

Iida Nyrjä

KESTOMUOVIEIEN BIOPOHJAISET VAIHTOEHDOT

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Joulukuu 2021

TIIVISTELMÄ

Iida Nyrjä: Kestomuovien biopohjaset vaihtoehdot
Kandidaatin työ
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma
Joulukuu 2021

Kestomuovit eli termoplastiset polymeerit ovat muoveja, jotka ovat uudelleenmuovattavissa lämmittämällä. Ne rakentuvat pitkistä polymeeriketjuista, jotka liittyvät toisiinsa heikoilla sidoksilla. Kestomuoveja valmistetaan vuosittain useita satoja miljoonia tonneja ja ne on perinteisesti valmistettu fossiilista raaka-aineista. Näitä raaka-aineita on kuitenkin vain rajallisesti saatavilla, joten markkinoille on varsinkin viime vuosina tullut lukuisittain erilaisia biopohjaisia vaihtoehtoja. Niitä myös kehitetään jatkuvasti lisää. Biopohjaiset vaihtoehdot on valmistettu uusiutuvista luonnonvaroista, kuten sokeriruosta, maissista tai sellusta.

Tässä työssä selvitetään, millaisia biopohjaisia vaihtoehtoja kestumuoveille löytyy. Vaihtoehdot on jaettu kolmeen ryhmään polymeerien syntymekanismien ja biohajoavuuden perusteella. Luonnonpolymeerit löytyvät luonnosta valmiina makromolekyyleinä, kun taas biopohjaisista raaka-aineista syntetisoidut polymeerit joudutaan polymeroimaan. Yleisimpiä luonnonpolymeerejä ovat selluloosa, ligniini ja polysakkaridit. Syntetisoidut polymeerit taas jaetaan vielä kahteen ryhmään biohajoavuutensa perusteella, sillä biopohjaiset polymeerit eivät ole automaattisesti biohajoavia. Esimerkiksi valtamuoveihin kuuluvalla polyeteenille on biopohjaisia vaihtoehtoja, jotka on valmistettu öljyn sijaan biomassasta. Ominaisuuksiltaan ne ovat kuitenkin täysin vastaavia kuin öljystä valmistetut versiot, joten ne eivät ole biohajoavia. Lisäksi biopohjaiset polymeerit, eivät usein ole täysin biopohjaisia, vaan niissä on mukana myös fossiilisia raaka-aineita. Tällöin niitä kutsutaan osittain biopohjaisiksi. Esimerkiksi biopohjaista polyeteenitereftalaattia valmistetaan tällä hetkellä lähinnä vain 30 prosenttisesti biopohjaisena.

Tutkimuksen tuloksena havaittiin, että biopohjaisia vaihtoehtoja on jo paljon markkinoilla ja lähes kaikille fossiilille kestumuoveille on olemassa jonkinlainen vaihtoehto. Useat niistä ovat kuitenkin vain osittain biopohjaisia, sillä niitä ei joko vielä osata valmistaa täysin biopohjaisesti tai se olisi hyvin kallista. Kestomuoveja myös käytetään todella monissa erilaisissa sovelluksissa, kuten pakkauksissa, lääketieteessä ja rakennusteollisuudessa. Biopohjaiset vaihtoehdot eivät kuitenkaan ainakaan vielä sovellu kaikkiin käyttökohteisiin yhtä hyvin kuin fossiilisesti tuotetut versiot, sillä niiden kestävyys pitkäaikaisissa sovelluksissa on heikompi. Uusia ratkaisuja kehitetään kuitenkin jatkuvasti lisää, jotta biopohjaisia polymeerejä saataisiin tuotettua kustannustehokkaammin, niiden ominaisuuksia parannettua ja biopohjaisen osuuden määrää lisättyä. Biopohjaisten polymeerien markkinat ovat tasaisessa kasvussa ja uusia vaihtoehtoja tuodaankin markkinoille jatkuvasti lisää. Tämän seurauksena niitä myös päästään hyödyntämään yhä useammassa käyttökohteissa. Biopohjaiset vaihtoehdot ovatkin erityisesti tulevaisuuden ratkaisu kierrotalouden tärkeyden kasvaessa jatkuvasti. Onkin arvioitu, että jo vuoteen 2030 mennessä biopohjaiset ja biohajoavat muovit kattaisivat 40 prosenttia koko muovimarkkinoista.

Avainsanat: Kestomuovit, biopohjaiset polymeerit, luonnonpolymeerit, biohajoavat polymeerit

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ALKUSANAT

Tämä työ tehtiin osana Tampereen Yliopiston materiaalitekniikan kandidaatin tutkintoa. Työssä selvitetään fossiilisille kestopuoveille löytyviä biopohjaisia vaihtoehtoja. Työssä käydään läpi merkittävimmät biopohjaiset vaihtoehdot ja se, mistä raaka-aineista niitä valmistetaan. Lisäksi keskitytään myös näiden vaihtoehtojen ominaisuuksiin sekä tuotantomahdollisuuksiin. Työ on ajankohtainen, sillä fossiilisten kestopuovien yleinen raaka-aine eli raakaöljy on hupenemassa maailmasta muutaman sukupolven aikana, minkä takia on tärkeää kehittää biopohjaisia ratkaisuja fossiilisten kestopuovien tilalle.

Kiitos työn ohjaamisesta sekä tarkastamisesta Ilari Jönkkärille. Saaduista kommentteista ja vinkeistä oli paljon apua työn kirjoittamisessa. Kiitokset myös ystäväilleni, jotka tukivat minua tässä prosessissa ja jaksoivat aina kuunnella huoliani työn etenemisestä ja valmistumisesta.

Tampereella, 19.12.2021

Iida Nyrjä

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. KESTOMUOVIT	2
2.1 Kestomuovien koostumus ja ominaisuudet	3
2.2 Biopohjaisuuden määrittely	6
3. BIOPOHJAISET VAIHTOEHDOT	8
3.1 Biopohjaiset, ei-biohajoavat polymeerit	9
3.1.1 Polyeteenit	9
3.1.2 Polypropeeni	11
3.1.3 Polyvinyylikloridi	12
3.1.4 Polyeteenitereftalaatti	13
3.1.5 Polyetyleenifuranoaatti	14
3.1.6 Polyamidi	15
3.1.7 Polyuretaani	16
3.2 Biopohjaiset, biohajoavat polymeerit	18
3.2.1 Polylaktidi	18
3.2.2 Polyglykoli happo	19
3.2.3 Polybuteenitereftalaatti	20
3.2.4 Polybuteenisukkinaatti	21
3.2.5 Polyhydroksialkanoaatit	22
3.3 Luonnonpolymeerit	23
3.3.1 Selluloosapohjaiset	23
3.3.2 Tärkkelyspohjaiset	25
3.3.3 Ligniini	27
4. YHTEENVETO	28
LÄHTEET	30

LYHENTEET JA MERKINNÄT

BDO	1,4-butaanidiolista
CA	Selluloosa-asettaatti
CAB	Selluloosa-asettaattibutyyraatti
CAP	Selluloosa-asettaattipropionaatti
FDCA	Furandikarboksyylihapon
PA	Polyamidi
PBS	Polybuteenisukkinaatti
PBT	Polybuteenitereftalaatti
PE	Polyeteeni
PE-HD	Suuritiheyspolyeteeni
PE-LD	Matalatiheyspolyeteeni
PE-LLD	Lineaarinen matalatiheyspolyeteeni
PE-MD	Keskitiheyspolyeteeni
PEF	Polyetyleenifuranoaatti
PET	Polyetyleenitereftalaatti
PGA	Polyglykoli happo
PHA	Polyhydroksialkanoaatti
PHB	Polyhydroksibutyyraatti
PHBH	Polyhydroksibutyyraattiheksanoaatti
PHBV	Polyhydroksibutyyraattivaleraatti
PLA	Polylaktidi
PP	Polypropeeni
PU	Polyuretaani
PVC	Polyvinyylikloridih
TPS	Termoplastinen tärkkelys
TPU	Termoplastinen polyuretaani
2,5-DMF	2,5-dimetyylifuraanin
5-HMF	5-hydroksimetyylifurfuraalin

1. JOHDANTO

Ympäristötietoisuus kasvaa jatkuvasti niin kuluttajien kuin yritystenkin keskuudessa, mikä on kasvattanut biopohjaisten ja biohajoavien materiaalien kysyntää muoviteollisuudessa. Perinteiset fossiilisista raaka-aineista valmistetut muovit ovat saaneet rinnalleen erilaisia uusiutuvista luonnonvaroista valmistettuja vaihtoehtoja. Joitain biopohjaisia polymeerejä on ollut markkinoilla jo pitkään, mutta erityisesti viime vuosina markkinoille on tullut lukuisittain uusia vaihtoehtoja. Lisäksi uusia ratkaisuja kehitetään jatkuvasti lisää, kun yritykset pyrkivät tuomaan markkinoille entistä kustannustehokkaampia ja paremmat mekaaniset ominaisuudet omaavia polymeerejä.

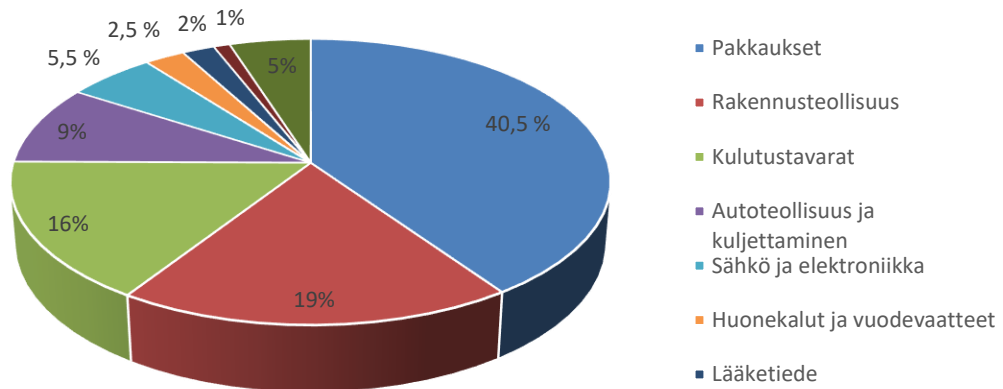
Tavoitteena työssä on selvittää, millaisia biopohjaisia vaihtoehtoja fossiilisille kesto-muoveille löytyy. Työssä on tutkittu sekä jo markkinoilta löytyviä että vasta kehitysvaiheessa olevia vaihtoehtoja sekä sitä, mistä raaka-aineista niitä valmistetaan biopohjaisesti. Lisäksi käydään läpi myös näiden vaihtoehtojen ominaisuuksia sekä tuotantomahdollisuuksia. Biopohjaisten vaihtoehtojen yleistyminen ja uusien ratkaisujen kehittäminen on tärkeää, sillä fossiiliset kesto-muovit aiheuttavat suurta ympäristökuormaa, eivätkä ole pitkällä aikavälillä kestäviä vaihtoehtoja alkuperänsä takia. Biopohjaisia vaihtoehtoja käyttämällä voidaan muovituotannossakin päästä lähemmäksi hiilineutraaliustavoitteiden saavuttamista.

Työssä on käytetty tutkimusmenetelmänä kirjallisuusselvitystä. Toisessa luvussa käsitellään kesto-muoveja ja niiden rakennetta sekä ominaisuuksia. Lisäksi luvussa käydään läpi myös biopohjaisuuteen liittyviä käsitteitä ja niiden määrittelyä. Kolmannessa luvussa keskitytään biopohjaisiin vaihtoehtoihin, joista käydään läpi muun muassa ominaisuuksia ja biopohjaisia raaka-aineita. Lopuksi saadut tulokset on koottu yhteenvetoon.

2. KESTOMUOVIT

Kestomuovit ovat muoveja, joita voidaan muokata uudelleen lämmön avulla ilman, että niiden rakenne muuttuu. Niistä käytetäänkin tästä syystä myös nimeä termoplastiset muovit. Kestomuovit koostuvat pitkistä polymeeriketjuista, jotka voivat olla haarautuneita tai haarautumattomia. Lisäksi kestomuoveissa on useita lisäaineita, joiden tarkoituksena on parantaa materiaalin ominaisuuksia. Kun kestomuoveja lämmitetään eli niihin tuodaan lämpöenergiaa, niiden rakenne pehmenee ja muuttuu viskoosiseksi nesteeksi. Tällöin polymeeriketjujen välisten heikkojen sekundäärisidosten sidosenergia ylitetään, jolloin ketjut pääsevät liikkumaan toistensa lomassa. Tämä mahdollistaa kestomuovien uudelleenmuotoilun toistuvasti. [1, 2, s. 27]

Vuonna 2020 kestomuoveja valmistettiin yhteensä lähes 400 miljoonaa tonnia. Niitä käytetään monissa eri sovelluskohteissa. Kuvassa 1 on esitetty kestomuovien suurimmat käyttökohteet ja siitä voidaan huomata, että eniten kestomuoveja käytetään erilaisten pakkausten valmistukseen. Toiseksi suurin käyttökohde on rakennusteollisuus.



