

UV-VALON JA LÄMMÖN VAIKUTUKSET  
POLYOLEFIINEIHIN

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU  
Muovitekniikan koulutusohjelma  
Opinnäytetyö  
Kevät 2006  
Mervi Suojoki

Lahden ammattikorkeakoulu  
Muovitekniikan koulutusohjelma

SUOJOKI, MERVI: UV-valon ja lämmön vaikutukset polyolefiineihin

Muovitekniikan opinnäytetyö, 46 sivua, 16 liitesivua

Kevät 2006

TIIVISTELMÄ

---

Tämän työn tarkoituksena on selvittää muovien vanhenemista, testien ja teoriatiedon avulla. Työ tehdään Lahden ammattikorkeakoulun tekniikan laitokselle ja testaukseen käytetään muovitekniikan laboratorion välineitä.

Työn alkuosassa on selvitetty, mitä kemiallinen ja fysikaalinen vanhentuminen aiheuttavat polymeerien rakenteessa ja miten niiden vaikutuksia voidaan estää stabilisaattoreilla. Lisäksi selvitettiin tässä työssä käytetyt testausmenetelmät.

Työn testiosuus on rajattu neljään eri polyolefiiniin. Polyolefiinikoesauvoja altistetaan UV-valolle ja lämmölle eri aikoja, 410–750 tuntiin, ja tutkitaan, mitä muutoksia ne ovat aiheuttaneet muovien ominaisuuksissa. Toisessa osassa on esitetty saadut testauksien tulokset ja pohditaan, miten UV-valo ja lämpö ovat niihin vaikuttaneet. Saatujen tulosten perusteella lämpö ja UV-valo vaikuttavat heikentävästi testattujen muovien ominaisuuksiin.

Tuloksista nähdään, että UV-valo aiheuttaa molekyyliketjujen pilkkoutumista ja silloittumista. Lämpö aiheuttaa myös hieman ketjujen katkeilua, mutta ei silloittumista. Tuloksista voidaan päätellä että UV-valo aiheuttaa enemmän muutoksia kuin lämpö.

Avainsanat: vanheneminen, polyolefiinit, UV-valo, lämpö

Lahti University of Applied Sciences  
Faculty of Technology

SUOJOKI, MERVI: Effects of UV light and heat on polyolefins

Bachelor's Thesis in Plastics Engineering, 46 pages, 16 appendices

Spring 2006

## ABSTRACT

---

The goal of this thesis was to examine the aging of plastics with the help of theory and practical tests. The thesis was commissioned by the Faculty of Technology of Lahti University of Applied Sciences and the tests were carried out in the plastics laboratory of the faculty.

The first part of the thesis describes how chemical and physical aging affects the structure of polymers and how these effects can be avoided with the use of right stabilizers. This part also describes the testing methods which were used in the tests.

Testing was limited to four different polyolefins. Polyolefin specimens were exposed to ultraviolet light and heat, varying the exposure times between 410 hours and 750 hours. After that the effects on the properties of the polyolefins were analyzed. The final part presents the results of the tests. It also contains some discussion about how ultraviolet light and heat has affected these results. It can be concluded from the results that ultraviolet light and heat degrades the tested polyolefins.

The results show that UV light causes severe chain scission and cross-linking. The results also reveal that heat does cause some chain scission but it does not cause chain cross-linking at all or causes such a small amount of it that it can not be seen in the results. Based on these tests, it seems that UV light generally causes more changes than heat.

Keywords: aging, polyolefins, UV-light, heat

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	1
2	MUOVIEN VANHENEMINEN .....	2
2.1	Kemiallinen vanheneminen .....	2
2.1.1	Lämpötila .....	3
2.1.2	Happi .....	4
2.1.3	UV-säteily .....	6
2.2	Fysikaalinen vanheneminen .....	6
2.2.1	Lämpötila .....	6
2.2.2	Ympäristön ( <i>lämpötila, valo ym.</i> ) ja kemikaalien fysikaaliset vaikutukset .....	7
2.3	Stabilisaattorit .....	8
2.3.1	Antioksidantit .....	9
2.3.2	UV-stabilisaattorit .....	9
2.3.2.1	UV-absorbterit .....	10
2.3.2.2	HALS (hindered amine light stabilizers) .....	10
3	TUTKITTAVAT MATERIAALIT .....	11
3.1	Polyeteeni (PE) .....	11
3.1.1	Matalatiheksinen polyeteeni (PE-LD) .....	12
3.1.2	Korkeatiheksinen polyeteeni (PE-HD) .....	13
3.2	Polypropeeni (PP) .....	14
4	TESTAUSMENETELMÄT .....	15
4.1	Vetokoe .....	15
4.2	Infrapunaspektrometria .....	16
4.3	Iskukoe .....	16
4.4	Sulaindeksi .....	17
4.5	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (DSC) .....	18
4.6	Värimittaus .....	18
5	TESTAUS JA TULOKSET .....	20
5.1	Valmistelut .....	20
5.2	Lämmölle ja UV-valolle altistettujen koesauvojen testaustulokset .....	21
5.2.1	Vaikutukset painoon ja pituuteen .....	21
5.2.2	Vaikutukset vetokokeen tuloksiin .....	23

5.2.2.1	Vaikutus vetolujuuteen.....	23
5.2.2.2	Vaikutus venymään .....	25
5.2.2.3	Vaikutus vetokimmomoduliin .....	26
5.2.3	Vaikutukset FTIR:n tuloksiin .....	27
5.2.4	Vaikutukset iskulujuuteen .....	31
5.2.5	Vaikutukset sulaindeksiin.....	32
5.2.6	Vaikutukset DSC:n tuloksiin .....	33
5.2.7	Vaikutukset väriin.....	40
6	YHTEENVETO.....	41
	LÄHTEET .....	44
	LIITTEET .....	46

## 1 JOHDANTO

Tämä työ tehdään Lahden ammattikorkeakoululle. Työssä hyödynnetään ammattikorkeakoulun muovitekniikan ja puutekniikan laboratorioiden välineistöä.

Muovien vanhenemisella tarkoitetaan ominaisuuksien muuttumista tai heikkenemistä erilaisten tekijöiden vaikutuksesta. Materiaalien ominaisuuksiin voivat vaikuttaa esimerkiksi mekaaninen rasitus, kosteus ja lämpötila. Muutoksia saattaa tapahtua värissä, kemiallisessa ja fysikaalisessa kestävyudessa.

Tässä työssä tutkittiin, miten ultraviolettil valo ja korkea lämpötila vaikuttavat muovien ominaisuuksiin. Koesauvoja altistettiin UV-valolle ja lämmölle eri aikoja ja tämän jälkeen niitä testattiin erilaisilla menetelmillä. Koesauvat testattiin myös lähtötilanteessa ennen altistamista. Näin pystyttiin tutkimaan, millaisia muutoksia materiaaleissa on tapahtunut niiden altistuessa UV-valolle tai lämmölle.

Materiaaleja tutkittiin vetokokeen, iskukokeen, infrapunaspektometrian, differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrian ja sulaindeksin mittauksen avulla. Lisäksi koesauvat mitattiin ja punnittiin sekä niistä määritettiin väri. Tutkittavia materiaaleja olivat polypropeeni, korkeatiheksinen polyeteeni ja eri lämpötiloissa ruiskuvalettut matalatiheksiset polyeteenit.

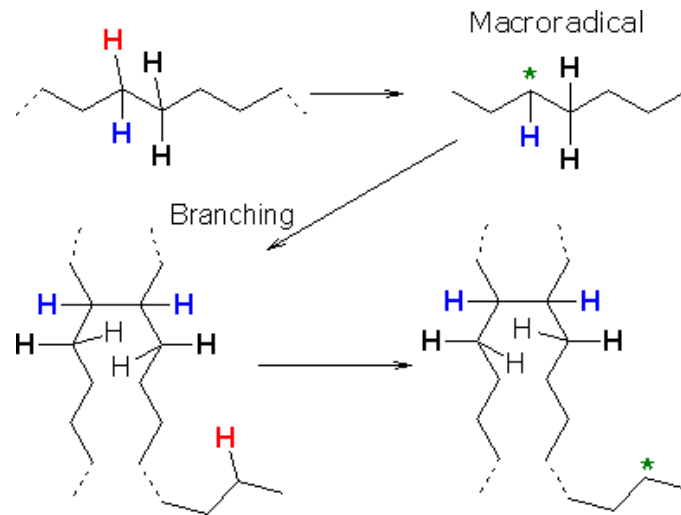
## 2 MUOVIEN VANHENEMINEN

Vanheneminen aiheutuu usein hapettumisesta, jota valo ja lämpö nopeuttavat. Altistuminen auringonvalolle ja keinotekoisille valoille voivat aiheuttaa epäsuotuisia vaikutuksia muovituotteen käytettävyydelle. Ultraviolettivalo voi käynnistää polymeerissä kemiallisen reaktion, joka saattaa aiheuttaa värin haalentumista, kemiallisten sidosten hajoamista sekä kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien heikkenemistä. (Light Stability & Weather Resistance 2006.)

Vanhenemismekanismit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään: kemiallinen, fyysikaalinen ja mekaaninen vanheneminen. Tässä tutkimuksessa keskitytään kemialliseen ja fyysikaaliseen vanhenemiseen. Mekaaniseen vanhentumiseen vaikuttaa esimerkiksi tuotteeseen kohdistuva kuormitus, jota tässä työssä ei tutkita. Tuotteeseen vaikuttaa samanaikaisesti useita vanhenemismekanismia, joten on vaikea erottaa mikä mekanismi vaikuttaa milloinkin. (Bonten & Berlich 2001, 10–11.)

### 2.1 Kemiallinen vanheneminen

Kemiallinen vanheneminen vaikuttaa polymeerin kemialliseen rakenteeseen, ja vauriot ovat aina pysyviä. Yleensä molekyyliketjut alkavat katkeilla tai haarautua (KUVIO 1). Kemialliseen vanhenemiseen vaikuttavat pääasiassa lämpötila, happi ja säteily, joista kerrotaan seuraavissa luvuissa lisää. (Bonten & Berlich 2001, 28.)



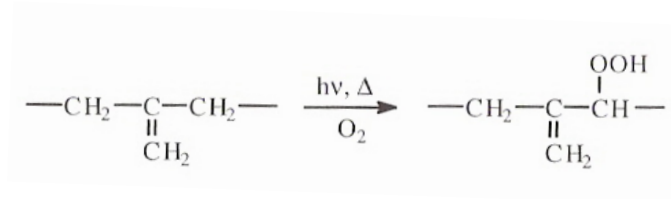
KUVIO 1. Esimerkki ketjujen haarautumisesta (Example of degradation mechanism 2006)

### 2.1.1 Lämpötila

Lämpötila on suuri tekijä polymeerin kemiallisessa vanhenemisessa. Korkeat lämpötilat johtavat kovalenttisiin sidoksiin vaikuttaviin reaktioihin, joista seuraa ketjujen katkeilua, hajoamista sekä depolymeroitumista. Korkea lämpötila kiihdyttää myös muita vanhentumismekanismeja. (Bonten & Berlich 2001, 29.)

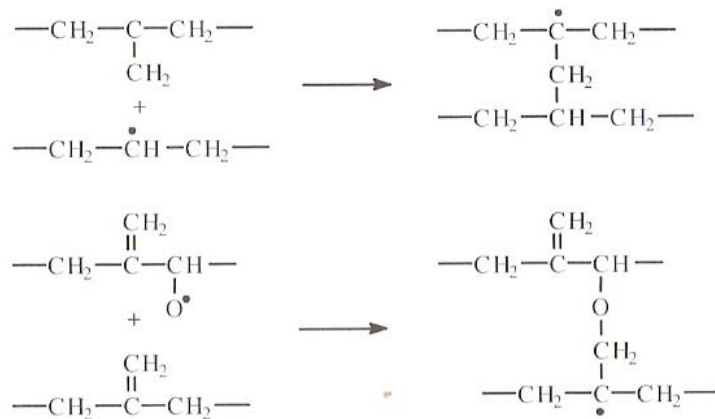
Lämpöhapettumisprosessissa tyydyttämättömien vinylideeniryhmien läsnäolo johtaa allyylihydroperoksidien muodostumiseen (KUVIO 2). Tämä on pääasiallinen syy prosessin alkamiseen. Tämä rakenne voi edelleen muuttua lämmön, UV-valon ja radikaalien vaikutuksesta. Näiden vaikutuksesta voi syntyä vapaita radikaaleja tai rakenteisiin voi ilmaantua UV-absorboivia ryhmiä, kuten karbonyyleja. (Wypych 2003, 357.)





KUVIO 2. Esimerkki lämpöhapettumisprosessista (Wypych 2003, 357)

Ketjujen katkeilu on reaktioista yleisintä, mutta silloittumista voi myös tapahtua (KUVIO 3), jolloin kaksi happiradikaalia yhdistyy muodostaen silloittuneen rakenteen (Wypych 2003, 358).

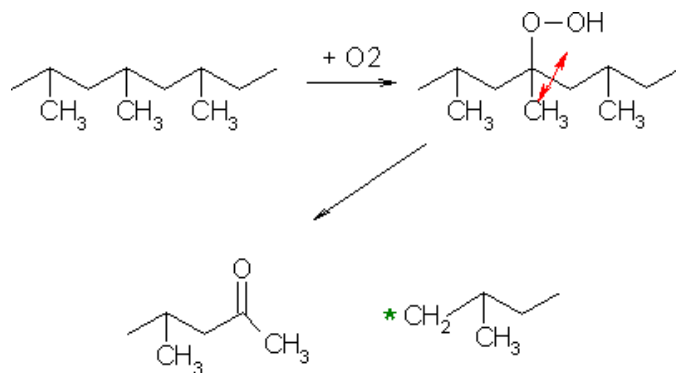


KUVIO 3. Esimerkkejä silloittumisesta (Wypych 2003, 358)

### 2.1.2 Happi

Happi vaikuttaa kaikkiin polymeereihin diffundoitumalla polymeeriin ja vaikuttan siten makromolekyyliketjuihin. Hajoaminen makromolekyylirakenteessa happiradikaalien vaikutuksesta voi tapahtua hyvin nopeasti. Tästä syystä polymeerit yleensä käsitellään suoja-aineilla, kuten antioksidanteilla ja stabilisaattoreilla. (Bonten & Berlich 2001, 29 – 30.)

Hapettuminen voi käynnistyä muun muassa lämmön, UV-valon, mekaanisen rasituksen, katalyyttijäänteiden tai muiden epäpuhtauksien vaikutuksesta. Näistä johdun voi syntyä vapaita radikaaleja, jotka reagoivat nopeasti hapen kanssa muodostaen peroksidiradikaaleja. Peroksiradikaalit voivat reagoida edelleen polymeeriketjujen kanssa muodostaen hydroperoksiedeja. Kun hydroperoksidit altistuvat lämmölle ja valolle, syntyy lisää radikaaleja ja prosessi alkaa alusta. (Thermal Stability 2006.) Kuviossa 4 on esitetty esimerkki polypropeenin hapettumisreaktiosta.



KUVIO 4. Polypropeenin hapettumisreaktio (Example of degradation mechanism 2006)

UV-säteily on ratkaiseva tekijä hapettumisen suhteen, sillä valo ja säteily nopeuttavat hapettumisreaktion alkamista. Vaikka polymeerin altistuminen valolle tai säteilylle loppuisi, niin jo alkanut hapettumisreaktio ei enää pysähdy. (Bonten & Berlich 2001, 29 – 30.)

### 2.1.3 UV-säteily

Valo tai muu säteily voi aiheuttaa molekyyliketjujen katkeilemista. Tietyt ketjutyypit ovat erittäin herkkiä tietyille aallonpituuksille, koska eri ketjutyypit absorboivat eri aallonpituuksia eri intensiteetillä. Useimmille polymeereille UV-säteilyn aallonpituus, 280 – 400 nm, on erittäin haitallinen. Tästä syystä auringon valolle altistuviin tuotteisiin lisätään stabilisaattoreita. Valo ja UV-säteily aiheuttavat polymeerin samentumista, kellastumista, halkeilua ja naarmuuntumista. (Bonten & Berlich 2001, 30 – 31.)

## 2.2 Fysikaalinen vanheneminen

Fysikaaliset vanhenemismekanismit ovat peruttavissa, mikäli murtumista ei ole vielä alkanut tapahtua. Fysikaalinen vanheneminen ja kemiallinen vanheneminen eroavat tässä suhteessa toisistaan. Fysikaalinen vanheneminen aiheuttaa reaktioita, joilla ei ole vaikutuksia makromolekyyliin. Reaktiot vaikuttavat molekyylien järjestykseen, polymeerin rakenteeseen ja molekyylien välisiin voimiin tai sekundaarisiiin voimiin. Fysikaaliseen vanhenemiseen vaikuttavat lämpötila ja ympäristökijät. (Bonten & Berlich 2001, 19.)

### 2.2.1 Lämpötila

Lämpöenergia on yksi merkittävimmistä vanhenemisen aiheuttajista. Useita vanhenemisprosesseja voidaan hallita lämmön avulla. Korkea lämpötila aiheuttaa makromolekyylien liikkuvuutta, joka johtaa kestopuovien lämpölaajenemiseen.

Suurempi makromolekyylien liikkuvuus vaikuttaa polymeerin rakenteeseen, esimerkiksi materiaalin kiteisyys ja orientaatio voivat muuttua. Prosessoinnissa käytettävä liian lyhyt jäädytysaika johtaa usein siihen, että makromolekyylit eivät ehdi saavuttaa ideaalista energiatilaa ennen kuin ne jähmettyvät. Tästä syystä ki-

teytyminen ei ole täydellistä tai makromolekyylit eivät ole orientoituneet. Näiden vanhenemismekanismien seurauksena yleensä myös dimensiot muuttuvat johtaen tuotteen vääntyilemiseen. (Bonten & Berlich 2001, 20 – 21.)

### 2.2.2 Ympäristön (*lämpötila, valo ym.*) ja kemikaalien fysikaaliset vaikutukset

Ympäristön ja kemikaalien vaikutukset muovituotteeseen ovat monimutkaisia. Vaikutukset voidaan jakaa kahteen ryhmään, joko turpoaminen ja liukeneminen tai ympäristön aiheuttama jännityssäröily. Absorptiosta ja diffuusiosta aiheutuvia vaikutuksia voidaan kontrolloida polymeerin fysikaalisen rakenteen avulla tai vaihtoehtoisesti lämpötilan avulla. (Bonten & Berlich 2001, 21.)

Fysikaalisesti toimivat kemikaalit vaikuttavat ainoastaan sekundaarisiin voimiin. Näissä tapauksissa kemikaalin molekyylit diffundoituvat makromolekyyleihin ja lisäävät polymeerin molekyyliden välistä etäisyyttä. Seurauksena molekyyliden väliset sidokset heikkenevät ja polymeerimateriaalit turpoavat ja pehmenyvät. (Bonten & Berlich 2001, 22 – 26.)

Kaikki kemikaalit eivät vaikuta samalla tavalla polymeereihin. Kemikaalin aiheuttama reaktio riippuu polymeerin ja kemikaalin muodostamasta yhdistelmästä. Kemikaalin ja polymeerin molekyylikoostumuksien pitää olla samanlaiset, jotta ne pystyvät reagoimaan keskenään. Joillakin polymeerien ja kemikaalien muodostamilla yhdistelmillä kemikaalin molekyyliden ja sekundaaristen voimien välinen vetovoima on hyvin suuri. Näissä tapauksissa polymeeri pystyy absorboimaan merkittävästi kemikaalin molekyyleja. Etäisyys makromolekyyliden välillä voi laajentua pisteeseen, jossa tapahtuu polymeerin täydellinen liukeneminen kemikaaliin. (Bonten & Berlich 2001, 22 – 26.)

