

Marko Laitinen

KIERRÄTYSMUOVIN KÄYTTÖ ROTAA- TIOVALUPROSESSISSA

Diplomityö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Professori Essi Sarlin
Tarkastaja: Kaj Paavola
Toukokuu 2022

TIIVISTELMÄ

Marko Laitinen: Kierrätysmuovin käyttö rotaatiovaluprosessissa
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma
5, 2022

Vaikka kierrätys onkin jo yleistynyt merkittävästi yhteiskunnassamme, luontoon päätyy paljon muovia. Ympäristöön päätyvää muovin määrää täytyy vähentää merkittävästi, koska se vahingoittaa vakavasti eläimiä ja kasvistoa. Hitaasti, vuosituhansia kestävän luonnollisen hajoamisen takia muovi on pitkäaikainen ja vakava haitta ekosysteemeille. Yleisimpiä luontoon päätyviä muoveja ovat pakkauksissa käytetyt polyeteeniseokset. Käyttämällä kierrätysmuovia uusien muovituotteiden raaka-aineena, pystytään tehokkaasti sitomaan jo kertaalleen käytettyä muovia, ja näin estämään sitä päätymistä luontoon. Kierrätysmuovia käytetään jo joidenkin, muun muassa ruiskupuristuksella, valmistettujen tuotteiden valmistamiseen. Esteenä kierrätysmuovin laajemmalle käytölle ovat olleet sen huonot mekaaniset ominaisuudet ja epämiellyttävä esteettisyys. Jo kertaalleen värjättyä muovia on helpointa värjätä tummemmaksi, jolloin se päätyy usein mustaksi. Musta väri on ongelmallinen uudelleen kierrättämistä varten, sillä mustan muovin raaka-ainetta on vaikea tunnistaa lajittelun aikana.

Rotaatiovalamalla valmistetaan yleensä suuria ja pyöreitä kappaleita, esimerkiksi kemikaalisäiliöitä. Prosessi on riippuvainen soveltuvasta materiaalista, sillä menetelmässä ei voida käyttää painetta hyväksi valmistuksen helpottamiseksi. Tämä eroaa esimerkiksi ruiskupuristamisesta ja rajoittaa materiaalin valintaa. Työssä selvitetään erään kierrätysmuovin sopivuutta rotaatiovalamisen materiaaliksi. Suuret ruiskuvalettavat tuotteet olisivat hyvä käyttökohde kierrätysmuoville, sillä silloin suuri määrä kierrätettyä muovia saataisiin sidottua hyötykäyttöön. Työn tavoitteena oli tutkia vähintään 30 massaprosenttia kierrätysmuovia sisältävän seoksen soveltuvuutta tuotteeseen. Tutkimuksissa otettiin huomioon materiaalin työstäminen, sekä lopullisen tuotteen ominaisuuksien säilyminen. Tutkimuksen kohteena on eräs ulos sijoitettava, pitkäikäinen, sekä esteettisesti viimeistelty tuote.

Kierrätysmuovin lisäämisen aiheuttamia mekaanisia muutoksia tutkittiin isku- ja vetokokeilla. Pitkän käyttöiän aiheuttamia rasituksia simuloitiin ultraviolettivalokaapilla, jonka avulla näytteet pystytään altistamaan useaa vuosikymmentä vastaavalle valomäärälle. Myös käyttäytymistä kylmissä olosuhteissa tutkittiin, tällöin iskukoe suoritettiin näytteiden pakastamisen jälkeen. Kierrätysmuovin koostumusta tutkittiin differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä ja termogravimetrinen analyysin kokeilla ja lisäksi kierrätysmuovisen seoksen tiheys, sekä sulavirtausindeksi mitattiin. Näytteet valmistettiin Tampereen yliopiston rotaatiovalukoneella, joka vastaa parametreiltään hyvin kohdetuotteen valmistuksessa käytettyjä parametrejä. Tuloksista käy ilmi, että työssä käytettyä kierrätysmuovia voi lisätä seokseen tavoitteen mukaisesti ilman, että tuotteen ominaisuudet heikkenevät merkittävästi.

ABSTRACT

Marko Laitinen: Recycled plastic as a raw material for the rotational molding process
Master of Science Thesis
Tampere University
Masters's Degree Programme in Polymer Science
May 2022

Even though recycling has gained attraction in our society, the amount of plastic that ends up in nature is still high. The number of plastics in nature must be reduced significantly, because it severely harms animals and plants. Because of its slow decomposition time, lasting up to thousands of years, plastic is a long-term threat to ecosystems. The most common plastic types that end up in nature are polyethylene type plastics, that are commonly used as packaging material. By using recycled plastic as a raw material for new products, we can reduce the amount of plastic waste. Recycled plastic is already used as a raw material for some injection molding products. Poor mechanical and aesthetic properties have prevented the wider use of recycled plastics as a raw material. Once colored, plastic is easiest to dye into a darker color, resulting eventually in a black product. In the recycling process, the color black is problematic, because it inhibits plastic identification via infrared sensors.

Rotational molding is usually used as a manufacturing process for a large and round object, for example, chemical tanks. The process is dependent of a suitable raw material, because pressure cannot be used to ease the material flow. This differs greatly, for example, from injection molding and restricts the variety of suitable raw materials. In this study the possibility of using recycled plastic as a raw material for rotational molding is studied. Large, rotational molded objects would be a significant use of recycled plastic, since they bind great amounts of plastic in them. The goal of this study was to evaluate if at least 30 mass percentage of recycled plastic could be used as a raw material for rotational molded products. Material processing and the properties of the final products were evaluated in this study. The final product in this study is a long-lasting and aesthetically finished product for outdoor use.

Changes in the mechanical properties of the recycled plastic included blend were studied with impact and tensile tests. By using an ultraviolet light cabinet, the long-term exposure to sunlight was simulated. Properties at cold temperatures were also studied, by first freezing the samples and then testing them with the impact test. The composition of the recycled plastic was studied with dynamic scanning calorimeter and thermogravimetric analysis. Density and melt flow index were also measured. Samples were produced by Tampere University's rotational molding machine, with processing parameters, that are close to the target products parameters. Results indicate that the recycled plastic that was used in this study, can be used as a raw material for the inspected rotational molding process.

ALKUSANAT

Haluan kiittää ohjaajiani Ilari Jönkkäriä, sekä Essi Sarlinia pitkäjänteisestä, sekä perinpohjaisesta ohjauksesta. Kiitän toisia kaltaisiani, ihanneaikataulusta myöhässä valmistuvia opiskelukavereita vertaistuesta. Kiitän myös vanhempiani Annea ja Reinoa, jotka ovat aina kannustaneet minua opinnoissani eteenpäin.

Eurassa, 23.5.2022

Marko Laitinen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. ROTAATIOVALU	2
2.1 Rotaatiovalu tekniikkana	2
2.2 Havaintoja rotaatiovalamisesta	5
3. MATERIAALIT	7
3.1 Polymeerit	7
3.2 Polyeteeni	9
3.2.1 Korkeatiheyksinen polyeteeni	13
3.2.2 Matalatiheyksinen polyeteeni	14
3.2.3 Lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni	16
3.2.4 Kierrätyspolyeteeni	17
3.3 Lisäaineet	20
3.3.1 Antioksidantit	20
3.3.2 Ultravioletivalon stabilisaattorit	21
4. VALMISTUKSEN JA KÄYTTÖNAIKAISET RASITUKSET	22
4.1 Kappaleelta vaaditut ominaisuudet	22
4.2 Ympäristön rasitukset	22
5. KOKEELLINEN OSUUS	24
5.1 Koekappaleiden valmistus	24
5.2 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri	26
5.3 Termogravimetrinen analyysi	28
5.4 Stereomikroskopia	28
5.5 Sääkaappi	28
5.6 Mekaaninen testaus	29
5.6.1 Charpy-Iskukoe	30
5.6.2 Vetokoe	32
5.7 Sulavirtausmittaus	32
5.8 Materiaalien tiheyden mittaus	34
6. MATERIAALIN SOPIVUUS KÄYTTÖKOHTEESEEN	35
6.1 Värimuutos	35
6.2 Terminen sopivuus	38
6.2.1 Differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin tulokset	38
6.2.2 Termogravimetrisen analyysin tulokset	39
6.3 Stereomikroskopian tulokset	41
6.4 Iskukoetulokset	45
6.5 Vetokoetulokset	52
6.6 Sulavirtausmittaustulokset	53
7. YHTEENVETO	55

8.LIITTEET	56
LÄHTEET	68

1. JOHDANTO

Muovin päätyminen luontoon on yksi ihmiskunnan suurimmista ongelmista. Muovia uudelleenkäyttämällä voidaan ympäristöön päätyvän muovin määrää vähentää sekä palauttaa materiaali takaisin kiertoon uusien tuotteiden valmistusta varten. Merkittävämpanä hidasteena kierrätysmuovin suuremmalle käytölle on ollut kierrätysmuovin heikko laatu verrattuna neitseelliseen muoviin. Kierrätysmuovin laatua on onnistuttu parantamaan, mutta kehitys vaatii vielä sinnikästä työtä.

Rotaatiovalaminen on tyypillisesti suurten ja onttojen muovikappaleiden valmistamiseen käytetty menetelmä. Valamisen aikana tuotteeseen ei jää saumoja ja tuotteen seinämistä tulee tasapaksuja. Kierrätysmuovia ei ole toistaiseksi käytetty kaupallisten, rotaatiovalettujen tuotteiden valmistamiseen. Rotaatiovalaminen on prosessina erittäin riippuvainen valmistusmateriaalin hyvästä laadusta, sillä paineettoman prosessin ainoita säädeltäviä parametrejä ovat lämpötilaan ja muotin liikkeeseen liittyvät arvot.

Tässä työssä keskityn selvittämään ensin, mitä rotaatiovalaminen on ja erityisesti, millaisia vaatimuksia rotaatiovalaminen asettaa prosessoitavalle materiaalille. Lisäksi arvioin työssäni erään kierrätysmuovin soveltuvuutta valmistusmateriaaliksi ulkokäyttöön tulevalle rotaatiovalutuotteelle. Soveltuvuuden arviointi tehdään tutkimalla ja vertaamalla kierrätysmuoviseoksen sekä neitseellisen muovin mittaustuloksia toisiinsa. Suoritettuja mittauksia ovat muun muassa differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrian ja termogravimetrisen analyysin mittaukset, sulaindeksin määrittäminen, iskukokeet alhaisissa lämpötiloissa sekä ultraviolettivalon altistuksen jälkeen, sekä vetokoe.

2. ROTAATIOVALU

Tässä kappaleessa käsitellään rotaatiovalua polymeerituotteiden valmistustekniikkana. Kappaleessa 2.2 käsitellään rotaatiovalamista kirjallisuudesta löytyvän teoretiedon lisäksi myös työn aikana havaittujen asioiden kautta.

2.1 Rotaatiovalu tekniikkana

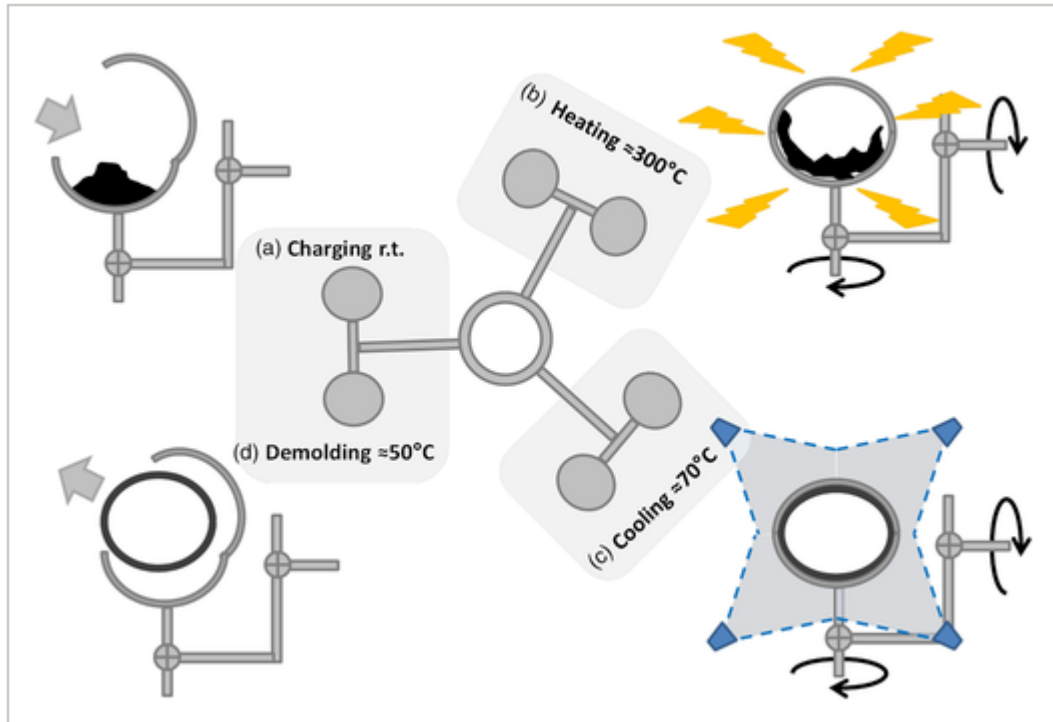
Rotaatiovalussa polymeerijauhe mitataan ja syötetään avattuun muottiin. Muotti suljetaan ja muotin lämmitys, sekä liike alkaa. Muotin pyörimissuuntaa vaihdellaan syklin aikana, jolloin materiaali jakautuu muottiin tasaisemmin, kuin vain yhteen suuntaan pyöritettäessä. Muotti pyörii yleensä kahden akselin suhteen, joka parantaa materiaalin jakautumista tasaisesti. Rotaatiovalu on tekniikkana paineeton, mikä entisestään korostaa lämpötilan, sekä sulan polymeerin virtaamisominaisuuksien tärkeyttä. Kuvassa 1 on esimerkki siitä, kun pyörimissuuntaa ei muuteta ja huonommin virtaava polymeeri pääsee keskittymään muotin kulmiin.



Kuva 1. Pyörimisnopeuden ja pyörimissuunnan vaihtamisella on suuri vaikutus lopputuotteen laatuun. Kierrätysmuovia käytettäessä työstön merkitys korostuu. Kuvassa vasemmalla on rotaatiovalettu tuote, jonka pyörimissuuntaa ei ole muutettu työstön aikana. Oikealla tuote, jonka pyörimissuuntaa on muutettu useaan kertaan.

Kun haluttu muotin lämpötila on saavutettu ja tarpeen vaatiessa pidetty yllä halutun ajan, muotin jäähdytys aloitetaan. Muotti jäähdytetään useimmiten joko pelkällä paineilmalla, tai vesihöyryn ja paineilman yhdistelmällä. Koska muotin jäähdytys suoritetaan muotin ulkopuolelta, on tärkeää jatkaa muotin pyörimisliikettä jäähdytyksen ajan. Tällä tavalla

taataan mahdollisimman tasainen lopputulos myös kappaleen sisäpinnalle, joka jäähtyy valmistustekniikan takia viimeisimpänä. Havainnollistava kuva rotaatiovalun vaiheista on kuvassa 2. Rotaatiovalamalla, sekä puhallusmuovaamalla voidaan valmistaa osittain samantyyllisiä kappaleita, mutta rotaatiovalettavalla tuotteella on etunaan tasalaatuisemmat, jännitysvapaat sekä saumattomat seinämät. [1][2]



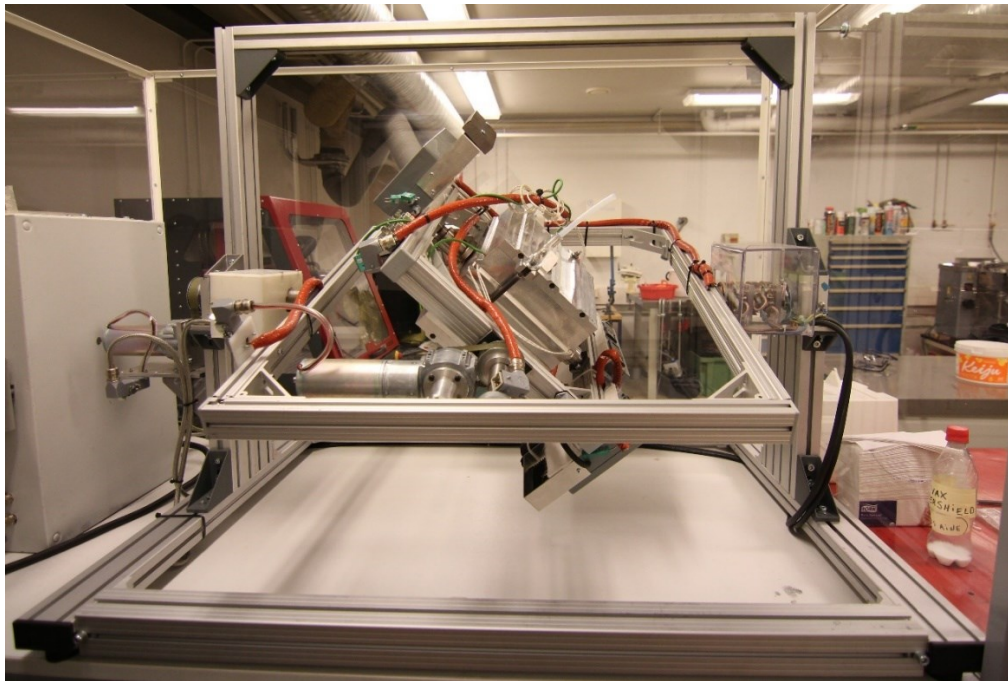
Kuva 2. Rotaatiovalun eri vaiheet yhden syklin aikana. [3]

Rotaatiovalussa raaka-aineena voidaan käyttää nestemäisiä kestopuovi mono- ja makromeerejä, tai hienojakoista kestopuovijauhetta. Materiaalin tulee olla tasalaatuista, jotta rotaatiovalun raaka-aineena käytetty kiinteä polymeerijauhe sulaa ja jähmettyy tasaisesti muotin pinnalle muodostaen tasaisen kerroksen. Nestemäiset materiaalit puolestaan polymeroituvat korotetussa lämpötilassa, jolloin kiinteän jauheen tavoin, lopputuloksena on tasainen kerros. Jotta kappaleen irrottaminen onnistuisi helposti, rotaatiovalussa muottiin levitetään säännöllisin väliajoin irrotusainetta. Esimerkki rotaatiovalussa käytetystä jauheesta on kuvassa 3. Raaka-aineen annosta vaihtelemalla voidaan säätää, kuinka paksut valettavan kappaleen seinämät ovat. [1]



Kuva 3. Kuvassa on rotaatiovaluun käytettyä neitseellistä polyeteenijauhetta, jonka keskimääräinen raekoko on 0,3 mm.

Pyörimisnopeudet ovat rotaatiovalussa maltillisia, korkeimmillaan joitain kymmeniä kierroksia minuutissa. Havainnollistava esimerkki rotaatiovalun kahdesta pyörimisakselista on kuvassa 4, jossa on tässä työssä käytetty rotaatiovalukone Tampereen yliopiston polymeerihallilla. Usein, kuutionmuotoista kappaletta valaessa, pää- ja sivuakselien nopeus säädetään 4:1, jolloin pääakseli kiertää itsensä ympäri 4 kertaa samassa ajassa, kuin sivuakseli kerran. [1]



Kuva 4. Kuvassa on Tampereen yliopiston polymeerilaboratorion rotaatiovalukone, jolla on valmistettu tässä työssä tehdyt rotaatiovalukappaleet. Valmistuvan kappaleen massa on 860 g, jolloin kappaleelle saadaan 4 mm seinämäpaksuus.

Lämmitystä tulee jatkaa työstettävästä materiaalista riippuen niin kauan, että jauhe on sintrautunut yhtenäiseksi rakenteeksi. Polymeerin sulamisen aikana pieniä määriä ilmaa voi jäädä sulan polymeerin sisään. [4] Jos lämmitysvaihe kestää riittävän kauan, huokokset eivät jää lopputuotteeseen, vaan poistuvat sulasta lämmön ja liikkeen vaikutuksesta [1, s. 18].

Rotaatiovalettavan materiaalin sulattamisen ja levittämisen jälkeen muotti ja sen sisällä oleva kappale tulee jäädyttää. Varsinkin korkean tiheyden polyeteeniä (HDPE) käytettäessä olisi suotavaa jäädyttää kappale riittävän hitaasti ja tasaisesti, jotta kiteisten alueiden määrä kasvaisi ja niiden koko pysyisi tasaisena; mikäli se on tuotteelta vaadittujen ominaisuuksien mukaista [1, s. 18]. Toisaalta pitkä jäädytysaika tarkoittaa prosessisyklin pidentymistä, mikä puolestaan aiheuttaa tulonmenetyksiä prosessinopeuden las-
kiessa. [2][4]

Jos muotin lämpötila on liian matala, tai lämmitysaika on liian lyhyt, ei polymeeri ehdi sulaa täydellisesti ja lopputuotteena on epätasainen ja todennäköisesti edellä mainittuja huokosia sisältävä tuote. Mekaanisissa ominaisuuksissa tämä tarkoittaa heikompa lopputuotetta iskulujuudessa ja jäykkyydessä. Vastaavasti muotin liian korkean lämpötilan ja polymeerin liian pitkän lämmitysjajan seurauksena lopputuote on hauras liiallisen lämpöenergian rikkoessa polymeeriketjujen kovalenttisia sidoksia. Tällaista rakenneketjujen hajoamista lämmön vaikutuksesta kutsutaan termiseksi hajoamiseksi. [1, s. 18–20]

Rotaatiovalussa oikeaan ja toimivaan muottilämpötilaan ja pitoaikaan ei ole olemassa pitävää laskukaavaa tai menetelmää, vaan parhaat tulokset saadaan kokeilemalla jokaisella muotilla ja polymeerillä erikseen. Nopean jäähdytyksen lopputuotteena on mekaanisesti joustavampi polymeeri, mikä johtuu matalammasta kiteisyysasteesta. [1][2]

2.2 Havainnot rotaatiovalamisesta

Rotaatiovalamisen materiaalina käytetään tyypillisesti kestumuoveja. Suosituimmat raaka-aineet ovat polyeteeni ja polypropeeni, jotka yhdessä kattavat yli 90 % kaikista rotaatiovaletuista tuotteista. [1][2]

Rotaatiovalamisen prosessointilämpötila haetaan raaka-aineen sulamis- ja lasisiirtymälämpötilan perusteella. Sulava polymeeri tarttuu muotin seinämiin ja muodostaa ensin ohuen kalvon, jonka jälkeen sulamisen edetessä lisää materiaalia tarttuu seinämiin. Uutta raaka-ainetta valaessa prosessointilämpötila on hyvä asettaa lähelle raaka-aineen sulamislämpöä, asettaa primääri- ja sekundääriakselien suhteeksi 4:1 ja ensimmäisen syklin jälkeen tehdä muutoksia yksi parametri kerrallaan. Kierrosnopeuksia vaihtamalla

raaka-aineen jakautumista muotin sisällä saadaan muokattua. Esimerkiksi primääriakselin pyörimisnopeutta hidastamalla saadaan nopeampaan pyörimiseen verrattuna suurempi määrä muovia tarttumaan sekundääriakselin suuntaisille pinnoille.

