanhennettu kuitukarva ja toinen näyte leikattiin saman materiaalin sulatetusta ja valukoneella uudelleenmuokatusta vetokoesauvasta.

6 Koekappaleiden valmistus

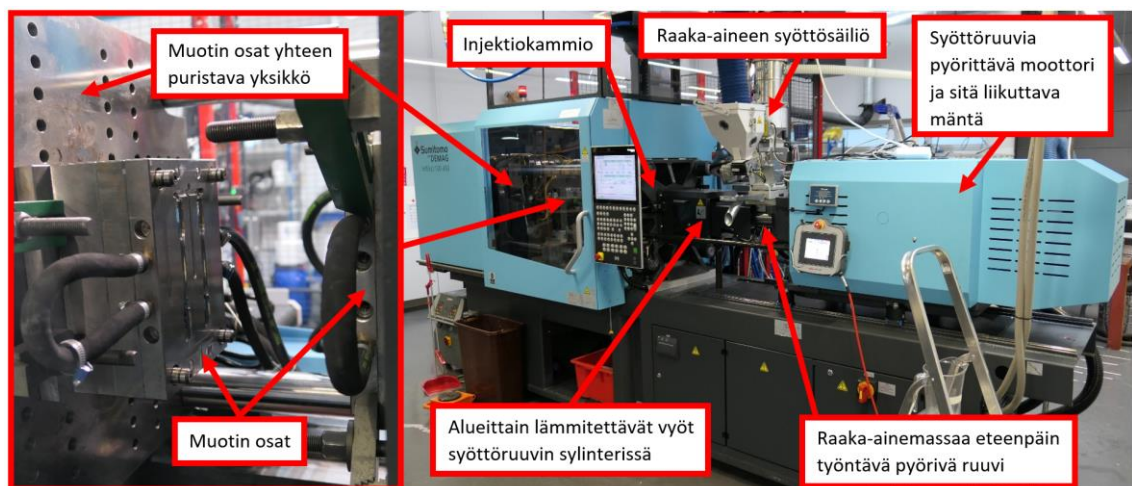
6.1 Vetokoekappaleet

Vetokokeita varten valmistettiin lattakoesauvat liitteessä 1 esitetyistä materiaaleista. Materiaalien kappalemäärät on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Vetokoemateriaalien kappalemäärät

Materiaali	Vetokoekappaleet	UVA-vanhennetut vetokoekappaleet
Neitseellinen polypropeeni	15 kpl	15 kpl
Suomalainen merimuovipolypropeeni	12 kpl	-
Hollantilainen yhdyskuntajätepolypropeeni	15 kpl	15 kpl
Fortum Circo -yhdyskuntajätepolypropeeni	15 kpl	-
Skotlantilainen kalastusverkkopolyeteeni	16 kpl	-

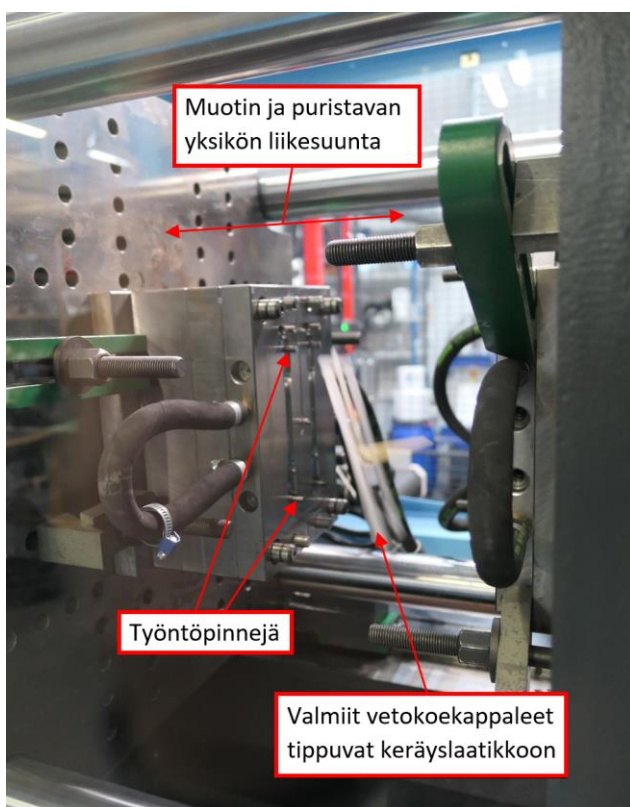
Kaikki sauvat valmistettiin ruiskuvalamalla muottiin, jonka mitoitukset on ilmoitettu standardissa ASTM D638-14 [50]. Kaikkien koekappaleiden ruiskuvalulaitteenä käytettiin Arcadan ammattikorkeakoulun Sumitomo-yrityksen valmistamaa ruiskuvalulaitetta, joka on kuvassa 34.



Kuva 34. Sumitomon ruiskuvalulaite, jossa oli asetettuna standardin ASTM D638-14 mukaisen vetokoesauvakappaleen muotti.

Ruiskuvalulaitteen sylinterin sisällä pyörivä ruuvi sulattaa eli plastisoi muovin kitkan, paineen ja sylinterin seinämien kautta johtuvan lämmön avulla. Ruuvin kierteiden väliin

jäävä tilavuus tiivistyy kohti kärkeä ja tämän vuoksi sulassa muovimassassa tapahtuu paineen nousua. Paineistettu raaka-ainemassa johdetaan injektioammion kanavan läpi vetokoesauvamuottiin. Kyseinen muotti tuottaa kaksi koekappaletta kerrallaan. Kun massan injektointi muottiin on suoritettu säädettyjen asetusten mukaisesti, se aukeaa ja työntöpinnit puskevat kappaleen irti muotista kuvan 35 mukaisesti. Muotti on vaihdettavissa.



Kuva 35. Pienet jalat/pinnit työntävät valmiin kappaleen ulos muotista.

UVA-vanhennukseen laitettavia vetokoesauvapakkeita varattiin erikseen taulukon 2 ilmoittamat lukumäärät. Sitä varten keinovanhennettiin kahta vetokoesauvamateriaalia: neitseellistä polypropeenia ja hollantilaista yhdyskuntajätepolypropeenia. Keinovanhennus suoritettiin kuvan 36 mukaisella kiihdytetyn ilmastorasituksen QUV-keinovanhennuslaitteella. Kyseinen olosuhdekaappi sisälsi auringonvalon ultraviolettisäteilyä jäljitteleviä fluoresoivia (UVA-351) lamppeja. Nämä lamput tuottivat säteilyä aallonpituusvälillä 315–400 nm simuloiden auringon ultraviolettisäteilyn spektriä.



Kuva 36. QUV-kiihdytetyn ilmastorasituksen testauslaite.

Ideana oli testata auringonvalon haittavaikutuksia vetolujuuteen neutseellisellä sekä hollantilaisella yhdyskuntajätemuovilla. Materiaalien saaman ultraviolettisäteilyn määrä vastasi yhteensä noin vuoden verran Etelä-Suomessa saadun ultraviolettisäteilyn määrän verran eli 130 MJ/m^2 [51]. Vuoden säteilyannos ulkoilmassa vastaa olosuhdekaapissa:

$$\frac{1300 \text{ kJ/m}^2}{(0,76 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} * 3,6 \text{ h})} \approx 475 \text{ h} \approx 20 \text{ vrk}$$

Testiin käytetty todellinen säteilytysaika oli 487 h eli vastaa arviolta yhteensä noin 374 päivää oikeassa auringonvalossa [52, s. 63]:

$$\text{suhdeluku } \frac{475 \text{ h}}{365 \text{ d}} = 1,301 \text{ h/d}$$

$$\text{olosuhdekaapin testiaika vastaa päivissä } \frac{487 \text{ h}}{1,301 \text{ d}} \approx 374 \text{ d}$$

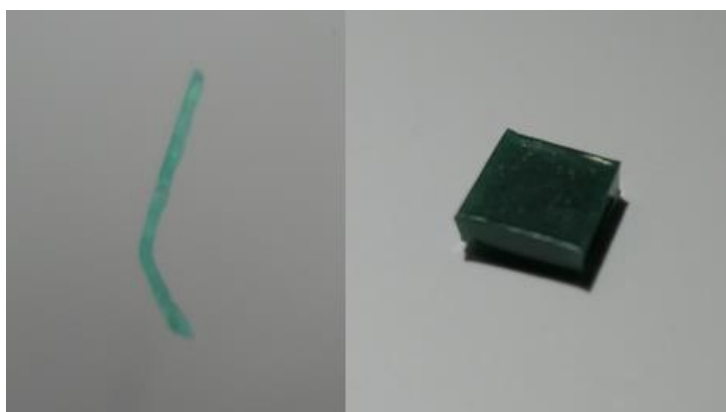
Testin olosuhteet olivat vakiot läpi keinovanhennuksen ja koekappaleita keinovanhennettiin laitteessa noin 487 tuntia eli n. 20 vuorokautta. Olosuhteet valittiin standardista ISO 489-3 [53]. Lämpötila asetettiin $50 \text{ }^\circ\text{C}$:seen ja säteilyn teho säädettiin tilaan $0,76 \text{ W/m}^2$. Testausmetodi ei sisältänyt syklitystä tai ylimääräistä kosteutusta. Koska koekappaleita ei saanut asetettua niin, että ultraviolettivalo osuisi sauvoihin samanaikaisesti molemmin puolin, ne käännettiin puolessa välissä sädetystä. Eli jokaisen sauvayksilön molemmat puolet saivat suoraa säteilyä noin puolen vuoden verran. Keinovanhennuksen jälkeen koekappaleille tehtiin aiemmin mainittujen metodien mukaisesti vetokokeet.

6.2 FTIR-mittauskappaleet

FTIR-mittaukseen otettiin tunnistukseen homogeeniset näytteet tutkittavista materiaaleista, koska mittaustekniikka tunnistaa kappaleen pinnasta eikä tunnista aineiden sekoituksia. Mittaukseen valittiin pyyhkäisyelektronimikroskooppiin mennyt muovimateriaali ja neutseellisen polypropeenin UVA-keinovanhennettu sekä keinovanhentamaton versio. Vertailuun mukaan otettiin myös kertakäyttöinen polypropeenimuovimuki.

6.3 Pyyhkäisyelektronimikroskooppikappaleet

Pyyhkäisyelektronimikroskooppiin valittiin skotlantilaiset kalastusverkkomerimuovinäytekappaleet, jotka ovat näytetty kuvassa 37. Tämän kokeellisen osion Ideana oli saada tietoa vanhentuneen kestopuovin mikrorakenteen muutoksista verrattuna uudelleen sulatettuun ja muokattuun muovikappaleeseen.



Kuva 37. Pyyhkäisyelektronimikroskooppiin menneet näytteet. Vasemmalla säteilytetty kuitukarva ja oikealla samaisesta materiaalista ruiskupuristamalla valmistettu kappale.

Kuitukarvanäyte keinovanhennettiin auringonvaloa simuloivalla ultraviolettivalolla 478 tuntia samalla tavalla kuin keinovanhennettuja vetokoesauvoja. Kyseinen muovimateriaali on ollut tuntemattoman määrän myös oikean auringon ja meren vanhentamana. Uudelleen sulatettu ja ruiskupuristettu näyte leikattiin palana vetokoesauvasta.

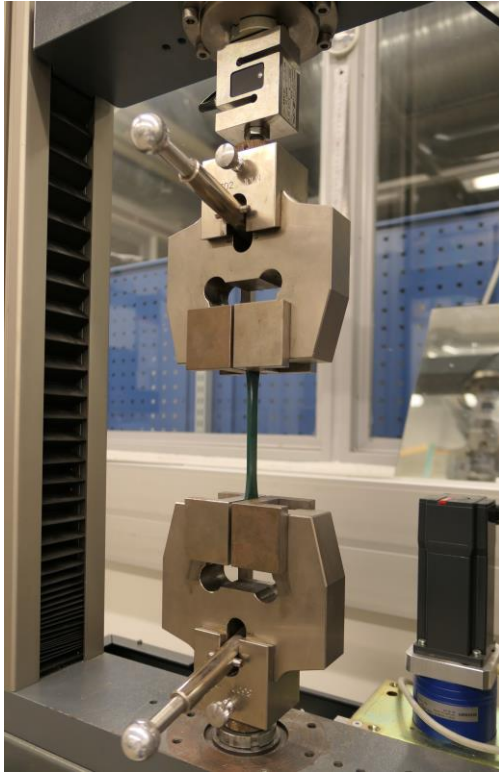
7 Kokeiden suoritus

7.1 Vetokoe

Vetokokeiden tarkoituksena oli saada näytekappaleiden kesken vertailukelpoisia tuloksia materiaalien lujuuskestävyydestä vetojännitysrasituksen alaisena. Tulosten reliabiliteetti pyrittiin varmistamaan standardimuotilla valmistetuilla koekappaleilla sekä samoilla toistotoiminnoilla kaikkien koekappaleiden osalta. Tuloksien vertailu kirjallisuusarvoihin ei ollut pääosassa, koska vetokoelaitetta ei ollut kalibroitu. Näin ollen tarkoituksena oli verrata tuloksia neitseelliseen muoviin eli nämä vertailusuhdearvot olivat tärkeimmät ja luotettavimmat tulosarvot vetolujuustesteissä (näkyvät taulukoissa 3 ja 4 vihreällä korostettuna). Murtovenymämittaukset suoritettiin elektronisella työntömitalla koekappalekohtaisesti heti vetokokeen jälkeen. Jokaisen koekappaleen dimensiot määritettiin samalla tavalla elektronisella työntömitalla mittaamalla.

