

# **Tekniikan kandidaatintyö**

## **Tummuneiden muovituotteiden valkaisu**

Lappeenranta 2018

Alli Muhojoki

**Lappeenrannan teknillinen yliopisto**

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö

Alli Muhojoki

**TUMMUNEIDEN MUOVITUOTTEIDEN VALKAISU**

Lappeenranta 2018

Tarkastaja ja ohjaaja: Tutkijaopettaja Arto Pihlajamäki

## TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
School of Engineering Science  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Kandidaatintyö  
2018  
Alli Muhojoki

### **Tummuneiden muovituotteiden valkaisu**

39 sivua, 24 kuvaa, 5 taulukkoa, 0 liitettä

Tarkastaja ja ohjaaja: Tutkijaopettaja Arto Pihlajamäki

Hakusanat: muovikuori, elektroniikkamuovi, tummuminen, ABS, valkaisu, vetyperoksidi, UV-valo, palonestoaineet

Tämän työn tavoitteena on tutkia, pystytäänkö tummuneita elektroniikan muovikuoria valkaisemaan lähemmäs alkuperäistä väriään. Valkaisuprosessissa käytetään UV-valoa, vetyperoksidia sekä katalyyttiä. Valkaisuprosessi perustuu legojen valkaisuun suunniteltuun valkaisuprosessiin, jonka taustalla on alan harrastajia. Tavoitteena on selvittää, pystytäänkö tätä prosessia soveltamaan käsiteltäviin muovikuoriin, ja optimoimaan se tarkemmin kyseessä oleville muovituotteille. Tämä tutkimus sisältää sekä kirjallisen, että kokeellisen osan.

Kirjallisessa osassa perehdytään muoveihin materiaaleina, sekä tarkemmin ABS-muovin rakenteeseen. Lisäksi tutkitaan teorian pohjalta tummumisen aiheuttajaksi epäiltyä UV-valoa, sekä valkaisuaineksi valittua vetyperoksidia. Raportti sisältää myös katsauksen muoveissa käytettäviin lisäaineisiin, jotka saattavat vaikuttaa muovin tummumiseen hapettumalla. Tehdyn kirjallisuustutkimuksen perusteella UV-valon on todettu vaikuttavan muoveihin tummentavasti. Vetyperoksidi taas on yleisesti käytetty valkaisuaine, jonka hyviä puolia on ympäristöystävällisyys. Lisäaineiden roolista muovin tummumisessa ei ollut saatavissa kovin paljon tietoa.

Kokeellisen osan perusteella valkaisuprosessi toimi hyvin muovikuorien valkaisussa. Tarvittavat valkaisuajat jäivät kohtuullisen pituisiksi, muutamiin tunteihin. Liuoksen vetyperoksidipitoisuuden ei tarvinnut olla muutamaa prosenttia suurempi valkaisun onnistumiseksi. Liuokseen lisätyn katalyytin avulla palaset saatiin valkaistumaan paremmin. Valkaisuprosessissa ei tarvittu erillistä lämmitystä, vaan se toimi hyvin huoneenlämpöisillä liuoksilla. Kokeiden aikana havaittiin, että muovien tummuminen ei ole rakenteellinen muutos, vaan pinnan päälle muodostunut erillinen kerros. Havaittiin, että tummentunut kerros pystytään poistamaan myös asetonilla.

## Sisällys

1. Johdanto.....	s. 5
2. Muovit materiaaleina.....	s. 6
2.1 Kesto- ja kertamuovit.....	s. 6
2.2 Tekniset-, valta- ja erikoismuovit.....	s. 6
3. Akryylinitriilibutadieenistyreeni (ABS).....	s. 7
3.1 Kemiallinen rakenne.....	s. 7
3.2 PC/ABS.....	s. 9
4. Lisäaineet.....	s. 9
4.1 Palonestoaineet.....	s. 9
4.2 Hapettumisenestoaineet.....	s. 10
4.3 UV-stabilaattorit.....	s. 10
5. Valkaisuprosessin tärkeimmät tekijät.....	s. 10
5.1 UV-valo.....	s. 11
5.2 Vetyperoksidi $H_2O_2$ .....	s. 13
5.3 Katalyytti.....	s. 13
6. Materiaalit ja menetelmät.....	s. 14
6.1 Mittausjärjestelyt.....	s. 14
6.2 Värimuutoksen seuraaminen.....	s. 16
6.2.1. Peittokeinot.....	s. 17
6.3 FTIR-ATR.....	s. 18
7. Tulokset ja tulosten tarkastelu.....	s. 19
7.1. Test Chamber-kokeet.....	s. 19
7.1.1. Prosessin testaaminen.....	s. 19
7.1.2. Katalyytin merkitys.....	s. 21
7.1.3. Värimuutokset Test Chamber-kokeissa.....	s. 25
7.2. UV-laatikko -kokeet.....	s. 26
7.2.1. Veden laadun merkitys.....	s. 26
7.2.2. Pitkä valkaisuaika.....	s. 27
7.2.3. Erisävyisten palojen vertailu.....	s. 28

7.2.4. Katalyytin merkitys.....	s. 29
7.2.5. Lämpötilan vaikutus.....	s. 30
7.2.6. Vetyperoksidin vahvuuden merkitys.....	s. 31
7.3. FTIR-ATR -spektrit.....	s. 32
7.4. Liuoksen haihtuminen.....	s. 33
7.5. Energiankulutus.....	s. 33
7.6. Vaarojen huomiointi.....	s. 34
7.7. Virhelähteet.....	s. 34
8. Johtopäätökset.....	s. 36
9. Lähdeluettelo.....	s. 38

## 1 JOHDANTO

Elektroniikassa käytetään lähes aina muovisia kuoria suojaamaan sisällä olevaa tekniikkaa. Nämä kuoret altistuvat valolle, pölylle ja lialle, ja alkavat ajan saatossa tummentua. Tummunen saa kuoret näyttämään vanhoilta, mikä voi johtaa oletukseen siitä, ettei laite toimi kunnolla, vaikka laite olisi sisältä täysin toimiva. Laitteiden kuoret voitaisiin periaatteessa esimerkiksi korjauksien yhteydessä vaihtaa uusiin, jolloin sisältö ja ulkonäkö vastaisivat toisiaan. Tämä tuntuu kuitenkin tarpeettomalta, mikäli laitteen kuori on värinmuutosta lukuun ottamatta hyväkuntoinen. Vaihtoinen ratkaisu voisi olla vaalentaa kuorien väriä lähemmäs alkuperäistään valkaisuprosessilla. Muovijäte on kasvava ongelma nykymaailmassa, joten mikäli sen ylimääräistä tuottamista pystyttäisiin välttämään pidentämällä muovikuorien elinikää valkaisemalla niitä, olisi prosessi järkevää toteuttaa.

Tutkimuksen aihe on tullut elektroniikkalaitteita korjaavalta Etex Oy:ltä. Muovien tummunen on yritykselle ongelmallista, sillä heidän korjaamansa laitteet eivät ulkopuolelta näytä uusituilta, vaikka ne toimisivat taas uudenveroisesti. Valkaisu olisi siis erinomainen lisä yrityksen asiakaspalveluun. Idea valkaisuprosessiin on saatu legopalikoiden valkaisua käsittelevästä blogitekstistä [1]. Tämä teksti pohjautuu RetrObright-nimiseen projektiin, jonka legojen ja vanhojen tietokoneiden harrastajat ovat kehittäneet tummuneiden ABS-muovituotteiden valkaisuun. Vastaavanlaista prosessia ei ilmeisesti hyödynnetä teollisuudessa, eikä muovien valkaisusta löydy myöskään lainkaan tieteellisiä artikkeleita. Tämän vuoksi tässä tutkimuksessa muovinpalasille tehtävä valkaisu perustuu ainoastaan RetrObright:n alun perin esittämään valkaisuprosessiin, jonka optimointi käsiteltäville muovikappaleille on työn tavoite.

Saaduissa muovikuorissa käytetystä muovilaadusta ei ole täysin varmaa tietoa, mutta ne ovat luultavasti ABS-muovia, joka on yksi käytetyimmistä muoveista elektroniikassa. Kappaleissa on oletettavasti käytetty jonkinlaista palonestoainetta, mutta sen kemiallisesta koostumuksesta ei ole saatavissa mitään tietoa. Tummunen päätekijäksi epäillään auringon UV-säteilyä. Valkaisuprosessissa yritetään UV-valon energian avulla saada aineen sidokset taas aktiivisiksi, ja mahdollistaa aineen reagoiminen takaisin alkuperäisenlaiseksi. Hapettumisessa muovin palonestoaineen mahdollisesti luovuttaman vedyn tilalle tarjotaan uutta vetyä vetyperoksidiliuoksesta. Tässä työssä perehdytään lisäksi kirjallisuuden pohjalta yleisesti muoveihin materiaaleina, sekä tarkemmin ABS-muovin rakenteeseen, ominaisuuksiin ja muoveissa käytettäviin lisäaineisiin. Kirjallisessa tutkimuksessa kartoitetaan myös UV-valon ja vetyperoksidin ominaisuuksia ja merkitystä tummunemisessa sekä valkaisussa.

Työn laboratorio-osuudessa testataan valkaisuprosessia. Valkaistavat muovikappaleet on saatu Etexiltä, ja ne ovat olleet käytössä erilaisissa elektronisissa laitteissa. Ilmeisesti kappaleet ovat olleet käytössä tehdasympäristöissä, joten niiden tummunisolosuhteet voivat olla hieman erilaiset, kuin esimerkiksi legoilla. Tavoitteena on selvittää kuinka valkaisuprosessi kannattaisi suorittaa. Aineiden pitoisuudet liuoksissa, sekä prosessin kesto pyritään optimoimaan parhaan lopputuloksen aikaansaamiseksi. Lisäksi kuluvan energian määrää selvitetään. Tuloksista selviää, onko prosessia mahdollisesti järkevää soveltaa suuremmassa mittakaavassa.

## 2. MUOVIT MATERIAALEINA

Toisen maailmansodan jälkeen muovien käyttö on selvästi lisääntynyt koko ajan ja nykyään ne ovat monissa sovelluksissa korvanneet esimerkiksi lasin kestävyytensä ja metallin keveytensä vuoksi. Muoveja tuotetaan ympäri maailmaa, ja niiden pääraaka-aine on yleensä öljy. Raakamuovien valmistajia on hyvin hankala jäljittää. Elintarvikepakkauksissa käytetyn muovin laatu on yleensä merkitty näkyviin, mutta esimerkiksi elektroniikan kuorista harvoin löytää samaa tietoa.

Muoveja on pyritty kehittämään ominaisuuksiltaan mahdollisimman lähelle metalleja, eli jäykkyyteen ja lämmönsietokykyyn on panostettu. Muovien tärkeimpiä ominaisuuksia on kuitenkin muovattavuus jossain vaiheessa käyttöprosessia. Muoveja valmistetaan synteesi-reaktioilla eli synteettisesti. Muovit ovat seoksia lisä- ja täyteaineista, sekä polymeereistä. Polymeerit ovat useammista pienemmistä rakenneosista yhteenliittymällä syntyneitä suurmolekyyllisiä yhdisteitä, joita valmistetaan erilaisilla polymerointitekniikoilla. Seoksiin lisätään usein lisäaineita valmistusta helpottamaan tai ominaisuuksia parantamaan. Polymeerien valmistukseen käytettyjen materiaalien kautta eri muovilaadut voidaan jakaa homo- ja kopolymeereihin. Homopolymeerissä on vain yhtä lähtöainetta, eli monomeeria. Esimerkiksi polyeteenissä on vain yksi monomeeri, eteeni. Kopolymeerissä taas on useampi monomeeri, esimerkiksi butadieenia voidaan liittää polymeeriketjuun parantamaan muovin kestävyttä. [2,3]

### 2.1 Kesto- ja kertamuovit

Eri muovilaadut voidaan jakaa kesto- ja kertamuoveihin. Lajittelussa ratkaiseva tekijä on, pystytäänkö muoveja valmistamisen jälkeen muokkaamaan uudelleen lämmöllä ja paineella. Kestomuovien rakenne on lineaarinen tai haaroittunut, poikittaiset sidokset ketjujen välillä ovat heikkoja. Lämmitys aiheuttaa ketjuissa liikkuvuutta, ja rakenteen pehmenemistä. Tarpeeksi pitkä lämmitys katkaisee poikittaissidokset mahdollistaen muovin uudelleenmuokkaamisen. Muovien rakenne ei kuitenkaan pysyvästi muutu lämmityksen seurauksena. Kertamuovien rakenne taas on hilaomainen, myös poikittaiset voimat ovat vahvoja. Rakenneketjujen toisistaan irrottaminen ei onnistu, minkä takia rakennetta ei voida muokata, kun se on kerran päässyt kovettumaan, eli polymeroitumaan täydellisesti. Tällainen rakenne johtaa hyvään (lämmön)kestävyyteen. [2,3,4]

Lisäksi on olemassa elasteja, joihin luetaan kumit sekä termoelastit. Elastit ovat venyviä polymeerejä, joille ominaista ovat liikkuvuus sekä palautumiskyky. Muokattavuusominaisuuksiltaan kumit vastaavat kertamuoveja, ja termoelastit kestumuoveja. [2,4]

### 2.2 Tekniset-, valta- ja erikoismuovit

Käyttömäärien ja -kohteiden, sekä hinnan perusteella muovit voidaan luokitella valta- muoveihin, teknisiin- ja erikoismuoveihin. Valtamuoveja käytetään nimensä mukaan eniten, ja ne ovat myös edullisia. Tällaisia ovat esimerkiksi polyeteeni (PE), polypropeeni (PP) ja polyvinyylikloridi (PVC). PE:stä ja PP:sta valmistetaan Euroopassa eritoten pakkausmateriaaleja, jotka voivat olla järeitä tai joustavia. PVC:n pääkäyttöalana taas on rakennusteollisuus.

Yleisesti ottaen valtamuovien lämmönsietokyky pitkäaikaisessa altistuksessa on alle 100 °C. Teknisiä muoveja ovat muun muassa akryylinitriilibutadienistyreeni (ABS) sekä polykarbonaatit (PC). Teknisiä muoveja käytetään esimerkiksi autoissa, kodintavaroissa sekä sähkö- ja elektroniikkasovelluksissa, ja ne ovat yleensä hieman valtamuoveja kalliimpia. Tekniset muovit voivat yleensä kestää pitkäaikaisesti noin 150 °C lämpötiloja. [2]

Erikoismuoveja käytetään, kun tarvitaan spesifejä ominaisuuksia valittuihin käyttökohteisiin. Tällaiset muovit ovat melko kalliita, ja niiden kulutus on vähäistä valta- ja teknisiin muoveihin verrattuna. Useimmilla erikoismuoveilla on korkea pitkäaikaisen lämmönsietokyky, usein myös kemikaalienkestävyys on erityisen korkea. Korkea lämmönsietokyky tarkoittaa myös sitä, että muokkauslämpötilat nousevat korkeiksi, mikä hankaloittaa työstöä. Erikoismuoveja ovat esimerkiksi polysulfoni (PSU) ja polytetrafluorieteeni (PTFE), joka tunnetaan myös kauppanimellä Teflon. PSU-muovia käytetään esimerkiksi öljyn kiehumista kestäviin laitteisiin, ja teflonia tarttumattomiin pintoihin esimerkiksi ruuanlaittoastioissa, koska materiaali on hyväksytty elintarvikekäyttöön. Teknisistä muoveista voidaan usein muokata erikoismuoveja lisäämällä rakenteeseen uusia monomeereja, tai seokseen täyteaineita. [2]

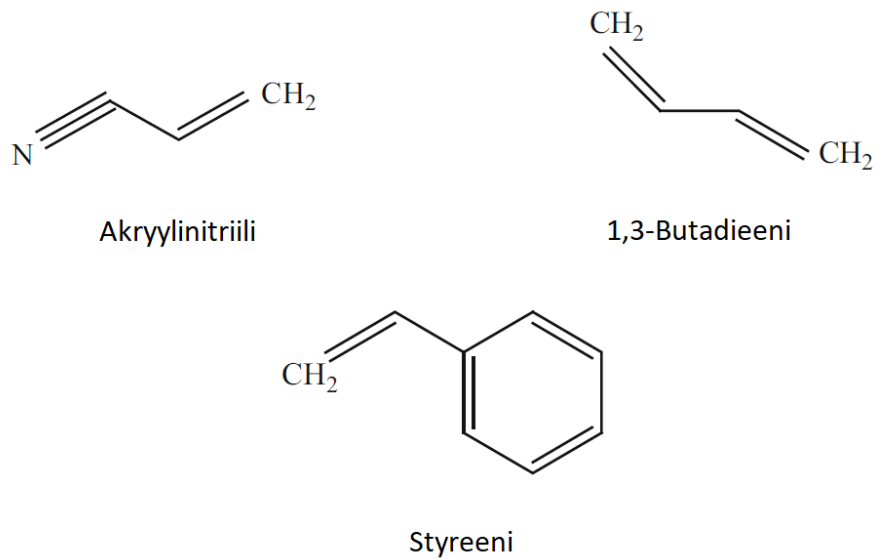
### **3. AKRYYLINITRIILIBUTADIEENISTYREENI (ABS)**

