



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

MAIJA HILJANEN
KIERRÄTYSMUOVIEEN MODIFIOINTI
Diplomityö

Tarkastajat: professori Pentti Järvelä
ja DI Tiina Malin
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-
voston kokouksessa 9. huhtikuuta
2014

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

HILJANEN, MAIJA: Kierrätysmuovien modifiointi

Diplomityö, 81 sivua, 12 liitesivua

Elokuu 2014

Pääaine: Muovit ja elastomeerit

Tarkastajat: professori Pentti Järvelä ja DI Tiina Malin

Avainsanat: modifiointi, lisäaineet, kompaundointi, tekniset muovit, mekaaninen kierrätys, kierrätysmuovi

Tämä diplomityö on tehty osana projektia ”Uusiomuovien vaikutukset valmistusprosessiin, tuotteiden ominaisuuksiin ja käyttöön”. Työn tavoitteena on tutkia kierrätettyjen teknisten muovien modifiointia kierrätyksen ja uudelleen käytön tehostamiseksi. Työn teoreettisessa osuudessa keskitytään muovien mekaaniseen kierrätykseen, modifiointiin sekä kierrätyksen haasteisiin. Kokeellisessa osuudessa modifioidaan kolmen eri teknisen muovin ominaisuuksia eri lisäaineiden avulla.

Muovit soveltuvat kierrätettäväksi, mutta kierrätysmuovien käytön lisäämiseksi niille tulisi löytää lisää potentiaalisia käyttökohteita, jotka ovat taloudellisesti kannattavia. Yksi mahdollisuus kierrätyksen lisäämiselle on muovien modifiointi käyttökohteen mukaan. Muovien rakenne muuttuu käytön aikana, jolloin ominaisuudet heikkenevät ja näin ollen kierrätysmuovien käyttö alkuperäisiin sovelluksiin ei ole useinkaan mahdollista. Modifioinnin avulla muovien ominaisuuksia voidaan muokata ja vakioida vastamaan käyttökohteen tarpeita. Tähän voidaan käyttää eri lisäaineita kuten lujitteita, täyteaineita, kompatibilisaattoreita, stabilaattoreita ja iskusitkisteitä. Työn teoriaosuudessa käsitellään mekaanista kierrätystä, jolla muovien ominaisuuksia voidaan modifioida. Erityisesti keskitytään modifiointiin lisäaineiden avulla. Teoriaosuudessa käsitellään myös kierrätysmuovien käyttöä, haasteita ja imagoa nykypäivänä.

Työn kokeellisen osuuden tarkoituksena on tutkia teknisten kierrätysmuovien modifiointimahdollisuuksia. Kolmen kierrätetyn teknisen muovin (polykarbonaatti PC, polykarbonaatin ja akryyliniiriili-butadieeni-styreenin seos PC/ABS ja polyamidi PA) ominaisuuksia pyritään parantamaan eri lisäaineiden avulla. Kierrätysmuovit ovat peräisin taajuusmuuttajista, joiden mekaaniset ominaisuudet on määritetty. Modifioitujen materiaalien ominaisuuksia voidaan verrata näihin kierrätettyjen materiaalien alkuperäisiin ominaisuuksiin.

Kierrätysmuovien ominaisuuksia saatiin modifioitua lisäaineiden avulla. Wollastoniitti ja lasikuitu paransivat PC/ABS:n ja PC:n lujuutta ja jäykkyyttä, mutta tällöin sitkeys heikkeni. Kompatibilisaattorin avulla PC/ABS:n iskulujuutta saatiin parannettua merkittävästi. PC sitkistyi huomattavasti, kun siihen lisättiin neutraalista ABS:ää ja kompatibilisaattoria. Lisäaineiden käyttö kasvattaa materiaalien viskositeettia, mikä tulee huomioida niiden prosessoinnissa. Melko pienillä lisäainemäärillä voidaan parantaa kierrätysmuovien ominaisuuksia, mutta tutkimuksen mukaan samanaikaisesti saadaan modifioitua vain muutamaa materiaaliominaisuutta.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Material Technology

HILJANEN, MAIJA: Modification of Recycled Plastics

Master of Science Thesis, 81 pages, 12 Appendix pages

August 2014

Major: Plastics and Elastomers

Examiner: Professor Pentti Järvelä and M.Sc. Tiina Malin

Keywords: modification, additives, compounding, engineering plastics, mechanical recycling, recycled plastic

This thesis is part of project called "Uusiomuovin vaikutukset valmistusprosessiin, tuotteiden ominaisuuksiin ja käyttöön". The objective of the work is to study modification of recycled engineering plastics to enhance the recycling and reuse of plastics. Theoretical part of the thesis focuses on mechanical recycling of the plastics, modification and challenges of the recycling. In an experimental part properties of three different engineering plastics are modified with additives.

Plastics are suitable for recycling but to increase the use of recycled plastics more economically profitable applications should be found. One possibility for the increasing of the recycling is the modification of plastics according to application. The structure of plastics change during the use in which case the properties weaken thus the use of recycling plastics in the primary applications is not often possible. Modification can be used to prepare and standardize the properties of plastics. Different additives such as reinforcements, fillers, compatibilizers, stabilizers and impact modifiers can be used for this. Theoretical part describes mechanical recycling which can be used to the modification of the plastics properties. It is focused especially on the modification with additives. In the theoretical part image and challenges of use of recycled plastics will also be covered during the present.

The main point of the experimental part is to investigate the challenges of the modification of recycled engineering plastics. The properties of three engineering plastics (polycarbonate PC, a blend of polycarbonate and acrylonitrile butadiene styrene PC/ABS and polyamide PA) that have been recycled are improved by different additives. The plastics are from the frequency converters whose mechanical properties have been determined. The properties of modified materials can be compared with these original properties of recycled materials.

The properties of recycled plastics were modified with additives. Wollastonite and glass fibre improved the strength and stiffness of PC/ABS and PC, but in that case the toughness weakened. The impact strength of PC/ABS was improved substantially by using the compatibilizer. PC toughened considerably when ABS and compatibilizer were added to it. The use of additives increases the viscosity of the materials which should be taken into account on the processing. Fairly small amounts of additives can be used to improve the properties of recycled plastics but according to the study it is possible to modify only a few material properties at the same time.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitoksella joulukuun 2013 ja toukokuun 2014 välisenä aikana. Diplomityön on rahoittanut Ympäristöministeriö ja se on osa projektia ”Uusiomuovin vaikutukset valmistusprosessiin, tuotteiden ominaisuuksiin ja käyttöön” (PCPR-projekti). Projektissa ovat olleet mukana myös Muovipoli Oy sekä Lahden ammattikorkeakoulu.

Työn valvojina ja tarkastajina toimivat professori Pentti Järvelä sekä DI Tiina Malin, joita haluan kiittää työn tarjoamisesta sekä ohjauksesta työn aikana. Työn alkuun pääsemisestä haluan kiittää Laura-Kaisa Aaltoa. Kokeellisen osuuden toteuttamisesta kiitokset kuuluvat TTY:n Polymeerihallin henkilökunnalle sekä Sastamalan laboratoriolle ja erityisesti Muovipoli Oy:n Ville Leiniölle. Kokeellisen osuuden materiaaleista kiitokset kuuluvat ABB:lle. Kiitokset myös projektin ohjausryhmän jäsenille.

Haluan kiittää kaikkia opiskelutovereitani yhteisistä vuosista yliopistolla; on ollut ilo opiskella hyvässä porukassa. Kiitokset Kostille lounasseurasta ja vertaistuesta diplomityön teon aikana. Erityiskiitokset kuuluvat perheelleni ja ystävilleni, jotka ovat tukeneet ja kannustaneet minua koko opiskelujen ajan. Viimeisenä ja tärkeimpänä, suuri kiitos aviomiehelleni Juhalle korvaamattomasta tuesta ja avusta koko opiskelujeni aikana.

Tampereella 20.5.2014

Maija Hiljanen

SISÄLLYS

Abstract	ii
Termit ja niiden määritelmät	vi
1 Johdanto	1
2 Tekniset muovit	2
2.1 Polykarbonaatti (PC)	3
2.2 Polykarbonaatti/Akryylnitriili-butadieeni-styreeni (PC/ABS)	3
2.3 Polyamidi (PA)	4
2.4 Polymeerin rakenteen vaikutuksia ominaisuuksiin	5
3 Mekaanisen kierrätyksen prosessi	7
3.1 Mekaaniset työvaiheet	7
3.2 Muovien tunnistus- ja erottelutekniikoita	8
3.3 Sulaprosessointi	10
3.4 Lisäaineiden kompaundointi	12
4 Kierrätettävän muovin modifiointi lisäaineilla	13
4.1 Täyteaineet	14
4.1.1 Kalsiumkarbonaatti	14
4.1.2 Kaoliini	14
4.1.3 Wollastoniitti	15
4.2 Lujitteet	16
4.2.1 Lasikuitu	16
4.2.2 Hiilikuidut	17
4.2.3 Aramidikuidut	17
4.2.4 Luonnonkuidut	17
4.3 UV-stabilaattorit	18
4.4 Hapettumisenestoaineet	18
4.5 Palonestoaineet	19
4.6 Kompatibilisaattorit	20
4.7 Elastomeerit	23
4.8 Iskusitkisteet	24
4.9 Solustusaineet	25
5 Kierrätysmuovit nykypäivänä ja tulevaisuudessa	26
5.1 Muovien kierrätyksen haasteita	27
5.2 Imagon vaikutus kierrätykseen	28
5.3 Kierrätysmuovien käyttökohteet	29
5.4 Kierrätysmuovien käyttö vaativimmissa sovelluskohteissa	30
6 Käyttökohteet ja tehtävät modifioinnit	31
6.1 Polykarbonaatti (PC)	31
6.1.1 Tuotteen vaatimusprofiili	32
6.1.2 Materiaalin ominaisuusprofiili	33
6.1.3 Materiaalin modifiointi	34

6.2	Polykarbonaatti/Akrylonitrili-butadieeni-styreeni (PC/ABS)	35
6.2.1	Tuotteen vaatimusprofiili.....	35
6.2.2	Materiaalin ominaisuusprofiili.....	36
6.2.3	Materiaalin modifiointi	37
6.3	Polyamidi (PA)	38
6.3.1	Tuotteen vaatimusprofiili.....	38
6.3.2	Materiaalin ominaisuusprofiili.....	39
6.3.3	Materiaalin modifiointi	39
6.4	Yhteenveto modifiointisuunnitelmasta	40
7	Muovien modifiointi ja testaus.....	43
7.1	Työvaiheet.....	43
7.1.1	Materiaalien rouhiminen ja pesu.....	44
7.1.2	Lisäaineiden sekoitus	44
7.1.3	Koesauvojen valmistus	46
7.2	Materiaalien testaaminen	48
7.2.1	Vetokoe	48
7.2.2	Iskukoe.....	49
7.2.3	Kovuuden määrittäminen	50
7.2.4	Tiheys.....	50
7.2.5	Sulaindeksi.....	51
8	Mittaustulokset ja niiden tarkastelu	52
8.1	Vetokoe	52
8.2	Iskukoe	60
8.3	Kovuus	62
8.4	Tiheys.....	63
8.5	Sulaindeksi	65
8.6	Modifiointien vaikutuksia ja vertailua	68
9	Yhteenveto	74
	Lähteet.....	76
	Liitteet	82

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

ε	Venymä
σ	Jännitys
m- %	Massaprosentti
ABS	Akrylinitriili-butadieeni-styreeni
ATH	Alumiinitrihydraatti
ABS-g-MA	Maleiinianhydridillä oksastettu akrylinitriili-butadieeni-styreeni
CaSiO ₃	Kalsiummetasilikaatti
EVA-g-MA	Maleiinianhydridillä oksastettu etyleenivinyyliaasettaatti
MAP	Maleiinianhydridillä oksastettu polypropeeni
MBS	Metyyli-butadieeni-styreeni
MFR	Melt flow rate, massavirta
MIR	Keskialueen infrapunaspektroskopia
MSiS	Polymetyylifenyylisiloksaani
MVR	Melt volume rate, tilavuusvirta
NIR	Lähi-infrapunaspektroskopia
PA	Polyamidi
PBT	Polybuteenitereftalaatti
PC	Polykarbonaatti
PC/ABS	Polykarbonaatin ja akrylinitriili-butadieeni-styreenin seos, (PC+A/B/S)
PE	Polyeteeni
PE-HD	Korkeatiheyksinen polyeteeni
PE-LD	Matalatiheyksinen polyeteeni
PEEK	Polyeetterieetteriketoni
PET	Polyeteenitereftalaatti
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
PP	Polypropeeni
PP-g-MA	Maleiinianhydridillä oksastettu polypropeeni
PSU	Polysulfoni
PVC	Polyvinyylikloridi
SEBS	Styreeni-eteenibuteeni-styreeni
SEBS-g-MA	Maleiinianhydridillä oksastettu styreeni-eteenibuteeni-styreeni
XRF	Röntgensädefluoresenssispektroskopia
Blendi	Polymeeriseos
Blokkipolymeeri	Polymeeri, joka koostuu yhdestä tai useammasta monomeerilaadusta ja monomeerit sijaitsevat ketjussa lohkomaisesti.

Homogeeninen	Tasalaatuinen ja samanlaisia osia sisältävä.
Kompaundointi	Lisäaineiden sekoittaminen polymeerin joukkoon.
Kontaminaatio	Epäpuhtaus tai ei-toivottu osa tai aine materiaalin joukossa.
Kopolymeeri	Polymeeri, jossa on useaa eri monomeeria.
Makrolajittelu	Muovien lajittelu kokonaisina tuotteina.
Mikrolajittelu	Muovien lajittelu niiden rouhimisen jälkeen.
Modifiointi	Materiaaliominaisuuksien tai prosessoitavuuden parantamista ja vakioimista eri menetelmien avulla.
Oksaskopolymeeri	Kopolymeeri, jolla on haaroittunut rakenne.

1 JOHDANTO

Euroopan unionin asettaman jätehierarkian mukaan jätteiden määrää tulisi ensisijaisesti vähentää ja jätettä muodostuessa sitä tulisi käyttää uudelleen raaka-aineena. Muovi soveltuu kierrätettäväksi niin kauan kuin materiaalin molekyyli rakenne ei ole muuttunut liikaa. Kierrätysmuoveille tulisi kuitenkin löytää enemmän potentiaalisia käyttökohteita, jotka ovat myös taloudellisesti kannattavia, jolloin muovien kierrätystä voitaisiin entisestään kasvattaa. Muovien kierrätyksessä haasteita lisäävät muovien heterogeenisyys, vaihtelevat ominaisuudet sekä erilaiset kontaminaatiot muovien joukossa.

Yksi mahdollisuus kierrätyksen lisäämiselle on muovien modifiointi käyttökohteen mukaan. Kierrätysmuovin ominaisuuksien tulee vastata käyttökohteen vaatimuksiin. Muovien ominaisuudet heikentyvät kierrätyksen aikana, jolloin niiden käyttö alkuperäiseen tarkoitukseensa ei ole useinkaan mahdollista. Modifioinnin avulla kierrätysmuovien ominaisuuksia voidaan muokata ja vakiodia vastaamaan käyttökohteen tarpeita. Modifioinnin avulla muovien uudelleenkäytettävyys voi parantua, jolloin kierrätysmateriaalien arvo myös nousee. Muoviteollisuudessa on potentiaalia kierrätysmateriaalien käyttöön, mikäli halutunlaista tasalaatuista materiaalia on riittävästi saatavilla.

Tässä työssä käsitellään teknisten muovien kierrätystä ja kierrätysmuovien modifiointia erilaisten lisä- ja täyteaineiden avulla. Teoriaosuudessa esitellään työssä tutkittavat tekniset muovilajikkeet ja kerrotaan lyhyesti mekaanisen kierrätyksen prosessista. Pääasiassa työssä keskitytään kierrätysmuovien ominaisuuksien muokkaamiseen erilaisten lisä- ja täyteaineiden avulla eri tutkimusten ja julkaisujen tietojen pohjalta. Lisäksi selvitetään teknisten muovien kierrätettävyyttä sekä kierrätykseen liittyviä haasteita.

Kokeellisen osuuden tavoitteena on kartoittaa käytettyjen taajuusmuuttajien muoviosien uudelleenkäyttöä modifioinnin avulla. Kierrätysmuoveja modifioidaan erilaisten lisäaineiden avulla. Ensin kierrätysmateriaaleille määritetään mahdolliset sovelluskohteet, joiden vaatimusprofiilien perusteella suunnitellaan modifioinnit. Tämän jälkeen suoritetaan lisäaineiden sekoitukset kierrätysmuoveihin sekä valmistetaan koekappaleet. Valmistettujen materiaalien ominaisuuksia tutkitaan erilaisten testien avulla ja niitä vertailaan alkuperäisen materiaalin ominaisuuksiin.

2 TEKNISET MUOVIT

Muovit ovat polymeerimateriaaleja, jotka koostuvat yhdestä tai useammasta suurimolekyylisestä polymeeristä sekä lisäaineista. Muovien tärkein perusominaisuus on niiden muovattavuus lämmön ja paineen avulla halutun muotoiseksi kappaleiksi. Ne voidaan jakaa muovattavuuden perusteella kestumuoveihin ja kertamuoveihin. Muovimateriaalit voidaan jaotella myös niiden yleisyyden, käyttötarkoituksen ja hinnan mukaan valtamuoveihin, teknisiin muoveihin ja erikoismuoveihin. [1]

Kestumuoveissa on heikkoja sekundäärisidoksia lineaaristen tai haaroittuneiden polymeeriketjujen välillä, jotka pitävät polymeeriketjuja yhdessä. Kestumuoveja lämmitettäessä sidokset heikkenevät, jolloin ketjut pääsevät liikkumaan ja muovi pehmenee. Sekundäärisidokset heikkenevät edelleen lämmityksen jatkuessa, jolloin muovi muuttuu sulatyöstettäväksi. Kestumuovituote saa muotonsa jäähtymisen jälkeen, jolloin ketjut jälleen jähmettyvät. Tämän vuoksi kestumuovien prosessointi on mahdollista uudelleen ja uudelleen. Käytetyimpiä kestumuoveja ovat polyeteeni ja polypropeeni. Kertamuoveissa polymeeriketjut liittyvät toisiinsa kovalenttisin sidoksin ja muodostavat verkkomaisen rakenteen. Polymeeriketjut eivät pysty tällöin liikkumaan toistensa ohi, vaan rakenne on jäykkä ja uudelleenprosessointi lämmön avulla ei ole mahdollista. Kertamuoveja ovat esimerkiksi polyuretaanit ja epoksit. [2]

Muovien kokonaistuotannosta suurin osa, noin 80 %, koostuu valtamuoveista. Valtamuovit ovat edullisia materiaaleja; niiden kilohinta vaihtelee euron molemmin puolin. Valtamuovien mekaaniset ja termiset ominaisuudet ovat sovelluksiinsa riittävät, mutta heikommat verrattuna teknisiin ja erikoismuoveihin. Yleisimpiä valtamuoveja ovat polypropeeni (PP), polyeteeni (PE) ja polyvinyylidikloridi (PVC). [2]

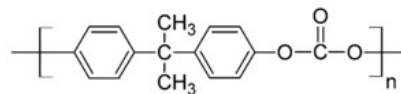
Tekniset muovit ja erikoismuovit kattavat lopun osuuden muovien tuotannosta. Teknisillä muoveilla on paremmat ominaisuudet kuin valtamuoveilla ja niiden hinta on yleensä noin 2-10 €/kg. Yleisimpiä teknisiä muoveja ovat polyamidit (PA), polyesterit (PET ja PBT) sekä polykarbonaatti (PC). Erikoismuoveiksi lasketaan muovit, joilla on jokin tietty erityisominaisuus kuten hyvä lämmönkesto. Niiden hintaluokka on myös huomattavasti korkeampi. Tyypillisiä erikoismuoveja ovat polysulfonit (PSU) ja polyeetterikettonit (PEEK). [2]

Seuraavaksi esitellään työn kokeellisessa osuudessa tutkitut tekniset muovilajikkeet.

2.1 Polykarbonaatti (PC)

Polykarbonaatti on amorfinen, lasinkirkas kestopuovi, jota on valmistettu jo 1950-luvulta lähtien. Polykarbonaatilla on korkea lujuus, kovuus, sitkeys ja jäykkyys. Se on iskuluja materiaali, jonka iskunkestävyys on erinomainen myös alhaisissa lämpötiloissa. Polykarbonaatilla on hyvät sähköiset eristysominaisuudet sekä hyvä naarmuuntumisenkesto. Se on mittapysyvä materiaali. Käyttölämpötila-alue on laaja; polykarbonaatti kestää jatkuvasti 130 °C lämpötilaa eikä se syty helposti. Se palaa kirkkaalla liekillä ja sammuu nopeasti. Polykarbonaatilla on rajattu kemiallinen kestävyys, se kestää hyvin suolaliuoksia, heikkoja happoja, alkoholeja ja öljyä, mutta liukenee orgaanisiin liuottimiin. Polykarbonaatti kestää hyvin alle +60 °C:n vettä, mutta tätä lämpimämmän veden käsittelyä materiaali ei kestä. Polykarbonaatin kestävyys ultraviolettisäteilyä vastaan on huono ilman stabilointia. Se on myös lovi- ja jännityssäröilyherkkä materiaali. Polykarbonaattia käytetään elektroniikkalaitteissa, cd-levyissä, iskun- ja luodinkestävissä levyissä ja laseissa, tuulilaseissa ja liikennemerkkeissä. [3; 4]

Polykarbonaatin toistuvan yksikön rakenne esitetään kuvassa 2.1. Tällaista polykarbonaattia valmistetaan fosgeenin ja bisfenoli-A:n polykondensaatiolla. Polykarbonaattia voidaan valmistaa myös vaihtoesteröinnillä bisfenoli-A:sta ja difenyylikarbonaattista.



Kuva 2.1. Polykarbonaatin kemiallinen rakenne [5].

Materiaalin prosessoitavuus on haasteellista, mutta sitä voidaan parantaa seostamalla polykarbonaattia muiden kestopuovien kanssa. Polykarbonaatti tulee kuivata hyvin ennen prosessointia, ja prosessoinnin aikana tehokas kaasunpoisto on tärkeää johtuen muovin suhteellisen korkeasta viskositeetista. Ruiskuvalussa polykarbonaatin moolimassan tulee olla 20 000-30 000 g/mol välillä; moolimassan ollessa alle 20 000 g/mol siitä ei voida valmistaa muovituotteita. Polykarbonaateille voidaan käyttää kaikkia muovien prosessointimenetelmiä. Ruiskuvalussa muotin lämpötilan tulisi olla tasainen, jotta tuotteelle voidaan saavuttaa tiukat toleranssit; pintalämpötilan tulisi olla 80-100 °C ja polymeerimassan lämpötilan tulisi olla 280-320 °C. [3]

2.2 Polykarbonaatti/Akrylinitriili-butadieeni-styreeni (PC/ABS)

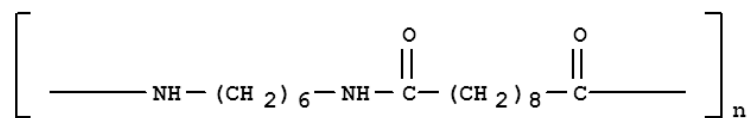
(PC+A/B/S) on polykarbonaatin ja akrylinitriili-butadieeni-styreenin muodostama seos eli blendi. Materiaalista käytetään tässä työssä lyhennettä PC/ABS. ABS on akrylinitriilin, polybutadieenin ja styreenin kopolymeeri ja rakenteeltaan se on oksaskopolymeeri. ABS on vahvempaa kuin puhdas polystyreeni, koska polaariset nitriliryhmät vetävät vierekkäisiä molekyyliketjuja puoleensa, jolloin ketjut sitoutuvat yhteen. ABS:n omi-

naisuudet ovat riippuvaisia sen komponenttien keskinäisistä suhteista; akryylinitriiliä on 15-35 %, butadieeniä 5-30 % ja styreeniä 40-60 %. ABS on sitkeää, lujaa ja jäykkää, sillä on hyvä pinnankovuus ja se kestää hyvin kylmyyttä noin -25 °C:n saakka. ABS:llä on pieni työstökutistuma, hyvä prosessoitavuus ja se on helposti pinnoitettavissa. ABS:n huonoja ominaisuuksia ovat alhainen pehmenemislämpötila, rajallinen liuottimien kesto sekä huono säänkesto. ABS syttyy helposti palamaan. ABS:ää käytetään elektroniikkalaitteiden kuten puhelinten ja pölynimureiden kuorissa, valaisimissa ja auton muoviosissa. [6]

Polykarbonaatin ominaisuuksia käytiin läpi kappaleessa 2.1. PC:n ja ABS:n seoksessa yhdistyvät ABS:n hyvä prosessoitavuus ja polykarbonaatin hyvät mekaaniset ominaisuudet sekä iskun- ja lämmönkestävyys. ABS vähentää seoksen sulaviskositeettia ja lisää leikkausohennemista, jolloin prosessoitavuus paranee. PC/ABS:n ominaisuuksiin vaikuttavat polymeerien välinen suhde sekä käytetyt lisäaineet. PC/ABS -seoksen pääominaisuuksia ovat hyvä iskunkestävyys (myös matalissa lämpötiloissa), lämmönkestävyys, jäykkyys, helppo prosessoitavuus ja erinomainen mittapysyvyys. PC/ABS:ää käytetään ajoneuvo- ja elektroniikkasovelluksissa, kuten kojelaudoissa, pilareissa, televisioiden koteloissa, näppäimistöissä ja matkapuhelinten kuorissa. [7]

2.3 Polyamidi (PA)

Polyamidit ovat laaja teknisten muovien ryhmä, joista ensimmäinen tyyppi on kehitetty USA:ssa jo vuonna 1935. Polyamidit ovat osittain kiteisiä kestumuoveja. Polyamidit voidaan jakaa kahteen ryhmään niiden rakenteen perusteella; PA 6, PA 11 ja PA 12 rakentuvat molekyyliketjuista, joissa on vain yhdentyypistä monomeeria, kun taas PA 66, PA 69 ja PA 610 rakentuvat kahden erilaisen monomeerin molekyyliketjuista. Numero polyamidin lyhenteen perässä ilmoittaa kuinka monta hiiliatomia molekyyliketjun monomeerissa on. Polyamidien ominaisuudet johtuvat niistä löytyvästä amidiryhmästä CO-NH-. Kuvassa 2.2 on polyamidin 610 kemiallinen rakenne, siinä näkyy kaksi erilaista monomeeria, joista polymeeri koostuu. [8]



Kuva 2.2. Polyamidi 610:n kemiallinen rakenne [9].

Polyamidien valmistuksessa niiden lähtöaineet voivat olla alifaattisia, alisyklisiä tai aromaattisia. Lähtöaineilla on vaikutusta polyamidin ominaisuuksiin; tavallisesti ne ovat alifaattisia. Amidiryhmät muodostavat vetysidoksia molekyylien välille vaikuttaen polyamidien ominaisuuksiin. Polymeerin amorfiset ja kiteiset osat vahvistuvat vetysidos-

ten johdosta. Hiili-vetyketjujen pituuden kasvaessa iskulujuus ja venymä kasvavat kun taas vetolujuus, kimmomoduli, sulamislämpötila ja veden absorptio pienentyvät. [8]

Polyamideilla on korkea lujuus, jäykkyys ja kovuus ja niiden kulutuksenkestävyys on hyvä. Niillä on myös hyvä liuottimien ja polttoaineiden kesto. Polyamidien taipumislämpötila on korkea, mutta muuten lämmönkestävyys ei ole paras mahdollinen. Polyamidien prosessoitavuus on hyvä. Polyamidien mekaanisia ominaisuuksia heikentää polymeerin kosteuspitoisuus; se pienentää polyamidin jäykkyyttä, nostaa iskulujuutta ja vaikuttaa kappaleen mittapysyvyyteen, joten tarkkamittaisille kappaleille tulee tehdä kosteusvakiointi. Polyamidit ovat yksi tärkeimmistä teollisuuden koneenrakennusmuoveista, joita käytetään muun muassa hammaspyörissä, kytkimissä ja laakereissa. [8]

2.4 Polymeerin rakenteen vaikutuksia ominaisuuksiin

Muovien ominaisuuksiin vaikuttavat polymeerien erilaiset rakenteelliset tekijät kuten polymeeriketjujen väliset sidokset, moolimassa ja kiteisyys. Polymeereissä esiintyy vahvoja primäärisiä sidoksia sekä heikkoja sekundäärisiä sidoksia. Kovalenttinen sidos on polymeerien tärkein primäärinen sidos; sen avulla polymeeriketjun atomit ovat liittyneenä toisiinsa. Sekundääriset sidokset vaikuttavat molekyylien välillä ja niitä ovat vetysidos sekä van der Waalsin voimat. Polymeeri on anisotrooppinen materiaali, jonka ominaisuudet vaihtelevat mittaussuunnan mukaan. Tämä johtuu siitä, että ketjunsuuntaiset sidokset ovat huomattavasti vahvempia kuin ketjujen väliset heikot sidokset. [2]

Moolimassan avulla kuvataan polymeerin molekyyliketjujen pituutta; moolimassan kasvaessa ketjun pituudet lisääntyvät. Polymeereillä moolimassa vaihtelee, koska polymeroitaessa polymeerimolekyylit ovat erikokoisia. Moolimassa ja -jakauma vaikuttavat polymeerin ominaisuuksiin. Moolimassan kasvaminen nostaa polymeerin sulamispistettä, parantaa isku- ja vetolujuutta sekä lisää jännityssäröilyn- ja säänkestoa. Moolimassan kasvaessa viskositeetti kasvaa voimakkaasti. Tällöin pitkäketjuiset polymeerit juoksevat huonosti sulatilassa, jolloin prosessointi vaikeutuu. Suurimolekyyylimassaisten polymeerien prosessointi on siis haastavaa, mutta toisaalta niillä on lopputuotteessa hyvät mekaaniset ominaisuudet. [2]

Polymeerit ovat joko amorfisia tai osittain kiteisiä materiaaleja. Kiteisellä aineella on järjestäytynyt rakenne, kun taas amorfisen aineen rakenne on järjestäytymätön. Polymeerin kiteisyyden lisääntyminen vaikuttaa sen moniin ominaisuuksiin. Vetolujuus, jäykkyys ja kovuus kasvavat, liuottimien kesto parantuu, vesihöyryn ja kaasujen läpäisevyys huononevat, sulamislämpötila nousee, iskusitkeys heikkenee ja läpinäkyvyys huonontuu. Polymeerin kiteisyyttä voidaan nostaa moolimassan kasvattamisella tiettyyn rajaan asti, orientoimalla tai hitaan jäähtymisen avulla. Polymeerin kiteisyyttä taas alentavat kopolymerointi, silloittaminen ja lisäaineet kuten stabilaattorit, lujitteet ja pehmitimet. [2]

Polymeerien rakenne on altis erilaisille muutoksille ulkoisten tekijöiden vaikutuksesta; polymeerien rakenne hajoaa prosessoinnin ja käytön aikana. Hajottavia tekijöitä ovat esimerkiksi mekaaniset kuormitukset, UV-säteily, kosteus ja korkeat lämpötilat. Nämä hajottavat tekijät muuttavat polymeerin rakennetta sekä morfologiaa. Tällöin polymeeriketjujen pituudet muuttuvat, mikä vaikuttaa materiaalin molekyyliinmassaan sekä molekyylijakaumaan. Tällöin polymeerien kiteisyys voi myös muuttua. Polymeerin kemiallisilla muutoksilla on vaikutusta myös sen mekaanisiin ominaisuuksiin ja sulatilakäyttämiseen. [10]

Useimmat polymeerit ovat sulatilassa toisiinsa sekoittumattomia ja niillä on erilaiset sulamispisteet. Sekoittumattomuus heikentää seoksen ominaisuuksia. Polymeerien eri sulamispisteet aiheuttavat sen, että niiden prosessointi on vaikeaa, koska toiset komponentit voivat hajota sellaisissa lämpötiloissa missä toinen komponentti ei ole vielä edes sulanut. Sulamattomat partikkelit toimivat epäjatkuvuuskohtina, joista materiaali murtuu herkästi. Materiaalissa olevat epäpuhtaudet toimivat myös epäjatkuvuuskohtina, jolloin esimerkiksi muovin iskulujuus heikkenee. [11]

3 MEKAANISEN KIERRÄTYKSEN PROSESSI

Muovijätettä voidaan hyödyntää monin eri tavoin: tuotteena, materiaalina, raaka-aineena ja energiana. Muovijätteelle on olemassa erilaisia kierrätysmenetelmiä, joista tämän diplomityön kokeellisessa osuudessa käytetään mekaanisen kierrätyksen menetelmää. Se käydään pääpiirteiltään läpi tässä kappaleessa. Mekaaniseen kierrätykseen kuuluvat muovijätteen käyttö sellaisenaan uudelleen alkuperäisessä tarkoituksessa sekä muovijätteen talteenotto ja muokkaaminen uusien tuotteiden raaka-aineeksi. [12]

Mekaaninen kierrätys voidaan jaotella mekaanisiin käsittelyihin sekä sulaprosessointiin. Mekaaniset käsittelyt sisältävät muovijätteen palakoon pienentämisen, pesun ja kuivaamisen sekä muovien tunnistuksen ja lajittelun. Sulaprosesseihin kuuluvat muovin lisääminen, uudelleengranulointi, seostus neutraaliseen materiaaliin ja uudelleenprosessointi. Näistä eri vaiheista käytetään yleensä vain osaa kerrallaan; muovijätteen ominaisuudet kuten puhtaus ja sisältö vaikuttavat tarvittaviin vaiheisiin. [12]

3.1 Mekaaniset työvaiheet

Mekaanisiin työvaiheisiin lukeutuvat palakoon pienentäminen, pesu ja kuivaus sekä muovien tunnistus ja lajittelu. Näiden työvaiheiden avulla jättemateriaali homogenisoidaan ja valmistellaan sulaprosessointiin soveltuvaksi. Palakoon pienentäminen tehdään useimmiten kahdessa vaiheessa; esiprosessoinnilla materiaali pienennetään noin 25-50 mm palakokoon ja tämän jälkeen materiaali rouhitaan noin 5-15 mm kokoon. Esiprosessointiin käytetään useimmiten leikkureita, jotka soveltuvat monenlaisille tuotteille. Näillä laitteilla ei suoraan saada tasaista palakokoja, mutta laitteeseen kiinnitettävän sihdin avulla voidaan säädellä haluttua palakokoja. Esiprosessoinnin jälkeen muovimateriaalin palakokoja pienennetään rouhimen avulla. Se irrottaa pieniä paloja suuremmista kappaleista kunnes haluttu palakoko saavutetaan. Rouhimet voidaan jakaa kuiva- ja märkärouhimiin. Kuivarouhintaa käytetään joko puhtaalle materiaalille tai jo pestylle ja kuiva- tulle materiaalille. Märkärouhintaa on osa muovien pesuprosessia, jossa veden ja rouhinnassa aiheutuvan kitkan avulla materiaali puhdistuu rouhiintumisen ohessa. [12; 13]

Mekaaniseen kierrätykseen kuuluu useimmiten muovijätteen pesu ja kuivaus, sillä jättemateriaali sisältää useimmiten likaa ja kontaminaatioita, jotka tulee poistaa ennen uudelleenprosessointia. Pesu voidaan jakaa kolmeen eri vaiheeseen: lian liottaminen ja pehmentäminen, lian irrottaminen muovin pinnalta ja lian erottaminen pestystä materiaalista. Lika pehmenetään upottamalla muovi pesunesteeseen; lian irtoaminen vaatii, että se muodostaa voimakkaamman fyysisen sidoksen pesuaineeseen kuin pestävään

materiaaliin. Teollisuudessa käytetään monia erilaisia pesulaitteistoja. Liotus voidaan tehdä avoimessa tai suljetussa sekoitusaltaassa tai ruuvikuljettimessa. Ruuvikuljettimen toiminta on jatkuvatoimista, jolloin upotusaika on sama, kun taas sekoitusaltaan toiminta on panostyypistä, jolloin upotusaika ei ole tasainen. Muovin pinnalla olevan lian irrottamiseksi tarvitaan voimakasta sekoitusta; materiaalin ja nesteen tulee kiertyä hyvin tehokkaasti. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää kitkapesureita, jotka irrottavat epäpuhtaudet voimakkaan sekoituksen ja suurten leikkausvoimien avulla. Pesuprosessin kolmannessa vaiheessa lika erotetaan pestävästä muovista. Epäorgaaninen lika kuten hiekka ja multa voidaan sedimentoida pesualtaan pohjalle ja orgaaninen lika saadaan poistettua pesuveden mukana. [13]

Muovimateriaali tulee pesun jälkeen kuivata, koska kosteus materiaalissa tai sen pinnalla voi tuottaa ongelmia myöhemmissä prosessointivaiheissa. Johtuen polymeerien erilaisista kemiallisista rakenteista kosteuden määrä vaihtelee muoveissa, joten kuivauksen määrä tulee määrittää tapauskohtaisesti riippuen muovista sekä sen prosessointitavasta ja loppukäyttökohteesta. Kuivausmenetelmät voidaan jakaa mekaanisiin ja termisiin menetelmiin. Mekaanisessa kuivauksessa nestemäiset partikkelit poistetaan keskipois- ja painovoiman avulla. Ensin poistetaan vesi ja epäpuhtaudet karkeasti sihtien avulla ja tämän jälkeen käytetään sentrifugaalikuivausta. Siinä materiaali kuivuu sihtikoreissa, jotka pyörivät roottorin avulla. Tässä menetelmässä kuivaustehokkuuteen vaikuttavat materiaalin pinta-ala, tiheys ja hydrofobisuus sekä partikkelien koko. Termisiä kuivausmenetelmiä käytetään mekaanisen kuivauksen jälkeen. Kuumailma-kuivauksessa muovirouhetta tai -granulaattia kuivataan puhaltamalla esilämmitettyä ilmaa niiden läpi. Esilämmitetty kuumailma sitoo kosteuden itseensä ja näin kosteus saadaan poistettua. [13]

3.2 Muovien tunnistus- ja erottelutekniikoita

Taloudellisesti kannattava muovien kierrätys edellyttää, että eri muovilajikkeiden lajittelu toisistaan onnistuu edullisesti ja automaattisesti. Muovien lajittelu voidaan jakaa kahteen osaan: muovien erottamiseen muista materiaaleista ja eri muovilajikkeiden erottamiseen toisistaan. Eri muovilajikkeiden erottelu toisistaan voidaan jakaa makro- tai mikrolajitteluun. Makrolajittelussa muovituotteet lajitellaan kokonaisina kappaleina, kun taas mikrolajittelussa kappaleet lajitellaan rouhimisen jälkeen. Makrolajittelussa tuotteet voidaan tunnistaa manuaalisesti ulkonäön ja materiaalimerkintöjen mukaan, mutta tällöin syntyy helpommin virheitä ja käsiteltävät materiaalmäärät ovat melko pienet. Tehokkaampi menetelmä on automaattinen makrolajittelu, joka perustuu esimerkiksi spektroskopiaan tai konenäköön. Automaattisten laitteistojen investointi on kallista, mutta tällöin käyttökustannukset jäävät pieniksi ja käsiteltävät materiaalmäärät ovat huomattavasti suuremmat kuin manuaalisessa lajittelussa. Automaattisessa lajittelussa muovit ohjataan tunnistimelle, jonka jälkeen ne erotellaan toisistaan esimerkiksi ilmavirran avulla. Mikrolajittelulla voidaan erotella eri polymeerilajikkeita toisistaan sekä

erottaa muita materiaaleja, kuten metalleja, materiaalivirrasta. Mikrolajittelussa materiaalien tunnistus perustuu tiheyteen, sähköisiin, kemiallisiin ja optisiin ominaisuuksiin tai magneettisuuteen. Esimerkiksi magneettisten metallien poistaminen muovien joukosta on helppoa tällä menetelmällä. Taulukkoon 3.1. on kerätty erilaisia makro- ja mikrolajittelumenetelmiä sekä niiden käyttökohteita ja rajoitteita. [12; 14; 15]

Taulukko 3.1. Makro- ja mikrolajittelumenetelmien vertailua. Mukailtu lähteistä [15; 16].

