



Selluloosapohjaiset polypropeenibiokomposiitit

Siiri Lindholm
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2021

Sisällysluettelo

1. JOHDANTO	3
2. SELLULOOSAN OMINAISUUDET JA KÄSITTELY.....	4
2.1. Ominaisuudet	5
2.2. Käsittely.....	6
2.2.1. Fysikaaliset menetelmät.....	6
2.2.2. Kemialliset menetelmät.....	7
3. POLYPROPEENIN OMINAISUUDET JA KÄSITTELY	11
3.1. Ominaisuudet	11
3.2. Käsittely.....	12
4. KOMPOSIITTIEIN VALMISTUS, OMINAISUUDET JA KÄYTTÖKOHTEET.....	14
4.1. Valmistus	14
4.1.1. Ruiskuvalu.....	14
4.1.2. Ekstruusio	15
4.1.3. Ahtopuristus	16
4.2. Ominaisuudet	16
4.3. Käyttökohteet	17
5. YHTEENVETO	19
6. KIRJALLISUUSLÄHTEET	21

1. JOHDANTO

Suurentunut huoli ilmastonmuutoksesta, ympäristöstä ja fossiilisten polttoaineiden resursseista on pakottanut, yritykset ja tutkijat etsimään vaihtoehtoisia matriisimateriaaleja kuten biokomposiitit vaihtoehdoksi perinteisille öljypohjaisille matriisimuoveille.^{1,2} Biokomposiiteiksi eli luonnonkuitulujitetuiksi muovikomposiiteiksi kutsutaan yhdistelmäateriaaleja, joissa muovimatriisi lujitetaan luonnosta saatavilla kasviperäisillä kuiduilla.²

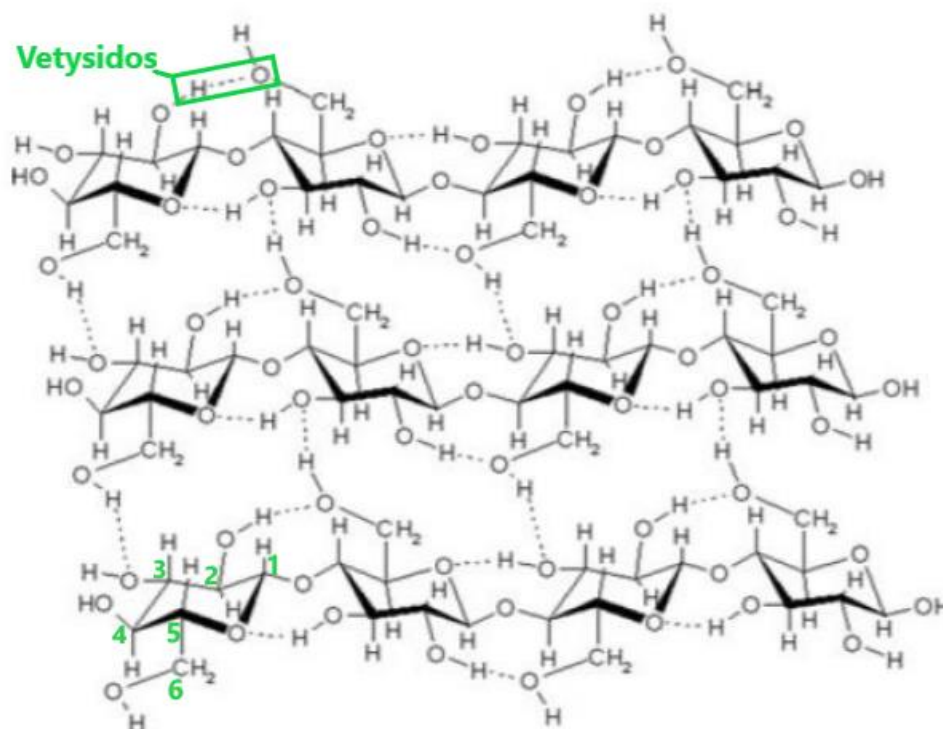
Biokomposiitit voidaan karkeasti jakaa kahteen kategoriaan. Ne voidaan valmistaa joko siten, että molemmat komponentit ovat peräisin uusiutuvista raaka-ainelähteistä tai siten, että vain toinen komponentti on peräisin uusiutuvasta lähteestä.² Selluloosapohjaisissa polypropeenibiokomposiiteissa selluloosakuidut ovat uusiutuvasta lähteestä, kun taas polypropeeni on kestopuovia, joka on peräisin uusiutumattomista raaka-ainelähteistä.^{3,4} Tällaisten komposiittien käyttö on houkuttelevaa niiden ominaisuuksien, saatavuuden, kustannustehokkuuden, sekä ekologisuuden vuoksi.²

Vaikka luonnonkuidulla vahvistetuilla muovikomposiiteilla on monia etuja, on niillä myös omat ongelmansa. Suurimmaksi ongelmaksi valmistuksen kannalta voidaan nähdä luonnonkuitujen sekä muovien yhteensopimattomuus, joka johtuu siitä, että luonnonkuitu kuten selluloosa on hyvin hydrofiilinen, kun taas muovit kuten polypropeeni on hydrofobinen.^{5,6} Tämä johtaa materiaalien huonoon rajapinnan adheesioon, jonka vuoksi komponentteja on käsiteltävä erilaisin fysikaalisin sekä kemiallisin menetelmin, ennen niiden sekoittamista ja komposiitin valmistamista.⁶

Tässä tutkielmassa kerrotaan selluloosan ja polypropeenin ominaisuuksista, sekä niiden käsittelystä ennen komposiitin valmistusta. Lisäksi tutkielmassa perehdytään erilaisiin komposiittien valmistusprosesseihin, jonka jälkeen pohditaan saatujen komposiittien ominaisuuksia, sekä niiden kehitettäviä puolia. Lopuksi tutustutaan näiden komposiittien erilaisiin käyttösovelluksiin.

2. SELLULOOSAN OMINAISUUDET JA KÄSITTELY

Selluloosa (1) on luonnollinen polymeeri, jolla on pitkän lineaarisen ketjun kaltainen rakenne, joka koostuu toisiinsa beta-1,4-glykosidisilla sidoksilla yhteen liittyneistä anhydroglukoosiyksiköistä (kuva 1).³ Sen pituus voi olla jopa noin 5000 nm sisältäen noin 10 000 glukoosiyksikköä.⁷ Linearisuuden sekä suhteellisen suuren jäykkyyden vuoksi selluloosan rakenne sisältää useita ketjujen sisäisiä ja välisiä vetysidoksia, mikä aiheuttaa sen, että selluloosa järjestäytyy kiteisiksi fibrilleiksi. Fibrilleillä on korkea vetolujuus, eivätkä niiden sisältämät selluloosaketjut hajoa helposti takaisin glukoosimolekyyleiksi.⁸ Selluloosa on orgaaninen yhdiste, jonka kemiallinen kaava on $C_6H_{10}O_5$, eli selluloosa sisältää runsaasti reaktiivisia hydroksyyliiryhmiä, minkä vuoksi sitä voidaan modifioida kemiallisesti.



