



LUJITEMUOVIRAKENTEIDEN KEMIALLISEN KESTÄVYYDEN TESTAUS SÄILIÖISSÄ

Laura Koskinen

Opinnäytetyö
Toukokuu 2013
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikan
koulutusohjelma
Kemiantekniikan suuntautumis-
vaihtoehto

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tampere University of Applied Sciences

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikka
Kemiantekniikka

LAURA KOSKINEN:

Lujitemuovirakenteiden kemiallisen kestävyuden testaus säiliöissä

Opinnäytetyö 35 sivua
Toukokuu 2013

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia lujitemuovirakenteiden kemiallista kestävyyttä kuljetussäiliöissä, laajentaa olemassa olevaa hyväksytyjen kemikaalien listaa ja testata kriittisiä yhdisteitä. Kriittisiä yhdisteitä saattaa syntyä ajojen vaihtuessa kun kuljetetun kemikaalin tilalle vaihdetaan toinen kemikaali. Työ tehtiin Admor Composites Oy:lle, joka suunnittelee ja valmistaa lujitemuovisia, ADR hyväksytyjä kuljetussäiliöitä. Säiliöitä voidaan valmistaa kolmella eri sisämateriaalilla, jotka ovat polyeteeni, GRP ja Halar (E-CTFE). Tässä työssä keskityttiin lujitemuoviseen (GRP) sisämateriaaliin, jossa säiliön lasikuitulujitettu sisäpinta on kosketuksissa kemikaalin kanssa. Lujitemuovisessa säiliössä hartsi muodostaa kemikaaleilta suojaavan kerroksen säiliön sisäpinnalle. Lujitemuovisäiliöillä on erinomainen kemikaalin- ja korroosionkesto, jonka vuoksi sitä voidaan käyttää monissa sellaisissa kuljetuksissa, joihin metallisäiliö ei sovellu.

Opinnäytetyötä varten tehtiin paljon kartoitustyötä hartsinvalmistajan antaman kemikaalitulukon sekä kuljetusliikkeiden kuljetettaviin kemikaaleihin perustuen. Laajan kemikaalitulukon vuoksi ei omia testauksia kannattanut lähteä tekemään, joten testaukset painottuivat kriittisiin yhdisteisiin. Testaukset tehtiin standardin SFS-EN 977 mukaisesti, lukuun ottamatta muutamia poikkeuksia. Hartsinvalmistajan kemikaalitulukon perusteella saatiin yli 400 kemikaalin lista, joille voidaan suoraan hakea VAK-tarkastuslaitoksen hyväksyntä. Lisäksi ei-sopivista kemikaaleista tehtiin selkeä lista, josta on helppo katsoa sopiiko jokin kemikaali materiaalille vai ei.

Testauksista saatiin hyödyllisiä tuloksia muutamasta kriittisestä yhdisteestä, jotka ovat tarpeellisia Admor Compositesille. Tulosten avulla tiedetään, miten säiliömateriaalit kestävät tiettyjen aineiden kuljettamista peräkkäin, jolloin osataan välttää tiettyjä kriittisiä yhdisteitä ja näin pidentää kuljetussäiliön käyttöikää. Testauksia olisi voinut tehdä vielä laaja-alaisemmin jos aikaa olisi ollut enemmän käytettävissä, jolloin olisi saatu kattavampaa tietoa pidemmältä aikaväliltä.

Tämän opinnäytetyön tausta-aineisto ja tulokset ovat luottamuksellisia, jotka jäävät vain Admor Compositesin ja Muovityö Hiltusen käyttöön.

Asiasanat: lujitemuovirakenne, kuljetussäiliö, kemikaalinkesto, hartsi

ABSTRACT

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

LAURA KOSKINEN:

The Chemical Resistance of Glass-fibre Reinforced Plastic in Tanks

Bachelor's thesis 35 pages

May 2013

The purpose of this Bachelor's thesis was to examine the chemical resistance of glass-fibre reinforced plastic (GRP) structure in tanks. This examination was made for Admor Composites which designs and manufactures ADR (European Agreement concerning the international carriage of Dangerous goods by Road) authorized tanks for transportation. Transportation tanks can be manufactured with 3 different inner liner materials which are polyethylene, GRP and Halar (E-CTFE). In this thesis the focus is in GRP structure where glass-fibre reinforced inner surface is contacted with the chemical. In glass-fibre reinforced tank the resin forms the chemical resistant layer to the inner surface of the tank. Glass-fibre reinforced plastic structure has excellent chemical resistance. That is why it is suitable for many chemicals which are not suited for metallic tanks.

Board investigation based on Corrosion Resistance Guide was made by resin supplier and investigation relating to transportable chemicals which are transported by transportation companies. Because resin supplier have tested chemicals so widely it was not reasonable to conduct tests now. The experimental part of this thesis was concentrated on so called critical compounds. That is because the transported chemicals varies a lot and these different chemicals could react with each other by forming new compounds. Tests were made based on the SFS 977 standard.

The test results will be useful for Admor Composites and the results give important information on how tank materials tolerate certain chemicals which are transported one after the other. Then it is possible to avoid these specific critical compounds and make transportation tank life longer. In the end there are also few hundred chemicals waiting a clearance.

The background material and research results of this thesis are confidential which means that it is only available to Admor Composites and Muovityö Hiltunen.

Key words: glass-fibre reinforced plastic, transportation tank, chemical resistance, resin

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	YRITYKSEN TIEDOT	7
	2.1 Admor Composites Oy	7
	2.2 Tuotteet ja palvelut	7
	2.3 Säiliömateriaalit	8
3	VAARALLISTEN AINEIDEN KULJETUS MAANTEILLÄ	10
	3.1 Yleistä	10
	3.2 Säiliöluokat ja -merkinnät.....	10
4	LUJITEMUOVIRAKENTEET	12
	4.1 Yleistä	12
	4.2 Lujitemuovien käyttö	12
5	LUJITEMUOVEISSA KÄYTETTÄVÄT MATRIISIT	14
	5.1 Raaka-aineet.....	14
	5.1.1 Tyydyttymätön polyesteri	14
	5.1.2 Epoksi.....	16
	5.1.3 Vinyyliesteri	18
	5.2 Kestomuovit.....	19
6	LUJITTEET.....	21
	6.1 Yleistä	21
	6.2 Lasikuitu	21
	6.3 Hiilikuitu	22
	6.4 Aramidikuitu	22
	6.5 Erittäin korkean molekyylipainon polyeteenikuitu (UHMWPE)	23
7	VALMISTUSMENETELMÄT	24
	7.1 Käsilaminointi.....	24
	7.2 Kuitukelaus	25
	7.3 Pultruusio eli suulakeveto	26
8	KEMIALLISEN KESTÄVYYDEN TESTAUS.....	28
	8.1 Testattavien kemikaalien kartoitus	28
	8.2 Testaukset	28
	8.3 Kemikaalin vaikutus hartsiin	30
	8.4 Komposiittirakenteiden vaurioiden tutkiminen	31
9	POHDINTA.....	33
	LÄHTEET.....	34

LYHENTEET JA TERMIT

ADR	Kansainvälinen maatiekuljetus (European Agreement concerning the international carriage of Dangerous goods by Road)
DGEBPA	Diglycidylether of bisphenol A
DMA	Dimetyylianiiliini
ECTFE	Eteenikloorifluorieteeni
ECR-lasi	Lasikuitu, jossa on yhdistetty E-lasin ja C-lasin ominaisuudet
GRP	Glassfibre Reinforced Plastic, lasikuitulujitettu muovi
MEKP	Metyylietyyliketoniperoksidi
PA	Polyamidi
PE	Polyeteeni
PET	Polyeteenitereftalaatti
PP	Polypropeeni
UHMWPE	Ultra High Molecular-weight Polyethylene, erittäin korkean molekyylipainon polyeteeni
VAK	Suomen sisäinen maatiekuljetus/junakuljetus

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia lujitemuovirakenteiden kemiallista kestävyyttä kuljetussäiliöissä ja laajentaa olemassa olevaa hyväksytyjen aineiden listaa. Mahdollisimman laajalla kemikaalilistalla voitaisiin vastata kuljetusalan tarpeisiin kuljettaa mahdollisimman monia kemikaaleja. Lujitemuovirakenteisilla säiliöillä voidaan kuljettaa sellaisia kemikaaleja, jotka eivät välttämättä sovellu metalliseen säiliöön. Tämä johtuu lujitemuovirakenteen erittäin hyvästä korroosionkestosta. Ainoana rajoitteena on aineen leimahduspiste ja höyrynpaine, sillä leimahduspisteen tulee olla yli 60 °C eikä höyrynpaine saa ylittää 110 kPa:a. Kemikaalit on luokiteltu säiliöluokkiin päävaaraominaisuuksien mukaan, kuten esimerkiksi säiliöluokkaan 8, johon kuuluvat syövyttävät aineet. Vaarallisten aineiden kuljetuksiin liittyvästä lainsäädännöstä vastaa viestintä- ja liikenneministeriö.

Säiliöitä voidaan valmistaa kolmella eri sisämateriaalilla, jotka ovat polyeteeni (PE), GRP ja Halar (ECTFE). Polyeteenillä saavutetaan keskinkertainen kemikaalien kesto, mutta Halar-säiliöillä voidaan kuljettaa lähes kaikkia kemikaaleja. Tässä työssä keskityttiin lujitemuoviseen (GRP) sisämateriaaliin, jossa säiliön lasikuitulujitettu sisäpinta on kosketuksissa kemikaalin kanssa. Lujitemuovisessa säiliössä hartsi muodostaa kemikaaleilta suojaavan kerroksen säiliön sisäpinnalle. Hartsinvalmistaja on testannut suuren määrän kemikaaleja, joille voitaisiin suoraan hakea hyväksyntä, mikäli leimahduspiste on riittävän korkea ja höyrynpaine tarpeeksi alhainen.

Laajan selvitystyön jälkeen päädyttiin siihen, että testataan niin kutsuttuja kriittisiä yhdisteitä. Kriittisiä yhdisteitä saattaa muodostua, kun kuljetetaan erilaisia kemikaaleja ajojen vaihtuessa, jolloin ensin kuljetettu kemikaali reagoi seuraavan säiliöön lastattavan kemikaalin kanssa. Ajojen välillä säiliö tietenkin huuhdellaan, mutta silti säiliön pinnalle saattaa jäädä kemikaalijäämiä. Testaustuloksien avulla saatiin oleellista tietoa sekä Admor Compositesille että kuljetusliikkeille, jotta tiedettäisiin, mitkä kemikaalit reagoivat keskenään siten, että ne mahdollisesti vahingoittaisivat säiliön pintaa. Näin ollen osattaisiin ennalta kertoa asiakkaalle, miten säiliöitä tulisi käyttää, jotta saavutetaan mahdollisimman pitkä käyttöikä kuljetussäiliölle.