Kuva 1. Kestomuovien käyttökohteet vuonna 2018 [3, s. 36]

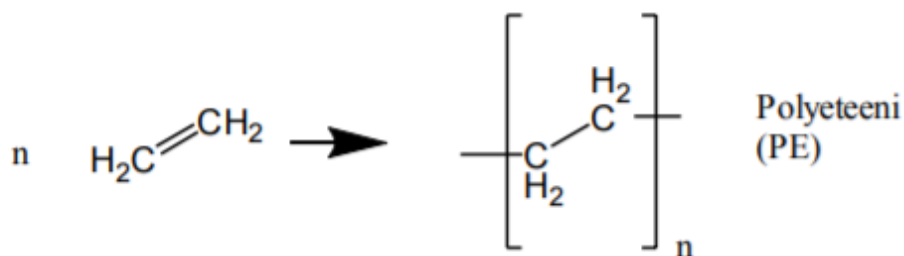
Kestomuovit jaetaan kemiallisen rakenteen perusteella amorfisiin ja osakiteisiin muoveihin sekä suorituskyvyn, hinnan ja markkinoiden perusteella valtamuoveihin, teknisiin muoveihin ja erikoismuoveihin. Nimensä mukaisesti valtamuovit ovat eniten käytettyjä

kestomuoveja, ja niiden osuus koko muovimarkkinoista on Suomessa lähes 80 prosenttia. Tyypillisimpiä valtamuoveja ovat polyeteeni, polypropeeni, polystyreeni, polyvinyylikloridi ja polyeteenitereftalaatti. Valtamuoveja käytetään eniten erilaisissa pakkauksissa, mutta esimerkiksi myös rakennus- ja autoteollisuudessa. [4, s. 10–11]

2.1 Kestomuovien koostumus ja ominaisuudet

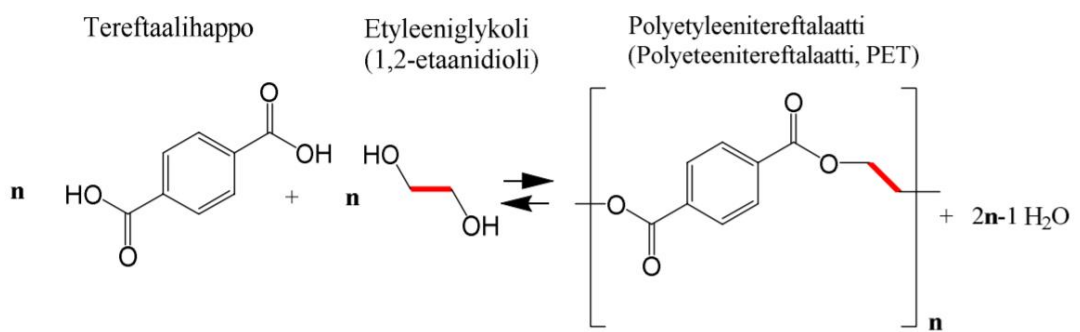
Kestumuovit koostuvat polymeeriketjuista, joiden rakenneosia ovat monomeerit. Monomeerit ovat pieniä molekyyliä, joilla on kyky sitoutua toisiinsa kemiallisesti. Monomeerit koostuvat yleensä hiilestä ja muista kevyistä alkuaineista. Esimerkiksi hiilivedyt, kuten eteeni, propeeni ja buteeni, ovat yleisiä monomeerejä. Monomeerit liittyvät toisiinsa polymeroinnissa, joka jaetaan usein kahteen menetelmään. Additiopolymeerit muodostuvat ketjupolymeroinnilla ja kondensaatiopolymeerit taas askelpolymeroinnilla. [5]

Additiopolymeerien muodostuessa ei synny mitään pienimolekyyllisiä sivutuotteita. Kyseisessä polymerointimekanismissa eli ketjupolymeroinnissa monomeerit sisältävät vähintään yhden kaksoissidoksen, jonka avautumiseen mekanismi perustuu. Ketjupolymeraatio jakautuu kolmeen vaiheeseen, initiaatioon, propagaatioon ja terminaatioon. Ensimmäisessä vaiheessa initiaattori liittyy lähtömonomeerin kaksoissidokseen, joka saa kaksoissidoksen aukeamaan. Propagaatiossa eli kasvuvaiheessa polymeeriketju kasvaa nopeasti, kun ketjun päähän liittyy jatkuvasti uusia monomeeriyksiköitä. Lopulta ketjun kasvu päättyy terminaatioon. [2, s. 131] Polyeteenin ketjupolymeraatioreaktio on esitetty kuvassa 2. Monet valtamuoveista valmistetaan ketjupolymerointimekanismilla. Näihin kuuluvat muun muassa polyolefiinit, PCV ja polystyreeni [2, s. 131].



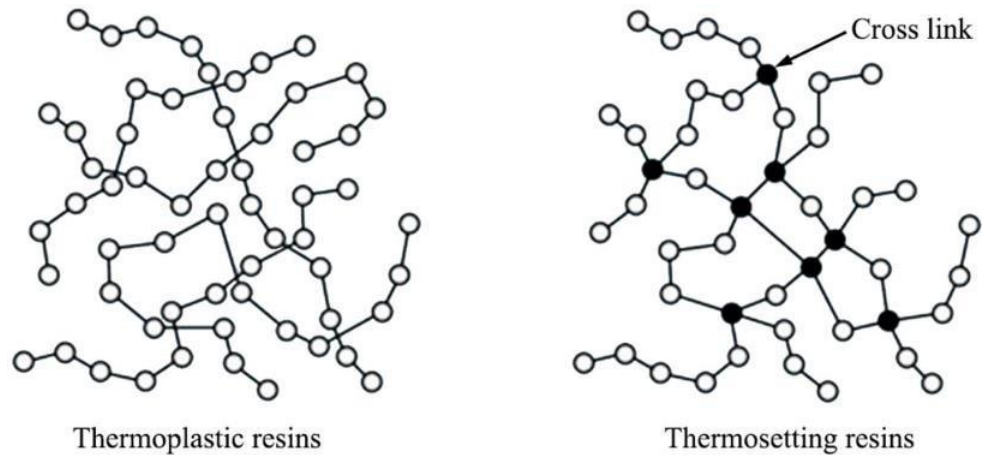
Kuva 2. Polyeteenin ketjupolymerointireaktio [6]

Kondensaatiopolymeerit muodostuvat polyfunktionaalisista monomeereista askelpolymerointimekanismilla. Mekanismissa funktionaalisen ryhmän omaava monomeeri reagoi toisen monomeerin tai kasvavan polymeerin kanssa niin, että sivutuotteena syntyy pienimolekyylisiä yhdisteitä. Näitä pienimolekyylisiä yhdisteitä ovat esimerkiksi vesi ja kloorivety. Menetelmässä tapahtuvat reaktiot ovat yleensä tasapainoreaktioita. Tyypillisimpiä ketjupolymeroinnilla valmistettuja kestumouveja ovat polyesterit, polyamidit ja polyuretaanit. [2, s. 129] Kuvassa 3 on esitetty PET:n synty askelpolymeroinnilla, jossa kaksi karboksyylihapporyhmää sisältävä monomeeri reagoi kaksi alkoholiryhmää sisältävän monomeerin kanssa ja sivutuotteena syntyy vettä.



Kuva 3. PET:n askelpolymerointireaktio [6]

Kestumuovit muodostuvat polymeeriketjuista, jotka ovat hyvin pitkiä. Niiden välillä ei ole kemiallisia sidoksia toisin kuin kertamuoveilla. Kuvassa 4 näkyy ero kesto- ja kertamuovien polymeeriketjujen sitoutumisessa. Kestumuovien polymeeriketjut sitoutuvat toisiinsa heikoilla sidoksilla, mikä mahdollistaa ketjujen liikkumisen toistensa lomassa erityisesti korotetussa lämpötilassa. Ketjujen välillä vaikuttavia voimia ovat esimerkiksi dipoli-dipoli-vuorovaikutukset, jotka syntyvät molekyylien välisten vetovoimien seurauksena. Nämä sidokset heikkenevät, kun materiaalia lämmitetään, ja vahvistuvat taas jäädytettäessä. Tämä mahdollistaa kestumuvien uudelleenmuokkauksen toistuvasti lämmön ja paineen avulla.



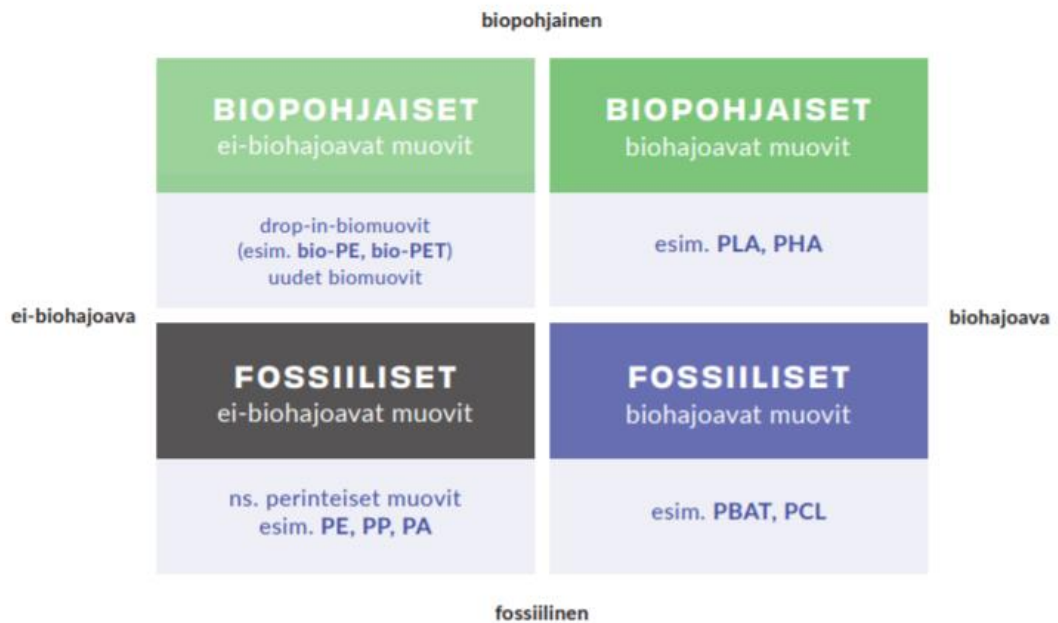
Kuva 4. Kesto- ja kertamuovien rakenne [7, s. 2081]

Kestomuovit jaetaan molekyyliarakenteensa perusteella amorfisiin ja osakiteisiin muoveihin. Amorfisen muovin rakenne on järjestäytymätön, jolloin polymeeriketjut ovat vain sotkeutuneet toisiinsa ilman mitään järjestystä. Tämä järjestäytymätön rakenne myös säilyy materiaalin jäähtyessä sulasta kiinteäksi, eikä amorfisilla muoveilla ole siksi tarkkaa sulamispistettä. [8, s. 20] Myös osakiteiset muovit ovat amorfisessa tilassa sulamispisteen yläpuolella. Kun osakiteinen muovi jäähtyy kiinteäksi, muodostaa se kiderakenteita, joissa molekyyliketjut ovat laskostuneet tiiviisti. Nämä erot rakenteessa vaikuttavat myös materiaalien ominaisuuksiin. Amorfiset muovit ovat yleensä läpinäkyviä, niissä tapahtuu vähemmän lämpölaajenemista, niillä on heikommat kulutuksen- ja kemikaalienkestävyysominaisuudet ja niiden liukumisominaisuudet ovat huonommat. Osakiteisillä muoveilla taas on paremmat liuku-, kulumiskestävyys-, lämmönkestävyys- ja kemikaalienkestävyysominaisuudet sekä niissä tapahtuu enemmän lämpölaajenemista. [9, s. 23]

Kestomuovit jaetaan myös valtamuoveihin, teknisiin muoveihin ja erikoismuoveihin. Valtamuoveille on tyypillistä alhainen jäykkyys, lujuus, lämmönkestokyky sekä hinta. Niiden ominaisuudet eivät siis ole parhaat mahdolliset, mutta riittävät lukuisiin eri käyttötarkoituksiin. Teknisillä muoveilla taas on paremmat mekaaniset ominaisuudet, mutta ne ovat selvästi valtamuoveja kalliimpia materiaaleja [9, s. 27]. Tämän takia niitä myös yleensä käytetään pienempiin sovelluksiin, kuten mekaanisiin osiin. Erikoismuovit vuorostaan ovat kalleimpia muovimateriaaleja, mikä johtuu niiden poikkeuksellisista ominaisuuksista. Erikoismuoveja käytetään tarkoin määritellyissä sovelluksissa, sillä niillä on usein jokin erityisominaisuus. Esimerkiksi niiden pitkäaikainen lämmönsietokyky voi nousta jopa yli 300 °C:een. [3, s. 108]

2.2 Biopohjaisuuden määrittely

Muovit voidaan jakaa raaka-ainepohjan ja loppukäyttämisen perusteella neljään ryhmään, jotka on esitetty kuvassa 5. Näistä muut paitsi fossiiliset ei-biohajoavat muovit kuuluvat biomuoveihin. Biomuovit ovat siis materiaaleja, jotka ovat joko uusiutuvista luonnonvaroista peräisin olevia biohajoavia tai kestäviä muoveja tai fossiilisista raaka-aineista valmistettuja biohajoavia muoveja [10, s. 14]. Termi biomuovi on hieman harhaanjohtava varsinkin kuluttajien silmissä, sillä se yhdistetään usein biohajoavuuteen. Todellisuudessa termi ei kuitenkaan ota kantaa siihen onko materiaali biopohjaista, biohajoavaa vai molempia.



