



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

IINA NEUVONEN
TERMOELASTIEN KIERRÄTYS

Diplomityö

Tarkastajat:
Emeritusprofessori Pentti Järvelä ja
professori Jyrki Vuorinen
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-
voston kokouksissa 8. huhtikuuta
2015 sekä 3. kesäkuuta 2015

TIIVISTELMÄ

NEUVONEN, IINA: Termoelastien kierrätys

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 83 sivua, 15 liitesivua

Heinäkuu 2015

Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Tekniset polymeerimateriaalit

Tarkastajat: Emeritusprofessori Pentti Järvelä, professori Jyrki Vuorinen

Avainsanat: termoelastit, kierrätys, vanheneminen, hajoaminen, prosessointi, käyttö, SEBS

Tämä diplomityö on kirjoitettu osana projektia ”Uusiomuovin vaikutukset valmistusprosessiin, tuotteiden ominaisuuksiin ja käyttöön.” Tavoitteena on tutkia termoelastien, erityisesti SEBS-tyyppisen termoelastin, vanhenemista prosessoinnissa ja käytössä, ja siten niiden kierrätettävyyttä. Termoelastit ovat materiaalityyppejä, jotka yhdistävät kesto-
muovien prosessoitavuuden ja kumimateriaalien elastisuuden. Toisin kuin perinteisessä kumeissa, termoelasteissa ei ole fyysisiä ristisilloja molekyyliketjujen välillä. Tämän ansiosta termoelastit voidaan ainakin teoriassa sulattaa ja prosessoida yhä uudelleen, viitaten siihen että kuluttaja- ja prosessijätteen kierrätys on mahdollista. Kiinnostusta kierrätykseen tukee myös termoelastien nopeasti kasvava käyttö, jolloin kierrätyksellä voidaan saada huomattavia ympäristö- ja taloudellisia etuja.

Tässä diplomityössä tutkittiin termoelastien kierrätettävyyttä. Kirjallisessa osiossa perehdyttiin yleisimpiin termoelastityyppeihin ja niiden vanhenemiseen prosessoinnissa ja käytössä. Myös vanhenemisen mekanismeihin perehdyttiin. Kokeellisessa osiossa vanhennettiin SEBS-termoelastia granulaattimuodossa UV-säteilyllä sekä termisesti lämpötiloja vaihdellen. Huomioon otettiin myös materiaalin moninkertaisen prosessoinnin aiheuttama vanheneminen, joka toteutettiin aiemmin tässä projektissa. Vanhennuksilla pyrittiin simuloimaan materiaalin käytössä ja prosessoinnissa kohtaavia vanhentavia tekijöitä, SEBS:n todellisen vanhenemisen arvioimiseksi. Vanhennetuista granulaateista ruis-
kuvalettiin testikappaleita, joista testattiin ominaisuuksien muuttumista erilaisin fysikaalisin ja kemiallisin menetelmin. Vastaavat vanhennukset tehtiin myös rinnakkaismateriaaleille muilta toimittajilta.

Vanhennuksista saadut testitulokset kertovat, että UV-säteily ja lämpötilojen syklinen vaihtelu eivät vanhenna kyseistä SEBS-lajia merkittävästi. Tuloksista nähdään selvästi, että toistuva prosessointi vaikuttaa materiaalin ominaisuuksiin näitä enemmän. Johtopäätöksenä voidaan vetää, että tutkittu SEBS-tyyppi ei ole altis lämpöhapettumiselle tai valokemialliselle hapettumiselle. Myöskään rinnakkaismateriaalit eivät osoittaneet huomattavia vanhenemisen merkkejä vanhennuksien jälkeen, lukuun ottamatta erään materiaalin merkittävää valokemiallista hapettumista. Saadut tulokset ovat pääosin lupaavia kierrätyksen kannalta ja rohkaisevat SEBS-termoelastien kierrätyksen kehittämistä.

ABSTRACT

NEUVONEN, IINA: Recycling of Thermoplastic Elastomers

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 83 pages, 15 Appendix pages

July 2015

Master's Degree Programme in Materials Technology

Major: Technical Polymer Materials

Examiners: Emeritus professor Pentti Järvelä, professor Jyrki Vuorinen

Keywords: thermoplastic elastomers, recycling, ageing, degradation, processing, service, SEBS

This thesis is part of Post-Consumer Plastic Recycling-project. The aim of this thesis was to research ageing of thermoplastic elastomers to evaluate the possibilities to recycle them. Thermoplastic elastomers (TPEs) are materials that combine the processability of thermoplastic and elastomeric properties of conventional rubbers. Unlike rubbers, there are no physical crosslinks in TPEs, which means they can be melted and processed multiple times, thus leading to opportunity to recycle process and consumer waste. As well the rapidly increasing use of TPEs leads to growing interest to recycling for ecological and economical reasons.

In the literal research the most common types of thermoplastic elastomers were studied, as well their ageing in processing and in use. The most common degradation mechanisms were researched to increase the understanding of complex ageing processes. In the experimental part ageing of SEBS-thermoplastic elastomer was performed with UV-irradiation and temperature changes. Also material aged by repetitive processing and/or UV-irradiation earlier in this project was taken into account. The aged granulates were injection molded to test samples, which were tested mechanically and chemically to study the change of properties as a function of ageing time. Simultaneous ageing tests were performed to similar materials from other suppliers as well.

The ageing methods done show that this specific type of SEBS has a good resistant to thermal oxidation and photooxidation. It is evident that repetitive processing has more influence to product properties than exposure to UV-irradiation or temperature changes. In conclusion, this particular type of SEBS resists aging in consumer use and processing. The ageing methods did not cause any severe degradation in the similar materials, excluding the remarkable photooxidation of one of these materials. The results are encouraging for the recycling of SEBS, although more research still needs to be done.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisessä yliopistossa Ympäristöministeriön rahoittamaan projektiin ”Uusiomuovien vaikutukset valmistusprosessiin, tuotteiden ominaisuuksiin ja käyttöön” lokakuun 2014 ja heinäkuun 2015 välillä.

Haluan kiittää ohjaajaani emeritusprofessori Pentti Järvelää erittäin mielenkiintoisesta aiheesta ja hyvästä ohjauksesta, sekä saamastani tilaisuudesta. Haluan esittää myös kiitokseni projektin ohjausryhmälle saamastani avusta, samoin kuin Tommi Lehtiselle, joka avusti minua työni kokeellisessa osuudessa. Kiitokset kuuluvat ehdottomasti myös Päiville ja Riinalle sekä muille työtovereilleni, joilta sain apua työni tekemiseen ja jotka auttoivat pitämään pitkätkin työpäiväni innostavina.

Lopuksi haluan kiittää hyvin lämpimästi perhettäni ja ystäviäni, jotka ovat tukeneet minua opinnoissani ja niiden ulkopuolella kaikki nämä vuodet. Diplomityöni valmistuminen tässä muodossaan ei olisi ollut mahdollista ilman kaikkea heiltä saamaani tukea. Annan myös rakkaimmat kiitokseni Tuomakselle, joka jaksoi kannustaa ja uskoa minuun rajattomasti etenkin työni loppumetreillä.

Tampereella, 27.7.2015

Iina Neuvonen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	TERMOELASTIT	2
2.1	Termoelastien rakenne ja ominaisuudet	4
2.2	Termoelastien luokittelu	6
2.2.1	Polyolefiinipohjaiset termoelastit	7
2.2.2	Styreenipohjaiset termoelastit	7
2.2.3	Termoplastiset vulkanisaatit	9
2.2.4	Polyuretaanipohjaiset termoelastit	9
2.2.5	Kopolyesterieetteripohjaiset termoelastit	10
2.2.6	Kopolyamidipohjaiset termoelastit	11
2.2.7	Muita termoelasteja	11
3.	TERMOELASTIEN VANHENEMISMEKANISMIT	13
3.1	Vanhenemiseen vaikuttavat rakenteelliset tekijät	14
3.2	Hapettuminen	15
3.2.1	Valokemiallinen hapettuminen	16
3.2.2	Lämpöhapettuminen	19
3.3	Otsoni	21
3.4	Mekanokemiallinen vanheneminen	23
4.	VANHENEMINEN PROSESSOINNISSA JA KÄYTÖSSÄ	26
4.1	Termoelastien prosessointimenetelmät	26
4.1.1	Kuivaus	26
4.1.2	Ekstruusio	26
4.1.3	Ruiskuvalu	27
4.1.4	Rotaatiovalu	28
4.1.5	Lämpömuovaus	28
4.1.6	Kalanterointi	29
4.1.7	Hitsaus	29
4.2	Vanheneminen prosessoinnissa	30
4.2.1	Lämpö	32
4.2.2	Happi	34
4.2.3	Leikkausnopeus	36
4.3	Vanheneminen käytössä	38
4.3.1	Ilmaston aiheuttama vanheneminen	39
5.	VANHENEMINEN TERMOELASTITYYPEITTÄIN	44
5.1	Polyolefiinipohjaiset termoelastit	44
5.2	Styreenipohjaiset termoelastit	44
5.3	Polyuretaanipohjaiset termoelastit	45
5.4	Kopolyesterieetteripohjaiset termoelastit	47
5.5	Polyamidipohjaiset termoelastit	47
5.6	Halogenisoituihin polyolefiineihin perustuvat termoelastit	49

6.	TESTIKAPPALEET	50
6.1	Materiaalit	50
6.2	Ruiskuvalu.....	50
6.3	Testikappaleiden muoto	51
7.	VANHENNUSMENETELMÄT	52
7.1	UV-vanhennus.....	52
7.2	Terminen vanhennus	52
7.3	Moninkertainen prosessointi ja UV-vanhennus	52
8.	TESTAUSMENETELMÄT.....	54
8.1	Tiheys	54
8.2	Kovuus	54
8.3	Vetokoe	54
8.4	Öljyaltistus	56
8.5	Palonkesto	56
8.6	FTIR-spektroskopia.....	57
8.7	DSC-analyysi	57
9.	TULOKSET JA ANALYSOINTI	59
9.1	OnFlex™ -materiaalin vanhennukset.....	59
9.1.1	Tiheys.....	59
9.1.2	Kovuus	59
9.1.3	Vetokoe	61
9.1.4	Öljyaltistus	65
9.1.5	Palonkesto	66
9.1.6	FTIR.....	66
9.1.7	DSC-analyysi	67
9.2	Rinnakkaismateriaalien vanhennukset	68
9.2.1	Tiheys.....	69
9.2.2	Kovuus	70
9.2.3	Vetokokeet	72
9.2.4	Öljyaltistus	75
9.2.5	FTIR-spektroskopia	76
9.2.6	DSC-analyysi	76
9.3	Johtopäätökset	77
10.	YHTEENVETO	79
	LÄHTEET.....	80

LIITE A: OnFlex™ –materiaalin vanhennuksien testitulokset

LIITE B: Materiaalien A, B ja C vanhennuksien testitulokset

LYHENTEET JA MERKINNÄT

EPDM	eteeni-propeeni-dieeni-tripolymeeri
EPM	eteeni-propeeni-kopolymeeri
EVA	etyylivinyyliasetaatti
FEM	elementtimenetelmä
FTIR-spektroskopia	Fourier-muunnettu infrapunaspektroskopia
GPC	geelipermentaatiokromatografia
iPP	isotaktinen polypropeeni
IR-spektroskopia	infrapunaspektroskopia
MPR	sulaprosessoitava kumi
NBR	akrylinitriilibutadieenikumi
PCEA	polykarbonaattiesteriamidi
PE	polyeteeni
PEA	polyesteriamidi
PE-b-A	polyeetteriblokkiamidi
PEEA	polyeetteriesteriamidi
PE-HD	korkeatiheyksinen polyeteeni
PE-LD	matalatiheyksinen polyeteeni
PMMA	polymetyylimetakrylaatti
PP	polypropeeni
ppb	miljardisosa
ppm	miljoonasosa
PS-HI	korkean iskulujuuden polystyreeni
PTFE	polytetrafluoroeteeni
PVC	polyvinyylikloridi
R*	radikaali
RO*	peroksidiradikaali
SBC	styreeninen blokkikopolymeeri
SBS	poly(styreeni-blokki-butadieeni-blokki-styreeni)
SEBS	poly(styreeni-blokki-eteeni-buteeni-blokki-styreeni)
TEM	läpäisyelektronimikroskopia
TG	termogravimetria
T_g	lasiirtymälämpötila
T_m	sulamislämpötila
t_p	prosessointiaika
TPE-E	kopolyeetteriesteripohjainen termoelasti
TPO	polyolefiinipohjainen termoelasti
TPU	polyuretaanipohjainen termoelasti
TPV	termoplastinen vulkanisaatti
TSC	termisen stabiliteetin raja-arvo
UV-säteily	ultraviolettisäteily
VA	vinyyliasetaatti

1. JOHDANTO

Termoelastit ovat kumimaisia muovimateriaaleja, jotka yhdistävät kestopuovien prosessoitavuuden ja kumiin elastisuuden. Termoelasteilla ei ole fyysisiä ristisilloja molekyyliketjujen välillä, jonka takia ne voidaan sulattaa ja prosessoida useita kertoja. Termoelastien käyttö kasvaa nopeasti, sillä hyvät prosessointimahdollisuudet lisäävät kiinnostusta käyttää termoelasteja perinteisten kumiin tilalla. Uudelleenprosessoitavuuden takia myös kuluttaja- ja prosessijätteiden kierrätys on mahdollista. Termoelastien kierrätyksellä voidaan saada huomattavia ympäristöllisiä ja taloudellisia etuja.

Termoelasteihin käytössä kohdistuvat rasitteet ja kierrätyksessä toistuvat prosessointikerat voivat aiheuttaa materiaalin vanhenemista. Vanhentavia tekijöitä voivat olla esimerkiksi auringon UV-säteily ja korkeat lämpötilat. Termoelastien vanheneminen heikentää materiaaliominaisuuksia neitseelliseen materiaaliin nähden, johtaen heikompaan laatuun kappaleissa, joissa on käytetty kierrätettyä materiaalia. Kierrätyksen kehittämisen takia termoelastien vanhenemista ja siihen johtavia syitä on tutkittava, johon myös tämä opinäytetyö tähtää.

Työ on jaettu kirjalliseen ja kokeelliseen osuuteen. Kirjallisuusselvityksessä perehdytään termoelastien rakenteeseen ja niiden luokitteluun. Osiossa perehdytään myös tavallisimpien vanhenemisreaktioiden mekanismeihin vanhenemisen takana olevien molekyyli-tason ilmiöiden ymmärtämiseksi. Vanheneminen prosessoinnissa ja käytössä on pyritty esittämään mahdollisimman käytännönläheisesti. Viimeisenä käydään läpi eri termoelastityyppien vanheneminen erilaisissa olosuhteissa.

Kokeellisessa osuudessa tehdään SEBS-termoelastille pitkäaikaisia vanhennuksia käyttäen ultraviolettisäteilyä ja lämpötilan syklisiä vaihteluita. Lisäksi käsitellään moninkertaisen prosessoinnin vaikutusta materiaaliominaisuuksiin. Vanhennuksia tehdään myös kolmelle vastaavalle materiaalille vanhenemisen erojen tutkimiseksi. Vanhennettut materiaalit ruiskuvaletaan koesauvoiksi ja niille tehdään sarja erilaisia testauksia mekaanisten, spektroskooppisten, termisten ja kemiallisten ominaisuuksien määrittämiseksi.

Työn lopussa tehdään yhteenveto eri vanhennuksissa tapahtuvista muutoksista materiaaleissa ja pohditaan vanhenemisessä tapahtuvia ilmiöitä. Lopuksi annetaan esitys käytettyjen materiaalien soveltavuudesta kierrätykseen tutkimuksesta saatujen tietojen pohjalta.

2. TERMOELASTIT

Termoelastit eli termoplastiset elastomeerit ovat nopeasti kasvava materiaaliryhmä. Ne ovat nimensä mukaisesti elastomeerisia materiaaleja, joita voidaan prosessoida useita kertoja, toisin kuin perinteisiä kumeja. Niiden suosio liittyy prosessoinnin helppouteen ja monipuolisuuteen verrattuna perinteisiin kumeihin sekä useiden erilaisten ominaisuusyhdistelmien räätälöintiin. Suuri etu on myös mahdollisuus kierrätykseen ja uudelleenkäyttöön. Termoelastijätettä niin prosessoinnista kuin kuluttajilta voidaan kierrättää, tuoden suuria ekologisia ja ekonomisia etuja. Niiden käyttöä kuitenkin rajoittaa tavallisia kesto-
muoveja korkeampi raaka-aineiden hinta, sekä kumeja huonompi kemikaalien ja lämpötilan kesto. Lisäksi niitä ei voida täyttää halvoilla täyteaineilla yhtä suurissa määrin kuin kumeja.

Jotta materiaali voidaan luokitella termoelastiksi, sillä täytyy olla seuraavat ominaisuudet:

- 1) Sitä pitää voida venyttää kohtuulliseen venymään ja kun jännitys poistetaan, sen pitää palata lähelle alkuperäistä muotoaan
- 2) Sitä pitää voida prosessoida sulana korotetuissa lämpötiloissa
- 3) Sillä ei saa tapahtua merkittävää virumista [1]

Termoelasteilla on monia etuja verrattuna perinteisiin vulkanoituihin kumeihin, mutta toisaalta niillä on myös muutamia ongelmakohtia. Eroavaisuuksia on käsitelty taulukossa 1.

Taulukko 1. Termoelastien ominaisuuksia verrattuna perinteiseen kumeihin [2, s.1-11]

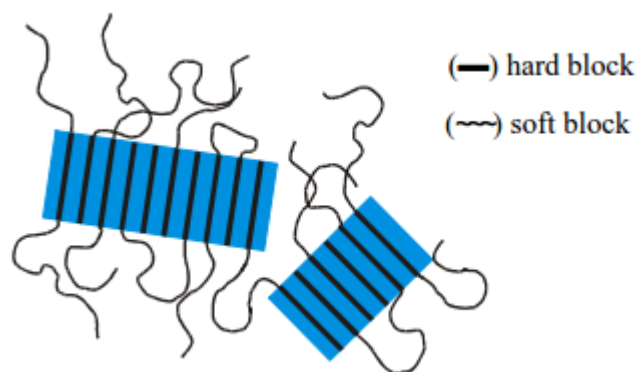
Edut:	Haitat:
Prosessointi: <ul style="list-style-type: none"> • Yksinkertaisempaa vähempien askeleiden myötä • Mahdollisuus käyttää kestopuovien prosessointimenetelmiä, jotka ovat tyypillisesti tehokkaampia ja edullisempia • Prosessointiajat ovat lyhyempiä, jopa vain muutamia sekunteja. Vulkanoitujen kumioiden prosessointiajat ovat useita minuutteja. • Edut prosessoinnissa pienentävät tuotteen prosessointikustannuksia 	Kovuus: <ul style="list-style-type: none"> • Matalan kovuuden termoelasteja on olemassa rajattu määrä. Monet termoelastit ovat kovuudeltaan Shore A:lla mitattuna 80 tai sen yli, kun taas alle 50 kovuuden materiaaleja on hyvin vähän
Seostaminen: <ul style="list-style-type: none"> • Termoelasteja seostetaan joko erittäin vähän tai ei lainkaan • Suurin osa termoelasteista toimitetaan valmiiksi seostettuna ja valmiina prosessointiin 	Lämpötilaominaisuudet: <ul style="list-style-type: none"> • Termoelastit sulavat korotetuissa lämpötiloissa, mikä rajoittaa käyttölämpötiloja
Ympäristöystävällisyys: <ul style="list-style-type: none"> • Prosessijätettä voidaan käyttää uudelleen, samoin kuin kestopuoveilla • Prosessointi kuluttaa vähemmän energiaa, sillä syklit ovat lyhyempiä ja prosessointi on yksinkertaisempaa 	Kuivaus: <ul style="list-style-type: none"> • Useat termoelastilajit pitää kuivata ennen prosessointia. Perinteiset kumimateriaalit vaativat kuivauksen vain hyvin harvoin.
Laatu: <ul style="list-style-type: none"> • Voidaan saavuttaa parempi laadunvalvonta ja pienemmät toleranssit yksinkertaisemman valmistuksen ja prosessoinnin myötä • Termoelastien tasalaatuisuuden ja uudelleenkäytettävyyden vuoksi laadunvalvontakustannukset pienenevät 	
Tiheys: <ul style="list-style-type: none"> • Termoelasteilla on yleensä kumeja pienempi tiheys, jolloin kustannukset pienenevät 	

Taulukosta 1 nähdään, että termoelastit ovat perinteisiä kumeja ympäristöystävällisempiä. Suurena erona on mahdollisuus kierrätykseen. Perinteisten kumien kierrätys on haastavaa, sillä niitä ei voida prosessoida uudelleen valmistuksen jälkeen. Tämä johtuu kumeissa olevista vahvoista ristisilloista molekyylien välillä, joiden takia ne eivät sula, vaan hajoavat kuumennuksessa. Termoelastit voidaan prosessoida ainakin teoriassa useita kertoja, jonka ansiosta prosessijätteen ja kuluttajajätteen kierrätys on mahdollista. Toisaalta kierrätyksessä tulee muistaa, että prosessointi ja käyttö voivat heikentää materiaaliominaisuuksia, jolloin kierrätetty materiaali ei ole yhtä laadukasta kuin neitseellinen materiaali. [2, s.1-11]

2.1 Termoelastien rakenne ja ominaisuudet

Muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta kaikilla termoelastilla on faasierottunut rakenne. Tavallisesti toinen faasi on kova ja kiteinen käyttölämpötilassa, kun taas toinen faasi on pehmeä ja joustava elastomeeri. Termoelastien kova faasi vastaa fysikaalisia ristisilloja, antaen samalla materiaalille sen lujuuden. Ilman kovia blokkeja elastomeeri virtaisi vapaana jännityksen alla, tehden samalla materiaalin käytännössä käyttökelvottomaksi. Toisaalta myös pehmeä elastomeerifaasi on välttämätön, sillä se antaa materiaalille joustavuutta ja elastisuutta. [2, s.1-11]

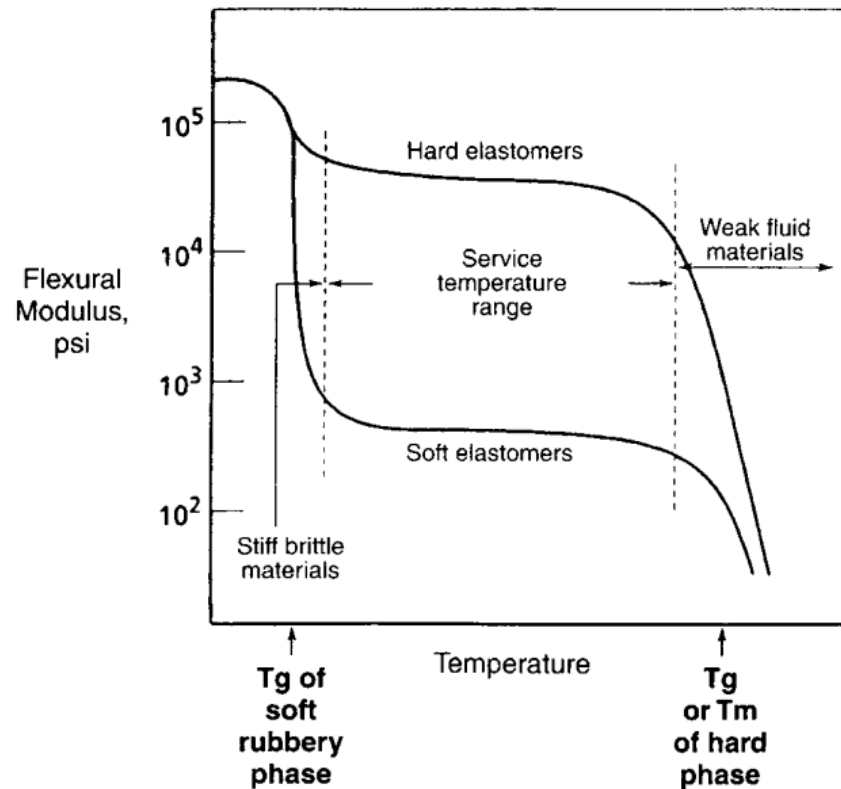
Termoelasteille tyypillinen monifaasinen rakenne johtuu mikrofaasien erkautumisesta käyttölämpötilassa. Lähes kaikissa tapauksissa termoelastit ovat kopolymeerejä, sillä niiden polymeeriketjut sisältävät vähintään kaksi monomeeria. Tyypillisesti samanlaisia monomeerejä on ketjussa useita peräkkäin, jolloin materiaali on blokkikopolymeeri. [1] Kuvassa 1 esitetään blokkikopolymeerin rakenne. Useimmiten faasit ovat sitoutuneet toisiinsa kemiallisesti joko blokki- tai oksaspolymeerisaatiolla [2, s.1-11]. Monomeerien erillaisuus toisiinsa nähdessä johtaa faasierkautumiseen. Faasierkautumisen ajama voima on aina entalpinen. Kiteisyys, vetysidokset, ionisuus ja van der Waalsin sidokset aiheuttavat kaikki mikrofaasien erottautumista systeemissä. [1; 3]



Kuva 1. Blokkikopolymeerin rakenne [4, s.3]

Näillä kahdella syntyneellä eri faasilla on erilaiset ominaisuudet. Pehmeä faasi, eli elastomeerinen faasi, sisältää komponentin joka on lasisiirtymälämpötilansa yläpuolella. Sen ketjuilla on siis suuri liikkuvuus. Kova faasi sisältää lähes liikkumattomia, jäykkiä ketjuja, koska käyttölämpötila on alle lasisiirtymälämpötilan. Näiden kahden faasin suhteellinen osuus määrää termoelastin fysikaaliset ominaisuudet. Tämän ansiosta termoelasteilla pystytään saavuttamaan suuri määrä erilaisia ominaisuuksia.[1] Kun kova faasi sulaa tai se liuotetaan liuottimeen, materiaali voi virrata ja sitä voidaan prosessoida yleisimmillä prosessointimenetelmillä. Kun materiaali jälleen jäähdytetään tai liuotin haihtuu, kova faasi kiinteytyy jälleen palauttaen materiaalille sen lujuuden ja elastisuuden. [2 s.1-11]

Yksittäiset polymeerit säilyttävät ominaisuutensa faaseissaan, jolloin jokaisella faasilla on oma lasinsiirtymälämpötilansa (T_g) tai sulamislämpötilansa (T_m). Nämä kaksi lämpötilaa määrittävät pisteet, joissa termoelastien fysikaalisten ominaisuuksien muutokset ilmenevät. Kuvassa 2 esitetään termoelastien taivutuskerroin lämpötilan funktiona ja siitä erotetaan selvästi kolme eri aluetta. Ensimmäinen alue nähdään erittäin matalissa lämpötiloissa, jossa ollaan elastomeerisen faasin lasinsiirtymälämpötilan alapuolella. Tällöin molemmat faasit ovat kovia, jolloin materiaali on jäykkä ja hauras. Toinen alue on elastomeerisen faasin T_g -lämpötilan yläpuolella, jolloin se on pehmeä ja materiaalin elastisuus palautuu. Käyrässä on nähtävissä että moduuli pysyy melko vakiona ja tätä aluetta kutsutaan kumimaiseksi tasanteeksi. Kolmas alue nähdään lämpötilan edelleen noustessa, jolloin kova faasi pehmenee tai sulaa. Tässä pisteessä materiaali muuttuu viskoosiseksi nesteeksi.



Kuva 2. Tyypillisten termoelastien jäykkyys lämpötilan funktiona [2, s.2]

Kuvaa 2 tutkimalla on selvää, että termoelastien käyttölämpötila on elastomeerifaasin T_g -lämpötilan (alin käyttölämpötila) ja kovan faasin T_g - tai T_m -lämpötilan välissä (korkein käyttölämpötila). Tarkat käyttölämpötilarajat riippuvat kuitenkin lopputuotteesta ja sen käyttöolosuhteista, esimerkiksi lisätyn jännityksen määrästä tai siitä kuinka paljon pehmenemistä voi tapahtua. Tämän takia todellinen alin käyttölämpötila on usein pehmeän faasin T_g -lämpötilaa korkeampi ja todellinen korkein käyttölämpötila on matalampi kuin kovan faasin T_g - tai T_m -lämpötila. [2, s. 29-173]

2.2 Termoelastien luokittelu

Termoelastit luokitellaan kemiallisen rakenteensa perusteella useisiin alaluokkiin, joista käytön perusteella yleisimmät ovat:

- Polyolefiinipohjaiset termoelastit
- Styreenipohjaiset termoelastit
- Termoplastiset vulkanisaatit
- Polyuretaanipohjaiset termoelastit
- Kopolyesterieetteripohjaiset termoelastit
- Kopolyamidipohjaiset termoelastit

Erityyppiset termoelastit voivat erota toisistaan huomattavasti niin morfologialtaan kuin ominaisuuksiltaan. Seuraavissa alakappaleissa esitellään lyhyesti termoelastien eri tyypit, niiden rakenne sekä yleisimmät käyttökohteet.

2.2.1 Polyolefiinipohjaiset termoelastit

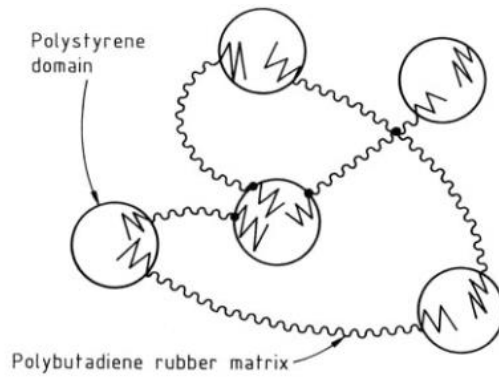
Polyolefiinipohjaiset termoelastit (TPO) ovat tyypillisesti kumin ja kestumuovien seoksia, jotka on valmistettu seostamalla kumi polyolefiiniin. Yleisimpiä polyolefiinipohjaisia termoelasteja ovat eteeni-propeeni-dieeni-tripolymeerien (EPDM) ja isotaktisen polypropeenin seoksia. Niiden ominaisuudet vaihtelevat EPDM:n ja polypropeenin ominaisuuksien välillä seossuhteiden mukaan. Muita yleisiä kumivaihtoehtoja ovat esimerkiksi eteeni-propeeni-kopolymeerit (EPM), butyylikumi, polyeteeni ja isotaktinen polypropeeni (iPP). TPO:t sopivat yleisesti tavallisiin kestumuovien prosessointimenetelmiin, joten mahdollisia vaihtoehtoja ovat esimerkiksi ekstruusio, ruiskuvalu, lämpömuovaus ja puhallusmuovaus. TPO:n monipuolisten seostusmahdollisuuksien takia materiaalia voidaan muokata käytössä olevien prosessien ja laitteiden mukaan. [3; 5]

TPO:t jaetaan kahteen luokkaan valmistustapansa perusteella. Ensimmäisessä luokassa ovat termoelastit, jotka ovat α -olefiinikumien ja kiteisten polyolefiinien seoksia. Nämä ovat klassisia polyolefiinipohjaisia termoelasteja. Toisen luokan TPO:t valmistetaan vulkanisoimalla dynaamisesti kumia polyolefiiniin, jolloin syntyvä materiaali on erityisen kumimaista mutta silti prosessoitavaa. Tätä ryhmää kutsutaan termoplastisiksi vulkanisaateiksi (TPV). TPV:t eroavat huomattavasti valmistukseltaan klassisesta TPO:sta, joten ne jaetaan tyypilliseksi omaksi ryhmäkseen. Termoplastisista vulkanisaateista kerrotaan enemmän kappaleessa 2.2.3.

TPO-materiaaleja käytetään erityisesti autoteollisuudessa niiden hyvän säänkeston ja alhaisen hinnan takia. Esimerkkituotteita ovat puskureiden pinnat, sisäpinnoitteet ja loka-suojat. Koska TPO:lla on hyvät sähköiset ominaisuudet yhdistettynä hyvään otsoninkestoon, ovat ne hyviä materiaaleja matalan jännitteen johtoihin ja kaapeleihin matalissa lämpötiloissa. Tällaisia sovelluksia ovat esimerkiksi autojen apukaapelit, joustavat johdot ja hitsauskaapelin eristeet. [5]

2.2.2 Styreenipohjaiset termoelastit

Styreeniset blokkikopolymeerit (SBC) ovat blokkikopolymeerejä, joissa elastomeerinen polydieenilohko yhdistää toisiinsa kaksi kovaa polystyreenilohkoa. Tyypillinen rakenne esitetään kuvassa 3. Eniten käytettyjä polydieenejä ovat butadieeni-, butyyli-, isopreeni- ja eteenipropeenikumit. [2, s.1-11]



Kuva 3. Tyypillisen styreenipohjaisen termoelastin (SBS) faasirakenne [5]

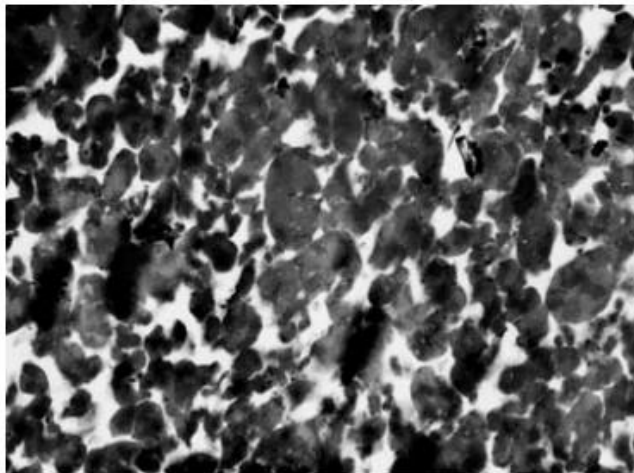
Ryhmän käytetyimpiä materiaaleja ovat SBS (poly(styreeni-blokki-butadieeni-blokki-styreeni)) ja SEBS (poly(styreeni-blokki-eteeni-buteeni-blokki-styreeni)). Toisin kuin SBS:llä, SEBS:n dieenilohkoissa ei ole kaksoissidoksia eli ne ovat tyydyttyneitä. Tämän takia SEBS on hyvin resistanssi hapettumista, otsonia ja UV-säteilyä vastaan ja sen prosessointialue on paljon laajempi kuin SBS:llä. SBC:t ovat prosessoitavissa useimmilla tavallisilla kestopuovien prosessointimenetelmillä, kuten ruiskuvalulla, ekstruusiolla, puhallusmuovauksella ja kalanteroinnilla. [5]

Materiaalit, joiden rakenne muodostaa kaksi erillistä faasisysteemiä, ovat ominaisuuksiltaan hyvin erilaisia kuin vastaavasti polymeereistä koostuvat satunnaisesti järjestäytyneet kopolymeerit. Faasijakautunut rakenne säilyttää molempien blokkien omat ominaisuudet erillisinä. Tällöin kopolymeerillä on myös kaksi erillistä lasisiirtymälämpötilaa T_g . Satunnaisesti järjestäytyneillä kopolymeereillä on yksi T_g -arvo, joka on yksi homopolymeerien T_g -arvojen välissä. Tämän seurauksena huoneenlämpötilassa polystyreenifaasi on jäykkä ja luja, kun taas elastomeerifaasi on elastinen ja venyvä. Kova polystyreenifaasi muodostaa rakenteeseen erillisiä pallomaisia alueita, jotka kiinnittyvät elastomeeriketjujen päihin. Näin muodostuu useita perinteisissä kumeissa ristosilloittumista vastaavia kiinnityskohtia faasien välille. Tärkeä ero ristosilloittumiseen on se, että termoelastien faasien väliset sidokset ovat luonteeltaan fysikaalisia ja siten heikompia kuin ristosilloittumisen kemialliset sidokset. Käyttölämpötiloissa tämä blokkikopolymeeri käyttäytyy hyvin samalla tavoin kuin perinteinen kumi. Kun SBC-materiaaleja kuumennetaan prosessoinnin aikana, polystyreenialueet pehmenevät, verkosto heikentyy ja lopulta materiaali pystyy virtaamaan. Kun se jälleen jäähdytetään, saa materiaali takaisin alkuperäiset elastiset ominaisuutensa kun polystyreenialueet lujittuvat. [2]

Kylmien lämpötilojen ominaisuuksien, korkean lujuuden, seostettavuuden ja muovattavuuden takia SBC:t ovat laajasti käytettyjä materiaaleja. Tyypillisiä käyttökohteita ovat jalkineet, lääketieteen sovellukset, johdot ja kaapelit sekä autoteollisuuden osat. Lisäksi niitä käytetään lisäaineina useissa sovelluksissa, kuten polymeerien modifikaatiossa, liimoissa, tiivisteissä ja bitumin muokkauksessa. [5]

2.2.3 Termoplastiset vulkanisaatit

Termoplastiset vulkanisaatit (TPV) valmistetaan vulkanoimalla dynaamisesti seosta, jossa elastomeeripartikkelit ovat dispergoituneet kestumuovimatriisiin. Elastomeeri vulkanoidaan vulkanisointiaineen kanssa samalla, kun se sekoitetaan sulan, yhteenopivan kestumuovin kanssa. Valmiin materiaalin ominaisuudet, kuten elastisuus, riippuvat sekä elastomeerin suhteesta kestumuoviin sekä seoksen morfologiasta. Ideaalisessa tapauksessa elastomeeripartikkelit ovat pieniä, täysin vulkanisoituneita ja jakautuneet tasaisesti kestumuovimatriisissa. Kuvassa 4 esitetään erään TPV:n rakenne. Niiden kestumuovisten ominaisuuksien takia termoplastisia vulkanisaatteja voidaan prosessoida esimerkiksi puhallusmuovauksella, lämpömuovauksella ja kuumalevyhitsauksella. TPV:tä käytetään esimerkiksi auto- ja rakennusteollisuudessa, urheiluvälineissä ja elektronisissa ja lääketieteen sovelluksissa. [2; 5]



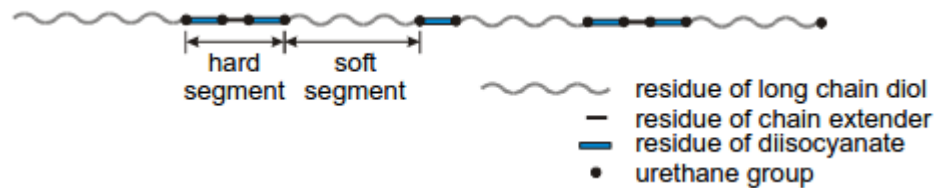
Kuva 4. Erittäin pehmeän EPDM/PP-termoplastisen vulkanisaatin TEM-elektronimikroskooppikuva. Kuvassa EPDM-faasi esitetään mustana ja PP-faasi valkoisena alueena. [5, s.462]

Vulkanoidut termoelastit valmistetaan usein tavallisista, hyvin tunnetuista kestumuoveista ja elastomeereistä käyttäen hyvin tunnettuja laitteistoja, jonka takia investointikustannukset ovat usein pieniä ja ympäristöhaitat ovat vältettävissä. TPV:n ominaisuudet ovat yleisesti parempia kuin blokkikopolymerisaatiolla valmistettujen termoelastien ja niitä käytetään vaativissa olosuhteissa. Niiden hyviä ominaisuuksia ovat lujuus, väsymisenkesto ja pieni muottikutistuma. [2, s.1-11]

2.2.4 Polyuretaanipohjaiset termoelastit

Polyuretaanipohjaisten termoelastien (TPU) erityispiirre on kemiallinen uretaaniryhmä – O-CO-NH-, joka syntyy di-isosyanaattien sekä lyhyt- ja pitkäketjuisten diolien kanssa.

Pitkäketjuiset polyesteri- tai polyeetteridiolit muodostavat joustavia pehmeitä segmenttejä, samalla kun lyhytketjuiset diolit ja di-isosyanaatit muodostavat kovia segmenttejä. TPU:n rakenne esitetään kuvassa 5.