Vertailtavien materiaalien vetolujuus sekä murtovenymien arvot mitattiin vetokokeen avulla. Vetokokeessa koesauvaa venytetään laitteen leukojen avulla kuvan 38 mukaisesti vakionopeudella, ja tämän aikana laite mittaa venytystä vastustavaa voimaa [25, s. 80-81]. Vetokoekappaleet valmistettiin standardin ASTM D638-14 mukaisella muotilla ja vetokokeet suoritettiin soveltaen samaista standardia. Vetokokeet suoritettiin Metropolian muovien vetokoelaitteistolla. Vertailtavuuden mahdollistamiseksi kaikki vedot suoritettiin ohjeistetulla nopeudella 5 mm/s, eli tällä nopeudella pidikeleuat liikkuvat toisiinsa nähden. Murtovenymämittauksia varten, ennen vetokokeita, koekappaleiden keskelle merkittiin kaksi ohutta mittaviivaa 50 mm:n päähän toisistaan grafiittikynällä niin, ettei koekappaleen pintaa vahingoitettu. Vetokokeiden jälkeen koekappaleiden murtovenymät mitattiin työntömitalla, kun yksittäisten koekappaleiden katkenneet osat asetettiin yhteen. Tuloksena ilmoitettu murtovenymän prosenttilukema mitattiin alkuperäisten mittaviivojen ja murtuneiden kappaleiden viivojen etäisyyksien erillismittauksien suhteellisenä muutoksena.

Vetokokeiden vertailtavana lujuusarvon mittapisteenä käytettiin jännitys-venymäkäyräkuvaajan suurinta jännityksen arvoa. Tämä voidaan määritellä murtolujuudeksi [23]. Piste kuvaa kappaleen suurinta kestävä vetolujuutta.



Kuva 38. Vetolujuuskokeissa käytettiin kuvan mukaista Zwick Roell Groupin mittalaitetta Z10.

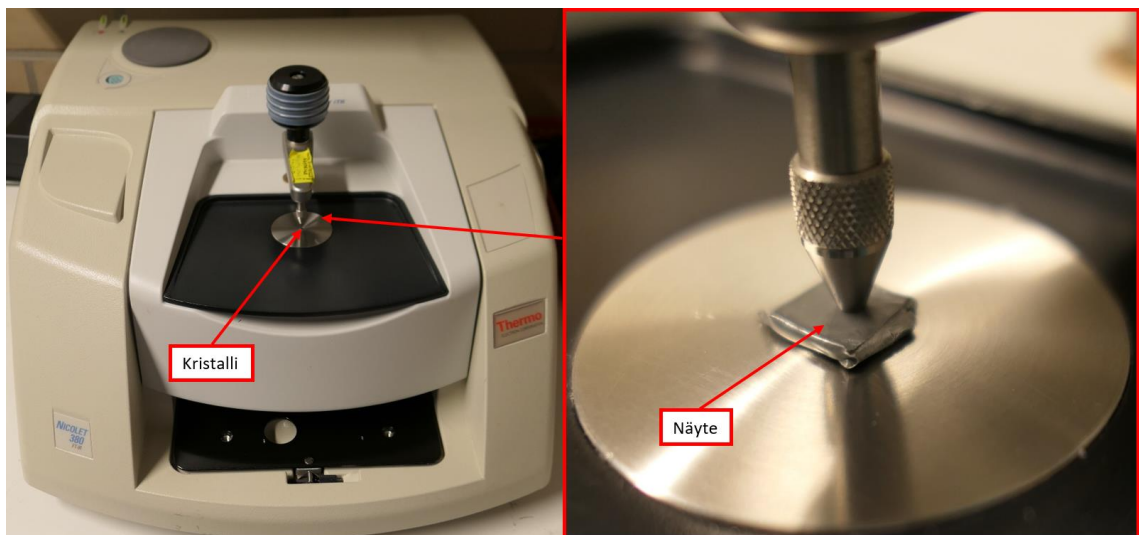
Kaikkien koekappaleiden vakiointi toteutettiin mahdollisimman samalla tavalla kuvan 39 mukaisten laatikoiden avulla. Polypropeeni imee ilmankosteutta itseensä suhteellisen vähän verrattuna muihin muoveihin [3, s. 131], ja näin ollen vakiointiolosuhteissa sovellettiin standardin ISO 291 [54] tietoja, missä pyrittiin saavuttamaan lämpötila 23 °C ilman suhteellisen kosteuden ollessa 50 %. Vakiointiolosuhteet mitattiin Elcometer-olosuhdemittarilla. Ilmankosteutta vähennettiin ja pidettiin mahdollisimman vähäisenä n. 37–40 %:ssa silikageelin ja ilmankosteutta imevän talouspaperin avulla; lämpötila pysyi n. 21 asteessa. Tärkeintä oli pitää näytteet mahdollisimman samoissa olosuhteissa kaikkien näytekappaleiden kesken vertailtavuusarvon säilyttämiseksi. Vakiointiolosuhteilla pyrittiin lähinnä poissulkemaan ilmankosteuden ja auringonlämmön ja auringon ultravioletisäteilyn vaikutukset vetokoetuloksista. Itse testiolosuhde toteutettiin vakiointilämpötilaa vastaavassa lämpötilassa, koska yrityksen valmistamat tuotteet joutuvat todennäköisimmin käyttörasitukseen kyseisen lämpötilavyöhykealueen läheisyydessä. Eli kokeissa myös ikään kuin simuloidaan tuotteiden käyttölämpötilaa, missä rasitukset todennäköisimmin tapahtuvat.



Kuva 39. Vetokoesauvojen vakiointilaatikat.

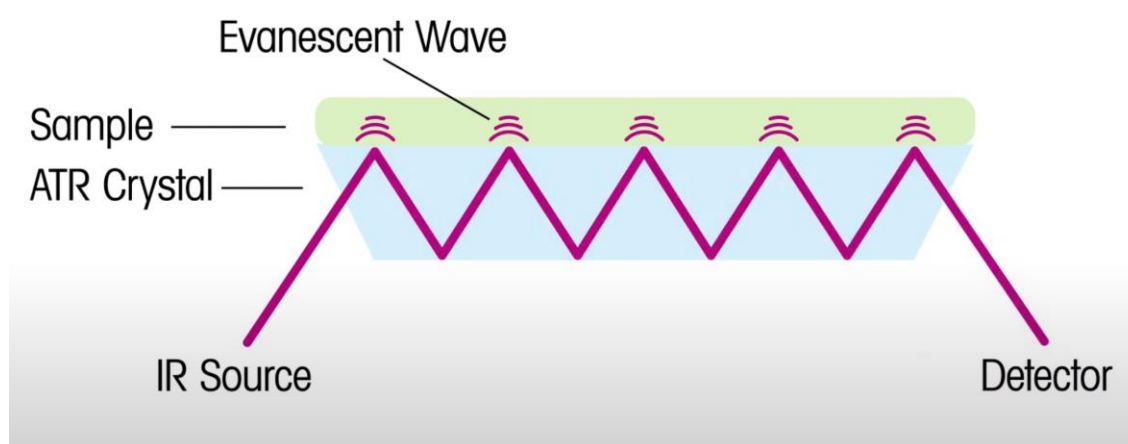
7.2 FTIR-mittaus

FTIR-mittaus suoritettiin kuvan 40 mukaisella heikennetyn kokonaisheijastuksen menetelmän Fourier-muunnosinfrapunamittalaitteen avulla eli ATR-FTIR-mittalaitteella. Näytteet asetettiin ATR-kiteen päälle laakeana ja kiinteänä näytteenä niin, että kide peittyi kokonaan ja kiristysruuvilla sai näytteen kideä vasten tiukasti kontaktiin. Laitteen kide-materiaali oli lyijylasia. Sen optiset ominaisuudet vastaavat oikeaa timanttia. Laitetta operoitiin siihen liittyvän sovelluksen avulla tietokoneella.



Kuva 40. FTIR-mittauksiin käytettiin Thermo Fisher Scientificin Nicolet 380 FTIR-spektrometriä.

Mitattava näyte on kontaktissa kristallin kanssa. Infrapunasäde ohjataan kuvan 41 mukaisesti optisesti läpinäkyvän kristallimateriaalin läpi tietyssä kulmassa näytteeseen. Kristalli toimii valonlähteen aallon johtimena heijastamalla sisäisesti valoenergiaa. Infrapunasäde taittuu kristallin heijastamana moneen kertaan tutkittavan näytteen pinnasta vahvistaen näin mittausvastetta. Laitteen toiminta perustuu infrapunasäteen näytteestä heijastamalla saatuun informaatioon. Tutkittavan aineen molekyylien välisten värähtelyominaisuuksien vuoksi valonsäteen absorptio on erilainen muihin aineisiin verrattuna. Näin ollen valonsäteen heijastumakin on yksilöllistä eri aineiden kesken. Tekniikan etuna on nopeat ja luotettavat tulokset vähäisellä näytteen esikäsitteilyllä. [42; 55; 56]



Kuva 41. ATR-FTIR-mittauksen idea. [55]

Laite luo mittaustuloksina infrapunaspektrigraafit jokaisen näytteen osalta erikseen. Laite tunnistaa spektrien avulla mittauksessa olevan materiaalin itsenäisesti vertaamalla syntyneitä graafeja tunnettujen materiaalien referenssispektrikirjastoon. Spektreistä voidaan saada tietoa kappaleen sisältämistä atomeista ja niiden välisistä sidostyypeistä [55.] Eri aineet aiheuttavat spektrikuvaajaan absorptionsa mukaisia piikkikäyriä niin, että funktionaalisten ryhmien alue sijaitsee kuvaajassa X-akselin aallonpituusalueella $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ ja niin sanottu ”sormenjälkialue” sijaitsee välillä $1400-600\text{ cm}^{-1}$ [56]. Kuvaajan Y-akselin ”transmittanssi” kuvastaa ATR-FTIR-mittauksessa valon heijastavuuden voimakkuutta näytteestä. Eli liuoksien IR-mittauksissa transmittanssi kuvastaa näytteen läpi kulkevien säteilyn voimakkuutta, mutta ATR-FTIR-menetelmällä mitattujen kiinteiden näytteen transmittanssi kuvastaa läpäisykyvyn vastakohtaa eli infrapunasäteen takaisin heijastumista näytteen pinnasta. [41; 56.]

7.3 Kenttäemissiopyyhkäiselektronimikroskooppikuvaus

Kuvan 42 kaltaisen kenttäemissiopyyhkäiselektronimikroskoopin (FEG-SEM) avulla oli tarkoitus saada tutkimukseen perustuvaa tietoa ultraviolettivalossa vanhentuneen muovin mikrorakenteen muutoksista verrattuna uudelleen sulatettuun ja muovattuun näytteeseen. Tavoitteena oli myös saada yleisluontoista tietoa pyyhkäiselektronimikroskoopin luoman visualisoinnin avulla kestopuovin mikrorakenteesta mekaanisten ominaisuuksien ymmärtämisen tueksi. Kyseisellä laitteella saadut kuvat ovat suhteellisen harvinaisia kalliimman ja monimutkaisemman teknologian vuoksi.

Näytteet kuvasi laitetta operoiva henkilö. Näytteet esikäsiteltiin etanolissa ja ultraäänipeurissa ennen kuvausta.