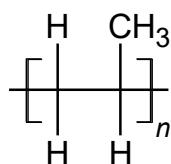
1

Kuva 1. Selluloosan molekyyli-tason rakenne, jossa vetysidokset näkyvät katkoviivoin. Yksittäisen glukoosiyksikön ($C_6H_{10}O_5$)_n hiilet ovat kuvassa numeroituna. Muokattu lähteestä ⁹

Selluloosaa pidetään yhtenä yleisimmin luonnossa esiintyvistä biopohjaisista polymeereistä, ja sen osuus kasvikunnan hiilipitoisuudesta on yli 50 prosenttia.³ Selluloosan lähteet ovat hyvin yleisiä. Niitä ovat esimerkiksi kasvit (puu ja puuvilla), eläimet (vaippaeläin) sekä mikroorganismit (*Acetobacter xylinum*, *Gluconacetobacter sacchari*).¹⁰

2.1. Ominaisuudet

Selluloosan hyödyntämistä erilaisissa sovelluksissa, kuten komposiittien valmistuksessa, on tutkittu paljon viime aikoina, sen erityisen hyvien ominaisuuksien vuoksi. Tärkeimpiä etuja selluloosan käytössä ovat merkittävä vahvistuskyky, erinomaiset mekaaniset ominaisuudet, alhainen tiheys sekä ympäristöedut.³ Hyvien ominaisuuksien lisäksi selluloosassa on myös haittapuolet. Kun selluloosa halutaan yhdistää muovin kanssa komposiitiksi, tulee ongelmaksi se, että selluloosa on hydrofiilinen, kun taas esimerkiksi tässä tutkielmassa käsiteltävä polypropeeni (2) on hydrofobinen, joten yhteensopivuutta pyritään lisäämään erilaisilla kemiallisilla ja fysikaalisilla käsittelyillä. Näistä menetelmistä kerrotaan lisää valmistuksen yhteydessä. Selluloosa myös hydrolysoituu helposti happojen vaikutuksesta, mutta se kestää hyvin vahvoja emäksiä sekä suhteellisen hyvin hapettavia reagensseja.



2

Taulukkoon 1 on koottu selluloosakuidun etuja ja haittoja, ja siitä voidaan havaita, että hyötyjä on huomattavasti enemmän kuin haittoja.

Taulukko 1. Selluloosakuidun edut ja haitat. ^{3, 6, 11}

EDUT	HAITAT
Kustannustehokkuus	Kuitujen epätasalaatuisuus
Mekaaniset ominaisuudet	Heikohko lämmönkesto
Alhainen tiheys → kevyt materiaali	Alttius lahoamiselle, heikohko pitkäaikaiskestävyys
Kierrätettävyys, myrkyttömyys	Heikko palonkesto
Kuitujen modifiointi kemiallisesti ja fysikaalisesti on mahdollista	Hydrofiilisyyden → heikko adheesio hydrofobiseen matriisiin
Runsas saatavuus	
Uusiutuva raaka-aine, vähäiset hiilidioksidipäästöt	
Lujuusominaisuudet	
Korkea sähköinen resistanssi	
Vähäinen työvälineiden kuluminen	

2.2. Käsittely

Niin kuin edellä mainittiin, luonnonkuituja, kuten selluloosakuituja, tulee käsitellä niiden hydrofiilisyyden takia, jotta kuitujen adheesio paranisi muovimatriiseihin, ja näin komposiiteista saataisiin ominaisuuksiltaan mahdollisimman paljon irti. Tämä voi tapahtua käsittelemällä kuidun pintaa kemiallisin tai fysikaalisin menetelmin.¹²

2.2.1. Fysikaaliset menetelmät

Fysikaalinen käsittely ei juurikaan vaikuta kuitujen kemialliseen koostumukseen, joten näiden menetelmien hyödyt perustuvat puhtaasti komposiittien mekaanisten sidoksien paranemiseen. Nämä käsittelyt muuttavat kuitujen rakennetta sekä pintaominaisuuksia. Yleisimpiä fysikaalisia käsittelyjä ovat korona-, plasma-, elektronisäteily- ja kuitujen prässäyskäsittelyt.¹³

Koronakäsittely suoritetaan normaalissa ilmanpaineessa, ja siinä aktivoidaan materiaalin pinnan hapettumista nostamalla sen pintaenergiaa. Tällä käsittelyllä voidaan parantaa kuitujen

ja matriisien välistä adheesioita, joka johtaa ominaisuuksiltaan parempiin komposiitteihin. Etenkin komposiittien murtolujuudessa on havaittu suuria parannuksia.¹³

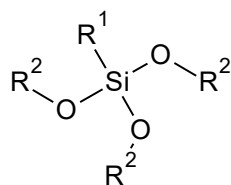
Plasmakäsittely muistuttaa pitkälti koronakäsittelyä, mutta se tapahtuu kontrolloidussa alipaineessa, ja se on menetelmänä monipuolisempi. Riippuen menetelmässä käytettävästä kaasusta, tällä menetelmällä voidaan modifioida kuidun pintaa eri tavoin, mikä johtaa erilaisiin vaikutuksiin. Esimerkiksi happipitoiset kaasut synnyttävät pintoihin hydrofiilisiä karboksyylirakenteita, kun taas fluoridipitoiset kaasut synnyttävät hydrofobisen pinnan teflon-ilmioilla.¹³

2.2.2. Kemialliset menetelmät

Selluloosakuidun tapauksessa muokkaus tapahtuu usein kemiallisesti lisäämällä matriisiin kolmatta materiaalia, joka on ominaisuuksiltaan polypropeenin ja selluloosan väliltä. Kemiallisia menetelmiä on hyvin paljon, mutta tässä tutkielmassa käsitellään niistä yleisimmistä käytettyjä. Yleisimpiin menetelmiin kuuluvat entsyymi-, silaani-, alkali-, asetylointi- ja kytkentäainekäsittely. Kytkentäaineiden toimintamekanismit eivät ole kuvattavissa yksinkertaisella teorialla, sillä monet eri tekijät vaikuttavat sidosten muodostumiseen tässä tapauksessa.¹²