Siinä missä muotin pyörimistä muuttamalla muovia saadaan ohjattua akseleittain, voidaan tarkkarajaisempia muutoksia tehdä esimerkiksi muottia varjostamalla. Tällöin muotin ulkopintaan lisätään joko metalliverkkoa, tai korkeanlämpötilankestäviä pinnoitteita, eristämään lämmön siirtymistä muottiin. Ulkopuolelta eristetty kohta hidastaa vastaavan sisäpuolen kohdan lämpenemistä, jolloin siihen kohti tarttuvan muovin määrä laskee. Varjostamalla helposti valautuvia kohtia muotista, raaka-ainetta saadaan ohjattua enemmän vaikeasti valautuviin kohtiin, kuten ulkoneviin muotoihin.

Kestomuovien käyttö on suositeltavaa myös kierrätyksen kannalta. Kestomuoveja voidaan tuotteen käytöstä poiston jälkeen jauhaa uudelleenkäytettäväksi. Kuten tiedetään, aivan suoraviivaisesti ei kestomuovien kierrättäminen onnistu, sillä ennen uusiokäyttöä muovi täytyy lajitella tarkasti omaksi laadukseksi ja siitä tulee poistaa epäpuhtaudet. Kierrätysmateriaalien käytössä joudutaan usein lisäämään prosessoinnin helpottamiseen käytettyjä aineita, kuten pehmentimiä, antioksidantteja ja irrotusaineita.

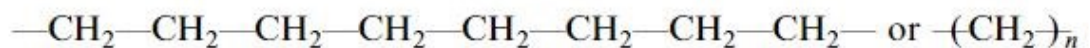
Kestomuovien kiteisyysasteella on suuri merkitys rotaatiovaluprosessissa. Kiteisyysasteella tarkoitetaan sitä, kuinka suuri osa polymeerin ketjuista on järjestäytynyt. Suurempi kiteisyysaste tarkoittaa tiheämpää ja rakenteeltaan lujempaa materiaalia. Kestomuovit eivät käytännössä koskaan voi olla täysin kiteisiä, vaan niiden kohdalla puhutaan osakiteisistä polymeereistä. [2]

3. MATERIAALIT

Tässä kappaleessa käsitellään työssä käytettyjä materiaaleja yleisellä tasolla. Kappaleen tiedot pohjautuvat kirjallisuudesta löytyviin teoretietoihin.

3.1 Polymeerit

Polymeerit koostuvat makromolekyyleistä, joissa on säännöllisesti toistuvia kemiallisia yhdisteitä. Rakenteessa toistuvia yksiköitä kutsutaan monomeereiksi. Polymeeri voi sisältää yhtä tai useampaa monomeeriä rakenteessaan. Esimerkki yksinkertaisesta, eteeni- monomeereistä koostuvasta polyeteenistä, on kuvassa 5. Jos rakenteessa koostuu vain yhdenlaisia yksikköjä, kyseessä on homopolymeeri (engl. homopolymer), kun taas useampia yksikköjä sisältävä polymeeri on nimeltään kopolymeeri (engl. copolymer). [5, s. 8–9]



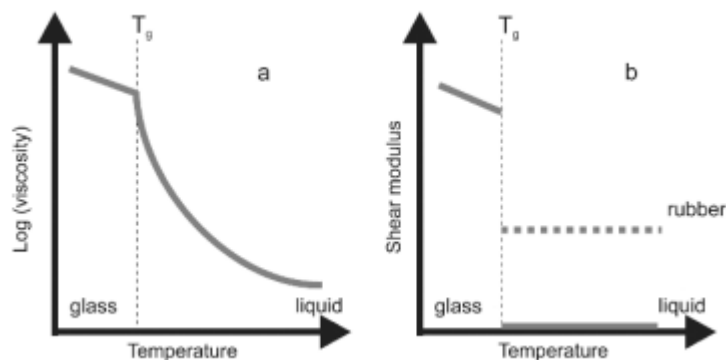
Kuva 5. Polyeteeni koostuu useasta eteeni-monomeeristä. Rakenteessa on vain yhtä monomeeriä, joten polyeteeni on homopolymeeri. [5, s. 8 kuvaa on muokattu]

Tyypillisin sidos, jolla monomeerit liittyvät toisiinsa muodostaen polymeerin, on kovalenttinen sidos. Kovalenttisessä sidoksessa monomeeri jakaa yhteisen elektronin viereisten monomeerien kanssa. Kovalenttisiä sidoksia esiintyy yksöis- kaksois- ja kolmoissidoksina. Esimerkiksi kuvassa 5 esitetyn polyeteenin hiiliatomit muodostavat kovalenttiset sidokset viereisten hiiliatomien kanssa. Monomeerien välisillä sidoksilla on suuri vaikutus monomeereistä muodostuvan polymeerin ominaisuuksiin. Vahvat sidokset rakenneketjuissa estävät polymeerin termistä hajoamista lämmityksen aikana. Jäykät sidokset, esimerkiksi kaksoissidokset monomeerien välissä puolestaan jäykistävät polymeerin rakenneketjuja ja vaikeuttavat ketjujen liikettä toistensa lomitse, jolloin polymeeri ei välttämättä voi kiteytyä. [5, s. 9–12]

Polymeerejä voidaan jakaa niin sisäisen rakenteen, kuin ominaisuuksien mukaan. Polymeerien rakenne vaihtelee suoran, haaroittuneen ja verkkomaisen rakenteen välillä. Ominaisuuksien mukaan luokiteltaessa keskitytään yleensä siihen, miten polymeeri reagoi korkeaan lämpötilaan valmistuksen jälkeen. Polymeerit, joita voidaan muokata valmistuksen jälkeen korkean lämpötilan avulla uudelleen ovat kestopuoveja (engl. thermoplastics). Polymeerejä, joita ei voi uudelleen muokata valmistuksen jälkeen lämmön avulla sanotaan kertamuoveiksi (engl. thermosets). Kestomuovien rakenteessa ei ole

ristisilloittunutta rakennetta, jota puolestaan kertamuovien rakenteesta löytyy [6, s. 21]. Tämän jaon lisäksi polymeerit jaetaan amorfisiin, sekä osakiteisiin muoveihin. Osakiteisillä muoveilla on lasisiirtymälämpötila, sekä sulamispiste, jonka ylittyessä materiaali muuttaa olomuotonsa nestemäiseksi. Amorfisilla muoveilla on lasisiirtymälämpötila, muttei sulamispistettä. Lasisiirtymälämpötila ei ole sulamispisteen tavoin mikään tarkka piste, vaan ennemmin lämpötila-alue, jolloin amorfinen muovi alkaa pehmenemään suuren viskositeetin omaavaksi materiaaliksi. Materiaali muuttuu paremmin virtaavammaksi lämpötilan noustessa. [5][7][8]

Merkittävä lämpötilan nousu lasisiirtymäalueen yläpuolelle johtaa polymeerien parempaan virtaamiseen. Tätä ilmiötä käytetään yleisesti hyväksi erityisesti polymeerien prosessoinnin aikana, jolloin paremmin virtaavalla polymeerimassalla pystytään esimerkiksi täyttämään valettavan muotin muodot tarkemmin. Havainnollistava esimerkki polymeerin ominaisuuksien muuttumisesta lämpötilan suhteen on esitetty kuvassa 6. Polymeerin virtaamista venyttävässä virtaamisessa rajoittavat pitkät ja haaroittuneet sivuhaarat, joiden liikettä voidaan kuitenkin parantaa prosessointiapuaineilla.



Kuva 6. Lasisiirtymälämpötilan ylittäminen muuttaa polymeerin ominaisuuksia merkittävästi. Vasemmanpuoleinen kuvaaja havainnollistaa polymeerin sulaviskositeetin muuttumista logaritmisella asteikolla lämpötilan funktiona lasisiirtymälämpötila-alueella. Oikeanpuoleisessa kuvaajassa esitetään leikkausmoduulin muuttumista lämpötilan suhteen [9, s. 98]

Kiteinen alue on muovin rakenteessa orientoitunutta aluetta, jossa rakenneketjut asettuvat järjestelmällisesti vieriviereen. Amorfista aluetta puolestaan on usein kuvattu keitetyn spagetin tapaisella rakenteella, jossa polymeerin rakenneketjut poikkeavat toistensa lomitse ja päältä ilman säännönmukaisuuksia. Esimerkki amorfisista, sekä osakiteisistä alueista on esitetty kuvassa 7. Muovit ovat yleensä joko kokonaan amorfisia, tai yhdistelmiä kiteisestä ja amorfisista alueista niiden rakenteessa. Mikäli osakiteiseen materiaaliin halutaan saada mahdollisimman suuri kiteisyysaste, tulee materiaalin lämpötila

nostaa yli sulamislämpötilan, jonka jälkeen jäähditys tulee tehdä mahdollisimman hitaasti.



Kuva 7. Kuvassa on esitetty amorfiset (ei järjestäytyneet) ja osakiteiset (järjestäytyneet) alueet polymeerin rakenteessa. [10, s.20]

Korkea lämpötila helpottaa ketjujen liikettä toistensa lomitse ja hidas jäähditys mahdollistaa tarpeeksi pitkän ajan ketjuille järjestäytyneen rakenteen syntymiseksi. Vastaavasti, osakiteisistä materiaaleista voidaan tehdä myös täysin amorfisia, mikäli materiaali ensin lämmitetään korkeaan lämpötilaan ja sitten jäähdytetään todella nopeasti. Tällöin rakenneketjut jäävät silloisille paikoilleen, eikä systemaattista rakennetta muodostu. [10]

3.2 Polyeteeni

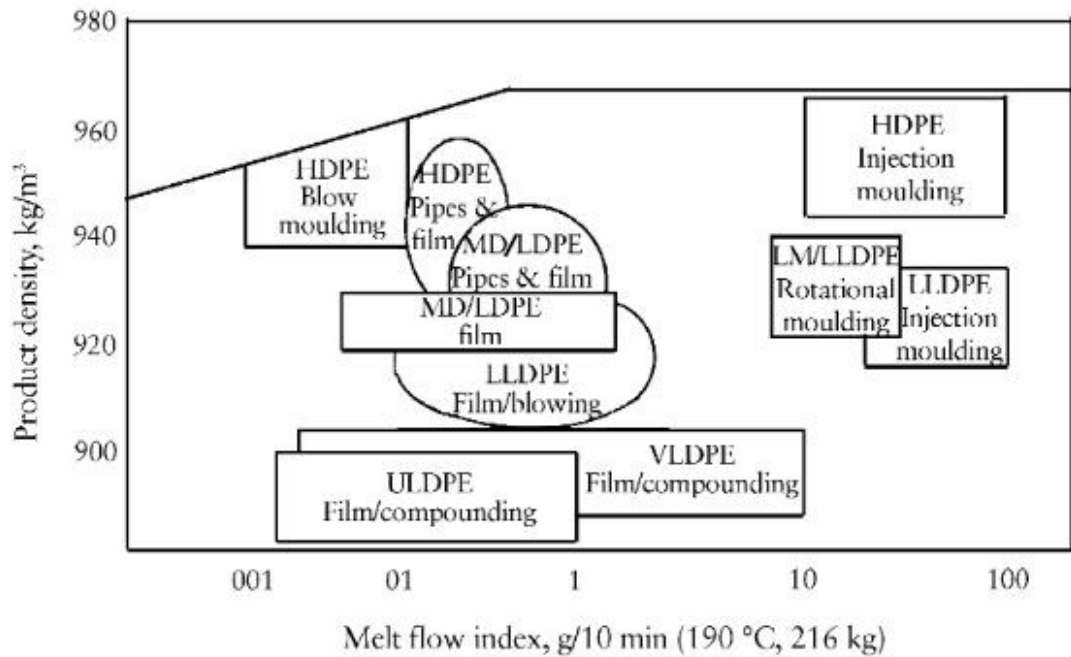
Polyeteeni (PE) kuuluu polyolefiinien ryhmään, eli sen monomeerit sisältävät lineaarisen hiiliyhdisteen, jossa toistuu eteeniryhmä. Muita polyolefiinejä ovat muun muassa polypropeeni ja polybuteeni, jotka molemmat ovat polyeteenin tavoin valtamuoveja, eli todella paljon käytettyjä raaka-aineita. Esimerkkejä polyolefiinien monomeereistä on kuvassa 8.

Name (other name)	Chemical structure (repeat unit)
Polyethylene (polyethene, polymethylene)	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$
Polypropylene (polypropene)	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polybutylene (polybutene-1)	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Kuva 8. Kuvassa on polyolefiinien monomeerejä, ylhäältä alas: polyeteeni, polypropeeni ja polybuteeni. [11, s. 6, kuvaa on muokattu]

Valtaosa (60 %) Euroopassa käytetystä polyeteenistä käytetään kalvoina, siinä missä rotaatiovalettavien tuotteiden osuus on vain 7 % [8, s. 6]. Polyeteeniä on mahdollista valmistaa useana eri tiheydellä ja sen takia polyeteenistä voidaan valmistaa niin jäykkiä, kuin joustaviakin kappaleita.

Vaikka 7 % polyeteenin kokonaisuudesta voi kuulostaa vähältä, polyeteeni on ylivoimaisesti yleisin rotaatiovalussa käytetty raaka-aine. Eräs polyeteenin suosiota selittävä piirre on sen terminen stabiilius, jota tarvitaan rotaatiovaluprosessin työstön aikana. Vaikka polyeteeni on luontaisesti soveltuva materiaali rotaatiovalamiseen, tulee parhaimman mahdollisen lopputuloksen saavuttamiseksi prosessoinnin apuna käyttää lisäaineita [1, s. 92][12]. Polyeteenistä on useita eri variaatioita, joissa erityisesti niiden tiheys muuttuu. Kuvassa 9 on esimerkki polyeteenin erilaisista laaduista tiheyden, sekä sulaindeksin avulla ilmoitettuna. Rotaatiovalussa on erityisen tärkeää, että sula polymeerimassa virtaa muotissa hyvin. Viskositeettiin vaikutetaan pääasiassa lämpötilalla, sekä prosessiapuaineilla [1][12]. Sulavirtausindeksiä, joka liittyy tässä työssä käytettyihin materiaaleihin, käsitellään tarkemmin kappaleessa 5.7.



Kuva 9. Kuvassa on esitetty eri polyeteenilaatujen välisiä tiheyseroja, sekä yleisiä prosessointimenetelmiä. [12, s. 15]

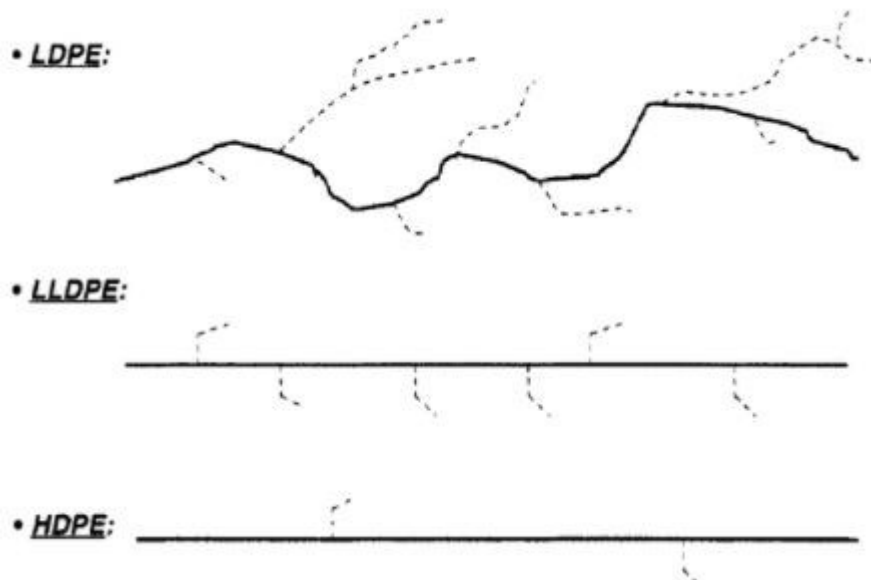
Polyeteenin erilaiset tiheydet johtuvat polyeteenin erilaisista polymeeriketjujen rakenteista. Siinä missä matalatiheyksisen polyeteenin (LDPE) rakenteessa on paljon haaraumia, on HDPE:n rakenne lähes suora. Näiden kahden polyeteenin välille tiheydeltään tulee vielä lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni (LLDPE). Polyeteenin erilaisia rakenteita on vertailtu kuvassa 10. On tärkeää valita oikea sulaindeksi prosessointimenetelmää ajatellen, sillä vääränlainen sulaindeksi aiheuttaa ongelmia niin materiaalin prosessointiin kuin tuotteen laatuun. Polyeteenin jaottaminen eri laatuihin tiheyden perusteella on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Taulukossa on polyeteenin yleisimmät laadut ja niiden tiheydet [1, s. 93, taulukkoa on muokattu].

Material	Density (kg/m ³)
Low-density polyethylene (LDPE)	915-929
Medium-density polyethylene (MDPE)	930-939
High-density polyethylene (HDPE)	940-965

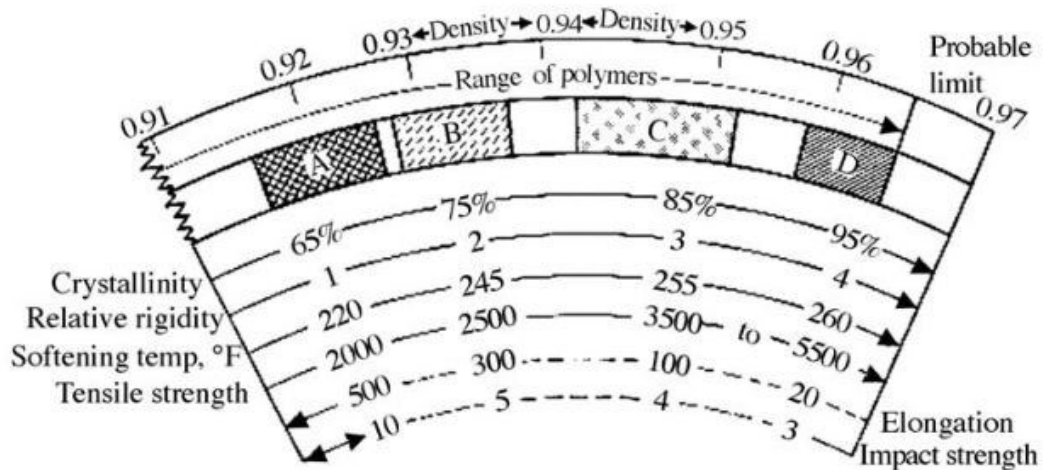
Vaikka LDPE:n ja HDPE:n välillä on eroja niin tiheydeltään, kuin sitä kautta myös mekaanisilta ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan, yhdistää LLDPE molempien hyviä puolia sa-

maan PE laatuun. LLDPE:llä on sama tiheys, kuin LDPE:llä, mutta sen rakenteen sivuhaarat ovat lyhyemmät. [1, s. 119]. Sisäisen rakenteen ansiosta LLDPE on LDPE:tä jäykempi ja vastustaa jännityssäröilyä paremmin. Vastaavasti LLDPE:n sivuketjut ovat HDPE:n ketjuja pidemmät, jolloin tiheys jää HDPE:tä matalammaksi, eikä LLDPE sä-
 röydy matalissa lämpötiloissa yhtä herkästi. [13]



Kuva 10. Kuvassa on havainnollistettu eri polyeteenilaatujen välisiä rakenne-eroja molekyyllitasolla. Matalatiheyksisessä LDPE:ssä on useita pitkiä sivuhaaroja, kun taas LLDPE:ssä ja HDPE:ssä sivuhaaroja on huomattavasti vähemmän ja haarat ovat myös merkittävästi lyhempinä. [14, s. 13, kuvaa on muokattu]

Amorfiset muovit ovat tyypillisesti kirkkaita ja myötävät huoneenlämmössä mekaanisen rasituksen alaisena vähän. Eri polyeteenilaatujen välisiä tiheys- ja osakiteisyys eroja on vertailtu kuvassa 11.



Kuva 11. Kuvassa on vertailtu eri valmistusmenetelmillä valmistettujen polyeteenien ominaisuuksia. Huomattavimpina eroina polyeteenien eroille ovat polymeerin kiteisyysaste, sekä tiheys. A: Korkeassa paineessa valmistettu PE, B: kopolymeeri, C: Ziegler prosessilla valmistettu PE, D: Philipsin prosessilla valmistettu PE. [12 s. 6, alkuperäinen lähde 4]

Kuvasta 11 voidaan tulkita, kuinka suurempi kiteisyysaste (engl. Crystallinity) korreloituu suoraan suurempaan iskulujuuteen (engl. Impact strenght), sekä matalampaan muodonmuutokseen (engl. Elongation).

