



Polymeerien reologiaa: sulamassavirta ja viskositeetti

Paavali Hakala

OPINNÄYTETYÖ
Marraskuu 2021

Biotuote- ja prosessitekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Biotuote- ja prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

HAKALA, PAAVALI:
Polymeerien reologiaa: sulamassavirta ja viskositeetti

Opinnäytetyö 33 sivua, joista liitteitä 2 sivua
Marraskuu 2021

Opinnäytetyön taustana oli Tampereen ammattikorkeakoululle hankitun uuden sulaindeksilaitteen käyttöönotto testaamalla laitetta eri polymeereillä ja tekemällä havaintoja saaduista tuloksista. Testaaminen tapahtui yhteistyössä TAMKIn opiskelijoista koostuvan projektitiimin kanssa, joka laati käyttöohjeet sulaindeksilaitteelle.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kartoittaa polymeerisulien virtausominaisuuksia teoriallasolla ja testata reologisten mittalaitteiden toimintaa. Opinnäytetyön tavoitteena oli luoda kokonaisuus, jota voidaan käyttää polymeerikemian teoria- ja laboratorio-opetuksen tukena. Kokeellinen osa koostui polystyreenin viskositeettimäärittämisestä ja molekyyli­massan selvittämisestä sekä neljän eri polymeerin sulamassavirtamittauksista.

Kokeellisen osan sulamassavirtamittauksissa määritettiin mittaustulokset neljälle eri polymeerille. Kyseiset polymeerit olivat polystyreeni, matala- ja korkeatiheyspolyeteeni sekä polypropeeni. Kaikista polymeereistä ei saatu täysin vertailukelpoisia tuloksia, koska sulaindeksilaitte oli varusteltu ainoastaan 2,16 kg:n punnuksella. Osa sulamassavirtamittauksista olisi vaatinut 5,0 kg:n punnuksen. Viskositeettimittaus jouduttiin tekemään ainoastaan polystyreenille, koska muiden polymeerien liukenevuus todettiin haastavaksi.

Opinnäytetyön kokeellisen osan perusteella saatiin havainnollistettua reologisia mittauksia teorian tueksi. Sulamassavirtamittausten perusteella tultiin siihen lopputulokseen, että Tampereen ammattikorkeakoulun prosessilaboratorioon tulisi hankkia myös 5,0 kg:n punnus mahdollistamaan todenmukaisemmat ja vertailukelpoiset tulokset sulamassavirralla. Mittaustulosten perusteella pystyttiin tutki­maan molekyyli­rakenteen ja molekyyli­massan vaikutusta sulamassavirtaan.

Asiasanat: reologia, viskositeetti, sulamassavirta, polymeeri

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Bioproduct and Process Engineering

HAKALA, PAAVALI:
Rheology of Polymers: Melt Mass-Flow Rate and Viscosity

Bachelor's thesis 33 pages, appendices 2 pages
November 2021

This bachelor's thesis was commissioned by Tampere University of Applied Sciences. The intention was to introduce a new type of extrusion plastometer by measuring melt mass-flow rates with various polymers and analyzing results. The measuring was done in collaboration with a project team which had been assigned to write the instruction manual for the device.

The purpose of this bachelor's thesis was to investigate rheological properties of polymer melts theoretically and to test rheological measuring devices. The objective was to create a study which can be used as an educational material or as a source of information during courses. The thesis consisted of measurements for melt mass-flow rate and viscosity.

The melt mass-flow rates were measured for four different polymers. The polymers were polystyrene, high-density polyethylene, low-density polyethylene, and polypropylene. All the measurements were not made according to the reference values since there was a lack of necessary measuring equipment. The extrusion plastometer was only provided with a 2.16 kg weight when a 5.0 kg weight would have been needed for some of the measurements. The viscosity measurement was done merely for polystyrene because rest of the polymers were too challenging to dissolve.

The results illustrated the outcome of the rheological measurements in support of the theoretical data. In conclusion, Tampere University of Applied Sciences should get the 5.0 kg weight to make the results of measurement more comparable with each other. The influence of varying molecular structure and molecular mass during melt mass-flow rate measurements were determined successfully.

Key words: rheology, viscosity, melt mass-flow rate, polymer

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	TERMOPLASTISET POLYMEERIT	7
	2.1 Polyeteeni	7
	2.1.1 LDPE	8
	2.1.2 HDPE	9
	2.2 Polypropeeni	9
	2.3 Polystyreeni	11
3	POLYMEERIEN REOLOGIA	13
	3.1 Viskoelastisuus	13
	3.2 Leikkausvirtaus	14
	3.3 Rajaviskositeetti	17
	3.3.1 Mark-Houwink-yhtälö	18
4	POLYMEERIEN REOLOGISET MITTAUKSET	19
	4.1 Sulamassavirta	19
	4.2 Kapillaarireometria	21
	4.2.1 Viskositeetiluku	21
5	KOKEELLISEN OSAN TULOKSET	24
	5.1 Sulamassavirta	24
	5.2 Viskositeetti ja keskimääräinen molekyylimassa	25
6	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	28
	LÄHTEET	30
	LIITTEET	32
	Liite 1. Viskositeettimittauspöytäkirja	32
	Liite 2. MFR-mittauspöytäkirja	33

LYHENTEET JA TERMIT

Termoplastinen	lämmön avulla muokattava
Polymeeri	pitkäketjuinen molekyyli, muovin rakenneosaa
HDPE	korkeatiheyspolyeteeni
MDPE	keskitiheyspolyeteeni
LDPE	matalatiheyspolyeteeni
PS	polystyreeni
PP	polypropeeni
MFR	sulamassavirta
Dispersio	tasaisesti sekoittunut seos
Plastisuus	materiaaliominaisuus, jossa voiman vaikutuksesta syntyy palautumattomia muodonmuutoksia
Polyolefiini	polymeerityyppi, joka valmistettu alkeeneista
Katalyytti	kemiallista reaktiota kiihdyttävä aine
Polymerointi	molekyylien yhdistäminen pitkiksi ketjuiksi
Amorfisuus	kiinteän aineen esiintymismuoto, ei jaksollista atomijärjestystä
Emulsio	kahden toisiinsa sekoittumattoman nesteen seos
EPS	paisutettu polystyreenimuovi
HIPS	iskunkestävä polystyreenimuovi
Pseudoplastinen	leikkausoheneva
Dilatantti	leikkauspaksuneva
$[\eta]$	rajaviskositeetti
η_{rel}	suhteellinen viskositeetti
η_{sp}	ominaisviskositeetti
η_{red}	viskositeettiluku
η_{inh}	sisäinen viskositeetti
η	viskositeetti
τ	leikkausjännitys
$\dot{\gamma}$	leikkausnopeus

1 JOHDANTO

Polymeerien käyttäytyminen virtauksessa on ensiarvoisen tärkeä tutkimusalue muovikappaleiden valmistuksessa. Tutkimustulosten perusteella voidaan optimoida valmistusprosessit ja saavuttaa halutut ominaisuudet lopputuotteelle. Testejä voidaan suorittaa polymeerin ollessa sulana tai liuotettuna liuottimeen.

Polymeerisulien virtaus poikkeaa normaalista Newtonilaisesta virtauksesta, joka on helpommin ennustettavissa. Myös polymeerien viskoelastisen luonteen takia muovisulien käyttäytyminen on monimutkaista ja aiheuttaa normaalista poikkeavia virtausilmiöitä. Joidenkin polymeerien reologisesta käyttäytymisestä ei ole kaiken kattavaa teoriaa ja tutkimuksissa on täytynyt turvautua empiirisiin vastavuuksiin, jotta kokeellisesti havaitut ominaisuudet voidaan selittää. Voidaan hyvinkin sanoa, että polymeerien reologinen käyttäytyminen on yhä haasteellinen tutkimuskohde.

Tässä opinnäytetyössä polymeerien reologiset ominaisuudet pyritään selittämään helposti ymmärrettävällä tavalla. Opinnäytetyö tehtiin Tampereen ammattikorkeakoululle ja sen tarkoituksena on toimia tukena polymeerikemian teoria- ja laboratorio-opetukselle. Työn taustana on Tampereen ammattikorkeakoululle hankitun uuden sulaindeksilaitteen käyttöönotto testaamalla laitetta eri polymeereillä ja vertaamalla mittaustuloksia. Opinnäytetyössä tutkittiin neljän eri polymeerin reologisia ominaisuuksia. Sulamassavirta- ja viskositeettimittausten perusteella voitiin tutkia, kuinka molekyyli rakenne ja -massa vaikuttavat mittaustuloksiin.