Lajittelutekniikka	Käyttökohte	Edut/ Rajoitukset
Makrolajittelu		
Optinen lajittelu	Lajittelee polymeerit värin perusteella	Ei tunnista muoveja, rajoittuu vain värierotteluun
NIR	Pullojen erottelu	Nopea menetelmä. Sopimaton tummille kappaleille
MIR	Tummien muovien tunnistus	Ei sovellu pikatunnistukseen, vaatii tasaisen ja puhtaan pinnan
XRF	PVC:n erotteluun kehitetty menetelmä	Ei erottele eri polymeeriryhmiä, mikäli ne koostuu samoista alkuaineista. Käytetään PVC:n erotteluun PET:stä
Laserindusoitu hajottava spektroskopia	PE:n, PP:n ja ABS:n tunnistus	Ei sovellu pikatunnistukseen, analyysi-aika 1-5 s
Mikrolajittelu		
Tiheyserottelu	Edullinen tekniikka, jolla erotellaan materiaalit eri tiheyksien mukaan.	Alhaiset kustannukset. Ei sovellu mikäli tiheydet samanlaiset. Hidas menetelmä.
Vaahdotus	Sopii kaikille polymeereille. Materiaalin kastuvuutta säädetään pinta-aktiivisilla aineilla.	Edullinen. Valintatarkkuus vaikea saavuttaa. Yhden komponentin erottelu kerrallaan. Pinta-aktiivinen aine modifioi muovia.
Elektrostaattinen erottelu	Muoveille, joilla täysin eri dielektrisyysvakio.	Vaatii kuivan ja puhtaan muovipinnan.

Taulukosta nähdään, että optinen lajittelu rajoittuu vain värierotteluun. Lähi-infrapunaspektroskopiolla (NIR) ei voida erottaa tummia kappaleita kun taas keski-infrapunaspektroskopiolla (MIR) se onnistuu, mutta menetelmä ei sovellu pikatunnistukseen, kuten ei myöskään laserindusoitu hajottava spektroskopia. Röntgensädefluorenssispektroskopiolla (XRF) voidaan erottaa PVC ja PET toisistaan. Mikrolajitteluista tiheyserottelu ja vaahdotus ovat melko hitaita menetelmiä, koska niillä saadaan erotettua vain yksi materiaali kerrallaan. Elektrostaattista erottelua käytetään muoveille, joiden dielektrisyysvakiot ovat selvästi erilaiset. [15]

Infrapunaspektroskopia soveltuu muovien automaattiseen lajitteluun. Se on nopea, tarkka ja ainetta rikkomaton etätunnistusmenetelmä. Lähi-infrapunaspektroskopiassa (NIR) aallonpituus on 0,8-2,5 μm ja keski-infrapunaspektroskopiassa (MIR) 2,5-30 μm . NIR on mukautuneempi menetelmä automaattiseen lajitteluun, koska se tunnistaa spektrin nopeammin kuin MIR. Infrapunaspektroskopiassa jokaiselle polymeerille ja lisäaineelle määritetään tunnusomainen spektri, jolloin lisäaineistettujen muovien tunnistus on myös

mahdollista. Lähi-infrapunaspektroskopiolla on paljon hyviä puolia muovien tunnistuksessa. NIR-säteilyn korkean läpäisevyyden vuoksi näytteitä ei tarvitse esikäsitellä ja etäinen pikamittaus onnistuu myös hyvin. Lähi-infrapunaspektroskopian huonoin puoli on se, että mustien muovien erottelu ei ole mahdollista johtuen säteilyn absorboitumisesta. Spektrit tulee kalibroida säännöllisesti, jotta tunnistuksen tarkkuus säilyy. [17]

Yksi mahdollinen menetelmä tunnistaa ja lajitella mustia muoveja on lisätä neutseelliseen muoviin merkintäaineita, jotka voidaan tunnistaa kierrätysvaiheessa UV- tai röntgenfluoresenssispektroskopiolla. Muoviin voidaan lisätä pieni konsentraatio ainetta, jolla on erityiset luminesenssiominaisuudet, kun niitä valaistaan. Kierrätysvaiheessa muoveille voidaan suorittaa spektrometrinen analyysi, jossa merkintäaineet valosäteilevät. Havaittua valosäteilyä voidaan verrata tietokantaan, jolloin havaitaan mille polymerille merkintäaine kuuluu. Merkintäaineita voidaan käyttää materiaaleille, joiden tunnistus on vaikeaa optisesti, fysikaaliskemiallisesti, materiaalit ovat mustia tai eroteltavien materiaalien tiheydet ovat samanlaiset. Merkintäaineet voidaan sekoittaa polymeriin samalla muiden lisäaineiden kanssa, mutta niillä ei saa olla vaikutusta muovin ominaisuuksiin. [16]

3.3 Sulaprosessointi

Mekaanisen kierrätyksen prosessissa seuraavana vuorossa on sulaprosessointi. Siihen kuuluvat muovin uudelleengranulointi, seostus neutseelliseen muoviin, lisäaineistus sekä uudelleenprosessointi.

Muovi on mekaanisten työvaiheiden jälkeen rouheena. Sitä voidaan käyttää suoraan uudelleenprosessoinnissa joissakin sovelluksissa, mutta paremmat ominaisuudet saavutetaan, kun rouhe granuloidaan. Granulointi parantaa materiaalin homogeenisuutta ja lisää sen arvoa, mutta samalla nostaa myös kustannuksia. Granulointi tehdään ekstruuderilla, jolloin lisäaineet voidaan myös sekoittaa muoviin. Lisäaineiden sekoitusta polymeeriin käsitellään kappaleessa 3.4. Granulointiin voidaan käyttää yksi- tai kaksiruuviekstruudereita. Ruuvien ominaisuudet riippuvat prosessoitavasta muovista. Muoviteollisuudessa useimmiten käytetään granulointiin joko nauhagranulointia tai vedenalaista granulointia. Näiden suurimpana erona on se, että nauhagranuloinnissa sula vedetään nauhaksi ja vasta jäähtynyt ja jähmettynyt materiaali leikataan granulaateiksi, kun taas vedenalaisessa granuloinnissa suutin on veden alla ja muovi joutuu heti kosketuksiin veden kanssa ja se leikataan granulaateiksi. Lopuksi kummallakin tekniikalla valmistetut granulaatit kuivataan ja seulotaan ennen pakkaamista. [18]

Prosessoitavassa materiaalissa olevat kontaminaatiot on hyvä saada poistettua jo ennen uudelleengranulointia. Mahdolliset epäpuhtaudet voidaan kuitenkin vielä tässä vaiheessa poistaa suodatin- tai kaasunpoistojärjestelmän avulla. Ekstruuderin sylinteriin voidaan sijoittaa reikälevyllä tuettu sihti, joka on verkkomaista kuitukangasta tai huokoista

materiaalia. Sihti seuloo materiaalista epäpuhtaudet ennen suutinta. Kaasunpoistojärjestelmän avulla muovisulasta poistetaan vettä ja helposti haihtuvia yhdisteitä kuten painovärejä ja liuottimia. [12; 13]

Kierrätysmuovia voidaan seostaa neitseelliseen materiaaliin tuotteen prosessoinnissa. Kierrätysmuovin määrä tuotteessa riippuu pitkälti käyttökohteesta ja sen vaatimuksista. Usein kierrätettyä materiaalia käytetään vain 20-30 painoprosenttia vaikka korkeammatkin pitoisuudet voisivat olla käyttökelpoisia. Kierrätysmuovin ominaisuudet ovat useimmiten heikentyneet, joten seostaminen neitseelliseen materiaaliin on yksi vaihtoehtoista. Tällöin voidaan joutua käyttämään kompatibilisaattoreita parantamaan sekoituvuutta, koska kierrätetyn ja neitseellisen materiaalin ominaisuudet poikkeavat toisistaan esimerkiksi moolimassan ja -jakauman osalta. Seostamalla kierrätysmateriaalia neitseelliseen muoviin voidaan saavuttaa moneen sovellukseen riittävät ominaisuudet. [19]

Kierrätysmuovin uudelleenprosessointi voidaan tehdä samoilla menetelmillä kuin neitseellisen muovin prosessointi; ekstruusio ja ruiskuvalu ovat yleisimmät prosessointimenetelmät. Muovin prosessointi on sitä helpompaa mitä homogeenisempaa materiaali on. Ekstruusiolla valmistetaan poikkileikkaukseltaan vakiona pysyviä tuotteita kuten profiileita, putkia ja levyjä. Ekstruusion toiminta on samanlaista kuin granuloinnissa eli laitteessa oleva ruuvi sulattaa, sekoittaa ja homogenisoi raaka-aineen sekä kuljettaa homogenisoidun massan muodon antavalle suuttimelle. Massa puristuu suulakkeen läpi, jolloin tuote saa muotonsa. Tämän jälkeen muovi jäädytetään ulkoisessa jäädytysyksikössä ja lopuksi kappale leikataan haluttuun muotoon. Ruiskuvalulla valmistetaan yksittäisiä kappaleita moniin eri tarkoituksiin. Muovin plastisointiin käytetään myös ruuvia, mutta homogenisoitu materiaali ruiskutetaan suoraan muottiin. Kappaleet voivat olla monimutkaisiakin, mutta tuotanto ruiskuvalulla on kannattavaa vain tuotantovo-lyymien ollessa riittävän suuret. [12]

Kierrätysmuovia voidaan käyttää myös monikomponenttiruiskuvalussa. Tällöin kappaleen pintakerrokseen ruiskutetaan neitseellistä muovia ja ydin on kierrätysmuovia. Ekstruusiossa taas voidaan tehdä kerrosrakenteita, jolloin kierrätysmateriaali jää profiilin sisään ja pinnalla on neitseellistä materiaalia. Kummassakin tapauksessa ydinmateriaali voi olla sekalaisempaa muovijätettä, jossa on kontaminaatioita, koska ulkonäöllä ei ole merkitystä. [12]

Heterogeenista ja kontaminoitunutta muovia voidaan käyttää myös sellaisenaan tietyillä prosessointimenetelmillä. Valmistettavat tuotteet ovat paksuseinäisiä ja melko suuria, eivätkä niiden laatuvaatimukset ole kovin korkeat. Juoksutusruiskuvalussa plastisoi-tu muovi pakotetaan muottiin ja jäädytetään. Epäpuhtauksia voi olla jopa 20 m-%. Tällä menetelmällä voidaan valmistaa paneeleja ja profiileja esimerkiksi aitoihin ja terrassilautoihin. Siirtopuristuksessa muovi plastisoidaan ja avoin muotti täytetään, jonka

jälkeen muotti painetaan kiinni ja kappaleen annetaan jäähtyä. Sintrausvalussa muovihiutaleet voidaan plastisoida lämmitetyssä muotissa paineen avulla. [12]

3.4 Lisäaineiden kompaundointi

Lisäaineiden sekoituksen eli kompaundoinnin tavoitteena on dispergoida lisäaineet polymeeriin mahdollisimman tasaisesti. Kompaundoinnin aikana on tärkeää välttää polymeerin ja lisäaineen terminen hajoaminen. Kompaundointiprosessissa polymeeri ja lisäaineet esisekoitetaan (dispersiivinen sekoitus), jonka jälkeen lisäaineet kostutetaan polymeerillä ja dispergoidaan. Lopuksi tehdään jakava (distributiivinen) sekoitus eli kompaundin homogenisointi. [20]

Esisekoituksen tarkoituksena on jakaa lisäaineet mahdollisimman hyvin polymeerin pinnalle ja rikkoa suurimmat lisäaineagglomeraatit. Tämän jälkeen lisäainepartikkelit kostutetaan polymeerillä; polymeerisula korvaa ilman lisäaineen pinnalta, jolloin sekoittimen leikkausvoimat pääsevät vaikuttamaan agglomeraatteihin. Lisäaineiden hajotessa pienimpään partikkelikokoon ne kostuvat lopullisesti ja ovat näin dispergoituneet. Tämä vaatii riittävät leikkausvoimat, jotka saadaan aikaan valitsemalla laitteistoon sopivat sekoitusosat sekä säätämällä koneen lämmitys ja materiaalin viipymäaika oikeiksi. [20]

Kompaundien valmistukseen voidaan käyttää erä- tai jatkuvatoimisia sekoittimia. Keskomuovien kompaundointi tehdään yleisimmin ekstruusiolla, jolloin kompaundoinnin yhteydessä materiaali saadaan myös granuloitua. Ekstruusio on jatkuvatoiminen prosessi, jossa yksi- tai kaksiruuvisella laitteistolla plastisoidaan ja sekoitetaan materiaali. Yksiruuvisekoittimet ovat vanhimpia jatkuvatoimisia sekoittimia ja niiden rakenne on yksinkertainen. Kaksiruuviekstruuderilla saadaan tasalaatuisempi sekoitus. Sekoitusekstruuderilla raaka-aine syötetään ja plastisoidaan ensin, jonka jälkeen kiinteät lisäaineet syötetään sulaan massaansa. Nestemäiset ja kaasumaiset lisäaineet syötetään korkealla paineella massaansa, jolloin ne leviävät sekoitusvaiheessa sulatteeseen. Kompaundoinnin aikana lisäaineista ja polymeeristä vapautuu usein kaasuja ja höyryjä, jotka poistetaan alipainepumpun avulla. [20; 21]

4 KIERRÄTETTÄVÄN MUOVIN MODIFIOINTI LISÄAINEILLA

Kierrätettävän muovin modifioinnilla pyritään muokkaamaan materiaalin ominaisuuksia ja prosessoitavuutta erilaisin menetelmin. Muovia pyritään muokkaamaan siten, että kierrätysmuovi vastaisi paremmin muoviteollisuuden vaatimuksiin, jolloin kierrätysmuoveille löytyisi enemmän sovelluskohteita. Ominaisuuksien vakiointi on myös tärkeää, sillä mikäli kierrätysmuovin ominaisuudet vaihtelevat paljon, prosessointi vaikeutuu ja uusiokäytön mahdollisuudet heikkenevät. Modifioinnilla ominaisuuksia voidaan muokata käyttökohteen mukaisesti. [12; 21]

Kierrätettyjen muovien ominaisuuksia voidaan modifioida oikeanlaisen lisäaineistuksen avulla. Lähes kaikki neitseellisetkin muovit sisältävät lisäaineita, joiden tarkoituksena on muokata muovin ominaisuuksia käyttökohteen ja prosessointitavan mukaan mahdollisimman optimaaliseksi. Lisäaineet voidaan sekoittaa mekaanisten työvaiheiden jälkeen rouheeseen uudelleengranuloinnin prosessissa, jolloin ekstruusiolaitteiston avulla lisäaineet sekoitetaan muoviin ja granuloidaan tämän jälkeen. [12; 21]

Muovin rakenne ja sen morfologia muuttuvat käytön ja kierrätyksen aikana, mikä vaikuttaa huomattavasti myös materiaalin ominaisuuksiin. Vaikutukset näkyvät erityisesti mekaanisten ja reologisten ominaisuuksien muutoksissa sekä termisessä stabiiliudessa ja ulko-olosuhteiden kestävyudessa. Polymeerin molekyyliketjut katkeilevat, ketjut voivat haaroittua ja ristisilloittua tai polymeeriin voi muodostua uusia funktionaalisia ryhmiä. Moolimassan muuttuessa osittain kiteisten polymeerien kiteisyys saattaa muuttua. Ketjujen katkeamisen ollessa voimakkaampaa kuin ristisilloittuminen muovin moolimassa laskee, joka vaikuttaa esimerkiksi myös viskositeetin laskuun. [22]

Tässä kappaleessa kerrotaan eri lisäaineista, joita voidaan käyttää kierrätysmuovien modifiointiin. Lisäaineiden vaikutusta muovien ominaisuuksiin tarkastellaan julkaistujen tutkimusten pohjalta. Lisäaineiden vaikutus eri muovilajikkeiden ominaisuuksiin vaihtelee riippuen polymeerin rakenteesta, joten lisäaineiden vaikutuksia ei voida aina yleistää. Tutkimustulosten perusteella pyritään antamaan mahdollisimman monipuolinen kuva modifioinnin mahdollisuuksista.

4.1 Täyteaineet

Käyttämällä muoviseoksissa täyteaineita kalliimman polymeerin määrää voidaan vähentää, jolloin koko seoksen hinta alenee. Täyteaineet ovat useimmiten painavampia kuin polymeeri. Päästäkseen tavoitteeseen seoksen tulee olla homogeenistä sekä polymeerin ja täyteaineen välisen adheesion tulee olla hyvä. Täyteaineiden geometrialla ja pinnanominaisuuksilla voidaan vaikuttaa adheesioon. Adheesiota voidaan parantaa erilaisilla kompatibilisaattoreilla ja kytkentäaineilla. Täyteaineet voivat parantaa myös seoksen mekaanisia ominaisuuksia, lämmönkestoa, sähköisiä ominaisuuksia, mittapysyvyyttä tai palonkestoa. Täyteaineiden kompaundoinnissa muovin kanssa voi esiintyä ongelmia, mutta dispergoivien lisäaineiden avulla sitä voidaan parantaa. [21]

Mineraalitäyteaineita käyttämällä voidaan parantaa muun muassa iskulujuutta ja taivutuskerrointa. Täyteainepartikkeleiden muoto vaikuttaa näihin ominaisuuksiin, esimerkiksi kuitumainen wollastoniitti parantaa taivutuskerrointa kun taas kuutiomainen kalsiumkarbonaatti parantaa myös iskulujuutta. Täyteaineen sivujen välisellä suhteella on suora suhde sen lujittavuuteen: mitä suurempi sivujen välinen suhde on, sitä suurempi lujittava vaikutus on. Täyteaineiden korkea lämmönjohtavuus taas vaikuttaa prosessointiin nopeuttaen sykliäikää. Seoksien viskositeettia voidaan kasvattaa käyttämällä täyteaineita, mutta vaikutukset eivät ole lineaarisia vaan riippuvat lämpötilasta ja leikkausnopeudesta. Liuskemaiset täyteaineet lisäävät viskositeettia enemmän kuin pallomaiset. [21; 23]

4.1.1 Kalsiumkarbonaatti

Kalsiumkarbonaatti on eniten käytetty mineraalitäyteaine muoveille ja sitä käytetään paljon myös kumeissa ja maaleissa. Kalsiumkarbonaatilla on kolme kiteistä muotoa, joista kalsiittia käytetään täyteaineissa. Edullisena täyteaineena kalsiumkarbonaatti alentaa muovin hintaa. Kalsiumkarbonaatti tuo muoveille monia etuja kemiallisen puhtauden, hyvien dispersio-ominaisuuksien ja suuren mahdollisen täyteainepitoisuuden vuoksi. Kun kalsiumkarbonaatin partikkelikoko on kontrolloitu, se parantaa maltillisesti muovin mekaanisia ominaisuuksia; jäykkyys ja iskulujuus parantuvat. Materiaalin kutistuminen myös pienentyy ja pinnanominaisuudet parantuvat. [23; 24]

4.1.2 Kaoliini

Kaoliini on savimineraaleihin kuuluva vesipitoinen alumiinisilikaatti, jota käytetään muoviteollisuudessa täyteaineena. Se on erittäin monipuolinen, funktionaalinen täyteaine, jota on käytetty jo kauan. Kaoliinia on kehitetty niin, että nykyiset kaoliinilajit antavat hyvän veto- ja repimislujuuden sekä kulutuksenkeston. Pintakäsiteltyjä kaoliineja käytetään lisäämään muovien adheesiota ja dispersiota sekä helpottamaan prosessoitavuutta. Pintakäsittelyn ansiosta kaoliinin avulla voidaan parantaa myös muovin iskulujuutta.

juutta. Kaoliini on anisotrooppinen täyteaine, mistä johtuen sen vaikutukset muovien mekaanisiin ominaisuuksiin ovat paremmat kuin isotrooppisilla täyteaineilla kuten kalsiumkarbonaatilla. [21; 24]

4.1.3 Wollastoniitti

Wollastoniitti on luontaisesti esiintyvä valkoinen mineraali, joka jauhetaan neulasmaiseksi täyteaineeksi. Se on kalsiummetasilikaattia (CaSiO_3). Wollastonitilla on matala veden absorptio, lämpölaajenemiskerroin ja ominaispinta-ala. Wollastoniitin neulasmaisella muodolla pyritään saavuttamaan hyvä lujittava vaikutus, jolloin sen käyttö esimerkiksi lasikuidun korvaajana tietyissä sovelluksissa on mahdollista. Wollastoniitti kasvattaa polymeerin kiteisyyttä, jolloin osittain kiteisen materiaalin ominaisuudet parantuvat. Neulasmaisella materiaalilla on suuri sivujen välinen suhde (aspect ratio, L/D) ja tämän kasvaessa myös lujittava vaikutus parantuu. Wollastoniitti kasvattaa muovin jäykkyyttä ja iskulujuutta. Mineraalin suuri sivujen välinen suhde vaikuttaa myös mittapysyvyyden parantumiseen sekä taivutuslujuuden ja -kertoimen kasvamiseen. Wollastoniitti parantaa myös muovin pinnanominaisuuksia ja se on kustannuksiltaan edullisempää kuin lasikuitu. [21; 23]

Wollastoniitin käyttöä täyteaineena on tutkittu enemmän valtamuoveilla kuin teknisillä muoveilla. Svabin [25] ja Singhin [26] tutkimuksissa on selvitetty wollastoniitin käyttöä polypropeenin täyteaineena. Svabin tutkimuksessa selvitettiin wollastoniitilla lujitetun polypropeenin mekaanisia ominaisuuksia niin, että seoksiin lisättiin kahta eri termoplastista elastomeeriä parantamaan iskuominaisuuksia sekä toimimaan kompatibilisaattoreina polymeerin ja wollastoniitin välillä. Wollastoniittia lisättiin polypropeeniin 8 m-%, jonka jälkeen elastomeerejä SEBS (styreeni-eteenibuteeni-styreeni) ja SEBS-g-MA (maleiininanhydridillä oksastettu styreeni-eteenibuteeni-styreeni) lisättiin eri määrät seoksiin. Elastomeerien lisääminen seoksiin kasvatti adheesiota polymeerin ja wollastoniitin välillä, jolloin myös materiaalin mekaaniset ominaisuudet kuten veto- ja iskulujuus sekä myötövenymä parantuivat. SEBS-g-MA:ta käyttämällä saavutettiin paremmat mekaaniset ominaisuudet sillä se kapseloi wollastoniittipartikkelit paremmin kuin pelkkä SEBS. Elastomeerin määrällä oli myös vaikutusta seoksen mekaanisiin ominaisuuksiin; pitoisuuden kasvaessa 2,5 massaprosentista 20 massaprosenttiin seoksen mekaaniset ominaisuudet parantuivat merkittävästi. [25]

Singhin tutkimuksessa polypropeeniin sekoitettiin 10, 20, 30 ja 40 m-% wollastoniittia sekä näistä toisiin lisättiin myös 5 m-% silikonikumia, jonka jälkeen seosten mekaanisia ominaisuuksia ja taipumislämpötiloja tutkittiin. Wollastoniitin määrän kasvaessa materiaalin loveamaton iskulujuus ja vetolujuus laskivat. Lovettu iskulujuus, taipumislämpötila, taivutuslujuus ja -kerroin sen sijaan kasvoivat. Silikonikumin lisäys polypropeenin ja wollastoniitin seokseen paransi entisestään taipumislämpötilaa, lovettua iskulujuutta ja taivutuslujuutta. Sen sijaan loveamaton iskulujuus, vetolujuus ja taivutusker-

roin heikentyivät. Näin ollen wollastoniitin ja silikonikumin pitoisuudet muovin lisäaineena tulee määrittää valmistettavan tuotteen vaatimusprofiilin mukaan. [26]

4.2 Lujitteet

Muovimateriaalien mekaanisia ja termisiä ominaisuuksia kuten veto- ja taivutuslujuutta voidaan parantaa huomattavasti lujitteiden avulla. Tällä tavoitellaan usein metallien korvaamista; muoville tavoitellaan metallin ominaisuuksia niin, että säilytetään kuitenkin muovin matala tiheys ja hyvä prosessoitavuus. Lujitteina voidaan käyttää kuituja tai filamentteja. Kuitujen pituus vaihtelee kompaundeissa 100-300 μm välillä, pidempiä kuituja käyttämällä saavutetaan paremmat ominaisuudet, mutta tällöin myös prosessointi vaikeutuu. [21]

Lujitekuitujen toiminta perustuu siihen, että jännitys siirtyy heikommalta matriisiaineelta vahvemmalle kuidulle. Tällöin kuidun venymän tulee olla pienempi kuin matriisin ja jäykkyyksertoimen taas suurempi. Jotta kuidut toimivat halutulla tavalla, prosessoinnissa on tärkeää saavuttaa riittävä adheesio kuidun ja matriisin välille. Kuidut tulee kostuttaa riittävän hyvin adheesio muodostumiseksi ja esimerkiksi kuitujen pintakäsittelyiden avulla adheesiota voidaan parantaa. Jännitysten siirtymistä kuiduille voidaan parantaa myös kytkentäaineiden, liimojen ja sidonta-aineiden avulla. Materiaalin lujittamisessa kuidun halkaisijalla on myös merkitystä; kuidun pienempi halkaisija helpottaa jännityksen siirtoa, koska tällöin saadaan kuiduille suurempi pinta-ala massayksikköä kohden. [21]

Tyypillisimpiä kuituja polymeerien lujittamisessa ovat lasikuidut, hiilikuidut, aramidikuidut sekä luonnonkuidut. Lasikuidut ovat näistä selvästi eniten käytettyjä lujitteita kestopuoveilla. Aramidi- ja hiilikuidut ovat lasikuituja kalliimpia, jonka vuoksi niitä käytetään lähinnä vaativissa sovelluksissa esimerkiksi ilmailuteollisuudessa.

4.2.1 Lasikuitu

Lasikuitu on yleisimmin käytetty lujittava materiaali. Sillä on korkea vetolujuus, mutta pieni venymä, minkä ansiosta se antaa materiaalille hyvät veto-, isku- ja puristusominaisuudet sekä jäykkyyden ja taivutuslujuuden. Lasikuidun korkean lämmönkestävyyden ja hyvän kosteudenkeston vuoksi se antaa muoville hyvän mittapysyvyyden ja säänkeston. Lasikuitupitoisuus kestopuovimateriaaleissa vaihtelee 10-50 m- % välillä. Lasipitoisuuden kasvaessa materiaalin mekaaniset ominaisuudet parantuvat; erityisesti veto- ja taivutusmoduulit kasvavat lasikuitupitoisuuden lisäämisen myötä. Lasikuidun halkaisija vaikuttaa myös sen lujittavuuteen. Esimerkiksi ruiskuvaletun 30 massaprosenttisen lasikuitulujitetun polyamidin vetolujuudeksi saadaan noin 180 MPa lasikuidun halkaisijan ollessa 10 μm , kun taas halkaisijan ollessa 17 μm , vetolujuus laskee noin 160 MPa:iin. Muovien lujittamiseen käytettävät lasikuidut pinnoitetaan polymeerikohtaisesti, jolla

pyritään parantamaan polymeerin ja kuidun välistä adheesiota, vähentämään kuitujen vaurioitumista ja hankaussähkön muodostumista loppukäytössä. [21; 24; 27]

4.2.2 Hiilikuidut

Hiilikuituja käytetään vaativissa muovituotesovelluksissa lujitteena, kun vaaditaan korkeaa lujuutta, jäykkyyttä sekä keveyttä. Veto-, taivutus- ja puristuslujuudet ovat myös erinomaiset. Hiilikuitujen kimmomoduli on noin 200-270 GPa. Hiilikuidut ovat kemiallisesti reagoimattomia, ne parantavat muovien kulutuksenkestoa ja pienentävät kitkakerrointa. Hiilikuituja voidaan käyttää katkokuitukimppuina tai jatkuvana kuituna. Hiilikuituja valmistetaan eri tarkoituksiin ja ne jaotellaan lähinnä kimmomodulin mukaan. Hiilikuituja käytetään usein muiden lujitekuitujen kanssa muovien lujittamiseen, jolloin voidaan alentaa kustannuksia. Hiilikuiduilla on matalampi iskulujuus kuin lasi- ja aramidikuiduilla, jolloin niitä yhdistämällä saadaan aikaan hybridimateriaali. [21; 27]

4.2.3 Aramidikuidut

Aramidikuidut ovat aromaattisia polyamidikuituja, joilla on hyvä vetomurtolujuus ja kimmomoduli sekä pienempi murtovenymä verrattuna muihin orgaanisiin kuituihin. Aramidikuitujen käyttöä rajoittaa heikohko tartunta matriisimuoviin sekä alhainen puristuslujuus. Auringonvalo heikentää kuitujen lujuusominaisuuksia. Lasi- ja hiilikuituihin verratessa suurin ero on sitkeys, tekstiilikuitumainen luonne sekä hygroskooppisuus. Aramidikuituja käytetään lujitemateriaalina, kun vaaditaan keveyden ohella suurta jäykkyyttä, vetolujuutta sekä iskulujuutta ja -sitkeyttä. Kuidulla on erinomainen kemiallinen kestävyys ja hyvä lämmönkesto. [27]

4.2.4 Luonnonkuidut

Luonnonkuituja käytetään muovien lujitteina tuotteissa, joilta edellytetään biohajoavuutta ja kierrätettävyyttä. Luonnonkuiduista käytetyimpiä ovat erilaiset puukuidut sekä kasvikuiduista pellava, hamppu ja juutti. Luonnonkuitujen etuja lujitteena ovat edullisuus, alhainen tiheys ja ympäristöystävällisyys. Luonnonkuidut lisäävät muovin iskulujuutta ja -sitkeyttä ilman, että materiaalin tiheys kasvaa. Kierrätyksessä lujuusominaisuudet eivät merkittävästi alene. Luonnonkuitujen käyttöä lujitteena rajoittaa niiden herkkyys lämmölle sekä kosteuden absorbointi. Niitä voidaan käyttää vain sellaisten muovien lujitteena, joiden prosessointi onnistuu alle 200 °C:ssa. Luonnonkuitujen mekaaniset ominaisuudet myös vaihtelevat paljon ja tartunta muoviin ilman pintakäsittelyaineita on heikkoa. [21; 27]

Puumateriaaleja käytetään myös muovien täyteaineena ja lujitteena. Puu voi olla hakeena, jauhona tai lastumaisena materiaalina. Puulla on samankaltaiset ominaisuudet kuin luonnonkuiduilla; se on kevyttä, ympäristöystävällistä ja edullista. Materiaali absorboi kosteutta, jolloin sen kuivaus ennen polymeeriin sekoitusta on tärkeää. Puu lisää muovien jäykkyyttä matalissa lämpötiloissa, mutta myös haurastuttaa materiaalia. Puu-

muovikomposiittimateriaaleissa on tärkeää käyttää kytkeäaineita, jotta puun ja muovin välille muodostuu riittävä adheesio. [24]

4.3 UV-stabilaattorit

Muovien vanhenemista voidaan ehkäistä stabilointiaineiden avulla. Stabilointiaineiden teho riittää yleensä yhden muovin käyttöänsä yli, jolloin kierrätysmuoveihin tulee lisätä uudet stabilointiaineet sovelluskohteen tarpeiden mukaisesti. Lämpötilan ja valon vaikutuksia pienentämään muoveihin lisätään UV- ja lämpöstabilointiaineita. Stabilaattorien valinnassa tulee huomioida materiaalin tuleva käyttökohde; tuleeko tuote ulos vai sisälle ja onko käyttöikä pitkä vai lyhyt, koska nämä seikat vaikuttavat erittäin paljon stabiloinnin tarpeeseen. [13]

UV-stabilointiaineiden käyttö on tärkeää, mikäli muovituote tulee käyttöön ulkosovelluksiin. UV-valo rikkoo polymeerin kemiallisia sidoksia, mikä aiheuttaa muovin halkeilua, samentumista, värimuutoksia sekä mekaanisten ominaisuuksien kuten iskulujuuden ja venymän heikkenemistä. UV-stabilointiaineiden toiminta perustuu kolmeen perusmekanismiin; absorptioon, radikaaliansoihin ja sammuttajiin. UV-säteilyä absorboivat stabilointiaineet imevät UV-säteilyä ja muuttavat sen lämmöksi, joka johtuu pois muovista. Hiilimusta on yksi käytetyimmistä absorboijista; mustan värin ansiosta se imee UV-säteilyä tehokkaasti, mutta juuri sen väri rajoittaa myös aineen käyttöä. Titaanidioksidia voidaan myös käyttää, mutta se on kallista. Bentsofenonit ovat myös yleisesti käytettyjä stabilointiaineita. UV-säteilyä vaikuttavasta muovista muodostuu vapaita radikaaleja, jotka edistävät muovin hapettumista. Radikaaliansat estävät niiden muodostumisen. Sammuttajat taas pysäyttävät energian muovissa, ennen kuin se rikkoo molekyylisidoksia. Nikkeliseokset ovat tunnettuja sammuttajina toimivia stabilointiaineita. Onnistunut UV-stabilointi edellyttää, että stabilointiaineen konsentraatio polymeeriseoksessa on tasainen ja riittävä. [21]

4.4 Hapettumisenestoaineet

Orgaaniset materiaalit reagoivat hapen kanssa riippumatta ovatko ne synteettisiä vai luonnon yhdisteitä. Polymeerit ovat alttiita hapettumiselle johtuen niiden kemiallisesta rakenteesta. Polymeereissä esiintyy paljon vapaita radikaaleja, jotka reagoivat hapen kanssa. Hapettuminen aiheuttaa polymeerin rakenteeseen erilaisia muutoksia, jotka voivat ilmentyä materiaalin säröilyinä, värinmuutoksina, haurastumisena ja kiilto-ominaisuuksien muuttumisena. Hapettumista esiintyy muovin elinkaaren kaikissa vaiheissa, polymeerin valmistuksessa ja varastoinnissa, tuotteen prosessoinnissa ja lopullisessa käyttökohdeissa. Muovisulan työstössä polymeerin hajoamiseen vaikuttavat korkea lämpötila, leikkausvoimat sekä hapen läsnäolo. Pitkäaikainen hapettuminen vaikuttaa suoraan mekaanisten ominaisuuksien heikentymiseen ja keskimääräisen molekyyli-painon vähenemiseen. [23]

Hapettuminen on monimutkainen ketjureaktio, joka aiheutuu hapen ja lämmön yhteisvaikutuksesta. Muovin polymeeriketjuun muodostuneet erilaiset reaktiiviset ryhmät reagoivat keskenään tai hapen kanssa, jolloin muodostuu uusia reaktiivisia ryhmiä. Polymeerien hapettumista voidaan hidastaa ja estää käyttämällä hapettumisenestoaineita eli antioksidantteja. Antioksidantit hajaantuvat polymeerisulan läpi ja niiden liukoisuus sekä yhteensopivuus peruspolymeerin kanssa ovat tärkeitä. Antioksidantit jaetaan primäärisiin ja sekundäärisiin antioksidantteihin. Primääriset antioksidantit ovat useimmiten fenoleita, jotka neutraloivat ensimmäiset hapettumistuotteet minkä johdosta ketjureaktio estyy ja hapettuminen hidastuu. Sekundääriset antioksidantit ovat taas usein fosfiitteja, jotka estävät eri hapettumisreaktioita kuin fenolit. Käyttämällä kahta antioksidanttia saadaan parempi stabiilisuus kuin jos käytettäisiin yhtä antioksidanttia samalla konsentraatiolla. [20; 21; 23]