3.2.1 Korkeatiheyksinen polyeteeni

Korkeatiheyksinen polyeteeni (High density polyethylene, HDPE) koostuu eteeni-momeereistä, jotka eivät haaraudu paljon ja siten voivat järjestäytyä tiiviimmin. Korkeampi kiteisyysaste lujittaa polymeeriä ja tuotteena on jäykkä kappale. [12]

Tyypillisiä käyttökohteita HDPE:lle ovat jäykät pakkaukset, kuten suihkushampoopullot. HDPE on jäykempää kuin LDPE. Jäykän rakenteensa vuoksi HDPE:tä voidaan käyttää myös kulutuskestävyyttä vaativiin sovelluksiin. Korkean tiheyden polyeteeni sopii erinomaisesti ulkokäyttöön tuleviin käyttökohteisiin, iskulujuuden ollessa kestumuovien ryhmän parhaita ja ollessaan luonnostaan resistiivinen ympäristön rasituksille. Ainoa kemiallinen heikkous polyolefiineille ovat hapot korkeissa lämpötilassa, jotka pystyvät hajottamaan polyolefiiniketjun rakenteen. [12]

Rotaatiovalukappaleita ajatellen HDPE ei kuitenkaan sovellu valmistusmateriaaliksi yhtä hyvin kuin LDPE. HDPE:n korkea kiteisyysaste aiheuttaa jännityksiä rotaatiovaletun kap-

paleen rakenteeseen kappaletta jäädyttäessä. Tämä aiheuttaa muodonmuutoksia kappaleelle ja tuote saattaa vääntyä jäädytyksen aikana. HDPE myös kutistuu LDPE:tä enemmän, mikä voi aiheuttaa tuotteelle ei-toivottuja muodonmuutoksia.

3.2.2 Matalatiheksinen polyeteeni

Matalan tiheyden polyeteenissä (Low density polyethylene, LDPE) monomeerit muodostavat rakenteeseen päärungosta haarautuvia ketjuja, jolloin rakenne jää väljemmäksi ja lopputuote joustavammaksi, kuin tiheämmän laadun polyeteeneissä. LDPE on rakenteensa ansiosta luonnostaan joustava ja läpinäkyvä, sekä resistiivinen kemikaaleille ja sääolosuhteille. Polyolefiineille tyypillisesti LDPE hylkii vettä ja täten kestää käyttöä kosteissakin olosuhteissa. [12]

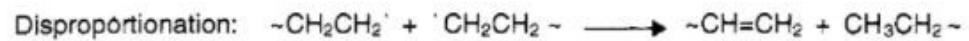
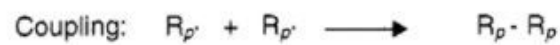
LDPE valmistetaan useimmiten käyttämällä vapaaradikaali-polymerisaatiota. Vapaaradikaali-polymerisaatiossa monomeerit ketjutetaan toisiinsa, eli polymeroidaan, käyttämällä monomeerien rakennetta kontrolloivia aineita. Tällaisia aktiivisia aineita sanotaan katalyyteiksi. Orgaaniset peroksidit toimivat usein eteenin vapaaradikaali-polymerisaation katalyytteinä, kuten t-butyyliperoksidipivalaattia (engl. t-butyl peroxyvalate). Etyleenin polymerisaatio tapahtuu korkeassa paineessa (1000–3100 Bar) ja korkeassa lämpötilassa (200°C). Tällöin eteeni esiintyy nestemäisessä muodossa. Eteeni saostuu vasta jäädytysvaiheessa kiinteään muotoon. Eteenin vapaaradikaali-polymerisaatio tapahtuu ketjureaktiona, jähkä se pääsee alkamaan. [14]

Ketjuuntuminen jatkuu niin kauan, kun seoksessa riittää monomeerejä reagoitavaksi, kun ketjuuntuminen katkaistaan kemiallisesti, tai jos sivuhaarat reagoivat keskenään. Kuvassa 12 on havainnollistettu polyeteeniketjujen muodostumista, sekä eroteltu siinä tapahtuvat eri vaiheet. Polymeeriketjujen muodostumista polymerisaatiossa kutsutaan propagaatioksi tai etenemisvaiheeksi. Tällöin monomeerit yhdistyvät toisiinsa ja vapaaradikaali siirtyy ketjun päähän luoden uuden paikan monomeerin kiinnityttäväksi. [14]

Etenemisvaiheen jälkeen ketjut saavuttavat terminaatio- eli päättymisvaiheen. Päättymisvaiheessa katalyytteinä toimivat aineet alkavat yhdistymään keskenään, mikä katkaisee ketjureaktion uusien ketjujen syntymiseksi. [14]

Initiation:

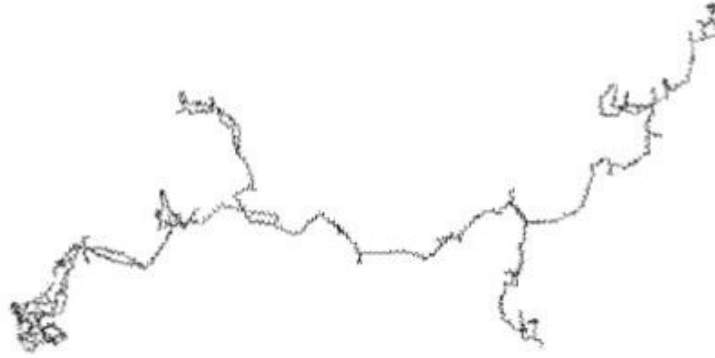
(See Figure 2.4 for structures of organic peroxides)

**Propagation:****Termination:****Chain Transfer:**

* $\text{R}'\text{H} = \text{solvent, CTA, etc.}$

Kuva 12. Kuvassa on esitetty eteenin vapaaradikaali polymerisaatio. [14, s. 25]

Tällöin rakenteeseen jää sekä lyhyitä, että pitkiä haarautuvia ketjuja, kuten kuvasta 13 havaitaan. Haaroja saadaan muodostettua tietynlaisilla reaktioilla, jotka tapahtuvat ketjujen kasvaessa, kuten back biting tai lisäämällä erilaisia monomeerejä tai makromeerejä reaktioon eteenimonomeerien sekaan.



Kuva 13. Kuvassa on LDPE molekyyli malli, joka sisältää 1000 hiiliatomia, 3 pitkää haaraavaa ketjua ja 30 lyhyttä haaraavaa ketjua. [11, s. 63, kuvaa on muokattu]

Tyypillisiä käyttökohteita LDPE:lle ovat ohutseinäiset ja joustavat pakkaukset, kuten ostospussit. LDPE:stä on mahdollista valmistaa suuremmilla seinämävahvuuksilla jäykkiäkin kappaleita, kuten säiliöitä.

LDPE:n helppo prosessoitavuus ja edullinen hinta ovat syitä matalatiheyksisen polyeteenin yleisyyteen. Erityisesti erilaiset kalvot ovat pääsääntöisesti valmistettu LDPE:stä. Ruokapakkauksista, maatalouden ja teollisuuden pakkauskonsepteihin, LDPE täyttää vaaditut mekaaniset ominaisuudet ja sillä on hyvä kemiallinen kestävyys. LDPE:n hyvä iskunkestävyys mahdollistaa sen käytön myös jäykkien kappaleiden valmistamisessa. [1]

3.2.3 Lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni

Lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni (LLDPE) eroaa matalatiheyksisestä polyeteenistä (LDPE) sivuhaarojen pituudellaan. LDPE:n rakenne, kuten aiemmassa kappaleessa mainittua, on hyvin haaroittunut ja sen sivuhaarat ovat erityisen pitkiä. Kuten kuvasta 9 havaittiin, LLDPE muistuttaa rakenteeltaan paljon HDPE:tä, ollen paljon LDPE:tä suurempi ja vähemmän haaroittunut. HDPE ja LLDPE valmistetaan, LDPE:stä poiketen, yleensä matalassa paineessa metallikatalyytti reaktion avulla [16, s. 61]. Merkittävin ero HDPE:n ja LLDPE:n välillä on niiden tiheydessä. LLDPE on yhdistelmäpolymeeri (copolymer), jolloin eteenimonomeerien väliin kiinnittyy toisia monomeerejä. Tyypillisesti toinen monomeeri on buteeni-1, hekseeni-1 tai okteeni. Lisäämällä buteeni-monomeerejä, saadaan LLDPE:n tiheyttä laskettua HDPE:tä ja LDPE:tä alemmas. [15][16]

3.2.4 Kierrätyspolyeteeni

Kierrätysmuovissa on usein jäämiä useista muovilajeista ja jätteistä. Täysin puhdasta kierrätettyä muovia on huonosti saatavilla ja kierrätettyyn polymeeriin joudutaan usein sekoittamaan lisäaineista, jotta saavutetaan halutut ominaisuudet. Yleisimmin käytetty tapa parantaa kierrätysmuovin ominaisuuksia on lisäaineiden lisääminen seokseen. Kierrätyksen aikana materiaali altistuu suurille mekaanisille ja termisille rasituksille, jonka seurauksena polymeerin ominaisuudet heikkenevät. Erityisesti hapettuneet kemialliset ryhmät polymeerin ketjuissa altistavat polymeerin ketjuja hajoamaan helpommin. Lisäaineet seostetaan polymeeriin tyypillisesti jauhatuksen yhteydessä. [17]

Kierrätettävän polymeerin puhtaus riippuu paljon sen alkuperästä. Tyypillisesti tehtaista ja yrityksistä tuleva materiaali on laadultaan puhtaampaa, kuin kotitalouksista saapuva materiaali. Yritykset käyttävät polymeerejä tyypillisesti joko tuotteidensa valmistukseen tai pakkaamiseen. Tällöin muovilajeja on käyttöympäristössä rajallisesti ja kierrätykseen päätyvät muovit erotellaan rutiininomaisesti. Kotitalouksista lähtöisin oleva kierrätettävä muovi sisältää puolestaan useita eri muovilajeja ja laatuja, eikä niistä valmistettavan kierrätysmuovin laatu ole yhtä puhdasta. Havainnollistava kuva neitseellisen ja kierrätetyn polyeteenin värimuutoksesta on kuvassa 14. [12]



Kuva 14. Kuvan yläaidassa on neitseellistä polyeteeniä ja sen alapuolella kierrätettyä polyeteeniä. Raekoko molemmilla jauheilla on sama: 0,3 mm. Molemmat jauhot ovat värjäämättömiä ja värieron selittääkin ainoastaan kierrätettävän materiaalin koostumus useasta erivärisestä muovista.

Lisäaineilla pystytään vaikuttamaan useisiin kierrätettävän polymeerin ominaisuuksiin. Muokattavia ominaisuuksia ovat esimerkiksi resistanssi hapettumista, korkeita ja matalia lämpötiloja ja auringonvaloa kohtaan. [17]

Kierrätysmuovien uusiokäyttö kasvaa jatkuvasti. Tämä johtuu pitkälti asiakkaiden vaatimuksista, mutta myös siitä, että kierrätysmuovilla on aiempaa paremmat mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet. Vielä kierrätysmuovi ei ole käytettäväksi sellaisenaan rotaatiovalamisessa, kuten kuvasta 15 nähdään.



*Kuva 15. Kierrätyspolyeteeni ei vielä sovellu käytettäväksi sellaisenaan rotaatiovalu-
tuotteen valmistamiseen.*

Neitseellisen polyeteenin valmistus on edelleen kannattavaa ja tuotteena neitseellinen materiaali tyypillisesti voittaa niin mekaanisesti, kuin kemiallisestikin kierrätysmuovin. Tämä on varmasti eräs suurimmista, ellei suurin syy siihen, miksi uusiomuovin käyttö on laajentunut vasta, kun kuluttajat tiedostivat uusiomuovien käytön hyödyt paremmin. [17]

Muovin ominaisuudet voivat kierrätyksen aikana heikentyä merkittävästi kolmella eri tavalla: rakenteen hajoaminen, seostuminen toisten muovien kanssa, sekä vierasaineista johtuvat kontaminaatiot. Yleisesti kuluttajien käytössä olevien muovipakkausten elinkaaren vaiheista varsinainen käyttö tuotteessa on lyhyt, eikä merkittäviä rakenteellisia hajoamisia ehdi polymeerissä tapahtua. Kontaminaatiot toisella polymeerillä, tai vierasaineella ovat merkittävin syy uusiokäytettävän muovin ominaisuuksien heikentymiseen. Tyypillisesti eniten polyeteeniä kontaminoivat polymeerit ovat toisia valtamuoveja, joita käytetään laajalti pakkauksissa. Tällaisia polymeerejä ovat polypropeeni (PP), polystyreeni (PS), polyetyleenitereftalaatti (PET) ja polyvinyylikloridi (PVC). Eri polymeerit eivät

yleensä sekoitu täydellisesti, joten faasirakenteesta tulee karkea, mikä voi heikentää polymeerien mekaanisia ominaisuuksia. Suurimpia kontaminanttien aiheuttajia prosesseissa ovat pakkausten monikerrosrakenteet ja lisäaineet. Yhdessä pakkauksessa voi olla useita erilaisia polymeerejä, joista kukin tuottaa pakkaukseen jonkin toiminnallisen tai taloudellisen ominaisuuden. Myös polymeerien välissä käytettävien liimojen ja pakkausten väriaineiden erottaminen pakkauksesta kierrätysprosessin aikana on haastavaa ja usein näistä jää kierrätysmuoviin materiaalia heikentäviä epäpuhtauksia. [17]

3.3 Lisäaineet

Rotaatiovalettaviin materiaaleihin lisätään lisäaineita niiden ominaisuuksien parantamiseksi. Parannettavat ominaisuudet voivat olla materiaalin työstöä helpottavia, tai lopputuotteen ominaisuuksiin vaikuttavia ominaisuuksia. Esimerkiksi LDPE:n prosessoinnissa voidaan käyttää parafiinivahaa lujittamaan muovia. Parafiini muodostaa rakennetta lujittavia linkkejä polyeteenin rakenneketjussa. Joskus muoveissa käytetään täyteainetta, jonka tehtävä on laskea raaka-aineen hintaa. Täyteaineen ja muovin kemiallista sitomista varten käytetään toisiinsa linkittäviä aineita. Tällaisia aineita ovat muun muassa silaani, joka rikkoo polymeerin ketjut ja näin aktivoi polymeerin muodostamaan uusia kemiallisia sidoksia ympärilleen. [18, s.36–45]

3.3.1 Antioksidantit

Antioksidantit suojaavat polymeeriä hapen reagoinnin aiheuttamalta hajoamiselta pitkän työstön aikana. Rotaatiovalun aikana polymeeri altistuu hapen ja korkeahkon lämmön yhteisvaikutukselle, jolla on muovia haurastuttava vaikutus. Muovi haurastuu työstön aikana, sillä korotettu lämpötila altistaa polymeeriketjut reagoimaan ilman hapen kanssa herkemmin, mikä johtaa ketjujen katkeamiseen. Happi reagoi polymeeriketjujen kanssa lyhentäen niitä ja samalla muuttaa niiden kemiallista koostumusta. Hapen liittyminen ketjuihin on ei-haluttu reaktio, joka useimmiten aiheuttaa lopputuotteen mekaanisten ominaisuuksien alenemista. Antioksidantit estävät hapen reaktion polymeeriketjun kanssa joko reagoimalla itse hapen kanssa ennen kuin happi ehtii hajottaa polymeerin rakennetta, tai pysäyttämällä jo alkaneen ketjureaktion. [1][19]

Tyypillisiä polyeteeniin seostettavia antioksidantteja ovat fenolit ja fosfaatit. Hapettumisketjun pysäyttäessään antioksidantti kuluu ja pitkäaikaisella altistumisella saavutetaan piste, jossa antioksidantti on kulunut kokonaan pois, eikä polymeerin hapettumista voi enää estää. Antioksidantin kulumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat polymeerin tiheys, massa, sekä hiilen, hapen ja lämmön määrä. [19]

Tyypillisesti antioksidanttia on muoviseoksessa suhteellisen vähän, joistain seoksen massaprosentin sadasosista yksittäisiin prosentteihin. Esimerkiksi Du Pontin Sclair 8504 polyeteenin stabilointiin käytetään 0,04 m% Irganox 1010 fenolista antioksidanttia. [19]

3.3.2 Ultraviolettivalon stabilisaattorit

Polymeerien altistaminen ultraviolettivalolle (UV-valo) johtaa usein tuotteen mekaanisten ja kemiallisten ominaisuuksien muutoksiin. Tyypillisimpiä merkkejä ja seurauksia ultraviolettivalolle altistumisesta ovat polymeerin värin muuttuminen, pinnan säröytyminen ja polymeerin haurastuminen. Eräs yleisimmin UV- valoa vastaan käytetyistä stabilisaattoreista on hiilimusta, joka seostetaan polymeerin sekaan sulatyöstön aikana. [1][18]

UV- stabilisaattorit muuttavat UV-valon vaikutuksen seoksessa joko lämmöksi, tai stabiiliksi yhdisteeksi, joka ei riko polymeeriketjuja [18, s. 33]. Polyolefiineille tyypillisellä tavalla polyeteeni on herkkä reagoimaan UV- valon kanssa. Jotta polyeteeniä voitaisiin käyttää ulos sijoitettavien tuotteiden raaka-aineena, tulee siihen seostaa UV-stabilisaattoreita. Tällaisia stabilisaattoreita ovat muun muassa steerisesti estetyt amiinit (HALS). Nikkeliä sisältäviä stabilisaattoreita käytetään tyypillisesti ohuiden tuotteiden, kuten kalvojen ja teippien suojaamiseksi, kun taas muita käytetään paksumpien tuotteiden kanssa. LDPE-tuotteiden suojaaminen UV-säteilyltä on haastavampaa, kuin HDPE-tuotteiden. Tämä johtuu siitä, että säteilynsuoja-aineet ovat huonosti yhteensopivia haaroittuneen rakenteen kanssa. [18] [20] [21]

4. VALMISTUKSEN JA KÄYTÖNAIKAISET RASITUKSET

Tässä kappaleessa tarkastellaan millaisia rasituksia ja sitä kautta vaatimuksia rotaatiovalaminen prosessina, sekä valmiin tuotteen käyttöympäristö tuotteelle asettaa. Näytteille tehdyt testit ja rasitukset on valittu jäljittelemään näitä rasituksia mahdollisimman hyvin.

4.1 Kappaleelta vaaditut ominaisuudet

Koska kappaleen suunniteltu käyttöympäristö on ulkona, tulee kappaleen materiaalien kestää hyvin ympäristöstä aiheutuvia rasitteita. Tällaisia ovat muun muassa UV- säteilyn, korkeiden ja matalien lämpötilojen, sekä happamien aineiden aiheuttamat rasitukset. Kappaleen tulee myös olla tarpeeksi jäykkä, jotta se pitää muotonsa mekaanisen rasituksen alaisena. Kokeellisessa osuudessa vertailupohjana käytetään toimeksiantajan alkuperäisestä, täysin neutraalisesta seoksesta valmistetun kappaleen mekaanisia ominaisuuksia.

4.2 Ympäristön rasitukset

Ympäristön vaikutuksesta aiheutuva säröytyminen ja hidas halkeamien ydintyminen ovat tunnettuja polymeerien haurasmurtumiseen johtavia mekanismeja. Nämä mekanismit esiintyvät tyypillisesti kestopuoveilla, kuten HDPE:llä. [22]

Haurastumisen ja halkeaman ydintymisen voi aiheuttaa polymeerin pinnalla aktiivisesti toimiva yhdiste, esimerkiksi alkoholiryhmä tai esteri, joka kemiallisella aktiivisuudellaan kiihdyttää polymeerin ketjujen rakenteen hajoamista. Kemiallisesti aktiiviset, polymeerin pinnalla vaikuttavat ryhmät alentavat pinnan pintaenergiaa ja plastisoivat polymeerin pinnalla olevia ketjuja. Nämä helpottavat ketjujen liikkumista toistensa lomitse ja sitä kautta edesauttavat rakenteen rikkovien murtumien syntymistä. [23]

Rakenne tyypillisesti haurastuu vaikutusalueella ketjujen orientaatiosta riippumatta joka suuntaan. Jos polymeerin rakenteessa on useita erilaisia monomeerejä, on rakenne tällöin alttiimpi ympäristön rasituksille. Tämä johtuu monomeerien erilaisista kemiallisista sidoksista, jotka yleensä ovat helpommin murrettavissa esimerkiksi hapen vaikutuksen alaisena. Tästä syystä tutkimusympäristöstä aiheutuvien rasitteiden ymmärtämiseksi on tärkeää ajatellen kierrätysmateriaalien lisääntyvää käyttöä valmistusmateriaalina. [23]

Polymeerin rakennetta haurastavien murtumien ajatellaan syntyvän siten, että ympäristön rasitteista aiheutuvat epäsäännönmukaisuudet, esimerkiksi mutkan rakenneketjuun, tai ketjun kemiallisen sidoksen heikentymisen. Tämän jälkeen polymeerin ketjuissa alkaa rasituksen alaisena muodostumaan pieniä säröjä, jotka sen jälkeen alkavat ydintymään keskenään suuremmaksi halkeamaksi. [23]

Polymeerien kyky vastustaa ympäristön rasituksista aiheutuvien säröjen syntymistä yhdistetään usein kiteisten alueiden välisiin sidosmolekyyleihin. Sidokset (engl. tie molecules) yhdistävät kiteisiä alueita amorfisten alueiden yli ja täten lujittavat polymeeriä. Sidosmolekyylissä on kiteisiä rakenneosia, sekä ei-kiteisiä osia. Polyeteenin tapauksessa merkittävin ympäristön rasituksesta johtuva säröjen muodostuminen ajatellaan johtuvan sidosmolekyylien sotkeutumisesta, tai hajoamisesta. Sidosmolekyylien vaikutusta on pyritty todistamaan tarkkailemalla polymeerien molekyylimassan ja ympäristön rasitusten vastustuskyvyn suhdetta. Suuremman molekyylimassan polymeeri vastustaa ympäristön rasitteita paremmin, kuin matalampi molekyylimassainen polymeeri. [23]

Polyeteenin muokkauksen jälkeisellä jäähdytyksellä on suuri vaikutus materiaalin rakenteeseen. Hitaammalla jäähdytyksellä voidaan päästä suurempiin kiteisyysasteisiin, kuin nopealla jäähdytyksellä. On kuitenkin pystytty todistamaan, että myöhemmin, myös nopeasti jäähdytetty polyeteeni muistuttaa sisäiseltä rakenteeltaan hitaasti jäähdytetyn materiaalin rakennetta, sillä ajan kuluessa rakenneketjut etäännyvät toisistaan ketjujen kasvun yhteydessä. [23] [24]

5. KOKEELLINEN OSUUS

Tässä kappaleessa kerron, kuinka työssä käytetyt kappaleet valmistettiin, mitä ominaisuuksia kappaleista leikatuista näytteistä tutkittiin ja mitä menetelmiä tutkimuksissa käytettiin. Esittelen myös lyhyesti käytettyjen tutkimusmenetelmien teoriaa. Mittaustuloksia käsitellään kappaleessa 6.