2 YRITYKSEN TIEDOT

2.1 Admor Composites Oy

Admor Composites Oy on Valkeakoskella toimiva yritys, joka valmistaa lujitemuovirakenteisia, ADR hyväksytyjä kuljetussäiliöitä nestemäisten kemikaalien kuljetuksiin maanteillä. Admor Composites Oy on perustettu vuonna 2010 kuljetussäiliöiden kysynnän kasvaessa. Yrityksen historia sai alkunsa vuonna 2002 Muovityö Hiltunen Oy:n toimesta, jolloin aloitettiin tuotekehitys kuljetussäiliöiden osalta. Admor Composites on yksi harvoista komposiittirakenteisten kuljetussäiliöiden valmistajista Euroopassa. Tällä hetkellä se on alansa edelläkävijä. Muovityö Hiltunen on aloittanut toimintansa vuonna 1969. Tuotekehitys ja protomallien kehittäminen jatkuivat kahdeksan vuoden ajan, jonka jälkeen vuonna 2010 tuotemallisto saatiin valmiiksi sarjatuotantoa varten. (Admor Composites Oy internetsivut; Muovityö Hiltunen Oy internetsivut.)

Vuoden 2010 loppupuolella valmistui Admor Composites Oy:n uudet toimitilat, jotka sijaitsevat vain muutaman metrin etäisyydellä Muovityö Hiltunen Oy:n toimitiloista. Tehtaalla valmistetaan sarjatuotantomalliston mukaisia kuljetussäiliöitä sekä lisäksi yksilöllisiä ratkaisuja riippuen kuljetustarpeista. Admor Composites Oy markkinoi ja myy ADR-luokiteltuja sekä lisäksi ei-luokiteltuja kuljetussäiliöitä teollisuuden tarpeiden mukaan. (Admor Composites Oy internetsivut.)

2.2 Tuotteet ja palvelut

Admor Composites Oy:n tuotemallisto koostuu yksilöllisistä ratkaisuista sekä Komposiittirakenteinen tuotantomallisto -11 sarjatuotantomalleista. Kuljetettavien kemikaalien kirjo on laaja, jonka vuoksi kaikkiin tuotantosarjan malleihin voidaan valita kolmesta eri sisämateriaalista sopivin vaihtoehto. Lisäksi kaikkiin malleihin on saatavilla loiskeseinät. Kaikki valmiit säiliöt testataan 0,4 bar:in alipaineessa sekä 4 bar:in ylipaineessa. (Admor Composites Oy yritysesite.)

Admor tarjoaa asiakkailleen kattavat palvelut lähtien suunnittelusta aina valmiin tuotteen asennukseen ja huoltoon saakka. Kuljetusratkaisut tarjotaan aina räätälöitynä asi-

akkaan toiveiden ja tarpeiden mukaan. Yritykseltä on myös mahdollista saada kannattavuuslaskelma asiakkaan nykyisen ja uuden Admor kuljetussäiliön välillä. Lujitemuovirakenteella saavutetaan huomattavasti kevyempi kuljetussäiliökokonaisuus kuin metallirakenteella. Lisäksi lujitemuovisella säiliöllä voidaan kuljettaa sellaisia kemikaaleja, joiden kuljettamiseen metallisäiliö ei sovellu tämän korroosionkeston vuoksi. Tällaisia kemikaaleja ovat muun muassa vahvat hapot ja klooriyhdisteet. Kuvassa 1 nähdään Admor Compositesin valmistama kuljetussäiliö. (Admor Composites Oy internetsivut.)



KUVA 1. Admor Compositesin valmistama kuljetussäiliö. (Admor Composites Oy.)

2.3 Säiliömateriaalit

Valmistuksessa käytetään erittäin korkealuokkaisia materiaaleja, jotka valitaan asiakkaalle parhaiten sopivaksi esimerkiksi materiaalin kemiallisen kestävyys mukaan. Materiaalit ovat helppoja puhdistaa, jolloin ajot voidaan hoitaa tehokkaasti ilman tyhjänä ajoa. Lisäksi hyvänä ominaisuutena on materiaalien huoltovapaus ja se, että ne säilyttävät ulkonäkönsä. (Admor Composites Oy internetsivut.)

Kuljetussäiliöissä käytetään pääasiallisesti kolmea eri sisämateriaalia. Lujitemuovirakenteinen (GRP) säiliö vinyyliesterihartsilla antaa hyvän kemiallisen kestävyys. Vaadittaessa keskinkertaista kemikaalien- ja lämmönkestoa, tarjoaa polyeteenipinnoite kustannustehokkaan vaihtoehdon säiliön sisämateriaaliksi. Erittäin vaativissa kohteissa ja usein muuntuuissa kemikaalikuljetuksissa suositellaan ECTFE-pinnoitetta, joka on kaupanimestään Halar. ECTFE soveltuu käytännössä kaikille maanteitse kuljetettaville kemikaaleille. Taulukosta 1 nähdään eri sisämateriaalien soveltuvuus eri kemikaaleille.

Eri värien selitykset nähdään taulukon alapuolella. (Admor Composites Oy yritysesite, Fluorotechin internetsivut.)

TAULUKKO 1. Sisämateriaalien kemiallinen kestävyys (Admor Composites Oy, internetsivut, muokattu.)

Kemikaali/tuote	Kaava	Pitoisuus	PE-HD	E-CTFE	FRP
Etikkahappo	CH ₃ COOH	80 %	40°C	100°C	45°C
Alumiinikloridi	AlCl ₃	kaikki pit.	60°C	100°C	100°C
Kromihappo	CrO ₃	20 %	20°C	100°C	50°C
Muurahaishappo	HCOOH	98 %	40°C	60°C	40°C
Muurahaishappo	HCOOH	85 %	60°C	60°C	25°C
Suolahappo	HCl	35 %	40°C	100°C	60°C
Suolahappo	HCl	5 - 32 %	60°C	60°C	65°C
Vetyfluorihappo	HF	40 %	40°C	80°C	
Vetyperoksidi	H ₂ O ₂	30 %	20°C	60°C	40°C
Rauta(III)sulfaatti	Fe ₂ (SO ₄) ₃	laimennettu liuos	60°C	100°C	100°C
Typpihappo	HNO ₃	60 %	20°C	100°C	
Typpihappo	HNO ₃	30 %	20°C	100°C	40°C
Fosforihappo	H ₃ PO ₄	95 %	40°C	100°C	100°C
Natriumhydroksidi	NaOH	50 %	60°C	80°C	80°C
Natriumhypokloriitti	NaOCl	21 %		40°C	40°C
Natriumhypokloriitti	NaOCl	0-18%		40°C	80°C
Rikkihappo	H ₂ SO ₄	98 %	20°C	40°C	
Rikkihappo	H ₂ SO ₄	96 %	20°C	100°C	
Rikkihappo	H ₂ SO ₄	70 - 80 %	60°C	100°C	50°C
Rikkihappo	H ₂ SO ₄	0 - 70 %	60°C	100°C	80°C

	kestää
	rajattu kestävyys
	ei kestä

3 VAARALLISTEN AINEIDEN KULJETUS MAANTEILLÄ

3.1 Yleistä

Kemikaaleja käytetään teollisuudessa monissa eri prosesseissa ja tänä päivänä niiden käyttö on lisääntynyt entisestään. Kemikaalien käyttöön, varastointiin, kuljetukseen ja hävitykseen liittyy useita eri lakisäädöksiä. Jotkin kemikaalit ja esineet on luokiteltu kuljetusmielessä vaarallisiksi aineiksi ja kuljetusta säädelään kansainvälisellä ADR-sopimuksella. ADR-sopimus on viety Suomessa kansalliseen lainsäädäntöön ja se perustuu lakiin vaarallisten aineiden kuljetuksesta maantiellä. (Mikkonen 2009, 8, 10.)

Suomessa tapahtuvaan liikenteeseen sovelletaan VAK-lakia ja -asetusta, jolloin kuljetus alkaa ja päättyy Suomessa. Liikuttaessa kansainvälisillä maanteillä sovelletaan ADR-sopimusta, joka on käytössä Suomen lisäksi lähes kaikissa Euroopan maissa. Jos kuljetus alkaa tai päättyy Suomen rajojen ulkopuolelle, sovelletaan kuljetukseen ADR-sopimusta. ADR-sopimus ja VAK-lainsäädäntö ovat pääpiirteittäin yhdenmukaiset. (Mikkonen 2009, 10.)

Suomen maanteillä kuljetetaan vaarallisia aineita lähes 15 miljoonaa tonnia joka vuosi. Yli 8 miljoonaa tonnia kokonaismäärästä on palavia nesteitä ja räjähteiden osuus on noin pari prosenttia. Vaarallisten aineiden kuljetussäiliöiden ja -pakkauksien on täytettävä tietyt tekniset vaatimukset, jotka ovat kemikaalikohtaiset. Näin ollen niiden sisältö ei aiheuttaisi edes onnettomuustilanteessa vaaraa ihmisille tai ympäristölle. Tukes valvoo, että pakkaukset ja säiliöt täyttävät tietyt vaatimukset. (Tukes, VAK-Vaarallisten aineiden kuljetus 2012.)

3.2 Säiliöluokat ja -merkinnät

Kaikilla aineilla, jotka on luokiteltu vaaralliseksi aineeksi, on oma YK-numero, josta sen voi tunnistaa. Kansainvälisesti käytetään tunnusta UN-numero. Luokittelu tapahtuu aineen päävaaraominaisuuden mukaan ja vaaraominaisuus merkitään myös varoituslipukkeella. Tämän lipukkeen perusteella voidaan tunnistaa aineen kuljetusluokka. Jos

aineella on useita vaaraominaisuuksia, ne merkitään lisävaaralipukkeilla. Vaarallisten aineiden kuljetusluokat nähdään taulukosta 2.

TAULUKKO 2. Vaarallisten aineiden kuljetusluokat (Tukes: VAK.)

Luokka 1	Räjähteet (louhintaräjähteet, ilotulitteet)
Luokka 2	Kaasut (hiilidioksidi, asetyleeni, nestekaasu)
Luokka 3	Palavat nesteet (benssiini, diesel, alkoholit)
Luokka 4.1	Helposti syttyvät kiinteät aineet, itse reaktiiviset aineet ja epäherkistetyt kiinteät räjähdysaineet (naftaleeni, rikki)
Luokka 4.2	Helposti itsestään syttyvät aineet (fosfori, kalsiumsulfidi)
Luokka 4.3	Aineet, jotka veden kanssa kosketuksiin joutuessaan kehittävät palavia kaasuja (kalsiumhydridi, alumiinijauhe, litium)
Luokka 5.1	Sytyttävästi vaikuttavat (hapettavat) aineet (natriumkloriitti, natriumperoksidi, vetyperoksidi)
Luokka 5.2	Orgaaniset peroksidit (peroksietikkahappo)
Luokka 6.1	Myrkylliset aineet (arseeniyhdisteet, lyijyasetaatti, torjunta-aineet)
Luokka 6.2	Tartuntavaaralliset aineet
Luokka 7	Radioaktiiviset aineet
Luokka 8	Syövyttävät aineet (muurahaishappo, rikkihappo, lipeä)
Luokka 9	Muut vaaralliset aineet ja esineet (litiummetalliakut, ympäristölle vaaralliset aineet)

Liikenne- ja viestintäministeriö on tehnyt asetuksen vaarallisten aineiden kuljetuksesta tiellä, jonka mukaan lujitemuovisäiliöiden käyttö on sallittu vain kuljetusluokilla 3, 5.1, 6.1, 6.2, 8 tai 9. Lisäksi aineen enimmäishöyrinpaine 50 °C lämpötilassa ei saa ylittää 110 kPa:a (1,1 bar:ia). Mikäli kuljetetaan alhaisemmassa lämpötilassa leimahtavia kemikaaleja, kuten benssiiniä, täytyy säiliö tehdä sähköä johtavaksi tiettyjen raaka-aineiden avulla. (Finlex: Vaarallisten aineiden kuljetus tiellä.)

