

Toni Asikainen

PLA-KUIDUN VAIKUTUS PAPERIN MEKAANISIIN OMINAISUUKSIIN

Opinnäytetyö
Prosessitekniiikan koulutusohjelma

2018



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tekijä/Tekijät	Tutkinto	Aika
Toni Asikainen	Insinööri(AMK)	Toukokuu 2018
Opinnäytetyön nimi		21 sivua 1 liitesivua
PLA-kuidun vaikutus paperin mekaanisiin ominaisuuksiin		
Toimeksiantaja		
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Kuitulaboratorio		
Ohjaaja		
Jenna Raunio, Jarkko Männynsalo		
Tiivistelmä		
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin toimeksiantona Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Savonlinnan Kuitulaboratoriolla. Tavoitteena oli tutkia PLA:n vaikutusta paperin venyvyyteen ja lämpömuokattavuuteen. Tutkittiin polylaktidi-kuitujen vaikutusta paperin lisäaineena sekä käytettiin ultraääntä PLA-kuitujen pintamuokkaukseen. Tämä opinnäytetyö liittyi yhtenä osa-alueena isompaan projektiin nimeltään NewPro. Opinnäytetyöhön haettiin tietoa kirjallisuuslähteistä, sekä perehdyttiin kokeelliseen osuuteen Kuitulaboratoriossa.</p> <p>Teoriaosuudessa käsitellään paperin ominaisuuksia, polylaktidia ja sen hajoamista sekä lämpömuovausta. Kokeellisessa osuudessa käydään läpi paperiarkkien erilaiset valmistus- ja mittausmenetelmät, joissa käytettiin erilaisia laboratoriolaitteita. Pääpaino kokeellisessa osuudessa oli selvittää PLA:n kuitujen yhteensopivuutta sellun kanssa, ja siten ne parantavat paperin mekaanisia ominaisuuksia.</p> <p>Työ suoritettiin valmistamalla koearkkeja, joissa PLA:n osuus kasvoi, ja jokaisesta koesarjasta valittiin 10 arkkia grillaukseen. Koearkkien neliömassana oli 100g/m². Työssä saatujen lopputuloksien perusteella ei saatu haluttua hyötyä. PLA:n ja selluloosan yhteensopivuus oli tuloksien perusteella huonoa siksi, koska selluloosa on hydrofiilinen, ja polylaktidi ei sitoutunut halutulla tavalla selluun johtuen sen hydrofobisuudesta.</p> <p>Poikkeuksena olivat grillatut koearkit joiden PLA:n osuus oli 5 % ja 15 %, sillä näiden murtoenymät paranivat suhteessa grillattuihin 0 % PLA-arkkeihin. Myös vetoindeksikin parantui PLA:n ollessa 5 %.</p>		
Asiasanat		
Polylaktidi, sulfaattisellu, hemiselluloosa, paperin lämpömuovaus, vetolujuus		

Author (authors)	Degree	Time
Toni Asikainen	Bachelor of Engineering	May 2018
Thesis title		21 pages
The impact of PLA fiber on the mechanical properties of paper		1 pages of appendices
Commissioned by		
South-Eastern Finland University of Applied Sciences, FiberLaboratory		
Supervisor		
Jenna Raunio, Jarkko Männynsalo		
Abstract		
<p>This thesis was commissioned by the Savonlinna FiberLaboratory of South-Eastern Finland University of Applied Sciences. The objective was to examine the effect of PLA on paper extensibility and thermoformability. The effect of polylactide fibers as paper admixture was examined and ultrasound was used for the surface modification of PLA fibers. This thesis was a part of a larger project by the name of New Pro. This thesis was made by using various literary sources and the practical part was conducted in the FiberLaboratory.</p>		
<p>The theory section of the thesis deals with the properties of paper with a focus on polylactide and its decomposition, as well as thermoforming. The experimental part examines the methods of manufacturing and measuring different types of paper sheets using different sorts of laboratory equipment. The main emphasis in the experimental part was to examine the compatibility of PLA fibers with pulp and how they improve the mechanical properties of paper.</p>		
<p>Test sheets were produced in different series, with PLA share increased, and for each test series 10 sheets were selected for grilling. The test sheet grammage was 100 g/m². Based on the results obtained from this work, the desired benefits were not obtained. Based on the results, the compatibility of PLA and cellulose was unsatisfactory because the cellulose was hydrophilic and polylactide doesn't bind to pulp as desired because it is hydrophobic.</p>		
<p>Exceptions were grilled test sheets with 5 % and 15 % PLA share and the ultimate strain of these improved compared with grilled sheets 0 % PLA. The tensile index also improved with PLA being 5 %.</p>		
Keywords		
Polylactide, sulfate pulp, hemicellulose, thermoforming of paper, tensile strength		

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	KUITULABORATORIO	5
3	JOHDANTO PAPERIN OMINAISUUKSIIN.....	6
3.1	Sulfaattisellu	6
3.2	Hemiselluloosa	6
3.3	Sakeuden määrittäminen	7
3.4	Neliömassa.....	7
3.5	Bulkki.....	7
3.6	Vetolujuus.....	8
4	PLA.....	8
4.1	Polylaktidin hajoaminen	9
5	LÄMPÖMUOVAUS.....	9
6	KOKEELLINEN OSUUS	10
7	TULOKSET.....	14
8	YHTEENVETO	17
	LÄHTEET.....	19
	LIITTEET	22

Liite 1. Kajaani FS300- kuituanalyysi

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin toimeksiantona Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Kuitulaboratoriolla. Työn tarkoituksena oli tutkia PLA:n vaikutusta kartongin venyvyyteen ja lämpömuokattavuuteen, sekä polylaktidikuitujen vaikutusta paperin lisäaineena. Tämä opinnäytetyö on osa laajempaa projektia (NewPro), jossa yhtenä osa-alueena on paperin lämpömuovautuvuuden parantaminen lisäämällä sellumassaan PLA-kuituja. Opinnäytetyön tavoitteena oli parantaa kartongin muodonantokykyä lämpömuovausprosessissa lisäämällä PLA-kuituja sellumassan joukkoon. Ultraäänellä tutkittiin mahdollisuutta muokata PLA-kuitujen pintaa, ja kuituanalyysilaitteella tarkasteltiin kuitujen keskipituuksia. Kirjallisuudesta ei ole löytynyt tietoa tai tutkimuksia, kuinka PLA reagoi sellukuidun kanssa.