4.5 Palonestoaineet

Palonestoaineet vaikuttavat muovien palamiseen monella eri tavalla. Ne pyrkivät sitomaan lämpöä, muodostavat vapaita radikaaleja, voivat muodostaa palamattoman hiililymän tai pintakerroksen muovin pinnalle, estävät hapensaannin peittämällä muovipartikkelit tai muodostavat tuotteita, jotka hidastavat palon kehittymistä. Palonestoaineiden käyttö tulee määrittää tapauskohtaisesti sillä niiden käyttö heikentää monia muovien mekaanisia ominaisuuksia kuten murtolujuutta. Prosessoinnin kannalta palonestoaineiden vaikutus on kaksijakoinen; polymeeriä pehmittävät palonestoaineet voivat parantaa prosessointiominaisuuksia, mutta polymeeriä kovettavat aineet heikentävät niitä. Palonestoaineet myös nostavat tuotteen hintaa, koska ne ovat kalliimpia kuin peruspolymeerit ja prosessointi saattaa vaatia lisäkäsittelyjä. [23]

Palonestoaineet voidaan jakaa kahteen tyyppiin vaikutustapansa perusteella: reagoimattomiin lisäainetyypisiin palonestoaineisiin ja reaktiivisiin silloittuviin aineisiin. Reagoimattomat lisäainetyypiset eli additiiviset palonestoaineet seostetaan polymeeriin kuten muutkin lisäaineet, kun taas reaktiiviset silloittuvat aineet lisätään jo polymerointivaiheessa. Kierrätysmuoveihin on siis mahdollista käyttää vain additiivisia palonestoaineita. [21]

Palonestoaineet voidaan jakaa halogeenittomiin palonestoaineisiin ja halogeeniyhdisteisiin. Halogeenittomat aineet voidaan jakaa epäorgaanisiin, fosfori- ja fosfortyypipohjaisiin yhdisteisiin sekä kuplautuviin palonestoaineisiin. Alumiinitrihydraatti (ATH) on eniten käytetty halogeeniton epäorgaaninen palonestoaine. Muita epäorgaanisia palonestoaineita ovat oksidit, silikaatit ja boraatit. Fosforipohjaiset palonestoaineet edistävät hiilikerroksen syntymistä ja hillitsevät savun muodostumista. Tärkeimpiä fosforipohjaisia palonestoaineita ovat amorfinen punainen fosfori ja orgaaniset fosforiyh-

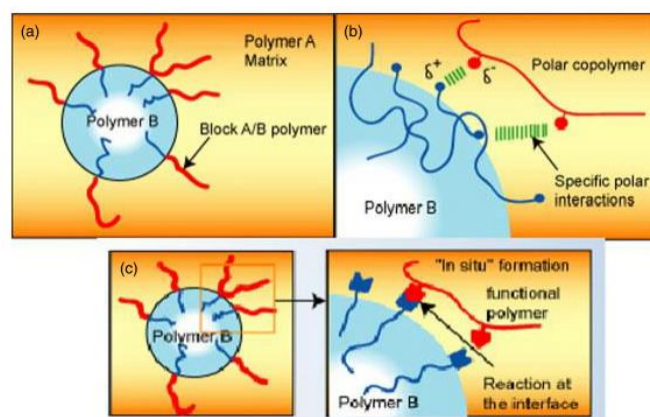
disteet. Kuplatuvat palonestoaineet muodostavat hiilikerroksen, joka turpoaa kuumentuessa ja toimii näin palonsuojana sekä eristeenä. [21; 28]

Halogeenipitoiset palonestoaineet ovat joko bromattuja tai kloorattuja yhdisteitä. Ne toimivat kaasufaasissa ja estävät polymeerin hajoamista sekä muodostavat raskaita kaasumaisia yhdisteitä, jotka jäävät materiaalin pinnan läheisyyteen estäen hapen pääsyn palavalle alueelle. Halogeenipitoisia palonestoaineita on käytetty paljon erityisesti sähkö- ja elektroniikkalaitteiden palonsuojauksessa, mutta niiden käyttöä on kielletty ja rajoitettu viime vuosina johtuen niiden aiheuttamista terveyshaitoista ja negatiivisista ympäristövaikutuksista. [21; 28]

4.6 Kompatibilisaattorit

Eri polymeerilajeja voidaan sekoittaa keskenään muoviseoksiksi eli blendeiksi, jolloin eri polymeerien hyvät ominaisuudet saadaan yhdistettyä yhteen materiaaliin. Polymeereillä on kuitenkin erilaiset rakenteet, joten ne eivät ole keskenään termodynaamisesti sekoituvia, eivätkä näin ollen voi muodostaa homogeenisia seoksia. Seoksessa polymeerien eri faasien välille muodostuu heikko molekyylien välinen adheesio, jolloin seoksen mekaaniset ominaisuudet ovat huonot. Polymeerien sekoituvuutta toisiinsa voidaan parantaa kompatibilisaattoreiden avulla. Kompatibilisaattorit toimivat moleulaarisina siltoina kahden eri polymeerin molekyylien välillä. Ne vähentävät polymeerien välillä olevia rajapintajännityksiä, lisäävät adheesiota polymeerien eri faasien välillä ja vähentävät faasierottumista kiinteässä tilassa. Kompatibilisaattorit voivat muokata polymeerien kemiallista rakennetta niin, että ne pystyvät sitoutumaan toisiinsa. [23]

Kompatibilisaattoreiden käyttö tulee valita aina sekoitettavien polymeerien rakenteen mukaan. Kompatibilisaattorit voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään: blokki- ja oksaskopolymeerit, reagoimattomat polymeerit, joilla on polaarinen ryhmä ja reagoivat funktionaaliset polymeerit. Kuvassa 4.1. on havainnollistettu näiden kolmen eri ryhmän erilaisia toimintamekanismeja.



Kuva 4.1. Kompatibilisaattoreiden toimintamekanismit [29].

Blokki- ja oksaskopolymeerit muodostavat kuvan (a) kaltaisen polymeeriketjun kahden eri polymeerin välille. Sekoitettavan polymeerin ja polaarisen kopolymeerin välille muodostuu polaarisia sidoksia, joiden avulla sekoittuminen helpottuu (kuva b). Reagoivat funktionaaliset polymeerit muodostavat sidoksia sekoitettavaan polymeeriin niiden rajapinnalla kuvan (c) mukaisesti. [23; 29]

Kompatibilisaattorit parantavat seosten mekaanisia ominaisuuksia ja prosessoitavuutta sekä lisäävät täyteaineiden ja muiden lisäaineiden sekoituvuutta muoviin. Muoviseoksissa niiden pitoisuuden tulisi olla vähintään 5 %, jotta voidaan saavuttaa halutut ominaisuudet. Kompatibilisaattoreiden käyttöä PC/ABS -muoviseoksille on tutkittu muun muassa Mahantan [30], Farzadfarin [29] ja Barthesin [31] tutkimuksissa. Tutkimuksissa tehtiin muoviseoksia kierrätetystä PC:stä ja ABS:stä niin että seoksiin lisättiin eri määrät erilaisia kompatibilisaattoreita ja saatujen materiaalien mekaanisia ominaisuuksia tutkittiin.

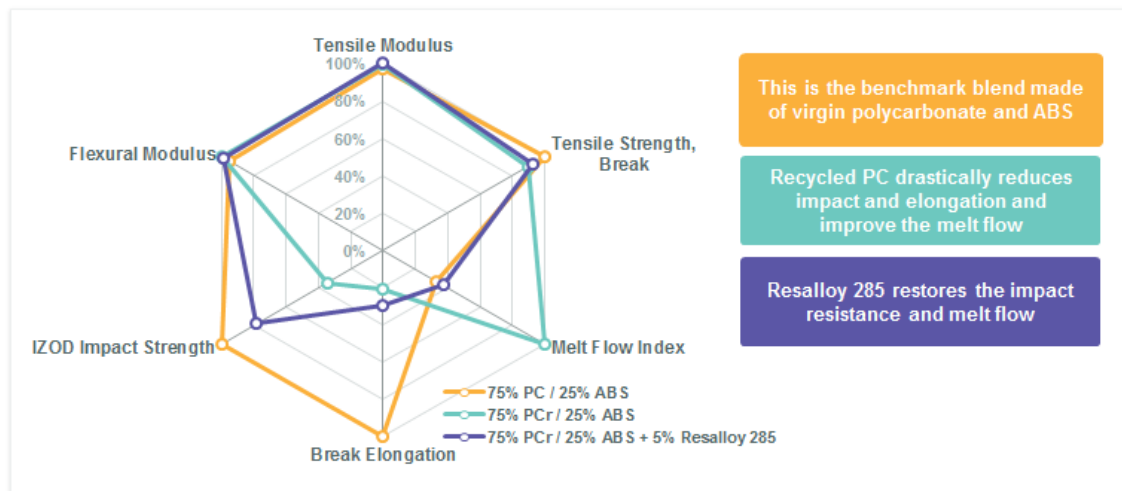
Mahantan tutkimuksessa kompatibilisaattoreina käytettiin maleiininhydridillä oksastettua polypropeenia (MAP) sekä epoksia. PC/ABS -seoksen ominaisuuksia tutkittiin sekä ilman kompatibilisaattoria että yhden ja kahden kompatibilisaattorin kanssa. Muoviseoksien mekaaniset ominaisuudet ilman kompatibilisaattoreiden käyttöä olivat pääasiassa huonommat kuin neitseellisillä PC:llä ja ABS:llä. Kompatibilisaattoreiden käyttöä tutkittiin kahdelle eri seokselle, toisessa seoksessa oli enemmän ABS:ää (rABS/rPC/60/40) ja toisessa enemmän PC:tä (rABS/rPC/20/80). Kumpaankin seokseen lisättiin 5 m-% MAP:a. Tällöin suuremman ABS-pitoisuuden seoksen vetolujuus, murtovenymä ja iskulujuus paranivat, mutta moduli laski verrattuna kompatibilisoimattomaan seokseen. Seoksen, jossa oli suurempi polykarbonaattipitoisuus, kaikki mekaaniset ominaisuudet paranivat, kun käytettiin kompatibilisaattoria. Myös moduli parantui tällä seoksella. MAP alentaa rajapintajännityksiä ABS:n ja PC:n välillä, jolloin adheesio näiden välillä parantuu ja mekaaniset ominaisuudet parantuvat. Tutkimuksessa käytettiin toisena kompatibilisaattorina kiinteää epoksia, jolloin mekaaniset ominaisuudet parantuivat entisestään mukaan lukien moduulin kasvun. Epoksin määrän ollessa 0,5-1 m-% saavutettiin parhaat ominaisuudet. [30]

Farzadfarin tutkimuksessa tehtiin erilaisia sekoituksia kierrätetystä PC:stä, ABS:stä ja kahdesta eri kompatibilisaattorista. Seoksissa eri komponenttien pitoisuudet vaihtelivat, kompatibilisaattoreita lisättiin seoksiin 2,91 m-%, 4,76 m-% ja 9,09 m-%. Tutkimuksessa tehtiin myös mittaukset neitseellisistä materiaaleista tehdyille seoksille, jotta saatiin hyvät vertailuarvot. Kompatibilisaattoreina käytettiin maleiininhydridillä oksastettua etyleenivinyylisetaattia (EVA-g-MA) ja maleiininhydridillä oksastettua akryylinitriili-butadieeni-styreeniä (ABS-g-MA). Näiden aineiden vaikutusta seoksien veto- ja iskulujuuksiin tutkittiin. Materiaalien iskulujuudet kasvoivat käytettäessä kompatibilisaattoreita aina 4,76 m-%:iin saakka, mutta suuremmalla pitoisuudella ominaisuudet eivät parantuneet vaan jopa heikkenivät. EVA-g-MA:a käyttämällä seoksen iskulujuu-

deksi saatiin $29,7 \text{ kJ/m}^2$ ja ABS-g-MA:a käyttämällä saatiin $17,3 \text{ kJ/m}^2$, kun ilman kompatibilisaattoreita iskulujuus oli $11,2 \text{ kJ/m}^2$. Materiaalien pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvista nähtiin myös, että kompatibilisaattoreita käyttämällä ABS:n dispersio seoksessa oli parempi. Vetolujuuteen kumpikaan kompatibilisaattori ei vaikuttanut positiivisesti vaan seoksien vetolujuudet jopa heikentyivät. Kompatibilisaattoreita käyttämällä mekaanisia ominaisuuksia saatiin jonkin verran siis parannettua, mutta neitseellisten materiaalien tasolle ei kuitenkaan päästy. [29]

Barthesin tutkimuksessa kierrätetyn ABS/PC -seoksen koostumus oli (70/30). Seoksen mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi siihen lisättiin eri kompatibilisaattoreita: 5 % MBS (metyyli-butadieeni-styreeni), 3 % PMMA (polymetyylimetakrylaatti) tai 5 % PP-g-MA (maleiininhydridillä oksastettu polypropeeni). Näistä kompatibilisaattoreista PP-g-MA paransi eniten ABS/PC -seoksen iskulujuutta, kun taas PMMA:n ja MBS:n vaikutus iskulujuuteen oli pieni. PP-g-MA toimii seoksessa sekä iskutitkisteenä että kompatibilisaattorina. 5 %:n pitoisuus ainetta on optimaalisin tutkimuksien mukaan. [31]

Markkinoilla on lukuisia eri kompatibilisaattoreita saatavilla muoviseosten ominaisuuksien parantamista varten. Esimerkiksi Resirenen valmistaman styreenipohjaisen kompatibilisaattorin avulla on saatu parannettua kierrätetyn PC/ABS:n ominaisuuksia alla olevan kuvan 4.2. mukaisesti.



Kuva 4.2. Resirenen valmistaman styreenipohjaisen kompatibilisaattorin vaikutus kierrätetyn PC/ABS:n ominaisuuksiin [32].

Kuvassa oranssilla viivalla on neitseellisen materiaalin ominaisuudet. Vihreällä viivalla kuvataan kierrätetyn materiaalin ominaisuuksia. Kierrätyksessä erityisesti iskulujuus ja murtovenymä ovat heikentyneet ja materiaalin sulaindeksi on kasvanut. Violetilla viivalla kuvataan kierrätettyä PC/ABS:ää, johon on lisätty kompatibilisaattoria 5 %. Tällöin iskulujuus on parantunut merkittävästi ja murtovenymä myös hieman. Sulaindeksi

on tällöin laskenut lähelle neitseellisen materiaalin sulaindeksiä, jolloin materiaalin prosessointikin helpottuu. [32]

4.7 Elastomeerit

Elastomeerejä voidaan käyttää polymeerien ominaisuuksien muokkaamiseen. Ne sitkistävät materiaalia, jolloin polymeerin murtovenymä kasvaa ja iskulujuus paranee. Epäorgaaniset täyteaineet ja lujitekuidut parantavat muovin lujuutta, mutta elastomeereillä ei tätä vaikutusta ole. Jäykkyys ja lämmönkesto laskevat usein elastomeerejä käytettäessä. Elastomeerit soveltuvat siten vain materiaalin sitkistämiseen mikäli tavoitteena ei ole parantaa lujuutta. [33; 34]

Elastomeerien käyttöä kierrätysmuovien modifiointiin on tutkittu muun muassa Sun:n [34], Liu Binbinin [33], Barthesin [31] ja Liu Xiaodongin [35] tutkimuksissa. Sun:n tutkimuksessa on selvitetty kahden eri ydin-kuori -rakenteisen (core-shell structured) lateksin käyttöä kierrätetyn polykarbonaatin iskulujuuden ja palo-ominaisuuksien parantamisessa. Tutkimuksessa käytettiin kolmea eri kompatibilisaattoria parantamaan adheesiota PC:n ja lateksin välillä. Latekseina olivat MBS (metyyli-butadieeni-styreeni) ja MSiS (polymetyylifenyyliisiloksaani). Pelkästään lateksien avulla muovin iskulujuus ei parantunut, koska PC on sekoittumaton PMMA:n kanssa. Lisäämällä seoksiin 3 m- % kompatibilisaattoria iskulujuudet parantuivat merkittävästi, kun latekseja oli seoksissa 20 m- %. PMMA-MBS:ää ja kompatibilisaattoria käytettäessä iskulujuus parantui 172 J/m:stä noin 550 J/m. PMMA-MSiS-lateksia käyttämällä iskulujuudeksi saatiin parhaimmillaan noin 450 J/m. PMMA-MBS:n parempi iskulujuus johtuu sen kumisen ytimen suuremmasta elastisuudesta. Kompatibilisaattoreiden vaikutus on merkittävä, sillä ne vähentävät faasien välistä jännitystä ja kasvattavat PC- ja PMMA-faasien välistä adheesiota. MBS:n käyttöä ABS/PC (70/30) -seoksessa tutkittiin myös Barthesin tutkimuksessa, mutta siinä iskusitkistävä vaikutus jäi heikoksi. MBS:ää käytettiin tuolloin 5 %:n pitoisuudella ilman kompatibilisaattoria, jolloin todettiin, että sekoittuvuus ABS/PC -seokseen on huono. Oikean kompatibilisaattorin käyttö elastomeerin ja polymeerin välillä on siis tärkeää. [31; 33; 34]

Liu Binbinin tutkimuksessa kierrätetyn ABS:n lujuusominaisuuksia on pyritty parantamaan eri elastomeerien avulla. Käyttämällä jauhettua ABS:ää (sisälsi 70 m- % kumia) saavutettiin parhaat ominaisuudet, koska yhteensopivuus kierrätetyn ABS:n kanssa oli paras. Lisäämällä jauhettua ABS:ää kierrätettyyn ABS:ään iskulujuus kasvoi, mutta vetolujuus ja jäykkyys laskivat. Esimerkiksi 5 m- % lisäys jauhettua ABS:ää kasvatti iskulujuutta noin 35 %, mutta vetolujuus sekä kimmomoduuli laskivat noin 2 %. Vetolujuuden lasku oli melko pieni, mutta lisättäessä enemmän elastomeeriä myös vetolujuus laskee enemmän. Iskulujuus kuitenkin heikentyy eniten ABS:n kierrätyksessä, joten sen parantaminen on tärkeää uudelleenkäytön kannalta. [33]

Liu Xiaodongin tutkimuksessa selvitettiin erilaisten polyamidien (lasikuitulujitettu ja mineraalitäyteaineinen) iskuominaisuuksien parantamista funktionaalisten kumien avulla. Kumeina käytettiin kahta maleiinianhydridillä funktionalisoitua SEBS:ä (styreeni-eteenibuteeni-styreeni). Maleiinianhydridin määrä oli näissä erilainen (1 % ja 2 %) ja se toimi kytkentäaineena polyamidin ja SEBS:n välillä. Iskuominaisuudet parantuivat huomattavasti kummallakin polyamidilla kun niihin sekoitettiin kyseisiä kumeja. Lasikuitulujitetun polyamidin iskulujuus kolminkertaistui ja mineraalitäyteen polyamidin kaksinkertaistui. Paremmat tulokset saavutettiin kumilla, jolla maleiinianhydridipitoisuus oli alhaisempi. [35]

4.8 Iskusitkisteet

Kierrätysmateriaalien kohdalla mekaanisten ominaisuuksien, erityisesti iskulujuuden, parantaminen on tärkeää. Tarkoituksena on kompensoida muovin luontaista ja kylmästä johtuvaa haurastumista, loviherkkyyttä sekä säröilyn etenemistä. Iskusitkisteiden tarkoitus on absorboida iskujen aiheuttamaa energiaa. Tässä tarkoituksessa voidaan käyttää muun muassa mikroskooppisia kumipartikkeleita, täyteaineita, pigmenttejä ja muita lisäaineita. Tärkein edellytys iskusitkisteille on, että ne voivat muodostaa mekaanisen tai kemiallisen sidoksen pääpolymeerin kanssa. On myös tärkeää erottaa iskusitkisteiden ja lujitteiden ero. Lujitteet voivat tehdä jotkut polymeerimatriisit hauraiksi, jolloin tarvitaan myös iskusitkisteitä. Taulukkoon 4.1. on koottu muoveissa käytettäviä iskusitkisteitä ja niiden sovellusmateriaaleja. [21]

Taulukko 4.1. Muoveille käytettäviä iskusitkisteitä. Muokattu lähteestä [21].

Iskusitkiste	Sovelluskohde
Styreenit	Polystyreenit, ABS, muut tekniset muovit
Polybutadieenit	Polystyreenit, ABS
Polybuteenit	ABS
Dimeerihapot	Polyamidien ja polyestereiden modifiointi
Kalsiumkarbonaatti	Polyolefiinit
MBS	PVC, PC, PBT, blendit (erityisesti matalan lämpötilan sovellukset)
ABS	PVC
KytKentäaineet	Lisäävät polymeerin ja lujitteen välistä sekoittuvuutta ja sidoslujutta

Iskusitkisteinä voidaan siis käyttää monia eri aineita, jotka vaikuttavat polymeerien ominaisuuksiin. MBS:ää eli metyyli-butadieeni-styreeniä käytetään PVC:n ja teknisten muovien iskusitkistämiseen erityisesti matalan lämpötilan sovelluksissa. KytKentäaineetkin voidaan laskea iskusitkisteisiin. Niiden avulla lujitteen ja polymeerin välille muodostuu hyvä adheesio, jolloin myös materiaalin iskulujuus kasvaa.

4.9 Solustusaineet

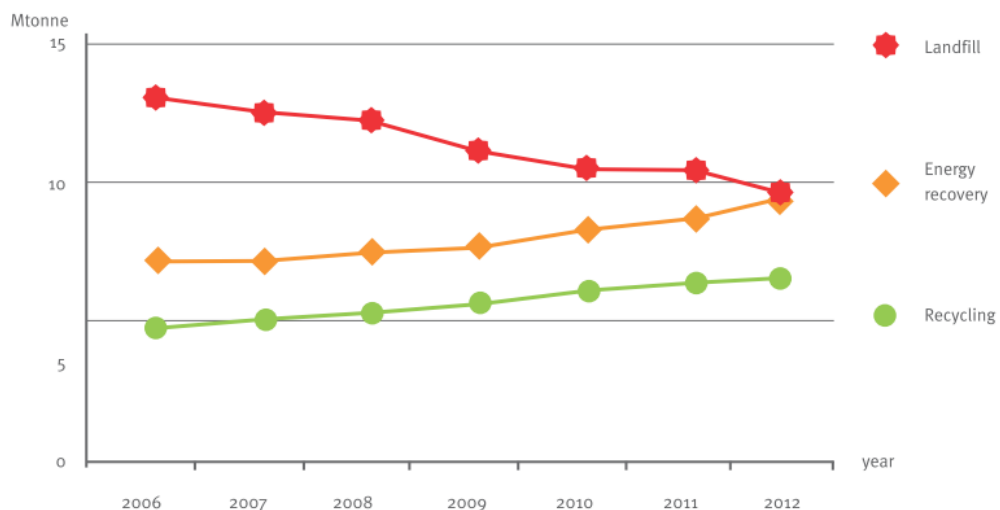
Solustusaineet muodostavat prosessointivaiheessa kaasua sulatilassa olevaan polymeerimateriaaliin, jolloin siihen muodostuvien kaasukuplien avulla muoville saadaan aikaan solumainen rakenne. Solustusaineiden avulla voidaan valmistaa huokoisia solumuoveja, jotka ovat kevyitä ja hyviä lämmöneristeitä. Materiaalin jäykkyys ja lujuus voivat myös parantua. Solustuksella saadaan aikaan myös materiaalisäästöä ja pienellä solupitoisuudella mahdollistetaan kappaleessa suuretkin paksuusvaihtelut. Ruiskuvalussa solustuksella voidaan vähentää kutistumisesta johtuvien pintaimujen määrää. [36]

Solustusaineet voidaan jakaa fysikaalisiin ja kemiallisiin aineisiin. Fysikaaliset solustusaineet voivat olla matalassa lämpötilassa kiehuvia orgaanisia liuotteita, jotka muodostavat kaasua höyrystymispaineessaan tai puristettuja kaasuja tai helposti haihtuvia nesteitä, jotka käyvät läpi faasimuutoksen korotetussa lämpötilassa. Fysikaaliset solustusaineet lisätään suoraan polymeerisulaan prosessoinnin aikana. Aineen hyvää jakaantumista sulaan voidaan edesauttaa käyttämällä ydintäjäainetta. Kemialliset solustusaineet vapauttavat typpikaasua tietyssä prosessointilämpötilassa. Ne ovat hyvin jakaantuvia aineita, jotka lämmön avulla vapauttavat kaasua hajoamistuotteenaan. Kemialliset solustusaineet lisätään suoraan granulaatteina muovin sekaan. Tärkeää on, että kemiallisilla solustusaineilla on hyvä kaasuntuotto, säännöllinen solurakenne, vaarattomat hajoamistuotteet sekä minimaalinen vaikutus valmiin tuotteen ominaisuuksiin ja väriin. [21]

5 KIERRÄTYSMUOVIT NYKYPÄIVÄNÄ JA TU- LEVAISUUDESSA

Muoveilla on edelleen alhainen kierrätysaste verrattuna muihin materiaaleihin vaikka muovien kierrätysmäärät ovat lisääntyneet viime vuosina. Kierrätysmuoveille tulisi löytää käyttökohteita, joilla on todellista kysyntää. Kierrättäminen vain kierrättämisen vuoksi ei ole järkevää. Mikäli muovien kierrätys halutaan saada toimivaksi ja vakaaksi, kierrätystekniikkojen, taloudellisuuden ja ympäristötekijöiden välille tulee löytää tasapaino. Lajittelu- ja kierrätysmenetelmien tulisi olla tehokkaita ja luotettavia, jolloin voitaisiin varmistua kierrätysmuovin laadukkuudesta. Muovien kierrätyksestä tulisi jakaa tietoa kuluttajille, jolloin mielikuvat muuttuisivat positiivisemmiksi ja kierrätysmuovituotteille löytyisi enemmän kysyntää. [12; 37]

Euroopassa valmistettiin muovituotteita vuonna 2013 57 miljoonaa tonnia. Kuluttajien tuottamaa muovijätettä muodostui 25,2 miljoonaa tonnia. Kierrätyskäyttöön tästä osasta päätyi 26,3 % (6,6 miljoonaa tonnia) ja loput menivät energiahyötykäyttöön (35,6 %) ja kaatopaikalle (38,1 %). Viime vuosina kierrätyksen ja energiahyötykäytön määrä on lisääntynyt Euroopassa, kun taas kaatopaikoille päätyvän materiaalin määrä on vähentynyt, mikä nähdään kuvasta 5.1. Suunta on tällä hetkellä siis positiivinen. [38]



Kuva 5.1. Kuluttajajätteen vuotuinen kehittyminen vuosina 2006–2012 [38].

Euroopan eri maiden kierrätys- ja hyötykäyttöaste vaihtelee suuresti. Kierrätysmäärät vaihtelevat pääasiassa 20-30 % välillä. Energiahyötykäytön ja kaatopaikkajätteen mää-

rät vaihtelevat suuresti. Sveitsissä ja Itävallassa noin 75 % muovijätteestä hyödynnetään energiana, kun taas Maltalla ja Kyproksella yli 80 % muovijätteestä päätyy kaatopaikalle. [38]

5.1 Muovien kierrätyksen haasteita

Muovien kierrätykseen liittyy monia erilaisia haasteita. Muovituotteiden valmistuksen ja käytön aikana tapahtuu polymeerien hajoamista. Kierrätyksessä ongelmana nousee esille eri muovilajien sekoittumattomuus toisiinsa sulatilassa. Kierrätyksen kustannukset aiheuttavat myös haasteita kannattavuuteen.

Jätemuovien kierrätykseen haasteita lisää se, että muovit hajoavat prosessoinnin ja käytön aikana, jolloin niiden ominaisuudet muuttuvat. Prosessoinnin aikana korkea lämpötila lisää hapen diffuusiota polymeeriin ja aiheuttaa polymeeriketjujen katkeamista. Muovi haurastuu ja korkea paine aiheuttaa mekaanisia jännityksiä. Käytön aikana muovi altistuu esimerkiksi ulkona auringon UV-säteilylle, kosteudelle, lämmölle ja hapelle. Myös tuotteeseen kohdistuvat muut tekijät kuten mekaaninen kuormitus ja kuluminen aiheuttavat polymeerien hajoamista. Nämä hajottavat tekijät muuttavat polymeerin rakennetta sekä morfologiaa. Polymeerin ketjujen pituudet muuttuvat, mikä vaikuttaa molekyyli­massaan sekä -jakaumaan, jolloin myös muovin kiteisyys voi muuttua. Polymeerin kemialliset muutokset vaikuttavat myös materiaalin mekaanisiin ominaisuuksiin ja sulatilakäyttäytymiseen, mikä vaikuttaa esimerkiksi kierrätysmuovien prosessointi­olosuhteisiin. Muutokset ovat myös aina tapauskohtaisia, joten ongelmaksi kierrätysmuovien käytössä tulee se, että materiaalin ominaisuudet vaihtelevat. [10]

Muovien kierrätys olisi huomattavasti helpompaa, mikäli eri muovilajikkeita voisi sekoittaa toisiinsa mielin määrin. Suurin osa polymeereistä on sulatilassa toisiinsa sekoittumattomia ja niillä on erilaiset sulamispisteet. Sekoittumattomuus heikentää seoksen ominaisuuksia ja polymeerien eri sulamispisteet hankaloittavat prosessointia. Seoksen toiset komponentit voivat hajota sellaisissa lämpötiloissa, joissa osa komponenteista ei ole vielä edes sulanut. Tämä vaikuttaa myös mekaanisiin ominaisuuksiin, sillä sulamatomat partikkelit toimivat epäjatkuvuuskohtina, joista materiaali murtuu helposti. [11]

Muovien lisäaineet vaikuttavat myös kierrätysmuovien laatuun. Suurimmassa osassa muoveja käytetään lisäaineita muutamista prosenteista kymmeneen prosenttiin. Käytettyjä lisäaineita on mahdotonta jäljittää, kun kierrätetään suuria muovimääriä. Esimerkiksi halogenoidut palonsuoja-aineet ovat myrkyllisyytensä takia ongelmallisia kierrätyksessä. Bromatut palonestoaineet ovat nykyään kiellettyjä, mutta pitkäikäisissä tuotteissa niitä on vielä, joten jätevirrassa aineita vielä kulkee. [21]

Muovien kierrätyksen haasteena ovat myös kierrätyksen kustannukset sekä puhtaan ja vakaan materiaalivirran saatavuus. Kierrätysmuovien hinnan tulee olla kilpailukykyinen

neitseellisen muovin kanssa. Kierrätysprosessin eri vaiheet lisäävät kuitenkin muovin hintaa ja mikäli prosessi on liian monivaiheinen, kierrätysmateriaalin hinta voi lähennellä neitseellisen muovin hintaa. Kierrätysmuovin hinta korreloi neitseellisen muovin hintaa, joka taas määräytyy öljyn hinnan mukaan. Öljyn hinta on viimevuosina ollut nousussa ja mikäli sama trendi jatkuu, kierrätysmuovin suosio luultavasti kasvaa. Samalla kierrätysteknologiat ovat parantuneet ja näin kierrätyksen kustannuksia on saatu myös pienentymään. Esimerkiksi lajittelumenetelmiä on parannettu ja muovien pesutekniikoita kehitetty. Kierrätyksen kustannuksiin vaikuttaa myös se, että jätevirrat tietyllä muovilajikkeella voivat olla melko pienet, jolloin kierrätyksen aloittaminen ei ole kovin kannattavaa. Materiaalivirran tulisi olla riittävän stabiili, jotta käyttäjälle voidaan taata materiaalin saatavuus. [37; 39]

Kierrätysmateriaaleille asetetut kriteerit ja spesifikaatiot ovat pääasiassa ostajan ja myyjän välisiä sopimuksia, vaikka joitakin suosituksia joidenkin järjestöjen taholta on annettu. Materiaalin tulisi sisältää mahdollisimman vähän epäpuhtauksia ja olla tasalaatuisia, jotta muovin prosessointi onnistuu ja valmiin tuotteen ominaisuudet ovat halutunlaiset. Kontaminaatiot aiheuttavat lisähaasteita muovien kierrätykselle. Kontaminaation käsite on kuitenkin melko laaja muovien kierrätyksessä. Epäpuhtaudet voivat olla esimerkiksi etikettejä, tarroja, paperia, hiekkaa, multaa, painovärejä tai PET:n erillisessä polypropeenikorkkeja. Kontaminaatiot vaihtelevat siis tapauskohtaisesti. Kontaminaatiot vaikuttavat kierrätysmuovin käyttömahdollisuuksiin, sillä periaatteessa vain puhtaan muovin prosessointi on mahdollista. Kontaminaatiot heikentävät aina kierrätysmuovin laatua sekä hankaloittavat prosessointia. Tuotannossa saattaa aiheutua viiveitä ja seisokkeja, kun laitteita joudutaan puhdistamaan tai ne rikkoutuvat. Tuotteiden laatu myös heikkenee. Muovijäte on usein likaista ja kontaminaatiot voidaan poistaa vain lajittelun ja pesun avulla. [39]

5.2 Imagon vaikutus kierrätykseen

Kierrätysmuovien imagolla on tärkeä merkitys kun pyritään lisäämään muovien mekaanista kierrätystä ja kierrätysmuovituotteiden käyttöä. Kuluttajien tietous muovien kierrättämisestä on vielä vähäistä ja mielikuva kierrätysmuovituotteista on jossakin määrin negatiivinen. Monesti ajatellaan, että kierrätysmuovista valmistetut tuotteet eivät ole laadukkaita ja niiden terveyshaittoja pelätään. Kuluttajat tulisi saada kiinnostumaan kierrätysmuovituotteista; tähän voidaan päästä lisäämällä tietoutta asiasta, jolloin mielikuvat myös muuttuvat positiivisemmiksi. [37]

Kierrätys- ja uusiomateriaalien käyttö mielletään hyväksi ajatukseksi usein kun materiaalit ovat tuttuja kuten kierrätyslasi tai ristiinlaminoitu liimapuu. Sen sijaan muovimateriaaleihin suhtaudutaan negatiivisemmin johtuen tiedon puutteesta. Kierrätysmateriaalien käyttöä esimerkiksi asuinrakennuksissa pidetään hyvänä ajatuksena. Ympäristöystävällisistä materiaaleista ollaan valmiita maksamaan enemmän, mutta toisaalta ajatel-

laan, että kierrätysmateriaalien tulisi olla edullisempia kuin uudet materiaalit. Kierrätysmateriaalien turvallisuutta pidetään erittäin tärkeänä kun materiaalit ovat ihmisten lähellä. Tämän vuoksi esimerkiksi kylpyhuoneen massiivimuovikalusteisiin suhtaudutaan hyvin kaksijakoisesti. Osa kuluttajista pitää muovituotteita hyvinä, kun taas osa ei hyväksy niitä lainkaan. Muovien etuja ja hyviä ominaisuuksia ei tunneta kovin hyvin. Parhaina kierrätysmateriaalien käyttökohteina asuinrakennuksissa pidetään ulkona olevia sovelluksia kuten pihalaattoja sekä julkisivun ja rungon materiaaleja. Kierrätysmateriaalien käytössä erittäin tärkeänä asiana pidetään materiaalien turvallisuutta terveydelle sekä materiaalien kestävyyttä. Kuluttajien tietoutta kierrätysmuovituotteista tulisi lisätä huomattavasti. Korkeasti koulutetut ihmiset suhtautuvat kierrätysmateriaaleihin huomattavasti positiivisemmin kuin muut. Oikean tiedon ja mielikuvien lisääminen on siis tulevaisuudessa erittäin tärkeää, mikäli halutaan todella lisätä kierrätysmateriaalien käyttöä. [40]

5.3 Kierrätysmuovien käyttökohteet

Kierrätysmuovista valmistetaan nykyään monenlaisia tuotteita; pääasiassa valtamuoveilla käyttökohteet ovat vakiintuneita. Euroopassa kierrätysmuovista valmistetaan kalvoja, pusseja, rakennusteollisuuden putkia ja eristeitä, kotitaloustuotteita sekä viherrakentamisen tuotteita. Kierrätysmuovien sovelluskohteet voivat olla samoja kuin alkuperäisten tuotteiden tai niitä voidaan käyttää sovelluksissa, joissa riittää heikommat ominaisuudet. PE-HD:tä (korkeatiheksinen polyeteeni) käytetään pesuainepulloissa, putkisovelluksissa, penkeissä ja roska-astioissa. PE-LD:stä (matalatiheksinen polyeteeni) valmistetaan paljon pakkauskalvoa, muovikasseja, maatalousmuoveja ja muovilautoja. PP:stä voidaan valmistaa putkia, laatikoita, autonosia, ämpäreitä ja huonekaluja. PET:stä tehdään uusia muovipulloja sekä polyesterikuitua, jota voidaan käyttää tekstiilien valmistuksessa. Sekalaista muovijätettä käytetään puumuovikomposiittituotteissa, joista voidaan valmistaa muun muassa ulkokäyttöön soveltuvia erilaisia profiileita. [37]

Suomessa kierrätysmuovimarkkinat ovat pienet. Mekaanista kierrätystä rajoittavat pitkät välimatkat, yhtenäisten jätevirtojen vähyyks sekä valtakunnallisen muovijätekeräyksen ja kierrätysliiketoiminnan puuttuminen. Kierrätysliiketoiminta ei ole kannattavaa mikäli jätemäärät ovat liian pienet ja vaihtelevat. Kierrätysmuoveja käytetään pääasiassa kierrätysmuovipulloissa, muovikasseissa ja putkissa. Kierrätysmuovista valmistetaan myös puumuovikomposiittiprofiileita, joita käytetään muun muassa ulkoverhouksissa ja piharakentamisessa. Suurin osa sovelluksista käyttää suoraan yritysten omaa puhdasta jättemateriaalia. [39]

5.4 Kierrätysmuovien käyttö vaativimmissa sovelluskoh-teissa

Tekniset muovit ovat kalliimpia kuin valtamuovit. Kierrätettyjen teknisten muovien hintojen ollessa melko alhaisia, kierrätettyjen ja neitseellisten teknisten muovien hinta-ero on suurempi kuin valtamuoveilla. Teknisten muovien käyttömäärät ovat vielä kuitenkin huomattavasti pienemmät valtamuoveihin verrattuna, joten niiden kierrätys ei ole niin kehittyntä. Materiaaleilta vaaditaan kuitenkin koko ajan parempia ominaisuuksia ja niihin kohdistuu uusia vaatimuksia; tekniset muovit pystyvät vastaamaan näihin haasteisiin. Käyttömäärien kasvaessa myös kierrätykseen tulisi panostaa enemmän.