4 LUJITEMUOVIRAKENTEET

4.1 Yleistä

Muovikomposiittien käyttö on alkanut jo 1900-luvun alussa, jolloin myönnettiin ensimmäinen patentti koskien fenolimuovien lujittamista. 1930-luvulla kehitettiin polyesteri- ja epoksimuovit, jolloin muovikomposiitit alkoivat saada kaupallista merkitystä. Samoihin aikoihin alkoi myös lasikuitujen kaupallinen tuotanto. Ruiskutus, kelaus ja pultruusio olivat ensimmäisiä kuitulujitettujen muovien massatuotantoon sopivia valmistusmenetelmiä. Nämä valmistusmenetelmät kehitettiin 1940-luvun loppupuolella. Ensimmäisiä käyttäjiä lujitetuille muovituotteille olivat lentokone- ja veneteollisuus. (Saarela, Airasmaa, Kokko, Skrifvas & Komppa 2007, 13.)

Muovikomposiitit kuuluvat yhteen komposiittien tärkeimmistä alaryhmistä. Kuitujen ja muovimateriaalin muodostamia komposiitteja kutsutaan kuitulujitetuiksi muoveiksi, lujitetuiksi muoveiksi ja myös lujitemuoviksi. Lujitemuovi on komposiittimateriaali, jossa pääkomponentteina ovat kuitumainen lujite sekä muoviaiaine, joka sitoo kuituja toisiinsa. Materiaalit toimivat yhdessä, mutta eivät ole sulautuneet toisiinsa. Lujitemuovirakenteessa kuidut toimivat kantavana osana. Muoviaiaineen tehtävä on toimia matriisina eli sideaineena ja yhdistää kuidut toisiinsa. (Airasmaa, Johansson, Kokko, Komppa, Linkoaho, Piltz & Saarela 1987, 15. Saarela ym. 2007, 17.)

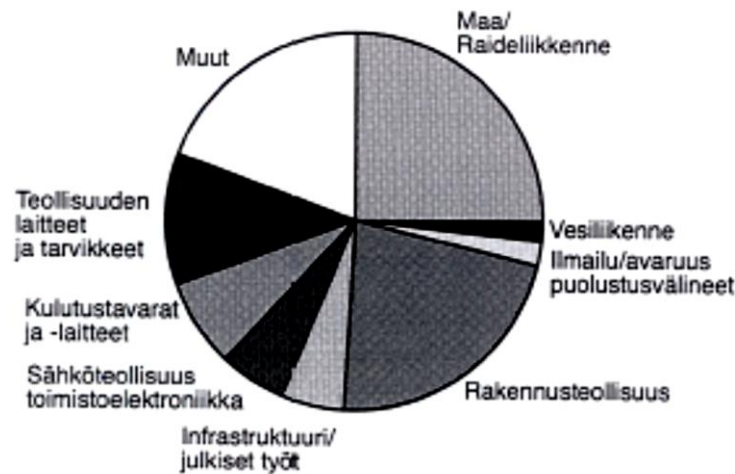
Komposiittirakenteen tavoitteena on yhdistää kahden tai useamman materiaalin ominaisuudet siten, että tulos on enemmän kuin yksittäisten osien summa. Komposiitit voidaan luokitella kuitulujitettuihin komposiitteihin, laminaattikomposiitteihin, partikkelikomposiitteihin, kerros- eli sandwich rakenteisiin ja solurakenteisiin. (Airasmaa ym. 1987, 15; Tampereen teknillinen yliopisto: Komposiitit.)

4.2 Lujitemuovien käyttö

Lujitemuovirakenteet ovat valtaamassa alaa muilta perinteisiltä raaka-aineilta, sillä ne ovat yhä kilpailukykyisempi vaihtoehto metalleille ja muille materiaaleille. Muovikomposiiteilla on paljon hyviä etuja, kuten hyvät lujuus- ja jäykkyysominaisuudet tiheyteen

nähdessä, laajat muotoilumahdollisuudet sekä se, että voidaan suunnata ja kohdentaa lujuusominaisuuksia. Lisäksi hyvänä ominaisuutena ovat hyvä kemiallinen ja korroosion kesto sekä rakenteen hyvät eristysominaisuudet. Lujitemuovirakenteissa ilmenevät vauriot voidaan helposti korjata. (Väliäho, luentomateriaali 2012.)

Suurimmat käyttökohteet vaihtelevat eri maissa. Määrällisesti eniten lujitemuoveja käytetään rakennusteollisuudessa, prosessiteollisuudessa sekä kuljetusväline- ja veneteollisuudessa. Lujitekuitujen käytön prosentuaalinen jakautuminen sovellusalueittain Euroopan alueella nähdään kuvista 1. Lisäksi lujitemuovia käytetään korroosionkestävissä säiliöissä ja putkistoissa, urheilutarvikkeissa, ajoneuvojen osissa sekä lentokoneiden eri osissa. (Airasmaa ym. 1987, 17; Väliäho, luentomateriaali 2012.)



KUVIO 1. Lujitekuitujen käytön jakaantuminen aihealueittain Euroopassa (Saarela ym. 2007, 12.)

Lujitemuovituotteita valmistetaan käsityövaltaisesti, johon kuuluvat käsilaminointi ja ruiskutus, sekä koneellistetusti, johon kuuluvat mm. puristusmenetelmät (SMC ja BMC) pultruusio eli suulakeveto ja kelaus. SMC- ja BMC-menetelmiä käytetään yleisesti auton osien, suojakoteloiden sekä muiden pienehköjen osien valmistukseen. Kelaamalla valmistetaan pääasiassa prosessiteollisuuden käyttämiä putkistoja ja säiliöitä. Käsityövaltaisia menetelmiä käytetään veneiden valmistuksessa, koska sarjakoot ovat pieniä, jolloin koneellistaminen tulisi kalliiksi. (Airasmaa ym. 1987, 17.)

5 LUJITEMUOVEISSA KÄYTETTÄVÄT MATRIISIT

5.1 Raaka-aineet

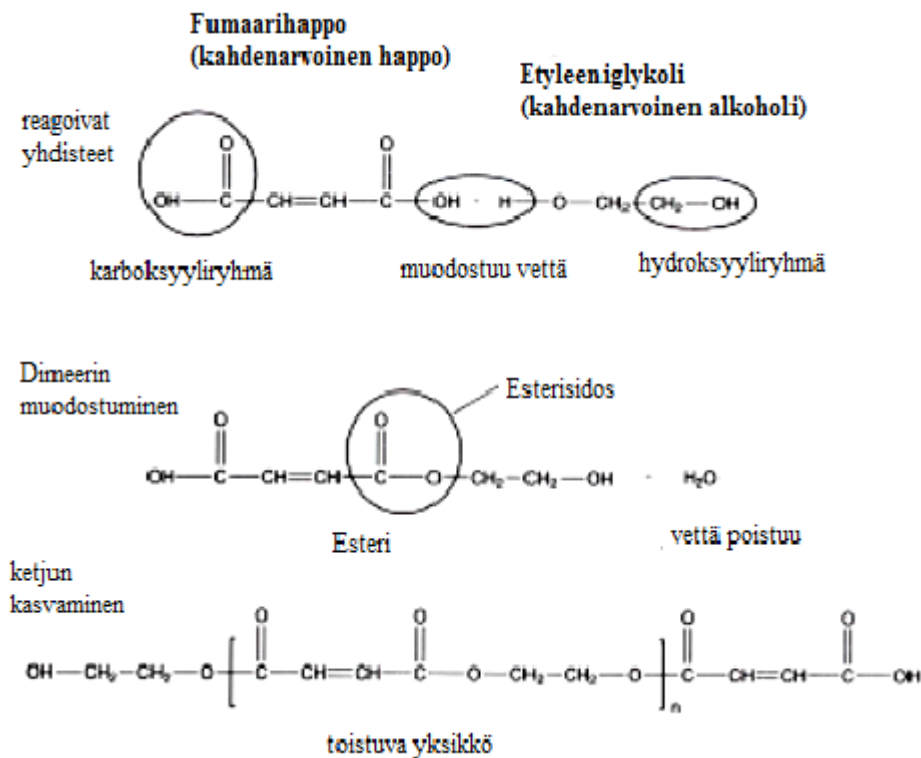
Lujitemuovirakenteessa matriisi toimii sideaineena ja/tai koteloi sisälleen lujitekuidun. Lisäksi se suojaa lujitekuituja kulumiselta ja ympäristövaikutuksilta, kuten kosteudelta, ultravioletisäteilyltä, kemikaaleilta, hankaukselta ja iskuilta. Komposiittirakenteissa matriisina eli sideaineena voi olla joko kertamuovi tai kestopuovi. Kestomuoveja ovat muun muassa polyeteeni, polypropeeni ja polyamidi. Niitä voidaan muovata uudelleen paineen ja lämmön avulla. Kuitulujitettujen komposiittituotteiden valmistukseen käytetyistä muoveista valtaosa on kertamuoveja ja niiden osuus on noin 65 – 70 %. (Åström 1997, 74; Saarela ym. 2007, 14, 18.)

Toista muovien pääryhmää kutsutaan kertamuoveiksi. Kertamuovissa raaka-aineena on hartsi, josta kertamuovi syntyy kemiallisesti tapahtuvassa kovettumisreaktiossa. Tässä reaktiossa hartsissa olevat polymeeriketjut silloittuvat verkkomaiseksi rakenteeksi eli kytkeytyvät toisiinsa kemiallisin sidoksin. Silloittunutta rakennetta ei voida enää uudelleen muovata. Yleisimpiä komposiittirakenteissa käytettäviä kertamuoveja ovat tyydyttymättömät polyesterit, epoksit ja vinyliesterit. Muita käytettäviä kertamuoveja ovat fenoli, syanaattiesteri, bismaleimidi sekä polyimidi. Tarkastellaan lähemmin kolmea yleisintä kertamuovia. (Åström 1997, 74; Dorworth, Gardiner & Mellema 2009, 13.)