Tässä kappaleessa arvioidaan myös tutkittavaan kappaleeseen kohdistuvia rasituksia ja rasituksista aiheutuvia haittoja. Kappaleeseen on myös koottu taulukko työssä käytettyjen neitseellisten raaka-aineiden ominaisuuksista.

5.1 Koekappaleiden valmistus

Näytekappaleet valmistettiin Tampereen Yliopiston tiloissa käyttäen rotaatiovalukonetta, sekä polymeerilaboratorioiden näytteidenvalmistuksen työkaluja. Rotaatiovalukoneen tuotteena on ontto kuutio, jonka pintaan tulee kutistuman ja pinnanlaadun analysoinnin helpottamiseksi kohokuvioita ja tekstiä; esimerkki kuvassa 16. Laboratoriossa valmistetun näytekappaleen seinämäpaksuus on sama, kuin toimeksiantajan tuotteessa.



Kuva 16. Polymeerihallilla valmistettu rotaatiovalukappale, jossa on 10 m% kierrätysmuovia ja 90 m% muovi 1.

Koekappaleita valmistettiin useilla eri muovilaaduilla, sekä seoksilla. Taulukossa 2 on esitetty työssä käytettyjen neitseellisten raaka-aineiden teknisiä ominaisuuksia. Toimeksiantaja toimitti valmistukseen tarvittavat raaka-aineet, jotka koostuivat neitseellisistä polyeteenistä, kompaudoituista seoksista kierrätysmateriaalia ja neitseellistä materiaalia, sekä täysin kierrätetystä materiaalista valmistettua PE-jauhetta.

Taulukko 2. Taulukossa on esitetty työssä käytettyjen neutseellisten muovien raaka-ainetoimittajien tekniset tiedot.

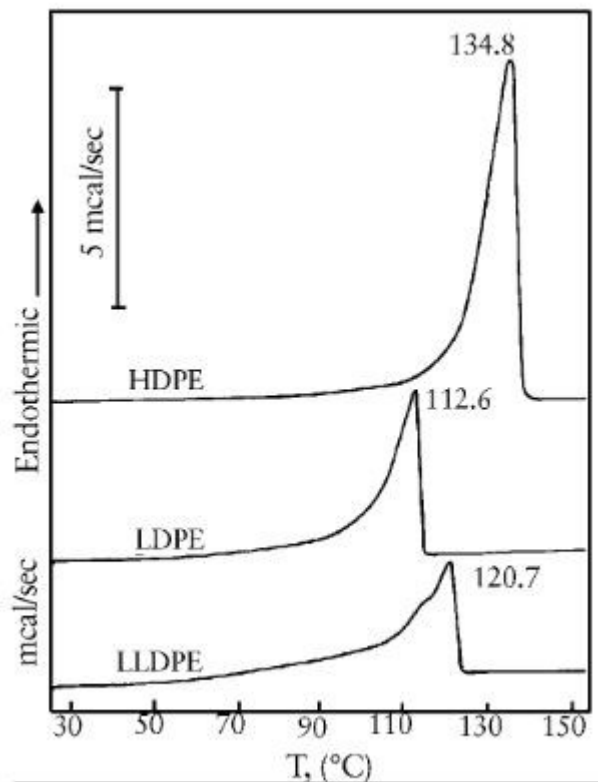
Raaka-aine	Muovi 1	Muovi 2	Muovi 3	Muovi 4
Sulaindeksi	[ISO 1133] 7,0 g/10 min	[ISO 1133] 5,0 g/10 min	[ISO 1133] 7,5 g/10 min	[ISO 1133] 5,0 g/10 min
Tiheys	[ASTM D792] 0,935 g/cm ³	[ISO 1872/1] 0,934 g/cm ³	[ISO 1183] 0,936 g/cm ³	[Ei ilmoitettu] 0,933 g/cm ³
Myötölujuus	[ISO 527] 18 MPa	[ISO 527/1] 15 MPa	[ISO 527/1] 17 MPa	[Ei ilmoitettu] 16 MPa

Prosessiparametrit olivat koekappaleiden valmistuksen aikana samat. Käytetyillä prosessiparametreillä jäljitellään toimeksiantajan käyttämiä prosessiparametrejä heidän omassa tuotannossaan. Polymeerilaboratorion rotaatiovalettavan tuotteen rasiukset työstön aikana jäljittelevät hyvin toimeksiantajan parametreja, syklin lämmitys- ja jäädytysaikojen ollessa pituudeltaan lähes identtiset. Ainoa asia, jota esimerkkinuotti ei kykene toimeksiantajan prosessista toistamaan, on muotin koko. Muotin koko vaikuttaa sulaindeksi arvojen kanssa saavutettavaan lopputulokseen. Mikäli sulaindeksi on liian matala, saattaa suuren muotin kohdalla tulla ongelmia ahtaiden muotojen täytössä, joita liian hitaasti virtaava materiaali ei ehdi täyttämään, ennen kuin muotti kääntää virtauksen jo toiseen suuntaan.

5.2 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (engl. differential scanning calorimeter) (DSC) on terminen menetelmä, jossa tutkitaan näytteen sitoman tai vapauttaman lämmön määrää. Menetelmässä käytetään ennalta määritettyä lämpötilaohjelmaa, joka voi sisältää erilaisia lämmityksen, -jäähdytyksen ja tasalämmön vaiheita. Tutkimuksen aikana kahta lämmitysalustaa lämmitetään samalla tavalla. Toisessa lämmitysalustassa on tutkittava näyte ja toinen alusta on tyhjä, jolloin tyhjä alusta toimii vertailukohtana. Mikäli näytteessä tapahtuu reaktio, se havaitaan lämmön vapautumisena, tai sitoutumisena, kun näytteen sisältävän alustaa verrataan tyhjän alustan lämpötilaan. DSC:tä voidaan käyttää, kun halutaan selvittää polymeerimateriaalin lasisiirtymälämpötila, sulamis- ja kiteytymislämpötila, sekä näytteen ristosilloittumista. [25]

Polymeerin karakterisoinnissa lasisiirtymälämpötilan määrittäminen ja tutkiminen on yleisesti käytetty menetelmä. Lasisiirtymälämpötilassa polymeeri muuttuu lasimaisesta kumimaiseksi. Sulamislämpötila voidaan määrittää lämpötilan suhteen mitatusta lämpövuon DSC – kuvaajasta tutkimalla korkeimman endotermisen piikin sijaintia. Kuvaan 17 on koottu LDPE:n, LLDPE:n ja HDPE:n DSC käyrät, jonka arvoihin vertaamalla voidaan tulkita tässä työssä käytettyjen materiaalien koostumusta.



Kuva 17. Kuvassa on HDPE:n, LDPE:n ja LLDPE:n DSC-käyrät. Kuvaajan akselit ovat siten, että endoterminen arvo on pystyakselilla ja lämpötila Celsius-asteina vaaka-akselilla. [12, s. 38]

Lämpötilaohjelmasta ja näytteen koostumuksesta riippuen DSC-piikki voi olla hyvin terävä ja korkea, tai loiva ja pyöreäkärkinen. Tasaisen ja hitaamman lämmityksen tuloksena kuvaaja on terävä, kun taas ennen lämpötilaohjelman aloittamista korkean alkulämpötilan ja nopean jäähdytyksen seurauksena tuloksena on matala ja loiva kärki sulamislämpötilassa. Piikin suunta kuvaa, onko näytteen muutokset eksotermisiä, vai endotermisiä. Endotermisestä käyrästä voidaan tulkita tarkasti näytteen kiteytymislämpötila,

jolloin päinvastoin kuin sulamislämpötilassa, polymeeri muodostaa kiteitä. Lasisiirtymälämpötilaa määritettäessä onkin tärkeää myös huomioida rekristallaatiolämpötila. [25]

Liitteistä 19, 20 ja 21 käy ilmi se, että näytettä lämmitettiin tasaisesti kohoavalla nopeudella, ilman esilämmitystä, jonka seurauksena DSC-kuvaajassa havaitaan terävä piikki sulamislämpötilassa. Näytteitä analysoidessa ja tuloksia vertaillaessa tulee huomioida se, että käyttää samaa lämpötilaohjelmaa, sillä esilämmitettyjen ja jäähdytettyjen näytteiden lasisiirtymälämpötila ei tuota samaa tulosta, kuin ensimmäistä kertaa lämmitetyt näytteet. Tämä johtuu siitä, että esilämmitetyn ja jäähdytetyn näytteen rakenteeseen jää erilainen terminen historia, joka vaikuttaa endotermiseen relaksaatioon näytteessä. [25]

5.3 Termogravimetrinen analyysi

Termogravimetrisellä analyysillä (engl. thermogravimetric analysis) (TGA) voidaan tutkia materiaalien koostumusta. Tutkimuksen aikana tallennetaan tietoa näytteen massasta, kuluneesta ajasta ja lämpötilasta. Tutkimusmenetelmässä näytettä kuumennetaan, tai pidetään tietyssä lämpötilassa ennalta määritetyn lämpötilaohjelman mukaisesti, jolloin näytteessä olevat materiaalit hajoavat omissa hajoamislämpötiloissaan. Tämän johdosta näytteen massa pienenee ja massanmuutoksen perusteella voidaan päätellä, kuinka paljon kutakin materiaalia näytteessä on. TGA:n aikana laitteistossa käytetään kapillaarikaasuja, jotka voivat olla hapettavia, reagoimattomia, tai pelkistäviä. Hapettavat kapillaarikaasut, kuten ilma ja happi, sytyttävät näytteestä orgaaniset materiaalit ja hapettavat metalliset materiaalit. Reagoimattomat kapillaarikaasut, kuten helium tai jäähdytetty typpi, eivät nimensä mukaisesti reagoi näytteen kanssa, jolloin voidaan tarkastella tarkemmin näytteen lämpötilatasapainoa.

5.4 Stereomikroskopia

Näytteitä on kuvattu niin tavallisella järjestelmäkameralla, kuin optisella stereomikroskoopillakin. Stereomikroskooppikuvien suurennos on ollut kuvanottohetkellä 30- kertainen. Pieniä muutoksia kuvissa oleviin suurennoksiin on tullut kuvien työhön lataamisen aikana. Kuvaamisella saadaan lisäinformaatiota seoksen materiaalien sekoittumisesta toisiinsa, sekä lopputuotteen tasalaatuisuudesta.

5.5 Sääkaappi

Elastopolin sääkaappia käytettiin työssä altistamaan näytteet ultraviolettivalolle (UV- valolle). Vanhoilla UV-lampuilla vuotuinen annos säteilyä saavutetaan noin yhdeksässä vuorokaudessa ja uusilla lampuilla noin kolmessa vuorokaudessa. Koska lamput uusittiin

testien aikana, on näytteisiin kohdistuneen annoksen laskennassa käytetty edellä mainittua tietoa. Kuvassa 18 on esitelty työssä käytetty UV- kaappi.



Kuva 18. Työssä käytetty ultraviolettikaappi, jossa ultraviolettisäteily tuotetaan kirkkailla lampuilla. Metallinen näytealusta pyörittää näytteitä tasaisella nopeudella lampujen valossa. Kuva on otettu ja julkaistu Elastopolin luvalla.

UV-valolle altistettiin näytteitä iskulujuusmittauksia sekä värinmuutosmittauksia varten. Koska UV- kaapin teho riippuu voimakkaasti käytössä olevien lampujen iästä, on vertailun helpottamiseksi näytteille laskettu UV-valon altistus vuosina, näytteiden kaapissa olleen ajan sijaan.

5.6 Mekaaninen testaus

Mekaaninen koestus on suoritettu työn kannalta oleellisimpia rasiuksia mukaillen. Sulaindeksimittauksella selvitetään kierrätysmateriaalin sulakäyttäytymistä, jonka perusteella valmistusprosessia voidaan säätää optimaalisten prosessiparametrien löytymiseksi. Kierrätysmateriaaliseksi lopputuotteeksi suunnitellun tuotteen on oltava mekaanisilta ominaisuuksiltaan tarpeeksi jäykkä niin huoneenlämmössä, kuin alhaisissa lämpötiloissakin. Iskukokeella pyrittiin varmistamaan, ettei tutkittava materiaali olosuhteissa, joissa alkuperäinen, puhdas polyeteeni olisi vielä kestänyt. Iskukokeeseen on

kylmien olosuhteiden testaamisen lisäksi otettu tarkasteluun altistus UV-säteilylle, jolla simuloitiin pitkäaikaista auringonpaisteesta polymeerille aiheutuvaa vanhenemista.

5.6.1 Charpy-Iskukoe

Työssä käytetään iskukoetta määrittämään materiaalilta vaadittavaa iskulujuutta. Laitteena toimii instrumentoitu iskuvasara CEAST Resil 5.5. Vertailussa käytetään neutseelilistä muovi 1 jauheesta valmistettua kappaletta värjäämättömänä sekä tummanharmaana. Iskukokeita suoritettiin niin huoneenlämmössä kuin alennetussa lämpötilassa. Alennettujen lämpötilojen mittauksissa apuna käytettiin laboratorion pakastinta, sekä lämpövaraajaa, jotta näytteet eivät ehtineet lämmetä testien aikana.

Iskukokeet näytteille tehtiin Ceast iskuvasaralla, joka on kuvassa 19. Näytteisiin lovettiin 2 mm lovi, kuten kuvassa 20, noudattaen standardia ISO 179-1: 2010. Iskukokeet on tehty Tampereen yliopiston laboratoriossa niin huoneenlämmössä, (+23°C), (HL), kuin alhaisessa lämpötilassa, (-25 °C), (P). Iskukokeessa käytettiin 5 joulen iskuvasaraa. Ennen iskulujuuksien mittaamista jokainen näyte on erikseen leikattu, ja sen dimensiot on mitattu.

Charpy iskukokeessa tietyn massainen heilurivasara nostetaan yläasentoon ja sen jälkeen vapautetaan. Mittauslaite määrittää näytteen absorboiman energian vasaran potentiaalienergian muutoksesta verrattaessa sen alku- ja loppukorkeutta mittauksen aikana. Näytteet lovetaan iskukoetta varten ja näytteen poikkipinta-alaa, sekä iskukokeesta saatua energianmäärää apuna käyttäen, lasketaan näiden kahden arvon välinen suhdeluku, jonka yksikkönä käytetään kJ/m². Esimerkkikuva lovetusta näytteestä on kuvassa 20. Tällä tavoin pyritään poistamaan näytteiden dimensioiden muutoksista johtuvaa virhetermiä.

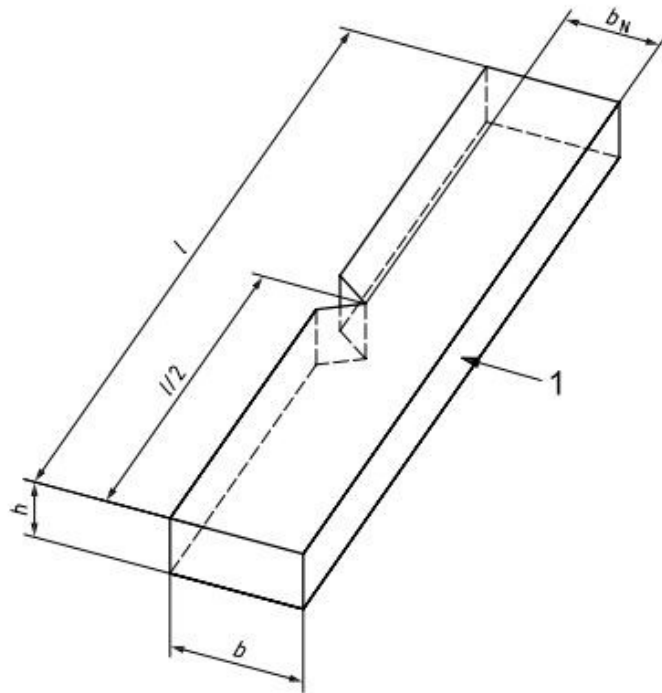
$$a_{cN} = \frac{E_c}{h \cdot b_N} \times 10^3 \quad (1)$$

E_c on iskuenergia Jouleina, jonka kappale absorboi. Näytteen korkeutta millimetreinä merkataan tunnuksella h . Kappaleen jäljelle jäänyt leveys, kun huomioon otetaan kappaleeseen lovettu kohta, merkataan tunnuksella b_N . [26]



Kuva 19. Ceast iskuvasara Tampereen yliopiston laboratoriossa.

Näytteistä mitattiin niiden paksuus, leveys, sekä loven tarkka syvyys. Iskuenergioista muodostettiin vertailtavia kaavioita, ja datasta laskettiin keskiarvoja kullekin näytteelle.



Kuva 20. Havainnollistava kuva Charpy iskukokeessa käytettävästä iskukoesauvasta. Näytteen pituus, l , on tämän standardin mukaan 80 mm, leveys, b , 10 mm ja syvyys, h , näytteestä riippuva, mitattava arvo. Sauvan puoliväliin lovetaan 2 mm syvä lovi, jotta kappale murtuu hallitusti oikeasta kohtaa. Vasara osuu iskukoesauvaan numero yhden (1) osoittamaan kohtaan ja suuntaan. [26, s. 5]

5.6.2 Vetokoe

Vetokokeen avulla polymeerille voidaan määrittää sen jäykkyyteen ja joustavuuteen, sekä vetolujuutta koskevat arvot, kuten myötö- ja murtolujuus. Vetokoe suoritettiin polymeerilaboratorion vetokoneella (kuva 21), kierrätysmateriaaliseen materiaalin veto-ominaisuuksien selvittämiseksi ja verrattavaksi neitseellisen polymeerin kanssa.



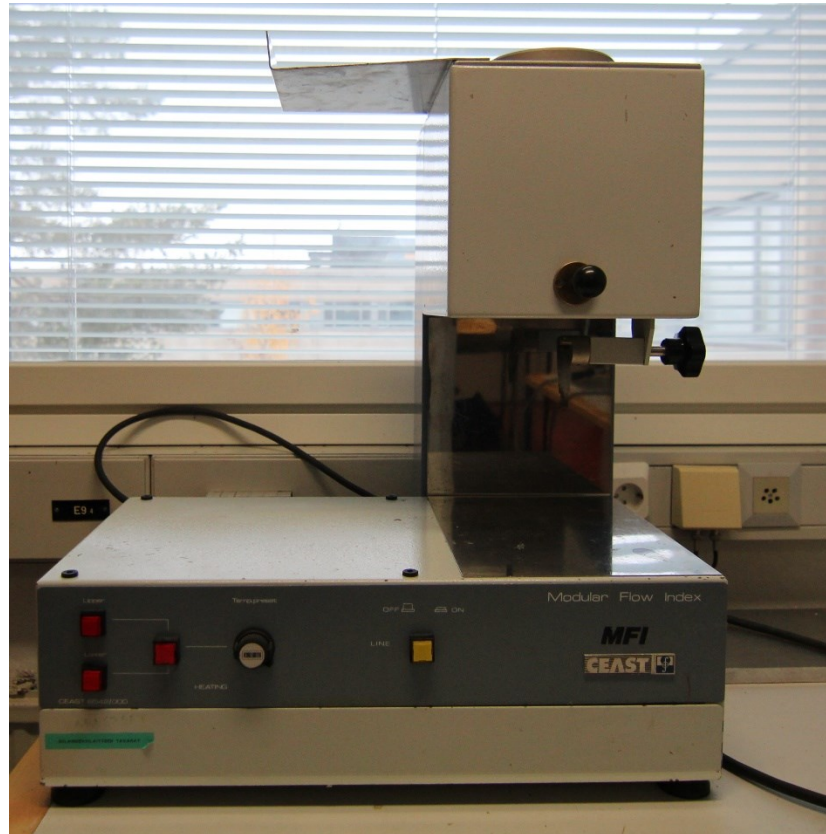
Kuva 21. Vetokone Tampereen yliopiston laboratoriossa.

Vetokokeessa ruiskuvalettu näyte asetetaan vetokoneen leukojen väliin, jotka asetetun ohjelman mukaisesti yleensä vetävät näytettä joko tasaisella nopeudella tai voimalla.

5.7 Sulavirtausmittaus

Sulavirtausmittauksessa mitataan polymeerin virtaamista sen sulatilassa. Rotaatiovalaminen on paineeton valmistusmenetelmä, jolloin polymeerin virtaamisominaisuudet ovat ensisijaisen tärkeitä. Kuvassa 40 on esimerkki tuotteesta, joka ei täyty kokonaan huonon sulavirtaamisen takia. Mittaus suoritettiin Tampereen yliopiston sulavirtausmittarilla, joka on kuvassa 22. Mittaus suoritetaan siten, että polymeeriä annostellaan mittarin sisään, jonka jälkeen sähkövastuksilla 190 °C lämpötilaan lämmitetty kammio sulattaa polymeerin. Kammion päälle asetetaan punnus ja työntömäntä, jolloin sulaan po-

lymeerimassaan saadaan kohdistettua tasainen paine. Kammion alla on venttiili, jota pitkin sula polymeeri pääsee virtaamaan. Venttiilin avaamisen jälkeen sula polymeeri alkaa virtaamaan kammiosta tasaisella nopeudella alustalle. Näytteen otto suoritetaan siten, että tasaisesti virtaavasta polymeerimassasta otetaan 15 sekunnin ajanjaksolta valunut materia talteen, jonka jälkeen virtaus katkaistaan ja uuden näytteen ajanotto alkaa. Näytteet punnitaan ja niiden massojen keskiarvon avulla määritetään polymeerin sulavirtausarvo.



Kuva 22. Ceast- Modular Flow Index- sulavirtausmittari, jota käyttäen virtausmittaukset suoritettiin.

Sulavirtausmittaus suoritettiin 30 % kierrätysmuovia ja 70 % puhdasta LLDPE:tä sisältävälle, sekä puhtaalle LLDPE:lle. Mittaukset tehtiin muovistandardin ISO 1133 mukaisesti. Näytteiden taulukoidut massat ovat esitettynä liitteissä taulukossa 18. Sulan massavirtaus kerroin (melt mass-flow rate, MFR) lasketaan kaavan 2 mukaisesti. Kaavasta saatavan virtauksen yksikkö on muotoa grammaa per 10 minuuttia.

$$\text{MFR}(T, m_{nom}) = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (2)$$

Jossa T on kammion lämpötila Celsius asteina, m_{nom} on männän päälle asetetun massan suuruus grammoina, 600 on muuntokerroin, jolla muutetaan mittauksen *grammaa per*

sekunti yksikköön grammaa per 10 minuuttia, m on näytteistä määritetty massan keskiarvo, t on sulan polymeerin näytteenottoon käytetty aika sekunteina. Mittauksissa mangan päälle asetetun painon suuruus oli *2160 grammaa* ja näytteenottoaika *15 sekuntia*.

