

Jere-Oskari Jaakola

POLYMEERIEIN KÄYTTÖ JA BIO- HAJOAVUUS PESUAINISSA

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Maaliskuu 2023

TIIVISTELMÄ

Jere-Oskari Jaakola: Polymeerien käyttö ja biohajoavuus pesuaineissa
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma
Maaliskuu 2023

Pesuaineet koostuvat useista eri ainesosista, joilla jokaisella on oma tarkoituksensa. Polymeerejä käytetään pesuaineissa yhtenä pääainesosana veden pehmennykseen ja lian irrotukseen, mutta myös pienempinä pitoisuuksina muun muassa viskositeetin muokkaamiseen. Suurin osa nykyisin pesuaineissa käytettävistä polymeereistä ei ole biohajoavia, jolloin ne kuormittavat ympäristöä päästessään luontoon suoraan pesuveden mukana tai läpäistessään jätevedenkäsittelyn. Biohajoavuuden vaatimukset tiukentuvat jatkuvasti ja myös yritykset haluavat kehittää biohajoavia pesuaineita. Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli tarkastella mitä ja mihin käyttötarkoituksiin polymeerejä käytetään pesuaineissa sekä miten hyvin ne biohajoavat. Lisäksi työn keskeisenä tavoitteena oli selvittää voiko biohajoamattomia pesuainepolymeerejä korvata biohajoavilla polymeereillä.

Kirjallisuuskatsauksena suoritettu työ jakautuu kolmeen osaan. Ensimmäisessä osassa käsitellään polymeerien ja pesuaineiden biohajoavuutta sekä määritetään, mitä biohajoavuudella tarkoitetaan tässä työssä. Määritelmä perustuu polymeerien ja pesuaineiden biohajoavuuden lakisääteisiin asetuksiin ja vaatimuksiin. Toisessa osassa käsitellään polymeerien käyttökohteita pesuaineissa ja käydään läpi yleisesti käytössä olevia pesuainepolymeerejä. Kolmannessa osassa käsitellään biohajoavien polymeerien soveltuvuutta pesuaineisiin. Lisäksi viimeisessä osassa käydään läpi potentiaalisia vaihtoehtoja, joita voidaan hyödyntää biohajoamattomien pesuainepolymeerien korvaamisessa.

Tässä työssä osoitetaan suurimman osan käytössä olevista pesuainepolymeereistä olevan polykarboksylaatteja, joita käytetään pesuaineissa pohjarakenneaineina. Polykarboksylaattit eivät ole biohajoavia, minkä takia niiden korvaaminen biohajoavilla vaihtoehtoilla on yksi suurimmista haasteista biohajoavien pesuaineiden kehittämisessä. Työssä todetaan, että polykarboksylaateille on kehitetty biohajoavia polymeerivaihtoehtoja, mutta toistaiseksi niiden kaupallinen käyttö ei ole ollut kannattavaa. Tähän vaikuttavat biohajoavien polymeerien merkittävästi huonompi pesteho, suuremmat tarvittavat pitoisuudet ja kalliimmat hinnat. Työssä selviää, että muiden biohajoamattomien pesuainepolymeerien korvaaminen on kuitenkin osoittautunut helpommaksi ja joissakin käyttötarkoituksissa käytetään jo nykyään vain biohajoavia pesuainepolymeerejä.

Avainsanat: polymeeri, pesuaine, biohajoavuus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. BIOHAJOAVUUS	2
2.1 Luokittelu	2
2.2 Määrittäminen ja lakisääteiset vaatimukset pesuaineissa.....	3
2.3 Polymeerien biohajoavuus	4
2.4 Pesuaineiden biohajoavuus	5
3. POLYMEERIEEN KÄYTTÖKOHTEET PESUAINISSA	7
3.1 Tensidit	7
3.2 Pohjarakennearaineet	8
3.3 Lisäaineet	10
3.3.1 Lian irrotus ja uudelleen kiinnittymisen estäminen.....	11
3.3.2 Värien suojaus	12
3.3.3 Viskositeetin muokkaus.....	12
3.3.4 Vaahdonmuodostus ja -hallinta	13
4. BIOHAJOAVAT POLYMEERIT PESUAINISSA	14
4.1 Polykarboksylaattit	14
4.2 Luonnon polymeerit.....	15
4.2.1 Selluloosa	16
4.2.2 Tärkkelys	17
4.2.3 Luonnonkumit	18
5. YHTEENVETO.....	19
LÄHTEET	21

LYHENTEET JA MERKINNÄT

APG	Alkyylipolyglukosidi
CMC	Karboksimetyyliselluloosa
DCS	Dikarboksyylitärkkelys
HPMC	Hydroksipropyli-metyyliselluloosa
LAS	Lineaarinen alkyylisulfonaatti
MCC	Mikrokiteinen selluloosa
PAA	Polyakrylihappo
PAA-MA	Polyakrylihappo-maleiinihappo
PASA	Polyasparagiinihappo
PDMS	Polydimetyylisiloksaani
PET	Polyetyleenitereftalaatti
PET-POET	Polyetyleenitereftalaatti-polyetyleeniglykolitereftalaatti
PFU-VA	Polyfumaarihappo-vinyylialkoholi
PGA	Polyglutamiinihappo
PLA	Polyaktidi
PMA-VA	Polymaleiinihappo-vinyylialkoholi
PVP	Polyvinyylipyrrolidoni
STPP	Natriumtripolyfosfaatti
TCS	Trikarboksyylitärkkelys

1. JOHDANTO

Ihmiset pesevät käsiään, tiskejä ja pyykkejä päivittäin lukemattomia kertoja. Toisinaan joku pesee lisäksi asuntonsa lattian, toinen pihalla autonsa ja kolmas työpaikallaan raaka-aine säiliön. Jokaisessa pesutapahtumassa käytetään erilaisia pesuaineita, joista suurin osa päättyy lopulta viemärin kautta kuormittamaan jätevedenkäsittelyä. Käsitte-lystä huolimatta pieni osa pesuaineista tai sen ainesosista päättyy vesistöön. Pesuaineen käyttötavasta riippuen on myös mahdollista, että pesuaine päättyy kokonaisuudessaan suoraan luontoon. Näissä tapauksissa biohajoavilla pesuaineilla on mahdollista vähentää niiden aiheuttamaa ympäristökuormitusta.

Polymeerit ovat yksi merkittävimmistä ainesosista pesuaineiden koostumuksessa ja niitä pystytään hyödyntämään pesuaineissa laajasti eri käyttötarkoituksiin. Niitä käytetään muun muassa veden pehmennykseen, lian irrotukseen ja viskositeetin muokkaamiseen. Biohajoavia pesuaineita valmistettaessa ongelmaksi muodostuu kuitenkin useimpien polymeerien huono biohajoavuus. Viimeisten vuosikymmenten aikana ympäristön merkitys päätöksissä on kasvanut entisestään ja se vaikuttaa myös pesuaineiden koostumuksen kehitykseen. Tämän myötä myös pesuainepolymeereille on tarvetta kehittää uusia biohajoavia vaihtoehtoja.

Tämän työn tarkoituksena on selvittää miten polymeerejä käytetään pesuaineissa, mitä ominaisuuksia niillä on sekä miten ne biohajoavat. Lisäksi työssä tarkastellaan vaihtoehtoisia biohajoavia polymeerejä ja selvitetään voisiko niillä korvata nykyisin käytettyjä biohajoamattomia pesuainepolymeerejä. Luvussa 2 käsitellään pesuaineiden ja polymeerien biohajoavuutta sekä pesuaineiden biohajoavuutta koskevia määritelmiä ja säädöksiä. Luvussa 3 tarkastellaan nykyisten pesuainepolymeerien käyttökohteita ja ominaisuuksia. Luvussa 4 esitellään potentiaalisia biohajoavia pesuainepolymeerejä, vertailaan niiden ominaisuuksia samoissa käyttökohteissa käytettäviin biohajoamattomiin polymeereihin ja tarkastellaan niiden soveltuvuutta korvaavina ainesosina.

2. BIOHAJOAVUUS

Yksinkertaistetusti biohajoavuus tarkoittaa materiaalin hajoamista luonnossa. Täydellinen biohajoavuus vaihtelee muutamista päivistä aina satoihin tai peräti tuhansiin vuosiin materiaalista ja ympäristöstä riippuen. Lähes kaikki materiaalit ovat siis biohajoavia josakin ajassa. Luonnon omilla materiaaleilla biohajoavuus on ollut aina tärkeä osa luonnon kiertokulkua, mutta nykyään siitä halutaan tehdä ominaisuus myös synteettisille materiaaleille. Käsitteenä biohajoavuus on yleistynyt nopeasti ympäristöystävällisten tuotteiden kehityksen mukana, jonka myötä se on muotoutunut erittäin laajaksi ja vaikeasti rajattavaksi kokonaisuudeksi. [1, 2]

Biohajoavuuden käsitteen laajuuden takia se voidaan luokitella useilla eri tavoilla riippuen käytetystä määritelmästä. Biohajoavuus voidaan jaotella esimerkiksi materiaalien, ympäristön, mekanismien, nopeuden tai ominaisuuksien mukaan. [1] Seuraavissa kappaleissa on esitetty mitä biohajoavuudella tarkoitetaan tässä työssä, mihin määritelmään se perustuu sekä miten polymeerit ja pesuaineet biohajoavat.