5.1.1 Tyydyttymättömän polyesterin

Polyesterihartsi on tyydyttymättömän polyesterin ja styreenin seos ja se kovettuu kun nämä komponentit reagoivat keskenään silloittumisreaktiossa. Tyydyttymättömän polyesterin muodostuu hapon ja alkoholin reaktiossa ja polyesteri, kun dikarboksyylihappo tai sen anhydridi reagoi glykolin kanssa. Tällä tavalla syntynyttä polyesteriä kutsutaan lineaariseksi polyesteriksi, koska se ei ole haaroittunut. Dikarboksyylihappo on orgaaninen happo, jolla on kaksi COOH-ryhmää. Anhydridi on dikarboksyylihapon yksi muoto, josta on poistettu yksi vesimolekyyli. Tyydyttymättömät dikarboksyylihapot sisältävät hiili-hiili kaksoissidoksia, jotka reagoivat styreenin kanssa polyesterin silloittumisreaktiossa. Toistuvien polyesteriryhmien lukumäärä polymeeriketjussa on välillä 10 -

100. Tyydyttymättömän polyesterin polymeroinnin periaate nähdään kuviosta 2. (Saarela ym. 2007, 37; Åström 1997, 74-75.)



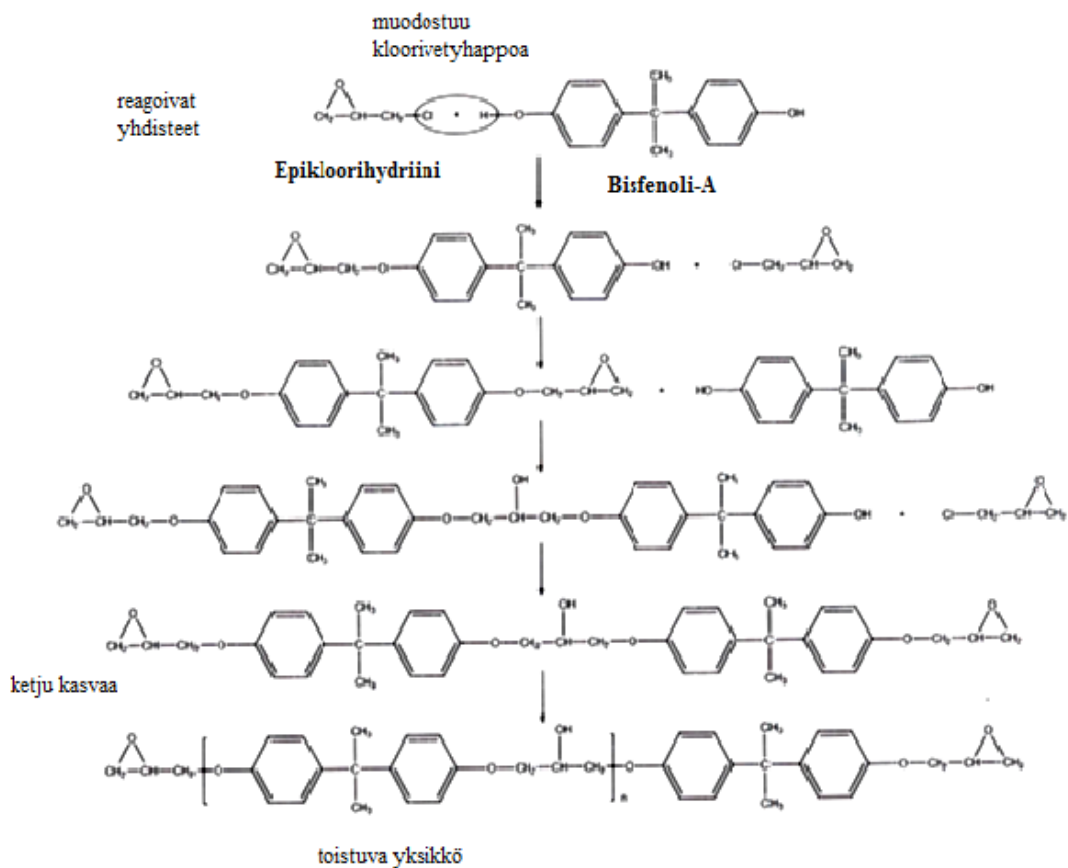
KUVIO 2. Tyydyttymättömän polyesterin polymerisaatio (Åström 1997, muokattu.)

Tyydyttyneellä lineaarisella polyesterilla on huoneen lämpötilassa erittäin korkea viskositeetti. Ennen prosessointia polymeeri liuotetaan moolimassaltaan alhaiseen monomeeriin. Yleisimmin käytetty monomeeri on styreeni, mutta myös vinylitolueenia ja klooristyreeniä käytetään. Apuaineina käytetään erilaisia reaktion käynnistäjiä, inhibiittoreita sekä kiihdyttäjiä saavuttamaan oikeanlaiset reaktio-olosuhteet prosessointitarpeiden mukaan. (Åström 1997, 79.)

Polyesterihartsia on edullinen vaihtoehto ja sillä saavutetaan kohtalaisen hyvät ominaisuudet sekä helppo työstettävyys. Polyesterihartsilla on myös joitakin haittapuolia, kuten huono UV-valon sietokyky. Oikeilla lisäainevalinnoilla voidaan huomattavasti vähentää ei-toivottuja ominaisuuksia. Polyesterihartsia käytetään usein sellaisissa kohteissa, jossa lujitteena on lasikuitu. Yleisiä sovellutuskohteita polyesterihartsille ovat autojen ja kuorma-autojen rakenneosat, vapaa-ajan veneet, erilaiset rakenneosat (paneelit, palkit, putket) sekä varastosäiliöt ja siilot. (Airasmaa ym. 1987, 24-25; Åström 1997, 75-80.)

5.1.2 Epoksi

Epoksihartseista puhuttaessa tarkoitetaan joko oligomeerejä tai polymeerejä, jotka sisältävät vähintään kaksi epoksiyhmää. Oligomeeri ja polymeeri eroavat toisistaan siten, että polymeerissä voi olla lukuisia monomeereja peräkkäin ja oligomeerissa monomeereja on noin 10. Epoksiyhmä sisältää yhden happiatomin ja kaksi hiiliatomia rengasrakenteen muodossa. Usein epoksiyhmä sisältää vielä yhden hiiliatomin, jolloin puhutaan glysidyyliyryhmästä. Yleisin epoksi perustuu kondensointipolymerointiin, jossa epikloorihydriini ja bisfenoli-A muodostavat bisfenoli-A:n diglysidyylietterin (DGEBA). Kondensointipolymeroinnissa monomeerien yhteen liittämisen yhteydessä lohkeaa vettä. Epoksin polymerisoitumisen periaate nähdään kuvioista 3. (Åström 1997, 80-81; Saarela ym. 2007, 45.)



KUVIO 3. Epoksin polymerisaatio (Åström 1997, muokattu.)

Kun polyesterin mekaaniset ominaisuudet ja lämpötilan kesto eivät riitä, käytetään epoksihartseja. Polyestereiden eri tyyppien valmistusmekanismi on aina sama, mutta epoksien kohdalla tilanne on monimutkaisempi. Polymerointiin käytettävien rakenne-

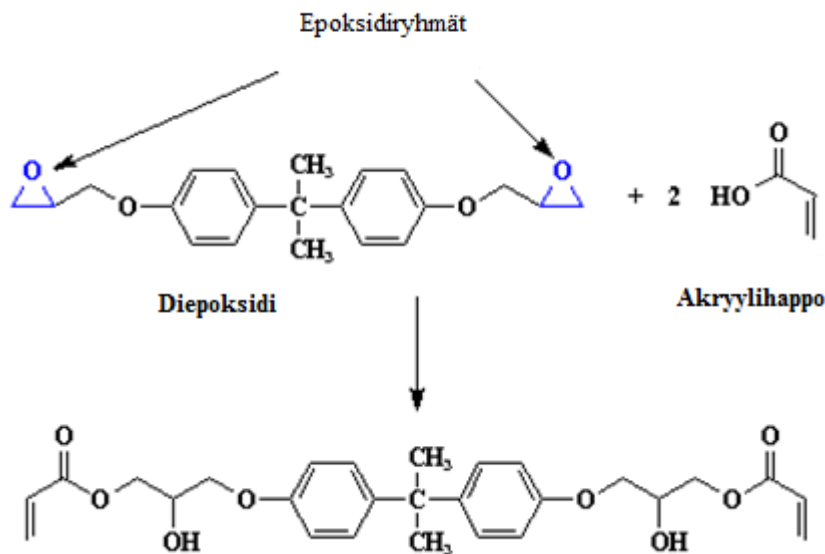
osien valikoima on laaja ja ristisilloitukseen käytettäviä yhdisteitä on lukematon määrä. Osa epokseista silloittuu huoneenlämmössä ja jotkin ratkaisut vaativat lämpötilan nostamista, jotta silloittuminen käynnistyy. Monet epoksit vaativat jälkikovuksen, jotta silloittuminen tapahtuu täydellisesti ja saavutetaan optimiominaisuudet. Kovetteina voidaan käyttää amiini-, alkoholi- ja happoanhydriidiyhdisteitä. Kovetuksen jälkeen epoksimuovi ei enää ole varsinaisesti epoksi jos asiaa tarkastellaan kemiallisesta näkökulmasta. Käytetyt kovetteet ovat reaktiivisia kovetteita, jotka reagoivat hartsin kanssa kemiallisesti stoikiometrisessä suhteessa. Näin ollen epoksien kovetteet eroavat huomattavasti polyesterihartsien kovetteista, jotka reagoivat pieninä pitoisuuksina. Epoksien kohdalla kovete muodostaa suuren osan kovetetun hartsin verkkorakenteesta, jolloin lopullisen tuotteen ominaisuudet riippuvat myös kovetteesta. (Åström 1997, 80-81; Saarela ym. 2007, 46-47.)

Kovetteet jaetaan karkeasti kahteen ryhmään, emäksiin ja happoihin. Emäksisiin koveteisiin kuuluvat primääriset ja sekundaariset alifaattiset amiinit, sykloalifaattiset amiinit, polyamiinit ja polyamidit. Kovetusreaktio tapahtuu kaikkien amiinien kohdalla pääpiirteittäin samalla tavalla. Ensin amiiniryhmä reagoi epoksiryhmän kanssa avaten epoksiringasrakennetta, jonka jälkeen näin syntynyt molekyyli reagoi toisen kerran epoksiryhmän kanssa, jonka seurauksena muodostuu silloittunut polymeeri. Happamia kovetteita ovat sykliset anhydritit, kuten ftaalihappoanhydridi ja heksahydroftaalihappoanhydridi. Nestemäiset anhydritit on helppo sekoittaa epoksihartsiin, mutta kiinteät anhydritit vaativat lämmitystä. Kovetusreaktion tapahtuessa anhydridin rengasrakenne aukeaa ja reagoi epoksiryhmän kanssa. Kovetteen annostelu on tarkkaa, sillä jos hartsia tai kovetetta on liian paljon, jää se reagoimatta kovettuneeseen hartsiin ja huonontaa näin epoksin ominaisuuksia. (Saarela ym. 2007, 47.)

Epokseja käytetään kaikenlaisessa lujittamisessa, mutta useimmiten yhdessä hiilikuidun kanssa. Yleisiä sovellutuskohteita ovat; kilpa-autot ja veneet, avaruusaluukset, lentokoneiden osat, paineastiat sekä urheiluvälineet. DGEBA:n ollessa hartsinä, käytetään kovetteena joko aromaattisia tai alifaattisia amiineja tai anhydridejä. Tällaisessa käytössä epoksi lujitetaan yleensä lasikuidulla. (Åström 1997, 81-86, Saarela ym. 2007,48.)

5.1.3 Vinyliesteri

Vinyliesterihartsin on kemialliselta rakenteeltaan lähellä tyydyttymättömän polyesterihartsin ja epoksihartsin rakennetta. Vinyliesterillä on epoksin perusrakenne, jossa on vinyyliryhmät ja molekyyliketjun päässä esterisidokset. Vinyliesterihartsin muodostuminen ja perusrakenne nähdään kuvista 4. (Dorworth ym. 2009, 16-17.)