5.8 Materiaalien tiheyden mittaus

Tiheysmittaukset suoritettiin Tampereen yliopiston laboratorion tiheysmittarilla. Mittauksessa näyte upotetaan vedellä täytettyyn astiaan, jonka massa tiedetään tarkasti. Kokonaismassan muutosta seurataan tekemällä ensin mittaus vesiastiasta ja näytteestä, kun näyte on astian kannen päällä ja sen jälkeen tekemällä mittaus, kun näyte on upotettu veteen. Massanmuutoksesta voidaan laskea näytteen tiheys. Puhtaan LLDPE:n ja kierrätysmuovin kanssa seostettujen näytteiden tiheydet on kerätty taulukkoon 3.

Taulukko 3. Puhtaan muovi 1 ja 30 massa% kierrätysmuovia ja 70 massa% muovi 1 sisältävien näytteiden tiheysmittaukset.

muovi 1 100 massa%	muovi 1 70 massa% kierrätysmuovi 30 massa%
0,921 kg/m ³	0,939 kg/m ³
0,931 kg/m ³	0,953 kg/m ³
0,911 kg/m ³	0,952 kg/m ³
0,963 kg/m ³	0,950 kg/m ³
Keskiarvo 0,932 kg/m ³	Keskiarvo 0,949 kg/m ³

Kun taulukon 5 arvoja verrataan taulukkoon 1 kappaleessa kolme, huomataan 100 % muovi 1 olevan tiheydensä perusteella keskitiheyksistä polyeteeniä (medium density polyethylene), kun taas kierrätysmuovia sisältävä näyte on tiheydeltään korkeatiheyksistä polyeteeniä (high density polyethylene). Taulukon 2 arvoon verrattuna muovi 1:n tulos on linjassa valmistajan ilmoittamaan tiheydenarvoon. Kierrätysmuovin tulos on ennalta odotetun mukainen ja selittyy kierrätysmuovissa käytettyjen polyeteenien, sekä kierrätysmuoviin jääneiden epäpuhtauksien LLDPE:tä korkeammalla tiheydellä.

6. MATERIAALIN SOPIVUUS KÄYTTÖKOHTEESEEN

Tässä kappaleessa arvioin soveltuuko kierrätysmuovinen seos käyttökohteen vaatimuksiin. Erityisen tarkastelun kohteena ovat esteettiset, termiset ja mekaanisen lujuuden ominaisuudet. Kuvassa 23 on verrattu kierrätysmuovin lisäämisen vaikutuksia tuotteen väriin. Suuremman kierrätysmuovipitoisuuden kappaleet ovat selkeästi pienemmän pitoisuuden kappaleita vaaleampia.



Kuva 23. Kuvan kappaleet ovat valmistettuja kierrätysmuovin eri pitoisuudella vasemmalta oikealle: 10 massa%, 30 massa%, 50 massa% ja 67 massa%. Kaikissa kappaleissa kierrätysmuovin lisäksi valmistuksessa on käytetty muovi 1:stä.

6.1 Värimuutos

Auringonvalo, jota tässä työssä simuloitiin sääkaapilla, muuttaa näytteiden mekaanisten ominaisuuksien lisäksi niiden väriä. Esille tulevan tuotteen kannalta on erityisen tärkeää mitata myös värimuutoksia pitkäaikaisen ultraviolettivalon altistuksen jälkeen. Värimuutoksen mittaukset tehtiin Minolta Cr-200 chroma meter- värianalyysilaitteella. Testejä tehdessä havaittiin, että näytteiden väri on muuttunut pitkän altistuksen alaisena todella vähän. Värjäämättömät, tummanharmaaksi ja ruskeaksi värjäytyt näytteet pysyivät täysin muuttumattomina testien ajan. Ainoa näyte, josta värieron pystyi paljaalla silmällä

huomaamaan, on kierrätysmateriaalia sisältävä näyte. Kierrätysmuovia 30 massa% sisältävä näyte on kuvassa 24 ja sitä vastaavat numeeriset arvot värimittarilla mitattuina on taulukossa 4.

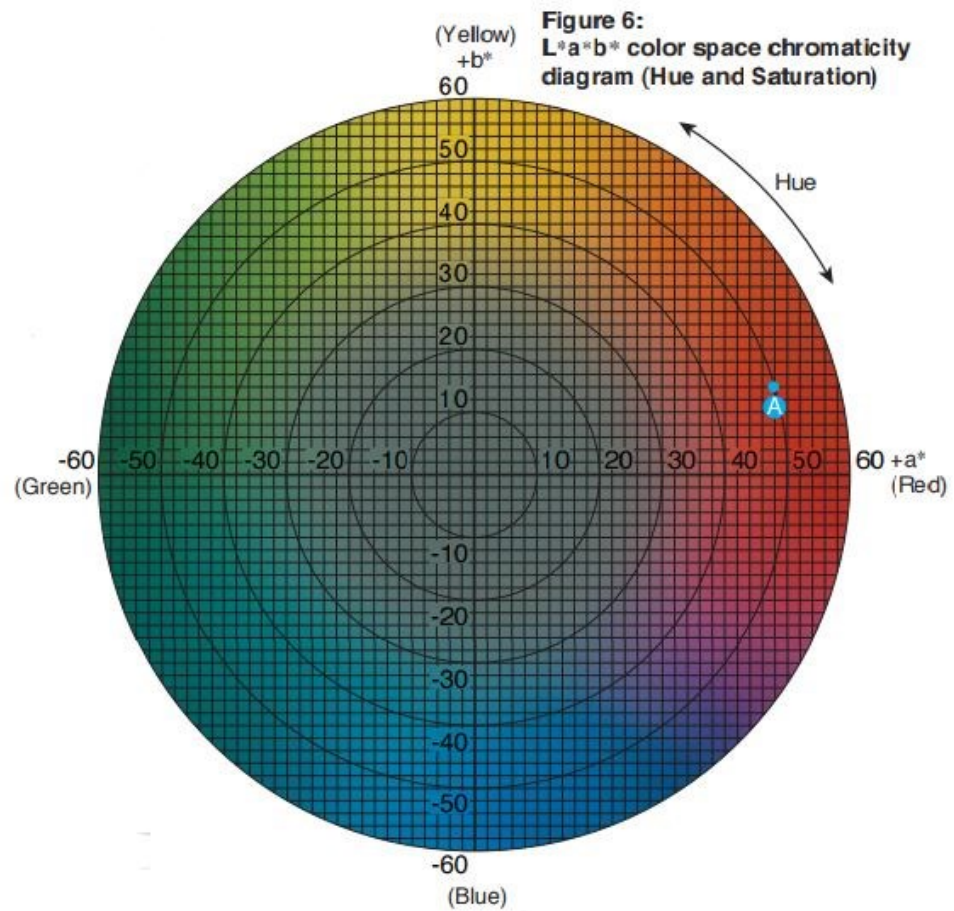


Kuva 24. Kuvassa on 30 massa% kierrätysmuovia ja 70 massa% muovi 1 sisältävä näyte. Näytteen yläosa oli suojattu UV-valon altistumiselta alumiinifoliolla vertailua varten. Yläpuolella on UV-valolle altistamaton osa, ja alapuolella UV valolle altistunut osa. Tässä tapauksessa UV-altistus vastasi määrältään yli 20 vuodessa saatavaa UV-valon määrää.

Värimittari ilmoittaa näytteestä kolme arvoa: vaaleuden (L^*), puna/vihreän (a^*) ja kelta/sinisen (b^*). Numeerisia arvoja voidaan vertailla toisiinsa ja halutessa sijoittaa chromameterin värikartalle. Värikartta on kuvassa 25.

Taulukko 4. Taulukossa on värinmittauksen tulokset UV- valolle altistamattomalle kappaleelle, sekä UV- valolle altistetulle kappaleelle.

Näyte	30 massa% kierrätys, UV-valolle altistamaton	30 massa% kierrätys, 20-vuoden altistus UV- valolle
L^*	55,09	54,11
a^*	-4,61	-4,97
b^*	2,90	5,58



Kuva 25. Minolta instrumentsin käyttämä värikartta. Pystyakselilla on kelta/sinisyyden arvot (b^*) ja vaaka-akselilla puna/vihreän arvot (a^*). [27, s. 19, kuvaa on muokattu].

Esteettinen muutos kierrätysmuovia sisältävässä näytteessä on pieni. Vertaillen taulukon 3 arvoja havaitaan, että altistuessaan suurelle määrällä UV-valoa, kierrätysmuovinen seos muuttaa väriään sävyltään keltaisemmaksi.

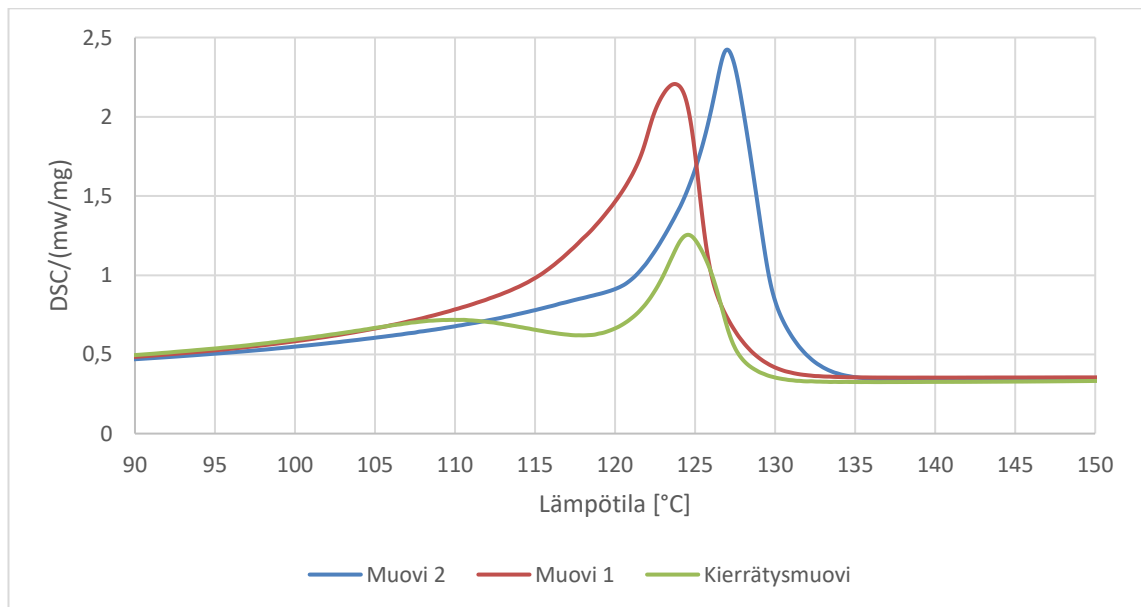
Merkittävin esteettinen ero kierrätysmuovia sisältävän ja täysin neitseellisestä materiaalista valmistetulle kappaleille on näiden eroavaisuus värissä. Kierrätysmuovi on väriltään harmaata, värjäämätön neitseellinen muovi kirkkaan valkoista. Joissain tapauksissa kierrätysmuovia sisältänyt seos on muodostanut tuotteen seinämiin väriltään vaaleita laikkuja. Tuotteeseen ei saa muodostua laikkuja, vaan pintojen tulee olla väriltään tasaisia. Tarpeeksi korkealla lämpötilalla ja rotaatiovalamisen pyörimissuunnan muuttamisella pystytään estämään kierrätysmuovin kasaantumista muotin seinämiin nurkkiin, ja siten vähentämään laikukkaan ulkoasun muodostumista.

6.2 Terminen sopivuus

Tässä kappaleessa vertaillen kierrätysmuovin, sekä neitseellisten muovien mittaustuloksia termisistä DSC ja TGA mittauksista. Otan myös kantaa siihen, miten saadut mittauks tulokset voivat vaikuttaa tuotantomittakaavan valmistusta.

6.2.1 Differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin tulokset

Kierrätysmuovin termistä sopivuutta arvioidaan vertaamalla sen ja kahden neitseellisen raaka-aineen DSC-käyriä. DSC- käyrät ovat kuvassa 26, joita vertaamalla havaitaan, että muovin 1 sulamislämpötila on hieman muovin 2 arvoa alhaisempi. Ero voidaan selittää muovin 2 suuremmalla kiteisyysasteella, josta johtuen muovin 2 sulamislämpötila on muovi 1 korkeampi. Suurempi piikin pinta-ala viittaa myös kiteisempään materiaaliin. Näytteet ovat tutkittu samoilla DSC- asetuksilla, eikä niiden näytteiden välillä ole merkittäviä massan eroja, joka voisi selkeästi aiheuttaa sulamislämpötilan siirtymisen. Molempien, muovi 1, sekä muovi 2 tapauksessa DSC käyrä osuu hyvin vertailuna käytettävän, kuvan 17, LLDPE:n arvoon. Näytteiden omat muokkaamattomat DSC- kuvaajat ovat esitettyinä liitteissä 36–38. [25,12]



Kuva 26. Kuvaajaan on sijoitettu muovi 1, muovi 2 ja kierrätysmuovin DSC-testin lämpötilakäyrän datapisteet keskinäistä vertailua varten. Pystyakselilla on vapautuvan energian määrä [mw/mg] ja vaaka-askelilla lämpötila [°C].

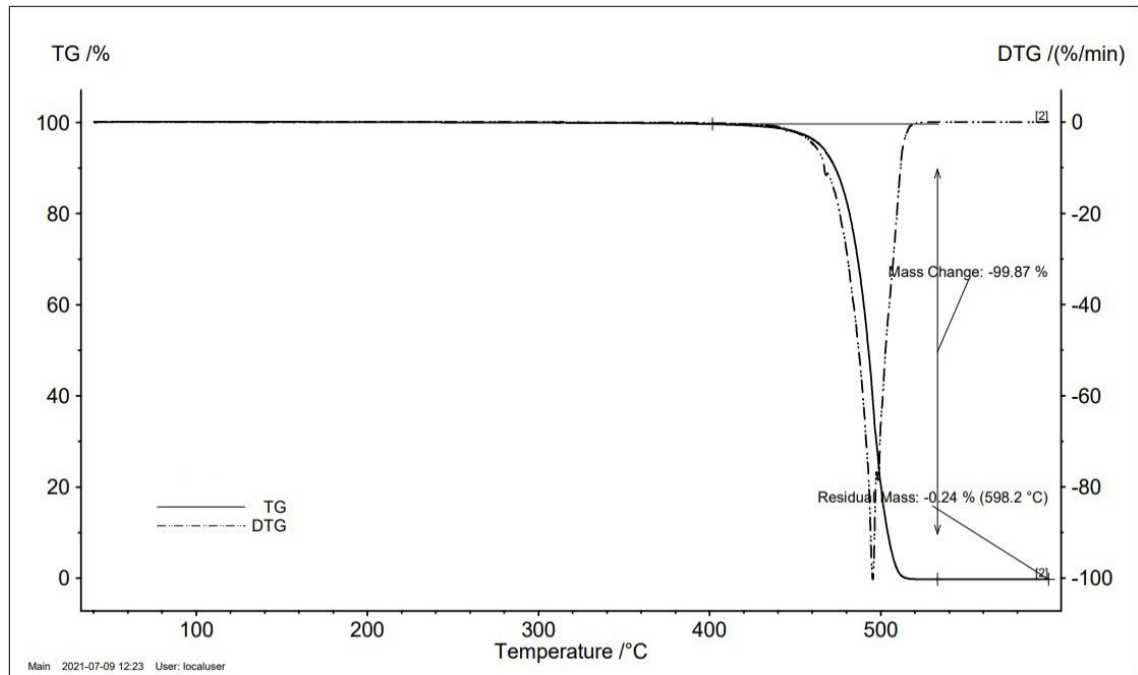
Kun muovi 1 ja muovi 2 tuloksia verrataan vielä tarkemmin, liitteissä 36 ja 37, on muovi 2:n DSC käyrän muoto hieman erilainen. Tarkastellessa kierrätysmuovisen näytteen

DSC-käyrää, havaitaan kierrätysmuovin käyrältä kaksi merkittävää asiaa. Ensimmäinen se, että kierrätysmuovin endoterminen DSC-käyrä koostuu selkeästi useammasta piikistä, toisin kuin muovi 1 ja muovi 2. Toiseksi kierrätysmuovin piikit ovat selkeästi loivempia, kuin verrattavat puhtaat PE-näytteet.

Kierrätysmuovin loivasti nouseva, lähes paraabelin muotoinen kaari, jonka huippuarvo nousee DSC-käyrän huipussa 110°C:een, on mitä todennäköisimmin LDPE:stä peräisin. Käyrän loiva muoto viittaa siihen, että kierrätysmuovi sisältää useaa eri polyeteeniä. Kuten aiemmassa kappaleessani todettiin, polyeteeniä on mahdollista valmistaa useilla eri kiteisyysasteilla. Kierrätettävä PE valmistetaan valtavasta kirjosta eri lujuisia, sekä lämpökäsiteltyjä polyeteenilaatuja. Käyrän korkein endoterminen piikki osuu muovi 1 ja muovi 2 polyeteenin tavoin noin 125°C:een kohdalle, jonka voidaan päätellä muodostuvan LLDPE:n DSC-käyrästä. LLDPE on seoksessa haluttu PE-laatu ja se selkeästi erottuu kuvaajista. Kierrätysmuovissa voi olla mukana pieniä määriä polypropeenia ja muita korkeammassa lämpötilassa sulavia muoveja. Polypropeeni on seoksessa ei-haluttu vierasaine, sillä sen läsnäolo vaikeuttaa kierrätysmuovin prosessointia. Rotaatiovalussa materiaalin käyttäytymistä muotissa hallitaan lähes yksinomaan lämpötilan sekä muotin liikkeen avulla. Polypropeeni, jonka sulamispiste on merkittävästi PE:n sulamispistettä korkeampi, ei välttämättä ehdi sulaa rotaatiovalettavan tuotteen valmistuksen aikana, jolloin tuotteeseen voi jäädä mekaanista vahvuutta heikentäviä kasaumia polypropeenia.

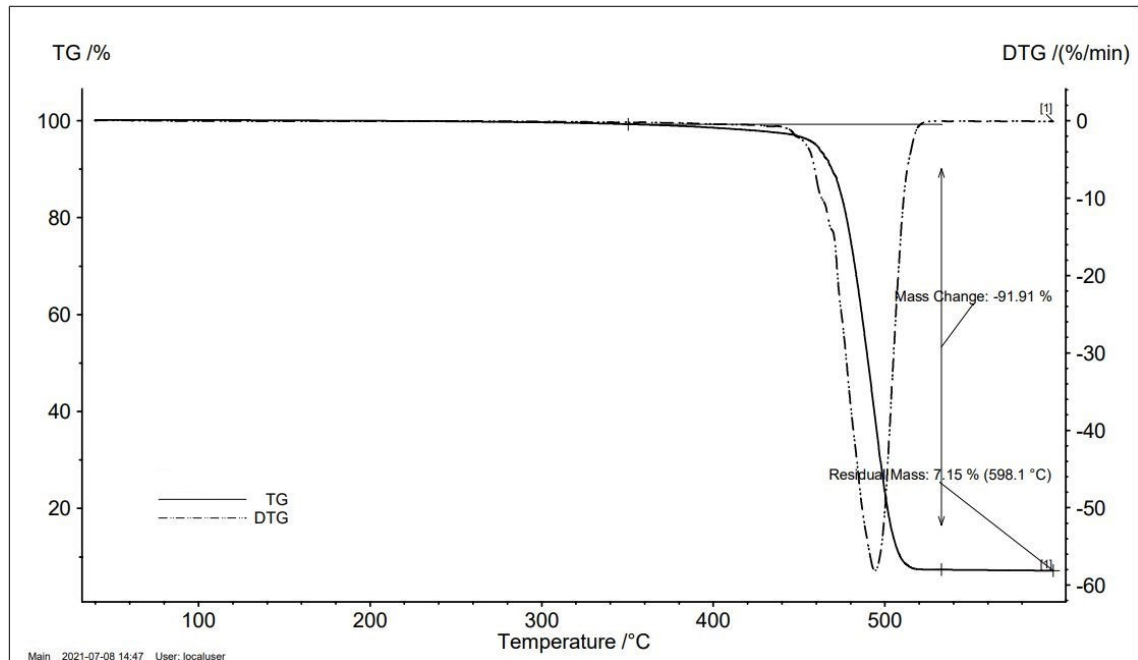
6.2.2 Termogravimetrinen analyysin tulokset

Termogravimetrillä analyysillä tutkittiin neitseellisen, muovi 1:n ja kierrätysmuovin koostumusta. Analyysin aikana näytteitä kuumennetaan ja massan muutos mitataan. Kuvassa 27 on muovi 1:n TGA kuvaaja. TGA:n datasta muodostetaan kuvaaja, jonka parametreina toimivat lämpötila, tai aika ja massanmuutos prosentteina. [28]



Kuva 27. Kuvassa on muovi 1:n TGA kuvaaja. Vaaka-akselilla on lämpötila ($^{\circ}\text{C}$) ja pystyakseleilla massanmuutos (TG/%), sekä massanmuutos aikayksikköä kohti (DTG/(%/min)).

Työssä tehdyissä testeissä tutkittavina suureina ovat lämpötila, massanmuutos (TG/%), sekä massanmuutos ajan suhteen (DTG/(%/min)). Kun TGA yhdistetään DSC:n kanssa, voidaan massanmuutosten lisäksi tarkastella näytteestä hajoamisreaktioita: onko hajoamisreaktio endo- vai eksoterminen. [28] Kuvassa 27. on kierrätysmuovista mitattu TGA käyrä.