Kaupallisia sovelluksia kierrätettyjen teknisten muovien käytöstä löytyy muun muassa elektroniikkateollisuudesta. Kierrätysmuovien käyttö tuotteen valmistusmateriaalina tulee ottaa huomioon jo heti suunnittelun alkuvaiheessa, jotta materiaalia ehditään kehittämään ja testaamaan riittävästi. Esimerkiksi Nokia on käyttänyt Lumia 1520 matkapuhelimensa mustassa kuoressa kierrätettyä muovia, joka luultavimmin on polykarbonaattia, ABS:ää tai näiden seosta. Kierrätysmateriaalin käytön mahdollisti tiivis yhteistyö raaka-ainetoimittajan ja muiden toimittajien kanssa jo heti tuotesuunnittelun alkuvaiheessa. Nokialla testattiin esimerkiksi materiaalin pudotuskestävyyttä ja valmistettavuutta ennen materiaalin valintaa. [41]

Elektroniikkaa valmistava Sony käyttää yli 14 000 tonnia kierrätettyä muovia vuodessa tuotannossaan. Näistä noin 50 % on tuotannon sivuvirroista tulevaa muovia ja 50 % on kulutuksen tuottamaa jätettä. Sony käyttää tuotteidensa valmistukseen muun muassa kierrätettyä polykarbonaattia, jota saadaan cd-levyistä ja niiden kansista. Materiaalista valmistetaan esimerkiksi kannettavien tietokoneiden, televisioiden ja kameroiden kuoria. [42] Myös Fujitsu käyttää kierrätettyjä materiaaleja tuotteidensa valmistuksessa. Kierrätetyistä cd- ja dvd-levyistä on valmistettu myös kannettavan tietokoneen kuoria. Fujitsu on panostanut kierrätettyjen materiaalien turvallisuuteen käyttämällä kemiallisten aineiden riskienhallintatietokantaa selvittämään sisältääkö kierrätysmateriaalit haitallisia aineita. Yhteistyö muovien pesuun ja prosessointiin keskittyvän yrityksen kanssa on myös parantanut tuotteiden laatua. [43]

MBA Polymers toimittaa erilaisia kierrätettyjä muovimateriaaleja teollisuuden käyttöön, joihin lukeutuu myös teknisiä muoveja. Näistä esimerkiksi ABS:ää on käytetty Nespresso-kahvikoneiden kuorien, pölynimureiden kuorien sekä pöytävalaisimien valmistukseen. Kierrätetystä polystyreenistä taas on valmistettu toimistovälineitä. [44]

6 KÄYTTÖKOHTEET JA TEHTÄVÄT MODIFIOINNIT

Laura-Kaisa Aaltosen [45] diplomityössä tutkittiin käytetyistä taajuusmuuttajista saatu-
jen muovilaatujen ominaisuuksia. Näitä ominaisuuksia vertailtiin neutraaliin materiaaliin, jolloin todettiin, että materiaalien mekaaniset ominaisuudet olivat heikentyneet. Mikäli näitä muoveja halutaan kierrättää tulevaisuudessa, yksi mahdollisuus on, että materiaalien ominaisuuksia modifioidaan lisäaineiden avulla. Tällöin saadaan tiettyjä ominaisuuksia parannettua ja materiaaleille voi löytyä arvokkaampia sovelluskohteita. Teknisten muovien kierrätys on vielä hyvin vähäistä verrattuna valtamuoveihin, mutta niiden käytön lisääntyessä myös kierrätysasiat tulevat ajankohtaisemmiksi. Teknisillä muoveilla on kuitenkin niin paljon paremmat ominaisuudet kuin valtamuoveilla, että niitä ei ole taloudellisesti mielekäästä käyttää kaikkein edullisimmissa tuotesovelluksissa.

Tässä työssä on tarkoituksena modifioida kolmen erityyppisen teknisen muovimateriaalin ominaisuuksia. Seuraavissa kappaleissa määritellään tuote-esimerkkejä, joihin kukaan kierrätettyä muovia voitaisiin käyttää. Tuotteille määritetään näiden pohjalta vaatimusprofiilit. Tämän jälkeen esitetään kierrätysmateriaalin tämänhetkinen ominaisuusprofiili Aaltosen tutkimuksen pohjalta. Seuraavana määritellään materiaalien tärkeimmät parannettavat ominaisuudet, jonka jälkeen esitetään modifiointisuunnitelma. Sen avulla pyritään saavuttamaan halutut tulokset. Kappaleessa 7 käsitellään tämän suunnitelman mukaisesti toteutettua kokeellista osuutta ja kappaleessa 8 esitetään tutkimuksessa saavutetut tulokset.

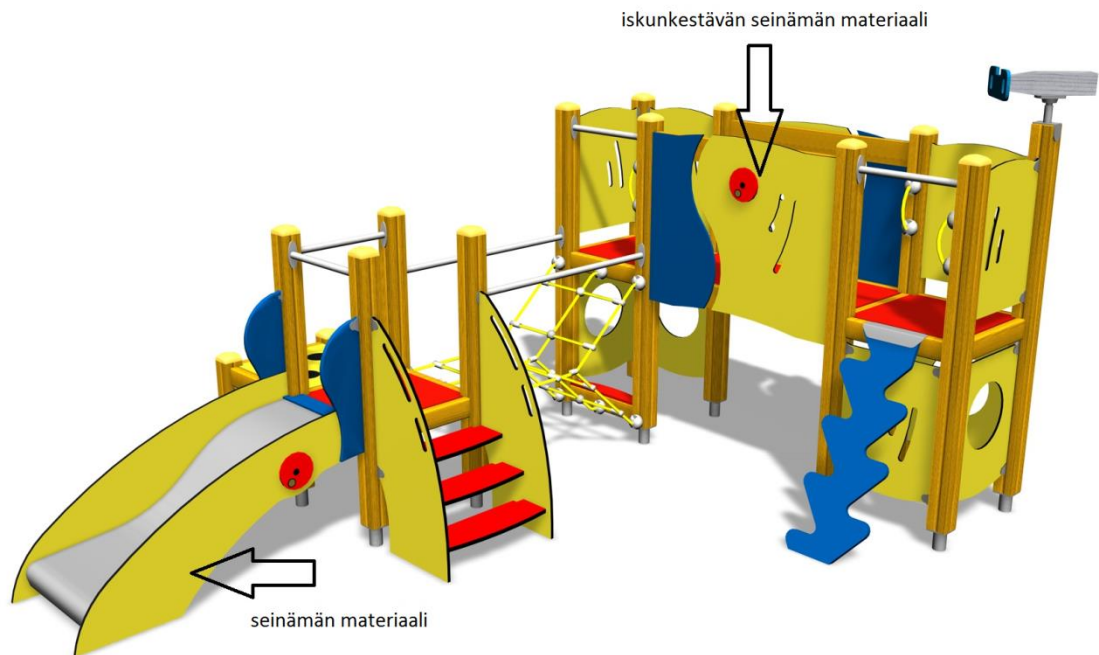
6.1 Polykarbonaatti (PC)

Neitseellistä polykarbonaattia käytetään usein elektroniikkalaitteissa, tuulilaseissa, cd-levyissä, liikennemerkeissä, iskunkestävissä levyissä, lasseissa ja katoissa. Monet näistä sovelluksista on suunniteltu nimenomaan kirkkaalle polykarbonaatille, jolloin materiaalin läpinäkyvyys on tärkeää. Kierrätetty polykarbonaatti voi olla myös kirkasta, mutta usein materiaalin laatu ei ole niin tasaista, että siitä olisi mahdollista valmistaa läpinäkyviä tuotteita. Polykarbonaatin paremmat ominaisuudet verrattuna esimerkiksi valtamuoveihin polyeteeniin ja polypropeeniin antavat sille erilaisia käyttömahdollisuuksia kierrätysmateriaalina. Polykarbonaatista ei kannata valmistaa samanlaisia paksumia profiilituotteita kuten esimerkiksi polypropeenista valmistetaan, vaan sitä voisi käyttää korkeampilaatuisiin kalliimpiin tuotteisiin.

6.1.1 Tuotteen vaatimusprofiili

Mahdollisia sovelluskohteita, joihin kierrätettyä modifioitua polykarbonaattia voisi käyttää, voisivat olla esimerkiksi ulkovalaisimet, aitojen/liikennemerkkien/muiden tolppien päät tai ulkokiipeilytelineiden tietyt pienet osat. Nämä olisivat ruiskuvalettavia osia. Myös bussipysäkkien, ulkoleikkiteelineiden tai pyörätelinekatosten kattomateriaali voisi olla sopiva sovelluskohde, mikäli niiden ei tarvitse olla kirkkaita. Näitä levyjä voisi valmistaa helposti ekstruusion avulla. Näiden sovelluskohteiden materiaalien vaatimuksia ovat riittävä lujuus ja jäykkyys, hyvät pinnanominaisuudet, naarmuuntumisenkesto ja iskunkesto. Materiaalien tulee kestää lämpötilojen vaihteluita, koska niitä käytetään ulkona. Myös UV-säteilyn ja kosteuden kesto ovat tärkeitä ominaisuuksia ulko käyttöön tuleviin tuotteisiin.

Polykarbonaattia voidaan käyttää monenlaisissa sovelluskohteissa ja tässä työssä teoreettiseksi sovelluskohteeksi valitaan levymateriaali, jota voidaan käyttää kiipeilytelien leikki- ja peliseinissä tai kattomateriaalina, kun pinta-ala on kohtuullisen pieni. Kuvissa 6.1. ja 6.2. ovat esimerkit tällaisista sovelluskohteista.



Kuva 6.1. Polykarbonaatin käyttökohde leikkiteelineen iskunkestävissä seinämissä. Kuva on muokattu lähteestä [46].



Kuva 6.2. Polykarbonaatin sovellus bussipysäkin kattomateriaalina [47].

Tällaisissa käyttökohteissa iskunkestävyys on tärkeää. Materiaalin tulee olla melko jäykkää ja lujaa. UV-säteilyn ja kosteudenkesto ovat tärkeitä ja materiaalin tulee kestää lämpötilanvaihteluita. Kierrätysmateriaalin modifioinnissa tulee keskittyä etenkin iskulujuuden ja jäykkyyden parantamiseen. Tässä tapauksessa tulee myös olettaa, että materiaali on myrkytöntä, mikäli sitä halutaan käyttää lasten kiipeilytelineissä. Kiipeilytelineitä varten tuote voitaisiin myös valmistaa ekstruusiolla monikomponenttisena siten, että vain tuotteen ydin on kierrätysmateriaalia ja pinta on neitseellistä materiaalia.

6.1.2 Materiaalin ominaisuusprofiili

Tässä tutkimuksessa käytettävän polykarbonaatin ominaisuudet on mitattu Aaltosen diplomityössä. Kierrätetyn polykarbonaatin ominaisuuksien arvot on kirjattu taulukkoon 6.1. Tässä tutkimuksessa saatavia tuloksia tullaan vertaamaan näihin arvoihin. [45]

Taulukko 6.1. Kierrätetyn polykarbonaatin ominaisuudet [45].

Ominaisuus	
Vetomoduli	810 MPa
Myötölujuus ja -venymä	65 MPa; 13 %
Murtolujuus ja -venymä	54 MPa; 63 %
Iskulujuus (lovettu +23°C)	8 kJ/m ²
Loveamaton iskulujuus	128 kJ/m ²
Kovuus (Shore D/15)	82
Palonkesto	V-0
Sulaindeksi	17 g/10 min
Lasinsiirtymälämpötila	152 °C
Tiheys	1,28 g/cm ³

Kierrätetyn polykarbonaatin ominaisuudet ovat muuttuneet selvästi neitseelliseen materiaaliin verrattuna Aaltosen tutkimuksen mukaan. Ominaisuuksia on vertailtu liitteen 1

taulukossa. Siitä nähdään, että polykarbonaatin vetomoduli on vain noin 35 % neitseellisen materiaalin vetomodulista eli kierrätetyn materiaalin jäykkyys on heikentynyt huomattavasti. Lovettu iskulujuus on heikentynyt lähes puolella, se on noin 57 % neitseellisen materiaalin iskulujuudesta ja murtovenymä on heikentynyt noin 78 %:iin alkuperäisestä. Sen sijaan myötölujuus, myötövenymä ja kovuus ovat pysyneet hyvällä tasolla, myötölujuus on jopa hieman kasvanut. Polykarbonaatin sulaindeksi on kasvanut lähes kolminkertaiseksi, joten materiaalin viskositeetti on laskenut. Tutkimuksen mukaan kierrätetyn polykarbonaatin palonkesto on säilynyt parhaassa palonkestoluokassa V-0. Tiheys ja lasinsiirtymälämpötila ovat kasvaneet hieman neitseelliseen materiaaliin verrattuna. [45]

6.1.3 Materiaalin modifiointi

Kierrätetyn polykarbonaatin ominaisuuksia tulee modifioida, jotta sitä voitaisiin käyttää uusien tuotteiden materiaalina. Tärkeimmät materiaaliominaisuudet, joita tulee parantaa, ovat iskulujuus ja vetomoduli, koska nämä olivat heikentyneet eniten. Materiaalin iskulujuus on tärkeää, koska ulkona oleviin tuotteisiin kohdistuu ihmisten ja ympäristön aiheuttamia iskuja. Jäykkyyden tulee olla myös hyvä levymäisissä tuotteissa. Materiaalin sulaindeksi oli kasvanut paljon, sen tulisi pienentyä tai pysyä samalla tasolla. Taulukossa 6.2. on esitettyä tärkeimmät ominaisuudet, joita tulisi parantaa. Tällöin päästäisiin lähemmäs neitseellisen materiaalin ominaisuuksia ja materiaalin hyödyntäminen arvokkaammissa tuotteissa olisi mahdollista.

Taulukko 6.2. Polykarbonaatin modifioitavat ominaisuudet.

Parannettava ominaisuus	Alkuperäinen arvo	Tavoiteltava muutos
Vetomoduli	810 MPa	mahdollisimman suuri
Myötölujuus ja -venymä	65 MPa; 13 %	sama taso
Murtolujuus ja -venymä	54 MPa; 63 %	venymä n. 75 %:iin
Iskulujuus (lovettu +23°C)	8 kJ/m ²	mahdollisimman suuri
Sulaindeksi	17 g/10 min	sama taso tai pienentyminen

Näiden ominaisuuksien parantamiseksi voidaan käyttää muun muassa lujitteita, täyteaineita, muita polymeerejä ja termoelasteja. Tässä tapauksessa käytettävät lisäaineet ja niiden sekoitussuunnitelmat ovat esitettyä taulukossa 6.3. Näistä sekoituksista tehdään koekappaleet, joiden mekaanisia ominaisuuksia testataan isku-, veto- ja kovuustestien avulla. Myös reologisia ominaisuuksia mitataan, jotta tiedetään miten lisäaineet vaikuttavat kussakin tapauksessa materiaalin prosessoitavuuteen. Taulukossa on esitettyä myös vähimmäismäärät vaadittavista koekappaleista ja näytteiden nimet, joita käytetään tulosten tarkastelussa.

Taulukko 6.3. Polykarbonaatin sekoitussuunnitelma.

Aine	Määrä	Tehtävät testit	Koekpl määrä	Näyt nimi
Wollastoniitti	10 m-%	isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PC/1
Wollastoniitti	30 m-%	isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PC/2
Kalsiumkarbonaatti	20 m-%	isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PC/3
Kalsiumkarbonaatti	40 m-%	isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PC/4
ABS	30 m-%	isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PC/5
Lasikuitu	20 m-%	isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PC/6

Tässä työssä modifioitava materiaali tulee ulkosovellukseen, jolloin materiaalin stabiiliisuus ja säänkesto-ominaisuudet ovat tärkeitä. Tässä tapauksessa tutkitaan kuitenkin vain mekaanisia ominaisuuksia, koska niiden parantaminen on lähtökohtana materiaalin kiertäykselle. Mikäli nämä ominaisuudet saadaan halutunlaisiksi, voidaan materiaalin säänkesto-ominaisuuksia parantaa UV-stabilaattoreiden ja antioksidanttien avulla. Nämä lisäaineet eivät kuitenkaan vaikuta merkittävästi materiaalin mekaanisiin ominaisuuksiin, joten niitä ei oteta tässä tutkimuksessa huomioon. Tämä linjaus koskee myös tutkimuksen muita materiaaleja.

6.2 Polykarbonaatti/Akrylinitriili-butadieeni-styreeni (PC/ABS)

Neitseellisellä PC/ABS:llä on monia erilaisia käyttökohteita. Sitä käytetään ajoneuvo- ja elektroniikkasovelluksissa kuten esimerkiksi kojelaudoissa, pilareissa, televisioiden koteloissa, tietokoneissa ja matkapuhelinten kuorissa. PC/ABS on melko helposti prosessoitavaa; ABS parantaa materiaalin prosessoitavuutta huomattavasti. Materiaali soveltuu myös ulkokäyttöön, mikäli se stabiloidaan. Kierrätetyllä PC/ABS:llä ei ole juuri käyttökohteita vielä tällä hetkellä.

6.2.1 Tuotteen vaatimusprofiili

Kierrätetyn PC/ABS:n modifiointi suunnitellaan sen käyttötarkoituksen mukaan. Kierrätysmateriaaleista voi lähteä hajuja ympäristöön, jolloin ulkosovellukset olisivat parempia. PC/ABS:stä voisi valmistaa melko ohutseinäisiäkin kappaleita ruiskuvalun avulla.

Tässä tutkimuksessa PC/ABS:n teoreettiseksi sovelluskohteeksi otetaan ulkovalaisimen runko, josta on esimerkkinä kuva 6.3. Ulkovalaisimia valmistetaan tavallisesti neitseellisestä polykarbonaatista, mutta kierrätetyn PC/ABS:n käyttökin voisi olla mahdollista, mikäli sen ominaisuudet ovat riittävän hyvät.



Kuva 6.3. PC/ABS:n käyttö ulkovalaisimen rungossa [48].

Ulkovalaisimen rungon materiaalin tulee kestää ulkopuolisia iskuja, sen pitää olla riittävän jäykkä, materiaalin tulee kestää lämpötilanvaihteluita sekä naarmuuntumista. Hyvät pinnanominaisuudet ovat myös etu, jotta tuotteesta saadaan laadukkaan näköinen. Ulkokäyttöön tulevan materiaalin tulee olla myös UV-säteilyn ja kosteuden kestävä. Tuote voi hyvin olla musta tai vastaava, joten kierrätetty materiaali soveltuu hyvin sen valmistukseen. Tällainen tuote voidaan valmistaa ruiskuvalulla, jolloin valmistuskustannukset eivät ole kovin suuret yhtä tuotetta kohden. Ulkovalaisimia voidaan valmistaa suuriakin määriä pitkällä aikavälillä, koska tuote on muotoilultaan kestävä.

6.2.2 Materiaalin ominaisuusprofiili

Kierrätetyn PC/ABS:n ominaisuudet on mitattu myös Aaltosen tutkimuksessa ja saadut arvot on kirjattu taulukkoon 6.4.

Taulukko 6.4. Kierrätetyn PC/ABS:n ominaisuudet [45].

Ominaisuus	
Vetomoduli	940 MPa
Myötölujuus ja -venymä	57 MPa; 9 %
Murtolujuus ja -venymä	45 MPa; 24 %
Iskulujuus (lovettu +23°C)	19 kJ/m ²
Loveamaton iskulujuus	127 kJ/m ²
Kovuus (Shore D/15)	77
Palonkesto	V-1
Sulaindeksi	19 g/10 min
Lasinsiirtymälämpötila	113 °C ; 169 °C
Tiheys	1,19 g/cm ³

Kierrätetyn PC/ABS -seoksen ominaisuuksia on verrattu neitseellisen materiaalin ominaisuuksiin liitteen 1 taulukossa. Materiaalin vetomoduli, lovettu iskulujuus ja murtovenymä ovat heikentyneet merkittävästi. Kierrätetyn PC/ABS -seoksen vetomoduli ja lo-

vettu iskulujuus ovat noin 40 % neutseellisen materiaalin arvoista ja murtovenymä noin 47 %. Myötölujuus on sen sijaan säilynyt samana ja murtolujuus heikentynyt vähän, noin 85 %:iin alkuperäisestä. PC/ABS:n sulaindeksi on kasvanut myös hieman. Seoksen palonkesto-ominaisuudet ovat heikentyneet kierrätyksessä, kierrätetty PC/ABS on luokiteltu V-1 palonkestoluokkaan kun neutseellinen kuului parhaaseen V-0 luokkaan. Materiaalin tiheys on kasvanut hieman. [45]

6.2.3 Materiaalin modifiointi

PC/ABS:n käyttö ulkovalaisimen materiaalina vaatii tiettyjä modifiointeja, jotta ominaisuuksista saadaan riittävän hyvät. Materiaalin jäykkyyttä eli vetomodulia tulisi parantaa mahdollisimman paljon. Materiaalin iskulujuus on heikentynyt kierrätyksessä melko paljon, mutta tähän sovelluskohteeseen riittää hyvin sen kohtuullinen parantaminen. Materiaalin sulaindeksin tulisi pysyä samalla tasolla, jotta se on riittävän juoksevaa prosessointia varten. Taulukkoon 6.5. on koottu modifioinnin avulla tavoiteltavia ominaisuuksien muutoksia.

Taulukko 6.5. PC/ABS:n modifioitavat ominaisuudet.

Parannettava ominaisuus	Alkuperäinen arvo	Tavoiteltava muutos
Vetomoduli	940 MPa	mahdollisimman suuri
Myötölujuus ja -venymä	57 MPa; 9 %	sama taso
Murtolujuus ja -venymä	45 MPa; 24 %	venymän parantaminen
Iskulujuus (lovettu +23°C)	19 kJ/m ²	kohtuullinen parantaminen
Sulaindeksi	19 g/10 min	sama taso

Näiden ominaisuuksien parantamiseksi tehdään modifiointeja kompatibilisaattoreiden, wollastoniitin, kalsiumkarbonaatin, ABS:n ja lasikuidun avulla. Taulukossa 6.6. on esitettyä sekoitussuunnitelma PC/ABS:lle.

Taulukko 6.6. PC/ABS:n sekoitussuunnitelma.

Aine	Määrä	Tehtävät testit	Koekpl määrä	Näytenimi
Kompatibil. ElvaloyPTW/AC3427	7 m-%	lovet.isku,veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PCABS/1
Kompatibil. ElvaloyPTW/AC3428	10 m-%	lovet.isku,veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PCABS/2
ABS	30 m-%	lovet.isku,veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PCABS/3
Wollastoniitti	10 m-%	lovet.isku,veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PCABS/4
Wollastoniitti	30 m-%	lovet.isku,veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PCABS/5
Kalsiumkarbonaatti	20 m-%	lovet.isku,veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PCABS/6
Lasikuitu	20 m-%	lovet.isku,veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PCABS/7
Lasikuitu	30 m-%	lovet.isku,veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PCABS/8

Näillä lisäaineilla pyritään parantamaan lähinnä kierrätysmateriaalin mekaanisia ominaisuuksia. Materiaalin käyttö ulkosovelluksessa vaatii lisäksi erilaisten stabilisaattoreiden käyttöä, mutta sitä ei tarkastella tässä tutkimuksessa, kuten jo aiemmin on kerrottu kappaleessa 6.1.3.

6.3 Polyamidi (PA)

Polyamidi on yksi monipuolisimmin käytetyistä muoveista ja sitä käytetään lähes kaikilla teollisuudenaloilla. Se on yksi tärkeimmistä muoveista teollisuuden koneenrakennuksessa. Siitä valmistetaan erilaisia laakereita, liukuosia, hammaspyöriä ja kytkimiä. Kierrätettyä polyamidia voisi käyttää kuituna tekstiiliteollisuudessa, mutta sille voisi löytyä käyttökohteita myös muualta materiaalin modifioinnin jälkeen.

6.3.1 Tuotteen vaatimusprofiili

Pakkaus- ja kuljetusalan käyttöön valmistetaan tällä hetkellä kierrätetyistä muoveista kuljetuslavoja sekä -alustoja. Näihin tuotteisiin käytetään lähinnä polyeteeniä. Kierrätetyn polyamidin käyttö kuljetuslavojen materiaalina olisi myös mahdollista. Tällöin saataisiin hyvin kulutusta kestävä tuote, jolla on myös hyvä kemiallinen kestävyys. Polyamidista valmistetaan myös erilaisten kuljettimien pyöriä ja tällaiseen käyttöön kierrätetty polyamidi voisi olla modifioinnin jälkeen soveltuva. Kuvassa 6.4. on esimerkki tällaisesta kuljetinpyörästä. Kuljetinpyöriä käytetään paljon erilaisissa sovelluksissa, joten mikäli kierrätysmateriaalin käyttö onnistuisi kyseisessä sovelluksessa, olisi sille riittävän laajat markkinat olemassa.



Kuva 6.4. Polyamidin käyttö kuljetinpyörässä [49].

Kuljetinpyörissä materiaalin tulee olla lujaa, jäykkää, melko sitkeää sekä materiaalin tulee kestää hyvin kulutusta. Tuotetta käytetään pääasiassa sisälämpötiloissa, mutta kuljetusten aikana rekoissa tai varastoissa voi olla myös kylmempää, joten materiaalin tulee kestää vaihtelevia lämpötiloja. Tuote ei ole juurikaan UV-säteilyn alaisena, joten sen stabilointi ei ole välttämätöntä. Polyamidi imee vettä jopa 10 % mikä vaikuttaa sen ominaisuuksiin. Kuljetinpyörä on mittatarkka tuote, joten materiaalia tulee kuivata riittävästi ennen valmistusta.

6.3.2 Materiaalin ominaisuusprofiili

Kierrätetyn polyamidin ominaisuudet on mitattu myös Aaltosen tutkimuksessa ja saadut arvot on kirjattu taulukkoon 6.7.

Taulukko 6.7. Kierrätetyn polyamidin ominaisuudet [45].

Ominaisuus	
Vetomoduli	990 MPa
Myötölujuus ja -venymä	71 MPa; 11 %
Murtolujuus ja -venymä	59 MPa; 20 %
Iskulujuus (lovettu +23°C)	4 kJ/m ²
Loveamaton iskulujuus	52 kJ/m ²
Kovuus (Shore D/15)	76
Palonkesto	ei luokitusta
Sulaindeksi	45 g/10 min
Lasinsiirtymälämpötila	53 °C
Sulamislämpötila	219 °C
Tiheys	1,13 g/cm ³

Kierrätetyn polyamidin ominaisuuksia on verrattu neitseellisen materiaalin ominaisuuksiin liitteen 1 taulukossa. Polyamidin ominaisuuksista vetomoduli, lovettu iskulujuus ja murtovenymä ovat heikentyneet eniten. Vetomoduli on laskenut noin 38 %:iin alkuperäisestä, lovettu iskulujuus noin 20 %:iin ja murtovenymä noin 30 %:iin alkuperäisestä. Sen sijaan loveamaton iskulujuus on jopa hieman parantunut neitseelliseen polyamidiin verrattuna. Myötölujuus on myös kasvanut selvästi. Polyamidin kovuus ja myötövenymä ovat säilyneet neitseellisen materiaalin tasolla. Sulamislämpötila ja lasinsiirtymälämpötila ovat kasvaneet hieman. Polyamidin sulaindeksi on myös kasvanut yli puolella. [45]

6.3.3 Materiaalin modifiointi

Polyamidia tulee modifioida lisäaineiden avulla, jotta sen käyttö kuljetinpyörissä tai muissa sovelluskohteissa olisi mahdollista. Materiaalin murtolujuutta ja -venymää tulisi parantaa ja vetomodulin tulisi kasvaa. Polyamidilla on myös iskulujuus heikentynyt selvästi, joten sitä tulisi parantaa. Muovin sulaindeksi on melko korkea, joten sen kohtuullinen pienentäminen on tarpeen. Taulukkoon 6.8. on koottu ominaisuuksien muutokset, joita tavoitellaan modifioinnin avulla.

Taulukko 6.8. PA:n modifioitavat ominaisuudet.

Parannettava ominaisuus	Alkuperäinen arvo	Tavoiteltava muutos
Vetomoduli	990 MPa	mahdollisimman suuri
Myötölujuus ja -venymä	71 MPa; 11 %	sama taso
Murtolujuus ja -venymä	59 MPa; 20 %	kummankin parantaminen
Iskulujuus (lovettu +23°C)	4 kJ/m ²	kasvattaminen
Sulaindeksi	45 g/10 min	pienentäminen

Polyamidin ominaisuuksien parantamiseksi käytetään wollastoniittia, lasikuitua ja termoelastia. Taulukossa 6.9. on esitettyä polyamidin sekoitussuunnitelma.

Taulukko 6.9. PA:n sekoitussuunnitelma.

Aine	Määrä	Tehtävät testit	Koekpl määrä	Näyt nimi
Termoelasti SEBS	15 m-%	lovet.isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PA/1
Wollastoniitti	20 m-%	lovet.isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PA/2
Wollastoniitti + SEBS	20 m-% + 16 m-%	lovet.isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PA/3
Lasikuitu	20 m-%	lovet.isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PA/4
Lasikuitu + SEBS	20 m-% + 16 m-%	lovet.isku, veto, kovuus, reolog.	10+5+1	PA/5

Termoelastin avulla pyritään parantamaan materiaalin sitkeyttä samalla kun lasikuitu ja wollastoniitti parantavat materiaalin lujuutta.

6.4 Yhteenveto modifiointisuunnitelmasta

Modifioitavien materiaalien ominaisuuksia pyritään parantamaan erilaisten lisäaineiden avulla. Taulukkoon 6.10. on vielä koottuna tehtävät sekoitukset. Eri materiaaleihin lisätään samoja lisäaineita ja samoja määriä, jolloin lisäaineiden vaikutuksia eri polymeerien välillä pystytään vertailemaan.

Taulukko 6.10. Lisäaineiden sekoitukset.

Näyttenimi	Lisäaine	Määrä
PCABS/1	Kompatibil. ElvaloyPTW/AC3427	7 m-%
PCABS/2	Kompatibil. ElvaloyPTW/AC3428	10 m-%
PCABS/3	ABS	30 m-%
PCABS/4	Wollastoniitti	10 m-%
PCABS/5	Wollastoniitti	30 m-%
PCABS/6	Kalsiumkarbonaatti	20 m-%
PCABS/7	Lasikuitu	20 m-%
PCABS/8	Lasikuitu	30 m-%
PC/1	Wollastoniitti	10 m-%
PC/2	Wollastoniitti	30 m-%
PC/3	Kalsiumkarbonaatti	20 m-%
PC/4	Kalsiumkarbonaatti	40 m-%
PC/5	ABS	30 m-%
PC/6	Lasikuitu	20 m-%
PA/1	Termoelasti SEBS	15 m-%
PA/2	Wollastoniitti	20 m-%
PA/3	Wollastoniitti + SEBS	20 m-% + 16 m-%
PA/4	Lasikuitu	20 m-%
PA/5	Lasikuitu + SEBS	20 m-% + 16 m-%

Kompatibilisaattoreiden vaikutusta materiaalien mekaanisiin ominaisuuksiin halutaan tutkia vielä tarkemmin, joten edellä esitetyn suunnitelman lisäksi tehdään muutama muu sekoitus. Näissä lisätään kompatibilisaattoria parantamaan adheesiota polymeerin ja täyteaineen välille sekä kahden polymeerin välille muoviseoksessa. Taulukossa 6.11. on esitettyjä kyseiset sekoitukset.

Taulukko 6.11. Lisäsekoitukset.

Näyttenimi	Lisäaine	Määrä
PCABS/9	Kompatibil. + lasikuitu	7 m-% + 30 m-%
PCABS/10	Kompatibil. + wollastoniitti	7 m-% + 30 m-%
PCABS/11	Kompatibil. + ABS/2	7 m-% + 30 m-%
PC/7	Kompatibil. + ABS/2	7 m-% + 30 m-%

Teoriaosuudessa on käsitelty erilaisten lisäaineiden vaikutuksia muoviin tehtyjen tutkimusten pohjalta. Valittaessa lisäaineita tähän tutkimukseen tuli huomioida myös materiaalien saatavuus melko nopealla aikataululla sekä materiaalihankintoihin olevat resurssit. Taulukkoon 6.12. on koottu tässä työssä käytettävien lisäaineiden valintaan vaikuttaneita seikkoja.

Taulukko 6.12. Yhteenveto lisäaineiden valinnasta.

Kalsiumkarbonaatti

- perinteinen täyteaine
- alentaa materiaalin hintaa
- helposti saatavissa oleva materiaali
- parantaa vähän mekaanisia ominaisuuksia kuten jäykkyyttä ja iskulujuutta
- hyvä selvittää onko mahdollista käyttää ilman, että ominaisuudet muuttuvat huonompaan suuntaan

Wollastoniitti

- neulasmainen mineraalitäyteaine, joka lujittaa muovia
- materiaalin taivutuslujuus ja mittapysyvyys parantuvat
- helposti saatavilla oleva materiaali Suomessa
- edullisempaa kuin lasikuitu
- polyamideille testataan myös SEBS:n vaikutusta wollastoniitin kanssa, jolloin nähdään miten iskuominaisuudet parantuvat ja toimiiko SEBS kompatibilisaattorina

Lasikuitu

- yleisin lujittava kuitu
- helposti saatavilla
- parantaa mekaanisia ominaisuuksia
- hyvä kosteudenkesto

Kompatibilisaattorit

- parantaa muovien sekoitettavuutta ja lisää adheesiota muovien välillä seoksessa, jolloin ominaisuudet parantuvat
- lisäaineiden sekoitettavuus polymeerin kanssa parantuu
- mekaaniset ominaisuudet kuten iskulujuus paranee
- työhön valitut materiaalit toimittajan suosittelimia tutkimuksen muoveille

Termoelasti SEBS

- sitkistää materiaalia, murtovenymä kasvaa ja iskulujuus parantuu
- kyseinen materiaali löytyi yliopistolta

ABS

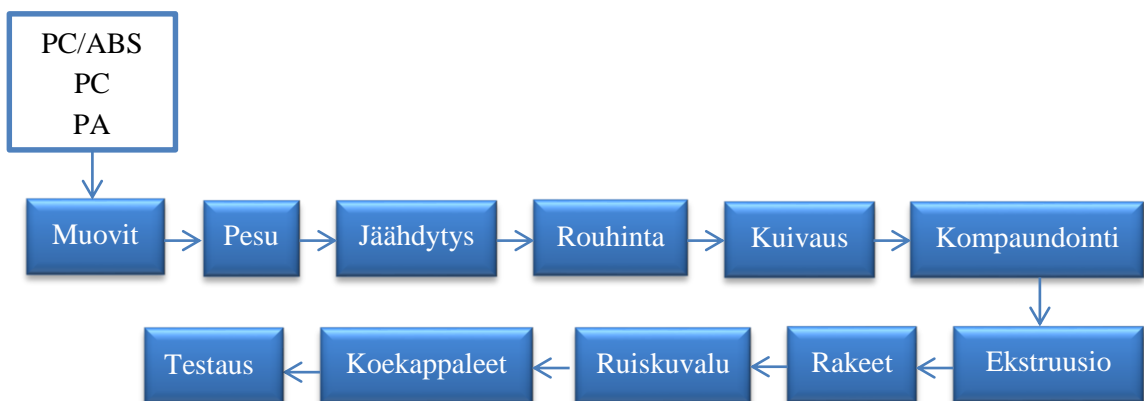
- sitkeä, luja ja jäykkä materiaali
- käytetään muutenkin polykarbonaatin kanssa
- parantaa materiaalin prosessoitavuutta

7 MUOVIEEN MODIFIOINTI JA TESTAUS

Tämän työn kokeellisessa osuudessa tutkitaan kierrätettyjen teknisten muovien ominaisuuksien modifiointia lisäaineiden avulla. Työssä käytettävät materiaalit ovat PC, PC/ABS ja PA. Näiden muovien ominaisuuksista on kerrottu teoriaosuudessa. Materiaalit ovat peräisin taajuusmuuttajista, jotka ovat moottorin pyörimis- ja vääntömomenttia sääteleviä laitteita. Materiaalien kierrätys tehdään tässä työssä laboratoriomittakaavassa. Kierrätetyt materiaalit kierrätetään mekaanisesti, jonka jälkeen niihin sekoitetaan lisäaineet suunnitelman mukaisesti ja tämän jälkeen materiaaleista valmistetaan koekappaleet. Materiaalien ominaisuuksia tutkitaan tekemällä mekaanisia ja reologisia mittauksia. Seostettujen materiaalien ominaisuuksia verrataan seostamattoman kierrätetyn materiaalin ominaisuuksiin.