KUVIO 4. Vinyliesterin muodostuminen ja perusrakenne (The University of Southern Mississippi 2005, Composites, muokattu.)

Vinyliesterin ominaisuuksissa on yritetty yhdistää tyydyttymättömän polyesterihartsin nopea ja yksinkertainen ristisilloittuminen sekä epoksihartsin hyvät mekaaniset ja termiset ominaisuudet. Vinyliesterihartsin valmistuksessa epoksi reagoi tyydyttymättömän hapon kanssa. Yleisin vinyliesteri perustuu metakryylihapon ja bisfenoli-A:n glysidyylietterin reaktioon. Näin syntynyt oligomeeri liuotetaan styreeniin samalla tavalla kuin polyesterihartsin. Styreenipitoisuus on välillä 40 – 45 %. Toinen vinyliesteri perustuu epoksien novolakkoihin, jotka kestävät hieman paremmin kemikaaleja ja lämpöä kuin bisfenoli A:n vinyliesterit. (Åström 1997, 86-87; Dorworth ym. 2009, 16-17.)

Vinyliesterin työstöominaisuudet ovat hyvin samankaltaiset kuin tyydyttymättömällä polyesterillä, mutta sen loppuominaisuudet muistuttavat epoksihartseja. Hartseja on saatavana eri moolimassaisina sekä eri styreenipitoisuuksilla. Polymeerin silloittuneisuus vähenee kun moolimassa kasvaa, sillä kaksoissidoksen sisältävä ja silloittuva me-

takrylaattiryhmä sijaitsee polymeeriketjun päässä. Matalamman moolimassan omaavat polymeerit silloittuvat pidemmälle, joka tekee niistä kemiallisesti kestävämpiä, lämmönkestävämpiä, mutta hauraampia kuin suuren moolimassa omaavat polymeerit. Vinyyliesterihartsien kovetus tapahtuu samalla tavalla kuin polyesterihartsien kovetus. Kovetuksen tapahtuessa huoneenlämmössä käytetään yleisimmin kiihdytteinä koboltinaftenaattia ja dimetyylianiiliinia (DMA) ja kovetteena metyylietyyliketoniperoksidia (MEKP). Kovettumisreaktiossa peroksidi aktivoi styreenin kaksoissidoksen ja vinyyliesteripolymeerin metakrylaattiryhmän kaksoissidoksen. (Saarela ym. 2007, 44.)

Vinyyliesterillä saavutetaan parempi ympäristönkesto, lujuusominaisuudet sekä kuitujen parempi kiinnittyminen kuin polyesterihartsilla, verrattuna komponenttiin, jonka rakenneosana on epoksi. Tämän vuoksi sitä kutsutaan usein epoksivinyyliesteriksi. Vinyyliesterihartseja käytettäessä esiintyy vähemmän kutistumaa kuin polyesterihartseilla, mutta enemmän kuin epoksihartseilla. Vinyyliesterihartseja käytetään sellaisissa sovelluksissa, joissa tyydyttymättömän polyesterihartsin ominaisuudet eivät täytä vaatimuksia ja joissa epoksihartsin käyttö olisi liioittelua. Käyttökohteet ja käytettävät lujitteet ovat melko samat kuin tyydyttymättömällä polyesterihartsilla, mutta joissa vaaditaan parempia ominaisuuksia. Korrosoivassa ympäristössä, kuten prosessiteollisuuden putkissa ja säiliöissä vinyyliesterihartsi on yleisin käytetty hartsi. (Dorworth ym. 2009, 16-17; Åström 1997, 86-87.)

5.2 Kestomuovit

Muoveista suurimman ryhmän muodostavat kestumuovit, joihin kuuluvat muun muassa polyeteeni (PE), polypropeeni (PP), polyamidi (PA) ja polyeteenitereftalaatti (PET). Kestumuovit muuttuvat kiinteästä nestemäiseksi, kun niitä lämmitetään. Tämä johtuu siitä, että kestumuoveilla on lineaarinen tai haaroittunut rakenne, eikä välissä ole kemiallisia sidoksia. Niitä pitää koossa vain heikot molekyylienväliset sidokset, joita kutsutaan Van der Waalsin voimiksi. Koska kestumuovit eivät ole ristosilloittuneita, voidaan molekyylienväliset sidokset rikkoa lämmittämällä muovia. Tällöin molekyylit liikkuvat ympäriinsä, kunnes jäähtyessään molekyylit jähmettyvät paikalleen ja molekyylienväliset voimat palautuvat ja muovi on taas kiinteässä olomuodossa. (Dorworth ym. 2009, 19-20.)

Edellä mainituilla kestopuoveilla on melko hyvä kemiallinen kestävyys. Pienitiheyspolyeteeni kestää erinomaisesti laimeita ja väkeviä happoja, emäksiä, alkoholeja ja estereitä. Se kestää hyvin myös orgaanisia hiiliyhdisteitä, kuten aldehydejä ja ketoneita. Alifaattisia ja aromaattisia hiilivetyjä se kestää vain rajallisesti. Suuritiheyspolyeteeni kestää myös hyvin happoja ja emäksiä, kuten väkevää suolahappoa ja fluorihappoa. Hapettimia nämä polyeteenilaadut kestävät huonosti tai eivät ollenkaan. Myös polypropeenilla on hyvä kemiallinen kestävyys. Hapettimet, väkevä typpihappo ja rikkihappo vaikuttavat kuitenkin polypropeeniin aiheuttaen hajoamista. Orgaaniset liuottimet saattavat aiheuttaa polypropeenissa turpoamista. Polyamidit kestävät hyvin liuottimia, mutta fenolien, kresolien ja vahvojen happojen kesto on huono. (Valuatlas, Polyeteeni, Polypropeeni.)

6 LUJITTEET

6.1 Yleistä

Lujitteena käytettävät kuidut toimivat lujitemuovirakenteessa kantavana osana eli ne parantavat muovien mekaanisia ominaisuuksia. Lujitekuiduista lasikuitu on teollisesti ja kaupallisesti katsottuna merkittävin. Sen osuus kaikista käytetyistä lujitteista on reilu 95 %. Komposiittirakenteissa käytettävät lujitteet voivat olla kuituja, hiukkasia tai kuitukiiteitä. Kuituja käytetään jatkuvina, epäjatkuvina tai jalostetussa muodossa. Rovingit, kudokset ja neulokset ovat jatkuvia filamentteja. Lyhyet ja pitkät kuidut ovat epäjatkuvia filamentteja. Matot ovat esimerkkinä jalostetusta filamentista. Rovinki saadaan, kun yksi tai useampi kuitukimppu yhdistetään. Kudokset ovat tasomaisia rakenteita, joka muodostuu pituus- ja poikkisuunnassa risteilevistä loimi- ja kudelangoista. Matoissa kuidut on sidottu yhteen joko mekaanisesti tai kemiallisesti. (Åström 1997, 91-92; Järvelä 1998, 4, 8-9.)

6.2 Lasikuitu

Lasikuidun valmistus jatkuvana kuituna keksittiin 1930-luvun alkupuolella. Lasi on yleisnimitys keraamisille kuiduille, jotka sisältävät 50 – 60 % piitä kiinteässä muodossa ja lisäksi useita oksideja, kuten alumiinioksidia, kalsiumoksidia, magnesiumoksidia ja natriumoksidia. Lasikuitua on mahdollista valmistaa monista eri lasityypeistä. A-lasi (Alkali glass) on vanhin lasikuitutyyppeistä, joka on natriumkalsiumsilikaatti eli ns. soodakalkkilasia. A-lasista ei valmisteta enää lujitekuituja sen huonon vedenkestävyyden takia. Nykyisin noin 99 % valmistetusta lasikuidusta on E-lasia (Electrical glass), jolla on hyvät sähköiset ja mekaaniset ominaisuudet sekä hyvä kemikaalien kesto. C-lasia (Chemically resistant glass) käytetään etenkin happamissa olosuhteissa, kun halutaan valmistaa korroosionkestäviä lujitemuovituotteita. Tällöin laminaatin pintakerroksessa käytetään usein C-lasista valmistettua pintahuopaa, jonka avulla saadaan laminaattiin tasainen, hartsirikas sisäpinta. E-lasista on olemassa myös kehitetty muunnos, jossa yhdistyvät E-lasin hyvät mekaaniset ominaisuudet sekä C-lasin kestävyys happamassa ympäristössä. S-lasi (high strength glass) on kehitetty erityisesti lentokoneiteollisuuden tarpeisiin. (Saarela ym. 2007, 74-75; Dorworth ym. 2009, 43.)

Lasikuitu valmistetaan sulattamalla ainesosat uunissa, josta sula lasi johdetaan kanavistoja pitkin suuttimille, joiden läpi lasimassa kulkee ja muodostuu kuitua. Suuttimen jälkeen kuitu jäädytetään ja pinnoitetaan. Pinnoituksen tarkoituksena on muodostaa kuidusta kuitukimppu, toimia kuidussa voiteluaineena, suojata kuituja ja lisätä fysikaalisia ja kemiallisia pintaominaisuuksia loppukäyttöä ajatellen. Lasikuidulla on hyvät lujuusominaisuudet, erittäin hyvä lämmön ja korroosion kesto sekä edullinen hinta. (Åström 1997, 94; Järvelä 1998, 6-8; Saarela ym. 2007, 78; Dorworth ym. 2009, 43.)

6.3 Hiilikuitu

Hiilikuitujen yhteydessä puhutaan usein grafiittikuidusta, mutta grafiitti rakenteeltaan ja ominaisuuksiltaan huomattavasti erilainen kuin hiilikuitu. Grafiitti on hyvin pehmeä, mutta hauras materiaali. Hiilikuidulla on kidemäinen rakenne, joka tekee siitä vahvemman ja kestävämmän kuin grafiitti. Lasikuituun verrattuna hiilikuidulla on korkeampi kimmomoduuli ja puristuslujuus. Lisäksi se on kevyempää ja jäykempää, mutta hauraampaa kuin lasikuitu. Hiilikuidulla on myös huonompi iskulujuus kuin lasikuidulla. Ominaisuudet riippuvat siitä, että onko hiilikuitu tehty polyakrylonitriilistä vai kivihiilestä. Hiilikuitu valmistetaan hiililyttämällä lähtöainetta korkeassa lämpötilassa inertissä kaasussa, jonka jälkeen se vedetään kuiduksi. (Dorworth 2009, 48-49.)

6.4 Aramidikuitu

Aramidikuidut ovat orgaanisia kuituja, jotka ovat palamattomia, lämmönkestäviä ja liuottimenkestäviä. Edellä mainittuihin kuituihin verrattuna aramidikuidulla on suurempi vetomurtolujuus, kimmomoduuli sekä pienempi murtovenymä. Aramidikuidun huonoina puolina on veden imeytyminen, heikko puristuslujuus, huono tartunta matrisimuoviin sekä huono UV-säteilyn sietokyky. Aramidikuidun olennainen ero lasi- ja hiilikuituun verrattuna on sen sitkeys ja tekstiilikuitumainen luonne. Tunnettuja aramidikuituja ovat Kevlar, Twaron, Nomex ja Conex. Kuitu valmistetaan polymeeristä kehäämällä. (Järvelä 1998, 34-36.)