1940-luvulla valmistettiin akryylinitriilistyreeniä, jonka ominaisuuksia haluttiin parantaa. Mukaan lisättiin butadieeniä, jonka avulla seoksen iskunkestokyky sekä lujuus paranivat. 1950-luvulla ABS:stä alettiin valmistaa muun muassa kodinkoneita, leluja sekä tekstiilejä. ABS:n pinnan hyvä laatu sekä pesunkesto johtivat siihen, että 1950 ja -60 lukujen taitteessa Lego Group siirtyi kehittämään ABS:n valmistusta, ja lopetti aiemmin käyttämänsä selluloosa-asettiin käytön tuotteissaan. ABS:llä on myös hyviä pintaominaisuuksia, esimerkiksi kiilto ja metalloitavuus. Tämän takia se on yleinen autoissa, rakennustekniikassa ja sähkö- sekä elektroniikkasovelluksissa. Nykyään ABS:ää käytetään myös esimerkiksi 3D-tulostuksessa. [3,5]

ABS:llä on siis monia teknisesti tärkeitä ominaisuuksia. Rakenne pysyy kestäväenä myös kylmissä olosuhteissa, eikä lämpölaajene kovinkaan paljon. Rakenne myös kestää monia kemikaaleja hyvin. ABS on verrattain halpaa. Vuosina 2000-2008 ABS:n hinta vaihteli välillä 1,40-2,40 €/kg (luonnonvärinen, musta/valkoinen, värjätty). Luonnonvärinen oli halvinta, musta hieman kalliimpaa ja toiveiden mukaan värjätty kalleinta. Vastaavasti toisen teknisen muovin, polykarbonaatin (läpinäkyvä tai lasikuituvahvistettu) hinta vaihteli samalla ajanjaksolla välillä 2,30-4 €/kg. [2,3,5]

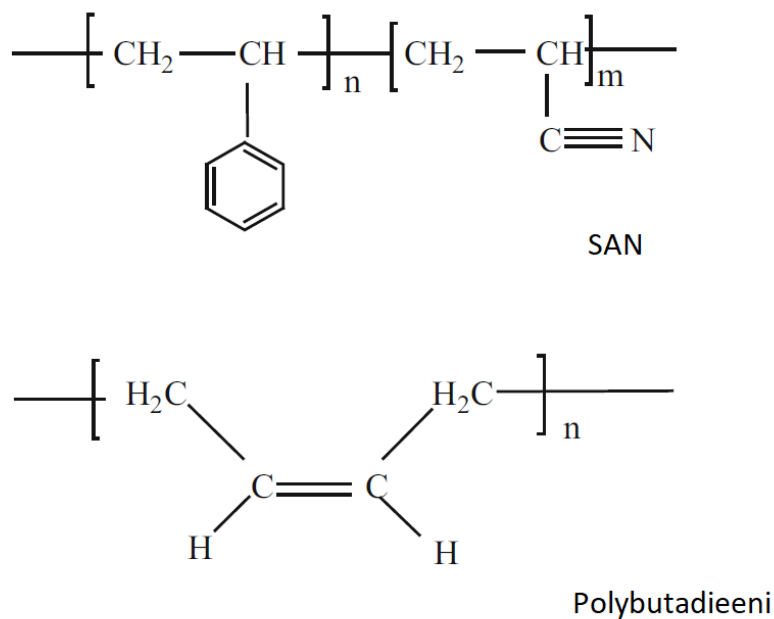
#### **3.1 Kemiallinen rakenne**

ABS-muovin raaka-aineet ovat akryylinitriili, butadieeni ja styreeni. Aineiden rakennekaavat esitetty kuvassa 1. Butadieeni voi esiintyä myös variaatioina, joissa kaksoissidokset ovat eri kohdissa rakennetta. Tyypillisesti rakenteesta styreeniä on 40-60 % ja akryylinitriiliä sekä butadieeniä molempia 20-30 %. ABS-muovi on amorfista ainetta, eli sillä ei ole selkeää kiderakennetta. [3]



Kuva 1 ABS-muovin raaka-aineet. [5, mukaillen]

ABS on kestävä muovi, eli sen polymeerien rakenne on lineaarinen. Seospolymeerinä ABS koostuu sekä homo- että kopolymeeriosasta. Butadieeni on vain yksi monomeeri ja SAN-osassa taas yhdistyvät akryloniitriili sekä styreeni. Molempien osien rakennekaavat ovat nähtävissä kuvassa 2. SAN on jo itsessään muovi, johon lisätään elastista butadieenia ominaisuuksien parantamiseksi. ABS muodostuu kahdesta eri faasista, ja on siksi läpinäkyvä. SAN on koostumuksessa jatkuva faasi, ja butadieeni epäjatkuva eli dispergoitu. [3,5]



Kuva 2 Ylempänä ABS:n SAN-osa ja alempana butadieeniosa. [5, mukaillen]

SAN-monomeeri määrittää ABS:n kemiallisia ominaisuuksia, ja butadieeni vaikuttaa muovin kestävyyskykyyn. ABS ei reagoi emästen tai ei-hapettavien happojen kanssa. SAN-monomeeri liukenee estereihin, ketoneihin ja halogenisoihtuihin hiilivetyihin. Hapettavat aineet saattavat rapauttaa ja heikentää ABS:n rakenteen sidoksia. Erityisesti epäorgaaniset hapot, kuten typpihappo  $\text{HNO}_3$ , voivat vaikuttaa rakenteeseen. ABS:a kulutettaessa lämpö, kuumuus ja valo saavat aikaan pinnan kellastumista. Butadieenissa on kaksoissidoksia, joiden avaaminen on kohtuullisen helppoa. Kaksoissidosten yhteydessä olevat vetyatomit eivät ole kiinni kovin voimakkaasti, jolloin niiden irtoaminen on hyvinkin mahdollista. Muovissa tapahtuu siis hapettumista. [5,6]

### 3.2 PC/ABS

Polykarbonaatti on yleinen lisä muoviseoksissa. ABS:n sekoitettuna PC lisää seoksen lämmönkestävyyttä sekä lujuutta. ABS taas antaa seokselle hyvän pinnan laadun ja edullisemman hinnan. Se parantaa myös seoksen joustavuutta ja jännityssäröilyn kestävyttä. Seos on yleensä sitkeämpää, kuin sen osat erikseen käytettyinä. PC/ABS-sekoitetta käytetään varsinkin elektroniikan ja sähkölaitteiden kuorissa. Suomessa seos on käytössä myös muun muassa pistorasioissa. Tällöin seoksessa on mukana myös runsaasti palontorjunta-aineita. Polykarbonaatti hajoaa asetonissa ja emäksissä, ja liukenee joihinkin kloorattuihin hiilivetyihin. Yksinään PC on melko pehmeää, ja kestää huonosti UV-valoa. Iskunkestävyys on kuitenkin hyvä, ja läpinäkyvyytensä takia sillä on omat käyttökohteensa. UV-valoa vastaan voidaan PC-seoksiin lisätä lisäaineita, jotka reagoivat UV-valon kanssa polymeerin sijasta. [2,3]

## 4. LISÄAINEET

Edellisissä kappaleissa on käsitelty lähinnä puhtaan ABS:n rakennetta ja käyttäytymistä. Muovien sekaan lisätään kuitenkin usein valmistusvaiheessa lisäaineita parantamaan materiaalin ominaisuuksia. Lisäaineet voivat olla kiinteitä tai nestemäisiä. Yleisimpiä apuaineita ovat polymeerimassaan lisättävät täyteaineet, esimerkiksi lasikuidut ja erilaiset mineraalit. Seoksiin lisätään myös tarvittaessa esimerkiksi hapettumisen- ja palonestoaineita sekä UV-stabilisaattoreita. Erikoistuneiden lisäaineiden pitoisuudet valmiissa muovituotteissa ovat yleensä hyvin pieniä, mutta joissain tapauksissa niitä voi olla jopa viidesosa materiaalista. [2,3,4]

### 4.1 Palonestoaineet

Muovit ovat useimmiten palavia materiaaleja. Palonestoaineilla pyritään hillitsemään palamista esimerkiksi hidastamalla tai estämällä palamista, tai vähentämään savunmuodostumista palossa. Aineet toimivat niin, että palon sattuessa ne reagoivat muodostamalla vettä tai käyttämällä happea, pyrkien sammuttamaan palon. Yhdisteet ovat useimmiten kloori-, fosfori-, halogeeni- tai hydraattipohjaisia. Aineiden toimivuutta voidaan parantaa metallisuoloilla, joissa on mukana esimerkiksi sinkkiä. Hydraatit tuottavat paloon vettä, fosforit muodostavat pinnalle hiilikerroksen, joka eristää palon pois palamattomalta pinnalta. Yksi

käytetyimmistä palonestoaineista on alumiinihydroksidi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , joka vapauttaa palaessaan kidevettä, muuttuen alumiinioksidiksi. Pääasiallisen käyttötarkoituksensa lisäksi palonestoaineet muun muassa korottavat muovin tiheyttä ja heikentävät iskunkestokykyä. Ne saattavat myös hankaloittaa käsittelyä, esimerkiksi likaamalla muotteja tai vaikeuttamalla hitsausta. [2,3,4]

Halogenoitujen palonestoaineiden toiminta perustuu niiden palaessaan muodostamiin kaasumaisiin aineisiin. Nämä aineet estävät hapen pääsyn palavalle pinnalle, jolloin palaminen ei pysty jatkumaan. [2] Halogenoiduista, esimerkiksi bromipitoisista, palonestoaineista syntyvät kaasut voivat olla tiiviitä ja happamia. Nämä kaasut ovat terveydelle ja ympäristölle vaarallisia. Lisäksi savukaasut saattavat tahrata ja pilata omaisuutta, ja aiheuttaa taloudellisia tappioita. Haitallisuuden takia esimerkiksi EU on pohtinut joidenkin yleisesti käytössä olevien bromiyhdisteiden kieltämistä. Nykyisin palonestoaineiden tutkimus ja kehitys keskittyvät halogeenivapaiden vaihtoehtojen kehittämiseen. [7] Mikäli muovien tummumisen syynä on oikeasti Retr0bright-projektissa syyksi esitetty bromipitoisten palonestoaineiden tummuminen, saattaa näiden aineiden käytön vähittäinen loppuminen tulevaisuudessa vähentää muovien tummumista. Jo olemassa olevat muovituotteet poistuvat kuitenkin hitaasti käytöstä, joten vaikka tummeneminen vähenisi, tämä näkyisi tuotteissa vasta pitkän ajan kuluttua.

## 4.2 Hapettumisenestoaineet

Antioksidanttiset eli hapettumista estävät aineet neutraloivat esimerkiksi korkean lämpötilan tai liian suuren työstönopeuden aiheuttamaa polymeerirakenteen pilkkoutumista. Kun pilkkoutumisen ensimmäisessä vaiheessa neutraloidaan syntyneet tuotteet antioksidanteilla, ei hapettuminen pääse jatkumaan hallitsemattomasti. Yleisimmin käytetyt hapettumisenestoaineet ovat fenolit ja fosfiitit. [2]

## 4.3 UV-stabilisaattorit

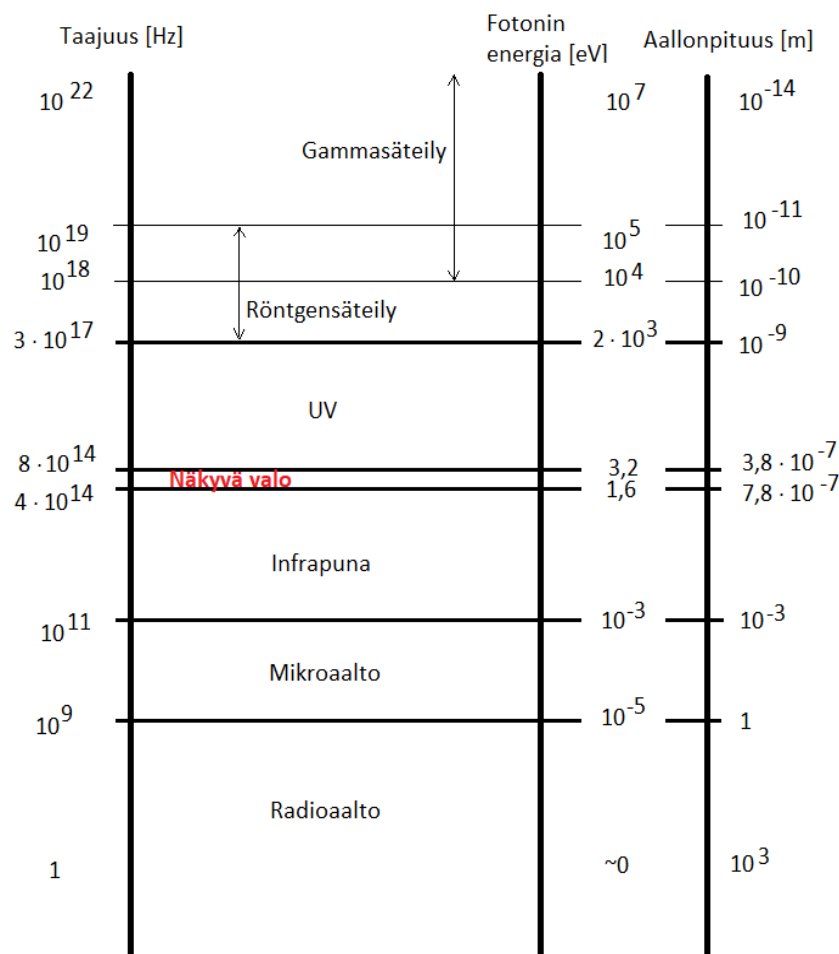
UV-valo voi aiheuttaa samanlaisia kemiallisia reaktioita, kuin liian korkea lämpötila. Nämä huomataan helpoiten värinmuutoksista ja rakenteen heikkenemisestä. Stabilisaattoreiden tehtävä on reagoida UV-valon vaikutuksesta itse polymeerin sijaan, tai estää hajoamisen jatkuminen. Stabilisaattoreina käytetään niin sanottuja HALS-amiineja, joiden toimintaa auttavat fosfiittiyhdisteet. Myös pigmenttejä, esimerkiksi nokimustaa tai titaanioksidia, voidaan käyttää suojaamaan varsinaista materiaalia UV-valolta. [2]

## 5. VALKAISUPROSESSIN TÄRKEIMMÄT TEKIJÄT

Tässä luvussa esitellään valkaisu-prosessissa vaikuttavat UV-säteily sekä vetyperoksidi. Tutkimuksessa on pyritty etsimään tietoa UV-valon muoveille aiheuttamasta kulumisesta, sekä vetyperoksidin ominaisuuksista, ja mahdollisista reagoititavoista eri olosuhteissa.