2.1 Luokittelu

Vuosien mittaan standardeissa ja asetuksissa on käytetty pääsääntöisesti kahta biohajoavuustyyppiä: lopullista ja primääristä biohajoamista. Yleisimmin biohajoavuudesta puhuttaessa tarkoitetaan lopullista biohajoamista, joka voidaan jakaa vielä kahteen hajoamistapaan: anaerobiseen ja aerobiseen. Anaerobisessa hajoamisessa materiaalin hajoaminen tapahtuu hapettomassa ympäristössä ja hajoamisesta muodostuu vettä ja biomassaa sekä kaasuja kuten hiilidioksidia ja metaania. Aerobisessa hajoamisessa puolestaan materiaali hajoaa reagoiden yhdessä hapen kanssa, jolloin hajoamistuotteet ovat samat kuin anaerobisessa hajoamisessa lukuun ottamatta hiilidioksidia ja metaania. [2]

Myös OECD [3] on määritellyt lopullisen biohajoavuuden samalla tavalla, jolloin materiaalin biohajoaminen katsotaan loppuvan vasta kun se on hajonnut täydellisesti kyseisiksi yhdisteiksi ja aineiksi. OECD:n ohjeistuksen mukaan biohajoavuus voidaan luokitella myös primääriseksi, jolloin materiaalin rakenne hajoaa niin, että se menettää jonkin materiaalille tyypillisen ominaisuuden. Primäärisesti biohajoavan materiaalin ei tarvitse siis hajota samalla tavalla täydellisesti kuin lopullisesti biohajoavan materiaalin.

2.2 Määrittäminen ja lakisääteiset vaatimukset pesuaineissa

Biohajoaville tuotteille ei ole olemassa vain yhtä selkeää määritelmää. Tuotteen biohajoavuus muodostuu usein sen sisältämien ainesosien biohajoavuuksien määritelmien mukaan. Määritelmät perustuvat testimenetelmiin, joita saattaa löytyä jokaiselle ainesosalle tai materiaaliryhmälle useita erilaisia. Testimenetelmien biohajoavuuden määrittelevät rajat vaihtelevat puolestaan täysin testimenetelmästä ja tutkittavasta materiaalista riippuen, minkä takia kaikkiin materiaaleihin soveltuvan biohajoavuuden yksiselitteinen määrittäminen on erittäin vaikeaa tai liki mahdotonta. Joillakin materiaaleilla määrittämistä ohjaa kuitenkin maa- tai aluekohtaisissa standardeissa ja asetuksissa asetetut biohajoavuuden rajat sekä sen mittaamiseen hyväksytyt testimenetelmät.

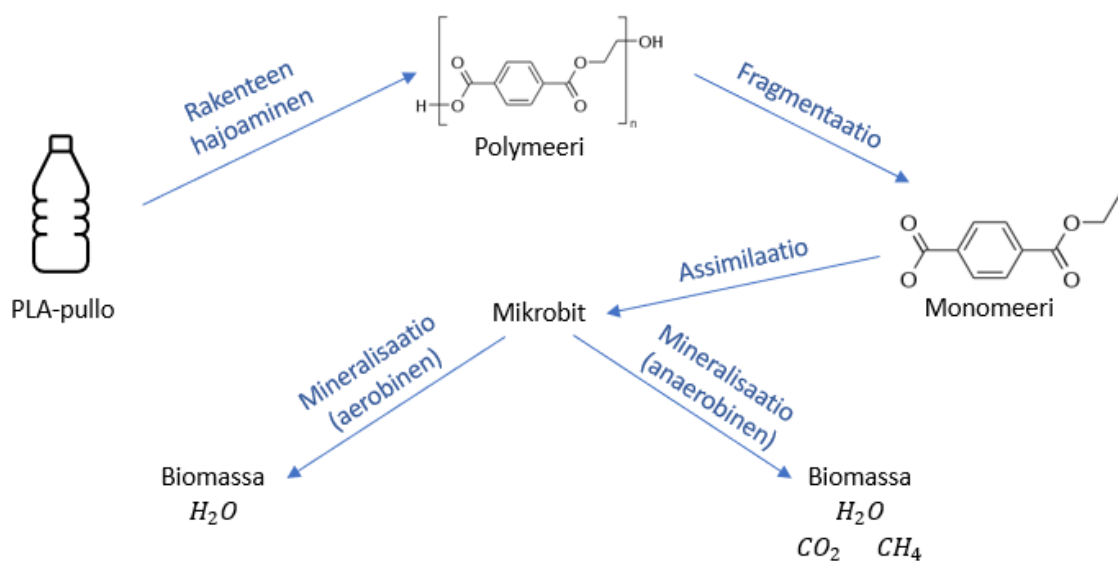
Pesuaineiden kohdalla niissä käytettäville pinta-aktiivisille aineille on asetettu lopullisen aerobisen biohajoavuuden rajat Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksessa N:o 648/2004 pesuaineista [4] liitteessä II. Asetuksen asettamien rajojen määrittämiseen soveltuvat testimenetelmät on jaettu A- ja B-kohtiin. A-kohdan menetelmillä mitattuna pinta-aktiivinen aine on lopullisesti aerobisesti biohajoava, mikäli se hajoaa vähintään 60-prosenttisesti 28 päivän aikana. Vastaavasti B-kohdan menetelmillä hajoavuuden vaaditaan olevan vähintään 70 %. Asetuksen liitteessä III on määritetty testimenetelmät myös primäärille biohajoavuudelle, jonka rajan läpäistäkseen hajoavuuden tulee olla vähintään 80 %. Vertailtuna esimerkiksi pakkausmateriaaleihin, pesuaineiden biohajoavuus on määritelty täysin eri rajalla ja aikavälillä, mikä on hyvä esimerkki biohajoavuuden käsitteen ja vaatimuksien laajuudesta. Pakkausmateriaalit lasketaan biohajoaviksi vasta, kun ne hajoavat vähintään 90-prosenttisesti korkeintaan kuuden kuukauden sisällä. [5]

Biohajoavuutta koskevat lakisääteiset vaatimukset seuraavat usein niiden määritelmiä. Pesuaineiden pinta-aktiivisia aineita käsittelevässä asetuksessa mainittu 60 prosentin lopullinen aerobinen biohajoavuus on nykyään myös vaatimus, jonka jokaisen Euroopassa markkinoille tuotavan pinta-aktiivisen aineen tai niitä sisältävän pesuaineen tulee täyttää. Teollisuus- tai laitospölyssä olevalle pesuaineelle on kuitenkin mahdollista myöntää poikkeuslupa, jos se ei täytä edellä mainittua kriteeriä. Asetuksen artiklan 4 mukaan tässä tapauksessa pesuaineen pinta-aktiivisten aineiden tulee olla vähintään 80-prosenttisesti primäärisesti biohajoavia, mikä vastaa niin ikään primäärisen biohajoavuuden määritelmää. [4]

2.3 Polymeerien biohajoavuus

Polymeerimateriaalien biohajoavuus koostuu neljästä vaiheesta: rakenteen hajoamisesta, fragmentaatiosta, assimilaatiosta ja mineralisaatiosta. Rakenteen hajoamisessa materiaalin pinnalla olevat mikrobit alkavat pilkkomaan tuotetta pienempiin osiin. Mikrobit kiinnittyvät materiaalin pintaan muodostaen biofilmin, jolloin ne pystyvät erottelemaan ja pilkkomaan materiaalista polymeerejä ja muita yhdisteitä. Abioottiset reaktiot ja tekijät kuten hapettuminen, hydrolyysi tai korkea lämpötila nopeuttavat etenkin rakenteen hajoamista, sillä ne edistävät materiaalin pinnan rikkoutumista sekä hiiliketjujen katkeamista. Ne nopeuttavat polymeerien hajoamisprosessia myös seuraavassa vaiheessa, fragmentaatiossa, jossa mikrobit erittävät entsyymit pilkkovat rakenteen hajoamisessa erottuneita polymeerejä entistä pienempiin osiin. Fragmentaation lopuksi polymeerit ovat pilkkoutuneet mono-, di- ja oligomeereiksi, mutta täydellisessä fragmentaatiossa polymeerit hajoavat pelkästään monomeereiksi. [6] Rakenteen hajoamisen ja fragmentaation aiheuttamaa polymeerien pilkkoutumista monomeereiksi kutsutaan myös depolymerisaatioksi [7].