Ympäristön aiheuttama jännityssäröily on yleinen vikaantumismekanismi muovituotteessa. Se ilmenee tyypillisesti pieninä säröinä muovituotteen pinnassa. Ulkoisten voimien ohella myös sisäiset voimat, kuten jäännösjännitykset, voivat

yhdessä ympäristön vaikutusten kanssa aiheuttaa jännityssäröilyä. Säröjen ilmaantumiseen asti jännityssäröily on peruttavissa oleva fysikaalinen vanhentumismekanismi. (Bonten & Berlich 2001, 26 – 27.)

Ympäristön vaikutuksesta sisäisien voimien kesto voi heiketä ja säröt voivat ilmaantua aikaisemmin. Jos vaikuttava kemikaali kuivataan pois tuotteesta ennen säröjen ilmaantumista, materiaalin alkuperäiset ominaisuudet palautuvat. Ainoastaan tiettyjen jännitysten yhdistyminen tiettyihin kemikaaleihin johtaa pysyviin halkeamiin. (Bonten & Berlich 2001, 26 – 27.)

Esimerkiksi liuottimet ja pesuaineet eivät sovi polyakksiaalisten jännitysten kanssa yhteen. Lyhyissä ketjuissa on enemmän pääteryhmiä, jotka reagoivat liuottimien kanssa. Eli mitä pidempiä molekyyliketjut ovat, sitä paremmin materiaali vastustaa jännityssäröilyä. (Wypych 2003, 673 – 674.)

### 2.3 Stabilisaattorit

Stabilisaattoreita eli vanhenemisen estoaineita käytetään polymeeriteknologiassa estämään monomeerien ennenaikaista polymerisoitumista ja korkeassa lämpötilassa tapahtuvaa polymeerien hajoamista tuotteen valmistuksen aikana. Stabilisaattorit vähentävät lämmön, UV-säteilyn, hapen ja otsonin vahingollisia vaikutuksia tuotteeseen. Antioksidantit ovat hapettumisen estoaineita, ja UV-stabilisaattorit estävät auringon haitallisia vaikutuksia. Polymeroitumisen estoaineita käytetään silloin, kun monomeereja tai niitä sisältäviä seoksia joudutaan varastoimaan ennen polymerointia. (Seppälä 1997, 94 – 95.)

### 2.3.1 Antioksidantit

Hapettumisen estoaineita eli antioksidantteja käytetään estämään hapen aiheuttamaa polymeerimolekyylien hajoamista. Normaaleissa lämpötiloissa polymeerien hapenkestävyys on hyvä, mutta jalostus- ja työstöprosesseissa polymeerin lämpötila voi nousta niin korkeaksi, että ilman suoja-aineita alkaa tapahtua hapettumista. (Seppälä 1997, 95.)

Antioksidantit voidaan jakaa kahteen ryhmään, primaarisiin ja sekundaarisiin. Primaarisilla antioksidanteilla on reaktiivisia vetyatomeja, jotka reagoivat vapaiden radikaalien kanssa. Ensisijaisia antioksidantteja ovat esimerkiksi estetyt (hindered) fenolit ja aromaattiset amiinit. (Wypych 2003, 487.)

Sekundaariset antioksidantit hajottavat vetyperoksidit ja estävät ketjujen haarautumisen. Näitä antioksidantteja ovat mm. fosfiitit ja fosforiitit. Sekä primaarisia että sekundaarisia antioksidantteja voidaan käyttää samanaikaisesti. Antioksidanttien pitoisuus on yleensä 0,03–0,3 %. (Wypych 2003, 487.)

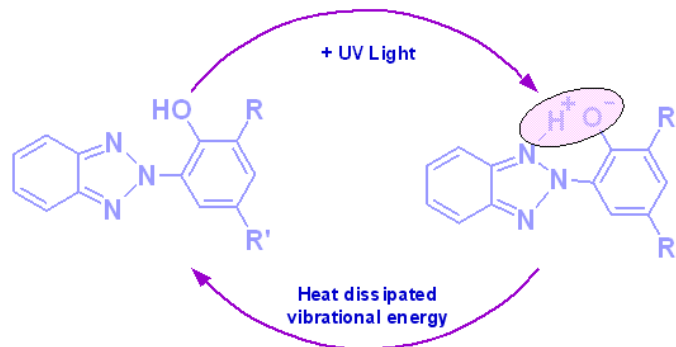
### 2.3.2 UV-stabilisaattorit

UV-stabilisaattoreita käytetään estämään auringonvalon haitallisia vaikutuksia. UV-stabilisaattorit ovat yleensä yhdisteitähän, esimerkiksi rauta- ja titaanioksidgeja, jotka absorboivat UV-säteilyä ja luovuttavat sen takaisin ympäristöön vaarattomana säteilynä tai lämpönä. (Seppälä 1997, 95.)

UV-stabilisaattorit voidaan jakaa kahteen ryhmään: UV-absorbterit suojaavat polymeeriä UV-valolta ja HALS:t (hindered amine light stabilizers) poistavat radikaaleja. (Light Stabilizer 2006.) Näistä kerrotaan seuraavissa luvuissa hieman tarkemmin.

### 2.3.2.1 UV-absorbterit

UV-absorbtereita käytetään estämään katalyyttijäänteiden haitallisia vaikutuksia. Ne pystyvät muuttamaan absorboimansa UV-valon energian lämmöksi. Syklisen mekanismin takia UV-absorbterit pysyvät aktiivisina koko tuotteen eliniän ajan (KUVIO 5). (Light Stabilizer 2006.)

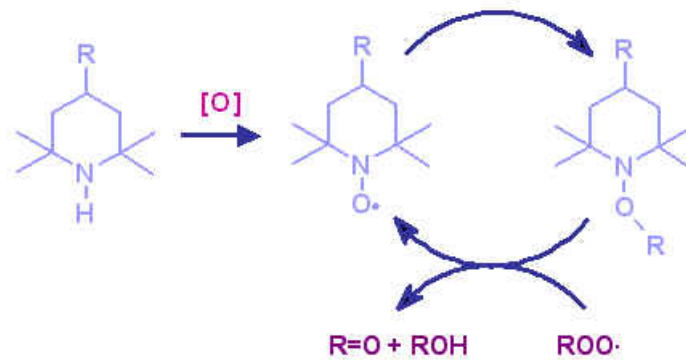


KUVIO 5. Energian poistaminen UV-absorbterin avulla (Light Stabilizer 2006)

Käytännössä muovin pintaa ei voida suojella täydellisesti. Tämän takia UV-absorbtereita käytetään yleensä yhdessä muiden stabilisaattorien kanssa esimerkiksi HALS:ien. Näin ne sekä täydentävät toisiaan että parantavat suojausta. (Light Stabilizer 2006.)

### 2.3.2.2 HALS (hindered amine light stabilizers)

HALS:t ovat erittäin hyviä stabilisaattoreita valoa vastaan useimmille polymeereille, jo pienillä konsentraatioilla saavutetaan hyvä suojaustaso. HALS:t eivät absorboi UV-säteitä, mutta estävät polymeerin hajoamista lisäämällä polymeerin kestävyyttä. Prosessi on hyvin monimutkainen, eikä sitä ole saatu täysin selvitettyä. HALS:ien tehokkuus ja pitkäikäisyys johtuvat syklisestä stabilisointiprosessista, jossa HALS uudistuu eikä kulu (KUVIO 6). HALS:t suojaavat myös lämmöltä. (Light Stabilizer 2006.)



KUVIO 6. Yksinkertaistettu stabilointimekanismi HALS:ien avulla

(Light Stabilizer 2006)

Joillakin pigmenteillä ja väreillä on luontainen valon kestävyys, joten nekin toimivat stabilisaattoreina. Varsinkin nokimusta ja titaanioksidi toimivat hyvinä suoja-aineina. (Seppälä 1997, 95.)

### 3 TUTKITTAVAT MATERIAALIT

Tutkittaviksi materiaaleiksi valittiin polyolefiineja: polypropeeni, korkeatiheyksinen polyeteeni ja kahdessa eri lämpötilassa ruiskuvalettu matalatiheyksinen polyeteeni. Kaikki nämä materiaalit ovat Borealis Polymers Oy:n valmistamia.

#### 3.1 Polyeteeni (PE)

Polyeteeni on yksi yleisimmin käytetyistä muoveista. Polyeteeni on vettä kevyempää ja vahamaisen tuntuista materiaalia, jolla on erinomainen kemiallinen kestävyys niin veden, suolaliuosten, laimeiden happojen kuin alkalienkin vaikutuksille. Mekaaninen kestävyys on kohtalainen, mutta taipumus virumiseen estää sen



käytön raskaasti kuormitetuissa kohteissa. Sähköneristysominaisuudet, helppo työstettävyys, monipuoliset käyttömahdollisuudet ja edullinen hinta ovat tehneet polyeteenistä eniten käytetyn muovimateriaalin. Polyeteenin ominaisuudet riippuvat keskimääräisestä moolimassasta, moolimassajakaumasta, lyhyiden ja pitkien haarojen määrästä sekä molekyylien sisältämistä kaksoissidoksista. (Tammela 1989, 17–35.)

Kaupalliset polyeteenityypit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään valmistusmenetelmän ja ominaisuuksien mukaan:

- matalatiheksinen polyeteeni (PE-LD), polymeeri sisältää sekä lyhyitä että pitkiä haaroja
- korkeatiheksinen polyeteeni (PE-HD), polymeeri on suoraketjuinen
- lineaarinen matalatiheksinen polyeteeni (PE-LLD), polymeeri sisältää lyhyitä ketjuja (Seppälä 1997, 135).

### 3.1.1 Matalatiheksinen polyeteeni (PE-LD)

PE-LD on vanhin polyeteenityypeistä, se kehitettiin 1930-luvulla Englannissa, ICI:n Laboratoriossa. ICI:n menetelmässä ja sen muunnoksissa eteeni polymeroidaan 1 000 – 3 000 bar:n paineessa, 200–300 °C:n lämpötilassa, monomeerin toimiessa liuottimena. Polymerointireaktio käynnistetään radikaali-italiaattoreilla, käyttäen happea ja peroksiedeja. Radikaalireaktionä etenevässä polymeroinnissa eteeni ei polymeroidu täysin suoraketjuiseksi polymeeriksi, vaan siihen syntyy paljon eripituisia sivuketjuja. (Seppälä 1997, 136.)

Polymeeriketjut sisältävät keskimäärin yhden hyvin pitkän sivuhaaran ja 20–50 lyhyttä haaraa päärungon 1 000 hiiliatomia kohti. Lyhyiden sivuhaarojen takia PE-LD:n kiteisyys on vain 50–60 % ja tiheys n. 910–930 kg/m<sup>3</sup>. PE-LD on eniten käytetty polyeteenityyppi, sen osuus on noin 70 % polyeteenimarkkinoista. Eniten sitä käytetään maailmassa kalvotöellisuudessa (n. 76 %), mutta sitä käytetään myös ekstruusion ja ruiskuvaluun. (Seppälä 1997, 136–140.)

Tässä työssä tutkitaan Borealiksen matalatiheyksistä polyeteeniä FA7224, joka on tarkoitettu kalvonvalmistukseen. Lisäaineina tässä polyeteenissä on voiteluaineita (700 ppm), tarttumisenestoaineita (1 100 ppm) ja antioksidantteja.

Alla on esitetty muutamia kyseisen matalatiheyksisen polyeteenin ominaisuuksia:

- tiheys 922 kg/m<sup>3</sup>
- sulaindeksi 4,0 g/10min (190 °C/2,16kg)
- suositeltava sulalämpötila 140 °C–180 °C
- vetokimmomoduli 200 MPa (kalvo, konesuuntaan)
- vetolujuus (kalvo, konesuuntaan) 20 MPa
- myötövenymä (kalvo, konesuuntaan) 400 %

(Polyolefins data sheets 2006).

### 3.1.2 Korkeatiheksinen polyeteeni (PE-HD)

PE-HD:n valmistus tuli mahdolliseksi eteenin katalyyttisen polymeroinnin keksimisen ansiosta. Katalyyttiteknologia mullisti polyeteenin teollisen polymeroinnin, sillä se mahdollisti eteenin polymeroinnin sekä alhaisissa lämpötiloissa että paineissa. (Seppälä 1997, 137.)

Korkeatiheksinen polyeteeni on matalatiheksiseen polyeteenin verrattaessa kiteisempää (70–80 %), joten se on jäykempää ja lujempaa. PE-HD:stä valmistetaan esim. pusseja, putkia ja pulloja. (Järvinen 2000, 24.)

Tässä tutkimuksessa käytetään Borealiksen korkeatiheyksistä polyeteeniä MG9641. Se on tarkoitettu jäykkien ja iskulujien tuotteiden ruiskuvaluun.

Alla on esitetty muutamia kyseisen korkeatiheyksisen polyeteenin ominaisuuksia:

- tiheys 964 kg/m<sup>3</sup>
- sulaindeksi 8,0 g/10min (190 °C/2,16kg)
- suositeltava sulalämpötila 210 °C–275 °C
- vetokimmokerroin 1200 MPa (1 mm/min)
- myötövenymä 8 % (50 mm/min)
- myötölujuus 27 MPa (50 mm/min)

(Polyolefins data sheets 2006).

### 3.2 Polypropeeni (PP)

Polypropeeni on myös yksi käytetyimmistä muoveista. Sen polymerointiprosessit ovat lähellä eteenin polymerointia Ziegler-Natta katalyyteillä. PP:n kiteisyysaste on n. 40–60 % ja tiheys n. 900–910 kg/m<sup>3</sup>. Polypropeenilla on erinomaiset kemikaalien kesto- ja sähköneristysominaisuudet. Polypropeeni kestää vähemmän UV-säteilyä sekä ilman hapen vaikutusta kuin polyeteeni, minkä vuoksi siihen on aina lisättävä stabilisaattoreita. Polypropeenia työstetään yleensä ruiskuvalamalla ja ekstrudoimalla. Tuotteita ovat esimerkiksi pakkauslaatikot, säiliöt ja putket. (Sepälä 1997, 145–147.)

Polypropeenit voidaan jakaa homopolymeeriin (PP-H), joka sisältää pelkästään propeeniketjuja, sekä polyeteenin kopolymeeriin (PP-C). Homopolymeeri on käytetyin polypropeenityyppi. Sitä käytetään kuitu-, ruiskuvalu ja ekstruusiosovelluksissa. Sen ominaisuudet ovat lähellä PE-HD:tä. PP-H:sta valmistetaan esimerkiksi köysiä, ämpäreitä, kuitukangasta ja pakkauskalvoja. (Järvinen 2000, 27–28.)

Tässä tutkimuksessa tutkitaan homopolymeeria, joka on Borealiksen HE125MO. Tämä polypropeeni on tarkoitettu ruiskuvalettavaksi hyvien virtausominaisuuksi-

en ja suuren jäykkyyden takia. Alla on esitetty muutamia kyseisen polypropeenin ominaisuuksia:

- tiheys  $908 \text{ kg/m}^3$
- sulaindeksi  $12,0 \text{ g/10 min}$  ( $230 \text{ °C}/2,16\text{kg}$ )
- suositeltava sulalämpötila  $220 \text{ °C}–260 \text{ °C}$
- vetokimmokerroin  $1550 \text{ MPa}$  ( $1 \text{ mm/min}$ )
- myötövenymä  $9 \%$  ( $50 \text{ mm/min}$ )
- myötölujuus  $34,5 \text{ MPa}$  ( $50 \text{ mm/min}$ )

(Polyolefins data sheets 2006).

## 4 TESTAUSMENETELMÄT

Testaukset tehdään ensin alkutilanteessa, kun koesauvoja ei ole vielä altistettu lämmölle ja UV-valolle. Myöhemmin, altistamisen jälkeen testit uusitaan ja saatuja tuloksia verrataan lähtötilanteen tuloksiin ja kirjallisuuden tietoihin. Seuraavassa esiteltujen testausmenetelmien lisäksi koesauvat myös punnitaan ja mitataan joka vaiheessa. Testattavat koesauvat ovat saaneet tasaantua huoneenlämpötilassa vähintään yhden vuorokauden lämpö- ja UV-kaapista ottamisen jälkeen. Kaikki testit suoritetaan myös huoneenlämpötilassa.

### 4.1 Vetokoe

Yleisin muoveille tehtävä mekaaninen testi on SFS-EN ISO 527-1 ja 527-2:n mukainen vetokoe. Vetokokeessa standardin (ISO 3167) mukaista koesauvaa venytetään vakionopeudella ja mitataan samalla venytystä vastustavaa voimaa. Vetokone piirtää voima-venymä-käyrän, jonka avulla saadaan selville jännitys ja venymä. Vetokokeella voidaan määrittää muun muassa materiaalin vetokimmomoduli, vetolujuus, myötöraja ja murtolujuus eli testi kertoo muovin lujuus-, sitkeys- ja jäykkyysominaisuuksista. Vetonopeus riippuu tutkittavien materiaalien ominai-

suuksista, samasta muovista eri nopeuksilla tehdyt mittaukset voivat antaa hyvin erilaiset tulokset. (Kurri, Malén, Sandell & Virtanen 2002, 190–191.)

Koe toistetaan yhdelle materiaalille viiteen kertaan, luotettavien tuloksien saamiseksi, joista sitten lasketaan keskiarvo vetolujuudelle, venymälle ja vetokimmodulille. Vetonopeutena käytetään 50 mm/min ja voimana 5 kN:n voimanturia.

## 4.2 Infrapunaspektrometria

Infrapunaspektrometriassa (FT-IR) näytettä säteilytetään sähkömagneettisella säteilyllä, jonka aallonpituus on yleensä 2,5–50  $\mu\text{m}$ . Säteilyn absorboituessa aineeseen tapahtuu kovalenttisten sidosten venytys- ja taivutusvärähtelyä. Erilaiset sidokset absorboivat eri aallonpituuksia, ja näiden avulla pystytään tunnistamaan näytteessä olevat kemialliset ryhmät. Spektrometri piirtää käyrää, joka esittää suhteellista intensiteettiä tai sen logaritmia aaltoluvun tai aallonpituuden funktiona. IR-spektroskopiaa käytetään polymeerien funktionalisten ryhmien tunnistuksessa ja järjestyksen selvittämisessä, vetysidosten, hapetuksen, vanhentumisen ja muiden prosessien aiheuttamien rakennemuutosten tutkimisessa ja seuraamisessa. (Lindberg, Törmälä, Martinmaa & Lehtinen 1984, 168–172.)

Koe tehdään läpivalaisemalla yksi näyte jokaisesta materiaalista. Koe toistetaan, kun sauvat on altistettu UV-valolle ja lämmölle, ja tutkitaan, onko muutoksia havaittavissa.

## 4.3 Iskukoe

Iskukokeet ovat suurella nopeudella suoritettavia murtumiskokeita, joilla mitataan kappaleen murtumiseen tarvittavaa energiaa. Koesauvat asetetaan kojeeseen tukien varaan ja yläasennossa oleva heilurivasara päästetään vapaaksi, jolloin vasara katkaisee koesauvan menettäen samalla osan energiastaan. Eri menetelmät eroavat hieman toisistaan riippuen kiinnitystavasta ja loveuksesta. (Seppälä 1997, 62.)

Tässä tutkimuksessa käytetään Izod-iskulujuuden määrittämenetelmää (SFS-EN ISO 180), jossa koesauva kiinnitetään mittalaitteeseen pystysuoraan asentoon. Koekappaleena käytetään yleiskoesauvan keskiosaa, jota ei tässä tapauksessa lo-  
veta. Tulos ilmaistaan katkaisuuun kuluneena työnä kappaleen poikkipinta-alaa kohden ( $\text{kJ/m}^2$ ). Iskukoe suoritetaan vain polypropeenille, koska muut materiaalit eivät katkea käytettävällä iskukojeella huoneenlämpötilassa.