Kuva 5. Polyuretaanipohjaisen termoelastin rakenne [4, s.4]

Polyuretaanipohjaiset termoelastit olivat ensimmäisiä elastomeerisia homogeenisia materiaaleja, joita voitiin prosessoida tavallisilla kestomuovien prosessointilaitteistoilla. Kovat ja pehmeät blokit ovat huoneenlämpötilassa yhteen sopimattomia, mikä johtaa mikrofaasien eriytymiseen. Suurin syy tähän on kovien blokkien kiteisyyden kasvu. Muita vaikuttavia tekijöitä ovat eroavaisuudet sulamispisteissä ja blokkien polaarisuudet. Kovilla blokeilla on pehmeitä blokkeja paljon korkeampi sulamispiste ja polaarisuus. TPU:ita voidaan prosessoida kaikilla kestomuovien prosessointimenetelmillä, kuten ruiskuvalulla, ekstruusiolla ja kalanteroinnilla. [2]

TPU:t omaavat korkean lujuuden ja erinomaisen resistanssin kulumista, öljyä ja useita liuottimia vastaan. Niitä käytetään laajasti eri alueilla, kuten kengissä, työkalujen osissa, elektronisissa tulpissa, autojen osissa, kaapeleiden päällysteissä ja lääkinnällisissä soveluksissa. [5]

2.2.5 Kopolyesterieetteripohjaiset termoelastit

Kopolyesterieetteripohjaiset termoelastit (TPE-E) ovat muiden termoelastien tavoin blokkikopolyymeerejä, joilla on faasierottunut rakenne. TPE-E:t valmistetaan tyypillisesti aromaattisen dikarboksyylihapon tai esterin ja polyalkeenieetteriglykolin kanssa kondensatioreaktiolla. Aromaattisen dikarboksyylihapon reaktio diolin kanssa johtaa kiteisen kovan segmentin muodostumiseen, samalla kun dihapo tai diesteri muodostavat pitkäketjuisen glykolin kanssa pehmeän segmentin. TPE-E:illä on erinomaiset ominaisuusyhdistelmät mikrofaasien eriytymisen takia. Kiteisillä, kovilla blokeilla on erinomaiset mekaaniset ominaisuudet, kuten vetolujuus, virumisen kesto ja ominaisuuksien säilyminen korkeissa lämpötiloissa, sekä erittäin hyvä kemiallinen kestävyys. Pehmeä, amorfinen blokki on erittäin joustavaa ja sillä on hyvä väsymisenkesto laajalla lämpötila-alueella. Muokkaamalla kovien ja pehmeiden blokkien suhteellista määrää, voidaan saavuttaa suuri määrä erilaisia ominaisuusyhdistelmiä. [5]

Kopolyesterieetteripohjaisten termoelastien prosessointi on yksinkertaista ja monet tavalliset prosessointimenetelmät sopivat sille. Sopivia prosessointimenetelmiä ovat esimer-

kiksi ruiskuvalu, ekstruusio, puhallusmuovaus ja rotaatiovalu. TPE:E:llä on useita erinomaisia ominaisuuksia, kuten hyvä iskulujuus ja – sitkeys, mittapysyvyys ja hyvä maa-lattavuus. Lisäksi niillä on hyvät termiset ominaisuudet, korkea repimislujuus ja hyvät matalan lämpötilan ominaisuudet. Näiden ominaisuuksien takia ne korvaavat metalleja esimerkiksi autojen puskureissa ja ilmanohjaimissa. Lisäksi niitä käytetään esimerkiksi kosteutta kestävässä urheiluvälineissä ja lääketieteellisissä sovelluksissa. [5]

2.2.6 Kopolyamidipohjaiset termoelastit

Kopolyamidipohjaiset termoelastit (TPE-A) ovat blokkikopolymeerejä, joita valmistetaan dikarboksyylipolyamidista ja polyeetteridiolista polykondensaatioreaktioiden avulla. Kovat segmentit koostuvat yleensä alifaattisista polyamideista ja pehmeät segmentit alifaattisista polyeetereistä tai polyestereistä. Segmentit ovat sidoksissa toisiinsa joko ester- tai amidiryhmillä. Polyamidipohjaisten termoelastien ryhmään kuuluvat polyesteriamidit (PEAs), polyeetteriesteriamidit (PEEAs), polykarbonaattiesteriamidit (PCEAs) sekä polyeetteriblokkiamidit (PE-b-As). Kovien blokkien ominaisuudet liitetään amidipohjaisissa termoelasteissa yleensä kovan blokin kiteisyyteen ja näiden kiteiden sulamislämpötilaan. Tämä lämpötila määrää käyttölämpötilan ylärajan. Suurempi kiteisyysaste johtaa myös parempaan kemialliseen kestävyteen. [2, s.1-11]

Kopolyamidipohjaisia termoelasteja voidaan prosessoida polyamideille tavallisilla prosessointilaitteistoilla ja – olosuhteilla. Käytettyjä prosessointimenetelmiä ovat esimerkiksi ruiskuvalu, ekstruusio, puhallusmuovaus, rotaatiovalu ja lämpömuovaus. [5] TPE-A:illa korkeat käyttölämpötilat ja hyvä resistanssi lämpövanhenemistä ja kemikaaleja vastaan. Niitä käytetään esimerkiksi urheiluvälineissä ja autoteollisuudessa. TPE-A:t ovat yhteensopivia monien muiden polymeerien kanssa, jonka takia siitä voidaan valmistaa seoksia muiden polymeerien kanssa. [3, s.217-243]

2.2.7 Muita termoelasteja

Halogeenejä sisältävät termoelastit ovat ominaisuuksiltaan, kuten kemikaalin- ja palonkestoltaan, halogenoimattomia parempia. Kaupallisesti merkittävimpiä halogeenipohjaisia termoelasteja ovat kloori- ja fluoripohjaiset termoelastit, erityisesti polyvinyylikloridin (PVC) ja akrylinitriilibutadieenikumin (NBR) seos. Halogeenien lisääminen elastomeerisiin polymeereihin parantaa huomattavasti useita ominaisuuksia, kuten kemiallista kestävyttä, palonkestävyyttä ja turpoamista hiilivetyliuottimissa ja öljyissä. Halogeenejä sisältäviä elastomeerejä, kuten kloorattua polyeteeniä, fluoroelastomeereja ja klorobutyylikumia, on käytetty vuosikymmeniä kaupallisesti. Tästä huolimatta halogeenejä sisältävät termoelastit ovat melko uusia materiaaleja. [3, s.119]

Sulaprosessoivat kumit (MPR) vastaavat ominaisuuksiltaan perinteisiä kumeja, huolimatta niiden sulaprosessoitavuudesta. Niiden ominaisuudet, ulkonäkö ja tuntuma ovat

hyvin kumimaisia. Niiden ominaisuudet, kuten resistanssi öljylle, kemikaaleille, kuumuudelle ja ulko-olosuhteille ovat jopa parempia kuin perinteisillä kumeilla. Sulaprosessoitavat kumit eroavat muista termoelasteista olemalla yksifaasisia systeemejä. Ne ovat seoksia, joissa polymeerit sekoittuvat molekulaarisesti toisiinsa muodostaen yhden faasin, jolla on yksi yhteinen lasisiirtymälämpötila. Siihen lisätään tyypillisesti vahvistavia lisäaineita, kuten hiilimustaa, sekä plastisointi- ja stabilointiaineita. Sulaprosessoitavan kumin tyypillisiä käyttökohteita ovat sovellukset autoteollisuudessa, rakennuksessa ja maataloudessa. [3, s.119-131]

3. TERMOELASTIEN VANHENEMISMEKANISMIT

Ympäristö voi vaikuttaa polymeereihin kemiallisesti tai fysikaalisesti. Fysikaaliset muutokset eivät aiheuta kemiallisia reaktioita polymeerissä, eikä niiden kemiallinen rakenne muutu. Tärkeimmät fysikaaliset muutokset polymeerin ollessa kosketuksissa kemikaaleihin ovat turpoaminen, plastisointi ja liukeneminen. Fysikaaliset muutokset ovat palautuvia, eli muovin alkuperäiset ominaisuudet pystytään palauttamaan ainakin teoriassa poistamalla esimerkiksi turpoamista aiheuttava liuotin. Kemialliset muutokset ovat irreversibelejä eli palautumattomia muutoksia, jossa polymeerin rakenteessa tapahtuu kemiallisia muutoksia, aiheuttaen esimerkiksi polymeeriketjujen katkeilua. [6] Kemiallisia muutoksia kutsutaan polymeerien hajoamiseksi, eli vanhenemiseksi. Polymeerien vanhenemisessä niiden ominaisuudet muuttuvat kemiallisten, fysikaalisten tai biologisten reaktioiden seurauksena. [7] Vanheneminen näkyy materiaaliominaisuuksien muutoksina, kuten mekaanisten, optisten tai sähköisten ominaisuuksien muuttumisena, harsoiluna, rakoiluna, värimuutoksina tai faasien erottumisena. Polymeerien vanheneminen voidaan luokitella aiheuttavan tekijän mukaan valohapettumiseksi, lämpöhapettumiseksi, otsonin kiihdyttämäksi hajoamiseksi, mekanokemialliseksi hajoamiseksi, katalyyttiseksi hajoamiseksi ja biohajoamiseksi. [8] Tässä työssä käsitellään tarkemmin valokemiallista hapettumista, lämpöhapettumista, otsonin kiihdyttämää hajoamista ja mekanokemiallista hajoamista.

Termoelastien vanhenemisen tutkiminen on tärkeää kierrätyksen kannalta, sillä vanheneminen prosessoinnissa ja käytössä vaikeuttaa niiden kierrätystä. Vanhetessa polymeerien molekyyliainepaino voi laskea ja niihin voi syntyä heterogeenisiä kohtia, kuten tyydyttymättömyyttä. [7] Vanhenemisen aiheuttamat rakenteelliset muutokset heikentävät materiaaliominaisuuksia, jolloin kierrätettävästä materiaalin ominaisuudet ovat neitseellistä materiaalia heikompia. Muutokset korostuvat kierrätyskertojen kasvaessa. [8] Vanhenemisen aiheuttamia muutoksia kemiallisessa rakenteessa ja fysikaalisissa parametreissa voivat olla esimerkiksi muutokset molekyyliketjujen konformaatioon, molekyyliainepainoon, molekyyliainepainon jakaumaan, kiteisyyteen, ketjujen joustavuuteen, ristisilloittumiseen ja molekyyliketjujen haarautumiseen. Tämä voi johtaa erilaisten makroradikaalien muodostumiseen, loppuryhmien muuttumiseen, karbonyyli- ja peroksidiyhdisteiden syntymiseen sekä vaikuttaa fysikaalisiin prosesseihin, kuten lasisiirtymälämpötilaan, sulamiseen, sublimaatioon, höyrystymiseen, kiteytymiseen, ristisilloittumiseen, hiiltymiseen sekä veden absorptioon. Seurauksena materiaalin väri, paino, tiheys ja muoto voivat muuttua, samoin kuin materiaaliin voi kehittyä halkeamia ja huokosia. Lopputuloksena materiaalin mekaaniset, sähköiset, termiset, magneettiset ja esteettiset ominaisuudet voivat muuttua. [9]

3.1 Vanhenemiseen vaikuttavat rakenteelliset tekijät

Perimmiltään vanhenemisprosessin takana on ketjujen katkeilu, joka liittyy suoraan kemiallisten sidosten energioihin. Sidosenegioihin liittyvät polymeerin rakenteessa olevat alkuaineet, sidosten tyyppi sekä mahdollinen tyydyttymättömyys ja sen aste. [10] Taulukossa 2 on esitettyä muutamia esimerkkejä sidosenegioista.

Taulukko 2. Esimerkkejä sidosenegioista [9]

Sidos	Sidosenergia (kcal/mol)
C-C	83
C-H	97
Si-O	106
C _{ar} -N	110
C-F	116

Mitä suurempi sidosenegia on, sitä enemmän sidoksen rikkominen vaatii energiaa, Sidosenegioilla voidaan osaltaan selittää esimerkiksi se, miksi polytetrafluorieteeni (PTFE), rakennekaavaltaan $(-CF_2-CF_2)_n-$, kestää polyeteeniä (PE), rakennekaavaltaan $(-CH_2-CH_2)_n-$, paremmin lämpöä. [9]

Sidosenegioiden lisäksi myös muut tekijät vaikuttavat polymeerien vanhenemiseen. Molekyylien väliset sekundääriset voimat, kuten induktio, dipoli-dipoli – sidokset ja vetysidokset, vaikuttavat suuresti stabiliteettiin. Esimerkiksi polyamidien terminen stabiliteetti paranee kasvavan vetysitoutumisen myötä. Aromaattisissa renkaissa olevilla hiilivety-sidoksilla on alifaattisia suurempi sidosenegia, 113 kcal/mol. Tämän takia aromaattisilla polymeereillä, kuten polystyreenillä, on hyvä lämpöstabiilius. [11] Lämpöhapettumisessa hiilivety-sidosten läsnäolo ja tyydyttymättömyys kasvattavat peroksidiradikaalien syntymistä, joka johtaa vanhenemiseen. Siten tyydyttyneillä polymeereillä on suurempi resistanssi lämpöhapettumista vastaan kuin tyydyttymättömillä. Vastaavasti polymeerit, joiden molekyyli-rakenteessa on epäreaktiivisia metyyli- tai fenyyli-ryhmiä vetyatomien sijaan, vastustavat hapettumista hyvin. [9]

Polymeerien rakenteellisia tekijöitä, jotka vaikuttavat vanhenemiseen, ovat myös funktionaaliset ryhmät, molekyyli-paino ja -koko, keskimääräinen molekyyli-painojakauma, haaroitumisen määrä, ristisilloittuminen ja kiteisyys/amorfisuus. Esimerkiksi polyolefiineissä olevien karbonyyli-ryhmien yhdistyminen altistaa polyolefiinit lämpöhapettumiselle. Terminen stabiliteetti kasvaa, kun polymeerien molekyyli-massa ja -koko kasvavat.

[9] Amorfiset polymeerit ovat kiteisiä haavoittuvampia lämpöhapettumiselle, sillä niiden molekulaarisen hapen permeabiliteetti on matalampi, jolloin happi pääsee kulkeutumaan helpommin polymeerin sisällä. [12] Molekyyliketjujen haaroittuneisuus heikentää termistä stabiliteettia, sillä se pienentää molekyylien sisäisiä ja välisiä voimia, vaikuttaen kiteisyyteen. Siten ne hapettuvat lineaarisia polymeerejä helpommin. Ristisilloittuneisuus kasvattaa termistä stabiliteettia, sillä molekyyllipainon laskeminen vaatii tällöin useita samanaikaisia molekyyllisidosten katkeamisia. Lisäksi polymeerien järjestäytyminen vaikuttaa stabiliteettiin. Polymeereillä, joiden rakenne on järjestäytynyt, eli taktinen, on parempi stabiliteetti hapettumista ja lämpöä vastaan kuin syndiotaktisilla ja ataktisilla polymeereillä. Polymeerit joiden rakenne on ”head to head”-tyyppinen, omaavat huonomman resistanssin happea vastaan kuin ne polymeerit, joiden rakenne on ”head to tail”-tyyppiä. [13] Myös kopolymerisaatiolla voidaan saavuttaa parempi resistanssi vanhenemista vastaan kasvavien molekyylien välisten voimien ansiosta. [9]

Polymeerien vanhenemiseen vaikuttavat myös polymeerin rakenteessa olevat epäpuhtaudet. Rakenteelliset epäpuhtaudet voivat olla heikoin kohta polymeeriketjussa, jolloin vanheneminen voi alkaa pienemmällä energiamäärillä. Esimerkiksi polyeteenin ei pitäisi absorboida UV-säteilyä rakenteensa perusteella. Kuitenkin tyypillisesti prosessoinnissa syntyvät epäpuhtaudet, kuten karbonyyli- ja hydroperoksidiryhmät, voivat absorboida UV-säteilyä. Tämä johtaa polyeteenin vanhenemiseen. Epäpuhtaudet voivat heikentää vanhenemisen kestoa myös muissa vanhenemisen mekanismeissa, kuten lämpöhapettumisessa. Esimerkiksi PVC voi hajota alhaisemmissa lämpötiloissa kuin sen pitäisi sen kemiallisen rakenteen perusteella. Myös tämän on tulkittu johtuvan sen rakenteessa olevista epäpuhtauksista. [14, s.18-36] Lisäksi on huomattu, että heteroketjuisten polymeerien rakenteessa oleva heteroatomi alentaa läheisten hiili-vety-sidosten dissosiaatioenergiaa. Toisaalta on kuitenkin huomattava, että reaktionopeuteen vaikuttaa myös konsentraatio. Tämän vuoksi rakenteelliset virheet eivät aina johda suurempaan hapettumisnopeuteen. [11]

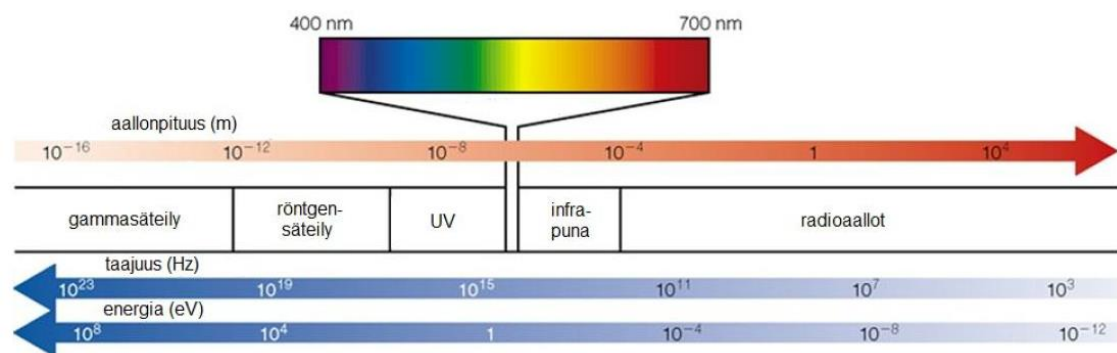
3.2 Hapettuminen

Hapettuminen tarkoittaa kemiallisesti elektronien määrän vähentymistä kemiallisessa yhdisteessä. Orgaanisissa yhdisteissä, kuten esimerkiksi hiilipohjaisissa polymeereissä, hapettuminen tarkoittaa yleensä yhdisteessä olevan vedyn vähenemisestä tai hapen määrän lisääntymistä. [15] Hapettumisen yleisimmät seuraukset ovat mekaanisten ominaisuuksien, kuten lujuuden, venymisen ja joustavuuden, heikentyminen sekä värinmuutokset, erityisesti kellastuminen. Polymeerien käyttäytyminen hapettuessa voi vaihdella suuresti. Ainoa merkki vanhentumisesta voi olla materiaalin värin muuttuminen, ilman että mekaaniset ominaisuudet muuttuvat. Toisaalta väri ei muutu kaikilla polymeereillä, mutta mekaaniset ominaisuudet voivat silti heikentyä. Useimmiten nämä kaksi kuitenkin tapahtuvat yhtä aikaa. [16]

Normaaleissa lämpötiloissa polymeerit reagoivat niin heikosti hapen kanssa että huomattavaa hapettumista tapahtuu vasta pitkän ajan päästä. Esimerkiksi varastoidessa polystyreeniä ilmakosketuksessa pimeässä muutamien vuosien ajan, IR-spektri ei juuri muutu. Kuitenkin mikäli samaan polymeeriin kohdistetaan UV-valoa 12 päivän ajan muuten samanlaisissa olosuhteissa, tapahtuu spektrissä muutoksia. Sama ilmiö pätee myös muille polymeereille, kuten polyeteenille ja luonnonkumille. Voidaan todeta, että ongelma ei ole niinkään hapettumiskyky sellaisenaan, vaan eri tekijöiden, kuten elektromagneettisen säteilyn ja lämpöenergian yhteisvaikutus. Näiden tekijöiden vaikutuksesta polymeeriin muodostuu vapaita radikaaleja, jotka yhdessä hapen kanssa aloittavat ketjureaktion. Näin ollen suurin osa hapettumisreaktioista on luonteeltaan autokatalyyttisiä eli itseään kiihdyttäviä reaktioita. [16] Mikäli hapettumista indusoi valo, ilmiötä kutsutaan valohapettumiseksi. Lämpöhapettumisessa lämpö aiheuttaa muutoksia polymeeriin hapen kanssa. Normaaleissa olosuhteissa valokemiallinen ja lämpöhajoaminen ovat toisiaan vastaavia ja ne luokitellaan hapettavaksi hajoamiseksi. Suurin ero näiden kahden tyypin välillä on auto-oksidaatiosykliin johtavien initiaatioreaktioiden järjestyksen ero. Toinen suuri ero on se, että termiset reaktiot tapahtuvat koko muovikappaleessa, kun taas valokemialliset reaktiot tapahtuvat vain kappaleen pinnassa. [8]

3.2.1 Valokemiallinen hapettuminen

Valokemiallisessa hajoamisessa materiaali hajoaa valon vaikutuksesta. Valokemiallinen hajoaminen on yksi tärkeimmistä olosuhteista johtuvista vahingonaiheuttajista ja tavallisesti auringon ultraviolettisäteily määrittää polymeerin elinajan ulko-olosuhteissa. Suurin osa synteettisistä polymeereistä on alttiita UV-säteilyn ja näkyvän valon aiheuttamalle hajoamiselle. [8] Näkyvä valo ja UV-säteily ovat sähkömagneettista aaltoliikettä ja osa sähkömagneettista spektriä. Sähkömagneettinen spektri kokonaisuudessaan on esitettyä kuvassa 6.



Kuva 6. Sähkömagneettinen spektri [17]

Ihmissilmä näkee n. 350 - 700 nm aallonpituudet. UV-säteily jaetaan kolmeen eri tyyppiin: UV-A (415 – 400 nm), UV-B (280 -315 nm) ja UV-C (200 – 280 nm). Säteilyllä on sitä enemmän energiaa mitä pienempi aallonpituus sillä on, joten energiapitoisin ja siten

haitallisin tyyppi on UV-C. UV-A-tyypin säteily kuitenkin aiheuttaa eniten muovien vanhenemista, sillä pienen aallonpituuden lisäksi ilmakehän otsoni absorboi vain pienen osan UV-A-tyypin säteilystä. Ilmakehän otsoni absorboi UV-säteilyn 290 nanometriin saakka, jolloin se absorboi suuren osan auringosta tulevasta UV-B ja UV-C säteilystä. [16]

Valokemiallisessa hajoamisessa aurinko tuottaa hajoamisreaktioiden aktivaatioenergian. Suurin osa tavallisten reaktioiden aktivaatioenergiasta on välillä 60 – 270 kJ/mol. Tämä vastaa energeettisesti säteilyn aallonpituuksia 2000 – 440 nm. Kovalenttisten sidosten rikkomiseen tarvittava energia on muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta 165 – 420 kJ, joka vastaa aallonpituuksia 720 – 280 nm. Tämä tarkoittaa että UV-alueella (300 - 400 nm) olevalla säteilyllä on tarpeeksi paljon energiaa rikkomaan suurin osa yksinkertaisista kovalenttisistä sidoksista. Poikkeuksena tästä ovat vahvat sidokset, kuten C – H – ja O – H-sidokset.[16]

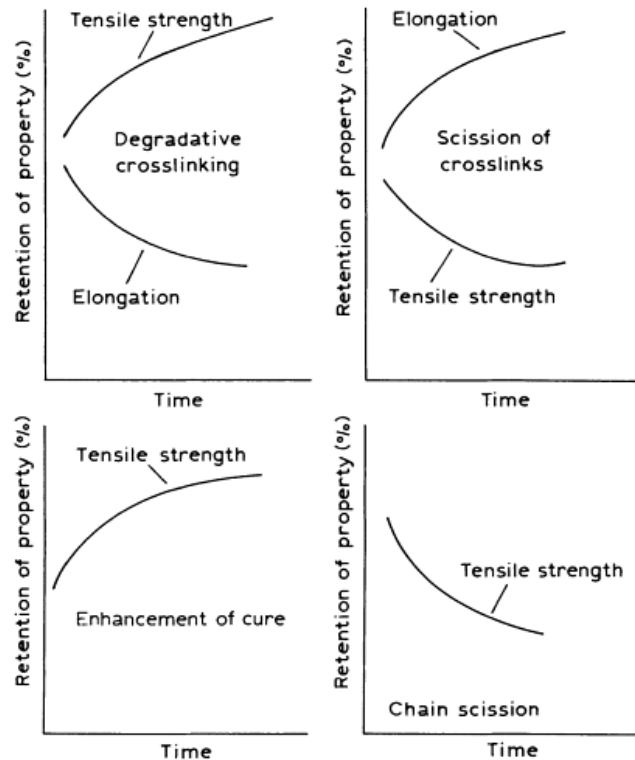
Ulkona kappaleeseen vaikuttava säteilystä tuleva energia riippuu valon aallonpituudesta, valon intensiteetistä ja tulokulmasta. Luonnossa valon aallonpituuteen ja intensiteettiin vaikuttavat monet tekijät. Leveysaste vaikuttaa valon tulokulmaan maan pinnalle. Valon läpäisemän ilmakehän paksuus vaikuttaa myös valon määrään ja se vaihtelee vuodenaikojen mukaan. Lisäksi pilvisuus vaikuttaa, samoin kuin tuuli, joka voi levittää valoa heijastavia tai absorboivia partikkeleita.[18] Vaikka kokonaisintensiteetti vaihtelee maantieteellisen sijainnin ja ilmakehän tilan mukaan, auringonvalon koostumus on käytännöllisesti katsoen vakio.[16]

Muovikappaleeseen osuva valo pääpiirteittäin joko heijastuu pois sen pinnasta tai absorboituu. [18] Se osa säteilystä, minkä materiaali todellisuudessa absorboi, voi tulla kemiallisesti aktiiviseksi. Teoriassa suurin osa puhtaista, orgaanisista polymeereistä kuten polyeteeni, polypropeeni, polystyreeni ja polyvinyylikloridi, eivät absorboi säteilyä, jonka aallonpituus on suurempi kuin 300 nm. Tällöin auringonvalo ei vaikuta niihin. Todellisuudessa nämä polymeerit kuitenkin usein vanhenevat niiden altistuessa auringonvalolle. Tämän ajatellaan johtuvan pienistä määristä epäpuhtauksia tai rakenteellisista vioista, jotka absorboivat valoa ja käynnistävät vanhenemisen. Vaikka epäpuhtauksien ja rakenteellisten virheiden vaikutusta valoherkkyyteen ei varmasti tiedetä, on yleisesti hyväksytty teoria, että nämä epäpuhtaudet ovat erityyppisiä karbonyyliryhmiä, kuten ketoneita ja aldehydejä, sekä peroksiedeja. [16] Kaikista vahingoittavin UV-säteilyn aallonpituus tietyille muoville riippuu siinä olevista sidoksista. Tämän takia muovilajeilla on aallonpituudet, joille ne ovat erityisen herkkiä ja hajoamista tapahtuu eniten kyseisellä aallonpituudella. [8] Eri polymeerien herkimpiä aallonpituuksia on listattuna taulukossa 3.

Taulukko 3. Eri polymeerien herkimvät aallonpituudet [19]

Polymeeri	Aallonpituus (nm)
Polyesteri	325
Polystyreeni	318
Polyeteeni	300
Polyvinyylikloridi	310
Polykarbonaatti	295

Suuri osa absorboituneesta säteilystä kuluu säteilemättömiin prosesseihin eli rakenteen rotaatioihin ja vibraatioihin tai vapautuu sekundäärisenä emissiona eli fluoresenssina. Primäärisen ketjun hajoaminen tai radikaalinmuodostus erilaisissa valokemiallisissa prosesseissa johtaa usein ristosilloittumiseen ja siten muovin haurastumiseen. Mekaaniset ominaisuudet, kuten vetolujuus, venymä ja iskulujuus voivat heikentyä huomattavasti. Mahdollisesti tapahtuvat sekundääriset reaktiot, yleensä hapen vaikutuksesta, voivat johtaa polymeerin hajoamiseen. Polymeerin hajotessa molekyylipaino laskee ja sen jakauma muuttuu yhtäaikaaisesti. Esimerkiksi polystyreenin mekaanisen eheyden on todettu laskevan ketjujen katkeillessa valokemiallisessa hajoamisessa. Valokemiallisessa vanhenemisessä saattaa myös syntyä värillisiä hajoamistuotteita, joka aiheuttaa erityisesti kellastumista. Myös pinnan mikropeily (engl. *crazing*) voi olla merkki UV-valon aiheuttamasta vanhenemisestä. [18] Kuvassa 7 esitetään eri vanhenemisprosessien aiheuttamia tyypillisiä muutoksia polymeerien fysikaalisissa ominaisuuksissa. Kuvasta nähdään esimerkiksi, että vanhenemisestä johtuva ristosilloittuminen johtaa vetolujuuden kasvuun ja murtovenymän laskuun. [19]



Kuva 7. Erialaisten vanhenemisprosessien aiheuttamia tyypillisiä muutoksia polymeerien fysikaalisiin ominaisuuksiin [19]

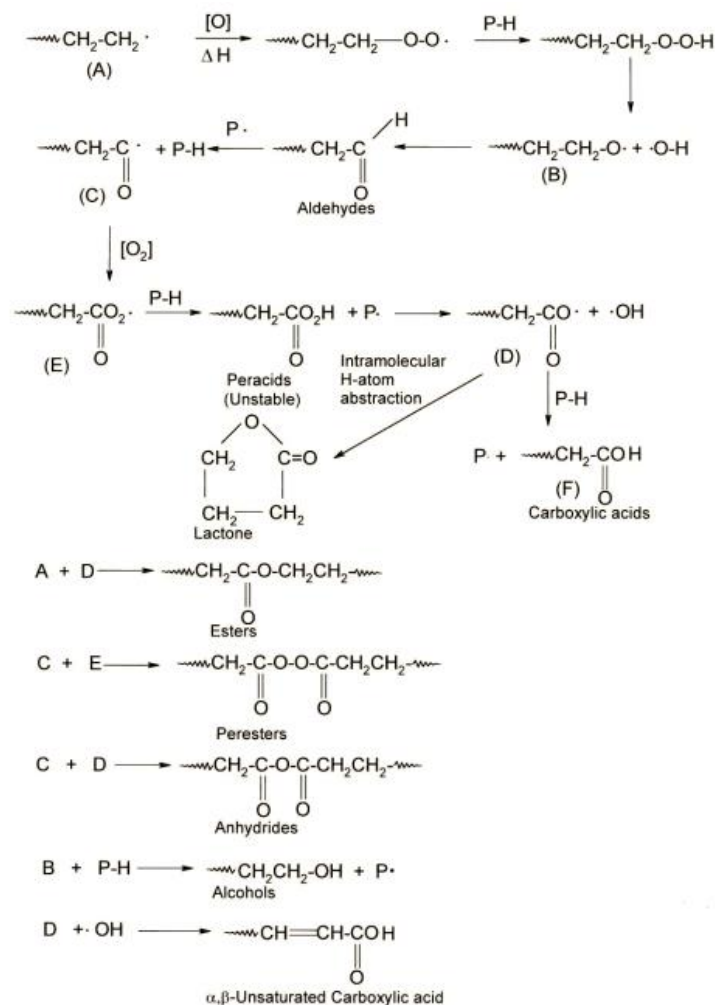
Valokemiallisen hapettumisen ja lämpöhapettumisen mekanismit vastaavat toisiaan initiaatioaskelta lukuun ottamatta. Valokemiallisessa hapettumisessa initiaatio tapahtuu erilaisten valofysikaalisten prosessien johdosta, kuten elektronisesti varautuneiden yhdisteiden synnystä, energian siirtoprosesseista tai kemiallisten sidosten suorasta hajoamisesta valon johdosta. Lämpöhapettumisessa initiaatio alkaa kemiallisten sidosten hajoamisesta lämpöenergian vaikutuksesta. [19] Mekanismit käsitellään tarkemmin lämpöhapettumisen yhteydessä kappaleessa 3.2.2.

3.2.2 Lämpöhapettuminen

Lämpövanhenemisessä polymeerien rakenne muuttuu kemiallisesti korotettujen lämpötilojen vaikutuksesta. Lämpövanhenemisellä käsitetään yleensä lämmöstä johtuvat muutokset inerteissä olosuhteissa, mutta todellisuudessa tavallisissa atmosfäärisissä olosuhteissa happi on tärkeässä roolissa vanhenemisprosessissa. Tällöin puhutaan lämpöhapettavasta vanhenemisestä. [9] Lämmön aiheuttama vanheneminen on yleensä paljon merkittävämpää prosessoinnissa, jossa käytetään korkeita lämpötiloja, kuin lopputuotteen tavallisessa käytössä. Lämpövanheneminen voi aiheuttaa suurta vahinkoa kaikille polymeerisille materiaaleille ja sen vaikutus näkyy erityisesti kierrätyksessä. Kierrätyksessä polymeerit joutuvat useisiin sykleihin, joissa korkeat ja matalat lämpötilat vaihtelevat. Lisäksi prosessoinnissa on tavallista, että polymeeri vanhenee kun korkeisiin lämpötiloihin yhdistyvät leikkausvoimat. [20, s.1-2]

Yleisesti lämpöhajoaminen aiheuttaa polymeereissä kemiallisten reaktioiden sarjan, joka johtaa makromolekyylien ketjujen katkeiluun. Ketjujen katkeamiseen johtavat reaktiot seuraavat yleensä monivaiheista vapaita radikaaleja sisältävää reittiä, jossa askeleina ovat initiaatio, propagaatio ja terminaatio. [9]

Yleisillä kestopolymeereillä initiaatio- eli aloitusaskeleessa muodostuu vapaita radikaaleja, kun pääketju hajoaa pienemmiksi molekyyleiksi. Sidosten katkeaminen voi tapahtua makromolekyylin heikoissa kohdissa tai ketjujen päissä, mutta se voi tapahtua myös täysin satunnaisesti. Mikäli hajoaminen tapahtuu ketjun päissä, prosessia kutsutaan termillä ”unzipping”. Tässä prosessissa syntyy monomeerejä korkealla saannolla. Se tapahtuu yleensä, mikäli pääketjun sidokset ovat heikompia kuin sivuryhmien sidokset. Ketjujen satunnaisessa katkeilussa syntyy lähinnä oligomeerejä, tosin myös monomeerien pieni saanto on mahdollista. Tämä on tyypillistä esimerkiksi polystyreenille. Mikäli happea on läsnä, initiaatioaskeleessa syntyneet vapaat radikaalit reagoivat hapen kanssa ja muodostavat erittäin reaktiivisia peroksiedeja ja hydroperoksiedeja välituotteina. [9] Kuvassa 8 esitetään olefiinien ketjunpäiden hapettumisen reaktiomekanismi.

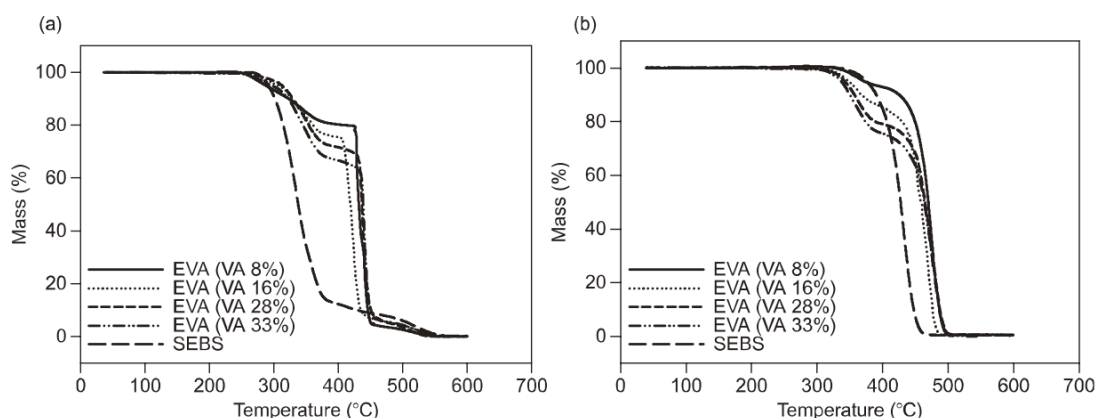


Kuva 8. Olefiinien ketjunpäiden hapettuminen hydroperoksidiin kautta [21]

Propagaatio- eli väliaskeleen aikana tapahtuu yhtäaikaaisesti useita erilaisia hajoamisreaktioita johtaen ristisilloittumiseen, pääketjun tyydyttymiseen sekä molekyylien sisäisiin ja välisiin vedyn siirtymiin. Samaan aikaan pääketjun hajoaminen jatkuu joko satunnaisesti tai ketjujen päissä. Propagaation aikana vierekkäiset hajoaneet ketjut voivat reagoida keskenään muodostaen ristisilloja. Vastakkaisten ketjujen ja substituenttien poistaminen pääketjusta johtaa pääketjun tyydyttymiseen, ristisillojen syntymiseen ja haihtuvien tuotteiden muodostumiseen. Myös sivuketjujen syklistaatioreaktio voi tapahtua, missä kaksi vierekkäistä sivua reagoivat ja muodostavat välilleen sidoksen. [9]

Viimeisessä askeleessa eli terminaatioaskeleessa aiemmin syntyneet radikaalit reagoivat keskenään. Terminaatioissa radikaalit saattavat siirtää myös vetyatomia radikaalilta toiselle päättäen reaktion. Mikäli reaktiossa on ollut läsnä happea, terminaatioissa syntyy erilaisia happipitoisia sivutuotteita, kuten eettereitä ja karbonyyleja. Joissain tapauksissa happi saattaa palautua vapaaksi, mikä voi edelleen kiihdyttää hajoamisprosessia. [9]

Happi vaikuttaa suuresti polymeerien hajoamiseen lämmön vaikutuksesta, josta nähdään esimerkki kuvassa 9. Kuvassa esitetään etyylivinyliasetaatin ja SEBS-termoelastin termogravimetriakäyrät (TG) mitattuna happi- ja typpipitoisessa ympäristössä.



Kuva 9. Etyylivinyliasetaatin (EVA) eri vinyliasetaatipitoisuuksilla (VA %) ja SEBS-termoelastin TG-käyrät hapessa (a) ja tyypessä (b) mitattuna [9]

SEBS hajoaa moniaskelisesti hapen ollessa läsnä lähes 100 celsiusastetta pienemmässä lämpötilassa kuin inertissä ympäristössä, jossa se hajoaa yhdellä askeleella. Käyrästä nähdään selvästi, että happi kiihdyttää hajoamista. Hajoaminen tapahtuu pääasiassa polystyreeni- ja olefiinifaasien rajalla. [9]

3.3 Otsoni

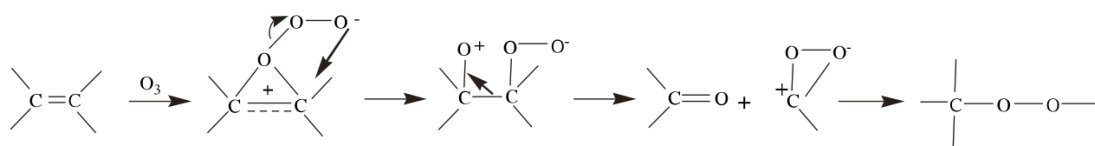
Otsoni on kolme happiatomia sisältävä molekyyli (O_3), joka on tavallista kaksiatomista happimolekyyliä epästabiliimpi. Sitä muodostuu hapesta UV-säteilyn ja ilmakehän sähkövarausten vaikutuksesta. Otsonia esiintyy kauttaaltaan maapallon ilmakehässä pieninä pitoisuuksina, noin 0,6 ppm (parts per million). [18] Vaikka otsonin pitoisuus on ilmassa

pieni, se kiihdyttää huomattavasti polymeerimateriaalien vanhenemista. [22] Jo hyvin pienet, alle 1 ppb (parts per billion) konsentraatiot, voivat vaurioittaa vakavasti elastomeereja, varsinkin jos ne ovat venytetyssä tilassa. Tämän takia ilmakehän otsoni aiheuttaa usein polymeerien hajoamista olosuhteissa, joita pidetään normaaleina. Vastaavissa olosuhteissa muut hapettavat vanhenemisprosessit ovat erittäin hitaita ja polymeerit säilyttävät alkuperäiset ominaisuutensa pitkään. Tämän takia otsonin hyökkäys on usein kaikista tärkein ilmiö kun elastomeeri altistetaan ilmalle. Nykyään otsoninkesto on erittäin tärkeä kriteeri polymeerituotteissa, sillä ongelma on pahentunut viime aikoina. Tämä johtuu ilmakehän otsonin konsentraation kasvusta erityisesti teollistuneilla alueilla. [23, s.297-299] Otsonin vaikutuksesta tapahtuva vanheneminen johtaa molekyylipainon muutoksiin ja heikentää polymeerien mekaanisia ja sähköisiä ominaisuuksia. [8, s. 567-569]

Otsoni hyökkää polymeeriketjuissa oleviin kaksoissidoksiin tyydyttymättömissä polymeereissä, tarkoittaen että reaktiot voivat tapahtua hiiliatomien välisiä kaksoissidoksia, aromaattisia renkaita ja tyydyttyneitä hiilivetyjä sisältävissä pääketjuissa. [8, s. 567-569] Yleisimmin otsoni hyökkää tyydyttymättömiin kohtiin hiilivetypolymeereissä. Nykyään on yleisesti hyväksytty teoria, että otsolyysimekanismissa on kolme askelta.[23, s.297-299] Ensimmäinen askel on otsonin sykloadditio olefiinissa olevaan kaksoissidokseen, jolloin syntyy otsonia sisältävä additiotuote, jota kutsutaan primaariseksi otsonidiksi. Syntynyt primaarinen otsonidi on epävakaa yhdiste, sillä se sisältää kaksi hyvin heikkoa happi-happi sidosta.

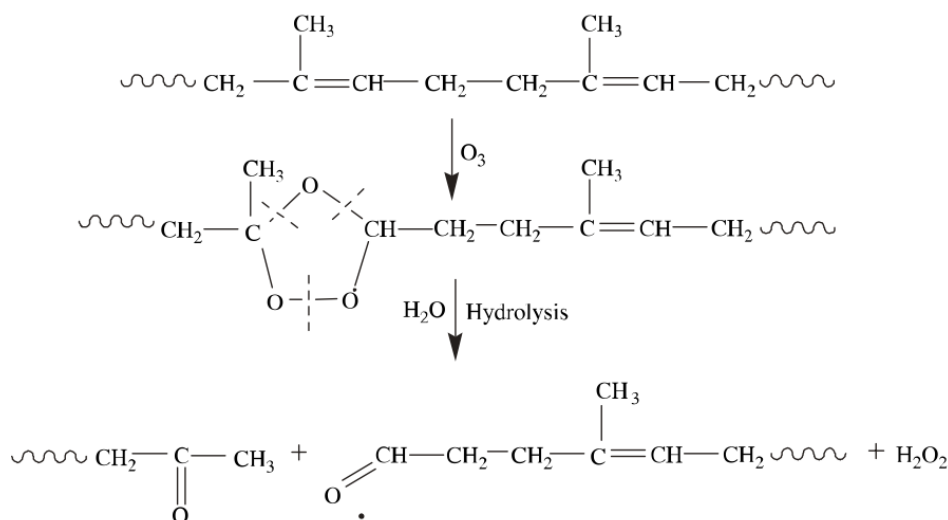
Epävakaus johtaa toiseen reaktioaskeleeseen, jossa primaarinen otsonidi hajoaa karbonyylioksidiksi ja karbonyyliyhdisteiksi, jotka pohjautuvat alifaattisiin estereihin, ketoneihin ja laktoneihin, kuten myös styreenifaasista muodostuviin aromaattisiin karbonyyleihin. [8, s.567-569] Reaktiota kutsutaan sykloreversioksi ja siinä syntynyttä karbonyylioksidia pidetään tärkeänä välituotteena C=C-sidoksen otsonolyysissä, vaikka sitä ei ole pystytty eristämään tai havaitsemaan spektroskooppisesti. Tämän uskotaan johtuvan siitä, että karbonyylioksidi reagoi erittäin nopeasti samassa reaktiossa syntyneiden karbonyyliyhdisteiden kanssa.