7.1 Työvaiheet

Työssä käytettävät kierrätysmuovit saatiin taajuusmuuttajia valmistavalta yritykseltä. Materiaalit kerättiin yrityksen muovijätteen joukosta, johon oli kerätty yrityksessä syntyvää kovaa muovijätettä. Muovilaadut tunnistettiin niissä olevien merkintöjen sekä Aaltosen [45] tutkimuksen tietojen perusteella. Kokeellisen osuuden seuraavat työvaiheet on esitettyä pääpiirteittäin kuvassa 7.1.



Kuva 7.1. Työn kokeellinen osuus pääpiirteittäin.

Ensin muovit pestiin ja rouhittiin, jonka jälkeen lisäaineet sekoitettiin niihin ekstruusion avulla. Tämän jälkeen muovirakeista valmistettiin koekappaleet ruiskuvalulla. Eri työvaiheet käsitellään tarkemmin seuraavissa kappaleissa.

7.1.1 Materiaalien rouhiminen ja pesu

Tutkimusmateriaalit rouhittiin ja pestiin Tampereen teknillisen yliopiston Polymeerihallilla. Ensimmäiseksi materiaaleista poistettiin käsin tarrat ja teipit. Suuret muovikappaleet leikattiin ja sahattiin pienemmiksi paloiksi. Tämän jälkeen PC/ABS:stä valmistetut kappaleet pakastettiin yön yli ja rouhittiin. Muovit haurastuvat kylmässä, jolloin ne murtuvat herkemmin ja rouhiminen onnistuu paremmin. Kylmät muovit myös vähentävät rouhimen ylikuumenemista ja tukkeutumista. Rouhimiseen käytettiin Rapid granulator -rouhinta. Kappaleiden rouhiminen onnistui hyvin. Tämän jälkeen rouheet pestiin pesupusseissa pesukoneessa 40 °C lämpötilassa, jolloin niistä saatiin suurimmat kontaminaatiot pois.

Polykarbonaatista valmistetut kappaleet leikattiin ensin pienemmiksi paloiksi, jonka jälkeen levyt pestiin 50 °C lämpötilassa. Levyihin jäi jonkun verran nokea ja muuta likaa vielä pesukon jälkeen. Polykarbonaatti oli melko ohutta levyä ja paloja prässättiin yhteen lämmön ja paineen avulla, jotta saatiin aikaan paksumpia levyjä. Tämä lisävaihe tehtiin, jotta materiaalien rouhiminen onnistuisi, koska liian ohuet levyt olisivat tukki- neet rouhimen. Prässäyksen jälkeen levyt siis pakastettiin ja rouhittiin. Rouhiminen onnistui hyvin.

Polyamidista valmistetut kappaleet olivat niin pieniä, ettei niitä tarvinnut leikata tai pienentää pesua ja rouhimista varten. Kappaleet pestiin 60 °C lämpötilassa ja ne peseytyivät hyvin, näkyvää likaa ei jäänyt kappaleisiin. Tämän jälkeen kappaleet pakastettiin ja rouhittiin.

7.1.2 Lisäaineiden sekoitus

Lisäaineiden sekoitus muoveihin suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston Sastamalan toimipisteessä. Rouheita kuivattiin uunissa ensin noin 60 °C lämpötilassa 24 tuntia, jolloin saatiin suurin kosteus pois. Ennen kompaundointia muovit kuivattiin vielä 80 °C:ssa yön yli tai vähintään 2 tuntia. Polyamidit kuivattiin 60 °C lämpötilassa 24 tuntia. Lisäaineet sekoitettiin kappaleessa 6 esitettyjen suunnitelmien mukaisesti (taulukot 6.10. ja 6.11.).

Käytössä olevat lisäaineet hankittiin eri valmistajilta. Wollastoniitti oli Nordkalkin Norwoll 7 lajiketta, jonka partikkelikoko oli 8,0 µm ja tiheys 2,94 g/cm³. Norwoll 7:lla on korkea sivujen välinen suhde (aspect ratio). Lasikuitu oli 3B-The Fibreglass Companyn CS 122Y-14P katkokuitunippulasikuitua, joka on tarkoitettu erityisesti polykarbonaatille ja sen seoksille. Lasikuidun halkaisija oli 13,7 µm ja pituus 4,0 mm. Kaliumkarbonaatti oli Nordkalkin valmistamaa ja sen partikkelikoko oli 2,7 µm ja tiheys 2,70 g/cm³. Termoelastina oli Kratonin G1654 E, joka on lineaarinen styreenin ja etyleeni/butyleenin kolmiblokki kopolymeeri S-E/B-S, jossa on styreeniä 30 m- % ja materiaalin tiheys oli 0,92 g/cm³. Kompatibilisaattorina käytettiin DuPont:n Elvaloy PTW:n

ja Elvaloy AC 3427:n sekoitusta suhteessa 50/50. Elvaloy PTW on eteenin terpolymeeri, jonka tiheys on $0,94 \text{ g/cm}^3$, sulaindeksi 12 g/10 min ja sulamispiste $72 \text{ }^\circ\text{C}$. Elvaloy AC 3427 on eteenin ja butyyliakrylaatin kopolymeeri, jonka tiheys on $0,926 \text{ g/cm}^3$, sulaindeksi 4 g/10 min ja sulamispiste $94 \text{ }^\circ\text{C}$. Työssä oli käytössä kahta eri ABS:ää. ABS oli Sabic IB:n Cycolac G360, jonka tiheys oli $1,06 \text{ g/cm}^3$ ja sulaindeksi 8 g/10 min . ABS/2 oli Styronin Magnum 8391, jonka tiheys oli $1,05 \text{ g/cm}^3$ ja sulaindeksi 28 g/10 min .

Jokaista sekoitusta varten punnittiin oikea määrä muovirouhetta sekä lisäainetta. Sekoituserät olivat massaltaan joko 1500 tai 1800 grammaa. Muovi ja lisäaine annosteltiin kannelliseen muovirasiaan, jossa ne sekoitettiin mekaanisesti. Aineet sekoittuivat hyvin, koska erät olivat pienet. Tämän jälkeen materiaalit syötettiin Brabender DSE25 kaksiruuviekstruuderille, jolla seokset varsinaisesti kompaudoitiin. Ekstruuderin ruuvin halkaisija oli 25 mm ja sen L/D-suhde 16/44. Tämän työn ekstruusioajoissa käytettiin pyöreäprofiilisuutinta, jolla seoksista valmistettiin nauhamaista profiilia. Pöytäkirjat ekstruusioista ovat liitteessä 2.

Ekstruusiolla muoviraaka-aine plastisoidaan sylinterissä lämmön ja paineen avulla. Ruuvi kuljettaa plastisoidun materiaalin suuttimelle, jossa materiaali saa muotonsa ja tämän jälkeen se jäähdytetään. Materiaalien syöttö sylinterille ja sen kuljetus eteenpäin onnistui vaikka muovirouheet olivat partikkelikooltaan melko isoja. Suuttimelta saatu nauha jäähdytettiin vesialtaassa ja vedettiin käsin pois, jolloin sille saatiin tasainen ja riittävän kevyt veto. Materiaalien sulalujuus ei ollut kovin hyvä kaikilla seoksilla, jolloin tasainen veto oli tärkeää, jotta muovinauha ei katkeillut. Jäähdytyksen jälkeen nauhat granuloitiin.

Seosten prosessoitavuus erosi toisistaan melkoisesti. Kalsiumkarbonaatti teki seoksista hyvin tahmeita, jolloin sula massa jäi suuttimeen kiinni ja jäähtyneestä materiaalista tuli hauraan tuntuista. Termoelasti SEBS paransi polyamidin prosessoitavuutta, jolloin polymeerinauhaa pystyttiin vetämään suoraan granulaattoriin, koska sen sulalujuus oli riittävän hyvä. Wollastoniittia ja lasikuitua sisältävät seokset olivat helppoja prosessoida. Kun PC/ABS:n joukkoon lisättiin ABS:ää, seoksen viskositeetti laski niin paljon, ettei materiaalia saatu prosessoitua kunnolla ja jäähtynyt materiaali oli todella haurasta. PCABS/3 ja PC/5 erät jätettiin näin ollen tekemättä, koska kyseisen ABS:n todettiin olevan viallista. Sen kosteuspitoisuus saattoi olla liian korkea kuivauksesta huolimatta tai materiaali oli vanhentunut, jolloin sen rakenne oli hajonnut. ABS/2:lla tehtiin uudet sekoitukset PC:n ja PC/ABS:n kanssa ja ne onnistuivat ilman ongelmia.

Seosten eräkoot olivat melko pienet, jolloin prosessointiparametrien säätämiseen ei ollut juurikaan mahdollisuuksia ekstruusion aikana. Prosessointilämpötilat määritettiin Aaltosen [45] tutkimuksen ruiskuvalulämpötilojen ja tuotteiden valmistajien antamien tieto-

jen pohjalta. Lämpötiloja ja paineita säätämällä prosessointi voisi helpottua huomattavasti, mutta tässä tapauksessa se ei ollut mahdollista pienen materiaalmäärän vuoksi.

7.1.3 Koesauvojen valmistus

Materiaaliseoksista valmistettiin ruiskuvalamalla standardin SFS-EN ISO 527-2 [50] mukaisia yleiskoekappaleita Tampereen teknillisen yliopiston Polymeerihallilla. Ruiskuvalut tehtiin Fanuc Roboshot alfaC30 ruiskuvalukoneella. Ennen koekappaleiden valmistusta polykarbonaatti ja PC/ABS materiaaleja kuivattiin kuivailmakuivaimella 80 °C lämpötilassa yli kaksi tuntia tai uunissa 80 °C:ssa yön yli. Polyamidit kuivattiin kuivailmakuivaimella 80 °C:ssa viisi tuntia.

Ruiskuvalussa plastisoitua muovimateriaalia ruiskutetaan paineen avulla muottiin, jossa kappale jäähdytetään. Jäähdytyksen aikana seuraava raaka-aineannos syötetään lämmitetyssä sylinterissä olevalle ruuville, jotta se voidaan plastisoida seuraavaa sykliä varten. Materiaalit olivat virtausominaisuuksiltaan erilaisia, joten ajoparametreja muutettiin ajon aikana niin, että saatiin valmistettua standardin mukaisia koekappaleita. Materiaalista riippuen vaihdettiin ruiskutuspainetta, jälkipainetta ja -aikaa, jäähdytysaikaa sekä sylinterin lämpötilaa. Ruiskutuspaineen ja -nopeuden avulla voidaan vaikuttaa muotin täyttymiseen. Muotin tulisi täytyä noin 95 % tilavuudestaan tässä vaiheessa. Ruiskutuksen tulisi tapahtua niin nopeasti, ettei materiaali ala jähmettyä ennen kuin muotti on täyttynyt. Jälkipainevaiheessa muotti täyttyy kokonaan. Jälkipaineajan ollessa liian lyhyt kappaleen pinnalle voi tulla epätasaisuuksia. Jälkipaineen ollessa liian suuri kappaleeseen voi tulla jännityksiä, kun taas liian pienellä jälkipaineella muotti ei täyty kokonaan.

Koekappaleiden valmistus onnistui pääasiassa kohtuullisen hyvin. Koekappaleet jäivät kuitenkin jonkun verran muottiin kiinni ja osa jouduttiin irrottamaan käsin. Osa näytteistä jäi kiinni päistään, jolloin niihin tuli jännityksien vuoksi raitoja levennyksen kohtaan. Joihinkin näytteisiin tuli myös virtausjälkiä, esimerkiksi PC/2 näytteeseen jäi valkoisia virtausjälkiä, jotka voivat johtua korkeasta täyteainepitoisuudesta. Koekappaleissa esiintyvät virheet voivat johtua myös materiaaliin jääneestä jäännöskosteudesta. Koekappaleiden valmistus PC/3:sta oli hankalaa, kappaleet katkeilivat muottiin, mutta prosessiparametreja säätämällä saatiin lopulta valmistettua riittävän hyviä ja ehjiä koekappaleita. PC/4 prosessointi ei onnistunut lainkaan, koekappaleet murtuivat täysin ja jäivät muottiin kiinni, mikä johtui luultavimmin korkeasta täyteainepitoisuudesta ja jäännöskosteudesta. Koekappaleita on esillä kuvissa 7.2.–7.4.



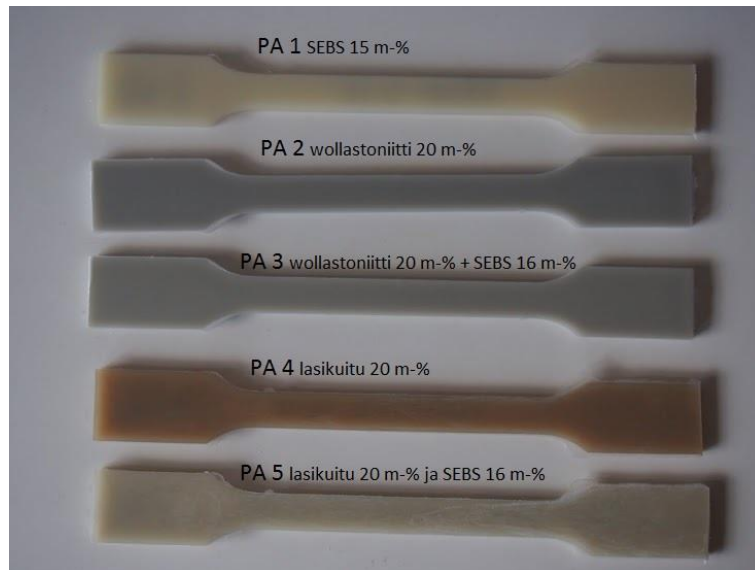
Kuva 7.2. PC/ABS:stä seostettujen materiaalien ruiskuvaletut koesauvat.

Kaikki PC/ABS:stä valmistetut koekappaleet olivat väriltään vaalean harmaita ja niiden pinnanominaisuudet olivat hyvät. PCABS/7:stä ja PCABS/8:sta valmistetuissa koekappaleissa näkyi vähän imuja ja muotti ei ollut täyttynyt aivan kunnolla. Se voi johtua esimerkiksi lasikuidun heikosta sekoittumisesta polymeeriin tai vääränlaisista prosessiparametreista.



Kuva 7.3. PC:stä seostettujen materiaalien ruiskuvaletut koesauvat.

Kierrätetty polykarbonaatti oli melko kirkasta ja siitä valmistettujen materiaalien värit vaihtelivat lisäaineen mukaan. Näytteissä PC/2 ja PC/3 täyteainepitoisuudet olivat suuret ja ne huononsivat materiaalien pinnanominaisuuksia.



Kuva 7.4. PA:sta seostettujen materiaalien ruiskuvaletut koekappaleet.

Polyamidisekoituksista valmistetut koekappaleet olivat hyvänlaatuisia. Niiden väri vaihteli täyteaineen mukaan, koska polyamidi oli alun perin vaaleaa.

Ruiskuvalupöytäkirjat löytyvät liitteestä 3 ja niissä on esitettynä käytetyt ajoparametrit. Materiaalien sekoitusten ja koekappaleiden valmistuksen jälkeen alkuperäisestä suunnitelmasta on jäänyt pois osa näytteitä. Nämä ovat PCABS/3, PC/4 ja PC/5.

7.2 Materiaalien testaaminen

Materiaalien veto-, isku- ja kovuustestit sekä tiheyden määrittäminen suoritettiin Muovipolilla Nastolassa. Ennen mekaanisia testejä kaikki näytteet vakioitiin vakioolosuhtelaboratoriossa $+23\pm 2$ °C, 50 ± 5 % RH vähintään 16 h ajan ennen testauksien tekemistä. Materiaalien sulaindeksit mitattiin myös Muovipolilla. Näytteille PC/7, PCABS/9, PCABS/10 ja PCABS/11 tehtiin vain veto- ja iskukokeet.

Seuraavissa kappaleissa esitellään ensin mittausmenetelmien teoriaa sekä standardeja ja tämän jälkeen kerrotaan mittauksen suorituksista.

7.2.1 Vetokoe

Vetokoe on yleisimmin käytetty testausmenetelmä polymeerimateriaaleille. Vetokokeessa koekappaletta venytetään vakionopeudella ja samanaikaisesti mitataan venytystä vastustava voima. Tuloksena saadaan voima-siirtymäkäyrä, josta voidaan laskea polymeerimateriaalin jännitys-venymäkäyrä kaavojen 1 ja 2 avulla.

$$\varepsilon = \frac{d}{L} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Venymä ε saadaan laskettua siirtymän d ja vetovälin pituuden L avulla. Jännitys σ taas lasketaan voiman F ja koekappaleen poikkipinta-alan A suhteena. Jännitys-venymäkäyrästä voidaan määrittää myös materiaalin vetomoduli, myötölujuus ja -venymä sekä murtolujuus ja -venymä. Vetomoduli on jännitys-venymäkäyrän alussa olevan suoraviivaisen osan kulmakerroin ja se määrittää materiaalin jäykkyyden. Tällä alueella polymeeriketjujen liike on palautuvaa kun jännitys poistetaan. Myötölujuus ja myötövenymä määritetään myötörajasta, jolloin polymeeriketjujen välillä alkaa tapahtua pysyvää muodonmuutosta. Ketjujen väliset sekundäärisidokset antavat periksi, jolloin ketjut pääsevät liukumaan toistensa ohitse. Myötörajan jälkeen ketjut jatkavat liikkumista ja orientoituvat vedon suuntaisesti. Koekappale kuroutuu ketjujen orientoituessa. Kun saavutetaan tarvittava voima polymeeriketjujen hiili-hiilisisidosten murtamiseen, kappale murtuu. [36]

Näytteiden vetokokeet tehtiin standardin SFS-EN ISO 527-2 mukaisesti [50]. Vetokokeet suoritettiin Lloyd EZ20-aineenkoestuslaitteella, jonka tarkkuusluokka on 1 (SFS-EN ISO 7500-1). Myötö- ja murto-ominaisuudet testattiin 50 mm/min vetonopeudella ja venymät määritettiin vetokoneen leukojen liikkeestä nimellisenä venymänä. Vetomodulit määritettiin käyttämällä ekstensiometriä 50 mm mittapituudelta ja vetonopeudella 1 mm/min. Mittaukset tehtiin viidelle rinnakkaiselle näytteelle.

7.2.2 Iskukoe

Iskukokeen avulla saadaan tietoa materiaalin kestävydestä iskumaisessa kuormituksessa sekä voidaan arvioida materiaalin lujuutta ja haurautta. Polymeerimateriaalien iskukokeella mitataan kappaleen murtumiseen tarvittavaa energiaa iskumaisessa kuormituksessa. Yleisesti käytetään heilahdusvasaraiskukoetta. Charpy-menetelmässä sauva tuetaan molemmista päistään ja isketään keskeltä poikki. Iskukokeessa koekappale absorboi materiaalille ominaisen määrän energiaa murtuessaan. Iskuvasara heilahtaa sitä ylemmäs, mitä helpommin materiaali murtuu. Iskuenergiaksi saadaan heilahduskorkeutta vastaava energia, josta voidaan laskea iskulujuus absorboidun energian ja koekappaleen poikkipinta-alan suhteena. [36]

Iskukoe voidaan tehdä joko lovetuille tai loveamattomille koekappaleille. Mittaustuloksia verrattaessa tulee muistaa, että lovetun ja loveamattoman iskulujuuden vertailu ei ole järkevää. Lovi-iskulujuus a_k voidaan laskea kaavalla 3.

$$a_k = \frac{A_k}{x_k y}, \quad (3)$$

missä A_k on koekappaleen absorboima energia, x_k on lovetun koekappaleen leveys loven kohdalla ja y koekappaleen paksuus samassa kohdassa.

Iskukokeessa kappaleiden murtumatyypit voidaan jakaa neljään erilaiseen murtumaan, joita merkitään kirjaimilla C, H, P ja N. Täydellisessä murtumassa (C) kappale hajoaa kahteen tai useampaan osaan. Saranamurtumassa (H) koekappaleen osat jäävät yhteen ohuen saranamainen kuorikerroksen avulla. Standardin mukaan saranamurtuma kuuluu täydelliseen murtumaan. Osittainen murtuma (P) on epätäydellinen murtuma. Merkintä N tarkoittaa, että koekappale ei ole murtunut iskukokeessa, mutta se voi olla taipunut.

Näytteiden iskukokeet tehtiin standardin SFS-EN ISO 179 mukaisesti [51]. Iskukokeet suoritettiin CEAST Resil 5.5 -iskukoelaitteistolla ja ne tehtiin lovetuille huoneenlämpöisille kappaleille, jotka oli lovettu lovityypillä C (ISO 179). Koekappaleet iskettiin pääasiassa 0,5 J iskuvasaralla, sitkeimmät näytteet 5 J vasaralla. Mittaukset tehtiin kymmenelle rinnakkaiselle näytteelle, joiden keskiarvona tulokset laskettiin.

7.2.3 Kovuuden määrittäminen

Kovuustestissä mitataan materiaalin pinnan kykyä vastustaa muodonmuutosta, kun siihen kohdistuu staattinen kuormitus. Mittauksessa standardin mukaisella kärkikappaleella painetaan materiaalin pintaa määrätyn ajan, jolloin tulokseksi saadaan aiheutuneen painauman koko. Mitä pienempi painauma saadaan, sitä suurempi materiaalin kovuus on. [36]

Standardin SFS-EN ISO 868 mukaisesti Shore-kovuus mitataan painamalla mittauspään eli durometrin pohjalevy näytekappaleen pintaan, jolloin sen mittakärki painuu materiaaliin. Mittaustuloksena saadaan painauman syvyys tietyn ajan kuluttua, mikä vastaa suoraan materiaalin Shore-kovuutta. Testissä käytetään kahdenlaisia painimia, A- ja D-kärkiä. Pehmeille muoveille käytetään tylppää A-kärkeä ja kovemmille materiaaleille terävää D-kärkeä. [52]

Materiaalien kovuudet mitattiin standardin SFS-EN ISO 868 mukaan tyyppin D durometrillä. Kovuus mitattiin viiden vetokoesauvan leveästä päätyosasta 1 s ja 15 s mittausajoilla.

7.2.4 Tiheys

Materiaalin tiheyden avulla saadaan tietoa polymeeriketjujen järjestäytymisestä rakenteessa, jolloin voidaan arvioida myös materiaalin laatua. Muovien tiheydet ovat alhaisia, ne vaihtelevat 0,8-2,2 g/cm³ välillä. Muoveihin sekoitettavat lisäaineet vaikuttavat muovien tiheyteen.

Näytteiden tiheydet määritettiin standardin SFS-EN ISO 1183 menetelmän A mukaisesti (upotusmenetelmä) [53]. Testausliuoksena käytettiin tislattua vettä. Testauskappaleet

valmistettiin vetokoesauvan kapeasta, suorasta osuudesta. Tiheys määritettiin kahden mittauksen keskiarvona.

7.2.5 Sulaindeksi

Polymeerimateriaalien virtausominaisuuksia eli reologiaa voidaan mitata erilaisilla mitauslaitteilla, joista tässä työssä käytettiin sulaindeksimittausta. Materiaalin sulaindeksi määritetään yksinkertaisimmin sulaindeksilaitteella. Polymeerimateriaali laitetaan sulaindeksilaitteen lämmitettyyn sylinteriin ja sulanut polymeeri puristetaan männän avulla kapillaarin reiän läpi. Sulaindeksi kertoo kuinka paljon materiaalia grammoina tulee ulos kapillaarista 10 minuutin aikana. Sulaindeksiarvo on käänteinen materiaalin leikkausviskositeetille. Sulaindeksilaitteella saadaan leikkausviskositeetin arvo vain yhdessä leikkausnopeuspisteessä, joka määräytyy käytetyn painon ja kapillaarin halkaisijan ja pituuden mukaan. [36]

Materiaalien sulaindeksi määritettiin Haake MeltFliker HT-laitteistolla standardin SFS-EN ISO 1133 menetelmän B mukaisesti tilavuusvirtana, josta on laskemalla johdettu massavirta [54].

8 MITTAUSTULOKSET JA NIIDEN TARKASTE- LU

Tässä kappaleessa esitellään eri seoksille tehtyjen mittausten tuloksia. Jokaisen mittauksen tulokset esitellään omassa kappaleessa. Lopuksi niistä tehdään yhteenvetoa. Mittaustulosten pohjalta pohditaan modifiointien vaikutusta kierrätysmateriaalien ominaisuuksiin, kun on käytetty erilaisia lisäaineita.

Tulosten käsittelyssä eri näytteille käytetään joko pelkkää näytenimeä (PCABS/1) tai pidennettyä nimeä (PCABS/1/Kompatibil.7). Pidennetyssä nimessä on ensin näytenimi, jonka jälkeen ilmoitetaan seoksessa käytetty lisäaine sekä sen määrä muoviseoksessa massaprosenttiosuutena.

8.1 Vetokoe

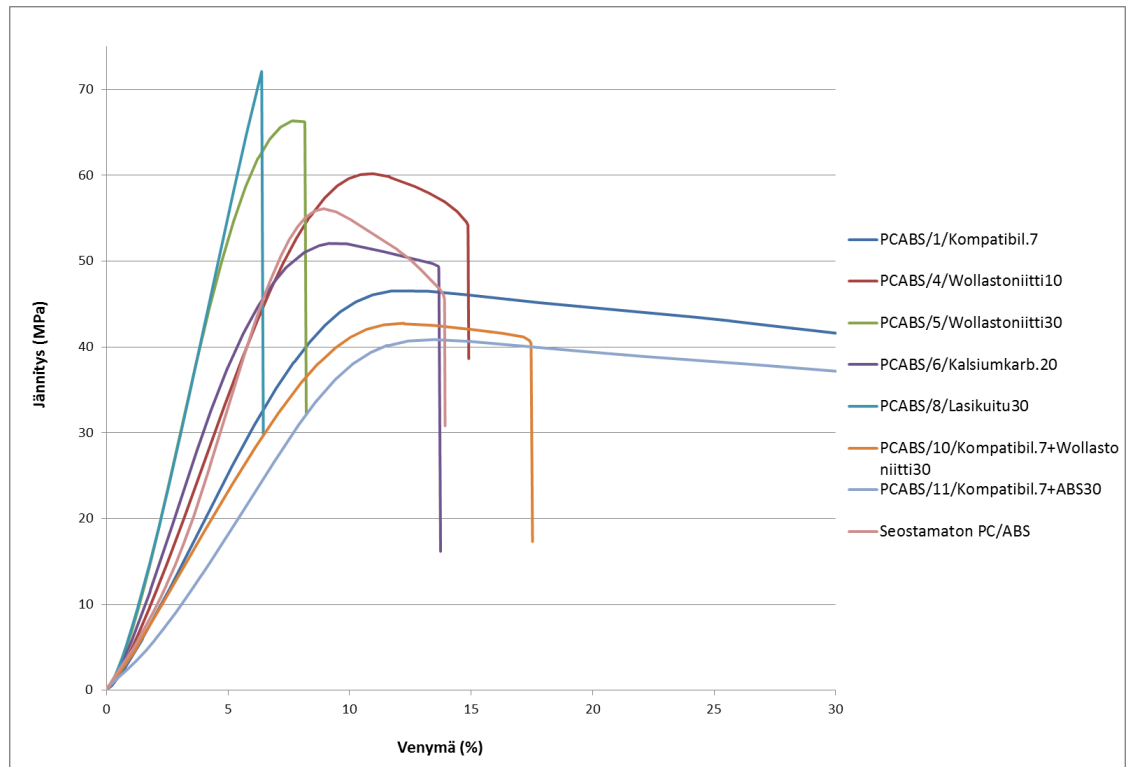
Kaikille materiaaleille suoritettiin vetokokeet. Vetokokeiden perusteella saadaan määritettyä materiaaleille vetomodulit, myötölujuudet ja -venymät sekä murtolujuudet ja -venymät. Muovien käytön kannalta myötölujuus ja -venymä ovat oleellisempia kuin murtolujuusarvot, joten niitä on tuloksissa tarkasteltu enemmän. PC/ABS-pohjaisten materiaalien vetokokeiden numeeriset arvot ovat esitettynä taulukossa 8.1.

Taulukko 8.1. PC/ABS-seosten vetokokeiden tulokset.

Näyte	Vetomoduli (MPa)		Myötölujuus (MPa)		Myötövenymä (%)		Murtolujuus (MPa)		Murtovenymä (%)	
	ka.	kh.	ka.	kh.	ka.	kh.	ka.	kh.	ka.	kh.
PCABS/1	1740.04	122.120	46.44	0.156	12.52	0.516	41.11	0.349	46.5	8.411
PCABS/2	1505.52	59.991	42.57	0.086	12.67	0.493	38.64	0.346	55.98	16.048
PCABS/4	3147.83	227.910	60.19	0.053	10.82	0.265	54.99	0.178	14.89	0.238
PCABS/5	5713.89	285.114	66.53	0.115	7.81	0.216	66.38	0.205	8.09	0.264
PCABS/6	2606.71	414.375	52.03	0.097	9.35	0.280	49.36	0.785	13.99	1.211
PCABS/7	5150.42	371.837	72.27	1.707	7.73	0.255	72.27	1.707	7.73	0.255
PCABS/8	7056.41	700.777	73.70	0.123	6.61	0.246	73.70	2.649	6.61	0.246
PCBBS/9	5019.68	240.679	44.89	0.283	8.55	0.472	43.27	1.068	9.90	0.811
PCABS/10	2681.45	171.243	42.71	0.105	12.25	0.401	41.06	0.510	17.58	1.927
PCABS/11	1551.33	211.635	40.96	0.404	13.22	0.265	36.09	0.198	42.59	9.169

Vetomodulien kohdalla tulosten keskihajonta oli melko suurta. Myös murtovenymissä hajontaa oli enemmän. Kuvassa 8.1. ovat esitettynä edustavimmat jännitys-

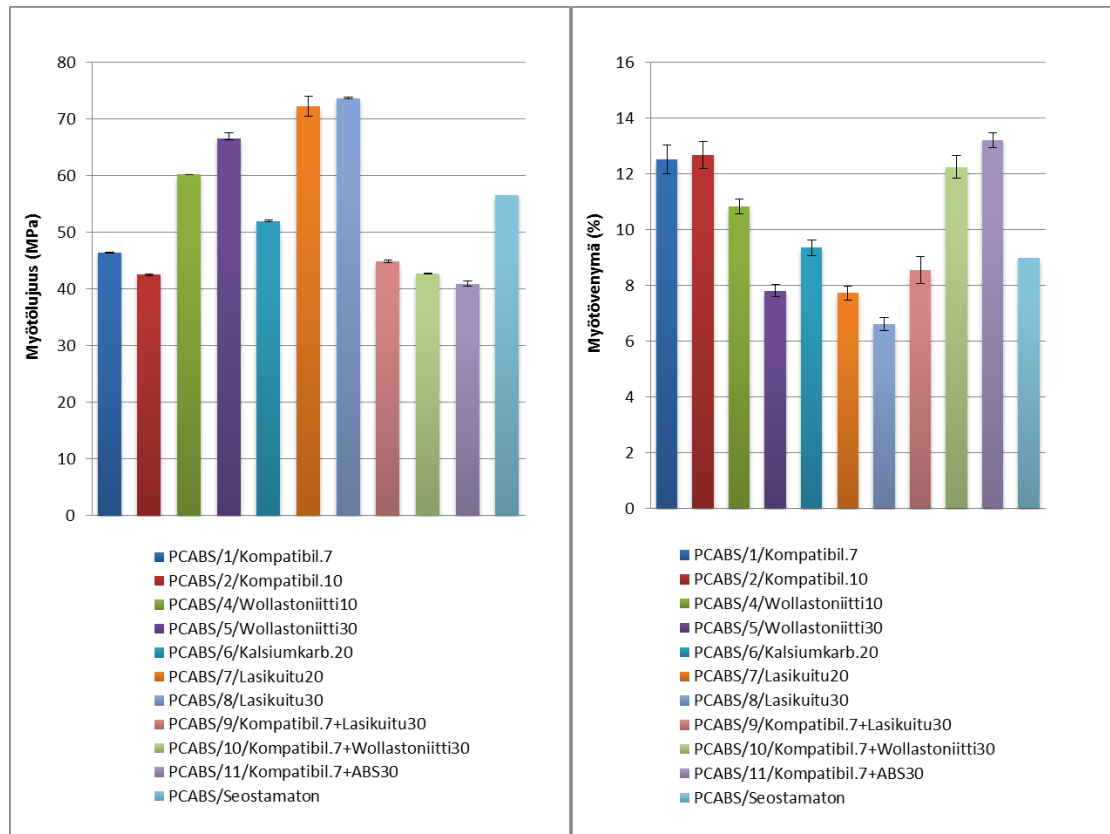
venymäkäyrät erityyppisiltä materiaaliseoksilta. Vertailun vuoksi kuvaan on piirretty myös seostamattoman materiaalin jännitys-venymäkäyrä.



Kuva 8.1. PC/ABS-seosten tyypillisiä jännitys-venymäkäyriä.

Jännitys-venymäkäyristä nähdään selkeästi, miten eri lisäaineet ovat vaikuttaneet materiaalien lujuusominaisuuksiin. Lasikuidun lisääminen (PCABS/8) on kasvattanut lujuutta, mutta käyrä nousee jyrkästi ylöspäin eli materiaalin myötövenymä on samalla heikentynyt, jolloin materiaalista on tullut myös haurasta. PCABS/5/Wollastoniitti30-seoksella on myös saatu kasvatettua materiaalin myötölujuutta, mutta myös tässä tapauksessa venymä on heikentynyt, jolloin materiaalista on tullut hauraampaa. Kun wollastoniitin määrä seoksessa oli 10 m-% (PCABS/4), saatiin lujuuden kasvattamisen ohella myös sen myötövenymää kasvamaan, jolloin materiaalista on tullut sitkeämpää. Kompatibilisaattoreita sisältävillä seoksilla (PCABS/1 ja PCABS/11) on selvästi suurin murtovenymä, mikä kertoo siitä, että materiaalien sitkeys on kasvanut. Näillä materiaaleilla myötölujuus on kuitenkin laskenut samalla. Kalsiumkarbonaatin käyttö (PCABS/6) on heikentänyt materiaalin lujuusominaisuuksia.

Kierrätetystä PC/ABS:stä modifioitujen materiaalien myötölujuuksia ja -venymiä on vertailtu tarkemmin kuvassa 8.2. Kuvaajiin on merkittynä myös mittausten keskihajonnat.



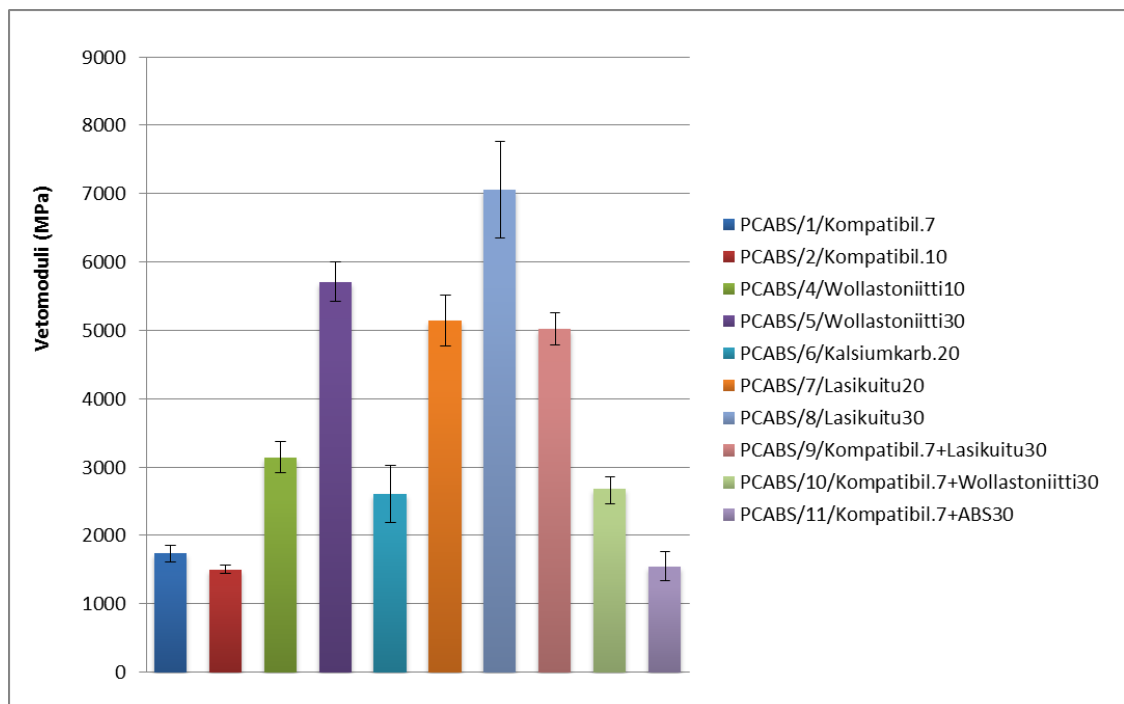
Kuva 8.2. PC/ABS-seosten myötölujuudet ja – venymät.