Kuva 42. Tescan Clara -kenttäemissiopyyhkäiselektronimikroskooppi (FEG-SEM). [57]

Pyyhkäiselektronimikroskoopin toiminta perustuu näytteeseen niin sanotulla elektronitykillä pommitettavaan elektronisuihkuun. Elektronisuihku ohjataan tyhjiökammiossa olevaan esikäsitelyyn näytteeseen sähkömagneettisilla linseillä. Elektronisuihku pommitetaan rasterimaisesti näytteen ylitse ja analysaattorit keräävät ja tulkitsevat näytteen pinnalta kimpoilevien elektronit. Analysaattoreiden datasta järjestelmä kykenee muodostamaan elektronisen kuvan tietokoneen monitorille. Kenttäemissioelektronimikroskooppi käyttää elektronitykkinä yleensä kiderakenteista volframia. Tähän volframikomponenttiin johdetaan suuri jännite niin, että elektroneja irtoaa siitä suurella nopeudella. [58]

8 Koetulokset ja tarkastelu

8.1 Vetokoetulokset

Vetokoetuloksissa määritettiin vertailuarvoiksi murtolujuus (R_m) sekä murtovenymä. Vetotulosten vertailu on koottu taulukoihin 3 ja 4 sekä kuvan 43 pylväsdiagrammiin. Liitteestä 2 löytyy tarkemmat yksittäiset tulokset.

Useita koekappaleita jouduttiin hylkäämään kappaleen murtumisen tapahduttua murtovenymän mittaukseen tarvittavien mittaviivojen ulkopuolella. Tämä tarkoittaa, että hylättyjen koekappaleiden murtokohta on sauvan paksunemassa lähellä vetoleukoja ja katsottiin parhaaksi poistaa nämä tuloksista mahdollisten tulosvääristymien vuoksi. Vetokoikeissa hyväksytyjä koekappaleita saatiin kuitenkin reilusti yli käytetyn standardin ilmoittaman viiden kappaleen minimimäärän kaikkien materiaalien osalta. Neitseellisen UVA-keinovanhennettujen koesauvoista suurin osa katkesi hieman mittaviivojen ulkopuolelta, mutta nämä katsottiin kuitenkin parhaaksi ottaa mukaan lujuustuloksiin.

Taulukoiden 3 ja 4 murtovenymät on laskettu hyväksytyjen koekappaleiden datasta seuraavalla kaavalla:

$$\frac{L_u - L_o}{L_o} * 100 \%, \text{ missä } L_u = \text{loppumittapituus ja } L_o = \text{alkumittapituus} \quad (1)$$

Taulukoiden 3 ja 4 keskihajonnat eli havaintoarvojen keskimääräinen vaihtelu keskiarvon ympärillä on laskettu hyväksytyjen koekappaleiden datasta seuraavalla kaavalla:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (2)$$

Taulukoissa 3 ja 4 käytettiin standardissa ISO 2602 [59] mainitun mukaista 95 %:n odotusarvon luottamusväliä. Luottamusväli ilmoittaa välin, jolla oikea arvo tietyllä todennäköisyydellä on. Tämä laskettiin kaavasta:

$$\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Taulukko 3. Vetomurtolujuustulokset ruiskuvalukappaleilla (vetonopeus: 5 mm/min).

Mittaustulos- tyyppi →	Vetomurtolujuustulokset			Murtove- nymä- tulokset
Koekappalema- teriaali / lkm.	Keskiarvo ± Keski- hajonta (Tarkemmat luvut liit- teessä 2)	Vetomurtolujuuden keskiarvojen poik- keama-% neitseelli- seen referenssi- koekappaleeseen verrattuna (laskettu tarkem- mista tulosluvuista: liite 2)	Murtolujuuksien keskiarvo luotta- mustasolla 95 % (alaraja; yläraja)	Murtove- nymien keskiarvo
Neitseellinen muovi (PP) / 15	32 MPa ± 0,4 MPa		31,9; 32,4 MPa	1 %
Suomalainen merimuovi (PP) / 12	28 MPa ± 0,4 MPa	- 12,5 %	27,9; 28,5 MPa	4 %
Hollantilainen yhdyskuntajäte- muovi (PP) / 15	29 MPa ± 0,3 MPa	- 9,4 %	28,4; 28,8 MPa	3 %
Fortum Circo (PP) / 15	33 MPa ± 0,3 MPa	+ 2,1 %	32,6; 33,0 MPa	Yli 30 %
Skotlantilainen kalastusverkko- merimuovi (PE) / 16	34 MPa ± 0,3 MPa	+ 4,4 %	33,4; 33,7 MPa	Yli 30 %

Taulukon 3 tärkein ja käyttöarvoisin tieto on vetomurtolujuustuloksien poikkeamaprosentti neitseelliseen referenssimateriaaliin. Tuloksien käyttöarvon luotettavuus perustuu samankaltaisiin mittauksien toteutuksiin jokaisen yksittäisen näytekappaleen kanssa. Tuloksien reliabiliteettia todistaa myös se, että tuloksissa ilmeni vain vähän suuria keskiarvosta poikkeavia yksittäisiä mittauservoja.

Suomalaisen merimuovin ja hollantilaisen yhdyskuntajätemuovin tulokset olivat lähes samaa suuruusluokkaa keskenään. Tulos vaikutti hyvältä, koska näiden muovien lujuusarvo oli vain noin 10 % heikompi kuin neitseellisen muovin.

Fortumin suomalainen yhdyskuntajätemuovi ja skotlantilaisen merimuovin lujuusarvotulokset olivat hieman korkeammat neitseelliseen polypropeeniin verrattuna.

Vetolujuustestin tuloksien suuruusluokka on myös ilmoitetun kirjallisuusarvon mukainen: Muotitetun polypropeenin ilmoitettu vetolujuusarvon kirjallisuusarvo (Ultimate tensile strength) on 29,8 MPa. [60]

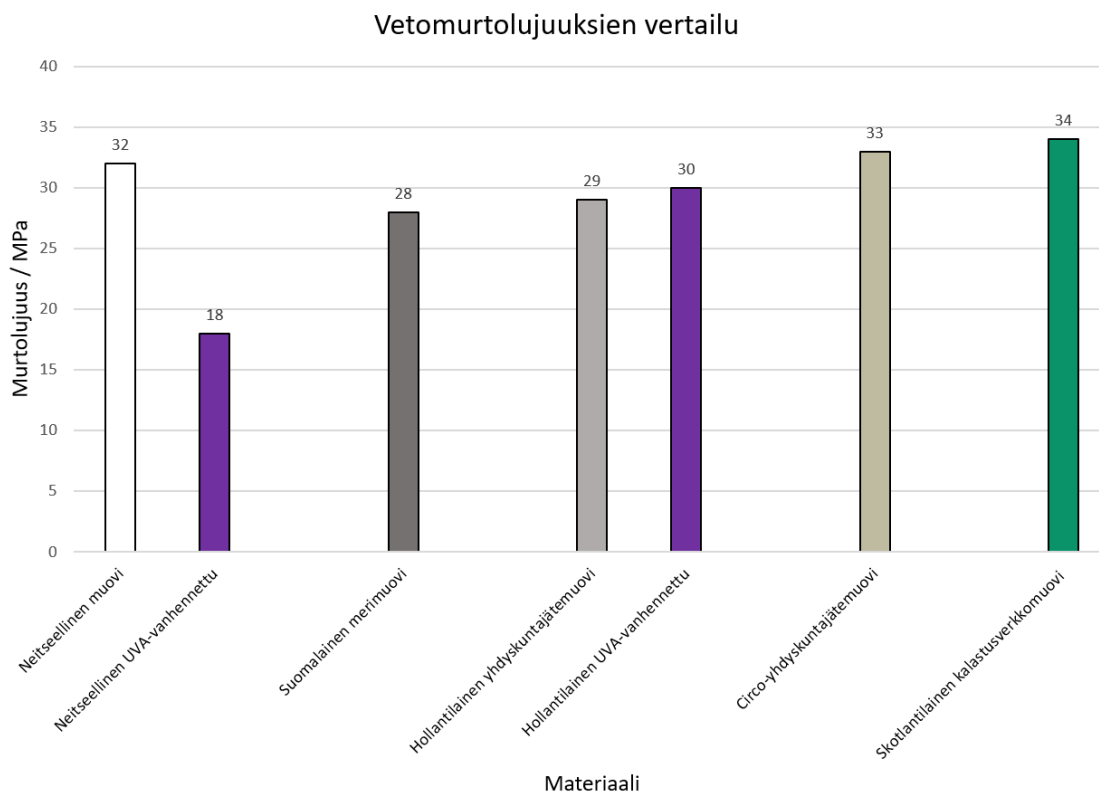
Murtovenymätulokset alle 10 % kertoo, että kyseessä on hauraasti murtuva ei niin sitkeä muovi. Yli 10 %:n murtovenymät kertovat, että kyseessä on sitkeä muovi [25.] Näin ollen Fortumin yhdyskuntajätemuovi ja skotlantilainen merimuovi todettiin hyvin sitkeiksi muoveiksi. Polypropeenin kirjallisuusarvohaarukaksi ilmoitetaan 50 – 145 % [61].

Taulukko 4. Vetokoetulokset UVA-vanhennetuilla koekappaleilla.

Mittaustulos- tyyppi →	Vetomurtolujuustulokset UVA-vanhennetuilla kappaleilla			Murtovenymätu- lokset
Koekappalema- teriaali / lkm.	Keskiarvo ± Keski- hajonta (Tarkemmat luvut liitteessä 2)	Vetomurtolujuu- den keskiarvon poikkeama-% UVA-keinovan- hennettuun neit- seelliseen verrat- tuna	Murtolujuuksien keskiarvo luotta- mustasolla 95 % (alaraja; yläraja)	Murtovenymien keskiarvo
Neitseellinen muovi (PP) / 15	18 MPa ± 0,7 MPa		17,5; 18,3 MPa	0 %
Hollantilainen yhdyskuntajäte- muovi (PP) / 15	30 MPa ± 0,8 MPa	+ 68,9 % (Keinovanhentamatto- maan hollantilaiseen koekappaleeseen ero on = + 5,9 %)	29,8; 30,7 MPa	1 %

Kokeiden neitseellinen polypropeeni ei sisällä mitään lisä- tai apuaineita eikä sitä ole UV-stabiloitu. Taulukosta 4 huomataan, että neitseellisen polypropeenin lujuuden keskiarvo tippui keinovanhennuksen seurauksena noin -44 % keinovanhentamattomaan neitseelliseen polypropeeniin verrattuna. Hollantilaisen polypropeenin keskiarvon tulos taas yllättäen nousi noin 6 % keinovanhentamattomaan hollantilaiseen polypropeeniin verrattuna.

Molemmilla keinovanhennetuilla materiaaleilla oli selvästi havaittavissa jäykistymistä ja murtovenymien laskua keinovanhentamattomiin koekappaleisiin verrattuna. Jäykistymisen havaittiin aistinvaraisesti koekappalemateriaaleja taivuttamalla. Neitseellisessä muovissa havaittiin myös selviä halkeamia vanhennuksen jälkeen. Kuvassa 43 kaikki vetotulokset samassa pylväsdiagrammissa.



Kuva 43. Vetomurtolujuustulosten vertailu pylväsdiagrammissa.

Mittausvirheiden arviointi

Vetokoetuloksien mittavirheet pyrittiin minimoimaan ja oleellisimpien tulosten, eli vertailuprosenttilukemat, luotettavuusarvo eli reliabiliteetti saavutettiin vakioiduilla ja täsmällisillä samankaltaisilla mittaustoimilla jokaisen yksittäisen koekappaleen kohdalla.

On tiedossa, että eri materiaalien ruiskuvaluvalmistuksessa injektiopaine-eroavaisuuksia todettiin. Tämä johtuu siitä, että eri materiaaleilla on virtauksessa- ja sulamispisteissä eroavaisuuksia, mikä aiheutti jatkuvaa säätöä valujen valmistuksessa. Osaan kuitenkin jäi väistämättä ilmataskuja, mutta hyvin vähän.

Kaikkien polypropeenivetosauvojen mitta-alueen halkaisijoiden pinta-alojen keskiarvo oli 40,09 mm². Tästä ääripäiden ylimmän ja alimman arvon välin erotus oli 0,66 mm² eli pinta-alojen suhteet toisiinsa nähden ei ollut siis merkittävää. Tästä voidaan päätellä, että materiaalien jäähtymisessä tapahtuneet kutistumiset vastasivat hyvin lähelle

toisiaan. Tästä voidaan myös päätellä, että ruiskuvalun injektioaineet pysyivät riittävän lähellä eri polypropeenimateriaalien kesken.

Yksi selkeä mittaustuloksiin vaikuttava tekijä oli osaan muoveista jääneet pienet ilmataskut sekä yhdyskuntajättemuoveissa olleet vieraskappaleet, kuten voidaan kuvasta 44 huomata.