## 5.1 UV-valo

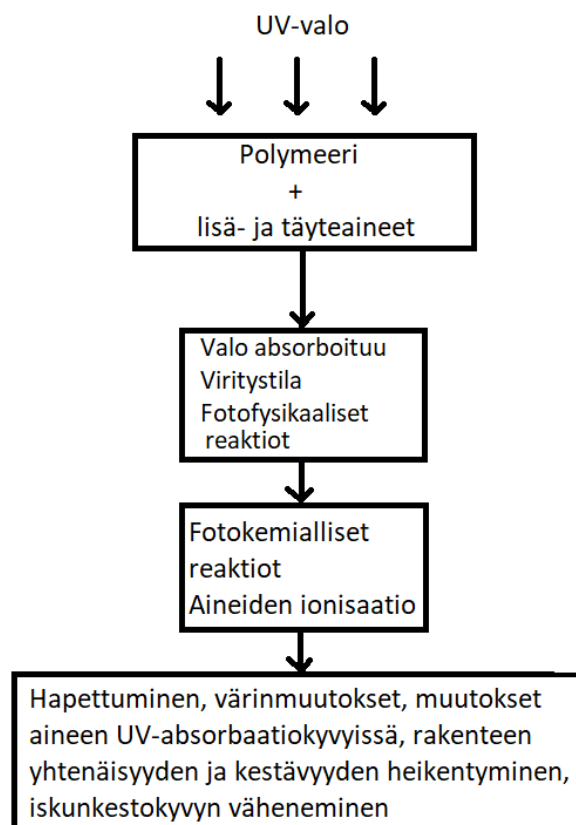
Ultraviolettisäteily on sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus on noin välillä 10-380 nm. Säteily voidaan jakaa edelleen UV-A, -B ja -C -säteilyyihin. UV-A on pitkäaaltoisin osuus UV:n spektristä, siihen luetaan välillä 315-400 nm oleva säteily. UV-B:n vaihteluväli on 280-315 nm, ja UV-C:n 100-280 nm. [8,9,10] UV-säteilyn fotonien energia on välillä  $2 - 3 \cdot 10^3$  eV, tätä alemman energianmäärän säteilylajit eivät juurikaan aiheuta muutoksia kemikaaleissa. Kuten kuvasta 3 nähdään, on esimerkiksi näkyvällä valolla ja radioaalloilla vähemmän energiaa, minkä vuoksi ne eivät ole kovin vaarallisia. Vakavia muutoksia esimerkiksi ihmiskehossa aiheuttavan gammasäteilyn energia taas on sähkömagneettisen spektrin suurinta. UV-säteilyn sisältämän energian määrä on samaa suuruusluokkaa, kuin monissa kemiallisissa reaktioissa. Tämän vuoksi säteily on omiaan vaikuttamaan reaktioihin, esimerkiksi rikkomalla yhdisteiden tai atomien välisiä sidoksia. UV-valo siis ionisoi aineita, kun suurenergiset fotonit osuvat yhdisteisiin ja rikkovat sidoksia. Ympäristössä saatavilla olevat vapaat atomit pyrkivät täyttämään yhdisteisiin alkuperäisten atomien irrotessa syntyneet tyhjät paikat. Syntyneet sidokset saattavat olla erilaisia kuin alkuperäiset, ja siten aiheuttaa esimerkiksi pinnan tummenemista. UV-säteilyn energia myös tuhoaa mikro-organismeja, minkä vuoksi sitä voidaan käyttää desinfiointiin. [8,9]



Kuva 3 Sähkömagneettisen säteilyn spektri: säteilylajien taajuudet, aallonpituudet sekä niiden sisältämien fotoneiden energia. [8, muokailen]

Maapallolle tulevasta UV-valosta pääosa on peräisin auringon säteilystä. Osa säteilystä jää ilmakehään, ja osa pääsee maanpinnalle asti. Ilmakehään jäävä säteily reagoi ylhäällä olevien atomien, pääosin otsonin O<sub>3</sub>, kanssa luoden ioneita. Suurin osa auringosta tulevasta UV-B ja UV-C -säteilystä jää ilmakehään. Maanpinnalle asti päätyvästä säteilystä pääosa on UV-A -säteilyä, joskin myös osa sitä suodattuu ilmakehään. UV-valo ei läpäise juurikaan normaalia ikkunalasia, mikä takia UV-lampuissa käytetään erityistä kvartsilasia. [8,9]

UV-B on hyvin vahingollista monille aineille, mukaan lukien polymeerit. Se lyhentää sille altistuvien esineiden käyttöikää aiheuttaen materiaalien rakenteen heikkenemistä. Samalla se myös usein kellastuttaa materiaalin pintaa. Yläilmakehän otsonikato voi hieman lisätä maanpinnalle pääsevien säteiden määrää. Vaikka määrällisesti kasvu olisi pientä, on näiden säteiden vaikutus muun muassa muovien kulumiselle suurehko. Erityisesti jos ympäristön lämpötila on suuri, vaikuttaa pienikin lisäys säteiden intensiteetissä selvästi muovien käyttöikään. Polymeereille suurin osa haitasta tulee UV-A:sta, mikä saattaa osin johtua myös siitä, että UV-B:tä pääsee maanpinnalle saakka selvästi sitä pienempiä määriä. [11]



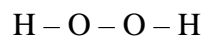
Kuva 4 Auringosta tulevan UV-valon vaikutus polymeereihin. [11, mukaillen]

UV-valon aiheuttamaa kulumista voidaan yrittää vähentää esimerkiksi maalaamalla tai pinnoittamalla polymeerit, asettamalla pinnalle valoabsorbaattoreita tai puhdistamalla pinta vapaista radikaaleista. Mikäli materiaali on läpinäkyvää, voi sen läpinäkyväksi tekeminen vähentää UV-valon vaikutusta. [11]

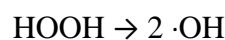
## 5.2 Vetyperoksidi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Vetyperoksidi on epästabiili aine, joka hajoaa itsestään vedeksi ja hapeksi. Tämän takia se on myös voimakkaasti hapettava aine, joka aiheuttaa tulipalovaaran päästessään kosketuksiin syttyvien tai palavien kemikaalien kanssa. Lämpö, auringonvalo, epäpuhtaudet ja jotkin metallit nopeuttavat hajoamisreaktiota. Ainetta voidaan käyttää myös desinfiointiin ja puhdistuskemikaalina. Vetyperoksidin varoitusmerkit ovat hapettava, syövyttävä ja ärsyttävä. Ympäristön näkökulmasta vetyperoksidi on varsin turvallinen aine, koska hajotessaan se muodostaa ympäristölle vaarattomia aineita. Yksi aineen tärkeimmistä käyttökohteista onkin valkaisu, jossa sitä voidaan käyttää korvaamaan haitallisempaa klooria. Vetyperoksidi on yleisesti käytössä muun muassa paperin ja tekstiilien valkaisussa. [12,13]

Vetyperoksidi on heikko happo, jonka happovakio on 11,75. Se näyttää ulkoisesti vedeltä, ja on muutenkin kemialliselta koostumukseltaan hyvin lähellä vettä. Yli 8 % vetyperoksidia sisältävät liuokset ovat jo melko syövyttäviä, ja voivat aiheuttaa vakavia vaurioita silmille. Vetyperoksidia myydään ainoastaan vesiliuoksissa, useimmissa teollisissa käyttökohteissa haluttu pitoisuus on 30-35 %. Liuoksissa veden ja vetyperoksidin välinen sidos on vahvempi, kuin yhdisteissä erikseen. Vetyperoksidi on rakenteeltaan poolinen, ja pysyy koossa kovalenttisilla sidoksilla. Rakenteessa esiintyvä vetysidos on hieman heikompi kuin veden vastaava. Atomit ovat sitoutuneet alla esitetyllä tavalla. [12,13]



Vetyperoksidi voi reagoida useilla eri tavoilla ionisoiduttuaan. Ionisaatiota seuraavat reaktiot ovat usein hyvin monimutkaisia, ja voivat johtaa moniin lopputuloksiin. Puhtaan vetyperoksidin hajotessa radikaaleiksi, on hajoamisreaktio yleensä jompikumpi seuraavista



Ylempi hajoamismuoto on yleinen metallikatalysoiduissa reaktioissa, sekä valon aiheuttamissa, eli fotokemiallisissa reaktioissa. Usein reaktioiden luonne vaikuttaa siihen, kumpaa hajoamismuotoa reaktio suosii. Tässä tutkimuksessa käytettävän UV-valon takia on hyvin mahdollista, että ylempi hajoamismuoto on toteutuva. Tämä tukisi myös Retróbrightin teoriaa siitä, että valkaisuprosessissa muovin hapettunut palonestoaine tarvitsee vetyä, jotta sen hapettuessaan ilmasta sitoma happi korvautuisi ja yhdiste palautuisi alkuperäisenlaiseksi. Alemmassa hajoamismuodossa syntyvä hydroksyyli-radikaali on tärkeä vetyperoksidin puhdistuskäyttötarkoituksissa, sillä se pilkkoo tehokkaasti epäpuhtauksia. Tehokkuus perustuu radikaalin suureen reaktiivisuuteen. [13]

## 5.3 Katalyytti

Vetyperoksidin aikaansaama valkaisuprosessi on melko hidas. Tämän takia prosessiin tarvitaan mukaan katalyytti, joka nopeuttaa vetyperoksidin reaktioita. Retróbrightin ohjeen mukaan kokeisiin valittiin katalyytiksi tahrojen poistoon kankaista tarkoitettu Vanish Oxi Action-pulveri. Katalyytin tarpeellisuutta, ja sopivaa määrää tutkitaan tarkemmin kokeellisessa osassa.

## 6. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Kokeissa palaset altistetaan UV-valolle vetyperoksidiliuokseen upotettuina. Tarkoituksena on, että UV-valo aktivoi muovin sidokset mahdollistaen kemialliset muutokset. Värimuutoksen taustalla on todennäköisesti UV-valo, joten tämä prosessi pyritään nyt kääntämään alkuperäistä lähempänä olevan värin aikaansaamiseksi. Käytettävät muovinpalat on puhdistettu ammoniakkipesulla Etexillä. Suurin osa liasta ja pölystä on irronnut tässä käsittelyssä, joten paloja ei ole tarvetta erikseen esikäsitellä ennen kokeita. Suurin osa palojen tahroista saatiin tarvittaessa irrotettua nihkeällä paperipyyhkeellä. Valkaisun jälkeen palaset pestiin vedellä.

### 6.1. Mittausjärjestelyt

Kokeissa käytetään kahta erilaista UV-lähdettä. Toinen on paperin kulutuskokeisiin suunniteltu Q-Sun Xenon Test Chamber, ja toinen taas vanerinen laatikko, jonka katossa on kiinnin neljä kaupasta ostettua UV-loisteputkea. Loisteputkien säteilyn aallonpituutta ei pystytä selvittämään, mutta säteilyn teho voidaan mitata. Kokeissa käytetyt arvot on listattu taulukossa I. Kuvassa 5 on esitettyä UV-laatikon rakenne. Kokeissa käytettyjen liuosten ominaisuudet on tarkemmin esitetty taulukossa II Test Chamber-kokeiden osalta, ja taulukossa III UV-laatikko -kokeiden osalta.

Taulukko I Kokeiden olosuhteiden vaihteluvälit.

	Säteilyn aallonpituus (nm)	Säteilyn teho (W/m <sup>2</sup> )	Etäisyys säteilylähteestä (cm)	Lämpötila (°C)
Test Chamber	340	0,35	5-10	50
UV-laatikko	-	0,10-0,14	12-17	20-50

Taulukko II Test Chamber-testeissä käytettyjen liuosten koostumukset, sekä palasten valkaisuajat. Liuokset on valmistettu 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:sta ja laimennettu ionivaihdetulla vedellä.

	Valmistetun liuoksen tilavuus (ml)	Katalyytin määrä (g)	Liuoksen katalyyttipitoisuus (g/100 ml)	Pitoaika (h)
koe 1	400	0,2321	0,06	3
koe 2	500	0,2543	0,05	1-3
koe 3	400	-	-	4 (2+2)*
	400	0,1980	0,05	4 (2+2)*
koe 4	500	-	-	5
	500	0,2480	0,05	1-5

\*Valkaisu suoritettu kahdessa osassa peräkkäisinä päivinä.

Taulukko III UV-laatikko -kokeissa käytettyjen liuosten koostumukset, sekä palasten valkaisuajat. Liuokset on valmistettu 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ :sta ja laimennettu ionivaihdetulla vedellä, lukuun ottamatta koetta 5, jossa käytettiin toisessa liuoksessa tavallista hanavettä.

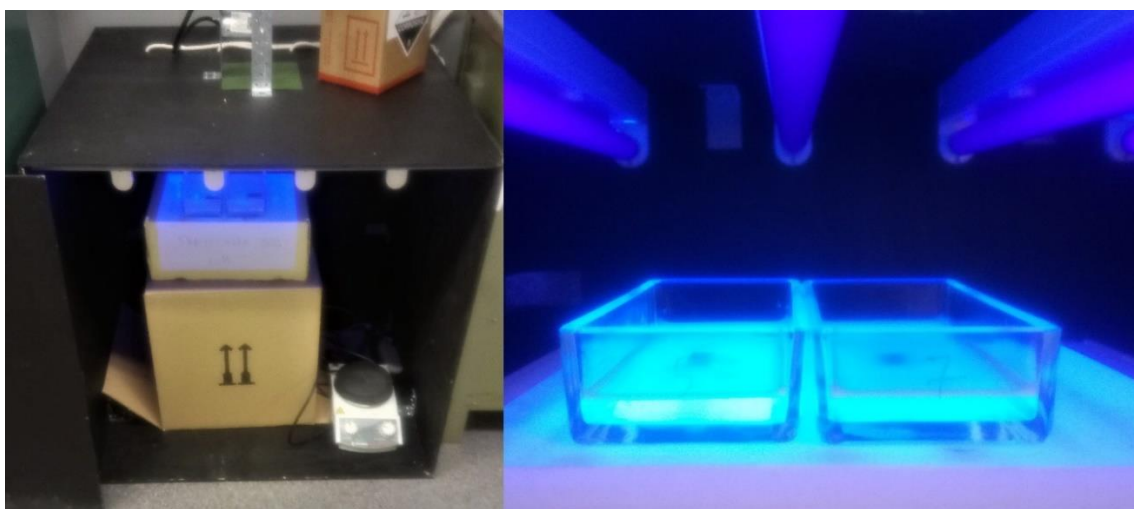
	Valmistetun liuoksen tilavuus (ml)	Katalyytin määrä (g)	Liuoksen katalyyttipitoisuus (g/100 ml)	$\text{H}_2\text{O}_2$ -pitoisuus (%)	Pitoaika (h)	Liuoksen lämpötila ( $^{\circ}\text{C}$ )
koe 5	500	0,2485	0,05	3	1-8*	20
	500	0,2525	0,05	3	1-8*	20
koe 6	200	0,1093	0,05	3	24-48	20
	200	0,2057	0,10	3	24-48	20
koe 7	130*	0,1053	0,08	3	16	20
koe 8	200	-	-	3	1-5	20
	200	0,4049	0,20	3	1-5	20
koe 9	150**	0,3056	0,20	3	1	20-30
	200	0,4050	0,20	3	1	40-50
koe 10	100	0,2061	0,21	1	1	20
	200***	0,4050	0,20	3	1	20
	100	0,2054	0,21	5	1	20
	100	0,2096	0,21	7	1	20

\*Valkaisu suoritettu kahdessa osassa peräkkäisinä päivinä.

\*Sekoitettu kokeen 6 jäljelle jääneistä liuoksista.

\*\*Sekoitettu kokeen 8 liuoksista niin, että 71 ml:aan katalyytitonta liuosta sekoitettiin ensin 0,1457 g katalyyttiä, jolloin liuoksen pitoisuudeksi tuli 0,21. Katalysoitu liuos sekoitettiin tämän jälkeen 79 ml:aan kokeen 0,20/100-pitoista liuosta.

\*\*\*Uudelleenkäytettiin koetta 9 varten tehtyä uutta liuosta.

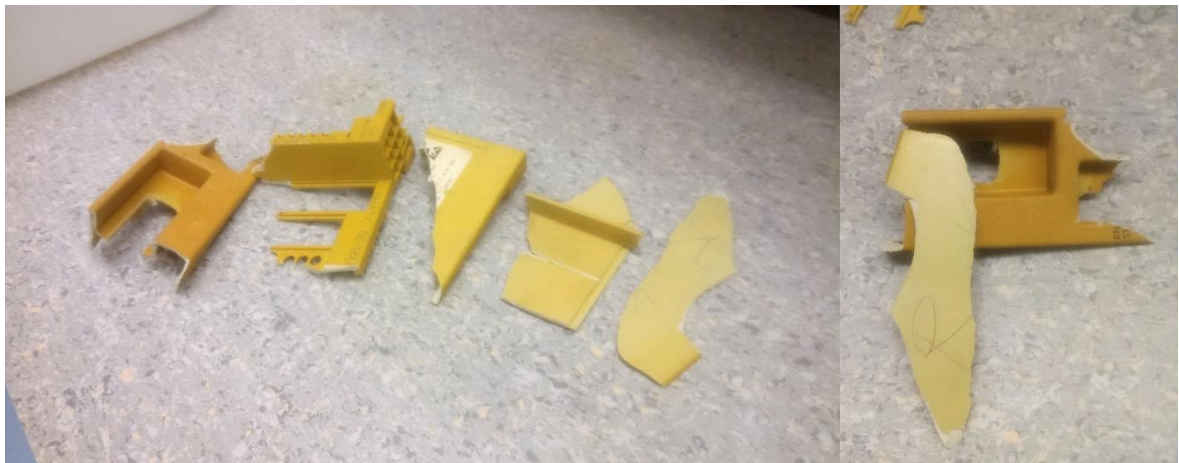


Kuva 5 UV-laatikon koejärjestelyt. Laatikon katossa on kiinni 4 UV-loisteputkea. Näyteastiat on nostettu pahvilaatikoilla noin 12 cm:n päähän valoista.

Kuvassa 5 näkyy UV-laatikon pohjalla myös kokeessa 9 lämpötilan muutoksen vaikutuksen tutkimisessa käytetty lämpölevy. Levyyn liitetty lämpötilamittari laitettiin liuokseen, ja mittariin asetettiin haluttu lämpötila, jonka laitteisto pyrki ylläpitämään. Lämpökokeessa levy siirrettiin ylemmän pahvilaatikon tilalle. Lämpölevyä käytettäessä valkaistavien palasten etäisyys UV-loisteputkista oli noin 17 cm, ja kuvassa 5 näkyvässä järjestyksessä 12 cm. UV-laatikon lamppujen tehoa mitattiin UV-A ja UV-B säteilyä mittaavalla digitaalisella Solar-meter-UV-mittarilla. Mittaus suoritettiin 12 cm ja 17 cm etäisyyksiltä, ja mittauksien aikana käytettiin UV-suojalaseja. Laatikon kattoon kiinnitetyistä lampuista vasemmanpuoleisin oli palanut. Sen viereinen lamppu oli kaikista voimakkain, ja kaksi muuta noin puolet sen tehosta. Näytteitä pidettiin kahden keskimmäisen lampun välissä, jolloin säteilyn teho vaihteli välillä 1,0-1,4 mW/cm<sup>2</sup>.