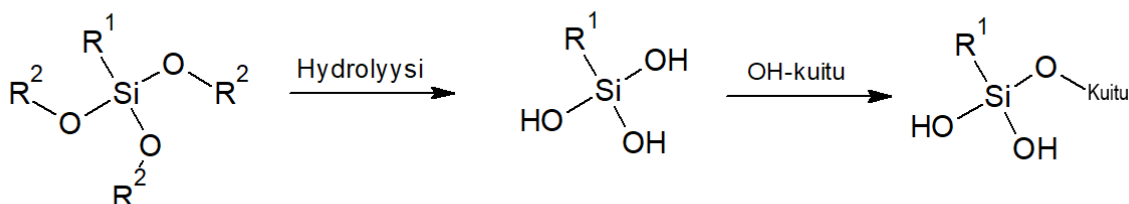
Entsyymikäsittely on saanut paljon huomiota viime aikoina sen ekologisuuden ja kustannustehokkuuden vuoksi. Entsyymiteknologia säästää erityisesti veden ja energian kulutusta, ja sen avulla voidaan valmistaa korkealaatuisia kuituja. Entsyymien avulla on mahdollista saada aikaiseksi spesifisesti katalysoituja reaktioita, joiden vaikutukset saadaan hyvin kohdennettua. Entsyymikäsittely perustuu entsyymien kykyyn poistaa kuiduista rasvoja, proteiineja, vahoja sekä lipidejä. Näiden aineiden poistaminen parantaa kuitujen prosessointia sekä kastumiskykyä. Teollisuudessa yleisimpiä entsyymejä ovat muun muassa proteaasi, lipaasi, lakkaasi ja sellulaasi. Tämän menetelmän on huomattu parantavan biokomposiittien mekaanista suorituskykyä kosteissa ympäristöissä.¹⁴

Silaanikäsittely on tunnettu jo pitkään teollisuudessa. Sitä on käytetty muun muassa lasikuitumuovikomposiiteissa, parantamassa kuitujen ja matriisin välistä tarttumista. Silaaniryhmän (**3**) rakenteessa R^1 voi olla alkyyli, aryyli tai organometallinen ryhmä, OR^2 on puolestaan etoksi-, metoksi- tai asetoksi-ryhmä.¹⁵



3

Silaanikytkentäaineen vaikutus perustuu siihen, että se pystyy korvaamaan selluloosan hydroksyyliiryhmät. Silaanikäsitelyssä tapahtuvat reaktiot on esitettyä kuvassa 2. Käsitelyn aluksi silaanireagenssin OR^2 ryhmät hydrolysoidaan, jonka seurauksena OR^2 tilalle muodostuneet OH-ryhmät pystyvät reagoimaan selluloosan hydroksyyliiryhmän kanssa muodostaen joko eetterisidoksia tai vetysidoksia. Funktionaalisella R^1 -ryhmällä on puolestaan tärkeä tarkoitus toimia kytkentäaineena, joka kiinnittyy matriisiin. Silaanin käyttö siis parantaa kuidun ja matriisin välisiä sidoksia, ja tämä parantaa taas komposiittien ominaisuuksia, esimerkiksi komposiittien lujuus voi parantua parhaimmillaan jopa 100 %.^{16, 17}

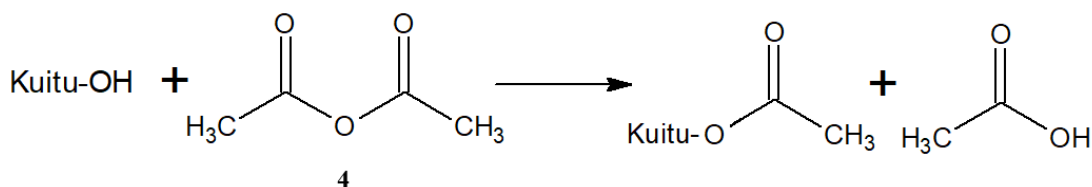


Kuva 2. Silaanikäsitelyssä tapahtuvat reaktiot. Muokattu lähteestä.¹⁷

Alkalikäsitely perustuu pinnankarheuden lisäämiseen, häiritsemällä vetysidosten muodostumista. Kuituja yleensä käsitellään natriumhydroksidiliuoksella, jolloin kuiduista irtoaa muun muassa pektiiniä, ligniiniä, öljyä sekä vahaa, ja tämä parantaa kuitujen lujuutta.¹⁶ Reaktio oletetaan perustuvan reaktioyhtälön (1) mukaiseen reaktioon.¹⁸ Pinnankarheuden lisääntyminen parantaa kuitujen ja matriisin välistä tartuntaa, jolloin matriisi pystyy siirtämään kuormitusta kuiduille. Menetelmänä alkalikäsitely on melko edullinen, ja siksi myös hyvin käytetty menetelmä. Alkalikäsitely voidaan myös yhdistää silaanikäsitelyyn, jolloin kuitujen ja matriisien välinen adheesio paranee entisestään.¹⁸

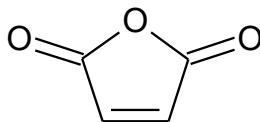


Asetyloinnissa kuidun hydroksyyli-ryhmät korvataan vähemmän hydrofiilisillä asetaattiryhmillä, jolloin kuidun pinta saadaan hydrofobisemmiksi.¹⁹ Asetyloinnissa käytetään usein etikkahappoanhydridia (**4**), kuvassa 3 on esitetty tällaisen reaktion reaktioyhtälö.¹⁶ Asetyloinnin on havaittu vaikuttavan positiivisesti komposiittien veto- ja taivutusominaisuuksiin.¹⁹



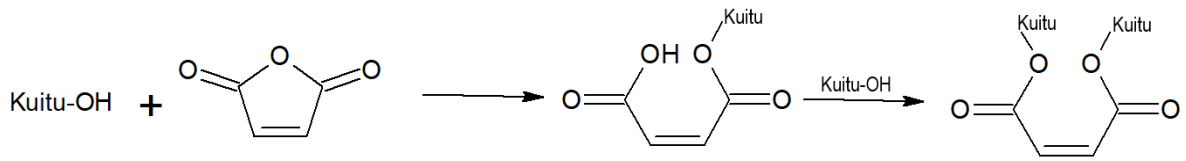
Kuva 3. Kuidun OH-ryhmien reagointi etikkahappoanhydridin kanssa. Muokattu lähteestä.¹⁶