#### 4.4 Sulaindeksi

Sulaindeksi (standardi ISO 1133) kertoo muoviraaka-aineen moolimassan suurusluokan, muovauksen helppouden ja tuotteen lujuuden. Menetelmä perustuu sulan polymeerin juoksevuuden mittaamiseen. Jauhemainen tai ryynimäinen raaka-aine laitetaan koneeseen kuumennettuun sylinteriin. Kun raaka-aine on sulanut, kohdistetaan siihen painavan männän vaikutus ja sula aine puristuu putken alapäässä olevasta suuttimesta ulos. Sulaindeksiksi (sulamassavirta, Melt flow rate, MFR) kutsutaan sitä grammamäärää polymeeriä, joka on valunut putkesta ulos 10 minuutin aikana. Mitä pienempi sulamassavirta on, sitä jäykempää on sula ollut ja sitä suurempia ovat polymeerimolekyylit olleet. (Seppälä 1997, 75.)

Tässä tutkimuksessa polyeteenit lämmitetään  $190\text{ }^\circ\text{C}$ :seen ja käytetään  $2,16\text{ kg:n}$  painoa, polypropeeni lämmitetään  $230\text{ }^\circ\text{C}$ :seen ja painona on  $2,16\text{ kg:aa}$ . Koe toistetaan jokaiselle materiaalille kolme kertaa ja tuloksista lasketaan keskiarvo sulaindeksille.

#### 4.5 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (DSC)

Pyyhkäisykalorimetrialla mitataan näytteestä vapautuvaa tai siihen sitoutuvaa energiaa. DSC:lla mitataan energiaa, joka tarvitaan pitämään näytteen ja vertailukohteen lämpötilat jatkuvasti yhtä suurina. Näyte ja vertailunäyte, yleensä tyhjä kuppi, asetetaan metallikuppeissa kumpikin omalle termistorilleen ja laitteen lämpötila ohjelmoidaan. Kun näyte absorboi tai luovuttaa energiaa, tarvitaan tietty energia, joka pitää näytteen ja vertailutermostorit samassa lämpötilassa. Tämä differentiaalinen voima muuttuu jatkuvasti näytteen energiatarpeen mukaan. DSC-kalorimetri tulostaa esimerkiksi energia-absorption näytteen lämpötilan funktiona. DSC:n avulla voidaan määrittää esimerkiksi lasisiirtymälämpötila, ominaislämpö, sulamispiste sekä kiteisyysaste. (Lindberg ym. 1984, 228 – 231.)

Tässä tutkimuksessa DSC-laite kuumennetaan polypropeenille  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ :sta  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ :seen. Lämmitysnopeutena käytetään  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Kuumennuksen jälkeen näyte jäähdytetään samalla nopeudella takaisin  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ :seen. Polyeteenit lämmitetään  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :sta  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ :seen. Lämmitysnopeutena on  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Kuumennuksen jälkeen näyte jäähdytetään takaisin  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :seen. Inerttinä kaasuna käytössä on instrumenttityppi 5.0. Kokeen avulla selvitetään kiteisyysaste, sulamislämpötila, kiteytymislämpötila sekä polypropeenille myös lasisiirtymälämpötila. Koe tehdään yhdelle näytteelle joka materiaalista. Näyte otetaan koesauvan päästä siltä puolelta mikä on ollut UV-valoon päin. Näytteiden massat vaihtelevat 3 ja 8 mg:n välillä. Koe toistetaan, kun sauvat on altistettu UV-valolle ja lämmölle, ja tutkitaan, onko muutoksia havaittavissa.

#### 4.6 Värimittaus

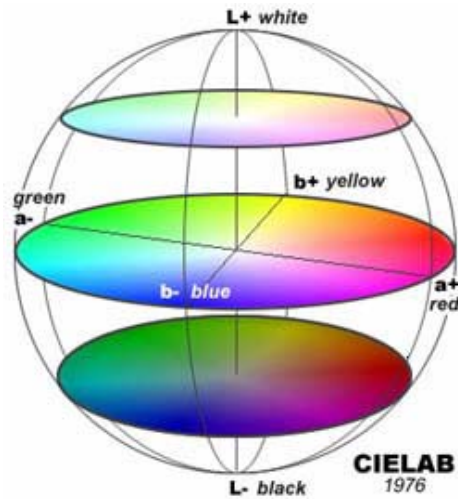
Keskeisin muovituotteen optinen ominaisuus on väri. Muovimateriaalit ovat eritavalla värjättävissä ja väri voi ajan kuluessa muuttua esimerkiksi UV-valon vaikutuksesta. Muovituotteen pinnan väri on mitattavissa erilaisilla värisävymittareilla, tässä työssä on käytetty Minolta terminal color meter -värimittaria.

Värimittari ilmaisee sävyt CIELAB arvoina, joissa

$L^*$  ilmaisee kirkkautta, arvot ovat väliltä 1 – 100

$a^*$  ilmaisee värisävyt vihreästä punaiseen, arvot ovat väliltä -60 – 60

$b^*$  ilmaisee värisävyt sinisestä keltaiseen, arvot ovat väliltä -60 – 60 (CIE  $L^*a^*b^*$ -koordinaatisto 2006). Kuviossa 7 on esitetty  $L^*a^*b^*$ -värikoordinaatisto.



KUVIO 7.  $L^*a^*b^*$ -värikoordinaatisto (CIE  $L^*a^*b^*$ -koordinaatisto 2006)

Värisävyt mitataan kolmesta eri kohdasta koesauvasta, molemmista päistä ja keskeltä, kymmenestä sauvasta jokaisesta materiaalista. Saaduista arvoista lasketaan keskiarvo  $L$ :lle,  $a$ :lle ja  $b$ :lle.



## 5 TESTAUS JA TULOKSET

### 5.1 Valmistelut

Ennen kuin sauvojen testaus voitiin aloittaa, piti ruiskuvalua valmiiksi tarvittava määrä koesauvoja. Taulukossa 1 on esitetty ajoarvot, joissa materiaalit ruiskuvallettiin. Materiaalien ajoarvot poikkeavat toisistaan lähinnä lämpötiloissa.

TAULUKKO 1. Ruiskuvalun ajoarvot

Materiaali	PE-LD 170 °C	PE-LD 240 °C	PE-HD	PP
lämpötila suutin (°C)	170	240	200	240
lämpötila vyöhyke 1 (°C)	170	240	200	240
lämpötila vyöhyke 2 (°C)	160	240	190	240
lämpötila vyöhyke 3 (°C)	160	230	185	230
lämpötila muotti (°C)	40	40	40	40
ruiskutusnopeus	7	7	7	7
ruiskutusaine (bar)	100	100	100	100
sulkupaine (bar)	140	140	140	140
jälkipaine (bar)	40	40	40	45
jälkipaineaika (s)	20	20	20	20
jäähdytysaika (s)	12	12	12	12

Myöhemmin esitetyissä taulukoissa PP tarkoittaa polypropeenia, PE-HD korkeatiheyksistä polyeteeniä, PE-LD 170 °C matalatiheyksistä polyeteeniä, joka on ruiskuvallettu 170 °C:ssa ja PE-LD 240 °C tarkoittaa matalatiheyksistä polyeteeniä, joka on ruiskuvallettu 240 °C:ssa.

Koesauvoja altistettiin eri aikoja UV-valolle ja lämmölle. Testit tehtiin heti alkutilanteessa, ennen minkäänlaista altistamista. Sen jälkeen lämpökaapissa olleet koesauvat testattiin kolmesti ja UV-kaapissa olevat sauvat kahdesti.

## 5.2 Lämmölle ja UV-valolle altistettujen koesauvojen testaustulokset

Aluksi sauvat testattiin ilman altistamista, jotta saatiin lähtötilanne selville. Tulokset on esitetty taulukoissa 2–12 nimellä alkutilanne. Osa koesauvoista laitettiin lämpökaappiin, jonka lämpötila oli 70 °C. Ensimmäiset sauvat otettiin lämpökaapista pois 410 tunnin jälkeen, jonka jälkeen ne testattiin. Nämä tulokset on esitetty taulukoissa 2–12 nimellä lämpö 410 h. Toiset sauvat otettiin lämpökaapista pois 580 tunnin jälkeen. Nämä tulokset on esitetty taulukoissa 2–12 nimellä lämpö 580 h. Viimeiset sauvat otettiin lämpökaapista pois 750 tunnin jälkeen. Nämä tulokset ovat taulukoissa 2–12 nimellä lämpö 750 h.

Ensimmäiset sauvat olivat UV-kaapissa 410 tuntia ja toiset 580 tuntia. Nämä tulokset on esitetty taulukoissa 2–12 nimillä UV 410h ja UV 580h. UV-kaapin pienen koon sekä ajan puutteen vuoksi koesauvoja ei voitu altistaa yhtä ajanjaksoa pidempään, kuten lämpökaapissa olleita koesauvoja.

### 5.2.1 Vaikutukset painoon ja pituuteen

Koesauvat mitattiin ja punnittiin jokaisen ajanjakson jälkeen. Mittaukset tehtiin 10 koesauvalle ja tuloksien perusteella laskettiin keskiarvot massalle ja pituudelle. Lämmölle altistettujen koesauvojen massat on esitetty taulukossa 2 ja UV-valolle altistettujen taulukossa 3. Tarkemmat mittaustulokset löytyvät liitteestä 1. Pituudet on esitetty taulukoissa 4 ja 5, ja tarkemmat mittaustulokset ovat liitteessä 2.

TAULUKKO 2. Lämmölle altistettujen koesauvojen massat (g)

	Alkutilanne	Lämpö 410 h	Lämpö 580 h	Lämpö 750 h
PP	14,48	14,46	14,46	14,45
PE-HD	15,55	15,53	15,53	15,53
PE-LD 170°C	14,75	14,75	14,75	14,74
PE-LD 240°C	14,69	14,66	14,65	14,65

TAULUKKO 3. UV-valolle altistettujen koesauvojen massat (g)

	Alkutilanne	UV 410 h	UV 580 h
PP	14,48	14,48	14,47
PE-HD	15,55	15,53	15,52
PE-LD 170°C	14,75	14,75	14,74
PE-LD 240°C	14,69	14,65	14,64

Näiden tuloksien perusteella ei kumpikaan, lämpö tai UV-valo ole juurikaan vaikuttanut koesauvojen massoihin. Koesauvat ovat molemmissa tapauksissa kevenyneet hieman. Näin pienistä muutoksista on vaikea päätellä, johtuvatko massojen muutokset altistamisesta vai olisivatko ne muutenkin voineet tämän verran kevenyä ajan kuluessa.

TAULUKKO 4. Lämmölle altistettujen koesauvojen pituudet (mm)

	Alkutilanne	Lämpö 410 h	Lämpö 580 h	Lämpö 750 h
PP	167,38	167,19	167,05	167,04
PE-HD	166,87	165,82	165,72	165,37
PE-LD 170°C	165,13	164,43	164,22	164,05
PE-LD 240°C	165,49	164,83	164,68	164,48

TAULUKKO 5. UV-valolle altistettujen koesauvojen pituudet (mm)

	Alkutilanne	UV 410 h	UV 580 h
PP	167,38	167,22	167,22
PE-HD	166,87	166,62	166,54
PE-LD 170°C	165,13	165,01	164,87
PE-LD 240°C	165,49	165,07	165,05

Koesauvojen pituudessa on molemmissa tapauksissa havaittavissa pientä kutistumista. Lämmölle altistetut sauvat ovat kutistuneet hieman enemmän kuin UV-valolle altistetut, molemmissa tapauksissa kutistuma jää kuitenkin alle 1 %:n. Näin pieni kutistuma voi tapahtua ilman altistumistakin.

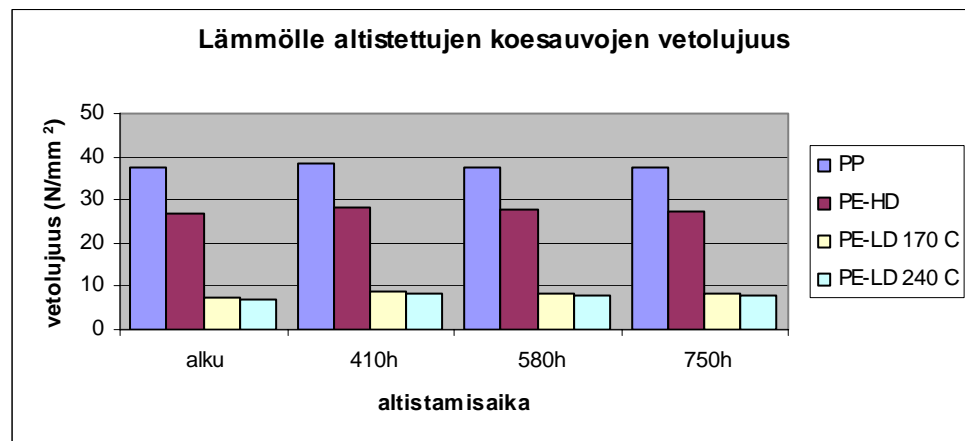
## 5.2.2 Vaikutukset vetokokeen tuloksiin

### 5.2.2.1 Vaikutus vetolujuuteen

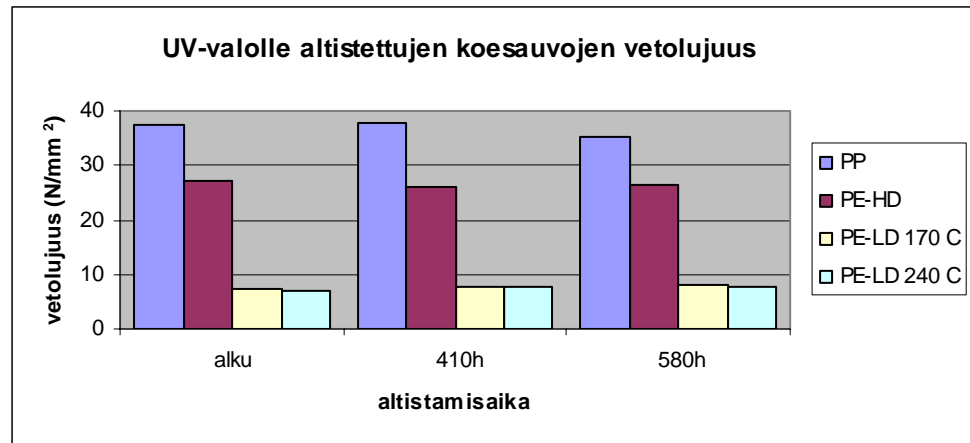
Kuvioissa 8 ja 9 on esitetty lämmölle ja UV-valolle altistettujen koesauvojen vetolujuudet. Tarkemmat mittaustulokset löytyvät liitteestä 3. Vetolujuus on laskettu kaavalla 1.

$$\text{Vetolujuus } \delta = \frac{F}{A}, \quad (1)$$

jossa F on murtolujuus ja A koesauvan poikkipinta-ala (40 mm<sup>2</sup>).



KUVIO 8. Lämmölle altistettujen koesauvojen vetolujuudet



KUVIO 9. UV-valolle altistettujen koesauvojen vetolujuudet

Wypychin (2003, 281) mukaan vetolujuus voi joko kasvaa tai laskea altistamisen myötä. Yleensä vetolujuus kuitenkin laskee. Joissakin tapauksissa vetolujuus voi myös ensin nousta, jonka jälkeen se alkaa laskea nopeasti. Katkenneiden ja silloittuneiden ketjujen määrien suhde kertoo, mihin suuntaan vetolujuus muuttuu. Jos kemiallisen reaktion seurauksena katkenneiden ketjujen määrä lisääntyy suhteessa silloittuneisiin ketjuihin, vetolujuus laskee.

Saatujen tuloksien perusteella lämpö vaikuttaa jonkin verran koesauvojen vetolujuuteen. Mielenkiintoista tuloksissa on se, että vetolujuus kasvaa ensimmäisen altistamisen aikana ja alkaa sen jälkeen laskea.

UV-valolle altistetulle polypropeenille on myös käynyt samoin. UV-valolle altistettu PE-HD:n vetolujuus on pysynyt lähes muuttumattomana, vähäistä laskua on kuitenkin tapahtunut. PE-LD 170 °C:n ja PE-LD 240 °C:n vetolujuudet ovat alkaneet nousta alkuperäisestä vetolujuudestaan.

Edellä mainitusta päätellen materiaaleissa on ensimmäisen lämmölle altistumisen aikana tapahtunut jonkin verran enemmän silloittumista kuin ketjujen katkeilua, koska vetolujuudet ovat kasvaneet. Pidempiaikainen altistaminen on alkanut aiheuttaa kuitenkin enemmän ketjujen katkeilua, mikä on johtanut vetolujuuden heikkenemiseen.

UV-valolle altistetuilla PE-LD:llä silloittuminen on jatkunut altistamisen edetessä. PE-HD:n tuloksista on hankala päätellä, kumpaan suuntaan vetolujuus on muuttunut. Aluksi vetolujuus on laskenut, mutta toisen altistamisen jälkeen se on kasvanut. Muutokset ovat olleet kuitenkin kovin pieniä.

#### 5.2.2.2 Vaikutus venymään

Taulukossa 6 on lämmölle altistettujen ja taulukossa 7 UV-valolle altistettujen koesauvojen venymät. Nämä on laskettu kaavalla 2. Tarkemmat mittaustulokset löytyvät liitteestä 4.

$$\text{Venymä } \varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0}, \quad (2)$$

jossa  $\Delta L_0$  on mittapituuden muutos ja  $L_0$  = koesauvan mittapituus lähtötilanteessa (100 mm).

TAULUKKO 6. Lämmölle altistettujen koesauvojen venymät (%)

	Alkutilanne	Lämpö 410 h	Lämpö 580 h	Lämpö 750 h
PP	8,44	7,50	7,72	7,92
PE-HD	8,60	8,52	8,56	8,96
PE-LD 170°C	7,80	6,98	7,32	7,78
PE-LD 240°C	7,54	7,16	7,24	7,56

TAULUKKO 7. UV-valolle altistettujen koesauvojen venymät (%)

	Alkutilanne	UV 410 h	UV 580 h
PP	8,44	7,48	6,03
PE-HD	8,60	8,68	8,84
PE-LD 170°C	7,80	7,68	7,94
PE-LD 240°C	7,54	7,72	8,04

Wypychin (2003, 282 – 283) mukaan venymän muutokset riippuvat polymeerityypistä ja näytteen paksuudesta. Toisin kuin voisi ajatella, venymä ei riipu vetolujuudesta. Venymään vaikuttavat muutokset amorfisessa faasissa ja vetolujuuteen vaikuttavat muutokset kiteisessä faasissa. Venymiä ei pystytä mittaamaan yhtä tarkasti kuin vetolujuutta.

Saaduista tuloksista on vaikea päätellä, miten UV-valo ja lämpö vaikuttavat venymään. Lämmölle altistetuissa koesauvoissa venymä on ensin pienentynyt, ja 750 tunnin altistamisen jälkeen se on alkanut kasvaa. UV-valolle altistetulla PP:llä venymät ovat pienentyneet altistamisen myötä, PE-HD:llä venymät ovat kasvaneet. PE-LD:eillä venymät ovat ensin pienentyneet ja sen jälkeen alkaneet kasvaa.

#### 5.2.2.3 Vaikutus vetokimmomoduliin

Taulukossa 8 ja 9 on lämmölle ja UV-valolle altistettujen koesauvojen vetokimmomodulit. Nämä on laskettu kaavalla 3. Tarkemmat mittaustulokset löytyvät liitteestä 5.

$$\text{Vetokimmomoduli } E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (3)$$

jossa standardin mukaan  $\sigma_1$  on jännitys mitattuna venymän arvolla  $\varepsilon_1 = 0,0005$  ja  $\sigma_2$  jännitys mitattuna venymän arvolla  $\varepsilon_2 = 0,0025$ . Tässä työssä ei vetokimmomodulia valitettavasti voitu määrittää näillä venymillä, koska saadut kuvaajat eivät olleet riittävän tarkkoja. PE-LD 240 °C:lle vetokimmomoduli on määritetty arvoilla  $\varepsilon_1 = 0,015$  ja  $\varepsilon_2 = 0,025$  ja muille materiaaleille  $\varepsilon_1 = 0,005$  ja  $\varepsilon_2 = 0,015$ .