Polymeerien biohajoamisprosessi jatkuu assimilaatiolla, jolla tarkoitetaan tarpeeksi pienen mono- di- ja oligomeerien kulkeutumista mikrobitien solukalvojen läpi. Fragmentaatiossa entsyymien tarkoituksena on pilkkoa polymeeri niin pieniin osiin, että assimilaatio on yleisesti ottaen mahdollista. Mineralisaatiossa assimiloituneet yhdisteet muuntuvat lopulliseen muotoonsa mikrobitien käyttäessä yhdisteet energiana. Mikrobitien aineenvaihdunnan seurauksena muodostuu sen välituotteita, jotka muuttuvat edelleen biohajoamisen lopputuotteiksi: vedeksi, biomassaksi hiilidioksidiksi ja muiksi epäorgaanisiksi yhdisteiksi ja aineiksi. [6]



Kuva 1: PLA-muovista valmistetun pullon yksinkertaistettu biohajoaminen [6, 8]

Pesuaineissa olevilla polymeereillä ei tapahdu juurikaan rakenteen hajoamista. Tavallisesti pesuaineet liukenevat veteen niiden käytön aikana, jolloin myös polymeerit vapautuvat pesuaineen rakenteesta. Pesuainepolymeereille tyypillisin hajoamisympäristö on vesi, jossa niiden biohajoaminen tapahtuu aerobisesti alkaen fragmentaatiosta. Ympäristön lisäksi polymeerien kemiallisilla ja fyysisillä ominaisuuksilla on merkittävä vaikutus niiden biohajoavuuteen. Muun muassa suuri molekyyli massa ja sen myötä pitkät polymeeriketjut hidastavat luonnollisesti polymeerin hajoamista, sillä fragmentaatiossa mono-, di- ja oligomeerien saavuttaminen vaatii enemmän työtä. Polymeerien rakenne puolestaan vaikuttaa entsyymien kykyyn hajottaa polymeerejä. Entsyymien on huomattavasti helpompi hajottaa amorfisia rakenteita, jolloin polymeereihin kiinnittyneet funktionaaliset ryhmät ja sivuketjut helpottavat hajoamisprosessia. Lisäksi polymeerimateriaalin pieni kiteytymisaste nopeuttaa biohajoamista. [9, 10]

2.4 Pesuaineiden biohajoavuus

Nykyään monet markkinoilla olevat pesuaineet ovat jossakin määrin biohajoavia ja se halutaan tuoda myös tietoon myös kuluttajalle. Jotkin pesuaineiksi luokiteltavat tuotteet kuten mäntysaippua ovat täysin biohajoavia, sillä ne koostuvat 100-prosenttisesti luonnon itse tuottamista ainesosista. Suurin osa pesuaineista sisältää kuitenkin synteettisiä ainesosia, joiden biohajoavuus ei ole itsestäänselvyys. Pelkästään pinta-aktiivisten aineiden biohajoavuutta koskevaa asetusta seuraamalla kuluttajalle voidaan vakuuttaa koko pesuaineen biohajoavuuden olevan todellisuutta paremmalla tasolla. Tämän estämiseksi pesuaineissa voidaan käyttää virallisia ympäristömerkkejä kuten joutsenmerkkiä, jonka kriteerit biohajoavuudesta on rajattu asetusta tarkemmin. Esimerkiksi tekstiilin pesuaineiden kaikkien yhdisteiden tulee hajota lopullisesti vähintään 60-prosenttisesti 60 päivän aikana. Lisäksi biohajoamattomien aineiden suurimmaksi sallituksi määräksi on rajattu 1 gramma yhtä pyykkikiloa kohden annosteluohjeen mukaan. [11]

Pesuaineen suunniteltu käyttöympäristö vaikuttaa huomattavasti sen biohajoavuuden tarpeeseen. Esimerkiksi pyykinpesuaineissa tiedetään, että pesuaine kulkeutuu käytännössä aina jätevedenkäsittelyyn. Ulkotiloissa käytettävät pesuaineet puolestaan päätyvät huomattavasti useammin suoraan luontoon, jolloin biohajoavuudelle on lisättävä painoarvoa tuotekehityksessä. Pesuaineilla aerobinen hajoamistapa onkin huomattavasti yleisempi hajoamistapa, sillä happea sisältävät vesi ja ilma ovat niille tyypillisimmät hajoamisympäristöt. [12] Pesuaineita valmistavat yritykset ovat ottaneet biohajoavuuden jo laajasti huomioon käytännössä riippumatta pesuaineen käyttöympäristöstä. Suomalaisen Kiillon valmistamissa kodinpesuaineissa biohajoavuus on jo tällä hetkellä vähintään

89 % [13]. Maailmanlaajuisilla markkinoilla toimiva Unilever on puolestaan asettanut tavoitteeksi käyttää vuoteen 2030 mennessä pesuaineissa vain biohajoavia ainesosia. Tavoitteen saavuttamisen hidasteena Unilever on linjannut yhdeksi suurimmista haasteista juuri nykyisin käytettävien polymeerien korvaamisen biohajoavilla vaihtoehdoilla. [14]

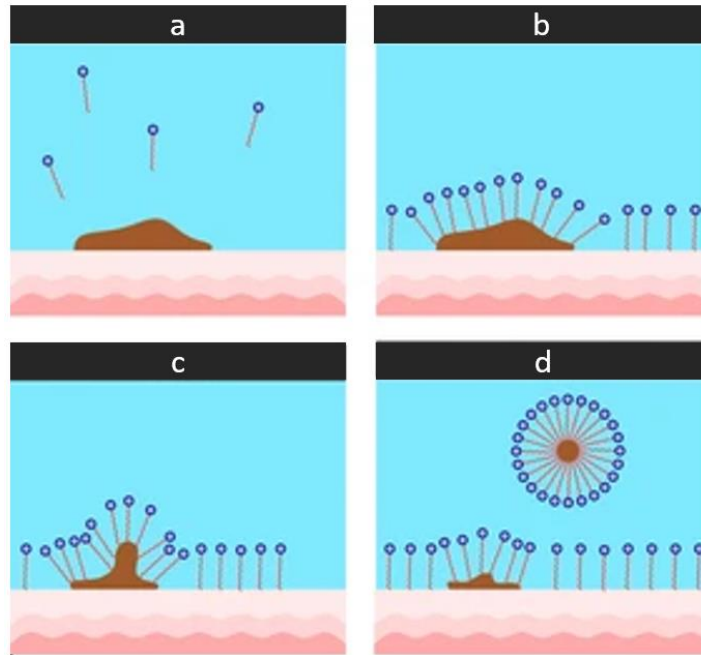
3. POLYMEERIEIN KÄYTTÖKOHTEET PESUAINISSA

Pesuaineet koostuvat eri ainesosista, joista tensidit ja pohjarakenneaineet ovat pääaineesosia. Niiden määrä vaihtelee pesuaineen tyyppin mukaan, mutta yleisimmin tensidien suhteellinen osuus koko pesuaineen massasta on noin 10 – 30 % ja pohjarakenneaineiden noin 5 – 20 %. Näiden lisäksi pesuaineissa käytetään lisäaineita, joilla voidaan muokata tarkemmin pesuaineen yksittäisiä ominaisuuksia. Lisäaineiden osuus on vain muutamien prosenttien luokkaa. Pesuainepolymeereiltä vaaditaan eri ominaisuuksia riippuen sen käyttökohteesta pesuaineessa. Suurimpina yksittäisinä tekijöinä näihin ominaisuuksiin vaikuttaa polymeerin monomeerikoostumus, ketjun pituus sekä molekyyli­massa ja sen jakautuminen. [15] Seuraavissa kappaleissa esitellään pesuaineiden ainesosia, joissa hyödynnetään polymeerejä. Lisäksi kappaleissa esitellään kyseisissä käyttökohteissa käytettäviä polymeerejä sekä tarkastellaan niiden ominaisuuksia ja biohajavuutta.

3.1 Tensidit

Pesuaineiden suurin pesuteho perustuu pinta-aktiivisten aineiden eli tensidien toimintaan ja ominaisuuksiin. [15] Tensidit pienentävät veden pintajännitystä, jolloin pesuvesi saa suuremman pinta-alan pestävältä pinnalta. Samalla ne irrottavat likaa sitomalla sitä muodostamiinsa miselli-rakenteisiin.

Tensidit ovat rakenteeltaan pitkiä ja lähes kokonaan hydrofobisia molekyyli­jä. Yksinkertaisten tensidien toinen pää on kuitenkin aina hydrofiilinen, jolloin yhdessä ne muodostavat pallomaisia misellejä. Käytetyin yksinkertainen tensidi on lineaarinen alkyylisulfo­naatti (LAS). Tensidit voidaan jakaa neljään kategoriaan niiden hydrofiilisen pään varauksen mukaan: anioniset, kationiset, ionittomat ja amfoteeriset tensidit. Jokainen kategoria muodostaa hieman erilaisen misellin, mutta kuvassa 2 esitetty toimintamekani­smi on aina sama. Misellin muodostuessa vettä hylkivät hydrofobiset osat hakeutuvat yhteen ja hydrofiiliset päät jäävät misellin ulkoreunalle. Lika tarttuu misellin sisäpuolelle tensidien hydrofobisiin osiin ja kulkeutuu misellin mukana pois pestävältä pinnalta. Hydrofiilisen pään varaus vaikuttaa myös muiden ainesosien käyttämiseen, sillä vastakkai­sen varauksen ainesosat huonontavat toistensa pesutehoa. [16, 17]



Kuva 2: Tensidien toimintaperiaate. a) Tensideitä lisätään pestävälle pinnalle. b) Hydrofobiset päät kiinnittyvät likaan. c) Tensidit irrottavat lian pinnalta. d) Irronnut lika sulkeutuu tensidien muodostaman misellin sisään. Muokattu lähteestä [18]