KytKentäaineita käytetään parantamaan luonnonkuitujen ja matriisin välisen rajapinnan adheesiota. Tämä menetelmä perustuu kytKentäaineen reagoimiseen yhteen liitettävien pintojen kanssa, esimerkiksi kuidun hydroksyyli-ryhmien sekä matriisin funktionaalisten ryhmien kanssa. Selluloosapohjaisissa polypropeenikomposiiteissa käytetään usein maleaattikäsittelyä, jossa kytKentäaineena käytetään ainetta, joka koostuu maleiinihappoanhydridistä (**5**) ja polyolefiinistä, joka tässä tapauksessa on polypropeeni. Maleaatti tarkoittaa maleiinihapon suolaa tai esterä.¹⁶



5

Maleiinihappoanhydridikäsittelyn tarkoituksena on muodostaa esterisidoksia kuitujen hydroksyyli-ryhmien ja maleiinihappoanhydridin välille, jonka seurauksena kuitujen pinnan hydrofiilisyyttä sekä kuitujen polaarisuus vähenee. Käsittely tapahtuu yleensä siten, että maleiinihappoanhydridi sekoitetaan orgaaniseen liuottimeen esimerkiksi asetoniin, ja saatuun seokseen lisätään selluloosa. Reaktio on esitetty kuvassa 4.²⁰

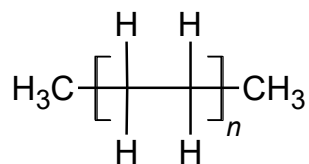


Kuva 4. Maleiinihappoanhydridikäsittelyn reaktio.²⁰

Maleaattikäsittely parantaa kuidun ja matriisin välisiä sidoksia, joka parantaa komposiitin ominaisuuksia. Tämä menetelmä poikkeaa muista kemiallisista menetelmistä, sillä maleiinihappoanhydridi ei modifioi pelkästään kuidun pintaa, vaan se modifioi myös käytettyä polymeeriä. Tästä menetelmästä kerrotaan enemmän polypropeenin käsittelyn yhteydessä.¹⁶ Maleaattikäsittelyn on todettu parantavan huomattavasti komposiittien lujuutta, mutta jäykkyyteen sillä ei ole todettu olevan vaikutusta.²⁰

3. POLYPROPEENIN OMINAISUUDET JA KÄSITTELY

Polypropeeni on termoplastinen polymeeri, jonka kemiallinen kaava on $(C_3H_6)_n$. Se kuuluu synteettisiin biohajoamattomiin muoveihin. Tällaisia muoveja kutsutaan valtamuoveiksi, sillä ne kattavat suurimman osan polymeerien markkinoista.²¹ Polypropeeni on yksi käytetyimmistä muoveista komposiittimateriaaleissa, sitä verrataan usein polyeteeniin (**6**), koska niillä on paljon samankaltaisia ominaisuuksia. Vaikka ne jakavat samankaltaisia ominaisuuksia, niissä on myös selkeitä eroavaisuuksia.²²



6

3.1. Ominaisuudet

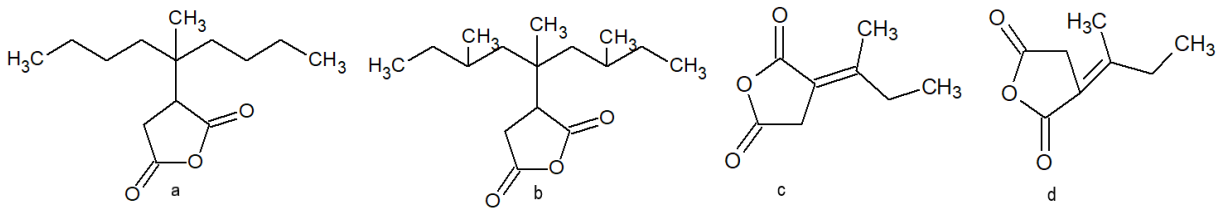
Polypropeeni on edullinen ja yleinen muovi, joka soveltuu moniin käyttötarkoituksiin sekä erilaisiin ympäristöihin.²¹ Sen yksi tärkeimmistä eduista on sen erityisen hyvä kemiallinen kestävyys, jonka vuoksi se on myös erittäin hyvä vaihtoehto komposiitteihin, joilta vaaditaan kestävyyttä. Polypropeenia voidaan myös työstää usealla eri menetelmällä, muun muassa hitsaamalla, vesi- ja laserleikkauksella, lämpömuovauksella sekä lastuavalla työstöllä. Taulukossa 2 on koottu polypropeenin tärkeimpiä etuja ja haittoja. Vaikka polypropeenin käytössä on myös ongelmia, on sen ominaisuudet kuitenkin niin ainutlaatuiset verrattuna muihin materiaaleihin, että se on ideaalinen valinta moniin projekteihin.^{23, 24}

Taulukko 2. Polypropeenin edut ja haitat ^{21, 23, 24, 25}

EDUT	HAITAT
Mekaaniset ominaisuudet	Kylmähaaraus
Eristää hyvin sähköä	Korkea lämpölaajenemiskerroin → rajoittaa korkean lämpötilan sovelluksia
Hyvä työstettävyys	Altis UV-hajoamiselle
Saatavuus ja edullisuus	Huono kestävyys kloorattuja liuottimia ja aromaattisia aineita vastaan
Suuri taivutuslujuus	Heikot tarttuvuusominaisuudet
Suhteellisen liukas pinta	Helposti syttyvä
Kosteuden kesto	Altis hapettumiselle
Hyvä kemiallinen kestävyys useilla emäksillä ja hapoilla	
Väsymiskestävyys	
Hyvä iskulujuus	