2 TERMOPLASTISET POLYMEERIT

Termoplastiset polymeerit ovat kestopuoveja, joita voidaan lineaarisen tai haarauneen molekyyliarakenteen ansioista lämmittää plastiseen muotoon viskooiksi nesteeksi. Tästä johtuen ne sopivat nopeiden syklisten tai jatkuvatoimisten muotti- tai suulaketyöstömenetelmien käyttöön. (Tammela 1989, 17)

Tässä kappaleessa käsitellään opinnäytetyössä tutkittuja polymeerejä, joita ovat polyolefiineihin kuuluvat matala- ja korkeatiheyspolyeteeni sekä polypropeeni, ja styreenimuoveihin kuuluva polystyreeni. Polymeerien valintaan vaikutti niiden saatavuus, kemialliset ominaisuudet ja merkitevyys teollisuudessa. Jokaisesta polymeeristä käsitellään niiden perusominaisuudet, käyttökohteet ja valmistusmenetelmät lyhyesti.

2.1 Polyeteeni

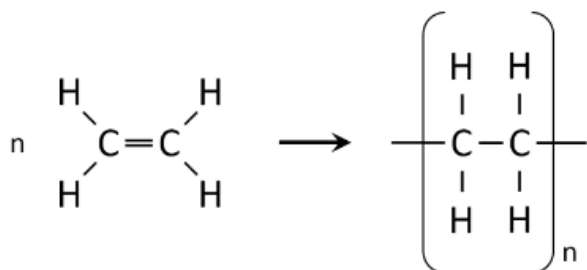
Yksinkertaisin polymeeri on polyeteeni, jonka useimmat ominaisuudet voidaan ennustaa sen polymeerirakenteen perusteella. Polymeeri muodostuu vain suuren molekyylipainon omaavista pitkistä ketjuista, jossa on ainoastaan hiiltä ja vetyä, joten se ei reagoi helposti useimpien liuottimien kanssa (Strong 2006, 225).

Polyeteeni on pinnalta vahamaista ja siitä valmistettavat kalvot läpinäkyviä. Se on ominaisuuksiltaan helposti muotoiltavaa ja työstettävää. Se on myös kemiallisesti kestävä ja omaa hyvät sähköneristysominaisuudet. Polyeteenin ominaisuudet riippuvat ensi sijassa sen keskimääräisestä moolimassasta, moolimassajakaumasta sekä lyhyiden ja pitkien haarojen määrästä ja pituudesta. (Seppälä 2008, 165, 171)

Polyeteeni voidaan luokitella eri luokkiin perustuen sen tiheyteen ja haarauneisuuteen:

- pientiheyspolyeteeni (LDPE)
- keskitiheyspolyeteeni (MDPE)
- suuritiheyspolyeteeni (HDPE)

Polymeroinnin olosuhteet määrittelevät valmistettavan polyeteenin laadun. Lämpötilaa, painetta ja katalyytin tyyppiä vaihtamalla vaikutetaan siihen, kuinka molekyylit haarautuvat. Eteenin polymerointi on esitetty kuviossa 1.



KUVIO 1. Polyeteenin polymerisaatio eteenistä (Rokkonen 2015, 5)

2.1.1 LDPE

Matalatiheyspolyeteeni valmistetaan polymeroimalla eteeniä korkean paineen alaisena vapaaradikaalipolymerisoinnilla. Valmistusprosessin olosuhteiden ansiosta molekyyleistä muodostuu pitkiä ja haaroittuneita rakenteita, jotka eivät mahdu pakkautumaan ja muodostamaan tiheää kiderakennetta. LDPE:n kiteisyys on usein alle 40 % ja rakenne on lähinnä amorfista. Kaupallisten LDPE-laatujuen keskimääräinen moolimassa on 15000–50000 g/mol. (Strong 2006, 229)

LDPE:llä on melko hyvä kemiallinen kestävyys, eikä se liukene huoneenlämpötilassa orgaanisiin liuottimiin. Liuetakseen LDPE vaatii yli 80 °C lämpötilan sekä alifaattista, aromaattista tai halogenoitua hiilivetyä. Kemiallinen kestävyys lisääntyy kiteisyyden kasvaessa. (Tammela 1989, 320)

LDPE:n osuus polyeteenimarkkinoista on n. 70 %. Muovin fysikaaliset ominaisuuksien takia sitä käytetään tuotteissa, jotka vaativat juostavuutta, iskulujuutta ja kestävyttä halkeilulle. Siitä valmistetaan enimmäkseen kalvoja, muovipusseja ja juostavia putkia. (Strong 2006, 229)

2.1.2 HDPE

Korkeatiheyspolyeteeni on jäykempää ja lujempaa kuin LDPE suuremman kiteisyyden ansiosta. Sen keskimääräinen molekyylimassa on 10000–1000000 g/mol (Polymers: A Property Database 2020). HDPE:n ketjujen haarautuneisuus on vähäisempää, minkä johdosta molekyylien väliset voimat ovat voimakkaampia ja muovi saa korkean tiheyden ja vetolujuuden. Kiteisyys HDPE:llä voi olla jopa 75–85 %. (Kolev n.d., 1)

HDPE:tä voidaan valmistaa usealla eri menetelmällä, joita kuitenkin yhdistää matalampi lämpötila ja paine kuin LDPE:n valmistuksessa. Seppälän (2008, 167–168) mukaan nämä eroavat katalyytti- tai prosessiteknologialtaan. Teknologiat ovat Ziegler-Natta – katalyyttiin perustuva teknologia, Phillips-polyeteeniteknologia, jossa käytetään kromi/silika katalyyttia, Union Carbiden kehittämä kaasufaa-siprosessi ja metalloseenikatalyytteihin perustuva valmistusteknologia.

HDPE:llä on parempi kemiallinen kestävyys kuin matalatiheyksisellä polyeteenillä. Se kestää useimpia kemiallisia aineita, kuten happoja ja emäksiä. Suuremman kiteisyyden vuoksi se kestää myös paremmin orgaanisia liuottimia. (Kolev n.d., 7)

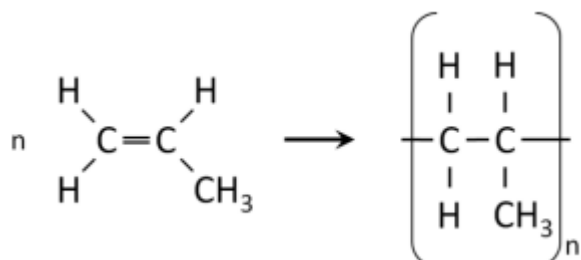
HDPE:tä käytetään erityisesti silloin, kun tuotteelle tarvitaan suurta mekaanista kestävyyttä, termistä kestävyyttä ja kemikaalien kestoja. Kyseisestä muovista voidaan valmistaa muun muassa maahan asennettavia vesi- ja kaasuputkia sekä erilaisia säiliöitä ja altaita. HDPE:stä valmistetaan myös paljon erilaisia puhallusmuovipakkauksia, kuten pulloja ja joustopakkauksia. Muita yleisiä valmistettavia tuotteita ovat talouksesineet, leikkikalut, pesuainepullot ja koneiden osat. (Seppälä 2008, 172–173)

2.2 Polypropeeni

Propeenit syntyvät sivutuotteena sekä maaöljyn jalostuksessa että rinnakkaistuotteena eteenin valmistuksessa. Määrät ovat niin suuria, että varsinaista propeenin tuotantoon tarkoitettuja laitoksia ei ole ollut kannattavaa perustaa. Propeenimonomeerit voidaan yhdistää polymerisaatiossa, jolloin muodostuu polypropeeniä,

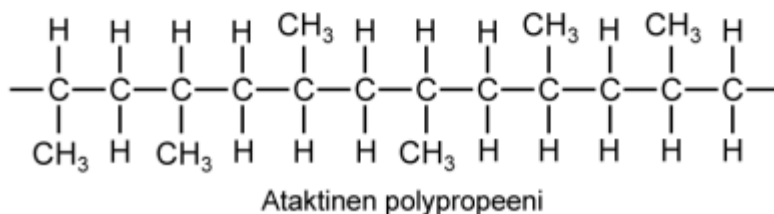
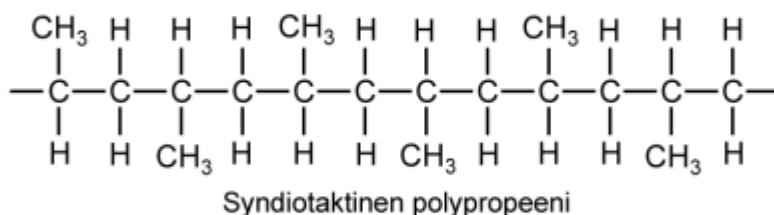
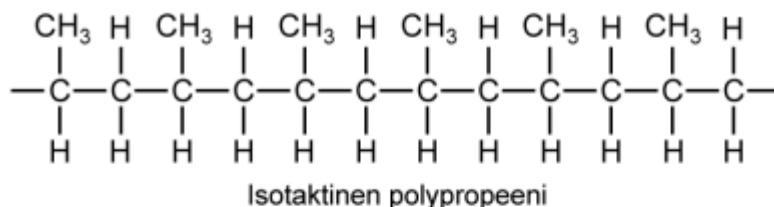
joka on yksi kolmesta eniten käytetyistä ja valmistetuista muoveista polyvinyyli-
kloridin ja polyeteenin kanssa. (Seppälä 2008, 176)

Propeenin polymerisaatio voidaan esittää kuvion 2 esittämällä tavalla.



