

Anssi Kohonen

KIERRÄTYKSEN VAIKUTUS POLYFENYLEENISULFIDITUOTTEEN OMINAISUUKSIIN

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Ilari Jönkkäri
Marraskuu 2023

TIIVISTELMÄ

Anssi Kohonen: Kierrätyksen vaikutus Polyfenyleenisulfidituotteen ominaisuuksiin
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknisten tieteiden kandidaattiohjelma, materiaalitekniikka
Marraskuu 2023

Tässä työssä selvitettiin mekaanisesti kierrätetyn polyfenyleenisulfidin käyttömahdollisuuksia Uponor Oyj:n ruiskuvaletussa tuotteessa. Tutkimuksessa tutkittiin tuotteiden mekaanista kestävyyttä vetokokein useilla eri kierrätysmateriaalipitoisuuksilla sekä kierrätyskerroilla. Vetokokeiden lisäksi itse kierrätysmateriaalisekoituksille tehtiin reologiset tutkimukset käytettään kapillaarireometria, jonka avulla oli mahdollista saada tietoa kierrätysmuovin prosessoitavuudesta sekä mahdollisista muutoksista polymeerirakenteessa.

Työ jakaantuu kahteen osaan. Kirjallisuustutkimusosassa käydään läpi aiempaa kirjallisuutta liittyen polyfenyleenisulfidin käyttökohteisiin, kierrätykseen sekä termiseen hajoamiseen. Lisäksi kirjallisuudessa käydään yleisesti läpi polymeerien rakennetta sekä kierrätyksen vaikutus siihen. Tutkimusosiossa vastaavasti käydään läpi tutkimuksessa saatuja tuloksia sekä, miten ne on toteutettu. Lisäksi osiossa käydään läpi, miten tulokset vertautuvat kirjallisuudessa läpikäytyihin tutkimuksiin.

Tutkimuksessa kierrätysmateriaalipitoisuuksina toimivat 10 %, 30 %, 50 % ja 100 %, joita kaikkia oli kierrätetty yhdestä viiteen kierrosta, pois lukien 100 %, josta tutkittiin vain ensimmäisen kierrätyskierroksen materiaali. Lisäksi tutkimuksessa tutkittiin referenssinä neitseellisestä polyfenyleenisulfidista tehdyt tuotteet.

Tutkimuksissa ilmeni, että tuotteiden mekaaniset ominaisuudet eivät olleet merkittävästi muuttuneet kierrätyksen myötä, vaikkakin kappaleiden ”tasavenymä” sekä ”Youngin moduulit” olivat hieman laskeneet suhteessa neitseellisiin kappaleisiin. Arvot on ilmaistu lainaismerkeissä, koska testikappaleet eivät olleet standardivetokoesauvoja ja varsinaisten lukuarvojen laskeminen ei ollut mahdollista. Arvot kuitenkin vertautuvat kyseisillä kappaleilla tasavenymiin sekä Youngin moduuleihin. Mekaanisten testien lisäksi reologisissa tutkimuksissa huomattiin, ettei kierrätysmateriaalia sisältävien näytteiden viskositeetit eronneet neitseellisestä suurilla leikkausnopeuksilla, jolloin kierrätysmateriaalien prosessoitavuus pitäisi olla samalla tasolla. Kuitenkin pienemmillä leikkausnopeuksilla viskositeeteissa ilmeni pieniä eroja, mikä viittaa kierrätysmateriaalien vähäiseen termiseen hajoamiseen.

Avainsanat: kestopuovi, kierrätys, polyfenyleenisulfidi, ruiskuvalu

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ALKUSANAT

Tutkielma on toteutettu yhteistyössä Uponor Suomi Oyj:n kanssa. Tutkielman kokeellinen osuus toteutettiin Uponor Suomi Oyj:n valmistamalla tuotteella. Haluan kiittää Uponor Suomi Oyj:n IM-ryhmän jäseniä heidän avustaan tutkielman käytännön osuuden toteuttamisessa. Lisäksi haluan kiittää kandidaatintyöohjaajani Ilari Jönkkäriä hänen ohjauksestaan ja avustaan työn suunnittelussa sekä toteuttamisessa

Tampereella, 28.11.2023

Anssi Kohonen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. POLYFENYLEENISULFIDIN TARKASTELU	3
3. PPS:N TERMINEN HAJOAMINEN	6
4. TERMOPLASTISTEN MUOVIEN KIERRÄTYS	10
4.1 Mekaaninen kierrätys	10
4.2 Kierrätyksen vaikutus polymeeriin	13
5. TUTKIMUSMENETELMÄT	15
5.1 Ruiskuvaluprosessi	15
5.2 Testikappaleiden valmistus	18
5.3 Vetokoe	21
5.4 Reologiset mittaukset	21
6. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	26
6.1 Vetokokeet	26
6.2 Reologiset mittaukset	30
7. TUTKIMUSAIHEEN JATKAMINEN	34
8. YHTEENVETO	35
LÄHTEET	36

LYHENTEET JA MERKINNÄT

DSC	Differentiaalipyyhkäisykalorimetria
FT-IR	Fourier-muunnos-infrapunaspektroskopia
GPC	Geelipermeaatiokromatografia
NIR	Lähi-infrapuna
PDI	Polydispersiteetti-indeksi
PE	Polyeteeni
PET	Polyeteenitereftalaatti
POM	Polarisoitu optinen mikroskopia
PP	Polypropeeni
PPS	Polyfenyleenisulfidi
PTFE	Polytetrafluorieteeni
PVC	Polyvinyylikloridi
XPS	Röntgenspektroskopia

1. JOHDANTO

Tällä hetkellä ihmiskunta kuluttaa luonnonvaroja nopeammin kuin planeettamme niitä pystyy uusimaan. Vuonna 2023 maailman ylikulutuspäivä oli 2.8., mikä tarkoittaa sitä, että koko ihmiskunta tarvitsisi noin 1,7-kertaisen määrän maapalloja kaikkien luonnonvarojen riittävään vuosittaiseen tuottamiseen. [1] Yksi osasy syy ihmiskunnan luonnonvarojen ylikulutukseen voi olla muovien tuotannon sekä kulutuksen jatkuva kasvaminen viime vuosikymmeninä [2].

Muovit eivät kuitenkaan ole pelkästään ongelma, vaan ne tuovat monia etuja. Syytä muovien kulutuksen kasvuun ovat esimerkiksi muovien muokattavuus, halpa tuotantohinta sekä kestävyys käytössä. Kestävyytensä, muokattavuutensa sekä hintansa lisäksi etuina ovat niiden mahdollisuudet vähentää logistiikan tuottamia päästöjä mahdollistamalla kevyet sekä kestävät pakkaukset verrattuna esimerkiksi metallisiin tai keraamisiin pakkauksiin. Samaan aikaan logistiikan päästöt myös vähenevät, kun muovien avulla itse ajoneuvojen sekä lentokoneiden rakenteista pystytään tekemään kevyempiä. [3]

Lisäksi muovien avulla on mahdollista edistää kansallista terveyttä, koska muoveista voidaan valmistaa esimerkiksi hygieenisia terveysalan välineitä aina kirurgisista instrumenteista aseptisiin lääkinnällisiin pakkauksiin. Toisaalta muovipakkauksilla voidaan myös edistää ruoan saatavuutta mahdollistamalla kaasusuojatut ruokapakkaukset, jolloin ruoan kuljettaminen sekä säilyttäminen on helpompaa. [3]

Yleisimpiä muoveja ovat polyeteeni (PE), polypropeeni (PP), polyvinyylidikloridi (PVC) sekä polyetyleenitereftalaatti (PET), jotka kaikki ovat termoplastisia polymeerejä, joista yleisesti käytetään myös termiä kestopuovi. Vuonna 2021 edellä mainitut muovit koostivat noin 65 % maailman muovien tuotannosta. [4] Kyseisiä muoveja hyödynnetään esimerkiksi muovipussien, virvoitusjuomapullojen, vesiputkien, vaatteiden sekä lelujen valmistamiseen.

Muovien tuomien etujen ja mahdollisuuksien lisäksi kuitenkin niiden tuotannon sekä kulutuksen aiheuttamat ympäristöongelmat ovat todellisia ja tähän on havahduttu. Tämän myötä halu kierrättää ja uudelleen käyttää muovituotteita on lisääntynyt. Kierrätetyn muovin käyttäminen voi kuitenkin luoda haasteita tuotteiden valmistamisessa tai lopullisissa käyttökohteissa, mikä on luonut tarpeen tutkimukselle [2].

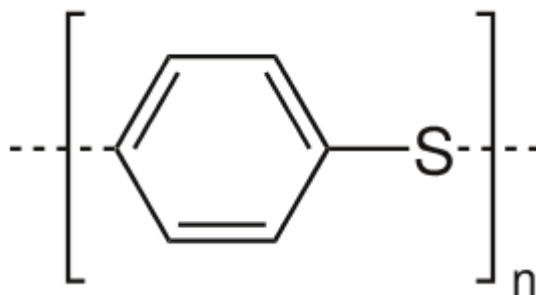
Tässä kandidaatintyössä keskitytään tutkimaan polyfenyleenisulfidin (PPS), joka on kestonuovi aiemmin mainittujen muovien lailla, uudelleenkäyttöä Uponor Suomi Oyj:n tuotteessa. Se on kuitenkin huomattavasti vähemmän käytetty muovi, esimerkiksi verrattuna polyeteeniin. Vuonna 2021 PE:n markkinoiden koko oli 114,79 mrd. \$ maailmanlaajuisesti verrattuna PPS:n saman vuoden 1,3 mrd. \$:n markkinoihin [5, 6]. PPS:ää yleisesti käytetään esimerkiksi auto-, sähkölaite- sekä lääketeollisuudessa, koska sillä on hyvä lämmönkesto ja mekaaninen ja kemiallinen kestävyys. Lisäksi PPS kutistuu vain vähän työstön aikana, joka mahdollistaa mittatarkkojen tuotteiden valmistamisen. [7] PPS:llä on suhteellisen korkea kilohinta esimerkiksi verrattuna PE:hen. Vuonna 2021 PPS:n kilohinta oli 9–18 \$/kg verrattuna korkean tiheyden PE:hen, jolla oli samana vuonna kilohinta 1,119 \$/kg, mikä myös motivoi kalliin raaka-aineen kierrätykseen [8, 9]. Kestomuoveja käytetään laajasti ruiskuvalamisessa, jolla myös tutkimuksessa käytetyt tutkimuskappaleet on valmistettu.

Tutkimuksessa kierrätys toteutettiin mekaanisena suljetun kierron kierrätyksenä, jossa valmistetut tuotteet kierrätettiin ja valmistettiin takaisin samoiksi tuotteiksi ilman tuotteiden varsinaista käyttöä välissä. Tutkituille tuotteille suoritettiin mekaaniset vetokokeet sekä kierrätysraaka-aineille reologiset testit, joiden avulla saatiin tietoa PPS:n mahdollisista muutoksista prosessoinnin ja kierrätyksen aikana.

2. POLYFENYLEENISULFIDIN TARKASTELU

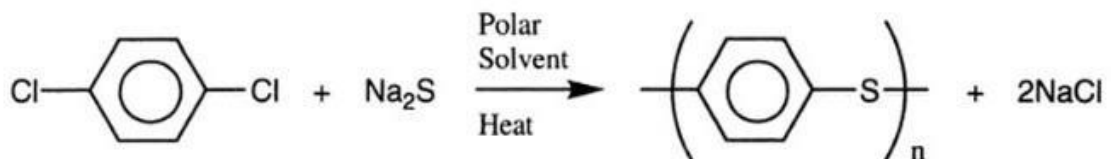
Polyfenyleenisulfidi on osakiteinen termoplastinen muovi sekä maailman kuudenneksi käytetyin tekninen muovi [10]. Sen käyttökohteita ovat lentoteollisuus, autoteollisuus sekä tulevaisuudessa mahdollisesti energiateollisuus [10, 11]. Esimerkiksi lentoteollisuudessa PPS:ää on matkustajien tuoleissa, yläkaapeissa sekä siipien takareunapaneeleissa korvaamassa metallisia osia, jolloin lentokoneiden rakenteista saadaan kevyempiä ja täten lentojen päästöt vähenevät. Autoteollisuudessa myös käytetään muoveja edellä mainituista syistä esimerkiksi puskurien palkeissa, lokasuojissa sekä vararengaskoteloissa. Samalla muovista valmistamalla valmistusajat lyhenevät, jolloin myös valmistuskustannukset laskevat. Energiateollisuudessa tällä hetkellä tuulimyllyjen siivissä pääosin käytetään kertamuoveja, mutta myös kestumuovien käyttö on mahdollista ja niistä tulevaisuudessa yksi ehdokas voi olla PPS. [11]

PPS:n monomeeri rakentuu aromaattisesta renkaasta, johon on kytkeytynyt rikkiatomi. PPS:n kemiallinen kaava on C_6H_4S , jonka voi nähdä alla (Kuva 1) [12]. Itsekseen se on jäykkä sekä läpinäkymätön polymeeri, jonka sulamislämpötila on 280 °C ja lämpölaajenemiskerroin $49\text{ }\mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ [11, 12]. Sen lasisiirtymälämpötila on noin 85 °C , ja normaalisti se on väriltään luonnonvalkoinen. PPS:ssä voidaan käyttää lisäksi useita eri täyteaineita, näihin kuuluvat esimerkiksi lasikuitu, hiilikuitu sekä polytetrafluorieteeni (PTFE), joka usein tunnetaan myös kaupallisella nimellä Teflon. [12]