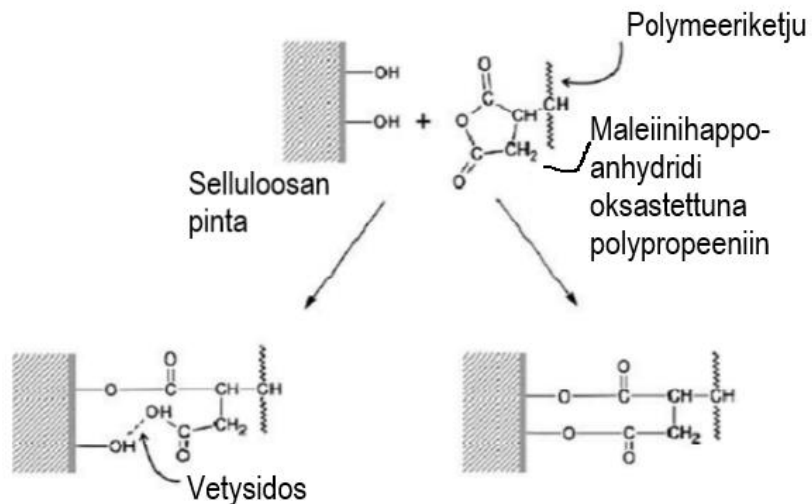
3.2. Käsittely

Polypropeenin käsittely tehdään yleensä edellä mainitulla maleaattikäsittelyllä, koska sillä on saavutettu parhaat tulokset. Tässä käsittelyssä maleiinihappoanhydridi oksastetaan polypropeenin pintaan käyttämällä avuksi radikaalien muodostajia kuten peroksideja. Oksastus voidaan suorittaa sulassa tilassa, kiinteässä tilassa tai liuoksessa, joista vain kahdella ensimmäisellä prosessilla on kaupallista merkitystä. Liuoksessa sekä sulatilassa maleiinihappoanhydridi kiinnittyy polypropeenin tertiääriseen hiileen. Jos taas pitkät polymeeriketjut katkeavat, anhydridi voi myös kiinnittyä ketjun päätehiileen kaksoissidoksin.¹⁶ Kuvassa 5 on esitettyä neljä erilaista rakennetta, kun polypropeeni on oksastettu maleiinihappoanhydridillä.



Kuva 5. Polypropeenin ja maleiinihappoanhydridin muodostamia rakenteita. Maleiinihappoanhydridi liittynäänä polypropeenin homopolymeeriin ja kopolymeriin tertiäärisen hiilen avulla (a,b). Maleiinihappoanhydridi kiinnittyneenä pilkkoutuneen polypropeeniketjun pätehiileen (c,d).²⁶

Maleaattikäsittelyssä on havaittu tapahtuvan myös epätoivottuja sivureaktioita kuten maleiinihappoanhydridimonomeerin homopolymeroitumista, sekä polypropeenilla ketjun pilkkoutumista. Tämä aiheuttaa peruspolymeerin moolimassan pienenemisen, joka puolestaan voi heikentää kytkentäaineen ja matriisin välistä adheesiota. Kun maleiinihappoanhydridi on oksastettu polypropeenin pintaan, se voi kiinnittyä selluloosakuidun pintaan. Kytkentäaine muodostaa esterit- tai vetysidoksia selluloosan hydroksyyliiryhmien kanssa. Kuvassa 6 on esitettyä kytkentäaineen kiinnittymismekanismeja selluloosakuidun pintaan.¹⁶



Kuva 6. Kytkentäaineen oletetut kytkentäreaktiot selluloosan hydroksyyliiryhmän kanssa kuidun pinnalla. Muokattu lähteestä.²⁷

4. KOMPOSIITTIEI VALMISTUS, OMINAISUUDET JA KÄYTTÖKOIHEET

Biokomposiitit voidaan karkeasti jakaa kahteen kategoriaan. Biokomposiitti voidaan valmistaa siten, että molemmat komponentit ovat peräisin uusiutuvista raaka-ainelähteistä tai siten, että vain toinen komponentti on peräisin uusiutuvasta lähteestä.^{1,2} Selluloosapohjaisissa polypropeenibiokomposiiteissa selluloosakuidut ovat uusiutuvasta lähteestä, kun taas polypropeeni on kestonuovia, joka on peräisin uusiutumattomasta lähteestä. Komposiitin matriisi määrittää komposiittirakenteen muodon, pinnan ulkonäön, sekä kestävyuden yleisesti, kun taas komposiitissa käytetyt lujitteet kantavat suurimman osan komposiittiin kohdistuvista rasituksista ja antavat siten makroskooppisen jäykkyyden ja lujuuden komposiitille.¹² On siis tärkeää, että komposiittia valmistettaessa valitaan oikeat komponentit haluttua käyttötarkoitusta varten.

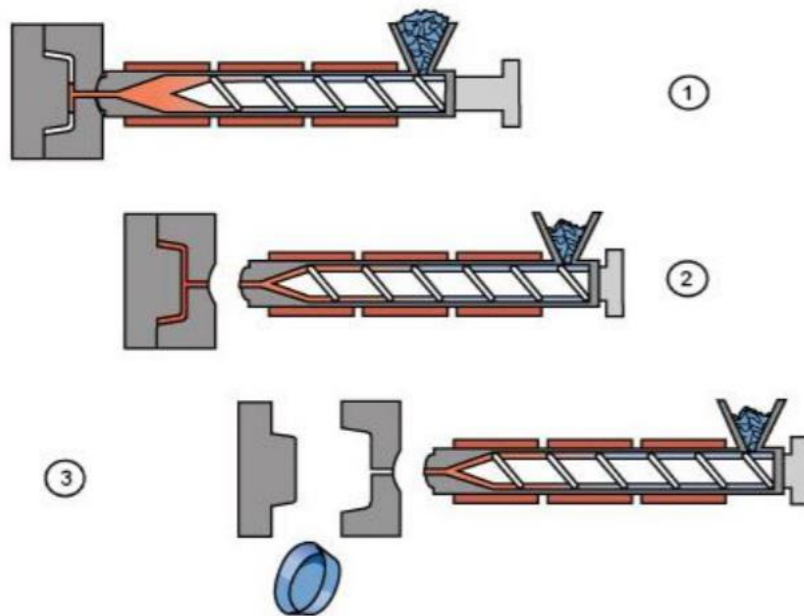
4.1. Valmistus

Valmistusprosessi on käytännössä kolmiosainen. Ensin kuitumateriaali kuivataan ja käsitellään mahdollisesti jollakin kemikaalilla, jonka jälkeen komponentit eli selluloosakuitu, polypropeeni sekä kemikaalit sekoitetaan keskenään. Tämän jälkeen päästäänkin valmistamaan haluttu tuote. Luonnonkuitupohjaisten biokomposiittien valmistus eroakin synteettisten komposiittien valmistamisesta ainoastaan kuitujen käsittelyn sekä kuivaamisen osalta.²⁸ Sekoittamista varten on olemassa useita eri prosesseja. Luonnonkuitujen kohdalla on tärkeää, että ne peittyvät täysin matriisilla, jotta komposiitille saadaan mahdollisimman hyvät mekaaniset ominaisuudet. Tämän vuoksi sekoitusprosessin on oltava jatkuvatoiminen prosessi, sillä tällöin komponenttien sulautuminen yhteen on tehokkainta.¹²