## 6.2. Värimuutoksen seuraaminen

Kokeissa valkaistavat palaset ovat sävyiltään erityyppisiä. Alkuperäinen väri on luonnonvalkoinen, tai erittäin vaaleanharmaa. Tummuneiden pintojen väri on kellertävä, osittain lähes ruskea. Muovinpalojen tummuusaste vaihtelee merkittävästi palasten välillä. Kuvassa 6. on esitetty eri palasten tummuusskaalaa. Kokonaisissa suojakuorissa esiintyy useita eri sävyjä eri pinnoilla. Kuoret on pilkottu pienemmiksi palasiksi, jotta ne saadaan mahtumaan liuosastioihin.



Kuva 6 Valkaisemattomien palasten väriskaala on hyvin laaja. Tummimman ja vaaleimman palasen väriero on merkittävä.

Kuvassa 6 esitettyjen palasten valkaisuajat eroavat oletettavasti toisistaan. Luultavaa on, että tummempia palasia tulee valkaista pidempään, joten kokeissa pyritään käyttämään mahdollisuuksien mukaan tummimpia palasia. Mikäli kokonaiselle kuorelle, jossa on monia erisävyisiä tummentumia, halutaan määrittää sopiva valkaisu aika kannattaa se tehdä tummimpien osien mukaan.

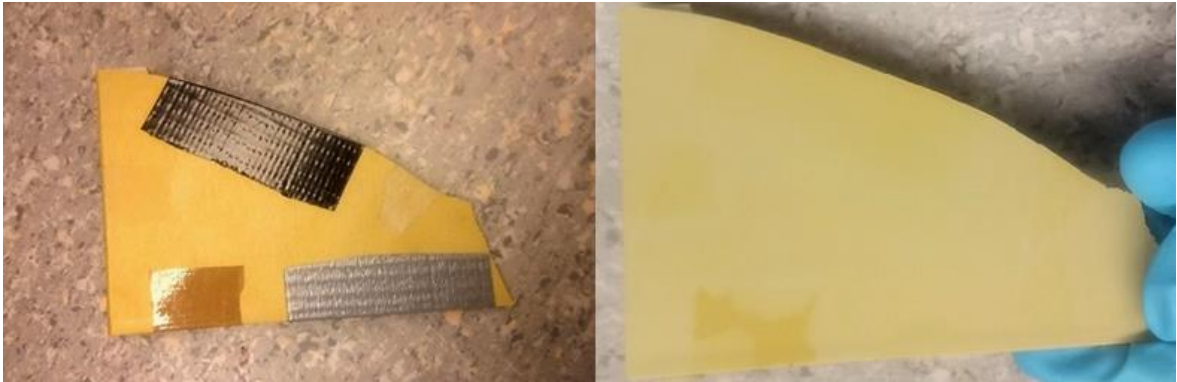
Väriin muutosta palasissa seurattiin SpectroEye-laitteella. Laite mittaa näytteen pinnasta kolmiosaisen numerokoodin CIELAB-väriavaruudelle. Koodi voidaan muuntaa tietokoneella väriksi. [14] Jokaisesta palasta mitataan väri 10 kertaa, ja varsinainen värikoodi saadaan mittausten keskiarvon perusteella. Laite on tarkoitettu paperin väriin mittaamiseen, mutta kokeiden perusteella se näyttää toimivan varsin hyvin myös sileäpintaisille muovipalasille. Väriksi muunnetut pisteet näyttävät kuitenkin usein harmaasävyisemmiltä, kuin miltä varsinaiset palaset ihmissilmään. CIELAB-värivertailuiden tärkein tarkoitus on havainnollistaa värimuutosta tummasta vaaleaan. Tarkemman kuvan todellisuudesta antavat raportissa esitetyt valokuvat vaalennetuista paloista. Vaikka väriin muutosta seurataan SpectroEyella muutoksen seuraamista palasista helpottaisi, jos valkaistua pintaa voitaisiin verrata valkaisematomaan. Värienvaihteluiden takia kaikille palasille ei löydy vastaavan värisiä paloja, jotta valkaistuja voitaisiin verrata niihin. Käytännöllisin tapa olisi luultavasti peittää osa valkaistavasta palasta, jolloin palassa näkyisivät valkaistu ja alkuperäinen väri vierekkäin.

### 6.2.1. Peittokeinot

Parasta peittokeinoa tutkittaessa tärkeää oli, että vetyperoksidiliuos ei pääsisi koskettamaan pintaa. Sopiviksi materiaaleiksi mietittiin erilaisia teippejä, sekä akryyliä. Parhaan peittokeinon löytämiseksi toteutettiin testivalkeaisu. Kokeiltavat teipit olivat ruskea pakkaus-teippi, ilmastointiteippi, musta power-teippi, valkoinen ihoteippi ja tavallinen läpinäkyvä toimistoteippi. Taulukossa IV on listattu teippien kiinnipysymisaikoja. Kokeessa palasta teippeineen pidettiin Test Chamberissa kaksi tuntia 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-liuoksessa, jossa oli 0,2 g/100 ml katalyyttiä. Kuvassa 7 on esitetty testikappale ennen ja jälkeen valkaisun. Teippien lisäksi erillisellä palalla testattiin akryyliä kykyä toimia peittäjänä. Maali irtosi jo 10 min kokeen alusta, eikä siis ollut toimiva ratkaisu.

Taulukko IV Teippien kiinnipysyminen. Koeaika 2 h, Liuos 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 500 ml, katalyyttiä 1,0662 g (0,2 g/100 ml). Koelaitteena Q-Sun Test Chamber. Merkintä x tarkoittaa kiinnipysymistä, ja tyhjä ruutu irtoamista.

Teippi/Aika (min)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	180
Pakkaus-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ilmastointi-	x	x											
Super-													
Iho-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Toimisto-	x	x	x	x	x								



Kuva 7 Vasemmalla puolella kuvassa ylhäällä musta power-teippi, siitä oikealle ihoteippi, alhaalla oikealla ilmastointiteippi, jonka vieressä pakkausteippi. Toimistoteippi on vasemmassa sivussa. Oikealla kuva palasta valkaisun jälkeen. pakkausteipin alla ollut kohta on ainoa, jossa on selkeästi säilynyt väriä.

Vaikka ihoteippi pysyi kiinni, se ei estänyt valkaistumista. Ilmeisesti liuos meni läpi teipin kangasmaisesta rakenteesta. Selvästi parhaiten toimi pakkausteippi, vaikkakaan sekään ei täysin pitänyt, ja irtoili hieman reunoista, vaikka näyttikin pysyneen paikallaan. Alle jäi kuitenkin näkyviin jonkin verran alkuperäistä väriä. Myös power-teippi oli peittänyt aluettaan sen verran, että se oli hieman tummempi, kuin suoraan valossa ollut alue. Tulosten perusteella päätettiin kokeissa suojata palasia laittamalla ensin mustaa teippiä alle, jonka päälle muutama kerros pakkausteippiä niin, että uusi kerros peitti aina edellisen reunan. Näin pyrittiin minimoimaan teipin reunan kosketus liuokseen. Tärkeää on saada teippi laitettua mahdollisimman tasaisesti, sillä rypyt päästävät liuoksen teipin alle, jolloin se irtoaa. Kaikkien kokeiden palasille peittoa ei pystytty tekemään, koska palasista ei olisi silloin valkaistunut riittävän suurta osaa SpectroEye-mittausta varten.

### 6.3. FTIR-ATR

Tapahtunutta muutosta voidaan myös seurata IR-spektrillä, josta saadaan tietoa näytteen sisältämistä yhdisteistä. Vertailtaessa tummuneen osan spektriä valkaistuun nähdään kohdat, joissa muutosta on tapahtunut eniten. Näistä kohdista voidaan päätellä, millaisia yhdisteitä valkaisuprosessi on muuttanut tummuneen muovin pinnassa. Käytetty laite oli PerkinElmer Frontier FTIR ja sen UATR-lisälaite.

Laitteen tekniikka perustuu infrapunasäteilyyn, joka on lämpösäteilyä. IR aiheuttaa aineissa molekyylien sisäistä värähtelyä. IR on sähkömagneettista säteilyä, ja sen sijoittuminen sähkömagneettisen säteilyn spektrissä on esitetty aiemmin kuvassa 3. ATR tarkoittaa vaimennettua kokonaisheijastusta, ja se on FTIR-spektroskooppiin liitettävä lisälaite. Laitteessa näyte asetetaan kiteen päälle, ja näyte puristetaan kiinni kiteeseen. Näytteeseen kohdistetaan säteilyä, ja tuloksena saadaan näytteen molekyyliä kuvaava spektri. [15]

## **7. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU**

Tässä luvussa läpikäydään kokeiden kulku, sekä niistä saadut tulokset. Ensin käsitellään Test Chamberilla tehdyt kokeet, jonka jälkeen UV-laatikko -kokeet. Lopuksi käsitellään työssä esiintyviä virhelähteitä, ja toista kokeiden aikana muovikuorille löydettyä vaalennustapaa.

### **7.1. Test Chamber-kokeet**

Kokeilla pyritään selvittämään, toimiiko prosessi, ja mikä on valkaisuajan merkitys värinmuutoksen kannalta. Näissä kokeissa selvitettyjen tulosten perusteelta toteutetaan UV-laatikolla kokeita, jotka vastaavat tarkemmin Etexiä kiinnostavaa koejärjestelyä. Sopivan koeajan lisäksi yritettiin alustavasti selvittää katalyytin vaikutusta lopputulokseen tekemällä rinnakkaisia kokeita liuoksilla, joista toisessa oli katalyyttiä ja toisessa ei. Katalyytin määrää pienennettiin noin neljäsosaan teippien pysymiskokeen määrästä liuoksen kuohumisen vähentämiseksi.

#### **7.1.1. Prosessin testaaminen**

Kokeessa 1 valkaistavana oli kaksi palasta, joista toinen oli alussa selvästi tummempi. Kuvassa 8 on esitetty koepalaset ennen ja jälkeen valkaisun. Blogitekstin mukaan palasten pinnalle tulisi syntyä noin 30 min kuluessa pieniä kuplia merkinä siitä, että valkaisuprosessi toimii ja happea irtoaa. Kokeessa kuplia ilmeni jo 10 min aloittamisesta, eli ainakin jotain liuoksessa tapahtuu. Koetta jatkettiin yhteensä 3 tuntia, ja paloja havainnointiin kolme kertaa tunnissa. Valkaisuastiaan oli merkitty liuoksen alkuperäinen korkeus, ja kokeen aikana havaittiin, että liuosta haihtuu prosessin aikana, mikä on luonnollista vesiliuoksessa 50 °C lämpötilassa. Tunnin kohdalla haihtuminen oli jo selkeästi havaittavissa. Haihtuneen liuoksen tilalle lisättiin valkaisuliuosta 1 h ja 2 h kohdalla, jotta päästiin takaisin alkuperäiselle tasolle.



Kuva 8 Yllä kokeen 1 palaset ennen valkaisua, ja alla valkaisun jälkeen. Katalyyttiä oli liuoksessa 0,06 g/100 ml, vetyperoksidipitoisuus 3 %, koeaika 3 h, lämpötila 50 °C.

Kuvassa vasemmalla oleva tummempi pala 1 valkaistui enemmän, ja harmaasävyisemmäksi, kuin alun perin vaaleampi pala 2. Pala 2 jäi valkaisussa kellertävämmän sävyisemmäksi, kuin pala 1. Valkaisun jälkeen teipit poistettiin ja palat huuhdeltiin huolellisesti vedellä.

Kokeessa 2 selvitettiin alustavasti valkaisun etenemistä. Kolmea yhtä tummaa palasta valkaistiin samassa liuoksessa, niin että yksi pala valkaistui tunnin, toinen kahden tunnin ja kolmas kolmen tunnin ajan. Palasten päälle muodostui kuplia 10 min kokeen alusta, ja liuosta lisättiin haihtuneen tilalle tunnin välein kahden ensimmäisen palan poiston yhteydessä. Valkaistut palat on esitetty kuvassa 9. Kokeessa ongelmallista oli palasten kelluminen. Valkaistavan pinnan tulisi olla kokonaan liuoksessa, jotta liuos pääsisi vaikuttamaan jatkuvasti. Vedessä palaset upposivat suoraan astian pohjalle, joten mahdollisesti prosessissa syntyvät ilmakuplat kelluttivat palasia. Suuremmilla ja painavammilla palasilla kelluminen ei mahdollisesti olisi ongelma. Optimaalisen tuloksen aikaansaamiseksi palojen tulisi pysyä liuoksen peittämänä koko ajan.

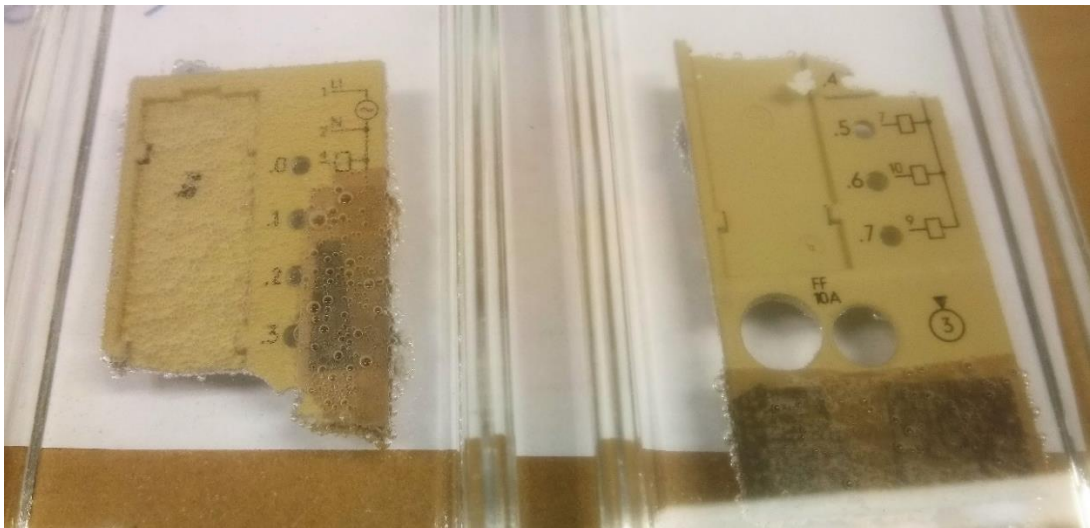


Kuva 9 Kokeessa 2 valkaistut palat. Vasemmalla 1 h, keskellä 2h ja oikealla 3 h valkaistut palaset. Liuksessa oli katalyyttiä 0,05 g/100 ml, vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila 50 °C.

Suurin ero alkuperäisen ja valkaistun pinnan värissä saavutettiin jo tunnin valkaisulla. Kolmen tunnin valkaisulla palasta tuli hieman harmaasävyisempi, kuin lyhyemmillä valkaisuajoilla. Ero on kuitenkin varsin huomaamaton. Kokeessa havaittiin myös, että kohdat, joissa teippien reunat ovat nousseet irti pinnasta ovat valkaistuneet eniten. Tälle ilmiölle ei keksitty mitään yksiselitteistä syytä. Selvästi kuitenkin myös kolme tuntia valkaistu pala voisi valkaistua vielä paremmin, kuin mitä se nyt valkaistui.

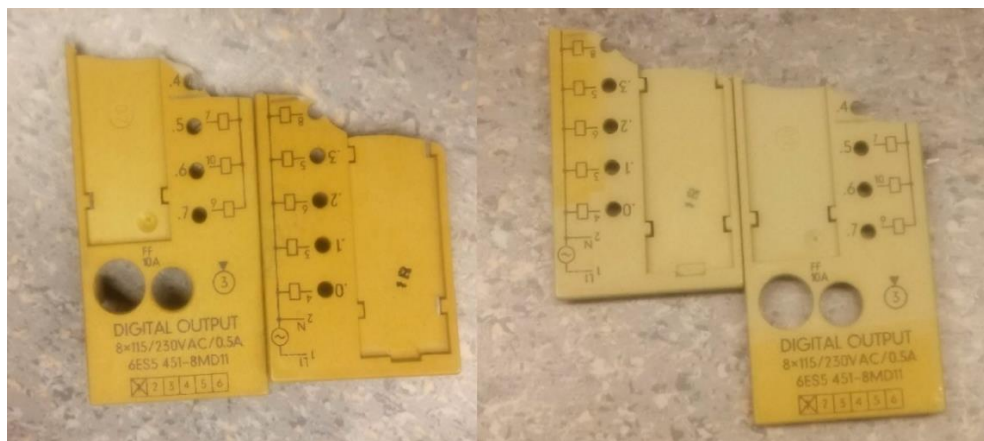
### 7.1.2. Katalyytin merkitys

Kokeessa 3 vertailtavana olivat täysin katalyyttiton liuos ja 0,05 g/100 ml -liuos. Edellisessä kokeessa havaittuun kellumisongelmaan kokeiltiin ratkaisuksi kiinnittää palaset astian pohjaan sinitarralla. Tunnin valkaisun jälkeen katalyytittomassa palasessa oli paljon enemmän kuplia pinnalla, kuten kuvasta 10 nähdään. Kahden tunnin jälkeen molemmat palat olivat selkeästi vaalentuneet, ja katalyytin kanssa valkaistu oli ehkä hieman vaaleampi, kuin ilman sitä valkaistu. Tässä vaiheessa koe keskeytettiin, palaset huuhdottiin vedellä ja teipit irrotettiin. Koetta jatkettiin seuraavana päivänä samoilla palasilla ja liuoksilla, sekä uusilla teipeillä. Liuoksia säilytettiin yön yli valolta eristetyssä kaapissa mittapulloissa.