Reaktiomekanismin kolmas askel määrää karbonyylioksidin kohtalon, mikä riippuu sekä sen lähteestä että ympäristöstä. Tällöin karbonyylioksidi hyökkää stereoselektiivisesti karbonyyliryhmän hiiliatomiin, mikä on jälleen uusi sykloadditio. Reaktiossa syntyy edellistä stabiilimpi peroksidinen otsonolyysisituote, jota kutsutaan otsonidiksi. [23] Kuvasessa 10 esitetään otsonin aiheuttaman reaktion mekanismi.



Kuva 10. Otsonin kaksoissidokseen kohdistuvan hyökkäyksen reaktiomekanismi [8, s. 569]

Kuvassa 11 esitetään otsonin reaktio polymeerissä olevan kaksoissidoksen kanssa.



Kuva 11. Otsonin reaktio polymeerissä olevan kaksoissidoksen kanssa. [8, s. 570]

Otsonisaatio ei rajoitu kuitenkaan tyydyttymättömiin polymeereihin. Otsoni hyökkää myös, tosin hitaammin, polymeereihin jotka sisältävät epävakaita vetyatomeita. Otsonin vaikutus ilmenee näissä polymeereissä sp^3 hiilivetyisidoksissa. Yleisesti tertiääriset hiilivetyisidokset ovat kaikista reaktiivisimpia, kun taas primaariset ovat vähiten reaktiivisia. Otsonin ja C-H -sidoksen välinen reaktio on paljon hitaampi kuin otsonin ja C=C-sidosten välinen reaktio. [23, s.297-299] Otsonin on todettu hyökkäävän myös polystyreeniin, mutta tyydyttymättömiä polymeerejä hitaammin. Tällöin on todettu muodostuvan 35 % peroksideoja, 18 % ketoneja ja 47 % happoa. Nämä tuotteet vastaavat niitä tuotteita, joita odotetaan muodostuvan vapaita radikaaleja vapauttavissa ketjun hapettumisprosesseissa. [8, s. 567-569] Polymeerien otsonaatiosta on julkaistu useita tutkimuksia, mutta saatujen tulosten analysoinnista huomataan, että eri tutkijoiden saamat tulokset voivat olla ristiriitaisia keskenään. Reaktioon otsonin kanssa vaikuttavat useat tekijät, kuten säröjen muodostuminen ja kasvaminen sekä antiotsonanttien käyttö, eikä reaktion teoriaa ole vielä täysin ymmärretty. [23, s. 297-299]

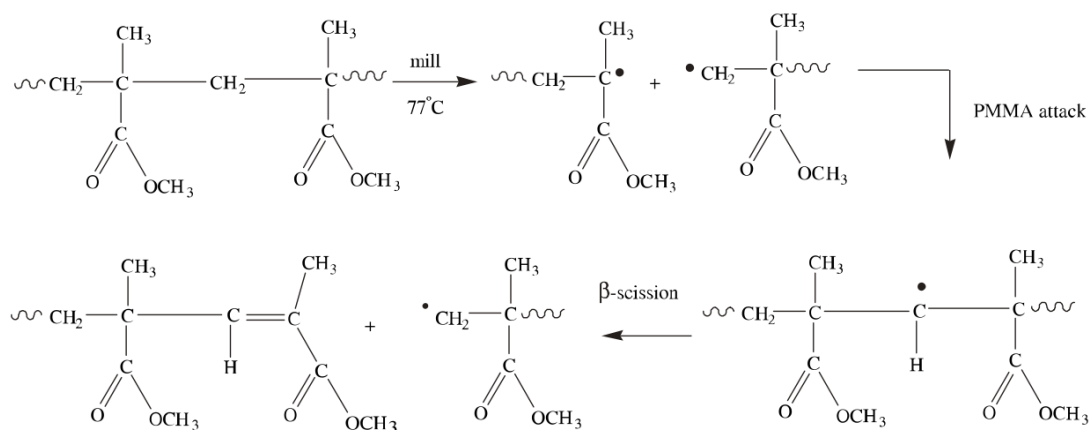
3.4 Mekanokemiallinen vanheneminen

Polymeerien mekaaninen vanheneminen kattaa terminä ilmiöt, joissa mekaaniset jännitykset ja voimakkaat ultraäänet aiheuttavat kemiallisia muutoksia. Molekyyliketjujen hajoamiseen mekaanisten voimien, kuten leikkausjännityksen, johdosta liittyy usein kemiallinen reaktio. Tällöin hajoamisprosessia kutsutaan mekanokemialliseksi vanhene-miseksi. Mekanokemiallisessa vanhenemisessa polymeeri altistuu nopeasti tapahtuvassa sekoituksessa tai jauhatuksessa mekaanisille jännityksille. Ilmiössä on tyypillistä, että polymeeriin kohdistuva voimakas leikkausvoima rikkoo molekyyliketjun, johtaen keski-

määräisen molekyylipainon laskuun. Eräässä tutkimuksessa todistettiin elektronispinnispektroskopian avulla, että venytys, jauhamis- ja leikkausprosessit tuottavat vapaita radikaaleja pääketjun katketessa. [8, s.569-570]

Kun polymeeriin lisätään liian voimakas jännitys, molekyyliketjut katkeavat tuottaen vapaan radikaaliparin, joka voi johtaa toisiin reaktioihin. Mikäli läsnä on happea, ensimmäisissä reaktioissa syntyy peroksidiradikaaleja. Esimerkiksi kumiin mastisointi voi leikkausjännitysten takia johtaa ketjujen katkeamiseen ja plastisuuden kehittymiseen. Pelkät leikkausjännitykset eivät kuitenkaan aiheuta tätä ilmiötä, sillä hajoaminen tapahtuu vain hapen ollessa läsnä. Kumiin molekyylit hajoavat leikkausjännityksen alla radikaaleiksi, jolloin happi radikaalinpoistajana reagoi niiden kanssa. Mikäli mastisointi tehdään typpi-ilmakehässä, radikaalit yhdistyvät takaisin toisiinsa, sillä typpi ei reagoi niiden kanssa. [8, s.569-570] Kim et al. ja Brostow totesivat tutkimuksissaan, että korkean molekyylipainon polystyreeni hajoaa pyörrevirtauksissa polymeeriketjujen mekaanisen vanhenemisen takia. Polymeerien mekanokemiallinen hajoaminen johtaa molekyyliainon jakauman kapenemiseen, määrälliseen korrelaatioon ketjujen katkeamisen ja ristisilloittumisten välillä ja toisaalta kaksoissidosten määrän muuttumiseen. Sivuketjujen radikaalien muodostuminen johtaa pitkiin sivuketjuihin molekyyliarkeenteissa. [24; 25]

Myös korkean intensiteetin ultraäänit voivat johtaa mekanokemialliseen hajoamiseen. Näiden vaikutuspiiriin joutuvat polymeerit joutuvat erittäin voimakkaan värinän alaiseksi. Kun ultraääniaallot liikkuvat polymeeriliuoksen läpi, paikallistuneet leikkausgradientit voivat repiä molekyyliä johtaen ketjujen katkeamiseen ja siten molekyyliainon laskuun. [8] Ultraäänin vaikutuksen alla nesteessä olevat molekyylit joutuvat vuorottelevan puristuksen ja laajenemisen alle, mistä syntyy kuplia, jotka lopulta hajoavat. Molekulaarisella tasolla tämä johtaa liuotinmolekyylien nopeaan liikkeeseen, johon liuottimeen lisätyt makromolekyylit eivät pysty mukautumaan. Tämä johtaa kitkaan, joka johtaa polymeerimolekyylien venymiseen ja lopulta ketjujen katkeamiseen. [26] Kun läsnä ei ole happea, esimerkiksi polyolefiineista ja PMMA:sta syntyy erilaisia hiiliradikaaleja. Korotetuissa lämpötiloissa syntyneet radikaalit voivat hyökätä polymeerimatriisiin ja johtaa siten lisääntyviin ketjujen katkeamisiin radikaalien uudelleenjärjestäytymisreaktioissa, kuten kuvassa 12 esitetään. [8, s. 569-570]



Kuva 12. PMMA:n radikaalien uudelleenjärjestäytymisreaktio mekanoKemiallisessa hajoamisessa [8, s. 570]

Polymeerisulassa on vaikeaa erotella lämmön ja mekaanisten jännitysten aiheuttamaa hajoamista toisistaan. Mekanismissa, jolla on suurempi vaikutus, on vaikea arvioida etukäteen, sillä se riippuu tilanteesta. Esimerkiksi eräässä tutkimuksessa havaittiin geeliperimentaatiokromatografian (GPC) avulla, että suurissa leikkausnopeuksissa valtaosa PE-HD:n ja PE-HD:n muutoksista molekyylipainossa ja sen jakaumassa riippuu pääasiassa lämpö- tai lämpöhapettavasta hajoamisesta. [8] Toisaalta Li et al. totesivat tutkimuksessaan, että mekaaniset jännitykset aiheuttavat hapettumistuotteita kiinteään polypropeenin orientaatioissa korkeissa leikkausnopeuksissa. [27]

4. VANHENEMINEN PROSESSOINNISSA JA KÄYTÖSSÄ

4.1 Termoplastien prosessointimenetelmät

Termoplastit ovat materiaaleja, joita voidaan yleensä prosessoida kestoplasteilla käytetyillä sulaprosessointitekniikoilla. Termoplastityyppejä on lukuisia ja niiden ominaisuudet vaihtelevat paljon, eivätkä samat prosessointimenetelmät sovellu niille kaikille. Seuraavissa alakappaleissa on esiteltyä muutamia yleisiä ja erityyppisiä termoplasteille sopivia prosessointimenetelmiä. Tutustumalla prosessointimenetelmiin saadaan tietoa siitä, mitkä vanhenemista aiheuttavat tekijät voivat vaikuttaa termoplasteihin prosessoinnin aikana.

4.1.1 Kuivaus

Ennen varsinaista prosessointia monet termoplastit vaativat esikäsittelyä. Käytetyimmät esikäsittelyt ovat polymeerin kuivaus ja värjäys. Suurimmalla osalla termoplasteista ei ole taipumusta absorboida vettä, jonka takia ne eivät normaalisti vaadi kuivausta ennen prosessointia. Mikäli kosteutta on läsnä, ilmenee se joko kondensoituneena tai adsorboituneena polymeerin pinnalla. Tämä voi tapahtua, mikäli materiaali siirretään suhteellisen viileästä varastosta lämpimään ja kosteaan prosessointitilaan. Koska vettä ilmenee vain materiaalin pinnassa, se voidaan helposti poistaa perinteisillä kuivaimilla. Suositeltava tapa on kuitenkin säilyttää materiaali kuivassa varastossa, kosteuden välttämiseksi. Jotkut termoplastit voivat kuitenkin absorboida vettä, jonka takia kyseiset lajit tulisi kuivata huolellisesti. [2, s. 29-173]

4.1.2 Ekstruusio

Ekstruusio on yksi laajasti käytetyistä prosessointimenetelmistä termoplasteille, jolla valmistetaan yleensä osittain viimeisteltyjä tai keskeneräisiä kappaleita. Tyypillisiä ekstruusiolla valmistettuja tuotteita ovat putket, profiilit, kalvot, levyt ja johtojen eristeet.

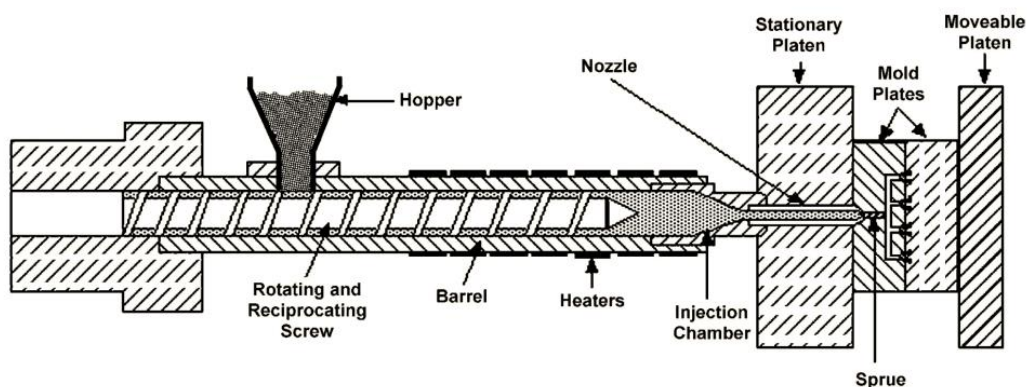
Ekstruusio on jatkuva prosessi, jossa tuotetaan jatkuvaa tuotetta kahdessa dimensiossa. Nämä suuttimen x-y -dimensiot määrittävät syntyvän kappaleen poikkileikkauksen, joka voi olla lähes mikä muotoinen tahansa, aina yksinkertaisesta putkesta hyvin monimutkaiseen profiiliin. Tuotteen profiili on aina vakio. Kolmas dimensio, z, on tuotteen pituus, joka teoriassa voi olla rajaton. Käytännössä sitä kuitenkin rajoittavat useat tekijät, kuten kelaus ja varastointi.

Ekstruusiosuorituksissa kestomuovia kuumennetaan yli sen sulalämpötilan, jonka jälkeen se pakotetaan suuttimen läpi. Suutin antaa tuotteelle sen muodon. Kuumennus- ja paineistulaitteisto koostuu yhdestä tai useammasta ruuvista, jotka sijaitsevat kuumennetussa sylinterissä. Tätä kutsutaan ekstruuderiksi. Suuttimen jälkeen tuote kalibroidaan, jäähdytetään ja pakataan, käyttämällä useita laitteistoja kuten ilmajäähdytuskammioita, vesialtaita ja leikkureita. [2, s.29-173]

4.1.3 Ruiskuvalu

Ruiskuvalulla voidaan tuottaa nopeasti suuria määriä valukappaleita, jotka voidaan parhaimmillaan ottaa käyttöön suoraan valusta ilman loppukäsittelyjä. Ruiskuvalulla voidaan tuottaa ohutseinäisiä, monimutkaisia kappaleita sekä kerta- että kestomuoveista. Toisin kuin ekstruusio, ruiskuvalu on syklinen prosessi ja sillä tuotetaan erillisiä kappaleita. Useat termoelastit sopivat ruiskuvaluun, mutta muiden muovimateriaalien lailla kaikki tyypit eivät sovellu ruiskuvaltavaksi. [2, s.29-173]

Ruiskuvalukoneen tärkeimmät osat ovat koneen runko, muotti, muotinsulkumekaniikka, ruuvi sekä materiaalin syöttö- ja ohjausjärjestelmät. Kuvassa 13 esitetään tavallisen ruiskuvalulaitteiston rakenne.



Kuva 13. Tyypillinen ruiskuvalulaitteisto [2, s.29-173]

Ruiskuvalukoneen valujakso voidaan jakaa neljään eri vaiheeseen:

1. Muotin sulkeminen
2. Prosessoitavan materiaalin ruiskutus muottiin
3. Jälkipaine ja muotissa olevan materiaalin jäähdytys
4. Muotin avaaminen ja valmiin kappaleen poistaminen

Aikaa, joka kuluu yhteen valujaksoon, kutsutaan jaksonajaksi. Lisäksi edellä mainitun valujakson rinnalla kulkee toinen prosessi, jossa valmistetaan tarvittava määrä materiaalia muottiin täytettäväksi seuraavaa valujaksoa varten. Tähän kuuluu raaka-aineen syöttö ruuville ja sen plastisointi. Uusi raaka-aineannos odottaa jo ruiskutusyksikössä muottia suljettaessa sykliajan lyhentämiseksi. Ruiskutusvaihe kestää valmistettavan kappaleen

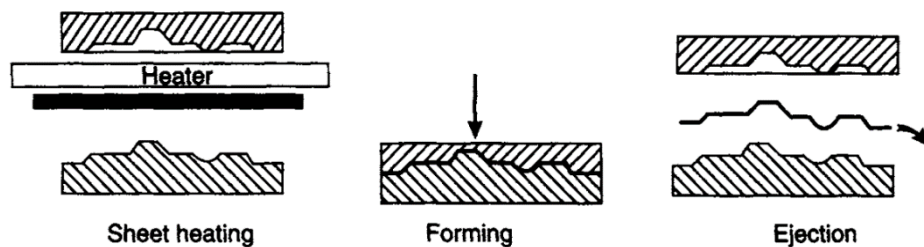
ominaisuuksista riippuen kymmenesosasekunnesta muutamiaan sekunteihin. Ruiskutusvaihe ei täytä muottia kokonaan, vaan noin 5 % muottitilavuudesta jää tyhjäksi. Tämä 5 % täytetään jälkipaineen avulla, jolla kompensoidaan myös muottikutistumaa. Jälkipaineen tulee olla mahdollisimman tasainen, jotta kappaleen mittatarkkuus säilyy eikä se vääntyile. Muotin täyttyminen on ruiskuvalun tärkein vaihe. Muotti tulee täyttää mahdollisimman nopeasti, jotta massa jähmettyy tasaisesti. Usein ruiskuvalussa valmistetaan ohutseinäisiä kappaleita, jolloin sulan lämpötila muuttuu nopeasti seinämäkosketuksen vaikutuksesta. [28]

4.1.4 Rotaatiovalu

Rotaatiovalulla valmistetaan saumattomia, onttoja muoviosia, joita voivat olla esimerkiksi nesteiden varastointitankit, säiliöt, huonekalut, lelut ja leikkikenttien kalusteet. Sillä valmistetaan useimmiten suuria kappaleita, joiden vuosittaiset tuotantomäärät ovat pieniä. Termoelastien tapauksessa menetelmällä tuotetaan myös pienempiä kappaleita. Rotaatiovaluprosessin alussa ohutseinäisen, onton metallimuotin sisälle lisätään polymeeri-jauhetta. Muottia lämmitetään ulkoisesti samalla kun se pyörii multiakσιαalisesti. Polymeeri sulaa lämmityksen vaikutuksesta ja peittää kokonaan muotin sisäseinän. Kun muovi on sulanut kokonaan ja se on levittäytynyt tasaisesti, muotti jäähdytetään jolloin myös muovi jähmettyy. Lopulta jäähtynyt kappale poistetaan muotista. Rotaatiovaluun sopivia termoelastilajeja ovat esimerkiksi TPE-E, TPO, TPU, SBS ja SEBS. [2, s.29-173]

4.1.5 Lämpömuovaus

Lämpömuovauksessa valmistetaan muovikappaleita levymäisistä aihioista, joita nimensä mukaisesti muovataan lämmöllä. Yksinkertaisimmillaan lämpömuovauksessa lämmitetty muovilevy asetetaan muottionkalon päälle, jonka jälkeen muottiin imetään vakuumi. Vakuumi vetää levyn muottiin ja muokkaa sen muotin mukaiseksi, jonka jälkeen kappale jäähdytetään. Tätä prosessia kutsutaan myös vakuuminuokkaukseksi. Vakuumin lisäksi kappaletta muokkaava voima voi olla positiivinen ilmanpaine tai mekaaninen puristin, kuten kuvassa 14 esitetään. Vakuumia ja positiivista ilmanpainetta voidaan käyttää myös yhdistettynä. [2, s.29-173]

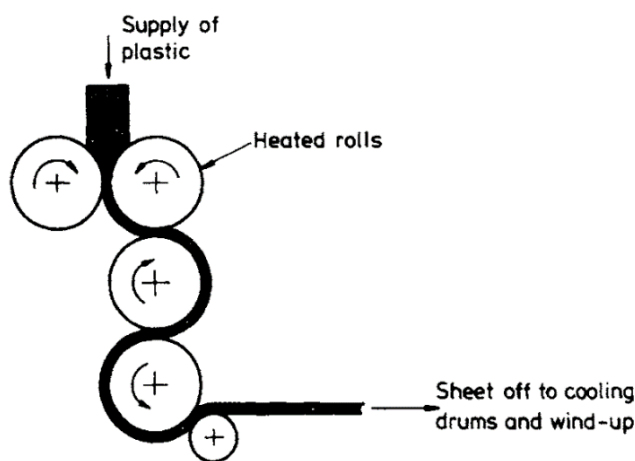


Kuva 14. Lämpömuovaus toisiaan vastaavilla muotinpuoliskoilla [29]

Lämpömuovaus on ruiskuvalua ja ekstruusiota hitaampi prosessi, mutta materiaalin ei tarvitse virrata pitkiä matkoja porttien ja suuttimien läpi. Tämä vähentää materiaaliin kohdistuvaa rasitusta. [2]

4.1.6 Kalanterointi

Kalanteroinnilla voidaan tuottaa ohuita levyjä ja kalvoja kumi- ja muovimateriaaleista. Termoelasteilla käytettävä kalanterointilaitteisto sisältää tyypillisesti neljä kromipinoitettua terästela, jotka pyörivät vastakkaisiin suuntiin toisiinsa nähden. Kuvassa 15 esitetään telojen tyypillinen asettelu laitteistoissa sekä muovin kierto teloissa. [2, s.29-173]



Kuva 15. Kalanterointitelojen tyypillinen asettelu [29, s.314]

Prosessoinnin aikana muovisula syötetään useimmiten teloihin ekstruusiolaitteistosta tai suoraan sekoituslaitteistosta. Kalanterointiin sopivia termoelastilajeja ovat erityisesti TPV, MPR, TPU ja TPO. [2, s.29-173]

4.1.7 Hitsaus

Hitsauksella voidaan liittää kappaleilta toisiinsa, ilman että niiden mekaaniset ominaisuudet heikkenevät. Hitsausmenetelmiä on lukuisia erilaisia, mutta kaikki eivät sovi kaikille termoelasteille. Usein tietyn hitsausmenetelmän sopivuus liittyy suoraan käytettävän polymeerin reologiaan. Mikäli termoelastilla on korkea sulaviskositeetti, se vaikeuttaa hitsausta ja näin vähentää mahdollisia hitsausmenetelmiä. Yleisimmät käytetyt hitsaustekniikat termoelasteille ovat kuumalevyhitsaus, kuumakaasuhitsaus, ultraäänihitsaus, rotaatiohitsaus ja infrapunahitsaus. Kaikille näille tekniikoille on yhteistä se, että hitsattaviin pintoihin tuotetaan energiaa, joka sulattaa muovin. Tämän jälkeen pinnat painetaan yhteen. Hitsisauman jäähtyessä kappaleet ovat liittyneet toisiinsa. [2, s.29-173]

4.2 Vanheneminen prosessoinnissa

Polymeerien prosessointi tuo yleensä materiaaliin termisiä ja mekaanisia jännityksiä. Korkean tuottavuuden prosesseissa, kuten ekstruusiossa, ruiskuvalussa ja kalanteroinnissa, polymeerit kuumennetaan niiden lasisiirtymä- tai sulamislämpötilojen yläpuolelle. Lämpötilojen lisäksi prosessoinnissa käytetään tyypillisesti korkeita paineita, jotta muovi virtaa nopeasti kanavien, suuttimien ja muottien läpi. Vaadittavat lämpötilat ja prosessointinopeudet voivat aiheuttaa vaihtelevasti polymeerien hajoamista ja molekyylipainon vaihtelua. Hajoaminen voi aiheuttaa lopulliseen tuotteeseen muutoksia pinnanlaadussa, optisissa ominaisuuksissa tai mekaanisten ja sähköisten ominaisuuksien laskua. Lisäksi useissa teollisissa prosesseissa tuotantojäte ja vialliset kappaleet rouhitetaan ja sekoitetaan neutraaliin materiaaliin samassa tuotantokierrossa. Tällöin osa materiaalista altistuu useammalle prosessointikerralle. Materiaalin herkkyys prosessoinnille ja sen vanheneminen vähentää siis mahdollisuuksia materiaalin kierrätykselle. Mikäli tuotantojätettä ei voida kierrättää, nousevat myös tuotantokustannukset. [30]

Polymeerit prosessoidaan lähes aina useamman kerran valmistuksen aikana. Ekstruusio on primaarinen polymeerien prosessointitekniikka ja käytännössä kaikki kaupalliset polymeerimateriaalit ekstruoidaan vähintään kerran niiden elämänkaaren aikana. Tämä voi tapahtua esimerkiksi granulaattien valmistuksessa polymerointilinjan lopussa, tai silloin kun polymeeriin sekoitetaan lisäaineita. Ekstruusiossa käytetään usein lämpötiloja, jotka ovat kriittisiä termisen hajoamisen kannalta. Lisäksi lisätyt korkeat leikkausnopeudet ja virtaukset aiheuttavat hajoamista, jolloin tuotteissa havaitaan usein laatueroja. [30]

Prosessoinnin aikana tapahtuvassa hajoamisessa on käytännöllisesti katsoen kolme pääseurausta: reologisten ominaisuuksien muutos, haurastuminen kiinteässä tilassa ja värin muutokset, pääasiassa kellastuminen. Jo suhteelliset vähäiset rakenteelliset muutokset voivat aiheuttaa huomattavia muutoksia ominaisuuksissa, kuten reologisissa, mekaanisissa, optisissa ja kestävyysominaisuuksissa. [31] Fayolle at al. tekemässä tutkimuksessa todettiin, että rakenteellisia muutoksia voi olla vaikea tutkia analyttisesti, sillä esimerkiksi haurastuminen voi tapahtua jo ennen kuin IR-spektrissä nähdään hapettumiseen viittaavia muutoksia. [32] Taulukossa 4 esitetään polymeerien prosessoinnin aikana tapahtuvien rakenteellisten muutosten päätyypit ja niiden aiheuttamat pääasialliset seuraukset.

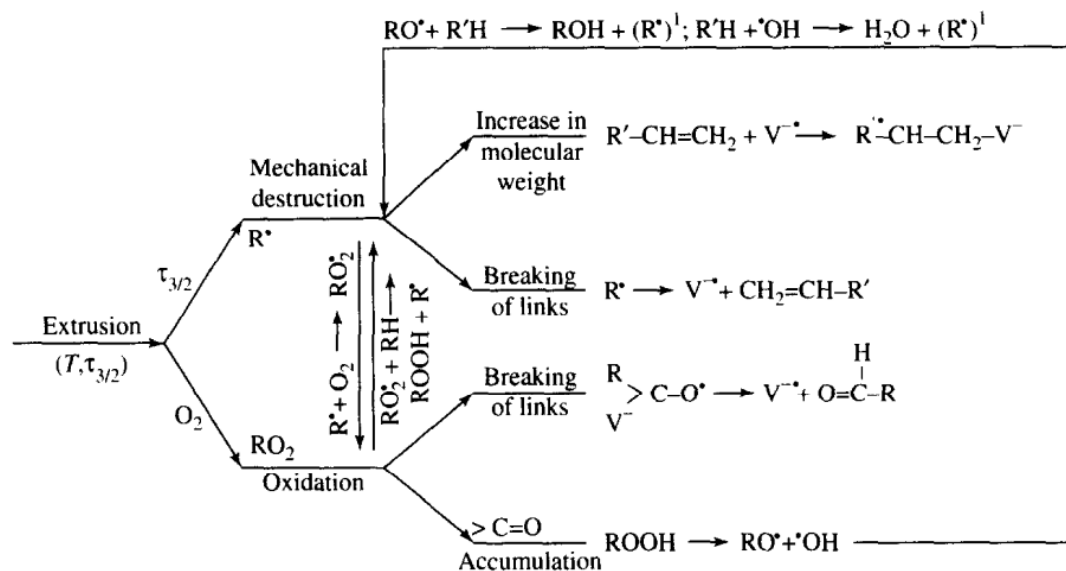
Taulukko 4. *Prosessoinnin aikana tapahtuvien rakenteellisten muutosten päätyypit ja niiden aiheuttamat pääasialliset seuraukset [31]*

Rakenteellisten muutosten päätyypit	Tyypilliset seuraukset
Rakenteelliset epäsäännöllisyydet	<ul style="list-style-type: none"> • Valokemiallinen vanheneminen: karbonyylit, hydroperoksidit • Polyeenit, kinoniset rakenteet: värin muutokset, kellastuminen

Haaroittuminen, ristosilloittuminen	<ul style="list-style-type: none"> • Viskositeetin kasvaminen • Newtonisen tasanteen katoaminen • Geeliytyminen • Heikentää kierrätysmahdollisuuksia
Ketjujen katkeaminen	<ul style="list-style-type: none"> • Viskositeetin laskeminen
Stabilointiaineiden kuluminen	<ul style="list-style-type: none"> • Stabiliateetin laskeminen

Polymeerien prosessoinnissa tapahtuu tavallisesti lukuisia kemiallisia reaktioita, jotka johtavat huomattaviin muutoksiin fysikaalisissa ja kemiallisissa ominaisuuksissa. Tämä aiheuttaa lopputuotteen käyttöiän lyhenemistä. Erilaisista initiaatiolähteistä alkunsa saavat kemialliset reaktiot tapahtuvat suhteellisen korkeissa lämpötiloissa. Ekstruusioprosessissa tapahtuvat tietynlaiset termiset, mekaaniset ja autokatalyyttiset reaktiot johtavat vapaisiin radikaaleihin, ioneihin, ionipareihin ja alhaisen molekyylipainon yhdisteisiin.[33]

Molekyylien reaktioita vanhenemisessa voidaan kuvata erilaisilla kaavioilla. Kuvassa 16 esitetään kaaviona prosessoinnissa tyypillisesti tapahtuvia kemiallisia muutoksia inerteissä ja happea sisältävissä olosuhteissa. [33]



Kuva 16. Polymeerien prosessoinnissa tyypillisesti tapahtuvat makromolekyylien muutokset[33]

Kaaviosta nähdään, että mikäli prosessointi tehdään inerteissä olosuhteissa, tapahtuu molekyylien mekaanista hajoamista jolloin syntyy radikaaleja $R\cdot$. Radikaalinmuodostus johtaa joko addition kautta tapahtuvaan molekyylipainon kasvuun, tai sidosten katkeamiseen

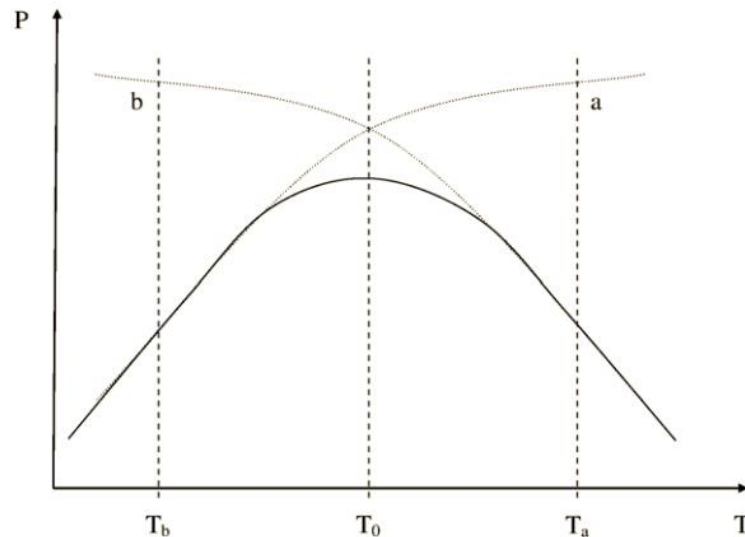
ja siten molekyyllipainon laskuun. Mikäli läsnä on happea, polymeeri hapettuu jolloin syntyy peroksidiradikaaleja $RO\bullet$. Peroksidiradikaalit johtavat tyypillisesti molekyyliketjujen katkeamiseen, mutta se voi johtaa myös radikaalien $R\bullet$ muodostumiseen. Tällöin vanheneminen vastaa seurauksiltaan mekaanista vanhenemista. [33]

4.2.1 Lämpö

Prosessoinnissa voi tapahtua termistä hajoamista korkeiden lämpötilojen johdosta. Mikäli läsnä on happea, myös lämpöhapettuminen on mahdollista. Terminen hajoaminen voi indusoida eri polymeereissä useita erilaisia reaktioita, jotka vaikuttavat molekyyllipainon muutoksiin. Esimerkiksi ketjujen katkeaminen johtaa nopeaan molekyyllipainon laskemiseen jo hajoamisen ensivaiheissa, kun taas ristisilloittuminen ja molekyyliketjujen haaurautuminen voi johtaa keskimääräisen molekyyliketjun pituuden kasvamiseen samoin kuin molekyyllipainon kasvamiseen. Erityisesti amidi- ja esteripohjaisten termoelastien huolellinen kuivaus ennen prosessointia on erittäin tärkeää. Absorboitunut kosteus voi johtaa hydrolyyttiseen polymeeriketjujen katkeamiseen kohotetuissa prosessointilämpötiloissa. [3; 33]

Tapahtuvat reaktiot riippuvat olosuhteista. Lämpötilojen kasvaessa tapahtuvat reaktiot muuttuvat, samoin kuin jos läsnä on happea tai mekaanisia jännityksiä. [33] Esimerkiksi polystyreenin hajoaminen termisesti on vähäistä 250 celsiusasteen alapuolella, mutta mikäli läsnä on mekaanisia jännityksiä tai happea, voi polymeerin stabiilius laskea huomattavasti. Lämpöhapettavissa olosuhteissa jo 180 °C lämpötila voi aiheuttaa polystyreenin hajoamista. Hajoaminen tapahtuu nopeammin, mikäli polymeerillä on korkea molekyyllipaino. [30]

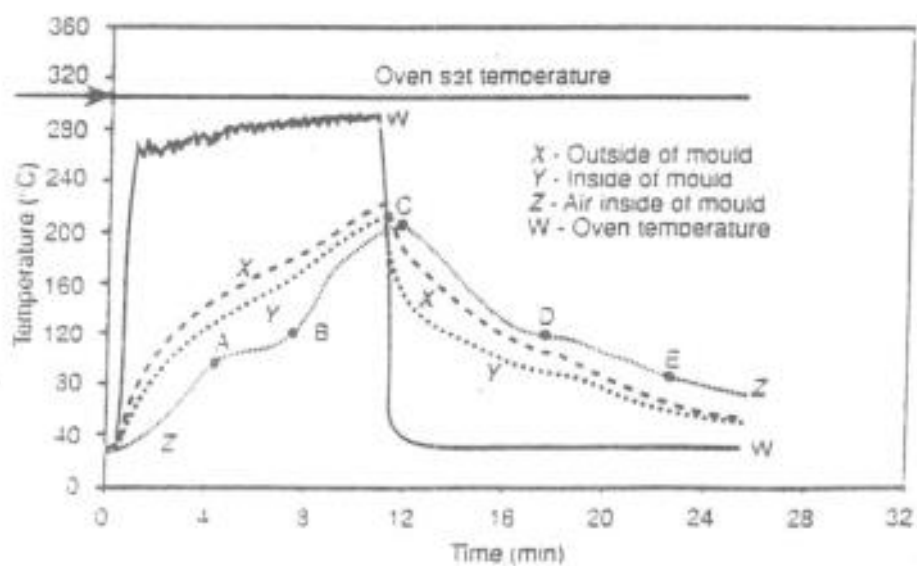
Yksi suurimmista ongelmista polymeerien prosessoinnissa on polymeerien korkea sulaviskositeetti. Sulaviskositeettia voidaan pienentää korottamalla prosessointilämpötiloja, jolloin polymeeri virtaisi helpommin. Suurinta osaa teollisista kestopuoveista prosessoidaan 400 – 650 K lämpötiloissa. Nostamalla lämpötilaa 800 – 1000 K viskositeetit olisivat tyypillisesti 10 – 1000 kertaa matalampia, jolloin monet teknologiset ja taloudelliset ongelmat pienenisivät huomattavasti. Viskositeettia laskemalla voitaisiin säästää mekaanisen energian kulutusta sekä laskea työvälineiden, kuten muottien kustannuksia. Samalla myös tuottavuus nousisi. Polymeerien huonon korkeiden lämpötilojen keston takia tämä ei kuitenkaan ole mahdollista, koska ne ovat termisesti epästabiileja korkeissa lämpötiloissa. Prosessointi suoritetaan aina lämpötila-alueella, jossa sulaviskositeetti on suhteellisen korkea, mutta joka on termisen stabiliteetin rajan alla (engl. *thermal stability ceiling*, TSC). TSC ei kuitenkaan ole tarkka raja-arvo, jonka takia optimaaliset prosessointiolosuhteet vaativat yleensä kompromissin saavutettavien ominaisuuksien ja viskositeetin väliltä. Kuvassa 17 esitetään prosessointilämpötilan vaikutus prosessoitavan kappaleen ominaisuuksiin ja termiseen hajoamiseen. [31]



Kuva 17. Prosessointilämpötilan vaikutus valmistettavan kappaleen ominaisuuksiin P .
 a) Vaikutus fysikaalisiin parametreihin. b) Termisen hajoamisen vaikutus.[31]

Matalassa lämpötilassa (T_b) terminen hajoaminen on merkityksetöntä, mutta näin matalassa lämpötilassa polymeerillä on korkea sulaviskositeetti. Korkea sulaviskositeetti vaikeuttaa prosessointia ja johtaa kappaleen huonoon laatuun. On kuitenkin huomattava, että täälläkin lämpötila-alueella voi tapahtua mekano-kemiallista hajoamista. Korkeassa lämpötilassa (T_a) kappaleen laatua rajoittava tekijä on terminen hajoaminen. Kuvasta huomataan, että optimaaliset ominaisuudet saavutetaan kohdassa T_0 . [31]

Prosessointilaitteiston sisäiset lämpötilat vaihtelevat tyypillisesti prosessivaiheen mukaan. Kuvassa 18 esitetään tyypillisen rotaatiovalusyklin lämpötilat eri kohdissa laitteistoa.

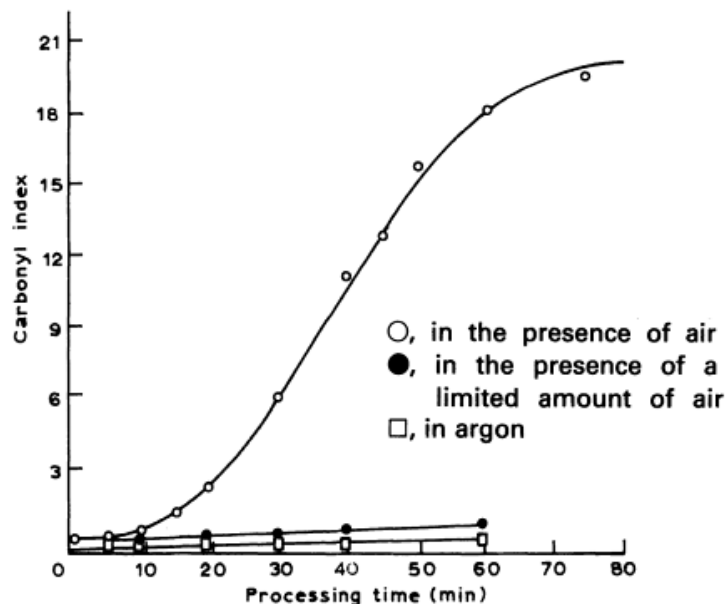


Kuva 18. Lämpötilat tyypillisessä rotaatiovalusykliässä [34]

Uunin lämpötila on selkeästi muita alueita suurempi prosessoinnin alussa, mutta lämmitys lopetetaan noin puolessa välissä prosessointia. Muotin sisä- ja ulko-osat lämpenevät melko tasaisesti uunin lämmityksen ajan, jonka jälkeen tasainen jäähtyminen alkaa. Prosessoinnin lopussa suurin lämpötila on muotin sisällä olevassa ilmassa, johtuen ilman hyvästä eristyskyvystä. Kuvasta huomataan myös selkeästi rotaatiovalusyklin suuri pituus, tässä tapauksessa 26 minuuttia. [34]

4.2.2 Happi

Prosessointimenetelmästä riippuen polymeeri voi joutua kosketuksiin hapen kanssa prosessointinsa aikana. Varsinkin korkeissa lämpötiloissa polymeerin hapettuminen voi olla merkittävää, mikä huomataan kuvasta 19.



Kuva 19. Lämpötilassa 150 °C tapahtuvan prosessoinnin vaikutus PE-LD:n karbonyyli-indeksiin eri atmosfääreissä [19]

On selvää, että ilman ollessa läsnä karbonyyli-indeksi nousee merkittävästi jo hyvin lyhyessä ajassa. Mikäli prosessointi tehdään hapettomassa tilassa, karbonyyli-indeksi ei muutu merkittävästi pitkänkään ajan aikana.