Kuva 44. Epäpuhtauksia ja ilmataskuja neljän vetokoesauvan murtopinnoilla.

8.2 FTIR-mittauksen spektrien analysointi

FTIR-mittauksen spektrit sekä aaltoluvun ja funktionaalisten ryhmien korrelaatiotaulukko löytyvät liitteestä 3. Jokainen näytekappale mitattiin useita kertoja eri kohdista näytekapaleelta. Skotlantilaisen kalastusverkkomuovin alkuolettamus oli polypropeeni. Se osoitautui mittausten perusteella kuitenkin polyeteeniksi yli 90 %:n varmuudella. On myös mahdollista, että materiaali on esimerkiksi polyeteenin kopolymeeri tai polypropeenin blokkikopolymeerimuoto (PP-C). Jatkotutkimuksia tunnistuksen osalta ei kuitenkaan suoritettu, joten FTIR-mittauksen tulosten pohjalta jatkettiin. Laitteen tunnistuslistan ”triakontaani” (86 %) on yksinkertainen suoraketjuinen 30-hiilen alkaani ja sillä on yhteys kasvien tuoksuissa tai eliöiden metaboliassa [62].

Neitseelliset polypropeeninäytteet vahvistettiin FTIR-mittauksen avulla kyseisiksi materiaaleiksi. Keinovanhennetun ja vanhentamattoman neitseellisen muovien spektrit olivat samankaltaiset funktionaalisen ja sormenjälki-alueen osalta. Ultraviolettivalolla vanhentussa polypropeenissa oli kuitenkin selviä eroavaisuuksia etenkin alueella 2500–1600

cm⁻¹. Tämän alueen piikki ”1716,5” kertoo korrelaatiotaulukkoon vertaamalla, että hiiliveytykettiin on ilmaantunut myös hiili-happisidoksia. Muovimukin spektri verrattuna muihin polypropeeninäytteisiin vastaa polypropeenilla ominaisia muotoja kuvaajan osalta.

8.3 Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvien tarkastelu

Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat löytyvät liitteestä 4 ja molempien näyttöiden materiaali oli siis sama eli skotlantilainen merimuovi. Nämä oli vain käsitelty eri tavalla. Liitteen ensimmäiset kuvat (1 ja 2) on 3000-kertaisella suurennoksella. Näitä kuvia tarkastelemalla huomataan, että ylemmän kuvan näyte eli UVA-vanhennetun materiaalin pinnalla on enemmän terävämpikulmaista karhentumaa verrattuna alempaan uudelleen sulatettuun ja muovattuun näytteeseen. Liitteen 4 kuvissa 3 ja 4 on molemmat kappaleet kuvattuna eri suurennoksilla.

9 Pohdinta ja jatkotutkimusideat

Vetokokeista voidaan johtaa jatkopäätelmä seuraavanlaisesti: Jos tuotteen valmistusmateriaaliksi on suunniteltu sopivan polypropeeni yleisten tietojen perusteella, eikä muita tarkkoja vaatimuksia mekaanisista ominaisuuksista muuten ole, voidaan tämän työn tulosten perusteella vartenotettavaksi vaihtoehdoksi valita kokeissa käytettyjä polypropeenimateriaaleja. On kuitenkin myös muistettava, että muovien sekoituksissa voi mahdollisesti ilmetä yllättäviä ominaisuuksien poikkeavuuksia, koska muun muassa tarkkoja lisä- ja apuainekoostumuksia ei tiedetä.

Hollantilaisen polypropeenin vetolujuuden kasvu vetokokeissa keinovanhennuksen jälkeen on todennäköisesti seurausta muovin vanhenemisestä. Vanheneminen yleensä näkyy lujuuden kasvuna sekä haurauden lisääntymisenä. Neitseellisessä polypropeenissa näkyi vanhenemisen seurauksena pinnalla runsaasti pieniä halkeamia ja haurastumisen lisääntyminen todettiin aistinvaraisella taittamiskokeella. Murtovenymät laskivat molemmissa, neitseellisessä ja hollantilaisessa polypropeenissa, ja tämä kieli myös osaltaan mikrorakenteen muutoksista molempien muovilaatujen kohdalla.

On selvää, että sekalainen yhdyskuntajäte sisältää kaikenlaisia lisä- ja apuaineita, kuten myös UV-stabilisaattoreita sekä pigmenttejä, jotka heikentävät ultraviolettivalon aiheuttamia heikentäviä vaikutuksia muovissa. Vetolujuusarvon kasvu mittaustuloksien osalta voi johtua ultraviolettivalon ja lämmön yhteisvaikutuksen aiheuttaman polymeeriketjujen katkeamisprosessin aikana tapahtuneen polymeeriketjujen uudelleen orientoitumisen seurauksena. Tästä voi seurata muovin kiteisyyden kasvua ja näin ollen myös lujuuden sekä jäykkyyden kasvua. On myös mahdollista, että vanhenemisprosessissa tapahtuu polymeeriketjujen katkeamisen lisäksi näiden ketjujen uudelleen liittymisiä vaihtelevin määrin prosessivaiheen mukaan. Nämä liittymiset tapahtuvat myös ristiin ketjujen lomassa, jolloin tapahtuu ketjujärjestelmien risteilyn monimutkaistumista. Tämä ketjujen kietoutuminen voi myös aiheuttaa lisää jäykkyyttä ja lujuuden kasvua. Lopulta myös kyseinen muovi kuitenkin ajautuu vanhenemisprosessissa tilanteeseen, missä se menettää lujuutensa ja alkaa hajota osiin. [24; 26; 63; 64]

Edellä mainitut johtopäätökset voidaan myös periaatteessa kumota sen tiedon valossa, että keinovanhennetun ja vanhentamattoman hollantilaisen polypropeenin tulosten keskiarvojen keskihajonnat mukaan lukien voidaan tulkita, että tulokset ovat samaa luokkaa eli tuloksien haarukka osuu vahvasti päällekkäin, vaikka keskiarvot ovatkin poikkeavat keskenään. Suuremman eron saamiseksi olisi tarvittu todennäköisesti pidempi säteilytysaika.

On myös ymmärrettävä, että sauvat on valmistettu sekalaisesta polypropeenimurskasta, minkä joukossa voi myös olla eksyneenä muita muoveja polypropeenin sijasta ja epäpuhtauksia, kuten kuvasta 44 nähdään. Seoksessa on myös mukana tuntematon määrä seosaineita, joista ei ole tietoa. On myös syytä olettaa, että käytössä oleva polypropeeni ei myöskään ole pelkästään homopolymeeriä, vaan sisältää polypropeenin kopolymeerimuotoja, mikä tarkoittaa, että reaktiossa on tällöin jälleen enemmän reagoivia lähtöainetyyppejä, kuten eteeniä tuntematon määrä [3, s. 34-35].

Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvauksiin olisi työn perusteella pitänyt valita UVA-keinovanhennuksessa haurastettu neutseellinen polypropeeni. Näin kuvissa olisi ehkä voinut helpommin havaita muovin haurastuneisuus. Vertailukappaleena olisi tähän kannattanut valita samaisen keinovanhennusprosessin käynyt polypropeeni, joka olisi uudelleen sulatettu ja muovattu kappale. Näin olisi voinut todennäköisemmin saada paremmin

näkymään kestopuovin uudelleen prosessoinnin johdosta palautuneet mikrostruktuurit ja täten myös kaikki sen mekaaniset ominaisuudet olisivat tulleet takaisin. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin suurennostaso voisi myös olla korkeampi jatkotutkimuksissa kuin työssä käytetty.

Jatkotutkimuksia vaadittaisiin enemmän materiaalien auringon ultraviolettisäteilystä aiheutuvasta haurastumisesta mekaanisten ominaisuuksien osalta. Edellä mainitusta voitaisiin luoda jonkinlainen haurastumisnopeuskaavio käyttämällä vetokoekappaleita UVA-vanhennuskaapissa tarkasti määritettyjen vaihtelevien säteilytysaikojen pohjalta. Yllä selitetyyn voisi sisällyttää esimerkiksi vertailua FTIR-mittauksista ennen ja jälkeen keinovanhennuksen, koska näin saadaan indikaattoria esimerkiksi siitä, kuinka paljon hiili-happisidoksia näytteissä on verrattuna säteilytysaikaan.

Myös tutkimusta lisäaineiden vaikutuksista mekaanisiin ominaisuuksiin tarvittaisiin lisää, koska näin voitaisiin esimerkiksi saada lisättyä jäykkyyttä kierrätysmateriaaleihin. Jäykkyyttä voidaan tarvita käyttökohteissa, missä herkästi taipuminen on ei-toivottu ominaisuus esimerkiksi pitkäikäisissä tuotteissa. Tämä on kuitenkin hyvin vaikea aihe tutkia, koska sekalaisen polypropeenimurskan komponenttien yhteisvaikutusta ei aina tarkasti tiedetä.

Tulostuslaadun optimointia voitaisiin yrittää suorittaa mekaanisten ominaisuuskokeiden avulla. Kappaleet voisi tulostaa eri nopeus- ja lämpötila-asetuksilla ja näistä saataisiin eri tuloksia esimerkiksi veto- ja kolmipistetaivutuskokeiden avulla. Myös tulostusalustan ja suuttimen välisen etäisyyden parasta arvoaluetta suhteessa tulostusnopeuteen ja -lämpötilaan tulisi tutkia.

Tulosteen sisäisen tukirakenteen kuviointimuodon tutkimuksissa voitaisiin löytää paras vaihtoehto stand-up paddle boardin tukirakennemalliksi ei vain kestävyytensä puolesta, vaan myös kustannustehokkuutta ajatellen. Tässä voisi myös tutkia ja saavuttaa optimointia ulkoreunapakisuuden ja sisätukirakenteen synergian osalta.

Tärkeä aihe olisi myös tutkia muovinäytteen kierrätys syklien aiheuttamaa vaikutusta mekaanisiin ominaisuuksiin. Eli pysyvätkö ominaisuudet täysin samoina riippumatta

tuotteen kierrätystehistä. Tai minkälaisella ajanjaksolla ja kierrätys syklien korrelaationa ominaisuudet heikkenevät.

Merkittävä jatkotutkimusaihe olisi vertailla eri materiaaleilla 3D-tulostettujen ja ruiskuvalukappaleiden mekaanisia eroavaisuuksia keskenään. Tähän voisi liittää eri tulostustekniikoita ja miettiä tulosten kautta, miksi tulokset eroavat ja miten parantaa käytettyjen tulostustekniikoiden luomaa laatua mekaanisten ominaisuuksien näkökulmasta. Testeihin voisi lisätä isku- ja virumiskestävyystestejä.

10 Johtopäätökset

Vetokokeiden johtopäätökset

Kokeissa käytettyjen kierrätettyjen polypropeenimateriaalien mekaaniset ominaisuudet eroavat suhteellisen vähän neitseelliseen verrattuna. Kierrätettyjen materiaalien polypropeenille tyypilliset mekaaniset ominaisuudet vetomurtolujuuksien suhteen näyttävät säilyneen verrattain hyvin neitseelliseen verrattuna. Murtovenymätulokset olivat suomalaisen merimuovipolypropeenin ja hollantilaisen polypropeenin osalta selvästi alle 10 %, mikä indikoi heikosti sitkeästä muovista. Fortumin Circo -polypropeenin ja skotlantilaisen merimuovin murtovenymätulokset ylittivät molemmat yli 30 %:n, mikä osoittaa, että kyseessä on sitkeitä muovimateriaaleja.

Keinovanhennettujen koekappaleiden vetolujuustuloksista päätellen ultravioletivalolla ja korotetulla lämpötilalla oli selvästi polypropeenin heikentäviä vaikutuksia muovin vanhenemisen kautta, ainakin neitseellisen muovin osalta. Tämä selittyy ultravioletin ja korotetun lämpötilan yhteisvaikutuksesta katkoa polymeeriketjujen heikkoja sekä vahvoja sidoksia. Vanhenemisen seurauksena pintaan muodostuneet säröt vaikuttivat myös osaltaan heikkoihin vetokoetuloksiin.

Keinovanhennettun ja keinovanhentamattoman hollantilaisen yhdyskuntajätemuovin verrattujen mittausten keskihajonnat ja mittausvirheen mahdollisuus huomioiden voidaan ilmaista, että ultravioletinvalolla ei ollut juuri vaikutusta vetolujuuteen sädetysajan sisällä, vaikka murtovenymä laski. Pelkästään keskiarvoja tutkittaessa huomataan, että lujuus

kasvoi noin 6 %. Kyseiset muutokset muovissa, eli murtovenymän pieneneminen sekä lujuuden kasvu, kertovat muovin vanhenemisestä.