KUVIO 2. Polypropeenin polymerisaatio propeenista (Rokkonen 2015, 6)

Katalyytista riippuen polymeroinnissa voi muodostua kolme eri polymeerin avaruusrakennetta. Metyyliryhmien sijoittuminen toisiinsa nähden määrittelee pitkälti polypropeenin ominaisuudet. Rakennemuodot ovat isotaktinen, ataktinen tai syndiotaktinen rakennemuoto. (Parvela 2013, 2) Muodot on esitetty kuviossa 3.



KUVIO 3. Polypropeenin taktisuus (Parvela 2013, 3)

Kaupallinen polypropeeni sisältää tavallisesti yli 96 % isotaktista muotoa. Isotaktinen muoto kiteytyy, mikä antaa kyseiselle muoville tarpeelliset lujuusominaisuudet. Jäljelle jäävä osa kaupallisen polypropeenin rakenteesta on ataktista rakennemuotoa, joka on amorfista ja mekaanisesti heikkoa. Syndiotaktinen polymeeri pystyy myös kiteytymään ja sitä valmistetaan jonkin verran metalloseenikatalyyteillä. (Seppälä 2008, 6)

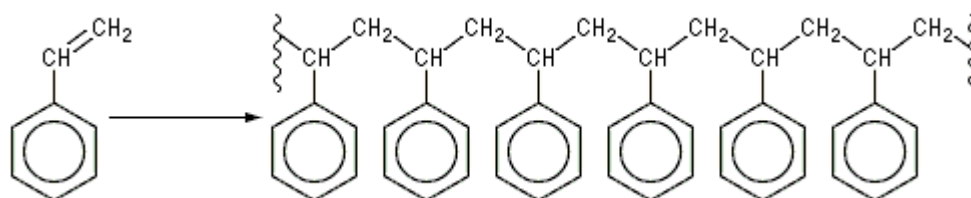
Polypropeenin mekaaniset ominaisuudet riippuvat sekä kiteisyyden määrästä että molekyylien suuruudesta. Polypropeenin kiteisyysaste vaihtelee 40–60 % välillä, mutta se on mahdollista nostaa jopa 70 %:iin lämpökäsittelyllä. Suuremmalla kiteisyysasteella saavutetaan suurempi kovuus ja jäykkyys. Molekyylien suuruuden kasvaminen lisää muovin sitkeyttä, venyvyyttä ja muovisulan jäykkyyttä sekä alentaa tiheyttä. Kaupallisten polypropeenien moolimassa vaihtelevat 80 000–500 000 g/mol välillä. Tiheyden alentuessa kiteytyminen vaikeutuu, jolloin kiteytymisestä riippuvat lujuusominaisuudet alenevat. (Tammela 1989, 45)

Polypropeeni ei liukene mihinkään liottimeen huoneenlämpötilassa vaan se ainoastaan pehmenee tai paisuu huoneenlämpötilassa ksyleenissä ja yli 60 °C:ssa aromaattisissa sekä klooratuissa hiilivedyissä. Liuottaminen vaatii yli 80 °C lämpötilan hiilivetyihin liuottaessa tai hapettavan hapon, kuten typpihapon käytön. (Seppälä 2008, 178.)

Polypropeenia työstetään pääasiassa ruisku- ja suulakepuristuksella. Siitä voidaan valmistaa muun muassa erilaisia säiliöitä, putkia, kotelaita, kalvoja, kotitalouskoneiden osia sekä sähkö- ja sairaalatarvikkeita. (Vink Finland Oy n.d.)

2.3 Polystyreeni

Styreeni on väritön neste, joka polymerisoituu helposti jonkin vapaaradikaali-iniiaattorin vaikutuksesta kiinteäksi polystyreeniksi. Tapoja, joilla polymerisoituminen voi tapahtua ovat massa-, liuos-, emulsio- tai suspensiomenetelmä. (Seppälä 2008, 192) Polystyreenin polymerisaatio on esitetty kuviossa 4.



KUVIO 4. Polystyreenin polymerisaatio styreenistä (Padleckas 2005, muokattu)

Polystyreeni on yksi kirkkaimpia ja läpinäkyvimpiä muoveja. Polystyreeni säänkestävyyssominaisuudet eivät ole hyvät, koska materiaali on heikkoa eikä se kestä UV-säteilyä. Se kestävä vettä, suolaliuoksia, happoja ja emäksiä, mutta liukenee estereihin, aromaattisiin hiilivetyihin ja kloorattuihin hiilivetyihin. Sen kaupallisten laatujuen moolimassat ovat noin 50000–200000 g/mol. (Seppälä 2008, 193)

Molekyyliarakenteen bentseenirengas vähentää polymeeriketjuu kykyä taipua ja häiritsee merkittävästi polymeerimolekyyliu liikkumista toisiinsa nähden. Tästä johtuen polystyreeni ei kiteydy ja on täysin amorfista. Muovi on kiinteää, kovaa ja suhteellisen haurasta. Lasinkirkkaasta polystyreenistä valmistetaan ruiskuvalettuja kappaletuotteita ja pakkauksia. (Strong 2006, 247)

Polystyreenisolumuovia (EPS) valmistetaan esikypsentämällä hieman pentaania sisältäviä polystyreenirakeita höyryu tai kuumuu veden avulla. Esikypsennetyt rakeet kuljetetaan parin päivän varastoinnin jälkeen muottiin, jonka läpi lasketaan kuumaa höyryä. Lämmön ansiosta rakeet laajenevat ja muodostavat yhtenäisen kappaleen. Polystyreenisolumuovia käytetään eniten pakkausmateriaalina ja eristysaineena rakennusalalla. EPS-muovilla on pieni lämmönjohtavuus, hyvät vaimennusominaisuudet, kevyt paino ja alhainen hinta. (Strong 2006, 250)

Iskunkestävä polystyreeniä (HIPS) saadaan sekoittamalla polystyreeniin styreeni-butadieenikumia, polybutadieeniä tai muita elastisia polymeerejä. Iskunkestävyys johtuu rakenteeseen muodostuvista mikrohalkeamiskentistä. Syntyneet säröt muodostavat kohtisuoria kenttiä iskuenergian vapautumissuuntaan nähden. Näin syntyneet säröt mahdollistavat nopean muodonmuutoksen ilman, että koko kappale murtuu. HIPS-muovia käytetään erityisesti elektroniikka- ja sähköteollisuudessa. (Seppälä 2008, 193)

3 POLYMEERIEN REOLOGIA

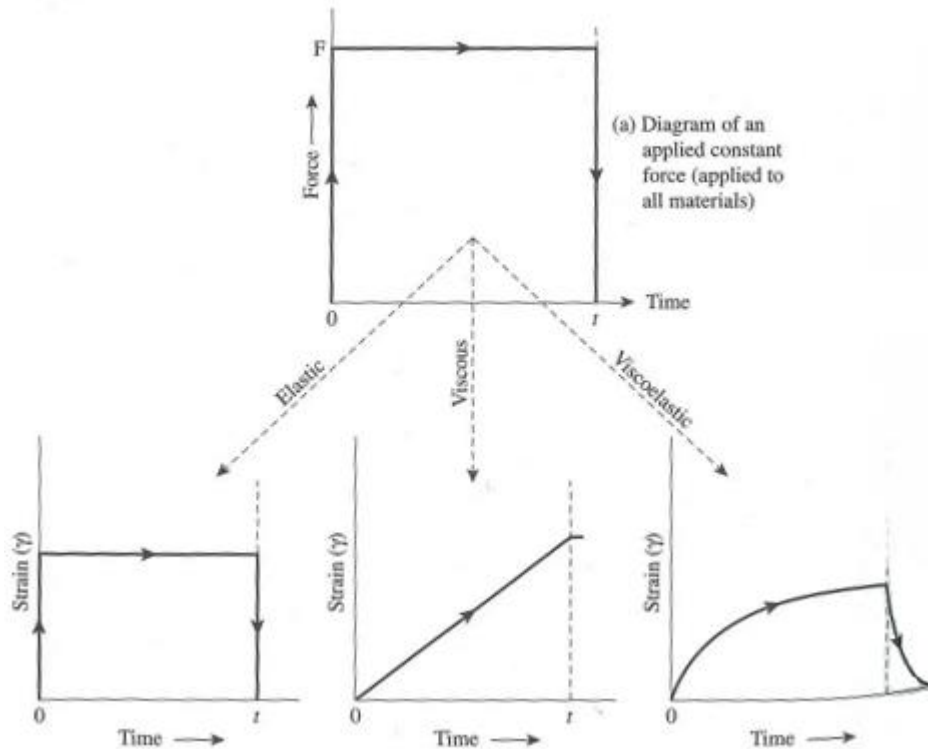
Reologia tieteenalana tutkii materiaalien virtausta ja muodonmuutoksia. Polymeerien reologisia ominaisuuksia tutkimalla saadaan viitteitä niiden käyttäytymisestä erilaisissa sulatyöstöissä, joita ovat esimerkiksi ekstruusio ja sekoitusvalsaus. Mittaukset ovat haasteellisia, koska polymeerien reologiset ominaisuudet riippuvat moolimassasta, polymeerin rakenteesta, leikkausnopeudesta, lisäaineiden määrästä ja lämpötilasta (Törmälä, Järvelä & Lindberg 1983, 66).