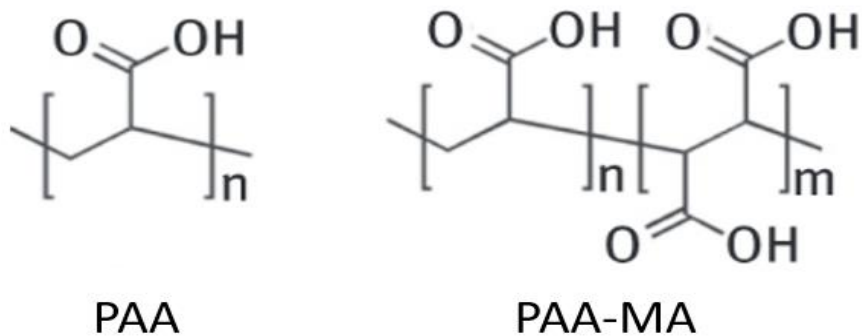
Vain muutamat polymeerit voivat toimia itsessään tensideinä. Sen sijaan polymeerejä käytetään runkorakenteena, johon on kiinnittynyt useampi yksittäinen tensidi. Tällaisia tensidejä kutsutaan polymeerillisiksi tensideiksi. Vaihtoehtoisesti myös yksittäistä tensidiä voidaan kutsua polymeerilliseksi tensidiksi, mikäli sen sekä sen runko että hydrofiilinen pää koostuvat polymeereistä. Polymeerillisiä tensideitä on lukematon määrä erilaisia, mutta niille yhteistä niiden on omat vahvuutensa verrattuna yksinkertaisiin tensideihin. [19] Ne pystyvät muodostamaan vahvempia misellejä ja pienemmillä konsentraatioilla kuin perinteiset yksittäiset tensidit. [16] Polymeerien tuoma monimutkaisempi rakenne vaikuttaa kuitenkin negatiivisesti tensidin biohajoavuuteen. Tästä huolimatta nykyisin lähes kaikki pesuaineissa käytettävät tensidit ovat vaatimusten mukaisesti biohajoavia. [12]

3.2 Pohjarakenneaineet

Pesuaineet voivat olla koostumukseltaan hyvinkin yksinkertaisia sisältäen parhaimmillaan pelkästään tensidejä. Suurin osa pesuaineista sisältää kuitenkin myös paljon muita ainesosia. Pohjarakenneaineiden (engl. "builders") tärkein tehtävä on pehmentää vettä eli hajottaa ja sitoa kalsium- sekä magnesiumsuoloja pesuvedestä, sillä ne huonontavat pesuaineen pesutehoa saostamalla tensidejä. Tämän lisäksi pohjarakenneaineita käytetään estämään lian uudelleenkiinnittymistä sekä pitämään yleisimmät pesuaineet

emäksisinä. [16, 19] Natrium tripolyfosfaatilla (STPP) on kaikki edellä mainitut ominaisuudet ja se on käytetyin yksittäinen yhdiste pesuaineissa sen ylivoimaisen pesutehon, halvan hinnan ja helppokäyttöisyyden vuoksi. STPP:n on kuitenkin todettu rehevöittävän runsaasti vesistöjä, jonka takia sen käyttöä on rajoitettu ja sille on pyritty kehittämään korvaavia vaihtoehtoja. Nykyään kehityksen tuloksena etenkin pyykinpesuaineiden pohjarakenneaineina käytetään paljon zeoliittia ja polymeerejä. Niiden tehokkuus ei kuitenkaan vastaa STPP:n pesutehoa, minkä takia pohjarakenneaineiden osuutta pesuaineiden koko koostumuksesta on täytynyt kasvattaa. [20]

Kaikkien pesuaineissa käytettävien polymeerien joukossa yleisin käyttötarkoitus on toimia pohjarakenneaineena. Näistä pohjarakenneainepolymeereistä jopa 90 % on polykarboksylaatteja, joita käytetään pääsääntöisesti zeoliittien rinnalla hajottamassa mineraaleja kovasta vedestä. [20, 21] Suurin osa polykarboksylaateista on rakenteeltaan joko polyakryylihappo -homopolymeerejä (PAA) tai polyakryylihappo-maleiinihappo kopolymeerejä (PAA-MA). Polykarboksylaattien polymeeriketjujen pituudet vaihtelevat huomattavasti ja niiden tyypillinen molekyylimassan vaihteluväli on noin 3000 – 100000 g/mol. Se vaikuttaa muun muassa polymeerien viskositeettiin ja esimerkiksi 70000 g/mol PAA-MA:lla on jopa 28 kertaa suurempi viskositeetti kuin 3000 g/mol PAA-MA:lla. Tämän avulla polykarboksylaateilla voidaan muokata vedenpehmennyksen ohessa myös koko pesuaineen viskositeettia. Molekyylimassasta riippumatta PAA-MA:lla on noin 2,5 kertaa suurempi mineraalienhajoituskapasiteetti kuin PAA:lla. [22]



Kuva 3: Polyakryylihappo homopolymeerin (PAA) ja polyakryylihappo-maleiinihappo kopolymeerin (PAA-MA) kemialliset rakenteet. [23]

Pyykinpesuaineiden pesutehosta saadut tutkimustulokset puoltavat polykarboksylaattien käyttämistä pohjarakenneaineena. P. Neumann et al. [24] W. Bertleff et al. [20] mukaan tutkivat molekyylimassaltaan 3000 g/mol sekä 70000 g/mol PAA-MA:n vaikutustaan uudelleenkiinnittymiseen ja huomasivat niiden parantavan pesutulosta etenkin polyesterikankailla. PAA-MA:ta lisättiin 2 % testipesuaineeseen, joka sisälsi jo valmiiksi poh-

jarakenneaineena zeoliitti A:ta 15 % koko pesuaineen koostumuksesta. Polyesterikankaalla pesuaineen kyky estää lian uudelleenkiinnittymistä parani 40 % PAA-MA:n lisäyksen jälkeen. Puuvillakankaalla sekä puuvillan ja polyesterin sekoitekankaalla tulokset paranivat 1 – 5 %. Polykarboksylaattien molekyylimassoilla ei huomattu olevan suurta vaikutusta lopputulokseen. J. Perner [25] Bertleff et al. [20] mukaan tutki kovasta vedestä johtuvaa kankaan harmaantumista ja huomasi molekyylimassojen vaikuttavan siihen enemmän. Eroja havaittiin odotetusti myös PAA:n ja PAA-MA:n välillä niiden mineraalienhajoituskapasiteettien erosta johtuen. 8000 g/mol PAA esti kankaan harmaantumista 60-prosenttisesti ja 250000 g/mol PAA 64-prosenttisesti. Vastaava ilmiö tapahtui myös PAA-MA:lla, joka esti harmaantumista 18000 g/mol 70-prosenttisesti ja 70000 g/mol 76-prosenttisesti.

Vaikka polykarboksylaatit eivät rehevöitä vesistöjä STPP:n tapaan, kuormittavat ne kuitenkin luontoa heikon biohajoavuuden takia. [26] Molekyylimassalla on merkittävä rooli polykarboksylaattien biohajoavuuteen sekä niiden käsittelemiseen jätevedenkäsittelyssä. HERA:n tutkimuksissa [27] todettiin, että molekyylimassaltaan alle 2 000 g/mol polyakryylihappopolymeerit hajoavat luonnossa lähes lopullisen biohajoavuuden määrittämisen mukaisesti. Sitä suuremmilla molekyylimassoilla PAA hajoaa täydellisissä olosuhteissa korkeintaan vain 20-prosenttisesti 28 päivän aikana. Polyakryylihappo-maleiinihappo polymeerin kohdalla päädyttiin vastaaviin tutkimustuloksiin. PAA-MA:n ei todettu hajoavan kuitenkaan tarpeeksi edes pienillä molekyylimassoilla, jotta se voitaisiin luokitella biohajoavaksi. Pohjarakenneaineiden biohajoavuuden tarvetta korostaa entisestään saman HERA:n tutkimuksen [27] tulokset jätevedenkäsittelystä, joissa PAA-MA kopolymeerejä saatiin poistettua jätevedestä keskimäärin 89 %. Toisin sanoen, jopa noin 10 % biohajoamattomasta pesuainepolymeeristä voi kulkeutua vesistöihin läpäistessään jätevedenkäsittelyn.

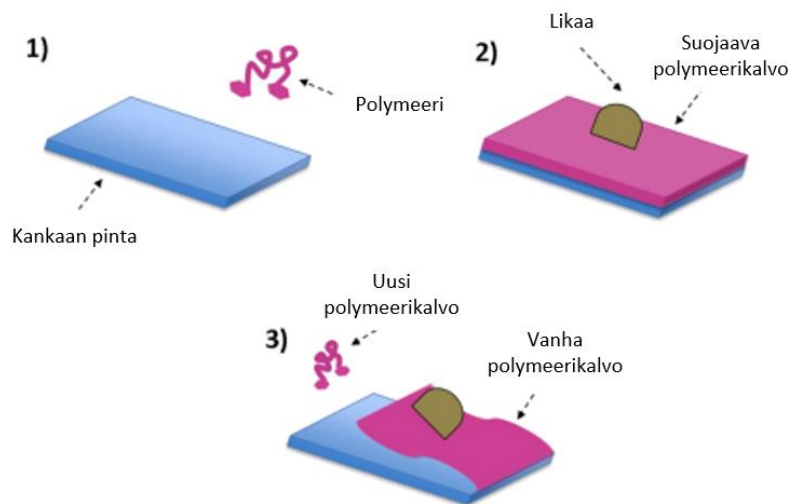
3.3 Lisäaineet

Useimmiten pesuaineiden ominaisuuksia halutaan muokata ja hallita erittäin tarkkaan, jonka myötä on voidaan kehittää esimerkiksi eri pesutehokkuuksia sisältävä tuotesarja. Suurimpien ainesosien kuten tensidien ja pohjarakenneaineiden muokkaaminen sekä oikeiden suhdelukujen löytäminen on verrattain hankalaa, joten pesuaineisiin on helppompaa lisätä pieniä määriä täysin uusia ainesosia. Lisäaineiden määrä koko pesuaineen tilavuudesta on kuitenkin yleisimmin alle 5 %. [15] Tästä huolimatta niillä on merkittävä vaikutus pesuaineen toimintaan kokonaisuutena. Polymeerejä käytetään paljon pesuai-

neissa lisäaineina muokattavuuden ja kattavien ominaisuuksien vuoksi. Tällä tavalla polymeereillä pystytään tarvittaessa vaikuttamaan vain yhteen pesuaineen ominaisuuteen kerralla.