Kuva 1: PPS:n kemiallinen rakenne [10]

Vuonna 1967 Edmonds sekä Hill kehittivät PPS:n syntetisoinnille ensimmäisen teollisen prosessin työskennellessään Philips Petroleum -yrityksellä. Nykyään suurimpia PPS:n valmistajia ovat yritykset, kuten Toray Resin Company, Solvay, SABIC, sekä Celanese. Nykypäivänä PPS:n syntetisoimisen lähtöaineina käytetään natriumsulfidia sekä p-diklooribentseeniä, jotka liuotetaan polarisoituun liuottimeen, kuten N-metyylipyrrolidoniin. Reaktio saadaan tapahtumaan korotetussa lämpötilassa (n. 250 °C), jolloin tuotteina syntyy PPS:ää sekä natriumkloridia (Kuva 2). [7]



Kuva 2: PPS:n valmistamisen kemiallinen reaktio [7]

PPS:ää on pääsääntöisesti kolmea eri laatua: lineaarista, ristisilloitettua sekä haaroittunutta. PPS:n oleellisia ominaisuuksia ovat mittapysyvyys, mekaaniset, kemialliset sekä termiset ominaisuudet. Edellä mainitut ominaisuudet johtavat siihen, että PPS:stä tehdyn tuotteen mitat eivät muutu merkittävästi edes vaativissa olosuhteissa, jolloin tiukkoja toleransseja vaativien kappaleiden luominen siitä on mahdollista. Lisäksi mekaaniset ominaisuudet, kuten korkea lujuus, jäykkyys, virumisvastus sekä väsymiskestävyys mahdollistavat PPS:n käytön vaativissa tuotteissa, jotka kokevat korkeita ulkoisia voimia pidennettyjä aikoja. Kemiallinen kestävyys taas edesauttaa PPS-tuotteiden kestävyttä olosuhteissa, joissa ne ovat usein tai jatkuvasti kosketuksissa erilaisten kemikaalien kanssa. [12]

PPS:n prosessoimisen helpottamiseksi täytyy materiaali kuivata ennen käyttöä. Yleisesti kuivaus toteutetaan 135–160 °C:ssa kahdesta kolmeen tuntiin kosteuden haihduttamiseksi. [12] Kuivaamatta jättäminen voi myös johtaa ongelmiin ruiskuvaltaessa, kuten samentuneeseen ruiskutusportin alueeseen kappaleessa. Syynä tähän on kosteuden kerääntyminen portin alueelle, joka täyttyy viimeisenä ruiskuvalusyklin aikana. Kuivaamattomaan materiaaliin jäänyt kosteus voi myös aiheuttaa ruiskuvaltuissa kappaleissa kaasukuplia, jotka muodostuvat, kun materiaalissa ollut kosteus höyrystyy ruiskuvaluprosessin aikana. Toisaalta vesihöyry voi aiheuttaa muotissa kappaleisiin säröjä, koska sulaa muovi ei pääse alueelle, jossa höyry on. Tällöin kyseiseen kohtaan muodostuu heikko alue, joka voi säröillä. [13]

PPS:n prosessoimislämpötila on 315–343 °C, mutta myös tämän lämpötila-alueen ulkopuolella prosessoiminen on mahdollista. Ruiskuvälettaessa PPS:ää olisi ruiskutuspaineen maksimiarvon hyvä olla noin 1–3 MPa suurempi kuin muotin viimeiseksi täyttyvän kohdan maksimi muottipaine, jotta tuotteiden variaatiot vähenevät.

[14]

3. PPS:N TERMINEN HAJOAMINEN

Yanin. et al. tekemässä tutkimuksessa tutkittiin PPS:n hajoamismekanismeja. Tutkimuksen pohjalta huomattiin, että termisesti hajotessaan PPS:n polymeeriketjut ristosilloittuvat sekä katkeavat riippuen lämpötilasta sekä kaasuatmosfääristä. Tutkimuksessa PPS:ää lämpökäsiteltiin happi- sekä typpi-atmosfääreissä useissa eri lämpötiloissa useita eri aikoja. Kyseisiä lämpökäsiteltyjä näytteitä tämän jälkeen tutkittiin useilla eri menetelmillä, kuten oskilloivalla rotaatioreometrialla, differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrialla (DSC), röntgenspektroskopiolla (XPS), geeliosuuden laskennalla, geelipermeaatiokromatografialla (GPC), Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopiolla (FT-IR) sekä polarisoidulla optisella mikroskoopilla (POM). [10]

Tutkimuksen FT-IR-analyysissä näytteitä lämpökäsiteltiin 35 minuuttia kussakin kaasuatmosfäärissä neljässä eri lämpötilassa (310 °C, 340 °C, 350 °C ja 370 °C). FT-IR:n perusteella PPS-näytteiden spektrit eivät muuttuneet selkeästi missään lämmityslämpötilassa eivätkä kummassakaan kaasuatmosfäärissä, jolloin PPS:n kemiallisen rakenteen ei pitäisi merkittävästi muuttua korkeissakaan lämpötiloissa suhteellisen lyhyillä lämmittämisajoilla. Tutkimuksessa kuitenkin huomattiin, että happiatmosfäärissä 350 °C:ssa lämpökäsitelty näyte oli muuttunut ruskeaksi pinnasta verrattaessa typpi-atmosfäärissä samassa lämpötilassa lämpökäsiteltyyn näytteeseen, joka piti valkoisen värinsä. [10]

Tutkimuksen XPS-testissä ilmeni, että PPS:ää lämmitettäessä happiatmosfäärissä happiatomien määrä lisääntyi polymeerissä sekä molekyyli-rakenteeseen muodostui C-O- sekä C=O-sidoksia, jotka viittaavat termiseen hajoamiseen sekä ristosilloittumiseen. XPS-testillä ei ole kuitenkaan mahdollista erottaa eri reaktioita toisistaan, kuten ristosilloittumista, polymeerien katkeilua tai haaroittumista, joten testi ei varmista, mikä kyseisistä reaktioista tapahtuu. Tutkimuksessa kuitenkin ilmeni, että alle 330 °C:ssa PPS:n hapettuminen oli melko heikkoa. [10]

Rotaatioreometrimittauksissa huomattiin, että happiatmosfäärissä testattujen PPS-näytteiden dynaamiset viskositeetit putosivat alussa kaikilla lämpötiloilla. Kuitenkin mittauksen jatkuessa pidempään näytteiden dynaamiset viskositeetit kasvoivat, etenkin niiden, jotka testattiin +330 °C:n lämpötilassa. 350 °C:ssa ja 370 °C:ssa mitattujen näytteiden viskositeetit lähtivät merkittävään kasvuun noin 25 minuutin ja 15 minuutin

jälkeen vastaavasti, mikä viittaa PPS:n hapettumiseen ja ketjujen haaroittumiseen ja ristosilloittumiseen happiatmosfäärissä korkeammilla lämpötiloilla.

Sama testi toteutettiin myös näytteille, jotka testattiin typpi-atmosfäärissä. Kyseisillä näytteillä viskositeetit laskivat alussa kaikissa testauslämpötiloissa. Testilämpötilan ollessa 310 °C ja 330 °C, näytteiden viskositeetit alenivat alussa, jonka jälkeen ne pysyivät lähes vakioina. Kuitenkin korkeammissa lämpötiloissa (340 °C, 350 °C ja 370 °C) näytteiden viskositeetit laskivat melko tasaisesti mittausajan myötä, mikä viittaa polymeeriketjujen hajoamiseen ja katkeiluun.

Samassa tutkimuksessa tehdyllä geelipermeaatiokromatografialla (GPC) sekä geeliosuuden laskennalla huomattiin, että typpi-atmosfäärissä lämpökäsittelyissä näytteissä geeliosuutta esiintyi vasta 370 °C:ssa 35 minuutin lämmityksen jälkeen ja tällöinkin vain 2,4 prosenttia. Tulos viittaa siihen, että vasta korkeissa lämpötiloissa ja pitkällä lämmitysajalla typpi-atmosfäärissä tapahtuu PPS:n ristosilloittumista. Silti tällöinkin ristosilloittuminen on hyvin vähäistä. Happiatmosfäärissä taas liukenematonta geeliä ilmeni jo 330 °C:ssa ja sen osuus kasvoi huomattavasti lämmitysajan sekä lämpötilan funktiona, mikä viittaa PPS:n vahvaan ristosilloittumiseen pienemmissäkin lämpötiloissa. GPC-testissä näytteitä lämpökäsiteltiin vain viisi minuuttia, koska ristosilloittunut rakenne ei sovellu testiin. Testeissä kuitenkin huomattiin, että lämpökäsittelyjen myötä PPS:n polydispersiteetti-indeksit sekä painokeskiarvoiset moolimassat laskivat molemmissa atmosfääreissä. Kuitenkin happiatmosfäärissä käsiteltyjen näytteiden painokeskiarvoiset moolimassat olivat korkeampia kuin samoilla parametreilla typpi-atmosfäärissä käsiteltyjen. Tulokset viittaavat siihen, että etenkin happiatmosfäärissä tapahtuu alusta lähtien polymeeriketjujen katkeilua sekä ristosilloittumista yhtä aikaa. Lisäksi matalan painokeskiarvon moolimassapiikkejä ilmeni tutkimuksessa ajan myötä, mikä indikoi, että lämpökäsittelyjen alussa polymeeriketjujen katkeaminen on dominoiva reaktio.[10]

Toisessa Zuon et al. toteuttamassa tutkimuksessa lasikuitulujitettuja PPS-näytteitä lämpökäsiteltiin useissa eri lämpötiloissa (140 °C, 160 °C, 180 °C ja 200 °C) eri pituisia aikoja. Tutkimuksessa tehtiin FT-IR-analyysi, jossa ilmeni, että C=O-pitoisuudet kasvoivat lämpötilan sekä ajan funktiona, kun taas C-H pitoisuudet laskivat. Tulokset siis viittaavat PPS:n termiseen hajoamiseen. Verrattuna kuitenkin aiemmin käsiteltyyn tutkimukseen, lämmitysajat olivat selkeästi pidempiä. Tutkimuksessa ilmeni, että 140 °C:n lämpökäsittelyssä C=O-pitoisuus ei juurikaan noussut edes 4 500 tunnin jälkeen. 160 °C:ssa taas C=O-pitoisuus pysyi noin 500 tuntiin asti pitkälti samana ja noin 3 000 tunnin jälkeen pitoisuus oli noussut noin 0,5 mol/L pitoisuuteen. 180 °C:n ja 200 °C:n lämpökäsittelyssä C=O-pitoisuudet alkoivat kasvaa huomattavasti 50 tunnin ja noin

tunnin lämpökäsittelyn jälkeen vastaavasti. C-H-pitoisuuksilla oli käänteinen kehitys, joissa 140 °C lämpökäsittelyssä pitoisuus ei laskenut edes 8000 h:n jälkeen merkittävästi, kun taas 200 °C lämpökäsittelyssä pitoisuus oli muuttunut jo noin 30 h:n jälkeen.

Tutkimuksessa lisäksi tutkittiin 200 °C:ssa lämpökäsiteltyjen näytteiden mekaanisia ominaisuuksia 0, 30, 50, 100 ja 199 tunnin lämmityksen jälkeen. Tutkimustuloksista huomattiin, että lämmitysajan kasvun myötä näytteiden Youngin moduulit kasvoivat hieman, mikä tekijän mukaan voi johtua ristosilloittumisesta. Tutkimuksessa kuitenkin mainitaan, että moduulin suuruuteen vaikuttaa myös PPS:n kiteytyminen, joka muuttuu termisen hajoamisen myötä. Testiajan kasvaessa kuitenkin näytteiden suhteelliset murtovenymät ja -jännitykset laskivat suhteessa referenssiin. [15]

Vanhemmassa Parkin et al. tekemässä tutkimuksessa tutkimuksen kohteena oli PPS:n ristosilloittuminen useissa eri lämpötiloissa kahdessa eri kaasuatmosfäärissä. Tutkimuksessa hyödynnettiin DSC-laitetta, jolla saatiin tietoa PPS:n endo- sekä eksotermisistä piikeistä lämmityksen aikana eri kaasuatmosfääreissä, mikä antaa viitteitä PPS:n mahdollisesta ristosilloittumisesta. Tutkimuslämpötiloina käytettiin lämpötiloja 200–250 °C 10 °C:n lisäyksin ja atmosfääreinä toimivat ilma- sekä happiatmosfääri. Tutkimuksessa ilmeni, että ilma-atmosfäärissä korkeammilla lämpötiloilla tapahtui suurempi eksotermisen piikki kuin matalammilla lämpötiloilla. Tutkimuksen tekijät uskoivat eksotermisten piikkien johtuvan PPS:n ristosilloittumisesta. Sama trendi oli huomattavissa myös happiatmosfäärissä, mutta erona oli, että happiatmosfäärissä piikit tasoittuivat noin 2 minuutin kohdalla, kun taas ilmassa noin 3 minuutin kohdalla. [16] Tutkimus ei kuitenkaan ota kantaa polymeeriketjujen katkeiluun DSC-mittauksen aikana, joten on mahdollista, että tutkimuksen aikana polymeeriketjut ristosilloittuvat sekä katkeilevat samaan aikaan.