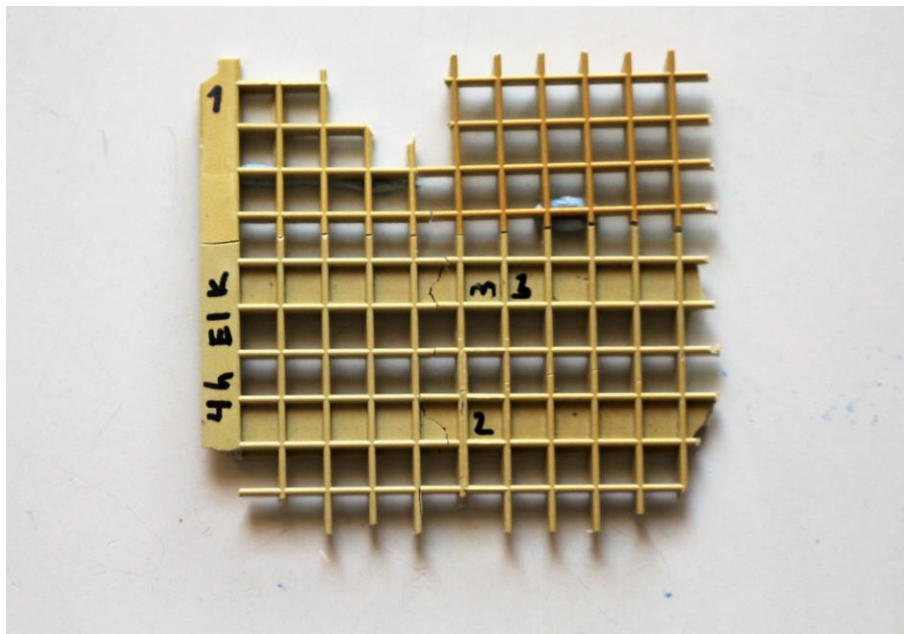
Kuva 10 Kokeessa 3 vasemmalla olevassa katalyytittomassa liuoksessa oli palaan muodostunut selvästi enemmän kuplia tunnin aikana, kuin 0,05 g/100 ml-liuokseen. Vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila 50 °C.

Seuraavana päivänä katalyytillisessä pullossa oli selvästi painetta, joka pääsi vapautumaan, kun pullon korkki irrotettiin. Katalyytittomassa liuoksessa painetta ei selkeästi havaittu. Katalyytin lisäys oli siis ilmeisesti kasvattanut kaasumaisten aineiden muodostumista liuoksessa. Kokeen kokonaiskestossa kolmen tunnin jälkeen molemmat kappaleet vaikuttivat vaaleilta ja pysyivät hyvin pohjassa kiinni sinitarralla. Neljän tunnin jälkeen katalyytiton palaan oli lähtenyt irti pohjasta, ja kellui liuoksen pinnalla. Koe päätettiin lopettaa, koska olosuhteet eivät enää täysin vastanneet toisiaan. Pääosin sinitarrakiinnitys toimi hyvin, ja ellei erikseen toisin mainita, tätä tapaa on myös käytetty tulevilla kokeilla. Lopputuloksena havaittiin, että palat olivat lähes täysin samanväriset, katalyytillinen pala ehkä aivan aavistuksen vaaleampi. Kuvassa 11 on nähtävissä värinmuutos kokeen aikana. Kokeen kahdessa osassa suorittamisella ei vaikuta olevan juurikaan merkitystä valkaisun lopputulokseen. Palasissa oleviin mustiin teksteihin tuli pientä kulumaa, mutta ei mitään merkittävää.

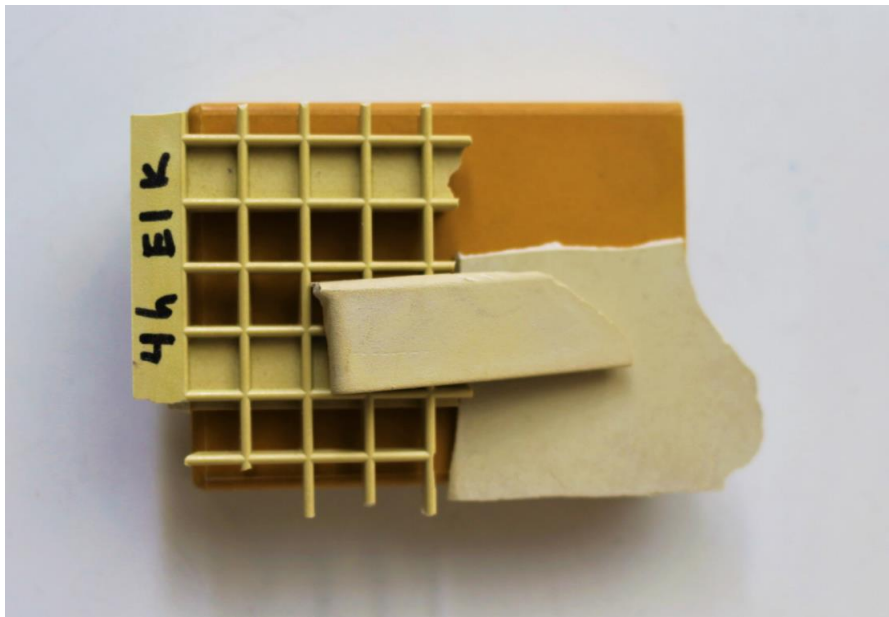


Kuva 11 Kokeen 3 palaset ennen ja jälkeen valkaisun. Vaaleneminen on selkeästi havaittavissa. Katalyytillisessä liuoksessa oli pala, jossa on kaksi vierekkäistä suurempaa reikää. Koeaika 4 h, vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila 50 °C.

Kokeessa 4 tutkittiin edelleen katalyytin vaikutusta. Tässä kokeessa valkaistumisen etenemistä seurattiin tarkemmin. Paloja pidettiin valkaistumassa eri aikoja, jotta niitä voitiin vertailla keskenään. Tehtiin kaksi rinnakkaista koetta, katalyytillä ja ilman. Ilman katalyyttiä valkaistiin neljä kappaletta ristikon palasia, joiden värinmuutosta ei pystytäkään mittaamaan SpectroEyella, vain ainoastaan arvioimaan silmämääräisesti. Ristikoiden lisäksi liuoksessa valkaistiin yksi tasainen pala, josta muutos pystytään mittaamaan. Ristikot valittiin kokeeseen, koska mittaushetkellä ei ollut saatavilla tarpeeksi tasaisenvärisiä sileitä palasia. Lisäksi haluttiin selvittää, valkaistuvatko ristikot kauttaaltaan, vai ainoastaan päältä. Valkaistut ristikot nähtävillä kuvassa 12. Katalyytillisessä liuoksessa liotettiin viittä tummaa palasta. Palaset olivat sen verran pieniä, ettei niihin laitettu teippiä, koska silloin vaalennetun alueen ala olisi ollut liian pieni värinmittaukselle. Kuvassa 13 vertaillaan palasten alkuperäistä väriä, sekä viisi tuntia ilman katalyyttiä ja katalyytillä valkaistuja palasia, ja neljä tuntia valkaistua ristikköä. Jostain syystä katalyytillinen liuos muuttui 1-2 h välissä sameaksi.



Kuva 12 Koe 4. Oikealla ylhäällä vaalentamatonta ristikköä, jonka vieressä vasemmalla 1 h valkaistu pala, alimpana oikealla 2 h valkaistu, jonka yllä 3 h valkaistu ja vieressä vasemmalla 4 h valkaistu. Vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila 50 °C, ei katalyyttiä.



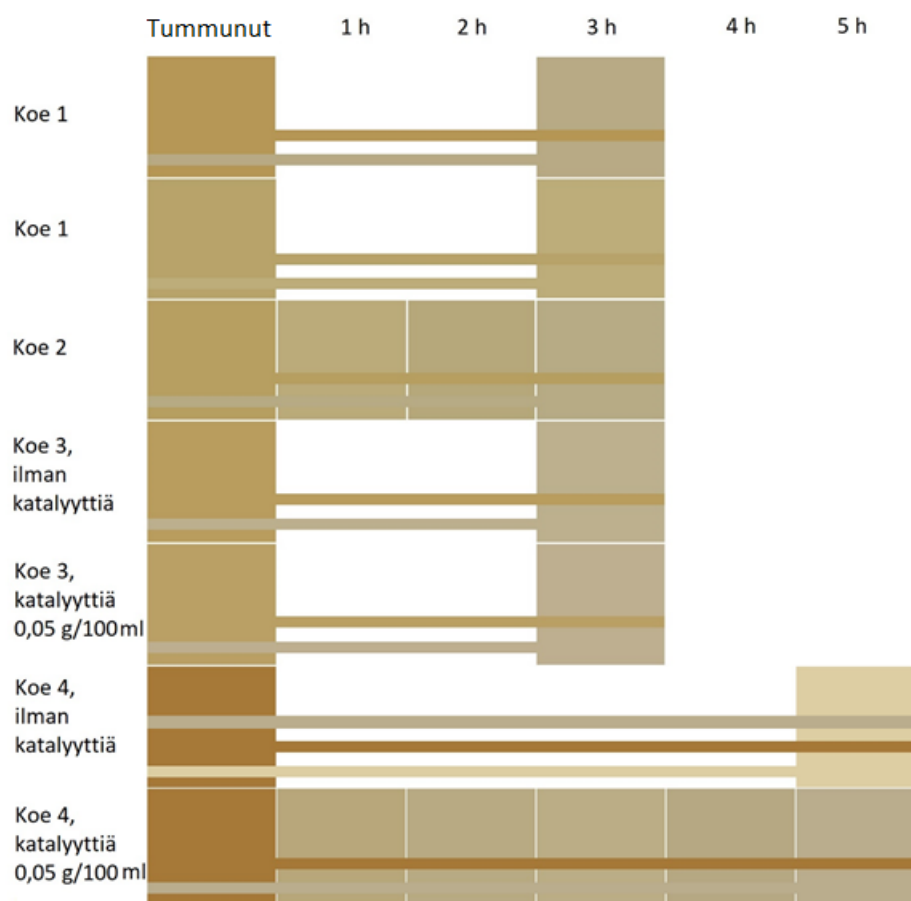
Kuva 13 Koe 4. Pohjalla palojen alkuperäistä väriä vastaava kappale. Vasemmalla 4 h ilman katalyyttiä valkaistu ristikko, päällimmäisenä 5 h ilman katalyyttiä valkaistu pala, jonka alla 5 h katalyyttillisessä liuoksessa valkaistu pala. Katalyyttiä 0,05 g/100 ml, vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila 50 °C.

Sinitarraa ei ollut saatavilla riittävästi ristikoiden pohjaan kiinnittämistä varten, joten ne kuluivat liuoksessa. Tämä on luultavasti syy sille, että ne ovat jääneet tummemmiksi kuin katalyyttiliuoksessa valkaistut palat. Kuvassa 13 oleva ilman katalyyttiä valkaistu sileä pala oli kuitenkin kiinnitetty pohjaan, eikä sen väri poikkeakaan katalyyttillisessä liuoksessa valkaistusta palasesta. Ristikkopalat vaalenivat kuitenkin selvästi alkuperäisestä väristään. Tunnin ajan valkaistu pala on hieman tummempi, kuin pidempään valkaistut palat, joilla ei ole keskenään lähes mitään silminnähtävää eroa. Ristikot vaalenivat kauttaaltaan, eli myös ne alueet, joihin UV-valo ei suoraan osunut, vaalenivat. Vaikuttaa siltä, että liuos valkaisee melko tehokkaasti palaset, vaikkei UV-valo osuisikaan suoraan kaikkiin kohtiin. Kokonaista muovikuorta valkaistaessa suoraan yllä olevat lamput luultavasti riittäisivät, valkaisuprosessiin, kunhan koko kuori olisi valkaisuliukseen upotettuna. Tarkempien tietojen saamiseksi olisi voitu kokeilla, valkaiseeko liuos palasia ollenkaan ilman UV-valoa.

Katalyyttiliuoksessa valkaistujen palojen värinmuutos on esitetty kuvassa 14. Jo tunnin valkaisulla saavutettiin merkittävä väriero alkuperäiseen, kaikki palaset olivat muuttuneet silminnähtävän vaaleammiksi. Kokeen päätyttyä kaikkia valkaistuja palasia tarkastellessa huomattiin, että tunnin ajan valkaistu pala oli kellertävämmän sävyinen, kuin muut palat. Kahdesta viiteen tuntia valkaistut palat taas olivat harmaasävyisempi, eikä niissä ollut keskenään juurikaan eroja. Tässä kokeessa paras lopputulos saavutettiin käytännössä jo kahden tunnin valkaisulla. Katalyytin käytön vaikutuksista ei tässä kokeessa saatu selkeitä tuloksia, koska ristikoiden valkaistumista häiritsi kelluminen ja katalyyttillä valkaistun sileän palan valkaisu-aika oli liian pitkä kunnolliseen vertailuun.

### 7.1.3. Värinmuutokset Test Chamber-kokeissa

Kuvassa 14 on koottu kaikkien Test Chamber-kokeiden palasten värinmuutos SpectroEye:llä mitattuna. Taulukossa esitetyt värit ovat muovinpaloista silmämääräisesti katsottuna yleensä hieman keltasävyisempiä, kuin taulukossa.



Kuva 14 Kaikkien Test Chamber-kokeiden palasten mitatut värinmuutokset. Kokeen 4 ilman katalyyttiä 5 h valkaistun palan väri on kuvassa todellisuutta selvästi vaaleampi. Oikea väri on lähes sama kuin kokeen 4 katalyytissä 5 h valkaistulla palalla (merkitty viivana vaalean päälle). Vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila 50 °C.

Tulosten perusteella valkaisuprosessi selvästi toimii, sillä kaikkien valkaistujen palasten väri on muuttunut vaaleammaksi. Kokeiden 2 ja 4 perusteella suurin muutos näyttäisi tapahtuvan jo tunnin sisällä. Kokeiden 1-3 perusteella kolmessa tunnissa päästään jo lähelle samoja tuloksia, kuin kokeessa 4 viiden tunnin valkaisulla. Katalyytin merkitys ei vaikuta kovin suurelta kokeiden 3 tai 4 perusteella. Katalyyttimäärä oli näissä kokeissa kuitenkin varsin pieni, joten tulevaisuudessa voidaan edelleen kasvattaa pitoisuutta mahdollisten erojen aikaansaamiseksi. Tarvittava valkaisuaika näyttäisi jäävän melko lyhyeksi. Blogitekstin mukaan

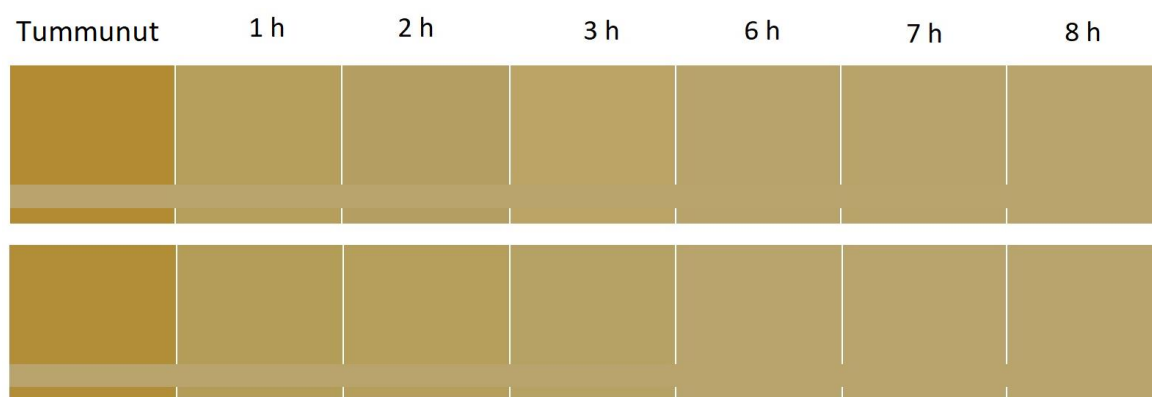
valkaisun pitäisi tapahtua viimeistään noin kymmenen tunnin sisällä, joten myös koeaikojen selvää pidentämistä on hyvä kokeilla. Saadut tulokset antavat olettaa että pidemmällä valkaisuajalla palojen kellertävyys katoaisi paremmin. Palat eivät kuitenkaan luultavasti tule muuttumaan selvästi vaaleammiksi, sillä esimerkiksi kokeessa 4 viiden tunnin valkaisulla päästiin jo hyvin lähelle palojen alkuperäistä vaaleaa väriä. Alkuperäistä väriä saatiin esille kuvassa 18 esitetystä koepalassa olleen tarran alta, ja valkaistuja palasia pystyttiin vertaamaan siihen.