3.3.1 Lian irrotus ja uudelleen kiinnittymisen estäminen

Pesun yksi olennaisimmista vaiheista on lian irtoaminen. Tensidit irrottavat valmiiksi suurimman osan liasta, mutta lian irtoamista voidaan tehostaa lisäaineilla. Lian irrotuksen tarpeeseen vaikuttaa myös sen uudelleen kiinnittyminen, jota useimmat pohjarakennearaineet pyrkivät estämään toissijaisena tehtävänä. Tämän takia etenkin pyykinpesuaineissa käytetään lisäaineita, joilla voidaan vaikuttaa kerralla molempiin ominaisuuksiin. Tähän käyttötarkoitukseen kehitetyistä lisäaineista suurin osa on polymeerejä. [23]



Kuva 4: Lian uudelleenkiinnittymisen eston mekanismi. Muokattu lähteestä [28]

Pestävän kankaan laatu vaikuttaa merkittävästi pyykinpesuaineen pesutehoon. Synteettisistä materiaaleista, kuten polyesteristä valmistetut kankaat ovat pinnasta huomattavasti hydrofobisempia kuin esimerkiksi puuvillakangas. Tämän johdosta polyesterikangas likaantuu nopeammin sekä hylkii pesuvettä puuvillakangasta enemmän, jolloin pesuaine ei pääse irrottamaan likaa yhtä tehokkaasti. [29] Pesutulosta voidaan kuitenkin parantaa käyttämällä pesuaineissa lian irrotukseen suunniteltuja lisäainepolymeerejä, jotka muodostavat pestävälle pinnalle kalvon ja pienentävät näin sen hydrofobisuutta. Polymeerikalvo estää myös lian uudelleen kiinnittymistä irtoamalla pinnalta lian mukana. Jokaiselle materiaalille on mahdollista kehittää ja optimoida parhaiten toimiva lisäainepolymeeri. Esimerkiksi synteettisistä materiaaleista valmistettuja kankaita varten on kehitetty polyetyleenitereftalaatti-polyetyleeniglykolitereftalaatti kopolymeeri (PET-POET). [28]

3.3.2 Värien suojaus

Pyykinpesussa pestävät tekstiilit halutaan säilyttää mahdollisimman vahingoittumattomina, mutta tekstiilit kuluvat jokaisen pesukerran aikana. Pesun aikana niistä irtoaa myös aina väriä, joka nopeuttaa tekstiilin kulumista käyttäjän näkökulmasta. Lisäksi irronnut väri voi kiinnittyä pesun aikana muihin tekstiileihin ja värjätä ne tarkoituksen vastaisesti. Pesuaineisiin voidaan lisätä polymeerejä, joiden tehtävänä on estää tekstiileistä irtoavien värien siirtyminen muihin tekstiileihin. [20]

Useimmat värien suojaamiseen käytetyt polymeerit ovat varaukseltaan kationisia, joka huonontaa anionisten tensidien pesutehoa. Vastaavasti tensidit huonontavat tällöin värien suojaus -polymeerien tehokkuutta. Polymeerien on todettu kuitenkin auttavan merkittävästi värien suojaamisessa erittäin pienilläkin pitoisuuksilla (0,1 g/L), jolloin ne eivät vaikuta liikaa koko pesuaineen toimintaan. [30] Yksi käytetyimmistä värien suojaus -polymeereistä on polyvinyylipyrrolidoni (PVP). Polykarboksylaattejakin tutkineet P. Neumann et al. [24] Bertleff et al. [20] mukaan havaitsivat PVP:n parantavan tekstiilien omien värien säilymistä 2-12 %, kun pesuaineen tensidi oli anioninen. Vain ionittomia tensidejä sisältävällä pesuaineella tekstiilien värien säilyminen parantui polymeerin lisäyksen jälkeen jopa 17-25 %. Polymeerin pitoisuus oli tutkimuksen molemmissa pesuaineissa oli vain 0,5 %.

PVP:n huonona puolena on sen erittäin hidas biohajoaminen. Vanharovan et al. [31] tutkimuksessa todettiin PVP:n hajoavan maaperässä vain yhden prosentin 70 päivän aikana. Sen biohajoavuutta onnistuttiin parantamaan keinotekoisesti hallituissa olosuhteissa, mutta se ei vastannut tyypillistä pesuaineiden hajoamisympäristöä. Tämän myötä pesuaineiden sisältämät polyvinyylipyrrolidonit eivät hajoa luonnossa muun pesuaineen mukana.

3.3.3 Viskositeetin muokkaus

Nestemäisen pesuaineen viskositeettia pystytään muokkaamaan sen kaikilla ainesosilla, kuten esimerkiksi polykarboksylaateilla. Ne toimivat kuitenkin ensisijaisesti pohjarakennearaineena, minkä takia niiden tai minkään muun ainesosan osuutta koko pesuaineen koostumuksesta ei voida määrittää vain halutun viskositeetin mukaan. Tästä johtuen pesuaineiden viskositeetin muokkaamiseen voidaan käyttää lisäksi erillisiä ainesosia, jotka eivät vaikuta juurikaan muiden ainesosien ominaisuuksiin. [23] Pesuaineissa käytettävät viskositeetin muokkauksen lisäaineet ovat lähinnä orgaanisia sakeuttajia kuten erinäisiä akryyli johdannaisia polymeerejä. Myös vesiliukoiset luonnonkumit kuten ksantaanikumi

ja guarukumi ovat paljon pesuaineissa käytettyjä viskositeetin muokkaajia. Näille kaikille tyypillinen ominaisuus korkea molekyylimassa heikentää biohajoavuutta, mutta useimpien arvot säilyvät edelleen biohajoavuuden määritelmän sisällä. [32]

3.3.4 Vaahdonmuodostus ja -hallinta

Tensidit muodostavat misellejä, jotka puolestaan muodostavat vaahtoa pesun aikana. Vaahdosta ei ole haittaa vaan se on pesun kannalta enemminkin hyödyllistä, kunhan sen määrä on hallittua. Vaahdon hallitsemiseen käytetään vaahdonestoaineita, jotka eivät oikein annosteltuna poista vaahtoja kuitenkaan kokonaan. Vaahdonestoaineet ovat niin ikään pinta-aktiivisia aineita, sillä ne vaikuttavat veden pintajännitykseen. [33]

Polymeereistä voidaan tensidien tapaan valmistaa monia erilaisia ainesosia vaahdonhallintaa varten. Kyseinen ominaisuus voidaan lisätä pesuaineeseen jo tensidin mukana, mutta sitä voidaan myös säätää erikseen lisäainepolymeereillä. Pesuaineissa hyödynnetään paljon muun muassa silikonipohjaisia vaahdonestoaineita kuten esimerkiksi polydimetyylisiloksaani (PDMS). [33] Pinta-aktiivisten aineiden biohajoavuutta koskevien tarkkojen vaatimusten myötä käytännössä kaikki käytössä olevat vaahdonestoaineet ovat biohajoavia tensidien lisäksi. [12]

4. BIOHAJOAVAT POLYMEERIT PESUAINNEISSA

Biohajoavien polymeerien käyttö pesuaineissa ei ole täysin uusi suuntaus. Jo 1980-luvulla pyrittiin kehittämään pesuaineisiin soveltuvia polymeerejä, jotta pesuaineiden ympäristökuormitus pienenesi. Yhtenä ensimmäisistä vaihtoehdoista tutkittiin polyglyksylaatin käyttämistä pohjarakenneaineena. Sen huomattiin soveltuvan ominaisuuksiensa puolesta pohjarakenneaineeksi ja lisäksi hajoavan luonnossa määritelmien mukaisesti. Tutkimusta ja ainesosan kehitystä ei kuitenkaan jatkettu liian korkean hinnan ja muihin pohjarakenneaineisiin suhteutetun huonon pesutehon takia. [20] Nämä ovat tekijöitä, jotka vaikuttavat biohajoavien polymeerien kehittämiseen edelleen merkittävästi. Seuraavissa kappaleissa tarkastellaan biohajoavien polymeerien käyttämistä pesuaineissa sekä niiden soveltuvuutta halutussa käyttökohteessa.