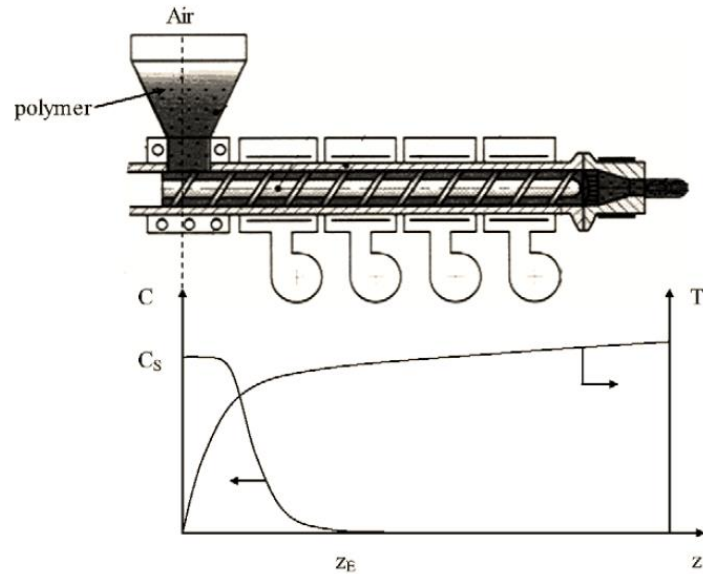
Hapettumisesta keskusteltaessa prosessointia kuvataan pääasiassa kahdella tekijällä: prosessointiajalla t_p ja polymeerien kontaktilla happeen. Taulukossa 5 on kuvattu tyypillisten kestomuovien prosessointimenetelmien ominaisuudet hajoamisen suhteen.

Taulukko 5. Kestomuovien tyypillisimpien prosessointimenetelmien ominaisuudet [31]

Prosessointimenetelmä	Polymeerin olotila	Prosessointiaika	Hapetus	Lisäaineiden menetys
Ruiskuvalu	Neste	Lyhyt (n. 1 minuutti)	Rajoitettu	Epäsuotuisa
Ekstruusio	Neste	Lyhyt (muutamia minutteja)	Rajoitettu	Epäsuotuisa
Kalenterointi	Neste	Keskipitkä	Rajoittamaton	Suotuisa
Rotaatiovalu	Neste	Pitkä	Rajoittamaton	Suotuisa
Lämpömuovaus	Kiinteä (kumimainen)	Lyhyt	Rajoittamaton	Epäsuotuisa
Hitsaus	Neste	Lyhyt	Rajoittamaton	Epäsuotuisa

Taulukosta 5 nähdään, että ekstruusiossa ja ruiskuvalussa polymeeri on suojattu lähes kokonaan hapelta, jolloin hapettuminen rajoittuu syöttöalueen polymeeri-ilma-rajapinnalle. Kalenteroinnissa, rotaatiovalussa, lämpömuovauksessa ja hitsauksessa polymeeri taas altistuu hapelle koko prosessoinnin ajan. Lisäksi prosessointiajat vaihtelevat hyvin lyhyestä, noin yhdestä minuutista, pitkään, jopa useisiin kymmeneen minuutteihin [31; 34]. Toisaalta hitsauksessa voidaan havaita selkeää vanhenemistä tietyissä tapauksissa, sillä lyhyt aika ei riitä kompensoimaan tapauskohtaisesti hyvinkin korkeita maksimilämpötiloja. Kalenteroinnissa ja rotaatiovalussa lisäaineiden, lähinnä antioksidanttien, haihtuminen on mahdollista, jolloin polymeerin hapettumisenkesto heikkenee. Lämpömuovauksen oletetaan aiheuttavan näitä vähemmän vanhenemistä sen melko alhaisen maksimilämpötilan takia. Pelkästään tätä taulukkoa tulkitsemalla voidaan todeta, että rotaatiovalu on eniten vanhentumiselle altistava prosessointimenetelmä. On kuitenkin muistettava, että hapettumisen lisäksi monet muut tekijät vaikuttavat polymeerien vanhenemiseen. [31]

On tyypillistä, että prosessoinnissa lämpötilat, happipitoisuudet ja leikkausnopeudet eivät ole vakioita läpi prosessin, vaan ne vaihtelevat prosessoinnin aikana. Kuvassa 20 esitetään ekstruusion happikonsentraation ja lämpötilan profiilit.



Kuva 20. Happikonsentraation C ja lämpötilan T profilit ekstruusiassa ja ruiskuvuolussa [31]

Kuvasta nähdään, että happipitoinen alue z_E rajautuu alueelle, jossa materiaali syötetään laitteistoon. Happipitoisen alueen pituuteen vaikuttaa kolme eri tekijää: hapen diffuusio muovisulassa, muovin etenemisnopeus laitteistossa ja lämpötilaprofiili. Esimerkiksi mikäli happi diffusoituu muovisulassa tehokkaasti, pitenee hapen altistusmatka. Kuvassa 20 esitetään myös ekstruusioprosessin tyypillinen lämpötilaprofiili. Tyypillisesti lämpötilaa nostetaan prosessoinnin etenemisen myötä, jolloin korkein lämpötila on ruuvin loppupäässä.

4.2.3 Leikkausnopeus

Sulan polymeerin virtauskäyttäytyminen on kriittistä useimpien kestopuovien sulaprosessointimenetelmissä. Termoelastien, kuten myös yleensä kestopuovien, prosessoinnin täytyy tapahtua pienemmällä nopeudella, kuin missä sulamurtuma tapahtuu. Tätä nopeutta kutsutaan kriittiseksi leikkausnopeudeksi. Sulamurtuma tapahtuu muovisulassa siinä nopeudessa, milloin muovivirtauksen nopeus ylittää kriittisen nopeuden, eli sisäiset jännitykset ylittävät polymeerin sulalujuuden. [2, s.29-173] Liian korkea leikkausnopeus voi johtaa mekanoKemialliseen ketjujen katkeamiseen, jota tapahtuu erityisesti matalissa lämpötiloissa. Lisäksi se voi vaikuttaa synergisesti korkeiden lämpötilojen kanssa. Lisäksi tulee ottaa huomioon viipymäaikojen jakauma prosessointilaitteistossa, erityisesti mahdollisten pysähtymäkohtien läsnäolo, tulee ottaa huomioon. [31]

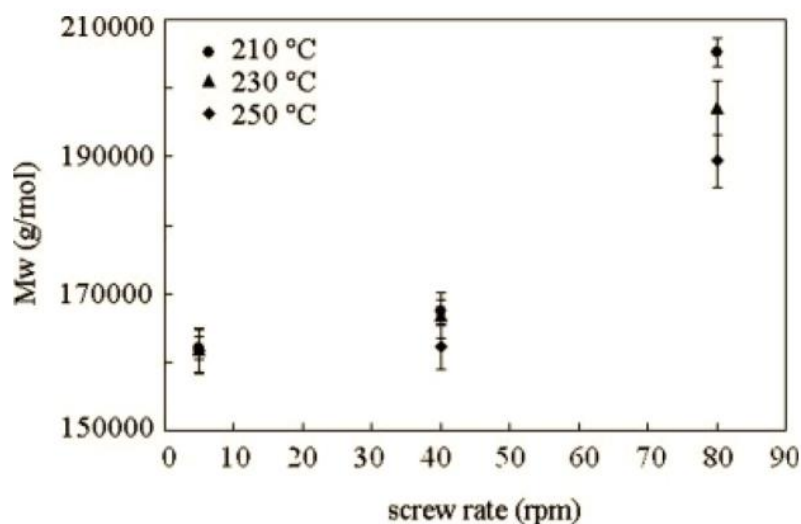
Taulukossa 6 esitetään tyypillisiä leikkausnopeuksia, joita käytetään termoelasteille yleisesti käytettävissä prosessointimenetelmissä.

Taulukko 6. *Termoelasteille tyypillisissä prosessointimenetelmissä käytössä olevia tavallisia leikkausnopeuksia (s^{-1}) [2, s.30; 35]*

Prosessointimenetelmä	Tyypillinen leikkausnopeus (s^{-1})
Ruiskuvalu	1000 – 10 000
Ekstruusio	100 – 1000
Suulakepuristus	1 – 100
Puristusmuovaus	< 1
Rotaatiovalu	< 0,1
Puhallusmuovaus	-

Taulukosta 6 nähdään, että korkeimmat leikkausnopeudet ovat ruiskuvalussa ja ekstruusiossa. Lisäksi huomataan, että esimerkiksi rotaatiovalussa leikkausnopeudet ovat hyvin pieniä, vähemmän kuin $0,1 s^{-1}$. Pelkästään tätä lukua pohtimalla voitaisiin todeta, että rotaatiovalussa ei todennäköisesti tapahdu polymeerien hajoamista. Toisaalta kappaleessa 4.2.2. todettiin, että rotaatiovalussa sula polymeeri voi olla kosketuksissa hapen kanssa jopa useita kymmeniä minutteja, joka altistaa sen lämpöhapettumiselle. [31] Polymeerien vanhenemisessä on otettava aina huomioon useita eri tekijöitä vanhenemisen arvioimisessa.

Capone et al. tekemässä tutkimuksessa havaittiin, että polystyreenin ekstruusiossissa mekaaniset jännitykset prosessoinnissa kiihdyttivät hajoamista, johtaen molekyyli-painon laskemiseen jo matalissa lämpötiloissa. Tuloksista huomattiin, että materiaalin prosessointi toisiinsa verrattavilla lämpötiloilla ja ajoilla, mutta eri mekaanisilla jännityksillä, aiheutti toisistaan eroavia molekyyli-painon muutoksia. Toisaalta havaittiin, että alhainen työskentelynopeus ekstruuderilla johti selvään molekyyli-painon laskuun verrattuna huomattavasti nopeampaan työskentelynopeuteen. Tulosta perusteltiin sillä, että hitaampien nopeuksien takia polymeerin viipymäajat laitteistoissa ovat pidempiä. Tällöin polymeerit altistuvat korotetuilla lämpötiloille pidemmän ajan. Kuvassa 21 havainnollistetaan tapahtuneita molekyyli-painon muutoksia. [30]



Kuva 21. Polystyreenin molekyylipaino eri nopeuksissa ja lämpötiloissa tehtyjen ekstruusioprosessien jälkeen [30]

Lisäksi FEM-simulaation avulla pääteltiin, että kaikkein korkeimmilla prosessointinopeuksilla voi esiintyä liukumista seinämällä. Liukuminen vähentää todellisia mekaanisia jännityksiä polymeerissä, jolloin vanheneminen voi olla odotettua pienempää. [30]

4.3 Vanheneminen käytössä

Polymeerit vanhenevat prosessoinnin lisäksi myös käytössä. Jopa normaalissa kuluttajakäytössä muoveihin voi kohdistua useita niitä rasittavia tekijöitä. Ympäristölliset tekijät voivat aiheuttaa muoveille vakavaa vanhentumista, mikäli niitä ei ole stabiloitu asianmukaisesti. Monet polymeerit ovat herkkiä esimerkiksi auringon tuottamalle ultraviolettisäteilylle sekä ilmakehän hapelle ja otsonille. Myös auringon tuottama lämpö voi kiihdyttää hajoamisreaktioita. Lisäksi muoviin kohdistuvat jännitykset voivat kiihdyttää vanhenemisen kemiallisia reaktioita. Tällaisia jännityksiä ovat esimerkiksi muovikappaleeseen ulkoisesti kohdistuvat jännitykset, prosessoinnista syntyneet jäännösjännitykset ja lämpötilagradienttien tai lämpölaajenemiskertoimien kappaleen sisäisten erojen aiheuttamat jännitykset. Käytössä muovit voivat myös vanheta aggressiivisten kemikaalien takia. Kemikaalien aiheuttamat vauriot ovat ongelma erityisesti kuluttajatuotteissa, sillä silloin niiden käyttö ei ole tuottajan valvonnassa. Tuotteen käyttäjä voi esimerkiksi käyttää muovilajille sopimatonta puhdistusainetta. Muovin vanheneminen voi aiheuttaa kappaleen hajoamisen, mutta myös ominaisuuksien muutokset, kuten läpinäkyvyyden ja pinnan kiillon muutokset, voivat tehdä kappaleesta käyttökelvottoman. [36, s.584-585]

Muovituotteiden elinikävaatimukset vaihtelevat huomattavasti sovelluksen mukaan. Esimerkiksi yhden vuoden käyttöikä on riittävä muovipakkaukselle, mutta rakennuksessa kyseinen käyttöikä on aivan liian lyhyt. Tuotteen vaadittava käyttöikä riippuu sovelluk-

sesta, ollen päivistä jopa 200 vuoteen. [9] Eri sovelluskohteiden yleisiä käyttöikävaatimuksia on listattuna taulukossa 7. [11] Vanhenemisen syyt eroavat prosessoinnista, sillä muoviin kohdistuvat olosuhteet ovat erilaiset käytössä kuin prosessoinnissa. Esimerkiksi käytössä lämpötilat ovat huomattavasti prosessointilämpötiloja matalampia, mutta happea on läsnä enemmän ja ajat ovat paljon pidempiä. Prosessoinnissa materiaaliin ei kohdistu UV-säteilyä, mikä taas voi vanhentaa tuotetta ulkokäytössä merkittäviä määriä. [9]

Taulukko 7. Polymeerien elinikävaatimukset eri sovellusalueilla [11]

Sovellusalue	Elinikävaatimus
Pakkaukset	1 vuosi
Autoteollisuus	15 – 20 vuotta
Rakentaminen	50 vuotta
Maa- ja vesirakennus	”Ikuisuus” (200 vuotta)

Vanhenemisen nopeus käytössä riippuu prosessoinnin tavoin polymeerin kemiallisesta rakenteesta, rakenteellisista virheistä, epäpuhtauksista (kuten esimerkiksi polymerisaation katalyytin jäänteistä), polymeerin käyttöympäristöstä sekä stabiloivien lisäaineiden käytöstä. Hapen ollessa läsnä hapettumisreaktiot määräävät pääasiassa polymeerin vanhenemisen nopeuden. Valokemiallisen vanhenemisen aiheuttamat vahingot yleisesti kasvavat, mikäli ilmankosteus on suuri ja lämpötilat korkeita. Suurin osa sään aiheuttamista vanhenemisprosesseista on voimakkaampi kosteassa ilmastossa kuin kuivassa. Myös ympäristössä olevat kemialliset aineet voivat vaikuttaa merkittävästi polymeerien vanhene- miseen. [9]

4.3.1 Ilmaston aiheuttama vanheneminen

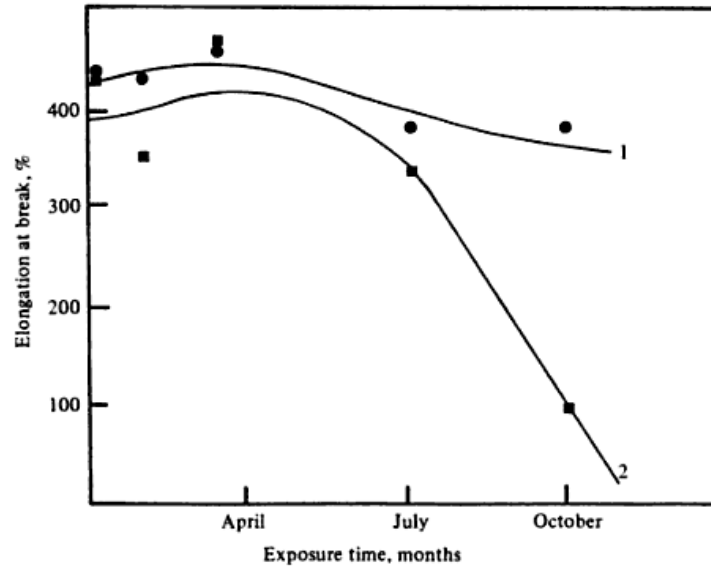
Ilmasto ja sääolosuhteet voivat vaikuttaa useilla eri tavoilla muoveihin. Sää on monimutkainen käsite, joka pitää sisällään useita tekijöitä, kuten auringon ja sateen. Kuten muihinkin materiaaleihin, myös polymeereihin sää voi vaikuttaa haitallisesti aiheuttaen vanhenemista. Epäsopivat sääolosuhteet voivat aiheuttaa polymeereillä huomattavaa tuotteen käyttöiän lyhentymistä, mikäli materiaalia ei ole stabiloitu asianmukaisesti. [37] Ilmaston liittyviä polymeerejä mahdollisesti vanhentavia tekijöitä ovat:

1. Lämpötila ja sen muutokset
2. Kosteus ja sen muutokset
3. Sade
4. Tuuli
5. Ilmakehän kaasut ja saasteet
6. Valo (erityisesti UV-säteily)
7. Happi
8. Otsoni

Neljällä ensimmäisellä tekijällä voi olla suuria fysikaalisia vaikutuksia muoveihin. On kuitenkin huomattava, että lämpötila ja kosteus voivat vaikuttaa myös kemiallisesti. Viimeiset neljä tekijää vaikuttavat muoveihin kemiallisesti. [18]

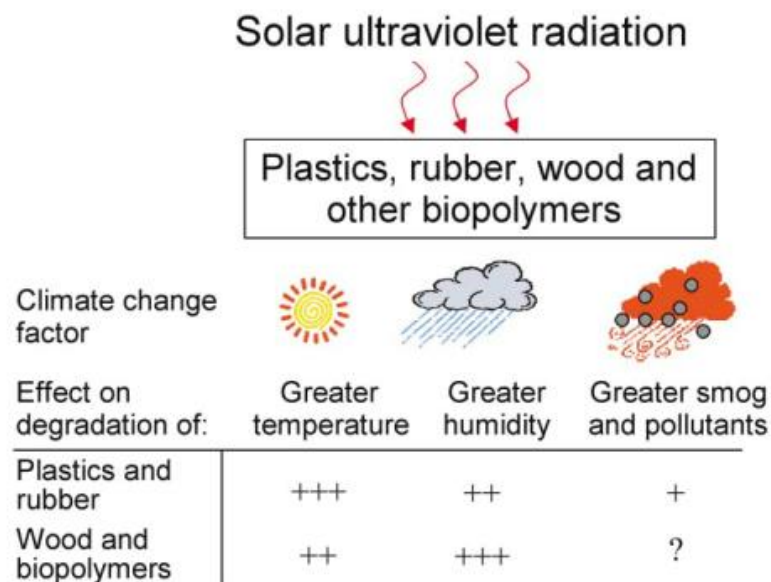
Lämpö, kosteus ja tuuli voivat kuluttaa muovikappaleita fysikaalisesti. Tuulen puhaltamalla partikkeleilla, pölyllä ja suoloilla voi olla abrasiivinen tai eroosiota aiheuttava vaikutus muovin pintaan. Ne voivat naarmuttaa pintaa, mutta muovin pintaan voi myös kertyä likaa joka kerää vettä ja lisää likaa pinnalle pitkiä ajoiksi. Sateen tuoma tai ilmakehässä oleva kosteus voi absorboitua muoviin, jolloin kappaleen dimensiot voivat muuttua turpoamisen takia. Kosteuden absorptio voi olla syklinen prosessi, jonka aiheuttamat jännitykset voivat aiheuttaa muovin väsymistä ja halkeilua. Lämpötilan syklinen vaihtelu voi aiheuttaa jatkuvaa kappaleen tilavuuden kasvamista ja pienenemistä lämpölaajenemisen seurauksena. Se voi aiheuttaa epätasaisia jännityksiä veden absorption tavoin, joka voi johtaa kappaleen väsymiseen ja fysikaalisten ominaisuuksien heikkenemiseen. [18]

Valokemiallista hapettumista pidetään suurimpana polymeerien ympäristöllisenä vanhentajana, sillä UV-säteily voi vaikuttaa voimakkaasti sille herkempien polymeerien ominaisuuksiin. Kuvassa 22 esitetään ulko-olosuhteissa olleen PE-LD-kalvon murtovenymän muuttuminen ajan funktiona. Kuvasta huomataan, että ilman UV-stabiliaattoria murtovenymä laskee huomattavasti alle vuodessa. UV-stabiliaattorin lisäys polymeeriin vähentää merkittävästi valokemiallista hapettumista. Kuvaa 22 tulkittaessa on huomattava, että UV-säteilyn määrä on kesäkuukausina suurempi kuin talvikuukausina. Kuvasta huomataan, että murtovenymä kääntyy laskuun kesän aikana. [38]



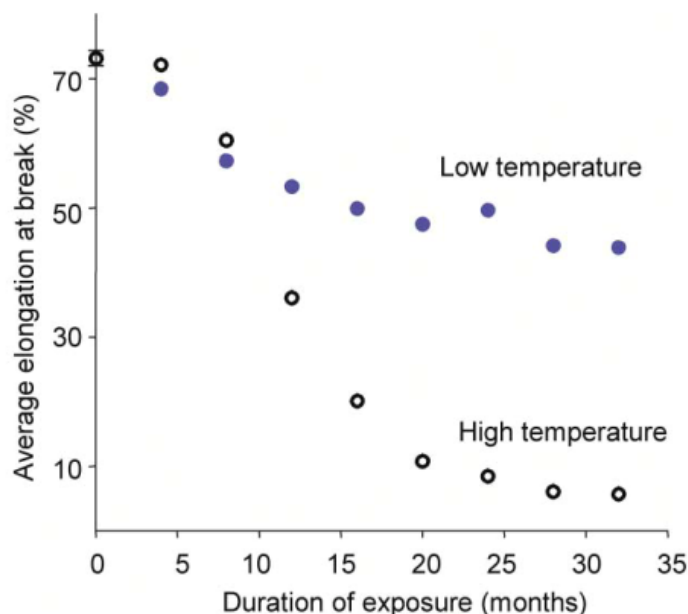
Kuva 22. PE-LD-kalvon murtovenymän muuttuminen ajan funktiona Iso-Britanniassa ulko-olosuhteissa UV-stabilaattorin kanssa (1) ja ilman (2). [38, s.9]

Ulko-olosuhteissa muovien vanheneminen on kuitenkin usein seurausta useampien tekijöiden yhdistelmästä. Esimerkiksi lämpötilalla ja kosteudella voi olla huomattavia synergisiä vaikutuksia vanhenemiseen. Kuvassa 23 esitetään lämpötilan, kosteuden sekä savusumun ja ilmansaasteiden yhteisvaikutukset UV-säteilyn kanssa eri materiaaliryhmien hajoamiseen. Kuvasta nähdään, että muovien hajoamiseen vaikuttaa eniten lämpötilan kasvu. Toiseksi eniten vaikuttaa ilmakehän kosteuden nousu, mutta myös savusumulla ja ilmansaasteilla on synergistisiä vaikutuksia muovien hajoamiseen UV-säteilyn kanssa.



Kuva 23. Ilmastollisten tekijöiden yhteisvaikutukset UV-säteilyn kanssa muovien, kumiin, puun ja biopolymeerien hajoamiseen. Merkinnot: +++ = korkea, ++ = kohtalainen, + = alhainen [39, s.70]

Kuvassa 24 nähdään lämpötilan synergistinen vaikutus UV-säteilyyn. Tutkimuksessa polykarbonaattilevyjä pidettiin matalissa 25 celsiusasteen lämpötiloissa sekä aavikko-olosuhteissa korkeintaan 32 kuukauden ajan. Tuloksista nähdään, että korkeissa lämpötiloissa olleiden levyjen murtovenymä on laskenut huomattavasti alkuperäisestä. Matalassa lämpötilassa murtovenymä laski huomattavasti vähemmän, joten korkean lämpötilan voidaan todeta kiihdyttävän UV-säteilyä johtuvaa vanhenemista.



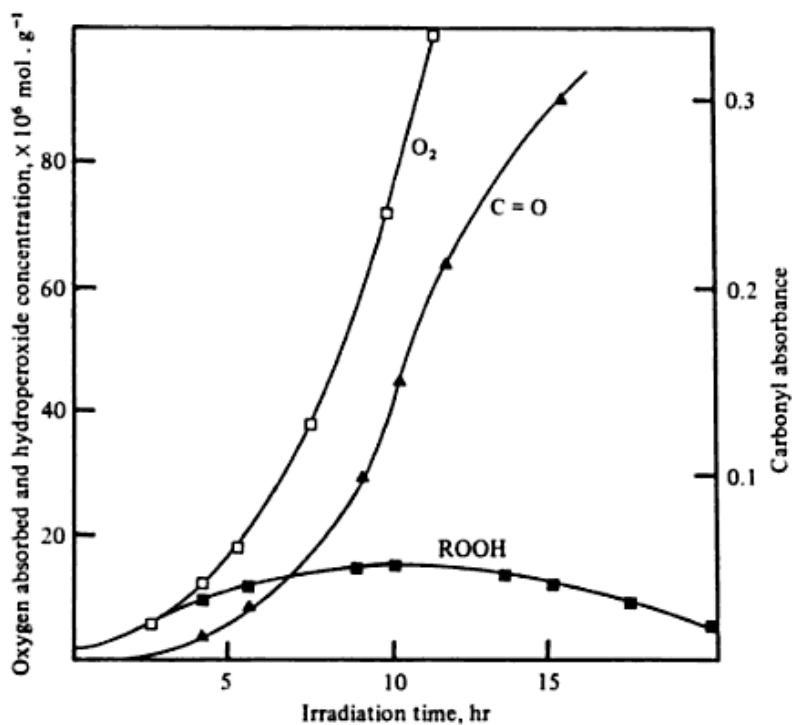
Kuva 24. Lämpötilan vaikutus polykarbonaattilevyjen murtovenymään korkean lämpötilan aavikko-olosuhteissa sekä matalassa 25 °C lämpötilassa [39, s.71]

Savusumu ja ilmansaasteet voivat vaikuttaa polymeerien vanhenemiseen, sillä haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC-yhdisteet) ja NO_x - SO_x -päästöt voivat kasvattaa troposfäärin eli ilmakehän alimman kerroksen otsonipitoisuutta.[39] Troposfäärin otsonin ja NO_x - SO_x -yhdisteiden on todistettu vaikuttavan yhdessä UV-valon kanssa vanhentaen polymeerejä. [40] Toisaalta stratosfäärin otsonin, eli ilmakehän ylemmässä kerroksessa olevan otsonin, vähentyminen kasvattaa maan pinnalle saapuvan UV-säteilyn määrää, nopeuttaen siten polymeerien vanhenemista. [39]

Ilmankosteus ja sateet voivat vaikuttaa polymeerien hajoamiseen. Korkean ilmankosteuden, erityisesti korkeissa lämpötiloissa, on todettu nopeuttavan valokemiallista hapettumista joillakin polymeereillä, esimerkiksi polyesteripohjaisilla termoelasteilla. [39] On myös huomattu, että kosteus voi odottamattomasti kiihdyttää sellaisten muovien vanhenemista, joiden stabilointiin on käytetty titaanioksidia. Titaanioksidi on valkoinen väriaine, joka voi toimia myös lujitteena partikkelikoon ollessa riittävän pieni. Lisäksi sitä voidaan käyttää myös UV-stabilaattorina. Kuivissa olosuhteissa se on tehokas stabilointori UV-säteilyä vastaan, mutta Gesenhuesin tekemässä tutkimuksessa huomattiin, että

kosteissa olosuhteissa se voi katalysoida PVC:n pinnan kiillon heikentymistä. [41] Lisäksi korkeassa ilmankosteudessa liukoiset stabilisaattorit voivat vuotaa ulos polymeermatriisista, heikentäen polymeerin stabiiliutta. [39]

Suurin osa polymeerien vanhenemisesta käytössä johtuu hapettumisesta. Kuvassa 25 esitetään hiilivetyperusteisen polymeerin tyypillinen hapen absorptio ajan funktiona. [38]



Kuva 25. Hapen absorptio ja hydroperoksidin sekä karbonyyliyhdisteiden muodostuminen valokemiallisessa hapettumisessa korkean iskulujuuden polystyreenissä (PS-HI) [38, s. 15]

Kuvasta 25 nähdään, että happea absorboituu polystyreeniin jo lyhyessä ajassa ja sen konsentraatio kasvaa voimakkaasti. Myös karbonyyliyhdisteiden määrä kasvaa nopeasti altistuksen alettua. Hydroperoksidiyhdisteiden konsentraatio kasvaa maltillisemmin ja sen maksimi on noin 10 tunnin altistuksen kohdalla. Tämän jälkeen käyrä kääntyy laskuun. Kuvan mukaiset reaktiot vanhentavat polymeeriä nopeasti, joten antioksidanttien ja UV-stabilisaattorien käyttö varsinkin ulkokäytössä olevissa termoelasteissa on perusteltua.

5. VANHENEMINEN TERMOELASTITYYPEITTÄIN

Termoelastien vanheneminen riippuu suuresti niissä käytetyistä monomeereistä sekä niissä olevista funktionaalista ryhmistä ja sidoksista. Seuraavissa alakappaleissa on käyty lyhyesti läpi eri termoelastityyppien vanhenemistä eri ympäristöissä, sekä vanhenemisen ehkäisemistä.

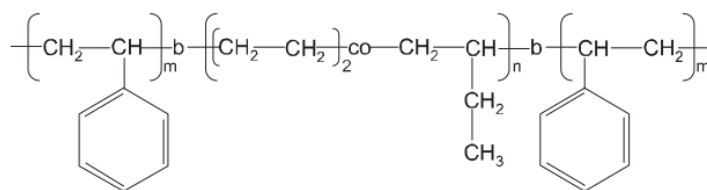
5.1 Polyolefiinipohjaiset termoelastit

Useimmat TPO:t on valmistettu polymeereistä, joiden pääketjuissa ei ole tyydyttymättömiä sidoksia. Tämän takia ne eivät ole herkkiä otsonille, UV-säteilylle ja säästä johtuvalle vanhenemiselle. Ulko-olosuhteissa ne voivat kuitenkin haalistua, johtuen tietyistä seosaineista. Polymeerit eivät kuitenkaan itsessään muutu. Värimuutoksia voidaan ehkäistä sopivilla stabilointiaineilla. Polyolefiinipohjaiset termoelastit kestävät vettä ja vesiliuoksia erittäin hyvin sekä vastustavat happoja ja emäksiä. Hiilivetyliuottimet voivat aiheuttaa TPO:ille turpoamista ja pehmenemistä, varsinkin pehmeillä lajeilla. [2, s.209-218]

5.2 Styreenipohjaiset termoelastit

SBC:n monomeerien tyyppi vaikuttaa paljon materiaalin vanhenemiseen ja sen stabilointitarpeeseen. Mikäli SBC:n keskusblokki koostuu dieenielastomeereista, se voi vanheta hapen vaikutuksesta jo normaalien viimeistelyprosessien ja varastoinnin aikana. Tämän takia kyseiset blokkikopolymeerit vaativat stabiloivien lisäaineiden lisäyksen. Polymeerit, joiden keskusblokki on saturoitu, ovat huomattavasti stabiilimpia, eivätkä ne yleensä vaadi lisättyä suojausta. Kun tyydyttymättömät blokkikopolymeerit ovat jännityksen alaisena, ne ovat alttiina ilmakehän otsonille. Lisäämällä polymeeriseokseen pieni määrä eteeninipropeenidieenimonomeeriä tai etyylivinyyliasetaatia voidaan parantaa otsoninkestävyyttä. Kemiallisesti sitä voidaan parantaa lisäämällä antiotsonanteja, kuten nikkelidibutyyliditiokarbamaattia tai dibutyylithioureaa. Myös tietyt mikrokiteiset vahat antavat suojaa otsonia vastaan joko yksinään tai yhdistettynä kemiallisiin antiotsonantteihin.

SBS on tyydyttymättömän rakenteensa takia altis vanhenemiselle, jonka takia se vaatii stabiloivien lisäaineiden käyttöä varsinkin ulko-olosuhteissa. SEBS:n rakenne puolestaan on tyydyttynyt, jolloin sillä on huomattavasti SBS:tä parempi resistanssi vanhenemistä vastaan. SEBS:n rakenne esitetään kuvassa 26. Kuitenkin käyttötarkoituksen mukaan, SEBS saattaa vaatia suojauksen hapettumista ja jossain tapauksissa myös UV-säteilyä vastaan. Tällöin voidaan käyttää tehokkaana antioksidanttina estettyjä fenoleita yhdistettynä thiodipropionaattiin. Bentsotriatsolien kombinaatiot estettyjen amiinien kanssa ovat erittäin hyviä UV-stabilaattoreita. Mikäli materiaalin ei tarvitse olla kirkas, titaanioksidi ja hiilimusta tarjoavat hyvän suojan UV-säteilyä vastaan. [2, s. 175-194]



Kuva 26. SEBS:n kemiallinen rakenne [21]

Kun SEBS:n termistä ja valokemiallista hapettumista tutkittiin, huomattiin niiden välillä ero vanhenemisessa. Termisen hapettumisen todettiin aiheuttavan selvää ristosilloittumista olefiinifaasissa. Tästä ei kuitenkaan saatu viitteitä valokemiallisessa hapettumisessa, mikä viittaa ketjujen katkeilemisen olevan hallitseva vanhenemisprosessi. Valokemiallisessa hapettumisessa olefiinifaasissa esiintyi vakavaa hapettumista, mikä liittyi epävakaiden hydroperoksidiyhdisteiden muodostumiseen. Polystyreenifaasissa esiintyi hapettumista asetofenoni-loppuryhmien muodostumisessa. Seurauksena polymeeriketjut katkeilivat polystyreeni- ja polyolefiinifaasien rajapinnoilla. [42]

5.3 Polyuretaanipohjaiset termoelastit

TPU:iden vanheneminen riippuu paljon niissä olevista sidoksista ja monomeereistä. Polyuretaanipohjaiset termoelastit sisältävät esteri- tai eetteripohjaisia uretaanisidoksia, jonka takia jonkin asteista hydrolyysiä väistämättä tapahtuu.

Esteripohjaisissa TPU:ssa molekyyliketjun katkeaminen tapahtuu ensisijaisesti esterisidoksen kohdalla, vaikka myös uretaanisidosten hydrolysoituminen on mahdollista. Mikäli läsnä on happoa, se katalysoi karboksyyliestereiden sidosten katkeamista. Tätä voidaan ehkäistä lisäämällä karbodi-imidejä, jotka toimivat haponpoistajina. Eetteripohjaisten TPU:iden hydrolyysi tapahtuu pääasiassa uretaanisidosten katketessa, jonka on todettu johtavan keskimääräinen molekyylipainon laskuun. Kun molekyylipaino putoaa kriittisen arvo alle, materiaalin pinnalle kehittyä halkeamia. Erityisesti pehmeät polyuretaanipohjaiset termoelastit kärsivät hydrolyysistä, sillä materiaalin kovuuden kasvaessa hydrolyysiresistenssi kasvaa kovien segmenttien hydrofobisuuden takia. [2, s.233-253]

UV-säteilylle altistettaessa polyuretaanipohjaisilla termoelasteilla on tunnetusti huono väristabiliteetti. Aromaatit isosyanaatit absorboivat UV-säteilyä, jonka takia niihin pohjautuvien TPU:iden mekaaniset ominaisuudet huononevat altistuksessa auringonvalolle. Tällöin niillä ilmenee myös värinmuutosta, erityisesti kellastumista. Kellastumisen selittää aromaattisten diuretaanisiltojen valokemiallinen hapettuminen. Mikäli UV-säteilyn absorboitumisesta syntynyt kellastunut kalvo on hyvin ohut, voi materiaali haurastua. Stabiilimattomien TPU:iden käyttöä ulko-olosuhteissa rajoittaakin huono UV-stabiliteetti. Alifaattisiin di-isosyanaatteihin perustuvat lajit eivät osoita taipumusta tähän värinmuutokseen. Aromaatit TPU:ita altistettaessa UV-säteilylle ei kuitenkaan aina havaita selvää ominaisuuksien laskemista, johtuen siitä että ketjun katkeamisen ja radika-

lien rekombinaatioprosessien todennäköisyys on yhtä suuri aromaattisen uretaanien hapettumisessa. TPU:n UV-stabiliteettia voidaan parantaa UV-stabilaattoreilla tai lisäämällä seokseen hiilimustaa. On myös todettu, että UV-säteily vaikuttaa vähemmän paksumiin kappaleisiin kuin ohuisiin pienemmän suhteellisen pinta-alan takia. [2; 43]

Aromaattisen isosyanaatin valokemiallinen hapettuminen saattaa tuottaa dikinoni-imidin joka pääasiallisesti johtavat tätä sisältävän polyuretaanin nopeaan kellastumiseen. Aromaattisten radikaalien altistaminen hapelle johtaa puoli-kinoni – ryhmien muodostumiseen. Kyseisillä ryhmillä on taipumus voimakkaaseen UV-absorptioon, jolloin ne toimivat polymeerin pinnalla valokemiallista hajoamista stabiloiva pintakerroksena. Eräässä tutkimuksessa UV-altistettujen esteripohjaisten uretaanien infrapuna-analyysissä nähtiin huomattavaa aromaattisten rakenteiden, uretaanirakenteiden ja metyyliiryhmien häviämistä. UV-altistuksessa näytteet kellastuivat ja niiden veto-ominaisuudet heikkenivät. Aromaattisen isosyanaatin valokemiallisen hapettumisen lisäksi saattaa tapahtua uretaaniryhmän valokemiallinen ketjun katkeaminen, mikäli läsnä ei ole happea. Uretaaniryhmän ketjun katkeaminen johtaa valokemiallisiin reaktioihin, jotka voivat johtaa värillisten atsotuotteiden muodostumiseen, mikä tukee valon aiheuttamaa kellastumista silloin kun happea ei ole läsnä. Samalla tavoin kuin kinonit ja puoli-kinonit, myös tässä reaktiossa syntynyt tuote absorboi tehokkaasti UV-säteilyä ja sitä voidaan käyttää sisäisenä filterinä estämään myöhempi valokemiallinen hapettuminen. [43]

Tutkimuksessa todettiin polyesterikomponentin olevan aromaattista isosyanaattikomponenttia stabiilimpi valokemiallista hapettumista vastaan. Toisaalta on havaittu, että polyeteeriset segmentit eivät ole yhtä stabiileja UV-säteilyä vastaan kuin polyesteripohjaiset segmentit. On todettu, että polyesteristä valmistetut TPU:t säilyttävät ominaisuutensa paremmin kuin polyeteeristä valmistetut. Useissa tutkimuksissa on todistettu, että käyttämällä polyesteripohjaisia polyuretaaneja on mahdollista parantaa hapettumisen kestoa. [43]

Yleisesti ottaen TPU:t ovat resistansseja puhtaille mineraaliöljyille, dieselöljyille ja rasvoille. Kuitenkin kyseiset aineet saattavat sisältää lisäaineita, jotka muuttavat TPU:n resistanssia. Ne kestävät yleensä myös alkoholittomia bensiinejä ja muita petroolipohjaisia polttoaineita. Kuitenkin vastaavat alkoholeja ja aromaattisuutta sisältävät polttoaineet voivat aiheuttaa reversiibeliä turpoamista. Turpoamisen määrä on suhteessa turpoamisen aiheuttavien aineiden määrään. Polaarittomilla liuottimilla, kuten heksaanilla ja heptaanilla, ei juuri ole vaikutusta TPU:ihin, kun taas klooratut tai aromaattiset hiilivedyt voivat aiheuttaa vakavaa turpoamista. Turpoamisen määrä riippuu TPU:n rakenteesta, sillä pehmeät lajit turpoavat enemmän kuin kovat lajit. Eetterityyppiset TPU:t turpoavat enemmän kuin polyesterityyppiset. TPU:t ovat herkkiä hapoille ja emäksille ja kärsivät jo laimeista hapoista ja emäksistä jopa huoneenlämpötilassa. Korkeammassa lämpötiloissa ne eivät kestä konsentroituja happoja ja alkaleita. Kuitenkin heikkojen happojen ja emästen liuoksien vaikutus voidaan todeta vastaaviksi kuin veden vaikutus. Polyesteripohjaiset

TPU:t ovat ylivertaisia verrattuna polyeetteripohjaisiin hapettumisresistanssissa ja turpoamisessa öljyissä, rasvoissa ja vedessä, mutta niillä on eetteripohjaisia huonompi resistanssi hydrolyysiä ja mikrobeja vastaan. Hybridilajeissa, joissa on sekä polyesteriä että polyeetteriä, yhdistyvät molempien lajien hyvät puolet. [2, s.233-253]

5.4 Kopolyesterieetteripohjaiset termoelastit

Kopolyeetteriesteripohjaiset hajoavat nopeasti korotetuissa lämpötiloissa, kun läsnä ei ole antioksidanteja. Hajoamisen seurauksena materiaalin viskositeetti laskee nopeasti. Reaktio tapahtuu vapaiden radikaalien kautta, sisältäen luultavimmin hyökkäyksen hiiliatomeihin polymeeriketjussa, josta seuraa ketjun katkeamisesta johtuva formaldehydin muodostuminen. Formaldehydi hapettuu muurahaishapoksi, joka vuorostaan aiheuttaa lisää ketjujen katkeamista. Oikealla stabiloinnilla TPE-E:t ovat suhteellisen vastustuskykyisiä hapettumista vastaan. Täydellisessä stabiloinnissa on mukana vapaiden radikaalien nappaa, vetyperoksiedeja hajottava yhdiste sekä formaldehydin nappaava yhdiste.

Kopolyesterielastomeerit ovat alttiita myös UV-säteilyn aiheuttamalle hapettavalle hajoamiselle. Reaktion uskotaan sisältävän vetyperoksidien muodostumisen ja sitä seuraavan hajoamisen. Polyesterisegmenttien valokemialliseen hapettumiseen liitetään myös kellastuminen. Polyesterielastomeerit ovat niiden polaarisuuden takia vettä läpäiseviä ja siten alttiita hydrolyysille korotetuissa lämpötiloissa, vaikkakin vanhenemisen nopeus on paljon pienempi kuin polymeereillä, jotka sisältävät alifaattisia happoesteriryhmiä, kuten polyesteriuretaaneja. Estetyn aromaattisen polykarbidi-imidin lisäys 1 – 2 painoprosentin verran kasvattaa huomattavasti polyesterielastomeerien käyttöikäolosuhteissa, joissa on läsnä kuumaa vettä tai vesihöyryä.