2 KUITULABORATORIO

Etelä-Savon biotuoteteknologian innovaatiokeskus sijaitsee Savonlinnassa. Kuitulaboratorion toiminta alkoi vuonna 2005, ja vuonna 2011 Kuitulaboratorio siirtyi kokonaisuudessaan Mikkelin ammattikorkeakoululle (MAMK). Kun Kotkan, Kouvolan, Mikkelin ja Savonlinnan koulut yhdistyivät vuonna 2017, fuusioitui myös Kuitulaboratorio Kaakkois-Suomen ammattikorkeakouluille (XAMK). Kuitulaboratorio edistää metsä- ja teknologiateollisuuden kestävästä kehityksestä ja resurssien järkevää käyttöä. Kuitulaboratorio kehittää säästäviä ratkaisuja veden ja energian yhteydessä, ja uusia menetelmiä vesien ja lietteiden käsittelyyn, sekä edistävää puun kuidun pidempää jalostamista. Kuitulaboratorio on osa Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun metsä, ympäristö ja energia-vaivusalueita. Toimintaa on laajennettu myös biotuotetekniikan insinöörien koulutukseen, mikä tuottaa osaamista tulevaisuuden bioprosesseille. (Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu Xamk 2017.)

3 JOHDANTO PAPERIN OMINAISUUksiIN

3.1 Sulfaattisellu

Kemiallisen massan valmistuksessa keiton tarkoitus on poistaa ligniiniä kuituista kemikaalien ja lämmön avulla. Tämä antaa sellupitoisille kuiduille mahdollisuuden säilyä ehjinä, vahvoina ja pitkinä. Myös uuteaineet halutaan poistaa, koska tämä aiheuttaa prosessissa saostumia ja vaahtoamista. Sulfaattikeitto on yleisin muoto massanvalmistuksessa. Valkolipeä, joka koostuu natriumhydroksidista (NaOH) ja natriumsulfidista (Na₂S), käytetään keittokemikaaleina sulfaattikeitossa. Molemmilla kemikaaleilla on eri tarkoitus prosessissa. Natriumhydroksidin tehtävänä on pilkkoa ligniiniä. Keittoreaktion nopeuttamiseksi käytetään natriumsulfidia, joka samalla vähentää selluloosan liukenemistä. Sulfaattikeiton keittolämpötila on 150 - 170 °C. Lämpötilaa nostettaessa liikaa voi massan saanto ja lujuus heikentyä merkittävästi.

Valkolipeän tärkeimmät ominaisuudet ovat aktiivialkali, tehollinen alkali ja sulfidieetti, ja näillä jokaisella on oma kemikaalimääre. Tehollinen alkali kertoo OH⁻ ionien konsentraation, aktiivialkali kuvaa OH⁻ ja HS⁻ ionien yhteismäärää ja sulfidieetti HS⁻ ja OH⁻ ionien suhdetta. (Prowledge Oy b 2017.)

3.2 Hemiselluloosa

Puuaine muodostuu hiilihydraateista suurimaksi osaksi. Hiilihydraatit, tarkemmin kuvailtuna polysakkaridit, jaetaan sellu- ja hemiselluloosaan, jotka kuuluvat eri polysakkaridiryhmään. Selluloosa on homopolysakkaridi ja hemiselluloosat ovat heteropolysakkarideja. Ennen luultiin, että hemiselluloosa syntyy välituotteena selluloosan biosynteesissä, joka on syy nimitykseen. Kuitenkin nyt tiedetään hemiselluloosan kehittyminen heterogeeniseksi ryhmäksi, jossa on monia erilaisia polysakkarideja. Nämä polysakkaridit biosyntetisoituvat eri reittejä verrattuna selluloosaan. (Jensen 1977, 138.) Rakenteeltaan hemiselluloosa poikkeaa selluloosasta, ja muutamien sivuryhmien vuoksi. Selluloosalla on korkeampi polymeroitumisaste verrattuna hemiselluloosaan, joka on 100-200. Keskeisiä rakenneyksiköitä hemiselluloosalla ovat erilaiset pentoosit, heksoosit, sekä näistä haarautuvat deoksiheksoosit ja uronihapot. (Ollikainen 2013, 7–8.)

3.3 Sakeuden määrittäminen

Ennen koearkkien valmistusta luotiin massalle haluttu sakeus. Se ilmaisee massasulpuissa olevaa kuiva-ainetta painoprosentteina. Prosessissa massan sakeus vaikuttaa mm: veden, energian ja kemikaalien kulutukseen. (Prowledge Oy a 2017.) Sakeuden määrittäminen saadaan kaavalla 1:

$$sakeus = \frac{m_{kuiva-aines}}{m_{massa}} = \frac{m_{kuiva-aines}}{m_{kuiva-aines} + m_{vesi}} \quad \text{Kaava 1}$$