TAULUKKO 8. Lämmölle altistettujen koesauvojen vetokimmomodulit (MPa)

	Alkutilanne	Lämpö 410 h	Lämpö 580 h	Lämpö 750 h
PP	930	1150	1240	1290
PE-HD	745	945	963	1030
PE-LD 170 °C	98	122	125	128
PE-LD 240 °C	115	122	128	129

TAULUKKO 9. UV-valolle altistettujen koesauvojen vetokimmomodulit (MPa)

	Alkutilanne	UV 410 h	UV 580 h
PP	930	1280	1297
PE-HD	745	655	604
PE-LD 170°C	98	130	136
PE-LD 240°C	115	91	97

Näiden mittausten perusteella vetokimmomodulit ovat kasvaneet kaikilla materiaaleilla lämmölle altistettaessa. Samoin on käynyt UV-valolle altistettaessa, paitsi PE-HD:n kimmomoduli on pienentynyt. Myös PE-LD 240 °C:llä on tapahtunut vetokimmomodulissa ensin pienentymistä, jonka jälkeen se on alkanut taas kasvaa.

### 5.2.3 Vaikutukset FTIR:n tuloksiin

Infrapunaspektrometria tehtiin jokaisen altistamiskerran jälkeen yhdelle näytteelle joka materiaalista. Joissakin kuvissa on huomattavissa korkeina piikkeinä ilmeneviä epäpuhtauksia. Epäpuhtauksia on voinut tulla esimerkiksi sormenjäljistä, vaikka näytteet on puhdistettu ennen kokeen tekoa.

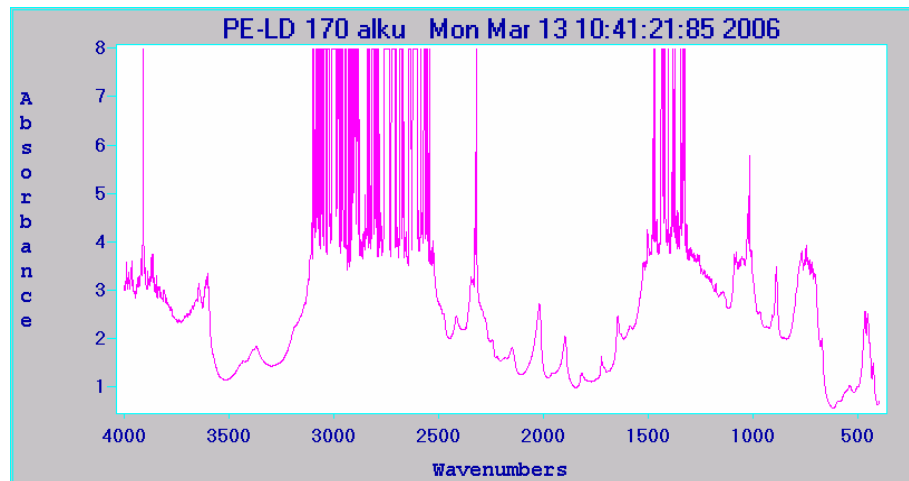
Tutkittavia alueita kuvaajissa on Scheirsin (2000, 416) mukaan aaltoluku 1700, jonka kohdalla voi olla karbonyyliryhmiä (C = O). Näitä syntyy polymeereihin yleensä hapettumisen seurauksena eli vapaiden radikaalien reaktioiden seurauksena.

Muita tutkittavia alueita hapettumisen selvittämisessä ovat vinylideneenit (aaltoluku 890), vinyleenit (aaltoluku 990) ja vinyylit (aaltoluku 910). Yleensä vinylideneeniryhmän absorptio pienenee lämmöstä johtuvan hapettumisen seurauksena. Vinyleeni- ja vinyyliryhmien absorptiossa voi tapahtua kasvua, mikä johtuu valon aiheuttamasta hapettumisesta. Myös C-O-C:in (aaltoluku 1020) ja eteenin (aalto-

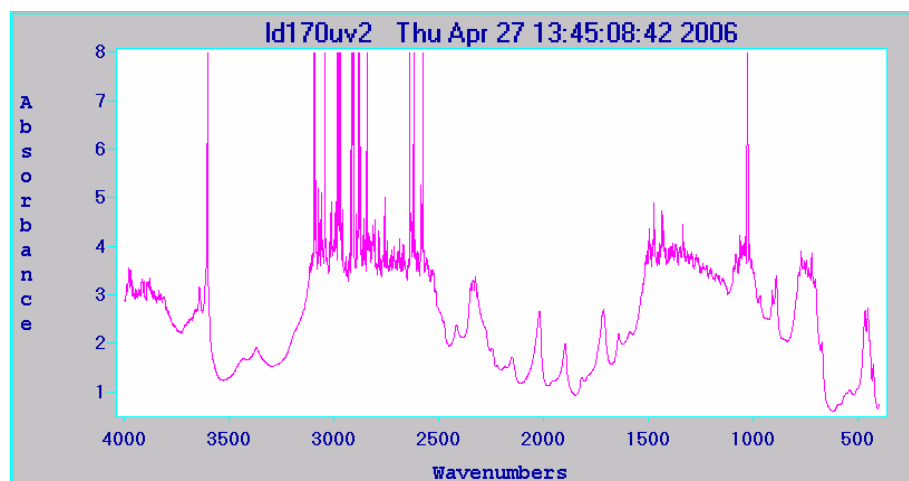


luku 1450) absorptioiden intensiteetin suhde kertoo hapettumisesta. (Scheirs 2000, 214.)

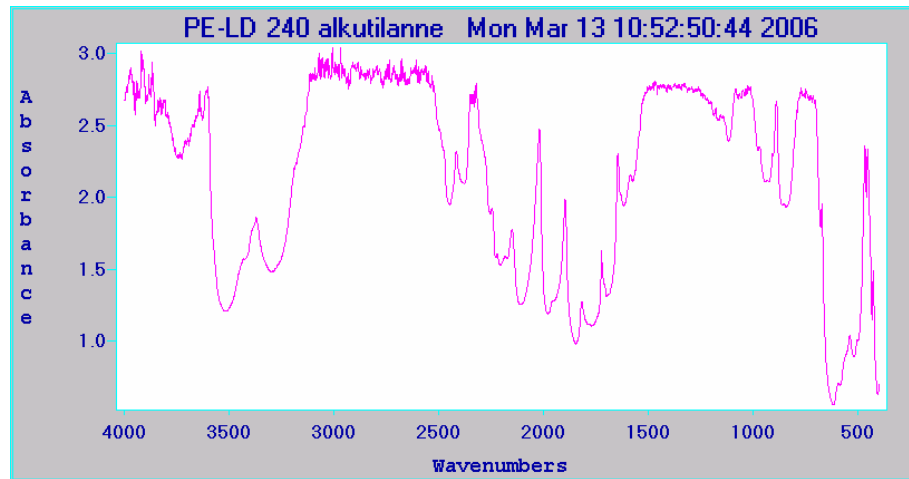
Kuvioissa 10–17 on esitetty testattujen materiaalien FTIR-kuvaajia eri tilanteissa. Kuvaajat ovat melko epätarkkoja, joten niistä on vaikea havaita juuri tiettyä aaltolukua. Muutamat kuvaajat ovat myös eri asteikolla, joten niistä on vaikeampi päätellä muutosta. Matalatiheyksisillä polyeteeneillä on kaikista selvimmin havaittavissa aaltoluku 1700:n kohdalla muutosta (kuviot 10–13). Muutos johtuu hapettumisen seurauksena syntyneistä karbonyyliryhmistä. Muidenkin materiaalien kuvaajista (kuviot 14–17) on huomattavissa pientä muutosta tällä kohdalla.



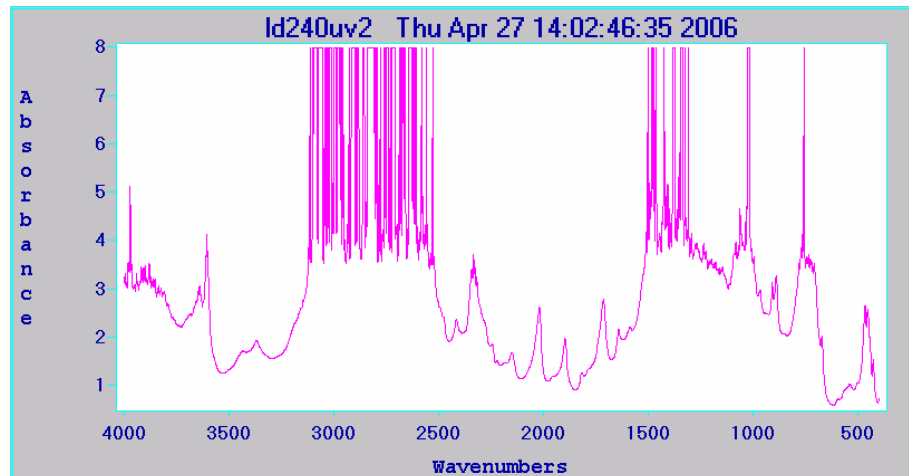
KUVIO 10. PE-LD 170 °C alkutilanteessa



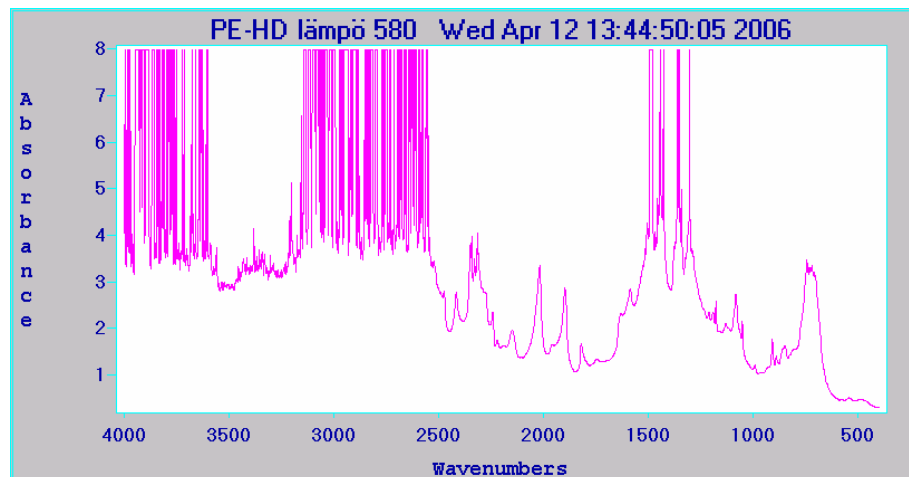
KUVIO 11. PE-LD 170 °C altistettuna UV-valolle 580 tuntia



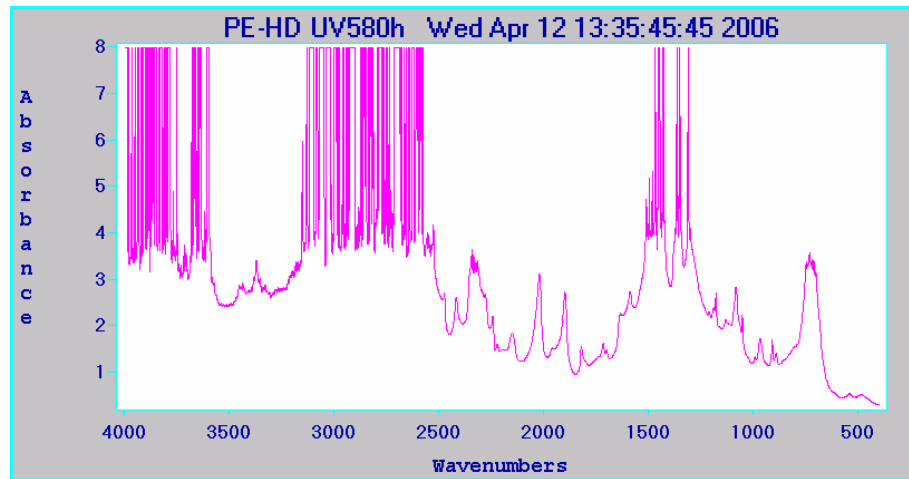
KUVIO 12. PE-LD 240 °C alkutilanteessa



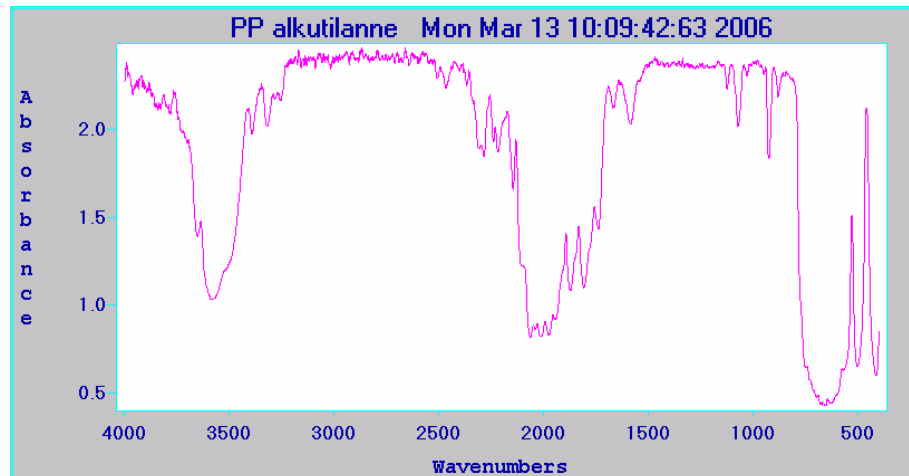
KUVIO 13. PE-LD 240 °C altistettuna UV-valolle 580 tuntia



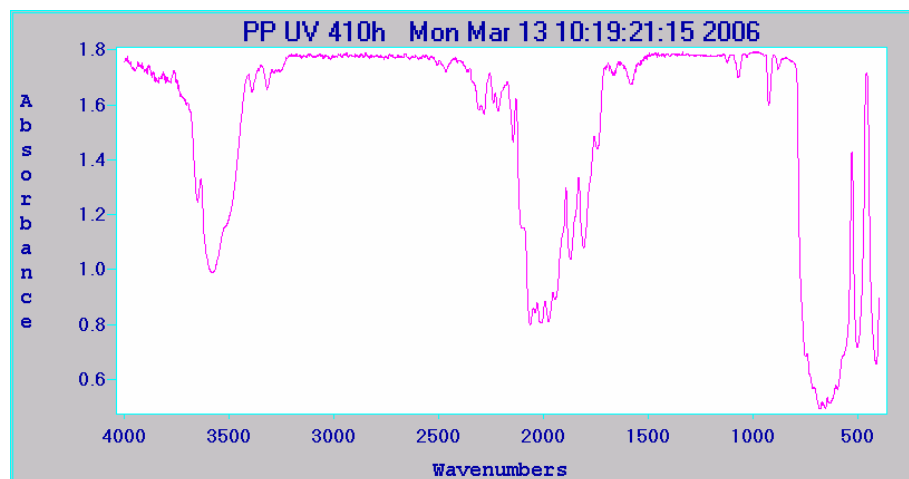
KUVIO 14. PE-HD altistettuna lämmölle 580 tuntia



KUVIO 15. PE-HD altistettuna UV-valolle 580 tuntia



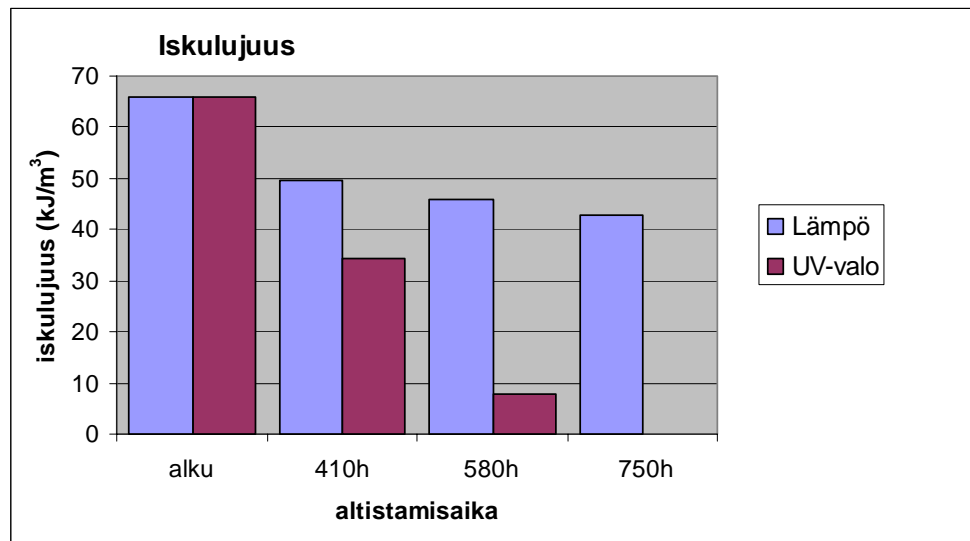
KUVIO 16. PP alkutilanteessa



KUVIO 17. PP altistettuna UV-valolle 410 tuntia

#### 5.2.4 Vaikutukset iskulujuuteen

Iskulujuus voidaan määrittää tutkituista materiaaleista ainoastaan polypropeenille, koska muut materiaalit eivät katkea. Alkutilanteessa kaikki polypropeenikoesauvatkaan eivät katkenneet. Kuviossa 18 on esitetty lämmölle ja UV-valolle altistettujen koesauvojen iskulujuudet eri vaiheissa. Tarkemmat mittaustulokset löytyvät liitteestä 6.

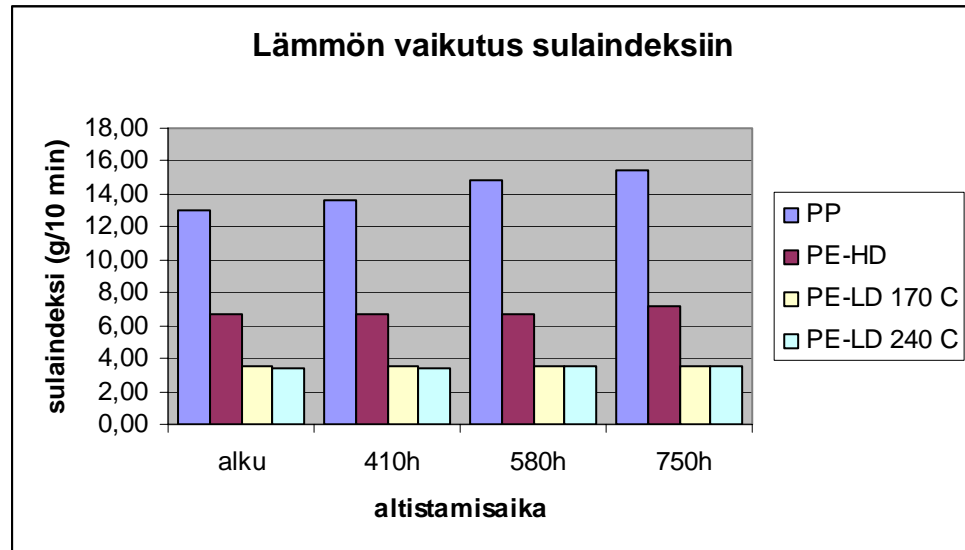


KUVIO 18. Polypropeenin iskulujuudet

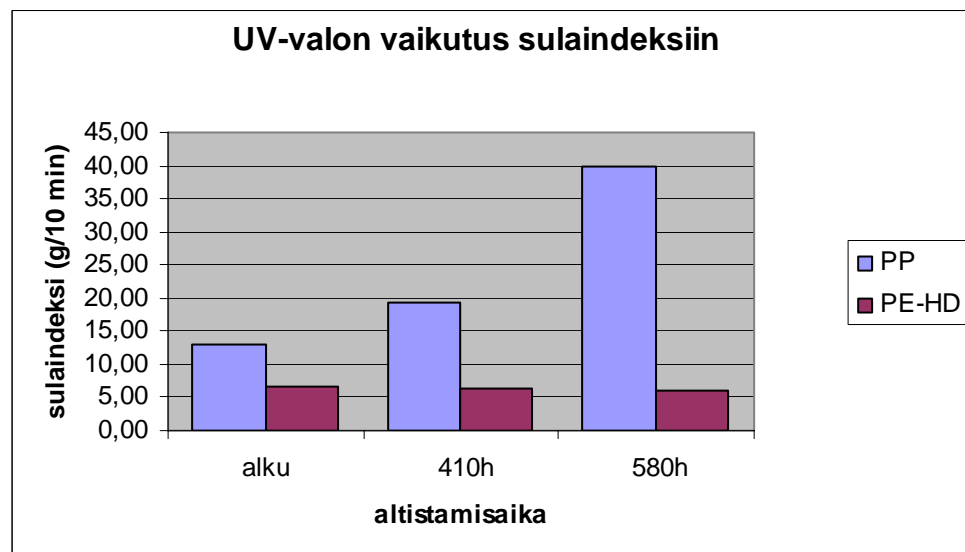
Tuloksista voidaan päätellä lämmön vaikuttavan polypropeenin iskulujuuteen heikentävästi. Syynä tähän on luultavasti altistamisen aikana tapahtunut ketjujen katkeilu, joka tuloksista päätellen vaikuttaa suuresti iskulujuuteen. Verrattaessa alkutilanteeseen lopputilannetta, jossa koesauvoja on altistettu lämmölle 750 tuntia, on iskulujuus heikentynyt alkutilanteesta 35 %. UV-valolle altistettaessa iskulujuus on heikentynyt alkutilanteesta 580 tunnissa 88 %. Tästä päätellen UV-säteily hajottaa ketjuja jonkin verran enemmän kuin korkea lämpötila ja heikentää näin enemmän iskulujuutta.

