

Tuomas E. Vähäkangas

POLYLAKTIDIMUOVI EKSTRUUSIOSSA

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Johanna Lahti
Tammikuu 2022

TIIVISTELMÄ

Tuomas E. Vähäkangas: Polylaktidimuovi ekstruusiossa
Poly(lactic acid) in extrusion
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknisten tieteiden kandidaattiohjelma, Materiaalitekniikka
Tammikuu 2022

Tässä työssä on tarkoitus selvittää, mitä on polylaktidi (PLA), miten sitä valmistetaan, sekä mitä ekstruusiosovelluksia sillä on. Työ toteutettiin kirjallisuusselvityksenä. PLA on uusiutuvista materiaaleista saatavasta tärkkelyksestä valmistettava biohajoava kestopuovi. Tärkkelyksestä valmistetaan bakteerien aiheuttaman käymisen avulla maitohappoa, joka polymeroidaan usein pääasiassa renkaanavautumispolymeraatiolla PLA:ksi. PLA:n monomeerillä laktidilla on D-, L-, sekä D,L-isomeerit, joista L-isomeeri on yleisin. PLA voidaan hävittää maaduttamalla se, mutta hävittäminen on nopeampaa teollisessa kompostoinnissa.

Ekstruusio on polymeerisovellusten valmistusmenetelmä, jossa käytetään pääraaka-aineena kestopuovia. Ekstruusio on valmistusmenetelmänä jatkuva, ja sillä voidaan valmistaa muun muassa jatkuvaa profiilia, levyjä ja kalvoja. Ekstrudereista yksiruuviekstruuderit on yleisin ja käytetyin. Kalvopuhalluksella ja tasokalvoekstruusiossa voidaan valmistaa muovikalvoja. Ekstruusiosovelluksella voidaan kiinnittää muovikalvo johonkin pintaan, kuten paperin tai kartongin päälle. Koekstruusiossa käytetään kahta tai useampaa ekstruuderia, jotta saadaan aikaan kerrosrakente, jossa kaksi tai useampi muovikalvo on toisissaan kiinni.

PLA on haurasta ja sen sulavahvuus saattaa olla joihinkin sovelluksiin riittämätön. PLA:a käytetään usein seoksessa jonkin toisen biohajoavan muovin kanssa. PLA:n sitkeyttä, taipuisuutta tai barrier-ominaisuuksia voidaan lisätä seostamalla sitä. Yleisiä muoveja, joita käytetään PLA:n kanssa ovat esimerkiksi polyhydroksibutyraatti (PHB), poly(3-hydroksibutyraatti-ko-3-hydroksivaleriaatti) (PHBV), poly(butyleeni-adipaatti-ko-tereftalaatti) (PBAT), polyglykolihiappo (PGA).

PLA:n tärkeimmät ekstruusiosovellukset ovat elintarvike- ja pakkausalan kalvot ja pinnoitteet. PLA:sta voidaan valmistaa myös pusseja. Muita sovelluksia ovat muiden muassa lääketieteen sovellukset, kuten kiinnikkeet ja tikit, sekä kertakäyttöastiat.

Avainsanat: polylaktidi, poly(laktidi), PLA, biomuovi, ekstruusio

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. POLYLAKTIDI.....	2
2.1 Valmistus	2
2.1.1 Käyminen.....	3
2.1.2 Polymerointi	5
2.2 Hävitys	6
3. EKSTRUUSIO.....	8
3.1 Ekstruusiolinja.....	8
3.2 Yksiruuviekstruuderit.....	9
3.2.1 Syöttövyöhyke	11
3.2.2 Kompressiovyöhyke	12
3.2.3 Homogenointivyöhyke.....	13
3.2.4 Muut ekstruuderit	14
3.3 Kalvon ekstruusio.....	15
3.3.1 Kalvopuhallus	15
3.3.2 Tasokalvoekstruusio	16
3.3.3 Ekstruusiopeäällystys	17
3.3.4 Koekstruusio	18
4. POLYLAKTIDI EKSTRUUSIOSSA.....	20
4.1 Polylaktidin ominaisuudet.....	20
4.2 Blendit ja yhdistelmät muiden kanssa	22
4.3 Sovelluksia ja ekstruusiosovelluksia.....	24
5. JOHTOPÄÄTÖKSET	26
LÄHTEET.....	27

1. JOHDANTO

Jo muinaiset roomalaiset ja muut sivilisaatiot tunsivat polymeeripohjaisia materiaaleja. Luonnonkuidut ja esimerkiksi puun selluloosahan ovat periaatteessa polymeerejä, tiettyjä molekyyliä, monomeerejä, linkittyneenä pitkäksi ketjuksi. Kuitenkaan menneillä sivilisaatioilla ei tietenkään ollut käsitystä käyttämiensä polymeerien rakenteesta, yksityiskohdathan ovat erittäin pienessä mittakaavassa.

Ympäriämme olevien asioiden rakennetta alettiin todella ymmärtää vasta kemian kehittyessä, ja silloin opittiin myös luomaan uutta. Synteettisten polymeerien eli muovien voittokulku alkoi niitten keksimisestä 1800-luvun loppupuoliskolla ja varsinkin bakeliitin keksimisestä ja kaupallistamisesta 1900-luvun ensimmäisestä vuosikymmenestä lähtien (Sin et al. 2012, s. 2). Muovit kasvattivat koko 1900-luvun loppupuoliskon merkitystään ja samalla kehittyivät niitten valmistusmenetelmät.

Synteettisten muovien yleinen ongelma on niitten maatumattomuus, sillä luontoon jouduttuaan niitten hajoamisessa kestää useita satoja vuosia. Muoveja käytetään nykyään niin paljon, että on pohdittu myös biohajoavien muovien mahdollisuuksia. Toinen ongelmallinen seikka muoveissa on se, että niitä valmistetaan usein uusiutumattomasta öljystä. Uusiutuvista bioaineksista valmistettua biohajoavaa muovia polylaktidia (PLA) valmistettiin jo 1800-luvulla, mutta tutkimuksia siitä on alettu tehdä vasta 1990-luvulta alkaen, koko ajan enenevässä määrin (Sin et al. 2012, s. 5–6).

Tämän työn tutkimuskysymykset ovat seuraavat: Ensiksi: Mitä on polylaktidi ja miten sitä valmistetaan? Toiseksi: Mitä ekstruusiosovelluksia polylaktidilla on?

Tässä työssä käsitellään ensiksi polylaktidia ja sen valmistusta luvussa 2. Luvussa 3 käsitellään ekstruusiota valmistusmenetelmänä, keskittyen erityisesti yksiruuviekstruusioon. Luvussa 4 käsitellään polylaktidin ekstruusiosovelluksia sekä niitä polylaktidin ominaisuuksia, joiden arvioin vaikuttavan ekstruusiosovelluksiin. Luvussa 5 esitän johtopäätökset.

2. POLYLAKTIDI

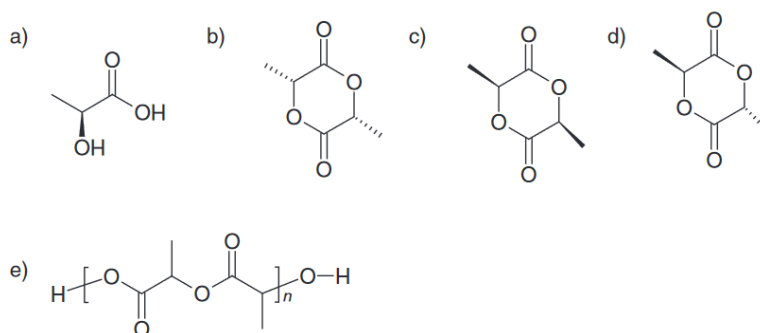
Biomuoveja valmistettiin vuonna 2017 noin 2,05 miljoonaa tonnia, ja niistä biohajoavien osuus oli 42,9 % ja biopohjaisten mutta biohajoamattomien osuus 57,1 %. Biohajoavista muoveista yleisin on polylaktidi (PLA). (Niaounakis 2019)

PLA (engl. poly(lactic acid)) on biopohjainen ja biohajoava kestopuovi. PLA on alifaattinen polyesteri. Sitä voidaan valmistaa uusiutuvista raaka-aineista ja se voidaan maaduttaa, mitkä seikat ovat johtaneet lisääntyneeseen kiinnostukseen PLA:a kohtaan viime aikoina.

Tässä luvussa kerrotaan PLA-muovista. Alaluvussa 2.1 kerrotaan sen valmistusprosessista ja alaluvussa 2.2 kerrotaan sen hävityksestä. Alaluvussa 2.1 valmistusmenetelmän tarkastelu on rajattu pääasiassa käymismenetelmään. PLA:n ominaisuuksista ja sovelluksista kerrotaan lisää luvussa 4.

2.1 Valmistus

PLA:a valmistetaan maitohaposta (engl. lactic acid). Laktidimonomeereja on kolmenlaisia. Laktidin kaksi stereoisomeeria ovat L-laktidi ja D-laktidi. Lisäksi sillä on mesoisomeeri D,L-laktidi. Eri muotoja valikoimalla voidaan vaikuttaa PLA:n fysikaalisiin ja mekaanisiin ominaisuuksiin sekä muovin hajoamisnopeuteen. Poly(L-laktidi):lla (PLLA) on suhteellisen hidas hajoamisnopeus. Se on osittain kiteinen polymeeri, jonka sulamispiste on noin 180 °C ja lasisiirtymälämpötila noin 55–60 °C. Poly(D,L-laktidi) puolestaan on amorfainen polymeeri, jonka hajoamisnopeus hydrolyysillä on paljon PLLA:ta nopeampi. (Hakkarainen ja Winne-Fistrand 2011, s. 1) Kuvassa 1 on esitelty eri laktidin isomeerien kemialliset rakenteet sekä polylaktidin kemiallinen rakenne.



Kuva 1. Maitohappo, laktidin isomeerit ja polylaktidi. a) maitohappo, b) L-laktidi, c) D-laktidi, d) D,L-laktidi, e) polylaktidi (Hakkarainen ja Winne-Fistrand 2011, s. 2).

Jo pieni määrä toista enantiomeeriä toisen seassa muuttaa kiteisyyttä ja biohajoamisnopeutta paljon. Kemiallisilla menetelmillä, kuten maitohapponitriilin hydrolyysillä, valmistetut laktidierät ovat aina L-laktidin ja D-laktidin raseeminen seos. Fermentointimenetelmällä voidaan saada aikaiseksi optisesti puhdasta laktidia. (Plackett 2011, s. 45) Luonnollisesti esiintyvä maitohappo on usein L-muotoa (Sin et al. 2012, s. 72). Vuonna 2011 maitohaposta 85 % käytettiin elintarviketeollisuuden tarpeisiin ja 15 % muihin käyttötarkoituksiin, kuten biopolymeerien tai liuottimien valmistukseen (Sin et al. 2012, s. 74).

2.1.1 Käyminen

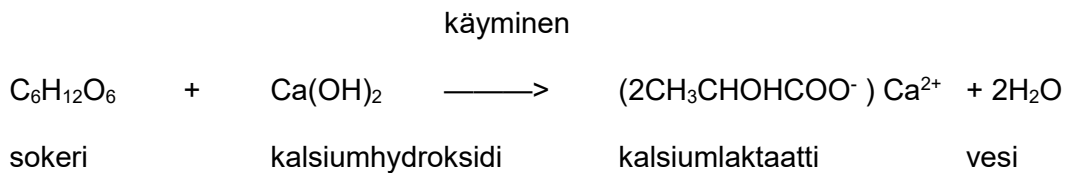
PLA:n raaka-ainetta maitohappoa voidaan valmistaa sokereista käyttämällä eli fermentoimalla niitä. Käymismenetelmä on yleisimmin käytetty maitohapon valmistusmenetelmä. Käymisen raaka-aineena käytetään maissi-, vilja-, riisi- tai perunatärkkelystä, selluloosaa tai esikäsiteltyä puuta. (Sin et al. 2012, s. 74–78) Käytettyjä mahdollisia sokereita ovat ainakin sakkaroosi, maltoosi, laktoosi, glukoosi ja mannitoli (Naryanan et al. 2004, s. 173).