4.1.1. Ruiskuvalu

Ruiskuvalu on yksi yleisimmin käytetyistä sekoitusmenetelmistä.²⁹ Ruiskuvalussa tuotteen raaka-aine syötetään prosessiin sisään syöttösuppilosta, jonka jälkeen se siirretään ruiskuvalukoneen ruuville. Ruuvilla siirretään materiaalia eteenpäin ja samalla sitä lämmitetään varsinaista ruiskutapahtumaa varten. Lopulta ruuvi työntää massan muottiin, ja tästä aiheutuvan kitkan ansiosta kuidut orientoituvat muottiin muotin pinnan suuntaisesti. Muotissa kappale

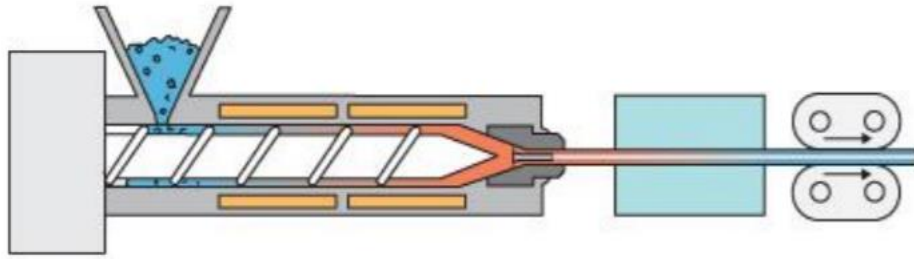
muotoutuu, samalla jäähtyen. Lopuksi muotti aukeaa, suutin vetäytyy lähtöasentoon, jolloin kappale voidaan poistaa muotista.^{30,31} Ruiskuvaluprosessin eri vaiheet ovat esitettyinä kuvassa 7.



Kuva 7. Ruiskuvaluprosessin eri vaiheet. (1) Sulan materiaalin työntäminen muottiin. (2) Kappaleen jäähtytys. (3) Muotin avaaminen, ja kappaleen poisto.³²

4.1.2. Ekstruusio

Ekstruusio menetelmässä eli suulakepuristusmenetelmässä vaikuttavia tekijöitä ovat paine, lämpötila sekä prosessointinopeus. Liian pieni nopeus voi aiheuttaa heikon dispersion, jolloin kuidut eivät kastu kunnolla, jolloin komposiitin mekaaniset ominaisuudet huononevat. Toisaalta liian suuri prosessointinopeus johtaa ilmataskujen syntyyn sekä suureen prosessointilämpötilaan, jolloin kuidut hajoavat. Menetelmässä matriisi on raemuodossa. Se pehmenetään ja sekoitetaan luonnonkuitujen kanssa yksi- tai kaksiruuvissa ekstruuderissa, jonka tarkoitus on sulattaa polymeeri ja sekoittaa komponentit. Kuvassa 8 on esitetty ekstruuderin poikkileikkaus. Sekoitettu materiaali puristetaan suulakkeen, joka muotoilee tuotteen halutun muotoiseksi, läpi. Tutkimusten mukaan kaksiruuvimenetelmällä saadaan aikaan parempi sekoitus, jonka myötä komposiitin mekaaniset ominaisuudet ovat paremmat.^{30,31}



Kuva 8. Ekstruuderin poikkileikkaus.³³

4.1.3. Ahtopuristus

Ahtopuristus on kolmivaiheinen prosessi, jossa käytetään erilaisia suljettuja muotteja ja puristinta. Ensimmäisessä vaiheessa raaka-aine laitetaan avattuun muottiin. Seuraavaksi muotti suljetaan, jolloin kappale muotoutuu muottionkalon mukaiseksi. Lopuksi muodostunut kappale kovetetaan. Puristin koostuu kahdesta polymeerilevystä, joita pystytään lämmittämään. Jotta komposiitille saataisiin parhaat mahdolliset mekaaniset ominaisuudet, tulee tässä menetelmässä kiinnittää huomioita matriisin viskositeettiin, paineeseen, pitoaikaan ja prosessointilämpötilaan.^{30,31}

4.2. Ominaisuudet

Komposiiteissa yhdistyy kahden komponentin eri ominaisuudet, mikä tekee niistä ainutlaatuisia. Tutkielmassa lueteltiin aikaisemmin erikseen selluloosan sekä polypropeenin ominaisuuksia (taulukko 1 ja 2), ja komposiitit siis sisältävät näitä ominaisuuksia risteytettynä. Selluloosalla lujitetut polypropeenikomposiitit ovat hyvin suosittuja eri sovellusaloilla, sen erityisen hyvien ominaisuuksien vuoksi. Merkittävimmät ominaisuudet tällä komposiitilla on sen kestävyys, pitkäikäisyys, keveys, ekologisuus sekä myrkyttömyys. Kestävyys sekä pitkäikäisyys takaavat sille todella monia erilaisia mahdollisuuksia teollisuudessa. Myrkyttömyys on huomattava etu työntekijöiden näkökulmasta, sekä se yhdessä ekologisuuden kanssa kasvattaa kysyntää nykyään markkinoilla. Tällaiset komposiitit ovat myös hyvin

kustannustehokkaita, ja niillä on hyvä saatavuus, ja nämä houkuttelevat taas yrityksiä niiden käyttämiseen.

Vaikka hyviä ominaisuuksia näillä komposiiteilla on paljon, on niissä myös parannettavaa. Esimerkiksi kuitujen epätasainen laatu on yksi tällainen ongelma. Tähän ratkaisuna on mietitty nanoselluloosan käyttöä, joka on puhdasta selluloosaa.³ Myös ominaisuuksia halutaan jatkuvasti parantaa, sekä niitä halutaan ohjata palvelemaan haluttua tarkoitusta. Tämä tarkoittaa tietenkin lisää tutkimuksia, mikä taas tarkoittaa yrityksille lisää kuluja. Keskustelua on myös aiheuttanut se, että polypropeeni on kestonuovi, joten se ei ole kaikista ekologisista vaihtoehdoista. Esillä on ollut paljon keskustelua siitä, voitaisiinko polypropeeni korvata jollakin biomuovilla, joka on peräisin uusiutuvasta raaka-aineesta. Tässä tietenkin on ongelmana se, että polypropeenilla on hyvin ainutlaatuiset ominaisuudet, joita on hankala korvata.