3.4 Neliömassa

Paperin tai kartongin neliömassan SI-yksikkö on kg/m², mutta yleisesti suositellaan yksikköä g/m². Neliömassa ei ole sama asia kuin pintapaino ja grammapaino, ja siksi tämä tuottaa virheellisiä nimityksiä. Neliömassan vaikutus paperiin tai kartonkiin on huomattava, mikä vaikuttaa melkein kaikkiin sen ominaisuuksiin. Neliömassan alentaminen aiheuttaa lujuuden, paksuuden, jäykkyyden ja opasiteetin laskua. (Prowledge Oy a 2017.) Neliömassa saadaan kaavalla 2:

$$Neliömassa = \frac{Paino}{Pinta - ala} \quad \text{Kaava 2}$$

3.5 Bulkki

Kartongin ja paperin paksuus on yksi yleisiä suureita, sekä tiheys. Kun halutaan saada kartongin tai paperin tiheys, lasketaan se neliömassan ja paksuuden avulla. Paperin ja kartongin bulkki on tiheyden käänteisarvo, yksikkönä cm³/g. Bulkin merkitys on varsin tärkeä ominaisuus paperi- ja kartonkiteollisuudessa. Eritoten kartongin keskikerros halutaan erittäin bulkkiseksi ja paksuksi. Kun kartonki, ja paperi omaavat hyvät bulkki- ja jäykkyysominaisuudet, ne mahdollistavat alhaisen neliömassan asiakkaille. (Prowledge Oy a 2017.) Bulkki saadaan kaavalla 3:

$$Bulkki = \frac{Tilavuus}{Paino} \quad \text{Kaava 3}$$

3.6 Vetolujuus

Paperilta tai kartongilta edellytetään hyvää vetolujuutta, joka tarkoittaa kykyä kestää suurta kuormitusta. Vetolujuudella kuvataan paperin/kartongin lujuusominaisuutta, eli vetolujuuden voimalla hajoaa tietyn levyinen paperiliuska. Parhaat vetolujuudet saadaan pitkillä ja suorilla sitoutumisominaisuuden omaavilla kuiduilla. Vetolujuuden suositeltava yksikkö on kN/m. (Prowledge Oy a 2017.) Vetoindeksi lasketaan kaavalla 4:

$$\text{Vetoindeksi} = \frac{\text{Vetolujuus}}{\text{Neliömassa}}$$

Kaava 4

4 PLA

PLA, eli polylaktidi, valmistetaan selluloosasta, tärkkelyksestä tai sokerista. Polylaktidi on kestumuveihin kuuluva biopolymeeri. Se on lujaa materiaalia ja luonnossa hajoavaa. (Kinnunen 2013, 6.) Käyttökohteena polylaktidia käytetään erilaisissa tekstiilisovelluksissa, elintarvikepakkauksissa, lääketieteessä, sekä maataloustuotteissa. (Yli-Rantala 2014, 13.) PLA-polymeereissä maitohappo on lähtöaineena. Polylaktidi on nopeasti hajoava kosteuden ja lämpötilan vaikutuksesta. Tämä tuottaa haasteita sen valmistuksessa. Kyseinen biopolymeeri kompostoituu hyvin vaadituissa olosuhteissa. Polylaktidin valmistus tapahtuu kondensoimalla ja polymeroimalla. Renkaanavautumispolymerointia voidaan pitää pääpiirteittäin yleisenä polymerointitekniikkana. Prosessin tarkoituksena on saada kehitettyä suuria PLA-molekyylejä käyttämällä metallikatalyyttejä laktidin yhteydessä. (Heinonen 2017, 25–26.)

Maitohappomolekyyleistä koostuva laktidi muodostuu joko kahdesta D-maitohaposta tai kahdesta L-maitohaposta, tai yhdestä L- ja yhdestä D-maitohaposta. L- ja D-maitohappoisomeerit ovat ominaisuuksiltaan lähes identtisiä, mutta ne kiertävät vastakkaisiin suuntiin tasopolaroitua valoa, ja siksi näillä esiintyy optista aktiivisuutta. Kopolymerointia käytetään kyseisille laktideille, kun polymeroidaan laktideja eri suhteissa. Tällä voidaan vaikuttaa ja muuttaa polymeerien ja polylaktidien ominaisuuksia, kuten fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia. Laktidien ominaisuudet riippuvat niiden rakenteista, joissa esiintyy stereomuotoja. (Tamminen 2008, 19.)

Kondensaatioprosessi on vastaavanlainen, mutta se eroaa reaktion aikana vapautuvista sivutuotteista. Polylaktidi määritellään ominaispiirteiltään termoplastiseksi polyesteriksi. Termoplastisella tarkoitetaan muovin käyttäytymistä lämmössä. Kun termoplastiset materiaalit saavuttavat sulamispisteensä, ne muuttuvat nestemäisiksi. Hyvä ominaisuus termoplastisella materiaalilla on sen kestävyys lämpötilaerojen vaihtelulla. Se kestää kuumentamisen sulamispisteeseen asti ja tämän jälkeen jäädyttämisen sekä uudelleen kuumentamisen. Sulamispiste polylaktidilla on 150 - 160 °C:n välillä ja lasittumislämpötila 45 - 65 °C. (Heinonen 2017, 25–26.)

PLA:n käytössä paperin lisäaineena mahdollisena ongelmana on huono yhteensopivuus PLA:n ja luonnonkuitujen välillä. Huono yhteensopivuus johtuu siitä, että selluloosa on hydrofiilistä, ja PLA on hydrofobista.

(Laadila ym. 2017, 1–2)

4.1 Polylaktidin hajoaminen

PLA:n hajoaminen luonnossa vaatii oikeanlaiset olosuhteet nopeaan maatumisprosessiin. Lämpötilan ja kosteuden vaihtelu vaikuttavat merkittävästi polylaktidin hajoamiseen luonnossa. Kun PLA on maatunut lopullisesti, hajoaa se hiilidioksidiksi, vedeksi, sekä humusaineeksi. (Juuri 2016, 4–5.)

Elimistössä polylaktidit hajoavat hydrolyyttisesti maitohapoksi. Lämpö ja vesi aiheuttavat maitohapon pilkkoutumisen. Polylaktidit ovat täysin biohajoavia. (Tamminen 2008, 20.)

5 LÄMPÖMUOVAUS

Lämpömuovauksessa käytetään puolivalmistettuja tuotteita, jotka ovat termoplastisia eli lämpömuovattavia. Tarkoitus on saada haluttu aihion muoto lämpötilalla, mekaanisella venytyksellä tai paine-erolla.