## 7.2. UV-laatikko -kokeet

Näillä kokeilla pyrittiin tarkemmin optimoimaan valkaisuprosessia sellaisena, kuin se on blogitekstissä esitetty. Valkaisuajan muutoksen lisäksi kokeillaan eri lämpötilojen, sekä eri pitoisten liuosten vaikutusta, ja pyritään löytämään arvot, joilla prosessi toimii mahdollisimman tehokkaasti.

### 7.2.1. Veden laadun merkitys

Kokeissa selvitettiin, aiheuttaako hanaveden käyttö ionivaihdetun veden sijaan jonkinlaista poikkeamaa valkaisuun. Näin tehtiin, koska laboratoriossa liuoksiin käytetään aina ionivaihdettua vettä, mutta blogin ohjeessa käytettiin tavallista hanavettä. Toinen rinnakkaiskokeista on tehty ionivaihdetulla vedellä ja toinen hanavedellä. Molempiin liuoksiin laitettiin 3 palasta, joiden tummunut väri oli lähes sama. Paloja pidettiin liuoksessa aluksi niin, että molemmista liuoksista poistettiin pala tunnin välein. Hanaveteen tehdyssä kokeessa oli hieman enemmän kuplia palojen päällä, mutta muuten tilanne liuoksissa vaikutti hyvin samanlaiselta. Kolmen tunnin jälkeen palojen värit mitattiin, ja mittauksia jatkettiin seuraavana päivänä. Seuraavaksi kaikkia palasia pidettiin 5 h putkeen liuoksissaan. Palojen kokonaispitoajoiksi tuli siis 6-8 h. Kuvassa 15 nähtävissä kokeissa tapahtuneet värinmuutokset.

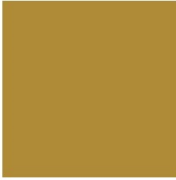
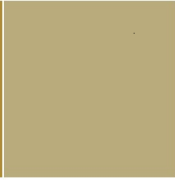
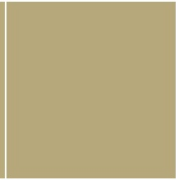


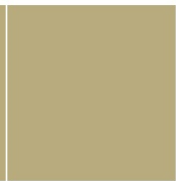


Kuva 15 Yllä ionivaihdetulla vedellä tehdyn kokeen mitattu värinmuutos, alla hanavedellä tehdyn. Katalyyttiä liuoksissa oli 0,05 g/100 ml, vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila noin 20 °C.

Veden laadulla ei ollut havaittavaa merkitystä valkaisun lopputulokseen, joten suuremmassa mittakaavassa prosessiin voitaisiin luultavasti ongelmitta käyttää hanavettä. Lappeenrannassa hanavesi on pehmeää. Mikäli prosessi toteutettaisiin alueella, jossa vesi olisi selvästi kovempaa, saattaisi katalyytin tarve kasvaa. Yleensä pesuainepakkauksissa suositellaan suurempaa annostusta kovalle vedelle. Kokeissa havaittiin jälleen sama ilmiö kuin aikaisemmissakin, eli suurin värinmuutos tapahtui jo tunnin sisällä valkaisun aloittamisesta. Kahden seuraavan tunnin aikana palat vaalenivat hieman, mutta seuraavana päivänä tehty viiden tunnin lisävalkaisu ei vaikuttanut väreihin lähes ollenkaan. Jostain syystä palat eivät valkaistuneet yhtä hyvin, kuin kokeessa 2, vaikka käytetyt liuokset olivat samanlaisia. Tämä saattaa johtua mittausjärjestelyjen muuttumisesta. Aikaisempiin kokeisiin nähden liuokset olivat nyt noin 30 °C-astetta kylmempiä. Etäisyys UV-valonlähteestä kasvoi, ja UV:n teho heikkeni. Pitkällä yhtenäisellä valkaisuajalla voitaisiin yrittää selvittää, jääkö lopputulos edelleen huomommaksi, kuin aikaisemmissa kokeissa.

### 7.2.2. Pitkä valkaisu aika

Kokeessa 6 testattiin, antaako koeajan selvä pidentäminen merkittävästi erilaisia tuloksia, kuin aikaisemmissa kokeissa on saatu. Samalla testattiin myös, onko katalyytin tuplaamisella merkitystä tuloksen kannalta. Liuoksiin valittiin yhteensä neljä yhtä tummunutta palaa valkaistumaan. Kahta palasta pidettiin valkaistumassa vuorokauden ajan ja kahta kaksi vuorokautta putkeen. Kuvassa 16 kokeessa tapahtunut valkaistuminen.

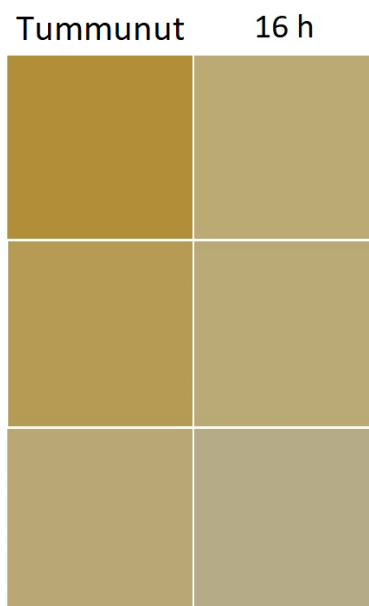
	Tummunut	24 h	48 h
0,05 g/100 ml			
0,1 g/100 ml			

Kuva 16 Kokeen 6 kahdessa rinnakkaisessa valkaisussa aikaansaatu värinmuutos mitattuna. Vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila noin 20 °C.

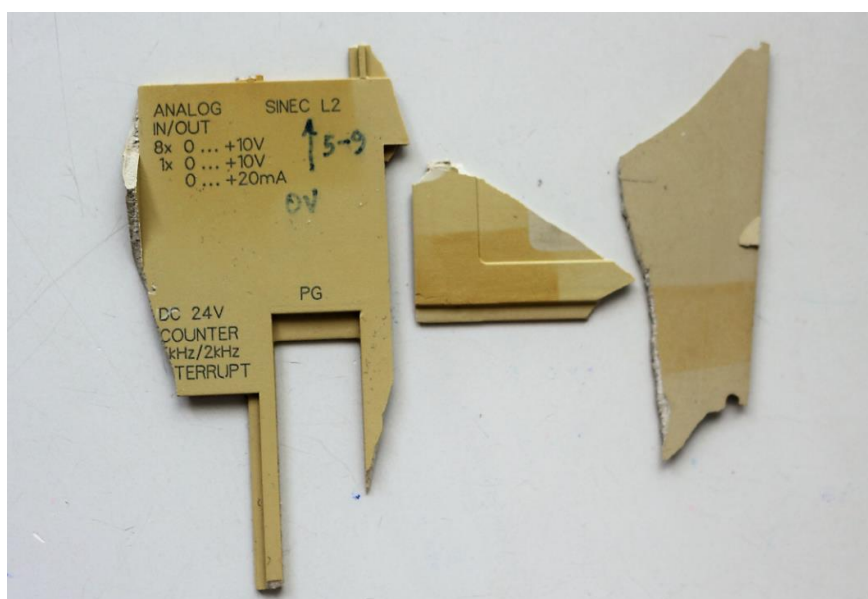
Kokeen palaset ovat selvästi valkaistuneet niin paljon kuin on mahdollista jo ensimmäisen vuorokauden sisällä, sillä toisen vuorokauden jälkeen väri ei ollut muuttunut lähes ollenkaan. Valkaistu väri oli myös siistin harmaasävyinen. Kokeessa valkaistut palaset olivat lähes tummimpia, joita palasten tummuneesta väriskaalasta löytyi. Tämän perusteella kokonaisten kuorien valkaisuun tarvittava aika olisi alle vuorokausi. Kaksi vuorokautta liuoksessa olleet palaset vaikuttavat pintapuolisesti tarkasteltuina aivan samanlaisilta, kuin ennen valkaisua. Luultavasti siis tarpeellista pidempi vaalennusaika ei vahingoita muovia. Koska palaset olivat liuoksessa tarpeettoman kauan, ei lisätyllä katalyyttimäärällä mahdollisesti ollut vaikutusta valkaisu aikaan pystyttyä arvioimaan.

### 7.2.3. Erisävyisten palojen vertailu

Kokeessa 7 valkaistiin 16 h ajan kolmea eriväristä ja -sävyistä tummunutta palasta. Tällä selvitettiin vaalkaistuvatko erilaiset värityypit eritavoin. Kuvassa 17 esitettynä palasten värimuutos CIELAB-värikoodin kautta, ja kuvassa 18 valkaistut palat.



Kuva 17 Kokeessa 7 valkaistut palaset ylhäältä alas alkuperäisen värin perusteella tummimmasta vaaleimpaan. Liuoksen katalyyttipitoisuus 0,08 g/100 ml, vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila noin 20 °C.



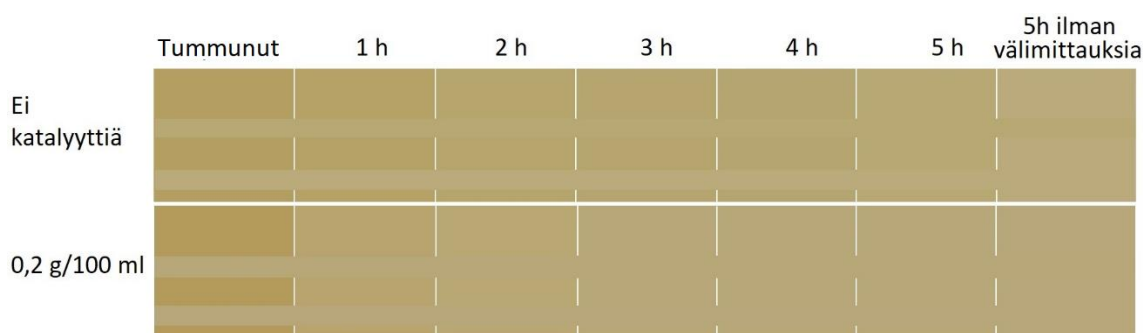
Kuva 18 Kokeessa 7 valkaistut palat. Vasemmalta oikealla alun perin tummimmasta palasta vaaleimpaan. Keskimmaisessä palasessa myös näkyvissä tarran alta paljastunutta muovin alkuperäistä väriä. Liuoksen katalyyttipitoisuus 0,08 g/100 ml, vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila noin 20 °C.

Kaksi tummempaa palasta valkaistuivat hyvin lähelle toisiaan. Tummin palasen väri oli ennen valkaisua sama, kuin kokeen 6 palasten. Valkaisun lopputulos on myös varsin lähellä, mutta ei aivan yhtä vaalea kuin kokeessa 6, jossa koeaika oli 8-32 tuntia pidempi. Ero on kuitenkin varsin mitätön. Keskitumma koepala vaaleni samalle tasolle, kuin tummin. Alun perin vaalein pala, jonka alkuväri on lähellä tummempien palojen valkaistua väriä, valkaistui selvästi vaaleammaksi. Tämäkään pala ei kuitenkaan ollut niin vaalea, kuin keskimmaisessä palassa näkyvä muovin alkuperäinen väri. Kokeen perusteella alun perin erisävyisen palat valkaistuvat hieman eri tavoilla, joten kokonaisen kuoren valkaisun lopputulos ei välttämättä olisi aivan tasavärinen. Osa pinnoista saattaisi jäädä tummemmiksi, ja osa valkaistua hyvin lähelle alkuperäistä väriä.

Katalyytin merkitystä palojen valkaistuun väriin tutkittiin hieman jo Test Chamber-kokeiden yhteydessä, mutta näistä kokeista ei saatu selkeitä tuloksia. Seuraavissa kokeissa pyritään edelleen selvittämään katalyytin merkitystä valkaisun lopputulokseen. Lisäksi lämpötilan muutoksen vaikutuksesta ei ole tarkkaa tietoa, vaikka lämpötila muuttuikin koelaitteistoa vaihdettaessa, joten myös sitä on syytä tutkia.

#### 7.2.4. Katalyytin merkitys

Kokeessa 8 vertailtiin katalyytittoman ja paljon (0,2 g/100 ml) katalyyttiä sisältävän liuoksen eroja. Kokeisiin valittiin neljä lähes samanväristä palasta, joista kahta pidettiin omista liuoksissaan 5 h putkeen, ja kahdesta mitattiin väri tunnin välein. Mittauksien jälkeen palat laitettiin aina takaisin liuokseen valkaistumaan. Kuvassa 19 nähtävillä valkaistumisen kulku kokeessa.



Kuva 19 Koe 8, katalyytin merkitys mitattuun värinmuutokseen ajan funktiona. Suurella katalyyttimäärällä muovi vaaleni paremmin. Vetyperoksidipitoisuus 3 %, lämpötila noin 20 °C.

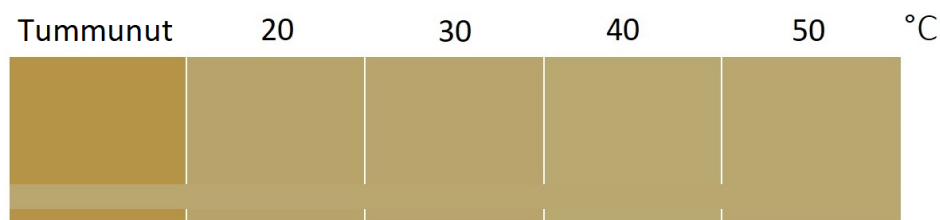
Kokeessa saatiin esille selvä ero katalyytillisen ja katalyytittoman liuoksen välillä. Katalyytillisessä liuoksessa valkaistujen palasten värisävy on vaaleampi, ja harmahtavampi, kuin ilman katalyyttiä valkaistuissa paloissa. Käytetty katalyyttimäärä vaikuttaa selvästi liuokseen, sillä se kuohuu melko paljon, ja pulloon muodostuu selvästi painetta liuosta sekoitettaessa. Pullon korkki lensi kerran irti syntyneen paineen takia, joten liuoksen kanssa täytyy olla tarkkana. Paineenmuodostumisen ja liiallisen vaahtoamisen takia päätettiin, ettei

kokeita tehdä tätä katalyyttipitoisemmilla liuoksilla. Tämän kokeen tulosten perusteella 0,2 g/100 ml -katalyyttipitoisuus vaikuttaa sopivalta määrältä kokeen nopeuttamista ja tuloksen parantamista varten. Mikäli katalyyttiä lisättäisiin huomattavasti enemmän, kuin prosessissa tarvitaan, se luultavasti vain jäisi vain reagoimatta, eli menisi hukkaan. Oxi Actionia tarvitaan nyt melko paljon katalyytiksi, joten on mahdollista, että se ei toimi prosessissa varsinaisesti katalyyttinä, vaan puhdistusaineena. Siihen kuitenkin viitataan tässä työssä edelleen katalyyttinä, koska tarkkaa tietoa ei ole saatavilla.

### 7.2.5. Lämpötilan vaikutus

Kokeessa 9 selvitettiin lämpötilan vaikutusta valkaisuprosesiin. Aikaisempien kokeiden perusteella suurin väriero alkuperäiseen vaikuttaisi syntyvän prosessin ensimmäisen tunnin aikana, joten kokeet päätettiin pitää tunnin mittaisina ajan säästämiseksi. Edellisessä kokeessa suurella katalyyttipitoisuudella saatiin parempia tuloksia, kuin ilman katalyyttiä. Tässä kokeessa pyritään hyödyntämään suurta katalyyttimäärää valkaisun tukena.

Test Chamber-kokeissa liuoksen lämpötila oli 50 °C, ja tässä lämpötilassa liuosta haihtui jo melko nopeasti. Tämän takia päätettiin ettei kokeen lämpötilaa ole järkevä nostaa yli 50 °C asteiseksi. Liuos on muissa UV-laatikko -kokeissa ollut huoneenlämpöistä, eli noin 20 °C, joka on tässä kokeessa pohjalämpötila. Tästä nousee ylöspäin kymmenen asteen nousuilla. Lämpölevyn takia palasten etäisyys UV-lampuista muuttui noin 12 cm:stä noin 17 cm:in. Lämpötila nousi liuoksessa melko hitaasti. Kuvassa 20 vertailussa eri lämpötiloissa aikaansaadut valkaisutulokset.