Edellä käytyjen tutkimusten perusteella vaikuttaa siltä, että PPS:n kemiallinen koostumus ei muutu huomattavasti korkeissakaan lämpötiloissa, mikäli lämmitysajat ovat lyhyitä. Kuitenkin pidemmällä lämmitysajoilla PPS:n kemiallinen rakenne vaikuttaa muuttuvan jo suhteellisen matalissa lämpötiloissa (140–200 °C). Käyttöön kuitenkin oleellisesti vaikuttaa se, minkälaisessa atmosfäärissä polyfenyleenisulfidia lämmitetään. Tyypiatmosfäärissä termisen hajoaminen on vähäistä, kun taas ilma- ja happiatmosfäärissä PPS:ssä tapahtuu huomattavasti enemmän reaktioita, kuten ristosilloittumista. Ristosilloittumisen käytöksen muutoksesta kertovat tutkimuksissa tehdyt reologiset mittaukset, geelimäärä laskenta sekä jossain määrin DSC-mittaukset ja mekaaniset testit. Ristosilloittumisen lisäksi samaan aikaan yleensä tapahtuu

polymeeriketjujen katkeilua ja haaroittumista, joten aina ei ole selvää, mikä kyseisistä reaktioista on milloinkin dominoiva.

4. TERMOPLASTISTEN MUOVIEIN KIERRÄTYS

Muovien kierrätyksessä kierrätys voidaan jakaa useampaan osaan: primääriin, sekundääriin, tertiäriin sekä kvartääriin kierrätykseen, joista primäärissä sekä sekundäärissä hyödynnetään mekaanista kierrätystä. Vastaavasti tertiärisessä hyödynnetään muovien kemiallista kierrätystä. Primääri kierrätys on suljetun kierron kierrätystapa, missä uudelleen käytetään puhdasta muovijätettä, jolla on samankaltaiset ominaisuudet kuin tuotteessa käytetyillä muovilla. Esimerkiksi tuotteesta muodostunut leikkuujäte voidaan uudelleen prosessoida primäärillä kierrätyksellä, mutta jäte voidaan myös palauttaa takaisin uudelleen prosessoitavaan muotoon mekaanisesti, kuten granulaatiksi tai hiutaleeksi. Sekundääri kierrätys toimii hyvin vastaavalla tavalla kuin primääri kierrätys, mutta erona on, että sekundäärisesti kierrätettyjä muoveja käytetään vähemmän vaativiin tuotteisiin, kuin alkuperäinen tuote, josta kierrätysmateriaali on saatu. Syynä tähän on se, että kierrätysmateriaali on kuluttajan jälkeistä, jolloin materiaalin alkuperästä ja tarkasta laadusta ei olla varmoja. Tertiärisessä kierrätyksessä itse polymeeriketjut kierrätetään uudelleen kemiallisesti, jolloin polymeeriketjut pilkkotaan monomeereiksi tai oligomeereiksi, jotka pilkkomisen jälkeen voidaan uudelleen polymerisoida. Tertiärisessä kierrätyksessä on useita eri tekniikoita, kuten pyrolyysi, kaasutus sekä hydrolyysi. Kvartäärisessä kierrätyksessä muovi taas hyödynnetään energiantuotantoon eli yleisesti poltetaan energiaksi. [17, 18]

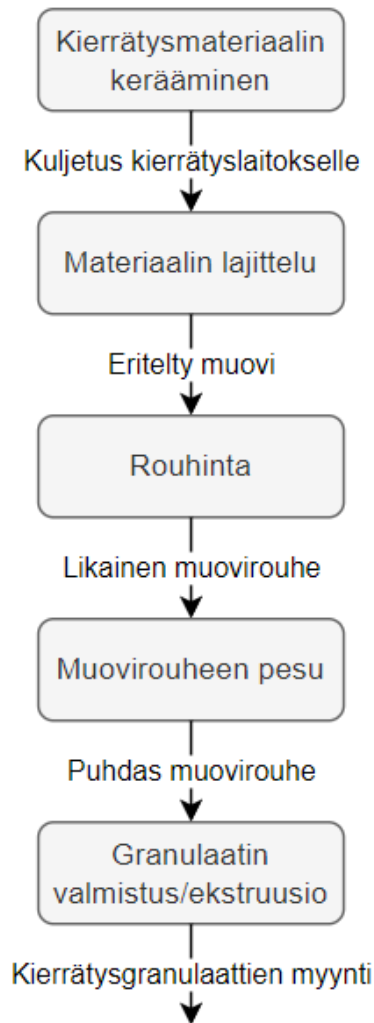
Lisäksi kierrätyksen kannalta jätteen alkuperä voidaan jaotella sen mukaan, onko jäte syntynyt ennen kuluttajalle päätymistä vai sen jälkeen. Yleisesti muovijäte, joka syntyy ennen kuluttajalle päätymistä, on helpompaa kierrättää, sillä jätteessä on (usein) vain yhtä muovia ja se on puhtaampaa, jolloin muovijätteen erottelu ja puhdistaminen ei ole yhtä vaativaa. [19] Tutkimuksessa hyödynnetty kierrätystapa on primäärinen kierrätys, missä jäte on kerätty ennen kuluttajalle päätymistä.

4.1 Mekaaninen kierrätys

Mekaaninen kierrätys soveltuu ainoastaan termoplastisten muovien kierrättämiseen, joiden rakenne on mahdollista sulattaa lämmön avulla toisin kuin kertamuovit, jotka kovettuvat ristisilloittumisen myötä korkeissa lämpötiloissa. [19]

Muovien keräyksessä ja mekaanisessa kierrätyksessä yleensä on useita eri vaiheita, joita ovat: kuljetus kierrätyskeskukseen, lajittelu, kappaleiden rouhiminen pienikokoisiksi hiutaleiksi ja rouhelastuiksi, rouheen peseminen ja kuivaaminen sekä kierrätysrouheen

uudelleen prosessoiminen ja ekstruusio granulaattimuotoon [20, 21]. Prosessi on kuvattu alla (Kuva 3). Aina kuitenkin jokaisen vaiheen toteuttaminen ei ole välttämätöntä riippuen kierrätettävän materiaalin laadusta sekä siitä, mistä se on tullut. Lisäksi kaikkien vaiheiden järjestys ei aina ole välttämättä sama.



Kuva 3: Mekaanisen kierrätyksen kulku

Kierrätyksen ensimmäisessä vaiheessa jäte kerätään sekä kuljetetaan lajittelukeskukseen, jossa jätteestä voidaan erottaa eri materiaalit ja muovilaadut käyttäen useita eri tekniikoita. Yleisiä tekniikoita erotteluun ja lajitteluun ovat: induktio-, pyörrevirta-, sihtirumpu-, kellutus-, röntgensäteily- sekä lähi-infrapunalajittelu. Jätteen

lajittelussa usein käytetään useampia edellä mainittuja lajittelutapoja, jotta lajittelusta saataisiin mahdollisimman kattavaa, sillä itsekseen jokainen kyseisistä lajittelutavoista on rajoittunut lajittelumahdollisuuksissaan. Induktiolajittelussa jäte kulkee liukuhinnan päällä, jonka alla on induktiosensoreita, joiden avulla on mahdollista tunnistaa erilaiset metallit jätteen seasta. Tunnistettu metalli on tämän jälkeen mahdollista puhaltaa pois liukuhinnalta käyttäen nopeaa ilmasuihkua. Pyörrevirtalajittelulla taas pystytään erottelemaan ei-ferriittisiä metalleja, kuten alumiini tai kupari. Lajittelun perustana on metallien aiheuttama muutos pyörrevirtaan kulkiessaan tunnistimen läpi, jolloin metallien tunnistaminen esimerkiksi muovin tai paperin seasta on mahdollista. Sihtirumpulajittelun perustana on pyörivä rumpu, jossa on erikokoisia reikiä. Tällöin rummun läpikulkeva jäte pystytään lajittelemaan koon mukaan. Kellutuslajittelussa taas jäljellä oleva jäte lajitellaan tiheyden mukaan nesteiden avulla. Nesteinä voidaan käyttää esimerkiksi vettä, jolloin osa muoveista jää kellumaan, kuten PE ja PP, ja toiset taas uppoavat pohjalle, kuten PET ja PVC. Röntgensäteilylajittelulla taas on mahdollista erotella erilaiset muovit niiden tiheyden perusteella jätteen seasta. Lähi-infrapunajajittelu (NIR) perustuu siihen, että muovit valaistaan, jolloin ne pääasiassa heijastavat takaisin valoa lähi-infrapunan aallonpituudella. Tällöin NIR-sensorit voivat tunnistaa eri materiaalit perustuen niistä saatuihin NIR-spektreihin. Tällöin tunnistamisen jälkeen kappaleet on mahdollista erotella nopeilla ilmasuihkuilla muusta jätevirrasta. [21]

Lajittelun jälkeen eroteltu muovijäte rouhitaan pienempään kokoon, jota on helpompi käsitellä sekä mahdollisesti kuljettaa, riippuen prosessoidaanko rouhe/silppu paikan päällä vai muualla. Rouhimessa on sähkömoottorilla pyörivät terät, jotka rouhivat materiaalin pienempään kokoon, sekä sihti, jolla saadaan varmistettua silpulle tietty koko. [21] Rouhinnan jälkeen kierrätysrouhe usein pestään kuumalla tai kylmällä vedellä, muttei aina riippuen rouheen likaisuudesta [19, 21]. Mikäli pesussa käytetään kylmää vettä, vaaditaan usein pesuun enemmän mekaanista energiaa sekä pesukemikaaleja, joista yksi on lipeäkivi, jonka avulla on mahdollista rouheesta pestä pois liimapartikkeleja [18, 19]. Pesun jälkeen kierrätysrouhe kuivataan, jonka jälkeen ne ovat valmiita uudelleen prosessoitaviksi [19].

4.2 Kierrätyksen vaikutus polymeeriin

Elinkaarensa aikana muovituotteet altistuvat useille erilaisille olosuhteille, jotka voivat vaikuttaa polymeerin ominaisuuksiin ja sitä kautta sen käyttömahdollisuuksiin. Ominaisuuksien muutokset voivat johtua useista eri syistä, kuten lämmöstä, mekaanisesta leikkautumisesta, valosta, hapettumisesta, hydrolyysistä sekä ionisoivasta säteilystä. Termis-mekaanista-hajoamista tapahtuu, kun polymeerimateriaali lämpenee ja samaan aikaan leikkautuu sulatyöstön aikana. Yleisimmät tapahtuvat ilmiöt kaupallisissa polymeereissa ovat polymeeriketjujen leikkautuminen sekä haaroittuminen, jotka ovat keskenään kilpailevia mekanismeja. Toisesta ilmiöstä tulee hallitseva riippuen esimerkiksi polymeerilaadusta, alkuperäisestä moolimassasta ja lämpötilasta. Usein termis-mekaaninen-hajoaminen alkaa polymeeriketjun hiili–hiili kovalenttisen sidoksen katkeamisella, jolloin rakenteeseen syntyy vapaita radikaaleja, jotka voivat edelleen aiheuttaa ketjussa kemiallisia reaktioita, kuten polymeeriketjujen katkeilua ja ristisilloittumista. Esimerkiksi polypropeeni on altis polymeeriketjun katkeilulle, kun taas jotkin polyeteenin laadut suosivat enemmän ketjujen haaroittumista. Molemmissa reaktioissa yleisesti vapautuu matalan moolimassan yhdisteitä, jolloin polymeerin moolimassa laskee. Moolimassan laskun lisäksi polymeerin polydispersiteetti-indeksi (PDI) usein kasvaa, jolloin polymeerin homogeenisuus vähenee. Yleisesti moolimassan pieneneminen heikentää muovin murtovenymää sekä iskuominaisuuksia, mutta myös muut mekaaniset ominaisuudet muuttuvat. Mekaanisten ominaisuuksien heikentyminen yleensä selittyy ketjujen lyhentymisellä, jolloin ketjut vuorovaikuttavat keskimäärin vähemmän keskenään. Tällöin polymeeriketjujen liike helpottuu suhteessa toisiinsa ja esimerkiksi vetolujuus laskee. Myös polymeeriketjujen helpottuneen liikkeen myötä esimerkiksi sulassa tilassa muovin viskositeetti laskee. Usein muutokset ominaisuuksissa ovat heikompaan suuntaan, mutta joidenkin polymeerien ominaisuudet voivat jopa parantua. Mekaanisten ominaisuuksien lisäksi muovien termiset ominaisuudet muuttuvat, kuten sulamislämpötila, kiteytyminen sekä fyysiset ominaisuudet kuten väri ja pintaominaisuudet. [20, 22]

Esimerkiksi Yin et al. polypropeenin kierrätystä tutkineessa tutkimuksessa huomattiin, että kierrätetystä valmistettujen PP-kuitujen Youngin moduuli oli noin 40 % pienempi kuin neitseellisestä PP:sta valmistettujen. Samaan aikaan myös 100 % kierrätysmateriaalista tehtyjen PP-kuitujen vetolujuus oli laskenut noin 30 % verrattuna neitseellisestä

materiaalista tehtyihin. Lisäksi murtovenymä oli noin 20 % matalampi. Tutkimuksessa myös huomattiin, että sekoitettaessa neitseellistä sekä kierrätettyä polypropeenä 1:1 suhteessa, sekoituksesta valmistettujen kuitujen mekaaniset ominaisuudet paranivat pääsääntöisesti verrattaessa täysin kierrätysmateriaalista valmistettuihin. Kuitenkin murtovenymä laski enemmän, mikä johtuu neitseellisen sekä kierrätetyn PP:n yhteensopimattomuudesta.