FTIR-mittauksen johtopäätökset

Skotlantilaisen merimuovin osalta FTIR-mittauksien perusteella voidaan päätellä, että kyseessä oli polyeteeniä. Tulos 90,18 % on melkoisen luotettava todennus, vaikkei se olekaan yhtä suuri arvolukema kuin neutseellisillä polypropeenimuoveilla.

UVA-keinovanhennetun polypropeeninäytteen kuvaajan piikkiä "1716,5" analysoimalla voidaan tulla siihen tulokseen, että hiili-happisidosten määrä on kasvanut dramaattisesti. Näiden sidosten kasvunmäärä selittyy ultraviolettilon ja korotetun lämpötilan aikaansaaman muovin vanhenemisprosessissa tapahtuneen hapettumisen seurauksena. Siinä happiatomit ovat korvanneet katkenneiden hiili-vetyäsidoksien liitoksia.

Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvien johtopäätökset

Liitteen 4 kuvasta 1 voidaan parhaiten huomata haurastetussa muovissa auringonvalon, mekaanisen hankauksen ja suolaveden yhteisvaikutuksista aiheutuneen pinnan vahingoittumisen verrattuna kuvan 2 uudelleen sulatettuun ja muovattuun versioon.

Kuvia ja eri näytteitä tarvittaisiin huomattavasti enemmän luotettavien tulosten ja aikaansaamiseksi. Jatkotutkimuksia varten on kuitenkin nyt helpompi valita parempi vaihtoehto tutkittavaksi materiaaliksi ja sopivampi kuvasuurenosaste.

Lähteet

- 1 Bloft MK2 3D-tulostusta ilman rajoitteita. Verkkoaineisto. Bloft Design Lab. <www.bloft.fi> Luettu 1.10.2020.
- 2 Torta, Stephanie & Jonathan. 2019. 3D Printing: An Introduction. Mercury Learning and Information. Dulles, Virginia: David Pallai.
- 3 Järvinen, Pasi. 2017. Muovit ja muovituotteiden valmistus. Porvoo: WS Bookwell Oy.
- 4 Dietrich, David M. 2019. Additive Manufacturing Change Management: Best Practices. New York: Taylor & Francis Group, LLC.
- 5 3D-mallien suunnittelu 3D-tulostusta varten. Verkkoaineisto. Hutasu.net. <<https://www.hutasu.net/3d-tulostus/3d-mallien-suunnittelu-tulostusta-varten/>> Luettu 1.12.2020.
- 6 What is 3D rendering. Verkkoaineisto. Realspace. <<https://www.realspace3d.com/resources/what-is-3d-rendering/>> Luettu 2.1.2021.
- 7 What are G-Codes and how are they used in 3D printing. Verkkoaineisto. 3D Insider. <<https://3dinsider.com/3d-printing-g-codes/>> Luettu 24.11.2020.
- 8 Additive manufacturing technologies: An overview. Verkkoaineisto. 3D Hubs. <<https://www.3dhubs.com/knowledge-base/additive-manufacturing-technologies-overview/>>. Luettu 15.10.2020.
- 9 3D Printing - Additive. Verkkoaineisto. 3DEXPERIENCE. <<https://make.3dexperience.3ds.com/processes/introduction-to-additive-processes>>. Luettu 2.11.2020.
- 10 A Complete Guide to 3D Printing Materials. Verkkoaineisto. Pick 3D Printer. <<https://pick3dprinter.com/3d-printing-materials/>> Luettu 29.12.2020.
- 11 3D Printing Materials Guide: Plastics. Verkkoaineisto. 3Dnatives. <<https://www.3dnatives.com/en/plastics-used-3d-printing110420174/#!>> Luettu 14.12.2020.
- 12 3D Printing Technology Comparison: FDM vs. SLA vs. SLS. Verkkoaineisto. Formlabs. <<https://formlabs.com/blog/fdm-vs-sla-vs-sls-how-to-choose-the-right-3d-printing-technology/>> Luettu 13.12.2020.

- 13 Stephens Brent; Azimi Parham; El Orch Zeineb; Ramos Tiffanie. 2013. Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. Verkkoaineisto. Atmospheric Environment. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231013005086>> Luettu 22.12.2020.
- 14 3D printer safety – pollution and their health risks. Verkkoaineisto. Box3d. <<https://box3d.eu/3d-printing-safety-pollution-health/>> Luettu 28.12.2020.
- 15 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet. Verkkoaineisto. Hengitysliitto. <<https://www.hengitysliitto.fi/kodin-sisailma-ja-kunnossapito/sisailmaongelmat-ja-epapuhtaudet/sisailman-epapuhtaudet/>> Luettu 13.1.2021.
- 16 Can filters be used to reduce 3D printer emissions. Verkkoaineisto. Toglefrit's Lair. <<https://toglefritz.com/can-filters-be-used-to-reduce-3d-printer-emissions/>> Luettu 2.1.2021.
- 17 Ilmanvaihdon suodattimet. Verkkoaineisto. Hengitysliitto. <<https://www.hengitysliitto.fi/kodin-sisailma-ja-kunnossapito/ilmanvaihto/ilmanvaihdon-suodattimet/>> Luettu 5.1.2021.
- 18 Activated Carbon Air Filters: Everything You Need to Know. Verkkoaineisto. Molekule. <<https://molekule.science/activated-carbon-air-filter/>> Luettu 18.1.2021.
- 19 Fused Granular Fabrication. Verkkoaineisto. Manufacturing Guide. <<https://www.manufacturingguide.com/en/fused-granular-fabrication-fgf>> Luettu 28.11.2020.
- 20 Linna, Atte. 2021. Asiantuntija. Bloft Design Oy. Sähköpostiviestit / suullinen tieto.
- 21 What is Sheet Lamination. Verkkoaineisto. Engineering Product Design. <<https://engineeringproductdesign.com/knowledge-base/sheet-lamination/>> Luettu 27.11.2020.
- 22 Kohvakka, Johanna & Lehtinen Liisa. 2019. Hyvä, paha muovi – Vähennä viisaasti. Helsinki: Minerva Kustannus Oy
- 23 Laitinen, Kai. 2016. Johdanto ja ominaisuudet kuormituksessa. Materiaaliryhmät. Polymeerit. Luentosarja. Metropolian ammattikorkeakoulu.
- 24 Laitinen, Kai. 2016. Polymeerit, muovit. Luentosarja. Metropolian ammattikorkeakoulu.
- 25 Raaka-ainekäsikirja. 2001. Muovit ja kumit. Helsinki: Metalliteollisuuden kustannus Oy.

- 26 Laitinen, Kai. 2016. Polymeerien ominaisuudet, yleistä. Luentosarja. Metropolian ammattikorkeakoulu.
- 27 Laitinen, Kai. 2016. Polymeerituotteiden valmistus. Luentosarja. Metropolian ammattikorkeakoulu.
- 28 Muovien luokitus. Verkkoaineisto. Muoviteollisuus RY. <https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/muovit/muovien_luokitus/>. Luettu 20.10.2020.
- 29 Laitinen, Kai. 2015. Polymeerilajit. Luentosarja. Metropolian ammattikorkeakoulu.
- 30 Järvinen, Pasi. 2017. Muovien kierrätys ja hyötykäyttö Suomessa. Porvoo: WS Bookwell Oy.
- 31 The Definitive Guide to Polypropylene. Verkkoaineisto. Omnexus. <<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic#Properties>> Luettu 20.1.2021.
- 32 EU:n strategia muoveista kiertotaloudessa. Verkkoaineisto. EU. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:52018DC0028&from=CS>> Luettu 24.11.2020.
- 33 Referaatti Grand View Researchin tekemästä tutkimuksesta. Verkkoaineisto. Technology Research Report. <<https://sites.google.com/site/technologyresearchreport/3d-printing-market-1>> Luettu 2.2.2021.
- 34 3D Printing Market Analysis Report: Report Overview. Verkkoaineisto. Grand View Research. <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/3d-printing-industry-analysis>> Luettu 3.2.2021.
- 35 Terveyden ja hyvinvoinnin laitoksen kannanotto: Mikromuovit aiheuttavat vain vähäistä terveyshaittaa ihmiselle. 2017. Verkkoaineisto. THL. <<https://thl.fi/documents/98567/1895106/Mikromuovit+kannanotto+14.9.2017.pdf/0253118f-7f0e-4c45-a6f6-a8d424fd3572>> Luettu 4.2.2021.
- 36 Viikinmäen jätevedenpuhdistamo. Verkkodokumentti. HSY. <https://niini.fi/wp-content/uploads/2021/01/HSY0012_Viikinmaen_jatevedenpuhdistamo.pdf> Luettu 4.2.2021.
- 37 Nyrhinen-Blazquez, Minna. 2018. Kotien mikromuovit jäävät kiikkiin Viikissä. Verkkoaineisto. WWF-lehti. <<https://wwf.fi/wwf-lehti/wwf-lehti-3-2018/kotien-mikromuovit-jaavat-kiikkiin-viikissa/>> Luettu 4.2.2021.

- 38 Kohti kiertotaloutta. Verkkoaineisto. Suomen ympäristökeskus. <https://www.syke.fi/fi-FI/Tutkimus__kehittaminen/Kiertotalous> Luettu 5.2.2021.
- 39 Minne jätteet menevät. 2019. Verkkoaineisto. Yle Areena. <<https://areena.yle.fi/1-4673159>> Katsottu 5.2.2021.
- 40 An introduction to near infrared (NIR) spectroscopy. Verkkoaineisto. IM Publications Open. <<https://www.impopen.com/introduction-near-infrared-nir-spectroscopy>> Luettu 15.2.2021.
- 41 Laboratorioanalyysit: Infrapunaspektrometria. Verkkoaineisto. Opetushallitus. <http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-4_infrapunaspektrometria.html> Luettu 4.2.2021.
- 42 Molekyylispektroskopia. Verkkoaineisto. Top Analytica. <[https://www.topanalytica.com/Molekyylispektroskopia-\(FTIR/RAMAN\)](https://www.topanalytica.com/Molekyylispektroskopia-(FTIR/RAMAN))> Luettu 3.2.2021.
- 43 Lampela, Mikael 2017. Laboratoriotyö differentiaaliselle pyyhkäisykalorimetrille. Insinööriyö. Tampereen Ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 44 Plastics Identification Flow Chart. Verkkoaineisto. Stanmech Technologies Inc. <<https://www.stanmech.com/articles/category/plastic-fabrication>> Luettu 5.2.2021.
- 45 EU:n kiertotalouspaketti. Verkkoaineisto. Ympäristöministeriö. <<https://ym.fi/eu-n-kiertotalouspaketti>> Luettu 4.11.
- 46 Parlamentti sinetöi kertakäyttömuovin kiellon vuoteen 2021 mennessä. Verkkoaineisto. Euroopan parlamentti. <<https://www.europarl.europa.eu/news/fi/press-room/20190321IPR32111/parlamentti-sinetoi-kertakayttomuovin-kiellon-vuoteen-2021-menessa>> Luettu 7.12.2020.
- 47 Jätteet ja jätehuolto: Etusijajärjestys ohjaa jätehuoltoa. Verkkoaineisto. Ympäristöhallinto. <https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus_ja_tuotanto/jatteet_ja_jatehuolto> Luettu 17.11.2020.
- 48 Neitseellinen polypropeeni. Verkkoaineisto. Borealis Group. <<https://www.borealisgroup.com/product/bj368mo/data-sheets?context=https://www.borealisgroup.com&search-global-search&indexsearch=products&id-search=336235>> Luettu 19.10.2020.
- 49 Fortum Circo. Verkkoaineisto. Fortum. <<https://www.fortum.fi/yrityksille-ja-yhteisöille/kierratys-ja-jatepalvelut/kierratys/muovit/circo>> Luettu 10.11.2020.