Kuva 5. Muovien nelikenttäjaottelu [10, s. 9]

Biopohjaisista muoveista puhuttaessa on kyse materiaaleista, joiden raaka-aineet ovat eloperäisiä ja uusiutuvia. Tällaisia raaka-aineita ovat esimerkiksi sokeriruoko, biomassa ja maissi. Niistä valmistetaan polymeerejä erilaisilla kemiallisilla tai biologisilla prosesseilla. Biopohjaisuus ei siis tarkoita, että materiaali olisi automaattisesti myös biohajoavaa. Esimerkiksi biopohjaisen polyeteenin rakenne ja ominaisuudet ovat täysin samankaltaiset kuin fossiilisista raaka-aineista valmistetun polyeteenin [10, s. 14]. Näin ollen se myös käyttäytyy kuten fossiilinen PE, eikä siis ole biohajoavaa. Lisäksi biopohjaisuus ei tarkoita, että kaikki muovin raaka-aineet olisivat välttämättä biopohjaisia. Määritelmää voidaan käyttää, vaikka jopa yli puolet raaka-aineista olisivat fossiilista alkuperää.

Biopohjaisuuden määrittelyyn käytetään kahta standardia. Standardin EN 16640 mukaan määrittely tehdään biopohjaisen hiilen laskennan perusteella. Jäljittimenä käytetään hiilen radioaktiivista isotooppia ^{14}C . Sen puoliintumisaika on noin 5700 vuotta, jolloin radioaktiivisuutta ei enää havaita raaka-aineen ollessa fossiilinen. Standardi EN 16785-1 taas perustuu muovin biopohjaisen sisällön määrän laskentaan. [11]

Biohajoavuus tarkoittaa muovin tietynlaista loppukäyttämistä. Siinä materiaali hajoaa mikro-organismien avulla vedeksi, biomassaksi ja hiilidioksidiksi tai metaaniksi. Biohajoavuus on ajasta ja ympäristöstä riippuvaista. Tämän takia olosuhteiden huomioiminen on tärkeää, sillä esimerkiksi vesiympäristössä biohajoava materiaali ei välttämättä käytäydy samoin maaperässä. Lisäksi kaikkien raaka-aineiden on oltava biohajoavia, jotta materiaali luokitellaan biohajoavaksi. Huomion arvoista kuitenkin on, että myös fossiiliset raaka-aineet voivat olla biohajoavia, joten biohajoavuus ei ota kantaa raaka-aineiden alkuperään. [12]

Biohajoavuuden määrittely standardien avulla on hankalaa, koska olosuhteiden vaikutus siihen on niin suuri. Erilaisille olosuhteille on kuitenkin olemassa omia standardeja. Esimerkiksi standardi EN ISO 17556 määrittää biohajoavuutta maaperässä hapen tarpeen perusteella ja EN 14046 taas biohajoavuutta kompostissa [10, s. 17–18].

3. BIPOHJAISET VAIHTOEHDOT

Monille kestopuoveille löytyy nykyisin biopohjaisia vaihtoehtoja ja niitä myös kehitetään jatkuvasti lisää. Tämä johtuu siitä, että maailmassa ollaan jatkuvasti enemmän tietoisia fossiilisten raaka-aineiden, erityisesti öljyn, rajallisuudesta. Näiden raaka-aineiden valtava kysyntä ja käyttö on johtanut hintojen nousuun, vaikuttanut ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvuun viimeisen kahden vuosisadan aikana ja on eettinen ongelma [13]. Onkin ennakoitu, että nykyisillä käyttömäärillä nämä resurssit ehtyvät muutaman sukupolven aikana. Siksi niiden käyttöä on vähennettävä runsaasti, jotta päästäisiin kestäväälle kehitystasolle. [10, s. 7] Kestomuovien tuotannossa tämä tarkoittaa biopohjaisten raaka-aineiden käyttöön siirtymistä.

Muutamissa kemianteollisuuden tuotekategorioissa suurin osa käytetyistä raaka-aineista on jo peräisin uusiutuvista luonnonvaroista niiden hyvän toimivuuden ja soveltuvuuden takia. Tällainen tuoteryhmä on esimerkiksi pesuaineet. Kestomuovien tuotannossa biopohjaiset raaka-aineet ovat kuitenkin vielä pienessä roolissa. Syitä tälle on useita, sillä esimerkiksi biopohjaisten polymeerien kustannukset ovat ainakin vielä huomattavasti öljypohjaisia korkeammat. Niiden takia myös jo olemassa oleviin tuotantoprosesseihin joudutaan joissain tapauksissa tekemään merkittäviäkin muutoksia sekä niiden käyttö vaativammissa sovelluksissa tuottaa haasteita. Esimerkiksi pitkäikäisissä sovelluksissa, kuten rakennusteollisuudessa, biopohjaisten matriisien kestävyys on huono verrattuna öljypohjaisiin. [13]

Muutosta on kuitenkin tapahtumassa, sillä monet yritykset kehittävät jatkuvasti uusia biopohjaisia vaihtoehtoja ja niiden osuus muovimarkkinoilla on tasaisessa kasvussa. Lisäksi on arvioitu, että kiertotalouden myötä biopohjaisten ja biohajoavien muovien osuus muovimarkkinoista kasvaa 40 prosenttiin vuoteen 2030 mennessä [14]. Tämä tarkoittaisi hyvin merkittävää kasvua niiden tuotannossa, sillä vuonna 2020 näitä muoveja tuotettiin yhteensä noin 2,1 miljoonaa tonnia. Kyseinen määrä on alle 1 % fossiilisesti tuotettujen kestopuovien määrästä [15]. Eniten biopohjaisia polymeerejä käytetään tällä hetkellä erilaisiin pakkauksiin, jotka kattoivatkin yli 53 prosenttia niiden käyttökohteista vuonna 2019. Toiseksi suurin käyttökohde on tekstiilit. [10, s. 11]

Biopohjaisia vaihtoehtoja valmistetaan monin eri tavoin ja useista eri raaka-aineista. Ne voidaan kuitenkin jakaa kahteen ryhmään, jotka ovat luonnonpolymeerit ja biopohjaisista

raaka-aineista syntetisoidut polymeerit. Luonnonpolymeerit löytyvät luonnosta valmiina makromolekyyleinä, joten ne ovat valmiiksi käyttökelpoisessa muodossa. Luonnonpolymeereihin kuuluvat esimerkiksi selluloosa, tärkkelys ja ligniini. Syntetisoitujen polymeerien monomeerit taas ovat peräisin uusiutuvista lähteistä, mutta ne edellyttävät polymeerointia. Niitä valmistetaan esimerkiksi sokeriruo'osta ja maissitärkkelyksestä. [16] Useat biopohjaisten vaihtoehtojen raaka-aineista ovat siis peräisin viljeltävistä kasveista. Tämä aiheuttaa eettisen ongelman, sillä niiden tuottaminen vie viljelypinta-alaa, joka voitaisiin käyttää ravinnontuotantoon. Vielä biopohjaisten polymeerien tuotantomäärät ovat kuitenkin varsin pieniä, jolloin viljeltävien raaka-aineidenkin osuus on pieni. Tämä on kuitenkin ongelma, joka pitää ottaa huomioon erityisesti tulevaisuudessa tuotantomäärien kasvaessa. [10, s. 12]

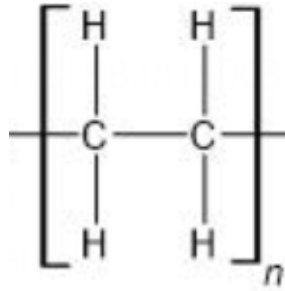
3.1 Biopohjaiset, ei-biohajoavat polymeerit

Biopohjaiset, ei-biohajoavat polymeerit on valmistettu uusiutuvista luonnonvaroista, mutta ne eivät nimensä mukaan hajoa luontoon. Ne ovat kuitenkin usein kierrätettäviä. Ne valmistetaan joko täysin uusiutuvista luonnonvaroista tai niissä on seassa myös fossiilisia raaka-aineita, jolloin ne ovat osittain biopohjaisia. Suurin osa tällä hetkellä markkinoilla olevista biopohjaisista polymeereistä on osittain biopohjaisia. Tämä johtuu raaka-ainekustannusten korkeasta hinnasta tai siitä, ettei niitä osata ainakaan vielä tuottaa uusiutuvista luonnonvaroista [10, s. 7,14].

Näihin muoveihin kuuluu niin sanottuja drop-in-muoveja ja muoveja, joilla ei ole lainkaan fossiilisesti tuotettua vaihtoehtoa. Drop-in-muovit ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan ja rakenteeltaan täysin vastaavia kuin fossiilisista raaka-aineista valmistetut polymeerit, mutta ne on vain valmistettu biopohjaisista raaka-aineista. Niiden nimeämiseen on vakiintunut käytäntö, jossa etuliite "bio" lisätään muovin lyhenteen eteen, esimerkiksi bio-PE. [10, s. 14, 27] Tämä käytäntö on kuitenkin hiukan harhaanjohtava. Saattaa syntyä väärinkäsitys, että etuliite viittaisi materiaalin biohajoavuuteen, vaikka todellisuudessa se tarkoittaa vain materiaalin biopohjaisuutta.

3.1.1 Polyeteenit

Polyeteenit ovat eniten käytettyjä muoveja. Ne muodostuvat yksinkertaisimmista hiilivedyistä, jolloin reaktioita muiden aineiden kanssa ei juurikaan tapahdu. Polyeteenin rakenne on esitetty yksinkertaistetusti kuvassa 6. Polyeteenien ominaisuudet vaihtelevat eri tyypeittäin, minkä takia ne myös soveltuvat lukuisiin eri käyttökohteisiin. [4, s. 20]



Kuva 6. Polyeteenin rakenne

Polyeteenit jaetaan karkeasti kolmeen pääryhmään tiheydensä perusteella. Matalatiheyspolyeteenin (PE-LD) tiheys on 0,91–0,93 kg/dm³. Se on rakenteeltaan haaroittunut, jonka vuoksi sen kiteisyysaste on muita polyeteenilaatua alhaisempi. Se on ominaisuuksiltaan joustavaa ja varsin läpinäkyvää, minkä takia sitä käytetään erityisesti kalvoissa, päälystystuotteissa ja putkissa. Suuritiheyspolyeteeni PE-HD taas on suoraketajuista ja sen tiheys on 0,95–0,98 kg/dm³. Suuremman kiteisyytensä ansiosta se on jäykempää ja lujempaa kuin matalatiheyspolyeteeni. Sitä käytetään erityisesti puhallusmuovauksessa, putkissa ja jäykissä pakkauksissa. Keskitiheyspolyeteeni PE-MD sijoittuu PE-LD:n ja PE-HD:n väliin ja on tiheydeltään 0,93–0,95 kg/dm³. Se ei ole yhtä yleinen kuin kaksi muuta pääryhmää, mutta sitä käytetään esimerkiksi vahvojen kalvojen valmistukseen [4, s. 32, 5, s. 31]

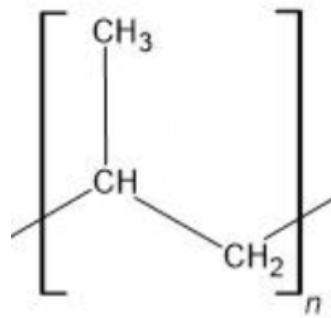
Polyeteenistä valmistetaan myös biopohjaista versiota, jota kutsutaan nimellä bio-PE. Se kuuluu niin sanottuihin drop-in-muoveihin, sillä se on rakenteeltaan ja ominaisuuksiltaan täysin samankaltaista kuin fossiilista alkuperää oleva polyeteeni. Raaka-aineena siinä käytetään tällä hetkellä pääosin bioetanolia, jota valmistetaan sokeriruo'osta. Bio-PE:ä valmistetaan sekä osittain että täysin biopohjaisena ja se on täysin kierrätettävää. Se on myös fossiilista vaihtoehtoon ekologisempaa, mikäli materiaali pysyy kierrätysjärjestelmässä ja sokeriruo'osta saatu hiili ksitoutuneena polyeteeniin. [10]