Polyesterielastomeerien sulastabiliteetti on varsin kohtuullinen normaalissa prosessoinnissa. Kuitenkin tilanteissa, joissa lämpötilat ja prosessointiajat nousevat normaalien arvojen yläpuolelle, kuten esimerkiksi suuren muotin täyttäminen valussa, sulastabiliteettia voidaan parantaa lisäämällä pieni määrä polyepoksia. Polyepoksi reagoi ainakin osittain polyesterissä valmiina olevien karboksyylioppuryhmien kanssa, samoin kuin sulan hajoamisessa muodostuvien karboksyylioppuryhmien kanssa.[3, s.202-203]

5.5 Polyamidipohjaiset termoelastit

Amidipohjaiset termoelastit kestävät muita kaupallisia termoelasteja paremmin kuivia korkeita lämpötiloja, sillä ne säilyttävät ilman stabilaattoreita veto-ominaisuutensa lämpötiloissa, joissa muita termoelasteja ei voitaisi edes testata. Erään tutkimuksen mukaan jotkut huoneenlämpötilassa olevat veto-ominaisuudet jopa paranivat 5 päivää kestävässä 150 celsiusasteen vanhenuksessa. Tämän todettiin johtuvan heikutusefektistä, eikä hapettumisen aiheuttamasta ristosilloittumisesta. Terminen vanheneminen liittyy kovan amidisegmentin määrään, sillä amidisegmenttien vähentyessä heikentyy lämpötilan

kesto. Eetteri- ja esteripohjaisilla elastomeereillä on vain hieman eroa termisessä vanhenuksessa 150 °C lämpötilassa. Kuitenkin lämpötilan kohotessa 175 celsiusasteeseen, erityyppiset termoelastit eroavat toisistaan enemmän. Tällöin esteri- ja karbonaattipohjaisten elastomeerien veto-ominaisuudet säilyvät eetteripohjaisia paremmin, johtuen eetterisidoksen huonommasta hapettumisenkestosta. Vastaavissa tutkimuksissa todettiin, että 170 celsiusasteessa PEA-termoelastien veto-ominaisuudet heikkenivät vain vähän, kun taas PEEA-termoelasteihin vanhennus vaikutti enemmän. Ilmiö selitettiin PEEA-termoelasteissa olevilla eetterisidoksilla, joiden stabiilius happea vastaan on esterisidoksia huonompi. [2; 3]

Polyamidipohjaisten termoelastien kestävyys korkeissa lämpötiloissa kuitenkin heikkenee huomattavasti, kun läsnä on kosteutta. Vanhenuksessa, jossa on läsnä kosteutta, PEA:n veto-ominaisuudet heikentyvät. Syynä pidetään esteriryhmän hydrolyysiä ja sen jälkeistä molekyylipainon laskua. Ilmiö vähenee termoelastin kovuuden kasvaessa, koska tällöin esteriosuuden määrä laskee. Hydrolyysiä voidaan vähentää lisäämällä uhrautuvaa stabilaattoria (engl. *sacrificial stabilizer*), esimerkiksi polymeeristä karbodiimidipohjaista lisäainetta. PEEA-termoelastit ovat PEA-tyyppisiä kosteudelle vähemmän herkkiä, sillä eetterisidokset eivät hydrolysoitu. Karbonaattiesteripohjaisilla termoelasteilla (PCEA) on vielä eetteripohjaisia termoelasteja korkeampi kosteudenkestävyys, sillä karbonaattiesterisidokset eivät ole yhtä alttiita hydrolyysille. PE-b-A-termoelasteilla, joilla on eetteripohjaisia pehmeitä segmenttejä, on hyvä hydrolyysiresistanssi niiden ollessa upotettuna veteen 100 celsiusasteen lämpötilassa. Näiden termoelastien resistanssia voidaan parantaa edelleen vähentämällä karboksyylihappo-loppuryhmien määrää polymeerissä. Polyamidipohjaisten termoelastien huolellinen kuivaus ennen prosessointia on erittäin tärkeää. Kuten kaikilla amidi- tai esteripohjaisilla polymeereillä, absorboitunut kosteus voi johtaa hydrolyyttiseen polymeeriketjujen katkeamiseen kohotetuissa prosessointilämpötiloissa. Sen takia on tärkeää että materiaalissa on kosteutta korkeintaan 0,02 % ennen prosessointia, joka voidaan saavuttaa kuivaamalla sitä 4 – 6 tuntia 100 – 110 °C lämpötilassa. [2; 3]

Polyamidipohjaiset termoelastit vaativat UV-stabiloijien lisäyksen, koska ne eivät kestä sellaisenaan UV-säteilyä. Poikkeuksena on PEA, jolla on erinomainen resistanssi UV-säteilylle sisä- ja ulkotiloissa, jopa ilman lisättyjä stabilointiaineita. PEA saattaa kuitenkin kellastua UV-säteilyn vaikutuksesta, mutta sen keltaruskean ominaisvärin takia muutos on melko huomaamaton.

Kuten kaikilla blokkikopolymeereillä, kovien blokkien ominaisuuksilla on suuri vaikutus termoelastin kemialliseen resistanssiin. PEA:n osakiteisillä amidiblokeilla on matala liukoisuus useisiin liuottimiin, jonka takia PEA:lla on erinomainen resistanssi öljyille, polttoaineille, rasvoille ja fosfaattipohjaisille hydraulikkaneesteille. Tolueeni kuitenkin aiheuttaa turpoamista. Kovien blokkien määrän kasvaessa koko termoelastin kemikaalinkestävyys paranee. [2, s.255-269]

5.6 Halogenisoituihin polyolefiineihin perustuvat termoelastit

Sulaprosessoitavalla kumilla (MPR) on laaja resistanssi nesteitä kohtaan verrattuna muihin termoelasteihin. Yleisesti ottaen kovat lajit turpoavat pehmeitä lajeja hieman vähemmän. Sulaprosessoitavalla kumilla on tyydyttynyt pääketju, joten se ei ole yhtä altis otsonille. Lisäksi sillä on parempi resistanssi auringonvalolle, UV-säteilylle ja muille sääominaisuuksille kuin useilla muilla termoelasteilla, esimerkiksi SBC, TPV, TPU ja COPE, samoin kuin monet muut kumimateriaaleilla, esimerkiksi luonnonkumiin (NR), styreeni-butadieenikumiin (SBR), NBR ja CR verrattuna. MPR:n mustat lajit säilyvät muuttumattomina ulkoilmassa pitkiäkin aikoja ilman vanhenemisenestoaineita. Kuitenkin vaaleanväriset lajit tarvitsevat ulko-olosuhteissa valostabilaattoreita, kuten estettyjä amiineja (engl. *hindered amine*) (HALS) ja bentsotriatsoleja. Koska suurin osa MPR-lajeista sisältää 9-20 % massaprosenttia klooria, niihin on lisätty jo ennen myyntivaihetta palonestoaineita. [2; 3]

PVC-polyuretaaniblendeissä polyuretaanikomponentti aiheuttaa sen, että vaaleita seoksia ei voida käyttää pitkäaikaisissa ulkosovelluksissa ilman stabilointiaineita. Tällöin suositellaan UV-säteilyä absorboivaa bentsotriatsolia. Myös estetyt fenolit ja organorikki pidentävät käyttöaikaa ulkona. Kuitenkin nämä lajit muuttuvat väriltään kellertäviksi tai ruskeiksi pitkäaikaisessa ulkokäytössä. Mustat lajit saavat hyvän suojan UV-säteilyä vastaan lisäämällä seokseen hiilimustaa.[3, s. 139-140]

6. TESTIKAPPALEET

6.1 Materiaalit

Työssä pääasiallisesti tutkittava materiaali oli OnFlex™ S FR 60A-3EI923. Kyseessä on palosuojattu, musta SEBS-laji, joka toimitetaan granulaatteina. Lisäksi työssä verrattiin OnFlex™:n materiaalia kolmeen vastaavaan materiaaliin. Näitä materiaaleja käsitellään tässä työssä koodeilla A, B ja C. A ja B ovat OnFlex™:n tavoin mustia granulaatteja, kun taas C on väriltään valkoinen. Kaikkien neljän materiaalin granulaatit esitetään kuvassa 15. UV-vanhennettua OnFlex™:n materiaalia ei kuivattu ennen ruiskuvalua, sillä Timosen tekemässä tutkimuksessa todettiin, ettei kyseinen materiaali absorboi vettä [44]. Termisesti vanhennetut materiaalit kuitenkin kuivattiin, koska veden kanssa tehtävissä vanhennuksissa oli läsnä huomattava määrä vettä. Materiaalit A, B ja C kuivattiin ennen ruiskuvalua.

6.2 Ruiskuvalu

Testikappaleet valmistettiin käyttämällä SP-puristinta (kuva 27). SP-puristin on yksinkertainen mäntäruiskuvalukone ja sen valmistaja on englantilainen The Small Power Machine Co Ltd.



Kuva 27. SP-puristin

SP-puristimessa granulaatti syötetään laitteeseen laitteen keskivaiheella olevasta suppi-
lost. Granulaatin annetaan sulaa kuumassa sylinterissä, jonka jälkeen sulanut massa pu-
ristetaan männällä laitteen alaosassa olevaan muottiin. Muotti irrotetaan, avataan ja näyte
poistetaan käsin. Tämän jälkeen muotti sijoitetaan takaisin laitteeseen ja sykli alkaa
alusta. Granulaattia ei lisätty jokaista näytettä varten erikseen. SP-puristimella hallittavat
parametrit ovat sylinterin lämpötila ja paine. Käytetty lämpötila oli kaikilla testikappa-
leilla 190 °C ja syötetty paine 4 baaria. Syötetty paine kasvaa männän pinta-alojen vai-
kutuksesta noin 100-kertaiseksi.

6.3 Testikappaleiden muoto

SP-puristimella valmistettiin kahden muotoisia testikappaleita. Molemmat mallit esite-
tään kuvassa 28.



Kuva 28. Testikappaleiden mallit. Vasemmalla on esimerkiksi vetokokeissa käytetty pie-
nempi koiranluu. Toisen oikealta on öljyaltistuksissa käytetty suurempi koiranluu. Oike-
alla on suurempi koiranluu leikattuna öljyaltistuksessa käytettävään muotoon.

Vasemmalla olevien kapeampien sauvojen koko pituus on 75 mm ja vetopituus 35 mm. Vetoalueen paksuus on 2 mm ja leveys 5 mm. Pieniä koiranluun mallisia kappaleita käy-
tettiin veto-, kovuus-, tiheys- ja palonkestotesteissä. Niitä käytettiin myös FTIR- ja DSC-
mittauksissa. Toinen valmistettu testikappalemalli oli suurempi koiranluu, esitettynä oi-
kealla kuvassa 10. Kappaleen pituus on 60 mm ja paksuus 5 mm. Näitä kappaleita käy-
tettiin öljyaltistuksissa kuvan 10 mukaan leikattuna.

7. VANHENNUSMENETELMÄT

7.1 UV-vanhennus

Testattavaa materiaalia altistettiin granulaattimuodossa ultraviolettisäteilylle. UV-säteily luotiin ultraviolettilampuilla, jotka säteilevät UVB- ja UVA -säteilyä sekä näkyvää valoa. UVB-säteily on alueella 290 – 315 nanometriä, UVA-säteily alueella 315 – 400 nm ja näkyvä valo 400 – 600 nm. UV-lampun lähettämä säteily määrä UVB-alueella on 0,7 W/m², UVA-alueella 12,1 W/m² ja näkyvän valon alueella 3,1 W/m². Kaappi on karakterisoitu niin, että sen intensiteetin suuruusluokka on karkeasti Suomen kesäpäivän aurinko. Kuukauden pituudeksi laskettiin 30 vuorokautta. SEBS-granulaattien vanhennusajat olivat 1, 2, 4 ja 6 kuukautta. Rinnakkaismateriaaleja vanhennettiin 3 kuukautta.

Granulaatit sijoitettiin vanhennuksen ajaksi mustiin polypropeenista valmistettuihin muovirasioihin. Säteilyn pääsy granulaatteihin varmistettiin rasioiden matalilla reunoilla sekä käyttämällä granulaattia vain kahdesta kolmeen kerrosta. Jokaiseen rasiaan laitettiin 200 grammaa granulaattia. Vanhennusastioiden mitat ja granulaattien jakautuminen esitetään kuvassa. Granulaatteja sekoitettiin viikoittain, jotta voitiin varmistaa säteilyn tasainen jakautuminen. UV-kaapin lämpötilaa seurattiin viikoittain.

7.2 Terminen vanhennus

Termisessä vanhennuksessa granulaatteja vietiin lämpötilasykliä läpi toistuvasti. Granulaatit laitettiin tiiviisiin pakasterasioihin, joihin jokaiseen laitettiin 200 grammaa. Yksi sykli kesti aina yhden vuorokauden ja viikossa suoritettiin viisi sykliä. Jokainen sykli sisälsi seuraavat lämpötilojen muutokset samassa järjestyksessä:

1. 3,5 tuntia huoneenlämmössä
2. 3,5 tuntia uunissa, keskilämpötila + 80 °C
3. 0,5 tuntia huoneenlämmössä
4. 16 tuntia pakastimessa, keskilämpötila – 25 °C

Syklin loppuessa palattiin vaiheeseen yksi. SEBS-granulaattien termiset vanhennukset kestivät 10, 20, 40 ja 80 sykliä. Rinnakkaismateriaaleja vanhennettiin 50 sykliä.

7.3 Moninkertainen prosessointi ja UV-vanhennus

Timosen opinnäytetyössä tehtiin samalla materiaalille vanhennuksia, joissa yhdistyivät moninkertainen prosessointi sekä UV-vanhennus. Tutkimuksessa prosessoitiin samaa materiaalia yhteensä 7 kertaa niin, että aina ruiskuvalun jälkeen valmistetut kappaleet rouhittiin ja ruiskuvalettiin uudestaan. Testaukset tehtiin 1, 2, 3, 5 ja 7 prosessointikerran

jälkeen, jotta voitiin tutkia tarkasti prosessointikertojen vaikutusta materiaalin ominaisuuksiin. Tutkimuksella simuloitiin materiaalin kierrätyksessä tapahtuvia useita prosessointikertoja. Tässä työssä otetaan huomioon 3 ja 7 kertaa kierrätetyt materiaalit.

UV-vanhennus toteutettiin eri tavoin kuin tässä tutkimuksessa. Timonen vanhensi UV-kaapissa jo ruiskuvalettuja kappaleita, jotka käännettiin vanhennuksen puolella välissä. Oletuksena tutkimusasettelussa oli, että granulaattivanhennuksessa säteily jakautuu tasaisesti koko materiaaliin, kun taas kappalevanhennuksessa se vaikuttaa lähinnä kappaleen pinnalla olevaan materiaaliin. Näytteitä pidettiin UV-kaapissa 1000 tuntia, mikä vastaa noin 42 vuorokautta. UV-kaapissa oli neljä UVA-351 – tyyppistä 40 W:n mustavalololisteputkea. [44]

8. TESTAUSMENETELMÄT

8.1 Tiheys

Materiaalin tiheyden mittaus perustuu Arkhimedeeseen lakiin, jossa määritellään että nesteeseen upotetun kappaleen paino vähenee yhtä paljon, kuin sen syrjäyttämän veden paino on. Mittauksissa punnitaan ensin testikappaleen paino ilmassa ja sen jälkeen vedessä. Mittaus tehdään tyypillisesti tiheysmittarilla, joka laskee edellä saatujen tietojen ja mittanesteen tiheyden perusteella testikappaleen tarkan tiheyden. Tiheysmittauksissa on otettava huomioon mittanesteen lämpötila, sillä lämpötila vaikuttaa nesteen tiheyteen. [45] Mittauksissa tehtiin kaksi rinnakkaista mittausta tulosten varmistamiseksi.

8.2 Kovuus

Materiaalien kovuudet mitattiin tässä työssä Shore A -menetelmällä. Shore -testi on yleinen tapa mitata muovimateriaalien kovuutta ja se perustuu materiaalin vastukseen, kun sitä vasten painetaan mittapäätä. Kovuusmittaus on empiirinen menetelmä, eivätkä materiaalin muut ominaisuudet välttämättä korreloi sen antamien tulosten kanssa. Shore -mittauksissa käytetään kahta asteikkoa: Shore A ja Shore D. Ne eroavat toisistaan mittauspään muodolla: Shore A:n mittauspää on katkaistu kartio, kun taas Shore D:n mittauspää on muodoltaan kokonainen kartio ja siten terävämpi kuin Shore A:n. Shore A -asteikkoa suositellaan käytettäväksi pehmeillä materiaaleilla, kuten kumeilla, kun Shore D on suositeltu menetelmä kovemmilla materiaaleilla. Muovi- ja kumimateriaalien joustavuuden takia mittapään painauma materiaaliin muuttuu ajan kanssa, jonka takia kovuus voidaan mitata useilla eri ajankohdilla. [46]

Tässä työssä testikappaleiden kovuus testattiin Shore A-menetelmällä. Näytteitä laitettiin mittauksessa kaksi päällekkäin niiden ohuuden takia. Mittaus tehtiin silmämääräisesti aina samasta kohtaa, koiranluun mallisen testikappaleen pään keskikohdasta. Jokainen viidestä testipisteestä mitattiin eri näytteestä. Jokaisesta mittauksesta mitattiin kovuus välittömästi (0 sekuntia) sekä sekuntikellolla mitattuna 15 sekunnin kohdalla. Testauksen aikana mitattiin myös huoneenlämpötila sekä suhteellinen kosteus.

8.3 Vetokoe

Vetokoe on erittäin tyypillinen materiaalien mekaanisen testauksen menetelmä. Ne ovat paljon käytettyjä testauksia niiden yksinkertaisuuden ja edullisuuden takia. Lisäksi sen avulla voidaan tutkia materiaalin monia eri ominaisuuksia. Tutkittavia suureita ovat esimerkiksi kimmomoduuli, myötölujuus, venymä ja vetolujuus. [47]

Vetokokeet tehtiin Instron 5967-merkkisellä aineenkoetuslaitteistolla. Mittausjärjestely havainnollistetaan kuvassa 29. Mittausten alussa käytettiin Instronin valmistamaa ekstensometriä kimmomoduulin tarkkaan määrittämiseen. Veto-ohjelma aloitettiin nopeudella 5 mm/min, jolloin ekstensometri oli kiinnitettynä näytteeseen. Kun näytettä oli venytetty 5 millimetriä, ekstensometri poistettiin ja vetonopeus nostettiin nopeuteen 50 mm/min.



Kuva 29. Vetokoejärjestelyt ilman ekstensometriä

Kimmomoduuli E voidaan laskea vetokoekäyrän lineaariselta alueelta kulmakertoimen avulla. Se laskettiin venymäalueella 0,02 – 0,03 % käyttämällä kaavaa

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\left(\frac{F_2}{A_0} - \frac{F_1}{A_0}\right)}{\left(\frac{\Delta L_2}{L_0} - \frac{\Delta L_1}{L_0}\right)}$$

Missä σ on vetojännitys (MPa), ε on venymä, F on testauksessa mitattu voima (N), A_0 on kappaleen poikkipinta-ala ennen vetoa (mm²), L on pituuden lisäys suhteessa alkuperäiseen pituuteen ja L_0 on koekappaleen alkuperäinen pituus. [48]

Lisäksi vetokoekäyristä määritettiin vetojännitys 100 ja 300 % venymissä sekä murtovenymä.

8.4 Öljyaltistus

Öljyaltistuksessa tutkitaan öljyn absorptiota materiaaliin tietyn aikavälin kuluessa. Testaukset tehtiin UL – 157 Gaskets and Seals – standardin mukaisesti.

Öljyaltistuksessa käytettiin muista testeistä poiketen erilaisia testikappaleita. Kuvassa 28 havainnollistetaan altistettujen kappaleiden malli. Öljyaltistuksessa testikappaleita pidettiin öljyssä $70 \pm 0,5$ tuntia huoneenlämpötilassa. Käytetty öljy oli UL-157 -standardin mukaista IRM 90 – referenssiöljyä.

Ennen altistusta näytteet punnittiin ensin ilmassa, jonka jälkeen ne huuhdeltiin teknisessä etanolissa. Huuhtelun jälkeen ne punnittiin kolme kertaa vedessä, jonka jälkeen ne ripustettiin metallikoukusta öljyyn. Jokaisessa astiassa oli yksi näyte, jonka öljy peitti kokonaan. Altistusajan jälkeen testikappaleet poistettiin yksitellen öljystä ja pyyhittiin kevyesti paperilla liiallisen öljyn poistamiseksi. Välittömästi tämän jälkeen kappaleet punnittiin jälleen ilmassa, huuhdeltiin teknisessä etanolissa ja punnittiin kolme kertaa vedessä. Altistuksessa tapahtunut tilavuudenmuutos laskettiin kaavalla

$$\Delta V \% = \frac{[(m_3 - m_4) - (m_1 - m_2)] \times 100 \%}{m_1 - m_2}$$

jossa m_1 on näytteen paino ilmassa ennen altistusta, m_2 näytteen paino vedessä ennen altistusta (keskiarvo kolmesta mittauksesta), m_3 näytteen paino ilmassa altistuksen jälkeen ja m_4 näytteen paino vedessä altistuksen jälkeen. Kaikki painot on mitattu koukkuihin. Jokaisesta näytteestä tehtiin kolme rinnakkaista altistusta ja saatu tilavuudenmuutos laskettiin näiden kolmen mittauksen keskiarvona.

8.5 Palonkesto

Muovien kemiallisen rakenteen takia ne usein syttyvät helposti, kun niihin kohdistuu yhtäaikaaisesti korotettuja lämpötiloja ja happea. Palamisen vuoksi muoveille on kehitetty useita metodeja, joilla voidaan luokitella ja mitata palamisen ominaisuuksia, sekä palonestoaineiden vaikutuksia niihin. [49] Tässä työssä käytetään sovelletusti standardia UL-94. Standardia ei voitu täysin noudattaa koekappaleiden pienen koon ja väärän muodon vuoksi, mutta koska kaikki testikappaleet on testattu samalla tavoin, ovat tulokset keskenään vertailukelpoisia.

Ennen mittauksia näytteitä vakioitiin vakio-olosuhdelaboratoriossa 24 tunnin ajan. Vakionnin jälkeen muoviin kohdistettiin liekki, jonka vaikutuksia muovikappaleeseen tutkittiin. Mittauksissa kirjattiin ylös jälkipaloaika sekunteina 10 sekunnin polttamisen jälkeen, jälkipaloaika sekunteina seuraavan 10 sekunnin polttamisen jälkeen sekä jälkihehku aika toisen polton jälkeen sekunteina. Lisäksi mittauksissa tutkittiin eteneekö liekki tai hehku pidikkeeseen asti ja syttyykö näytteen alla oleva pumpuli näytteestä pudonneista osista.

8.6 FTIR-spektroskopia

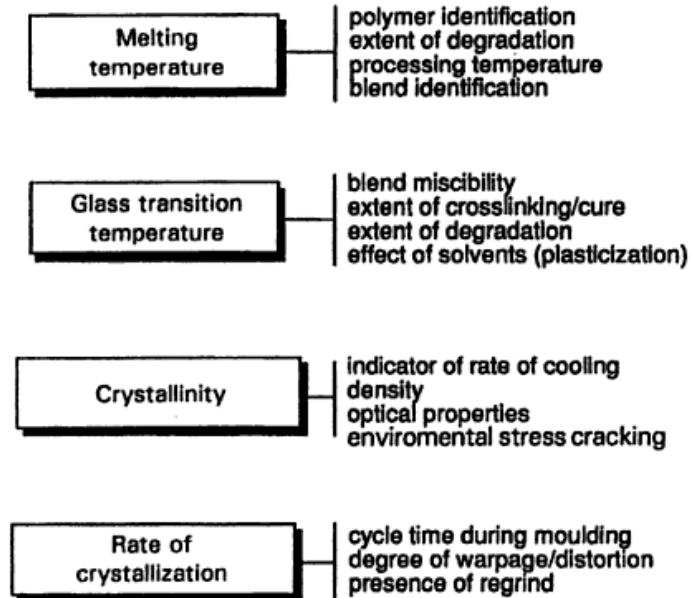
Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopiolla (FTIR) voidaan käyttää kemiallisten yhdisteiden rakennetutkimukseen sekä ennalta tunnettujen orgaanisten yhdisteiden tunnistamiseen. Infrapunaspektroskopia (IR) on yksi tärkeimmistä menetelmistä, jolla voidaan tutkia molekyylin rakennetta. Tutkimuksessa näytteeseen kohdistetaan infrapunasäteilyä, joka aiheuttaa erityisesti orgaanisissa molekyyleissä emissiota ja absorptiota. IR-säteilyn aiheuttama absorptio aiheutuu tutkittavan aineen atomien välisten sidosten absorboimasta energiasta. Koska jokaisella funktionaalisella ryhmällä on sille ominainen aallonpituusalue jolla IR-säteily absorboituu, voidaan saatavasta IR-spektristä päätellä mitä funktionaalisia ryhmiä tutkittava aine sisältää. Spektristä voidaan tutkia ainetta sekä kvantitatiivisesti että kvalitatiivisesti.

Tavallisella IR-spektrometrillä mittaaminen perustuu valon dispersioon, mutta IR-spektrejä voidaan mitata myös valon interferenssin mittaamiseen perustuvilla laitteilla. Laitteisto muuttaa saadun interferenssikuvan matemaattisella Fourier-muunnoksella spektriksi, jolloin menetelmää kutsutaan FTIR-spektroskopiaksi. FTIR-spektroskopiolla on useita etuja verrattuna IR-spektroskopiaan, kuten suurempi säteilyn läpäisykyky ja parempi taajuuksien erotuskyky. [50]

8.7 DSC-analyysi

Differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (DSC) on terminen analysointimetodi, jolla voidaan tutkia polymeerin sulamislämpötilaa, lasisiirtymälämpötilaa, kiteisyysastetta, sulamislämpöä ja kovettumisastetta. DSC on erinomainen tutkimusmenetelmä muovien hajoamisen ja vanhenemisen tutkimuksessa, sillä se vaatii hyvin pienen näytekoon ja sillä voidaan tutkia polymeerin termistä historiaa, esimerkiksi prosessointia. Lisäksi T_g -lämpötilan analysoinnilla voidaan saada tietoa vanhenemisesta, sillä vanheneminen usein muuttaa sen lämpötilaa. [51]

DSC:llä saatuja käyriä ja arvoja voidaan soveltaa laajasti käytäntöön. Kuvassa 30 esitetään DSC-analyysistä saatavia tietoja polymeerin termisistä ominaisuuksista ja niiden soveltamisesta käytäntöön.



Kuva 30. DSC-analyysillä tutkittavia termisiä ominaisuuksia ja niiden soveltaminen käytäntöön [51, s.111]

DSC-analyysillä tutkitaan faasimuutoksissa ja kemiallisissa reaktioissa tapahtuvia lämmön muutoksia lämpötilan funktiona. Tutkimuksessa verrataan keskenään lämpövirtaa näytteeseen ja referenssikappaleeseen samassa lämpötilassa. Molempien näytteiden lämpötilaa nostetaan vakionopeudella yhtäaikaaisesti. Koska DSC-analyysi tapahtuu vakio­lämpötilassa, lämpövirta vastaa entalpiaa. Endotermisissä reaktioissa näytteeseen absorboituu lämpöä, jolloin lämpövirta näytteeseen on suurempi kuin referenssikappaleeseen. Eksotermisissä reaktioissa lämpövirta näytteeseen on pienempi kuin referenssikappaleeseen. Saaduista tiedoista piirretään kuva, jossa näkyvät kappaleessa tapahtuneet muutokset. [52]

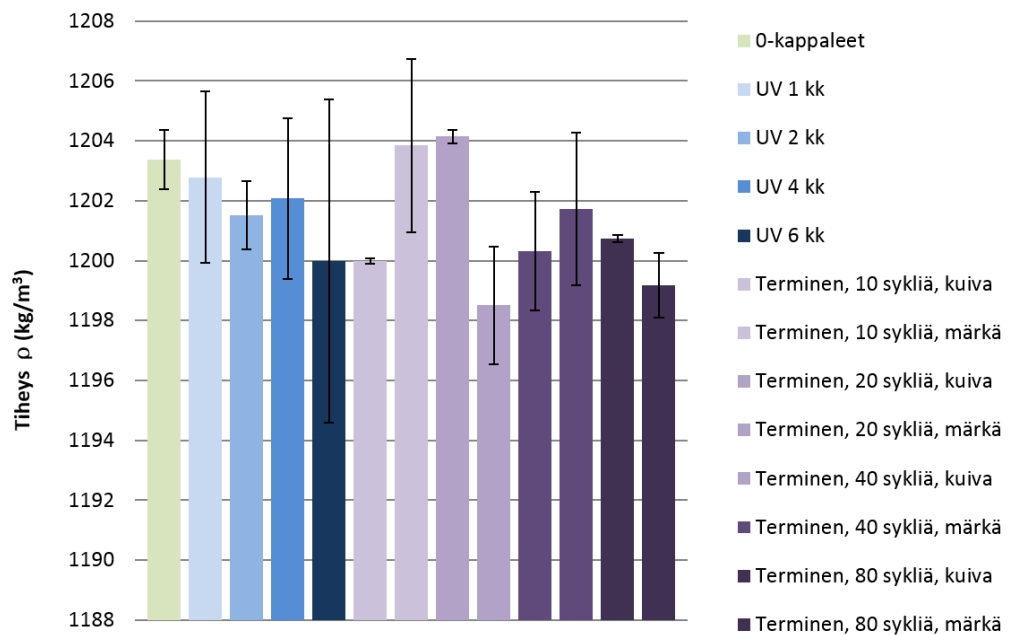
Tässä tutkimuksessa DSC-analyysit tehtiin lämpötilavälillä $-75 - 250$ °C. Lämmityksiä tehtiin kaksi prosessointihistorian poistamiseksi. Prosessointihistoria poistettiin, koska tutkimuksessa haluttiin keskittyä vanhennusten aiheuttamiin vaikutuksiin termisissä ominaisuuksissa.

9. TULOKSET JA ANALYSOINTI

9.1 OnFlex™-materiaalin vanhennukset

9.1.1 Tiheys

Tiheysmittauksien tulokset löytyvät taulukosta 8 liitteestä A. Kuvassa 31 esitetään mitatut tiheydet ennen ja jälkeen vanhennusten.

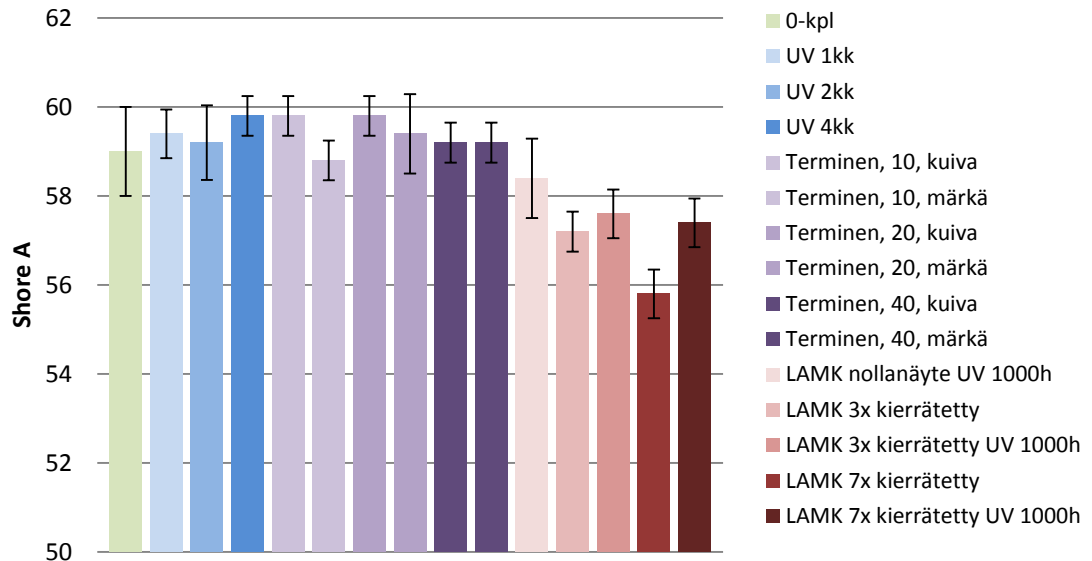


Kuva 31. Materiaalin tiheys ennen ja jälkeen vanhennusten

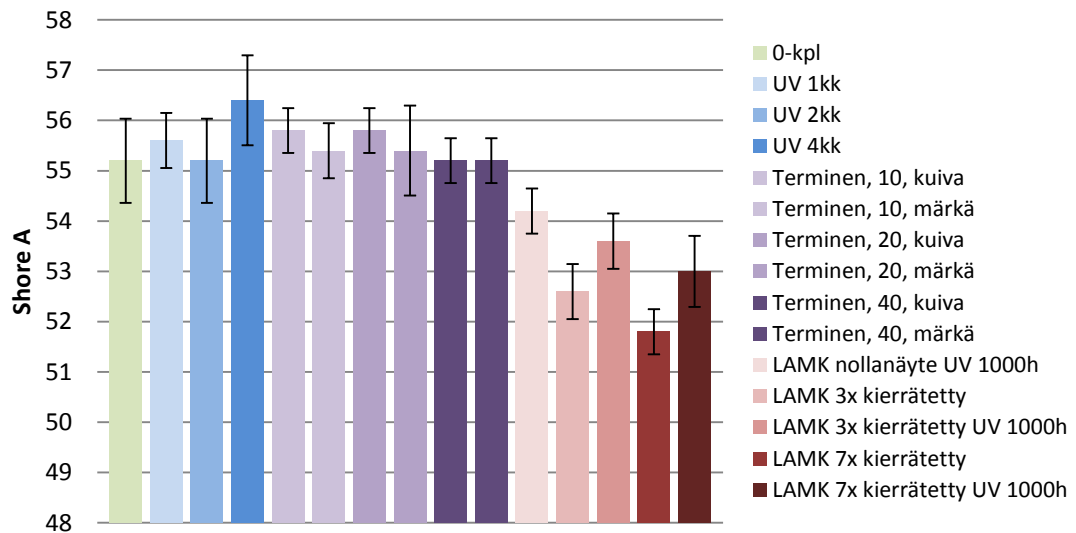
Tuloksista nähdään, että vanhennukset eivät juuri vaikuta materiaalin tiheyteen. UV-vanhennuksessa tiheys vaikuttaisi laskevan hieman vanhennusajan kasvamisen myötä, mutta on huomattava että keskihajonnat ovat suuria. Terminen vanhennus pienentää tiheyttä hieman, mutta muutos ei ole huomattava.

9.1.2 Kovuus

Kovuusmittauksien tulokset löytyvät taulukosta 9 liitteestä A. Shore A-mittarilla mitatut kovuudet ajanhetkillä 0 s ja 15 s esitetään kuvissa 32 ja 33.



Kuva 32. Shore A-kovuudet mitattuna 0 s kohdalla



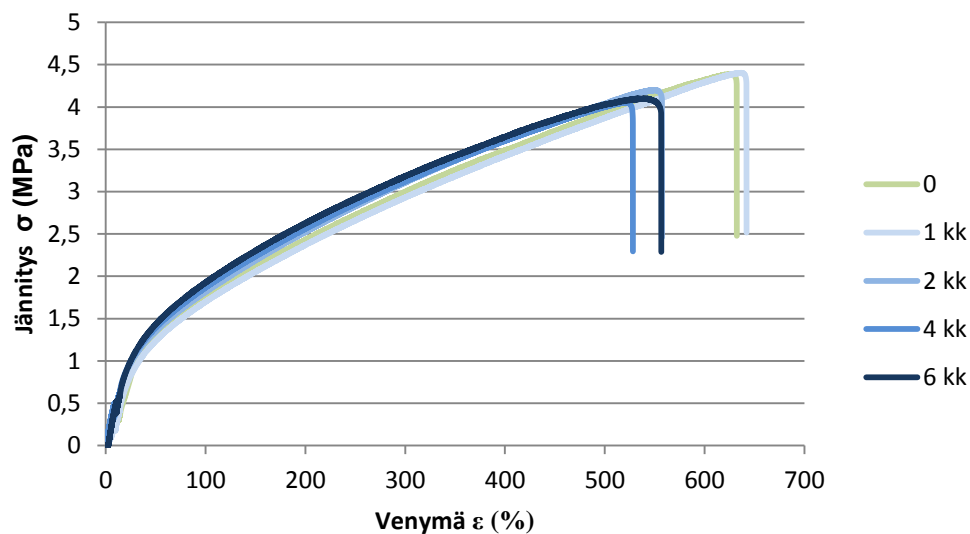
Kuva 33. Shore A-kovuudet mitattuna 15 s kohdalla

Kuvaajista nähdään tuloksien olevan hyvin tasaisia UV-vanhennuksissa ja termisissä vanhennuksissa. Pienet eroavaisuudet ovat normaalihajonnan sisällä, joten voidaan todeta että UV-säteily tai lämpötilan vaihtelut eivät vaikuta kyseisen materiaalin kovuuteen. Monta kertaa prosessoitujen näytteiden kovuus laskee huomattavasti. Kuvaajista nähdään, että uudelleen prosessoitujen näytteiden UV-vanhennus kovettaa materiaalia verrattuna vastaavaan materiaaliin, jota ei ole UV-vanhennettu. Lisäksi nähdään, että prosessoimattoman, mutta 1000 tuntia UV-vanhennetun näytteen kovuus on hieman alempana kuin neitseellisen näytteen ja kuukauden ajan UV-vanhennetun näytteen. Eron voidaan olettaa johtuvan siitä, että kyseinen näyte on prosessoitu kerran enemmän. Teoriaa tukee se, että kuvaajista nähdään selkeästi materiaalin pehmenevän prosessointikertojen myötä. Lopputuloksena kuvista 32 ja 33 voidaan tulkita, että prosessointikertojen määrä

vaikuttaa SEBS-termoelastin kovuuteen huomattavasti enemmän kuin UV- ja terminen vanhennus. Erot eivät ole kuitenkaan kovin suuria, sillä eroa neitseellisen ja 7 kertaa vanhennetun materiaalin kohdalla on noin 6 %.

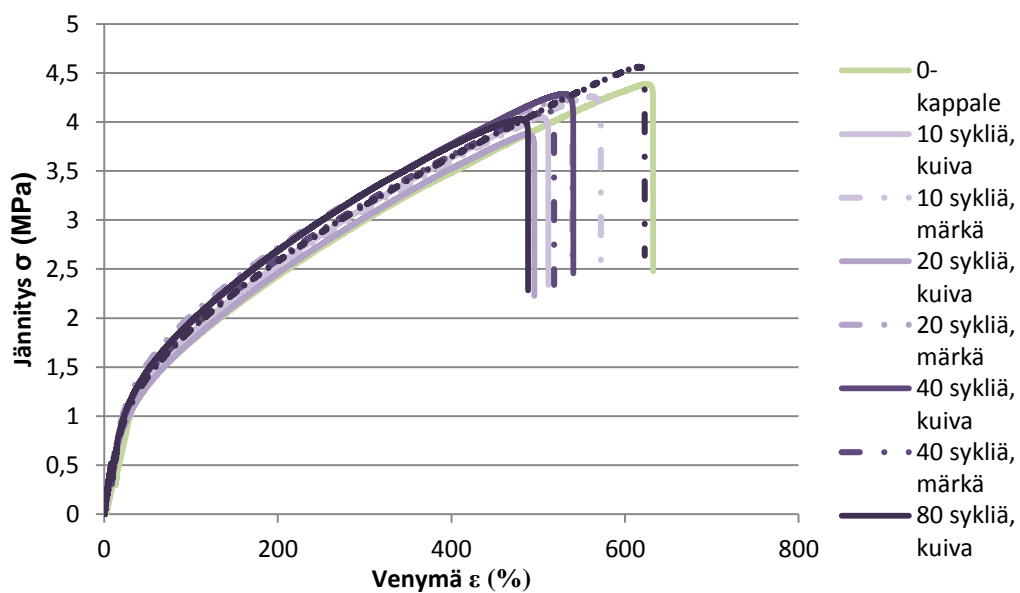
9.1.3 Vetokoe

Vetokokeista saatujen arvojen keskiarvot löytyvät taulukosta 10 liitteestä A. Kuvassa 34 esitetään UV-vanhennettujen kappaleiden vetokoekäyrien vertailu. Kutakin aikaväliä on valittu esittämään edustava käyrä kaikista tuloksista.