Tutkimuksessa myös tutkittiin suuren kulman röntgen diffraktiolla polypropeenin kiteisyyden muutosta kierrätyksen myötä ja tutkimuksen tuloksena huomattiin, että kierrätetyn PP:n kiteisyysaste oli korkeampi kuin neitseellisen PP:n. Syynä korkeampaan kiteisyysasteeseen oli se, että kierrätyksen aikana polypropeenin polymeeriketjut olivat katkeilleet ja lyhentyneet, jolloin lyhentyneiden polymeeriketjujen oli helpompaa orientoitua ja muodostaa kiteitä, kuin pidempien neitseellisten polymeeriketjujen. Kuitenkin tehtyjen DSC-mittausten myötä huomattiin, että kierrätetyllä PP:lla oli leveämpi kiteytymispiikki kuin neitseellisellä, mikä viittaa siihen, että kierrätetyllä PP:lla on suurempi jakauma eri kokoisia kiteitä kuin neitseellisellä. [23]

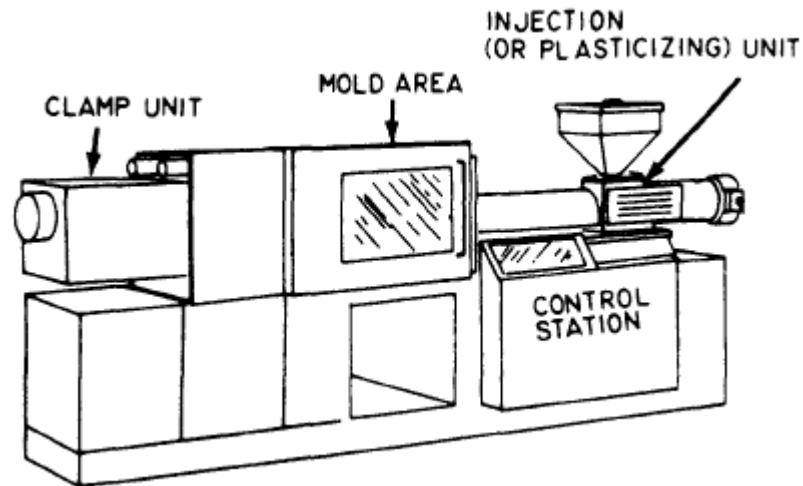
Kierrätyksen aiheuttamat muutokset itse polymeerissä vaikuttavat myös olennaisesti sen prosessointiin, kuten ruiskuvaluun. Mahdollisia ongelmia, joita kierrätysmateriaalin käyttäminen ruiskuvaltaessa voi aiheuttaa ovat: ilmakuplat, palojäljet, kirkkaat alueet kappaleessa ja imujäljet. Ilmakuplat voivat johtua käytetyn kierrätysmateriaalin liiallisesta karkeudesta verrattuna neitseelliseen raaka-aineeseen. Tällöin kokoeron takia kierrätysmateriaali voi aiheuttaa ilmataskuja sulaan, koska partikkelien väliin jäänyt ilma ei poistu sylinteristä. Palojäljet ja kirkkaat alueet voivat myös johtua kierrätysmateriaalin epäsäännöllisestä koosta. Palojälkiä voi syntyä, jos lämmitysaikaa joudutaan kasvattamaan taatakseen epäsäännöllisen kokoisen materiaalin sulaminen. Tällöin nopeammin sulavat ja lämpöä johtavat muovigranulaatit voivat hajota termisesti ja aiheuttaa palojälkiä. Kirkkaat alueet taas voivat aiheutua, mikäli sulaan jää sulamatonta kierrätysmateriaalia. Painaumien synty taas voi johtua, että muottiin päässyt ilma vie tilaa muotista, johon sula muovi ei pääse. Tällöin ilmakuplan kohdalle on mahdollista muodostua painama. [13]

5. TUTKIMUSMENETELMÄT

PPS-tuotteita päätettiin tutkia kahdella eri tutkimusmenetelmällä: vetokokeilla sekä reologisilla mittauksilla. Vetokokeiden tarkoituksena oli saada tietoa, ovatko kierrätysmateriaalituotteiden mekaaniset ominaisuudet muuttuneet suhteessa referenssituotteisiin, jotka valmistettiin neitseellisestä PPS:stä. Reologisten mittausten tarkoituksena oli vastaavasti saada tietoa, onko mekaanisten ominaisuuksien oletettu muutos voinut johtua moolimassan muutoksesta, joka olisi aiheutunut kierrätyksestä sekä uudelleen prosessoinnista. Samalla viskositeetin muutos antaa myös tietoa kierrätysmateriaalin prosessoitavuudesta ruiskuvalamisessa.

5.1 Ruiskuvaluprosessi

Ruiskuvalu on termoplastisten muovien prosessointitapa, jolla on mahdollista valmistaa monimutkaisia korkean mittatoleranssin kappaleita massatuotantona. Ruiskuvalukoneen osia ovat ruiskutusyksikkö, muotti sekä sulkuyksikkö, jotka näkyvät alla (Kuva 4). Plastisointiyksikön päätehtävinä ovat muovin plastisointi, plastisoidun muovin kerääminen ruuvien etupuolelle, josta muovi ruiskutetaan muottiin, sekä jälkipaineen ylläpitäminen muotissa jäähdyttämisen ajan. Sulkuyksikön tehtävänä taas on muotin avaaminen ruiskuvalusyklin jälkeen sekä muotin kiinni pitäminen syklin aikana, jotta sula muovi pysyy muotin sisällä ruiskutuksen aikana. Ruiskuvalukoneen oleellisimpana osana on muotti, joka koostuu kahdesta osasta eli muottipuoliskoista. Toinen puoliskoista on kiinteä, kun taas toinen on liikkuva. Tällöin muotti on mahdollista avata keskeltä ja sulkea kappaleen poiston jälkeen. Muotin tehtävänä on jakaa ja ohjata ruiskutettu muovi muottipesään, jossa valmis tuote muodostuu. Yhdessä muotissa voi kuitenkin olla useampia muottipesiä, jolloin yhdessä muotissa on mahdollista valmistaa useampi kappale kerralla. Muodonannon lisäksi muotti jäähdyttää kappaleet sekä työntää ne ulos.



Kuva 4: Ruiskuvalukoneen rakenne [24]

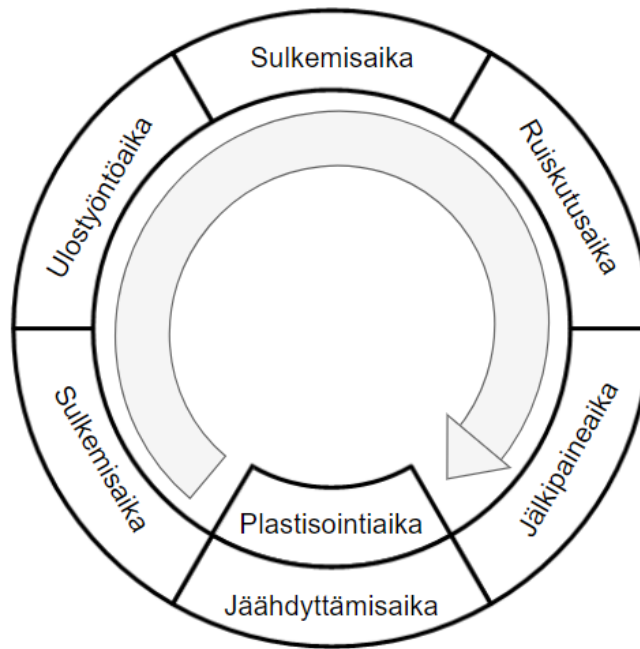
Edellä mainitut osat voidaan jakaa vielä useampiin alaosiin. Esimerkiksi ruiskutusyksikköön kuuluvat sylinteri, syöttösuppilo, ruuvi, sulkurengas sekä suutin. Edellä mainituista osista syöttösuppilon tehtävänä on yksinkertaisuudessaan syöttää muovigranulaattia kuumennussylinteriin, jossa muovigranulaatit plastisoitetaan lämmön avulla. Lämmityssylinterin ulkopuolelle on kiinnitetty useita lämmityspantoja koko sylinterin pituudelle, jotka sähkönsä avulla lämmittävät sylinterin sisällä olevaa muovia. Lämmityspannat on mahdollista jakaa useisiin eri ryhmiin sylinterin pituudelle, jolloin sylinterin lämmitysprofiilia on mahdollista muuttaa. Tällöin muovin lämpötilaa on mahdollista kasvattaa tai pienentää kuljettaessa edespäin sylinterissä. Kuumennussylinterin sisällä on myös ruiskutusruuvi, jonka tehtävinä ovat muovin plastisointi, muovin kuljettaminen eteenpäin sylinterissä sekä annoksen muodostaminen ruiskuttamista varten. Edespäin kulkiessaan muovi saapuu ruuvien päiden eteen, josta plastisoitu muovi työnnetään suuttimen läpi muottiin liikuttamalla ruuvia eteenpäin lineaarisesti määrättyä tavoin. Sulkurengas sijaitsee ruuvien päiden takana, joka estää plastisoidun muovin virtaamisen taaksepäin ruiskutuksen yhteydessä.

Muotissa plastisoitu muovi virtaa muottipesiin muottikanavien läpi ja muotit voidaan jakaa kahteen eri kategoriaan sen mukaan, pysyykö muottikanavissa oleva muovi sykkien välissä plastisoidussa tilassa vai jähmettyykö muovi. Muotit, joissa kanavien sisällä oleva muovi jähmettyy sykkien välissä, kutsutaan kylmäkanavamuoteiksi ja muotit, joissa muovi pysyy plastisoituna, kutsutaan kuumakanavamuoteiksi. Kanavien lisäksi ruiskuvalumuoteissa on myös itse muottipesissä temperointi eli lämmitys, jonka tarkoituksena on hidastaa muovin liian nopeaa jähmettymistä, jolloin tuotteiden laatu on

parempi. Ruiskuvalumuoteissa temperointi toteutetaan muotin sisällä olevien kanavien avulla, joissa kiertää nestettä, jolla lämmitys saadaan aikaiseksi.

Itse ruiskutusprosessia voidaan käsitellä ruiskuvalusyklin kannalta, joka on yhden kappaleen valmistamiseen kuluva kokonaisaika. Ruiskuvalusykli voidaan jakaa useaan osaan, joita ovat muotin sulkemisaika, ruiskutusaika, jälkipaineaika, jäädyttämisaika, plastisointiaika, muotin avausaika sekä ulostyöntöaika. Ruiskuvalusyklin jaottelu on ilmaistu alla olevassa kuvassa (Kuva 5). Muotin sulkemisaika on aika, joka kuluu siihen, että liikkuva muottipuolisko kulkee paikallaan olevaa muottipuoliskoa vasten sulkien muotin. Ruiskutusaika vastaavasti on aika, joka kuluu ruiskutusruuvien päänsä edessä olevan sulan muovin ruiskuttamiseen muottiin. Muovi ruiskutetaan liikuttamalla ruiskutusruuvia eteenpäin lineaarisella liikkeellä. Ruiskuttamisen olennainen parametri on ruiskutusaine, joka usein on 700–1 000 bar. Ruiskutuksen jälkeinen jälkipaineaika on aika, jona ruiskutusruuvi ylläpitää painetta, eli jälkipainetta, muotissa olevaa muovia vastaan. Tänä aikana muottipesän portin alue ehtii jähmettyä, jottei muottipesässä oleva muovi pääse virtaamaan pois muottipesästä. Samalla jälkipaine myös kompensoi jäähtymisen myötä tapahtuvaa kutistumaa muovissa. Jälkipaineajan jälkeen on varsinainen jäädyttämisaika, jona muotissa oleva kappale viilenee ja jähmettyy poistoa varten. Se yleisesti vie eniten aikaa ruiskuvalusyklistä, sillä kappaleen pitää olla tarpeeksi jähmettynyt kestääkseen ulostyöntöä. Jälkipaineajan jälkeen samaan aikaan jäädytysajan kanssa tapahtuu plastisointiaika, jolloin ruuvi palaa takaisin taakse keräten itsensä eteen lisää plastisoitua muovia seuraavaa ruiskuvalusykliä varten. Samaa aikaa ruuvi plastisoi lisää sylinterissä olevaa muovia. Ruiskuvalusyklin viimeiset jaksot ovat muotin avausaika sekä ulostyöntöaika, jona vastaavasti muotti aukeaa ja kappale työnnetään ulos muottipesästä muotin sisällä olevien tappien avulla.