Käymismenetelmässä käytettäviä bakteereita on *Firmicutes*-pääjaksosta noin 20 suvussa. Näitä sukuja ovat muiden muassa *Lactococcus*, *Labctobacillus*, *Streptococcus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Aerococcus*, *Carnobacterium*, *Enterococcus*, *Oenococcus*, *Tetragenococcus*, *Vagococcus* ja *Weisella*. Näistä *Lactobasillus* on merkittävin, ja siihen kuuluu noin 80 lajia, jotka kykenevät tuottamaan maitohappoa. Pääainesosa sokerin lisäksi bakteeri tarvitsee toimiakseen lisäaineita, esimerkiksi B-vitamiinia, aminohappoja, peptidejä ja rasvahappoja. Lisäaineet nostavat maitohapon tuotantokustannuksia, mutta parantavat saadun hapon laatua ja puhtautta. Bakteerit kasvatetaan anaerobisissa olosuhteissa, lämpötiloissa 5–45 °C sekä lievästi happamassa ympäristössä. Useimmat kaupallisista käymisprosessisykleistä kestävätkä kolmesta kuuteen päivää. Saanto riippuu jonkin verran käytetystä sokerilähteestä ja käytetystä bakteerilajista. (Sin et al. 2012, s. 78) Käymisellä valmistetun maitohapon joukossa on epäpuhtauksia: eri hiilivetyjä, proteiineja, aminohappoja, suoloja, metalli-ioneja, aldehydejä, ketoneita, karboksyylihappoja ja estereitä (Sin et al. 2012, s. 88).

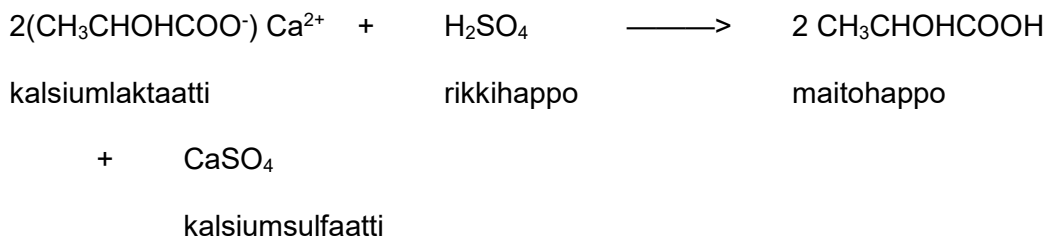
Käymisen aikana seokseen, jossa on bakteereita ja niiden tuottamaa maitohappoa, lisätään kalsium- tai natriumhydroksidia tai ammoniakkia liiallisen happamuuden hillitsemiseksi. Liika happamuus hidastaa bakteerien toimintaa. Osa maitohaposta muuttuu reagoidessaan emäksien kanssa laktaattisuoloiksi, jotka voidaan myöhemmin muuttaa reaktiolla happojen, kuten rikkihapon, kanssa takaisin maitohapoksi. (Sin et al. 2012, s. 78–80)

Narayanan et al. (2004) ovat esitelleet käymisen seuraavien reaktioyhtälöiden avulla:

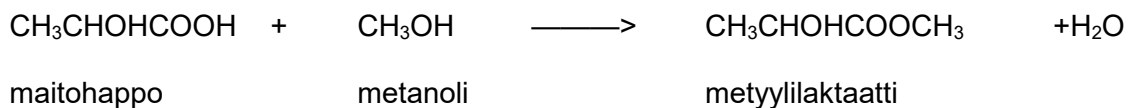
1. Käyminen ja neutralointi



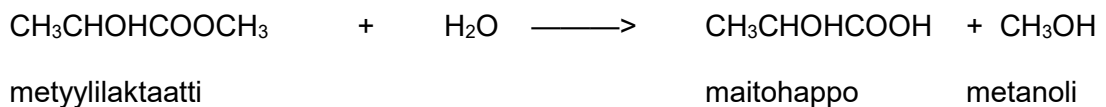
2. Hydrolyysi H₂SO₄:lla



3. Esteröinti



4. Hydrolyysi vedellä

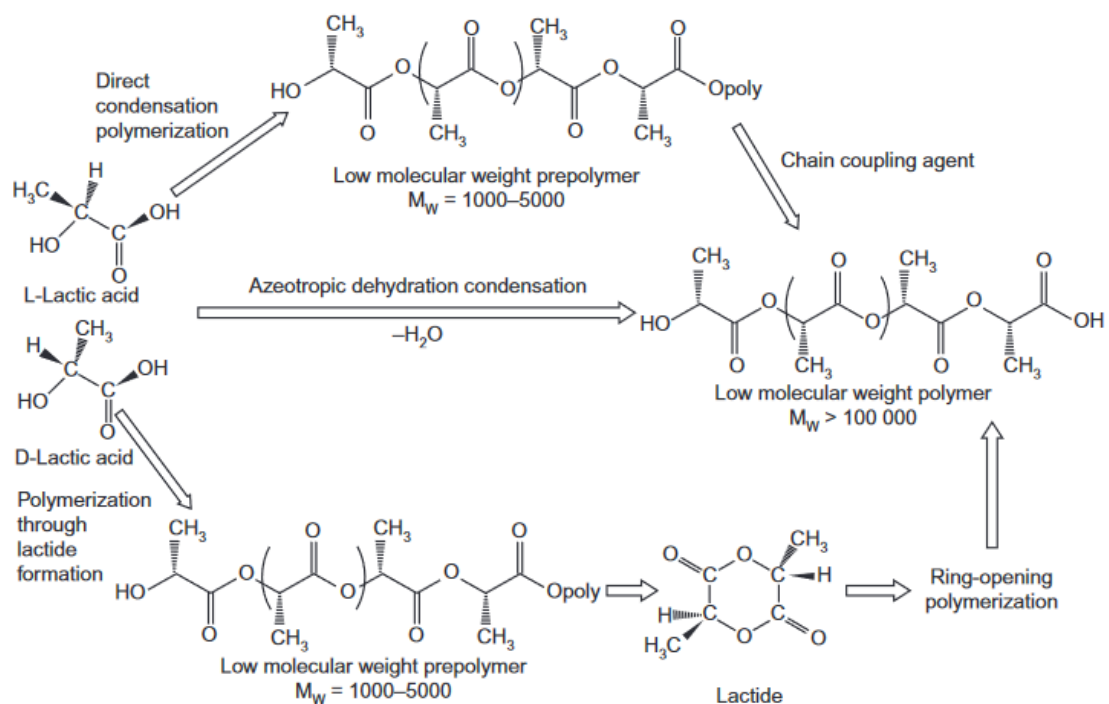


Maitohappo muunnetaan laktaattiesteriksi, koska laktaattiesteriä on helpompi säilyttää kuin syövyttävää maitohappoa. Laktaattiesterin voi muuttaa maitohapoksi sitten kun sitä tarvitaan prosessissa. (Sin et al. 2012, s. 86) Mikro-organismien avulla saatu maitohappo on useimmiten L-maitohappoa (Sin et al. 2012, s. 301).

2.1.2 Polymerointi

PLA voidaan valmistaa maitohaposta joko kondensaatiopolymeroinnilla eli askelpolymeroinnilla tai renkaanavautumispolymeroinnilla. Kondensaatiopolymeroinnilla saadaan kuitenkin niin alhaisen moolimassan PLA:a, että renkaanavautumispolymeraatio on useimmiten käytössä teollisuudessa. Jos PLA:n moolimassa on liian alhainen, saatu PLA on sovelluksiin liian haurasta ja heikkoa. (Narayanan et al. 2004, s. 175; Sin et al. 2012, s. 95)

Maitohappo polymeroidaan ensin kondensaatiopolymeroinnilla, jolloin saadaan alhaisen moolimassan PLA:a. Tätä alhaisen moolimassan PLA:a kutsutaan myös esipolymeeriksi (engl. prepolymer). Se depolymeroidaan syklisiksi oligomeereiksi, laktideiksi, jotka saadaan polymeroitua renkaanavautumispolymeraatiolla korkean moolimassan PLA:ksi. Kuva 2 havainnollistaa PLA:n polymeroinnin reitit. Ylempi reitti kuvaa kondensaatiopolymeroinnin ja alempi reitti renkaanavautumispolymeraation. Kummassakin reitissä välivaiheena on matalan moolimassan PLA:n muodostuminen. Matalan moolimassan PLA:n moolimassa sijoittuu 1 000 ja 5 000 g/mol väliin. Renkaanavautumispolymeraatiolla saavutetun lopullisen PLA:n moolimassa on noin yli 250 000 g/mol. (Narayanan et al. 2004, s. 175; Sin et al. 2012, s. 95)



Kuva 2. Polylaktidin polymerointiprosessin eri reitit. Ylempänä kondensaatiopolymerointireitti ja alempana renkaanavautumispolymerointireitti (Sin et al. 2012, s. 87).

Renkaanavautumispolymeraatioissa polymeroinnin käynnistävinä initiaattoreina usein käytetään siirtymämetalleja sisältäviä yhdisteitä. Käytettyjä metalleja ovat tina, alumiini,

lyijy, sinkki, kalsium, mangaani, vismutti, rauta ja yttrium. (Narayanan et al. 2004, s. 175; Sin et al. 2012, s. 94)

2.2 Hävitys

Biohajoavat muovit voidaan peittää tai jättää maahan, ja ne hajoavat luonnollisesti mikrobien vaikutuksesta. Perinteisessä kaatopaikalle hautauksessa biopolymeerit hajoavat suhteellisen hitaasti, koska lämpötila kaatopaikoilla on luonnollisesti sama kuin ympäristön lämpötila, ja haudatut jätteet ovat anaerobisissa olosuhteissa. Silti biopolymeerit kuitenkin hajoavat kaatopaikoillakin. Biopolymeerit PLA ja polyglykolihiappo (PGA) vaativat hajotukseen kuudesta kuukaudesta kahteen vuoteen. (Niaounakis 2013) PLA:a suoraan hajottavia organismeja ovat muiden muassa *Actinomyces* *viridis*, *Amycolatopsis mediterranei*, *Staphylococcus hominis*, *S. epidermidis*, *Bacillus subtilis*, *B. circulans* sekä *B. stearothermophilus* (Niaouanakis 2013).

Kompostointi on vaihtoehto kaatopaikalle hautaukseen. Kompostoinnissa hajoamisolot ovat aerobiset ja lämpötila noin 35 celsiusastetta. Teollisessa kompostoinnissa lämpötilat ovat yleensä 55 ja 60 celsiusasteen välillä. Lisäksi teollisessa kompostoinnissa suhteellinen ilmankosteus on 100 %. PLA vaatii teollisen kompostoinnin lämpötiloja hajotukseen tehokkaasti. Kompostointi tuottaa väkilannoitetta, jossa saattaa tosin olla epäpuhtauksina hajoamattomia polymeerejä, jotka rajoittavat sen käyttöä. Kompostointi vaatii myös kompostointi-infrastruktuuria, mistä syystä se ei ole ainakaan vielä suosittu menetelmä. (Niaouanakis 2013)

Biopolymeerien kompostoitumisnopeutta on tutkittu, ja Niaouanakis nostaa esille muutamia patenteihin perustuvia keinoja nopeuttaa hajoamista. Menetelmät perustuvat maatuviin muovien hajottamiseen ensin pienempiin osiin. Muovia voidaan jauhaa pienempiin osiin. Muoviketjujen hajoamista eli depolymerisaatioita voidaan edistää altistamalla muovijäte kvaternäärisille ammoniumyhdisteille. (Niaouanakis 2013)

PLA:n on huomattu Bagheri et al. tekemässä tutkimuksessa hajoaneen merivedessä huonosti. Vuoden kuluessa näyte-erän massa ei ollut vähentynyt lähes lainkaan, eli hajoamista ei ollut juurikaan tapahtunut. Niaounakis (2019) patentissa kerrotaan, että hajoamattomuus johtuu meriveden alhaisesta lämpötilasta, siitä, ettei UV säteily pääse vaikuttamaan vedenalaisiin jätteisiin, sekä hapen vähyydestä merivesiolosuhteissa.