Suurin bio-PE:n valmistaja on tällä hetkellä Braskem, joka valmistaa noin 30 eri PE-HD, PE-LLD ja PE-LD laatua sokeriruo'osta. Parhaimmillaan polymeerit ovat vähintään 96 prosenttisesti biopohjaisia, mutta prosenttiosuus vaihtelee hieman eri laatuojen välillä. [17] Braskem tuottaa vuosittain noin 200 000 tonnia biopohjaista polyeteeniä [18]. Ensimmäisen bio-PE:n yritys toi markkinoille 2010. [17] Alalla on kuitenkin monia muitakin toimijoita ja lisää menetelmiä kehitetään bio-PE:n valmistamiseksi myös muista raaka-

aineista. Esimerkiksi Neste ja LyondellBasell pyrkivät tuottamaan biodieselistä valmistettua bio-PE:ä kaupalliseen mittakaavaan. DOW ja UPM taas pyrkivät valmistamaan biopohjaista polyeteeniä manteliöljystä. [10, s. 28]

3.1.2 Polypropeeni

Polypropeeni (PP) on polyeteenin lisäksi maailman käytetyimpiä muoveja. Se on rakenteeltaan hyvin kiteistä. Sitä valmistetaan propeenista, jota saadaan öljynjalostuksen sivutuotteena tai eteenin valmistuksen rinnakkaistuotteena. [2, s. 176] Polypropeenit jaetaan kolmeen päätyyppiin, jotka ovat homopolymeeri, blokkikopolymeeri ja satunnaiskopolymeeri. Homopolymeeri on näistä yleisin. Sen polymeeriketju sisältää vain yhtä monomeeriä eli propeenia ja koko polymeeriketju koostuu kuvan 7 mukaisesta rakenteesta. Kaupallisista polypropeeneista jopa 96 prosenttia on tätä muotoa. Blokki- ja satunnaiskopolymeerien polymeeriketjuun on kopolymeroitu lisäksi myös etyleeniä. [4, s. 34–36]



Kuva 7. Polypropeenin rakenne

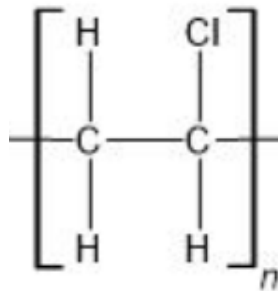
Polypropeeni on ominaisuuksiltaan varsin polyeteenin kaltaista. Se kestää kuitenkin paremmin lämpöä, on helpommin prosessoitavaa ja sen lasisiirtymälämpötila on korkeampi. Homopolymeerien pakkasenkesto ominaisuudet ovat huonot, mutta blokkikopolymeereillä taas selvästi paremmat. Ominaisuuksiensa ansiosta polypropeenia käytetään hyvin monissa eri käyttökohteissa, kuten ruiskuvaletuissa pakkauksissa, kuiduissa, kalvoissa, putkissa ja auton osissa. [4 s. 34–36]

Biopohjaista polypropeenia (bio-PP) on varsin huonosti saatavilla kaupallisesti, sillä se on vielä osittain kehitysvaiheessa. Sen raaka-ainetta biopohjaista propeenia ei esiinny luonnossa, joten se pitää tuottaa synteettisesti. Sitä valmistetaan kemiallisella reaktiolla erilaisista biogeenisistä raaka-aineista. Sen tuotantomäärät ovat tällä hetkellä kuitenkin kasvussa kysynnän lisääntyessä. Neste aloitti vuonna 2019 yhteistyön sekä Lyondel-

Basellin että Borealiksen kanssa bio-PP:n valmistamiseksi. Neste valmistaa yhteistyökumppaneilleen raaka-aineeksi biopohjaista propaania, joka pystytään edelleen prosessoimaan bio-PP:ksi. Näin valmistetusta bio-PP:sta saadaan ainakin osittain biopohjaista. [10, s. 28]

3.1.3 Polyvinyylikloridi

Polyvinyylikloridi eli PVC on kestumuoveista kaikista vanhin. Se vastaa rakenteeltaan polyeteeniä, mutta siinä yksi vetyatomi on korvattu klooriatomilla. Tämä rakenne on esitetty kuvassa 8. Se kuuluu amorfisiin muoveihin, sillä sen kiteisyysaste on vain 5–10 prosenttia. PVC:n ominaisuudet ovat varsin moninaiset, sillä perusrakennetta voidaan muokata erilaisilla pehmitin- ja lisäaineilla. Se voikin olla kovaa tai pehmeää, lasinkirkasta, palamatonta, vaahdotettua, ohutta tai jäykkää. Vaihtelevien ominaisuuksien takia PVC:n tunnistaminen on usein vaikeaa ja paras keino siihen onkin sen palamisesta syntyvä suolahapon haju. [5, s. 48–49]



Kuva 8. Polyvinyylikloridin rakenne

PVC:n valmistukseen käytetään kolmea menetelmää, jotka ovat emulsioprosessi, suspensioprosessi ja massaprosessi. Kaikkien menetelmien ideana on kuitenkin niin kutsuttu panostuspolymerointi, joka jaksottuu lähtöaineiden annostelun, reaktion käynnistymisen, polymeroinnin ja reaktorin tyhjentämisen mukaan. [5, s. 49] Menetelmistä yleisin on suspensioprosessi, joka kattaa noin 80 % kaikesta PVC:n tuotannosta [19]. Suspensiopolymeroinnilla saadaan kovaa PVC:a, joka on kirkaampaa, paremmin vettä ja kemikaaleja kestävää sekä sähköneristysominaisuuksiltaan parempaa kuin muut PVC-laadut [2, s. 185].

Polyvinyylikloridia käytetään paljon rakennusteollisuudessa, kuten erilaisissa profiileissa ja putkissa. Lisäksi siitä tehdään esimerkiksi erilaisia letkuja, pinnoitteita ja sadetakkeja. PVC:n käyttöön liittyy kuitenkin myös haitta puolia, sillä sen valmistuksessa käytettävät

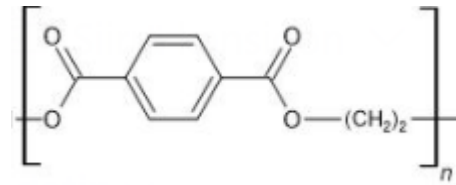
pehmittimet voivat olla terveydelle haitallisia. Yleisimmät pehmittimet ovat ftalaatteja, joiden käyttö onkin kielletty esimerkiksi lelu- ja elintarviketeollisuudessa. Lisäksi toinen PVC:n aiheuttama ympäristöhaitta on sen palamisessa syntyvä suolahappo. PVC:n käyttö onkin vähentynyt erityisesti Pohjoismaissa, mutta myös koko Euroopassa, sen aiheuttamien haittojen takia. Esimerkiksi polypropeeni on syrjäyttänyt Suomessa PVC:n useissa käyttökohteissa. [4, s. 42–44]

PVC:a valmistetaan myös biopohjaisesti. Erona fossiilisen PVC:n tuotantoon on se, että raaka-aineena käytetään kloorin lisäksi bioetanolista valmistettua eteeniä kuten biopohjaisen polyeteenin tuotannossa. INOVYN lanseerasi ensimmäisen kaupallisen mittakaavan bio-PVC:n vuonna 2019. Sen raaka-aineena käytetään biomassaa. [20] Toinen biopohjaisen PVC:n valmistaja on Vynova, joka tekee uusiutuvista etyleeneistä biopohjaisia PVC-granulaatteja, joita on mahdollista käyttää erilaisiin loppukäyttö kohteisiin. Menetelmän etuja ovat, että raaka-aineena käytetään sertifioitua biomassaa ja valmistusprosessi aiheuttaa yli 90 % pienemmät hiilidioksidipäästöt kuin fossiilisen PVC:n valmistus. Uusiutuvan etyleenin hinta on kuitenkin ainakin vielä tuplasti fossiilista etyleeniä kalliimpaa, mikä nostaa bio-PVC:n hintaa. [21]

3.1.4 Polyeteenitereftalaatti

Polyeteenitereftalaatti eli PET on ominaisuuksiensa perusteella teknisiin muoveihin luokitettava kestumuovi. Sitä kuitenkin valmistetaan nykyisin niin paljon, että käyttömäärän perusteella se voidaan luokitella valtamuoviksi. Sitä käytetään erityisesti virvoitusjuomapakkausten valmistukseen, mutta se soveltuu myös moniin muihin käyttökohteisiin ominaisuuksiensa ansiosta. [4, s. 58–59]

PET valmistetaan tereftaalihaposta ja eteeniglykolista askelpolymerointireaktiolla, jossa syntyvä molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 9. Se on painava muovi, jonka tiheys on noin $1,4 \text{ kg/cm}^3$. Sillä on hyvät mekaaniset ominaisuudet, kulutuksen kestävyys ja sähkön eristävyys. Amorfisessa muodossa se on melkein lasinkirkasta ja soveltuu hyvin puhallus- sekä lämpömuovaukseen sulalujuutensa ansiosta. UV- ja lämmönkestokyky sillä on kuitenkin rajallinen. [4, s. 58–59]



Kuva 9. Polyetyleenitereftalaatin rakenne

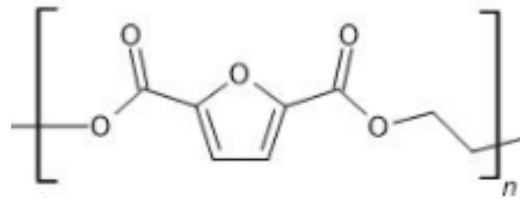
Biopohjaista PET:a on tällä hetkellä saatavilla kaupallisesti oikeastaan vain osittain biopohjaisena. Tämä johtuu lähinnä taloudellisista syistä, sillä PET:n toista pääraaka-ainetta tereftaalihappoa ei ole juurikaan saatavilla biopohjaisena sen kalliin hinnan takia. Sen sijaan etyleeniglykolia valmistetaan biopohjaisena sokeriraaka-aineista. [10, s. 27] Esimerkiksi glukoosista voidaan valmistaa fermentaatiolla bioetyleeniä, joka hapetetaan etyleenioksidiksi. Etyleenioksidin hydrolyylistä taas saadaan syntetisoitua biopohjaista etyleeniglykolia. Biopohjaisten monomeerien osuutta reaktiossa pystytään säätämään stoikiometrian avulla, ja näin saadaan valmistettua osittain biopohjainen polymeeri. [13]

Coca-Cola Company toi vuonna 2009 markkinoilla ensimmäisen bio-PET:sta valmistetun juomapullon, joka sai nimen PlantBottle. Pullo oli täysin kierrätettävä ja 30 prosenttisesti biopohjainen. Vastaavia pulloja valmistetaan edelleen, ja bio-PET kuuluu nykyään eniten valmistettujen biopohjaisten kestomuovien joukkoon. [22] Isoja toimijoita markkinoilla ovat Coca-Cola Companyn lisäksi muun muassa Toray Industries, M&G Chemicals, Teijin Limited ja Toyota Tsusho. Yhteistä kaikille näille yrityksille on kuitenkin se, että niiden valmistama bio-PET on vain noin 30 prosenttisesti biopohjaista. [10, s. 27] Tämä tarkoittaa sitä, että reilusti yli puolet raaka-aineista ovat silti fossiilista alkuperää. Bio-PET:lle onkin kehitteillä myös täysin biopohjainen vaihtoehto polyetyleenifuranoaatti, jonka uskotaan korvaavan bio-PET tulevaisuudessa.

3.1.5 Polyetyleenifuranoaatti

Polyetyleenifuranoaatti (PEF) on täysin biopohjainen ja myrkytön polymeeri, jota valmistetaan kasveista peräisin olevista uusiutuvista raaka-aineista, kuten sokereista. PEF on ominaisuuksiltaan hyvin PET:n kaltaista ja siitä odotetaan täysin biopohjaista korvaajaa PET:lle. [10, s. 28–29] Se on termisiltä, mekaanisilta ja barrier-ominaisuuksiltaan jopa PET:a parempaa materiaalia. Lisäksi sen lasinsiirtymä lämpötila on korkeampi ja sulamispiste matalampi, sekä se on kustannustehokkaampi vaihtoehto teollisessa mittakaavassa. [23]

PEF:a valmistetaan furandikarboksylihapon (FDCA) ja etyleeniglykolin polymerointireaktiolla. Sen molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 10, josta voidaan huomata sen rakenteen muistuttavan paljon PET:n rakennetta. PEF:n synteesireitti onkin samankaltainen kuin PET:lla, mutta tereftaalihappo on korvattu FDCA:lla. FDCA kuuluu furaanijohdannaisiin ja se on yhdessä 5-hydroksimetyylifurfuraalin (5-HMF) ja 2,5-dimetyylifuraanin (2,5-DMF) ryhmän tärkeimpiä yhdisteitä. Yhdessä niitä kutsutaan nimellä "Sleeping Giants" eli nukkuvat jättiläiset, sillä niillä on valtava markkinapotentiaali tulevaisuudessa. Tämä johtuu siitä, että niitä pystytään valmistamaan erinomaisesti sokereista, jolloin ne ovat 100 prosenttisesti biopohjaisia. PEF:n valmistuksen lisäksi niitä voidaan mahdollisesti käyttää myös muiden polymeerien, kuten polyestereiden ja polyamidien valmistuksessa. [23]