Kuvasta nähdään, että lasikuidun ja wollastoniitin lisäämisellä kierrätysmuovin myötölujuus on kasvanut. Kun lasikuitua on lisätty muoviin 30 m-%, niin myötölujuus on kasvanut 30 %. Kun wollastoniittia on lisätty sama määrä, myötölujuus on kasvanut 17 %. Wollastoniittia ja lasikuitua seostettiin muoviin 20 ja 30 m-% ja tuloksista nähdään, että kuitupitoisuuden kasvaessa materiaalin lujuus on kasvanut. Lujittavien kuitujen käyttö on kuitenkin johtanut materiaalien haurastumiseen, jolloin niiden myötövenymät ovat laskeneet. Kuitupitoisuuden kasvaessa venymä on edelleen pienentynyt. Kalsiumkarbonaatin käyttö (PCABS/6) täyteaineena on vaikuttanut hieman heikentävästi materiaalin myötölujuuteen, mutta venymää sen käyttö on puolestaan hieman kasvattanut.

Kompatibilisaattoreita käyttämällä kierrätetyn PC/ABS:n myötövenymiä on kasvatettu jonkin verran, mikä kertoo materiaalien sitkistymisestä. Venymät ovat kasvaneet 8 %:sta reiluun 12 %:iin seoksilla PCABS/1, 2, 10 ja 11. Seoksissa PCABS/1 ja PCABS/2 käytettiin pelkkää kompatibilisaattoria, jolloin kompatibilisaattori on reagoinut PC/ABS:n reaktiivisten ryhmien kanssa ja näin kasvattanut sen sitkeyttä. Kun kompatibilisaattoria lisättiin muoviin lasikuidun tai wollastoniitin kanssa (PCABS/9 ja PCABS/10), materiaalin myötövenymä kasvoi verrattuna seoksiin, joissa käytettiin pelkkää lujitetta. Kompatibilisaattori on siis näissäkin tapauksissa toiminut sitkistävästi. Näillä kaikilla kompatibilisaattoria sisältävillä seoksilla myötölujuusarvot ovat samalla tasolla, 40-45 MPa ja ne ovat heikommat kuin seostamattoman materiaalin. Kompatibi-

lisaattoreiden avulla on siis saatu kasvatettua muovin sitkeyttä, mutta tällöin lujuus on heikentynyt.

Lisäaineiden vaikutuksia kierrätetyn PC/ABS:n vetomoduleihin on vertailtu kuvassa 8.3. Siitä nähdään selkeästi, että lasikuidun avulla on saatu korkeimmat vetomodulien arvot (noin 5000-7000 MPa), eli nämä materiaalit ovat jäykimpiä. PCABS/9/Kompatibil.7+Lasikuitu30 -seoksen vetomoduli on myös korkea, noin 5000 MPa. Lasikuitu on siis vaikuttanut materiaalin jäykkyyteen odotetusti myös kompatibilisaattorin kanssa. PCABS/5/Wollastoniitti30 -seoksen vetomoduli on selvästi korkea, noin 5700 MPa. Kun PC/ABS:n joukkoon on lisätty wollastoniitin lisäksi kompatibilisaattoria (PCABS/10), niin materiaalin jäykkyys on heikentynyt huomattavan paljon. Ero lasikuidun ja wollastoniitin välillä kompatibilisaattorin kanssa saattaa johtua siitä, että lasikuitu on pinnoitettu kytKentäaineella, jolloin se on muodostanut sidoksia paremmin PC/ABS:n kanssa. Wollastoniittia käytettäessä kytKentäaineen käyttö saattaisi parantaa ominaisuuksia.



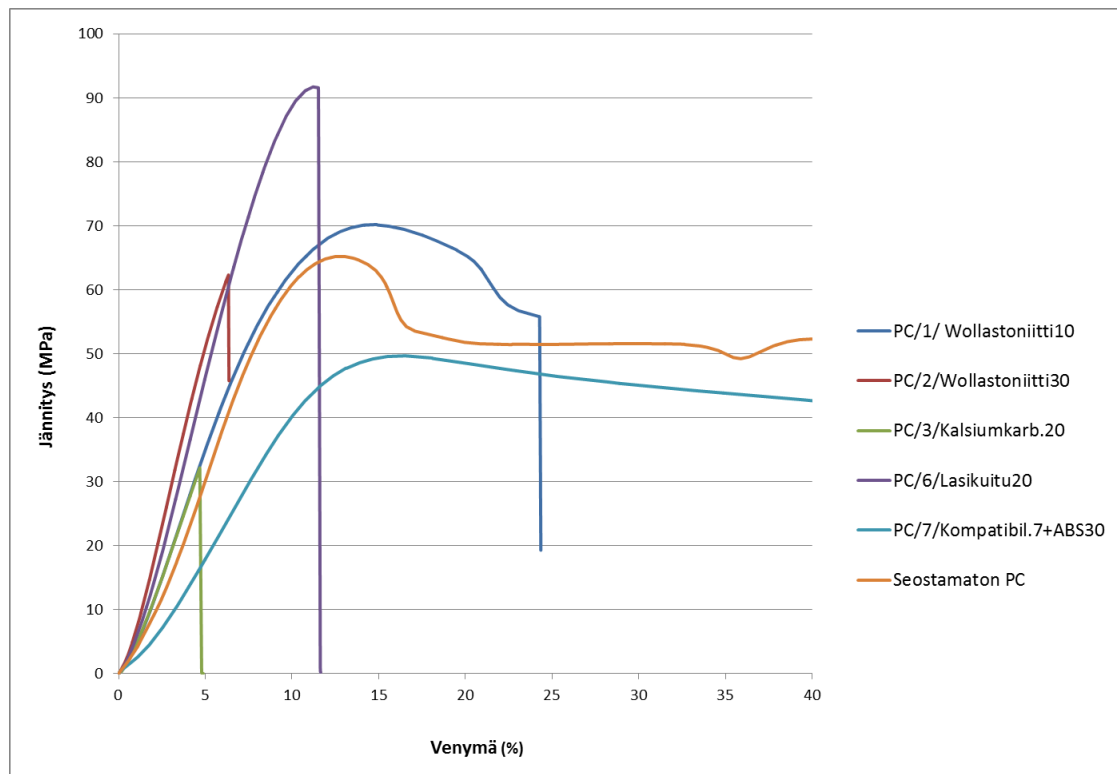
Kuva 8.3. PC/ABS-seosten vetomodulit.

Kierrätetystä polykarbonaatista modifioitujen seosten vetokokeiden numeeriset arvot on kirjattuna taulukkoon 8.2. Arvoista nähdään, että PC/3 -seoksen tuloksissa esiintyy suurta hajontaa, mikä voi johtua muun muassa materiaalin epähomogeenisuudesta. Myös PC/7 -seoksen murtovenymän hajonta on kohtuuttoman suuri.

Taulukko 8.2. PC-seosten vetokokeiden tulokset.

Näyte	Vetomoduli (MPa)		Myötölujuus (MPa)		Myötövenymä (%)		Murtolujuus (MPa)		Murtovenymä (%)	
	ka.	kh.	ka.	kh.	ka.	kh.	ka.	kh.	ka.	kh.
PC/1	2921.61	141.339	70.40	0.200	15.00	0.115	56.82	2.159	24.42	2.109
PC/2	4785.42	83.800	62.19	3.144	6.38	0.456	62.19	3.144	6.38	0.456
PC/3	2625.09	244.115	17.75	15.213	4.33	0.750	17.75	15.213	4.33	0.750
PC/6	4945.71	212.917	92.15	0.396	11.11	0.348	92.12	0.413	11.16	0.359
PC/7	1629.17	328.044	49.51	0.265	16.02	0.418	39.39	3.124	96.95	45.920

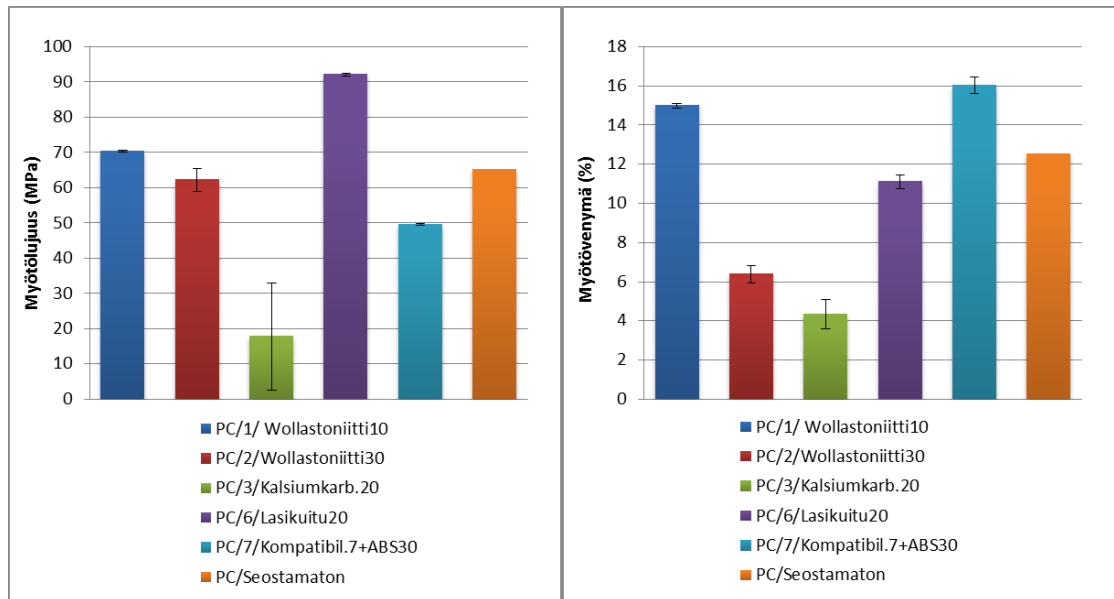
Kuvaan 8.4. on piirretty PC-seosten edustavimmat jännitys-venymäkäyrät ja vertailun vuoksi siihen on piirretty myös seostamattoman polykarbonaatin jännitys-venymäkäyrä.



Kuva 8.4. PC-seosten jännitys-venymäkäyrät.

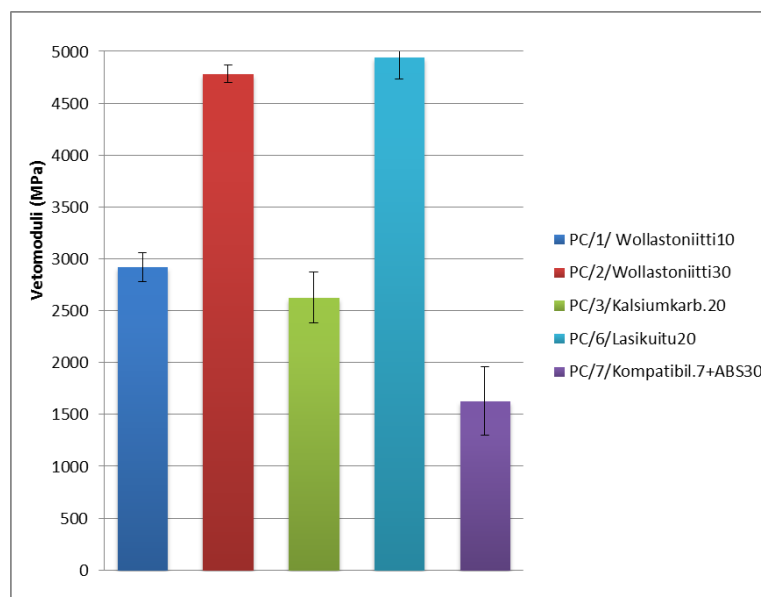
Lasikuidulla seostetun polykarbonaatin (PC/6) jännitys-venymäkäyrästä nähdään, että materiaalin lujuus on kasvanut, mutta käyrä nousee jyrkästi ylöspäin, jolloin sen myötövenymä on myös melko pieni. Materiaali myös murtuu pian myötymän jälkeen, joten se on haurasta. Myös materiaalien PC/2/Wollastoniitti30 ja PC/3/Kalsiumkarb.20 käyrät ovat samanmalliset kuin lasikuitulujitetun polykarbonaatin, mutta näissä tapauksissa myös myötölujuus on jäänyt alhaiseksi. PC/1/Wollastoniitti10 -seoksen myötölujuus ja -venymä ovat kasvaneet kuvan mukaan verrattaessa seostamattomaan polykarbonaattiin. PC/7/Kompatibil.7+ABS30 -seoksella lujuus on laskenut, mutta materiaalin myötö- ja murtovenymät ovat kasvaneet. Jännitys-venymäkäyrien perusteella materiaalien lujuuk-

sien tarkastelu on vaikeaa, joten kuvassa 8.5. on vertailtu PC-seosten myötölujuuksia ja -venymiä pylväsdiagrammien muodossa.



Kuva 8.5. PC-seosten myötölujuudet ja -venymät.

Kuvasta nähdään, että polykarbonaatin myötölujuus on kasvanut eniten (41 %), kun siihen on seostettu lasikuitua. Wollastoniitin avulla (PC/1) myötölujuutta on saatu parannettua vain 8 %. Muilla seoksilla myötölujuuksien arvot ovat heikentyneet. PC/1 – seoksen myötövenymä on parantunut 12,5 %:sta 15 %:iin ja PC/7 -seoksen 16 %:iin. Kierrätetyn polykarbonaatin modifiointi eri lisäaineiden avulla on mahdollista, mutta kuten kuvasta nähdään, lujuuden kasvaessa materiaali haurastuu herkästi. Kun taas materiaalia saadaan sitkistettyä, sen lujuus heikentyy. Kuvaan 8.6. on vielä piirretty pylväsdiagrammit PC-seosten vetomodulien arvoista.



Kuva 8.6. PC-seosten vetomodulit.

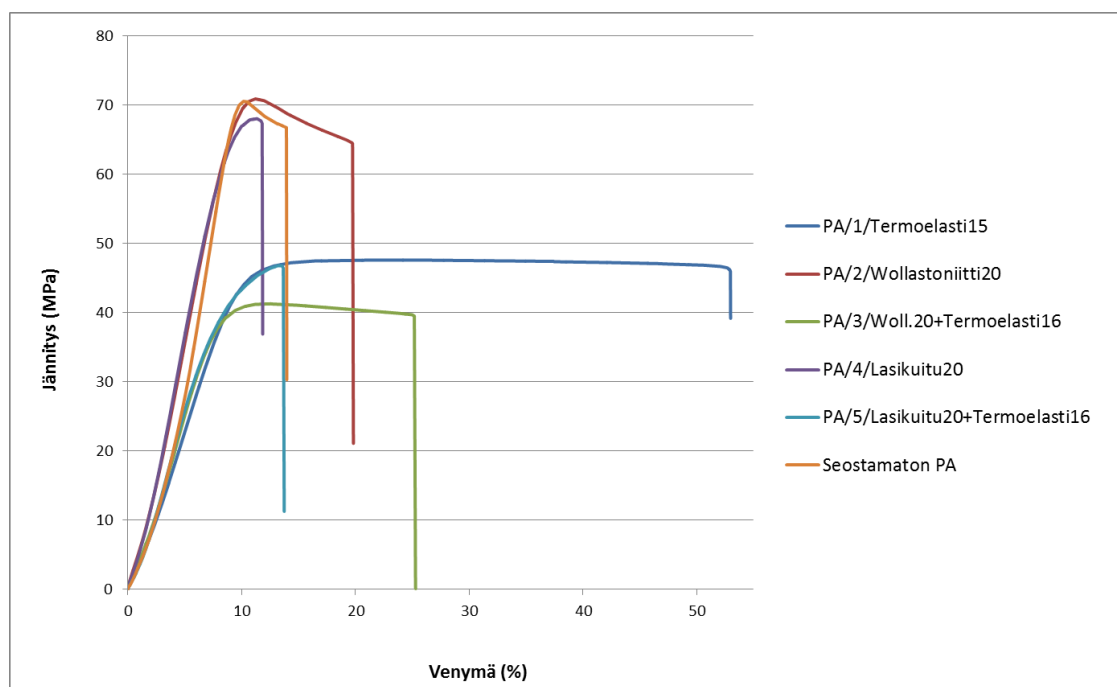
Kuvasta nähdään, että lasikuidun ja wollastoniitin käyttö on nostanut polykarbonaatin vetomodulit korkeiksi (4500-5000 MPa), jolloin nämä ovat myös jäykimmät materiaalit. PC/2/Wollastoniitti30 -seoksen vetomoduli on korkea, mutta kyseisen materiaalin myötölujuus ja -venymä olivat kuitenkin heikommät kuin seoksella, jossa wollastoniittia oli 10 m- %. Suuri täyteainepitoisuus on siis tehnyt materiaalista jäykkää ja haurasta ilman, että lujuus olisi parantunut.

Polyamidipohjaisten seosten vetokokeiden numeeriset mittaustulokset on esitettyä taulukossa 8.3. Tuloksista nähdään, että vetomodulien kohdalla keskihajonnat ovat melko suuret, mikä on tyypillistä kierrätysmateriaaleille.

Taulukko 8.3. PA-seosten vetokokeiden tulokset.

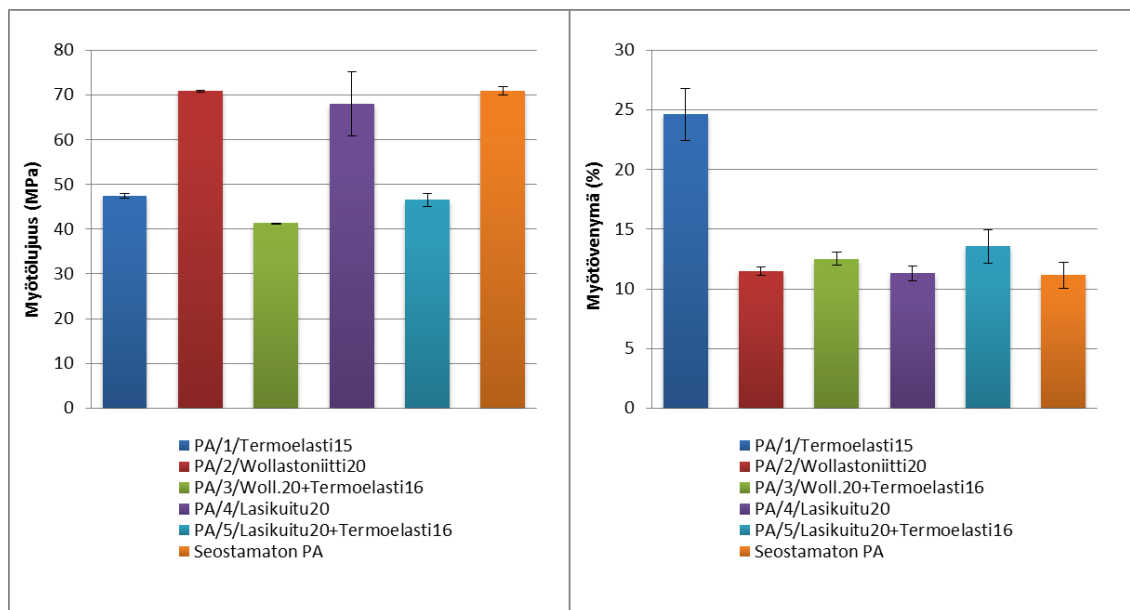
Näyte	Vetomoduli (MPa)		Myötölujuus (MPa)		Myötövenymä (%)		Murtolujuus (MPa)		Murtovenymä (%)	
	ka.	kh.	ka.	kh.	ka.	kh.	ka.	kh.	ka.	kh.
PA/1	1628.06	77.655	47.49	0.496	24.61	2.194	46.07	0.553	59.31	13.119
PA/2	3517.99	119.109	70.89	0.174	11.48	0.348	64.59	1.027	19.34	1.275
PA/3	2380.71	121.206	41.28	0.134	12.50	0.546	39.85	0.420	24.06	2.331
PA/4	2704.57	96.431	68.02	7.193	11.30	0.627	67.82	7.300	11.47	0.726
PA/5	2136.25	264.324	46.52	1.401	13.57	1.389	46.48	1.375	13.78	1.601

Kuvassa 8.7. on esitettyä eri polyamidipohjaisten seosten tyypilliset vetokokeikäyrät sekä seostamattoman polyamidin vetokokeikäyrä.



Kuva 8.7. PA-seosten tyypilliset vetokokeesta saadut jännitys-venymäkäyrät.

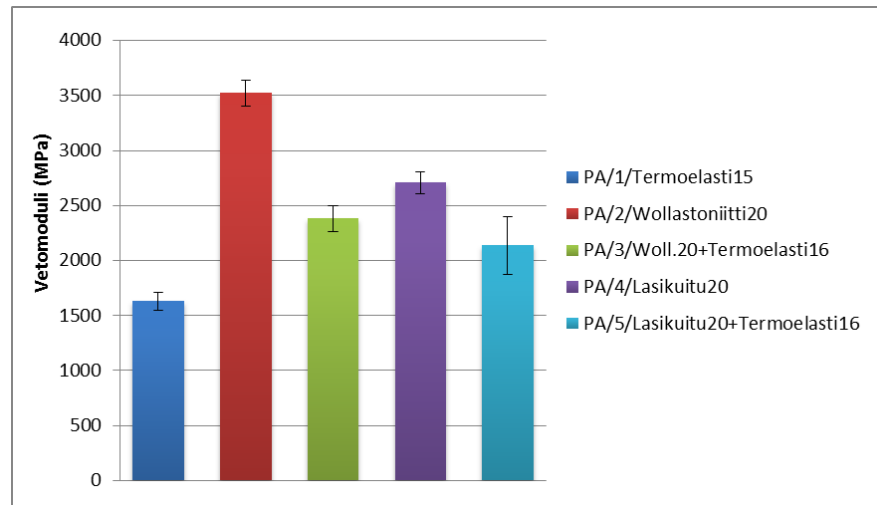
Vetokoekäyristä nähdään selvästi, miten eri lisäaineiden lisääminen on vaikuttanut kierretyn polyamidin käyttäytymiseen. Jännitys-venymäkäyrissä oli jonkin verran hajontaa saman materiaalin eri näytteiden välillä ja kuvaan on otettu edustavimmat käyrät. Kuvaajista nähdään, että termoelastin lisäämisellä on saatu parannettua materiaalin myötövenymää, jolloin materiaalista on tullut sitkeämpää. Samalla kuitenkin sen myötölujuus on laskenut. Termoelastin lisäys on vaikuttanut myös merkittävästi materiaalin murtovenymään. Materiaalin käytön kannalta niiden myötölujuus ja -venymä ovat merkittävimpiä, koska muoveilla ei juuri ole käyttöarvoa tämän jälkeen. Polyamidipohjaisen seosten myötölujuuksia on vertailtu tarkemmin kuvassa 8.8.



Kuva 8.8. PA-seosten myötölujuudet ja -venymät.

Kierrätetyn polyamidin myötölujuusominaisuuksia ei ole saatu parannettua lisäaineiden avulla. Lasikuidun lisäämisellä (PA/4/Lasikuitu20) ei ole ollut odotettua lujittavaa vaikutusta polyamidiin ja kuidun lisääminen on tehnyt materiaalista entistä haaramman eli sen myötövenymä on laskenut. Tämä johtuu luultavimmin siitä, että käytetty lasikuitu oli pinnoitettu polykarbonaatille soveltuvaksi, jolloin kuitu ei ole muodostanut riittävää adheesiota polyamidin kanssa. Myöskään wollastoniitin lisäys (PA/2/Wollastoniitti20) ei ole kasvattanut polyamidin myötölujuutta. Termoelastia lisäämällä materiaalin (PA/1/Termoelasti15) venymä on kasvanut huomattavasti, mutta samalla sen myötölujuus on laskenut. Muuten materiaalien myötövenymät ovat pysyneet alkuperäisellä tasolla. Termoelastin vaikutus sitkeyteen ei ole ollut merkittävää, kun samassa seoksessa on ollut lujittavaa ainetta (wollastoniitti tai lasikuitu). Tämä voi johtua siitä, että vaikka termoelasti on muodostanut riittävän adheesion pelkän polyamidin kanssa, se ei ole muodostanut sidosta lujitteiden kanssa. Tähän olisi voinut auttaa kytkentäaineiden käyttö.

Polyamidin modifiointi lisäaineiden avulla on vaikuttanut eri tavoin materiaalien veto-
moduleihin. Näitä arvoja on vertailtu kuvassa 8.9.



Kuva 8.9. PA-seosten vetomodulit.

Kuvasta nähdään selvästi, että wollastoniittia lisäämällä polyamidista on saatu jäykintä, kun taas termoelastin käytöllä materiaalin jäykkyys on huomattavasti alhaisempi. Lasi-
kuidun lisäyksellä polyamidin jäykkyyden olisi tullut olla selvästi korkeampi, mutta
kuidun sopimaton pinnoitus on luultavasti heikentänyt adheesiota kuidun ja polymeerin
välillä, joka on vaikuttanut myös materiaalin jäykkyyteen.

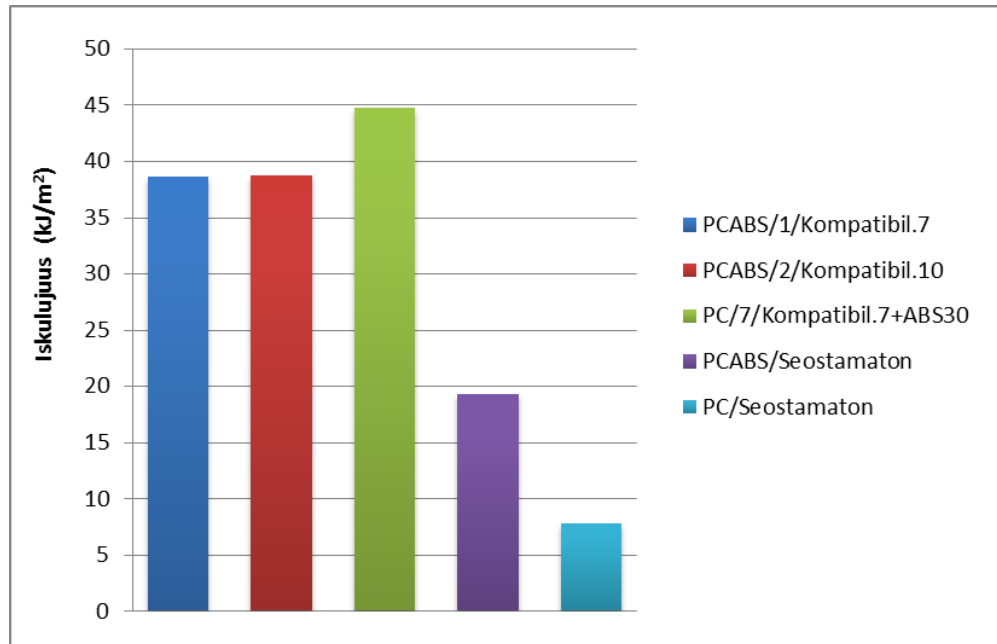
8.2 Iskukoe

Kaikille materiaaleille tehtiin iskukokeet lovetuille koekappaleille huoneenlämpötilassa. Kaikki muut koekappaleet murtuivat täysin, mutta PC/7 murtui vain osittain (murtuma-
tyyppi P). Iskukokeen kymmenen rinnakkaisen mittauksen keskiarvot keskihajontoineen
ovat esitettyinä taulukossa 8.4.

Taulukko 8.4. Iskukokeiden tulokset keskihajontoineen.

Näyte	Iskulujuus (kJ/m ²)		Näyte	Iskulujuus (kJ/m ²)	
	ka.	kh.		ka.	kh.
PCABS/1	38.638	2.404	PC/1	3.206	0.215
PCABS/2	38.721	7.940	PC/2	1.842	0.067
PCABS/4	3.383	0.505	PC/3	1.599	0.434
PCABS/5	1.639	0.066	PC/6	5.883	0.292
PCABS/6	3.583	0.523	PC/7	44.77	12.149
PCABS/7	3.866	0.223	PA/1	4.782	0.601
PCABS/8	3.795	0.161	PA/2	3.415	0.503
PCABS/9	5.801	0.126	PA/3	3.040	0.272
PCABS/10	3.834	0.163	PA/4	3.577	0.940
PCABS/11	19.323	2.68	PA/5	5.881	0.570

Suurimmalla osalla seostetuista kierrätysmateriaaleista iskulujuuksien arvot ovat yllättävän heikot. Täyteaineet ja lujittavat kuidut ovat luultavasti toimineet materiaaleissa epäjatkuvuuskohtina, jolloin materiaalien iskuherkkyys on kasvanut. Muutamilla materiaaliseoksilla iskulujuuksia on kuitenkin saatu parannettua merkittävästi, ja näiden iskulujuusarvoja on vertailtu kuvassa 8.10.



Kuva 8.10. Iskulujuusarvojen vertailua.

PCABS/1 ja PCABS/2 seoksissa kierrätettyyn PC/ABS:ään oli lisätty kompatibilisaattoria 7 ja 10 m-%. Näiden materiaalien iskulujuudet olivat parantuneet erittäin merkittävästi, noin 100 %. Käytetty kompatibilisaattori koostui kahdesta eri materiaalista: eteenin terpolymeeristä sekä eteenin ja butyyliakrylaatin kopolymeeristä. Nämä ovat reagoineet seoksen kummankin polymeerin kanssa, jolloin niiden välille on muodostunut polaarisia sidoksia ja adheesio polymeerien välillä on kasvanut. Tämän johdosta PC/ABS-seoksen iskulujuus on kasvanut, koska polymeeriketjut ovat pystyneet absorboimaan paremmin iskuenergiaa. Kompatibilisaattorin määrä ei tässä tapauksessa vaikuttanut juurikaan tuloksiin. Sopivin kompatibilisaattorin määrä tulee määrittää materiaalikohtaisesti.

Kuvasta 8.10. nähdään, että myös polykarbonaatin iskulujuutta on parannettu erittäin merkittävästi seostamalla siihen kompatibilisaattoria ja neutseellistä ABS:ää (PC/7). Iskulujuus on parantunut 7,77 kJ/m²:stä 44,77 kJ/m²:iin. Neitseellisen ABS:n iskulujuus oli 19,0 kJ/m² [55], joten se pelkästään ei ole seoksen iskulujuutta parantanut näin merkittävästi. Kompatibilisaattori on tässä tapauksessa muodostanut polaarisia sidoksia kierrätetyn PC:n ja neutseellisen ABS:n välille, jolloin materiaalin kyky absorboida is-

kuenergiaa on parantunut. Polymeerien väliset rajapintajännitykset ovat myös voineet heikentyä, jolloin adheesion parantuessa mekaaniset ominaisuudet myös parantuvat.

Taulukon 8.4. iskulujuuksien arvoista nähdään se, että kompatibilisaattorin käyttö wollastoniitin ja lasikuidun kanssa PC/ABS -seoksissa (PCABS/9 ja PCABS/10) on parantanut niiden iskulujuuksia verrattuna seoksiin, joissa oli käytetty pelkästään wollastoniittia tai lasikuitua (PCABS/5 ja PCABS/8). Kun wollastoniittia lisättiin 30 m-%, niin iskulujuus oli 1,639 kJ/m², mutta kun seokseen lisättiin wollastoniitin lisäksi 7 m-% kompatibilisaattoria, iskulujuus nousi 3,834 kJ/m². Samoin kävi myös lasikuidun kanssa, koska kompatibilisaattorin lisäys lasikuitulujitettuun materiaalin kasvatti iskulujuuden 3,795 kJ/m²:stä 5,801 kJ/m²:iin. Näiden materiaalien iskulujuudet ovat edelleen heikot, mutta tuloksista nähdään, että kompatibilisaattorin käyttö on kasvattanut materiaalien iskulujuutta. Kompatibilisaattori on luultavimmin lisännyt näissäkin tapauksissa PC/ABS -seoksen iskulujuutta.

8.3 Kovuus

Mitattujen Shore D-kovuuksien keskiarvot ja keskihajonnat ovat esitettynä taulukossa 8.5. Kovuudet mitattiin 1 sekunnin ja 15 sekunnin päästä mittakärjen painamisesta materiaaliin ja rinnakkaisia mittauksia tehtiin viisi.

Taulukko 8.5. Kovuusmittausten tulokset keskihajontoineen.

Näyte		Shore D		Näyte		Shore D	
		t ₁	t ₁₅			t ₁	t ₁₅
PCABS/1	ka.	76.60	73.40	PC/2	ka.	85.80	84.20
	kh.	0.55	0.55		kh.	0.45	0.45
PCABS/2	ka.	74.40	71.40	PC/3	ka.	81.40	79.80
	kh.	0.55	0.55		kh.	3.05	2.59
PCABS/4	ka.	77.20	75.40	PC/6	ka.	82.80	80.80
	kh.	0.84	0.89		kh.	0.45	0.45
PCABS/5	ka.	83.80	82.00	PA/1	ka.	70.80	67.00
	kh.	0.84	1.22		kh.	2.17	2.12
PCABS/6	ka.	82.60	80.60	PA/2	ka.	77.40	73.80
	kh.	0.55	0.55		kh.	0.89	1.10
PCABS/7	ka.	76.00	74.80	PA/3	ka.	68.40	64.80
	kh.	1.87	1.64		kh.	2.61	2.59
PCABS/8	ka.	77.40	76.40	PA/4	ka.	78.80	74.60
	kh.	1.52	1.52		kh.	1.30	1.14
PC/1	ka.	82.80	81.00	PA/5	ka.	75.20	70.00
	kh.	0.45	0.00		kh.	0.84	0.71

Materiaalien modifioinneilla ei ollut merkittävää vaikutusta niiden kovuuksiin. Kierrätetyn seostamattoman PC/ABS:n kovuus ajassa t₁₅ oli 77,4, PC:n 81,8 ja PA:n 76,2. Vain

PA/1 ja PA/3 näytteiden kovuudet ovat laskeneet selvemmin, mikä johtuu siitä, että niihin seostettiin termoelastia, jonka kovuus on selvästi kestumuoveja alhaisempi.

Materiaalin kovuus kasvaa, kun kiteisyysaste ja tiheys kasvavat. Myös täyteaineiden käyttö vaikuttaa materiaalin kovuuteen. Tässä tapauksessa kovuuksien muutokset ovat olleet melko pieniä ja tapauskohtaisesti vaihtelevia, joten niistä ei voida tehdä juurikaan päätelmiä materiaaliominaisuuksista. Materiaalin kovuuksien avulla voidaan kuitenkin päätellä niiden naarmuuntumisenkestoa. Termoelastilla seostetuilla polyamideilla kovuudet olivat huonoimmat, joten ne naarmuuntuvat helpoiten näistä materiaaleista, kun taas polykarbonaattipohjaisilla materiaaleilla saatiin korkeimmat kovuusarvot ja näin ollen niiden naarmuuntumisenkesto on paras.

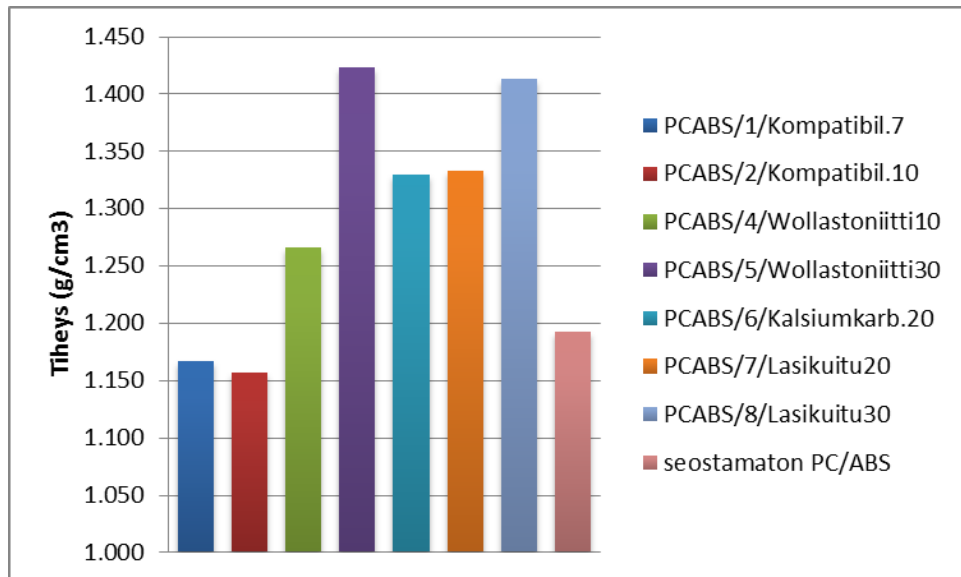
8.4 Tiheys

Modifioitujen materiaalien tiheydet määritettiin, jotta voidaan arvioida onko materiaalien molekyyliarakenteissa tapahtunut merkittäviä muutoksia. Mitatut arvot ovat esitettyinä taulukossa 8.6.

Taulukko 8.6. Materiaalien tiheyksien keskiarvot ja keskihajonnat.