Suurin osa polymeereistä on leikkausohenevia ja viskoelastisia sekä niiden virtausominaisuudet lämpötilariippuvaisia. Viskositeetti on laajimmin käytetty mitausominaisuus tutkittaessa polymeerien käyttäytymistä niiden työstössä. (Törmälä ym. 1983, 66) Tässä kappaleessa käydään läpi yleisimpiä polymeerien reologiaan liittyviä ominaisuuksia ja käsitteitä.

3.1 Viskoelastisuus

Materiaaliin voidaan kohdistaa vakiokuormitus. Viskoosissa materiaalissa muodonmuutos tapahtuu kasvavasti niin kauan, kunnes kuormitus poistetaan. Viskoosiseen materiaaliin jää palautumaton muodonmuutos. Muodonmuutos on tällöin ajasta riippuvaa ja tapahtuu vakionopeudella. Mikäli kuormitus kohdistetaan elastiseen materiaaliin, materiaali saavuttaa muodonmuutoksen välittömästi. Jännityksen poistuessa muodonmuutos poistuu heti. Viskoelastisessa materiaalissa yhdistyy kahden edellä mainitun materiaalin ominaisuudet. (Tampereen teknillinen yliopisto 2009, 43)

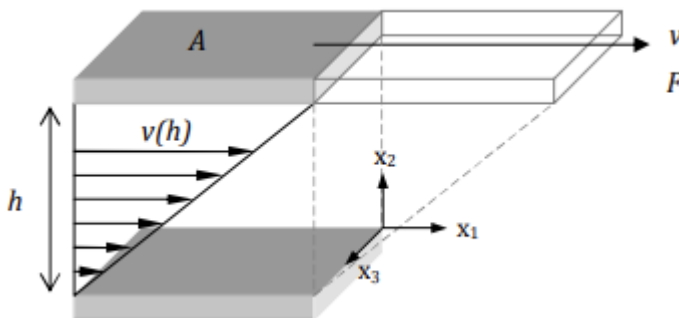
Polymeerisulat käyttäytyvät osittain perinteisten kiinteiden materiaalien ja osittain nesteiden tavoin eli ne ovat viskoelastisia. Viskoelastisuus on riippuvainen ajasta ja lämpötilasta. Viskoelastisuus voidaan mallintaa useilla eri matemaattisilla malleilla, mutta polymeerisulien viskoelastinen luonne ilmenee selvimmin mekaanisen muodonmuutoksen yhteydessä, joka on seurausta molekyylitasolla tapahtuvista monimutkaisista muodonmuutosprosesseista. (Törmälä ym. 1983, 102) Jatkuvan rasituksen aiheuttama muodonmuutos (strain) erityyppisissä materiaaleissa voidaan esittää kuviossa 5 olevien kuvaajien tapaan.



KUVIO 5. Elastinen, viskoosinen ja elastinen käyttäytyminen (Strong 2006, 130)

3.2 Leikkausvirtaus

Leikkausvirtausta käytetään kuvaamaan leikkausviskositeettiä ja muita reologisia parametrejä. Kuviossa 6 esitetyssä yksinkertaisen leikkausvirtauksen mallissa yläreunaan kohdistetaan voima F , jolloin levy liikkuu nopeudella v . Kuviossa olevista nuolet kuvaavat nopeuden suuruutta ja nähdään, että aineen leikkausnopeus riippuu sen sijainnista h levyjen välissä, ja nopeus on suurin lähellä ylemmää levyä. Nopeusjakauma on tällöin lineaarinen riippumatta nesteestä. (Barnes, Hutton & Walters 1989, 199)



KUVIO 6. Yksinkertainen leikkausvirtaus (Aho 2011, 11, muokattu)

Muodonmuutoksen materiaalissa saa aikaan leikkausjännitys τ , joka on kohdistettu voima F pinta-alaa A kohti kaavan (1) mukaan. Leikkausjännityksen yksikkö on Pascal (N/m^2).

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Leikkausnopeudella tarkoitetaan sitä nopeutta, jolla muodonmuutos tapahtuu materiaalissa ajan suhteen. Leikkausnopeus $\dot{\gamma}$ lasketaan leikkausvirtauksen levyjen välisen etäisyyden ja virtausnopeuden suhteena kaavan (2) mukaan

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (2)$$

Leikkausnopeuden yksikkö on $1/\text{s}$. Täysin viskoosinen neste käyttäytyy lineaarisesti leikkausnopeuden ja leikkausjännityksen suhteen (Törmälä ym. 1983, 67). Viskositeetti voidaan esittää kaavan (3) mukaan

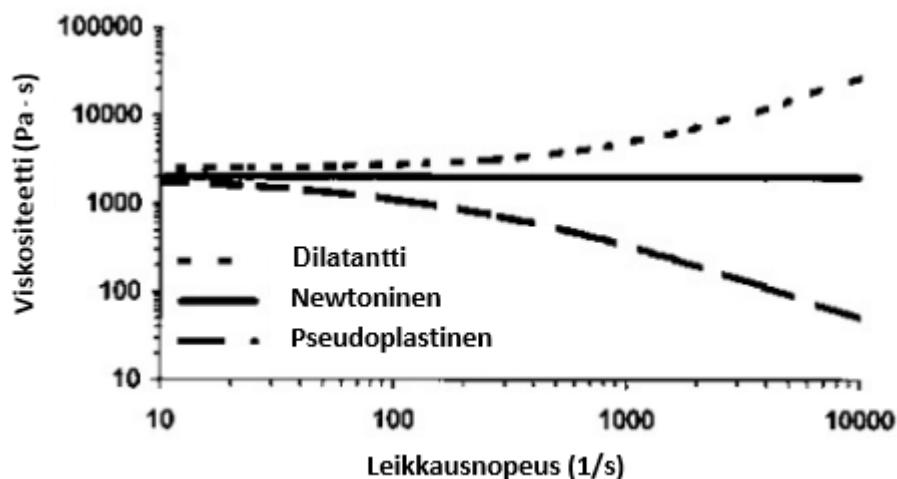
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

jossa τ on leikkausjännitys ja $\dot{\gamma}$ on leikkausnopeus. Viskositeetin yksikkö on $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

Newtonisen nesteen leikkausnopeuskuvaaja on lineaarinen (kuvio 7) eli sen leikkausviskositeetti pysyy muuttumattomana leikkausnopeuden kasvaessa. Polymerisulat ovat ei-Newtonisia nesteitä, joiden viskositeetti muuttuu leikkausnopeuden kasvaessa. Leikkausohenevia nesteitä kutsutaan pseudoplastisiksi nesteiksi.

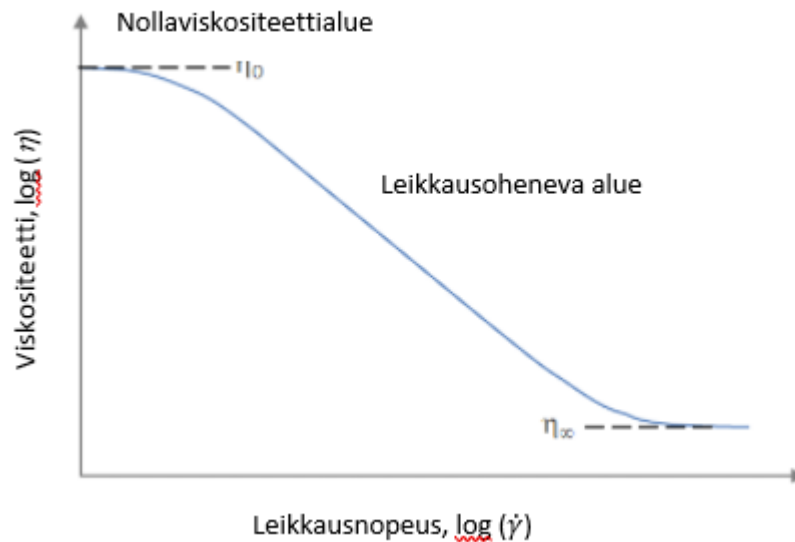
Joidenkin nesteiden viskositeetti kasvaa leikkausnopeuden kasvaessa. Näitä kutsutaan dilantanteiksi nesteiksi. Maissitärkkelys vesiliuoksessa on hyvä esimerkki leikkauspaksunevasta nesteestä. Kyseinen suspensio muuttuu lähes kiinteäksi

viskositeetin alenemisen seurauksena, kun se puristetaan kokoon nopeasti leikkausnopeuden ollessa suuri. Paineen poistuessa seos muuttuu takaisin juoksevaksi. (Rapp 2017)