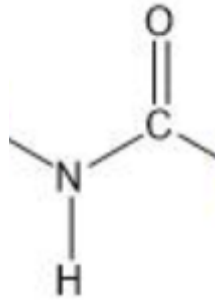
Kuva 10. Polyetyleenifuranoaatin rakenne

PEF ei ole vielä kaupallisesti markkinoilla, mutta lanseerauksen ja kaupallisen tuotannon uskotaan käynnistyvän vuoteen 2024 mennessä. Tämä johtuu FDCA:n tuotantoon liittyvistä muutamista teknisistä haasteista. Niitä ovat prosessin välituotteen 5-HMF:n hankala saatavuus, tehokkaiden ja selektiivisten kuivatusprosessien kehittäminen sokerille sekä FDCA:n esterointireaktioiden kehittäminen ja hallinta. Useat yritykset työskentelevät parhaillaan näiden haasteiden selättämiseksi. Esimerkiksi Corbion on kehittänyt sopivan prosessin FDCA:n tuottamiseksi ja työskentelee yhdessä kumppaneidensa kanssa sen kehittämisen ja kaupallistamisen parissa. [23]

3.1.6 Polyamidi

Polyamidit (PA) muodostuvat monomeereista, jotka kiinnittyvät toisiinsa amidisidoksilla. Ne ovat perusominaisuuksiltaan jäykkiä sekä sitkeitä ja niiden kitkakerroin on yleensä pieni. [4, s. 76] Haittapuolena niillä on kuitenkin hydrofiilisuus, joka tarkoittaa, että ne imevät paljon vettä. Niitä käytetään paljon kuitu-, auto-, sähkö- ja kalvateollisuudessa. Ne valmistetaan käyttäen lähtöaineena joko yhtä tai kahta monomeeria. Kahta monomeeria käytettäessä toinen niistä sisältää kaksi amiiniryhmää ja toinen on dikarboksylihappo. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää vain yhtä lähtöainetta, joka sisältää

sekä amiini- että karboksyyli-ryhmän. Polymerointi tapahtuu polykondensaatiolla. [2, s. 211–212] Lähtöaineiden reagoitessa syntyy amidisisidos, joka on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Polyamidit liittyvät toisiinsa amidisisidoksilla

Polyamidit nimetään lähtöaineiden hiiliatomien määrän mukaan. Jos lähtöaineita on kaksi, lisätään PA:n perään molempien monomeerien hiiliatomien lukumäärä. Esimerkiksi Du Point'in kehittämän ensimmäisen kaupallisen polyamidin nimi on PA 66. Nimi tulee siitä, että tällä polyamidilla on kaksi lähtöainetta, joissa molemmissa on kuuden hiiliatomin ketju. Jos lähtöaineita taas on vain yksi, nimetään polyamidi tämän monomeerin hiiliatomien määrän mukaan, kuten toinen hyvin yleinen polyamidi PA 6. [2, s. 211–212]

Polyamideja valmistetaan sekä osittain että kokonaan biopohjaisina. Niiden kysyntä markkinoilla on kasvussa, joka on saanut myös niiden tarjonnan kasvamaan. Raaka-aineena biopohjaisille polyamideille käytetään yleensä risiiniöljyä. [10, s. 28] Yksi johtavista osittain biopohjaisten polyamidien tuottajista on RadiciGroup, joka käyttää risiiniöljystä peräisin olevan sebaasiinihapon monomeerejä useiden eri polyamidilaatujen valmistukseen. Näin saadaan valmistettua ainakin PA 610, PA 1010 ja PA 1012 polyamidi laatuja. [24]

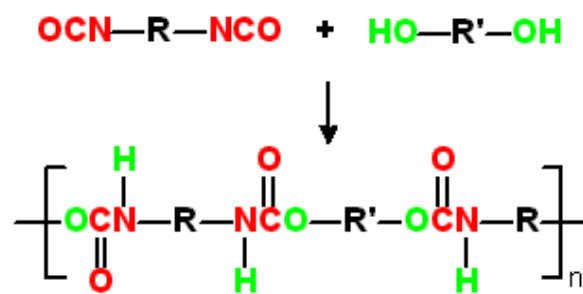
Täysin biopohjaista polyamidia valmistaa esimerkiksi ranskalainen Arkema. Yritys kehitti jo 50-luvulla PA 11 polyamidin, joka on valmistettu 100 % biopohjaisista raaka-aineista. Tätä polyamidia valmistetaan 11-amino-undekanoiinistä, joka on myös peräisin risiiniöljystä. Nykyään Arkemalla onkin laajin pitkäketjuisten biopohjaisten polyamidien valikoima ja vuonna 2016 sen liikevaihdosta tehtiin 10 % uusiutuvilla materiaaleilla. [25]

3.1.7 Polyuretaani

Polyuretaanit voivat olla joko kerta- tai kestopuoveja. Suurin ero kestopuovi polyuretaanin (TPU) ja polyuretaanin (PU) välillä on, ettei TPU:n molekyylien välillä ole kovalenttisia

ristisiltoja toisin kuin PU:lla. Termoplastinen polyuretaani on lineaarinen polymeeri, jonka sulamislämpötila on 175–183 °C. TPU muistuttaa lujuus- ja kulutuskestävyyssominaisuuksiltaan polyamideja. Sen lämmön- ja UV-valonkestokyky on kuitenkin niitä parempi, eikä se ime itseensä vettä kuten polyamidit. Sitä käytetään paljon kuitujen valmistuksessa, mutta siitä valmistetaan myös erilaisia joustavia osia, esimerkiksi kengänpohjia. Lääketieteessä sillä on myös omat käyttökohteensa, koska muun muassa sydänläppiä valmistetaan polyuretaanista. [2, s. 216–217]

TPU valmistetaan moniarvoisesta alkoholista eli polyolista ja di-isosyanaatista askelpolymerointireaktiolla. Tyypillisesti polymeeri koostuu polyolilohkoista, jotka on kytketty toisiinsa uretaanisidoksin. Nämä lohkot voivat sisältää aromaattisia tai alifaattisia hiilivetyjä, polyeettireitä, polyestereitä tai polyamideja. [2, s. 216] Polyuretaaniryhmän synty on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Polyuretaanisidoksen muodostumisreaktio [26]

Ainakin osittain biopohjaisia polyuretaaneja on saatavilla markkinoilla lukuisittain, sillä biopohjaisia polyoleja pystytään tuottamaan kasviöljyistä. Näitä öljyjä saadaan esimerkiksi rypsiä, soijasta ja auringonkukista. Polyoleja tuotetaan kasviöljyistä epoksidomalla tyydyttymättömät rasvahapot ja lisäämällä useita alkoholeja epoksien renkaan auetessa [27].

Ensimmäinen biopohjainen TPU lanseerattiin vuonna 2007 ja sen kehitti Merquinsa. Sen jälkeen markkinoille on tullut myös lukuisia muita yrityksiä. Suuria tuottajia ovat muun muassa Covestro, Lubrizol Corporation, Huntsman Corporation ja BASF SE. Esimerkiksi Lubrizol on kehittänyt sarjan erilaisia biopohjaisia kestopuovi polyuretaaneja. Niiden biopohjaisuus vaihtelee välillä 30–70 prosenttia. Ne ovat suorituskyvyltään täysin verrattavissa fossiiliseen TPU:in ja niiden jotkut ominaisuudet ovat jopa parempia. Sarjaan kuuluu useita eri TPU laatuja, jotka on suunnattu erilaisiin käyttötarkoituksiin. [27]

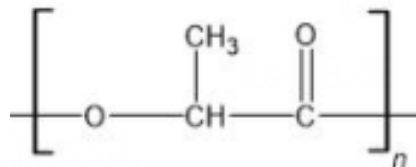
3.2 Biopohjaiset, biohajoavat polymeerit

Tähän ryhmään lukeutuu erilaisia polymeerejä, jotka ovat sekä biopohjaisia että biohajoavia. Myös tässä ryhmässä on sekä polymeerejä, joille on olemassa fossiilisista raaka-aineista valmistettu versio sekä niitä, joille ei ole. Drop-in-muoveja tähän ryhmään ei kuitenkaan kuulu. Osa näistä polymeereistä on täysin biopohjaisia ja osa taas osittain biopohjaisia. Täysin biopohjaisia ovat esimerkiksi PLA, PGA ja PHA:t sekä osittain biopohjaisia PBT ja PBS. [10, s. 29]

Myös luonnonpolymeerit ovat biopohjaisia ja biohajoavia. Niitä käsitellään tässä työssä kuitenkin omassa kappaleessaan, sillä tämän kappaleen polymeerien tavoin niitä ei sintetisoida biopohjaisista raaka-aineista.

3.2.1 Polylaktidi

Polylaktidi (PLA) on yksi tunnetuimmista biopohjaisista ja biohajoavista muoveista. Ominaisuuksiltaan se muistuttaa pitkälti polystyreeniä eli on kirkas, hauras ja jäykkä. Siitä valmistetaan kuitenkin useita eri laatuja hyödyntäen pehmittimiä ja säätelemällä moolimassaa sekä polymeerirakennetta. [4, s. 102–103] Sen perusrakenne on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Polylaktidin rakenne

Alun perin PLA kehitettiin nimenomaan lääketieteellisiin sovelluksiin, sillä se on ihmiskehon kanssa bioyhteensopivaa. Nykyään se onkin yksi käytetyimpiä biopohjaisia polymeerejä lääketieteessä. [28, s. 5] PLA:n hajoaminen elimistöön kestää vain kuudesta kuukaudesta kahteen vuoteen ja lisäksi se on hajotessaan myrkytöntä. Tämän takia siitä valmistetaan erityisesti erilaisia ruuveja ja tappeja, joiden on tarkoitus hajota ihmiskehoon. Lisäksi erilaisia PLA-laatuja käytetään esimerkiksi ruiskuvaluun, kuituekstruusiin, puhallusmuovaukseen ja lämpömuovaukseen. [4, s. 102]

PLA valmistetaan maitohaposta, jota saadaan tyypillisesti maissista tai muista viljoista. Maitohappo valmistetaan käyttäen teollisesti valmistettuja bakteerikantoja, jotka käyttävät ravinnokseen sakkaroosia tai glukoosia. PLA:n valmistuksessa on tärkeää huomioida huolellinen kuivaus jokaisessa vaiheessa, sillä se hajoaa hydrolyysin seurauksena nopeasti. [29] Monet PLA-laaduista on myös mahdollista kompostoida. Kompostointi pitää kuitenkin suorittaa teollisesti, jotta hajoaminen käynnistyy. Toinen vaihtoehto on kierrättää PLA joko mekaanisesti tai teollisesti. [4, s. 102]

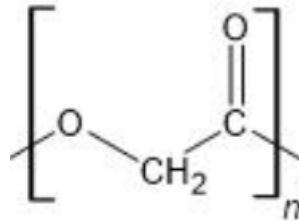
Suurimpia PLA:n tuottajia maailmassa ovat NatureWorks ja Total-Corbion. NatureWorksiä tuli vuonna 2002 ensimmäinen yritys, joka tuotti PLA:a kaupallisessa mittakaavassa. Vuonna 2013 yritys teki suuren investoinnin kasvattaen Nebreskan tehtaansa vuotuisen tuotantokapasiteetin 150 000 tonniin, mikä teki siitä maailman suurimman PLA:n tuotantolaitoksen. Vuonna 2020 yritys myös ilmoitti laajentavansa jälleen tuotantokapasiteettiaan polylaktidin saatavuuden lisäämiseksi. [30] Total-Corbion taas on Total Energiesin ja Corbionin muodostama yhteisyritys, joka perustettiin 2017. Sen tarkoituksena on olla merkittävä yritys biopohjaisten ja biohajoavien muovien markkinoilla. Kuitenkin erityisesti polylaktidin tuotanto on yrityksellä isossa roolissa ja tuotantomäärät tassisessa kasvussa. Onkin arvioitu, että vuoteen 2025 mennessä polylaktidin markkinat kasvavat 10–15 % vuodessa. [31]

3.2.2 Polyglykolihapo

Polyglykolihapo (PGA) on jäykkä, hyvän mekaanisen lujuuden omaava ja nopeasti biohajoava polymeeri, jolla on hyvin pieni hapen- ja hiilidioksidin läpäisevyys. Sitä voidaan seostaa muihin muoveihin, jolloin se parantaa myös niiden barrier-ominaisuuksia. PGA:n sulamispiste on 225–230 °C, joka on varsin korkea muihin biohajoaviin polymeereihin verrattuna. Sitä käytetään ruiskuvalussa sekä muihin muoveihin seostettuna myös ekstruusiossa. Lisäksi se on ihmiskehon kanssa bioyhenteensopiva, minkä takia sitä käytetään erilaisissa lääketieteen sovelluksissa usein seostettuna PLA:n kanssa. Esimerkiksi haavalankoja valmistetaan näiden polymeerien seoksesta. [4, s. 104]

PGA valmistetaan glykolista ja alifaattisista dikarboksyylihapoista polykondensaatiolla. Molemmat näistä raaka-aineista ovat biopohjaisia, sillä glykolia valmistetaan glyserolista ja dikarboksyylihappoja fermentoimalla eli käymisen avulla. Syntyvä materiaali on pehmeää ja vastaa materiaali ominaisuuksiltaan PET:a, mutta on lisäksi myös biohajoavaa. [32, s. 28–29] Kemialliselta rakenteeltaan PGA muistuttaa PLA:a, mikä voidaan huomata

sen molekyyli­rakenteesta, joka on esitetty kuvassa 14. Siinä ei kuitenkaan ole metyyli­vuryhmää. Tämä mahdollistaa polymeeriketjujen tiiviin pakkautumisen, jonka ansiosta PGA:n kiteisyysaste on varsin korkea eli 45–55 prosenttia [10, s. 30].