Pirkanmaan Jätehuolto Oy ohjeistaa verkkosivuillaan (2021), että PLA:sta ”valmistetut pakkaukset tai kertakäyttöastiat käyvät biojätteeseen, mikäli tuote on sertifioitu EU-normin EN 13432 mukaisesti”. Biohajoavuuden ja kompostoinnin ero on siinä, että

standardin EN 13432 mukaan kompostoinnissa materiaalin täytyy hajota tietyssä ajassa tietyn verran niin, etteivät hajoamistuotteet ole haitallisia kompostointiprosessille tai kompostin laadulle.

3. EKSTRUUSIO

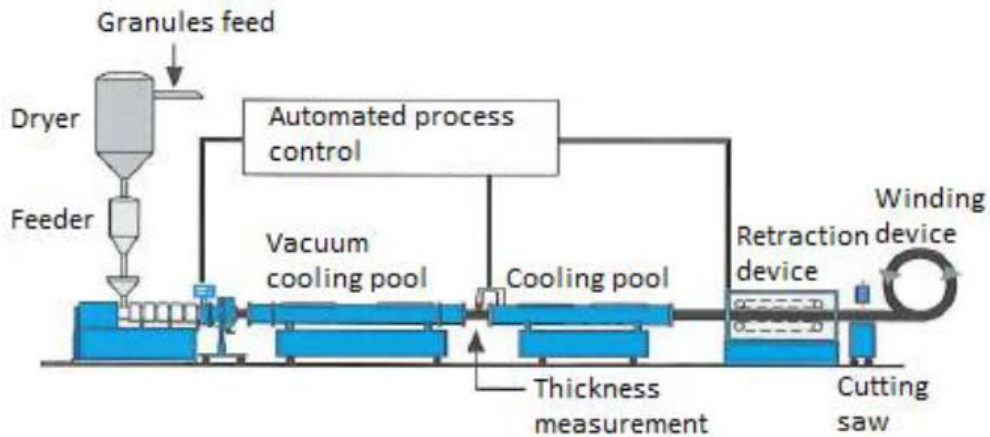
Tässä luvussa käsitellään ekstruusiota polymeerien näkökulmasta. Ensiksi kerrotaan, mitä ekstruusiolla tarkoitetaan ja millaiset ovat sen yleiset piirteet. Ekstruusiolinjastoista esitellään kaksi variaatiota. Alaluvussa 3.1 esitellään yleinen ekstruusiolinjasto, jossa valmistetaan jatkuvaa profiilia. Alaluvussa 3.2 esitellään yleisin ekstruuderin tyyppi, yksiruuviekstruuderit. Ekstruuderien tarkempi tarkastelu tässä työssä on rajattu yksiruuviekstruuderin sen vuoksi, että yksiruuviekstruuderit ovat yleisimmin käytetty ekstruuderityyppi (Rauwendaal 2014, s.13). Alaluvussa 3.3 esitellään eräs esimerkki mahdollisesta tasokalvoekstruusiolinjasta.

Ekstruusio on yleisnimitys jatkuvalla polymeerien prosessointimenetelmille, joissa yhden tai useamman pyörivän ruuvin sisältävä ekstruuderit sulattaa eli plastisoi siihen syötetyn polymeerimateriaalin, ja lopulta ekstruuderin toisesta päästä saadaan muotin lävitse toivotusti mahdollisimman tasalaatuista polymeerisulaa (Xanthos 2004, s.1).

3.1 Ekstruusiolinja

Ekstruusiolinjassa olennaisin osa on ekstruuderit. Ekstruuderin syötetään hopperin kautta polymeerimateriaalia, joka toimitetaan pieninä polymeerirakeina, niin sanottuina granulaatteina. Granulaattien sekaan voidaan myös lisätä mahdolliset lisäaineet, kuten antioksidantit, väriaineet ja täyteaineet. Nämä sekoittuvat tasaisesti varsinaisen polymeerin sekaan ekstruuderin sisällä, jossa polymeeri ja lisäaineet sulavat. (Xanthos 2004, s.3)

Esimerkkinä ekstruusiolinjasta on kuvan 1 linja, jolla voidaan valmistaa jatkuvaa profiilia, kuten esimerkiksi putkea tai tankoa. Esimerkkilinjassa on ensin granulaattien kuivain, jolla poistetaan kosteus granulaateista. Granulaattien kuivaus on tarpeen, sillä ylimääräinen kosteus voi johtaa sulatuksen aikana polymeerin heikkenemiseen tai ominaisuuksien huonontumiseen. Esimerkiksi yleiselle polymeerille polyetyleenitereftalaatille (PET) kosteus saisi olla jopa vain 0,005 % (Xanthos 2004, s. 3). Granulaatit ohjataan ekstruuderin, josta tulee muottisuokappaleen eli suuttimen lävitse sulaa polymeeriä. Tämä polymeerisula ohjataan vakuumitilaan, jossa muotin läpi muotoutunut profiili saa oikean kokonsa (Eastman 2021). Sieltä profiili vedetään jäähdyttimeen. Jäähdytys tapahtuu useimmiten joko vedellä tai puhalletulla ilmalla (Rosato, Rosato 1990, s. 92) Vetolaite kuljettaa profiilia linjalla. Lopuksi profiili leikataan halutuiksi pätkiksi ja esimerkiksi taipuisat putket voi viedä rullalle (Järvinen 2008, s. 177).



Kuva 3. Jatkuvan profiilin valmistukseen käytettävä ekstruusiolinja. Putkenvalmistus. (Järvinen 2008, s. 177)

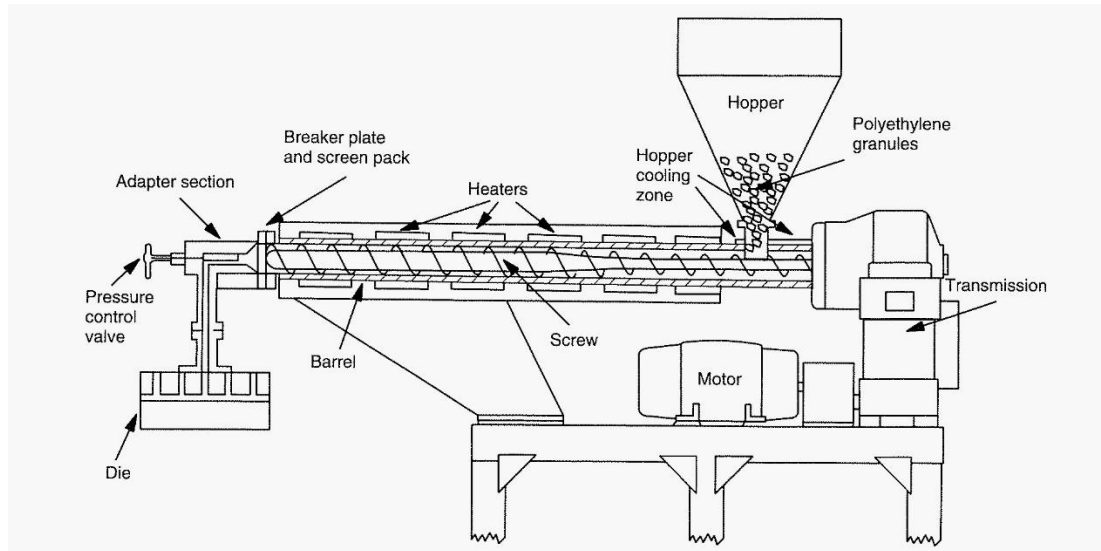
Hyvälaatuinen ja sujuva muovien ekstruusio vaatii hyvää raaka-aineiden osien sekoittumista ja sulamista ekstruuderissa. Raaka-aineiden syöttöä hopperiin on pidettävä yllä, sillä katkos syöttövirtaan aiheuttaa ongelmia ekstruusion laadussa. Laatua parantavat hyvin toteutettu suuttimen suunnittelu sekä tarkasti kontrolloidut ekstruusion jälkeiset työvaiheet jäähdytys ja tuotteen käsittely. Lämpötilan säätely ekstruuderissa on myös olennaista. Ekstruuderissa voi lämmittimien lisäksi olla jäähdyttimiä, joitten avulla varmistetaan lämmön hallinta ja tasaisuus. Lämpötiloista merkittäviä ovat paitsi ekstruuderin ulkoseinämän, myös ruuvin ja suuttimen lämpötila. Ekstruusion lopputulokseen vaikuttavat lisäksi ainakin ruuvin tai ruuvien pyörimisnopeus, polymeerin paine suuttimessa ja laitteiston tyyppi ja kunto. (Rosato, Rosato, 1990, s. 92).

Luonnollisesti eri materiaaleilla on erilainen käyttäytyminen, mikä vaikuttaa ekstruusiossa. Muoveista vain kestumuoveja käytetään ekstruusiossa. Polymeereistä lisäksi elastomeerit ovat käytössä. Arviolta 50 % kaikista kestumuovituotteista valmistetaan ekstruusiolla. (Xanthos, 2004, s.3)

3.2 Yksiruuviekstruuderit

Tässä aluvussa esitellään tarkemmin yksinkertaisen ja yleisimmin käytetyn ekstruuderin, yksiruuviekstruuderin, rakenne ja toiminta. Toimintaperiaatteen ymmärtämiseksi erityisesti tarkastellaan omissa aluvuissaan yksiruuviekstruuderin ruuvin kolmea eri aluetta ja niiden merkitystä ekstruuderin toiminnassa.

Kuvassa 2 on esitelty yksiruuviekstruuderit.



Kuva 4. Yksiruuviekstruuderin (Cramm, R.H., 1983)

Kuvassa 2 esimerkkimateriaalina on polyeteenigranulaatteja. Polymeerigranulaatit syötetään hopperiin, josta ne kulkeutuvat painovoiman vetäminä ekstruuderin sisälle (Rauwendaal 2014, s. 68). Hopperi varmistaa tasaisen materiaalin syötön ekstruuderiin. Hopperin täyttöasteen vaihtelut saattavat häiritä ekstruusioprosessia aiheuttamalla painenvaihteluita hopperin ja ekstruuderin kammion liittymäkohdassa. Granulaattien syöttö hopperiin voi olla manuaalinen toimenpide tai automaattinen toimenpide, jossa imurilla imetään granulaatteja hopperiin. (Kuusipalo et al. 2008) Kuvassa 2 on hopperin juuressa jäähdyttimet. Ne ovat polymeerimateriaalin virtauksen kannalta tärkeitä, sillä ilman niitä kuumuus ekstruuderista saattaisi sulattaa granulaatit liian aikaisin, jolloin granulaattien virtaus ekstruuderiin vaikeutuisi tai tukkiutuisi. (Kuusipalo et al. 2008)

Moottori pyörittää voimavälityksen kautta ruuvia. Ruuvi pyörii, ja ekstruuderin muut osat, kuten ruuvia ympäröivä sylinteri, ovat paikallaan. (Rauwendaal 2014, s.15)

Polymeerimateriaalin sulaminen ekstruuderissa saadaan aikaan vastuksilla ja ruuvilla. Vastukset lämmittävät ekstruuderin sylinterin seiniä ja lämpö johtuu polymeerimateriaaliin. Suurin osa polymeerin sulatukseen vaadittavasta lämmöstä yksiruuviekstruusiossa tulee kuitenkin kitkasta, joka syntyy ruuvin pyöriessä, kun ruuvin ympärillä on polymeeriä. (Rauwendaal 2014, s.15) Lämpöön vaikuttavat sylinterin vastuksien säädöt, ruuvin pyörimisnopeus ja ruuvin jälkeen olevien adapterin ja suuttimen lämpötila-asetukset (Kuusipalo et al. 2008).