KUVIO 7. Viskositeetikäyrät dilatanttiselle, Newtoniselle ja pseudoplastiselle materiaalille (Nelson 2003, 50, muokattu)

Kuviossa 8 on esitetty polymeerisulalle tyypillinen leikkausviskositeetikäyrä, joka kuvaa leikkausviskositeettia leikkausnopeuden funktiona logaritmisella asteikolla. Pienillä leikkausnopeuksilla polymeerisula käyttäytyy Newtonisen nesteen tavoin ja sen leikkausviskositeetti on lähes vakio. Leikkausnopeuden kasvaessa leikkausviskositeetti pienentyy, kunnes se saavuttaa toisen nollaviskositeettialueen. Tätä aluetta ei kuitenkaan ole pystytty todistamaan polymeerisulilla, eikä niin suurilla leikkausnopeuksilla esiinny polymeerisulien prosessoinnissa. (Tampereen teknillinen yliopisto 2009, 232)



KUVIO 8. Leikkausohenevan nesteen käyttäytyminen leikkausnopeuden kasvaessa (Polymer Properties Database n.d., muokattu)

Polymeerisulien ja polymeeriliuosten leikkausohenevuus johtuu molekyyliketjujen irrottautumisesta toisistaan virtauksen aikana. Pitkäketjuiset molekyylit ovat kietoutuneina toisiinsa, kun materiaaliin ei kohdisteta mitään voimia. Kohdistettaessa leikkausvoimia molekyylit irrottautuvat ja limittyvät yhdensuuntaiseksi virtauksen kanssa. Molekyylien väliset kitkavoimat pienenevät, mistä seuraa viskositeetin lasku. (Wu & Pruess 1996, 93)

3.3 Rajaviskositeetti

Makromolekyylejä sisältäviin suspensioihin voidaan määrittää rajaviskositeettiarvo, joka kuvaa dispersion viskositeetin suhteellista muutosta pienen kiintoainelisäyksen funktiona (Aalto-yliopisto 2019, 7). Konsentraation vaikutus voidaan eliminoida määrittelemällä suure "rajaviskositeetti" kaavan (4) mukaan

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{c}, \quad (4)$$

jossa η on polymeeriliuoksen viskositeetti, η_0 on puhtaan liuottimen viskositeetti, c on liuoksen konsentraatio, η_{sp} on ominaisviskositeetti ja η_{rel} on suhteellinen viskositeetti. Liuosviskositeetin termit käydään tarkemmin kappaleessa 4.

Rajaviskositeetin arvo määritellään ekstrapoloimalla polymeeriliuoksen konsentraatio äärimmäisen pieneksi, mistä johtuen rajaviskositeetti on se polymeerin viskositeetti, joka polymeerillä olisi, jos molekyyliketjut olisivat yksittäisiä irrallaan olevia kappaleita. Se on viskositeetti, joka riippuu ainoastaan polymeerin molekyylien luonnollisista ominaisuuksista, lämpötilasta, paineesta, liuotintyypistä ja tärkeimpänä polymeerin molekyyli­massasta. (Strong 2006, 127)

3.3.1 Mark-Houwink-yhtälö

Rajaviskositeetti on verrannollinen polymeerin keskimääräiseen molekyyli­massaan M ja se voidaan määrittää Mark-Houwink-yhtälön avulla. Kaava (5) sisältää kaksi empiiristä vakiota, K ja a , jotka riippuvat käytettävästä polymeeristä, liuottimesta sekä lämpötilasta. (Jyväskylän yliopisto n.d.)

$$[\eta] = KM^a \quad (5)$$

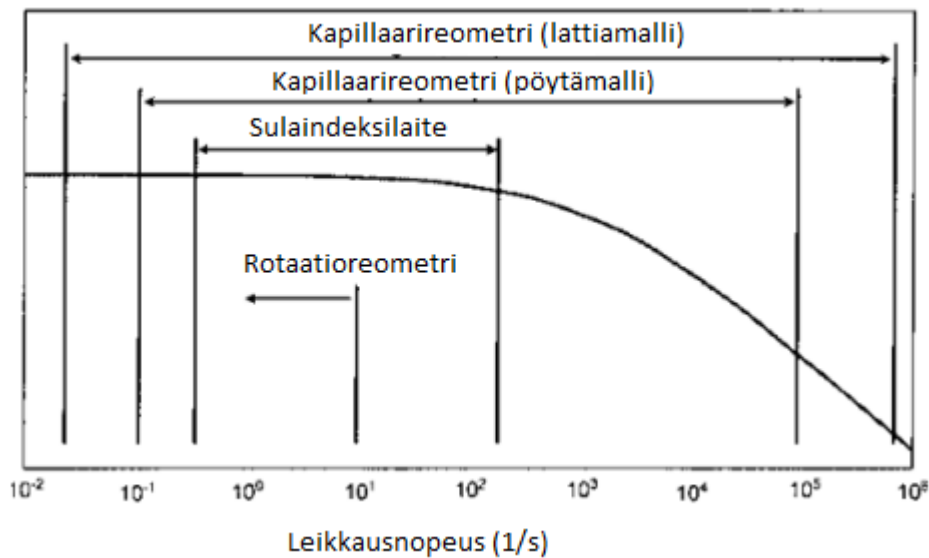
Kokeellisesti selvitettyjä vakioita on taulukoitu eri polymeeri-liuotin-pareille taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Mark-Houwink-vakiot eräissä polymeeriliuoksissa (Al-Ruba'ai 2018,159, muokattu)

Polymeeri	Liuotin	Lämpötila (°C)	K (l · g ⁻¹)	a
PP	dekaliini	78	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,71
LDPE	dekaliini	135	$6,77 \cdot 10^{-5}$	0,67
HDPE	bentseeni	135	$6,77 \cdot 10^{-5}$	0,68
PS	tolueeni	25	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,63

4 POLYMEERIEEN REOLOGISET MITTAUKSET

Polymeerien reologisia mittauksia käytetään polymeerisulien laadunvalvontaan, prosessien vianetsintään ja virtausmallinnukseen. Yleisimmät testauslaitteistot ovat kapillaarireometri, rotaatioreometri ja sulaindeksilaitte. Käytettävä mittalaitteisto riippuu polymeerinsulan leikkausnopeusalueesta, mikä on esitetty kuviossa 9.



KUVIO 9. Erilaisten reometrien leikkausnopeusalueet (Nelson 2003, 35, muokattu)

Tässä kappaleessa esitellään opinnäytetyön kokeellisen osan reologiset mittaukset teoriatasolla. Käsiteltäviä aiheita ovat laitteet ja niiden toiminta sekä mittaus tulosten hyödyntäminen.

4.1 Sulamassavirta

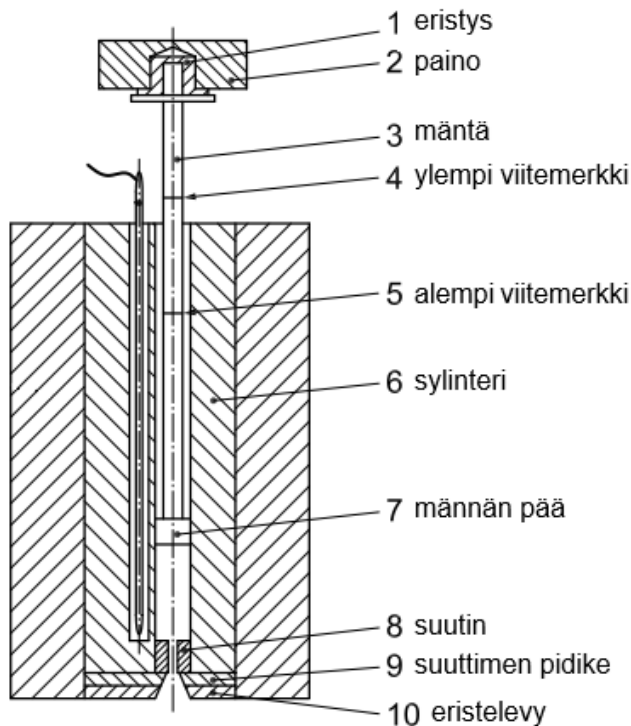
Sulamassavirta (MFR) tai sulaindeksiluku antaa kuvan polymeerisulan virtausominaisuuksista, molekyyliarakenteesta ja polymeeristä valmistetun tuotteen lujuudesta sekä muovisulan prosessoitavuudesta. Sulamassavirrasta voidaan päätellä muovisulan viskositeetin, molekyylipainon suuruus ja haarautuneisuuden

määrän. Mittaukset ovat helppo ja nopea menetelmä materiaalien laadunvalvontaan. Yksinkertaisuudessaan testi perustuu polymeerisulan juoksevuuden toteamiseen. (Kurri, Malén, Sandell & Virtanen 2002)