4.1 Polykarboksylaattit

Pohjarakenneaineina toimivat polyakryylihappoon perustuvat polykarboksylaattit kuten PAA ja PAA-MA biohajoavat erittäin huonosti. Niitä käytetään pesuaineissa kuitenkin huomattavasti enemmän kuin mitään muuta polymeeriä, minkä takia juuri niille halutaan löytää ensisijaisesti edullinen ja tehokas vaihtoehto. Polykarboksylaattit on todettu aikaisemmin ominaisuuksiensa puolesta parhaimmaksi vaihtoehdoksi, mutta niiden korvaaminen uusilla biohajoavilla polymeereillä on osoittautunut vaikeaksi. Y. Yu et al. [21] esittivät tähän ratkaisuna kaksi tapaa, jolla voidaan valmistaa biohajoavia polykarboksylaatteja. Ensimmäisessä tavassa biohajoavaan polymeerirunkoon lisätään vapaita karboksyyliiryhmiä, jotka antavat polymeerille pohjarakenneaineen vaatimat ominaisuudet. Toisessa tavassa ominaisuuksiltaan toimivaksi todetun polykarboksylaatin polymeerirungon väliin lisätään tarpeeksi biohajoavia osuuksia, jolloin niiden yhdistelmä muodostaa yhtenä kokonaisuutena biohajoavan kopolymeerin.

G. Swift et al. [34] tutkimuksen tavoitteena oli selvittää polyasparagiinihapon (PASA) ja polyglutamiinihapon (PGA) käytettävyyttä PAA:n ja PAA:MA:n korvaajina pohjarakenneaineina. PGA olisi ideaali biohajoava polymeeri verrattuna sen korkeaan molekyyliinmassaan, mutta polymerisoinnin huomattiin olevan kannattamatonta teollisessa tuotannossa. Tutkimusta jatkettiin kuitenkin potentiaalisemmalla PASA:lla, jonka todettiin olevan biohajoava myös suuremmilla molekyyliinmassoilla. Tutkimuksen tavoitteena oli hyödyntää pesutehon parantamisessa PASA:n vapaita karboksyyliiryhmiä, mutta lopulta PASA:n pesutehossa ei saavutettu toivottuja tuloksia. Lopputuloksena PASA:n todettiin

soveltuvan ominaisuuksiltaan pohjarakenneaineeksi, mutta huonon pesutehon vuoksi sen kaupallinen käyttäminen pesuaineissa ei olisi taloudellisesti kannattavaa.

Myös D. Zhu et al. [35] tutkivat PASA:n ja PGA:n hyödyntämistä pesuaineissa pohjarakenneaineena. He kuitenkin yhdistivät ne ja muodostivat PASA-PGA-kopolymeerin. Tutkimuksen tuloksina kopolymeerin huomattiin biohajoavan yli 62-prosenttisesti 28 päivän aikana, jolloin se voidaan laskea lopullisesti biohajoavaksi. PASA-PGA:n mineraalienahajoituskapasiteetti oli vain 15 % heikompi kuin PAA:n, joten pesutehon puolesta se kilpailee täysin PAA:n kanssa. [20] Kopolymeerin huomattiin myös pysyvän muuttumattomana korkeissa lämpötiloissa ja kestävä pH vaihteluita, jolloin se myös soveltuu käytettäväksi pesuaineissa. Ainoana esteenä kopolymeerin käyttämiseen on sen korkeampi hinta ja toistaiseksi alhainen tuotantokapasiteetti. Hyvän biohajoavuuden voidaan kuitenkin olettaa nopeuttavan tulevaisuudessa tuotannon kehitystä tämän kaltaisten polymeerien kohdalla.

S. Matsumura et al. [36] lähtivät puolestaan kehittämään tutkimuksessaan kahta uutta polykarboksylaattia Y. Yun et al. [21] esiin tuomalla toisella tavalla, jossa polykarboksylaatin rungon väliin lisättiin biohajoavia osuuksia. Tutkimuksen tavoitteena oli valmistaa biohajoava pohjarakenneaineeksi soveltuva polykarboksylaatti lisäämällä polymeerin sekaan biohajoavaa vinyylialkoholia. Runkopolymeereinä tutkimuksessa käytettiin polyfumaarihappoa sekä polymaleiinihappoa, joista muodostettiin lopulta polyfumaarihappo-vinyylialkoholi (PFU-VA) sekä polymaleiinihappo-vinyylialkoholi (PMA-VA) kopolymeerejä. Uusien kopolymeerien biohajoavuuksia tutkiessa Matsumura et al. huomasivat, että vinyylialkoholien osuuden tulee olla verrattain suurin, jotta kopolymeeri voidaan luokitella standardien mukaisesti biohajoavaksi. PFU-VA:lla vinyylialkoholien osuuden tuli olla tällöin vähintään 75 % ja PMA-VA:lla peräti 90 %. Biohajoavuuden tavoittelussa ongelmaksi muodostuu kopolymeerien pesuteho, joka puolestaan riippuu muun muassa biohajoamattomissa osissa olevien karboksyyliyhymien määrästä. Vinyylialkoholien lisäyksen jälkeen karboksyyliyhymien suhteellinen määrä jäi erittäin pieneksi. Halutun pesutehon saavuttamiseksi kopolymeerin annostelumäärää olisi pitänyt nostaa niin paljon, että tutkimuksessa eivät nähneet sen olevan kannattavaa.

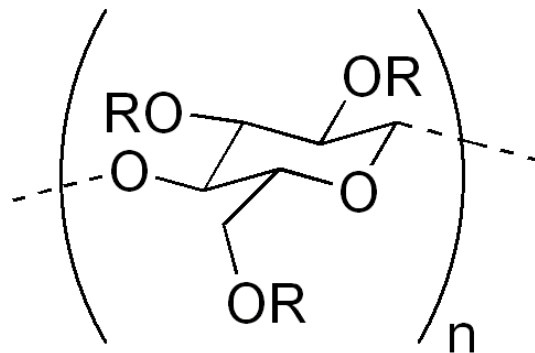
4.2 Luonnon polymeerit

Synteettiset ainesosat ovat jo pitkään olleet käytetyimpiä ainesosia niiden hyvien ominaisuuksien, saatavuuden ja hinnan takia. Pääsääntöisesti ne eivät ole kuitenkaan biohajoavia toisin kuin luonnon polymeerit, joita voidaan nykyään hyödyntää monipuolisesti useissa eri käyttötarkoituksissa kuten pesuaineissa. Yleinen kehityssuunta onkin ollut korvata synteettisiä ainesosia biohajoavilla ainesosilla, missä luonnon polymeerit ovat

erinomainen lähtökohta niiden luontaisen biohajoavuuden takia. Ennen käyttämistä pesuaineissa luonnon polymeerit vaativat usein vielä prosessointia, jotta niiden ominaisuudet sopivat tavoiteltuun käyttökohteeseen. Tällöin luonnon polymeerien kohdalla puhutaan niiden johdannaisista tai semisynteettisistä polymeereistä. Yleisimmin pesuaineissa käytetyt luonnon polymeerit ovat johdannaisia eri polysakkarideista. [37, 38]

4.2.1 Selluloosa

Selluloosa on maailman yleisin luonnosta löytyvä polymeeri, jonka myötä sitä halutaan hyödyntää yhä useammassa käyttökohteissa. Sen ehdottomana etuna biohajoavuuden lisäksi on sen ominaisuuksien laaja muokattavuus. Pesuaineissa selluloosaa ei käytetä sellaisenaan vaan siitä jalostettuja selluloosajohdannaisia kuten karboksimeetyliselluloosaa (CMC), mikrokiteistä selluloosaa (MCC) ja hydroksiipropyli-metyyliselluloosaa (HPMC). [28] Niitä käytetään pesuaineissa ensisijaisesti lian uudelleenkiinnittymisen estämiseen, mutta myös viskositeetin muokkaamiseen. [20]



Kuva 5: CMC:n kemiallinen rakenne.

Karboksimeetyliselluloosa (CMC) on yleisin ja tutkituin selluloosajohdannainen, jonka käyttäminen pesuaineissa on jo nykyään jokseenkin yleistä. CMC:lle tyypillisiä ominaisuuksia ovat sen korkea viskositeetti sekä veden absorptiokyky. [28] CMC:ssä noin puolet selluloosan hydroksyyliiryhmistä on korvautunut karboksimeetyliiryhmillä. Wan Hassan et al. [39] selvittivät osana muita tutkimuksiaan CMC:n lian uudelleenkiinnittymisen eston tehokkuutta. Kokeessa pesuaineeseen lisättiin 1-2 % CMC:tä koko pesuaineen massasta. Tuloksia vertailtiin samaan pesuaineeseen ilman CMC:tä ja sen huomattiin vähentävän lian uudelleenkiinnittymistä 59 %.

Mikrokiteinen selluloosa (MCC) kuuluu puolestaan uudempiin selluloosajohdannaisiin. Agarwal et al. [40] vertailivat CMC:n ja MCC:n tehokkuutta ja taloudellisuutta nestemäisen pesuaineen viskositeetin muokkaajana. Tutkimuksessa MCC:n huomattiin olevan tehokkaampi sakeutusaine. Sen tehokkuus ja parempi soveltuvuus korostui entisestään

pienemmillä määrillä etenkin useamman kuukauden säilytyksessä. MCC:tä sisältävä nestemäinen pesuaine pysyi pidempään käyttökelpoisena kuin CMC:tä sisältävä pesuaine. Tämän lisäksi MCC oli halvempi kuin CMC. Vaikka tutkimuksen tulosten perusteella MCC olisi parempi viskositeetin muokkaaja, sen lian uudelleenkiinnittymisen est ominaisuuksia ei ole kuitenkaan tutkittu vielä riittävästi. Tämän takia se ei ole ainakaan toistaiseksi yhtä laajasti käytössä kuin CMC.