6.5 Erittäin korkean molekyylipainon polyeteenikuitu (UHMWPE)

Erittäin korkean molekyylipainon polyeteenillä on erittäin pitkät molekyyliketjut ja sen moolimassa on välillä 2 000 000 – 6 000 000 g/mol. UHMWPE:n korkean moolimassan vuoksi ketjut pakkautuvat kiteiksi hyvin helposti. Kuituja valmistettaessa voi polymeeriketjujen rinnakkainen orientaatio olla yli 95 % ja kiteisyysaste peräti 85 %. Erittäin korkean molekyylipainon polyeteenin erinomaisen sitkeyden, leikkaus-, kulumis- ja kemiallisen kestävyuden vuoksi sitä käytetään monissa eri käyttökohteissa. Tämän vuoksi siitä valmistetut Spectra- tai Dyneemakuidut kilpailevatkin aramidikuitujen kanssa luodinkestävien liivien materiaalina. (Valuatlas, Polyeteeni; Russel, Kandan, Deshpande, Fleck.)

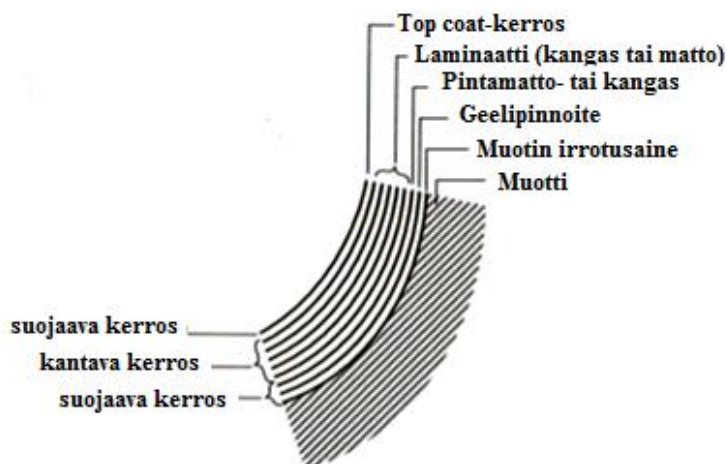
Verrattaessa erittäin korkean molekyylipainon polyeteenillä laminoitua kappaletta E-lasilla laminoituun kappaleeseen on niiden lujuusominaisuuksilla huomattava ero. UHMWPE:llä laminoidulla kappaleella on esimerkiksi suurempi murtolujuus kuin E-lasilla laminoidulla kappaleella. Hyvien lujuusominaisuuksien ja erittäin hyvän kemiallisen keston vuoksi UHMWPE-kuitu voisi olla kilpailukykyinen vaihtoehto lasikuidulle. UHMWPE-kuidulla laminoitu kappale on myös kevyempi kuin lasikuidulla laminoitu kappale, sillä UHMWPE-kuidun tiheys on noin 900 kg/m^3 ja E-lasin tiheys on luokkaa 2500 kg/m^3 . (Russel ym.)

7 VALMISTUSMENETELMÄT

7.1 Käsilaminointi

Käsilaminoinnilla voidaan valmistaa edullisesti esimerkiksi veneitä ja korroosionkestäviä komponentteja kemianteollisuudelle. Käsilaminointi on vanha, mutta edelleen paljon käytetty menetelmä lujitemuovituotteiden valmistuksessa. Yleisimmät materiaalit käsilaminoinnissa ovat E-lasi sekä polyesterihartsit, mutta myös suorituskyvyltään parempia materiaaleja voidaan käyttää. Valmistamiseen tarvitaan aina muotti. Käytettävät muotit ovat avomuotteja, jolloin vain muottia kohden oleva pinta on sileä. Muottimateriaaleina voidaan käyttää kestumuoveja, lujitemuovia, epoksivalua tai terästä. (Suong 2009, 141; Väliäho 2012, luentomateriaali.)

Muottiin levitetään aluksi irrotusainetta, jotta kappale saadaan irrotettua muotista. Tämän jälkeen levitetään noin 0,5 millimetriä paksu gelcoat-kerros. Laminointi aloitetaan sekoittamalla hartsin kovetetta (1-2 %), jonka jälkeen sekoitettu hartsi levitetään gelcoat-pinnalle telalla tai ruiskulla. Hartsikerroksen päälle asetetaan lasikuitumatto, johon hartsi imeytyy alhaalta päin. Seuraavaksi tehdään ilmanpoisto eli ilmarissaus laminaatista kovatelan avulla. Huolellinen ilmanpoisto on välttämätöntä hyvän laminoitutuloksen saavuttamiseksi. Laminointia jatketaan uusilla hartsin ja lasikuitumattokerroksilla, kunnes haluttu seinämäpaksuus on saavutettu. Käsilaminoinnin periaate ja laminaatin eri kerrokset nähdään kuvasta 2. (Väliäho 2012, luentomateriaali.)



KUVA 2. Käsilaminoinnin periaate (Åström 1997, muokattu.)

Kappale irrotetaan muotista ja tuote viimeistellään hiomalla ja levittämällä ei muottia vasten olleelle pinnalle topcoat-kerros. Näin laminaatti suojataan kosteudelta ja saadaan peitettyä lujitematossa olevat kuitukuviot. Topcoat on myös eräänlainen hartsi, johon on sekoitettu 1-2 % kovetetta. Työskentelyn kannalta hartsin ominaisuuksista oleellimmat ovat hartsin viskositeetti, työskentelyaika ja hartsissa olevien haihtuvien liuotteiden määrä. Polyesterihartsien viskositeetti riippuu käytettävien liuotteiden laadusta ja määrästä. Viskositeettia voidaan jonkin verran säätää styreenimäärää muuttamalla. (Saarela ym. 2007, 155; Väliäho 2012, luentomateriaali.)

Märkälaminoinnissa tuotteen laatuun vaikuttavat sekä työntekijän ammattitaito että ulkoiset olosuhteet. Materiaalien säilyttäminen asianmukaisesti oikeissa olosuhteissa ja niiden käyttökelpoisuuden varmistaminen ovat edellytyksenä laadukkaan tuotteen valmistukselle. Työskentelytilan lämpötilan ja kosteuden on oltava suositelluissa rajoissa, jotta hartsit kovettuvat täydellisesti ja saavutetaan tuotteelle vaaditut lujuusarvot. Itse laminoinnissa lujitteiden kostutukseen on käytettävä riittävä määrä hartsia. Liian pieni hartsimäärä johtaa huonoon kerrostenväliseen leikkauslujuuteen ja laminaatista tulee huokoinen, jolloin lujuus ja laminaatin säänkesto eivät ole parhaat mahdolliset. (Saarela ym. 2007, 156-157.)

7.2 Kuitukelaus

Kuitukelauksen avulla voidaan valmistaa paineastioita, varastosäiliöitä ja putkia. Komposiittirakenteiset painesäiliöt ovat kevyitä ja lujia. Kuitukelaus on yksinkertainen menetelmä, jossa jatkuvaa rovinglankaa ohjataan pyörivän muotin päälle. Koneistoon kuuluu puolakehikko, josta lankoja vedetään hartsialtaan läpi (mikäli kyseessä on märkäkelaus). Kun kuidut on kastettu hartsialtaassa, muodostavat kuidut yhdessä leveän nauhakkeen, joka johdetaan pyörivälle muotille. Kuidunsyöttäjä kulkee edes takaisin koko muotin pituudelta. (Suong 2009, 205-206.)

Kuituja voidaan orientoida halutulla tavalla, muuttamalla kelauskulmaa tai muotin pyörimisnopeutta. Jokainen kuitukerros tulee orientoida erilailla kuin edellinen kerros. Lisäksi lujitteiden on kuljettava langanohjaimissa nukkaantumatta ja katkeilematta. Sopivilla kelauskulmilla voidaan vaikuttaa tuotteen lujuusominaisuuksiin tietyssä suunnassa. Kelauskoneen tärkeimpiä ominaisuuksia ovat lujitekuitujen tasainen jännittyminen ke-

lauksen aikana, kelauspään ohjaustarkkuus, toistettavuus eri kerroksissa, käänöksissä aiheutuvan materiaalihukan minimointi sekä muottien käsittelyn järjestäminen. Kuitukelauksen periaate nähdään kuvasta 3. (Saarela ym. 2007, 163; Suong 2009, 205-207.)



KUVA 3. Kuitukelauksen periaate (Admor Composites Oy.)

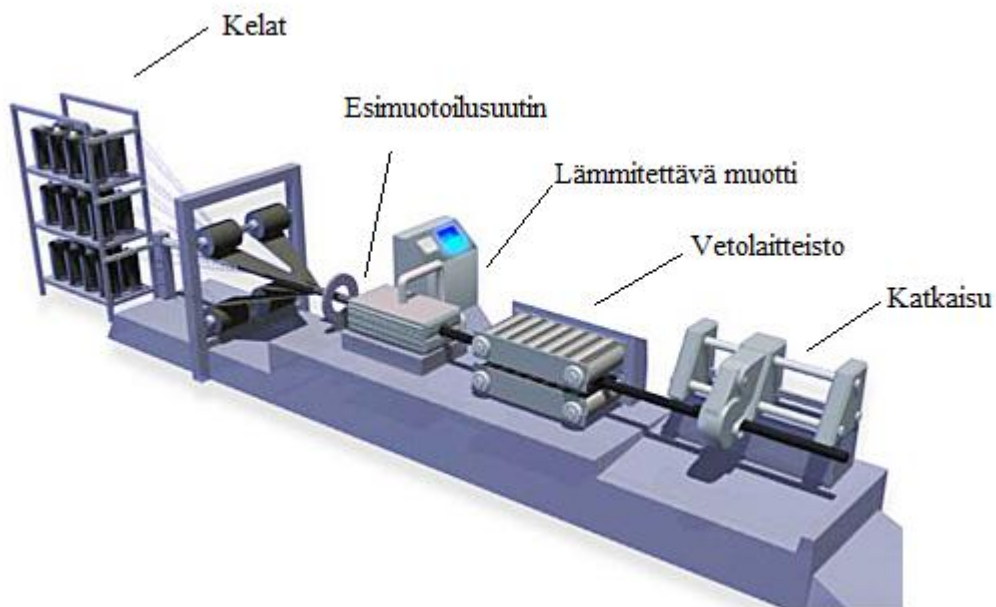
Erilaiset polyesterilaadut ovat käytetyimpiä kelaushartseja, mutta erityiskohteissa käytetään myös epoksi- ja fenolihartseja. Märkäkelauksessa hartsilta vaaditaan riittävän alhaista viskositeettia nopean kostutuksen saavuttamiseksi ja tarpeeksi pitkää työskentelyaikaa. Useimmiten pitkän työskentelyajan hartsisysteemit vaativat korkeamman lämpötilan kovettuakseen. Kovetus voidaan tehdä lämmittämällä tuotetta lämpölamppujen avulla tai siirtämällä kappale muotteineen kovetusuuniin. Kelauksessa käytetään yleensä lujitteena lasikuiturovinkia, mutta myös katkokuitumattojen, pintahuopien ja kudoksien käyttö on mahdollista. (Saarela ym. 2007, 163-164.)