[13, 25]



Kuva 5: Ruiskuvalusyklin kulku

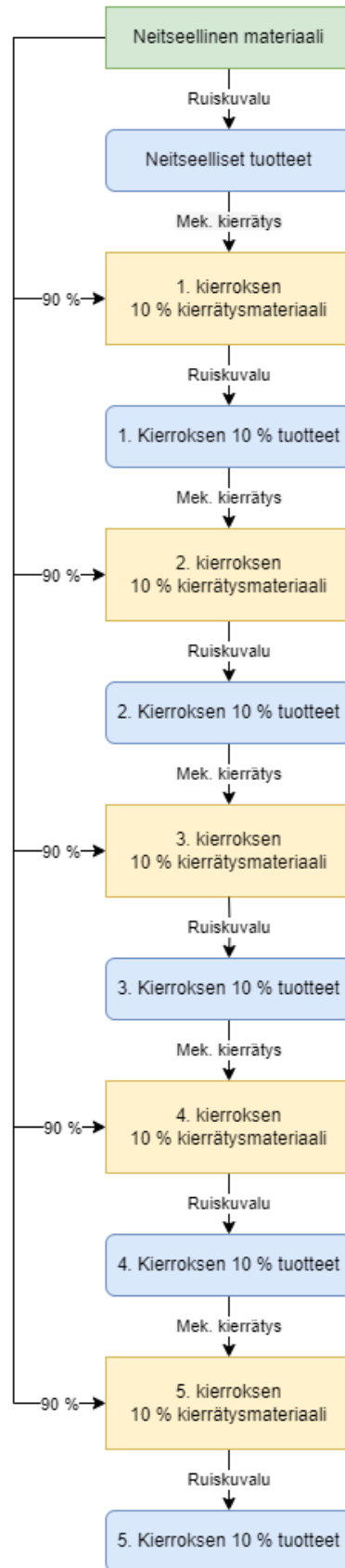
5.2 Testikappaleiden valmistus

Kaikki testikappaleet valmistettiin ruiskuvalamalla PPS:ää tutkimuksessa käytetyiksi tuotteiksi kaksipesäisessä kylmäkanavamuotissa. Referenssinä toimivat kappaleet, jotka valettiin neitseellisestä PPS-granulaatista. Kaikki tutkimuskappaleet valmistettiin käyttämällä samoja ruiskuvaluparametreja. Ruiskutusyksikön lämmöt olivat 290–310 °C kasvaen syöttösuppilosta ruiskutusyksikön suuttimen kärkeen. Muottilämpötila oli 150°C, mutta todellisuudessa lämpöhäviöiden takia toteutui muottipesissä 137–140 °C. Ruiskutusaine oli noin 60 bar ja jälkipaine oli 15–40 bar. Kaikkia tutkimusmateriaaleja myös kuivattiin kolme tuntia 130 °C:ssa ennen testikappaleiden valmistamista.

Referenssikappaleiden ruiskuvalun jälkeen kappaleista kerättiin tutkimusnäytteet ja loput kierrätettiin kierrätysmateriaaliksi mekaanisesti rouhimalla. Tämän jälkeen kierrätysmateriaalirouhetta sekoitettiin neitseellisen PPS-granulaatin sekaan eri suhteissa. Sekoituksiksi tehtiin 10 %, 30 %, 50 % ja 100 % kierrätysmateriaalia sisältävät sekoitukset. Näihin sekoituksiin viitataan ensimmäisen kierroksen kierrätysmateriaaleina.

Sekoittamisen jälkeen jokaisesta sekoitussuhteesta (10 %, 30 %, 50 % ja 100 %) ruiskuvalettiin testikappaleita samoilla parametreilla, ruiskuvalukoneella sekä muotilla kuin referenssikappaleet. Ensimmäisen kierroksen kierrätysmateriaalikappaleista kerättiin näytteet ja loput rouhittiin, pois lukien 100 % kierrätysmateriaalia sisältävät kappaleet. Rouhituista kappaleista saadut kierrätysmateriaalirouheet kerättiin jälleen omiin säkkeihinsä täten varmistaen, etteivät eri sekoitussuhteet mene sekaisin keskenään.

Rouhinnan jälkeen kierrätysmateriaali oli kiertänyt kaksi kierrosta. Toisen kierroksen kierrätysmateriaalia sekoitettiin jälleen neutraaliin PPS-granulaattiin, kuten ensimmäisellä kierroksella. Kappaleet, joissa ensimmäisellä kierroksella oli 10 % kierrätysmateriaalia ja nyt mekaanisen rouhinnan jäljiltä olivat kierrätysmateriaalina, sekoitettiin jälleen siten, että kierrätysmateriaalia oli 10 % ja neutraalista PPS-granulaattia 90 %. Vastaavasti ensimmäisen kierroksen kierrätysmateriaalikappaleista saadusta kierrätysmateriaalista, joissa oli 30 % kierrätysmateriaalia, sekoitettiin samalla tavalla, jotta sekoituksessa oli 30 % toisen kierroksen kierrätysmateriaalia ja 70 % neutraalia PPS-granulaattia. Myös 50 %:a kierrätysmateriaalia sisältävien kierrätysmateriaalikappaleiden kohdalla toimittiin edellä kuvatulla tavalla. Kierrätyskierroksia tutkimuksessa toteutettiin yhteensä viisi kappaletta, joissa jokaisessa toimittiin yllä kuvatulla tavalla. Prosessi on myös kuvattu alla (Kuva 6) 10 % kierrätysmateriaalia sisältäville näytteille. Kaikkien näytteiden prosessit tapahtuivat samalla tavalla, vain kierrätysmateriaalin osuudet vaihtelivat.



Kuva 6: Koko kierrätysketju 10 % näytteille

5.3 Vetokoe

Vetokokeet toteutettiin jokaiselle kierrätysainepitoisuudelle (10 %, 30 %, 50 % ja 100 %) sekä jokaiselle kierrätyskierrökselle (1–5), pois lukien 100 % kierrätysmateriaalia sisältävä näytteet, jolla tutkittiin vain ensimmäinen kierros. Vetokokeet tehtiin myös neutraalisesta PPS:stä valmistetuille kappaleille, jotka toimivat referenssikappaleina. Jokaiselle näyte-erälle suoritettiin yhteensä 6 vetokoetta, joissa kaksipesämuotin molemmista pesistä testattiin aina 3 näytekappaletta. Vetokokeet suoritettiin Lloyd Instrumentsin valmistamalla EZ20-vetokoneella 23 °C-asteessa normaalissa ilmanpaineessa ja 50 % suhteellisessa ilmankosteudessa. Vetokokeissa vetonopeutena toimi 5 mm/min. Esijännitys oli 2 newtonia sekä esijännitysnopeus 5 mm/min.

Ennen testiä vetokoneessa oleva voima-anturi nollattiin painikkeella, kun siinä ei ollut kiinni näytekappaletta. Tämän jälkeen näyte kiinnitettiin vetokoneeseen kiinnityskappaleilla, jolloin useimmiten voima-anturiin kohdistui voima. Tästä syystä kiinnityksen jälkeen vetokonetta ajettiin manuaalisesti, kunnes voima oli lähellä nollaa (± 10 N). Tällöin voima-anturin näyttämä voima sekä asento jälleen nollattiin, jonka jälkeen testiohjelma käynnistettiin. Vetokoetta jatkettiin näytekappaleen rikkoutumiseen asti, jolloin voima-anturin lukema myös tippui jyrkästi ja ohjelmisto lopetti mittaamisen. Mittauksen jälkeen näytekappale irrotettiin vetokoneesta ja mittausjärjestely toistettiin toiselle näytekappaleelle.

5.4 Reologiset mittaukset

Reologiset mittaukset suoritettiin Bohlin Instrumentsin valmistamalla Rosand RH 7/2 Flowmaster kapillaarireometrillä. Reologisten mittausten tarkoituksena oli saada tietoa kierrätysmateriaalien viskositeeteista, joiden avulla saadaan välillisesti tietoa myös kierrätysmateriaalien moolimassojen muutoksista. Käytetty kapillaarireometri oli kaksisylinterinen, jossa oli kaksi erilaista suutinta. Molempien suuttimien halkaisijat olivat 1,0 mm ja niiden pituudet olivat 16 mm ja 0 mm, jolloin kapillaarireometri pystyi itse laskemaan automaattisesti Bagley-korjauksen. 0 mm pitkään suuttimeen viitataan tekstissä myös nollapituussuuttimena.

Mittaukset suoritettiin 305 °C lämpötilassa viidellä eri leikkausnopeudella, jotka olivat 50,0; 158, 500, 1581 ja 5000 1/s. Reologiset mittaukset toteutettiin jokaiselle

kierrätysmateriaalipitoisuudelle (10 %, 30 % 50 % ja 100 %) kierroksille 1, 3 ja 5 pois lukien 100 % kierrätysmateriaalia sisältävä näyte, josta testattiin vain ensimmäinen kierros. Lisäksi myös referenssinä toimiva neutraali PPS mitattiin. Ennen reologisten mittausten suorittamista mitattavat näytteet kuivattiin kolme tuntia 130 °C:ssa näyteerien ollessa aukinaisten lasipurkkien sisällä, jotka kuivaamisen jälkeen suljettiin, jottei näytteissä olisi kosteutta, joka voisi vaikuttaa mittaustuloksiin [26].

Mittaukset suoritettiin neljänä päivänä (2.8., 4.8., 7.8. ja 11.8.2023) ja ennen jokaisen päivän mittauksia kapillaarireometrin paineanturit irrotettiin sekä puhdistettiin messinkiharjoilla, jotta mittausten tulokset olisivat edustavia [27]. Kun kapillaarireometri oli lämmennyt 305 °C:een sekä paineanturit puhdistettu ja kiinnitetty takaisin, mittaukset suoritettiin. Mittauksissa molemmat sylinterit täytettiin mitattavalla näytteellä, käyttäen metallista kannua, jonka jälkeen näytteen annettiin lämmitä sylintereissä 90 sekuntia. Tämän jälkeen molempien sylinterien näytteet tiivistettiin käyttäen metallista tiivistyspuikkoa, jonka jälkeen sylinterit täytettiin uudelleen näytemateriaalilla. Tämän jälkeen näytteen annettiin lämmitä 60 sekuntia, jolloin näyteannokset tiivistettiin uudelleen molemmissa sylintereissä. Toisen tiivistyskerran jälkeen sylintereihin kaadettiin vielä kolmannen kerran näytemateriaalia, kunnes molemmat sylinterit olivat täynnä.

Tämän jälkeen kapillaarireometriin kiinnitettiin männät, jotka ajettiin manuaalisesti alas, jotta molemmista suuttimista saatiin virtaamaan läpi materiaalia samalla tiivistäen vielä viimeisen kerran näytemateriaalin. Viimeisen tiivistämisen myötä ensimmäisen ja hitaimman leikkausnopeusmittauksen datan saaminen nopeutuu, koska laitteen ei tarvitse mittauksen aikana tiivistää näytemateriaalia [27]. Tämän jälkeen männät ajettiin ylös, jotteivat ne aiheuttaneet painetta materiaaliin. Näytteiden valmisteluun kulunut kokonaisaika oli noin viisi minuuttia.

Valmistelujen jälkeen tietokoneen testiohjelma käynnistettiin. Alussa testiohjelma ajoi mäntiä alas niin kauan, kunnes nollapituussuuttimen puolella saavutettiin 0,5 MPa:n suuruinen paine. Paineen saavutettuaan ohjelma lämmitti materiaalia kaksi minuuttia, jonka aikana materiaalia sulii lisää, sekä samalla paine laskee. Ensimmäisen lämmityksen jälkeen ohjelma ajoi jälleen mäntiä alemmas, kunnes nollapituussuuttimen puolella oli jälleen 0,5 MPa:n paine, jolloin materiaalia lämmitettiin uudelleen kaksi minuuttia. Lämmityskierrosten jälkeen varsinainen näytteiden mittaaminen suoritettiin.

Testiohjelman valmistuttua tulokset tallennettiin sekä kirjattiin ylös, jonka jälkeen kapillaarireometrin läpi ajettiin polyeteeniä, jotta kapillaarireometrasta saataisiin ajettua pois suurin osa tutkitusta PPS:stä puhdistamisen helpottamiseksi. Puhdistaminen

suoritettiin käyttämällä messinkiharjoja sekä messinkisiä työkaluja, jottei kapillaarireometrin sylinterit, kapillaarit taikka muut osat vahingoitu puhdistuksen aikana. Harjaamisen jälkeen sylinterien läpi vielä tungettiin vanulaput, jotta sylinterien seinämiin jäänyt hienojakoinen PPS saataisiin kulkeutumaan pois. Puhdistamisen jälkeen kapillaarireometrin puhdistetut osat kiinnitettiin takaisin paikoilleen sekä uusi näyte voitiin valmistella mitattavaksi aiemmin kuvatulla tavalla. Kapillaarireometrin paineantureita ei irrotettu ja puhdistettu saman päivän aikana tehtyjen mittausten välillä vaan vain ennen päivän ensimmäistä mittausta.

Kapillaarireometrimittaukset pohjautuvat mittaamaan käytetyn voiman sekä materiaalin muodonmuutoksen välistä yhteyttä [27]. Mittaus perustuu tilavuusvirran Q , joka määräytyy männän liikenopeudesta ja kapillaarissa tapahtuvan painehäviön väliseen suhteeseen. Yleisesti kuitenkin kapillaarin sisäänvirtauksen paine on huomattavasti suurempi kuin ulosvirtauksen, jonka vuoksi painehäviö on mahdollista korvata sisäänvirtauksen paineella. [26]

Kapillaarireometrissa seuraavat suureet ovat oleellisia [27]:

τ : leikkausjännitys (Pa)

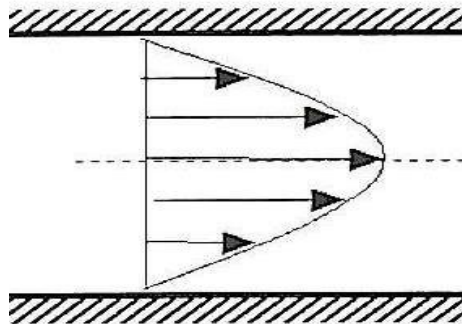
$\dot{\gamma}$: leikkausnopeus (1/s)

η : viskositeetti (Pa·s),

Edellä mainituista suureista viskositeetti voidaan ilmaista kaavalla [26, 27]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad (1)$$

Kapillaarireometriassa oletuksina ovat, että nesteen virtaus on ehtinyt kehittyä kokonaan ja että seinämien kohdalla näyte ei luista. Samaan aikaan keskellä pyöreäsynteristä kapillaaria, nesteen virtausnopeus on maksimissaan. [27] Kyseinen nopeusjakama on kuvattu alla olevassa kuvassa (Kuva 7).