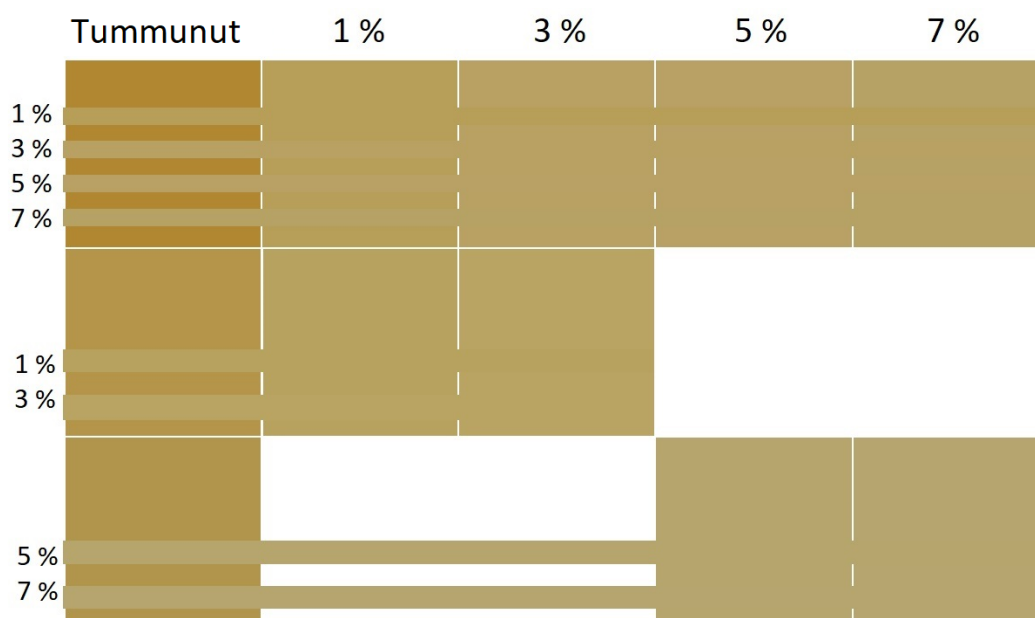


Kuva 20 Koe 9, lämpötilan vaikutus värinmuutokseen. Korkeammilla lämpötiloilla ei saavutettu juurikaan parempia tuloksia. Valkaisuaika 1 h, liuoksen katalyyttipitoisuus 0,20 g/100 ml, vetyperoksidipitoisuus 3 %.

Kokeiden perusteella 40 ja 50 °C lämpötiloissa valkaistut palaset vaalenivat aavistuksen enemmän, kuin 20 ja 30 °C-lämpötiloissa valkaistut. Lämpötilan muutoksella ei siis tämän kokeen perusteella ollut juurikaan merkitystä valkaisun lopputuloksen kannalta. Lämmityslaitteiston lisäämisen prosessiin hankaloittaa toimintaa, ja nostaa hieman energiankulutusta. Koska tällä ei saada aikaa selvää eroa valkaisuajassa, ei lämmityssysteemin lisääminen vaikuta järkevältä ratkaisulta. Kokeen otanta oli kuitenkin hyvin suppea, ja laajemmalla tarkastelulla saatettaisiin saada erilaisia tuloksia. Prosessissa mahdollisesti muutettavasti tekijöistä tutkimatta on enää vetyperoksidipitoisuus liuoksessa, jota tutkitaan seuraavassa kokeessa.

### 7.2.6. Vetyperoksidin vahvuuden merkitys

Selvitettiin vetyperoksidin vahvuuden muuttamisen merkitystä valkaisu-prosessin lopputuloksen kannalta kokeessa 10. Kokeessa vertailtiin 1 %, 3 %, 5 % ja 7 % vetyperoksidiliuoksien valkaisu-tehoa. Yli 8 %-liuokset määritellään jo esimerkiksi silmiin joutuessaan syövyttäviksi [12], joten sitä korkeampia pitoisuuksia ei ole järkevää tässä prosessissa käyttää. Ajan säästämiseksi kokeiden pitoaika oli 1 h, ja liuokset olivat katalyytin suhteen korkeapitoisia. Huomioitavaa on, että 5 ja 7 %-liuokset kuohuivat erittäin voimakkaasti, kun niihin lisättiin katalyytti. Rinnakkaisia kokeita suoritettiin yhteensä kolme, joista ensimmäisessä valkaistavien palasten alkuperäinen väri oli sama kaikissa liuoksissa. Toisessa kokeessa 1 ja 3 %-liuoksissa valkaistiin keskenään samanvärisiä palasia, ja kolmannessa kokeessa tehtiin sama 5 ja 7 %-liuoksilla.

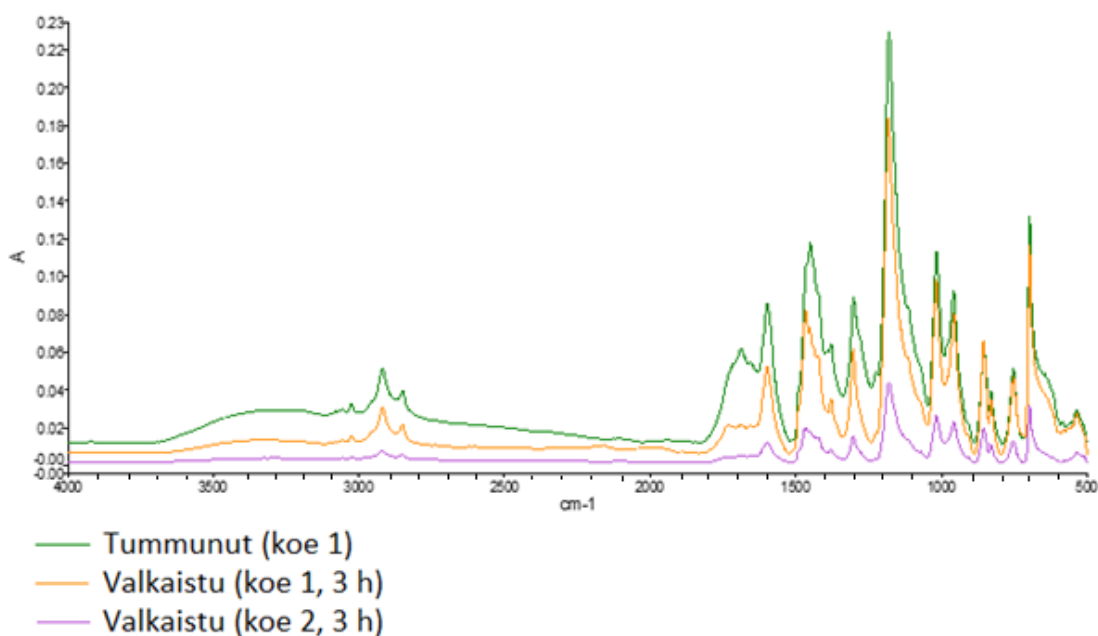


Kuva 21 Koe 10, vetyperoksidin vahvuuden merkitys mitattuihin värinmuutoksiin. Ylimmällä rivillä alun perin samanväristen palojen valkaisu tulokset eri vahvuisissa liuoksissa, keskellä samanväristen palojen valkaisu 1 & 3 %-liuoksissa, alimpana samanväristen palojen valkaisu 5 ja 7 %-liuoksissa. Liuoksen katalyyttipitoisuus 0,20 g/100 ml, koelämpötila noin 20 °C.

Samanväristen palasten valkaisun perusteella 1 %-liuos on selvästi huonompi valkaisemaan, kuin muut liuokset. 3, 5 ja 7 %-liuoksissa ei sen sijaan ole havaittavissa kovin suuria eroja. Toisessa ja kolmannessa valkaisussa palasten alkuperäiset värit olivat hyvin lähellä toisiaan. 5 ja 7 %-liuokset valkaisivat näissä kokeissa paremmin, kuin 1 ja 3 %-liuokset. Vahvempien liuosten käsittely oli kuitenkin hankalaa runsaan kuohunnan takia. Näiden liuosten tehoa voisi kenties testata ilman suurta katalyyttimäärää ja pidemmällä valkaisuajalla mahdollisuuksien tarkemmaksi selvittämiseksi. 3 %-liuoksella päästiin kuitenkin varsin hyviin tuloksiin, joten se on luultavasti paras vaihtoehto valkaisussa käytettäväksi. Laimeampi liuos on halvempi tehdä, ja se on turvallisempi, kuin suurempipitoiset liuokset.

### 7.3. FTIR-ATR -spektrit

Spektrien avulla yritetään selvittää, mitä aineita valkaisuprosessissa irtoaa. Kuvassa 22 on esitetty tummuneen muovin ja kahden valkaistun palan spektrit.



Kuva 22 Kokeen 1 selvärajaisen koepalan tummuneen ja valkaistun osan spektrit, sekä kokeen 2 valkaistun palan spektri.

Spektrissä on havaittavissa noin välillä  $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  kumpare, joka viittaa luultavasti OH-sidoksen läsnäoloon. Valkaistuissa paloissa tämä on selvästi tasoittunut, ja kokeen 2 palasesta hävinnyt lähes täysin. OH-sidos saattaa olla peräisin vedestä, jota muovin sitovat rakenteeseensa ajan mittaan. Alle  $3000\text{ cm}^{-1}$  kohdalla olevat piikit voisivat viitata avoketjuisiin CH-yhdisteisiin, ja hieman yli  $3000\text{ cm}^{-1}$  piikit voisivat viitata aromaattisten yhdisteiden läsnäoloon. ABS-muovissa pitäisi näkyä styreenin aromaattisuus, jota ei nyt ole kovin selvästi havaittavissa.

Spektrin korkein piikki osuu noin välille  $1200\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ , tämä voisi viitata karbonyyliyhdisteisiin C=O. Huippu on pienentynyt jonkin verran kokeen 1 valkaisussa, ja merkittävästi kokeen 2 valkaisussa. Suurin ero on kuitenkin tapahtunut noin aaltoluvulla  $1700\text{ cm}^{-1}$ , jonka kohdalla piikki on lähes kokonaan tasoittunut kokeessa 2. Kohdan ilmaisema rakenne on C=O. Molempien kohtien vaimeneminen saattaisi viitata siihen, että muoviin hapettumisessa liittynyt happi irtoaisi, ja kaksoissidosrakennetta olisi ollut enemmän. [15]

Kokeen 2 palan alkuperäinen väri oli hieman vaaleampi, kuin kokeen 1. Samalla valkaisujalla, ja samanlaisissa liuoksilla käsiteltynä kokeen 2 palasen spektri on muuttunut enemmän kuin kokeen 1. Palasten väriä tarkastellessa palasissa ei ole kuitenkaan havaittavissa merkittävää eroa, eli spektrien eroavaisuudet eivät ole niin suuret, että ne näkyisivät päältäpäin palasissa. Palasten spektrien ero tummuneen muovin spektriin on kuitenkin nähtävissä palasista.

#### 7.4. Liuoksen haihtuminen

Kokeen 4 aikana seurattiin värinmuutoksen lisäksi liuoksen haihtumisnopeutta astioista. Oheisessa taulukossa V on listattuna jokaisen tunnin aikana haihtunut nestemäärä. Mittaukset tehtiin mittaamalla viivoittimella astian pohjan ja liuoksien pinnan välinen etäisyys. Astioiden koko on  $15,2 * 7,8 \text{ cm} = 118,56 \text{ cm}^2$ .

Taulukko V Liuoksen haihtuminen  $118,56 \text{ cm}^2$  astioista  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  -lämpötilassa.

Aika (h)	Nestepinnan korkeus alussa (cm)	Nestepinnan korkeus lopussa (cm)	Nestepinnan muutos (cm)	Haihtuneen nesteen tilavuus ( $\text{cm}^3$ )
Ilman katalyyttiä				
1	1,8	1,5	0,3	35,6
2	1,5	1,1	0,4	47,4
3	1,8	1,2	0,6*	-
4	1,2	1,0	0,2	23,7
5	1,4	1,1	0,3	35,6
Katalyytin kanssa				
1	1,6	1,4	0,2	23,7
2	1,4	1,1	0,3	35,6
3	1,6	1,3	0,3	35,6
4	1,3	1,0	0,3	35,6
5	1,3	1,1	0,2	23,7

\*Osa liuksesta kaatui pöydälle, tätä mittauspistettä ei huomioida.

Taulukon tulosten perusteella liuosta vaikuttaa haihtuvan liuosastiasta noin 0,2-0,3 cm tunnissa, pieni vaihtelu tuloksissa on luonnollista, sillä mittausjärjestely ei ollut erityisen tarkka. Haihtumisnopeus riippuu lämpötilan lisäksi ainakin haihtumispinta-alasta, sekä siitä, onko paikalla ilmavirtausta. Suurempi pinta-ala sekä ilmavirtaus nopeuttavat haihtumista. Haihtuneet tilavuudet tässä kokeessa ovat alle puolen desilitran luokkaa. Mikäli prosessi toteutettaisiin suuremmassa astiassa  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilassa saattaisi liuoksen haihtuminen olla huomattava ongelma, sillä haihtunutta liuosta täytyisi korvata säännöllisesti uudella. Prosessissa valkaistavien pintojen on tarkoitus olla varsin lähellä liuoksen pintaa, jotta UV-valo pääsee vaikuttamaan. Liian paksu nestekerros saattaisi aiheuttaa UV-valon tehon heikkenemistä matkalla valkaistavaan pintaan. Test Chamberissa on ilmeisesti jonkinlainen puhallus, joka saattaa vaikuttaa haihtumisnopeuteen. UV-laatikko -kokeissa liuoksen haihtumista  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  -lämpötilassa seurattiin epäsäännöllisesti useiden kokeiden yhteydessä. Kaikissa mittauksissa haihtuminen oli noin 0,1 cm tunnissa, eli vähemmän, kuin korkeammassa lämpötilassa. Haihtuminen ei siis vaikuta huoneenlämpötilassa olevan kovin suuri ongelma, mutta liuoksen pinnankorkeutta olisi syytä tarkkailla muutaman kerran valkaisuprosessin aikana.

#### 7.5. Energiankulutus

Lämmitys todettiin kokeissa melko tarpeettomaksi lisäksi, joten valkaisuprosessissa ainoa energiaa kuluttava komponentti ovat UV-loisteputket. Myynnissä olevien UV-loisteputkien teho vaihtelee välillä 15-58 W, eli noin samalla tasolla, kuin tavallisten loisteputkienkin.

Prosessin energiankulutus vastaa siis valojen päällä pitämistä esimerkiksi toimistossa. Energiankulutuksen ei pitäisi olla kovinkaan merkittävä, luultavasti kustannukset liikkuvat alle eurossa tai hieman sen päälle valkaisukertaa kohden. [16]

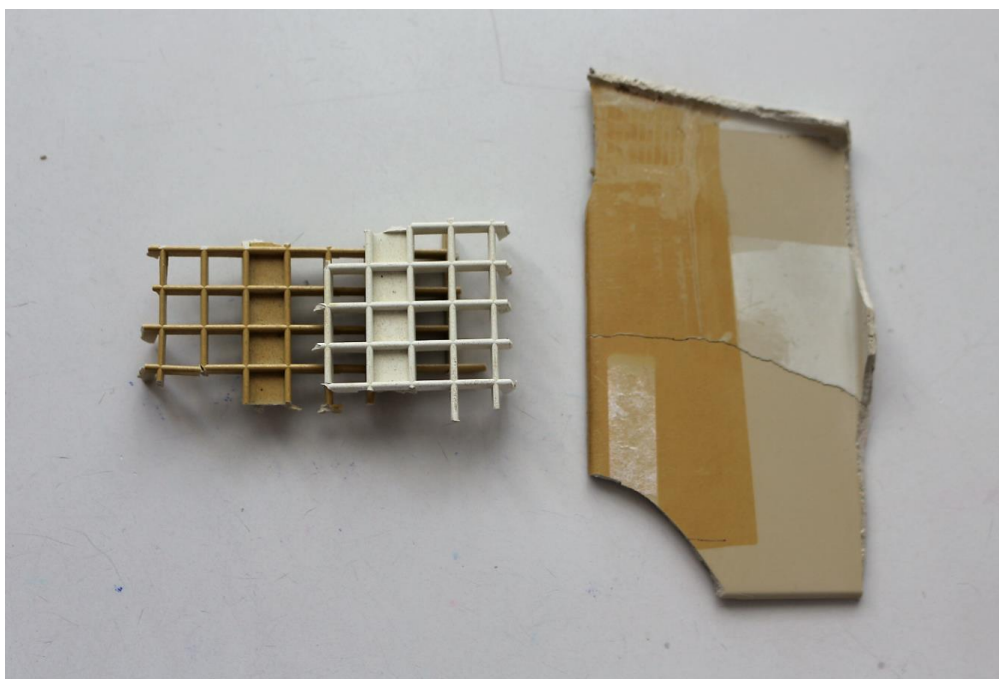
## 7.6. Vaarojen huomiointi

Valkaisuprosessissa tarvittavaa liuosta käsiteltäessä on tärkeää muistaa käyttää suojalaseja ja -hanskoja. Erityisen tärkeää tämä on, kun käsitellään 30 % vetyperoksidia, joka on syövyttävä aine. Myös laimeammat pitoisuudet aiheuttavat ärsytystä. Yksi syy sille, miksi prosessi kannattaa toteuttaa noin 3 % vetyperoksidiliuoksella on se, että tässä pitoisuudessa se ei vielä ole kovin haitallista. Käytetty liuos voidaan huuhdella runsaan veden kanssa viemäriin. Liuoksia valmistettaessa täytyy muistaa, ettei katalyyttiä ja vetyperoksidia sisältävää liuosta kannata säilyttää turhan pitkiä aikoja. Liian pitkässä säilytyksessä liuoksen teho luultavasti heikkenee. Suljettuihin astioihin syntyy myös säilytyksessä painetta, ilmeisesti vetyperoksidin ja katalyytin reagoidessa keskenään muodostaen kaasua. Kokeiden aikana katalysoitu liuos aiheutti pari kertaa korkin irti lentämisen mittapullost. Mikäli astiassa ei olisi ollut irtoavaa kohtaa, olisi pullo saattanut pahimmillaan särkyä tai jopa räjähtää. UV-valon kanssa työskennellessä tulisi käyttää UV-suojalaseja, ja välttää katsomista suoraan valoon.