7.3 Pultruusio eli suulakeveto

Pultruusio eli suulakeveto on jatkuvatoiminen lujitemuovien valmistusmenetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa erilaisia profiileja ja putkia. Pultruusiossa kostutetut lujitteet vedetään lämmitetyn suulakkeen läpi, joka toimii samalla muottina. Muotissa kappale saa lopullisen muotonsa ja hartsi kovettuu. Muotin loppuosassa kappale voidaan tarvit-

taessa jäädyttää. Tuotteen pitää olla riittävän pitkälle kovettunut, jotta se kestää vetolaitteiston voiman. Vetolaitteiston jälkeen tuote voidaan katkaista halutun mittaiseksi katkaisuosassa. (Saarela ym. 2007, 186.)

Lujitteet kostutetaan vaihtoehtoisesti joko avoaltaissa tai hartsi injektoidaan muotin sisään. Raaka-aineita on mahdollista lämmittää ennen muottia, jolloin saadaan nopeampi ja tasaisempi kovetus. Etenkin paksuja profiileja esilämmitetään mikroaalloilla, joka vähentää kovettumiskutistuman aiheuttamia halkeamia. Muotit ja onttoja kappaleita valmistettaessa tarvittavat sisäturnat on valmistettu työkaluteräksestä. Muotin lämpötilaa voidaan säädellä eri vyöhykkeissä, jolloin kullekin käytettävälle hartsilta saadaan sopivin kovetusnopeus. Pultruusiolaitteiston eri komponentit ja toimintaperiaate nähdään kuvasta 4. (Saarela ym. 2007, 187.)



KUVA 4. Pultruusiolaitteiston komponentit (Taideteollinen korkeakoulu, Virtuaaliyliopisto, muokattu.)

8 KEMIALLISEN KESTÄVYYDEN TESTAUS

8.1 Testattavien kemikaalien kartoitus

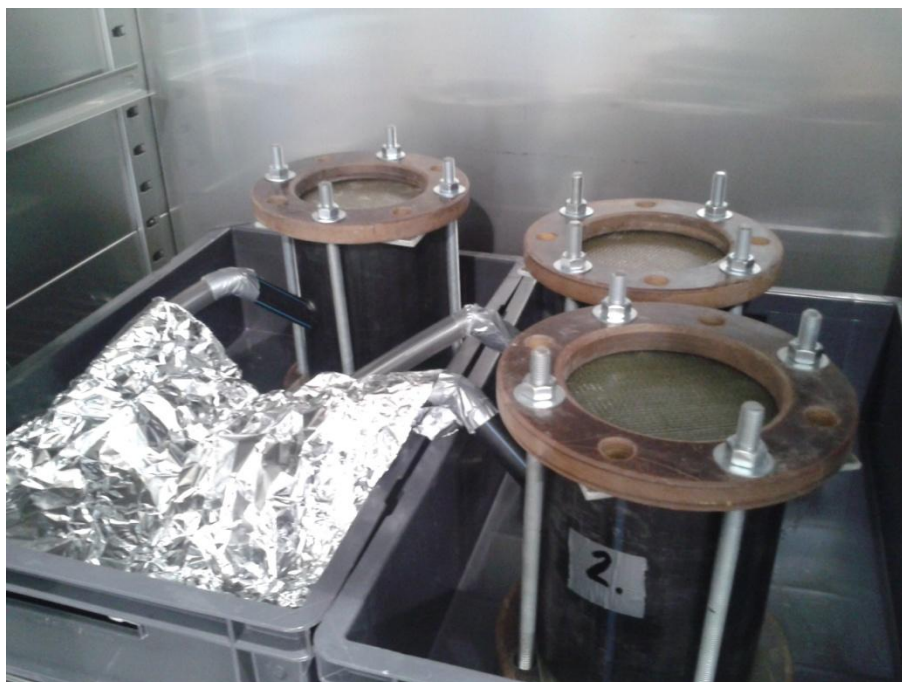
Kartoitus tehtiin hartsinvalmistajan ja kuljetusliikkeiden kuljettavien kemikaalien antamien taulukoiden perusteella. Hartsinvalmistaja on testannut satoja kemikaaleja, joten hartsille sopivia kemikaaleja on todella paljon. Työn edetessä päädyttiin siihen, että hartsinvalmistajan testaamille kemikaalille voidaan suoraan hakea kuljettamiseen vaadittavaa lupaa, jolloin tarkastajan täytyy hyväksyä ne. Niin kuin aiemmin on jo todettu, asettaa kemikaalin höyrynpaine ja leimahduspiste tiettyjä rajoituksia lujitemuovisilla säiliöillä kuljettamiseen.

Kartoitus oli siis pääasiassa kemikaalien höyrynpaineiden ja leimahduspisteiden selvittämistä aineiden käyttöturvallisuustiedotteista. Hartsinvalmistajan laajan kemikaalinkes-
totaulukon vuoksi, ei omia testauksia kannattanut lähteä tekemään. Joitakin kemikaaleja oli, joita hartsinvalmistaja ei ollut testannut, mutta kysyttäessä asiaa heiltä lupasivat he testata kyseiset kemikaalit. Selvitystyön jälkeen päädyttiin siihen, että testataan niin kutsuttuja kriittisiä yhdisteitä eli kuljetuksien välillä vaihtuvien kemikaalien reagoidessa muodostuvia yhdisteitä. Testausten perusteella osataan mahdollisesti välttää tiettyjen kemikaalien kuljettamista peräkkäin, jos joidenkin kemikaalien keskinäinen reaktio aiheuttaa säiliön pinnan vaurioitumista.

8.2 Testaukset

Testaukset tehtiin SFS-EN 977 -standardin mukaan, mikä on liikenne- ja viestintäministeriön lakikokoelman mukaan vaadittu testausmenetelmä kuljetettaessa kemikaaleja tiellä. Standardista kuitenkin poikettiin etenkin 1000 tunnin testausajan osalta, koska testattiin vain kriittisiä yhdisteitä eli sitä, miten kemikaalien vaihtuminen ja niiden keskinäiset reaktiot ajojen välillä vaikuttavat hartsin pintaan. Myös testausastiassa käytetyt materiaalit ja mittasuhteet poikkesivat hieman standardista. Testausastiaan ei kehitetty minkäänlaista lauhdutinta vaan ylimääräisen höyryn ulospääsy mahdollistettiin liittämällä astiassa olevaan yhteeseen letku, joka johdettiin vesiastiaan. Näin varmistettiin se, ettei paine nouse astiassa liian korkeaksi eikä astian sisään muodostuva höyry pääse

kyllästymään vaan astiaan kehittyä aina uutta höyryä. Vesiastian tarkoitus oli huolehtia siitä, että kaasumaisessa muodossa olevat yhdisteet liukenevat veteen eivätkä leviä lämpökaappiin ja sitä kautta huoneilmaan. Kuvassa 5 nähdään testausastiat, jossa testikappaleet on kiristetty laippojen avulla sylinterin molempiin päihin niin, että alempi testikappale on kosketuksissa nesteen kanssa ja ylempi testikappale höyryn kanssa. Testikappaleissa on käytetty kahta eri pintamattomateriaalia. Kuvassa näkyvä folio on vesiastian peittona, jotta astiassa oleva vesi ei haihtuisi liian nopeasti.



KUVA 5. Lujitemuovirakenteen kemiallisen kestävyyden testaus (Laura Koskinen 2013.)

Kriittisten yhdisteiden testaus tehtiin niin, että kemikaaleja testattiin standardin mukaan valmistetussa testausastiassa 50 °C:een lämpötilassa vaihtaen kemikaalia noin 100 tunnin välein. Testaukset tehtiin niin, että yhdessä astiassa kahta kemikaalia vaihdeltiin 100 tunnin välein, jotta nähtäisiin miten tämä vaikuttaa lujitemuovirakenteen pintaan. Testattavat kemikaalit A, B, C ja testaussuunnitelma nähdään taulukosta 3. Testit 1. ja 3. tehtiin siis myös huoneenlämmössä poiketen standardista SFS-EN 977.

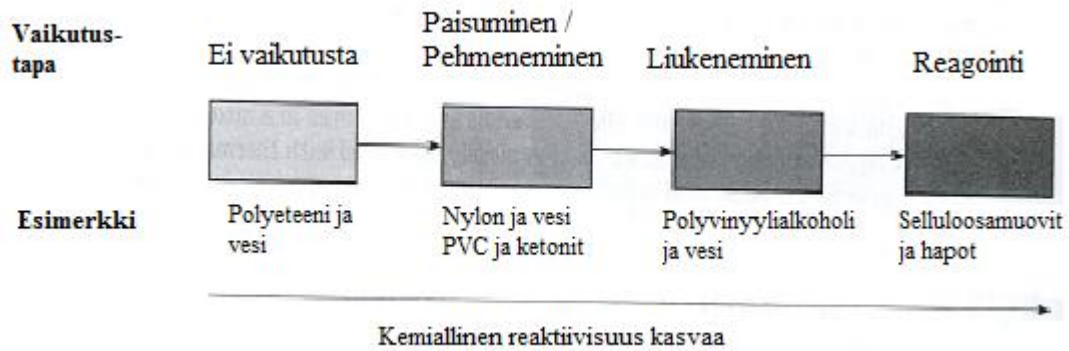
TAULUKKO 3. Testaussuunnitelma

Testi	Lämpötila (°C)	Kemikaalit			
1	50	A	B	A	B
2	50	B	C	B	C
3	50	A	C	A	C
4	21	B	A	B	A
5	21	C	A	C	A

8.3 Kemikaalin vaikutus hartsiin

Yleisesti polymeerimateriaalien kemikaalien kestävyys riippuu polymeerin rakenteesta sekä käytetyistä lisäaineista. Kemiallisesti samankaltaiset aineet vaikuttavat toisiinsa, jonka vuoksi etenkin orgaaniset aineet, kuten alkoholi, aseton, tolueni ja klooratut hiilivedyt voivat vaikuttaa polymeerirakenteeseen vaurioittavasti. Polymeerirakenteet ovat kuitenkin suhteellisen kestäviä epäorgaanisia aineita, kuten happoja ja emäksiä vastaan. Kuitenkin jotkin vahvat hapot ja emäkset vaurioittavat polymeerimateriaaleja. Jos liuotin on hyvin polaarinen, kuten esimerkiksi vesi, ja muovimateriaali sisältää paljon polaarisia ryhmiä, kuten nylon niin hyvin todennäköisesti muovimateriaali muuttuu tai vaurioituu ollessaan kosketuksissa veden kanssa. Sama koskee poolittomia liuottimia ja poolittomia muovimateriaaleja, kuten esimerkiksi aiemmin mainitut orgaaniset aineet ovat useimmiten poolittomia. (TUT, Polymeerimateriaalien perusteet 2010, Strong 2006, 157.)