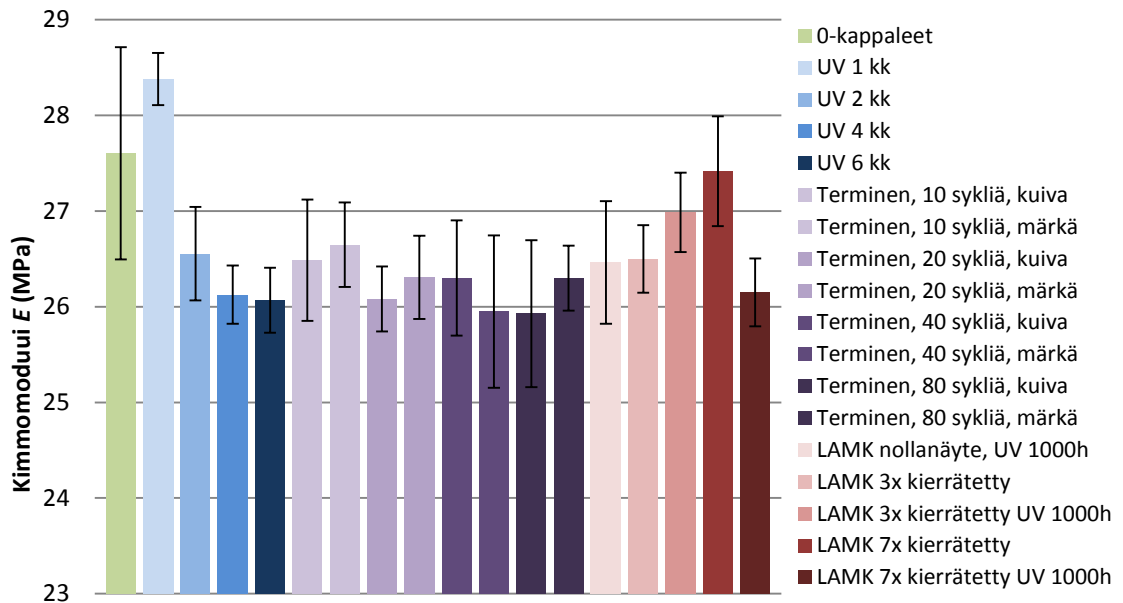
Kuva 34: UV-vanhennettujen kappaleiden vetokoekäyrät

Kuvassa 35 esitetään termisesti vanhennettujen kappaleiden vastaavat käyrät.



Kuva 35: Termisesti vanhennettujen kappaleiden vetokoekäyrät

Kuvassa 36 näytetään vetokokeista saadut molempien vanhennusten kimmomoduulien arvot.

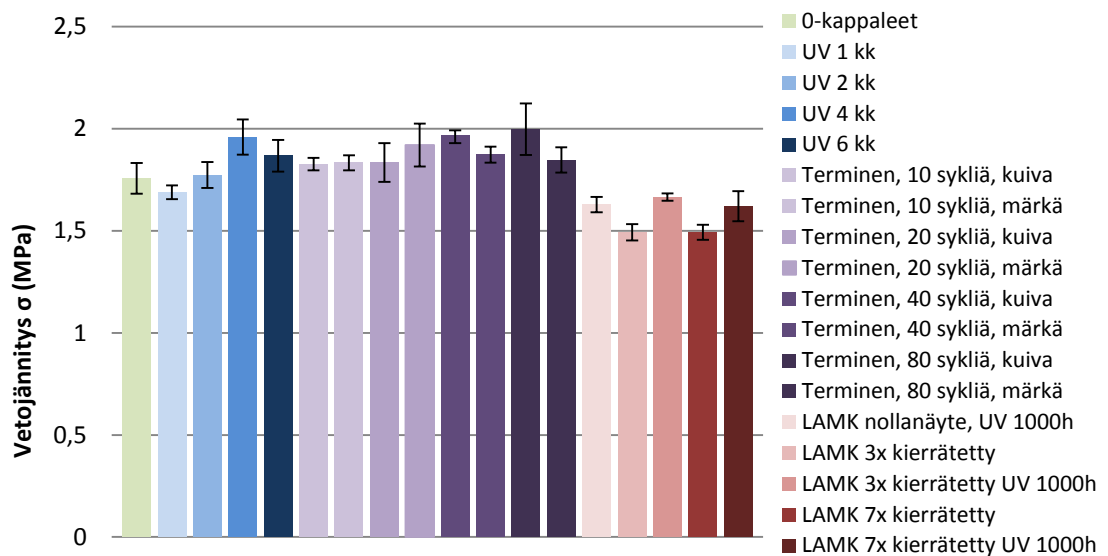


Kuva 36: Vanhennettujen näytteiden kimmomoduulit (MPa)

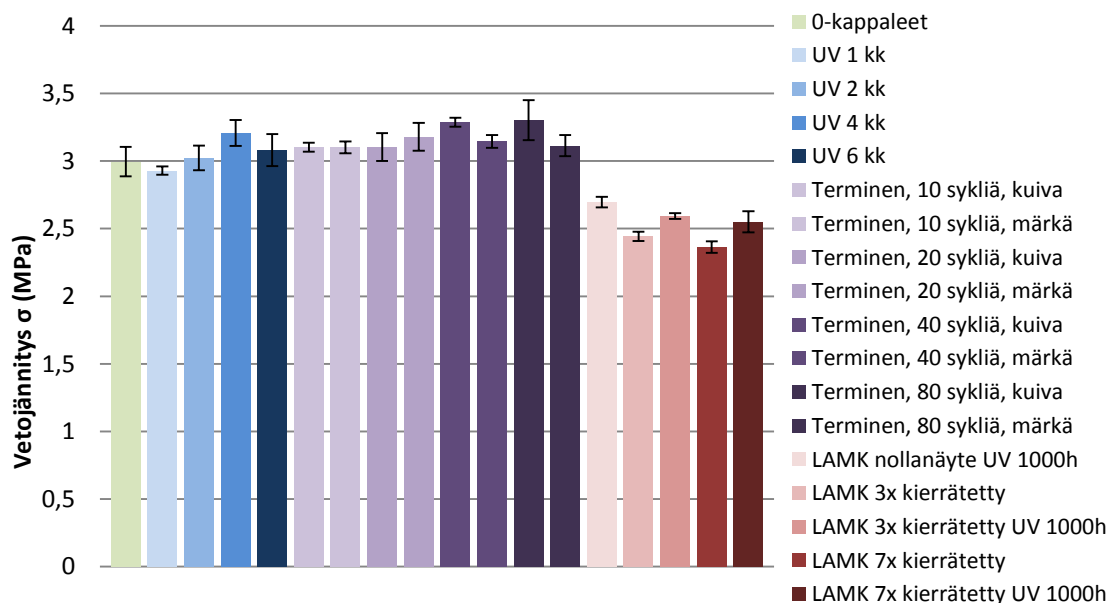
Tuloksista nähdään, että UV-vanhennus pienentää SEBS:n kimmomoduulia, samoin kuin terminen vanhennus. Molemmissa vanhennuksissa kimmomoduuli pienenee ajan vanhennusajan kasvaessa. Veden läsnäololla termisessä vanhennuksessa ei näyttäisi olevan vaikutusta kimmomoduuliin. Kuvasta nähdään kimmomoduulin kasvavan hieman prosessointikertojen myötä. Kuitenkin kun materiaalia on UV-vanhennettu 1000 tuntia ja kierrätetty seitsemän kertaa, huomataan että kimmomoduulin arvo laskee hieman vanhentamattomasta materiaalista.

Yhden kuukauden UV-vanhennuksen kimmomoduuli on kuitenkin huomattavasti kaikkia muita näytteitä suurempi. Koska saatu arvo ei sovi sarjaan ja vastaavia tuloksia on saatu myös muista mittauksista, voidaan todeta että materiaalin prosessoinnissa on ollut ongelmia, eivätkä kyseisen materiaalin mittaustulokset ole edustavia. Ongelma voidaan johtaa vialliseen prosessointiin, sillä prosessointivanhennussarjan 1000 tuntia UV-vanhennetun, mutta prosessoimattoman materiaalin kimmomoduuli on neitseellisen materiaalin arvoa pienempi. Kyseisen materiaalin kimmomoduuli on hieman liian pieni sopivaksi UV-vanhennussarjaan, mutta on huomattava, että kyseinen näyte on prosessoitu useammin kuin UV-vanhennussarjan näytteet. Koska uudelleenprosessointi pienentää kimmomoduulin arvoa, voidaan saadun tuloksen todeta sopivan hyvin UV-vanhennussarjan tuloksiin. Sama ongelma havaittiin yhden kuukauden UV-vanhennetun materiaalin öljyaltistuksissa, mutta kun mittaukset toistettiin uusilla kappaleilla eri prosessoinnista, sopivat tulokset muuhun UV-vanhennussarjaan. Vetokokeita ei toistettu uusilla kappaleilla eri prosessoinnista, sillä kyseessä on lyhin vanhennusaika, eikä se siten ole merkittävä verrattuna pidempiin vanhennusaikoihin.

Kuvissa 37 ja 38 esitetään vanhennettujen materiaalien vetojännitykset 100 % ja 300 % venymien kohdalla.



Kuva 37. Vanhennettujen kappaleiden vetojännitykset 100 % venymän kohdalla



Kuva 38. Vanhennettujen kappaleiden vetojännitykset 300 % venymän kohdalla

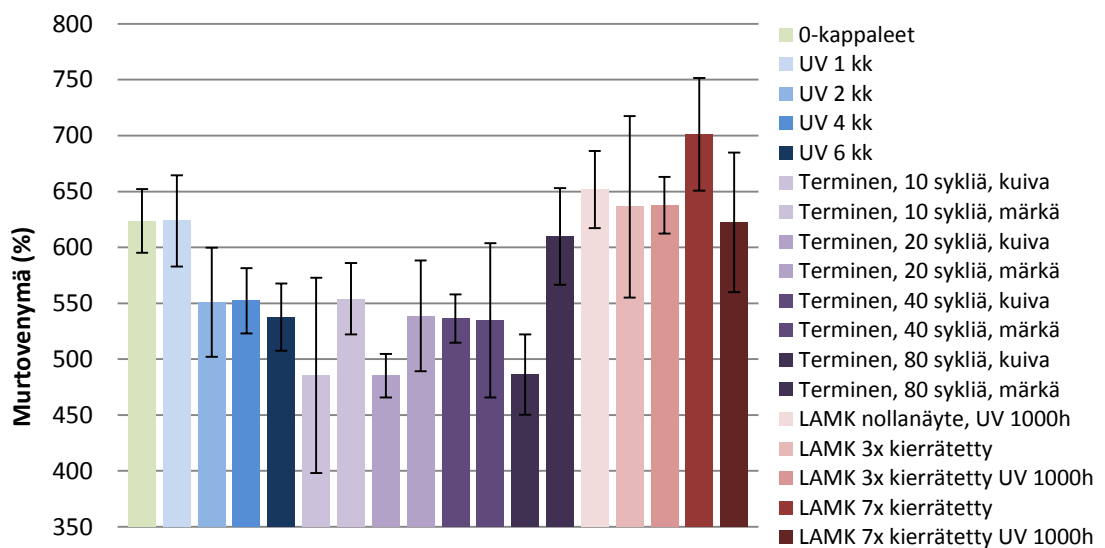
UV-vanhennettujen näytteiden vetojännityksen arvot nousevat hieman sekä 100 että 300 % venymässä vanhennusajan kasvaessa. Poikkeuksena on yhden kuukauden vanhennusaika, jonka vetojännityksen arvot ovat hieman muita alempana. On kuitenkin muistettava, että kyseinen näyte on peräisin epäonnistuneesta prosessoinnista, joten sitä ei tule ottaa huomioon. Vetojännityksen kasvu viittaa elastomeerifaasin ristosilloittumiseen, mutta

kuuden kuukauden vanhennustuloksen huomataan kääntyvän laskuun. Muutos viittaa siihen, että dominoiva vanhenemismekanismi vaihtuu ristisilloittumisesta ketjujen katkeamiseen pitkällä aikavälillä. Tämä käy yhteen kirjallisuusselvityksen kanssa, jossa todettiin UV-vanhennuksen aiheuttavan SEBS:lle ketjujen katkeilua. On kuitenkin huomioitava, että muutokset ovat melko pieniä ja keskihajontaa ilmenee jonkin verran. Tuloksen varmistamiseksi UV-vanhennusta tulisi jatkaa pidempi aikaväli kuin kuusi kuukautta.

Myös termisessä vanhennuksessa vetojännityksen arvot nousevat. Suurin nousu tapahtuu vasta 40 syklin kohdalla ja sen jälkeen. Tästä voidaan olettaa, että lämpötilojen vaihtelujen aiheuttama dominoiva vanhenemismekanismi on ristisilloittuminen, mikä sopii yhteen kirjallisuusselvityksen kanssa. Tuloksista nähdään myös, että vedessä olleilla näytteillä on kuivissa olosuhteissa olleita näytteitä pienemmät vetojännitykset arvot. Vaikuttaisi siltä, että veden läsnäolo joko ehkäisee ristisilloittumista tai aiheuttaa ketjujen katkeilua. Tulee kuitenkin huomata, että erot ovat jälleen pieniä, eikä suuria johtopäätöksiä voi vetää näin pienen otannan perusteella.

Kuvista nähdään selkeästi, että uudelleenprosessointi heikentää vetojännitystä huomattavasti molemmissa venymissä verrattuna neitseelliseen materiaaliin. Myös tässä huomataan UV-vanhennussarjassa huomattu vetojännitystä kasvattava vaikutus, sillä UV-vanhennettujen materiaalien arvot ovat vastaavia UV-vanhentamattomia suurempia. Tulosten perusteella voidaan päätellä, että uudelleenprosessointi aiheuttaa SEBS:lle ketjujen katkeilua. Tämä on pääteltävissä myös kirjallisuussosion perusteella, sillä prosessoinnissa läsnä olevien leikkausvoimien on todistettu aiheuttavan ketjujen katkeilua yhdistettynä korkeisiin lämpötiloihin.

Kuvassa 39 esitetään vanhennettujen materiaalien murtovenymät keskihajontoineen.



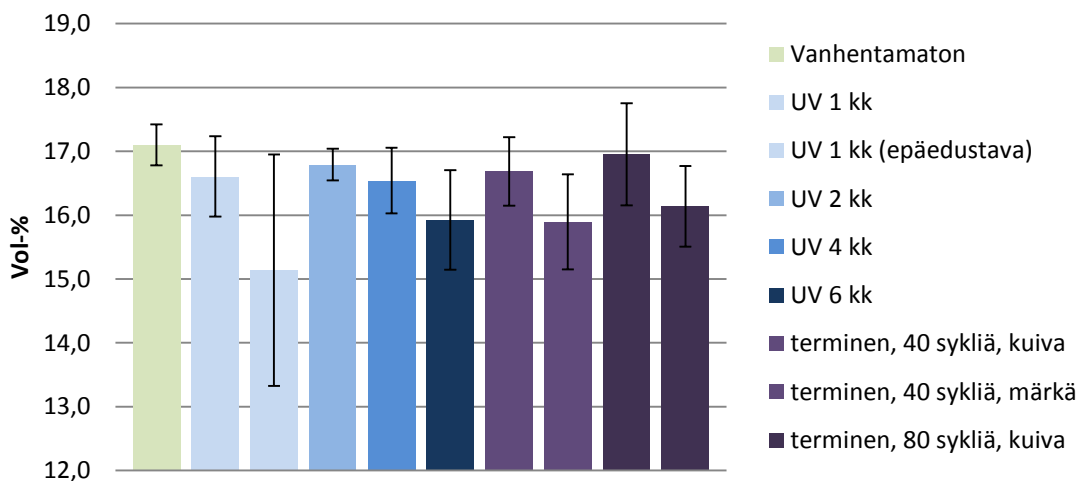
Kuva 39. Vanhennettujen näytteiden murtovenymät (%)

Kuvasta nähdään selvästi, että sekä UV-säteily ja lämpötilojen syklinen vaihtelu laskevat murtovenymää huomattavasti. Vaikka keskihajonnat ovat suuria, voidaan todeta murtovenymien selvä lasku. Tulos käy yhteen vetojännityksen arvoista 100 % ja 300 % venymissä tehdyistä tulkinnoista, eli molemmat vanhennukset aiheuttavat SEBS:lle ristisilloittumista.

Kuvasta 39 nähdään myös, että odotetusti myös prosessoimalla vanhennetuilla näytteillä on hyvin suuri keskihajonta. Suuresta hajonnasta huolimatta voidaan kuitenkin todeta, että prosessointi ei vaikuta paljoo murtovenymään, vaan se on hyvin samaa luokkaa neitseellisen materiaalin kanssa. Vaikutus on huomattavasti pienempi kuin UV- ja termisen vanhennuksen aiheuttamat muutokset. Poikkeuksena on 7 kertaa kierrätetty, vanhentamaton näyte, jonka murtovenymä on huomattavasti kaikkia muita näytteitä suurempi.

9.1.4 Öljyaltistus

Öljyaltistuksessa saadut tulokset löytyvät liitteestä A taulukosta 11. Öljyaltistuksissa tapahtuneet tilavuudenmuutokset on esitettyä kuvassa 40.



Kuva 40. Öljyaltistuksessa tapahtunut tilavuuden muutos (%)

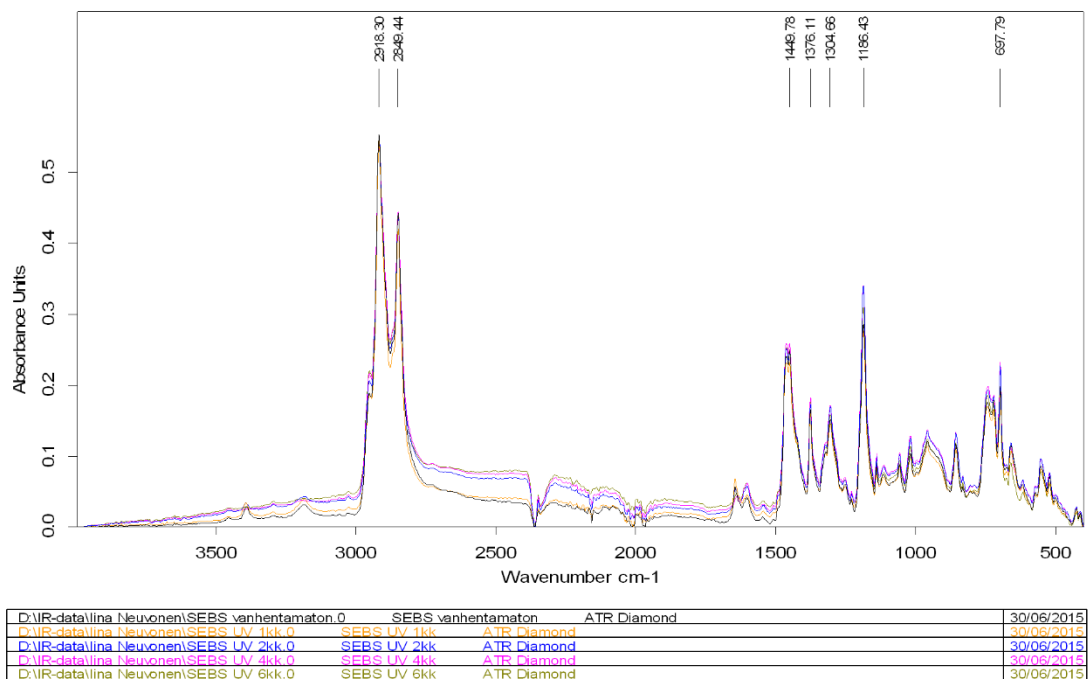
Kuvasta 38 nähdään, että UV- ja termisellä vanhennuksella on pieni vaikutus öljyn absorptioon. UV-vanhennetuissa kappaleissa ei eroa ole juurikaan keskihajonnan sisällä ensimmäisinä kuukausina, mutta 6 kuukauden kohdalla havaitaan noin 7 % lasku absorptiossa. Termisessä vanhennuksessa olleista kappaleista nähdään, että absorptio on laskenut materiaalissa, jota on vanhennettu veden ollessa läsnä verrattuna kuivissa olosuhteissa vanhennettuun. Kuivissa olosuhteissa vanhennetuissa kappaleissa ei nähdä öljyn absorptioon muutosta verrattuna neitseelliseen materiaaliin. Kuvasta havaitaan myös selvästi yhden kuukauden ajan UV-vanhennetun materiaalin epäedustava tulos, josta keskusteltiin myös vetokoetuloksien yhteydessä. Öljyaltistus toistettiin toisesta prosessointikerrasta peräisin olleilla kappaleilla, jolloin tulos sopii sarjaan. Myös tämän perusteella ongelman voidaan todeta olleen epäonnistuneessa ruiskuvalussa, eikä itse materiaalissa.

9.1.5 Palonkesto

Palonkestotestien tulokset esitetään taulukossa 12 liitteessä A. Palonkestotesteissä havaittiin, että sekä vanhentamattoman että UV- ja termisesti vanhennettujen näytteiden palonkestoluokka oli V0. Myöskään näytteiden välillä ei ollut suuria eroja, vaan keskihajonnat olivat pieniä. Voidaan siis todeta, ettei tehdyillä vanhennuksilla ollut vaikutusta SEBS:n palonkesto.

9.1.6 FTIR

Vanhentamattoman ja vanhetujen materiaalien FTIR-spektrit löytyvät kokonaisuudessaan liitteestä A kuvista 57 – 59. Kuvassa 41 esitetään UV-vanhetujen näytteiden spektrit verrattuna vanhentamattomaan näytteeseen.

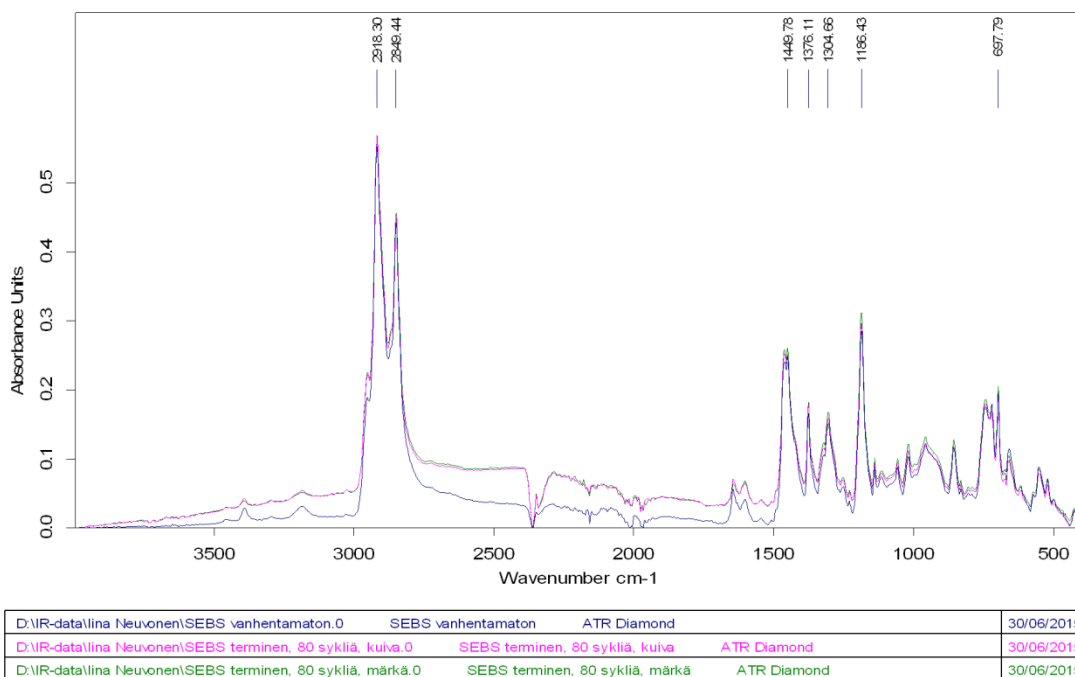


Page 1/1

Kuva 41. Vanhentamattoman ja UV-vanhennettujen materiaalien FTIR-spektrit

Saadusta spektristä nähdään, että vanhentamattoman ja UV-vanhennettujen näytteiden spektrit näyttävät hyvin samalta. Piikkien intensiteetit ja aaltoluvut vastaavat hyvin toisiinsa kaikkina vanhennusaikoina. Voidaan todeta, ettei tällä aikavälillä tehty UV-vanhennus vaikuta SEBS:n kemialliseen rakenteeseen merkittävästi. Timosen opinnäytetyössä havaittua esteripiikin katoamista ei havaita tässä tutkimuksessa. Eron voidaan olettaa johtuvan siitä, että uudelleenprosessointisarjassa UV-säteily kohdistuu pelkästään näytekapaleiden pintaan. Tässä työssä tehdyssä UV-vanhennussarjassa UV-säteily jakautuu tasaisesti koko materiaalin, jolloin yksittäisen molekyylin saama säteilykuorma on paljon pienempi.

Kuvassa 42 esitetään vanhentamattoman, sekä vedessä ja kuivissa olosuhteissa 80 syklin ajan termisesti vanhennetun näytteen FTIR-spektrit.



Page 1/1

Kuva 42. Vanhentamattoman ja termisesti 80 sykliä vanhennetun materiaalin FTIR-spektrit

Spektreistä nähdään, ettei myöskään terminen vanhentaminen tällä aikavälillä aiheuta muutoksia FTIR-spektriin. Myös näissä spektreissä absorptiopiikkien intensiteetit ja aaltoluvut vastaavat hyvin toisiaan, eli lämpötilojen vaihtelu ei aiheuta muutoksia SEBS:n kemiallisessa rakenteessa.

Toisaalta aiemmin havaittiin, että sekä UV- että terminen vanhennus aiheuttaa todennäköisesti ristosilloittumista SEBS:ssä. Saadut tulokset ovat siis ristiriitaisia keskenään. Kirjallisuudessa kuitenkin pääteltiin, että usein materiaalin mekaanisissa ominaisuuksissa havaitaan muutoksia ennen muutoksia IR-spektrissä. Vanhennuksia tulisi jatkaa pidempi aikaväli, jotta voitaisiin varmistaa FTIR-spektrin muuttuminen tai muuttumattomuus.

9.1.7 DSC-analyysi

DSC-analyysistä piirretyt käyrät esitetään kuvassa 60 liitteessä A. DSC-analyysissä havaittiin kovan faasin lasisiirtymälämpötila T_g ja sulamislämpötila T_m . Pehmeän faasin T_g -lämpötilaa ei nähty käyrässä. UV-vanhennus laskee lähes celsiusasteen sekä T_g - että T_m -lämpötiloja. Kuivissa olosuhteissa tehdyllä termisellä vanhennuksella ei ole mainittavia vaikutuksia tämän materiaalin termisiin ominaisuuksiin. Veden kanssa tehty terminen vanhennus laskee T_g -lämpötilaa reilun asteen. Huomatut erot ovat kuitenkin suhteellisen pieniä.

9.2 Rinnakkaismateriaalien vanhennukset

Materiaalin A termisessä vanhennuksessa tapahtui odottamaton ongelma, sillä veden kanssa tehdyssä vanhennuksessa käytetystä pakasterasiasta irtosi valkoista jauhetta sekä sisä- että ulkopuolelta. Jauhetta päätyi myös vanhennuksessa käytettyyn veteen, josta se tarttui granulaatteihin. Runsaasta huuhtelusta huolimatta jauhetta ei saatu kokonaan pois granulaattien pinnalta, jonka takia granulaatit näyttivät kuivattuina kuvan 43 mukaisilta.



Kuva 43: *Materiaalin A kosteissa olosuhteissa termisesti vanhennettuihin granulaatteihin tarttui vanhennusastiasta irronnutta valkoista jauhetta*

Irronneen jauheen uskotaan olevan polypropeenaa, josta kyseinen rasia on valmistettu. Pakasterasiassa on luultavasti valmistusvirhe, sillä muissa termisissä vanhennuksissa vastaavaa ilmiötä ei huomattu. Lisäksi termiset vanhennukset tehtiin pakasterasioiden valmistajan ilmoittamissa lämpötilarajoissa. Rasiasta materiaaliin päätyneet epäpuhtaudet vaikuttivat ilmeisesti ruiskuvaluun sekä materiaaliominaisuuksiin haitallisesti. Ruiskuvalussa oli suuria ongelmia ja hyvälaatuisia kappaleita oli vaikea valmistaa. Kuvassa 44 on esimerkki tästä materiaalista valmistetusta öljytestikappaleesta.



Kuva 44: *Materiaalista A ruiskuvaletun öljytestikappaleen poikkileikkaus*

Kuvasta nähdään, että öljytestikappaleen sisällä on suuri ilmatasku, mikä kulkee koko kappaleen läpi. Ulospäin ilmatasku havaittiin kappaleen selvänä turpeutena verrattuna muihin vastaaviin kappaleisiin. Myös vetokoesauvoihin kertyi ilmakuplia, mutta ei yhtä huomattavissa määrin kuin suurempiin öljytestikappaleisiin.

Materiaalin C UV-vanhennuksessa todettiin voimakas värin muuttuminen. Alun perin vaalea materiaali kellastui silmin havaittavasti, kuten nähdään kuvassa 45.

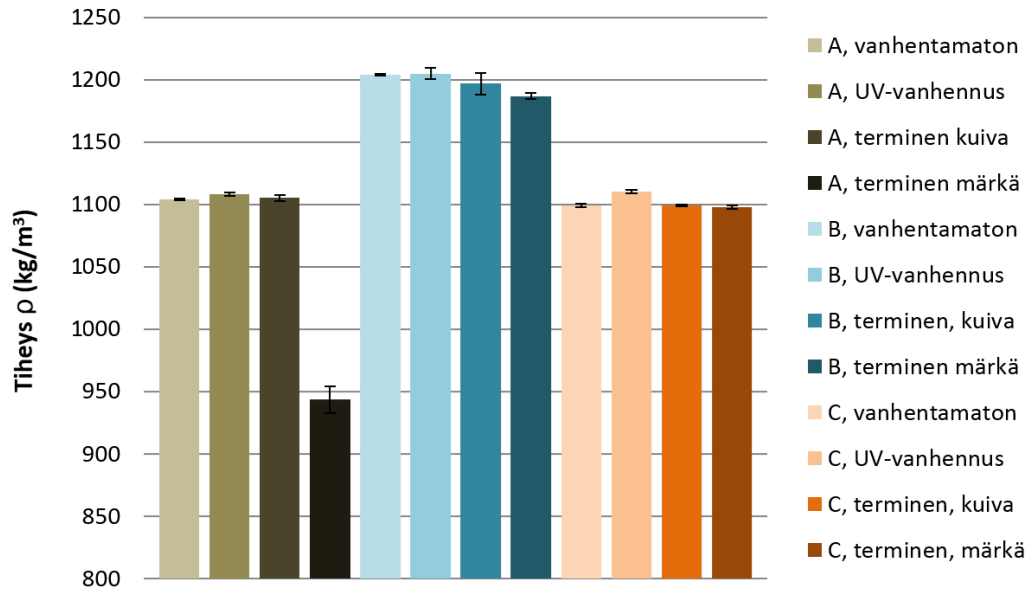


Kuva 45: Materiaalin C väri kellastui voimakkaasti UV-vanhennuksessa

Lisäksi ruiskuvalettaessa UV-vanhennettua materiaalia C huomattiin selkeä muutos vanhentamattomaan materiaaliin. Vanhennuksessa kellastunut granulaatti muuttui ruiskuvalussa selvästi ruskeaksi. Lisäksi valetut kappaleet haisivat voimakkaasti palaneilta ja niiden pinta muuttui selvästi karheammaksi.

9.2.1 Tiheys

Tiheysmittausten tulokset esitetään taulukossa 13 liitteessä B. Kuvassa 46 esitetään materiaalien A, B ja C tiheydet ennen ja jälkeen vanhennusten.

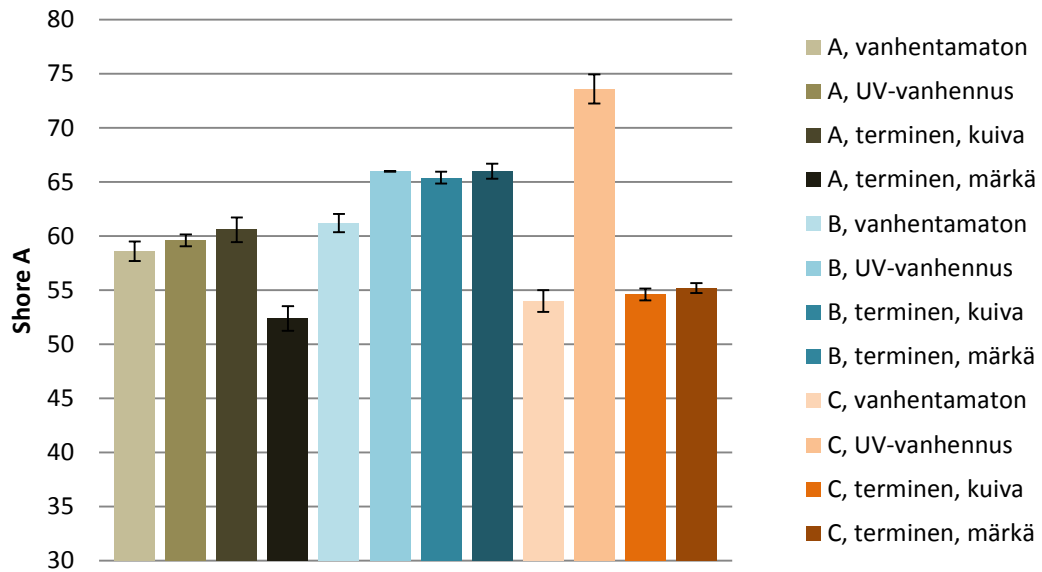


Kuva 46. Materiaalien A, B ja C tiheydet ennen ja jälkeen vanhennusten

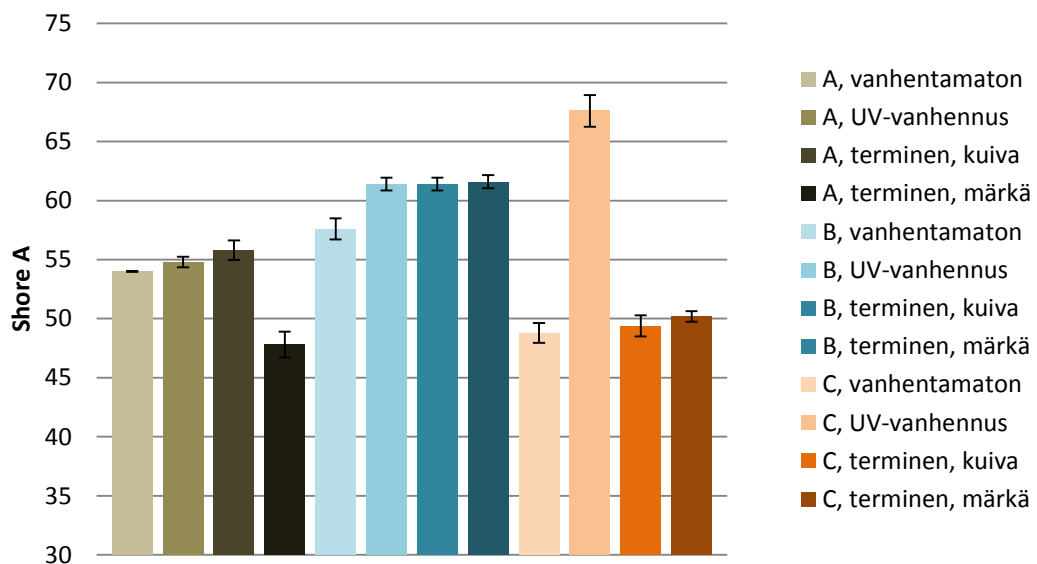
Tuloksista nähdään selvästi, että veden läsnä ollessa tehdyssä termisessä vanhennuksessa materiaalin A tiheys putoaa selvästi, noin 15 %. Kyseiseen erään pääsi kuitenkin vierasta materiaalia vanhennusastiasta, joten varmuudella ei voi todeta johtuuko tiheyden muutos vanhenemisestä. Materiaalissa B termitiset vanhennukset laskevat tiheyttä hieman ja materiaalissa C UV-vanhennus nostaa hieman. Materiaaleissa B ja C erot ovat kuitenkin hyvin pieniä.

9.2.2 Kovuus

Kovuusmittausten tulokset esitetään taulukossa 14 liitteessä B. Kuvissa 47 ja 48 on esitettynä materiaalien A, B ja C Shore A-kovuudet 0 ja 15 sekunnin kohdalla ennen vanhennusta ja vanhennuksien jälkeen.



Kuva 47. Materiaalien A, B ja C Shore A-kovuudet 0 sekunnin kohdalla ennen ja jälkeän vanhennusten

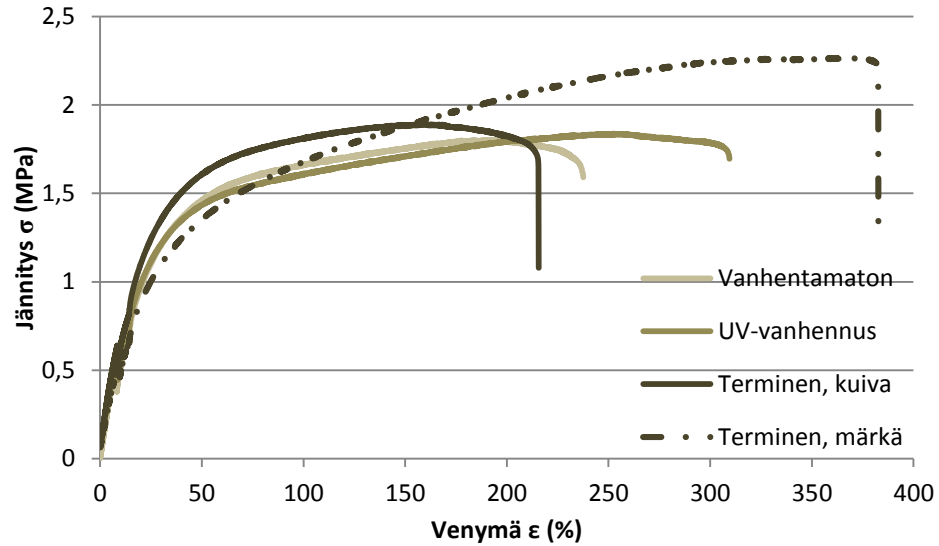


Kuva 48. Materiaalien A, B ja C Shore A-kovuudet 15 sekunnin kohdalla ennen ja jälkeän vanhennusten

Kuvaajista nähdään selkeitä muutoksia jokaisella materiaalilla. Materiaalin A kovuudet kasvavat UV-vanhennuksessa sekä termisessä kuivissa olosuhteissa tehdyissä vanhennuksissa. Veden ollessa läsnä kovuus laskee huomattavasti. Materiaalin B kovuudet nousevat hieman alkuperäisestä kaikissa vanhennuksissa. Materiaalissa C nähdään selkein muutos, sillä UV-vanhennuksessa materiaalin kovuus nousee noin 36 prosenttia, joten voidaan todeta että kyseinen materiaali on erittäin herkkä UV-valolle. Termisessä vanhennuksessa tapahtuu korkeintaan pientä kovettumista.

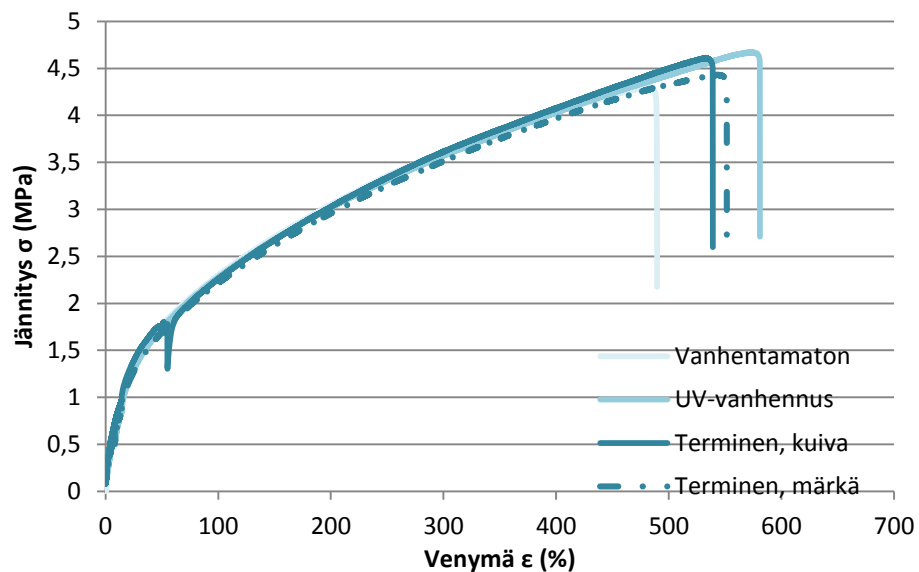
9.2.3 Vetokokeet

Vanhentamattomista ja vanhenneista materiaaleista A, B ja C valetuille ruiskuvalukappaleille tehtiin vetokokeet edellä mainittujen menettelyiden mukaan. Kokeista saadut arvot esitetään taulukossa 15 liitteessä B. Kuvissa 49 - 51 esitetään materiaalien A, B ja C vetokoekäyrät. Jokaiseen kuvaan on valittu edustava käyrä viidestä eri vetokoekäyrästä.