4.3. Käyttökohteet

Selluloosalla lujitetuilla polypropeenikomposiiteilla on paljon käyttökohteita, niiden ominaisuuksien vuoksi. Tärkeimpiä sovellusaloja näille komposiiteille ovat huonekalut, auto- ja lentokoneteollisuus, rakennus sekä kodinkoneet.^{1,5} Näissä kaikissa sovelluskohteissa komposiitilla vaaditaan etenkin hyvää kestävyyttä, kustannustehokkuutta, sekä keveyttä. Selluloosa on korvaamassa lasikuitulujitteiset komposiitit sen ekologisuuden ja ympäristöystävällisyyden vuoksi. Nykyään ihmiset ovat hyvin tietoisia ympäristöongelmista, ja moni on halukas tukemaan yrityksiä, joiden toiminta tukee ympäristön hyvinvointia. Tämä tuo taas paineita yrityksille muuttaa toimintaansa ekologisemmaksi, jotta he eivät menetä asiakkaitaan.

Kotimainen yritys Puustelli julkisti jo vuonna 2013 innovatiivisen Puustelli Miinus -keittiön. Tämän idean takana olikin juuri huoli ympäristöstä, joten Puustelli halusi kehittää keittiön, joka pienentää keittiön elinkaaren aikaista hiilijalanjälkeä ja ympäristökuormitusta.³⁴ Runkojen materiaaliksi löydettiin kierrätettävä UPM ForMi-biokomposiitti, joiden raaka-aineena toimii pääosin selluloosa sekä polymeerit kuten polypropeeni. Nykyään Miinus keittiö on 100 % kierrätettävä kokonaisuus, jonka runkorakenteella on noin 50 % pienempi hiilijalanjälki verrattuna tavalliseen keittiöön, sekä sen mitatut sisäilmapäästöt ovat huomattavasti normaalitasoa pienemmät. Tässä sovelluskohteessa oli siis erityisen tärkeitä materiaalien

myrkytön työstettävyys, ekologisuus sekä kestävyys. Myös käytettyjen komposiittien keveys on merkittävä ympäristöetu, sillä se on pienentänyt kuljetuksen hiilijalanjäljen puoleen entisestä.³⁴

Rakennusosalta löytyy laajasti selluloosalla lujitettujen polypropeenikomposiittien sovelluskohteita. Yksi merkittävä käyttökohde näille komposiiteille on terassilautet, joita valmistavat monet yritykset, kuten esimerkiksi UPM:n valmistama ProFi Deck-terassilauta, joka näkyy kuvassa 9. Myös UPM:n kiinnostus näihin komposiitteihin on herännyt niiden myrkyttömyyden, ympäristöystävällisyyden sekä kestävyuden vuoksi.³⁵ Lisäksi niitä voidaan soveltaa seinäelementeissä, aidoissa sekä ikkunautoina.¹²



Kuva 9. UPM:n ProFi deck terassilauta.³⁶

Auto- sekä lentokoneteollisuudessa komposiitteja käytetään eri tarkoituksiin. Niitä käytetään muun muassa sisäverhoiluun, ääni- ja iskuvaimennukseen, sekä varapyörän kanteessa. Esimerkiksi DaimlerChrysler on patentoinut manillakuidulla, joka sisältää 56-63 % selluloosaa, lujitetun polypropeenin. Tätä voidaan käyttää henkilöautojen alustoissa iskun- sekä äänenvaimentimena. DaimlerChrysler myös oli ensimmäinen autovalmistaja, joka sovelsi luonnonkuitukomposiitteja auton ulkopuolisissa osissa, kuten varapyörän kanteessa.³⁷

5. YHTEENVETO

Kasvanut huoli ympäristöstä ja luonnosta, on puskenut ihmiset etsimään uusia ekologisempia ratkaisuja niin arkeen kuin teollisuuteenkin. Yksi tämän ilmiön aiheuttamista keksinnöistä on biokomposiitit, jotka korvaavat aiemmin käytetyt synteettiset komposiitit. Biokomposiiteissa käytetään luonnosta löytyviä luonnonkuituja, kuten selluloosaa, lujittamaan matriisimuoveja, kuten polypropeenaa.

Selluloosan suurimpia etuja ovat sen saatavuus, myrkyttömyys, kustannustehokkuus, keveys sekä mekaaniset ominaisuudet. Polypropeeni on myös ominaisuuksiltaan ainutlaatuinen, sillä se on erittäin kestävä materiaali, jota on helppo työstää, ja se on myös edullinen sekä helposti saatavilla. Kun nämä kaksi komponenttia yhdistetään komposiitiksi, saadaan molempien komponenttien parhaat puolet yhdistymään, jolloin käsillämme on hyvin kevyt, kestävä, kustannustehokas sekä ekologinen komposiitti.

Komposiittien valmistus on kolmiosainen prosessi, joka ei eroa synteettisten komposiittien valmistuksesta, kuin kuidun kuivauksen, sekä käsittelyn osalta. Sekoitus on erittäin tärkeä osa komposiittien valmistusta. Jotta komposiiteista saataisiin irti parhaat mekaaniset ominaisuudet, tulee komponenttien sekoittua hyvin toisiinsa. Tämän vuoksi valmistuksessa käytetään jatkuvatoimisia prosesseja kuten ruiskuvalua, ekstruusiota sekä ahtopuristusta.

Ainutlaatuisten ominaisuuksien vuoksi selluloosasta ja polypropeenista valmistetulle biokomposiitille on todella monia sovellusaloja, jossa komposiiteilta vaaditaan etenkin pitkäikäisyyttä, kestävyyttä sekä kustannustehokkuutta. Tällaisia sovellusaloja on muun muassa rakennusala, jossa komposiittia käytetään esimerkiksi terasseissa sekä huonekalut, kuten suomalaisen yrityksen Puustelli valmistamat Miinus-keittiöt. Komposiitin myrkyttömyys on suuri etu työntekijöille, mutta myös hyvin kemikaaliherkät ihmiset ovat löytäneet helpotusta oireisiin, kun koti on tehty tätä komposiittia omaavista tuotteista. Yritykset ovat myös kertoneet, että erityisesti komponentin keveys edistää sen ympäristövaikutuksia todella paljon, sillä esimerkiksi Puustelli on kertonut kuljetuksen hiilijalanjäljen puolittuneen kevyen komposiitin ansiosta.