(Engelmann 2012, 5.)

Muoveissa lämpömuokkaaminen sopii pienille ja suurille kappaleille, koska lämpömuovausprosessissa levyaihoita lämmitetään lasittumislämpötilan yli muutamalla asteella. (Valkeapää 2011, 18.)

Kuitupohjaisia vuokia on edullisin tapa tehdä lämpömuokkaamalla kartonkia. Lämpömuovausprosessissa käytetään kartonkiaihioita, jotka ovat muovipäällysteisiä tai päällystämättömiä. Tämän jälkeen lämmitettyjen muottien keskelle asetetaan kartonkiaihio, ja yhteen puristamalla muotteja, saadaan haluttu muoto. Vuoan jäykkyys tulee muovauksen aikana jäähtyneestä muovista, joka antaa vuoalle halutun jäykkyyden. (Lyytikäinen 2015, 6.)

Kiinnitetyn aihion prosessin tarkoitus on antaa kartongille vahva ja hyvä muoto. Kiinnitetyn ja liukuvan aihion prosessin ero on paperin muodonmuutos. Liukuvalla aihioilla saadaan todella suuria syvyyksiä taipumisen vuoksi, mutta rypytys kasvaa. Kiinnitetyn aihion prosessissa saadaan rajoitettu syvyys, mutta sileät ja tasaiset reunat jotka voi sulkea suojakalvoilla. (Vishtal 2015, 25.)

Lämpötilalla ja kosteudella on suuri merkitys kartongin lämpömuovauksessa. Korkealla lämpötilalla saavutetaan kartongille pehmeä rakenne ja hyvä muovattavuus. Optimi lämpötila kartongille on 150 - 180 °C ja kosteus 6 - 8 %. (Lyytikäinen 2015, 7.)

6 KOKEELLINEN OSUUS

Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa valmistettiin paperiarkkeja Savonlinnan Kuitulaboratorion laitteilla. Koearkeissa käytettiin valkaistua koivusellua. Arkkien valmistus aloitettiin mittaamalla tietty määrä koivusellua isoon saaviin ja laimentamalla sitä vedellä. Koivusellun SR-luku oli 25. Seuraavaksi määritettiin massan sakeus, joka tapahtui Büchner-supilon, imupullon ja suodatinpaperin avulla. Kun massan sakeus oli määritelty, pystyttiin punnitsemaan tarvittava PLA:n määrä massalle. Prosessin seuraava vaihe oli annostella 2 litraa PLA:ta sisältävä massa hajottajaan. (kuva 1). Kun massa oli lisätty hajottajaan, asetettiin kierroslukumääräksi 25 000 kierrosta. Hajotuksen jälkeen massasta tehtiin koearkki jonka neliömassa mitattiin, ja siten osattiin annostella oikea määrä sulppua muottiin.



Kuva 1: Massan hajottaja

Arkkimuottiin (kuva 2) lisättiin aluksi vettä avaamalla vesiventtiili. Vettä lisättiin muotin sisäpuolella olevaan merkkiin asti ja suljettiin vesiventtiili, jonka jälkeen sulppu kaadettiin muottiin. Arkkimuotissa oleva vesi laskettiin pois viiran läpi avaamalla pohjaventtiili, ja odotettiin sulpun suotautumista viiran läpi, josta muodostui raina. Pohjaventtiili suljettiin, avattiin arkkimuotti, ja rainan päälle asetettiin yksi käyttämätön imukartonki ja 2 käytettyä imukartonkia sekä puristinlevy. Levyn keskelle laskettiin huopaustela, jonka päältä kaulittiin edestakaisin 5 kertaa. Huopaustela laitettiin takaisin ja nostettiin viiran päältä paperiarkki, imukartongit sekä puristinlevy pinoamiskehikkoon. Tämän jälkeen puhdistettiin viira avaamalla vesiventtiili, ja päästettiin tulovettä valumaan varovaisesti viiran läpi. Lopuksi arkkimuotti suljettiin ja toistettiin samat vaiheet uudelleen seuraavan arkin valmistuksessa.



Kuva 2: Arkkimuotti

Tarvittavien arkkivalmistuksen jälkeen arkit siirrettiin puristuslevyjen välissä puristimeen, joka toimii paineilmalla. (kuva 3)

Arkkeja puristettiin 500kPa:n paineessa viiden minuutin ajan, jonka jälkeen arkit poistettiin puristimesta. Arkkipinon kaksi päällimmäisintä imukartonkia uusittiin seuraavilla käyttämättömillä imukartongeilla. Tämän jälkeen sama vaihe toistettiin.



Kuva 3: Märkäpuristin

Kun arkit oli puristettu kahdesti, poistettiin 2 käytettyä imukartonkia. Lopuksi koearkit vietiin vuorokaudeksi kuivumaan. Kun arkit olivat kuivuneet, poistettiin niistä vielä yksi imukartonki ja puristinlevyt. Koearkkeja valmistettiin 30 kappaletta. Koearkkisarjoissa oli PLA:ta 0 %, 5 %, 15 %, 30 % tai 50 %. Näistä jokaisesta koearkkisarjasta valittiin grillaukseen 10 kappaletta. Grillaukseen valitut koearkit grillataan yksitellen leivinpaperin välissä 170 °C:ssa 30 sekunnin ajan. Grillauksen jälkeen koearkit vietiin vakio-olosuhdehuoneeseen 4 tunnin ajaksi. Vakio-olosuhdehuoneen lämpötila on 22 - 25 °C ja suhteellinen kosteus n. 50 %. Kuivuneista koearkeista suoritettiin paperitekniset mittaukset vakio-olosuhdehuoneessa. Aluksi punnittiin jokainen koearkki erikseen vaa'alla, josta pystyttiin laskemaan arkin neliömassa. Tämän jälkeen suoritettiin paksuusmittaus Lorentzen & Wettre Micrometer- laitteella. (kuva 4) Koearkeista valittiin 12 grillaamatonta ja 6 grillattua arkkia paksuuden mittaukseen. Grillaamattomista tehtiin kaksi 6 arkin pinoa ja grillatuista yksi 6 arkin pino. Jokainen arkkipino mitattiin viisi kertaa.