### 5.2.5 Vaikutukset sulaindeksiin

Sulaindeksin mittaukseen tarvittavat näytteet on otettu koesauvojen jöötitepeista. Kuvioissa 19 ja 20 on esitetty testattujen materiaalien sulaindeksit eri vaiheissa. Tarkemmat mittaustulokset löytyvät liitteestä 7.



KUVIO 19. Lämmön vaikutus sulaindeksiin



KUVIO 20. UV-valon vaikutus sulaindeksiin

Seppälän (1997, 75) mukaan sulaindeksin suuruuteen vaikuttaa molekyylien koko ja haarautuneisuus. Mitä pienempi sulaindeksi on, sitä jäykempää on sula ja sitä suurempia ovat polymeeriketjut.

Edellisistä kuvioista voidaan huomata lämmön suurentavan sulaindeksiä jonkin verran. Eniten se on vaikuttanut polypropeeniin, jonka juoksevuus on alkutilanteen ja viimeisen mittauksen välillä kasvanut noin 16 %. Muiden materiaalien sulaindeksissä ei ole tapahtunut näin suurta muutosta.

UV-valo on vaikuttanut sulaindeksiin paljon enemmän. Polypropeenin sulaindeksi on kasvanut noin kolminkertaiseksi 580 tunnissa. PE-HD:llä sulaindeksi on pysynyt suurin piirtein samana, hieman ehkä pienentynyt. PE-LD:eillä on UV-valolle altistuksen aikana tapahtunut merkittävä muutos. Näistä materiaaleista ei enää samoilla arvoilla pystytty määrittämään ollenkaan sulaindeksiä. Ne olivat paljon aikaisempaa jähmeämpiä eivätkä valuneet suuttimesta ulos.

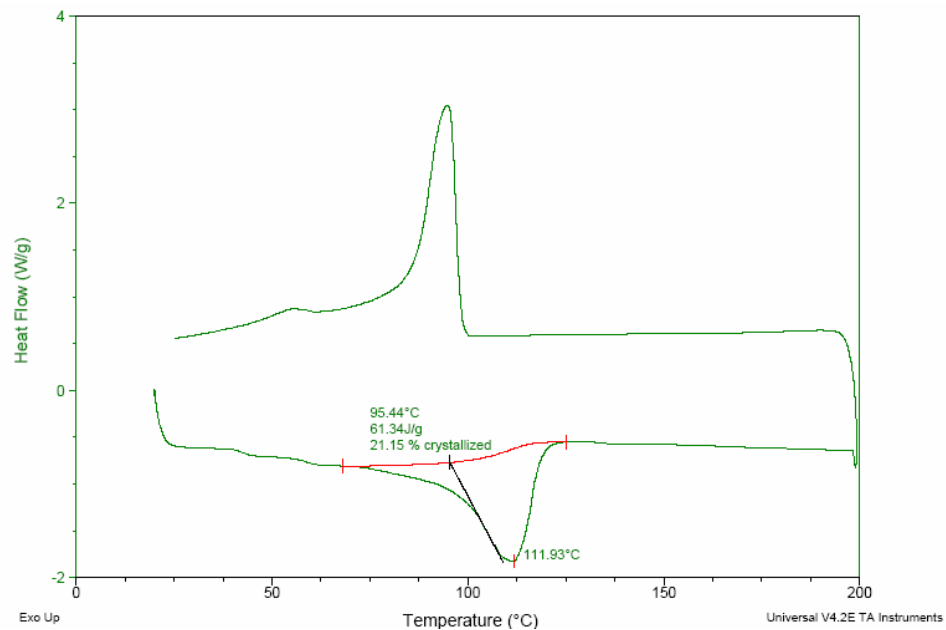
Sulaindeksin mittauksesta voidaan päätellä se, että lämpö pilkkoo hieman testattujen polymeerien molekyyliketjuja. UV-valo aiheuttaa PP:lle paljon huomattavampaa ketjujen pilkkoutumista kuin lämpö. PE:lle UV-valo aiheuttaa päinvastoin silloittumista. PE:HD:ssä ei vielä ollut havaittavissa kovin suurta silloittumista, mutta PE-LD:t olivat muuttuneet virtausominaisuuksiltaan täysin. Niistä huomasi silloittumisen hyvin.

#### 5.2.6 Vaikutukset DSC:n tuloksiin

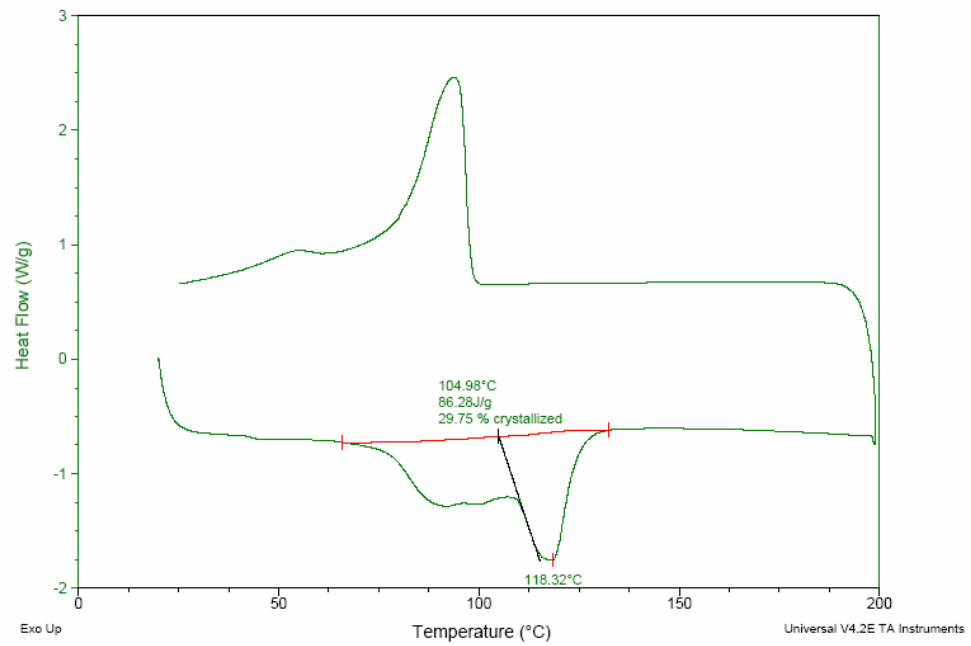
DSC:llä saadut tulokset eivät liene täysin luotettavia. Vaikka tietokone laskikin kyseiset arvot, piti ensin määrittää alue, mistä kone laskee ne. Saadut tulokset riippuivat määritetystä alueesta. Tulokset on esitetty liitteessä 8. Materiaaleissa tapahtuneista muutoksista voidaan päätellä enemmän kuvaajien muodonmuutoksista. (Kuviot 20–27.)

Lämpöhapettumisen seurauksena materiaali sitoo vähemmän energiaa ja hapettumisen seurauksena saattaa ilmestyä myös muita sulamispisteitä varsinaista sulamispistettä alemmissa lämpötiloissa (Scheirs 2000,121). Tämä voidaan todeta kuvioista 20 ja 21, joista ensimmäisessä on PE-LD 170 °C alkutilanteessa ja toisessa PE-LD 170 °C altistettuna lämmölle 750 tuntia. Myös PE-LD 240 °C kuvaajista tämä on huomattavissa (kuviot 22 ja 23), varsinkin lämmölle altistetulla näytteellä. Kuvaajista (kuviot 20–27) nähdään myös, että materiaalit sitovat sulassa vähemmän energiaa altistamisen myötä.

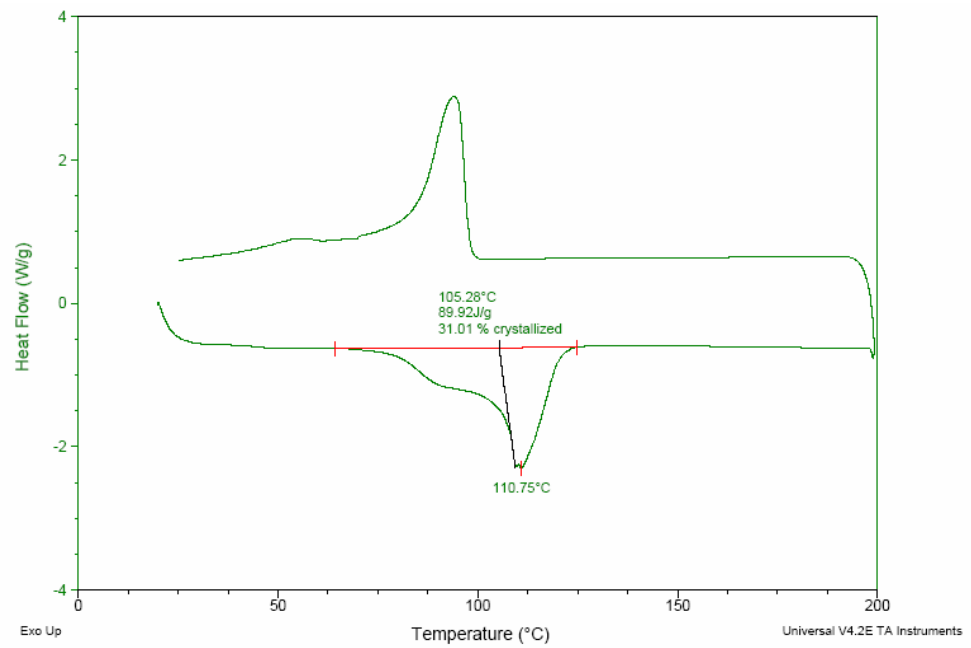
Sulamislämpötilan pitäisi altistumisen myötä alentua (Scheirs 2000, 121), mutta saatujen tuloksien perusteella näin ei tapahdu kaikilla materiaaleilla (liite 8). Kuten aiemmin mainittiin, arvot riippuvat siitä määritetyn alueen alku- ja loppupisteistä.



KUVIO 20. PE-LD 170 °C:n DSC-kuvaaja alkutilanteessa

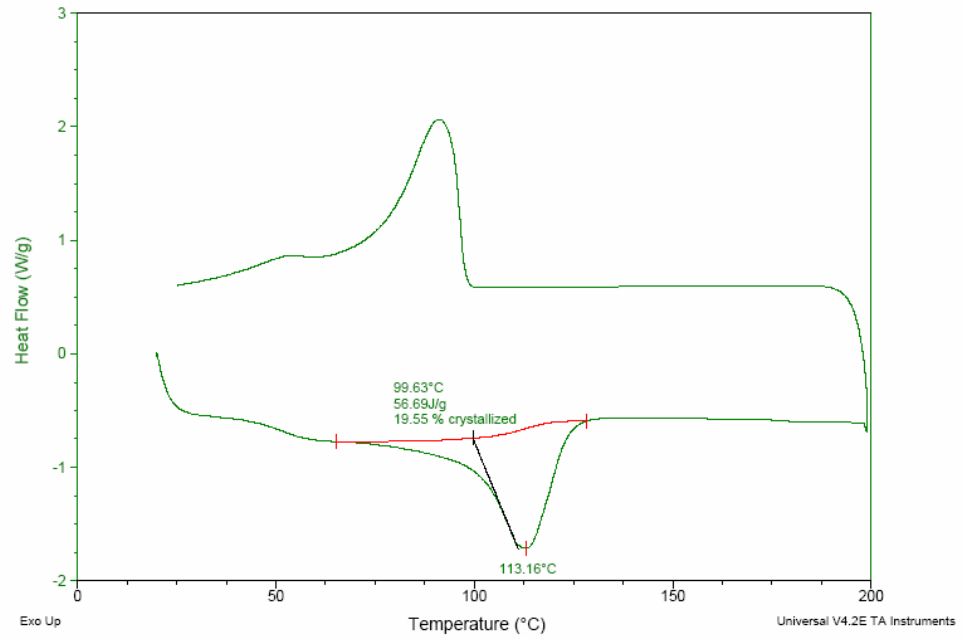


KUVIO 21. PE-LD 170 °C:n DSC-kuvaaja 750 tunnin lämmölle altistamisen jälkeä

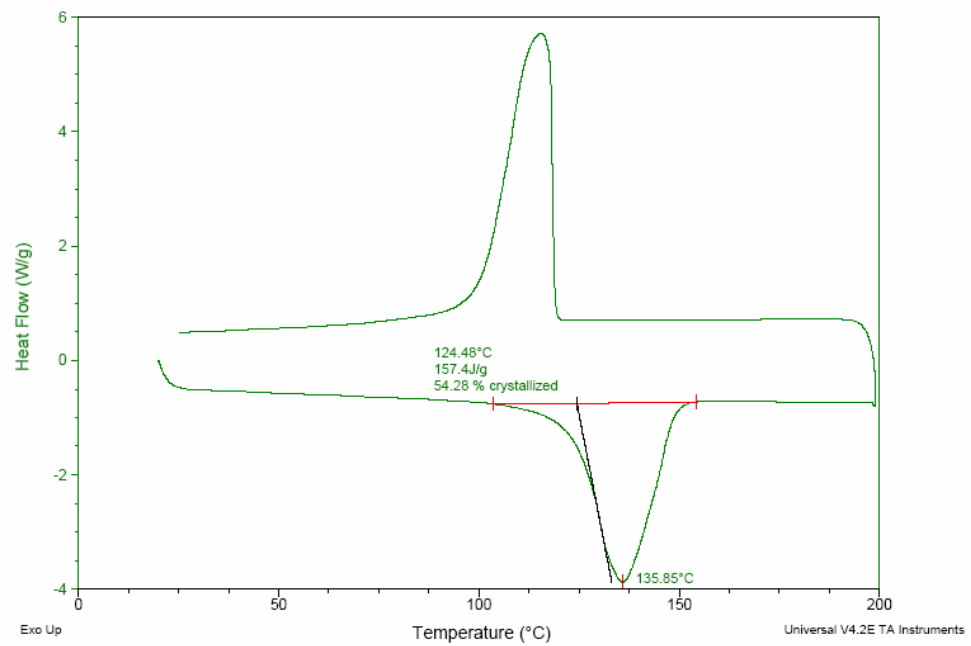


KUVIO 22. PE-LD 240 °C:n DSC-kuvaaja 750 tunnin lämmölle altistamisen jälkeä

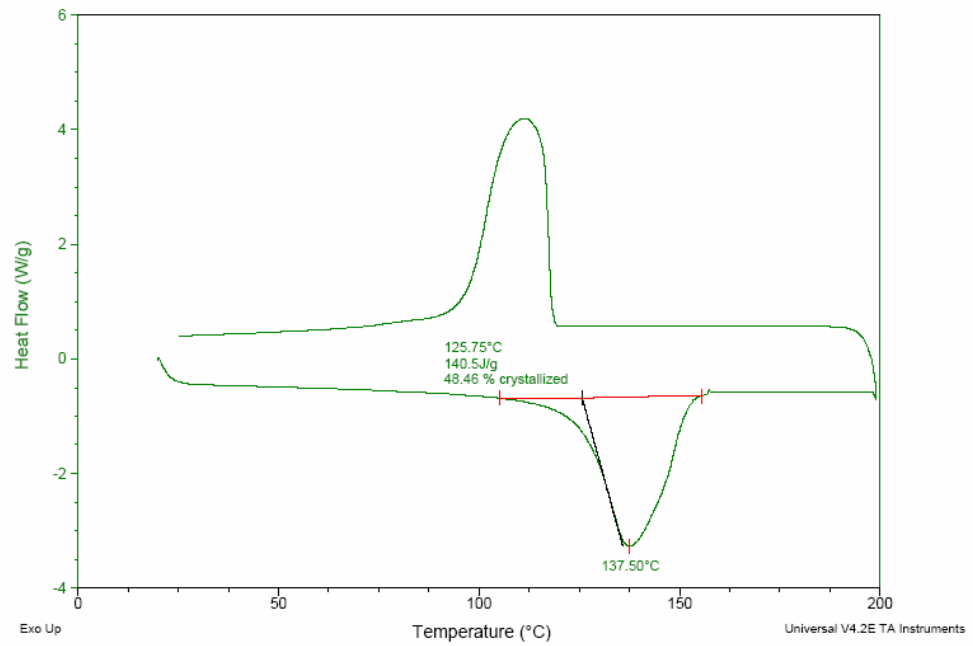




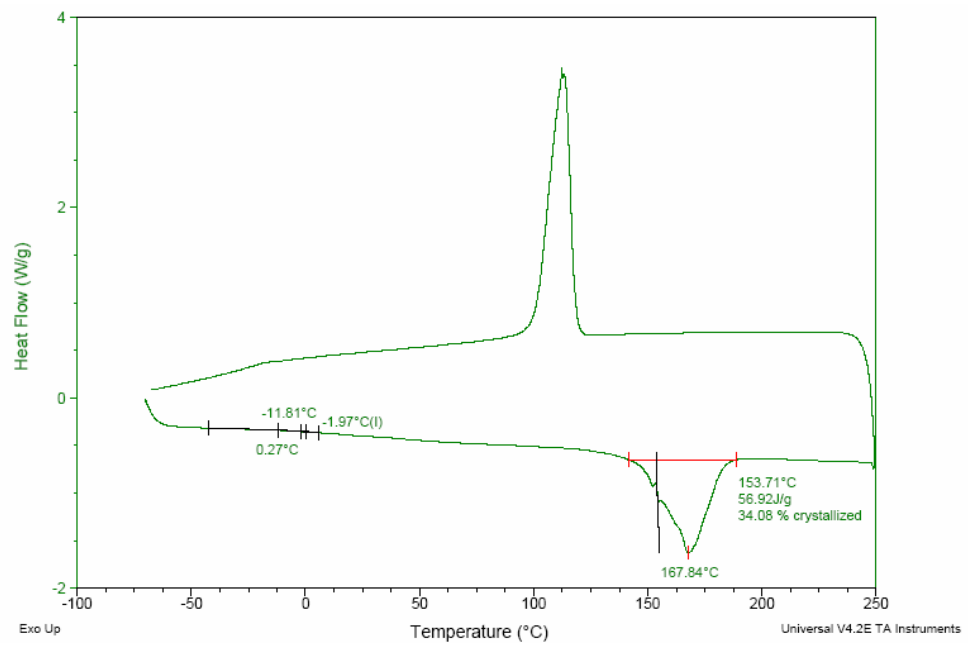
KUVIO 23. PE-LD 240 °C:n DSC-kuvaaja 580 tunnin UV-valolle altistamisen jälkeen