Kuva 7: Nesteen nopeusprofiili kapillaarireometrissa [26].

Polymeerit ovat yleisesti leikkausohenevia, jolloin niiden viskositeetit riippuvat leikkausnopeudesta käänteisesti, eli leikkausnopeuden kasvaessa nesteen viskositeetti laskee. Muovit siis eroavat newtonilaisista nesteistä, koska näiden viskositeetit ovat vakiot kaikilla leikkausnopeuksilla. [26, 27]

Leikkausjännityksen suhde pyöreässä kapillaarissa koettuun painehäviöön voidaan lausua kaavalla [27]

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot R}{2L}, \quad (2)$$

jossa ΔP on kapillaarissa tapahtuva painehäviö, L on kapillaarin pituus ja R on kapillaarin säde. Kuten aiemmin mainittiin, painehäviö ΔP on mahdollista korvata sisäänvirtauksen paineella.

Nesteen viskositeetti on mahdollista lausua potenssilain mukaisesti kaavalla [27]:

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}. \quad (3)$$

Leikkausohenevilla nesteillä, kuten muoveilla, yllä oleva kaava (3) pätee vain suurilla leikkausnopeuksilla. Kaavat eivät siis päde esimerkiksi muoveilla newtonilaiselle tasanteella eivätkä siirtymäalueella ennen potenssilakialuetta. [27]

Yllä olevan kaavan (3) leikkausnopeus kapillaarin seinämässä on mahdollista laskea kapillaarin tilavuusvirran Q avulla [27]:

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{4Q}{\pi R^3}. \quad (4)$$

Kun viskositeetti ei ole vakio, pitää sitä mitata useilla eri leikkausnopeuksilla, jotta materiaalin käyttäytymistä voidaan kuvata kunnolla. Tilavuusvirran Q avulla saatava leikkausnopeuden arvo ei ole muoveille täysin paikkansa pitävä leikkausohenemisen takia. Tämän takia on olemassa Rabinowitsch-korjaus, jonka avulla voidaan huomioida viskositeetin vaikutus leikkausnopeuteen. [27]

Rabinowitsch-korjattu leikkausnopeus seinämässä on [27]:

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_{ap} \left(\frac{3n' + 1}{4n'} \right). \quad (5)$$

Kaavassa (5) alaindeksi "ap" viittaa näennäisiin arvoihin ja kaavasta voidaan huomata, että kun $n' = 1$, saadaan molemmiksi leikkausnopeuksiksi samat lukuarvot, jolloin neste on newtonilainen [27]. Parametrin n' arvo voidaan laskea kaavalla [27]

$$n' = \frac{d \log(\tau)}{d \log(\dot{\gamma}_{ap})}, \quad (6)$$

eli n' :n arvo saadaan leikkausjännityksen sekä leikkausnopeuden logaritmien kulmakertoimen avulla.

Toinen yleinen korjaus kapillaarireometrimittauksissa on Bagley-korjaus, joka tehdään ennen edellä käsiteltyä Rabinowitch-korjausta. Useimmissa kapillaarireometreissa käytetään ympyrän muotoisia kapillaareja ja paine mitataan kapillaarin yläpuolelta sylinterissä, kuten aiemmin on mainittu. Sulan muovin kulkiessa sylinteristä kapillaariin muovin virtaus nopeutuu ja sulaan kohdistuu venymää. Kapillaariin sisään käyminen sekä poistuminen aiheuttavat ylimääräisen paineen alenemisen (P_e) mitattuun arvoon (P_m) kapillaarin läpi virtauksen aiheuttaman paineen alenemisen lisäksi (ΔP). Tämän vuoksi mitattu paine on virheellinen johtuen sisään käymisen sekä poistumisen aiheuttaman paineen alentumisen (P_e) takia. Korjauksessa kapillaarireometrimittaukset tehdään vähintään kahdella kapillaarilla, joilla on samat suutinhalkaisijat, mutta eri pituudet. Mittaukset tehdään samoilla leikkausnopeuksilla, jolloin voidaan luoda Bagley-kuvaaja, jossa kuvataan mitattu paine kapillaarin pituuden ja halkaisijan osamäärän (L/D) funktiona. Tällöin datasta voidaan ekstrapoloida suorat arvoon, jossa L/D on 0, jolloin saadaan suoraan P_e :n arvo, joka voidaan vähentää painemittauksista. [26, 27]

6. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Kappaleessa esitellään edellisessä luvussa käytyjen tutkimusmenetelmien tulokset, kuten muutokset ”Youngin moduulissa”, murtolujuudessa, murtovenymässä sekä viskositeeteissa.

6.1 Vetokokeet

Kappaleille tehdyissä vetokokeissa, oli valtaosan näytteistä murtumatyyppi täysin sitkeä, missä näytekappaleet hajosivat kahteen osaan. Kuitenkin osa näytekappaleista murtui myös osittain hauraasti, missä näytekappaleet kokivat plastista muodonmuutosta, jonka jälkeen kappaleet hajosivat useampaan osaan osittain sirpaloituen.

Alla (Taulukko 1) on esitetty jokaiselle pitoisuudelle (10 %, 30 %, 50 %, sekä 100 %) ja jokaiselle kierrokselle (1–5, pois lukien 100 %) vetokokeiden keskiarvoinen maksimivoima suhteessa neitseellisten näytekappaleiden keskiarvoiseen maksimivoimaan sekä näyte-erien keskihajonnat. Jokaisen kierroksen kuudesta vetokoenäytteestä on siis laskettu keskiarvo, jota on verrattu neitseellisten referenssinäytteiden keskiarvoon. Samalla näyte-erän keskihajonta on laskettu, joka on myös ilmaistu prosentuaalisesti.

Taulukko 1: Vetokokeiden keskiarvoiset maksimivoimat suhteessa referenssiin

	10 %	30 %	50 %	100 %
1. Kierros	101,4 ± 4,3 %	101,3 ± 4,6 %	101,7 ± 4,5 %	102,0 ± 3,1 %
2. Kierros	103,6 ± 2,3 %	95,7 ± 3,6 %	96,3 ± 4,4 %	
3. Kierros	104,3 ± 3,1 %	99,2 ± 2,3 %	101,5 ± 3,9 %	
4. Kierros	102,9 ± 2,4 %	100,1 ± 6,4 %	102,7 ± 2,5 %	
5. Kierros	102,6 ± 4,3 %	99,3 ± 2,6 %	101,4 ± 2,3 %	

Vetokokeiden keskiarvoisista maksimivoimista (Taulukko 1) voi nähdä, ettei tuloksissa ole merkittäviä eroja, etenkin huomioitaessa näyte-erien keskihajonnat. Tämän perusteella vaikuttaa siltä, ettei kierrätysmateriaalin tai kierrätyskierrosten määrä vaikuta kappaleiden lujuuteen. Yleisesti kuitenkin polymeeriketjujen pituus vaikuttaa polymeerin

vetolujuuteen, alentuen lyhyiden polymeeriketjujen myötä [22]. Tällöin kierrätyksen ja uudelleenprosessoinnin olisi voinut olettaa alentavan näyte-erien lujuuksia.

Esimerkiksi yhden PPS:n valmistajan prosessointiohjeessa lasikuitu- ja mineraalitäytteisellä PPS:llä vetolujuus lasi noin 15 % seitsemän kierrätyskierröksen jälkeen [14]. Huomioitavaa on kuitenkin, että kyseessä oli lasi- ja mineraalivahvistettua PPS:ää, jolloin etenkin lasikuitujen katkeaminen kierrätyksessä vähentää komposiittimuovin mekaanisia ominaisuuksia. Lisäksi tässä tutkimuksessa mitatut tulokset eivät suoranaisesti ota kantaa PPS:n kestämiseen vaan nimenomaan Uponorin PPS-tuotteen kestävyteen, johon oleellisesti vaikuttaa kyseisen tuotteen geometria. Mikäli haluttaisiin tarkempaa tietoa PPS:n mekaanisten ominaisuuksien muutoksista, olisi hyödyllistä suorittaa vetokokeet käyttäen standardoituja vetokoesauvoja, jolloin näytteiden geometriat eivät vaikuttaisi tuloksiin samalla tavalla.

Vaikkei keskiarvoisissa maksimivoimissa näkynyt selviä eroja verrattaessa neitseellisiin referenssikappaleisiin, ovat kierrätysmateriaalista tehtyjen kappaleiden murtosiirtymät keskimäärin pienempiä, jotka näkyvät alla (Taulukko 2). Murtosiirtymällä tutkimuksessa tarkoitetaan vetokoelaitteesta mitattua siirtymää, jolloin kappale on katkennut. Näytteiden murtosiirtymien arvoissa keskihajonnat ovat melko suuria verrattuna keskiarvojen eroihin, joten tuloksista on vaikea vetää lopullisia johtopäätöksiä. Mikäli haluttaisiin lisätä varmuutta murtosiirtymien muuttumisesta kierrätysmateriaalin määrän sekä kierrätyskierrösten mukaan, olisi vetokokeita hyvä toteuttaa suuremmilla näytemäärillä. Suurimmassa osassa näyte-eriä kuitenkin murtosiirtymät ovat yleisesti hieman pienempiä kuin referenssin, joten voidaan olettaa, että kierrätysmateriaalinäytteissä on keskimäärin hieman pienemmät murtosiirtymät.

Taulukko 2: Vetokokeiden keskiarvoiset murtosiirtymä suhteessa referenssiin

	10 %	30 %	50 %	100 %
1. Kierros	90,0 ± 20,4 %	93,3 ± 15,8 %	94,1 ± 7,9 %	102,2 ± 5,5 %
2. Kierros	99,1 ± 8,1 %	90,7 ± 15,0 %	92,7 ± 10,5 %	
3. Kierros	108,1 ± 10,7 %	96,3 ± 15,5 %	92,0 ± 7,0 %	
4. Kierros	100,6 ± 13,0 %	96,7 ± 8,0 %	96,6 ± 8,9 %	
5. Kierros	95,9 ± 15,9 %	100,7 ± 7,5 %	102,3 ± 8,8 %	

Syynä voi olla kierrätysmateriaalin polymeeriketjujen katkeilu sekä myös mahdollisesti tapahtunut ristisilloittuminen, jolloin kierrätetyn PPS:n polymeerirakenne on jäykempi

eikä myönnä yhtä paljoa kuin neitseellisen. Samanlaisia päätelmiä myös saatiin lämpökäsitellyille lasikuitu-PPS-näytteille, joiden murtovenymät laskivat lämmitysajan myötä. Syynä muutokselle esitettiin muutos PPS:n polymeeriketjurakenteessa, joka ristisilloittuu lyhyillä lämmitysajoilla, mutta pidemmillä ajoilla rakenne hajoaa, johtaen venymän pienenemiseen. [15] Ristisilloittumista on todennäköisesti tapahtunut hieman rakenteessa, mutta todennäköisesti myös polymeeriketjujen katkeamista sekä haaroittumista aiempien tutkimusten perusteella [10, 15, 16].

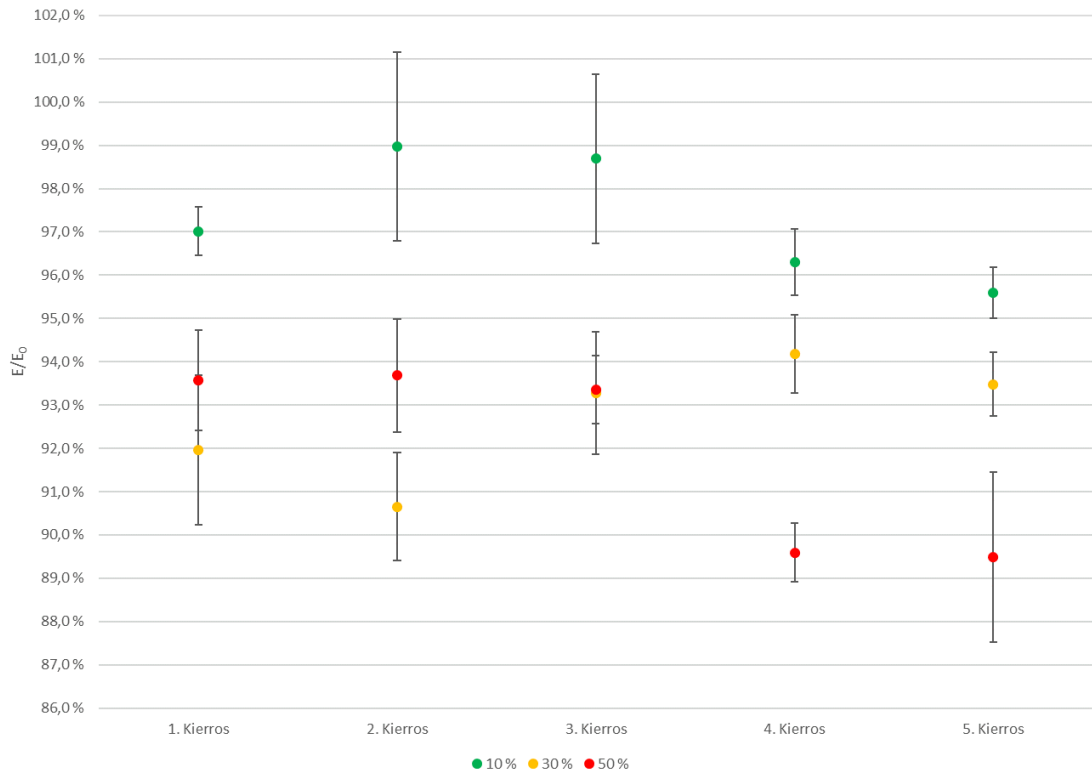
Alla (Taulukko 3) on listattu jokaiselle kierrokselle sekä pitoisuudelle vetokokeista saadut näyte-erien keskiarvoiset tasasiirtymät sekä keskihajonnat suhteessa referenssiin. Tasasiirtymällä tarkoitetaan vetokoneella mitattua siirtymää maksimivoiman kohdalla. Tuloksista voidaan nähdä, että näyte-erien keskihajonnat vaihtelevat huomattavasti, mikä todennäköisimmin johtuu näytteiden geometriasta. Lisäksi huomattavissa on, että 10 % kierrätysmateriaalia sisältävät kappaleet kokivat suurempia siirtymiä kuin referenssinäytteet, kun taas muilla kierrätysmateriaali pitoisuuksilla tasasiirtymät vaihtelivat referenssinäyte-erän molemmin puolin. Johtuen suurista keskihajonnoista on hyvin vaikeaa sanoa, ovatko näyte-erien tasasiirtymät poikenneet todellisuudessa referenssistä.