Kuva 4: Lorentzen & Wettre Micrometer -paksuusmittauslaite

Seuraavaksi arkeista valittiin 3 parasta grillattua sekä 3 parasta grillaamatonta arkkia. Valitut arkit laitettiin yksi kerrallaan skanneriin, josta määritettiin for-

maatio tietokoneen Px Formation Analyzer -ohjelman avulla. Lopuksi suoritettiin vetokoe Lorenzen & Wettre -vetolujuuskoneella (kuva 5). Vetokokeeseen valittiin 5 grillaamatonta ja 5 grillattua koearkkia. Jokaisesta arkista leikattiin kaksi liuskaa. Jokaisen testiliuskan mitat olivat 165 mm pitkiä ja 15 mm leveitä. Arkkien reunoja ei käytetä mittauksessa. Testiliuskat asetettiin vetokoneeseen, joka katkaisee liuskan saavutettuaan vetolujuuden.



Kuva 5: Lorenzen & Wettre vetolujuuskone

Kun kaikki koearkit oli tehty ja suoritettu kokeelliset mittaukset, tehtiin vielä yksi sarja koearkkeja. Tässä testattiin PLA:n käyttäytymistä ultraäänen avulla. Koearkkeihin valitsimme PLA:n osuudeksi 15 %, koska se oli osoittautunut kaikista parhaaksi verrattuna muihin PLA:n osuuksiin. PLA:n piti olla ultraääniasiaassa 20 min. Tämän jälkeen tehtiin viimeiset koearkit.

Lopuksi määritettiin kuituanalyysi kajaani FS300 -laitteella (liite 1). Saimme tuloksia kuitujen keskipituudeksi 5,99 mm.

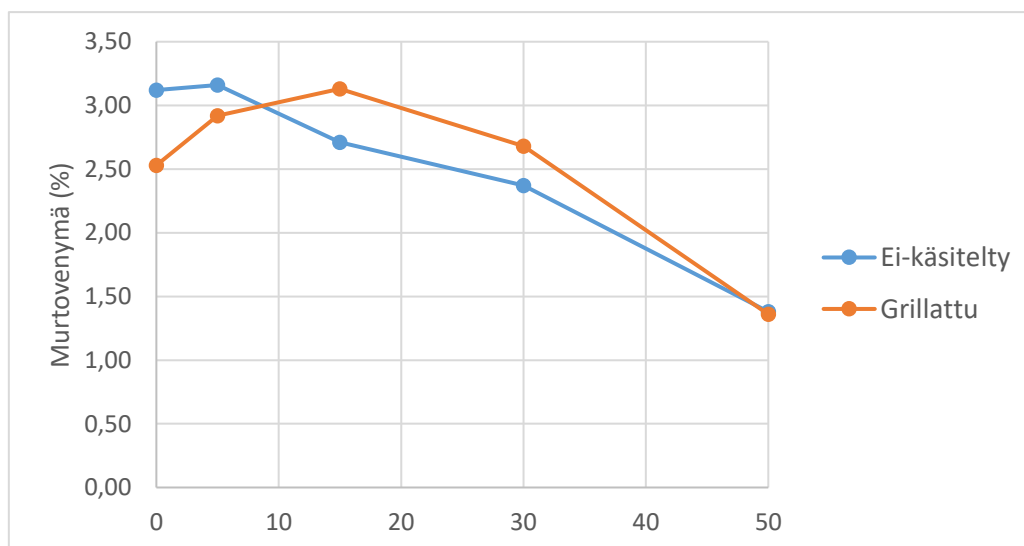
7 TULOKSET

Tässä osiossa käsitellään koearkkien tuloksia tarkemmin. Koearkkeihin lisätty PLA:n osuus vaikutti huomattavasti testien tuloksiin. Vetolujuus, murtovenymä ja formaatio on esitetty kuvissa.

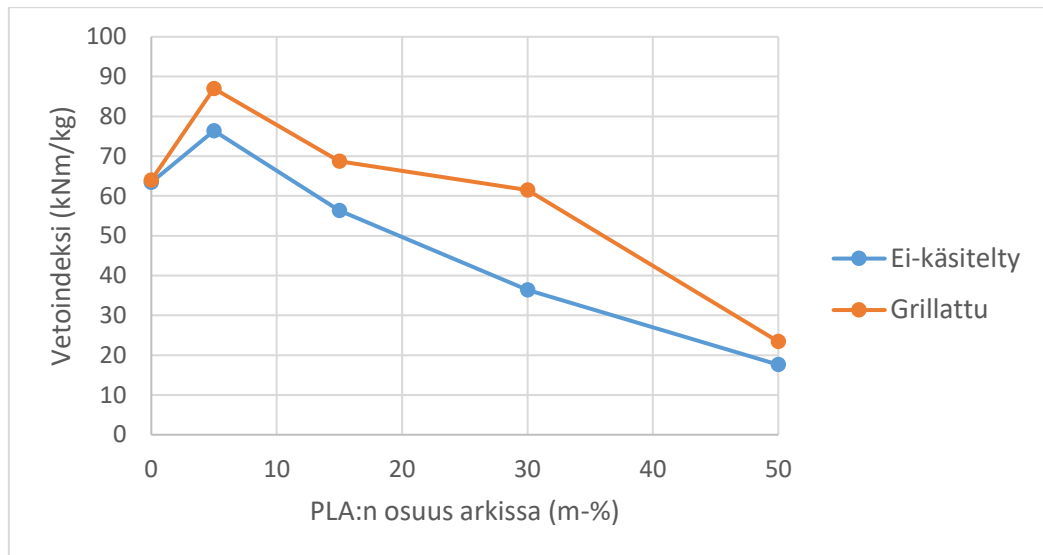
Murtovenymä parani ei-grillatuissa arkeissa PLA:n määrän ollessa 5 %. Kun polylaktidin määrää lisättiin ei-käsiteltyihin arkkeihin, myös murtovenymä alkoi

heikentyä. Grillatuissa arkeissa PLA:n määrän ollessa 15 % saimme parhaan tuloksen murtovenymälle. Selitys murtovenymän laskulle johtui sellun määrästä. Mitä vähemmän oli sellua ja enemmän PLA:ta, sitä huonompi oli murtovenyvyys. PLA:n osuus oli ratkaiseva tekijä, koska selluloosa ja PLA eivät ole yhteensopivia, PLA:n ollessa hydrofobisempi ja selluloosa hydrofiilisempi. Murtovenymä on esitetty kuvassa 6.