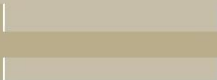

Valkaisussa tapahtuvaa kemiallista reaktiota ei tarkalleen tunneta, joten ei myöskään tiedetä, mitä aineita siinä syntyy. On periaatteessa mahdollista, että vetyperoksidi hajoaa happi- ja vetykaasuksi. Tässä työssä suoritetuissa kokeissa mittakaava on ollut niin pieni, että mahdolliset syntyvät tuotteet eivät aiheuta vaaraa. Mikäli prosessia sovellettaisiin suuremmassa mittakaavassa, ja siitä vapautuisi vetykaasua, voisi se periaatteessa aiheuttaa räjähdysriskin päästessään kosketuksiin kipinöiden tai muiden palonaloittajien kanssa. Vetyperoksidi itsessään on hapettava aine, eli se edesauttaa palamista. Tällaista voisi kuitenkin pitää varsin epätodennäköisenä, jos prosessi toteutettaisiin hyvin ilmastoidussa tilassa.

## 7.7. Virhelähteet

Viimeisen kokeen aikana koepalasta yritettiin irrottaa sitkeää tahraa käsipyyhepaperilla, joka oli kasteltu asetonissa, ennen kuin pala olisi laitettu vetyperoksidiliuokseen. Havaittiin kuitenkin, että aseton ei ainoastaan poistanut palan päällä ollutta tahraa, vaan myös palan tummuneen pintakerroksen. Samaa tekniikkaa kokeiltiin useisiin erilaisiin palasiin, ja asetonilla saatiin tummuminen pyyhittyä pois kaikista paloista. Asetonissa kokeiltiin myös liuottaa pienempiä palasia, jolloin huomattiin, että palan väri siirtyi asetoniin värjäten sen läpinäkyvästä rusehtavaksi. Pitkään asetonissa liotettujen palasten pintaan muodostuu lähes valkoinen kerros, joka lähtee irti raaputtamalla. Vaaleamman kerroksen alla on muovin alkupe räistä väriä vastaava väri. Kuvassa 23 on esitetty pala, jossa näkyy tummentunutta muovia, asetonilla puhtaaksi pyyhittyä sekä asetonilla liuotettua, johon on muodostunut vaaleampi kerros. Pyyhityltä alueelta mitattiin väri SpectroEyella, ja se vastasi täysin palan pohjapuolella olevaa tummentumatonta väriä. Tämä väriskaala on esitetty kuvassa 24.



Kuva 23 Vasemmalla valkaisematon ristikko, sekä asetonissa tunnin ajan liotettu ristikko. Oikealla pala, jonka pinnasta pyyhittiin asetoniin kastetulla käsipyyhepaperilla tummunut kerros pois. Vaaleampaa kohtaa on liotettu asetonissa, ja pintaa on raaputettu.

	Tummunut	Pyyhitty	Liotettu	Pohja
Liotettu				
Pohja/Pyyhitty				

Kuva 24 Asetonilla aikaansaatu vaaleneminen mitattuna CIELAB-väriavaruudessa.

Helpoin tapa irrottaa väri asetonin avulla on ensin liottaa palasta asetoniin upotettuna muutamia minuutteja, jonka jälkeen värin pystyy huuhtelemaan vedellä pois palan pinnasta. Isompia kappaleita pitäisi kenties liuottaa hetki pidempään. Joissain palasissa väri oli tiukemmin kiinni, ja se saatiin irrotettua paremmin hankaamalla asetoniin kastetulla paperipyyhkeellä.

Edellä esitettyjen havaintojen perusteella voidaan olettaa, ettei koepalojen tummuminen johdu ainakaan koko rakenteen hapettumisesta ja muutoksesta. Muovin pintaan on ilmeisesti muodostunut värillinen kalvo, joka pystytään pyyhkimään pois, ja alta paljastuu alkuperäisen väristä muovia. Kalvo on saattanut syntyä esimerkiksi ympäristöstä tulleesta liasta, eikä UV-valon laukaisemasta palonestoaineen hapettumisesta. Tätä teoriaa tukee edelleen se, että esimerkiksi kuvan 23 palasen tummunutta väriä on irronnut teipin liimauksien mukana. Mikäli muovi itsessään olisi tummunut näin ei voisi käydä. Muovikuoret rikottiin pienemmiksi

palasiksi kokeita varten, ja muovi oli sisältä aivan vaaleaa, tummuminen oli vain hyvin ohut kerron pinnalla. Ainakaan kaikkien kokeissa valkaistujen muovien materiaali ei ollut ABS. Erään palan pohjasta löytyi merkintä PPE+PS, eli kyseessä oli polyfenyylietterin ja polystyreeniin seos. On kuitenkin mahdollista, että eri kuoret on valmistettu eri muovilaaduista, ja joukossa on voinut olla myös ABS-muovia. PPE+PS-muoviksi tiedetyt palaset valkaistui-  
vat ongelmitta prosessissa. PPE+PS on muovilaatuna samantyyppinen kuin ABS, joka on styreenin kopolymeeri.

Kokeista tehdyt johtopäätökset eivät ole täysin varmoja, sillä ne on tehty vain muutaman toiston perusteella. Esimerkiksi lämpötilan kanssa pidempi koeaika olisi saattanut tuoda enemmän eroja tulosten kesken. Päälinjat prosessin optimaaliseksi toteuttamiseksi tulivat kuitenkin esille. Kokeissa liuosten valmistamiseen käytetty 30 % vetyperoksidi oli useamman vuoden vanhaa, ja vaikka sitä oli säilytetty valolta suojattuna, on sen pitoisuus silti saattanut hieman laimentua. Tästä johtuen kokeissa käytettyjen koeliuosten vetyperoksidi-pitoisuudet saattavat olla hieman pienempiä, kuin niiden laskennallisesti tulisi olla. CIE-LAB-metodi on hieman epätarkka värinseuraamismenetelmä. Mittausten antamat värit tuntuvat olevan hieman harmaasävyisempiä, kuin miltä kappaleet oikeasti näyttävät. Se antaa kuitenkin oikeansuuntaisen käsityksen palojen värin muutoksesta.

UV-laatikossa olleet loisteputket on otettu käyttöön useampia vuosia sitten, ja niiden tehoissa oli mittausten perusteella selkeitä eroja. Mittausten perusteella ei pystytty sanomaan, kuinka suuri lamppujen teho on ollut aivan uusina. Ei myöskään pystytty sanomaan, vaikuttaisiko mahdollisesti suurempi teho valkaisuprosessiin. Mikäli näin kävisi, muuttuisi prosessin optimaalinen aika lamppujen kuluessa. Luultavasti aika pysyisi kuitenkin alle vuorokaudessa, ja luultavasti enintään kymmenessä tunnissa. Mikäli prosessi toteutettaisiin suuremmassa ja pitkäkestoisemmassa mittakaavassa tulisi lamppujen tehoa ja valkaisun lopputulosta tarkkailla, ja vaihtaa lamput tarvittaessa uusiin.

## 8. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tavoitteena oli optimoida UV-valolla ja vetyperoksidilla toteutettu valkaisuprosessi Etexiltä saaduille muovikuorille sopivaksi. Muovinpaloja valkaistiin sekä paperin kulutuskokeisiin suunnitellulla Q-Sun Xenon Test Chamberilla, että UV-laatikolla, joka koostui vanerisen laatikon kattoon kiinnitetyistä UV-loisteputkista. Valkaisuliuoksessa kokeiltiin erilaisia katalyytipitoisuuksia, sekä lämpötilan ja vetyperoksidipitoisuuden muutoksen vaikutuksia. Käytetty katalyytti oli Vanish Oxi Action-tahranpoistopulveri. Molemmat käytetyt UV-lähteet toimivat valkaisuprosessissa. Kiinnostavampi tapa oli UV-laatikko, sillä sellaisen rakentaminen on helppoa. Test Chamberin käyttö suuremmille paloille, esimerkiksi kokonaisille muovikuorille ei ole mahdollista. Test Chamberia käytettiin lähinnä pohjatiedon etsimiseen. Värinmuutosta seurattiin SpectroEye-laitteella, ja lisäksi muoveista otettiin spektrejä FTIR-ATR-laitteella muutoksien seuraamiseksi.

Kokeiden tulosten perusteella suurin muutos värissä saatiin aikaan tunnin valkaisuajalla. Tämä ilmiö nähtiin kaikissa kokeissa, joissa väriä mitattiin tunnin valkaisun jälkeen. Tunnin valkaisuaika ei kuitenkaan riittänyt kellertävän sävyn poistamiseen palasista. Harmaamman, eli muovin alkuperäistä väriä vastaavan, sävyn saavuttamiseen riitti useimmissa kokeissa

noin 3-5 tunnin kokonaisvalkaisuaika. Katalyyttiä lisäämällä harmaa sävy tuli esiin paremmin ja nopeammin. Todettiin, että katalyytille sopiva pitoisuus on 0,2 g/100 ml. Tätä suuremmat pitoisuudet aiheuttavat liuoksessa turhan paljon kuohuntaa. Katalyyttiä lisäämällä tuskin päästäisiin lähemmäs alkuperäistä väriä, sillä esimerkiksi kokeessa 8 viisi tuntia 0,2/100-pitoisessa katalyyttiliuoksessa valkaistu pala oli hyvin lähellä muovin alkuperäistä väriä.

Test Chamber-kokeet toteutettiin 50 °C-asteisessa liuoksessa, ja UV-laatikko -kokeet pääosin 20 °C-lämpötilassa. Tehtiin myös erillinen koe 20-50 °C-asteen välillä. Tämän kokeen tulosten perusteella lämpötilan nostolla ei ole kovin suurta merkitystä prosessin lopputuloksen kannalta. Samaa voidaan päätellä siitä, etteivät kokeissa 1-4 (50 °C) kolmen tunnin aikana valkaistujen palasten värit poikkea juurikaan kokeessa 8 (20 °C) kolmen tunnin ajan valkaistuista. Vetyperoksidin vahvuuden alentaminen 1 %:n vaikutti heikentävästi valkaistutehoon, mutta 3-7 %:lla liuoksilla eroja ei juurikaan ollut havaittavissa. Noin 3 % liuos on siis optimaalinen prosessiin, koska se on vaarattomampi, kuin suurempipitoiset.

Vetyperoksidi-UV-valkaisuprosessille optimoidut arvot ovat siis noin 3 % vetyperoksidi-liuos, 0,2 g/100 ml katalyyttipitoisuus, huoneenlämpötilainen liuos sekä noin kolmesta viiteen tuntia kestävä valkaisuaika. Valkaisuaika saattaa kuitenkin muuttua, jos valkaistavana on isompia kokonaisuuksia. Mikäli kuorien kaikki sivut eivät valkaistuisi esitetyssä ajassa, voitaisiin kestoa lisätä ja kokeilla myös kappaleen kääntelemistä prosessin aikana. Kokeiden perusteella kaksi vuorokautta kestänyt valkaisuprosessi ei päällisin puolin vaikuttanut negatiivisesti muovin laatuun. Maksimivalkaaisu oli kuitenkin saavutettu jo vuorokauden sisällä.

Tutkittu valkaisuprosessi vaikuttaa siis olevan toteuttamiskelpoinen kyseessä olleille muovituotteille. Prosessissa kuluvan energian määrä on hyvin maltillinen, joten suurimmat kustannukset tulisivat luultavasti liuoksen valmistamisesta. Tällä prosessilla valkaistavista muovituotteista tulee pystyä poistamaan kaikki metalli- ja sähköosat ennen käsittelyä. Prosessin soveltuvuudesta muunlaisille muovituotteille tulisi toteuttaa laajempi tutkimus, jossa tutkittavien muovien laadut olisivat tiedossa. Kokeiden aikana UV-valon tehon tai aallonpituuden vaikutusta valkaisuprosessiin ei pystytty selvittämään. Mittausten mukaan UV-laatikon säteilyn teho oli noin kolmannes Test Chamberin tehosta. Valkaisuaikojen pituudet eivät kuitenkaan juuri muuttuneet eri UV-lähteitä käytettäessä.

Kokeiden ohessa havaittiin, että monivaiheiden valkaisuprosessin sijaan tummuminen saadaan paloista poistettua myös yksinkertaisemmin asetonilla. Jotta osattaisiin sanoa, onko asetonilla puhdistaminen vain koepaloille ominainen piirre pitäisi tätä pystyä testaamaan esimerkiksi tummuneilla legoilla, tai muilla tummuneilla muovituotteilla. Palojen puhdistaminen asetonilla olisi selvästi helpompi ja nopeampi tapa, kuin tässä työssä käsitelty valkaisuprosessi. Ennen vetyperoksidi-UV-valkaisuprosessin laajempimittaista soveltamista, olisi järkevää testata asetonihuuhtelun tehokkuutta valkaistukeinona. Asetonipuhdistamisen onnistuminen koepaloilla viittaa siihen, ettei tummumisen taustalla ole epäilty muovin palonestoaineen hapettuminen. Aineen rakenne ei ole kokonaisuudessaan muuttunut, pinnalle on ainoastaan jostain syystä muodostunut ohut kerros tummempaa väriä. Tummumisen tarkemman syyn selvittäminen olisi mielenkiintoinen tutkimusaihe, mutta tämän työn laajuudessa sitä ei pystytty toteuttamaan.

## 9. LÄHTEET

1. <http://sivukatsomo.blogspot.fi/2014/06/kellastuneiden-legojen-valkaisu.html>
2. Järvinen, P., Jokinen, L., Teppola, K. & Mannermaa, T. (2008). *Uusi muovitieto*. [Söderkulla]: Muovifakta. pp. 22-23, 26-27, 66-67, 82-83, 114-116, 208-212
3. Airasmaa, I. (1991). *Muovikomposiitit*. [Helsinki]: Muoviyhdistys. pp. 46-56-57-158
4. Kurri, V. (2002). *Muovitekniikan perusteet* (3. tark. p.). Helsinki: Opetushallitus. pp. 23-32
5. Olivera, S. (2016). Plating on acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) plastic: A review. *Journal of Materials Science*, 51(8), pp. 3657-3674.
6. Santos, R. M. (2010). Artificial and natural weathering of ABS. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(4), pp. 2005-2014.
7. Morgan, A. B. (2006). *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. pp. 192, 374
8. Alonso, M. & Finn, E. J. (1967). *Fundamental university physics: Vol. 2, Fields and waves*. Reading, Mass.: Addison-Wesley. pp. 763-767
9. Suvanto, K. & Laajalehto, K. (2005). *Tekniikan fysiikka: 2*. Helsinki: Edita. pp 317
10. Säteilyturvakeskus, UV-A:n ja UV-B:n ero (2015) , <http://www.stuk.fi/-/mita-eroa-on-uv-a-ja-uv-b-sateilylla->, viitattu [2.4.2018]
11. Andradý, A. (1998). Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 46(1), pp. 96-103.
12. OVA-ohje (onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet): vetyperoksidi (2015), <http://www.ttl.fi/ova/vetypero.html>, viitattu [3.2.2018]
13. Kroschwitz, J. I. (1995). *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology: Volume 13, Helium group to hypnotics* (4th ed.). New York: Wiley. pp. 961-989
14. CIELAB-värikoodin muuntoon käytetty sivusto: <http://www.workwithcolor.com/color-converter-01.htm>
15. Jaarinen, S. & Niiranen, J. (2005). *Laboratorion analyysitekniikka* (5. uud. p.). Helsinki: Edita. pp. 90-103

16. Tietoa erilaisista loisteputkilampuista. [https://www.finnparttia.fi/epages/finnparttia.sf/fi\\_FI/?ObjectPath=/Shops/2014102905/Categories/Lamput/Loisteputket/%22T8%20UV%20putket%22](https://www.finnparttia.fi/epages/finnparttia.sf/fi_FI/?ObjectPath=/Shops/2014102905/Categories/Lamput/Loisteputket/%22T8%20UV%20putket%22), <http://www.motonet.fi/fi/kategoria/2529/458554/Loisteputket>, <http://www.ledvalotukku.fi/energialaskuri/> viitattu [2.4.2018]