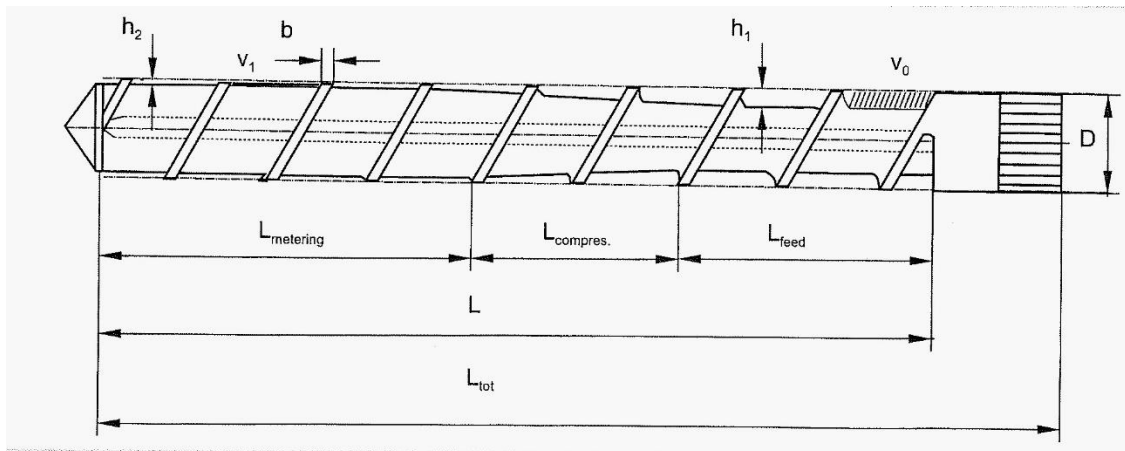
Ruuvin tehtävä on polymeerin sulattamisen lisäksi kuljettaa polymeeriä eteenpäin ekstruuderin sylinterissä. Ruuvin halkaisija kasvaa kärkeä kohti. Tämä aiheuttaa puristusta polymeeriin. Puristus ilmoitetaan ruuvin tyven ja kärjen harjakanavoitten

syvyyksien suhteena, muodossa h_1/h_2 , missä h_1 on ruuvin tyven harjakanavan syvyys ja h_2 on ruuvin kärkipään harjakanavan syvyys. (Kuusipalo et al. 2008)

Ruuvin koko ilmaistaan usein suhteena L/D , jossa L tarkoittaa ruuvin pituutta (engl. length) ja D ruuvin halkaisijaa (engl. diameter). Tyypillisesti L/D -ruuvikoot ovat väliltä 20:stä 30:een. (Kuusipalo et al. 2008, Rauwendaal 2014, s. 515)

Ruuvi on jaettu usein rakenteeltaan kolmeen osaan: syöttövyöhyke, kompressiovyöhyke ja homogointivyöhyke. Alaluvuissa 3.3.1, 3.3.2 ja 3.3.3 perehdytään näihin ruuvin rakenteellisiin vyöhykkeisiin ja niiden toimintaan. Kuvassa 3 on esitelty yksiruuviekstruuderin ruuvin esimerkkigeometria. Esitelty kolmijakoinen geometria on yleinen, mutta ei ainoa. Esimerkiksi syöttö- ja kompressiovyöhykkeitä voi olla kaksi. (Kuusipalo et al. 2008)

Erikseen voidaan myös erottaa ekstruuderin toiminnalliset vyöhykkeet, jotka vastaavat ideaaltilanteessa ruuvin vyöhykkeitä. Nämä toiminnalliset vyöhykkeet ovat ruuvin tyvestä ruuvin päähän lueteltuna kiinteän materiaalin kuljetusvyöhyke (engl. solid conveying zone), sulamisvyöhyke (engl. melting zone) ja sekoitusvyöhyke (engl. mixing zone tai metering zone).



Kuva 5. Yksiruuviekstruuderin ruuvi. (Kuusipalo, 2008)

3.2.1 Syöttövyöhyke

Syöttövyöhyke on ruuvin ensi osa heti hopperin jälkeen. Syöttövyöhykkeen pituus voi esimerkiksi olla $L/D = 5$. Syöttövyöhykkeellä polymeerimateriaali on vielä kiinteässä muodossa. Materiaali voi alkaa tosin jo sulaa liian suurissa lämpötiloissa syöttövyöhykkeellä, jos ekstruuderin on suunniteltu niin, ettei käytettävä polymeeri sovellu sille. Kuten aiemmin mainittiin, tämä saattaa aiheuttaa syötön häiriintymisen tai tukkeutumisen, ja se on estettävissä jäädytyksellä. Esimerkiksi hopperin juurella ja syöttövyöhykkeen ympärillä voi kulkea suljettu vesijäädytys. (Kuusipalo et al. 2008)

Liian alhainen lämpötila huonontaa kuitenkin kitkaominaisuuksia ja johtaa huonompaan polymeerin kulkeutumiseen eteenpäin sylinterissä (Wagner et al. 2014).

Syöttövyöhykkeellä polymeerimateriaali kulkeutuu eteenpäin ekstruuderin sylinterissä. Kulkeutumiseen vaikuttaa materiaalin ja sylinterin välinen kitka. Mitä suurempi kitka polymeerin ja sylinterin välillä on, sitä paremmin polymeeri kulkeutuu sylinterissä eteenpäin. Jos kitka on polymeerin ja sylinterin seinämän välillä vähäinen, ja kitkaa on ruuvin ja polymeerin välillä, pyörii polymeeri ruuvin mukana, sen ympärillä eikä pääse liikkumaan eteenpäin sylinterissä. Ruuvin kannan halkaisija ja siten harjakanavan syvyys ovat tässä vaiheessa vielä tasaiset. Materiaali tiivistyy jokin verran ja alkaa lämmitä pääasiassa kitkan vaikutuksesta. Ideaali lämpötila syöttövyöhykkeellä on sellainen, jossa granulaateista tulee hieman tahmeita suotuista kitkaa lisäten. (Wagner et al. 2014)

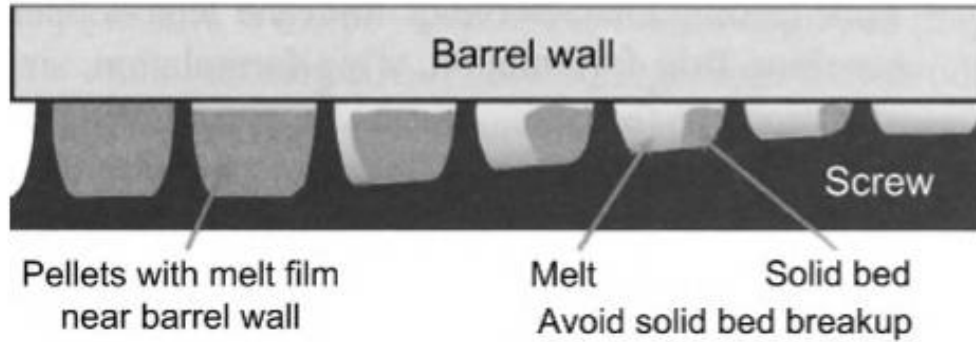
3.2.2 Kompressiovyöhyke

Kompressio- tai sulamisvyöhykkeeksi kutsutaan syöttövyöhykkeen jälkeistä aluetta, jossa ruuvin halkaisija alkaa kasvaa. Kompressiovyöhykkeen pituus voi esimerkiksi olla $L/D = 3$ (Kuusipalo et al. 2008). Kasvava ruuvin halkaisija aiheuttaa sen, että polymeeri puristuu sylinterin seinämiä vasten tiiviisti. Sulan polymeeri tiheys on korkeampi kuin kiinteällä bulkkipolymeerillä. Viimeistään tällä alueella polymeeri alkaa sulaa.

Polymeerin sulamiseen vaaditusta energiasta arviolta 80–90 % tulee ruuvia pyörittävältä moottorilta. Noin 10–20 % energiasta tulee sylinterin lämmitysvastuksista. Kitkavoiman aiheuttamaa lämpenemistä tulee kahdella tavalla: ensinnä ruuvi raapii polymeeriä irti sylinterin seinämästä, ja toiseksi polymeerimassan pyöriessä sen sisällä esiintyy kitkavoimia polymeerimassan viskoosin luonteen vuoksi. (Wagner et al. 2014)

Ruuvin nopeus ja läpikulkevan materiaalin määrä ovat kääntäen verrannolliset polymeerin viskositeettiominaisuuksiin. Kun ruuvin nopeus ja läpikulkevan materiaalin määrä kasvavat, polymeerin leikkausmyötymän muutosnopeus kasvaa, mikä alentaa viskositeettia, eli mikä alentaa polymeerin virtauksen vastustusta. Polymeerillä on siis viskoosin komponentin lisäksi elastinen komponentti, eli se käyttäytyy ei-newtonilaisen fluidin tavoin. Juuri polymeerin viskoosin luonteen vuoksi polymeerin sisäiset kitkavoimat ovat suurin sulamisen syy. (Wagner et al. 2014)

Kuva 4 havainnollistaa polymeerin sulamista. (Wagner et al. 2014)



Kuva 6. Polymeerin sulaminen ekstruuderissa. (Wagner et al. 2014)

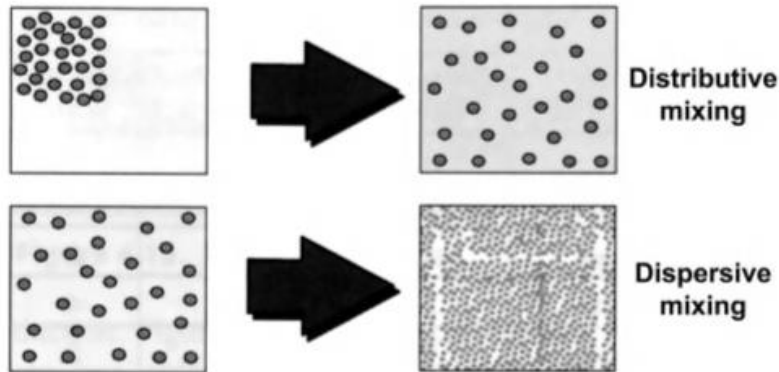
Kuva 4 osoittaa vasemmalta oikealle polymeerin sulamiskäyttäytymisen. Polymeeri alkaa sulaa kitkan ja sylinterin lämmön johdosta läheltä sylinterin seinämää. Muodostuu ohut sulakerros (engl. melt film). Eteenpäin työntyvä kierre kerää mukaansa sulaa, joka kasaantuu kierteiden välin takaosaan. Sulamaton osa (engl. solid bed) on ideaalitalanteessa täysin sulanut, kun polymeeri on edennyt homogointivyöhykkeelle. Lämmittävät kitkavoimat ovat suurimmat sulamattoman osan ja sylinterin seinämän välillä. Jos sulamaton osa hajoaa kappaleiksi sulan sekaan, sulamista edistävät voimat pienenevät ja sulan sekaan saattaa jäädä sulamattomia polymeerikappaleita. Kasvava ruuvin halkaisija varmistaa sen, että ruuvikanava on täynnä polymeeriä ja näin ohut sulakerros pääsee koko ajan muodostumaan. Pelkästään sylinterin lämmöllä polymeerit sulavat huonosti, koska polymeereillä on huono lämmönjohtavuus. (Wagner et al. 2014)

3.2.3 Homogointivyöhyke

Homogointivyöhykkeen tarkoituksena on sekoittaa polymeerisula tasalaatuiseksi sekä koostumuksen että lämpötilan puolesta. Sula massa siirtyy homogointivyöhykkeen kautta suuttimelle. Homogointivyöhykkeellä voi olla sekoituselementtejä, sillä ilman niitä polymeerisula kyllä sekoittuu, mutta varsin huonosti. Ruuvin pyörimisen aiheuttama virtaus sekoittaa massaa. Homogointivyöhykkeelle syntyy painetta, kun suutin vastustaa polymeerin virtausta. Tämä paine sekoittaa myös massaa, mutta paineen lisäys sekoitustarkoituksessa ei liene järkevää, koska lisääntynyt paine vähentää läpi menevän materiaalin määrää, pidentää tuotantoaikaa ja edesauttaa sen hajoamista pitämällä polymeeriä kauemmin kuumissa oloissa. Ruuvin kierteiden ja sylinterin välissä olevasta pienestä raosta polymeerisula pääsee virtaamaan hieman taaksepäin, mutta tämä virtaus on merkittävää vasta kuluneitten ruuvien tapauksessa. (Wagner et al. 2014)

Sekoitus voidaan jakaa distributiiviseen ja dispersiiviseen sekoitukseen. Kummassakin aiheutetaan sulaan jännityksiä ja painetta. Distributiivisessä sekoituksessa

sekoitettava aine yritetään saada muun aineen sekaan mahdollisimman tasaisesti. Dispersiivisessä sekoituksessa sekoitettavat kappaleet halutaan saada hajotettua pienemmiksi. (Lafleur, Vergnes 2014). Kuvassa 5 on esitelty distributiivisen ja dispersiivisen sekoituksen periaate-ero.