Kun vetolujuus parani, niin huomasimme että grillatut arkit olivat selvästi parempia verrattuna ei-käsiteltyihin koearkkeihin. Arkkien grillaus PLA:n osuuden ollessa 5 % oli vetolujuuden kannalta paras mahdollinen tulos. Todettiin, että polylaktidin lisääminen yli 15 % heikentää kartongin vetolujuutta merkittävästi. PLA:n lisääminen selluloosaan heikensi vetolujuutta samalla tavalla kuin murtovenymää, koska selluloosa ja PLA eivät ole yhteensopivia. Vetolujuus heikkenee kartongeilla mitä vähemmän on sellumassaa, jossa on paljon yksittäisiä kuitusidoksia. Kun kuitusidoksia on paljon, antaa se kartongille hyvän lujuuden ja sitoutumisominaisuudet. Myös kiharaiset kuidut alentavat vetolujuutta kartongissa. Vetolujuus on esitetty kuvassa 7.

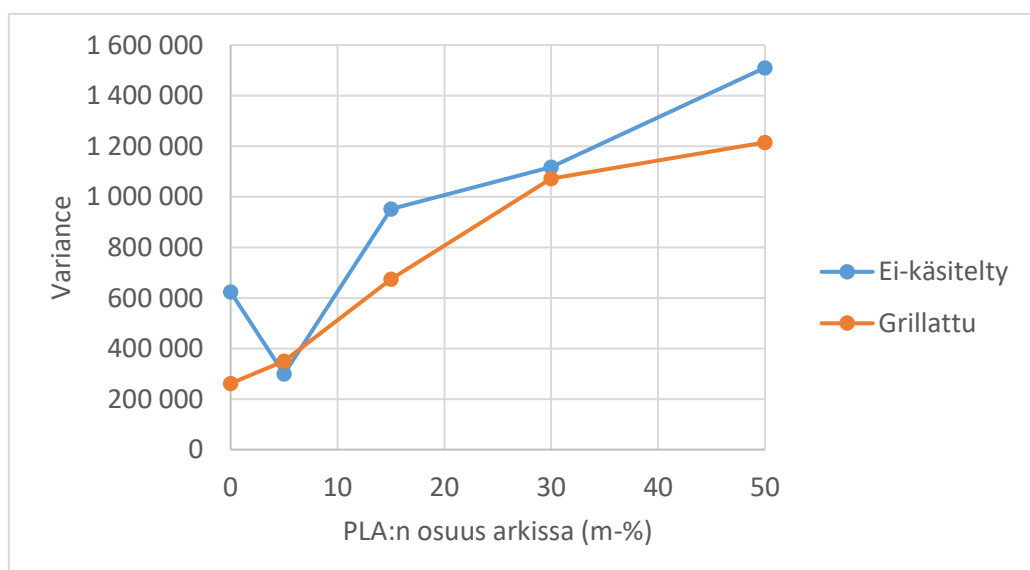


Kuva 6: Murtovenymä PLA:n osuuden funktiona



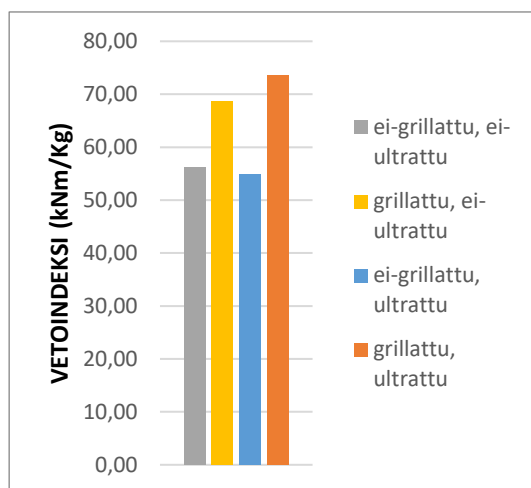
Kuva 7: Vetoindeksi PLA:n osuuden funktiona

Parhaaksi formaatioarvoksi todettiin 5 %:set PLA-koearkit. Aluksi näytti, että ei-käsitellyt arkit olisivat suhteessa grillattuja arkkeja parempia, mutta mitä enemmän PLA:n osuus kasvoi, sitä korkeampi formaatio oli ei-käsitellyillä arkeilla ja näiden välinen keskihajonta oli erittäin suuri. Formaatiolla ja vetolujuudella on käänteinen korrelaatio. Tuloksissa on erittäin paljon heittoa, eikä sitä osata kunnolla selittää, mutta kuitenkin trendinä näyttää olevan formaation selvä heikkeneminen PLA:n määrän kasvaessa. Kun PLA:n kuidut ovat toisissaan kiinni, eivät ne sopeudu sellumassan kanssa yhteen. Mitä enemmän PLA:ta oli sellussa, sitä enemmän muodostui PLA kuitukimppuja. Formaatio on esitetty kuvassa 8.