Sulaindeksilaitteella sulatetaan pieni määrä polymeerigranulaatteja tai muuta pienijakoisia kappaleita kuten liuskoja, kalvoja tai jauhetta sylinterissä. Sulanut polymeerimassa puristuu männän päällä olevan painon avulla suuttimen läpi. Suuttimen jälkeen leikkurin voi asettaa katkomaan muovinäytteitä tietyn intervallin välein. Sulamassavirta on se grammamäärä polymeeriä, mikä puristuu ulos suuttimesta 10 minuutin aikana (Seppälä 2008, 96). Painona käytetään useimmiten 2,16 kg:n tai 5 kg:n punnusta. Sulaindeksilaitteen periaatekuva on esitetty kuviossa 10. Muovinäytteet punnitaan, joiden perusteella voidaan laskea kyseisen polymeerin sulaindeksiluku kaavan (6) mukaan.

$$\text{MFR} = \frac{600 \cdot m}{t}, \quad (6)$$

jossa m on katkaistujen muovinauhojen massojen keskiarvo grammoina ja t on leikkausten aikaintervalli sekunteina. Sulamassavirran yksikö on g/10 min.



KUVIO 10. Sulaindeksilaitteen periaatekuva (SFS-EN ISO 1133-1 2012, 4, muokattu)

Punnuksen massa ja käytettävä lämpötila riippuvat polymeeristä. Esimerkiksi LDPE:llä lämpötilana on 190 °C ja painona 2,16 kg punnus. Suuri sulaindeksiluku kertoo mitattavalla polymeerillä olevan alhainen viskositeetti ja verrattaessa samantyyppisiä polymeerejä keskenään, pieni molekyylipaino ja vähäinen haarautuneisuus (Polymer Properties Database n.d.).

4.2 Kapillaarireometria

Kapillaarireometrillä mitataan polymeerisulan virtausta kapillaarissa painehäviön funktiona. Sula polymeeri painetaan paineen tai männän avulla kapillaarin läpi, jossa paine pienenee lineaarisesti kapillaarin pituussuunnassa. Sisäänmeno- ja ulostulopaine ovat riippuvaisia leikkausnopeudesta sekä kapillaarin pituuden ja halkaisijan välisestä suhteesta. (Seppälä 2008, 97)

Viskositeetti η voidaan laskea muokatusta Poisseulen yhtälöstä kaavan (7) mukaan

$$\eta = \frac{\pi R^4 P}{8LQ}, \quad (7)$$

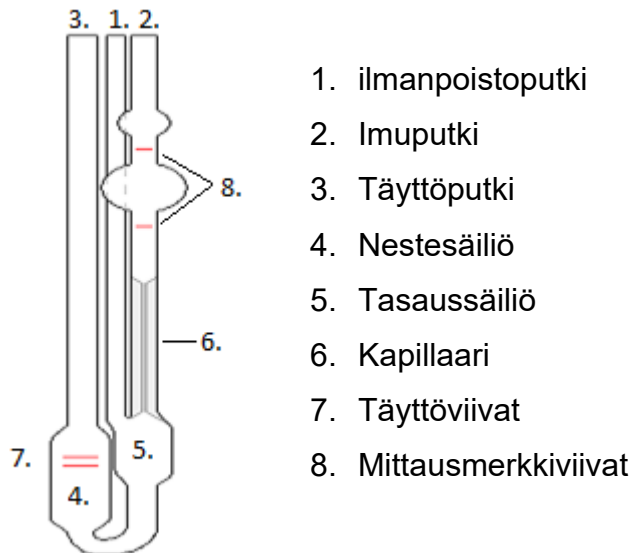
jossa R on kapillaarin säde, L on kapillaarin pituus, P on kapillaarin päiden paineero ja Q on tilavuusnopeus.

Kapillaarireometrillä voidaan tutkia polymeerin viskositeettiä, kokoonpuristuvuutta, lämmönkestoa ja leikkausohenemista. Se soveltuu käytettäväksi suurilla leikkausnopeuksilla. (Kinnunen 2007, 13)

4.2.1 Viskositeetiluku

Viskositeetilukua käytetään ilmaisemaan sellaisten polymeerien ominaisuuksia, jotka hajoavaisit esimerkiksi sulamassavirran määrittämisessä korkeassa lämpötilassa. Polymeeriliuoksen viskositeetti riippuu polymeerin ja liuottimen luonteesta, polymeerin konsentraatiosta, polymeerin moolimassasta, lämpötilasta ja hieman

myös leikkausnopeudesta. Viskositeetiluku voidaan selvittää kapillaariviskosimetrillä, joita on useita erilaisia. Kuviossa 11 on havainnollistettu Ubbelohde-viskosimetri. Muita kapillaariviskosimetrejä on esimerkiksi Ostwald- ja Cannon-Fenske-viskosimetri. (Seppälä 2008, 99)



KUVIO 11. Ubbelohde-viskosimetri (Warczp 2012, muokattu)

Viskositeetiluvun määrittämisessä mitataan puhtaan liuottimen ja polymeeriliuoksen valumisaikaa kapillaarin läpi painovoiman vaikutuksesta. Näistä saadaan suhteellinen viskositeetti, mikä on esitetty kaavassa (8)

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}, \quad (8)$$

jossa η on liuoksen viskositeetti, η_0 on liuottimen viskositeetti, t on liuoksen valumisaika ja t_0 on liuottimen valumisaika.

Polymeeriliuoksen ominaisviskositeetti η_{sp} voidaan laskea kaavalla (9) viskositeettiarvoista tai valumisajoista

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}. \quad (9)$$

Viskositeetiluku (tai redusoitu viskositeetti) lasketaan kaavan (10) mukaan

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \frac{t - t_0}{t_0 c} = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c}, \quad (10)$$

jossa c on polymeeriliuoksen väkevyys (g/ml). Viskositeetiluvun yksikkö on ml/g (SFS-EN ISO 1628-2 2020, 10).

Sisäinen viskositeetti (tai logaritminen viskositeetiluku) voidaan laskea kaavan (11) avulla, joka on suhteellisen viskositeetin luonnollisen logaritmin ja konsentraation c suhde

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c}. \quad (11)$$

5 KOKEELLISEN OSAN TULOKSET

Sulamassavirta määritetään neljällä eri polymeerillä: polypropeenilla, matala- ja korkeatiheuspolyeteenillä, sekä polystyreenillä. Sulamassavirtamäärittämissä testattiin TAMKIn opiskelijoista koostuvan projektitiimin laatimia käyttöohjeita sulaindeksilaitteelle. Viskositeettimittaus ja keskimääräisen molekyyli­massan selvitys tehdään polystyreenille tolueeniliuoksessa.

5.1 Sulamassavirta

Taulukkoon 2 on koottu sulaindeksimäärittämissä käytetyt testiolosuhteet ja muut mittausparametrit. Korkeatiheuspolyeteenin ja polystyreenin sulaindeksiarvot tulisi ISO 1133 standardin mukaan mitata käyttäen 5,0 kg:n punnusta kyseisten polymeerien pienten sulaindeksiarvojen takia. Mittaukset kuitenkin suoritettiin käyttäen 2,16 kg:n punnusta vertailun vuoksi ja havainnollistaakseen polymeerien eroavaisuuksia. Muut testiolosuhteet noudattavat polymeerien kansainvälisiä ISO-standardeja.

TAULUKKO 2. Sulaindeksimäärittämissä parametrit

Polymeeri	Testiolosuhteet (°C/kg)	Leikkaus- aika (s)	Näytämäärä (kpl)
PP (testigranulaatti)	230/2,16	10	14
LDPE (Borealis CA8200)	190/2,16	10	14
HDPE (Borealis Borsafe HE3493-LS-H)	190/2,16	240	5
PS (BASF Polystyryol 143E)	200/2,16	10	14

Liitteessä 1 esitettyjen mittausarvojen perusteella voidaan laskea polymeerin sulamassavirta kaavan (6) avulla. Esimerkiksi polypropeenille saadaan

$$\text{MFR (PP)} = \frac{600 \cdot 0,0599 \text{ g}}{10 \text{ s}} = 3,594 \text{ g/10 min.}$$

Kokeellisessa osassa tutkittujen polymeerien sulamassavirrat on esitetty taulukossa 3. Vertailuarvot on saatu polymeerien valmistajien tietolomakkeista, jotka ovat julkista tietoa.