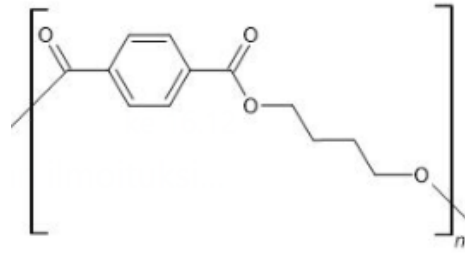


Kuva 14. Polyglykolin­hapon rakenne

Vuoteen 2010 asti PGA:a käytettiin vain rajallisesti lääketieteellisissä ompeleissa, sillä sen massatuotanto oli vaikeaa. Kureha kehitti ensimmäisenä maailmassa PGA:n teollisen valmistusprosessin, mikä mahdollisti massatuotannon aloittamisen vuonna 2011. Tästä PGA-hartsista käytetään kaupanimeä Kuredux ja se herätti heti maailmanlaajuis­ta kiinnostusta markkinoilla hyvien materiaali­ominaisuuksiensa ansiosta. Se vastaa biohajoavuudeltaan selluloosaa eli hajoaa kompostissa ensin glykolin­hapoksi hydrolyyt­ti­sellä hajoamisella, ja sitten hiilidioksi­ksi ja vedeksi mikrobiologisen toiminnan seurauk­senä. Sen hajoamisessa kestää kuukausi ja se täyttää standardien ISO 14855, ASTM D6400 ja EN13432 biohajoavuus­protokollan. Kureduxia voidaan käyttää esimerkiksi teollisissa komponenteissa ja kalvoissa, suodattimissa sekä kaasujen uuttomateriaalina. [33]

3.2.3 Polybuteenit­ereftalaatti

Polybuteenit­ereftalaatti (PBT) on osakiteinen polyestereihin kuuluva tekninen muovi. Se on lujaa, erittäin mittapitävää, helposti työstettävää, nopeasti kiteytyvää, hyvin kemikaaleja kestävä­ää, eikä ime itseensä juurikaan vettä. Nopean kiteytymisen ansiosta sitä käytetään erityisesti ruiskuvalussa, jossa muottilämpötilat voidaan pitää monia muita muo­veja alempina ja ruiskuvalujaksot lyhyinä. PBT:a käytetään myös autoteollisuudessa sekä elektroniikka- ja sähköteollisuudessa, jossa se soveltuu esimerkiksi valokaapeleiden suojaputkiin. PBT valmistetaan tereftaali­hapolista ja 1,4-butaanidiolista (BDO) poly­kondensaatiolla. [2, s. 209] Sen molekyyli­rakenne on esitetty kuvassa 15.



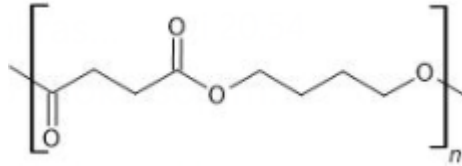
Kuva 15. Polybuteenitereftalaatin rakenne

Osittain biopohjaista PBT:a tuotetaan käyttäen uusiutuvista raaka-aineista valmistettua 1,4-butaanidiolia, joka on 100 % biopohjaista. Ensimmäisen kaupallisen bio-PBT:n tuotanto aloitettiin vuonna 2013. Se toteutettiin LANXESSin ja Genomatican yhteistyössä. Genomatica kehitti ensin patentoidun käymisprosessin, jolla sokeri muunnetaan biopohjaiseksi BDO:ksi. Saatu biopohjainen BDO vastaa ominaisuuksiltaan täysin fossiilisista raaka-aineista tuotettua vastinetta. Tämä mahdollisti biopohjaisen BDO:n syöttämisen suoraan LANXESSin jo valmiiksi käynnissä olleeseen jatkuvaan PBT:n tuotantoprosessiin. Tämä osoitti, että biopohjaiset polymeerit pystytään välillä integroimaan nopeasti myös maailman mittaluokan polymeerilaitoksiin. [34]

PBT on biohajoavuudeltaan ja biohyhteensopivuudeltaan todella samankaltaista kuin PLA, minkä takia sitä voitaisiin käyttää PLA:n tavoin myös lääketieteen sovelluksissa. Siinä ei kuitenkaan ole merkittäviä etuja polylaktidiin verrattuna, minkä takia sitä on myös tutkittu huomattavasti vähemmän. Tällä hetkellä sitä käytetään lääketieteessä lähinnä vain kopolymeerinä, joka lisää esimerkiksi implanttien luuhun sitoutumisominaisuuksia. [35]

3.2.4 Polybuteenisukkinaatti

Polybuteenisukkinaatti (PBS) on osakiteinen alifaattisiin aromaattisiin kopolyestereihin kuuluva polymeeri. Sitä valmistetaan niin biopohjaisesti kuin myös fossiilisista raaka-aineista. Se on läpinäkyvää ja joustavaa, sekä vastaa ominaisuuksiltaan pitkälti polyolefiineja. Sen sulamispiste on 120 °C ja PLA:n tavoin se hajoaa täysin biomassaksi, eikä sen hajoamiseen tarvita erityistä kompostointilaitosta. Sitä käytetään sekä sellaisenaan että seostettuna muiden biopolymeerien, kuten PLA:n kanssa. Käyttökohteita ovat esimerkiksi erilaiset kalvot, elintarvikepakkaukset, hygienia tuotteet ja siimat. [4, s. 104] Sen molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16. Polybuteenisukkinaatin rakenne

PBS valmistetaan meripihkahapon eli butaanidihapon ja 1,4-butaanidiolin polykondensaatiolla. Kumpaakin raaka-ainetta pystytään valmistamaan biopohjaisesti esimerkiksi glukoosista käymisen avulla. Mitsubishi Chemicals patentoi ensimmäisenä korkean prosessiteknologian bio-PBT:n valmistamiseksi. Se perusti yhdessä PTT Global Chemical Public Company Limitedin kanssa yhteisyrityksen, joka keskittyy vain biopohjaisten materiaalien tuotantoon. Heidän ensimmäinen projektinsa oli biopohjainen PBS ja sen tuotanto aloitettiin kaupallisessa mittakaavassa vuonna 2017. Se oli myös ensimmäinen markkinoille tuotu kaupallinen bio-PBS. [36]

Starbucks ja McDonalds ovat perustaneet yhdessä maailmanlaajuisen yhteenliittymän nimeltä NextGen Consortium. Sen tavoitteena on ratkaista kertakäyttöisten pikaruokapakkausten aiheuttamia ongelmia edistämällä vaihtoehtoisten pakkausten suunnittelua, kaupallistamista ja hyödyntämistä. Yhteenliittymän seurauksena Starbucksin tuli vuonna 2019 testikäyttöön kuppi, jossa on bio-PBS:sta valmistettu pinnoite. Sen ansiosta kuppi on sekä kompostoitava että kierrätettävä. Tällä hetkellä Starbucks työskentelee yhdessä yhteistyökumppaniensa kanssa validoidakseen kupin kierrätettävyyden ja saadakseen sen markkinoille varsinaiseen käyttöön. [37]

3.2.5 Polyhydroksialkanoaatit

Polyhydroksialkanoaatit (PHA) ovat biopohjaisia ja nopeasti biohajoavia polyestereitä. Ne ovat suoraketjuisia ja muodostuvat bakteerien tuottamina. Niillä on monia tärkeitä biologisia tehtäviä, sillä ne toimivat esimerkiksi energia- ja hiilivarastoina mikrobisoluille. Ne ovat myös tärkeitä yhdisteitä solunsisäisten energiavirtojen säätelyssä. [10. s. 29, 38, s. 139–140]

Polyhydroksialkanoaatteja valmistetaan uusiutuvista luonnonvaroista, kuten glukoosista, tärkkelyksestä tai kasviöljyistä. Niiden tuottaminen tapahtuu bakteerien fermentaatiolla, kun bakteeriviljelmän ravintokoostumusta muutetaan siten, että bakteerit alkavat syntetisoida polyhydroksialkanoaatteja. Polyhydroksialkanoaattien tuotantokustannuksissa kalleinta onkin raaka-aineiden toimittamiseen liittyvät kustannukset, sillä perinteiset PHA:t valmistetaan korkean ravintoarvon omaavista aineista. Tämän takia PHA:en

raaka-aineeksi kehitetään myös muita vaihtoehtoja, kuten teollisuusjäte ja ylimääräma-
teriaalit. Ne ovat myös eettisesti parempia vaihtoehtoja, sillä eivät vie esimerkiksi glu-
koosin tavoin tilaa pelloilta. [38, s. 143–144]

Polyhydroksialkanoaatteihin kuuluvat polyhydroksibutyraatti (PHB), polyhydroksibuty-
raattivaleraatti (PHBV) ja polyhydroksibutyraattiheksanoaatti (PHBH). Niiden ominaisuu-
det muistuttavat pitkälti fossiilisista raaka-aineista valmistettuja polymeerejä, mutta nii-
den välillä on myös paljon eroja. Esimerkiksi PHB:n useat ominaisuudet vastaavat poly-
propeenia lukuun ottamatta elastisuutta. Elastisiin ominaisuuksiin vaikuttaa monomee-
rien koko, sillä polyhydroksialkanoaattien elastisuus kasvaa monomeerien kasvaessa.
Lisäksi monomeerien tyydyttymättömyys tekee niistä geelimäisiä tai kumimaisia. [10, s.
29, 39, s. 27]

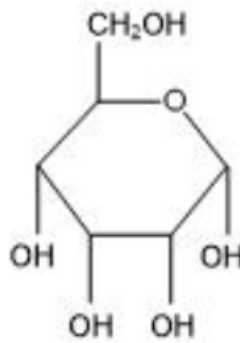
3.3 Luonnonpolymeerit

Luonnonpolymeerit ovat polymeerejä, jotka löytyvät valmiina makromolekyyleinä luon-
nosta. Niitä ei siis tarvitse syntetisoida toisin kuin muita polymeeriyhdisteitä. Niitä tuotta-
vat elävät organismit, kuten kasvit rakenneosikseen. Luonnonpolymeerejä ovat esimer-
kiksi polysakkaridit, proteiinit ja ligniini. [39, s. 12]

Polysakkaridit ovat pitkäketjuisia hiilihydraatteja, jotka muodostuvat monosakkarideista.
Ne yhdistyvät toisiinsa glukosidi-sidoksilla. Yleisimpiä polysakkareita ovat selluloosa,
tärkkelys ja kitiini. Erityisesti selluloosasta ja tärkkelyksestä valmistetaan myös erilaisia
johdannaisia, jolloin niiden ominaisuuksia saadaan parannettua entisestään. Niiden hyö-
dyntäminen yleistyy jatkuvasti, sillä niillä voidaan korvata fossiiliset raaka-aineet monissa
sovelluksissa. Ne ovat hyviä raaka-aineita, sillä ne muodostavat suuren osan maailman
biomassasta, joten niitä on helposti ja paljon saatavilla. [39, s. 12]

3.3.1 Selluloosapohjaiset

Selluloosa on koko maailman runsain luonnonpolymeeri ja myös yksi tärkeimmistä. Se
on käytännössä ehtymätön luonnonvara, sillä kasvit tuottavat sitä rakenneosikseen. Sel-
luloosa on puolijäykkä polysakkaridi, jolla on valtava määrä hydroksyyli-ryhmiä pitkin po-
lymeeriketjua. Näiden ketjujen perusrakenne yksikkö on glukoosi ja se on esitetty ku-
vassa 17 yksinkertaistetusti. Molekyyli- rakenteensa ansiosta selluloosa kykenee muun-
tamaan useilla eri tavoilla, jonka takia siitä on kehitetty monia erilaisia johdannaisia. [38,
s. 35]



Kuva 17. Glukoosin rakenne

Selluloosapohjaisia polymeerejä valmistetaan puusta, puuvillasta ja hampusta. Niistä tehdään selluloosamassaa, joka prosessoidaan polymeereiksi. Selluloosapohjaiset polymeerit jaetaan kahteen pääryhmään, jotka ovat selluloosaesterit ja selluloosaeetterit. [2, s. 222]