Tyypillisesti orgaaniset liuokset aiheuttavat polymeerirakenteessa turpoamista, liukenemistä, särönmuodostumista tai värinmuutoksia. Epäorgaaniset liuokset taas aiheuttavat polymeeriketjujen pilkkoutumista, verkkoutumista ja hapettumista. Kestomuoveilla pinnan vaurioituminen johtuu yleensä siitä, että liuokset liuottavat niitä. Tässä tapauksessa liuotin tunkeutuu kestumuoviin ja irrottaa sen pinnalta molekyyliä. Kertamuovien hajoaminen tapahtuu siten, että niiden ketjurakenteen primääriset sidokset katkeavat. Kemikaalin saattaa reagoida muovin kanssa niin, että se muuttaa pysyvästi materiaalin luonnetta muodostamalla uusia sidoksia polymeeriketjuun. Kuviossa 5 on esitelty erilaisia liuottimien vaikutustapoja, kun ne joutuvat kosketuksiin muovien kanssa. (TUT, Polymeerimateriaalien perusteet 2010.)



KUVIO 5. Eri liuottimien käyttäytyminen erilaisten muovien kanssa (Strong 2006, 156.)

8.4 Komposiittirakenteiden vaurioiden tutkiminen

Komposiittirakenteiden vaurioiden tutkimiseen käytetään useita eri tekniikoita. Tässä käsitellään lähemmin lämpökameramittausta. Muita tekniikoita ovat esimerkiksi ultraäänimittaus, radiografia, kuituoptisten mittausten käyttö sekä äänitarkastus. Komposiittirakenteissa yleisiä vaurioita ovat matriisisäröt, huokoisuus, kuitu/matriisi-sidoksen vauriot ja kuitujen katkeaminen. Tässä työssä on mahdollista tutkia kemikaaleille altistuneita testikappaleita lämpökamerakuvauksella, jolloin voidaan havaita silmämääräistä tarkastelua paremmin, että onko kemikaali vaurioittanut komposiittirakenteen pintaa. (Jääskeläinen, Andersson 2009, 28.)

Lämpökameramittauksia on ennen käytetty ultraääni- ja röntgentutkimuksen täydentäjänä komposiittirakenteiden laadunvarmistuksessa, mutta nykyisin sitä käytetään jopa ainoana tarkastusmenetelmänä. Lämpökameratekniikan nopeus, herkkyys ja pintaa koskematon mittaus ovat menetelmästä yhtä tehokkaan kuin ultraääni- ja röntgentekniikoiden käyttö. Menetelmällä voidaan tutkia esimerkiksi kosteuden tunkeutumista rakenteisiin, pinnanalaisia iskuvaurioita, delaminoitumista ja adheesiomurtumia. (Jääskeläinen ym. 2009, 28.)

Ennen lämpökameramittausta komposiitin pintaa lämmitetään valolla ja sen jälkeen mitataan IR-kameralla, kuinka rakenteen pintalämpötila muuttuu ajan funktiona. Rakenteen pintalämpötila muuttuu erilaisten vikojen kohdalla eri tavalla kuin vikakohdan ympäristön lämpötila. Kosteuden tunkeutuminen laminaattiin huomataan pintalämpötilan

laskemisena, koska kosteus imee tehokkaasti komposiittirakenteen lämmön ja vauriokohta nähdään lämpökameramittauksessa viileämpänä kuin ympäristö. Delaminoitumisvika taas nähdään ympäristöä korkeampana pinnan lämpötilana, koska delaminoituksessa kohdassa oleva kaasutila ei johda lämpöä rakenteen sisälle yhtä paljon kuin vauriokohdan ympäristö. (Jääskeläinen ym. 2009, 28-29.)

9 POHDINTA

Työn tavoitteena oli tutkia lujitemuovirakenteisten kuljetussäiliöiden kemiallista kestävyttä ja laajentaa olemassa olevaa sallittujen kemikaalien listaa. Nämä tavoitteet saavutettiin melko hyvin, sillä VAK-tarkastuslaitoksen hyväksyttäväksi saatiin usean sadan kemikaalin lista, joille on siis mahdollista saada kuljetuslupa. Tämän listan tekemiseen käytettiin paljon aikaa ja suuri osa työstä olikin kemikaalien kartoittamista erilaisten taulukoiden perusteella. Työn kokeellinen osa jäi odotettua suppeammaksi, kuin aluksi oli ajateltu, sillä hartsinvalmistaja oli testannut kemikaaleja niin laajasti, että niitä olisi ollut turha lähteä itse testaamaan. Kokeelliseen osaan jäivät siis kriittiset yhdisteet, joita testaamalla saatiin mielenkiintoisia tuloksia. Tuloksien avulla voidaan tiettyjen kemikaalien kuljettamista peräkkäin välttää tai ainakin opastaa asiakaskuntaa eli kuljetusliikkeitä säiliöiden käytössä.

Työhön liittyi paljon taustamateriaalia, joten aikaa kului aluksi paljon kaiken materiaalin käsittelemiseen ja asiaan perehtymiseen. Opinnäytetyön kokeellinen osa eli testaukset päästiin aloittamaan melko myöhäisessä vaiheessa, joten testauksia ei ehtinyt teemmään kovin laaja-alaisesti. Tuloksien perusteella saatiin kuitenkin tietoa muutamista kuljetuksien aikana syntyvistä kriittisistä yhdisteistä ja siitä, miten eri materiaalit kestävät kuljetuksien välillä vaihtuvia kemikaaleja. Lujitemuovimateriaalien kemiallista kestävyttä olisi ollut hyvä tutkia vielä laajemmin ottamalla testauksiin vielä enemmän erilaisia kemikaaleja. Näin olisi saatu vielä kattavampaa tietoa, miten materiaali käyttäytyy ollessaan kosketuksissa monien kemikaalien kanssa ja pidempiä aikoja, jolloin oltaisiin lähempänä todellista kuljetussäiliön käyttöä. Opinnäytetyössä rajoittavana tekijänä on kuitenkin aika ja työn laajuus, joka on ennalta määritelty.

Kokonaisuudessaan tämä opinnäytetyöprosessi sujui mukavasti, vaikka työn aikana eteen tuli pieniä ongelmia. Prosessin edetessä huomattiin, kuinka alkuperäinen suunnitelma muuttuu, kun ongelmia kohdatessa pitää jotenkin löytää asioihin ratkaisu. Opinnäyte oli mielestäni sopiva kokonaisuus eikä se päässyt leviämään liian laajaksi. Näkemykseni mukaan projektista saatiin kuitenkin sellaista tietoa, josta on hyötyä Admor Compositesille tulevaisuutta ajatellen.

LÄHTEET

Admor Composites Oy. Yritysesite 2012.

Admor Composites Oy. Yritystietoa Admor Composites Oy:sta. Luettu 14.2.2013.
<http://www.admorcomposites.fi/yritys.html>

Admor Composites Oy. Tietoa tuotteista. Luettu 14.2.2013.
<http://www.admorcomposites.fi/tuotteet.html>

Admor Composites Oy. Palvelut. Luettu 14.2.2013.
<http://www.admorcomposites.fi/palvelut.html>

Airasmaa, I., Johansson C-J., Kokko, J., Komppa, V., Linkoaho, P., Piltz, A., Saarela, O. 1987. Lujitemuovitekniikka. Hämeenlinna: Karisto Oy:n kirjapaino.

Dorworth, L.C., Gardiner, G.L. & Mellema, G.M. 2009. Essentials of Advanced Composite Fabrication and Repair. Newcastle WA: Aviation Supplies & Academics, Inc.

Finlex. Liikenne- ja viestintäministeriön asetus vaarallisten aineiden kuljettamisesta tiellä (309/2011) – Liite A. Yleiset säännökset sekä vaarallisia aineita ja esineitä koskevat säännökset. Luettu 16.2.2013.
<http://www.finlex.fi/data/sdliite/liite/5970.pdf>

Fluorotech. Tuotteet: E-CTFE. Luettu 14.2.2013.
<http://www.fluorotech.fi/ECTFE>

Järvelä, P. (toim.) 1998. Muovikomposiiteissa käytettäviä lujitteita. Raportti 11/98. Materiaaliopin laitos. Muovitekniikka. Tampere: Tampereen teknillinen korkeakoulu.

Jääskeläinen, K. & Andersson, M. 2009. NDT-menetelmät komposiittien laadunvarmistuksessa. Loppuraportti. Kokkola: Teknologiakeskus Ketek. Luettu 2.4.2013.
http://www.ketek.fi/oske/NDT_selvitys_loppuraportti.pdf

Mikkonen, P. 2009. Vaarallisten aineiden maatiekuljetukset. Jyväskylä: Grafitatu Oy.

Miettinen-Bellevergue, S., Häkkinen, A., Suominen, M. 2011. Vaarallisten aineiden kuljetus tiellä. Lakikokoelmat. Edita Publishing Oy.

Muovityö Hiltunen Oy. Yritystietoa. Luettu 13.3.2013.
<http://www.muovityo.com/yritys.html>

Taideteollinen korkeakoulu. Virtuaaliyliopisto. Muovitekniikka. Valmistusmenetelmät. Luettu 8.4.2013. http://taik.fi/virtu/materiaalit/muovitekniikka/menetelmat/07-00_kompos.html

Tampereen teknillinen yliopisto. Materiaaliopin laitos. Muovikomposiitit. Luettu 20.02.2013. http://www.ims.tut.fi/vmv/2005/vmv_4_5.php

Tampereen teknillinen yliopisto. Polymeerimateriaalien perusteet. Osa 2. 2010. Luettu 25.3.2013.

https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/materiaalit/TTY/Perus/Polymeerimateriaalien_perust eet_osa2.pdf

The University of Southern Mississippi. Polymer Science Learning Center. Composites. 2005. Luettu 12.3.2013.

<http://www.pslc.ws/macrog/composit.htm>

Tukes. VAK-Vaarallisten aineiden kuljetus. Luettu 15.2.2013.

<http://www.tukes.fi/fi/Toimialat/Kemikaalit-ja-kaasu/Vaarallisten-aineiden-kuljetus/>

Russel, B., Kandan, K., Deshpande, V., Fleck, N. The high strain rate response of UHMWPE: from fibre to laminate. Cambridge University, UK. Luettu 24.4.2013

<http://www-mech.eng.cam.ac.uk/profiles/fleck/papers/294.pdf>

Saarela, O., Airasmaa, I., Kokko, J., Skrifvas, M. & Komppa, V. 2007. Komposiittira-kenteet. Helsinki: Hakapaino Oy.

Strong, A. 2006. Plastics. Materials and Processing. New Jersey: Pearson Education, Inc.

Suong, V.H. 2009. Principles of the Manufacturing of Composite Materials. Pennsylvania: DEStech Publications.

Valuatlas. Kääntänyt Sanna Nykänen. Tampereen teknillinen yliopisto. Polyamidi. Lu-
ettu 12.4.2013. http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PA_FI.pdf

Valuatlas. Kääntänyt Sanna Nykänen. Tampereen teknillinen yliopisto. Polyeteeni. Lu-
ettu 12.3.2013. http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PE_FI.pdf

Valuatlas. Kääntänyt Sanna Nykänen. Tampereen teknillinen yliopisto. Polypropeeni.
Luettu 12.3.2013. http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PP_FI.pdf

Väliaho, E. 2012. Polymeerien prosessointi ja laitetekniikka. Luentomateriaali. Tampe-
reen ammattikorkeakoulu. Tampere.

Åström, B.T. 1997. Manufacturing of Polymer Composites. London UK: Chapman & Hall.