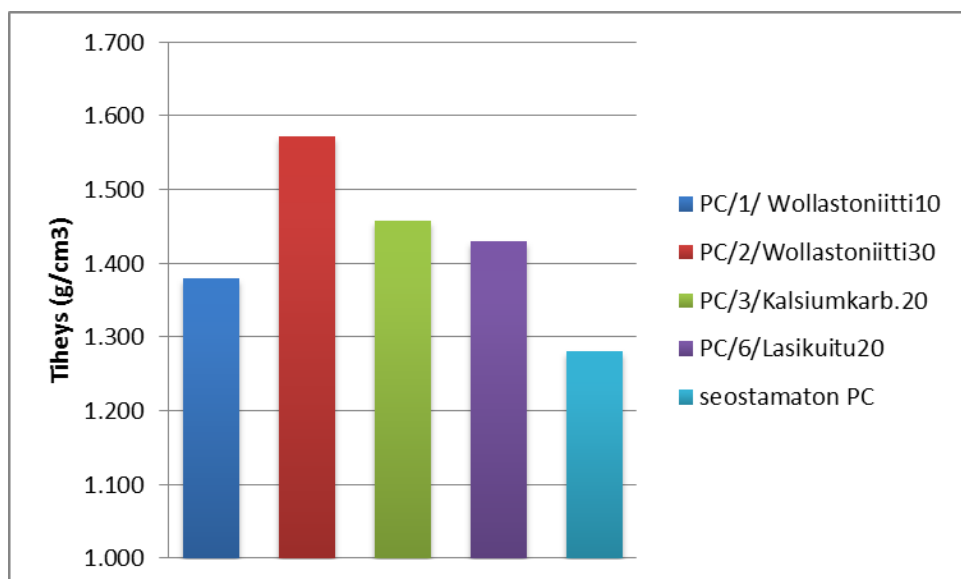
Näyte	Tiheys (g/cm ³)	
	ka.	kh.
PCABS/1	1.167	0.002
PCABS/2	1.156	0.001
PCABS/4	1.266	0.011
PCABS/5	1.423	0.002
PCABS/6	1.329	0.003
PCABS/7	1.333	0.003
PCABS/8	1.413	0.002
PC/1	1.381	0.001
PC/2	1.573	0.073
PC/3	1.459	0.002
PC/6	1.431	0.000
PA/1	1.093	0.000
PA/2	1.279	0.001
PA/3	1.219	0.000
PA/4	1.270	0.007
PA/5	1.198	0.025

Seostamattoman PC/ABS:n tiheys oli 1,192 g/cm³, PC:n 1,282 g/cm³ ja PA:n 1,132 g/cm³. Niihin verrattuna modifioitujen materiaalien tiheydet ovat oikeanlaisia. Tiheydet ovat muuttuneet käytetyn lisäaineen mukaisesti eikä tuloksissa ole havaittavissa poikkeavuuksia. Kuvassa 8.11. on esitetty PC/ABS-seosten tiheydet pylväsdiagrammeina.

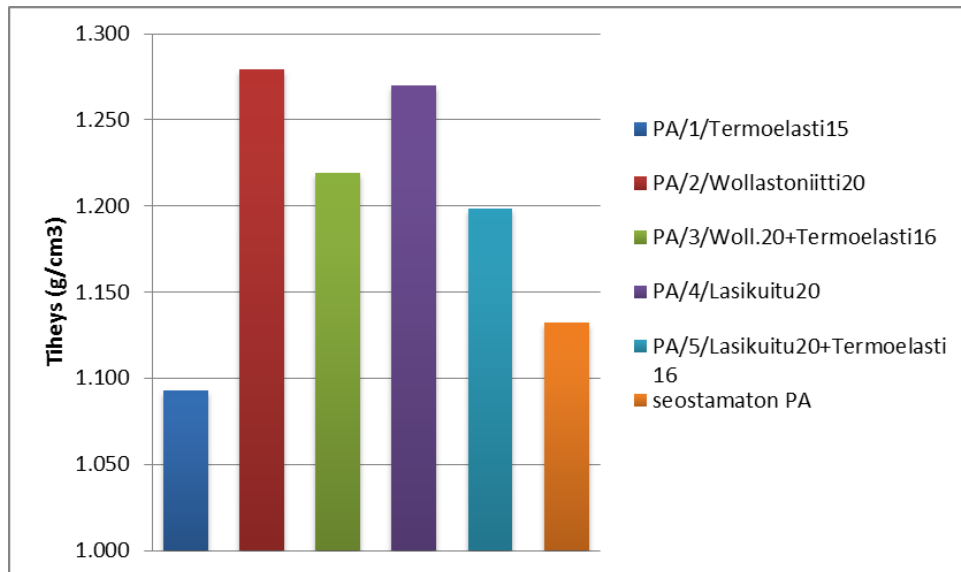


Kuva 8.11. PC/ABS-seosten tiheydet.

Kuvasta nähdään selvästi, miten eri lisäaineet ovat vaikuttaneet materiaalin tiheyteen. Käytetyillä kompatibilisaattoreilla oli matalampi tiheys kuin seostamattomalla PC/ABS:llä, joten niiden lisäys on alentanut seoksien PCABS/1 ja PCABS/2 tiheyksiä hieman. Muiden seosten materiaalien tiheydet ovat kasvaneet täyteainepitoisuuden kasvassa, koska täyteaineiden tiheydet ovat korkeammat kuin polymeerien. Wollastoniittia ja lasikuitua lisättiin kumpaakin 30 m- %, jolloin niiden tiheydet kasvoivat noin 19 %. Täyteaineiden lisäykset polykarbonaattiin ovat vastaavalla tavalla muuttaneet seosten tiheyksiä. Kuvassa 8.12. on esitettyä modifioitujen PC-seosten tiheydet ja kuvassa 8.13. PA-seosten tiheydet.



Kuva 8.12. PC-seosten tiheydet.



Kuva 8.13. PA-seosten tiheydet.

PA-seosten tiheydet olivat muuttuneet myös odotetulla tavalla. Termoelastin lisäys alensi tiheyksiä, koska sen tiheys oli vain $0,92 \text{ g/cm}^3$, kun taas lasikuidun ja wollastonii-
tin lisäys kasvatti seoksien tiheyksiä.

Eri materiaalien välillä tiheydet muuttuivat myös samalla tavalla. 20 massaprosentin lisäys lasikuitua kasvatti kaikkien kolmen muovin tiheyttä noin 12 %. Tiheyksien muutokset olivat odotettuja ja loogisia. Kun täyteainepitoisuus kasvoi, myös tiheys kasvoi, koska täyteaineiden tiheydet olivat korkeammat kuin muovien.

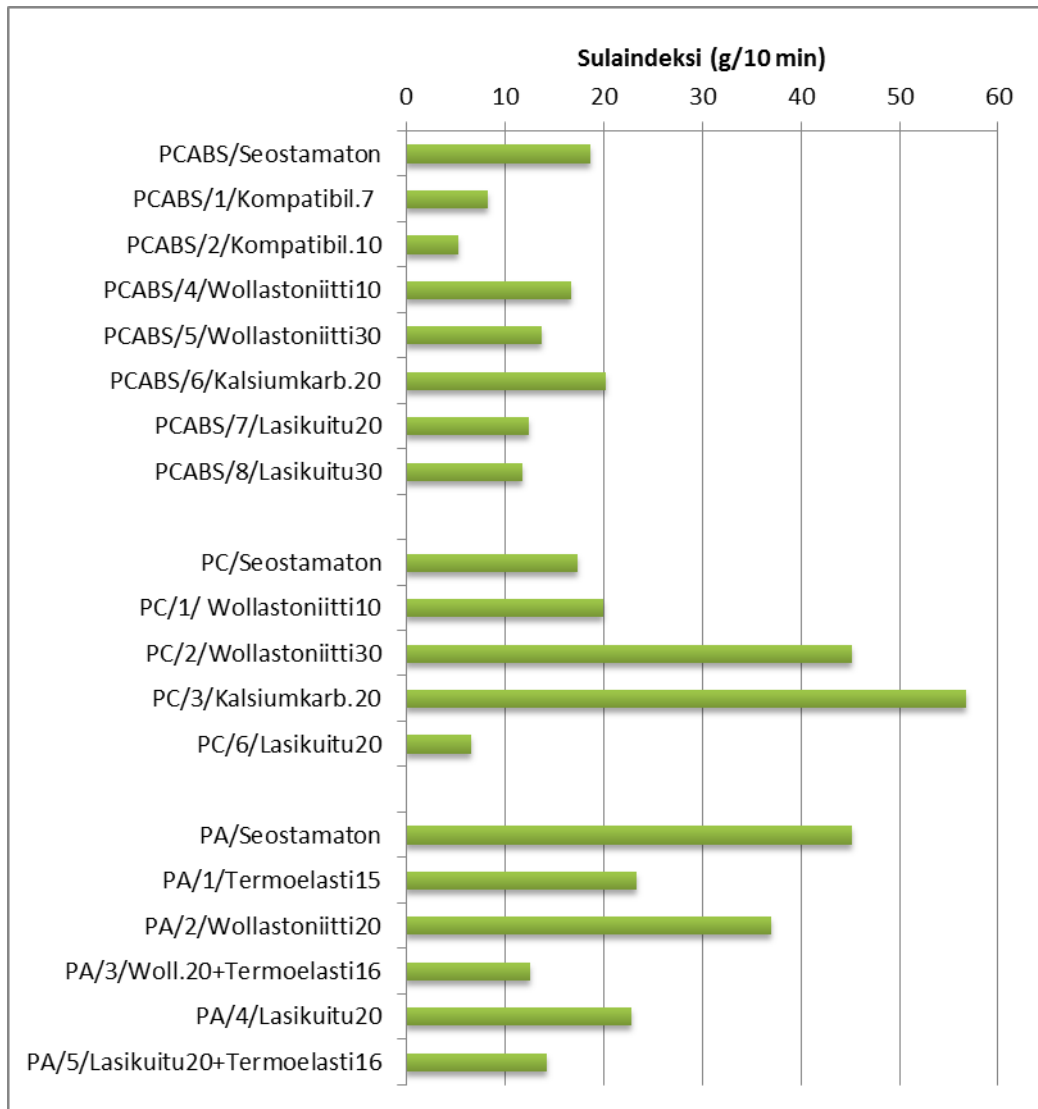
8.5 Sulaindeksi

Modifioitujen materiaalien sulaindeksit mitattiin, jotta saatiin tietoa niiden viskositeetista. Materiaalien sulaindeksit vaihtelivat huomattavasti riippuen käytössä olevasta lisäaineesta. Mitatut tilavuusvirrat ja niistä lasketut sulaindeksin arvot ovat esitettynä taulukossa 8.7.

Taulukko 8.7. Materiaalien tilavuusvirrat ja niistä lasketut massavirrat (sulaindeksi).

Näyte	MVR (cm ³ /10 min)		MFR (g/10 min)
	ka.	kh.	
PCABS/1	7.89	0.145	8.3
PCABS/2	5.14	0.154	5.3
PCABS/4	14.6	0.083	16.7
PCABS/5	10.5	0.113	13.7
PCABS/6	16.6	0.135	20.2
PCABS/7	10.1	0.090	12.4
PCABS/8	9.1	0.141	11.8
PC/1	16.86	0.338	19.9
PC/2	34.95	1.395	45.2
PC/3	43.5	0.915	56.7
PC/4	74.4	3.608	114.0
PC/6	5.1	0.121	6.6
PA/1	24.01	0.239	23.3
PA/2	32.27	0.150	37.0
PA/3	11.6	0.084	12.6
PA/4	20.1	0.235	22.8
PA/5	13.3	0.260	14.3

Sulaindeksin kasvaessa materiaalin viskositeetti pienentyy eli materiaalin virtaavuus kasvaa. Viskositeettiin vaikuttavat monet eri tekijät, kuten polymeeriketjujen pituus ja haaroituneisuus. Materiaalin viskositeetilla taas on vaikutusta sen prosessoitavuuteen. Mittaustuloksista nähdään, että PC/4 -seoksen sulaindeksi on todella suuri. Kyseisen materiaalin prosessointi ei onnistunut ja materiaalista tuli hyvin haurasta. Muovin viskositeetin lasku kertoo siitä, että sen molekyyliketjut ovat katkeilleet ja kietoumat purkautuneet. Seokseen lisätyn ABS:n rakenne oli luultavasti täysin hajonnut. Muiden muoviseosten ja alkuperäisten seostamattomien kierrätysmuovien sulaindeksien arvot on koottu kuvaan 8.14., josta nähdään selvemmin erot eri seosten välillä.



Kuva 8.14. Materiaalien sulaindeksien vertailua.

PC/ABS:stä valmistetuilla seoksilla sulaindeksien arvot ovat pääasiassa laskeneet hieman, mikä oli odotettavaa kun polymeerin joukkoon sekoitettiin eri lisäaineita. PCABS/1 ja PCABS/2 -seosten sulaindeksit olivat laskeneet selvästi eniten alkuperäisestä. Niissä lisäaineena olleiden kompatibilisaattoreiden sulaindeksit olivat matalammat kuin kierrätetyn PC/ABS:n, mutta pienestä pitoisuudesta johtuen se ei pelkästään ole laskenut seoksien sulaindeksiä näin merkittävästi. Kompatibilisaattori on luultavasti haaroittanut polymeerin molekyyliketjuja ja muodostanut polaarisia sidoksia polymeerin kanssa, jolloin polymeeri on kietoutunut enemmän ja sen viskositeetti on kasvanut. Näillä kahdella seoksella iskulujuudet olivat myös kasvaneet merkittävästi, mikä kertoo vahvemmista sidoksista polymeeriketjujen välillä.

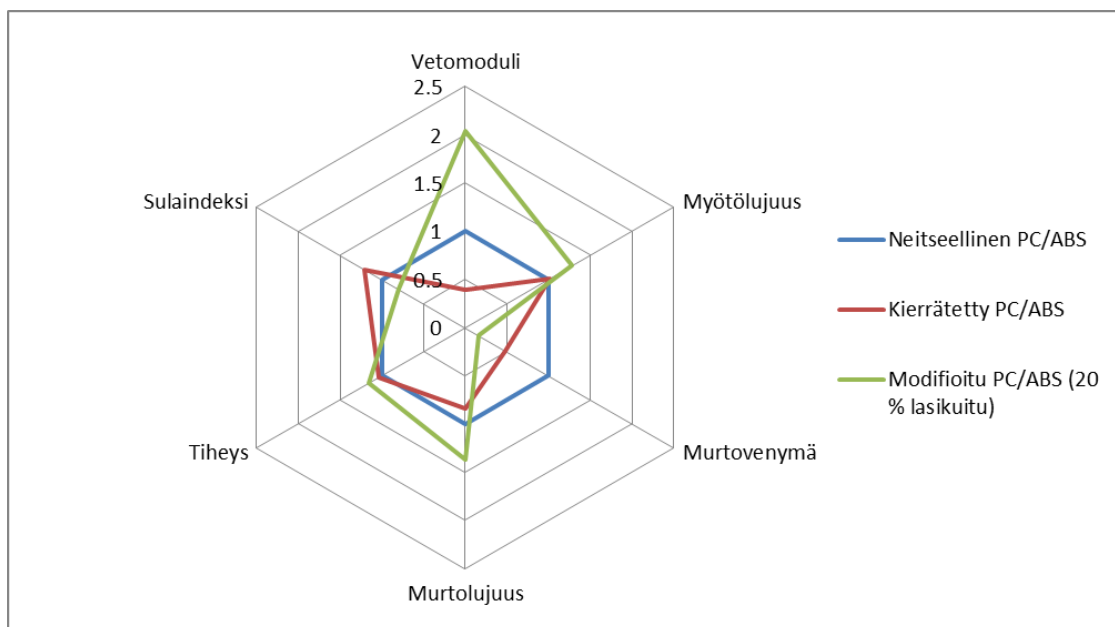
Lisäaineiden käytöllä on vaikutusta materiaalien viskositeettiin eli virtaavuuteen. Lasikuidun käyttö on pienentänyt materiaalien sulaindeksiä kaikissa seoksissa, joissa sitä on ollut. Materiaalien viskositeetti on kasvanut kuitujen hidastaessa materiaalin virtaavuutta ja esimerkiksi ruiskuvalussa tämä voi aiheuttaa haasteita, kun materiaali ei virtaa riit-

tävän hyvin muottiin. PA-seoksilla termoelastin käyttö on pienentänyt materiaalien sulaindeksijä selvästi. PC-seoksien sulaindeksien käyttäytymisessä on poikkeavuutta muihin tuloksiin verratessa. PC/2/Wollastoniitti30 ja PC/3/Kalsiumkarb.20 näytteiden sulaindeksit ovat kasvaneet huomattavan paljon. Polymeerin molekyyli rakenne on näissä tapauksissa hajonnut merkittävästi tai suuri täyteainepitoisuus ei ole soveltunut polycarbonaatille.

8.6 Modifiointien vaikutuksia ja vertailua

Modifioinnit ovat vaikuttaneet kierrätettyjen materiaalien ominaisuuksiin eri tavoin. Tulosten havainnollistamiseksi modifioitujen muovien ominaisuuksia voidaan verrata kierrätetyn ja neitseellisen muovin ominaisuuksiin. Seuraavat kuvat 8.15.–8.19. on piirretty liitteessä 1 olevien kuvien tietojen pohjalta. Neitseellisen materiaalin ominaisuuksille on annettu suhdeluku yksi ja kierrätetyn sekä modifioidun materiaalin ominaisuuksia on verrattu tähän, jolloin niiden ominaisuuksien arvot ovat prosentuaaliset osuudet neitseellisen materiaalin ominaisuuden arvosta.

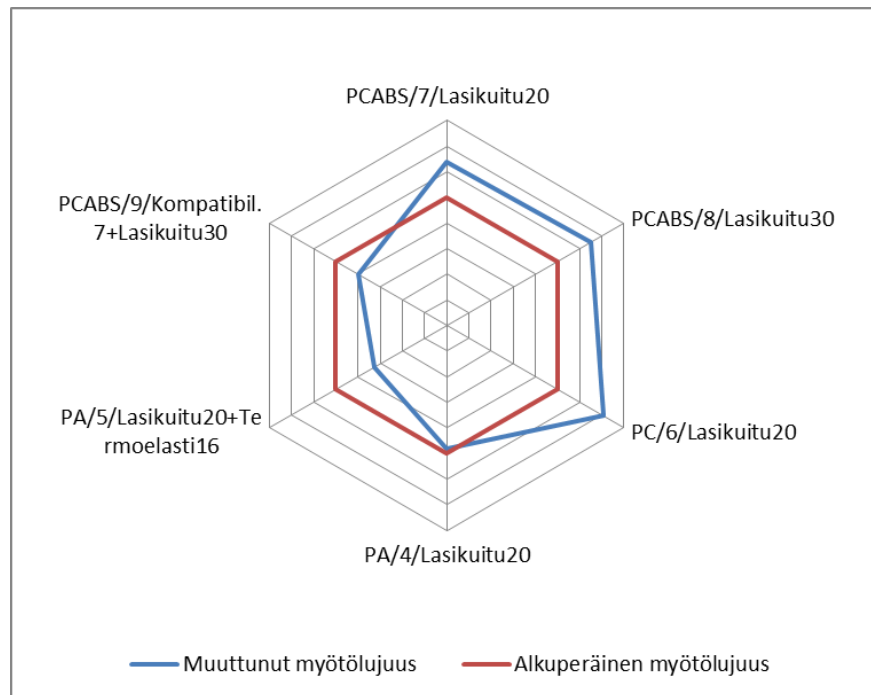
Kuvassa 8.15 on verrattu lasikuidulla modifioidun PC/ABS:n ominaisuuksia kierrätetyn ja neitseellisen materiaalin ominaisuuksiin. Kuvasta nähdään, että lasikuidun lisääminen on kasvattanut muovin vetomodulia erittäin paljon eli materiaali on jäykistynyt. Modifiointi on vaikuttanut myös PC/ABS:n myötö- ja murtolujuuksiin parantaen niitä. Samalla kuitenkin murtovenymä on laskenut.



Kuva 8.15. Lasikuidulla modifioidun PC/ABS:n ominaisuuksien vertailua kierrätetyn ja neitseelliseen materiaalin ominaisuuksiin. [45]

Kuvasta nähdään myös, että lasikuidun lisääminen on alentanut materiaalin sulaindeksiä, jolloin sen virtaavuus heikkenee, mikä tulee huomioida prosessoinnissa. Lasikuidun

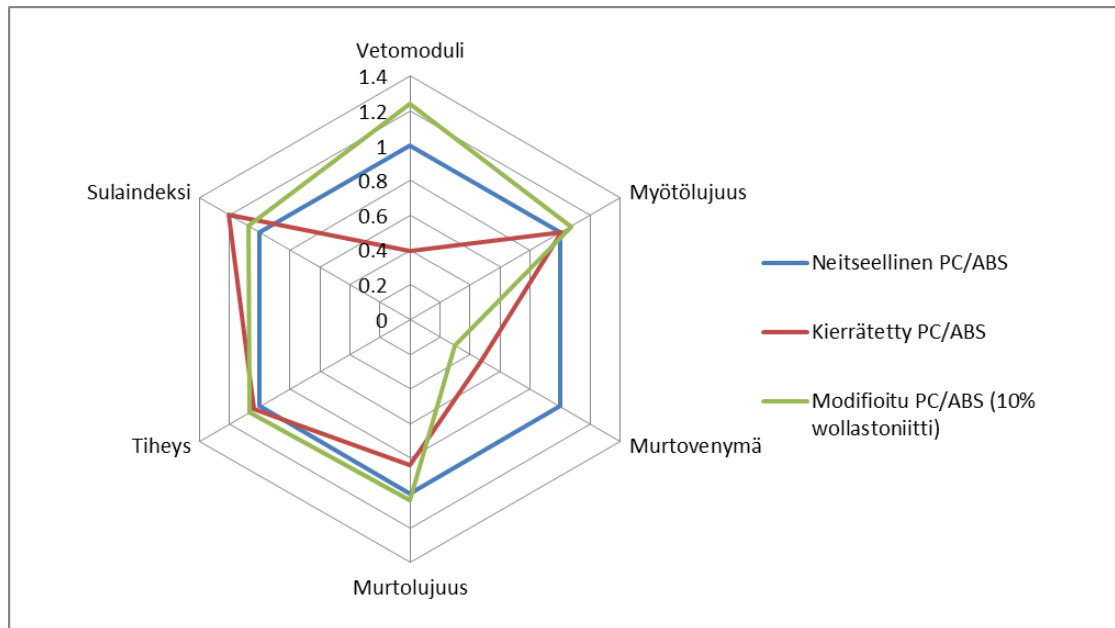
vaikutuksia eri materiaalien myötölujuuksiin on vielä vertailtu kuvassa 8.16. Siinä eri kierrätettyjen muovien myötölujuuksille on annettu suhdeluku yksi, johon modifioidun muovin arvoa on verrattu.



Kuva 8.16. Lasikuidun vaikutuksen vertailua eri materiaalien myötölujuuksiin. [45]

Lasikuidun lisääminen kierrätettyihin materiaaleihin on vaikuttanut eri tavalla eri polymeerien myötölujuuksiin. Kun lasikuitua lisättiin materiaaleihin 20 m-%, niin PC/ABS:n myötölujuus kasvoi 28 % ja PC:n 41 %, kun taas PA:n myötölujuus laski 4 %. PA/5-seoksessa, jossa oli sekä lasikuitua, että termoelastia, myötölujuus laski 35 %. Lasikuitua lisättiin PC/ABS:ään myös 30 m-%, mutta lasikuidun määrän kasvattamisella ei enää juurikaan saatu parannettua materiaalin myötölujuutta. Lasikuitu kasvatti eniten polykarbonaatin myötölujuutta, koska se oli pinnoitettu soveltumaan polykarbonaatille. Tällöin kuidun ja polymeerin välille muodostui hyvä adheesio, ja näin ollen kuitu pystyi kantamaan kuormaa parhaiten. Lasikuidun käytöllä saadaan aikaan merkittävää ominaisuuksien parantumista, mutta tällöin tulee ottaa huomioon materiaalien kierrätyksen vaikeutuminen sekä tiheyden kasvun myötä tuotteiden painonnousu.

Wollastoniittia käytettiin modifioinneissa parantamaan kierrätysmateriaalien mekaanisia ominaisuuksia. Se on edullisempaa kuin lasikuitu, joten wollastoniitin käyttö ei nostaisi kierrätysmateriaalin hintaa niin paljon kuin lasikuitu. Wollastoniittia lisättiin muoveihin eri määriä ja 10 m-%:n pitoisuudella saatiin optimaalisimmat ominaisuudet. Tällöin wollastoniitin lisäys kasvatti sekä myötölujuutta että -venymää. Kuvassa 8.17. on vertailtu wollastoniitilla modifioidun PC/ABS:n ominaisuuksia kierrätettyyn ja neitseelliseen materiaaliin.

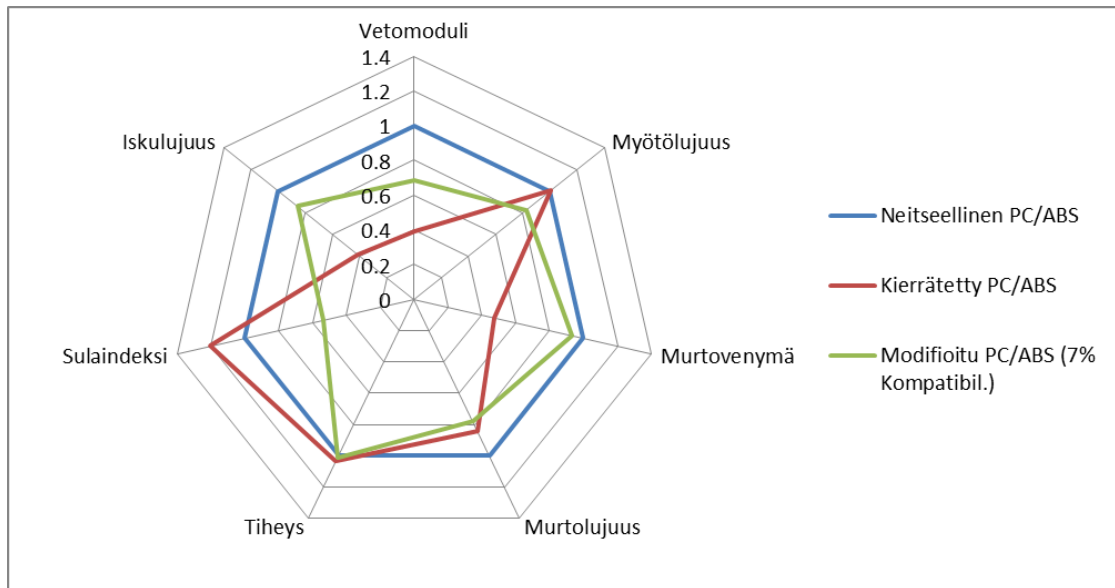


Kuva 8.17. Wollastoniitilla modifioidun PC/ABS:n ominaisuuksien vertailua kierrätetyn ja neitseellisen materiaalin ominaisuuksiin. [45]

Kuvasta nähdään, että materiaalin murtolujuus on kasvanut modifioinnin avulla neitseellisen materiaalin tasolle. Myötölujuus oli ennestään jo lähellä neitseellistä, mutta modifiointi on sitä vielä hieman parantanut. Kierrätysmateriaalin heikko vetomoduli on parantunut selvästi eniten. Toisaalta tässäkin tapauksessa lujittavan materiaalin lisäys on heikentänyt materiaalin murtovenymää, mikä kertoo sitkeyden heikentymisestä.

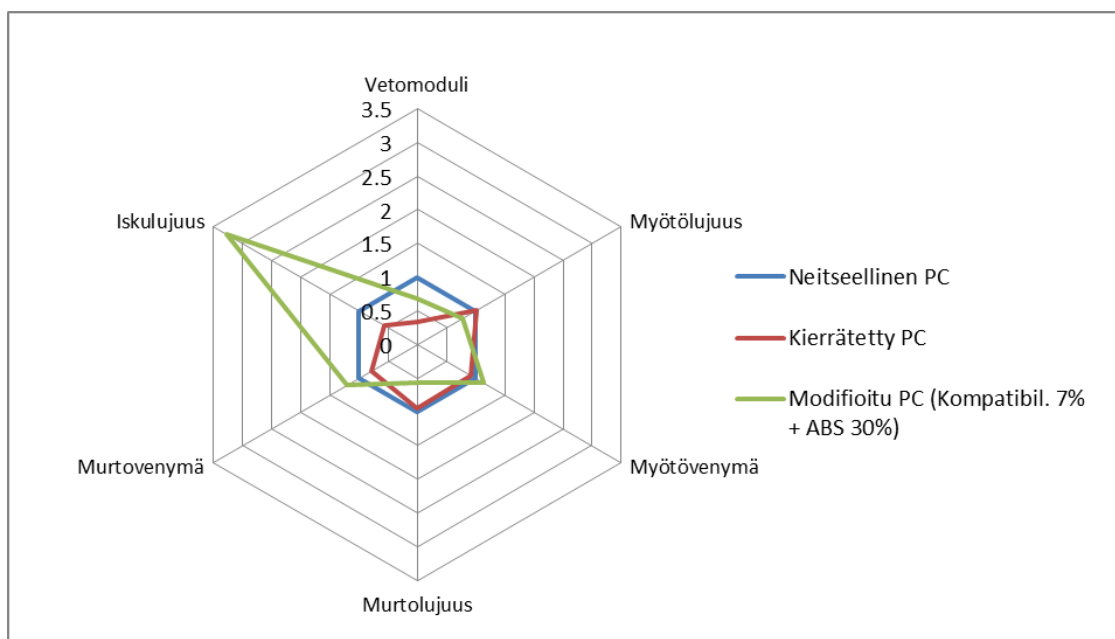
Wollastoniitti voisi parantaa ominaisuuksia vielä enemmän, mikäli täyteaine syötettäisiin kompaundoinnissa vasta sulan muovin joukkoon sivusyötön avulla. Ekstruusion korkeat leikkausvoimat ovat saattaneet rikkoa wollastonitiin kiderakennetta, koska wollastoniitilla on korkea sivujenvälinen suhde. Wollastoniitti heikensi materiaalien iskulujuuksia ja murtovenymiä, mikä kertoo siitä, että täyteaineen ja muovin välille ei ole syntynyt riittävän lujia sidoksia. Kytkeäaineiden käytöllä saattaisi olla positiivinen vaikutus ominaisuuksiin.

Kierrätysmateriaalien ominaisuuksia modifioitiin myös kompatibilisaattorin avulla. Tällä tavoiteltiin PC/ABS:n kahden eri polymeerin välisten sidosten parantumista, jolloin sen ominaisuudet voivat parantua. Kuvassa 8.18. on vertailtu 7 m-% kompatibilisaattoria sisältävän PC/ABS:n ominaisuuksia kierrätetyn ja neitseellisen PC/ABS:n kanssa. Kuvasta nähdään, että kompatibilisaattorin avulla kierrätysmateriaalin erittäin heikkoa iskulujuutta on saatu parannettua lähelle neitseellisen materiaalin iskulujuutta. Samalla myös murtovenymä on kasvanut lähelle neitseellistä. Myös vetomodulin arvo on parantunut, mutta toisaalta lujuusarvoissa on nähtävissä heikkenemistä. Lujuusarvojen heikentyminen on kuitenkin melko pientä verrattuna siihen, kuinka paljon iskulujuus on kasvanut.



Kuva 8.18. Kompatibilisaattorilla modifioidun PC/ABS:n ominaisuuksien vertailua kierrätetyn ja neitseellisen materiaalin ominaisuuksiin. [45]

Kompatibilisaattoria sekoitettiin myös kierrätetyn PC:n joukkoon neitseellisen ABS:n kanssa, jolloin se paransi myös materiaalin iskulujuutta merkittävästi. Kompatibilisaattorin vaikutus perustuu sen muodostamiin polaarisiin sidoksiin eri polymeerien välillä, jolloin polymeerien välinen adheesio parantuu ja mekaaniset ominaisuudet parantuvat. Oikealla kompatibilisaattorin valinnalla voidaan pienilläkin pitoisuuksilla parantaa kierrätetyn polymeeriseoksen ominaisuuksia merkittävän paljon. Kuvassa 8.19. on vertailtu vielä modifioidun PC:n ominaisuuksia.



Kuva 8.19. Kompatibilisaattorilla ja ABS:llä modifioidun PC:n ominaisuuksien vertailua kierrätetyn ja neitseellisen materiaalin ominaisuuksiin. [45; 56]

Kompatibilisaattorin ja neutseellisen ABS:n lisäyksellä kierrätetyn polykarbonaatin ominaisuuksia on saatu parannettua huomattavasti. Materiaalin iskulujuus on lähes viisinkertaistunut ja samalla myös sen myötö- ja murtovenymät ovat kasvaneet paremmiksi kuin neutseellisen polykarbonaatin. Materiaalin vetomoduli on myös parantunut, mutta kuten edellisissäkin tapauksissa, lujuus on heikentynyt. Tämä materiaali soveltuisi oikein hyvin iskunkestoa vaativiin sovelluskohteisiin.

Kierrätysmateriaaleilla iskulujuuksien heikentyminen on hyvin yleistä ja niiden ominaisuuksien parantaminen on haastavaa. Kompatibilisaattoreiden avulla tässä työssä onnistuttiin iskulujuutta parantamaan, mutta toisaalta monella sekoituksella iskulujuus heikentyi entisestään. Käytetyt täyteaineet ja lujitteet toimivat polymeerin seassa kuitenkin epäjatkuvuuskohtina, jolloin nimenomaan iskulujuus heikentyy. Kytkeäineiden käytöllä saattaisi saada näitä ominaisuuksia parannettua.

Polykarbonaatin ja PC/ABS:n lujuuksia ja jäykkyyttä saatiin parannettua lasikuidun ja wollastoniitin avulla. Näiden täyteaineiden käytössä oikean täyteainepitoisuuden määrittäminen on tärkeää sovelluskohteen mukaan ja jo melko pienellä pitoisuudella voidaan saavuttaa riittävät parannukset ominaisuuksiin. Kalsiumkarbonaatin avulla ominaisuudet heikentyivät, joten sen käyttö ei ole järkevää modifioinneissa. Materiaalien kovuuDET eivät muuttuneet modifiointien seurauksena merkittävästi, joten tuotesovelluksia ajatellen voidaan todeta kierrätysmateriaalien kovuuksien olevan riittävät.

Muovien kierrätyksessä materiaalin prosessointikerrat lisääntyvät, mikä yleensä kasvattaa niiden virtaavuutta eli sulaindeksit kasvavat. Polymeereissä tapahtuu molekyyliketjujen katkeilua korkean prosessointilämmön ja -paineen vaikutuksesta, jolloin molekyyliketjut pääsevät liikkumaan paremmin toistensa ohitse. Lisäaineiden käytöllä materiaalien virtaavuuden säilyttäminen matalammalla tasolla on kuitenkin mahdollista vaikka lisäaineiden syötöstä johtuen tulisikin yksi prosessointikerta lisää. Tässä työssä seostettujen materiaalien sulaindeksit laskivat, kun kierrätysmuoveihin lisättiin erilaisia lisäaineita. Lisäaineistus siis heikensi materiaalien virtaavuutta. Tämä tulee ottaa huomioon esimerkiksi ruiskuvalussa, jossa on tärkeää, että muovi virtaa hyvin muottiinsa.

Lisäaineiden käyttö kasvatti muovien tiheyttä. Muutos tulee ottaa huomioon, kun lisäaineistetuista materiaaleista valmistetaan uusia tuotteita. Muovien yksi tärkein etu on niiden keveys. Mikäli kierrätysmuovien ominaisuuksia halutaan parantaa esimerkiksi lasikuidun avulla, tulee huomioida tuotteiden painon huomattava kasvu. Esimerkiksi auton osien kohdalla tämä on oleellista, koska niissä muovien käytöllä haetaan useimmiten juuri keveyttä, jolloin auton käyttökustannukset pienentyvät. Tällöin voi olla parempi käyttää neutseellistä raaka-ainetta, kuin kierrätettyä lasikuitulujitettua materiaalia, mikäli näiden ominaisuudet ovat muuten samanlaiset. Modifioidut materiaalit soveltuvat kohteisiin, joissa materiaalin painolla ei ole niin suurta merkitystä.

Kierrätysmateriaalien prosessoinnissa on monta eri vaihetta ja kaikki nämä ovat vaikuttaneet lopullisten modifioitujen materiaalien ominaisuuksiin. Tuloksiin on voinut vaikuttaa myös se, että seostamattomien polymeerien ominaisuudet on tutkittu eri aikaan eri tekijöiden toimesta. Materiaaleihin on voinut jäädä epäpuhtauksia tai kosteutta, jotka heikentävät materiaalien ominaisuuksia. Lisäaineiden kompaundoinnissa on myös voinut olla epätasaisuutta, koska koe-erät olivat niin pienet. Täyteaineiden dispersio on näin ollen voinut olla huono, mikä heikentää saatuja mittaustuloksia. Kierrätysmateriaalien ominaisuuksien modifiointi on kuitenkin mahdollista, mutta tutkimuksen tulosten perusteella vain muutamaa materiaaliominaisuutta voidaan parantaa kerrallaan.

9 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli tutkia teknisten kierrätysmuovien modifiointia kierrätyksen ja uudelleenkäytön tehostamiseksi. Työn teoreettisessa osuudessa käsiteltiin tutkimuksessa käytetyt tekniset muovit, käytiin läpi mekaanisen kierrätyksen prosessi sekä käsiteltiin muovien modifiointia lisäaineiden avulla. Teoriatietoon pohjautuen tehtiin työn kokeellinen osuus, jossa tutkittiin kolmen erilaisen kierrätetyn teknisen muovin modifiointia lisäaineiden avulla.

Työn kokeellisessa osuudessa valittiin kolme erilaista teknistä muovia modifiointia varten. Ne olivat amorfinen polykarbonaatti (PC), osittain kiteinen polyamidi (PA) sekä polykarbonaatin ja akryylinitriili-butadieeni-styreenin seos (PC/ABS). Muovit olivat peräisin taajuusmuuttajista. Ne pienennettiin, pestiin, rouhittiin ja kuivattiin, jonka jälkeen muovirouheisiin sekoitettiin erilaisia lisäaineita ekstruusion avulla. Lisäaineina käytettiin lasikuitua, wollastoniittia, kalsiumkarbonaattia, kompatibilisaattoria, termoelastia sekä neitseellistä ABS:ää. Seostetut materiaalit granuloitiin, jonka jälkeen niistä valmistettiin koekappaleet ruiskuvalamalla. Materiaalien prosessointi onnistui pääasiassa hyvin ja valmistetut koekappaleet olivat tasalaatuisia. Joidenkin koekappaleiden pinnanominaisuudet eivät olleet täysin tasaiset, mikä saattoi johtua suuresta täyteainepitoisuudesta tai lisäaineiden epätasaisesta sekoittumisesta. Koekappaleille tehtiin veto- ja iskukokeet sekä kovuuden ja tiheyden mittaukset. Lisäksi mitattiin muovigranulaattien sulaindeksit. Tutkimuksessa saatuja mittaustuloksia verrattiin kierrätysmuovien alkuperäisiin ominaisuuksiin sekä neitseellisten materiaalien ominaisuuksiin.