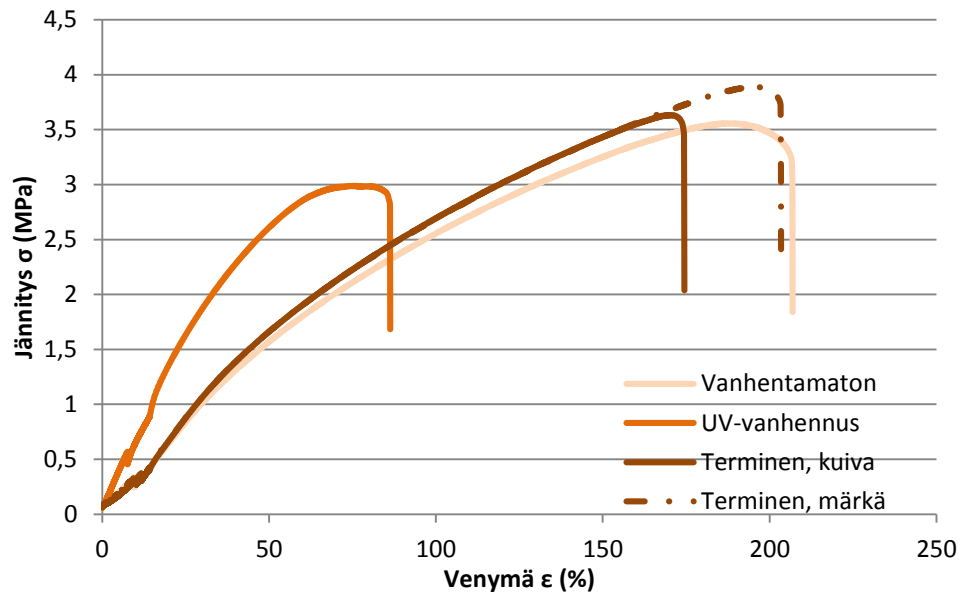
Kuva 49. Materiaalin A vetokoekäyrät

Kuvasta 49 nähdään, että lämpötilojen vaihtelu yhdistettynä kosteisiin olosuhteisiin kasvattaa sekä murtovenymää että murtumisjännitystä huomattavasti. Myös UV-valo kasvattaa murtovenymää, mutta lämpötilan vaihteluilla kuivissa olosuhteissa ei ole juuri ole merkitystä.



Kuva 50. Materiaalin B vetokoekäyrät

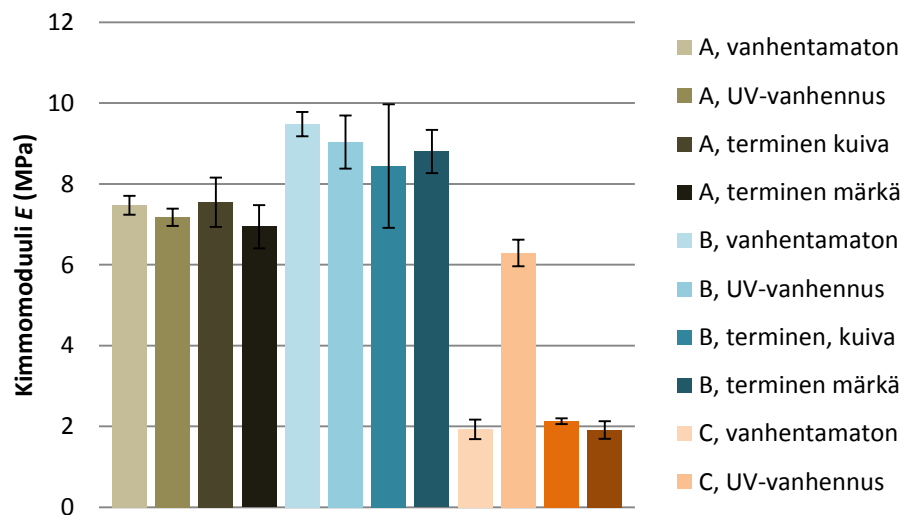
Kuvasta 50 nähdään, että materiaalin B ominaisuuksissa ei tapahdu huomattavia muutoksia vanhennuksissa. Kaikki vanhennukset kasvattavat hieman murtovenymää ja murtojännitystä.



Kuva 51. Materiaalin C vetokoekäyrät

Materiaalin C vetokoekäyristä kuvasta 51 huomataan, että UV-valo vaikuttaa hyvin suuresti materiaaliominaisuuksiin. Murtovenymä laskee sen vaikutuksesta huomattavasti, lisäksi murtojännitys pienenee. Lämpötilojen vaihtelulla ei nähdä vastaavaa vaikutusta.

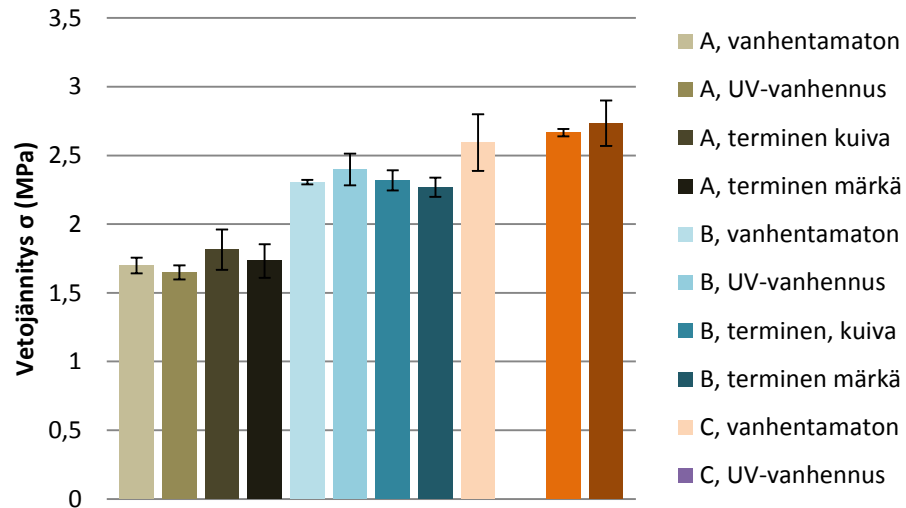
Kuvassa 52 esitetään materiaalien A, B ja C kimmomoduulit ennen ja jälkeen vanhennusten.



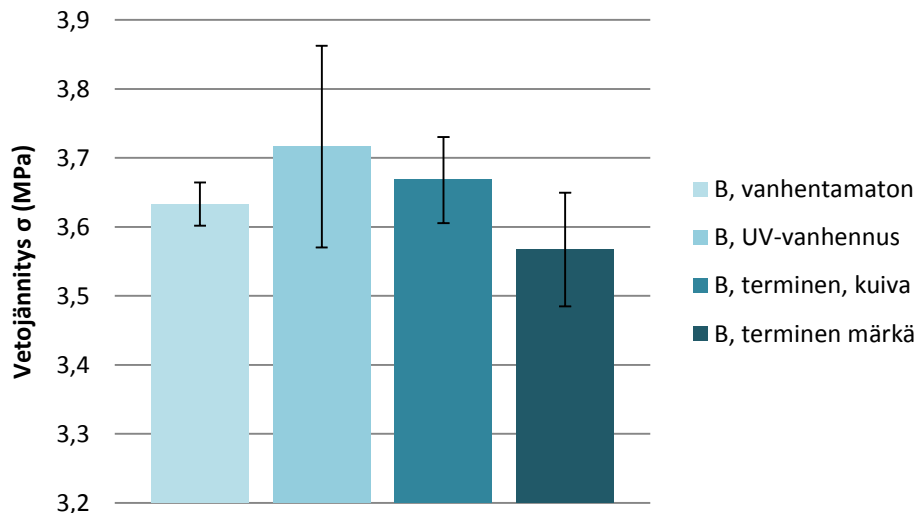
Kuva 52. Materiaalien A, B ja C kimmomoduulit (MPa) ennen ja jälkeen vanhennusten

Kuvasta nähdään, että materiaalien A ja B kimmomoduuli pienenee hieman molemmissa vanhennuksissa. Keskihajonnat ovat kuitenkin suuria muutoksiin nähden, eikä varmoja päätelmiä voida tehdä. On kuitenkin selvää, että UV-vanhennus kasvattaa materiaalin C kimmomoduulia hyvin voimakkaasti. Termisellä vanhennuksella ei ole vaikutusta sen kimmomoduuliin kummassakaan olosuhteessa.

Kuvissa 53 - 54 näytetään materiaalien A, B ja C vetojännitykset 100 % ja 300 % venymissä.



Kuva 53. Materiaalien A, B ja C vetojännitykset (MPa) 100 % venymässä ennen ja jälkeen vanhennusten

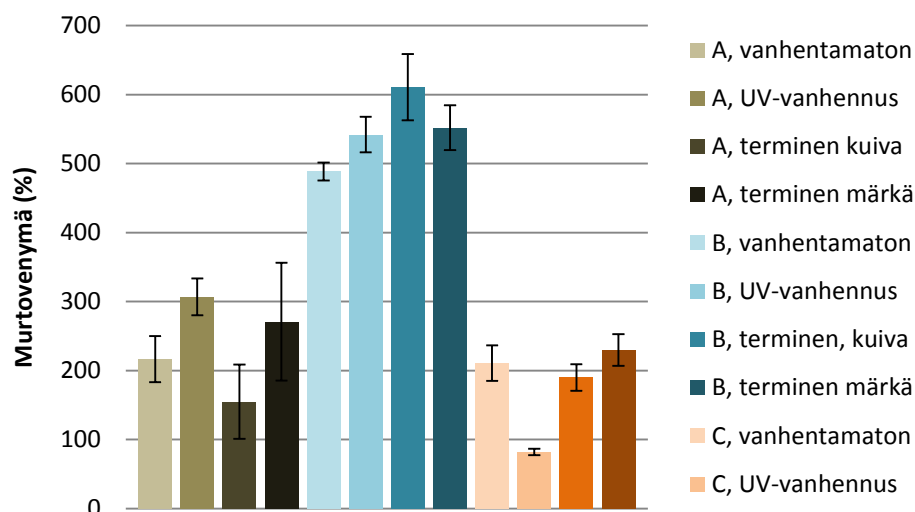


Kuva 54. Materiaalien A, B ja C vetojännitykset (MPa) 300 % venymässä ennen ja jälkeen vanhennusten

Kuvasta 53 huomataan, että UV-vanhennetun materiaalin C murtovenymä laskee alle 100 %, jolloin sen vetojännitysarvoa ei saatu. Materiaalien A ja C murtovenymät ovat vanhennettuina ja vanhentamattomina alle 300 %, joten niitä ei esitetä kuvassa 54. Kuvaajista

nähdään, ettei kummallakaan vanhennuksella ole vaikutusta näiden kolmen materiaalin vetojännityksen arvoihin. Pieniä muutoksia on havaittavissa, mutta erot voidaan selittää keskihajonnalla. Vaikutusta UV-vanhennettuun materiaaliin C ei voida todeta.

Kuvassa 55 esitetään materiaalien A, B ja C murtovenymät ennen ja jälkeen vanhennusten.

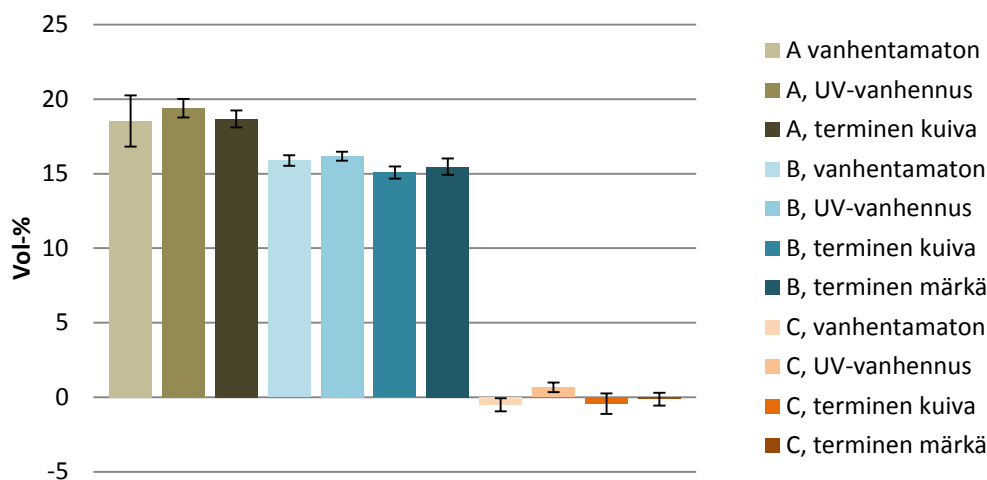


Kuva 55. Materiaalien A, B ja C murtovenymät (%) ennen ja jälkeen vanhennusten

Kuvasta nähdään, että UV-vanhennus kasvattaa materiaalin A murtovenymää. Veden kanssa tehty terminen vanhennus vaikuttaisi pienentävän murtovenymää ja kuivissa olosuhteissa tehty kasvattavan, mutta toisaalta erot ovat keskihajonnan sisällä. On myös muistettava, että kosteissa olosuhteissa vanhenneetun materiaalin A sekaan joutui vanhenneastiasta epäpuhtauksista, joten saatuihin testituloksiin ei voida täysin luottaa. Molemmat vanhennukset kasvattavat materiaalin B murtovenymää. Vetokoetuloksista voidaan kaikkiaan varovasti päätellä, että vanhennukset aiheuttavat materiaalissa B ketjujen katkeilua. Muutokset ovat kuitenkin kauttaaltaan niin pieniä, ettei varmoja päätelmiä voida tehdä. Termiset vanhennukset eivät vaikuta materiaalin C murtovenymään, mutta UV-vanhennetussa materiaalissa havaitaan jälleen selvä ero. Murtovenymä laskee huomattavasti, joten tämän ja edellisten tulosten perusteella voidaan päätellä UV-vanhennuksen aiheuttavan materiaalille C voimakasta ristosilloittumista.

9.2.4 Öljyaltistus

Öljyaltistusten tulokset löytyvät taulukosta 16 liitteestä B. Kuvassa 56 esitetään materiaalien A, B ja C öljyabsorptiot ennen ja jälkeen UV- ja termisten vanhennusten.



Kuva 56. Materiaalien A, B ja C öljyabsorptiot ennen ja jälkeen vanhennusten

Tuloksista nähdään, että materiaaleilla A ja B vanhennukset eivät vaikuta merkittävästi öljyn absorptioon, tulokset ovat keskihajonnan sisällä toisistaan. Materiaali C ei absorboi öljyä käytännössä lainkaan vanhennuksesta riippumatta. Testien tulokset olivat vanhentamattomilla ja termisesti vanhennetuilla kappaleilla negatiivisia, mutta nollan prosentin absorptio on keskihajonnan sisällä. UV-vanhennetut kappaleet imevät kuitenkin hieman öljyä, joten vanhennus on muuttanut materiaalin rakennetta öljyä vähän läpäiseväksi. Ero on kuitenkin huomattavan pieni.

9.2.5 FTIR-spektroskopia

Vanhentamattomasta ja vanhennetuista materiaaleista mitattiin FTIR-spektrit. Materiaalien FTIR-spektrit esitetään kuvissa 61 - 63 liitteessä B.

Materiaalin A UV- tai termisessä vanhennuksessa ei FTIR-spektrien perusteella muutoksia. Poikkeuksena on veden kanssa termisesti vanhennettu materiaali, joka eroaa muista spektreistä pienillä aaltoluvuilla. Kyseessä on kuitenkin materiaali, jonka joukkoon pääsi epäpuhtauksia vanhennuksen aikana, joten varmoja päätelmiä ei voida tehdä.

Käyriä tutkimalla havaitaan, että materiaalin B vanhennuksessa ei tapahdu FTIR-spektroskopiolla havaittavia muutoksia. Absorptiopiikkien aaltoluvut ja intensiteetit eivät muutu huomattavasti UV- tai termisessä vanhennuksessa. Myöskään materiaalin C FTIR-spektrissä ei havaita huomattavia muutoksia.

9.2.6 DSC-analyysi

Materiaalien DSC-analyyseistä piirretyt käyrät esitetään kuvissa 64 – 66 liitteessä B. Materiaalin A DSC-analyysissä ei havaittu merkittäviä eroa UV- tai termisessä vanhennuksessa. UV-vanhennuksessa ja veden kanssa tehdyssä termisessä vanhennuksessa T_m las-

kee hieman. Kuivissa olosuhteissa termisesti vanhennetun materiaalin T_m vastaa vanhentamatonta materiaalia, mutta sulamisentalpia on selvästi kasvanut. Eroa näiden välillä on noin 22 %. Lisäksi samalta materiaalilta puuttuu sulamisen jälkeinen pieni tunnistamaton endoterminen piikki. Kyseessä on kuitenkin materiaalierä, jonka sekaan joutui epäpuhtauksia vanhennusastiasta, eikä voida olla varmoja johtuuko ero sulamisentalpiassa vanhennuksesta vai epäpuhtauksista.

Materiaalin B DSC-analyysissä havaitaan endotermit piikit kovan faasin T_g - ja T_m -lämpötiloille. Vanhennukset eivät vaikuta merkittävästi materiaalin B termisiin ominaisuuksiin. T_m -lämpötilat laskevat hieman molempien vanhennuksien johdosta.

DSC-analyysissä havaitaan materiaalille C kaksi osittain päällekkäin menevää endotermitä piikkiä, oletettavasti lasisiirtymän ja sulamisen piikit. Suurimmat muutokset havaitaan jälleen UV-vanhennetulla materiaalilla. Kyseisen materiaalin T_g -lämpötila on asteen korkeammalla kuin muilla materiaaleilla. Lisäksi UV-vanhennetun materiaalin T_m -lämpötila on hieman muita korkeampi ja sen sulamisentalpia on huomattavasti muita pienempi. Terminen vanhennus aiheuttaa pieniä muutoksia sulamislämpötilaan ja -entalpiaan, mutta muutokset ovat hyvin vähäisiä.

9.3 Johtopäätökset

Sekä UV- että termisen vanhennuksen havaittiin aiheuttavan OnFlexTM-materiaalissa ristosilloittumista. Ristosilloittumiseen viittaavat erityisesti vetokokeissa saadut tulokset, eli murtovenymän lasku ja vetojännityksen kasvu 100 % ja 300 % venymissä. Kuuden kuukauden UV-vanhennuksen jälkeen havaittiin kuitenkin merkkejä, että dominoiva vanhenemisprosessi vaihtuu mahdollisesti ristosilloittumisesta ketjujen katkeamiseen. Kovuus-, tiheys- ja öljyimmersiotestauksissa ei havaittu merkittäviä muutoksia, kuten ei myöskään DSC-analyysissä tai FTIR-spektroskopiassa. Moninkertaisen prosessoinnin todettiin aiheuttavan OnFlexTM-materiaalissa molekyyliketjujen katkeilua. Tämä huomattiin vetokokeissa vetojännityksen laskuna 100 % ja 300 % venymissä. Kaikkiaan tapahtuneet muutokset ovat kuitenkin pieniä eivätkä siten kovinkaan merkittäviä. Tämä viittaa vahvasti siihen, että kyseisen materiaalin kuluttaja- ja prosessointijätteen kierrätys on mahdollista niin, etteivät kierrätetyn materiaalin ominaisuudet heikkene merkittävästi neutraalisen materiaalin ominaisuuksista.

Rinnakkaismateriaalien tulokset ovat osittain eriäviä OnFlexTM-materiaalin tuloksista. Materiaalin A ja B vanhennustuloksissa ei havaittu selviä merkkejä vanhenemisestä. Poikkeuksena on kosteissa olosuhteissa termisesti vanhennettu materiaali B, joka osoitti muutoksia alkuperäisestä materiaalista. Kyseisen erän vanhennuksessa kuitenkin tapahtui ongelma, sillä vanhennusastiasta irtosi valkoista jauhetta granulaattien sekaan. Tästä johtuen ei voida varmistaa, johtuivatko ongelmat ruiskuvalussa ja muutokset materiaaliominaisuuksissa epäpuhtauksista, vai aiheuttiko vesi muutokset. Voidaan kuitenkin todeta,

että materiaalit A ja B eivät vanhene merkittävästi UV-valon tai kuivissa olosuhteissa lämpötilan vaihtelujen seurauksena.

Materiaalin C termisissä vanhennuksissa ei tapahtunut havaittavia muutoksia, joten lämpötilojen syklinen vaihtelu ei vaikuta sen ominaisuuksiin. Kuitenkin UV-säteily aiheutti siihen merkittäviä muutoksia. Materiaali kellastui selvästi vanhennuksessa ja ruiskuvalu aiheutti sen palamisen ulkonäön ja voimakkaan hajun perusteella. Vetokokeissa havaittiin suuri murtovenymän lasku sekä vetojännityksen kasvu 100 % ja 300 % venymissä, viittaten voimakkaaseen ristisilloittumiseen. Lisäksi materiaali kovettui selvästi. On selvää, että materiaaliin C pitää lisätä sopivaa UV-stabiliaattoria, jotta sitä voidaan käyttää ulkoikäkäytössä. Sopivuus kierrätykseen tulisi testata lisäämällä neutraaliin materiaaliin UV-stabiliaattoria, jonka jälkeen materiaalille tehtäisiin UV-vanhennus.

Saaduista tuloksista ei kuitenkaan voida tehdä varmoja johtopäätöksiä. Vanhennettavat materiaalierät olivat pieniä, samoin kuin testisarjat. Lisäksi vanhennusajat olivat melko lyhyitä, joten pidempiaikaisten vanhennusten teko olisi suositeltavaa, jotta voidaan varmistaa sopivuus kierrätykseen. Myös tapahtuneita reaktioita olisi hyvä tutkia tarkemmin. Ristisilloittumista voitaisiin tutkia esimerkiksi liuotinkokeiden avulla, jolloin voitaisiin varmistaa sen tapahtuminen, määrä ja kohteena oleva faasi.

On tärkeää muistaa, että todellisuudessa materiaaleihin vaikuttavat useat eri vanhentavat tekijät yhtäaikaaisesti. Eri vanhentavilla tekijöillä voi olla keskenään yllättäviä synergistisiä vaikutuksia, jolloin vanheneminen saattaa kiihtyä voimakkaasti oletetusta. Tässä tutkimuksessa eri vanhentavia tekijöitä tutkittiin erillään, eikä niiden yhtäaikaista vaikutusta voida sen takia ennustaa. Käytön aiheuttamaa vanhenemista olisi varmintä tutkia oikeassa kuluttajakäytössä olleesta materiaalista, jolloin voidaan varmistaa todellinen vanheneminen.

10. YHTEENVETO

Termoelastien nopeasti kasvava käyttö erityisesti kumimateriaalien korvaajana luo kiinnostusta niiden kierrättämiseen sekä ekologisista että ekonomisista syistä. Termoelasteja on useita eri tyyppiä, joiden ominaisuudet ja käyttökohteet vaihtelevat. Vastaavasti niiden vanhenemiskäyttäytymiset vaihtelevat. Termoelastien vanheneminen riippuu merkittävästi niissä olevista monomeereistä, funktionaalista ryhmistä ja kemiallisista sidoksista. Polymeerien vanheneminen muuttaa niiden ominaisuuksia, kuten murtovenymää, kovuutta ja sulamislämpötilaa. Tämän takia materiaalien vanheneminen on tärkeä aihe kierrätystä pohdittaessa. Mikäli materiaali vanhenee merkittävästi käytössä tai prosessoinnissa, kierrätettyä materiaalia sisältävän kappaleen ominaisuudet ovat heikkommat kuin neitseellisestä materiaalista valmistetun kappaleen.

Termoelastit voivat kohdata käyttöikänsä aikana useita erilaisia vanhentavia tekijöitä. Prosessoinnissa termoelasteja vanhentavia tekijöitä ovat korkeat lämpötilat ja leikkausnopeudet sekä hapellinen atmosfääri. Käytössä termoelastit voivat vanheta varsinkin UV-säteilyn ja korkeiden lämpötilojen yhdistyessä happipitoiseen ympäristöön. Lisäksi esimerkiksi otsoni ja ilmakehän saasteet voivat aiheuttaa vanhenemistä. Eri tekijät, kuten jännitys ja otsoni, voivat vaikuttaa myös synergistisesti, jolloin hajoaminen kiihtyy.

Tämän työn kokeellisen osuuden tavoitteena oli tutkia SEBS-termoelastin vanhenemistä UV-säteilyn ja lämpötilojen syklisten vaihtelujen seurauksena. Lisäksi tutkittiin kolmen muun vastaavan materiaalin vanhenemistä. Vanhennuksilla simuloitiin käytössä ja prosessoinnissa tapahtuvaa vanhenemistä kuluttaja- ja prosessijätteen kierrätyksen mahdollisuuksien selvittämiseksi. Tuloksista havaittiin, että OnFlexTM-materiaali ei osoita merkittäviä vanhenemisen merkkejä näissä olosuhteissa. UV-säteilyn ja termisen vanhennuksen havaittiin aiheuttavan ristosilloittumista, mutta erot testauksissa olivat vähäisiä. Vastaavat vanhennukset eivät aiheuttaneet myöskään rinnakkaisilla materiaaleilla merkittäviä muutoksia, lukuun ottamatta erään materiaalin huomattavaa vanhenemistä UV-säteilyn vaikutuksesta.

Tämän tutkimuksen perusteella OnFlexTM - materiaalin voidaan todeta sopivan prosessointi- ja kuluttajajätteen kierrätykseen. Myös rinnakkaismateriaalien sopivuus kuluttajakierätykseen todettiin useimmissa tapauksissa. On kuitenkin suositeltavaa tehdä pidempiä ja suurempia testausarjoja tulosten varmistamiseksi. Todellisuudessa materiaaleihin kohdistuu yhtäaikaaisesti useampia vanhentavia tekijöitä, eikä niiden synergistisiä vaikutuksia simuloitu tässä tutkimuksessa. Tämän takia tässä työssä saadut tulokset eivät kerro varmuudella termoelastien sopivuudesta kuluttajajätteen kierrätykseen, vaikka antavatkin hyvän ja lupaavan suunnan.

LÄHTEET

- [1] B.P. Grady, S.L. Cooper, C.G. Robertson, Chapter 13 - Thermoplastic Elastomers, in: J.E. Mark, B. Erman, C.M. Roland (ed.), *The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)*, Academic Press, Boston, 2013, pp. 591-652.
- [2] J.G. Drobny, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Second Edition ed. William Andrew Publishing, Oxford, 2014, 322 p.
- [3] Holden, G., Kricheldorf, H.R. & Quirk, R.P. (ed.). 2004. *Thermoplastic Elastomers*. 3rd ed. Munich, Hanser Publishers. 538 p.
- [4] R.M. Versteegen, *Well-defined Thermoplastic Elastomers*, Doctorate thesis, 2003.
- [5] T. Ouhadi, S. Abdou-Sabet, H. Wussow, *Thermoplastic Elastomers*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 9.7.2015): http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a26_633.pub3/abstract.
- [6] *Effect of Chemicals on Plastics and Elastomers*, in: W.A. Woishnis, S. Ebnesajjad (ed.), *Chemical Resistance of Thermoplastics*, William Andrew Publishing, Oxford, 2012, pp. xxxv-li.
- [7] J. Pospíšil, Z. Horák, Z. Krulis, S. Nespurek, The origin and role of structural inhomogeneities and impurities in material recycling of plastics, *Macromolecular Symposia*, Vol. 135, No. 1, 1998, pp. 247-263.
- [8] B. Singh, N. Sharma, Mechanistic implications of plastic degradation, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, No. 3, 2008, pp. 561-584.
- [9] S. Ray, R.P. Cooney, 7 - Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites, in: M. Kutz (ed.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, 2012, pp. 213-242.
- [10] S.S. Stivala, L. Reich, Structure vs stability in polymer degradation, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 20, No. 10, 1980, pp. 654-661.
- [11] P. Gijnsman, Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service, *e-Polymers*, Vol. 8, No. 1, 2013, pp. 727-760.
- [12] G. Li, J.L. Koenig, A Review of Rubber Oxidation, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 78, No. 3, 2005, pp. 355-390.
- [13] K.A. Holland, I.D. Rae, Thermal Degradation of Polymers. III. Thermal Degradation of a Compound Which Models the Head-to-Head Linkage in Poly(Methyl Methacrylate), *Australian Journal of Chemistry*, Vol. 40, No. 4, 1987, pp. 687-692.

- [14] W.L. Hawkins, Polymer Degradation and Stabilization, Springer-Verlag, Berlin, 1984, 119 p.
- [15] Redox Reactions, John Wiley & Sons Publishers, Inc., verkkosivu. Saatavissa (viitattu 6.7.2015): <http://www.wiley.com/college/boyer/0470003790/reviews/redox/redox.htm>.
- [16] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, Chapter 22 - Chemical Degradation, in: D.W.V.K. by, K.T. Nijenhuis (ed.), Properties of Polymers, Fourth Edition ed., Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 779-786.
- [17] A. Korpela, SMG-4450 Aurinkosähkö, luentomateriaali, Tampereen teknillinen yliopisto, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 29/6): <https://www.tut.fi/smg/tp/kurs-sit/SMG-4450/2012/luento1.pdf>.
- [18] L.W. McKeen, 2 - Introduction to the Weathering of Plastics, in: L.W. McKeen (ed.), The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers (Third Edition), William Andrew Publishing, Boston, 2013, pp. 17-41.
- [19] J.F. Rabek, Photostabilization of polymers: Principles and Application, Elsevier Science Publishers LTD, Essex, 1990, 594 p.
- [20] K. Pielichowski, J. Njuguna, Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, Shawbury, United Kingdom, 2005, 272 p.
- [21] N.S. Allen, M. Edge, A. Wilkinson, C.M. Liauw, D. Mourelatou, J. Barrio, M.A. Martínez-Zaporta, Degradation and stabilisation of styrene–ethylene–butadiene–styrene (SEBS) block copolymer, Polymer Degradation and Stability, Vol. 71, No. 1, 2000, pp. 113-122.
- [22] A.A. Kefeli, S.D. Razumovskii, G.Y. Zaikov, Interaction of polyethylene with ozone, Polymer Science U.S.S.R., Vol. 13, No. 4, 1971, pp. 904-911.
- [23] N.S. Allen, M. Edge, D. Mourelatou, A. Wilkinson, C.M. Liauw, M. Dolores Parellada, J.A. Barrio, V. Ruiz Santa Quiteria, Influence of ozone on styrene–ethylene–butylene–styrene (SEBS) copolymer, Polymer Degradation and Stability, Vol. 79, No. 2, 2003, pp. 297-307.
- [24] C.A. Kim, J.T. Kim, K. Lee, H.J. Choi, M.S. Jhon, Mechanical degradation of dilute polymer solutions under turbulent flow, Polymer, Vol. 41, No. 21, 2000, pp. 7611-7615.
- [25] W. Brostow, Drag reduction and mechanical degradation in polymer solutions in flow, Polymer, Vol. 24, No. 5, 1983, pp. 631-638.
- [26] H. Kim, J.W. Lee, Effect of ultrasonic wave on the degradation of polypropylene melt and morphology of its blend with polystyrene, Polymer, Vol. 43, No. 8, 2002, pp. 2585-2589.

- [27] Y. Li, J. Li, S. Guo, H. Li, Mechanochemical degradation kinetics of high-density polyethylene melt and its mechanism in the presence of ultrasonic irradiation, *Ultrasonics sonochemistry*, Vol. 12, No. 3, 2005, pp. 183-189.
- [28] S. Nykänen, T. Höök, Ruiskuvalu, ValuAtlas, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 25.6.2015): <http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/ruiskuvaluprosessi.pdf>.
- [29] R.J. Crawford, Chapter 4 - Processing of Plastics, in: R.J. Crawford (ed.), *Plastics Engineering (Third Edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998, pp. 245-342.
- [30] C. Capone, L. Di Landro, F. Inzoli, M. Penco, L. Sartore, Thermal and mechanical degradation during polymer extrusion processing, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 47, No. 11, 2007, pp. 1813-1819.
- [31] X. Colin, J. Verdu, Polymer degradation during processing, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 9, No. 11-12, 2006, pp. 1380-1395.
- [32] B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Oxidation induced embrittlement in polypropylene — a tensile testing study, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 70, No. 3, 2000, pp. 333-340.
- [33] E.G. El'darov, F.V. Mamedov, V.M. Gol'dberg, G.E. Zaikov, A kinetic model of polymer degradation during extrusion, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 51, No. 3, 1996, pp. 271-279.
- [34] R.J. Crawford, P.J. Nugent, A. Spence, *Process Control for Rotational Moulding of Plastics*, pp. 1-5.
- [35] Johanna Aho, POLYKO - Reologian merkitys polymeerien sulatyöstössä, *Muovi- ja elastomeeritekniikka*, Tampereen teknillinen yliopisto, 65 p.
- [36] J.R. White, A. Turnbull, Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling, *Journal of Material Science*, Vol. 29, No. 3, 1994, pp. 584-613.
- [37] S.M. Halliwell, *Weathering of Polymers*, Rapra Technology Limited, Shawbury, 1995, 121 p.
- [38] N. Grassie, G. Scott, *Polymer Degradation and Stabilization*, Cambridge University Press.
- [39] A.L. Andrady, H.S. Hamid, A. Torikai, Effects of climate change and UV-B on materials, *Photochemical and Photobiological Sciences*, Vol. 2, 2003, pp. 68-72.
- [40] H.H.G. Jellinek, Aspects of degradation and stabilization of polymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, Vol. 16, No. 9, 1978, pp. 482-483.

- [41] U. Gesenhues, Influence of titanium dioxide pigments on the photodegradation of poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 68, No. 2, 2000, pp. 185-196.
- [42] N.S. Allen, C. Luengo, M. Edge, A. Wilkinson, M.D. Parellada, J.A. Barrio, V.R.S. Quiteria, Photooxidation of styrene–ethylene–butadiene–styrene (SEBS) block copolymer, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 162, No. 1, 2004, pp. 41-51.
- [43] L.K. Massey, Chapter 66 - Urethane Thermoplastic Elastomer, in: L.K. Massey (ed.), *The Effects of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2007, pp. 315-322.
- [44] T. Timonen, Termoplastomeerien kierrätys, *Muovitekniikan opinnäytetyö*, Lahden Ammattikorkeakoulu, Lahti, 2015, 72 p.
- [45] Density Measurement, Mettler-Toledo International Inc., verkkosivu. Saatavissa viitattu 11.7.2015): http://us.mt.com/us/en/home/applications/Laboratory_weighing/Density_1.html.
- [46] Shore (Durometer) Hardness Testing of Plastics, MatWeb LCC., verkkosivu. Saatavissa (viitattu 11.7.2015): <http://www.matweb.com/reference/shore-hardness.aspx>.
- [47] Tensile Testing, Illinois Tool Works Inc., verkkosivu. Saatavissa (viitattu 11.7.2015): <http://www.instron.com/sv-se/our-company/library/test-types/tensile-test?region=Sweden>.
- [48] J. William D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 6th ed. John Wiley & Sons, Inc., The United States of America, 2003, 820 p.
- [49] C. Gold, UL-94 - Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Laird Technologies, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 11.7.2015): <http://www.lairdtech.com/brandworld/library/EMI%20UL-94%20Test%20for%20Flammability%20of%20Plastic%20Materials%20for%20Parts%20in%20Devices%20and%20Appliances%20Technical%20Note%20Download.pdf>.
- [50] Analyysimenetelmät: 5.4. Infrapunaspektroskopia, Opetushallitus, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 11.7.2015): http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-4_infrapunaspektrometria.html.
- [51] J. Scheirs, *Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach*, John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, 2000, 769 p.
- [52] Differential Scanning Calorimetry; First and Second Order Transitions in Polymer, Colby College, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 11.7.2015): <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/DiffScanningCal.pdf>.

LIITE A: ONFLEX™-MATERIAALIN VANHENNUKSIEN TESTITULOKSET

Taulukko 8. Tiheysmittauksien keskiarvot ρ (g/cm³) keskihajontoineen

	ρ (g/cm ³)	kh
Vanhentamaton	1,203	0,001
UV 1 kk	1,203	0,003
UV 2 kk	1,202	0,001
UV 4 kk	1,202	0,003
UV 6 kk	1,203	0,005
Terminen 10 sykliä kuiva	1,200	0,000
Terminen 10 sykliä märkä	1,204	0,003
Terminen, 20 s, kuiva	1,204	0,000
Terminen, 20 s, vesi	1,199	0,002
Terminen, 40 s, kuiva	1,200	0,002
Terminen, 40 s, vesi	1,202	0,003
Terminen, 80s s, kuiva	1,201	0,000
Terminen, 80s, vesi	1,199	0,001

Taulukko 9. Shore A-mittausten keskiarvot ajankohdilla 0 s ja 15 s keskihajontoineen

	Shore A, 0 s	kh	Shore A, 15 s	kh
Vanhentamaton	59	1	55,2	0,84
UV 1 kk	59,4	0,55	55,6	0,55
UV 2 kk	59,2	0,84	55,2	0,84
UV 4 kk	59,8	0,45	56,4	0,89
UV 6kk	59,2	0,45	55,6	0,55
Terminen, 10 sykliä, kuiva	59,8	0,45	55,8	0,45
Terminen, 10 sykliä, vesi	58,8	0,45	55,4	0,55
Terminen, 20 sykliä, kuiva	59,8	0,45	55,8	0,45
Terminen, 20 sykliä, vesi	59,4	0,89	55,4	0,89
Terminen, 40 sykliä, kuiva	59,2	0,45	55,2	0,45
Terminen, 40 sykliä, vesi	59,2	0,45	55,2	0,45
Terminen, 80 sykliä, kuiva	59,6	0,89	56	1,00
Terminen, 80 sykliä, vesi	59	0,71	55,2	0,84
UV 1000 h	58,4	0,89	54,2	0,45
3x kierrätetty	57,2	0,45	52,6	0,55
3x kierrätetty + UV 1000 h	57,6	0,55	53,6	0,55
7x kierrätetty	55,8	0,45	51,8	0,45
7x kierrätetty + UV 1000 h	57,4	0,55	53	0,71

Taulukko 10. Vanhentamattoman sekä UV-, termisesti ja prosessoimalla vanhennettujen materiaalien kimmomoduulit E (MPa), vetojännitykset 100 % venymässä $\sigma_{100\%}$ (MPa), vetojännitykset 300 % venymässä $\sigma_{300\%}$ (MPa) sekä murtovenymät ϵ (%) keskihajontoineen. Arvot ovat keskiarvoja.

	E (MPa) kh		$\sigma_{100\%}$ (MPa) kh		$\sigma_{300\%}$ (MPa) kh		ϵ (%) kh	
Vanhentamaton	4,81	1,78	1,76	0,08	3,00	0,11	624	28,5
UV 1 kk	1,35	0,56	1,69	0,03	2,93	0,03	624	40,8
UV 2 kk	5,67	0,83	1,77	0,06	3,02	0,09	551	48,8
UV 4 kk	6,68	0,67	1,96	0,09	3,21	0,10	552	29,3
UV 6kk	6,34	0,77	1,87	0,08	3,08	0,12	538	30,1
Terminen, 10 sykliä, kuiva	5,83	0,66	1,83	0,03	3,10	0,03	485	87,3
Terminen, 10 sykliä, vesi	5,73	0,35	1,83	0,04	3,10	0,04	554	31,9
Terminen, 20 sykliä, kuiva	6,26	0,51	1,83	0,09	3,10	0,10	485	19,4
Terminen, 20 sykliä, vesi	6,57	0,61	1,92	0,11	3,18	0,10	539	49,6
Terminen, 40 sykliä, kuiva	5,82	0,86	1,97	0,02	3,29	0,03	536	21,6
Terminen, 40 sykliä, vesi	6,72	0,59	1,87	0,04	3,15	0,05	535	69,0
Terminen, 80 sykliä, kuiva	7,02	0,91	2,00	0,13	3,30	0,15	486	35,8
Terminen, 80 sykliä, vesi	6,52	0,73	1,85	0,06	3,11	0,08	610	43,3
UV 1000 h	26,46	0,64	1,63	0,04	2,70	0,04	652	34,5
3x kierrätetty	26,50	0,35	1,49	0,04	2,44	0,04	636	81,2
3x kierrätetty + UV 1000 h	26,99	0,41	1,67	0,02	2,59	0,02	638	25,3
7x kierrätetty	27,42	0,57	1,49	0,04	2,36	0,04	701	50,4
7x kierrätetty + UV 1000 h	26,15	0,35	1,62	0,07	2,55	0,08	622	62,5

Taulukko 11. Öljyaltistusten aiheuttamat tilavuuden muutokset ΔVol -% (%) sekä keskihajonnat kh vanhentamattomassa ja UV- ja termisesti vanhennetuissa materiaaleissa

	ΔVol -%	kh
Vanhentamaton	17,1	0,32
UV 1 kk	15,1	1,81
UV 2 kk	16,8	0,25
UV 4 kk	16,5	0,51
UV 6kk	15,9	0,78
Terminen, 40 sykliä, kuiva	16,7	0,54
Terminen, 40 sykliä, vesi	15,9	0,75
Terminen, 80 sykliä, kuiva	17,0	0,80
Terminen, 80 sykliä, vesi	16,1	0,24

Taulukko 12. Vanhentamattoman ja vanhennettujen materiaalien palonkestotestien tulokset: jälkipaloaika 10 sekunnin polttamisen jälkeen $T1$ (s), jälkipaloaika toisen 10 se-

kunnin polttamisen jälkeen T2 (s), jälkihehku aika toisen 10 sekunnin polttamisen jälkeen T3 (s), liekin tai hehkun eteneminen pidikkeeseen asti 1 sekä näytteen alla olevan pumpulin syttyminen kekäleistä 2.