TAULUKKO 3. Polymeerin sulamassavirrat

Polymeeri	MFR (g/10 min, mitta-arvo)	MFR (g/10 min, vertailuarvo)
PP (testigranulaatti)	3,59	3,60
LDPE (Borealis CA8200)	6,80	7,50
HDPE (Borealis Borsafe HE3493-LS-H)	0,05*	0,23**
PS (BASF Polystyrol 143E)	2,51*	10,00**

* 2,16 kg punnus ** 5,0 kg punnus

5.2 Viskositeetti ja keskimääräinen molekyylimassa

Polystyreeniliuoksen suhteellinen viskositeetti tietyssä konsentraatiossa voidaan laskea kaavan (8) mukaan virtausaikojen perusteella. Esimerkiksi polystyreeniliuoksen, jonka konsentraatio on 4,00 g/l, suhteellinen viskositeetti on

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{170 \text{ s}}{127,25 \text{ s}} = 1,336.$$

Redusoitua viskositeetti voidaan laskea kaavan (10) avulla. Saman konsentraation liuoksen redusoitu viskositeetti on

$$\eta_{\text{red}} = \frac{t - t_0}{t_0 c} = \frac{170,00 \text{ s} - 127,5 \text{ s}}{127,5 \text{ s} \cdot 4,00 \text{ g/l}} = 0,0840 \text{ l/g}$$

Kyseisen polymeeriliuoksen sisäinen viskositeetti saadaan kaavan (11) avulla.

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{\ln 1,336}{4,00 \text{ g/l}} = 0,0724 \text{ l/g}$$

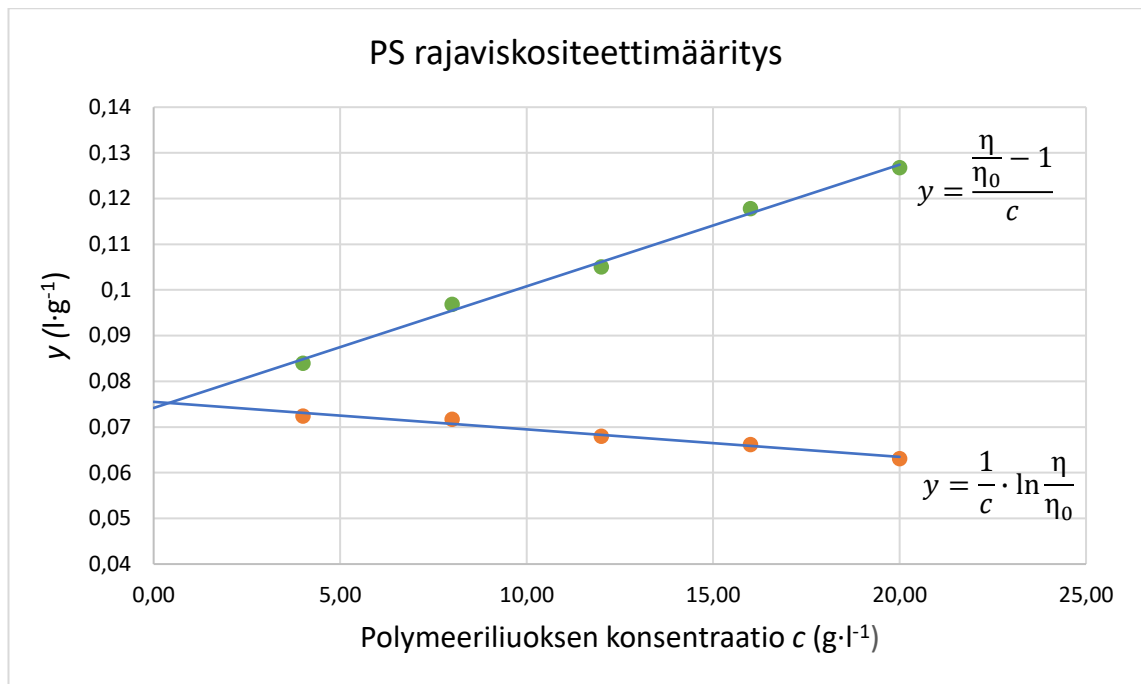
Taulukkoon 4 on koottu polystyreeniliuoksen lasketut viskositeettiarvot eri konsentraatioissa.

TAULUKKO 4. Polystyreenin viskositeettitulokset Ubbelohde-viskosimetrillä

Konsentraatio c (g/l)	Virtausaika t (s)	Suhteellinen viskositeetti	Redusoitu viskositeetti η_{red} (l/g)	Sisäinen vis- kositeetti η_{inh} (l/g)
0,00	127,25	1,000	0,000	0,000
4,00	170,00	1,336	0,0840	0,0724
8,00	225,87	1,775	0,0969	0,0717
12,00	287,80	2,226	0,1051	0,0680
16,00	367,067	2,885	0,1178	0,0662
20,00	449,85	3,535	0,1268	0,0631

Mittausarvojen perusteella voidaan määrittää liuoksen rajaviskositeetti ekstrapoloimalla mittapisteiden kautta määritetty suora. Tarkempi tarkkuus rajaviskositeetille saadaan määrittelemällä rajaviskositeetti sekä redusoidun viskositeetin että sisäisen viskositeetin suorista. Rajaviskositeetti saadaan silloin, kun konsentraatio on nolla.

Kuvioon 12 piirretty ylempi suora kuvaa redusoitua viskositeettia ja alempi suora kuvaa sisäistä viskositeettia.



KUVIO 12. Redusoitu ja sisäisen viskositeetti konsentraation funktiona polystyreenille tolueeniliuoksessa

Suorien nollakohtien keskiarvo eli tässä tapauksessa rajaviskositeetti on 0,07485 l/g. Polystyreenin keskimääräinen molekyylimassa voidaan laskea Mark-Houwink-yhtälön (5) avulla.

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}} = \sqrt[0,63]{\frac{0,07485 \frac{1}{\text{g l}}}{3,8 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{g l}}}} = 169519 \text{ u} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ u}$$

Keskimääräinen molekyylimassa polystyreenille tolueeniliuoksessa 25 °C lämpötilassa on siis $1,7 \cdot 10^5$ atomimassayksikköä.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Polystyreeni tolueeniliuoksessa sai kapillaarireometrillä mitattuna rajaviskositeetiksi 0,07485 l/g, josta voidaan laskea polystyreenin keskimääräinen molekyyli-massa. Polystyreenin keskimääräinen molekyyli-massa tolueenissa on $1,7 \cdot 10^5$ atomimassayksikköä. Yleiskäyttöisellä polystyreenillä keskimääräinen molekyyli-massa riippuu polymerisaatio-olosuhteista ja se vaihtelee välillä $1 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$ atomimassayksikköä (Polymers: A Property Database 2020).

Mittaustuloksista nähdään, että HDPE:llä on pienin sulamassavirta (0,05 g/10 min). HDPE:llä oli myös huonoin juoksevuus eli suurin viskositeetti. Polymeerisulan juoksevuus nähdään siitä, että sulaindeksilaitteella jouduttiin laittamaan 240 sekunnin katkaisuaika leikkurille, jotta polymeeristä saataisiin punnituskelpoisia näytteitä. Voidaan siis sanoa, että mitä suurempi MFR-arvo on, sitä pienempi on polymeerisulan viskositeetti. Tuloksista nähdään myös, että suuren molekyyli-painon polymeeri saa pieniä sulamassavirran arvoja.

LDPE:n molekyyli-rakenne on valmistusprosessin luonteesta johtuen vähemmän kiteytyntä ja se on enemmän haarautunutta. Rakenne ei mahdu pakkautumaan, eikä muodosta tiheää kiderakennetta. Tästä johtuen LDPE:llä on suurempi sulamassavirta (6,8 g/10 min). Se siis on juoksevampaa, koska molekyylien välillä on vähemmän virtausta vastustavia voimia.

Polystyreenin pitäisi saada suurin MFR-arvo, jos painona käytettäisiin 5,0 kg punnusta. Mittauksissa saatu arvo on 2,51 g/10 min. Polystyreeni ei kiteydy molekyyli-rakenteessa olevan bentseenirenkaan takia, mistä kertoo myös suuri sulamassavirta. Polypropeenin sulamassavirraksi saatiin 3,59 g/10 min. Kyseinen polypropeenilaatu oli sulaindeksilaitteen mukana toimitettu testilaatu, jonka sulamassavirran viitearvo on 3,6 g/10 min.

Sulamassavirtoja vertailemalla nähdään, että punnuksen ollessa vain vähän yli puolet vaadittavasta massasta (noin 2,3 kertaa liian kevyt) kaikki mittaustulokset ovat noin neljänneksen vertailuarvosta. Tehtyjen mittausten perusteella voidaan

siis määrittää etäinen yhteys sulamassavirran ja punnuksen riippuvuudelle toisistaan, jos huomioon ei oteta käytettävää polymeeriä tai lämpötilaa.