Kierrätysmuovien ominaisuuksia saatiin modifioitua lisäaineiden avulla. PC:n ja PC/ABS:n mekaanisia ominaisuuksia saatiin parannettua lasikuidun ja wollastoniitin avulla. Lasikuitua käyttämällä PC:n ja PC/ABS:n jäykkyys sekä lujuus kasvoivat merkittävästi, mutta tällöin myös materiaalin sitkeys heikentyi. Wollastoniitin avulla PC/ABS:n lujuutta ja jäykkyyttä saatiin parannettua lähelle neitseellisen materiaalin ominaisuuksia. Kumpaakin lisäainetta käytettäessä materiaalien iskulujuus kuitenkin heikkeni. Täyteaineet toimivat materiaaleissa epäjatkuvuuskohtina, joista muovi murtuu herkästi. Iskulujuuden heikkeneminen saattoi johtua myös täyteaineiden heikosta adheesiosta polymeerin kanssa.

Kompatibilisaattorin avulla PC/ABS:n iskulujuutta saatiin parannettua lähelle neitseellisen materiaalin iskulujuutta. Samalla materiaalin vetomoduli kasvoi, mutta myötölujuus heikentyi hieman. Kompatibilisaattori muodosti polaarisia sidoksia seoksessa olevien

polymeerien välille, jolloin polymeerin iskunkestävyys parani. PC:n iskulujuutta saatiin parannettua lähes viisinkertaiseksi, kun siihen seostettiin kompatibilisaattoria ja neutraseellista ABS:ää. Kompatibilisaattoria käytettiin kummassakin seoksessa 7 m-%, joten jo pienellä lisäainemäärällä saatiin merkittäviä muutoksia aikaan. Polyamidin ominaisuuksia ei juurikaan saatu muokattua lisäaineiden avulla. Modifioinneilla ei ollut myöskään vaikutusta materiaalien kovuuksiin.

Modifioitujen materiaalien tiheydet kasvoivat pääasiassa, koska lisäaineiden tiheydet olivat muoveja korkeammat. Näin ollen modifioiduista muoveista valmistetut tuotteet ovat myös painavampia. Materiaalien sulaindeksit laskivat lisäaineiden lisäyksen jälkeen. Tällöin muovin viskositeetti kasvaa mikä tulee ottaa huomioon tuotteiden prosessoinnissa. Esimerkiksi ruiskuvalussa muotin täyttyminen saattaa hankaloitua.

Kierrätysmateriaalien prosessoinnissa on monta eri vaihetta, jotka ovat voineet vaikuttaa modifioitujen materiaalien ominaisuuksiin. Tuloksissa oli hajontaa, mikä kertoo materiaalien heterogeenisyydestä. Muoveihin on saattanut jäädä kontaminaatioita pesusta huolimatta, mikä heikentää niiden ominaisuuksia. Lisäaineiden sekoitukset tehtiin pienissä koe-erissä, jolloin täyteaineiden sekoittuvuus on voinut olla epätasaista.

Tutkimuksessa esitettiin muutamia mahdollisia käyttökohteita modifioituille materiaaleille ja määritettiin niille ominaisuusprofiilit, mutta tavoiteltuihin tuloksiin ei päästy. Kierrätysmateriaalien ominaisuuksien modifiointi on tutkimuksen tulosten mukaan mahdollista, mutta kerralla saadaan modifioitua vain muutamaa materiaaliominaisuutta paremmaksi. Näin ollen materiaalien käyttökohteita tulee tutkia ja kehittää edelleen. Melko pienillä lisäainemäärillä voidaan kuitenkin saavuttaa merkittäviä parannuksia kierrätysmuovien ominaisuuksiin, jolloin niiden kierrätyksen ja uudelleenkäytön tehostaminen on mahdollista.

LÄHTEET

- [1] Muoviyhdistys ry. Muovitermit. Jyväskylä. 1992, Gummerius Kirjapaino Oy. 477 s.
- [2] Tampereen teknillinen yliopisto, Muovi- ja elastomeeritekniikan laitos. MOL-1500 Polymeerit. 2005, Tampere. 242 s.
- [3] Nykänen, S. Polykarbonaatti. Tampereen teknillinen yliopisto. [WWW]. [Viitattu: 12. 12 2013]. Saatavissa:
http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PC_FI.pdf.
- [4] Vink. Polykarbonaatin tekniset ominaisuudet. [WWW]. [viitattu: 12. 12 2013]. Saatavissa:
http://www.tuotteet.vink.fi/media/tuotteet/pc/vink_pc_esite_a4_web.pdf.
- [5] LookChem. [WWW]. [Viitattu: 02. 01 2014]. Saatavissa:
<http://www.lookchem.com/NewSell/memberproductdetail.aspx?spid=6193310#UsV5cXeAF0M>.
- [6] Nykänen, S. Polystyreeni. Tampereen teknillinen yliopisto. [WWW]. [Viitattu: 13. 12 2013]. Saatavissa:
http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PS_FI.pdf.
- [7] Resinex. PC/ABS. [WWW]. [Viitattu: 13. 12 2013]. Saatavissa:
<http://www.resinex.fi/polymeerilaatuja/pc-abs.html>.
- [8] Nykänen, S. Polyamidit. Tampereen teknillinen yliopisto. [WWW]. [Viitattu: 03. 01 2014]. Saatavissa:
http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PA_FI.pdf.
- [9] LookChem. [WWW]. [Viitattu: 03. 01 2014]. Saatavissa:
<http://www.lookchem.com/NewSell/memberproductdetail.aspx?spid=6212755#Usa03XeAF0M>.
- [10] Mills, N. J. Plastics. Microstructure and applications. Oxford. 2005, Elsevier. 513 s.
- [11] La Mantia, F. P. Recycling of PVC and mixed plastic waste. Toronto. Scarborough. 1996, ChemTecPublishing. 63-76 s.

- [12] Goodship, V. *Introduction to Plastics Recycling*. 2. painos. Shrewsbury. 2007, Smithers Rapra. 187 s.
- [13] Brandrup, J. *Recycling and Recovery of Plastics*. Munchen. 1996, Hanser Verlag. 893 s.
- [14] Harper, C. *Handbook of Plastics Technologies: The Complete Guide to Properties and Performance*. 2006, MCGraw Hill Professional. 900 s.
- [15] Bezati, F., Froelich, D., Massardier, V. & Maris, E. Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics: Proposal for selecting some relevant tracers. *Resources, Conservation and Recycling* 55. Ranska. 2011, Elsevier. 1214-1221 s.
- [16] Maris, E., Aoussat, A., Naffrechoux, E. & Froelich, D. Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve product recyclability. *Minerals Engineering* 29. Ranska. 2011, Elsevier. 77-88 s.
- [17] Beigbeder, J., Perrin, D., Mascaro, J-F. & Lopez-Cuesta, J-M. Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices. *Resources, Conservation and Recycling* 78. Ranska. 2013, Elsevier. 105-114 s.
- [18] Free, D. Pelletizing your compound: what are your option? *Plastic additives & compounding* 8. 2006. 42-43 s.
- [19] Marulanda, D., Perez, M. & Correa L. Influence of the percentage of recycled material on the mechanical properties of low-density polyethylene, polyethylene terephthalate and polyvinyl chloride. *Journal of Elastomers and Plastics* 45. 2013. 1-13 s.
- [20] Järvinen, P. *Uusi muovitiето*. Porvoo. 2008, WS Bookwell Oy. 263 s.
- [21] Murphy, J. *Additives for Plastics Handbook*. 2. painos. 2001, Elsevier. 484 s.
- [22] La Mantia, P. Effect of Fillers on the Properties of Recycled Polymers. *Macromol Symp* 194. 2003. 101-110 s.
- [23] Zweifel, H. *Plastics Additives Handbook*. 5. painos. Munchen. 2001, Hanser Publishers. 1148 s.

- [24] Xanthos, M. *Functional Fillers for Plastics*. Weinheim. 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- [25] Svab, I., Musil, V., Smit, I. & Makarovic, M. *Mechanical Properties of Wollastonite-Reinforced Polypropylene Composites Modified With SEBS and SEBS-g-MA Elastomers*. *Polymer Engineering and Science*. 2007. Maribor, Slovenia.
- [26] Pal Singh, U., Biswas, B. K., & Ray, B. C. *Evaluation of mechanical properties of polypropylene filled with wollastonite and silicon rubber*. *Materials Science and Engineering A 501*. India. 2008.
- [27] Saarela, O., Airasmaa, I., Kokko, J., Skrifvars, M. & Komppa, V. *Komposiittirakenteet*. Helsinki. 2007, Hakapaino Oy. 483 s.
- [28] Kallio, M., Nurmi, V-P., Kolari, M. & Säskilähti, V-M. *Sähkölaitteiden palonestoaineet*. Helsinki. 2001, Tukes. 38 s.
- [29] Farzadfar, A., Khorasani, S.N., Khalili, S. *Blends of Recycled Polycarbonate and Acrylonitrile-butadiene-styrene: Comparing the Effect of Reactive Compatibilizers on Mechanical and Morphological Properties*. 2013. *Society of Chemical Industry*. 145-150 s.
- [30] Mahanta, M., Dayanidhi, A., Mohanty, S. & Nayak, S. *Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Recycled Polycarbonate/ Recycled Poly(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) Blend Nanocomposites*. 2012. *Polymer Composites 33*. 2114-2124 s.
- [31] Barthes, M-L., Mantaux, O., Pedros, M. & Lacoste E. *Recycling of Aged ABS from Real WEEE through ABS/PC Blends in the ABS-Rich Compositions*. *Advanced in Polymer Technology*, Vol. 31, No. 4. 2011. 343-353 s.
- [32] SpecialChem. *How to restore the performance of recycled polycarbonate used in your PC/ABS blends?* [WWW]. [Viitattu: 7. 3 2014]. Saatavissa: <http://www.specialchem4polymers.com/tc/solutionsdatasheet.aspx?t=1123>.
- [33] Binbin, L., Hua, L. *Recycled Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer Resin Strengthened and Toughened by an Elastomer/Inorganic Nanoparticles Complex*. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013. 2458-2467 s.

- [34] Sun, S., He, Y., Wang, X. & Wu, D. Modification of Recycled Polycarbonate with Core-Shell Structured Latexes for Enhancement of Impact Resistance and Flame Retardancy. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. 2451-2464 s.
- [35] Liu, X., Boldizar, A., Rigdahl, M. & Bertilsson, H. Recycling of Blends of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) and Polyamide. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86. 2002. 2535-2543 s.
- [36] Tampereen teknillinen yliopisto. Muovi- ja elastomeeritekniikka. Muovialan perustietoutta kesäseminaari. 2009. 232 s.
- [37] Plastics Recyclers Europe. Study on an increased mechanical recycling target for plastics. Final Report. 2013. Saatavissa:
http://www.plasticsrecyclers.eu/sites/default/files/Study%20on%20an%20increased%20mechanical%20recycling%20target%20for%20plastics_BIOIS.pdf.
- [38] Plastics the facts 2013. An analysis of European latest plastics, production, demand and waste data. Brussels. PlasticsEurope, 2013. 37 s. Saatavissa:
<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?FoIID=2>.
- [39] Hiipakka, M. Muovien kierrätys. Tampere . Tampereen teknillinen yliopisto, 2011. Diplomityö. 130 s.
- [40] Hyvönen, K., Pylvänäinen, E. & Väliniemi-Laurson, J. "Hyvännäköistä ja erikoista" - Asukkaiden näkökulma uusio- ja kierrätysmateriaalien käyttöön asuin-kerrostalojen rakentamisessa. Helsinki. 2012, Kuluttajatutkimuskeskus.
- [41] Nokia. Nokia ja kestävä kehitys: ympäristömyönteinen tuotekehitys. 2013. [WWW]. [Viitattu: 17. 2 2014.] Saatavissa:
<http://aani.nokia.fi/2013/12/05/nokia-ja-kestava-kehitys-ymparistomyonteinen-tuotekehitys/>.
- [42] Sony. CSR Reporting: Using Recycled Plastics in Products. 2013. [WWW]. [Viitattu: 17. 2 2014]. Saatavissa:
http://www.sony.net/SonyInfo/csr_report/environment/resources/products/index4.html#block2.
- [43] Fujitsu. Fujitsu Develops Industry's First System for Recycling CDs and DVDs into Notebook PCs. 2012. [WWW]. [Viitattu: 17. 2 2014]. Saatavissa:
<http://www.fujitsu.com/global/news/pr/archives/month/2012/20120817-02.html>.

- [44] MBA Polymers. Applications Using MBA Polymers EvoSource™ Plastics. [WWW]. [Viitattu: 17. 2 2014]. Saatavissa: <http://www.mbapolymers.com/home/applications-for-post-consumer-plastics>.
- [45] Aaltonen, L-K. Teknisten muovien kierrätys. Tampere. 2014, Tampereen teknillinen yliopisto. Diplomityö. 113 s.
- [46] Lappset. [WWW]. [Viitattu: 28. 1 2014]. Saatavissa: http://www.lappset.fi/Custom_modules/Lappset_loader/loader.aspx?DOC_ID=118250&SizeCode=ORIG.
- [47] Alushel. [WWW]. [Viitattu: 30. 1 2014]. Saatavissa: <http://www.alushel.fi/index.php?sivu=view.php&tuote=saasuojat/r2>.
- [48] Ensto Oy. [WWW]. [Viitattu: 30. 1 2014]. Saatavissa: http://products.ensto.com/catalog/17050/product/3878/AVR5.3_FIN1.html.
- [49] Etra. [WWW]. [Viitattu: 31. 3 2014]. Saatavissa: <http://tuotteet.etra.fi/fi/g20226345/ykl-kaantopyora-nelikulmalaatta>.
- [50] SFS-EN ISO 527-2. Plastics. Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. Helsinki. 2012, Suomen Standardisoimisliitto. 12 s.
- [51] SFS-EN ISO 179-1. Plastics. Determination of charpy impact properties. Part 1: Non-instrumented impact test. Helsinki. 2010, Suomen Standardisoimisliitto. 22 s.
- [52] SFS-EN ISO 868. Muovit ja eboniitti. Tunkeumakovuuden määrittäminen durometrillä (Shore-kovuus). Helsinki. 2003, Suomen Standardisoimisliitto. 17 s.
- [53] SFS-EN ISO 1183-1. Plastics - Methods for determining the density of non-cellular plastics - Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. Helsinki. 2012, Suomen Standardisoimisliitto.
- [54] SFS-EN ISO 1133-1. Plastics. Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics. Helsinki. 2012, Suomen Standardisoimisliitto.
- [55] MatWeb. Styron MAGNUM™ 8391 Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Resin . [WWW]. [Viitattu: 6. 5 2014]. Saatavissa:

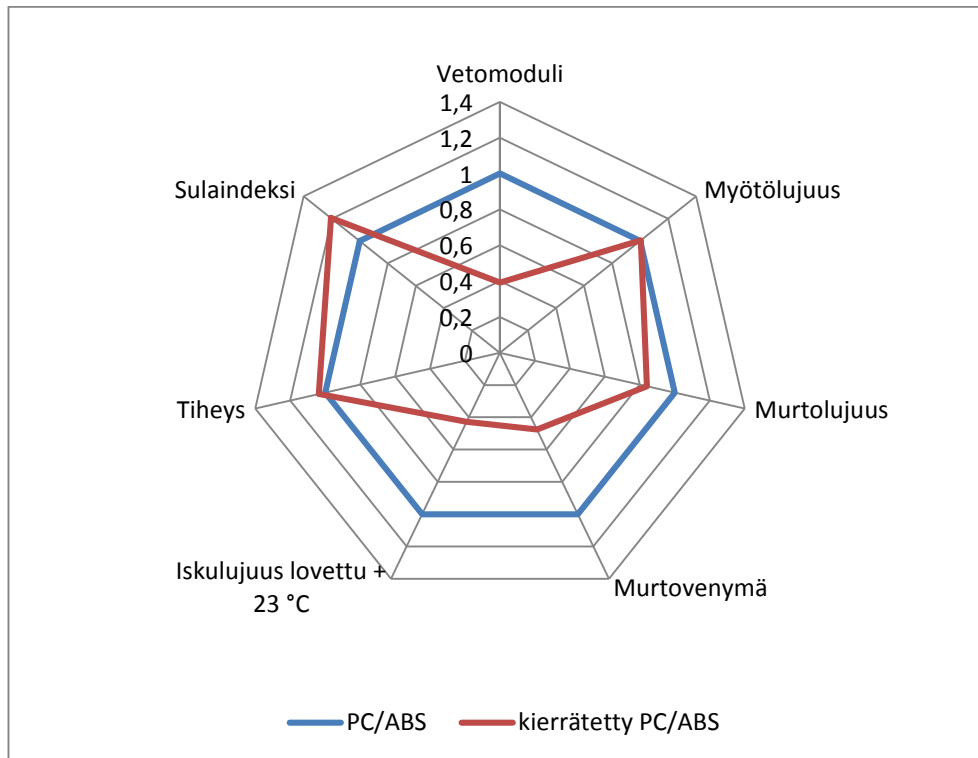
<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=115a2dea61214e2a83e85698409039c0&ckck=1>.

- [56] MatWeb. Overview of materials for Polycarbonate, Extruded. [WWW]. [Viitattu: 6. 5 2014]. Saatavissa:
<http://matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=501acbb63cbc4f748faa7490884cdbca&ckck=1>.

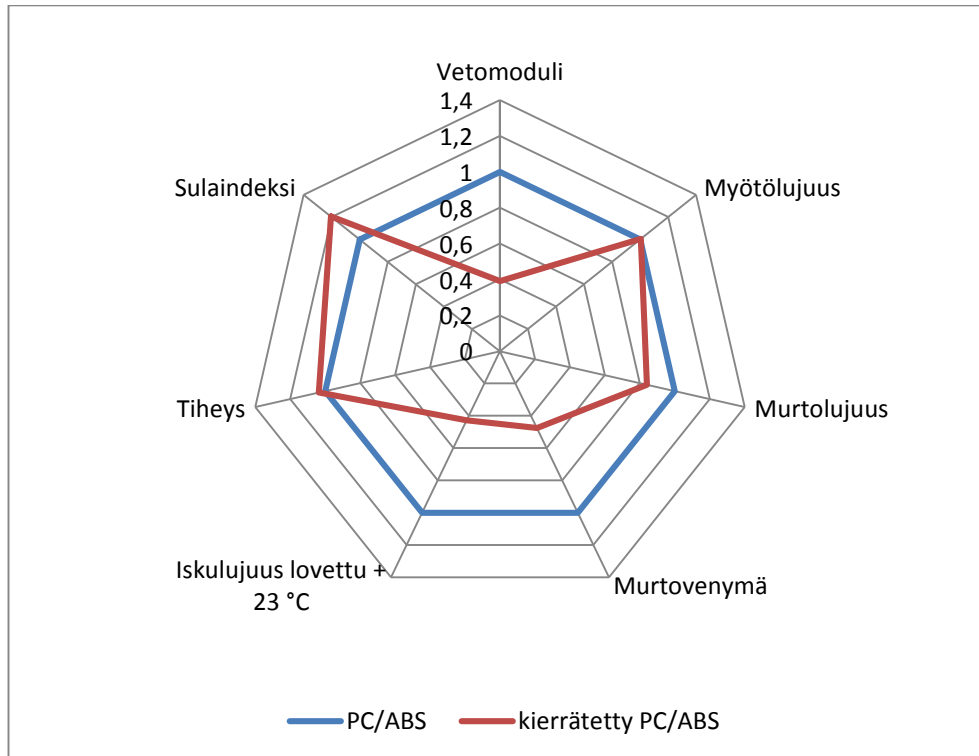
LIITTEET

LIITE 1. MATERIAALIEN LÄHTÖOMINAISUUDET

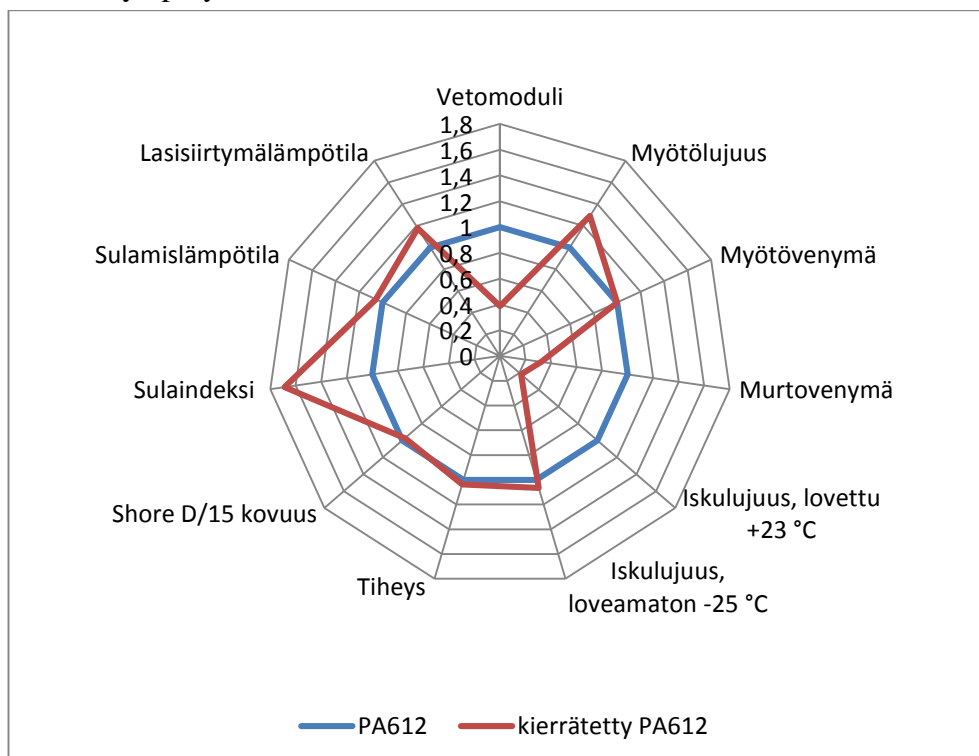
Kierrätetyn polykarbonaatin ominaisuuksien vertailu neitseelliseen materiaaliin (45).



Kierrätetyn PC/ABS:n ominaisuuksien vertailu neitseelliseen materiaaliin (45).



Kierrätetyn polyamidin ominaisuuksien vertailu neitseelliseen materiaaliin (45).



LIITE 2. EKSTRUUSIOPÖYTÄKIRJAT

EKSTRUUSIOPÖYTÄKIRJA					
Materiaali:	PC/ABS				
Ekstruuderi:	Brabender DSE25 kaksiruuviekstruuderi				
Aika ja paikka:	19.2. ja 26.2.2014 Sastamala/ TL, MH				
Sekoitukset:					
PCABS/1	Kompatibil. ElvaloyPTW/AC3427	7 m-%			
PCABS/2	Kompatibil. ElvaloyPTW/AC3428	10 m-%			
PCABS/3	ABS	20 m-%			
PCABS/4	Wollastoniitti	10 m-%			
PCABS/5	Wollastoniitti	30 m-%			
PCABS/6	Kalsiumkarbonaatti	20 m-%			
PCABS/7	Lasikuitu	20 m-%			
PCABS/8	Lasikuitu	30 m-%			
KOESARJA:					
		PCABS/1	PCABS/2	PCABS/3	PCABS/4
Ruvin nopeus	<i>kierr</i>	100	100	100	100
Sylinterilämmöt	<i>1.-5. (°C)</i>	280	280	250	280
	<i>6.-8. (°C)</i>	270	270	240	270
	<i>9.-10. (°C)</i>	260	260	230	260
Suutinlämpötila	<i>(°C)</i>	260	260	220	260
Sylinterin paine	<i>bar</i>	5-10	5-10	5-10	5-10
Vääntövoima	<i>Nm</i>	60-70	60-70	60-70	90-100
KOESARJA:					
		PCABS/5	PCABS/6	PCABS/7	PCABS/8
Ruvin nopeus	<i>kierr</i>	100	100	100	100
Sylinterilämmöt	<i>1.-5. (°C)</i>	280	280	280	280
	<i>6.-8. (°C)</i>	270	270	270	270
	<i>9.-10. (°C)</i>	260	260	260	260
Suutinlämpötila	<i>(°C)</i>	260	260	260	260
Sylinterin paine	<i>bar</i>	5-10	5-10	5-10	5-10
Vääntövoima	<i>Nm</i>	90-100	60-70	90-100	90-100
Huomioita	Materiaalit kuivattu 80 °C:ssa vähintään 2 h				

EKSTRUUSIOPÖYTÄKIRJA				
Materiaali:	PC			
Ekstruuder:	Brabender DSE25 kaksiruuviekstruuder			
Aika ja paikka:	19.2. ja 26.2.2014 Sastamala/ TL, MH			
Sekoitukset:				
PC/1	Wollastoniitti	10 m-%		
PC/2	Wollastoniitti	30 m-%		
PC/3	Kalsiumkarbonaatti	20 m-%		
PC/4	Kalsiumkarbonaatti	40 m-%		
PC/5	ABS	30 m-%		
PC/6	Lasikuitu	20 m-%		
KOESARJA:				
		PC/1	PC/2	PC/3
Ruvin nopeus	<i>kierr</i>	100	100	100
Sylinterilämmöt	1.-5. (°C)	280	280	280
	6.-8. (°C)	270	270	270
	9.-10. (°C)	260	260	260
Suutinlämpötila	(°C)	260	260	260
Sylinterin paine	<i>bar</i>	5-10	5-10	5-10
Vääntövoima	<i>Nm</i>	160-180	160-180	130-140
KOESARJA:				
		PC/4	PC/5	PC/6
Ruvin nopeus	<i>kierr</i>	100		100
Sylinterilämmöt	1.-5. (°C)	280		280
	6.-8. (°C)	270		270
	9.-10. (°C)	260		260
Suutinlämpötila	(°C)	260		260
Sylinterin paine	<i>bar</i>	7		5-10
Vääntövoima	<i>Nm</i>	130-140		170-190
Huomioita				
	Materiaalit kuivattiin 80° C:ssa vähintään			
	2 h. PC/5 sekoitusta ei tehty,			
	koska ABS oli virheellistä.			

EKSTRUUSIOPÖYTÄKIRJA						
Materiaali:	PA					
Ekstruuderi:	Brabender DSE25 kaksiruuviekstruuderi					
Aika ja paikka:	27.2.2014 Sastamala/ TL, MH					
Sekoitukset:						
PA/1	Termoelasti SEBS					15 m-%
PA/2	Wollastoniitti					20 m-%
PA/3	Wollastoniitti + SEBS					20 m-% + 16 m-%
PA/4	Lasikuitu					20 m-%
PA/5	Lasikuitu + SEBS					20 m-% + 16 m-%
KOESARJA:						
		PA/1	PA/2	PA/3	PA/4	PA/5
Ruuvien nopeus	<i>kierr</i>	100	100	100	100	100
Sylinterilämmöt	<i>1.-5. (°C)</i>	240	240	240	240	240
	<i>6.-8. (°C)</i>	240	240	240	240	240
	<i>9.-10. (°C)</i>	240	240	240	240	240
Suutinlämpötila	<i>(°C)</i>	240	240	240	240	240
Sylinterin paine	<i>bar</i>	7	7	7	7	7
Vääntövoima	<i>Nm</i>	90-100	100-120	100-120	110-130	100-120
Huomioita						
	Materiaalit kuivattiin yön yli 60 ° C:ssa.					

EKSTRUUSIOPÖYTÄKIRJA					
Materiaali:	PC/ABS ja PC				
Ekstruuderi:	Brabender DSE25 kaksiruuviekstruuderi				
Aika ja paikka:	2.4.2014 Sastamala/ TL, MH				
Sekoitukset:					
PCABS/9	Kompatibil. + lasikuitu	7 m-% + 30 m-%			
PCABS/10	Kompatibil. + wollastoniitti	7 m-% + 30 m-%			
PCABS/11	Kompatibil. + ABS	7 m-% + 30 m-%			
PC/7	Kompatibil. + ABS	7 m-% + 30 m-%			
KOESARIA:					
		PCABS/9	PCABS/10	PCABS/11	PC/7
Ruuvien nopeus	<i>kierr</i>	100	100	100	100
Sylinterilämmöt	<i>1.-5. (°C)</i>	270	270	260	260
	<i>6.-8. (°C)</i>	260	260	250	250
	<i>9.-10. (°C)</i>	250	250	250	250
Suutinlämpötila	<i>(°C)</i>	250	250	240	240
Sylinterin paine	<i>bar</i>	10	10	9	20
Vääntövoima	<i>Nm</i>	110-120	90-110	60-80	110-130
Huomioita					
	Materiaalit kuivattiin yön yli 80 °C:ssa.				

LIITE 3. RUISKUVALUPÖYTÄKIRJAT

RUISKUVALUPÖYTÄKIRJA					
Muovi:	PC/ABS				
Ruiskuvalukone:	Fanuc Roboshot alfa C30				
Aika ja paikka:	25.2. ja 6.3.2014 Tampere/ TL, MH				
KOESARJA:		PCABS/1	PCABS/2	PCABS/3	PCABS/4
Ruiskutusnopeus	<i>(mm/s)</i>	140	140		140
Ruiskutuspain	<i>(bar)</i>	730	750		750
Paineenvaihto	<i>hydr. (bar)</i>	712	749		765
	<i>matka (mm)</i>	19	19		14
Jälkipaine	<i>(bar)</i>	600	600		600
Jäähdytysaika	<i>(s)</i>	40	30		30
Jälkipaineaika	<i>(s)</i>	8	8		6
Annostusmatka	<i>(mm)</i>	72	72		72
Annostusnopeus	<i>(rpm)</i>	200	200		200
Vastapaine	<i>(bar)</i>	30	30		30
Tyyny (mitattu)	<i>(mm)</i>	5.65	5.59		6.12
Sylinterilämmöt	<i>1. (°C)</i>	280	280		280
	<i>2. (°C)</i>	275	275		275
	<i>3. (°C)</i>	270	270		270
	<i>4. (°C)</i>	265	265		265
Muottilämpötila	<i>°C</i>	45	45		40
Huomioita	Kuivattu uunissa 80 °C yön yli				

RUISKUVALUPÖYTÄKIRJA					
Muovi:	PC/ABS				
Ruiskuvalukone:	Fanuc Roboshot alfa C30				
Aika ja paikka:	25.2.2014 Tampere/ TL, JÖ				
KOESARJA:		PCABS/5	PCABS/6	PCABS/7	PCABS/8
Ruiskutusnopeus	<i>(mm/s)</i>	140	140	140	140
Ruiskutusaine	<i>(bar)</i>	760	700	800	800
Paineenvaihto	<i>hydr. (bar)</i>	767	700	805	805
	<i>matka (mm)</i>	19	19	19	19
Jälkipaine	<i>(bar)</i>	600	600	400	400
Jäähdytysaika	<i>(s)</i>	40	40	40	40
Jälkipaineaika	<i>(s)</i>	6	6	4	4
Annostusmatka	<i>(mm)</i>	72	72	72	72
Annostusnopeus	<i>(rpm)</i>	200	200	200	200
Vastapaine	<i>(bar)</i>	30	30	30	30
Tyyny (mitattu)	<i>(mm)</i>	7.24	6.32	10.05	10.05
Sylinterilämmöt	<i>1. (°C)</i>	280	280	280	280
	<i>2. (°C)</i>	275	275	275	275
	<i>3. (°C)</i>	270	270	270	270
	<i>4. (°C)</i>	265	265	265	265
Muottilämpötilat	<i>°C</i>	40	45	40	40
Huomioita	Kuivattu uunissa 80 °C yön yli				

RUISKUVALUPÖYTÄKIRJA				
Muovi:	PC			
Ruiskuvalukone:	Fanuc Roboshot alfa C30			
Aika ja paikka:	25.2. ja 6.3.2041 Tampere/ TL, MH			
KOESARJA:		PC/1	PC/2	PC/3
Ruiskutusnopeus	<i>(mm/s)</i>	140	140	140
Ruiskutusaine	<i>(bar)</i>	1200-1400	1000-1140	1500
Paineenvaihto	<i>hydr. (bar)</i>	1000-1200	800-845	750
	<i>matka (mm)</i>	19	19	19
Jälkipaine	<i>(bar)</i>	600	600	400
Jäähdytysaika	<i>(s)</i>	40	40	60-70
Jälkipaineaika	<i>(s)</i>	6	6	4
Annostusmatka	<i>(mm)</i>	72	72	72
Annostusnopeus	<i>(rpm)</i>	200	200	200
Vastapaine	<i>(bar)</i>	30	30	30
Tyyny (mitattu)	<i>(mm)</i>	7.62	7.62	9.24
Sylinterilämmöt	1. (°C)	290	290	290
	2. (°C)	285	285	285
	3. (°C)	280	280	285
	4. (°C)	275	275	280
Muottilämpötilat	°C	40	40	60
Huomioita	Kuivattu 80 °C kuivailmakuivaimessa 5 h PC/3 katkeili muottiin, mutta saatiin kohtuullisia koekappaleita			

RUISKUVALUPÖYTÄKIRJA				
Muovi:	PC			
Ruiskuvalukone:	Fanuc Roboshot alfa C30			
Aika ja paikka:	6.3.2041 Tampere/ TL, MH			
KOESARJA:		PC/4	PC/5	PC/6
Ruiskutusnopeus	<i>(mm/s)</i>	140		100
Ruiskutuspain	<i>(bar)</i>	1500		1600
Paineenvaihto	<i>hydr. (bar)</i>	750		1600
	<i>matka (mm)</i>	19		19
Jälkipaine	<i>(bar)</i>	400		400
Jäähdytysaika	<i>(s)</i>	60-70		40
Jälkipaineaika	<i>(s)</i>	4		4
Annostusmatka	<i>(mm)</i>	72		72
Annostusnopeus	<i>(rpm)</i>	200		200
Vastapaine	<i>(bar)</i>	30		30
Tyyny (mitattu)	<i>(mm)</i>	9.24		10
Sylinterilämmöt	1. (°C)	290		290
	2. (°C)	285		285
	3. (°C)	285		285
	4. (°C)	280		280
Muottilämpötilat	°C	60		60
Huomioita	Kuivattu uunissa 80 °C yön yli PC/4 ei saatu ehjänä muotista pois -> ei koekappaleita			

RUISKUVALUPÖYTÄKIRJA						
Muovi:	PA					
Ruiskuvalukone:	Fanuc Roboshot alfa C30					
Aika ja paikka:	11.3.2014 Tampere/ JH, MH					
KOESARJA:		PA/1	PA/2	PA/3	PA/4	PA/5
Ruiskutusnopeus	<i>(mm/s)</i>	100	100	100	100	100
Ruiskutusaine	<i>(bar)</i>	570	600	560	590	480
Paineenvaihto	<i>hydr. (bar)</i>	520	540	550	550	442
	<i>matka (mm)</i>	15	15	15	15	15
Jälkipaine	<i>(bar)</i>	400	400	400	400	400
Jäähdytysaika	<i>(s)</i>	20	20	20	20	20
Jälkipaineaika	<i>(s)</i>	4	4	4	4	4
Annostusmatka	<i>(mm)</i>	72	72	72	72	72
Annostusnopeus	<i>(rpm)</i>	120	120	120	120	120
Vastapaine	<i>(bar)</i>	30	30	30	30	30
Tyyny (mitattu)	<i>(mm)</i>	8.43	7.96	9.41	9.64	8.89
Sylinterilämmöt	<i>1. (°C)</i>	250	250	250	250	250
	<i>2. (°C)</i>	240	240	240	240	240
	<i>3. (°C)</i>	235	235	235	235	235
	<i>4. (°C)</i>	230	230	230	230	230
Muottilämpötilat	<i>°C</i>	45	45	45	45	45
Huomioita	Kuivattu kuivailmakuivaimessa 80 °C:ssa 6 h					

RUISKUVALUPÖYTÄKIRJA					
Muovi:	PC/ABS ja PC				
Ruiskuvalukone:	Fanuc Roboshot alfa C30				
Aika ja paikka:	4.4.2014 Tampere/ JH, MH				
KOESARJA:		PCABS/9	PCABS/10	PCABS/11	PC/7
Ruiskutusnopeus	<i>(mm/s)</i>	140	140	140	140
Ruiskutuspain	<i>(bar)</i>	750	705	530	710
Paineenvaihto	<i>hydr. (bar)</i>	759	694	480	715
	<i>matka (mm)</i>	19	19	19	19
Jälkipaine	<i>(bar)</i>	400	400	400	400
Jäähdytysaika	<i>(s)</i>	30	40	40	40
Jälkipaineaika	<i>(s)</i>	4	6	6	6
Annostusmatka	<i>(mm)</i>	72	72	72	72
Annostusnopeus	<i>(rpm)</i>	200	200	200	200
Vastapaine	<i>(bar)</i>	30	30	30	30
Tyyny (mitattu)	<i>(mm)</i>	12.8	10.5	10.6	11.2
Sylinterilämmöt	<i>1. (°C)</i>	280	280	280	280
	<i>2. (°C)</i>	275	275	275	275
	<i>3. (°C)</i>	270	270	270	270
	<i>4. (°C)</i>	265	265	265	265
Muottilämpötilat	<i>°C</i>	55	55	55	55
Huomioita	Kuivattu kuivailmakuivaimessa 80 °C 6 h				