Taulukko 3: Vetokokeiden keskiarvoiset "tasasiirtymä" suhteessa referenssiin

	10 %	30 %	50 %	100 %
1. Kierros	103,4 ± 15,3 %	102,6 ± 21,1 %	100,8 ± 12,5 %	107,1 ± 10,5 %
2. Kierros	113,4 ± 8,6 %	90,1 ± 12,6 %	86,2 ± 15,5 %	
3. Kierros	121,9 ± 13,7 %	96,9 ± 11,1 %	103,9 ± 14,4 %	
4. Kierros	112,6 ± 8,4 %	101,4 ± 21,0 %	109,7 ± 8,8 %	
5. Kierros	113,4 ± 16,8 %	92,0 ± 8,9 %	105,2 ± 9,0 %	

Alla (Kuva 8) on vetokokeista saatujen tulosten keskiarvoiset "Youngin moduulit" jokaista näyte-erää kohden. Moduulit eivät siis ole varsinaisia Youngin moduuleita, johtuen näytteiden geometriasta. Kuitenkin, koska näytteet ovat kaikki keskenään samanmuotoisia, voi niiden elastisen alueen kulmakertoimia verrata keskenään. Moduulit laskettiin jokaiselle vetokokeelle erikseen. Vetokokeista otettiin elastiselta alueelta siirtymän arvot mahdollisimman lähellä arvoja x_1 ja x_2 ($x_2 > x_1$) sekä näissä siirtymissä mitatut voimat. Kappaleen kokemasta voimasta x_2 siirtymässä vähennettiin

voima x_1 siirtymässä ja näiden erotus jaettiin siirtymien x_2 ja x_1 erotuksella, jolloin saatiin arvioitua kyseisen kappaleen ”Youngin moduuli”. Tämän jälkeen näyte-erän kappaleiden moduuleista laskettiin keskiarvot, jotka on kuvattu alla suhteessa referenssiin keskihajontoineen.



Kuva 8: Näyte-erien ”Youngin moduulit” suhteessa referenssiin.

Kuvaajasta (Kuva 8) voi huomata, että kaikki kierrätysmateriaalia sisältävien näyte-erien keskiarvoiset ”Youngin moduulit” ovat pienemmät kuin referenssin (alle 100 %). Lisäksi pienin ”Youngin moduuli” on 50 % kierrätysmateriaalia sisältävällä viidennen kierroksen näytteellä. Lisäksi 50 % kierrätysmateriaalia sisältävissä näyte-erissä ”Youngin moduulit” vaikuttavat laskevan kierrätyskierrosten määrän mukaan. Kuitenkin 30 %:n näyte-erissä taas moduulit vaikuttavat laskevan aluksi ja kierrätyskierrosten myötä kasvavan hieman. 10 %:n näytteissä moduulit ovat suurimpia verrattaessa 30 % ja 50 %:a sisältäviin näytteisiin. Niissäkin vaikuttaisi, että kierrätyskierrosten myötä moduulien arvot hieman laskisivat. 10 % näyte-erissä kuitenkin suurimmat arvot ovat kierroksilla 2 ja 3, näissä erissä kuitenkin myös keskihajonnat ovat suurimmat.

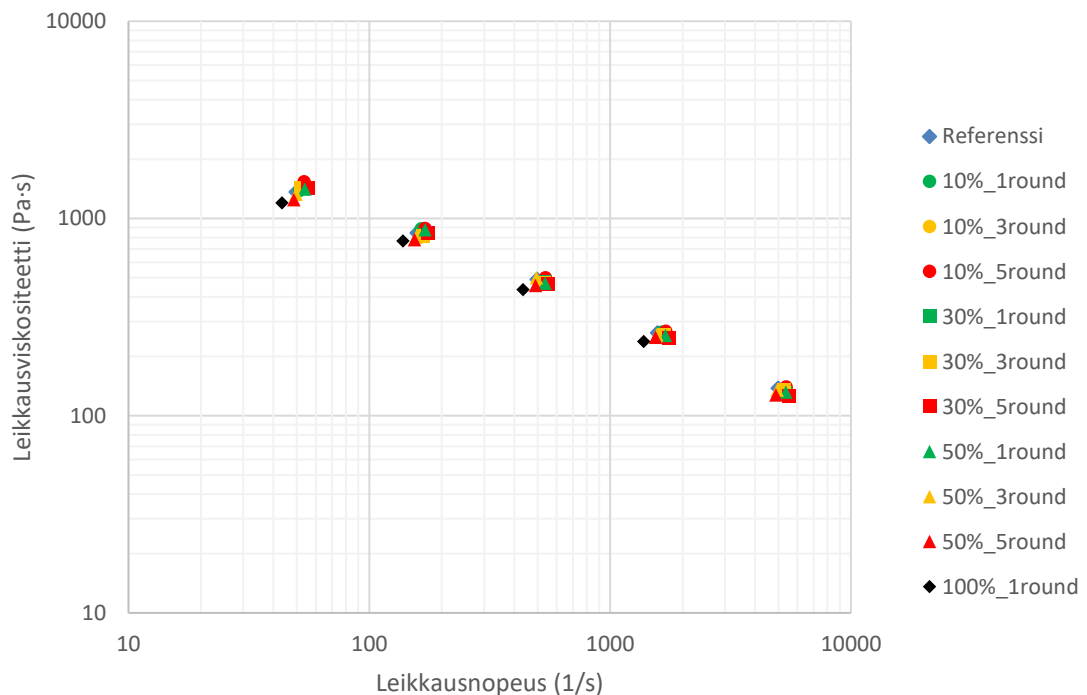
Vaikuttaisi siis, että varsinkin suurimmilla kierrätysmateriaalipitoisuuksilla näytekappaleiden ”Youngin moduulit” laskevat kierrätyskierrosten myötä, mikä viittaa

PPS:n termiseen hajoamiseen, jossa polymeeriketjut pilkkoutuvat pienemmiksi ja laskevat kimmomoduulia.

Tulosten perusteella Youngin moduulit vaikuttavat siis laskevan kierrätyksen myötä toisin kuin tutkimuksessa, jossa Youngin moduulit kasvoivat lämpökäsittelyajan myötä johtuen oletettavasti PPS:n ristosilloittumisesta sekä termisen hajoamisen vaikutuksesta näytteiden kiteytymiseen [15].

6.2 Reologiset mittaukset

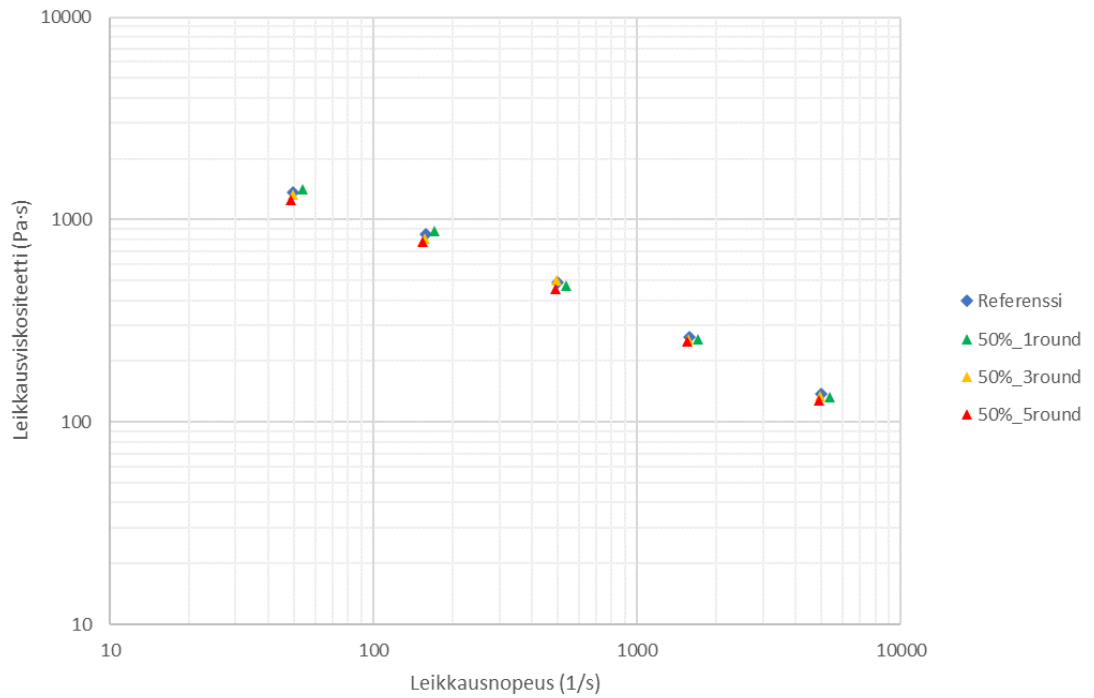
Alla (Kuva 9) on kapillaarireometrimitausten Rabinowitsch-korjatut tulokset log-log-kuvaajassa. Kuvasta voi nähdä, että tulokset ovat samankaltaisia kaikille materiaalierille, etenkin suuremmilla leikkausnopeuksilla. Kuitenkin pienemmillä leikkausnopeuksilla tuloksissa näkyy jonkin verran eroja. Etenkin pelkästään kierrätysmateriaalia sisältävän näytteen viskositeetti on pienempi kuin muiden näytteiden.



Kuva 9: Reologisten mittausten tulokset

Alla (Kuva 10) on eritelty 50 % kierrätysmateriaalia sisältävien näytteiden reologiset tulokset. Näytteissä on trendi, jossa viskositeetti laskee pienemmillä leikkausnopeuksilla kierrätyskierrosten mukaan. Juuri pienemmillä leikkausnopeuksilla erojen pitäisi olla

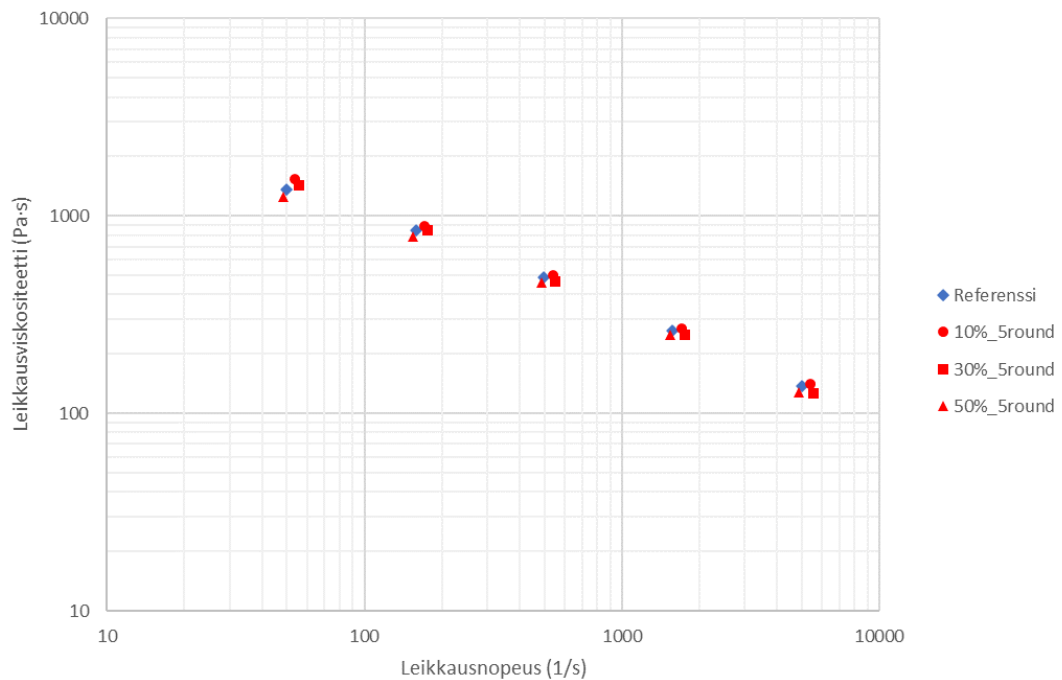
suurimmat, koska tällöin polymeeriketjujen pituudet vaikuttavat enemmän materiaalin viskositeettiin.