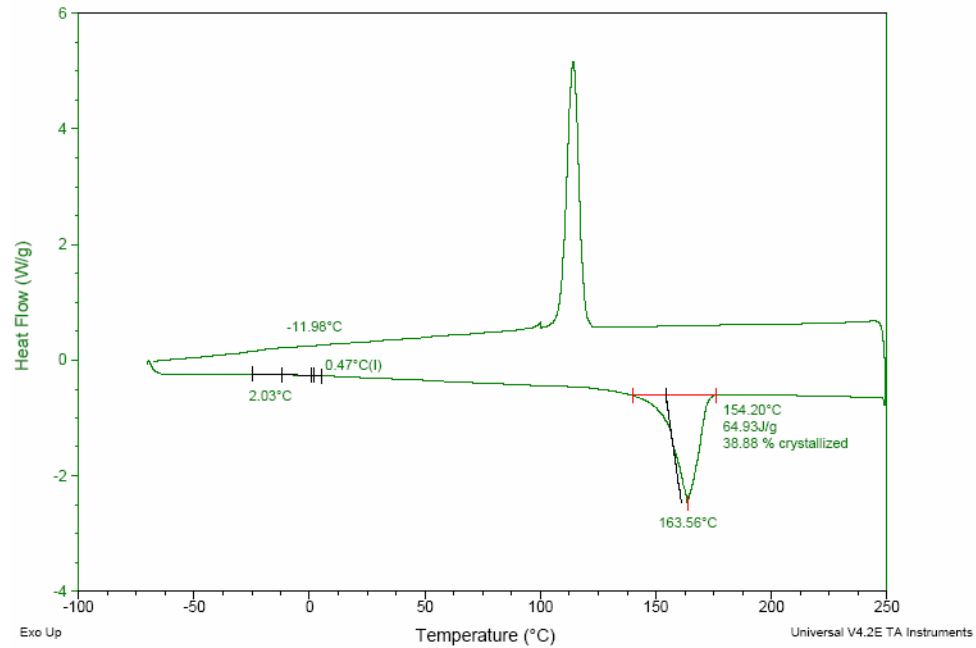
KUVIO 24. PE-HD:n DSC-kuvaaja alkutilanteessa



KUVIO 25. PE-HD:n DSC-kuvaaja 580 tunnin UV-valolle altistamisen jälkeen



KUVIO 26. PP:n DSC-kuvaaja alkutilanteessa



KUVIO 27. PP:n DSC-kuvaaja 580 tunnin UV-valolle altistamisen jälkeen

Scheirs (2000, 120 – 121) kertoo, että kiteytymislämpötila alenee hapettumisen myötä ja kiteytymisessä vapautuva energia vähenee myös. Taulukoissa 10 ja 11 on esitetty materiaalien kiteytymislämpötilat eri tilanteissa. Taulukoista voi nähdä, että kiteytymislämpötila on suurimmaksi osaksi alentunut. Polypropeenilla kiteytymislämpötila on hieman noussut alkutilanteesta altistamisen myötä. Kuvioista 20–27 voidaan nähdä, on kiteytymisessä vapautuvan energian määrä vähentynyt muilla materiaaleilla paitsi polypropeenilla, jolla se on kasvanut.

TAULUKKO 10. Lämmön vaikutus kiteytymislämpötilaan

	Alkutilanne	Lämpö 410 h	Lämpö 580 h	Lämpö 750 h
PP	112,46	113,61	112,87	113,62
PE-HD	115,56	114,66	113,79	113,12
PE-LD 170 °C	94,64	94,85	93,96	93,81
PE-LD 240 °C	93,52	94,09	94,23	94,00

TAULUKKO 11. UV-valon vaikutus kiteytymislämpötilaan

	Alkutilanne	UV 410 h	UV 580 h
PP	112,46	113,39	114,17
PE-HD	115,56	112,87	111,37
PE-LD 170°C	94,64	90,80	90,90
PE-LD 240°C	93,52	91,73	91,11

Taulukossa 12 on esitetty polypropeenin lasisiirtymälämpötila eri vaiheissa. Muille materiaaleille tätä ei pystytty käyttävissä olevalla laitteistolla määrittämään. Muutoksista ei voida päätellä juuri mitään, sillä saatu lämpötila riippui paljon siitä, mistä kohtaa lasisiirtymälämpötilaa yritettiin määrittää. Lasisiirtymälämpötila näyttää polypropeenilla kuitenkin olevan noin -11 °C:n kohdalla. 750 tunnin lämmölle altistaminen on kuitenkin muuttanut lasisiirtymälämpötilaa muita enemmän. Lasisiirtymälämpötilan arvo nousee ketjujen jäykkyyden lisääntyessä (Lindberg ym.1985, 168). Tästä päätellen polypropeenin lasisiirtymälämpötila on alentunut, koska ketjut ovat heikentyneet ja katkeilleet. Myös amorfiset komponentit pienentävät lasisiirtymälämpötilan arvoa (Scheirs 2000,119).

TAULUKKO 12. PP:n lasisiirtymälämpötilat (°C)

	Alkutilanne	410 h	580 h	750 h
PP lämpö	- 11,81	- 12,23	- 11,28	- 19,27
PP UV-valo	- 11,81	- 10,74	- 11,98	-

## 5.2.7 Vaikutukset väriin

Taulukossa 13 ja 14 on esitetty materiaalien L\*a\*b-arvot eri vaiheissa. Tarkemmat mittaustulokset löytyvät liitteestä 9.

TAULUKKO 13. Lämmölle altistettujen koesauvojen L\*a\*b\*-arvot

		Alkutilanne	Lämpö 410 h	Lämpö 580 h	Lämpö 750 h
PP	L	66,61	66,46	66,63	66,37
	a	0,77	0,90	0,96	0,98
	b	4,91	4,78	4,74	4,89
PE-HD	L	73,73	75,00	75,18	75,17
	a	-1,50	-1,30	-1,29	-1,36
	b	-4,77	-4,00	-4,10	-4,05
PE-LD 170°C	L	62,91	61,72	63,51	64,48
	a	-0,04	0,01	0,05	0,03
	b	-0,50	-0,56	-0,60	-0,59
PE-LD 240°C	L	62,65	64,68	63,43	62,67
	a	0,00	0,06	0,07	0,05
	b	0,08	0,06	-0,07	-0,08

TAULUKKO 14. UV-valolle altistettujen koesauvojen L\*a\*b\*-arvot

		Alkutilanne	UV 410 h	UV 580 h
PP	L	66,61	68,38	66,88
	a	0,77	0,86	0,85
	b	4,91	4,90	4,51
PE-HD	L	73,73	74,71	74,53
	a	-1,50	- 1,47	- 1,40
	b	-4,77	- 5,08	- 4,67
PE-LD 170°C	L	62,91	63,86	65,53
	a	-0,04	- 0,19	- 0,22
	b	-0,50	- 0,20	- 0,24
PE-LD 240 °C	L	62,65	63,66	63,32
	a	0,00	- 0,01	-0,03
	b	0,08	- 0,14	-0,38

Korkea lämpötila ei ole juuri vaikuttanut koesauvojen väriin. a-arvo on hieman noussut, b-arvo hieman laskenut ja L-arvo noussut. Näin pienistä muutoksista ei voi kuitenkaan päätellä, vaikuttaako lämpötila väriin.

UV-valon olisi luullut kellastuttavan väriä, mutta näiden mittausten perusteella näin ei ole käynyt. L-arvot ovat hieman nousseet, eli väri on vaalentunut. Polypropeenilla ja korkeatiheyksisellä polyeteenillä a-arvo on kasvanut, eli se on muuttunut punertavammaksi. Matalatiheyksisillä polyeteeneillä a-arvo on pienentynyt, eli se on muuttunut vihertävämmäksi. Polypropeenilla b-arvo on laskenut ja muilla materiaaleilla noussut. Muutokset ovat hyvin pieniä, joten tuloksista ei voida tehdä varmoja johtopäätöksiä

## 6 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli tutkia, miten UV-valo ja lämpö vaikuttavat eräiden polyolefiinien ominaisuuksiin. Muutoksia oli tapahtunut selvästi sulaindeksissä, iskulujuudessa ja vetolujuudessa. Myös muissa ominaisuuksissa oli havaittavissa pieniä muutoksia.

Tuloksista voitiin päätellä, että UV-valo aiheuttaa enemmän muutoksia testattujen polymeerien rakenteessa kuin lämmölle altistaminen. Polypropeenille UV-valo on aiheuttanut voimakasta molekyyliketjujen hajoamista, jonka huomaa hyvin esimerkiksi sulaindeksin mittaustuloksista. Lämpö on myös hajottanut polypropeenin molekyyliketjuja, mutta ei yhtä voimakkaasti.

Matalatiheyksisille polyeteeneille lämmölle altistaminen on aiheuttanut aluksi jonkin verran silloittumista, jonka jälkeen on alkanut ketjujen katkeileminen. Nämä muutokset eivät ole kuitenkaan olleet kovin suuria. UV-valo taas aiheutti voimakasta silloittumista PE-LD:lle, minkä huomasi hyvin sulaindeksin mittauksessa. Ne olivat muuttuneet jo niin jähmeiksi, ettei niistä pystytty määrittämään sulaindeksiä. UV-valon aiheuttamasta silloittumisesta kertovat myös vetolujuudet, jotka ovat altistamisen myötä alkaneet kasvaa.

Työssä tutkittiin kahdessa eri lämpötilassa ruiskualettua matalatiheyksistä polyeteeniä, koska haluttiin tietää, onko tällä merkitystä vanhenemiseen. Tulosten perusteella PE-LD 170 °C on hieman juoksevampaa ja hieman lujempaa kuin PE-

LD 240 °C. Erot ovat kuitenkin todella pieniä. Muissakin testeissä on pieniä eroja näiden materiaalien välillä. Molemmat materiaalit kuitenkin käyttäytyvät aivan samalla tavalla ja erot ovat niin pieniä, että ne eivät ole kovin merkityksellisiä.

Korkeatiheyksisen polyeteenin muutokset eivät olleet kovin suuria. Sulaindeksin ja vetolujuuden perusteella se käyttäytyy samansuuntaisesti kuin matalatiheyksinen polyeteeni, mutta pienemmin muutoksin. PE-HD:n kohdalla altistamista olisi pitänyt jatkaa pidempään, jotta olisi saatu varmoja tuloksia sen ominaisuuksien muuttumisesta.

Koesauvojen värien olisi olettanut muuttuvan merkittävämmän. Mittaustuloksien perusteella väreissä ei kuitenkaan tapahtunut juuri mitään, ainakaan odotettua kellaustumista. Koesauvojen massoissa ja pituuksissakaan ei tapahtunut mitään merkittäviä muutoksia.

DSC:n perusteella voidaan päätellä, että materiaalit sitovat sulaessaan vähemmän energiaa altistamisen myötä. Kiteytyessään ne taas vapauttavat energiaa vähemmän altistamisen myötä. Kiteytymislämpötilat ovat alentuneet muilla materiaaleilla paitsi polypropeenilla, mutta tämä saattaa johtua tulosten määrittämisen epätarkkuudesta. DSC:ssä epäluotettavuutta aiheutti se, että saadut arvot riippuivat määrittämisalueesta. Vaikka määrittämisen olisi yritetty tehdä joka kerta samaan kohtaan, niin pienikin muutos aiheutti eroja tuloksissa.

FTIR-kokeiden tuloksista ei voitu tehdä merkittäviä johtopäätöksiä. FTIR-kuvaajat olivat asteikoltaan jokseenkin epätarkkoja, joten juuri oikean aaltoluvun määrittäminen oli hankalaa. Kuvaajissa oli usein myös eri asteikot, jotka johtuivat epäpuhtauksien aiheuttamista piikeistä, mikä vaikeutti niiden tulkintaa. Aaltoluku 1700:n kohdalla oli kuitenkin havaittavissa muutoksia, jotka johtuvat hapettumisen seurauksena syntyneistä karbonyyliryhmistä.

Tutkimuksen kiinnostavuutta ja luotettavuutta olisi lisännyt se, että koesauvoja olisi altistettu pidemmän aikaa. UV-kaappi oli kuitenkin niin pieni, ettei sinne mahtunut yhdellä kertaa montaa koesauvaa. Näin testausajat jäivät lyhyiksi.

Tässä työssä tutkittiin erikseen lämmön ja UV-valon vaikutuksia vanhenemiseen. Lämpötila yleensä korostaa muiden tekijöiden vaikutuksia, joten olisi ollut mielenkiintoista tutkia myös lämmön ja UV-valon yhteisvaikutuksia materiaaleille. Tämä ei valitettavasti ollut mahdollista, koska UV-kaapin lämpötilaa ei voida säätää.

Työ onnistui suunnitelmien mukaisesti ja tuloksia muovien vanhenemisestä saatiin selville. Opin työtä tehdessä parin uuden laitteenkin käytön, koska en ollut aikaisemmin infrapunspektrometriaa käyttänyt ja DSC-laitteisto oli erilainen kuin mitä olin aikaisemmin käyttänyt. Tietenkin myös sain lisää tietoa muovien vanhenemisestä ja käyttäytymisestä, jota tulen tulevaisuudessa muovitekniikan alalla tarvitsemaan.



## LÄHTEET

### Painetut lähteet

Bonten, C. & Berlich, R. 2001. Aging and chemical resistance. Hanser, München.

Järvinen, P. 2000. Muovin suomalainen käsikirja. Muovifakta Oy, Porvoo.

Kurri, V., Malén, T., Sandell, R. & Virtanen, M. 2002. Muovitekniikan perusteet. 3. tarkistettu painos. Hakapaino Oy, Helsinki.

Lindberg, J. J., Törmälä, P., Martinmaa, J. & Lehtinen, A. 1985. Polymeeri ja muovitekniologia. 2. muuttumaton painos. Osa II. Otakustantamo Oy, Espoo.

Scheirs, J. 2000. Compositional and failure analysis of polymers. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex.

Seppälä, J. 1997. Polymeeritekniologian perusteet. 4. tarkastettu ja korjattu painos. Otatieto Oy, Helsinki.

Tammela, V. 1989. Polymeeritiede ja muovitekniologia. Osa III. Otakustantamo Oy, Helsinki.

Wypych, G. 2003. Handbook of material weathering. 3. painos. Transcontinental Printing Inc, Toronto.

### Painamattomat lähteet

CIE L\*a\*b\* -koordinaatisto [online]. [viitattu 22.3.2006]. Saatavissa: <http://www.cs.joensuu.fi/pages/parkkinen/johdsign/purku/index.php?nimi=tkl-lab-kuvat&aktiv=7.4&subject=1>

Example of degradation mechanism [online]. SpecialChem [viitattu 10.4.2006].  
Saatavissa: <http://www.specialchem4polymers.com/tc/Antioxidants/index.aspx?id=2186>

Light Stability & Weather Resistance [online]. Ciba Specialty Chemicals [viitattu 20.1.2006]. Saatavissa: <http://www.cibasc.com/index/ind-index/ind-pla/ind-pla-effectsweoffer/ind-pla-eff-durabilityandprotection/ind-pla-eff-dur-lightstability.htm>

Light Stabilizer [online]. Ciba Specialty Chemicals [viitattu 3.4.2006].  
Saatavissa: <http://www.cibasc.com/index/ind-index/ind-pla/ind-pla-effectsweoffer/ind-pla-eff-durabilityandprotection/ind-pla-eff-dur-lightstability/ind-pla-eff-dur-lig-lightstabilizer.htm>

Polyolefins data sheets [online]. Borealis Polymers [viitattu 2.3.2006].  
Saatavissa: [http://www.borealisgroup.com/public/customer/data\\_sheets/Data\\_sheet\\_s.jsp?webappppge=Search2.jsp&region=4&country=93&Search\\_by\\_grade\\_name=E.g.%20FB146,%20fb%20or%20146&Search\\_by\\_brand\\_name=](http://www.borealisgroup.com/public/customer/data_sheets/Data_sheet_s.jsp?webappppge=Search2.jsp&region=4&country=93&Search_by_grade_name=E.g.%20FB146,%20fb%20or%20146&Search_by_brand_name=)

Thermal Stability [online]. Ciba Specialty Chemicals [viitattu 2.4.2006].  
Saatavissa: <http://www.cibasc.com/index/ind-index/ind-pla/ind-pla-effectsweoffer/ind-pla-eff-durabilityandprotection/ind-pla-eff-dur-thermalstability-3.htm>

## LIITTEET

LIITE 1	Materiaalien massat eri vaiheissa
LIITE 2	Materiaalien pituudet eri vaiheissa
LIITE 3	Materiaalien vetolujuudet eri vaiheissa
LIITE 4	Materiaalien venymät eri vaiheissa
LIITE 5	Materiaalien vetokimmomodulit eri vaiheissa
LIITE 6	Polypropeenin iskulujuudet eri vaiheissa
LIITE 7	Materiaalien sulaindeksit eri vaiheissa
LIITE 8	DSC:n tulokset eri vaiheissa
LIITE 9	Materiaalien värit eri vaiheissa

## LIITE 1

## Materiaalien massat eri vaiheissa

## PP massat (g).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	14,47	14,46	14,46	14,48	14,48	14,45
2	14,50	14,45	14,47	14,47	14,48	14,45
3	14,48	14,48	14,45	14,45	14,49	14,49
4	14,45	14,47	14,47	14,43	14,45	14,48
5	14,47	14,48	14,46	14,46	14,47	14,46
6	14,46	14,46	14,48	14,45	14,50	14,50
7	14,49	14,46	14,46	14,46	14,47	14,45
8	14,46	14,47	14,44	14,45	14,50	14,46
9	14,48	14,45	14,46	14,44	14,49	14,46
10	14,50	14,46	14,46	14,45	14,48	14,47
ka	14,48	14,46	14,46	14,45	14,48	14,47
kh	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02

## PE-HD massat (g).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	15,54	15,53	15,52	15,57	15,52	15,51
2	15,54	15,53	15,52	15,56	15,53	15,50
3	15,52	15,56	15,52	15,54	15,54	15,54
4	15,58	15,49	15,53	15,52	15,53	15,52
5	15,55	15,51	15,53	15,51	15,53	15,53
6	15,56	15,56	15,52	15,52	15,52	15,54
7	15,51	15,53	15,51	15,52	15,53	15,53
8	15,56	15,52	15,53	15,53	15,54	15,51
9	15,56	15,51	15,55	15,52	15,53	15,51
10	15,54	15,51	15,52	15,54	15,54	15,54
ka	15,55	15,53	15,53	15,53	15,53	15,52
kh	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01

## LIITE 1 (jatkuu)

## Materiaalien massat eri vaiheissa

## PE-LD 170 °C massat (g).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	14,75	14,73	14,74	14,73	14,68	14,75
2	14,76	14,74	14,74	14,74	14,76	14,76
3	14,76	14,78	14,74	14,78	14,77	14,76
4	14,75	14,76	14,77	14,74	14,74	14,74
5	14,75	14,77	14,75	14,73	14,76	14,76
6	14,76	14,73	14,76	14,71	14,76	14,74
7	14,75	14,73	14,73	14,75	14,77	14,74
8	14,74	14,73	14,76	14,73	14,76	14,73
9	14,75	14,77	14,75	14,70	14,75	14,73
10	14,75	14,77	14,76	14,75	14,74	14,72
ka	14,75	14,75	14,75	14,74	14,75	14,74
kh	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01

## PE-LD 240 °C massat (g).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	14,72	14,62	14,61	14,63	14,76	14,62
2	14,73	14,68	14,71	14,64	14,66	14,63
3	14,73	14,60	14,71	14,66	14,67	14,73
4	14,70	14,61	14,61	14,66	14,71	14,61
5	14,63	14,74	14,60	14,62	14,69	14,66
6	14,74	14,63	14,63	14,63	14,53	14,63
7	14,65	14,71	14,71	14,73	14,62	14,61
8	14,62	14,61	14,60	14,68	14,64	14,62
9	14,73	14,72	14,71	14,64	14,63	14,67
10	14,65	14,69	14,61	14,61	14,62	14,63
ka	14,69	14,66	14,65	14,65	14,65	14,64
kh	0,05	0,05	0,05	0,03	0,06	0,04