- 50 ASTM International. 2015. ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- 51 Tervamäki, Tuija 2018. Ympäristöystävällisten puunsuoja-aineiden toimivuuden tutkiminen. Insinööriyö. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Theseus -tietokanta.
- 52 Weathering testing guidebook. 2001. Verkkodokumentti. Atlas Electric Devices Company. <<http://www.strenometer.dk/files/downloads/guidebook.pdf>> Luettu 7.11.2020.
- 53 SFS-EN-ISO 4892-3. Plastics. Methods of exposure to laboratory light sources. Part 3: Fluorescent UV lamps. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS.
- 54 SFS-EN-ISO 291. 2008. Plastics. Standard atmospheres for conditioning and testing. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS.
- 55 Attenuated Total Reflectance. Verkkoaineisto. Mettler Toledo. <https://www.mt.com/us/en/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/attenuated-total-reflectance-atr.html?GLO_YT_Autochem_OTH_Youtube_Autochem> Luettu 11.12.2020.
- 56 Oinonen, Iida. 2016. ATR-Analysaattori raaka-aineen laadunvarmistuksessa. Insinööriyö. Hämeen ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 57 Tescan SEM solutions for material science. Verkkoaineisto. Tescan. <<https://www.tescan.com/product/sem-for-materials-science-tescan-clara/>> Luettu 5.12.2020.
- 58 Yli-Hukkala, Kalle. 2014. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin käyttö materiaaliympäristössä. Insinööriyö. Seinäjoen ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 59 ISO 2602. 1980. Statistical interpretation of test results – Estimation of the mean – Confidence interval. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS.
- 60 Material property database. Polypropylene, molded. Verkkoaineisto. MatWeb. <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=08fb0f47ef7e454fbf7092517b2264b2&ckck=1>> Luettu 1.2.2021.
- 61 Polymer properties database: Polypropylene. Verkkoaineisto. Polymerdatabase.com. <<https://polymerdatabase.com/Commercial%20Polymers/PP.html>> Luettu 14.3.2021.
- 62 National Library of Medicine: Triacotane. Verkkoaineisto. PubChem. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/triacotane>> Luettu 25.2.2021.

- 63 Shyichuk A. V.; Stavychna D. Y.; White J. R. 2000. Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene. Verkkoaineisto. Polymer Degradation and Stability. <[https://www.sciencedirect-com.ezproxy.metropolia.fi/science/article/pii/S0141391001000155](https://www.sciencedirect.com.ezproxy.metropolia.fi/science/article/pii/S0141391001000155)> Luettu 22.12.2020.
- 64 Tolinski, Michael. 2009. Crosslinking. Verkkoaineisto. Additives for polyolefins. <<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/crosslinking>> Luettu 6.1.2021

Vetokoemateriaalit ja vetosauvat



Neitseellinen muovigranulaatti



Suomalainen merimuovimurska



Hollantilainen yhdyskuntajättemuovimurska



Fortum Circo -yhdyskuntajätegranulaatti



Skotlantilainen kalastusverkkomerimuovikuitusilppu



Materiaalien vetomurtolujuus- ja murtovenymätulokset

Neitseellinen muovi 15 kpl	Murtolujuus (MPa)	Murtovenymän loppumitta (mm)	Murtovenymä (%)
1	32,68	50,2	0,4
2	32,46	50,5	1,0
3	32,26	50,6	1,2
4	31,73	50,8	1,6
5	32,59	50,4	0,8
6	30,92	50,7	1,4
7	32,20	50,4	0,8
8	31,98	50,4	0,8
9	31,85	50,4	0,8
10	32,03	50,5	1,0
11	32,00	50,6	1,2
12	32,08	50,7	1,4
13	32,55	50,3	0,6
14	32,36	50,6	1,2
15	32,34	50,6	1,2
Keskiarvo	32,14	Kasvun Ka = 0,51	1,03

Kotimainen merimuovi 12 kpl	Murtolujuus (MPa)	Murtovenymän loppumitta (mm)	Murtovenymä (%)
1	28,61	51,0	2,0
2	28,59	51,9	3,8
3	27,89	50,8	1,6
4	27,40	50,7	1,4
5	27,88	51,9	3,8
6	28,24	54,5	9,0
7	28,31	52,2	4,4
8	28,56	52,4	4,8
9	28,03	52,0	4,0
10	28,71	50,4	0,8
11	28,41	53,3	6,6
12	27,47	51,3	2,6
Keskiarvo	28,18	Kasvun Ka = 1,87	3,73

Hollantilainen sekamuovi 15 kpl	Murtolujuus (MPa)	Murtovenymän loppumitta (mm)	Murtovenymä (%)
1	28,82	50,8	1,6
2	27,90	52,9	5,8
3	28,64	50,9	1,8
4	28,79	51,8	3,6
5	28,20	53,2	6,4
6	27,88	51,7	3,4
7	28,99	52,0	4,0
8	28,64	51,3	2,6
9	28,42	50,7	1,4
10	28,50	51,0	2,0
11	28,53	51,0	2,0
12	28,67	50,7	1,4
13	28,87	52,3	4,6
14	28,88	50,8	1,6
15	28,72	51,5	3,0
Keskiarvo	28,56	Kasvun Ka = 1,51	3,01

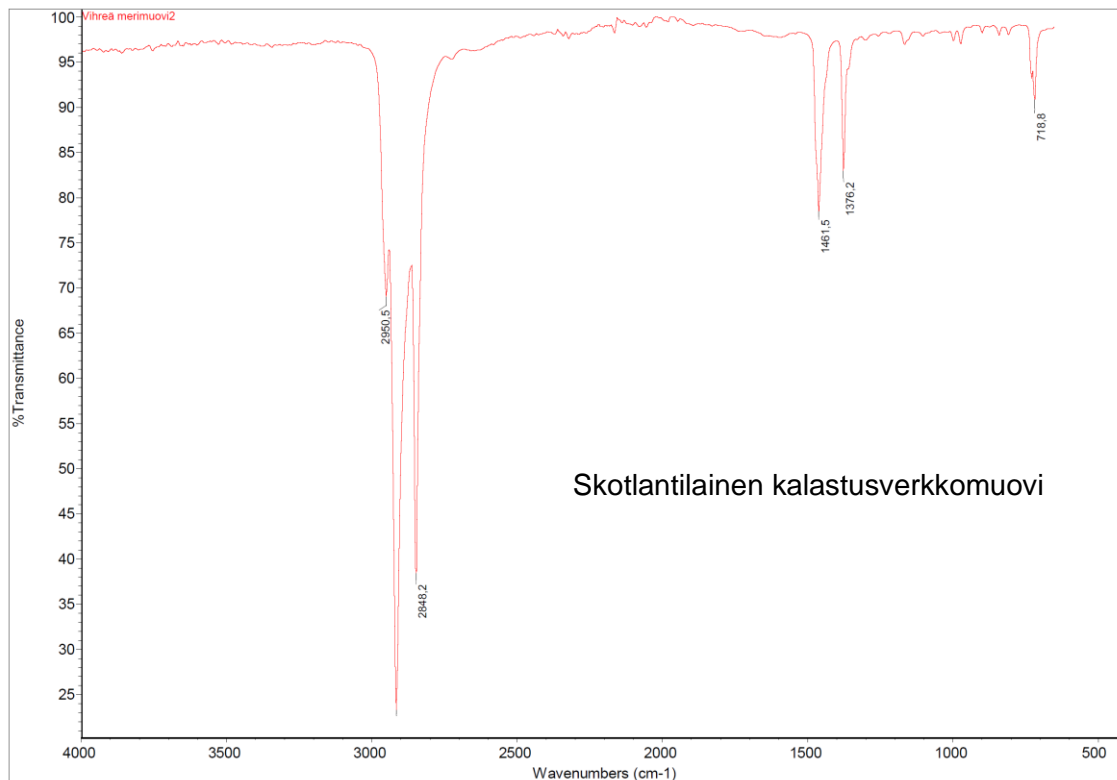
Circo -muovi 15 kpl	Murtolujuus (MPa)	Murtovenymän loppumitta (mm)	Murtovenymä (%)
1	32,71	57,2	14,4
2	32,05	57,3	14,6
3	32,30	67,0	34,0
4	33,11	83,1	66,2
5	32,77	67,0	34,0
6	32,82	61,5	23,0
7	33,01	64,7	29,4
8	32,79	57,7	15,4
9	32,76	71,4	42,8
10	32,64	74,7	49,4
11	33,06	69,3	38,6
12	33,12	64,5	29,0
13	33,10	61,3	22,6
14	33,15	62,1	24,2
15	32,91	66,5	33,0
Keskiarvo	32,82	Kasvun Ka = 15,69	31,37

Skotlantilainen kalastusverkkomuovi 16 kpl	Murtolujuus (MPa)	Murtovenymän loppumitta (mm)	Murtovenymä (%)
1	33,38	59,0	18,0
2	33,38	66,8	33,6
3	33,21	108,1	116,2
4	33,51	81,5	63,0
5	33,84	75,4	50,8
6	34,02	79,0	58,0
7	33,62	76,0	52,0
8	33,25	68,7	37,4
9	33,40	89,7	79,4
10	33,88	69,6	39,2
11	33,32	77,8	55,6
12	33,94	68,8	37,6
13	33,83	62,4	24,8
14	33,8	128	156,0
15	33,81	61,0	22,0
16	32,8	60,1	20,2
Keskiarvo	33,56	Kasvun Ka = 27,00	53,99

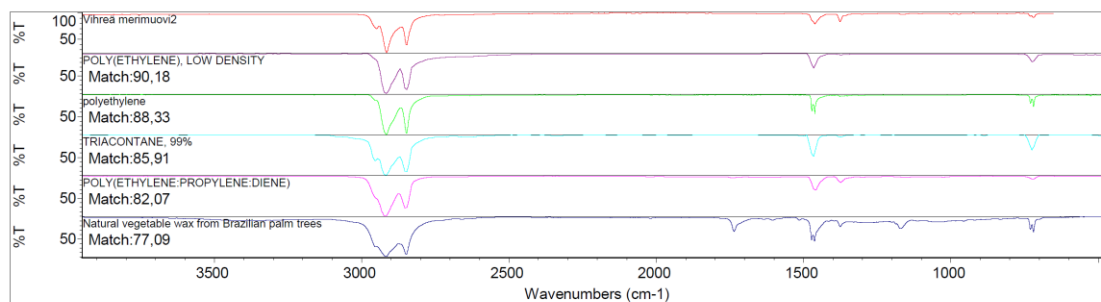
Neitseellinen UVA-vanhennettu 15 kpl	Murtolujuus (MPa)	Murtovenymän loppumitta (mm)	Murtovenymä (%)
1	18,01	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
2	18,17	50,1	0,2
3	17,54	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
4	17,07	50	0
5	16,57	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
6	18,76	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
7	17,62	50,1	0,2
8	17,81	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
9	18,27	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
10	18,08	50	0
11	17,38	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
12	17,63	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
13	19,03	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
14	18,77	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
15	17,96	(murtumiskohta mittaviivojen ulkopuolella)	
Keskiarvo	17,91	Kasvun Ka = 0,05	0,10

Hollantilainen UVA-vanhennettu 15 kpl	Murtolujuus (MPa)	Murtovenymän loppumitta (mm)	Murtovenymä (%)
1	30,31	50,5	1,0
2	29,77	50,1	0,2
3	29,75	50,2	0,4
4	30,25	50,5	1,0
5	30,58	50,3	0,6
6	27,81	50,2	0,4
7	30,04	50,2	0,4
8	30,68	50,4	0,8
9	30,89	50,3	0,6
10	30,63	50,9	1,8
11	30,17	50,4	0,8
12	30,83	50,3	0,6
13	30,93	50,5	1,0
14	31,06	50,8	1,6
15	30,07	50,3	0,6
Keskiarvo	30,25	Kasvun Ka = 0,39	0,79