Kuva 10: 50 % kierrätysmateriaalia sisältävien näytteiden reologiset tulokset

Lisäksi alla olevasta kuvasta (Kuva 11), jossa näkyvät viidennen kierrätyskierrosten näytteiden tulokset, voi huomata, että kaikilla leikkausnopeuksilla vähiten

kierrätysmateriaalia sisältävän näytteen (10 %) viskositeetti on korkein, jota seuraa 30 % ja alhaisin viskositeetti on 50 % kierrätysmateriaalia sisältävän näytteen. Kuvasta voi myös kuitenkin huomata, että neitseellistä PPS:ää sisältävän referenssinäytteen viskositeetti on kierrätysmateriaalinäytteiden välissä, jolla olettaisi olevan suurin viskositeetti. Kuitenkin mahdollinen polymeeriketjujen haaroittuminen sekä ristosilloittuminen ovat voineet kasvattaa vähemmän kierrätysmateriaalia sisältävien näytteiden viskositeetteja.



Kuva 11: Viidennen kierroksen näytteiden reologiset tulokset

Mittauksissa mahdollista virhettä ovat voineet aiheuttaa materiaalin tasainen sekoittuminen sekä annostelu. Tämä johtuu siitä, koska kierrätysmateriaali ja neitseellinen granulaatti sekoitettiin aina lasipurkkiin, jonka tilavuus oli noin 3 dl, josta materiaalia kaadettiin kapillaarireometrin sylintereihin. Materiaalia kului yhteen mittaukseen noin 1,5 dl, jolloin sylintereihin on voinut mennä eri suhteessa kierrätysmateriaalia kuin sekoituksessa on ollut. Lisäksi kapillaarireometrin paineantureita ei puksuttu jokaisen mittauksen välissä, vaan kerran päivässä, jolloin päivän ensimmäinen mittaus tehtiin aina täysin puhtailla paineantureilla ja muita ei. Paineantureiden likaantuminen on siis voinut vaikuttaa tuloksiin siten, etteivät anturit lukeneet yhtä herkästi lukemia. Ongelman ei kuitenkaan pitäisi olla kovin merkityksellinen, koska päivän aikana mittauksia suoritettiin keskimäärin kolme, jolloin antureiden päälle ei ehdi kertyä paljoa muovia [27]. Lisäksi kapillaarireometri pysyi

kuumana mittausten välillä, jolloin PPS ei päässyt jähmettymään. Toisena virhelähteenä voi toimia toimittajalta tulevien materiaalierien väliset erot. Yleensä materiaalierässä ilmoitetaan vain sulaindeksi, jolloin viskositeetissa voi olla eroja eri leikkasnopeuksilla. Lisäksi kappaleiden välillä voi olla eroja prosessoinnissa sekä kierrätyksessä, jotka myös vaikuttavat niistä saatujen kierrätysmateriaalin ominaisuuksiin.

Ruiskuvalussa leikkausnopeudet voivat olla 200–20000 1/s [27]. Tällä alueella reometrimittaustuloksissa ei ollut suuria eroja viskositeeteissa, joten prosessoinnin pitäisi onnistua samanlaisilla ruiskuvaluparametreilla riippumatta kierrätyskierroksista tai -materiaalipitoisuuksista. Tämä myös ilmeni tutkimuksen aikana testikappaleita ruiskuvaltaessa, sillä prosessoinnin aikana ei ilmennyt selkeitä eroja tai ongelmia. Ongelmia voi kuitenkin mahdollisesti aiheutua materiaalin jatkuvasta termisestä hajoamisesta uudelleen prosessoinnin myötä. Sillä tutkimusten perusteella pidemmällä ajoilla PPS:n rakenne hajoaa termisesti huomattavasti [10, 15, 16].

7. TUTKIMUSAIHEEN JATKAMINEN

Tutkimusta olisi mahdollista jatkaa esimerkiksi tutkimalla kierrätysmateriaalinäytteitä DSC:llä, jolla olisi mahdollista saada tietoa materiaalin kiteytymisen sekä sulamisen muutoksesta. Samalla esimerkiksi kiteytymisasteen muutos antaisi tietoa polymeeriketjujen katkeilusta.

Toisaalta, mikäli halutaan tietoa itse PPS-materiaalin mekaanisten ominaisuuksien muutoksesta, olisi vetokokeiden suorittaminen standardoiduilla vetokoesauvoilla järkevää, jolloin olisi mahdollista saada tietoa varsinaisen muovin ominaisuuksien muutoksesta, eikä niinkään tutkimuksessa tutkitun tuotteen mekaanisten ominaisuuksien muutoksesta. Tästä tiedosta voisi olla hyötyä etenkin mekaanisen kierrätyksen soveltamisesta muihin PPS-tuotteisiin, koska tietoa voitaisiin soveltaa suoraviivaisemmin.

Lisäksi mikäli haluttaisiin tarkemmin tietoa moolimassan muutoksesta sekä polymeeriketjujen katkeilusta, olisi reologisten mittausten toteuttaminen rotaatioreometrillä mahdollisuus, jolloin päästäisiin pienempiin leikkausnopeuksiin verrattuna kapillaareometriin. Matalampien leikkausnopeuksien avulla olisi mahdollista saada tarkempaa tietoa polymeeriketjujen katkeilusta, koska matalammilla leikkausnopeuksilla polymeeriketjujen pituudet vaikuttavat merkittävämmiin sulan muovin viskositeettiin.

8. YHTEENVETO

Tehtyjen mekaanisten testien perusteella huomattiin, etteivät tuotteiden mekaaniset ominaisuudet juurikaan muuttuneet. Ainoastaan murtosiirtymissä oli selkeä trendi, missä kierrätysmateriaalia sisältävien kappaleiden siirtymät olivat pienentyneet verrattuna neitseellisiin referenssikappaleihin. Kierrätysmateriaalikappaleiden ”kimmomoduuleissa” ilmeni pienentymistä verrattuna neitseellisiin kappaleisiin. ”Kimmomoduulien” muutos kierrätysmateriaalimäärän ja -kierrosten myötä ei kuitenkaan ollut yksiselitteistä. Kappaleiden tasasiirtymissä ei nähty selkeitä eroja. Murtosiirtymissäkin erot eivät olleet merkittäviä vaikkakin tulosten perusteella murtosiirtymät keskimäärin vaikuttavat laskevan kierrätyksen myötä. On kuitenkin todennäköistä, että pienet muutokset materiaalin mekaanisissa ominaisuuksissa eivät ole ilmenneet johtuen tuotteiden geometriasta.

Kapillaarireometrimittausten tulokset viittaavat siihen, että kierrätyksen myötä polyfenyleenisulfidin polymeeriketjut ovat katkeilleet, johtaen viskositeetin laskuun. Muutos ei ole kuitenkaan valtava ja viskositeetin muutos ilmeni tuloksissa vain pienimmillä leikkausnopeuksilla. Suuremmilla leikkausnopeuksilla ei nähty eroja viskositeeteissa, jolloin kierrätys ei vaikuta aiheuttavan muutoksia PPS-tuotteiden ruiskuvalamiseen samoilla prosessointiparametreilla, mikä myös ilmeni näytekkappaleiden ruiskuvalun aikana.

Tehtyjen mittausten sekä kirjallisuuden perusteella PPS:n rakenteessa ei tapahdu merkittäviä muutoksia tutkituilla kierrätys- ja prosessointiparametreilla. On kuitenkin mahdollista, että useammilla kierrätyskierroksilla ja suurilla kierrätysmateriaalipitoisuuksilla PPS:n rakenne hajoaa termisesti merkittävistä vaikuttaen sekä polymeerin prosessoitavuuteen että tuotteen toiminnallisuuteen ja kestävyYTEEN.

LÄHTEET

- [1] Maapallon uusiutuvat luonnonvarat on tältä vuodelta käytetty – WWF: ”Suomen hallitusohjelma ennemminkin tukee ylikulutuksen jatkamista”. Yle, 2023. Saatavissa (Viitattu 24.10.2023): <https://yle.fi/a/74-20043438>
- [2] Muovijäte ja kierrätys EU:ssa. Euroopan parlamentti, 2018. Saatavissa (Viitattu 24.10.2023): <https://www.europarl.europa.eu/news/fi/headlines/society/20181212STO21610/muovijate-ja-kierratys-eu-ssa>
- [3] A. L. Andrady, & M. A. Neal. Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. 2009 Series B, Biological sciences*, 364(1526), pp. 1977–1984.
- [4] Plastics – the Facts 2022. Plastics Europe, 2022. Saatavissa (Viitattu 24.10.2023): <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>
- [5] Precedence Research. Polyethylene Market (By Type: LDPE, LLDPE, and HDPE; By Application: Packaging, Consumer Goods, Automotive, Healthcare/Pharmaceuticals, Electronics/Electrical, Construction, Agriculture, and Others) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2021 – 2030. 2021.
- [6] Grand View Research. Polyphenylene Sulfide Market Size, Share & Trends Analysis Report By Type (Linear PPS, Cured PPS, Branched PPS), By Application (Automotive, Electrical & Electronics, Industrial, Coatings, Others), By Region, And Segment Forecasts, 2022 – 2030. 2022.
- [7] Poly Fluoro Ltd. Polyphenylene Sulfide (PPS) - A robust polymer with multiple applications. 2019 Saatavissa (Viitattu 18.8.2023): <https://polyfluoroltd.com/blog/polyphenylene-sulfide-pps-a-robust-polymer-with-multiple-applications/>
- [8] Straits Research. Polyphenylene Sulfide Market: Information by Tupe (Linear PPS, Cured PPS, Branched PPS), End User Industry (Automotive, Industrial, Aerospace), and Region – Forecast till 2023. 2022.
- [9] Statista. Price of high-density polyethylene worldwide from 2017 to 2022. 2023
- [10] P. Yan, P. Wangin, Y. Feng, C. Ya, X. Ming & F. Qiang. Investigation on thermal degradation mechanism of poly(phenylene sulfide). *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 197. 2022. 109863.

- [11] S. L. Montagna, M. Y. Kondo & E. S. Callisaya. A review on research, application, processing, and recycling of PPS based materials. *Polimeros: Ciencia e Tecnologia*, 32(1). 2022. e2022005.
- [12] Omnexus. Polyphenylene Sulfide (PPS): A Comprehensive Guide on High Heat Plastic. 2023. Saatavissa (Viitattu 22.8.2023): <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyphenylene-sulfide-pps-plastic-guide>
- [13] Bryce & M. Douglas. Plastic Injection Molding, Volume 1 – Manufacturing Process Fundamentals – 11.3.4.1 Machine. Society of Manufacturing Engineers (SME). 1996.
- [14] Solvay. Ryton PPS Processing Guide. 2017. Saatavissa (Viitattu 22.8.2023): https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/2018-10/Ryton-PPS-Processing-Guide_EN-v2.1_0.pdf
- [15] P. Zuo, J. Fitoussi, M. Shirinbayan, F. Bakir & A. Tcharkhtchi. Thermal Aging Effects on Overall Mechanical Behavior of Short Glass Fiber-reinforced Polyphenylene Sulfide Composites. *Polymer Engineering and Science*, 59 (4). 2019. pp. 765.
- [16] M. Park, K. H. Lee, R. C. Chul & W. H. Jo. A thermoanalytical study on solid-state cure of poly(p-phenylene sulfide), *Polymer Engineering and Science*, 34(2). 1994. pp. 81.
- [17] S. M. Al-Salem, P. Lettieri & J. Baeyens. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(1). 2010. pp. 103–129. ISSN 0360-1285.
- [18] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I. P. S. Ahuja, L. Feo & F. Fraternali. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites part B: Engineering*. 2017. pp. 409–422.
- [19] M. Grigore. Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers. *Recycling*, 2(4). 2017. pp. 24.
- [20] K. Ragaert, L. Delva & K. Van Geem. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69. 2017. pp. 24–58. ISSN 0956-053X.
- [21] L. Shen & E. Worrel. Handbook of Recycling. Chapter 13 – Plastic Recycling. Elsevier. 2014. pp. 179–190. ISBN 9780123964595.
- [22] L.H. Sperling. Introduction to Physical Polymer Science. John Wiley & Sons, Incorporated. 2005.

[23] S. Yin, R. Tuladhar, M. Combe, T. Collister, M. Jacob & R. A. Shanks. Mechanical Properties of Recycled Plastic Fibres for Reinforcing Concrete. 2013.

[24] MOHA. Injection Molding Machine. 2011. Saatavissa (Viitattu 28.11.2023):
<https://mold-technology4all.blogspot.com/2011/04/injection-molding-machine.html>

[25] T. H. Osswald, P. Juan. Polymer Processing – Modeling and Simulation. Hanser Publishers. 2006.

[26] A. Malkin & A. Isayev. Rheology Concept, Methods, and Applications. 4th edition. ChemTec Publishing. 2022

[27] H. Lobo & J. V. Bonilla. Handbook of Plastics Analysis. 2nd Chapter. Marcel Dekker, Inc. 2003.