Kuva 7. Distributiivinen ja dispersiivinen sekoitus. (Wagner et al. 2014)

3.2.4 Muut ekstruuderit

Muita ekstruudereita ovat muun muassa mäntäekstruuderit ja kaksiruuviekstruuderit. Mäntäekstruuderissa ei ole lainkaan ruuvia, vaan sylinterissä on edestakaisin liikkuva mäntä. Mäntäekstruuderit eivät siis ole yksi- tai kaksiruuviekstruuderista poiketen jatkuvan prosessin mahdollistava laite. Mäntäekstruuderit sopii syklisiin prosesseihin, kuten ruiskuvalun yhteyteen. Niissä prosesseissa, joissa voidaan käyttää ruuviekstruuderia, päästään jatkuvuuden vuoksi nopeampaan tuotantotahtiin. Mäntäekstruuderissa kaikki sulattava lämpö tulee johtamalla sylinterin seinistä. Ongelmana on, että lämpötila ei ole tasainen kaikkialla sulassa. Mäntäekstruusiolla saadaan aikaan suuret paineet. Sillä voidaan puristaa vaikeasti käsiteltäviä polymeerejä, kuten erittäin korkean moolimassan polyetyyleeniä UHMWPE tai polytetrafluoroetyyleeniä PTFE. (Rauwendaal 2004)

Kaksiruuviekstruuderit on yksiruuviekstruuderin lailla jatkuvan prosessin ekstruuderit. Siinä on nimensä mukaisesti kaksi pyörivää ruuvia sylinterissä. Ruuvit voivat olla vierekkäin tai limittäin sylinterin sisällä. Ne voivat pyöriä joko samaan suuntaan tai eri suuntiin. Ruuvien rakenne on usein modulaarinen. Ne voivat koostua siis osista, joita voidaan käyttötarkoituksen mukaan vaihtaa. Kaksiruuviekstruuderin monimutkaisuuden vuoksi sillä tehtävän ekstruusion tarkkaa käyttäytymistä on hankalampaa ennustaa verrattuna yksinkertaisempaan yksiruuviekstruusioon. (Rauwendaal 2004) Polyvinyylikloridi PVC -profiileja ja -putkia valmistetaan kaksiruuviekstruudereilla. (Lafleur, Vergnes 2014)

Kaksiruuviekstruuderin etuna yksiruuviekstruuderiin verrattuna on sen hyvä sekoituskyky ja suurempi tuotantokapasiteetti. (Rauwendaal 2014)

Yksiruuviekstruuderin etuna on sen edullinen hinta suhteessa toimintakykyyn, verrattuna kaksiruuviekstruuderiin. Yksiruuviekstruuderin muita etuja ovat yksinkertainen rakenteen suunnittelu ja sen mahdollistamat vankkuus ja luotettavuus. (Rauwendaal 2014)

3.3 Kalvon ekstruusio

Ohuita kerroksia, kalvoja eli filmejä hyödynnetään paljon pakkausten yhteydessä. Kalvot voivat olla pinnoitteina, kuten polyeteenikalvot maitopurkin kartongissa kiinni, tai sellaisenaan, kuten esimerkiksi elintarvikkeiden pakkauksissa, joissa ohut ja helposti avattava kalvo pitää suojakaasun pakkauksen sisällä ja tarjoaa samalla näkymän pakkauksen elintarvikkeisiin.

Polylaktidin sovelluksista monet ovat kalvoja tai ohuita kalvopinnoitteita. Polylaktidista ja sen sovelluksista on kerrottu lisää luvuissa 2 ja 4.

Pusseja ja säkkeitä valmistetaan matalan tiheyden polyeteenistä LDPE. Tiheys ja sulaindeksi ovat tärkeitä arvoja kalvonvalmistuksessa. Tiheys kertoo muun muassa filmin sitkeydestä, ja sulaindeksi kertoo sulan juoksevuudesta, viskositeetista, ja sen mukaan säädetään prosessin lämpöjä. (Kurri Veijo 2002, s.101, Niemi Oskari mukaan 2010, s.24)

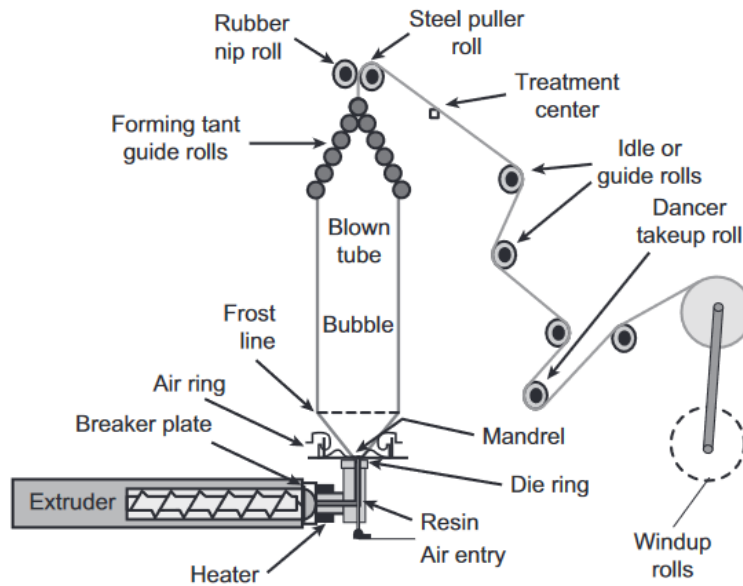
Kestomuovimateriaaleista 19 % maailmanlaajuisesti menee pakkausmateriaaleihin (Lefleur, Vergnes s. 246 – 305). Määrä on ollut kasvussa ja tätä kasvua ovat kiihdyttäneet kerrosrakenteisen koekstruusiossa valmistetut pakkaukset. Koekstruusiossa kerrotaan lisää alaluvussa 3.3.4. Koekstruusiossa pyritään pakkauksen ominaisuuksien parantamiseen kustannustehokkaasti. (Lafleur, Vergnes s. 246 – 305) Taipuisista pakkausmateriaaleista muovien osuus oli vuonna 2009 76,2 % (PIRA international, Ebnesajjad mukaan, 2013, s.2).

3.3.1 Kalvopuhallus

Kalvopuhallus on menetelmä kestomuovifilmien valmistukseen. Kalvopuhalluksessa käytetään lähes ainoastaan yksiruuviekstruuderia (Wagner et al. s. 539). Ekstruuderista ulos tullessaan polymeerimassa ohjataan rengasmaisen suuttimen läpi. Polymeerista muodostuu kupla tai putki. Kuplaa tai putkea puhalletaan ilmalla, jolloin se suurenee ja jäähtyy. Kalvo puristetaan telojen väliin ja ohjataan telojen avulla mahdolliseen pintakäsittelyyn ja sieltä edelleen rullalle. Pintakäsittelynä voi olla koronakäsittely, jossa suurijännitteisellä ja suuritaajuisella sähkövirralla hapetetaan pinta, jolloin pinnan painatusominaisuudet paranevat. (Wagner et al. s. 539; Niemi s. 27; Asikainen ja Koivula s. 10)

Yleisimmin käytetyt materiaalit kalvopuhalluksessa ovat PE, PP, PA ja PET (Asikainen, Koivula 2010, s.10). Myös PVC- ja PS-kalvoja ajetaan (Niemi 2010, s. 27). Monet raaka-aineista ovat hyväksytyt elintarvikekäyttöön. Muita kalvopuhalluksen etuja ovat menetelmän täysautomatisointimahdollisuus ja ohutseinäisten kalvojen valmistusmahdollisuus. (Bruder 2016)

Kuvassa 6 on esimerkkikuva puhalluskalvolaitteistosta.



Kuva 8. Puhalluskalvolaitteisto. (Wagner et al. 2014, s. 540)

3.3.2 Tasokalvoekstruusio

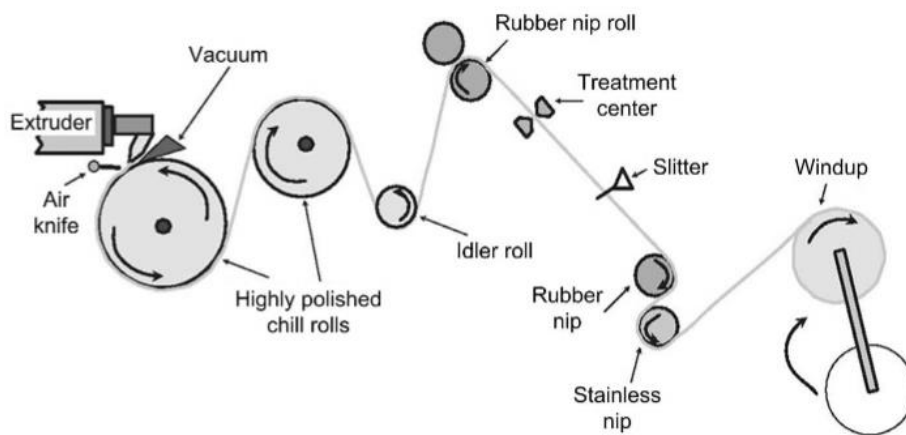
Tasokalvomenetelmää käytetään kestopuovikalvojen valmistukseen. Tasokalvoekstruusiossa ekstruderin ulostulopäähän laitetaan suuttimeksi sellainen suutin, josta saadaan leveää ja ohutta polymeerisulaa. Tämä sula ohjataan suuttimelta jäähdytysteloille, joilta se viedään edelleen kuljetustelojen sekä mahdollisen pintakäsittelyn kautta rullalle. (Wagner et al. 2014, s. 517-519; Niemi 2010, s. 28-29)

Suutin halutaan usein mahdollisimman lähelle jäähdytysteloa, jolle polymeeri valuu. Kun leveä ja ohut polymeerivana lasketaan suuttimesta, se kaventuu ilmassa hieman. Mitä kauempana jäähdytystelalta suutin on, sitä enemmän se ehtii kaventua, eli syntyy kuroumaa (engl. neck-in). (Niemi 2010, s. 28-29; Kuusipalo et al. 2008)

Tasokalvoekstruusiossa on pääasiassa kolme eri suuttimien muotoa käytössä. T-suuttimen poikkileikkaus muistuttaa nimensä mukaisesti T-kirjainta (engl. T-die). Toinen yleinen malli on vaateripustin-malli (engl. coat hanger die). Kolmas malli on kalanpyrstömalli, koska se muistuttaa poikkileikkaukseltaan kalan pyrstöä (engl. fish tail

die). (Wagner et al. 2014, s. 517-519; Kuusipalo et al. 2008) Suuttimien leveys voi vaihdella muutamista senttimetreistä metreihin, ja paksuus 0,2 millimetristä 25 millimetriin (Lafleur, Vergnes 2014, s. 249). Suuttimissa koko suuttimen leveydeltä täytyisi olla tasainen paine ja lämpötila tasaisen filmin saamiseksi. Paine ja lämpötila vaikuttavat sulan virtausnopeuksiin, myös paikallisesti suuttimen eri osissa. T-suutin on yksinkertaisen muotonsa vuoksi helpoin valmistaa. T-suuttimen sisäisen kanavan geometria ei ole polymeerin virtauksen kannalta virtaviivainen. T-suutin ei sovellu korkean viskositeetin polymeereille. Sitä käytetään ekstruusiopäälystyssovelluksissa (Rauwendaal 2014, s. 663). Vaateripustin- tai kalanpyrstömallinen suutin tasaa suuttimen sisäisiä polymeerisulan paine-eroja. (Lafleur, Vergnes 2014, s. 249) Niillä saavutetaan tasaisempi ekstruusiotulos, mutta ne ovat monimutkaisuudestaan johtuen kalliimpia kuin T-suutin (Rauwendaal 2014, s. 664).