FTIR-spektrit sekä aaltoluvun ja funktionaalisten ryhmien korrelaatiotaulukko

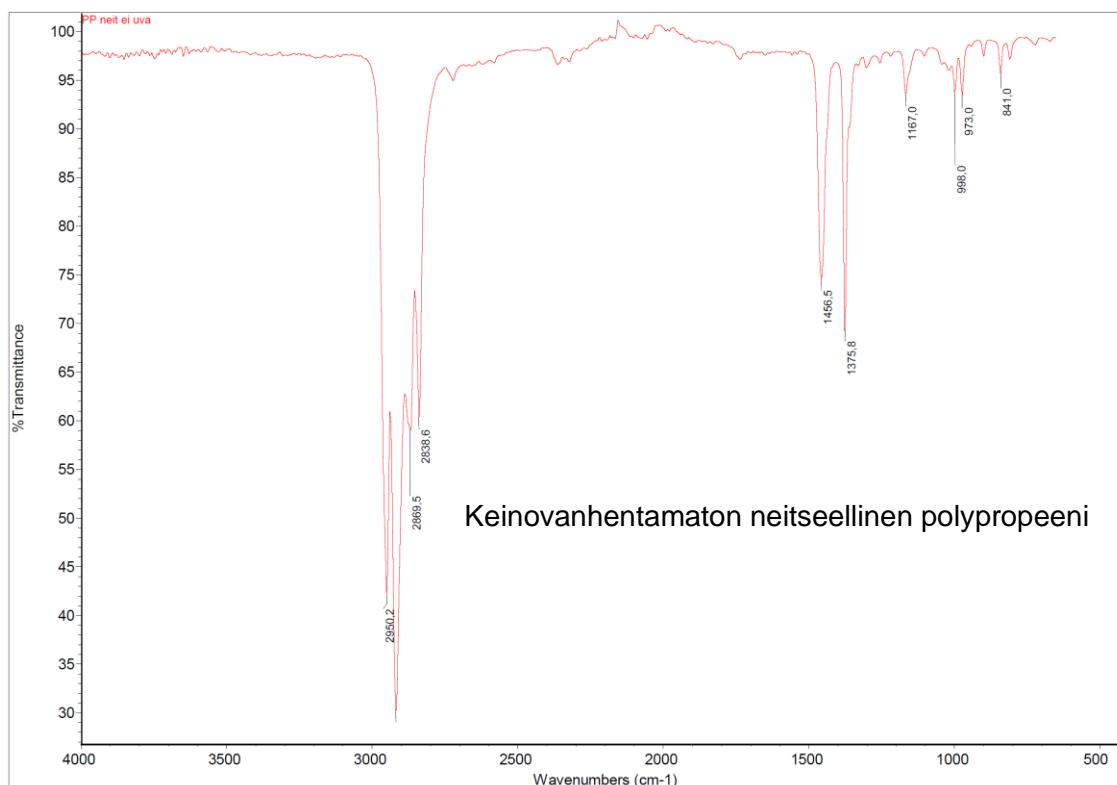


Search results for: Vihrea merimuovi2
 Date: Mon Feb 15 09:38:00 2021 (GMT+02:00)
 Search algorithm: Correlation
 Regions searched: 3495,26-455,13

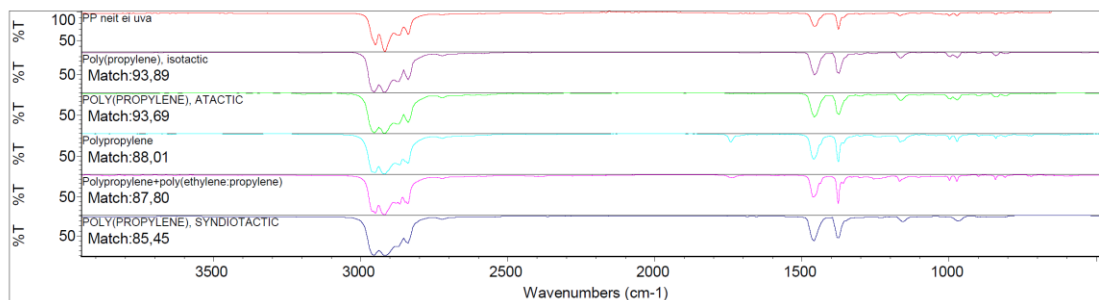


Search results list of matches

Index	Match	Compound Name	Library Name
1	95	POLY(ETHYLENE), LOW DENSITY	Aldrich Condensed Phase Sample Library
2	625	polyethylene	HR Thermo Nicolet Sampler Library
3	1	TRIACONTANE, 99%	Aldrich Condensed Phase Sample Library
4	32	POLY(ETHYLENE:PROPYLENE:DIENE)	Hummel Polymer Sample Library
5	769	Natural vegetable wax from Brazilian palm trees	HR Thermo Nicolet Sampler Library
6	568	Myristic acid, 99.5+%	Nicolet Condensed Phase Academic Sampler
7	768	NATURAL VEGETABLE WAX FROM MEXICAN SHRUB	HR Thermo Nicolet Sampler Library
8	745	Mono and diglycerides from edible meat fat	HR Thermo Nicolet Sampler Library
9	747	Diglycerides from edible meat fats	HR Thermo Nicolet Sampler Library
10	752	ETHOXYLATED STEARYL AMINE	HR Thermo Nicolet Sampler Library

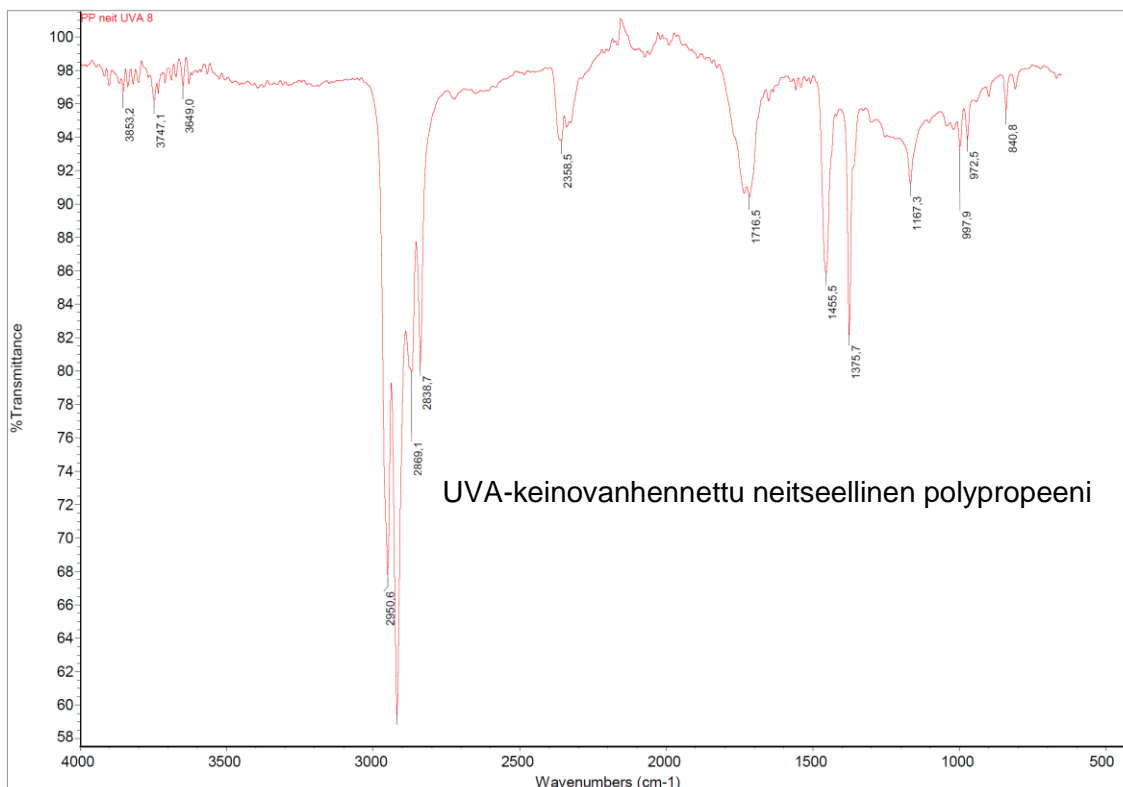


Search results for: PP neit ei uva
Date: Mon Feb 15 09:52:14 2021 (GMT+02:00)
Search algorithm: Correlation
Regions searched: 3495,26-455,13

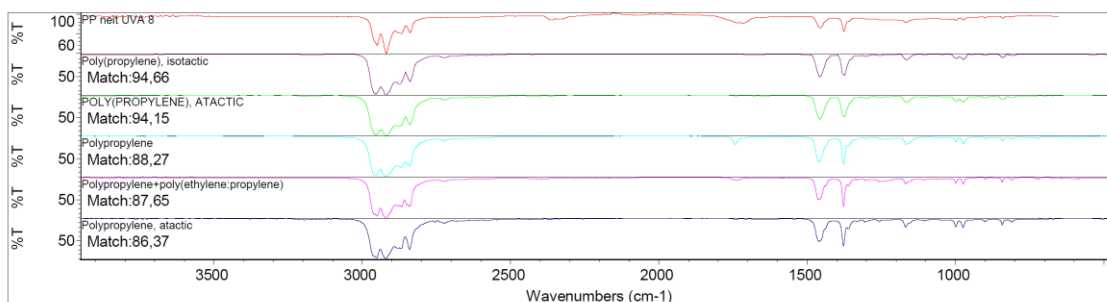


Search results list of matches

Index	Match	Compound Name	Library Name
1	985	93,89 Poly(propylene), isotactic	Nicolet Condensed Phase Academic Sampler
2	41	93,69 POLY(PROPYLENE), ATACTIC	Hummel Polymer Sample Library
3	737	88,01 Polypropylene	HR Thermo Nicolet Sampler Library
4	624	87,80 Polypropylene+poly(ethylene:propylene)	HR Thermo Nicolet Sampler Library
5	38	85,45 POLY(PROPYLENE), SYNDIOTACTIC	Hummel Polymer Sample Library
6	596	85,37 Polypropylene, atactic	HR Thermo Nicolet Sampler Library
7	603	82,10 Polypropylene + 20% talcum	HR Thermo Nicolet Sampler Library
8	39	66,63 POLY(ETHYLENE:PROPYLENE)	Hummel Polymer Sample Library
9	523	61,86 Tetrabutylammonium bromide, 99%	Nicolet Condensed Phase Academic Sampler
10	67	60,75 4-Methyl-1-cyclohexene	Nicolet Condensed Phase Academic Sampler

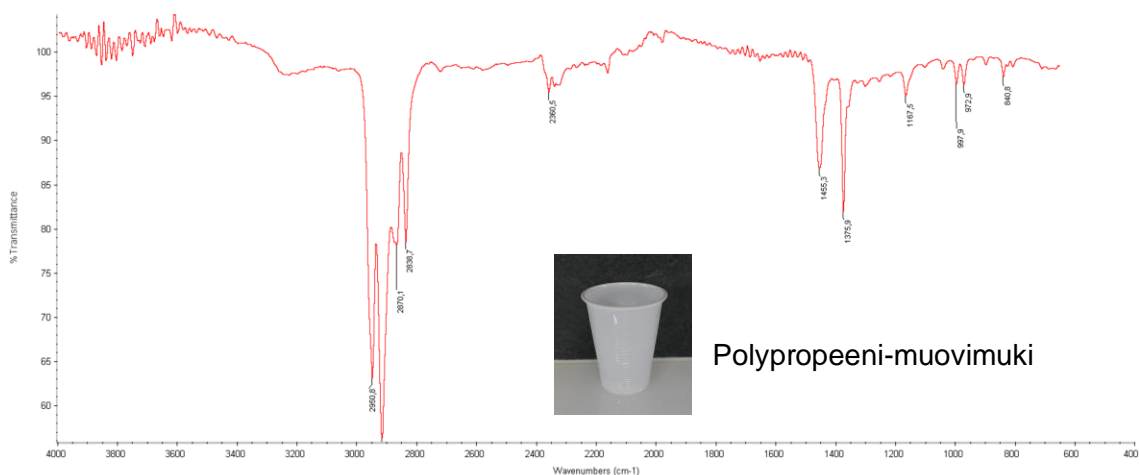


Search results for: PP neit UVA 8
Date: Mon Feb 15 10:33:44 2021 (GMT+02:00)
Search algorithm: Correlation
Regions searched: 3495,26-455,13

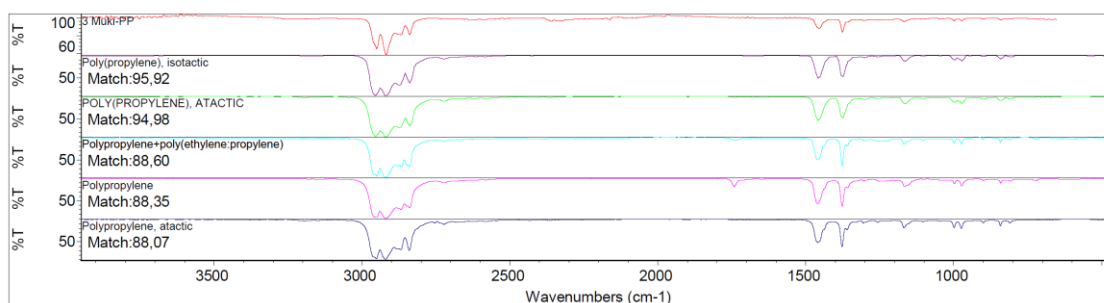


Search results list of matches

Index	Match	Compound Name	Library Name
1	985	Poly(propylene), isotactic	Nicolet Condensed Phase Academic Sampler
2	41	POLY(PROPYLENE), ATACTIC	Hummel Polymer Sample Library
3	737	Polypropylene	HR Thermo Nicolet Sampler Library
4	624	Polypropylene+poly(ethylene:propylene)	HR Thermo Nicolet Sampler Library
5	596	Polypropylene, atactic	HR Thermo Nicolet Sampler Library
6	38	POLY(PROPYLENE), SYNDIOTACTIC	Hummel Polymer Sample Library
7	603	Polypropylene + 20% talcum	HR Thermo Nicolet Sampler Library
8	39	POLY(ETHYLENE:PROPYLENE)	Hummel Polymer Sample Library
9	523	Tetrabutylammonium bromide, 99%	Nicolet Condensed Phase Academic Sampler
10	764	Ergosterol, 98%	Nicolet Condensed Phase Academic Sampler