4.2.2 Tärkkelys

Tärkkelyksestä voidaan niin ikään johtaa alkyylipolyglukosidia (APG), jota käytetään pesuaineissa pääasiassa ionittomana tensidinä. Tämän lisäksi sillä voidaan vaikuttaa pesuaineen vaahdonhallintaan. [38] APG:n vahvuutena on sen erittäin nopea aerobinen biohajoaminen vedessä, joka on myös pesuaineiden tyypillisin hajoamisympäristö. [41] M. Garcia et al. [41] I. Bozetine et al. [42] mukaan tutkivat ja optimoivat APG:tä sisältävän astianpesuaineen koostumusta. Tutkimuksessa pyrittiin löytämään mahdollisimman tehokas suhde useampaa eri tensidiä sisältävälle astianpesuaineelle. Vertaamalla eri tensidien vaikutusta lopputulokseen, APG:n pesutehon huomattiin olevan noin puolet LAS:n pesutehosta. Tutkimuksessa huomatuun alhaisempaan pesutehoon lisäksi APG:n heikkoutena on sen hinta, joka nelinkertainen LAS:n hintaan verrattuna. Esimerkiksi edellä mainitussa tutkimuksessa käytetyn LAS:n hinta oli 0,40 €/kg ja APG:n 1,65 €/kg.

APG:n lisäksi tärkkelyksestä voidaan johtaa muun muassa di- ja trikarboksyyliä tärkkelystä (DCS ja TCS), jotka toimivat ominaisuuksiltaan pesuaineissa pohjarakenneaineina. Toisin kuin normaalisti käytettävät polykarboksylaattit, di- ja trikarboksyyliä tärkkelykset ovat molemmat täysin biohajoavia. H. Koch et al. [43] vertailivat dikarboksyyliä tärkkelyksen ja polykarboksylaattien vaikutusta pesutulokseen, kun polymeerejä käytettiin pohjarakenneaineina. Testipesuaineessa pääpohjarakenneaineena käytettiin zeoliittia ja polymeerien osuus oli 4 % koko pesuaineen massasta. Polykarboksylaatin lisäyksen jälkeen pesuaineen lian irrotuksen tulos parani keskimäärin 7 %, kun dikarboksyyliä tärkkelyksellä vastaava lukema oli 4 %. Polykarboksylaateilla kankaan harmaantuminen väheni kankaan materiaalista riippuen 40-50 %. Dikarboksyyliä tärkkelyksellä puolestaan harmaantuminen väheni 10-30 %. Tulosten perusteella samalla annostuksella polykarboksylaattit antavat siis huomattavasti paremman pesutuloksen. Dikarboksyyliä tärkkelystä sisältävällä pesuaineella päästiin kuitenkin samoihin pesutuloksiin polykarboksylaattien kanssa, kun sen osuutta koko pesuaineessa nostettiin seitsemään prosenttiin.

Tärkkelyksestä on yritetty valmistaa myös pohjarakenneaineita. Tarkemmin maissitärkkelyksestä voidaan johtaa sitruunahappoa ja sorbitolia, jotka yhdistämällä saadaan bio-

hajoava polyesteri. [21] Tällä polymeerillä ei saavuteta vielääkään esimerkiksi PAA:n pesutehoa, mutta sen raaka-aineiden halpa hinta voi kannustaa sen käyttöä sekundäärisenä pohjarakenneaineena eli pääpohjarakenneainetta tukevana ainesosana. Kyseiselle polyesterille on myös jo aikaemmin etsitty tapaa tuoda se teolliseen tuotantoon. [44]

4.2.3 Luonnonkumit

Polysakkarideihin kuuluvat luonnonkumeja käytetään enemmän elintarvikkeissa, joissa niitä hyödynnetään muun muassa sakeuttamisaineina. Pesuaineissa luonnonkumeja voidaan käyttää samaan käyttötarkoitukseen eli viskositeetin muokkaamiseen. Lisäksi niillä voidaan vaikuttaa pesuaineen vaahdonmuodostukseen. Luonnonkumit ovat muiden polysakkaridien tapaan täysin biohajoavia, jonka myötä niitä halutaan ottaa käyttöön myös muissa käyttökohteissa elintarvikkeiden lisäksi. [23]

Luonnonkumeista löytyy useampi vaihtoehto, joita käytetään tai jotka soveltuvat käytettäväksi pesuaineissa. Esimerkiksi ksantaanikumi on anioninen polysakkaridi, jolla on suuri molekyyli massa. Sen viskositeetti on myös verrattain erittäin korkea. Toiseen luonnonkumiin, guarkumiin verrattuna sen viskositeetti on jopa 15 kertaa suurempi ja eroavuus on vielä isompi verrattuna CMC:hen. [32] Lisäksi ksantaanikumien vahvuutena on sen kyky pysyä stabiilina niin emäksisissä kuin myös happamissa pesuaineissa, jonka ansiosta sitä voidaan käyttää laajasti erityyppisissä pesuaineissa. [23] Anionisuuden takia ksantaanikumia ei ole kuitenkaan kannattavaa käyttää kuin vain anionisten tensidien kanssa, jolloin pesuaineen muu koostumus ei vaikuta sen ominaisuuksiin.

5. YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin polymeerien käyttöä, ominaisuuksia ja biohajoavuutta pesuaineissa. Työn tavoitteena oli selvittää mitä polymeerejä pesuaineissa käytetään ja miksi sekä miten hyvin ne biohajoavat. Lisäksi työssä tarkasteltiin käytössä olevien polymeerien korvaamista mahdollisilla biohajoavilla polymeerivaihtoehdoilla.

Biohajoavuus on käsitteenä erittäin laaja ja sen asianmukainen käyttäminen vaatii tarkemman tuoteryhmäkohtaisen määritelmän. Sen tehtävänä on muodostaa aikaraja, jossa tuotteen tulee hajota luonnossa tietty osuus, jotta se tai sen sisältämä ainesosa voidaan laskea biohajoavaksi. Pesuaineissa biohajoavuus on määritelty yhdessä asetuksessa (EY/648/2004), joka koskee tarkemmin vain pesuaineissa käytettäviä pinta-aktiivisia aineita. Kaikki pesuaineiden ainesosat, kuten kaikki polymeerit, eivät kuitenkaan lukeudu pinta-aktiivisiin aineisiin, mikä voi aiheuttaa ristiriitoja koko pesuaineen biohajoavuutta määritettäessä.

Polymeerejä käytetään pesuaineissa useissa eri tehtävissä: pohjarakennearaaineina, tensideinä ja eri lisäaineina kuten viskositeetin muokkaajina. Polymeerejä käytetään lähinnä niiden ominaisuuksien antaman huomattavasti paremman pesutehon takia, mutta käyttämistä puoltaa myös toimivuus pienillä annostelumäärillä ja alhaisempi hinta verrattuna muihin vaihtoehtoihin. Lisäksi niiden ominaisuuksien helppo muokattavuus on auttanut vuosien mittaan löytämään tehokkaimmat ainesosayhdistelmät ja -suhteet.

Suurin haaste pesuainepolymeerien kohdalla on niiden huono biohajoavuus. Noin 90 % kaikista pesuainepolymeereistä kuuluu pohjarakennearaaineisiin, joista puolestaan suurin osa on biohajoamattomia polykarboksylaatteja. Niitä on pyritty korvamaan biohajoavilla polykarboksylaateilla, mutta toistaiseksi biohajoavuuden saavuttamiseksi on täytynyt luopua muista ominaisuuksista kuten pesutehosta, annostelumäärästä ja hinnasta. Muissa käyttökohteissa pesuaineissa biohajoavia polymeerejä on onnistuttu hyödyntämään suhteellisen laajasti ja tehokkaasti. Näissä tapauksissa biohajoavat polymeerit pohjautuvat pääsääntöisesti luonnon polymeerien kuten selluloosan ja tärkkelyksen johdannaisiin. Lisäksi elintarviketeollisuudessa käytettyjä luonnonkumeja on hyödynnetty onnistuneesti lisäaineina. Polykarboksylaattit ja niiden korvaaminen biohajoavilla vaihtoehdoilla on kuitenkin tulevaisuudessa tärkeä ja potentiaalinen kehityksen kohde. On hyvin mahdollista, että korvaavia biohajoavia vaihtoehtoja löytyy myös muista kategorioista polymeerien lisäksi.

Biohajoavien ainesosien ja polymeerien käyttö pesuaineissa tulee kasvamaan tulevaisuudessa huomattavasti. Tällä hetkellä ympäristöystävällisyys ja kestävä kehitys toimivat yleisinä kehityssuuntina alasta riippumatta, mikä nopeuttaa biohajoavien tuotteiden kehitystä myös pesuaineiden osalta. Kehityssuunnan myötä biohajoavuutta koskevien asetusten ja säädösten odotetaan tiukentuvan entisestään, mikä lisää biohajoavuuden kehittämisen tarvetta pesuaineiden lisäksi myös muissa tuotekategorioissa. Lisäksi kehitystyötä painostaa myös kuluttajat, joiden tietoisuus ja vaatimukset kasvavat kehityssuunnan mukana. Joissakin yrityksissä tämä on otettu jo suunnitelmissa huomioon ja muun muassa Unilever on asettanut tavoitteekseen käyttää valmistamissaan pesuaineissa ainoastaan biohajoavia ainesosia vuoteen 2030 mennessä.