Kuvassa 7 on esimerkki mahdollisesta tasokalvoekstruusiolaitteistosta.



Kuva 9. Tasokalvoekstruusio. (Wagner et al. 2014, s. 531)

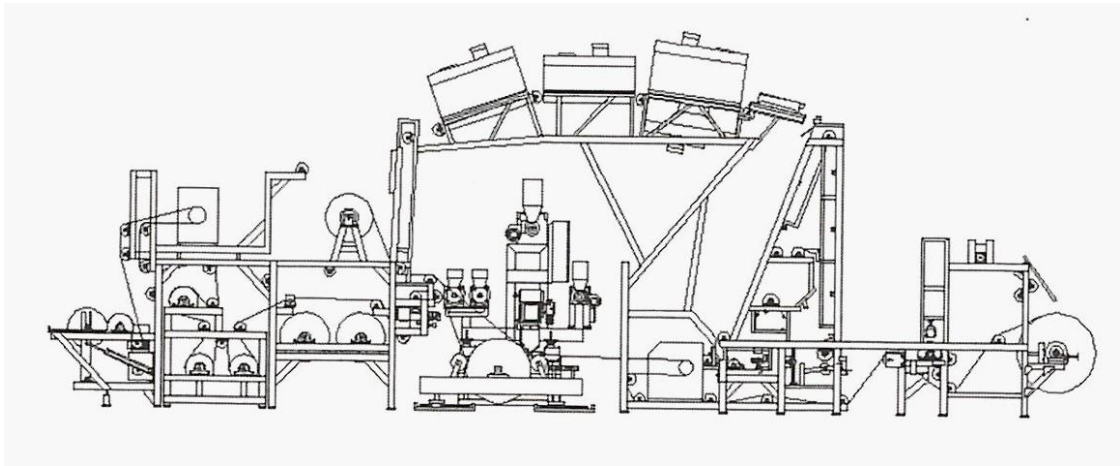
3.3.3 Ekstruusiopäälystys

Muovikalvoja, papereita ja kartonkeja päälystetään kestumuoveilla ekstruusiopäälystyksellä. Ekstruusiopäälystyksessä päälystettävä kalvo, paperi tai kartonki liikkuu linjastossa telojen avulla. Muovipäälyste lasketaan suuttimesta päälystettävän pinnalle, jonka jälkeen päälystettävä ohjataan tasokalvoekstruusiosprosessia muistuttavasti jäähdytysteloille ja jäähdytysilmaa puhaltavien puhaltimien alle. Lisäksi ennen rullalle kelaamista pinta voidaan käsitellä alaluvussa 3.3.1 mainitulla koronakäsittelyllä.

Ekstruusiopäälystyksessä käytetään samanlaisia suuttimia kuin tasokalvoekstruusiossakin. Erona kuitenkin on se, että materiaalista riippuen aina ei haluta suutinta mahdollisimman lähelle telaa. Pidempi polymeerin matka pinnalle

aiheuttaa polymeerin hapettumista ja parantaa usein polymeerin adheesiota paperi- tai kartonkipintaan. Toisaalta matkan kasvaessa kurouma kasvaa myös. Päällistyksen ominaisuudet, kuten pinnoitteen adheesio pohjaan, kurouman suuruus sekä päällisteen paksuuden ja leveyden tasalaatuisuus riippuvat käytettävistä materiaaleista. Ne riippuvat myös linjaston nopeudesta. Liian nopea linjasto voi aiheuttaa sulan pinnan murtumisen. Ekstruusiopäällistyksessä käytetään useimmiten LDPE:tä, mutta myös useat muut kestopuovut, mukaan lukien PLA, ovat käytössä. (Kuusipalo et al. 2008)

Kuvassa 8 on esimerkki pilot-kokoluokan ekstruusiopäällistyslinjasta. Oikealla on päällistettävä rulla paperia tai kartonkia, joka puretaan teloille. Keskellä laitteistoa on ekstruuderit ja jäähdytystela, ylhäällä keskellä vielä jäähdytysilmapuhaltimet. Päällistetty paperi tai kartonki kelataan rullalle linjan päähän vasempaan laitaan.



Kuva 10. Ekstruusiopäällistyslinja. (Kuusipalo et al. 2008)

3.3.4 Koekstruusio

Koekstruusiossa kahdesta tai useammasta polymeeristä valmistetaan yksi kalvo tai kerros kuitenkin niin, etteivät polymeerit täysin sekoitu toisiinsa. Koekstruusiossa polymeerit yhdistetään yhdessä suuttimessa, mutta ekstruudereita on useampi.

Koekstruusio on monia etuja. Kalliimpaa polymeeriä voidaan säästää valmistamalla siitä ohuempia kalvoja ja yhdistämällä ympärille halvempaa polymeeriä. Kalvon adheesiota alustaan voidaan parantaa valitsemalla kerrosrakenteen pinnalle muovi, jolla on alustaan hyvä adheesio. Joissain tapauksissa lisäaineita tai pigmenttejä tarvitsee lisätä vain päällimmäiseen kerrokseen. Polymeeriin saattaa ekstruusiossa tulla pinnalle pieniä reikiä (engl. pinhole). Näiden määrää ja vaikutusta saadaan paljon poistettua koekstruusiossa. Pienet reiät haittaavat materiaalin läpäisevyyttä eli barrier-ominaisuuksia. Koekstruusio on haittapuolena monimutkaisempi ja siten kalliimpi

laitteisto, useamman ekstruuderin vaatimus ja korkeampi osaamisen tarve. (Kuusipalo et al. 2008; Rauwendaal 2014, s. 686)

4. POLYLAKTIDI EKSTRUUSIOSSA

Tässä luvussa käsitellään polylaktidia sovelluksissa, jotka on saavutettu ekstruusiomenetelmää hyödyntämällä. Alaluvussa 4.1 käsitellään PLA:n ominaisuuksia, ja sitä, miten ominaisuudet vaikuttavat PLA:sta valmistettaviin sovelluksiin. Alaluvussa 4.2 käsitellään PLA:a osana yhdistelmiä ja kerrosrakenteita, joissa on PLA:n lisäksi muuta muovia ominaisuuksien muokkaamiseksi. Alaluvussa 4.3 käsitellään PLA:n sovelluksia, erityisesti keskittyen sen ekstruusiosovelluksiin.

4.1 Polylaktidin ominaisuudet

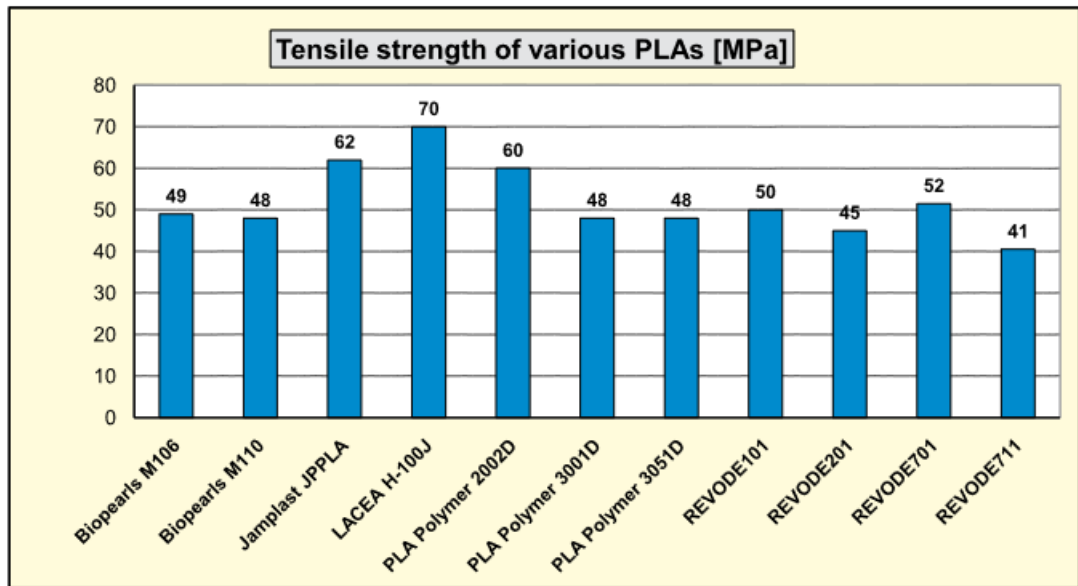
Kuten monissa muissakin polymeereissä, PLA:n ominaisuudet riippuvat sen moolimassasta. Lisäksi, kuten luvussa 1 kerrottiin, on PLA:lla D- ja L-isomeerit, joitten keskinäinen suhde seoksessa vaikuttaa polymeeriseoksen ominaisuuksiin. Sovelluksissa käytetyn PLA:n ominaisuuksiin lukeutuvat myös matala kiteisyysaste, selkeä läpinäkyvyys, hyvä naarmuuntumisenkesto, hyvä värjäntyvyys, korkea pintaenergia ja sen mukanaan tuomat hyvät painatusominaisuudet, hyvät haju- ja makubARRIER-ominaisuudet, kuin myös barrier-ominaisuudet rasvaa, vettä ja alkoholia vastaan. Muita ominaisuuksia ovat ultraviolettivalon kestävyys, jo luvussa 1 tarkemmin käsitelty biohajoavuus sekä se, että PLA on hyväksytty elintarviketeollisuuden sovelluksiin. (Enders ja Siebert-Raths 2011, s. 162)

Olejnik et al. mukaan PLA:n lasisiirtymälämpötila (T_g) on noin välillä 328–333 K ja sulamislämpötila noin välillä 418–433 K.

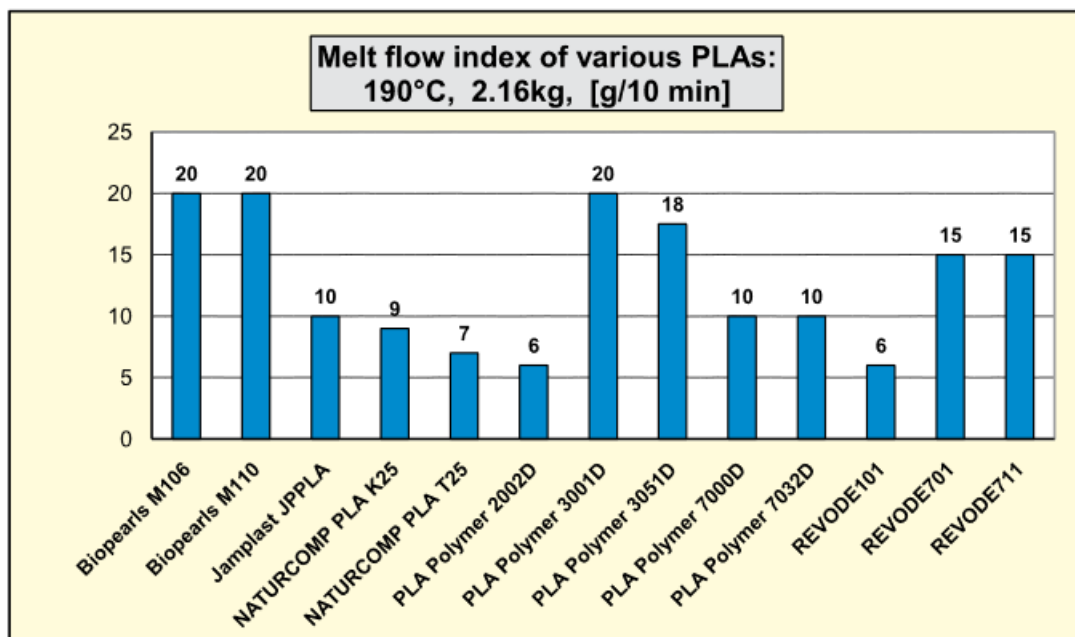
PLA:n sovelluksia ajatellen huonoja puolia ovat heikot vesihöyry- ja hiilidioksidibarrier-ominaisuudet, hauraus, alttius liuottimille ja vain kohtalaiset happibarrier-ominaisuudet. Suuri vesihöyrynläpäisevyys rajoittaa PLA:n käyttöä pakkaussovelluksissa. (Enders ja Siebert-Raths 2011, s. 162) Artikkelissaan Göttermann et al. (2017) kertoo PLA:n sulaviskositeetin ja sulan vahvuuden (engl. melt strength) olevan liian alhaiset vaahtomuovisovelluksiin.