Sulamassavirtamittauksissa käytettiin TAMKin opiskelijoiden projektitiimin luomia käyttöohjeita sulaindeksilaitteelle. Mittauksissa huomattiin parannusehdotuksina kaksi kohtaa; muovirakeita tulisi painella hieman käsivoimin, jotta mahdolliset ilmakuplat poistuvat polymeerisulasta. Toisena ehdotuksena oli granulaattien temperoitumisajan määrittely tarkemmin. TAMKin prosessilaboratoriossa olevaan uuteen sulaindeksilaitteeseen tulisi hankkia myös 5,0 kg punnus mahdollistamaan todenmukaisemmat ja vertailukelpoiset tulokset eri polymeerien MFR-mittauksissa.

LÄHTEET

- Aalto-yliopisto. 2009. CHEM-A1120 Virtaustekniikka ja lämmönsiirto. Kurssimateriaali. Luettu 19.10.2021. <https://mycourses.aalto.fi/mod/folder/view.php?id=390168>
- Aho, J. 2011. Rheological Characterization of Polymer Melts in Shear and Extension: Measurement Reliability and Data for Practical Processing. Tampereen teknillinen yliopisto. Julkaisu 964. <https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/10024/114192/aho.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Al-Ruba'ai, H. M. A. 2018. Study on Recycling Processes of Some Landfill Waste Polymers. University of Mosul. Väitöskirja.
- Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K. 1989. An introduction to rheology. Amsterdam: Elsevier.
- Jyväskylän yliopisto. n.d. Polyvinyylialkoholin molekyyli­massan määrittäminen viskositeetista. Työohje. Luettu 21.10.2021. <https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/kems448/suomeksi/ohjeet/liuokset/viskositeetti>
- Kinnunen, A. 2007. Polypropeenin tilavuusmuutokset eri paineissa ja lämpötiloissa. Muovitekniikan koulutusohjelma. Lahden ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö. <https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/11683/2007-11-21-06.pdf?sequence=1>
- Kolev, M. n.d. Polyeteeni (PE). Suom. Nykänen, S. PDF-tiedosto. Luettu 20.10.2021. <https://docplayer.fi/4726894-Polyeteeni-pe-cae-ds-muovit.html>
- Kurri, V., Malén, T., Sandell, R. Virtanen, M. 2002. Muovitekniikan perusteet. 3. painos. Helsinki: Opetushallitus.
- Nelson, B. 2003. Handbook of Plastics Analysis. Chapter 2. Capillary Rheometry. New York: Marcel Dekker.
- Padleckas, H. 2005. Polystyrene formation. Katsottu 5.10.2021. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polystyrene_formation.PNG
- Parvela, O. 2013. Polypropeenin fysikaalisten ominaisuuksien muutokset ekstruusioprosessissa. Fysiikan laitos. Jyväskylän yliopisto. Pro Gradu -tutkielma.
- Polymer Properties Database. n.d. Flow Properties of Polymers. Luettu 5.11.2021. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Viscosity2.html>
- Polymer Properties Database. n.d. Melt Flow Index. Luettu 21.10.2021. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Melt%20Flow.html>
- Polymers: A Property Database. 2020. Polyethylene, High density. Luettu 20.10.2021. <https://poly-chemnetbase-com.libproxy.tuni.fi/faces/chemical/FullScreenEntry.xhtml?ide=icxkmykJMjU%3D#1210>

Polymers: A Property Database. 2020. Polystyrene. Luettu 11.10.2021.
<https://poly-chemnetbase-com.libproxy.tuni.fi/faces/chemical/FullScreenEntry.xhtml?ide=qj9hX8sb6L0%3D#886>

Rapp, B. E. 2017. Microfluidics: Modeling, Mechanics, and Mathematics. Chapter 9: Fluids. Amsterdam: William Andrew.

Rokkonen, T. 2015. Kierrätettyjen polyolefiinien reologinen muokkaus. Materiaalitekniikan tekniikan kandidaatin tutkinto-ohjelma. Tampereen teknillinen yliopisto. Kandidaatintyö.

Seppälä, J. 2008. Polymeeritekniikan perusteet. 6. painos. Helsinki: Otatieto.

SFS-EN ISO 1133-1. 2012. Plastics. Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics. Part 1: Standard method. Luettu 27.9.2021. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CENISO/ID2/1/193408.html.stx>

SFS-EN ISO 1628-2. 2020. Plastics. Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers. Luettu 22.10.2021. Vaatii käyttöoikeuden.
<https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CENISO/ID2/1/910995.html.stx>

Strong, A. B. 2006. Plastics: Materials and Processing. 3. painos. Upper Saddle River: Pearson Prantice Hall.

Tammela, V. 1989. Polymeeritiede ja muovitekniikka osa 3. Espoo: Otakustantamo.

Tampereen teknillinen yliopisto. 2009. Muovi- ja elastomeeritekniikka. Muovialan perustietoutta kesäseminaari.

Tampereen teknillinen yliopisto. 2009. Polymeerimateriaalien perusteet. Luettu 31.10.2021. <https://www.yumpu.com/fi/document/read/27374472/pruju>

Törmälä, P., Järvelä, P., Lindberg, J. J. 1983. Polymeeritiede ja muovitekniikka osa 2. 2. painos. Espoo: Otakustantamo.

Vink Finland Oy. n.d. Muovitetopankki. Polypropeeni. Luettu 11.10.2021.
https://www.vink.fi/pp_muovi

Warczp. 2012. Ubbelohde lepkosciomierz. Katsottu 22.10.2021. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ubbelohde_lepkosciomierz.PNG

Wu, Y. & Pruess, K. 1996. Advances in porous media. Volume 3. Chapter 2. Flow of non-Newtonian fluids in porous media. Amsterdam: Elsevier.

LIITTEET

Liite 1. Viskositeettimittauspöytäkirja

MITTAUSPÖYTÄKIRJA					6.10.2021	
Viskositeettimittaus						
Polymeeriliuoksen konsentraatio $c/\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$		Virtausaika (t/s)	$\frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0}$	$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right) / c$, $\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$	$\frac{1}{c} \cdot \ln \frac{\eta}{\eta_0} / \text{l}\cdot\text{g}^{-1}$	
0,00	127,25	1,000	0,000	0,000		
4,00	170,00	1,336	0,0840	0,0724		
8,00	225,87	1,775	0,0969	0,0717		
12,00	287,80	2,262	0,1051	0,0680		
16,00	367,067	2,885	0,1178	0,0662		
20,00	449,85	3,535	0,1268	0,0631		
Polystyreenirakeiden massa = 5,0092 g						
0,084	0,0724					
0,0969	0,0717		#1	#2	ka	
0,1051	0,068		127,2	127,3	127,2500	
0,1178	0,0662		169,1	170,9	170,0000	
0,1268	0,0631		222,6	227,7	227,3	225,8667
			285,1	288,2	290,1	287,8000
			361,4	369,3	370,5	367,0667
			450,2	449,5		449,8500
	$[\eta] =$	0,07485				
	K =	$3,8 \cdot 10^{-5} \text{l}\cdot\text{g}^{-1}$				
	a	0,63				
	$M = \frac{a}{\sqrt{K}} \sqrt{\eta}$					
		M = 169519,388 = $1,7 \cdot 10^5$				

Liite 2. MFR-mittauspöytäkirja

MITTAUSPÖYTÄKIRJA				14.10.2021			
MFR							
230/2,16				190/2,16			
PP/testi granulaatti		<i>m</i>		LDPE/Borealis CA8200		<i>m</i>	
	1	0,0599			1	0,1127	
	2	0,0602			2	0,1126	
	3	0,0606			3	0,114	
	4	0,0600			4	0,1119	
	5	0,0606			5	0,1139	
	6	0,0597			6	0,1135	
	7	0,0600			7	0,1177	
	8	0,0595			8	0,1113	
	9	0,0593			9	0,1122	
	10	0,0595			10	0,1142	
	11	0,0604			11	0,1142	
	12	0,0595			12	0,1107	
	13	0,0593			13	0,1135	
	14	0,0603			14	0,1141	
keskiarvo		0,0599 g		keskiarvo		0,1133214 g	
leikkausaika		10 s		leikkausaika		10 s	
MFR		3,5949 g/10 min		MFR		6,7992857 g/10 min	
kirjallisuus		3,6 g/10 min		kirjallisuus		7,5 g/10 min	
190/2,16				200/2,16			
HDPE/Borealis BorSafe HE3493-LS-H		<i>m</i>		PS/BASF Polystyrol 143E		<i>m</i>	
	1	0,0175			1	0,0419	
	2	0,0178			2	0,0420	
	3	0,0183			3	0,0418	
	4	0,0172			4	0,0416	
	5	0,0188			5	0,0418	
					6	0,0420	
					7	0,0423	
					8	0,0411	
					9	0,0411	
					10	0,0420	
					11	0,0421	
					12	0,0417	
					13	0,0414	
					14	0,0425	
keskiarvo		0,01792 g		keskiarvo		0,0418071 g	
leikkausaika		240 s		leikkausaika		10 s	
MFR		0,0448 g/10 min		MFR		2,5084286 g/10 min	
kirjallisuus		0,23(190/5) g/10 min		kirjallisuus		10 (200/5) g/10 min	