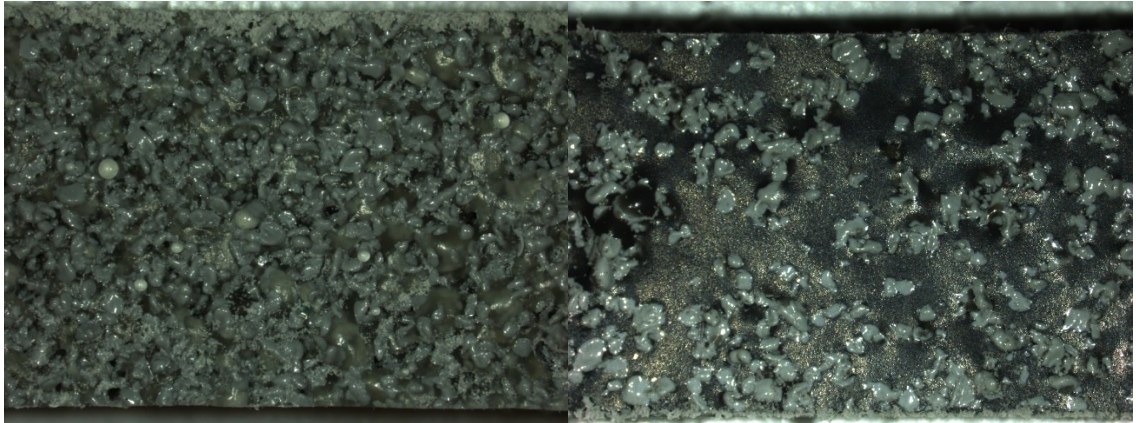


Kuva 28. on kierrätysmuovin TGA kuvaaja. Vaaka-akselilla on lämpötila (°C) ja pystyakseleilla massanmuutos (TG/%), sekä massanmuutos aikayksikköä kohti (DTG/(%/min)).

Vertaillen kierrätysmuovin, sekä neitseellisen muovi 1:n TGA-kuvaajia, havaitaan niissä sekä samankaltaisuuksia, että eroavaisuuksia. Molempien näytteiden käyrät ovat samankaltaisia noin 350°C asti, jolloin kierrätysmuovinäytteessä havaitaan ensimmäiset massanmuutokset. Toisin kuin neitseellisellä näytteellä, kierrätysmuovinäytteen massanmuutos on varsinkin hajoamisen alkaessa epätasainen. Tämä viittaa useisiin eri sidoksiin, joilla on lähes samansuuruiset hajoamislämpötilat. Kierrätysmuovi saattaa sisältää muovien lisäksi myös pieniä määriä liimoja ja liuottimia, jotka voivat olla syynä hajoamiskäyrän muotoon. Näytteiden jäännösmassoissa havaitaan myös eroavaisuus. Neitseellisen näytteen jäännösmassa on neitseelliselle polymeerille tyypillinen: 0,24 paino-%, jolloin jäljelle on jäänyt hyvin vähän hajoamatonta massaa, todennäköisesti hiiltä. Kierrätysmuovin jäännösmassa on 7,15 paino-%, jolloin hiilen lisäksi näytteestä on jäänyt korkeammassa lämpötilassa hajoavia yhdisteitä, kuten metalleja, tai mineraaliyhdisteitä.

6.3 Stereomikroskopian tulokset

Kuvassa 29 on kuva kierrätysmuovia sisältävän seoksen pinnasta. Kierrätysmuovia sisältävien näytteiden mikroskooppikuvista havaitaan, kuinka osa materiaasta on jäänyt sulamatta.

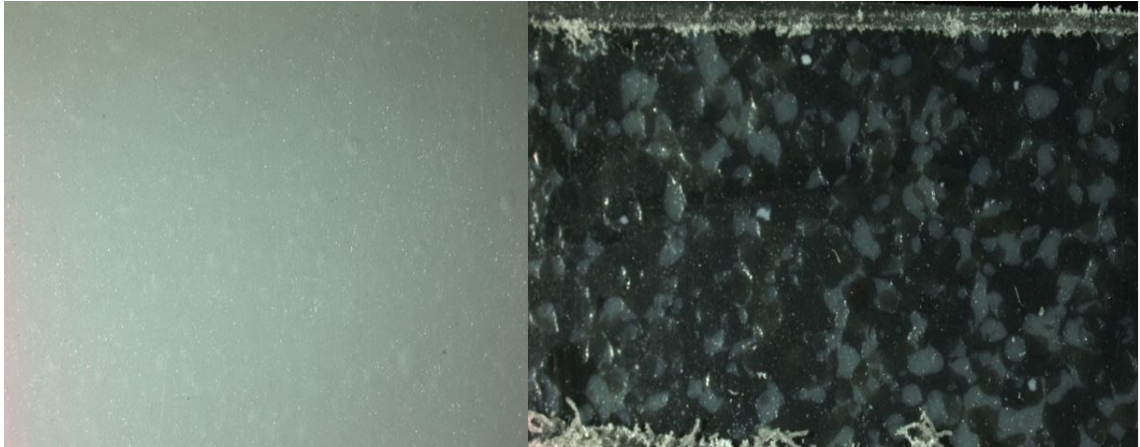


Kuva 29. Kuvassa on stereomikroskoopilla, monikymmenkertaisella suurennoksella otettu kuva 30 massa% kierrätysmuovia ja 70 massa% muovi 1 sisältävän (vasen), sekä 20 massa% kierrätysmuovia ja 80 massa% muovi 1 (oikea), rotaatiovalettujen kappaleiden sisäpinnasta. Näytteet on valmistettu 160°C lämpötilassa. Vasemman kuvan vasemmalla ylhäällä oleva helmimäisen polymeeriosan halkaisija on 0,55 mm.

Nämä sulamattomat kappaleet näkyvät erivärisinä, sekä selkeän helmimäisinä kappaleina materiaalin pinnassa. Syynä kierrätysmuovin epätasaisuuteen on sen sisältämät useat eri polymeerit. Kuten DSC-osiossa kierrätysmuovin osalta havaittiin, kierrätysmuovi sisältää LLDPE:n lisäksi myös LDPE:tä, HDPE:tä, sekä PP: a. Kuvassa 20 havaitaan vaaleita helmiä muistuttavat kappaleet ovat todennäköisesti polypropeenina, jonka sulamispiste saavutetaan vasta 160°C:een jälkeen. [29, s. 26]

Kuvan 20, 20 massa% ja 30 massa% kierrätysmuovin näytteitä vertaillen huomataan selkeä ero näytteiden pinnankarheuden välillä. Merkittävä osa 30 massa% sisältävästä pinnan materiaalista on jäänyt sulamatta. Jo pienellä kierrätysmuovin määrällä seoksessa voidaan vaikuttaa paljon tuotteen sisäpinnan karheuteen. Matalamman, 20 massa% sisältävän kappaleen sisäpinnassa ei havaita yhtäkään täysin sulamatonta polymeeripartikkelia, toisin, kuin 30 massa% sisältävässä kappaleessa, jossa niitä on useita.

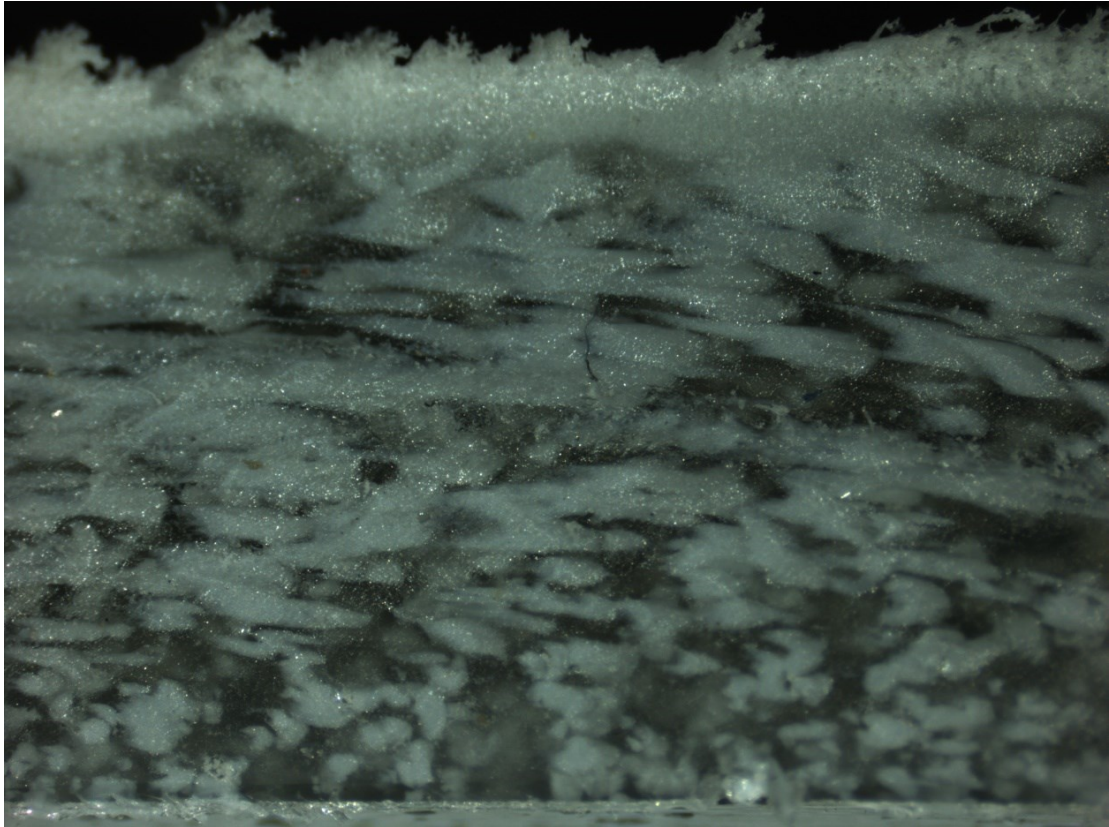
Kierrätysmuovin rakenteen jääminen osittain jauhemaiseksi ei ole toivottavaa. Sulamattomat polymeeriosat haurastavat rakennetta ja siten heikentävät kappaleen mekaanista lujuutta. Kuvassa 30 on verrattu neitseellisen muovin ja kompaudoidun kierrätysmuovia sisältävän seoksen pinnan ulkomuotoa. Sulamaton polymeeri irtoaa herkästi tuotteesta ja lisäksi polymeerirakeen rajapinta on altis kohta murtuman ydintymiselle muutoin lujuudessa kappaleessa.



Kuva 30. Stereomikroskoopilla, monikymmenkertaisella suurennoksella otettu kuva neitseellisestä, muovi 1, valmistetun rotaatiovaletun kappaleen (vasen) ja 30 massa% kompaudoitun kierrätysmuovin ja 70 massa% muovi 1 seoksesta valmistetun rotaatiovaletun kappaleen sisäpinnasta (oikea). Neitseellisen muovin pinta on todella sileä, eikä siitä erotu minkäänlaisia epätasaisuuksia. Kompaudoitun kierrätysmuovia sisältävän seoksen pinta on myös sileä, mutta sen rakenteessa silti erottuu selkeästi eri muovien alueita.

Kun kuvissa 29 ja 30 esitetyjä kierrätysmuovia sisältäviä, sekä puhdasta LLDPE näyttää verrataan keskenään, nähdään materiaalien tasalaatuisuuden erot selvästi. Puhdasta ja neitseellisen LLDPE:n pinta on todella sileä, eikä siitä juuri erotu minkäänlaisia kohoumia, tai värieroja. Kuvan 30 raaka-aine on kompaudoitu ennen jauhatusta. Myös kompaudoitussa materiaalissa on 30 m% kierrätysmuovia, joskin siten, että suurempi osa kierrätysmuovista on HDPE:tä. Kompaudointi selkeästi parantaa kierrätysmuovin prosessointia.

Optisen tarkastelun avulla polymeerin käyttäytymistä voidaan tutkia tarkemmin, myös poikkileikkaussuunnassa. Poikkileikkauksista 31 havaitaan, kuinka eri tavalla materiaali asettuu ulko- ja sisäpinnalle. Syynä tähän on parempi lämmön johtuminen. Muotin kanssa kosketuksissa oleva polymeerimassa lämpiää kuumemmaksi, kuin muotin sisäpuolelle jäävä massa.



Kuva 31. Kuvassa on monikymmenkertaisella suurennoksella otettu kuva 30 m% kierrätysmateriaalia ja 70 m% muovi 1 sisältävästä näytteestä. Kuvan alareunassa on muotin pintaa vasten oleva materiaali, jonka havaitaan muodostaneen paljon tiheimmän ja tasaisemman kerroksen, kuin kuvan yläreunassa oleva pinta, joka on valettavan kappaleen sisäpinta.

Tuotteiden pintoja ja poikkileikkauksia tarkastelemalla pystytään arvioimaan karkeasti materiaalin tasalaatuisuutta ja prosessiparametrien sopivuutta materiaalille. Näiden tulosten perusteella voisi sanoa, että kierrätysmuovin käyttö on onnistunut tuottamaan yllättävän hyviä tuloksia. Vaikka kappaleen sisäpinta jää kierrätysmuovia sisältävässä seoksessa karheaksi, ei se iskulujuuksien perusteella aiheuta suurta iskulujuuden alenemaa. Joissakin tapauksissa kierrätysmuovin lisääminen seokseen paransi iskulujuutta.

Kuvassa 32 on vertailtu kierrätysmuovisen seoksen, sekä neitseellisestä seoksesta valmistettujen kappaleiden sisäpintaa. Kierrätysmuovia sisältävästä kappaleesta erotetaan helposti sulamatonta muovia, jonka sulamislämpötila on työssä käytettyjen neitseellisten raaka-aineiden sulamislämpötilaa korkeampi.

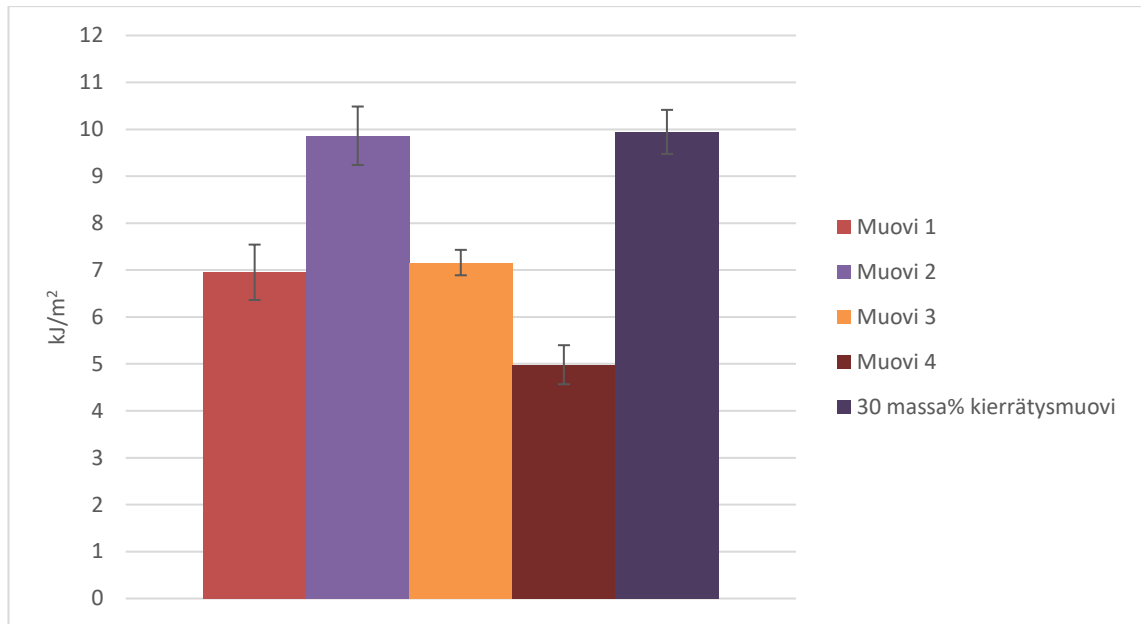


Kuva 32. Kuvassa vasemmalla on 100 m% tummanharmaaksi värjätystä muovi 1:stä valmistettu tuote ja oikealla seos 30 m% kierrätysmuovia ja 70 m% muovi 1 sisältävästä seoksesta valmistettu tuote.

Neitseellisestä materiaalista rotaatiovaletun kappaleen sisäpinta on täysin sileä. Tämä on tavoitteellinen lopputulos, sillä tällöin raaka-aine on täysin sulanut työstön aikana ja materiaali on jakautunut muotin pinnalle tasaisesti. Käyttökohdetta ajatellen sisäpinnan karheus ei ole ongelma, mikäli sisäpinnasta ei irtoa sulamatonta muovijauhetta, ja pinta on ehjä.

6.4 Iskukoetulokset

Kun kuvaajia neitseellisten ja kierrätettyä muovia sisältävän seoksen iskulujuuksista verrataan keskenään, havaitaan, että suuri kierrätetyn muovin osuus seoksessa lujittaa näyttettä. Iskulujuusmittausten perusteella kierrätysmuoviseosta verrattiin neljään eri valmistajan tuottamiin, neitseellisistä seoksista valmistettujen näytteiden tuloksiin. Graafinen esitys iskukoetuloksissa on esitetty kuvassa 33 ja kuvaan käytetty liitteitä 1,3,5,7 ja 9.



Kuva 33. Kuvassa on vertailtu neljän neitseellisen muovin, sekä kierrätysmuovisen seoksen iskulujuuksia huoneenlämmössä (23°C).

Kuvasta 33 nähdään, että neitseellisistä muoveista valmistettujen näytteiden iskulujuudet eivät poikkea paljon kierrätysmuovia sisältävän seoksen iskulujuuksista. Tarkastellessa muovi 1:n ja 30 m% kierrätysmuovia sisältävän seoksen iskulujuuksia huomataan, että kierrätysmuovin lisääminen lujitti näytettä. Syynä seoksen lujittumiseen on kierrätysmuovin sisältämät lujemmat muovit, kuten HDPE. Kuvassa 34 on verrattu samojen neitseellisten seosten, sekä kierrätysmuovia sisältävän seoksen iskulujuuksia alhaisessa, (-25°C) lämpötilassa. Kuvan 34 muodostamiseen on käytetty liitteitä 2, 4, 6, 8 ja 10.

Vertailua tehdessä on hyvä ottaa huomioon tulosten keskihajonta. Taulukkoon 2 on koottu kuvassa 33 esitettyjen iskulujuuksien keskihajonnat ja iskulujuuksien keskiarvot. Keskihajonta on laskettu yleisesti tunnetulla kaavalla (3).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

Kaavassa s on keskihajonnan arvo, \bar{x} on aritmeettinen keskiarvo, x_i on yksittäinen arvo ja n on arvojen lukumäärä.

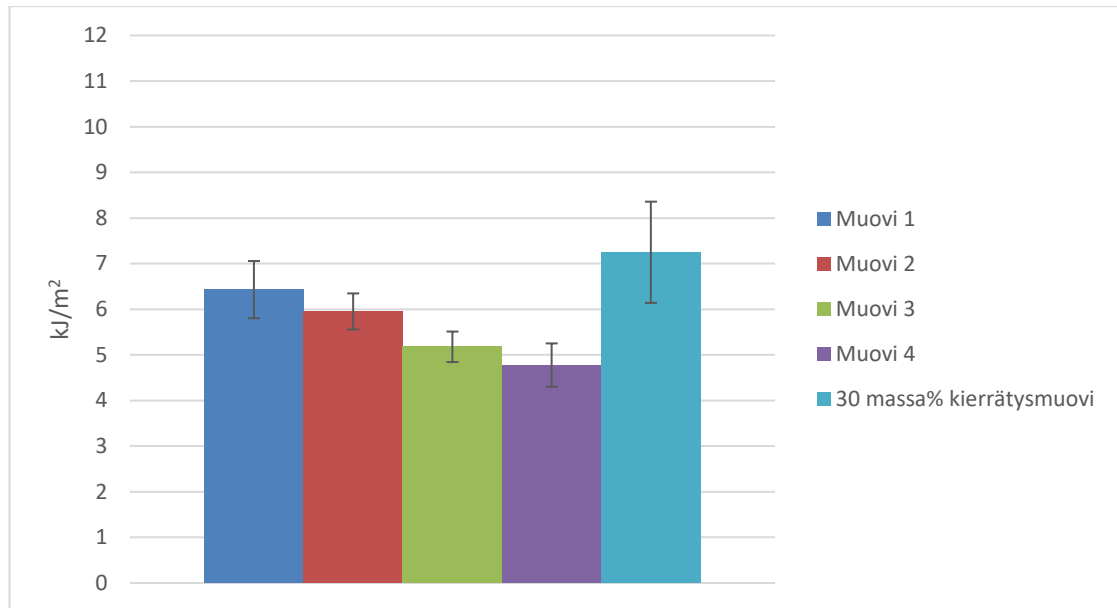
Taulukko 5. Taulukossa on neljän neitseellisen muovin, sekä yhden kierrätysmuovia sisältävän seoksen iskulujuuksien keskiarvot ja keskihajonta huoneenlämpötilassa (23°C).

Näyte	Iskulujuuden keskiarvo (kJ/m ²)	Keskihajonta (kJ/m ²)
Muovi 1	6,95	1,18
Muovi 2	9,86	1,25
Muovi 3	7,16	0,54
Muovi 4	4,98	0,83
30 m% Kierrätysmuovi, 70 m% muovi 1	9,95	0,94

Iskulujuuksien keskiarvo huoneenlämpötilassa vaikuttaa olevan valmistajasta riippumatta noin 7–9 kJ/m². Poikkeuksena on muovi 4, joka jäi huomattavasti alle muiden neitseellisten, että kierrätysmuovia sisältävän seoksen keskiarvon. Verrattaessa näitä iskulujuuden tuloksia taulukossa 2 esitettyihin tietoihin, ei raaka-aineiden välillä tulisi olla näin suuria eroavaisuuksia. Muovi 4:n näytteen iskulujuus on niin heikko, että on syytä epäillä, onko raaka-aineen valmistuksessa tullut valmistusvirhe.

Tarkastellessa kylmien olosuhteiden iskutestien tuloksia havaitaan, että neitseellisten ja kierrätysmuoviseoksen väliset erot tasoittuvat entisestään, verrattuna huoneenlämmössä tehtyihin testeihin. Kierrätysmuoviseoksen keskihajonta on tässä mittauksessa suuri. Poikkeamaa kasvattaa erityisesti yhden mittauspisteen arvo, joka on suuri muihin arvoihin verrattuna.

Näytteitä altistettiin alhaiselle lämpötilalle ja niiden iskulujuudet mitattiin (-25°C) lämpötilassa. Alhaisessa lämpötilassa polymeeri menettää joustavuuttaan ja saattaa murtua hauraammin. Kuvassa 34 on vertailtu eri neitseellisten, sekä kierrätysmuovia sisältävän seoksen iskulujuuksia alhaisessa lämpötilassa. Polymeerien iskulujuudet laskivat merkittävästi huoneenlämmössä tehtyjen kokeiden arvoista.