Taulukko 1 Palonkesto SEBS (Vanhentamaton)

Näyte	SEBS (Vanhentamaton)		T3	1	2
	T1	T2			
1	0	0	0	ei	ei
2	0	3	8	ei	ei
3	0	4	9	ei	ei
4	0	3	7	ei	ei
5	0	0	8	ei	ei

Taulukko 2 Palonkesto SEBS (UV 6 KK)

Näyte	SEBS (UV 6KK)		T3	1	2
	T1	T2			
1	0	1	6	ei	ei
2	0	1	8	ei	ei
3	0	0	7	ei	ei
4	1	1	9	ei	ei
5	0	0	9	ei	ei

Taulukko 3 Palonkesto SEBS (Terminen 80s kuiva)

	SEBS (Terminen 80s kuiva)				
Näyte	T1	T2	T3	1	2
1	0	2	12	ei	ei
2	0	1	8	ei	ei
3	0	0	9	ei	ei
4	0	1	10	ei	ei
5	0	0	11	ei	ei

Taulukko 4 Palonkesto SEBS (Terminen 80s märkä)

	SEBS (Terminen 80s märkä)				
Näyte	T1	T2	T3	1	2
1	0	0	10	ei	ei
2	2	0	12	ei	ei
3	0	0	8	ei	ei
4	1	0	12	ei	ei
5	1	0	13	ei	ei

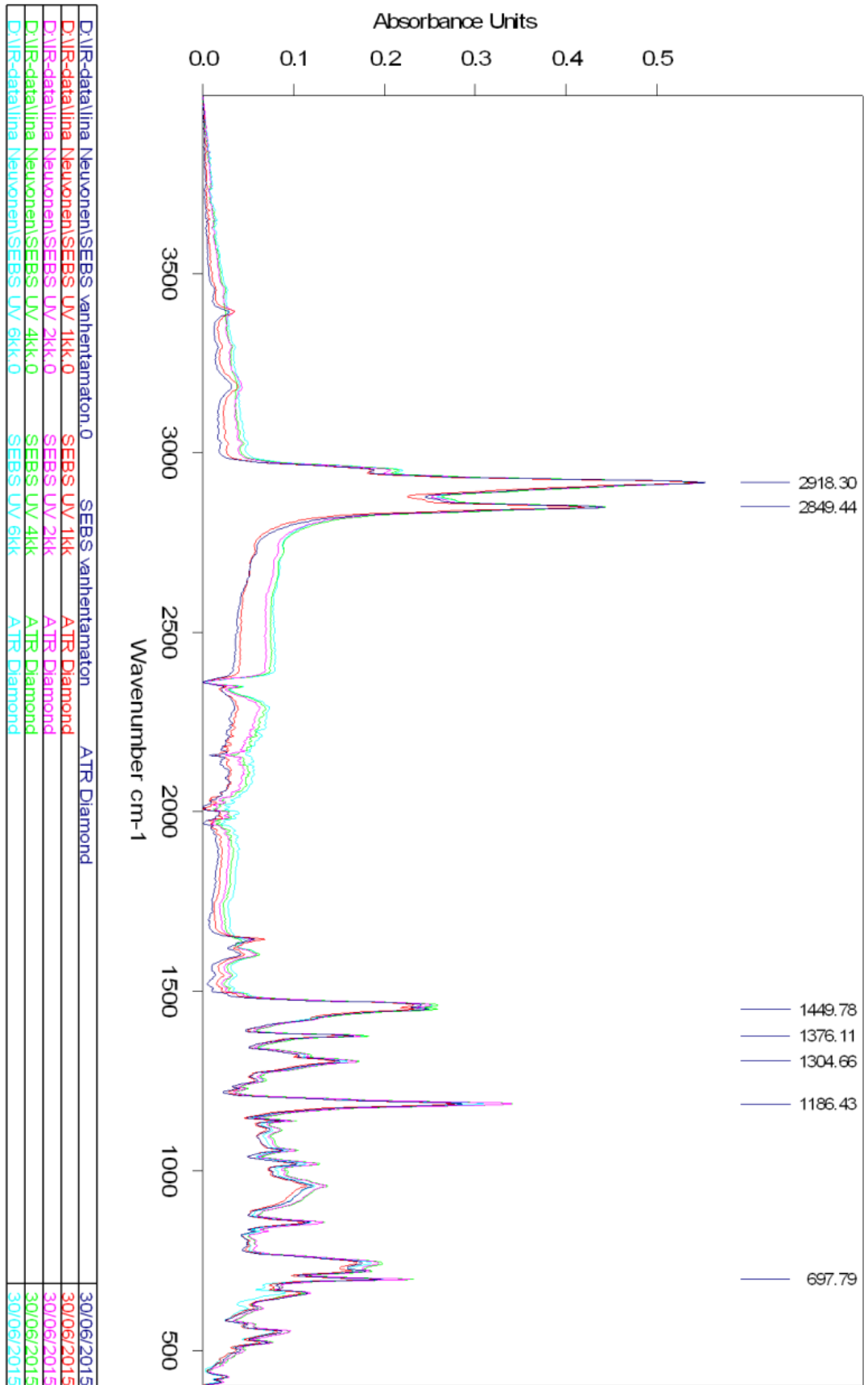
T1 = Jälkipaloaika sekunteina 10 sekuntin polttamisen jälkeen

T2 = Jälkipaloaika sekunteina toisen 10 sekuntin polttamisen jälkeen

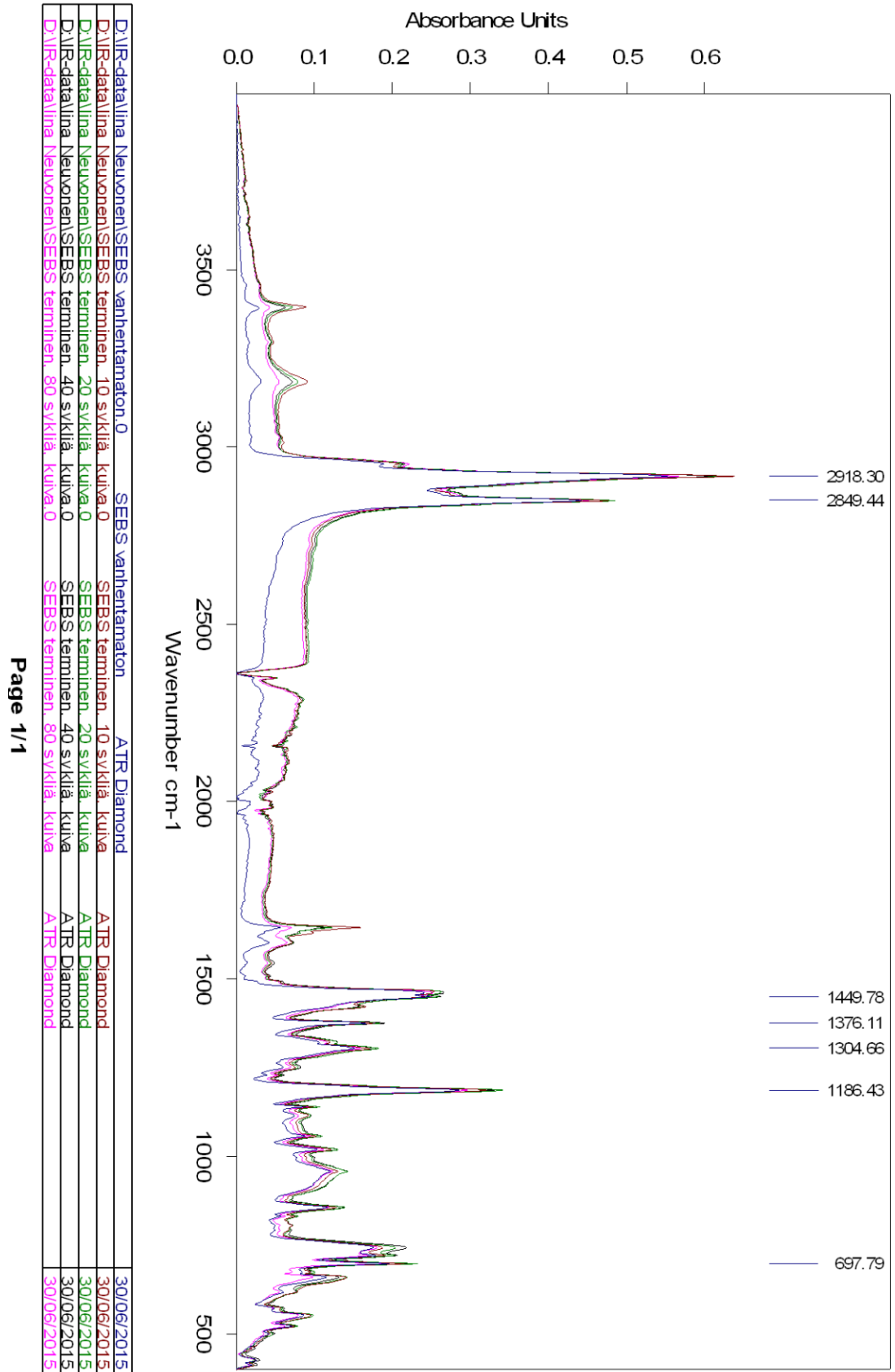
T3 = Jälkihehku aika toisen polton jälkeen sekunteina

1 = Liekki tai hehku etenee pidikkeeseen asti

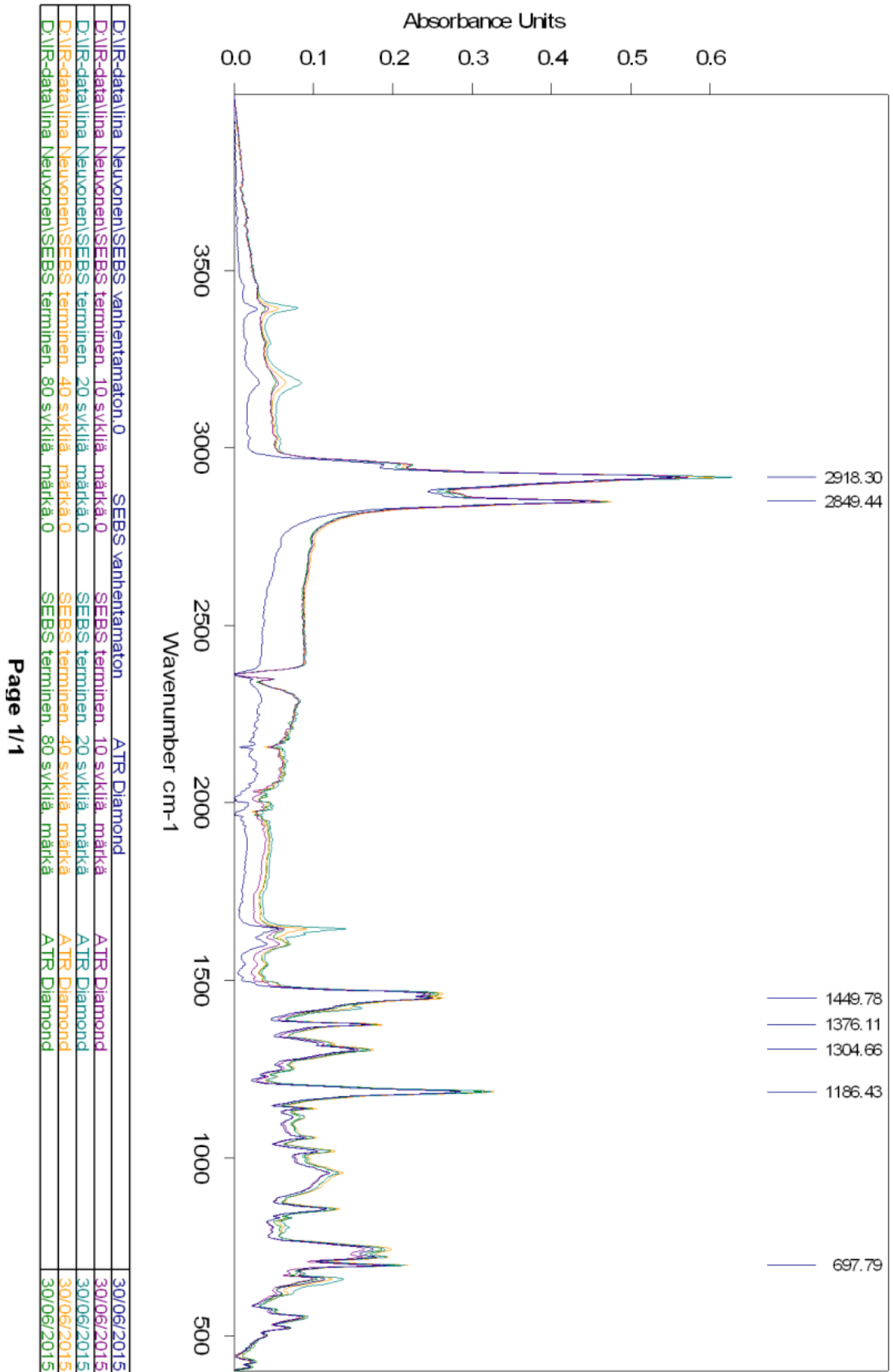
2 = Näytteen alla oleva pumpuli syttyy pudonneista kekäleistä



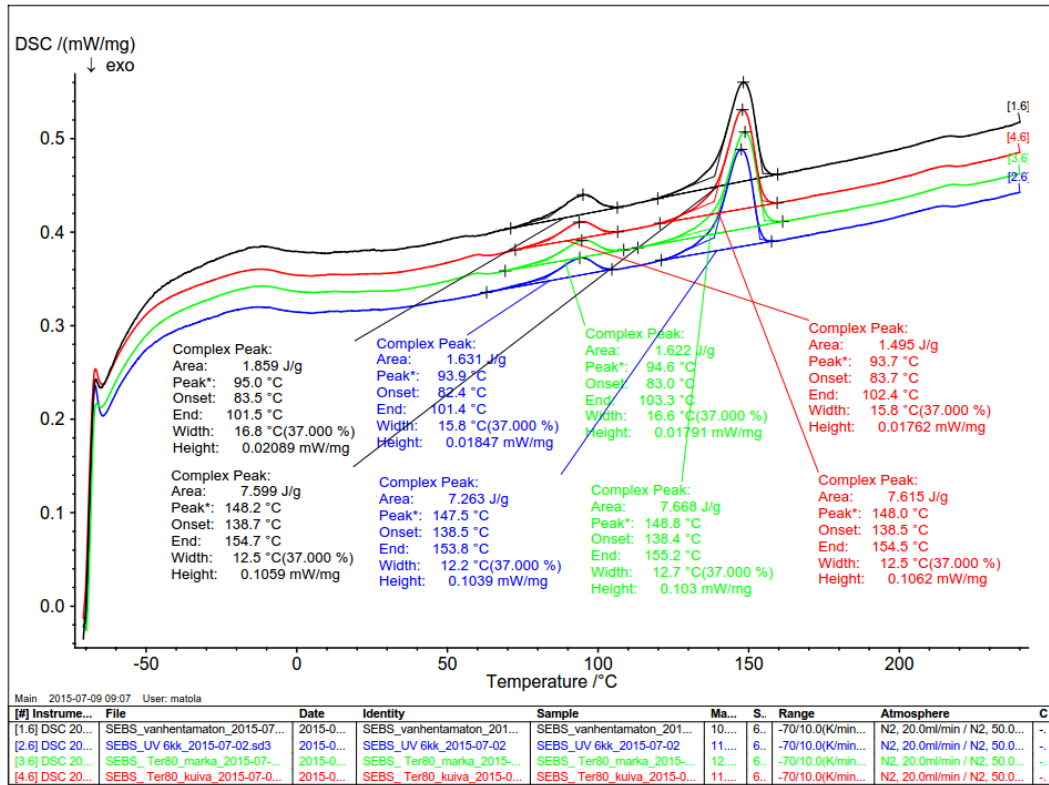
Kuva 57. Vanhentamattoman ja UV-vanhennetun materiaalin FTIR-spektrit



Kuva 58. Termisesti kuivassa olosuhteissa vanhennettujen näytteiden FTIR-spektrit



Kuva 59. Termisesti kosteissa olosuhteissa vanhennettujen näytteen FTIR-spektrit



Kuva 60. Vanhentamattoman ja 6 kk UV-vanhennetun sekä termisesti 80 sykliä vanhen-
nettujen materiaalien DSC-käyrät

LIITE B: MATERIAALIEN A, B JA C VANHENNUKSIEN TULOKSET

Taulukko 13. Tiheyksien ρ (g/cm³) keskiarvot keskihajontoineen

	ρ (g/cm ³)	kh
A, vanhentamaton	1,104	0,001
B, vanhentamaton	1,204	0,001
C, vanhentamaton	1,099	0,001
A, UV-vanhennus	1,108	0,002
B, UV-vanhennus	1,205	0,005
C, UV-vanhennus	1,110	0,001
A, terminen kuiva	1,105	0,003
A, terminen vesi	0,944	0,011
B, terminen kuiva	1,197	0,009
B, terminen märkä	1,187	0,002
C, terminen kuiva	1,099	0,001
C, terminen märkä	1,098	0,001

Taulukko 14. Shore A –kovuudet ajankohdissa 0 s ja 15 s vanhentamattomina ja vanhenneuksien jälkeen

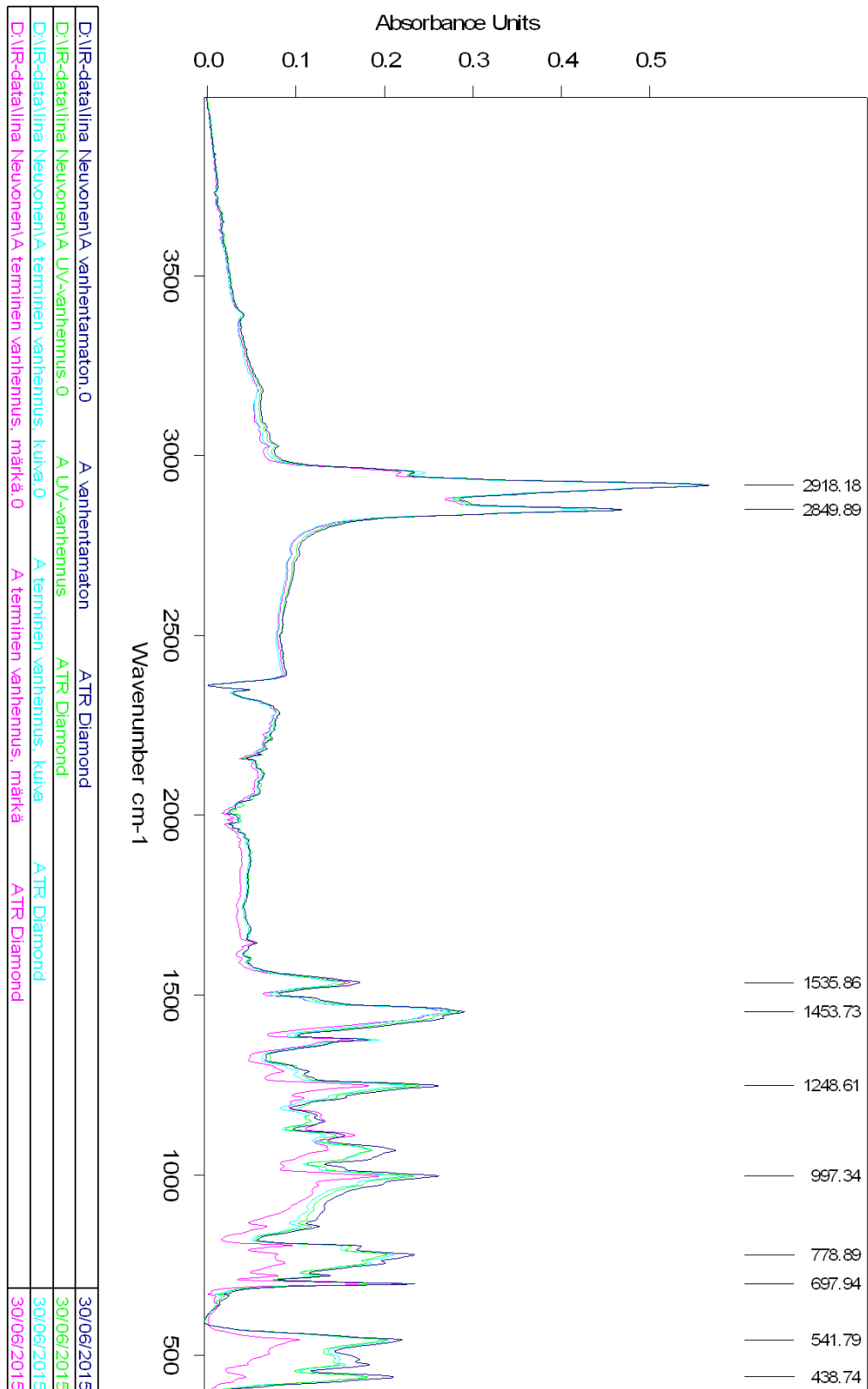
	Shore A, 0 s	kh	Shore A, 15 s	kh
A vanhentamaton	58,6	0,89	54	0,00
A UV-vanhennus	59,6	0,55	54,8	0,45
A terminen vanhennus, kuiva	60,6	1,14	55,8	0,84
A terminen vanhennus, vesi	52,4	1,14	47,8	1,10
B vanhentamaton	61,2	0,84	57,6	0,89
B UV-vanhennus	66	0,00	61,4	0,55
B terminen vanhennus, kuiva	65,4	0,55	61,4	0,55
B terminen vanhennus, vesi	66	0,71	61,6	0,55
C vanhentamaton	54	1,00	48,8	0,84
C UV-vanhennus	73,6	1,34	67,6	1,34
C terminen vanhennus, kuiva	54,6	0,55	49,4	0,89
C terminen vanhennus, vesi	55,2	0,45	50,2	0,45

Taulukko 15. Kimmomoduulit E (MPa), vetojännitykset 100 % venymässä $\sigma_{100\%}$ (MPa), vetojännitykset 300 % venymässä $\sigma_{300\%}$ (MPa) sekä murtovenymät ϵ (%) keskihajontoineen

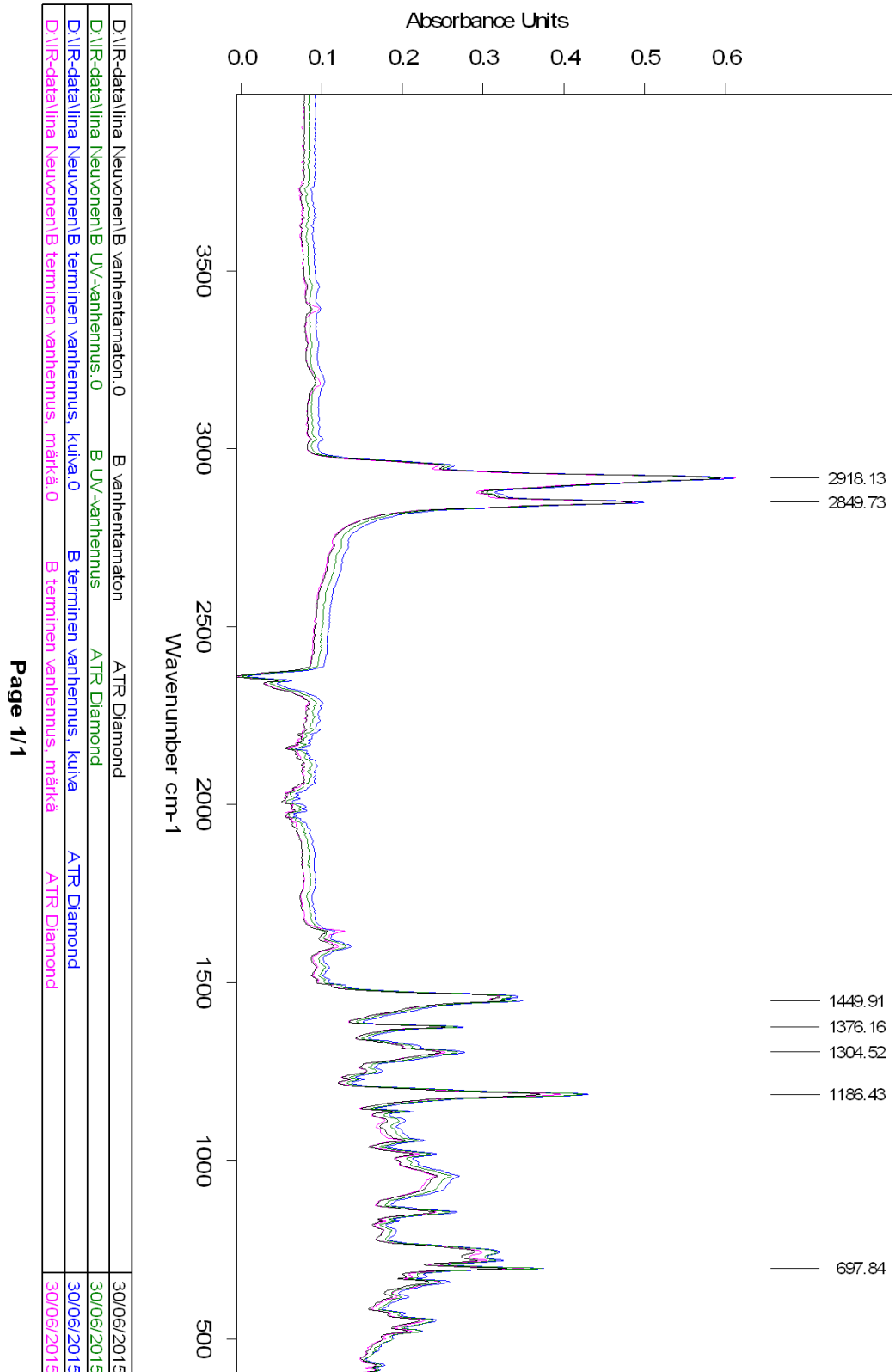
	E (MPa)	kh	$\sigma_{100\%}$ (MPa)	kh	$\sigma_{300\%}$ (MPa)	kh	ϵ (%)	kh
A vanhentamaton	7,47	0,23	1,70	0,06			216,71	33,39
A UV-vanhennus	7,18	0,21	1,65	0,05			288,40	26,82
A terminen vanhennus, kuiva	7,57	0,61	1,82	0,15			208,40	53,77
A terminen vanhennus, vesi	5,97	0,53	1,73	0,12			363,00	85,49
B vanhentamaton	9,48	0,30	2,31	0,02	3,63	0,03	488,50	13,05
B UV-vanhennus	8,28	0,66	2,40	0,11	3,72	0,15	585,20	25,75
B terminen vanhennus, kuiva	8,09	1,53	2,32	0,07	3,67	0,06	515,20	48,03
B terminen vanhennus, vesi	8,23	0,53	2,27	0,07	3,57	0,08	528,20	32,48
C vanhentamaton	2,32	0,24	2,59	0,21			181,60	25,77
C UV-vanhennus	6,50	0,33					85,00	4,56
C terminen vanhennus, kuiva	2,12	0,07	2,67	0,03			171,20	19,30
C terminen vanhennus, vesi	2,23	0,22	2,73	0,17			194,00	22,91

Taulukko 16. Öljyaltistuksen aiheuttamat tilavuudenmuutokset ΔVol -% (%)

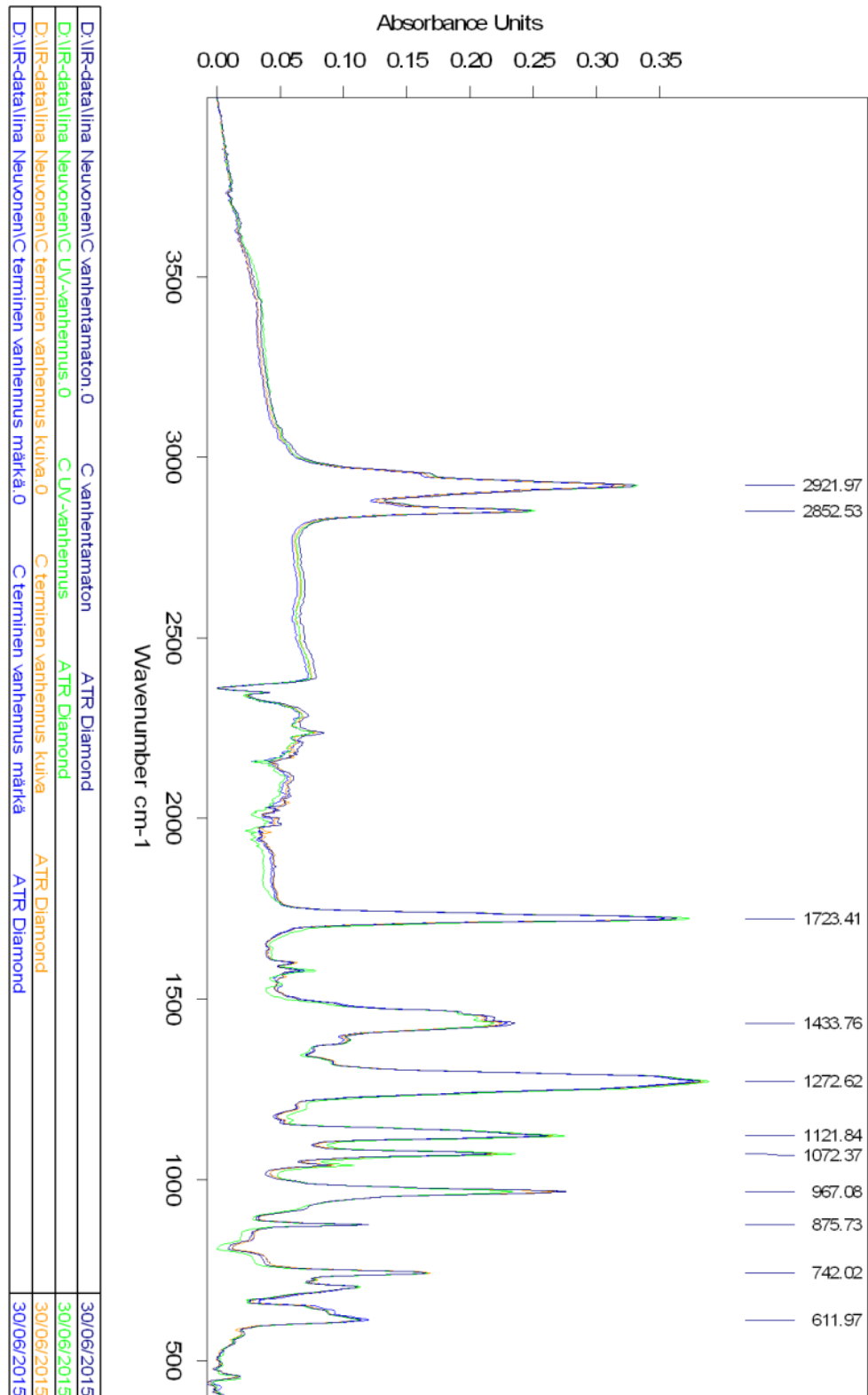
	ΔVol -%	kh
A vanhentamaton	18,53795	1,710797
A UV-vanhennus	19,40303	0,629729
A terminen vanhennus, kuiva	18,67896	0,57411
A terminen vanhennus, vesi		
B vanhentamaton	15,88756	0,346895
B UV-vanhennus	16,17804	0,297341
B terminen vanhennus, kuiva	15,08373	0,404521
B terminen vanhennus, vesi	15,46818	0,547505
C vanhentamaton	-0,50855	0,436256
C UV-vanhennus	0,660139	0,327254
C terminen vanhennus, kuiva	-0,43047	0,685249
C terminen vanhennus, vesi	-0,13112	0,423303



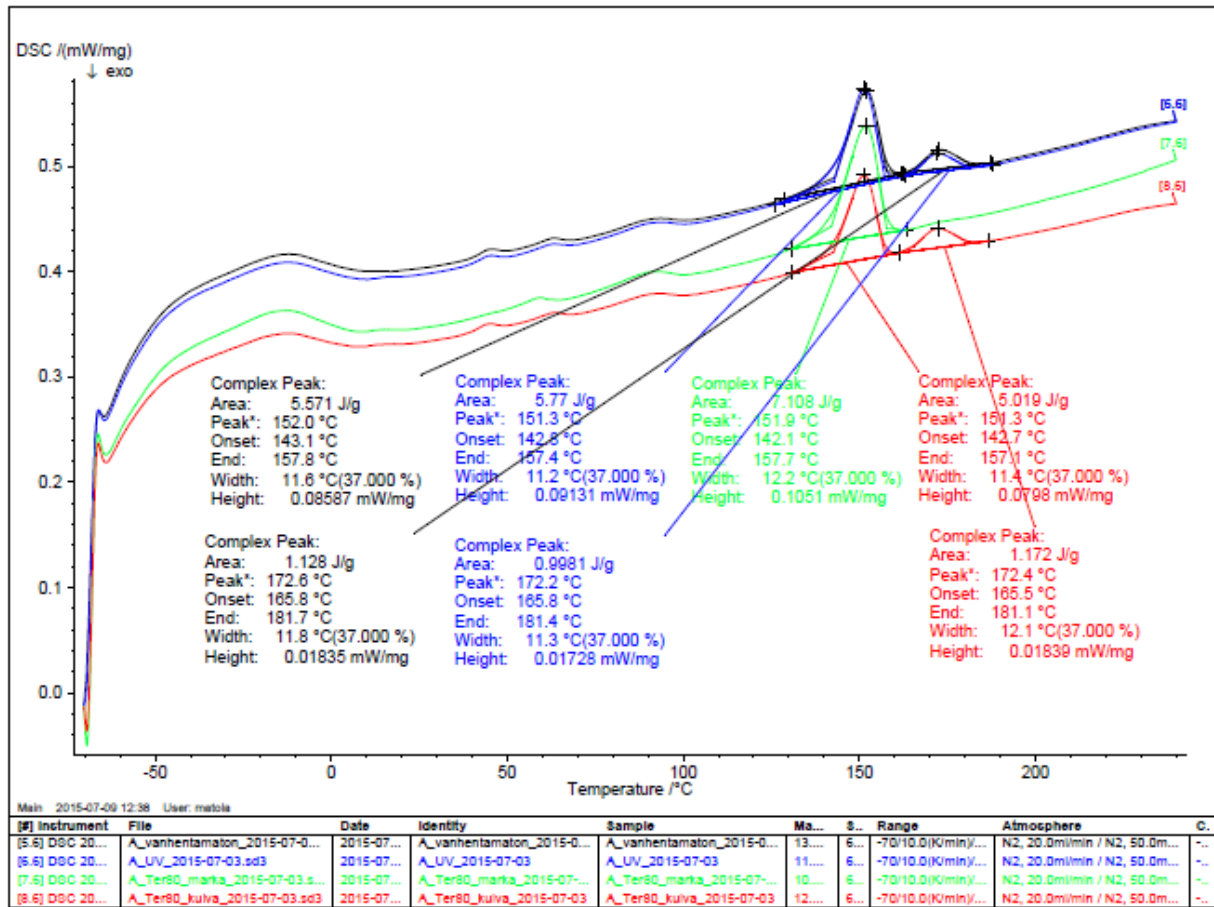
Kuva 61. Vanhentamattoman ja vanhettujen materiaalien A FTIR-spektrit



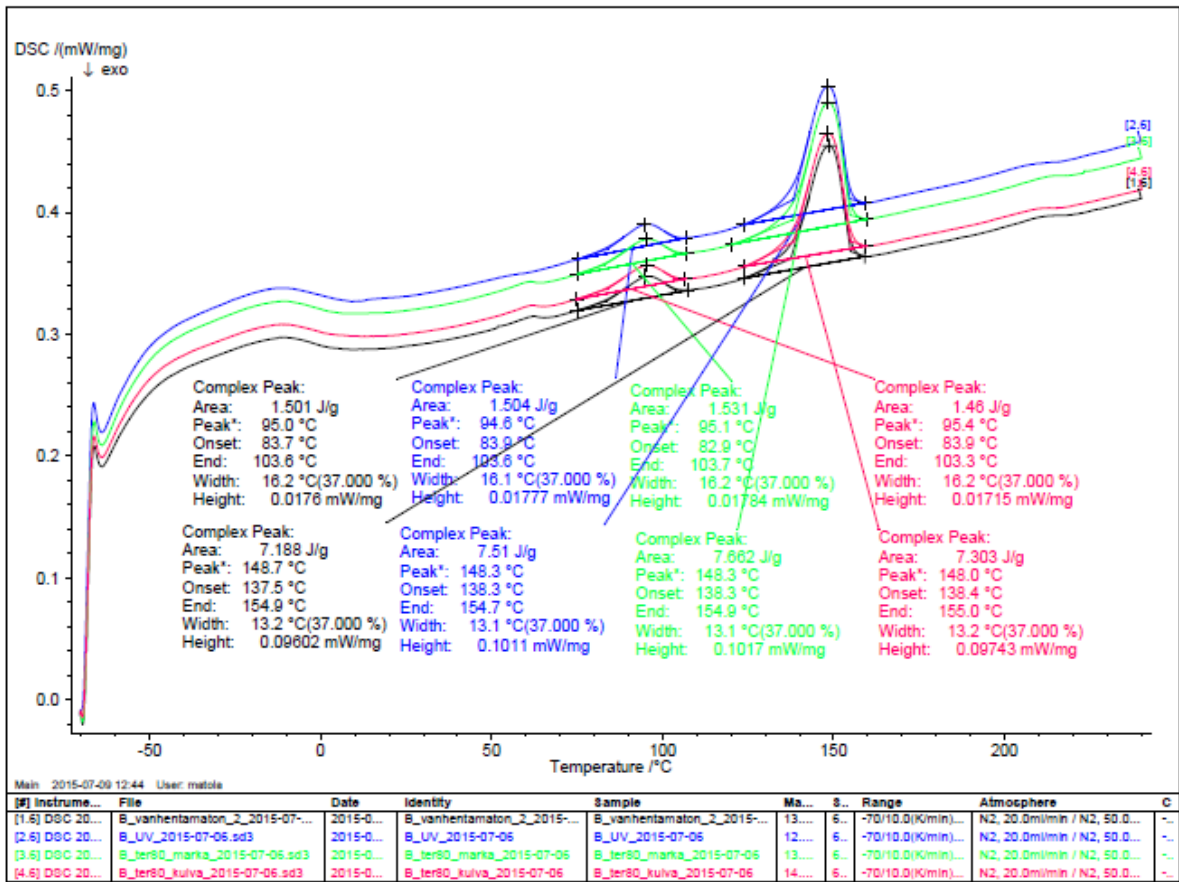
Kuva 62. Vanhentamattoman ja vanhettujen materiaalien B FTIR-spektrit



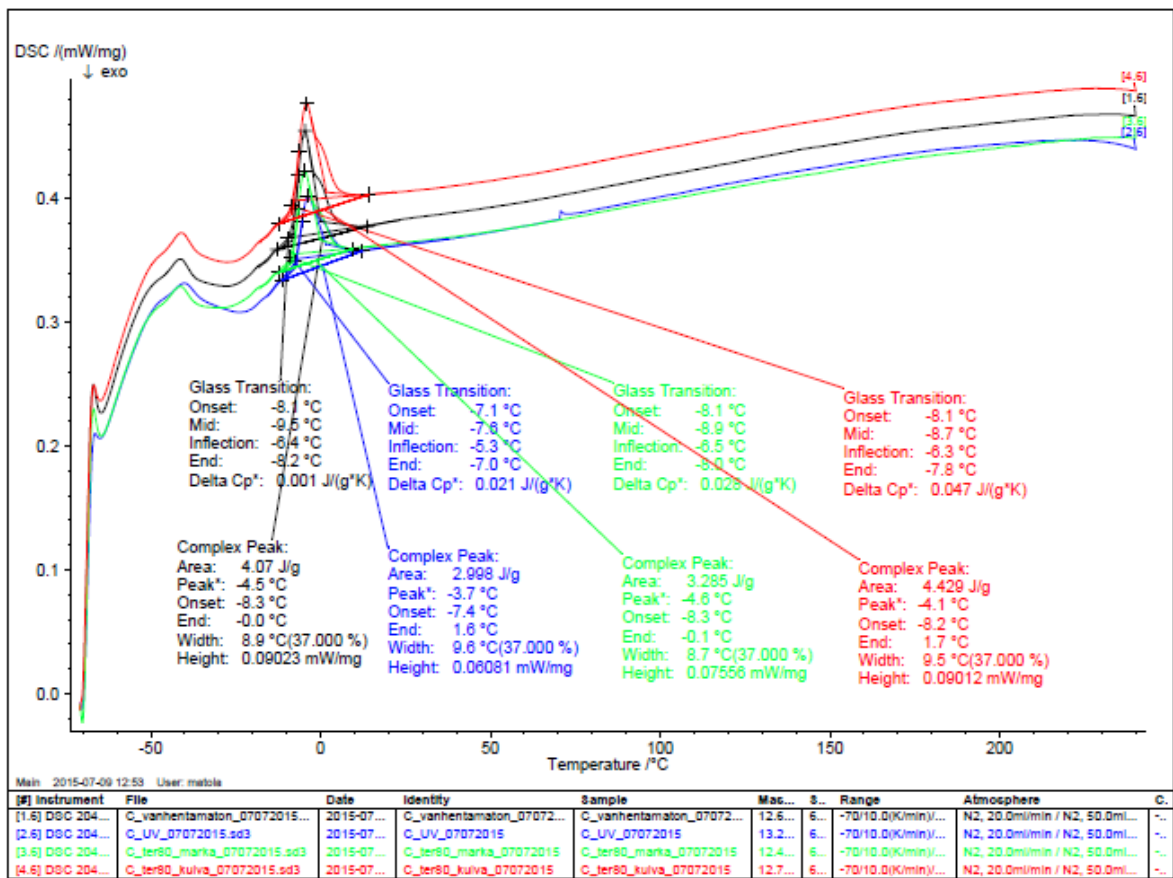
Kuva 63. Vanhentamattoman ja vanhettujen materiaalien C FTIR-spektrit



Kuva 64. Vanhentamattoman ja vanhennetun materiaalin A DSC-käyrät



Kuva 65. Vanhentamattoman ja vanhenneetun materiaalin B DSC-käyrät



Kuva 66. Vanhentamattoman ja vanhennetun materiaalin C DSC-käyrät