PLA:n ominaisuuksia, kuten barrier-ominaisuuksia, voidaan parantaa yhdistämällä sitä muitten muovien kanssa blendeiksi tai kerrosrakenteiksi.

Enders ja Sieber-Raths (2011, s.165) mainitsevat PLA:n mekaaniset ominaisuudet hyväksi, vaikkakin heikko korkeitten lämpötilojen sietokyky rajoittaa sen käyttöä. Seuraavat kuvat 11 ja 12 esittävät muutamien eri polylaktidilaatujen vetolujuudet ja sulaindeksit, tässä järjestyksessä.



Kuva 11. Eri polylaktidilaatujen vetolujuusarvoja. (Enders ja Sieber-Raths 2011, s. 165)



Kuva 12. Eri polylaktidilaatujen sulaindeksejä. (Enders ja Sieber-Raths 2011, s. 165)

Ekstruuderissa PLA altistuu leikkausjännitykselle ja korotetuille lämpötiloille, mitkä seikat aiheuttavat ketjujen osittaista hajoamista ja siten ketjujen moolimassan alenemaa. Tämä vaikuttaa kielteisesti leikkaus- ja venymäviskositeettien arvoihin, ja tuloksena PLA:n sulavahvuus alenee. Riittämätön sulavahvuus johtaa vaikeuksiin venytystä ja orientoimista vaativissa sovelluksissa, kuten kalvojen ekstruusiassa. Tasokalvoekstruusiassa PLA:lla esiintyy kuroumaa, mikä johtaa epätasaiseen paksuuteen ja tarkoitettua kapeampaan leveyteen. (Karkhanis et al. 2017)

Karkhanis et al. tuo ilmi, että PLA:n sulavahvuutta on onnistuttu lisäämään lisäaineilla, kuten erilaisilla epokseilla ja di-isosyanaateilla. Näillä on kuitenkin suurina haittapuolina se, että ne ovat myrkyllisiä lisäaineita ja siksi eivät kelpaa elintarvikesovelluksiin. Di-isosyanaateista mainitaan vielä se, että ne heikentävät PLA:n biohajoavuutta. Lisäaineet ovat myös kalliita.

Karkhanis et al. huomasi tutkimuksessaan, että kalvopuhallusprosessin parametrejä säätämällä saatiin PLA:n sulavahvuutta paremmaksi ja kalvopuhalluksessa onnistuttiin tekemään sekä osakiteisistä että amorfisista kalvoja. Näitä parametrejä olivat lämpötila, sisäinen ilmanpaine, telojen pyörimisnopeus ja ekstruuderin ruuvin pyörimisnopeus.

PLA:n reologisia ominaisuuksia Sin et al. (2012) luettelee sekä osakiteiselle että amorfiselle PLA:lle, sekä PLA:a sisältäville blendeille. Sulaviskositeetin arvot korkean moolimassan PLA:lle ovat noin $500 - 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ leikkausnopeuden arvoilla $10-50 \text{ s}^{-1}$. Korkea moolimassa tarkoittaa tässä yhteydessä noin $100\,000 - 300\,000 \text{ g/mol}$. Ruiskuvalusovelluksiin sopii noin $100\,000 \text{ g/mol}$ PLA, ja tasokalvoekstruusiosovelluksiin $300\,000 \text{ g/mol}$ PLA. Korkean moolimassan PLA noudattaa ei-newtonilaisen pseudoplastisen nesteen käyttäytymistä, kun taas alhaisen moolimassan eli noin $40\,000 \text{ g/mol}$ PLA noudattaa newtonilaisen nesteen käyttäytymistä. Korkean moolimassan PLA siis notkistuu, kun leikkausta lisätään. Yleisesti PLA myös notkistuu, kun sitä lämmitetään, sillä polymeeriketjujen väliset voimat heikkenevät yksittäisten ketjujen lämpöliikkeen kasvaessa. Osakiteisellä PLA:lla on amorfista PLA:a suurempi leikkausviskositeetti samoissa prosessointiolosuhteissa. PLA:n haaroittuminen ja ketjujen välille muodostettavat linkit lisäaineita käyttämällä kasvattavat viskositeettia. Käytettyjä lisäaineita tai keinoja ovat Lehermermeier ja Dorgan (Sin et al. 2012 mukaan) mukaan muun muassa hydroksisykliset esterit (engl. hydroxycyclic ester initiators), multisykliset esterit (engl. multicyclic esters) sekä ristosilloitus vapaita radikaaleja käyttämällä.

PLA hajoaa kemikaalien vaikutuksesta helpommin kuin esimerkiksi aromaattinen PET. Hajoamiseen vaikuttaa kiteisyys, joka polylaktidilla on alhainen. Lisäksi hydrolyysiin vaikuttavat näytteen koko ja muoto, jäännösmonomeerit, epäpuhtaudet, moolimassa ja molekyyliketjun rakenne, kuten laskostuminen. (Hakkarainen 2011, s. 2)

4.2 Blendit ja yhdistelmät muiden kanssa

PLA:n johonkin ominaisuuteen voidaan hakea parannusta tai muokkausta yhdistämällä sitä muitten muovien kanssa. Kaksi tätä työtä varten luetuissa tutkimuksissa esiin nousutta ja yleistä yhdistämistapaa ovat polymeerien seostaminen eli blendaus ja

kahden tai useamman polymeerikalvon yhdistäminen eli koekstruusio. Koekstruusioista on kerrottu enemmän tämän työn osiossa 3.3.4.

PLA:n seostaminen muihin muoveihin, yleensä johonkin polyhydroksialkanoaattiin (PHA) johtaa yhdistelmämuovin parempaan joustavuuteen, verrattuna seostamattomaan PLA:iin. Esimerkiksi BASF:in Ecovio-materiaali on sekoitus BASF:in Ecoflex-materiaalia ja PLA:a, painoprosentteina suhteessa 55/45. Se soveltuu puhalluskalvoekstruusioon ja sen sovelluksia ovat pakkauskalvot, terveydenhoitoalan kalvot sekä muovipussit. (Enders ja Sieber-Raths, 2011, s.165 ja s.287)

Olejniak et al. havaitsi tutkimuksessaan erään PHA-laadun polyhydroksibutyraatin (PHB) toimivan pehmentimen tavoin blendatessa sitä PLA:n kanssa. Se alensi PLA:n lasisiirtymälämpötilaa (T_g) ja viskositeettia. Seoksia koetettiin eri suhteilla, ja PHB:n osuuden ollessa 17 painoprosenttia seokselle saatiin alin lasisiirtymälämpötilan arvo 317 kelviniä, sekä alin sulamislämpötila 426 kelviniä. Tällä suhteella myös mekaaniset ominaisuudet todettiin hyväiksi.

Sollogoub et al. huomasi, että blendatulla eli kerrostamattomasti sekoitetulla PLA ja poly(3-hydroksibutyraatti-ko-3-hydroksivaleriaatti) (PHBV) (10 painoprosenttia) -yhdistelmällä oli paremmat mekaaniset ja happibarrier-ominaisuudet verrattuna puhtaaseen PLA:iin tai koekstruoituun kolmikerrosrakenteeseen, jossa keskimäinen kerros on PHBV:a ja uloimmat PLA:a. PHBV on PLA:n seassa lamelleina ja Sollogoub et al. lukee paremmat ominaisuudet lamellirakenteen ansioksi. Toisaalta Boufarguine et al. sai omassa tutkimuksessaan tuloksia, joitten mukaan nimenomaan koekstruoidulla kerrosrakenteella olisi merkittävästi paremmat mekaaniset ominaisuudet kuin blendatuilla tai puhtaalla PLA:lla. Myös heliumbarrier-ominaisuudet olisivat paremmat koekstruoiduilla rakenteilla kuin blendatuilla. Murtovenymä kasvoi ilman, että kimmokerroin olisi pienentynyt. Kaasubarrier-ominaisuudet paranivat. Tutkimuksessa tosin kerroksia oli enemmän kuin kolme, ja suuret kerrosmäärät aiheuttivat PHBV:n sijoittumisen lamelleiksi PLA-matriisiin. PHBV:n lamellimuoto PLA:n seassa näyttäisi olevan olennainen tekijä ominaisuuksien parantamiseen.

Noda et al. tutkimuksessa 10 painoprosenttia poly(3-hydroksibutyraatti)-co-(3-hydroksialkanoaatti) -PHA-laatua puhtaan PLA:n kanssa paransi merkittävästi sitkeyttä. Sitkeyden parantumista havaittiin 20 painoprosenttiin PHA:a saakka. Samansuuntaista tulosta saivat Shreck ja Hillmyer.

PLA:n ja öljypohjaisen mutta biohajoavan muovin poly(butyleeni-adipaatti-ko-tereftalaatti):n (PBAT) sulan yhdistelmän leikkausviskositeetti on korkeampi kuin puhtaan PLA:n alhaisilla leikkausnopeuksilla, mutta koska sillä on myös suurempi

taipumus leikkausohentumiseen, on yhdistelmän leikkausviskositeetti matalampi suurilla leikkausnopeuksilla. Toisaalta tällä yhdistelmällä on suurempi mahdollinen prosessoinnin lämpötilaväli. (Sin et al. 2012, s. 235–237) Jiang et al. tutkimuksessa huomattiin, että PBAT:n ollessa 5-20 painoprosenttia yhdistelmästä, kiinteän muovin vetolujuus ja kimmomoduuli pienenevät. Iskulujuus kasvoi. Murtovenymä kasvoi merkittävästi, jopa 200 %:iin PBAT:n osuuden ollessa 5 painoprosenttia. Murtumistapa muuttui haurasmurtumasta sitkeäksi murtumaksi.

4.3 Sovelluksia ja ekstruusiosovelluksia

Tässä luvussa esitellään PLA:n sovelluksia, ja erityisesti kiinnitetään huomiota sen ekstruusioimenetelmällä valmistettuihin sovelluksiin. PLA:ta käytetään kalvoissa ja muissa pakkausteollisuuden tuotteissa, lääketieteen sovelluksissa, kuiduissa sekä esimerkiksi 3D-tulostusmuovina. Muoveja käytetään niin paljon ja laajasti, että vaikka PLA onkin kasvattanut suosiotaan vuosien kuluessa, sen käyttö on kuitenkin vain alle prosentin luokkaa kaikista muoveista. Biomuovit yhteensä muodostivat vuonna 2016 noin yhden prosentin osuuden kaikista muoveista. (Shady et al. 2016) Biopolymeerien joukossa PLA on 2020 kaikkein yleisimmin tuotettu (European bioplastics, nova Institute 2020). Suurimpia PLA:n tuottajia ovat NatureWorks, Total Corbion, Hisun sekä BCCA & Galactic (Balla et al. 2021).

PLA:sta voidaan tehdä biohajoavia muovipusseja, mutta PLA:n jäykkyyden ja haurauden vuoksi sitä täytyy seostaa esimerkiksi PBAT:n kanssa (Balla et al. 2021). Verkkohaku paljastaa useiden, varsinkin kiinalaisten, tavarantoimittajien tarjoavan PLA-muovipusseja verkossa. Osassa Alibaba-verkkokaupan PLA-pussien toimittajien ilmoituksista mainitaan pussien olevan juuri PLA/PBAT -sekoituksesta tehtyjä (alibaba.com 2021).