## LIITE 2

## Materiaalien pituudet eri vaiheissa

## PP pituudet (mm).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	167,47	167,59	166,99	167,07	167,19	167,19
2	167,41	167,17	167,05	167,03	167,21	167,19
3	167,41	167,16	167,10	167,05	167,25	167,18
4	167,31	167,15	167,00	167,09	167,22	167,25
5	167,34	167,16	167,04	167,03	167,21	167,23
6	167,40	167,14	167,03	167,01	167,24	167,25
7	167,31	167,15	167,04	167,04	167,27	167,21
8	167,41	167,10	167,12	167,02	167,20	167,28
9	167,40	167,14	167,04	167,04	167,19	167,22
10	167,32	167,13	167,05	167,02	167,20	167,24
ka	167,38	167,19	167,05	167,04	167,22	167,22
kh	0,05	0,14	0,04	0,02	0,03	0,03

## PE-HD pituudet (mm).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	166,82	165,81	165,75	165,20	166,62	166,52
2	166,89	165,80	165,65	165,33	166,59	166,59
3	166,86	165,83	165,73	165,35	166,63	166,57
4	166,84	165,86	165,75	165,37	166,65	166,51
5	166,90	165,82	165,76	165,34	166,58	166,52
6	166,89	165,88	165,75	165,40	166,69	166,51
7	166,88	165,82	165,68	165,48	166,64	166,56
8	166,87	165,75	165,70	165,32	166,60	166,59
9	166,88	165,79	165,72	165,48	166,62	166,52
10	166,86	165,84	165,69	165,44	166,60	166,53
ka	166,87	165,82	165,72	165,37	166,62	166,54
kh	0,02	0,04	0,04	0,08	0,03	0,03

## LIITE 2 (jatkuu)

## Materiaalien pituudet eri vaiheissa

## PE-LD 170 °C pituudet (mm).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	165,27	164,41	164,17	164,06	165,20	164,90
2	165,07	164,47	164,18	163,98	165,16	164,87
3	165,08	164,36	164,21	163,95	164,99	164,92
4	165,16	164,45	164,24	164,04	164,97	164,86
5	165,21	164,40	164,25	164,05	164,98	164,87
6	165,13	164,49	164,24	164,07	164,99	164,88
7	165,12	164,42	164,24	164,10	164,86	164,83
8	165,18	164,44	164,20	164,16	164,97	164,86
9	165,02	164,50	164,23	164,03	164,99	164,85
10	165,09	164,35	164,21	164,05	165,01	164,88
ka	165,13	164,43	164,22	164,05	165,01	164,87
kh	0,07	0,05	0,03	0,06	0,10	0,03

## PE-LD 240 °C pituudet (mm).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	165,36	164,94	164,76	164,58	165,02	164,96
2	165,69	164,80	164,49	164,51	165,12	165,06
3	165,34	164,88	164,67	164,48	165,45	165,35
4	165,32	164,82	164,71	164,45	165,07	164,97
5	165,59	164,75	164,74	164,54	165,04	165,05
6	165,31	164,79	164,65	164,39	165,08	165,19
7	165,57	164,80	164,70	164,48	164,99	165,09
8	165,68	164,86	164,72	164,46	165,04	164,98
9	165,62	164,76	164,66	164,42	164,88	164,89
10	165,38	164,85	164,70	164,49	165,01	164,93
ka	165,49	164,83	164,68	164,48	165,07	165,05
kh	0,16	0,06	0,08	0,06	0,15	0,14

## LIITE 3

## Materiaalien vetolujuudet eri vaiheissa

PP:n vetolujuudet (N/mm<sup>2</sup>).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	37,75	39,00	37,35	37,25	37,75	34,75
2	37,50	39,00	37,25	37,00	38,25	33,50
3	37,25	39,00	37,25	38,00	38,50	34,00
4	36,25	38,50	37,25	37,55	37,75	37,00
5	37,75	36,50	38,00	37,10	36,75	36,25
ka	37,30	38,40	37,42	37,38	37,80	35,10
kh	0,62	1,08	0,33	0,40	0,67	1,49

PE-HD:n vetolujuudet (N/mm<sup>2</sup>).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	26,75	28,25	27,25	27,50	26,25	26,50
2	27,25	28,75	27,75	27,75	26,25	26,50
3	29,00	28,00	27,50	27,50	26,25	26,25
4	26,00	28,00	27,75	27,00	26,25	26,25
5	26,00	28,75	27,50	27,50	26,00	26,00
ka	27,00	28,35	27,55	27,45	26,20	26,30
kh	1,24	0,38	0,21	0,27	0,11	0,21

PE-LD 170 °C:n vetolujuudet (N/mm<sup>2</sup>).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	7,25	8,75	8,30	8,00	7,70	8,20
2	7,50	8,70	8,20	8,10	7,40	8,13
3	7,50	8,75	8,50	8,20	7,85	8,38
4	7,25	8,50	8,45	8,20	7,50	8,05
5	7,38	8,75	8,45	8,30	7,50	8,20
ka	7,38	8,69	8,38	8,16	7,59	8,19
kh	0,13	0,11	0,13	0,11	0,18	0,12

PE-LD 240 °C:n vetolujuudet (N/mm<sup>2</sup>).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	6,75	8,25	7,95	7,95	7,40	7,60
2	7,00	8,25	8,10	7,95	7,70	7,80
3	6,88	8,38	7,95	8,05	7,70	7,75
4	6,88	8,38	8,10	8,10	7,60	7,75
5	7,13	8,25	8,05	7,90	7,75	7,80
ka	6,93	8,30	8,03	7,99	7,63	7,74
kh	0,14	0,07	0,08	0,08	0,14	0,08



## LIITE 4

## Materiaalien venymät eri vaiheissa

## PP:n venymät (%).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	8,40	7,50	7,60	7,80	7,50	7,23
2	8,40	7,40	7,90	8,30	7,50	4,30
3	8,80	7,60	7,90	8,10	7,70	4,50
4	8,30	7,80	7,50	7,70	7,20	7,30
5	8,30	7,20	7,70	7,70	7,50	6,80
ka	8,44	7,50	7,72	7,92	7,48	6,03
kh	0,21	0,22	0,18	0,27	0,18	1,50

## PE-HD:n venymät (%).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	8,50	8,60	8,70	8,80	8,50	8,50
2	8,30	8,60	8,70	8,90	8,50	9,30
3	8,90	8,20	8,60	9,30	8,90	9,00
4	8,50	8,10	8,40	9,00	8,70	8,60
5	8,80	9,10	8,40	8,80	8,80	8,80
ka	8,60	8,52	8,56	8,96	8,68	8,84
kh	0,24	0,40	0,15	0,21	0,18	0,32

## PE-LD 170 °C:n venymät (%).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	8,50	6,90	7,10	7,90	7,60	8,00
2	8,00	7,00	7,20	7,90	7,50	8,00
3	7,50	7,50	7,50	8,00	7,60	7,80
4	7,50	6,80	7,50	7,80	8,00	8,00
5	7,50	6,70	7,30	7,30	7,70	7,90
ka	7,80	6,98	7,32	7,78	7,68	7,94
kh	0,45	0,31	0,18	0,28	0,19	0,09

## PE-LD 240 °C:n venymät (%).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	8,90	7,80	7,20	7,20	7,60	8,80
2	7,00	7,00	7,20	7,50	8,20	7,80
3	8,00	6,80	7,10	7,20	7,60	8,00
4	6,80	7,20	7,40	7,90	7,40	7,80
5	7,00	7,00	7,30	8,00	7,80	7,80
ka	7,54	7,16	7,24	7,56	7,72	8,04
kh	0,89	0,38	0,11	0,38	0,30	0,43

## LIITE 5

## Materiaalien vetokimmomodulit eri vaiheissa

## PP:n vetokimmomodulit (MPa).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	850,00	1150,00	1200,00	1250,00	1280,00	1250,00
2	975,00		1225,00	1275,00		1300,00
3	975,00		1250,00	1350,00		1325,00
4	975,00		1275,00	1275,00		1300,00
5	875,00		1250,00	1300,00		1310,00
ka	930,00	1150,00	1240,00	1290,00	1280,00	1297,00
kh	62,25	0,00	28,50	37,91	0,00	28,20

## PE-HD:n vetokimmomodulit (MPa).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	750,00	945,00	862,50	1025,00	677,50	755,00
2	675,00		900,00	1050,00	632,50	435,00
3	700,00		1050,00	1000,00	655,00	537,50
4	775,00		975,00	1050,00	555,00	655,00
5	825,00		1025,00	1025,00	755,00	635,00
ka	745,00	945,00	962,50	1030,00	655,00	603,50
kh	59,69	0,00	80,04	20,92	72,48	121,80

## PE-LD 170 °C:n vetokimmomodulit (MPa).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	82,50	125,50	115,00	112,50	130,00	145,00
2	110,00	117,50	125,00	130,00	135,00	142,50
3	100,00	115,00	135,00	132,50	130,00	135,00
4	87,50	134,50	110,00	130,00	125,00	125,00
5	107,50	115,00	137,50	135,00	130,00	130,00
ka	97,50	121,50	124,50	128,00	130,00	135,50
kh	12,12	8,45	12,04	8,91	3,54	8,37

## PE-LD 240 °C:n vetokimmomodulit (MPa).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	112,50	130,00	122,50	120,00	75,00	95,00
2	110,00	125,00	125,00	125,00	110,00	102,50
3	115,00	127,00	140,00	145,00	90,00	90,00
4	120,00	112,50	130,00	125,00	85,00	100,00
5	117,50	117,50	120,00	130,00	95,00	95,00
ka	115,00	122,40	127,50	129,00	91,00	96,50
kh	3,95	7,21	7,91	9,62	12,94	4,87

## LIITE 6

Polypropeenin iskulujuudet eri vaiheissa

PP:n iskulujuudet (kJ/m<sup>2</sup>)

	alku	lämpö 410h	lämpö580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	67,50	50,00	36,25	51,25	36,25	6,50
2	70,00	45,00	57,50	35,00	28,75	12,30
3	60,00	52,50	45,00	48,75	32,50	5,00
4	-	60,00	46,25	40,00	36,25	7,20
5	-	40,00	43,75	38,75	37,50	7,50
ka	65,83	49,50	45,75	42,75	34,25	7,70
kh	5,20	7,58	7,63	6,93	3,60	2,75

## LIITE 7

## Materiaalien sulaindeksit eri vaiheissa

## PP:n sulaindeksit (g/10 min).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	13,40	13,20	14,80	15,20	17,00	46,00
2	12,40	12,80	13,80	15,00	19,80	31,20
3	13,20	15,00	15,80	16,00	21,30	42,40
ka	13,00	13,67	14,80	15,40	19,37	39,87
kh	0,53	1,17	1,00	0,53	2,18	7,72

## PE-HD:n sulaindeksit (g/10 min).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	6,50	6,70	6,50	7,20	6,30	6,00
2	6,80	6,65	6,70	7,00	6,40	6,10
3	6,70	6,75	7,00	7,30	6,20	6,20
ka	6,67	6,70	6,73	7,17	6,30	6,10
kh	0,15	0,05	0,25	0,15	0,10	0,10

## PE-LD 170 °C:n sulaindeksit (g/10 min).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	3,40	3,40	3,45	3,45	-	-
2	3,65	3,70	3,55	3,65	-	-
3	3,45	3,50	3,65	3,60	-	-
ka	3,50	3,53	3,55	3,57	-	-
kh	0,13	0,15	0,10	0,10	-	-

## PE-LD 240 °C:n sulaindeksit (g/10 min).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö 750h	UV 410h	UV 580h
1	3,35	3,45	3,55	3,45	-	-
2	3,40	3,55	3,40	3,40	-	-
3	3,35	3,35	3,50	3,60	-	-
ka	3,37	3,45	3,48	3,48	-	-
kh	0,03	0,10	0,08	0,10	-	-

## LIITE 8

DSC:n tulokset eri vaiheissa

Kiteisyysasteet (%).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö750h	UV 410h	UV 580h
PP	34,08	39,34	38,13	34,89	37,02	38,88
PE-HD	54,28	51,62	50,75	48,81	39,52	48,46
PE-LD 170 °C	21,15	27,67	29,46	29,75	19,49	20,97
PE-LD 240 °C	19,47	28,36	30,11	31,01	20,63	19,55

Sulamislämpötilat (°C).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö750h	UV 410h	UV 580h
PP	167,84	165,96	164,61	166,20	167,80	163,56
PE-HD	135,85	138,96	145,24	143,90	140,04	137,5 0
PE-LD 170 °C	111,93	116,02	113,81	118,32	115,74	113,35
PE-LD 240 °C	119,41	115,16	111,41	110,75	114,67	113,16

Ominaislämpötilat (°C).

	alku	lämpö 410h	lämpö 580h	lämpö750h	UV 410h	UV 580h
PP	153,71	154,85	155,40	154,34	156,85	154,20
PE-HD	124,48	127,33	132,58	125,63	125,49	125,75
PE-LD 170 °C	95,44	99,00	98,44	104,98	100,91	103,45
PE-LD 240 °C	107,02	103,63	97,96	105,28	101,72	99,63

## LIITE 9

Materiaalien värit eri vaiheissa

PP:n lämmölle altistettujen koesauvojen värimittaustulokset.

	Alku			lämpö 410 h			lämpö 580 h			lämpö 750 h		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	65,28	0,76	4,58	65,28	0,96	4,57	66,21	1,08	5,01	65,79	1,03	4,85
	69,25	0,66	5,36	68,23	0,75	4,97	67,80	0,88	4,86	67,33	0,93	5,06
	62,29	0,86	4,19	66,38	0,97	5,09	65,69	1,10	4,83	65,93	1,10	5,14
2	65,79	0,71	4,82	66,11	0,92	5,18	65,83	1,05	4,89	65,97	1,01	4,90
	69,38	0,67	5,30	68,35	0,83	4,91	67,58	0,87	4,94	68,38	0,64	4,29
	65,02	0,87	4,77	64,99	0,91	4,55	66,09	1,01	4,89	65,16	1,03	4,90
3	65,24	0,72	4,61	65,08	0,94	4,69	65,84	1,06	4,82	66,06	1,02	4,93
	69,35	0,64	5,38	68,19	0,83	4,84	67,98	0,85	4,79	67,79	0,78	4,68
	65,62	0,91	5,07	66,09	0,95	5,13	66,10	1,04	4,94	65,18	1,10	4,81
4	65,34	0,73	4,61	65,22	1,00	4,70	65,86	1,07	4,89	66,05	1,03	4,98
	69,21	0,85	5,32	68,85	0,69	4,44	68,57	0,59	3,95	67,80	0,85	4,82
	65,34	0,82	4,90	66,22	0,98	5,06	65,93	1,06	4,87	65,53	1,06	4,79
5	65,48	0,81	4,64	65,21	0,98	4,67	65,78	1,07	4,89	65,96	1,07	4,94
	69,52	0,69	5,15	68,67	0,72	4,30	68,47	0,73	4,34	67,88	0,85	5,03
	65,81	0,86	4,98	65,70	0,98	4,97	65,73	1,05	4,79	65,60	1,11	4,93
6	65,67	0,78	4,68	65,19	0,95	4,68	65,84	1,04	4,79	65,83	1,02	4,95
	69,07	0,62	5,24	68,39	0,79	4,72	67,46	0,85	4,93	68,06	0,77	4,70
	65,43	0,86	4,73	65,83	0,96	5,13	65,99	1,09	4,93	65,48	1,11	4,88
7	65,33	0,79	4,57	64,94	0,97	4,52	65,78	1,08	4,71	66,19	1,02	5,04
	69,35	0,69	5,32	68,45	0,72	4,38	67,49	0,75	4,50	67,88	0,86	4,71
	65,07	0,87	4,79	65,43	0,96	5,00	66,03	1,04	4,89	65,01	1,02	4,88
8	65,48	0,88	4,76	65,78	1,01	4,97	65,45	1,08	4,75	65,34	1,09	4,89
	69,54	0,63	5,17	68,65	0,64	4,31	69,25	0,50	3,62	67,77	0,83	4,93
	66,50	0,81	5,12	64,94	0,94	4,53	65,88	1,06	4,84	66,03	1,09	5,03
9	65,12	0,72	4,52	65,90	0,96	5,02	66,17	1,03	4,75	65,29	1,04	4,99
	69,51	0,67	5,26	67,99	0,85	4,98	68,43	0,75	4,39	67,48	0,90	4,92
	63,63	0,86	4,54	65,14	0,93	4,55	66,20	1,00	4,77	65,70	1,02	4,97
10	65,78	0,80	4,74	65,90	1,00	5,01	65,83	1,06	4,80	65,68	1,01	4,99
	69,40	0,66	5,22	67,97	0,90	4,97	67,36	0,90	4,95	67,11	0,96	5,08
	65,49	0,87	4,86	64,68	0,95	4,59	66,32	1,05	4,88	65,74	1,06	4,81
ka	66,61	0,77	4,91	66,46	0,90	4,78	66,63	0,96	4,74	66,37	0,98	4,89
kh	2,10	0,09	0,32	1,44	0,10	0,26	1,08	0,16	0,30	1,05	0,12	0,16

## LIITE 9 (jatkuu)

Materiaalien värit eri vaiheissa

PE-HD:n lämmölle altistettujen koesauvojen värimittaustulokset.

	Alku			lämpö 410 h			lämpö 580 h			lämpö 750 h		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	73,54	-1,63	-4,95	75,15	-1,39	-4,26	75,58	-1,33	-4,26	75,86	-1,35	-4,06
	73,15	-1,30	-4,25	74,81	-1,10	-3,87	74,59	-1,08	-3,73	74,84	-1,13	-3,62
	73,80	-1,61	-4,99	75,83	-1,38	-4,16	75,03	-1,35	-4,26	75,31	-1,32	-4,23
2	73,62	-1,64	-5,04	75,21	-1,49	-4,26	75,08	-1,31	-4,25	75,14	-1,54	-4,22
	73,50	-1,33	-4,40	74,26	-0,94	-3,15	74,70	-1,08	-3,71	74,80	-1,24	-3,92
	74,27	-1,58	-5,03	75,59	-1,40	-4,19	75,64	-1,36	-4,26	74,48	-1,39	-4,21
3	73,88	-1,60	-5,01	75,63	-1,41	-4,29	75,22	-1,32	-4,29	75,76	-1,39	-4,18
	73,17	-1,23	-4,20	74,08	-1,06	-3,44	74,93	-1,14	-3,84	74,90	-1,14	-3,81
	74,06	-1,62	-5,01	75,43	-1,41	-4,25	75,62	-1,33	-4,26	75,05	-1,48	-4,15
4	73,70	-1,63	-4,97	75,80	-1,43	-4,23	75,00	-1,42	-4,16	75,35	-1,50	-4,22
	73,55	-1,28	-4,29	74,06	-1,02	-3,25	74,92	-1,19	-3,85	74,86	-1,06	-3,62
	74,00	-1,59	-5,04	74,96	-1,47	-4,21	75,53	-1,36	-4,27	75,62	-1,43	-4,16
5	73,47	-1,64	-4,97	75,76	-1,44	-4,18	75,37	-1,46	-4,25	75,23	-1,53	-4,26
	73,06	-1,24	-4,26	74,50	-1,20	-3,96	75,06	-1,18	-3,92	74,82	-1,21	-3,80
	73,73	-1,61	-5,00	75,23	-1,48	-4,48	75,86	-1,34	-4,22	75,44	-1,47	-4,22
6	73,33	-1,61	-5,04	75,53	-1,44	-4,24	75,08	-1,33	-4,25	75,14	-1,38	-4,13
	73,37	-1,32	-4,47	74,25	-1,13	-3,77	74,73	-1,09	-3,89	74,89	-1,22	-3,84
	73,64	-1,58	-5,09	74,41	-1,47	-4,16	75,54	-1,37	-4,27	75,72	-1,40	-4,17
7	74,09	-1,66	-5,02	75,13	-1,34	-4,24	75,14	-1,36	-4,19	75,02	-1,53	-4,21
	73,59	-1,27	-4,32	74,07	-1,07	-3,46	74,79	-1,12	-3,68	74,86	-1,20	-3,81
	74,31	-1,54	-5,02	74,58	-1,40	-4,20	75,86	-1,40	-4,22	75,67	-1,42	-4,20
8	73,84	-1,63	-5,02	74,87	-1,38	-4,27	74,87	-1,39	-4,22	75,57	-1,45	-4,16
	73,53	-1,30	-4,31	74,86	-1,26	-3,98	74,67	-1,12	-3,73	74,88	-1,25	-3,87
	74,11	-1,57	-5,01	76,04	-1,44	-4,17	75,41	-1,33	-4,26	74,79	-1,49	-4,01
9	74,14	-1,69	-4,98	75,50	-1,49	-4,27	75,68	-1,39	-4,26	75,76	-1,40	-4,19
	73,75	-1,24	-4,21	74,04	-1,01	-3,20	74,77	-1,15	-3,78	74,87	-1,22	-3,83
	74,37	-1,55	-4,99	75,65	-1,32	-4,23	75,16	-1,43	-4,30	75,18	-1,39	-4,12
10	73,92	-1,63	-5,02	74,84	-1,35	-4,23	75,14	-1,33	-4,31	74,94	-1,52	-4,20
	73,01	-1,24	-4,19	74,29	-0,99	-3,15	74,76	-1,23	-3,86	74,88	-1,27	-3,95
	74,25	-1,63	-5,09	75,53	-1,40	-4,23	75,71	-1,36	-4,23	75,58	-1,42	-4,15
ka	73,73	-1,50	-4,77	75,00	-1,30	-4,00	75,18	-1,29	-4,10	75,17	-1,36	-4,05
kh	0,38	0,17	0,35	0,62	0,18	0,40	0,38	0,12	0,22	0,37	0,13	0,19

## LIITE 9 (jatkuu)

Materiaalien värit eri vaiheissa

PE-LD 170 °C:n lämmölle altistettujen koesauvojen värimittaustulokset.