Kuva 34. Kuvassa on neutseellisten näytteiden, sekä kierrätysmuovia sisältävästä seoksesta valmistettujen näytteiden iskukoetuloksia alhaisessa lämpötilassa (-25°C).

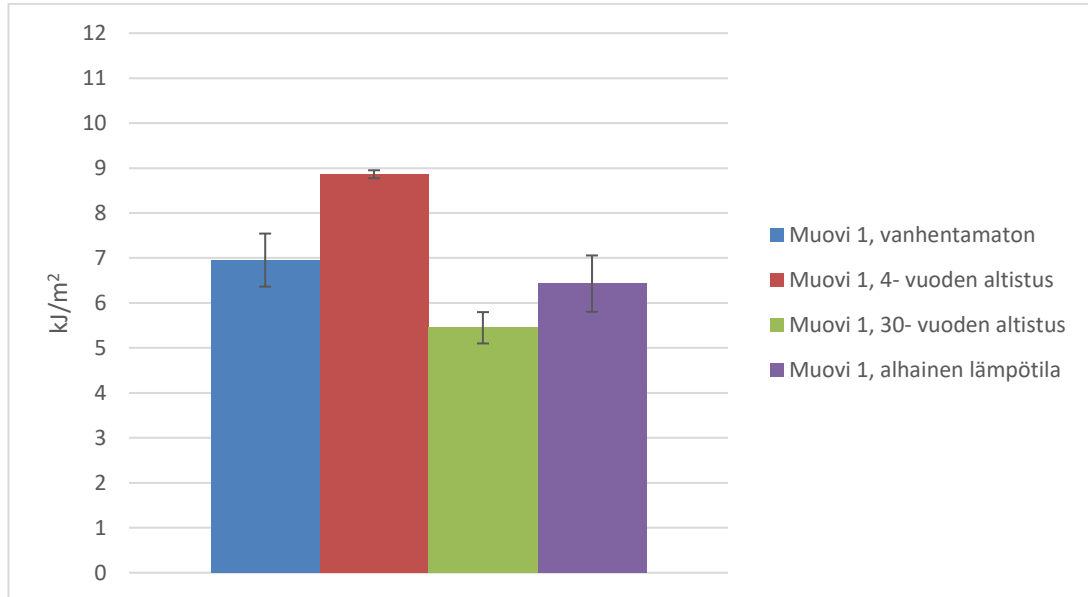
Alhainen lämpötila alentaa huomattavasti näytteiden iskulujuuksia. Kierrätysmuovia sisältävän näytteen iskulujuuden tulokset vaihtelevat huomattavan paljon keskenään, mutta sijoittuu silti alhaisimmillaankin arvolla hyvin lähelle neutseellisten näytteiden arvoja. Taulukkoon 6 on laskettu kuvassa 34 esitettyjen iskulujuuksien keskihajonta ja iskulujuuksien keskiarvot.

Taulukko 6. Taulukossa on neljän neutseellisen muovin, sekä yhden kierrätysmuovia sisältävän seoksen iskulujuuksien keskiarvot ja keskihajonta alhaisessa (-25°C) lämpötilassa.

Näyte	Iskulujuuden keskiarvo (kJ/m ²)	Keskihajonta
Muovi1	6,43	1,25
Muovi 2	5,95	0,80
Muovi 3	5,18	0,67
Muovi 4	4,78	0,95
30 m% Kierrätysmuovi, 70 m% muovi 1	7,25	2,22

Näytteiden UV- valolla vanhentamisella on samankaltainen vaikutus näytteen iskulujuuteen, kuin alhaisella lämpötilalla. Alhaisessa lämpötilassa muovin rakenneketjut eivät

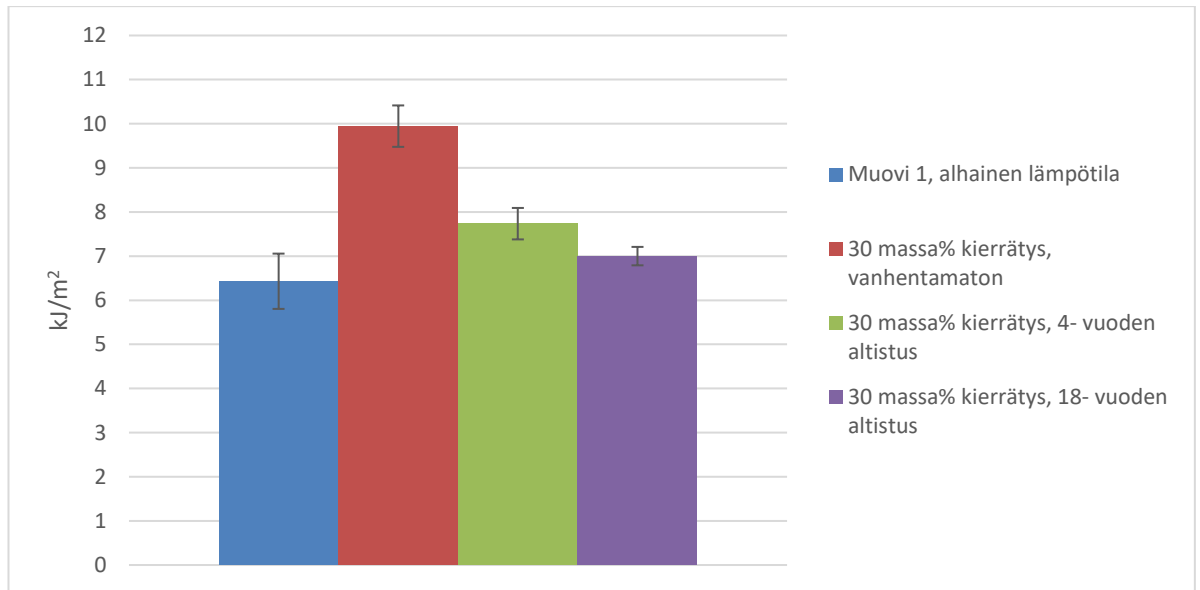
pääse joustamaan ja liikkumaan toistensa lomitse, jonka takia muovi haurastuu. UV-valo puolestaan rikkoo rakenneketjuja, jolloin näytteen iskulujuus laskee. Lopputulos on hyvin samankaltainen, kuin alhaisissa lämpötiloissa testatessa, joskin UV-valon heikentävä vaikutus vaatii paljon pidemmän ajan. Kuvissa 35 ja 36 on vertailtu näytteiden iskulujuuksien muutosta eri mittaisten vanhentamisten jälkeen. Kuvaan 35 on käytetty liitteitä 1, 2, 12 ja 17.



Kuva 35. Kuvassa on muovi 1, eri UV- altistuksen läpi käyneiden näytteiden iskukoe tulokset. Kuvaajaan on myös lisätty muovi 1:n alhaisessa lämpötilassa mitattujen iskukokeiden tulosten keskiarvo. Neljän vuoden altistuksen kokeita tehdessä laboratoriossa oli helteistä johtuen poikkeuksellisesti yli 28 °C lämmintä. Tämä saattaa vaikuttaa iskukoetuloksiin.

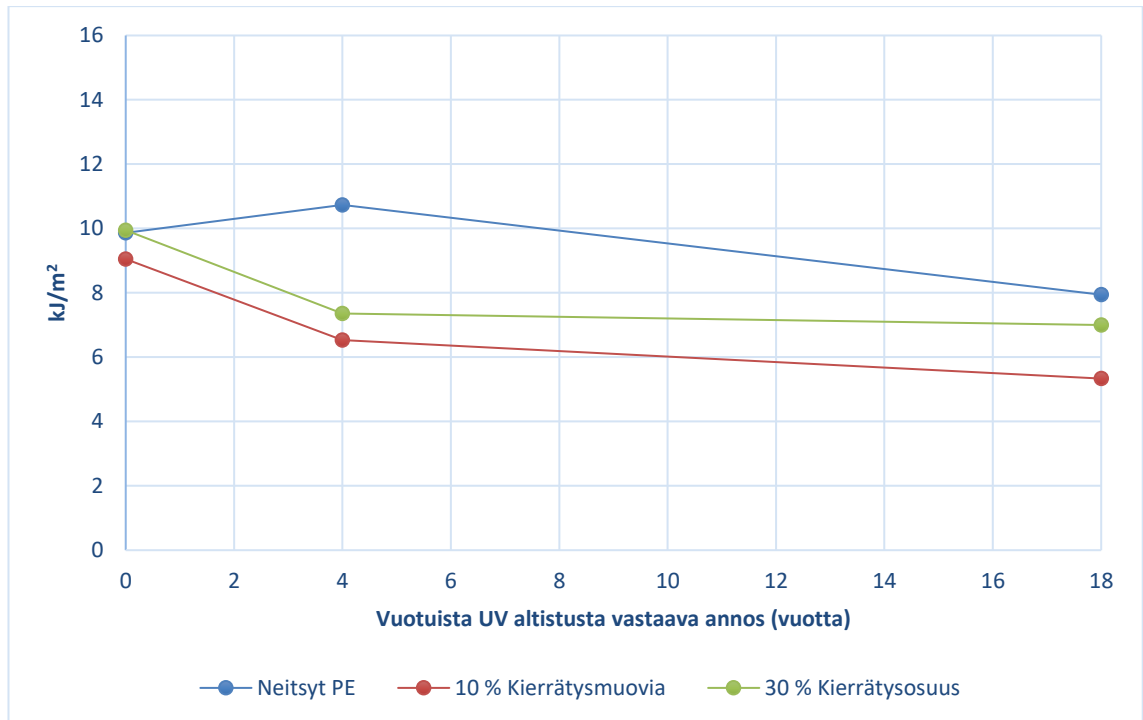
Kuvaajiin on asetettu vertailun takia muovi 1:n alhaisen lämpötilan iskulujuuden keskiarvo. Tämän arvon tiedetään kokemuksen perusteella riittävän käyttöolosuhteisiin todella hyvin.

Sääkaapissa vanhennettujen näytteiden osalta voisi sanoa, ettei suurta ja nopeaa iskulujuuden alenemaa näytteissä esiinny. Kuvia 35 ja 36 vertailemalla voidaan todeta, että UV-valolle altistus heikentää näytteiden iskulujuutta, mutta silti iskulujuuksien arvo pysyy lähes poikkeuksetta vanhentamattoman muovi 1 kylmän olosuhteen iskulujuudessa. Kuvaan 36 on käytetty liitteitä 2, 9, 11 ja 15.



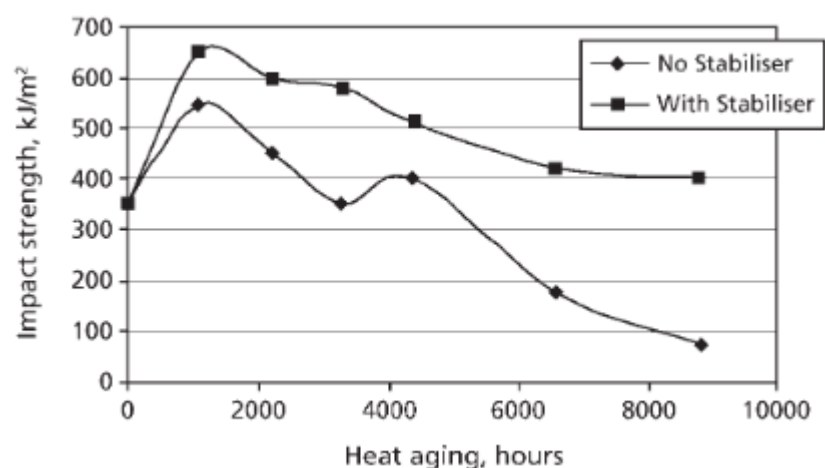
Kuva 36. Kuvassa on 30 m% kierrätysmuovia ja 70 m% muovi 1 sisältävien, eri UV- altistuksen läpi käyneiden näytteiden iskukoe tulokset. Vertailussa sinisellä värillä on vanhentamattomista näytteistä tehty kuvaaja, punaisella värillä on neljän vuoden UV-annosta vastaavalla altistuksella vanhennettujen näytteiden kuvaaja, sekä vihreällä värillä on 18 vuoden UV-annosta vastaavalla altistuksella vanhennettujen näytteiden kuvaaja.

Kun vertailuun lisätään vielä 30 massa% kierrätysmuovia sisältävän seoksen iskukoe tulokset, voidaan todeta, ettei kierrätysmuovin lisääminen seokseen vaikuttanut heikentävästi näytteiden altistuessa UV-valolle. Korkeamman kierrätysmuovipitoisuuden seos onnistui säilyttämään tässä tapauksessa iskulujuutensa pienemmän kierrätysmuovin pitoisuuden seosta paremmin. Kuvassa 37 havainnollistetaan, kuinka näytteiden altistuminen UV-valolle vaikutti iskulujuuden mittaustuloksiin.



Kuva 37. Kuvaajaan on koottu neitseellisen muovi 1:n, 10 m% kierrätysmuovia sisältävän seoksen, sekä 30 m% kierrätysmuovia sisältävän seoksen iskulujuuksien keskiarvot. Vaaka-askelilla on näytteiden UV-valon altistusta vastaava määrä vuosina ja pysty-askelilla iskulujuus poikkipinta-alaa kohden.

Ultravioletivalolle altistumisen seurauksena tapahtuva iskulujuuden aleneminen on mallittainen ja viittaa vahvasti siihen, että muoveihin on lisätty toimiva määrä UV-antioksidantteja. Kuvassa 38 on esitetty ja vertailtu iskulujuusmittausten mittaustuloksia kahdelle HDPE näytteelle, jossa toisessa on lisäaineena lämpöstabilisaattori ja toisessa ei.

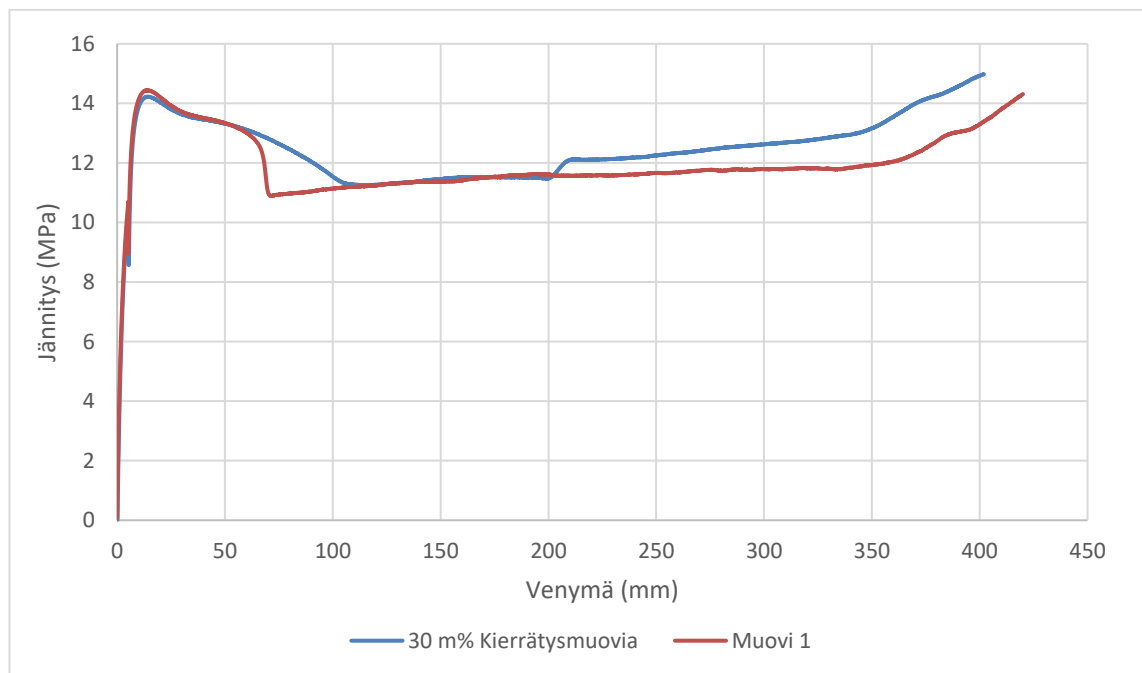


Kuva 38. Kuvassa on vertailtu lämpöstabiloidun ja lisäaineistamattoman HDPE:n iskulujuuden muutosta näytteiden altistuttua korotetulle lämpötilalle. Pystyakselilla on kuvassa iskulujuus ja vaaka-akselilla korotetun lämpötilan rasisaika. [21, s.103]

Neitseelliselle ja kierrätysmuovia sisältäville näytteille tehdyt iskulujuusmittauksien tulokset ovat hyvin samankaltaisia, kuin lämpöstabiloitun HDPE näytteen.

6.5 Vetokoetulokset

Kierrätysmuovin käyttäytymistä vedossa arvioitiin vetokokeella. 30 massa% kierrätysmuovia sisältävän näytteen ja neitseellisen muovia 1 näytteen vetokoetuloksia arvioitiin toisiinsa. Työssä käytetty ohjelma vetää leukoja eri suuntiin, samalla mitaten leukojen etääntymiseen vaaditun voiman suuruutta ja venymää. Mittauksissa käytettiin tasaista, 10 mm/min nopeutta siten, että ensimmäisen 5 % venymän jälkeen ekstensometri poistettiin ja mittausta jatkettiin samalla nopeudella. Myötölujuus ja kimmomoduli määritettiin yleisesti tunnetuilla kaavoilla, vetokoesauvojen dimensiot on esitetty liitteessä 22. Vetokoetulokset muovi 1:lle ja 30 m% kierrätysmuovia sisältävälle seokselle on esitetty kuvassa 39. Molempien, neitseellisen, että kierrätysmuovia sisältävien näytteiden venymät osoittautuivat LLDPE:lle tyypillisiksi, venymän ollessa monta sataa prosenttia. Kierrätysmuovia sisältävän seoksen vetolujuus on hieman neitseellistä muovi 1:ä suurempi. Vetokokeen tulokset on kerätty taulukkoon 7.



Kuva 39. Kuvassa on 30 massa% kierrätysmuovia ja 70 massa% muovi 1 sisältävän seoksen, sekä täysin muovi 1:stä valmistetun näytteen vetokoetulokset. Pystyakselilla on jännitys (MPa) ja vaaka-akselilla venymä (mm).

Taulukko 7. Taulukossa on esitetty näytteiden vetolujuuden arvoja.

Näyte	30 massa% kierrätysmuovia 70 m% muovi 1	Muovi 1
Myötölujuus [MPa]	14,44	14,22
Kimmomoduli [Pa]	$6,35 \cdot 10^9$	$6,10 \cdot 10^9$

Mittaustuloksista havaitaan, että neitseellisen, sekä kierrätysmuovia sisältävän näytteen vetokoetulokset ovat lähes samat. Kierrätysmuovin mekaaniset ominaisuudet venytyksen alaisena ovat yllättävänkin hyviä. Tästä voidaankin päätellä kierrätysmuovin ja neitseellisen muovin sopivan käytettäväksi yhdessä.

Orientoituvat rakenneketjut asemoituvat vedon aikana vedon suuntaiseksi, jolloin polymeeri venyy rikkoutumatta. LLDPE lujittuu voimakkaasti pitkäaikaisen ja yhdensuuntaisen venytyksen aikana. Vetokoesauvat myötivät kokeen aikana merkittävässä määrin, eikä kokeen aikana saavutettu näytteen murtumaa.

6.6 Sulavirtausmittaustulokset

Kierrätysmuovia sisältävälle seokselle, sekä neitseelliselle muovi 1:lle, suoritettiin sulavirtausmittaukset. Mittaustulokset ovat esitettyinä liitteen 18 taulukossa. Liitteiden taulukosta 18 laskettujen näytteiden massojen keskiarvot olivat muovi 1:lle, puhtaalle LLDPE:lle *0,1394 grammaa* ja kierrätysmuovia sisältäville näytteille *0,0960 grammaa*. Kun nämä arvot sijoitetaan kaavan 3, saadaan puhtaan LLDPE:n sulavirtauskertoimeksi *5,576 g/10 min* ja kierrätysmuovia sisältävälle näytteelle *3,840 g/10 min*.



Kuva 40. Kuvassa on polymeerihallilla valmistetun kappaleen ”ripa”, joka on muotin vaikein muoto täyttää. Kappaletta tarkastellessa havaitaan, ettei polymeeri ole täyttänyt ripaa kokonaan, syynä on polymeerin riittämätön sulavirtaaminen.

Rotaatiovalettavan tuotteen sulakertoimeksi suositellaan 3,5–5 g/10min. [30] Tämän tiedon perusteella sekä neitseellinen, että kierrätysmuovia sisältävä seos sopii tuotteiden valmistamista varten. Kierrätysmuovin sulavirtaamista heikentää huonommin virtaavat polymeerit, sekä sen sisältämät epäpuhtaudet. Erityisesti korkeamman sulamislämmön polymeerit, kuten PP ja HDPE hidastavat sulan massan virtaamista. Tämä voi aiheuttaa ongelmia rotaatiovalamisessa, sillä hitaasti virtaava polymeeri ei tällöin välttämättä tavoita muotin kaikkia osia perusteellisesti. Erityisen hankalia paikkoja ovat pienet, sekä muotista ulkonevat muodot, jotka voivat olla myös muuta muottia viileämpiä. Tällöin muotin viileä osa jäädyttää sulaa polymeeriä, eikä muotti täyty kunnolla johtaen vajaaseen tuotteeseen.

7. YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli selvittää kierrätysmuovin käytön mahdollisuuksia rotaatiovalamisessa. Diplomityön aikana keskityin vertailemaan kierrätysmuovia sisältävien seosten ominaisuuksia neitseellisten muovien ominaisuuksiin. Vertailua suoritettiin isku-, veto-, värinmuutos-, stereomikroskooppi-, sulaindeksikokeilla sekä termisillä (TGA ja DSC) analyyseillä. Ultraviolettivalolle altistamista lukuun ottamatta testit ja analyysit suoritettiin Tampereen yliopiston tiloissa. Näytteet altistettiin ultraviolettivalolle Elastopolin tiloissa Sastamalassa. Erityistä huomiota kohdistettiin iskukokeiden tulokselliseen vertailuun, jossa tuloksia vertailtiin usealla eri kierrätysmuovin pitoisuudella pitkien ultraviolettivalon altistamisten jälkeen, sekä huoneenlämpötilan lisäksi alhaisessa (-25 °C) lämpötilassa.