Vaikka tällä biokomposiitilla on hurjasti etuja, on sillä myös omat hankaluutensa. Ensimmäinen ongelma on selluloosan sekä polypropeenin pintojen heikko adheesio. Tämä voidaan kuitenkin ratkaista erilaisten kemiallisten käsittelyiden, kuten kytkentäainekäsittelyn, ja fysikaalisten käsittelyiden, kuten plasmakäsittelyn avulla. Kuten komponenttien hyvät ominaisuudet siirtyvät komposiittiin, niin käy myös osalle komponenttien huonommista ominaisuuksista. Esimerkiksi kuitujen epätasalaatuisuus vaikuttaa myös komposiittien ominaisuuksiin. Lisäksi keskustelua on aiheuttanut polypropeeni, sillä se ei ole täysin kierrätettävä muovi, jonka vuoksi onkin puhuttu sen korvaamisesta biomuoveilla.

Selluloosalla lujitetut polypropeenikomposiitit ovat ainutlaatuisia ominaisuuksiltaan, mutta jotta niistä saadaan kaikki otettua irti, tarvitaan jatkuvaa kehitys- sekä tutkimustyötä. Myös uusia materiaaliyhdistelmiä, sekä uusia tarpeita syntyy teollisuuteen kovaa vauhtia. Suurin kysymys mahtaakin olla, saadaanko selluloosalla lujitettujen polypropeenibiokomposiittien ongelmat ratkottua, vai löytyykö tilalle vielä parempi sekä ekologisempi uusi materiaaliyhdistelmä.

6. KIRJALLISUUSLÄHTEET

1. Lawrence, T., Drzal, A., Mohanty, K., Misra, M., *Bio-composite Materials as Alternatives to Petroleum-based Composites for Automotive Applications*. **2001**, 40, 1-9.
2. Jean, A. N., McLean, D., *Biocomposites*. Woodhead Publishing, **2015**, 21-22.
3. Chen, C., Mo, M., Chen, W., Pan, M., Xu, Z., Wang, H., Li, D., *Composites science and technology*. **2018**, 156, 103-108.
4. Maier, C., Calafut, T., *Polypropylene*. Norwich, NY: William Andrew Publishing, **1998**, 75-78.
5. Malkapuram, R., Kumar, V., Negi, Y. S., *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. **2009**, 28, 1169-1189.
6. Espert, A., Vilaplana, F., Karlsson, S., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **2004**, 35, 1267-1276.
7. Kögel-Knabner, I., Amelung, W., *Treatise on geochemistry*. **2014**, 12, 157-215.
8. Beckham, G., Matthews, J., Peters, B., Bomble, Y., Himmel, M., Crowley, M., *The journal of physical chemistry*. **2011**, 115, 4118-4127.
9. Kim, J. K., Pal, K., *Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. **2010**, 1612-1317.
10. Ummartyotin, S., Pechyen, C., *Carbohydrate polymers*. **2016**, 142, 133-140.
11. Sreekumar, P. A., Thomas, S., *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*. Woodhead Publishing, **2008**, 67-126.
12. Lepistö, T., Mikkelin ammattikorkeakoulun tutkimuksia ja raportteja: *Luonnonkuitukomposiitit*. **2014**, 1-77.
13. Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H., Sain, M., *Progress in polymer science*. **2012**, 37, 1552-1596.
14. Bledzki A. K., Mamun, A. A., Jaszkiwicz, A., Erdmann, K., *Composites science and technology*. **2010**, 70, 854-860.
15. Xanthos, M., *Polymer Engineering & Science*. 1988, 28, 1392-1400.
16. Sobczak, L., Brüggemann, O., Putz, R. F., *Journal of Applied Polymer Science*. **2013**, 127, 1-17.
17. Beaumont, M., Bacher, M., Opietnik, M., Gindl-Altmatter, W., Potthast, A., Rosenau, T., *Molecules*. **2018**, 23, 1-15.
18. Khan, M., Guru, S., Padmakaran, P., Mishra, D., Mudgal, M., Dhakad, S., *Composite Interfaces*. **2011**, 18, 527-541.

19. Bledzki, A., Al-Mamun, A., Lucka-Gabor, M.M., Gutowski, V., *eXPRESS Polymer Letters*. **2008**, 2, 413-422.
20. Teaca, R., Spiridon, I., *Cellulose Chemistry and Technology*. **2014**, 48, 863-868.
21. Malkan, S. R., *Polyolefin fibres*. Woodhead Publishing, **2017**, 285-311.
22. Praveen, K. A., Dirgantara, T., Vamsi K. P., *Materials today: proceedings*. **2020**, 27, 2-4.
23. Maier, C., Calafut, T., *Polypropylene*. Norwich, NY: William Andrew Publishing, **1998**, 87-107.
24. Baruch, A., *Narrative works*. **2019**, 9, 65-92.
25. Staff CM. *Everything you need to know about polypropylene (PP) plastic*. <https://www.creativemechanisms.com/blog/all-about-polypropylene-pp-plastic>. (Haettu 15.1.2021)
26. Pellecchia, C., Pappalardo, D., D'Arc, M., Zambelli, A., *Macromolecules*. **1996**, 29, 1158-1162.
27. Bettini, S. H. P., Bonse, B. C., Melo, E. A., Munoz, P. A. R., *Polymer Engineering and Science*. **2010**, 50, 978.
28. Caulfield, D., Clemons, C., Jacobson, R., Rowell, R., *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press, **2012**, 366-367.
29. Hao, W., Wang, M., Zhou, F., Luo, H., Xie, X., Luo, F., Cha, R., *Carbohydrate polymers*. **2020**, 243, 116466.
30. Saarela, O., Airasmaa, I., Skrifvars, M., Komppa, V., *Komposiittirakenteet*. Muoviyhdistys ry, Helsinki, **2007**, 153-198.
31. Pickering, K. L., Efendy, M. G., Le, T. M., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **2016**, 83, 98-112.
32. Wood Press. *Valumenetelmät: Ruiskuvalu*. <https://valumenetelmat.wordpress.com/ruiskuvalu-2/>. (Haettu 28.1.2021)
33. Muovimuotoilu. *Ekstruusio*. <http://www.muovimuotoilu.fi/content/view/50/83/>. (Haettu 5.9.2020)
34. Puustelli. *Puustelli miinus*. <https://www.puustellimiinus.com/fi>. (Haettu 28.1.2021)
35. UPM. *UPMProFi*. <https://www.upmprofi.com/fi/komposiittivalmistaja/>. (Haettu 28.1.2021)
36. UPM. *Deck images & ideas for home and garden*. <https://www.upmprofi.com/composite-decking-for-homes/deck-images/>. (Haettu 28.1.2021)
37. Daimler. *Feature: When mountains of waste become useful materials*. <https://www.daimler.com/sustainability/resources/when-mountains-of-waste-become-useful-materials.html>. (Haettu 28.1.2021)