	Alku			lämpö 410 h			lämpö 580 h			lämpö 750 h		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	62,74	-0,04	-0,78	62,64	-0,06	-0,89	62,63	0,11	-0,72	62,81	-0,01	-0,92
	64,69	-0,07	0,17	6,89	-0,03	-0,13	66,12	-0,09	0,14	64,96	0,05	-0,16
	61,56	0,10	-0,70	62,92	0,05	-0,77	62,61	0,01	-0,86	62,57	0,08	-0,86
2	62,46	-0,09	-0,97	62,97	-0,02	-0,83	62,99	0,03	-0,74	92,93	0,03	-0,76
	64,70	0,00	0,12	65,31	-0,08	0,05	64,61	0,12	-0,38	64,66	0,04	-0,23
	61,89	0,05	-0,60	63,11	-0,02	-0,75	62,47	0,05	-0,94	62,71	0,00	-0,80
3	62,38	-0,13	-0,77	62,67	-0,09	-0,87	62,76	0,06	-0,81	62,83	0,07	-0,79
	64,31	-0,03	0,09	65,56	-0,07	0,02	64,87	0,10	-0,17	65,38	-0,03	0,05
	62,11	-0,08	-0,81	62,68	0,01	-0,82	62,46	-0,01	-0,92	62,65	-0,02	-0,93
4	62,12	-0,11	-0,90	63,34	0,00	-0,84	63,02	0,03	-0,83	63,01	0,00	-0,92
	64,65	0,07	0,05	65,09	0,05	-0,19	65,61	0,04	0,04	64,96	0,00	-0,06
	61,78	0,00	-0,75	63,18	0,02	-0,78	62,84	0,03	-0,91	62,30	0,08	-0,87
5	62,06	-0,13	-0,79	63,02	-0,05	-0,88	62,86	0,09	-0,80	62,68	0,08	-0,72
	64,77	0,04	-0,04	64,41	0,15	-0,22	64,73	0,07	-0,16	64,73	0,06	-0,07
	62,02	-0,02	-0,72	62,88	0,08	-0,66	62,80	0,06	-0,89	62,80	0,02	-0,86
6	61,96	-0,15	-0,93	63,26	-0,03	-0,83	63,26	0,00	-0,85	62,75	0,04	-0,92
	64,46	0,01	0,09	65,52	-0,04	0,02	63,90	0,07	-0,15	64,81	0,08	-0,17
	62,07	0,03	-0,74	63,14	0,05	-0,72	62,69	0,08	-0,77	62,90	-0,01	-0,76
7	62,04	-0,21	-0,85	62,64	-0,03	-0,89	62,93	0,04	-0,79	62,65	-0,04	-0,88
	64,53	0,02	0,05	64,82	0,03	-0,10	64,64	0,11	-0,30	64,59	0,00	-0,05
	62,08	0,02	-0,73	63,01	0,04	-0,69	62,48	0,04	-0,93	62,53	0,04	-0,85
8	62,27	-0,13	-0,86	62,77	0,02	-0,82	62,53	0,07	-0,87	62,68	-0,02	-0,86
	64,75	0,05	0,14	65,32	0,05	-0,02	65,24	-0,01	-0,06	64,71	0,01	-0,15
	61,86	-0,01	-0,67	63,21	0,07	-0,71	62,45	0,05	-0,96	63,09	-0,02	-0,81
9	62,11	-0,17	-0,86	63,02	-0,05	-0,77	63,20	0,09	-0,78	62,68	0,00	-0,91
	64,56	0,02	0,06	65,54	0,09	-0,22	65,47	0,01	0,19	64,96	0,08	-0,07
	61,63	0,04	-0,61	62,87	0,01	-0,70	62,93	0,00	-0,88	62,75	0,06	-0,80
10	62,50	-0,15	-0,96	62,66	-0,02	-0,86	62,71	0,08	-0,76	62,76	0,03	-0,83
	64,83	0,00	0,01	64,42	0,04	-0,01	64,57	0,01	-0,15	64,96	0,10	-0,11
	61,52	-0,02	-0,72	62,84	0,03	-0,78	62,87	0,07	-0,88	63,48	-0,02	-0,76
ka	62,91	-0,04	-0,50	61,72	0,01	-0,56	63,51	0,05	-0,60	64,48	0,03	-0,59
kh	1,26	0,08	0,42	10,41	0,06	0,35	1,13	0,05	0,38	5,47	0,04	0,36



## LIITE 9 (jatkuu)

Materiaalien värit eri vaiheissa

PE-LD 240 °C:n lämmölle altistettujen koesauvojen värimittaustulokset.

	Alku			lämpö 410 h			lämpö 580 h			lämpö 750 h		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	61,73	0,01	-0,11	63,14	0,05	-0,25	62,83	0,13	-0,22	62,87	-0,01	-0,33
	64,47	0,18	0,82	65,45	0,05	0,54	65,22	0,16	0,63	54,70	0,03	0,40
	61,28	0,15	-0,09	62,41	0,06	-0,37	62,43	0,12	-0,29	62,60	0,03	-0,24
2	61,85	-0,15	-0,27	62,86	0,12	-0,06	62,93	-0,06	-0,40	62,57	0,03	-0,29
	64,39	0,04	0,79	65,51	0,20	0,87	65,01	0,06	0,21	64,96	0,06	0,32
	61,52	-0,01	-0,16	62,95	0,13	-0,09	62,67	0,11	-0,36	62,60	0,02	-0,35
3	61,77	-0,05	-0,24	62,84	0,10	-0,22	62,32	0,09	-0,43	62,76	0,06	-0,30
	64,58	0,04	0,82	65,60	0,11	0,77	65,35	0,13	0,55	65,06	0,05	0,50
	64,64	0,09	-0,12	63,21	0,02	-0,24	62,85	0,12	-0,19	62,08	0,01	-0,31
4	61,97	-0,10	-0,21	62,90	0,02	-0,30	62,67	-0,02	-0,33	62,66	0,02	-0,27
	64,51	-0,05	0,85	64,99	0,10	0,63	65,12	0,07	0,33	64,64	0,09	0,30
	61,39	0,07	-0,19	62,82	-0,08	-0,41	63,02	0,02	-0,25	62,24	0,01	-0,29
5	61,73	-0,05	-0,28	62,68	0,13	-0,16	62,46	-0,03	-0,33	62,41	0,07	-0,40
	64,33	-0,03	0,65	65,96	0,13	0,49	64,89	0,02	0,28	54,74	0,05	0,25
	61,48	-0,03	-0,06	62,32	0,11	-0,13	62,62	0,04	-0,35	62,70	0,07	-0,33
6	61,85	-0,04	-0,25	62,92	0,02	-0,26	62,62	0,02	-0,27	62,74	-0,05	-0,46
	64,70	0,11	0,91	66,02	0,04	0,62	65,72	0,05	0,55	64,64	0,01	0,10
	61,40	0,03	-0,24	62,85	-0,05	-0,31	62,50	0,05	-0,36	62,69	0,03	-0,37
7	61,95	-0,11	-0,34	63,01	0,08	0,17	62,92	0,13	-0,20	62,44	0,13	-0,11
	64,19	-0,06	0,52	65,55	0,07	0,66	65,02	0,23	0,42	65,81	0,12	0,82
	61,42	-0,07	-0,33	62,61	0,03	-0,27	62,57	0,13	-0,25	62,67	0,18	-0,15
8	61,94	-0,08	-0,21	62,92	0,06	-0,23	63,05	-0,02	-0,19	62,64	0,02	-0,28
	64,53	0,07	0,75	64,92	0,03	0,41	63,89	0,10	0,22	64,35	0,11	0,14
	61,69	0,11	-0,15	62,64	-0,04	-0,28	62,82	-0,03	-0,45	62,19	-0,01	-0,40
9	61,89	-0,05	-0,33	62,99	0,09	-0,08	63,16	0,14	-0,14	62,76	0,06	-0,25
	63,96	-0,06	0,34	65,44	0,23	0,74	64,52	0,16	0,46	65,33	0,04	0,56
	61,13	0,00	-0,40	62,41	0,14	-0,17	62,52	0,12	-0,26	62,32	0,07	-0,34
10	61,84	-0,13	-0,27	62,92	-0,04	-0,25	62,60	0,06	-0,24	62,78	0,06	-0,35
	64,07	0,03	0,38	64,98	0,03	0,23	64,44	0,08	0,32	64,72	0,05	0,31
	61,35	0,01	-0,17	62,66	-0,03	-0,34	62,26	0,00	-0,50	62,48	0,03	-0,39
ka	62,65	0,00	0,08	64,68	0,06	0,06	63,43	0,07	-0,07	62,67	0,05	-0,08
kh	1,37	0,08	0,45	5,49	0,07	0,42	1,12	0,07	0,35	2,42	0,05	0,35

## LIITE 9 (jatkuu)

Materiaalien värit eri vaiheissa

PP:n ja PE-HD:n UV:lle altistettujen koesauvojen värimittaustulokset.

	PP						PE-HD					
	UV 410 h			UV 580 h			UV 410 h			UV 580 h		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	66,31	0,95	5,16	65,77	0,90	4,66	75,05	-1,51	-5,31	74,80	-1,56	-5,10
	69,15	0,64	4,19	68,68	0,69	4,29	74,39	-1,32	-4,75	74,10	-1,34	-4,62
	66,38	0,95	4,81	66,77	0,97	4,92	74,47	-1,55	-5,35	74,38	-1,60	-5,19
2	66,25	0,99	5,23	66,10	0,96	4,43	74,59	-1,47	-5,38	74,53	-1,59	-5,27
	68,90	0,77	4,86	68,38	0,72	4,52	74,28	-1,36	-4,73	74,26	-1,15	-4,30
	66,13	0,91	4,83	65,96	0,98	4,74	75,15	-1,53	-5,27	75,03	-1,50	-5,19
3	66,64	0,91	5,15	66,86	0,84	4,30	74,27	-1,49	-5,31	75,12	-1,53	-5,21
	69,01	0,62	4,35	67,84	0,70	4,58	74,50	-1,27	-4,48	74,21	-1,18	-4,68
	66,43	0,89	4,81	66,14	0,94	4,66	74,61	-1,53	-5,36	74,43	-1,49	-5,30
4	66,70	0,89	4,95	65,82	0,96	4,74	74,53	-1,57	-5,36	75,00	-1,55	-5,25
	99,44	0,71	4,50	67,92	0,73	4,52	75,31	-1,27	-4,91	74,14	-1,28	-4,54
	67,15	0,98	5,23	66,01	0,96	4,51	74,90	-1,52	-5,29	74,54	-1,50	-5,27
5	66,42	0,96	4,81	66,53	0,90	4,72	74,55	-1,51	-5,36	74,90	-1,51	-5,19
	68,54	0,74	5,08	68,71	0,63	4,20	75,40	-1,24	-4,85	74,09	-1,30	-4,59
	66,78	0,92	5,12	65,58	0,95	4,95	74,67	-1,54	-5,29	74,45	-1,52	-5,54
6	66,39	0,94	4,81	66,47	0,99	4,70	74,42	-1,55	-5,29	74,94	-1,50	-5,22
	68,20	0,79	4,93	68,86	0,66	4,15	75,31	-1,27	-4,55	74,03	-1,25	-4,39
	66,85	1,00	5,12	66,02	0,96	4,44	74,41	-1,54	-5,26	74,40	-1,55	-5,19
7	66,12	0,93	4,93	66,31	0,94	4,63	74,23	-1,69	-4,87	74,97	-1,54	-5,05
	68,85	0,77	4,81	68,70	0,63	4,22	75,02	-1,43	-4,45	74,03	-1,32	-4,36
	66,52	0,91	5,11	65,94	0,97	4,42	74,58	-1,55	-5,02	74,63	-1,47	5,23
8	67,40	0,94	5,09	65,20	0,91	4,43	74,62	-1,53	-5,02	74,52	-1,38	-4,98
	68,67	0,77	4,99	69,00	0,55	3,84	74,34	-1,54	-4,99	74,06	-1,46	-5,12
	66,22	0,98	4,75	65,84	1,00	4,84	75,32	-1,46	-5,12	74,86	-1,52	-5,26
9	66,98	0,96	5,15	65,57	0,84	4,44	74,36	-1,48	-5,08	74,54	-1,18	-5,21
	69,22	0,62	4,24	68,47	0,76	4,52	75,32	-1,53	-5,28	75,06	-1,25	-4,99
	66,36	0,92	4,79	66,01	0,96	4,89	74,49	-1,52	-5,30	74,25	-1,32	-4,88
10	67,79	0,85	5,12	65,52	0,94	4,46	75,20	-1,36	-5,28	74,36	-1,14	-5,22
	68,71	0,76	4,81	68,95	0,55	3,85	74,21	-1,38	-4,89	75,06	-1,25	-5,18
	66,78	0,94	5,21	66,38	0,97	4,70	74,69	-1,46	-4,99	74,21	-1,22	-5,16
ka	68,38	0,86	4,90	66,88	0,85	4,51	74,71	-1,47	-5,08	74,53	-1,40	-4,67
kh	5,97	0,11	0,28	1,27	0,14	0,28	0,38	0,11	0,28	0,36	0,15	1,90

## LIITE 9 (jatkuu)

Materiaalien värit eri vaiheissa

PE-LD 170 °C:n ja PE-LD 240 °C:n UV:lle altistettujen koesauvojen värimittaustulokset.

	PE-LD 170 °C						PE-LD 240 °C					
	UV 410 h			UV 580 h			UV 410 h			UV 580 h		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	62,80	-0,24	-0,55	62,69	-0,25	-0,54	62,98	-0,03	-0,54	62,63	-0,08	-0,66
	64,82	-0,13	0,16	65,01	-0,27	0,29	65,02	-0,05	-0,04	65,57	-0,04	0,16
	62,85	-0,17	-0,46	62,25	-0,19	-0,43	62,52	-0,05	-0,66	62,83	-0,05	0,54
2	62,60	-0,27	-0,63	62,61	-0,22	-0,44	62,64	0,00	-0,49	62,74	-0,09	-0,63
	66,02	-0,30	0,33	65,68	-0,25	0,37	65,51	0,01	0,24	64,90	0,01	-0,10
	62,64	-0,17	-0,55	62,31	-0,27	-0,57	62,83	-0,01	-0,47	62,77	-0,06	-0,56
3	63,96	-0,32	-0,24	62,86	-0,24	-0,55	62,44	0,00	-0,57	62,67	-0,09	-0,61
	65,42	-0,25	0,23	64,94	-0,20	0,21	65,58	0,06	0,32	63,38	0,04	-0,13
	62,91	-0,27	-0,49	62,69	-0,23	-0,49	62,77	0,01	-0,41	62,53	-0,03	-0,51
4	62,63	-0,14	-0,38	62,42	-0,27	-0,56	62,87	0,04	-0,35	62,56	-0,03	-0,65
	65,97	-0,13	0,50	64,43	-0,18	-0,33	65,50	0,12	0,67	64,43	-0,01	-0,14
	62,97	-0,08	-0,40	62,68	-0,20	-0,54	62,59	0,10	-0,35	62,90	-0,09	-0,57
5	62,54	-0,24	-0,63	62,60	-0,21	0,50	62,67	-0,01	-0,55	62,67	-0,09	-0,66
	64,84	-0,20	0,19	65,19	-0,19	0,21	65,24	-0,03	0,15	64,93	-0,05	0,09
	62,83	-0,23	-0,52	62,91	-0,22	-0,60	62,62	-0,04	-0,49	62,92	-0,08	-0,62
6	63,38	-0,26	-0,55	62,91	-0,19	-0,47	62,57	-0,05	-0,68	62,44	-0,04	-0,73
	64,86	-0,21	0,19	64,40	-0,11	-0,42	64,63	-0,08	-0,03	64,92	-0,09	-0,01
	62,28	-0,21	-0,49	62,97	-0,29	-0,56	64,82	-0,07	0,09	62,84	-0,09	-0,61
7	62,96	-0,01	-0,23	63,11	-0,15	-0,40	62,52	-0,07	0,06	62,86	0,09	-0,48
	65,50	0,06	0,69	65,00	-0,15	0,16	65,24	-0,06	-0,37	64,43	0,14	0,01
	62,93	-0,01	-0,22	62,69	-0,33	-0,47	62,64	-0,09	0,67	62,85	0,06	-0,44
8	63,20	-0,27	-0,55	63,18	-0,17	-0,44	62,44	-0,01	0,24	63,26	-0,06	-0,56
	66,27	-0,32	0,31	64,95	-0,15	0,14	65,24	-0,02	-0,52	62,76	-0,02	-0,14
	63,11	-0,24	-0,43	62,87	-0,30	-0,54	65,24	-0,01	0,07	64,51	-0,05	-0,63
9	63,32	-0,21	-0,49	63,20	-0,16	-0,42	62,52	-0,06	-0,54	62,44	0,02	0,07
	66,31	-0,18	-0,54	62,95	-0,24	-0,37	62,66	0,05	0,03	62,66	-0,04	-0,54
	63,40	-0,23	0,21	65,20	-0,22	0,12	65,54	-0,07	0,30	63,74	-0,05	-0,62
10	62,98	-0,17	0,16	65,88	-0,17	-0,15	62,38	0,04	-0,66	62,57	-0,09	-0,58
	66,45	-0,16	-0,32	92,19	-0,20	-0,22	62,44	-0,02	0,24	64,38	0,01	-0,53
	62,99	-0,12	-0,36	93,16	-0,24	0,21	65,24	0,03	0,31	62,64	-0,03	-0,70
ka	63,86	-0,19	-0,20	65,53	-0,22	-0,24	63,66	-0,01	-0,14	63,32	-0,03	-0,38
kh	1,37	0,09	0,39	7,47	0,05	0,35	1,32	0,05	0,41	0,94	0,06	0,33