PLA:a voidaan käyttää myös maatalouden sovelluksiin. Markkinoilla on jo biohajoavia PLA:sta valmistettuja katekankaita (Siemenjakone.fi, 2021). Shetelig valmistaa esikasvatusruukkuja, joiden pääraaka-aineena on PLA. (schetelig.com 2021)

Markkinoilla on myös PLA-mukeja. Mukeja on sekä kestmukeja useassa verkkokaupassa (ogg.fi 2021, vanno.fi 2021, silkkisampo.fi 2021) että kertakäyttömukeja (karkkainen.com 2021, Huhtamäki OYJ 2021). Muita kertakäyttötuotteita ovat muun muassa muovihaarukat ja -veitset (karkkainen.com 2021), jotka tosin valmistetaan luultavimmin ruiskuvalulla.

PLA:ta käytetään myös take away -kupeissa, -kansissa ja -rasioissa (VTT 2019). PLA:lla päällystettyjä kartonkikuppeja on jo käytössä (Huhtamäki OYJ 2021). Kartongin päällystys on ekstruusiopäällystystä.

Suomalainen Ahlstrom-Munksjö OYJ kehitti PLA:sta teepussin materiaalin tuotenimellä Fiber+. Ahlstrom-Munksjö OYJ:n mukaan brittiläinen kauppaketju Co-op olisi ottanut nämä teepussit käyttöön, ja että Co-op myisi vuosittain 367 miljoonaa teepussia. (Ahlstrom-Munksjö OYJ 2021) Epäselväksi jää, mikä osa pusseista on juuri PLA-pusseja.

Lääketieteessä PLA:lla on useita sovelluksia. Se on hyvin yhteensopiva ihmisen elimistön kanssa, eli sen tulehdusreaktiot elimistössä ovat hyvin harvinaisia. PLA:sta käytetään usein kopolymeerimuotoja, joissa on yhdistetty PLA:n kumpaakin isomeeria eli D- ja L-isomeereja. Myös PLA:n ja polyglykolin (PGA) kopolymeeriä käytetään. Kopolymeereillä saavutetaan sopiva liukenemisaika elimistössä. (Waris et al. 2004) PLA:ta käytetään kantajamateriaalina, kiinnitinmateriaalina esimerkiksi nivelten luudutuksissa sekä biohajoavissa implanteissa (Kinnunen 2013).

Vaikuttaisi siltä, että varsinaiset ekstruusi Sovellukset PLA:sta rajoittuvat lähinnä muovipusseihin ja muovikalvoihin sekä kartongin ekstruusiopäällystykseen. Lisäksi joissakin tuotteissa, kuten ohutseinäisissä kertakäyttömukeissa, käytetään todennäköisesti muovilevyjä osana valmistusprosessia. Muovilevyt valmistetaan usein ekstruusiolla. Myös ruiskuvalussa muovi sulatetaan pyörivän ruuvin ja lämmittimien avulla, vaikka muuten prosessi eroaa ekstruusiosta paljon.

5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Polylaktidi on kestävä muovi, joka muodostuu laktidi-monomeereistä. Sitä valmistetaan maitohaposta, joka saadaan teollisessa mittakaavassa usein tärkkelystä sisältäviä kasveja fermentoimalla. Fermentoinnin bakteerit tuottavat maitohappoa, joka kemikaalein, muun muassa siirtymämetalliyhdistein, polymeroidaan polylaktidiksi.

PLA:n ekstruusiosovelluksista yleisimmät ja tärkeimmät ovat elintarvike- ja pakkausalan sovellukset, kuten muovikalvot, -päälystyspinnoitteet ja -pussit. Muista tuotteista en löytänyt varmaa tietoa, miten ne on valmistettu, mutta ainakin kokonaan muovisten kertakäyttömukien arvelen valmistetun ohuesta muovilevystä, joka on valmistettu ekstruusiolla. Lääketieteen sovelluksien yhteydessä ei lähteistä löytynyt niiden valmistustapaa.

PLA:n ekstruusiosovelluksiksi voitaneen laskea myös tutkimuskäytön sovellukset. Kaikissa alaluvun 4.2 lähteissä, joissa näytteen valmistusmenetelmä oli kerrottu, oli käytetty ekstruusiota.

PLA:n hauraasta luonteesta johtuen usein sovelluksissa käytetään sitä sekoitettuna jonkin toisen biohajoavan muovin kanssa. Käytettyjä seospolymeerejä voivat olla muiden muassa PHB, PHBV, PBAT sekä PGA.

LÄHTEET

Ahlstrom-Munksjö OYJ. (2021). Valmistajan Ahlstrom-Munksjö OYJ verkkosivu. Saatavissa (Luettu 4.11.2021): <https://www.ahlstrom-munksjo.com/Media/news/plastic-free-tea-bag-material/>.

Alibaba.com. (2021). Verkkokauppa. Saatavissa (Luettu 3.11.2021): <https://www.alibaba.com/showroom/pla-plastic-bags.html>.

Bagheri, Amir Reza., Laforsch, Christian., Greiner, Andreas., Agarwal, Seema. (2017). "Fate of So-Called Biodegradable Polymers in Seawater and Freshwater." Global challenges.

Balla, Evangelia., Daniilidis, Vasileios., Karlioti, Georgia., Kalamas, Theocharis., Stefanidou, Myrika., Bikiaris, Nikolaos D., Vlachopoulos, Antonios., Koumentakou, Ioanna., Bikiaris, Dimitrios N. (31.5.2021). *Polymers*. Vol.13 (11). p. 1822.

Boufarguine, M., Guinault, A., Miquelard-Garnier, G., Sollogoub, C. (2013). PLA/PHBV Films with Improved Mechanical and Gas Barrier Properties. *Macromolecular materials and engineering*. pp. 1065–1073.

Bruder Ulf. Osa 10 – muovin työstö: muottipuhallus, ekstruusio, kalvopuhallus. (Julkaistu 19.7.2016. Luettu 3.8.2021). Verkoartikkeli. <https://www.muoviyhdistys.fi/2016/07/19/osa-10-muovin-tyosto-muottipuhallus-ekstruusio-kalvopuhallus/>.

Cramm, R.H. (1983). *Extrusion Coating, Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*. 3rd edition. John Wiley & Sons, Inc. p. 2501–2531.

Eastman.com. (Luettu 20.7.2021). Profile extrusion process. https://www.eastman.com/Brands/Eastman_Provista/Pages/Profile-Extrusion.aspx.

Ebnesajjad Sina. (2013). *Plastic films in food packaging materials, technology, and applications*. Oxford: William Andrew.

European-bioplastics.org. (2021). Verkkosivu. Saatavissa (Luettu 30.10.2021): <https://www.european-bioplastics.org/market/>.

Farah, Shady., Anderson, Daniel G., Langer, Robert. (15.12.2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced drug delivery reviews*, Vol.107. pp. 367–392

Hakkarainen, Minna. & Finne-Wistrand, Anna. (2011). Update on Polylactide Based Materials. Shawbury, Shrewsbury [England: iSmithers.

Huhtamäki OYJ. Huhtamäki OYJ:n tuotekatalogi verkossa. Saatavissa (Luettu 3.11.2021): <https://www.huhtamaki.com/globalassets/foodservice-eao/products/product-catalogue-huhtamaki-foodservice-poland.pdf>.

Jiang, L., Wolcott, M.P., Zhang, J. (2006). Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. *Biomacromolecules* 7. pp. 199–207.

Järvinen, Pasi., Jokinen, Liisa., Teppola, Kari., Mannermaa, Tuula. (2008). Uusi muovitieto. Söderkulla: Muovifakta.

Karkhanis, S. S., Stark, N. M., Sabo, R. C., Matuana, L. M. (2017) Blown film extrusion of poly(lactic acid) without melt strength enhancers. *Journal of applied polymer science*.134 (34).

Kinnunen, Laura. (2013). Biopohjaisten täyteaineiden yhteensopivuus polylaktidin kanssa. Opinnäytetyö (AMK). Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma. Biotekniikka. Turun ammattikorkeakoulu. s. 7.

Kuusipalo Jurkka, Savolainen Antti, Laiho Erkki, Penttinen Tapani. (2008). Extrusion coating and products. Paper and paperboard converting. Finnish Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, Gummerrus. p. 108–166.

Kärkkäinen. (2021). Verkkokauppa. Saatavissa (Luettu 3.11.2021): <https://www.karkkainen.com/verkkokauppa/duni>.

Lafleur, Pierre G, and Bruno Vergnes. (2014). Polymer Extrusion. 1st ed. Vol. 9781848216501. Somerset: John Wiley & Sons. p. 85–99.

Lehermeier, H.J., Dorgan, J.R. (2001). Melt rheology of poly(lactic acid): consequences of blending chain architectures. *Polym. Eng. Sci.* 41, 21722184.

Narayanan, Niju ; Roychoudhury, Pradip K ; Srivastava, Aradhana. (2004). L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol.7 (2).

Niaounakis, Michael. (2019). "Recycling of Biopolymers – The Patent Perspective." *European polymer journal* 114: 464–475.

Noda, I., Satkowski, M.M., Dowrey, A.E., Marcott, C. (2004). Polymer alloys of nodax copolymers and poly(lactic acid). *Macromol. Biosci.* 4. pp. 269–275.

Ogg.fi. (2021). Verkkokauppa. Saatavissa (Luettu 15.11.2021): <https://www.ogg.fi/mukit-ja-pullot/mukit/pla-muki-p-1081.html>.

Olejnik, O., Masek, A., Zawadzillo, J. (2021). Processability and mechanical properties of thermoplastic polylactide/polyhydroxybutyrate (PLA/PHB) bioblends. *Materials*. pp. 1–12.

Pirkanmaan Jätehuolto Oy. Verkkosivu. (Luettu 30.10.2021). <https://pjhoy.fi/jate/biohajoava-muovi/>.

Plackett, D. V. (2011). *Biopolymers New Materials for Sustainable Films and Coatings*. 1st ed. Chichester, West Sussex, UK : Hoboken, NJ: Wiley.

Rauwendaal, Chris. (2014). *Polymer Extrusion: Fifth Edition*. N.p.

Rosato, Donald V., and Dominick V. Rosato. (1990). *Plastics Processing Data Handbook*. New York, NY: Van Nostrand Reinhold.

Schetelig. (2021). Valmistajan verkkosivu. Saatavissa (Luettu 30.10.2021): <https://www.schetelig.com/biohajoavat-tuotteet>.

Schreck, K.M., Hillmyer, M.A. (2007). Block copolymers and melt blends of polylactide with nodax microbial polyesters: preparation and mechanical properties. *J. Biotechnol.* pp. 132, 287–295.

Siemenjakone.fi. (2021). Verkkokauppa. Saatavissa (Luettu 30.10.2021): <https://siemenjakone.fi/biokangas-1-x-100m/>.

Silkkisampo.fi. (2021). Verkkokauppa. Saatavissa (Luettu 15.11.2021): <http://www.silkkisampo.fi/fi/tuotteet/mainoslahjat/mukit/product/3778/muki-pla-coffe-go-380-ml>.

Sin, Lee Tin., Abdul Razak. Rahmat, and Wan Azian Wan Abdul. Rahman. (2012). *Polylactic Acid PLA Biopolymer Technology and Applications* . 1st ed. Oxford: William Archer.

Sollogoub, C., Nguyen, A. S., Guinault A., Miquelard-Garnier, G., Grandmontagne, A., Jouannet, D. (2012). The Effect of Thermoforming of PLA-PHBV Films on the Morphology and Gas Barrier Properties. *Key Engineering Materials*, p. 504–506, p. 1135–1138.

Vanno.fi. (2021). Verkkokauppa. Saatavissa (Luettu 15.11.2021): <https://www.vanno.fi/pla-muki-korkkivotteella>.

Wagner J. R., Mount E. M., Giles H. F. (2014). *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*. 2. painos. Elsevier. p. 47–70.

Xanthos, M. and Todd, D.B. (2004). Plastics Processing. In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, (Ed.).