Selluloosaestereitä valmistetaan jonkin hapon ja selluloosan hydroksyyliyhmiin välisellä reaktiolla. Niitä ovat esimerkiksi selluloosa-asetatti (CA), selluloosa-asetattibutyraatti (CAB), selluloosa-asetattipropionaatti (CAP). Yhteistä niillä on hyvä rasvan, kemikaalien ja öljyn kesto, minkä takia niistä valmistetaan esimerkiksi kirkkaita kalvoja. Niihin sekoitetaan usein pehmittimiä, joilla säädellään niiden ominaisuuksia. Lisäksi niiden biohajavuutta voidaan kontrolloida asetyloinnilla, sillä propionaatti- ja butyraatti -komponentit vievät polymeerien kykyä biohajota. [10, s. 29]

CA on selluloosapohjaisista polymeereistä kaupallisesti merkittävin. Ominaisuuksiltaan se on elastista, iskunkestävää ja sitkeää. Se on myös huonosti syttyvää, sekä omaa hyvät säänkesto-ominaisuudet. Sitä valmistetaan kahta eri laatua, jotka ovat selluloosatriasetatti eli ”primäärinen selluloosa-asetatti” ja selluloosadiasetatti eli ”sekundäärinen selluloosa-asetatti”. Selluloosatriasetatista valmistetaan erityisesti kuituja ja kalvoja, mutta yleisemmin käytetty laatu on selluloosadiasetatti. Sitä käytetään kappaletuotteissa, kuten silmälasien sangoissa, pakkauskalvoissa, paperien pinnoitteissa ja sähköeristeenä. [2, s. 223–224]

Selluloosaeettereihin kuuluvat esimerkiksi etyylliselluloosa, bentsyylliselluloosa ja metyylliselluloosa. Ne valmistetaan 10–25 % kosteutta sisältävän alkaliselluloosan ja jonkun kloridin välisellä reaktiolla paineastiassa. Eniten käytetty selluloosaeetteri on etyylliselluloosa.

loosa ja sen tuotanto kaupallisesti alkoi jo vuonna 1935. Se on sitkeä ja joustava polymeeri, jolla on myös hyvä iskunkestävyys pakkasessa. Sitä käytetään kalvoissa, kappaletuotteissa ja pinnoitusaineena. [2, s. 225–226]

Selluloosapolymeerien markkinoiden odotetaan kasvavan noin 6 % aika välillä 2018–2023. Markkinoiden kasvuun vaikuttavat selluloosaestereiden lisääntynyt käyttö pinnoitteissa ja kalvoissa sekä selluloosaeetterin käyttö rakennusteollisuudessa. Selluloosapolymeerimarkkinoilla ei ole selkeää markkinajohtajaa, sillä eri toimijat tuottavat eri selluloosapolymeerejä. Suuria toimijoita markkinoilla ovat kuitenkin esimerkiksi Lenzing AG, Ashland, Daicel Corporation ja Eastman Chemical Corporation. [40]

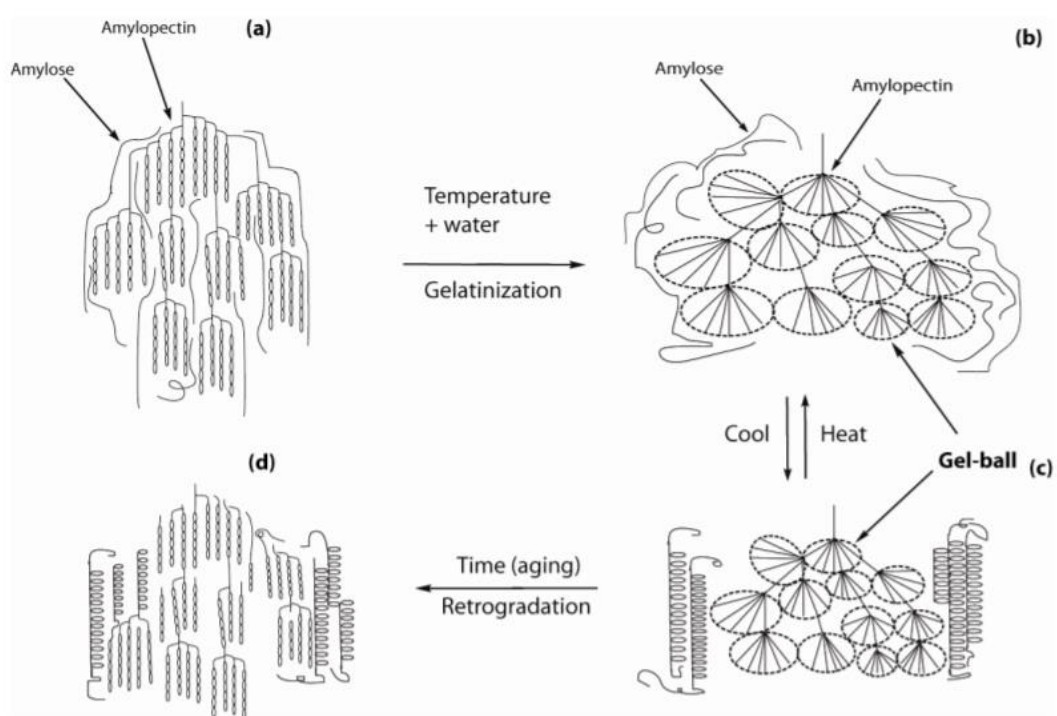
3.3.2 Tärkkelyspohjaiset

Tärkkelys on polysakkaridi, jota syntyy fotosynteesin aikana kasvien ravinnevarastoon. Sen perusrakenneyksikkö on sama kuin selluloosalla eli glukoosi. Ainoa kemiallinen ero tärkkelyksen ja selluloosan välillä on glukoosiyksiköt yhdistävä eetterisidos, jonka konformaatio eli molekyylin vapaasti liikkuvien osien keskinäinen asento on erilainen. Tärkkelyksen rakenteessa on merkittävää sen haarautuneisuus, sillä siitä on olemassa kahta muotoa. Lineaarinen tärkkelys on nimeltään amyloosi ja haarautunut amylopektiini. [2, s. 222]

Tärkkelystä saadaan viljelykasveista, kuten riisistä, maissista ja perunasta. Eniten tärkkelystä tuotetaan maissista ja sen osuus markkinoilla olevasta tärkkelyksestä onkin yli 80 prosenttia [41, s. 2]. Maissitärkkelysjyvä on kooltaan noin 10–24 µm [41, s. 5]. Sitä tuotetaan märkäjauhatuksella ytimistä uuttamalla, jolloin jyvä saadaan halkaistua ja öljypitoinen alkio poistettua. Tärkkelyksestä valmistetaan myös erilaisia tärkkelyspohjaisia polymeerejä, joiden tärkkelyspitoisuus vaihtelee välillä 30–80 % sovelluskohteesta riippuen. Eri tärkkelyspohjaisilla polymeereillä on hyvin vaihtelevat ominaisuudet, sillä ne voivat olla esimerkiksi hyvin jäykkiä tai taipuisia. Ominaisuuksiin voidaankin vaikuttaa esimerkiksi asetyloinnilla tai seostamalla niihin mukaan muita muoveja, kuten polylaktidia tai polyhydroksialkanoaatteja. Tärkkelyspohjaiset muovit ovat biohajoavia, kunhan myös niihin lisättävät lisäaineet ovat biohajoavia. Yleinen käyttökohde niille on esimerkiksi kompostoituvat biojätepussit. [10, s. 29, 39, s. 11–13]

Tärkkelyksestä valmistetaan paljon termoplastista tärkkelystä (TPS), sillä puhtaan tärkkelyksen tavoin se ei hajoa lämpötilan kohotessa, vaan pehmenee muovattavaksi. Näin ollen tavalliset polymeerien työstömenetelmät sopivat sen käsittelyyn. TPS:tä saadaan

hajottamalla tärkkelysjiviä suljetussa systeemissä kuten ekstruuderissa. Lisäksi hajomiseen vaaditaan tarpeeksi korkea lämpötila, mekaaninen energia ja pehmittimiä. Paras pehmitin tärkkelykselle on vesi, jonka konsentraatio on 45 %. [39, s. 21] Tärkein vaihe prosessissa on gelatinoituminen, jonka seurauksena muodostuu geelipalloja. Nämä geelipallot hajoavat ja sitten uudelleenkiteytyvät lämpökäsittelyn seurauksena, jolloin niistä syntyy termoplastista tärkkelystä. [42, s. 17] Tuotantoprosessi on kuvattu kokonaisuudessaan kuvassa 18. TPS on ominaisuuksiltaan haurasta ja hydrofiilistä eli veteen liukenevaa, joten siihen sekoitetaan usein myös muita komponentteja, kuten polyestereitä, polyuretaania tai polyesteriamideja [39, s. 21]



Kuva 18. TPS:n prosessikaavio [42, s. 17]

TPS:tä pidetään yhtenä mahdollisena keinona synteettisen muovijätteen vähentämiseen koko maailman mittakaavassa, joten sen kehittäminen ja tuotantomäärät ovat jatkuvassa kasvussa [43]. Vuonna 2019 TPS:tä tuotettiin 179,58 kilotonnia ja markkinoiden odotetaan kasvavan noin 7 % vuoteen 2025 mennessä. Eniten TPS:tä valmistetaan erilaisia kalvoja ja ne kattavatkin yli 48 % markkinoista. Tällä hetkellä kehitetään myös pakkaussovelluksiin sopivaa termoplastista tärkkelystä. Vuonna 2019 Agrana esitteli uuden AGENACOMP nimisen muovin, joka on 50 % TPS:tä ja 50 % biohajoavaa polyesteriä. Lisäksi se on täysin kompostoituvaa. Ryhmänä tärkkelyspohjaiset polymeerit kuuluvat myös tällä hetkellä eniten tuotetuimpiin biopohjaisiin ja biohajoaviin muoveihin. [10, s. 29, 44]

3.3.3 Ligniini

Ligniini on ristosilloitettu aromaattinen makromolekyyli. Se on väritön ja kiinteä aine, joka on selluloosan lisäksi yleisin orgaaninen aine maapallolla. Sitä muodostuu kasvien puusolujen väliin eräänlaiseksi sideaineeksi. Sen tehtävänä on jäykistää rakennetta sekä tehdä siitä paremmin iskuja ja taipumista kestävä. Ligniinin osuus eri biomassan lähteissä vaihtelee välillä 10–35 prosenttia. Ligniiniä tuotetaan vuosittain noin 50 miljoonaa tonnia paperi ja biomassateollisuuden valkaisuolosuhteiden sivutuotteena. Suurin osa siitä kuitenkin poltetaan energiantuotannossa. [45]

Ligniini koostuu fenyylipropaani-yksiköistä. Se erottuu muista luonnonpolymeereistä, sillä niiden tavoin se ei koostu sokeriyksiköistä. Siinä on useita funktionaalisiryhmiä, jotka vaikuttavat sen reaktiivisuuteen. [38, s. 93–94] Tämän takia siitä voidaan valmistaa monia eri muotoja. Ligniinityypeistä tärkeimpiä ovat lignosulfonaatit, jotka kattavat noin 88 % markkinoista ja kraftligniinit, jotka muodostavat 9 % markkinoista. Lisäksi uusi ligniinityppi organosolv on kasvattamassa osuuttaan markkinoilla, sillä sitä käytetään biopolttoaineiden tuotannossa. Ligniini on myös yksi stabiileimmista biopohjaisista polymeereistä ja siksi sen biohajoaminen on varsin hidasta. Nykyään siitä kehitetään uusia muotoja liittämällä sen rakenteeseen muita molekyyliä biohajoamisnopeuden parantamiseksi. [45]

Ligniini ja sen johdannaiset ovat tehokkaita antioksidantteja. Niitä käytetäänkin usein yhdessä muiden polymeerien, kuten polyeteenin tai polypropeenin kanssa sekä selluloosajohdannaisissa. Käyttökohteina toimivat esimerkiksi elintarvikkeet, lääkkeet ja kosmetiikka. Lisäksi ligniinistä valmistetaan useita johdannaisia erilaisilla prosesseilla. Hapetuksella valmistetaan esimerkiksi vaniliinia, joka on yksi tärkeimmistä ligniinijohdannaisista. Lisäksi hydrolyysillä voidaan valmistaa biopolttoaineita ja pyrolyysillä kresoleita. [45]

Ligniiniä on nykyään kaupallisesti paljon saatavilla ja siitä valmistetaan monia eri muotoja. Selluloosamateriaaleihin verrattuna ligniinin käyttö on kuitenkin vielä vähäistä, mutta monien muiden biopohjaisten polymeerien tavoin sen myynti on tasaisessa kasvussa. Suurimpia valmistajia ovat esimerkiksi Alberta Pacific, Borregaard LignoTech, CIMV, Domtar ja UPM. [46]

4. YHTEENVETO

Työssä selvitettiin kestumuoveille löytyviä biopohjaisia vaihtoehtoja sekä niiden ominaisuuksia ja tuotantomahdollisuuksia. Tutkimuksen seurauksena huomattiin, että erilaisia biopohjaisia vaihtoehtoja on jo paljon markkinoilla ja niiden määrä on kasvanut erityisesti viime vuosina. Lähes kaikille kestumuoveille onkin jo olemassa biopohjainen vaihtoehto, vaikka osa niistä on vasta kehitysvaiheessa. Lisääntyneen ympäristötietoisuuden ja kiertotalouden seurauksena biopohjaisten vaihtoehtojen kysyntä on myös kasvussa, ja yritykset kasvattavatkin tuotantomääriään sekä tuovat markkinoille uusia vaihtoehtoja, jotka soveltuvat yhä useampiin käyttökohteisiin. Kasvavasta kysynnästä huolimatta ainakin vielä biopohjaisten kestumuovien yleistymistä rajoittavat kuitenkin niiden kalliit tuotantokustannukset, soveltuvuus jo olemassa oleviin tuotantoprosesseihin sekä joissain tapauksissa myös ominaisuudet. Tämä havaitaan myös biopohjaisten polymeerien tuotantomäärissä. Siitä huolimatta, että biopohjaisia vaihtoehtoja on jo lukuisittain saatavilla, niiden tuotantomäärät ovat hyvin pieniä verrattuna fossiilisten kestumuovien tuotantomääriin. Vuonna 2020 biopohjaisten ja biohajoavien kestumuovien osuus kaikkien kestumuovien tuotannosta oli vain alle 1 %.