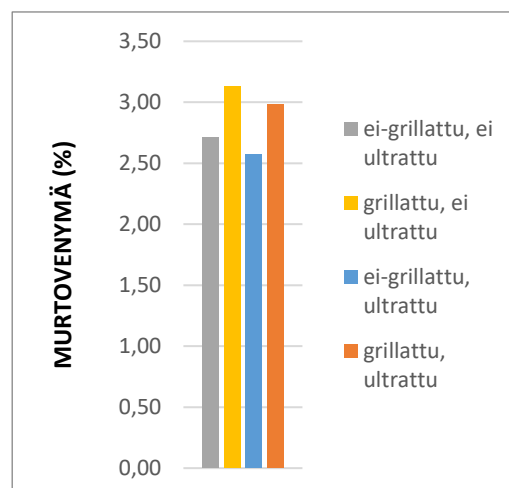


Kuva 8: Formaatio (variance) PLA:n osuuden funktiona

Kokeellisen osuuden lopussa testasimme vielä, kuinka PLA reagoi ultraäänen kanssa. Tuloksien saavuttamiseksi oli aikaisemmin tutkittu, että PLA:n ollessa 15 %, parantuisi myös kartongin vetoindeksi ja murtovenymä, koska ominaisuuksien heikentyminen alkoi 30 %:ssa ja 50 %:ssa. Vertailimme koearkkeja, joilla oli sama PLA:n osuus, mutta toisen koearkkisarjan PLA-kuidut oli käsitelty ultraäänikylvyssä 20 min ajan 2 % sakeudessa teholla 185 W taajuudella 42 kHz. Ultraäänen tarkoituksena oli rikkoa PLA:n pintaa ja saada kuidut hydrofiilisemmiksi. Todettiin että tässäkin grillatut arkit olivat parempia, kuin ei-grillatut koearkit. Kuitenkaan selkeää parannusta ultraääni ei antanut koearkeille. Vetoindeksi esitetty kuvassa 9 ja murtovenymä kuvassa 10.



Kuva 9: Vetoindeksi 15% PLA/Selluarkeille



Kuva 10: Murtovenymä 15% PLA/Selluarkeille

Alun perin oli suunniteltu neliömassaksi 200 g/m² koearkeille, mutta vetokoe-laite ei pystynyt vetämään koeliuskoja katki suuren neliömassan takia, joten puolitimme neliömassan arvon puoleen eli 100 g/m².

8 YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin polylaktidin vaikutusta paperiin. Myös teorian pohjalta oli tarkoitus löytää vaikuttavia tekijöitä PLA:n ja paperin yhteensopivuudesta. Paperin lämpömuovausta sekä PLA:n koostumusta ja hajoamista tutkittiin kirjallisuusosiossa. Tärkeimpiä tavoitteita oli selvittää kokeellisessa osuudessa,

kuinka PLA reagoi paperin kanssa ja miten se parantaa paperin ominaisuuksia. Opinnäytetyö oli mielenkiintoinen, mutta haastava, koska PLA-kuitujen yhteensopivuutta selluloosaan ei ole aiemmin tutkittu.

Työn tarkoitus oli pääasiassa PLA:n lisääminen sellumassaan ja suorittaa erilaisia testejä koearkeille, ja vaikuttaa paperin mekaanisiin ominaisuuksiin. Lopputuloksena kuitenkin huomattiin, että PLA:sta ei ollut sellaista hyötyä, jota olimme toivoneet. Mitä enemmän koearkeissa oli polylaktidia, sitä heikommät olivat niiden mekaaniset ominaisuudet. Poikkeuksena oli PLA:n määrä 5 %, jolloin vetoindeksi oli kaikista suurin. Jokaisesta koearkkien sarjoista grillattiin osa, ja grillaaminen paransi hieman mekaanisia ominaisuuksia mutta ei merkittävästi. Suurin tekijä mekaanisten ominaisuuksien heikkenemiseen johtuu luultavasti PLA:n ja selluloosan huonosta yhteensopivuudesta. PLA on hydrofobinen, eikä se sitoutunut halutulla tavalla selluloosaan, joka on taas hydrofiilinen.

Tulevaisuudessa kehittämisideoita PLA:n ja paperin yhteensopivuudeksi voisi olla kemikaalien lisääminen selluloosaan. Myös polylaktidin hajoamista luontoon voisi tutkia lisää, koska sitä on tutkittu hyvin vähän. Biohajoavuus on tärkeä ominaisuus polylaktidille, joten sitä olisi hyvä ymmärtää paremmin.

LÄHTEET

Engelmann, S. 2012. Advanced Thermoforming. John Wiley & Sons, Inc. (US).

Heinonen, H. 2017. Muovin korvaaminen biohajoavalla materiaalilla kasviskapselissa, Case: Plantui Oy. Lahden ammattikorkeakoulu. Energia- ja ympäristötekniikka. Ympäristötekniikka. Opinnäytetyö. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2017102116207> [viitattu 05.03.2018].

Jensen, W. 1977. Toinen Uudistettu Painos. Puukemia Osa 1. Turku: Suomen Paperi-Insinöörien Yhdistyksen Oppi- ja Käsikirja.

Juuri, E. 2016. Tutkimus biokomposiitin valmistuksesta: PLA-kuitu sekä biohajoavat materiaalit. Aalto-yliopisto. Taiteiden ja suunnittelun korkeakoulu. Materiaalitutkimus-kurssityö. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:aalto-201604081707> [viitattu 08.03.2018].

Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu Xamk. 2017. Kuitulaboratorio. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.xamk.fi/tutkimus-ja-kehitystoiminta/kuitulaboratorio/> [viitattu 26.03.2018].

Kinnunen, L. 2013. Biopohjaisten täyteaineiden yhteensopivuus polylaktidin kanssa. Turun ammattikorkeakoulu. Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma. Biotekniikka. Opinnäytetyö. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201304244908> [viitattu 27.02.2018].

Laadila, M-A., Hedge, K., Rouissi, T., Kaur Brar, K., Galvez, R., Sorelli, L., Cheikh, R. B., Paiva, M. & Abokitse, K. 2017. Green synthesis of novel bio-composites from treated cellulosic fibers and recycled bio-plastic polylactic acid. Science Direct. WWW-dokumentti. Saatavissa:

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.235> [viitattu 28.03.2018].