LÄHTEET

- [1] A. Gopferich, Mechanisms of polymer degradation and erosion, *Biomaterials*, Vol. 17 No. 2, 1996, pp. 103–114.
- [2] M. van der Zee, Analytical Methods for Monitoring Biodegradation Processes of Environmentally Degradable Polymers, teoksessa A. Lendlein, A. Sisson, *Handbook of Biodegradable Polymers*, 2011, pp. 263-281.
- [3] Guidelines for the Testing of Chemicals, Proposal for introduction to the OECD guidelines for testing of chemicals Section 3 Part 1: Principles and Strategies Related to the Testing of Degradation of Organic Chemicals, OECD, 2005. Saatavissa (viitattu 1.7.2022): <https://www.oecd.org/chemical-safety/testing/34898616.pdf>
- [4] Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 648/2004, 31.3.2004. Saatavissa: (viitattu 12.4.2022) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/ALL/?uri=CELEX%3A32004R0648>
- [5] Pakkaukset. Vaatimukset pakkauksille, jotka ovat hyödynnettävissä kompostoinnin ja biohajoamisen avulla. Testausmenettely ja arviointiperusteet pakkauksen hyväksynnälle, Suomen standardisoimisliitto, SFS-EN 13432, Helsinki, 2012, 43 s.
- [6] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J. Nava-Saucedo, *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques*, Chemosphere (Oxford), 2008, pp. 429-442.
- [7] G. Luckachan, C. Pillai, *Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives*, *Journal of polymers and the Environment*, 2011, pp.637-676.
- [8] G. Kale, R. Auras, S. Singh, R. Narayan, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, *Polymer testing*, Vol. 26 (8), 2007, pp. 1049-1061.
- [9] Y. Tokiwa, B. Calabbia, C. Ugwu, S. Aiba, Biodegradability of plastics, *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 10 (9), 2009, pp. 3722-3742.
- [10] S. Kliem, M. Kreutzbruck, C. Bonten, Review on the biological degradation of polymers in various environments, *Materials*, Vol. 13 (20), 2020. pp. 1-18.
- [11] Joutsenmerkin kriteerit, Tekstiilien pesuaineet ja tahrannoistaineet. Pohjoismainen ympäristömerkintä. Versio 8.4, 2022, Saatavilla (viitattu 17.11.2022): <https://joutsenmerkki.fi/kriteerit/006-tekstiilien-pesuaineet-ja-tahrannoistaineet-8/>.

- [12] D. Tripathy, A. Mishra, A. Gupta, A. Yadav, Biodegradability of Laundry Detergent Surfactants, *International Journal of Advance Research and Innovation*, Volume 5, Issue 1, 2017, pp. 130-136.
- [13] Kiilto, vastuullisuus, Saatavissa (viitattu 10.10.2022): <https://kiiltokodinpuhdistus.fi/yritystiedot/vastuullisuus/>
- [14] Unilever, How we're making our product formulations biodegradable. Saatavissa (viitattu 10.10.2022): <https://www.unilever.com/news/news-search/2021/how-we-are-working-to-make-our-product-formulations-biodegradable/>.
- [15] M. Showell, *Handbook of detergents, Part D: Formulation*, Vol. 128, Baton Rouge: CRC Press, 2006.
- [16] H. Matsuoka, Polymer Surfactant, teoksessa S. Kobayashi, K. Müllen, *Encyclopedia of Polymeric nanomaterials*, Berlin, 2015.
- [17] M. Mishra, P. Muthuprasanna, K. Prabha, P. Rani, I. Babu, I. Chandiran, G. Arunachalam, S. Shalini, Basics and potential applications of surfactants, *International journal of pharmatech research*, Vol. 1 (4), 2009, pp. 1354-1365.
- [18] Esteem Industries, Surfactants, Saatavilla (viitattu 2.1.2023): <https://www.esteem-india.com/What-makes-a-surfactant.php>.
- [19] P. Raffa, D. Wever, F. Picchioni, A. Broekhuis, *Polymeric Surfactant: Synthesis, Properties, and Links to Applications*, *Chemical reviews*, Vol. 115 (16), 2015, pp. 8504-8563.
- [20] W. Bertleff, P. Neumann, R. Baur, D. Kiessling, Aspects of Polymer Use in Detergents, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 1 (3), 1998, pp. 419-424.
- [21] Y. Yu, J. Zhao, A. Bayly, Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations, *Chinese journal of chemical engineering*, Vol. 16 (4), 2008, pp. 517-527.
- [22] Product Information Sokalan® Acrylic Polymer, BASF, Saatavilla (viitattu 5.7.2022): <https://www.chempoint.com/products/basf/sokalan-acrylic-polymers/sokalan-acrylic-polymers>
- [23] B. Tylkowski, K. Wieszczycka, R. Jastrzab, A. Nogalska, A. Trojanowska, R. Garcia-Valls, M. Constantí, L. Gavilà, E. Güell, B. Maru, Natural and synthetic polymers in fabric and homecare applications, teoksessa *Polymer Engineering*, Walter de Gruyter GmbH, Germany, 2017, pp. 203-233.
- [24] P. Neumann, W. Bertleff, R. Baur, D. Kiessling, Washing Effects of Polymer Builders in Laundry Process, *AOCS Symposium*, "New Horizons in Asia for Surfactants and Detergents", Kuala Lumpur, 1997.

- [25] J. Perner, Detergent Polymers, teoksessa A. Cahn, Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives, AOCS Press, Champaign, 1994, pp.168-173.
- [26] P. DeLeo, H. Summers, K. Stanton, M. Lam, Environmental risk assessment of polycarboxylate polymers used in cleaning products in the United States, Chemosphere (Oxford), Vol. 258, 2020.
- [27] Polycarboxylates used in detergents, Part I & II, version 3.0, HERA, Human and Environmental Risk Assessment on Ingredients of European Household Cleaning Products, Bryssel, 2014.
- [28] T. Lovato, Functional soil release polymers for cellulosic surfaces, Durham University, 2016, p. 6, 8, 151.
- [29] A. Valentini, S. Bakalis, K. Gkatzionis, G. Palazzo, N. Cioffi, C. Franco, E. Robles, A. Brooker, M. Britton, Combined Use of Streaming Potential and UV/Vis To Assess Surface Modification of Fabrics via Soil Release Polymers, Industrial & engineering chemistry research, Vol. 58 (32), 2019 pp. 14839-14847.
- [30] S. Boardman, A. Hayward, N. Lant, R. Fossum, P. Thornton, Polymers for dye transfer inhibition in laundry applications, Journal of applied polymer science, Vol. 138 (1), 2020.
- [31] L. Vanharova, M. Julinova, R. Slavik, PVP Based Materials: Biodegradation in Different Environments, Ecological Chemistry and Engineering, Vol. 24 (2), 2017, pp. 299-309.
- [32] K. Reeve, T. Tepe, J. Shulman, Rheology Modifiers and Thickeners for Liquid Detergents, Liquid Detergents, CRC Press, Vol. 129, 2005, pp. 113-144.
- [33] Silicone products for antifoam agents in the detergents industry, Wacker, 2016, Saatavilla (viitattu, 4.12.2022): <https://silo.tips/download/antifoam-agents-in-the-detergents-industry>
- [34] G. Swift, M. Freeman, Y. Paik, E. Simon, S. Wolk, K. Yocom, Design and development of biodegradable polymeric poly(carboxylic acids) as co-builders for detergents, Macromolecular symposia, Vol. 123 (1), 1997, pp. 195-207.
- [35] D. Zhu, J. Guo, P. Yang, I. Pan X. Zhong, S. Chen, Synthesis and characterization of polyaspartic acid-glutamic acid grafted copolymers and their performances as detergent builder, Journal of applied polymer science, Vol. 131, 2014.
- [36] S. Matsumura, H. Shigeno, T. Tanaka, Builder Performance in Detergent Formulations and Biodegradability of Poly(So-dium Carboxylate) Containing Vinyl Alcohol Groups, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 70 (7), 1993, pp. 659-665.
- [37] T. Tadros, Formulations: In Cosmetic and Personal Care, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2016.

- [38] A. Keshwani, B. Malhotra, H. Kharkwal, Natural polymer based detergents for stain removal, *World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, Vol. 4, Issue 4, 2015, pp. 490-508.
- [39] W. Wan Hassan, S. Hidzir, N. Nik Him, Application of CMC from Oil Palm Biomass as Anti-Redeposition Agent in Laundry Detergent, *key engineering materials*, Vol. 797, 2019, pp. 224-229.
- [40] C. Agarwal, A. Ilindra, V. Karabhajne, Carboxymethyl cellulose versus microcrystalline cellulose in the manufacturing of liquid detergents, *Indian journal of chemical technology*, Vol. 19 (2), 2012, pp. 149-151.
- [41] M. Garcia, I. Ribosa, E. Campos, J. Sanchez, Ecological properties of alkylpolyglucosides, *Chemosphere*, Vol. 35 (3), 1997, pp. 545-556.
- [42] I. Bozetine, T. Ahmed Zaid, C. Chitour, J. Canselier, Optimization of an Alkylpolyglucoside-Based Dishwashing Detergent Formulation, *Journal of surfactants and detergents*, Vol. 11 (4), 2008, pp. 299-305.
- [43] H. Koch, R. Beck, H. Roeper, Starch-Derived Products for Detergents, *Die Stärke*, Vol. 45 (1), 1993.
- [44] J. Suszkiw, Corn: A new ingredient for detergents?, *Journal of surfactants and detergents*, Vol. 10 (2), 2007.