Search results for: 3 Muki-PP
Date: Tue Nov 17 12:48:56 2020 (GMT+02:00)
Search algorithm: Correlation
Regions searched: 3495,26-455,13



Search results list of matches

Index	Match	Compound Name	Library Name
1	95,92	Poly(propylene), isotactic	Nicolet Condensed Phase Academic Sampler
2	41	POLY(PROPYLENE), ATACTIC	Hummel Polymer Sample Library
3	624	Polypropylene+poly(ethylene:propylene)	HR Thermo Nicolet Sampler Library
4	737	Polypropylene	HR Thermo Nicolet Sampler Library
5	596	Polypropylene, atactic	HR Thermo Nicolet Sampler Library
6	38	POLY(PROPYLENE), SYNDIOTACTIC	Hummel Polymer Sample Library
7	603	Polypropylene + 20% talcum	HR Thermo Nicolet Sampler Library
8	39	POLY(ETHYLENE:PROPYLENE)	Hummel Polymer Sample Library
9	523	Tetrabutylammonium bromide, 99%	Nicolet Condensed Phase Academic Sampler
10	275	(1R,2S,5R)-(-)-Menthol	Nicolet Condensed Phase Academic Sampler

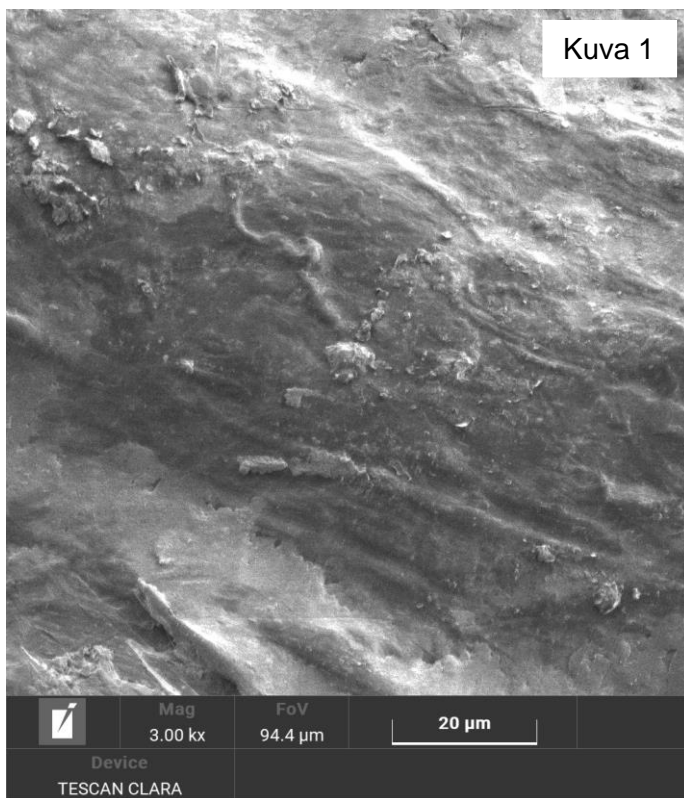
Aaltoluvun ja funktionaalisten ryhmien korrelaatiotaulukko

Class	Group	Wavenumber (cm ⁻¹)
Hydrocarbons		
Alkane	C-H	2850-3000
	C-C	800-1000
Aromatic	C-H	3000-3100
	C=C	1450-1600
Alkene	C-H	3080-3140
	C=C	1630-1670
Alkyne	C-H	3300-3320
	C-C	2100-2140
Oxygen Compounds		
Alcohol	O-H	3300-3600
	C-O	1050-1200
Ether	C-O	1070-1150
Aldehyde	C=O	1720-1740
	C-H	2700 -2900
Carboxylic Acids	C=O	1700-1725
	O-H	2500-3300
	C-O	1100-1300
Ester	C=O	1735-1750
	C-O	1000-1300 (2 bands)
Ketone	C=O	1700-1725
Acyl halides	C=O	1785-1815
Anhydrides	C=O	1750;1820 (2 bands)
	O-C	1040-1100
Amides	C=O	1630-1695
Nitrogen compounds		
	N-H	1500-1560
Isocyanates, Isothiocyanates, Diimides, Azides, Ketenes	-N=C=O, -N=C=S, -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O	2100-2270
Amines	N-H	3300-3500
	C-N	1000-1250
	NH ₂	1550-1650
	NH ₂ & N-H	660-900
Nitriles	C≡N	2240-2260
Oxidized Nitrogen Functions		
Oxime (=NOH)	O-H	3550-3600
	C=N	1665± 15
	N-O	945± 15
Amine oxide (N-O)	aliphatic	960± 20
	aromatic	1250± 50
N=O	nitroso	1550± 50
	nitro	1530± 20; 1350± 30
Alkyl bromide	C-H	667
Sulfur compounds		
Thiols	S-H	2550-2600
Esters	S-OR	700-900
Disulfide	S-S	500-540
Thiocarbonyl	C=S	1050-1200
Sulfoxide	S=O	1030-1060
Sulfone	S=O	1325± 25; 1140± 20
Sulfonic acid	S=O	1345
Sulfonyl chloride	S=O	1365± 5; 1180± 10
Sulfate	S=O	1350-1450
Phosphorous compounds		
Phosphine	P-H	2280-2440
		950-1250
Phosphonic acid	(O=)PO-H	2550-2700
Esters	P-OR	900-1050
Phosphine oxide	P=O	1100-1200
Phosphonate	P=O	1230-1260
Phosphate	P=O	1100-1200
Phosphoramidate	P=O	1200-1275
Silicon compounds		
Silane	Si-H	2100-2360
	Si-OR	1000-1110
	Si-CH ₃	1250± 10

Kemiallisten sidosten esiintyminen Infrapunaspektroskopian absorptiospektrikuvaajassa

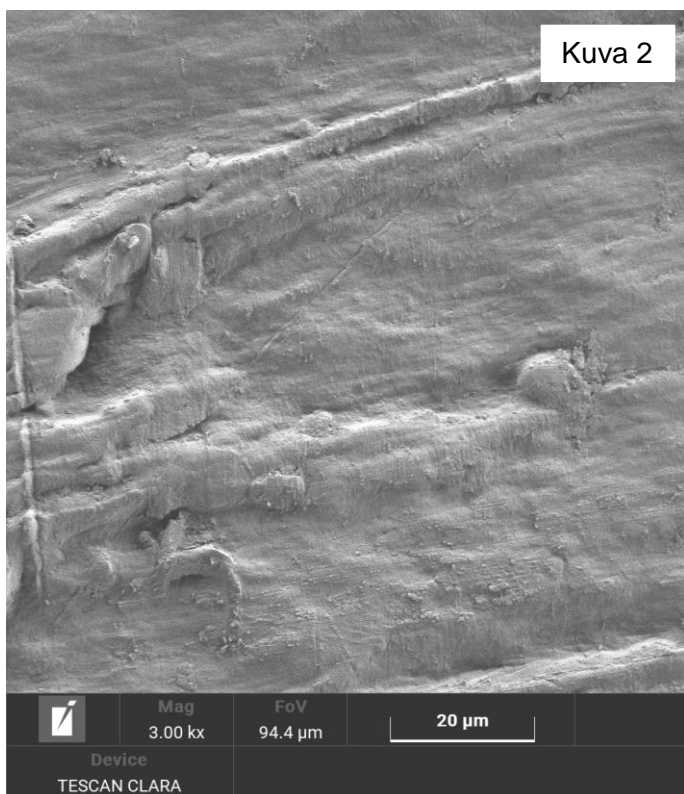
Taulukko [56]

Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat



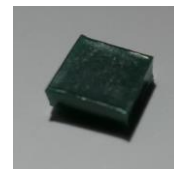
Skotlantilainen kalastusverk-
komuovi

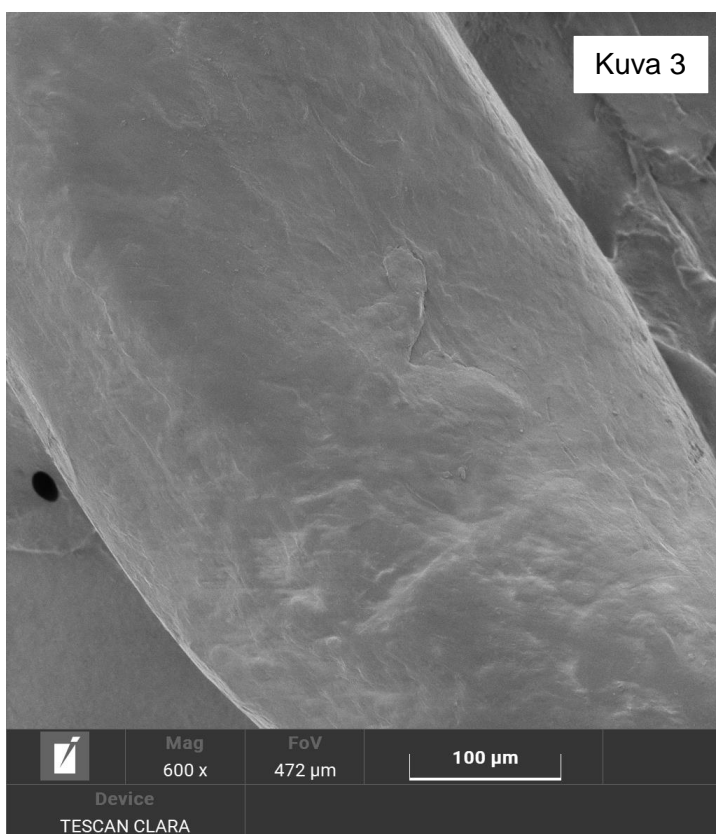
- UVA-vanhennettu
- 3000 kertainen suurennos



Skotlantilainen kalastusverk-
komuovi

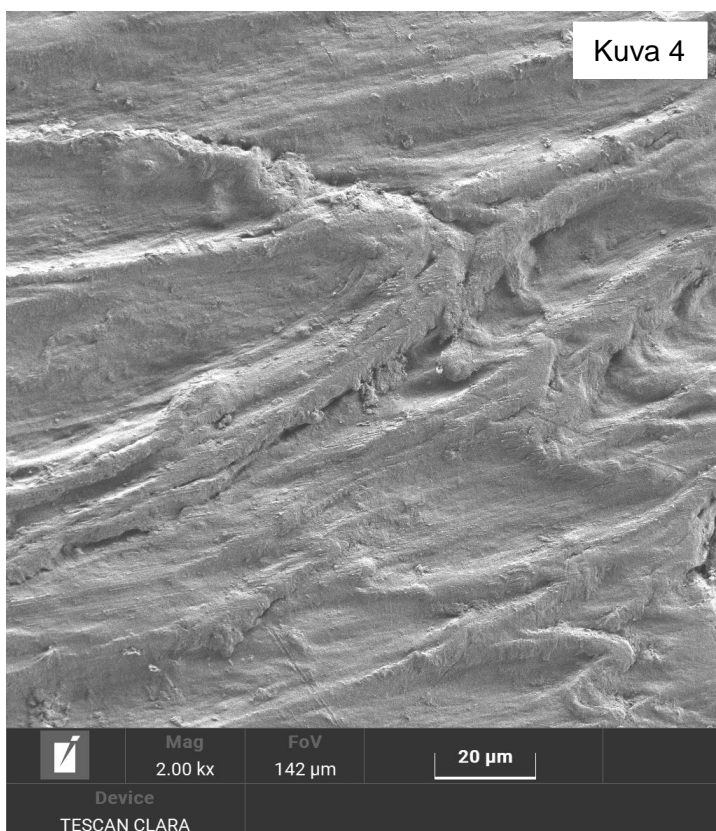
- Uudelleen sulatettu ja muo-
vattu
- 3000 kertainen suurennos





Skotlantilainen kalastus-
verkkomuovi

- UVA-vanhennettu
- 600 kertainen suurennos



Skotlantilainen kalastus-
verkkomuovi

- Uudelleen sulatettu ja muo-
vattu
- 2000 kertainen suurennos