Lyytikäinen, J. 2015. Kartongin fysikaalisten ominaisuuksien vaikutus muovautuvuuteen. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. LUT Teknis-luonnontieteellinen. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Diplomityö. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe201505299581> [viitattu 01.03.2018].

Ollikainen, I. 2013. Hemiselluloosan erotus sulfaattiselutehtaalla. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Teknillinen tiedekunta. Kuitu- ja paperitekniikan laboratorio. Kandidaatintyö. WWW-dokumentti. Saatavissa:

<http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe201401171155> [viitattu 20.03.2018].

Prowledge Oy. 2017 a. Knowpap Versio v.19.0. Paperitekniikan, paperitehtaan automaation ja prosessihallinnan oppimisympäristö

Prowledge Oy. 2017 b. Knowpulp Versio v.16.0. Sellutekniikan, automaation ja prosessihallinnan oppimisjärjestelmä.

Tamminen, S. 2008. Polylaktidi (96L/4D) –verkon kudosityhteensopivuus rotan subkutiksessa. Tampereen yliopisto. Lääketieteellisen teknologian instituutti. Pro gradu-tutkielma. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://urn.fi/urn:nbn:fi:uta-1-18948> [viitattu 23.03.2018].

Valkeapää, S. 2011. Muovit, lujitemuovit ja niiden valmistusmenetelmät koneenrakennuksessa, Case: Generaattorin roottori. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Konetekniikan koulutusohjelma. Kandidaatintyö ja seminaari. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe201105021490> [viitattu 10.03.2018].

Vishtal, A. 2015. Formability of paper and its improvement. VTT, Väitöskirja. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-38-8305-8> [viitattu 02.04.2018].

Yli-Rantala, L. 2014. Biohajoavasta muovista ja luonnonkuidusta valmistettu komposiitti. Tampereen teknillinen yliopisto. Materiaalitekniikan koulutusohjelma. Diplomityö. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://dspace.cc.tut.fi/dpub/handle/123456789/22498> [viitattu 09.03.2018].

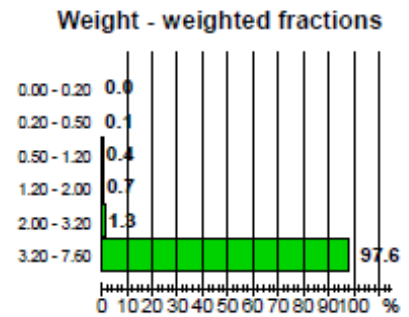
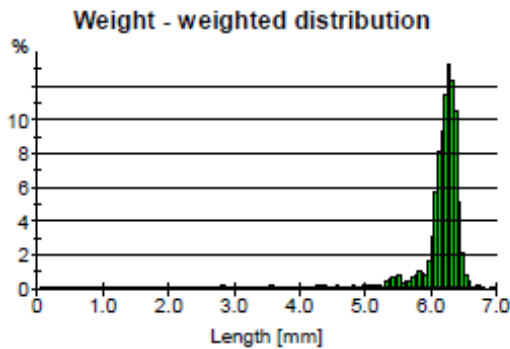
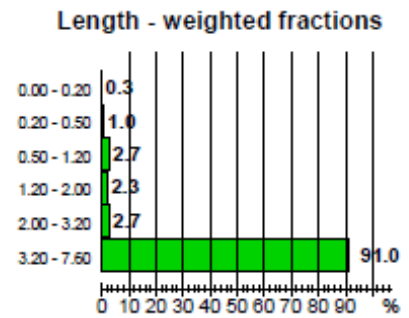
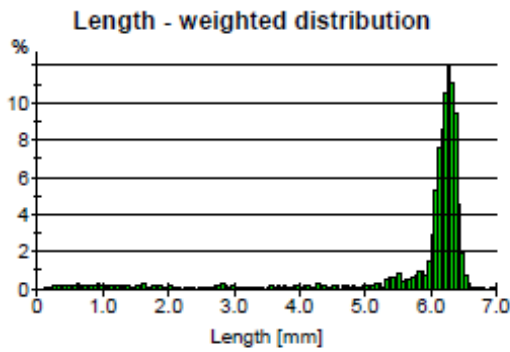
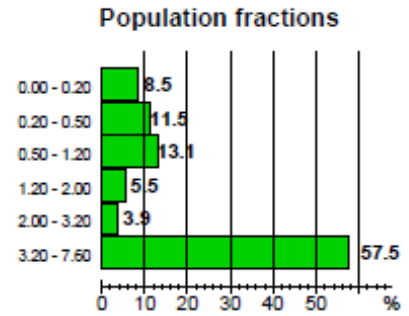
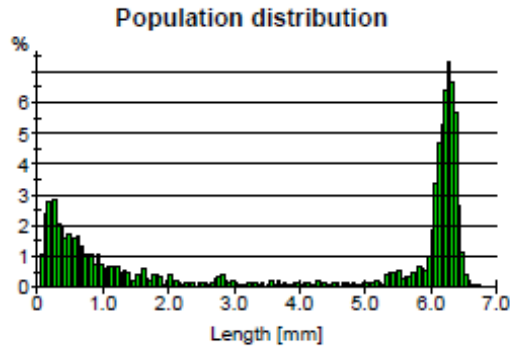
LIITTEET

Liite1: Kajaani FS300- kuituanalyysi

kajaaniFS300

Fiber Length

	Sample name PLA (II)	Sample date 28-03-2018 10:48
Analysed by FiberLaboratory	Sample ID 003 - Muut	
Analysed date 28/03/2018 10:58	Notes Standard:[TAPPI] Single fiber mode	



Fiber length results:

L(n)	3.77	mm
L(l)	5.63	mm
L(w)	5.99	mm
Fines(n)	8.53	%
Fines(l)	0.26	%
Fibers measured	4139	pcs
Length range	0.00 - 7.60	mm