Useat biopohjaiset kestumuovit ovat vain osittain biopohjaisia. Tällöin niissä on uusiutuvien luonnonvarojen lisäksi myös fossiilisia raaka-aineita, joiden osuus voi olla jopa biopohjaisia suurempi. Esimerkiksi bio-PET on vain 30 prosenttisesti biopohjaista, eikä se ole biohajoavaa. Tämä saattaa johtaa erityisesti kuluttajia harhaan, sillä muiden drop-in-muovien tavoin PET:n nimessä on silti etuliite ”bio”. Tämä etuliite yhdistetään usein biohajoavuuteen, vaikka tässä tapauksessa se todellisuudessa tarkoittaa vain materiaalin osittaista biopohjaisuutta. Biopohjaisuuteen ja biohajoavuuteen liittyvien käsitteiden kanssa pitääkin olla hyvin tarkkana, jotta tietää varmasti, mistä on kyse.

Täysin biopohjaisia polymeerejä löytyy sekä valmiina makromolekyyleinä luonnosta että syntetisoidaan biopohjaisista raaka-aineista. Valtamuoveista polyeteeniä ja polyamidia on jo saatavilla täysin biopohjaisina. Lisäksi vielä kehitysvaiheessa olevasta polyetyleenifuranoaatista odotetaan täysin biopohjaista korvaajaa PET:lle, sillä se on ominaisuuksiltaan jopa PET:a parempaa. Luonnonpolymeerit ovat kaikki täysin biopohjaisia ja niiden niistä tuotetaan tällä hetkellä tärkkelyspohjaisia polymeerejä. Luonnonpolymeerien käyttö on kuitenkin kasvussa, sillä esimerkiksi selluloosa ja ligniini ovat käytännössä ehtymättömiä luonnonvaroja. Tämän takia ne ovat kestäviä ratkaisuja myös kiertotalouden

kannalta. Toisaalta kasvien käyttö raaka-aineena on osittain eettinen ongelma, sillä ne vievät viljelypinta-alaa ravinnolta. Ongelma ei ole vielä suuri, sillä biopohjaisten polymeerien tuotantomäärät ovat varsin pieniä, mutta se tulee ottaa huomioon erityisesti tuotantomäärien ja markkinoiden kasvaessa. Biopohjaiset vaihtoehdot ovatkin erityisesti tulevaisuuden ratkaisuja ja niiden valmistuksessa on mietittävät, mitkä ovat todella ekologisimpia ja kestävimpiä raaka-aineita niiden valmistukseen.

LÄHTEET

- [1] O. Saarela, A. Ilkka, I. Kokko, M. Skrifars, V. Komppa, Kestomuovit, 2019; Verkkosivu saatavissa (viitattu 23.6.2021): <https://www.lujitemuovi.fi/raaka-aineet/3-2-kestomuovit/>.
- [2] J. Seppälä, Polymeeritekniikan perusteet, 6th ed Helsinki, Otatieto, 2008, s. 129–222
- [3] M. Biron, Thermoplastics and thermoplastic composites. Oxford, England, 2018, 36 p.
- [4] P. Järvinen, Muovit ja muovituotteiden valmistus. Söderkulla: Muovifakta Oy, 2017, s. 10–104
- [5] Mitä ovat monomeerit ja polymeerit ja miten ne sopivat yhteen? Verkkosivu saatavissa (viitattu 28.6.2021): <https://www.greelane.com/fi/science-tech-matematiikka/tiede/monomers-and-polymers-intro-608928/>
- [6] Polymeerit: Polymerointimekanismit, Verkkosivu saatavissa (viitattu 3.7.2021): <https://docplayer.fi/158762024-Polymeerit-polymerointimekanismit.html>
- [7] Y. Liu, B. Zwingmann, M. Schlaich, Carbon fiber reinforced polymer for cable structures—A review, *Polymers*, 2015, 2081 p.
- [8] LH. Sperling, Introduction to physical polymer science, 4th ed, Hoboken, 2006, 20p.
- [9] P. Järvinen, L. Jokinen, K. Teppola, T. Mannermaa, Uusi muovitieto, Söderkulla: Muovifakta Oy, 2008, s. 23,27
- [10] Biomuoviopas, Muoviteollisuus ry, 2020, s. 9–39
- [11] SFS-EN 16640, Bio-based products. Bio-based carbon content. Determination of the bio-based carbon content using the radiocarbon method, Suomen Standardisointiliitto, 2017
- [12] J. Syväne, Mikä ihmeen biohajoava, kompostoitava ja biopohjainen muovi? 2019, Verkkosivu saatavissa (viitattu 23.6.2021): <https://www.muovipoli.fi/new-plastics-center-npc/biomateriaalitietoa/mika-ihmeen-biohajoava-kompostoitava-ja-biopohjainen-muovi/>
- [13] Bio-based polymer, ScienceDirect, Verkkosivu saatavissa (viitattu 16.7.2021): <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/bio-based-polymer>
- [14] Bioplastics market data 2018, European bioplastics, Verkkosivu saatavissa (viitattu 8.11.2021): https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2016/02/Report_Bioplastics-Market-Data_2018.pdf
- [15] Production capacity of bioplastics worldwide from 2019 to 2025, by type, Verkkosivu saatavissa (viitattu 15.8.2021): <https://www.statista.com/statistics/678684/global-production-capacity-of-bioplastics-by-type/>

- [16] J. Wiley, Bio-Based Plastics: Materials and Applications, 2013, pp. 2-3
- [17] I'm green polyethylene, Braskem, Verkkosivu saatavissa (viitattu 19.8.2021): https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/ModuloHTML/Documentos/846/AF_Catalogo_PE%20Verde_2014_ING_site.pdf
- [18] Biokunststofftool. Bio-PE. 2021, Verkkosivu saatavissa (viitattu 9.8.2021): <https://biokunststofftool.de/materials/bio-pe/?lang=en>.
- [19] PVC – Polyvinyl chloride – Manufacturing process of Polyvinyl chloride (PVC), Guichon, Verkkosivu saatavissa (viitattu 9.10.2021): <https://guichon-valves.com/faqs/pvc-polyvinyl-chloride-manufacturing-process-of-polyvinyl-chloride-pvc/>
- [20] Renewable Carbon, INOVYN launches World's first commercially available grade of bio-attributed PVC, 2019, Verkkosivu saatavissa (viitattu 10.10.2021): <https://renewable-carbon.eu/news/inovyn-launches-worlds-first-commercially-available-grade-of-bio-attributed-pvc/>.
- [21] PVC – Polyvinyl chloride – Manufacturing process of polyvinyl chloride, Verkkosivu saatavissa (viitattu 10.10.2021): <https://www.vynova-group.com/bio-attributed-pvc>
- [22] Green Car Congress, The Coca-Cola Company partners with Virent, Gevo and Avantium to develop commercial solutions for plastic bottles made entirely from plants, 2011, Verkkosivu saatavissa (viitattu 11.10.2021): <https://www.green-carcongress.com/2011/12/cocacola-20111215.html>
- [23] Omnexus, Polyethylene Furanoate (PEF) - The Rising Star Amongst Today's Bioplastics, 2021, Verkkosivu saatavissa (viitattu 12.10.2021): <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-furanoate-pef-bioplastic>
- [24] A. Barret, Bio-Based Polyamides, 2016, Verkkosivu saatavissa (viitattu 15.10.2021): <https://bioplasticsnews.com/2016/11/21/bio-based-polyamides/>
- [25] Arkema, Green chemistry and bio-based products, 2021, Verkkosivu saatavissa (viitattu 10.10.2021): (<https://www.arkema.com/global/en/arkema-group/innovation/natural-resources-management/bio-based-products/>).
- [26] Lakiernik, Verkkosivu saatavissa (viitattu 1.11.2021): <http://lakiernik.com.pl/poliuretanowe-powloki-ochronne-rangers-gwarantuja-odpornosc-zarysowania/>
- [27] Lubrizol, Verkkosivu saatavissa (viitattu 10.10.2021): <https://www.lubrizol.com/Engineered-Polymers/Technologies/Bio-TPU>
- [28] R. Pawara, S. Tekalea, S. Shisodiaa, J. Totrea, A. Dombb, Biomedical Applications of Poly(Lactic Acid), 2014, 5 p.
- [29] Muovien kierrätys, Biohajoavat muovit, 2021, Verkkosivu saatavissa (viitattu 10.11.2021): <https://muovienkierratys.wordpress.com/biohajoavat-muovit/>.
- [30] NatureWorks Passes Final Authorization Milestone for New Fully Integrated Ingeo PLA Manufacturing Plant in Thailand, Businesswire, 2021; , Verkkosivu saatavissa (viitattu 10.10.2021): <https://www.business->

wire.com/news/home/20210809005510/en/NatureWorks-Passes-Final-Authorization-Milestone-for-New-Fully-Integrated-Ingeo-PLA-Manufacturing-Plant-in-Thailand

- [31] PLA: becoming a market leader in bioplastics, Total Energies, 2021, Verkkosivu saatavissa (viitattu 10.11.2021): <https://totalenergies.com/energy-expertise/projects/bioenergies/pla-bioplastic>
- [32] M. Flieger, M. Kantorova, A. Prell, T. Řezanka, J. Votruba, Biodegradable plastics from renewable sources, 2003, pp. 28-29
- [33] Kuredux, Kureha, 2019, Verkkosivu saatavissa (viitattu 12.10.2021): https://www.kureha.co.jp/en/business/material/pdf/Kuredux_en.pdf
- [34] R. Adler, First production of bio-based polybutylene terephthalate (PBT) in a world-scale plant using 1,4-butanediol (BDO) made from renewable feedstock, 2013, Verkkosivu saatavissa (viitattu 12.10.2021): <https://lanxess.us/en/us-media/us-news/2013-00085e/>
- [35] P. Dromel, Deepti Singh, in 3D Printing in Medicine and Surgery, 2021, Verkkosivu saatavilla (viitattu 17.10.2021): <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/polybutylene-terephthalate>
- [36] BioPBS, Mitsubishi Chemicals, 2021, Verkkosivu saatavissa (viitattu 17.10.2021): https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/sustainable/product/1201025_7964.html
- [37] Starbucks trialling new prototype BioPBS cup, Bioplasticsmagazine, 2020, Verkkosivu saatavissa (viitattu 24.10.2021): <https://www.bioplasticsmagazine.com/en/news/meldungen/20200310Starbucks-trialling-new-prototype-BioPBS-cup.php>
- [38] S. Kabasci, CV. Stevens, Bio-Based Plastics: Materials and Applications, New York, Incorporated, 2013, pp. 35, 93-94, 143-144
- [39] M. Thielen, Bioplastics: Basics, Applications, Markets - bioplastics MAGAZINE, 2020, pp. 12, 21
- [40] Cellulosa esters market by type, Markets and markets, Verkkosivu saatavissa (viitattu 24.10.2021): https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/cellulose-esters-market-173641209.html?gclid=Cj0KCQiAkNiMBhCxARIsAIDDK-NVrXTFolkDgun9rCvYnyOzGnaoG4hygi9kBf6NUwCRfG0_Lgn6j6KoaAtAUEALw_wcB
- [41] D. Domene-Lopez, Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films. Polymers, 2019, pp. 2, 5
- [42] M. Khan, K. Bilal, Production of plasticized thermoplastic starch by spray drying, Univeristy of Groningen, Groningen, 2013, 17 p.
- [43] Thermoplastic Starch (TPS)-Cellulosic Fibers Composites: Mechanical Properties and Water Vapor Barrier: A Review, Verkkosivu saatavissa (viitattu 5.11.2021): <https://www.intechopen.com/chapters/52594g>
- [44] THERMOPLASTIC STARCH (TPS) MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2021 - 2026), Verkkosivu saatavissa (viitattu

5.11.2021): <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-thermo-plastic-starch-market>

- [45] Lignin, Verkkosivu saatavissa (viitattu 6.11.2021): polymerdatabase.com/polymer%20classes/Lignin%20type.html
- [46] Lignin Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product, Verkkosivu saatavissa (viitattu 6.11.2021): <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lignin-market>