Kun vertailua tehtiin neitseellisten ja kierrätysmuovia sisältävien näytteiden välillä, havaittiin, että näytteet poikkeavat mekaanisilta ominaisuuksiltaan toisistaan vain hämmästyttävän vähän. Termisissä mittauksissa eroavaisuuksia sen sijaan havaittiin, kun kierrätysmuovin sulamiskäyrä poikkeaa neitseellisten muovien sulamiskäyrästä. Kierrätysmuovin sisältämät, korkeamman sulamislämpötilan muovit, jäävät sulamatta toimeksiantajan normaalissa prosessilämpötilassa. Tämän seurauksena kierrätysmuovia sisältävän tuotteen sisäpinta on neitseellisestä muovista valmistetun tuotteen sisäpinnasta poiketen karhea. Toimeksiantajan tuotetta ajatellen sisäpinnankarheus ei kuitenkaan ole haitta, joten mekaanisilta ja termisiltä ominaisuuksiltaan kierrätysmuovin ja neitseellisen muovin sekoitus sopii tuotteen raaka-aineeksi. Kierrätysmuovia sisältävä tuote kestää myös siltä vaaditut ympäristön aiheuttamat rasitukset, kuten auringonvalon ja alhaiset lämpötilat.

Tämän työn perusteella kierrätysmuovia voidaan käyttää rotaatiovalamisen raaka-aineena, kun sitä käytetään neitseellisen muovin kanssa. Näihin tuloksiin pohjautuen toimeksiantaja on aloittanut kierrätysmuovia sisältävien rotaatiovalutuotteiden jatkokehityksen tuotannossaan ja aikoo aloittaa kierrätysmuovia sisältävien tuotteiden valmistamisen.

8. LIITTEET

Liite 1. Liitteenä taulukoitu data muovi 1:stä valmistetun kappaleen iskukokeista huoneenlämmössä.

Muovi 1	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,394	43,3116	9,096870123
	0,245	42,8925	5,711954304
	0,233	35,5284	6,558133775
	0,233	37,7316	6,175195327
	0,298	41,2676	7,221161395
Keskiarvo			6,952662985

Liite 2. Liitteenä taulukoitu data muovi 1:stä valmistetun kappaleen iskukokeista alhaisessa lämpötilassa.

Muovi 1	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,229	36,7251	6,235517398
	0,252	34,8348	7,234145165
	0,186	40,3604	4,608477617
	0,342	41,2898	8,282917331
	0,209	36,091	5,790917403
Keskiarvo			6,430395

Liite 3. Liitteenä taulukoitu data muovi 2:sta valmistetun kappaleen iskukokeista huoneenlämmössä.

Muovi 2	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,33	32,263	10,22843505
	0,392	37,1394	10,55482856
	0,328	28,4648	11,52300385
	0,333	42,3429	7,86436451
	0,355	38,4504	9,232673782
Keskiarvo			9,863105

Liite 4. Liitteenä taulukoitu data muovi 2:sta valmistetun kappaleen iskukokeista alhaisessa lämpötilassa.

Muovi 2	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,221	37,4946	5,894182096
	0,192	29,601	6,486267356
	0,195	38,0475	5,125172482
	0,213	41,748	5,102040816
	0,236	33,003	7,150865073
Keskiarvo			5,951705564

Liite 5. Liitteenä taulukoitu data muovi 3:sta valmistetun kappaleen iskukokeista huoneenlämmössä.

Muovi 3	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,31	50,562	6,131086587
	0,345	44,7458	7,710220848
	0,276	38,3223	7,202072944
	0,285	38,9725	7,312848804
	0,273	36,6758	7,443600412
Keskiarvo			7,159966

Liite 6. Liitteenä taulukoitu data muovi 3:sta valmistetun kappaleen iskukokeista alhaisessa lämpötilassa.

Muovi 3	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,249	38,3552	6,49194894
	0,282	60,45	4,665012407
	0,208	43,0494	4,831658513
	0,193	38,148	5,059242949
	0,198	40,9512	4,83502315
Keskiarvo			5,176577

Liite 7. Liitteenä taulukoitu data Muovi 4:stä valmistetun kappaleen iskukokeista huoneenlämmössä.

Muovi 4	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,17	43,6976	3,890373842
	0,216	34,6896	6,226650062
	0,193	42,4464	4,546910928
	0,158	34,1204	4,630660836
	0,236	41,99	5,620385806
Keskiarvo			4,982996

Liite 8. Liitteenä taulukoitu data muovi 4:stä valmistetun kappaleen iskukokeista alhaisessa lämpötilassa.

Muovi 4	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,13	34,2768	3,792652756
	0,23	42,2478	5,44407046
	0,166	36,2292	4,58193943
	0,13	34,0224	3,821012039
	0,216	34,593	6,244037811
Keskiarvo			4,776742

Liite 9. Liitteenä taulukoitu data muovi 1:stä ja kierrätysmuovista valmistetun kappaleen iskukokeista huoneenlämmössä.

Muovi 1 70 m% kierrätysmuovi 30 m%	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,407	36,4413	11,16865
	0,307	32,028	9,585363
	0,313	37,316	8,387823
	0,298	29,6378	10,05473
	0,298	28,2992	10,53033
Keskiarvo			9,945378542

Liite 10. Liitteenä taulukoitu data muovi 1:stä ja kierrätysmuovista valmistetun kappaleen iskukokeista alhaisessa lämpötilassa.

Muovi 1 70 m% kierrätysmuovi 30 m%	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,213	39,7096	5,363942221
	0,245	35,6109	6,879915981
	0,245	33,6159	7,288217778
	0,389	34,1343	11,39616163
	0,208	39,1313	5,315438025
Keskiarvo			7,248735

Liite 11. Liitteenä taulukoitu data muovi 1:stä ja kierrätysmuovista valmistetun kappaleen iskukokeista 4 vuotta vastaavan UV annoksen jälkeen huoneenlämmössä.

Muovi 1/kierrätys- muovi 70/30 m%	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,289	38,2375	7,558025
	0,273	41,3696	6,599049
	0,254	29,309	8,66628
	0,225	29,7783	7,555838
	0,332	40,0085	8,298237
Keskiarvo			7,735486

Liite 12. Liitteenä taulukoitu data muovi 1 valmistetun kappaleen iskukokeista 4 vuotta vastaavan UV annoksen jälkeen.

Muovi 1, 4- vuotta	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,312	35,87	8,698076
	0,322	35,5668	9,053387
	0,327	37,2366	8,781683
	0,282	32,481	8,681999
	0,338	37,1591	9,096022
Keskiarvo			8,86223335

Liite 13. Liitteenä taulukoitu data muovi 2 valmistetun kappaleen iskukokeista 4 vuotta vastaavan UV annoksen jälkeen.

Muovi 2, 4- vuotta	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,417	38,0884	10,94822
	0,39	39,201	9,948726
	0,421	42,3856	9,932619
	0,332	31,9869	10,37925
	0,398	31,944	12,4593
Keskiarvo			10,73362

Liite 14. Liitteenä taulukoitu data muovi 2 valmistetun kappaleen iskukokeista 18 vuotta vastaavan UV-annoksen jälkeen.

Muovi 2, 18- vuotta	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,33	36,292	9,092913
	0,381	41,3448	9,215185
	0,237	34,4369	6,882153
	0,261	32,0385	8,146449
	0,228	35,7643	6,375072
Keskiarvo			7,942354

Liite 15. Liitteenä taulukoitu data muovi 1:stä ja kierrätysmuovista valmistetun kappaleen iskukokeista 18 vuotta vastaavan UV-annoksen jälkeen.

Muovi 1 70 m% kierrätysmuovi 30 m%, 18-vuotta	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,162	25,1076	6,45223
	0,256	35,259	7,260558
	0,223	34,1408	6,531774
	0,259	35,136	7,371357
	0,237	32,0976	7,38373
Keskiarvo			6,99993

Liite 16. Liitteenä taulukoitu data muovi 1:stä ja kierrätysmuovista valmistetun kappaleen iskukokeista 30 vuotta vastaavan UV annoksen jälkeen.

Muovi 1 70 m% kierrätysmuovi 30 m%, 30- vuotta	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,234	41,208	5,678509027
	0,225	35,9346	6,261374831
	0,314	37,2354	8,43283542
	0,184	36,5687	5,031625406
	0,214	35,1118	6,094817127
Keskiarvo			6,299832

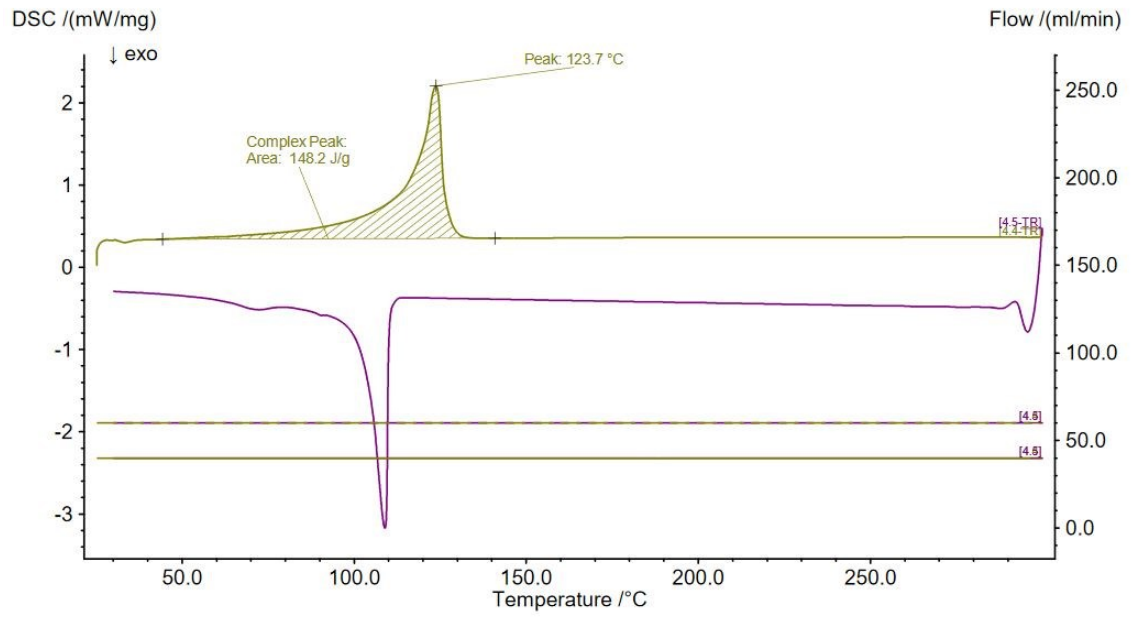
Liite 17. Liitteenä taulukoitu data muovi 1:stä valmistetun kappaleen iskukokeista 30 vuotta vastaavan UV annoksen jälkeen.

Muovi 1, 30-vuotta	Energia (J)	Pinta-ala (mm ²)	Iskulujuus (kJ/m ²)
	0,169	25,4506	6,640314963
	0,117	23,5631	4,965390802
	0,139	26,98	5,151964418
	0,123	25,6564	4,794125442
	0,156	28,959	5,386926344
	0,112	25,7693	4,34625698
	0,176	31,3885	5,607149115
	0,156	24,161	6,456686395
	0,172	31,4922	5,461669874
	0,134	28,633	4,679914784
	0,156	27,72	5,627705628
	0,153	23,4214	6,532487383
	0,131	24,991	5,241887079
	0,136	28,9518	4,697462679
	0,192	31,3599	6,122468503
Keskiarvo			5,447494

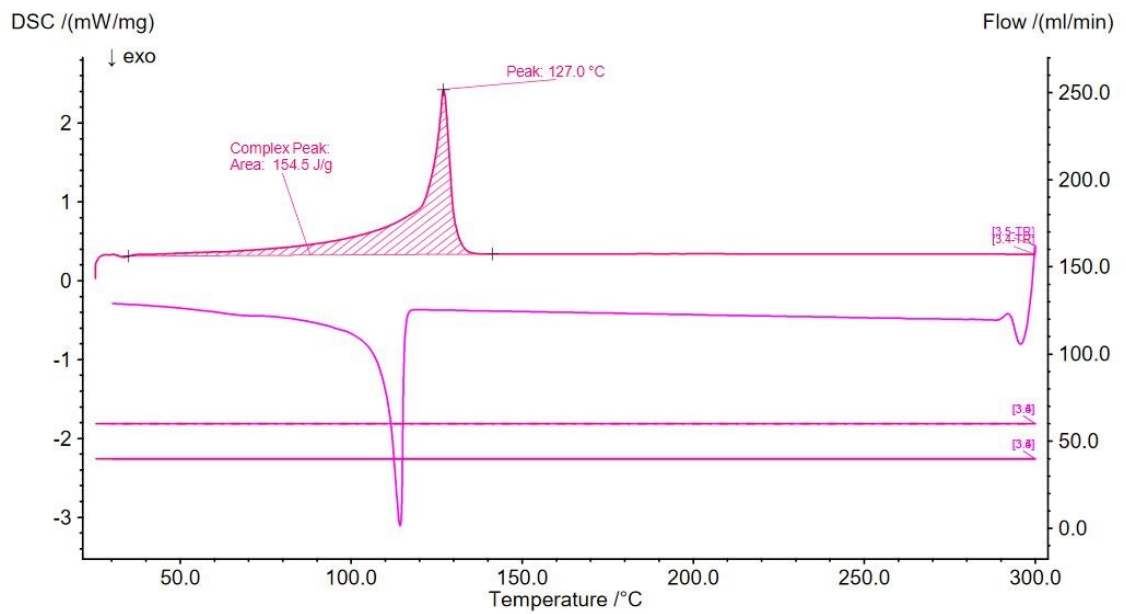
Liite 18. Sulavirtauksen määrittämiseen käytettyjen näytteiden massat.

Puhdas LLDPE 100 % (g)	Kierrätysmuovi 30 % puhdas LLDPE 70 % (g)
0,1433	0,0969
0,1376	0,1055
0,1364	0,0972
0,1392	0,1020
0,1418	0,0975
0,1450	0,1026
0,1373	0,0929
0,1171	0,0945
0,1366	0,0968
0,1401	0,0661
0,1585	0,1044
keskiarvo 0,1394 g	keskiarvo 0,0960 g

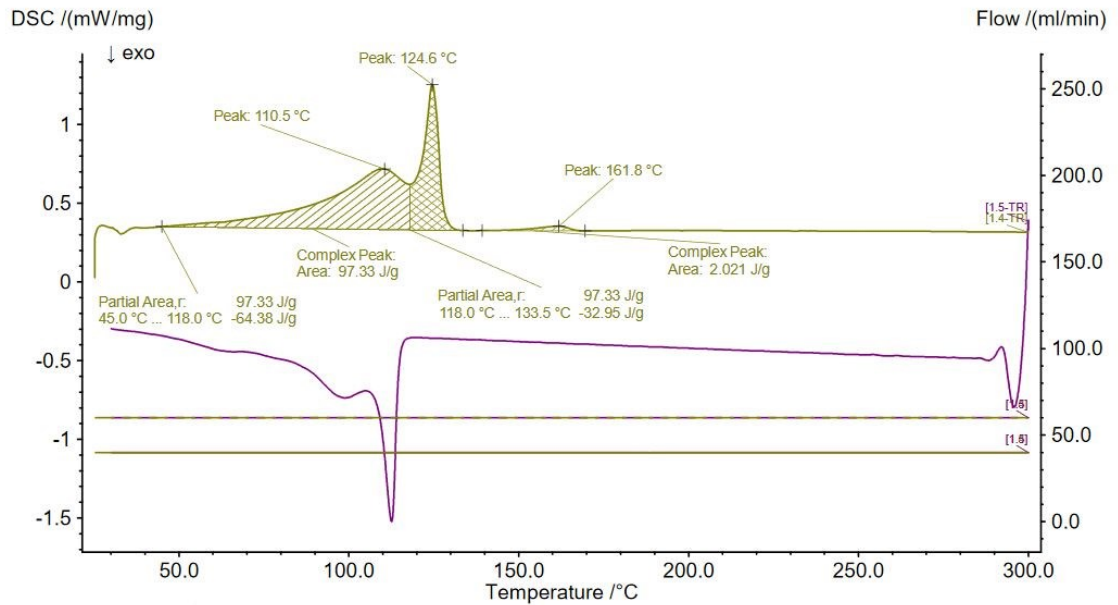
Liite 19. Muovi 1 muokkaamaton DSC käyrä.



Liite 20. Muovi 2 muokkaamaton DSC käyrä.



Liite 21. Kierrätysmuovin muokkaamaton DSC käyrä.



Liite 22. Vetokoesauvojen kimmomodulin laskemisessa käytetyt suureet.

Raaka-aine	L_0 (m)	A (m ²)	F (N)	ΔL (m)
Neitseellinen Muovi1	0,17	$3,7457 \cdot 10^{-11}$	560	0,4
30 massa% kierrätysmuovi, 70 massa% muovi 1	0,17	$3,90456 \cdot 10^{-11}$	560	0,4

LÄHTEET

- [1] Crawford RJ, Kearns MP. Practical guide to rotational moulding. 2nd ed. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K: Smithers Rapra Technology, Ltd; 2012.
- [2] Drobny, JG 2007, Handbook of Thermoplastic Elastomers, Elsevier Science & Technology Books, New York. Available from: ProQuest Ebook Central. [6 September 2021].
- [3] Stagnaro, P. et al. (2020) Lightweight polyethylene-hollow glass microspheres composites for rotational molding technology.
- [4] R.A.V. Raff in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, published by Interscience, 1967. Copyright Wiley, 1967
- [5] Bower, D. I. (2002) An introduction to polymer physics.
- [6] Bai, Y, & Keller, T 2014, High Temperature Performance of Polymer Composites, John Wiley & Sons, Incorporated, Weinheim.
- [7] Ibeh, CC 2011, Thermoplastic Materials : Properties, Manufacturing Methods, and Applications, Taylor & Francis Group, Baton Rouge. Available from: ProQuest Ebook Central. [1 September 2021].
- [8] Rebecca B. Dupaix, Mary C. Boyce, Constitutive modeling of the finite strain behavior of amorphous polymers in and above the glass transition, Mechanics of Materials, Volume 39, Issue 1, 2007, Pages 39-52, ISSN 0167-6636, <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2006.02.006>.
- [9] Henkel, M. et al. (2007) Ageing and the Glass Transition. 1st ed. 2007. [Online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [10] Gerdeen, PJC, & Rorrer, PRAL 2011, Engineering Design with Polymers and Composites, Taylor & Francis Group, Boca Roca. Available from: ProQuest Ebook Central. [2 November 2021].
- [11] Nwabunma, D, & Kyu, T (eds) 2007, Polyolefin Blends, John Wiley & Sons, Incorporated, New York. Available from: ProQuest Ebook Central. [12 August 2021].
- [12] Vasile, C, Pascu, M & Rapra Technology Limited 2005, Practical Guide to Polyethylene, Rapra Technology Ltd, Shrewsbury, viewed 2 August 2021
- [13] Schott, N. R., Rosato, M. G. and Rosato, D. V. (2010) *Plastics Technology Handbook - Volume 1*. pp. 116- 123
- [14] Malpass, D. (2010). Introduction to Industrial Polyethylene - Properties, Catalysts, and Processes - 1.4 Molecular Weight of Polyethylenes. Wiley - Scrivener.
- [15] Novák I., Popelka A., Špitalský Z., Krupa I., Tavman S. (2016) Polyolefin in Packaging and Food Industry. In: Al-Ali AIMa'adeed M., Krupa I. (eds) Polyolefin Compounds and Materials. Springer Series on Polymer and Composite Materials.

- [16] Kontopoulou, M (ed.) 2011, *Applied Polymer Rheology: Polymeric Fluids with Industrial Applications*, John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken. Available from: ProQuest Ebook Central. [1 November 2021].
- [17] Thoden van Velzen, E.U et al. "The Impact of Impurities on the Mechanical Properties of Recycled Polyethylene." *Packaging technology & science* 34.4 (2021): 219–228. Web.
- [18] Muralisrinivasan, N. S. (2014) *Introduction to Polymer Compounding*. Shropshire, England: Smithers Rapra (Introduction to Polymer Compounding)
- [19] Cramez, M.J Oliveira, R.J Crawford, Optimisation of rotational moulding of polyethylene by predicting antioxidant consumption, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 75, Issue 2, 2002, Pages 321-327
- [20] Michael, T, *Ultraviolet Light Protection and Stabilization*, Michael Tolinski, Additives for Polyolefins, William Andrew Publishing, 2009
- [21] Goodship, V. 2007, *Introduction to Plastics Recycling*, vol 2nd ed, Rapra Technology Ltd, Shawbury, U.K., viewed 2 August 2021
- [22] Schilling. M, Böhning. M, Oehler. O, Alig. I, Niebergall. U. 2017, 48, 846. Environmental stress cracking of polyethylene highdensity (PE-HD) induced by liquid media – Validation and verification of the full-notch creep test (FNCT)
- [23] Soares, J.B.P., Abbott, R.F. and Kim, J.D. (2000), Environmental stress cracking resistance of polyethylene: The use of CRYSTAF and SEC to establish structure–property relationships. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 38: 1267-1275.
- [24] Koltzenburg, S. et al. (2017) *Polymer Chemistry*. 1st ed. 2017. [Online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. pp. 105-117
- [25] Groenewoud, W.M. 2001, "Chapter 1- Differential Scanning Calorimetry" in *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*, ed. W.M. GROENEWOUD, Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 10-60.
- [26] SFS-EN ISO 179-1:en
- [27] https://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf Sivustolla käyty 10.1.2022
- [28] Saadatkah, N, Carillo Garcia, A, Ackermann, S, et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *Can J Chem Eng.* 2020; 98: 34– 43.
- [29] Tripathi, D 2002, *Practical Guide to Polypropylene*, Rapra Practical Guide Series, Rapra Technology Ltd, Shrewsbury, viewed 2 November 2021
- [30] Sangeetha. V, Gopinath. D, Prithvirajan. R, Girish Chandran. V, Manoj Kumar. R, Investigating the mechanical, thermal and melt flow index properties of HNTs – LLDPE nano composites for the applications of rotational moulding, *Polymer Testing*, Volume 89, 2020